

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 81/13
November 1981

Röntgenphotoemissionsmessungen an
Fe-, Ni-, Cu- und Zn - Phthalocyaninen
unter besonderer Berücksichtigung der bei den
Rumpfniveaus auftretenden Satelliten-Strukturen

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	3. DEZ. 1981	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

von

Rainer Engelhardt

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

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

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

Röntgenphotoemissionsmessungen an
 Fe-, Ni-, Cu- und Zn - Phthalocyaninen
 unter besonderer Berücksichtigung der bei den
 Rumpfniveaus auftretenden Satelliten-Strukturen

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
 des Fachbereichs Physik
 der Universität Hamburg

vorgelegt von
 Rainer Engelhardt
 Hamburg 1981

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1 Einleitendes zu den Phthalocyaninen	2
2. Einige Grundlagen zur Photoelektronenemission	7
2.1 Photoemission im Mehrstufenmodell	7
2.1.1 Besonderheiten bei XPS	16
2.2 Verschiedene Mehrelektroneneffekte	17
2.2.1 Multiplettaufspaltung	17
2.2.2 Relaxation	18
2.2.3 Konfigurationswechselwirkung	19
2.2.4 Auger-Zerfall	21
3. Beschreibung und Funktion der Apparatur	24
3.1 Übersicht über die Gesamtanlage	24
3.2 Lichtquellen	28
3.3 Energieanalysator	32
3.4 Probenpräparationskammer	34
3.4.1 Aufnahme eines LEED-Bildes von einem Gold-Einkristall	38
3.5 Aufnahme einer EDC am Beispiel Cu-Pc	42
3.5.1 Eichung der Energieskala, Meßzeiten und Fehler	44
4. Präparation der Proben	45
5. Experimentelle Ergebnisse	47
5.1 Übersicht über die Meßergebnisse	47
5.2 XPS-Spektren des Cu-Pc	52
5.3 XPS-Spektren des Ni-Pc	55
5.4 XPS-Spektren des Fe-Pc	58
5.5 XPS-Spektren des Zn-Pc	61
5.6 Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse und Vergleich zu anderen Arbeiten	62

6.	Diskussion der Metall-Pc-Spektren	68
6.1	Generelle Trends und Vergleich mit anderen 3d-Verbindungen	68
6.2	Modelle zur Erklärung der shake-up-Satelliten	75
6.3	Anwendung des Schönhammer-Gunnarsson Modells	77
6.4	Zusammenfassung der Diskussion der Meßergebnisse	86
7.	Anhang	88
7.1	Messungen an Plasma-polymerisiertem Polyäthylen	88
7.2	Details zur Probenpräparationskammer	93
	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden X P E - Photoelektronenemissions-Experimente (X -rays photoelectron spectroscopy) an Metall-Phthalocyaninen (Me - Pc's) beschrieben und diskutiert. Die Messungen wurden im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) bei DESY in Hamburg durchgeführt.

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von elektronischen Zuständen in Atomen, Molekülen und in Festkörpern geworden.

Metall-Phthalocyanine sind metall-organische Verbindungen (Abb. 1.1). Neben prinzipiellem Interesse sind sie auch deshalb wichtige Substanzen, weil sie Verwendung finden als Katalysatoren, Farbstoffe und als Halbleitermaterialien. Außerdem werden die Pc's als Modellsubstanz für das Häm (Blutfarbstoff) und das Chlorophyll (Blattgrün) benutzt. Die Pc's haben mit den biologischen Substanzen starke Ähnlichkeit in Bezug auf den inneren Porphyrinring.

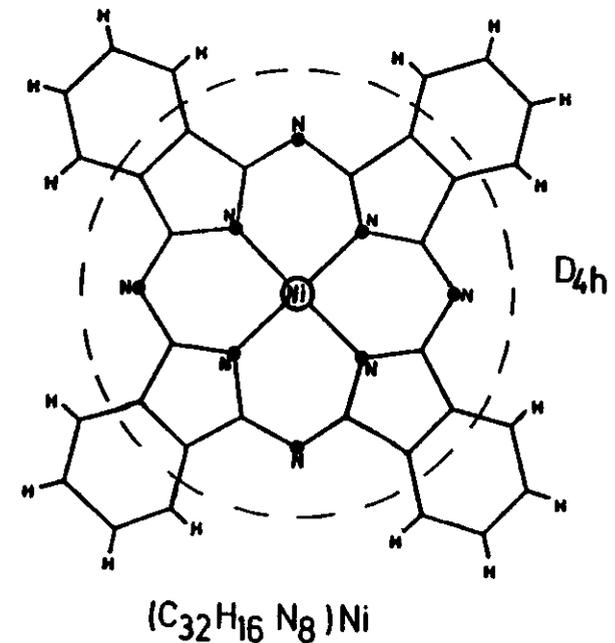


Abb. 1.1 Molekülstruktur des Ni-Pc

Eine wichtige Untergruppe der Pc's sind die 3d-Metall-Pc's. Sie haben große Bedeutung wegen ihrer katalytischen Eigenschaften (KS73). Für ein genaueres Verständnis, z.B. der unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften der verschiedenen 3d-Me-Pc's, ist die Bestimmung der elektronischen Zustände im Festkörper unerlässlich.

Das Ziel dieser Arbeit war es insbesondere, mittels XPS die Grundzustandskonfigurationen des Ni im Pc und des Cu im Pc zu bestimmen, sowie das Fe-Pc, Ni-Pc, Cu-Pc und das Zn-Pc systematisch zu untersuchen. Zu dieser Frage liegen einige Experimente von Iwan (Iw80) vor. Besonderes Augenmerk wurde auf das mehr oder weniger starke Vorhandensein von Rumpfniveau-Satelliten in den Cu-Spektren des Cu-Pc's und in den Ni-Spektren des Ni-Pc's gelegt. Derartige Satelliten treten unter anderem auch in verschiedenen Cu- und Ni-Verbindungen unterschiedlich stark auf (z.B. CuO, NiF₂ und NiO (RWG71); Cu₂O (K74); Ni-Porphyrin (MH79)).

Im folgenden Abschnitt wird die Struktur der Pc's beschrieben.

Im Kapitel 2 wird eine kurze Einführung in die Physik des Photoemissionsprozesses gegeben.

Die Apparatur wird in Kapitel 3 erläutert, und in Kapitel 4 wird dargestellt, wie die Proben zur Messung präpariert wurden.

Die eigentlichen Messungen und die Diskussion der Spektren werden in Kapitel 5 und 6 behandelt.

Im Anhang werden Spektren von Plasma-polymerisiertem Polyäthylen gezeigt. Ferner werden einige Details zur im Rahmen dieser Arbeit gebauten Probenpräparationskammer und zum Probentransfermechanismus angegeben.

1.1 Einleitendes zu den Phthalocyaninen

Phthalocyanine sind metallorganische Molekülkristalle und können als freie Pc's (H₂-Pc) (Abb. 1.2) und als Metall-Pc's (Abb. 1.1) hergestellt werden. Die von uns untersuchten Pc's wurden von Eastman und Kodak bezogen.

Anstelle der zwei Wasserstoffatome im freien Pc können viele Elemente des Periodensystems und einige Verbindungen als Zentralatom bzw. als Zentralmolekül in das Pc-Gerüst eingebaut werden (L65).

Ein Pc-Molekül besteht aus einem inneren planaren Porphyrin-Ring mit angelagerten Benzol-Ringen. Der Porphyrin-Ring wird durch vier Pyrrolringe aufgebaut, die über vier Stickstoffatome (beim Pc) bzw. über vier Methinbrücken (=CH-) (beim Häm oder Chlorophyll) chemisch gebunden sind.

Die Symmetriegruppe des H₂-Pc ist D_{2h} bzw. D_{4h} beim Metall-Pc. Pc's kristallisieren im monoklinen Gitter (Abb. 1.3 + 1.4) und enthalten zwei Moleküle pro Einheitszelle. Die Stapel der ebenen Moleküle sind dabei entlang der b-Achse aufgebaut.

Auf der (010) Ebene sind die Metallatome des Me-Pc's am Ende des Stapels zugänglich. Die Gitterkonstanten von Fe-Pc, Ni-Pc und von Cu-Pc sind in Tabelle 1.1. aufgeführt.

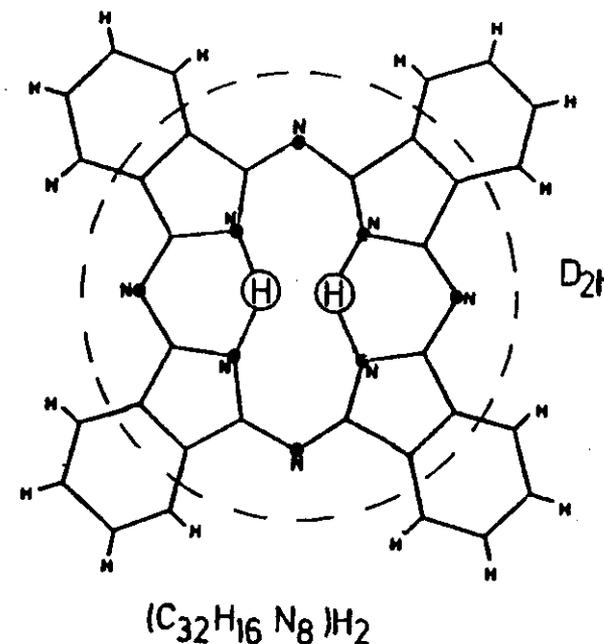


Abb. 1.2 Molekülstruktur des H₂-Pc.

Tab. 1.1: Gitterkonstanten von Fe-Pc, Ni-Pc und von Cu-Pc aus (Le65).

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

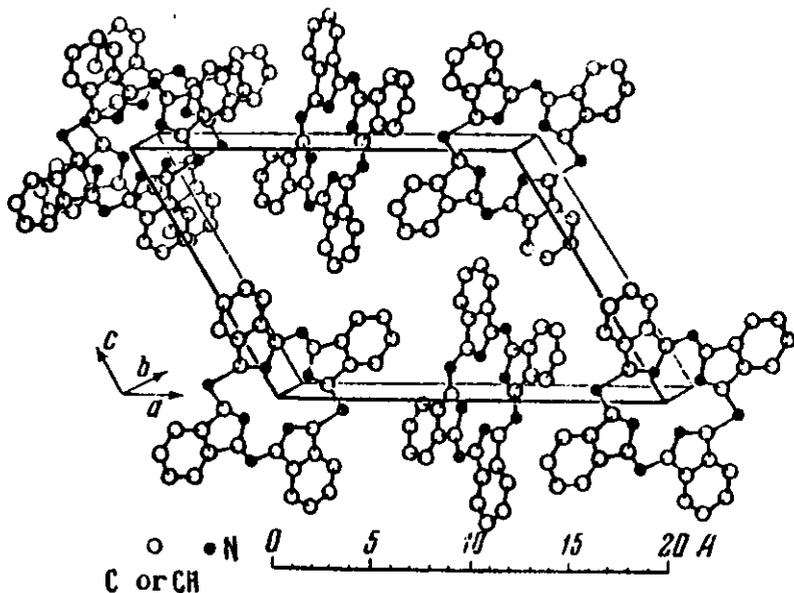


Abb. 1.3 Kristallstruktur der Me-Pc's.

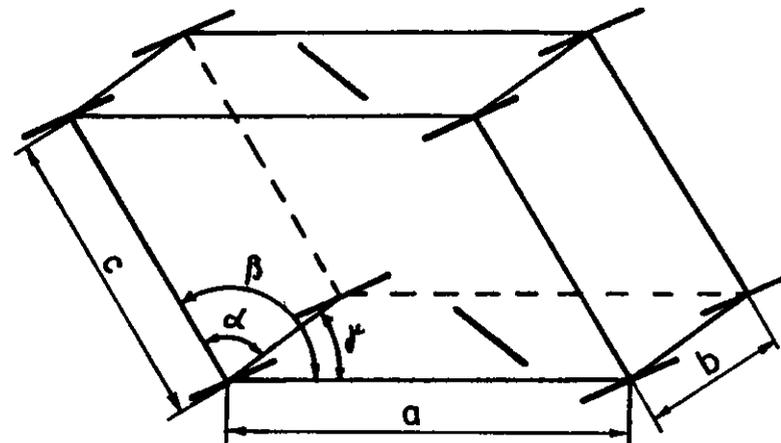


Abb. 1.4 Gitterstruktur der Pc's ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 122^\circ 12'$).

Die Pc-Moleküle sind im Kristall ca. 45° bezüglich der b-Achse geneigt und daher stehen die dxz- und die dyz-Orbitale der Metallatome fast senkrecht aus der a-c Oberfläche des Kristalls heraus. Die nächsten Nachbarn der Metallatome im Pc-Gerüst sind die inneren 4 Stickstoffatome. Sie sind z.B. von einem Ni-Zentralatom $1,83 \text{ \AA}$ entfernt (Le65). Der senkrechte Abstand zum nächsten Molekül beträgt $3,38 \text{ \AA}$. Dies ist gleichzeitig der Abstand zu den Stickstoffatomen des nächsten Moleküls im gleichen Stapel. Der Abstand der nächsten Metallnachbarn beträgt ca. 5 \AA . Der Erwartungswert für 3d-Elektronen liegt bei ca. $0,5 \text{ \AA}$.

Die Metalldichte im Me-Pc beträgt nur ca. $1/50$ der Dichte im Metallfestkörper. Die Wechselwirkung der Metallatome im Me-Pc ist daher relativ gering.

Die Umgebung des Metallatoms ist im Kristall in 1. Näherung ein gestreckter Oktaeder, der aus 6 Stickstoffatomen gebildet wird. Das Störpotential, das von dem Liganden auf das zentrale Metallatom wirkt, läßt sich in einem Punktladungsmodell nach Kugelflächenfunktionen entwickeln. Dieses Störpotential läßt sich dann als Summe eines regulären

Oktaeders und einer tetragonalen Komponente formulieren (SG67). Führt man diese Entwicklung aus, so läßt sich zeigen, daß die Umgebung des AUFatoms eine starke konstante Komponente hat (>90 %). Das bedeutet, daß die Ligandenladung ein Potential erzeugt, als wenn die Ladung auf einer Kugeloberfläche säße (SG67).

Die Näherung im Punktladungsmodell ist zwar recht grob, jedoch scheinen die experimentellen Ergebnisse zu bestätigen, daß die Störung des Liganden eine starke Symmetrie zum Hamiltonoperator H_0 des AUFatoms hat und die Metalle im Pc einen quasiautomaren Charakter behalten, obwohl das Gerüst 184 Valenzelektronen (!) enthält.

Die chemische Bindungsenergie der Metalle im Pc beträgt ca. 0,5 eV (He79), während die Bindungsenergien der Metalle im Festkörper z.B. für Ni 4,44 eV und für Cu 3,5 eV betragen (Ki73).

Die Ionizität der Metalle im Pc liegt zwischen 0,4 und 0,8 (Le65), d.h. das zentrale Metallatom gibt ca. 0,1 bis 0,2 Elektronen an die nächsten vier Stickstoffatome ab.

2. Einige Grundlagen zur Photoelektronenemission

Die Photoelektronenspektroskopie ist schon seit Jahren eine etablierte Experimentiertechnik für die Untersuchung elektronischer Zustände in Atomen, Molekülen und in Festkörpern (SNFN67).

Das Licht, das bei der Photoemission auf die zu untersuchende Probe trifft, tritt dabei mit den Elektronen der Hülle in Wechselwirkung. Auf Grund des äußeren Photoeffekts werden Elektronen aus der Probe emittiert. Die emittierten Photoelektronen werden dann mittels eines Elektronen-Energieanalysators nachgewiesen.

Die photoemittierten Elektronen können nach Energie und Impuls analysiert werden. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Anfangszustand des untersuchten Systems ziehen.

2.1 Photoemission im Mehrstufenmodell

Der Photoemissionsprozeß läßt sich gedanklich in mehrere Stufen zerlegen. Dieses Mehrstufenmodell wurde von Berglund und Spicer (BS64) zuerst beschrieben. Diese Beschreibung im Einelektronenbild hat sich zur Erklärung von Photoemissionsspektren als sehr nützlich und wirksam erwiesen. Es gibt aber natürlich Grenzen dieser Beschreibung im Einelektronenbild, sobald z.B. Vielteilchenwechselwirkungen durch das Atom, Molekül oder den Festkörper hinzukommen.

Der gesamte Photoemissionsprozeß läßt sich in 4 Stufen zerlegen (Abb. 2.1) (BS64) (CL78) (LC79) (Cu74).

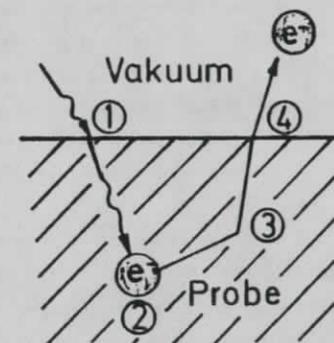


Abb. 2.1 Der Photoemissionsprozeß in 4 Stufen.

- 1) Das Licht trifft auf die zu untersuchende Probe. Ein Teil des Lichtes dringt in die Probe ein, der andere Teil wird reflektiert und gestreut.
- 2) Das Licht mit der Energie $h\nu$ wird von einem Elektron absorbiert. Die Energie und der Impuls des Photons gehen auf das Elektron über.
- 3) Der Transport des Elektrons durch die Probe mit eventuellen Energieverlusten.
Diese können sein:
 - a) elastische Stöße durch Gitterfehlstellen und durch die Oberfläche.
 - b) inelastische Stöße, die durch Elektron-Elektron-Stöße, Plasmonenanregung und durch Elektron-Phonon-Stöße zustande kommen.
- 4) Der Austritt des Elektrons durch die Probenoberfläche in das Vakuum und der Nachweis im Energieanalysator.

Das Mehrstufenmodell ist eine Kombination von makroskopischer und von mikroskopischer Beschreibung. Es gibt keine geschlossene leicht anwendbare Theorie.

zur Stufe 1): Mit Hilfe der optischen Konstanten der Probe lassen sich die Absorption und die Reflexion an der Oberfläche in Abhängigkeit des Einfallswinkels und der Polarisation des Lichtes berechnen. Die Abschwächung der Intensität des Lichtes innerhalb der Probe wird durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt.

zur Stufe 2): Licht kann dann von einem Elektronensystem absorbiert werden, wenn ein Elektron von seinem Anfangszustand n in einen erlaubten Endzustand n' übergehen kann. Dieses ist nur unter den Bedingungen der Energie- und der Impulserhaltung möglich. Dabei wird die gesamte Energie und der gesamte Impuls des Photons auf das Elektron übertragen. Das angeregte Elektron enthält dann Informationen über den Anfangszustand. Die Impulsübertragung auf das Elektron aus seinem Grundzustand ist bei Energien ≤ 1 keV relativ gering im Vergleich zur Größe des Impulses des Elektrons in der Probe. Energieübergänge im $E(\vec{k})$ -Diagramm

kann man sich wegen des kleinen $\Delta\vec{p}$ als senkrecht vorstellen.

Der Absorptionsprozeß läßt sich durch eine Funktion $|P_{nn'}(\vec{k})|^2$ darstellen. In diesem Term steht das Dipolmatrixelement des Anfangszustandes n und des Endzustandes n' .

zur Stufe 3): Der Transport des Photoelektrons durch die Probe wird durch zwei Beiträge bestimmt.

- 1.) Es können Photoelektronen ungestreut vom Ort der Photonenanregung zur Oberfläche gelangen oder auch diskrete Energieverluste erleiden. Diskrete Energieverluste sind z.B. Plasmonenanregung (kollektive Schwingungen des Elektronengases, -Oberflächenplasmonen, Volumenplasmonen) (Ra65) oder auch Exzitonenanregung (gebundenes Elektron-Lochpaar).
- 2.) Elektronen können bei Elektron-Elektron-Stößen quasibeliebigen Energieverlust erleiden (Ausnahme Exzitonanregung). Durch Elektron-Phononstreuung ist ein relativ großer Impulsverlust gegeben.

Die Strukturen, die aus ungestreuten Elektronen bzw. aus charakteristischen Energieverlusten resultieren, überlagern einen strukturellen Untergrund, der durch beliebigen Energieverlust (siehe oben) zustande kommt.

Der Transport des Photoelektrons durch die Probe wird durch eine Transportfunktion $D_{nn'}(\vec{k})$ beschrieben.

zur Stufe 4): Um das Elektron nachweisen zu können, muß das Elektron durch die Probenoberfläche in das Vakuum gelangen. Hierbei muß das Elektron die Austrittsarbeit leisten. Dieser Prozeß wird durch die Funktion $T_{nn'}(\vec{k})$ ausgedrückt.

Bei dem Weg des Elektrons durch die Oberfläche wird die Bahn des Elektrons von der Oberflächennormalen weggebrochen. Die Parallelkomponente des Impulses bleibt aber erhalten. Übersteigt der Winkel, den die Bahn des Elektrons im Inneren der Probe zur Flächennormalen der Probenoberfläche hat, einen gewissen Grenzwinkel, so tritt Totalreflexion des Elektrons an der Oberfläche der Probe auf.

Der kritische Winkel ist von der kinetischen Energie des Elektrons abhängig.

Die Stufen 3) und 4) können zum teilweisen oder gesamten Verlust der Information des Anfangszustandes aus der Stufe 2) führen.

Die Stufen 2), 3) und 4) lassen sich zusammenfassend durch Gleichung 2.1 beschreiben

$$I_p(E, \nu) = P_{nn}(\vec{k}) \cdot T_{nn}(\vec{k}) \cdot D_{nn}(\vec{k}) \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die Funktionen $T_{nn}(\vec{k})$ und $D_{nn}(\vec{k})$ sind glatte Funktionen in E und geben keine Struktur. Zu der Funktion $I_p(E, \nu)$ addiert sich noch eine Funktion $I_s(E, \nu)$ hinzu, die den strukturlosen Streuuntergrund beschreibt. Der Transport der Elektronen durch die Probe ist bis jetzt wenig untersucht.

Wird die Stufe 1) nicht betrachtet, so läßt sich der Photoemissionsprozeß nach Gleichung 2.2 darstellen (vergl. CL78) (Gu74).

$$P(E, \nu) = \sum_{nn'} \int dk^3 T_{nn'}(\vec{k}) D_{nn'}(\vec{k}) \cdot (|P_{nn'}(\vec{k})|^2 \cdot \delta[E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}') - h\nu] \cdot \delta[E_n(\vec{k}) - E]) \quad \text{Gl. 2.2}$$

Wenn $T_{nn}(\vec{k})$ und $D_{nn}(\vec{k})$ als konstant angenommen werden (CL78), dann kann Gleichung 2.2 zu Gleichung 2.3 vereinfacht werden.

$$P(E, \nu) = \sum_{nn'} \int dk^3 |\langle n' | \vec{P} | n \rangle|^2 \cdot \delta[E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}') - h\nu] \cdot \delta[E_n(\vec{k}) - E] \quad \text{Gl. 2.3}$$

Das Dipolmatrixelement $M_{nn'} = \langle n' | \vec{P} | n \rangle$ in Gl. 2.3 muß in dieser Näherung ungleich Null sein, damit Photoemission auftritt, und beschreibt damit, ob der Übergang überhaupt erlaubt ist. Hierin stecken damit Informationen über Symmetrien und Überlappungen der Anfangs- (n) und der Endzustandswellenfunktion (n'). Die Zustandsdichten müssen folglich im Anfangs- und im Endzustand von Null verschieden sein.

Die Energiebereiche des anregenden Lichtes lassen sich sinnvoll in drei Bereiche aufteilen (Ea74).

- a) $h\nu < 50 \text{ eV}$, - UPS - Bereich
(ultraviolet photoemission spectroscopy)
- b) $50 \text{ eV} < h\nu < 200 \text{ eV}$, - SXPS - Bereich
(soft X-rays photoelectron spectroscopy)
- c) $h\nu > 200 \text{ eV}$, - XPS - Bereich
(X-rays photoelectron spectroscopy)

In dem UPS-Bereich sind die Strukturen im Photoemissionsspektrum als Abbild der kombinierten Zustandsdichte der besetzten Anfangszustände n und der nichtbesetzten Endzustände n' zu verstehen. Die Linienformen und die Intensitäten der Strukturen sind eine Funktion der Anregungsenergie.

Im SXPS-Bereich bleiben die Strukturen erhalten, während jedoch die Intensitäten mit der Photonenenergie variieren. Die Endzustände n' bilden ein Quasikontinuum, aber das Matrixelement kann sich noch mit der Photonenenergie ändern.

Im XPS-Bereich kann das Matrixelement als konstant angenommen werden, und die Strukturen im Photoemissionsspektrum können als Zustandsdichte der besetzten Anfangszustände n interpretiert werden.

Die erste Delta-Funktion in Gl. 2.3 beschreibt die Energieerhaltung beim Photoemissionsprozeß. Die gesamte Energie des Photons wird auf das Elektron übertragen und das Elektron wird energetisch von der Anfangsenergie $E_n(\vec{k})$ auf die Endenergie $E_n(\vec{k}')$ angehoben.

Die zweite Delta-Funktion beschreibt, ob die Endzustandsenergie des Elektrons überhaupt durch die eingestellte Nachweisenergie des Elektronenenergieanalysators erfaßt wird.

Die Gleichung 2.3 kann unter den Bedingungen der Photonenanregung im XPS-Bereich weiter vereinfacht werden. Die Funktion $P(E, \nu)$ läßt sich dann als Funktion der Elektronenzustandsdichte N_A im Anfangs- und der Zustandsdichte N_E im Endzustand darstellen (Gl. 2.4).

$$P(E, \nu) \propto M^2 \cdot N_A(E-h\nu) \cdot N_E(E) \quad \text{Gl. 2.4}$$

In einem Bereich ΔE um E ($\Delta E \ll E$) ist N_E praktisch konstant, weil $N_E \propto \sqrt{E}$ ist. $P(E, \nu)$ ist dann unter den genannten Voraussetzungen ein direktes Abbild der elektronischen Grundzustandsdichte.

In früheren Experimenten wurde bei der Stufe 2) meist nur die Energie des Elektrons analysiert, wobei über die Austrittsrichtungen integriert oder noch schlimmer willkürliche Richtungen bevorzugt wurden. Experimentell verlangt eine zusätzliche Impulsanalyse die Möglichkeit, sowohl die Probe relativ zur Bestrahlungsrichtung als auch den Analysator relativ zur Probe (und damit auch zur Strahlungsrichtung) beliebig positionieren zu können. Diese Entkopplung der Bewegung von Probe und Analysator zur Strahlungsrichtung ermöglicht die Trennung von physikalischen Vorgängen bei der Absorption des Photons von denen der Emission des Elektrons. Das führte zur Entwicklung von Apparaturen, die winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen ermöglichen. Die in Kapitel 3 beschriebene Spektrometerkammer erlaubt derartige Messungen. Mittels UPS können nur Elektronen des Valenzbandes oder schwachgebundene Kumpfelektronen spektroskopiert werden. Der Energiebereich < 12 eV wird auch Bandstrukturbereich genannt. Der Bereich großer Oberflächenempfindlichkeit erstreckt sich von ca. 20 eV bis an den XPS-Bereich von ca. 200 eV. In diesem Energiebereich ist die Austrittstiefe der Photoelektronen besonders klein und hat bei Energien von ca. 50-100 eV die Größenordnung von Gitterkonstanten (einige Å) (vergl. Abb. 2.2 und (Gu74)). Da UPS eine relativ oberflächenempfindliche Meßmethode ist, ist die Oberflächenrauheit und auch die Oberflächenstruktur der Probe von großer Wichtigkeit.

Gobeli et al. (GAK64) erkannten als erste, daß bei UPS der Impuls des Elektrons ausnutzbar ist. Dies führte zu winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen. Bei der winkelaufgelösten Photoemission wird das Elektron, das von der Probe ins Vakuum austritt, unter den Winkeln θ und φ mit der Energie E im Elektronenenergieanalysator nachgewiesen. Da die Energie und der Impuls über Gleichung 2.5 zusammenhängen, kann mit dem Nachweis des Elektrons ein bestimmter Punkt im \vec{k} -Raum bestimmt werden.

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot |\vec{k}|^2}{2m} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Die Bandstruktur ließe sich dann im Prinzip vollständig bestimmen. Beim Durchgang des Elektrons durch die Probenoberfläche bleibt wegen der Translationssymmetrie nur der \vec{k} -Vektor (bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G}) parallel zur Oberfläche erhalten (Abb. 2.3).

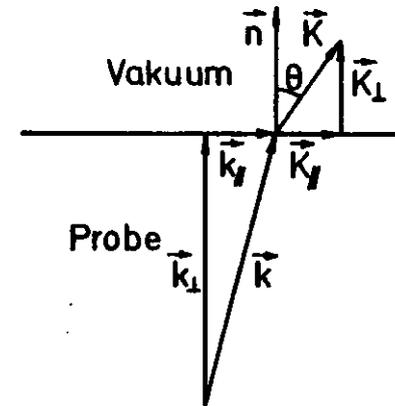


Abb. 2.3 Änderung des \vec{k} -Vektors des Elektrons beim Durchgang durch die Probenoberfläche.

Der \vec{k} -Vektor parallel zur Oberfläche ergibt sich nach Gleichung 2.6

$$k_y = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot \sin\theta + C_y \quad \text{Gl. 2.6}$$

Die senkrechte Komponente von \vec{k} bleibt aber unbekannt, weil die Translationssymmetrie in Richtung der Oberflächennormalen gestört ist. Man kann sich aber behelfen, indem man z.B. Schichtkristalle wählt. Graphit hat nur eine leichte $E(k_{\perp})$ Dispersion. $E(k_{\perp})$ kann in diesem Fall näherungsweise konstant angenommen werden (siehe (Ra81)).

Betrachtet man nur Elektronen in Richtung der Oberflächennormalen, so folgt daraus, daß $k_y = 0$. Durch Variation von $h\nu$, ist dann aber aus der Dispersion $E(k_{\perp})$ zu ermitteln.

Bei winkelaufgelöster CFS-Spektroskopie (constant-final-state) wird ein fester Winkel gewählt. k_y bleibt dann konstant und aus der Variation von $h\nu$ folgt $E(k_{\perp}, k_y = \text{konstant})$.

Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie hat jedoch durch die experimentelle Auflösung des \vec{k} -Vektors ihre Grenzen. Der Fehler in der Bestimmung des Vektors k_y aus Gleichung 2.6 ergibt sich nach Gleichung 2.7.

$$\Delta k_y = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \cos\theta \cdot \Delta\theta + \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \sin\theta \Delta E \quad \text{Gl. 2.7}$$

Betragen z.B. $E = 15 \text{ eV}$, $\theta = 45^\circ$ und $\Delta\theta = 4^\circ$, so ist der Fehler von Δk_y ca. $0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Die Größenordnung der Brillouinzone beträgt ca. 1 \AA^{-1} . Winkelaufgelöste Photoemission zur Bestimmung der Bandstruktur hat im XPS-Bereich keinen Sinn.

Zur vorherbeschriebenen Stufe 3) ist noch eine wichtige Anmerkung zu machen. Auf Grund der Streuweglänge der Elektronen in der Probe können also nur solche Elektronen aus der Probe austreten und gemessen werden, die sich nahe genug an der Oberfläche der Probe befinden. Wegen der Energieabhängigkeit der Streuweglänge und damit auch der Austrittstiefe der Elektronen ist es teilweise möglich, mittels variabler Photonenenergie Oberflächeneffekte von den Volumeneffekten zu separieren.

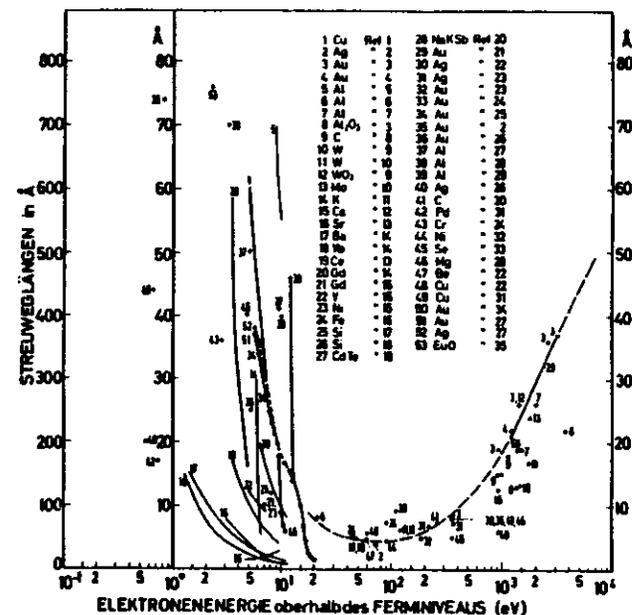


Abb. 2.2 Experimentell ermittelte Elektronenstrewelängen (Gu74).

In Abbildung 2.2 ist die Streuwelänge für Elektronen dargestellt (Gu74). Die Streuwelängen sind fast Substanzunabhängig (Unterschied Leiter-Nichtleiter). Deshalb wird diese Kurve auch "Universelle Kurve" der Austrittstiefe für Elektronen genannt. Allerdings ist die Streuwelänge nur für wenige Substanzen vermessen; dies gilt insbesondere für organische Substanzen.

Eine ausführlichere Darstellung der Zusammenhänge dieses Kapitels ist im Buch von Cardona und Ley (CL78) zu finden.

2.1.1 Besonderheiten bei XPS

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, liegt der Unterschied des UPS- und des XPS-Bereiches in der verschiedenen Anregungsenergie des Lichtes (vergl. Abschnitt 2.1). Mittels XPS lassen sich stärker gebundene Rumpfelektronen spektroskopieren. Bei Verwendung nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung wird die Auflösung der Messung durch die Linienbreite der Quelle bestimmt (Kapitel 3.2).

XPS ist eine weniger oberflächenempfindliche Meßmethode (siehe Abb. 2.2). Wird der Winkel zwischen dem Energieanalysator und der Oberflächennormalen der Probe variiert, so ist ein "Tiefenscan" der Photoelektronen möglich (Eb81) (Messungen im Anhang).

Bei XPS ist noch zu beachten, daß durch die Einwirkung der Röntgenstrahlung sich eventuell die Probe verändert und zerstört werden kann.

Weitere Ausführungen zu UPS- und XPS-Messungen sind in den Büchern (CL78), (LC79) und (BB77) zu finden.

2.2 Verschiedene Mehrelektroneneffekte

In Abschnitt 2.1 wurde die Photoemission im Mehrstufenbild der Einelektronen-Näherung kurz behandelt.

Die Grenzen dieser Beschreibung sind erreicht, wenn bei der Photoemission des Auelektrons andere Elektronen an dem Photoemissionsprozeß beteiligt sind (FS70) (BB75) (HW75). Mehrelektroneneffekte sind z.B. die in den folgenden Abschnitten nur qualitativ kurz dargestellte Multipliettaufspaltung, die Relaxation des Elektronensystems, die Konfigurationswechselwirkung und als Sonderfall der Augerzerfall.

2.2.1 Multipliettaufspaltung

Bei einem Mehrelektronensystem ist es möglich, daß Austauschwechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des bei der Photoemission entstandenen Rumpfloches und dem magnetischen Moment der Valenzschale stattfindet. Ist die Valenzschale gefüllt, so ist wegen des fehlenden magnetischen Momentes keine Multipliettaufspaltung zu erwarten.

Multipliettaufspaltung tritt besonders stark in Erscheinung, wenn die beteiligten Niveaus gleiche Hauptquantenzahlen haben. Ist das beteiligte Rumpfniveau ein s-Zustand, so treten im Photoemissionsspektrum zwei aufgespaltene Linien auf (Spin up-Linie und Spin down-Linie). Ist das beteiligte Rumpfniveau ein Niveau mit höherer Bahndrehimpulsquantenzahl, so ist die Anzahl der Endzustände höher (z.B. Photoemissionsspektrum von Eu 4d; Pollak in (CL78)).

Für die Photoemission eines s-Zustandes bei der Anwesenheit einer nicht-gefüllten lⁿ-Schale zeigte Van Vleck (VL34), daß sich die Multipliettaufspaltung nach Gleichung 2.8 berechnen läßt.

$$\Delta E = \frac{2S+1}{2I+1} G^1(s,l) \tag{Gl. 2.8}$$

S ist der Gesamtspin des Anfangszustandes, l ist der Bahndrehimpuls der Valenzschale und G¹(s,l) ist das Austauschintegral der bei der Multipliettaufspaltung beteiligten Niveaus. Nach Berechnungen von Mann (Ma67) ergibt das Austauschintegral G²(3s,3d) = 10,66 eV. Die Intensitäten der aufgespaltenen Peaks sollen sich wie die Multiplizitäten verhalten.

Die gemessenen Energieaufspaltungen betragen jedoch im allgemeinen nur ca. die Hälfte der errechneten. Die gemessenen Intensitätsverhältnisse betragen z.B. bei MnF_2 etwa 2 : 1 gegenüber dem erwarteten Verhältnis von 7 : 5, was man aus den Multiplizitäten berechnen würde. Bagus et al. (BFS73) zeigten, daß diese Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie durch Korrelationseffekte zu erklären sind.

Der Peak mit der höheren Multiplizität hat die niedrigere Bindungsenergie. Aus der Größe der Energieaufspaltung von s-Zuständen lassen sich dann Rückschlüsse auf die Anzahl der Elektronen im Grundzustand der Valenzschale ziehen (siehe Kapitel 5 und 6) (FS70) (CSC72) (QB80). Ist das gemessene 3s-Niveau nicht aufgespalten, so ist das ein sehr starkes Indiz dafür, daß die Valenzschale gefüllt ist.

2.2.2 Relaxation

Bei der Photoemission eines Rumpfelektrons, insbesondere im XPS-Bereich, erfahren die äußeren Elektronen eine plötzliche Änderung des auf sie wirkenden Coulombpotentials.

Die Photoemission eines Elektrons kann man sich ähnlich der Anihilation eines Elektrons vorstellen. Der während der Photoemission entstehende $n-1$ - Zustand ist natürlich kein Eigenzustand des $n-1$ - Systems. Das System muß sich umorganisieren, - es relaxiert.

Der Photoemissionsprozeß vollzieht sich anschaulich gesprochen in ca. 10^{-16} sec. In der adiabatischen Näherung verläßt das Elektron das betrachtete System mit relativ geringer kinetischer Energie (z.B. bei Messungen im UPS-Bereich). Das System kann simultan zum Photoemissionsprozeß relaxieren (HEK80). In der "sudden approximation" (höhere kinetische Energie des Elektrons z.B. im XPS-Bereich) kann das Gesamtsystem nicht mehr simultan zur Photoemission relaxieren, so daß eventuell das emittierte Elektron die Relaxation nicht mehr "spürt". Dieser Prozeß kann zu sogenannten shake-up-Satelliten führen. Der relaxierte Zustand entspricht dann dem Peak mit niedrigerer Bindungsenergie (FCZL80).

Bei Festkörpern wird noch zwischen intra- und interatomarer Relaxation unterschieden.

Die intraatomare Relaxation tritt nur lokal am Atom auf und wird noch unterteilt in Inner-Shell- ($n' < n$), Intra-Shell ($n' = n$) und in Outer-Shell-Relaxation ($n' > n$). Den größten Relaxationseffekt (Abschirmung) von diesen Dreien bewirkt die Outer-Shell-Relaxation (bis zu ca. 30 eV) (Sh72). Die interatomare Relaxation findet zwischen benachbarten Atomen statt. Die interatomare, aber auch die intraatomare Relaxation hängen sehr stark von der Bindung der Atome ab.

Eine Abschätzung der interatomaren Relaxation ist zu erlangen, indem man die Differenzen der Elektronenbindungsenergien im Atom und im Festkörper bestimmt. Allerdings ist zu beachten, daß Bindungsenergieverschiebungen auch auf Grund der chemischen Umgebung (chemical shift) und von Konfigurationsänderungen (siehe unten) erfolgen und gleiche Größenordnung haben können.

Relaxationsprozesse lassen sich z.B. in dem im Abschnitt 6.2 dargestellten Schönhammer-Gunnarsson-Modell (KT74) (SG77) (FCZL80) beschreiben. In diesem Modell wird simultan zur Photoemission ein Charge-Transfer-Prozeß vom Liganden zum betrachteten Metallatom angenommen. Diese zusätzliche Ladung am Aufatom bewirkt eine Abschirmung des Rumpfloches gegenüber dem emittierten Photoelektron und folglich eine niedrigere Bindungsenergie (siehe Abschnitt 6.2). Eine ausführliche Darstellung der Relaxationsmechanismen sind in den Artikeln von Shirley zu finden (CL78) (BB78).

2.2.3 Konfigurationswechselwirkung

Ein Mehrelektronensystem kann mit gewisser Wahrscheinlichkeit zu verschiedenen Konfigurationen koppeln. Die verschiedenen Konfigurationen haben gleiche Symmetrien, aber unterschiedliche Energien.

Die verschiedenen Konfigurationswechselwirkungen werden nach Final-State Configuration Interaction (FSCI), Continuum-State Configuration Interaction (CSCI) und nach Initial-State Configuration Interaction (ISCI) unterschieden.

Die FS-Konfigurationswechselwirkung spielt eine große Rolle. Die Valenzschale kann sich nach der Photoemission zu verschiedenen Konfigurationen gleicher Symmetrie ordnen, was zu verschiedenen Bindungsenergien der spektroskopierten Photoelektronen führt. Z.B. tritt beim MnF_2 nach der Photoemission des $Mn 3s$ -Niveaus der zurückbleibende $5s$ Endzustand mit verschiedenen Konfigurationen auf (BFS73).

Tritt Konfigurationswechselwirkung auf, so ist der Effekt der Multiplettaufspaltung geringer (BFS73).

Die Konfigurationswechselwirkung führt zu den sogenannten "shake-up"-Satelliten. Für den Fall der CSCI werden die Satelliten "shake-off-Satelliten" genannt.

Die Konfigurationswechselwirkungen haben besondere Bedeutung bei den 3d-Metallen und deren Verbindungen.

Zusammenfassend sind für die 3d-Metalle in Abbildung 2.4 (aus WL78 und Zitate darin) die gemessenen und gerechneten Bindungsenergieshifts dargestellt. Die gerechneten Werte sind noch aufgefächert in Verschiebungen auf Grund von Relaxation, Konfigurationswechselwirkung und auf Grund von chemical shifts. Im Prinzip sind diese Effekte in der Messung nicht zu trennen. Erst durch Untersuchungen z.B. der 3d-Metalle in der Gasphase und in der Metallphase lassen sich die Einzelbeiträge abschätzen.

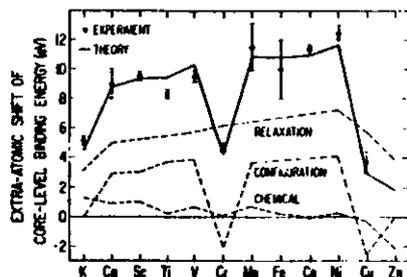


Abb. 2.4 Vergleich von gerechneten und gemessenen Bindungsenergieshifts für 3d-Metalle und Aufteilung der gerechneten shifts in Beiträge auf Grund von chemical shifts, Konfigurationswechselwirkung und Relaxation.

2.2.4 Auger-Zerfall

Beim Auger-Zerfall "füllt" ein weniger stark gebundenes Elektron in das durch Photoemission entstandene Rumpfloch und gibt die dabei gewonnene Energie an ein anderes Elektron ab. Konkurrierend zum Auger-Zerfall ist der Zerfall des Rumpfloches (ein Elektron "füllt" in das Loch) unter Aussendung von Fluoreszenzlicht (Röntgenemission).

Die kinetische Energie des Elektrons ist unabhängig von der Anregungsenergie des anregenden Lichtes und allein durch die beteiligten Niveaus bestimmt.

Die Augerstrukturen werden durch eine Nomenklatur bezeichnet, bei der alle beteiligten Niveaus genannt werden, z.B. $L_3 M_{45} M_{45}$, -Loch in der $2p_{3/2}$ -Schale, -auffüllendes Elektron aus der $3d_{3/2, 5/2}$ -Schale (M_{45}), - und emittiertes Elektron aus der $3d_{3/2, 5/2}$ -Schale (M_{45}).

In Abbildung 2.5 sind verschiedene mögliche Augerzerfälle im Prinzip dargestellt. Aus den Fällen 2,3,4 und 6 resultiert ein Zweilochzustand, während aus dem Fall 7 ein Dreilochzustand resultiert (Coster-Kronig-Zerfall) (Vergl. Abschnitt 6.3).

Der Augerzerfall und die Fluoreszenz bestimmen die Lebensdauer des Loches und wegen der Heisenbergschen Unschärferelation auch die Linienbreite des Photoemissionspektrums (Spektrometernauflösung, Auflösung der Lichtquelle und Phononenverbreiterung nicht betrachtet).

Die aus den beteiligten Einlochzuständen berechneten kinetischen Energien und die gemessene Energie der Augerstruktur differieren auf Grund der effektiven Coulombwechselwirkung des entstandenen Zweilochzustandes (Gl. 2.9) (z.B. $L_3 M_{45} M_{45}$ Übergang).

$$U_{\text{eff}} = E_{L3} - E_{M45} - E_{M45} - E_{\text{Auger}} \quad \text{Gl. 2.9}$$

(alle Energien auf $E_{\text{vac}} = 0$ bezogen.)

Die effektive Coulombenergie U_{eff} ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung der verbleibenden Löcher. Für große Coulombenergien ($U > W$, W ist die Breite des Bandes, in dem sich die Löcher befinden) sind die beiden Löcher stark korreliert und das Augerspektrum ist als Konfiguration des verbleibenden Endzustandes zu interpretieren. Bei kleinen Coulombenergien ($U < W$) ist eine Selbstfaltung des Bandes zu erwarten (AJS77) (Sa80).

LMM-Auger-Messungen haben für 3d-Metalle große Wichtigkeit für das Verständnis von Elektronenkorrelationseffekten in den 3d-Bändern (AJS77).

Die Auger-Spektren von Cu, Zn, Ga und Ge wurden von Antonides et al. (AJS77) theoretisch und experimentell sehr eingehend untersucht.

Ein Sonderfall zu obiger Betrachtung ergibt sich, wenn das Photoelektron die Probe mit sehr geringer kinetischer Energie verläßt (adiabatische Näherung) (HEK80). Dann schirmt das Photoelektron sein eigenes Loch ab, und beim Augerzerfall führt das dann zu scheinbar höheren kinetischen Energien.

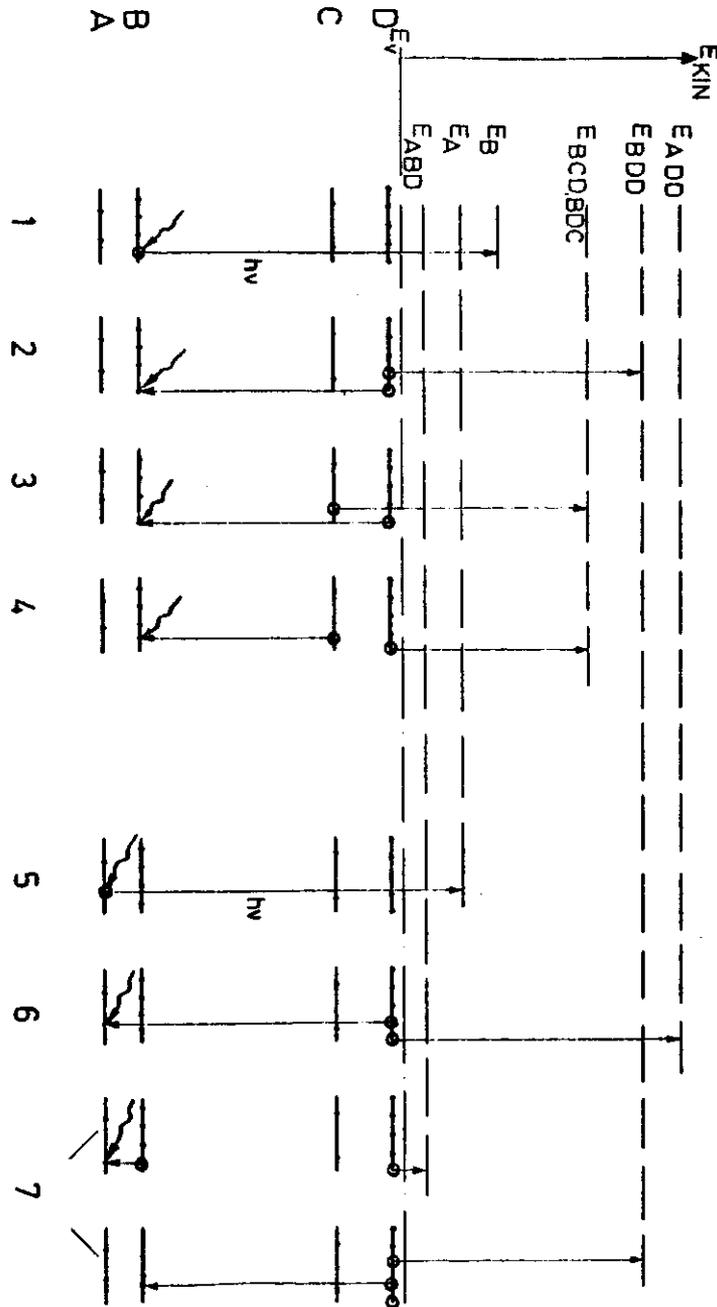


Abb. 2.5 Verschiedene mögliche Augerzerfälle im Prinzipbild.

Die Apparatur für Winkel aufgelöste Photoemissionsexperimente besteht aus einer leicht modifizierten kommerziellen Spektrometerkammer (System ADES 400, VG Scientific) und einer im Rahmen dieser Arbeit konstruierten und aufgebauten Probenpräparationskammer. Die Spektrometerkammer enthält als wichtigste Komponenten eine Röntgenröhre, eine VUV-Edelgasresonanzlampe, den Flanschanschluß für den Monochromator und den Drehtisch ADES 400 mit einem elektrostatischen Kugelanalysator (Modell 424) als Energieanalysator für die Photoelektronen. Die Lichtquellen und der Analysator werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

Der Drehtisch, der den Analysator trägt, erlaubt einen polaren Drehbereich von $15^\circ - 215^\circ \pm 1/2^\circ$ sowie einen azimuthalen Drehbereich von 0° bis $90^\circ \pm 1/2^\circ$ (Abb. 3.2).

Die zu untersuchenden Proben sind an einem Manipulator (Modell UMD 20) befestigt. Hiermit lassen sich alle nötigen Manipulationen (X,Y,Z-Translationen, Rotationen um bzw. \perp zur Z-Achse, Probenheizung bis $+ 800^\circ\text{C}$ und Probenkühlung bis $- 150^\circ\text{C}$) ausführen. Das Pumpensystem besteht aus einer Kombination von Drehschieber- und Turbomolekularpumpe, einer Getterpumpe (160 l/s) und einer Titansublimationspumpe. Das Vakuumsystem ist durch eine Sicherheitschaltung gegenüber dem Ausfall der Rotationspumpen geschützt. Als Druckmesser stehen ein Piranivakuummeter und ein Ionisationsvakuummeter zur Verfügung. Mit einem Massenspektrometer ist eine Restgasanalyse möglich. Nach ca. 20 stündigem Ausheizen (bei ca. 150°C) wird ein Druck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar bei Betrieb der Röntgenröhre erreicht. Über ein Durchgangsventil ist eine UHV-Verbindung zur Probenpräparationskammer gegeben.

Die Proben können mittels eines selbstkonstruierten Transfermechanismus von der Probenpräparationskammer in die Meßkammer eingebracht werden. Hiermit ist eine Trennung der Probenpräparation und der Messung erreicht.

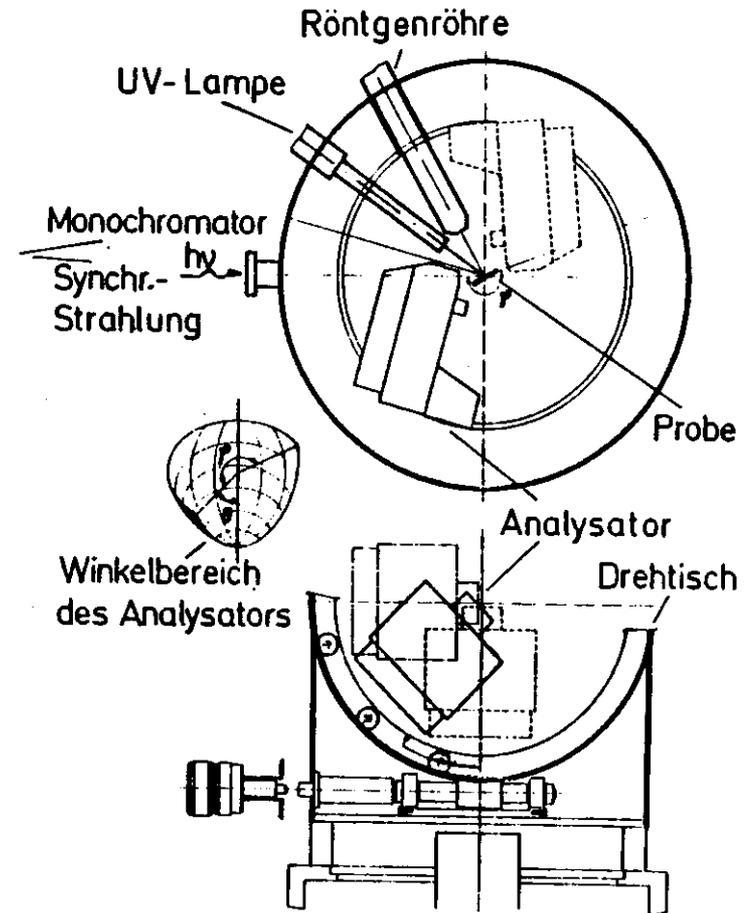


Abb. 3.2 Anordnung der Lichtquellen und des Elektronenenergieanalysators, sowie Darstellung des Winkelbereiches des Analysators auf dem Drehtisch ADES 400.

3.2 Lichtquellen

In diesem Abschnitt werden einige Anmerkungen zu den bei den Messungen verwendeten Lichtquellen gemacht. Zur Untersuchung der Rumpfniveaus wurde die an der Spektrometerkammer installierte Röntgenröhre benutzt. Daneben gibt es auch noch eine VUV-Gasentladungslampe (Sa67) (Ni77) (Ra81) und den Flanschschluß für den Monochromator. Das $Cu\ 2p_{3/2}$ -Spektrum des Cu-Pc's wurde bei Celius (Uppsala, Schweden) mit monochromatisierter Röntgenstrahlung aufgenommen (Hersteller des Elektronenspektrometers: Hewlett Packard).

Bei der von uns benutzten Röntgenröhre handelt es sich um eine wassergekühlte Al- bzw. Mg Doppelanodenröntgenröhre (Abb. 3.3). Die Anode ist in einem verstellbaren Tubus gelagert. Die gewünschten Röntgenstrahlen können nur durch ein 1-2 μm dickes Al-Fenster austreten. Unerwünschte Streuelektronen werden somit abgeschirmt.

Die charakteristischen Röntgenübergänge liegen bei 1253,6 eV ($MgK\alpha_{1,2}$) bzw. 1486,6 eV ($AlK\alpha_{1,2}$). Die Halbwertsbreiten betragen 0,68 eV bzw. 0,83 eV (CL78).

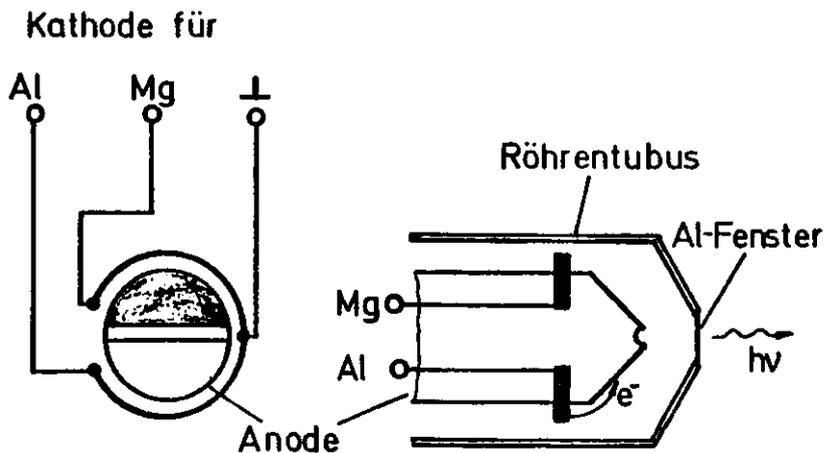


Abb. 3.3 Prinzipbild der Doppelanodenröntgenröhre.



Abb. 3.4 Röntgenröhrenauleuchtung der Mg-Anode auf einem Zinksulfit-Fluoreszenzschirm am Probenhalter.

Abbildung 3.4 zeigt die Größe der Mg-Röntgenröhrenauleuchtung auf einem Zinksulfit-Fluoreszenzschirm. Die Röntgenröhre war dabei auf 8 mm herausgeschraubt. Die Manipulatorkoordinaten betragen $X, Y = 12,5\text{ mm}$ (Kammermitte), $Z = 5\text{ mm}$ (5 mm über Kammermitte) und $\alpha = 40^\circ$. Aus diesen Daten ließ sich das Probenplättchen bezüglich der Röntgenröhre und des Elektronenenergieanalysators justieren. Die Messungen wurden hauptsächlich bei folgenden Koordinaten aufgenommen: Röntgenröhre auf 5 mm herausgeschraubt, $X = 8\text{ mm}$, $Y = 16\text{ mm}$, $Z = 0\text{ mm}$ und $\alpha = 70^\circ$. Der Elektronenenergieanalysator stand dann auf $\gamma = 25^\circ$ und $\theta = 0^\circ$.

Bei der Verwendung von nichtmonochromatisierter Röntgenstrahlung ist zu beachten, daß neben der Hauptlinie noch zusätzliche Nebenlinien auftreten. In einer am Cu-Metall $2p_{3/2,1/2}$ -Niveau gemessenen Linienform ist die Spektralverteilung der $AlK\alpha$ -Emission zu sehen (Abb. 3.5). Allerdings ist zu beachten, daß zur Bestimmung der Spektralverteilung z.B. der $AlK\alpha$ -Linie nur solche Niveaus mittels Photoemission gemessen werden, die scharf sind (kleine Halbwertsbreite des vermessenen Niveaus). Dies ist z.B. beim Cu-Metall 2p - Niveau der Fall.

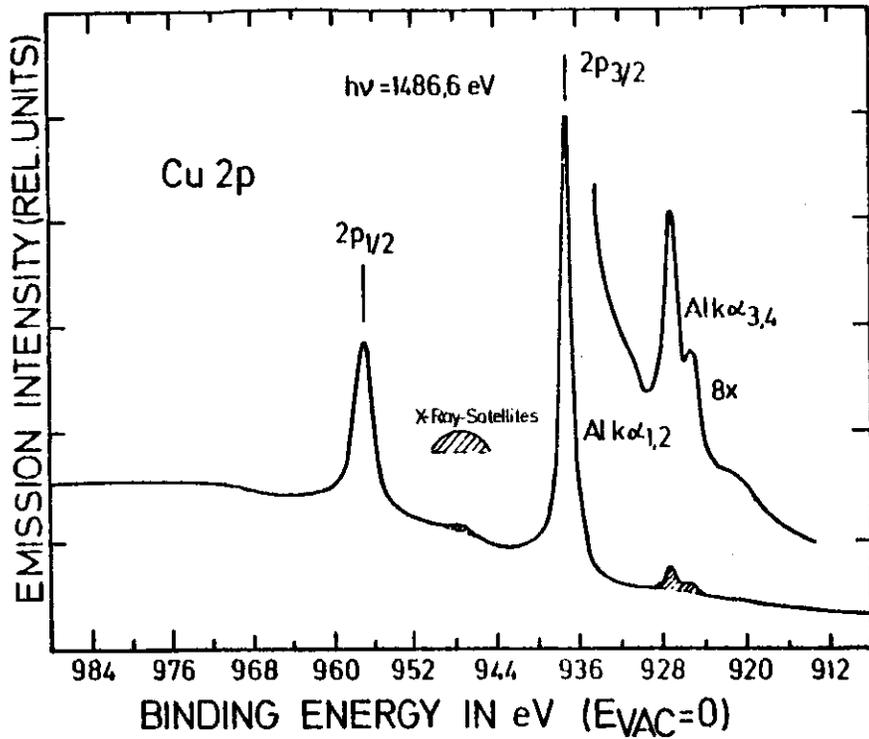


Abb. 3.5 Spektralverteilung der AlK_{α} - Linie, gemessen in einer EDC an einem $Cu\ 2p_{3/2,1/2}$ - Niveau.

Bei Messungen mittels nichtmonochromatisierter Röntgenstrahlung sind also die Energien und die relativen Intensitäten der in der Strahlung vertretenen Linien bei der Interpretation von Photoemissionspektren zu berücksichtigen.

Die Photonenenergien, Halbwertsbreiten und die relativen Intensitäten der bei der Mg- bzw. Al - Röntgenröhre auftretenden Linien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt (CL78).

Quelle	Energie [eV]	Relative Intensität [%]	Halbwertsbreite [eV]
$MgK_{\alpha 1,2}$	1253,6	100	0,69
Satellit $K_{\alpha 3}$	1262,1	9	
Satellit $K_{\alpha 4}$	1263,7	5	
$AlK_{\alpha 1,2}$	1486,6	100	0,83
Satellit $K_{\alpha 3}$	1496,3	7	
Satellit $K_{\alpha 4}$	1498,3	3	

Tab. 3.1 Photonenenergien, Halbwertsbreiten und die relativen Intensitäten der Röntgenlinien einer Mg- und einer Al-Anode (CL78).

Durch die Wahl zweier verschiedener Photonenenergien lassen sich sehr gut Auger-Übergänge identifizieren (Abschnitt 2.2.4). Bei unseren Messungen wurden beide Anoden mit 210 Watt (10,5 kV Anodenspannung, 20 mA Anodenstrom) betrieben.

3.3 Energieanalysator

Der Energieanalysator Modell 424 ist ein 150° Kugel-Sektor Elektronen-Energieanalysator. Der mittlere Kugelradius beträgt 50 mm. Der Abstand zwischen Eintrittsöffnung und Probe ist 23 mm (Kammermitte). Die nachzuweisenden Elektronen gelangen durch die Eintrittsöffnung (Radius $r = 1,8 \text{ mm}$) in das Analysatorgehäuse. Hinter der Eintrittsöffnung sind zwei Gitter angeordnet, zwischen denen die Retardierungsspannung U_{ret} anliegt. Hier wird also die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen um die Energie $E_{ret} = e \cdot U_{ret}$ erniedrigt. Elektronen mit $E_{kin} = E_{pass}$ (Durchlaßenergie) gelangen dann durch den Kugelanalysator und werden mit einem Channeltron als Elektronendetektor nachgewiesen. Nach Gleichung 3.1 ergibt sich die Durchlaßenergie aus einer Konstanten K (K ist eine Eichkonstante und ist durch die Dimensionen des Analysators bestimmt) und der Spannung U_H zwischen den beiden Hemisphären. Die Konstante $K = 2,64$ wurde von Ramm bestimmt (Ra80) und stimmt mit der angegebenen Größe aus dem VG Manual überein.

$$E_{pass} = K \cdot U_H \quad (K=2,64) \quad \text{Gl. 3.1}$$

Zwischen der Probe und dem Analysator besteht ein feldfreier Raum. In Abbildung 3.6 sind die Potentialverhältnisse von der Probe und dem Analysator noch einmal dargestellt. Bei diesem Typ von Analysator wird E_{pass} bei einer Messung konstant gehalten. Elektronen, die mit verschiedener Energie die Probe verlassen, werden also durch Variation von E_{ret} nachgewiesen.

Die Energieauflösung ΔE des Energieanalysators berechnet sich nach Gleichung 3.2 und 3.3 (VG Manual) (PL80).

$$\frac{\Delta E}{E_{pass}} = \frac{r}{2R} + \alpha^2 \quad \text{Gl. 3.2}$$

- r = Eintrittsöffnungsradius (1,8 mm)
- R = Mittlerer Kugelradius (50 mm)
- α = Halbwinkel der Winkelauflösung (1°)

$$\rightarrow \Delta E \approx 0,18 \cdot E_{pass} \quad \text{Gl. 3.3}$$

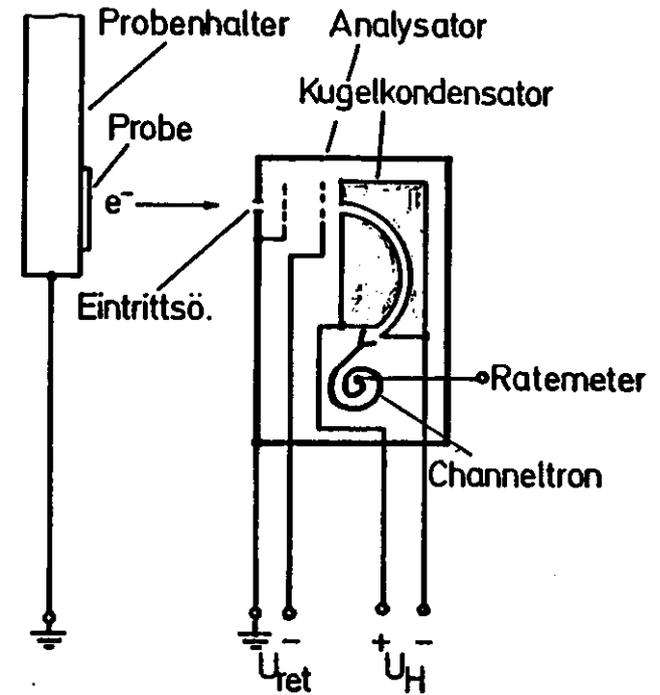


Abb. 3.6 Potentialverhältnisse der Probe und des Elektronenenergie-analysators.

In Tabelle 3.2 ist die relative Empfindlichkeit (bzw. Zählrate) und die Auflösung ΔE des Analysators angegeben.

E_{pass}	Relative Empfindlichkeit	Auflösung ΔE
10 eV	6 %	0,18 eV
20 eV	17 %	0,36 eV
50 eV	54 %	0,9 eV
100 eV	100 %	1,8 eV

Tab. 3.2 Relative Empfindlichkeit und Auflösung bei verschiedenen E_{pass} (Manual (VG)).

Diese Angaben im Manual stimmen gut mit unseren Beobachtungen überein, obwohl keine gezielten Messungen hierzu durchgeführt wurden.

Die vom Analysator akzeptierte Probengröße sowie die Zählrate sind eine Funktion der Retardierungsspannung und somit auch abhängig von der verwendeten Photonenquelle. Ausführliche Beschreibungen sind in den Veröffentlichungen von Plummer (PL80) und von Heddie (He71) zu finden.

3.4 Probenpräparationskammer

Im Mittelpunkt des experimentellen Teils meiner Arbeit stand die Konstruktion sowie der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Probenpräparationskammer mit einem Probentransfermechanismus.

Das Hauptargument für eine solche Kammer ist die strikte räumliche Trennung vom Präparieren der Proben in der Probenpräparationskammer und von Photoemissionsexperimenten in der Spektrometerkammer. Hiermit ist eine Möglichkeit geschaffen, die zu untersuchenden Proben unter UHV Bedingungen in situ zu präparieren und sie dann ohne Brechung des UHV über einen Transfermechanismus in die Spektrometerkammer einzuführen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Spektrometerkammer fast ständig unter UHV-Bedingungen gehalten werden kann. Außerdem können wir nun gleichzeitig Proben ausmessen, während in der Präparationskammer neue Proben vorbereitet werden. Abbildung 3.7 zeigt ein Foto nach der Fertigstellung der Edelstahlkammer.

Folgende Optionen sind z. Zt. an der Kammer gegeben:

- 1.) Manipulator für LEED und Probenübergabe
- 2.) LEED - Optik
- 3.) Argon - Sputter - Gun
- 4.) Shutter für LEED
- 5.) Caseinlaßsystem
- 6.) Ioniaationsmeßröhre
- 7.) Massenspektrometer
- 8.) Transfermechanismus

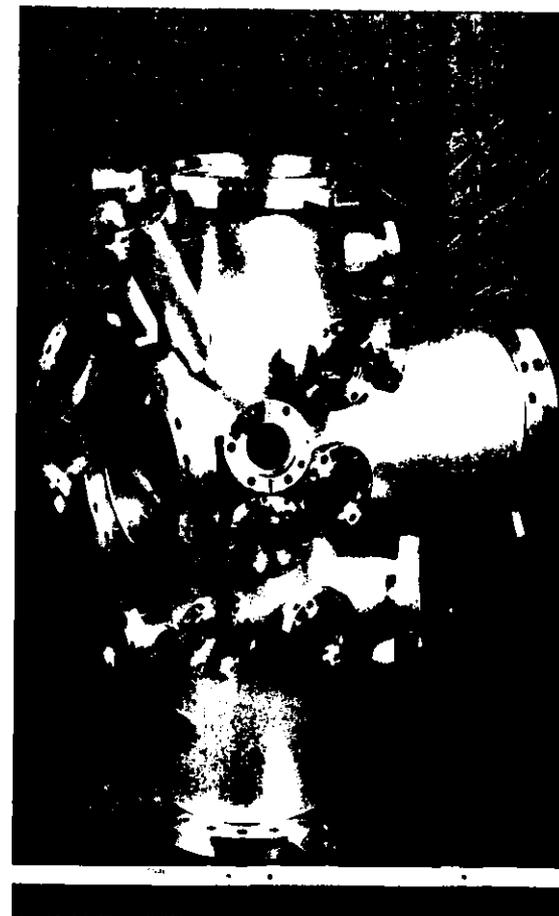


Abb. 3.7 Foto der Probenpräparationskammer nach der Fertigstellung.

Für LEED - Fotografien und zur Beobachtung von der Probenübergabe auf den Transfermechanismus sind zwei Fenster eingebaut. Für Verdampferquellen (organische und anorganische Substanzen) stehen drei Flansche zur Verfügung. Die Kammer hat ein Volumen von ca. 20 l und wird über ein Eckventil von einer Turbomolekularpumpe (mit Vorpumpe), einer Ionengetterpumpe und einer Sublimationspumpe gepumpt.

Als weiterer Ausbau ist ein Kristallspaltmechanismus, ein Probenmagazin, ein weiterer kleiner Manipulator und eine Auger-Gun vorgesehen. Abbildung 3.8 zeigt das System in der jetzigen Ausbaustufe.



Abb. 3.8 Foto der Probenpräparationskammer in der gegenwärtigen Ausbaustufe.

Der Probentransfermechanismus besteht aus einer Kugellager gelagerten Transferstange, die über ein Ritzel angetrieben wird. Die Proben, die mittels eines Federmechanismus gehalten werden, können durch zueinander senkrechte Bewegungen übergeben werden (Abb. 3.9).

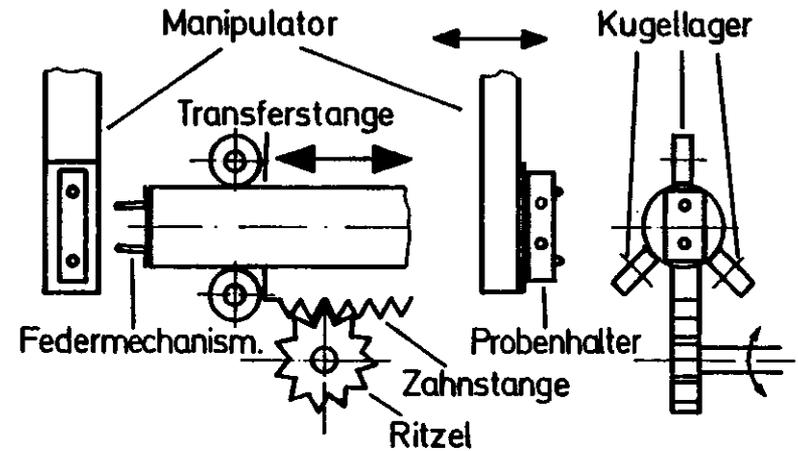


Abb. 3.9 Prinzip der Probenübergabe und des Probentransfermechanismus.

Im folgenden Abschnitt wird die Inbetriebnahme der Präparationskammer am Beispiel "LEED" beschrieben. Weitere Einzelheiten zur Konstruktion der Kammer sind im Anhang zu finden.

3.4.1 Aufnahme eines LEED-Bildes von einem Gold-Einkristall

Zum Test der Probenpräparationskammer wurde ein LEED-Bild von einem Gold-Einkristall aufgenommen. LEED (Low Energy Electron Diffraction) ist eine bewährte Technik zur Klassifizierung von Oberflächenstrukturen. Die Streuweglänge von Elektronen (E_{kin} ca. 50-100 eV) liegt bei ca. 5 Å (CL78) (Vergl. Abb. 2.2). Abbildung 3.10 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines LEED-Experiments.

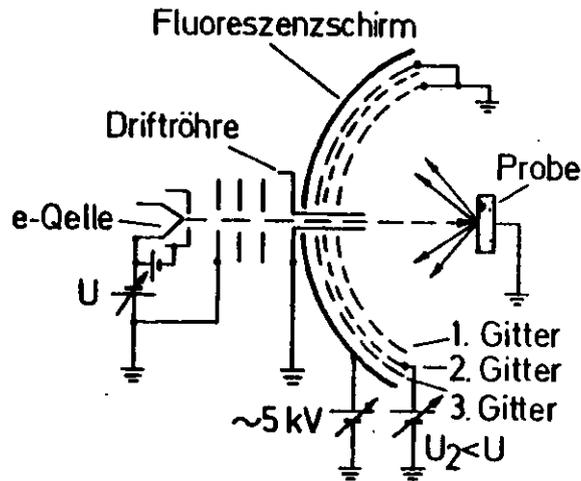


Abb. 3.10 Prinzipielle Anordnung eines LEED-Systems.

Eine Spannung U beschleunigt die Elektronen, die durch thermische Emission erzeugt werden. Die Spannung U ist also das Maß für die kinetische Energie der Elektronen. Sie treffen auf die Probe und die gestreuten Elektronen lassen sich dann auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Optik Modell 981-0127 (Firma Varian) nachweisen.

Zwischen dem 1. Gitter und der Probe herrscht ein feldfreier Raum, damit sich die gebeugten Elektronen ungestört ausbreiten können. Das 2. Gitter hat zur Unterdrückung von inelastisch gestreuten Elektronen negatives Potential gegenüber dem 1. Gitter.

Grundlage einer Strukturbestimmung bei periodischer Gitteranordnung - analog zum Verfahren bei Röntgenbeugung - ist die Braggbedingung.

Eine einfach geometrische Theorie soll das LEED-Bild (Abb. 3.11) erklären. Die elastische Streuung von langsamen Elektronen an einer Oberfläche entspricht der einer Streuung von Wellen an einem 2-dimensionalen Gitter. Die Elektronenwellen interferieren konstruktiv, wenn die gestreuten Wellen von benachbarten Gitterpunkten einen Gangunterschied von $n \cdot \lambda$ haben ($n \geq 1$). Die Wellenlänge λ ergibt sich aus der de Broglie Beziehung (Gleichung 3.4).

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \lambda [\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{U [\text{eV}]}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die Vektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 geben die Basis der Einheitszelle des realen Gitters an. Das entsprechende reziproke Gitter wird durch die Basis \vec{b}_1, \vec{b}_2 aufgebaut.



Abb. 3.11 Aufnahme eines LEED-Bildes von einem Gold-Einkristall.

Die Gleichungen 3.5 und 3.6 geben die Richtungen und die Beträge der \vec{b}_i an.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad (i, j=1,2) \quad \text{Gl. 3.5}$$

$$|\vec{b}_i| = \frac{1}{|\vec{a}_i| \sin \alpha} \quad \text{Gl. 3.6}$$

α ist der Winkel zwischen den \vec{a}_1 . \vec{a}_2 bzw. \vec{a}_1 und \vec{b}_2 bzw. \vec{a}_2 und \vec{b}_1 stehen also zueinander senkrecht (Abb. 3.12). Das Beugungsbild ist ein direktes Abbild des reziproken Gitters (EK74).

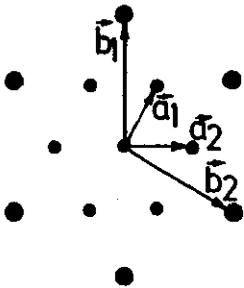


Abb. 3.12 Anordnung einer hexagonalen Struktur.

Die Geometrie der Braggbedingung verdeutlicht noch einmal Abbildung 3.13.

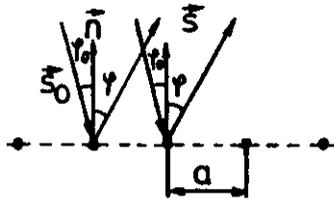


Abb. 3.13 Geometrie der einfallenden und der gestreuten Welle.

\vec{s}_0 und \vec{s} sind Einheitsvektoren der einfallenden bzw. der gestreuten Welle.

Ein Reflex ist dann zu beobachten, wenn Gleichung 3.7 erfüllt ist.

$$a (\sin \gamma - \sin \gamma_0) = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 3.7}$$

Im reziproken Gitter entspricht die Braggbedingung der Impulserhaltung beim Streuprozess, was durch die von Laueschen Gleichungen ausgedrückt wird (Gl. 3.8).

$$\vec{a}_1 (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \cdot \lambda \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$\vec{a}_2 (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_2 \cdot \lambda$$

Die Richtungen von \vec{s} folgen aus Gleichung 3.9.

$$\frac{\Delta \vec{s}}{\lambda} = h_1 \cdot \vec{b}_1 + h_2 \cdot \vec{b}_2 \quad \Delta \vec{s} = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad \text{Gl. 3.9}$$

Das Einsetzen in die von Laue-Bedingungen ergibt, daß die Richtungen des gebeugten Strahles von den Vektoren des reziproken Gitters bestimmt werden.

Ein Ziel bei LEED-Experimenten ist es, Änderungen der Oberflächenstruktur bei Adsorbatsystemen festzustellen. Hier wird als Beispiel nur die Gitterkonstante a des Gold-Einkristalls bestimmt (Gl. 3.10).

$$a = \frac{\lambda}{\sin \gamma} \sqrt{h_i^2} \quad (i=1,2,3) \quad \text{Gl. 3.10}$$

Gold kristallisiert in einem fcc-Gitter. Das reziproke Gitter ist somit vom bcc-Typ.

Der untersuchte Kristall hat eine (111) Orientierung.

Das Muster auf dem LEED-Bild hat hexagonale Struktur, weil das reziproke Gitter einer hexagonalen Anordnung wiederum hexagonal ist. Der Mittelwert der Abstände der LEED-Spots (Abb. 3.11) und der Abstand des Fluoreszenzschirms von dem Gold-Einkristall ergaben ein $\sin \gamma$ von 0,81 ($\pm 0,04$).

Aus den Werten $\sin \gamma = 0,81 (\pm 0,04)$ $\lambda = 1,6 \text{ \AA}$ (entsprechend 58 eV) konnte die Gitterkonstante $a = 3,96 \text{ \AA} \pm 0,24 \text{ \AA}$ (Literatur (Ki73) $4,06 \text{ \AA}$) bestimmt werden.

Aussagen über die Intensitäten von Reflexen und insbesondere über den Inhalt der Basis einer Struktur liefert die geometrische Theorie nicht. Für ausführlichere Betrachtungen der kinematischen und der dynamischen Theorie sei auf die Literatur verwiesen (EK74).

Nun noch einige Einzelheiten zum Experiment.

Weil LEED eine extrem oberflächenempfindliche Meßmethode ist, wurde unter sehr guten UHV-Bedingungen gearbeitet. Das UHV-System hatte nach ca. 20-stündigem Ausheizen einen Basisdruck $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der polierte Goldkristall wurde vor der LEED-Aufnahme zweimal für ca. 20 Min. mit Argonionen gesputtert (Beschleunigungsspannung = 200 V, Ionenstrom 3 μ A, Argonpartialdruck = $5 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Ein Aufheizen des Kristalls (Ausheilen der Oberfläche) war danach nicht nötig. Die LEED-Aufnahmen konnten durch ein UHV-Fenster gemacht werden.

3.5 Aufnahme einer EDC am Beispiel Cu-Pc

Die in Kapitel 5 und 6 gezeigten Messungen sind EDC-Spektren (Energy Distribution Curve).

Hier wird kurz der Gang einer EDC-Messung wiedergegeben. In einer EDC wird die Anzahl N_{El} der von einer Substanz ionisierten Elektronen als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} bzw. der Anfangsenergie E_i bei konstanter Anregungsenergie $h\nu$ nachgewiesen.

In einer EDC sieht man unter anderem:

- 1.) direkt angeregte Elektronen
- 2.) Augerelektronen
- 3.) inelastisch gestreute Elektronen

Da der Analysator zu jeder Messung mit jeweils konstanter Pass-Energie E_{pass} arbeitet, ist also zur Variation von E_{kin} ein Scan der Retardierungsspannung E_{ret} notwendig (vergleiche Abschnitt 3.3) (Gl. 3.11).

$N_{El} = f(E_{pass}, E_{ret})$ Gl. 3.11

($h\nu$ und E_{pass} bei jeweiliger Messung konstant)

E_{kin} kann von einer einstellbaren Startenergie in Sweeps von 10, 30, 100, 300 und 1000 eV repetierend durchgeführt werden. Die Steuerelektronik des Analysators führt die Retardierungsspannung U_{ret} in Form einer Rampe. Die Rampe ist gleichzeitig auf den ADC-Eingang eines Vielkanalanalysators TN 1710 (Firma Tracor) geschaltet. Die Analog-Digital-Convertierung der Rampe ergibt eine Kanalzuordnung zur E_{kin} und die Channeltronimpulse ergeben die Anzahl der erzeugten Photoelektronen im entsprechenden Energieintervall $E_{kin} = E_{sweep}$ / Anzahl der eingestellten Kanäle. Das im Vielkanalanalysator eingezählte Spektrum wird anschließend auf einen X-Y-Schreiber ausgegeben. Abbildung 3.14 zeigt z.B. ein Übersichtsspektrum einer Cu-Pc-Probe.

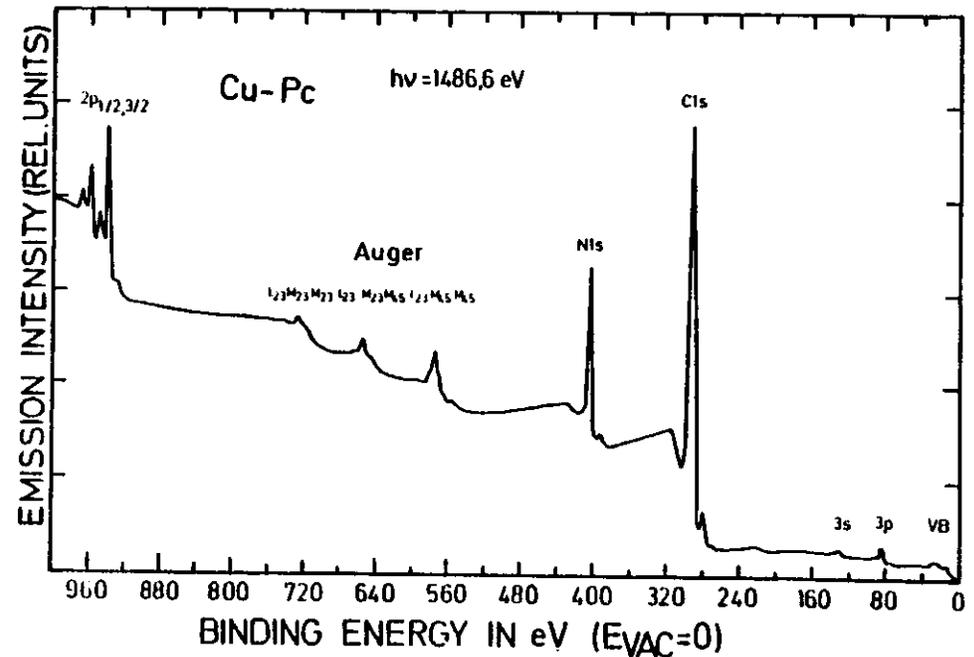


Abb. 3.14 Übersichtsspektrum einer Cu-Pc-Probe.

3.5.1 Eichung der Energieskala, Meßzeiten und Fehler

Die absolute Energieanzeige der spektroskopierten Photoelektronen (E_{kin}) ist an unserer Apparatur auf die Energielage der $4f_{7/2,5/2}$ -Niveaus eines frisch aufgedampften Goldfilms geeicht (Bindungsenergien $4f_{7/2} = 84,0$ eV und $4f_{5/2} = 87,7$ eV (CL78)). Die Energie wird dabei bezüglich dem Fermi-niveau $E_F = 0$ eV angegeben (Austrittsarbeit ϕ Gold = 4,3 eV). Die Energiedispersion konnte aus den Bindungsenergie-differenzen z.B. des Cu2p- und des Cu3p-Niveaus überprüft werden. Für leitende bzw. halbleitende Proben (Fermi-niveau von Analysator und Probe gleichen sich an) wird die Energie E_{kin} in Bezug auf das Fermi-niveau gemessen. Für einen Bezug der Bindungsenergien auf das Vakuumniveau ist also die Austrittsarbeit zu berücksichtigen.

Die Bindungsenergien für die Pc-Spektren in den Kapiteln 5 und 6 sind alle auf das Vakuumniveau $E_{Vac} = 0$ eV bezogen.

Für nichtleitende Proben (Vakuumniveaus von Probe und Probenunterlage gleichen sich an) ist die Austrittsarbeit der Probenunterlage zu berücksichtigen (z.B. Messungen an Polyäthylen im Anhang). Bei Nichtleitern ist noch zu berücksichtigen, daß sich auf Grund der Photoemission in der Oberflächenschicht der Probe eine Raumladungszone auf Grund des schlechten Elektronennachflusses ausbilden kann. Abhilfe ist zu schaffen, wenn z.B. sehr dünne Proben gewählt werden (ca. 100 Å).

Für organische Substanzen wird sehr oft die C1s-Linie als Eichlinie (Bindungsenergie = 284,8 eV) der Energieskala gewählt.

Die Meßzeiten der Spektren lagen zwischen 2 Stunden (Cu3p, 3s) und 3 Tagen (Zn2p im Pc) und waren ganz davon abhängig, welche Niveaus gemessen wurden und mit welchen Auflösungen (Durchlaßenergie am Elektronenenergieanaly-sator) gemessen wurde. Der Photoemissions-Wirkungsquerschnitt ist z.B. für ein Cu2p_{3/2}-Niveau ca. 22mal höher als für ein Fe3s-Niveau (Sc76).

Bei den XPS-Spektren der Pc's ist außerdem noch ein relativ starker wenig strukturierter Untergrund auf Grund des komplexen Moleküls vorhanden ((C₃₂H₁₆N₈)Me). Dies verlängerte die Meßzeiten sehr stark und erforderte sehr hohe Zählraten (bis zu 500 000 counts/channel im Vielkanalanalysator). Die Zählraten waren ferner stark davon abhängig, wie gut die Probe zur Röntgenröhre justiert wurde (vergleiche Abschnitt 3.2, Koordinaten des Probenmanipulators und des Energieanalysators).

Die Fehler in den Messungen der kinetischen Energien der Photoelektronen setzen sich zusammen aus dem Fehler der Energieeichung des Elektronenenergieanalysators, der Temperaturdrift der Analysator-elektronik und der Kalibrierung des X-Y-Schreibers als Ausgabegerät. Bei der Angabe der Bindungsenergien auf das Vakuumniveau geht außerdem noch der Fehler der Austrittsarbeit der betreffenden Meßsubstanz (leitende und halbleitende Proben) bzw. der Probenunterlage (nichtleitende Probe) mit ein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Bindungsenergien in den Übersichtsspektren (Abb. 5.1 bis 5.3) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,6$ eV und die Bindungsenergien in den Einzelniveau-Spektren (Abb. 5.4 bis 5.14, 6.7 bis 6.9 und 6.10) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4$ eV garantiert werden können (vergleiche Abschnitt 5.6).

4. Präparation der Proben

Die Metall-Pc-Proben wurden in einer separaten Aufdampfanlage präpariert und dann in die Spektrometerkammer eingebaut. Das Pc, welches als Pulver vorlag, wurde in einer Aufdampfvakuumapparatur aus einem Tantal-Verdampferschiffchen auf ein Tantal-Probenplättchen aufgedampft.

Die Pc's sublimieren bei ca. 400° C (Le65). Der Pasisdruck in der Aufdampfapparatur war vor dem Aufdampfen im 10⁻⁸ mbar-Bereich. Vor dem Aufdampfprozeß wurde die Temperatur des Pc's für ca. eine Stunde kurz unter dem Sublimationspunkt gehalten, um für eine gute Ausgasung der Substanz zu sorgen.

Die Dicke der Pc-Aufdampfschicht wurde mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät kontrolliert. Die gewählten Schichtdicken der verschiedenen Pc-Proben lagen zwischen 300 Å und 500 Å. Bei diesen Schichtdicken war in den Photoemissionsspektren kein Signal von der Tantal-Unterlage mehr nachzuweisen, d.h. die Schichtdicke ist groß genug gewählt. Die mittlere Austrittstiefe für Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 1200 eV wird für organische Festkörper mit 60 bis 70 Å angegeben (EPT77).

Tantal wurde als Probenplättchen gewählt, um einen niedrigen Dampfdruck und eine geringe Desorptionsrate für die Probenunterlage zu erhalten (dies

ist für die UHV-Technik sehr wichtig). Der Dampfdruck von 10^{-8} mbar wird bei Edelstahl z.B. schon bei 850° C erreicht, während für Tantal der gleiche Dampfdruck erst bei 1900° C erreicht wird (Lil77). Das Probenplättchen selbst wurde vor der Bedampfung im Frigen-Ultrashallbad sorgfältig gereinigt. Überhaupt ist eine sorgfältige Sauberkeit für die UHV-Technik unerlässlich.

Nach der Präparation der Pc's in der Aufdampfapparatur konnten die Proben dann in die Spektrometerkammer eingebaut und gemessen werden. Signale von Sauerstoff wurden, obwohl die Proben zwischendurch länger als 30 Minuten an Luft waren, in den Photoemissionspektren nicht nachgewiesen. D.h., die hier untersuchten Pc's zeigen ein relativ starkes inertes Verhalten gegenüber Luft bei Zimmertemperatur. Die Metall-Pc-Spektren wurden ohne Ausheizung der Apparatur bei ca. $5 \cdot 10^{-9}$ mbar aufgenommen.

Die Kupfer- und Gold-Aufdampfschichten wurden in situ in der Spektrometerkammer präpariert.

Kupfer bzw. Gold wurde in kleinen Häkchen an einer Wolframwendel festgeklemmt, eingeschmolzen und dann durch Aufheizen der Wendel auf ein Probenplättchen aufgedampft. Das gewählte Cu hatte eine Reinheit von 99,999 %. Der Aufdampffleck auf dem Probenplättchen wurde durch eine kaminartige Abschirmhülse auf eine Größe von ca. 1 cm im Durchmesser begrenzt. Die Schichtdicke wurde so gewählt, bis eine bräunliche Färbung des Probenplättchens wahrnehmbar war. Für die Messungen der Cu-Metall-Photoemissionsspektren war eine vorherige Ausheizung der gesamten Apparatur notwendig. Die Ausheizzeit betrug bei einer Temperatur von 140° C ca. 20 Stunden. Danach ging der Druck auf einen Wert von $4 \cdot 10^{-10}$ mbar herunter und die Spektren konnten aufgenommen werden.

5. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die XPS-Spektren der Metall-Phthalocyanine (Fe-Pc, Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc) dargestellt.

Bei der Darstellung und der späteren Diskussion der Spektren wird von der atomaren Bezeichnung der Orbitale Gebrauch gemacht. Streng genommen müßte man die äußeren Orbitale als Molekülorbitale betrachten (z.B. die äußeren s- bzw. p-Niveaus). Bei Bezeichnungen werden meistens nur die am Photoemissionsprozeß im Einelektronenbild beteiligten Orbitale angegeben.

5.1 Übersicht über die Meßergebnisse

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind Übersichts-Photoemissionsspektren für Ni-Pc und Cu-Pc im Bereich von 0 - 1000 eV Bindungsenergie dargestellt. In den Spektren sind, jeweils von niedriger zu höherer Bindungsenergie, die folgenden Strukturen gekennzeichnet:

- Valenzband (Gesamtheit von Metall 3d, 4s, 4p; N_{2s,2p}; C_{2s,2p} und H1s)
- Metall 3p_{3/2,1/2}
- Metall 3s
- Kohlenstoff 1s
- Stickstoff 1s
- Metall-Auger (L₂₃ M₄₅ M₄₅)
- Metall-Auger (L₂₃ M₂₃ M₄₅)
- Metall-Auger (L₂₃ M₂₃ M₂₃)
- Metall 2p_{3/2}
- Metall 2p_{1/2}

Die anregende Photonenenergie $h\nu$ beträgt bei allen dargestellten XPS-Metall-Pc-Spektren 1486,6 eV (nichtmonochromatisierte Röntgenstrahlung AlK_{α 1,2}). Ein Röntgenröhrensatellit tritt 10 eV vor jeder Struktur auf, die durch primär angeregte Elektronen erzeugt wird.

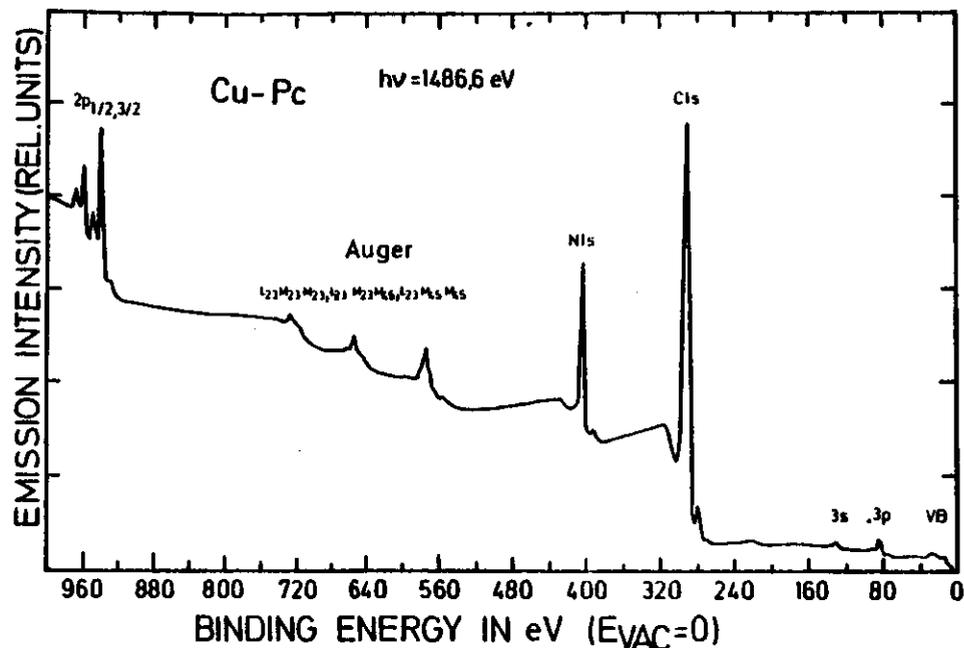


Abb. 5.1 Übersichtsspektrum des Cu-Pc.

Die Intensität des Röhrensatelliten beträgt jeweils ca. 7 % der zugehörigen Hauptlinie (vergl. Kapitel 3) (Cl.78). Auger-Peaks zeigen diese Röhrensatelliten natürlich nicht, weil die kinetische Energie der Auger-Elektronen nur durch die beteiligten Niveaus und nicht durch die anregende Photonenenergie bestimmt ist. Zur eindeutigen Identifizierung von Auger-Peaks wurden auch zusätzlich Photoemissionsspektren mit $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ($\text{MgK}_{\alpha 1,2}$) aufgenommen.

In Abbildung 5.3 ist zum Vergleich das Gesamtspektrum von Fe-Pc dargestellt. Die Strukturen sind wieder im Detail gekennzeichnet.

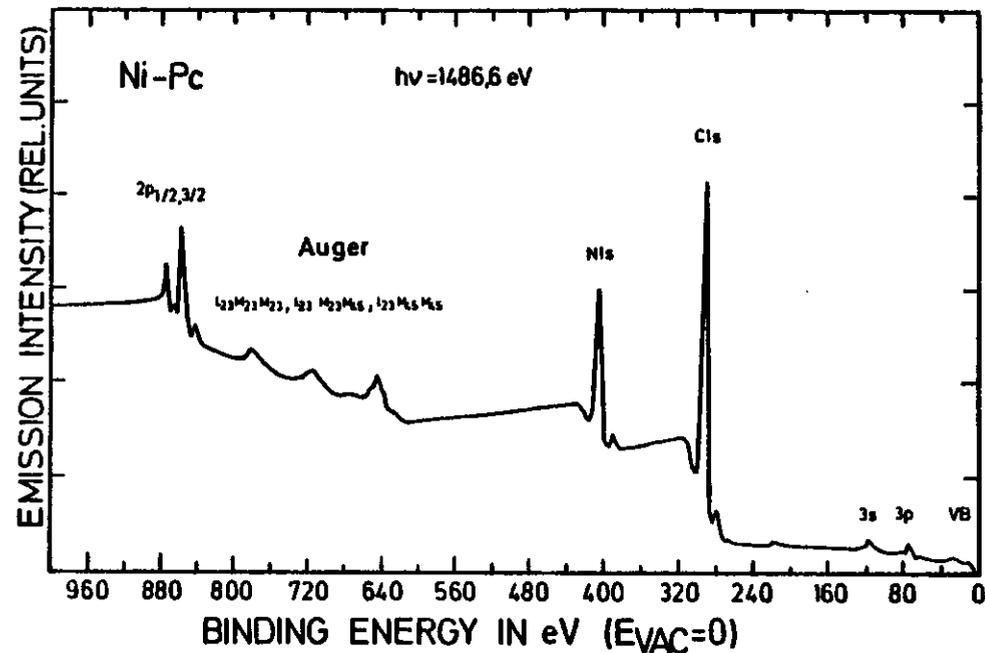


Abb. 5.2 Übersichtsspektrum des Ni-Pc.

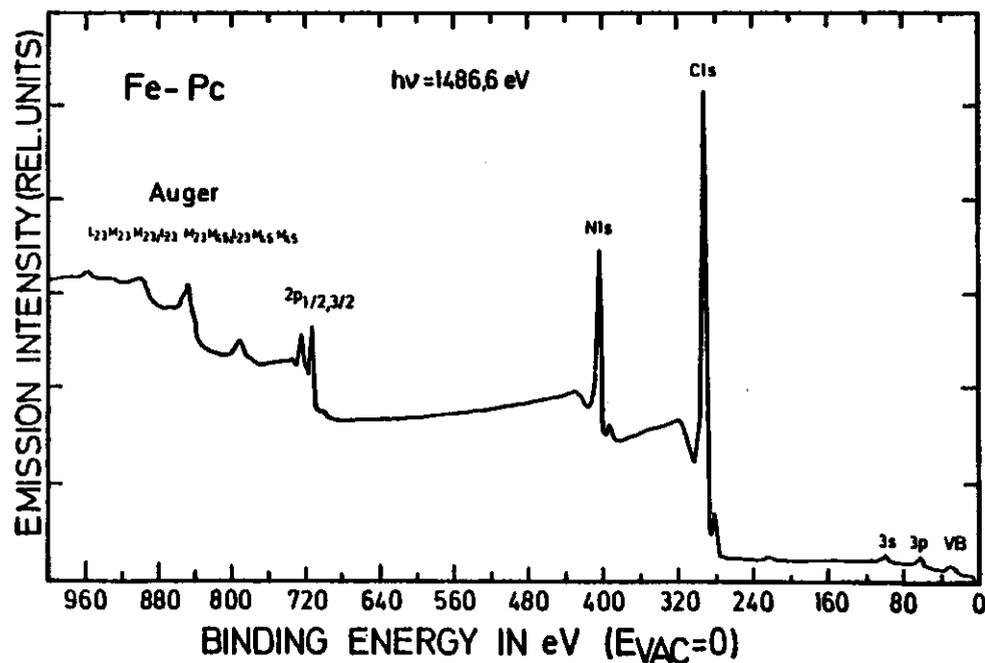


Abb. 5.3 Übersichtsspektrum des Fe-Pc.

Die atomaren Grundzustandskonfigurationen der 3d-Metalle Fe, Ni, Cu und Zn sind in Tabelle 5.1 aufgeführt (CL78).

	Grundzustandskonfiguration						
Fe	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁶	4s ²
Ni	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁸	4s ²
Cu	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ¹
Zn	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²

Tab. 5.1 Atomare Grundzustandskonfigurationen von Fe, Ni, Cu und Zn (CL78).

Die Übersichtsspektren der Metall-Pc's unterscheiden sich im wesentlichen nur bezüglich der durch Photoemission aus Metallorbitalen hervorgerufenen Strukturen. Photoemission vom Pc-Gerüst führt zu fast gleichen Bindungsenergien der Cls- und Nls - Peaks, obwohl jeweils verschiedene Metallatome eingelagert sind. Dies wurde auch schon in anderen Arbeiten beobachtet (MSV79) (HGHM76)(QB80) (MH79). Die gemessenen Cls- und Nls-Bindungsenergien sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Zum Vergleich sind Daten von Quedraogo et al. (QB80) und von Gelius (Ge80) angegeben. Die Spektren von Gelius wurden mit monochromatisierter Röntgenstrahlung (AlK_α) aufgenommen. In den Spektren der Cls-Peaks kann Gelius wegen der guten Auflösung der Röntgenquelle Satellitenstrukturen deutlich machen. Nach einer Entfaltung treten beim Cu-Pc-Clis-Niveau Satelliten bei 290,7 eV und bei 292,6 eV auf (die Intensitäten betragen 48 % bzw. 10 % der Cls-Hauptlinie). Beim Ni-Pc-Clis-Niveau werden die Energien der Satelliten mit 290,6 eV und 292,5 eV angegeben (die Intensitäten betragen 48 % bzw. 8 % der Cls-Hauptlinie).

	Fe-Pc [eV] (1)	Fe-Pc [eV] (2)	Ni-Pc [eV] (1)	Ni-Pc [eV] (4)	Cu-Pc [eV] (3)	Cu-Pc [eV] (4)
Clis	289,6	289,4	289,4	289,4	289,6	289,4
Nls	403,4	403,8	403,8	403,8	403,8	403,7

Tab. 5.2 Bindungsenergien ($E_{vac} = 0$ eV, $\phi_{Pc} = 4,6$ eV (HGHM76) der Cls- und Nls - Niveaus.

- (1) Eigene Messungen $\pm 0,6$ eV
- (2) (QB80) $\pm 0,1$ eV
- (3) Eigene Messungen, Meßwert aus Meßreihe mit 8 Meßwerten ($\pm 0,2$ eV)
- (4) (Ge80)

Eine etwaige Kontamination von Sauerstoff auf den Proben kann weitgehend ausgeschlossen werden, da ein O1s-Peak nicht gemessen wurde. Eine Veränderung der Linienform und auch Lage der Photoemissionsstrukturen auf Grund der Röntgenbestrahlung wurde auch nach längeren Meßzeiten nicht beobachtet.

Für weitere genauere Betrachtungen der Metall-Niveaus in den Phthalocyaninen wurden Photoemissionsspektren der einzelnen Niveaus mit besserer Energieauflösung aufgenommen. Diese werden in den folgenden Abschnitten dargestellt. In Tabelle 5.3 sind die Bindungsenergien und die Halbwertsbreiten der Hauptlinien von den Metall-Pc's (Fe-Pc, Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc) zusammengefaßt.

Niveau	Fe-Pc		Ni-Pc		Cu-Pc		Zn-Pc	
	E_B [eV]	FWHM [eV]	E_B [eV]	FWHM [eV]	E_B [eV]	FWHM [eV]	E_B [eV]	FWHM [eV]
3d	11,8	ca.4	6,6	1,7	10,2/10,8	1,9	15,2	1,2
3p _{3/2}	59,2	3,0	72,7	2,4	82,4	3,5	94,0	3,1
3p _{1/2}	60,5		74,2		84,6		96,6	
3s	97,6	2,8	117,5	2,5	129,6	3,0	nicht gemessen	
2p _{3/2}	713,9	3,0	860,4	1,2	940,3	1,5	1027,4	1,5
2p _{1/2}	727,4	3,0	877,8	1,8	960,3	1,5	1050,7	1,5

Tab. 5.3 Elektronenbindungsenergien (E_B) und Halbwertsbreiten (FWHM) der 3d-Metalle Fe, Ni, Cu und Zn im Pc.

5.2 XPS-Spektren des Cu-Pc

In den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 sind die Spektren der Cu $3p_{3/2,1/2}$, Cu 3s- und Cu $2p_{3/2,1/2}$ -Niveaus im Cu-Pc dargestellt.

In Abbildung 5.4 sind nach einer Entfaltung die beiden Spin-Bahn-Partner dargestellt. Für die Energieaufspaltung der beiden Spin-Bahn-Partner im Cu-Pc wurde die Energieaufspaltung von Cu-Metall angenommen. Die Intensitätsverhältnisse wurden dem statistischen Gewicht von $j_{3/2}$ und $j_{1/2}$ entsprechend 2:1 angepaßt. Die Bindungsenergien betragen 82,4 eV (Cu $3p_{3/2}$) und 84,6 eV (Cu $3p_{1/2}$). 8,8 eV von der Hauptlinie entfernt bei 91,2 eV ist eine shake-up-Struktur zu sehen (ca. 8 % Intensität von $3p_{3/2}$).

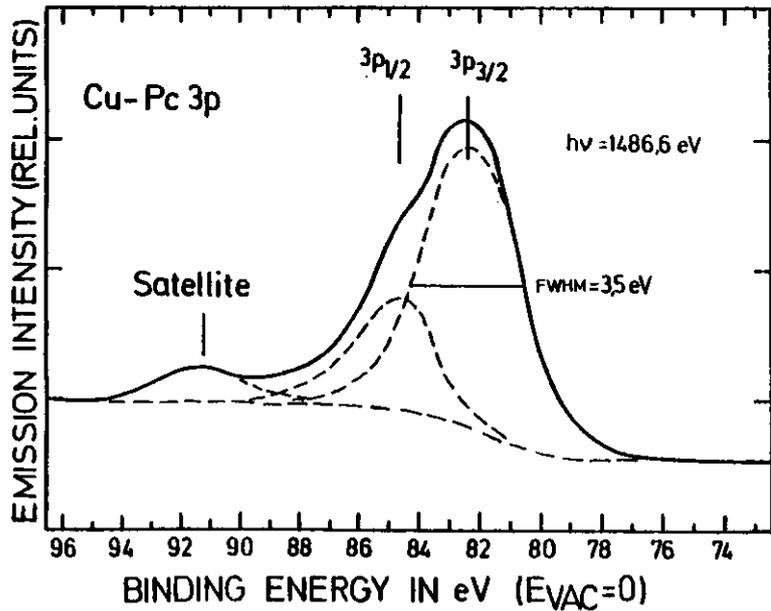


Abb. 5.4 EDC des Cu 3p-Niveaus im Pc. Die Lage der Spin-Bahn-Partner und der Satellitenstruktur sind gekennzeichnet.

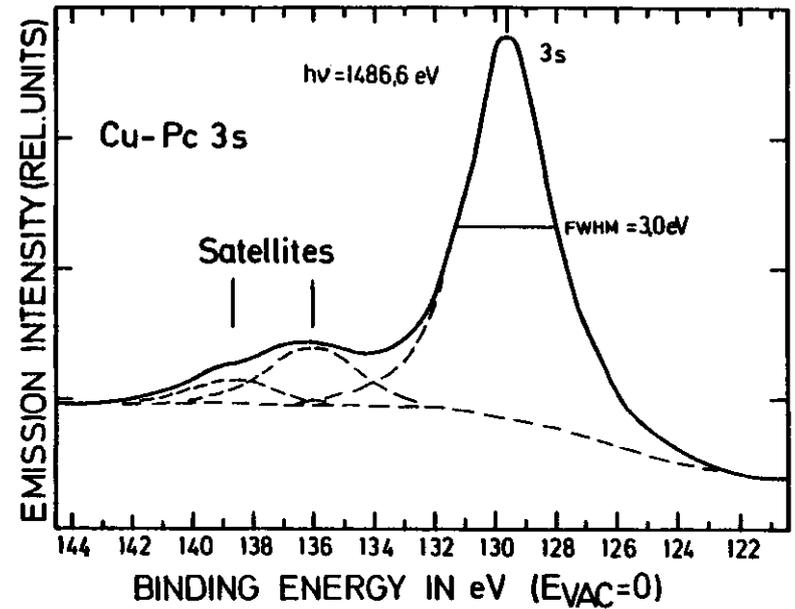


Abb. 5.5 Cu 3s-Spektrum des Cu-Pc mit einer Satellitenstruktur, die eine Multiplettaufspaltung vermuten läßt.

Das Cu 3s-Niveau (Abb. 5.5) hat eine Bindungsenergie von 129,6 eV. Zu höherer Bindungsenergie tritt 6,5 eV oberhalb der Hauptlinie noch ein Satellit auf (ca. 15 % Intensität der Hauptlinie), der auf Grund der Linienform erkennen läßt, daß er in zwei Linien aufgespalten ist (Aufspaltung ca. 2,6 eV). Die Hauptlinie ist demgegenüber nicht aufgespalten. Als Ursache für die Aufspaltung des Satelliten ist Multiplettaufspaltung zu vermuten.

Wie in Abschnitt 2.2.1 aufgeführt wurde, ist die Aufspaltung besonders groß, wenn die beteiligten Niveaus gleiche Hauptquantenzahlen haben. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Satellitenstruktur einem lokalen

$3s^1 3d^9$ - Endzustand entspricht und in zwei Linien ($^3D, ^1D$) aufgespalten ist. Der Hauptpeak zeigt diese Aufspaltung nicht und ist daher einem lokalen $3s^1 3d^{10}$ - Endzustand (2S) zuzuordnen.

Sehr starke shake-up-Satelliten sind in der Abbildung 5.6 zu sehen (ca. 25 % Intensität von $2p_{3/2}$ und ca. 30 % von $2p_{1/2}$ -Linie). Das Spektrum zeigt die Cu $2p_{3/2}$ - und Cu $2p_{1/2}$ - Linien, die eine Bindungsenergie von 940,3 eV bzw. 960,3 eV haben. Die zugehörigen Satelliten haben eine 9,4 eV ($2p_{3/2}$) bzw. 9,0 eV ($2p_{1/2}$) höhere Bindungsenergie gegenüber den Hauptlinien.

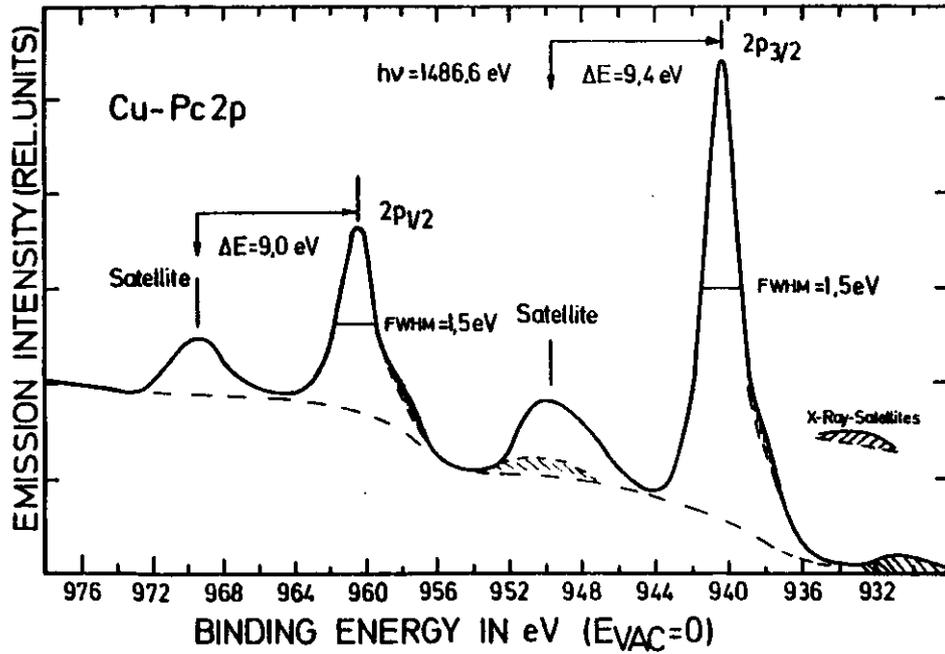


Abb. 5.6 Cu 2p-Spektrum des Cu-Pc. Die Lage der Hauptlinien und der shake-up-Satelliten sind gekennzeichnet. Der X-Ray-Satellit tritt auf Grund der $K_{\alpha 3,4}$ -Nebenlinie der Röntgenröhre auf.

5.3 XPS-Spektren des Ni-Pc

Das Spin-Bahn aufgespaltene Ni $3p_{3/2,1/2}$ -Spektrum zeigt Abbildung 5.7. Die Entfaltung der beiden Spin-Bahn-Partner wurde wie beim Cu-Pc 3p (Abschnitt 5.2) gemacht. Die Einzelniveaus haben eine Bindungsenergie von 72,7 eV (Ni $3p_{3/2}$) und 74,2 eV (Ni $3p_{1/2}$). Ca. 12,5 eV vom $3p_{3/2}$ -Niveau entfernt liegt auch hier ein schwacher Satellit (ca. 8 % Intensität der Hauptlinie $3p_{3/2}$). Er ist etwa gleich stark wie der Cu 3p-Satellit beim Cu-Pc. Allerdings ist die Halbwertsbreite der Hauptlinie des Cu 3p im Pc etwas größer.

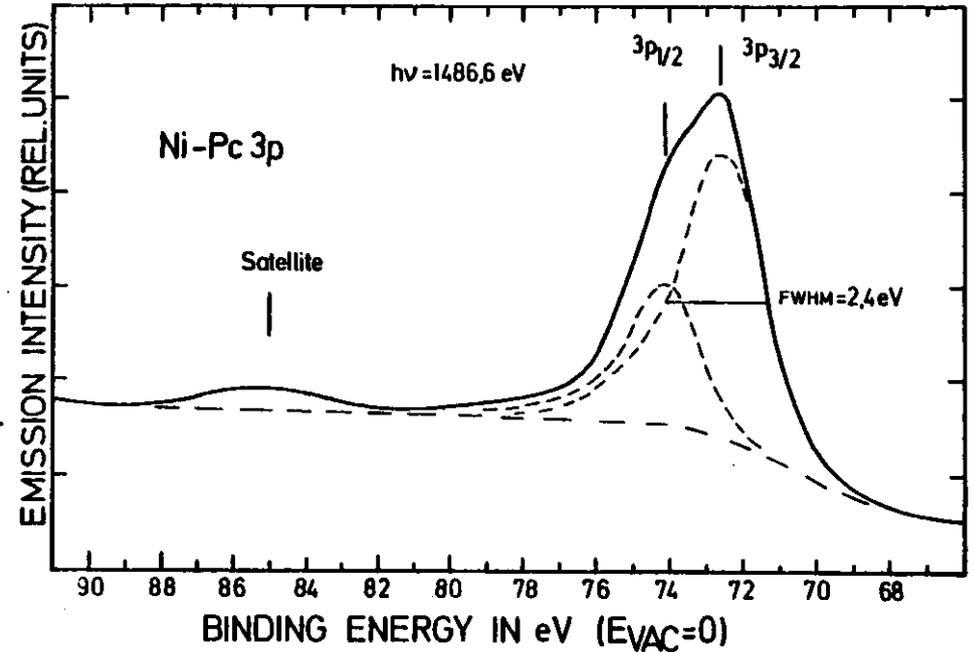


Abb. 5.7 Ni 3p-Spektrum des Ni-Pc. Die Lage der Spin-Bahn-Partner und der Satelliten ist gekennzeichnet.

Das Ni 3s - Spektrum des Ni-Pc's in Abbildung 5.8 hat sehr starke Ähnlichkeit zum Cu 3s - Spektrum (Abbildung 5.5). Die Bindungsenergie des Ni 3s - Niveaus beträgt 117,5 eV. Neben der Hauptlinie zeigt das Spektrum ebenfalls eine Satellitenstruktur (ca. 12 % Intensität der Hauptlinie). Diese unsymmetrische Satellitenstruktur läßt sich in zwei Peaks zerlegen (Abbildung 5.8). Die Aufspaltung der beiden Satelliten beträgt ca. 2,5 eV. Die stärkere Satellitenstruktur hat eine Bindungsenergie von 124,6 eV. Im Vergleich zu den Cu 3s - Satelliten sind die Ni 3s - Satelliten etwas schwächer.

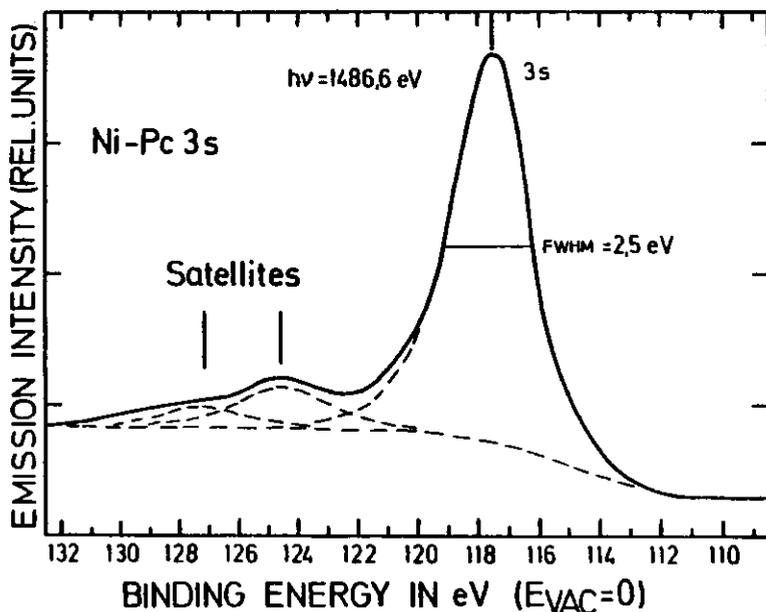


Abb. 5.8 Ni 3s-Spektrum des Ni-Pc.
In der Satellitenstruktur ist eine Aufspaltung auf Grund einer vermuteten Multiplettaufspaltung gekennzeichnet.

Die Ni 3s-Hauptlinie zeigt wie beim Cu 3s-Niveau keine Aufspaltung. Die Halbwertsbreite ist hier sogar noch etwas kleiner als beim Cu 3s (Cu 3s-FWHM = 3,0 eV, Ni 3s-FWHM = 2,5 eV).

Auch hier beim Ni 3s-Niveau ist die Satellitenstruktur als eine Multiplettaufspaltung zu interpretieren. Also ließe sich hieraus vermuten, daß die Ni 3s-Hauptlinie wieder zu einer $3s^1 3d^{10} ({}^2S)$ und der Satellit zu einer $3s^1 3d^9 ({}^1D, {}^3D)$ Endzustandskonfiguration gehören. Dieses überrascht sehr, wenn man bedenkt, daß atomares Nickel eine $3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^2$ - (andere Niveaus nicht aufgeführt) Grundzustandskonfiguration hat (Tab. 5.1). Eine eingehende Diskussion wird im Abschnitt 6.3 erfolgen.

Auf Grund des Vergleichs der bisherigen Cu-Pc und Ni-Pc-Spektren würde man zunächst erwarten, daß die Ni $2p_{3/2,1/2}$ -Spektren (Abbildung 5.9) und die Cu $2p_{3/2,1/2}$ -Spektren wiederum ähnlich sind. Dieses trifft aber nicht zu. Ähnlich starke Satelliten wie im Cu 2p des Cu-Pc sind im Ni 2p-Spektrum des Ni-Pc nicht zu erkennen. Die Ni 2p-shake-up's sind wesentlich schwächer (ca. 5 % Intensität der Hauptlinien). Die Abstände der Satelliten von den Hauptlinien betragen 9,0 eV (E_B Ni $2p_{3/2} = 860,4$ eV) und 8,8 eV (E_B Ni $2p_{1/2} = 877,8$ eV).

Das unterschiedliche Auftreten der shake-up-Strukturen im Cu-Pc und im Ni-Pc sind Gegenstand der Diskussion im Kapitel 6.

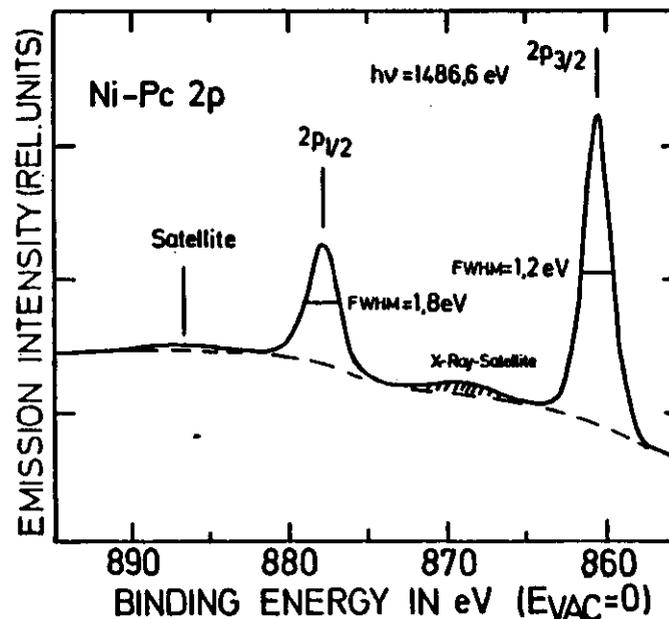


Abb. 5.9 Ni 2p-Spektrum des Ni-Pc. Die Lage der Hauptlinien und des Satelliten ist gekennzeichnet.

5.4 XPS-Spektren des Fe-Pc

Eisen ist in seinen Verbindungen mit Sicherheit ein Atom mit nichtgefüllter 3d-Schale (Tab. 5.1). In mehreren Veröffentlichungen über Fe-Verbindungen ist von Satelliten und über Multipliettaufspaltung berichtet worden (CSC72) (MSV79) (La80).

Beim Fe-Pc ist die Grundzustandskonfiguration noch nicht endgültig bestätigt. Auch hierzu könnten unsere Ergebnisse beitragen.

In Abbildungen 5.10, 5.11 und 5.12 sind die Spektren der Fe $3p_{3/2,1/2}$, Fe 3s- und der Fe $2p_{3/2,1/2}$ -Zustände abgebildet. Die beiden Hauptlinien im Fe 3p-Spektrum wurden dabei näherungsweise als Fe $3p_{3/2}$ - und als Fe $3p_{1/2}$ -Niveaus bezeichnet (CL78).

Die Bindungsenergien ($E_{vac} = 0$ eV) des Fe im Fe-Pc betragen:

$$Fe\ 3p_{3/2} = 59,2\ eV, \quad Fe\ 3p_{1/2} = 60,5\ eV$$

$$Fe\ 3s = 97,6\ eV\ \text{und}\ 101,4\ eV,$$

$$Fe\ 2p_{3/2} = 713,9\ eV\ \text{und}\ Fe\ 2p_{1/2} = 727,4\ eV.$$

Der 3p-Satellit (ca. 20 % von $3p_{3/2}$ Hauptlinie), der stärker als beim Ni und beim Cu 3p-Spektrum ist (ca. 8 % der $3p_{3/2}$ Hauptlinie), liegt 10 eV von der $3p_{3/2}$ -Linie entfernt.

Das Fe 3s-Spektrum (Abbildung 5.11) zeigt eine deutliche Multipliettaufspaltung von 3,8 eV. Iwan (Iw80) vermutete $3d^7$ als Grundzustand des Fe im Fe-Pc (andere Niveaus nicht aufgeführt).

Für eine $3s^1\ 3d^6$ -Endzustandskonfiguration könnte man eine Multipliettaufspaltung von ca. 5,5 eV (FeF_2 , CoF_3 (Sh75)) erwarten. Eine $3s^1\ 3d^8$ -Endzustandskonfiguration würde zu einer Aufspaltung von ca. 3,1 eV führen (NiF_2 (Sh75)). Quadraogo et al. (Q880) messen eine Multipliettaufspaltung von 3,7 eV im Fe-Pc. Das ist in guter Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

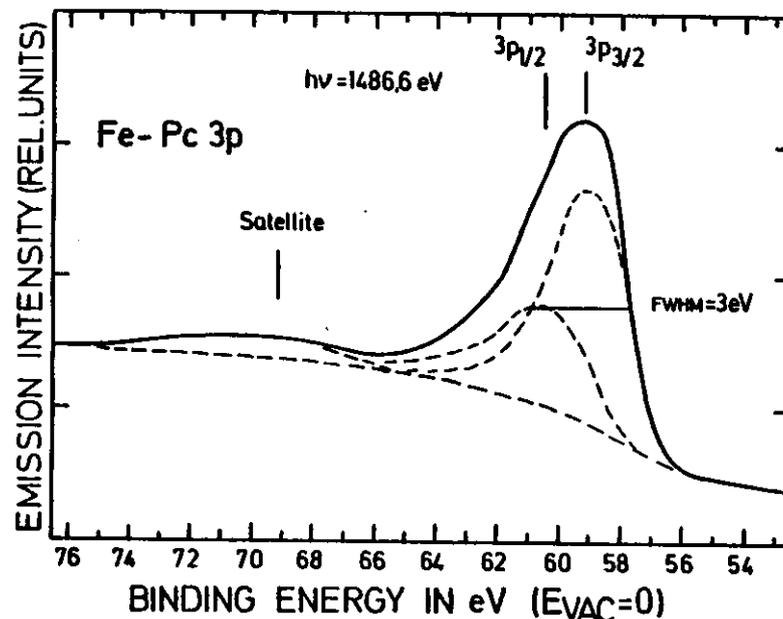


Abb. 5.10 Fe 3p-Spektrum des Fe-Pc. Die verbreiterte 3p-Struktur wird näherungsweise als $3p_{3/2}$ - und als $3p_{1/2}$ -Linie gekennzeichnet.

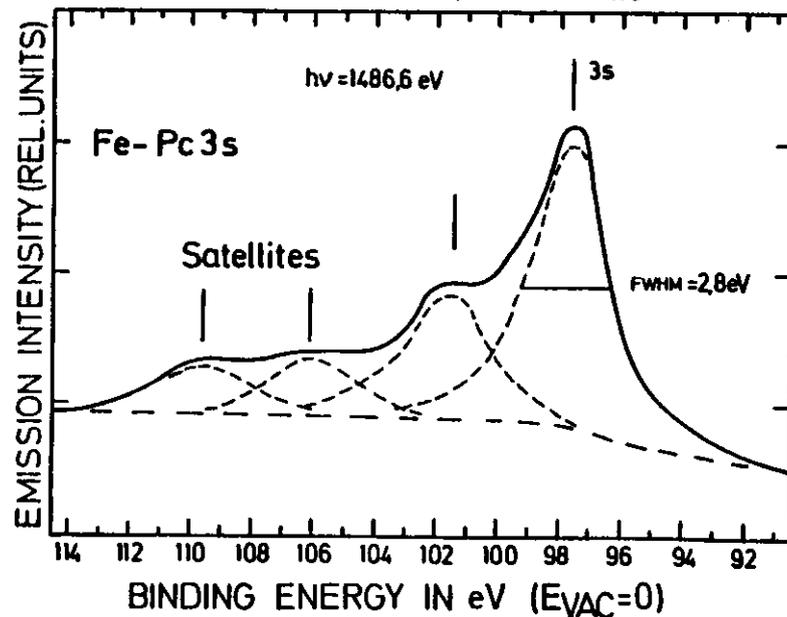


Abb. 5.11 Fe 3s-Spektrum des Fe-Pc. Der Hauptpeak und der Satellit enthalten Multipliettaufspaltung.

Das Spektrum des Fe 2p-Niveaus (Abbildung 5.12) zeigt eine schwache shake-up-Struktur 9,6 eV von dem $2p_{1/2}$ -Peak entfernt (ca. 10 % der Hauptlinie). Zugehörig zum Fe $2p_{3/2}$ -Peak ist mit Sicherheit auch ein Satellit vorhanden. Jedoch geht dieser Satellit in der niederenergetischen Flanke des $2p_{1/2}$ -Peaks unter. Außerdem steckt in der hochenergetischen Flanke des $2p_{3/2}$ -Peaks auch noch der Röntgenröhrensatellit des $2p_{1/2}$ -Niveaus. Auf Grund der Überlagerung der Satelliten mit der $2p_{1/2}$ -Hauptlinie ist eine Entfaltung daher recht vage. Deshalb sollte nur der $2p_{1/2}$ -Satellit betrachtet werden.

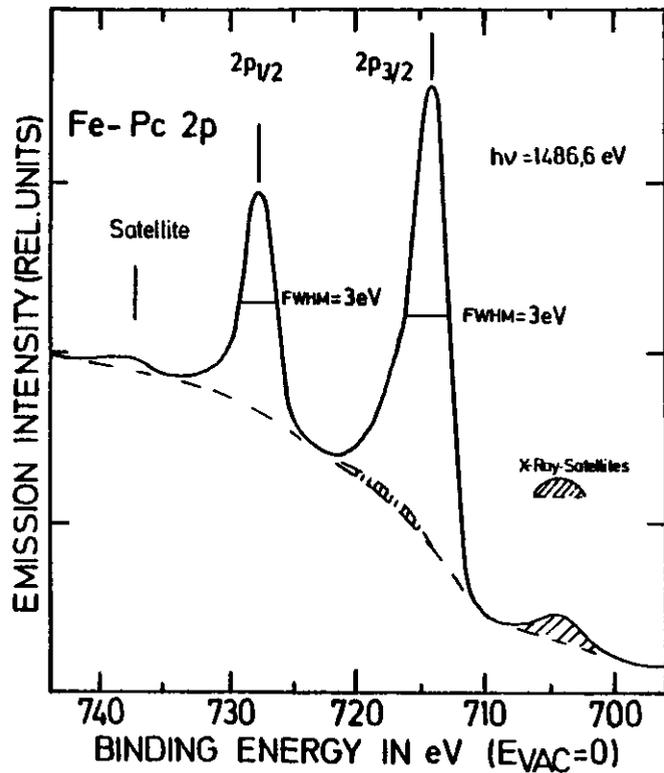


Abb. 5.12 Fe 2p-Spektrum des Fe-Pc. Die Lage der Hauptlinien und des Satelliten sind gekennzeichnet.

5.5 XPS-Spektren des Zn-Pc

Zum Abschluß der Metall-Pc-Meßreihe werden noch Spektren des Zn-Pc vorgestellt. Wie Fe im Pc mit Sicherheit eine nichtgefüllte 3d-Schale hat, besitzt Zn im Zn-Pc eine fast volle 3d-Schale. Nach Rechnungen von Herrmann et al. (KIHB81) hat Zn in einem ZnN_4 -Cluster eine $3d^{9,85} 4s^{0,55} 4p^{0,87}$ -Grundzustandskonfiguration (im Metall-Pc, wechselwirken zur Hauptsache 4 Stickstoffatome mit dem zentralen Metallatom). Auch die Daten der resonanten Photoemission von Iwan et al. (IKCH80) bestätigen eine $3d^{10}$ -Grundzustandskonfiguration für Zn-Metall und für Zn im Zn-Pc.

Abbildung 5.13 gibt das Zn $3p_{3/2,1/2}$ -Spektrum des Zn-Pc mit einer Bindungsenergie von 94 eV ($3p_{3/2}$) bzw. 96,4 eV ($3p_{1/2}$) wieder. Die Entfaltung wurde wie beim Cu-Pc, Ni-Pc und Fe-Pc mit bekannten Parametern aus den Metalldaten vorgenommen. Ein sehr schwacher Satellit (ca. 5 % Intensität des $3p_{3/2}$ -Niveaus) ist im Abstand von ca. 14 eV vom $3p_{3/2}$ -Peak zu sehen.

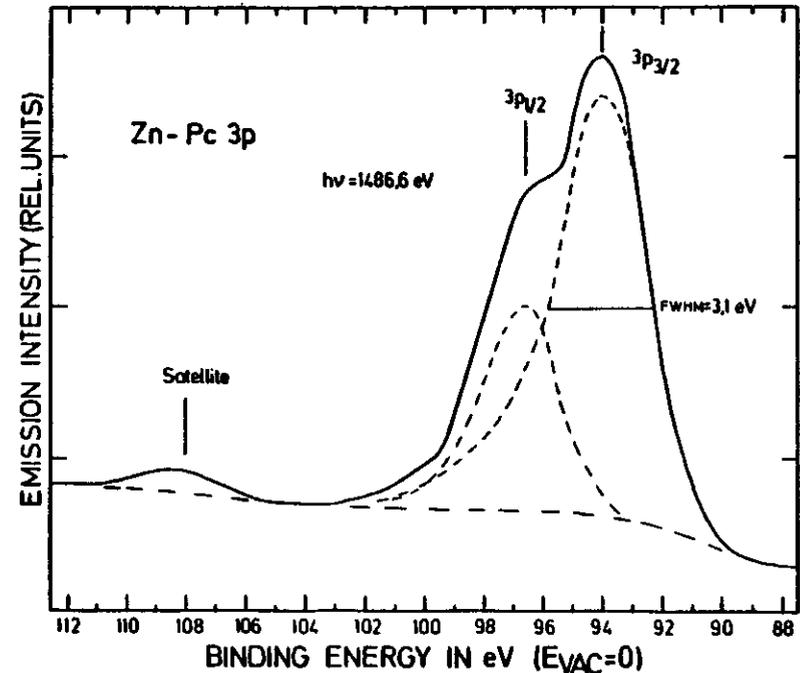


Abb. 5.13 Zn 3p-Spektrum des Zn-Pc. Die Spin-Bahn-Partner und der Satellit sind in der energetischen Lage gekennzeichnet.

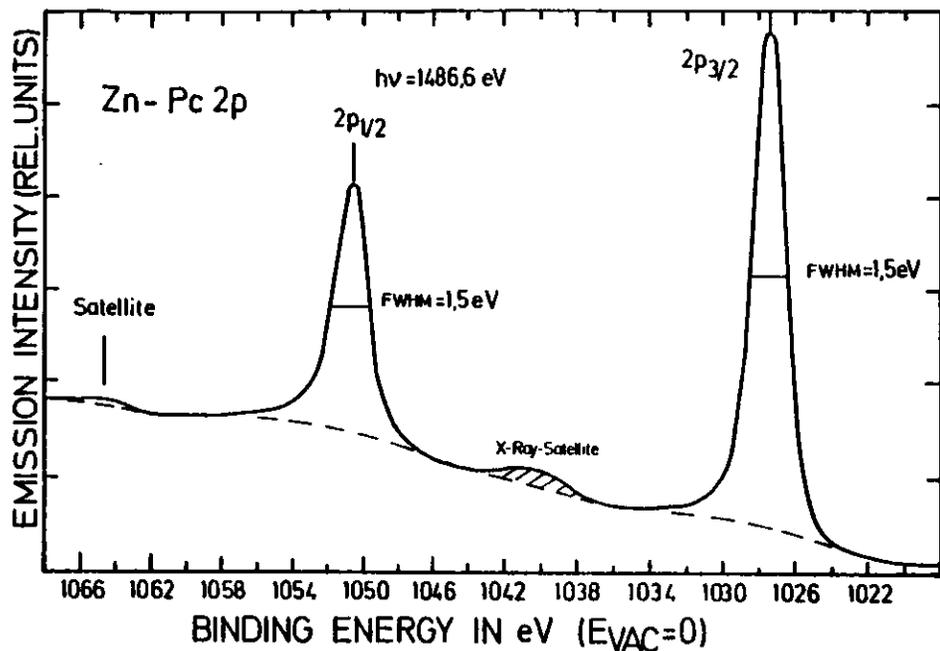


Abb. 5.14 Zn 2p-Spektrum des Zn-Pc. Die energetische Lage des schwachen Satelliten und der Hauptlinien ist gekennzeichnet.

Das Spektrum in Abbildung 5.14 gibt die Lage und die Struktur der Zn $2p_{3/2}$ - und der Zn $2p_{1/2}$ -Niveaus im Zn-Pc wieder. Ein Satellit ist nur ganz schwach zu erkennen. Er liegt ca. 14 eV vom $2p_{1/2}$ -Peak ($E_B = 1050,7$ eV) entfernt. Der vermutlich auch nur schwache Satellit vom $2p_{3/2}$ -Peak ($E_B = 1027,4$ eV) ist offenbar an gleicher Stelle, wo auch der Röhrensatellit des $2p_{1/2}$ -Niveaus auftritt. Eine Entfaltung ist bei dieser Struktur nur schwer möglich.

5.6 Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse und Vergleich zu anderen Arbeiten

Das Auffällige in den dargestellten XPS-Spektren ist das unterschiedlich starke Auftreten der shake-up-Satelliten.

Insbesondere die unterschiedlichen Intensitäten der 2p-Satelliten des Cu und des Ni im Pc ist verwunderlich und wird Gegenstand der Diskussion im Kapitel 6 sein.

In Tabelle 5.4 sind zusammenfassend die Intensitäten und die Energiedifferenzen der shake-up-Strukturen im Vergleich zur jeweils beobachteten Hauptlinie dargestellt.

	Fe-Pc	Ni-Pc	Cu-Pc	Zn-Pc
ΔE $3p_{3/2}$ -Satellit	10 eV	12,5 eV	8,8 eV	14 eV
I Satellit/I $3p_{3/2}$	~20 %	~ 8 %	< 8 %	< 3 %
ΔE 3s-Satellit	8,5 eV	7,1 eV	6,5 eV	-
I Satellit/I 3s	<30 %	~12 %	~16 %	-
ΔE $2p_{3/2}$ -Satellit	-	9 eV	9,4 eV	-
I Satellit/I $2p_{3/2}$	-	<5 %	25 %	-
ΔE $2p_{1/2}$ -Satellit	9,6 eV	8,8 eV	9,0 eV	14 eV
I Satellit/I $2p_{1/2}$	<10 %	< 5 %	30 %	<3 %

Tab. 5.4 Bindungsenergiedifferenzen der Metall-Rumpfniveaus im Pc zu den shake-up-Satelliten und die Intensitäten der Satelliten in Bezug auf die jeweiligen Hauptlinien.

In den Abbildungen 5.15, 5.16 und 5.17 sind Energieschemata für Fe, Ni und Cu dargestellt. Die angegebenen Daten beziehen sich jeweils auf atomares Metall, Metall-Pc und auf Metallaufdampfschichten.

Die gemessenen Bindungsenergien der Metallrumpfniveaus im Pc (Tab. 5.3) sind in guter Übereinstimmung mit den Daten, die in der Literatur angegeben sind, z.B. (HGHM76)(Q880) und (MSV79).

Einige Angaben in der Arbeit von Lampe (La80) zu den Fe-Pc's konnten nicht bestätigt werden. Die dort angegebene Spin-Bahn-Aufspaltung von 2,9 eV für das Fe $3p$ -Niveau im Pc ist zu hoch und ist nicht gegenüber den Ni-Metalldaten mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,5 eV (CL78) zu erklären (unsere Messung ergibt nach Entfaltung 1,3 eV) (die Spin-Bahn-Aufspaltung wird vom Ni zum Fe eher geringer). Die Struktur bei 56,0 eV (als $3p_{3/2}$ -Niveau interpretiert) scheint auf eine Störung der Röntgenquelle hinzuweisen (Mischung von AlK_{α} - und MgK_{α} -Strahlung) und lässt sich als Cis-Niveau auf Grund der AlK_{α} -Verschmutzung deuten (Ähnliches gilt für die Messungen am Ferrocen).

Die von Lampe (La80) beobachtete Struktur bei 80 eV Bindungsenergie wurde von uns und anderen Autoren nicht beobachtet. Der nach Lampe zu dem Fe $2p_{3/2,1/2}$ -Niveau gehörende Satellit ist nach unserer Meinung zum großen Teil auf den $MgK_{\alpha 3,4}$ -Röhrensatelliten der Fe $2p_{1/2}$ -Struktur zurückzuführen.

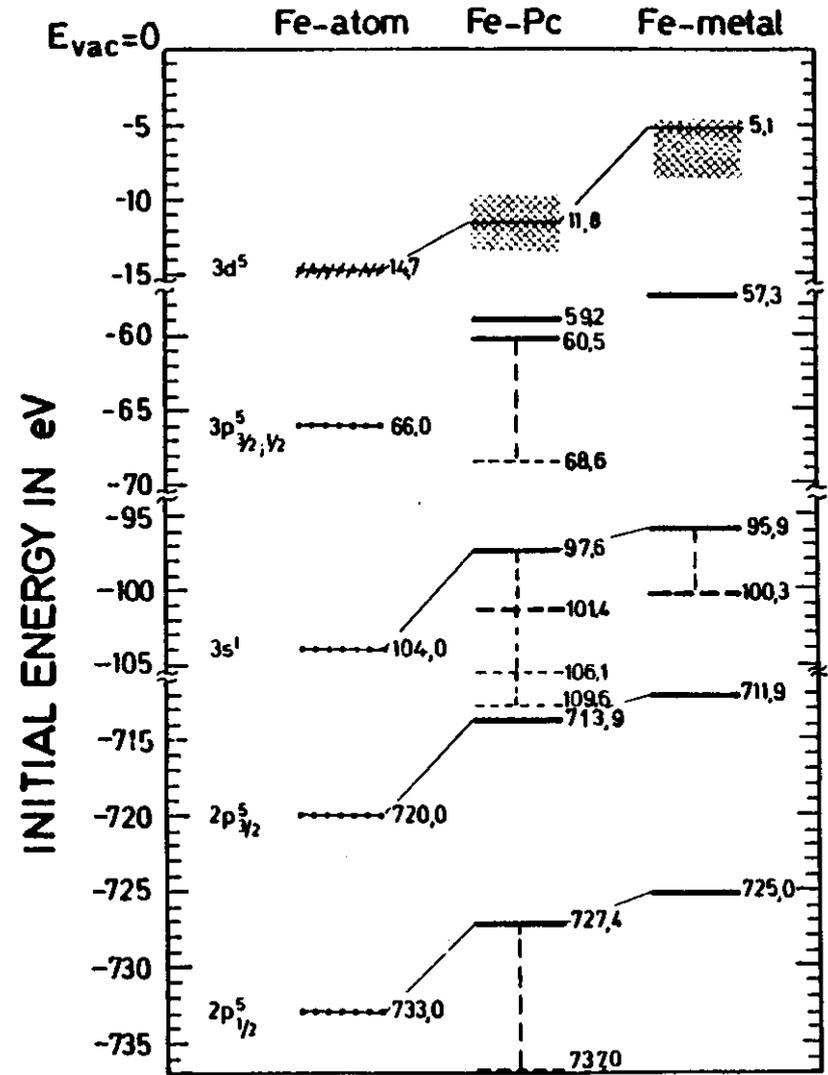


Abb. 5.15 Energieschema verschiedener Endzustände für atomares Fe für Fe im Pc und für Fe-Metall. Der Wert für atomares Fe ($3p^5$) ist von Bruhn et al. (BSW79). Von Shirley et al. (SMKFL77) sind die restlichen atomaren Daten und die Metall-Daten. Die Valenzbandmessung ($3d$) ist von Iwan (Iw80). Die Daten der Rumpfniveaus sind aus eigenen Messungen.

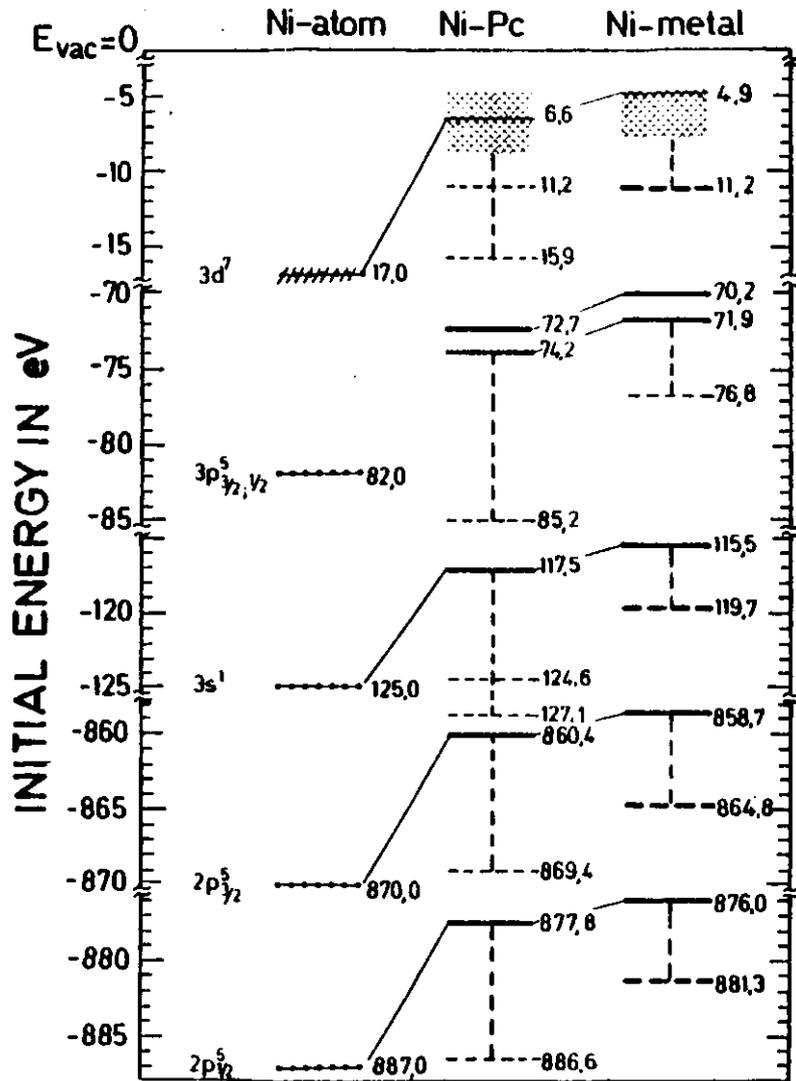


Abb. 5.16 Energieschema verschiedener Endzustände für atomares Ni, für Ni im Pc und für Ni-Metall. Der Wert für atomares Ni (und 3p⁵) ist von Bruhn et al. (BSW79). Von Shirley et al. (SMKFL77) sind die restlichen atomaren Daten und die Metall-Daten. Die Valenzbandmessung (3d) ist von Iwan (Iw80). Die Daten der Rumpfniveaus sind aus eigenen Messungen.

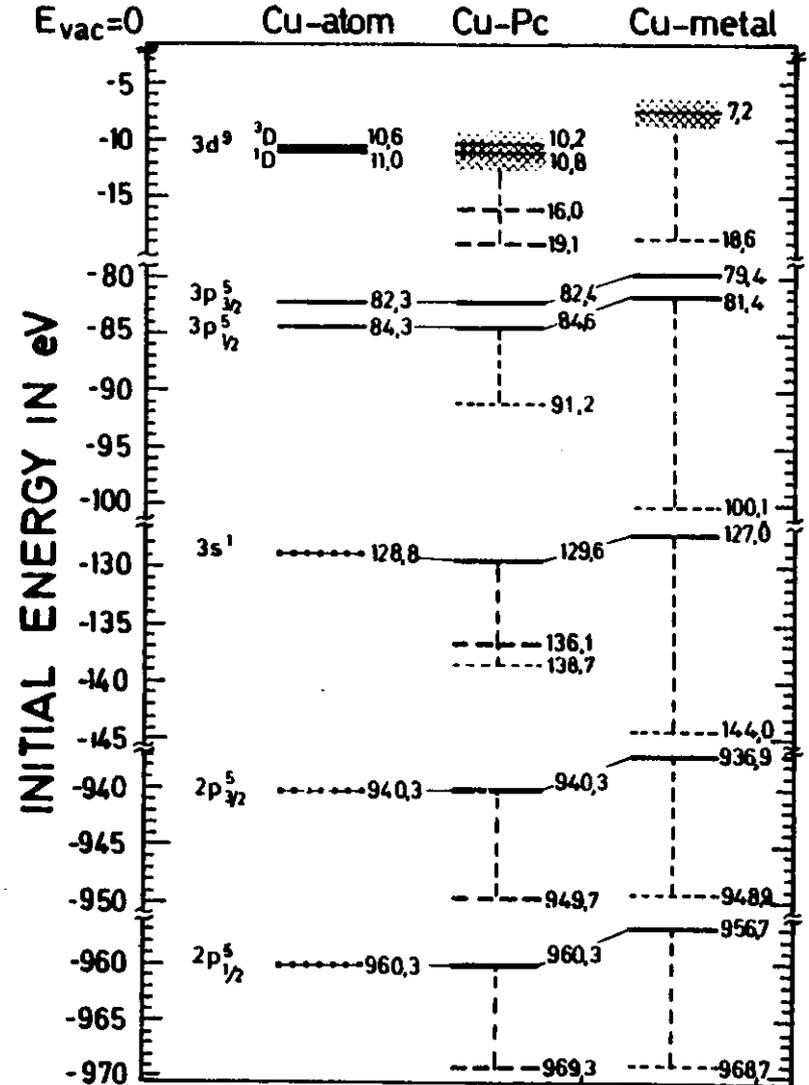


Abb. 5.17 Energieschema verschiedener Endzustände für atomares Cu, für Cu im Pc und für Cu-Metall. Die Daten für atomares Cu (3p⁵) sind von Bruhn et al. (BSW79) und von Shirley et al. (SMKFL77) (restliche atomare Daten). Die Werte von Cu-Pc 3d sind von Iwan (Iw80). Restliche Daten aus eigenen Messungen.

6. Diskussion der Metall-Pc-Spektren

Die im Kapitel 5 gezeigten Metall-Pc-Photoemissionsspektren sollen nun diskutiert werden. Die Metallniveaus werden in einem atomaren Bild beschrieben. Dies ist für die Rumpfelektronen sicher eine gute Näherung. Die 3d-Valenzelektronen verhalten sich zumindest bei der Anwesenheit eines Rumpfloches sehr lokal, während sie im Grundzustand einen teilweisen delokaligen Charakter haben, der aus der Hybridisierung mit dem Liganden resultiert (HGIM76). Streng genommen müßte man also in einem Molekülbild arbeiten.

Der delokale 3d-Metallanteil und die Metall 4s-, 4p-Orbitale tragen mit den äußeren Niveaus des Stickstoffes (2s, 2p) des Kohlenstoffes (2s, 2p) und des Wasserstoffes zur Bandbildung bei (BGK77) (HGIM76).

6.1 Generelle Trends und Vergleich mit anderen 3d-Verbindungen

Das Auffällige an den in Kapitel 5 vorgestellten XPS-Spektren ist das starke Auftreten von shake-up-Strukturen in den Cu 2p-Niveaus des Cu-Pc im Vergleich zu den sehr schwachen Satelliten im Ni 2p und im Zn 2p der Pc's (Abbildungen 5.6, 5.9 und 5.14).

Auch bei den Cu 3s-Niveaus ist der Satellit ca. 1,3 mal stärker als im Ni 3s (Abbildung 5.5 und Abbildung 5.8).

Im Vergleich dazu sind die Satelliten in den Cu- und Ni 3p-Niveaus des Pc's etwa gleich schwach (Abbildungen 5.4 und 5.7).

Bei den Metallspektren kehrt sich obiger Sachverhalt allerdings um. Im Ni-Metall gibt es relativ starke Satelliten ("6 eV Satelliten") (HW75), während es im Cu-Metall nur sehr schwache Satelliten gibt (vergl. 3p-, 3s- und 2p-Spektrum von Cu-Metall in den Abbildungen 6.1 und 6.2).

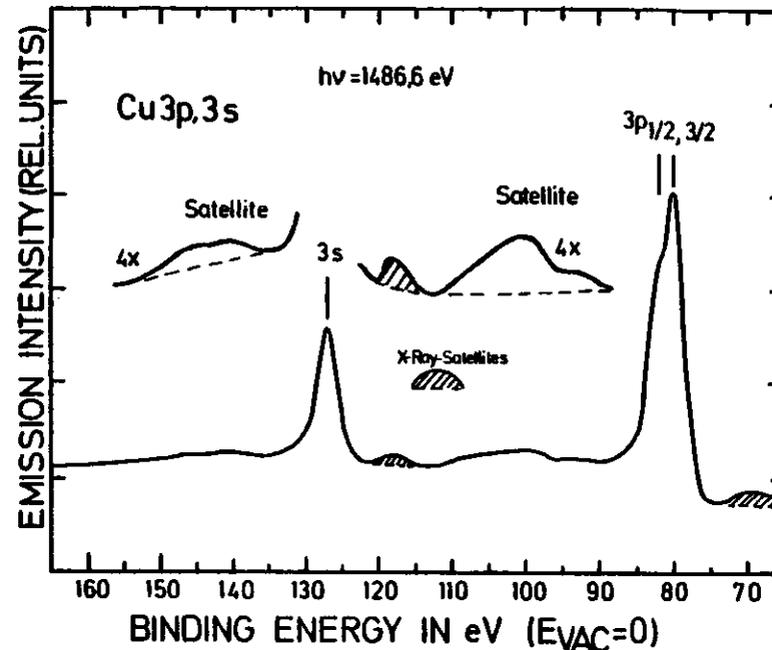


Abb. 6.1 3p und 3s-Spektrum des Cu-Metall. Die Energielagen der Hauptpeaks sind gekennzeichnet. Es werden nur schwache Satelliten beobachtet.

Satelliten findet man auch bei einigen anderen Cu- und Ni-Verbindungen z.B. CuO, NiF₂ und NiO (RWG71). Die Satelliten haben ca. 6,5 - 8,8 eV höhere Bindungsenergien als die zugehörigen Hauptlinien. Die Metalle werden in diesen Verbindungen als Cu²⁺ und Ni²⁺ angenommen.

Hingegen treten bei Cu₂O (Cu⁺) (K74) und bei Ni-Porphyrinen (MH79) (Porphyrin ist der innere Ring des Pc (Abbildung 1.1) nur sehr schwache Satelliten auf.

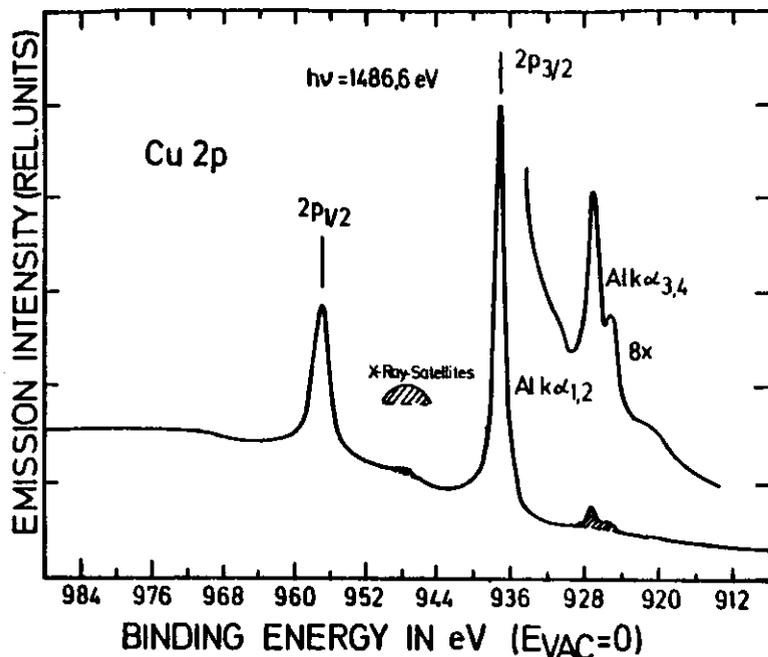


Abb. 6.2 2p-Spektrum des Cu-Metall. Die Energielagen der Spin-Bahn-Partner sind angegeben. Die Struktur auf Grund der AlK $\alpha_{3,4}$ -Emission ist gekennzeichnet.

Die Grundzustände der Metalle Fe-, Ni-, Cu- und Zn- im Pc hat Iwan (Iw80) in seiner Arbeit angegeben (Tab. 6.1).

Fe	Ni	Cu	Zn
$3d^7 4s^y 4p^{1-y}$	$3d^9 4s^y 4p^{1-y}$	$3d^{10} 4s^y 4p^{1-y}$	$3d^{10} 4s^y 4p^{2-y}$

Tab. 6.1 3d-Grundzustände von Fe-, Ni-, Cu- und Zn im Pc (tiefere Niveaus nicht angegeben).

Die von Iwan angewandte Methode zur Bestimmung der Grundzustände der 3d-Metalle im Pc kann folgendermaßen grob skizziert werden.

Das Valenzband ist als eine Superposition aus den Zustandsdichten des Liganden und des zentralen Metallatoms zu verstehen.

Aus H_2 -Pc Valenzbandspektren und Metall-Pc Valenzbandspektren wurde jeweils das Differenzspektrum (Metall-Pc- H_2 -Pc) gebildet. Mit der Annahme, daß die Metall 3d-Elektronen sich im fast zentral-symmetrischen Ligandenfeld nahezu atomar verhalten, ist dieses Verfahren zulässig. Außerdem konnten die Metall 3d-Strukturen mittels variabler Photonenenergie identifiziert werden, da der partielle Wirkungsquerschnitt für 3d-Elektronen stärker mit der Photonenenergie steigt als für 2p-Elektronen des Liganden ($h\nu$ bis ~ 100 eV).

Aus der Linienform des Differenzspektrum läßt sich dann aus der Multipliettaufspaltung des elektronischen Endzustandes der Grundzustand feststellen. Dies gilt insbesondere bei der resonanten Photoemission, weil dabei außerdem der dann stärker auftretende Satellit zur Identifizierung des Endzustandes und damit auch des Grundzustandes beiträgt. Voraussetzung ist allerdings, daß in den Strukturen keine Konfigurationsmischung vorliegt.

Die Multipliettaufspaltungen wurden dann mit spektroskopischen Daten von Moore (Mo58) verglichen. Die Abbildungen 6.3 bis 6.6 geben die ermittelten Valenzbandspektren der 3d-Metalle Fe, Ni, Cu und Zn - Pc wieder.

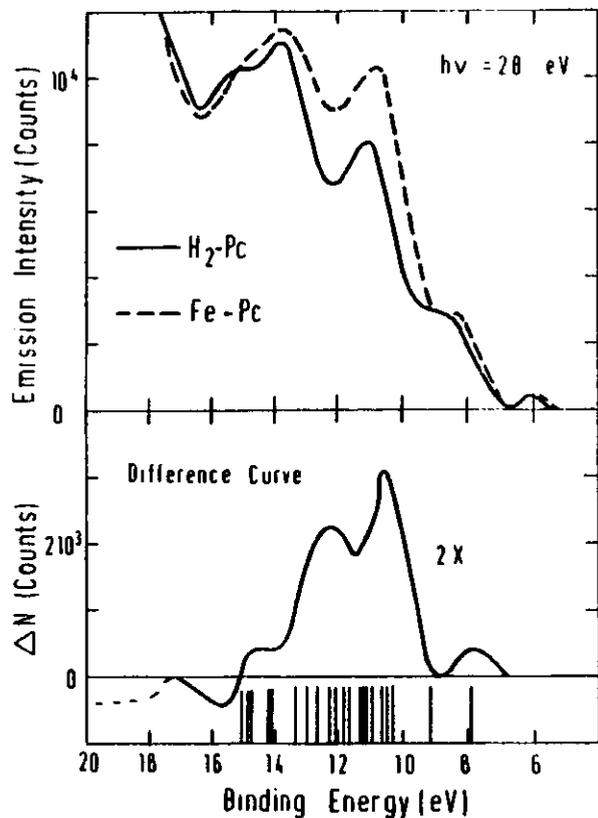


Abb. 6.3 EDC's von Fe-Pc und von H₂-Pc (Iw80).
 Im unteren Teil ist das Differenzspektrum dargestellt ($E_{vac} = 0$ eV).
 Die vertikalen Linien geben das Multiplett des 3d⁶ 4s Endzustands an (Mo58).

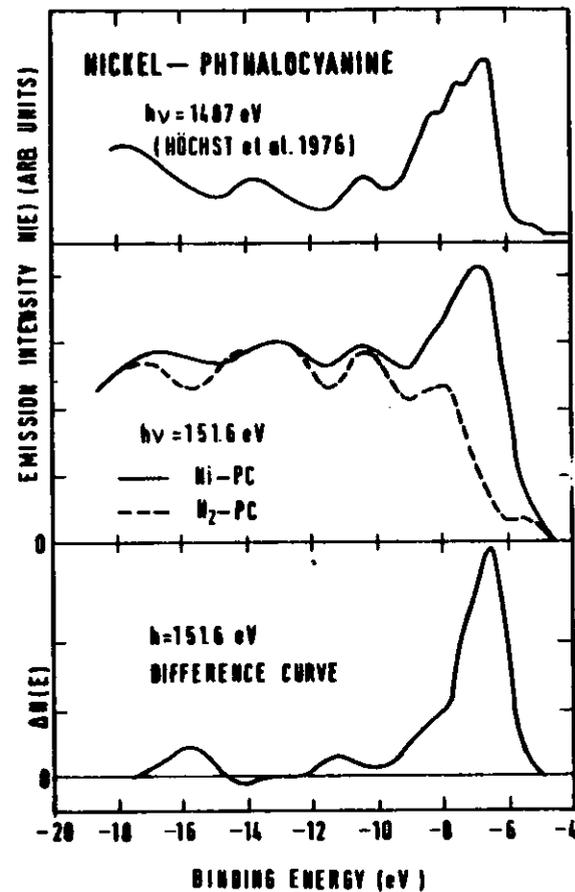


Abb. 6.4 EDC's für H₂-Pc und Ni-Pc bei $h\nu = 151,6$ eV (mittlerer Teil),
 sowie Differenzspektrum (unterer Teil) (beides Iw80) im Vergleich mit einem Ni-Pc XPS-Spektrum (HGHM76).

Für die Betrachtung, wie stark ein Satellit auftritt, sind nach dem obigen Modell (Gunnarsson-Schönhammer-Modell) folgende Parameter wichtig:

- 1.) die Zahl der leeren 3d-Zustände
- 2.) die energetische Lage der leeren Zustände relativ zum Molekülorbital des Liganden bzw. zum Fermi-niveau
- 3.) die energetische Breite der leeren 3d-Zustände
- 4.) die energetische Breite der Molekülorbitale des Liganden bzw. Breite des Valenzbandes (bei Metallen)
- 5.) die Hybridisierung der Metall 3d-Wellenfunktionen mit den Molekülorbitalwellenfunktionen des Liganden.

Im Zn, ZnF₂, ZnO und im Zn-Pc sind keine oder nur sehr schwache Satelliten zu erwarten, weil Zn im Metall und in Verbindungen kaum leere 3d-Zustände hat, bzw. die Konfiguration nur ganz gering von einer 3d¹⁰-Konfiguration abweicht. Hermann et al. (KINH81) geben in einer ZnN₄-Cluster Rechnung eine 3d^{9,85} 4s^{0,55} 4p^{0,87}-Grundzustandskonfiguration an. Zn-Metall wird mit 3d¹⁰ 4s^{1,7} 4p^{0,3} angegeben (IKCH80). Eine grobe Abschätzung darüber, wie groß der Übertrag der Elektronen vom Metall zum Liganden ist, kann man auf Grund der Elektronegativität der beteiligten Atome gewinnen. Nach (An70) errechnet sich der ionische Charakter einer kovalenten Bindung nach Gl. 5.1

$$c_i = 16 (X_a - X_b) + 3,5 (X_a - X_b)^2 \quad \text{Gl. 6.1}$$

c_i = ionischer Anteil der Bindung in Z,

X_a und X_b = Elektronegativitäten der beteiligten Atome.

In Tabelle 6.2 sind die ionischen Anteile einer kovalenten Bindung angegeben.

	Fe	Ni	Cu	Zn
N	27 %	25 %	22 %	32 %
F	54 %	51 %	48 %	60 %

Tab. 6.2 Anteil der ionischen Bindung bei verschiedenen Bindungspartnern.

Bei den Metall-Pc's ist zu berücksichtigen, daß die Metalle von 4 Stickstoffatomen als nächste Nachbarn umgeben sind.

6.3 Anwendung des Schönhammer-Gunnarsson Modells

Das vorher vorgestellte Schönhammer-Gunnarsson Modell leistet eine gute Erklärung für die gemessenen XPS-Spektren. Die Satellitenstrukturen lassen sich auf Grund der Relaxation des gesamten hybridisierten Systems interpretieren.

In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind noch einmal die Metall-2p-Spektren des Ni bzw. Ni-Pc und des Cu bzw. Cu-Pc dargestellt.

Die Hauptlinien des Cu 2p entsprechen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Iwan (Iw80) einer 2p⁵ 3d¹⁰ - Endzustandskonfiguration (wie beim Cu-Metall). Dieser Endzustand entspricht einer guten Abschirmung des Rumpfloches und führt damit zu einer höheren kinetischen Energie des spektroskopierten 2p-Photoelektrons (FCZL80).

Der Satellit deutet auf eine 2p⁵ 3d⁹ - Endzustandskonfiguration hin. Der energetische Abstand von ca. 9 eV ist in guter Übereinstimmung mit der einer 3d-Abschirmung von 5 bis 10 eV (K74).

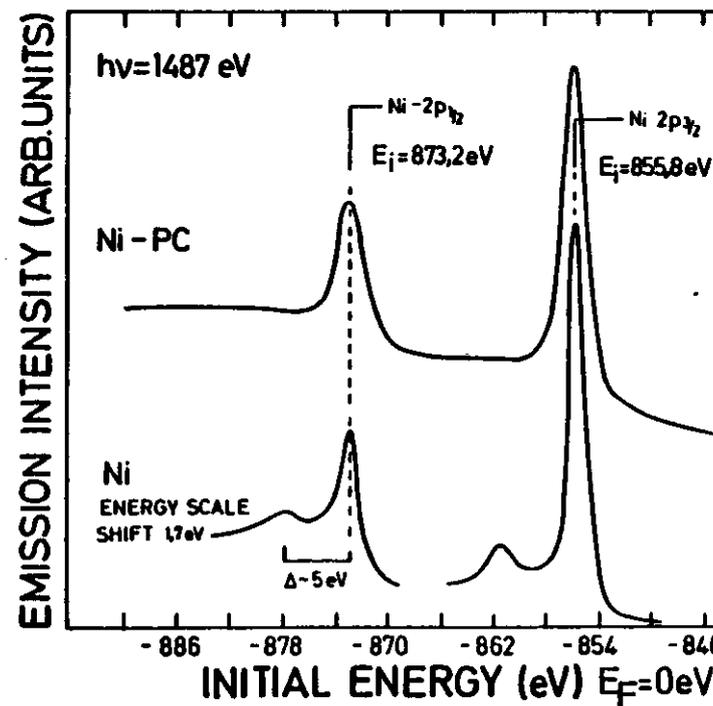


Abb. 6.7 Spektrum des 2p-Niveaus von Ni und Ni-Pc. Die Energieskala wurde am 2p_{3/2}-Niveau angepaßt. Der Anteil der durch AlK_{α3,4}-Strahlung erzeugten Struktur ist bereits abgezogen.

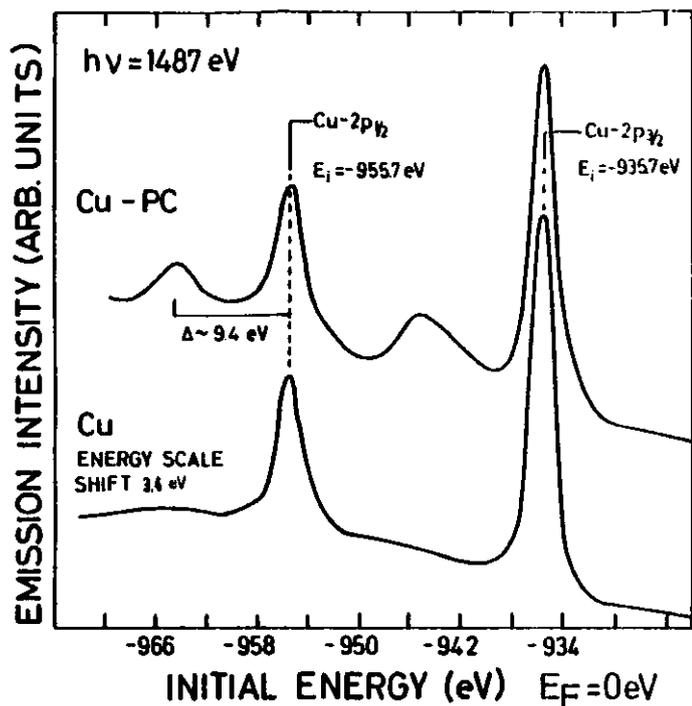


Abb. 6.8 Spektrum des 2p-Niveaus von Cu und Cu-Pc. Die Energieskala wurde am $2p_{3/2}$ -Niveau angepaßt. Der Anteil der durch $AlK_{\alpha 3,4}$ -Strahlung erzeugten Struktur ist bereits abgezogen.

Die Satelliten in den 3p- und 3s-Spektren des Cu-Pc (Abbildungen 5.4 und 5.5) entsprechen ebenfalls einer $3d^9$ -Konfiguration ($3s^1 3d^9$ bzw. $3p^5 3d^9$). Die Hauptlinien entsprechen damit $3s^1 3d^{10}$ bzw. $3p^5 3d^{10}$. Die Richtigkeit der Annahme wird noch durch die Multiplettaufspaltung von 2,6 eV des Cu 3s-Satelliten im Pc erhärtet (Abbildung 5.5).

Ein Vergleich zu den Zn-Pc-Spektren zeigt auch, daß die jeweilige Hauptlinie einer $3d^{10}$ -Abschirmung entspricht.

Geht man von einer $3d^9$ -Grundzustandskonfiguration des Ni im Ni-Pc (Iw80) (mit teilweise delokalen Charakter) aus, würde für das Ni 2p-Spektrum ein $2p^5 3d^9$ - (Hauptlinie) und ein $2p^5 3d^9$ (shake-up)-Endzustand als richtig erscheinen.

Es gibt aber einige starke Argumente dagegen.

1. Der Ni 3s-Hauptpeak im Pc (Abbildung 5.8) ist nicht aufgespalten, während man beim Satelliten eine Aufspaltung beobachtet. Der Satellit müßte dann aber eine größere Multiplettaufspaltung zeigen, die ähnlich der Aufspaltung des Fe3s-Hauptpeaks im Fe-Pc ist (Abbildung 5.11). Für einen $3s^1 3d^9$ -Endzustand müßte die Hauptlinie aufgespalten sein. Im Gegenteil, das Cu 3s- und das Ni 3s-Spektrum sind fast deckungsgleich (Abbildung 6.9). Die Halbwertsbreite ist sogar noch etwas kleiner (FWHM von Ni 3s = 2,5 eV und von Cu 3s = 3,0 eV). Der Satellit ist beim Ni-Pc 3s-Spektrum etwas weniger intensiv.

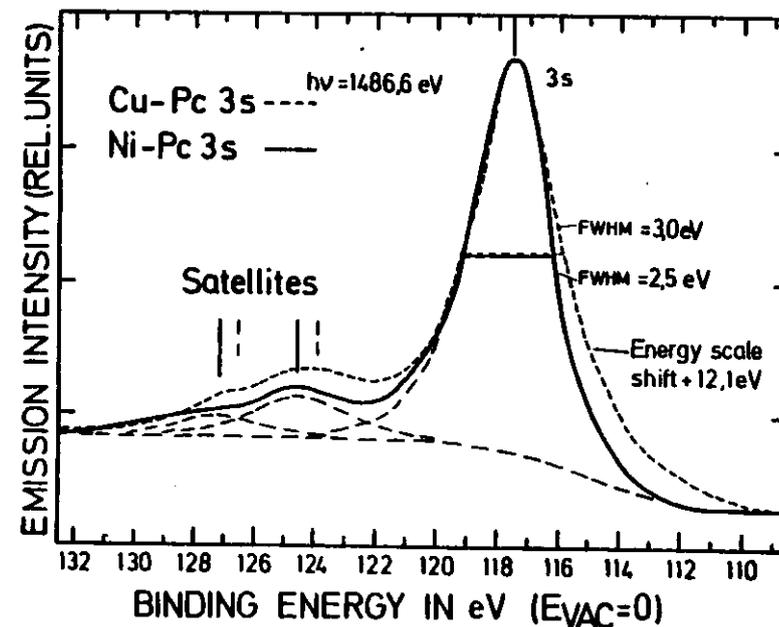
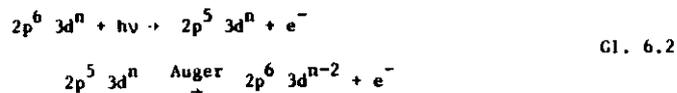


Abb. 6.9 EDC's für die 3s-Niveaus des Cu-Pc's und des Ni-Pc's. Für Cu-Pc sind zu den Werten der Energieskala 12,1 eV zu addieren. Die Lage der vermuteten Satelliten ist gekennzeichnet.

2.) Die Bindungsenergien der Ni-Rumpfniveaus im Pc sind nur geringfügig größer als im Nickelmetall ($\approx 2,5$ eV), was einer zusätzlichen 4s-Abschirmung entsprechen kann. Die Energiedifferenzen der Bindungsenergien vom Fe-Pc zum Fe-Metall sind ähnlich ($\approx 2,1$ eV). (Vergleiche die Energieschemata in Abbildung 5.15 und 5.16).

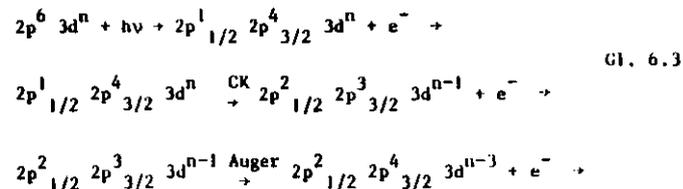
3.) Ein Ni $L_3M_{45}M_{45}$ - Augerzerfall im Ni-Pc (Gleichung 5.2) müßte bei der Annahme der bei einer am Ni 2p durch Photoemission entstandenen $2p^5 3d^9$ - Endzustandskonfiguration ein $3d^7$ -Multipllett im Auger-Spektrum zeigen.



Ein Multipllett und nicht die Selbstfaltung des Valenzbandes ist zu erwarten, weil die Wechselwirkung der 3d Löcher relativ groß ist (Sa80) (gilt auch für Fe-, Cu- und Zn-Pc). Eine Selbstfaltung des Valenzbandes müßte auch zu schärferen Auger-Strukturen führen.

Das Ni-Auger-Spektrum im Pc hat starke Ähnlichkeit mit den Cu- und Zn-Auger-Spektren im Pc (Ni-, Cu-, Zn-Auger im Pc und Cu-Metall-Auger) (Abbildung 6.10). Wir können also dem Ni $L_3M_{45}M_{45}$ - Augerzerfall im Ni-Pc entnehmen, daß es sich zum großen Teil um eine $2p^6 3d^8$ - Endzustandskonfiguration handelt.

Beim Cu- und Zn-Pc war dieses gesichert. Allerdings enthalten alle vier dargestellten Augerübergänge einen Anteil von $2p^6 3d^7$ -Endzuständen, die sich schon auf Grund eines Coster Kronig-Zerfalls zusätzlich zu dem $2p^6 3d^8$ -Endzustand überlagern (AJS77) Gleichung 6.3:



Die Wahrscheinlichkeit eines zusätzlichen 3-Loch-Endzustandes wird von Ni \rightarrow Cu \rightarrow Zn kleiner, weil der Abstand der Spin-Bahnaufgespaltenen Niveaus (2p) größer wird.

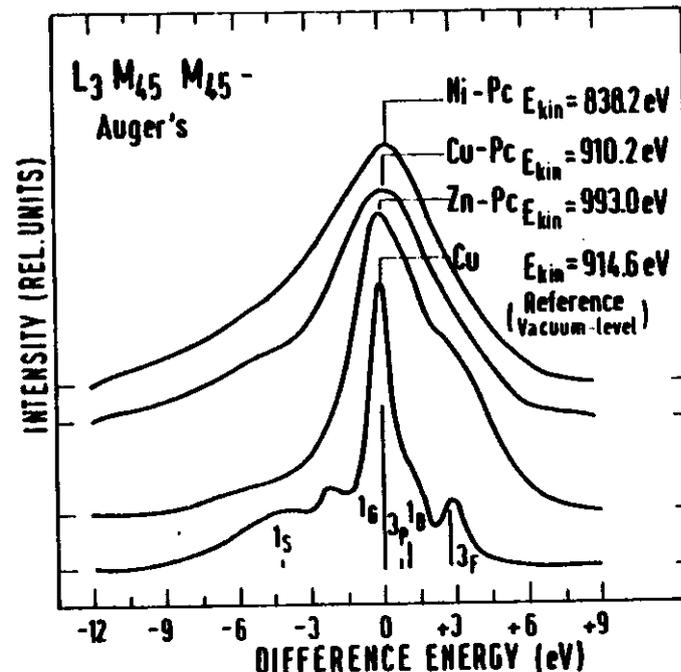


Abb. 6.10 $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Spektren von Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc im Vergleich zum $L_3M_{45}M_{45}$ -Auger-Spektrum von Cu-Metall. Die Multipllettstruktur ($1s, 1G, 3P, 1D, 3F$) eines $3d^8$ -Endzustandes ist durch vertikale Linien dargestellt (AJS77).

Der 3-Loch-Zustand bringt außerdem noch eine Verschiebung der Linienform des Auger-Übergangs zu niedrigen kinetischen Energien (AJS77).

Die Breiten der Augerstrukturen sind im Pc ohnehin auf Grund der relativ breiten Metallrumpfniveaus im Pc und der Konfigurationsmischung im Endzustand relativ groß und ausgeschmiert.

Die effektive Coulombenergie bei Cu-Pc 8,9 eV und bei Ni-Pc 8,8 eV paßt wieder zu einer zusätzlich fehlenden Abschirmung eines 3d-Elektrons (Mo58) (Vergleich vom Auger Zwei-Loch-Endzustand mit den jeweiligen Ein-Loch-Zuständen der betreffenden Niveaus). Gleichung 6.4:

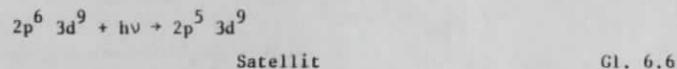
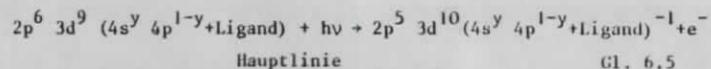
$$U_{\text{eff}} = E_B L_3 - E_B M_{45} - E_B M_{45} - E_{\text{Auger}} \quad \text{Gl. 6.4}$$

Für Zn in Zn-Pc ergibt sich U_{eff} zu 14,1 eV, was gut mit den Satelliten-Abständen korreliert ($\Delta E 3p \sim 14$ eV, $\Delta E 2p_{1/2} \sim 14$ eV).

In allen Auger-Spektren (Abbildung 6.10) ist der $^1G - ^3F$ -Abstand von 3 eV einer $3d^8$ -Multipletstruktur ($^1S, ^1G, ^3P, ^1D, ^3F$) erkennbar (AJS77).

4.) ein $Ni 2p^5 3d^8$ -Endzustand im Pc (Satellit) müßte wegen der $3d^8$ -Multiplettaufspaltung zu einem breiteren Satelliten im Ni-Pc-Spektrum führen (ca. 6 eV (Wo79) als im Cu-Pc, was aber nicht der Fall ist.

Aus den vorgenannten Argumenten kommen wir zu der Überzeugung, daß bei der Photoemission eines Ni-Rumpfelektrons das dann entstandene Rumpfloch durch ein zusätzliches $3d$ -ähnliches Elektron abgeschirmt wird (Gleichungen 6.5 und 6.6). Das spektroskopierte Photoelektron verläßt dann mit höherer kinetischer Energie die Probe.



Die Endzustände sind beim Cu2p und auch beim Ni2p als $2p^5 3d^{10}$ (Hauptlinie) und $2p^5 3d^9$ (Satellit) zu interpretieren.

Bei den Fe- und Zn-Pc wurde schon dargelegt, daß die Hauptlinie beim $2p$ -Niveau $2p^5 3d^7$ (Fe-Pc) bzw. $2p^5 3d^{10}$ (Zn-Pc) und der Satellit $2p^5 3d^6$ bzw. $2p^5 3d^9$ - Endzustandskonfigurationen entsprechen.

Eine wichtige Frage ist nun noch, warum ist der shake-up im Cu 2p so stark im Vergleich zum shake-up des Ni 2p im Ni-Pc.

Sogenannte $\uparrow\uparrow$ Anregungen (BB75) können ausgeschlossen werden, weil die Absorptionsspektren z.B. des H_2 -Pc, des Cu-Pc und des Ni-Pc im entsprechenden Energiebereich nahezu gleich aussehen (SS70).

Zur weiteren Klärung werden die vorhergenannten Parameter des Schönhammer-Gunnarsson Modells vorwiegend in Bezug auf die Ni- und Cu-Pc's diskutiert.

Leere 3d-Zustände:

Leere 3d-Zustände gibt es im Ni- und im Cu-Pc (beim Cu-Pc hauptsächlich wegen der Hybridisierung zum Liganden).

Energetische Lage der leeren Zustände:

Die energetische Lage von leeren Zuständen zum Liganden läßt sich aus der resonanten Photoemission der Metall-Pc's entnehmen (Iw80). Dort wurde bei variabler Photonenenergie gemessen, bei welcher Photonenenergie $h\nu$ eine Anregung von $3p$ -Elektronen in leere Zustände oberhalb besetzter $3d$ -Zustände stattfindet. Die energetische Lage der leeren Zustände vor allem in Bezug auf die Zustände des Liganden ist in Abbildung 6.11 und Tabelle 6.3 dargestellt (wichtig vom Liganden sind die $N2p$ -Orbitale).

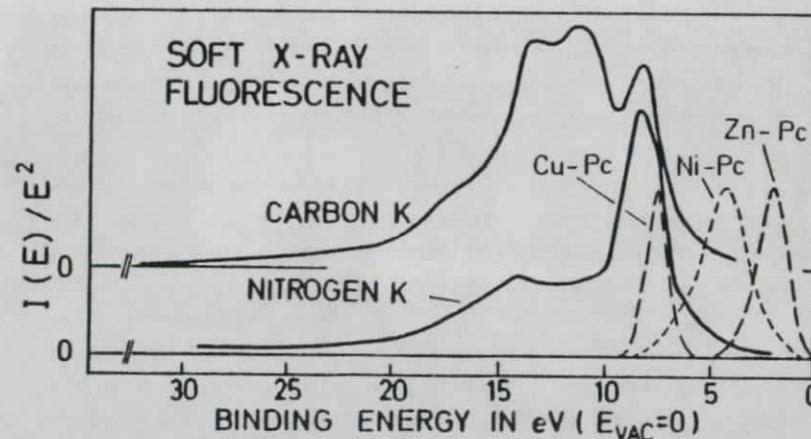


Abb. 6.11 Fluoreszenzspektrum von H_2 -Pc (Iw80). In das Fluoreszenzspektrum von Stickstoff sind von Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc die aus den Spektren der resonanten Photoemission (Iw80) ermittelten energetischen Lagen der leeren Zustände und deren Breite eingetragen.

	Energetische Lage der leeren Zustände	Breite der Resonanzkurve
Ni-Pc	4,3 eV	2,5 eV
Cu-Pc	7,5 eV	1,3 eV
Zn-Pc	2,1 eV	1,8 eV

Tab. 6.3 Energielage der leeren Zustände (Ni, Cu und Zn im Pc) ($E_{vac} = 0$ eV) und energetische Breite der Resonanzkurve.

Energetische Breite der leeren Zustände:

Die energetische Breite der leeren Zustände ist aus den Messungen von Iwan (Iw80) zu entnehmen. Die Halbwertsbreiten der Spektren in der Resonanz werden vom Ni zum Zn und zum Cu schmaler (Tab. 6.3).

Energetische Breite der Ligandenorbitale:

Die energetische Breite des hybridisierten Zustandes des Liganden kann man aus Abbildung 6.11 entnehmen.

Die Schulter bei ca. 8 eV ist der Bindung der 4 Stickstoffatome und des zentralen Metallatoms zuzuschreiben (Iw80).

Hybridisierung der Metall 3d-Wellenfunktionen mit den Ligandenwellenfunktionen:

Bei vollen 3d-Bändern sind die Wellenfunktionen stark lokal. Gibt es jedoch leere 3d-Zustände, so werden die 3d-Wellenfunktionen delokaler (CSC72) und hybridisieren stärker mit den Orbitalwellenfunktionen des Liganden.

Insgesamt ist aus den vorgenannten Argumenten zu schließen, daß der 3d-Anteil des Ni im Ni-Pc stärker mit dem Liganden hybridisiert ist, als der 3d-Anteil des Cu im Cu-Pc.

- Die leeren Zustände des Ni im Ni-Pc liegen energetisch höher als die leeren Zustände des Cu im Cu-Pc.
- Die leeren Ni-Zustände im Ni-Pc sind breiter als die leeren Cu-Zustände im Cu-Pc (auf Grund der resonanten Photoemissionsmessung).
- Das Maximum der 3d-Wellenfunktion des Ni im Pc liegt bei einem größeren Radius als das Maximum der 3d-Wellenfunktion des Cu im Cu-Pc (CSC72). Ni ist somit stärker mit dem Liganden hybridisiert.

Zusammenfassend kann anschaulich gesagt werden, daß simultan zur Ionisation eines Rumpfelektrons im Nickel ein starker Charge-Transfer vom Liganden zum Ni stattfindet und die Hauptlinie des 2p-Spektrums einer $2p^5 3d^{10}$ -Endzustandskonfiguration entspricht. Die schwache shake-up-Struktur resultiert aus einer $2p^5 3d^9$ -Endzustandskonfiguration und bildet den relativ gering wahrscheinlichen Zustand ab, daß kein zusätzliches Elektron vom Liganden zum Ni transferiert wird. Im Moment der Anregung wird der ionische Charakter der Ni-Ligand-Bindung geringer.

Die Endzustandskonfigurationen sind beim Cu im Cu-Pc gleich denen des Ni im Ni-Pc. Jedoch ist beim Cu auf Grund der energetischen Lage der leeren Zustände simultan zur Photoemission ein Charge-Transfer vom Cu zum Liganden möglich. Hier aber wird der ionische Charakter der Cu-Ligand-Bindung größer.

Die Abstände der Satelliten zur Hauptlinie von 9,4 eV (Cu $2p_{3/2}$) bzw. 9 eV (Ni $2p_{3/2}$) entsprechen in beiden Fällen der Größenordnung nach einer fehlenden lokalen 3d-Abschirmung.

Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse ISatellit / IHauptlinie (für Cu $2p_{3/2} = 25\%$ und für Cu $2p_{1/2} = 30\%$) und der jeweiligen Halbwertsbreite der Cu 2p-Satelliten im Pc ist in guter Übereinstimmung mit Rechnungen von Larsson und Odeblad (LO77). Danach ist zu erwarten, daß die Breite des $2p_{3/2}$ -Satelliten größer als die des $2p_{1/2}$ -Satelliten ist.

Abbildung 6.12 zeigt noch einmal bei gespreizter Intensitätskala das Cu $2p_{3/2}$ -Niveau (Ge80) des Cu-Pc mit dem zugehörigen Satelliten.

Was noch auffällt, ist daß dieser Satellit eine deutliche Struktur hat. Man könnte vermuten, daß die beiden Löcher im 2p- und im 3d-Niveau wechselwirken und dann eine Multiplettstruktur bilden ($^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$). Es ist aber auch möglich, daß der Endzustand des Cu im Cu-Pc einen stärkeren ionischen Charakter hat, daß eine Wechselwirkung von 2p-Loch, 3d-Loch und Liganden besteht, die diese Struktur hervorruft. Eine genauere Bestimmung der Herkunft der Struktur im Satelliten bedarf aber bestimmt weiterer Messungen und weitergehender Betrachtungen und Diskussionen.

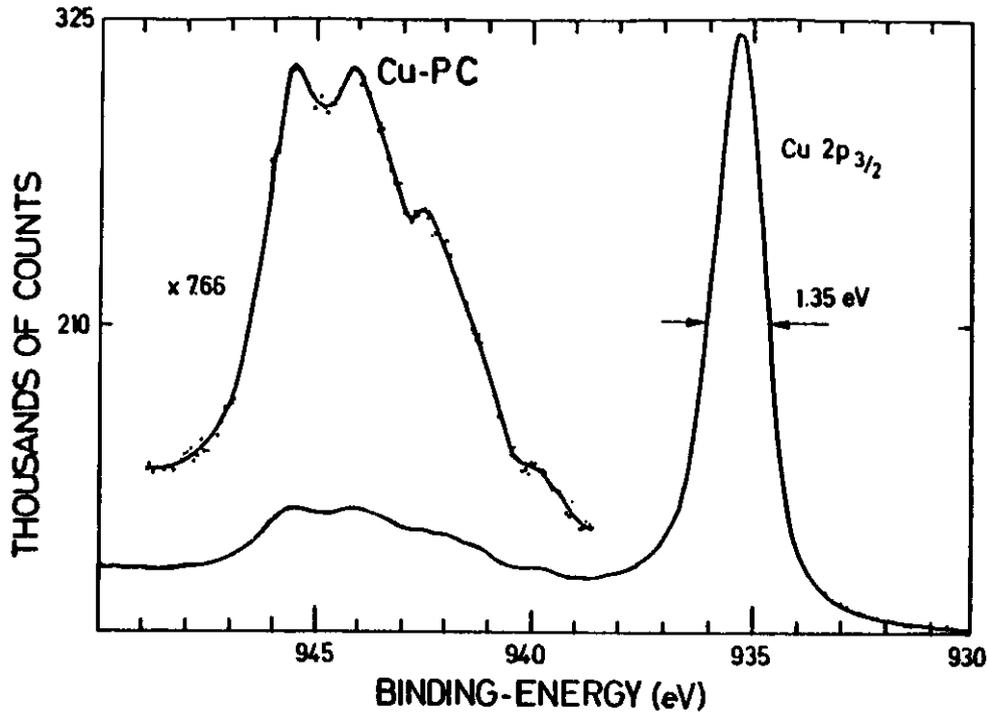


Abb. 6.12 EDC des Cu $2p_{3/2}$ -Niveaus von Cu-Pc ($E_F = 0$ eV) (Ge80).
Im Satellit ist eine deutliche Struktur erkennbar.

6.4 Zusammenfassung der Diskussion der Meßergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war, mittels XPS einen weiteren Beitrag zur Bestimmung der Grundzustandskonfigurationen der Metalle Fe, Ni, Cu und Zn im Pc zu leisten.

Aus den vorliegenden Meßergebnissen kann geschlossen werden, daß Fe im Pc zum größten Teil in einer $3d^7$ -Grundzustandskonfiguration vorliegt. Zn hat im Zn-Pc eindeutig eine $3d^{10}$ -Grundzustandskonfiguration. Gleiches gilt auch für die Endzustände des Fe- bzw. Zn-Pc (bei Anwesenheit eines durch Photoemission entstandenen Rumpfloches). Die Satellitenstrukturen geben den weniger abgeschirmten Zustand an. Beim Fe im Pc entspricht das einer $3d^6$ -Endzustandskonfiguration und beim Zn im Pc (mit sehr geringer

Wahrscheinlichkeit) einer $3d^9$ -Endzustandskonfiguration.

Für Ni im Pc sind die Verhältnisse wohl komplizierter. Ni liegt im Pc in einer zum größten Teil $3d^9$ -Grundzustandskonfiguration vor. Bei Anwesenheit eines Rumpfloches tritt jedoch ein starker Charge-Transfer (Ligand-Metall) auf, so daß mit hoher Wahrscheinlichkeit eine gut abgeschirmte Hauptlinie auftritt, die dann aber einer $3d^{10}$ -Endzustandskonfiguration entspricht. Dies läßt sich insbesondere aus der nicht vorhandenen Multiplettaufspaltung des Ni 3s-Niveaus im Ni-Pc schließen (Abbildung 5.8). Die schwachen Satelliten in den Ni-Pc-Spektren sind dann einer $3d^9$ -Endzustandskonfiguration zuzuordnen (dies wird auch auf Grund der erkennbaren Multiplettaufspaltung im Satelliten des Ni-Pc 3s-Satelliten in Abbildung 5.8 bestätigt). Die Bindung des Ni im Pc hat bei der Anwesenheit eines Rumpfloches einen schwächeren ionischen Charakter.

Die Hauptlinien des Cu-Pc Rumpfniveaus sind wieder einer gut abschirmenden $3d^{10}$ -Endzustandskonfiguration zuzuordnen (was auch die Grundzustandskonfiguration ist). Jedoch treten die shake-up-Satelliten des Cu-Niveaus im Cu-Pc recht stark auf. Auf Grund einer unterschiedlichen Hybridisierung des Cu im Pc, im Vergleich zum Ni im Pc, tritt hier der Fall ein, daß ein Charge-Transfer vom Cu zum Liganden stattfindet. Die Bindung des Cu im Pc erhält daher bei der Anwesenheit eines Rumpfloches einen stärkeren ionischen Anteil. Die Satelliten sind wieder einer $3d^9$ -Endzustandskonfiguration zuzuordnen.

7. Anhang

7.1 Messungen an Plasma-polymerisiertem Polyäthylen

In diesem Kapitel werden einige XPS-Resultate von Plasma-polymerisiertem Polyäthylen (Hersteller: Philips Forschungslabor Dr. Terrel) beschrieben (KSB74). Als Probenunterlage wurde Edelstahl gewählt. Da undotiertes Polyäthylen ein Isolator ist, muß die Austrittsarbeit der Probenunterlage berücksichtigt werden (ϕ -Stahl = 4,3 eV).

Bei den Messungen sollte geprüft werden, ob sich Sauerstoff, der bei der Plasmazündung mit im Gasgemisch anwesend ist, in der Probe einlagert oder sich bevorzugt auf der Probenoberfläche befindet. Als Maß dafür könnte dabei das Intensitätsverhältnis des C1s-Peaks zum O1s-Peak bei verschiedenen Photoelektronen - Abnahmewinkeln dienen (Eb81). Bei der volumenempfindlichen Messung ("Bulk-Messung") wurden die Photoelektronen unter nahezu senkrechter Austrittsrichtung (30° zur Probenoberflächennormalen) vom Analysator nachgewiesen. Bei der oberflächenempfindlichen Messung ("Surface-Messung") wurden die Photoelektronen fast senkrecht (80°) zur Probenoberflächennormalen vom Analysator nachgewiesen.

Ergebnisse:

1.) Energieauflösung der Messungen

Die Auflösung der Quelle ($\Delta E_{q1,2}$) und des Analysators (FWHM bezüglich $Au 4f_{7/2,5/2}$) betragen bei den Messungen (1), (2) (Abbildung 7.1) und (5) bis (8) (Abbildung 7.2) 1,2 eV und bei den Messungen (3) und (4) (Abbildung 7.1) 1,6 eV. Die Messungen können mit einem Fehler in der Energieangabe von $\pm 0,4$ eV behaftet sein (siehe Abschnitt 3.5.1).

2.) Verhältnisse der C1s- und der O1s - Intensitäten

Die Intensitätsverhältnisse von den C1s- und den O1s - Niveaus sind auf gleiche Meßzeiten, gleiche Zählraten und auf den Photoemissionswirkungsquerschnitt σ normiert $\sigma_{C1s} = 1, \sigma_{O1s} = 2,93$ bei $h\nu = 1486,6$ eV (Sc76)).

3.) Diskussion der Spektren

Probe 1989/4 (Abbildung 7.1). An dieser Probe wurden nur vorläufige Messungen gemacht, da diese Probe zu unrein war. Auf die Spektren wird hier nicht weiter eingegangen. Die Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und Intensitätsverhältnisse der C1s- zu den O1s-Peaks sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

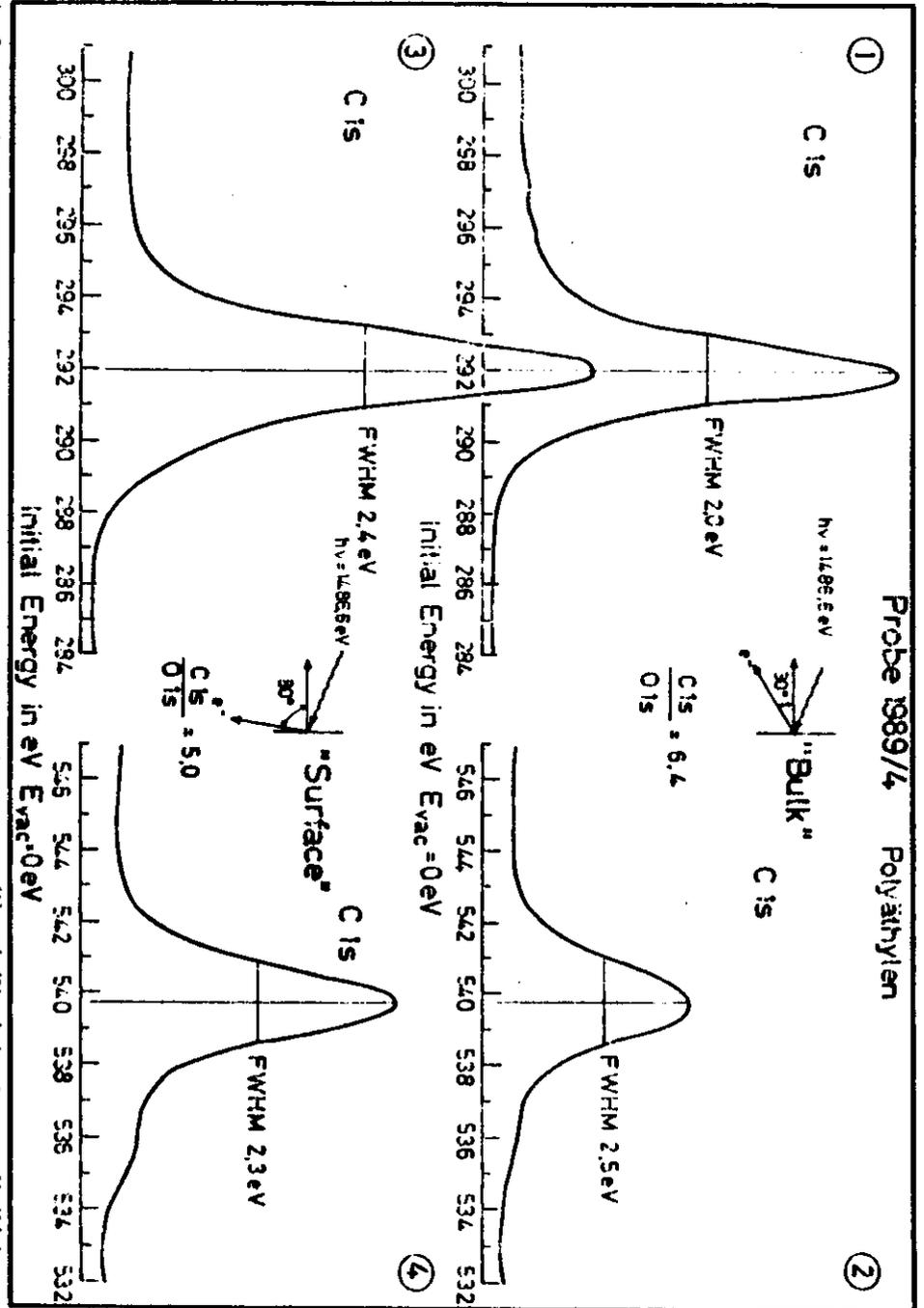


Abb. 7.1 EDC's von Plasma-polymerisiertem Polyäthylen (Probe 1989/4) Die Spektren (1) und (2) sind volumenempfindliche Messungen, die Spektren (3) und (4) sind oberflächenempfindliche Messungen.

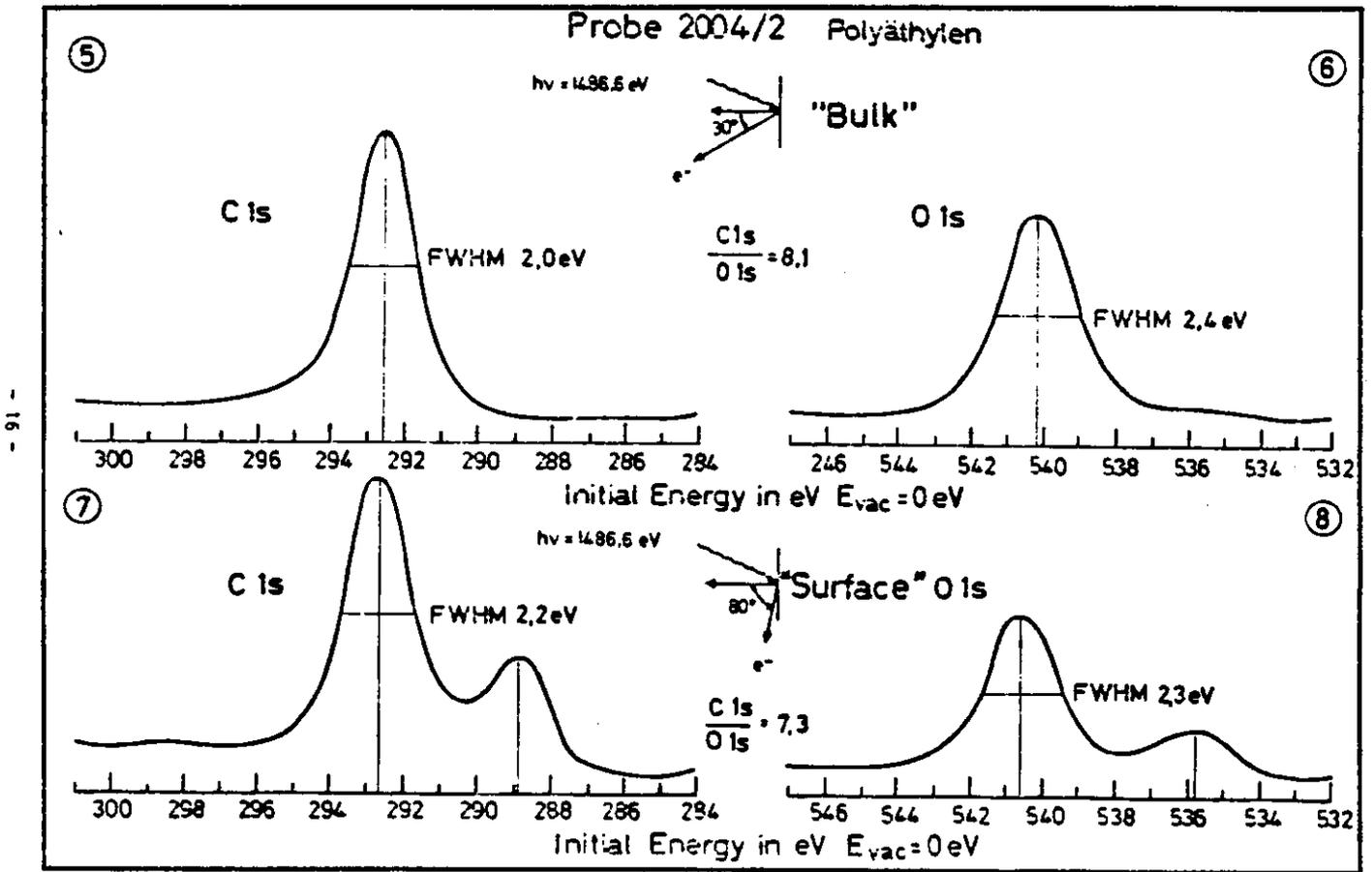


Abb. 7.2 EDC's von Plasma-polymerisiertem Polyäthylen (Probe 2004/2). Die Spektren (5) und (6) sind volumenempfindliche Messungen, die Spektren (7) und (8) sind oberflächenempfindliche Messungen.

Proba	Niveau	Bindungsenergie in eV $E_{\text{vac}} = 0 \text{ eV}$		F W H M in eV	
		Hauptpeak	Satellit	Hauptpeak	Satellit
1989/4	C1s Bulk	291,9	-	2,0	-
1989/4	C1s Surface	292,0	(289)	2,4	--
1989/4	O1s Bulk	539,7	-	2,5	-
1989/4	O1s Surface	539,7	535,8	2,4	--
2004/2	C1s Bulk	292,6	-	2,0	-
2004/2	C1s Surface	292,7	288,9	2,2	2,1
2004/2	O1s Bulk	540,2	-	2,4	-
2004/2	O1s Surface	540,6	535,8	2,3	2,5

Bei der Probe 1989/4 Verhältnis C1s / O1s Bulk: 6,4 Surface 5,0

Bei der Probe 2004/2 Verhältnis C1s / O1s Bulk: 8,1 Surface 7,3

Tab. 7.1 Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der C1s- und O1s-Peaks sowie die Intensitätsverhältnisse C1s / O1s.

Probe 2004/2 (Abbildung 7.2). Die Hauptlinien der Cls-Peaks liegen bei 292,6 eV bzw. 292,7 eV (Messungen (5) und (7) und der O1s-Peaks bei 540,2 eV bzw. 540,6 eV (Messungen (6) und (8)). Bei Messung (5) und (6) sind Schultern zu niedrigen Bindungsenergien zu sehen. Bei den "Surface"-Spektren (Messungen (7) und (8)) treten aber jeweils deutliche Satelliten auf. Die Energiedifferenzen zwischen der Hauptlinie und dem jeweiligen Satelliten betragen 3,8 eV (Cls) und 4,8 eV (O1s).

Die Intensitätsverhältnisse vom Hauptpeak zum Satelliten betragen 2,4 (Kohlenstoff) bzw. 3,6 (Sauerstoff).

Die Intensitätsverhältnisse von den jeweiligen Hauptlinien Cls/O1s betragen bei der "Bulk"-Messung 8,1 bzw. 7,3 bei der "Surface"-Messung. Die Bindungsenergien, Halbwertsbreiten und die Intensitätsverhältnisse (Cls/O1s) sind in Tabelle 7.1. aufgeführt.

4.) Vergleich mit der Literatur

Auf den ersten Blick ergibt sich bezüglich der Cls-Energielagen der Probe 2004/2 (Messungen (6) - (8)) gute Übereinstimmung zum Polyoxymäthylen $(-(\text{CH}_2-\text{O})_n - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_m-)$ (DMW78). Allerdings gibt es dort nicht die entsprechenden Sauerstoff-Energielagen der Messungen (6) und (8). Vergleiche sind schwierig, weil vielleicht durch den Herstellungsprozeß die Mischung der Polymerstrukturen nicht reproduzierbar herstellbar ist.

7.2 Details zur Probenpräparationskammer

In den Abbildungen 7.3 und 7.4 sind die technischen Zeichnungen zur Fertigung der Probenpräparationskammer wiedergegeben. Die Abstände der Flansche zu den jeweiligen Bezugspunkten gehen aus der Flanschtabelle hervor (Abbildung 7.5).

Die Präparationskammer wurde wegen der geforderten UHV-Bedingungen mit einer zulässigen Desorptionsrate von $1 \cdot 10^{-12}$ Torr·l/s·cm² gefertigt (Hersteller: NTG - Nukleartechnik).

Die voraussichtlichen Anbau-Komponenten, für die die Flansche vorgesehen sind, gehen aus der Flanschtabelle hervor.

Das Vakuum (UHV) wird mittels einer Drehschieber-Turbomolekularpumpen-Kombination und einer Ionengetterpumpe (60 l/s) erzeugt.

Hier werden noch einige Besonderheiten zu der UHV-Kammer kurz beschrieben.

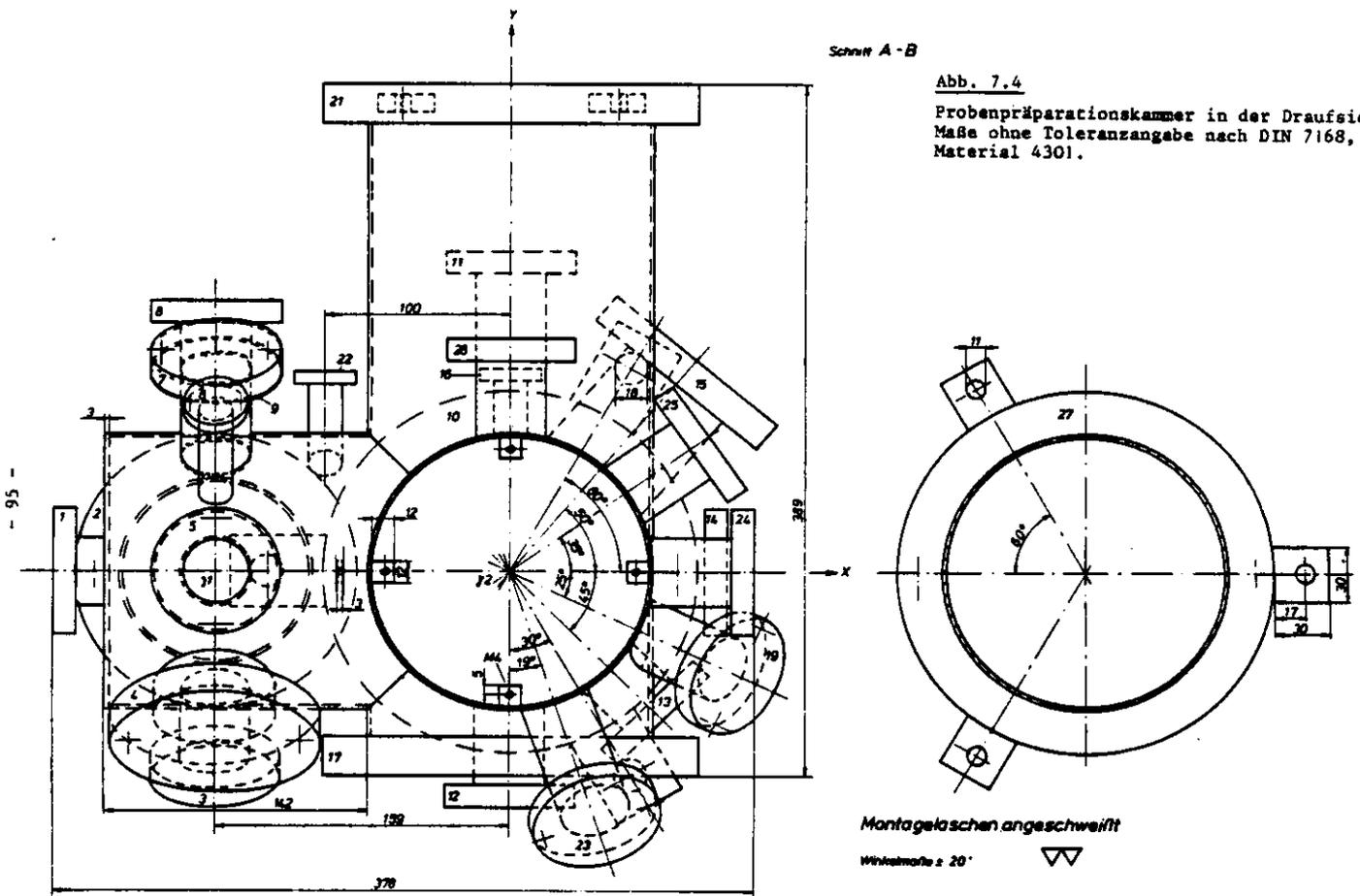
Um Kraftentlastung auf den Flansch Nr. 1 (Übergang zur Winkelemi) zu erzielen, ist die Präparationskammer über einen Federbalg mit dem Durchgangsventil der Spektrometerkammer verbunden.

Der Flansch für das LEED-System (Nr. 21) hat von der Kammermitte (32) einen Abstand von 275 mm. Der optimale Abstand für LEED-Aufnahmen beträgt 254 mm (Varian Manual). Deshalb ist der Manipulator für "LEED" über einen exzentrischen Reduzierflansch 5 mm aus der Kammermitte (32) heraus in Y-Richtung zur LEED-Optik angeordnet. D. h., die Probenoberfläche muß dann für LEED-Aufnahmen mittels des Manipulators 16 mm in Y-Richtung zur LEED-Optik hin verstellt werden. Der Abstand der Probenoberfläche zur Oberfläche des Manipulators ist dann natürlich von den vorgenannten 16 mm abzuziehen. Die Koordinaten der Oberflächenmitte des Manipulators sind für die Kammermitte (32) X = 12,5 mm, Y = 7,5 mm, Z = 128 mm.

An den Flansch Nr. 20 ist der Transfermechanismus angeordnet. Das Lagerrohr (Abbildung 7.6), in dem die Transferstange geführt wird, ist über einen Federbalg (70 mm Länge) mit dem Flansch Nr. 20 verbunden. Um die lange Transferstange (Abbildung 7.7) (1280 mm) aufnehmen zu können, ist auf der anderen Seite des Lagerrohres eine Rohrverlängerung (800 mm) angebracht. In der Mitte des Lagerrohres ist der Antrieb für die Transferstange angeordnet, während rechts und links davon jeweils drei Kugellager die Transferstange lagern.

Abb. 7.4

Probenpräparationskammer in der Draufsicht.
Maße ohne Toleranzangabe nach DIN 7168,
Material 4301.



Abstände der Flansche siehe Flanschtabelle

UHV Ausführung!

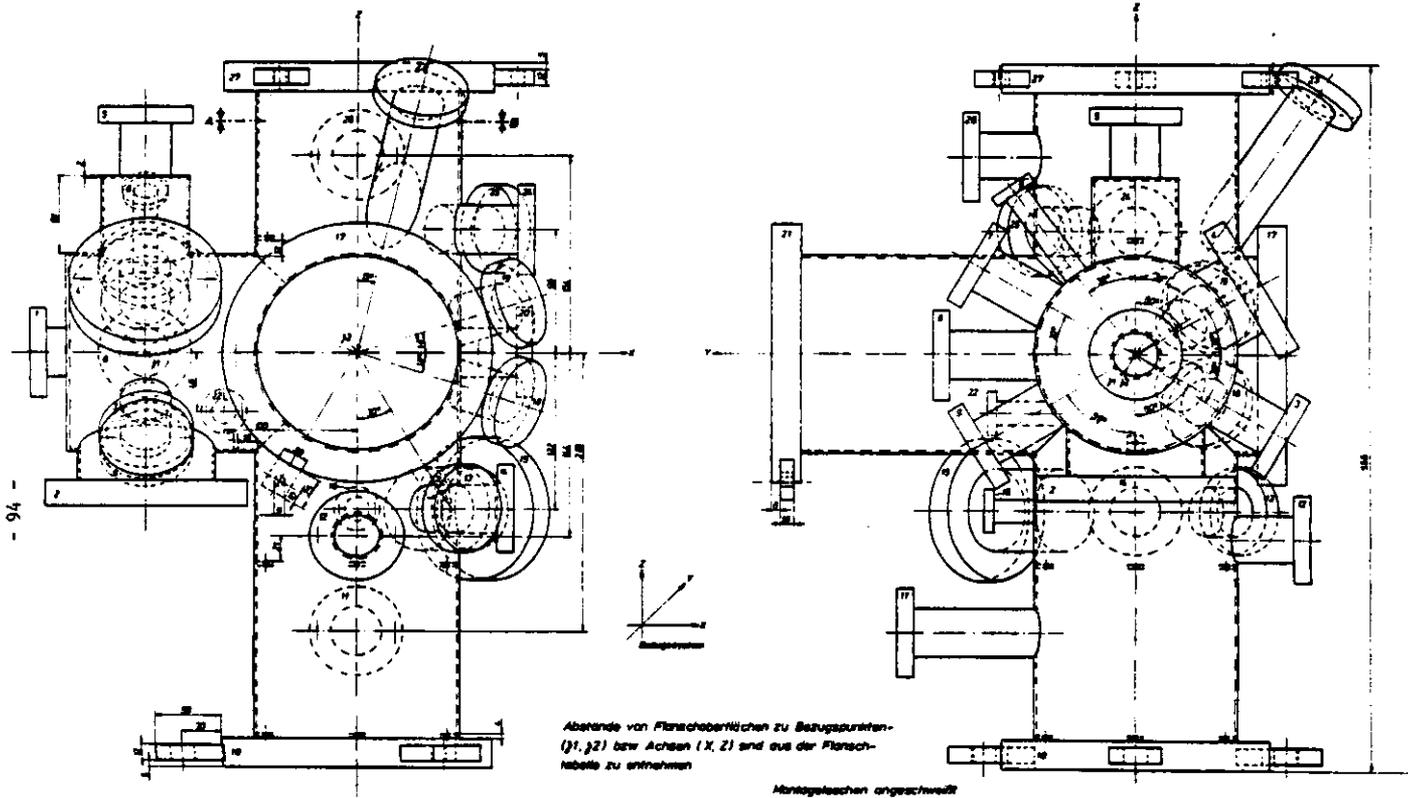


Abb. 7.3 Probenpräparationskammer in der Vorder- und Seitenansicht.
Maße ohne Toleranzangabe nach DIN 7168, Material 4301.

UHV Ausführung!

PLANCH	MATERIAL	GRÖSSE	TYPE	BOHR/WANDST.	MATERIAL	ABST. FLANSCH Z.	ANBAU-FUNKTIONEN
1	1.4329	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	1.4329	87 zu 1	Übergang Winkelarm
2	"	NW 100 CF	Fest	NW 100/2	"	130 zu 1	Aufdampfvlansch
3	"	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	132 zu 1	Spaltbohrer
4	"	NW 65 CF	Fest	NW 65/1,5	"	110 zu 1	Fenster
5	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	195 zu 1	Manipulator "Aufdampfen"
6	"	NW 160 CF	Fest	NW 160/1	"	162 zu 1	Reserve
7	"	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	145 zu 1	Spaltbohrer
8	"	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	153 zu 1	Probenmagazin
9	"	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	145 zu 1	Reserve
10	"	NW 150 CF	Fest	NW 150/2	"	327 zu 2	Ionengetterpumpe
11	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	180 zur 2-Achse	Titan- Sublimator
12	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	155 zur 2-Achse	Reserve
13	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	117 zur 2-Achse	Isolationsrohr
14	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	117 zur 2-Achse	Massenspektrometer
15	"	NW 65 CF	Drehb.	NW 65/1,5	"	145 zur 2-Achse	Exventil für Vorpumpe
16	"	NW 160 CF	Fest	NW 160/1	"	114 zur 2-Achse	Gasliniensystem
17	"	NW 150 CF	Fest	NW 150/2	"	114 zu 2	Fenster
18	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	136 zu 2	Argon- Sputter
19	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	136 zu 2	Auger- Gun
20	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	132 zu 2	Übergang Transfermech.
21	"	NW 150 CF	Fest	NW 150/2	"	275 zu 2	Lead- System
22	"	NW 160 CF	Fest	NW 160/1	"	112 zur 1-Achse	Shutter für Lead- Syst.
23	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	255 zu 2	Reserve
24	"	NW 15 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	112 zur 2-Achse	Aufdampfvlansch
25	"	NW 35 CF	Drehb.	NW 35/1,5	"	132 zur 2-Achse	Aufdampfvlansch
26	"	NW 35 CF	Fest	NW 35/1,5	"	132 zur 2-Achse	Reserve
27	"	NW 150 CF	Fest	NW 150/2	"	329 zu 2	Manipulator "Lead"

Die Transferstangenlagerung ist im Prinzip in Abbildung 7.8 dargestellt. Das obere Kugellager ist in der Höhe verstellbar angeordnet, während die beiden unteren Kugellager fest eingebaut sind (eine Grobjustierung ist über die Befestigungsschrauben am zugehörigen Blindflansch möglich). Der Lagerbock (feste Kugellager) und das Gegenlager (einstellbare Kugellager) mit dem zugehörigen Einstellzentrum sind in den Abbildungen 7.9 und 7.10 dargestellt.

Der Antrieb der Transferstange ist im Prinzip in der Abbildung 7.11 dargestellt. Über eine Drehdurchführung, an der ein Ritzel befestigt ist, wird die Zahnstange bewegt. Ritzel und Zahnstange sind aus Edelstahl (4301) gefertigt. Die Maße der Zahnstange sind: Höhe und Breite 6 mm, Länge 900 mm. Das Ritzel hat eine Stärke von 6 mm und einen Teilkreisdurchmesser von 20 mm (20 Zähne). Die Verzahnung von dem Ritzel und der Zahnstange ist gerade und hat einen Modul $m = 1$. Damit sich die Transferstange nicht verdrehen kann, wird die Transferstange an der Zahnstange durch zwei Scheiben geführt, die mit dem Ritzel verschraubt sind.

Die Proben sind an einem Probenhalter befestigt, der wiederum durch einen Federmechanismus an der Transferstange bzw. an dem jeweiligen Manipulator gehalten wird (Abbildung 3.9), Abschnitt 3.4). Die Bohrungen ($\varnothing 2,1$ mm) in dem Probenhalter haben einen Abstand von 11,8 bzw. 16,2 mm. Um Fertigungsungenauigkeiten (Rechtwinkelligkeit der jeweiligen Flansche zu den Rohrstutzen) des Lagerrohres, der Präparationskammer und der Winkelarm auszugleichen, ist der ganze Transfermechanismus in der horizontalen und in der vertikalen Richtung justierbar aufgebaut. Dies ist wichtig, da der Transferhub von 800 mm recht groß ist.

DESY-Matrix	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	6,3	12,5	25	50
SC-Flansch	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
Kennzeichen	1.1											
Präparationskammer	Nr. 1.4301											
03 Flanschbohrer												

Abstand Flansch zum Bezugspunkt

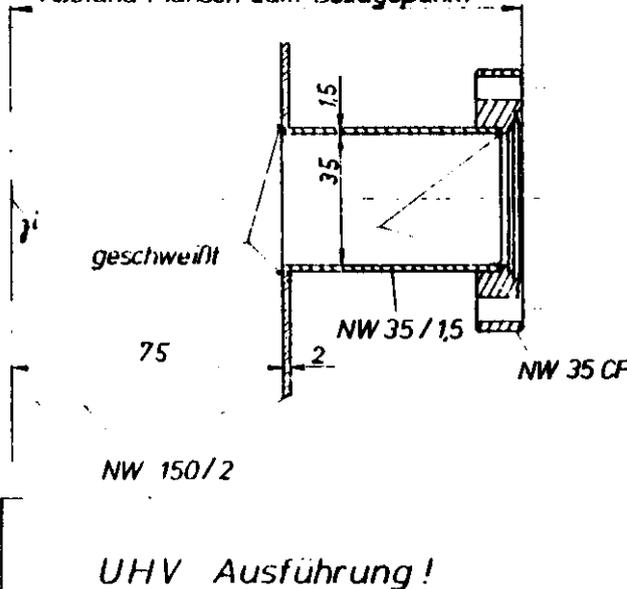
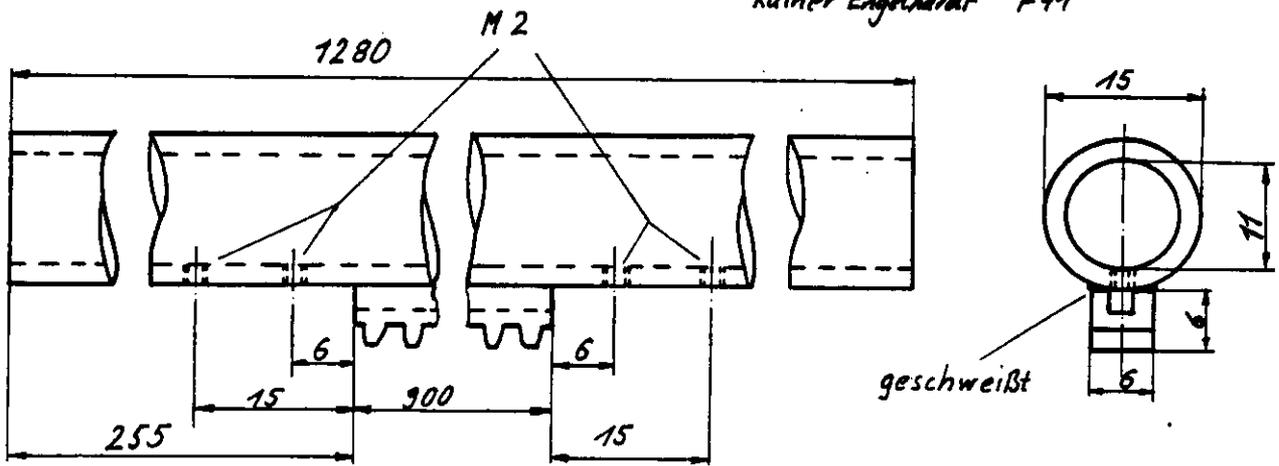


Abb. 7.5 Flanschtabelle der Probenpräparationskammer.

Rainer Engelhardt F41



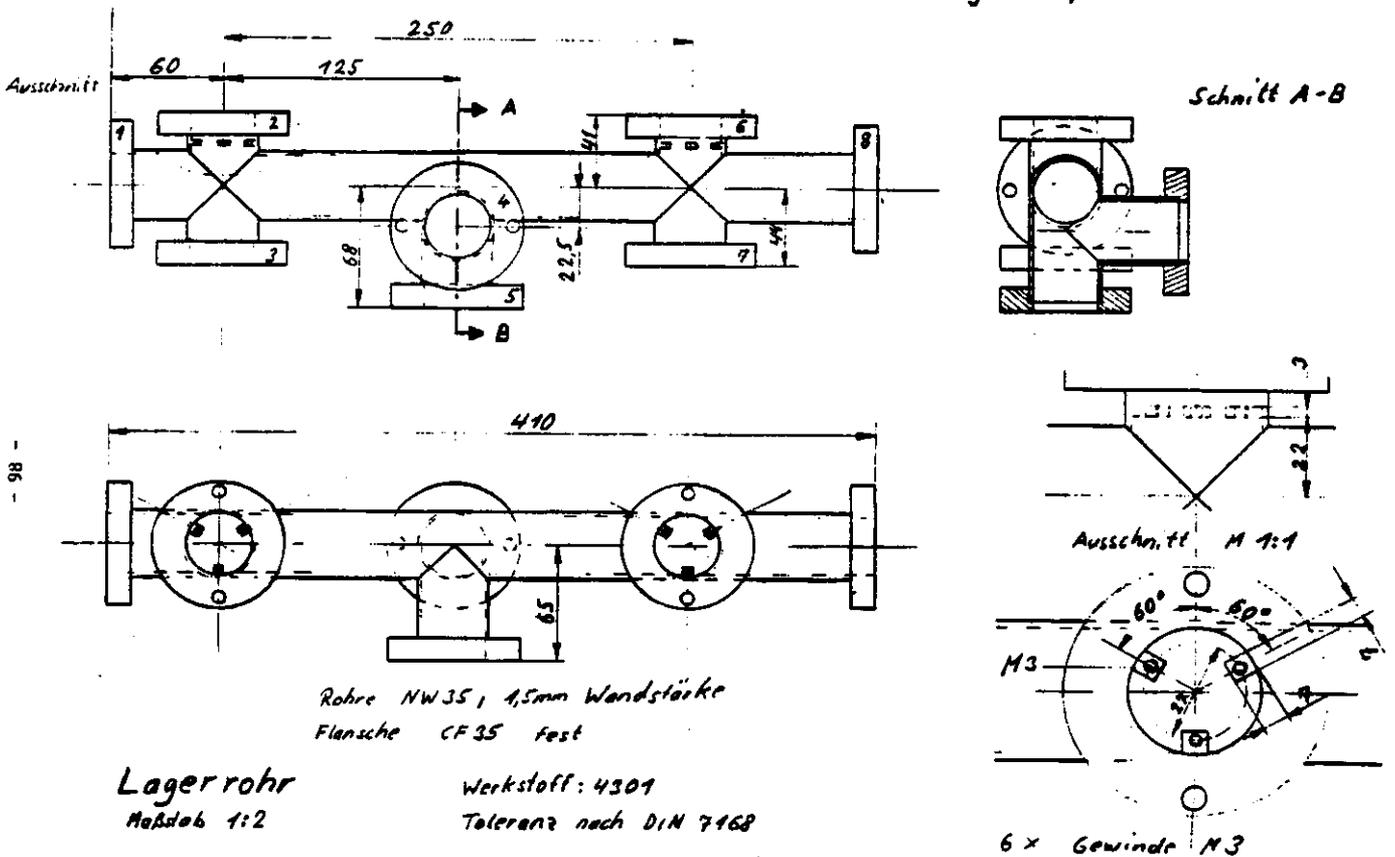
Werkstoff 4301
Toleranzen nach DIN 7168

Transferstange

Maßstab M 2:1

Abb. 7.7 Transferstange mit aufgeschweißter Zahnstange.

Rainer Engelhardt, F41



Rohre NW 35, 1,5mm Wandstärke
Flansche CF 35 fest

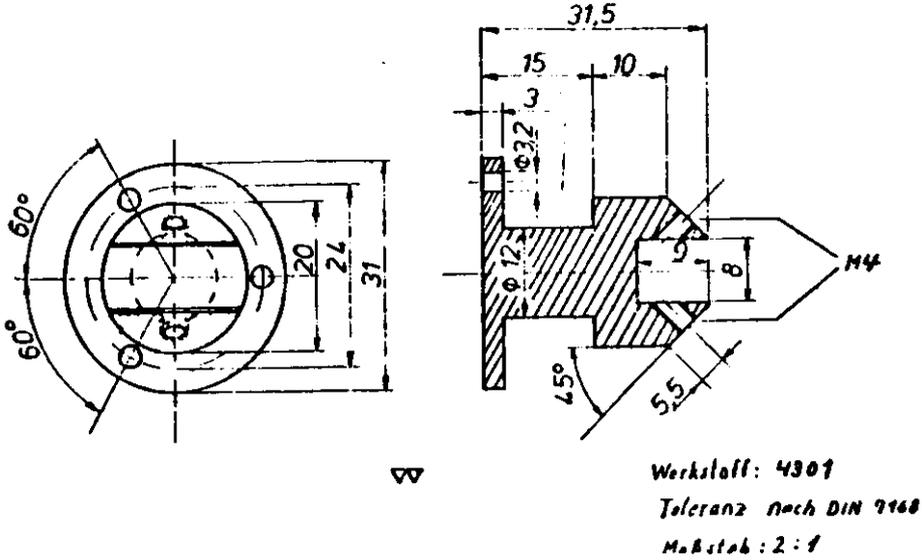
Lagerrohr

Maßstab 1:2

Werkstoff: 4301

Toleranz nach DIN 7168

Abb. 7.6 Lagerrohr zur Aufnahme des Transferantriebs (Mittlerer Flansch Nr. 4), der Gegenlager (Flansche Nr. 2 und Nr. 6) und der Lagerböcke (Flansche Nr. 3 und Nr. 7).

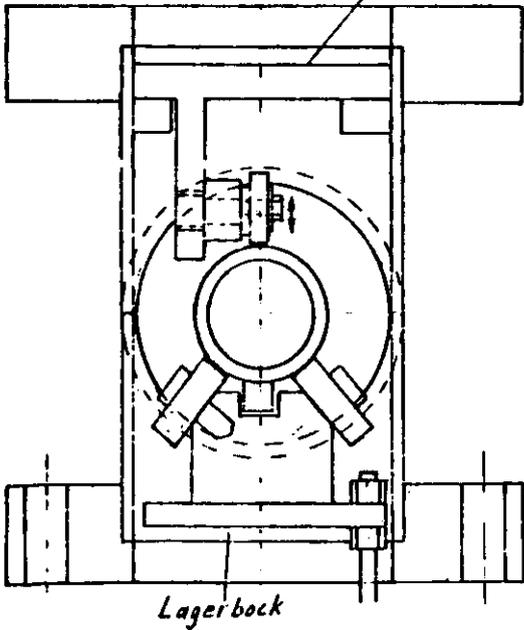


Werkstoff: 4301
 Toleranz nach DIN 7168
 Maßstab: 2:1

Lagerbock

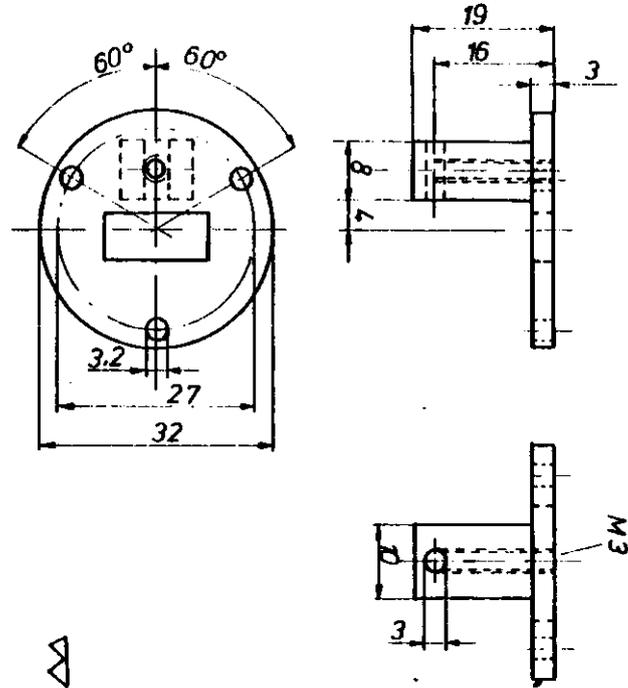
Abb. 7.9 Lagerbock zur Aufnahme zweier fest eingebauter Kugellager.

Gegenlager



Lagerbock

Abb. 7.8 Prinzip der Transferstangenlagerung mittels Lagerbock (feste Kugellager) und Gegenlager (einstellbares Kugellager).



Engelhardt, F41

Gegenlager
 Maßstab: M2:1

Werkstoff 4301
 Toleranz nach DIN 7168

Exzenter
 Maßstab: M5:1

Abb. 7.10 Gegenlager und Einstellzeuzenter zur Aufnahme des Kugellagers.

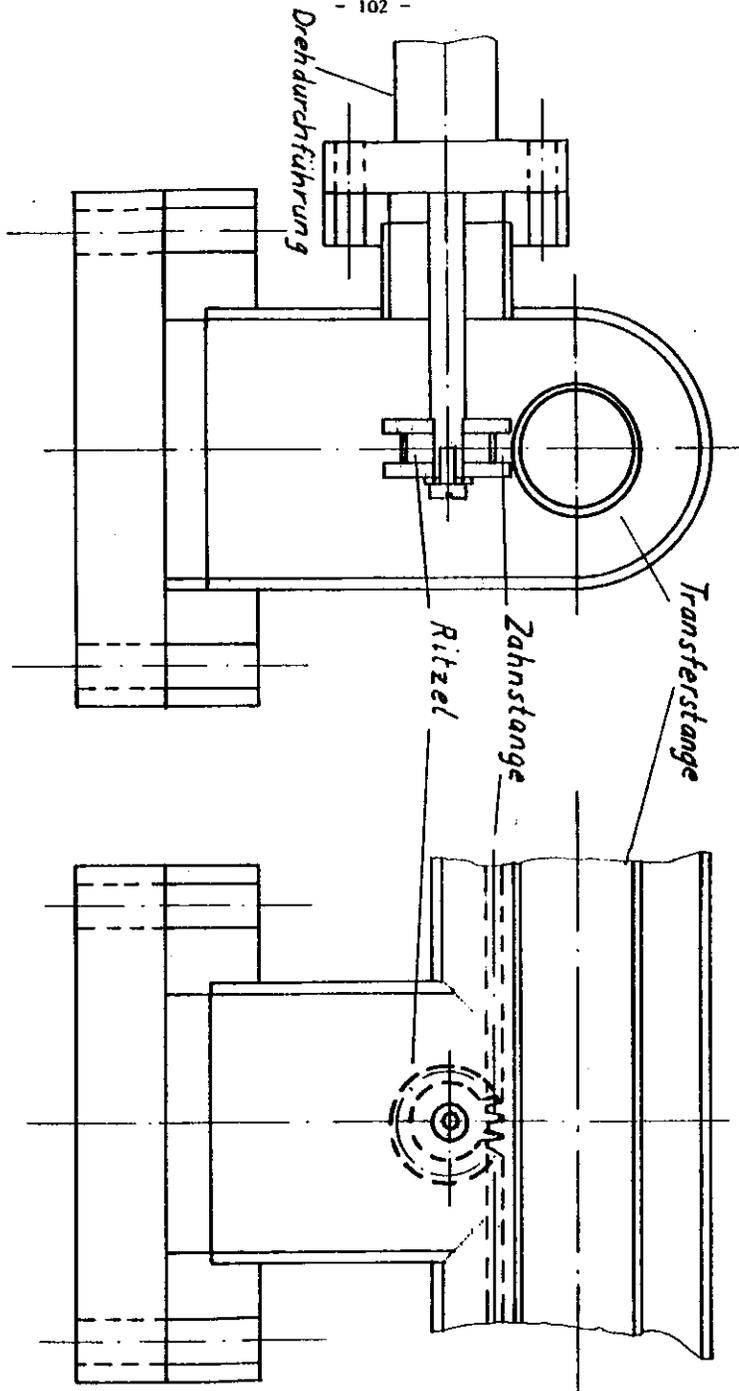


Abb. 7.11 Prinzip des Transferstangenantriebs. Über ein Ritzel wird die Bewegung der Drehdurchführung auf die Zahnstange übertragen.

Literaturverzeichnis

An70 D.H. Andrews, Introductory physical chemistry, Mac Graw-Hill, London (1970)

AJS77 E. Antonides, E.C. Janse und G.A. Sawatzky, Phys. Rev. **B15**, 1669 und 4596 (1977)

BB75 M.A. Brisk und A.D. Baker, J. Electron Spectroscopy and Rel. Phen. **7**, 197 (1975)

BB77 C.R. Brundle und A.D. Baker, Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, Academic Press, London, New York, San Franzisco, 1977

BB78 C.R. Brundle und A.D. Baker, Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications, Academic Press, London, New York, San Franzisco, 1978

BFS73 P.S. Bagus, A.J. Freeman und F. Sasaki, Phys. Rev. Letts. **30**, 850 (1973)

BGK77 F.L. Battye, A. Goldmann und L. Kasper, phys. stat. sol. **80**, 425 (1977)

BS64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys. Rev. **A136**, 1030 (1964)

BSW79 R. Bruhn, B. Sonntag und H.W. Wolff, J. Phys. **B12**, 203 (1979)

CL78 M. Cardona und L. Ley in Photoemission in Solids, Vol. 1, ed. M. Cardona und L. Ley, Topics in Applied Physics, Vol. 26, Springer Verlag, Berlin 1978

CSC72 J.C. Carver, G.K. Schweitzer und T.A. Carlson, J. of Chemical Physics, **57**, No. 2, 973 (1972)

DHW78 D. Dwight, J. Mc Grath und J. Wightman, J. of Applied Polymers Science **34**, 35 (1978)

Ea74 D.E. Eastman, Proceedings of the IV. International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, 1974

Eb81 M.F. Ebel, J. Electron Spectroscopy and Rel. Phen. **22**, 333 (1981)

EK74 G. Ert und J. Klippers, Low Energy Electrons and Surfaces Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1974)

EPT77 S. Evans, R.G. Pritchard und J.M. Thomas, J. Phys. C **10**, 2483 (1977)

FCZL80 J.C. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolnieriek und R. Lasser, Phys. Rev. Lett. Vol. 45, No. 19, 1597 (1980)

FS70 C.S. Fadley und D.A. Shirley, Phys. Rev. A, Vol. 2, No. 4, 1109 (1970)

GA64 G.W. Gobeli, F.G. Allen und E.O. Kane, Phys. Rev. Lett. **12**, 94 (1964)

Ge80 U. Gelius, private Mitteilung

Gu74 W. Gudat, Dissertation 1974, Uni. Hamburg

He79 K. Hermann, private Mitteilung, wird veröffentlicht

He71 D.W.O. Heddele, J. Phys. E, **4**, 589 (1971)

HEK80 F.J. Himpsel, D.E. Eastman und E.E. Koch, Phys. Rev. Letts. **44**, 214 (1980)

- HGHM76 H. Hoehst, A. Goldman, S. Hüfner und H. Malter, *phys. stat. sol.* (b) 76, 559 (1976)
- HW75 S. Huefner und G.K. Wertheim, *Phys. Lett.* 51A, 299 (1975)
- IKCH80 M. Iwan, E.E. Koch, T.C. Chiang und F.J. Himpfel, *sol. stat. comm.* 34, 57 (1980)
- Iw80 M. Iwan, Dissertation 1980, Uni. Hamburg
- Ki73 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg-Verlag, München, Wien (1973)
- K74 K.S. Kim, *J. of Electron Spectroscopy and Rel. Phen.* 3, 217 (1974)
- KIH881 E.E. Koch, M. Iwan, K. Hermann und P.S. Bagus, wird veröffentlicht in *Chem. Phys.*
- KS73 H. Kropf und F. Steinbach (Herausgeber) Katalyse an Phthalocyaninen, Thieme-Verlag, Stuttgart (1973)
- KSB74 H. Kobayashi, M. Shen und A.T. Bell, *J. Macromol. Sci. Chem.* A8 (2), 373 (1974)
- KT74 A. Kotani und Y. Toyozawa, *J. of the Physical Society of Japan*, Vol. 37, No. 4, 912 (1974)
- La77 S. Larsson, *Physica Scripta* Vol. 16, 378 (1977)
- Le80 B. Lampe, Diplomarbeit 1980, Uni Hamburg
- LC79 L. Ley und M. Cardona in: Photoemission in Solids, Vol. II, ed. L. Ley und M. Cardona, *Topics in Applied Physics*, Vol. 27, Springer Verlag, Berlin (1979)
- Le65 A.B.P. Lever, *Adv. Org. Chem. and Radiochem.* 7, 27 (1965)
- LH77 Leybold-Heraeus, Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen, 70 AO 15.11.1977
- LO77 S. Larsson und E. Odeblad, *Physica Scripta*, Vol. 16, 381 (1977)
- Ma67 J.B. Mann, Los Alamos Scientific Laboratory Report LASL-3690 (1967)
- MH79 S. Muralidharan und R.G. Hayes, *J. Chem. Phys.* 71(7), 2970 (1979)
- ML80 N. Martensson und B. Johansson, *Phys. Rev. Letts.*, Vol. 45, No. 6, 482 (1980)
- Mo58 C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", U.S. National Bureau of Standards, Circular No. 467 (U.S.GPO, Washington, D.C.) Vol.3 (1958)
- MSV79 S. Maroie, M. Savy und J. Verbist, *Inorganic Chemistry*, Vol. 18, No. 9, 2560 (1979)
- MU77 R. Nürnberger, Diplomarbeit 1977, Uni Hamburg

- PL80 E.W. Plummer, *Nuklear Instruments and Methods* 177, 179-182 (1980)
- QB80 G.V. Quedraogo und D. Benlian, *J. Chem. Phys.* 73 (2), 642 (1980)
- Ra65 H. Raether, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 38, 84 (1965)
- Ka80 M. Ramm, private Mitteilung
- Ra81 M. Ramm, Diplomarbeit 1981, Uni. Hamburg
- RWC71 A. Rosencwaig, G.K. Wertheim und H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. Letts.*, Vol. 27, No. 8, 479 (1971)
- Sa67 J.A.R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley + Sons, Inc., New York, London, Sydney (1967)
- Sa80 G.A. Sawatzky und A. Lensellink, Physical Chemistry Department of the Material Science Center, Uni Groningen
- Sc76 J.H. Scofield, *J. Electron Spectroscopy* 8, 129 (1976)
- SG67 H.L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsges. Frankfurt/Main (1967)
- SG77 K. Schönhammer und O. Gunnarason, *Solid State Comm.*, Vol. 23, 691 (1977)
- Sh72 D.A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* 16, 220 (1972)
- Sh75 D.A. Shirley, *Physica Scripta* 11, 177 (1975)
- SMKFL77 D.A. Shirley, R.L. Martin, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely und L. Ley, *Phys. Rev.* B15, 544 (1977)
- SNFN67 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordberg, K. Hamwin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, *Nova Acta Regiae, Soc. Sci, Uppsaliensis Ser. IV*, Vol. 20 (1967)
- SS70 B.H. Schechtman und W.E. Spicer, *J. of Molecular Spectroscopy* 33, 28 (1970)
- VL34 I.H. van Vleck, *Phys. Rev.* 45, 405 (1934)
- We80 G. Wendin, Review article to be published in Structure and Bonding, Springer Verlag, Heidelberg
- WL78 A.R. Williams und N.D. Lang, *Phys. Rev. Letts.*, Vol. 40, No. 14, 954 (1978)
- Wo79 H.W. Wolff, Dissertation 1979, Uni. Hamburg

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Forschungsgruppe F41 (HASYLAB) am DESY in Hamburg.

Für die wissenschaftliche Betreuung und für das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit möchte ich recht herzlich Herrn Priv. Doz. Dr. E.E. Koch (DESY, Hasylab) danken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Iwan für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen, sowie für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Den Herren C.A. Feldmann, H.J. Lau, W. Malzfeldt, T. Permien, K. Porges, M. Ramm, Dr. V. Saile und H. Zeiger möchte ich für die Hilfestellung bei verschiedenen Arbeiten im Hasylab danken.

Allen oben Genannten sowie den Ungenannten beim Hasylab gilt ein herzlicher Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Nicht zu vergessen Frau A. Schmidt, die die sorgfältige Schreibarbeit geleistet hat.

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

