

# 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, SiO<sub>2</sub>
- 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<sup>+</sup>, 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  $\alpha$

**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

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

$\theta$  - 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

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

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

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

$\theta^q$  - 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  $\alpha = 2/3$

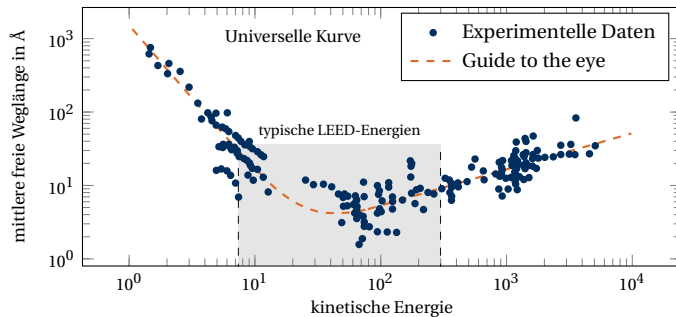
**Ion Scattering Spectroscopy (ISS):** Energien  $> 100$  eV

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

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  $\approx 7$  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  $\approx 0$ ,  $\Rightarrow$  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:  $\Phi$  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  $\omega$ , 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  $\Phi$  der Sonde, lässt sich  $\Phi$  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 $\Phi$ von Oberflächenstruktur und Adsorbaten

**Oberflächenbeschaffenheit:** Smoluchowski-Glättung

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

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

Beispiel: PbPC (Molekül mit Dipol) auf Graphit, Reduktion von  $\Phi$  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  $\theta_{hk}$  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 Adsorbatinseln

## 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  $\Delta I$  bei geringen Änderungen  $\Delta d$

$T(E) \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(\varphi - E)} d\right)$  (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  $10\text{\AA}$ , 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

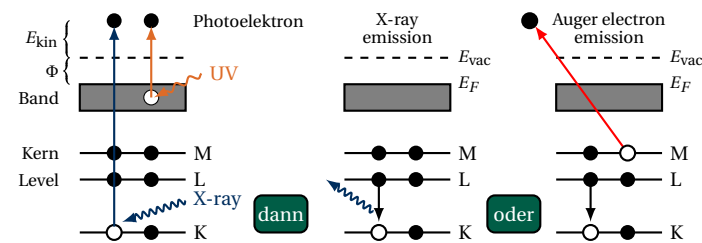
### X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Doppelanoden-Röntgenquelle  $\Rightarrow$  Nutzung von zwei  $K_{\alpha}$ -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) =  $180^\circ$ -Kugelsektoranalysator
- Double-Pass Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) = zweistufiger Zylinderspiegelanalysator

**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  $\Phi$  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:  $E_{\text{kin}}$  des Photo- $e^-$  teilweise an weiteres  $e^-$  übertragen, festes  $\Delta E$   
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- $\mu\text{m}$  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  $\pi$ -Orbitale durch flachen Einfall angeregt, liegende  $\sigma$ -Bindungen durch senkrechten Einfall angeregt

## Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

winkelaufgelöste PES, Detektion von Azimutal-  $\varphi$  und Polarwinkel  $\theta$ .

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)