

Diss. ETH Nr. 7369

ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER
4f- und 5f-METALLE

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

HANS RUDOLF MOSER
Dipl. Phys. ETH
geboren am 19.5.1955
von Arni (Bern)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H.C. Siegmann, Referent
Prof. Dr. Y. Baer, Korreferent

1983

0. ZUSAMMENFASSUNG

Charakteristische elektronische Uebergänge in 4f- und 5f-Metallen wurden mittels sogenannter "Electron Energy Loss - Spectroscopy" (EELS) auf gemeinsamer Energieskala mit "X-ray Photoelectron Spectroscopy" (XPS) untersucht. Die Durchführung beider Arten der Messung auf derselben Apparatur gestattet eine Energiekalibrierung ohne jede Austritts-arbeits-Korrektur, indem der Peak elastisch gestreuter Primärelektronen mit dem Fermi-niveau identifiziert wird.

Der Vergleich von EELS mit XPS liefert Einsicht, inwieweit die beobachteten Strukturen prozessbedingt sind oder mit dem Grundzustand des untersuchten Materials in Verbindung gebracht werden können. Dies ist vor allem dort interessant, wo die selben Endzustände in EELS und XPS realisiert werden. Darüber hinaus erlaubt der Electron Energy Loss - Mechanismus die freie Wahl der Energie des einfallenden Elektrons sowie des Energieverlusts, wodurch die Symmetrie eines interessierenden Endzustandes aus der Energieabhängigkeit gemessener Wirkungsquerschnitte (prinzipiell) ermittelt werden kann. Dies ist ein zentrales Anliegen dieser Arbeit und wird am Beispiel des Th 4f-5f-Uebergangs im atomaren Rahmen explizit durchgeführt. Ein Modell für die Th 4f XPS-Satellitenstruktur wird daraus abgeleitet.

Der eher lokalisierte Charakter der $5f^1$ -Endzustände in Th 4f-5f- sowie Th 5d-5f-Uebergängen wird durch die Ähnlichkeit der Energieverlustspektren reinen und oxidierten Metalls nahegelegt: eine Situation, die in Th 4f XPS nicht gegeben ist, jedoch in La 3d-4f- und 4d-4f-Uebergängen ihr Analogon findet. Nur bedarf es in Th des zusätzlichen attraktiven Potentials durch das herausgelöste innere Elektron, um die Lokalisation des $5f^1$ -Zustandes zu erreichen.

Die 4f-EELS-Strukturen von U und Th zeigen (anders als in XPS) eine nahe Verwandtschaft. In beiden Fällen findet die XPS-Hauptlinie ihre Entsprechung in EELS, und bei höherem Energieverlust erscheint ein intensitätsstarker Satellit, dessen Ursprung auf etwas spekulativer Basis im Sinne von 4f-6d-Uebergängen diskutiert wird.

Gemeinsamkeiten und Unterschiede entsprechender nf^N -Konfigurationen in Lanthaniden und Actiniden ($n=4$ resp. 5) werden vor allem anhand der La und Ce 4d-4f- sowie Th und U 5d-5f-Uebergänge untersucht. Hierbei steht der 5f-Lokalisationsgrad im Vordergrund, da die Potentialverhältnisse weniger drastisch ändern als bei Kreation eines weiter innen liegenden Rumpflochs. Noch extremer in diese Richtung geht die Messung der Th 6s-Zustände. Sie liegen energetisch tiefer, räumlich hingegen eher ausserhalb des $5f^1$ -Endzustandes, was den Vergleich mit dem Bremsstrahl-Isochromatenspektrum (BIS) ermöglicht. Die Uebereinstimmung jedoch ist mässig. In La und Ce 4d-4f-Uebergängen werden in EELS - bis auf Auswahlregeln konsistent mit existierenden Röntgenabsorptionsdaten - die Multipletts der $4d^9 4f^{N+1}$ -Konfiguration aufgelöst. Die Kopplung ist infolge fast perfekten Ueberlapps von 4d- und 4f-Wellenfunktionen derart stark, dass einige Linien weit im Kontinuum liegen und durch Autoionisation verbreitert werden. Dieses Bild kann mit gewissen Einschränkungen auf Th 5d-5f-Uebergänge und etwas weniger deutlich auf U übertragen werden.

Anhand weiterer Arten der Spektroskopie wurde das Bestreben fortgesetzt, Konsistenz unter verschiedenen Messmethoden zu erzielen. Der Versuch, das Bremsstrahl 4d-Spektrum von Rh als quasimonochromatische Röntgenquelle zu verwenden und auf diese Weise Photoemissionsspektren variabler Photonenenergie aufzunehmen, gestaltete sich schwierig. Erfolgversprechender wirken die Th $4f_{7/2}$ Auger-APS ("Appearance Potential Spectroscopy") - Messung sowie eine DAPS-Kurve ("Disappearance Potential Spectroscopy") des Th 5d-Gebiets. Das Interesse an jeder Art von APS gründet weitgehend auf deren Sensibilität für Lokalisation des Endzustandes. Diese Methoden wurden jedoch nicht bis zur "technischen Reife" entwickelt. Sie stellen - eher im Sinne eines Ausblicks -Varianten dar, die eingeschlagene Richtung fortzusetzen.

Ferner werden mathematische Zusammenhänge hergeleitet, welche die Benützung und Kontrolle spezieller 3j-Symbole in inelastischen Streuproblemen erleichtern.

ABSTRACT

Characteristic electronic transitions in 4f- and 5f-metals are investigated by electron energy loss - spectroscopy (EELS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on an energy scale common to both kinds of measurements. All the spectra have been recorded in the same apparatus. Energy calibration is done without any workfunction correction by identifying the Fermi-level with the peak of elastically scattered primary electrons.

Since the kinetic energy of the impinging electrons can be chosen arbitrarily, the electron energy loss - mechanism allows us (in principle) to determine the final state symmetry of a transition by measuring the energy dependence of the cross section. This type of analysis has been performed for the Th 4f-5f transition. A model for the Th 4f XPS satellite structure is derived in an atomic framework.

In EELS, the Th 4f- and even 5d-spectra are very similar for pure and oxidized metal, indicating localization of the $5f^1$ final state in presence of a core hole. This situation occurs also in La 3d-4f- and 4d-4f-transitions, where the $4f^1$ level is known to be localized already without a core hole.

In Th and U the 4f - energy loss spectra exhibit a strong analogy: The XPS (main-) peak lines up with a structure in EELS, whereas a huge satellite appears at higher energy loss.

Common features of corresponding nf^N -configurations in rare earths ($n=4$) and actinides ($n=5$) are explored mainly by comparing the nd-nf transitions in La and Ce with those of Th and U. The degree of 5f-localization appears to be the crucial question. The multiplets due to nd-nf-coupling - well known from the 4d X-ray absorption spectra in the lanthanides - are well resolved also by EELS.

Other spectroscopies are experimentally tested with the aim to find further consistency among different methods of measurement. Particularly the appearance potential techniques are of interest, because of their sensitivity to final state localization.

Moreover, some mathematical relations are derived, which facilitate the use and control of special 3j-Symbols in inelastic scattering problems.