

Overfladestudier med fotoemissionsspektroskopi

Søren Vrønning Hoffmann, ISA, Aarhus Universitet, Jakob Haahr Petersen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet, og Jens Onsgaard, Fysisk Institut, Syddansk Universitet.

Allerede i 1905 beskrev Albert Einstein i sin berømte artikel [1] den fotoelektriske effekt, og netop dette fænomen ligger til grundlag for langt de fleste overfladefysikeksperimenter som foretages ved ASTRID, nemlig fotoemissionsspektroskopi (herefter FES). I FES belyses overfladen med monoenergetiske fotoner, og de elektroner som forlader overfladen bliver energianalyseret vha. en elektronenergi-analysator. Hvis en elektron i en krystal er bundet med bindingsenergien E_b , så vil dens kinetiske energi efter fotoemissionsprocessen være

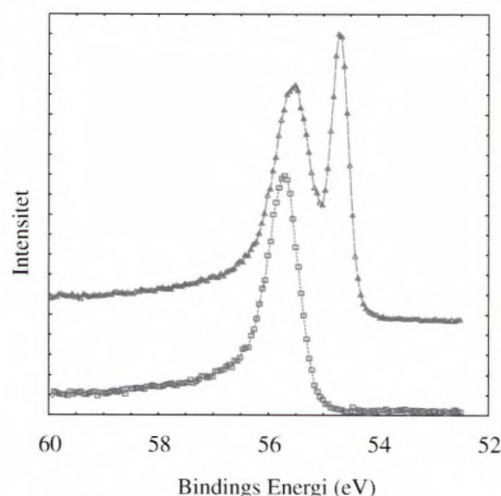
$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

hvor $h\nu$ er fotonens energi, mens ϕ er løsrivelsesarbejdet for den undersøgte overflade af krystallen.

Inden vi fortsætter med at beskrive nogle af de mange facetter af FES, som benyttes til at karakterisere overflader, er det vigtigt at forstå, hvorfor FES i det hele taget er en brugbar teknik indenfor studiet af overflader. I et fast stof er der i størrelsesordenen 10^{23} atomer per cm^3 , mens antallet af atomer i overfladen er ca. 10^{15} atomer per cm^2 . Generelt ville man da derfor forvente at den del af et målt signal, som stammer fra overfladen af en krystal, vil drukne i signalet fra "bulken" af stoffet. En eksperimentel teknik, som skal benyttes i et overfladestudie, må derfor nødvendigvis være følsom over for højst nogle få atomare lag ind i krystallen. Når man så vælger at detektere elektroner, er det fordi, de ved lave energier har en meget lille gennemtrængning i krystaller. Faktisk har den længde, som en elektron i middel (den middelfrie vejlængde) kan bevæge sig igennem en krystal, et minimum omkring 50 eV, og ved disse energier er det kun fotoemitterede elektroner fra de første 2 til 3 lag, som udsendes fra krystallen uden forudgående tab af energi/impuls. Netop her er synkrotronstråling som kilde i FES af uvurderlig betydning: Energispekteret af synkrotronstrålingen er stort, og fotonenergien kan derfor frit vælges således, at den kinetiske energi af elektroner udsendt fra en given elektronskal ligger omkring minimet i den middelfrie vejlængde. Som et eksempel skal der vælges en fotonenergi på omkring 125 eV for optimalt at kunne studere elektroner fra aluminiums L-skala (2p niveauet), og det er værd at bemærke, at fotoner med denne energi ikke kan produceres med almindeligt tilgængelige kilder ud over synkrotronstråling.

Men hvad kan vi så lære om en overflade ud fra et FES spektrum? Et eksempel på et FES spektrum er vist i figur 1, nederste kurve. Spektret er målt på en aluminiumoverflade, hvorpå der er forsøgt adsorberet en tynd

film af litium. Først kan vi bemærke at der udsendes elektroner svarende til en bindingsenergi omkring 56 eV, hvilket svarer til elektronernes bindingsenergi i litiums K-skala (1s niveauet). Vi kan altså vha. FES konkludere at det er lykkedes os at pådampe Li på Al. Eksemplet illustrerer nok det mest simple eksperiment, som FES kan bruges til, nemlig grundstofanalyse. Vha. et FES spektrum kan vi bestemme hvilke grundstoffer, som befinder sig på overfladen, og yderligere kan vi i mange tilfælde ud fra intensiteterne bestemme hvor meget af et givent grundstof, der befinder sig på overfladen.



Figur 1. FES spektre fra 1s niveauet i Li målt for 0.5 ML Li (nederst) og 1ML Li (øverst) adsorberet på en Al(100) overflade.

Men anvendelsen af FES rækker langt videre end simpel grundstofanalyse. Dette vil vi belyse med et par eksempler taget fra forskning udført ved ASTRID. Men inden da er det på sin plads at give en kort beskrivelse af det udstyr som er nødvendigt for at udnytte synkrotronstrålingen i overfladefysik.

Monokromatorer og elektronenergianalysatorer

For alle de eksperimenter, som udføres med synkrotronstråling ved ASTRID, er det nødvendigt at udvælge en enkelt fotonenergi/bølgelængde af det brede spektrum af stråling, som kommer fra ASTRID. Denne udvælgelse foregår i en monokromator, som i sin mest basale form består af et gitter indgraveret i kvartsglas og belagt med et tynd lag metal ($\approx 500 \text{ \AA}$). Gittret diffrakterer den "hvide" synkrotronstråling fra ASTRID ud i en fane af stråling med forskellige bølgelængder på samme måde, som en CD overflade spreder det hvide lys ud i alle dets

farvekomponenter (figur 2). En spalte placeret efter gitteret kan derfor udvælge en ønsket bølgelængde. En monokromator indeholder ud over gittere og spalter også krumme spejle, som benyttes til at fokusere strålingen f.eks. ned på den prøve, som skal analyseres med FES. Dette er nødvendigt for at opnå tilstrækkelig intensitet i målingerne.

Elektronenergianalysatoren (figur 3) består af en elektrostatisk linse, som opsamler elektronerne og fokuserer dem ind på en indgangsspalte. Herefter passerer de ind mellem to koncentriske halvkugler med en påtrykt spændingsforskel. For en given spændingsforskel, V , vil kun elektroner, som har den rigtige energi kunne passere mellem halvkuglerne for derefter at blive opsamlet i en elektrondetektor. Så ved at måle signalet fra elektrondetektoren som funktion af V skannes et elektronenergisppektrum.

Elektronenergianalysatoren er monteret på et vakuumkammer (med et basistryk på ca. 10^{-8} Pa), som indeholder den prøve, som skal undersøges, samt mulighed for at pådampe forskellige metaller og at dosere gasser. Det er nødvendigt at placere prøven i et kammer med ultrahøjt vakuum for at holde prøven ren for restgasser i det tidsrum (i størrelsesordenen timer) som et forsøg kræver for at blive udført.

Dannelsen af Al-Li overfladelegeringer

Legeringer mellem aluminium og litium har i de senere år tiltrukket megen opmærksomhed fra bl.a. flyindustrien pga. disse legeringers styrke, samtidig med at legeringen har aluminiums lethed. I fremtiden kan mange af de flykomponenter, som i dag laves af det dyre og sjældne titanium, måske erstattes af Al-Li legeringer. På overfladen af Al-Li legeringerne katalyserer litium desværre iltningen af aluminium, hvormed legeringen svækkes. Overfladeegenskaberne af litium pådampet aluminium er derfor et studie værd.

Studiet af Li adsorption på Al [2] er udført på vores SGM1 strålerør (SGM – Sfærisk Gitter Monokromator), som udmærker sig ved at have en meget høj spektral opløsning. Systemet er derfor velegnet til at studere små skift i bindingsenergierne (E_b) af Li-1s og Al-2p elektronerne. Mens elektronernes bindingsenergier i frie atomer er meget veldefineret, så er E_b for et atom på/i et fast stof afhængig af hvilken koordination/geometri atomet har mht. sine naboatomer. Således må man f.eks. generelt forvente at E_b for et atom i det yderste lag af en krystal er forskellig fra E_b for et atom i det andet lag af en krystal: I det første tilfælde har atomet færre naboer end i det andet tilfælde. Disse skift er dog som oftest små (i størrelsesordenen 0.1 eV), og FES som benyttes til at undersøge disse små ændringer kaldes for High Resolution Core Level Spectroscopy-HRCLS (højt opløst inderskals niveau spektroskopi).

Vist i figur 1 er Li-1s spektre taget ved forskellige mængder pådampet Li på en Al(100) een-

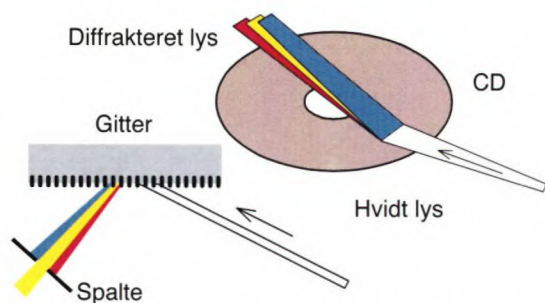
krystaloverflade. Den nederste kurve stammer fra en dækningsgrad af Li svarende til 50% af antallet af aluminium atomer i overfladelaget og benævnes 0.5 Monolag (ML). Som det ses, er der en top ved ca. 56 eV. Den detaljerede geometri af Li og Al atomerne for denne dækningsgrad er kendt fra Lav Energi Elektron Diffraction (LEED), og er vist i figur 4. Det ses at hvert Li atom substituerer et Al atom, og i det første lag er der dannet en todimensional Al-Li legering. En bindingsenergi på 56 eV af Li-1s elektronerne svarer derfor til Li placeret i en substitutionel position på overfladen.

Men øges mængden af Li til 1 ML, finder vi 2 toppe i vores spektrum. Vi kan altså umiddelbart konkludere, at der sidder Li på overfladen med to forskellige koordinationer til aluminium og/eller litium. Da den ene af toppene stadig ligger ved 56 eV, sidder halvdelen af litiumet stadig i et yderlag på krystallen. Men hvordan sidder den anden halvdel? Først skal det bemærkes at energiforskellen (skiftet) mellem de to toppe er meget stort, ca. 1 eV. Dette viser, at omgivelserne for de to positioner af Li er meget forskellige, og da bindingsenergien af den anden top, ca. 55 eV, ligger meget tæt (indenfor ≈ 0.05 eV) på bindingsenergien for Li-1s i en Li krystal, kan vi tilordne dette niveau til Li helt omgivet af Al og/eller Li, dvs. ikke i overfladelaget. Denne tilordning støttes af yderlig en observation i spektret: Toppen ved 56 eV er meget bred i sammenligning med toppen ved 55 eV. Forbreddningen skyldes store vibrationer af Li atomerne, og det er let at forstille sig at Li beliggende i det yderste lag af en krystal har en meget større vibrationsamplitude end Li, som er fuldt koordineret til Al og/eller Li.

En delkonklusion ud fra Li spektrene om den geometriske position af Li er altså, at der findes to lag af Li i krystallen; et indre og et ydre. Ud fra dette kan man så fremsætte to modeller for atomernes geometri på/i krystallen: Den første er, at efter pådampning af 1 ML Li sidder halvdelen af litiumet som vist i figur 4, mens den anden halvdel har lagt sig oven på denne overflade. De substitutionelt placerede Li atomer bliver således konverteret fra at være et overfladelag på krystallen, til at være "begravet" under et nyt ydre lag af Li. En anden model kunne være, at siden Li og Al danner ægte tre-dimensionale legeringer, så kunne den ene halvdel være diffunderet ind under krystallens Li/Al overflade, og have dannet et indre lag der, evt. et lag, som er blandet med aluminium.

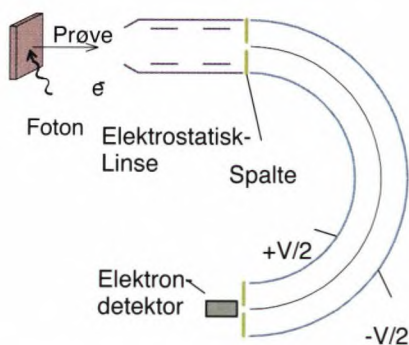
I disse to modeller sneget sig en antagelse ind, nemlig at vi i begge modeller har et lag hvor geometrien af Li og Al er som vist i det ydre lag af figur 4. Så inden vi fortsætter med at bevise hvilken af de to modeller, som er rigtig, skal dette underbygges, og det gøres ved at betragte Al-2p niveauet. Nederste spektrum i figur 5 viser et FES spektrum af Al-2p for en ren Al(100) overflade. Fortolkningen af Al-2p spektre er en smule mere komplicerede end Li-1s spektre, da der til hvert niveau hører en spin-orbit dublet. Der er altså to toppe for hver geometrisk position af Al. I spektret ses to dubletter; de

blå stammer fra bulken af aluminium, mens de grønne stammer fra overfladelaget. Skiftet mellem niveauet for overfladen og bulken er meget lille, ca. 95 meV. Spektret ved en dækningsgrad på 0.5 ML Li (figur 5) viser tre dubletter. Den ene dublet hidrører stadig fra bulken (den blå). Dubletten (den grønne) med det største skift (ca. 0.5 eV) fra bulk-dubletten, stammer fra de Al som sidder i de omgivelser, der er mest forskellige fra deres omgivelser i bulken, nemlig Al i overfladelaget omgivet af Li (se figur 4). Den sidste dublet (orange) hidrører så fra aluminium i andet lag af krystallen. Når Li mængden øges fra 0.5 ML til 1 ML, er den dublet med det største skift uændret både i position og i intensitet, mens bulk dubletten svækkes. Hvordan passer dette så med de to modeller for 1 ML Li? Hvis den første model var korrekt, ville man forvente at intensiteten af den mest skiftede dublet ville svækkes fordi elektronerne skulle bevæge sig igennem et ekstra lag af litium. Da dette ikke er tilfældet, må det nye lag af litium nødvendigvis sidde under overfladen.



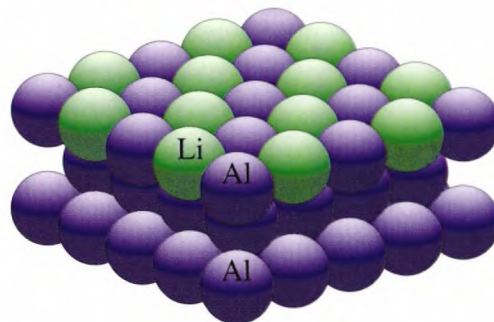
Figur 2. Illustration af hvordan en enkelt bølgelængde kan udvælgelses med et gitter og en spalte vha. diffraction. Fænomenet kendes fra det flotte farvespil som ses på en CD.

Dette er en stærk konklusion, der viser os vejen til dannelsen af ikke bare en todimensional overfladelegering, men starten på dannelsen af en bulk legering mellem Al og Li. Faktisk viser en nøjere undersøgelse af toppenes intensiteter for forskellige vinkler af elektronernes emissionsretning, at det nye lag af Li sidder i 3. lag af krystallen, og dermed sker dannelsen af legeringen med en struktur som Al_3Li fasen af Al-Li legeringer. I denne legering er strukturen af hvert andet lag den samme som det yderste lag i modellen i figur 4.



Figur 3. Princippet bag en elektronenergianalysator.

Temperaturen ved alle de omtalte forsøg var stueteperatur under pådampningen af Li, og ved denne temperatur mættes krystallen ved 1 ML, men hæves temperaturen til 150°C under pådampningen øges diffusionen af Li ind i krystallen, og det er muligt at danne en ren Al_3Li legering mindst så dybt ind i krystallen, som den middelfrie vejlængde af elektronerne tillader os at observere. Dette kan ses ud fra det øverste spektrum i figur 5, hvor Al bulk-dubletten er forsvundet, og de resterende to dubletter stammer fra hhv. det ydre Al/Li overflade lag og de dybereliggende lag i Al_3Li legeringen.



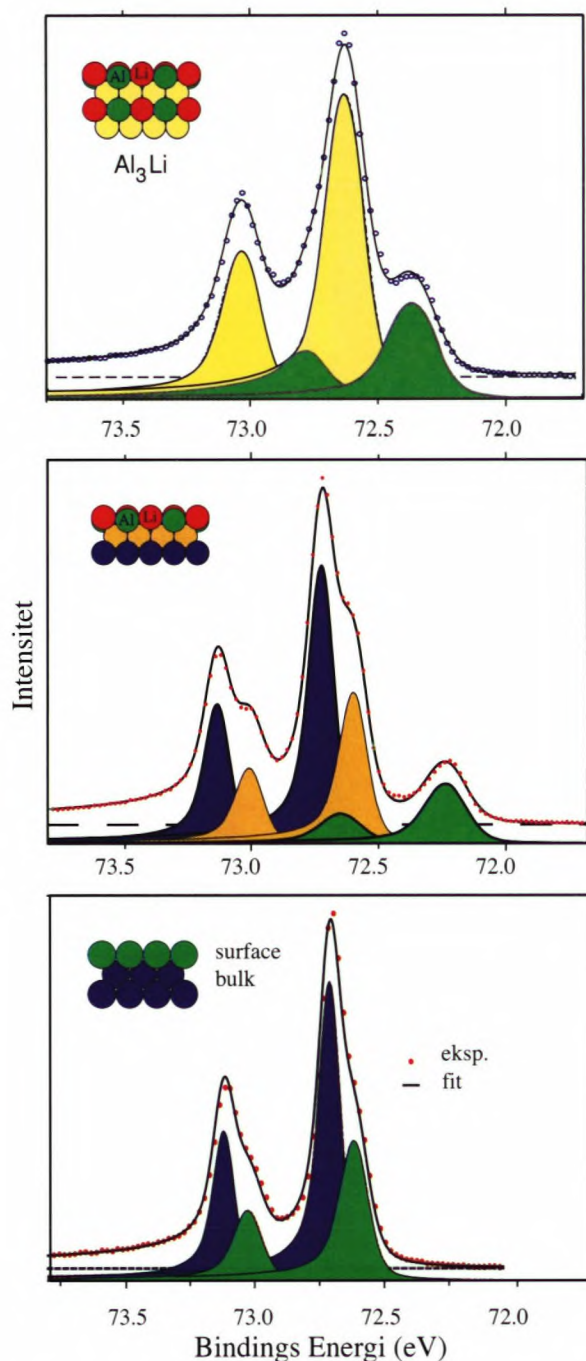
Figur 4. Strukturen af 0.5ML Li adsorberet på en Al(100) overflade.

Som en sidste kommentar til disse resultater, vil vi gerne fremhæve at konklusionerne om legeringens dannelse er fremkommet ud fra fortolkningen af nogle få FES spektre. Det er klart, at den detaljerede geometriske struktur, hvor de atomare afstande i legeringen er kendt indenfor nogle få hundrededele Ångstrøm, kræver andre (diffraktions baserede) teknikker. Men uden FES ville det have været stort set umuligt at studere selve dannelsen af legeringen.

Adsorption af kalium og lette molekyler på Cu

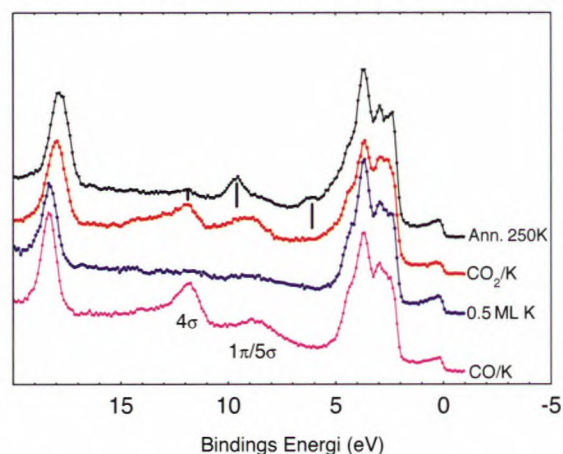
Studiet af kaliums indflydelse på adsorption af og reaktioner mellem små molekyler på kobberoverflader henter sin berettigelse indenfor katalyse. Katalyse er af meget stor industriel betydning, og f.eks. Vand-Gas-Skift reaktionen $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ er en vigtig kilde til dannelsen af brint, som igen bruges til produktionen af ammoniak. Vigtigheden af ammoniaksyntesen er selvsagt stor, pga. dets anvendelse som gødning i fødevareproduktionen. Vand-Gas-Skift reaktionen katalyseres af bl.a. Cu/ZnO, hvis katalyserende virkning kan øges op til en faktor 15 ved tilsætning af kalium.

De studier af co-adsorption mellem kalium og lette molekyler (CO , CO_2 og H_2), som er udført ved ASTRID [3-5], har benyttet sig af FES i valensbåndet, hvor de karakteristiske orbitaler for molekylerne findes. Vist i figur 6 er fire valensbåndsspektre, alle målt på en Cu(110) overflade efter adsorption ved 130 K af hhv. K, K+CO samt K+ CO_2 . I spektret, som er målt efter pådampning af 0.5 ML kalium, ses kobbers d-elektroner mellem 2 og 5 eV, og kaliums 3p-elektroner



Figur 5. Al-2p spektre for (nederst) en ren Al(100) overflade, (i midten) efter pådampning af 0.5ML Li og (øverst) efter dannelsen af en Al_3Li legering.

ved 18.5 eV. Når CO herefter adsorberes fremkommer de i litteraturen velkendte 4σ og $1\pi/5\sigma$ orbitaler fra CO i valensbåndet. CO molekylet beholder altså basalt set sin molekylære struktur efter adsorptionen. Interessant er det, at hvis vi sammenligner spektret målt efter $\text{CO}+\text{K}$ adsorption med spektret målt efter CO_2+K adsorption, så er de i det store hele identiske. Der må derfor ske en reaktion på overfladen, som omdanner CO_2 til CO. Yderligere information om denne reaktion findes i den øverste kurve, hvor $\text{CO}_2/\text{K}/\text{Cu}$ systemet er opvarmet til 250K. Ved denne temperatur desorberer

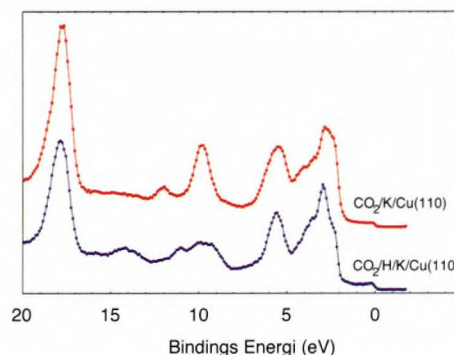


Figur 6. Co-adsorption af 0.5ML kalium med CO og CO_2 . Valensbåndsspektrene er målt med 40eV fotoner, og både K, CO samt CO_2 er adsorberet ved 130K. Øverste kurve er målt ved 130K efter opvarmning af $\text{CO}_2/\text{K}/\text{Cu}$ systemet til 250K.

CO fra overfladen, og vi ser at de intense CO orbitaler er forsvundet. Nu er tre mindre intense orbitaler (mærkede med linier) synlige i spektret. Disse tre orbitaler stammer fra karbonat ionen ($\text{CO}_3^{\delta-}$). Ud fra spektrene i figur 6 kan vi altså konkludere, at følgende reaktion sker på overfladen:



Denne reaktion ville ikke have fundet sted på kobberoverfladen uden kaliums tilstedeværelse, så kalium katalyserer dannelsen af CO og karbonat ud fra CO_2 . Videre studier af co-adsorption mellem CO_2 og K viser, at mængden af kalium også er afgørende for mængden af karbonat, som dannes. En sammenligning af karbonat orbitalernes intensitet i øverste spektrum i figur 6 og øverste spektrum i figur 7 viser, at mængden af karbonat, der dannes, øges kraftigt, når mængden af kalium øges fra 0.5 ML til 0.75 ML.



Figur 7. Valensbåndsspektre målt på Cu(110) modificeret med 0.75ML K, doseret (øverst) med CO_2 eller (nederst) atomart H efterfuldt af CO_2 . I begge tilfælde er prøven opvarmet efter doseringen for at desorbere CO.

Studier af brint co-adsorberet med CO_2 og kalium på kobber viser, at det er muligt at danne format på overfladen. Nederste spektrum i figur 7 viser en ny

orbital ved 14 eV, samt at der fremkommer et kompleks af orbitaler mellem 8 og 12 eV. Da vi (fra øverste spektrum) kender positionerne samt de relative intensitetsforhold mellem karbonats orbitaler, kan spektret dekomponeres, og vi finder at mængden af karbonat, der dannes ved dosering af CO₂ på en H/K/Cu overflade, er stærkt reduceret i forhold til tilfældet uden H. Orbitalerne fra formaten dominerer spektret. Reaktionen, som finder sted på overfladen, er derfor givet ved



Denne reaktion er et vigtigt resultat, da dannelsen af format er et intermediært led i produktionen af metanol. På industrielt plan dannes metanol netop ud fra en gasblanding af CO, CO₂ og H₂ over en Cu/ZnO katalysator.

Afslutning

De to givne eksempler på forskning indenfor overfladefysik ved ASTRID viser, hvordan brugen af FES kan give vigtige oplysninger om både atomare geometrier i komplicerede strukturer og afsløre hvilke kemiske reaktioner, der foregår når gasser ledes henover en overflade.

De beskrevne eksperimenter er dog langt fra dækkende for den store variation af eksperimenter, både mht. metoder og mht. undersøgte materialer/overflader, som er foretaget ved ASTRID. F.eks. kan studier af tynde metallag (f.eks. Ba) på halvledende metaloxider (f.eks. TiO₂) nævnes. I dette eksperiment udnyttes fotoelektronernes bølgeegenskaber til (fotoelektron)diffraction, hvorved den atomare geometri i det tynde metallag kan findes. Yderligere kan undersøgelser af oxidering af silicium overflader nævnes. Ved ASTRID er der lagt et stort arbejde i at finde frem til metoder til dannelsen af tykke (≈ 100 Å), homogene og kompakte SiO₂ lag. Den interesserede læser, som gerne vil læse mere om disse og andre eksperimenter henvises til ISA's aktivitets rapporter [6-7], hvor langt de fleste af de udførte forsøg er beskrevet.

Referencer:

- [1] A. Einstein, Ann. Phys. **17** (1905) 132.
- [2] J. H. Pedersen, C. Søndergård, S. V. Hoffmann, A. Mikkelsen, D. L. Adams, Surf. Sci. **437** (1999) 317.
- [3] S. V. Christensen, J. Nerlov, P. J. Godowski, J. Onsgaard, J. Chem. Phys. **104** (1996) 9613.

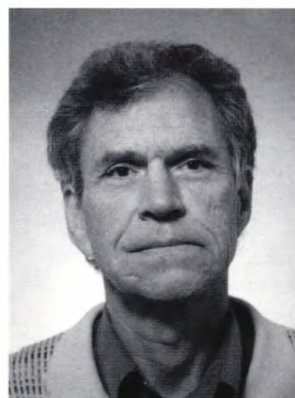
- [4] J. Onsgaard, S. V. Christensen, P. J. Godowski, J. Nerlov, S. Quist, Surf. Sci. Lett. **370** (1997) L137.
- [5] J. Onsgaard, P. J. Godowski, J. Nerlov, S. Quist, S. V. Hoffmann, Surf. Sci. **398** (1998) 318.
- [6] ISA activity report No. 1, November 1997.
- [7] ISA activity report No. 2, November 1998.



Søren Vrønning Hoffmann er Ph.D. og ansat ved ISA, Aarhus Universitet, med ansvar for opbygning og vedligeholdelse af synkrotronstrålings beamlines ved ASTRID.



Jakob Haahr Petersen er Ph.D. studerende ved Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet. Jakob har deltaget i opbygningen af den højtopløste fotoemissions (SGM1/Scienta) beamline ved ASTRID, og anvendt den til sine studier inden for bl.a. Li adsorption på aluminiumsoverflader.



Jens Onsgaard er dr.scient. og lektor ved Fysisk Institut, Syddansk Universitet. Jens er blandt pionererne inden for fotoemissions studier ved ASTRID, hvor han bl.a. har studeret forskellige co-adsorptionsstudier på kobberoverflader.