

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 81/04
April 1981

Winkelabhängige Photoemission und elektronische Struktur
von Graphit und Graphiteinlagerungsverbindungen mit
3d-Metallchloriden

Eigentum der	DESY	Bibliothek
Property of		library
Zugang:	- 5. MAI 1981	
Accession:		
Leihfrist:	7	Tage
Loan period:		days

von

Manfred Ramm

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

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

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

Winkelabhängige Photoemission und elektronische Struktur
 von Graphit und Graphiteinlagerungsverbindungen mit
 3d-Metallchloriden

Winkelabhängige Photoemission und elektronische Struktur
 von Graphit und Graphiteinlagerungsverbindungen mit
 3d-Metallchloriden

Diplomarbeit im Fachbereich Physik
 der Universität Hamburg

vorgelegt von
 Manfred Ramm

Hamburg 1980

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Eigenschaften von Graphit und Graphit- einlagerungsverbindungen	5
3. Präparation der Proben	18
4. Methode und Messungen der Photoemission	31
4.1 Zur Methode der Photoemission	31
4.1.1 Photoemission als Mehrstufenprozeß im Einelektronenbild	32
4.1.2 Winkelabhängige Photoemission	39
4.1.3 Photoemission im Mehrelektronenbild	42
4.2 Versuchsaufbau	46
4.3 Photoemissionsmessungen	55
4.3.1 Photoemissionsmessungen an Graphit bei Anregung mit He-I und He-II	55
4.3.2 Photoemissionsmessungen an Graphit bei Anregung mit Röntgenstrahlung	60
4.3.3 Photoemissionsmessungen an Graphit- einlagerungsverbindungen mit $MnCl_2$ und $CoCl_2$	84
4.3.4 Photoemissionsmessungen an Graphit- einlagerungsverbindungen mit $FeCl_3$	93
4.3.4.1 Messungen bei Raumtemperatur der Probe	93
4.3.4.2 Messungen bei gekühlter Probe	101
5. Zusammenfassung	112
Literaturverzeichnis	116

1. Einleitung

Graphiteinlagerungsverbindungen sind seit vielen Jahren bekannt und seit etwa fünfzig Jahren Objekt wissenschaftlicher Untersuchungen. Bei ihrer ersten dokumentierten (und eigentlich wohl versehentlichen) Synthese entdeckte im Jahre 1841 C.Schafhäütl (S 1841) die starke Volumenzunahme von Graphitkristallen bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Bei der Einlagerung wird zwischen zwei Graphitschichten, deren Struktur in sich weitgehend erhalten bleibt, eine (meist monomolekulare) Schicht der Gaststoffe gebracht. Der Abstand der betroffenen Graphitschichten erhöht sich; die geometrische Struktur des Gaststoffs im eingelagerten Zustand kann stark oder auch überhaupt nicht meßbar von derjenigen abweichen, die entsprechende Schichten dieses Stoffes im kristallinen Zustand besitzen. Die elektronische Struktur allerdings von Wirtskristall und Gaststoff ändert sich dabei stets.

Unter geeigneten Synthesebedingungen ordnen sich die Gast-schichten periodisch im Graphitgitter an; dabei sind schon Perioden in c-Achsenrichtung von bis zu elf Graphitschichten (entsprechend ca. 5 nm) nachgewiesen worden (ULDD79). Nach einem Modell, das von N.Daumas und A.Herold (DH69) begründet und von W.Metz und Mitarbeitern (SMSM77) weitergeführt wurde, erstreckt sich diese Periodizität meist nicht über die gesamte Basalfläche des Graphitkristalls, d.h. die eingelagerten Stoffe füllen die Zwischenschichten nicht aus, sondern sie befinden sich nur innerhalb mikroskopischer Volumenbereiche, den sog. Domänen. Durch die leichte Verschiebbarkeit dieser Domänen zwischen den Graphitschichten wird ein Übergang zu einer Verbindung mit anderer Periode ermöglicht (und auch beobachtet), ohne einzelne Schichten vollständig zu leeren oder zu füllen.

W.Rüdorff und H.Schulz (RS40) gelang als ersten die Darstellung von Einlagerungsverbindungen des Graphits mit Chloriden der 3d-Übergangsmetalle; davon sind die Verbindungen mit Eisen(III)-chlorid bis heute am meisten untersucht worden. Nach weiterführenden Arbeiten der genannten Autoren sowie von J.M.Cowley und J.A.Ibers (CI56) vor allem über chemische Darstellung und Kristallstruktur der $FeCl_3$ -Verbindungen mit Graphit wurden ab etwa 1967 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe um zunächst A.Knappwost, später und bis heute um W.Metz, Untersuchungen an Graphitverbindungen durchgeführt, die u.a. die Thermodynamik und Kinetik der Einlagerung und die Kristallstruktur der Metallchloridverbindungen zum Thema hatten (z.B. KHG69, KM69, H72, HM74, MH75, S76, SMSM77, MS78, K78, H78, S78).

In den letzten fünf Jahren hat sich weltweit die Zahl aller wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Graphitverbindungen vervielfacht. Dazu mag die Entdeckung der starken Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Verbindungen gegenüber dem Graphit beigetragen haben (U72), die die gleiche Größenordnung wie beim Kupfer erreichen kann. Auch war die chemische Industrie an den katalytischen Eigenschaften von potentiellen Verbindungen interessiert, in denen sich Metallatome in chemisch nur schwach gebundenem Zustand und mit einem hohen Oberflächen-/Volumen-Verhältnis befinden.

Es wurden im eben genannten Zeitraum Untersuchungen an den Graphitverbindungen mit Hilfe einer Reihe physikalischer Methoden durchgeführt (z.B. Röntgenbeugung, optische Reflexion, Elektronenspin-Resonanz, Kernspin-Resonanz, Raman-Streuung, elektrische Leitfähigkeitsmessung, Hall-Effekt, Magneto-Reflexion, de Haas - v.Alphen - Effekt). Dabei wurden viele Aussagen etwa über die geometrische Struktur, Gitterdynamik und magnetische Eigenschaften gewonnen; die Information über die Zustände derjenigen Elektronen, deren Energie nicht unmittelbar in der Nähe der Fermienergie liegt, blieb jedoch gering, für die Elektronen in Einlagerungsverbindungen fehlt sie fast vollständig.

Durch die in den vergangenen Jahren intensiv entwickelte Methode der Photoemission, bei der die von Photonen angeregten und dann vom Atom bzw. Festkörper emittierten Elektronen untersucht werden, steht ein Verfahren zur Verfügung, die elektronischen Zustände von energetisch tiefliegenden Elektronenschalen darzustellen - von kernnahen Niveaus bis zum Valenzband (siehe Kap.4). Die Schichtstruktur des Graphits und seiner Verbindungen läßt insbesondere die Anwendung der winkelabhängigen Photoemissionstechnik erfolgversprechend erscheinen.

Während des Einlagerungsvorganges kann die Anwesenheit eines Fremdstoffes den Ordnungsgrad der erhaltenen Verbindung wesentlich verbessern, ohne selbst eingelagert zu werden und auch ohne die Bruttozusammensetzung der Verbindung zu beeinflussen. Dies trifft beim FeCl_3 -Graphit für das Chlorgas zu, zumindest, was die Erhöhung des Ordnungsgrades betrifft. Die Ursache für diese quasi-katalytische Eigenschaft des Chlors ist noch unbekannt - ebenso wie die Ursache der Fernwirkungsordnung, die zur Bildung einzelner Verbindungsstufen führt (vorgeschlagen wurden Ladungsdichtewellen (Y77), elektrostatische Potentiale (SA65), elastische Wellen (SH79)).

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, mit Hilfe der Methode der winkelabhängigen Photoemission Antwort auf die folgenden Fragen zu geben :

1. Welchen Einfluß hat die Einlagerung von 3d-Metallchloriden in Graphit auf die elektronischen Strukturen im Valenzband des Graphits ? Wie ändert sich die Fermienergie ?
2. Welche chemische Wertigkeit besitzt das Eisen im FeCl_3 -Graphit ? Gibt es Anzeichen für zweiwertiges Eisen ?
3. Lassen sich an der Oberfläche der Verbindungen adsorbierte Stoffe nachweisen ?
4. Sind Aussagen möglich über die Miteinlagerung von freiem Chlor beim FeCl_3 -Graphit ?

Bevor im Kapitel 4.3. die von uns an einer Apparatur des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) in Hamburg durchgeführten, winkelabhängigen Photoemissionsmessungen an

Graphit und einigen Graphitverbindungen mit 3d-Metallchloriden dargestellt, diskutiert und mit Bandstrukturberechnungen verglichen werden, gibt das Kapitel 2 eine Übersicht der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Graphits und seiner Verbindungen. Das Kapitel 3 befaßt sich mit der Präparation der von uns untersuchten Proben, die am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg erfolgte. Das Kapitel 4.1. zeigt die Grundzüge der Methode der Photoemission unter besonderer Berücksichtigung der winkelabhängigen Messungen auf, Kapitel 4.2. enthält eine Beschreibung der von uns benutzten Photoemissionsapparatur. Abschließend weist das Kapitel 5 in der Zusammenfassung auf die gefundene gute Übereinstimmung unserer Messungen mit Bandstrukturberechnungen für Graphit hin, nennt die beobachteten Änderungen dieser Bandstruktur bei den genannten Einlagerungsverbindungen und gibt - soweit möglich - Antworten auf die oben formulierten Fragen.

2. Eigenschaften von Graphit und Graphiteinlagerungsverbindungen

Im folgenden sollen kurz die für diese Arbeit wichtigsten Eigenschaften des Graphits und deren Änderung in den Graphitverbindungen erläutert werden. Für eine sehr ausführliche, neuere Darstellung dieses Gebietes sei auf das von F. Lévy herausgegebene Buch "Intercalated Layered Materials" (L79/2, Part 2) verwiesen, sowie auch auf kürzere Publikationen (SN77, FT78, P279).

Graphit ist eine Modifikation des Kohlenstoffs. Abb. 2.1 zeigt die hexagonale Kristallstruktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$); jede Schicht ist wabenförmig aus Sechseringen der Kohlenstoffatome zusammengesetzt; die Schichtenfolge lautet ABAB...

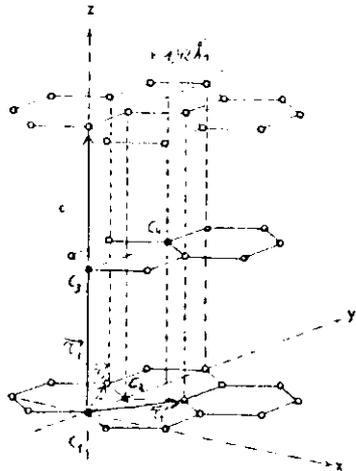


Abb. 2.1 Kristallstruktur des Graphits (nach K71)

Tabelle 2.1.

Geometrie der Einheitszelle des Graphits (hexagonal)
 $a=2,46 \text{ \AA}$, $c=0,70 \text{ \AA}$

Punkt/ Vektor	Koordinate		
	x	y	z
C_1	0	0	0
C_2	0	$a/\sqrt{3}$	0
C_3	0	0	$c/2$
C_4	0	$2a/\sqrt{3}$	$c/2$
\vec{r}_1	$a/2$	$a\sqrt{3}/2$	0
\vec{r}_2	$-a/2$	$a\sqrt{3}/2$	0
\vec{r}_3	0	0	c

Nur jeweils die Hälfte der C-Atome liegt dabei direkt über oder unter einem anderen Atom der benachbarten Schicht; die andere Hälfte liegt über bzw. unter einem leeren Mittelpunkt des Sechserings. Die Bindung zwischen den Schichten ist nur schwach und wird von $2p_z$ -Elektronen vermittelt; die geringen Bindungskräfte sind Ursache für die Verwendbarkeit des Graphits als Feststoffschmiermittel, da sich benachbarte Schichten leicht parallel zueinander verschieben lassen. Die kristallographische Einheitszelle besteht aus 4 Atomen C_1 bis C_4 , deren Koordinaten Tabelle 2.1. angibt.

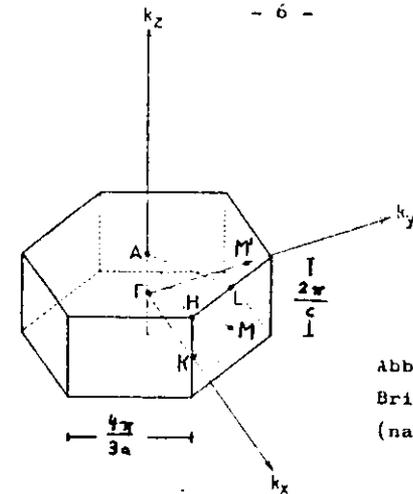


Abb. 2.2
 Brillouinzone des Graphits
 (nach PE70)

Das reziproke Gitter bzw. die Brillouinzone des Graphits ist ebenfalls hexagonal (Abb. 2.2). Bandstrukturberechnungen sind schon seit vielen Jahren durchgeführt worden (siehe Liste in BS80). Das Graphitgitter wurde dabei zunächst nur als zweidimensional angesehen, von der Wechselwirkung zwischen den Schichten wurde abstrahiert und nur diejenige innerhalb jeder Schicht betrachtet. (z.B. PE70, BP67, Abb. 2.3). So konnte man Bänder unterschiedlicher Symmetrien (Δ , π) ermitteln und auch experimentell nachweisen (z.B. mit Hilfe der Dipolauswahlregeln für optische Übergänge). Für die

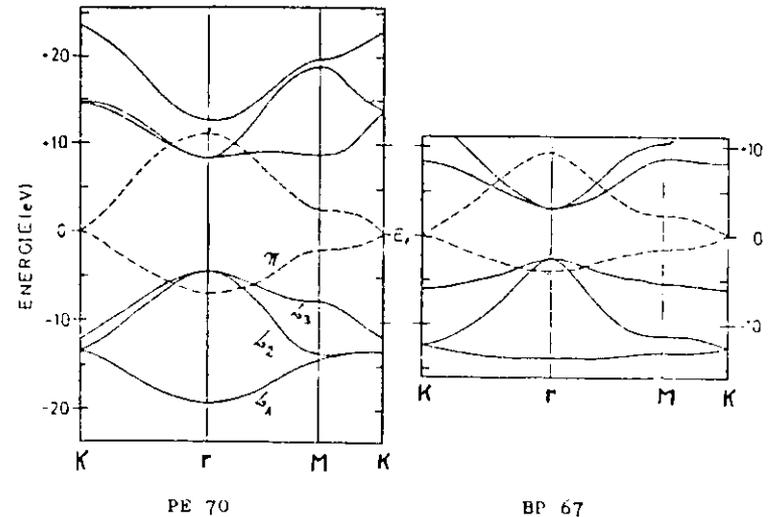


Abb. 2.3 Valenzbänder des Graphits nach Rechnungen von PE70 und BP67 (nach K71)

Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit aber reichte dieses Modell nicht aus, denn demnach müßte Graphit ein Halbleiter ohne Bandlücke sein, er zeigt aber eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur, die einem Halbmetall mit überlappenden Valenz- und Leitfähigkeitsbändern entspricht. Ansätze zur Erklärung des Verhaltens der Leitfähigkeit und damit auch Angaben über die Fermi-Oberfläche des Graphits wurden erst bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Schichten möglich. Dies führte nicht nur zur Aufhebung der Entartung einiger der in Abb. 2.3 noch entarteten Bänder (z.B. ζ_1, π im Valenzband), wie Abb. 2.4 zeigt (vgl. BS80, WFP74), sondern auch zur Entstehung neuer, in k_z -Richtung dispergierender Bänder (z.B. entlang KH und ML, vgl. Abb. 2.5).

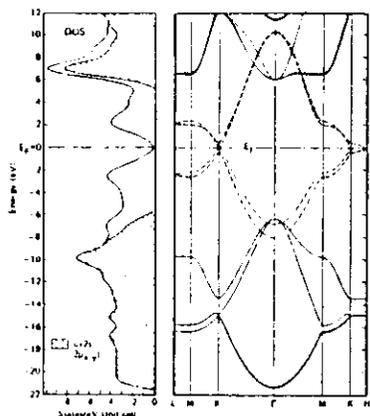


Abb. 2.4 Bandstruktur und Zustandsdichte für Graphit nach Rechnung von WFP74 (nach BS80)

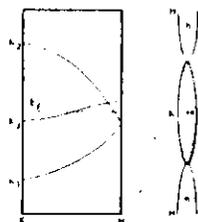


Abb. 2.5 Detail der Bandstruktur für Graphit in K-H-Richtung (aus BS80)

Die in Abb. 2.5 dargestellte Bandstruktur zeigt einen Ausschnitt von Abb. 2.4, bei dem insbesondere die Energieskala stark gedehnt ist. Das Band K_3 ist sehr flach (Energiebreite: ca. 5 meV nach BS80, ca. 40 meV nach SN77). Es wird gebildet aus der Überlappung der p_z -Orbitale von Kohlenstoffatomen der Art C_1 und C_4 in Abb. 2.1, die in der benachbarten Schicht keinen direkten Nachbarn haben. K_3 ist zweifach entartet, so daß sich an der Fermi-Energie, die von K_3 gekreuzt wird, die höchsten bindenden Zustände

des Valenzbandes mit den niedrigsten nichtbindenden des Leitungsbandes überlappen. Genau durch diese Eigenschaft wird ein Halbmetall gekennzeichnet. Sie führt dazu, daß sowohl die Elektronen als auch die Löcher zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

Die Fermifläche von Graphit ist in Abb. 2.6 dargestellt.

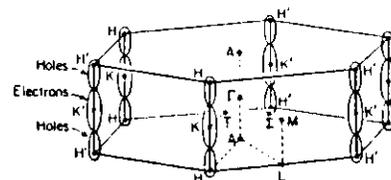


Abb. 2.6 Fermifläche des Graphits, gebildet aus Elektronen und Löchern (aus DD79)

Sie besteht aus hantelförmigen Gebilden entlang den vertikalen Kanten der Brillouinzone (Linie HKH). Im mittleren Ellipsoid (bei K) wird sie von Elektronen gebildet, die beiden anderen werden von Löchern erzeugt. Diese Form der Fermifläche geht ursprünglich auf Slonczewski-Weiss zurück (SW58) und vermag die mittels magnetischer Methoden gemessenen Extremalbahnen der beiden Ladungsträgerarten zu erklären.

Graphit kann aufgrund der schwachen Bindungsenergien zwischen seinen Schichten unter Vergrößerung des Schichtabstandes fremde Stoffe aufnehmen, die sich in einer zweidimensionalen Struktur ebenfalls schichtartig anordnen. Diese Struktur kann sich kristallographisch von derjenigen des Stoffes im Festkörper nicht oder aber auch stark unterscheiden; stets ordnen sich diese Fremdschichten in fester Drehorientierung um die c-Achse des Graphits an, so daß sich für die Gesamtheit aller eingelagerter Fremdschichten eine quasi-sechszählige Symmetrie ergibt, ohne daß eine einzelne Schicht dies aufweisen muß. Die eingelagerten Schichten bilden bzgl. der a-b-Ebene des Graphits auch in nur wenigen Fällen eine Überstruktur aus.

Die Einlagerung führt zu einem neuen elektronischen Zustand des Systems, dem a priori eine neue Bandstruktur entspricht. Wegen der geringen Bindungsenergien der Einlagerung und wegen der Erhaltung des Schichtcharakters des Graphits erwartet

man zumindest für den Graphit keine drastischen Änderungen, sondern nur eine Modifizierung der Bandstruktur (z.B. Erhaltung der relativen Lage der Bänder zueinander mit Veränderung der Fermienergie: "rigid-band shift"). Entsprechendes gilt für den eingelagerten Stoff nur dann, wenn auch er keine starken Änderungen der Kristallsymmetrie gegenüber dem Festkörperzustand des reinen Stoffes erfährt. Dann zeigt die resultierende Bandstruktur eine Summe der modifizierten Bandstrukturen von Wirts- und Gastkristall, deren Form sich nur für die direkt an der Bindung beteiligten Elektronen (p_z am Graphit) stark ändern kann. Besitzt die eingelagerte Schicht die oben angesprochene Überstruktur (wie z.B. bei Einlagerung von Kalium oder Lithium), verkleinert sich die Brillouinzone entsprechend der vergrößerten Elementarzelle des direkten Gitters, und die modifizierten Graphitbänder werden aus der größeren Brillouinzone des Graphits in die kleinere der Verbindung "gefaltet" (vgl. BS80, HRG78).

Für die elektronischen Eigenschaften der Graphiteinlagerungsverbindungen ist entscheidend, daß zwischen den Graphitschichten und den eingelagerten Stoffen ein Ladungsaustausch stattfindet. Man unterscheidet dabei zwischen sog. Donatoren und Akzeptoren der eingelagerten Stoffe, die die Elektronendichte am Graphit erhöhen bzw. senken. Zur Gruppe der Donatoren zählen alle Alkalimetalle, zu den Akzeptoren gehören die auch von uns untersuchten 3d-Metallchloride.

Wegen der sehr geringen Zustandsdichte der Elektronen (und auch der Löcher) an der Fermienergie (0,01 Elektronen / (eV · C-Atom)) und wegen des in Abb. 2.4. gezeigten Verlaufs des K_3 -Bandes führt schon ein geringer Ladungsübertrag vom oder zum eingelagerten Stoff zu einer starken Verschiebung der Fermienergie (z.B. bei einem Ladungstransfer von 0,015 Elektronen / C-Atom zu $\Delta E_F = -0,9$ eV bei $FeCl_3$ -Graphit nach WAG80 und MR80). Bei diesem Ladungsübertrag verändert sich die Fermifläche, wie es Abb. 2.7 für die Extremalfälle zeigt, bei denen nicht mehr beide Ladungsträgerarten wie im Graphit oder bei nur geringer Verschiebung der Fermienergie bei E_F zu finden sind, sondern nur noch eine, nämlich Elektronen

bei Donatoreinlagerung und Löcher bei Akzeptoreinlagerung.

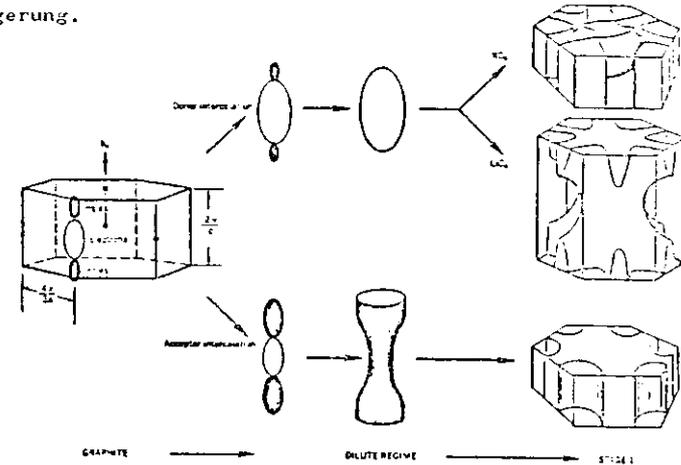


Abb. 2.7 Die erwarteten Änderungen der Fermifläche des Graphits bei Einlagerung von Donatoren und Akzeptoren (aus FT78)

Die Tabelle 2.2 gibt eine Auswahl physikalischer Größen wieder, die sich bei der Einlagerung am Graphit verändern. Zahlenwerte sind für die elektronischen Eigenschaften nur größenordnungsmäßig zu verstehen; σ_a bzw. σ_c sind die elektrischen Leitfähigkeiten entlang den bzw. senkrecht zu den Graphitschichten. Man beachte die starke Zunahme der Anisotropie der Leitfähigkeit bei Akzeptorverbindungen, während sie bei Donatorverbindungen stark sinkt.

Bei den Verbindungen des Graphits können - im Gegensatz zu anderen Schichtkristallen, die auch Einlagerungsverbindungen bilden wie z.B. MoS_2 und TaS_2 - die eingelagerten Stoffe längs der c-Achsenrichtung des Graphits nicht nur in unregelmäßiger Stapelfolge (sog. Artenfehlordnung), sondern auch periodisch angeordnet sein. Zwischen je zwei Schichten des Gaststoffes liegt dann eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffschichten, "Stufe" der Verbindung genannt (vgl. Abb. 2.8.a). Diese eingelagerten Schichten erstrecken sich aber meist nicht homogen über die gesamte Grundfläche des Graphitkristalls, sondern der Gaststoff ist in Form von "Inseln" mit Durchmessern von mindestens 100 \AA über den Wirtskristall verteilt; innerhalb jeder Insel ist die Packungsdichte des

Tabelle 2.2 Einige Eigenschaften von Graphit und seinen Akzeptoreinlagerungsverbindungen (AEV) und Donatoreinlagerungsverbindungen (DEV)

Eigenschaft	Graphit	AEV	DEV
Stapelfolge der Schichten	ABABA..		ABAEAE.. 1.Stufe ABEBAEAD.. 2.Stufe E=Einlag.stoff; Stapelfolge nur für E=Alkalimetalle gesichert
Abstand zweier Graphitschichten, die E benachbart sind	(3,35 Å)	≈ 15 Å	
Farbe	metallisch grau glänzend	metallisch glänzend grau oder bunt	
Anisotropie der el. Leitfähigkeit σ_a/σ_c	$> 10^3$	$> 10^6$	≥ 30
El. Leitfähigkeit σ_a ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$2 \cdot 10^4$	$\leq 6 \cdot 10^5$ (Größenordnung von Cu !)	
Ladungsübertrag auf/von E (El./C-Atom)	./.	≈ 0,01	≈ 1
Zustandsdichte an E_F ($\text{eV}^{-1} \text{C-Atom}^{-1}$)	0,01	0,05	≈ 0,25
Verschiebung von E_F durch Einlagerung (eV)	./.	≈ - 1	≈ + 2

Stufe:

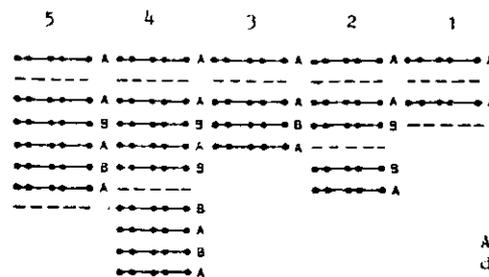


Abb.2.8.a Zur Definition der Stufe der Einlagerungsverbindung



Abb.2.8.b Domänenstruktur der Einlagerungsverbindungen; Stufenwechsel (aus SMSM77)

Gaststoffes konstant, außerhalb null. Bei periodischer Stapelfolge (die Verbindung heißt dann "geordnet") ist jede Insel Element einer sog. "Domäne", die aus übereinanderliegenden Inseln besteht (siehe Abb. 2.8.b). Eine Domänenstruktur kann aber auch bei unperiodischer Stapelfolge vorliegen.

Die Inseln sind innerhalb der jeweiligen Zwischenräume beweglich, so daß der experimentell auch zu beobachtende Wechsel der Verbindungsstufe während des Ein- oder Auslagerungsvorganges möglich wird, ohne fordern zu müssen, daß dabei einzelne Zwischenschichten vollständig geleert und andere vollständig mit dem Gaststoff gefüllt werden müssen, wie dies bei homogen gefüllten Schichten notwendig wäre. Die domänenartige Verteilung des Gaststoffes führt dazu, daß der Massenanteil des eingelagerten Stoffes in der Verbindung deutlich unter dem rechnerischen Wert für vollständig gefüllte Schichten bei derjenigen Verbindungsstufe liegen kann, die aus Röntgenbeugungsmessungen ermittelt worden ist.

Neben der oben angesprochenen Artenfehlordnung (vgl. MH75/2) spielt bei den Graphitverbindungen auch die sog. Lagen-

Fehlordnung eine Rolle (vgl. MS75), die die Periodizitätsstörungen der Translationslagen der Schichten beschreibt. Der jeweilige Grad der beiden genannten Fehlordnungstypen läßt sich mit Hilfe von Röntgenbeugungsmessungen ermitteln. Er ist nicht nur eine Funktion der thermodynamischen Bedingungen während der Einlagerungsreaktion, sondern auch eine der mikroskopischen Kristallitstruktur des verwendeten Graphits (natürlicher, pyrolytischer Graphit), sowie ganz wesentlich eine Funktion der Anwesenheit von Zusatzstoffen während der Reaktion, die für die Verminderung vor allem der Artenfehlordnung eine "katalytische" Wirkung besitzen. Bei den von uns untersuchten Graphitverbindungen mit 3d-Metallchloriden zeigt das Chlorgas diese Wirkung (MS75, S78). Dabei wird es nicht oder nur in geringem Maße miteingelagert, obwohl das Chlorionengitter in erster Linie die Struktur der eingelagerten Chloridschichten bestimmt (s.u.). Speziell an dem auch von uns untersuchten FeCl_3 -Graphit zeigen übrigens chemische Gesamtanalysen von Verbindungen, die unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen mit und ohne Chlorzusatz erhalten worden waren, nie ein größeres Chlor/Eisen-Atomzahlverhältnis als drei (WVRHV80).

Die Art und Herkunft des Graphits hat einen wesentlichen Einfluß auf die Einlagerungsprodukte (HB67, H75), insbesondere auf die elektrische Leitfähigkeit (U79). Der natürliche Graphit besitzt makroskopisch große einkristalline Bereiche, wie dann auch die daraus gewonnenen Einlagerungsverbindungen sie besitzen können; die pyrolytischen Graphite, wie sie uns für die Präparationen und Messungen zur Verfügung standen, wiesen dies nicht auf. Kohlenstoff mit sehr niedrigem Graphitisierungsgrad (Aktivkohle, glasartiger Kohlenstoff) bildet überhaupt keine Einlagerungsverbindungen. Die unvollständige Graphitisierung bedeutet, daß es in der Graphitprobe Volumenbereiche gibt zwischen den jeweils einkristallinen Volumina, die nicht zur Einlagerung beitragen, sondern höchstens den Einlagerungsstoff in diesen Hohlräumen enthalten; außerdem bilden die inneren Grenzflächen aktive Oberflächen zur Adsorption der gasförmigen Zusatzstoffe.

Auf die Kristallstruktur der Einlagerungsschichten bei den von uns untersuchten Verbindungen mit 3d-Metallchloriden sei im folgenden eingegangen. Die Chlorionen (Radien ca. $1,8 \text{ \AA}$) bilden - unverändert gegenüber dem Festkörperzustand des Chlorids - zwischen den Graphitschichten eine Doppelschicht in hexagonal dichtester Kugelpackung. Die Metallkationenplätze liegen an den Oktaederlücken des Chlorionengitters, wie es Abb. 2.9a zeigt (die angegebenen Kristalldaten beziehen sich auf FeCl_3 -Graphit). In Verbindungen des Typs MeCl_2 -Graphit sind sämtliche Oktaederlücken vom Metall besetzt, beim MeCl_3 -Graphit-Typ nur zwei von drei Lücken. Tatsächlich findet man stets Bruttozusammensetzungen der Chloride mit MeCl_{2+x} ($\text{Me}=\text{Mn, Fe, Co}$), $0 < x$ auch bei denjenigen Metallen, die nur zweiwertige Bindungen eingehen können. Dies scheint ein Hinweis darauf zu sein, daß unbesetzte Oktaederlücken eine Voraussetzung für die Einlagerungsfähigkeit der betrachteten Chloride in Graphit sind. Neben dem z.B. durch Mößbauermessungen gefundenen Ladungstransfer auf die Fe^{3+} -Ionen (H88), der für die zweiwertige Elektronenkonfiguration nur eine kleine Störung bedeuten soll und nicht zu Fe^{2+} führt (vgl. auch OT74), sollen in einer jüngeren Deutung gerade die Chlorionen Träger der von den Kohlenstoffschichten erhaltenen Ladung sein (ca. 0,015 Elektronen / C-Atom nach MR79), deren benachbarte Oktaederlücke unbesetzt ist (WAGCSO). Erst die Anwesenheit dieser unbesetzten Lücken soll Einlagerung ermöglichen.

In Abb. 2.9a ist zur einfacheren Darstellung des Punktgitters das Verhältnis zwischen den Chlorionenradien und der Gitterkonstanten des Chloridgitters zu klein gezeichnet worden, nicht dagegen in Abb. 2.9b, die eine Oktaederlücke zeigt, die von einem Metallkation (vom Radius $0,8 \text{ \AA}$ wie bei den 3d-Metallionen) gefüllt ist, das kaum noch sichtbar bleibt zwischen den Chloratomen. Diese Abb. 2.9b macht plausibel, warum die Gitterkonstanten der Chloridgitter - sowohl im Festkörper des reinen Chlorids als auch in der Einlagerungsverbindung - nur sehr wenig von der Art des jeweiligen 3d-Kations abhängt (vgl. H78, S.31).

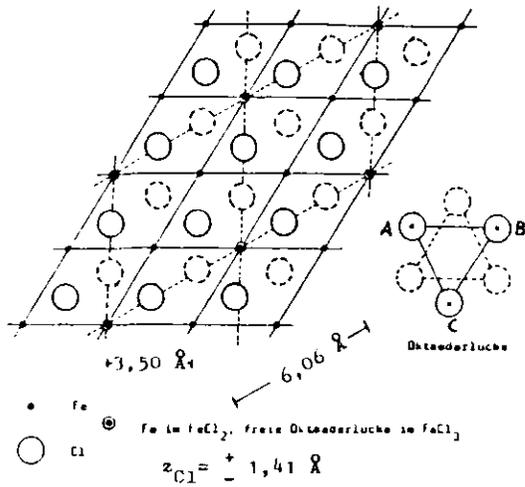


Abb.2.9.a Kristallstruktur der FeCl₃-Schicht (nach S78)

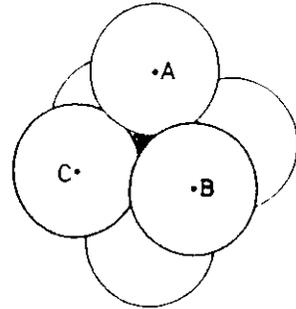
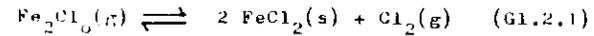


Abb.2.9.b Oktaeder der Chlorionen mit besetzter Lücke

Die von den Chlorionennittelpunkten A,B,C aufgespannte Ebene liegt parallel zu den Graphitschichten. Die Metallionen besitzen stets Chlor als nächsten Nachbarn, niemals Kohlenstoff. Die Gitterkonstanten der Chloridschichten haben zu derjenigen der Graphitschicht kein einfach rationales Verhältnis, daher entsteht zwischen beiden Schichten keine geometrische Überstruktur längs der a-b-Ebene. Die Kristallgitterachsen \vec{a} und \vec{b} sind allerdings bzgl. einer Drehung um die gemeinsame c-Achse der Schichten relativ zueinander um einen oder wenige feste Winkel zum Graphitgitter orientiert, was zu einer mindestens sechs-, aber auch zu einer höher-zähligen Quasi-Symmetrie (zwölf-...) der Chloridschichten in der Einlagerungsverbindung bei Röntgenbeugungsbildern nach dem Laue-Verfahren führen kann.

Wie oben angesprochen wurde, verbessert die Anwesenheit von Chlorgas bei der Einlagerungsreaktion den Ordnungsgrad der resultierenden Verbindung. Dieser Zusatz von Chlor hat auch eine wichtige chemische Bedeutung. Da nämlich Eisen mit Chlor sowohl Eisen (II)- als auch Eisen(III)-chlorid

bilden kann, wird durch das Chlor das Reaktionsgleichgewicht in der Gasphase, in der das FeCl₃ dimer vorliegt,:



vollständig auf die linke Seite verschoben, Eisen(II)-chlorid existiert daher bei dem vorliegenden Chlorüberschuß nicht während der Einlagerungsreaktion, so daß allein FeCl₃ eingelagert wird. Im übrigen steht gasförmiges und festes Eisen(III)-chlorid miteinander im Gleichgewicht ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6(g) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(s)$).

Nach dem Ende des Einlagerungsvorganges und dem Öffnen des Reaktionsrohres liegen neue chemische Bedingungen vor, die für die Randzonen der Verbindungen (aber auch für innere Randzonen der Kristallite) Veränderungen nach sich ziehen, nicht aber für die eingelagerten inneren Schichten. Diese Randzonen umfassen die Basalflächen, auf denen während der Einlagerung Chlor und FeCl₃ adsorbiert sein dürften (mit anschließender Sublimation bei FeCl₃), sowie kleine Volumina dicht unter den prismatischen Oberflächen der hexagonalen Graphitstruktur. Diese Volumina sind nach L.Siemsglüss (S76) auch chemischen Lösungsmitteln zugänglich, und der FeCl₃-Inhalt ist auswaschbar. Ihr gesamter Volumenanteil wächst mit sinkender Größe der einzelnen Kristallite des Graphits.

Wegen des fehlenden Chlordrucks nach Öffnen des Probenrohres beginnt gemäß Gl.2.1 ein Zerfall d.h. eine Reduktion des FeCl₃ zu FeCl₂ und Chlor; wegen dieses Zerfalls und auch infolge von aus den Kristallit-Zwischenräumen herausdiffundierenden Chlorgases riechen die Graphitverbindungen mit FeCl₃ nach ihrer Präparation nach Chlor. Der Fe²⁺-Gehalt an den oben beschriebenen Oberflächen kann bei einigen Graphitsorten (z.B. Grafoil) sehr hoch sein (vgl. Mößbauer-Messungen OSTT79).

Sowohl auf FeCl₃ als auch auf FeCl₂ in den Randzonen und den Oberflächen wirken bei Lagerung der Proben an Luft nebeneinander der Sauerstoff und der Wasserdampf der Luft.

Das zweiwertige Eisen wird zu dem unter Sauerstoff-Einwirkung stabileren dreiwertigen Eisen oxidiert, und mit dem Wasser bilden beide Chloride Hydratkomplexe (z.B. $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n \approx 6$) bzw. hydrolysieren zu einem kleineren Teil auch unter Abgabe von Chlorwasserstoff zu Hydroxichloriden ($\text{Fe}(\text{OH})_x \text{Cl}_y$ mit $x+y=2$ oder 3). Bei einer anschließenden Trocknung der Probe (wie etwa während des Ausheizvorganges in der UHV-Apparatur) werden die wasserfreien Chloride nicht zurückgewonnen, sondern höchstens wasserstofffreie Oxichloride (z.B. FeOCl), die in polykristalliner Form in den oben genannten Randzonen und Oberflächen der Graphitverbindung sich befinden.

Durch die Einlagerung der Chloride erfahren die Valenzelektronen von Graphit und Chlorid Änderungen, die sich durch Vergleich der Bandstrukturen der Verbindungen mit denen der beiden Ausgangsstoffe beschreiben lassen. Neben der schon oben dargestellten Bandstruktur des Graphits sei hier auf diejenige von FeCl_2 hingewiesen (Rechnung, AM80); Berechnungen von Bandstrukturen für Einlagerungsverbindungen mit Chloriden gibt es noch nicht.

Neben den bereits genannten physikalischen Methoden sind speziell zur Charakterisierung der FeCl_3 -Graphitverbindungen bisher die Ramanspektroskopie (S78, OTI79, ULDD79), die Infrarot-Spektroskopie (ULDD79), Elektronenverlustmessungen (RR79, MR79, MR80) und Magnetoreflexionsuntersuchungen (MCK180) durchgeführt bzw. angewendet worden. In erst einer Veröffentlichung (WAGC80) wurde FeCl_3 -Graphit mittels der Photoemission untersucht.

3. Präparation der Proben

Für die von uns durchgeführten und im Kapitel 4 beschriebenen Photoemissionsmessungen verwendeten wir neben dem Graphit selbst seine Verbindungen mit MnCl_2 , FeCl_3 und CoCl_2 . Ausgangsmaterialien waren natürlicher Graphit (Fa. Kropfmühl, 99,5 % Reinheit) und pyrolytischer Graphit (HOPG, Highly Orientated Pyrolytic Graphite, von Fa. Union Carbide durch A.W. Moore freundlicherweise zur Verfügung gestellt).

Beide Formen des Graphits besitzen jeweils Vor- und Nachteile für die Photoemissionsmessungen, die im Kap. 4.3.1 erläutert werden. Der natürliche Graphit kommt in Form von Flocken mit maximalem Durchmesser von 1 mm (nur in seltenen Fällen darüber) und einer Dicke von etwa 0,1 mm vor, der industriell hergestellte HOPG dagegen ist mit sehr viel größerer Fläche ($\leq 25 \text{ cm}^2$) und Dicke ($\leq 6 \text{ mm}$) erhältlich. HOPG wird zur Verwendung als Röntgenmonochromator hergestellt; diese Verwendung ist wegen der hohen Parallelität der Schichten (Streubereich kleiner als 1° erreichbar) bei Bragg-Reflexion der Röntgenstrahlen an diesen Schichten möglich.

Während der natürliche Graphit eine wesentlich schlechtere Parallelität der Schichten aufweist (Streubereich bis zu 5°), stellt er doch hinsichtlich der hexagonalen Orientierung der Schichten bzgl. der kristallographischen c-Achse über makroskopische Bereiche den besseren Einkristall dar; beim HOPG sind die einkristallinen Bereiche von der Größenordnung nur einiger μm und sind gegenseitig nicht hexagonal orientiert (M73), so daß makroskopisch die Hexagonalität des Graphits nicht in Erscheinung tritt. Dies zeigt sich etwa bei Photoemissionsmessungen (siehe Kap. 4.2).

Für den Einlagerungsvorgang wendeten wir ein Verfahren an, bei dem der Gaststoff in der Gasphase vorliegt. Dieses Verfahren wurde zuerst von Hoolley und Bartlett (HB67) beschrieben. In einem Glasrohr (Abb. 3.1) befinden sich - räumlich getrennt voneinander jeweils an den Enden des Rohres - der Graphit und das wasserfreie Chlorid. Durch Tempern des Rohres in einem Ofen mit zwei Temperaturzonen entsteht im

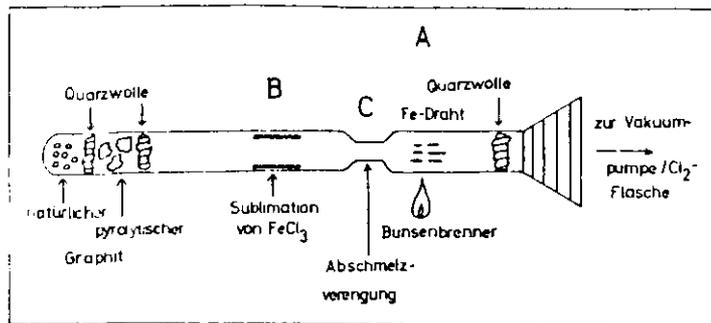


Abb.3.1 Präparationsrohr zur Herstellung von FeCl_3 -Graphit

Rohr ein Gaspartialdruck des verdampfenden Chlorids, das in den Graphit eingelagert werden soll. Dazu sind Temperaturen von etwa 420°C (MnCl_2) bzw. 300°C (FeCl_3) notwendig; die Temperatur des Graphits ist die eigentliche Reaktionstemperatur, die Temperatur des Chlorides bestimmt den Dampfdruck des Chlorids, solange sie unter der des Graphits liegt. Beide Temperaturen waren bei den von uns gewählten Präparationsbedingungen nur für FeCl_3 -Einlagerung unterschiedlich, da bereits niedrigere Temperaturen des FeCl_3 als die des Graphits einen für die Einlagerung ausreichenden Dampfdruck bewirkten.

Die wasserfreien Chloride stellt man auf folgende Weisen her: Beim Manganchlorid trocknet man die kristallwasserhaltige, käufliche Substanz $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen auf 220°C im Vakuum-Trockenschrank; eine Zersetzung des Chlorids beginnt erst bei etwa 650°C und ist also hier noch nicht zu erwarten. Nach Lagerung des entwässerten Chlorids in trockener Stickstoffatmosphäre geschieht nach der Umfüllung in das Präparationsrohr bei etwa 140°C im Ölbad eine Nachtrocknung.

Das Fe(III) -chlorid wird in situ präpariert, da es stark hygroskopisch ist und sich diese Präparationsart am besten bewahrt hat. Eisendrahtstücke bekannter Masse werden im Reaktionsrohr, in das auch schon der Graphit gefüllt worden ist, einem Chlorgasstrom ausgesetzt und erhitzt. Die stark exotherme Reaktion (am Punkt (A) in Abb. 3.1) zum FeCl_3 unterhält sich selbst, nachdem sie durch Erhitzen des Rohres mit dem Gasbrenner angeregt worden ist; die meist sechseckigen, rotlich-braun durchscheinenden Kristalle aus FeCl_3 subli-

mieren an den kälteren Wandungen des Rohres. Auch nach dem Reaktionsende herrscht im Reaktionsrohr weiterhin ein Chlordruck von etwa 1 bar, was zur Bildung von ausschließlich FeCl_3 ohne Beimengung von FeCl_2 führt.

Zur Nachreinigung des FeCl_3 werden die Kristalle umsublimiert, danach befinden sich die neu gebildeten Kristalle hauptsächlich am Punkt (B) in Abb.3.1. Anschließend wird die Rohrverengung (C) zugeschmolzen, und das Rohr ist fertig für die Einlagerungsreaktion im Ofen.

Diese Reaktion braucht bis zum Gleichgewichtszustand der Einlagerung bei den angegebenen Temperaturen etwa zwei (FeCl_3) bis zwanzig Tage (MnCl_2). Eine neu vorgestellte Einlagerungsmethode für die Chloride aus der flüssigen Phase (SB80) erreicht dieses Gleichgewicht schneller, insbesondere für die β -Metallchloride, deren Gasphasenreaktionen sehr lange dauern, doch scheinen die Autoren dieser Methode Anzeichen für die Miteinlagerung weiterer Stoffe aus der Lösung von Tetrachlorkohlenstoff und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen zu erkennen; der Ordnungsgrad ihrer Proben scheint wesentlich niedriger zu sein als derjenige von Proben aus der Gasphasenreaktion.

Dieser Ordnungsgrad wird wesentlich erhöht - wie schon in Kapitel 2 erwähnt - bei Anwesenheit von Chlorgas bei der Einlagerungsreaktion. Dies geschieht bei der von uns benutzten Methode auch, die im Detail z.B. bei Schoppen (S78) beschrieben wird. Chlor beschleunigt die Reaktion nicht, wirkt also nicht im eigentlichen Sinn als Katalysator.

Die Qualitätskontrolle der Graphitkristalle und der Verbindungen wurde röntgenographisch an einem Einkristalldiffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) vorgenommen, bei dem die Bewegungen des Zählrohrs und der Probe so gekoppelt sind, daß das Zählrohr sich mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit der Probe bewegt. In Verbindung mit der in Abb.3.2 gezeigten Montage der Proben (c-Achse als Winkelhalbierende zwischen Zählrohr und Röntgenquelle)

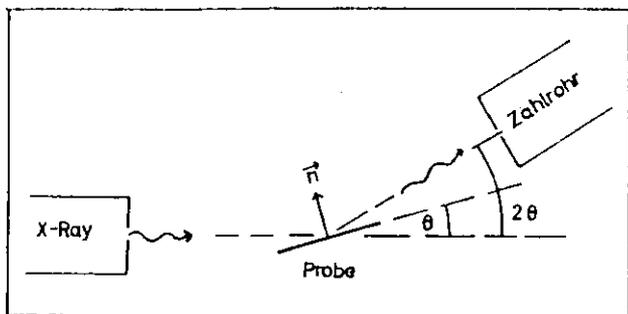


Abb.3.2 Geometrie für ein Röntgenbeugungsdiagramm, das allein 001-Reflexe wiedergibt (Probennormale n ist parallel zur c-Achse des Graphitkristalls)

werden nur Bragg-Reflexe vom Typ 001 registriert. Lage, Form und Intensität der einzelnen Reflexe sind ein Maß für die erreichte Stufe der Verbindung und für ihren Ordnungsgrad, wie es von D.Hohlwein beschrieben worden ist (H72) und von weiteren Autoren erweitert wurde (MH75, Definition des "Bildungsgrades").

Dabei nimmt der Beugungsreflex 00(n+2) bei Verbindungen der n-ten Stufe eine besondere Rolle ein. Er erfährt nämlich eine stetige Verschiebung zu höheren Winkeln (Beugungswinkel: 2θ), ausgehend vom 002-Reflex des uneingelagerten Graphits bis zur maximalen Verschiebung zu höheren Winkeln bei der ersten Stufe der Verbindung. Zur Bestimmung des Ordnungsgrades der Verbindung wird insbesondere die Breite der 001-Reflexe mit 1/n+2 untersucht; scharfe Maxima zeigen hohe Ordnung an. In periodizitätsgestörten Kristallen ändern sich gegenüber den gut geordneten Kristallen auch die Intensitätsverhältnisse der Reflexe.

Abb.3.3 zeigt typische Beugungsdiagramme für Graphit (Sigraflex), eine geordnete zweite Stufe FeCl₃-Graphit sowie auch für eine wenig geordnete zweite Stufe FeCl₃-Graphit.

Tabelle 3.1 Halbwertsbreiten des 002-Beugungsreflexes und daraus berechnete Änderung der Schichtabstände und mittlerer linearer Kohärenzbereich

Graphit-sorte	HWB ($\Delta 2\theta$) 002-Reflex (grad) +/- 0,05 °	Δd Änd. des Schichtabstandes (Å) +/- 0,01 Å	Kohärenzbereich (Å)
nat.Gr.	0,15	0,02	600
HOPG	0,15	0,02	600
pyr.Pulver ST5 (Sigri)	0,45	0,05	200
pyr.Folie (Sigraflex)	0,35	0,04	260

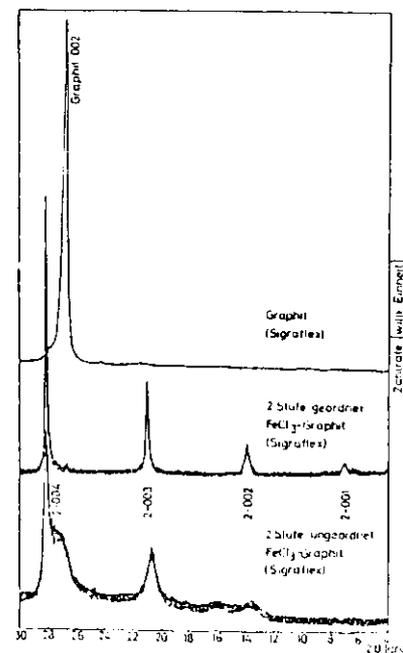


Abb.3.3 Röntgenbeugungsdiagramme von pyrolytischem Graphit (Sigraflex) und daraus erhaltenen FeCl₃-Einlagerungsverbindungen

Die Halbwertsbreiten der 002-Reflexe der unterschiedlichen Sorten uneingelagerten Graphits sind in Tabelle 3.1 angegeben. Sie liegen für den natürlichen Graphit und den HOPG im Bereich der Winkelauflösung der Apparatur, die vor allem durch die Divergenz der Röntgenstrahlen aus der Quelle begrenzt ist. Aber für das pyrolytische Pulver und die pyrolytische Folie (Typ ST 5 bzw. Sigraflex der Fa. Sigrilektrographit, Meitingen) sind die Halbwertsbreiten deutlich größer. Die erhöhten Halbwertsbreiten lassen sich (gemäß Scherrer, 1918) auf die geringen Teilchengrößen der einzelnen Graphitkristallite, d.h. auf die geringen Kohärenzbereiche für die Röntgenbeugung, zurückführen; damit erhält man Werte für die lineare Ausdehnung der Graphit-Kristallite in a-b-Ebene von 200 bis >600 Å für alle untersuchten Graphitarten. Aber auch der Ansatz, die Linienverbreiterung auf Störungen der Kristallstruktur durch unterschiedliche Schichtabstände in den Randzonen der einkristallinen Bereiche zurückzuführen, läßt realistische Abweichungen Δd der Randbereichsschichtabstände vom Schichtabstand des regulären Graphitgitters berechnen, wie Tab.3.1 zeigt. Diese Abweichungen liegen noch in derselben Größenordnung, wie die in der Literatur für die c-Achsenperiode des Graphitgitters genannten Werte streuen. Daher ist eine Entscheidung über die Ursache der Maximaverbreiterung mit einfachen Mitteln nicht möglich.

Für eine Untersuchung der Proben im Ultrahochvakuum der Photoemissionsapparatur sollten diese vakuumfest sein, d.h.z.B. einen niedrigen Dampfdruck besitzen auch noch bei etwa 100°C, der Ausheiztemperatur der UHV-Apparatur, und nicht zerfallen in Graphit und Chlorid. Außerdem ist ein Probendurchmesser von mindestens 10 mm gewünscht.

Die Erfüllung der genannten Bedingungen wurde von einer Verbindung des HOPG mit $MnCl_2$ erwartet, da das $MnCl_2$ einen sehr geringen Dampfdruck besitzt und die HOPG-Probe mit dem genannten Durchmesser verfügbar war. Leider gelang uns die Synthese der $MnCl_2$ -Graphitverbindung mit HOPG nicht. Auch mit anderen pyrolytischen Graphitsorten (Graphitfolie Sigraflex und Graphitpulver ST 5) erhielten wir keine Einlagerung des $MnCl_2$ in den Graphit.

Diese Synthese wird auch schon für natürliche Graphite als schwierig beschrieben (H78); innerhalb der Kristalle eines Syntheseansatzes fanden sich dort nur vereinzelt solche, die zu Einlagerungsverbindungen geworden waren, die übrigen zeigten unveränderte Graphitreflexe in der Röntgenbeugung (s.u.). Ähnliches fand man für die $CoCl_2$ -Verbindungen.

Daher begnügten wir uns hinsichtlich der $MnCl_2$ - und $CoCl_2$ -Verbindungen damit, aus den uns von R.Heinrich freundlicherweise zur Verfügung gestellten Syntheseansätzen solche Kristalle auf der Basis des natürlichen Graphits auszuwählen, die Einlagerungsstufen zwischen eins und zwei zeigten.

Abb. 3.4 gibt ein Röntgenbeugungsdiagramm des von uns in der Photoemission weiter untersuchten Kristalls der $CoCl_2$ -Graphitverbindung wieder; die Reflexe mit den Anteilen erster und zweiter Stufe der Verbindung sind gekennzeichnet.

Beim Eisenchlorid gelangen uns jedoch die Einlagerungsversuche verschiedener Reihen für die drei genannten Arten pyrolytischen Graphits. Bei Reaktionsbedingungen, die bei natürlichem Graphit üblicherweise zur Bildung von geordneten, reinen zweiten Stufen führen ($T_{Gr} = 350^\circ C$, $T_{FeCl_3} = 290^\circ C$, $p_{Cl_2} = 1$ bar), bildeten HOPG und Sigraflex ebenfalls geordnete zweite Stufen, das Pulver ST 5 aber nur eine ungeordnete zweite Stufe. Zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen waren jedem Reaktionsrohr Kristalle natürlichen Graphits beigegeben, die stets geordnete zweite Stufen bildeten.

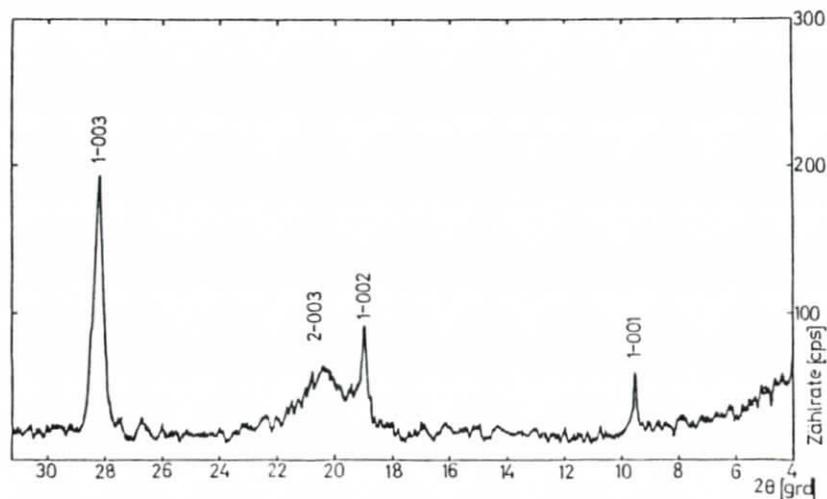


Abb.3.4 Röntgenbeugungsdiagramm von $CoCl_2$ -nat.Graphit mit überwiegend 1.Stufe

Vor allem der HOPG besitzt die gute Parallelität der c-Achsen einzelner Kristallite, die für die winkelabhängigen Photoemissionsmessungen notwendig ist. Daher beschränkten wir uns bei der Synthese weiterer Einlagerungsverbindungen mit Eisenchlorid auf diese Graphitart als Basismaterial.

Wir wollten FeCl_3 -Graphitverbindungen mit erster und dritter Stufe herstellen nach der beschriebenen Methode und bei Temperaturen, die aus Versuchen mit natürlichem Graphit bekannt sind. Die Beugungsdiagramme der erhaltenen Verbindungen zeigten aber in beiden Fällen geordnete zweite Stufen mit Anteilen von jeweils erster bzw. dritter Stufe. Reste freien Graphits waren nicht nachweisbar. Außerdem beobachteten wir ein bisher noch nicht gekanntes und ungeklärtes Phänomen: Beim Abkühlen von zwei Reaktionsrohren, die HOPG-Stücke einer bestimmten Charge enthielten und Verbindungen erster bzw. dritter Stufe liefern sollten, blähte sich die Probe zu einem Vielfachen ihres ursprünglichen Volumens auf und verlor dabei völlig die anfängliche Form des HOPG-Stücks, bis an der betreffenden Stelle das Volumen des Reaktionsrohrs vollständig mit diesem aufgeblähten Graphit ausgefüllt war. Trotzdem zeigten untersuchte Bruchstücke dieser Proben normale Einlagerungsdiagramme, vorwiegend von Verbindung zweiter Stufe.

Wir vermuten, daß diese Erscheinung auf eine mechanisch besonders gegenüber der Einlagerung empfindliche Graphitprobe zurückzuführen ist, bei der während der industriellen Herstellung im pyrolytischen Prozeß die Verfestigung ungenügend ausgeführt worden ist. Die sonst bei Graphitverbindungen bekannte Sekundär-Reaktion der "exfoliation" ist hier auszuschließen, da sie erst bei deutlich höheren Temperaturen einsetzt.

Die Massenzunahme der Graphitproben durch die Einlagerung wurde durch Wägung ermittelt. Bei den drei verwertbaren Verbindungen betrug der Massenanteil des FeCl_3 zwischen 42 und 44 % entsprechend rechnerischen Verbindungsstufen von 2,3 bis 3,1, sofern man vollständige Füllung der Einlagerungsschichten unterstellt (zur Rechenmethode siehe H72, S.21 ff.). Auch die gemessenen Dickenzunahmen der

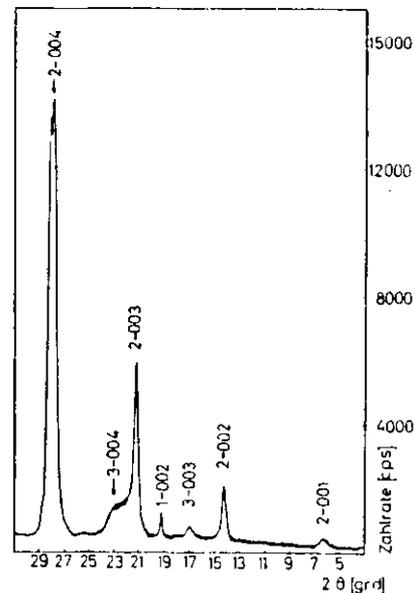


Abb.3.5 Röntgenbeugungsdiagramm von FeCl_3 -HOPG, vorwiegend zweiter Stufe

Proben zwischen 50 und 70 % deuten eher auf die Verbindungsstufen vier bzw. drei hin als auf die in Röntgenbeugungsmessungen ermittelte Stufe zwei. (Wegen ungleichmäßiger Probenoberfläche und besonders starker Aufweitung am Rand der Proben sind die gemessenen Dicken ungenau und werden im folgenden nicht weiter diskutiert.)

Das Beugungsdiagramm der Probe mit 44 Gew-%, deren Photoemissionspektren im Kap.4 zu finden sind, ist in Abb.3.5 zu sehen. Die Maxima aus Anteilen der Stufen eins bis drei sind indiziert; die Maxima der dritten Stufe sind breit und geben den geringen Ordnungsgrad wieder hinsichtlich dieser Verbindungsstufe.

Aus den von Hohlwein (H72, S.25ff) gegebenen Strukturaktoren für Röntgenbeugung an FeCl_3 -Schichten läßt sich ersehen, daß die vorliegende Probe zu etwa 70 Atom-% aus einer zweiten Stufe, zu 20 Atom-% aus einer ersten Stufe und zu 10 Atom-% aus einer dritten Stufe besteht. Die resultierende (rechnerische) Bruttoformel von $\text{C}_{12,5}\text{FeCl}_3$ besitzt die Stufe 2,1 (n-te Stufe hat Brutto-Zusammensetzung $\text{C}_{0,1+n}\text{FeCl}_3$). Die aus dem Massenanteil des FeCl_3 von 44 % erchenbare Bruttozusammensetzung von $\text{C}_{17}\text{FeCl}_3$ weicht davon ab.

Dies läßt sich mit Hilfe der in Kapitel 2 erläuterten Hypothese von der domänenartigen Einlagerung der Gast-schichten erklären. Diese Domänen lassen flächenhafte Bereiche in jeder Zwischenschicht des Graphits frei von Einlagerungsstoffen, ohne daß Beugungsreflexe freien Graphits im Röntgendiagramm auftreten müssen. Für die angegebenen Bruttozusammensetzungen $C_{12,5}FeCl_3$ und $C_{17}FeCl_3$ bedeutet dies, daß in einer betrachteten Ebene, die sowohl $FeCl_3$ -Schichten als auch freie Graphitzwischenräume enthält, das Verhältnis der belegten Flächen

$F_{Gr} : F_{FeCl_3}$ dann nicht 2,1:1, sondern 2,8:1 beträgt. Unter der Annahme kreisförmiger Flächenanteile der Bestandteile entspricht dies einer Radienzunahme von 15 % für die "Graphitkreise". (Zur Erläuterung folgendes: Die je C-Atom bzw. je $FeCl_3$ -Formeleinheit in der Ebene belegten Flächen verhalten sich wie die Flächen der jeweiligen hexagonalen Elementarzellen ($a_{Gr} = 2,46 \text{ \AA}$, $a_{FeCl_3} = 6,06 \text{ \AA}$), die in beiden Fällen jeweils zwei Formeleinheiten (C_2 bzw. Fe_2Cl_6) beinhalten; $a_{FeCl_3}^2 / a_{Gr}^2 = 6,07$)

Daher erscheint es plausibel zu sein, daß auch bei den Graphitverbindungen mit Mindergehalt des Einlagerungsstoffes gegenüber dem rechnerischen Gehalt für vollständige Füllung der betreffenden Zwischenschichten keine Reflexe des freien Graphits in den Röntgendiagrammen sichtbar wurden.

Daß der durch Wägung gemessene Gehalt an $FeCl_3$ in Graphitverbindungen unter dem rechnerischen Gehalt liegt, findet man auch bei Verbindungen des natürlichen Graphits. Es werden neben der Domänenstruktur auch mikroskopische Kristallgitterfehlerstellen als Ursachen dafür diskutiert, die entsprechenden Wirkungsmechanismen kennt man nicht. Diese Einflüsse sollen aber dann besonders schwach sein, wenn die Probedicke vor der Einlagerung sehr gering ist (20 μm) (ULDD79).

Die Diskrepanz zwischen den gewünschten Verbindungsstufen sowie den entsprechend von uns gewählten Reaktionsbedingungen, die zu Verbindungen erster und dritter Stufe führen sollten, und dem tatsächlichen Ergebnis, das überwiegend

aus der zweiten Stufe bestand, ist vermutlich nicht allein auf die Art des von uns untersuchten Basismaterials zurückzuführen. Auch bei anderen Graphitsorten findet man röntgenographisch, daß sich allein die zweite Stufe $FeCl_3$ -Graphit in besonders reiner Form (besser auch, als es uns hier gelang) herstellen läßt. Verbindungen der ersten Stufe zerfallen schon nach kurzer Zeit d.h. noch während der Präparation oder unmittelbar danach in Bereiche "reiner" erster Stufe und Bereiche von nichteingelagertem Graphit oder höheren Verbindungsstufen (ULDD79).

Der Einfluß des Basismaterials auf die chlordruckunabhängige Zusammensetzung von $FeCl_3$ -Verbindungen wurde von J.G.Hooley und M.Bartlett untersucht (H67). Sie fanden für natürlichen Graphit die druckunabhängigen Verbindungen C_7FeCl_3 und $C_{12}FeCl_3$ (entsprechend etwa erster und zweiter Stufe), für pyrolytischen Graphit allein $C_{10}FeCl_3$, wie auch wir in erster Linie eine Verbindung der überwiegend zweiten Stufe mit HOPG erzielen konnten.

Für HOPG und $FeCl_3$ -HOPG haben wir die Verteilungen der c-Achsen der einzelnen Kristallite untersucht nach einem Verfahren, das u.a. bei Hohlwein (H72, S.54 ff) beschrieben ist. Die resultierenden sog. "Rocking-Kurven" weisen für HOPG mit einer Halbwertsbreite von 1 Grad eine sehr viel größere Parallelität der c-Achsen auf, als sie beim natürlichen Graphit gefunden wurde (H72,H78); dagegen ist die Diskrepanz der Halbwertsbreiten und damit der c-Achsen-Verteilungen im $FeCl_3$ -Graphit nur gering. Die Breite der Verteilung im $FeCl_3$ -HOPG liegt sogar mit etwa 5 Grad noch über der von $FeCl_3$ -nat.Graphit mit 3,5 Grad (H72). Während beim natürlichen Graphit die Einlagerung also in erster Linie eine Glättung der Rocking-Kurve (vgl.H72,H78) gegenüber dem reinen Graphit bewirkt, weitet sie beim HOPG die Kurve auf. Diese Aufweitung kann daher als charakteristisches Merkmal der Einlagerung angesehen werden, das beim natürlichen Graphit nicht so deutlich werden konnte, weil dort durch ungleichmäßige Verteilung der c-Achsen schon in der Ausgangssubstanz eine breite, wenn auch nicht glatte Rocking-Kurve vorliegt.

Die letzte Phase der Probenpräparation stellt die Montage der Graphitproben bzw. der Verbindungen in der Photoemissionsapparatur dar. Dafür wurden zwei Methoden angewendet, die auf die jeweilige Probenform abgestimmt waren.

Die relativ großen und mechanisch beanspruchbaren Proben aus HOPG oder seiner FeCl_3 -Verbindung wurden auf einem Tantal-Blech festgeklemmt, das auf die Probenträgerplatte des Manipulators festgeschraubt wurde. Die Proben auf der Basis des natürlichen Graphits (Durchmesser ca. 1 mm, Dicke ca. 0,1 mm) ließen sich nicht festklemmen, sie wurden mit einem lösungsmittelfreien, UHV-festen Epoxidharzkleber mit Leitsilberzusatz am Tantalblech befestigt.

Für Photoemissionsmessungen braucht man eine Probenoberfläche frei von Fremdatomen durch Adsorption (vgl. Kap. 4). Dies läßt sich prinzipiell auf verschiedene Weisen erreichen. Bei der nichteingelagerten HOPG-Probe gelang dies durch Erhitzen im Ultrahochvakuum auf etwa 400°C für mehrere Stunden. Nach dem Abkühlen der Probe auf Zimmertemperatur blieb die kontaminationsfreie Oberfläche für einige Stunden erhalten, was sich im Fehlen von Fremdatomsignalen im XPS-Spektrum zeigte (vgl. Kap. 4). Bei den festgeklebten Proben sowie auch bei FeCl_3 -HOPG wurden andere Methoden angewandt, weil der Kleber bzw. die Verbindung selbst bei 400°C nicht stabil ist. Hier spalteten wir die Kristalle mechanisch im UHV entlang den Graphitschichten. Wegen der geringen Bindungskräfte zwischen den Schichten ist dies sogar mittels Adhäsionskleber (Tesafilm) möglich, was bei den Proben auf der Grundlage des natürlichen Graphits auch gemacht wurde. Bei der FeCl_3 -HOPG-Verbindung erfolgte diese Spaltung mit Hilfe einer Kasierklinge, die entlang der Probenoberfläche bewegt wurde und dabei den oberen Kristallteil abschneidet.

Mit der Verwendung des Adhäsionsklebers für die Reinigung der Probenoberflächen begaben wir uns in einen Wettlauf mit der Zeit. Für jeden vorgesehenen Meßablauf mußte das revolverartige Magazin mit sechs Klebestreifen nach dem Öffnen der Photoemissionsapparatur neu beschickt werden. Diese Klebestreifen enthielten Lösungsmittel, die im Vakuum verdampften und dabei den Gasdruck erhöhten. Der

Zeitraum, in dem der Druck nach ca. zweitägigem Abpumpen für eine Messung niedrig genug war (ca. 10^{-9} Torr), das Lösungsmittel von den Klebestreifen aber noch nicht soweit abgedampft war, daß die Klebewirkung verschwunden war, betrug etwa ein bis zwei Tage. Anschließend mußten die Klebestreifen erneuert und die Apparatur dafür belüftet werden.

Nach der erfolgten Spaltung einer Probe betrug die maximal mögliche Meßzeit an Graphitverbindungen etwa 20 min, bis deutliche Änderungen der UPS-Spektren auftraten durch Adsorption von Fremdstoffen an der Probenoberfläche. Während dieser Zeit mußten verschiedene Spektren aufgenommen und die Meßgeometrie wiederholt geändert werden (z.B. Änderung von Polarwinkel des Analysators, siehe Kap. 4).

Wir testeten auch verschiedene Sorten von Adhäsionsklebern, insbesondere auch solche, die nach Angaben des Herstellers (Beiersdorf AG, Hamburg) lösungsmittelfrei sein und daher das Vakuum nicht oder nur wenig verschlechtern sollten. Diese Qualitäten zeigten aber ungenügende Klebeeigenschaften bei gleichem negativen Einfluß auf das Vakuum. Würden sie vor dem Einbau in die Apparatur bei Temperaturen von 70°C im Vakuumtrockenschrank von Lösungsmittelresten befreit bzw. deren Anteil wurde zumindest verkleinert, so verloren sie ihre Klebefähigkeit entgegen den Herstellerangaben fast vollständig. Daher verwendeten wir als einfachen Adhäsionskleber "Tesafilm" und nahmen seinen hohen Lösungsmittelgehalt in Kauf.

4. Methode und Messungen der Photoemission

4.1. Zur Methode der Photoemission

In der vorliegenden Arbeit verwendeten wir zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Graphit und einigen seiner Verbindungen die Methode der Photoemission (PE), insbesondere auch die winkelabhängige Photoemission.

Die zu untersuchende Probe wird mit Licht bekannter Energie bestrahlt, das gebundene Elektronen der Probe anregt, so daß sie das Atom und den Festkörper verlassen und mittels eines Elektronenanalysators nachgewiesen werden können.

In den Bewegungsgrößen des emittierten Elektrons (Energie E , Impuls \vec{k}) befindet sich Information über den gebundenen Anfangszustand im Atom bzw. Atomverband. Im Laufe der historischen Entwicklung der PE-Technik verwertete man zunächst allein die Energie des Photoelektrons für Aussagen über den gebundenen Zustand. Die seinerzeit benutzten Analysatoren registrierten zwar Elektronen nur aus einem begrenzten Winkelbereich der Emission, was Voraussetzung zur Bestimmung der Impulsrichtung ist, waren aber relativ zur Lichtquelle und z.T. auch relativ zur Probe nicht beweglich.

Gobeli et al. (GAK64) erkannten als erste die Bedeutung des Impulses der Photoelektronen als aussagekräftige Ergänzungsgröße zur Energie. Dies führte zur Entwicklung von Analysatoren, die um mehrere Achsen drehbar sind und dadurch einen großen Raumwinkelbereich der Elektronenemission bei hoher Winkelauflösung (Größenordnung $1 - 2^\circ$) erfassen können. Läßt sich außerdem die Probe um verschiedene Achsen drehen wie etwa in der von uns für die Messungen benutzten Apparatur (siehe Kap.4.2), so lassen sich die relativen Drehbewegungen von Beleuchtungsquelle, Probe und Analysator vollständig entkoppeln, was notwendig ist, um physikalische

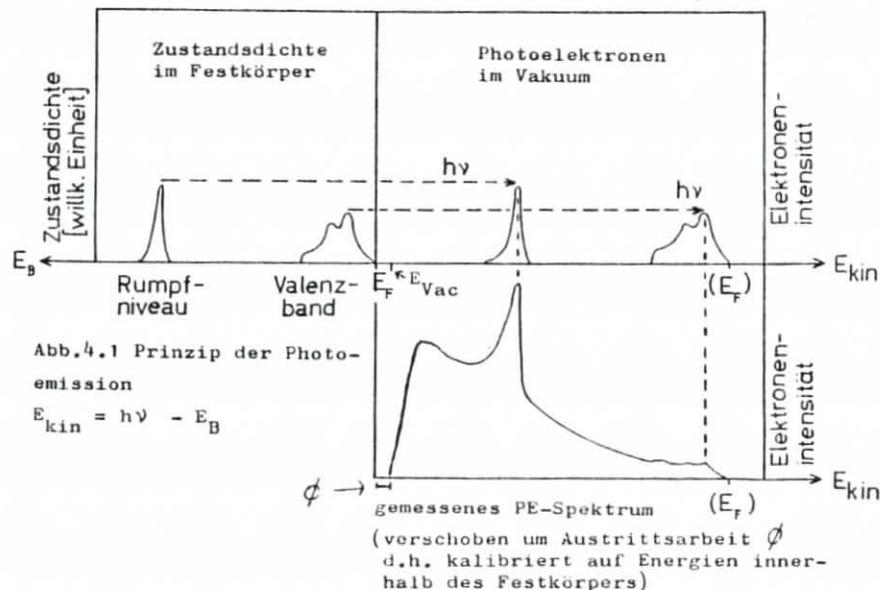
Effekte der Absorption der Photonen von denen der Emission der Elektronen trennen zu können.

Für die Erklärung von vielen Effekten der PE hat sich die Beschreibung in einem Mehrstufenmodell als Wechselwirkung zwischen dem Photon und einem einzigen Elektron als nützlich erwiesen. Dieses Modell geht auf Berglund und Spicer (BS64) zurück und wird im folgenden Abschnitt 4.1.1 erläutert.

Die Grenzen dieses Modells sind in mancher Hinsicht auch schon bei allein qualitativen Untersuchungen erreicht; eine Reihe von Erscheinungen läßt sich nur erklären, wenn Vielteilchenwechselwirkungen im Atom, Molekül oder Festkörper berücksichtigt werden, die im Abschnitt 4.1.3 kurz umrissen werden.

4.1.1 Photoemission als Mehrstufenprozeß im Einelektronbild

In dem angesprochenen Einelektronbild läßt sich die PE darstellen wie in Abb.4.1. Bei der Photoabsorption



geht die Energie des Photons ($h\nu$) vollständig auf das Elektron über. Das gleiche gilt für den Impuls, der aber sehr viel kleiner ist als derjenige des Elektrons im Grundzustand; daher stellt sich die Photoabsorption im $E(\vec{k})$ -Diagramm als annähernd senkrechter Übergang parallel zur Energie-Achse dar. Ist die Bindungsenergie E_B im Vergleich zur Photonenenergie genügend klein (wie z.B. für Elektronen im Valenzband bei Anregung durch HeI- oder HeII-Photonen oder für Elektronen in Rumpfniveaus bei Anregung mit Röntgenstrahlung, wie in Abb.4.1 schematisch dargestellt), kann das Elektron einen ungebundenen Zustand oberhalb der Fermienergie E_F besetzen; eine anschließende Emission dieses Elektrons ist dann möglich, wenn es sich genügend dicht unter der Oberfläche des Festkörpers befindet.

Wie Abb.4.1. zeigt, gibt das Energieverteilungsspektrum der emittierten Elektronen, die in einem Analysator registriert werden, ein Abbild der besetzten Zustände entsprechend der Grundzustandsdichte und der Bindungsenergie wieder. Aus verschiedenen Gründen (z.B. sekundäre Stoßprozesse, Abhängigkeit des Photoabsorptionswirkungsquerschnitts von Geometrie der Probe, Polarisation des Lichts und Grundzustandssymmetrie, spektrale Empfindlichkeit des Analysators) weicht die gemessene Intensitätsverteilung der emittierten Elektronen (electron distribution curve ;EDC) in Abb.4.1 unten von der ursprünglichen Verteilung im Atom (Abb.4.1 links oben) ab. Besonders auffällig ist der starke Untergrund von Elektronen, der bei kleinen kinetischen Energien (einige eV) ein Maximum besitzt und von mehrfach gestreuten Elektronen herrührt.

Zur Konvention der Energieachsen sei bemerkt, daß sich alle Energieangaben stets auf die Fermi-Energie beziehen, die sowohl für die Bindungsenergien als auch für die kinetischen Energien der emittierten Elektronen den Nullpunkt darstellt in dieser Arbeit. Dies ist wegen der ausschließlichen Verwendung von elektrisch gut leitenden Festkörperproben bei PE-Messungen sinnvoll. Bindungsenergien E_B und kinetische Energien E_{kin} werden als positive Größen berechnet, die jeweils gegenläufige Energieachsenrichtungen besitzen, wie schon in Abb. 4.1.

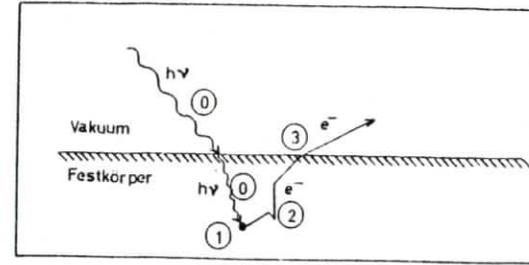


Abb.4.2
Mehrstufenbild der
Photoemission

Die Beschreibung der Photoemission an Festkörpern im Einelektronenbild gemäß Berglund und Spicer (BS64) und entsprechend den Korrekturen späterer Autoren besitzt die folgenden Stufen (vgl. Abb.4.2):

1. Absorption des Photons am Ort eines gebundenen Elektrons mit Energie- und Impuls-Übertrag.
2. Transport des Elektrons durch den Festkörper und evtl. Energieverlust und Impulsänderung durch Stoß mit anderen Elektronen.
3. Austritt des Elektrons durch die Oberfläche des Festkörpers ins Vakuum.

Die der ersten noch zeitlich vorangehende "nullte" Stufe (in Abb. 4.2 aber dargestellt), in der das Licht auf den Festkörper trifft und z.T. reflektiert und gestreut wird, bleibt hier außer acht.

Die Stufe 1 vermittelt dem Photoelektron die gewünschte Information über seinen Anfangszustand, die Stufen 2 und 3 können zu einem teilweisen oder sogar vollständigen Verlust dieser Information führen, Stufe 2 sogar bei Mehrfachstößen des Elektrons dazu, daß Stufe 3, also das Verlassen des Festkörpers, mangels Energie gar nicht mehr möglich ist.

In Festkörpern liegen die üblichen Streuweglängen für Elektronen in der Größenordnung einiger zehn \AA , so daß die Photoemission ein extrem oberflächenempfindliches Verfahren ist. Diese Streuweglängen zeigen nur geringe Abhängigkeit von der atomaren Zusammensetzung des Festkörpers, sie liegen bei der in Abb.4.3 gewählten Darstellung für alle Atome zwischen den beiden U-förmigen Kurven. Dort auch

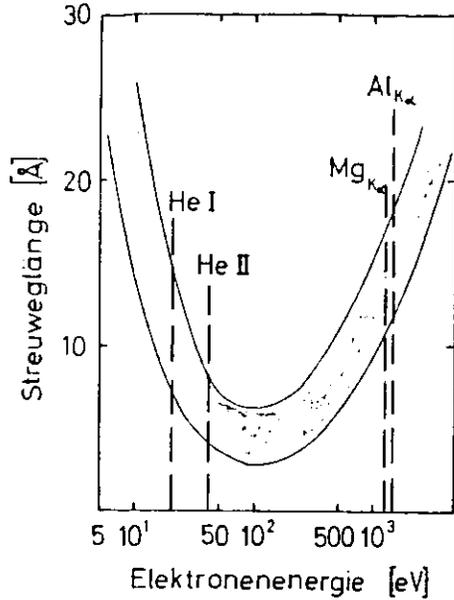


Abb.4.3
"Universalkurve" der
Streuweglängen für
Elektronen in Fest-
körpern (nach G76)

eingezeichnet sind die kinetischen Energien, die Photoelektronen bei entsprechender Anregung (HeI, HeII, Mg-K_α, Al-K_α) maximal erhalten können (d.h. Elektronen im Valenzband an der Fermienergie).

Für die bei einer kinetischen Energie E (bezogen auf E_F) im Analysator nachgewiesene Elektronenintensität P(E, ω) nach Anregung mit monochromatischer Strahlung der Energie ħω gilt (vgl. CL78, G74):

$$(4.1) \quad P(E, \omega) \sim \sum_{n, n'} \int d^3k \left| \langle n' | \vec{P} | n \rangle \right|^2 \cdot$$

$$\int [E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) - \hbar\omega] \cdot \int [E_{n'}(\vec{k}) - E]$$

Darin ist \vec{P} der Operator für elektromagnetische Dipolwechselwirkung; summiert wird über alle besetzten Grundzustände n und unbesetzten Anregungszustände n'. Einen Beitrag zu P leisten nur solche Elektronen, für die jede der drei folgenden Bedingungen erfüllt ist:

1. $M_{nn'} = \langle n' | \vec{P} | n \rangle \neq 0$ d.h. der Übergang von $E_n \rightarrow E_{n'}$ ist erlaubt. Daraus gewinnt man Informationen z.B. über die Symmetrien und Überlappungen der beteiligten Wellenfunktionen n und n' von Anfangs- und Endzustand sowie auch über die Dichten der beteiligten Zustände. (So ist etwa eine Photoabsorption nur möglich, wenn der Endzustand eine von null verschiedene Zustandsdichte besitzt).

2. $E_{n'}(\vec{k}) = \hbar\omega + E_n(\vec{k})$. Die Photonenenergie wird vollständig auf das Elektron übertragen. Diese Endzustandsenergie $E_{n'}(\vec{k})$ muß für einen möglichen Nachweis des Elektrons außerhalb des Festkörpers die Austrittsarbeit ϕ überschreiten.

3. $E = E_{n'}(\vec{k})$: Der Endzustand der Photoemission muß eine Energie besitzen, die in das "Fenster" des energiedispersiven Analysators fällt.

Die in Glg. (4.1) angegebene Summation über alle Anfangs- und Endzustandsenergien und die Integration im Impulsraum können unter zusätzlichen Annahmen wesentlich vereinfacht werden (vgl. G74). Dazu gehört insbesondere die Bedingung $\hbar\omega$ und $E_{n'}(\vec{k}) \gg \phi$ (ist erfüllt z.B. bei Anregung von Valenzelektronen durch Röntgenstrahlung); dann wird $|M_{nn'}|^2$ unabhängig von n und k, und P läßt sich darstellen als Funktion der Elektronenzustandsdichten im Anfangs- (N_B) und Endzustand (N_L):

$$(4.2) \quad P(E, \omega) \sim |M|^2 \cdot N_B(E - \hbar\omega) \cdot N_L(E)$$

Betrachtet man bei hohen Anregungsenergien E einen Bereich ΔE um E mit $\Delta E \ll E$, so ist wegen $N_L \sim \sqrt{E}^{-1}$ N_L in diesem Bereich praktisch konstant und P ein direktes Abbild der Zustandsdichte N_B des gebundenen Elektrons im Grundzustand. Insbesondere läßt sich auf diese Weise die Valenzbandstruktur darstellen.

Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß bei den obigen Gleichungen und auch bei folgenden Überlegungen - auch zusätzlich zu den Näherungen des Einelektronenbildes - viele Näherungen gemacht und andere Deutungsmöglichkeiten nicht

erwähnt werden. Neben den Mehrelektroneneffekten (siehe Abschnitt 4.1.3) gibt es bei Photoemissionsexperimenten z.B. Erscheinungen, die sich nur mit Hilfe von im $E(\vec{k})$ -Diagramm nicht senkrechten Übergängen erklären lassen (L79). Genau betrachtet gibt das Photoelektron auch nicht die Information des Grundzustands des Atoms vor der Ionisation, sondern die des bereits ionisierten Zustands wieder. Bei Valenzbandspektren darf man also nicht a priori mit Bandstrukturberechnungen für den Grundzustand vergleichen.

Im Gegensatz zur Photoemission mit Röntgenstrahlen-Anregung (X-Ray Photoelectron Spectroscopy = XPS) kann man bei Anregung durch UV-Strahlung (Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy = UPS) N_L nicht als konstant annehmen, sondern N_L ist dann abhängig von $\hbar\omega$ und \vec{k} , so daß die gemessene Photoelektronenintensität $P(E)$, also das Elektronenspektrum, eine zusätzliche Modulation der Amplituden erhält (final-state effect). Dies führt z.B. dazu, daß manche Bindungsniveaus durch Photoemission bei einer bestimmten Photonenenergie kaum oder gar nicht nachweisbar sind, weil eben entsprechende Endzustände der Elektronen fehlen; bei anderen Photonenergien dagegen erscheinen Maxima dieser Niveaus im Spektrum. Mit Hilfe einer Lichtquelle mit variabler Photonenergie, wie sie die Synchrotronstrahlung in Verbindung mit einem Monochromator etwa darstellt, lassen sich solche Endzustandseffekte ausschalten bzw. von Effekten des Grundzustandes trennen.

Photoemission läßt sich an elektrisch leitenden und an nicht leitenden Proben durchführen. Bei Nichtleitern führt - bei fehlenden Gegenmaßnahmen - die Emission der Elektronen zu einer positiven Oberflächenaufladung, die eine Verschiebung und Verschmierung der Spektren zur Folge hat; dies kann auch bei elektrisch leitenden Proben mit starker Oberflächenbelegung durch nichtleitendes Material auftreten.

Wir verwendeten mit dem Graphit und seinen Verbindungen ausschließlich elektrisch leitende Proben. Daher gleichen sich hier die jeweiligen Fermi-Energien von Probe und

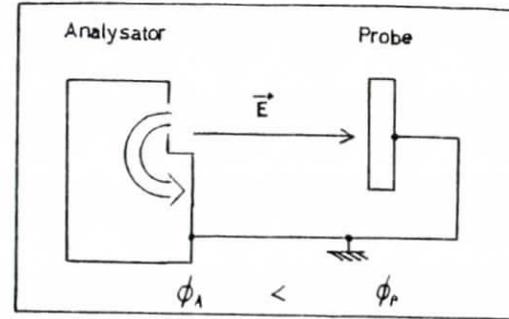


Abb.4.4 Kontaktpotential und elektrisches Feld zwischen Probe und Analysator; $\phi_A < \phi_P$: Photoelektronen werden beschleunigt

Analysator (unter der Annahme fehlender Retardierungsspannung) über das Gehäuse der Apparatur an; bei unterschiedlichen Austrittspotentialen von Probe und Analysator besteht im dazwischenliegenden Vakuum ein elektrisches Feld (vgl. Abb 4.4, elektrische Feldlinien verlaufen vom Orte geringerer Austrittsarbeit zum Ort höherer Austrittsarbeit, in gleicher Richtung werden Elektronen verzögert; gezeichnet ist also der Fall $\phi_P > \phi_A$). In diesem Feld gilt für Elektronen ($e > 0$):

$$-e \int_P^A \vec{E} \cdot d\vec{s} = \phi_P - \phi_A$$

Dieses Feld sorgt dafür, daß die gemessenen kinetischen Energien der Photoelektronen unabhängig von der jeweiligen Austrittsarbeit der Probe sind, solange oberflächliche, nichtleitende Bedeckungen nicht vorhanden sind; erhöht sich nämlich z.B. ϕ_P um $\Delta\phi_P$, sinkt die kinetische Energie der Photoelektronen direkt über der Probenoberfläche um $\Delta\phi_P$, sie steigt aber um denselben Betrag wieder durch das erhöhte elektrische Kontaktpotential auf dem Weg bis zum Analysator.

Diese Eigenschaft der Meßanordnung läßt für elektrisch leitende Proben eine Kalibrierung der Energieskala des Analysators in der Weise zu, daß sie an einer Standardprobe mit bekannter Bindungsenergie des betrachteten Niveaus (z.B. Au 4 f 7/2) vorgenommen wird, obwohl die Austrittsarbeiten beider Proben voneinander abweichen.

4.1.2 Winkelabhängige Photoemission

Im Kapitel 4.1.1 wurde die Methode der Photoemission im wesentlichen in Bezug auf die Energieverteilung der emittierten Elektronen dargestellt, die Wirkung auf den Impuls blieb ausgespart.

Fragen der Impulserhaltung beim Photoemissionsprozeß bilden seit der Entwicklung winkelauflösender und schwenkbarer Analysatoren einen wichtigen Diskussionspunkt (siehe z.B. 1.79). Wenn nämlich neben der Grundzustandsenergie des vor der Photoemission gebundenen Elektrons dessen Impuls in diesem Grundzustand meßbar wäre, ließe sich die dreidimensionale Bandstruktur der Valenzelektronen eines Festkörpers ermitteln, aus der sich viele physikalische Eigenschaften des Festkörpers ableiten lassen.

Leider ist dies nur in wenigen Sonderfällen der Symmetrie der Festkörper möglich, weil der Photoemissionsprozeß grundsätzlich nicht als impulserhaltend in allen drei Dimensionen des Impulses beschrieben werden kann, sondern höchstens in zwei Dimensionen. Die Komponente der dritten Dimension bleibt unbestimmt, und nur unter besonderen Versuchsbedingungen stellt dies kein unüberwindliches Hindernis bei der Ermittlung der Bandstruktur dar (z.B. bei Anpassung der Meßgeometrie und der Photonenenergie an Symmetrien der zu untersuchenden Probe und ihren Energiebändern). Dazu zählt auch der Fall, daß die Probe in erster Näherung ein zweidimensionales System bildet wie der von uns untersuchte Graphit und seine Verbindungen.

Die Erhaltung des Impulses beim Photoemissions-Prozeß in einem Festkörper ist abhängig von der Translationssymmetrie des den Absorptionort umgebenden Kristalls (GAK64). Nur diejenigen Impulskomponenten bleiben erhalten, in deren Richtung im reziproken Gitter die Translationssymmetrie nicht gestört ist. Diese Erhaltung gilt nur bis auf die Addition von reziproken Gittervektoren.

Da nur Elektronen der Oberfläche oder dicht darunter lie-

gende den Festkörper wegen der kleinen Streuweglängen (vgl. Abb.4.3) verlassen können, ist für sie die Translationssymmetrie des direkten Gitters mindestens in Richtung der Oberflächennormalen gestört. Daraus folgt, daß eine "glatte" Oberflächenstruktur unterstellt - nur die zur Probenoberfläche parallele Komponente $k_{||}$ des Impulses des Photoelektrons erhalten bleibt.

Beim Verlassen des Festkörpers wird das Elektron (analog zu elektromagnetischen Wellen) an der Oberfläche gebeugt. Das Austrittspotential ϕ sorgt gemäß der Gleichung

$$(4.3) \quad \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta} = \sqrt{\frac{E - \phi}{E}}$$

für eine Vergrößerung des Polarwinkels der Elektronenbahn vom Wert θ_i innerhalb des Festkörpers zum Wert θ im Vakuum (E ist die kinetische Energie des Elektrons innerhalb des Festkörpers). Allein θ ist meßbar, θ_i nicht. Wie schon beim eigentlichen Photoabsorptionsschritt ist $k_{||}$ eine Erhaltungsgröße, k_{\perp} nicht.

Im folgenden bezeichnet \vec{k} Impulse innerhalb, \vec{K} Impulse außerhalb des Festkörpers.

Für Elektronen, die unter dem Polarwinkel θ (relativ zur Oberflächennormalen) den Festkörper mit der kinetischen Energie $E - \phi$ im Vakuum direkt über der Festkörperoberfläche verlassen haben und anschließend im Analysator nachgewiesen werden, gilt daher

$$(4.4) \quad K_{||} = |\mathbf{K}| \sin \theta \quad \text{Wegen (4.5) } E - \phi = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \text{ und (4.3) folgt daher (mit: } g_{||} \text{ reziproker Gittervektor)}$$

$$(4.6.a) \quad K_{||} = \frac{\sqrt{2m(E-\phi)}}{\hbar} \cdot \sin \theta = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E} \cdot \sin \theta; \\ = k_{||} + g_{||}$$

$$\text{also (4.6.b) } k_{||} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E - \phi} \cdot \sin \theta + g_{||}$$

$$(\sqrt{2m} / \hbar = 0,51231 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2})$$

Bei einer Messung der kinetischen Energie E des Photoelektrons und des Polarwinkels θ sowie bei bekannter Austrittsarbeit ϕ der Probe läßt sich also - bis auf einen additiven reziproken Gittervektor - die Impulskomponente k_{\parallel} des Elektrons im Bindungszustand vor der Photoemission errechnen. Jedes Maximum der Elektronenintensität eines Spektrum entspricht daher bei festem θ einem Punkt im Bandschema $E(k_{\parallel})$.

Wenn die Dispersion der Bänder in k_{\perp} -Richtung sehr viel kleiner ist als in k_{\parallel} -Richtung (wie bei den von uns untersuchten Schichtkristallen), läßt sich die annähernd zweidimensionale Bandstruktur des Festkörpers vollständig ermitteln, wenn neben dem Polarwinkel θ auch der Azimutwinkel variiert wird und dadurch der Impulsraum längs verschiedener Richtungen in der k_{\perp} -Ebene untersucht werden kann.

Die Unbestimmtheit von k_{\parallel} um additive reziproke Gittervektoren g_{\parallel} wirkt sich derart aus, daß ein einziger Grundzustand zur Emission von Photoelektronen in mehr als eine Richtung mit verschiedenen Polarwinkeln beiträgt. Diese Richtungen entsprechen im reziproken Gitter verschiedenen Brillouin-zonen.

Ob die Näherung einer fehlenden Dispersion $E(k_{\perp})$ zulässig ist, kann man bei Elektronenemission für $\theta=0$, also auch $k_{\parallel}=0$, untersuchen, wenn verschiedene Photonenenergien zur Verfügung stehen. Tritt dann Dispersion auf in Form von Abhängigkeit der Energielage von Maxima von der Photonenenergie, und kann man Endzustandseffekte unterschiedlicher Zustandsdichten im Leitungsband wegen der verschiedenen Photonenenergien ausschließen, so kann diese Dispersion nur auf die k_{\perp} -Richtung zurückzuführen sein.

Bei dreidimensionalen Bandstrukturen wird die Interpretation von winkelaufgelösten Photoemissionsspektren erheblich schwieriger, weil obige Gleichungen über k_{\perp} keine Aussage machen, die zur Berechnung der kompletten Bandstruktur führt. Die Notwendigkeit, hier nicht-senkrechte Photoabsorption d.h. nicht-impulserhaltende Übergänge berücksichtigen zu müssen, kommt hinzu und erschwert

die Auswertung der Spektren.

Für neuere Zusammenfassungen der Theorie der winkelabhängigen Photoemission sei auf die Veröffentlichungen anderer Autoren verwiesen (z.B. S78/2, L79, RH78).

4.1.3 Photoemission im Mehrelektronenbild

In den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 wurde der Photoeffekt im Einelektronenbild dargestellt. Dabei wurde stets von der Beteiligung weiterer Elektronen abgesehen. Gerade die Wechselwirkung zu anderen Elektronen des Atoms oder auch anderer Atome prägen aber häufig die Struktur eines Spektrums wesentlich.

Mehrelektroneneffekte können sowohl auf den Grundzustand des Elektrons bereits vor der Photoabsorption wirken als auch auf den angeregten Zustand der einfachen Ionisation, beide Arten beeinflussen die im Spektrum gemessene Bindungsenergie E_B eines im Einteilchenbild betrachteten Elektrons hinsichtlich ihrer Größe und einer evtl. Aufspaltung in unterschiedliche Bindungsenergien, die sich im Elektronenspektrum als Haupt- und Nebenmaximum (Satellit, "splitting") zeigen kann.

Neben den sog. primären Photoelektronen, die den Festkörper mit der kinetischen Energie $\hbar\omega - E_B - \phi$ verlassen, mißt man außerdem in jedem PE-Spektrum die sekundären Elektronen, die von elastisch (an Phononen, Gitterfehlstellen und Oberflächen) und inelastisch (z.B. an Elektronen und Plasmonen) gestreuten primären Elektronen sowie von Elektronen aus Rekombinationsprozessen (Auger-Elektronenemission, s.u., Exzitonen- und Plasmonenzerfall) stammen.

Von den in Photoemissionsspektren vorkommenden Mehrelektroneneffekten seien im folgenden die wichtigsten kurz skizziert:

a) Multiplett-Splitting

Besitzt die Valenzschale im Grundzustand ein magnetisches Moment, so koppelt das bei Photoemission aus einem Rumpfniveau dort entstandene magnetische Moment mit demjenigen der Valenzschale, was zu einer Aufspaltung der in Photoemission gemessenen Bindungsenergie des Rumpfniveaus in zwei oder mehrere Energien führt. Die Energiedifferenz kann bis zu einigen zehn eV betragen. Die Intensitäten der zugehörigen Maxima im Elektronenspektrum verhalten sich annähernd wie die Multiplizitäten der Endzustände. Das Multiplett-Splitting von s-Niveaus innerer Schalen kann zur Bestimmung der Wertigkeit des Atoms in der untersuchten Verbindung benutzt werden, für Rumpfniveaus anderer Symmetrie ist noch keine entsprechende Theorie bekannt.

b) Elektronen-Korrelation

Für Elektronen der Valenzschale kann es möglich sein, verschiedene Konfigurationen mit nur wenig voneinander abweichenden Bindungsenergien anzunehmen. Dies gilt sowohl für Elektronen vor als auch nach erfolgter Anregung durch Photonen. Meist erhöht die elektronische Korrelation die Bindungsenergie, was z.B. zu sog. shake-up-Satelliten in den Elektronenspektren führt, die neben einem Maximum von nicht-korrelierten Elektronen auftreten können. Die Stärke der Korrelation hängt u.a. vom Kristallfeld des Festkörpers ab. Tritt Korrelation auf, so verringert sie das Multiplett-Splitting.

c) Relaxation

Der angeregte Atomzustand nach der Photoabsorption kann zu einer Reorganisation der elektronischen Zustände führen; Nachbarerlektronen des Photoelektrons schirmen das "Loch" ab. Dies senkt die zu messende Bindungsenergie des Photoelektrons um bis zu einigen zehn eV.

d) Chemical Shift

Photoelektronen aus gleichen atomaren Niveaus, aber von Atomen unterschiedlicher (chemischer) Umgebung stammend,

können unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Dieser Effekt führte zur Bezeichnung ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis für XPS. Die Bindungsenergien lassen aber nicht eindeutig auf chemische Umgebungen der Atome schließen.

e) Kern-Polarisation

Das magnetische Moment einer äußeren Schale kann in einer inneren, abgeschlossenen Schale ein weiteres magnetisches Moment induzieren, das zu einer Verstärkung des Multiplett-Splitting führt.

f) Plasmonenanregung

Ein Teil der Anregungsenergie der Photonen kann zu kollektiven Schwingungen von Elektronen des Valenzbandes führen (Oberflächen- und Volumenplasmonen), um deren Energie die kinetische Energie der Photoelektronen vermindert ist. Deren Energieabstand zum ungestörten, primären Photomaximum ist für alle Atomniveaus eines Festkörpers gleich.

g) Auger-Elektronen-Emission

Der Primärvorgang der Photoemission erzeugt ein einfach geladenes Ion im angeregten Zustand. Dieses Ion kann den Grundzustand dadurch erreichen, daß ein Elektron aus einer höheren oder derselben Schale, in der das Photoelektron entstanden ist, das Loch auffüllt. Die dabei gewonnene Energie kann nun entweder als Photon abgestrahlt werden oder einem weiteren Elektron übertragen werden, das anschließend den Atomverband verlassen kann, sofern die Energie dafür ausreicht.

Abb. 4.5 soll die Entstehung von Auger-Elektronen erläutern, und sie zeigt auch schematisch das zugehörige Elektronenspektrum, wie es bei XPS zu beobachten ist. Im Rumpfniveau A wird ein Photon der Energie $h\nu$ absorbiert (Schritt 1), das Photoelektron wird emittiert (Schritt 2). Die kinetische Energie des Photoelektrons ist proportional zu $h\nu$. Das Loch im Niveau A kann durch nachrückende Elektronen aus den Niveaus B oder C aufgefüllt werden (B, C seien z.B. Spin-Bahn-aufgespaltene Niveaus), die dabei freiwerdende Energie wird einem weiteren Elektron der

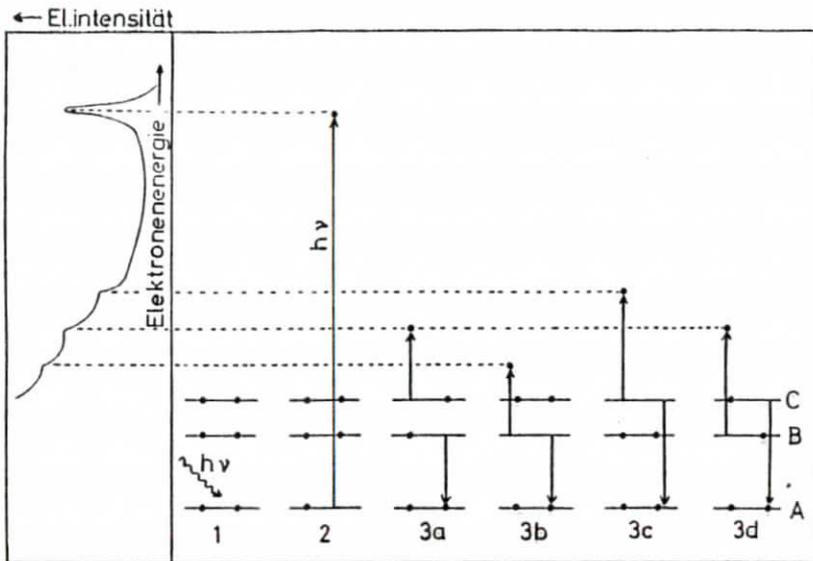


Abb.4.5 Prinzipdarstellung der Entstehung von Auger-Elektronen

Niveaus B oder C übertragen, das anschließend auch emittiert wird (Schritte 3a - 3d). Für jedes angeregte Atom ist nur einer der Schritte 3a - 3d möglich, aus der Überlagerung aller Elektronenintensitäten verschiedener Atome resultiert das gezeichnete Spektrum. Die Auger-Elektronen haben - im Gegensatz zu den primären Photoelektronen - eine von der Energie der eingestrahnten Photonen unabhängige kinetische Energie. Das läßt eine einfache Trennung der Auger-Maxima von Photo-Maxima in Spektren zu, indem Spektren bei mindestens zwei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen werden.

Für Einzelheiten der Vielelektroneneffekte sei auf entsprechende Veröffentlichungen verwiesen (z.B. S78/2, I80).

4.2 Versuchsaufbau



Abb.4.6 Außenansicht der Vakuumanalyseapparatur für winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen; HASYLAB Hamburg

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden durchgeführt an einer Photoemissionsapparatur, die für einen universellen Einsatz konzipiert ist. Abb.4.6 zeigt die Außenansicht der Analysatorkammer, an der eine Reihe von Flanschen befestigt ist und an deren Spitze die Bedienelemente des Probenmanipulators sichtbar sind.

Die Meßapparatur ist ausgerüstet mit einem um zwei senkrecht aufeinander stehende Achsen drehbaren Kugelanalysator vom Typ ADES 400 der Fa. V.G.Scientific, Großbritannien (näheres siehe entsprechende Firmen-Information; dieser Analysator-Typ geht zurück auf einen Vorschlag von Lindau und Hagström (LH71), weitere Analysator-Typen siehe CL78, S78/2). Die Elektronenanregung erfolgt mit zwei konventionellen Lichtquellen, einer fensterlosen He-Resonanzlampe und einer Röntgenröhre mit umschaltbarer Doppelanode.

Die Apparatur soll in einer späteren Ausbauphase als kontinuierlich durchstimmbare Lichtquelle die Synchrotronstrahlung des DORIS-Speicherrings bei DESY, Hamburg, nutzen. Zur Zeit (Herbst 1980) wird die Apparatur in der neu errichteten Experimentierhalle des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) aufgebaut.

Während unserer Versuche erreichten die Pumpen (Turbo-molekularpumpen, Ionen-Getterpumpe und Titan-Sublimationspumpe) je nach Pumpdauer und vorangegangener Ausheizzeit ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 48\text{ h}$) einen Enddruck im UHV-Bereich von $2 \cdot 10^{-10}$ bis $2 \cdot 10^{-9}$ Torr. Für genügend große freie Weglängen der Photoelektronen im Vakuum und genügend lange Zeiten nach Schaffung einer frischen Probenoberfläche bis zur meßbaren Adsorption von Fremdstoffen auf dieser Oberfläche erschien uns dies als ausreichend. Die Restgaszusammensetzung wurde an einem Massenspektrometer kontrolliert.

Die Photoelektronen werden im Analysator nach der elektrostatischen Ablenkung in einem kontinuierlichen Sekundärelektronenvervielfacher (Typ: Channeltron) aufgefangen und liefern dort einen Ladungsimpuls, den die nachgeschaltete Elektronik so verarbeitet, daß mit einem Impulsratenmesser direkt ein X-Y-Schreiber betrieben werden kann. Bei sehr geringen Zählraten (z.B. bei XPS-Messungen) mußten Einzelimpulse mit Hilfe eines Vielkanalanalysators (TN1750 von Tracor Northern) gezählt werden.



Abb.4.7
Blick in die Meßapparat-
atur auf Probenhalter
mit Probe (rechts)
sowie Analysator (unten)
und Austrittstuben von
He-Lampe und Röntgen-
röhre

Die Anordnung der Komponenten im Innern der Meßkammer zeigt Abb.4.7 als Photo, Abb. 4.8 als schematische Darstellung.

Die zu untersuchende Probe wird auf einem Trägerblech befestigt (geklammert/geklebt), der sich mit flüssigem Stickstoff auf etwa -100°C kühlen läßt, aber auch elektrisch beheizbar ist ($T = 500^{\circ}\text{C}$). Die Eintrittsöffnung des Analysators ADES 400 befindet sich im Abstand von 36 mm vom Drehmittelpunkt und hat einen Durchmesser von 1 mm; damit begrenzt der Kegelöffnungswinkel von $1,5^{\circ}$ am Probenort die Winkelauflösung der Photoelektronen (abgesehen von anderen Effekten wie etwa vorhandene elektromagnetische Felder in der Kammer).

Die Geometrie der Meßanordnung ist in Abb.4.8 dargestellt. Hierbei wird von idealer Justierung aller Komponenten bezüglich des gemeinsamen Kugelmittelpunktes M von Analysator, Probenoberfläche und Lichtquelle ausgegangen (dies ist bei UPS de facto für die Probe nicht ganz erreichbar, weil bei Justierung der Probe im Mittelpunkt M der Tubus der Röntgenröhre das Licht der UV-Lampe abschattet).

Der Analysator mit seiner Eintrittsöffnung A ist drehbar um zwei senkrecht aufeinander stehende Achsen, denen die Drehwinkel γ_A und θ_A zugeordnet sind. F_1 und F_2 sind optische Fenster an der Apparatur, deren Radien bzgl. der Kugel um M senkrecht aufeinander stehen. UV und X-Ray markieren die jeweiligen Lichtquellen; diese vier Komponenten liegen in der von $\theta_A=0$ definierten Ebene. Die Probe befindet sich mit ihrem Oberflächenmittelpunkt M ebenfalls in dieser Ebene, erscheint in Abb.4.8 aber vertikal verschoben, um die Geometrien von Probe und Analysator deutlich getrennt darstellen zu können. Wie der Analysator ist auch die Probe um die z-Achse drehbar (Drehwinkel α). Außerdem ist für jedes α eine Drehung um die jeweilige Probennormale \vec{n} möglich (Drehwinkel β). Im übrigen läßt sich die Probe linear verschieben längs drei kartesischen, relativ zum Gehäuse der Apparatur nicht verdrehbaren Achsen.

Die Punkte A, N (= Schnittpunkt der Probennormalen \vec{n} mit

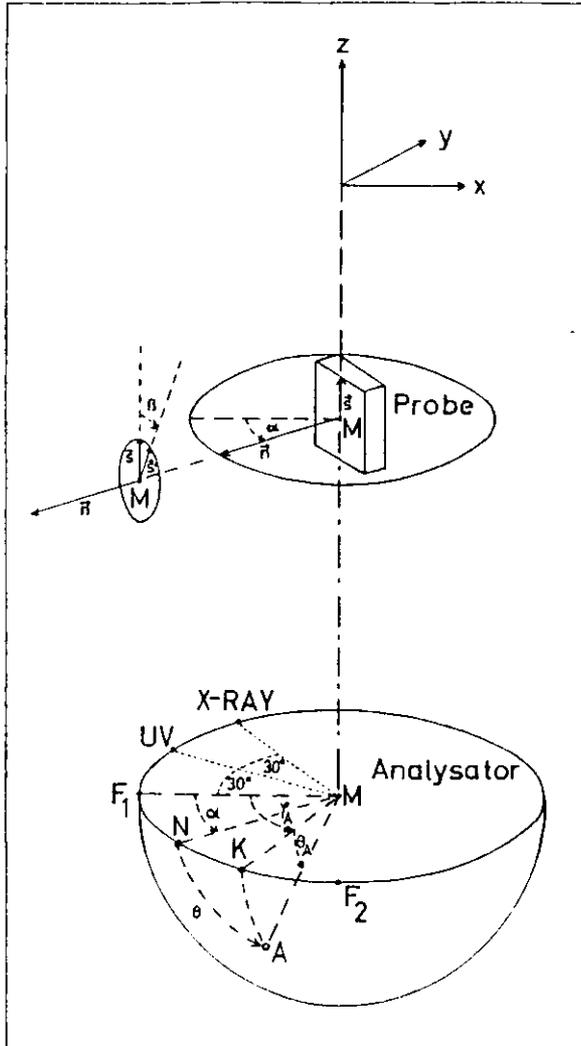


Abb. 4.8 Meßgeometrie von Probe und Analysator; Erläuterung der verwendeten Bezeichnungen im Text

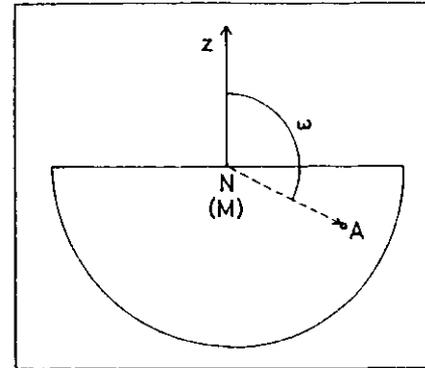


Abb.4.9
Zur Definition des Winkels ω

mit der Kugeloberfläche) und K bilden ein von drei Großkreisen auf der Kugeloberfläche erzeugtes sphärisches Dreieck, das bei K einen rechten Winkel hat. Mit θ sei der aus γ_A und θ_A resultierende Polarwinkel des Analysators relativ zu N am Punkte M bezeichnet, d.h. relativ zur Probennormalen \vec{n} . ω gibt den Schnittwinkel des Großkreises durch N und A mit der Vertikalachse (z) an (Abb.4.9) und damit den Azimutwinkel des Analysators relativ zur Probe.

Es gelten für die beteiligten Winkel folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \sin \theta_A &= -\cos \omega \cdot \sin \theta \\ \cos \theta &= \cos (\gamma_A - \alpha) \cdot \cos \theta_A \end{aligned} \quad (4.7)$$

Für vorgegebenes α und β d.h. für vorgegebene Orientierung der Probe relativ zur Lichtquelle läßt sich daher durch geeignete Wahl von γ_A und θ_A innerhalb des mechanisch möglichen Schwenkbereichs des Analysators ($15^\circ \leq \gamma_A \leq 215^\circ$; $0^\circ \leq \theta_A \leq 90^\circ$) jeder Azimutwinkel ω und Polarwinkel θ des Analysators bzgl. der Probe realisieren.

Folgende zwei Spezialfälle seien diskutiert:

- 1) Wenn der polare Einfallswinkel des Lichts (UV: $\alpha + 30^\circ$, X-Ray: $\alpha + 60^\circ$) unkritisch ist und die Probe auch keine azimutale Orientierung besitzt (wie etwa der von uns zu

untersuchende HOPG), genügt es, zur Variation des Polarwinkels θ bei festem α und β allein einen der beiden Winkel γ_A und θ_A als Spektrparameter zu verändern; entweder für festes $\theta_A=0$ ($\omega = 90^\circ$) erhält man aus $\gamma_A-\alpha$ dann θ , oder für festes $\gamma_A=\alpha$ ($\omega=180^\circ$) wird $\theta_A=\theta$; in beiden Fällen erhält man bei Variation von γ_A bzw. θ_A einen Polarwinkelschwenk des Analysators relativ zur Probennormalen und daher im wesentlichen identische Spektren. Der erste Fall ist allerdings dadurch ungünstiger, daß bei $\gamma_A = 2\alpha + 30^\circ$ das an der Probenoberfläche spiegelnd reflektierte Licht in den Analysator gelangt und dort mit hoher Intensität Photoelektronen auslöst. Diese Elektronen überdecken in den Spektren dann die eigentlich gewünschte Information aus Photoelektronen der Probe, und kann u.U. sogar zur Beschädigung der Sekundärelektronenvervielfachers führen.

2) Besitzt die zu untersuchende Probe azimutale Struktur von noch unbekannter Orientierung, d.h. ist β unbekannt (wie z.B. beim Einkristall, nat.Graphit), so läßt sich diese Orientierung ermitteln durch Veränderung der Analysatorstellung bei festem θ ; dabei variiert man θ_A und γ_A gemäß den obigen Gleichungen (4.7) derart, daß sich der Analysator auf dem Schnittkreis eines Kegels (um die Probennormale \vec{n} mit dem Öffnungswinkel 2θ) mit der Kugel der Analysatorbewegung befindet. Jedem Wertepaar γ_A und θ_A läßt sich eine azimutale Orientierung ω zuordnen gemäß Abb. 4.9. Wenn die Symmetrie des Kristalls eine azimutale Periode ϕ besitzt, so entstehen für ω und $\omega+\phi$ bei gleichem θ identische Spektren. Damit wird β d.h. die azimutale Orientierung der Probe bekannt, und sie kann entsprechend der gewünschten Richtung am Probenträger verändert werden (z.B. parallel oder senkrecht zur z-Achse). Dann sind Polarwinkelschwenks - wie in 1) beschrieben - möglich entlang den Hauptsymmetrierichtungen der Brillouinzone der Probe, bei denen nur ein Winkel an der Analysatormechanik variiert werden muß. Die Bedeutung des Polarwinkels θ für die winkelabhängige Photoemission ist bereits in Abschnitt 4.1.2 dargestellt worden.

Zur Ausschaltung von Effekten bei der Photoabsorption sollte die Probe während eines Meßdurchlaufs von Spektren mit verschiedenen Polarwinkeln nach der Bestimmung der azimutalen Symmetrierichtung (nach Methode 2)) nicht mehr bewegt werden.

Die im obigen Abschnitt angegebenen Winkel lassen sich nur bis auf einen absoluten Fehler genau einstellen, der durch die Montage der Probe am Probenhalter, der Zentrierung von Beleuchtungsquelle und Probenoberfläche im Mittelpunkt M der Analysatorbewegung gegeben ist. Diese mechanischen Kalibrierungen wurden mit optischen Hilfsmitteln vorgenommen. Bei der gut spiegelnd reflektierenden Oberfläche des HOPG ließ sich nach erfolgter mechanischer Justage eine Übereinstimmung der Winkel γ_A und θ_A bei den Spektren gemäß den in Punkt 1) genannten beiden Meßarten bei UPS um besser als 1° erreichen. Die relative Einstellgenauigkeit der Winkelskalen mit 1° -Teilung am Analysator liegt bei etwa $\pm 0,2^\circ$.

Die Energieauflösung ΔE_A des Analysators ist wählbar zwischen 0,05 und 4 eV durch Einstellung der Durchlassspannung ("pass-energy"). Die Auflösung ist nur von dieser Durchlassspannung abhängig und daher innerhalb eines Spektrums, bei dem zur Darstellung verschiedener kinetischer Energien der Elektronen diese einem Retardierungsfeld variabler Stärke ausgesetzt werden, konstant. Mit steigender Auflösung sinkt die registrierte Intensität der Elektronen stark (vgl. entsprechende Angaben in VG-Unterlagen der Apparatur).

Gemäß Gl.(4.6) läßt sich der Fehler bei der Ermittlung von k_f errechnen aus dem Differential :

$$(4.8) dk_f = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \left[\sqrt{E-\phi} \cdot \cos \theta \cdot d\theta + \frac{1}{2\sqrt{E-\phi}} \sin \theta \cdot dE - \frac{1}{2\sqrt{E-\phi}} \sin \theta d\phi \right]$$

$dk_{||}$ und damit der Meßfehler $\Delta k_{||}$ wird für $E \geq 100$ eV allein vom Winkelfehler $d\theta$ bestimmt. Für die Untersuchung eines Valenzbandes ($E \approx h\nu$) in XPS wird bei einem mittleren Polarwinkel $\theta = 45^\circ$ ($\Delta\theta = 1,5^\circ$) der Fehler $\Delta k_{||} = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$; damit liegt $\Delta k_{||}$ in derselben Größenordnung wie die Ausdehnung üblicher Brillouinonen ($\approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$), und eine Impulsbestimmung ist daher in XPS nicht möglich.

Der physikalische Sinn winkelabhängiger Messungen liegt hier nur in der Beobachtung von Amplituden im Elektronenspektrum, um damit z.B. Signale aus der Probenoberfläche von solchen aus dem Probenvolumen unterscheiden zu können.

Auch bei UPS dominiert in $\Delta k_{||}$ fast stets der Fehleranteil aus $\Delta\theta$, wenn er auch hier nun eine Größenordnung kleiner ist als bei XPS ($\leq 0,05 \text{ \AA}^{-1}$). Der Fehleranteil infolge der Analysatorauflösung (bei UPS $\leq 0,2$ eV) bleibt in $\Delta k_{||}$ dagegen stets klein ($\leq 0,01 \text{ \AA}^{-1}$). Nur dann, wenn die Austrittsarbeit ϕ nicht genau bekannt ist - wie etwa bei unseren Einlagerungsverbindungen - , führt die Annahme eines Fehlers von $\Delta\phi = 1$ eV zu einem entsprechenden Fehleranteil in $\Delta k_{||}$ in der gleichen Größe wie der Fehleranteil aus Winkelfehlern.

Der resultierende absolute Fehler $\Delta k_{||}$ übersteigt für alle Impulse der Brillouinonen üblicher Größe nicht den Wert von $0,07 \text{ \AA}^{-1}$; der relative Fehler für Impulse nahe dem Mittelpunkt der Brillouinzone ist daher groß, am Rand der Brillouinzone klein (unter 5 %).

Bei breiten Strukturen der Spektren, deren energetische Lage sich nicht exakt bestimmen läßt, führt die dann vorhandene Unsicherheit in E ($\Delta E \approx 1$ eV) weiterhin zu einem zusätzlichen Fehleranteil in $\Delta k_{||}$ von $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, so daß selbst unter ungünstigen Bedingungen der Gesamtfehler $\Delta k_{||} 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ in UPS nicht übersteigt (u.d.A. geometrischer Fehleraddition).

Zur Kalibrierung der Energieachse werden Spektren von in situ aufgedampftem Gold untersucht; die Bindungsenergie des Au-4f $7/2$ - Niveaus beträgt gemäß Angaben in der Literatur 83,9 eV; auf diesen Wert wurde die Energieanzeige gebracht, wenn die Photoelektronen aus diesem Niveau

im Analysator registriert wurden. Diese Kalibrierung mußte für jede Durchlaßenergie (d.h. für jede Energieauflösung) des Analysators separat vorgenommen werden; sie wurde von Zeit zu Zeit überprüft durch Aufdampfen neuer Goldschichten.

Die von uns verwendeten Photonenquellen sind mit ihrer Anregungsenergie sowie der spektralen Auflösung (Linienbreite) aus Tabelle 4.1 (nach CL78) ersichtlich.

Tabelle 4.1 Eigenschaften der verwendeten Photonenquellen (nach CL78)

Quelle	Photonenenergie	Linienbreite
UPS: He-Resonanzlampe	He-I 21,2 eV He-II 40,8 eV	3 meV 17 meV
XPS: Röntgenröhre	Mg-K _α 1253,6 eV Al-K _α 1486,6 eV	0,7 eV 0,8 eV

Entsprechend den Linienbreiten der Lichtquellen ist eine Auflösung von Strukturen mehr oder minder gut möglich. Die Auflösung wird aber bei UPS üblicherweise nicht von der Energieverteilung der Photonen, sondern vom Analysator begrenzt ($\geq 0,1$ eV). Trotz der recht hohen Linienbreite der Röntgenstrahlung, die z.T. auf die Überlappung der K_{α1} und K_{α2}-Emissionsanteile zurückzuführen ist, lassen sich doch in XPS Bindungsenergien innerer Niveaus mit einem Fehler von nicht mehr als 0,2 eV bei einer Einzelmessung bestimmen.

Neben den K_{α1/2}-Linien werden von der Röntgenröhre in nennenswerter Intensität (10-15 % der Hauptlinien) auch K_{α3/4}-Linien emittiert (vgl. KF75), die zu Photoelektronen von entsprechender Intensität in unseren Spektren führen, weil wir keinen Monochromator für die Strahlung verwendet haben. Am Beispiel eines XPS-Spektrums wird in Abschnitt 4.3.2 deren Einfluß gezeigt.

4.3 Photoemissionsmessungen

4.3.1 Photoemissionsmessungen an Graphit bei Anregung mit He-I und He-II

Als Vorstufe zur Untersuchung der Graphiteinlagerungsverbindungen betrachteten wir zunächst das Basismaterial dieser Verbindungen, den Graphit. Diese Messungen dienten auch dem Zweck, die neue Photoemissionsapparatur, die in Kapitel 4.2 beschrieben worden ist, in Betrieb zu nehmen. Mechanische und elektronische Kalibrierungen wurden im Rahmen dieser Voruntersuchungen durchgeführt.

Der Graphit lag in den beiden Sorten des natürlichen und synthetischen (pyrolytischen, HOPG) Graphits vor (vgl. Kap. 3). Für die Photoemissionsmessungen besitzen beide Formen Vor- und Nachteile, die im folgenden dargestellt werden.

Natürlicher Graphit:

1. Die makroskopisch einkristallinen Bereiche lassen eine gute Darstellung der sechszähligen Symmetrie des Graphitgitters um die kristallographische c-Achse erwarten, so daß eine definierte Richtung im k-Raum durch Variation von θ (vgl. Abb. 4.8) erfaßt wird, andere sind nicht beigemischt.
2. Wegen des geringen Probendurchmessers (≤ 1 mm) registriert der Analysator stets neben den Photoelektronen aus der Graphitprobe auch solche aus deren Umgebung auf dem Probenträger; die Intensität dieses Untergrunds dominiert in den Spektren dann teilweise und verdeckt die Strukturen aus dem Graphit. Die geringe mechanische Stabilität (Dicke $\approx 0,1$ mm) führt zu einer sonst im Ultrahochvakuum unüblichen Art der Befestigung und Oberflächenreinigung (siehe Kap. 3).

HOPG :

1. Die nur mikroskopisch einkristallinen Bereiche, deren c-Achsen allerdings über makroskopische Flächen der gesamten Probe (≥ 1 cm²) eine hohe Parallelität aufweisen (Streuungsbereich der röntgenographischen Rocking-Kurve $\leq 1,5^\circ$), lassen keine azimutale Auflösung (Winkel ω in Abb. 4.9) erwarten.

2. Die Proben sind groß genug, der Analysator mißt lediglich Elektronen aus der Probe. Die mechanisch stabilen Proben lassen sich zur Herstellung einer sauberen Oberfläche am Probenträger einfach festklemmen und mit einem Messer entlang den Graphitschichten leicht spalten.

Für die Graphitverbindungen gelten die genannten Eigenschaften jeweils in gleicher Weise.

Abb. 4.10. zeigt die polarwinkelaufgelösten Elektronenspektren des HOPG bei Anregung mit HeI-Licht; der Polarwinkel als Kurvenscharparameter entspricht dem Winkel θ der Abb. 4.8. In der Variation der Maxima der Spektren hinsichtlich Energielage und Intensität spiegelt sich gemäß den in Abschnitt 4.1.2 dargestellten Prinzipien die elektronische Valenzbandstruktur des Probenmaterials wieder. Deutlich erkennt man mehrere in Lage und Intensität sich ändernde Strukturen.

Die Decodierung der Energielageninformation zeigt Abb. 4.11. Neben den theoretischen Bandstrukturen des Graphits nach Willis et al. (WFP74) in den beiden Hauptsymmetrierichtungen ΓM und ΓK sind die gemäß Gl. 4.6 aus den gemessenen Bindungsenergien in Abb. 4.10 errechneten Impulsverte k_{\parallel} als Funktion dieser Bindungsenergien dargestellt; jede Teilabbildung (4.11a und b) zeigt dieselben Meßpunkte, aber Bandstrukturen in verschiedenen Symmetrierichtungen.

Die Photonenenergie der He-I-Linie von $h\nu = 21,2$ eV sollte unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Graphits von 4,7 eV dazu führen, daß diese Linie einen bis zu 16,5 eV "tiefen" Blick in das Valenzband des Graphits gestattet. Dies ist aber wegen der hohen Intensität der langsamen, durch Mehrfachstreuung entstandenen Elektronen mit kinetischen Energien von einigen eV nicht der Fall; daher gelingt hier nur eine Darstellung des Valenzbandes bis zu etwa 10 eV unterhalb der Fermi-Energie. In Abb. 4.10 beginnt am linken Rand bereits das breite und große Maximum der Sekundärelektronen.

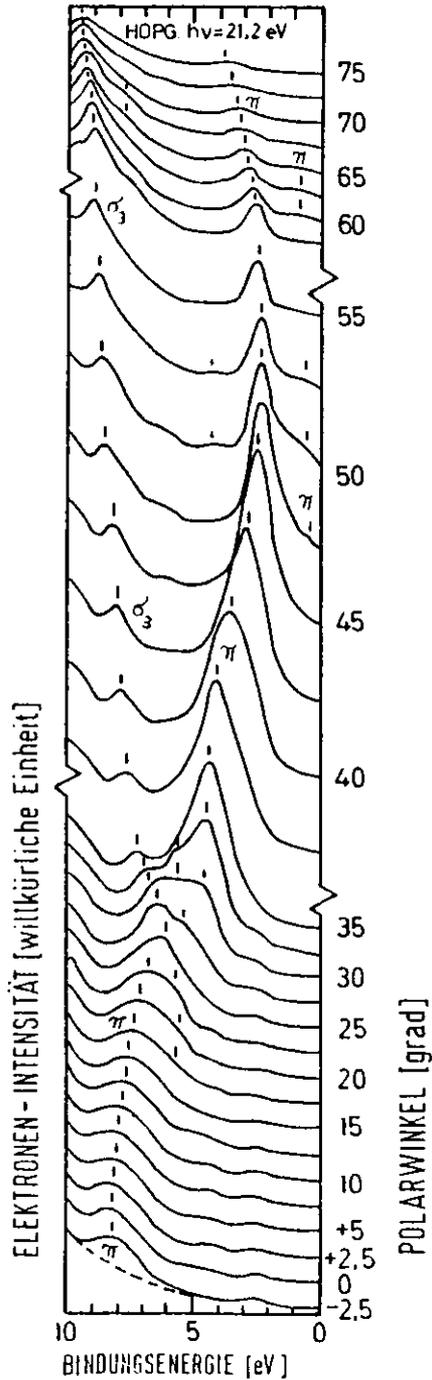


Abb.4.10
Winkelaufgelöste
UPS-Spektren von
HOPG bei He-I-
Anregung

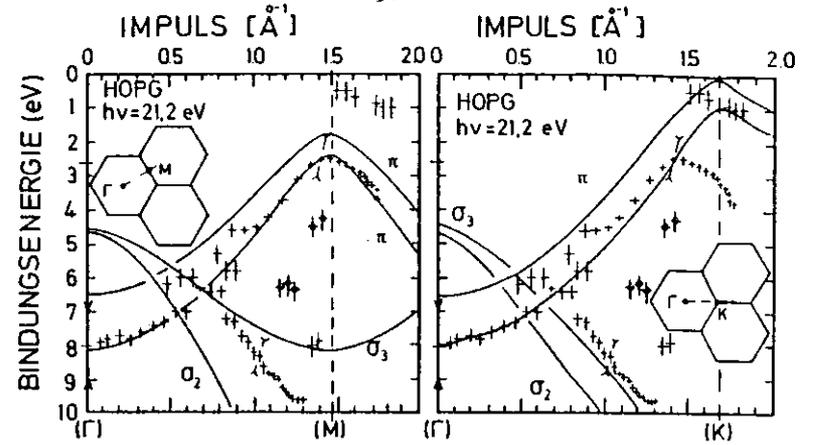


Abb.4.11 $E_B(k_y)$ -Diagramm nach Abb.4.10 und Bänder nach WFP74
a: Impulsrichtung Γ M b: Impulsrichtung Γ K
Zeichenerklärung: \dagger Meßpunkt aus El.-Spektrum mit Fehlerbalken
 \ddagger Meßpunkt, der mit Graphitbändern nicht erklärbar ist
 \rangle Halbwertsbreite des Maximums im Elektronenspektrum

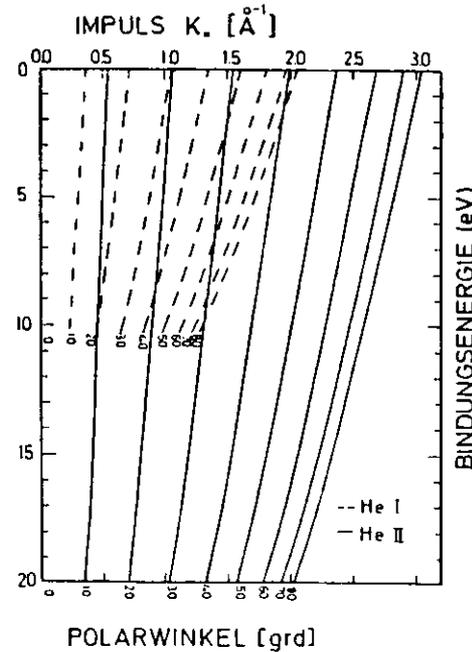


Abb.4.12
Isoklinen im $E_B(k_y)$ -
Diagramm bei Anregung
mit He I und He II

Erst der Einsatz der He-II-Linie mit $h\nu = 40,8$ eV erlaubt es, einen größeren Valenzbandbereich zu untersuchen - allerdings wegen des im nicht monochromatisierten Betrieb der UV-Lampe stets auch vorhandenen He-I-Lichts nur bis $40,8 - 21,2 = 19,6$ eV Tiefe; die noch stärker gebundenen Elektronen am Graphit (mit 2s-Charakter) sind verdeckt.

Die größere Photonenenergie der He-II-Linie ermöglicht neben der Erfassung eines größeren Bindungsenergiebereichs auch die Bestimmung von höheren Impulswerten $k_{||}$ als noch bei He-I. Das verdeutlicht Abb.4.12. Jede Kurve (Parabolausschnitt gemäß Gl.4.6) ist einem Polarwinkel θ und einer Anregungsenergie (gestrichelt: He-I, durchgezogen: He-II) zugeordnet. Alle in einem Elektronenspektrum bei festem Polarwinkel registrierten Maxima müssen auf einer solchen Kurve im $E(k_{||})$ -Feld liegen, die daher auch Isokline genannt werden kann (Kurve mit festem θ). Das Verhältnis der von den Kurvenscharen in der $E(k_{||})$ -Ebene überdeckten Flächen beträgt etwa 3:1 für He-II/He-I - Anregung. Mit der He-II-Linie erreicht man Impulswerte $k_{||}$ bis etwa 3 \AA^{-1} für Valenzbandelektronen knapp unter der Fermi-Energie und kann daher neben der ersten Brillouinzone zumindest in diesem Bindungsenergiebereich auch die zweite untersuchen.

Abb. 4.13 zeigt He-II-Elektronenspektren des HOPG, Abb.4.14 die dazugehörige Darstellung in der $E(k_{||})$ -Ebene mit den theoretischen Bandstrukturen analog zu Abb. 4.11. Wieder erkennt man deutlich die Abhängigkeit der Maxima bezüglich ihrer Lage und ihrer Intensität vom Polarwinkel θ .

Neben den Untersuchungen an HOPG wurden auch solche an natürlichem Graphit durchgeführt. Wegen der geringen Probendurchmesser ist hier nur die Auswertung von Maxima aus dem π -Valenzband in der Nähe des (M)-Punktes möglich. Dafür aber läßt sich die erwartete Abhängigkeit der Spektren vom Azimutwinkel ω nachweisen (Abb. 4.15.a); Amplitude und Energielage der Maxima zeigen für den Bereich $\omega = -10...80^\circ$ eine 60-Grad-Periodizität, so daß sich eine Zuordnung zwischen ω und der Impulsrichtung herstellen läßt durch Vergleich mit der Bandstrukturberechnung: $\omega = 0$ und 60° : Richtung Γ M; $\omega = 30^\circ$: Richtung Γ K.

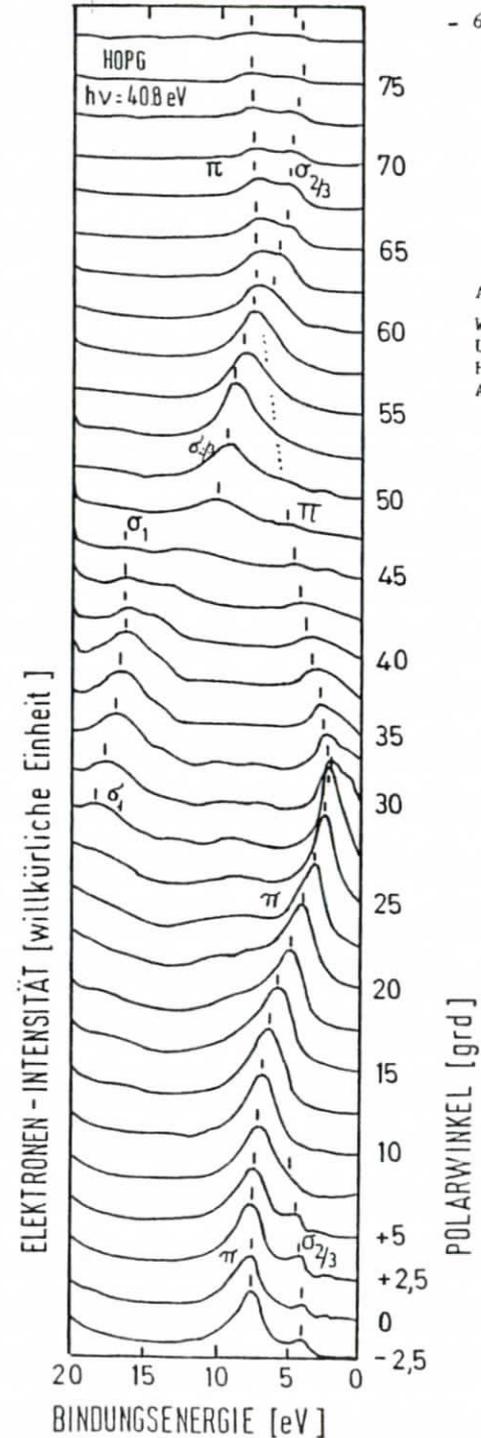
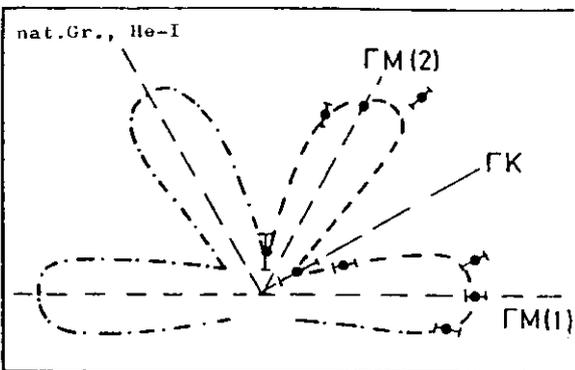


Abb.4.13
Winkelaufgelöste
UPS-Spektren von
HOPG bei He-II-
Anregung



↑ Abb.4.15.b
 Polardiagramm-Darstellung
 der Amplituden in Abb.4.15.a;
 man erkennt die 60°-Periodi-
 zität des Graphitgitters

↑
 Abb.4.15.a
 UPS-Spektren von natürlichem
 Graphit, He-I-Anregung,
 π-Band, Parameter Azimutwinkel

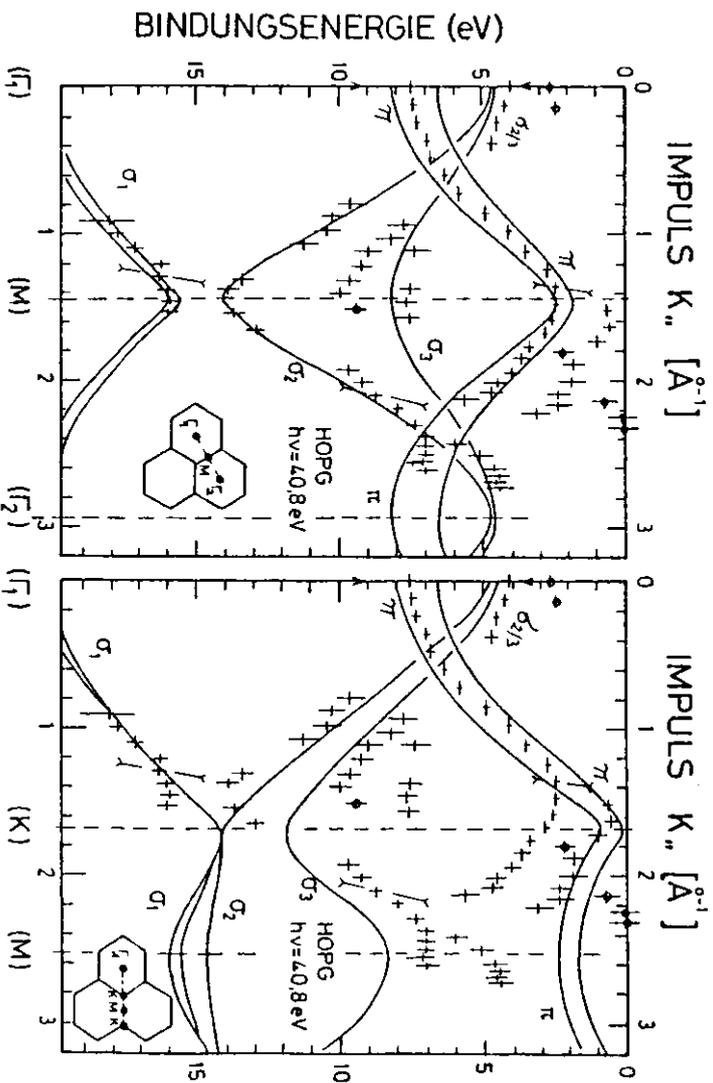
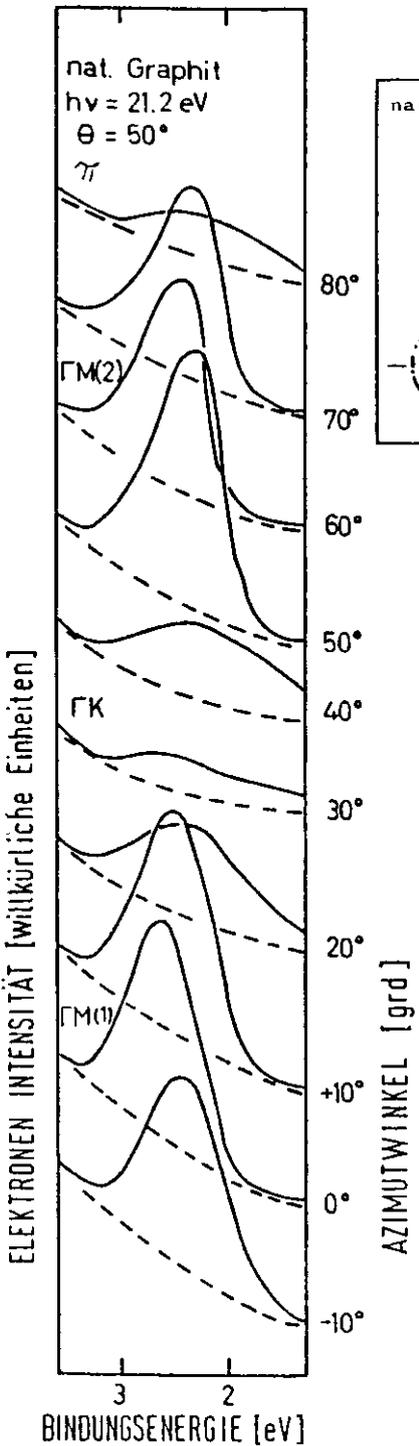


Abb.4.14

$E_g(k_{\parallel})$ -Diagramm der Meßpunkte aus Abb.4.13; HOPG bei He-II-Anregung;
 berechnete Valenzbänder des Graphits nach Willis et al. (WPP74) in
 den bolden Hauptsymmetrierichtungen der Brillouinzone:

4.14.a Γ M-Richtung

4.14.b Γ K-Richtung

Zeichenerklärung: siehe Abb.4.11

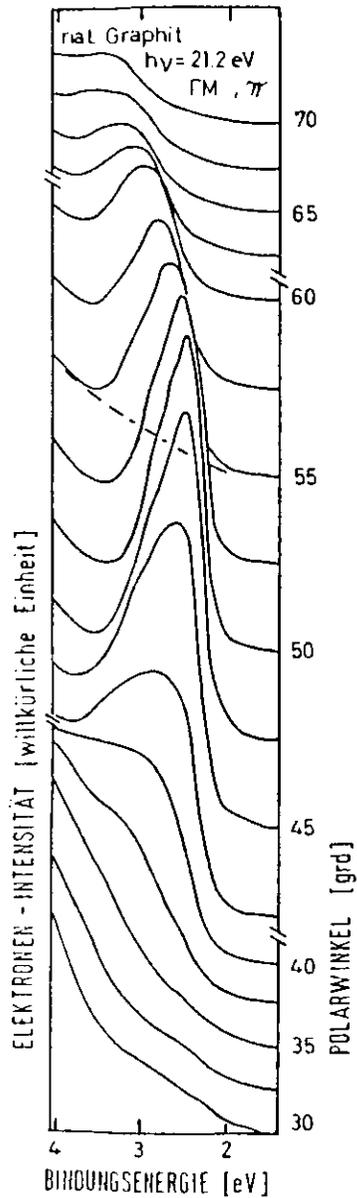


Abb.4.16.a
 UPS-Spektren von nat.Graphit, He-I-Anregung, ΓM -Richtung π -Valenzband

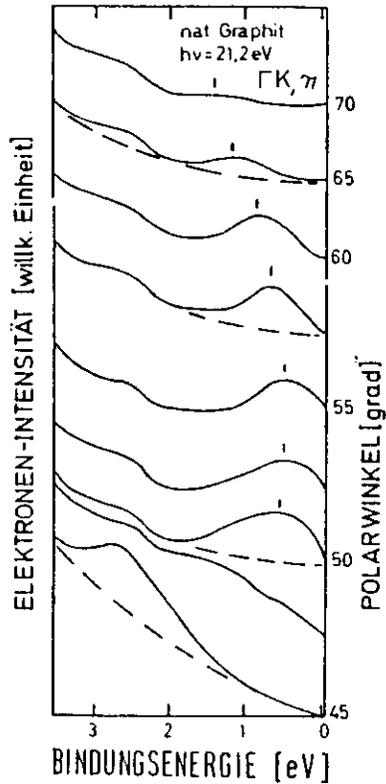


Abb.4.16.b
 UPS-Spektren von nat. Graphit, He-I-Anregung, ΓK -Richtung, π -Valenzband

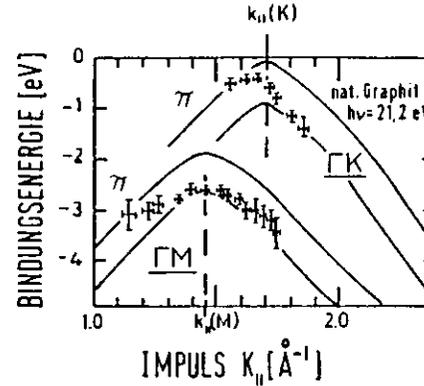


Abb.4.17 $E(k_{||})$ -Diagramm der Maxima in Abb.4.16.a/b; natürlicher Graphit; He-I-Anregung

Abb.4.15.b stellt in Form eines Polardiagramms die gemessenen Amplituden der π -Band-Maxima als Funktion des Azimutwinkels ω dar; außerdem ist zur Verdeutlichung der sechszähligen Symmetrie die Amplitudenstruktur für $\omega > 80^\circ$ strichpunktiert entsprechend ergänzt. In Abb.4.15.a liegen die großen Maxima bei $\Gamma M(1)$ bzw. $\Gamma M(2)$ nicht genau an denselben Bindungsenergien als Folge einer unpräzisen mechanischen Justage der Proben, die die Lage der Probennormalen nur angenähert ermitteln läßt.

Für die mit Hilfe von Abb. 4.15 nun bekannten zwei Hauptsymmetrierichtungen ΓM und ΓK wurden daraufhin Spektren aufgezeichnet, bei denen jetzt - wie oben auch beim HOPG dargestellt - der Polarwinkel θ Parameter der Kurvenschar ist (Abb.4.16a und b).

Man erhält für die ΓM -Richtung Spektren, die denen von Abb.4.10 für den gemeinsamen Bindungsenergie- und Polarwinkelbereich sehr ähnlich sind (Abb.4.16.a), aber keine "Schultern" mehr zeigen von Zuständen der ΓK -Richtung ($\theta = 47-52^\circ$ in Abb.4.10). Diese Maxima treten allein auf nach Drehung des Analysators um $\Delta\omega = 30^\circ$, also bei der "Blick"-Richtung ΓK des Analysators (Abb.4.16.b); hier ist dann das beim HOPG noch sehr große Maximum des π -Bandes in ΓM -Richtung nur noch sehr schwach vorhanden.

Abb.4.17 zeigt die Darstellung der Meßpunkte von Abb.4.16 im $E(k_y)$ -Diagramm zusammen mit den theoretischen π -Bändern (WFP74).

Die Spektren und die Bänderdarstellungen seien im folgenden unter verschiedenen Gesichtspunkten (a) bis f)) diskutiert.

a) Vergleich der Photoemissionsmessungen an HOPG und natürlichem Graphit (Abb.4.10/11 und Abb. 4.16/17) bei He-I-Anregung.

Abgesehen von dem bereits beschriebenen Unterschied bei der ω -Abhängigkeit der Spektren liefern die Spektren 4.10 und 4.16 innerhalb des engen gemeinsamen $E-k_y$ -Bereichs Meßpunkte, die bei den Abb. 4.11 und 4.17 im Rahmen der Fehlergrenzen nahezu übereinstimmen. Insbesondere wird die Bindungsenergie des durch Vergleich mit Bandrechnungen (siehe c)) als π -Band identifizierten Bandes am Punkte (M) in beiden Fällen zu $2,5 \pm 0,1$ eV gemessen.

b) Vergleich der Photoemissionsmessungen an HOPG bei He-I- und He-II-Anregung (Abb.4.10/11 und 4.13/14).

Die Photonenenergie der anregenden Strahlung übt in UPS einen großen Einfluß aus auf Lage und Intensität der Maxima in den Spektren. Dies zeigt sich auch bei unseren Messungen mit He-I- und He-II-Anregung am HOPG. Während in beiden Fällen der grobe Verlauf der π - und σ_3 -Bänder für den gemeinsamen $E(k_y)$ -Bereich übereinstimmt, finden sich doch im Detail Unterschiede. Das π -Band in Impulsrichtung ΓM (Berechtigung zur Identifikation der Meßpunkte mit theoretischen Bändern siehe Abschnitt c)) erscheint zwar in beiden Spektren für den gemeinsamen Bereich $0 \leq k_y \leq 1,7 \text{ \AA}^{-1}$, aber die Bindungsenergien weichen voneinander ab. Sie liegen bei HeI-Anregung stets einige Zehntel eV höher (vgl. Tabelle 4.1 in Abschnitt d)), stimmen aber gerade im (M)-Punkt im Rahmen des Meßfehlers überein. Besonders groß ist die Abweichung im Γ -Punkt ($k_y = 0$), sie beträgt hier $0,5 \pm 0,1$ eV. Diese Unterschiede bei Emission der Elektronen senkrecht aus der Probenoberfläche werden sicherlich von

der Dispersion der Energiebänder in der dritten Dimension (k_z -Richtung) verursacht (siehe Kap.4.1.2), von der ja bei der Anwendung der Theorie der winkelabhängigen Photoemission auf das zweidimensionale Graphitgitter gerade abstrahiert worden ist.

Die Grenze der Darstellung des Graphits mit einem nur zweidimensionalen Bandschema ist somit aufgezeigt, und sie bedeutet für alle Photoemissionsmessungen an Graphit, daß gemessene Bindungsenergien neben den individuellen Fehlern der einzelnen Messungen mit dem systematischen Fehler vom angegebenen maximalen Betrag behaftet sein können.

Die Bedeutung der Photonenenergie für das Auftreten und Verschwinden von Maxima zeigt sich auch an Meßpunkten nahe des Γ -Punktes ($\sigma_{2,j}$ -Band), die nur in He-II-Anregung auftauchen, bei He-I aber nicht.

c) Vergleich der Photoemissionsmessungen an Graphit mit einer Bandstrukturberechnung (WFP74)

Wir wollen die bereits in die Abb.4.14 eingezeichneten Bandstrukturen nach einer Rechnung von Willis et al. (WFP74) mit den jeweiligen Meßpunkten vergleichen. Dabei müssen wir uns weiterhin der nur begrenzten Vergleichbarkeit von Photoemissionsdaten und Bandstrukturrechnungen für den nichtangeregten Grundzustand bewußt bleiben, worauf im Abschnitt 4.1.1 schon hingewiesen worden ist. Diese Vergleichbarkeit wäre optimal mit einer Rechnung für den einfach ionisierten Zustand des Atoms bzw. Festkörpers. Es gibt bisher erst wenige solcher Rechnungen überhaupt, für Graphit keine. An diesen Rechnungen zeigt sich dann, daß einzelne Bänder im Anregungszustand der Photoemission bis zu einigen eV in der Bindungsenergie verschoben werden. Von diesen Effekten wird bei den folgenden Vergleichen abgesehen.

Willis, Fitton und Painter berechneten die Grundzustandsbänder des Graphits unter Berücksichtigung auch der Wechselwirkung zwischen den Graphitschichten (vgl.Kap.2). Sie erweiterten damit eine bereits vorhandene, nach dem gleichen Verfahren (LCAO-Variationsmethode) erstellte Berechnung

(PE70), die diese Wechselwirkung noch vernachlässigt hatte. Wir wählten diese Bandstrukturberechnung aus, weil sie unter verschiedenen anderen Rechnungen die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten liefert, wie hier und in Abschnitt e) gezeigt wird.

Nach den Bemerkungen der Abschnitte a) und b) beschränken wir uns auf eine Diskussion der He-II-Spektren an HOPG (Abb.4.13/14). Diese zeigen über alle bei den Messungen erfaßten $E(k_{\parallel})$ -Bereiche gute Übereinstimmung mit den berechneten Bandstrukturen, sofern Maxima in den Spektren überhaupt erscheinen. Wegen der fehlenden makroskopischen azimutalen Orientierung beim HOPG finden sich innerhalb eines einzelnen Elektronenspektrums Maxima, die sich unterschiedlichen Symmetrierichtungen zuordnen lassen. Nicht immer ist diese Zuordnung allerdings eindeutig möglich. Nämlich immer dann nicht, wenn die Bänder der verschiedenen Richtungen dicht beieinander liegen (z.B. für $k_{\parallel} < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ im $\zeta_{2,3}$ -Band; für $k_{\parallel} < 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ in ζ_1 - und ζ_2 -Bändern; für $k_{\parallel} < 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ im η -Band).

Bei (K) und (M) werden die Grenzen der ersten Brillouin-zonen erreicht. Speziell für die Richtung ΓM ist bei Impulsen in der zweiten Brillouinzone ein um (M) spiegel-symmetrisches Verhalten der Meßpunkte zu erwarten. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Lage im $E(k_{\parallel})$ -Diagramm als auch hinsichtlich der Intensitäten der Maxima. Dabei vernachlässigen wir die Abhängigkeit vom Polarwinkel θ_1 für die Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen aus dem Festkörper sowie die unterschiedlichen Weglängen der Elektronen im Festkörper. Diese Symmetrie läßt sich auch tatsächlich in den Spektren finden. Dies gilt in Abb.4.14.a für die Bänder η und ζ_2 , wobei die Meßwerte jetzt eindeutig der Symmetrierichtung ΓM zugeordnet werden können.

Ungeklärt bleibt allerdings, warum im η -Band für $k_{\parallel} = (M) - 0,8 \text{ \AA}^{-1}$, aber nicht für $k_{\parallel} = (M) + 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ Maxima meßbar sind, obwohl diese Impulse spiegelsymmetrisch um den Impuls (M) liegen.

Der Impulsrichtung ΓK (Abb.4.14.b) zuzurechnen sind die für $k_{\parallel} > 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $E_B < 3 \text{ eV}$ auftauchenden Meßpunkte,

die auch schon bei den He-I-Spektren vom natürlichen Graphit (Abb.4.16.b und 4.17) beobachtet wurden. Im Einklang mit der Bandrechnung, die auch keine Symmetrie aufweist, liegen diese Punkte nicht symmetrisch um den Punkt (K). Trotz der hohen Grundzustandsdichte nahe (K) sind die Maxima der Spektren an diesem Punkt nicht besonders groß im Vergleich zu denjenigen bei z.B. $k_{\parallel} = 2 \text{ \AA}^{-1}$. Auch zur ΓK -Richtung zählt im Bereich von $k_{\parallel} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ eine Meßpunktfolge im ζ_3 -Band, die aber nicht bis zum Maximum der Bindungsenergie (entsprechend dem dortigen Maximum der Zustandsdichte) fortgesetzt ist.

Diese Spiegelsymmetrie der Bandstruktur in ΓM -Richtung um den Punkt (M) nutzten wir im übrigen aus zur Kalibrierung des Polarwinkels θ , d.h. die gemessenen Winkel wurden bei den HOPG-Untersuchungen um einen konstanten Betrag ($-2,5^\circ$) rechnerisch korrigiert, um die Spiegelsymmetrie bei den Meßpunkten des η -Bandes (ΓM) zu erreichen. Der Betrag der Impulse k_{\parallel} an den Punkten (M) und (K) ist wegen gesicherter kristallographischer Daten des Graphits bekannt; mit dem Einheitsvektor des Kristallgitters $a = 2,46 \text{ \AA}$ erhält man

$$(M) = \frac{2\pi}{\sqrt{3} a} = 1,47 \text{ \AA}^{-1}; \quad (K) = \frac{4\pi}{3 a} = 1,70 \text{ \AA}^{-1}.$$

In M -Richtung (Abb.4.14.a) wird der Mittelpunkt der zweiten Brillouinzone bei $(\Gamma_2) = 2(M) = 2,94 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht; hier liegt allerdings keiner unserer Meßpunkte mehr. Auch in ΓK -Richtung wird wegen der hexagonalen Symmetrie der Brillouin-zonen (entsprechend der gleichen Symmetrie des Kristallgitters) der Punkt (M) erreicht, und zwar bei einem Impuls von $3/2(K) = 2,55 \text{ \AA}^{-1}$. Unsere Meßwerte zeigen hier aber keine Übereinstimmung mit denjenigen für $(M) = 1,47 \text{ \AA}^{-1}$, obwohl derselbe elektronische Zustand den Messungen in diesen Punkten zugrunde liegt. Dies dürfte an dem nun sehr viel höheren Austrittswinkel der Elektronen liegen; bei hohen Polarwinkeln wirken sich Ordnungsfehler der Probenoberfläche viel stärker auf die Photoelektronen aus, was im Grenzfall dazu führen kann, daß Impulserhaltung bei der Photoemission nicht mehr angenommen werden kann und die

auf der Impulserhaltung basierende Theorie zur winkelabhängigen Photoemission die Gültigkeit verliert (näheres zu Unordnungseffekten bei winkelabhängiger Photoemission siehe S77).

Nicht nur für die Energielagen der Maxima in den Photoemissionsspektren, sondern auch für deren Intensitäten kann der Vergleich mit einer theoretischen Bandstruktur Erklärungen bieten. Man berücksichtigt dabei die durch die Photoabsorption zu besetzenden Bänder der Anregungszustände, soweit diese bekannt sind. Für eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit bei senkrechten Übergängen muß - neben erfüllten Auswahlregeln für Paritätswechsel und Symmetrien der beteiligten Zustände (π, ζ) - eine hohe Grundzustandsdichte sowie eine hohe Zustandsdichte des Endzustandes vorliegen (vgl. auch Kap. 4.1, K71, PE70). Es muß also an der betreffenden Stelle im $E(k_{\parallel})$ -Feld überhaupt ein Band liegen, um eine Photoabsorption möglich zu machen.

Abb.4.18 zeigt die von Willis et al. (WFP74) berechnete Bandstruktur des Graphits, die in den vorigen Abbildungen auch schon benutzt worden ist. Insbesondere sind auch die höheren Leitungsbänder dargestellt ($E < 55$ eV). Die in Abb. 4.18 auch gezeichneten Pfeile symbolisieren jeweils den diskreten Energiezuwachs eines Elektrons bei der Photoabsorption mit He-I- bzw. He-II-Photonen.

Überträgt man wie in Abb.4.18 die Valenzbänder durch Verschieben längs der Energieachse um die jeweilige Photonenenergie nach oben (dicke Linien), so lassen sich einige Erscheinungen bei den Photoemissionsspektren deuten anhand des Grads der Überlappung der Anfangs- und Endzustände; für die Mehrzahl der Meßpunkte gelingt dies aber nicht.

So liefert die gute Überlappung eine Erklärung dafür, daß in den π -Valenzbändern der Γ M-Richtung bei He-I-Anregung über weite $E(k_{\parallel})$ -Bereiche das untenliegende π -Band offenbar vorwiegend die Photoelektronen liefert (Abb.4.11); dieses liegt nämlich dem Bereich dichter, den π -Valenzbändern nahezu parallel laufender Leitungsbänder (π_1, ζ_4, ζ_7) näher als das obere. Das Fehlen der Elektronenintensität aus $\zeta_{2/3}$ -Bändern für $k_{\parallel} < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ kann in Verbindung gebracht werden

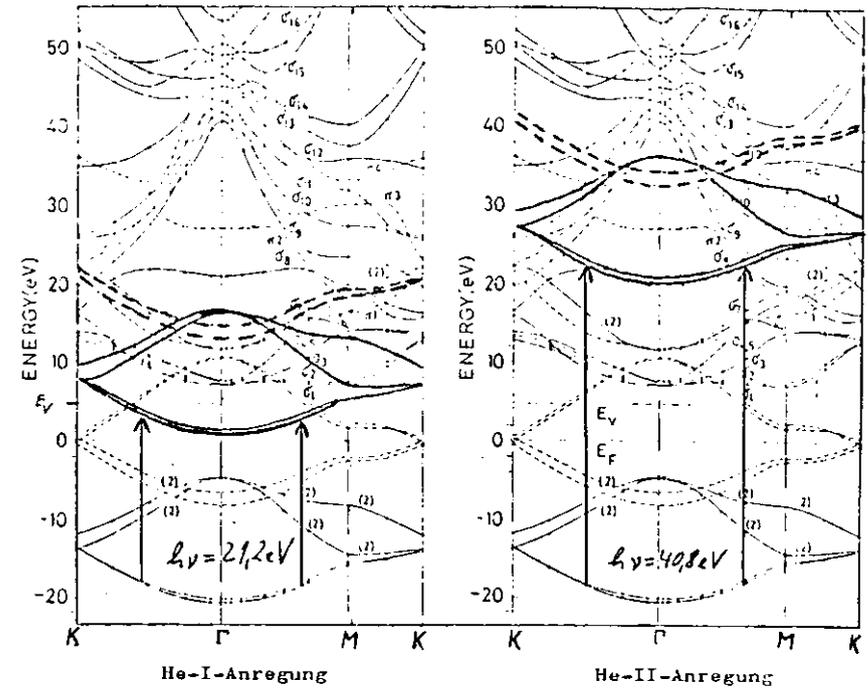


Abb.4.18 Bandstruktur des Graphits nach WFP74 mit He-I- und He-II-Anregung

mit dem völligen Fehlen von Leitungsbändern an den Stellen der He-I-verschobenen Bänder ($E \approx 16$ eV, nahe Γ). Ebenso kreuzt bei He-II-Anregung das Valenzband ζ_1 in Γ M-Richtung (abgesehen vom Leitungsband ζ_8 , in das anscheinend kein Übergang geschieht) erst für $k_{\parallel} > 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ ein Gebiet mit Bändern nicht verschwindender Zustandsdichte; erst für diese Impulsbeträge finden wir auch Maxima in den He-II-Spektren.

Nicht erklärbar mit dem einfachen Bild des direkten, impuls-erhaltenden Anregungsvorganges und der Bandstruktur nach Willis et al. sind z.B. die folgenden Erscheinungen in den Spektren:

Fehlen von Maxima: in den ζ_2/ζ_3 -Bändern in Γ M-Richtung für $k > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$;

Auftreten starker Maxima: im ζ_3 -Band in Γ K-Richtung für $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$ (He-I); in den π -, ζ_2 - und ζ_3 -Bändern nahe (He-II), obwohl die berechnete Struktur gerade in diesen Bereichen keine Leitungsbänder aufweist.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Zuverlässigkeit der Bandstrukturberechnung (WFP74) nach Aussage der Autoren mit wachsender Zustandsenergie abnimmt; daher treten vermutlich Diskrepanzen insbesondere bei den He-II-Spektren mit der berechneten Struktur stärker auf. Für die Valenzzustände soll der Einfluß von Parameter-Variation in den Rechnungen viel geringer sein (Größenordnung 0,1 eV), daher bilden diese berechneten Zustände einen verlässlichen Vergleichsmaßstab bei den Photoemissionsuntersuchungen. Im übrigen verweisen wir noch einmal auf den Unterschied der den Berechnungen und Photoemissionsmessungen zugrunde liegenden Zustände.

Auch sei daran erinnert, daß die Messungen an HOPG keine Abhängigkeit vom Azimutalwinkel ω zeigten, wie auch zu erwarten war. Das bedeutet aber, daß wir stets in einem einzelnen Spektrum Maxima nicht allein aus einer Symmetriemrichtung der Brillouinzone erwarten dürfen, sondern eine Überlagerung aus allen nur möglichen der Γ MK-Ebene (Abb.2.2); ein Vergleich der Spektren mit den berechneten Bändern, die nur für die Hauptsymmetriemrichtungen bekannt sind, ist daher offenbar nur begrenzt sinnvoll.

Dennoch scheint die Symmetriemrichtung Γ M ausgezeichnet zu sein und die meisten der gemessenen Photoemissionsmaxima hervorzurufen. Diese These wird unterstützt vom hohen Anteil dieser Impulsrichtung und speziell des Impulstrages (M) an der Zustandsdichte der Valenzbänder (Abb.2.2).

Die Möglichkeit von nicht impulsershaltenden Übergängen als Ursache für einige Strukturen in den Spektren muß auch in Betracht gezogen werden, da die Dispersion in k_z -Richtung vorhanden und meßbar ist (s.o.). Wenn auch für einige bisher untersuchte Übergänge an anderen Stoffen eine charakteristische Singularität nur für $k_z=0$ besteht (L79, GLC78), findet man auch dort Maxima und einen Verlauf von Bändern, die sich im Rahmen der Impulserhaltung nicht erklären lassen.

d) Vergleich unserer Messungen mit Photoemissionsmessungen anderer Autoren

Im folgenden werden unsere Meßergebnisse an Graphit mit denen anderer Autoren verglichen (WLW75, W76, EGPF80). Dazu wählten wir nur Ergebnisse von winkelaufgelösten Experimenten aus, die mit Photonenenergien aus dem Vakuum-Ultraviolett-Bereich erhalten wurden. Im übrigen finden sich in der Literatur auch XPS-Messungen am Valenzband des Graphits. Diese sind hier aber nicht zu einem Vergleich heranzuziehen, weil die sehr viel höhere Anregungsenergie der Röntgenstrahlung zu einer völligen Änderung der Elektronenspektren gegenüber UPS führt. Der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt der η -Bänder nimmt zugunsten der ζ -Bänder so drastisch ab (vgl. FKLCPS74), daß die η -Bänder kaum mehr nachzuweisen sind (vgl. auch Kap.4.3.2).

Die Autoren der zum Vergleich herangezogenen Messungen haben - im Gegensatz zu uns - allein pyrolytischen Graphit (HOPG) für die winkelabhängigen UPS-Messungen verwendet. Eberhardt et al. (EGPF80) stand außerdem eine HOPG-Probe zur Verfügung, die die von uns nur beim natürlichen Graphit festgestellten azimutwinkelabhängigen Spektren zeigte.

Die von Williams et al. (WLW75) gezeigten HeI-Spektren besitzen ein sehr viel schlechteres Signal-/Rausch-Verhältnis als unsere; aber auch in der nachfolgenden Veröffentlichung (W76) dieses Autors traten bei He-I-Anregung keine Strukturen von ζ_3 -Bändern auf, die wir (siehe Abb. 4.10) deutlich nachweisen konnten; stets werden dort nur Maxima aus dem η -Band registriert.

Die Ergebnisse von Williams mit He-II-Anregung sind unseren Resultaten sehr ähnlich (bei der Energieskala in Abb.1 in W76 ist allerdings ein Skalenfehler von etwa 1 eV zu beachten).

In der Arbeit von Eberhardt et al. (EGPF80) sind leider keine Spektren abgebildet, sondern nur das $E(k_y)$ -Diagramm. Dieses zeigt die einzelnen Valenzbänder des Graphits über größere Impulsbereiche, als wir sie messen konnten. Eberhardt et al. standen zur Anregung Synchrotronstrahlung

mit variabler und höherer Photonenenergie zur Verfügung als uns. Dadurch konnte die Amplitudenmodulation der Maxima durch Effekte des angeregten Elektronenendzustands verringert bzw. von den Grundzustandseffekten getrennt werden, wie es uns mit den nur zwei Photonenenergien der Heliumlampe nicht in dem Maße gelang.

Eine Zusammenfassung der experimentell bestimmten Lagen von Extrema in der Bandstruktur der genannten winkelaufgelösten Messungen findet sich in Tabelle 4.1. Diese Werte werden dort mit unseren Ergebnissen und den theoretischen Werten nach WFP74 verglichen.

Für die π -Bänder finden wir im Rahmen der Meßfehler eine gute Übereinstimmung unserer Daten mit den Meßwerten anderer Autoren und mit den theoretischen Daten für das untere π -Band. Größere Energieabweichungen ($> 0,5$ eV) unserer Daten sowohl von den Messungen anderer Autoren als auch von der berechneten Bandstruktur gibt es nur im ϵ_2/ϵ_3 -Band am Γ -Punkt.

e) Vergleich verschiedener Bandstrukturberechnungen mit Photoemissionsdaten für Graphit

Der Vergleich der experimentell ermittelten Daten aus Photoemissionsmessungen mit theoretischen Bandstrukturen kann anhand der Abb.4.19 geführt werden.

Dort sind dargestellt die Bindungsenergiewerte an den Impulspunkten (Γ) und (M) für alle Valenzbänder, wie sie von vier Autoren bzw. Autorengruppen (BP67, Z78, PE70 und WFP74) für Graphit berechnet worden sind, neben den experimentell ermittelten Bindungsenergiebereichen gemäß Abschnitt d). Bis auf die Rechnung von Willis et al. (WFP74) liegt den Theorien ein zweidimensionales Modell des Graphits zugrunde. Die Daten von Willis et al. stellen eine Erweiterung der von Painter und Ellis (PE70) ausgeführten Rechnung auf ein dreidimensionales Modell dar.

Abb.4.19 läßt erkennen, daß die Energiewerte von Bassani et al. (BP67) an fast allen Punkten von experimentellen Werten deutlich abweichen und diejenigen von Zunger (Z78)

Tabelle 4.1 Bindungsenergien (in eV) für die Valenzbänder des Graphits an Symmetriepunkten und M aus verschiedenen Photoemissionsexperimenten (WLM75, W76, EGPF80 sowie diese Arbeit) und gemäß einer Bandstrukturrechnung (WFP 74)

Valenzband	Impuls $k_{ }$	- Experimente -						-Berechnung- WFP 74
		WLM 75 He-I	W 76 He-I	W 76 He-II	EGPF 80 Synchr.str.	diese Arbeit He-I	diese Arbeit He-II	
π	(Γ)			8,1+/-0,2	7,2+/-0,3	8,0+/-0,2	7,5+/-0,2	6,6
	(M)	2,7	2,9+/-0,2		2,8+/-0,3	2,5+/-0,1	2,4+/-0,1	1,8
ϵ_1	(Γ)		14,5+/-0,2		20,6+/-0,3			20,1 / 20,7
	(M)					15,9+/-0,3		15,5 / 15,9
ϵ_2/ϵ_3	(Γ)		4,8+/-0,2		4,6+/-0,3	4,1+/-0,1	4,1+/-0,1	4,7
	(M)				14,0+/-0,5	13,9+/-0,4		14,1
ϵ_3	(Γ)				9,1+/-0,5	8,0+/-0,3		8,3
	(M)							

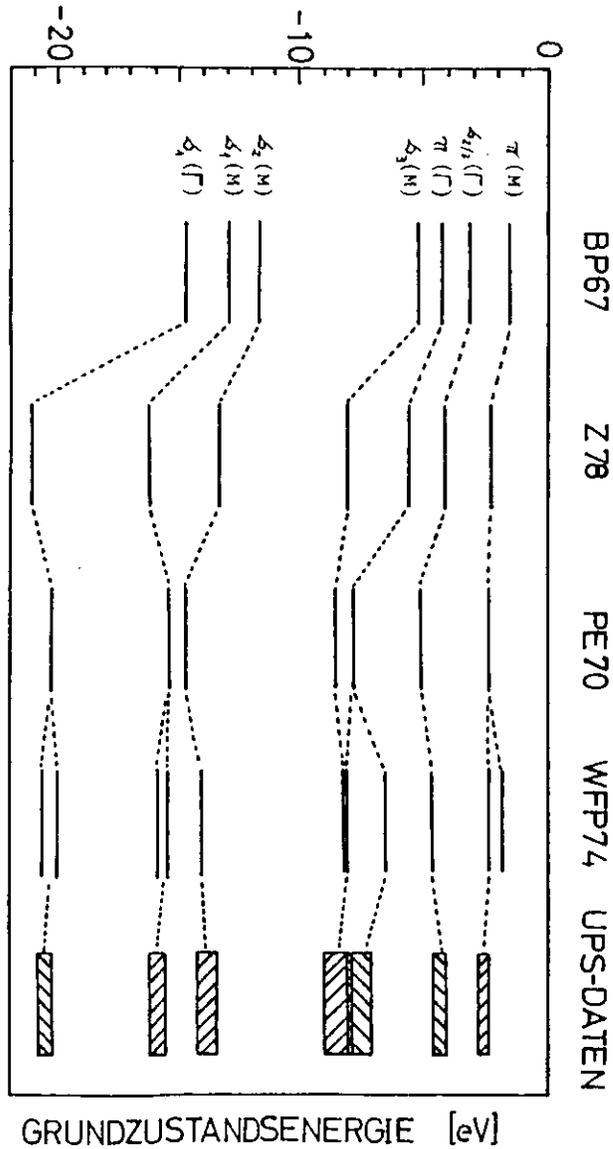


Abb.4.19 Vergleich von Rechnungen für die Valenzbandstruktur des Graphits (BP67, Z78, PE70, WFP74) mit UPS-Daten (quellen siehe Text) an jeweils gleichen Impulspunkten (L) und (M) und vergleichbaren Valenzbändern (δ_1 - δ_3 , π)

starke Abweichungen ($> 0,5$ eV) nur für das π -Band am L -Punkt aufweisen. Die Energiewerte nach Painter und Ellis (PE70) differieren an keiner Stelle um mehr als 0,5 eV von den Photoemissionsdaten; dort, wo die Abweichung noch einige Zehntel eV beträgt (z.B. an $\delta_{2/3}(L)$ und $\delta_2(M)$), wird sie in der Rechnung nach Willis et al. (WFP74) gesenkt und verschwindet z.T. auch. Die Abweichungen sind nun stets kleiner als 0,2 eV; dabei wird entsprechend der Darstellung in Abschnitt c) angenommen, daß das obere π -Band am (M) -Punkt bei den vorliegenden Photoemissionsmessungen keine meßbare Elektronenintensität liefert.

Es stellt sich also heraus, daß die von Willis et al. angegebene Bandstruktur des Graphits in den genannten Symmetriepunkten (L) und (M) die beste Übereinstimmung mit Meßwerten aus winkelaufgelösten Photoemissionsuntersuchungen liefert. Maximale Abweichungen (einschl. Meßfehler) sind stets kleiner als 0,6 eV und liegen damit in der Größenordnung der Dispersion der Bänder in k_z -Richtung, die sowieso schon zu einer entsprechenden Energieunsicherheit bei Photoemissionsmessungen führen kann.

f) Halbwertsbreiten und Amplituden der Maxima in UPS-Spektren des Graphits

Zusätzliche Information über die Grundzustände des π -Bandes erhält man, wenn man die Halbwertsbreiten und Amplituden (nach Abzug des Streuuntergrundes) der entsprechenden Maxima in den Abb. 4.11/13/16.a als Funktion des Impulses darstellt (Abb.4.20.a und b). Die genannten Größen sind sowohl abhängig von der Art des verwendeten Graphits als auch von der Photonenenergie. Die Halbwertsbreiten nehmen monoton ab bei wachsendem $k_{||}$; dies läßt sich in Verbindung bringen mit den zunehmenden Schnittwinkeln der Isoklinen (Abb.4.12) mit den π -Bändern für den Impulsbereich $1,0 \text{ \AA}^{-1} < k_{||} < 1,7 \text{ \AA}^{-1}$. Die geringste Halbwertsbreite zeigt natürlicher Graphit bei He-I-Anregung, sie ist etwas geringer als die des HOPG. Bei He-II-Anregung verdoppelt sich etwa die Halbwertsbreite der Maxima am HOPG; die Ursache dafür läßt sich aus Abb.4.20.b ablesen. Während der natür-

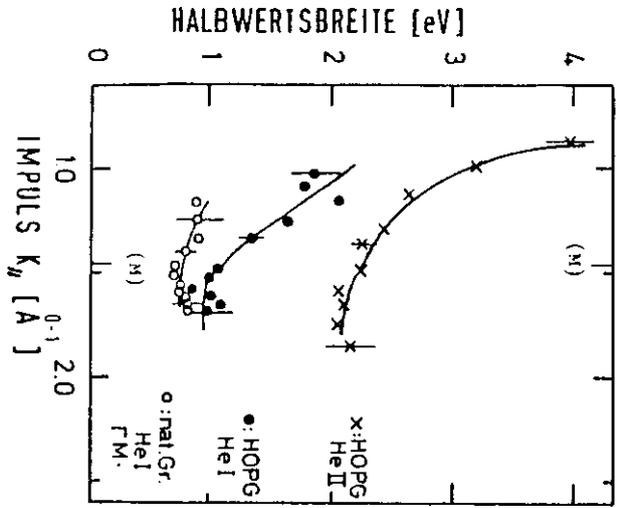


Abb.4.20.a
Halbwertsbreiten der Maxima in den UPS-Spektren 4,10/13/16a des π -Valenzbandes von HOPG und nat. Graphit bei He-I/He-II-Anregung

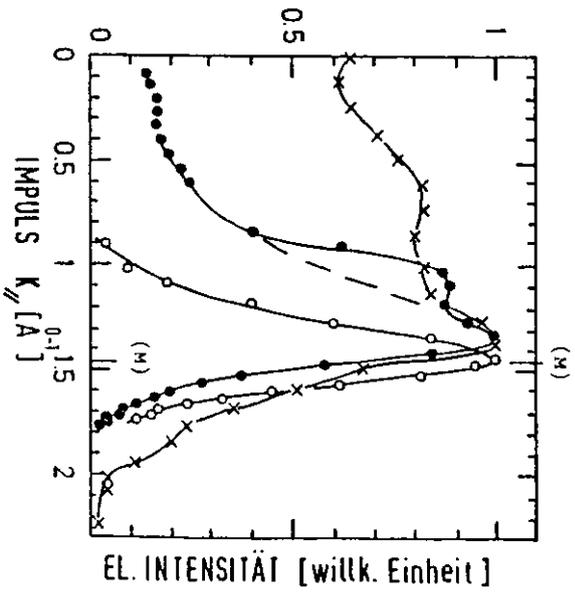


Abb.4.20.b
Amplituden der Maxima in den UPS-Spektren 4,10/13/16a des π -Valenzbandes von HOPG und nat. Graphit bei He-I/He-II-Anregung

liche Graphit eine um dem (M)-Punkt symmetrische Amplitudenverteilung zeigt, wie sie wegen der Spiegelsymmetrie der π -Bänder um (M) auch zu erwarten ist, ist diese beim HOPG weder bei HeI- noch bei HeII-Anregung zu finden. Es tauchen Amplitudenbeiträge auf, die aus der Überlagerung mit anderen Bändern (z.B. σ_1 -Band bei He-I, $k_y \approx 1,1 \text{ \AA}^{-1}$) oder anderen Impulsrichtungen (vermutlich bei He-II und $k_y \approx 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) herrühren. Eine eindeutige Trennung der verschiedenen überlagerten Maxima ist nicht möglich, da weder ihre Form noch ihre energetische Lage bekannt sind.

Mit den vorhandenen Meßwerten kann aber gesagt werden, daß die in Abb.4.20.b dargestellte Amplitudenverteilung allein beim natürlichen Graphit in erster Linie auf die Grundzustandsdichte des π -Bandes in M-Richtung zurückzuführen ist und daß der natürliche Graphit daher für den Vergleich der Messungen mit dem theoretischen π -Band eine geeignetere Probensubstanz als der HOPG darstellt. Dieser Punkt ist in der Vergangenheit nicht genügend beachtet worden.

Die minimale Halbwertsbreite der Maxima von etwa 0,7 eV in Abb.4.16.a liegt in derselben Größenordnung wie die Aufspaltung der π -Bänder. Die Halbwertsbreite der Amplitudenverteilung der π -Band-Maxima aus Abb.4.16.a (siehe Abb.4.20.b) von 0,3 eV erscheint frei von den genannten Verbreiterungseffekten, wie sie oben für HOPG beschrieben wurden; die Amplitudenverteilung besitzt die Form einer (gauß-) verbreiterten Lorentzkurve, wie sie aus der Grundzustandsdichte (prop. $|dE/dk_y|^{-1}$) nach Verbreiterung durch die Instrumentenauflösung auch zu erwarten ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels kann zusammenfassend gesagt werden, daß die eben beschriebenen und diskutierten Messungen an HOPG und natürlichem Graphit Möglichkeiten und Grenzen der verwendeten Methode der winkelabhängigen Photoemission bei dem vorliegenden Probenmaterial gezeigt haben. Erstmals wurden winkelabhängige UPS-Messungen an natürlichem Graphit durchgeführt. Wir wiesen am HOPG alle Valenzbänder des Graphits nach durch eine Vielzahl von Spektren und daraus berechneten Meßpunkten im $E(k_y)$ -Diagramm und zeigten die gute Kongruenz dieser Meßpunkte

mit einer berechneten Bandstruktur.

Die Messungen an HOPG und natürlichem Graphit zeigten, daß Vergleiche mit Bandstrukturberechnungen eigentlich besser anhand von Daten aus Messungen an natürlichem Graphit geführt werden sollten. Dieser Umstand ist von anderen Autoren bisher nicht beachtet worden.

Der überwiegende Teil der Meßdaten an HOPG zeigt allerdings eine gute Übereinstimmung mit Bandstrukturdaten aus Modellrechnungen.

4.3.2 Photoemissionsmessungen an Graphit bei Anregung mit Röntgenstrahlung

Neben den winkelabhängigen Photoemissionsmessungen mit UV-Anregung (siehe Kap. 4.3.1) führten wir auch Messungen mit Photonen aus einer Röntgenquelle durch (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), bei denen aber Winkelabhängigkeit nicht untersucht wurde. Bei unseren Experimenten wurde XPS in erster Linie verwendet als empfindliche Methode zur Kontrolle der Oberflächenreinheit, in einigen Fällen auch zur Abschätzung der Zusammensetzung der Probenoberfläche (siehe Kap. 4.3.4). Wie schon in Kapitel 4.3.1 beschrieben, waren die Kristalle des natürlichen Graphits für XPS-Messungen unbrauchbar, allein HOPG-Proben ließen sich daher untersuchen.

Abb. 4.21 zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum von HOPG (Anregung mit $Al-K_{\alpha}$, Analysatorauflösung 0,4 eV). Fremdstoffe (in erster Linie bei verschmutzter Oberfläche Sauerstoff) sind nicht mehr nachweisbar, nachdem die Probe einige Stunden bei etwa 500°C getempert worden ist.

Das scharfe Maximum (A) rührt von primären Photoelektronen her, die aus der K-Schale des Kohlenstoffs stammen und kurz C1s-Elektronen genannt werden. Dieses Maximum wird flankiert auf der Seite geringerer Bindungsenergie von einem kleineren Maximum (B) von etwa einem Zehntel der Intensität des Maximums (A) im Abstand von etwa 10 eV; das rührt von den $K_{\alpha} 3/4$ -Linien des Al-Emissionsspektrums her, die neben den Hauptlinien $K_{\alpha} 1/2$, die das Maximum (A) erzeugen, auch emittiert werden (vgl. KF75 und AT77 für Angaben über die Satelliten von Al- und Mg- K_{α} -Strahlung).

Das C1s-Maximum (A) liegt auf einem stufenförmigen Untergrund von Elektronen, die ursprünglich aus dem gleichen Photoionisationsprozeß stammen, zusätzlich aber im Graphit durch inelastische Stoßprozesse vor allem mit anderen Elektronen Energie verloren haben.

Neben den inelastischen Verlusten durch Elektronenstoß zeigen sich auch solche durch Plasmonenanregung bei 7 eV (C) und 28 eV (D) scheinbar größerer Bindungsenergie als

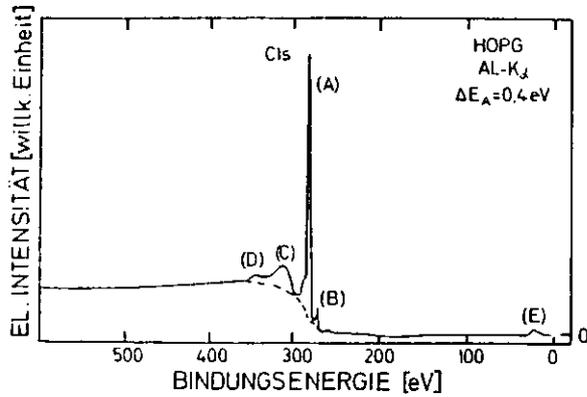


Abb.4.21 XPS-Übersichtsspektrum von HOPG
 Al-K_α-Anregung (1486,6 eV)
 Energieauflösung des Analysators $\Delta E_A = 0,4$ eV

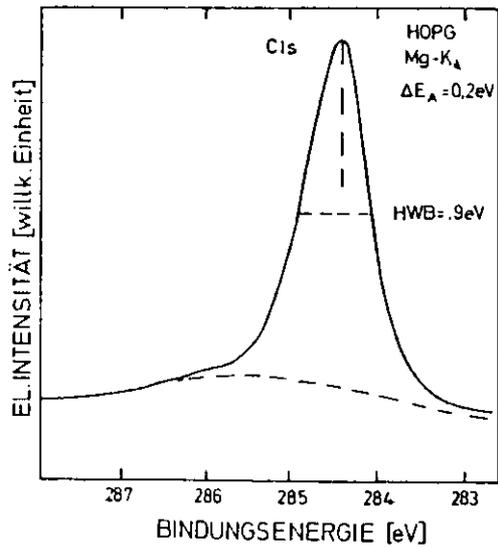


Abb.4.22 C1s-Maximum von HOPG
 Mg-K_α-Anregung (1253,6 eV)
 Energieauflösung des Analysators $\Delta E_A = 0,2$ eV

der von (A). Diese Plasmonenanregungen sind für Graphit ausführlich mittels Elektronenenergieverlustmessungen untersucht worden (Zö8); weitere Angaben dazu finden sich in K71, FKLCP574, WFP74, RR79 und WAB 80.

Im Bindungsenergiebereich von 0 bis 30 eV ist in Abb.4.21 auch das Valenzband des Graphits (E) zu sehen, das in Kap. 4.3.1 schon behandelt wurde. Aus den dort genannten Gründen (Variation der partiellen Photoabsorptionswirkungsquerschnitte mit der Anregungsenergie) stellt es sich hier aber anders dar. Man sieht bei etwa 20 eV Bindungsenergie C2s-Elektronen aus dem ζ_1 -Band (vgl. WAB80, FKLCP574, SL77, BHB77 (Synchrotronstrahlung)). Im Vergleich zum C1s-Maximum erscheint C2s mit sehr geringer Intensität, was auf den niedrigen Wirkungsquerschnitt der Photoabsorption zurückzuführen ist.

Elektronen aus dem Auger-KLL-Prozess, der gerade für das leichte Element Kohlenstoff gegenüber der Röntgenemission zur Auffüllung des K-Loches bevorzugt ist, sind in Abb.4.21 nicht zu sehen, würden aber bei einer kinetischen Energie von etwa 270 eV (entsprechend scheinbarer Bindungsenergie von ca. 1216 eV bei Al-K_α-Strahlung) erscheinen.

Abb.4.22 gibt in hundertfacher Energieskalenspreizung gegenüber Abb.4.21 das C1s-Maximum wieder (Mg-K_α-Anregung, Analysatorauflösung 0,2 eV). Die deutliche Asymmetrie des Maximums ist nach van Attekum und Wertheim (AW79) auf exzitonische Lochzustände zurückzuführen, die infolge der Abschirmung des Loches in der K-Schale durch Valenzelektronen entstehen.

Falls - durch Adsorption von Fremdstoffen an der Oberfläche - Kohlenstoffatome in unterschiedlicher Umgebung und damit unterschiedlichem Bindungszustand vorliegen würden, könnte dies ein Doppelmaximum (anstelle eines einzigen Maximums) für C1s-Elektronen zur Folge haben, das bei ungenügender Auflösung auch als asymmetrisches Gesamtmaximum erscheinen würde. Dies ist hier aber auszuschließen, da - wie Abb.4.21 zeigt - keine Verunreinigungen nachweisbar sind.

Die Bindungsenergie des C1s-Maximums konnten wir in Über-

einstimmung mit Werten aus der Literatur (WAB80, WAGC80, M79) zu $284,4 \pm 0,1$ eV bestimmen. Die gemessene Halbwertsbreite von 0,9 eV ist das Resultat aus natürlicher Linienbreite (Lebensdauer verbreiterung), Breite der Mg-K α - Linien (0,6 eV nach AT80), Analysatorauflösung (0,2 eV) und der (einseitig im Bereich höherer Bindungsenergie auftretenden) Asymmetrie nach AW79. Setzt man in Abb.4.22 die rechte Hälfte der Kurve symmetrisch zum Maximum nach links fort, erhält man eine Halbwertsbreite ohne die Asymmetrieeinflüsse von 0,7 eV, mit der sich eine natürliche Linienbreite von 0,3 eV und eine Lebensdauer des K-Loches von $2 \cdot 10^{-15}$ s ergibt (aus $\pi = \Delta E \cdot \Delta t$); dies stimmt mit der erwarteten Größenordnung für elektromagnetische Wechselwirkung bei erlaubten Übergängen überein.

4.3.3 Photoemissionsmessungen an Graphiteinlagerungsverbindungen mit MnCl₂ und CoCl₂

Wie schon in Kapitel 3 erläutert, lagen uns Verbindungen des Graphits mit MnCl₂ und CoCl₂ nur auf der Basis des natürlichen Graphits vor. Daher konnten sie - wie die Kristalle natürlichen Graphits selbst - lediglich in UPS untersucht werden.

Die Elektronenspektren (Abb.4.23 und 24, Untergrund ist dort bereits abgezogen) zeigten bei den Verbindungen nur in einem noch kleineren E(k_y)-Bereich (siehe Abb.4.25) als schon beim natürlichen Graphit auswertbare Strukturen. Dieser Bereich liegt für den Impuls nahe dem (M)-Punkt, für die Energie nahe der minimalen Bindungsenergie des π -Valenzbandes des ungestörten Graphitgitters.

Neben dem π -Valenzband des Graphits ist bei den Verbindungen aber auch in diesem E(k_y)-Gebiet mit Bandern von d -Elektronen der Metallatome Mangan und Kobalt zu rechnen. Wegen der dicht benachbarten Energien der Bänder von Graphit und Metallatomen könnte eine gegenseitige Beeinflussung dieser Bänder auftreten. Zu den Niveaus des in der Verbindung ebenfalls vorhandenen Chlors (Cl_{3p}) bei einer Bindungsenergie von etwa 7 eV ist der energetische Abstand im Verhältnis zur Niveaubreite für eine derartige Beeinflussung (genannt "Amalgamation-Type", da zuerst an Amalgamen untersucht) zu groß. Der Photoionisationswirkungsquerschnitt für d -Zustände ist bei UPS hoch (vgl. EF75), was auch das Auftreten entsprechender Strukturen in den Elektronenspektren erwarten läßt.

In den von uns gemessenen Spektren (Abb.4.23 und 24) treten jeweils zwei Maxima auf, deren Amplituden wie beim natürlichen Graphit eine 60-Grad-periodische Abhängigkeit vom Azimutwinkel ω aufweisen. Die gezeigten Spektren wurden bei jeweiligen Azimutwinkeln für maximale Amplituden aufgenommen; Kurvenscharparameter ist der Polarwinkel.

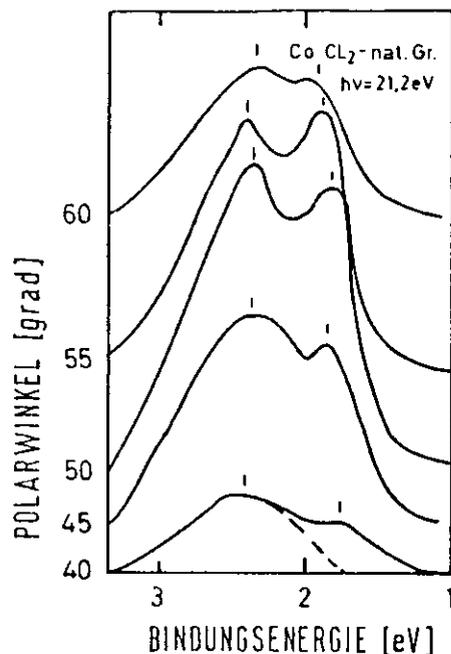


Abb.4.23 UPS-Spektren von CoCl_2 -nat. Graphit

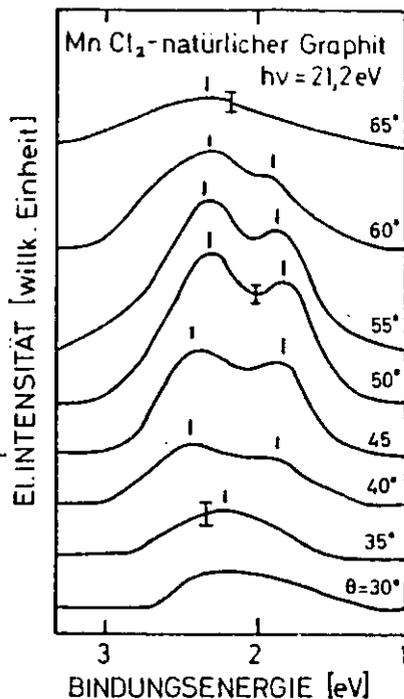


Abb.4.24 UPS-Spektren von MnCl_2 -nat. Graphit

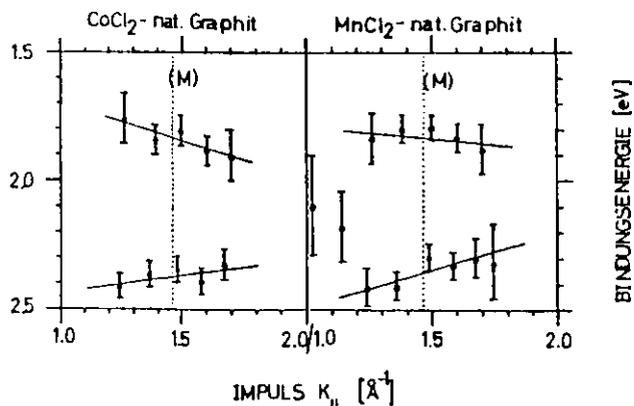


Abb.4.25 $E(k_{\parallel})$ -Diagramm der Maxima in Abb.4.23 u.24 mit Ausgleichsgeraden

Die Darstellung der Meßpunkte im $E(k_{\parallel})$ -Diagramm der Abb. 4.25 und die eingezeichneten Ausgleichsgeraden zeigen kaum eine Dispersion. Diese liegt mit $\leq 0,1$ eV in der gleichen Größenordnung wie die Energieauflösung des Analysators mit 0,2 eV. Auch wegen des niedrigen Signal-/Rausch-Verhältnisses ist diese Dispersion daher nur mit Vorbehalten als "echt" anzusehen. Daher wären - trotz des gleichen Steigungsverhaltens jeweils nebeneinander liegender Ausgleichsgeraden in Abb.4.25 - Aussagen über den Bandverlauf sehr spekulativ. Spektren, die nur ein einzelnes Maximum zeigten statt zweier Maxima, blieben übrigens bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden außer acht.

Die Bindungsenergien der Maxima liegen übereinstimmend für beide Verbindungen bei 2,3 bis 2,4 eV bzw. 1,8 bis 1,9 eV, wobei innerhalb eines einzelnen Elektronenspektrums Abstände der Bindungsenergien beider Maxima zwischen 0,4 und 0,6 eV auftreten (vgl. Abb.4.25).

Der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden der obigen Meßpunkte beim MnCl_2 -Graphit in Abb.4.25 ist mit 0,5 sehr niedrig; die lineare Näherung bleibt hier fragwürdig. Tatsächlich scheinen sich diese Meßpunkte nahe (M) zu gruppieren.

Mehr Aufschluß über die Natur der gemessenen Maxima erhält man durch Abb.4.26. Sie zeigt die Intensitäten der Maxima aus Abb.4.23/24 als Funktion des Impulses (analog zu Abb. 4.20.b beim Graphit); die Kurven sind nicht auf gleiche Amplituden normiert. Die beiden oberen Kurven stammen von CoCl_2 -Graphit, die beiden unteren von MnCl_2 -Graphit. Man erkennt deutlich das dem π -Band-Maximum beim natürlichen Graphit sehr ähnliche Intensitätsverhalten nahe dem (M)-Punkt. Die Halbwertsbreiten dieser Verteilungen liegen mit $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ (CoCl_2 -Graphit) und $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ (MnCl_2 -Graphit) zwar nahe bei derjenigen des natürlichen Graphits (vgl. Abb.4.20.b) mit $0,25 \text{ \AA}^{-1}$, wie aber wegen der Verbreiterung der Rocking-Kurven bei den Einlagerungsverbindungen gegenüber dem Graphit zu erwarten, liegen sie doch darüber. Die Lage der Maxima weicht um maximal $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ vom (M)-Punkt ab, was im Rahmen der vom Polarwinkelfehler verursachten Ungenauigkeit

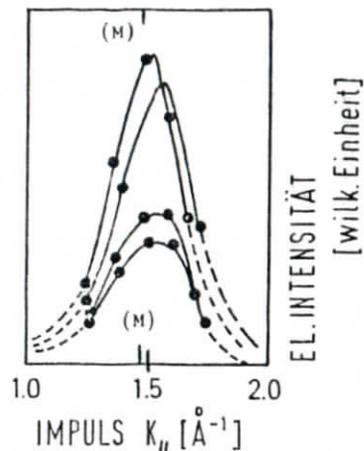


Abb. 4.26
Amplituden der Maxima in
Abb. 4.23./24 als Funktion
von $k_{||}$ (obere Kurven: CoCl_2 -
Graphit; untere Kurven:
 MnCl_2 -Graphit)

des berechneten Impulses liegt (vgl. Kap. 4.2).

Im folgenden seien verschiedene, physikalisch mögliche Ursachen für das Auftreten der Doppelmaxima diskutiert, nämlich a) eine Änderung der Leitungsbandstruktur des Graphits durch die Einlagerung, b) eine Verschiebung von Valenzbändern des Graphits entsprechend der jeweiligen Umgebung von Einlagerungsschichten, und schließlich c) nebeneinander erscheinende Kohlenstoff-2p- und Metall-3d-Bänder für den Bereich überlappender Zustandsdichten.

a) Besonders das oben dargestellte Intensitätsverhalten der Maxima in Abb. 4.26 läßt vermuten, daß beide Maxima jeweils eines Spektrums von Elektronen graphitähnlicher π -Valenzbänder stammen. Das untere Band identifizieren wir dann mit dem auch beim uneingelagerten Graphit beobachteten π -Band, hier allerdings mit einer um 0,1 bis 0,2 eV verminderten Bindungsenergie. Das obere Band tritt bei den Spektren des reinen Graphits nicht auf, könnte aber in dieser Interpretation auch von Graphit- π -Elektronen stammen, die tatsächlich an dieser Stelle Bindungszustände besitzen, wie die Bandstruktur von Willis et al. (WFP74) zeigt. Dieses obere π -Band könnte - im Gegensatz zum reinen Graphit - bei der Verbindung mit He-I-Anregung darstellbar werden, wenn im Leitungsband durch die Einlagerung entsprechende neue Zustände entstanden sind.

Für diese These spricht, daß im Rahmen der Meßfehler die

Bindungsenergien unabhängig vom Metall des eingelagerten Chlorids sind; dagegen spricht allerdings, daß beim FeCl_3 -Graphit (siehe Kap. 4.3.4.2) die hier noch gefundenen Doppelmaxima nicht auftreten. Eine entsprechende Bemerkung von Willis et al. läßt übrigens tatsächlich bei Änderung der Kristallstruktur im Graphitgerüst in erster Linie eine Formänderung der Leitungsbander erwarten, und erst in zweiter Linie eine der Valenzbänder.

Die in unseren Meßdaten praktisch fehlende Energiedispersion läßt sich im Rahmen dieser Interpretation auf die in der Verbindung gegenüber dem reinen Graphit vergrößerte Polarwinkelverteilung der c-Achsen des Kristalls zurückführen. Auch ist zu beachten, daß diese Winkelverteilung im mikroskopischen Bereich die Periodizität der Oberfläche beeinträchtigt, so daß diese Voraussetzung zur Anwendung der Theorie der winkelaufgelösten Photoemission nicht mehr oder nur eingeschränkt erfüllt ist.

Der von Willis et al. genannte Abstand beider π -Valenzbänder am Impuls (M) von 0,6 eV stimmt bis auf 0,1 eV mit dem von uns gemessenen Wert von 0,5 +/- 0,1 eV überein.

b) Eine zweite Deutungsmöglichkeit für die Doppelmaxima basiert auf der Kenntnis der gestörten Kristallstruktur der Einlagerungsverbindungen (vgl. Kap 2 und 3) sowie auf der experimentell gesicherten Tatsache des Ladungstransfers vom bzw. zum Graphit durch die Einlagerung (vgl. Kap 2).

Speziell die Chloridverbindungen sind als Stoffe mit positiv geladenen Kohlenstoffschichten bekannt. Wegen der niedrigen Zustandsdichte der Elektronen an E_F im uneingelagerten Graphit führt schon ein kleiner Ladungsübergang zu den Chloridschichten zu einer Verschiebung der Fermi-Energie E_F (vgl. Kap 2), die außer durch andere Methoden quantitativ, durch Photoemissionsmessungen auch qualitativ bestätigt werden konnte (z.B. an Li-Graphit: WAB80, EGPF80; an FeCl_3 -Graphit: WAGC80). Eine quantitative Angabe ist hier dadurch erschwert, daß man durch die

geänderte Zustandsdichte der Elektronen an E_F mit einem geänderten Relaxationsverhalten bei der Photoemission rechnen muß.

Die Autoren der obengenannten Photoemissionsexperimente gehen bei ihrer Interpretation von der (nicht explizit genannten) Voraussetzung aus, daß Graphit und seine Verbindungen eine so hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, daß sie als elektrische Leiter keine elektrostatische Aufladung bei der Photoemission erfahren und daher die Fermi-Energien der Proben - unabhängig von den jeweiligen Austrittsarbeiten - die natürlichen Bezugspunkte der Energieskalen sind. Dies wollen wir im folgenden auch unterstellen. Sinkt dann E_F durch Ladungsübertrag auf die Chloridschicht, sollte man daher - abgesehen von den genannten Relaxationseffekten und evtl. Bandüberlappungseffekten mit Bändern des Metallatoms des Chlorids - mit ebenfalls sinkenden Bindungsenergien bei Photoemissionsexperimenten rechnen, sofern die Form der betreffenden Bandstruktur erhalten bleibt.

Wie experimentell gefunden wurde, verändert der Ladungsübertrag nicht unbedingt die Form der Bandstruktur, wohl aber die Energielage ("Rigid-Band-Shift", untersucht an Akzeptor- (MR79, WKHFMH78, ITT80) und Donator-Verbindungen (HUIS79, ZCF80) des Graphits; vgl. auch PE-Messungen an Molekulkristallen wie z.B. TTF-TCNQ (GK79); ein Gegenbeispiel von sich ändernder Bandform findet sich bei EGPF80.

Wie in den Kapiteln 2 und 3 schon erläutert worden ist, besitzen Graphitverbindungen allgemein eine durch den domänenartigen Aufbau gestörte Kristallstruktur, was durch die Artenfehlordnung noch verstärkt sein kann. Die von uns untersuchten Proben $MnCl_2$ -Graphit und $CoCl_2$ -Graphit zeigten in den Röntgenbeugungsbildern stets nebeneinander vorliegend die Verbindungsstufen eins und zwei. Daher müssen wir davon ausgehen, daß es in diesen Proben mindestens zwei Arten von Graphitschichten gibt. Sie unterscheiden sich darin, daß ihnen zu nur einer Seite (in den Verbindungen zweiter Stufe) oder zu beiden Seiten (in den Verbindungen erster Stufe) anstelle von Graphitschichten in

reinem Graphit nun eine Chloridschicht benachbart ist (vgl. Abb. 2.8.a). Für diese unterschiedlichen Umgebungen kann man unterschiedlichen Ladungstransfer erwarten, also - entsprechend dem obigen Modell - unterschiedliche Verschiebungen von E_F . Unterstellt man - wie weiter oben schon zwischen Probe und Meßapparatur - nun eine Angleichung der Fermienergien auch innerhalb der Probe, so sollten sich in den Photoemissionsmessungen die Graphitschichten verschiedener Chlorid-Umgebung durch verschiedene Bindungsenergien darstellen. Die Angleichung von E_F innerhalb eines Probengemisches ist allerdings selbst für elektrische Leiter nicht stets vorauszusetzen, wie entsprechende Photoemissionsmessungen gezeigt haben.

Die beiden in unseren Spektren der Abb. 4.23 und 4.24 auftauchenden Maxima ordnen wir daher im Rahmen obiger Prämissen den beiden diskutierten Chloridumgebungen zu. Das Maximum der jeweils höheren Bindungsenergie stammt dann von Elektronen aus Graphitschichten der Verbindungsstufe zwei; das η -Band wird von nur einer Chlorschicht als Nachbar wenig verschoben ($\Delta E_2 = -0,1$ bis $-0,2$ eV); dagegen sinkt die Bindungsenergie bei Einbettung der Graphitschicht in ein "Chlor-Sandwich" in der Verbindung der ersten Stufe stärker ($\Delta E_1 = -0,6$ bis $-0,7$ eV). Diese Werte für ΔE_1 bzw. ΔE_2 können aus den genannten Gründen nicht mit einer gleich großen Verschiebung von E_F identifiziert werden, der Wert von ΔE_1 gibt aber in Übereinstimmung mit Elektronenverlustmessungen an $FeCl_3$ -Graphit von Mele und Ritsko (MR79) die Tendenz einer sinkenden Fermienergie (dort: $\Delta E_F = -0,9 \pm 0,1$ eV) wieder. Mit dieser Deutung für die Ursache der Doppelmaxima konsistent ist das Amplitudenverhalten der Maxima (Abb. 4.26).

c) Bei den Photoemissionsuntersuchungen an den Graphitverbindungen ist mit Photoelektronen aus allen Verbindungsbestandteilen zu rechnen, hier speziell - wie zu Beginn dieses Kapitels 4.3.3 schon ausgeführt - in dem betrachteten Bindungsenergiebereich mit Elektronen aus

den 3d-Bländern der Metallatome. Dies zeigt ein Vergleich mit Photoemissionsspektren von CoCl_2 und MnCl_2 , die von Ishii et al. (IKSNSKWS75) veröffentlicht worden sind und auf die im Kapitel 4.3.4 noch näher eingegangen wird (vgl. z.B. Abb. 4.30, Kurven XI und XII). Etwa 2 eV unterhalb der Valenzbandoberkante findet man bei beiden Chloriden ein Maximum, das bei CoCl_2 deutlich stärker ist als bei MnCl_2 . Andeutungsweise finden wir diesen Intensitätsunterschied auch in den Abb. 4.23 und 24 für die Maxima der jeweils kleineren Bindungsenergie wieder (man beachte aber die eingezeichneten Amplitudenfehler, die diese Aussage wieder in Frage stellen). Diese Maxima lassen sich also mit 3d-Zuständen der Elektronen am Metallatom in Verbindung bringen.

Das tieferliegende Maximum wird - wie in Abschnitt b) - in erster Linie auf π -Elektronen aus dem Graphit zurückgeführt.

Ohne Erklärung bleibt in dieser Deutung das identische Amplitudenverhalten beider Maxima jeweils eines Spektrums in Abhängigkeit vom Impuls k_{\parallel} (Abb. 4.26).

Außer den oben dargestellten Interpretationen stand auch noch eine weitere zur Diskussion, die aber später verworfen wurde.

Kitsko und Rice (RR79) haben an FeCl_3 -Graphit einen Plasmonenverlust von etwa 1 eV gefunden. Sollte sich dieses Plasmon auch in unseren Photoemissionsmessungen zeigen, wären die Maxima jeweils stärker gebundener Elektronen als die um die Plasmonenverluste verschobenen Maxima geringerer Bindungsenergie zu deuten. Gegen diese Interpretation spricht in erster Linie, daß in UPS eine Anregung dieses Plasmons nicht zu erwarten ist; unsere Spektren zeigen sogar eine im Rahmen dieser Deutung völlig ausgeschlossene höhere Intensität des vermeintlichen Plasmonenverlust-Maximums.

Eine Entscheidung darüber, welche der Interpretationen a) bis c) richtig ist, kann nicht gefällt werden. Dies liegt an der Kombination der Unsicherheiten über die Gültigkeit der genannten Prämissen bei unseren Photoemissionsexperimenten mit den im Detail nicht bekannten Strukturen der Einlagerungsverbindungen. Die Deutung b) erscheint uns allerdings am plausibelsten (vgl. auch Bemerkungen in Abschnitt 4.3.4.2). Es sei im übrigen auch daran erinnert, daß die verwendeten Proben wegen ihres geringen Durchmessers nur eine begrenzte Eignung für die Verwendung in Photoemissionsmessungen besaßen.

4.3.4 Photoemissionsmessungen an Graphiteinlagerungs-
verbindungen mit FeCl_3

4.3.4.1 Messungen bei Raumtemperatur der Probe

Wie in Kapitel 3 dargestellt worden ist, gelang uns die Präparation einer Graphitverbindung zweiter Stufe des FeCl_3 auf der Basis des HOPG. Dies ermöglichte - im Gegensatz zu den Proben auf der Basis des natürlichen Graphits - hier neben der Untersuchung von mehr als einem Valenzband in UPS auch XPS-Messungen. Die chemische Instabilität des festen FeCl_3 wegen des Zerfalls zu FeCl_2 und Chlorgas bedeutet allerdings die Einführung einer Komplikation der Messungen gegenüber den Chloriden von Mangan und Kobalt, bei denen dieser Zerfall nicht auftritt.

Diese Zersetzung des an der Probenoberfläche befindlichen FeCl_3 ist bei Raumtemperatur stets schneller, als die Photoemissionsmessungen sein können. Daher erhalten wir keine Aussagen über die Graphitverbindung, sondern über die mit Zerfallsprodukten belagte Oberfläche.

Wie schon bei den Verbindungen mit MnCl_2 und CoCl_2 ist auch hier nicht immer eine eindeutige Interpretation der Spektren möglich. Überlappende Bänder der beteiligten Atome und gleiche Atome in unterschiedlichen Bindungszuständen lassen häufig nur Vermutungen über die Ursache einzelner Maxima zu.

Wegen der nicht stets reproduzierbaren Form der Maxima bei XPS- und UPS-Messungen geben wir verschiedene Meßkurven wieder. Trotz der vielen beteiligten Stoffe und der vielen Maxima in den Spektren lassen sich doch einige Maxima den elektronischen Zuständen zuordnen; insbesondere finden wir adsorbiertes Chlor ($\text{Cl}3s$) und können zwei- und dreiwertige Eisenatome nachweisen.

Abb.4.27 (ohne Subtraktion des Untergrundes von Sekundärelektronen) zeigt eine Folge von XPS-Spektren (I bis VI entsprechend der zeitlichen Meßfolge) der FeCl_3 -Graphit-Probe bei unterschiedlichen Vorgeschichten der Probe.

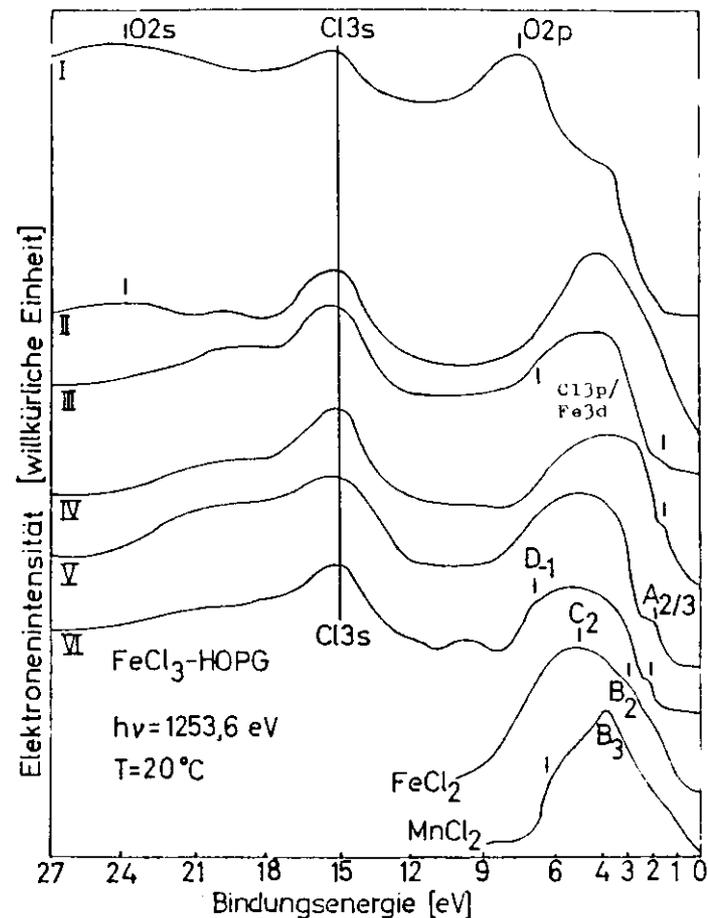


Abb.4.27 XPS-Spektren von FeCl_3 -HOPG (2.Stufe) bei verschiedenen Oberflächenbedingungen (vgl.Text) $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$, Raumtemperatur; XPS-Spektren von FeCl_2 und MnCl_2 (aus SIS74)

Dabei wurde in den Kurven I und II eine Verschiebung der Energieachse ($\leq 1,4$ eV) vorgenommen, um jeweils in allen Spektren erscheinende Maxima gleichen Ursprungs (Cl_{3s} , s.u.) auf gleiche Energien zu kalibrieren; diese beiden Spektren unterscheiden sich auch von den übrigen dadurch, daß sie noch die seit Einbringen der Probe ins Vakuum mechanisch unbehandelte (d.h. nicht gespaltene) Oberfläche besitzen. Kurve I entstand vor, Kurve II nach vorsichtigem Ausheizen der UHV-Apparatur ($T < 100^{\circ}C$, $t < 10$ h). Kurven III und IV erhielten wir wenige Minuten bzw. eine Stunde nach mechanischer Spaltung der Probe, Kurven V und VI ein bzw. fünf Tage nach der Spaltung.

Allein Kurve I zeigt ein deutlich von den anderen Kurven abweichendes Amplitudenbild, offenbar hervorgerufen durch die Sauerstoffbelegung der Oberfläche. Es zeigen sich Maxima, die wir auf O_{2s} - und O_{2p} -Elektronen zurückführen (auch O_{1s} ist als starkes Maximum zu registrieren, hier aber nicht gezeigt); der gemessene Bindungsenergieabstand beider Niveaus liegt zwar bei 16 eV, wie er für anionischen Sauerstoff bekannt ist (z.B. aus WGH73, HW73), das O_{2p} -Maximum bei 8 eV weicht aber in der Bindungsenergie von anderen Messungen für Sauerstoff in $3d$ -Metall-oxiden um 2 bis 3 eV ab (HW73, GJDK80, BCW77), so daß dies als Indiz für physisorbierten Sauerstoff angesehen werden kann. Diese Sauerstoffbelegung zeigt sich in Kurve II praktisch nur noch am O_{2s} -Maximum; O_{2p} verschwindet in der Flanke des bei etwa $E_B = 4$ eV liegenden Maximums.

Das bei 15 eV liegende Maximum (Kurven I bis VI) konnten wir durch Vergleich mit anderen Photoemissionsmessungen an Chloriden der $3d$ -Übergangsmetalle (HW73, SIS74, K76) dem Cl_{3s} -Niveau zuordnen. Das Maximum zwischen 3 und 6 eV Bindungsenergie rührt vermutlich aus sich überlagernden Cl_{3p} - und Fe_{3d} -Bändern her. Da Cl_{3p} -Maxima in XPS in etwa gleicher Intensität wie Cl_{3s} -Maxima erwartet werden (vgl. Tabellen für Wirkungsquerschnitte in CL78 und S76), ist der Anteil vom Cl_{3p} -Niveau in diesem Maximum wegen der Größe des Cl_{3s} -Maximums sicher nicht zu vernachlässigen gegenüber Fe_{3d} -Anteilen. Zusammen mit den (hier nicht gezeigten) hohen Elek-

tronenintensitäten von Cl_{2s} - und Cl_{2p} -Niveaus in XPS-Spektren, die wesentlich höher sind, als entsprechend der Zusammensetzung der Chloride ($FeCl_3, FeCl_2$) im Vergleich mit den Rumpfniveaus des Eisens ($2p, 3p$) zu erwarten sind, müssen wir für unsere Proben adsorbiertes Chlor annehmen. Die Probenoberfläche scheint also stark mit Chlor belegt zu sein. Dies paßt zu der Beobachtung, daß bei der Spaltung der Probe im Vakuum ein starker Chlordruckstoß auftrat, und entspricht auch der Zerfallsreaktion des $FeCl_3$.

Für den Bindungsenergiebereich von etwa 4 eV sind auch Strukturen von Eisen- $3d$ -Niveaus zu erwarten, wie sie Sakisaka et al. (SIS74) nachgewiesen hat und wie sie in Abb.4.27 für $MnCl_2$ und $FeCl_2$ eingezeichnet sind.

Die Kurven II bis VI weisen nahe 20 eV eine schwache Struktur auf, die von C_{2s} (vgl. Kap.4.3.2) herrühren könnte. Kurve VI (im Gegensatz zu den Kurven II bis V bei etwa $-100^{\circ}C$ aufgenommen) zeigt bei 10 eV ein kleines Maximum, dessen Ursache ungeklärt ist (O_{2p} scheidet wegen des im gleichen Spektrum fehlenden O_{2s} -Maximums aus; Adsorption von Sauerstoff ist allerdings bei diesen tiefen Temperaturen verstärkt zu erwarten).

Die Abb.4.28 (ohne Subtraktion von Sekundärelektronen) enthält in den Kurven VII bis X UPS-Spektren (He-I-Anregung) von $FeCl_3$ -Verbindungen mit natürlichem (VII) und HOPG-Graphit (VIII bis X) bei Zimmertemperatur. Die Kurven VIII bis X stammen jeweils von Probenoberflächen, die etwa gleich lange Zeit (1 d) nach der Spaltung des Kristalls untersucht wurden. Auch unmittelbar nach der Spaltung zeigten die Kurven keine andere Struktur.

Wie in XPS zeigen sich in UPS im Bereich von 2 bis 5 eV Bindungsenergie Photoelektronen, die wir wieder auf eine Überlagerung von Cl_{3p} - und Fe_{3d} -Niveaus zurückführen. Die Anteile der verschiedenen symmetrischen Niveaus lassen sich leider nicht trennen, da die relativen Wirkungsquerschnitte

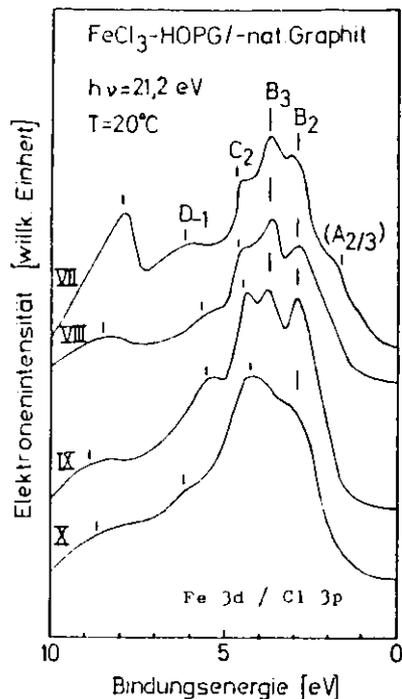


Abb.4.28
UPS-Spektren von
FeCl₃-HOPG/nat.Graphit
bei Raumtemperatur und
He-I-Anregung

zwischen XPS und UPS nicht stark voneinander abweichen (vgl. IKSNSKWS75; Gegenbeispiel NiO mit Ni3d/O2p-Niveaus bei EF75; mit der Photonenenergie nimmt hier auch der Anteil von 3d-Niveaus im Valenzbandspektrum zu).

Es lassen sich in dem starken Maximum vier Teilmaxima erkennen (benannt C₂, B₃, B₂, A_{2/3}), die in der Kurve X verbreitert (aber nicht verschoben) erscheinen (vermutlich infolge von partiellen Oberflächenladungen). Ein wesentlicher Unterschied zu den in Abschnitt 4.3.3 dargestellten UPS-Spektren besteht darin, daß hier keine Abhängigkeit der Energielagen der Maxima vom Polarwinkel des Analysators zur Probennormalen festgestellt werden konnte, auch dann nicht, wenn zwischen der Spaltung des Kristalls und dem Beginn der Messung nur einige Minuten lagen. Die Messung einer einzelnen Kurve benötigt etwa eine Minute. Wir fanden lediglich eine (hier nicht gezeichnete) leichte

Zunahme der Amplituden aller eben genannten Teilmaxima bei Polarwinkeln von etwa 35 bis 50 Grad, also in dem Bereich des beim uneingelagerten Graphits starken π -Bandmaximums, das hier vermutlich nur den Untergrund erhöht, ohne die Form des Spektrums zu bestimmen bzw. wesentlich zu ändern. Die fast vollständig fehlende Polarwinkelabhängigkeit der Elektronenspektren führen wir zusammen mit dem Fehlen von C2p-Maxima auf die (polykristalline) Belegung mit Stoffen zurück, die aus der in Kap.2 näher beschriebenen Zerfallsreaktion des FeCl₃ stammen.

Wie zuerst von Wertheim, Guggenheim und Hüfner (WGH73) nachgewiesen, zeigt sich in den Photoemissionsspektren von Ionenkristallen der 3d-Metallverbindungen eine Aufspaltung des 3d-Valenzbandes, die sich erklären läßt mit Hilfe von verschiedenen Endzuständen (nach der Photoionisation), die durch unterschiedliche Symmetrieeigenschaften im Kristallfeld angenommen werden können. Eine Berechnung dieser Symmetriezustände findet man z.B. bei Sugano et al. (STK70). Für Fe3d-Elektronen aus FeF₂ etwa finden die Autoren eine maximale Aufspaltung von 3 eV zwischen den möglichen Sextett- (⁶A₁) und Quartett- (⁴T₂) Zuständen des Eisenatoms mit der Elektronenkonfiguration 3d⁵ nach der Photoionisation (neutrales Eisen: 3d⁸; Fe²⁺: 3d⁶ u.d.A. daß 4s-Elektronen dabei nicht abgegeben werden und keine Hybridisierung auftritt). Weitere Beispiele für Kristallfeldaufspaltung bei Photoemissionsmessungen an Eisen-Verbindungen, speziell auch FeCl₃, findet man z.B. bei SIS74, EF75, IKSNSKWS75, K76 und GJDK80.

Bei Emission eines 3d-Elektrons aus einem Fe³⁺-Ion (3d⁵) bleiben vier Elektronen in der d-Schale (3d⁴); dies entspricht der Situation in MnCl₂, wo Mangan nach Elektronenemission ebenfalls diese Konfiguration aufweist. Da auch beide Chloride nahezu dieselbe Kristallstruktur bilden (vgl.Kap.2), ist damit zu rechnen, daß die Kristallfeldaufspaltung der Symmetriezustände des photoionisierten Fe³⁺-Ions (⁵T₂, ⁵E₁ : Quintettzustände, vgl. EF75, IKSNSKWS75) ähnlich der des Mn²⁺-Ions in MnCl₂ ist. Letztere ist - ebenso wie die von Fe²⁺ in FeCl₂ - von Ishii et al.(IKSNSKWS75) untersucht worden, sie wurde berechnet nach einer auch schon von Sugano et al. (STK70) benutzten Ligandenfeldmethode; die

berechnete Aufspaltung wurde aber auch experimentell in dieser Arbeit bestätigt durch Photoemission mit Synchrotronstrahlung der Anregungsenergien 40 bis 76 eV. Die aus dieser Arbeit übernommenen Spektren für FeCl_2 und MnCl_2 sind als Kurven XI und XII in Abb.4.29 zu finden. Die einzelnen Maxima sind bezeichnet mit A bis E; Indizes deuten auf die den Maxima von uns zugeordnete Ionenladung der Grundzustände (für Fe: +2 und +3 ($\text{Fe}^{3+} = \text{Mn}^{2+}$), für Cl: -1 und 0). Das Maximum D_{-1} führen die Autoren auf $\text{Cl}3p$ -Niveaus zurück, E soll ein Satellit der Maxima A_2 bis C_2 bzw. A_3 bis B_3 sein.

Bemerkenswert ist, daß in den von uns erhaltenen, entsprechenden Spektren VII bis IX die einzelnen Maxima deutlich voneinander getrennt sind, obwohl sie bis zu 0,8 eV dicht nebeneinander liegen. Bei Ishii et al. sind für die Teilmaxima des $3d$ -Bandes Halbwertsbreiten von 3eV angegeben (einschl. 0,5 eV Analysatorauflösung), die entsprechenden Maxima unserer Spektren weisen Halbwertsbreiten von nur etwa 1,5 bis 2,0 eV auf. Dieser Unterschied der Halbwertsbreiten ist also nicht allein auf die verschiedenen Analysatorauflösungen zurückzuführen, er kann auch Folge der unterschiedlichen Anregungsenergie sein.

Die $3d$ -Aufspaltung in FeCl_2 (A_2 - B_2 - C_2) beträgt 3 eV, in MnCl_2 knapp 2 eV (A_3 - B_3). Dies sollte neben den verschiedenen Grundzustandsenergien der jeweils stärksten Maxima (C_2/B_2 bzw. B_3) eine Unterscheidung zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} d.h. zwischen FeCl_2 und FeCl_3 an der Probenoberfläche ermöglichen.

Das ist auch tatsächlich der Fall, wie die in Abb.4.29 eingezeichnete Kurve XIII zeigt. Im Rahmen eines Fehlers von $\pm 0,2$ eV lassen sich die im UPS-Spektrum erscheinenden Teilmaxima zwischen 2 und 5 eV Bindungsenergie den kristallfeldaufgespaltenen Maxima von Fe^{2+} und Fe^{3+} zuordnen (wie dies durch entsprechende Bezeichnung auch schon in Abb.4.29 geschehen ist; die gestrichelten Verbindungslinien helfen dem Auge die Zuordnung, bedeuten nicht identische Bindungsenergien der verbundenen Maxima). Die Maxima A_2 bzw. A_3 erscheinen in den UPS-Spektren (mit

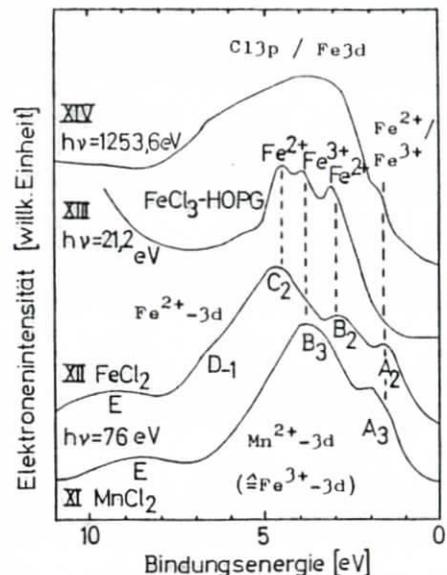


Abb.4.29
 XI/XII: $\text{MnCl}_2/\text{FeCl}_2$ -Spektren aus IKSNSKWS75 ($h\nu = 76$ eV)
 XIII: UPS an FeCl_3 -HOPG bei Raumtemperatur
 XIV: XPS an FeCl_3 -HOPG bei Raumtemperatur

Ausnahme von Kurve VII) nicht. Das Maximum D_{-1} ist in allen von uns gemessenen UPS-Spektren zu finden und stammt vermutlich von Cl^- im Chlorid.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Photoemissionsmessungen an FeCl_3 -HOPG-Proben bei Raumtemperatur starke Hinweise für sowohl FeCl_3 als auch FeCl_2 an der Probenoberfläche geben; das FeCl_2 bildet sich offenbar nach der mechanischen Spaltung des Kristalls innerhalb weniger Minuten durch den Zerfall des FeCl_3 . Wir haben in XPS auch Anzeichen für adsorbiertes Chlor gefunden. Auskunft über die Einlagerungsverbindung erhalten wir aus den Valenzbandspektren allerdings nicht. Daher erschien es uns auch nicht sinnvoll, bei Raumtemperatur die Rumpfniveaus von Eisen und Chlor näher zu untersuchen. Einzig das $\text{Cl}1s$ -Niveau, dessen Maximum im Elektronenspektrum von Atomen der Oberfläche nicht herrühren kann, könnte die Verbindung kennzeichnen.

Für eine Untersuchung der $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ -Belegung der Oberfläche mit Hilfe der Multipliettaufspaltung des $\text{Fe}3s$ -Niveaus (Methode nach CSC72) zur quantitativen Bestimmung der Anteile beider Wertigkeitsstufen des Eisens reichte die Elektronenintensität leider nicht aus.

4.3.4.2 Messungen bei gekühlter Probe

Die in Abschnitt 4.3.4.1 bei Zimmertemperatur der Probe behandelte hohe Zerfallsgeschwindigkeit des FeCl_3 läßt sich durch Abkühlen der Probe verringern. Wir benutzten flüssigen Stickstoff als Kühlmittel und erreichten damit etwa -100°C Probentemperatur. Das Messer (die Hasierklinge), das zur Spaltung der Probe benutzt wurde, ließ sich nicht im gleichen Maße kühlen und erwärmte daher während des Schneidevorganges die Oberfläche kurzzeitig wieder. Dies machte sich durch einen kurzzeitigen Chlordruckstoß während des Schneidens bemerkbar, konnte allerdings mit dem Thermoelement am Probenträger nicht registriert werden.

Durch die tiefere Temperatur wird die Adsorptionsrate für Fremdstoffe an der Oberfläche erhöht und entsprechend die maximal mögliche Meßzeit der Photoemissionsspektren verkürzt (≤ 20 min). Daher waren XPS-Spektren an kontaminationsfreier Oberfläche nicht durchführbar; außerdem war nur eine begrenzte Anzahl von Spaltungen an der vorhandenen Probe möglich, und es schien uns sinnvoller, dies für UPS-Spektren auszunutzen. Wegen der sich ergebenden höheren Meßgeschwindigkeit kam nur He-I-Anregung in Frage.

Abb.4.30 zeigt Elektronenspektren von FeCl_3 -Graphit (HOPG, zweite Stufe) bei -100°C ; Parameter ist der Polarwinkel im Bereich von 0 bis 65 Grad. Der Vergleich mit Abb.4.10 zeigt starke Ähnlichkeit. Für Polarwinkel zwischen 30 und 60 Grad ragt ein Maximum heraus, dessen Elektronen offenbar dem π -Band des Graphits entstammen. Daneben finden sich eine Reihe kleinerer Maxima und Schultern, die keine oder nur geringe Energiedispersion zeigen.

Das Energie-Impuls-Diagramm der Maxima aus Abb.4.30 ist in Abb.4.31 zu finden; die Teile a und b sind mit den Bandschemata des uneingelagerten Graphits nach WFP74 in den beiden Hauptsymmetrierichtungen ΓM und ΓK unterlegt, enthalten aber dieselben Meßpunkte. Der Vergleich mit entsprechenden Werten vom HOPG (Abb.4.11) zeigt, daß eine große Anzahl von Meßpunkten im Rahmen der jeweiligen flächenhaften Fehlerbereiche übereinstimmen; dies gilt ins-

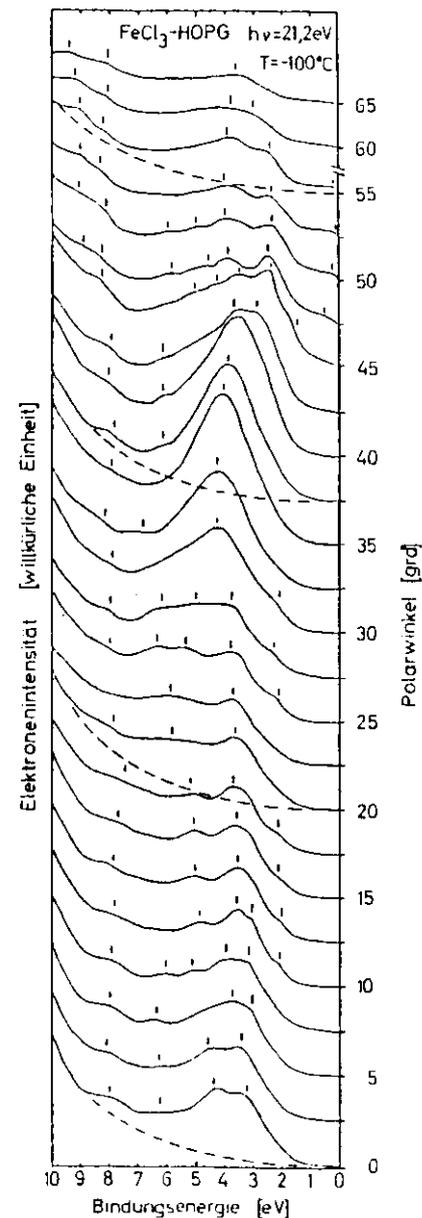


Abb.4.30 UPS-Spektren von FeCl_3 -HOPG bei He-I-Anregung; $T = -100^\circ\text{C}$

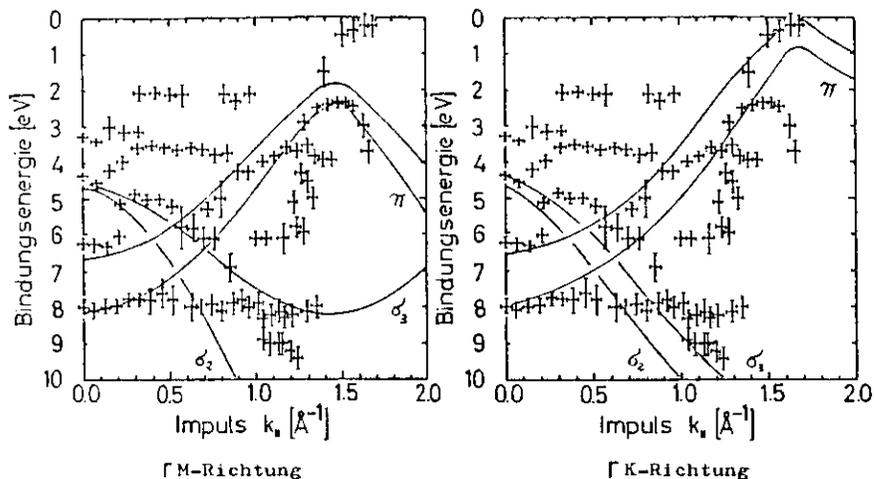


Abb. 4.31.a

Abb. 4.31.b

$E(k_{||})$ -Diagramm der Maxima in Abb. 4.30 mit den Valenzbändern des Graphits nach WFP74 in den Symmetrierichtungen ΓM und ΓK

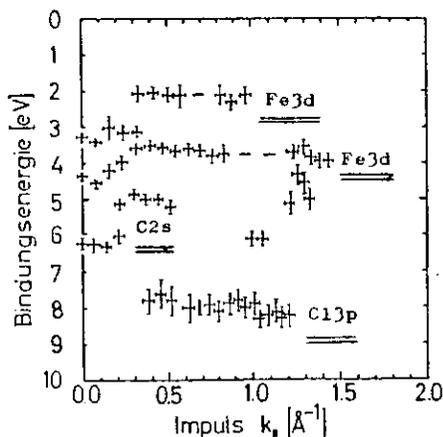


Abb. 4.31.c $E(k_{||})$ -Diagramm derjenigen Maxima in Abb. 4.30, die nicht von den ungestörten Graphitbändern stammen (vgl. Text)

besondere für die Meßpunkte an dem unteren π -Band in ΓM -Richtung. Allerdings liegen die Meßpunkte nicht so dicht wie am HOPG.

Am Impuls (M) liegen die gemessenen Bindungsenergien um $0,1 \pm 0,1$ eV unter denen am HOPG (vgl. auch Kap. 4.3.3); auch in ΓK -Richtung finden sich an der Brillouinzonengrenze (K) wieder Meßpunkte, die aber - abweichend vom HOPG - vorwiegend für Impulse unterhalb von (K) erscheinen und auch streng auf dem oberen π -Band liegen. Beim HOPG verläuft die Reihe der Meßpunkte vom oberen zum unteren π -Band bei wachsendem Impuls.

Wie beim HOPG lassen sich für $k_x > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ Meßpunkte des σ_3 -Bandes (ΓK -Richtung) finden, die hier aber nicht von so intensiven Maxima stammen und daher mit stärkeren Fehlern behaftet sind.

Die Abweichungen der Spektren in Abb. 4.30 von denen des HOPG lassen sich an Abb. 4.31c erkennen, wo im $E(k_{||})$ -Diagramm alle diejenigen Meßpunkte gelöscht sind, in deren Nähe auch beim HOPG Meßpunkte liegen. Die noch verbleibenden Meßpunkte lassen sich einteilen in zwei Arten. Die Meßpunkte erster Art liegen in der Nähe von Graphitbändern (wie eingezeichnet bei 5 und 6 eV Bindungsenergie), die beim HOPG und mit He-I-Anregung nicht erschienen sind. Diese Meßpunktfolgen besitzen Krümmungen und Lagen in der $E(k_{||})$ -Ebene, die auf die Zugehörigkeit zu Kohlenstoffvalenzniveaus hinweisen. Diese sind im übrigen ja praktisch ungestört, wie die oben beschriebenen Übereinstimmungen zeigen. Wenn diese Niveaus hier als Meßpunkte erscheinen, kann es in dieser Deutung nur darauf zurückzuführen sein, daß sich die Leitungsbänder an den Stellen der Endzustände nach der Photoanregung der Kohlenstoffelektronen durch die Einlagerung des Chlorids geändert haben (vgl. auch Bemerkungen zur Doppelmaximastruktur in Kap. 4.3.3), so daß entsprechende Übergänge möglich werden.

Eine Zugehörigkeit dieser Meßpunkte "erster Art" zu Valenzbändern der übrigen in der Verbindung vorhandenen Atome kann aber auch nicht ausgeschlossen werden; sie muß dagegen angenommen werden für die Meßpunkte "zweiter Art", in deren

Nähe kein Valenzband des ungestörten Graphits liegt. Diese Meßpunkte zeigen - abgesehen vom Bereich $k_{\parallel} < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $4 \text{ eV} \cong E_{\text{B}} \cong 5 \text{ eV}$ - kaum Dispersion. Wir ordnen die Meßpunkte auf den in Abb. 4.31.c nahezu waagerechten "Ketten" gemäß den Erläuterungen im Abschnitt 4.3.4.1 und entsprechend einem Vergleich mit theoretischen Bandstrukturen für FeCl_2 (AM80) den kristallfeldaufgespaltenen $\text{Fe}3\text{d}$ -Niveaus ($E_{\text{B}} = 2 \text{ eV}$ und $3 \dots 4 \text{ eV}$) und den $\text{Cl}3\text{p}$ -Niveaus ($E_{\text{B}} = 8 \text{ eV}$) aus anionischem Chlor zu. Die geringe Dispersion haben in der Rechnung von Antoci et al. (AM80) auch die $\text{Fe}3\text{d}$ -Bänder, allerdings nicht die $\text{Cl}3\text{p}$ -Bänder. Dennoch finden wir gerade für die dem $\text{Fe}3\text{d}$ -Niveau zugeschriebenen Meßpunkte für $k_{\parallel} < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{\parallel} > 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ steilen Bandverlauf; hier scheinen die im Bereich $0,4 \text{ \AA}^{-1} < k_{\parallel} < 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ sich überlagernden Bänder auseinanderzulaufen.

An dieser Stelle sei noch einmal an die begrenzte Vergleichbarkeit unserer Meßwerte im $E(k_{\parallel})$ -Diagramm mit Bandrechnungen für den Grundzustand erinnert. Diese Rechnungen zeigen die Wirkung des Kristallfeldes auf den Anregungszustand natürlich nicht. Im übrigen steht uns eine Bandrechnung allein für FeCl_2 , aber nicht für FeCl_3 zur Verfügung. Außerdem liegt das Chlorid in der Graphitverbindung in Schichtform vor im Unterschied zur Struktur des Chlorids im Festkörperzustand; dies schränkt die Vergleichbarkeit weiter ein. Trotz dieses Schichtaufbaus wird die Bandstruktur aber sicher nicht nur zweidimensional werden, so daß winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen hier nicht nach dem einfachen Prinzip wie beim Graphit ausgewertet werden können. Wegen der Eigenschaft unserer Graphitverbindung auf HOPG, keine makroskopische azimutale Orientierung zu besitzen, können wir aber auch nicht durch Bestimmung der Hauptsymmetrierichtungen wie beim Graphit entsprechende weitere Information gewinnen, um eine Analyse so zu versuchen, wie sie bei dreidimensionalen Bandstrukturen üblich ist.

Die UPS-Messungen an FeCl_3 -Graphit (HOPG) haben also gezeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die mit HeI-Anregung darstellbaren Valenzbänder des Graphits ungestört sind; nahe dem (M)-Punkt sind die Bindungsenergien leicht vermindert (um $0,1 \text{ eV}$). Es treten in den Spektren auch Maxima auf, die ebenfalls den ungestörten Graphitvalenzbändern zugerechnet werden können, aber beim HOPG nicht erscheinen. Darin sehen wir ein Anzeichen für eine durch die Einlagerung des Chlorides erfolgte Änderung der Leitungsbandstruktur des Graphits. Sonstige Meßpunkte rühren von $\text{Fe}3\text{d}$ - und $\text{Cl}3\text{p}$ -Niveaus her; sie zeigen bis auf einige Ausnahmen kaum Dispersion. $\text{Fe}3\text{d}$ -Niveaus haben in diesen dispersionsarmen Bereichen Bindungsenergien von $2,1$ bis $2,3 \text{ eV}$ und $3,5$ bis $3,8 \text{ eV}$. Dies führt durch Vergleich mit Abb. 4.29 und den im zugehörigen Text gemachten Erläuterungen zu dem Schluß, daß Fe^{3+} (von FeCl_3) ohne meßbare Anteile von Fe^{2+} die beiden $\text{Fe}3\text{d}$ -Maxima (in Abb. 4.29 A_3 und B_3 genannt) hervorruft. FeCl_2 befindet sich also nicht in der Verbindung, wie gemäß den Präparationsbedingungen der Probe auch nicht anders zu erwarten ist.

Die bei den MnCl_2 - und CoCl_2 -Verbindungen des Graphits gefundene Doppelmaximastruktur an den π -Bändern gibt es beim FeCl_3 -HOPG nicht. Dies läßt die Vermutung zu, daß die in Kap. 4.3.3 zur Diskussion gestellte Deutung b) für die Doppelmaxima eher zutrifft als Deutung a), weil auch beim FeCl_3 -Graphit eine ähnliche Änderung der Leitungsbandstruktur zur Darstellung beider aufgespaltenen π -Valenzbänder führen sollte.

Ein hier nicht gezeigtes XPS-Spektrum des FeCl_3 -HOPG, das unmittelbar nach einer Probenspaltung mit kurzer Meßzeit und entsprechend schlechtem Signal-/Rausch-Verhältnis gemacht wurde, enthält Maxima von $\text{Cl}2\text{s}$ und $\text{Cl}2\text{p}$ mit demselben Intensitätsverhältnis zum $\text{Cl}1\text{s}$ -Maximum wie beim FeCl_3 -Graphit bei Zimmertemperatur. Hier wie dort (vgl. voriges Kapitel) besitzt die Oberfläche also eine Belegung mit adsorbiertem Chlor; diese These wird unterstützt von den $\text{Cl}3\text{p}$ -Maxima in den eben

besprochenen Spektren, die dort - entgegen den Erwartungen aus der Bandstrukturberechnung - nur wenig Dispersion zeigen. Der Vergleich mit dem Kapitel 4.3.4.1 läßt daher die Vermutung zu, daß sich bei beiden Untersuchungstemperaturen des FeCl_3 -Graphits adsorbiertes Chlor an der Oberfläche befindet, das auch schon auf der nicht-gespaltenen Oberfläche liegt (vgl. Kurven I bis VI in Abb.4.27). Aber nicht diese Chlorschicht zerstört die Periodizität längs der Oberfläche, die Voraussetzung für winkelabhängige Photoelektronenspektren ist, sondern die sich bei Zimmertemperatur minutenschnell gebildete Schicht aus Eisenchloriden, die vermutlich polykristallin vorliegt. Diese Schicht verhindert eine Untersuchung der Bandstruktur der Graphitverbindung bei Zimmertemperatur; dies ist erst bei -100°C möglich, führt aber nicht in allen Fällen registrierter Maxima zu einer eindeutigen Zuordnung der Meßwerte zu berechneten Bändern der beteiligten Stoffe. Das Valenzband des Graphits erscheint fast ungeändert, für Änderungen des Leitungsbandes gibt es Hinweise.

Zum Abschluß unserer experimentellen Ergebnisse seien diese in Beziehung gesetzt zu denen anderer Autoren, die z.T. ebenfalls mit Photoemission erhalten wurden.

An Graphiteinlagerungsverbindungen sind erst in jüngster Zeit Photoemissionsuntersuchungen gemacht worden; zumeist wurden dabei Alkali-Graphitverbindungen betrachtet (EGPF80, OPG 79, OPHG80, SB80/2, WAB80), in einer Veröffentlichung auch Metallchlorid-Graphitverbindungen (FeCl_3 und CuCl_2) (WAG80), dort aber nur in XPS die Rumpfniveaus ohne das Valenzband; letzteres wurde in XPS (WAB80, SB 80/2), in UPS (OPG79, OPHG80) sowie mit VUV-Synchrotronstrahlung (EGPF80) untersucht - aber eben nur an Alkali-Graphitverbindungen.

Übereinstimmend berichten die Autoren von einer Erhöhung der Fermienergie zwischen 1 und 2 eV für die Alkaliverbindungen der ersten Stufe, die Näherung des rigid-band-shifts gilt nur begrenzt, wie für Valenzbänder gezeigt wurde (EGPF80); bei einigen Verbindungen (mit K, Cs, Rb) findet man dicht unterhalb der Fermienergie eine hohe Zustands-

dichte der Elektronen, die auf Alkali-s-Bänder zurückgeführt werden (OPHG80).

Speziell für FeCl_3 -Graphit der angenähert ersten Stufe ($\text{C}_{6,6}\text{FeCl}_3$) ist mit einer anderen Methode als der Photoemission die Absenkung der Fermienergie um $-0,9 \pm 0,1$ eV (MR79, RR79, MR80, Elektronenverluste) bestimmt worden; man fand ein 1 eV- Verlustplasmon unterhalb der Primärenergie der Elektronen (RR79), dessen Dispersion mit der angegebenen Verschiebung von E_F unter der Annahme einer festen, in sich unveränderten Bandstruktur verträglich ist (MR80); eine nahe dem Cls-Verlust erscheinende Struktur (MR79) wird auf ein Exciton zurückgeführt, das durch den Ladungstransfer vom Graphit auf die FeCl_3 -Schicht entsteht und dessen Breite ΔE_F angeben soll.

Wir haben in unseren UPS-Messungen an FeCl_3 -Graphit der zweiten Verbindungsstufe innerhalb des Meßfensters eine Abnahme der Bindungsenergie bestätigen können um $-0,1 \pm 0,1$ eV, bei MnCl_2 - und CoCl_2 -Verbindungen um $-0,1$ bis $-0,2$ eV; die Bänder verhalten sich starr gemäß dem rigid-band-shift-Modell. Es liegen für Graphitverbindungen bisher keine Untersuchungen über diese Änderung der Bindungsenergie als Funktion der Verbindungsstufen vor. Unsere Ergebnisse in dieser Hinsicht stimmen aber überein mit einer Bemerkung in WAG 80, wo für eine CuCl_2 -Verbindung von etwa zweiter Stufe eine Abnahme der Bindungsenergie des Cls-Maximums um 0,2 eV bzgl. E_F gemessen wurde, in der FeCl_3 -Verbindung erster Stufe um 0,8 eV, was von den Autoren als konsistent mit den Werten für ΔE_F aus Energieverlustmessungen angesehen wird, obwohl einige dieser Autoren in einer anderen Veröffentlichung (WAB80) die Bedeutung der gegenüber dem Graphit in seinen Verbindungen stark wachsenden Relaxationseffekte (screening) an Rumpfniveaus wegen der erhöhten Zustandsdichte der Ladungsträger an der (neuen) Fermienergie betonen. Dies führt bei LiC_6 (erste Stufe) dazu, daß die postulierte Erhöhung von E_F um 1,6 eV nur zu 0,8 eV am Cls-Maximum meßbar sein soll (WAB80). Übertragen auf FeCl_3 -Graphit darf man daher erwarten, daß sowohl die Absenkung der Fermienergie als

auch die Verstärkung der Relaxation im gleichen Sinne wirken, und daher die gemessenen Verschiebungen beide Anteile beinhalten.

Tatsächlich fanden wir bei XPS-Messungen für die FeCl_3 -Graphitverbindung zweiter Stufe (bei Raumtemperatur) eine Abnahme der Bindungsenergie des $\text{Cl}1s$ -Maximums um $0,8 \pm 0,1$ eV - genau wie Wertheim et al. (WAGC80) es für die erste Stufe angaben. Im Gegensatz zu den genannten Autoren deuten wir dies aber als Summe der Verschiebung der Fermienergie ($\leq - 0,2$ eV) und Erhöhung der Abschirmung (Relaxation) ($\geq - 0,6$ eV), und nicht als Folge der gesunkenen Fermienergie allein.

Die Autoren von WAGC80 zeigen für die $\text{Cl}2p$ -Maxima (neben der Aufspaltung $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ mit $\Delta E = 1,5$ eV) eine Doppelmaximastruktur im Abstand von 1 eV, die sie auf zwei Arten von Chloratomen zurückführen. Diese sollen sich dadurch unterscheiden, daß die ihnen jeweils benachbarte Oktaederlücke des Chlorgerüsts mit einem Metallatom gefüllt oder leer ist. Die "bridging"-Chloratome mit dem Metallatom als Nachbarn haben danach eine geringere Bindungsenergie als die "terminal"-Chloratome. Die letzteren sollen allein Träger der negativen Ladung sein, die vom Graphit stammt (das fehlende Metallatom senkt die Elektronenzahl um 0,5 pro Chlorion, der Ladungsübertrag vom Graphit erhöht sie zwar wieder, aber nur um 0,1). Dies wurde geschlossen, weil sich im $\text{Fe}2p$ -Spektrum kein Anzeichen für Fe^{2+} , sondern nur für Fe^{3+} finden ließ, zumindest hinsichtlich der gemessenen Bindungsenergien; diese Ergebnisse (anscheinend bei Raumtemperatur erhalten!) stehen mit unseren aus den UPS-Messungen bei Raumtemperatur in Widerspruch, die starke Hinweise auf Fe^{2+} geben ebenso wie auf eine Oberflächenbelegung der Graphitverbindung mit FeCl_2 , FeCl_3 und Cl_2 (vgl. Abb. 4.27-29). Die bei WAGC80 gefundene Aufspaltung der $\text{Cl}2p$ -Niveaus könnte daher auch infolge der in dieser "Verschmutzungsschicht" vorhandenen verschieden umgebenen Chloratome entstanden sein. Im übrigen zeigt das $\text{Cl}2p$ -Spektrum in WAGC 80 einer CuCl_2 -Verbindung, für die auch das Vorhandensein von

freien Oktaederlücken des Chlorgitters postuliert wird, diese Doppelstruktur nicht. Bei CuCl_2 ist auch nicht in dem beim FeCl_3 beobachteten Ausmaß mit einem Zerfall des Chlorids zu rechnen, daher auch nicht mit einer entsprechend veränderten Probenoberfläche.

Andererseits ist die Grundidee in WAGC80 wohl richtig, die freien Oktaederplätze als Ort der vom Graphit auf das Chlorid transferierten Ladung anzusehen und daher auch als notwendig für die Einlagerung überhaupt. Dies wird durch experimentelle Hinweise insoweit unterstützt, als sich Chloride des Typs MeCl_2 in Graphit tatsächlich nicht einzulagern scheinen. Stets ist eine Bruttozusammensetzung des Chlorids (in einer Elementaranalyse bestimmbar) von MeCl_{2+x} , $x > 0$, zu finden, was dem Auftreten unbesetzter Oktaederlücken entspricht.

Eine von Schlögl und Böhm (SB80/1) vorgestellte neue Methode ermöglicht die Herstellung von Graphitverbindungen mit einer Vielzahl von Chloriden, unter anderem auch FeCl_3 -Graphit. Dies erfolgt hier in einer flüssigen Mischung der Chloride mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, die einer UV-Bestrahlung ausgesetzt sind.

Als Kennzeichen für die erfolgte Einlagerung der Chloride nach diesem Verfahren wird in XPS-Spektren die Aufspaltung des $\text{Cl}1s$ -Maximums in zwei Teilmaxima im Energieabstand bis zu 3 eV angesehen (SB80/2). Dies zeigt sich an einer Vielzahl von Verbindungen bei genügend tiefen Temperaturen, bei FeCl_3 -Graphit erst unterhalb von 100 K (Schlögl, persönliche Mitteilung).

Unsere Messungen konnten diese Aufspaltung nicht bestätigen, wir erreichten allerdings auch nicht so tiefe Temperaturen. Dennoch können wir bei unseren Messungen an der gekühlten FeCl_3 -Probe davon ausgehen, daß die Verbindung nicht zerfallen ist an der Oberfläche, das nicht aufgespaltene $\text{Cl}1s$ -Signal im XPS-Spektrum also tatsächlich aus der Verbindung stammt.

Die neue Präparationsmethode hat neben dem großen Vorteil,

Chloride in den Graphit bringen zu können, mit denen dies in der Gasphase nicht oder nur viel langsamer gelingt, leider noch den Nachteil, daß auch die Lösungsmittel miteingelagert zu sein scheinen (Schlögl, persönliche Mitteilung). Das läßt vermuten, daß die beobachteten C1s-Doppelmaxima auch auf Phasenübergänge oder Phasentrennungen bei tiefen Temperaturen in dem System Graphit-Chlorid-Lösungsmittel zurückzuführen sein könnten.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Untersuchungen an Graphit und Graphiteinlagerungsverbindungen mit einigen 3d-Metallchloriden, die mit Hilfe der Methode der winkelabhängigen Photoemission erhalten worden sind.

Die beste Anpassung der Graphitproben an die verwendete Meßtechnik konnte von Verbindungen auf der Grundlage des HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) erhofft werden; die bereits vorhandenen Proben auf der Basis des natürlichen Graphits waren zu klein, um von ihnen Elektrospektren ohne Störungen durch den Probenträger erwarten zu können.

Daher wurde eine Reihe von Einlagerungsexperimenten durchgeführt, die neben HOPG auch andere Sorten pyrolytischen Graphits verwendeten. Für HOPG gelang uns die Herstellung einer geordneten Verbindung zweiter Stufe mit FeCl_3 . Bei den pyrolytischen Graphitsorten erhielt man andere Verbindungsstufen in FeCl_3 -Graphit als mit natürlichem Graphit unter gleichen Reaktionsbedingungen, die Verbindung zweiter Stufe war bevorzugt. MnCl_2 und CoCl_2 bildeten mit pyrolytischen Graphitsorten keine Verbindungen niedriger Stufe. Für Photoemissionsmessungen an diesen Verbindungen mußten daher die bereits vorhandenen Proben aus natürlichem Graphit verwendet werden.

Der uneingelagerte Graphit (natürlicher Graphit und HOPG) wurde ausführlich in winkelaufgelöster UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) untersucht. Dabei ließen sich (am HOPG) alle σ - und π -Valenzbänder in guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren nachweisen. σ -Bänder zeigten eine Dispersion der Bindungsenergien E_B bis zu 10 eV, das π -Band bis zu 5 eV (He-II-Anregung, $h\nu = 40,8$ eV).

Wegen der beim HOPG makroskopisch nicht vorhandenen hexagonalen Graphitsymmetrie ist hier eine Zuordnung einzelner Meßwerte zu Symmetrierichtungen der idealen Kristallstruk-

tur nicht immer möglich. Die Verwendung verschiedener Anregungsenergien (neben He-II auch He-I mit $h\nu = 21,2$ eV) zeigt die Bedeutung von Endzustandseffekten für Auftreten und Energielage von Photoelektronenmaxima. Mit He-II-Anregung lassen sich neben Zuständen der ersten Brillouinzone auch solche der zweiten darstellen. Die beste Übereinstimmung der Photoemissionsdaten für Graphit mit verschiedenen Bandstrukturberechnungen läßt sich zu einer von Willis et al. (WFP74) angegebenen Bandstruktur herstellen (Energieabweichungen bleiben unter 0,6 eV).

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal von UPS-Messungen an natürlichem Graphit berichtet. Diese gestatten zwar nur einen recht eng begrenzten Einblick in die Valenzbandstruktur ($E_B \leq 4$ eV), zeigen aber doch, daß der natürliche Graphit - abgesehen von der geringen Probengröße - doch in mancher Hinsicht geeigneter ist als HOPG für Vergleiche von Photoemissionsdaten mit Bandstrukturberechnungen. Dies ergibt sich aus Abweichungen von entsprechenden Untersuchungen an HOPG hinsichtlich der Impulsabhängigkeit von Maxima in den Elektronenspektren und wegen der am natürlichen Graphit auch makroskopisch darstellbaren Hexagonalität der Kristallstruktur.

Messungen mit XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) an HOPG wurden zur Kontrolle der Oberflächenreinheit bzw. -zusammensetzung durchgeführt und bestätigten den aus der Literatur bekannten Wert der Bindungsenergie des Cls-Niveaus von 284,4 +/- 0,1 eV sowie die asymmetrische Linienform des Photomaximums.

Die Verbindungen des CoCl_2 und MnCl_2 mit natürlichem Graphit weisen in den UPS-Spektren kaum dispergierende Doppelmaxima auf ($\Delta E_B = 0,4$ bis 0,6 eV, Dispersion ca. 0,1 eV), die im $E(k_{\parallel})$ -Diagramm nahe der Brillouinzonengrenze am π -Band des uneingelagerten Graphits liegen. Mögliche Ursachen für diese Erscheinung werden diskutiert (Änderung des Valenz- und Leitungsbandes des Graphits, Photoelektronen aus 3d-Metallbändern). Eine Entscheidung kann wegen fehlender Information für andere $E(k_{\parallel})$ -Werte nicht getroffen werden.

Bei der Verbindung des HOPG mit FeCl_3 zeigt sich, daß bei Raumtemperatur der Zerfallsprozeß des an den Oberflächen vorhandenen FeCl_3 zu FeCl_2 und Cl_2 stets schneller abläuft als die Photoemissionsmessungen. Hier lassen sich in XPS starke Signale von Valenzband- und Rumpfniveaus der Chloratome finden, die wir auf adsorbiertes Chlor zurückführen. UPS-Spektren weisen nebeneinander vorliegend kristallfeldaufgespaltene 3d-Bandmaxima von zwei- und dreiwertigen Eisenionen auf. Bei Lagerung der Probe im Ultrahochvakuum nimmt die zunächst vorhandene Belegung mit Sauerstoff ab, die Chlorbelegung bleibt bestehen.

Eine Kühlung der FeCl_3 -Verbindung auf ca. - 100 °C bremst den beschriebenen Zerfall des Chlorids und ermöglicht UPS-Messungen, die tatsächlich die Bandstruktur der Verbindung abbilden, ohne durch Fremdschichten an der Oberfläche wesentlich verändert zu sein. Man findet fast ungestörte Valenzbänder des Graphits neben 3d-Bändern von dreiwertigen Eisenionen und neben Signalen von 3p-Niveaus des Chlors. Anzeichen dafür, daß sich neben dem dreiwertigen auch zweiwertiges Eisen in der Verbindung befindet, gibt es nicht.

Ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen für FeCl_3 ist nicht möglich, da es sie in der Literatur nicht gibt. Lediglich für FeCl_2 findet man eine Berechnung (AM80).

Der auch bei gekühlten Proben während der mechanischen Spaltung auftretende Chlordruckstoß legt die Vermutung nahe, daß Chlor miteingelagert worden ist; dies läßt sich direkt aus den Elektronenspektren aber nicht schließen.

Die vorliegende Arbeit stellt die ersten Photoemissionsvalenzbandmessungen an Graphitverbindungen mit 3d-Metallchloriden vor. Unter geeigneten Annahmen (z.B. über die Angleichung der Fermienergien der Probe und des Analysators) läßt sich schließen, daß die Fermienergien der Verbindungen gegenüber dem uneingelagerten Graphit sinken. Dies ist wegen des in anderen Experimenten gefundenen Ladungstransfers von den Graphit- zu den Chlorid-Schichten auch so zu

erwarten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung des möglichen Einflusses der Dispersion der Bänder in k_z -Richtung ($\Delta E_B \leq 0,5$ eV) bleiben die untersuchten Valenzbänder des Graphits in ihrer Form erhalten. Überlagerungseffekte mit Bändern der Atome des Chlorids treten nicht hervor.

Die Graphiteinlagerungsverbindungen mit 3d-Metallchloriden weisen stets - auch bei sog. geordneten Verbindungen - starke Abweichungen von idealen periodischen Kristallstrukturen auf. Daher wird ein Vergleich von Photoemissionsspektren mit Bandrechnungen immer nur begrenzt möglich sein, da solche Rechnungen üblicherweise von idealer Periodizität der Kristallstruktur ausgehen. Selbst diese Rechnungen existieren für die hier untersuchten Graphitverbindungen noch nicht.

Voraussetzung für weitere Photoemissionsuntersuchungen an der in dieser Arbeit betrachteten Verbindungsklasse des Graphits sollte es sein, Proben mit Eigenschaften zu verwenden, die der Meßmethode besser angepaßt sind. Insbesondere sollten Zerfallsreaktionen wie am FeCl_3 -Graphit ausgeschlossen sein.

Ob es allerdings möglich sein wird, z.B. MnCl_2 - oder CoCl_2 -HOPG in einer Verbindung geordneter und niedriger Stufe überhaupt zu präparieren, bleibt ungewiß, da sich eine entsprechende Präparation mit natürlichem Graphit bereits als schwierig herausgestellt hat (H78). Erste Untersuchungen an derartigen Verbindungen mit den für die Photoemissionstechnik verträglichen Eigenschaften könnten z.B. klären, welche der Deutungsmöglichkeiten für die Effekte bei den UPS-Spektren der entsprechenden Graphitverbindungen zutrifft.

Literaturverzeichnis

- AM 80 S.Antoci, L.Mihich, Phys.Rev.B21, 3383 (1980)
- AT 77 P.M.Th.M.van Attekum, J.M.Trooster, J.El.Spectr. 11, 363 (1977)
- AT 80 P.M.Th.M.van Attekum, J.M.Trooster, J.El.Spectr. 18, 135 (1980)
- AW 79 P.M.Th.M.van Attekum, G.K.Wertheim, Phys.Rev.Ltr. 43, 1896 (1979)
- BCW 77 C.R.Brundle, T.J.Chuang, K.Wandelt, Surf.Sci. 68, 459 (1977)
- BHB 77 A.Bianconi, S.B.M.Hagström, R.Z.Bachrach, Phys.Rev. B16, 5543 (1977)
- BP 67 F.Bassani, G.P.Parravicini, Nuovo Cimento 50B, 95 (1967)
- BS 64 C.N.Berglund, W.E.Spicer, Phys.Rev. 136, A1030 und A1044 (1964)
- BS 80 I.P.Batra, L.Samuelson, Synth.Metals 1, 233 (1980)
- CI 56 J.M.Cowley, J.A.Ibers, Acta Cryst. 2, 421 (1956)
- CL 78 M.Cardona, L.Ley (Herausgeber), Photoemission in Solids, Vol.I, Springer Berlin 1978
- CL 79 M.Cardona, L.Ley (Herausgeber), Photoemission in Solids, Vol.II, Springer Berlin 1979
- CSC 72 J.C.Carver, G.K.Schweitzer, T.A.Carlson, J.Chem.Phys. 57, 973 (1972)
- DD 79 M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, in L 79/2
- DH 69 N.Daumas, A.Hérold, Compt.Rend. C268, 373 (1969)
- EF 75 D.E.Eastman, J.L.Freeouf, Phys.Rev.Ltr. 34, 395 (1975)
- EGPF 80 W.Eberhardt, I.T.McGovern, E.W.Plummer, J.E.Fischer, Phys.Rev.Ltr. 44, 200 (1980)
- FKLCPS 74 F.R.McFeely, S.P.Kowalczyk, L.Ley, R.G.Cavell, R.A.Pollak, D.A.Shirley, Phys.Rev. B9, 5268 (1974)
- FT 78 J.E.Fischer, T.E.Thompson, Physics Today, Nr.7, 36 (1978)
- G 74 W.Gudat, Interner Bericht DESY F41-74/10, (1974) Dissertationsschrift
- GAK 64 G.W.Gobeli, F.G.Allen, E.O.Kane, Phys.Rev.Ltr 12, 94 (1964)
- GJDK 80 G.Grenet, Y.Jugnet, Tran Minh Duc, M.Kibler J.Chem.Phys. 72, 218 (1980)
- GK 79 W.D.Grobman, E.E.Koch, in CL 79
- GLC 78 T.Grandké, L.Ley, M.Cardona, Phys.Rev. B18, 3847 (1978)
- H 68 J.G.Hooley, Carbon 6, 681 (1968)
- H 72 D.Hohlwein, Dissertationsschrift Hamburg(1972)

- II 75 J.G.Hooley, Carbon 13, 469 (1975)
II 78 R.Heinrich, Dissertationsschrift Hamburg (1978)
IIB 67 J.G.Hooley, M.Bartlett, Carbon 2, 417 (1967)
HM 74 D.Hohlwein, W.Metz, Z.f.Krist. 119, 279 (1974)
HRG 78 N.A.W.Holzwarth, S.Rabii, L.A.Girifalco, Phys.Rev. B18, 5190 (1978)
HUIS 79 D.M.Hwang, M.Utlaut, M.S.Isaacson, S.A.Solin, Phys.Rev.Ltr. 43, 882 (1979)
HW 73 S.Hufner, G.K.Wertheim, Phys.Rev. B8, 4857 (1973)
I 80 M.Iwan, Dissertationsschrift Hamburg 1980
IKSNS- T.Ishii, S.Kono, S.Suzuki, I.Nagakura, T.Sagawa, KWS 75 R.Kato, M.Watanabe, S.Sato, Phys.Rev. B12, 4320 (1975)
ITT 80 Y.Jye, O.Takahashi, S.Tanuma, Sol.State Comm. 33, 1071 (1980)
K 71 R.Klucker, Dissertationsschrift München 1971
K 70 S.P.Kowalczyk, Dissertationsschrift Berkeley (1976)
K 78 B.Knorr, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1978)
KF 75 M.O.Krause, J.G.Ferreira, J.Phys.(GB) B8, 2007 (1975)
KHG 69 A.Knappwost, D.Hohlwein, F.D.Grigutsch, Angew.Chem. 2, 333 (1969)
KM 69 A.Knappwost, W.Metz, Z.Phys.Chem.N.F. 64, 178 (1969)
L 79 L.F.Ley, J.El.Spectr. 15, 329 (1979)
L 79/2 F.Lévy (Herausgeber), Intercalated Materials, Reidel (NL) (1979)
LH 71 I.Lindau, S.B.Hagström, J.Phys.(GB) E4, 93b (1971)
M 73 A.W.Moore, Chemistry and Physics of Carbon, Vol.11, New York (1973)
M 79 G.E.Muilenberg (Herausgeber), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (Perkin-Elmer Corp.) Eden Prairie Minn. USA (1979)
MCKD 80 E.Mendez, T.C.Chieu, N.Kambe, M.S.Dresselhaus, Sol.State Comm. 33, 837 (1980)
MH 75 W.Metz, D.Hohlwein, Carbon 13, 84 (1975)
MH 75/2 W.Metz, D.Hohlwein, Carbon 13, 87 (1975)
MR 79 E.J.Mele, J.J.Ritsko, Phys.Rev.Ltr. 43, 68 (1979)
NR 80 E.J.Mele, J.J.Ritsko, Sol.State Comm. 33, 937 (1980)
NS 75 W.Metz, E.J.Schulze, Z.f.Krist. 142, 409 (1975)
NS 78 W.Metz, G.Schoppen, Carbon 16, 303 (1978)
OPG 79 P.Oelhafen, P.Pfluger, H.-J.Güntherodt, Sol.State Comm. 32, 885 (1979)
OPHG 80 P.Oelhafen, P.Pfluger, E.Hauser, H.-J.Güntherodt, Phys.Rev.Ltr. 44, 197 (1980)

- OSTT 79 K.Ohhashi, T.Shinja, T.Takada, I.Tsujikawa, J.de Physique (F) C2, 269 (1979)
OT 74 K.Ohhashi, I.Tsujikawa, J.Phys.Soc.Jpn. 36, 980 und 37, 63 (1974)
OTI 79 K.Ohhashi, I.Tsujikawa, H.Inokuchi, Annual Review of Institute for Molecular Science, Myodaiji, Japan, 100 (1979)
PE 70 G.S.Painter, D.E.Ellis, Phys.Rev. B1, 4747 (1970)
PZ 79 Redaktion von: Physik in unserer Zeit, Nr.5, 131 (1979)
RH 78 P.Rennert, N.V.Hung, Exp.Technik.d.Phys. 26, 151 (1978)
RR 79 J.J.Ritsko, M.J.Rice, Phys.Rev.Ltr. 42, 666 (1979)
RS 40 W.Rüdorff, H.Schulz, Z.Allg.Anorg.Chem. 245, 121 (1940)
S 1841 C.Schafhäuti, J.f.prakt.Chemie XXI, 2, 9 (1841)
S 76 J.H.Scofield, J.El.Spectr. 8, 129 (1976)
S 77 N.J.Shevchik, Phys.Rev. B16, 3428 (1977)
S 78 G.Schoppen, Dissertationsschrift Hamburg 1978
S 78/2 D.A.Shirley, in CL 78
SA 65 F.J.Saizano, S.Aronson, J.Chem.Phys. 44, 4320 (1965)
SB 80/1 R.Schlögl, H.P.Boehm, Proceedings of Conference Carbon 80, Baden-Baden, 114 (1980)
SB 80/2 R.Schlögl, H.P.Boehm, Proceedings of Conference Carbon 80, Baden-Baden, 89 (1980)
SH 79 S.A.Safran, D.R.Hamann, Phys.Rev.Ltr. 42, 1410 (1979)
SIS 74 Y.Sakisaka, T.Ishii, T.Sagawa, J.Phys.Soc.Jpn., 16, 1372 (1974)
SL 77 M.A.Smith, L.L.Levenson, Phys.Rev B16, 2973 (1977)
SMSM 77 G.Schoppen, H.Meyer-Spasche, L.Siemsglüss, W.Metz, Mat.Sci.Eng. 31, 115 (1977)
SN 77 I.L.Spain, D.J.Nagel, Mat.Sci.Eng. 31, 183 (1977)
STK 70 S.Sugano, Y.Tanabe, H.Kamimura, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, New York (1970)
SW 58 J.C.Slonczewski, P.R.Weiss, Phys.Rev. 102, 272 (1958)
TIAM 79 K.Tsutsumi, Y.Iwasaki, O.Aita, K.Ichikawa, T.Watanabe, J.Phys.Soc.Jpn. 47, 1920 (1979)
U 72 A.R.Ubbelohde, Proc.Roy.Soc.(GB) A327, 289 (1972)
U 79 A.R.Ubbelohde, Synth.Metals 1, 13 (1979)
ULDD 79 C.Underhill, S.Y.Leung, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, Sol.State Comm. 29, 769 (1979)
W 76 P.M.Williams, Nuovo Cimento 15, 216 (1976)
WAB 80 G.K.Wertheim, P.M.Th.M.van Attekum, S.Basu, Sol.State Comm. 32, 1127 (1980)
WAGC 80 G.K.Wertheim, P.M.Th.M.van Attekum, H.J.Guggenheim, K.E.Clements, Sol.State Comm. 33, 809 (1980)

- WFP 74 R.F.Willis, B.Fitton, G.S.Painter, Phys.Rev. B9,
1926 (1974)
- WGH 73 G.K.Aertheim, H.J.Guggenheim, S.Hüfner,
Phys.Rev.Ltr. 30, 1050 (1973)
- WKHFNH 78 H.R.Weinberger, J.Kaufer, A.J.Hoeger, J.E.Fischer,
M.Moran, N.A.W.Holzwarth, Phys.Rev.Ltr. 41, 1417 (1978)
- WLV 75 P.M.Williams, D.Latham, J.Wood, J.EI.Spectr.
I, 281 (1975)
- WVHV 80 R.Wachnik, R.Vangelisti, E.McTae, A.Héroid,
F.L.Vogel, Proceedings of Conference Carbon 80,
Baden-Baden, 120 (1980)
- Y 77 D.A.Young, Carbon 15, 373 (1977)
- Z 68 K.Zeppenfeld, Z.Phys. 211, 391 (1968)
- Z 78 A.Zunger, Phys.Rev B17, 626 (1978)
- ZCF 78 M.Zanini, L-Y.Ching, J.E.Fischer, Phys.Rev. B18,
2020 (1978)

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg und in der Forschungsgruppe F 41 des Deutschen Elektronensynchrotrons DESY (Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor HASYLAB).

Für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit danke ich sehr herzlich den Herren Wiss.OR. Dr.W.Metz (Universität Hamburg) und Priv.Doiz.Dr.E.E.Koch (DESY, HASYLAB).

Die Diskussionen mit den Herren R.Engelhardt, C.A.Feldmann, Dr.M.Iwan, Dr.V.Saile und W.Zittel haben mir bei den Photoemissionsmessungen sehr geholfen, wofür ich ihnen danken möchte.

Dank sei auch gesagt Frau E.Seemann, die zahlreiche Röntgenbeugungsdiagramme angefertigt hat, sowie Herrn K.-B.Rohloff für die Fotografien in dieser Arbeit.

Den oben Genannten sowie allen Ungenannten in den beiden Forschungsgruppen am Institut für Physikalische Chemie und bei HASYLAB danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

