

Oberflächenphysik

1 Herstellung von OF

Probepreparation vor dem UHV:

- Züchtung eines Einkristalls:
Erstarren einer Schmelze (Si, GaAs, Metalle)
Kondensation aus Gasphase: CdS, SiC
Ausscheiden aus übersättigter Lösung: NaCl, GaAs, SiO₂
- Ausrichtung des Kristalls:
Laue Rückstreuung, besser: Bragg-Reflexion mit Goniometer
- Schneiden:
Hart: Diamantbesetzte Trennscheibe, Weich: Funkenerosion
- Schleifen: mehrfach mit Diamantpaste, anschließend Elektropolitur (weiche Kristalle)

Probepreparation im UHV:

- Spalten: mechanisches Schlagen (Si, GaAs, ZnO)
- Chemische Reaktion:
Absättigung von dangling bonds durch Adatome wie H, O
- Sputtern (Ionenbeschuss) bei Metallen:
Ar⁺, ca. 500 eV-3000 eV, amorphe OF
- Heizen (Tempern, Annealen, Flashen):
Direktstromheizen oder Strahlungsheizen, Ausheilen von Defekten (Annealen), Änderung der OF-Stöchiometrie (Tempern).

2 Geometrische Struktur von OF

Relaxation: Änderung vertikaler Lagenabstände

Rekonstruktion: Änderung der lateralen Translationssymmetrie (displaziv, bindungsbrechend, bindungsformend)

Defekte: Dichte: $n \sim \exp(-E_{\text{Def}}/k_B T)$

Punktdefekte: Adatome, Vacancy, Kink, Ad-dimer, Dotierung

Ausgedehnte Defekte: Stufenkanten, Korngrenzen, Schraubenversetzungen, Inseln

Adsorbat-Überstrukturen:

Notation nach Wood: $S(hkl) - (p \times q)R\alpha - A$

Längenverhältnisse $p = |a_1|/|s_1|, q = |a_2|/|s_2|$, Winkel α

kommensurabel: \exists gemeinsame Überstruktur für Adsorbat und Substrat

$$\text{Epitaxiematrix: } \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_1 \\ \mathbf{s}_2 \end{pmatrix}$$

3 Prozesse an Oberflächen

$$\text{Adsorption: } \frac{d\theta}{dt} = \frac{p_A}{n \cdot \sqrt{2\pi m k_B T}} S(\theta) \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

θ - relative Bedeckung, $S(\theta)$ - sticking coefficient

n - Flächendichte der Adsorptionsplätze

p_A - Partialdruck, T - Gastemperatur

E_A - Aktivierungsbarriere

- Adsorption eines Atoms: ohne Barriere ($E_A \approx 0$) in niedrigsten Energiezustand, dissipative Prozesse notwendig sonst Reflexion von OF
- Adsorption eines Moleküls (O_2, H_2): Ausbildung einer Barriere E_A zwischen physisorbierten und chemisorbierten Zustand
- Physisorbierter Zustand: Van der Waals Wechselwirkungen
- Chemisorbierter Zustand: chemische Wechselwirkung mit Elektronenzuständen, Verbreiterung von Energieniveaus in OF-Nähe, teilweise Entleerung bis zur Fermienergie

$$\text{Desorption: } \frac{d\theta}{dt} = -v_{\text{Des}} \cdot \theta^q \exp\left(-\frac{E_{\text{Des}}}{k_B T}\right)$$

v_{Des} - Attempt frequency des Adsorbatteilchens $\sim 10^{13}$ Hz

T - Temperatur, $E_{\text{Des}} = E_A + E_B$ - Desorptionsenergie

θ^q - q-Absorbate desorbieren gemeinsam als Molekül

Diffusion: Barriere $E_D \approx 40$ meV

Ostwald Theorie: größere Inseln wachsen, kleinere schrumpfen:

$A_{\text{Insel}}(t) \sim (t_0 - t)^\alpha$ (Oberflächenminimierung, Volumenmaximierung)

attachment-limited decay ($\kappa_{\text{Diff}} \gg \kappa_{\text{AD}}$) liefert $\alpha = 1$

diffusion-limited decay ($\kappa_{\text{Diff}} \ll \kappa_{\text{AD}}$) liefert $\alpha = 2/3$

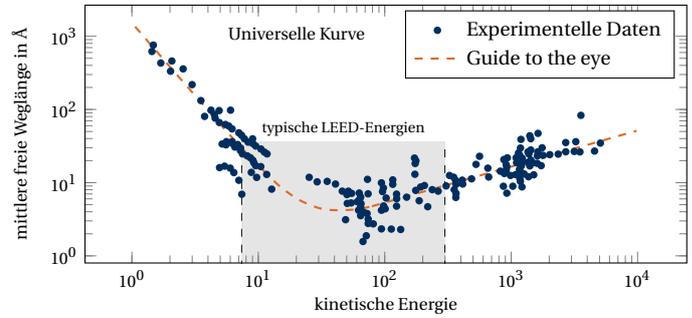
Ion Scattering Spectroscopy (ISS): Energien > 100 eV

$$\frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\cos \theta_1 + \sqrt{(M_2/M_1)^2 - \sin^2 \theta_1}}{1 + M_2/M_1} \right)^2 \quad \theta_1 = \pi/2 \quad \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}$$

Zweierstoßmodell, notwendige: Ionenquelle, Energieanalysator für Ionen, leichte Ionen (He^+) mit kleinen Energien $E_0 < 5$ eV

hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit in tieferen Lagen (oberflächenempfindlich)

4 Beugungsmethoden



Low-Energy Electron Diffraction (LEED)

Blochtheorem: Translationssymmetrische OF $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$

keine Translationsinvarianz senkrecht zur OF $\Rightarrow k_{\perp}$ nicht erhalten

Laue-Bedingung: $\Delta k_{\parallel} = \mathbf{G}_{\parallel}$, reziproke Gitterstäbe senkrecht zur Oberfläche

Experimenteller Aufbau: monochromatischer e^- -Strahl $E \approx 30-100$ eV

Metallische Gitter (Gegenspannung): Filtern inelastisch gestreuter e^- .

Nachverstärkung der Elektronen-Intensität mit MCP

Nachbeschleunigung mit ≈ 7 kV auf Leuchtschirm, (Fotographie)

SPA-LEED (Spot Profile Analysis):

kein Foto des Beugungsbildes, Detektion über Channeltron, hohe Winkelauflösung über Oktopol-Feld

Auswertung von LEED-Bildern:

Je regelmäßiger die Kristallstruktur, desto schmaler die Reflexe

kreisförmige Beugungsstruktur: makroskopische Struktur des e^- -Strahls, gleichzeitige Beugung mehrerer Rotations- und Spiegeldomänen

Gestufte Oberflächen spalten Reflexe auf, unregelmäßig verteilte Inseln erzeugen Peaks mit Untergrund

Dynamisches LEED: $I(V)$ -LEED

kontinuierliche Veränderung der Elektronenenergie \Rightarrow Spots wandern nach innen + Intensitätsvariation (größere Ewald-Kugel, kleinerer Streuwinkel)

Anwendung: Ermittlung der Lagenrelaxation, Untersuchung von Mehrfachstreuung

Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED)

Experimenteller Aufbau: Streifender Einfall des e^- -Strahls, Primärenergien 10-100 keV, Beugungsbild in Vorwärtsrichtung

Beugungsbild:

Große Ewaldkugel \Rightarrow viele Schnittpunkte mit reziproken Gitterstäben

streifender Einfall: weniger Reflexe, höhere OF-Sensitivität, streifenartige Reflexe aufgrund endlicher Breite der reziproken Gitterstäbe

Anwendung: Beobachtung des Oberflächenwachstums $\theta(t)$ durch Intensitätsoszillationen des Spiegelreflexes ((0,0) Reflex beschreibt Glattheit der Oberfläche).

Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD)

Experimenteller Aufbau: Analog zu RHEED, allerdings neutrale He-Atome (aufwendige Quelle), Detektion mittels MCP

Vorteil: Eindringtiefe He ≈ 0 , \Rightarrow sehr oberflächensensitiv, keine Aufladung der Probe \Rightarrow für Isolatoren besser geeignet

5 Elektronische Struktur von OF

OF translationssymmetrisch in 2D, keine Invarianz senkrecht zur OF $\Rightarrow k_z$ ist keine Erhaltungsgröße.

Blochtheorem: $\psi(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \cdot u(\mathbf{r})$

periodische Amplitude $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{mn}) = u(\mathbf{r})$

\Rightarrow Fourierentwicklung $u(\mathbf{r}) = \sum \mathbf{G}_{hk} u_{\mathbf{G}_{hk}}(z) \exp(i\mathbf{G}_{hk} \cdot \mathbf{r}_{\parallel})$

Elektronische Struktur der OF beschreibbar durch Projektion der Volumenbandstruktur auf die (k_x, k_y) -Ebene

Austrittsarbeit: $\Phi := E_{\text{vac}} - E_F$

Niedrigste Energiedifferenz, die ein Elektron überwinden muss, um den Festkörper zu verlassen, d. h. weit genug entfernen, damit WW mit FK vernachlässigbar klein ist und $E_{\text{kin}} = 0$.

wird beeinflusst durch elektronische Struktur des Bulks und der Oberflächenbeschaffenheit

Glühemission: Messung des thermischen Elektronenstroms

$$\text{Richardson-Dushman-Glg. } j = C \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right), \quad C = \frac{4\pi m_e k_B^2 e}{h^3}$$

Richtwerte: Cu (3,4 eV), W (4,5 eV)

Außerdem: Φ variiert für verschiedene Oberflächenorientierungen

Feldemission: Messung des Elektronenstroms bei hohen Feldstärken F

$$\text{Fowler-Nordheim-Glg. } j = C_1 \frac{|F|^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{C_2 \Phi^{3/2}}{|F|}\right)$$

C_1, C_2 - Materialparameter

Kelvin-Probe Unmittelbar oberhalb der OF oszillierende Sonde mit Kreisfrequenz ω , Kapazität C mit $Q = C \cdot U_{\text{Kontakt}}$
 Kontaktpotential $U_{\text{Kontakt}} = (\Phi_2 - \Phi_1)/e$ Austrittsarbeitdifferenz
 Messverfahren: Kompensationsspannung anlegen, damit kein Strom mehr fließt
 ⇒ bei bekanntem Φ der Sonde, lässt sich Φ der Probe bestimmen
 Anwendung: Kelvin probe force microscopy (KPFM)

Jellium Modell für Metalle

Positiver Ion-Background endet abrupt an der OF

Fourierentwicklung von Elektronenwellen mit minimaler Wellenlänge $\lambda_F = 2\pi/k_F$ bei der Fermienergie bei $T = 0\text{K}$

Elektronenverteilung: stehende Elektronenwelle $\lambda_{\text{SW}} = \pi/k_F$ mit halber Wellenlänge ⇒ Struktur ergibt Fourierdarstellung eines Rechteckpulses

⇒ Elektronischer spill-out an der Metalloberfläche, Ausbildung eines Dipolmoments, das dem Austritt der e^- entgegenwirkt

abhängig von der Elektronendichte $\frac{1}{n_e} = V = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \Rightarrow \Phi \sim n_e$

Abhängigkeit von Φ von Oberflächenstruktur und Adsorbaten

Oberflächenbeschaffenheit: Smoluchowski-Glättung

Laterale Elektronenverteilung glatter an Metalloberfläche, Elektronenumverteilung erzeugt Dipol, welcher dem spill-out Dipol entgegenwirkt ⇒ Verringerung von Φ

Adsorbate: Bildung von Ionen, Spiegelladungen, chemische Wechselwirkungen, Oberflächenzustände

Beispiel: PbPC (Molekül mit Dipol) auf Graphit, Reduktion von Φ bei Monolage, Erhöhung bei zweiter Lage, da sich die Dipole umkehren und kompensieren

Elektronische Zustände

- Volumenzustand: Freie Elektronen in Vakuum $E > E_{\text{vak}}$ und FK
- Resonanz: Freie e^- im Vakuum $E > E_{\text{vak}}$, Bandlückennähe im FK
- Evaneszenter Entzustand: $E > E_{\text{vak}}$ aber Bandlücke im FK ⇒ Evaneszenz im FK
- Oberflächenzustand $E < E_{\text{vak}}$, im FK Zustand unterhalb des Vakuumlevels und der Fermienergie, Evaneszenz in beide Richtungen ⇒ Zustand existiert nur an OF
- * Bildpotentialzustand $E < E_F < E_{\text{vac}}$
- Oberflächenresoanz: $E < E_F < E_{\text{vak}}$, Zustände erlaubt aber in Bandlückennähe
- Volumenzustand $E < E_F < E_{\text{vak}}$

Oberflächenzustände: parallel zur OF wie freie e^- ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$)

Shockley-OFZustand: Bei (111)-orientierten OF von fcc-Metallen (Ag, Au, Cu), Schnitt der Paraboloids der Energie mit Fermifläche ergibt Kreis mit Radius $k = k_F$

Bindpotentialzustände: Elektron erzeugt Spiegelladung im Metall

Potential: $V_z = E_{\text{vak}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4z}$, $E_n = E_{\text{vak}} - \frac{0,85\text{eV}}{(n+a)^2} + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*}$

dicht unterhalb der Vakuumenergie, Quantendefekt a aufgrund endlicher Eindringwahrscheinlichkeit, $a = 0 \dots 0.5$ je nach Position (oben: $a = 0$, unten: $a = 0.5$) in der Bandlücke

6 Elektronenmikroskopie - LEEM/PEEM

Low-Energy Electron Microscopy (LEEM)

Aufbau: e^- -gun: $E = 15\text{keV}$, $\Delta E \approx 0,25\text{eV}$

Magnetic prism array (MPA) lenkt e^- -Strahl ab

Abbremsen der e^- auf $< 100\text{eV}$ und Kollimation auf Probe

Abbildung des LEED-Bildes (Fourierebene) oder des Realraums möglich

Problem: begrenzte Auflösung durch Beugung, chromatische + sphärische Aberration ⇒ Korrektur chromatischer Aberration durch zweites, identisches MPA

Vorteil: Im Gegensatz zu LEED keine Elektronenkanone im Bild, Beugungsmuster skaliert nicht mit Primärenergie der Elektronen, Erhöhung der Energie vergrößert Radius der Ewald-Kugel

Nicht alle Energien möglich, da die Elektronenwellenlänge nach Bragg-Bedingung $\lambda = 2d \sin(\theta)$ nach unten begrenzt ist

Einbau von Aperturen in die Fourierebene ermöglicht das Durchlassen bestimmter Beugungsreflexe

Bright Field Imaging: Apertur wählt (00)-Spot

Rückgestreute e^- ohne lateralen Impulsübertrag, Struktureller Kontrast kann als Phasenkontrast aufgezeichnet werden: Höhendifferenz zwischen Terrassen führt zur Phasendifferenz und Interferenz, bei geeigneter Wellenlänge werden die Stufen sichtbar

Dark Field Imaging: Apertur wählt (hk)-Spot

Verkipfung der Probe statt Bewegung der Apertur (Vermeidung von Bildfehlern), es werden nur Bereiche hell abgebildet, welche die Bragg-Bedingung mit Winkel θ_{hk} erfüllen

Photoelectron Emission Microscopy (PEEM)

statt mit Elektronen wird die Probe mit UV-Photonen bestrahlt ⇒ Erzeugung von Photoelektronen mit Hg-Lampe oder Synchrotron

Kontraste durch: Topographie, chemische Zusammensetzung, Austrittsarbeit

Beispiel: PTCDA auf Ag(111), Emissionslinie der Hg-Lampe zwischen $\Phi_{\text{Ag}(111)} < \Phi_{\text{PTCDA/Ag}(111)} \Rightarrow$ Hell/Dunkel-Kontrast zwischen Substrat und Adsorbatsinseln

7 Scanning Probe Microscopy (SPM)

1981: Erfindung des STM durch Gerd Binnig (Deutschland) und Heinrich Rohrer (Schweiz) ⇒ 1986 Nobelpreis

1986: Erfindung des AFM durch Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber

Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Grundprinzip: quantenmechanischer Tunneleffekt

elektrisch leitfähige Spitze und Probe in sehr kleinem Abstand ⇒ starke Abstand-sabhängigkeit, Strom als Regelgröße für Abstand

Arbeitsweise: Spannung Spitze-Probe $V_b = 1\text{V}$, Abstand wird verringert bis gewählter Setpoint erreicht ist (typischerweise $I = 1\text{nA}$) ⇒ Scanner im Feedback, starke Variationen ΔI bei geringen Änderungen Δd

$T(E) \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(\varphi - E)}d\right)$ (Rechteckbarriere)

Der Strom hängt nicht nur vom Abstand d ab, sondern auch von der lokalen elektronischen Zustandsdichte (LDOS) von Spitze und Probe

constant current mode: $I = \text{const.}$

Höhe der Spitze z regeln, damit der Strom konstant bleibt

constant height mode: $z = \text{const.}$

z nicht regeln, Signal ist der Fehlerstrom vom Setpoint, problematisch bei unbekanntem Proben ⇒ Gefahr der Probenkollision

atomare Manipulation:

- Laterale Manipulation: Spitze über Atom positioniert, Erhöhung des Strom-Setpoints, Atom bleibt zwischen Spitze und OF gefangen und wird verschoben
- Vertikale Manipulation: Spitze über Atom positioniert, positiver Spannungspuls ⇒ Bewegung des Atoms zur Spitze und bleibt haften, Bewegung der Spitze und anschließend negativer Spannungspuls
- Anwendung:** Schaltung von asymmetrischen Adsorbat-Molekülen durch Spannungsregelung (PTCDA auf Ag(111))
- Scanning tunneling hydrogen microscopy (STHM):** Wasserstoff ins Vakuum einlassen, kleine Spannung ⇒ sehr geringer Abstand, repulsive sehr kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, deutliche Verbesserung der Auflösung

Atomic Force Microscopy (AFM)

Arbeitsweise: Dünne Spitze an Cantilever, Rückseite: Spiegelfläche

Verbiegung des Cantilevers messbar über Auslenkung eines reflektierten Laserstrahls auf 4-Quadranten-Photodiode ⇒ Umrechnung in Kraft

Abstand z verringert, bis Setpoint erreicht wird, typischerweise $F = 1\text{nN}$

AFM Spitzen:

- Cantilever aus Si: $L \approx 100\mu\text{m}$, $k \approx 3 - 30\text{nNnm}^{-1}$
- Kolibri-Sensor (length-extension resonator)
- qPlus-Sensor (tuning fork), q-Güte

Contact mode AFM: Nutzung der Anziehenden van der Waals-Kräfte, Reichweite: einige 10\AA , weiterhin noch elektrostatische und magnetische Kräfte ⇒ quasi-statische Auslenkung des Cantilevers
 bessere Höhenauflösung, wird jedoch selten benutzt, da die Probe beschädigt werden kann

Non-contact mode AFM: Cantilever zur Schwingung angeregt, Wechselwirkung mit Probenoberfläche beeinflusst Schwingung (Amplitude, Eigenfrequenz) ⇒ Amplituden-modulierter oder Frequenz-modulierter Modus

Modifizierte Spitze: Verbesserung des Kontrastes durch Spitzenmodifikation mit Adsorbatmolekülen mit einfacherer Elektronenstruktur, nicht leitfähig

- CO-Spitze durch Einlassen von CO ins UHV
- CuOx-Spitze aufgesammelt von der Probe

Scanning Tunneling Spectroscopy (STS)

I(V)-Spektroskopie: Variation der Spannung bei festgehaltener Spitze ⇒ Aufnahme des Stroms, Ableitung der elektronischen Probeneigenschaften, Sättigungsverhalten bei großen Spannungen

Beispiel: Cu-Ketten auf Cu(111), Untersuchung von Oberflächenzuständen und Quantum Confinement (unbesetzte Zustände in der Cu-Kette)

z(V)-Spektroskopie: konstant halten des Stroms und stattdessen Variation der Spitzenhöhe $z \Rightarrow$ höhere Spannungen möglich

Vor- und Nachteile von Rastersondenmethoden

Vorteile: Realraumbilder mit exzellenter lateraler Auflösung, detaillierte OF-Informationen: Einheitszelle, Symmetrie
Variable Einsatzmöglichkeiten (Luft, UHV)
Manipulation von Atomen möglich
Lokale spektroskopische Informationen (STS)
Lokale Variation der Austrittsarbeit messbar (Kelvin probe)

Nachteile: hochsensibel gegenüber mechanischen Schwingungen, elektronischen Störungen, Temperaturinstabilitäten
langsameres Messverfahren (Minuten)
sensibel auf Spitzenform (Doppelspitzen-Artefakte)

- Piezo: Hysterese \Rightarrow Bildverzerrung am Rand, unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Temperaturen
- STM: nur leitfähige Oberflächen, Faltung der LDOS von Spitze und Probe (keine topografische Messung)
- AFM: experimentell noch anspruchsvoller als STM, mit modifizierten Spitzen höhere Auflösung als im STM möglich

8 Elektronenspektroskopie

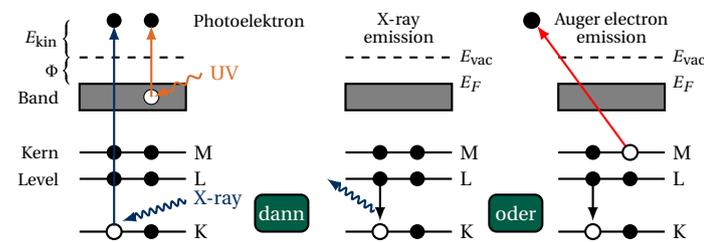
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Doppelanoden-Röntgenquelle \Rightarrow Nutzung von zwei K_{α} -Übergängen (Al, Mg)

Röntgenmonochromator: Nutzt Bragg-Bedingung zur Energieselektion $\Delta E \approx 0,3$ eV

Herauslösen eines Core-Elektrons aus dem FK: Rekombination möglich über Emission von X-rays oder Auger electron emission

für $3 < Z < 32$ dominiert Auger-Emission,
für schwerere Elemente dominiert X-ray Emission



Monochromatisierung (Vorteile): Unterdrückung von Satelliten von Übergängen mehrfach ionisierter Atome ($K_{\alpha_3}, K_{\alpha_4}$), schmalere Peaks und geringerer Untergrund an Bremsstrahlung

UV-Lichtquellen: Helium-Gasentladungslampen hoher Reinheit bei 77 K, Ausfrieren von Verunreinigungen, differentielles Pumpen der Entladungsröhre, da keine UV-durchlässigen Fenster bei hohen Photonenenergien existieren.
 \Rightarrow Probleme: Stabilität der Quelle, Emission mehrerer spektraler Linien

Synchrotron: Stark vorwärts kollimierte Emission von Strahlung variabler Energie und fester Polarisierung, allerdings sehr groß und teuer

Spektrometer zur Energieauflösung: Detektion durch Channeltrons

- Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) = 180° -Kugelsektoranalysator
- Double-Pass Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) = zweistufiger Zylinderspiegellanalysator

Interpretation der Spektren: Drei-Stufen Modell

- Photoanregung aus dem Valenzband, maximale Energie $E_{\max} = h\nu - \Phi_{\text{Probe}}$
- Transport Richtung Oberfläche: Energieverlust durch inelastische Prozesse \Rightarrow Auslösung von Sekundärelektronen
- Verlassen der Probenoberfläche, abschneiden von Elektronen mit Energie $E \leq E_{\text{vak}}$

Problem: $\Phi_{\text{Probe}} < \Phi_{\text{Detektor}}$, dann misst man eigentlich die Austrittsarbeit des Detektors: $E_{\max} = h\nu - \Phi_{\text{Detektor}}$

Lösung: Setze Probe auf negatives Potential $|eU| > |\Phi_{\text{Detektor}} - \Phi_{\text{Probe}}|$

Bestimmung der Fermikante: Vergleich der Stufenkante mit Fermi-Dirac distribution, Faltung der FDD mit Gauß Peak mit Halbwertsbreite die der Energieauflösung der Apparatur entspricht \Rightarrow Bestimmung der Energieauflösung Anpassung der Gauß-Funktion an die Messdaten.

Bestimmung der Vakuumkante: (vacuum cutoff)

Nutzung zur Bestimmung der Austrittsarbeit Φ über Verschiebung von Fermikante und vacuum cutoff.

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA):

Untersuchung von Chemischen Komponenten eines Moleküls, Ermittlung der Stöchiometrie durch Vermessung der Peakflächenverhältnisse
Weiterhin chemische Unterscheidung zwischen verschiedenen Oxidationszuständen möglich

XPS Peaks vs. Auger Peaks: zwei Anregungsenergien (Doppelanode)

Skala - kinetische Energie: Auger Peaks konstant, XPS Peaks verschieben sich

Skala - Bindungsenergie: XPS Peaks konstant (E_B konstant), Auger Peaks verschieben sich

Probleme von XPS: Auftauchen von Satelliten

Shake-up: E_{kin} des Photo- e^- teilweise an weiteres e^- übertragen, festes ΔE

Shake-off: Angeregtes e^- verlässt FK, variables $\Delta E \Rightarrow$ breiter Peak

Vor- und Nachteile von XPS

Vorteile: Schnelles Messverfahren, gutes Signal-Rausch-Verhältnis
Detektion aller Elemente möglich (schwerere besser als leichtere)
gute Ergänzung mit AES \Rightarrow komplementäre Methoden
Untersuchung chemischer Umgebung (Bindungsverhältnisse) \Rightarrow ESCA
Peakflächenanalyse \Rightarrow Stöchiometrie

Nachteile: Aufwändige Instrumente (Quelle + Monochromator + Analysator)

Hohe Flussdichte + Energie \Rightarrow Strahlenschäden

Mikroskopisches XPS zur Bildgebung schwer realisierbar

Störende Effekte: Satelliten, Surface Core level shifts, Shake-up, Shake-Off Satelliten

Auger Electron Spectroscopy (AES)

Auger-Prozess: Notation KLM

- K = ursprüngliches "core hole" (angeregt durch Photon oder Elektron)
- L = Elektron, welches das "core hole" auffüllt
- M = Elektron, welches den Festkörper verlässt

Energiebilanz: $E_{\text{kin}} = E_B(K) - E_B(L) - E_B(M) - \Phi$

Vereinfachung: Einteilchenbild ohne Relaxations- oder "final state" Effekte, Atom ist infolge des Auger-Prozess doppelt ionisiert \Rightarrow Loch-Loch Wechselwirkungen und Screening bzw. Polarisierung von Umgebungsatomen müssen berücksichtigt werden.

Auger Electron Spectroscopy:

Anregung des "core holes" mit Elektronen \Rightarrow Spektrum enthält keine PES Peaks, detektiertes Signal auf starkem Untergrund \Rightarrow Differentiation des Spektrums (numerisch oder über Lock-In Modulation)

Hohe Empfindlichkeit auf chemische Umgebung der Atomsorte (ESCA) \Rightarrow Datenbanken chemischer Substanzen zum Vergleich

Vor- und Nachteile von AES

Vorteile: Einfache und kostengünstige Instrumente (e^- -Kanone + Analysator)

Schnelles Messverfahren, gutes Signal-Rausch-Verhältnis

Detektion aller Elemente außer H und He (3-Teilchen Prozess)

Sensitivität über Primärenergie des e^- -Strahls variierbar

laterale chemische Auflösung (SAM) mit sub- μm Genauigkeit, bildgebender Modus einfacher als mit XPS

Informationen zu chemischer Umgebung \Rightarrow gute Ergänzung zu XPS

Nachteile: Auger Spektrum muss differentiell geplottet werden (hoher inelastischer Untergrund) \Rightarrow Lock-In Modulation

Einteilchenbild weniger gute Näherung als in XPS

- Informationen zu chemischen Verschiebungen verborgen
- "final state" Effekte (Loch-Loch Wechselwirkungen und Screening, bzw. Polarisierung)
- Quantitative Informationen nur mit Vergleichsmessungen

Hohe Flussdichte und Energie \Rightarrow Strahlenschäden

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

XPS: Elektron wird aus Rumpfniveau geschlagen \Rightarrow ein e^- weniger im FK

XAS: e^- energetisch auf E_F angehoben \Rightarrow elektronisch angeregter Zustand

Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS):

Untersuchung der nicht-aufgespaltenen K-Kante des (1s)-Niveaus

Anwendung: Electron Yield Detection (e^- -Emission proportional zur Röntgenabsorption); Bestimmung von Adsorbatabständen relativ zum Substrat durch Fouriertransformation des oszillierenden e^- -Yields in Kantennähe (Interferenz von e^- -Wellenfunktionen von Adsorbat und Substrat)

Analyse der Orbitalausrichtung im Molekül durch Verwendung verschiedener Einfallswinkel: stehende π -Orbitale durch flachen Einfall angeregt, liegende σ -Bindungen durch senkrechten Einfall angeregt

Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

winkelaufgelöste PES, Detektion von Azimutal- φ und Polarwinkel θ .

Erhaltung von k_{\parallel} zwischen FK und Vakuum und Energieerhaltung $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_{\text{Probe}}$, senkrechte Komponente k_{\perp} Übergang von FK und Vakuum nicht erhalten

Bestimmung der Bandstruktur über quantenmechanische Rechnungen (Fermis goldene Regel, Dipolnäherung) in einem "three-step model"

Vorteile: Direkte Informationen zu elektronischen Niveaus, direkte Vergleichbarkeit zur Theorie mit geringen Modellierungsaufwand
Polarisationsabhängigkeit + Auswahlregeln \Rightarrow Informationen zu Symmetrien
Hohe Energie- und Impulsauflösung, oberflächensensitiv

Nachteile: Erfordert saubere, atomar glatte Probenoberfläche im UHV kann nicht in Abhängigkeit von Druck oder magnetischen Feldern eingesetzt werden

Endzustand der Photoanregung + Elektronenemission: Kation \Rightarrow schlechte Vergleichbarkeit mit optischer Absorption (hier: neutraler Endzustand)