

Overfladestudier med fotoemissionsspektroskopi

Søren Vrønning Hoffmann, ISA, Århus Universitet
Jakob Haahr Petersen, D.L. Adams, IFA, Århus Universitet
Jens Onsgaard, Fysisk Institut, Odense Universitet

Indledning

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

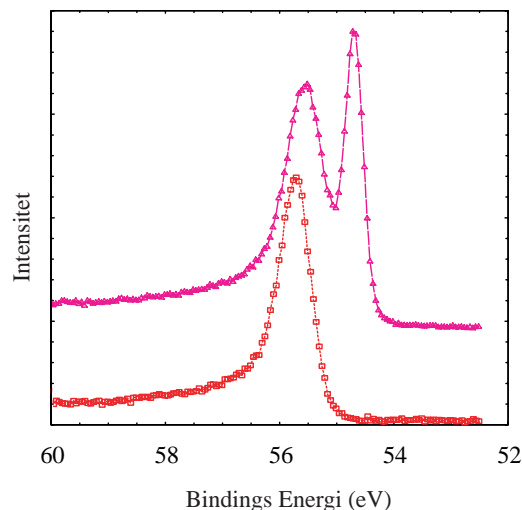
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi$$

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

Traditionelt har man opdelt FES i to områder: UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) når ultra violette fotoner fra f.eks. en He lampe benyttes som kilde, eller XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) når en røntgenkilde (f.eks. Mg K α linien) benyttes. Denne skelnen er, med den stigende adgang til moderne synkrotronstrålingskilder som f.eks. ASTRID, dog ved at gå i glemmebogen.

Inden jeg 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 inden for 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 at 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 50eV, og ved disse energier er det kun foto emitterede 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 125eV for optimalt at kunne studere elektroner fra aluminiums L-skal (2p niveaue), og det er værd at bemærke at fotoner med denne energi ikke kan produceres med almindeligt tilgængelige kilder, ud over synkrotronstråling.



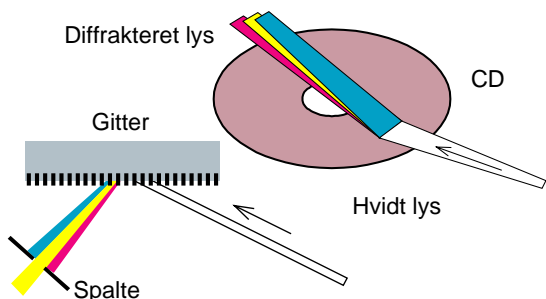
Figur 1: FES spektre fra 1s niveaue i Li målt for 0.5ML Li (nederst) og 1ML Li (øverst) adsorberet på en Al(100) overflade.

Men hvad kan vi så lære om en overflade ud fra et FES spektrum? Et eksempel et FES spektrum er vist i figur 1, nederste kurve. Spektret er målt på en aluminium overflade, hvorpå der er forsøgt adsorberet en tynd film af Litium. Først kan vi bemærke at der udsendes elektroner svarrende til en bindingsenergi omkring 56eV, hvilket svarer til elektronernes bindingsenergi i Litiums K-skal, eller (om man vil) Li-1s niveaue. 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 yderlig kan vi i mange tilfælde ud fra intensiteterne bestemme hvor meget af et givent grundstof der befinder sig på overfladen.

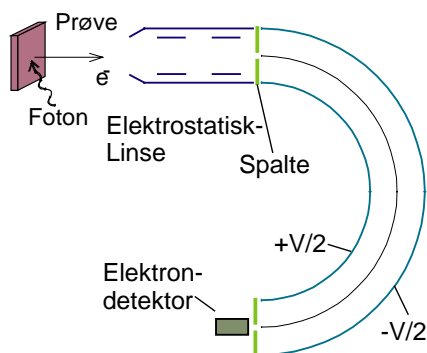
Men anvendelsen af FES rækker langt videre end simpel grundstofanalyse. Dette vil jeg gerne belyse med et par eksempler taget fra forskning udført ved ASTRID. Men inden da er det på sin plads at give en kort beskrivelse af det udstyr som er nødvendigt for at udnytte synkrotronstrålingen i overfladefysik.

Monokromatore og elektronenergiansalysatorer

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 (~500Å). Gitteret diffrakterer den 'hvide' synkrotronstråling fra ASTRID ud i en fane af stråling med forskellige bølgelængder på samme måde som en CD spreder det hvide lys ud i alle dets farvekomponenter (figur 2). En spalte placeret efter gitteret kan derfor udvælge en ønsket bølgelængde. En monokromator inderholder ud over gittere og spalter, også krumme spejle som benyttes til at fokusere strålingen, f.eks. ned på den prøves som skal analyseres med FES. Dette er nødvendigt for at opnår tilstrækkelig intensitet i målingerne.



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



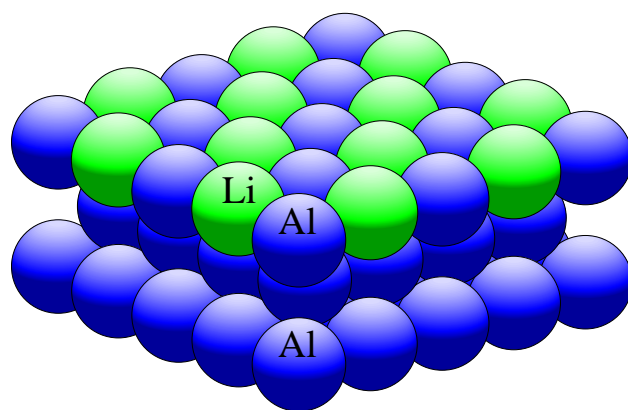
Figur 3: Princippet bag en elektronenergiansalysator.

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

Elektronenergiansalysatoren 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 samt dosere gasser. Placeringen af prøven i dette ultrahøjt vakuumkammer er nødvendig for at holde prøven ren for restgasser i det tidsrum i størrelses ordenen timer som et forsøg kræver for at blive udført. Efter denne korte beskrivelse af det nødvendige udstyr til brug for FES målinger med synkrotronstråling, vil jeg nu beskrive nogle af de overfladefysik-eksperimenter som er udført ved ASTRID.

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 legeringene katalysere Litium desværre iltningen af aluminium, og legeringen svækkes. Overfladeegenskaberne af Litium pådampede aluminium er derfor et studie værd.



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

Studiet af Li adsorption på Al [2] er udført på vores SGM1 beamline (SGM-Sfærisk Grating Monokromator), som udemærker sig ved at have en meget høj spektral opløsning. Systemet er derfor

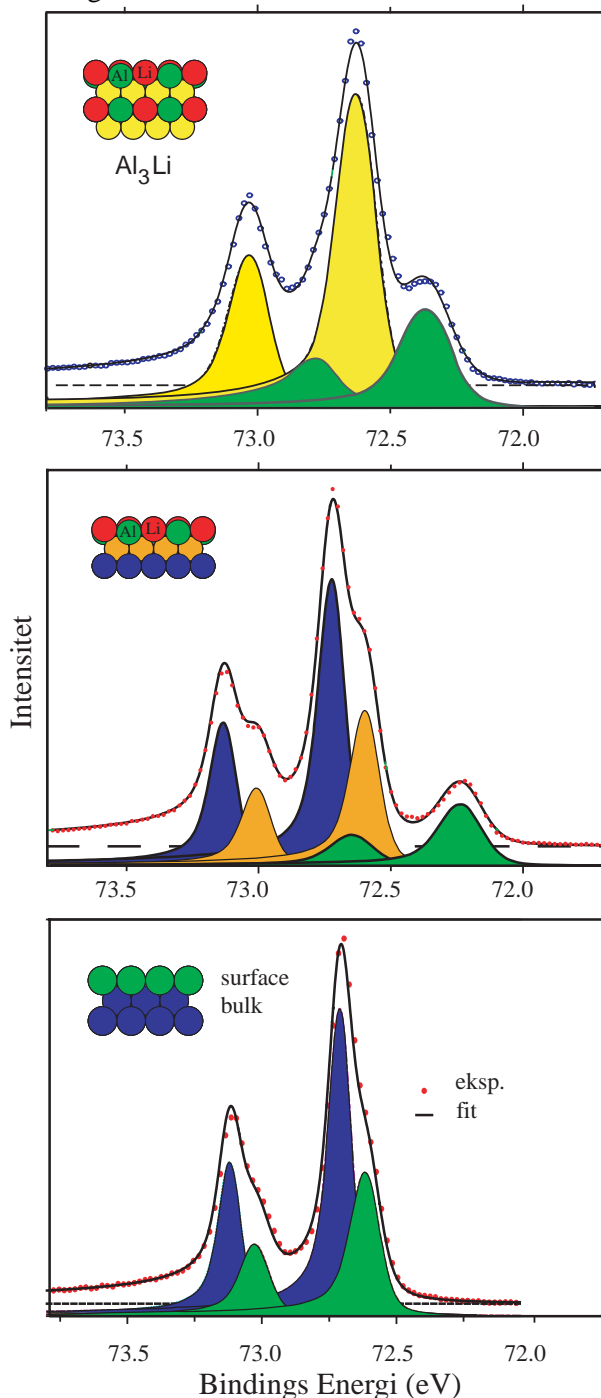
velegnet til at studere små skift i bindingsenergiene (E_b) af, i Al/Li tilfældet, Li-1s og Al-2p elektronerne. Mens elektronernes bindingsenergi i frie atomer er meget veldefineret, så er E_b for et atom på/i et fast stof afhængig af hvilken koordination/geometri atomet har mht. sine naboatomer. Således 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 0.1eV), 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) overflade. Den nederste kurve stammer fra en dækningsgrad af Li svarrende til 50% af antallet af aluminium atomer i overfladelaget, og benævnes 0.5 Monolag (ML). Som det ses er der en top ved ca. 56eV. 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. Som det ses substituerer hvert Li atom et Al atom, og i det første lag er der dannet en to dimensional Al-Li legering. En bindingsenergi på 56eV af Li-1s elektronerne svarer derfor til Li placeret i en substitutionel position på overfladen.

Men øges mængden af Li til 1ML, 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 56eV, 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. 1eV. Dette viser omgivelserne for de to positioner af Li er meget forskellige, og da bindingsenergien af den anden top, ca. 55eV, ligger meget tæt (inden for ~0.2eV) på bindingsenergien for Li-1s i en Li krystal, kan vi tilordne dette niveau som hidhørende Li helt omgivet af Al og/eller Li. Denne tilordning støttes af yderlig en observation i spektret: Toppen ved 56eV er meget bred i sammenligning med toppen ved 55eV. Forbreddingen 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 for dette kan man så fremsætte to modeller af atomernes geometri på/i krystallen: Den første er at efter pådampning af

1ML 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 overflade lag på krystallen, til at være 'begravet' under et nyt yder lag af Li. En anden model kunne være at siden Li og Al danner ægte tre-dimensionale legeringer, så kunne den ene halvdel været diffunderet ind under krystallens Li/Al overflade, og dannet et indre lag der, evt. et lag som er blandet med aluminium.



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.

I disse to modeller sneg der 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 jeg 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. Interpretationen 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 stammende fra bulken af aluminium, samt de grønne som stammer fra overfladelaget. Skiftet mellem niveauet for overfladen og bulken er meget lille, ca. 95meV. Spektret ved en dækningsgrad på 0.5ML Li (figur 5) viser tre dubletter. En ene dublet hidrører stadig fra bulken (den blå). Dubletten med det største skift (ca. 0.5eV) fra bulk-dubletten (den grønne), stammer fra de Al som sidder i de omgivelser som er mest forskellige fra deres omgivelser i bulken, nemlig Al i overfladelaget, omgivet af Li (se figur 3). Den sidste dublet hidrører så fra aluminium i andet lag af krystallen. Når Li mængden øges fra 0.5ML til 1ML, er den dublet med det største skift uændret både i position og i intensitet, mens at bulk dubletten svækkes. Hvordan passer dette så med de to modeller for 1ML 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.

Dette er en stærk konklusion, og viser os vejen til dannelsen af ikke bare en to dimensional overfladelegering, men starten på dannelsen af en bulk legering mellem Al og Li. Faktisk viser en nøjere undersøgelse af toppene 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 Al₃Li fasen af Al-Li legeringer. I denne legering er strukturen af hvert andet lag som det yderste lag i modellen i figur 4.

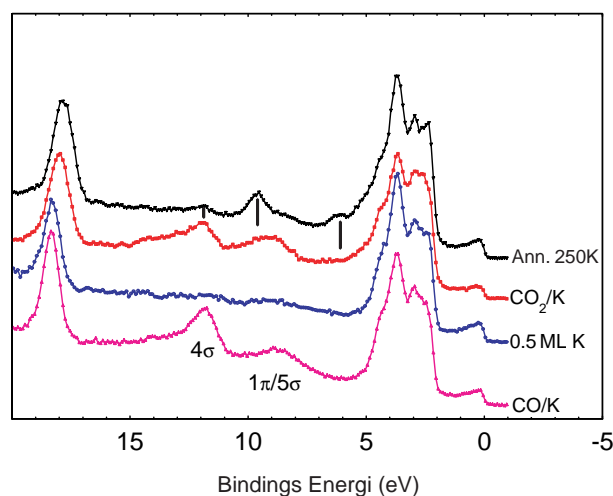
Temperaturen ved alle de omtalte forsøg var stuetemperatur under pådampningen af Li, og ved denne temperatur mættes krystallen ved 1ML, men hæves temperaturen til 420K under pådampningen øges diffusionen af Li ind i krystallen, og det er muligt at danne en ren Al₃Li legering så dybt ind i krystallen 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 forsvunden, og de resterende to dubletter

stammer fra hhv. det ydre Al/Li overflade lag, de dybere liggende lag i Al₃Li legeringen.

Som en sidste kommentar til disse resultater, vil jeg gerne fremhæve hvordan konklusionerne om legeringens dannelse er fremkommet ud fra interpretationen af nogle få FES spektre. Det er klart at den detaljerede geometriske struktur, hvor atomare afstande i legeringen er kendt inden for 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

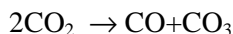
Studiet af kaliums indflydelse på adsorption af og reaktioner mellem små molekyler på kobberoverflader henter sin berettigelse inden for katalyse. Katalyse er af meget stor industriel betydning, og f.eks. Vand-Gas-Skift reaktionen $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ er en vigtig kilde til dannelse af brint, som igen bruges til produktionen af ammoniak. Vigtigheden af ammoniak syntesen 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.



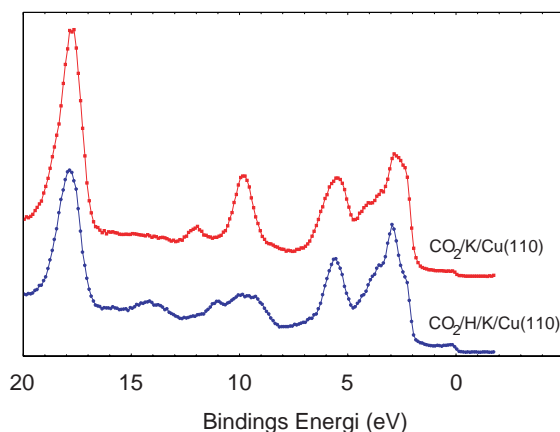
Figur 6: Co-adsorption af 0.5ML kalium med CO og CO₂. Valensbåndsspektrene er målt med 40eV fotoner, og både K, CO samt CO₂ er adsorberet ved 130K. Øverste kurve er målt ved 130K efter opvarmning af CO₂/K/Cu systemet til 250K.

De studier af coadsorption mellem kalium og lette molekyler (CO, CO₂ og H₂) 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 130K af hhv. K, K+CO samt K+CO₂. I spektret som

er målt efter pådampning af 0.5ML kalium, ses kobbers d-elektroner mellem 2 til 5eV, og kaliums 3p-elektroner ved 18.5eV. 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 CO+K adsorption med spektret målt efter CO₂+K adsorption, så er de i det store hele identiske. Der må derfor ske en reaktion på overfladen som omdanner CO₂ til CO. Yderligere information om denne reaktion findes i den øverste kurve, hvor CO₂/K/Cu systemet er opvarmet til 250K. Ved denne temperatur desorberer CO fra overfladen, og vi ser at de intense CO orbitaler er forsvundet, og efterlader tre mindre intense orbitaler (mærkede med linier) synlige i spektret. Disse tre orbitaler stammer fra karbonat ionen (CO₃). Ud fra spektrene i figur 6 kan vi altså konkludere at følgende reaktion sker på overfladen:



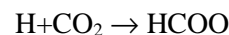
Denne reaktion ville ikke have fundet sted på kobberoverfladen uden kaliums tilstedeværelse, så kalium katalyserer dannelsen af CO og karbonat ud fra CO₂. Videre studier af co-adsorption mellem CO₂ og K viser at mængden af kalium også er afgørende for mængden af karbonat som dannes. Øverste spektrum i figur 7 viser at mængden af karbonat der dannes øges kraftigt når mængden af kalium øges fra 0.5ML til 0.75ML.



Figur 7: Valensbåndsspektre målt på Cu(110) modificeret med 0.75ML K, doseret (øverst) med CO₂ eller (nederst) atomart H efterfuldt af CO₂. I begge tilfælde er prøven opvarmet efter doseringen for at desorbere CO.

Studier af brint co-adsorberet med CO₂ og kalium på kobber, viser at det er muligt at danne format på overfladen. Nederste spektrum i figur 7 viser at en ny orbital ved 14eV, samt at der fremkommer et kompleks af orbitaler mellem 8 og 12eV. 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 overflade 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 inden for overfladefysik ved ASTRID, viser hvordan brugen af FES kan give vigtige oplysninger om både atomare geometrier i komplicerede strukturer, samt 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/overflade som er foretaget ved ASTRID. Den interesserede læser kan jeg henvise 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, *Accepted for publ. Surf. Sci.* (1999)
- [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