

# Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern

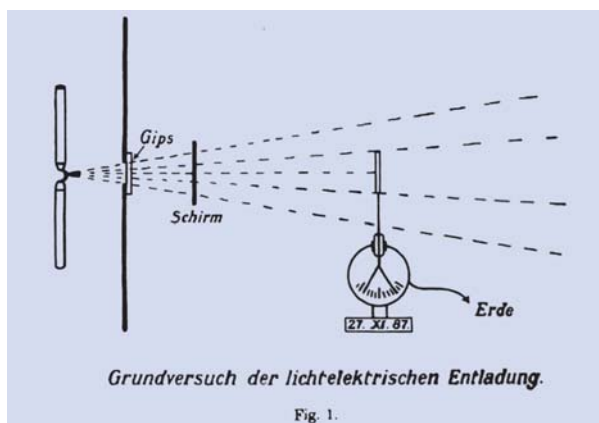
Historische Grundlagen und Stand der Technik

Friedrich Reinert und Stefan Hufner

Seit mehr als dreißig Jahren spielt die Photoelektronenspektroskopie bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Festkörperoberflächen eine zentrale Rolle. Ihr Prinzip beruht auf dem „äußeren Photoeffekt“, bei dem durch elektromagnetische Strahlung Elektronen aus dem Festkörper ausgelöst werden. Diese so erzeugten Photoelektronen erlauben Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung dünner Schichten, die Struktur von Adsorbatsystemen, die Topologie von Fermi-Flächen und den Verlauf von Banddispersionen, und ermöglichen außerdem die Untersuchung von grundlegenden Modellsystemen zum Verständnis komplizierter Vielteilcheneffekte in kondensierter Materie. Die höchstauflösende Photoelektronenspektroskopie erlaubt heute den Zugang zu spektralen Strukturen auf der Skala weniger Millielektronenvolt und eröffnet damit neue Anwendungen für diese erfolgreiche Methode.

Ziel der Festkörperphysik ist es, durch Experimente und Theorie aufzuklären, wie sich physikalische Gesetzmäßigkeiten auf die Eigenschaften von fester Materie auswirken. In einem Festkörper werden die Atome durch die chemischen Bindungskräfte in mehr oder weniger regelmäßiger Anordnung zusammengehalten. Daraus ergeben sich neue charakteristische Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit, magnetische Ordnung oder mechanische Elastizität, in denen sich zwar die Eigenschaften der einzelnen Atome, aber vor allem auch deren Wechselwirkungen widerspiegeln.

Die physikalische Beschreibung von Festkörpern wird erheblich dadurch vereinfacht, dass die stabilste Form der meisten Festkörper *kristallin* ist, d. h. die Atome befinden sich auf einem dreidimensionalen *Kristallgitter* mit einer langreichweitigen periodischen Ordnung. Die Ionenrümpfe, d.h. die Atomkerne mit den stärker gebundenen *Rumpfelektronen*, werden den Gitterpunkten des Kristalls fest zugeordnet, wohingegen die schwächer gebundenen *Valenzelektronen* – man trennt bei einer Bindungsenergie von etwa 20 Elektronenvolt (eV) – als delokalisiert, d. h. über den gesamten Festkörper ausgedehnt, angesehen werden. Letztere sind maßgebend für die chemische Bindung und können z. B. durch elektromagnetische Strahlung



**Abb. 1:** Hallwachssches Experiment zur Untersuchung der Entladung einer Zinkplatte (rechts) bei unterschiedlicher Bestrahlung aus einer Lichtbogenlampe (links). (aus: W. Hallwachs, Die Lichtelectricität, 1916)

oder durch die Zuführung thermischer Energie angeregt werden. Man unterscheidet die Anregungen der Elektronen von den Anregungszuständen des Kristallgitters, die wie die Elektronen wesentliche Beiträge zu den thermodynamischen, optischen und insbesondere elastischen Eigenschaften eines Festkörpers liefern. Diese kollektiven Schwingungsmoden werden zur Unterstreichung ihres quantisierten Charakters als *Phononen* bezeichnet.

Trotz ihrer sehr unterschiedlichen physikalischen Natur zeigen Elektronen und Phononen einige Analogien. Insbesondere lassen sich einzelne Elektronen oder Phononen gleichermaßen durch *Dispersionsrelationen* beschreiben, welche die Abhängigkeit ihrer Anregungsenergie von einem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  widerspiegelt, der sich infolge der Periodizität des Gitters immer eindeutig einem Punkt in der *Brillouin-Zone* zuordnen lässt. Obwohl bei der Untersuchung vieler physikalischer Probleme einzelne Phononen und Elektronen näherungsweise als unabhängig angesehen werden (siehe z. B. Born-Oppenheimer-Approximation, Ein-Elektron-Näherung), sind sie durch *Vielteilcheneffekte* aneinander gekoppelt, was zu interessanten Festkörperphänomenen wie der Supraleitung oder dem Kondo-Effekt führt, auf die in diesem Artikel später noch eingegangen wird.

Zur experimentellen Untersuchung von Elektronen und Phononen haben sich in den vergangenen Jahrzehnten eine Reihe verschiedener spektroskopischer Verfahren etabliert. Die wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Dispersionsrelationen von Phononen beruhen auf der *Neutronenstreuung* und der *optischen Spektroskopie*. Letztere kann auch über elektronische

Dr. Friedrich Reinert und Prof. Dr. Stefan Hufner, FR 7.2 – Experimentalphysik, Universität des Saarlandes, Postfach 151150, 66041 Saarbrücken

Anregungen Informationen liefern, allerdings wegen des kleinen Photonenimpulses nur für einen Bereich kleiner Wellenzahlen im Zentrum der Brillouin-Zone. Will man elektronische Anregungen über die gesamte Brillouin-Zone vermessen, so muss man andere experimentelle Methoden heranziehen.

### Photoelektronenspektroskopie

Eine der wichtigsten und vielfältigsten dieser Methoden ist die *Photoelektronenspektroskopie* (PES) [1]. Sie zählt heute in der Festkörperphysik und in einigen angrenzenden Gebieten wie der Oberflächenphysik und der Werkstoffforschung zu den zentralen Verfahren bei der Untersuchung der Struktur der besetzten elektronischen Zustände. Außerdem haben apparative Weiterentwicklungen während der letzten zehn Jahre neue Untersuchungsfelder in der Grundlagenforschung für die Photoelektronenspektroskopie erschlossen.

#### Hertz und Hallwachs

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem *äußeren Photoeffekt*, bei dem durch elektromagnetische Strahlung *Photoelektronen* aus der Festkörperoberfläche ausgelöst werden (Abb. 1). Dieser Effekt wurde experimentell 1887 von einem Schüler von Heinrich Hertz,

Willhelm Hallwachs, entdeckt [2, 3] und etwa 20 Jahre später von Albert Einstein im Rahmen einer Arbeit erklärt, für die er 1921 den Nobelpreis erhielt [4]. Hallwachs erkannte, dass nicht die Intensität des Lichts, sondern dessen Frequenz darüber entscheidet, ob Elektronen aus der Oberfläche einer Photokathode herausgelöst werden können. Einstein führte den Begriff des *Lichtquants* (Photon) ein und zeigte, dass dessen Energie, die sich – wie Max Planck für die Wärmestrahlung zuvor entdeckte – unmittelbar aus der Lichtfrequenz  $\nu$  ergibt, mindestens so groß wie die Austrittsarbeit der Festkörperoberfläche sein muss. Seine *lichtelektrische Gleichung* gibt im Ein-Elektron-Bild die kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$  eines Photoelektrons an, das durch ein Photon der Energie  $h\nu$  aus einem Zustand mit der Bindungsenergie  $E_B$  angeregt wird:

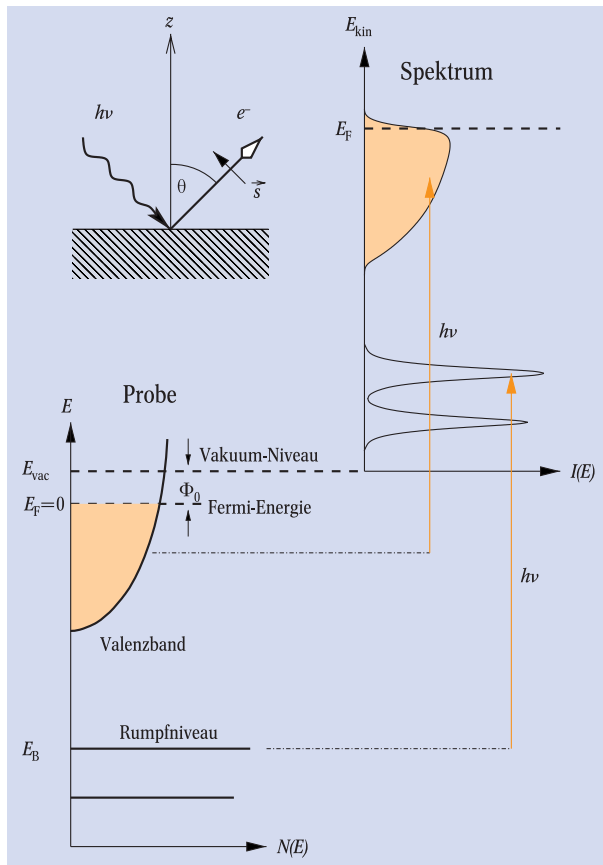
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_0. \quad (1)$$

Die Bindungsenergie  $E_B$  bezieht sich auf die Fermi-Energie  $E_F$  bzw. das chemische Potential des Festkörpers. Die Austrittsarbeit  $\Phi_0$  beschreibt den Energieunterschied zwischen Fermi-Energie und Vakuumniveau und ist eine charakteristische, material- bzw. oberflächenspezifische Größe, die sich mittels des äußeren Photoeffekts bestimmen lässt. Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass die Experimente von Hertz und Hallwachs eine grundlegende experimentelle Methode liefern, um das *Plancksche Wirkungsquantum*  $h$  zu bestimmen.

#### Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie

In den sechziger Jahren des 20sten Jahrhunderts hat Kai Siegbahn in Uppsala auf Grundlage des äußeren Photoeffekts systematisch eine wichtige experimentelle Untersuchungsmethode der Oberflächen- und Festkörperphysik entwickelt. Die zugrunde liegende Idee bestand darin, die Energieverteilung der besetzten elektronischen Zustände  $N(E_B)$  durch die Photoemissionsanregung in eine Verteilung von Photoelektronen  $I(E_{\text{kin}})$  mit entsprechender kinetischer Energie zu überführen (siehe Abb. 2); die kinetische Energie der Photoelektronen lässt sich dann mittels geeigneter magnetischer oder elektrostatischer Analysatoren messen. Ein Photoemissionsspektrum beinhaltet also das Produkt aus elektronischer Zustandsdichte  $N(E)$  und Fermi-Verteilung  $f(E, T)$ , die die temperaturabhängige Besetzung der Zustände beschreibt. Hinzu kommen apparative Verbreiterungen und – wie später noch deutlich wird – die Einflüsse von Lebensdauer- und anderen Vielteilcheneffekten.

Zur Anregung der Photoelektronen verwendete er zwei verschiedene Typen von Lichtquellen, die auch heute noch unter Laborbedingungen üblich sind, nämlich die *Gasentladungslampe* und die *Röntgenanode*. Die in diesen Quellen entstehende und für die PES genutzte Strahlung liegt im harten Ultraviolett-Bereich (He I,  $h\nu = 21,23$  eV, und He II,  $h\nu = 40,8$  eV) bzw. im weichen Röntgenbereich (Al- $K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486$  eV, und Mg- $K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1253,6$  eV). Entsprechend der Energie der verwendeten Strahlung unterscheidet man die Photoelektronenspektroskopie in UPS (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie) und XPS, nach der englischen Bezeichnung *x-ray* für Röntgenstrahlung. Die Energieauflösung der ersten eingesetzten Instrumente betrug typischerweise zwischen 1 und 2 eV im XPS und 100 meV oder weniger im UPS-Bereich.



**Abb. 2:** Photoelektronenspektroskopie (PES) im Ein-Elektron-Bild. Links oben: monochromatisches Licht  $h\nu$  trifft auf eine Probe und löst dabei Elektronen ( $e^-$ ) aus der Oberfläche ins Vakuum aus. Dabei erhält man eine Energieverteilung  $I(E)$  von Photoelektronen (rechts oben), die gemäß Gl. (1) einer Abbildung der Elektronenzustandsdichte  $N(E)$  des Festkörpers entspricht (links unten) und mittels eines Analysators erfasst werden kann. Demnach wird ein Rumpf- oder Valenzelektron mit der Bindungsenergie  $E_B$  um die Photonenenergie  $h\nu$  (rote Pfeile) auf eine kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die höchsten besetzten Zustände im Festkörper liegen nahe bei der Fermi-Energie  $E_F$  und ergeben die Photoelektronen mit der höchsten kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ .

Eine wesentliche Entdeckung von Siegbahn war, dass die Spektren der Rumpfelektronen von der chemischen Umgebung des untersuchten Systems abhängen. In den XPS-Spektren desselben Elementes zeigen sich je nachdem, in welcher chemischen Form es vorliegt, Unterschiede in der Bindungsenergie eines Rumpfelektrons von bis zu einigen Elektronenvolt, und in vielen Fällen kann auch die Form der Spektren Aufschluss über den Valenzzustand eines Elementes ergeben. Auf diesen Beobachtungen und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten gründet sich der zweite Name von XPS, nämlich *ESCA*, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

**Fermi-Flächen und Spektren nahe  $E_F$**

Nach diesen ersten erfolgreichen Anwendungen begann man sich bald einer genaueren Untersuchung der Valenzbandstrukturen zuzuwenden, wobei man sich die Impulserhaltung beim Photoemissionsprozess zunutze macht. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen dem Impuls des Photoelektrons und dem Wellenvektor des Bloch-Elektrons ist es dabei möglich, aus der Winkelabhängigkeit der Spektren auf die Dispersionsrelationen der Valenzzustände zu schließen (ARUPS: *angular resolved photoelectron spectroscopy*), analog zu den Phononendispersionen, die sich mittels Neutronenstreuung bestimmen lassen (Abb. 3).

Bei Metallen beinhalten die elektronischen Dispersionsrelationen die Information über die Form der *Fermi-Fläche*, die sich auch mit einer Reihe anderer Methoden ermitteln lässt, wie z. B. dem de Haas-van Alphen-, Shubnikov-de Haas- oder dem anomalen Skineffekt. Die genannten Methoden beruhen auf der Zyklotronresonanz der Leitungselektronen und müssen daher bei möglichst tiefen Temperaturen an hochreinen Einkristallen durchgeführt werden.

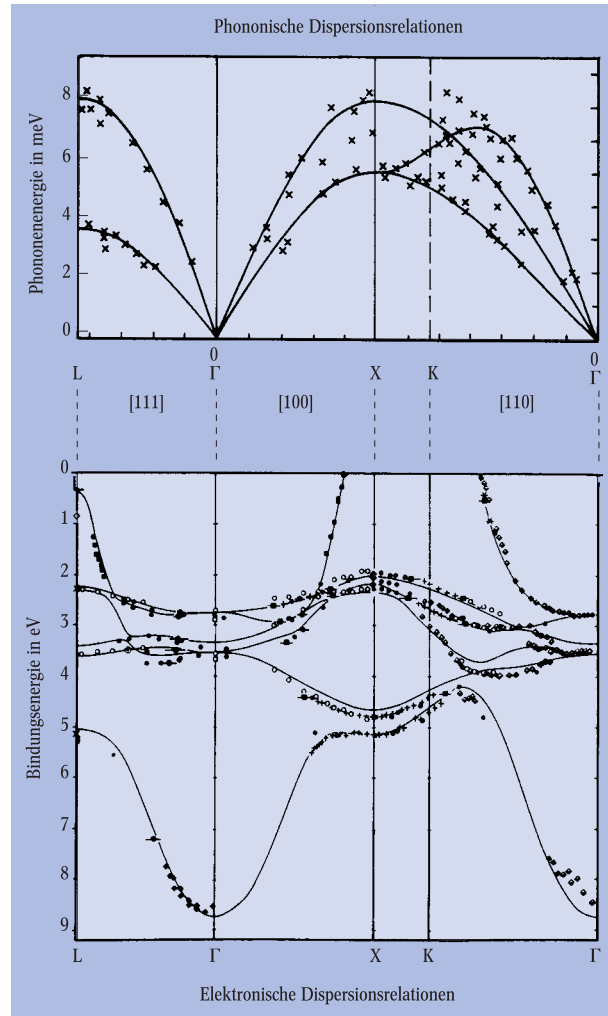
Die Fermi-Fläche ergibt sich definitionsgemäß aus der Aneinanderfügung aller Punkte im Impulsraum, bei denen ein elektronisches Band die Fermi-Energie durchläuft (wie bei den Dispersionsrelationen genügt es, sich bei der Definition der Fermi-Fläche auf die erste Brillouin-Zone zu beschränken). In PES-Messungen mit konstanter Photonenenergie entsprechen die Durchtrittspunkte im Allgemeinen Emissionsrichtungen, bei denen in den Spektren die Intensität an der Fermi-Energie besonders hoch ist. Daher reicht es häufig aus, die Intensitätsverteilung bei  $E_F$  in Abhängigkeit vom Emissionswinkel zu bestimmen, ohne dabei den genauen Bandverlauf berücksichtigen zu müssen. Mittels aufwändiger Probenmanipulatoren lässt sich dies weitgehend automatisiert und effizient über den gesamten Halbraum über der Probenoberfläche durchführen. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den Zyklotronresonanzverfahren

**Abb. 4:**

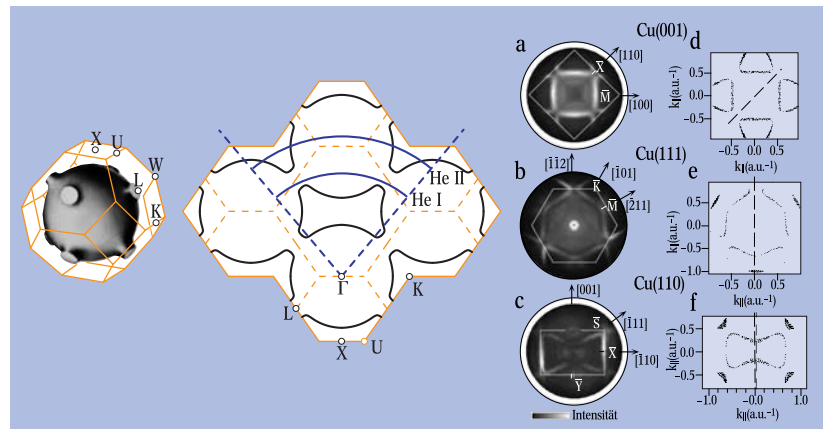
Links: Fermi-Fläche von Kupfer mit der für Edelmetalle typischen Bauch-Hals-Topologie. Die Großbuchstaben geben Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone an. Mitte: sphärische Schnitte (blaue Linien) durch die Fermi-Fläche bei Emission in (001)-Richtung ( $\Gamma$ -X-Richtung) für zwei ausgewählten Photonenenergien  $h\nu=21,23$  eV (He I) und  $40,8$  eV (He II). Bei He I durchläuft der Schnitt genau die Hälse zu den vier angrenzenden Fermi-Flächen, was zu der Intensitätsverteilung in Abb. (a) und (d) rechts führt. Rechts: experimentelle (a-c) und theoretische (d-f) Ergebnisse für die (001)-, (111)- und (110)-Orientierung des Cu-Kristalls (äquivalent zu den Hochsymmetriegerichtungen entlang  $\Gamma$ -X,  $\Gamma$ -L, bzw.  $\Gamma$ -K). Die Messungen wurden mit He I-Strahlung durchgeführt (unterer blauer Schnitt in mittlerer Abbildung).

ren ist, dass sie auch an vergleichsweise defektreichen Kristallen und bei hohen Temperaturen, zum Beispiel bei Zimmertemperatur, angewandt werden kann.

Abbildung 4 zeigt das Prinzip dieser Fermi-Flächen-Bestimmung. Bei einer festgelegten Photonenenergie und Kristallorientierung erhält man aufgrund der Geometrie des Experimentes *einen* Schnitt durch die dreidimensionale Fermi-Fläche, dessen Verlauf sich in vielen Fällen gut durch eine Kugelfläche annähern lässt. Der Radius eines solchen Schnitts hängt von der kinetischen Energie der von  $E_F$  angeregten Photoelektronen ab und damit gemäß Gl. (1) gleichzeitig von der Photonenenergie  $h\nu$  (blaue Linien in mittlerer Abbildung). Leicht zeigt man, dass für den Kugelradius gilt  $|k| = (\sqrt{2m_e}/\hbar) (h\nu - \Phi_0)^{1/2}$ , was die zugrundeliegende An-



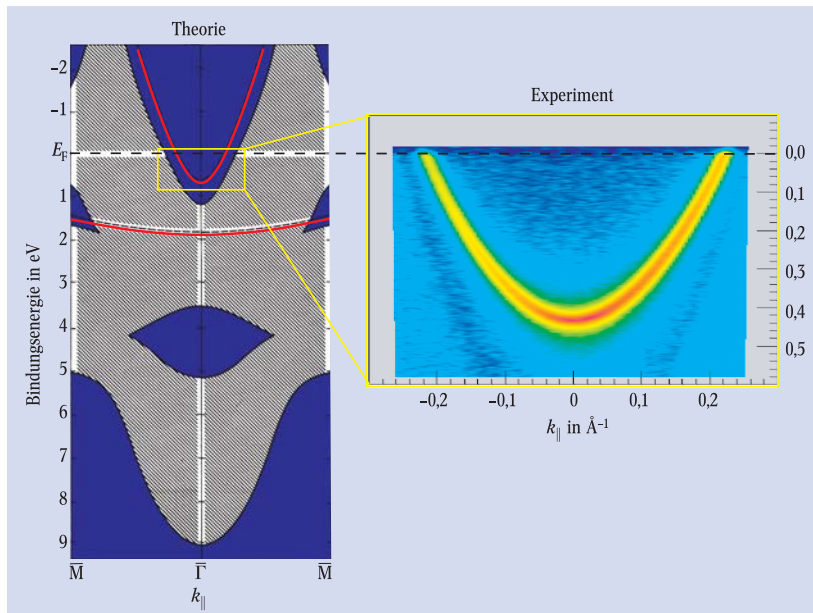
**Abb. 3:** Dispersionsrelationen für die phononischen (oben) und elektronischen (unten) Anregungen von Kupfer. Oben die Ergebnisse von Messungen mittels Neutronenstreuung, unten mittels Photoelektronenspektroskopie. Die Großbuchstaben bezeichnen Hochsymmetriepunkte in der Brillouin-Zone (vergl. Abb. 4, links).



nahme deutlich werden lässt, dass der angeregte Ein-Elektron-Endzustand der eines freien Elektrons mit dem Impuls  $\hbar\mathbf{k}$  ist. Aus verschiedenen Einzelschnitten – entweder bei verschiedenen Photonenenergien oder Kristallorientierungen wie in Abb. 4 (a–c) – lässt sich dann die komplette Fermi-Flächen-Form rekonstruieren. Darüber hinaus ist es mit monochromatisierter Synchrotronstrahlung variabler Photonenenergie möglich, eine enge Abfolge von konzentrischen Schnitten und damit unmittelbar ein präzises, dreidimensionales Abbild der Fermi-Fläche zu erhalten, ohne dabei die Kristallorientierung ändern zu müssen. Inzwischen hat diese Methode viel Beachtung erhalten, da sie im Gegensatz zu den klassischen Verfahren auch für defektreiche Systeme wie die oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter geeignet ist.

### Höchstauflösende Spektroskopie

Seit einigen Jahren ermöglichen moderne Photoelektronenanalysatoren spektroskopische Untersuchungen mit einer Energieauflösung von wenigen Millielektronenvolt (meV), wodurch sich eine prinzipiell neue Domäne der Festkörperspektroskopie erschließen lässt. Viele der dabei im Mittelpunkt stehenden Systeme zeigen spektrale Merkmale, deren Beschreibung über die Möglichkeiten des Ein-Elektron-Bildes, das



**Abb. 5:** Theoretische (links, [15]) und experimentelle (rechts) Dispersionsrelation des Shockley-artigen Oberflächenzustandes auf der Cu(111)-Oberfläche. Er liegt in einer der Bandlücken (blau) in der zweidimensionalen projizierten Zustandsdichte der Volumenzustände (schraffiert).

zum einfachsten Verständnis des Photoemissionsprozesses verwendet wurde, hinaus geht: das angeregte Photoelektron steht über Coulomb-Kräfte mit dem restlichen System in Wechselwirkung, sodass das Photoemissionsspektrum immer auch Merkmale der Vielteilchenanregung des Gesamtsystems zeigt. Bei einigen Systemen und Fragestellungen können diese Vielteilcheneffekte vernachlässigt werden, bei anderen liegt das Interesse gerade darin, diese Effekte genauer unter die Lupe zu nehmen und schließlich zu verstehen. Eine hohe Energieauflösung erlaubt der PES einen Zugang zu Vielteilchenanregungen, die bisher in erster Linie mittels Messungen ihrer thermodynamischen Eigenschaften untersucht wurden, wie z. B. der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität oder den Transporteigenschaften.

Im Folgenden sollen anhand dreier Beispiele die Möglichkeiten der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie dargestellt werden: die Linienform und

Dispersion von Oberflächenzuständen auf Edelmetallen, die Zustandsdichte eines konventionellen Supraleiters sowie die Kondo-Resonanz eines klassischen Schwere-Fermionen-Systems.

### Oberflächenzustände auf Edelmetallen

Oberflächenzustände entstehen durch eine Brechung des gitterperiodischen, d. h. translationsinvarianten Kristallpotentials durch die Existenz einer Oberfläche. Die Schrödinger-Gleichung eines solchen halbunendlichen Systems erlaubt Lösungen, die im unendlich ausgedehnten Kristall verboten sind, wobei die resultierenden Energieeigenwerte in den Energielücken der Volumenzustände liegen [5]. Die dazu gehörenden Wellenfunktionen zeigen eine starke Dämpfung in Richtung des Kristallinneren und entsprechen daher Elektronendichten, die auf wenige Atomlagen in der Nähe der Oberfläche begrenzt sind. Dieser Typ der Oberflächenzustände wurden nach William Shockley benannt, der 1939 einen theoretischen Zugang zu deren Erklärung auf Grundlage der Symmetriebrechung veröffentlichte [6].

Ein klassisches Beispiel für Shockley-Zustände sind die Oberflächenzustände auf den (111)-Flächen der Edelmetalle. Abb. 5 zeigt die (berechnete) Bandstruktur von Kupfer, die zur Verdeutlichung der für das Auftreten von Shockley-Zuständen notwendigen Bandlücken auf die Oberflächen-Brillouin-Zone projiziert wurde. Die schraffierten Bereiche markieren die projizierten Volumenzustände, die blauen Bereiche die Bandlücken. In der so genannten *L*-Lücke um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt (das ist das Zentrum der Oberflächen-Brillouin-Zone) liegt der rot gekennzeichnete Shockley-Zustand, der eine nahezu parabelförmige Dispersion aufweist. Ein zweiter Oberflächenzustand bei höheren Bindungsenergien repräsentiert einen anderen Typ der Oberflächenzustände, deren Ursache auf die lokalen Veränderungen des Potentials der obersten Atomlage zurückgeht. Zur Unterscheidung von den Shockley-Zuständen wird dieser zweite Typ *Tamm-Zustand* genannt (nach Igor E. Tamm).

Die rechte Seite von Abb. 5 zeigt die mittels PES bestimmte Dispersion des Shockley-Zustandes auf Cu(111) [7]. Aufgetragen ist die Photoelektronenintensität als Funktion der Bindungsenergie und der Parallelkomponente  $k_{\parallel}$  des Wellenvektors. Eine genauere Analyse dieser Dispersion zeigt, dass sich der Verlauf im Bereich der besetzten Zustände ausgezeichnet durch eine Parabel beschreiben lässt, deren Krümmung einer effektive Masse von etwa  $m^* = 0,4 m_e$ , d. h. 40% der freien Elektronenmasse, entspricht.

Durch Schnitte der Intensitätsverteilung bei konstantem  $k_{\parallel}$  erhält man die übliche Form der Photoelektronenspektren als eine Funktion der Bindungsenergie (vergl. Abb. 6). Im Falle der Oberflächenzustände zeigen diese Spektren bei geringer apparativer Verbreiterung in guter Näherung ein *Lorentz-Profil*, in dem sich der Zerfall des durch den Photoemissionsprozess erzeugten Anregungszustandes widerspiegelt. Analog zu einem gedämpften harmonischen Oszillator entspricht das gemessene Lorentz-Profil unmittelbar einer *exponentiellen Zerfallswahrscheinlichkeit* des Anregungszustandes. Die Halbwertsbreite  $\Gamma$  des Lorentz-Profiles ist dann umgekehrt proportional zur Zeitkonstante  $\tau$  der Zerfallswahrscheinlichkeit, und es gilt  $\tau = \hbar/\Gamma$ . Im Falle des Oberflächenzustandes auf Cu(111) erhält man aus einer Linienformanalyse am Bandminimum nach Abzug der experimentellen Verbreiterung eine intrinsi-

sche Halbwertsbreite von  $\Gamma = 24$  meV. Bei dem Oberflächenzustand auf Silber beträgt dieser Wert sogar nur  $\Gamma = 6$  meV, was einer mittleren Lochlebensdauer von  $\tau = 110$  fs entspricht (siehe Abb. 6). Beide Lebensdauern sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen und mit Ergebnissen, die aus Tunnelspektroskopiemessungen gewonnen wurden [8]. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Energie- und Temperaturabhängigkeit dieser Lebensdauern [9]. Um solch kleine Linienbreiten zuverlässig bestimmen zu können, muss der apparative Beitrag zur gemessenen Gesamtbreite klein sein, was in den hier beschriebenen Beispielen mit einer Auflösung von  $\Delta E = 3,2$  meV gegeben ist.

Im Folgenden sollen zwei PES-Experimente zur Untersuchung von Vielteilcheneffekten dargestellt werden, die in der modernen Festkörperphysik eine wichtige Rolle spielen, nämlich an einem konventionellen Supraleiter und an einem Schwere-Fermionen-System, deren Anregungsspektren aufgrund der begrenzten Energieauflösung bisher nicht mit der PES bestimmt werden konnten.

**Die Energielücke konventioneller Supraleiter**

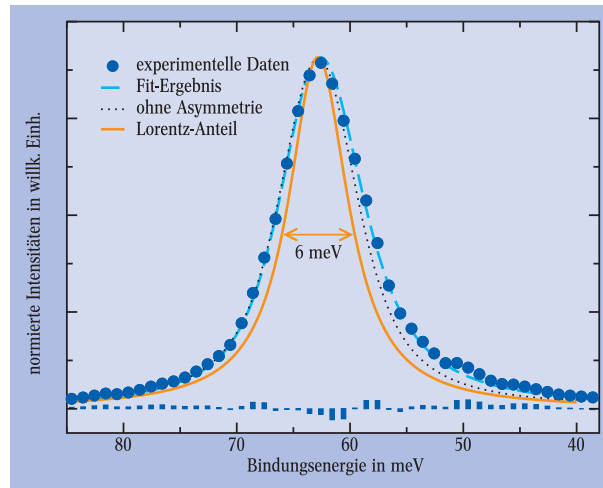
Die Ausbildung des supraleitenden Zustandes bei tiefen Temperaturen führt zum Auftreten einer Energielücke in der elektronischen Zustandsdichte, symmetrisch um die Fermi-Energie. Ihre Breite  $2\Delta$  entspricht der Paarbrechungsenergie der Cooper-Paare und hängt von der Temperatur ab. Die Zustandsdichte weist an der Ober- und Unterkante der Energielücke bei  $\pm \Delta$  jeweils eine integrable Singularität auf, die im Experiment durch die endliche apparative Auflösung als verbreiterte Intensitätserhöhung auftritt.

Abb. 7 zeigt Ergebnisse von PES-Messungen an dem Supraleitersystem  $V_3Si$ , einem Vertreter der Klasse der A15-Verbindungen, die unter den konventionellen supraleitenden Systemen relativ hohe Sprungtemperaturen aufweisen. Für  $V_3Si$  beträgt die Sprungtemperatur  $T_c = 17,1$  K. Die beiden gezeigten Photoemissionsspektren wurden bei einer Probentemperatur knapp oberhalb bzw. unterhalb von  $T_c$  gemessen. Nach der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS-Theorie [10]) für den Grenzfall schwacher Kopplung, die im Falle des  $V_3Si$  vorliegt, beträgt die Breite der Energielücke bei  $T = 0$  K etwa  $\Delta = 2,5$  meV, was vergleichbar mit der Energieauflösung bei diesem Experiment ist.

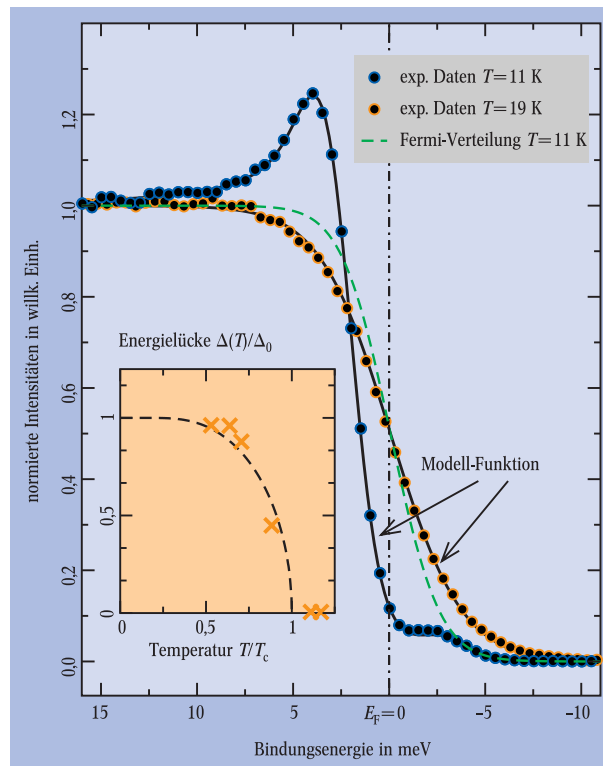
Man erkennt in Abb. 7 an dem Spektrum unterhalb  $T_c$  deutlich die Abweichung von einer metallischen Fermi-Kante bei derselben Temperatur: Bei einer Bindungsenergie von etwa 4 meV liegt ein Intensitätsmaximum mit einer zur Fermi-Energie hin rasch abfallenden Flanke. Die schwache Schulter oberhalb der Fermi-Energie wird verursacht durch die zweite Singularität bei  $+\Delta$ , die bei dieser Temperatur gemäß der Fermi-Verteilung noch eine geringe, aber endliche thermische Besetzung aufweist. Das Spektrum lässt sich mittels einer auflösungsverbreiterten BCS-Zustandsdichte anpassen, woraus sich die Modellparameter und die Größe der Energielücke ergeben. Der Einschub in Abb. 7 zeigt in reduzierten Einheiten die Temperaturabhängigkeit der Energielücke. Die Kreuze beschreiben die experimentellen Ergebnisse, die gestrichelte Kurve ist die Vorhersage der BCS-Theorie.

**Kondo-Resonanz eines Schwere-Fermionen-Systems**

Eines der wichtigsten Beispiele für die Auswirkungen einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist der *Kondo-Effekt* in Metallen, der sich als charakteristisches Minimum in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zeigt. Seine Ursache ist die antiferromagnetische Kopplung der Leitungselektronen an lokalisierte magnetische Momente – ursprünglich handelte es sich um magnetische Verunreinigungen in unmagnetischen Metallen –, die bei niedrigen Temperaturen durch die Ausbildung eines Singulett-Grundzustandes magnetisch abgeschirmt werden. Diese Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist auch die Ursache für das Auftreten so genannter *Schwere-Fermionen-Systeme*.

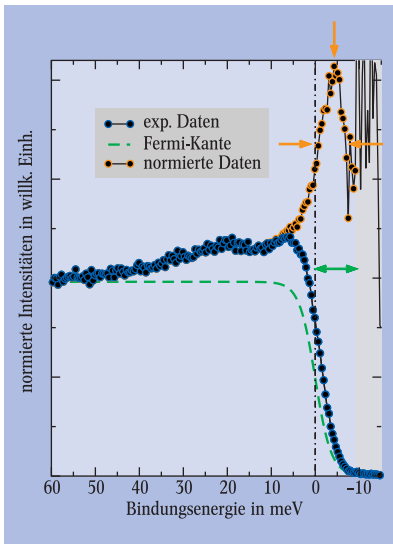


**Abb. 6:** Linienformanalyse eines hochaufgelösten Photoemissionsspektrums des Oberflächenzustandes auf Ag(111) in Normal-emission ( $h\nu = 21,23$  eV,  $\Delta E = 3,2$  meV,  $T = 20$  K). Die Gesamtbreite des intrinsischen Lorentzbeitrags beträgt  $\Gamma = 6,2$  meV.

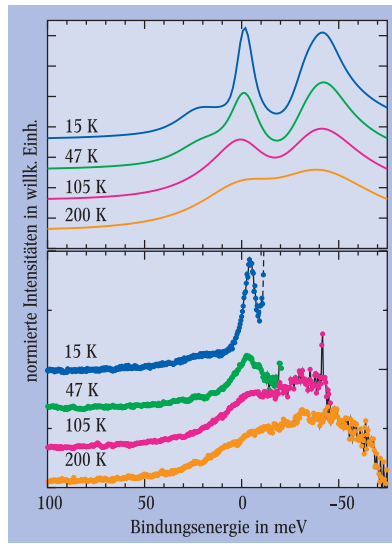


**Abb. 7:** Temperaturabhängigkeit der spektralen Zustandsdichte des konventionellen Supraleiters  $V_3Si$  [11]. Oberhalb der Sprungtemperatur  $T_c = 17,1$  K (rote Punkte,  $T = 19$  K) entspricht der Verlauf einer konstanten metallischen Zustandsdichte, die durch die Fermi-Verteilung abgeschnitten wird. Unterhalb von  $T_c$  (blaue Punkte,  $T = 11$  K) erkennt man die charakteristischen Merkmale der Supraleitung. Der Einschub zeigt die theoretische (gestrichelt) und experimentelle Temperaturabhängigkeit der Energielücke  $\Delta(T)$  in reduzierten Einheiten (Kreuze).

me. Deren thermodynamische Eigenschaften lassen sich durch elektronenartige Quasiteilchen mit einer ungewöhnlich großen effektiven Masse von bis zu einem 1000fachen der Masse eines freien Elektrons beschreiben. Die meisten dieser Systeme enthalten ein Lanthanoid- (4f) oder Actinoidelement (5f), darunter insbesondere Cer bzw. Uran.



**Abb. 8:** Hochaufgelöstes Photoemissionsspektrum an  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  bei  $T=11\text{ K}$  in der Nähe der Fermi-Energie, vor und nach einer Normierung auf die Fermi-Verteilung. Nach der Normierung wird die Existenz der scharfen Kondo-Resonanz deutlich, deren Breite und Energie nur wenige Millielektronenvolt beträgt.



**Abb. 9:** Bei höherer Temperatur zeigen die Photoemissionsspektren des  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  charakteristische Veränderungen (unten), die in Einklang mit der Theorie (oben) stehen [14].

Die Photoemissionsspektren eines solchen *hoch korrelierten* Systems sind im Ein-Elektron-Bild, wie in Abb. 2 dargestellt, nicht mehr zu verstehen. Zur Beschreibung der Vielteilcheneffekte benötigt man die so genannte *Spektralfunktion* (Imaginärteil der Greenschen Funktion), die an die Stelle der Zustandsdichte  $N(E)$  des Ein-Elektron-Bildes tritt. Bei den hier besprochenen Systemen führt die starke Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und magnetischen Momenten dazu, dass sich in der Spektralfunktion der f-Elektronen nahe – für Cerverbindungen oberhalb – der Fermi-Energie eine scharfe, sehr intensive Struktur zeigt, die als *Kondo-Resonanz* oder *Abrikosov-Suhl-Resonanz* bezeichnet wird [12]. Im Falle des Cers ist unterhalb der Fermi-Energie von dieser Resonanz in den Photoelektronenspektren kaum noch etwas zu beobachten: Die Spektren zeigen nur einige schwache Satellitenstrukturen, die auf Kristallfeld- und Spin-Bahn-Übergänge zurückzuführen sind, sowie einen schwachen Ausläufer der Kondo-Resonanz, an dem eine detaillierte Analyse ihrer spektralen Merkmale nur schwer möglich ist (siehe Abb. 8).

Die Schwierigkeit, diesen Ausläufer zu analysieren, hat zu vielen Diskussionen über die f-Spektralfunktion von Schwere-Fermionen-Systemen und deren experimenteller Bestimmung geführt. Prinzipiell ermöglicht die zur PES komplementäre Methode, die *Inverse Photoelektronenspektroskopie* (IPES), bei der monochromatisierte Elektronen auf die Probenoberfläche geschossen und Photonen detektiert werden, den experimentellen Zugang zu dem spektralen Verlauf oberhalb der Fermi-Energie. Allerdings ist aus apparativen

Gründen die Energieauflösung bei der IPES üblicherweise etwa zwei Größenordnungen schlechter als bei der PES, sodass es hiermit bisher nicht gelang, aussagekräftigen Daten über den spektralen Verlauf der Kondo-Resonanz zu gewinnen.

Wie im Ein-Elektron-Bild besteht auch für ein System mit starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung das Photoelektronenspektrum in der Nähe der Fermi-Energie – vernachlässigt man die apparative Auflösung – immer aus dem Produkt aus der Spektralfunktion und der Fermi-Verteilung bei der entsprechenden Temperatur. Das bedeutet bei endlichen Temperaturen, dass auch Zustände oberhalb  $E_F$  eine geringe, aber endliche thermische Besetzung haben (siehe  $\text{V}_3\text{Si}$ , oben). Ist die apparative Verbreiterung, d. h. der Beitrag der Energieauflösung des Spektrometers, im Vergleich zu der thermischen Verbreiterung klein genug, dann kann man sich eines Tricks bedienen, um Informationen über das Spektrum oberhalb der Fermi-Energie zu erhalten. Dazu dividiert man das experimentelle Spektrum durch eine Fermi-Verteilung bei derselben Temperatur und erhält Daten, die bis etwa  $5 k_B T$  oberhalb  $E_F$  verwertbar sind, was bedeutet, dass die Größe dieses Energiebereichs abhängig von der Proben temperatur  $T$  ist [13].

Abbildung 8 zeigt die Anwendung dieser Methode auf ein hochaufgelöstes PES-Spektrum des Schwere-Fermionen-System  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Die blauen Kreise entsprechen einem experimentellen Spektrum bei  $T=11\text{ K}$ , das bis zur Fermi-Energie nur eine schwache Strukturierung zeigt. Dividiert man diese Rohdaten durch die Fermi-Verteilung (grün) bei der gleichen Temperatur, so erkennt man in dem Ergebnis deutlich eine scharfe Struktur knapp oberhalb  $E_F$ . Diese Struktur ist die Kondo-Resonanz des 4f-Spektrums, die nun nach Position, Breite und Form quantitativ analysiert werden kann.

Eine höhere Proben temperatur wirkt sich stark auf den Verlauf der f-Spektren aus. Wie in Abb. 9 deutlich wird, verbreitert sich die Kondo-Resonanz des  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  mit zunehmender Temperatur, verliert an Intensität und verschmiert mit dem Kristallfeldsatelliten bei höherer Bindungsenergie. Gleichzeitig wird der verwertbare Energiebereich mit zunehmender Temperatur größer und man erkennt den Satelliten oberhalb der Kondo-Resonanz, dessen Gewicht bei hohen Temperaturen das Spektrum dominiert. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit NCA-Rechnungen, die – basierend auf einfachen Modellvorstellungen – die Wechselwirkung der lokalisierten Ce 4f-Elektronen mit den Leitungselektronen beschreiben (siehe Abb. 9, oben).

### Ausblick

Mit der heute erreichbaren Leistungsfähigkeit moderner Spektrometer erschließen sich interessante neue Anwendungsfelder für die Photoelektronenspektroskopie. Wie an den Beispielen gezeigt wurde, ist man damit bereits heute in der Lage, die charakteristischen spektralen Merkmale konventioneller Supraleiter oder hoch korrelierter Materialien zu bestimmen, die auf einer Skala von nur wenigen Millielektronenvolt liegen. Die experimentelle Untersuchung anderer Fragestellungen, wie Quantenphasenübergänge, ungewöhnliche Supraleitung oder kohärente Schwere-Fermionen, erfordern jedoch Energieauflösungen, die etwa bei 0,1 meV oder darunter liegen, also noch mindestens um einen Faktor 10 besser sein müssen, als es die besten heute verfügbaren Spektrometer erlauben. Die apparativen Entwicklungen zur Verbesserung der Auflösung in

Energie, Winkel und – was hier nicht behandelt wurde – Ort hat aber noch kein Ende erreicht. In naher Zukunft werden unter Ausnutzung neuartiger Lichtquellen, wie z. B. hochenergetischer Laser bis hin zum Freie-Elektronen-Laser, in Kombination mit anderen Spektrometertypen (z. B. mit Flugzeitspektrometern) sicherlich weitere Steigerungen im Bereich einer Größenordnung möglich sein, wodurch sich ein neuer Zugang zu bisher wenig verstandenen Problemen der Festkörperphysik eröffnen wird.

### Danksagung

Die hier gezeigten Ergebnisse zur höchstauflösenden Photoelektronenspektroskopie wären nicht ohne das Engagement und die Sorgfalt der Mitarbeiter in der Saarbrücker Arbeitsgruppe möglich gewesen wären, und wir möchten darunter insbesondere Dirk Ehm, Thomas Finteis, Georg Nicolay, Stefan Schmidt und Paul Steiner nennen. Wir danken außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieses Projektes.

### Literatur

- [1] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Vol. 82 of Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1996
- [2] H. R. Hertz, Annalen der Physik und Chemie **31**, 983 (1887)
- [3] W. Hallwachs, Annalen der Physik und Chemie **33**, 301 (1888)
- [4] Albert Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905)
- [5] Sydney G. Davison und Maria Stešlicka, Basic Theory of Surface States, Oxford University Press, Oxford–New York 1992
- [6] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939)
- [7] F. Reinert et al. S. Hüfner, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001)
- [8] J. Kliewer et al., Science **288**, 1399 (2000)
- [9] A. Eiguren et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 066805 (2002)
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [11] F. Reinert et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 3930 (2000)
- [12] A. C. Hewson, The Kondo Problem to Heavy Fermions, Number 2 in Cambridge Studies in Magnetism. Cambridge University Press, Cambridge 1993
- [13] T. Greber, T. J. Kreutz und J. Osterwalder, Phys. Rev. Lett. **79**, 4465 (1997)
- [14] F. Reinert et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 106401 (2001)
- [15] A. Euceda, D. M. Bylander und L. Kleinman, Phys. Rev. B **28**, 528 (1983)

### Die Autoren

#### Stefan Hüfner

(rechts) erhielt 1968 seinen ersten Ruf zum ordentlichen Professor an die FU Berlin und hat kurz darauf – während eines Forschungsaufenthalts bei den Bell Labs – angefangen, sich



mit Photoelektronenspektroskopie zu beschäftigen. 1975 wechselte er an die Universität des Saarlandes, wo Friedrich Reinert 1990 als Diplomand zu ihm stieß. Dieser blieb in seiner Arbeitsgruppe und hat im Januar 2002 seine Habilitationsschrift zum Thema höchstauflösende Spektroskopie abgeschlossen. Neben ihrem Forschungsgebiet teilen sich die beiden auch die Leidenschaft fürs Fahrradfahren.