

energy loss/meV

0 50 100 150 200 250 300 350 400

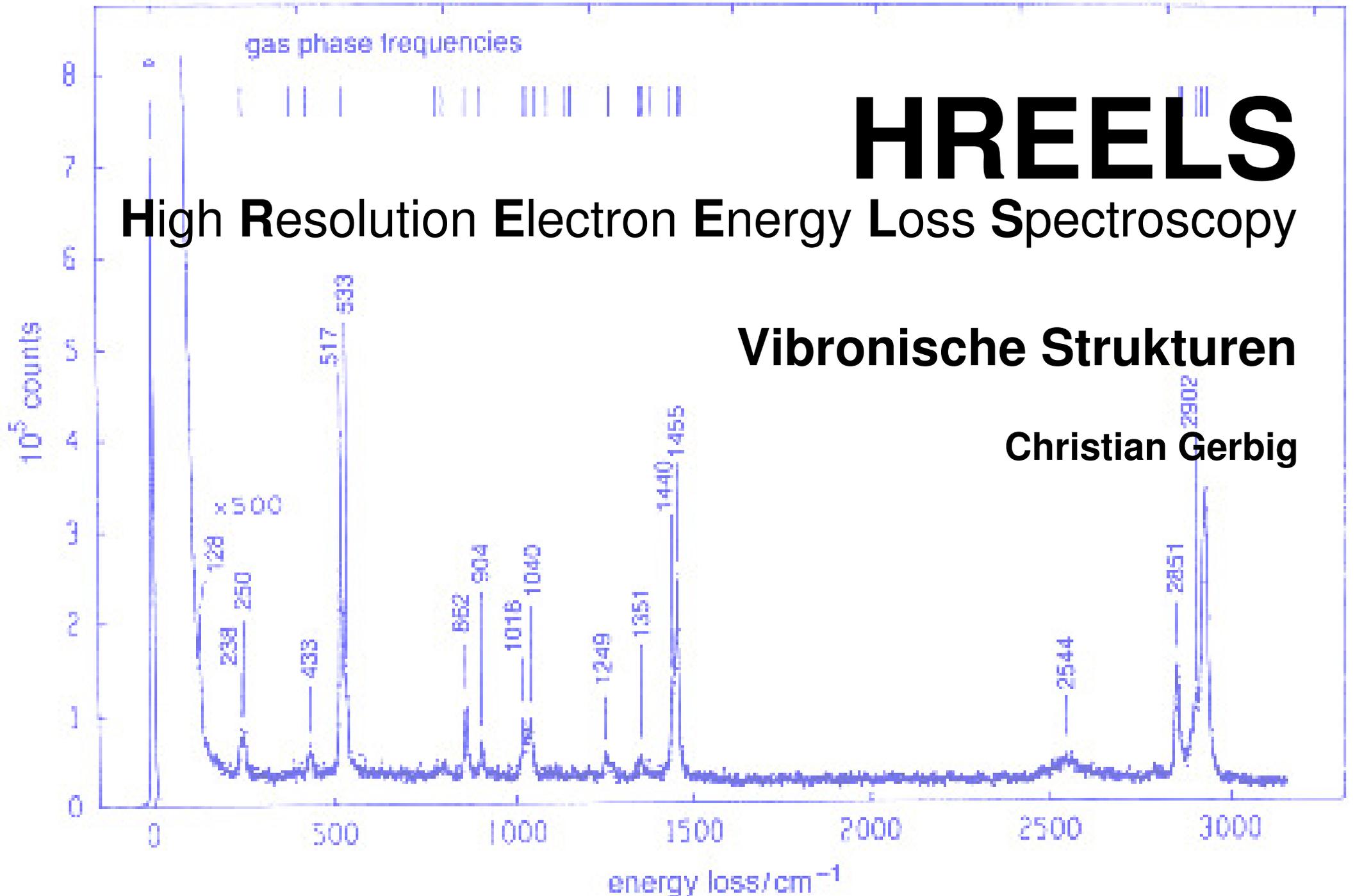
gas phase frequencies

HREELS

High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

Vibronische Strukturen

Christian Gerbig



Gliederung

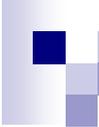
- Einleitung
- Warum HREEL-Spektroskopie ?
- Wie funktioniert HREELS ?
 - Aufbau
 - Funktionsweise
 - Prozesse
- Was wird Wie gemessen ?
- Auswertung von Messdaten ?
- Zusammenfassung

Einleitung

FK = Festkörper
OF = Oberfläche

- Verfahren zur Analyse von Schwingungsenergie auf FK-OF unterhalb der Auflösung von IRS
- 1972 Entwicklung von EELS durch H. Ibach und D. Bruchmann, Forschungszentrum Jülich
- 1982 Erweiterung zum HREELS
- 1987 Weiterentwicklung zum SPEELS und EELS in TEM



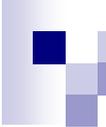


Warum HREELS ?

Analyse von Festkörperoberflächen:

- Phononen - Gitterschwingungen
- Vibronisches Verhalten von Adsorbaten
 - Schwingungsenergien auf OF
 - Rückschluss auf Anordnung der Adsorbate auf OF
 - Dissoziationsenergien auf der OF

speziell im Bereich niederenergetischer
Schwingungsmoden



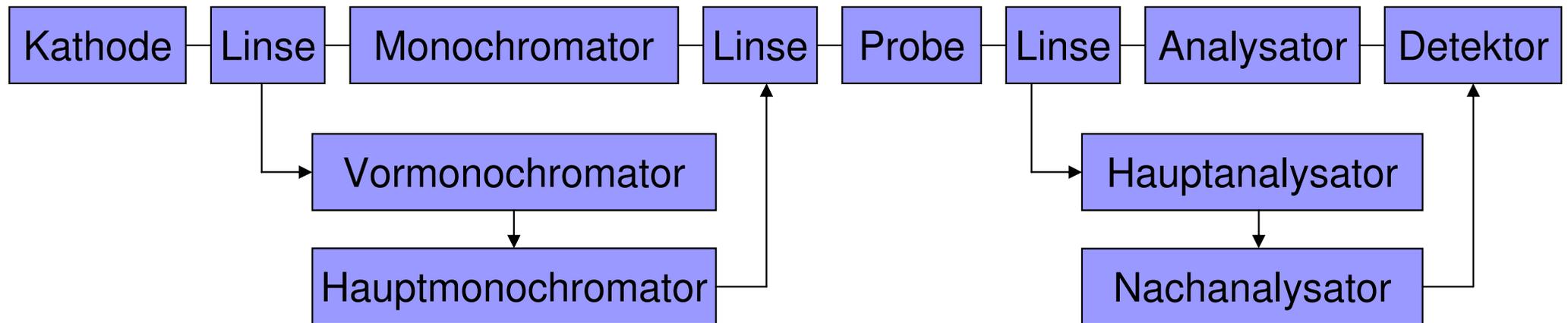
Wie funktioniert HREELS

Grundlagen:

- Inelastische Streuung niederenergetischer Elektronen an FK-OF
- Energieübertrag = Anregungsenergie einzelner Schwingungsmoden
- Elektronenenergie: 2 – 5 eV
- Energieauflösung: 0,5 – 20 meV

Schematischer AUFBAU

- Gesamte Apparatur im UHV

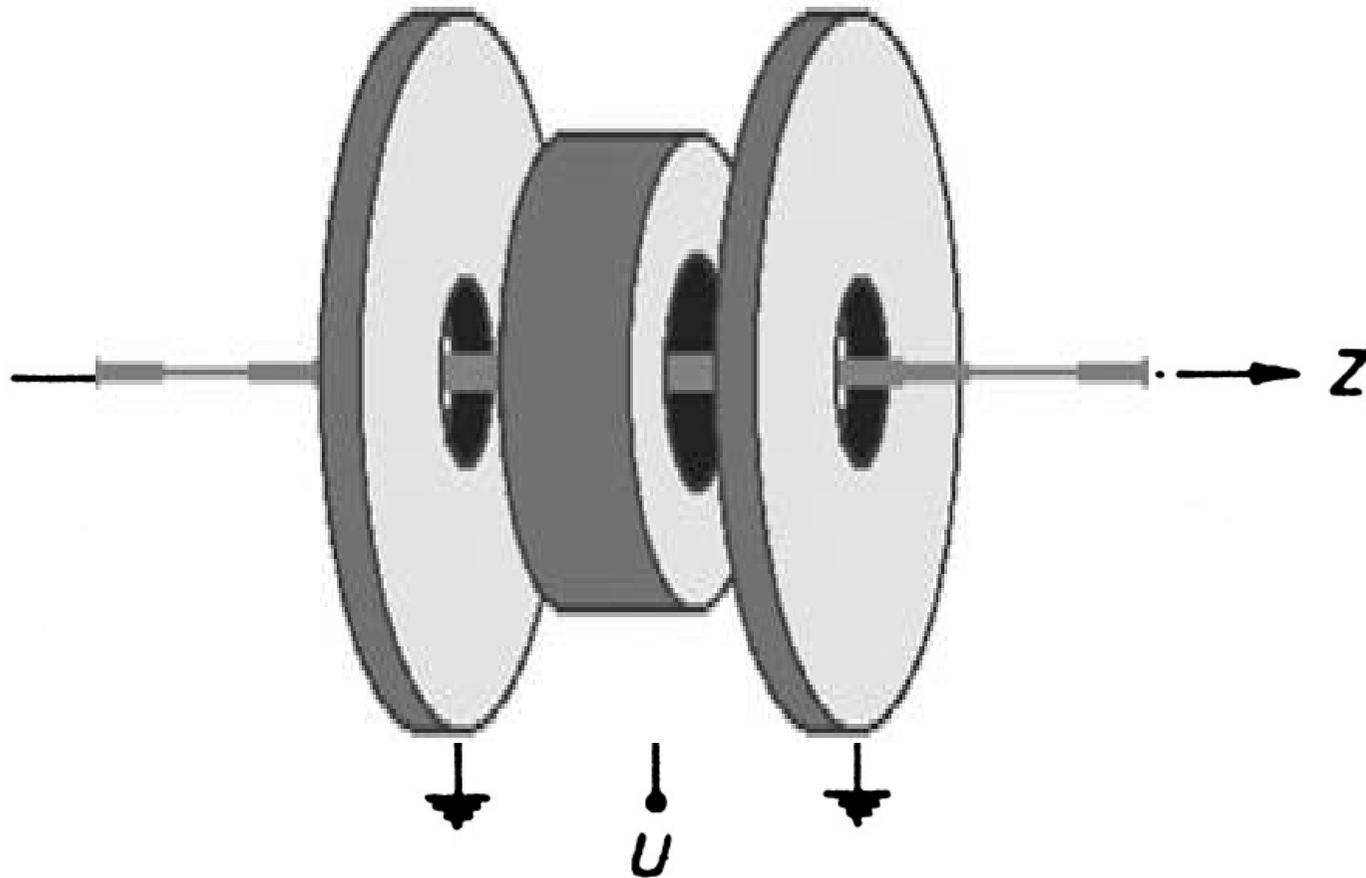


Elektronenquelle

■ Glühkathoden

- Direkte / Indirekte Heizung von Wolframwendel möglich
- Hauptsächlich Verwendung von LaB_6 – Kathoden
- Schmalere Energieverteilung
- LaB_6 besonders geeignet für Elektronenmikroskope und Elektronenstrahlen

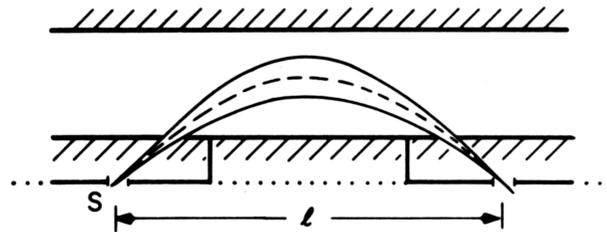
Elektrostatische Linsen



-
-
-

Monochromatoren

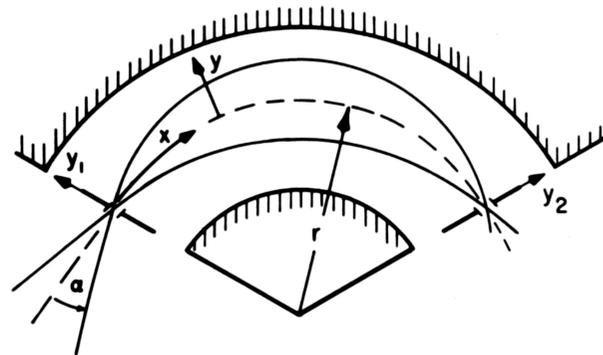
parallel plate
condensor / mirror



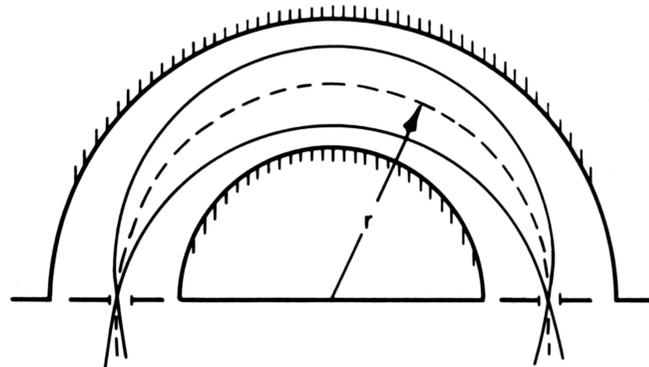
**Nur unter Verwendung
elektrostatischer Felder**

$$\frac{\Delta E}{E_0} = As + B\alpha^n + C\beta^n$$

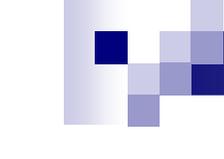
127° cylindrical
deflector



180° spherical
deflector



| Analyzer | A | B | C | n |
|----------------------------|-------|-------|---|---|
| Plane mirror 30° | 3 / l | 9.2 | 1 | 3 |
| Cylindrical deflector 127° | 2 / r | 4 / 3 | 1 | 2 |
| Spherical deflector 180° | 1 / r | 1 | 0 | 2 |



Erwartungen

- Monochromatische Elektronen mit geringer Energiedifferenz ΔE
- Hohe Intensität des Elektronenstrahls
- Technisch einfacher Aufbau

Bedingung

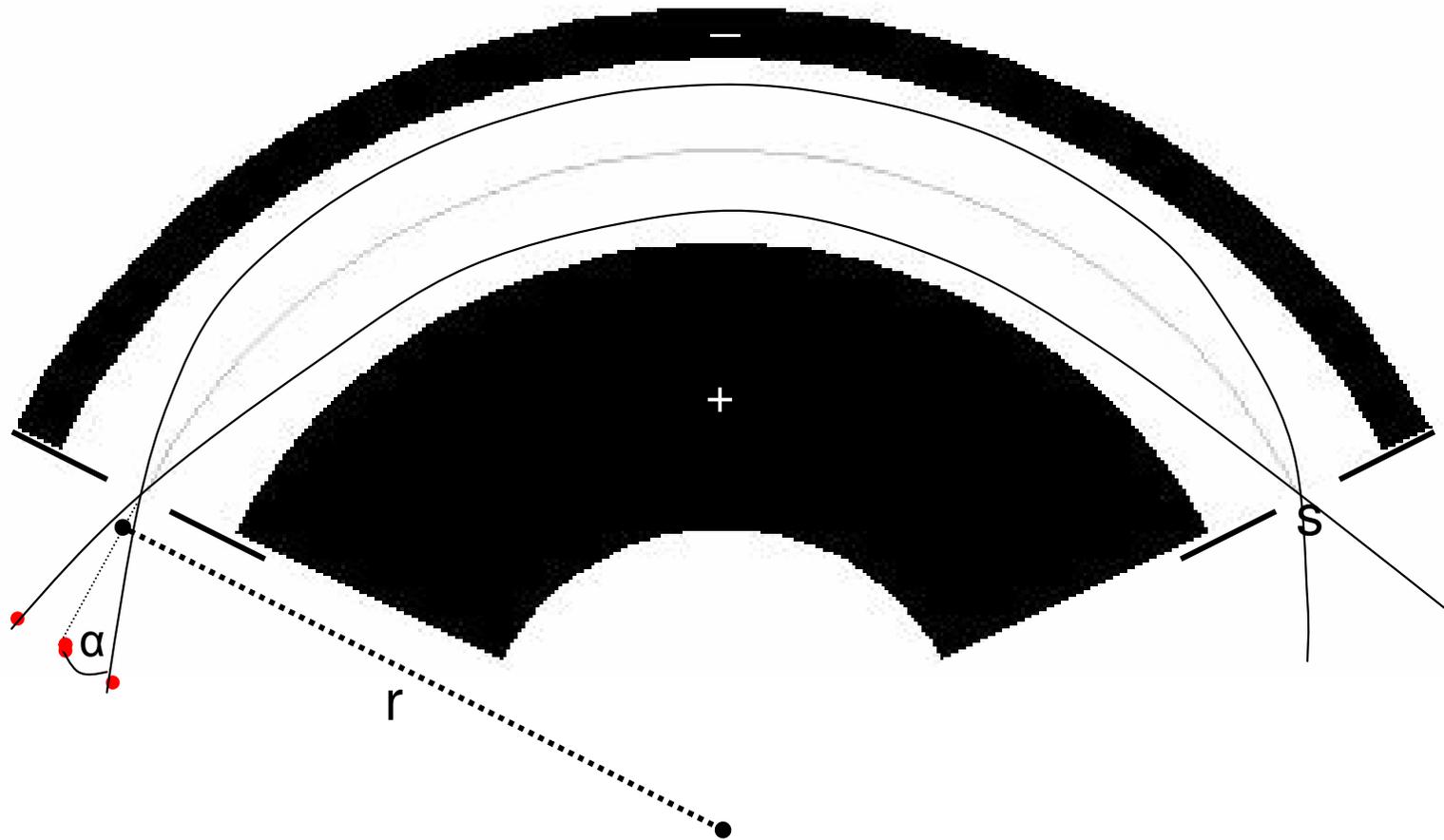
Zentripetalkraft = elektrostatische Kraft

$$F_z = \frac{mv^2}{r} = \frac{2E_0}{r} = e \cdot E_r = F_e$$

Elektrische Feld: $E_r = \frac{\Delta V}{\ln\left(\frac{r_o}{r_i}\right)} \cdot \frac{1}{r}$

E_0 lineare Funktion von ΔV : $E_0 = \frac{e}{2 \cdot \ln(r_o / r_i)} \cdot \Delta V$

Zylinderdeflector



Elektronen Trajektorie

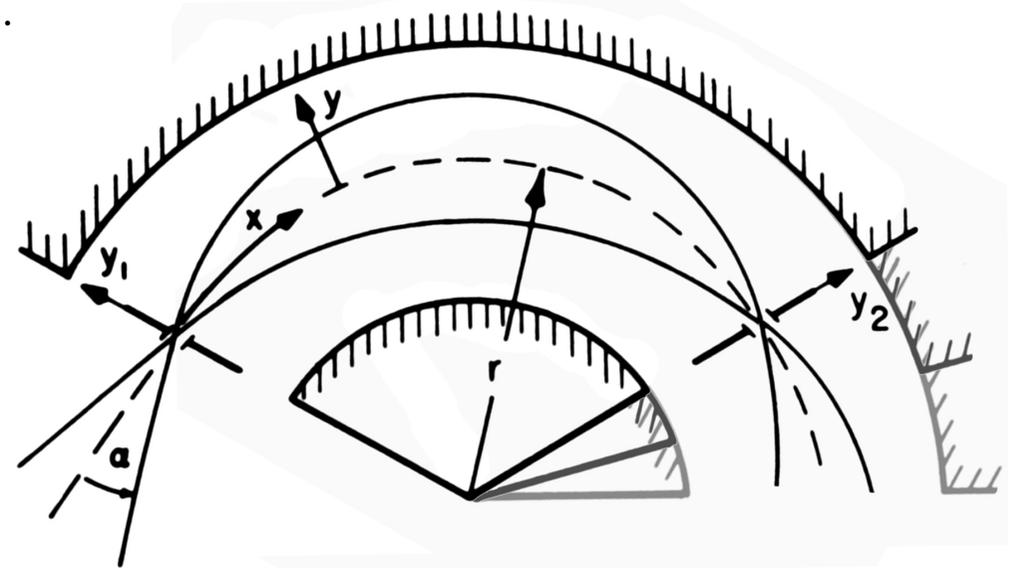
$$y\left(\frac{x}{r}\right) = y_1 \cos\left(\sqrt{2} \frac{x}{r}\right) + r \frac{\Delta E}{2E_0} \left[1 - \cos\left(\sqrt{2} \frac{x}{r}\right) \right] + r\alpha \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\left(\sqrt{2} \frac{x}{r}\right) \right]$$

$$+ r\alpha^2 \left[\frac{2}{3} \cos\left(\sqrt{2} \frac{x}{r}\right) - \frac{7}{24} \cos\left(2\sqrt{2} \frac{x}{r}\right) - \frac{3}{8} \right] + \dots$$

Fokussierung tritt auf, wenn der von α linear abhängige Term verschwindet:

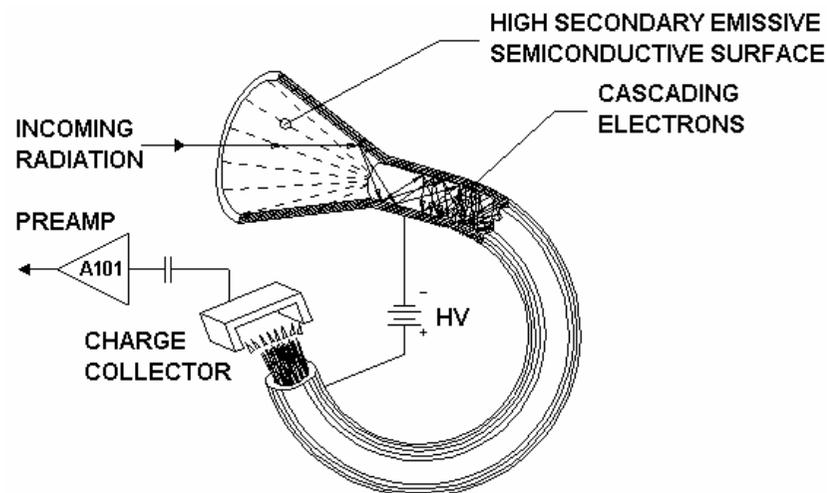
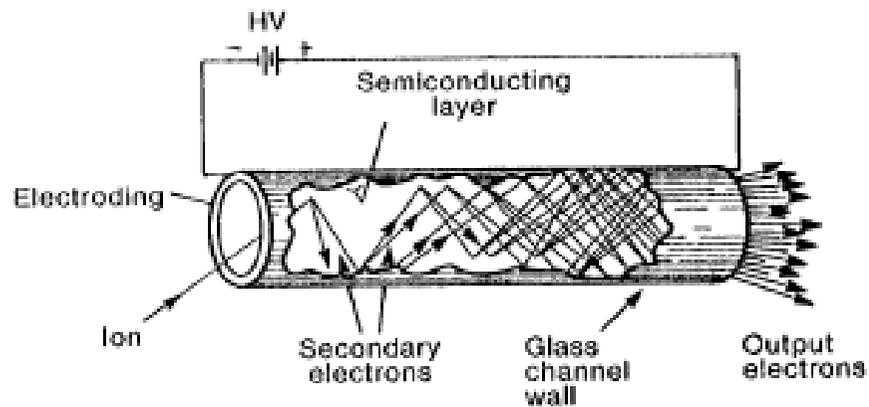
$$x_f = \frac{r\pi}{\sqrt{2}} \rightarrow \theta = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \approx 127^\circ$$

$$y_2 = -y_1 + r \frac{\Delta E}{E} - \frac{4}{3} r\alpha^2 \quad , \text{mit } x = x_f$$

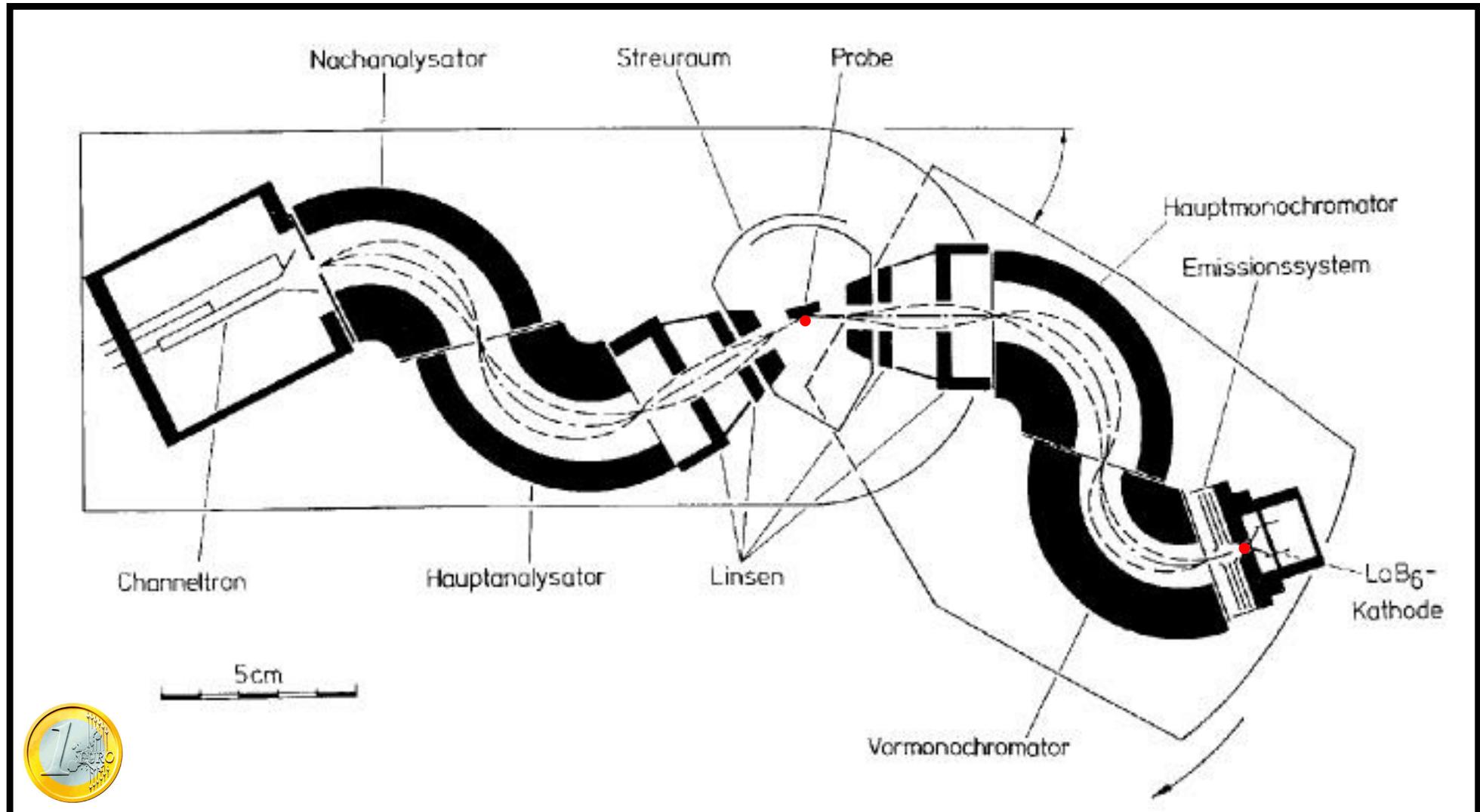


Detektoren

- Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron)

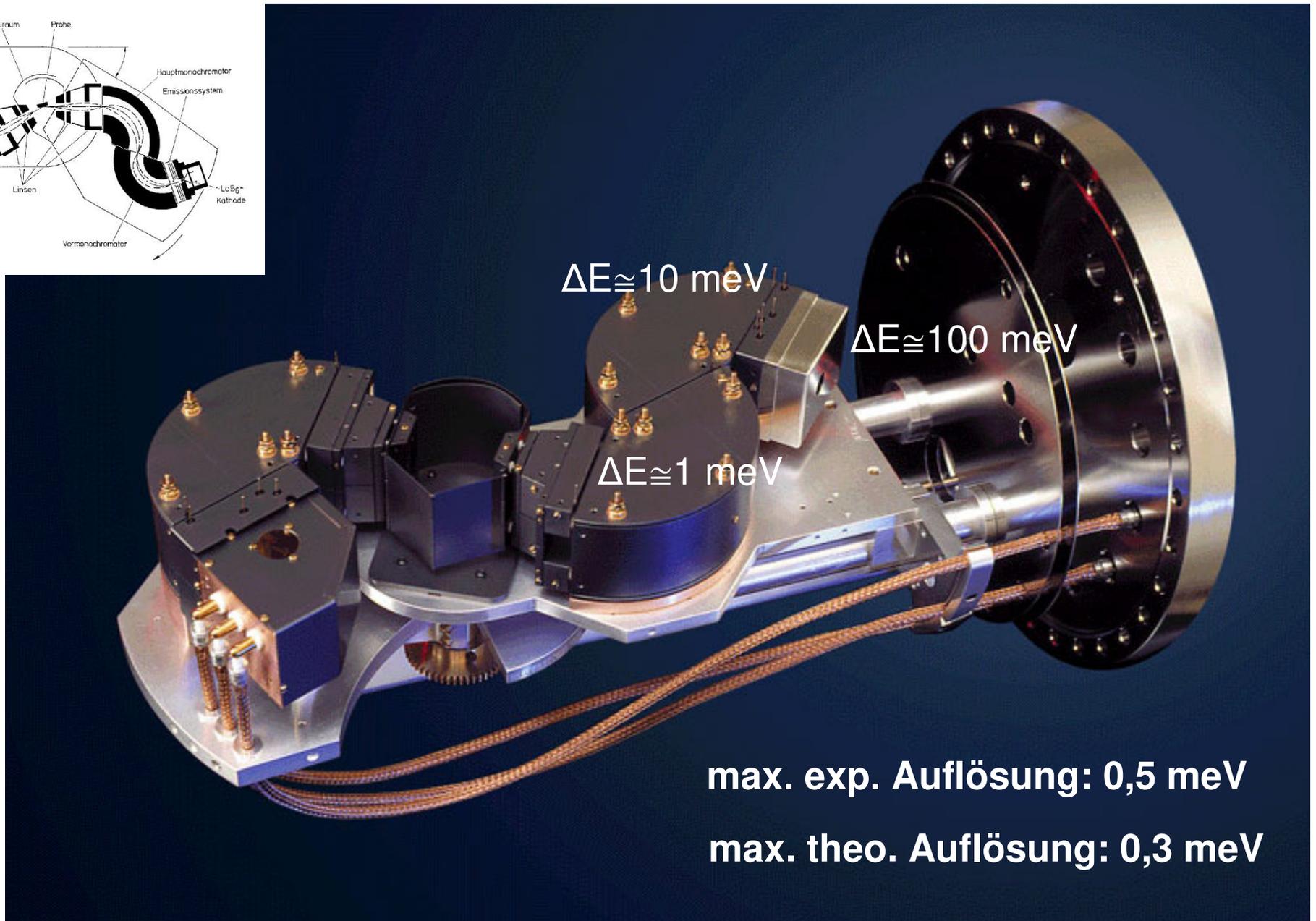
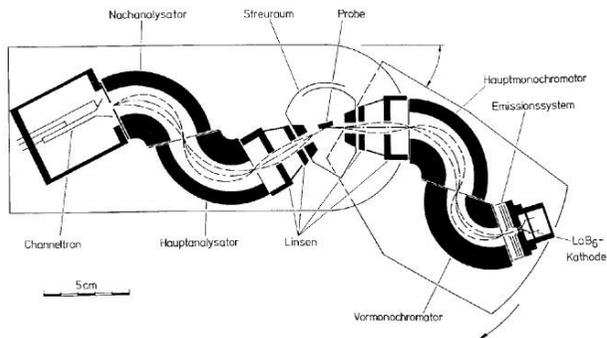


Experimenteller Aufbau



magnetische Abschirmung (meist aus Mu-Metall [76.6% Ni, 14.7% Fe, 4,5% Cu, 3.3% Mo])

Technische Realisierung



max. exp. Auflösung: 0,5 meV
max. theo. Auflösung: 0,3 meV



Streuprozesse

- Elastische Streuung
- Inelastische Streuung
 - Dipol Streuung
 - Stoßstreuung (impact scattering)

Elastische Streuung

- Energieerhaltung

$$E^i = E^s$$

- Impulserhaltung

$$|\vec{k}^i| = |\vec{k}^s|$$

Inelastische Streuung

- Energieübertrag

$$E^s = E^i - \hbar\omega$$

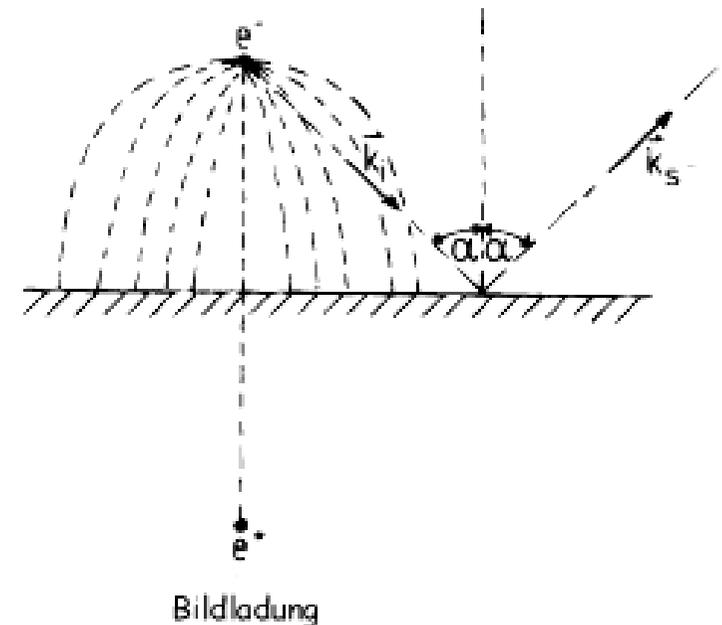
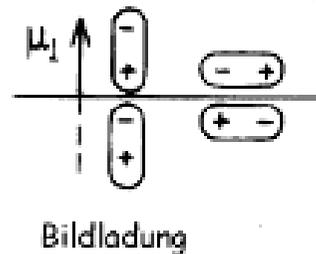
- Impulsübertrag

$$|\vec{k}^s| = |\vec{k}^i| - |\vec{q}|$$

$$k_{\parallel}^s = k_{\parallel}^i - q_{\parallel}$$

Dipolstreuung - Langreichweitig

- Dipol wird aus Elektron und dessen Bildladung erzeugt
- Molekül-, Adsorbat-Substratschwingungen induzieren Dipolmomente
- Dipole senkrechter zur OF werden detektiert
- Dipole parallel zur OF bilden Quadrupole
- Wirkungsquerschnitt von Quadrupolen wesentlich kleiner als bei Dipolen
- Hauptsächlich Detektion von Dipolen



Dipolstreuung

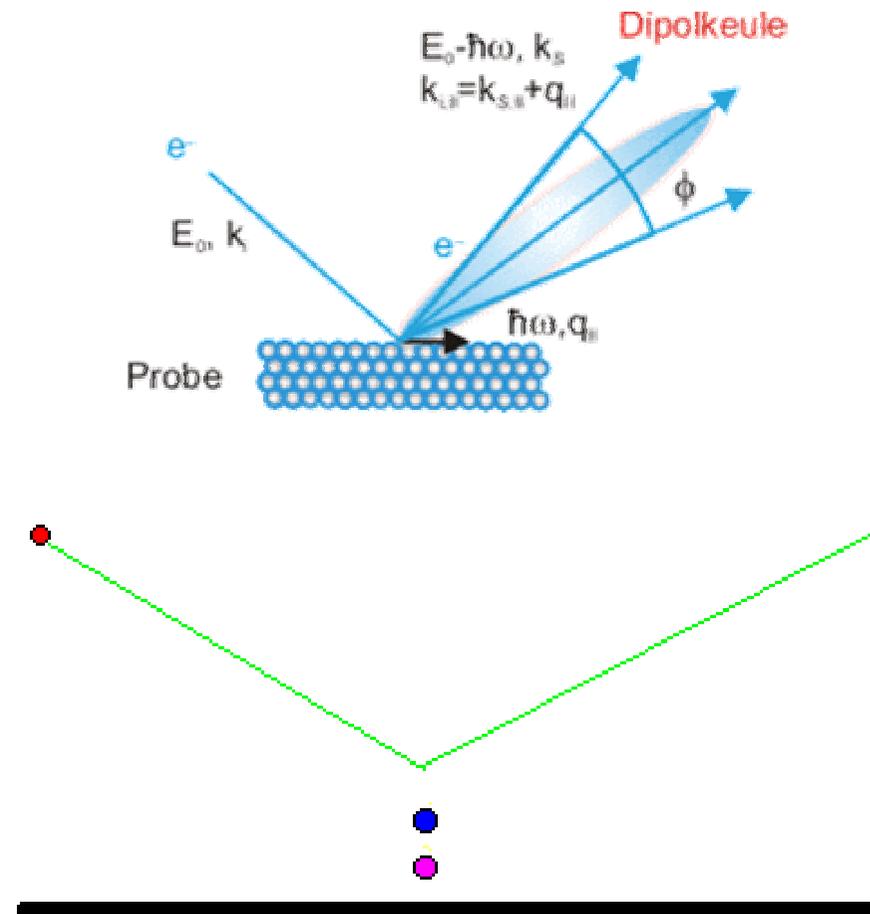
- Es gelten die Dipolauswahlregeln:
 $\Delta l = \pm 1$; $\Delta m = 0, \pm 1$
- Charakteristisch ist die schmale Winkelverteilung ϑ_s um das Maximum in spekulärer Richtung

- Streuwinkel:

$$\theta = \frac{h\omega}{2E_i}$$

- Beispiel:

$$E_0 = 2\text{eV}, \hbar\omega = 100\text{meV}$$
$$\rightarrow \theta = 1,4^\circ$$



Stoßstreuung - kurzreichweitig

- Direkte Wechselwirkung mit Atompotentialen der OF.
- Keine Dipolauswahlregeln:
Anregung von Schwingungen parallel zur Oberfläche
- Streuwirkung in großen Raumwinkelbereich
- Intensität des Messsignals wesentlich geringer als bei Dipolstreuung
- Winkelabhängige Messung ergibt zusätzliche Strukturaufklärung

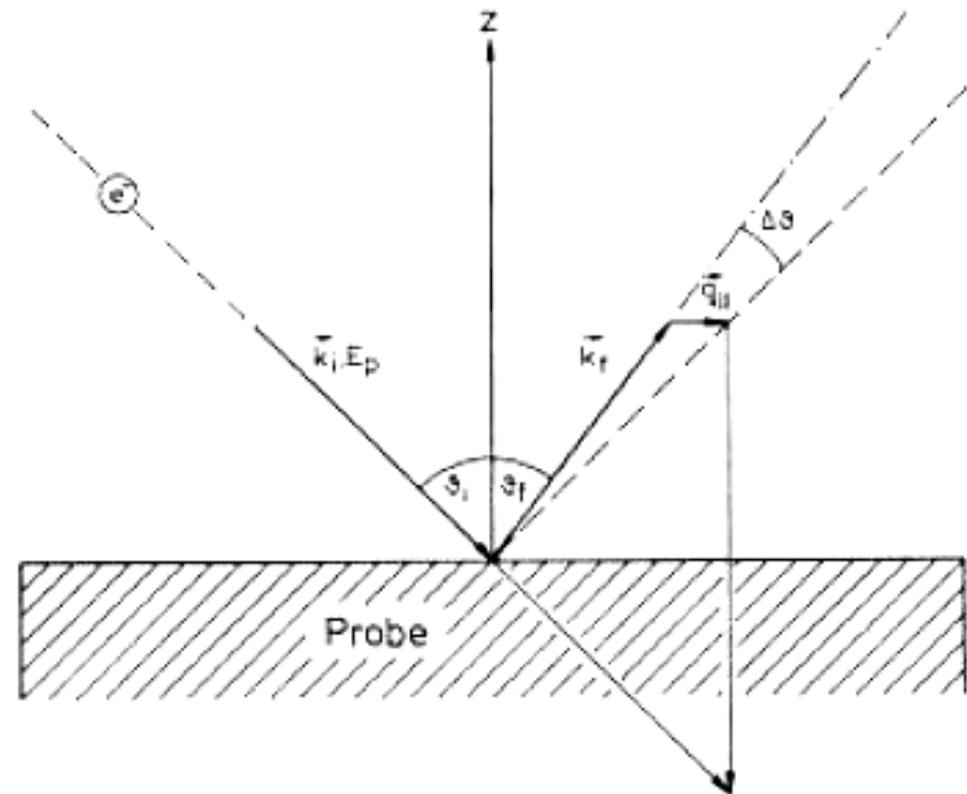
Impulsübertrag

$$q_{\parallel} = \left| k_i \sin \vartheta_i - k_f \sin \vartheta_f \right|$$
$$= \frac{\sqrt{2m_0 E_i}}{\hbar} \cdot \left| \sin \vartheta_i - \sqrt{1 - \frac{\hbar \omega}{E_i}} \sin \vartheta_f \right|$$

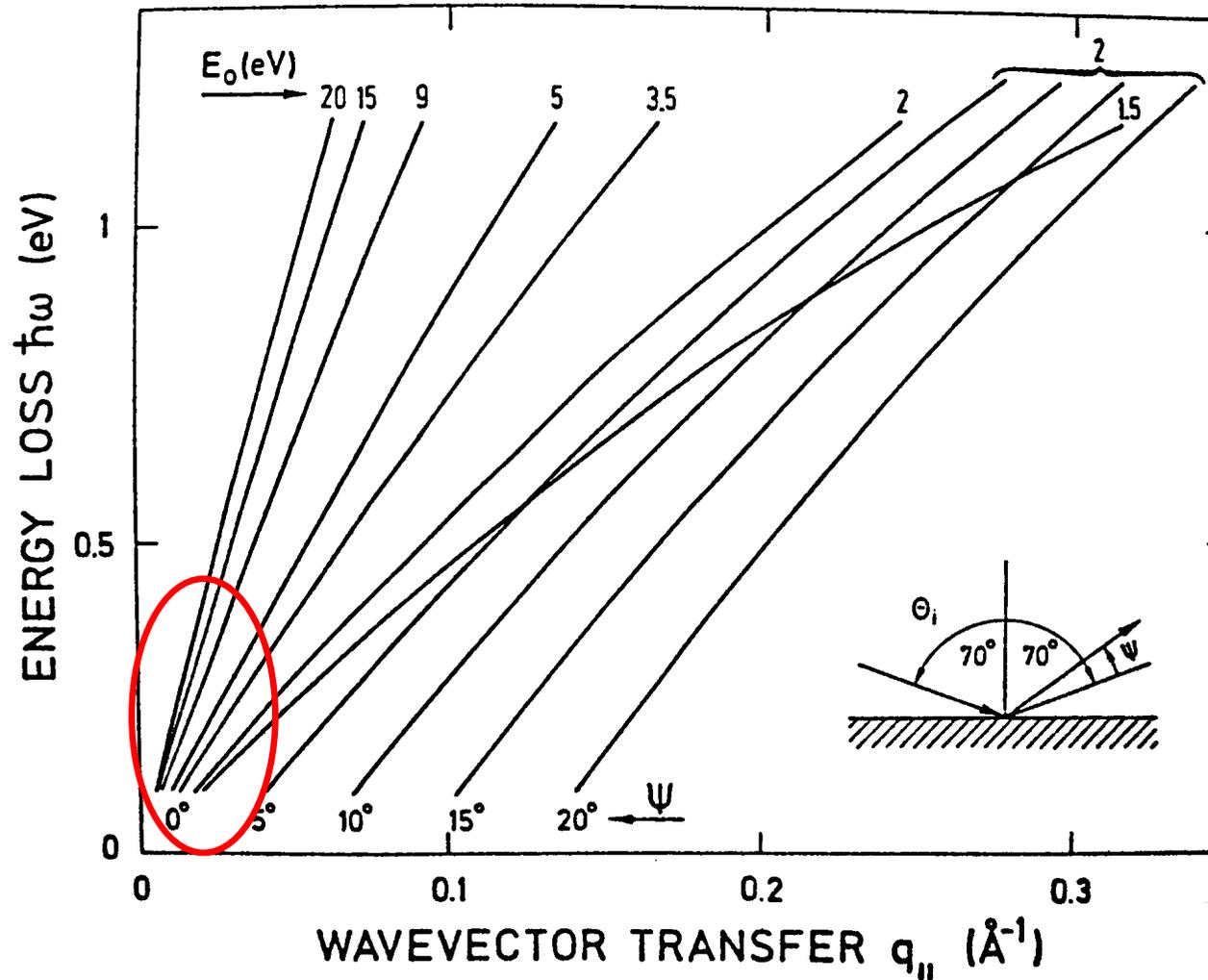
Mit spiegelndem Reflex $\vartheta_i \approx \vartheta_f$

und $\hbar \omega \ll E_i$ folgt.

$$q_{\parallel} \approx \frac{\hbar \omega}{2E_i} k_i \sin \vartheta_i$$



Impulsübertrag

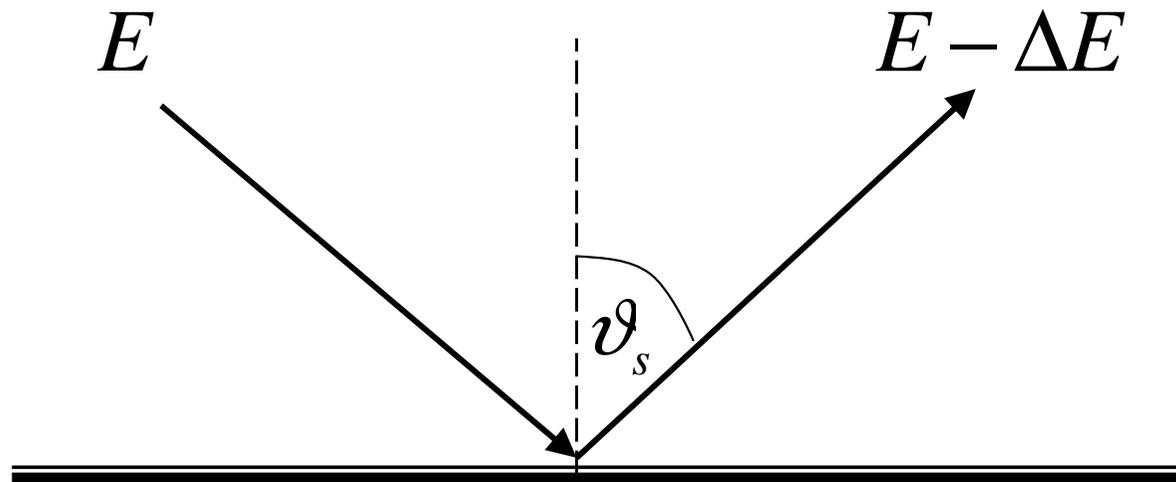


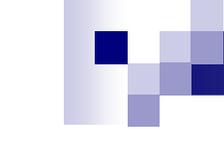
Spiegelnder Reflex

- Spiegelnder Reflex für $50^\circ - 70^\circ$
- Energieverlustspektrum wird hauptsächlich im spiegelnden Reflex aufgenommen um Impulsübertrag auf Oberfläche zu minimieren
- Größtmögliche Intensität

Messung

- Intensität-Energie-Profil $I(E)$
- Intensität-Winkel-Profil $I(\vartheta_s)$
- Energieverlustspektrum $I(\Delta E)$



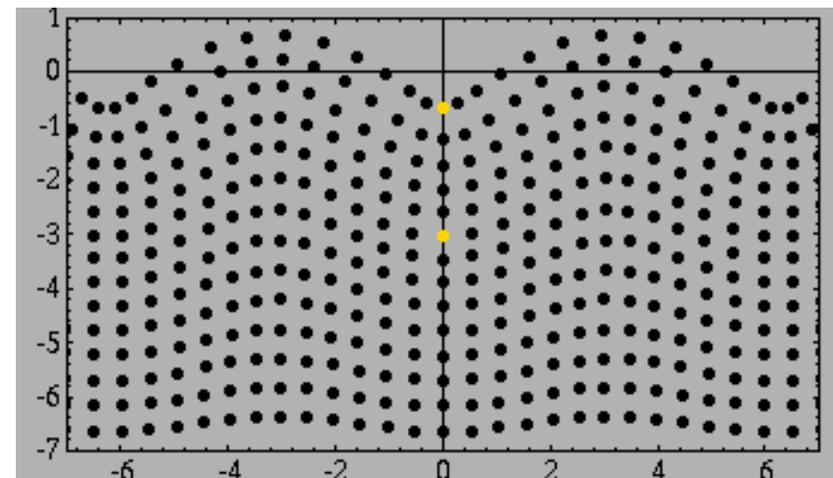
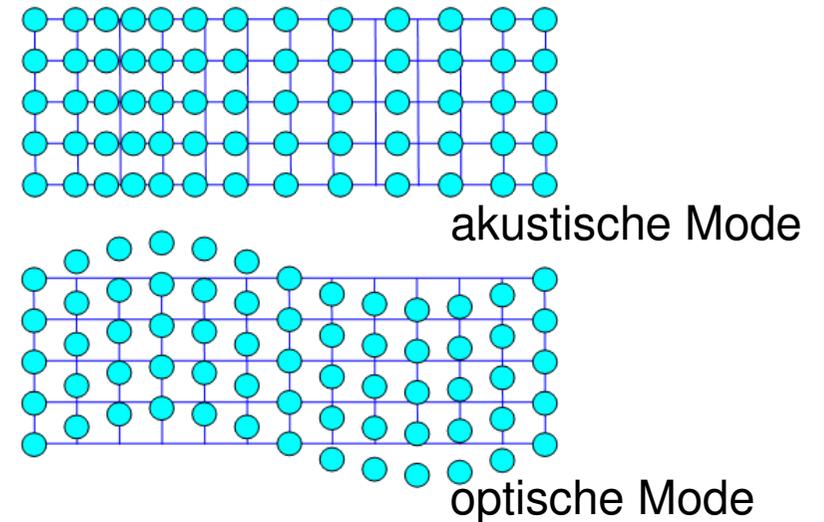


Verwendung von HREELS

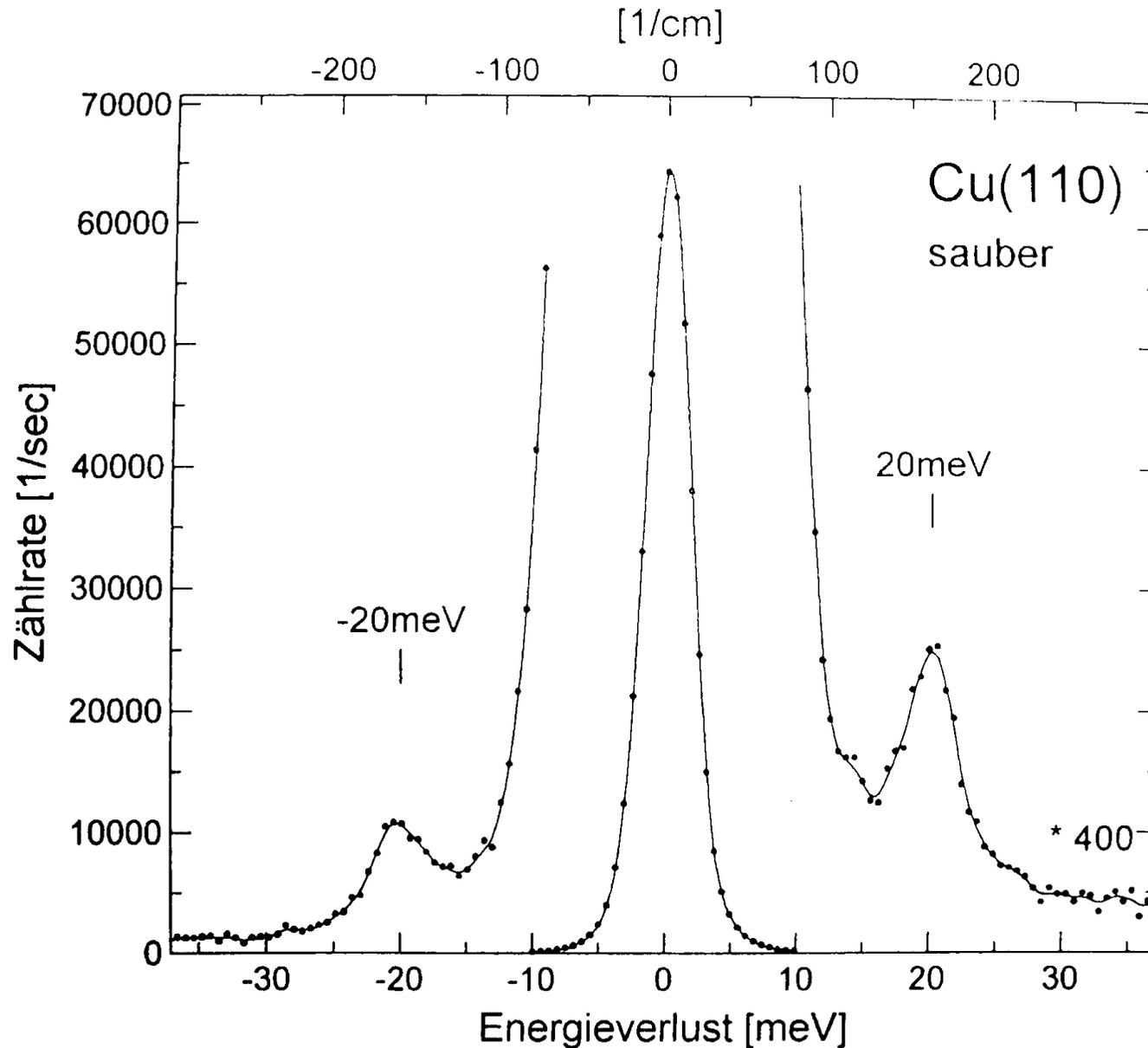
- **Strukturaufklärung von Oberflächen**
 - Phononen / Gitterschwingungen
 - Adsorbatschwingungen
 - Schwingungsenergien auf OF
 - Rückschluss auf Lage der adsorbierten Atome, Moleküle
 - Dissoziationsenergien
 - (Plasmonen, Ionisations-, Feinstrukturanten)

Oberflächenphononen

- Phonon:
Quasiteilchen zur Beschreibung von FK-Gitterschwingungen
- Unendlich ausgedehnter FK:
 - Akustische Phononen
 - Optische Phononen
- FK-Oberflächen:
 - Akustische und optische Phononen
Parallel zur OF, analog zum FK
 - Senkrecht zur OF, Volumenphononen
 - Exponentieller Abfall der Amplitude in den FK hinein
 - Rayleigh-Phononen
 - Niederenergetische Phononen
 - Analogon zur Wasser-, Erdbebenwelle



Spektrum von reinem Cu(110)



$E_0 = 4,4 \text{ eV}$
 $\Delta E = 3,9 \text{ meV}$

$\vartheta_i = 60^\circ$

Adsorption

- Bei der Adsorption von Atomen und Molekülen auf OF unterscheidet man zwischen,
 - Physisorption
 - Die Physisorption beschreibt alle Adsorptionen, die zu keiner Veränderung der chemischen Struktur des Adsorbats führen.
 - Chemisorption
 - Bei der Chemisorption wird die chemische Struktur des Adsorbats verändert.
 - Häufig muss Aktivierungsenergie überwunden werden.

Frustration von Freiheitsgraden

- 3N Freiheitsgrade für ein N-atomiges Molekül in der Gasphase,
 - 3 Translations-, 3 Rotations- und 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrade
- Lineare Moleküle (H_2 , O_2 , CO),
 - 3 Translations-, 2 Rotations und einen Freiheitsgrad der Schwingung
- Adsorption auf der OF bedingt Transformation aller 6 Moden in Schwingungsmoden
- Bildung von frustrierte Translationen und Rotationen

Absorbatschwingungen

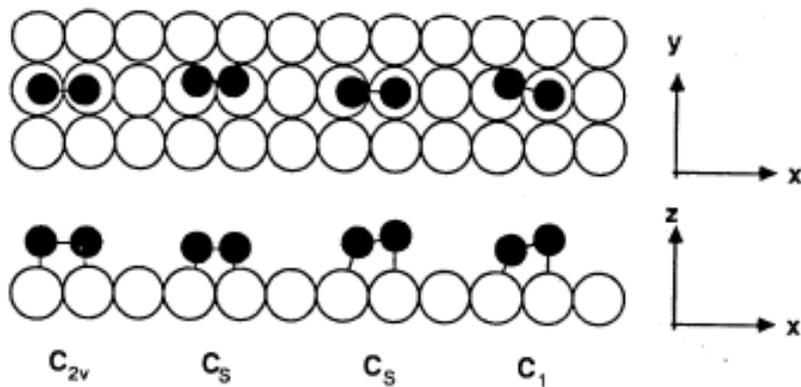
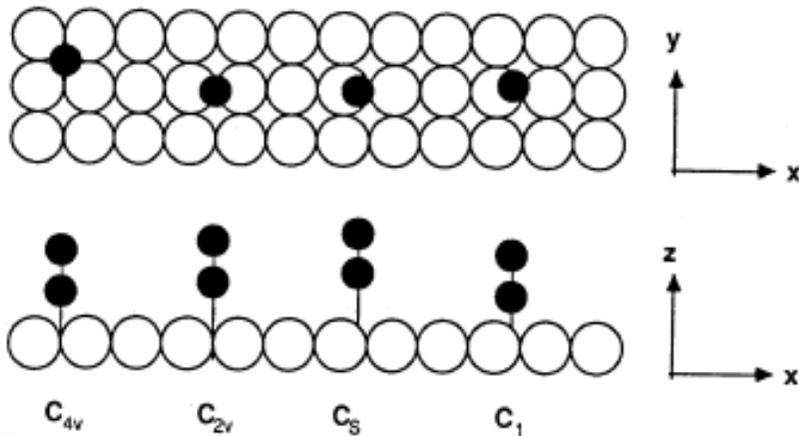
am Beispiel des CO-Moleküls

| Spitzenlage (on top) | Brückenlage | |
|----------------------|----------------------|--|
| O C M | O C M M | 400 cm ⁻¹ Metallschwingung |
| O C M | O C M M | 1900 cm ⁻¹ Streckschwingung |
| O C M | O C / \ M M | 200 cm ⁻¹ frustrierte Rotationen |
| O C M | O C / \ M M | 650 cm ⁻¹ frustrierte Translationen |

**IRS-Grenze:
1000 cm⁻¹**

1 cm⁻¹ = 0,124 meV ≈ 2 · 10⁻²⁰ J

Adsorptionsgeometrien



Charaktertafel

| C_{4v} | E | $2 C_4$ | C_2 | $2 \sigma_v$ | $2 \sigma_d$ | |
|----------|----|---------|-------|--------------|--------------|--------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1', 2' |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_2 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 3'+5', 4'+6' |

| C_{2v} | E | C_2 | σ_{xz} | σ_{yz} | | |
|----------|---|-------|---------------|---------------|------|--------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1, 4 | 1', 2' |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | 6 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 5 | 5', 6' |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 2, 3 | 3', 4' |

| C_s | E | σ_{xz} | | |
|-------|---|---------------|---------|----------------|
| A' | 1 | 1 | 1, 4, 5 | 1', 2', 5', 6' |
| A'' | 1 | -1 | 2, 3, 6 | 3', 4' |

| C_1 | E | | |
|-------|---|-------|---------|
| A | 1 | 1 - 6 | 1' - 6' |

Enthält Symmetrieelemente und ist irreduzible Darstellung einer Punktgruppe (spezielle Symmetriegruppe)

Differenzierte Detektion

- Schwingungsfrequenz ω nach harmonischem Oszillator

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

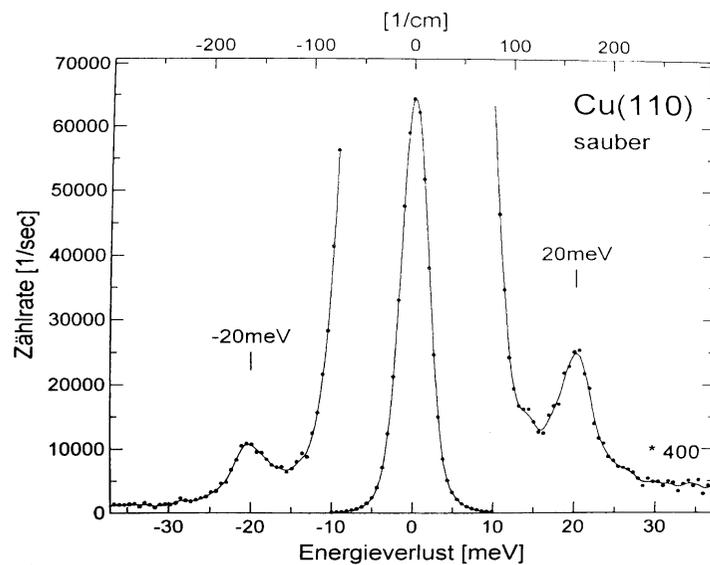
- Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse
- Möglichkeit mittels verschiedener Isotope die Schwingungen differenziert zu detektieren.

$$\frac{\omega_A}{\omega_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

- Ersetzung von Wasserstoff durch Deuterium, Reduzierung der Verlustenergie um

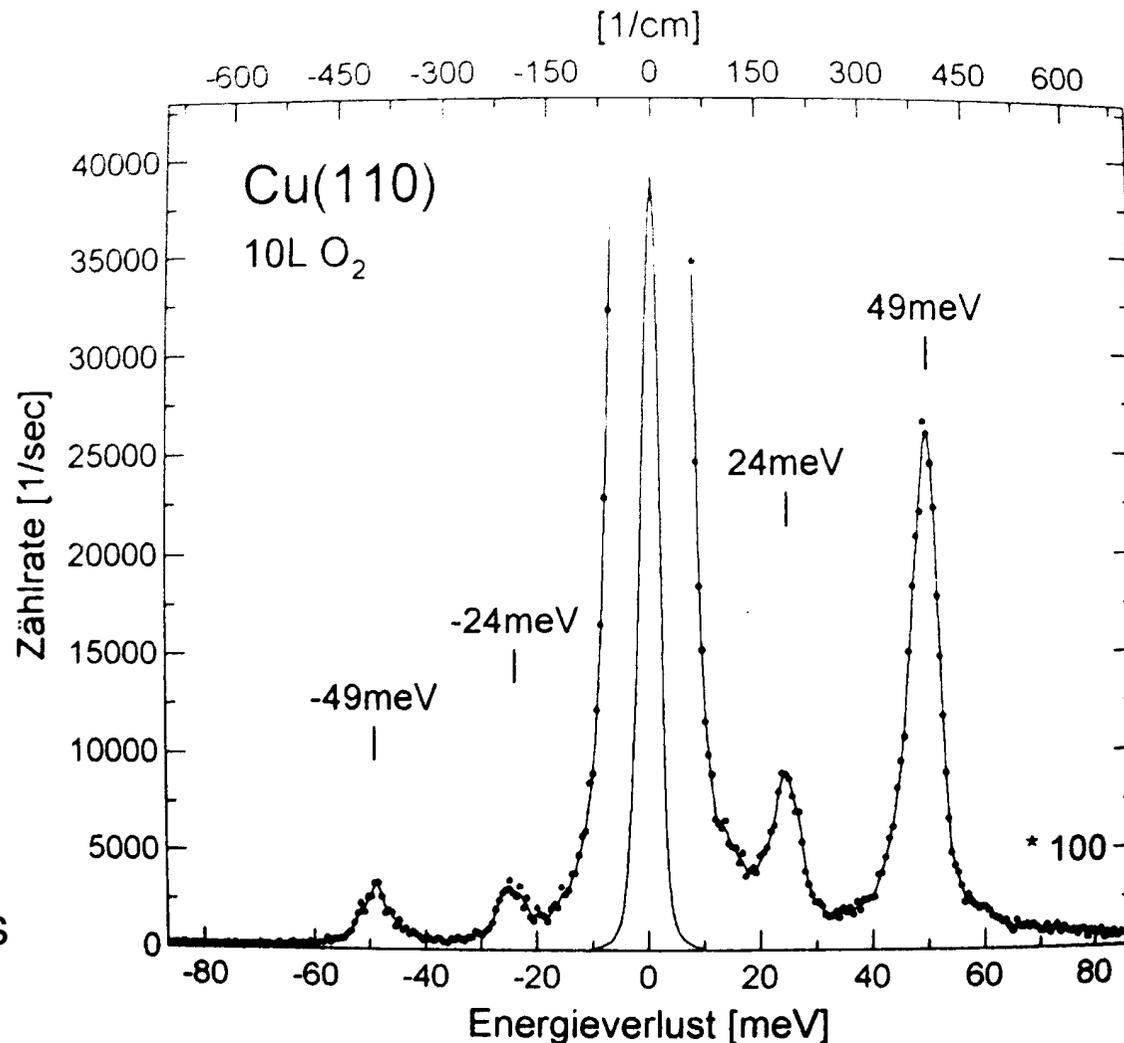
$$\omega_D = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_H$$

O₂ auf Cu(110)

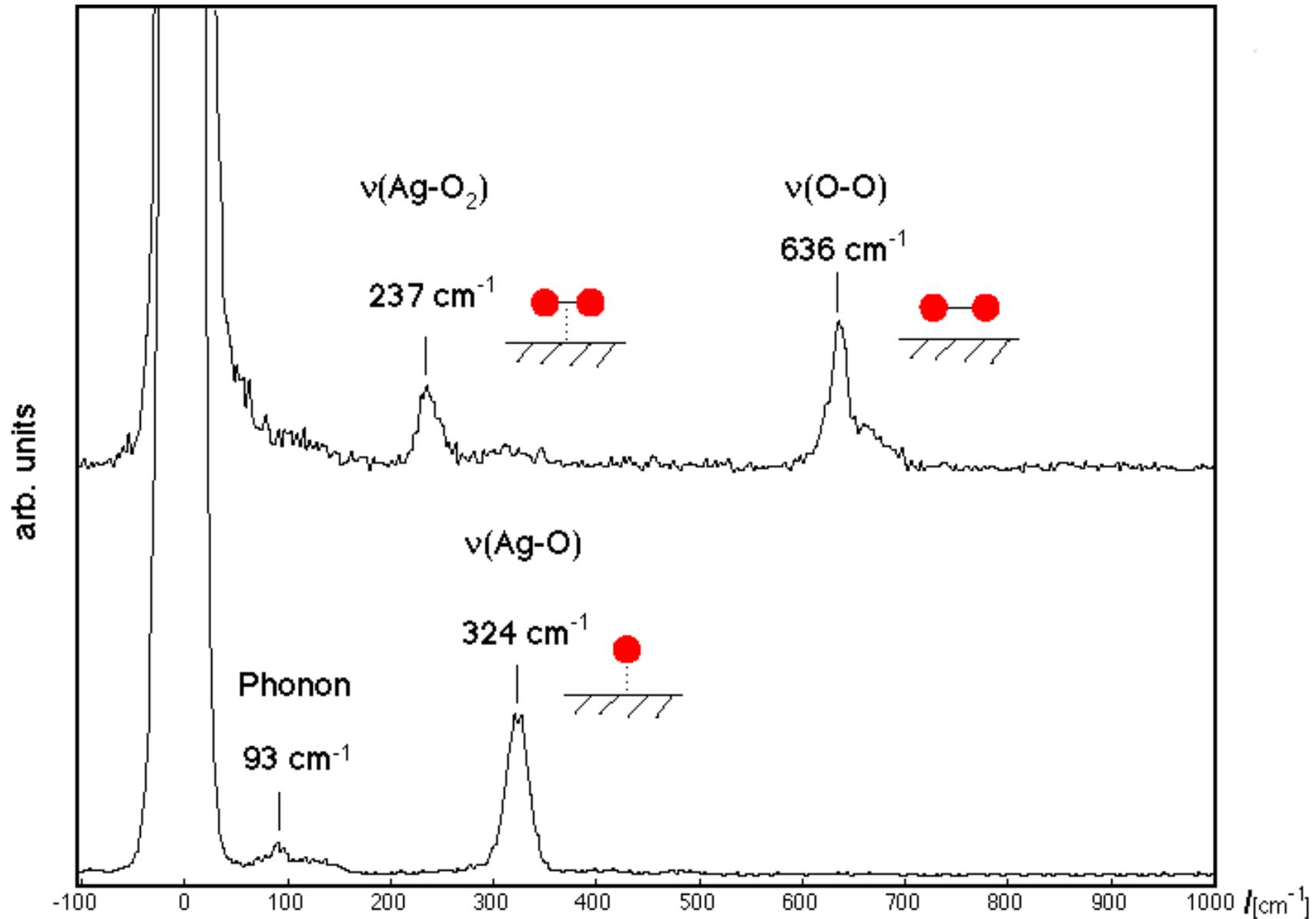


$$1 \text{ L} = 1 \text{ Torr} \cdot 1 \mu\text{s} \\ = 10^{-8} \text{ Torr} \cdot 100\text{s}$$

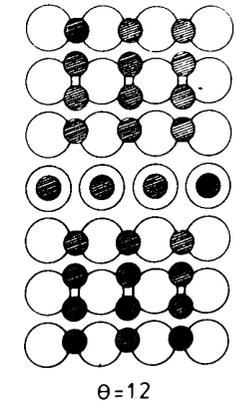
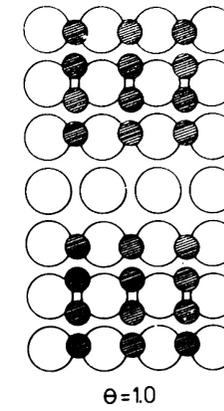
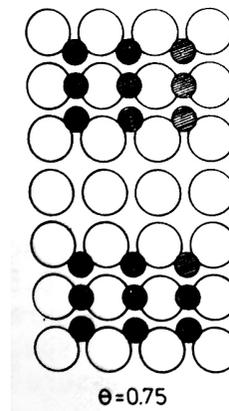
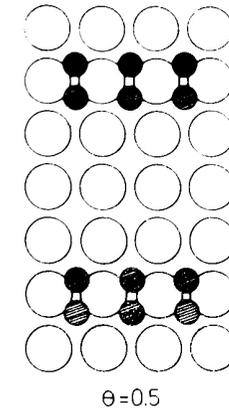
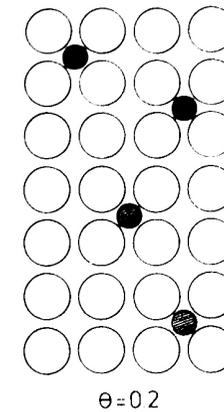
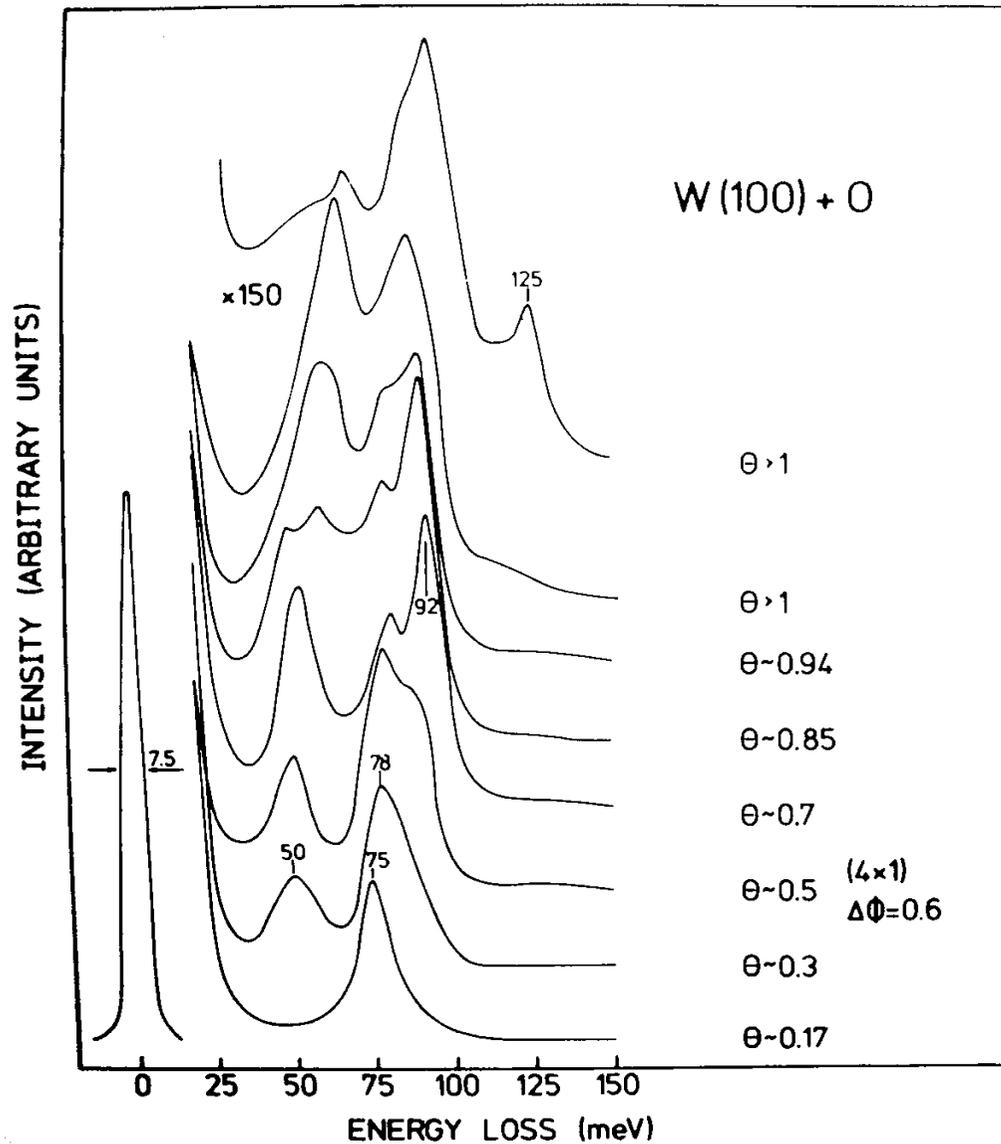
L : Langmuir, Einheit der Dosis



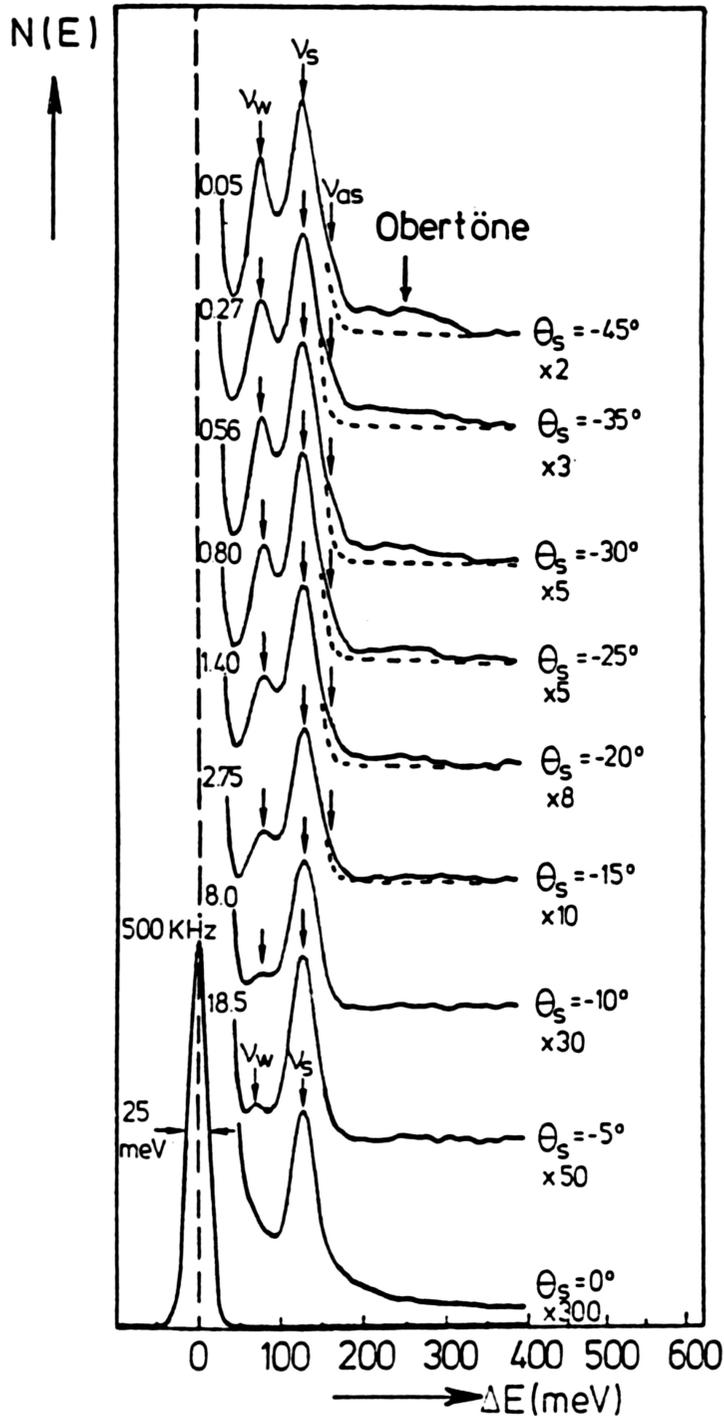
O, O₂ auf Ag



O auf W(100)

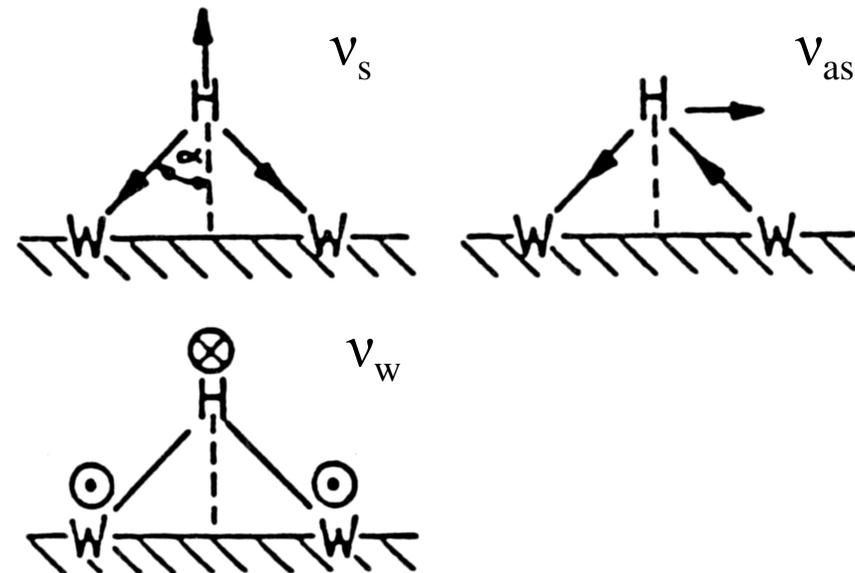


$E_0 = 5 \text{ eV}$
 $\Delta E = 7.5 \text{ meV}$
 $\theta_i = 70^\circ$

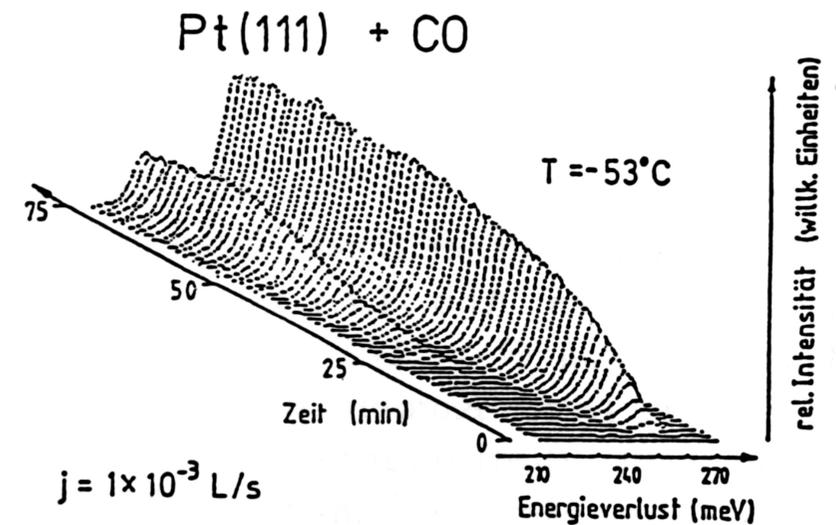
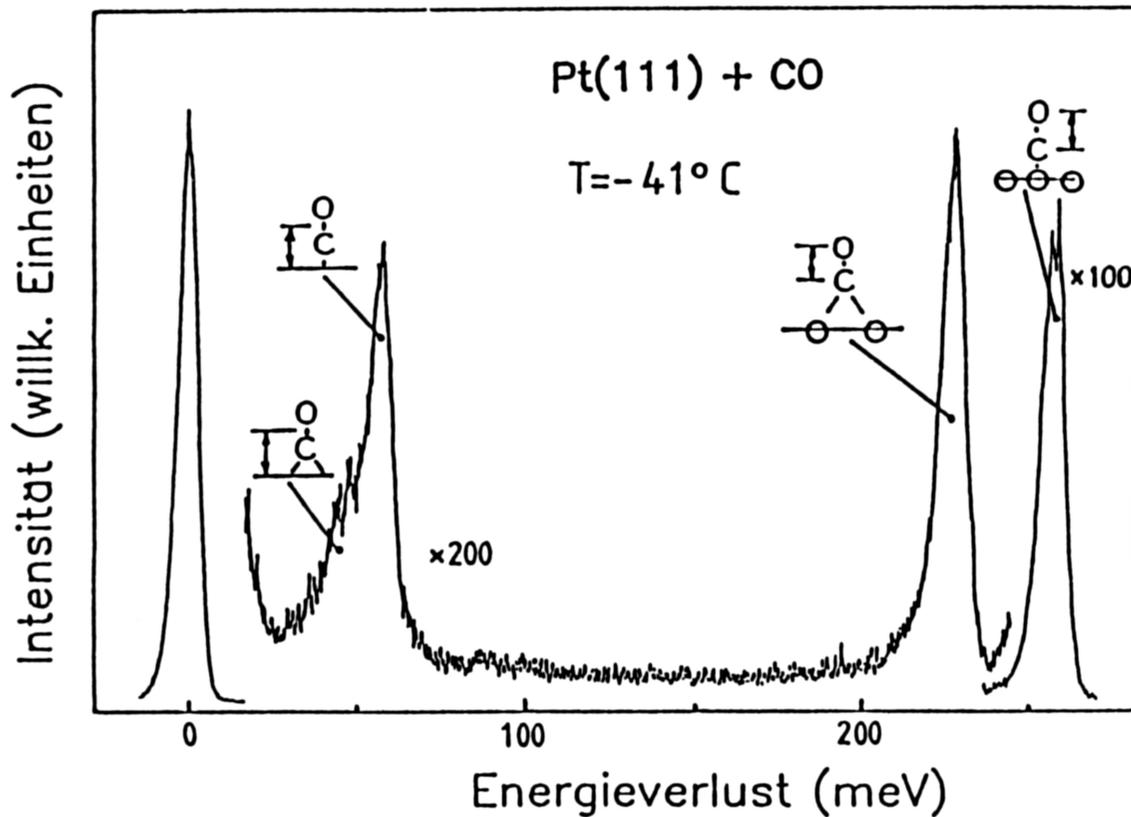


H auf W(100)

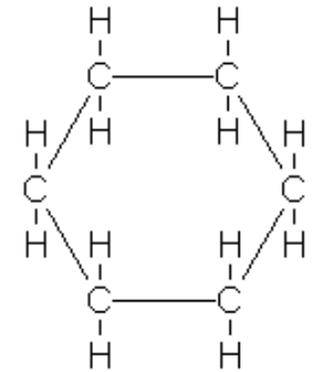
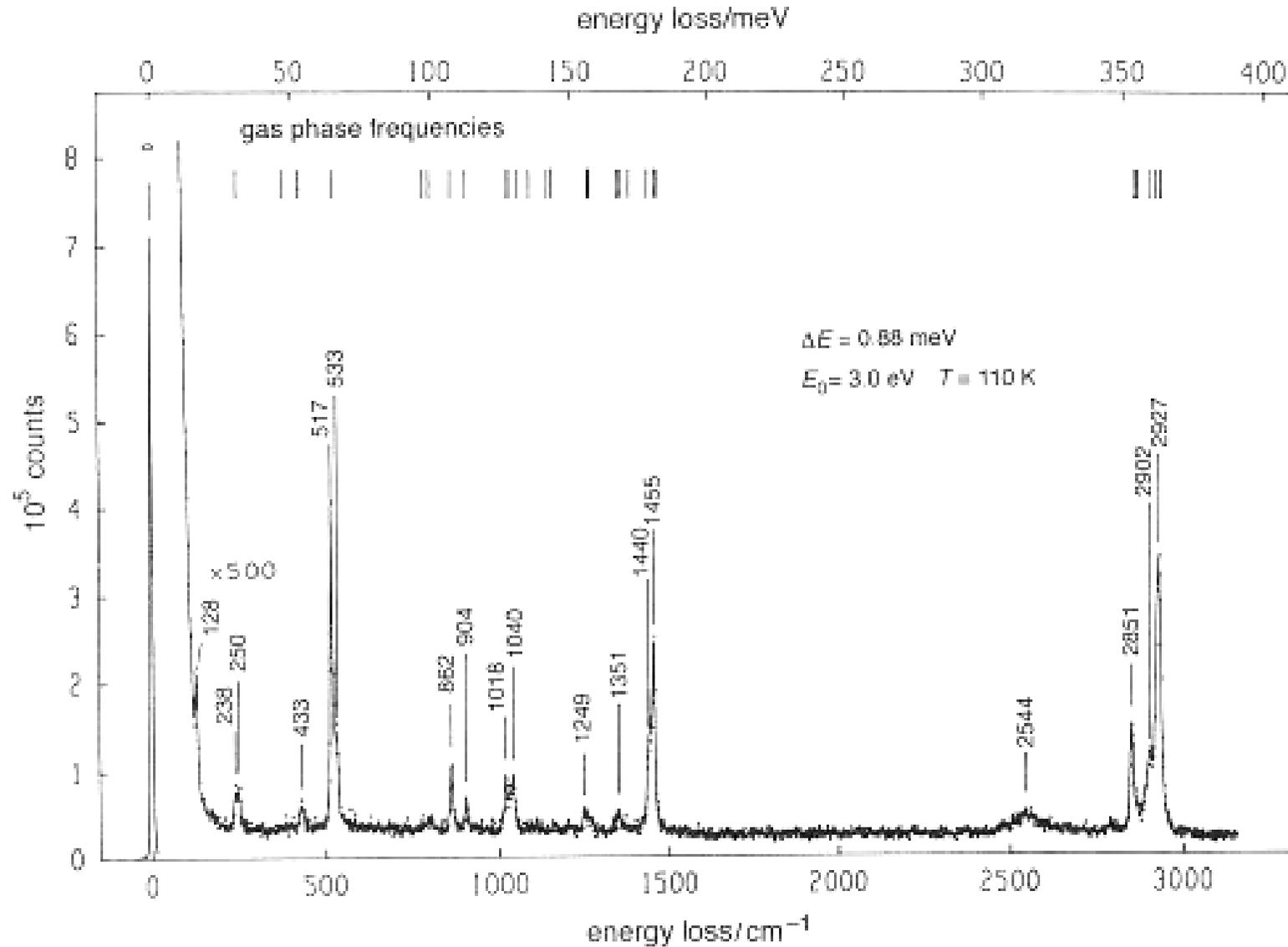
- Winkelabhängige Messung ergibt zusätzliche Strukturaufklärung
- Starke Reduzierung der Ausgangsintensität



Lage von CO auf Pt(111)



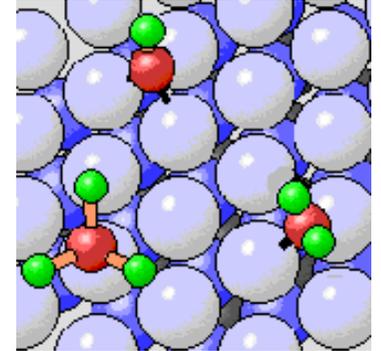
Cyclohexan auf W(110)



Zusammenfassung

- **HREELS - High Resolution Electron Energy Loss Spektroskopie**
- Spektroskopie mit Elektronen
 - Niedriger Energie \sim eV
 - Hoch monochromatisch \sim meV
- Streuprozesse an FK-Oberfläche
 - Dipol-, Stoßstreuung
 - Energieübertrag = Anregungsenergie von Schwingungsmoden
 - Im spiegelnden Reflex höchste Intensität, Impulsübertrag minimal
- Oberflächenanalyse
 - Phononen
 - Adsorbaten
 - Schwingungsenergien und Lage auf OF

Literatur



- **H.Ibach, D.I. Mills: Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations (Academic, New York, 1982)**
- H.Ibach, D.Roy, J.D. Carette, J.Kirschner, M. Henzler, B. Feuerbacher, B.Fitton, H.Froitzheim: Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1977)
- H. Lüth: Surfaces and Interfaces of Solid Materials (Springer, Berlin Heidelberg New York, 1997)
- M.Henzler, W.Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers (B.G. Teubner Stuttgart, 1991)
- H. Ibach: Electron Energy Loss Spectrometers - The Technology of High Performance,, Springer Series in Optical Sciences, Ed. P.W. Hawkes, Vol. 63, Springer, 1991