

28. November, 2008

Protokoll zum Versuch
Photoelektronenspektroskopie (PES)
im Fortgeschrittenenpraktikum

Klaus Steiniger, Alexander Wagner, Gruppe 850
klaus.steiniger@physik.tu-dresden.de, alexander.wagner2@mailbox.tu-dresden.de

Betreuer: Dr. S. Danzenbächer

Protokoll vom 12. Dezember 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	LEED-Analyse	3
1.3	Photoelektronenspektroskopie	3
2	Durchführung	4
2.1	Präparation der Probe	4
2.2	Aufnahme der LEED-Bilder	4
2.3	Photoelektronenspektroskopie	4
3	Auswertung	5
3.1	Simulationen zu LEED-Bildern von Festkörperoberflächen	5
3.2	Photoelektronenspektroskopie	9

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Folgende sind unsere Aufgaben während des Praktikums:

- Präparation einer sauberen Oberfläche eines Einkristalls
- Simulationen zu LEED-Bildern von Festkörperoberflächen
- Charakterisierung der Oberfläche durch LEED-Untersuchung
- Bestimmung der Oberflächenorientierung
- Messungen zur Bandstruktur/Zustandsdichte der untersuchten Substanz (mit UPS-Messungen)

1.2 LEED-Analyse

Bei diesem Verfahren zur Untersuchung von Einkristalloberflächen analysiert man das Beugungsbild von niederenergetischen Elektronen an den oberen Schichten einer Probe. Die Elektronen dringen aufgrund Ihrer Energie nicht tief in den Festkörper ein. Besitzt das Material eine „gute“, d.h. gleichmäßige, einkristalline Struktur, dann sind unter bestimmten Richtungen Bragg-Bedingungen erfüllt, und die Elektronenwellen interferieren unter diesen Winkeln. Die gestreuten Elektronen werden auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht, und eine TV-Kamera zeichnet das Beugungsbild auf.

Werden Wellen an einem Kristallgitter gestreut, so erhält man aus dem Bild Informationen über die Kristallstruktur. Überall dort, wo die Ewald-Kugel die Punkte des reziproken Gitters berührt, entsteht ein beobachtbarer Beugungsreflex. Diese Gittervektoren verhalten sich reziprok proportional zu denen des Raumgitters und der Abstand der sichtbaren Reflexe sinkt mit steigender Energie.

1.3 Photoelektronenspektroskopie

Bei der PES werden durch elektromagnetische Strahlung Elektronen aus dem Kristall gelöst. Dabei gelangen nur oberflächennahe Elektronen aus dem Material heraus, da Tiefere innerhalb des Kristalls sehr stark gestreut werden. Die austretenden Elektronen können nun mit Hilfe eines Energieanalysators, welcher die Zählrate der Elektronen einer bestimmten Energie aufnimmt, untersucht werden. Dabei durchläuft der Analysator den Energiebereich zwischen 30 und 40 eV. Die obere Grenze wird hierbei durch die eingesetzten Photonen (entstehen beim Elektronenübergang $2p \rightarrow 1s$ im He II) mit einer Energie von $h\nu = 40,8 \text{ eV}$ gesetzt. Das erhaltene Spektrum ist winkelabhängig und wir können aus ihm die Bandstruktur des Materials bestimmen. Diese ergibt sich, wenn wir die Kinetische Energie E_{kin} relativ zur Vakuumkante in Abhängigkeit von der Parallelkomponente des Impulses $k_{||,ext}$ darstellen. Letztere ergibt sich folgendermaßen:

$$|\vec{k}_{||,ext}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin \alpha \quad (1.1)$$

Theoretisch ergibt sich eine maximale Energie der Elektronen von $E_{max} = h\nu - W_A \approx 36 \text{ eV}$, da ein Teil der Photonenenergie dazu benutzt wird, um die Austrittsarbeit W_A aufzubringen. Im Spektrum wird also eine für das Material spezifische Kante zu erkennen sein, zu der wir relativ die kinetische Energie bestimmen werden.

2 Durchführung

2.1 Präparation der Probe

Weil sich die Probe schon länger im Vakuumtank befindet, ist ihre Oberfläche mit Fremdatomen und Molekülen besetzt. Das heißt wir müssen sie zunächst reinigen. Dazu haben wir die Probe aufgeheizt. Dazu haben wir ein elektrisches Feld zwischen der Probe und einer dahinter befindlichen Glühkathode angelegt und die Kathode mit Strom versorgt. Die auf der Oberfläche der Probe abgebremsten Elektronen erzeugen Wärme. Die abgestoßenen Atome werden von den Vakuumpumpen abgesaugt.

Nach einem ersten Heizdurchgang, bei dem alle Stoffe mit geringerer Siedetemperatur als Wolfram abgespalten wurden, befand sich noch Kohlenstoff auf der Probe. Um diesen zu entfernen haben wir Sauerstoff in das Gefäß eingebracht und begonnen zu heizen. Dafür haben wir ein elektrisches Feld von 1 kV zwischen Probe und Kathode angelegt und die Glühwendel für eine Minute mit 30 mA Strom versorgt. Während des Heizens verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid, die Oberfläche der Wolframprobe zu Wolframoxid. Erst nach dem Heizen wurde die Sauerstoffzufuhr abgedreht.

Das nun im Gefäß befindliche Gasgemisch wurde mittels einer Titansublimationspumpe, mit Kupfer als Adsorbiermaterial, entfernt. Um das Wolframoxid zu entfernen haben wir erneut geheizt, bei 800 V und 80 mA für eine Minute, doch diesmal war Vorsicht geboten. Denn in unserer Wolframprobe befinden sich Kohlenstoffreste, die bei Zulängen heizen an die Oberfläche diffundieren. Wir haben die Entfernung des Wolframoxids mittels der LEED-Bilder überprüft (s. Abbildung 1) Nach dem Heizen sahen wir stellen mit schwachen Punkten (nur noch eine Oxidschicht) und Reflexe mit viel Nebenreflexen (noch viel Oxid). Daraufhin haben wir die Probe noch einmal mit 900 V und 114 mA eine Minute ausgeheizt.

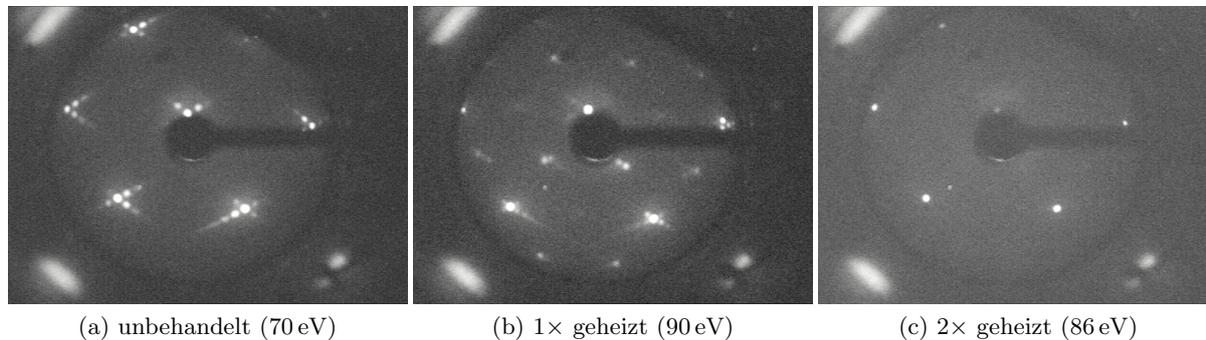


Abbildung 1: Stufen der Präparation

2.2 Aufnahme der LEED-Bilder

Für die Aufnahme der LEED-Bilder haben wir die Beschleunigungsspannung in einem Bereich von 86 V bis 296 V variiert. Die in der Vakuumkammer durch eine Kamera aufgezeichneten Bilder konnten wir auf den Computer übertragen und dort speichern.

2.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Energieverteilung der gestreuten Elektronen wurde Winkelabhängig über einen Winkelbereich von 40° aufgenommen. Ein Computerprogramm variierte die Spannung am Energieanalysator und zeichnete die Messwerte auf. Es wurden 20 Messreihen in 2° Schritten aufgenommen. Um die Photoelektronen zu erzeugen wurde die Wolframprobe mit UV-Licht aus einer Helium Gasentladungslampe bestrahlt. Der Lichtstrahl wurde direkt in die Vakuumkammer geleitet,

dieses Leck verursachte eine ständige Abfuhr von Helium aus der Lampe. Darum mussten wir mit einer Heliumzufuhr in die Lampe den Druck weitestgehend konstant halten. Die Regelung haben wir von Hand mit einem Nadelventil geregelt. Der Druck selbst wurde mittels des Spannungsabfalls über dem Bereich der Gasentladung überwacht.

Da der Druck in der Lampe Einfluss auf die Intensität des abgegebenen Lichts hat, mussten wir bei einer Änderung der Ventileinstellung auch unsere Messung neustarten.

3 Auswertung

3.1 Simulationen zu LEED-Bildern von Festkörperoberflächen

Frage 1 Welchen Einfluss hat die Größe des Kristalls auf das Beugungsbild?

Dazu haben wir die Beugungsbilder für 33×33 , 10×10 und 5×5 Å Oberflächengröße simulieren lassen. In den Bildern sieht man, dass die Beugungsreflexe immer dicker und unschärfer werden. Weil an der Intensitätsbildung bei weniger Atomen, weniger gestreute Wellen beitragen ist die Interferenzbedingung nicht so scharf lokalisiert. Es kommt zu einem verwaschen. Durch weniger Wellen lässt sich auch die geringere Intensität erklären. Bei einem Atom gibt es natürlich nur noch eine gestreute Welle, also ein vollkommen weißen Schirm.

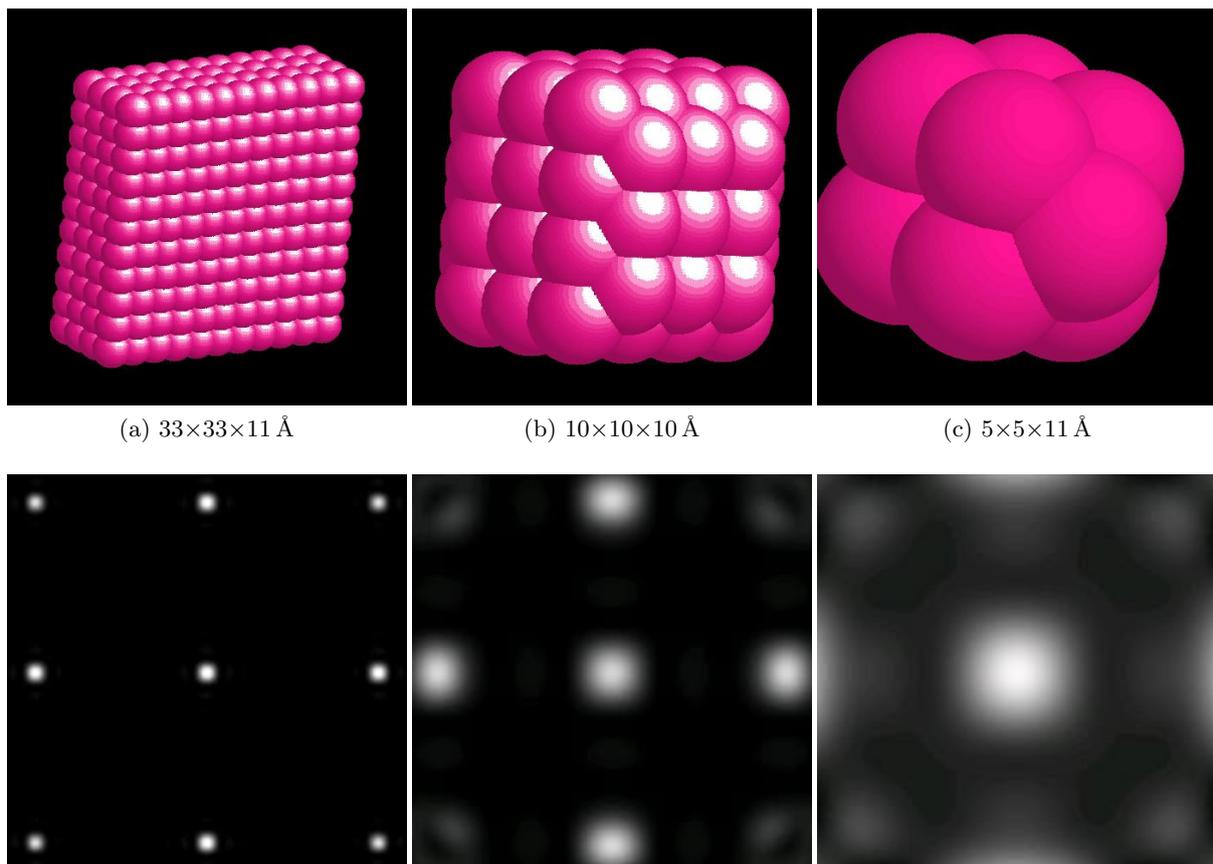


Abbildung 2: Atomcluster und entsprechende, simulierte Beugungsbilder für Frage 1

Frage 2 Welche Beugungsbilder geben Kristallketten und warum?

Die Beugungsbilder wurden simuliert für eine Kette in x-, y- und z-Richtung. Für die Beugung an einer x- und y-Kette erhält man Striche im Beugungsbild. Dies entspricht der Interferenz am Strichgitter, dem die Atome entsprechen.

Für Beugung an einer Kette in z-Richtung entstehen Ringe. Ein Interferenzpunkt kommt zustande da für diesen Winkel die BRAGG-Bedingung erfüllt ist und weil die Kette Rotations-symmetrisch ist, bilden sich Ringe.

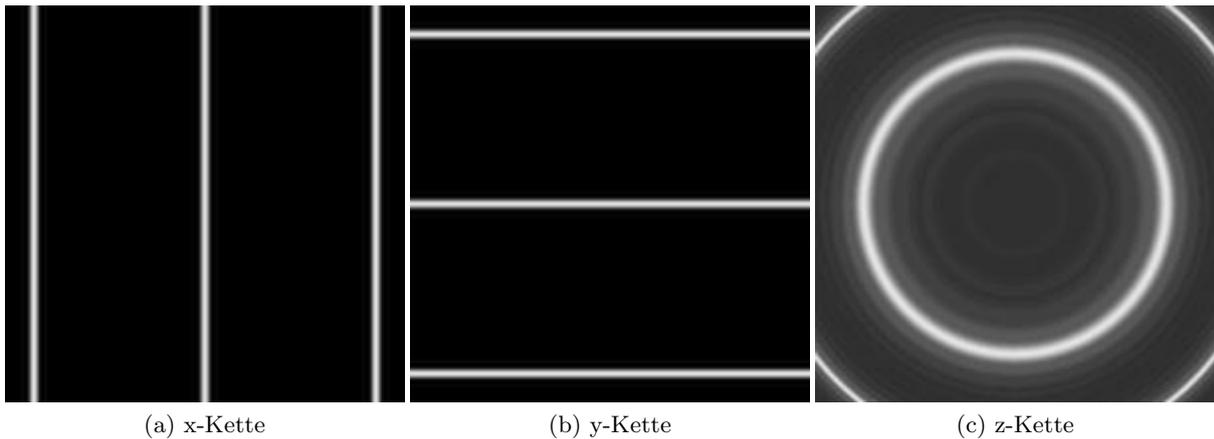
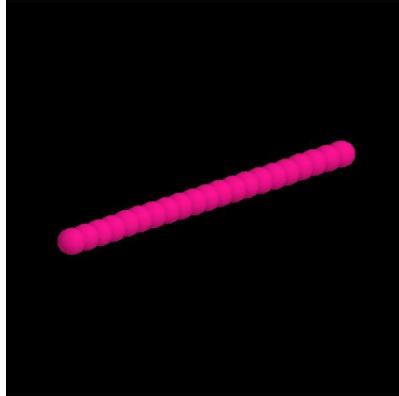


Abbildung 3: Cluster und Beugungsbilder für Frage 2

Frage 3 Welchen Einfluss haben Stufen auf das Beugungsbild und wie hängt es vom Stufenabstand ab? Warum?

Stufen bilden eine zusätzliche Periodizität im realen Gitter, darum bildet sich im Reziproken Raum eine zusätzliche Periodizität aus. Also zusätzliche Beugungsreflexe.

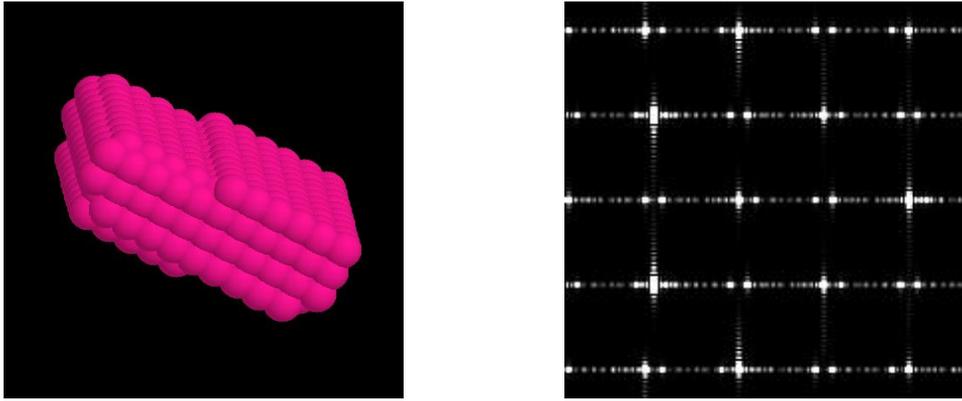


Abbildung 4: Beugungsbild beim Oberflächenvektor $(0.1\ 0\ 1)^T$

Da sich Abstände im realen Gitter indirekt proportional auf Abstände im Reziproken Raum auswirken, verringert sich der Abstand der Beugungsreflexe bei Vergrößerung der Stufenbreite.

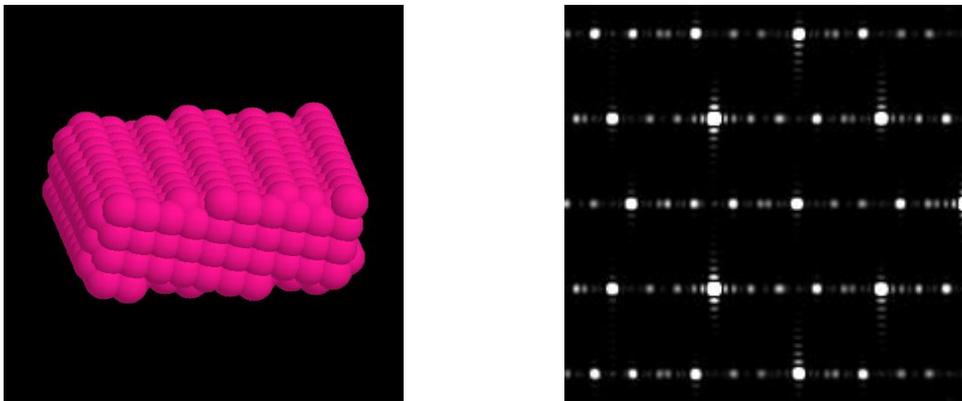


Abbildung 5: Beugungsbild beim Oberflächenvektor $(0.2\ 0\ 1)^T$

Frage 4 Wie lautet der Oberflächenvektor der Wolframprobe?

Um den Oberflächenvektor zu bestimmen haben wir uns das folgende Beugungsbild ausgesucht.



Abbildung 6: Beugungsbild bei 230 V Beschleunigungsspannung

Zunächst haben wir versucht die Symmetrie des Beugungsbildes auf die simulierten Bilder zu übertragen. Das Beugungsbild besitzt eine 2-zählige Symmetrie. Wir benötigen also eine 2-zählige Symmetrie im Kristallgitter. Es kommen deswegen nur Netzebenen als Schnittebenen in Frage, das bedeutet, dass der Oberflächenvektor ein reziproker Gittervektor sein muss. Wir

stellten den Oberflächenvektor auf $(1\ 1\ 0)^T$.

Dadurch erhielten wir schon das Rechteck welches im Bild zu sehen ist. Mit einer Drehung der Oberfläche um -45° richteten wir es wie im Beugungsbild aus.

Um jetzt noch Reflexe auszublenden, welche im Beugungsbild nicht erscheinen, haben wir zusätzlich noch eine Kippung eingestellt. Sie betrug 5° . Die Simulation liefert nun folgendes Beugungsbild.

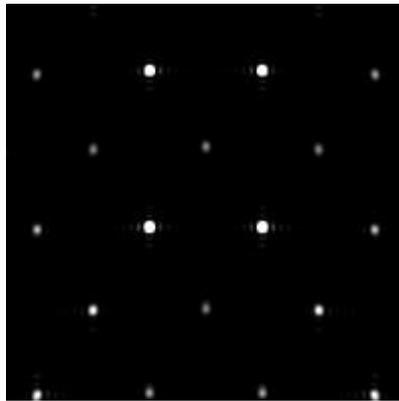
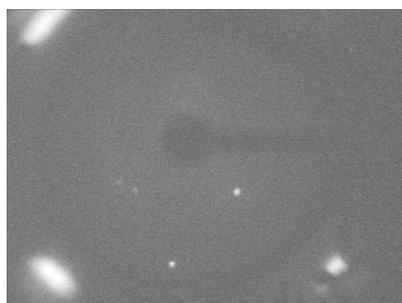
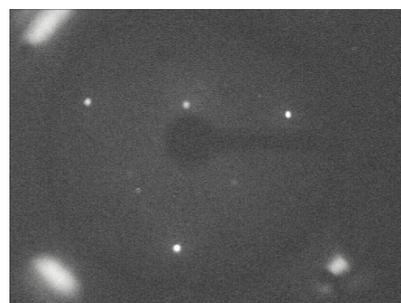


Abbildung 7: Simuliertes Beugungsbild bei 230 V Beschleunigungsspannung

Zur Probe der eingestellten Werte haben wir noch 2 weitere Beugungsbilder simuliert und mit den realen verglichen.



(a) Beschl.-Sp. 150 V



(b) Beschl.-Sp. 193 V

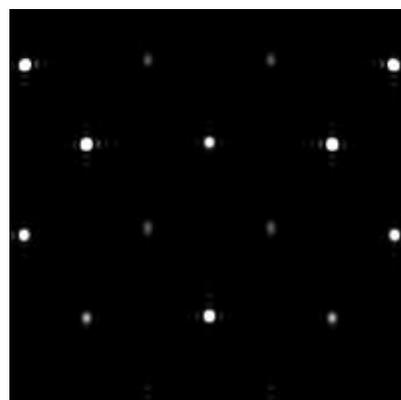
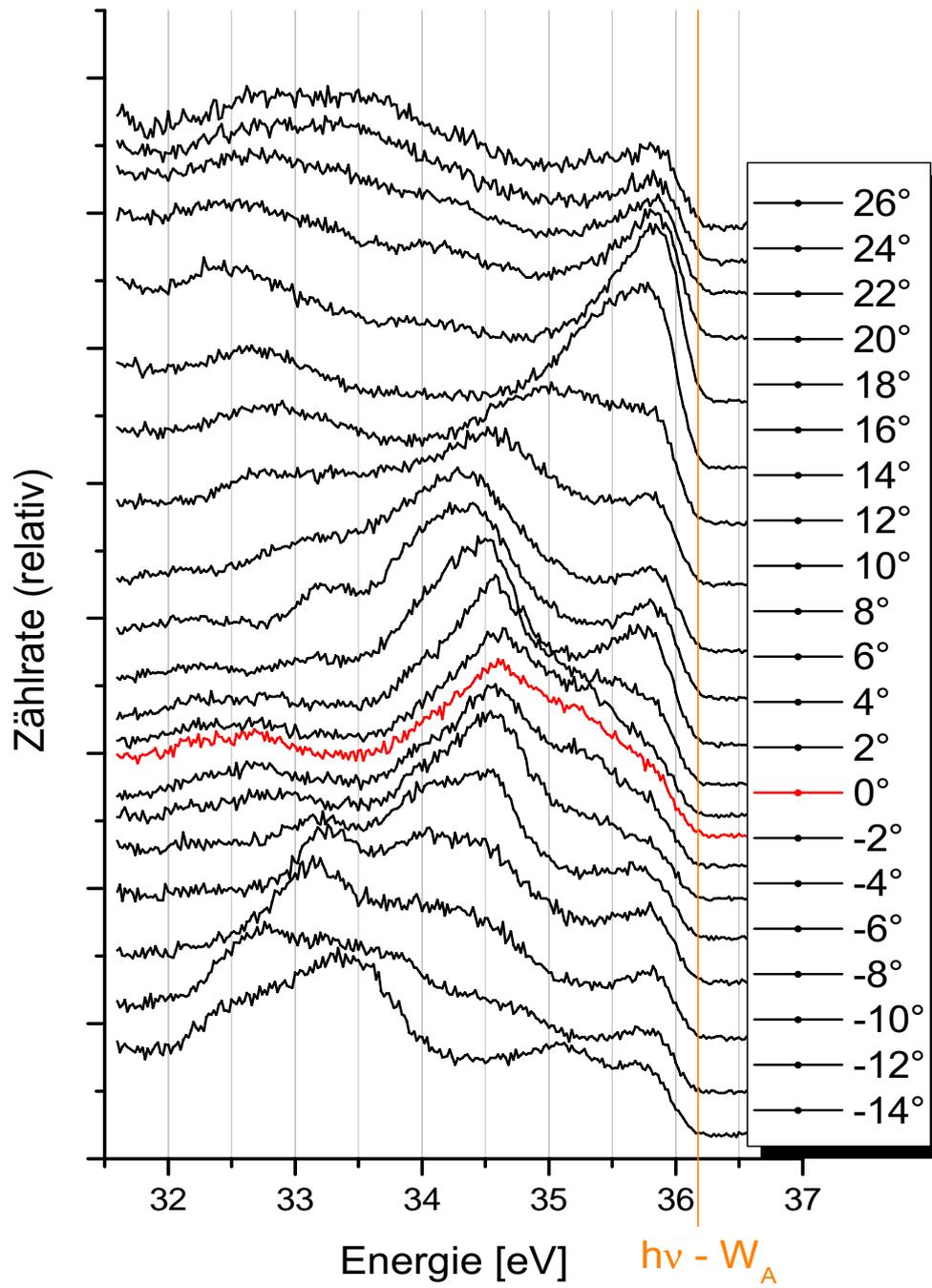


Abbildung 8: oben: LEED-Bilder und unten: simulierte Beugungsbilder

Im ersten simulierten Bild haben wir die Beschleunigungsspannung auf 147 V eingestellt, beim zweiten wie im Versuch.

3.2 Photoelektronenspektroskopie



Im Diagramm sind die gemessenen Spektren dargestellt, jeweils versetzt, um den Vergleich

zwischen den Spektren zu ermöglichen. Deutlich erkennbar sind die Maxima, welche wir im nächsten Schritt vermessen haben und welche die kinetische Energie relativ zur Vakuumkante darstellen. Den Winkel 0° haben wir so festgelegt, dass die jeweiligen kinetischen Energien ein Extremum einnehmen. Die Vakuumkante ergibt sich zu

$$E_{vac} = h\nu - W_A = 36,17 \text{ eV}$$

Im folgendem Diagramm ist nun die Bindungsenergie über $k_{||,ext}$ aufgetragen, dabei ergab sich die Parallelkomponente des Wellenvektors nach der in der Einleitung aufgeführten Formel 1.1

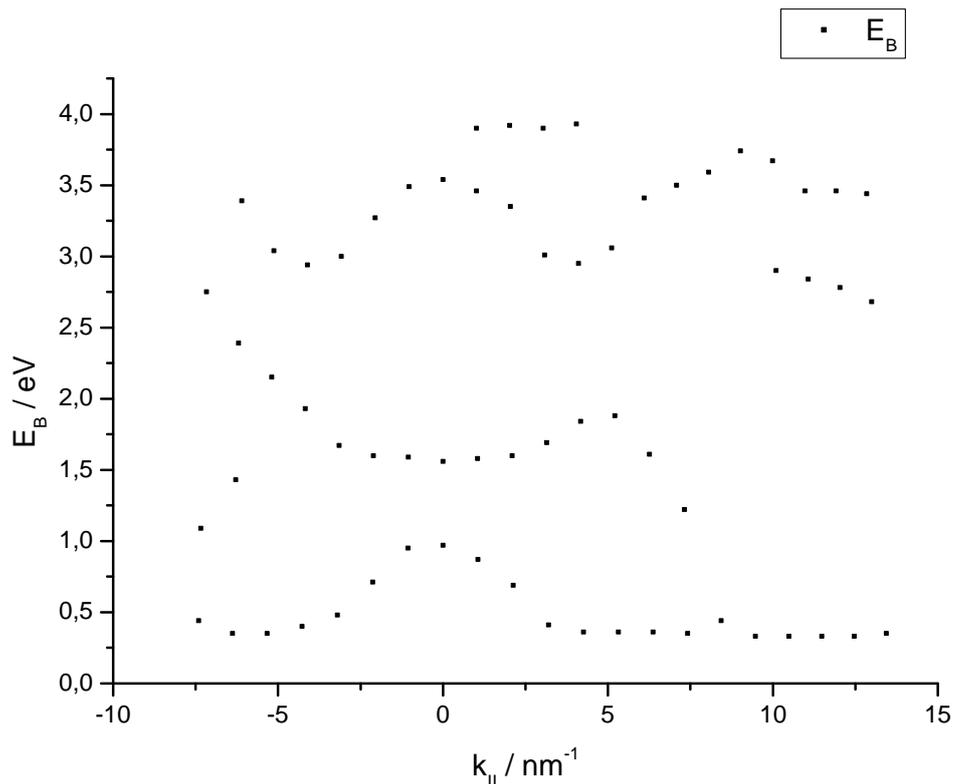


Abbildung 9: Bandstruktur

Hier sind die oben angesprochenen Extrema der Energien an 0° deutlich erkennbar. Man erkennt auch, dass es Bereiche gibt, in welchen sich nur sehr wenige Elektronenzustände befinden und Bereiche, in denen sich diese häufen. Die Häufungen nennt man Bänder. Würde man das Potential aller Atomrümpfe mitteln, erwartet man ein parabelförmigen Zusammenhang. Diese Ansätze sind nahe 0° auch erkennbar, die Abweichungen rühren zum Einen davon, dass die Mittelung über die Potentiale nur eine Näherung ist, und dass sich die Elektronen auch gegenseitig beeinflussen. Zum Anderen ergeben sich Periodizitäten, die das periodische Gitter (Festkörperphysik) und die Quantenmechanik verlangen.