

# Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy: New Opportunities for Solid State Research

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Jonas Weinen  
aus Köln

Köln 2015

Berichterstatter:

Prof. Dr. P. H. M. van Loosdrecht

Prof. Dr. L. H. Tjeng

Tag der mündlichen Prüfung:

27. November 2014

## Abstract

Photoelectron spectroscopy (PES) is an important tool for chemical analysis and for the study of the electronic structure of matter. Typically, laboratory light sources such as gas discharge lamps, x-ray tubes or lasers are used to excite the sample. In case higher intensities or continuously tunable wavelengths are desired also synchrotron radiation sources are utilized in the UV to soft x-ray energy range. For these sources, PES is rather surface sensitive. Since a few years technology is available to perform PES also with hard x-rays up to ca. 10 keV. This has the advantage of being bulk sensitive which is important for the study of certain classes of samples. One such class are strongly correlated materials to which belong among others transition metal oxides. In these materials the interaction of electrons with each other is important and cannot be taken into account in a mean field manner as e.g. in simple metals. These correlations lead to complex behavior and novel phenomena which make the study of these materials very interesting for fundamental research and also for possible applications. Since these materials may have different properties at the surface compared to the bulk, bulk-sensitive PES is an important tool. Moreover, hard x-ray PES (HAXPES) also allows to perform measurements under conditions which are not possible for standard PES techniques, e.g. poor vacuum, uncleaned/uncracked/unspattered samples, or also high temperatures at which the surface of a sample may decompose.

Another property of PES, namely the (orbital-specific) angular dependence of the photoionization cross sections, can be made use of in HAXPES. The spectral contributions of certain orbitals can be enhanced or suppressed depending on the orientation of the photoelectron spectrometer with respect to the polarization vector of the photon beam. By comparing spectra taken in different orientations, information can be obtained about the orbital composition of a spectrum.

An experimental setup was designed and commissioned in two stages, which allows to perform bulk-sensitive PES in a wide temperature range and with two possible polarizations. The first setup had one electron analyzer and could be installed in two geometries. After having established its successful performance, the second setup with two analyzers was designed and implemented. The sample holder for the one-analyzer setup is based on a continuous-flow cryostat and has several sample slots. An additional heater slot covers temperatures up to 700 K. Samples can be stored in a separate chamber which also houses a crystal cleaver and is connected to a loadlock. The transfer system has a single magnetic wobblestick screwdriver which is used for transfer and clamping. Various sample plates have been designed for different kinds of samples. For the two-analyzer setup a vacuum chamber and frame have been designed to be extensible, flexible, convenient, and to fit into the space as determined by the beamline hosting the system. Moreover, a new, more compact sample holder was constructed for the two-analyzer setup with an extra rotation degree of freedom for the second analyzer. The orientations of the two analyzers are parallel and perpendicular, respectively, to the electrical

field vector of the photon beam. This machine will allow to efficiently perform new types of experiments.

The polarization dependence was studied on NiO single crystals. Core level and valence band spectra have been recorded in both geometries. A clear suppression of  $s$  orbital spectral weight (in the O  $1s$  and Ni  $4s$ ) is observed in the perpendicular geometry compared to the parallel. Quantitatively it is found that the suppression is not as pronounced as expected from the atomic cross section parameters. This is an important limitation for this type of experiments on solid state materials. Yet, the achieved contrast between the two orientations is still large. For the valence band of NiO the polarization study reveals that the  $s$  spectral weight agrees rather well with results from bandstructure theory which may be surprising for a correlated system. Consequently, details about the chemical bonding and in particular the role of the  $4s$  states for the  $3d$  transition metal oxides can be learned from such a combined polarization and bandstructure study.

The electronic structure of NiO has been and still is today topic of many discussions. Many theoretical models have been employed to simulate the electron-removal spectrum and, while progress is made in some recent DMFT and cluster calculations, no consensus has been reached yet. Several studies have found evidence for the presence of non-local effects. In this work, NiO single crystals and thin films have been studied in a wide temperature range, especially across the Néel temperature of the antiferromagnet NiO, in order to clarify the role of antiferromagnetic order in these non-local mechanisms. A clear reduction of the spectral features associated with the non-local screening in both Ni  $2p$  core level and the valence band is found when crossing the Néel temperature. This is consistent with a model describing the non-local screening process which requires antiferromagnetic alignment of nearest neighbor spins. These findings demonstrate the sensitivity of PES for nearest neighbor spin-spin correlations, thereby complementing the neutron scattering technique which is more sensitive for the long range magnetic ordering.

Also the physics of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) is heavily discussed since many decades. Magnetite has a remarkable behavior of the electrical resistivity with temperature, most notably the Verwey transition with a jump of the resistivity of two orders of magnitude at 124 K. Above that temperature the resistivity first decreases with increasing temperature and around room temperature starts to increase again. In this work samples for HAXPES experiments were carefully selected from available single crystals and grown thin films. Measurements were performed across the Verwey transition and up to 500 K. The obtained spectra, together with results from x-ray absorption spectroscopy studies, show that the bandgap is reduced across the transition and a finite weight at the Fermi level appears. Yet, even at the highest temperatures the spectral lineshape in the vicinity of the Fermi level deviates substantially from that of an ordinary metal like copper or gold. A model is proposed to link the changes in the spectra to the melting of the Wigner crystal of polarons and the influence of electron-phonon scattering at high temperatures.

## Zusammenfassung

Photoelektronenspektroskopie (PES) ist ein wichtiges Werkzeug für chemische Analyse und für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Materie. Üblicherweise werden Laborlichtquellen wie Gasentladungslampen, Röntgenröhren oder Laser zur Anregung der Probe genutzt. Wenn höhere Intensitäten oder kontinuierlich durchstimmbare Wellenlängen benötigt werden, werden auch Synchrotronstrahlungsquellen im UV- bis weichen Röntgenbereich genutzt. Mit diesen Lichtquellen ist PES recht oberflächenempfindlich. Seit einigen Jahren ist die Technologie verfügbar, um PES auch mit harten Röntgenstrahlen bis zu 10 keV durchzuführen. Dies hat den Vorteil, daß es volumenempfindlich ist, was für die Untersuchung von manchen Materialklassen wichtig ist. Eine solche Klasse sind stark korrelierte Materialien, zu denen unter anderem Übergangsmetalloxide gehören. In diesen Materialien ist die Wechselwirkung der Elektronen untereinander bedeutend und kann nicht in der Molekularfeldnäherung betrachtet werden wie z.B. in einfachen Metallen. Diese Korrelationen führen zu komplexem Verhalten und neuartigen Phänomenen, die diese Materialien sehr interessant machen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für mögliche Anwendungen. Da diese Materialien an der Oberfläche andere Eigenschaften haben können als im Volumen, ist volumenempfindliche PES ein wichtiges Werkzeug. Außerdem erlaubt es PES mit harten Röntgenstrahlen (hard x-ray PES, HAXPES) auch, Messungen unter Bedingungen durchzuführen, bei denen Standard-PES nicht möglich ist, wie z.B. schlechtes Vakuum, Proben mit unbehandelter Oberfläche oder auch hohe Temperaturen, bei denen sich die Probenoberfläche zersetzen kann.

Eine weitere Eigenschaft von PES, die (orbitalspezifische) Winkelabhängigkeit der Photoionisationswirkungsquerschnitte, kann bei HAXPES genutzt werden. Die spektralen Beiträge von bestimmten Orbitalen können verstärkt oder unterdrückt werden, abhängig von der Orientierung des Photoelektronenspektrometers zum Polarisationsvektor des Lichtstrahls. Durch Vergleich von Spektren, die in verschiedenen Orientierungen aufgenommen wurden, können Informationen über die orbitale Zusammensetzung eines Spektrums gewonnen werden.

Ein Experimentieraufbau, der es erlaubt, volumenempfindliche PES über einen weiten Temperaturbereich und in zwei Geometrien durchzuführen, wurde in zwei Stufen entworfen und in Betrieb genommen. Der erste Aufbau hatte einen Elektronen-Analysator und konnte in zwei Geometrien installiert werden. Nachdem dessen Leistungsfähigkeit sichergestellt war, wurde der zweite Aufbau mit zwei Analysatoren entworfen und umgesetzt. Der Probenhalter für den Ein-Analysator-Aufbau basiert auf einem Durchfluß-Kryostaten und hat mehrere Probeneinschübe. Ein zusätzlicher Probenplatz mit Heizer erlaubt Temperaturen von bis zu 700 K. Proben können in einer separaten Kammer aufbewahrt werden, die auch einen Kristallspalter beinhaltet und die mit einer Ladeschleuse verbunden ist. Das Transfersystem besteht aus einem Magnetschwenkarm-Schraubendreher, der zum Transfer und Schrauben benutzt wird. Diverse Probenträger für verschiedene Arten von Proben wurden entworfen. Für den Zwei-Analysator-Aufbau wurden eine Vakuumkammer und ein Rahmen entworfen, die erweiterbar, flexibel und zweckmäßig sind und in den vom Experimentierplatz vorgegebenen Platz passen. Außerdem

wurde ein neuer, kompakterer Probenhalter mit einem zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrad für den zweiten Analysator im Zwei-Analysator-Aufbau konstruiert. Die Orientierungen der beiden Analysatoren sind parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Feldvektor des Lichtstrahls. Mit diesem Instrument wird die effiziente Durchführung von neuen Experimenten möglich.

Die Polarisationsabhängigkeit wurde an NiO-Einkristallen untersucht. Rumpfniveau- und Valenzbandspektren wurden in beiden Geometrien aufgenommen. Verglichen mit der parallelen wird eine deutliche Minderung des spektralen Gewichts von  $s$  Orbitalen (O  $1s$  und Ni  $4s$ ) in der senkrechten Geometrie beobachtet. Quantitativ stellt man fest, daß die Minderung nicht so ausgeprägt ist, wie von den atomaren Wirkungsquerschnittparametern erwartet. Dies ist eine bedeutende Einschränkung für diese Art von Experimenten an Festkörpermaterialien. Dennoch ist der erreichte Kontrast zwischen beiden Geometrien groß. Für das Valenzband von NiO zeigt die Polarisationsuntersuchung, daß das spektrale  $s$ -Gewicht ziemlich gut mit Ergebnissen der Bandstruktur-Theorie übereinstimmt, was für ein korreliertes System überraschen mag. Infolgedessen kann man Details über die chemische Bindung und insbesondere über die Rolle der  $4s$ -Zustände für die  $3d$ -Übergangsmetalloxide durch solch eine kombinierte Polarisations- und Bandstrukturuntersuchung erfahren.

Die elektronische Struktur von NiO war und ist heute noch Thema vieler Diskussionen. Viele theoretische Modelle wurden eingesetzt, um das Photoemissionsspektrum zu simulieren und obwohl in jüngsten DMFT- und Clusterrechnungen Fortschritte erzielt werden, wurde noch kein Konsens erreicht. Mehrere Studien haben Hinweise für die Existenz von nicht-lokalen Effekten gefunden. In dieser Arbeit wurden NiO-Einkristalle und dünne Filme über einen weiten Temperaturbereich untersucht, insbesondere über die Néel-Temperatur des antiferromagnetischen NiO hinweg, um die Rolle der antiferromagnetischen Ordnung in diesen nicht-lokalen Mechanismen aufzuklären. Eine deutliche Reduktion von den spektralen Gewichten sowohl im Ni  $2p$ -Rumpfniveau wie auch im Valenzband, die mit der nicht-lokalen Abschirmung in Verbindung gebracht werden, wird beim Überschreiten der Néel-Temperatur beobachtet. Dies ist in Einklang mit einem Modell, das den Prozeß der nicht-lokalen Abschirmung beschreibt und das eine antiferromagnetische Ausrichtung der Spins nächster Nachbarn erfordert. Diese Ergebnisse demonstrieren die Empfindlichkeit von PES für Spin-Spin-Korrelationen nächster Nachbarn, komplementär zur Technik der Neutronenstreuung, die empfindlicher für langreichweitige magnetische Ordnung ist.

Auch über die Physik von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) wird seit vielen Jahrzehnten diskutiert. Magnetit zeigt ein bemerkenswertes Verhalten des elektrischen Widerstands mit der Temperatur, insbesondere den *Verwey*-Übergang mit einem Sprung des Widerstands um zwei Größenordnungen bei 124 K. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur erst ab und steigt ab Raumtemperatur wieder an. In dieser Arbeit wurden Proben für HAXPES-Experimente sorgfältig unter verfügbaren Einkristallen und aufgedampften dünnen Filmen ausgesucht. Es wurden Messungen über den Verwey-Übergang bis hinauf zu 500 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren, zusammen mit Ergebnissen aus Röntgenabsorptionsspektroskopie-Untersuchungen, zeigen, daß sich die Bandlücke beim Überschreiten des Übergangs verkleinert und daß ein endliches Gewicht am Fermi-Niveau erscheint. Dennoch unterscheidet sich die spektrale Linienform am Fermi-Niveau selbst bei den höchsten Temperaturen von der eines gewöhnlichen Metalls wie Kupfer oder Gold. Ein Modell wird vorgeschlagen, das die Veränderungen in den Spektren dem Schmelzen eines Wignerkrystals aus Polaronen sowie dem Einfluß von Elektron-Phonon-Streuung zuschreibt.