

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Ivo Pletikosić

Ispitivanje površine paladija fotoelektronskom  
spektroskopijom

diplomski rad

Zagreb, 2004.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: dipl. inž. fizike

Ivo Pletikosić

Ispitivanje površine paladija fotoelektronskom  
spektroskopijom

diplomski rad

voditelj: dr. sc. Petar Pervan

ocjena diplomskog rada:

\_\_\_\_\_

povjerenstvo: 1.

\_\_\_\_\_

*prof. dr. sc. Antun Tonejc*

2.

\_\_\_\_\_

*dr. sc. Petar Pervan*

3.

\_\_\_\_\_

*prof. dr. sc. Marijan Šunjić*

datum polaganja:

\_\_\_\_\_

Zagreb, 2004.

*Ovaj je rad napravljen u Laboratoriju za fiziku površina Instituta za fiziku u Zagrebu. Njegovu voditelju, dr. Miloradu Milunu, zahvaljujem se za punu pozadinsku podršku. Kolegama mr. Vesni Mikšić-Trontl i dr. Marku Kralju zahvaljujem na iscrpnom uvodu u eksperimentalne tehnike. Za poučne rasprave, savjete i ohrabrenja te za svaki „Ivo, gdje si?“ nadasve hvala mome mentoru, dr. Petru Peroanu.*

## Predgovor

Otkrivanje i detaljno tumačenje elektronskih osobina metala jedan je od važnijih problema fizike čvrstoga stanja. Teorijska objašnjenja različitih (jednočestičnih) spektara pobuđenja koreliranih elektrona još su daleko od zadovoljavajućih, no od prvih je fenomenoloških teorija postignut značajan napredak. Drude (1900) elektrone u metalu smatra slobodnima dok god se ne rasprše na ionima u rešetki. Sommerfeld (1928) i dalje smatra elektrone slobodnima, ali fazni prostor za pobuđenja ograničava Paulijevim principom (zbog Fermi–Diracove statistike odgovornima za svojstva na slabim pobudama ostavlja samo stanja u blizini Fermijevog nivoa). Blochovim (1929) uključanjem periodičnoga kristalnog potencijala, opis stanja se daje u slici energijskih vrpca neovisnih elektrona, dobivenih iz jednočestičnih samousaglašenih računa. Interakcije elektrona nisu, međutim, zanemarive, a za njihov opis potreban je mnogočestični pristup. Za mnoge metale ispostavlja se pak da on vodi do sličnih rezultata kao jednočestični, ali ne više za elektrone, već za *kvazičestice* renormaliziranih svojstava (mase, konačnog vremena života i dr.) u Landauovom (1957) modelu Fermijeve tekućine.

Razvoju ovakvih teorija prethodilo je bogato eksperimentalno iskustvo, a one su u njemu morale uvijek naći i potvrdu. Svojstva metala istražena s malim pobudama – transport, toplinski kapacitet, magnetska susceptibilnost, kvantne oscilacije u magnetskom polju i dr. – bila su odraz raspodjele elektronskih stanja s  $\sim k_B T$  oko Fermijevog nivoa te njegovog položaja u recipročnom prostoru. Istraživanje dubljih elektronskih stanja, posebno njihove disperzije, omogućila je tek spektroskopija elektrona emitiranih u fotoelektričnom efektu, i to u svojoj inačici imena *kutnorazlučiva fotoelektronska spektroskopija* (AR PES). Bila je i među prvim metodama koje su izravno potvrdile koncept o strukturi vrpca elektronskih stanja u metalima, te je za njihovo otkrivanje, premda nimalo jednostavna u tumačenju (zbog teškoća u jednoznačnom određivanju komponenata kristalnog impulsa), postala standardnom eksperimentalnom metodom. Njom se danas mogu već određivati i presjeci Fermijeve plohe po svim orijentacijama kristala, a daje i vrijedne podatke o višečestičnim učincima, tj. o jačini korelacije elektrona u metalima.

U želji da se elektronska struktura poveže s makroskopskim svojstvima metala (uglavnom ovisnim o području  $\pm 50 \text{ meV}$  oko Fermijevog nivoa), ali i da se detaljno ispituju mnogi zanimljivi efekti u dubljim stanjima, pokazala se potreba

za što boljom energijskom i kutnom rezolucijom analizatora. Novije, iznimno sofisticirane verzije idu do rezolucija ispod 1meV, a uređaji s razlučenjem boljim od 5meV i  $0.1^\circ$  već su nužnost u gotovo svakom ARPES laboratoriju.

Na takvom su jednom analizatoru (Gammadata Scienta SES-100) napravljena i mjerenja za ovaj rad. Njegov je cilj bio preliminarno ispitati detalje strukture valentne vrpce paladija, što dotad kutnorazlučivom fotoelektronskom spektroskopijom nije bilo napravljeno u visokom razlučenju. U njemu su po spektrima dobivenim ultraljubičastim zračenjem (111) površine monokristala paladija određene i s proračunima uspoređene disperzije triju energijski dostupnih vrpca, a sama je površina uzorka tijekom pripreme bila strukturno karakterizirana difrakcijom elektrona malih energija te tunelirajućom mikroskopijom – sve do atomske rezolucije (Poglavlje 3). Važnije eksperimentalne metode i uređaji opisani su u Poglavlju 2, dok je u Poglavlju 1 dan kratak uvod u strukturu elektronskih stanja u metalima, različita pobuđenja, te važnija svojstva prijelaznih metala, posebno paladija.

## Sadržaj

Predgovor	4
Poglavlje 1. Uvod	7
1.1. Vrpce elektronskih stanja	7
1.2. Optički prijelazi	7
1.3. Prijelazni metali: paladij	8
Poglavlje 2. Eksperimentalne metode	11
2.1. Vakuumska komora	11
2.2. Tunelirajuća mikroskopija (STM)	12
2.3. Difrakcija elektrona malih energija (LEED)	15
2.4. Fotoelektronska spektroskopija (PES)	17
Poglavlje 3. Eksperiment	26
3.1. Priprema	26
3.2. Kutnorazlučiva fotoelektronska spektroskopija ultraljubičastim zračenjem (111) površine paladija	30
Poglavlje 4. Zaključak	43
Bibliografija	45

## POGLAVLJE 1

# Uvod

### 1.1. Vrpce elektronskih stanja

Izdvojeni elektron u beskonačnoj kristalnoj rešetki, kako na mezoskopskoj skali nalaže sama simetrija sistema, osjeća periodični efektivni potencijal. Koliko god nepoznat i kompliciran bio njegov oblik<sup>1</sup>, već činjenica o periodičnosti bitno određuje svojstva jednoelektronskih valnih funkcija  $\Psi(\vec{r})$ . One su naime Blochovog oblika

$$\begin{aligned}\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{n,\vec{k}}(\vec{r})\end{aligned}$$

s valnim vektorom  $\vec{k}$  (tzv. kristalni impuls elektrona) kojim je opisana diskretna translacijska invarijantnost kristala, a iz čije neodređenosti do na vektor recipročne rešetke  $\vec{G}$  (valne su dakle funkcije  $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  i  $\Psi_{n,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$  jednake) proizlazi i posebna struktura svojstvenih energija  $E_n(\vec{k})$ : u recipročnom prostoru one su periodične funkcije, neprekidne po  $\vec{k}$ , pa imaju gornju i donju granicu, odnosno se svaka prostire kroz svoju,  $n$ -tu vrpću.

Osnovno stanje sistema s  $N$  elektrona dobiva se popunjavanjem najnižih jednočestičnih stanja  $\Psi_{n,\vec{k}}$  (po pripadnim vrpćama, s  $\vec{k}$  ograničenim na jednu primitivnu ćeliju recipročne rešetke). Metale karakterizira djelomično popunjenje nekih vrpca, pa kod njih ne postoji procjep (eng. *gap*) između prvih slobodnih i zadnjih popunjenih stanja (u recip. prostoru smještenih na Fermijevim plohama  $E_n(\vec{k}_F) = E_F$ ), a pobuđenja se ostvaruju s po volji malim energijama. To onda omogućuje lagan transport elektriciteta i topline, magnetsku susceptibilnost (Paulijev paramagnetizam od preraspodjele elektronskih spinova, Landauov dijamagnetizam od orbitiranja vodljivih elektrona), nezanemariv elektronski toplinski kapacitet. . .

### 1.2. Optički prijelazi

Posebnu vrstu čine pobuđenja elektromagnetskim zračenjem u kojima elektron primi znatnu energiju te naglo prijeđe u višu vrpću uz tek sitnu promjenu impulsa kojeg pri tom može dobiti od fotona. Zbog nesrazmjera energije  $\hbar\omega$  i impulsa  $\hbar\vec{q}$  koje nosi foton prema promjeni impulsa elektrona iz  $\vec{p}_i$  u  $\vec{p}_f$  potrebnoj da bi on tu energiju apsorbirao, takav proces za slobodne elektrone nije moguć; ne

<sup>1</sup>U taj potencijal mogu biti uključeni adijabatski utjecaji gibanja jezgara s lokaliziranim elektronima, ali i periodični efekti interakcije sa svim ostalim elektronima. Ti onda ovise o njihovim stanjima, odnosno o njihovim valnim funkcijama, za poznavanje kojih je opet potrebno imati (samousuglašeni) efektivni potencijal. . . Sve u svemu, iako pojednostavljen jednočestičnim pristupom, težak računski problem.

mogu, naime, istovremeno biti ostvareni očuvanje impulsa

$$\vec{p}_f = \vec{p}_i + \hbar\vec{q}$$

i očuvanje energije

$$\sqrt{p_f^2 c^2 + m_e^2 c^4} = \sqrt{p_i^2 c^2 + m_e^2 c^4} + \hbar c \cdot q$$

U periodičnom je potencijalu kristala simetrija promijenjena u diskretnu translacijsku, pa vrijedi slabiji zakon očuvanja, odnosno izborno pravilo mogućih valnih vektora elektrona i fotona:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} + \vec{G}$$

za neki vektor recipročne rešetke  $\vec{G}$ . Primivši (pre)veliku energiju, elektron dakle mora pretrpjeti Braggovu refleksiju na kristalnoj rešetki. Budući da valni vektor ultraljubičaste svjetlosti, reda  $10^7 m^{-1}$ , u tipičnoj Brillouinovoj zoni od  $10^{10} m^{-1}$  predstavlja zanemarivu veličinu, konačni se i početni kristalni impuls elektrona tako razlikuju tek za vektor recipročne rešetke. U reduciranoj zonskoj shemi takva se stanja nalaze jedno iznad drugog (na istome  $\vec{k}$ ), pa se ovakvi procesi nazivaju *direktnim optičkim* prijelazima među vrpčama<sup>2</sup>. O njima će još biti riječi u opisu fotoelektronske spektroskopije u poglavlju 2.4.1.

### 1.3. Prijelazni metali: paladij

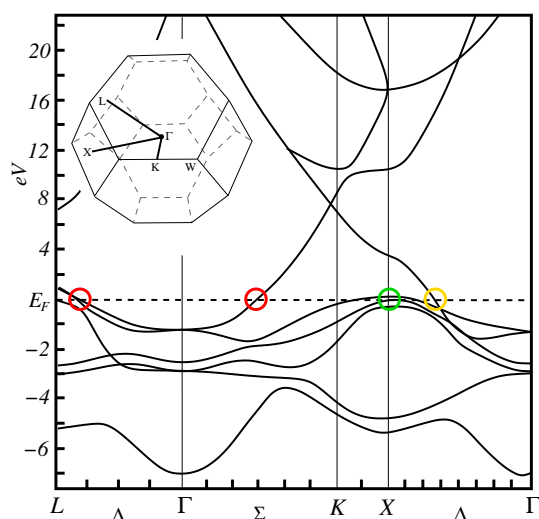
Dok plemenite i metale I—IV. grupe periodnog sustava elemenata u bitnom određuju gotovo slobodni elektroni iz orbitala  $s$  i  $p$  tipa, prijelaznim su metalima svojstva ponajviše dana elektronima iz djelomično popunjenih i bolje lokaliziranih  $d$  atomskih orbitala, budući da Fermijevu plohu sijeku od njih izvedene  $d$  vrpce<sup>3</sup>, od  $s$ - $p$  vrpca mnogo uže te stoga i gušće popunjene. Ugrubo se može reći da su strukture vrpca prijelaznih metala dovoljno slične (redovito se radi o hibridiziranim  $s$ ,  $p$  i  $d$  orbitalama tik do Fermijevog nivoa) da je pitanje samo koje će od njih te do kojeg mjesta (energije) s povećanjem broja raspoloživih elektrona biti popunjene. Kod vanadija ( $[Ar]3d^2 4s^2$ ) je tako djelomično popunjena  $s$  i tek se počinje puniti  $d$  vrpca; u željezu ( $[Ar]3d^6 4s^2$ ) je dokrajčeno punjenje  $s$  vrpce, a  $d$  je značajno popunjena; elektroni u bakru ( $[Ar]3d^{10} 4s^1$ ) su zauzeli sve  $d$  vrpce i počeli puniti sljedeću  $s$  tipa. . .

Iz konfiguracije atomskog paladija  $[Kr]4d^{10} 5s^0$  moglo bi se pretpostaviti popunjenje cijele  $d$  i manjak elektrona za sljedeću  $s$  vrpca. Ipak nije tako — vrpca nastala od  $5s$  atomskih nivoa došla je u područje energija vrpce od  $4d$ , pa su ih elektroni popunjavali istovremeno. Fermijev se nivo tako našao nešto ispod vrha  $d$  vrpce, a zasjekao je i ovu  $s$  tipa.

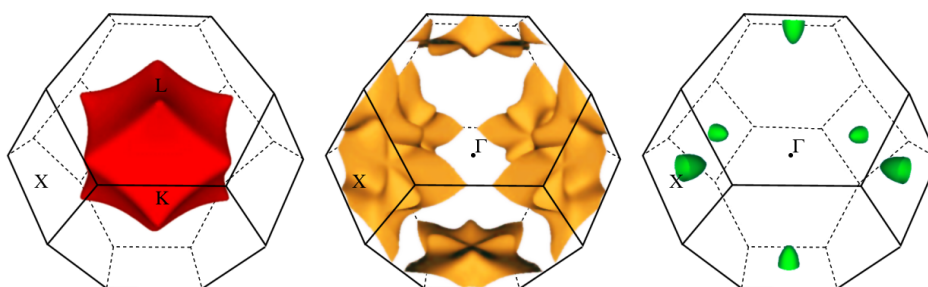
<sup>2</sup>Nedirektni prijelazi uključuju i pobuđenja fonona, koji međutim obično imaju mnogo manju energiju od fotonske, pa su im učinci često zanemarivi.

<sup>3</sup>Vrpce su nazvane u smislu aproksimacije čvrste veze za valentne elektrone, po kojoj smanjenjem udaljenosti slobodnih atoma do uređenja u kristalnu rešetku postoji kontinuiran prijelaz od mnoštva degeneriranih atomskih nivoa do strukture nastalih vrpca. Ponekad su pak  $d$  vrpce energijski bliske  $s$  i  $p$  vrpčama, pa ih je zbog hibridizacije uopće teško i razlikovati, čime ovakvo nazivlje donekle gubi smisao.





SLIKA 1.3.1. Presjek relativističke strukture vrpca paladija [1] po pravcima visoke simetrije označenim na umetnutoj Brillouinovoj zoni:  $\Delta$  ( $\Gamma L$ ),  $\Sigma$  ( $\Gamma K$ ) i  $\Delta$  ( $\Gamma X$ ).



SLIKA 1.3.2. Fermijeva ploha paladija izračunata u [2] rastavljena po trima vrpca (u istim bojama kao na presjeku strukture vrpca paladija sa slike 1.3.1).

Naznake toga vidljive su i s uobičajenog prikaza strukture vrpca po linijama visoke simetrije na slici 1.3.1: Fermijev nivo sijeku vrh gusto punjene vrpce  $d$  oblika (zaokruženo zelenim) te niži dijelovi vrpca približnog  $s$  tipa (zaokruženo crvenim i narančastim). Prostiranje sjecišta tih vrpca i Fermijevog nivoa u cijeloj Brillouinovoj zoni (Fermijeva, dakle, ploha) pokazano je na slici 1.3.2.

Ovakvo popunjenje vrpca paladija, s velikom gustoćom stanja na Fermijevom nivou, odražava se značajnim elektronskim toplinskim kapacitetom te iznimnom paramagnetskom susceptibilnošću njegovih vodljivih elektrona. Jaka ovisnost o temperaturi, toliko oprečna temperaturno nepromjenjivoj susceptibilnosti plina neovisnih elektrona, ukazuje i na utjecaje izmjene, gotovo feromagnetskih iznosa [3, 4]. Postoje čak naznake da bi male količine primjese s  $3d$  elektronima bile dovoljne za prijelaz kristala u feromagnetsko stanje.

Zanimljiva osobina paladija je i mogućnost zadržavanja velikih količina vodika — na sobnoj temperaturi do 600, a zažaren i do 1000 puta više od vlastitog volumena. Apsorbirani je vodik vrlo reaktivan, pa je paladij osobito dobar katalizator u procesima hidriranja i redukcijama u organskoj kemiji; učinkovitost mu pritom presudno ovisi o strukturnom stanju površine.

Modeli katalize ili strukture elektronskih stanja zaslužne za neobični elektronski toplinski kapacitet i susceptibilnost paladija, nadahnuće ili potvrdu mogu naći i u rezultatima eksperimentalnih metoda fizike površina<sup>4</sup>. Primjeri takvih će se naći u sljedećim poglavljima.

Od većeg broja objavljenih radova o fotoelektronskoj spektroskopiji paladija, dajemo sažetke nekoliko važnijih za raspravu naših eksperimentalnih rezultata:

**Asonen et al. (1980) [1]:** apsolutnom su metodom (poklapanja spektralnih maksimuma uz nepromjenjivu pobudu) s tri kristalna smjera odredili strukturu vrpca paladija instrumentom rezolucije  $0.18\text{eV}$  i usporedili je s vlastitim relativističkim računom u interpolacijskoj shemi. Nasuprot dobrom slaganju računa i eksperimenta u početnim stanjima ispod Fermijevog nivoa, zaključili su da konačna stanja praznih vrpca, bilo da su slobodnoelektronskog oblika ili složenija (RAPW,OPW), nisu dovoljno dobra za preciznu interpretaciju direktnih prijelaza.

**Schmiedeskamp et al. (1988) [25]:** napravili su spinski razlučenu analizu s (111) površine paladija normalno emitiranih elektrona pobuđenih kružno polariziranim sinkrotronskim zračenjem energija od  $5.7\text{eV}$  do  $23\text{eV}$ . Na većini energija je razdvajanje maksimuma od vezanja spina i putanje bilo manje od njihovog širenja zbog višečestičnih utjecaja. Energijsko im je razlučenje bilo oko  $250\text{meV}$ , kutno  $\pm 3^\circ$ .

**Gollisch et al. (1992) [23]:** dali su teorijsko objašnjenje višečestičnih učinaka na *rezonantna* pojačanja nekih maksimuma opaženih u fotoemisiji s mnogih metala pri određenim pobudnim energijama u ultraljubičastom području. Uzrok im je u raspršenju elektrona i šupljina iz različitih drugih dipolnih prijelaza u kanale direktnih optičkih koji se standardno opažaju u fotoemisiji. Posebno navode primjer za (111) površinu paladija.

**Kang et al. (1997) [4]:** kutnorazlučivom fotoelektronskom spektroskopijom (pobude  $21.2\text{eV}$  i  $16.9\text{eV}$ ) odredili su strukturu vrpca monokristala Pd(111) za komponentu kristalnog impulsa elektrona usporednu s površinom duž triju linija visoke simetrije te je usporedili sa strukturom izračunatom u aproksimaciji lokalne gustoće (LDA). Objavili su općenito dobro slaganje, uz eksperimentalne vrpce za  $0.5\text{--}1\text{eV}$  uže od izračunatih. Radili su s energijskim razlučenjem  $0.12\text{eV}$  te kutnim od  $\pm 1^\circ$ .

<sup>4</sup>Mogućnosti tih metoda neće time biti ni približno iscrpljene — moderna istraživanja dobro definiranih površina orijentirana su na različite strukture *nano* dimenzija, od adsorbata na čistim površinama, kompozitnih materijala ili ultratankih metalnih filmova do samoorganizirajućih nakupina atoma [5]

## Eksperimentalne metode

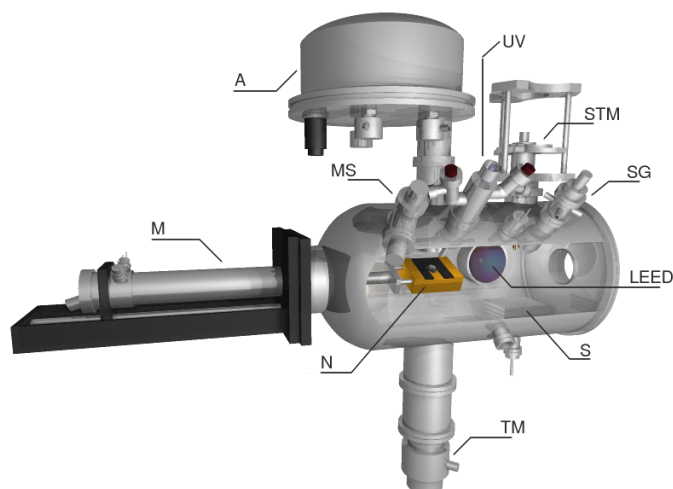
U ovom su poglavlju opisane sve važnije eksperimentalne metode i uređaji potrebni u pripremi i karakterizaciji uzorka, počevši od nužne visokovakuumske mjerne komore, preko tehnika strukturne karakterizacije površina — tunelirajuće mikroskopije i difrakcije elektrona malih energija, do fotoelektronske spektroskopije na kutnorazlučivom elektronskom analizatoru visoke rezolucije.

### 2.1. Vakuumska komora

Dva su razloga potrebe za vakuumom u mjernoj komori. Prvi, da bi većina elektrona emitiranih s površine uzorka u analizatore morala stići neraspršena na molekulama plina, uvjetuje tlakove u komori manje od  $10^{-4}$  Pa. Drugi pak stavlja mnogo veće ograničenje na tlak, čak do područja ultravisokog vakuuma. U pravilu nas naime zanimaju svojstva atomski čistih i stabilnih površina, budući su sve upotrijebljene eksperimentalne tehnike iznimno površinski osjetljive. I najmanja *nečistoća* stoga može znatno promijeniti rezultate, pa je nužno raditi u uvjetima kad će što manje čestica zaostalog plina tijekom mjerenja uopće moći doći u kontakt s površinom<sup>1</sup>. U stvarnosti, sve molekule koje na nju nalete ne ostanu na površini, pa je najčešće dovoljno postići vakuum od  $10^{-8}$  Pa [6].

Rad pod ultravisokim vakuumom zahtijeva posebnu konstrukciju i pripremu mjernih uređaja i komore (slika 2.1.1). Vakuum, koji se postiže sustavom s više crpka (primarno mehaničkom rotacijskom i turbomolekularnom, zatim i ionskom te titanskom sublimacijskom crpkom [7]), neprestano narušavaju isplinjavanje adsorbiranih čestica i isparavanja različitih tvari prisutnih u sustavu. Posebna se pažnja stoga posvećuje izboru materijala za sve dijelove uređaja — od metala s niskom reaktivnošću prema atmosferskim plinovima (uz još potrebnu i nemagnetičnost, čvrstoću...) do izolatora koji bez isparavanja podnose dugotrajno grijanje (na oko  $200^{\circ}\text{C}$  pod vakuumom), kojim se unutrašnjost komore u pripreмноj fazi dostatno oslobađa od adsorbiranih čestica da pri mjerenjima na sobnoj temperaturi isplinjavanje bude za nekoliko redova veličine manje, a vakuum stabilan i održiv crpnim sustavom. Za kontrolu vakuuma uobičajeno je u komori imati vakuum–metar zasnovan na mjerenju struje u njemu ioniziranih čestica zaostalog plina te spektrometar masa za određivanje njihova sastava.

<sup>1</sup>Elementarna kinetička analiza pokazuje da će u prosječnom vremenu trajanja eksperimenta (30min) mogućnost interakcije s površinom i ostanka na njoj do pokrivenosti ispod granice osjetljivosti eksp. tehnika (cca 0.5% sloja) imati čestice plina sobne temperature s tlakom u području  $10^{-9}$  Pa.



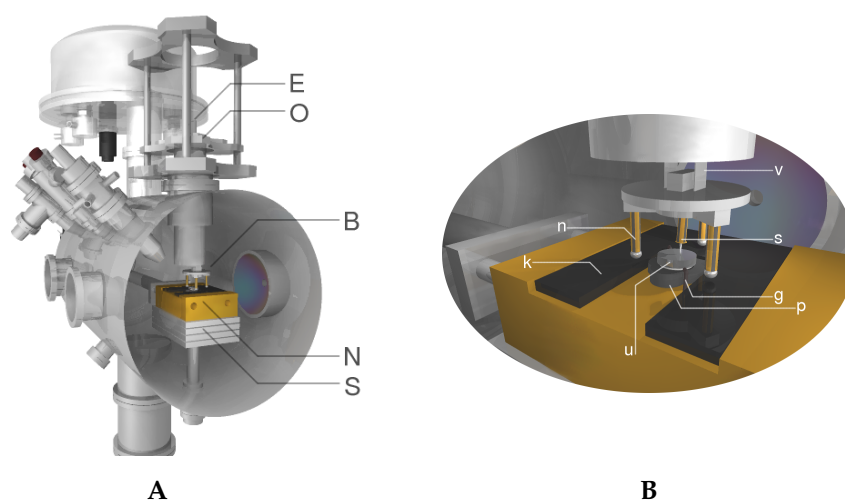
SLIKA 2.1.1. Ultravisokovakuumska komora: *TM* – turbomolekularna crpka; *N* – nosač uzorka namješten na vilice preciznog manipulatora – *M*; *SG* – ionski top ( $Ar^+$ ) za čišćenje površine; *MS* – spektrometar masa; *UV* – izvor ultraljubičastog svjetla s izbojem u plemenitim plinovima; *A* – polukružni elektronski analizator; *LEED* – izvor i analizator u difrakciji elektrona malih energija; *S* – podložak nosača uzorka s gušenjem vibracija pri tunelirajućoj mikroskopiji – *STM*.

Pristup različitim tehnikama te promjena orijentacije i položaja pri eksperimentima ostvaruje se postavljanjem nosača uzorka na precizni manipulator, kojim je, uz neovisne translacije u tri smjera, rotaciju oko njegove osi, i jednu prilagodljivu mehaničku operaciju, omogućen i električni kontakt s uzorkom, termočlanom, grijaćim žicama i dr.

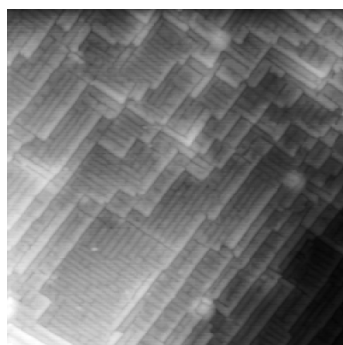
Površina uzorka redovito se čisti od adsorbata bombardiranjem ionima plemenitih plinova iz ionskog topa (eng. *sputtering gun*), pa je tako i on standardni dio opreme ultravisokovakuumske komore.

## 2.2. Tunelirajuća mikroskopija (STM)

Skenirajući je tunelirajući mikroskop, slika 2.2.1/A, omogućio izravan eksperimentalni pristup *nano* dimenzijama dajući mogućnost prikaza površina vodljivih materijala u atomskoj razlučivosti, ali i neposredne izmjene struktura na njima. Tehnika se zasniva na kvantnom tuneliranju elektrona kroz usku potencijalnu barijeru među dvjema elektrodama: makroskopskim vodljivim uzorkom i vrlo oštrom metalnom iglom čiji se položaj na udaljenosti od svega nekoliko atomskih radijusa može precizno mijenjati piezoelektrikom (slika 2.2.1/B). Struja tunelirajućih elektrona ovisna je o naponu  $V_{\text{bias}}$ , no još izrazitije o udaljenosti između uzorka i igle  $d$ : iz prilično grubog modela konačnog jednodimenzionalnog potencijalnog zida visine  $\Phi$  slijedi da je  $I \propto V_{\text{bias}} e^{-2\kappa d}$ ,  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(\Phi - E)}$  — prema čemu se s



SLIKA 2.2.1. Uređaj za tunelirajuću mikroskopiju (STM). **A:** Smještaj u vakuumskoj komori — spuštanjem cijevi s ovjesom  $O$  i električnim kontaktima  $E$  tronogi je hodač  $B$  s piezoelektričkim skenerom slobodno sjeo na nosač uzorka  $N$  položen na slog čeličnih ploča  $S$  odvojenih materijalom za prigušenje vibracija. **B:** detaljniji prikaz — uzastopnim izvijanjima piezoelektričkih nožica  $n$  hodač  $v$  je po izgladenoj površini  $k$  pomaknut na položaj gdje je zamjetno tuneliranje elektrona između vrha igle skenera  $s$  i uzorka  $u$ , izolacijskom keramikom odvojenog od nagnutog podloška  $p$  i žicama za grijanje pričvršćenog za dva nosača  $g$ .



SLIKA 2.2.2. STM slika ( $160\text{nm} \times 160\text{nm}$ ) *duboke* brazde na površini vanadija. Pruge zamjetne na terasama širine su pet atomskih promjera – površina je  $5 \times 1$  rekonstruirana.

približenjem od  $1\text{Å}$  struja elektrona energije  $E$  poveća desetak puta. Pri uobičajenom načinu rada, dok vrh igle red po red prebrisuje (skenira) dio površine, struja se, promjenom visine igle elektroničkom povratnom vezom, održava konstantnom. Napon koji je piezo-skeneru za produženje ili skraćanje potrebno nametnuti tad se interpretira kao slika površine (slika 2.2.2), ili preciznije, kako ćemo vidjeti — kao mapa lokalne gustoće elektronskih stanja na Fermijevom nivou.

Zadovoljavajući teorijski opis trodimenzionalne tunelirajuće mikroskopije iz više je razloga teško dobiti [10]. Interakcija igle i uzorka može biti tako jaka da ih je, s uskim procjepom među njima, potrebno razmatrati kao cjelinu, a ne kao odvojene sustave sa slabim međudjelovanjem. Problem se tad razmatra u modelu raspršenja elektrona (poteklih iz metalne igle) na potencijalnoj barijeri te se računa vjerojatnost njihova prodiranja na površinu uzorka (Doyen, Drakova, Sa-utet). Čak i kad se pretpostavi mali utjecaj igle na površinu, potrebno je detaljno poznavati elektronska stanja i uzorka i igle, te dobro izmodelirati oblik potencijala i valnih funkcija elektrona u području među njima. Strukturna svojstva stvarnog vrha igle su uz to još i prilično nepoznata, a on je i tako niske simetrije da je račun elektronskih valnih funkcija iznimno kompliciran. Neki od jednostavnijih pristupa (Tersoff–Hamann, Lang) temelje se na Bardeenovu približnom računu s tzv. *perturbative-transfer* Hamiltonovim operatorom [11]  $H = H_{\text{igla}} + H_{\text{uzorak}} + H_{\text{transfer}}$  u kojem se zanemari interakcija elektroda, a struja se dobije iz neovisnih elektronskih valnih funkcija igle i uzorka –  $\Psi_i$  i  $\Psi_u$  sa svojstvenim energijama  $E_i$  i  $E_u$ . S pretpostavkom da tijekom tuneliranja elektroni ne gube energiju ( $E_i = E_u$ ), te da se ono događa iz popunjenih elektronskih stanja igle (odvaganih Fermijevom raspodjelom  $f(E_i)$ ) u prazna stanja u uzorku ( $1 - f(E_u + eV_{\text{bias}})$ ), za struju se dobiva

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,u} f(E_i) [1 - f(E_u + eV_{\text{bias}})] |M_{i,u}|^2 \delta(E_i - E_u)$$

gdje je matrica tuneliranja, izračunata integracijom po plohi kroz barijeru

$$M_{i,u} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_i^* \nabla \Psi_u - \Psi_u^* \nabla \Psi_i) dS$$

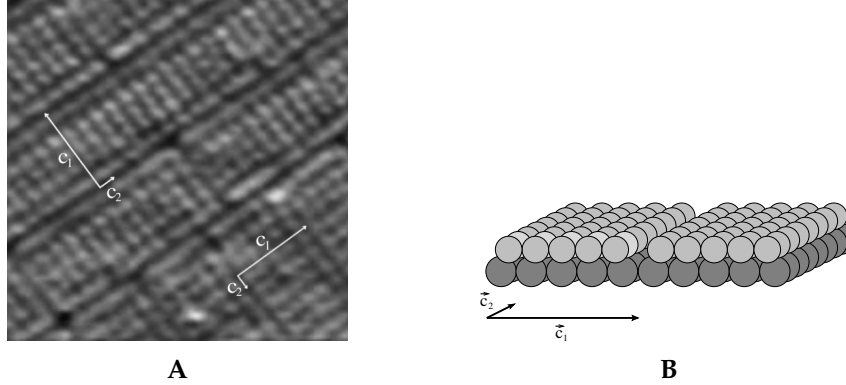
Koristeći izvan uzorka eksponencijalno trnuće valne funkcije i modelirajući valne funkcije elektrona u vrhu igle (radijusa  $R$ ) kombinacijama sferičnih, iz ovoga su Tersoff i Hamann dobili

$$I_{\text{TH}} \propto V_{\text{bias}} R^2 e^{2\kappa R} D_S(\vec{r}_i, E_F)$$

$$D_S(\vec{r}_i, E_F) \equiv \sum_u |\Psi_u(\vec{r}_i)|^2 \delta(E_u - E_F)$$

dakle, ohmsko ponašanje za male  $V_{\text{bias}}$ , proporcionalno lokalnoj (na položaju centra igle  $\vec{r}_i$ ) gustoći elektronskih stanja na Fermijevom nivou  $D_S(\vec{r}_i, E_F)$ , eksponencijalno osjetljivo na razmak elektroda (budući je  $|\Psi_u(\vec{r}_i)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$  slijedi  $I_{\text{TH}} \propto e^{-2\kappa d}$  uz  $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\Phi}$ , gdje je  $\Phi$  visina barijere prema  $E_F$ ), čime je omogućeno i lakše postizanje atomske rezolucije usporedno s površinom, jer dominira struja iz vršnog atoma igle.

Zbog velike delokalizacije elektrona, površine metala prema ovom bi, na uobičajenoj udaljenosti igle (cca. 0.3nm) izgledale prilično zaravnjene (s varijacijama manjim od nekoliko stotinka atomskog radijusa) pa bi čak i uz dobru stabilizaciju i izolaciju uređaja bilo teško dobiti atomski razlučenu sliku. U eksperimentima se međutim rutinski dobivaju takve slike (korugacije do 0.08nm), za čije se objašnjenje tek naziru potrebne neperturbativne teorije.



SLIKA 2.3.1. **A:** STM slika ( $7\text{nm} \times 7\text{nm}$ ) spoja dviju velikih  $5 \times 1$  rekonstruiranih domena na (100) površini vanadija. **B:** Odnos rekonstruirane površine prema substratu. Označeni su vektori  $\vec{c}_1$  i  $\vec{c}_2$  jedinične ćelije s bazom od pet atoma.

### 2.3. Difrakcija elektrona malih energija (LEED)

Površina, kao plošni završetak kristalne strukture, u pravilu je u dvije dimenzije periodična tvorba. Položaji atoma zadnjih slojeva u suglasju su sa substratom ili je površina rekonstruirana pa njeni atomi čine superstrukture (slika 2.3.1).

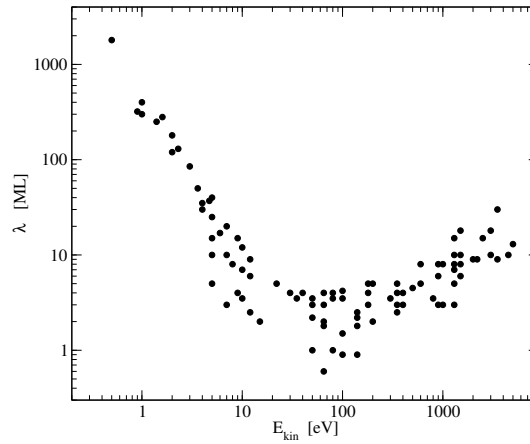
Elektronima valne duljine usporedive s dimenzijama prostornog perioda površinske atomske strukture moguće je s nje dobiti difrakcijsku sliku koja će pokazati vrstu i stupanj uređenja te simetriju i orijentaciju površine, a analizom intenziteta difrakcijskih točaka mogu se ispitati i modeli razmještaja atoma na površini.

Monoenergetski snop elektrona bit će unatrag raspršen s uređene površine u diskretne smjerove određene njenom periodičnošću. U za to pogodnom rasponu energija,  $25\text{eV} - 500\text{eV}$  (valne duljine slobodnih elektrona  $\frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$  od  $2.5\text{Å}$  do  $0.5\text{Å}$ ), većina će dolaznih elektrona zbog plazmonskih pobuđenja<sup>2</sup> biti neelastično raspršena već u prvih nekoliko atomskih slojeva površine (slika 2.3.2), ali će ostali, na atomima elastično raspršeni elektroni, nositi preciznu informaciju o strukturi površine [9].

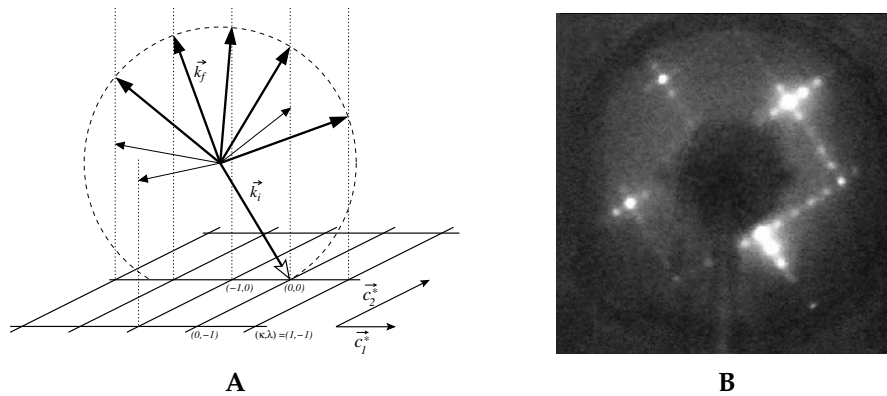
Koherentno će se s takve mreže raspršivača definirane dvama vektorima  $\vec{c}_1$  i  $\vec{c}_2$  raspršiti elektroni samo kad im promjena komponente impulsa usporedne s površinom  $\vec{q}_{\parallel} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i)_{\parallel}$  bude jednaka nekom vektoru<sup>3</sup>  $\vec{G}_{\kappa\lambda} = \kappa\vec{c}_1^* + \lambda\vec{c}_2^*$  recipročne mreže razapete s  $\vec{c}_1^*$  i  $\vec{c}_2^*$  ( $\vec{c}_i^* \cdot \vec{c}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ). U Ewaldovoj konstrukciji, slika 2.3.3/A, ovaj će uvjet zadovoljavati svi smjerovi raspršenja  $\vec{k}_f$  sa završetkom na vertikalnim pravcima iz čvorišta recipročne mreže. Propustimo li samo elastično raspršene elektrone, smjerovi će, određeni presjecima ovih pravaca i sfere radijusa

<sup>2</sup>Raspršenje elektrona na fononima do izražaja dolazi na nižim energijama, dok je u procesima elektronskih raspršenja na elektronima u metalu (energije vezanja elektrona su do  $10\text{eV}$ ) pri ovim energijama od malog značaja struktura valentne vrpce: elektrone u metalu tad opisujemo plinom slobodnih elektrona, a srednji slobodni put do neelastičnog raspršenja  $\lambda^{-1} \propto \text{Im}(-1/\epsilon)$  određuje tek elektronska gustoća, približno jednaka za sve metale [15].

<sup>3</sup>Njima su u biti tek pobrojane komponente u Fourierovoj analizi periodične gustoće naboja.



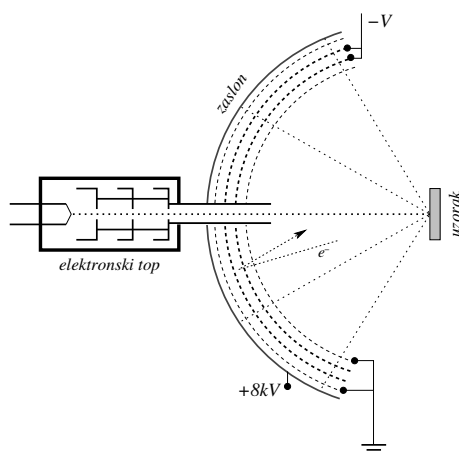
SLIKA 2.3.2. Srednji slobodni put  $\lambda$  do neelastičnog raspršenja elektrona kinetičke energije  $E_{kin}$ , iskazan u atomskim slojevima (monolayer). Prikaz je sastavljen od većeg broja eksperimentalnih podataka za različite metale [8]. Ovisnost  $\lambda$  o  $E_{kin}$  je u prikazanom području energija, unutar eksperimentalne točnosti i mogućnosti valjane interpretacije rezultata, gotovo ista za sve materijale.



SLIKA 2.3.3. **A:** Ewaldova konstrukcija smjerova za koherentno raspršenje. Vrh valnog vektora  $\vec{k}_i$  elektrona koji će se raspršiti je u  $(\kappa, \lambda) = (0, 0)$  čvorištu recipročne mreže. Za valne vektore koherentno raspršenih elektrona vrijedit će  $(\vec{k}_f)_{\parallel} = (\vec{k}_i)_{\parallel} + \vec{G}_{\kappa\lambda}$  kad  $\vec{k}_f$  završavaju na vertikalnim pravcima povučenim kroz čvorišta. **B:** Ovakva difrakcijska slika s  $5 \times 1$  rekonstruirane površine nastala je superpozicijom slika s međusobno okomitih  $5 \times 1$  domena prisutnih na površini (ukršteni nizovi točaka) i difrakcijske slike iz nekoliko slojeva substrata (pojačani intenziteti na sjecištima nizova)

$k_f = k_i$ , biti potpuno odvojeni. Difrakcijska slika (2.3.3/B) će odgovarati višestrukoj projekciji: čvorišta recipročne mreže na sferu usporedivih dimenzija, s nje na polukružni zaslon makroskopskih dimenzija s centrom na uzorku, a onda planarno k opažaču.





SLIKA 2.3.4. Detektor elastično raspršenih elektrona u LEED eksperimentu (Retarding Field Analyser)

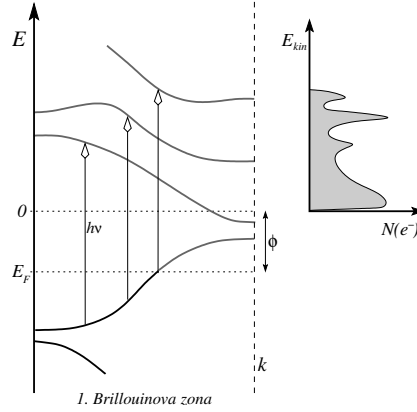
Kao filter za elastično raspršene elektrone koristi se analizator s usporavajućim poljem (slika 2.3.4). Sastavljen je od dvije uzemljene sferične mrežice koje terminiraju polja dviju usporavajućih mrežica među njima, postavljenih na takav negativni potencijal da ga svladati mogu samo elektroni energije veće ili tek nešto manje od one na koju su u elektronskom topu bili ubrzani — u većini dakle oni elastično raspršeni. Ti će onda ubrzavajućim potencijalom biti privučeni k svjetlećem zaslonu, na čijem će se naličju u smjerovima difraktiranih snopova moći promatrati uzorak svijetlih točaka — slika čvorišta recipročne mreže pridružene periodičnoj strukturi površine.

## 2.4. Fotoelektronska spektroskopija (PES)

Ovom se eksperimentalnom metodom, analizom iznosa i smjera njihova impulsa, određuju spektri kinetičkih energija elektrona iz uzorka izbačenih fotoelektričnim efektom. Fotonima energije  $h\nu$  potiču se prijelazi elektrona u nepopunjena stanja. Elektroni pobuđeni u stanja s  $E > 0$  će napustiti sistem, ako pritom ne budu raspršeni, s kinetičkom energijom  $E_{\text{kin}}$  za energiju vezanja<sup>4</sup>  $E_{\text{B}}$  manjom od  $h\nu$ . U kontinuiranom spektru energija neelastično raspršenih fotoelektrona na određenim će se energijama, karakterističnim za promatrani sistem, pojaviti povećanja intenziteta struje (slika 2.4.1), a njihov će položaj i oblik na energijskoj skali te kutovi na kojima su detektirana, služiti za određivanje strukture elektronskih stanja.

**2.4.1. Teorija fotoelektronske spektroskopije.** Interakcija fotona s vezanim elektronima  $\mathcal{H}'$  uobičajeno se smatra malom smetnjom, a vjerojatnost prijelaza iz

<sup>4</sup>Energija vezanja  $E_{\text{B}}(i)$  elektrona u stanju  $i$  je u sustavu s  $N$  elektrona jednaka razlici ukupne energije (promijenjenog) sustava s  $(N - 1)$  elektrona dobivenog njegovim uklanjanjem i energije osnovnog stanja neutralnog sustava:  $E_{\text{B}}(i) = E_{N-1}(i) - E_N^0$ . U jednočestičnom modelu neovisnih elektrona, to bi bila upravo energija  $i$ -tog elektronskog stanja neutralnog sustava. Zbog dobrog zasjenjenja nastale fotošupljine, približno tako će biti i u većine metala [15].



SLIKA 2.4.1. Direktni optički prijelazi elektrona pobuđenih fotona energije  $h\nu$  iz popunjenih stanja ispod Fermijeva nivoa  $E_F$  u stanja s energijom  $E > 0$  dovoljnom za napuštanje kristala. Desno je prikazan spektar kinetičkih energija emitiranih elektrona.

stanja  $|i\rangle$  u  $|f\rangle$  nesmetanog sustava s jednočestičnim nerelativističkim<sup>5</sup> hamiltonijanom  $\mathcal{H}_0$  se računa po Fermijevom zlatnom pravilu [13, 17]:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{1}{h} |\langle f | \mathcal{H}' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Smetnja se, u ovisnosti o vektorskom potencijalu  $\vec{A}$  upadnog zračenja (uz Coulombov baždarni uvjet  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ,  $\phi = 0$ ), dobije iz kinetičkog člana u  $\mathcal{H}_0$  zamjenom operatora impulsa  $\mathbf{p}$  s  $\mathbf{p} + \frac{e}{c}\vec{A}$ :

$$\mathcal{H}' = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}|^2$$

Za udarni presjek foto-ionizacije, uz zanemarenje maloga člana s  $|\vec{A}|^2$ , dobije se

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\langle f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \vec{A} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Budući da  $\mathbf{p} \cdot \vec{A} \equiv -i\hbar \nabla \cdot \vec{A}$  iščezava svugdje osim na površini, imamo

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\langle f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Elementom  $\langle f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle$  određena su izborna pravila prijelaza, po kojima će se, uz poznavanje polarizacije vektorskog potencijala  $\vec{A}$  i simetrije stanja  $|f\rangle$ , moći odrediti i simetrija stanja  $|i\rangle$ .

Elektronska stanja u kristalu s periodičnim efektivnim potencijalom karakterizirat ćemo Blochovim vektorima  $\vec{k}_i$  i  $\vec{k}_f$ . U kutno razlučivoj spektroskopiji mjerit će se impuls  $\vec{P}$  slobodnih elektrona s kinetičkom energijom  $E_{\text{kin}}$ , gdje će ona

<sup>5</sup>Utjecaj spina elektrona može se dobiti tek iz relativističkog razmatranja — Diracove jednadžbe. Tad se u smetnji pojavljuju još i: član interakcije spina s magnetskim poljem  $-\frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$  koji na višim fotonskim energijama daje mogućnost prevage prijelaza s promjenom spina elektrona, relativistička korekcija energije  $\frac{ie\hbar}{(2mc)^2} \vec{E} \cdot \mathbf{p}$  i vezanje spina i putanje  $-\frac{e\hbar}{(2mc)^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \times \mathbf{p})$  s mjerljivim učincima i na početna i na konačna stanja.

biti jednaka energiji konačnog stanja  $E_{\text{kin}} = E_f$ , dok će, zbog promjene normalne komponente  $\vec{k}_{f\perp}$  na potencijalnoj barijeri površine, samo komponenta impulsa usporedna s površinom biti do na vektor površinske recipročne mreže  $\vec{G}_p$  jednaka  $\vec{k}_{f\parallel}$ :

$$\vec{P}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_p$$

Element  $\langle f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle$  će zbog Blochovog oblika elektronskih stanja i zanemarivog impulsa pobudnih fotona prema impulsima elektrona dati očuvanje *kristalnog* impulsa (do na vektor recipročne rešetke  $\vec{G}$ ), odnosno mogućnost direktnih optičkih prijelaza samo među vrpčama uz očuvan kristalni impuls elektrona, kao na slici 2.4.1:  $\langle \vec{k}_f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} | \vec{k}_i \rangle = M_{if} \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f + \vec{G})$ .

Struja fotoelektrona tad će biti

$$I(\vec{P}, E_{\text{kin}}) \propto \sum_{\vec{k}_f \vec{k}_i} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i + \vec{G}) \delta(\vec{P}_{\parallel} - \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_p) \delta(E_{\text{kin}} - E_f)$$

a u njoj će se, po modelu Berglunda i Spicera (eng. *three-step model*) [15] odražavati ovakav pretpostavljeni slijed događaja u fotoefektu :

- (1) apsorpcija fotona popraćena pobuđenjem elektrona unutar kristala na  $E_f = E_i + h\nu$  uz direktni prijelaz<sup>6</sup> između vrpca  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ , s intenzitetom određenim njihovom strukturom i polarizacijom fotona
- (2) prijelaz pobuđenog elektrona na površinu, ovisan o smjeru širenja konačnog stanja i efektivnom slobodnom putu do neelastičnog raspršenja (na ovim energijama 1–2nm)
- (3) emisija slobodnog elektrona s komponentom impulsa  $\vec{P}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_p$  te detekcija na energiji  $E_{\text{kin}} = E_f$

Ovakav model fotoionizacije ima nekoliko nedostataka, budući je ne opisuje kao koherentan proces. On ne može, primjerice, objasniti kako su početna i konačna stanja promijenjena blizinom površine. Uz to bi konačno stanje fotoelektrona moralo prema detektoru asimptotski ići u ravni val, a trnuti u kristalu zbog malog slobodnog puta. Mahan stoga u jednostepenom modelu Schaicha i Aschrofta [15], temeljenom na formalizmu kvadratičnog odziva, konačno stanje zamjenjuje LEED stanjem invertiranim u vremenu (tamo se ravni elektronski val raspršuje na polubeskonačnom kristalnom potencijalu), a Pendry konačno time objašnjava i površinsku i emisiju iz dubine kristala.

Određivanje disperzije vrpca  $E_i(\vec{k}_i)$  traži dakako poznavanje svih komponenta kristalnog impulsa, od kojih su eksperimentu (kroz  $\vec{P}$  i  $E_{\text{kin}}$ ) dostupne tek dvije usporedne s površinom ( $\vec{k}_{i\parallel} = (\vec{P} + \vec{G})_{\parallel} + \vec{G}_p$ ). Jednoznačno određenje svih komponenta vektora  $\vec{k}_f$  može se pokušati nekim od apsolutnih načina, analizom geometrijskih odnosa većeg broja dobivenih spektara bez prethodnih pretpostavki. Spominjemo najpoznatije [15]:

<sup>6</sup> direktni optički prijelazi su *umklapp* procesi, jer se uz apsorpciju fotona događa i difrakcija na kristalnoj rešetki kroz vektore recipročne rešetke  $\vec{G}$

**Metoda poklapanja spektralnih maksimuma (triangulacijom):** kristalni se impuls dobiva određivanjem kutova emisije pod kojima su izmjereni istovjetni spektri s dviju kristalnih površina

**Metode traženja Braggove ravnine:** iz promjena spektara (pojavljivanja i nestajanja maksimuma), kroz izmjene fotonskih energija ili smjerova detekcije elektrona, opažaju se nailasci na rubove Brillouinove zone, kojima tad potpuno bude određen kristalni impuls elektrona.

**Metoda traženja Fermijeve plohe:** namještanjem kristala na emisiju iz vrpce koja siječe Fermijevu plohu (određenu drugim metodama) može se trenutkom prolaska odrediti i okomita komponenta  $\vec{k}_f$

Disperzija  $E_i(\vec{k}_i)$  može se iz  $E_i(\vec{k}_f) \cong \vec{k}_i + \vec{G} = E_f(\vec{k}_f) - h\nu$ , s pretpostavkom poznavanja  $E_f(\vec{k}_f)$ , i izračunati<sup>7</sup>.

Opis preko jednočestičnih stanja  $|i\rangle$  i  $|f\rangle$ , naspram mnogočestičnim, omogućuje jednostavnu interpretaciju fotoemisijskog spektra: u njemu će se pojaviti maksimumi intenziteta za svako jednočestično stanje sistema. Emisija elektrona, međutim, ostavlja ioniziran – tek za nadati se – ne i previše izmijenjen sistem koji se relaksira u konačnom vremenu. U spektru se uz osnovnu jednočestičnu liniju pojavljuju i sateliti, koji tad prikazuju mnogočestični odgovor sistema na pobudu. U izraz za udarni presjek, a time i fotostruju, uključujemo ga preko spektralne funkcije<sup>8</sup> za početno stanje,  $A(\vec{k}, E_i)$ , sistema interagirajućih elektrona s vlastitom (eng. *self*) energijom  $\Sigma(\vec{k}, E_i)$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \langle f | \vec{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 A(\vec{k}, E_i)$$

Ona je s jednočestičnom Greenovom funkcijom povezana s

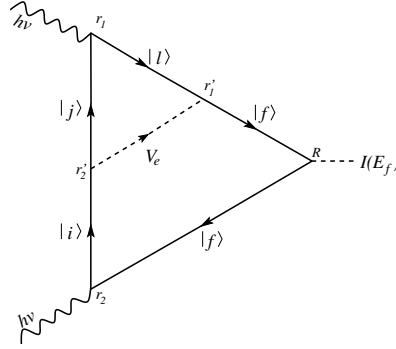
$$A(\vec{k}, E_i) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{k}, E_i)$$

Kako je, u međudjelovanju s drugima, energija elektrona promijenjena od  $E_{\vec{k}}^o$  u  $E_{\vec{k}}^o + \Sigma(\vec{k}, E_i)$ , Greenova je funkcija

$$G(\vec{k}, E_i) = \frac{1}{E_i - \left( E_{\vec{k}}^o + \Sigma(\vec{k}, E_i) \right)}$$

<sup>7</sup>Obično se  $E_f(\vec{k}_f)$  uzima iz numeričkih proračuna vrpca ili se aproksimira disperzijom slobodnih elektrona  $E_f(\vec{k}_f) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{k}_f^2 + V_o$  u kojoj se  $m^*$  i  $V_o$  namjeste tako da rezultati najbolje odgovaraju izračunatoj strukturi vrpca — makar samo u pogledu njihove simetrije. Postupak je sljedeći: za svaki se maksimum u  $I(E_{\text{kin}}^m, \vartheta)$  detektiran na kutu  $\vartheta$  u poznatom smjeru  $\varphi$  površinske Brillouinove zone iz  $|\vec{k}_{f\parallel}| = |\vec{P}| \sin \vartheta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}}^m} \sin \vartheta$  i  $E_{\text{kin}}^m = \frac{\hbar^2}{2m^*} (\vec{k}_{f\parallel}^2 + \vec{k}_{f\perp}^2) + V_o$  izračuna  $|\vec{k}_{f\perp}|$ , čime se dobije sve za potpuno određenje  $E_i \left( \left[ \vec{k}_{f\parallel}, \vec{k}_{f\perp} \right] + \vec{G} \right) = E_{\text{kin}}^m - h\nu$ .

<sup>8</sup>Spektralnom funkcijom  $A(\mathbf{k}, E)$  izražava se vjerojatnost da je osnovno stanje  $n$ -čestičnog sistema s uklonjenom česticom iz stanja  $\mathbf{k}$  upravo svojstveno stanje  $(n-1)$ -čestičnog sistema s energijom između  $E$  i  $E + dE$  [12]



SLIKA 2.4.2. Dijagram fotoemisije (Keldysheva petlja) u kojem struji  $I(E_f)$  osim elektrona iz stanja  $|f\rangle$  dobivenog direktnim pobuđenjem iz  $|i\rangle$  doprinose i elektroni u stanju  $|f\rangle$  dobivenom *raspršenjem* elektrona  $|l\rangle$  na šupljini  $|j\rangle$  iz drugog fotoemisijskog procesa [23].

a spektralna funkcija poprima oblik

$$A(\vec{k}, E_i) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\vec{k}, E_i)}{\left(E_i - E_k^o - \text{Re}\Sigma(\vec{k}, E_i)\right)^2 + \left(\text{Im}\Sigma(\vec{k}, E_i)\right)^2}$$

Ako interakcija nije jaka (tj. ako je dobro zasjenjena), odnosno ako je  $\text{Im}\Sigma(\vec{k}, E_i)$  malen [15], Greenova će se funkcija moći izraziti preko novih polova  $E_i^o = E_k^o + \Sigma(\vec{k}, E_i^o)$ , a bit će sastavljena od dva dijela — singularnog, kojem ćemo pridružiti *neovisnu* kvazičesticu<sup>9</sup> donekle promijenjenih svojstava i nesingularnog koji će davati nekoherentni dio spektra:

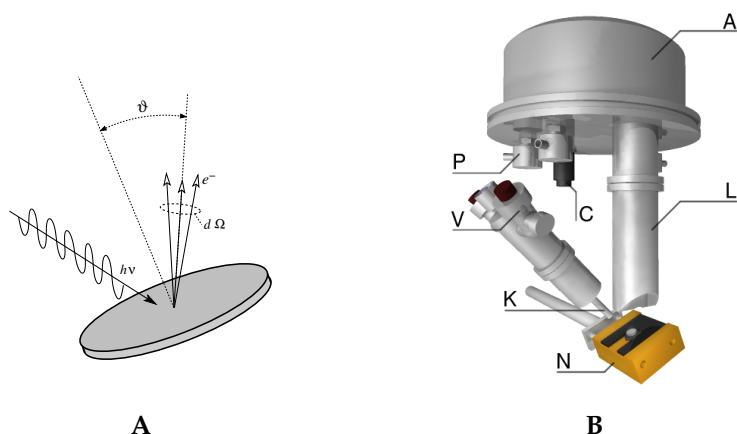
$$G(\vec{k}, E_i) = \frac{Z_{\vec{k}}}{E_i - \text{Re}\Sigma(\vec{k}, E_i^o) - \underbrace{i \text{Im}\Sigma(\vec{k}, E_i^o)}_{\text{maleno}}} + G_{\text{nekoher.}}$$

Posljedice su [18]:

- položaji spektralnih maksimuma  $\epsilon_{\vec{k}}$  *pomaknuti* su od onih u jednočestičnom spektru bez elektronske interakcije; to se odražava povećanjem efektivne mase kvazičestica
- pobuđenja nisu svojstvena stanja sustava i imaju konačno trajanje, odnosno *konačnu širinu*, koja se prema Fermijevom nivou smanjuje s  $\epsilon_{\vec{k}}^2$ .
- spektralna težina maksimuma manja je od jednočestične u slučaju bez interakcije  $-Z_{\vec{k}} < 1$ , a ostatak se pojavljuje kao *pozadina* od nekoherentnih pobuđenja.

Konzistentniji pristup polazi od jednostepenog modela fotoemisije, u kojem su početna i konačna stanja (u polubeskonačnom kristalu) opisana jednočestičnim Greenovim funkcijama te su vezana električkim dipolnim prijelazima. Uobičajeni

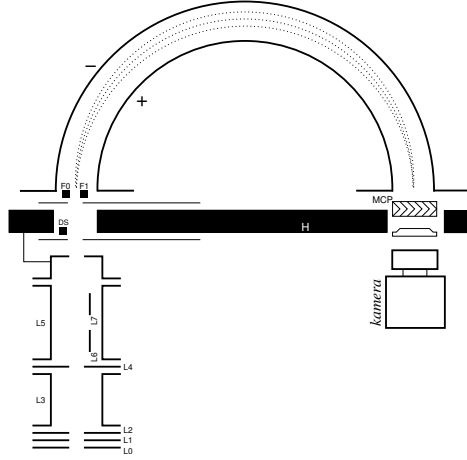
<sup>9</sup>Ovo je tzv. koncept Fermijeve tekućine, u kojem se jednočestična pobuđenja mnogoelektronskog sistema direktno preslikavaju na sistem neinteragirajućih kvazičestica.



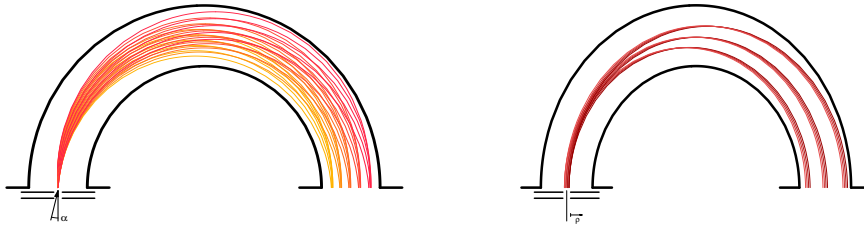
SLIKA 2.4.3. **A:** Skica PES eksperimenta – iz osvjetljenog uzorka izlijeću elektroni od kojih će oni u prostornom kutu  $d\Omega$  biti analizirani. **B:** Postav uređaja za fotoelektronsku spektroskopiju ultraljubičastim zračenjem: kroz komore lampe  $V$  propušta se plemeniti plin u kojem se kontroliranim električnim izbojem pobudi emisija određene spektralne linije; svjetlost se kroz kapilaru  $K$  usmjerava na uzorak na zakrenutom nosaču  $N$ , a emitirani se elektroni sustavom leća  $L$  šalju na ulaz polukružnog elektrostatskog analizatora  $A$  i detektiraju CCD kamerom  $C$ . Analizatorom i lećama se upravlja elektroničkim sklopovima spojenim na priključke  $P$ .

računi sa zasebno renormaliziranim fotoelektronom i fotošupljinom (kroz *umetke* vlastite energije, kako bi predstavljali kvazičestice), u ultraljubičastom području pobude uglavnom se dobro slažu s izmjerenim spektrima. No fotoemisija s (111) površina nekih metala — među kojima je i paladij, obrađen u ovom radu — predstavlja iznimku, jer se takvim računima ne mogu objasniti pojačanja fotostruje na nekim fotonskim energijama [23]. U obzir naime tu treba uzeti i procese višeg reda, npr. raspršenja nastalih parova elektrona i šupljina (slika 2.4.2).

**2.4.2. Kutnorazlučivi elektronski analizator.** Slobodne elektrone dobivene fotoemisijom iz uzorka elektrostatskim je analizatorima moguće iz prostornog kuta  $d\Omega(\vartheta, \varphi)$  dispergirati ovisno o brzini na odvojena područja detektora te tako posredno dobiti i njihovu raspodjelu po kinetičkoj energiji i kutu emisije  $N(E_{\text{kin}}, \vartheta)$ . Postav eksperimenta vidi se na slici 2.4.3; u njemu je, ovisno o eksperimentalnom uređaju, moguće mijenjati energiju ( $h\nu$ ) i polarizaciju ( $\vec{A}$ ), a ponekad neovisno i sam kut upada fotona, te orijentaciju ( $\varphi$ ) i nagib ( $\vartheta$ ) uzorka prema nepomičnom analizatoru. Usljed lakšeg usavršavanja u postizanju većih rezolucija, a s pojavom dovoljno jakih izvora svjetlosti, među analizatorima u fotoelektronskoj spektroskopiji prevagnuo je polukružni analizator (slika 2.4.4). On je sastavljen od dviju koncentričnih metalnih sfera radijusa  $R_+$  i  $R_-$  među koje se nametne napon  $eV = E_{\text{pass}} \left( \frac{R_-}{R_+} - \frac{R_+}{R_-} \right)$  takav da elektroni kinetičke energije  $E_{\text{pass}}$  idu po centralnoj putanji  $R_o = \frac{1}{2}(R_+ + R_-)$ . Elektroni koji u analizator uđu pod kutom  $\alpha$  na



SLIKA 2.4.4. Presjek polukružnog analizatora ravninom disperzije po kinetičkim energijama. Elektroni s uzorka se sustavom leća L0 – L7 na različite načine projiciraju na ulazne pukotine analizatora, a na njegovom se drugom kraju nakon multiplikacije u MCP (*Micro Channel Plate*) detektiraju osjetljivom CCD kamerom.



SLIKA 2.4.5. A: radijalna disperzija po kinetičkim energijama uz fokusiranje s obzirom na male upadne kutove  $\alpha$ ; putanje elektrona jednakih kinetičkih energija prikazane su u istoj boji. B: poremećaj fokusa uzrokovan konačnom širinom ulaznih pukotina (ilustracije radi,  $\alpha$  i  $\rho$  načinjeni su nerealno velikima)

udaljenosti  $r_o = (1 + \rho)R_o$  od središta sfera s energijom  $E_{\text{kin}} = (1 + \epsilon)E_{\text{pass}}$  slijedit će putanju  $r_\varphi$  danu (prema [6]) s

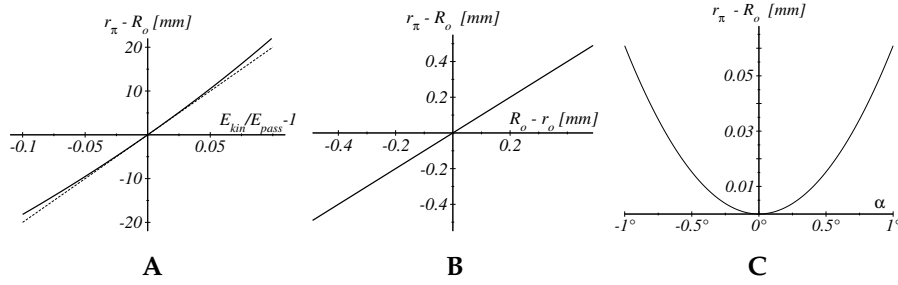
$$r_\varphi = \frac{r_o}{(1 - c^2) \cos \varphi - \tan \alpha \sin \varphi + c^2}$$

$$c^2 = R_o \left/ \left( \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}} r_o \cos^2 \alpha - 2(r_o - R_o) \right) \right.$$

Izgled putanja s različitim početnim kinetičkim energijama, upadnim kutovima i položajima na ulaznoj pukotini dan je na slici 2.4.5.

Budući je ograničen raspon kinetičkih energija oko  $E_{\text{pass}}$  koje se odjednom mogu analizirati (to je uvjetovano s  $R_+ < r_\varphi < R_-$ ), te su ulazni otvori analizatora dovoljno uski da i  $\rho$  i  $\alpha$  budu maleni<sup>10</sup> položaji na detektoru su do trećeg reda u

<sup>10</sup>Analizatoru Gammatdata Scienta SES-100 svojstvene su ove veličine:  $R_+ = 80\text{mm}$ ,  $R_- = 120\text{mm}$ ; parovi ulaznih pukotina u smjeru razlučenja po energijama širina su od ( $w_\alpha = 1.0\text{mm}$ ,  $w = 0.2\text{mm}$ )



SLIKA 2.4.6. Disperzije konačnih položaja elektrona  $r_\pi$  prema centralnoj putanji  $R_o$  u ovisnosti o početnim odstupanjima od njenih parametara ( $E_{\text{kin}}$  prema  $E_{\text{pass}}$ ,  $r_o$  prema  $R_o$ ,  $\alpha$ ) izračunate s karakterističnim veličinama analizatora Scienta SES-100. Gotovo linearna disperzija u energijskom *prozoru* (A) je za dva reda veća od disperzije uzrokovane različitim počecima putanja (B) te još za red veća od kvadratne disperzije po početnim kutovima (C).

tim parametrima određeni razvojem

$$r_\pi(\epsilon, \rho, \alpha) \approx R_o (1 - \rho + 2\epsilon + 2\epsilon^2 - 2\alpha^2 - 6\alpha^2\epsilon)$$

Usporedbom slika 2.4.6 dobivenih za tipične raspone parametara početne disperzije od centralne putanje ( $\rho = 0$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\epsilon = 0$ ), vidimo da dominira gotovo linearna disperzija po kinetičkoj energiji, a da konačne širine ulaznih pukotina (kroz  $\rho$  i  $\alpha$ ) donekle tek smanjuju mogućnost razlučenja bliskih energija. Kako postoji opasnost da maksimalnu disperziju po  $r_o = R_o(1 + \rho)$  i  $\alpha$ , koja je prema gornjem razvoju  $(r_\pi - R_o)_{r_o, \alpha} \approx |R_o - r_o|_{\text{max}} + 2R_o\alpha_{\text{max}}^2$ , proglasimo disperzijom  $\Delta E$  po energiji  $(r_\pi - R_o)_E \approx 2R_o \frac{\Delta E}{E_{\text{pass}}}$ , dobivamo za rezoluciju analizatora

$$\frac{\Delta E}{E_{\text{pass}}} = \frac{|R_o - r_o|_{\text{max}}}{2R_o} + \alpha_{\text{max}}^2$$

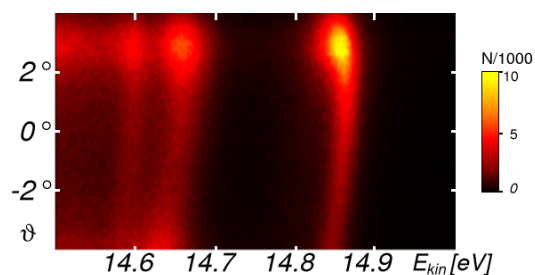
Promjenom širine ulaznog otvora  $w = 2|R_o - r_o|_{\text{max}}$  bira se tako između osjetljivosti (broja propuštenih elektrona) i rezolucije uređaja.

Uobičajeno se radi pri stalnoj *apsolutnoj* rezoluciji, pa se za snimanja širokog spektra analizirani elektroni predlećama dovode (ubrzavaju ili usporavaju) u područja kinetičkih energija oko  $E_{\text{pass}}$  koja se može snimiti odjednom ( $E_{\text{pass}}$  se naime ne mijenja). Leće također omogućavaju bolju pristupačnost uzorku njegovim udaljavanjem od ulaza u analizator, a u mogućnosti su i stvaranja uvećane slike (oko  $5\times$ ) fotoelektronskog mlaza na ulaznoj ravnini analizatora, u kojoj opet mogu u smjeru poprečnom na energijsku disperziju stvoriti *sliku/disperziju po kutovima emisije* elektrona iz uzorka<sup>11</sup>. Dvodimenzionalnim detektorskim sistemom (MCP + CCD) tako se multipleksiranjem u jednom smjeru mjeri raspodjela elektrona po

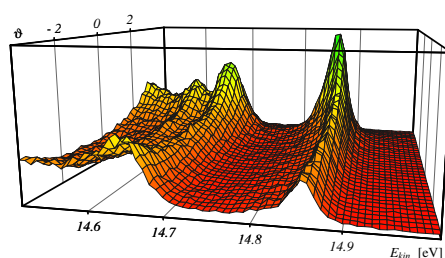
do ( $w_a = 4.0\text{mm}$ ,  $w = 3.2\text{mm}$ ). Poprečna im je dužina  $14\text{mm}$ . Prema tome,  $\rho$  je reda veličine  $0.005$ ,  $\alpha$  je manji od  $0.02\text{rad}$  ( $1^\circ$ ), dok je  $|\epsilon|$  manji od  $0.1$  [20]

<sup>11</sup>Pritom se koriste posebne postavke leća koje elektrone emitirane pod jednakim kutovima s različitim područja uzorka projiciraju na isto mjesto duž ulazne ravnine polukružnog analizatora. U Scienta SES-100 uređaju leće u tom načinu rade disperziju od  $1^\circ/\text{mm}$ , a s uskim pobudnim UV snopom (promjera do  $1\text{mm}$ ) postiže se razlučenje  $0.3^\circ$  na rasponu snimanih kutova od  $6^\circ$ .

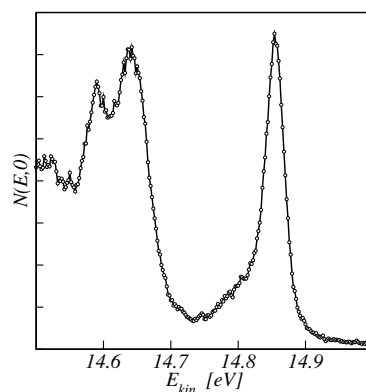




SLIKA 2.4.7. Spektar brojnosti fotoelektrona  $N(E_{\text{kin}}, \vartheta)$  kodirane intervalom boja, dobiven mjerenjem s (100) površine bakra pri pobudnoj energiji  $h\nu = 21.2\text{eV}$  na uređaju Scienta SES-100.



SLIKA 2.4.8. Trodimenzionalni prikaz spektra sa slike 2.4.7: nad ravninom  $E_{\text{kin}} - \vartheta$  ucrtan je broj fotoelektrona detektiranih tijekom 0.1s mjerenja u svakom kanalu multiplikatora (MCP).



SLIKA 2.4.9. Presjek spektara s 2.4.7 i 2.4.8 (tzv. *Energy Distribution Curve* — EDC) sa združenim intenzitetima iz kutova  $-0.5^\circ < \vartheta < 0.5^\circ$ .

energijama, a u drugom, na nj okomitom, po kutovima emisije. Zbog nelinearnosti disperzije, a u želji za što boljom rezolucijom, ovi se fizički kanali po napravljenim kalibracijama programski raspoređuju u  $N(E_{\text{kin}}, \vartheta)$  točke spektra. Takvi se spektri (slika 2.4.7) zatim mogu prikazati u tri dimenzije (slika 2.4.8) ili, kako je uobičajeno, po presjecima za pojedine emisijske kutove, odnosno raspone kutova (slika 2.4.9).

## Eksperiment

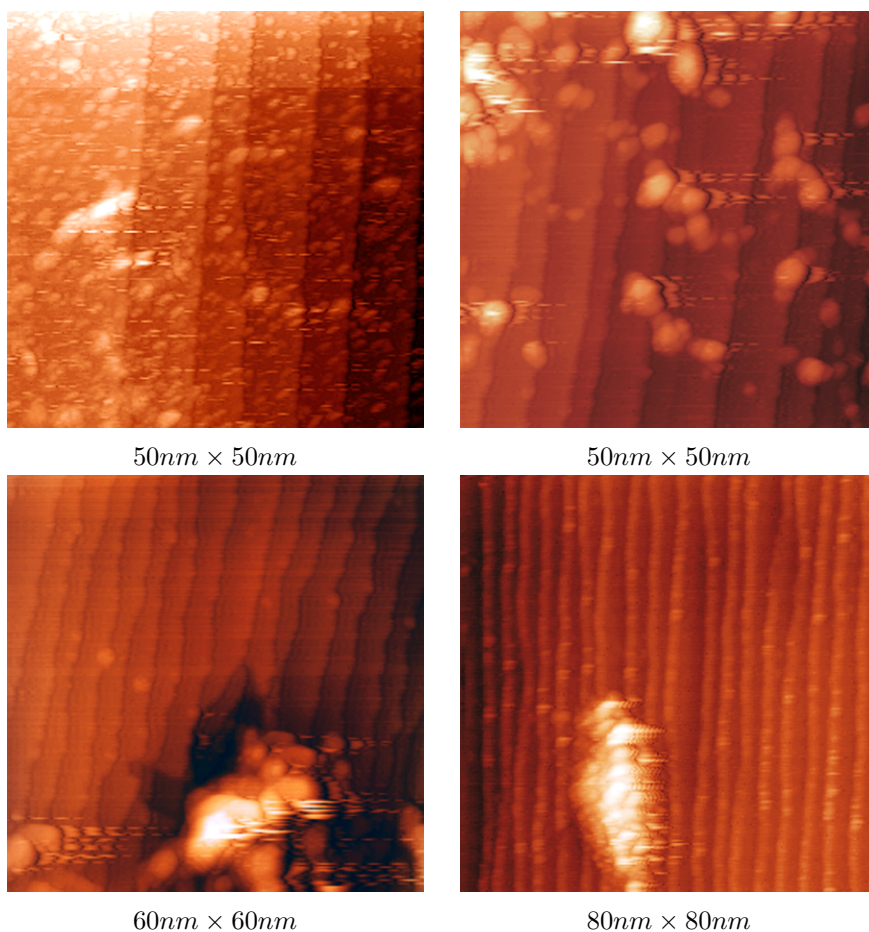
Metodama su iz prethodnog poglavlja istražena neka strukturalna i elektronska svojstva uzorka paladija s njegove (111) površine. Tunelirajućom mikroskopijom (STM) snimljeni su koraci u pripremi uzorka, dok je difrakcijom elektrona (LEED) praćeno mezoskopsko uređenje i orijentacija površine.

Glavnina poglavlja posvećena je tumačenju spektara kutnorazlučive fotoelektronske spektroskopije ultraljubičastim zračenjem (HRARUPS – *High Resolution Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*). Uspoređeni su eksperimentalni rezultati s teorijskom/izračunatom strukturom vrpca, uz značajnu pretpostavku da su ultraljubičastom svjetlošću potaknuti prijelazi među elektronskim stanjima direktni, i da se događaju u vrpce približno slobodnoelektronske disperzije.

### 3.1. Priprema

**3.1.1. Postav eksperimenta.** Na specijalni je nosač (slika 2.2.1), pogodan za rad s tunelirajućim mikroskopom, tankim grijaćim žicama od tantala pritegnut uzorak paladija — disk promjera 8mm, debljine 2mm. Zabrtvljena komora je turbomolekularnom crpkom dovedena na granicu ultravisokog vakuuma i zapečena na 200°C kroz dva dana. U ohlađenoj je komori, po uključanju ionske te povremeno i sublimacijske crpke, tlak pao u područje ispod  $7 \cdot 10^{-8}$ Pa, a jedini zamjetni preostali plinovi bili su voda i vodik. Pojačanim su žarenjem isplinjene žarne niti u spektrometru masa, ionizacijskom tlakomjeru, ionskom i elektronskom topu, te su nakon uobičajene pripreme uzorka mogla otpočeti ispitivanja, redom:

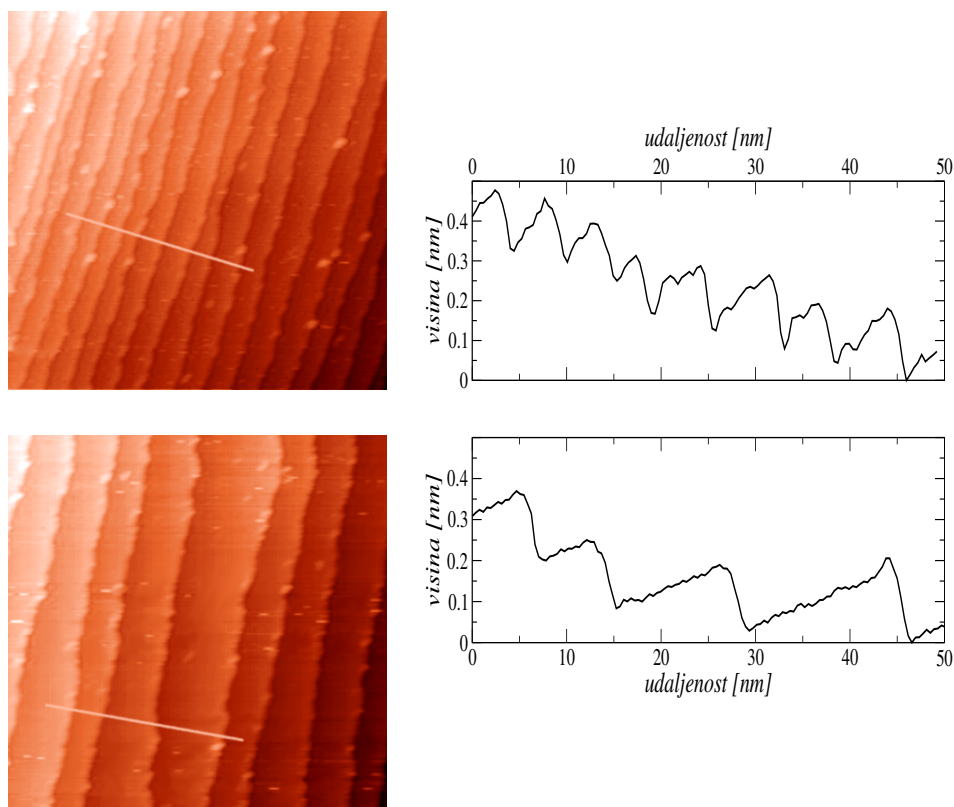
- *VG Microtech LEED* uređajem na energijama 0–1000eV (rasapa 0.5eV), promjenjivim u koracima od 1eV uz struju snopa elektrona od oko 0.5mA.
- STM instrumentom razvijenim na sveučilištu u Bonnu, sposobnim mjerenja struja tuneliranja od nekoliko nanoampera s razlučenjem od 10pA, te prilagođenim brzom pristupu udaljenijim područjima površine, s efikasnom zaštitom od vibracija i toplinskih utjecaja [27].
- *Gammadata Scienta SES-100* analizatorom s pripadnim upravljačkim programom i sklopovljem. Energijska rezolucija analizatora pri najmanjem ulaznom otvoru i  $E_{\text{pass}} = 2\text{eV}$  nominalno je oko  $3\text{meV}$ , dok je kutna, za snopove pobudnog svjetla uže od 1mm, ovisno o izabranom području snimanja, ispod  $0.3^\circ$ , odnosno  $0.06^\circ$  [20].



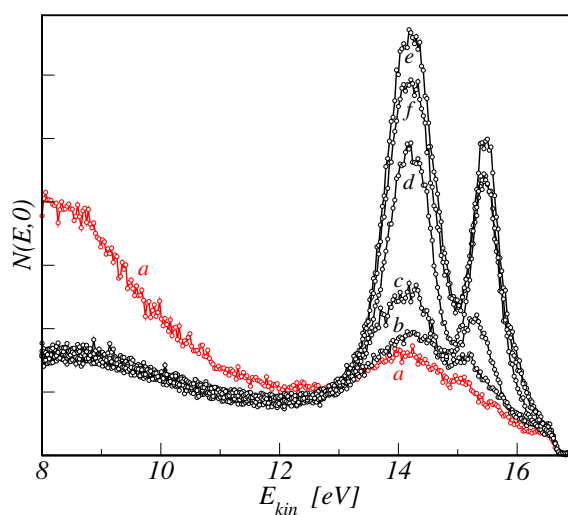
SLIKA 3.1.1. STM snimci nečiste izbrazdane površine paladija napravljeni u početnim fazama čišćenja.

**3.1.2. Karakterizacija uzorka.** Površinu monokristala paladija izrezanog u (111) ravnini trebalo je prije mjerenja osloboditi adsorbiranih nečistoća (zamjetnih na STM snimcima sa slike 3.1.1) i što je moguće više zagladiti. Čišćenje je ostvareno pod ultravisokim vakuumom višestrukim uzastopnim bombardiranjima površine ionima argona energija  $\sim 1.1\text{keV}$  popraćenim zagrijavanjima do temperature  $\sim 1000\text{K}$  u atmosferi kisika od  $10^{-5}\text{Pa}$ , pri čemu se površina oslobađala uglavnom preostalog ugljika, sad – kako je analizom plinova u komori utvrđeno masenim spektrometrom – vezanog za kisik. Ponekad bi, radi uklanjanja stvorenih oksida, uslijedila i jača ali kratka zagrijavanja do žutobijelog usijanja. Ovim su zagrijavanjima brazde od mehaničkog poliranja i ionskog bombardiranja značajno zaglađene, a sâm je proces zaravnavanja površine širenjem terasa snimljen tunelirajućim mikroskopom te je prikazan na slici 3.1.2.

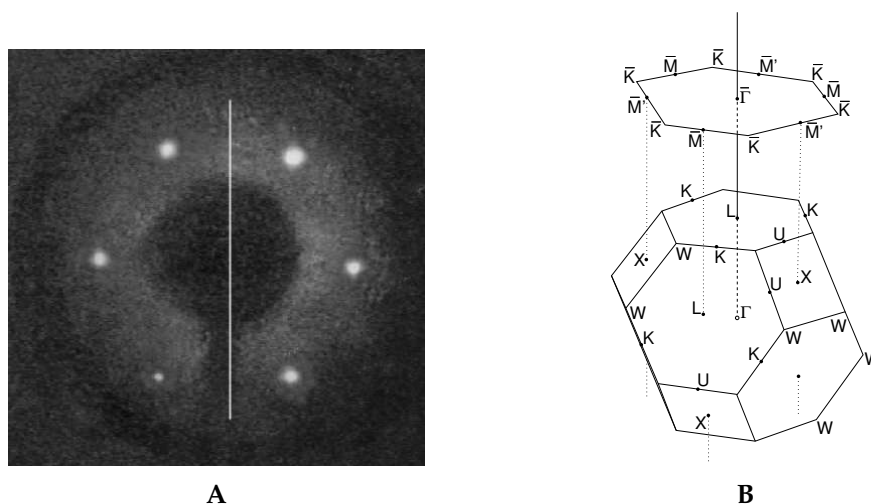
Čistoću površine moglo se pratiti iz smanjenja širokog maksimuma fotoemisije od nečistoća s površine približno na  $8\text{eV}$  ispod Fermijeveg nivoa. Premda u ovom eksperimentu on nije do kraja nestao, utjecaj mu je na dobivene rezultate



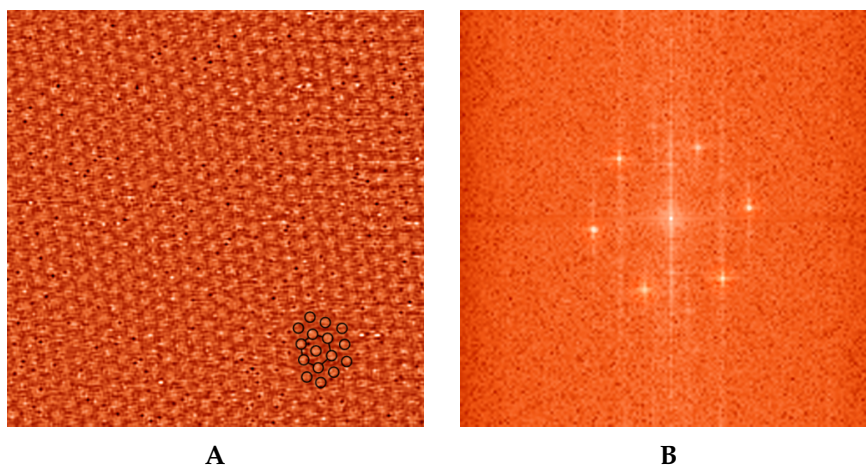
SLIKA 3.1.2. Zaravnavanje površine paladija (STM  $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ ) slijedom uzastopnih zagrijavanja u atmosferi kisika. Profili po označenim crtama pokazuju udvostručenje širine terasa.



SLIKA 3.1.3. UPS spektri dobiveni tijekom čišćenja površine: nakon nekoliko ciklusa bombardiranja ionima argona i kratkotrajnih zagrijavanja do zažarenosti (*a-c*), jednosatnog zagrijavanja u kisiku i naglog usijanja (*d*), zaglađivanja pri nižoj temperaturi (*e*) te poslije nekoliko dana uz ponovljeni postupak (*f*).



SLIKA 3.1.4. Na difrakcijskoj slici (A) s dobro uređene (111) površine paladija (LEED 65eV) crtom je označen smjer prolaska po recipročnom prostoru pri zakretanju uzorka. Prema odnosu (B) Brillouinove zone *fcc* kristala i površinske Brillouinove zone u (111) ravnini označit ćemo ga s  $\bar{M}\bar{\Gamma}\bar{M}'$



SLIKA 3.1.5. **A**: STM slika čiste (111) površine paladija u atomskoj rezoluciji ( $5.2nm \times 5.2nm$  pri  $U_{bias} = 200mV$ ,  $I = 1nA$ ), koja je od originalne, nakon niza programskih prilagodba geometrije (nagiba ravnine snimanja, razlika u susjednim skeniranim linijama...) dobivena i uklanjanjem (filtriranjem) komponenata nižeg reda u Fourierovom transformatu **B**. Njegove istaknute komponente odražavale su izgled recipročne mreže pridružene promatranoj površini.

bio neznan, budući su oni dominantno ovisili o svojstvima *dubinskih*, a ne površinskih elektronskih stanja. Čistoća površine izravno se odražavala i u relativnom rastu intenziteta fotoemisijskih maksimuma prema pozadini od neelastično raspršenih elektrona (slika 3.1.3).

Strukturno uređenje s većeg područja površine praćeno je odnosom intenziteta i oštine difrakcijskih točaka u LEED (slika 3.1.4/A), te je nakon višednevnog ponavljanja procedure čišćenja doseglo zadovoljavajuću kakvoću. Tad je bilo moguće dobiti i atomsku rezoluciju snimka tunelirajućeg mikroskopa (slika 3.1.5/A), na kojem se moglo uočiti šesterokutno uređenje karakteristično za presjek *fcc* kristala (111) ravninom. Njegov Fourierov transformat (slika 3.1.5/B) je pokazao komponente periodičnosti u inverznom prostoru, izravno usporedive s dobivenom LEED slikom.

Iz difrakcijske je slike 3.1.4/A i njenog pomaka pri zakretanju nosača određena orijentacija (površinske Brillouinove zone) uzorka, a time i ravnina  $\varphi = 0$  analize elektrona po kutu emisije  $\vartheta$  u fotoelektronskoj spektroskopiji. Usporedbom sa slikom 3.1.4/B vidi se naime da analizator razlučuje po kutu emisije elektrone kojima se komponenta kristalnog impulsa usporedna s površinom  $(\vec{k}_f)_{\parallel}$  nalazi na pravcu  $\bar{M}\bar{M}'$ . No iz simetrične se difrakcijske slike s površine ne vidi pri kojim se zakretima uzorka od normalne emisije ( $\bar{\Gamma}$ ) ide k točki  $\bar{M}$ , odnosno k  $\bar{M}'$ , pa u ovom slučaju fotoemisije s (111) površine *fcc* kristala utoliko nije moguće eksperimentalno odrediti pravi smjer površinske komponente kristalnog impulsa elektrona.

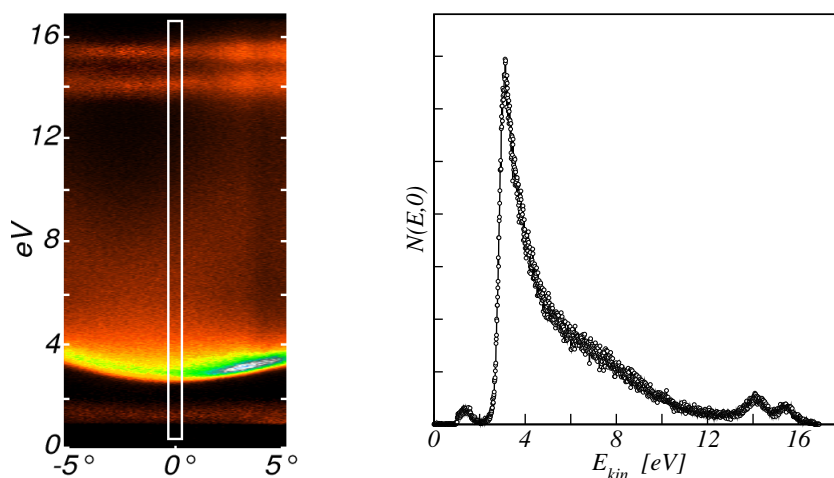
### 3.2. Kutnorazlučiva fotoelektronska spektroskopija ultraljubičastim zračenjem (111) površine paladija

Uzorak je obasjan snopom svjetla promjera oko 2mm iz lampe s izbojem u heliju s dominantnom He I linijom ( $h\nu = 21.2eV$ ), da bi nastali fotoelektroni bili pri  $E_{\text{pass}} = 10eV$  analizirani prema kinetičkoj energiji (u rasponu od 6.0eV do 300.0eV) i kutovima emisije (u 100 odrezaka između  $-5^\circ$  i  $+5^\circ$  prema osi leća). Istovremena analiza u dvjema dimenzijama, i uz znatno skraćanje vremena za prikupljanje podataka, izjednačila je tako (geometrijske) okolnosti pod kojima su oni dobiveni<sup>1</sup>.

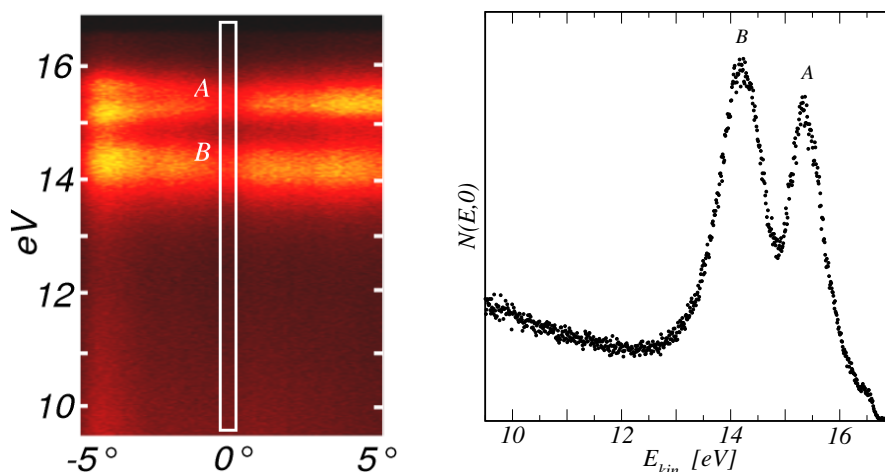
Procjena je da rezolucija nije bila bolja od dvadesetak milielektronvolta (kako se za ovaj uređaj navodi u [28]), budući je korištena kombinacija većih ulaznih otvora pri  $E_{\text{pass}} > 2eV$  te da je na ukupnu razlučivost utjecala i širina linije UV svjetla, koja je u najboljem slučaju oko 6meV.

**3.2.1. Rezultati.** Prvi od dobivenih spektara (slika 3.2.1) pokazao je brojnost fotoelektrona emitiranih u kutove oko normale na površinu ovisno o njihovoj kinetičkoj energiji. Detektor je, mjereći po 0.1s, u svakom od kanala brojao i do 10000 elektrona. Elektroni s najvišim energijama emitirani su iz okolice Fermijevog nivoa (radi se o temperaturama od oko 300K). Malo niže se pojavljuju maksimumi iz dviju vrpca odmaknutih za 1.2eV, dok se dalje proteže rep od neelastično raspršenih fotoelektrona, koji je umanjnjen ispod  $E_{\text{kin}} = 3.0eV$  gdje uređaj mijenja mjerna područja, a prekinut na energiji  $E_{\text{kin}} = 1.2eV$  ispod koje više i ne može mjeriti [20].

<sup>1</sup>Ponekad je važno znati omjere intenziteta spektralnih maksimuma dobivenih s različitim kutova, pa ih je nužno dobiti uz jednaku pobudu. U postavu gdje su analizator i pobudna lampa nepomični, zakretanjem uzorka mijenja se veličina obasjanog područja površine, a s tim i intenzitet pobude.

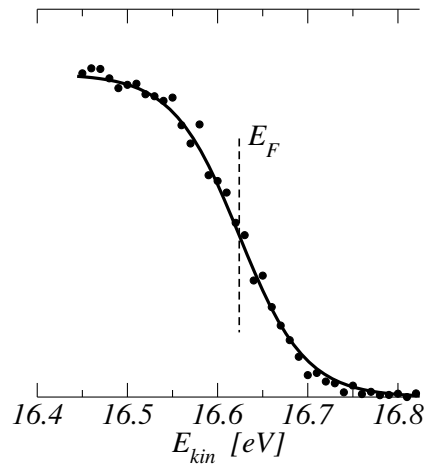


SLIKA 3.2.1. Cjeloviti, po kutu emisije razlučen spektar kinetičkih energija fotoelektrona emitiranih iz paladija u zrcalnu ravninu  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$  u smjerove između  $-5^\circ$  i  $+5^\circ$  od normale na (111) površinu i njegov presjek u označenom rasponu kutova  $-\frac{1}{4}^\circ < \vartheta < \frac{1}{4}^\circ$  (normalna emisija).

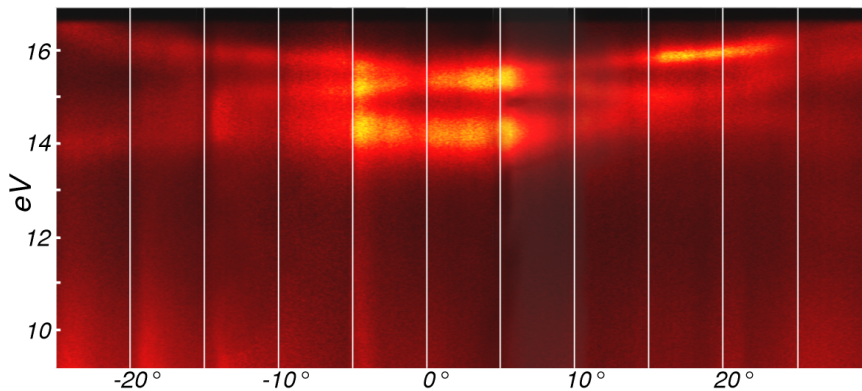


SLIKA 3.2.2. Dio kutnorazlučenog spektra sa slike 3.2.1 za elektrone kinetičkih energija između  $9.5\text{eV}$  i  $17\text{eV}$  te njegov presjek za  $-\frac{1}{4}^\circ < \vartheta < \frac{1}{4}^\circ$  (normalna emisija).

Na prikazu spektra u gornjem području kinetičkih energija (slika 3.2.2–lijevo) vide se detalji dviju vrpca: niža (B) s pobudom od  $21.2\text{eV}$  daje široke fotoemisijske maksimume ovdje nezamjetne disperzije na  $E_{\text{kin}} \approx 14.2\text{eV}$ , dok se druga (A) od normalne emisije pri  $E_{\text{kin}} \approx 15.4\text{eV}$  postupno račva u dvije vrpce. Fotoelektronska emisija naglo prestaje na energijama iznad  $\sim 16.6\text{eV}$ , što je posebno uočljivo na presjeku ovog spektra za uski raspon kutova oko normale sa slike 3.2.2–desno. Riječ je o fotoemisijском odrazu karakterističnog pada napučenosti elektronskih stanja na Fermijevom nivou. Obično se zbog jednoznačnosti baš u nj stavlja ishodi-



SLIKA 3.2.3. Prilagodba intenziteta fotoemisije iz okoline Fermijeveg nivoa s linearno izuzetom pozadinom sekundarnih elektrona (točke) na oblik Fermi–Diracove raspodjele (linija).



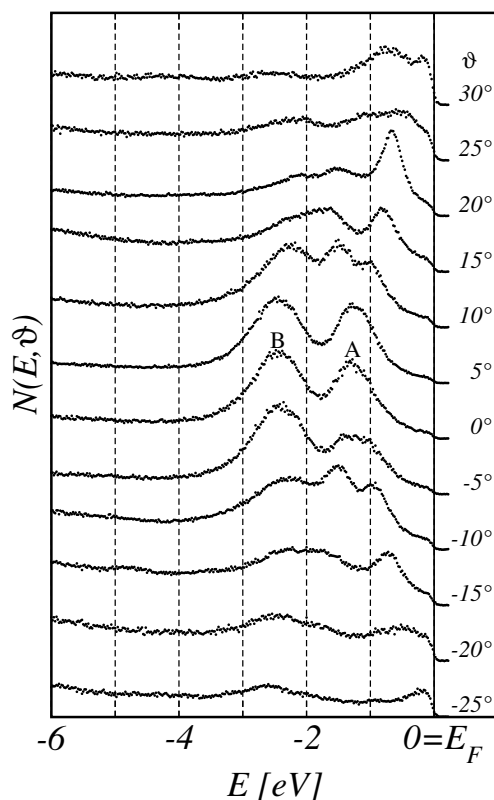
SLIKA 3.2.4. Deset sjedinjenih kutno razlučenih spektara kinetičkih energija fotoelektrona, dobivenih zakretanjem uzorka u zrcalnoj ravnini na kutove  $\pm 5^\circ$ ,  $\pm 10^\circ$ ,  $\pm 15^\circ$ ,  $\pm 20^\circ$ ,  $\pm 25^\circ$  od smjera normalne emisije, zasebno skalirani na jednakost intenziteta neelastično raspršenih elektrona pri  $E_{\text{kin}} \sim 12\text{eV}$ .

šte energijske skale, a odmjerava ga se polovicom padine ili njenom prilagodbom na oblik Fermi–Diracove raspodjele  $C \left[ 1 + \exp \frac{E - E_F}{E_T} \right]^{-1}$  s tri slobodna parametra. Prema slici 3.2.3 nabolja se prilagodba (u smislu najmanjeg kvadratnog odstupanja) dobiva za  $E_{\text{kin}}(E_F) = 16.63\text{eV}$  (uz  $E_T = 36.7\text{meV}$ ).

U ovoj se skali dvama spektralnim maksimumima sa slike 3.2.2–desno mogu očitati položaji  $-1.27\text{eV}$  (A) i  $-2.43\text{eV}$  (B), produženjem njihovih srednjica kroz vrhove.

Spektri emisije u veće kutove dobiveni su zakretanjem uzorka s koracima od  $5^\circ$ , do  $25^\circ$  na jednu i  $20^\circ$  na drugu stranu. Polovičnim je preklapanjem susjednih





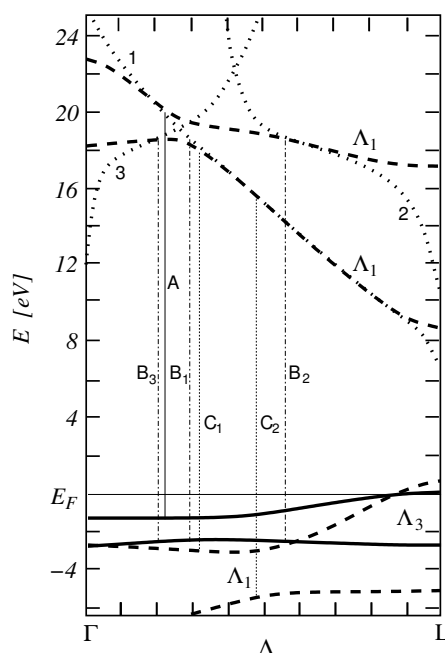
SLIKA 3.2.5. Spektri energija fotoelektrona emitiranih s Pd(111) u ravnini  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$  pod kutovima  $\vartheta \pm \frac{1}{4}^\circ$  prikazani s proizvoljnim odnosima intenziteta.

spektara omogućeno njihovo precizno spajanje (slika 3.2.4), a time i bolja kalibracija prethodno mehanički određenih kutova. Uz pomoć presjekâ ovih spektara po nizu označenih kutova (slika 3.2.5) očitani su naposljetku i položaji svih fotoemisijских maksimuma, prikazani u tablici 1.

TABLICA 1. Očitavanja energija fotoemisijских maksimuma iz popunjenih vrpca  $E^m$  prema energiji elektrona emitiranih s Fermijevog nivoa  $E_F$  za kutove istaknute na slikama 3.2.4 i 3.2.5.

$\vartheta$	$E_F - E^m$ [eV]			$\vartheta$	$E_F - E^m$ [eV]		
0°	1.27	1.27	2.43				
5°	1.24	1.24	2.40	-5°	1.0	1.4	2.39
10°	0.99	1.48	2.21	-10°	0.95	1.51	2.3
15°	0.78	1.75	2.2	-15°	0.73	1.8	2.2
20°	0.65	1.5	2.1	-20°	0.5	2.1	2.5
25°	0.5	1.0	2.2	-25°	0.2	2.6	2.6
30°	0.2	0.8	2.6				

Sve izmjerene vrpce dispergiraju u energijskom rasponu od Fermijevog nivoa do  $2.6\text{eV}$  ispod njega. Na slikama se 3.2.4 i 3.2.5 vidi da ga pri zakretima od  $\pm 30^\circ$



SLIKA 3.2.6. Presjek strukture vrpca paladija (dobivenih uz skalarne relativističke efekte, a bez vezanja spina i staze) po  $\Gamma\Lambda$  smjeru [23]. Punom su linijom nacrtane vrpce  $\Lambda_3$ , a crtkanom  $\Lambda_1$  simetrije. Točkaste linije prikazuju vrpce dobivene s imaginarnim dijelom vlastite energije uključenim u potencijal. Vertikalnim su crtama (21.2eV) označeni energijski dozvoljeni prijelazi.

jedna vrpca već gotovo i prelazi, a i da će se na većim pozitivnim kutovima to vjerojatno dogoditi i onaj ispod nje.

**3.2.2. Rasprava.** Uz pretpostavku da se normalna fotoemisija s (111) površine događa direktnim optičkim prijelazima među stanjima na  $\Lambda$  smjeru Brillouinove zone ( $k_{f\parallel} = 0$ ;  $k_{f\perp}$  je na  $\Gamma\Lambda$ ), prijelazi dozvoljeni simetrijom i razlikama u energiji stanja ( $E_f - E_i = h\nu$ ) mogu se odrediti iz presjeka strukture vrpca paladija po tom smjeru sa slike 3.2.6 (izračunate u [23]).

Konačna stanja normalno emitiranih fotoelektrona moraju biti potpune, tj.  $\Lambda_1$  simetrije te se na strani vakuuma moraju nastavljati u ravne valove. Dva su takva, i to hibridizirana: prvo je približno slobodnoelektronsko između  $23eV$  kod  $\Gamma$  i  $9eV$  kod  $L$ , a drugo gotovo ravno ( $f$  tipa) na  $18eV$ . U računima strukture vrpca s realnim potencijalom ovo bi dalo procjep iz kojeg ne bi bila moguća fotoemisija s fotonskim energijama između  $20eV$  i  $22eV$ . Kompleksnim su potencijalima, uključanjem imaginarnog dijela vlastite energije u račune, stoga morali biti obuhvaćeni procesi gušenja konačnih stanja [23], dok su prijelazi određeni iz realnog dijela tako dobivene strukture vrpca.

U nerelativističkom razmatranju, prijelazi u stanja  $\Lambda_1$  simetrije mogu se događati iz stanja  $\Lambda_1$  simetrije ako je vektorski potencijal<sup>2</sup> uspoređan s  $\Gamma L$  smjerom, odnosno iz stanja  $\Lambda_3$  simetrije ako je na nj okomit [15]. Budući da ultraljubičasto svjetlo iz lampe s izbojem u plemenitom plinu nije polarizirano, na osnovu izbornih pravila mogla bi se očekivati fotoemisija iz stanja obiju simetrija. Iz gornje popunjene  $\Lambda_3$  vrpce s pobudnom energijom 21.2eV moguć je samo prijelaz  $A$  na  $k_{\perp} \approx 0.22 |\Gamma L|$  (u reduciranoj shemi sa slike 3.2.6) iz stanja  $\sim 1.3eV$  ispod Fermievog nivoa, i to je upravo vrh  $A$  na spektru normalne emisije, slika 3.2.2. Iz donje pak  $\Lambda_3$  vrpce energijski su dozvoljena tri  $B$  prijelaza:  $B_2$  i  $B_3$  slabo doprinose, budući se konačna stanja u vrpcama 2 i 3 loše nastavljaju u vakuum [23], dok je direktni prijelaz  $B_1$  na  $k_{\perp} \approx 0.29 |\Gamma L|$  iz stanja  $\sim 2.5eV$  ispod  $E_F$  odgovoran za vrh  $B$  u spektru 3.2.2. Njemu je, prema teoriji u [23], intenzitet naspram  $A$  pojačan<sup>3</sup> i elektronima raspršenim u ovo konačno stanje zasjenjenom Coulombovom interakcijom s pripadnih im šupljina iz nekog drugog procesa (slika 2.4.2) koji se čak i ne mora zbivati na emisijskom smjeru  $\Gamma L$ . Pojačanje se događa i srodnim procesom prvoga reda u kojem fotoelektron i fotošupljina u ovom stanju nastaju iz anihilacije nekog drugog para.

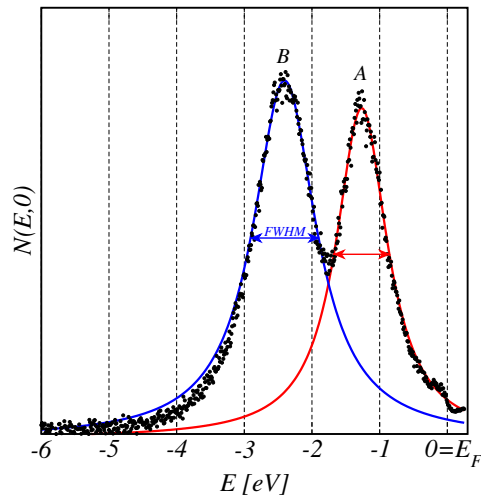
Prijelazi  $C_1$  na  $-2.8eV$  i  $C_2$  na  $-5.5eV$  iz vrpca  $\Lambda_1$  simetrije nisu opaženi. Postojanje polarizacije svjetla (u smjeru okomitom na eksperimentalnu ravninu  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$ ) kao uzrok tomu je isključen. Moguće je da su zbog relativno malog intenziteta ovi maksimumi nadjačani intenzitetom bliskog vrha  $B$  ili sekundarnim elektronima. No isto je tako moguće da ti prijelazi nisu ni ostvareni, usljed efekata van dosega energijskih i simetrijskih izbornih pravila.

Širine spektralnih maksimuma (na polovici visine – FWHM) dobivene su iz prilagodbe na Lorentzov oblik  $a_0 / (a_{\gamma}^2 + (E - a_m)^2)$  sa slike 3.2.7: najmanje kvadratno odstupanje od točaka vrha  $A$  imala je krivulja centrirana na  $a_m = -1.27eV$  širine  $2a_{\gamma} = 0.91eV$ , dok je vrhu  $B$  najbolje pristajala krivulja s  $a_m = -2.41eV$  i  $2a_{\gamma} = 1.1eV$ . Velikoj širini maksimuma, uz svojstvene višestručne učinke, znatno su pridonijela i raspršenja izlazećih fotoelektrona na fononima te ona na raznim površinskim nepravilnostima [24].

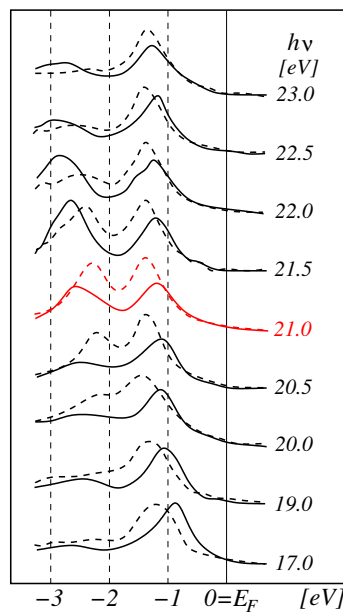
Od vezanja spina i staze, elektroni suprotnih projekcija spina u vrpcama imaju ponešto različite energije, što se u fotoemisiji očituje kao blago cijepanje maksimumâ sastavljenih od dvaju odmaknutih vrhova (slika 3.2.8). U normalnoj emisiji s paladija (slika 3.2.2) čak i s analizatorom ovakve rezolucije ono nije zamijećeno. Spinski razlučiva analiza u [25] pokazala je cijepanje u  $A$  manje od  $0.25eV$ , odnosno u  $B$  manje od  $0.4eV$ . No ti su vrhovi značajno širi od cijepanja (a u  $B$  su, prema tom članku, još zasjenjeni i emisijom  $\Lambda_6^1 \rightarrow \Lambda_6^1$ ), pa ih je u eksperimentu bez analize po spinovima, združene u jedan maksimum, zapravo bilo nemoguće razlučiti. To je sjedinjenje, kako se vidi na spektrima razlučenim po spinu, zbog

<sup>2</sup>Vektorski potencijal nije jednoznačan. Uz Coulombovo baždarenje (koristili smo ga u izvodu fotos-truje), on će imati polarizaciju električne komponente EM polja.

<sup>3</sup>Rezonantno pojačanje vrha  $B$  prema  $A$  se događa pri fotonskim energijama između  $20.0eV$  i  $22.5eV$ , a najjače je za  $h\nu = 21.5eV$ , kad fotoemisija ide iz stanja na sjecištu vrpca 1 i 3.

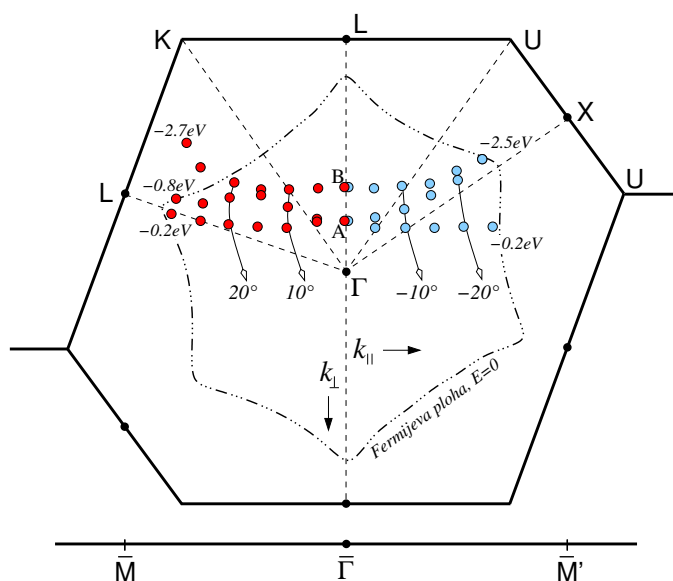


SLIKA 3.2.7. Maksimumima A i B spektra normalne emisije (sl. 3.2.2) nakon linearnog izuzimanja pozadine od sekundarnih elektrona prilagođene su krivulje Lorentzovog oblika (bez dekonvolucije zajedničkih intenziteta).



SLIKA 3.2.8. Kompilacija spinski razlučenih fotoemisijских spektara s (111) površine paladija, prema rezultatima iz [25]. Punom linijom izvučeni su intenziteti emisije elektrona spina paralelnog s normalom na površinu, crtkano onih sa suprotnom projekcijom

specifičnog položaja vrhova bilo najjače izraženo baš pri pobudnoj energiji  $21\text{eV}$  — simulacija zbrajanjem intenziteta spinski razlučenih spektara u ovakvom je slučaju pokazala vrhove bez uočljive podstrukture.



SLIKA 3.2.9. Presjek Brillouinove zone ravninom  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$  s ucrtanim položajima maksimuma fotoemisije s (111) površine paladija za  $h\nu = 21.2eV$ . Presjek Fermijeve plohe dobiven je iz [2].

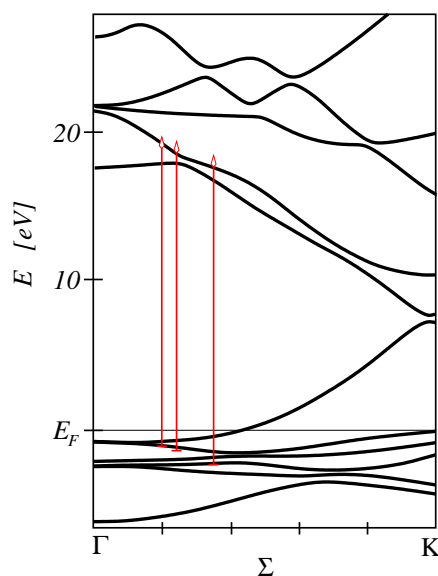
Položaji maksimuma na spektrima sa slike 3.2.5 dobivenim zakretanjem uzorka na kutove  $\vartheta$  između  $-25^\circ$  i  $+30^\circ$  od smjera normalne emisije, dat će uz pretpostavku o slobodnoelektronskom obliku konačnih stanja, položaje i disperzije triju vrpca ispod Fermijevog nivoa u eksperimentalnoj ravnini  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$ . U presjeku Brillouinove zone tom ravninom (šesterokut sa slike 3.2.9) ucrtani su položaji maksimuma u recipročnom prostoru. Pritom je komponenta kristalnog impulsa usporredna s površinom određena iz  $\hbar k_{\parallel}(\vartheta, E_{\text{kin}}^m) = \sqrt{2mE_{\text{kin}}^m} \sin \vartheta$  (kao u bilješki 7 na str. 20), dok je  $k_{\perp}$  dobiven iz sljedeće analize:

S pretpostavkom da se ovi, kao i prijelazi pri normalnoj emisiji, događaju u slobodnoelektronsku vrpcu 1 sa slike 3.2.6, s disperzijom ovisnom samo o iznosu valnog vektora  $\vec{k}$ , s te se slike ona može očitati za bilo koji njegov smjer (tad je na apscisi, ovisno o udaljenosti od  $\Gamma$ , dan  $|\vec{k}|$ ). Budući je poznat položaj maksimuma A u drugoj zoni proširene sheme:

$$k_{\perp}(\vartheta = 0, E_{\text{kin}}^A) = (2 - 0.22) |\Gamma L|$$

$$k_{\parallel}(\vartheta = 0, E_{\text{kin}}^A) = 0$$

iz razmaka energija  $E^m$  i  $E^A$  konačnih stanja za  $m$  i  $A$  može se sa slike strukture vrpca odrediti odmak  $|k(\vartheta, E^m)|$  od  $|k(\vartheta, E^A)|$ , a zatim, za ovakva konačna stanja, i  $k_{\perp} = \sqrt{|k|^2 - k_{\parallel}^2}$ . Dobiveni



SLIKA 3.2.10. Presjek strukture vrpca paladija po  $\Gamma K$  smjeru [26]. Označeni su prijelazi s pobudom  $21.2eV$  iz stanja  $-1.10eV$ ,  $-1.40eV$  i  $-2.20eV$  izmjereni na kutovima  $\vartheta +5^\circ$ ,  $+5^\circ$  i  $+10^\circ$ .

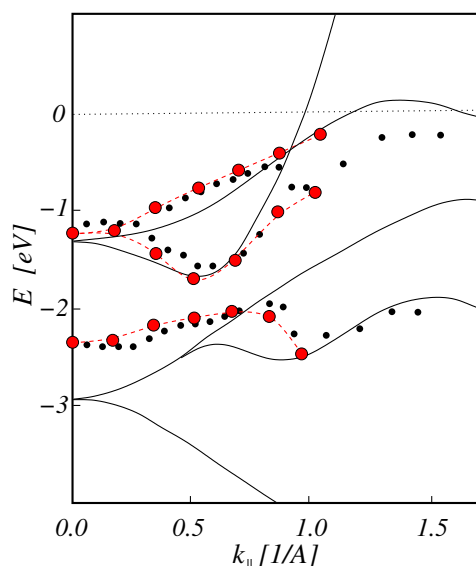
par  $(k_{\parallel}, k_{\perp})$  može se tad pogodnim vektorom recipročne rešetke reducirati na prvu Brillouinovu zonu<sup>4</sup>.

Sa slike se 3.2.9 vidi da već pri emisiji između  $5^\circ$  i  $10^\circ$  (s obje strane) u Brillouinovoj zoni siječemo novu liniju više simetrije ( $\Gamma K$  ili  $\Gamma U$ ) za kakvu se redovito daje presjek strukture vrpca (primjer slike 1.3.1). Usporediti se tako ovdje mogu prijelazi odgovorni za tri maksimuma sa slike 3.2.9 kod  $0.20|\Gamma K|$ ,  $0.24|\Gamma K|$  i  $0.35|\Gamma K|$  na energijama  $-1.10eV$  ( $+5^\circ$ ),  $-1.40eV$  ( $+5^\circ$ ) i  $-2.20eV$  ( $+10^\circ$ ) s položajima vrpca na tom smjeru, slika 3.2.10: za potpuno bi slaganje konačna, slobodnoelektronska vrpca trebala biti na oko  $1eV$  većoj energiji, dok bi one ispod Fermijevog nivoa trebalo spustiti približno za  $0.25eV$  do  $0.35eV$ .

Tri izmjerena maksimuma iste vrpce u fotoemisiji s kutova  $+20^\circ$ ,  $+25^\circ$  i  $+30^\circ$ , koji se tim redom približavaju Fermijevom nivou ( $-0.65eV$ ,  $-0.5eV$ ,  $-0.2eV$ ) našli su se na novome pravcu  $\Gamma L$  (sl. 3.2.9) na mjestima gdje u normalnoj emisiji nisu bili zamijećeni prijelazi. Tu ih po strukturi vrpca 3.2.6 ne bi ni trebalo biti, budući je energija jedine dostupne konačne vrpce za oko  $4eV$  niža od potrebne kad je početno stanje gotovo na samom  $E_F$  u blizini točke  $L$  (na oko  $0.8|\Gamma L|$ )...

Zbog nedostupnosti presjeka strukture vrpca paladija po eksperimentalnoj ravnini  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$ , daljnja će se rasprava temeljiti na usporedbi položaja izmjenjenih

<sup>4</sup>Za primjer računa uzet ćemo emisiju na  $\vartheta = 20^\circ$  s energije  $E^m = -0.6eV$  prema  $E_F$ : Komponenta impulsa usporedna s površinom je  $k_{\parallel} = 0.70\text{\AA}^{-1}$ . Njegov iznos očitamo iz vrpce 1 sa slike 3.2.6 na energiji koja je  $0.67eV$  iznad prijelaza  $A$ . Uzimajući u obzir da je ta vrpca u drugoj zoni proširene sheme, dobivamo  $|k| = 2.60\text{\AA}^{-1}$ . Njegova je okomita komponenta stoga  $k_{\perp} = 2.49\text{\AA}^{-1}$ , a na prvu je zonu reduciramo vektorom  $|\Gamma\Gamma| = 2|\Gamma L|$  s njenoga pravca, pa je konačno  $k_{\perp} = -0.29\text{\AA}^{-1}$ .



SLIKA 3.2.11. Disperzija vrpca s obzirom na  $k_{||}$  (pune linije) te fotoemisijски maksimumi  $E^m$  (crvene točke) dobiveni s Pd(111), uspoređeni s onima iz [4] (crne točke) na smjeru  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ .

fotoemisijских maksimuma prema disperzijama ovisnim tek o komponenti kristalnog impulsa usporednoj s površinom (izračunatoj u [4]), a uz proizvoljnu okomitu komponentu.

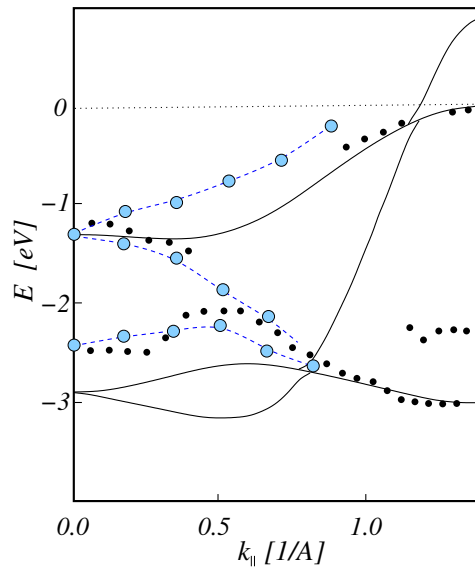
Na smjeru<sup>5</sup>  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  disperzija fotoemisijских maksimuma  $E^m$  prema  $k_{||}$ , prikazana na slici 3.2.11 (crvene točke) u gornjim dvjema vrpca prilično dobro slijedi izračunatu. Iz donjih se, uz to što je npr. kod  $\bar{\Gamma}$  s oko  $0.5eV$  više energije, fotoemisija nije u potpunosti ni ostvarila – bilo da iz nekih nije bila dozvoljena ili da je u intenzitetu bila nadjačana. Ucrtane točke gotovo se potpuno slažu s eksperimentalnim podacima iz [4], prikazanim na istoj slici.

U fotoemisiji s kutova na suprotnoj strani eksperimentalne ravnine, položaji izmjerenih maksimuma čak se ni kvalitativno ne slažu s računatom disperzijom vrpca (pa ni s eksperimentalnim točkama iz [4]) sa smjera  $\bar{\Gamma}\bar{M}'$  (slika 3.2.12): iz točke  $-1.3eV$  kod  $\bar{\Gamma}$  tako bi trebala ići samo jedna, a ne dvije vrpce, dok bi od točke  $-2.4eV$  trebalo biti obratno.

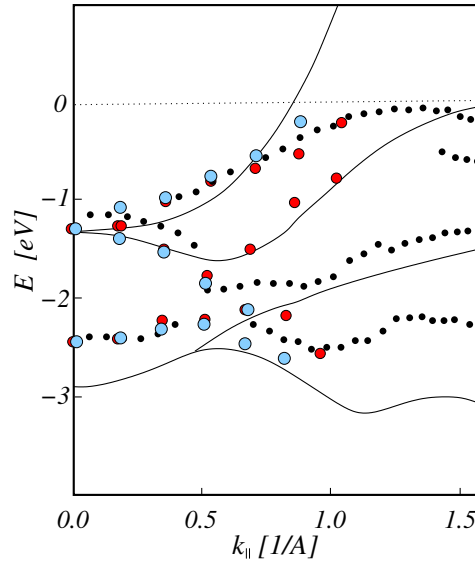
Zanimljivo je stoga sve ove usporediti i s računatom disperzijom vrpca na smjeru  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ , kako je učinjeno na slici 3.2.13. Izgleda tako, ako je vjerovati računima, da ono što je smatrano emisijom s  $\bar{\Gamma}\bar{M}'$  (plave točke) više nalikuje emisiji s ovoga smjera<sup>6</sup> površinske Brillouinove zone. Iz točke  $-1.3eV$  kod  $\bar{\Gamma}$  izlaze dvije vrpce, a gornja nailazi na Fermijev nivo na predviđenom mjestu. Vrpca koja polazi od

<sup>5</sup>Eksperimentalnim je podacima, usljed nemogućnosti izravnog određivanja, ovaj smjer pripisan zbog kvalitativnog slaganja s izračunatom disperzijom.

<sup>6</sup>To se može pripisati eksperimentalnom incidentu, budući je naknadno otkriveno pregaranje jedne grijače niti koja uzorak ujedno i drži na nosaču — moguće da je pri njegovu zakretanju dolazilo i do pomicanja uzorka te promjene orijentacije.



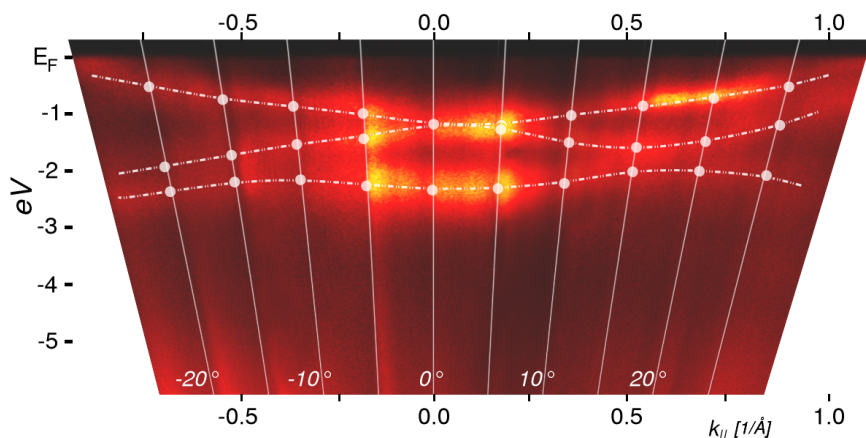
SLIKA 3.2.12. Usporedba maksimuma  $E^m$  (plave točke) dobivenih na negativnim kutovima emisije s disperzijom vrpca ovisnom o  $k_{\parallel}$  (pune linije) na smjeru  $\bar{\Gamma}\bar{M}'$  i eksperimentalnih maksimuma iz [4] (crne točke).



SLIKA 3.2.13. Usporedba izmjerenih fotoemisijskih maksimuma sa slika 3.2.11 (crvene točke) i 3.2.12 (plave točke) s disperzijom vrpca (pune linije) na smjeru  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  uz eksperimentalne maksimume iz [4] (crne točke).

$-2.4\text{eV}$  je i ovdje na nešto višoj energiji od izračunate. I opet, iz nekih (dijelova) vrpca fotoemisija nije opažena.





SLIKA 3.2.14. Sjedinjeni fotoelektronski spektri sa slike 3.2.4 prikazani u ovisnosti o  $k_{||}$  umjesto o  $\vartheta$ . Točkama su istaknuti maksimumi na emisijskim kutovima razmaknutim po  $5^\circ$ .

Zbog nekih je sličnosti teško ustvrditi kojem smjeru zapravo pripadaju (crvene) točke koje su već pripisane emisiji s  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . Razlike su ipak dovoljne da se može reći kako fotoemisija s dviju orijentacija uzorka nije ista.

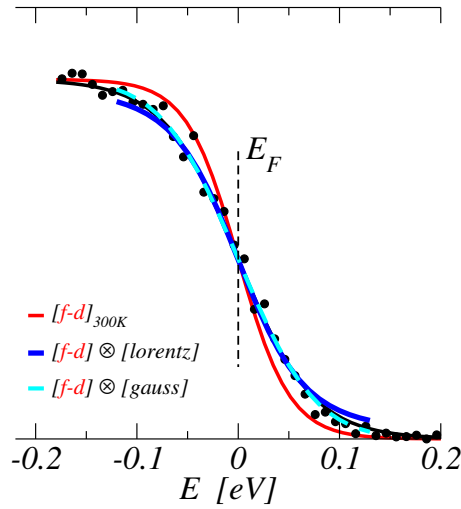
**3.2.3. Izravno određivanje disperzije vrpca.** Uobičajeno je na slikama ovisnosti intenziteta o kinetičkoj energiji  $E_{\text{kin}}^m$  i kutu emisije  $\vartheta$ , kakve uređaj daje po odsječcima sjedinjenim u 3.2.4, direktno sagledavati disperzije vrpca, koje se inače redovito daju kao položaji maksimuma  $E^m$  u ovisnosti o površinskoj projekciji kristalnog impulsa elektrona  $k_{||}$ . Vezu je lako naći, budući da energijska os ostaje ista, a da za  $\vartheta$  i  $k_{||}$  vrijedi  $\hbar k_{||} = \sqrt{2mE_{\text{kin}}^m} \sin \vartheta$ . Za kutove do  $30^\circ$  ovisnost o  $\vartheta$  je do na 2% linearna, pa je sliku  $E_{\text{kin}}^m - \vartheta$  potrebno tek na svakoj  $E_{\text{kin}}^m$  relativno skalirati s  $\sqrt{E_{\text{kin}}^m}$  — ili joj, približno, samo promijeniti perspektivu, kako se vidi s 3.2.14. Istovjetna disperzija vrpca s pozitivnih  $k_{||}$  već je pokazana na slici 3.2.11 (crvene točke), a s negativnih  $k_{||}$  na 3.2.12 (plave točke). Nešto se manje precizno disperzija vrpca da se procijeniti odmah i s izvorne slike iz uređaja, 3.2.4, što je osobito značajno u brzom rutinskom otkrivanju fotoemisije iz površinskih stanja, čija pojava nagovještava dobru uređenost i čistoću površine.

**3.2.4. Procjena postignutog energijskog razlučenja.** Blago odstupanje padine intenziteta fotoemisije u okolini Fermijevog nivoa od Fermi–Diracove raspodjele za  $kT_{300K} = 25.5\text{meV}$ , uočljivo na slici 3.2.15, daje naznaku postignutog energijskog razlučenja. Modelira li se izmjereni instrumentalni odgovor konvolucijom<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Pobuda na  $E_x$  jačine  $p(E_x)$  u instrumentu stvara parcijalni signal  $i_x(\varepsilon)$  konačne širine  $\gamma$ , kojeg modeliramo zvonolikom krivuljom  $z_\gamma(\varepsilon)$ :  $i_x(\varepsilon) = p(E_x)z_\gamma(\varepsilon)$ . Izmjerenom intenzitetu  $I(E_x)$  u različitim

iznosima doprinose parcijalni signali iz okoline od  $E_x$ : 
$$I(E_x) = \int_{-n\gamma}^{n\gamma} p(E_x - \varepsilon)z_\gamma(\varepsilon)d\varepsilon$$
; to se naziva

konvolucijom  $p \otimes z$  funkcije  $p(E)$  distribucijom  $z(\varepsilon)$ .



SLIKA 3.2.15. Usporedba intenziteta fotoemisije iz okoline Fermijevog nivoa (točke i crna linija kao na slici 3.2.3) s Fermi–Diracovom raspodjelom na  $kT_{300K} = 25.5\text{meV}$  (crvena linija). Eksperimentalno širenje može se simulirati (plave linije) konvolucijom raspodjele za  $T = 300K$  krivuljama Lorentzovog ili Gaussovog tipa.

Fermi–Diracove raspodjele za  $T = 300K$  krivuljama Lorentzovog ( $\frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{\gamma^2 + E^2}$ ) ili Gaussovog ( $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \frac{E^2}{2\sigma^2}$ ) oblika, dobiju se parametri  $\gamma = 16\text{meV}$  i  $\sigma = 40\text{meV}$ . To pak znači da se polovica intenziteta s neke energije raspe izvan  $\pm(\gamma = 16\text{meV})$ , odnosno  $\pm(0.7\sigma = 28\text{meV})$ . Postignuta se rezolucija, ovisno o modelu, može stoga procijeniti u tim granicama.

Uzroci dodatnog širenja padine, kao i samih maksimuma, su višestruki — potječu od širine pobudne fotonske linije, toplinskih i raspršenja izlazećih elektrona na defektima površine te same razlučivosti uređaja. Budući je fotoemisijom iz plinovitog ksenona ona za ovaj analizator odmjerena na  $\sim 5\text{meV}$ , te je rasap ultraljubičaste pobudne linije približno iste veličine, ostatak od  $10\text{meV}$  do  $15\text{meV}$  može se pripisati efektima širenja svojstvenim uzorku.

## Zaključak

Želja nam je bila kutnorazlučivom fotoelektronskom spektroskopijom visoke rezolucije podrobno istražiti strukturu valentne vrpce paladija, posebno s obzirom na spinske efekte vezane uz njegovu iznimnu paramagnetsku susceptibilnost.

Spektroskopiji je prethodila detaljna karakterizacija uzorka. Tunelirajućom je mikroskopijom snimljeno značajno otpuštanje adsorbiranih molekula te zaravnavanje izbrazdane površine postupnim širenjem terasa poslije niza kratkih žarenja uzorka u atmosferi kisika. Slika atomske rezolucije pokazala je heksagonsku površinsku mrežu svojstvenu nerekonstruiranom presjeku plošnocentriranog kristala (111) ravninom, čiji je Fourierov transformat potpuno odgovarao difrakcijskoj slici (elektrona malih energija) s naširoko uređene površine.

Elektronskim analizatorom su uz pobudu He I ultraljubičastom linijom snimljeni potom spektri fotoemisije s (111) površine za polarne kutove između  $-25^\circ$  i  $+30^\circ$ . Opažene su dvije valentne vrpce s disperzijom od Fermijevog nivoa do  $2.6\text{eV}$  ispod njega, te jedna popunjena vrpca smještena između  $-2.1\text{eV}$  i  $-2.6\text{eV}$ .

Po nerelativističkom proračunu strukture vrpca u normalnoj je emisiji na smjeru  $\Gamma\text{L}$  pouzdano određen valni vektor jednoga direktnog optičkog prijelaza, dok su valni vektori prijelaza odgovornih za druge maksimume izračunati s pretpostavkom da se događaju u istu konačnu vrpcu približnog slobodnoelektronskog tipa. Fotoemisijski su se maksimumi u recipročnom prostoru našli gotovo duž čitavog presjeka Brillouinove zone zrcalnom (eksperimentalnom) ravninom  $\bar{M}\Gamma\bar{M}'$ . Pri pojedinim polarnim kutovima emisija se događala s pravaca visoke simetrije za koje su bili poznati presjeci strukture vrpca. Na pravcu  $\Gamma\text{K}$  konačna stanja su bila oko  $1\text{eV}$  niža, a početna do  $0.3\text{eV}$  viša od potrebnih (za ovako određene položaje valnih vektora s tog pravca recipročnog prostora), dok su sa sljedećeg  $\Gamma\text{L}$  smjera opaženi prijelazi iz blizine Fermijevog nivoa bili bez potvrde u strukturi vrpca.

Usporedba izmjerenih maksimuma s izračunatom strukturom vrpca ovisnom o površinskoj komponenti kristalnog impulsa neočekivano je ukazala na promjenu azimutnog kuta uzorka nastalu tijekom eksperimenta. S ponovo doznačenim orijentacijama slaganje je bilo prilično dobro: u vrpcama bližim Fermijevom nivou razlike nisu bile veće od  $0.1\text{eV}$  (u centru površinske Brillouinove zone slaganje je potpuno), dok su one dublje već od  $\bar{\Gamma}$  bile prema eksperimentalnim spuštene za  $0.4\text{eV}$  do  $0.6\text{eV}$ . Moguće da je ovo neslaganje (opaženo i kod nekih drugih prijelaznih metala [4]) odraz činjenice da zapravo i nije poznata [19] veza računa strukture elektronskih vrpca (koji su najčešće tek jednočestični računi osnovnog stanja

u teoriji funkcionala gustoće – DFT, s aproksimacijom lokalne gustoće – LDA) i fotoemisijskih spektara jednočestičnih pobuđenja interagirajućih čestica sustava [14].

Zbog povelike širine spektralnih maksimuma (koja je u normalnoj emisiji bila oko  $1eV$ ), čak ni uz eksperimentalnu rezoluciju od  $\sim 0.02eV$ , cijepanje od vezanja spina i staze (reda  $0.4eV$ ) nije bilo razlučeno. Tomu je pogodovao i baš pri ovim pobudnim energijama specifičan uzajamni položaj ovdje sjedinjenih maksimuma od elektrona dviju spinskih orijentacija [25]. Njihovom bi boljem razlučenju vjerojatno više pogodovalo sužavanje maksimuma hlađenjem uzorka te promjena fotonske energije nego povećana instrumentalna rezolucija.

## Bibliografija

- [1] H. Asonen et al: *Experimental determination of electronic band structure and photoemission of Pd*, Solid State Commun. **35** (1980) 69–71
- [2] T.S. Choy et al: *The Fermi Surface Database*, lipanj 2003, <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>
- [3] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 7. izdanje, John Wiley & Sons, 1996.
- [4] J.S. Kang et al: *Energy dispersions and bandwidth in Pd 4d photoemission spectra*, Phys. Rev. B **56** (1997) 10605–10613
- [5] E.W. Plummer et al: *The next 25 years of surface physics*, Progress in Surf. Sci. **67** (2001) 17–44
- [6] J.C. Riviere: *Instrumentation*, u D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, 1983.
- [7] M. Furić: *Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici*, Školska knjiga, Zagreb 1992.
- [8] M.P. Seah: *Quantification of AES and XPS*, u D. Briggs, M.P. Seah: *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons, 1983.
- [9] H. Wedler, K. Heinz: *Surface Structure Information from Low Energy Electron Diffraction*, kolovoz 1999, <http://www.vacuumtechnical.com/specs/LEEDrev.html>
- [10] F. Besenbacher: *Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1737–1802
- [11] O. Marti: *Scanning Probe Microscopy – an Introduction*, Universität Ulm, 2002.
- [12] R.D. Mattuck: *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, 2<sup>nd</sup> edition, McGraw-Hill 1976.
- [13] E.W. Plummer, W. Eberhardt: *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces*, Adv. Chem. Phys., vol **XLIX** (1982) 533–656
- [14] E.W. Plummer: *Deficiencies in the single particle picture of valence band photoemission*, Surf. Sci. **152/153** (1985) 162–179
- [15] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin 1996.
- [16] J. Braun: *The theory of angle-resolved ultraviolet photoemission and its applications to ordered materials*, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1267–1338
- [17] P.D. Johnson: *Spin-polarised photoemission*, Rep. Prog. Phys. **60** (1997) 1217–1304
- [18] S. Hüfner et al: *Photoemission spectroscopy in metals: band structure — Fermi surface — spectral function*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom **100** (1999) 191–213
- [19] C. Meyer et al: *Relativistic Photoemission Theory for General Nonlocal Potentials*, Phys. Stat. Sol. B **216** (1999) 1023–1037
- [20] *An introduction to the SES-100 analyser*, Gammadata Scienta AB, Uppsala 2002.
- [21] H. Höchst: *SCIENZA analyser tested at SRC*, SRC-Research 1997, [http://hhochst.src.wisc.edu/webPRESS/SCIENZA/analyser\\_test\\_SRC.html](http://hhochst.src.wisc.edu/webPRESS/SCIENZA/analyser_test_SRC.html)
- [22] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid state physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [23] H. Gollisch et al: *Electron-hole scattering in photoemission*, Solid State Commun. **82** (1992) 197–200
- [24] R. Matzdorf et al: *High-resolution photoemission studies at rough Cu(111) surfaces*, Surf. Sci. **420** (1999) 33–42
- [25] B. Schmiedeskamp et al: *Spin-resolved photoemission from Pd(111)*, Solid State Commun. **65** (1988) 665–670

- [26] K. Yagi et al: *Angle-resolved photoemission study of Pd(110)*, Surf. Sci. **213** (1990) 397–403
- [27] M. Kralj: *Temperaturna svojstva stanja kvantnih jama u ultratankim slojevima srebra na V(100) površini*, magistarski rad, PMF Zagreb, 2001.
- [28] V. Mikšić-Trontl et al: *Spin-orbit splitting in ultra thin Ag films on Cu(100)*, Surf. Sci. **551** (2004) 125–131