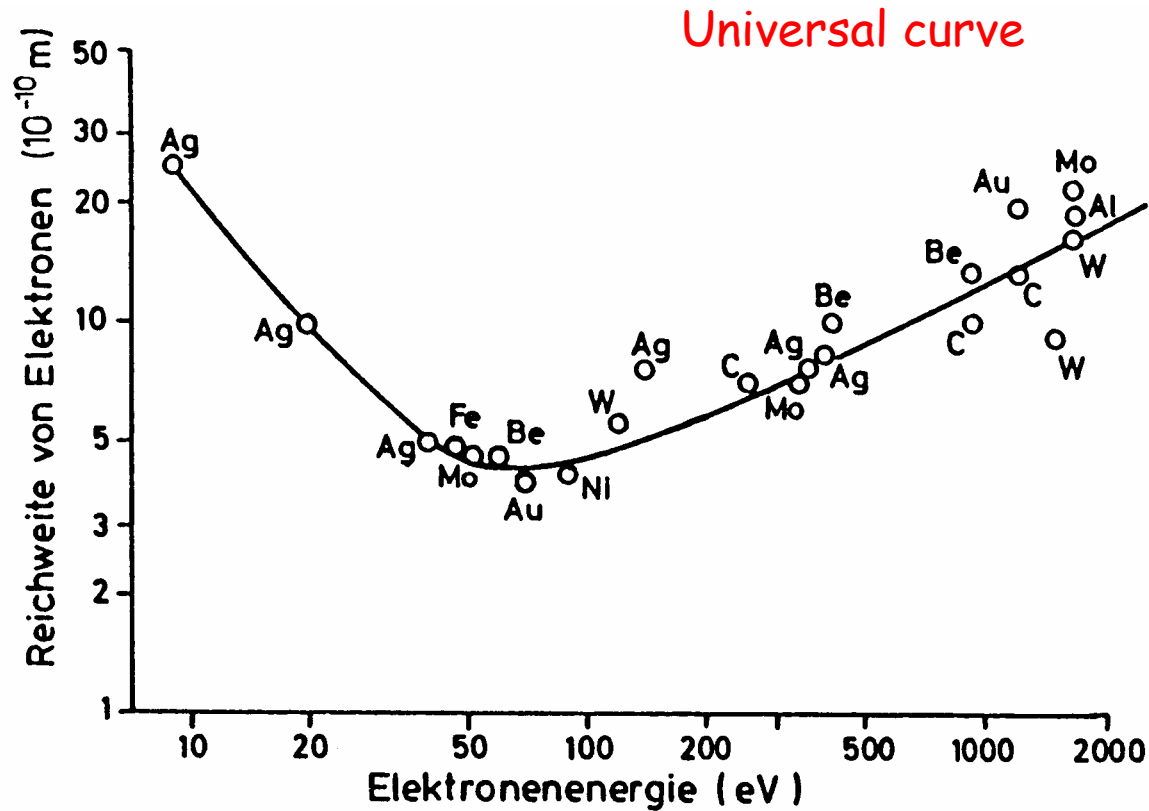


# Spektroskopie im Bereich der Rumpfelektronen

- **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie**  
X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS  
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA
- **Auger-Elektronen-Spektroskopie**
- **Elektronenspektrometer**

# Mittlere freie Weglänge von Elektronen



# X-ray Photoelectron Spectroscopy

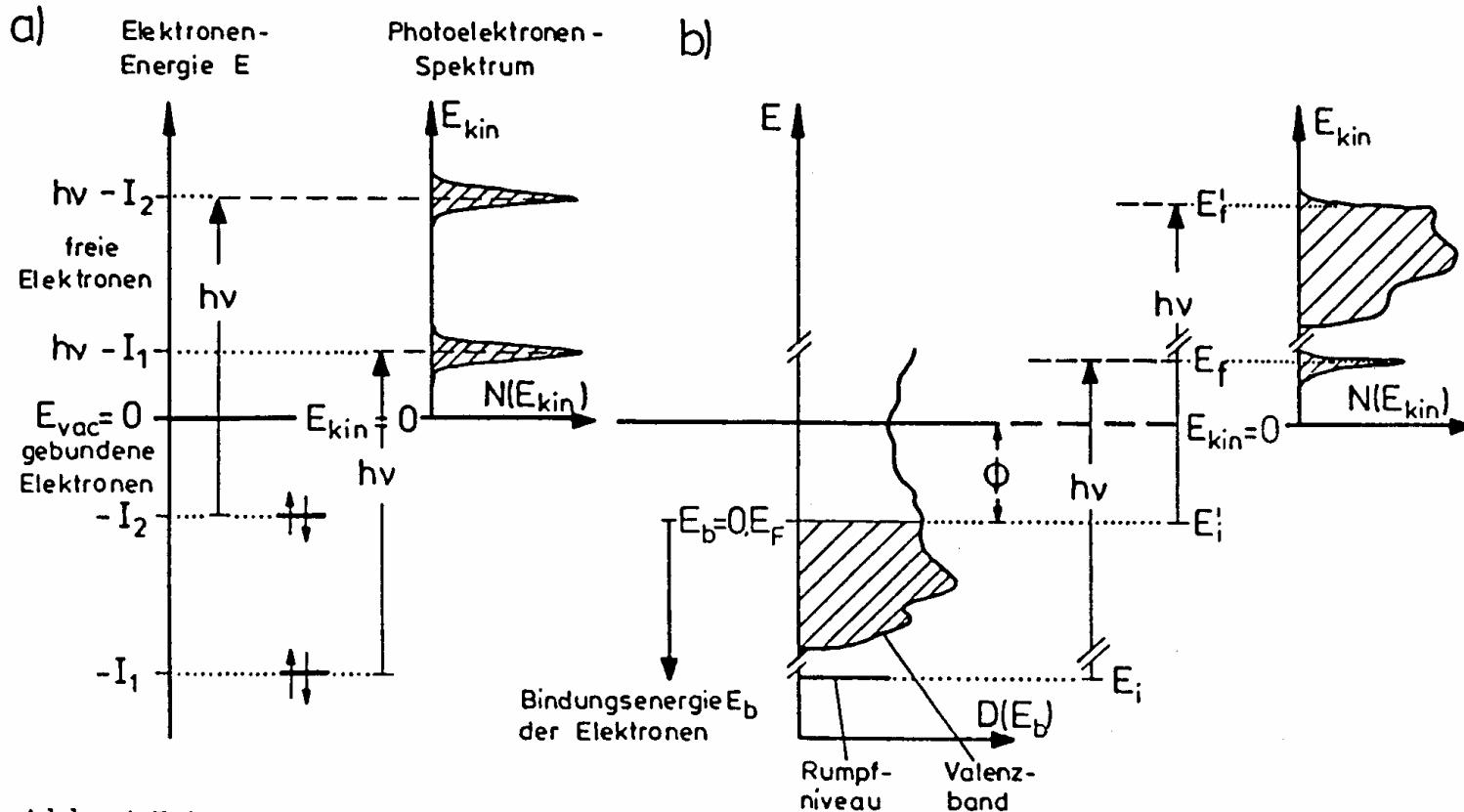
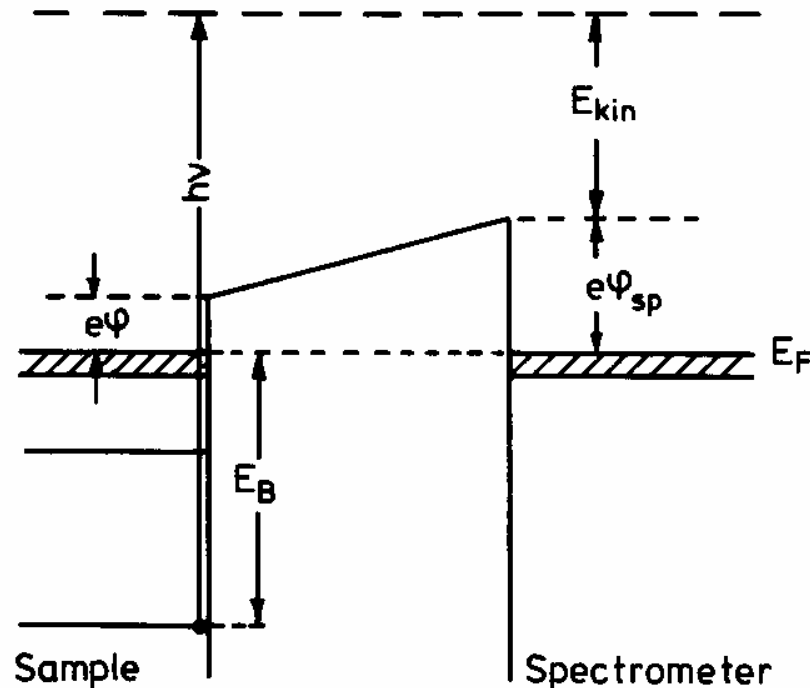


Abb. 4.5.1

Idealisierte Photoionisationsprozesse und Photoelektronenspektren  $N(E_{kin})$  für  
 a) Atome. Darin bedeuten  $I_{1(2)}$  Ionisierungsenergien, die im Koopmannschen Theorem identisch sind mit den negativen Orbitalenergien  $E_{b1(2)}$ .

b) Festkörper. Gezeigt ist das Beispiel eines Metalls mit Bindungsenergien im Rumpfniveau- ( $E_i$ ) und Valenzband-Bereich ( $E'_i$ ).

# X-ray Photoelectron Spectroscopy



$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\phi_{sp}$$

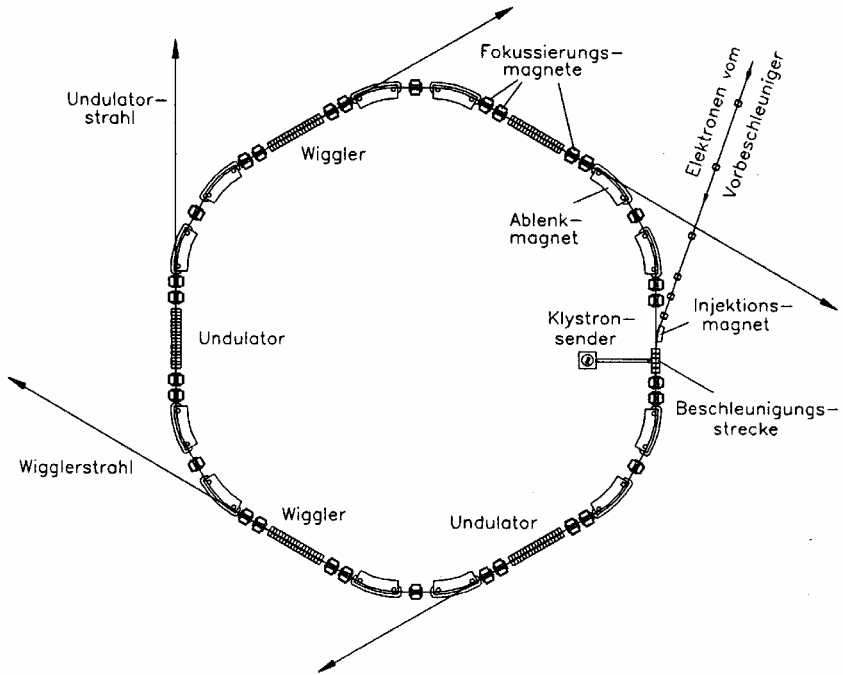
Beachte bei Metallen: **Bezug auf Fermi-niveau!**

Fermienergie ist das Gibbsche thermodynamische Potenzial oder die freie Enthalpie eines Elektrons und muss daher im thermodynamischen Gleichgewicht (im Kontakt) gleich sein.

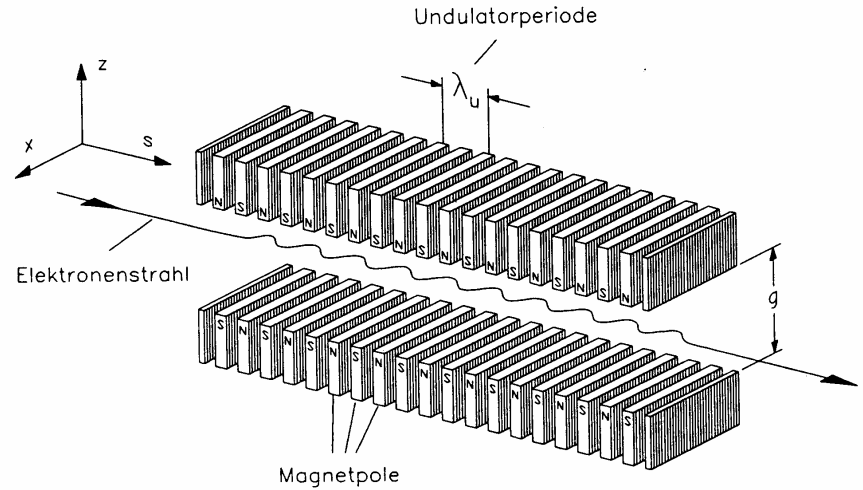
**Table XI.1.** Commonly used line sources for photoelectron spectroscopy (UPS and XPS). In some cases (\*) relative intensities of the lines depend on the conditions of the discharge. Values given are therefore only approximate. The data are compiled from several original sources [XI.1]

Source	Energy [eV]	Relative intensity	Typical intensity at the sample [photons/s]	Linewidth [meV]
He I	21.22	100	$1 \cdot 10^{12}$	3
Satellites	23.09, 23.75, 24.05	< 2 each		
He II	40.82	20*	$2 \cdot 10^{11}$	17
	48.38	2*		
Satellites	51.0, 52.32, 53.00	< 1* each		
Ne I	16.85 and 16.67	100	$8 \cdot 10^{11}$	
Ne II	26.9	20*		
	27.8	10*		
	30.5	3*		
Satellites	34.8, 37.5, 38.0	< 2 each		
Ar I	11.83	100	$6 \cdot 10^{11}$	
	11.62	80-40*		
Ar II	13.48	16*		
	13.30	10*		
YM <sub>t</sub>	132.3	100	$3 \cdot 10^{11}$	450
MgK <sub>α1,2</sub>	1253.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	680
Satellites K <sub>α3</sub>	1262.1	9		
	K <sub>α4</sub> 1263.7	5		
AlK <sub>α1,2</sub>	1486.6	100	$1 \cdot 10^{12}$	830
Satellites K <sub>α3</sub>	1496.3	7		
	K <sub>α4</sub> 1498.3	3		

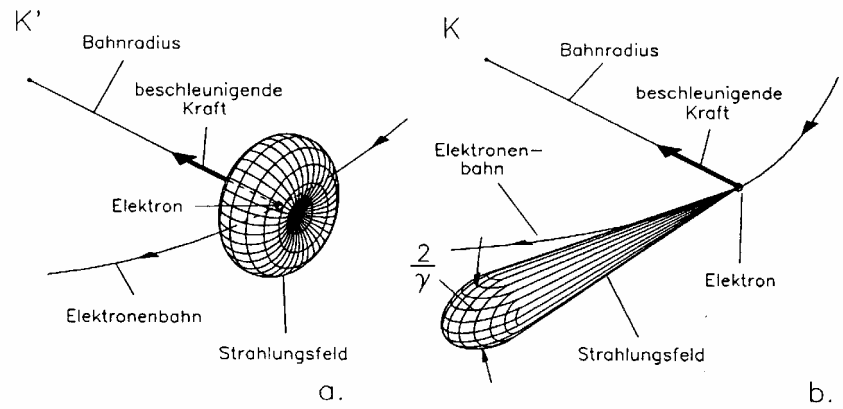
# oder Anregung mit Synchrotronstrahlung



Speicherring der dritten Generation mit langen geraden Strecken zum Einbau von Wigglern und Undulatoren

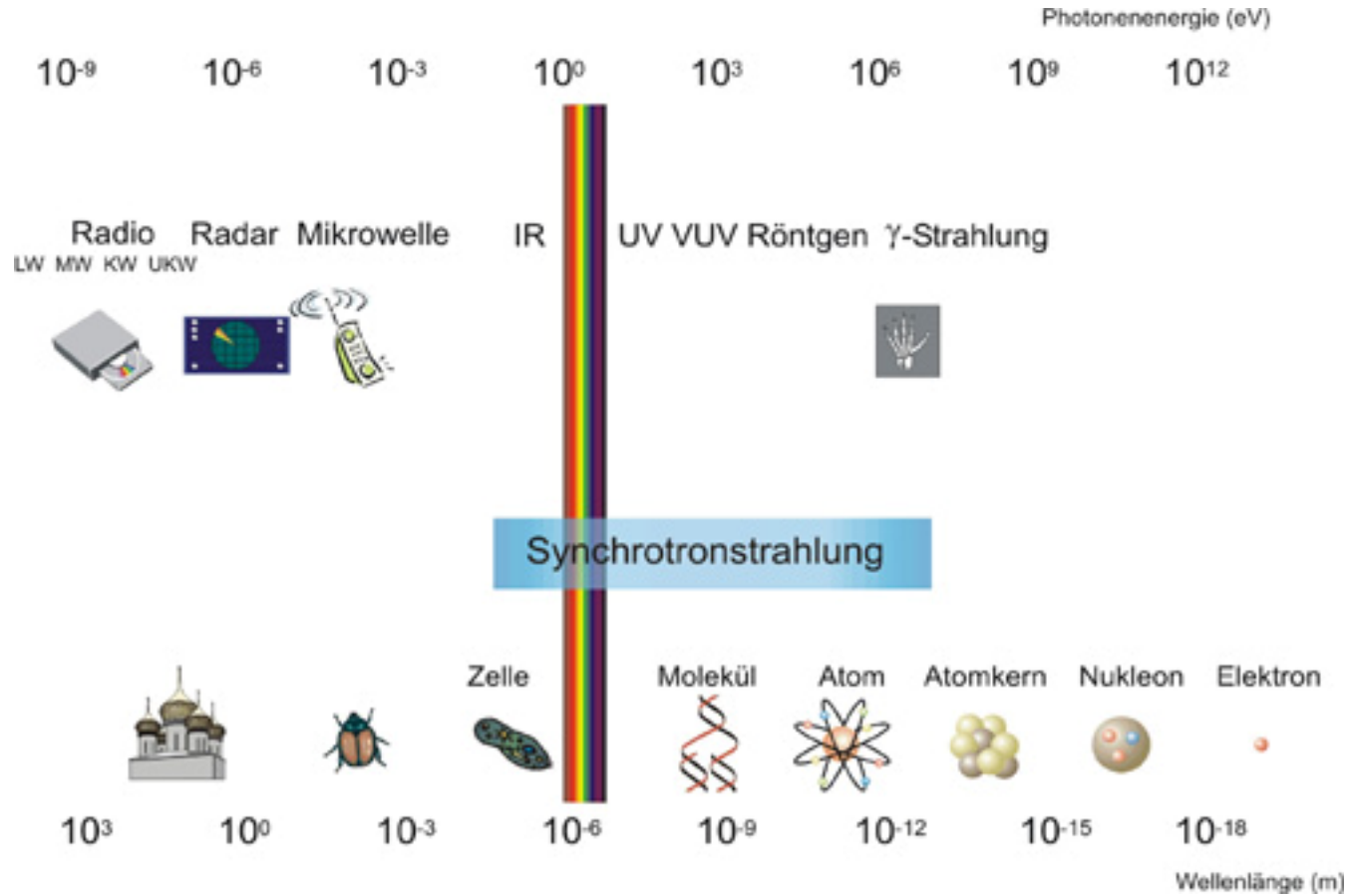


Prinzip des aus einer periodischen Anordnung von kurzen Ablenkmagnetten bestehenden Wigglers oder Undulators.



Transformation der axialsymmetrischen Strahlungsverteilung im Schwerpunktsystem (a) in die scharf nach vorn gebündelte Verteilung im Laborsystem (b)

# Synchrotronstrahlung



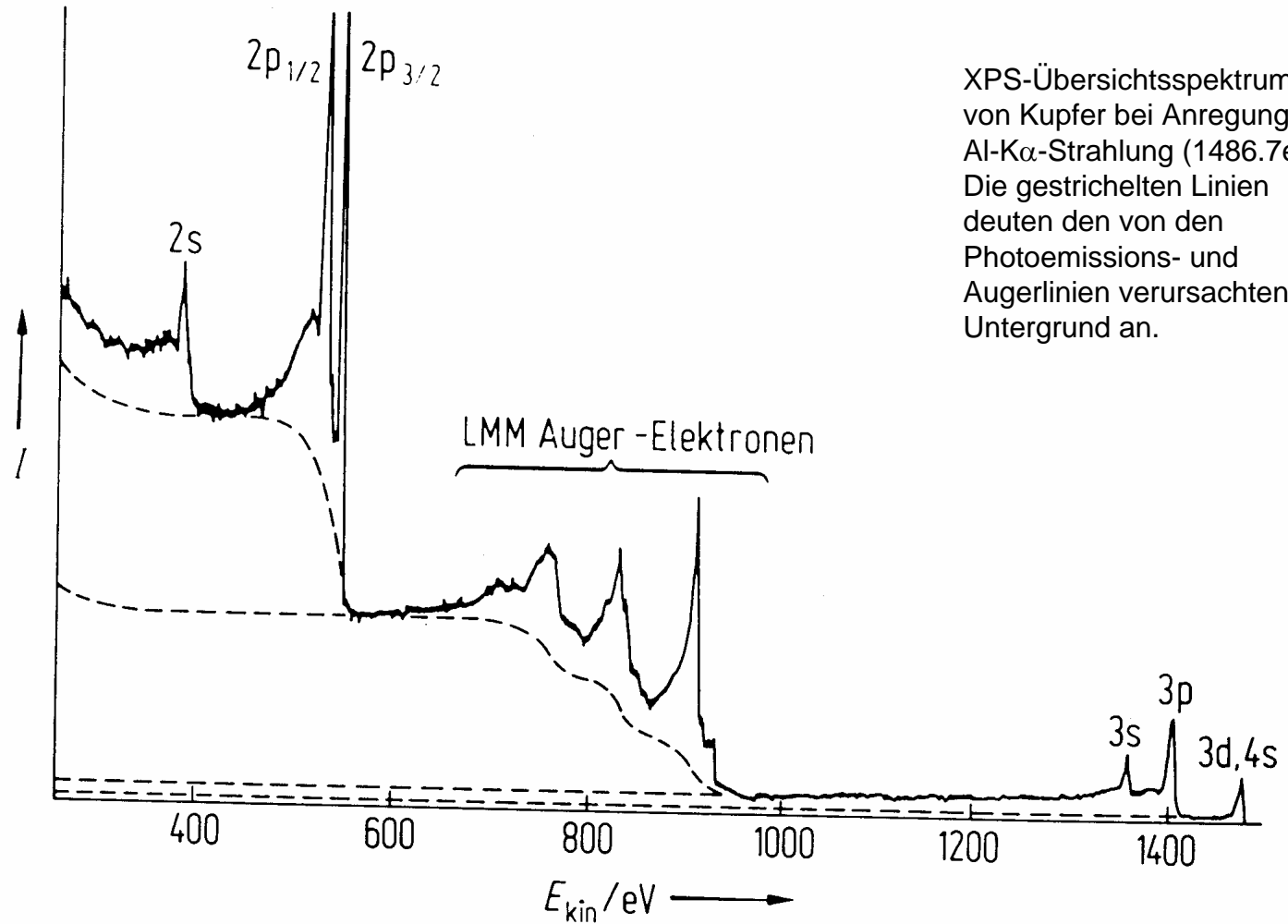
# Synchrotronstrahlungsquellen





## Beispiel 1

# Kupfer



XPS-Übersichtsspektrum von Kupfer bei Anregung mit Al-K $\alpha$ -Strahlung (1486.7eV). Die gestrichelten Linien deuten den von den Photoemissions- und Augerlinien verursachten Untergrund an.

## Beispiel 2

# C 1s - Chemical shift

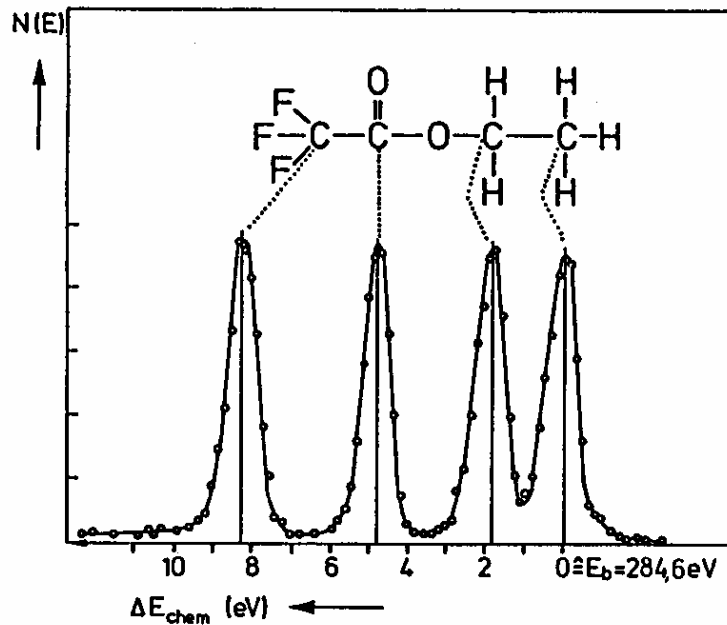


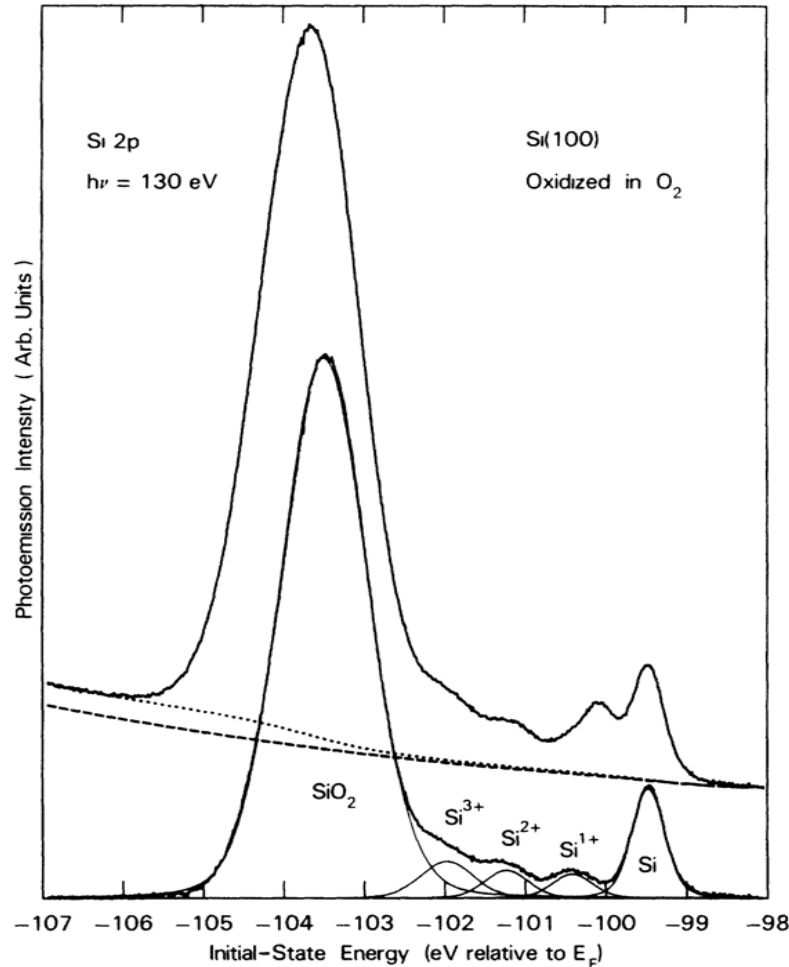
Abb. 4.5.2

Chemische Verschiebung der Kohlenstoff-1s-Rumpfniveaus von den verschiedenen Kohlenstoffatomen im Ethylfluoroacetatmolekül. Im oberen Teil des Bildes ist die Molekülstruktur und die Zuordnung zu den C1s-Emissionspeaks im darunterliegenden XPS-Spektrum gezeigt [Sie 67X]. Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  wurde auf die Bindungsenergie  $E_b = 284,6 \text{ eV}$  von Kohlenstoff in einer kovalenten C-H-Umgebung bezogen. Erhöhte Bindungsenergien ( $\Delta E_{\text{chem}} > 0$ ) treten dadurch auf, daß elektronegative Nachbaratome (O,F) Elektronenladung partiell vom Kohlenstoff abziehen.

## Beispiel 3

# Oxidationszustände von Si – Chemical shift

Photoemissionsspektren der Si-2p-Rumpfniveaus nach Anregung einer Si(111)-Oberfläche mit  $h\nu=130\text{eV}$ . Die obere Kurve zeigt die Rohdaten, die untere Kurve die Si  $2p_{3/2}$ -Emission nach Abzug des Untergrundes (gepunktete Linie) und der Si  $2p_{1/2}$ -Emission. Nach Wechselwirkung mit Sauerstoff treten charakteristische chemische Verschiebungen auf, die unterschiedlichen Oxidationsstufen von Si in der Nahordnung zugeordnet werden können.

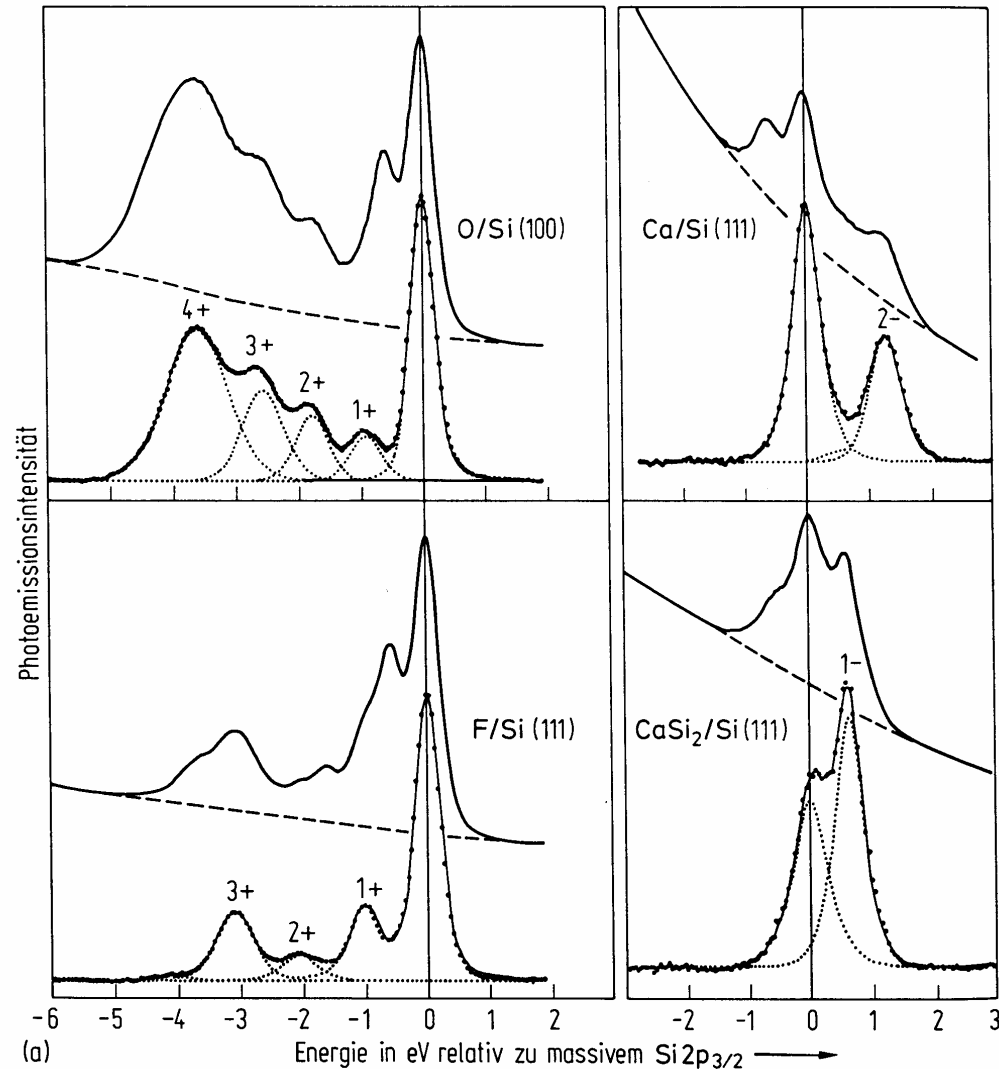


**Oxidation über**  
 $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\Delta E=0.9\text{eV}$   
 $\text{SiO}$ ,  $\Delta E=1.6\text{eV}$   
 $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\Delta E=2.4\text{eV}$   
 $\text{SiO}_2$ ,  $\Delta E=3.6\text{eV}$

## Beispiel 4

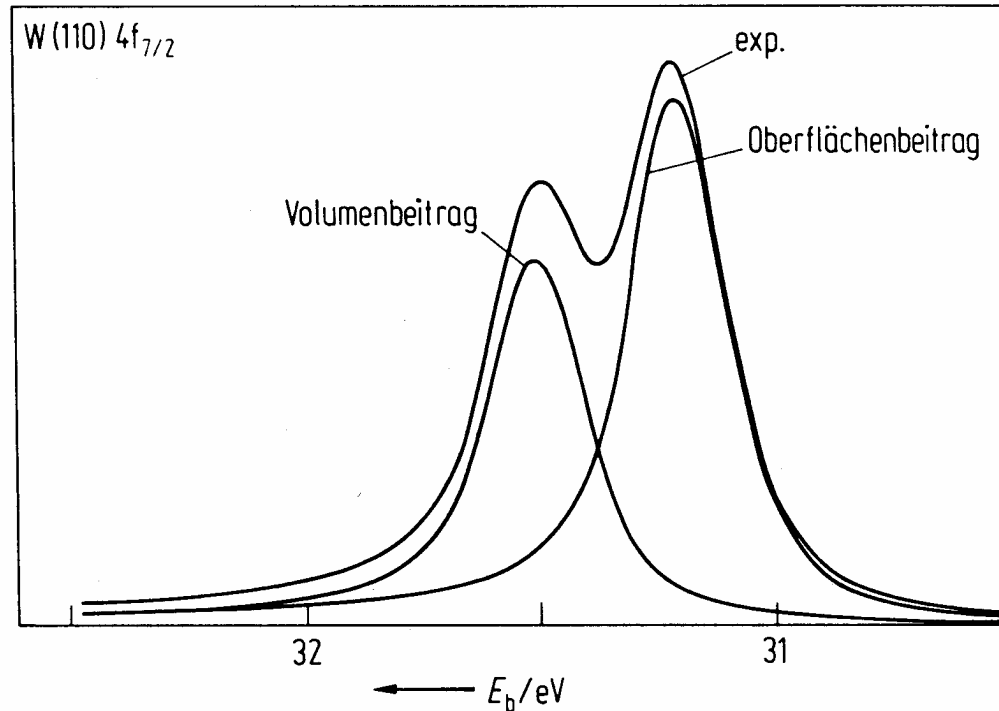
# Si – Chemical shift

Ein Beitrag zur chemischen Verschiebung lässt sich als Resultat eines Transfers von Valenzelektronen zum Liganden (oder vom Liganden weg) verstehen: Zieht ein elektronegativer Ligand Ladung an sich, so ändert sich das Potenzial des Atoms, das die Ladung zur Verfügung stellt. Es kostet dann mehr Energie, um ein Elektron von diesem Atom zu lösen. Auf ähnliche Weise bewirkt ein elektropositiver Ligand eine Verringerung der Rumpfniveau-Bindungsenergie.



## W 4f – Surface core level shift Oberflächeninduzierte Rumpfniveaushift

Atome direkt an der Festkörperoberfläche haben weniger Nachbarn als Atome im Innern. Dies führt dazu, dass die Bindungsenergien der Rumpfelektronen anders sind als für ein Atom im Volumen des Festkörpers. Ändert man die Photonenenergie, ändert sich das Intensitätsverhältnis beider Linien. Berücksichtigt man die durch die unterschiedliche kinetische Energie bestimmte Austrittstiefe der Photoelektronen, so kann die Linie mit der kleineren Bindungsenergie der Emission aus der obersten Atomlage zugeordnet werden.



## Beispiel 6

# Bsp. Relaxation in H<sub>2</sub>

Das Photoelektron nimmt die Relaxationsenergie des Gesamtsystems auf und kann so mit höherer kinetischer Energie emittiert werden.

$$E_{b,eff} = E_b(Atom) - \Delta E_{r,int}$$

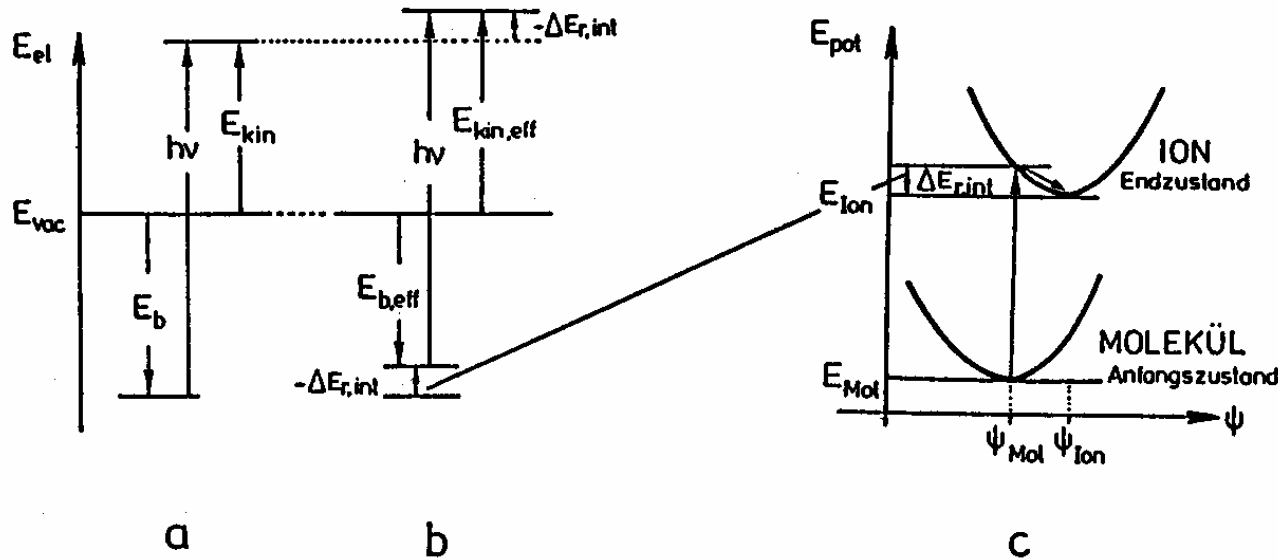


Abb. 4.5.5

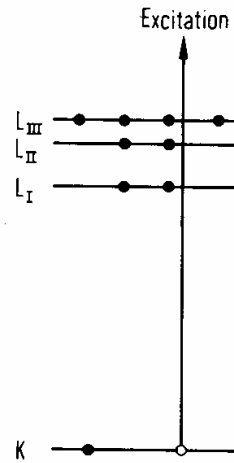
Relaxationseffekte und das Einteilchenbild der Photoemission am Beispiel des H<sub>2</sub>-Moleküls. Nähere Details sind im Text beschrieben.  $E_{Mol}$  und  $E_{Ion}$  sind die elektronischen Grundzustände von H<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

# Auger-Prozess



Pierre Auger,

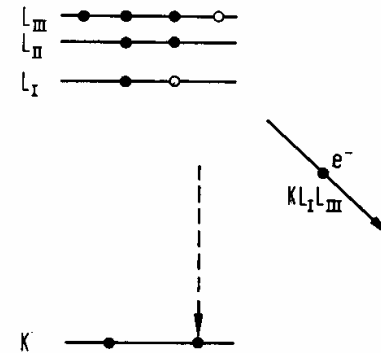
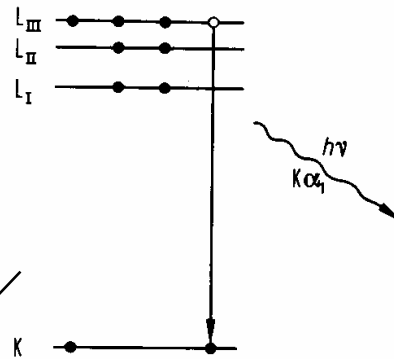
J. Phys. Radium 6, 205 1925



De-Excitation

X-Ray

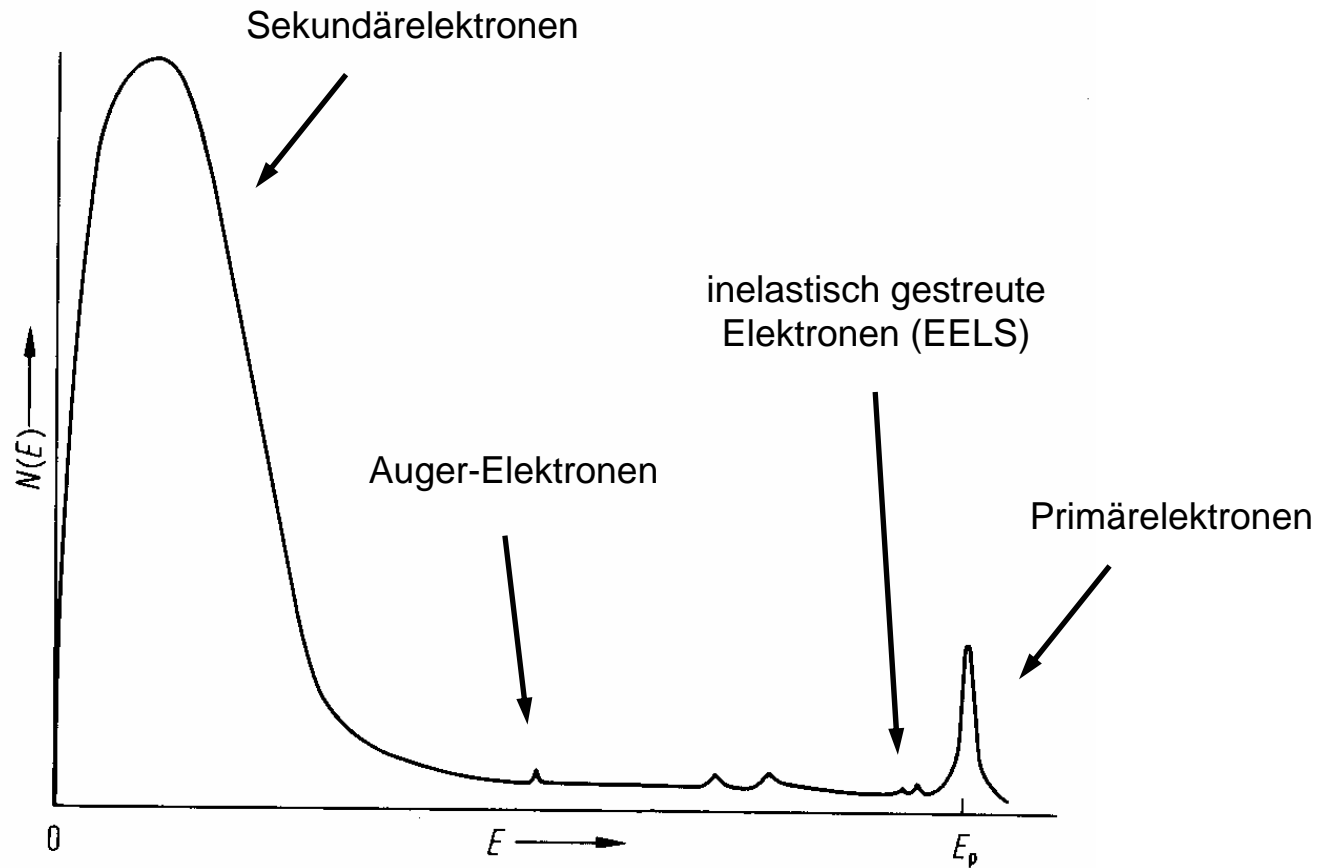
Auger



Energy Dispersive X-Ray Analysis EDX

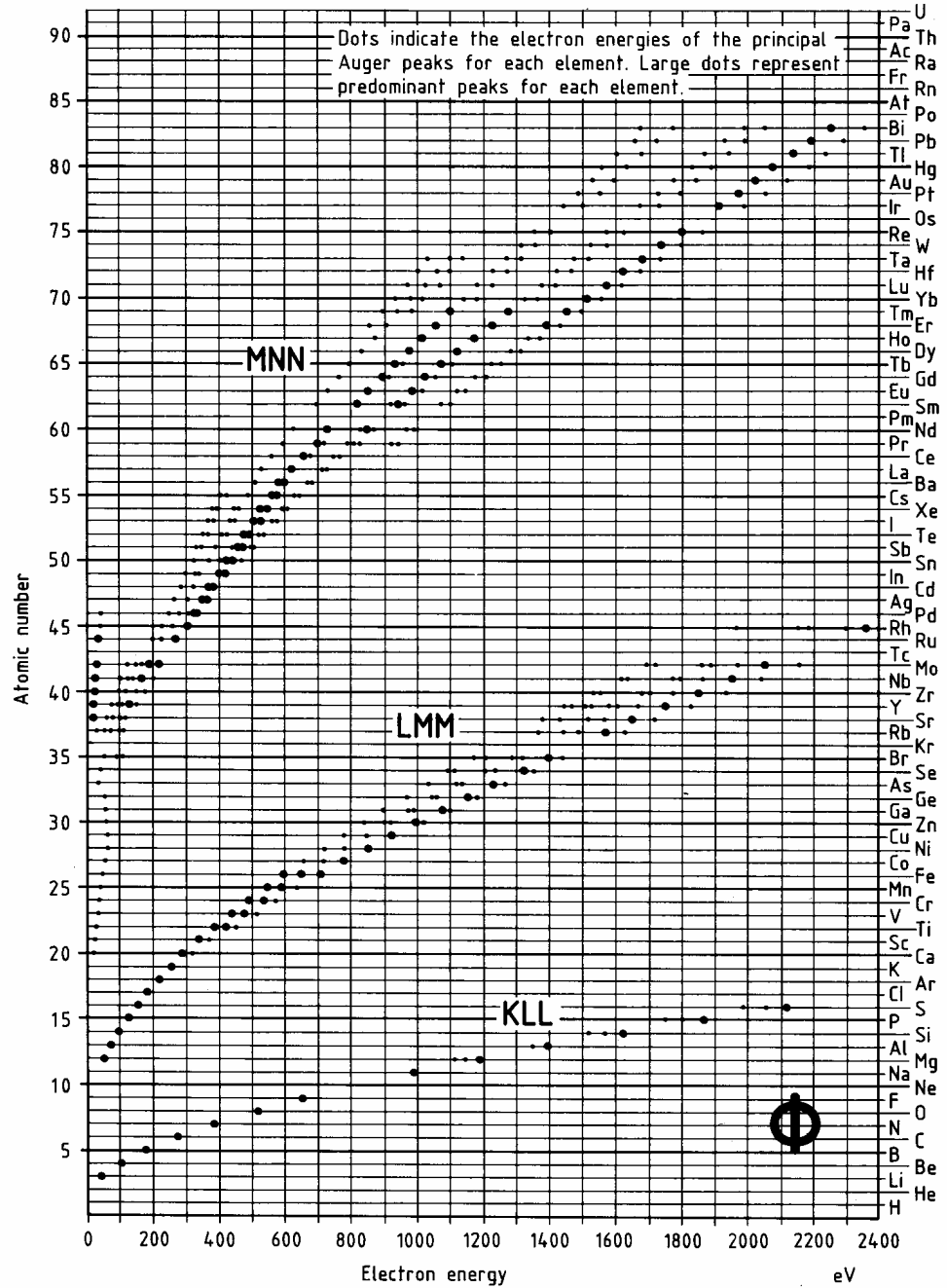
Auger Electron Spectroscopy AES

# Spektrum rückgestreuter Elektronen

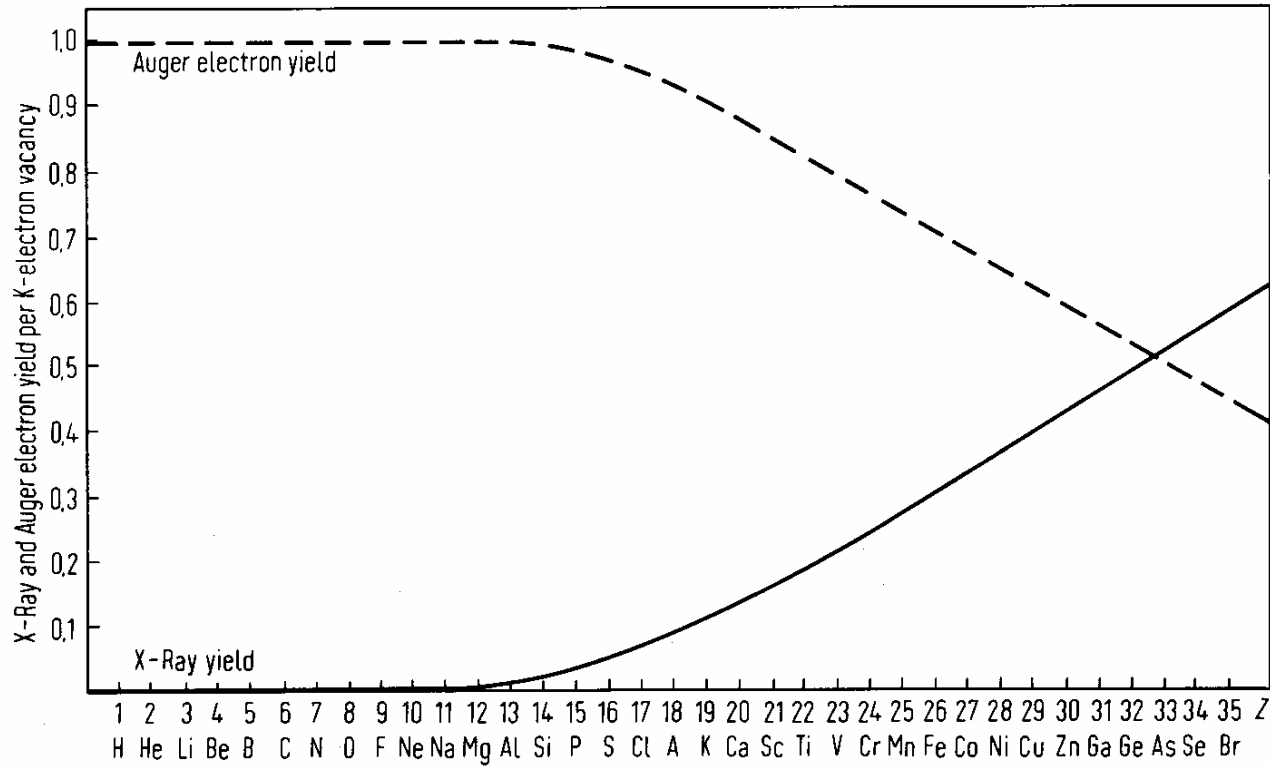




# Auger-Energien



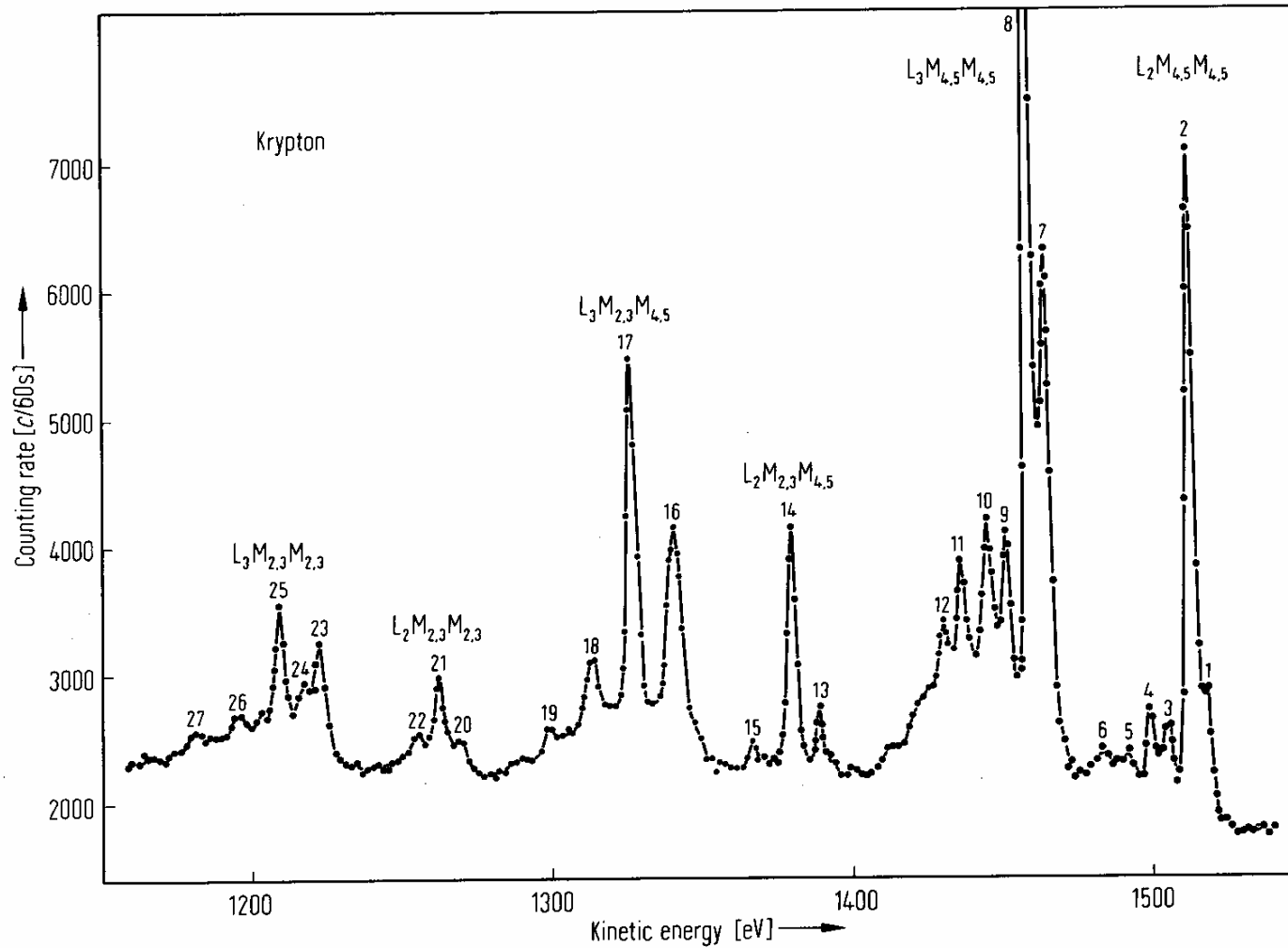
# Augerausbeute vs. Röntgenemission



Auger-Elektronen- und Röntgen-Ausbeute pro K-Schalen-Vakanz

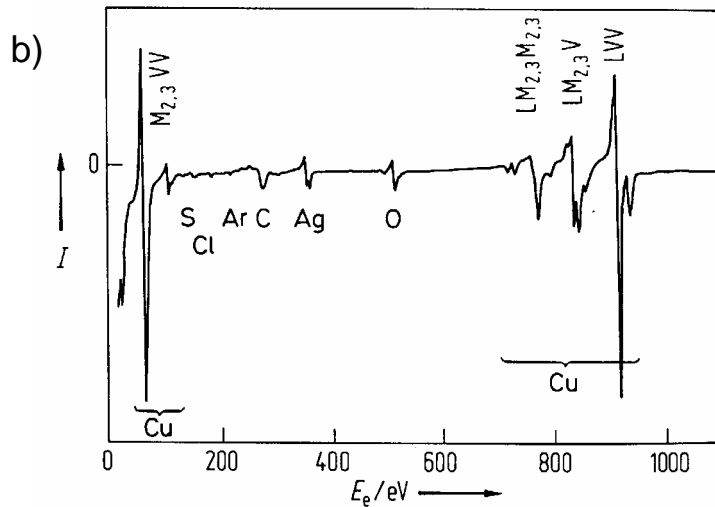
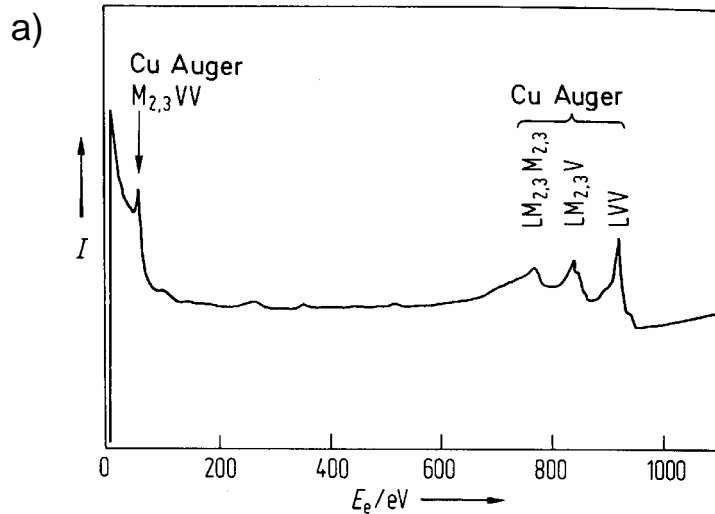
# Beispiel 1

# Bsp. Krypton



## Beispiel 2

## Bsp. Kupfer



Auger-Spektrum (a) und differenziertes Auger-Spektrum (b) von verunreinigtem Kupfer. Im differenzierten Spektrum sind die schwachen Auger-Übergänge der kontaminierenden Atomsorten sehr viel besser zu erkennen.

# Fe / W(110) – Analyse des Wachstumsmodus

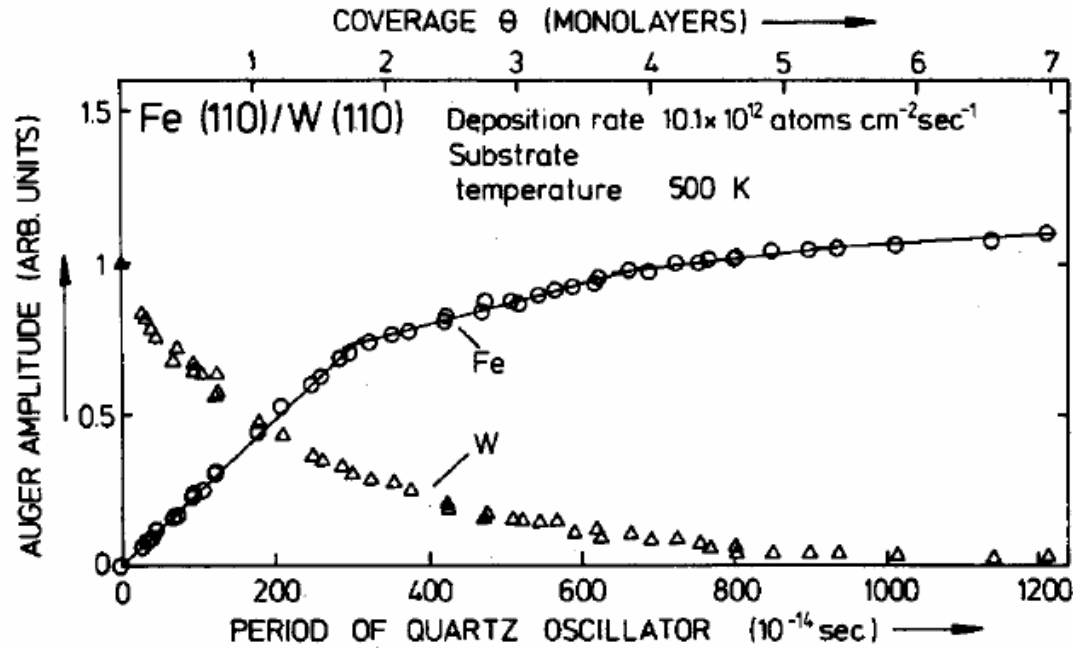
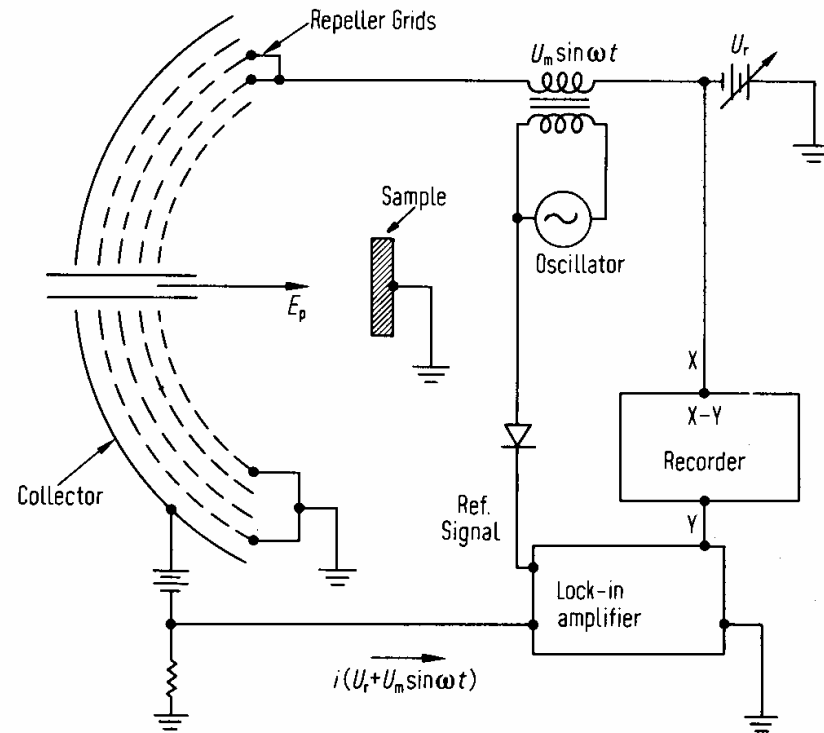


Fig. 1. Auger amplitudes of the W(110) substrate (160/169 eV) and of the Fe film (47 eV), as a function of the change in the period of a quartz oscillator monitor, working at 10 MHz. For the Fe amplitude a least squares deviation fit by a polygon of 4 linear sections is included. The coverage  $\theta$  is normalized by one monolayer of bulk Fe(110). The films were prepared with a rate of  $5.7 \times 10^{12} \text{ atoms cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  at  $T=500 \text{ K}$ .

Frank – van der Merwe – Wachstumsmodus,  
d.h. lagenweises Wachstum

# Retarding Field Analyzer (RFA)



# Retarding Field Analyzer (RFA)

Die negative Gegenspannung wird kontinuierlich variiert. Alle Elektronen, die eine höhere kinetische Energie als das Gegenfeld besitzen, werden nachgewiesen (Hochpass):

$$i(U_r) \propto \int_{eU}^{\infty} N(E) dE$$

Die Verteilung der von der Probe emittierten Elektronen kann durch Differentiation erhalten werden:

$$\frac{di(U_r)}{dU_r} \propto N(E)$$

Diese Operation kann elektronisch ausgeführt werden. Dazu wird eine Modulationsspannung  $U_M \sin \omega t$  auf die Gegenspannung aufgeprägt. Der Kollektorstrom  $i(U_r + U_M \sin \omega t)$  kann dann in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$i(U_r + U_M \sin \omega t) = i(U_r) + i'(U_r) \cdot U_m \sin \omega t + \frac{i''(U_r)}{2!} \cdot U_m^2 \sin^2 \omega t + \dots$$

# Retarding Field Analyzer (RFA)

Das Signal, das mit einem Lock-In-Verstärker mit der Frequenz  $\omega$  gemessen werden kann, ist

$$A(\omega) = U_m \cdot i'(U_r) + \frac{U_m^3}{3!} \cdot i'''(U_r) + \dots$$

Damit ist, wenn  $U_m$  klein ist, die Komponente des Kollektorstromes mit der Frequenz  $\omega$  proportional zu  $i'(U_r)$  und damit proportional zu  $N(E)$ .

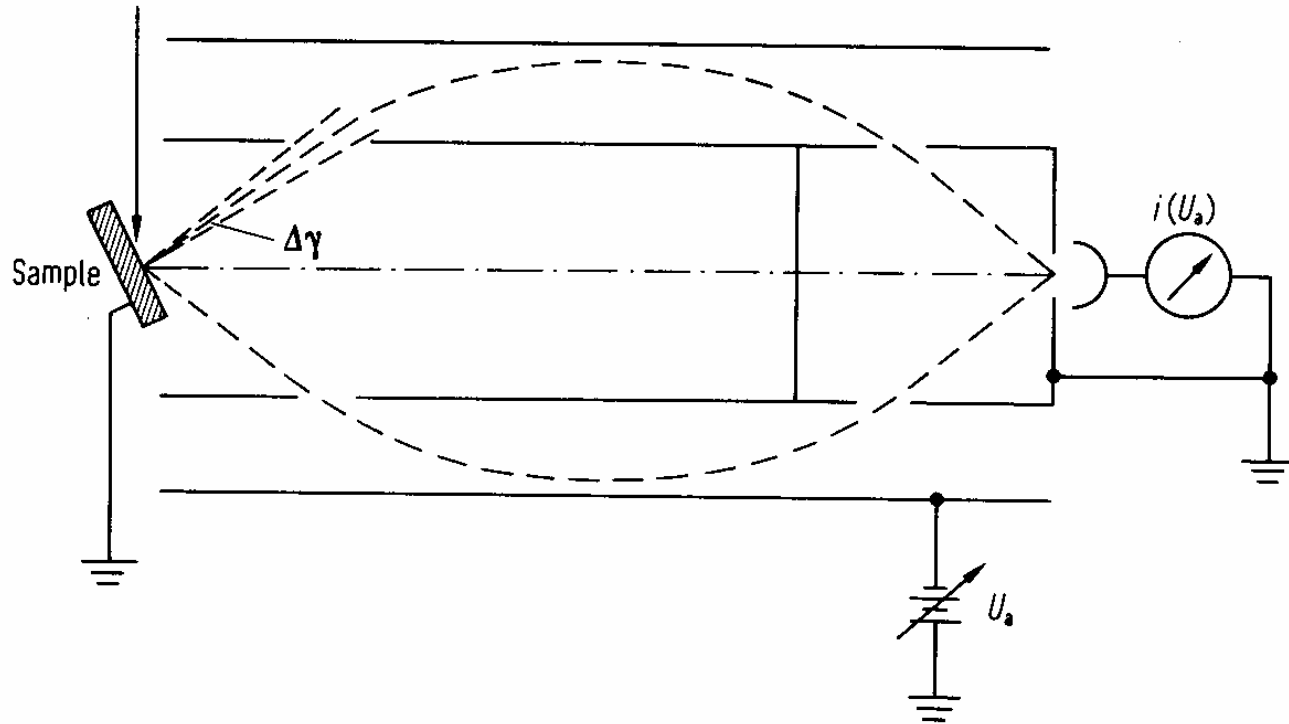
Augerelektronenspektren werden üblicherweise nicht als Elektronenverteilung  $N(E)$ , sondern als deren erste Ableitung dargestellt und katalogisiert. Dies entspricht bei der Messung mit einem Gegenfeldanalysator der zweiten Ableitung des Kollektorstromes  $i''(U_r)$ . Mit  $\sin^2 \omega t = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\omega t)$  ergibt sich,

$$A(2\omega) = \frac{U_m^2}{2!} \cdot i''(U_r) + \dots$$

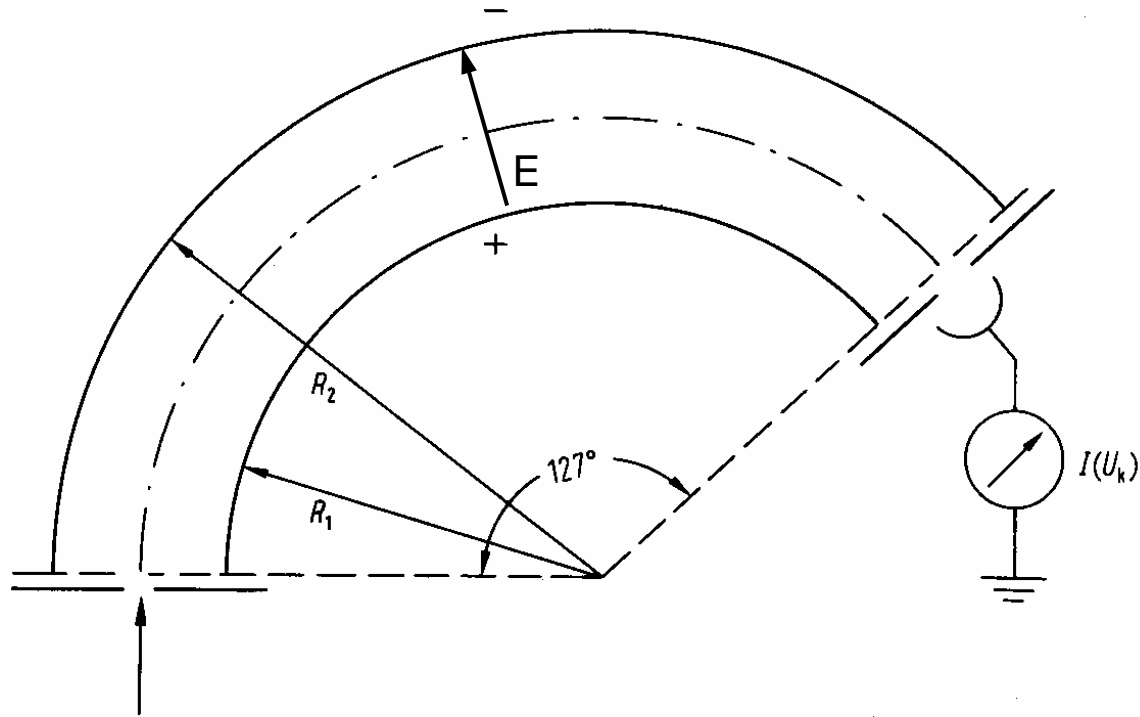
Mit einem Lock-In-Verstärker kann die Komponente des Stromes mit der Frequenz  $2\omega$  gemessen werden, die damit proportional zu  $dN(E)/dE$  ist.



# Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)



# 127° Analyzer



# 127° Analyzer

Die Passenergie für Elektronen auf der Sollbahn ist durch die Balance zwischen Zentrifugal- und elektrostatischer Kraft bestimmt. Das elektrostatische Feld  $\mathcal{E}$  ist ein logarithmisches radiales Feld

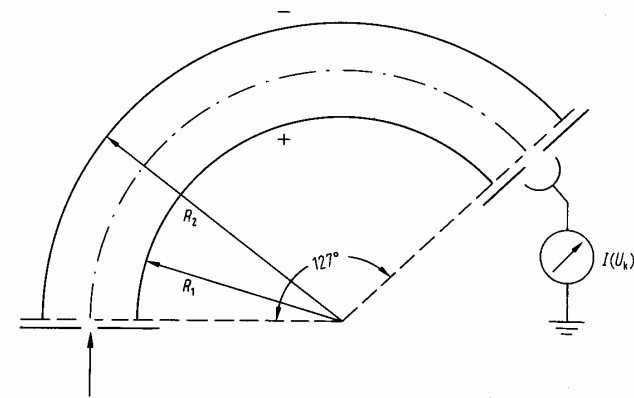
$$\mathcal{E} = -\frac{U}{r \ln(R_2/R_1)}$$

mit  $R_1$  und  $R_2$  als inneren und äußeren Radius der Zylindersektoren.  $r$  ist der Radiusvektor zu einem beliebigen Aufpunkt des Feldes,  $r_0$  und  $v_0$  sind der Radiusvektor und die Tangentialgeschwindigkeit auf der Sollbahn; für sie gilt:

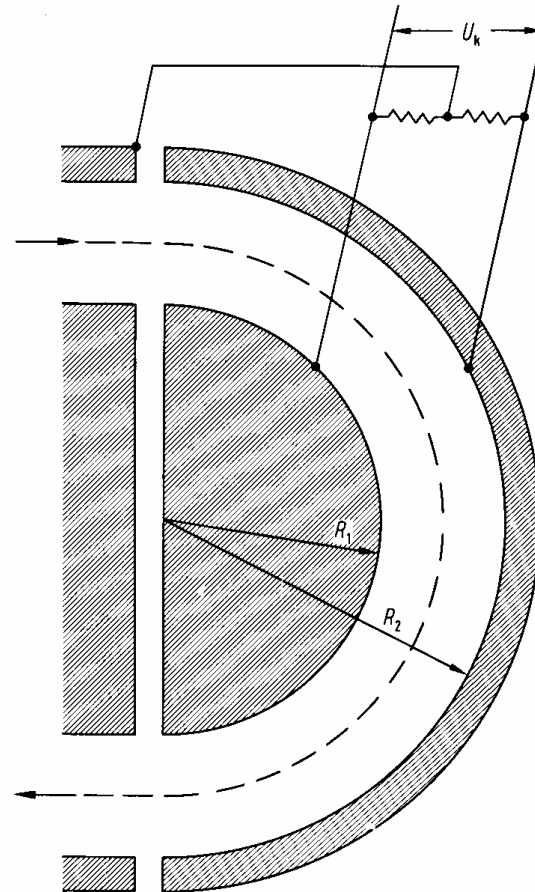
$$\frac{mv_0^2}{r_0} = -e\mathcal{E} = \frac{eU}{r_0 \ln(R_2/R_1)}$$

Damit ergibt sich für die Passenergie

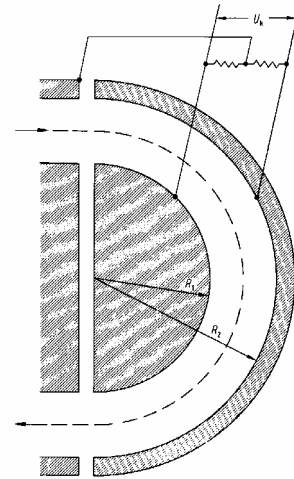
$$E_0 = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{eU}{\ln(R_2/R_1)}$$



# Concentric Hemisphere Analyzer (CHA)



# Concentric Hemisphere Analyzer (CHA)



Das elektrische Feld  $\mathcal{E}$  einer geladenenen Kugel hängt quadratisch vom Radius  $r$  ab:

$$\mathcal{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Für die Potenzialdifferenz zwischen innerer und äußerer Kugel ergibt sich damit:

$$U = \int_{R_1}^{R_2} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{R_2 - R_1}{R_1 R_2}.$$

Die Sollbahn ist durch die Balance zwischen Zentrifugal- und elektrostatischer Kraft bestimmt:

$$\frac{mv_0^2}{r_0} = -e\mathcal{E} = \frac{eU}{r_0^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}$$

Für die Passenergie ergibt sich damit:

$$E_0 = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{eU}{2r_0} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} = \frac{eU}{2 \frac{R_1 + R_2}{2}} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} = eU \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} = \frac{eU}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}}$$