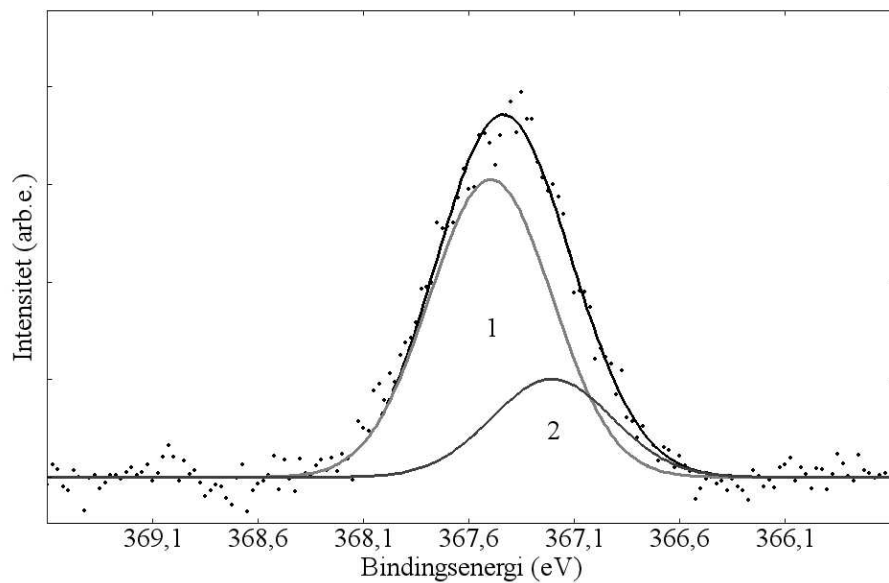


Undersøgelse af tynd Pd/Ag film på Ru(0001) med fotoelektronspektroskopi



Charlotte Kramer
Speciale, forår 2006



TITEL:

Undersøgelse af tynd Pd/Ag film på Ru(0001) med fotoelektronspektroskopi

TEMA:

Speciale

PROJEKTPERIODE:

FYS6

1. februar 2006 - 8. juni 2006

GRUPPEMEDLEMMER:

Charlotte Kramer

VEJLEDER:

Jens Onsgaard

OPLAG: 4

SIDEANTAL: 96

ANTAL BILAG: 7

TOTAL SIDEANTAL: 111

SYNOPSIS

Vi er i dette projekt interesserede i at undersøge en tynd film bestående af Ag og Pd ovenpå et Ru(0001)-substrat. Vi vil først deponere omkring 1 ML Ag på Ru(0001)-substratet og derefter 5-7 ML Pd. Ved brug af fotoelektronspektroskopi vil vi undersøge udviklingen af den tynde film ved opvarmning af denne.

Vi opstillede principper for fotoemission gennem tre-trinsmodellen. Her blev der lagt vægt på intensiteten af fotoanlåede elektroner. Vi opnåede indsigt i legeringer ved betragtning af ligevægtsordenen. Vi lavede en dybere bearbejdelse af diffusion, da dette var en afgørende proces i opvarmningsforløbet.

Ved deponering opnåede vi en tynd film bestående først af 0,9 ML Ag med omkring 6 ML Pd ovenpå. Vi udførte en række opvarmninger af den tynde film. Efter hver opvarmning opnåede vi spektre af $3d_{5/2}$ kerneniveauet for både Ag og Pd samt af den tynde films valensbånd. Under opvarmningen så vi, at Ag bevægede sig op mod overfladen, mens Pd bevægede sig nedad mod Ru(0001)-substratet. Ved behandling af spektrene ud fra intensitet, bindingsenergiskift og FWHM lavede vi en opdeling af opvarmningsforløbet i intervaller for diffusion, segregation og desorption af Ag. Vi vurderede, at blandingen mellem Ag og Pd var størst i diffusionsintervallet.

Forord

Dette Speciale er udarbejdet på Institut for Fysik og Nanoteknologi ved Aalborg Universitet i perioden 1. februar 2006 til 8. juni 2006 af Charlotte Kramer på Fys 6.

Litteraturhenvisninger er angivet som [nr.] og refererer til litteraturlisten på side 95. Figurer og formeludtryk nummereres fortløbende inden for hvert kapitel. Ved figurer fra en af kilderne i litteraturlisten henvises til denne kilde. Henvisning til afsnit forekommer som afsnit x.y, hvor x henviser til kapitel og y til afsnit. Kapitel og bilag refereres ved dets nummer/bogstav. Så vidt muligt er der skrevet med kursiv ved præsentation af nye begreber.

Til udførelse af eksperimenter er anvendt strålerør SGM1 ved synkrotronen ASTRID ved Aarhus Universitet. Til behandling af data er anvendt programmerne FitXPS2 og EasyPlot.

Charlotte Kramer

Indhold

I	Teori	1
1	Introduktion	3
2	Teori for fotoemission	5
2.1	Fotoemissionsproces	5
2.2	Uelastisk middelfri vejlængde	7
2.3	Elektromagnetisk stråling	9
2.4	Overgangssandsynlighed	11
2.5	Kerneniveauer og valenstilstande	14
2.6	Tre-trinsmodel	16
2.7	Det fotoelektriske tværsnitsareal	20
2.8	Bindingsenergi	23
3	Legeringer	27
3.1	Statistisk behandling af ordenens afhængighed af temperatur.	28
3.2	Legeringsdannelse	30
4	Diffusion i materialer	31
4.1	Diffusionslove	31
4.2	Diffusion i anisotropt materiale	33
4.3	Den lineære diffusionsligning	34
4.4	Diffusion som en stokastisk proces	37
4.5	Diffusionsmekanismer	39
4.6	Diffusionskoefficient	40
4.7	Diffusion i legeringer	41

II Eksperiment	43
5 Indledning til eksperiment	45
5.1 Systembeskrivelse	45
6 Udstyr	49
6.1 Deponeringsudstyr	49
6.2 Synkrotronstråling	50
6.3 Sfærisk gitter monokromator	57
6.4 Energianalysator	58
6.5 Elektrondetektor	60
7 Eksperiment	61
7.1 Forberedelse	61
7.2 Udførelse	64
7.3 Dataspektre	64
8 Fitning af spektre	69
8.1 Fotoemissions-forbredning	69
8.2 Eksperimentel forbredning	70
8.3 Doniach-Sunjic linieform	70
8.4 Fermikant	71
8.5 Baggrund	71
8.6 Fit af spektre for 6ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001)	71
9 Resultater og diskussion	73
9.1 Intensitet af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd	73
9.2 Bindingsenergiskift af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd	77
9.3 FWHM af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd	80
9.4 Valensbåndet for den tynde Pd/Ag film	82
9.5 Opsamling af diskussion	85
10 Konklusion	89
11 Summary in english	93
Litteraturliste	95

III Bilag	97
A Konfiguration og struktur af Ag, Pd og Ru.	99
B Spektralfunktion	101
C Matematiske formler og funktioner	103
D Speciel relativitetsteori	105
D.1 Lorentztransformationer	105
D.2 Dopplereffekt	106
E Det elektromagnetiske felt	107
E.1 Maxwells ligninger	107
E.2 Lorentzkraften	108
F Opløsningsparametre for SGM1 strålelinien ved ASTRID	109
G Teoretisk beregnede 4d-bånd for Ag og Pd i Ag-Pd legeringer	111

Del I
Teori

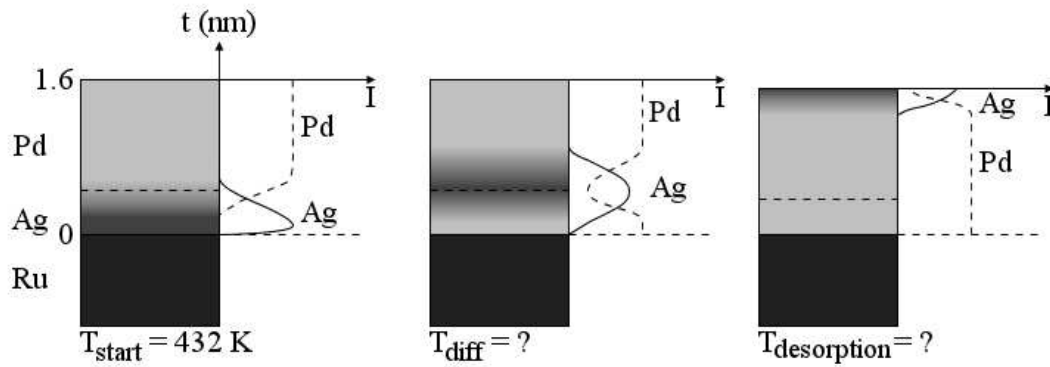
Kapitel 1

Introduktion

Der har i længere tid været interesse i at undersøge tynde metalfilm og -legeringer på et substrat. Der har været gennemført forskellige eksperimenter for at få et bedre kendskab til filmens egenskaber. Ved anvendelse af *fotoelektron-spektroskopi* er der blandt andet mulighed for at undersøge bindingsenergiskift i kerneniveauer samt valensbåndet. En tynd film ændrer elektronkonfiguration med ændring af tykkelsen. Endvidere vil en lagdelt tynd film bestående af to komponenter ændre sammensætning ved opvarmning. For lagdelte tynde film dannet af to metaller, har der tidligere været undersøgelser af disse ved opvarmning. Blandt andet er det blevet undersøgt, hvornår de to metaller hybridiserer og danner en legering. Specielt har metallerne Cu, Pd og Ag haft en stor interesse med undersøgelse af legeringsdannelse mellem Cu og Pd samt Ag og Pd. Dette er eksempelvis blevet undersøgt i [17], [16], [18] og [5]. Yderligere er der udarbejdet en teoretisk behandling af bindingsenergiskift i kerneniveauer og hybridisering af valensbåndet i Ag-Pd legeringer med forskellige koncentrationsforhold i [11]. De tynde film er deponeret på et Ru(0001)-substrat, da atomer i den tynde film ikke vil diffundere ind i Ru(0001)-substratet.

I forbindelse med opvarmningen har man for tynde film af Ag og Pd observeret, at der kun forekommer diffusion, hvis Ag-lagene er deponeret under Pd-lagene. Under opvarmningen vil Ag-atomer diffundere op igennem Pd-lagene mod overfladen, mens Pd-atomer vil diffundere ned mod Ru(0001)-grænsefladen. I forbindelse med udvikling af en teori for legeringsdannelse er det af interesse, at undersøge forskellige kompositioner for den tynde Ag-Pd film eksperimentelt. I det tidligere arbejde med Ag-Pd legeringsdannelse har der været forskellige kompositioner af antallet af monolag Ag og Pd.

Der er blevet undersøgt tynde Ag-Pd film med en tykkelse på 1 ML til 4ML, med en forholdsvis lige fordeling mellem mængden af Ag og Pd. Det kunne derfor være interessant, at undersøge en tynd Ag-Pd film, hvor der er stor forskel i mængderne. Vi vil derfor i denne rapport undersøge en tynd Ag-Pd film på et Ru(0001)-substrat med 1 ML Ag og 5-7 ML Pd ovenpå. På figur 1.1 er vist en skitse over de forskellige stadier under et opvarmningsforløb. For den valgte sammensætning ønskes en forståelse af forløbet. Hvornår begynder Ag atomerne at diffundere, hvornår segregerer Ag-atomerne på overfladen, og hvornår desorberer Ag-atomerne. Yderligere ønskes viden om, hvornår der forekommer størst blanding imellem Ag og Pd.



Figur 1.1: Skitse af stadier i opvarmningforløbet for 6 ML Pd/1 ML Ag/Ru(0001). Opvarmningforløbet begynder ved en temperatur på $T_{start} = 432K$. Der ønskes viden om, ved hvilken temperatur, T_{diff} , diffusionen begynder, og ved hvilken temperatur, T_{des} , desorption af Ag begynder.

Første del indeholder teorien som grundlag for eksperimentet. I kapitel 2 bliver fotoemission gennemgået, hvor blandt andet tre-trinsmodellen beskrives. I kapitel 3 forekommer en kort beskrivelse af legeringer med udgangspunkt i ordenen. En behandling af diffusion er givet i kapitel 4 for en forståelse af diffusionsprocessen i et materiale.

Anden del består af eksperimentet og omhandler kapitlerne fra kapitel 5 til kapitel 9. Det system, der skal undersøges bliver opstillet i kapitel 5. Udstyret beskrives med henblik på fotoelektron spektroskopi i kapitel 6. I kapitel 8 og kapitel 7 beskrives hvordan der laves fit og behandlingsproceduren opstilles. Derefter bliver resultaterne opstillet i kapitel 9, hvor der også vil være en diskussion af resultaterne.

Til sidst er der i kapitel 10 en konklusion på projektet. Yderligere er der et engelsk resume i kapitel 11 og syv bilag med supplerende oplysninger.

Teori for fotoemission

Til udførelse af eksperimentet skal der anvendes fotoelektronspektroskopi. Dertil er det nødvendigt med en grundlæggende viden om fotoemissionsprocessen, om blandt andet strømmen af udsendte elektroner ved fotoemission. Dertil behandles overgangssandsynligheden med en gennemgang af tre-trinsmodellen for fotoemissionsprocessen. Kapitlet er primært baseret på [4], [10] og [14].

2.1 Fotoemissionsproces

En foton sendes ind mod overfladen af et fast stof. Enten bliver fotonen reflekteret væk fra overfladen igen, eller så transmitteres den ind igennem overfladen. Her bliver fotonen absorberet af et atom ved vekselvirkning med et af atomets elektroner. Vekselvirkningen anslår elektronen ved overførsel af fotonens energi til elektronen, og fotonen forsvinder. Elektronerne har fået tilført en mængde energi, og med en tilstrækkelig energi vil elektronen overvinde overfladebarrieren og udsendes fra det faste stof til vakuum. Disse elektroner kaldes *fotoelektroner*.

Til beskrivelse af fotoemission opstilles et system for det faste stof. Med N som antallet af elektroner i det fast stofs atomer betegnes det faste stof som et N -elektronsystem. Dette system har i starten en totalenergi givet ved E_i^N . En foton med energi $\hbar\omega$ absorberes af et atom, og en af atomets elektroner anslås fra dens starttilstand til en ubesat slutttilstand med totalenergi E_f . Det samlede system består nu af den anslåede elektron og $(N - 1)$ -elektronsystemet for de resterende $N - 1$ elektroner med totalenergi E_f^{N-1} . Da elektronerne i et atom er i bundne energiniveauer, kræver det en hvis minimumsenergi for fotonerne at løsrive elektronerne fra den givne elektrontilstand i atomet. Hvis dette er opfyldt, vil elektronerne udsendes fra atomet med en kinetisk energi E_{kin} . Størrelsen af den kinetiske energi afhænger af den udsendte elektrons bindingsenergi E_B , fotonens energi $\hbar\omega$ og atomets struktur. Fotoelektronspektroskopi måler spektre for det faste stofs elektrontilstande, deriblandt kerneniveauer og valensbånd. Ydermere er det dominerende bidrag til fotoemission fra direkte elektronovergange med bevarelse af bølgevektoren.

Elektroner, der bliver anslået, skal passere igennem det faste stof op mod overfladen og kan derved miste energi ved uelastisk spredning i det faste stof, og der mistes information om deres oprindelse. I fotoemissionsprocessen betragter man derfor de elastisk spredte fotoelektroner,

hvor energibevarelse er opfyldt. Dvs. for systemet er den samlede energi før processen lig den samlede energi efter processen. Deraf gælder,

$$\hbar\omega + E_i^N = E_f^N = E_f + E_f^{N-1}.$$

Elektronens bindingsenergi kan defineres som den energi, der kræves for at løsrive elektronen fra dens starttilstand og danne et hul. Der foretages en approksimation af fotoemissionsprocessen. Det antages, at systemets reaktion på dannelse af fotohullet er øjeblikkelig, og at der ikke er nogen vekselvirkning mellem den undslippende fotoelektron og det resterende system. Med denne approksimation er bindingsenergien derfor givet ved,

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N. \quad (2.1)$$

Ved brug af udtrykket for bindingsenergien i energibevarelsesligningen opnås,

$$E_f = \hbar\omega - E_B. \quad (2.2)$$

Ferminiveauet E_F er bestemt som det energiniveau i et fast stof, hvor bindingsenergien er $0eV$. For elektroner anslået fra Ferminiveauet vil $E_f = \hbar\omega$. Da systemet består af et struktureret fast stof, vil en elektron i Ferminiveauet for et atom i det faste stof ikke kunne løsrives fra det faste stof uden tilførsel af en tilstrækkelig energimængde. Denne energimængde kaldes arbejdsfunktionen Φ og er givet som differensen mellem vakuumniveauet E_v , som grænsen for elektronernes løsrivelse fra det faste stof, og Ferminiveauet. Arbejdsfunktionen er derfor givet ved $\Phi = E_v - E_F$ og er bestemt ud fra det faste stofs kemiske struktur. Hvis den anslåede elektron er i en slutttilstand med $E_f > E_v$, har elektronen nok energi til at løsrives fra det faste stof, og den udsendes fra overfladen med en kinetisk energi givet ved,

$$E_{kin} = E_f - E_v = E_f - (E_F + \Phi).$$

Normalt vælges Ferminiveauet som nulpunkt for energien, og med dette opnås følgende ved brug af udtryk (2.2):

$$E_{kin} = E_f - \Phi = \hbar\omega - E_B - \Phi. \quad (2.3)$$

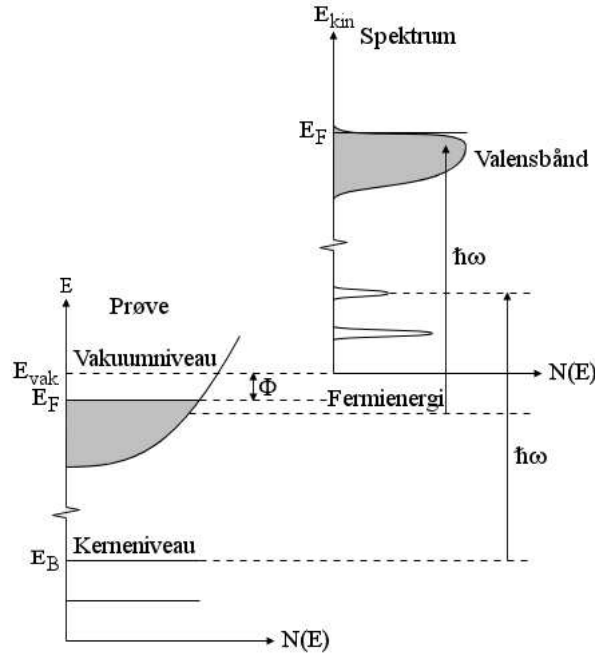
Ved måling af elektronens kinetiske energi er det derfor muligt at bestemme bindingsenergien af den tilstand, hvorfra elektronen blev anslået. Ved kendskab til fotonens energi og det faste stofs arbejdsfunktion opnås bindingsenergien ved,

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi. \quad (2.4)$$

Ved måling af spektre for energiniveauer af atomerne i det faste stof, opnås sammenhængen mellem de målte kinetiske energier og energiniveauernes bindingsenergi af udtryk (2.4). På figur 2.1 er illustreret relationen mellem det faste stofs bindingsenergi og fotoelektronernes energifordeling i et spektrum. For fotoelektroner i Ferminiveauet vil bindingsenergien være nul og den kinetiske energi være givet ved Fermienergien, E_F . Vi har deraf, at $E_F = \hbar\omega - \Phi$. På denne måde kan man beregne bindingsenergien uden kendskab til fotonenergi og arbejdsfunktion ved,

$$E_B = E_F - E_{kin}. \quad (2.5)$$

Dertil skal der opnås et spektrum af Fermikanten, så Fermienergien kan bestemmes.



Figur 2.1: Relationer mellem energiniveauer i det faste stof og i et spektrum fra fotoemission med fotonenergi $\hbar\omega$ [10].

2.2 Uelastisk middelfri vejlængde

Det er ikke alle anslåede elektroner, der vil undslippe fra det faste stof uden tab af energi. Dette skyldes uelastiske kollisioner med især andre elektroner i det faste stof. Dette betyder, at det kun er elektroner nær overfladen, der kan undslippe det faste stof uden tab af energi. Den gennemsnitlige vejlængde, en elektron vil kunne bevæge sig i et fast stof inden den bliver uelastisk spredt, betegnes den *uelastiske middelfri vejlængde*. Den uelastiske middelfri vejlængde afhænger af elektronernes kinetiske energi, og en relation for den er givet ved, [5]

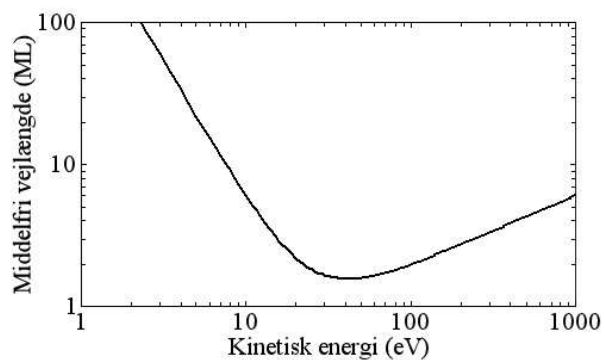
$$\lambda(E_{kin}) = 538E^{-2} + 0,41\sqrt{cE_{kin}} \text{ monolag},$$

hvor c er monolagstykkelsen målt i nm , og energien er målt i eV [5]. På figur 2.2 ses den uelastiske middelfri vejlængde som funktion af den kinetiske energi, hvor $c = 0,22nm$. Der ses, at være en mindste middelfri vejlængde på $1,6ML$ for en kinetisk energi på omkring $40eV$.

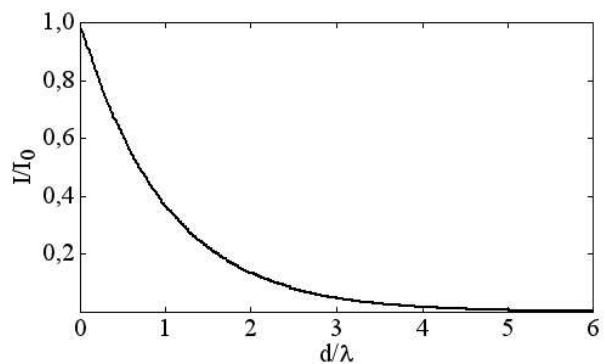
Hvis λ er givet, I_0 er startintensiteten af elektroner i en afstand d fra overfladen, og α er vinklen af fotoelektronens bølgevektor med overfladenormalen, er intensiteten af elektroner ved overfladen givet af relationen,

$$I(d) = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \alpha}}. \quad (2.6)$$

Ved $\alpha = 0$ er $I(\lambda) = 0,37I_0$, og $I(5\lambda) = 0,006I_0$. Vi ser på figur 2.3, hvordan intensiteten aftager med afstanden d gennem et fast stof med middelfri vejlængde λ . De elektroner, der opfanges ved fotoemissionen kommer derfor primært fra en dybde på 2,5 gange den middelfri vejlængde, hvilket giver en dybde på ca. $4ML$.



Figur 2.2: Graf af den uelastiske middelfri vejlængde som funktion af den kinetiske energi med $c = 0,22nm$. Den middelfri vejlængde udtrykkes i ML, mens energien udtrykkes i eV . Begge akser har logaritmisk skala.



Figur 2.3: Intensitetsbrøken ved $\alpha = 0$ som funktion af vejlængden givet i antal middelfri vejlængder.

For undersøgelse af faste stoffers overflader er der behov for UHV-betingelser pga. elektronernes uelastiske middelfri vejlængde i det faste stof. Med en middelfri vejlængde på blot nogle få monolag opnås kun information om elektroner indenfor de øverste lag af det faste stof. For at opnå information om bulken skal overfladen derfor være fri for urenhedsatomer, hvilket kan opnås i et kammer opfyldende UHV-betingelserne med et tryk $P < 10^{-10} \text{ mBar}$.

2.3 Elektromagnetisk stråling

En foton er en kvant elektromagnetisk stråling. Bevægelse af ladning i en lyskilde giver et *vektorpotential*, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, som danner det elektriske og magnetiske felt. Vi opnår for det elektriske og magnetiske felt udtrykt ved vektorpotentialen følgende:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (2.8)$$

hvor ϕ er skalarpotentialen. I vakuum har vi, at det elektriske og magnetiske felt opfylder de to Maxwell-ligninger:

$$\begin{aligned} \nabla \times \boldsymbol{\mathcal{E}} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial \boldsymbol{\mathcal{E}}}{\partial t}. \end{aligned}$$

Ved brug af disse to og ved anvendelse af enten en Coulomb gauge: $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ og $\phi = 0$, eller Lorentz gauge: $\nabla \cdot \mathbf{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t}$, opnår vi følgende bølgeligning for vektorpotentialen i vakuum:

$$\nabla^2 \mathbf{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}. \quad (2.9)$$

Med opdeling i en steddelen og en tidsdel har vi $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{X}(\mathbf{r})A(t)$, hvor vi antager, at begge har form som en planbølge. Ved indsættelse i udtryk (2.9) gælder der for hver komponent, z , af steddelen og for tidsdelen følgende:

$$\nabla^2 X_z(\mathbf{r}) = -k^2 X_z(\mathbf{r}), \quad \frac{\partial^2 A_k(t)}{\partial t^2} = -\omega_k A_k(t),$$

hvor $\omega_k = |\mathbf{k}|c$. Dvs. vi for steddelen har $\mathbf{X}(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ og for tidsdelen har $A_k(t) \propto e^{-i\omega_k t}$ for en given bølgevektor.

Ved kvantisering af det elektromagnetiske felt anvendes princippet med afgrænsning af feltet i en kvadratisk boks, hvor feltet skal opfylde periodiske grænsebetingelser. Vektorpotentialen skal opfylde følgende krav for x -retningen:

$$\mathbf{A}(x=0, y, z) = \mathbf{A}(x=L, y, z), \quad (2.10)$$

hvor L er længden af boksen i x -retningen. Tilsvarende betingelser skal være opfyldt i y - og z -retningen. De periodiske grænsebetingelser giver for bølgevektoren,

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{2\pi}{L} (n_x \cdot \mathbf{x} + n_y \cdot \mathbf{y} + n_z \cdot \mathbf{z}), \\ n_x, n_y, n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

Her er \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} enhedsvektorer langs x -, y - og z -retningen i det valgte koordinatsystem. Ved en Fourier-rækkeudvidelse over bølgevektoren \mathbf{k} og polariseringen λ giver dette et vektorpotential på formen,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right], \quad (2.11)$$

hvor $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}$ er en enhedsvektor for polariseringsretningen. Med valg af Coulomb gauge er $\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} = 0$, dvs. feltet er tværgående i forhold til udbredelsesretningen. Ved brug af udtryk (2.11) indsat i udtryk (2.7) udtryk (2.8) har vi for felterne,

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \omega_k \left[i \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} - i \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right], \quad (2.12)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k} \times \left[i \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} - i \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda}^* e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right]. \quad (2.13)$$

Vi ser heraf, at \mathbf{k} , \mathcal{E} og \mathbf{B} danner et højrehåndssystem. Vi vil nu opnå et udtryk for strålingsenergien. Vi har strålingsenergien givet ved,

$$E_{str} = \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathcal{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Ved brug af udtryk (2.12) og udtryk (2.13) opnår vi for det tidslige gennemsnit af strålingsenergien følgende:

$$\langle E_{str} \rangle = c^2 \epsilon_0 L^3 \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{k}^2 [A_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda}^* + A_{\mathbf{k}, \lambda}^* A_{\mathbf{k}, \lambda}]. \quad (2.15)$$

Vi ønsker at udtrykke vektorpotentialkoefficienten ud fra en operator. Vi kan udtrykke $A_{\mathbf{k}, \lambda}$ ved størrelsen $a_{\mathbf{k}, \lambda}$ som,

$$A_{\mathbf{k}, \lambda} \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 L^3 \omega_k}} a_{\mathbf{k}, \lambda}. \quad (2.16)$$

Den komplekse konjugerede kan udtrykkes på tilsvarende vis. Strålingsenergien skrives deraf som,

$$\langle E_{str} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_k [a_{\mathbf{k}, \lambda} a_{\mathbf{k}, \lambda}^* + a_{\mathbf{k}, \lambda}^* a_{\mathbf{k}, \lambda}] \quad (2.17)$$

Ved kvantisering kan de to koefficienter opfattes som hhv. *annihilationsoperatoren* og *krea-tionsoperatoren*. Disse to operatører har følgende kommutatorrelation,

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}, \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^+] = 1,$$

og yderligere giver disse *antalsoperatoren* givet ved,

$$\hat{n}_{\mathbf{k}, \lambda} = \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}. \quad (2.18)$$

Hamiltonoperatoren for den elektromagnetiske stråling kan derfor udtrykkes ved antalsoperatoren,

$$\hat{H}_{felt} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_k [\hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^+ + \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}, \lambda}] = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_k \left(\hat{n}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.19)$$

2.4 Overgangssandsynlighed

Vekselvirkningen mellem fotoner og elektroner i det faste stof forekommer med en given sandsynlighed bestemt ud fra den indkommende stråling og det faste stofs egenskaber. Hvis ψ_i^N og ψ_f^N beskriver bølgefunktionerne for hhv. en start- og en sluttilstand for N -elektronsystemet, er overgangssandsynligheden pr. tid givet af Fermis gyldne regel som,

$$W_{fi} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{\left| \langle \psi_f^N | \hat{H}' | \psi_i^N \rangle \right|^2}_{|M_{fi}|^2} \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega), \quad (2.20)$$

hvor \hat{H}' er perturbationsoperatoren af $\hat{H}_{total} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$. δ -funktionen sørger for opfyldelse af energibevarelse, så differensen mellem sluttilstanden og starttilstandens energi er lig med fotonenergien. Energierne E_i^N og E_f^N er totalenergi for N -elektronsystemet før og efter fotoemissionen. Matrixelementet skrives på en kortere form som M_{fi} . Bølgefunktionerne i matrixelementet beskriver start- og sluttilstanden for alle elektronerne i N -elektronsystemet inklusiv fotoelektronen. Bølgefunktionerne kan opdeles i en del for den elektron, der vekselvirker med det elektromagnetiske felt, og en del for det resterende $(N-1)$ -elektronsystem. Vi får,

$$\begin{aligned} \psi_i^N &= \hat{C} \phi_i \psi_{i,R}^{N-1}, \\ \psi_f^N &= \hat{C} \phi_f \psi_{f,R}^{N-1}, \end{aligned}$$

hvor \hat{C} er en antisymmetrioperator. Da perturbationsoperatoren virker på fotoelektronen, kan matrixelementet skrives som,

$$M_{fi} = \langle \phi_f | \hat{H}' | \phi_i \rangle \langle \psi_{f,R}^{N-1} | \psi_{i,R}^{N-1} \rangle. \quad (2.21)$$

Hvis impulsbevarelsen er skrevet ud eksplicit skrives matrixelementet som \widetilde{M} . Er matrixelementet taget mellem to Bloch-tilstande skrives det som M^1 . Med begge ting opfyldt har vi \widetilde{M}^1 . Det ses, at overgangssandsynligheden afhænger af det resterende $(N-1)$ -elektronsystem ved overlapsintegralet mellem bølgefunktionen for det resterende system før og efter anslag af en elektron. Betragter vi fotoemission fra en given starttilstand, (ϕ_i, E_0^N) , er det samlede bidrag til mængden af fotoelektroner proportional med summen af alle overgangssandsynligheder for de mulige sluttilstande, s :

$$\begin{aligned} I^{an}(\phi_i) &\propto \sum_f |M_{fi}^1|^2 \delta(E_f^N - E_0^N - \hbar\omega) \\ &\downarrow \\ I^{an}(\phi_i) &\propto \sum_f \left| \langle \phi_f | \hat{H}' | \phi_i \rangle \right|^2 \sum_s \left| \langle \psi_{s,R}^{N-1} | \psi_{i,R}^{N-1} \rangle \right|^2 \delta(E_f + E_s^{N-1} - E_0^N - \hbar\omega) \quad (2.22) \end{aligned}$$

Ved yderligere at summere over samtlige starttilstande opnås den samlede energifordeling af fotoelektroner:

$$\begin{aligned} N^{an}(E) &\propto \sum_i \sum_f \left| \langle \phi_f | \hat{H}' | \phi_i \rangle \right|^2 \sum_s \left| \langle \psi_{s,R}^{N-1} | \psi_{i,R}^{N-1} \rangle \right|^2 \\ &\quad \times \delta(E_f + E_s^{N-1} - E_0^N - \hbar\omega) \delta(E - \{E_f - \Phi\}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Her er E fotoelektronens kinetiske energi i forhold til vakuumniveauet givet af den sidste δ -funktion. Denne energifordeling er et udtryk for *fotostrommen*.

2.4.1 Perturbationsoperator

Den afgørende faktor i udtryk (2.20) for overgangssandsynligheden mellem en start- og en slutttilstand i fotoemissionsprocessen er matrixelementet $M_{fi} = \langle \psi_f^N | \hat{H}' | \psi_i^N \rangle$. Vi ønsker at analysere dette matrixelement nærmere. Vi finder derfor et udtryk for den totale Hamiltonoperator for at opnå et udtryk for perturbationsoperatoren. H_{total} er Hamiltonoperatoren både for elektronerne og for strålingen. Det antages, at feltet fra vektorpotentialet er svagt. Den totale elektromagnetiske energi er givet ved elektronerens kinetiske energi, potentielle energi og strålingsenergi,

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathcal{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) d^3r. \quad (2.24)$$

De to første led indeholder også led for ladninger fra fotonkilden. Den totale impulsvektor kan på tilsvarende vis skrives som,

$$\mathbf{p}_{total} = \sum_i [m_i \mathbf{v}_i - q_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)] + \epsilon_0 \int_V (\mathcal{E} \times \mathbf{B}) d^3r. \quad (2.25)$$

Med den eksterne kilde relativt langt fra elektronerne, kan bidraget fra kilden separeres fra bidraget for elektronerne. Det første led i udtryk (2.25) indeholder derfor kun bidrag fra elektronerne i det faste stof. Med elektronens ladning givet ved $q_i = -e$ er dens impuls givet ved,

$$\mathbf{p}_i = m \mathbf{v}_i + e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i). \quad (2.26)$$

Med dette indsat i udtryk (2.24) opnår vi,

$$E_{total} = \sum_i \frac{[\mathbf{p}_i - e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2m} - \frac{1}{2} e \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_{ij}} + \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathcal{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) d^3r. \quad (2.27)$$

Vi opnår derved den totale Hamiltonoperator givet ved,

$$\hat{H}_{total} = \sum_i \frac{[\mathbf{p}_i - e \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2m} - e \sum_i \phi(\mathbf{r}_i) + \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathcal{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2) d^3r + V_0, \quad (2.28)$$

hvor $\phi(\mathbf{r}_i)$ er skalarpotentialet, og V_0 er potentialbarrieren. Den uperturberede Hamiltonoperator uden feltet er givet ved,

$$\hat{H}_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\mathcal{E}^2 + \mathbf{B}^2) d^3r + V_0. \quad (2.29)$$

Den resterende del giver perturbationsoperatoren,

$$\hat{H}' = \sum_i -\frac{e}{2m} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)] - e \sum_i \phi(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2m} \sum_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)^2. \quad (2.30)$$

Hvis vi blot betragter en overgang, hvor en elektron anslås, har vi perturbationsoperator givet ved,

$$\hat{H}'_{sp} = -\frac{e}{2m}[\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})] - e\phi(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}(\mathbf{r})^2. \quad (2.31)$$

Impulsoperatoren er givet som, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, og med det første led i ovenstående udtryk virkende på bølgefunktionen ψ , har vi,

$$\begin{aligned} [\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}]\psi &= -i\hbar[\mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) + \nabla \cdot (\mathbf{A}\psi)] \\ &= -i\hbar[\mathbf{A} \cdot (\nabla\psi) + (\nabla \cdot \mathbf{A})\psi + \mathbf{A} \cdot (\nabla\psi)] \\ &= 2\mathbf{A} \cdot (\mathbf{p}\psi) - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A})\psi. \end{aligned}$$

Dvs. $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A})$, som giver kommutatorrelationen $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A}$. Leddet indeholdende ϕ i udtryk (2.31) antages af være forsvindende i forhold til det første led i udtrykket, og da feltet er svagt, er leddet med \mathbf{A}^2 også uden betydning. Ved at se bort fra disse led opnår man for perturbationsoperatoren,

$$H'_{sp} = -\frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{ie\hbar}{2m}\nabla \cdot \mathbf{A}. \quad (2.32)$$

Matricelementet for overgangen kan derfor skrives som,

$$\langle \psi_f^N | \hat{H}'_{sp} | \psi_i^N \rangle = -\frac{e}{m} \langle \psi_f^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle + \frac{ie\hbar}{2m} \langle \psi_f^N | \nabla \cdot \mathbf{A} | \psi_i^N \rangle. \quad (2.33)$$

Da feltet er tværgående, ses af udtryk (2.11), at $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$. Dette gælder dog kun i det klassiske billede. I grænsen mellem vakuum og det faste stofs overflade sker der et skift i den dielektriske konstant ϵ , og dette gør z-komponenten af vektorpotentialet diskontinuert, så $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$. Leddet med $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ er dog det dominerende bidrag til matricelementet for fotoemission i et fast stof, og der tages i de fleste tilfælde kun højde for dette bidrag. Matricelementet kan derved skrives som,

$$\langle \psi_f^N | \hat{H}'_{sp} | \psi_i^N \rangle = -\frac{e}{m} \langle \psi_f^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle. \quad (2.34)$$

Som regel er den elektromagnetiske bølgelængde meget større end intraatomare afstande i det faste stof. Dette giver mulighed for brug af *dipol-approximationen*, hvor vektorpotentialet er konstant, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_{\mathbf{k}, \lambda} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda}$. Matricelementet er deraf givet ved følgende:

$$|\langle \psi_f^N | \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle|^2 \approx \sum_{\mathbf{k}, \lambda} A_{\mathbf{k}, \lambda}^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle \psi_f^N | \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle|^2. \quad (2.35)$$

Der er følgende kommutatorrelationer mellem \mathbf{r} , \mathbf{p} og den uperturberede Hamiltonoperator \hat{H}_0 :

$$[\mathbf{r}, \hat{H}_{0,sp}] = \frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}, \quad (2.36)$$

$$[\mathbf{p}, \hat{H}_{0,sp}] = -i\hbar\nabla V_0, \quad (2.37)$$

hvor vi har gjort brug af stedoperatoren $\mathbf{r} = i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$. Vi får deraf for matricelementet med \mathbf{p} ,

$$\langle \psi_f^N | \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle \psi_f^N | \mathbf{r} \hat{H}_{0,sp} - \hat{H}_{0,sp} \mathbf{r} | \psi_i^N \rangle = \frac{m(E_i - E_f)}{i\hbar e} \langle \psi_f^N | e\mathbf{r} | \psi_i^N \rangle, \quad (2.38)$$

$$\langle \psi_f^N | \mathbf{p} | \psi_i^N \rangle = -\frac{i\hbar}{E_i - E_f} \langle \psi_f^N | \nabla V_0 | \psi_i^N \rangle. \quad (2.39)$$

Overgangssandsynligheden kan derfor skrives på en af følgende måder:

$$W_{fi} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i} A_{\mathbf{k}, \lambda}^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle \psi_f^N | \mathbf{p}_i | \psi_i^N \rangle|^2, \quad (2.40)$$

$$\propto \frac{2\pi}{\hbar} \omega_{fi}^2 \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i} A_{\mathbf{k}, \lambda}^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle \psi_f^N | \mathbf{e} \mathbf{r}_i | \psi_i^N \rangle|^2, \quad (2.41)$$

$$\propto \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2} \frac{1}{\omega_{fi}^2} \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i} A_{\mathbf{k}, \lambda}^2 |\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda} \cdot \langle \psi_f^N | \nabla_i V_0 | \psi_i^N \rangle|^2, \quad (2.42)$$

hvor $\frac{E_f - E_i}{\hbar} = \omega_{fi}$. Den første form kaldes *dipolhastighed*, den næste kaldes *dipollængde*, og den sidste kaldes *dipolacceleration* [3].

2.5 Kerneniveauer og valenstilstande

Når man undersøger et fast stof med fotoelektron-spektroskopi, er der forskel på, om man undersøger kerneniveauerne eller valenstilstande. Når der udsendes en fotoelektron, fra et kerneniveau, vil der komme en respons fra valenselektroner på det dannede fotohullet. Det samme vil ske ved fotoemission fra en valenstilstand, og her vil responsen forekomme fra samme system som fotohullet. Yderligere afhænger elektrontilstandene i en valenstilstand af bølgevektoren \mathbf{k} . I et fast stof, hvor der er mange atomer, er der en opsplitning af valenstilstanden i mange diskrete energiniveauer, der ligger tæt og tilsammen giver et kontinuert bånd kaldet valensbåndet. Dette valensbånd giver tilstandstætheden (DOS) for det faste stof. De to forskellige betingelser for kerneniveauer og valenstilstande har indflydelse på matricielementet.

Kerneniveauer

Vi betragter kerneniveauer i et N -elektronsystem. En-elektron-bølgefunktionen for fotoelektronens starttilstand er givet ud fra elektronens kvantetal k , mens den for sluttstanden afhænger af fotoelektronens kinetiske energi, E_{kin} . Vi opnår deraf følgende start- og slutbølgefunktion:

$$\begin{aligned} \psi_i^N &= \hat{C} \phi_{i,k} \psi_{i,R}(k)^{N-1}, \\ \psi_f^N &= \hat{C} \phi_{f,E_{kin}} \psi_{f,R}(k)^{N-1}. \end{aligned}$$

Med antagelse af et konstant vektorpotential, \mathbf{A} , kan vi af udtryk (2.41) skrive matricielementet ud fra stedvektoren \mathbf{r} ,

$$\langle \psi_f^N | \mathbf{r} | \psi_i^N \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{r} | \phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}(k)^{N-1} | \psi_{i,R}(k)^{N-1} \rangle.$$

Der sker en reorganisering af $(N-1)$ -elektronsystemet efter frigørelse af fotoelektronen i et forsøg på at minimere dets fri energi. Vi antager derfor s mulige anslåede slutttilstande for $(N-1)$ -elektronsystemet med bølgefunktion $\psi_{f,s}(k)^{N-1}$ og energi E_s^{N-1} . Vi definerer størrelsen,

$$c_s = \langle \psi_{f,s}(k)^{N-1} | \psi_{i,R}(k)^{N-1} \rangle, \quad (2.43)$$

som er overlapmatricielementer mellem to tilstande for $(N-1)$ -elektronsystemet. Deraf er $|c_s|^2$ sandsynligheden for, at fjernelse af en elektron fra orbital $\phi_{i,k}$ i N -elektronsystemets

grundtilstand vil anslå $(N - 1)$ -elektronsystemet til tilstand s . Matrixelementet skrives derfor som,

$$\langle \psi_f^N | \mathbf{r} | \psi_i^N \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{r} | \phi_{i,k} \rangle \sum_s c_s. \quad (2.44)$$

For et stærkt korreleret system er flere af c_s 'erne forskellig fra nul. Her giver $s = k$ *hovedlinien*, mens de resterende c_s bidrager med yderligere *satellitlinier*. Vi får ved brug af dette for fotostrømmen,

$$I \propto \sum_{k,i,f} |\langle \phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{f,kin} + E_s^{N-1} - E_0^N - \hbar\omega). \quad (2.45)$$

Summen af sandsynligheder $|c_s|^2$,

$$B = \sum_s |c_s|^2, \quad (2.46)$$

giver størrelsen kaldet *spektralfunktionen*. Denne funktion beskriver overlap mellem starttilstanden og de mulige sluttillstande for $(N - 1)$ -elektronsystemet, og er afhængig af fotoelektronens energi før fotoemission. Ved opnåelse af spektre af fotoelektronintensiteten for en given tilstand giver spektralfunktionen linieformen for fotostrømmen - se bilag B.

Kemiske skift

Når man undersøger faste stoffer, er man ikke interesseret i den absolutte bindingsenergi E_B for et givet kerneniveau men i ændringen i bindingsenergien mellem to forskellige kemiske tilstande for det samme materiale. Denne energiforskel kaldes det *kemiske skift*. Kemiske skift kan skyldes effekter fra starttilstanden og/eller sluttillstanden. I starttilstanden kan der være elektrostatisk vekselvirkning mellem valenselektronerne og en kerneniveau-elektron, mens der i sluttillstanden kan forekomme afskærmning af et kerneniveau. Det kemiske skift mellem to forskellige tilstande A og B er givet ved,

$$\Delta E_B(A, B) = E_B(A) - E_B(B). \quad (2.47)$$

Ved at beskrive ændringen i en tilstands bindingsenergi under et eksperiment ved det kemiske skift, er der mulighed for at sammenligne resultater fra andre eksperimenter foretaget under forskellige forhold.

Valenstilstande

Vi vil nu betragte fotoemission fra valenstilstande. Elektroner i valenstilstandene har den mindste bindingsenergi, og det kræver derfor ikke så stor en fotonenergi at opnå et spektrum af valenstilstandene. For fotoemission fra valenstilstande afhænger elektrontilstandene af bølgevektoren, hvor responsen nu foregår i det samme system (valensbånd), hvorfra elektronerne bliver anslået. Ved at skrive betingelsen for direkte overgang i den udvidede zoneplan eksplicit er fotostrømmen givet ved,

$$I \propto \left| \widetilde{M}_{fi}^1 \right|^2 \delta(\mathbf{k}_{i\parallel} - \mathbf{k}_{f\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{G}) \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \delta(E - E_f + \Phi).$$

Elektrontilstandene er afhængige af bølgevektoren, og vi antager, at bølgevektoren vinkelret på overfladen af det faste stof er kompleks,

$$k_{\perp} = k_{\perp}^{(1)} + ik_{\perp}^{(2)}. \quad (2.48)$$

Da den vinkelrette bølgevektor i starttilstanden er reel, har vi for differensen $-\Delta k_{\perp} = k_{i\perp}^{(1)} - (k_{f\perp}^{(1)} + ik_{f\perp}^{(2)})$, og absolut kvadratet er givet ved,

$$|\Delta k_{\perp}|^2 = \left(k_{i\perp}^{(1)} - k_{f\perp}^{(1)}\right)^2 + \left(k_{f\perp}^{(2)}\right)^2.$$

Denne størrelse har indflydelse på strømmen af fotoelektroner. En stor differens giver en mindre strøm,

$$I \propto \frac{|\widetilde{M}_{fi}^1|^2}{\left(k_{i\perp}^{(1)} - k_{f\perp}^{(1)}\right)^2 + \left(k_{f\perp}^{(2)}\right)^2} \delta(\mathbf{k}_{i\parallel} - \mathbf{k}_{f\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{G}) \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega) \delta(E - E_f - \Phi).$$

Elektronerne i det faste stof vekselvirker med hinanden, og $(N-1)$ -elektronsystemet kan efter fotoemissionen findes i en af de s sluttillstande $|\mathbf{k}_f, N-1, s\rangle$. Bølgefunktionen for sluttillstanden skrives deraf som,

$$\psi_f^N = \phi_{f, E_{kin}}(\mathbf{k}_f) \sum_s \psi_{f,s}^{N-1}, \quad (2.49)$$

og starttilstandens bølgefunktion er på formen,

$$\psi_i^N = \phi_i(\mathbf{k}_i) \psi_i^{N-1}. \quad (2.50)$$

Summen af absolutkvadratet af overlapsintegralerne mellem starttilstanden i og en af de s sluttillstande for $(N-1)$ -elektronsystemet er igen beskrevet ved spektralfunktionen, som for valenstilstande er afhængig af bølgevektoren \mathbf{k} ,

$$B(\mathbf{k}, E) = \sum_s \left| \left\langle \widetilde{\psi}_{f,s}^{N-1} \left| \widetilde{\psi}_i^{N-1} \right\rangle \right|^2. \quad (2.51)$$

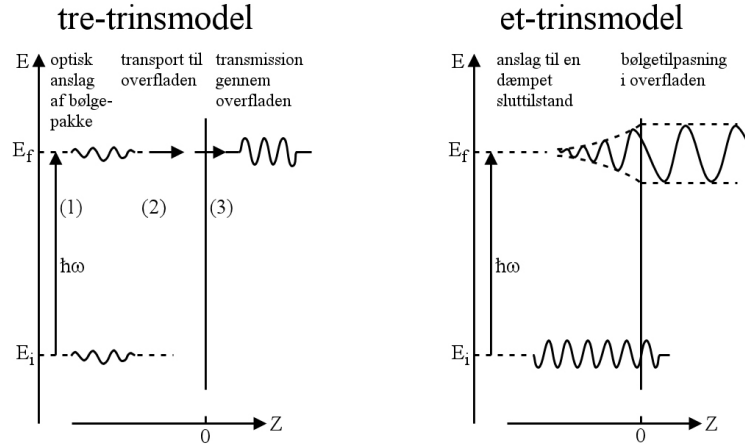
2.6 Tre-trinsmodel

Fotoemissionsprocessen kan deles op i tre dele, for at adskille de forskellige mekanismer, der udgør processen. Dette er en model, som ikke er reel, og hele processen bør foregå i et trin. Et-trinsmodellen tager som tre-trinsmodellen udgangspunkt i Fermis gyldne regel af udtryk (2.20). Den bygger på, at vekselvirkningen mellem foton og elektron anslår elektronen til en sluttillstand, hvor sluttillstandens bølgefunktion er dæmpet i prøven og passer overens med en planbølge uden for overfladen. Dog er de videre beregninger for et-trinsmodellen komplicerede, og tre-trinsmodellen er at foretrække, da resultaterne for denne ikke er meget anderledes end dem opnået med et-trinsmodellen. Tre-trinsprocessen indeholder følgende trin:

1. Optisk anslag: En foton absorberes af et atom, og en elektron anslås til et højere energiniveau.

2. Transport: Elektronen bevæger sig op til overfladen.
3. Transmission: Elektronen undslipper fra overfladen ud i vakuum.

På figur 2.4 ses en overordnet skitse af forløbet i tre-trinsmodellen og et-trinsmodellen.



Figur 2.4: Illustration af tre-trinsmodellen og et-trinsmodellen i forbindelse med fotoemissionsprocessen [10].

Til behandling af tre-trinsmodellen anvendes en-elektronmodellen, som gør spektralfunktionen til en deltafunktion. Impulsbevarelse i fotoemissionsprocessen betyder, at $\mathbf{k}_i + \mathbf{q} = \mathbf{k}_f$. I tre-trinsmodellen ses der bort fra fotonens bølgevektor, da denne er relativt lille i forhold til elektronens bølgevektor. Dvs. der medtages kun direkte overgange. I den reducerede zoneplan betyder dette $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$. I den udvidede zoneplan er der mulighed for elektronovergang, hvis $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$, hvor \mathbf{G} er en reciprok gittervektor for det faste stof. I den udvidede zoneplan betegner vi bølgevektoren for krystaltilstanden før anslag ved \mathbf{k} og \mathbf{K} for bølgevektoren af fotoelektronen inden i krystallen. Bølgevektoren af fotoelektronen uden for det faste stof er givet ved $\frac{\mathbf{p}}{\hbar}$.

2.6.1 Første trin: Optisk anslag af elektron i det faste stof

Vi ser nu på første trin i fotoemissionsprocessen. Her absorberes en foton af en elektron, der derved anslås til et højere energiniveau. For vekselvirkningen mellem fotoner og elektroner er der for de elastisk spredte elektroner energibevarelse, og den kinetiske energi, E , måles i forhold til vakuumniveauet. Energifordelingen for fotoelektroner ses af udtryk (2.23). Med antagelse af faste tilstande vil matrixelementet antage formen $M_{fi} = \langle \phi_f | \hat{H}' | \phi_i \rangle$, og endvidere vil $E_f^{N-1} - E_0^N = E_f^{N-1} - (E_i + E_i^{N-1}) = E_i$, hvor E_i er fotoelektronens energi før anslag. Starttilstandens og slutttilstandens energi afhænger eksplicit af elektronens bølgevektor inde i det faste stof, hvilket også er tilfældet for matrixelementet. For at der kan ske fotoemission fra en tilstand med energi E , skal der være en elektron i tilstanden. Der tages højde for dette ved brug af Fermi-Dirac-fordelingen, $f(E)$. For fotoelektronfordelingen har vi,

$$N^{an}(E, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} |M_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 f(E_i(\mathbf{k}_i)) \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) - \hbar\omega) \delta(E - [E_f(\mathbf{k}_f) - \Phi]).$$

I den udvidede zoneplan kan impulsbevarelsen skrives ud af matrixelementet,

$$M_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \widetilde{M}_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{K}). \quad (2.52)$$

Der haves deraf for fordelingen af fotoelektronerne umiddelbart efter anslaget,

$$N^{an}(E, \mathbf{K}, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} |\widetilde{M}_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 f(E_i(\mathbf{k}_i)) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{K}) \\ \times \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) - \hbar\omega) \delta(E - [E_f(\mathbf{k}_f) - \Phi]). \quad (2.53)$$

2.6.2 Andet trin: Transport af elektron til overfladen

Elektron-elektron vekselvirkning reducerer antallet af fotoelektroner, der når overfladen med energi E_f . Den uelastiske middelfri vejlængde er givet ud fra fotoelektronens levetid, τ , og slutttilstandens gruppehastigheden, v_g , som

$$\lambda(E, k) = \tau v_g = \frac{\tau dE}{\hbar dk}. \quad (2.54)$$

Her ses, at den middelfri vejlængde afhænger af elektronens energi og bølgevektor. Selve transporten kan beskrives ved en transportkoefficient,

$$d(E, k) \simeq \frac{\alpha \lambda}{1 + \alpha \lambda}, \quad (2.55)$$

hvor α er en optiske absorptionskoefficient. Denne transportkoefficient beskriver brøkdelen af det samlede antal fotoelektroner med energi E og \mathbf{k}_f , der når frem til overfladen uden tab af energi ved uelastisk spredning. For denne brøkdel af fotoelektroner antages, at deres energier og bølgevektor ikke ændres under transporten mod overfladen. Elektronfordelingen lige under overfladen er derfor givet ved,

$$N^{over}(E, \mathbf{K}, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} |\widetilde{M}_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 f(E_i(\mathbf{k}_i)) d(E, \mathbf{K}) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{K}) \\ \times \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) - \hbar\omega) \delta(E - [E_f(\mathbf{k}_f) - \Phi]). \quad (2.56)$$

2.6.3 Tredie trin: Undslippelse af elektronen ud i vakuum

Transmission af fotoelektronen ud gennem overfladen til vakuum kan beskrives ud fra *undslippelseskegle-argumentet*. Den vinkelrette del af den kinetiske energi skal overvinde overfladepotentialbarrieren, for at fotoelektroner kan undslippe fra overfladen. De resterende fotoelektroner reflekteres tilbage ind i bulken. Vi beskriver fotoelektronerne med energi E_f og bølgevektor \mathbf{K} som frie elektroner, med en parabelformet dispersionsrelation med nulpunkt i valensbåndets bund $E_0 < 0$,

$$E_f(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 + E_0.$$

Overfladen mellem bulken og vakuum repræsenteres ved et potentiale med vakuumentalenergien E_v . For at undslippe ud i vakuum, skal fotoelektronens vinkelrette bølgevektorkomponent opfylde betingelsen,

$$\frac{\hbar^2}{2m} K_{\perp} \geq E_v - E_0, \quad (2.57)$$

I overfladen er translationssymmetrien kun bevaret parallelt med overfladen, dvs. den parallelle komponent af bølgevektoren er bevaret,

$$\frac{p_{\parallel}}{\hbar} = \mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}. \quad (2.58)$$

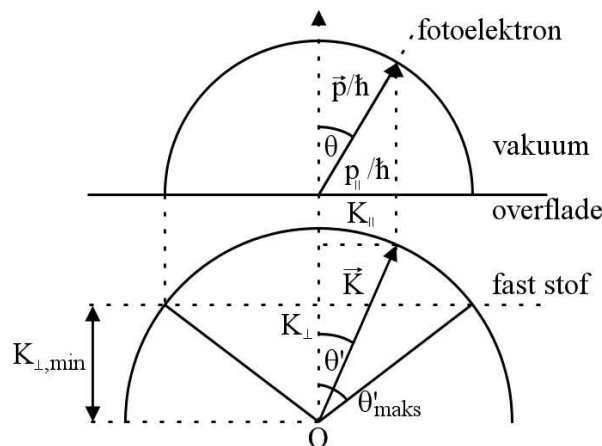
Udtryk (2.58) er et andet udtryk for Snells lov. Lad θ' være bølgevektorens vinkel til overfladennormalen inde i prøven og θ være vinklen uden for prøven. Vi får for størrelsen af den parallelle bølgevektorkomponent for fotoelektronen,

$$K_{\parallel} = \sin \theta' \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_f - E_0)} = \sin \theta \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}}. \quad (2.59)$$

Da $E_f - E_0 > E_{kin}$, kræver det at vinklen uden for det faste stof er større end vinklen inden i det faste stof. Da $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, er der en maksimal vinkel inden i prøven, hvorved fotoelektroner i prøven kan krydse overfladen. Denne vinkel opfylder følgende udtryk:

$$\sin \theta'_{maks} = \sqrt{\frac{E_{kin}}{E_f - E_0}}. \quad (2.60)$$

Vinkelområdet med $\theta' \leq \theta'_{maks}$ kaldes undslippelseskeglen og ses på figur 2.5.



Figur 2.5: Undslippelsekeglen for fotoelektronen både inde i det faste stof og i vakuum.

Ved $\theta' = \theta'_{maks}$ er $\theta = \frac{\pi}{2}$, hvor fotoelektronerne undslipper parallelt med overfladen med den mindst mulige vinkelrette bølgevektorkomponent for fotoelektronen indeni det faste stof, givet ved $K_{\perp,min} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_v - E_0)}$. Den kinetiske energi ude i vakuum er givet ved,

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\mathbf{K}_{\parallel}^2 + \left(\frac{p_{\perp}}{\hbar} \right)^2 \right] = E_f - E_v. \quad (2.61)$$

Vi antager, at det er nok, at $p_{\perp} > 0$ for transmission af fotoelektronen gennem overfladen ud i vakuum. Af udtryk (2.61) betyder dette,

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{p_{\perp}}{\hbar} \right)^2 = E_f - E_v - \frac{\hbar^2}{2m} K_{\parallel}^2 > 0.$$

Når denne ulighed er opfyldt, vil fotoelektronen slippe gennem overfladen og ud i vakuum, mens den for det modsatte vil være fanget i det faste stof. Vi kan dermed opstille en transmissionskoefficient for en given planbølge med energi E_f og parallel bølgevektor K_{\parallel} givet ved,

$$|t(E_f, \mathbf{K}_{\parallel})|^2 = \begin{cases} 1 & \text{for } E_f - E_v > \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}_{\parallel}^2, \\ 0 & \text{for } E_f - E_v \leq \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}_{\parallel}^2. \end{cases} \quad (2.62)$$

Bølgefunktionen for slutttilstanden kan skrives som en Bloch-funktion ved en sum af planbølger over de reciprokke gittervektorer,

$$\psi_f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} u_f(\mathbf{k}, \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.63)$$

Planbølgen inde i det faste stof har mulighed for at koble til en planbølge i vakuum, hvis bølgevektorens vinkelrette komponent $(\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\perp}$ er positiv. For planbølger med $(\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\perp} > 0$ vil den samlede transmissionskoefficient være givet ved,

$$|T(E_f, \mathbf{K}_{\parallel})|^2 = |t(E_f, \mathbf{K}_{\parallel})|^2 \left| \sum_{(\mathbf{k} + \mathbf{G})_{\perp} > 0} u_f(\mathbf{k}, \mathbf{G}) \right|^2. \quad (2.64)$$

Denne størrelse indgår i elektronfordelingen i vakuum, og den parallelle bølgevektorkomponent skal være bevaret igennem overfladen, hvilket udtrykkes ved en deltafunktion. Der fås i alt for elektronfordelingen i vakuum,

$$\begin{aligned} N(E, \mathbf{K}_{\parallel}, \hbar\omega) &\propto \sum_{i,f} |\widetilde{M}_{fi}^1(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 f(E_i(\mathbf{k}_i)) d(E, \mathbf{k}_f) |T(E_f, \mathbf{K}_{\parallel})|^2 \\ &\times \delta(E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) - \hbar\omega) \delta(E - [E_f(\mathbf{k}_f) - \Phi]) \\ &\times \delta\left(\mathbf{K}_{\parallel} - \frac{\mathbf{p}_{\parallel}}{\hbar}\right) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{K}). \end{aligned} \quad (2.65)$$

2.7 Det fotoelektriske tværsnitsareal

I fotoemission er det fotoelektriske tværsnitsareal for atomer i det faste stof afgørende for intensiteten af fotoelektroner. Med et stort tværsnitsareal vil fotonerne have større sandsynlighed for at vekselvirke med elektronerne i atomerne og dermed give en stor intensitet. Afsnittet bygger på [3], [13] samt [14].

Den middelfri vejlængde for fotoner afhænger af absorptionskraften gennem det fotoelektriske tværsnitsareal. Ved brug af tværsnitsarealet kan man beregne intensiteten for de forskellige fotoelektroner, hvor fotonens energi har indflydelse på tværsnitsarealets størrelse. Det fotoelektriske tværsnitsareal, σ , er defineret som overgangssandsynligheden pr. tid for at anslå et atom, et molekyle eller et atom i et fast stof fra en tilstand ψ_i^N til en tilstand ψ_f^N ved en fotonfluks på $1 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [3]. Det fotoelektriske tværsnitsareal afhænger af elektronens orbital og af fotonens energi. Det differentierede tværsnitsareal $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ anvendes, når retningen af elektronemissionen og fotonudbredelsen indgår i slutttilstandens bølgefunktion. Her er den differentierede

rumvinkel $d\Omega$, den vinkel hvor i elektronemissionen forekommer. Det totale tværsnitsareal er givet ved,

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.66)$$

Det differentierede tværsnitareal kan opnås ud fra matrixelementet i udtryk (2.34),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{i,f} |\langle \psi_f^N | \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i | \psi_i^N \rangle|^2. \quad (2.67)$$

Der er forskel på, om det er et atom, et molekyle eller et fast stof, der sendes fotoner imod. For atomer er det ligetil at opnå tværsnitsarealet pga. enkeltheden. Det bliver sværere med molekyler, der er sammensat af flere atomer. Kompositionen af et fast stof er endnu mere kompleks, og her bliver udregningerne kun tilnærmelser. I det følgende vil vi gøre brug af den model, hvor orbitalen ikke relaxerer i slutttilstanden, så $M_{fi} = \langle \phi_f | \sum_i \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{p}_i | \phi_i \rangle$. Endvidere anvendes dipol-approksimation, så $M_{fi} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda, i} A_{\mathbf{k}, \lambda, i} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \lambda, i} \cdot \langle \phi_f | \mathbf{p}_i | \phi_i \rangle$.

2.7.1 Atomer og molekyler

Det fotoelektriske tværsnitsareal beregnes for atomare orbitaler bestemt ved nl , hvor der er taget højde for det aktuelle besættelsesantal. Der tages ikke højde for den yderligere spin-orbit opsplnitning, j , af orbitalerne. Endvidere tages der heller ikke højde for relaxsation i det atomare system efter fotoemissionen. Beregninger er udført med anvendelse af dipollængde-approksimationen, da denne er simpel at gå til og stemmer overens med eksperimentel data indenfor 1% [13]. Tilsvarende beregninger vil kunne laves for dipolhastigheds- og accelerations-approksimation. Der anvendes i udregningerne en-elektron-approksimation, hvor det er antaget, at kun orbitalen med fotoelektronen påvirkes. Dette er ikke tilfældet i virkeligheden, hvor der også forekommer flerpartikel-effekter.

Bølgefunktionen for den anslåede elektron opdeles i en steddell og en spindel, så $\phi_i = \phi_k \chi_k = \phi_{nlm_l} \chi_{m_s}$ og $\phi_f = \phi_{E_f l^f m_l^f} \chi_{m_s^f}$. Generelt er stedfunktionen opdelt i en radial og en vinkel del, hvor $\phi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$. For en en-elektron-overgang er der krav til ændringen af banekvantetallet, l , samt det magnetiske kvantetal, m_l , og spinkvantetallet, m_s . Sandsynligheden givet ved matrixelementet er forskellig fra nul, når følgende udvælgelsesregler er opfyldt:

$$\begin{aligned} \Delta l &= l^f - l = \pm 1, \\ \Delta m_l &= m_l^f - m_l = 0, \pm 1, \\ \Delta m_s &= m_s^f - m_s = 0. \end{aligned}$$

For opnåelse af et udtryk for tværsnitarealet for et atom antages ingen relaxsation i slutttilstanden, og en urelativistisk Hamiltonoperator anvendes til beskrivelsen. Der opnås et udtryk for det fotoelektriske tværsnitsareal for en atomar orbital nl til en slutttilstand med kinetisk energi E_{kin} for dipollængde-approksimationen. Følgende udtryk er opnået ved at summere over alle mulige slutttilstande og midle over alle mulige starttilstande:

$$\sigma_{nl}(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 \alpha_0 a_o^2}{3} \frac{N_{nl}}{2l+1} \hbar\omega [l R_{l-1}^2(E_{kin}) + (l+1) R_{l+1}^2(E_{kin})], \quad (2.68)$$

hvor α_0 er *finstrukturkonstanten*, a_0 er Bohrradiussen, N_{nl} er det aktuelle antal elektroner i nl orbitalen, $R_{l\pm 1}(E_{kin})$ er det radiale en-elektron-dipolmatrixelement mellem starttilstanden ϕ_{nl} og slutttilstanden $\phi_{\hbar\omega, l\pm 1}$, og $E_{kin} = \hbar\omega + E_{nl}$ er den kinetiske energi af fotoelektronen i slutttilstanden med $E_{nl} < 0$ energien for nl -orbitalen.

I orbital nl er det størst mulige antal elektroner givet ved $2(2l+1)$, dvs. faktoren $\frac{N_{nl}}{2l+1}$ antager værdier i intervallet $]0; 2]$. I dipollængde-approksimationen er matrixelementet givet ved,

$$R_{l\pm 1} = \int_0^\infty P_{nl}(r)rP_{\hbar\omega, l\pm 1}(r) dr, \quad (2.69)$$

hvor $P_{nl}(r)/r$ og $P_{\hbar\omega, l\pm 1}(r)/r$ er de radiale bølgefunktioner for start- og slutttilstanden. De to radiale funktioner $P(r)$ for start- og slutttilstanden opnås ud fra løsning af den radiale Schrödingerligning.

Hvis den indkommende fotonstråling er lineært polariseret, som er tilfældet for synkrotronstråling, kan orbitalens differentierede fotoelektriske tværnsitsareal tilnærmes ved,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{nl}(\hbar\omega)}{d\Omega} &= \frac{\sigma_{nl}(\hbar\omega)}{4\pi} [1 + \beta_{nl}(\hbar\omega)P_2(\cos \gamma)] \\ &= \left[1 - \beta_{nl}(\hbar\omega) \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (2.70)$$

hvor $P_2(\cos \gamma) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \gamma - 1) = -\left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1\right)$, $\beta_{nl}(\hbar\omega)$ er asymmetriparameteren for orbitalen ϕ_{nl} afhængig af fotonenergien, og γ er vinklen mellem polarisationsvektoren (elektriske felt) og fotoelektronens retning.

Asymmetriparameteren kan beregnes ud fra $R_{l\pm l}(E_{kin})$ og kontinuerte orbitalfaseskift $\delta_{l\pm 1}(E_{kin})$ som skift i oscilationen for $R_{l\pm 1}(E_{kin})$:

$$\begin{aligned} \beta_{nl}(E_{kin}) &= \frac{l(l+1)R_{l-1}^2(E_{kin}) + (l+1)(l+2)R_{l+1}^2(E_{kin})}{(2l+1)[lR_{l-1}^2(E_{kin}) + (l+1)R_{l+1}^2(E_{kin})]} \\ &\quad - \frac{6l(l+1)R_{l+1}(E_{kin})R_{l-1}(E_{kin}) \cos(\delta_{l+1}(E_{kin}) - \delta_{l-1}(E_{kin}))}{(2l+1)[lR_{l-1}^2(E_{kin}) + (l+1)R_{l+1}^2(E_{kin})]}. \end{aligned}$$

Da tværnsitsarealet skal være større end eller lig med nul, skal der gælde,

$$\beta_{nl}(\hbar\omega) \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \leq 1.$$

For $\gamma = 0^\circ, 180^\circ$ får vi $\beta_{nl}(\hbar\omega) \geq -1$, mens vi for $\gamma = 90^\circ$ får $\beta_{nl}(\hbar\omega) \leq 2$. $\beta_{nl}(\hbar\omega)$ antager derfor tilladte værdier i intervallet $[-1, 2]$. Vi ser heraf, at positive værdier angiver, at fotoelektroner fortrinsvist bliver udsendt vinkelret på polarisationsretningen, mens de for negative værdier fortrinsvist er parallelle eller anti-parallelle med polarisationsretningen. Karakteristiske værdier for denne størrelse er $-1, 0, 2$, hvilket for det differentierede tværnsitsareal giver,

$$\begin{aligned} \beta_{nl}(\hbar\omega) = -1 : \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega}(\hbar\omega) &= \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \cdot \frac{3}{2} \sin^2 \gamma, \\ \beta_{nl}(\hbar\omega) = 0 : \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega}(\hbar\omega) &= \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \cdot 1, \\ \beta_{nl}(\hbar\omega) = 2 : \frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega}(\hbar\omega) &= \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \cdot 3 \cos^2 \gamma. \end{aligned}$$

For $\beta_{nl}(\hbar\omega) = -1$ har tværsnitsarealet maksimal værdi, når fotoelektronen er vinkelret på det elektriske felt, mens der for $\beta_{nl}(\hbar\omega) = 2$ er maksimum med fotoelektroner langs med det elektriske felt. For $\beta_{nl}(\hbar\omega) = 0$ er der ingen asymmetri, og tværsnitsarealet afhænger ikke af vinklen mellem fotonstrålen og fotoelektronen, så vinkelfordelingen er isotrop. Værdier omkring 0 er sjældne, og i de fleste tilfælde vil asymmetriparameteren være omkring 2. Der kan ses bort fra asymmetriparameteren, når $P_2(\cos \alpha) = 0$, hvilket er opfyldt for $\gamma = \sin^{-1} \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 54,74^\circ$.

For molekyler, vil det atomare tværsnitsareal anvendes for fotoemission af kernenivauer, da startorbitalen kun er ændret lidt og slutorbitalen er lokal og atomlignende. For valensbånd er dette ikke tilfældet, da fotohullet er i valensbåndet, og afskærmning af dette udføres af valenselektroner

2.7.2 Faste stoffer

Det kræver større udregninger at opnå et udtryk for tværsnitsarealet for fotoemission af atomer i et fast stof. Vi betragter et fast stof med en ordnet struktur. I det faste stof er potentialet $V(\mathbf{r})$ periodisk med hensyn til gittervektorer, og ved en Fourier-transformation har vi,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.71)$$

Med matrixelementet på formen $\mathbf{A} \cdot \nabla V(\mathbf{r})$ får vi ved brug af udtryk (2.71) for det differentierede tværsnitsareal for anslag af en elektron,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\mathbf{G}} \left| \langle \psi_f^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{G} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} | \psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega). \quad (2.72)$$

Der opnås udtryk for bølgefunktioner, som har den samme periodicitet som potentialet og kan skrives som Bloch-bølgefunktioner,

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.73)$$

med $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Med krav om bevarelse af impuls i den udvidede zoneplan, $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}$, og ved anvendelse af udtryk (2.73) opnår vi,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}_f) \propto \sum_{\mathbf{G}} \left| \langle u_{n\mathbf{k}_f} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{G} V_{\mathbf{G}} | u_{m(\mathbf{k}_f - \mathbf{G})} \rangle \right|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\omega). \quad (2.74)$$

For en given bølgevektor \mathbf{k}_f for af fotoelektronen, ses at tværsnitsarealet afhænger af krystalsymmetrien, \mathbf{G} , polarisationen mht. krystalorientering, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{G}$, overgangstilstandstæthed, δ -funktionen, som indeholder detaljer om båndstrukturen og fotonenergien samt udvælgelsesregler.

2.8 Bindingsenergi

I udtryk (2.1) for bindingsenergien kan man udtrække energien, E_i , for den anslåede elektron i starttilstanden fra N -elektronsystemets energi, E_i^N . Vi kan derfor skrive bindingsenergien

som,

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^{N-1} - E_i = -E_R - E_i, \quad (2.75)$$

hvor $E_R = -\Delta E^{N-1}$ er relaksationsenergien, som er tabet i de resterende $N - 1$ elektroners totalenergi efter anslag af en elektron med dannelse af et fotohul. Totalenergi er svære at beregne, og man laver derfor tilnærmelser som *Koopmans approximation* med faste orbitaler. Denne approksimation erklærer, at bindingsenergien er lig med den negative energi af den orbital k , som fotoelektronen er udsendt fra, $E_B = -E_i = -\varepsilon_k$. Den antager, at fotoemissionsprocessen ikke giver nogen ændringer af de andre orbitaler. Dette er ikke tilfældet, da der i $(N - 1)$ -elektronsystemet er opstået et fotohul, og systemet opnår som respons på fotohullet en energi i slutttilstanden, der er lavere end dets energi i starttilstanden. Dvs. der opnås for bindingsenergien af en fotoelektron fra orbital k , følgende udtryk givet ved $E_B(k) = -\varepsilon_k - E_R$. Her er ε_k og E_R bidrag til bindingsenergien fra hhv. start- og slutttilstanden. Yderligere effekter der skal tages højde for er relativistiske og korrelation. I det følgende kommer vi frem til Koopmans udtryk for bindingsenergien med antagelse af, at orbitalerne af faste.

2.8.1 Hartree-Fock metoden

Der vælges en basis af en-elektron-bølgefunktioner sammensat af en rum-del og en spin-del ved $\phi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma)$, $i = 1, 2, \dots, N$, med i som elektrontallet. Funktionerne er orthonormale,

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{ij}, \quad (2.76)$$

$$\int \chi_i^*(\sigma)\chi_j(\sigma) d\sigma = \delta_{m_{si}}\delta_{m_{sj}}. \quad (2.77)$$

Der kan opstilles en total antisymmetrisk bølgefunktion for N -elektronsystemet ved en *Slaterdeterminant* af de N en-elektron-bølgefunktioner som,

$$\psi^N \approx \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\chi_1(1) & \phi_2(1)\chi_2(1) & \cdots & \phi_N(1)\chi_N(1) \\ \phi_1(2)\chi_1(2) & \phi_2(2)\chi_2(2) & \cdots & \phi_N(2)\chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\chi_1(N) & \phi_2(N)\chi_2(N) & \cdots & \phi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (2.78)$$

$$= \hat{C}(\phi_1\chi_1, \dots, \phi_N\chi_N). \quad (2.79)$$

Hamiltonoperatoren for de N elektroners bevægelse skrives som,

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.80)$$

Med bølgefunktionen fra udtryk (2.78) er totalenergi-funktionalen givet som,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{elek} | \Psi \rangle. \quad (2.81)$$

Denne funktional minimeres ved at variere parametrene for de enkelte en-elektron-bølgefunktioner. Dette giver en mængde en-elektron-bølgefunktioner, der giver den korrekte grundtilstand for

N -elektronsystemet. Uden flerpartikel-effekter er en-elektron-orbitalernes energier givet ved,

$$\begin{aligned}\varepsilon_i^0 &= \left\langle \phi_i(1) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_0(\mathbf{r}_1) \right| \phi_i(1) \right\rangle \\ &\equiv \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{H}_1(1) \right| \phi_i(1) \right\rangle.\end{aligned}\quad (2.82)$$

Med Slater-determinanten evalueret i udtryk (2.81) opnås N identiske ligninger - en for hver elektron. For elektron nr. 1 have,

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi \left| \hat{H}(1) \right| \Psi \right\rangle_{ii} &= \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{H}_1(1) \right| \phi_i(1) \right\rangle \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^N \left(\left\langle \phi_i(1)\chi_i(1); \phi_j(2)\chi_j(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_j(2)\chi_j(2); \phi_i(1)\chi_i(1) \right\rangle \right. \\ &\left. - \left\langle \phi_i(1)\chi_i(1); \phi_j(2)\chi_j(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_i(2)\chi_i(2); \phi_j(1)\chi_j(1) \right\rangle \right).\end{aligned}$$

Tilsvarende ligninger opnås for de andre elektroner, og disse giver den *diagonale Hartree-Fock matrix*. For det videre forløb introduceres en en-elektronoperator $\hat{F}(1)$ med følgende egenskab,

$$\left\langle \phi_i(1) \left| \hat{F}(1) \right| \phi_i(1) \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \hat{H}(1) \right| \Psi \right\rangle_{ii}.\quad (2.83)$$

Vi vil nu finde et udtryk for operatoren $\hat{F}(1)$. Dette gør vi ved hjælp af følgende ligning:

$$\begin{aligned}\varepsilon_i |\phi_i(1)\rangle &= \hat{H}_1(1) |\phi_i(1)\rangle \\ &+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left[\left(\left\langle \phi_j(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_j(2) \right\rangle \right) |\phi_i(1)\rangle \right. \\ &\left. - \delta_{m_{si}; m_{sj}} \left(\left\langle \phi_j(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_i(2) \right\rangle \right) |\phi_j(1)\rangle \right].\end{aligned}\quad (2.84)$$

De to sidste led defineres i termer af Coulomb- og udvekslingsoperatorerne \hat{J}_j og \hat{K}_j ved,

$$\hat{J}_j \phi_i(1) \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j(2) \phi_i(1) d^3 r_2,\quad (2.85)$$

$$\hat{K}_j \phi_i(1) \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d^3 r_2.\quad (2.86)$$

Matrizelementerne af disse operatører skrives på formen,

$$J_{ij} \equiv \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{J}_j \right| \phi_i(1) \right\rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d^3 r_1 d^3 r_2,\quad (2.87)$$

$$K_{ij} \equiv \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{K}_j \right| \phi_i(1) \right\rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d^3 r_1 d^3 r_2.\quad (2.88)$$

Der ses at være symmetri ved ombytning af indeks i og j , så $J_{ij} = J_{ji}$, $K_{ij} = K_{ji}$ og $J_{ii} = K_{ii}$. Vi får derfor for operatoren $\hat{F}(1)$ følgende relation:

$$\begin{aligned}\hat{F}(1)\phi_i(1) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_0(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si}; m_{sj}} K_{ij}) \right] \phi_i(1) \\ &= \varepsilon_i \phi_i(1),\end{aligned}\quad (2.89)$$

med en-elektron-orbitalenergien givet som

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si};m_{sj}} K_{ij}). \quad (2.90)$$

Dette fører til en totalenergi for N -elektronsystemet givet ved,

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si};m_{sj}} K_{ij}). \quad (2.91)$$

2.8.2 Koopmans sætning

Ved brug af Koopmans sætning kan der opnås en relation mellem totalenergiene for start- og slutttilstanden. Slutttilstanden med $N - 1$ elektroner antages at bestå af de samme en-elektron-orbitaler som starttilstanden med N elektroner minus orbitalen med bølgefunktion ϕ_k for den anslåede elektron. Totalenergien for slutttilstanden for de resterende $N - 1$ elektroner er derfor givet af udtryk (2.91) ved fjernelse af led indeholdende elektronen fra k -orbitalen som,

$$\begin{aligned} E_f^{N-1}(k) &= \sum_{i \neq k}^N \varepsilon_i^0 + \sum_{i \neq k}^N \sum_{\substack{j>i \\ j \neq k}}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si};m_{sj}} K_{ij}) \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 - \varepsilon_k^0 \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - \delta_{m_{si};m_{sj}} K_{ij}) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N (J_{ik} - \delta_{m_{si};m_{sk}} K_{ik}). \end{aligned} \quad (2.92)$$

For starttilstanden har vi $E_i^N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^0 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} (J_{ij} - \delta_{m_{si};m_{sj}} K_{ij})$, hvilket giver for bindingsenergien,

$$E_B(k) = -\varepsilon_k^0 - \sum_{i=1}^N (J_{ik} - \delta_{m_{si};m_{sk}} K_{ik}) = -\varepsilon_k. \quad (2.93)$$

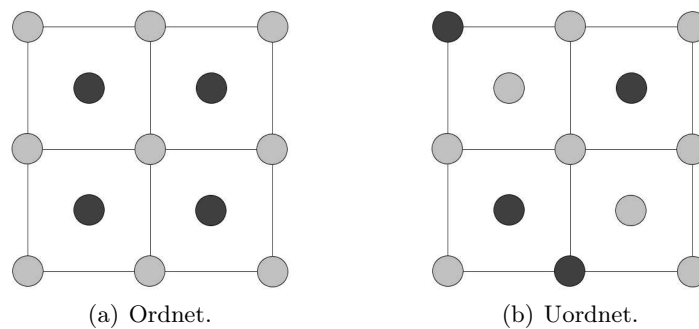
ε_k er en-elektron-partikelenergien for den k 'te orbital ved tilstedeværelsen af flerpartikel-effekter. Denne kaldes orbitalenergien og er Koopmans sætning for bindingsenergien målt ved fotoemission. Dette udtryk tager ikke højde for koblingen mellem fotohul-tilstanden og resten af systemet i tilfældet med delvist fyldte orbitaler i start- og slutttilstanden i fotoemissionsprocessen.

Kapitel 3

Legeringer

Vi ønsker at undersøge en tynd film bestående af de to metaller Ag og Pd. Under opvarmning af den tynde film vil der ske en blanding af de to metaller. Der er derfor sandsynligt, at der dannes en legering af de metaller. I dette kapitel baseret på [12] gennemgår vi derfor nogle egenskaber ved legeringer, samt nogle betingelser for legeringsdannelse.

En legering er et fast stof bestående af to elementer A og B med forholdende x og $1 - x$ og komposition A_xB_{1-x} . Legeringer kan deles op i to typer legeringer - ordnede og uordnede legeringer. I de ordnede legeringer former A og B atomer strukturerede rækker, mens de er placeret tilfældigt i de uordnede legeringer - se figur 3.1.



Figur 3.1: (a) viser en ordnet komposition af A og B atomer i en A_xB_{1-x} legering, mens (b) viser en uordnet komposition.

Vi betragter to metaller med forskellig valens, der former en legering, hvor de to elementers atomer besætter ækvivalente positioner i strukturen. Der er krav til stabilitet af legeringen mellem A og B som et en-fasesystem. Først skal atomernes diameter være sammenlignelige for de to elementer med en maksimal afvigelse på 15%. Yderligere skal den kemiske binding mellem de to komponenter være svag, så der ikke dannes molekyler af A og B , som AB eller A_2B , der udskiller sig fra fast stof opløsningen af de to komponenter. Elektronstrukturen for legeringer kan beskrives ved middelantallet af ledningselektroner pr. atom givet ved n . Ændringer i elektronkoncentrationen bestemmer strukturelle ændringer i legeringen. Der er en øvre grænse for elektronkoncentrationen i de forskellige typer gitterstrukturer. For fcc-strukturen er den øvre grænse omkring $n = 1,36$, mens den for bcc og hcp er på hhv. $n = 1,48$

og 1, 69. Grænserne for disse strukturer beskriver den situation, hvor Fermioverfladen, som er overfladen med konstant energi E_F i \mathbf{k} -rummet, kommer i kontakt med Brillouin-zonegrænsen for den givne gitterstruktur. Energibåndene splittes op i to bånd i området ved zonegrænsen. Med tilførsel af ekstra elektroner, skal disse indføres enten i det øvre bånd eller i tilstande med høj energi nær zonegrænserne i det nedre bånd. Begge muligheder giver en stigning i den fri energi. Det er derfor mere energimæssigt favorabelt, at gitterstrukturen ændrer sig, så den kan indeholde en Fermioverflade med større volumen inden kontakt med zonegrænsen.

I en fuldstændig ordnet struktur med lige mange A og B atomer er A og B atomer placeret i hver sit gitter, hvilket forekommer når den tiltrækkende vekselvirkning mellem A og B atomer er dominerende. Med en svag tiltrækkende vekselvirkning, vil der dannes et system med to faser. En legering er fuldstændig ordnet ved $0K$. Graden af orden aftager med stigende temperatur indtil en overgangstemperatur, T_c , hvorover strukturen er uregelmæssig. T_c markerer grænsen, hvor den langtrækkende orden over mange intraatomare afstande forsvinder. Der er dog stadig en korttrækkende orden mellem nærmeste naboatomer.

For et fast stof med en given struktur er der en karakteristisk størrelse, der angiver antallet af nærmeste nabopositioner i strukturen. Dette tal kaldes *koordinationstallet* og betegnes med Z . I en legering bestående af to komponenter er der et specifikt koordinationstal z , som for A atomer angiver middelantallet af nærmeste naboatomer, der også er A atomer - og på samme vis for B atomer. Dette tal har betydning for bindingsenergien af de to komponenters elektronniveauer.

3.1 Statistisk behandling af ordenens afhængighed af temperatur.

Vi vil i det følgende betragte legeringer med bcc- og fcc-struktur. Disse strukturer har hhv. koordinationstal $Z = 8$ og $Z = 12$. Vi vil lave en statistisk analyse af legeringens bindingsenergi og opnå en relation mellem ordenen P og temperaturen for en ligevægtstilstand med mindst fri energi. Ordenen er et udtryk for, hvordan de to komponenter er blandet. I tre dimensioner betragter vi for hver struktur det tilfælde, hvor antallet af A atomer og B atomer er ens, $N_A = N_B = N$.

Bcc struktur

Bcc-strukturen består af to gennemgående simple kubiske gitter, hvor de to gitter er givet ved a og b . Antallet af nærmeste naboer er 8, og de nærmeste naboatomer til et atom i et gitter ligger i det andet gitter. Der er N A atomer og N B atomer. Den langtrækkende ordensparameter, P , er givet, så antallet af A atomer i gitter a er $p(A \in a)N = \frac{1}{2}(1 + P)N$, og antal A atomer i gitter b er $p(A \in b)N = \frac{1}{2}(1 - P)N$ - og omvendt for B atomerne. Når $P = \pm 1$, er der perfekt orden, og når $P = 0$, er der ingen orden. Vi ønsker at finde en relation mellem ordenen og temperaturen i en ligevægtstilstand, og vi opstiller derfor et udtryk for den fri energi $F = E - TS$, hvor E er den indre energi, og S er entropien. Vi betragter nu den indre energi for bindingerne mellem to A atomer, to B atomer og mellem et A og et B atom. Den totale bindingsenergi er da givet ved,

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}, \quad (3.1)$$

hvor N_{ij} er antallet af nærmeste ij -bindinger, og U_{ij} er energien af en ij binding. Det antages, at sandsynlighederne er uafhængige, og vi får for antallet af ij -bindinger følgende:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= 8Np(A \in a)p(A \in b) = 2(1 - P^2)N, \\ N_{BB} &= 8Np(B \in b)p(B \in a) = 2(1 - P^2)N, \\ N_{AB} &= 8N[p(A \in a)p(B \in b) + p(A \in b)p(B \in a)] = 4(1 + P^2)N. \end{aligned}$$

Ved brug af dette i udtryk (3.1) er energien givet ved,

$$E_{bcc} = 2N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) + 2NP^2(2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}) = 2NU_0 + 2NP^2U. \quad (3.2)$$

Entropien er givet ved udtrykket $S = k_B \ln(W)$, hvor W angiver antallet af mulige kombinationer af A og B atomerne. Der er ialt N gitterpositioner i hvert gitter, og i gitter a er der $\frac{1}{2}(1 + P)N$ A atomer og $\frac{1}{2}(1 - P)N$ B atomer, mens det er omvendt i gitter b . Vi har deraf med brug af *Stirlings approximation*, $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$, følgende:

$$\begin{aligned} \ln(W) &= \ln \left(\left[\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(1 + P)N \right]! \left[\frac{1}{2}(1 - P)N \right]!} \right]^2 \right) \\ &\approx 2N \ln(N) - (1 + P)N \ln \left(\frac{1}{2}(1 + P)N \right) - (1 - P)N \ln \left(\frac{1}{2}(1 - P)N \right) \\ &= 2N \ln(N) - (1 + P)N [\ln(1 + P) + \ln(N) - \ln(2)] \\ &\quad - (1 - P)N [\ln(1 - P) + \ln(N) - \ln(2)] \\ &= 2N \ln(2) - N[(1 + P) \ln(1 + P) + (1 - P) \ln(1 - P)]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Det ses heraf, at for $P = \pm 1$ er $S = 0$, og for $P = 0$ er $S = 2Nk_B \ln(2)$. Ved brug af udtryk (3.2) og udtryk (3.3) i udtrykket for den fri energi opnår vi ligevægtsordenen ved en given temperatur ud fra minimering af den fri energi $F = E - TS$ mht. P . Minimum opnås, når $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$. Vi opnår så følgende ligning for ligevægtsordenen P :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 4NPU + Nk_B T \ln \left(\frac{1 + P}{1 - P} \right) = 0. \quad (3.4)$$

Ved løsning af denne ligning kan man opnå en værdi for ligevægtsordenen ved en given temperatur. Ligningen er transcendent for P , og kan derfor ikke løses analytisk, men skal løses grafisk. Nær overgangstemperaturen T_c er $P \ll 1$, så der kan laves en udvidelse af den logaritmiske funktion mht. P . Vi får så, at $\ln \left(\frac{1 + P}{1 - P} \right) \simeq 2P$, og ligningen bliver i stedet,

$$4NPU + 2Nk_B TP = 0.$$

Dette giver, når $P \rightarrow 0$, overgangstemperaturen som $T_c = -\frac{2U}{k_B}$. Det ses heraf at $U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}$ skal være negativ. Ved løsning af den transcendentale ligning opnås hvilken orden, der vil være i den binære legering ved en given temperatur.

Fcc struktur

Fcc-strukturen kan deles op i to rektangulære gitter. Antallet af nærmeste naboer er her 12, og der er en tættere pakning af atomerne. Her vil 4 af de nærmeste naboatomer til et atom

ligge i det samme gitter som atomet, mens de 8 resterende vil være i det andet gitter. Vi har deraf for antallet af bindingerne N_{ij} følgende:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= N \frac{1}{2} \{p(A \in a)[8p(A \in b) + 4p(A \in a)] + p(A \in b)[8p(A \in a) + 4p(A \in b)]\} \\ &= (3 - P^2) N, \\ N_{BB} &= N \frac{1}{2} \{p(B \in b)[8p(B \in a) + 4p(B \in b)] + p(B \in a)[8p(B \in b) + 4p(B \in a)]\} \\ &= (3 - P^2) N, \\ N_{AB} &= Np(A \in a)[8p(B \in b) + 4p(B \in a)] + Np(A \in b)[8p(B \in a) + 4p(B \in b)] \\ &= 2(3 + P^2) N. \end{aligned}$$

Vi har den totale bindingsenergi givet ved,

$$E_{fcc} = 3N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) + NP^2(2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}) \quad (3.5)$$

$$= 3NU_0 + NP^2U. \quad (3.6)$$

Entropien er den samme som før, og vi får for den fri energi differentieret mht. P følgende:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 2NPU + Nk_B T \ln \left(\frac{1+P}{1-P} \right). \quad (3.7)$$

Ved at sætte dette udtryk lig nul opnås igen en transcendental ligning. For $P \ll 1$ opnår vi udtrykket,

$$2NPU + 2Nk_B TP = 0,$$

som giver for overgangstemperaturen $T_c = -\frac{U}{k_B}$. Det ses, at overgangstemperaturen er halveret for en fcc struktur i forhold til en bcc struktur. Dette afhænger dog af, om energien af bindingerne er den samme som for bcc-strukturen, hvor afstanden mellem atomerne er større.

Hvis $N_A \neq N_B$ vil der være flere atomer af den ene type i forhold til den anden. Dvs. sandsynlighederne ændrer sig, og situationen bliver mere kompleks.

3.2 Legeringsdannelse

Hvis man danner en film af to forskellige komponenter, giver dette ikke umiddelbart en legering af de to materialer. Dette kræver, at der sker en blanding af de to, og der sker et overløb mellem de to komponenters tilstande. I en lagdelt film kan der under opvarmning forekomme diffusion af atomer mellem lagene, hvilket vil kunne danne en legering. Afgørende for legeringsdannelsen er også af komponenternes gitterstrukturer stemmer nogenlunde overens. Denne form for legeringsdannelse med opvarmning og tilhørende diffusion betegnes som en uordnet legeringsdannelse.

Kapitel 4

Diffusion i materialer

Vi skal betragte en tynd film bestående af to metaller, hvor der forekommer diffusion ved opvarmning af denne. Under opvarmningsforløbet vil der dannes en legering mellem de to metaller. I dette kapitel vil der blive gennemgået principperne bag diffusion. Temperaturafhængig diffusion i legeringer beskrives, og diffusion i en fortyndet legering behandles. Dette kapitel er baseret på [8].

4.1 Diffusionslove

Diffusion er en kinetisk proces, der fører til en homogenisering eller en jævn blanding af kemiske komponenter i et materiale. Diffusion kan forekomme i både gasser, væsker og faste stoffer. Diffusion, hvor der er en netto transport af materiale over makroskopiske afstande, er en uligevægtsproces, da denne stopper ved opnåelse af termodynamisk ligevægt. Der er love for diffusionsforløbet i materialer. Disse giver relationer mellem diffusionsraten og koncentrationsgradienten. Lovene er fænomenologiske, da de beskriver de fysiske effekter ved diffusionen på basis af observationer.

4.1.1 Ficks første og anden lov

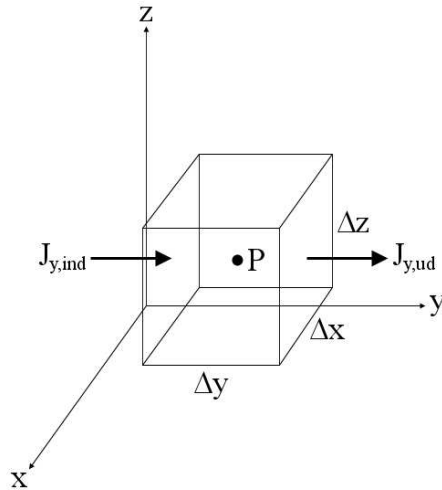
Diffusion i et isotropt materiale mellem to komponenter kan beskrives ved massefluksen, $\mathbf{J}(x, y, z, t)$, som den masse pr. tid pr. areal af en bevægende komponent gennem et areal. Retningen af massefluksen er normalt vinkelret på arealet. Massefluksen er proportional med koncentrationsgradienten, $C(x, y, z, t)$, men modsat rettet, da masse bevæger sig mod områder med mindre koncentration. For diffusion i tre dimensioner skrives *Ficks første lov* som følgende:

$$\mathbf{J} = -D\nabla C, \quad (4.1)$$

hvor D er en skalar diffusionskoefficient.

For opnåelse af *Ficks anden lov* betragter vi betingelsen om massebevarelse. Under antagelse af at der kun forekommer diffusion i systemet, vil der være massebevarelse i ethvert punkt. Vi

vælger et punkt $P(x, y, z)$ og betragter en kasse omkring punktet med volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ - se figur 4.1.



Figur 4.1: Massebevægelse gennem et volumen omkring et punkt $P(x, y, z)$. Pile angiver massefluksen ind og ud af volumenet i y -retningen.

Fluksen omkring punktet P antages at variere kontinuert. Hvis der ikke er balance mellem den indgående fluks og den udgående fluks, vil der ske en ophobning/udtømning i kassen. Dette kan beskrives ved,

$$\text{indstrømning} - \text{udstrømning} = \text{ophobningsrate (o.r.)}. \quad (4.2)$$

Vi betragter dertil massefluksen i y -retningen i volumenet omkring P gennem arealet $\Delta x \Delta z$. Vi har for ophobningsraten i y -retningen,

$$\begin{aligned} (\text{o.r.})_y &= \left[J_y \left(P - \frac{\Delta y}{2} \right) - J_y \left(P + \frac{\Delta y}{2} \right) \right] \Delta x \Delta z, \\ &= \left[J_y - \frac{\partial J_y}{\partial y} \frac{\Delta y}{2} - J_y - \frac{\partial J_y}{\partial y} \frac{\Delta y}{2} \right] \Delta x \Delta z, \\ &= -\frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta x \Delta y \Delta z. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Tilsvarende gælder for ophobningsraterne i x - og z -retningerne. Den totale ophobningsrate for volumenet er givet ved,

$$-\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z, \quad (4.4)$$

hvor $\frac{\partial C}{\partial t}$ er den tidsafledte af koncentrationen og angiver tidsraten for ændring af koncentrationen i volumenet. Ved at gøre volumenet uendeligt lille opnås betingelsen om lokal massebevarelse. En mere kompakt måde at skrive dette på er ved brug af divergensen af fluksen. Vi har,

$$-\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (4.5)$$

Deraf ses, at koncentrationen stiger med $\nabla \cdot \mathbf{J} < 0$ og aftager med $\nabla \cdot \mathbf{J} > 0$. Denne ligning kaldes også for den *generelle kontinuitetsbetingelse*. Med anvendelse af udtryk (4.1) for Ficks første lov i udtryk (4.5) opnår vi Ficks anden lov,

$$\nabla \cdot (D \nabla C) = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (4.6)$$

Med en konstant diffusionskonstant opnås den lineære diffusionsligning,

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}.$$

4.2 Diffusion i anisotropt materiale

Anisotropi kan ses i en-krystaller og sammensatte materialer. Denne har indflydelse på den retningsafhængige relation mellem massefluks og koncentrationsgradient. Her afhænger diffusionen af koncentrationsgradientens rumlige orientering mht. materialets hovedretninger. Ficks første lov er stadig opfyldt, men diffusionskoefficienten er nu en tensor med rang 2. For den binære diffusion i tre dimensioner er komponenterne for massefluksen givet som,

$$J_i = - \sum_{j=1}^3 D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}, \quad (4.7)$$

hvor x_i , $i = 1, 2, 3$ er hovedretningerne. Udtrykket for Ficks første lov er nu givet som $\mathbf{J} = -[D_{ij}] \cdot \nabla C$, hvor diffusionstensen er givet som,

$$[D_{ij}] = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix}. \quad (4.8)$$

Den binære diffusionstensor kan skrives som en sum af to tensorer - en antisymmetrisk og en symmetrisk tensor, $[D_{ij}] = [D_{ij}]_A + [D_{ij}]_S$. Den antisymmetriske tensor er defineret sådan, at den transponerede matrix er givet som $[D_{ij}]_A^T = -[D_{ij}]_A$, mens der for den symmetriske gælder, $[D_{ij}]_S^T = [D_{ij}]_S$. Med Fick første lov indsat i kontinuitetsrelationen af udtryk (4.5) og opdeling af diffusionstensen i den antisymmetriske og symmetriske del har vi,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{ij}]_A \cdot \nabla C + \nabla \cdot [D_{ij}]_S \cdot \nabla C = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_A + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_S. \quad (4.9)$$

Rækkefølgen af differentiation af de andenordens afledte er ubetydelig, og med definitionen af den antisymmetriske matrix er $\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_A = 0$. Dette betyder, at den antisymmetriske del af diffusionstensen ikke bidrager til diffusionen, og diffusionstensen er derfor symmetrisk med $D_{ij} = D_{ji}$. Der er derfor højst 6 forskellige elementer i tensoren, og med symmetrier i krystallen er antallet mindre. For kubiske krystaller (sc, fcc, bcc) er diffusionstensen en diagonalmatrix med identiske indgange D , hvilket svarer til en skalar diffusionskoefficient.

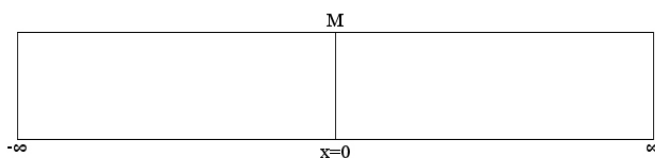
4.3 Den lineære diffusionsligning

Ud fra Ficks anden lov er det muligt at opnå et udtryk for koncentrationen. Udtrykket afhænger dog af hvilke begrænsninger, der er på diffusionen i mediet. Der er tre karakteristiske medier. Der er et uendeligt, et halvuendeligt og entendeligt medie. Vi antager, at diffusionen kun foregår i 1 dimension, x , og at diffusionskoefficienten er konstant. Vi arbejder derfor udfra den lineære diffusionsligning,

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.10)$$

Der kræves to uafhængige betingelser for at opnå en entydig løsning.

4.3.1 Uendeligt medie



Figur 4.2: Skitse af et uendeligt medium. Diffusionsmængden M er placeret ved $x = 0$.

For et uendeligt medie antager vi en fast diffusionsmængde $\int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx = M$ - se figur 4.2. Denne mængde placeres ved planen $x = 0$ og frigives til tiden $t = 0$. Diffusionsmaterialet kan diffundere i begge retninger i områderne $0 < x < \infty$ og $-\infty < x < 0$ med den samme konstante diffusionskoefficient D . Startbetingelsen for det uendelige medie er $C(x, 0) = 0$ for $x \neq 0$, og grænsebetingelsen med en fast diffusionsmængde giver $C(\pm\infty, t) = 0$. Vi starter med at eliminere den eksplicitte tidsafhængighed. Vi anvender her *Laplacetransformationen* fra bilag C med kernen givet ved e^{-pt} . Denne multipliceres på begge sider af udtryk (4.10), og der integreres over tiden. Deraf har vi,

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt = 0.$$

For det første led kan der byttes om på rækkefølgen af differentiation og integration. Og med definition af koncentrationens billedfunktion som,

$$\tilde{C}(x) \equiv \int_0^{\infty} C(x, t) e^{-pt} dt, \quad (4.11)$$

skrives det første led som,

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} C e^{-pt} dt = \frac{d^2 \tilde{C}}{dx^2}, \quad (4.12)$$

hvor transformationen \tilde{C} afhænger af x og parameteren p .

Det andet led kan omskrives ved brug af udtryk (C.1) med $u = e^{-pt}$ og $dv = \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) dt$,

$$\frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial C}{\partial t} dt = \frac{1}{D} \left([C e^{-pt}]_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} C e^{-pt} dt \right) = \frac{p}{D} \tilde{C}. \quad (4.13)$$

Ved brug af udtryk (4.12) og udtryk (4.13) opnår vi en lineær andenordens differentialligning for billedfunktionen,

$$\frac{d^2\tilde{C}}{dx^2} - \frac{p}{D}\tilde{C} = 0. \quad (4.14)$$

Den generelle løsning til denne ligning er givet ved,

$$\tilde{C}(x, p) = Ae^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} + Be^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}.$$

For at det er en fysisk situation, skal der gælde følgende i det uendelige medie:

$$\tilde{C}(x, p) = Be^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}, \quad x > 0, \quad (4.15)$$

$$\tilde{C}(x, p) = Ae^{\sqrt{\frac{p}{D}}x}, \quad x < 0. \quad (4.16)$$

Pga. symmetri vil halvdelen af diffusionsmængden diffundere ind i området med $x > 0$. Vi har derfor,

$$\int_0^\infty C(x, t) dx = \frac{M}{2},$$

og vi laver en Laplacetransformation for denne funktion. Ved brug af udtrykket for \tilde{C} opnår vi,

$$\int_0^\infty e^{-pt} \int_0^\infty C(x, t) dx dt = \int_0^\infty \tilde{C}(x, p) dx = \int_0^\infty \frac{M}{2} e^{-pt} dt = \frac{M}{2p}. \quad (4.17)$$

Ved brug af udtryk (4.15) opnår vi,

$$\int_0^\infty Be^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} dx = \left[\frac{-B}{\sqrt{p/D}} e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} \right]_0^\infty = \frac{B}{\sqrt{p/D}} = \frac{M}{2p},$$

hvilket giver for koefficienten,

$$B = \frac{M}{2\sqrt{pD}}. \quad (4.18)$$

Vi har deraf billedfunktionen,

$$\tilde{C}(x, p) = \frac{M}{2\sqrt{D}} \frac{e^{-\left(\frac{x}{\sqrt{D}}\right)\sqrt{p}}}{\sqrt{p}}. \quad (4.19)$$

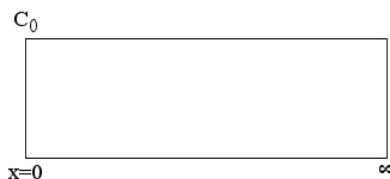
Ved brug af tabel C.1 har vi for koncentrationen,

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (4.20)$$

4.3.2 Halvindeligt medie

Startbetingelsen for diffusion i det halvuendelige medie er givet ved, $C(x, 0) = 0$ for $x > 0$. Grænsen ved $x = 0$ holdes ved en fast koncentration $C(0, t) = C_0$ for alle $t > 0$ - se figur 4.3. Vi anvender igen udtryk (4.14) til at opnå en løsning for koncentrationen. Vi har af den anden betingelse et udtryk for billedfunktionen ved $x = 0$,

$$\tilde{C}(0) = \int_0^\infty C_0 e^{-pt} dt = \frac{C_0}{p}. \quad (4.21)$$



Figur 4.3: Skitse af et halvendeligt medium. Koncentrationen er fast på C_0 ved $x = 0$.

Løsningen til den andenordens differentilligning er en eksponentialfunktion, og da koncentrationen i en fysisk situation skal være begrænset for alle $x > 0$, er løsningen for billedfunktionen givet ved,

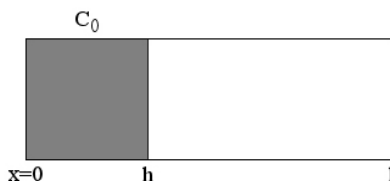
$$\tilde{C}(x) = \frac{C_0}{p} e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}. \quad (4.22)$$

Ved brug af tabel C.1 i bilag C får vi for koncentrationen,

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (4.23)$$

hvor funktionen *erfc* er den komplementære til fejlfunktionen *erc* givet af udtryk (C.3).

4.3.3 Endeligt medie



Figur 4.4: Skitse af et endeligt medie. Mediet har længde l med et område af tykkelse h med materiale og startkoncentration C_0 .

I et endeligt medie er der grænser, som det diffunderende materiale ikke kan gennemtrænge og bliver reflekteret tilbage. Dette kræver en betingelse i grænserne om ingen strømning. Vi betragter et endeligt medie med længde l og et område med materiale af tykkelse h og en startkoncentration på C_0 - se figur 4.4. Materialet er begrænset ved $x = 0$ og $x = l$. Af grænsebetingelsen skal koncentrationsgradient være nul i grænserne,

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{0, l} = 0 = -\frac{J_{\text{grænse}}}{D}. \quad (4.24)$$

Materialet er fra starten af diffusionen til tiden $t = 0$ begrænset i intervallet $0 < x < h$ og spreder sig derefter ud i området $h < x < l$. Vi kan repræsentere diffusionsmaterialet som en kontinuert fordeling over intervallet $0 < \hat{x} < h$ med området delt op i forsvindende små områder med en mængde på $M = C_0 d\hat{x}$. Der opnås en gradient på nul ved at medtage områder udover det fysiske område. Ved at indføre fiktive områder opnås der symmetri om planerne ved $x = 0$ eller $x = l$ med en netto massefluks på nul. Ved en spejling af det fysiske område

omkring $x = 0$ vil koncentrationsgradienten være nul for $x = 0$. Vi har nu $-h < \hat{x} < h$. Ved hjælp af udtryk (4.20) har vi for koncentrationen efter en spejling omkring $x = 0$,

$$C(x, t; h) = \int_{-h}^h \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\hat{x})^2}{4Dt}} d\hat{x}. \quad (4.25)$$

Ved derefter at spejle det samlede område omkring $x = l$ opfylder vi den anden grænsebetingelse med ingen strømning ved $x = l$. Dette gør dog, at betingelsen for ingen massefluks ved $x = 0$ ikke længere er opfyldt. Ved at lave en spejling omkring en af grænserne opfylder man kravet om ingen strømning ved denne grænse, mens man forstyrrer betingelsen ved den anden grænse. For hver spejling bliver forstyrrelsen mindre, og man skal derfor lave uendeligt mange spejlinger. Vi får deraf for koncentrationen,

$$C(x, t; l, h) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{2nl-h}^{2nl+h} \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\hat{x})^2}{4Dt}} d\hat{x}. \quad (4.26)$$

Ved at lave substitution med $u = \frac{x-\hat{x}}{2\sqrt{Dt}}$ opnås for integralet,

$$I(n, l, h) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-2nl-h}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x-2nl+h}{2\sqrt{Dt}}} e^{-u^2} du. \quad (4.27)$$

Ved brug af udtrykket for fejlfunktionen af udtryk (C.3) får vi for koncentrationen,

$$\begin{aligned} C(x, t; l, h) &= \frac{C_0}{2} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x-2nl+h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right. \right. \\ &= \left. \left. -\operatorname{erf} \left(\frac{x-2nl-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

4.4 Diffusion som en stokastisk proces

Vi vil nu betragte diffusion som en stokastisk proces på atomart niveau med atomare bevægelser i et materiale. Dertil anvender vi begrebet *tilfældig gang*. De forskellige trin i den tilfældige gang kan være uafhængige af de tidligere trin. Vi betragter tilfældig gang i tre dimensioner og kommer frem til et udtryk for middelvadratrodsforskydningen af gangen. Der foretages en gang på n trin med en fast længde d , hvor hvert trin er uafhængigt af det forrige. Hvis hvert trin beskrives med en vektor l_i , så er den samlede forskydningsvektor efter n trin givet ved,

$$\mathbf{L}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i. \quad (4.29)$$

Kvadratet af denne er givet ved,

$$|\mathbf{L}_n|^2 = \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \right) = \sum_{i=1}^n d_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} d_i d_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}. \quad (4.30)$$

Med alle trin af samme længde d har vi,

$$|\mathbf{L}_n|^2 = nd^2 \left(1 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \frac{1}{n} \cos \theta_{i,i+j} \right).$$

Summationen for j over $\cos \theta_{i,i+j}$ ved fast i giver middelværdien af cosinus af en tilfældig vinkel mellem det i 'te trin og de efterfølgende $(n-i)$ trin. Dette giver $\sum_{j=1}^{n-i} \frac{1}{n} \cos \theta_{i,j} = (n-i) \langle \cos \theta \rangle_i$ [8]. Når antallet af trin bliver større, stiger leddet nd^2 proportionalt, mens leddet med cosinus oscillerer omkring nul. Dvs. middelkvadratrodsforskydningen er givet ved,

$$\sqrt{|\mathbf{L}_n|^2} = \sqrt{nd}. \quad (4.31)$$

Vi betragter nu diffusionen som en stokastisk proces og kommer igen frem til et udtryk for middelkvadratrodsforskydningen ved diffusion i tre dimensioner. Der findes en diffusionsmængde M ved origo til tiden $t = 0$. Diffusionen af massen fordeler sig i en kugle fra origo. Her er koncentrationen i afstanden r fra origo til tiden t givet som,

$$C(r, t) = M \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt}}}{(4\pi Dt)^{3/2}}.$$

Her er $M = \int_0^\infty 4\pi r^2 C(r, t) dr$, hvilket giver den normaliserede sandsynlighedstæthed,

$$F(r, t) = \frac{4\pi r^2 C(r, t)}{M} = \frac{r^2}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}. \quad (4.32)$$

Middelkvadratet er så givet ved følgende:

$$\langle R^2 \rangle \equiv \int_0^\infty r^2 F(r, t) dr = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}(Dt)^{3/2}} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr. \quad (4.33)$$

Med brug af substitutionen $z^2 = \frac{r^2}{4Dt}$ og ved brug af udtryk (C.2) opnår vi,

$$\langle R^2 \rangle = \frac{16Dt}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty z^4 e^{-z^2} dz = \frac{16Dt}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = 6Dt, \quad (4.34)$$

som giver en middelkvadratrodsforskydning på formen,

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{6Dt}. \quad (4.35)$$

Hvis de to udtryk for middelkvadratrodsforskydningen repræsenterer den samme diffusionsforskydning vil man opnå en sammenhæng mellem den tid t , det tager at udføre n trin i en tilfældig gang. Ved at sætte udtryk (4.31) og udtryk (4.35) lig hinanden og anvende definitionen af den atomare hoppefrekvens som $\Gamma = n/t$ opnår vi for diffusionskoefficienten,

$$D = \frac{1}{6} \Gamma d^2 \quad (4.36)$$

I krystaller giver strukturen begrænsninger på diffusionen. Her er forskydningstrinene begrænset til bestemte retninger, der stemmer overens med gitterstrukturen i krystallen. For hvert forskydningstrin \mathbf{l}_i er der en specifik hoppefrekvens Γ_i . Ved hvert trin har et diffunderende

atom mulighed for at bevæge sig til en af de nærmeste nabopositioner. Antallet af nærmeste nabopositioner for atomet i en gitterposition er Z . Den totale hoppefrekvens for en given krystalstruktur med Z nærmeste nabopositioner er givet som,

$$\Gamma_{total} = \sum_{i=1}^Z \Gamma_i. \quad (4.37)$$

Betragter vi de kubiske krystalstrukturer, har den simple kubiske struktur $Z_{sc} = 6$, mens bcc- og fcc-strukturerne hhv. har $Z_{bcc} = 8$ og $Z_{fcc} = 12$. I et tidsinterval t foretager et atom n trin med n_i trin i retningen \mathbf{l}_i . Den totale forskydning er da givet ved,

$$\mathbf{L}(y) = \sum_{i=1}^Z n_i \mathbf{l}_i. \quad (4.38)$$

For kubiske krystaller er de specifikke hoppefrekvenser ækvivalente, dvs. $\Gamma_{tot} = Z\Gamma_i = n/t$. Vi har middelkvadratformskydningen givet som,

$$\langle |\mathbf{L}|^2 \rangle = nd^2 = Z\Gamma_i d^2 t. \quad (4.39)$$

De tre kubiske strukturer har forskellig hoppelængde. For sc strukturen er $d^2 = a^2$, hvor a er gitterparameteren. For bcc er $d^2 = \frac{3}{4}a^2$, mens der for fcc gælder $d^2 = \frac{1}{2}a^2$. Sammen med Z for de forskellige kubiske strukturer gælder der, at $Zd^2 = 6a^2$, så $\langle |\mathbf{L}|^2 \rangle = 6\Gamma_i a^2 t$. Ved brug af udtryk (4.35) har vi for de kubiske krystalstrukturer diffusionskoefficienten $D = \Gamma_i a^2 = \frac{1}{6}\Gamma_{tot} d^2$, hvilket også er opnået i udtryk (4.36).

Hvis der i den tilfældige gang er afhængighed af de forrige trin vil middelkvadratformskydningen være mindre effektiv med en faktor f kaldet *korrelationsfaktoren*, så $D = f\Gamma_i a^2$.

4.5 Diffusionsmekanismer

Selvom diffusion generelt bygger på tilfældig bevægelse, afhænger denne af hoppefrekvensen og hoppelængden i det pågældende materiale. Derudover afhænger det af størrelsen af de diffunderende atomer i forhold til atomerne i gitteret. Der ses her på diffusion af relativt små atomer og på diffusion af atomer på størrelse med atomerne i gitteret.

4.5.1 Interstitiel diffusion

Når de diffunderende atomer er små i forhold til gitteratomerne, kan atomerne hoppe fra en interstitiel position mellem gitteratomerne til en anden. De interstitielle positioner bestemmes af geometrien i gitteret. Et diffusionsatom, der er placeret i en interstitiel position vil mærke frastødning fra de nærmeste gitteratomer. Denne frastødning bliver større, når diffusionsatomet forskydes i forhold til ligevægtspositionen. Et saddelpunktplan er defineret som det plan, hvor forvrængning af gitteret og frastødningskræfterne under en diffusionsforskydning er størst. Når et diffusionsatom prøver at diffundere fra sin interstitielle position til en naboliggende interstitiel position møder atomet en modstand i saddelpunktplanen med en maksimal frastødende kraft fra det omkringliggende gitter. Den energibarriere, der kræves for

at bryde igennem saddepunktplanen, afhænger af den lokale belastning i gitteret, som afhænger af gittergeometrien og dimensionerne af diffusionsatomet. Diffusionsatomet skal have en energi, der kan overvinde energibarrieren, for at kunne diffundere i gitteret. Sandsynligheden for, at et atom kan overvinde saddepunkt-energibarrieren, dvs. overvinde gittermodstanden i saddepunktplanerne, er givet ved Boltzmanns energifordeling. At diffusionsatomerne skal overkomme en energibarriere for at kunne diffundere, gælder for alle diffusionsmekanismer.

4.5.2 Substitutdiffusion

For diffusionsatomer på størrelse med gitteratomerne forekommer en diffusionsmekanisme baseret på ubesatte gitterpositioner. Diffusion foregår ofte, hvor en anden slags atomer end gitteratomerne diffunderer rundt i krystallet, men gitteratomer kan også diffundere i krystallet, hvilket kaldes *selvdiffusion*. Ubesatte gitterpositioner er defekter i gitteret opstået pga. af opvarmning af krystallen, så gitteret begynder at vibrerer. På denne måde kan der ske en blanding af atomerne. Udveksling af en ubesat position med et af de nærmeste naboatomer kræver en lokal forvrængning af gitteret. Her betragtes et *aktiveringsvolumen*, som er et mål for den gitterudvidelse, der giver plads til udveksling mellem diffusionsatom og den ubesatte position. Der kræves igen en energi for at udvekslingen kan forekomme. Aktiveringsvolumenet er ofte så stort, at den energi, der kræves for forvrængning af gitteret for store diffusionsatomer er større end den energi, der skal til for interstitiel bevægelse af små diffusionsatomer. Dette betyder, at interstitiel diffusion har en højere diffusionsrate end substitutdiffusion. Diffusionsåbningens diameter i en fcc-struktur er omkring $\frac{3}{4}$ af gitteratomernes diameter, og der kræves derfor en betydelige energi, for at der kan ske en udveksling. Samtidig med at der skal være energi til udvidelse af diffusionsåbningen, skal diffusionsatomet have en tilstrækkelig kinetisk energi og impulsen i retning af den ubesatte position for at udvekslingen kan forekomme. Det sidste kræver en meget større energi end udvidelse af diffusionsåbningen.

4.6 Diffusionskoefficient

Sandsynligheden for, at et diffusionsatom i krystallet ved temperatur T kan opnå en *diffusionsaktiveringsenergi* $E_{diff} \gg k_B T$, er givet ved,

$$p = e^{-\frac{E_{diff}}{k_B T}}. \quad (4.40)$$

Vi ser, at sandsynligheden for diffusion afhænger af en aktiveringsenergi for diffusion samt krystallets temperatur. Hvis D_0 er diffusionskoefficienten ved en diffusionsenergi på $E_{diff} = 0\text{eV}$, så er diffusionskoefficienten givet på Arrhenius form,

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{diff}}{k_B T}}. \quad (4.41)$$

Mobiliteten under diffusionen afhænger af den opnåede middelhastighed inden i materialet for atomer påvirket af en netto kraft. Denne kraft kan være dannet af mikroskopiske vekselvirkninger inden i materialet. I ligevægt vil der ikke være nogen kraft, der påvirker atomerne, og disse bliver i ligevægten. Diffusionskræfter opstår spontant inden i materialet og kan generelt beskrives som gradienten af et potential. Diffusionskraften for komponent i i et materiale

kan beskrives ved gradienten af det kemiske potential μ_i forbundet med den uhomogeniserede koncentration som,

$$\mathbf{F}_i^{diff} = -\nabla\mu_i(\mathbf{r}). \quad (4.42)$$

Det ses heraf, at det kemiske potential har indflydelse på diffusionen, og det har også indflydelse på den fri energi i materialet.

4.7 Diffusion i legeringer

Vi vil her betragte diffusion i legeringer, der er fortyndede, dvs. der er forholdvist få diffusionsatomer. Vi betragter hertil et krystal med fcc-struktur. I legeringen vil der foregå substitutdiffusion, og vi betragter hertil først diffusionskoefficienten i et fcc-gitter. Diffusionskoefficienten er for kubiske krystaller givet ved $D = \frac{1}{6}\Gamma_{tot}d^2$. For fcc-strukturen er $d^2 = \frac{1}{2}a^2$. For at et gitteratom kan diffundere, kræver det en ubesat position blandt de 12 nærmeste naboer. Hvis C_v er brøkdelen af ubesatte positioner i krystallet, er sandsynligheden for, at et gitteratom har en ubesat nærmeste naboposition i fcc-krystallen, givet ved,

$$p_v = ZC_v = 12C_v \quad (4.43)$$

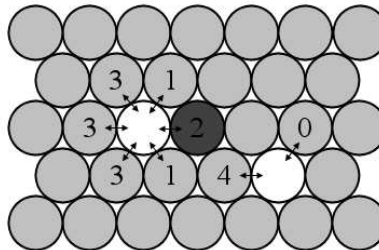
Den totale hoppefrekvens i fcc-strukturen er så givet af denne sandsynlighed og den totale hoppefrekvens for en ubesat position,

$$\Gamma_{tot} = p_v\Gamma_v = 12C_v\Gamma_v. \quad (4.44)$$

Vi har deraf følgende for diffusionskoefficienten for substitutdiffusion i fcc-krystaller:

$$D_{fcc} = \frac{a^2}{12}p_v\Gamma_v = a^2C_v\Gamma_v. \quad (4.45)$$

Diffusion i fortyndede legeringer bestående af to komponenter er en mere kompleks proces end selvdiffusion i et rent materiale. Vi betragter hertil diffusion af en opløsning i et fast stof med en ordnet gitterstruktur. I legeringer kan der være op til 5 forskellige udvekslingstyper mellem ubesatte positioner, opløsningsatomer og gitteratomer. For hver af de fem udvekslingstyper er der en hoppefrekvens, som har indflydelse på diffusionen. De fem hoppefrekvenser og de forskellige udvekslingstyper ses i figur 4.5 og er opsummeret i tabel 4.1.



Figur 4.5: Illustration af de fem udvekslingstyper mellem ubesatte positioner, opløsningsatomer og gitteratomer i en fcc(111)-plan. De lyse kugler er gitteratomer, mens de mørke er opløsningsatomer. De hvide kugler er ubesatte positioner.

Γ_0	Udveksling mellem gitteratom og ubesat position udover de nærmeste naboer omkring opløsningsatomet.
Γ_1	Udveksling mellem gitteratom og ubesat position, der er nærmeste naboer til opløsningsatomet (ikke-dissociation).
Γ_2	Udveksling mellem opløsningsatom og ubesat position.
Γ_3	Udveksling mellem gitteratom og ubesat position, hvor den ubesatte position separeres fra opløsningsatomet (dissociation).
Γ_4	Udveksling mellem gitteratom og ubesat position, hvor den ubesatte position og et opløsningsatom bliver nærmeste naboer.

Tabel 4.1: Hoppefrekvens og udvekslingstype.

Diffusionskoefficienten for bevægelse af opløsningsatomer ved udveksling med ubesatte positioner er for en fcc-krystal generelt givet ved,

$$D = f \frac{a^2}{12} p_v \Gamma_2. \quad (4.46)$$

Der forekommer binding mellem opløsningsatomet og den ubesatte position, hvis association sænker krystallets fri energi. Med C_v som brøkdelen af enkelte ubesatte positioner, så er sandsynligheden for at finde en ubesat position ved siden af et opløsningsatom givet ved,

$$p_v = C_v e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (4.47)$$

hvor ΔE er den bindende fri energi mellem opløsningsatomet og den ubesatte position.

Hvis det antages, at der allerede er en ubesat position ved siden af opløsningsatomet, er sandsynligheden, p_2 , for, at den ubesatte position udveksler med opløsningsatomer, givet ved brøken mellem dens hoppefrekvens Γ_2 og summen af alle de mulige udvekslingstypers hoppefrekvenser,

$$p_2 = \frac{\Gamma_2}{4\Gamma_1 + \Gamma_2 + 7\Gamma_3}. \quad (4.48)$$

Udveksling mellem en ubesat position og et gitteratom har en større sandsynlighed end ovenstående mellem ubesat position og opløsningsatom. De forskellige sandsynligheder kan bruges til at estimere korrelationsfaktoren f , hvor ubesatte positioner binder til opløsningsatomer i fcc-krystalen. Korrelationsfaktoren er approksimeret ved *Lidiards model* som,

$$f \simeq \frac{2\Gamma_1 + 7\Gamma_3}{2\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 7\Gamma_3}. \quad (4.49)$$

Γ_0 og Γ_4 indgår ikke i udtrykket, da disse ikke har indflydelse på forskydningen af opløsningsatomet.

Del II

Eksperiment

Kapitel 5

Indledning til eksperiment

Vi har til formål at undersøge en tynd metalfilm bestående af først et antal monolag Ag og derefter mellem 5 og 7 monolag Pd deponeret på et Ru(0001)-substrat. Det ønskes at undersøge filmens udvikling ved opvarmning af filmen ved brug af fotoelektronspektroskopi. Vi vil dertil betragte toppen af $3d_{5/2}$ kerneniveauet for Ag og Pd samt den tynde films valensbånd. Vi vil deraf opnå viden om, hvordan Ag diffunderer op igennem Pd-lagene, og kan endvidere vurdere, hvornår blandingen af de to metaller er størst i forbindelse med legeringsdannelse. Der bruges et Ru(0001)-substrat, da det er observeret, at der ikke sker diffusion af adsorbaterne ind i substratet. Dertil foregår diffusionen kun i den tynde film, hvilken er den vi vil undersøge. Data for de tre materialer er placeret i bilag A.

5.1 Systembeskrivelse

Systemet består af et substrat af ruthenium (Ru) med orientering (0001) i en hcp-struktur. Ovenpå substratet deponeres en tynd film bestående af de to metaller sølv (Ag) og palladium (Pd) begge med fcc-struktur. Strukturen af en overfladen med (0001)-retning i hcp-strukturen er sekskantet, hvilket også er tilfældet for en overflade med fcc(111)-struktur. Der vil derfor være størst overensstemmelse mellem substrat og lagene i den tynde film, hvis lagene har en (111)-struktur. Der vil også være større vekselvirkning mellem Ru(0001) og fcc(111)-strukturen i forhold til fcc(100) og fcc(110) og vil derfor energimæssig være mest favorabel. Afstanden mellem gitterpunkterne i (111)-strukturen er for de to materialer,

$$d_{Ag}^{(111)} = \frac{4,09\text{\AA}}{\sqrt{2}} = 2,89\text{\AA},$$
$$d_{Pd}^{(111)} = \frac{3,89\text{\AA}}{\sqrt{2}} = 2,75\text{\AA}.$$

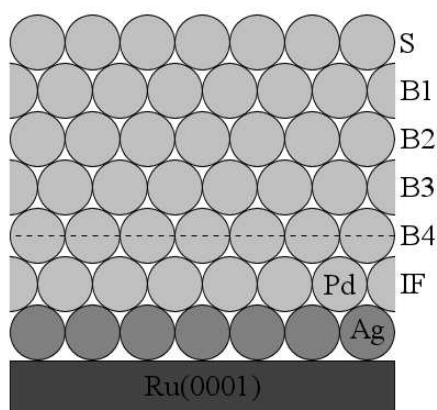
For Ru er afstanden mellem to gitterpunkter i sammen plan $d_{Ru} = 2,71\text{\AA}$. Denne ses at passe nogenlunde overens med afstanden mellem gitterpunkter i Pd(111). Den procentvis afvigelse mellem disse er,

$$\frac{d_{Pd}^{(111)} - d_{Ru}}{d_{Ru}} \cdot 100\% = 1,5\%.$$

Tilsvarende for Ag er der en procentvis afvigelse på 6,7%, hvilket er betydeligt større end for Pd. Dvs. der er en større overensstemmelse mellem gitterstrukturen for Pd(111) og gitterstrukturen for Ru(0001), end der er for Ag(111). På grund af den bedre overensstemmelse vil vekselvirkning mellem Pd og Ru være større end vekselvirkningen mellem Ag og Ru, så Pd er mere villig til at binde sig til Ru(0001)-substratet end Ag. Dette betyder, at hvis der først deponeres lag af Ag-atomer på Ru(0001)-substratet og derefter lag af Pd-atomer, så vil Ag-atomer diffundere ind i Pd lagene op mod overfladen, mens Pd-atomer diffunderer ned mod Ru(0001)-grænsefladen ved opvarmning af den tynde film. For den omvendte proces med Pd først vil dette ikke forekomme, og her forekommer ingen blanding mellem lagene af Ag og Pd. Det er derfor mest interessant at undersøge den første situation med Ag deponeret først på Ru(0001)-substratet. Da atomdiameteren for Ag er omkring 5% større end for Pd, er der mulighed for legeringsdannelse mellem de to metaller, hvis de blandes. Endvidere vil n være omkring for 1 for en Ag-Pd legering, hvilket giver den en fcc-struktur.

Diffusionsraten er afhængig af temperaturen, og denne stiger med stigende temperatur. Yderligere vil systemet søge mod sin ligevægtstilstand afhængig af temperaturen. Ved en opvarmning af den tynde film til en given temperatur vil der derfor ske yderligere diffusion, hvor Ag-atomer bevæger sig op mod overfladen, mens Pd-atomer bevæger sig ned mod Ru(0001)-grænsefladen. Dette fortsætter, indtil ligevægten er opnået for den givne temperatur, hvor der ingen netto diffusion er. For at kunne karakterisere diffusionen af Ag op igennem Pd-lagene mod overfladen og Pd ned mod Ru(0001)-grænsefladen er det nødvendigt, at der ikke sker diffusion ned i substratet. Diffusionen skal kun foregå i de deponerede lag. Dette er opfyldt for Ru(0001)-substratet, som anvendes, da der er passende overensstemmelse med de implicerede materials gitterstrukturer og Ru(0001).

Bindingsenergiene for elektronniveauerne i atomerne i et materiale afhænger af omgivelserne. Hvis omgivelserne ændrer sig, vil der forekomme et bindingsenergiskift af energiniveauerne. Ved diffusion af Ag og Pd i den tynde film sker der en ændring af omgivelserne, da der sker en blanding mellem Ag og Pd. De forskellige ligevægtstilstande i systemet med den tynde Pd/Ag film, vil derfor kunne følges ved at betragte udviklingen af bindingsenergien af et elektronniveau for metallerne som funktion af temperaturen.



Figur 5.1: En illustration af en tynd film med 1 ML Ag og 6 ML Pd. Pd-lagene kan deles op i et overfladelag (S), fire bulklag (B) og et grænsefladelag (IF).

Vi skal undersøge udviklingen af en tynd film bestående af Pd og Ag under en opvarmning med stigende temperatur indtil desorption af Ag. Den tynde film deponeres på et Ru(0001)-substrat. I vores undersøgelse vil vi betragte de to metalleres $3d_{5/2}$ kerneniveau. Her vil vi betragte intensitet, bindingsenergiskift og FWHM for toppen i $3d_{5/2}$ spektrene fra fotoelektron-spektroskopi. Yderligere vil udviklingen af valensbåndet for den fælles tilstandstæthed (DOS) af den tynde Pd/Ag film analyseres. Det er ønsket at skabe en tynd film bestående af først 1 ML Ag på Ru(0001) og derefter 5-7 ML Pd ovenpå. På figur 5.1 ses en skitse af en tynd film med 1 ML Ag og 6 ML Pd på et Ru(0001)-substrat.

Ideelt vil der under deponeringen være fuld adskillelse mellem Pd og Ag lagene - dvs. ingen diffusion imellem dem. Dette er dog ikke tilfældet, og der forventes indrediffusion ved deponeringen af Pd ovenpå Ag-laget. Dette vil kunne observeres ved energiskift i kerneniveauerne efter deponeringen. Der ønskes, at opnå viden om, hvornår diffusionen starter, hvornår Ag begynder at segregere på overfladen og desorbere fra overfladen. Endvidere ønskes viden om, hvornår blandingen mellem Ag og Pd er størst.

Hvis man undersøger et atom vil der være et diskret energiniveau for hver elektrontilstand. Hvis man i stedet for undersøger et fast stof med flere lag af atomer, vil energiniveauet være splittet op, da atomer i forskellige lag i det faste stof har forskellige omgivelser. Det gælder især bulkatomer overfor overfladeatomer, da overfladeatomerne mangler bindinger ud i vakuum og derfor har ændret deres indbyrdes position. Dvs. der må forventes to toppe for Ru(0001) $3d_{5/2}$ kerneniveauet svarende til et bulk- og et overfladebidrag med forskellig bindingsenergi. Det samme forekommer i den tynde film.

Med 1 ML Ag forventer vi i starten en top for $3d_{5/2}$ kerneniveauet, men som Ag diffunderer ind i Pd-lagene, er det muligt med flere bidrag til toppen. Med 6 ML Pd vil der være 6 bidrag til toppen for Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauet. Energiskiftet mellem bidragene er dog så lille, at det ikke er muligt at skelne alle bidragene fra hinanden. For Ag er det mulig at inddele toppen i et bidrag for overfladen og et bidrag for bulken af den tynde film. Toppen for Pd $3d_{5/2}$ vil vi kunne dele op i tre bidrag. Vi vil følge udviklingen af $3d_{5/2}$ kerneniveauet for Ag og Pd under diffusionsforløbet, og lave en analyse af processen.

Når alle Ag-atomerne er diffunderet ud på overfladen, vil en yderligere opvarmning bevirke i desorption af Ag-atomerne. Raten af desorption afhænger reciprok af levetiden τ af atomerne på overfladen og skrives også på Arrheniusform som,

$$k_{des} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}}.$$

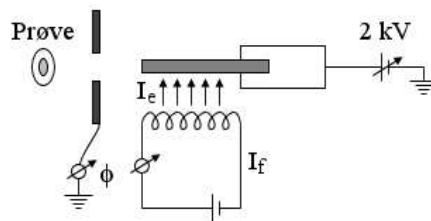
Kapitel 6

Udstyr

Eksperimentet er udført ved synkrotronen ASTRID ved Århus universitet. Fordelen ved brug af *synkrotronstråling* er, at der konstant udsendes fotonstråling med et kontinuert energispektrum. Dertil kan man udvælge den ønskede fotonenergi og foretage målinger i lange tidsintervaller. I dette kapitel vil vi beskrive det anvendte udstyr. Første nævnes kort princippet bag deponeringsudstyret. Fotonkilden bestod af synkrotronstråling fra synkrotronen ASTRID, og der beskrives her nogle af de mest basale egenskaber ved synkrotronstråling. Til udvælgelse af en bestemt fotonenergi til fotoemissionsprocessen blev en sfærisk gitter monokromator af typen FM-SGM anvendt. Efter udsendelse af fotoelektroner blev disse sendt igennem en energianalysator. Denne bestod af en SCIENTA SES-200 med $r_0 = 200\text{mm}$ givet ved en koncentriske hemisfærisk analysator. Foran denne var placeret et elektrostatisk linsesystem til fokusering af elektronerne mod analysatorens indgang. Ved analysatorens udgang var placeret en elektrondetektor givet ved en kanalplade inddelt i 50 forskellige energiområder.

6.1 Deponeringsudstyr

Til deponering af metallerne Ag og Pd anvendes et udstyr, som har en beholder med fire lommer indeholdende hver sit materiale i form som en pind tilsluttet et elektrisk styreapparat. På figur 6.1 ses en skitse af princippet bag deponeringsudstyret.



Figur 6.1: Skitse af princippet bag deponeringsudstyret. Pinden er tilsluttet en spændingskilde, og parallelt med pinden er der placeret glødetråd. Der udsendes elektroner fra glødetræden. Disse kolliderer med pinden, og atomer fra pinden bliver løsrevet.

Der sættes en spænding på $U = 2kV$ over pinden, så pinden har positiv spænding i forhold til glødetråden. Der er placeret en glødetråd parallelt med pinden. Der sættes en strøm I_f gennem glødetråden, så denne opvarmes. Ved en given strøm gennem glødetråden bliver temperatur så høj, at der udsendes elektroner fra glødetråden med en strøm I_e . Disse elektroner bevæger sig hen mod pinden pga. den positive spænding påtrykt pinden. Ved kollision mellem elektronerne og atomerne i pinden, vil atomerne blive slået løs fra pinden. Disse atomer sendes derefter gennem en lille åbning i lommen hen mod prøven med en fluks på ϕ .

6.2 Synkrotronstråling

Det skal være muligt at ændre fotonenergien under eksperimentet. Dette kan opnås med en synkrotron. Dette afsnit er primært baseret på [21].

Vi betragter en ladet partikel bevægende med en konstant hastighedsvektor. Partiklerne kan være elektroner, positroner eller ioner. Med antagelse af et koordinatsystem, der også bevæger sig med samme hastighed som partiklen, vil partiklen være i hvile i dette system. De elektriske feltlinier fortsætter radially ud af i det uendelige, og der forekommer ingen stråling. Hvis partiklen accelereres i et tidsinterval Δt , bevæger denne sig i forhold til det bevægende koordinatsystem, der stadig har samme hastighedsvektor. Dette bevirker til en forvrængning af det radiale elektriske felt i en radius $c\Delta t$ fra startpositionen, hvor feltlinierne arrangerer sig til den nye ladningsposition. Forvrængningen bevæger sig ud af med lysets hastighed, og da lysets hastighed er endelig, resulterer dette i udsendelse af stråling.

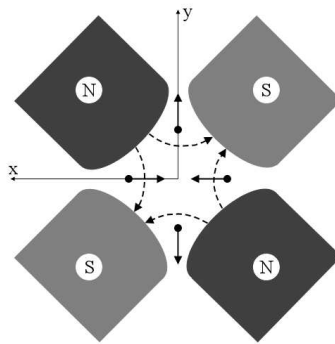
6.2.1 Acceleratorsystemet

Acceleratorsystemet består af det udstyr, der producerer de meget relativistiske partikler. En synkrotron er en accelerator, hvor accelerationen foregår ved hjælp af et radiofrekvens-felt (rf), og der er transversal fokusering ved kvadrupolmagneter [15]. Partiklerne bliver relativistiske, når deres energi E bliver større end $m_0c^2 \sim 512000eV$, hvor m_0 er partiklens hvilemasse. For yderligere anvendelighed af synkrotronstråling ønskes en kontinuert udsendelse af fotoner, hvilket opnås i en lagerring. Denne består af en accelerator formet som en lukket kreds. Partiklerne bevæger sig rundt i lagerringen med en konstant energi. Partiklerne bliver afbøjet ved passage gennem et magnetfelt og udsender elektromagnetisk stråling langs tangenterne på afbøjningskurven. Denne stråling kan udtrækkes af ringen gennem lange rør, kaldet *strålerør*. Ved udsendelse af stråling mister partiklerne noget af deres energi. Strålestrømmen for partiklerne er givet ud fra deres ladning, q , antallet af partikler i lagerringen, N_p , og omgangsfrekvensen, f_o , og denne aftager i forbindelse med tab af elektroner i lagerringen.

Acceleratorsystemet består af forskellige instrumenter for opnåelse af en partikelstråle samt bevarelse af denne. Injektionssystemet leverer accelererede partikler til lagerringen. Systemet består af en partikelkilde, en lavenergi accelerator og en synkrotronforstærker, der accelererer de lavenergetiske partikler til den højere energi, der skal bruges i lagerringen. De højenergetiske partikler overføres derefter til lagerringen. For at opnå en høj intensitet i lagerringen injiceres mange pulser af partikler. Partiklerne skal være indkapslet i et vakuumkammer med et tryk under $10^{-9}mbar$. Dette er for at undgå store tab af partikler ved kollision med restgasatomer. Da fotonstråling, der rammer vakuumkammerets vægge, skaber desorption af gasatomer fra

væggene, skal der uafbrudt pumpes på systemet.

Partiklerne skal bevæge sig rundt i den lukkede lagring. Dertil bruges afbøjningsmagneter til at afbøje partikelstrålen, hvor samtidig synkrotronstrålingen bliver udsendt. Partikelstrålen følger en cirkulær bane gennem en afbøjningsmagnet. Ved at placere 4 afbøjningsmagneter i en passende opstilling vil partikelstrålen bevæge sig rundt i lagringen. Afbøjningsvinklen afgør geometrien af lagringen. En typisk lagring er ikke cirkulær, men har mellem afbøjningsmagneterne lige sektioner til de optimerende komponenter. En af disse komponenter er kvadrupolmagneten, der sørger for transversal fokusering af partiklerne. Disse magneter fokuserer de partikler, der afviger fra den ideelle bane rundt i lagringen. Dermed får partikelstrålen længere levetid. Magneten består af fire poler, to nordpoler og to sydpoler placeret skiftevis i en lukket kreds, hvilket er illustreret på figur 6.2.



Figur 6.2: En kvadrupolmagnet med feltforløbet indtegnet med stiplede pile. Magneten har to nordpoler og to sydpoler placeret i en lukket kreds. Kræfter på en negativ ladet partikel, der har retning ind igennem kvadrupolen, er vist med pile. [15]

Med x - og y -retningen som hhv. den horisontale og vertikale transversale bevægelsesretning er kræfterne virkende på en negativ ladet partikel med retning igennem kvadrupolen konstante. Ved brug af Newtons anden lov kan man opstille udtryk for den transversale bevægelse i forhold til z -koordinaten. Der opnås en quasi-harmonisk bevægelse, så partiklen oscillerer omkring den centrale bane og fokuseres i den transversale retning [15]. Partiklerne i lagringen har forskellig energi, så disse fokuseres ikke ens, hvilket giver kromatisk afvigelse. Til at reducere denne afvigelse anvendes sekstupolmagneter.

Synkrotronstrålingen kan tilpasses til brugerens formål. Dertil indsættes forskellige elementer i de lige sektioner langs partikelbanen. Elementerne er magneter bestående af flere poler med modsat polaritet - se figur 6.3.

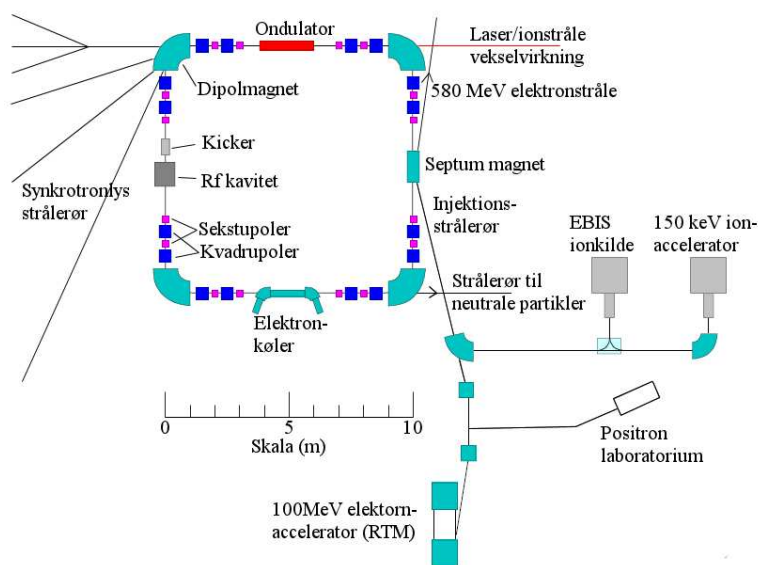


Figur 6.3: Skitse af en wiggler med flere modsatrettede poler. Partikelstrålen foretager dermed oscillationer ned igennem wiggleren og udsender dermed fremadrettet fotonstråling.

Der er tre typer af denne slags magnet, der kaldes en *wiggler*. Den første magnettype producerer højintensiv stråling med en fotonenergi, der overgår den energi tilgængelig fra afbøjningsmagneterne. Wigglere består af mange poler og øger den totale fotonfluks med en faktor lig antallet af poler. En anden magnet skifter bølgelængden af fotonenergien. Denne wigglermagnet har tre poler, hvor der er et stærkt felt på polen i midten. Derved kan der opnås høje fotonenergier. Den sidste wiggler magnet her et svagt felt og kaldes en *ondulator*. Denne giver høj lysstyrke og næsten monokromatisk stråling.

Partiklerne skal cirkulere i mange timer ved en konstant energi i lagringen og producere synkrotron stråling. Partikelenergien holdes konstant, men der forekommer energitab fra produktionen af synkrotronstråling. Dette energitab skal kompenseres ved en tilsvarende acceleration. I adskillige kaviteter langs banen er der indsat et elektriske felt, der accelererer partiklerne, så de får tilført en kinetisk energi svarende til tabet fra udsendelse af synkrotronstråling. Det elektriske felt oscillerer med en frekvens af størrelsesordenen 500MHz . Brugbar acceleration forekommer kun, når partiklerne passerer gennem kaviteten til en specifik tid, hvilket opdeler partikelstrålen i bundter. Afstanden mellem bundterne er givet ved et heltalsmultiplum af rf-bølgelængden, hvilket også skal være gældende for omkredsen af partikelbanen.

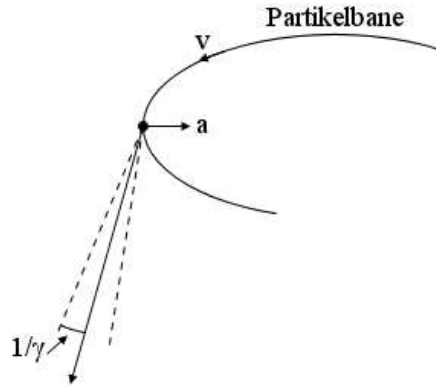
På figur 6.4 ses en principskitse af synkrotronen ASTRID ved Aarhus Universitet. Denne har 4 90° afbøjningsmagneter, hvilket giver en samlet afbøjning på 360° , så de ladede partikler bevæger sig rundt lagringen. På hver side af afbøjningsmagneten er der to kvadru- og sekstupoler. ASTRID kan både lagre ioner og elektroner. Ved lagring af ioner køles strålen af en kold elektronstråle, og på denne måde er det muligt at ændre *emittansen*, som normalt ellers er bevaret langs banen.



Figur 6.4: Principskitse af synkrotronen ASTRID ved Aarhus Universitet [15].

6.2.2 Teori for synkrotronstråling

En observatør er placeret i det faste \mathcal{O} -system, mens partikler bevæger sig med relativistisk hastighed rundt i lagerringen. I forbindelse med en afbøjningsmagnet bliver partiklerne accelereret i forhold til det bevægende \mathcal{O}^* -system. Af udtryk (E.11) for Lorentzkraften skaber kraften fra magnetfeltet en acceleration af partiklen vinkelret på hastighedsvektoren. Accelerationen skaber endvidere et elektrisk felt parallelt med accelerationen. Strålingen, der bliver sendt ud, udbreder sig vinkelret på accelerationen tangentielt til elektronbanen, og med Dopplerskiftet udbreder strålingsfeltet sig i en kegle fra elektronen - se figur 6.5.



Figur 6.5: Udsendelse af fotonstråling ved afbøjning af partikler tangentielt til afbøjningspunktet. For relativistiske partikler udbreder fotonstrålen sig i en kegle med åbningsvinklen $\frac{1}{\gamma}$ omkring centrallinien.

Åbningsvinklen af dette kegleområde er en afgørende faktor for anvendelsen af synkrotronstråling. I \mathcal{O}^* -systemet er θ^* givet som åbningsvinklen mellem lysstrålens udbredelsesretning \mathbf{n} og tangentretningen i et givet punkt på partikelbanen. Denne kan antage værdier i området $-\frac{\pi}{2} < \theta^* < \frac{\pi}{2}$. Den tilsvarende vinkel θ i \mathcal{O} -systemet er for udsendelse af fotoner fra relativistiske partikler meget smallere. Vektoren $\mathbf{n}^* = (n_x^*, n_y^*, n_z^*)$ beskriver udbredelsesretningen af lysstrålen. Dopplereffekten får lysets frekvens til at synes større for observatøren i det faste system med en faktor $\gamma(1 + \beta n_z^*)$ - se udtryk (D.9) - med bevægelse i z -retningen. Effekten kan mindskes ved at øge θ^* . Vi har derfor $n_z^* = \cos \theta^*$. Vi har $n_x^{*2} + n_y^{*2} = \sin^2 \theta^*$, og i observatør-systemet er $n_x^2 + n_y^2 = \sin^2 \theta \approx \theta^2$, da $\theta \ll 1$ pga. de relativistiske partikler. Vi har fra udtryk (D.8) og udtryk (D.9),

$$n_x = \frac{\omega^*}{\omega} n_x^* = \frac{n_x^*}{\gamma(1 + \beta n_z^*)},$$

$$n_y = \frac{n_y^*}{\gamma(1 + \beta n_z^*)}.$$

Dette giver for vinkelfordelingen i observatørens referencesystem.

$$\theta \approx \frac{\sin \theta^*}{\gamma(1 + \beta \cos \theta^*)}. \quad (6.1)$$

For $\theta^* = \frac{\pi}{2}$ er vinkelåbningen i det faste referencesystem $\theta \approx \frac{1}{\gamma}$, mens den for $\theta^* = -\frac{\pi}{2}$ er $\theta \approx -\frac{1}{\gamma}$. Dvs. synkrotronstrålingen spreder sig ud i en vinkel på $\frac{2}{\gamma}$. For relativistiske

partikler er $\gamma \gg 1$, så åbningsvinklen er meget lille. Dette giver en stor fremadrettet form af synkrotronstrålingen for relativistiske partikler i lagerringen.

Det elektriske felt bevæger sig forbi en observatør, som oplever en puls af det elektriske felt, hver gang et bundt af partikler passerer igennem det magnetiske felt. Pulsene giver et diskret strålingsspektrum, hvor pulsene består af bundter af elektroner. Ved at variere elektronens energi og bane gennem magnetfeltet udbredes de diskrete linier, så der opnås et kontinuert spektrum.

Vi vil i det følgende beskrive effekten og spektret for synkrotronstråling. Til beskrivelse af effekten benyttes *Poyntingvektoren*, som er givet ud fra det elektromagnetiske felt. Poyntingvektoren er givet ved,

$$\mathbf{S} = c^2 \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}.$$

Det elektriske og magnetiske felt er vinkelret på hinanden og begge vinkelrette på udbredelsesretningen $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}$. Af udtryk (2.12) og udtryk (2.13) opnået ved antagelse af planbølger, har vi,

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = c\mathbf{B},$$

og deraf kommer Poyntingvektoren på formen,

$$\mathbf{S} = c\epsilon_0 \mathcal{E}^2 \mathbf{n}. \quad (6.2)$$

Med accelerationen langs partiklens hastighedsvektor skales den tværgående komponent af E-feltet som $\sin \theta^*$, mens det for acceleration vinkelret på hastigheden skales som $\cos \theta^*$. Det elektriske felt kan skrives på formen,

$$\mathbf{E}^* = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q\mathbf{a}^*}{c^2 r} \sin \theta^*. \quad (6.3)$$

Strålingseffekten opnås nu ved at integrere Poyntingvektoren over en lukket flade. Vi har med $\mathbf{n}^* \cdot d\mathbf{A}^* = r^2 \sin \theta^* d\theta^* d\phi^*$ effekten,

$$\begin{aligned} P^* = P &= \int \mathbf{S}^* \cdot d\mathbf{A}^* = \frac{q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3} a^{*2} \int \frac{\sin \theta^{*2}}{r^2} \mathbf{n}^* \cdot d\mathbf{A}^* \\ &= \frac{q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3} a^{*2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta^{*3} d\theta^* d\phi^* \\ &= \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 c^3} a^{*2} \int_0^\pi \sin \theta^{*3} d\theta^* \\ &= \frac{2}{3} \frac{q^2}{4\pi \epsilon_0 c^3} a^{*2} \\ &= \frac{2}{3} r_c \frac{mc^2}{c^3} a^{*2}, \end{aligned} \quad (6.4)$$

hvor $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} = r_c mc^2$ med r_c som den klassiske partikelradius. Af udtryk (D.6) for \mathbf{a}^{*2} får vi for effekten i \mathcal{O} -systemet,

$$P = \frac{2}{3} r_c mc \gamma^6 \left[\dot{\boldsymbol{\beta}}^2 - (\dot{\boldsymbol{\beta}} \times \dot{\boldsymbol{\beta}})^2 \right]. \quad (6.5)$$

Ved opdeling i en parallel og vinkelret accelerationskomponent, $\dot{\boldsymbol{\beta}} = \dot{\boldsymbol{\beta}}_{\parallel} + \dot{\boldsymbol{\beta}}_{\perp}$, opnår vi strålingseffekten for parallel og tværgående acceleration,

$$P_{\parallel} = \frac{2}{3} r_c m c \gamma^6 \dot{\boldsymbol{\beta}}_{\parallel}^2,$$

$$P_{\perp} = \frac{2}{3} r_c m c \gamma^4 \dot{\boldsymbol{\beta}}_{\perp}^2.$$

Ved brug af udtryk (E.12) og udtryk (E.13) til opnåelse af udtryk for komponenterne af $\boldsymbol{\beta}$ har vi effekterne,

$$P_{\parallel} = \frac{2}{3} \frac{r_c}{m c} \left(\frac{d\mathbf{p}_{\parallel}}{dt} \right)^2, \quad (6.6)$$

$$P_{\perp} = \frac{2}{3} \frac{r_c}{m c} \gamma^2 \left(\frac{d\mathbf{p}_{\perp}}{dt} \right)^2. \quad (6.7)$$

Det ses heraf, at strålingseffekten fra acceleration vinkelret på hastighedsvektoren er en faktor γ^2 større end effekten for parallel acceleration. Vi betragter i det følgende derfor kun effekten fra den tværgående acceleration og sætter $P_{\gamma} = P_{\perp}$. Kraften er givet ved kraften fra B-feltet som $\frac{d\mathbf{p}_{\perp}}{dt} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, og afbøjningen af elektronstrålen opnås ud fra ligevægt mellem centrifugalkraften og Lorentzkraften. Vi har med R som afbøjningsradiusen,

$$\frac{\gamma m v^2}{R} = e v B = \left| \frac{d\mathbf{p}_{\perp}}{dt} \right|.$$

Ved indsættelse af dette i udtryk (6.7) opnår vi for strålingseffekten,

$$P_{\gamma} = \frac{2}{3} r_c m c^3 \frac{\beta^4 \gamma^4}{R^2}. \quad (6.8)$$

Ud fra denne effekt kan man beregne energitabet pr. omgang for en partikel i en cirkulær accelerator. Dette gøres ved at integrere effekten langs omkredsen af acceleratoren. Vi opnår for energitabet,

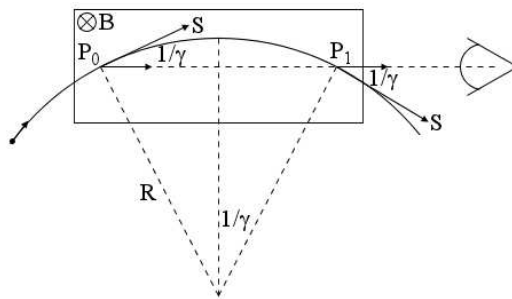
$$U_0 = \oint P_{\gamma} dt = P_{\gamma} \frac{R^2}{\beta c} \oint \frac{1}{R^2} ds.$$

Med den samme afbøjningsradius for alle afbøjningsmagneter og med $ds = R d\phi$, har vi for energitabet,

$$U_0 = P_{\gamma} \frac{R}{\beta c} \int_0^{2\pi} d\phi = P_{\gamma} \frac{2\pi R}{\beta c}. \quad (6.9)$$

Vi betragter nu spektret for fotonstråling. Spektret er bredt, og fotoner udsendes kontinuert. En observatør i det faste \mathcal{O} -system ser kun en periodisk puls. Varigheden af pulsen er så kort, at observatøren ser et bredt spektrum af frekvenser. Vi beregner først et udtryk for den kritiske fotonfrekvens ω_c og betragter dernæst formen af fotonspektret.

En ladet partikel følger en kurvet bane i afbøjningsmagneten, hvor den konstant udsender fotoner pga. den kontinuerte acceleration. Fotonerne spreder sig som en kegle fra hvert punkt i en vinkel $\pm \frac{1}{\gamma}$ omkring tangenten til punktet. Fotoner når først observatøren i det punkt P_0 , hvor kanten af keglen i vinklen $-\frac{1}{\gamma}$ peger direkte mod observatøren - figur 6.6. De sidste fotoner, der når observatøren, er i punktet P_1 med keglekanten i vinklen $\frac{1}{\gamma}$ direkte mod observatøren.



Figur 6.6: Illustration af en negativ ladet partikels og en foton's bane mod observatøren [9].

Pulsens længde er givet som differensen mellem, den tid det tager fotoner fra P_0 at nå P_1 , t_γ , og den tid partikler bruger på at tilbagelægge den kurvede bane mellem punkterne, t_e . Vi har,

$$t_\gamma = \frac{2R \sin \frac{1}{\gamma}}{c},$$

$$t_e = \frac{2R}{\beta c \gamma}.$$

Pulsens varighed er derfor givet ved,

$$\delta t = t_e - t_\gamma = \frac{2R}{\beta \gamma c} \left(1 - \beta \gamma \sin \frac{1}{\gamma} \right).$$

Da $\frac{1}{\gamma} \ll 1$, rækkeudvikler vi sinusfunktionen til 3. orden, $\sin \frac{1}{\gamma} \approx \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{6\gamma^3}$. For meget relativistiske partikler er følgende opfyldt: $1 - \beta = \frac{1 - \beta^2}{1 + \beta} \approx \frac{1}{2\gamma}$. Vi opnår deraf for varigheden af pulsen,

$$\delta t \approx \frac{4R}{3c\gamma^3}. \quad (6.10)$$

Den typiske vinkelfrekvens er givet som det reciprokke af pulsens varighed. Den kritiske frekvens defineres til at være dobbelt så stor som den typiske frekvens,

$$\omega_c = \frac{2}{\delta t} \approx \frac{3}{2} c \frac{\gamma^3}{R}. \quad (6.11)$$

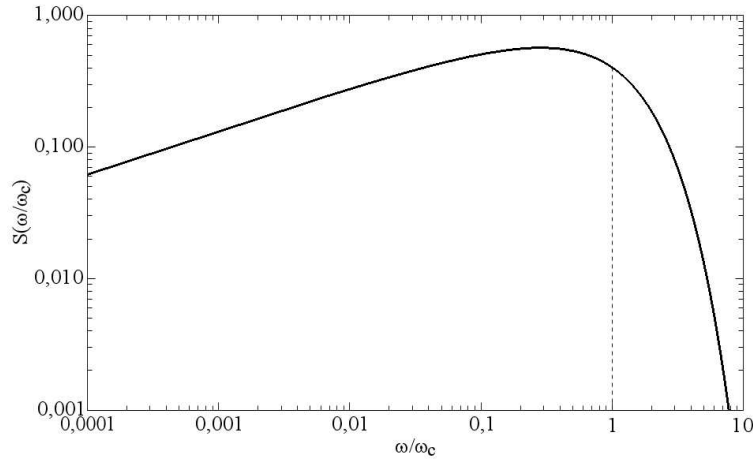
Den tilsvarende kritiske energi og bølgelængde er deraf givet ved,

$$E_c = \hbar \omega_c = \frac{3}{2} \hbar c \frac{\gamma^3}{R},$$

$$\lambda_c = \frac{2\pi c}{\omega_c} = \frac{4\pi}{3} \frac{R}{\gamma^3}.$$

Spektret for synkrotronstrålingen kan beskrives ved *universalfunktionen* for synkrotronstråling. Funktionen angiver størrelsen af intensiteten ved frekvensen ω i forhold til den kritiske frekvens ω_c . Funktionen er givet ved,

$$S \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right) = \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} \frac{\omega}{\omega_c} \int_{\omega/\omega_c}^{\infty} K_{5/3}(x) dx, \quad (6.12)$$



Figur 6.7: Universalfunktionen for synkrotronstråling, $S\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)$.

hvor $K_{5/3}(x)$ er en modificeret Besselfunktion. Grafen for funktionen ses på figur 6.7.

I forbindelse med fotonstrålen er der et andet vigtigt begreb kaldet *brillians* [2]. Brilliansen indenfor fotonstrålens centralkegle er givet ved,

$$B = \frac{\phi_{\hbar\omega} \cdot (N/1000)}{\Delta A \cdot \Delta\Omega \cdot (0,1\%BW)} = \frac{\phi_{\hbar\omega} \cdot (N/1000)}{2\pi\sigma_x\sigma_y \cdot \Delta\Omega \cdot (0,1\%BW)}, \quad (6.13)$$

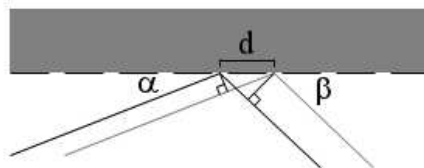
hvor $\sigma_{x,y}$ beskriver strålestørrelsen, rumvinklen $\Delta\Omega$ er givet ud fra divergensen $\sigma'_{x,y}$, båndbredden er givet ved $\Delta\omega/\omega = 1/N$, og $\phi_{\hbar\omega}$ er fotonfluksen inden for centralkeglen. Der ønskes en høj brillians, hvilket kræver en minimering af kildens dimensioner - derfor fokusering af partikelstrålen rundt i lagerringen. Kilden er partikelstrålen med horisontal og vertikal emittans, $\epsilon_{x,y} = \pi\sigma_{x,y}\sigma'_{x,y}$. Til visualisering af en partikels position og vinkel anvendes ellipser i faserummet. Da arealet af en ellipse er invariant langs partikelbanen, er emittansen bevaret, mens formen og retningen ændres langs banen.

6.3 Sfærisk gitter monokromator

En monokromator bruges til at udvælge den ønskede fotonenergi. Udvalgelsesprincippet bygger på interferensbetingelser for refleksion fra et spejl bygget som et gitter af linier med en indbyrdes afstand på d . Lysstrålen passerer først en indgangsspalte til monokromatoren. Derefter kommer lyset ind mod gitterspejlet med en indgangsvinkel α i forhold til gitteret, reflekteres og sendes ud med β som udgangsvinkel - se figur 6.8. Lyset skal derefter igennem en udgangsspalte, hvilket kræver en bestemt udgangsvinkel og dermed en bestemt bølgelængde.

Lyset tilbagelægger forskellig vejlængde bestemt ud fra linieafstanden og vinklerne. Forskellen i vejlængde er bestemmende for hvilken bølgelængde, lyset har ved udgangsspalten, da der er interferens, hvis et heltalsmultiplum af bølgelængden er lig med forskellen i den tilbagelagte vejlængde. Af figur 6.8 skal bølgelængden opfylde følgende udtryk: [4]

$$n\lambda = d(\cos \alpha - \cos \beta). \quad (6.14)$$



Figur 6.8: Skitse af interferensprincippet i et gitterspejl med afstand d mellem de reflekterende linier.

Ved at vippe spejlet ændres indgangs- og udgangsviklerne, og man kan deraf udvælge den ønskede fotonenergi. I tilfældet med en SGM er gitterspejlet sfærisk konkavt. Dette betyder, at spejlet har en fokuserende effekt på lysstrålen. Energiopløsningen for monokromatoren afhænger proportionalt af bredden af monokromatorens indgangs- og udgangsspalte. I en FM-SGM er der mellem indgangs- og udgangsspalten placeret et plant foldningspejl og et sfærisk gitter [5]. Denne virker indenfor 3 energiområder, $25\text{eV} - 80\text{eV}$, $80\text{eV} - 250\text{eV}$ og $250\text{eV} - 850\text{eV}$. For hvert område er der forskellig opløsningsforløb, som også afhænger af spaltebredden. Opløsningen ved en spaltebredde på $50\mu\text{m}$ ses i figur F.1.

6.4 Energianalysator

Ved udsendelse af elektroner fra en overflade skal disse kunne analyseres mht. deres energi. Dette gøres med en energianalysator. Energianalysatoren er opbygget ud fra to principper.

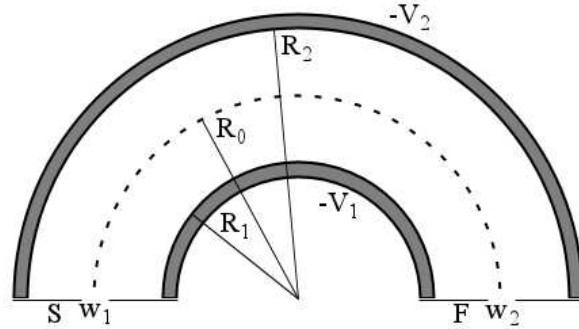
1. Nedbremsning af elektronerne med et retarderende elektrisk felt.
2. Afbøjning af elektronens bane med et elektrisk felt.

Afsnittet er baseret på [6] og [20]. De mulige elektronbaner gennem analysatoren bestemmes af analysatorens geometri. Denne giver betingelser for bevægelsesretning og kinetisk energi, som elektronens skal opfylde for at kunne passere igennem analysatoren. Ved indstilling af analysatoren er det kun elektroner med en energi inden for et givet energiinterval ved indgangsspalten, der fokuseres ved analysatorudgangen. Når elektronerne kommer ind analysatoren efter det retarderende felt, er der en vis fordeling af energien. Bredden (FWHM) af elektronernes energifordeling giver analysatorens absolutte opløsning ΔE . Den relative opløsning af analysatoren er givet ved $R = \frac{\Delta E}{E_o}$, hvor E_o er energifordelingens middelværdi kaldet *passeringsenergien*. Det er vigtigt at opløsningen er god og samtidig konstant gennem eksperimentet, selv når de indkommende elektroner har forskellig kinetisk energi. Elektronerne retarderes derfor til passeringsenergien $E_o = E_{kin} - R$, når de nærmer sig indgangsspalten, hvor R er det retarderende potential. Dette skyldes, at ved en høj kinetisk energi E_{kin} kræves en stor middelfradius af analysatoren. Ved anvendelse af en konstant passeringsenergi med variation af det retarderende potential kan den absolutte opløsning holdes konstant.

Som energianalysator anvendes en SCIENTA indeholdende en koncentrisk hemisfærisk analysator, som består af to koncentriske halvkugler med indre radius r_1 og ydre radius r_2 med centrum i C - se figur 6.9. Der tilføres potentialerne $-V_1$ og $-V_2$ til hhv. den indre og ydre

halvcirkel, og med $V_2 > V_1$ går der et elektrisk felt fra den indre halvkugle mod den ydre halvkugle, så kraften for en elektron i dette felt går ind mod den indre halvkugle. Størrelsen af det elektriske felt i en afstand r fra centrum er givet ved,

$$\mathcal{E}(r) = \frac{V_2 - V_1}{r^2} \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}. \quad (6.15)$$



Figur 6.9: Skitse af en koncentrisk hemisfærisk analysator. Denne består af to koncentriske halvkugler med indre og ydre radius r_1 og r_2 . Der påtrykkes potentialerne $-V_1$ og $-V_2$. Der er en indgangsspalte S og udgangsspalte F med bredde w_1 og w_2 .

Indgangsspalte S og udgangsspalte F er i samme plan som centrum af krumningen, så fokusering sker efter en afbøjning på 180° . $r_0 = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ er radius af elektronbanen midt imellem de to halvkugler for elektroner vinkelret på indgangsspalten, $\delta\alpha = 0$. Både S og F er i denne afstand fra krumningcentrum. Med krav om en cirkulær bane i afstanden r_0 har vi for størrelsen af det elektriske felt,

$$\mathcal{E}(r) = \frac{r_0 m v_0^2}{r^2}, \quad (6.16)$$

hvor v_0 er den hastighed, så elektronen bevæger sig på cirkelbanen med radius r_0 . Givet af udtryk (6.15) og udtryk (6.16) vil elektroner med kinetisk energi $\frac{1}{2}mv_0^2 = E_0 = eV_0$ vinkelret på indgangsspalten fokuseres, når der for differensen mellem de to potentialer gælder,

$$V_2 - V_1 = V_0 \left(\frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right). \quad (6.17)$$

Af [20] vil elektronerne gennemløbe elektronbanen med radius r_0 , når kugleelektroderne potentialer opfyldende udtryk (6.17) er givet ved,

$$\begin{aligned} eV_1 &= E_0 \left(3 - 2\frac{r_0}{r_1} \right), \\ eV_2 &= E_0 \left(3 - 2\frac{r_0}{r_2} \right). \end{aligned}$$

Elektroner indskudt med en vinkelspredning $\delta\alpha$ og energien $E_0 + \Delta E_e$ fokuseres efter afbøjningen på 180° , med et skift i den radiale position givet ved,

$$\Delta r = 2r_0 \frac{\Delta E_e}{E_0} - 2r_0 (\delta\alpha)^2.$$

Under antagelse af, at $\delta\alpha = 0$ for alle elektroner, der passerer indgangsspalten, er energifordelingen afhængig af positionen. For $r = r_0$ er energien E_0 . For $r > r_0$ er energien større - og omvendt for $r < r_0$. Vi har,

$$E(r) = E_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{r}{2r_0} \right). \quad (6.18)$$

På denne måde, fokuseres elektroner med forskellig energi forskellige steder ved udgangsspalten. Analysatorens energiopløsning afhænger af længden/radiusen af de to spalter ved indgangen og udgangen af analysatoren. Analysatorens energiopløsning er approksimativt givet ved,

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{w_S + w_F}{4r_0} + \frac{\alpha^2}{4},$$

hvor w_S og w_F er bredden af indgangs- og udgangsspalte, og α er største accepterede vinkelafvigelse. Oftest vælges $w_S = w_F = w$. Dette giver $\frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{4}$. Det ses, at for større geometri af analysatoren, r_0 , bliver opløsningen bedre. En stor geometri gør dog analysatoren upraktisk, og ved valg af geometri, så $\alpha^2 = \frac{w}{2r_0}$, opnås et kompromis mellem opløsning og følsomhed, med en energiopløsning givet ved,

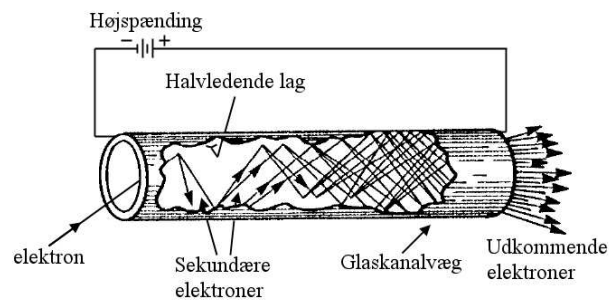
$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{5w}{8r_0} = \frac{5\alpha^2}{4}.$$

Med de 50 energiområder i kanalpladen og en radialubbredelse på $r_0/5$ har disse områder en bredde $w_{an} = \frac{r_0}{250} = 0,8\text{mm}$ [5]. Dette giver en energiopløsning på,

$$\Delta E_{an} \approx 2,5 \cdot 10^{-3} E_0. \quad (6.19)$$

6.5 Elektrondetektor

SCIENTA'en fokuserer elektronerne i forskellige energiområder. Elektrondetektoren består af en kanalplade, opdelt i 50 energiområder, tilsluttet en digitalmodtager til opsamling af tælleletal. Kanalpladen placeres efter analysatorens udgangsspalte. Hver kanal i kanalpladen forøger antallet af elektroner - se figur 6.10. Fotoelektroner kommer mod indgangen af kanalen, hvor indgangen er sat til jord, og udgangen er påtrykt en høj positiv spænding. En elektron, der rammer indervæggen af kanalen, producerer 2-3 sekundærelektroner. Sekundærelektronerne accelereres af den positive spænding ned gennem kanalen til udgangen. Der produceres sekundærelektroner progressivt ned gennem kanalen indtil udgangen, hvor der er opnået en puls på $10^7 - 10^8$ sekundærelektroner.



Figur 6.10: Skitse af princippet i en kanal [1].

Kapitel 7

Eksperiment

7.1 Forberedelse

Forsøget er udført over to uger i perioden d. 20. februar 2006 til 3. marts 2006 ved synkrotronen ASTRID ved Århus Universitet. Den benyttede teknik er fotoelektronspektroskopi med anvendelse af synkrotronstråling.

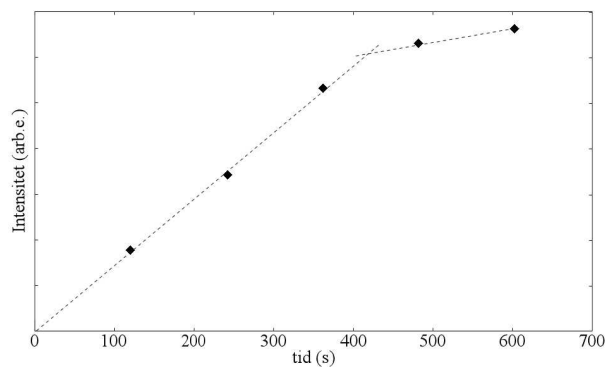
7.1.1 Kalibrering

Der skulle laves en kalibrering af deponeringsudstyret i forbindelse med deponeringen. Igennem kalibreringen ønskede vi at finde frem til den tidsmængde, der skulle bruges, for at deponere 1 ML Ag og 1 ML Pd med de givne parametre for det valgte materiale. For Ag blev der lavet 5 deponeringer med et tidsinterval på ca. 120s for hver og en fluks på $\phi = 5,9nA$. Efter hver deponering blev der opnået et spektrum for Ag $3d_{5/2}$ toppen. Der blev lavet fit med et bidrag og uden nogen begrænsninger. Ved fit af Ag $3d_{5/2}$ spektrene var asymmetriparameteren lille med værdier mellem 0,000 og 0,007.

Arealet under toppen som funktion af tiden har inden for hvert monolag en lineær sammenhæng med aftagende hældning for hvert monolag jf. [5]. Ved første øjemål vurderede vi, at tidsintervallet for deponering af 1 ML Ag var 380s, og dette blev brugt under selve eksperimentet. Ved en dyberegående bearbejdelse af spektrene for de fem deponeringer, har vi opnået følgende graf for det normaliserede areal som funktion af tiden, som ses på figur 7.1.

Ved at betragte punkterne ses, at de tre første punkter ligger nogenlunde på en ret linie, mens de to sidste punkter ligger på en linie med en anden hældning. Skæringen mellem disse linier vil angive grænsen for deponering af 1 ML. På figur 7.1 er vist stiplede linier opnået efter bedste kvadraters metode for hhv. de tre punkter og de to punkter. Der ses at være skæring mellem de to linier ved $t = 420s$. Sammen med intensiteten steg bindingsenergien med $0,10eV$ efter opnåelse af mere end 1 ML, hvilket også var gældende for FWHM-bredden med en stigning på $0,04eV$.

Ved kalibrering af Pd kan samme teknik ikke anvendes, da der her ikke gælder samme princip med ændring af hældning med start på nyt ML. Her skal FWHM-bredden af Pd $3d_{5/2}$ toppen



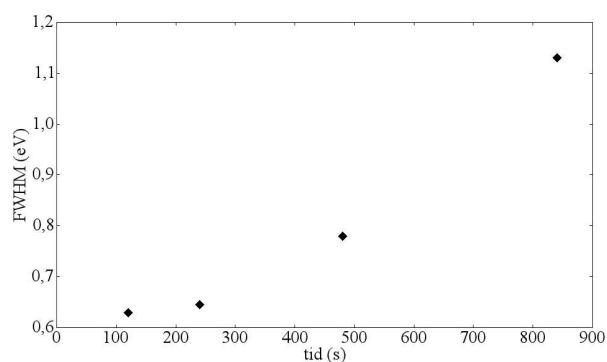
Figur 7.1: Kalibrering af 1 ML Ag. Intensitet af Ag $3d_{5/2}$ som funktion af tiden. Der er forskellig lineær hældning for hvert monolag. Der er indlagt linier for de to forskellige hældninger. Der er skæring mellem linierne ved $t = 420s$.

i stedet betragtes, da denne begynder at stige ved start på monolag nr. 2 jf. [17]. Vi har foretaget 4 deponeringer af Pd med følgende tidsintervaller og fluks:

Nr.	1	2	3	4
Δt	120s	120s	240s	360s
ϕ	2,8nA	3,2nA	3,5nA	3,5nA

Tabel 7.1: Tabel over tidsinterval og fluks for de 4 deponeringer af Pd.

På figur 7.2 ses FWHM for Pd $3d_{5/2}$ toppen som funktion af tiden. Vi ser, at toppen efter de første to deponeringer stort set har den samme FWHM. Toppen for den tredje deponering er ca. 20% bredere. Der forventes derfor, at der er opnået 1 ML Pd på et tidsinterval mellem 240s og 480s. For Pd var der et negativt skift i bindingsenergien med deponeringen. Her var der en forholdsvis stor asymmetriparameter for Pd $3d_{5/2}$ spektrene begyndene på omkring 0,06 og sluttende på 0,19 efter fjerde deponering.



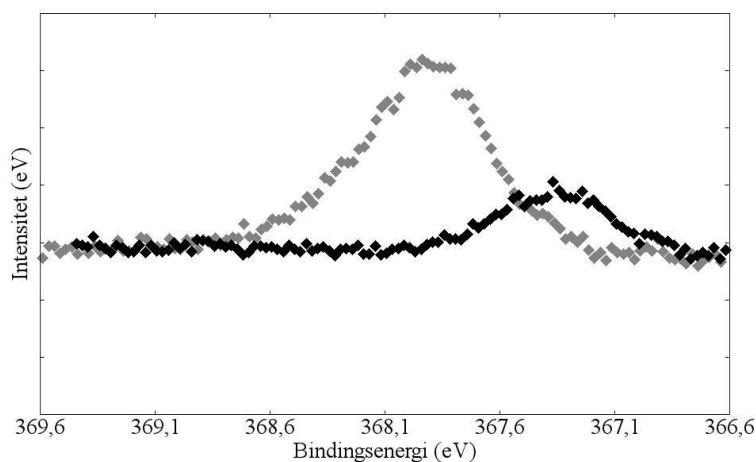
Figur 7.2: Kalibrering af 1 ML Pd. FWHM som funktion af tiden. Der ses en stigning i FWHM efter tredje deponering.

Som en øvre grænse for tidsintervallet for deponering af 1 ML Pd vælger vi 480s.

7.1.2 Deponering

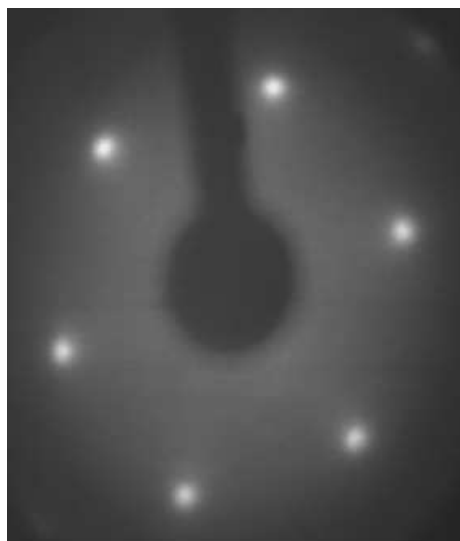
Efter kalibrering af deponeringsudstyret blev der deponeret Ag ovenpå substratet i $t = 380s$, hvilket i forhold til de $420s$ for 1 ML giver 0,9 ML Ag på Ru(0001)-substratet. Efter deponeringen opnår vi et spektrum for Ag $3d_{5/2}$ toppen. Her opnår vi en meget mindre intensitet end forventet ud fra kalibreringsdataen. Dog ses, at FWHM af toppen er ca. $0,1eV$ bredere for den nye top. Dette kan skyldes, at fotonenergien er anderledes for dette spektrum. Vi ser da også, at Ag $3d_{5/2}$ toppen her ligger ved en kinetisk energi omkring $68eV$, mens den ligger omkring $66eV$ for toppene i spektrene fra kalibreringen. Med en anden fotonenergi vil det fotoelektriske tværsnitsareal for elektronerne i et atom være ændret. Her har den større fotonenergi givet et mindre tværsnitsareal men en bredere top. Den større bredde kan dog også skyldes deponeringen af Pd.

I forbindelse med deponeringen af Pd, satte vi tidsintervallet for deponering af 1 ML Pd til $660s = 11min$. Med ønsket om 5 ML Pd ovenpå 1 ML Ag deponerede vi Pd i $55min$. I forhold til de $480s$ vil en deponering på $55min$ give 6,9 ML. Vi arbejder her ud fra, at der er ca. 6 ML Pd deponeret ovenpå 0,9 ML Ag/Ru(0001). Ved deponering af Pd monolagene er intensiteten for Ag $3d_{5/2}$ toppen blevet mindre til ca. 27% af intensiteten før deponering af Pd, men kan dog stadig observeres igennem Pd lagene - se figur 7.3.



Figur 7.3: Spektre af Ag $3d_{5/2}$ toppen af de tynde film 0,9 ML Ag/Ru(0001) (grå) og 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) (sort) før opvarmningsforløbet. Spektrene er normaliseret ud fra strålestrømmen og antal skanninger.

Der er yderligere sket et energiskift til en lavere bindingsenergi efter deponeringen af Pd. Skiftet i bindingsenergien er på $-0,57eV$ til bindingsenergien $367,35eV$. Den samlede top for Pd $3d_{5/2}$ er skiftet $0,16eV$ i forhold til under kalibreringen uden Ag på Ru(0001). Vi har nu dannet en tynd film givet ved ~ 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001), og der ses ved LEED, at den tynde film har en (111)-struktur - se figur 7.4.



Figur 7.4: LEED-billede af 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) lige efter deponering af Pd ved en kinetisk energi på $E_{kin} = 209eV$.

7.2 Udførelse

Efter gennemførelse af forberedelserne til eksperimentet, blev eksperimentet udført. Eksperimentet gik ud på, at opvarme den tynde film ved en given temperatur i et tidsinterval for opnåelse af ligevægtstilstanden. Efter hver opvarmning blev der opnået spektre af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd og deres tilhørende Fermikanter samt den tynde films valensbånd. Der blev gennemført 14 opvarmninger, hvis parametre kan ses i tabel 7.2.

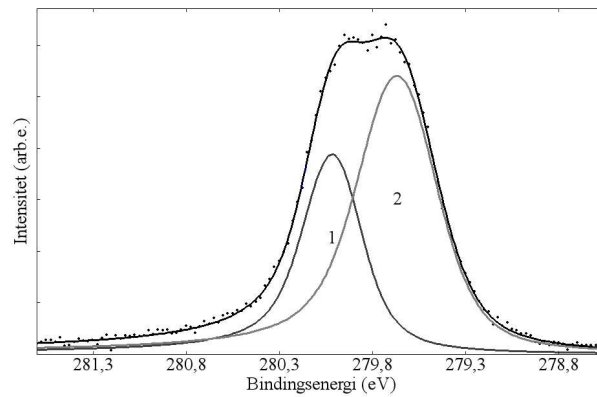
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
T/K	519	533	591	629	666	698	729	766	802	833	870	906	941	941
$\Delta t/min$	30	30	30	30	30	30	20	15	10	10	5	10	5	5

Tabel 7.2: Opvarmningstemperatur med tilhørende tidsinterval.

7.3 Dataspektre

7.3.1 Ru $3d_{5/2}$

Den tynde film af Ag og Pd er deponeret på et Ru(0001)-substrat. Ved opnåelse af et spektrum for Ru $3d_{5/2}$ toppen inden deponeringen ses en kamelstruktur. Dette er en opsplnitning af Ru $3d_{5/2}$ kerneniveauet i det faste stof pga. de forskellige betingelser i bulken og i overfladen. I figur 7.5 ses et spektrum for Ru $3d_{5/2}$ med indlagt fit med to bidrag. Bidraget fra bulken har størst bindingsenergi, men mindst intensitet pga. den middelfri vejlængde. Bidragene har en lille FWHM i forhold til både Ag og Pd.



Figur 7.5: Et spektrum af kamelstrukturen for Ru $3d_{5/2}$. Der er indlagt fit med et bulk- og et overfladebidrag. Asymmetriparameteren er fastsat til $\alpha = 0,05$ [5]. Bulkbidraget har en bindingsenergi på $280,03\text{eV}$, mens overfladebidraget har bindingsenergien $279,68\text{eV}$.

7.3.2 Forløb for Ag $3d_{5/2}$

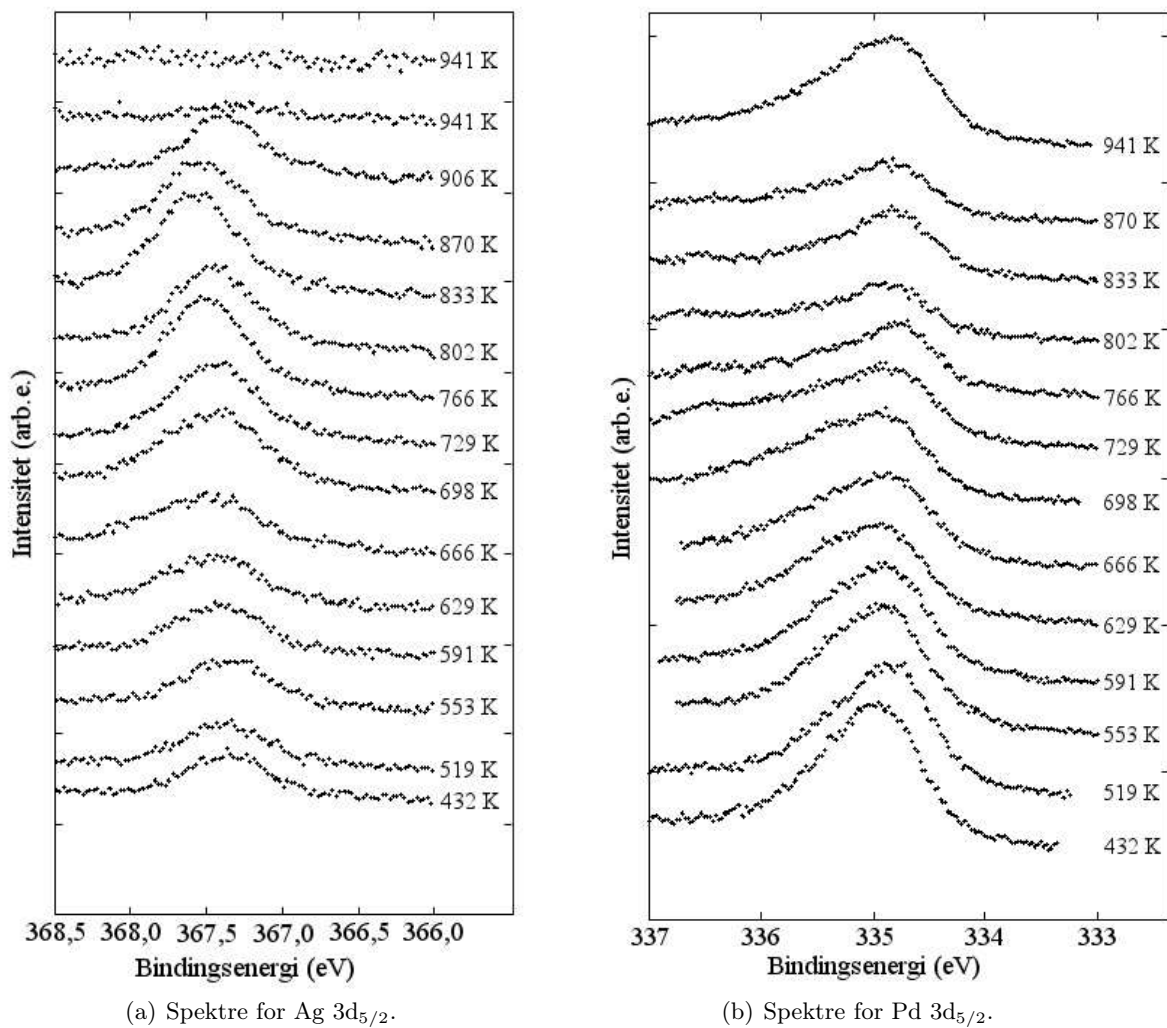
Der blev opnået et spektrum af Ag $3d_{5/2}$ toppen efter hver opvarmning og en før første opvarmning. Der blev ialt opnået 15 spektre for Ag $3d_{5/2}$ kerniveauet, og på figur 7.6(a) ses udviklingen af Ag $3d_{5/2}$ toppen. Det ses, at intensiteten af toppen bliver større i forløbet, hvilket betyder, at Ag-atomerne diffunderer op mod overfladen. Yderligere ses, at bindingsenergien skifter i forløbet. I forbindelse med diffusionen forventes der, at være mere end et bidrag til Ag $3d_{5/2}$ toppen pga. Ag-atomer i forskellige lag. Dette kan komme til udtryk ved en større FWHM.

Som udgangspunkt laves der fit med et bidrag. For hvert spektrum opnås værdier for intensiteten, den kinetiske energi af toppen og FWHM samt for Fermienergien fra spektrene af Fermikanten. Som funktion af temperaturen laves kurver for intensitet, bindingsenergiskift i forhold til bindingsenergien før påbegyndelse af opvarmning og FWHM.

7.3.3 Forløb for Pd $3d_{5/2}$

For Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauet er der opnået 13 spektre efter deponeringen og gennem opvarmningsforløbet. Disse spektre ses på figur 7.6(b). Der ses at være et lille skift i bindingsenergien af Pd $3d_{5/2}$ toppen. Yderligere observeres, at toppen indeholder bidrag fra forskellige lag.

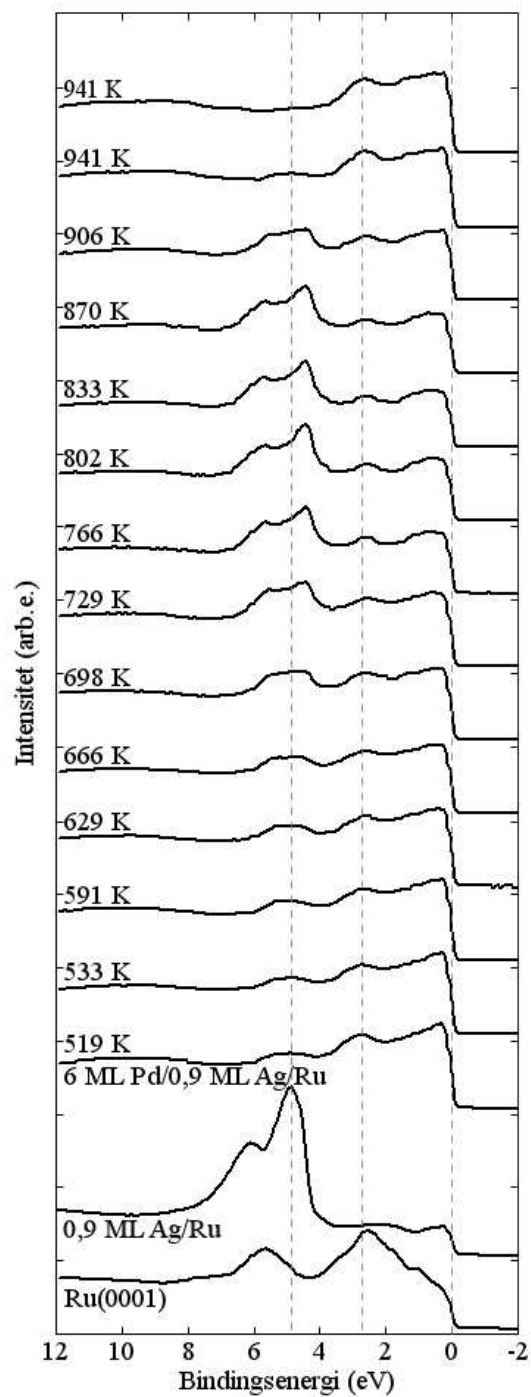
I første omgang er der for Pd $3d_{5/2}$ toppen lavet fit med tre bidrag Her er de tre bidrag for overfladelaget (S), de to øverste bulklag (B1-B2) og de næste to bulklag (B3-B4). For 5 spektre ses en ekstra top ved en højere bindingsenergi end den dominerende top. Denne top antages at skyldes binding af ilt i Pd-lagene, efter at Ag er segregeret på overfladen, og her laves fit med fire bidrag. Vi ser på intensiteten for de tre bidrag. Yderligere ser vi på bindingsenergiskift og FWHM.



Figur 7.6: (a) viser forløbet for Ag 3d_{5/2} toppen i legeringen ~ 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) under opvarmningsforløbet, mens (b) viser forløbet for Pd 3d_{5/2} toppen.

7.3.4 Forløb for valensbåndet for 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001)

Vi har opnået spektre af valensbåndets udvikling under opvarmningen, hvilket kan ses på figur 7.7. Der er forholdsvis stor forskel på spektret for ren Ru til spektret med 0,9 ML Ag ovenpå Ru. For det rene Ru(0001)-substrat ses to karakteristiske toppe, hvilket svarer til 4d-båndet for Ru. Disse har en bindingsenergi på $5,6eV$ og $2,5eV$. Efter deponering af 0,9 ML Ag er toppene for Ag 4d-båndet dominerende i spektret. 4d-båndet for Ag dominerer over Ru 4d-båndet, hvor toppen for Ru 4d ved mindst bindingsenergi svagt kan observeres. I Ag 4d-båndet har de to karakteristiske toppe bindingsenergiene $6,1eV$ og $4,9eV$. Efter deponering af ca. 6 ML Pd kan Ag 4d-båndet kun svagt observeres, og man kan stort set ikke se opsplittningen i to toppe. Der opstår to toppe tættere på Fermikanten ved en bindingsenergi omkring $2,8eV$ og ved Fermikanten. Disse skyldes Pd 4d-båndet. I afsnit 2.2 om den uelastiske middelfri vejlængde kom vi frem til, at for elektroner i et fast stof med en kinetisk energi på omkring $40eV$ vil der komme information fra en dybde på omkring 4 ML. For måling af valensbåndet har fotoelektronerne en kinetisk energi mellem $32eV$ og $40eV$. Med en tykkelse af Pd-lagene ovenpå Ag på ca. 6 ML, vil der uden indrediffusion ikke være noget signal fra Ag 4d-båndet. Da vi imidlertid kan se Ag 4d-båndet lige efter deponeringen af Pd-lagene, betyder dette, at indrediffusion af Ag-atomer ind i Pd-lagene har forekommet. Af spektrene ses, at de to karakteristiske toppe for Ag 4d-båndet kan observeres ved $729K$ indtil $870K$, mens der Pd 4d-båndet er en mindre skarp Fermikant. De karakteristiske toppe for både Ag og Pd 4d-båndene ses at skifte igennem opvarmningsforløbet.



Figur 7.7: Forløb er Valensbåndet for 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001).

Kapitel 8

Fitning af spektre

Ved brug af fotoelektronspektroskopi opnås spektre af energiniveauer med tællertallet af fotoelektroner som funktion af den kinetiske energi. Til behandling af den opsamlede data fra eksperimentet, bruges en fittemetode til analyse af energitoppene. Kapitlet er baseret på [4]. Ud fra simple antagelser har vi bindingsenergien givet af udtryk (2.4) som

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi,$$

hvor Φ er arbejdsfunktionen for systemet. Denne kan opnås ved at betragte Fermienergi. Her er $E_B = 0$ og $E_{kin} = E_F$. Vi får derfor $\Phi = \hbar\omega - E_F$. Med dette brugt i ovenstående udtryk opnår vi følgende udtryk for bindingsenergien, hvilket også er givet ved udtryk (2.5),

$$E_B = E_F - E_{kin}.$$

Ud fra dette udtryk kan vi eksperimentelt beregne bindingsenergien ved at finde den kinetiske energi for toppen i spektrene og opnå spektre af Fermikanten til beregning af Fermienergien. For at opnå den kinetiske energi af et elektronniveau, skal vi lave fit for elektronniveauets top af det opnåede spektrum. Dertil skal vi bruge en fittemetode, der giver oplysninger om middelenergien, intensiteten samt FWHM af energitoppen. Der anvendes programmet FitXPS, der laver fit af toppen med en *Doniach-Sunjić linieform*. For Fermienergien skal der opnås et spektrum af Fermikanten, og fittet med Fermi-Dirac-fordelingen laves i EasyPlot. I det følgende beskrives baggrunden for valget af fittemetode med baggrund i forbreddingen af energitoppen.

8.1 Fotoemissions-forbredning

Under ideelle forhold vil energitoppene for de givne elektrontilstande være diskrete. I virkeligheden vil der være forskellige effekter, der giver en forbredning af toppen. En realitet er, at fotohullet har en endelig levetid, før en elektron fra et højereliggende energiniveau henfalder til dette. Uden energimæssige tabsprocesser og med antagelse af, at fotoemissionsprocessen ikke forandrer omgivelserne, bevirker fotohullets levetid τ , at fotoelektroner anslået af en veldefineret fotonenergi fra en starttilstand E_i er Lorentzfordelt,

$$I_L(E) \propto \frac{1}{1 + \frac{(E-E_0)^2}{\Gamma^2}}. \quad (8.1)$$

Her er E_0 middelenegien af fordelingen, og $2\Gamma = \Delta E_h = \frac{\hbar}{\tau}$ er ftohullets FWHM energibredde med ftohullets levetid τ .

Der findes tabsprocesser, der påvirker bredden. Tabsprocesserne ses som en øgning i intensiteten på den side af hovelinien med lavere kinetisk energi. Processen, der giver intrinsiske tab lokalt om ftohullet, er valenselektronernes forsøg på afskærmning af ftohullet. Elektronkonfigurationen af det resterende $(N-1)$ -elektronsystem kan relaxere. Dette giver flere sluttillstande med forskellige energier. Sluttillstanden med den største kinetiske energi giver *hovedlinien* i spektret, mens tilstande med lavere kinetisk energi giver *satellitlinier*. Afskærmning i metaller kan forårsage elektron-hul pardannelse med efterfølgende anslag af Fermihavet. Der er størst sandsynlighed for anslag med små energier. Dette giver asymmetriske linieformer for kerneneiveauer i metaller. Yderligere giver afskærmningen kollektive svingninger i elektrontætheden betegnet plasmoner. En elektrongas med middelværdi ρ har plasmonfrekvens $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi\rho e^2}{m}}$. En plasmon kræver energien $\hbar\omega_p$ for anslag. Hvis n er antallet af plasmonanslag dannet i forbindelse med dannelsen af fotoelektroner i toppen, ses disse plasmonanslag som ekstra linier flyttet $n\hbar\omega_p$ mod lavere kinetisk energi. Ekstrinsiske tab kommer af den uelastiske spredning af fotoelektroner ved passage gennem det faste stof til vakuum. Dette giver en baggrund uden information om fotoemissionsprocessen.

8.2 Eksperimentel forbredning

Udover forbredning af fotoelektronfordelingen pga. ftohullets levetid er der forbredning pga. den eksperimentelle opløsning. Endvidere er der andre faktorer, som også vil have indflydelse på bredden. Den totale eksperimentelle opløsning er givet ved,

$$\Delta E_{eksp} = \sqrt{\Delta E_{an}^2 + \Delta E_{\hbar\omega}^2 + \Delta E_T^2},$$

hvor ΔE_{an} er analysatorens opløsning, $\Delta E_{\hbar\omega}$ er fotonernes energifordeling og ΔE_T er termiske effekter. Den eksperimentelle forbredning har form som en Gaussfunktion,

$$I_G(E) \propto e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_0}{G}\right)^2}, \quad (8.2)$$

hvor $2G$ er FWHM-bredden omkring middelværdien E_0 .

For at opnå den samlede forbredning laves en foldning mellem en Lorentz- og en Gaussfordeling. Da disse funktioner er forholdsvis ens, vil foldningen af dem tilnærmelsesvist give en Gaussfordeling med en FWHM-bredde,

$$\Delta E_{foldning} = \sqrt{\Delta E_{Gauss}^2 + \Delta E_{Lorentz}^2}. \quad (8.3)$$

8.3 Doniach-Sunjic linieform

Afskærmningen i forbindelse med elektron-hul pardannelsen er beskrevet af Doniach og Sunjic [19]. Ved at tage højde for forbredningen pga. ftohullets levetid og anslag af elektron-hul-

parret er der opnået en linieform for fotoelektronerne givet ved,

$$I_{DS}(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos\left(\frac{1}{2}\pi\alpha + (1 - \alpha) \tan^{-1}\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)\right)}{[(E - E_0)^2 + \gamma^2]^{(1-\alpha)/2}}. \quad (8.4)$$

Her er α asymmetriparameteren, som forskyder linieformens top med en faktor $\gamma \cot\left(\frac{\pi}{2-\alpha}\right)$ mod lavere kinetisk energi, E_0 er middelenegien af fordelingen, og 2γ er bredden af toppen.

8.4 Fermikant

Partikler med halvtallig spin skal opfylde Paulis eksklusionsprincip, hvor en tilstand kun kan indeholde en partikel. Fermioner kan beskrives ved Fermi-Dirac-fordelingen. Der er her en antagelse om, at alle niveauer op til Fermienergien er fyldt, mens alle niveauer over Fermienergien er tomme. Fermi-Dirac fordelingen har følgende form:

$$I_{FD}(E) \propto \frac{1}{e^{\frac{E-E_0}{k_B T}} + 1}, \quad (8.5)$$

hvor E_0 et mål for Fermienergien. Fermienergien opnås ved at lave et fit af Fermikanten med Fermi-Dirac-fordelingen.

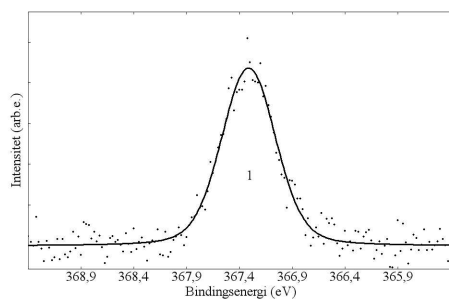
8.5 Baggrund

I fotoemissionsspektret vil der være en baggrund, som ikke indeholder nogen information. Der er forskellige måder at tilnærme denne baggrund på. En af de simpleste approksimationer af baggrunden er en lineær form eller en form som et andengradspolynomium.

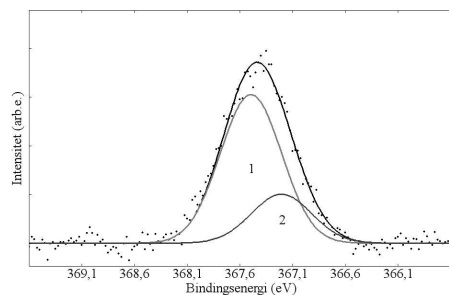
8.6 Fit af spektre for 6ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001)

Den tynde film består af først 0,9 ML Ag deponeret ovenpå Ru(0001) og derefter 6 ML Pd. Den tynde film er derfor omkring 7 ML tyk, hvor vi for Pd har et overfladelag, 4 bulklag, og et grænsefladelag, og for Ag har et lag. Der vil i princippet være et bidrag for hvert lag til toppen for et elektronniveau. Både for Ag og Pd er forskellen i bindingsenergiene for de forskellige bidrag til $3d_{5/2}$ toppen mindre end energiopløsningen i det eksperimentelle udstyr. Derfor vil man ved fit af spektrene kun kunne opløse toppen i få bidrag.

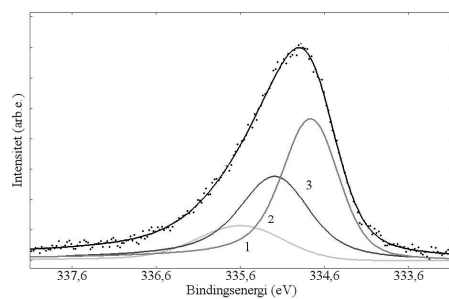
Inden starten på diffusionen forventes der at være et bidrag til Ag $3d_{5/2}$ toppen. Efter starten på diffusionen vil toppen kunne deles op i to bidrag, et for bulklagene og et for overfladelaget. Når de fleste Ag-atomer befinder sig på overfladen vil bidraget fra bulklagene være forsvindene, da intensiteten fra overfladebidraget er dominerende. Der vil derfor kun være et overfladebidrag. For Pd $3d_{5/2}$ toppen vil der kun være tre bidrag til toppen, da det vil være svært at opløse Pd toppen i mere end tre bidrag. Der et et bidrag for overfladen og to fra bulken. På figur 8.1 til figur 8.3 ses forskellige fit af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd. Vi tilnærmer baggrunden med et andengradspolynomium.



Figur 8.1: Fit af Ag 3d_{5/3} top med et bidrag ved $T = 432K$.



Figur 8.2: Fit af Ag 3d_{5/3} top med to bidrag ved $T = 698K$.



Figur 8.3: Fit af Pd 3d_{5/3} top med tre bidrag ved $T = 941K$.

Kapitel 9

Resultater og diskussion

Udfra de opnåede resultater fra fit af spektrene vil det være muligt at lave en analyse af opvarmningsforløbet. Det kræver en behandling af udviklingen af $3d_{5/2}$ kerneniveauet for både Ag og Pd. For en ovenordnet analyse skal udviklingen for Ag og Pd sammenholdes. Yderligere skal valensbåndet for den tynde film undersøges.

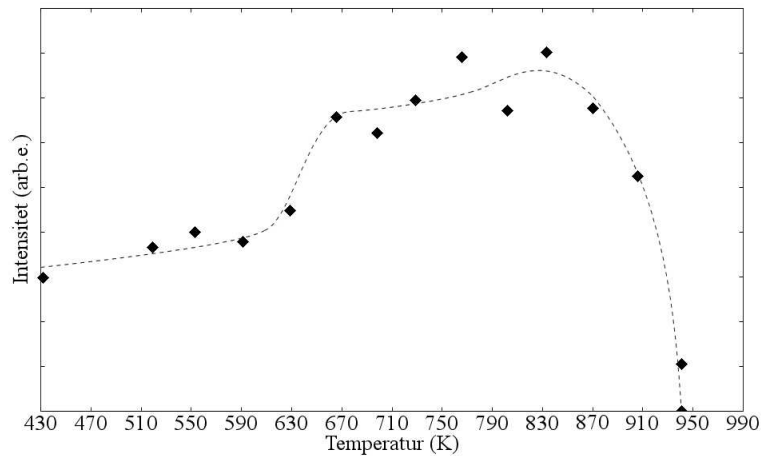
9.1 Intensitet af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd

9.1.1 Ag $3d_{5/2}$ intensitet

For Ag $3d_{5/2}$ toppen ses intensiteten plottet som funktion af temperaturen på figur 9.1. Der er her lavet fit under antagelse af et bidrag til toppen. Vi ønsker udfra intensitetskurven at finde temperaturintervallet for diffusion, segregation af Ag på overfladen og desorption. Af figuren ses, at diffusionen af Ag-atomer ud på overfladen af Pd overlagene begynder efter $591K$. Efter starten af diffusionen stiger intensiteten af Ag $3d_{5/2}$ hurtigt indtil $666K$, hvorefter der forekommer en forholdsvis konstant intensitet. Ved $766K$ er der tendens til at intensiteten igen stiger lidt, inden desorption træder i karakter efter $833K$. Alle Ag-atomer er desorberet ved en temperatur på $941K$.

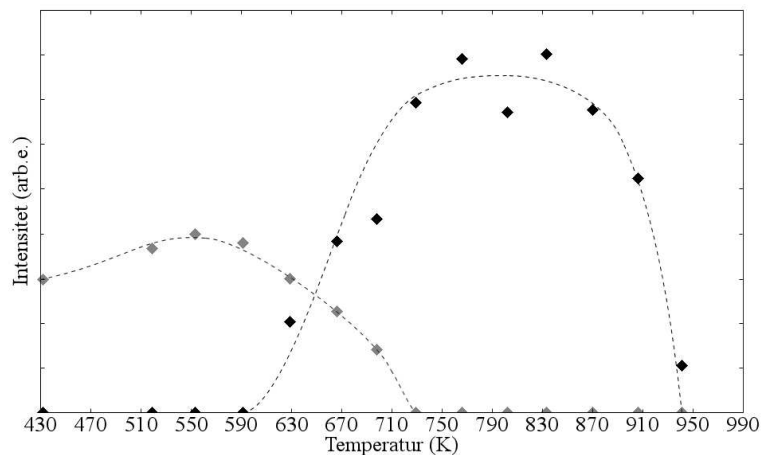
Segregation er den proces, hvor Ag-atomerne har diffunderet igennem Pd-lagene og lægger sig som et adskilt lag ovenpå Pd-lagene. Segregation sker fra $666K$ til $833K$. Intensiteten er stor, da koncentrationen af Ag på overfladen er stor, hvilket også betyder et stort koordinationsantal for Ag. Segregationen kan deles op i to dele. I starten af denne proces er intensiteten rimelig konstant, og kan betyde, at Ag-atomerne her fordeler sig ud på overfladen med koordinationsstallet forholdsvis konstant. Stigningen i intensiteten omkring $766K$ til $833K$ kan være et udtryk for et større koordinationsantal, så tætheden af Ag-atomer her er størst. Dette kan betyde, at alle Ag-atomer er kommet igennem Pd-lagene og nu befinder sig på overfladen. Ved yderligere opvarmning vil Ag-atomerne begynde at desorbere. Intensiteten aftager forholdsvis hurtigt, og Ag $3d_{5/2}$ toppen er væk efter opvarmning ved $940K$.

Den opnåede graf for intensitetsforløbet i figur 9.1 er opnået ved fit med et bidrag. Når Ag-atomerne begynder at diffundere ud på overfladen, vil det være mere rimeligt med to bidrag, da omgivelserne er forskellige for Ag-atomer i bulken og på overfladen. Som også ses i afsnittet



Figur 9.1: Ag $3d_{5/2}$ intensiteten ved fit med et bidrag er plottet som funktion af temperaturen. Den stiplede linie angiver en udglattet kurve for udviklingen af intensiteten med temperaturen.

om FWHM for Ag $3d_{5/2}$ toppen er der en større bredde i temperaturintervallet med diffusion af Ag til overfladen. Bredden stiger med op til $0,24\text{eV}$, og det vil derfor være mere rimeligt med fit med to bidrag, hvor der opnås mere rimelige bredder af de to bidrag. Vi opnår derfor en ny graf for intensiteten, hvor vi i starten har et bulkbidrag. For spektrene ved 629K , 666K og 698K har vi både et bulk- og et overfladebidrag. For spektrene fra 729K og frem til desorption af Ag er der kun et overfladebidrag, da koncentrationen af Ag-atomer i bulken er meget lille og intensiteten af bulkbidraget er forsvindende i forhold til overfladebidraget pga. den uelastiske middelfri vejlængde. På figur 9.2 ses intensitetsforløbet for en opsplitning i et bulk- og et overfladebidrag.



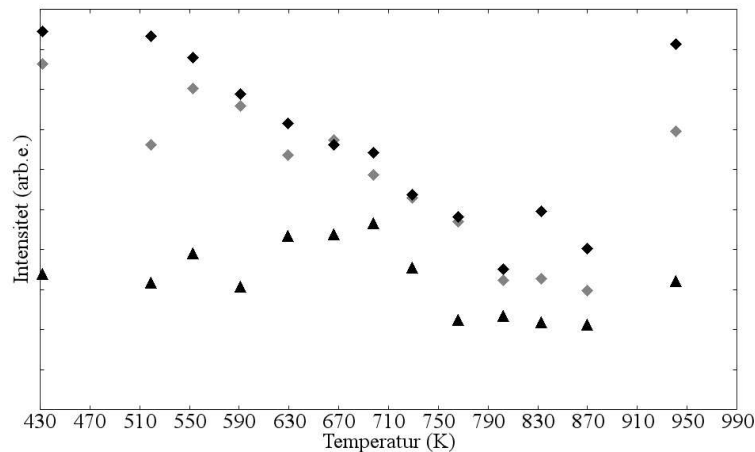
Figur 9.2: Ag $3d_{5/2}$ intensiteten ved fit med to bidrag er plottet som funktion af temperaturen. Den stiplede linie angiver en udglattet kurve for udviklingen af intensiteten med temperaturen. De grå punkter angiver forløbet for bulkbidragets intensitet, mens de sorte punkter angiver overfladebidragets intensitet.

Det ses, at bulkbidragets intensitet stiger i starten, hvilket er i takt med, at Ag-atomerne

diffunderer ind i de nederste lag af Pd-lagene, og koncentrationen af Ag-atomer dermed bliver større inden for informationsdybden. Når Ag-atomerne begynder at komme op på overfladen efter starten på diffusionen efter $591K$, begynder intensiteten af bulkbidraget at aftage og er stort set væk ved $729K$, dvs. alle Ag-atomerne befinder sig nu i overfladen eller lige under overfladen. Fra $629K$ begynder Ag-atomerne at komme frem på overfladen, og indtil $729K$ sker der en hurtig stigning i intensiteten af overfladebidraget. Ved $729K$ er intensiteten så høj for overfladebidraget, at et signal fra Ag-atomerne i de øverste Pd-lag ikke kan registreres. Indtil $870K$ er intensiteten på et konstant niveau, hvilket betyder, at Ag-atomerne segregerer på overfladen. Den konstante intensitet betyder også, at der er en stabilitet i den tynde films komposition, hvor der ikke sker større ændringer selv under påvirkning af opvarmning.

9.1.2 Pd $3d_{5/2}$ intensitet

For Pd $3d_{5/2}$ toppen er der lavet fit med tre bidrag - et for overfladen, et for de to øverste bulklag (B1-B2) og et for de to næste bulkbidrag (B3-b4). Det antages, at bindingsenergien stiger ned gennem lagene. Yderligere vil den målte intensitet for bulkbidragene være mindre end den oprindelige intensitet af bidraget pga. den uelastiske middelfri vejlængde. Brøkdelen af den oprindelige intensitet, I_0 , der måles for de tre bidrag, er tilnærmelsesvist i forholdet $1,00 : 0,85 : 0,26$ af udtryk (2.6). Intensiteterne for de tre bidrag er plottet som funktion af temperaturen i figur 9.3.



Figur 9.3: Pd $3d_{5/2}$ intensiteten ved fit med tre bidrag er plottet som funktion af temperaturen. De sorte diamanter angiver intensiteten af overfladebidraget til Pd $3d_{5/2}$ toppen, mens de grå er for bidraget fra B1-B2. De sorte trekanter er intensiteten for bidraget fra B3-B4.

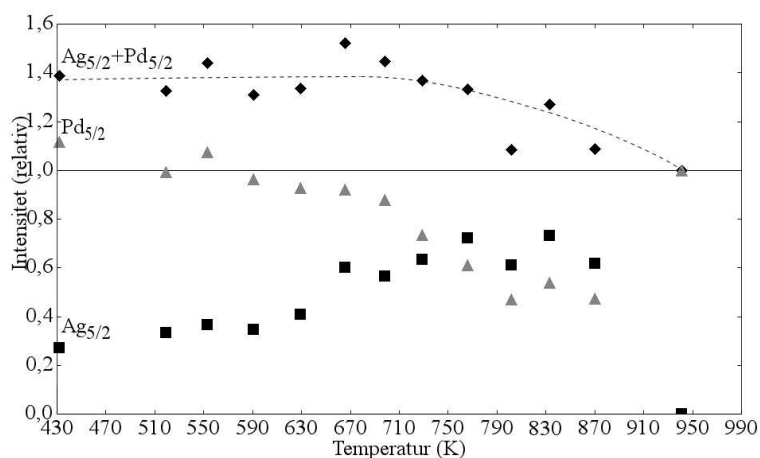
Betragter vi intensiteten fra overfladebidraget af Pd $3d_{5/2}$ toppen, er denne nogenlunde konstant indtil $553K$, og aftager derefter moderat indtil $698K$, hvilket svarer til temperaturintervallet med diffusion af Ag ind i Pd-lagene og ud til overfladen. Derefter aftager intensiteten hurtigere, og ved $802K$ opnås en mindste intensitet, som svarer til 37% af startintensiteten. Herfra er intensiteten tilnærmelsesvis konstant indtil starten på desorption af Ag efter $870K$. Intensiteten for overfladebidraget til Pd $3d_{5/2}$ toppen er efter desorption af Ag mindre end før påbegyndelse af opvarmningsforløbet og udgør 95% af denne. Bidraget fra B1-B2 har et tilsvarende forløb som overfladebidraget, hvilket er rimeligt, da disse lag er lige under overfladen og

derfor påvirkes næsten på samme måde af Ag-diffusionen op igennem Pd-lagene. Intensiteten for B1-B2 bidraget er efter desorption også mindre end før opvarmningsforløbet. Forløbet for det sidste bidrag fra B3-B4 har et lidt anderledes forløb i starten af opvarmningsforløbet. I starten er der et lille fald i intensiteten pga. diffusion af Ag-atomer ind i de nederste Pd-lag, men efter $591K$ stiger intensiteten indtil $698K$, hvor Ag-atomerne når frem til overfladen. Fra $698K$ til $729K$ aftager intensiteten til et konstant niveau indtil $870K$ under segregationen af Ag på overfladen, hvorefter der igen sker en stigning i intensiteten til nogenlunde det samme niveau som for opvarmningsforløbet.

Hvis vi betragter forløbet for den samlede intensitet for Pd $3d_{5/2}$ toppen, er dette forløb som for overfladebidraget. Der er et lille fald i intensiteten indtil $698K$, hvor der er en intensitet på ca. 80% af startintensiteten. Derefter forekommer et større fald i forbindelse med segregationen af Ag på overfladen, hvor intensiteten blot er 40% af startintensiteten. Under desorption af Ag fra $870K$ stiger Pd $3d_{5/2}$ intensiteten igen, dog opnås kun en intensitet på 95% af intensiteten før opvarmningen.

9.1.3 Den totale $3d_{5/2}$ intensitet for Ag og Pd

For den deponerede tynde film har vi en antagelse om, at den totale sum af de relative intensiteter af $3d_{5/2}$ toppene for Ag og Pd er konstant under opvarmningen, indtil desorption af Ag begynder [5, s. 207]. På figur 9.4 ses den totale sum af de relative intensiteter af $3d_{5/2}$ toppene for Ag og Pd. De relative intensiteter er taget relativt i forhold til intensiteten af den deponerede mængde uden tilstedeværelse af det andet materiale.



Figur 9.4: Relative intensiteter af $3d_{5/2}$ toppene for Ag og Pd som funktion af temperaturen. For Ag er de relative intensiteter taget i forhold til intensiteten af $3d_{5/2}$ toppen før deponering af Pd lagene, mens de for Pd er taget i forhold til intensiteten efter desorption af Ag atomerne. De sorte firkanter angiver forløbet for intensiteten af Ag $3d_{5/2}$, mens de grå trekantede er for intensiteten af Pd $3d_{5/2}$. For den totale sum har punkterne en sort diamantform. Den stiplede linie viser det udglattede forløb for den totale relativ intensitet.

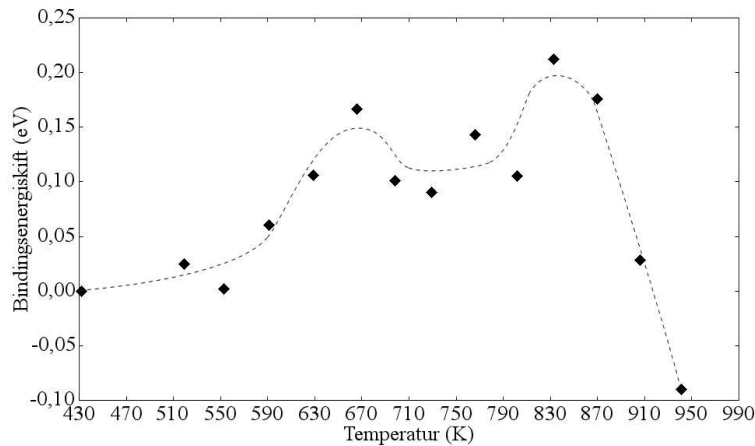
Det ses af denne graf, at summen af $3d_{5/2}$ toppenes relative intensiteter for Ag og Pd er tilnærmelsesvis konstant indtil $766K$. Ved desorption af Ag-atomer kan stigningen i intensiteten

af Pd $3d_{5/2}$ ikke modsvarer faldet i intensiteten af Ag $3d_{5/2}$. Af kurven for intensiteten af Ag $3d_{5/2}$ i figur 9.1 vurderede vi desorption af Ag til at begynde efter $833K$. Da den totale relative intensitet begynder at aftage fra $766K$, kan det betyde, at en mængde Ag-atomer begynder at desorbere før $833K$. Af figuren ses, at intensiteten af Pd $3d_{5/2}$ toppen efter desorption af Ag er mindre end lige efter deponering af Pd lagene. Betragter man Fermienergien for de to tilfælde, er Fermienergien lige efter deponering af Pd $0,3eV$ højere end efter desorption af Ag. Dette kan betyde, at der har været en mindre fotonenergi ved opnåelse af Pd $3d_{5/2}$ spektret efter opvarmningen ved $941K$, hvilket kan have bevirket i et mindre fotoelektrisk tværsnitsareal.

9.2 Bindingsenergiskift af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd

9.2.1 Ag $3d_{5/2}$ bindingsenergiskift

Forløbet for bindingsenergiskiftet af Ag $3d_{5/2}$ toppen som funktion af tiden er illustreret på figur 9.5 ved fit med et bidrag. Bindingsenergiskiftet er beregnet ud fra bindingsenergien for Ag $3d_{5/2}$ toppen af spektret før påbegyndelse af opvarmningen ved $432K$. Her er bindingsenergien for Ag $3d_{5/2}$ toppen $367,36eV$, og under opvarmningen varierer denne i størrelse i et interval fra $-0,09eV$ til $0,21eV$.

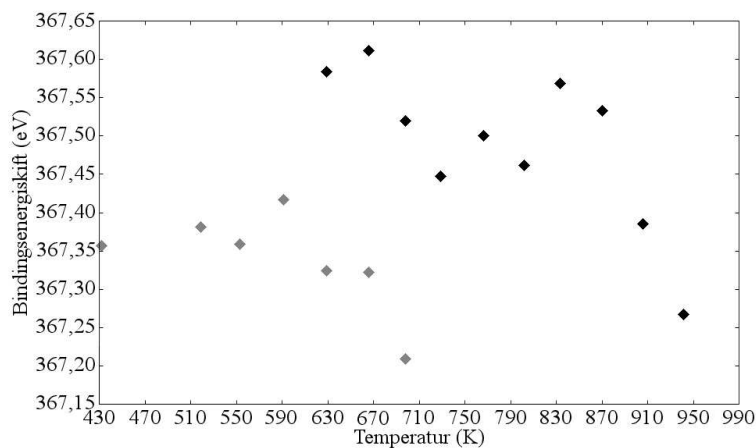


Figur 9.5: Bindingsenergiskiftet for Ag $3d_{5/2}$ kerneniveauet ved fit med et bidrag er plottet som funktion af temperaturen. Den stiplede linie angiver en udglattet kurve for udviklingen af bindingsenergiskiftet med temperaturen.

Forløbet for bindingsenergiskiftet for Ag $3d_{5/2}$ toppen minder om det for intensiteten. Dette antyder, at der er en sammenhæng mellem intensitet og bindingsenergi af Ag $3d_{5/2}$ toppen. En større intensitet betyder, at der er en større tæthed af Ag-atomer, og denne tæthed kan beskrives ved koordinations-tallet for Ag. Dvs. et større koordinations-tal giver en større bindingsenergi for elektronniveauerne i Ag. Der er 4 karakteristiske områder i kurven for bindingsenergiskiftet. I området indtil $591K$ stiger bindingsenergien lidt, hvilket skyldes, at Ag-atomer diffunderer ind i de nederste Pd-lag. Fra $591K$ begynder bindingsenergien at stige markant med en større hældning indtil $666K$, hvor der er et bindingsenergiskift på $\Delta E = 0,17eV$. Det store bindingsenergiskift, der forekommer med Ag-atomerne på overfladen, betyder større koncentration af

Ag-atomer inden for informationsdybden, men også at bindingsenergien af Ag-atomer i overfladen er større end for bindingsenergien i bulken. Dvs. koordinationsstallet for bulklagene ikke bliver lige så høj som for overfladen, da diffusionen gennem Pd-lagene forgår over et forholdvist kort temperaturinterval. Efter $666K$ aftager bindingenergikiftet til $0,11eV \pm 0,02eV$ og holder sig derefter nogenlunde konstant indtil $802K$ under segregationen. Ved $833K$ stiger bindingsenergikiftet igen til en værdi på $0,21eV$. Denne yderligere stigning kan betyde, at størstedelen af Ag-atomerne befinder sig i overfladen, hvor koordinationsstallet er størst og dermed større binding. Fra $870K$ bliver bindingsenergikiftet mindre, hvilket hænger sammen med begyndelsen på desorption af Ag-atomerne. Inden desorption af de sidste Ag-atomer ved $941K$ ses et negativt bindingsenergikift på $-0,09eV$. Dette viser, at bindingsenergien hænger sammen med koordinationsstallet, hvor der ved en lav koncentration er langt imellem Ag-atomerne, og bindingsenergien er dermed lille.

Som for intensiteten laves der for bindingsenergien en opdeling i to bidrag. På figur 9.6 ses forløbet for bindingsenergien for bidragene fra bulken og overfladen.



Figur 9.6: bindingsenergi for Ag $3d_{5/2}$ ved fit med to bidrag er plottet som funktion af temperaturen. De grå punkter angiver bindingsenergien for bulkbidraget, mens de sorte punkter viser overfladebidragets bindingsenergi.

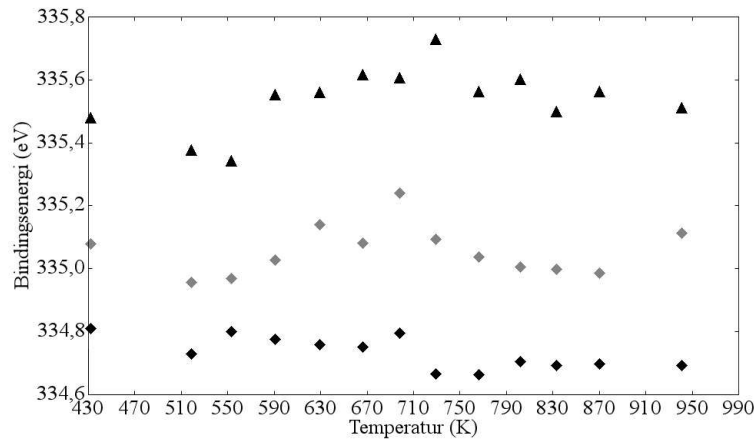
Vi ser heraf, af bindingsenergien af bulkbidraget stiger i starten af forløbet med en stigning på $0,06eV$ af tabel 9.1 ved $591K$. Derefter aftager bindingsenergien pga. mindre koordinationsstal i bulken, og ved $698K$ er der et bindingsenergikift på $-0,15eV$. For overfladebidraget ses den største bindingsenergi i starten af forløbet for overfladebidraget ved $666K$, og derefter er der et fald til et tilnærmelsesvist stabilt niveau, som ved fit med et bidrag. Bindingsenergien ved $833K$ er skiftet med $-0,04eV$ i forhold til værdien ved $666K$. Da der for spektrene fra opvarmningen $629K$ til $698K$ er lavet fit med to bidrag, vil bindingsenergien for bidraget med størst bindingsenergi være højere end ved fit med et bidrag. Dette kan forklare den høje bindingsenergi for overfladebidraget i dette temperaturinterval. For fit med et bidrag er bindingsenergien for Ag $3d_{5/2}$ toppen specielt ved $666K$ dog også større end i de efterfølgende fit indtil $833K$.

	Temp. (K)	432	519	553	591	629	666	698
B	ΔE_B (eV)	0,00	0,03	0,00	0,06	-0,03	-0,04	-0,15
S	ΔE_B (eV)	-	-	-	-	0,00	0,03	-0,06
	Temp. (K)	729	766	802	833	870	906	941
B	ΔE_B (eV)	-	-	-	-	-	-	-
S	ΔE_B (eV)	-0,14	-0,08	-0,12	-0,01	-0,05	-0,20	-0,32

Tabel 9.1: bindingsenergiskift for bulkbidrag (B) og overfladebidrag (S) beregnet ud fra den første opnåede værdi for bidraget, som er hhv. $367,36eV$ og $367,58$.

9.2.2 Pd $3d_{5/2}$ bindingsenergiskift

I figur 9.7 ses bindingsenergien for de tre Pd bidrag som funktion af temperaturen. Bindingsenergien for overfladebidraget ligger mellem $334,65eV$ og $334,80eV$, og de to bulkbidrag har større bindingsenergi med omkring $0,30eV$ og $0,80eV$ højere værdier for hhv. de øvre og nedre bulklag.



Figur 9.7: bindingsenergien for Pd $3d_{5/2}$ toppen ved fit med tre bidrag er plottet som funktion af temperaturen. Trekanterne viser forløbet for de nederste bulklag (B3-B4), mens de grå punkter er for de øverste bulklag (B1-B2). Til sidst er overfladebidraget angivet ved de sorte diamantformer.

I tabel 9.2 er opstillet bindingsenergiskiftene for de tre bidrag. De nederste bulklag varierer mest med energiskift fra $-0,14eV$ til $0,25eV$. For de øverste bulklag er området fra $-0,12eV$ til $0,16eV$, mens der for overfladebidraget opnås et bindingsenergiskift på op til $-0,15eV$. Det ses, at overfladebidraget varierer mindst af bidragene, men til gengæld er bindingsenergien efter desorption af Ag skiftet mest for overfladebidraget. Af figur 9.7 har overfladebidraget en nogenlunde konstant bindingsenergi indtil $698K$, hvorefter bindingsenergien skifter $-0,09eV$ til et tilnærmelsesvist konstant niveau. Bindingsenergien for overfladebidraget skifter til lavere bindingsenergi og opnår et skift på $-0,12eV$ efter desorption. For de to bulkbidrag er der i starten et negativt bindingsenergiskift. Dette er i det temperaturinterval, hvor Ag-atomer foretager en begrænset diffusion ind i Pd bulklagene. Det betyder et mindre koordinationsstal for Pd i disse lag og dermed en mindre bindingsenergi. For de nedre bulklag stiger bindingsenergi-

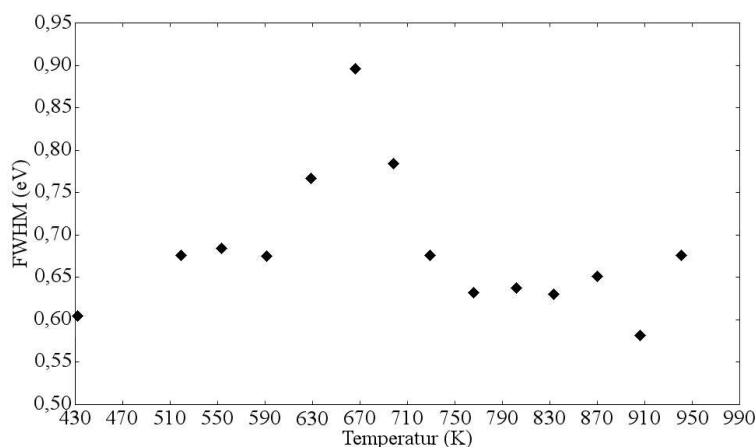
en efter $553K$. Dette hænger sammen med, at koordinationsstallet for Pd i de nederste bulklag begynder at stige, da Ag-atomerne når op til overfladen, og de nederste bulklag bliver udtømt for Ag. Ved $729K$ er der det største bindingsenergiskift for (B3-B4)-bidraget på $0,25eV$, og derefter falder bindingsenergiskiftet i temperaturintervallet med segregationen af Ag. Bidraget for de øvre bulklag stiger ikke så markant, da disse bulklag ikke udtømmes så hurtigt. Der opnås en maksimal værdi ved $698K$ med et positivt bindingsenergiskift på $0,16eV$. Derefter falder bindingsenergien under segregationen af Ag på overfladen. For de nederste bulklag er bindingsenergien efter desorption af Ag lidt højere end lige efter deponeringen af Pd med et skift på $0,03eV$. For de øverste bulklag er bindingsenergien steget i forhold til under segregation af Ag, og opnår tilsvarende en højere bindingsenergi end ved $432K$.

	Temp. (K)	432	519	553	591	629	666	698
B3-B4	ΔE_B (eV)	0,00	-0,10	-0,14	0,08	0,08	0,14	0,13
B1-B2	ΔE_B (eV)	0,00	-0,12	-0,11	-0,05	0,06	0,00	0,16
S	ΔE_B (eV)	0,00	-0,08	-0,01	-0,03	-0,05	-0,06	-0,01
	Temp. (K)	729	766	802	833	870	941	
B3-B4	ΔE_B (eV)	0,25	0,08	0,12	0,02	0,09	0,03	
B1-B2	ΔE_B (eV)	0,01	-0,04	-0,07	-0,08	-0,09	0,03	
S	ΔE_B (eV)	-0,14	-0,15	-0,11	-0,12	-0,11	-0,12	

Tabel 9.2: Bindingsenergiskift for de tre Pd-bidrag. Disse er beregnet ud fra bindingsenergiene i spektret før opvarmningsforløbet.

9.3 FWHM af $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd

9.3.1 Ag $3d_{5/2}$ FWHM



Figur 9.8: FWHM for Ag $3d_{5/2}$ toppen ved fit med et bidrag som funktion af temperaturen. FWHM er højere i området fra $629K$ til $698K$.

Af figur 9.8 ses FWHM for Ag $3d_{5/2}$ toppen som funktion af temperaturen under opvarm-

ningsforløbet. FWHM ligger gennem hele opvarmningsforløbet på nær i området mellem $629K$ og $698K$ på en værdi mellem $0,58eV$ og $0,68eV$. I området mellem $629K$ og $698K$ er FWHM oppe på værdier mellem $0,77eV$ og $0,90eV$, hvilket for en bredde på $0,90eV$ er en stigning på ca. 30% i forhold til en bredde på $0,68eV$. Den store stigning i bredden af Ag $3d_{5/2}$ toppen betyder, at der er mere end et bidrag til Ag $3d_{5/2}$ toppen i dette temperaturinterval. Med reference til forløbene for intensiteten og bindingsenergiskiftet svarer dette temperaturinterval til diffusionen af Ag-atomer ud til overfladen af den tynde film. Deles toppen op i to bidrag, kan disse beskrives som et bidrag for bulken af den tynde film og et bidrag for overfladen af den tynde film.

Efter opdelingen i to bidrag ses FWHM for både bulkbidraget og overfladebidraget i tabel 9.3. For bulkbidraget er FWHM-værdien mellem $0,60eV$ og $0,69eV$, mens bredden for overfladebidraget er mellem $0,58eV$ og $0,68eV$, hvilket er mere fysiske FWHM-værdier. For bulkbidraget er der en middelværdi for FWHM på $0,67eV \pm 0,01eV$, mens det for overfladebidraget er $0,65eV \pm 0,01eV$. Der ses her at bulkbidraget har en lidt større bredde end overfladebidraget, hvilket kan forklares med at bulkbidraget for Ag $3d_{5/2}$ toppen indeholder bidrag fra flere lag.

	Temp. (K)	432	519	553	591	629	666	698
bulk	FWHM (eV)	0,60	0,68	0,68	0,67	0,68	0,69	0,65
overflade	FWHM (eV)	-	-	-	-	0,67	0,71	0,65
	Temp. (K)	729	766	802	833	870	906	941
bulk	FWHM (eV)	-	-	-	-	-	-	-
overflade	FWHM (eV)	0,68	0,63	0,64	0,63	0,65	0,58	0,68

Tabel 9.3: FWHM for bulkbidraget og overfladebidraget af Ag $3d_{5/2}$ toppen.

9.3.2 Pd $3d_{5/2}$ FWHM

FWHM for de tre Pd $3d_{5/2}$ bidrag er opstillet i tabel 9.4. De to bulkbidrag har større bredde end overfladebidraget, da disse indeholder information om Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauet fra flere lag. Under kalibreringen af Pd i afsnit 7.1 blev der opnået FWHM på $0,64eV$, og betragter vi bredderne i nedenstående tabel er disse betydeligt større. Dog er der for overfladebidraget i intervallet fra $766K$ til $833K$ en FWHM af denne størrelse. I sammenligning af FWHM for de to bulkbidrag med [17] vurderes, at de to bulkbidrag angiver information fra 2 ML.

	Temp. (K)	432	519	553	591	629	666	698
bulk 3-4	FWHM (eV)	1,01	0,86	0,97	1,05	1,16	1,28	1,46
bulk 1-2	FWHM (eV)	0,95	0,99	1,16	1,02	0,97	1,15	1,22
overflade	FWHM (eV)	0,78	0,74	0,78	0,81	0,79	0,82	0,80
	Temp. (K)	729	766	802	833	870	941	
bulk 3-4	FWHM (eV)	1,06	1,12	1,11	0,79	0,84	1,24	
bulk 1-2	FWHM (eV)	0,92	1,01	0,73	0,74	0,74	0,98	
overflade	FWHM (eV)	0,72	0,64	0,67	0,68	0,73	0,83	

Tabel 9.4: FWHM for de tre bidrag til Pd $3d_{5/2}$ toppen.

For overfladebidraget er der indtil $698K$ en gennemsnitslig FWHM på $0,79eV \pm 0,01eV$. Derefter aftager FWHM til et niveau på $0,66eV \pm 0,01eV$, hvilket svarer til segregationen af Ag på overfladen. Efter desorption af Ag stiger FWHM igen til en værdi af samme størrelse som i starten. For FWHM af de to bulkbidrag er der en større variation i værdien. Generelt er bredden af bidraget for B3-B4 størst. Her ses et fald i starten, mens der er størst bredde ved $698K$. FWHM aftager under forløbet med segregation af Ag og opnår igen en stor værdi efter desorption. For bidraget fra B1-B2 er der et tilsvarende forløb dog med en mindre bredde. Under segregationen er FWHM for dette bidrag sammenlignelig med overfladebidraget FWHM med en gennemsnitsbredde i intervallet fra $802K$ til $870K$ på $0,73eV$. I tabel 9.5 er opstillet middelværdien for FWHM af de tre bidrag. Størrelsen af FWHM passer med antagelsen om, at for overfladebidraget er information fra 1 lag, og fra 2 lag for de øvre og nedre bulklag.

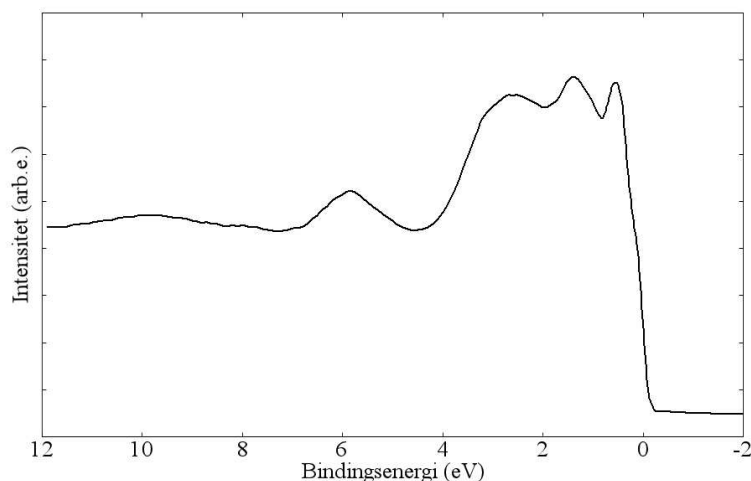
	middel FWHM (eV)
B3-B4	$1,07 \pm 0,05$
B1-B2	$0,97 \pm 0,04$
S	$0,75 \pm 0,02$

Tabel 9.5: middelværdi for FWHM for de tre bidrag til Pd $3d_{5/2}$ toppen.

9.4 Valensbåndet for den tynde Pd/Ag film

I dette afsnit vil vi behandle udviklingen af valensbåndet for den tynde Pd/Ag film. Vi ser, at for ren Ru(0001) er der to karakteristiske toppe med bindingsenergier på $5,6eV$ og $2,5eV$. Valensbåndet har her en bredde på omkring $8,5eV$. Efter deponering af $0,9$ ML Ag ændrer valensbåndet sig markant og har en bredde på $9,5eV$. Der ses en struktur i bindingsenergiområdet fra $9,5eV$ til $3,3eV$ for Ag med to toppe. Undersøgelsen af Ag valensbåndet kan laves ved fit med tre bidrag for Ag 4d-båndet med bindingsenergier på $6,1eV$, $4,9eV$ og $4,6eV$. Informationen fra Ru er stort set væk. Efter deponering af 6 ML Pd er intensiteten af Ag 4d-båndet meget lille, og de to bidrag med størst bindingsenergi kan svagt observeres. Samtidig er bredden af det samlede valensbånd aftaget til $6,7eV$. Der er endvidere sket et bindingsenergiskift af Ag bidraget mod mindre bindingsenergi, hvor skiftet for toppen med størst bindingsenergi er på $-0,6eV$, mens der for den anden er en bindingsenergiskift på $-0,1eV$. Ag 4d-båndet har ændret struktur efter deponering af Pd med negativ bindingsenergiskift, og selv i segregationsintervallet er formen anderledes og intensiteten mindre. Der opstår et bidrag til valensbåndet for Pd i området fra $4,0eV$ til Fermikanten, hvor der er en høj skarp kant. Dette giver det samlede 4d-bånd fra Pd-lagene. Der ses primært to toppe, hvor den første har en bindingsenergi på $2,8eV$, mens den anden ligger omkring $0,3eV$ fra Fermikanten. Pd 4d-båndet er også anderledes med tilstedeværelsen af Ag. Uden Ag ses af figur 9.9 tre karakteristiske toppe i Pd 4d-båndet, mens der med tilstedeværelse af Ag kun er to. Dette betyder, at Ag påvirker Pd 4d-båndet, og at der er sket en blanding af Ag og Pd allerede efter deponering af Pd. For temperaturudviklingen af den tynde Pd/Ag film, behandler vi strukturen for Ag og Pd 4d-båndet gennem opvarmningsforløbet. Derudover betragter vi forløbet for bredden samt positionen af centroiden af valensbåndet.

Intensiteten af Ag 4d-båndet er tilnærmelsesvist konstant indtil $633K$. Derefter stiger intensiteten til det firedobbelte ved $766K$, hvorefter intensiteten stiger igen ved $802K$ for derefter at



Figur 9.9: Valensbånd for omkring 2 ML Pd deponeret på Ru(0001). Der ses her tre karakteristiske toppe i Pd 4d-båndet. Den ene top for Ru ses stadig, da filmen af Pd kun består af 2 ML.

holde sig nogenlunde konstant indtil $870K$. Herefter aftager intensiteten igen indtil 941 , hvor bidraget fra Ag er væk. Intensiteten af bidraget fra Ag ses endvidere ikke at opnå samme intensitet, som før deponering af Pd, hvilket kan betyde, at Ag-atomerne begynder at desorbere før alle Ag-atomerne er på overfladen. Intensiteten af bidraget fra Pd 4d-båndet i området fra $4,0eV$ til Fermikanten er forholdsvis konstant indtil $629K$. Derefter aftager intensiteten svagt indtil $729K$, hvilket kan ses på højden ved Fermikanten. Der sker et større fald ved $766K$, hvor intensiteten af Pd 4d-båndet er konstant indtil $870K$. Intensiteten stiger derefter igen, mens Ag-atomerne desorberer.

4d-båndet for Ag består af tre bidrag. Det tredje bidrag for Ag 4d-båndet kan først observeres ved $698K$, hvor segregationen af Ag på overfladen er begyndt, og forsvinder igen efter $906K$. I tabel 9.6 er opstillet bindingsenergiskiftene for de tre Ag bidrag. Bindingsenergiene for de to første bidrag til Ag 4d-båndet er på hhv. $5,50eV$ og $4,86eV$ ved $519K$, mens det sidste bidrag har en bindingsenergi på $4,34eV$ ved $729K$.

	Temp. (K)	519	553	591	629	666	698	729
1	ΔE_B (eV)	0,00	-0,04	-0,05	-0,10	-0,00	-0,07	0,10
2	ΔE_B (eV)	0,00	0,01	-0,05	-0,19	-0,18	-0,13	-0,08
3	ΔE_B (eV)	-	-	-	-	-	0,00	0,02
	Temp. (K)	766	802	833	870	906	941	
1	ΔE_B (eV)	0,17	0,23	0,25	0,22	0,01	-0,18	
2	ΔE_B (eV)	-0,05	-0,05	-0,12	-0,03	-0,09	-0,07	
3	ΔE_B (eV)	0,04	0,05	0,04	0,05	0,00		

Tabel 9.6: Bindingsenergiskift for Ag 4d-båndet i det samlede valensbånd. I Ag 4d-båndet er der to karakteristiske toppe, hvor der kan laves fit med tre bidrag - med to for den største top. Bindingsenergiskiftene er beregnet ud fra den første bindingsenergi for det givne bidrag.

Bindingsenergien for bidrag 1 aftager svagt indtil $698K$ med negative bindingsenergiskift på op til $-0,10eV$. Indtil $870K$ bliver bindingsenergien større med et maksimalt skift på $0,25eV$ og et konstant niveau fra $802K$ til $870K$. Derefter aftager bindingsenergien, og der er et negativt skift på $-0,18eV$ ved $941K$, hvor der stort set ikke er mere Ag.

I temperaturintervallet fra $519K$ til $698K$ skifter bidrag 2 mod mindre bindingsenergi med et maksimalt skift på $-0,18eV$. Derefter øges bindingsenergien til skift mellem $-0,12eV$ og $-0,03eV$ og holder et nogenlunde konstant niveau indtil desorption af al Ag.

Fra $698K$ til $906K$ kan der laves fit med tre bidrag. Dette bidrag har en konstant bindingsenergi gennem opvarmningsforløbet, hvor bindingsenergiskiftene ligger mellem $-0,02eV$ og $0,03eV$. Tilsammen udgør bidrag 2 og 3 den store top i Ag 4d-båndet, og samlet har den et negativt bindingsenergiskift under segregationen. Dette hænger sammen med en større intensitet og en større bredde af Ag 4d-båndet, hvor det sidste bidrag kommer frem ved mindre bindingsenergi.

Bredden af det samlede Ag 4d-bånd ændrer sig under opvarmningsforløbet med diffusion af Ag op på overfladen - se tabel 9.7. Før deponering af 6 ML Pd er bredden af Ag 4d-båndet på $6,2eV$, mens den efter deponeringen af Pd er faldet til $2,6eV$. Under opvarmningen stiger bredden, og ved $729eV$ er bredden steget med $1,0eV$. Ag 4d-båndet bliver bredere og når en værdi på $4,0eV$ ved $833K$, hvilket er en stigning på omkring 50%. Bredden er tilnærmelsesvis konstant i midten af segregationsforløbet, og fra $906K$ bliver bredden mindre, hvilket betyder, at Ag-atomerne er begyndt at desorbere. Den større bredde skyldes, at koncentrationen af Ag-atomerne inden for informationsdybden på 4 ML bliver større med diffusionen af Ag. Tilsvarende ændrer bredden af Pd 4d-båndet sig med et modsat forløb i forhold til Ag 4d-båndet. Bredden af Pd 4d-båndet er fra starten på omkring $4,0eV$. Den aftager derefter med temperaturen. Under segregationen af Ag på overfladen er bredden af Pd 4d-båndet på ca. $3,4eV$, som er 20% mindre end før opvarmningen. Efter $870K$ stiger bredden igen til en værdi svarende til før opvarmningsforløbet.

	Temp. (K)	519	553	591	629	666	698	729	766	802	833	870	906	941
Ag 4d	bredde (eV)	2,6	2,6	2,8	2,9	3,2	3,4	3,6	3,8	3,9	4,0	3,9	3,6	1,9

Tabel 9.7: bredde af Ag 4d toppen målt som det område hvor bidraget kan observeres.

De to karakteristiske toppe i området tæt ved Fermikanten tillægges Pd 4d-båndet for Pd-lagene. I tabel 9.8 ses bindingsenergiskiftene for de to toppe i Pd 4d-båndet. Ved $519K$ har de to toppe hhv. bindingsenergi på $2,84eV$ og $0,30eV$, hvorfra skiftene er beregnet.

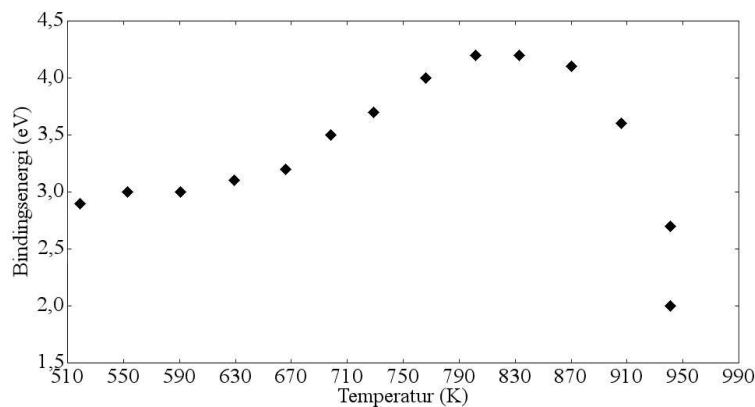
For den første top er der en generel tendens til mindre bindingsenergi, og specielt ses fra $698K$ et større skift til mindre bindingsenergi. Derfra indtil $906K$ er bindingsenergiskiftene gennemsnitlig på $-0,22eV \pm 0,01 eV$. Dvs. bindingsenergien af den første top er tilnærmelsesvis konstant under segregationen af Ag. Bindingsenergien stiger igen fra $906K$, men er stadig skiftet med $-0,08eV$ efter desorption af Ag.

Den anden top i Pd 4d-båndet har et modsat forløb. Her skifter bindingsenergien til større værdier. Her opnås den største bindingsenergi i intervallet fra $729K$ til $870K$ med et skift på gennemsnitlig $0,38eV \pm 0,02eV$. Efter desorption skifter bindingsenergien igen mod mindre bindingsenergi til en værdi på $0,10eV$ over startværdien.

	Temp. (K)	519	553	591	629	666	698	729
1	ΔE_B (eV)	0,00	0,00	-0,04	-0,08	-0,07	-0,15	-0,21
2	ΔE_B (eV)	0,00	0,00	0,21	0,21	0,21	0,23	0,38
	Temp. (K)	766	802	833	870	906	941	941
1	ΔE_B (eV)	-0,21	-0,27	-0,23	-0,23	-0,19	-0,14	-0,08
2	ΔE_B (eV)	0,42	0,36	0,32	0,42	0,19	0,02	0,10

Tabel 9.8: Bindingsenergiskift for de karakteristiske toppe i Pd 4d-båndet. Der ses to karakteristiske toppe.

I forbindelse med udviklingen af det samlede valensbånd for den tynde Pd/Ag film under opvarmningsforløbet kan man betragte bredden samt placeringen af centroiden for valensbåndet af den tynde Pd/Ag film. Bredden af det samlede valensbånd er fra 519K til 629K på 6,8eV, mens den fra 666K til 906K er på omkring 7,2eV. Under desorption af Ag aftager bredden, og med kun Pd tilbage er bredden 4,2eV. Centroiden er beregnet som den bindingsenergi, hvor den samlede intensitet for valensbåndet er delt i to lige store dele. Intensiteterne er medtaget fra Fermikanten til bredden af valensbåndet. Centroidens placering i det samlede valensbånd under opvarmningsforløbet ses på figur 9.10.



Figur 9.10: Centroidens placering i det samlede valensbånd for den tynde Pd/Ag film som funktion af temperaturen. Centroidens placering er ved bindingsenergien, der deler den samlede intensitet i valensbåndet i to lige store dele. Intensiteten er beregnet som kassen fra Fermikanten til bredden af valensbåndet.

Centroidens placering er indtil 666K konstant ved en bindingsenergi på omkring 2,7eV. Derefter flyttes centroiden mod højere bindingsenergi indtil 802K med en værdi på 4,2eV. Derefter er centroiden placeret ved denne værdi indtil 906K, hvorefter den flytter sig hurtigt til 2,0eV efter desorption af Ag.

9.5 Opsamling af diskussion

Af spektrene for Ag 3d_{5/2} toppen har fit med et og to bidrag været forholdsvis nemme at udføre, hvorimod fit af spektrene for Pd 3d_{5/2} toppen har været mere kompliceret. Der er

derfor en stor usikkerhed på de opnåede resultater for Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauet. Resultater, der ikke stemmer med det forventede for Pd, kan derfor tillægges den antagelse, at de opnåede fit for Pd $3d_{5/2}$ ikke er det endelige resultat for Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauet. Resultaterne for Pd $3d_{5/2}$ viser dog et forløb, som stemmer overens med, hvad der er at forvente ud fra bevægelsen af Ag i den tynde film. Yderligere bliver det mere kompliceret at lave fit, når antallet af bidrag i et fit øges.

9.5.1 Forløbet for $3d_{5/2}$ toppen for Ag og Pd

Af figur 9.1 for intensiteten af Ag $3d_{5/2}$ toppen kan forløbet for Ag-atomernes bevægelse gennem Pd-lagene deles op i intervaller. Endvidere styrker resultaterne for bindingsenergiskift og FWHM vurderingen af Ag-atomernes bevægelse gennem Pd-lagene. Fra $519K$ til $591K$ er der stort set ingen diffusion af Ag ind i Pd-lagene. Dog kan der ses en lille stigning i både intensitet og bindingsenergi af Ag $3d_{5/2}$, som skyldes en større koncentration af Ag inden for informationsdybden i den tynde film. For de to Pd $3d_{5/2}$ bulkbidrag er der samtidigt her et negativ skift i bindingsenergien, hvilket tyder på et mindre koordinationsstal for Pd i disse lag. Det betyder, at en lille mængde Ag-atomer er diffunderet ind i de nederste Pd-lag. Dvs. der er indrediffusion i dette temperaturinterval selvom diffusionsbarrieren ikke er overvundet.

Ved den videre opvarmning sker der en markant stigning i både intensiteten og bindingsenergi for Ag $3d_{5/2}$ toppen. Dette betyder, at diffusionen af Ag er begyndt med en overvindelse af diffusionsbarrieren. For de to Pd $3d_{5/2}$ bulkbidrag stiger bindingsenergien igen, hvilket betyder, at koncentrationen af Ag i disse lag bliver mindre. Da der fra $629K$ til $698K$ ses en større FWHM, er de første Ag-atomer nået op på overfladen. I intervallet fra $591K$ til $666K$ overvindes diffusionsbarrieren, og her forekommer diffusionen. Den større bindingsenergi skyldes, at koncentrationen af Ag-atomer er blevet større, og dermed er koordinationsstallet for Ag blevet større. Fra $729K$ er FWHM igen mindre, og informationen om Ag $3d_{5/2}$ kommer stort set kun fra overfladen.

Denne diffusionsenergi kan beregnes ud fra intensitetskurven. Af afsnit 4.6 er diffusionskoefficienten som funktion af temperaturen på Arrhenius form. Intensiteten vil derfor i diffusionsintervallet være på formen $I(T) = I_0 e^{-\frac{E_{diff}}{k_B T}}$ med E_{diff} som diffusionsenergien. Ved at tage ved naturlige logaritme af intensiteten opnås et udtryk for diffusionsenergien. Vi har deraf,

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{E_{diff}}{k_B T},$$

hvilket giver en lineær relation mellem $\ln(I)$ og $1/T$ med hældningskoefficient $-\frac{E_{diff}}{k_B}$. Vi ønsker at opnå en værdi for diffusionsenergien, og dette gøres på følgende måde. For forløbet af intensiteten i intervallet $591K - 698K$ opnås et trediegradspolynomium som en tilnærmelse til punkterne. Den naturlige logaritme for intensiteten plottes som funktion af den reciproke temperatur, og der opnås en tilnærmelsesvis ret linie. Ved indlæggelse af en lineær tendenslinie opnås en værdi for hældningskoefficienten. Ud fra dataene beregnes hældningskoefficienten til $4717,4K$. Dette giver en diffusionsenergi på,

$$E_{diff} = \frac{4717,4K \cdot k_B}{1,602 \cdot 10^{-19} J/eV} = \frac{4717,4K \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} J/K}{1,602 \cdot 10^{-19} J/eV} \approx 0,41 eV. \quad (9.1)$$

Denne størrelse synes umiddelbart lille. Dette kan skyldes, at diffusionen ind i de nederste Pd-lag i begyndelsen af opvarmningen bevirker, at barrieren er mindre.

I det efterfølgende temperaturinterval fra $666K$ til $833K$ forekommer segregation af Ag-atomerne på overfladen. Her til har intensiteten af overfladebidraget for Pd $3d_{5/2}$ aftaget svagt. Fra $698K$ til $729K$ sker et negativ bindingsenergiskift på $-0,09eV$. Tilsvarende aftager bindingsenergien for de to andre Pd bidrag også omkring $729K$. Dette viser, at Ag begynder at segregere på overfladen og mindsker tætheden af Pd i overfladen. Samtidig aftager intensiteten også markant for Pd-bidragene i dette område, hvilket også styrker antagelsen om, at Ag nu dominerer overfladen af den tynde film. Intensiteten for Ag $3d_{5/2}$ toppen holder sig på et tilnærmelsesvist konstant niveau i segregationsområdet, dog ses en lille stigning fra $802K$ til $833K$. Et tilsvarende forløb ses for bindingsenergien. Maksimum for bindingsenergien ved $833K$ angiver den situation, hvor Ag har størst koordinationsstal og intensitet. I området fra $666K$ til $766K$ er der stabilitet i den tynde films struktur, hvor ændringer er små.

Den ekstra bindingsenergi, der opnås ved segregation af Ag på overfladen kaldes *segregationsenergien*. En værdi for denne kan opnås af figur 9.5 med bindingsenergiskiftet for Ag $3d_{5/2}$ toppen. I segregationsområdet er der et bindingsenergiskift på mellem $0,10eV$ og $0,20eV$. Vi har deraf en segregationsenergi på,

$$E_{seg} = 0,13eV \pm 0,01eV. \quad (9.2)$$

Fra $870K$ til $941K$ desorberer Ag-atomerne fra overfladen af den tynde film, hvilket ses i et hurtigt fald i både intensitet og bindingsenergi for Ag $3d_{5/2}$ toppen. Samtidig stiger intensiteten af Pd $3d_{5/2}$ toppen. For bindingsenergien ses et lille fald i to af Pd bidragenes bindingsenergi, mens de øverste bulklag oplever en større bindingsenergi efter desorption af Ag. Bindingsenergien for de nederste Pd bulklag er efter $591K$ på et forholdvist stabilt niveau, hvilket passer med, at disse lag stort set er udtømt for Ag efter $591K$. De to bulkbidrag har begge fået en større bindingsenergi efter desorption af Ag, mens bindingsenergi for overfladebidraget har foretaget et negativt skift på $-0,10eV$.

Kurven for den totale sum af de relative intensiteter for Ag og Pd $3d_{5/2}$ viser et konstant forløb indtil $766K$, derefter aftager denne med desorption af Ag. Det konstante niveau må betyde, at der er en stabil situation for strukturen i den tynde Pd/Ag film. Faldet i den totale relative intensitet viser, at stigningen Pd $3d_{5/2}$ intensiteten ikke kan modsvare desorption af Ag. Dette kan skyldes, at det fotoelektriske tværsnitsareal er større for Ag end for Pd [13]. Dvs. intensiteten for Ag $3d_{5/2}$ toppen større end for Pd $3d_{5/2}$ toppen med den samme koncentration. Yderligere ses at Ag-atomer begynder at desorbere fra overfladen allerede ved $766K$.

Der opstår legering mellem to metaller, når der forekommer et overlap mellem deres tilstande - en hybridisering. For den tynde Pd/Ag film ovenpå Ru(0001) vil der dannes en legering, når disse to metaller er blandet, dvs. Ag-atomerne er fordelt i Pd-lagene. Denne type legering mellem Pd og Ag er en uordnet legering, da legeringen dannes ved en opvarmning af filmen med deraf følgende diffusion. Inden opvarmningen er der forholdvist en opdeling mellem Ag og Pd. Med opvarmningen diffunderer Ag-atomerne ind i Pd lagene. Indtil $591K$ er der en lille blanding i de nederste Pd bulklag. I midten af diffusionsintervallet, er Ag-atomerne fordelt ud i alle Pd-lagene, hvor er også ses en lille mængde Ag på overfladen. Dette er derfor den situation, hvor der er størst blanding af Ag og Pd, og der er her dannet en legering af de to metaller. Ved den yderlige opvarmning begynder segregationen af Ag-atomerne på overfladen,

dvs. Pd bulklagene udtømmes for Ag-atomer. Legeringsdannelsen mellem Ag og Pd ophører, når alle Ag-atomerne er segregeret på overfladen, hvilket forekommer ved $833K$. Den største legeringsdannelse mellem Ag og Pd forekommer derfor i diffusionområdet.

9.5.2 6ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) valensbåndet

Forløbet for det samlede valensbånd bekræfter de opnåede konklusioner fra undersøgelse af $3d_{5/2}$ spektrene. Centroiden flytter mod højere bindingsenergi, i takt med at Ag-atomer kommer frem på overfladen. Et lignende forløb ses for bredden af Ag 4d-båndet, samt bindingsenergiene i 4d-båndet for både Ag og Pd.

Af forløbet for det samlede valensbånd af den tynde Pd/Ag film under opvarmningsforløbet, vil vi prøve at vurdere koncentrationen af Ag og Pd i den tynde film inden for informationsdybden for valensspektrene og kort diskutere resultatet. Informationsdybden i spektrene for valensbåndet er på omkring 4 ML, dvs. vi får information fra overfladelaget og de 4 øverste bulklag. Ved vurdering af koncentrationerne af Ag og Pd i den tynde film er det et middel over lagene inden for informationsdybden.

I [11] er tilstandstæthederne for Ag og Pd 4d-båndene opstillet hver for sig for en Ag-Pd legering med forskellige koncentrationer. I bilag G ses figuren for forløbet ud fra koncentrationen af hhv. Ag og Pd. Hvis man ser på det samlede valensbånd for den tynde 6 ML Pd/ 0,9 ML Ag film i dette eksperiment og sammenligner med de teoretisk beregnede 4d-bånd for Ag og Pd, er der fælles træk imellem de eksperimentelle og teoretiske 4d-bånd.

Det eksperimentelt opnåede Ag 4d-bånd viser en struktur som den beregnede DOS for Ag med en koncentration mellem 50% og 80%. Dog ses det karakteristiske træk tættest på Fermikanten ikke i de eksperimentelle valensbånd. Ag 4d-båndets placering fra Fermikanten passer med det teoretisk beregnede og tilsvarende for bredden. Tilsvarende for Pd 4d-båndet i eksperimentet er der overensstemmelse, hvor den teoretiske struktur længst fra Fermikanten ikke observeres i det eksperimentelle Pd 4d-bånd. Her viser det eksperimentelle Pd 4d-bånd strukturer som for koncentrationer af Pd mellem 60% og 90%. Både placering og bredde stemmer overens mellem de teoretiske og eksperimentelle Pd 4d-bånd. I store træk kan valensbåndet beskrives ud fra den teoretiske model i Ag-Pd legeringer. Dog er der nogle træk, der ikke er observeret eksperimentelt, hvilket kan skyldes ukendt vekselvirkning mellem Ag og Pd.

Ved vurdering af koncentrationerne har vi i starten af opvarmningsforløbet ved $519K$, at Ag 4d-båndet har karakter af en koncentration på 50%, dog er intensiteten meget lav. Dette kan betyde, at koncentrationen af Ag er på 50% i de nederste Pd lag, hvor signalet er reduceret pga. den uelastiske middelfri vejlængde. Derefter er vurderet af spektrene for valensbåndet en svag stigning i koncentration til 60% ved $698K$. Pd 4d-båndet viser en karakter som for en koncentration på 90% ved $519K$. Ved en temperatur på $729K$ viser Pd 4d-båndet en struktur som for en koncentration på 60%, hvilket også er tilfældet i ved de efterfølgende spektre i opvarmningsforløbet indtil $870K$. I dette interval viser Ag 4d-båndet karakter af en koncentration på 80%, som afspejler segregationen af Ag på overfladen. En koncentration på blot 80% for Ag på overfladen kan betyde, at desorption er begyndt, og desuden er den samlede mængde af Ag på 0,9 ML, hvilket betyder, at koncentrationen ikke vil kunne blive højere. Derefter begynder desorption af Ag-atomerne fra overfladen, Pd 4d-båndet viser igen strukturen for en koncentration på 90%.

Kapitel 10

Konklusion

De eksperimentelle resultater opnået i denne rapport er af størst interesse, og der vil derfor i konklusionen blive lagt størst vægt på disse, dog opridses kort det teoretiske indhold. I eksperimentet blev anvendt fotoelektronspektroskopi, og fotoemissionsprocessen og aspekter ved denne blev gennemgået heriblandt tre-trinsmodellen. Der blev opnået kendskab til legeringer, med opnåelse af en sammenhæng mellem ligevægtsordenen og temperaturen i en legering. Endvidere blev der opstillet krav til legeringsdannelsen. Der blev opnået viden om princippet bag diffusion. Derigennem blev der dannet et grundlag for forståelse af diffusion i et fast stof.

I den eksperimentelle del blev systemet bestående af 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) opstillet med karakteristika for de to materialer. Principperne for det udstyr, der blev anvendt i eksperimentet, blev beskrevet. Som fotonkilde blev anvendt synkrotronstråling, og nogle af egenskaberne for synkrotronstråling blev gennemgået.

Ved udførelse af eksperimentet blev der opnået spektre for Ag $3d_{5/2}$ og Pd $3d_{5/2}$ kerneniveauerne, de tilhørende Fermikanter samt valensbåndet for 6 ML Pd/0,9 Ag/Ru(0001) gennem opvarmningsforløbet. Ved behandling af disse spektre blev der opnået resultater om intensitet, bindingsenergi og FWHM for $3d_{5/2}$ kerneniveauerne og valensbåndet gennem opvarmningsforløbet. Desuden blev resultaterne diskuteret. I det følgende laves en opsamling af og konklusion på de opnåede resultater.

Ag $3d_{5/2}$ og Pd $3d_{5/2}$

For Ag $3d_{5/2}$ blev der i første omgang lavet fit med et bidrag, hvor asymmetriparameteren blev holdt fast på $\alpha = 0$, hvilket var tilfældet for de fleste spektre uden begrænsninger. For tre af spektrene efter opvarmning ved $629K$, $666K$ og $698K$ blev der observeret en stigning i FWHM på omkring $0,25eV$. Dette betød, at der i dette interval var to bidrag til Ag $3d_{5/2}$ toppen. Der blev derfor lavet nye fit for de tre spektre med to bidrag - et bulkbidrag og et overfladebidrag - hvor overfladebidraget fik tildelt størst bindingsenergi.

Med en informationsdybde på 4 ML var der information fra 5 lag i spektret - overfladelaget og 4 bulklag. Der blev generelt for Pd $3d_{5/2}$ spektrene lavet fit med tre bidrag. Her blev asymmetriparameteren fastholdt på $\alpha = 0,07$ for hvert bidrag. De tre bidrag var givet ved et overfladebidrag (S), et bidrag fra de to øverste bulklag (B1-B2) og et bidrag fra de næste to

bulklag (B3-B4). Der blev antaget en stigning i bindingsenergien ned gennem lagene. I de 5 spektre fra 729K til 870K blev der observeret en ekstra top i Pd $3d_{5/2}$ spektrene på højenergisiden. I disse spektre blev der lavet fit med 4 bidrag. Den ekstra top blev vurderet til at stamme fra PdO₂, hvor ilt i omgivelserne har bundet sig til Pd-atomer i de øverste lag. I intervallet med Ag-atomer ovenpå Pd-lagene, var det ikke muligt for iltten at blive desorberet igen ved en hurtig opvarmning af prøven. Der blev derfor set bort fra denne top i databehandling.

Af intensitetsresultaterne blev der opnået en opdeling af opvarmningsforløbet for den tynde Pd/Ag film, med bekræftelse fra forløbene for bindingsenergiskift og FWHM. Allerede ved deponeringen af Pd var der indrediffusion mellem Pd og Ag, da Ag blev observeret lige efter deponeringen af Pd. Fra 432K til 591K var diffusionen ikke for alvor begyndt. Dog var der en lille diffusion af en lille mængde Ag ind i de nederste Pd-lag. I intervallet fra 591K til 666K forekom diffusionen af Ag-atomer op igennem Pd-lagene og Pd-atomer ned mod Ru(0001)-grænsefladen. Allerede ved 629K blev der observeret Ag-atomer på overfladen pga. stigningen i FWHM. Dette betød, at med overvindelse af diffusionsbarrieren forløb diffusionen af Ag mod overfladen forholdsvis hurtigt. Der blev beregnet en diffusionsenergi på $E_{diff} = 0,41eV$, hvilket blev vurderet til at være en relativ lav energi. Det blev endvidere vurderet, at blandingen mellem Pd og Ag var størst i diffusionintervallet ved 629K. Efter 666K begyndte Ag at segregere på overfladen. Dette gav sig til udtryk ved en tilnærmelsesvis stabil tilstand for filmen indtil 833K. Segregationensenergien blev målt til $E_{seg} = 0,13eV$. Ved 833K var største delen af alle Ag-atomerne placeret i overfladen, hvorefter desorption af Ag begyndte. Alle Ag-atomer var desorberet efter opvarmning ved 941K.

Deponering af Pd gav et negativt bindingsenergiskift for Ag $3d_{5/2}$ toppen, mens tilstedeværelsen af Ag skiftede Pd $3d_{5/2}$ til en højere bindingsenergi. Med Ag-atomernes bevægelse op igennem Pd-lagene skiftede bindingsenergien for Ag $3d_{5/2}$ mod højere værdier. Dette var et udtryk for større koordinationsstal for Ag. De to Pd bulkbidrag havde negative bindingsenergiskift i starten af opvarmningen, hvilket skyldtes indrediffusion mellem Ag og de nederste Pd-lag. Derefter var der et skift for Pd bulkbidragene mod højere bindingsenergi med Ag-atomerne diffunderende op mod overfladen. Ved segregation af Ag på overfladen var der et negativt bindingsenergiskift for alle Pd bidragene, hvilket hang sammen med lavere intensitet og udtømmning af Ag fra Pd-lagene.

Valensbånd

Spektrene af valensbåndet for 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) viste de samme tendenser som spektrene for $3d_{5/2}$ kerneniveauerne for Ag og Pd. Ag 4d-båndet skiftede mod mindre bindingsenergi ved deponering af Pd, da koncentrationen af Ag indenfor informationsdybden blev lille. Desuden kunne de to karakteristiske toppe meget svagt observeres. Ved segregation af Ag på overfladen blev der igen observeret to toppe med en større afstand mellem disse. Parallelt med dette forløb, var der et fald i intensiteten af Pd 4d-båndet. Endvidere var der i Pd 4d-båndet forsvundet en karakteristisk top ved tilstedeværelsen af Ag. Denne top kan svagt observeres i Pd 4d-båndet efter desorption af Ag. Toppen i Pd 4d-båndet med størst bindingsenergi skiftede til lavere bindingsenergi under segregationen af Ag, mens toppen ved Fermikanten opnåede større bindingsenergi. Dette betød en mindre koncentration af Pd og en større koncentration af Ag i overfladen, hvilket kunne bekræftes ud fra teoretisk beregnede 4d-bånd for Ag-Pd legeringer af [11]. Ved en sammenligning med de teoretisk beregnede 4d-bånd

var der overensstemmelse med det eksperimentelle valensbånd. Det ville derfor være muligt at lave en vurdering af koncentrationsforholdene for den tynde Pd-Ag film gennem opvarmningsforløbet. Centroiden flyttede mod større bindingsenergi, hvilket skyldtes den stigende Ag intensitet, og at Ag-atomerne var begyndt at lægge sig ovenpå Pd-lagene i overfladen.

Kapitel 11

Summary in english

Photo electron spectroscopy have been applied to study the electronic structure of a thin film of 6 ML Pd co-deposited with 0.9 ML Ag on Ru(0001). Spectra was made for the Ag and Pd $3d_{5/2}$ core levels and the valence band of the thin film. The opposite movement of Ag and Pd atoms in the thin film was observed during the annealing with gradually increasing temperature. The spectra were obtained at the synchrotron ASTRID at Aarhus University at the SGM1 beam line. By LEED a (111)-structure was observed for the thin film after deposition.

From the spectra results were presented for the intensity, binding energy shifts and the FWHM with a concomitant discussion of the results. The Ag $3d_{5/2}$ spectra were analysed by fit of the peak with one input and a constraint of the asymmetry parameter to $\alpha = 0$. Further fit with two inputs were made for the spectra with a big FWHM width compared to the average. Fit of the Pd $3d_{5/2}$ peak were made with three inputs with the constraint $\alpha = 0,07$. In the segregation phase four inputs were needed due to PdO₂.

Ag and Pd $3d_{5/2}$ spectra

From the evolution of the intensity of 6 ML Pd/0,9 ML Ag/Ru(0001) the annealing process were divided into areas with different phases in the process. Inter-diffusion were observed already after the deposition of Pd before the annealing process had started. The diffusion started after annealing at 591K, and the diffusion of Ag atoms upwards to the surface with Pd atoms moving downwards to the interface at the Ru(0001) substrate proceeded to 666K. The diffusion energy were estimated to $E_{diff} = 0,41eV$ - a small value. The mixing of Ag and Pd was at its maximum in the diffusion phase after annealing at 629K. From 666K to 833K the Ag atoms were segregating at the surface and a stable condition for the thin film appeared in the segregation phase. The segregation energy was estimated to $E_{seg} = 0,13eV$. With the main part of the Ag atoms at the surface after annealing at 833K desorption of Ag atoms began. The desorption was complete after annealing at 941K.

Deposition of Pd gave rise to a negative binding energy shift for the Ag $3d_{5/2}$ core level, while the presence of Ag shifted the Pd $3d_{5/2}$ core level to a higher binding energy. The upwards movement of Ag shifted the Ag $3d_{5/2}$ peak to higher binding energy. This was a measure of a

higher coordination number for Ag. The Pd $3d_{5/2}$ peak made of negative binding energy shift with a big shift in the segregation phase. This was caused by the smaller Pd intensity and smaller coordination for Pd in the uppermost layers. Beside this a depletion of Ag atoms in the lower Pd layers was in progress during segregation.

Valence band

Spectra of the valence band for the thin film of 6 ML Pd/0,9 ML Ag on Ru(0001) showed the same characteristics as the $3d_{5/2}$ spectra for Ag and Pd. The Ag 4d band shifted to smaller binding energy by deposition of Pd with almost no vision of the two top feature. At segregation of Ag on the surface the two peaks were visible. Parallel with the increase in intensity of the Ag 4d band the intensity of the Pd 4d band was decreased. In the Pd 4d band one of the three characteristic features had disappeared with the presence of Ag. The two visible features shifted in binding energy during the segregation. During the annealing process the centroid shifted towards higher binding energy due to the increasing Ag intensity until the desorption of Ag.

Litteraturliste

- [1] Channeltron - Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications, 8. juni 2006. <http://www.burle.com/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/ChannelBook.pdf>.
- [2] D. Attwood. *Soft x-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Oxford University Press, 1990.
- [3] C. R. Brundle & A. D. Baker, editor. *Electron Spectroscopy - Theory, Techniques and Applications*. Academic Press Inc., 1978.
- [4] Lone Bech. Fotoelektronspektroskopi. Technical report, Odense Universitet, 2001.
- [5] Lone Bech. *Experimental Studies of Model Systems with Relevance to Heterogeneous Catalysis*. PhD thesis, Department of Physics and Nanotechnology, Aalborg University, Denmark, March 2006.
- [6] J. Bardeen & E. Feenberg. The Focusing of Charged Particles by a Spherical Condenser. *Physical Review*, 54:818–826, 1938.
- [7] Institute for Storage Ring Facilities. The SGM 1-Scienta beamline at ASTRID, 8. juni 2006. <http://www.isa.au.dk/facilities/astrid/beamlines/sgm1/sgm1.html>.
- [8] Martin Eden Glicksman. *Diffusion in solids - Field theory, solid-state principles, and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [9] A. Hofmann. *The Physics of Synchrotron Radiation*. Cambridge University Press, 2004.
- [10] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, 2003.
- [11] I. A. Abrikosov & W. Olovsson & B. Johanson. Valence-Band Hybridization and Core Level Shifts in Random Ag-Pd Alloys. *Physical review letters*, 87:176403–1–176403–4, 2001.
- [12] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [13] J. J. Yeh & I. Lindau. Atomic subshell Photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic data and nuclear data tables*, 32:1–155, 1985.
- [14] Per Morgen. *Photoemission from Solid*. Odense Universitets trykkeri, 1984.
- [15] Niels Hertel & Søren Pape Møller. Lagerringen ASTRID og hendes lillesøster ELISA, 8. juni 2006. <http://www.isa.au.dk/dansk/KVANT-990519.pdf>.

- [16] T. H. Andersen & L. Bech & Z. Li & S. V. Hoffmann & J. Onsgaard. Surface alloying of Pd and Cu on Ru(0001). *Surface Science*, 559:111–130, 2004.
- [17] T. H. Andersen & Z. Li. & S. V. Hoffmann & L. Bech & J. Onsgaard. Photoelectron spectroscopy studies of the Pd/Ru(0001) and (Cu + Pd)/Ru(0001) interfaces. *Journals of Physics: Condensed Matter*, 14:7853–7864, 2002.
- [18] W. Olovsson & L. Bech & T. H. Andersen & Z. Li & S. V. Hoffmann & B. Johansson & I. A. Abrikosov & J. Onsgaard. Core-level shifts for two- and three-dimensional bimetallic $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$ and $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ alloys on Ru(0001). *Physical Review B*, 72:075444–1–10, 2005.
- [19] S. Doniach & M. Sunjic. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. *Journals of Physics C: Solid State Physics*, 3:285–291, 1970.
- [20] J. M. Walls, editor. *Methods of surface analysis - Techniques and Applications*. Springer-Verlag, 2003.
- [21] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, 2003.
- [22] Gwyn Williams. Electron Binding Energies, 8. juni 2006. <http://xray.uu.se/hypertext/EBindEnergies.html>.

Del III

Bilag

Bilag A

Konfiguration og struktur af Ag, Pd og Ru.

Dette bilag er baseret på oplysninger fra [12] og [22].

Ag

Atomnummer: 47

Elektronkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$

nl_j	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}
E_B	25514	3806	3524	3351	719,0	603,8	573,0	374,0	368,3	97,0	63,7	58,3

Tabel A.1: Bindingsenergies for Ag atomets orbitaler i eV.

Krystalstruktur: fcc

Gitterparameter: $a = 4,09\text{\AA}$

Atomradius: $1,45\text{\AA}$

Pd

Atomnummer: 46

Elektronkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$

nl_j	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}
E_B	24350	3604	3330	3173	671,6	559,9	532,3	340,5	335,2	87,1	55,7	50,9

Tabel A.2: Bindingsenergies for Pd atomets orbitaler i eV.

Krystalstruktur: fcc

Gitterparameter: $a = 3,89\text{\AA}$

Atomradius: 1,38Å

Ru

Atomnummer: 44

Elektronkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$

nj_i	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}
E_B	22117	3224	2967	2838	586,1	483,3	461,5	284,2	280,0	75,0	46,3	43,2

Tabel A.3: Bindingsenergier for Ru atomets orbitaler i eV.

Krystalstruktur: hcp

Gitterparameter: $a = 2,71\text{Å}$

Gitterparameter: $c = 4,28\text{Å}$

Atomradius: 1,35Å

Spektralfunktion

Spektralfunktionen, der indgår i matrixelementet i udtrykket for fotostrømmen, giver linieformen for fotostrømmen med angivelse af middelværdi og bredde. I dette bilag baseret på [10] er spektralfunktionen beskrevet for kerneniveauer og valenstilstande.

For kerneniveauer i metaller er der “uendelig” mange frihedsgrader, og en omskrivning af spektralfunktionen giver,

$$B(E) = \sum_s |\langle i | f_s \rangle|^2, \quad (\text{B.1})$$

hvor i er startbølgefunktionen og f_s er en af de s sluttillstandens bølgefunktion. Hvis $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ er Hamiltonoperatoren for sluttillstanden, hvor $\hat{H}_0|i\rangle = E_0|i\rangle$ og $\hat{H}|f\rangle = E_f|f\rangle$, så varierer slutbølgefunktionen for $(N - 1)$ -elektronsystemet pga. vekselvirkning med fotohullet som,

$$|f(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(H-E_0)t}|i\rangle.$$

Med responsfunktionen $g(t) = \langle i | f(t) \rangle$ udregnes spektralfunktionen ved en Fouriertransformation af $g(t)$,

$$B(E) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int_0^\infty e^{i\frac{E-E_0}{\hbar}t} g(t) dt \right\}. \quad (\text{B.2})$$

Uden vekselvirkning mellem kernehullet og valenselektroner, vil $\hat{H}' = 0$, så $g(t) = 1$. Det vil gøre spektralfunktionen til en deltafunktion som,

$$B(E) = \frac{1}{\pi} \delta(E - E_0).$$

Med screening af kernehullet af valenselektroner bliver responsfunktionen,

$$g(t) = \frac{1}{t^\alpha},$$

hvilket giver for spektralfunktionen,

$$B(E) = \frac{1}{(E - E_0)^{1-\alpha}},$$

hvor $\alpha = \sum_l (2l + 2)(\delta_l/\pi)^2$ med l som vinkelimpulsmomentet og δ_l som faseskiftet for en ledningselektron med vinkelimpulsmoment l .

Spektralfunktionen for valenstilstande $B(\mathbf{k}, E)$ er knyttet til en-partikel Greenfunktionen $G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ for N -elektronsystemet. Greenfunktionen beskriver sandsynligheden for, at en elektron i position \mathbf{r}_1 til tiden $t = 0$ vil være i position \mathbf{r}_2 til en senere tid t . Denne funktion kan transformeres til det reciproke \mathbf{k} -rum og energiområde E . Denne funktion repræsenteres med $G(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, E)$. Her beskriver funktionen sandsynligheden for, at en elektron i tilstand \mathbf{k}_1 efter en spredningsproces med energioverførsel E befinder sig i tilstanden \mathbf{k}_2 . I forbindelse med spektralfunktionen anvendes kun den diagonale del af Greenfunktionen, hvis imaginære del giver spektralfunktionen. Den diagonale del af Greenfunktionen er givet ved,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, E) &= \sum_s \left| \langle \psi_s^{N-1} | \psi_i^{N-1} \rangle \right|^2 \frac{1}{E - E(\mathbf{k}) + i\delta} \\ &= \left\langle \psi_i^N \left| \hat{a}_{\mathbf{k}} \frac{1}{E + H - i\delta} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \right| \psi_i^N \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Relationen mellem en-partikel Greenfunktionen og spektralfunktionen er givet ved ligningen,

$$G(\mathbf{k}, E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(\mathbf{k}, E')}{E - E' - i\delta} dE'. \quad (\text{B.4})$$

Faktoren $\frac{1}{E - E' - i\delta}$ kan beskrives ved brug af Dirac-identiteten som,

$$\frac{1}{E - E' - i\delta} = P \left(\frac{1}{E - E'} \right) + i\pi\delta(E - E').$$

Vi har deraf,

$$\begin{aligned} \text{Im } G(\mathbf{k}, E) &= \pi \int_{-\infty}^{\infty} B(\mathbf{k}, E') \delta(E - E') dE', \\ &\Downarrow \\ B(\mathbf{k}, E) &= \frac{1}{\pi} |\text{Im } G(\mathbf{k}, E)|. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

I et elektronsystem uden vekselvirkning er Greenfunktionen givet ved $G^0(\mathbf{k}, e) = \frac{1}{E - E^0(\mathbf{k}) - i\delta}$, hvor $E^0(\mathbf{k})$ er energien af en fri elektron med impuls $\hbar\mathbf{k}$. Vi har deraf $B^0(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \delta(E - E^0(\mathbf{k}))$. Med elektron-elektron vekselvirkning tilføres en energi kaldet *hvileenergien* givet ved,

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \text{Re } \Sigma + i\text{Im } \Sigma. \quad (\text{B.6})$$

Med dette har vi Greenfunktionen,

$$G(\mathbf{k}, e) = \frac{1}{E - E^0(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, E)}, \quad (\text{B.7})$$

hvilket giver,

$$B(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im } \Sigma}{(E - E^0(\mathbf{k}) - \text{Re } \Sigma)^2 + (\text{Im } \Sigma)^2}. \quad (\text{B.8})$$

Vi ønsker at finde polerne i Greenfunktionen for at opnå de spektroskopiske energier i systemet med vekselvirkning. Af udtryk (B.7) er polerne til førsteorden givet af,

$$E^1(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, E^1(\mathbf{k})) = 0. \quad (\text{B.9})$$

Polenergien deles ofte op i den reelle og komplekse del, da polen forekommer ved energien $\text{Re } E^1(\mathbf{k})$ med en bredde $\text{Im } E^1(\mathbf{k})$.

Matematiske formler og funktioner

Dette bilag indeholder forskellige nyttige matematiske regneregler og funktioner i forbindelse med diffusion [8].

Regneregler

$$\int_a^b u dv = [uv]_a^b - \int_a^b v du. \quad (\text{C.1})$$

$$\int_0^\infty e^{-c\xi^2} \xi^{2n} d\xi = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} c^n} \sqrt{\frac{\pi}{c}}. \quad (\text{C.2})$$

Fejlfunktion Fejlfunktionen er givet ved,

$$\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\eta^2} d\eta. \quad (\text{C.3})$$

Dens komplementære er givet som,

$$\operatorname{erfc}(\xi) = 1 - \operatorname{erf}(\xi). \quad (\text{C.4})$$

Laplacetransformation Løsninger til lineære ligninger kan opnås ved brug af *lineær integral transformation*. En lineær integral transformation konverterer en reel funktion, $F(t)$, til dens *billedfunktion* ved følgende udtryk:

$$L\{F(t)\} = \int_a^b F(t)K(t,p) dt = \tilde{F}(p), \quad (\text{C.5})$$

hvor $K(t,p)$ er kernen af transformationen, og p er en transformationsparameter. Med transformationen forsvinder variabelen t eksplicit i billedfunktionen. I tabel C.1 ses den reelle funktion og billedfunktionen for nogle karakteristiske funktioner, hvor $a = 0$ og $b = \infty$.

$F(t)$	$\widetilde{F}(p)$	betingelse
$\cos \omega t$	$\frac{p}{p^2 + \omega^2}$	
$\sin \omega t$	$\frac{\omega}{p^2 + \omega^2}$	
e^{ct}	$\frac{1}{p-c}$	$p > c$
1	$\frac{1}{p}$	
$\frac{c}{2\sqrt{\pi}t^{3/2}}e^{-c^2/4t}$	$e^{-c\sqrt{p}}$	$c > 0$
$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}e^{-c^2/4t}$	$\frac{1}{\sqrt{p}}e^{-c\sqrt{p}}$	$c \geq 0$
$\operatorname{erfc}\left(\frac{c}{2\sqrt{t}}\right)$	$\frac{1}{p}e^{-c\sqrt{p}}$	$c \geq 0$

Tabel C.1: Laplacetransformationer med $a = 0$ og $b = \infty$.

Speciel relativitetsteori

D.1 Lorentztransformationer

Ved arbejde med stråler af partikler veksles der mellem at opstille dynamikken i et fast referencesystem \mathcal{O} og et bevægende koordinatsystem \mathcal{O}^* med origo i centrum af partiklen. I det sidstnævnte koordinatsystem forekommer partiklen i hvile, og vi betragter ofte tingene fra det bevægende system. I forbindelse med opstilling af Lorentztransformationer definerer vi to størrelser baseret på [21],

$$\beta = \frac{v}{c}, \quad (\text{D.1})$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{E}{mc^2}, \quad (\text{D.2})$$

hvor E er partiklens totalenergi.

Det antages, at partiklen sammen med \mathcal{O}^* -systemet bevæger sig med hastighed v langs z -aksen i positiv retning. Betragt vi situationen fra \mathcal{O}^* -systemet, hvor et lyssignal udsendes fra et punkt (x^*, y^*, z^*) til tiden t^* , kan koordinaterne for hændelsen i \mathcal{O}^* -systemet skrives af koordinaterne for det faste referencesystem på følgende måde givet på matrixform:

$$\begin{bmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \\ ct^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & -\beta\gamma \\ 0 & 0 & -\beta\gamma & \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ ct \end{bmatrix}. \quad (\text{D.3})$$

Dette er *Lorentztransformationen*.

Yderligere karakteristiske egenskaber i den specielle relativitetsteori er principperne med *Lorentzforkortning* og *tidsforlængelse*. Et eksempel med forkortning kan illustreres med længden af stang placeret langs z -aksen af begge referencesystemer. Stangen er i hvile i \mathcal{O}^* -system. Vi ser det fra \mathcal{O} -systemet, dvs. det forekommer, at \mathcal{O} -systemet bevæger sig med hastigheden $-v$. I \mathcal{O} -systemet er længden givet ved $\Delta z = z_2 - z_1$, mens stangen i \mathcal{O}^* -systemet har længden $\Delta z^* = z_2^* - z_1^*$. Relationen mellem disse to længder er givet ved det følgende:

$$\Delta z^* = z_2^* - z_1^* = \gamma(z_2 - vt) - \gamma(z_1 - vt) = \gamma(z_2 - z_1) = \gamma\Delta z. \quad (\text{D.4})$$

Da $0 < \beta < 1$, gælder det, at $1 < \gamma$. Vi har deraf, at stangen ser kortere ud i det system, der bevæger sig i forhold til stangen. Vi betragter nu tidsforlængelse, tiden mellem to hændelser, der forekommer i det samme punkt i begge koordinatsystemer. Betragtes situationen fra \mathcal{O}^* -systemet med $z_2 = z_1$ har vi tidsforskellen mellem de to hændelser givet ved,

$$\Delta t^* = t_2^* - t_1^* = \gamma \left(t_2 - \frac{\beta}{c} z_2 \right) - \gamma \left(t_1 - \frac{\beta}{c} z_1 \right) = \gamma \Delta t. \quad (\text{D.5})$$

Vi har $\Delta t < \Delta t^*$, når vi ser det fra \mathcal{O}^* -systemet. Vi har, at tiden går langsommere i det system, som bevæger sig i forhold hvilesystemet. Ønsker vi at betragte situationen fra \mathcal{O} -systemet, skal vi erstatte v med $-v$ i alle udtrykkene og bytte om på de stjernede og u-stjernede symboler.

Kvadratet af 4-accelerationen er invariant under Lorentztransformation, og i \mathcal{O}^* -systemet er den givet som,

$$a^{*2} = c^2 \gamma^6 \left[\dot{\boldsymbol{\beta}}^2 - (\dot{\boldsymbol{\beta}} \times \dot{\boldsymbol{\beta}})^2 \right]. \quad (\text{D.6})$$

D.2 Dopplereffekt

En lyskilde bevæger sig med hastighed \mathbf{v} og er i hvile i \mathcal{O}^* -systemet. Feltet for lyskilden antages at have form som en planbølge med en frekvens ω^* . Der ønskes et udtryk for den observerede frekvens ω i \mathcal{O} -systemet, som bevæger sig med hastigheden $-\mathbf{v}$ væk fra lyskilden. Lyset bevæger sig i retningen \mathbf{n}^* og bølgevektoren er givet som $\mathbf{k}^* = \mathbf{n}^* \frac{\omega^*}{c}$. (x^*, y^*, z^*, ct^*) og $(k_x^*, k_y^*, k_z^*, \frac{\omega^*}{c})$ er 4-vektorer for hhv. rum-tid og impuls-energi. Multiplikation af 4-vektorer er invariant under Lorentztransformation. For fasen af planbølgen gælder der derfor,

$$\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{r}^* - \omega^* t^* = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t. \quad (\text{D.7})$$

Ved brug af udtryk (D.3) erstattes koordinaterne (x^*, y^*, z^*, ct^*) med koordinaterne for det u-stjernede system. (Sted-tid)-koordinaterne er uafhængige, og man kan beregne deres koefficienter på hver side af ligningen separat. Vi får deraf for transformationen fra det bevægende system til det faste system for (impuls-energi)-vektoren følgende matrixsystem:

$$\begin{bmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \\ \frac{\omega}{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma & \beta\gamma \\ 0 & 0 & \beta\gamma & \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_x^* \\ k_y^* \\ k_z^* \\ \frac{\omega^*}{c} \end{bmatrix}. \quad (\text{D.8})$$

Frekvensen er anderledes i det referencesystem, der bevæger sig i forhold til lyskilden. Dette er den relativitistiske Dopplereffekt. Denne skrives eksplicit som,

$$\omega = \gamma(\omega^* + \beta c k_z^*) = \omega^* \gamma (1 + \beta n_z^*). \quad (\text{D.9})$$

Når observationslinien er parallel med partiklens bevægelsesretning, er $n_z^* = 1$, og den frekvens, der observeres i \mathcal{O} -systemet, synes større med end faktor $\gamma(1 + \beta)$.

Det elektromagnetiske felt

E.1 Maxwells ligninger

Maxwell-ligningerne er betingelser, som det elektriske og magnetiske felt skal opfylde i vakuum eller i et materiale med/uden tilstedeværelse af ladede partikler med en ladningstæthed ρ og en strømthæthed $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$. Baseret på [21] skrives Maxwell-ligningerne i MKS-systemet på følgende måde for \mathcal{E} og \mathbf{B} :

$$\nabla\mathcal{E} = \frac{1}{\epsilon_r\epsilon_0}\rho, \quad (\text{E.1})$$

$$\nabla\mathbf{B} = 0, \quad (\text{E.2})$$

$$\nabla \times \mathcal{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{E.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_r\mu_0\mathbf{j} + \epsilon_r\epsilon_0\mu_r\mu_0\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial t}. \quad (\text{E.4})$$

Her er $\epsilon_r\epsilon_0$ permittiviteten/den dielektriske konstant og $\mu_r\mu_0$ permeabiliteten af materialet. I vakuum er $\epsilon_r = 1$ og $\mu_r = 1$, og vi har $\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2} \frac{C}{Vm}$ og $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$. Ud fra disse ligninger ses, at konstanterne i vakuum er relateret til lysets hastighed ved,

$$\epsilon_0\mu_0c^2 = 1. \quad (\text{E.5})$$

I et materiale med lysets hastighed i materialet givet ved c_r har vi relationen,

$$\epsilon_r\epsilon_0\mu_r\mu_0c_r^2 = 1. \quad (\text{E.6})$$

Det elektriske og magnetiske felt kan opnås ud fra vektor- og skalarpotentialer, \mathbf{A} og ϕ :

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} - \nabla\phi, \quad (\text{E.7})$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (\text{E.8})$$

Ved direkte anvendelse af disse udtryk opnår vi udtryk (E.2) og udtryk (E.3) af Maxwell-ligningerne. De to resterende udtryk opnås ved anvendelse af de dynamiske ligninger for vektor-

og skalarpotentialer samt enten Lorentz- eller Coulombgauge. De dynamiske ligninger er givet som,

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} &= \frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0}, \\ \nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} &= -\mu_r\mu_0\mathbf{j}.\end{aligned}$$

Lorentz- og Coulombgauge er givet hhv. som,

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi}{\partial t} = 0, \quad (\text{E.9})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \wedge \phi = 0. \quad (\text{E.10})$$

E.2 Lorentzkraften

En partikel med ladning q og hastighedsvektor \mathbf{v} , der bevæger sig i et elektromagnetisk felt, bliver påvirket af Lorentzkraften givet ved,

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (\text{E.11})$$

Kraften fra det elektriske felt bruges ofte til at øge partikelenergien, mens det magnetiske felt anvendes til at lede partikelstråle på en ønsket bane. Den samlede kraft er givet ved Newtons anden lov som $\mathbf{F} = \gamma m \dot{\mathbf{v}}$. Vi har impulsen og den kinetiske energi givet som følgende, $\mathbf{p} = \gamma m \mathbf{v}$ og $E_{kin} = \frac{1}{2} \gamma m \mathbf{v}^2$. For urelativistiske partikler med $v \ll c$ er $\gamma = 1$. Med $d\mathbf{s} = \mathbf{v} dt$ kan vi skrive ændringen af impulsen og den kinetiske energi som,

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{p} &= \int \mathbf{F} dt, \\ \Delta E_{kin} &= \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = q \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} + q \int (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{v} dt.\end{aligned}$$

Det tværgående felt for både det elektriske felt og magnetiske felt bidrager til ændringen af impulsen. Det ses, at det magnetiske felt ikke bidrager til ændring af den kinetiske energi, da kraftkomponenten fra det magnetiske er vinkelret på partiklens udbredelsesretning. Den parallelle komponent af det elektriske felt i forhold til strålebanen øger partiklens kinetiske energi. Partiklen accelereres af det elektriske felt uafhængig af \mathbf{v} , og dermed uafhængig af om partiklen er i hvile med $\mathbf{v} = \mathbf{0}$.

Lorentzkraften er givet ved den tidsafledte af partiklens impuls, $\mathbf{p} = \gamma m \mathbf{v}$. Med $\frac{d\gamma}{dt} = \gamma^3 \frac{\beta}{c} \frac{dv}{dt}$, er kraften på partiklen givet ved,

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = m \left(\gamma \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \gamma^3 \frac{\beta}{c} \frac{dv}{dt} \mathbf{v} \right).$$

Med en kraft parallel med partiklens udbredelsesretning, \mathbf{v} , gælder $\dot{\mathbf{v}} = \dot{v} \mathbf{v}$. For en kraft vinkelret på \mathbf{v} er størrelsen af hastigheden konstant, \dot{v} , mens dens retning ændres. For den parallelle og vinkelrette kraft har vi derfor,

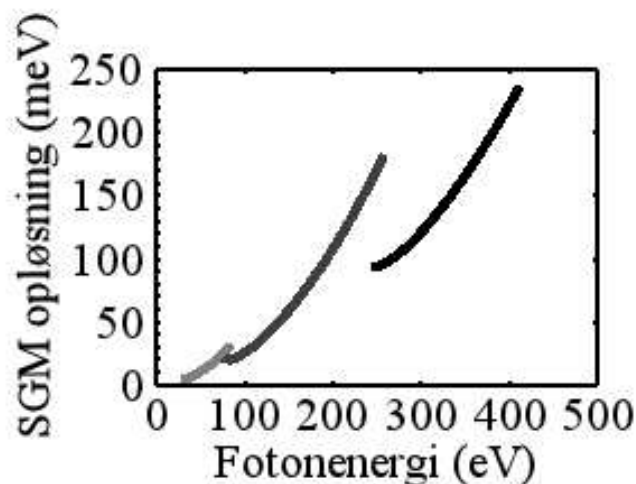
$$\frac{d\mathbf{p}_{\parallel}}{dt} = m\gamma(1 + \gamma^2\beta^2) \frac{d\mathbf{v}_{\parallel}}{dt} = m\gamma^3 \frac{d\mathbf{v}_{\parallel}}{dt}, \quad (\text{E.12})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{\perp}}{dt} = m\gamma \frac{d\mathbf{v}_{\perp}}{dt}. \quad (\text{E.13})$$

Opløsningsparametre for SGM1 strålelinien ved ASTRID

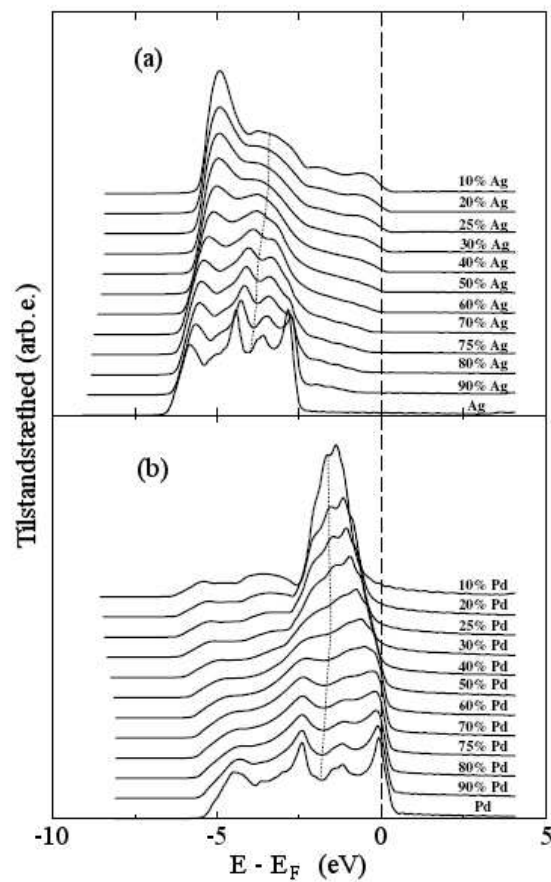
Spektrum	Monokromator/fotoner			Elektronanalysator			ΔE_{instr}
	$\hbar\omega$	$w_{\hbar\omega}$	$\Delta E_{\hbar\omega}$	E_o	w_{an}	ΔE_{an}	
Ru 3d _{5/2}	350eV	50 μ m	166meV	40eV	0,8mm	100meV	194meV
Pd 3d _{5/2}	400eV	50 μ m	222meV	40eV	0,8mm	100meV	243meV
Ag 3d _{5/2}	435eV	50 μ m	270meV	40eV	0,8mm	100meV	288meV
VB40	40eV	50 μ m	8meV	40eV	0,8mm	100meV	100meV

Tabel F.1: Opløsningsparametre for fotoelektronspektroskopi ved SGM1 strålerøret af [5]. Acceptvinklen for energianalysatoren for Scienta SES200 med radius $r_0 = 200mm$ er $\Delta\alpha = \pm 9^\circ$. $\Delta_{\hbar\omega}$ er opnået ved aflæsning på figur F.1. ΔE_{an} er opnået af udtryk (6.19), mens den samlede instrumentelle opløsning er beregnet af $\Delta_{instr} \approx \sqrt{\Delta_{\hbar\omega}^2 + \Delta E_{an}^2}$.



Figur F.1: Opløsningsforløb for FM-SGM ved en spaltebredde på $w_{\hbar\omega} = 50\mu m$ [7].

Teoretisk beregnede 4d-bånd for Ag og Pd i Ag-Pd legeringer



Figur G.1: Den gennemsnitlige lokale tilstandstæthed for (a) Ag og (b) Pd i fcc Ag-Pd legeringer med forskellig koncentration som funktion af energien relativ til Fermienergien, $E - E_F$ [11].