# UV-PHOTONENSPEKTROSKOPIE

# Tamás Gál $^{\rm 1},$ Daniel Paulus $^{\rm 1}$ - Gruppe 38 des FP-08

Draft September 2008

## Zusammenfassung

Bei diesem Versuch messen wir die elektronische Bandstruktur  $E(\vec{k})$  eines 2D-Festkörpers – in unserem Fall Graphit - mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie. Der Festkörper wird dabei optisch angeregt und die dabei mit Hilfe der nachgewiesenen Elektronen die Dispersionsrelation bestimmt.

Subject headings: photoelektronenspektroskopie, ups, photoeffekt

### 1. EINLEITUNG

#### 1.1. Photoeffekt

Beim Photoeffekt werden Elektronen eines Materials durch einfallende Photonen ausreichender Energie freigesetzt. Die Photonenergie  $\hbar\omega$  muss hierbei über der Austrittsarbeit  $W_A$  der Elektronen liegen. Wegen der Energieerhaltung gilt

$$E_{kin} = \hbar\omega - W_A - E_{bind}$$

Wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen,  $W_A$  die eben erwähnte Austrittsarbeit, welche nötig ist, damit ein Elektron den Festkörper verlässt und  $E_{bind}$  die Bindungsenergie bezeichnen. Hierbei ist zu erkennen, dass die Energie der emittierten Elektronen nur von der Frequenz des einfallendes Lichtes und nicht von der Intensität abhängig ist. Bei der optischen Anregung eines Festkörpers bleibt der  $\vec{k}$ -Vektor erhalten. Verlässt jedoch ein Elektron den Festkörper, so ist nur noch die Parallelkomponente des  $\vec{k}$ -Vektors erhalten. Dies folgt aus der Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche. Man erhält aus der Dispersionsrelation

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

die Parallelkomponente  $k_{||}$  mittels



FIG. 1.— Skizze des Versuchs und grobe Darstellung des Photoeffektes

<sup>1</sup> Student (Dipl. Phys.) - Department of Physics - University Erlangen-Nürnberg, Schlossplatz 1, 91054, Germany Electronic address: tamas.gal@physik.stud.uni-erlangen.de



Gitter im realen Raum

FIG. 2.— Realraum

wobei  $k_{||,V}$  im Vakuum und  $k_{||,F}$  im Festkörper gilt. Bei der UPS berechnet man nun die Beziehung zwischen  $k_{||}$ und  $E_{bind}$ , indem man die Anzahl der in eine bestimmte Richtung emittierten Elektronen bei einer bestimmten Energie misst. Da das von uns untersuchte Graphit in guter Näherung eine einzelne Schicht – auch Graphen genannt – darstellt, können wir auf die Berechnung der senkrechten Komponente des  $\vec{k}$ -Vektors verzichten.

### 1.2. Zusammenhang zwischen Realem und reziprokem Raum

Ein Festkörper wird im realen Raum über ein vielfach periodisches Kristallgitter beschrieben. Bei diesem Modell lässt sich der Ortsvektor zu einem beliebigen Gitterpunkt als Linearkombination der Basisvektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ darstellen. (siehe Fig. 2) Es gilt

# $\vec{T} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$

Diese Basisvektoren spannen ein Parallelepiped, welches als Elementarzelle des Kristalls bezeichnet wird. Über das Spatprodukt lässt sich ihr Volumen

$$V_{EZ} = (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3$$

berechnen.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  sind die primitiven Vektoren des Kristallgitters, also diejenigen, entlang denen der Kristall Translationsinvariant sind.





FIG. 4.— Bänderschema - Nichtleiter, Halbleiter und Leiter



reziprokes Gitter

FIG. 3.— reziproker Raum

Die primitiven Vektoren im rezi<br/>prokem Raum (siehe Fig. 3) sind folglich

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{EK}} \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$
$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{EK}} \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_1)$$
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{EK}} \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$$

Aus dieser Definition erhalten wir

$$b_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Und der Gittervektor  $\vec{G}$  im reziproken raum wird beschrieben durch folgende Formel:

$$\vec{G} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$$

#### 1.3. Brillouinzone

In diesem kurzen Abschnitt stellen wir die Konstruktion einer Elementarzelle nach Wigner-Seitz dar. Die Wigner-Seitz-Zelle (siehe Fig. 2 - grün markiert) ist definiert durch die Menge aller Punkte, die dem betrachteten Atom näher liegen als den Nachbaratomen im Kristallgitter. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters wird **erste Brillouinzone**(siehe Fig. 3 - rot markiert) genannt. Diese Zone ist deshalb von großer Bedeutung, da die Eigenschaften eines Festkörpers allein durch das Verhalten innerhalb der ersten Brillouinzone beschreiben lassen, da sich diese aufgrund der Translationsinvarianz in den weiteren Zonen reproduzieren.

## 1.4. $\vec{k}$ -Vektor

Der  $\vec{k}$ -Vektor ist ein Parameter der elektromagnetischen Welle. Er zeigt in Ausbreitungsrichtung der Welle und hat den Betrag  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Betrachtet man einen Vektor  $\vec{k}_0$ , der an einem Festkörper gebeugt wird, so gilt folgende Beziehung

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_s = \vec{G}$$

wobe<br/>i $\vec{k}_s$  die gebeugte Welle beschreibt. Aufgrund dieses Zusammenhangs wird der rezi<br/>proke Raum auch  $\vec{k}$ -Raum genannt.d

FIG. 5.— Bänderschema

### 1.5. Elektronische Bandstruktur

Die Darstellung mittels des Bändermodells ist ein wichtiges Modell in der Festkörperphysik. Hierbei wird das Material mittels eines Bänderschemas in Form von Energiebändern dargestellt. Es wird im allgemeinen zwischen Valenz- und Leitungsband unterschieden, wobei der Abstand dieser beiden Bänder Auskunft über die Art und Leitfähigkeit des Materials gibt. Man unterscheidet generell zwischen Isolator, Halbleiter und Leiter. Bei einem Isolator ist der Abstand zwischen Leitungsband und Valenzband sehr gross, weshalb keine Leitfähigkei entstehen kann. Bei einem Leiter hingegen existiert keine Bandlücke, wodurch die Ladungsträger aus dem Valenzband leicht in das Leitungsband gelangen können. Halbleiter stellen die Zwischenstufe dar, die Bandlücke ist zwar vorhanden, allerdings gelingt es einigen Ladungsträgern die Lücke unter bestimmten Bedingungen zu überwinden. Siehe hirzu Fig. 4

Betrachtet man nun zwei sich aufeinander zu bewegende Atome, so erkennt man mit abnehmendem Abstand eine Aufspaltung der Energieniveaus. Diese neu geformten Energiebänder entstehen durch eine Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen.



FIG. 6.— Reale Bandstruktur von Kupfer



FIG. 7.— Struktur von Graphit

#### 1.6. Reale Bandstrukturen von Festkörpern

Aufgrund der Richtungsabhängigkeit der Amplitude und der Reichweite eines vorhandenen Potenzials im Festkörper, sehen Bandstrukturen in der Realität um einiges komplizierter aus. Fig. 6 zeigt beispielsweise die Bandstruktur von Kupfer.

#### 1.7. Struktur und Einheitszelle (Wigner-Seitz-Zelle) einer Graphitschicht

Fig. 7 zeigt die Struktur von Graphit. Man erkennt die aufeinander liegenden Schichten, die aus hexagonal verbundenen Kohlenstoffatomen bestehen. Die Bindung zwischen den einzelnen Schichten ist sehr geringt, weshalb sich Graphit sehr gut als Schmiermittel eignet.



FIG. 8.— Hemisphärischer Elektronenanalysator

#### 1.8. Hemisphärischer Elektronenanalysator

Anhand dieses Apparates kann die kinetische Energie der emittierten Elektronen ermittelt werden. Zunächst werden die Elektronen durch eine Elektronenlinse fokusiert und durch die Retardierungsspannung beschleunigt oder verzögert. Danach gelangen sie durch einen Spalt in einen Kugelkondensator. Dieser besteht aus zwei Halbkugeln verschiedener Radien, mit einer konstanten Potenzialdifferenz (Hemisphärenspannung). Die Elektronen werden je nach Energie und Eintrittswinkel auf unterschiedlichen Kreisbahnen abgelenkt. Am anderen Ende des Halbkreises befindet sich eine Austrittsblende, durch die nur Elektronen bestimmter Energie  $(E_{pass})$  gelangen. Hierbei kommt es nur auf die Energie des Teilchens, nicht auf den Austrittswinkel an. Je kleiner die Austrittsblende, desto besser die Auflösung der Messung, aber desto schwächer ist auch die Intensität. Um kleinste Elektronenströme zu messbaren Größen zu verstärken, wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt.



#### 2. AUSWERTUNG

# 2.1. Bestimmung der Dispersionsrelationen des $\pi$ -Zustandes

In unserem Versuch haben wir das  $\pi$ -Band von Graphit in  $\Gamma - K$ - und  $\Gamma - M$ -Richtung unter verschiedenen Polarwinkeln vermessen. Als Strahlungsquelle diente eine He-Lampe, die Photonen mit  $\hbar\omega = 21.2eV$  (HeI-Linie) und  $\hbar\omega = 40.8eV$  (HeII-Linie) emittiert.

Bei jeder Messung wurde die Retardierungsspannung  $U_{ret}$  und somit die betrachtete kinetische Energie  $E_{kin}$  mit Hilfe eines Computers kontinuierlich verändert, wodurch wir ein Energiespektrum erhielten, aus dessem Peak wir anschließend die gesuchte Bindungsenergie  $E_{bind}$  berechneten. Während der Messung wurde die Passenergie  $E_{pass}$  des Analysators konstant gehalten, nämlich 2eV für die HeI-Linie und 20eV für die HeII-Linie.

Die Elektronen, die den Analysator durchlaufen und anschließend detektiert werden, müssen folgende Bedingung erfüllen:

$$E_{pass} = E_{kin} + e \cdot U_{ret} \quad \Rightarrow \quad E_{kin} = E_{pass} - e \cdot U_{ret}$$

Die Parallelkomponente  $k_{||}$  des  $\vec{k}$ -Vektors, welche wir für die Dispersionsrelation benötigen, kann nach der Ermittlung der kinetischen Energie  $E_{kin}$  mit folgender Formel berechnet werden:

$$k_{||} = \frac{\sqrt{2m \cdot E_{kin}}}{\hbar} \cdot \sin \theta$$

Um die Bindungsenergie  $E_{bind}$  zu ermitteln, haben wir jeweils für die HeI- und HeII-Linie ein Spektrum des Probenhalters aufgenommen (siehe Fig. 9 und Fig. 10). Aus den beiden Kurven kann man leicht die zur Fermikante gehörende Retardierungsspannung  $U_{ret}$  ablesen.

gehörende Retardierungsspannung  $U_{ret}$  ablesen. Für die HeI-Linie ist  $U_{ret,HeI} = -15.15V$ , für die HeII-Linie erhalten wir  $U_{ret,HeII} = 3.5V$ . Bei der zweiten Messung haben wir im Computer versehentlich den falschen  $\hbar\omega$ -Wert eingegeben, deswegen ist die Retardierungsspannung  $U_{ret,HeII}$  falsch. Es ist jedoch nicht weiter schlimm, da die Austrittsarbeit trotzdem berechnet werden kann, wenn man den gemessenen Wert wieder richtig "kalibriert":

$$\Phi_{A,HeI} = 21.2eV - 2eV - 15.10eV = 4.10eV$$
  
$$\Phi_{A,HeII} = 21.2eV - 20eV + 3.35eV = 4.55eV$$

#### 2.2. Dispersions relation in $\Gamma - K$ -Richtung

Fig. 11 zeigt die Dispersionsrelation in  $\Gamma-K$ -Richtung. Die entsprechenden Messdaten sind in TABLE 1 und 2 zu finden (siehe Anhang). Die roten +-Zeichen gehören zur Messung mit der HeI-Linie, die grünen ×-Zeichen zur Messung mit der HeII-Linie. Die beiden Kurve stimmen relativ gut überein, größere Abweichungen gibt es erst für  $k_{||} > 1.6 \frac{1}{4}$ .

#### 2.3. Dispersions relation in $\Gamma - M$ -Richtung

Fig. 12 zeigt die Dispersionsrelation in  $\Gamma-M$ -Richtung. Die entsprechenden Messdaten sind in TABLE 3 und 4 zu finden (siehe Anhang). Auch hier gehören die roten +-Zeichen zur Messung mit der HeI-Linie und die grünen ×-Zeichen zur Messung mit der HeII-Linie. Bei dieser Messung stimmen die Werte für HeI und HeII relativ schlecht überein. Bei der roten Kurve weicht der  $k_{||}$ -Wert bei ca. 1.36 $\frac{1}{A}$ stark ab.



FIG. 9.— Spektrum von der Probenhalterung für die Hel-Linie



FIG. 10.— Spektrum von der Probenhalterung für die HeII-Linie



FIG. 11.— Dispersions relation in  $\Gamma-K\mbox{-Richtung}$ 



FIG. 12.— Dispersions relation in  $\Gamma-M\mbox{-Richtung}$ 



FIG. 13.— Realraum und Reziproker Raum

# 2.4. Bestimmung von $|\vec{k}_{||}$

Zur Veranschaulichung folgt erst einmal die Darstellung der beiden bereits in der Vorbereitung angesprochenen Räume: Realraum und Reziprokenraum, und deren geometrische Beziehungen. Fig. 13 zeigt die beiden Räume und deren Vektoren. Hierbei gelten folgende Beziehungen:

also

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$$
$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = |\vec{b}_1| \cdot |\vec{a}_1| \cdot \cos 30^\circ = 2\pi$$

und erhalten für  $|\vec{b}_1|$ 

$$|\vec{b}_1| = \frac{2\pi}{|\vec{a}_1| \cdot \cos 30^\circ} = 2.95 \frac{1}{\mathring{A}}$$

demnach bekommen wir für die Längen

$$\overline{\Gamma M} = \frac{|b_1|}{2} = 1.475 \frac{1}{\mathring{A}} \text{ und } \overline{\Gamma K} = \frac{|b_1|}{2 \cdot \cos 30^\circ} = 1.703 \frac{1}{\mathring{A}}$$

außerdem gilt

$$\frac{\overline{\Gamma M}}{\overline{\Gamma K}} = \tan 30^\circ \quad \Leftrightarrow \quad \overline{KM} = \overline{\Gamma M} \cdot \tan 30^\circ = 0.85 \frac{1}{\mathring{A}}$$

Dieser Wert ist notwendig, da bei der Messung in  $\Gamma - K$ -Richtung bei Überschreiten von  $\overline{\Gamma K} = 1.703 \frac{1}{2}$  über die erste Brillouinzone hinaus, in Richtung des nächsten M-Punktes gemessen wird. Demnach erwarten wir bei der Bandstruktur um den K-Punkt keinen symmetrischen



FIG. 14.—  $k_y$  und  $k_y$ 



FIG. 15.— Dispersions<br/>relation in  $\Gamma-K\mbox{-Richtung}$  mit Tight-Binding-Näherung

Verlauf. Anders ist es bei der  $\Gamma - M$ -Messung. Wird der M-Punkt überschritten, so messen wir in Richtung des  $\Gamma$ -Punktes der nächsten Zelle, und sollten folglich um diesen Punkte herum einen symmetrischen Verlauf erhalten.

#### 2.5. Tight-Binding-Näherung

Die Dispersionsrelation der p-Zustände einer Graphitlage wird mit folgender Tight-Binding-Näherung beschrieben:  $E_{bin}(\vec{k}) = -\frac{tw(\vec{k})}{1 + sw(\vec{k})}$ 

mit

$$w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

wobei

$$a = 2.46 \text{\AA}$$
 ,  $s = 0.129$  ,  $t = -3.033 eV$ 

Siehe außerdem Fig. 14.

Der Verlauf der Tight-Binding-Näherung für die p-Zustände einer Graphitlage (rote Linie) zusammen mit der Kurve der Dispersionsrelation in  $\Gamma - K$ - (Fig. 15) und  $\Gamma - M$ -Richtung (Fig. 16) zeigt, dass die gemessenen Werte stets etwas über dem theoretisch berechneten liegen, jedoch stimmt der Verlauf im Großen und Ganzen gut überein.

Das  $\pi$ -Band am K-Punkt (bei Fig. 15 etwa bei  $k_{||} = 1.72\frac{1}{A}$ ) sollte eigentlich das Ferminiveau berühren, demnach sollte  $E_{bind} = 0$  sein. In unserem Experiment konnten wir dies nicht bestätigen.



FIG. 16.— Dispersions<br/>relation in  $\Gamma-M\mbox{-Richtung}$  mit Tight-Binding-Näherung



FIG. 17.— Spektrum in  $\Gamma-K\text{-Richtung bei}~53^\circ$ 

REFERENCES

[1] Stöcker, Taschenbuch der Physik, Verlag Harri Deutsch<br/> [2] H. Ibach / H. Lüth, Festkörperphysik Anhand des Spektrums in  $\Gamma - K$ -Richtung für  $\theta = 53^{\circ}$  (Fig. 17 erkennt man, dass jenseits des Ferminiveaus  $(U_{ret} = -15.1V)$  sogut wie keine Elektronenmehr detektiert werden. Das Maximum, welches nach der Theorie an der Fermikante liegen sollte wird also "abgeschnitten" und somit offensichtlich zu einer geringeren Retardierungsspannung hin verschoben.

TABLE 1	
gk2.txt	

$\theta$ [°]	$U_{ret} \ [V]$	$E_{kin} \ [eV]$	$k_{  }$ $[\mathring{A}^{-1}]$	$E_{bind} \ [eV]$
30	-10.25	12.25	0.896990529	4.85
35	-10.27	12.27	1.029824908	4.83
40	-10.59	12.59	1.169042152	4.51
45	-11.93	13.93	1.352727657	3.17
50	-13.88	15.88	1.564692586	1.22
53	-14.33	16.33	1.654213337	0.77
56	-14.39	16.39	1.720336879	0.71
58	-14.28	16.28	1.753870377	0.82
60	-14.16	16.16	1.784436586	0.94
62	-13.99	15.99	1.809709923	1.11
64	-13.89	15.89	1.836419707	1.21
67	-13.74	15.74	1.871881085	1.36
70	-13.57	15.57	1.900552767	1.53
NOTE. — Messung in $\Gamma - K$ -Richtung mit $E_{pass} = 2eV$ (HeI)				

# TABLE 2 gk20.txt

$\theta$ [°]	$U_{ret} \ [V]$	$E_{kin} \ [eV]$	$k_{  } \ [\mathring{A}^{-1}]$	$E_{bind} \ [eV]$
20	-10.65	30.65	0.970547361	5.70
23	-11.45	31.45	1.123150994	4.90
26	-12.60	32.60	1.282922939	3.75
28	-13.51	33.51	1.392984596	2.84
30	-14.32	34.32	1.501389772	2.03
32	-14.95	34.95	1.605769138	1.40
34	-15.15	35.15	1.699315916	1.20
36	-14.92	34.92	1.780350914	1.43

 $\overline{ \begin{array}{c} \text{NOTE.} ~-~ \text{Messung in} ~\Gamma - K \text{-Richtung mit} ~E_{pass} = 20 eV \\ \text{(HeII)} \end{array} }$ 

TABLE 3 GM2.TXT

$\theta$ [°]	$U_{ret} \ [V]$	$E_{kin} \ [eV]$	$k_{  }$ $[\mathring{A}^{-1}]$	$E_{bind} \ [eV]$
30	-8.30	10.30	0.822504771	6.80
35	-10.61	12.61	1.043995565	4.49
40	-12.20	14.20	1.241542178	2.90
45	-12.11	14.11	1.361439410	2.99
50	-12.40	14.40	1.489995723	2.70
53	-12.28	14.28	1.546901032	2.82
56	-12.18	14.18	1.600155314	2.92
58	-12.07	14.07	1.630487003	3.03
60	-11.87	13.87	1.653174399	3.23
62	-11.81	13.81	1.681827987	3.29
64	-11.67	13.67	1.703312185	3.43
67	-11.47	13.47	1.731648295	3.63
70	-11.39	13.39	1.762486966	3.71

 $\overline{ \begin{array}{c} \label{eq:note:linear} \text{Note.} & -\text{Messung in } \Gamma - M\text{-Richtung mit } E_{pass} = 2eV \\ \text{(HeI)} \end{array} }$ 

TABLE	4
GM20.TX	ĸт

$\theta$ [°]	$U_{ret} \ [V]$	$E_{kin} \ [eV]$	$k_{  }$ $[\mathring{A}^{-1}]$	$E_{bind} \ [eV]$
20 23 26 28	-10.49 -11.45 -12.46 -12.95	$30.49 \\ 31.45 \\ 32.46 \\ 32.95$	$\begin{array}{c} 0.968010807\\ 1.123150994\\ 1.280165233\\ 1.381296176\end{array}$	5.76 4.80 3.79 3.30
$30 \\ 32 \\ 34 \\ 36$	-13.18 -13.17 -13.08 -12.76	$33.18 \\ 33.17 \\ 33.08 \\ 32.76$	$\begin{array}{c} 1.476243520\\ 1.564343970\\ 1.648519963\\ 1.724409635\end{array}$	$3.07 \\ 3.08 \\ 3.17 \\ 3.49$



**Γ-K-Richtung** 



FIG. 19.—  $\Gamma$ -M-Messungen