

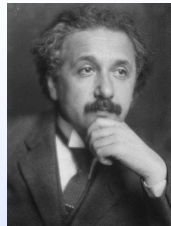
Teil 1: Photoemissionspektroskopie

1

Photoemission



Heinrich Hertz 1857 – 1894



Albert Einstein 1879 – 1955

Prozess der Photoemission
1887 – Heinrich Rudolf Hertz
1905 – Albert Einstein

Ultraviolettes Licht und electriche Entladung. 988

XIV. *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung;*
von **H. Hertz**.

(Hierzu Taf. VII Fig. 5–11.)

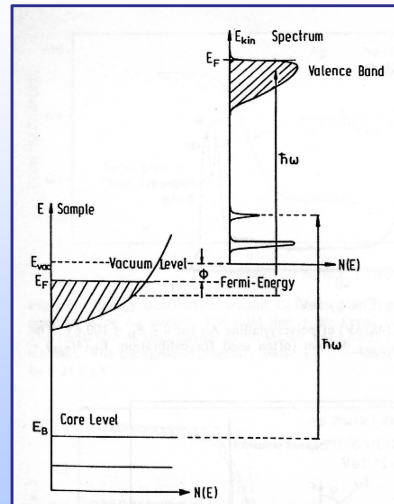
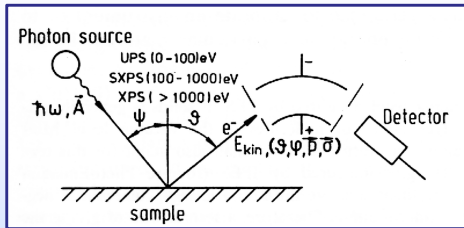
In einer Reihe von Versuchen, welche ich über die Resonanzerscheinungen zwischen sehr schnellen electricen Schwingungen angestellt und kürzlich veröffentlicht habe¹⁾, wurden durch dieselbe Entladung eines Inductoriums, also genau gleichzeitig, zwei electriche Funken erregt. Der eine derselben, der Funke *A*, war der Entladungsfunke des In-

§ 8. *Über die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Belichtung fester Körper.*

Die übliche Auffassung, daß die Energie des Lichtes kontinuierlich über den durchstrahlten Raum verteilt sei, findet bei dem Versuch, die lichtelectricen Erscheinungen zu erklären, besonders große Schwierigkeiten, welche in einer bahnbrechenden Arbeit von Hrn. Lenard dargelegt sind.²⁾

Nach der Auffassung, daß das erregende Licht aus Energiequanten von der Energie $(h\nu)$ bestehe, läßt sich die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Licht folgendermaßen auffassen. In die oberflächliche Schicht des Körpers dringen Energiequanten ein, und deren Energie verwandelt sich wenigstens zum Teil in kinetische Energie von Elektronen. Die einfachste Vorstellung ist die, daß ein Lichtquant seine ganze Energie an ein einziges Elektron abgibt; wir wollen annehmen, daß dies vorkomme. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein,

Photoemission

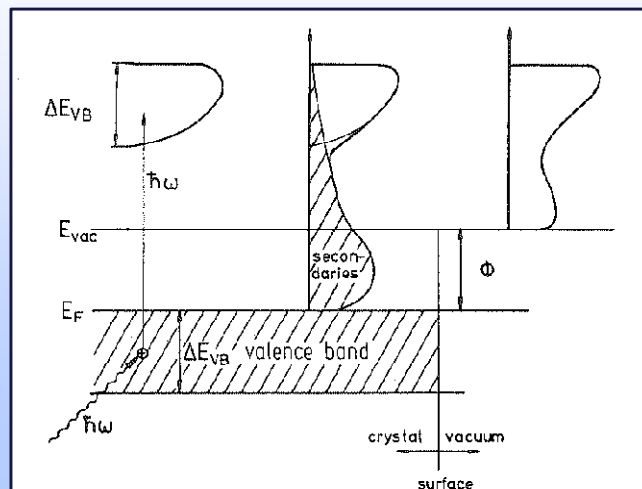


$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi$$

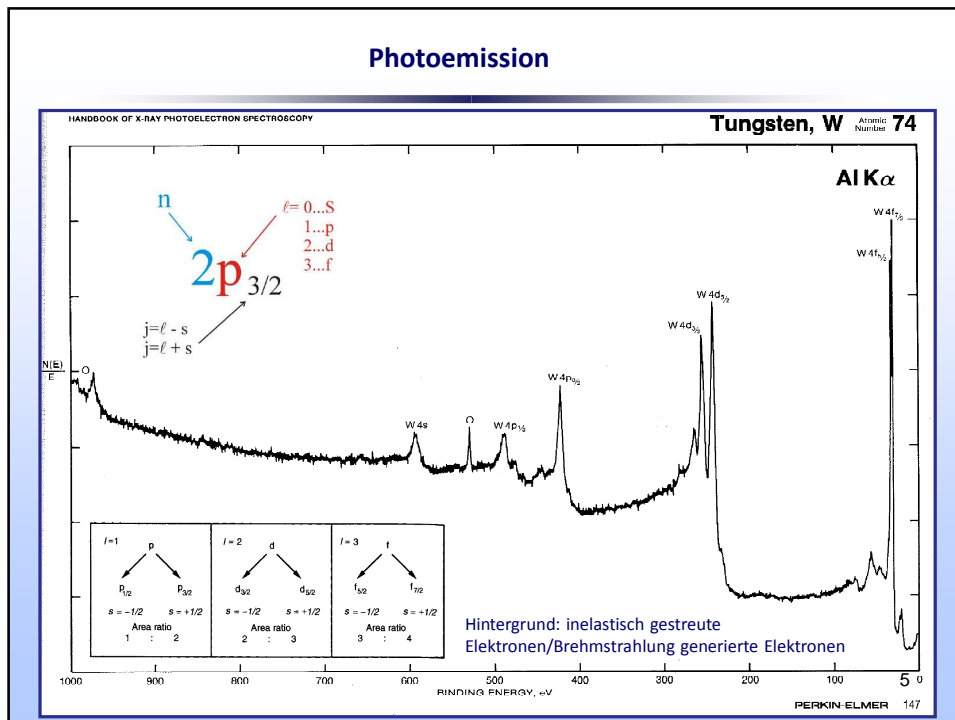
$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \phi$$

Three Step Model

1. Anregung
2. Transfer zur Oberfläche (Sekundären)
3. Emission in Vakuum



Photoemission

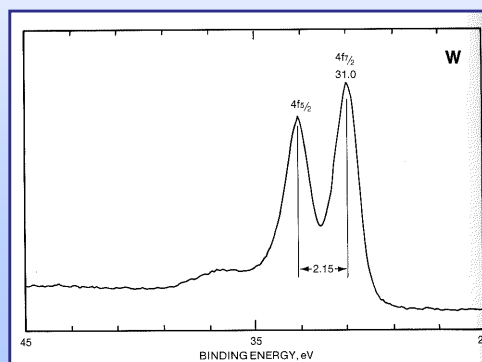


Peakbreite (FWHM)

FWHM: full-width at half-maximum of a peak

$$FWHM_{tot} = (FWHM_n^2 + FWHM_x^2 + FWHM_a^2 + FWHM_{ch}^2 + \dots)^{1/2}$$

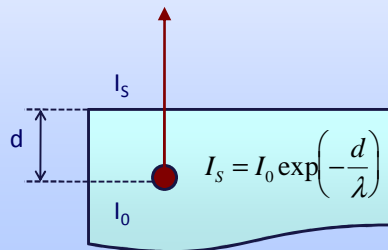
$FWHM_n$ Lebensdauer der Photoloch ($4f < 4d < 4p < 4s$)
 $FWHM_x$ Breite der X-Ray Linie
 $FWHM_a$ Analysator
 $FWHM_{ch}$ Aufladungseffekte



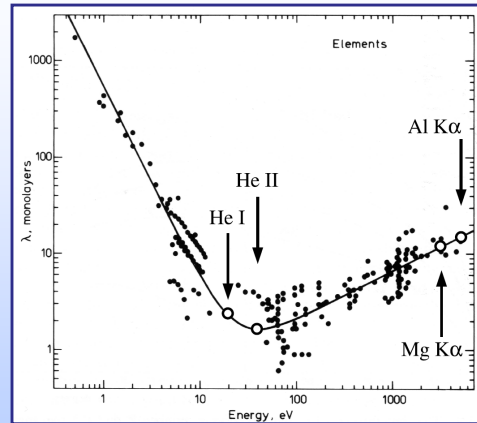
Sampling Depth

λ – Inelastic Mean Free Path of Electrons

$$\lambda^{-1} = \sqrt{3} \frac{a_0 R}{E_{kin}} r_s^{-3/2} \ln \left[\left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \frac{E_{kin} r_s^2}{R} \right]$$



• Information aus ca. 3λ



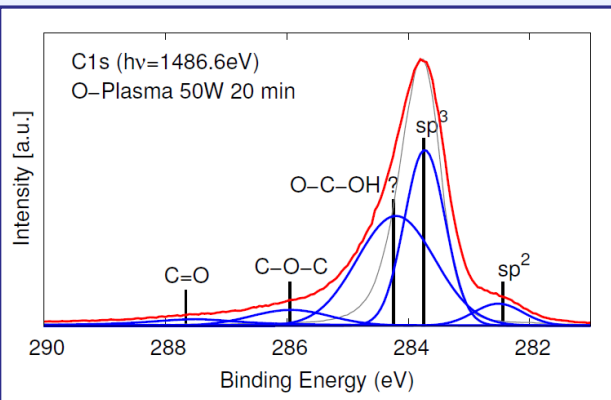
7

Chemical Shift

Änderung in Bindungsenergie wegen Änderung in chemischer Umgebung des Atoms

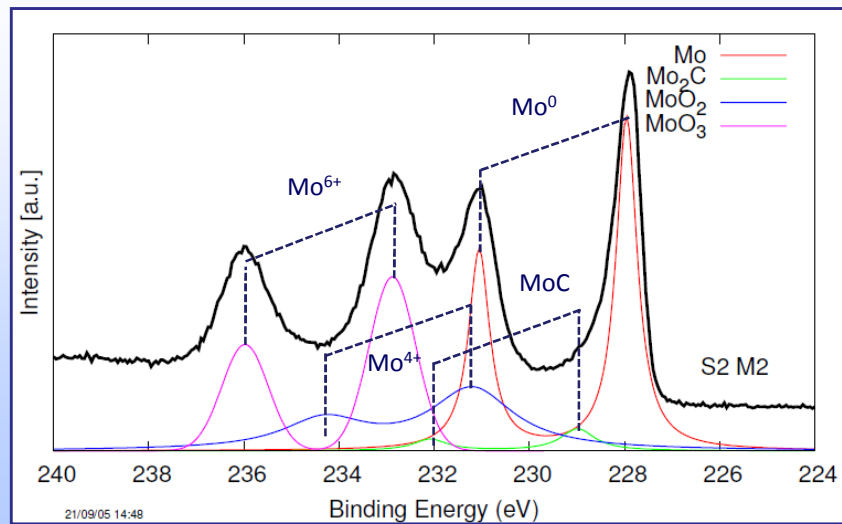
- entnehmen von Valenzelektronen → BE wird höher
- addieren von Valenzelektronen → BE wird kleiner

COMPOUND	1s BINDING ENERGY, eV
HIC	284.8
TIC	284.8
WC	284.8
S (graphite)	284.8
(CH ₄) _n	284.8
MeC ₂ H ₅	284.8
SiPh ₄	284.8
MeC ₂ H ₅ NH ₂	284.8
C(CH ₃) ₄	284.8
MeCH ₂ Cl	284.8
MeCH ₂ OH	284.8
NiCH ₃ OEt	284.8
MeCH ₂ OOCMe	284.8
CS ₂	284.8
Fe(CO) ₅	284.8
Me ₂ CO	284.8
(NH ₄) ₂ CO	284.8
C ₂ F ₄	284.8
MeCOONa	284.8
MeCOEt	284.8
MeCOOH	284.8
Ni ₂ CO ₃	284.8
NaHCO ₃	284.8
CO	284.8
CO ₂	284.8
(CH ₃) ₂ CH ₂	284.8
(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	284.8
(CH ₃) ₂ POF ₂	284.8
(CF ₃) ₂ CH ₂	284.8
(CF ₃) ₂ CH ₂ F	284.8
(CF ₃) ₂	284.8
CF ₃ COONa	284.8
CF ₃	284.8
CF ₃ CO ₂ Me	284.8
SF ₆ COEt	284.8



8

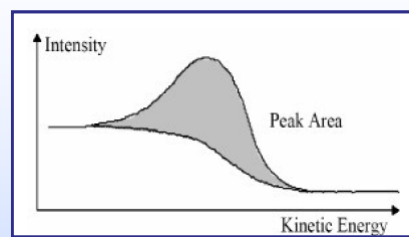
Chemical Shift



9

Quantifizierung

$$I_{ij} = n_i \sigma_{ij} \lambda K \cos(\theta)$$



- I Intensität (Fläche unter Spektrum)
- n atomische Konzentration
- σ photoelektronische cross-section (berechnet)
- λ inelastic mean free path of a photoelectron (berechnet)
- K andere Faktoren (konstant während Messungen)

10

Angle-Resolved XPS

Detektionswinkel
50°

Detektionswinkel 7°

• Erhöhung des Oberflächensensitivität durch Reduktion des Detektionswinkels

11

Angle-Resolved XPS

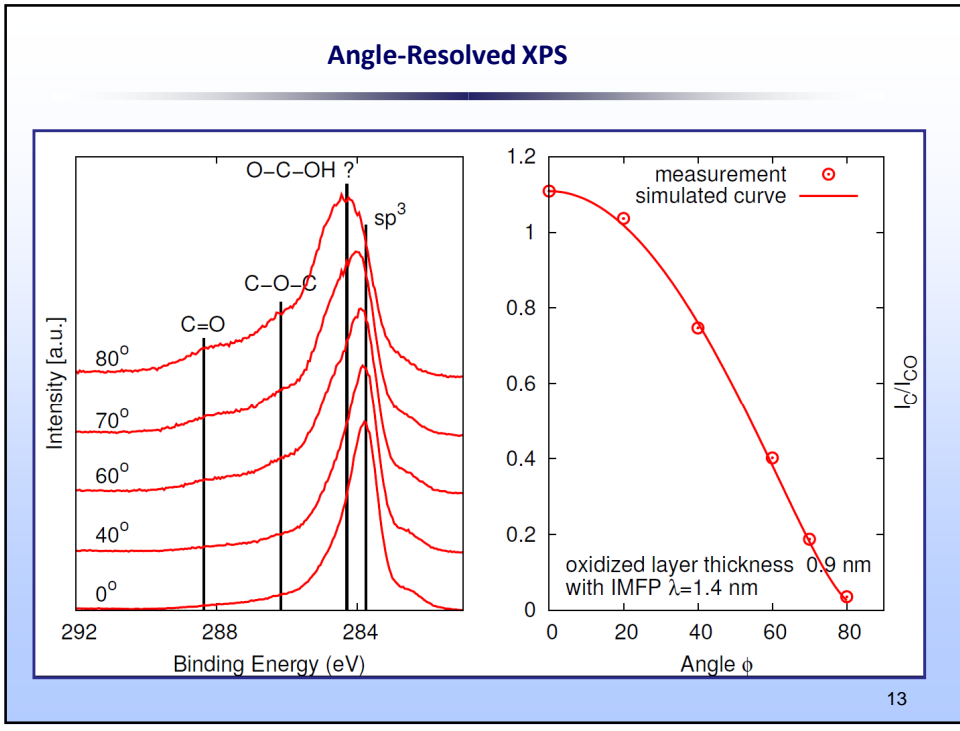
Signal von Substrat B bedeckt mit Schicht A

$$I_B = I_B^\infty (1 - \phi_A + \phi_A \exp[-d_A / \lambda_A \cos \theta])$$

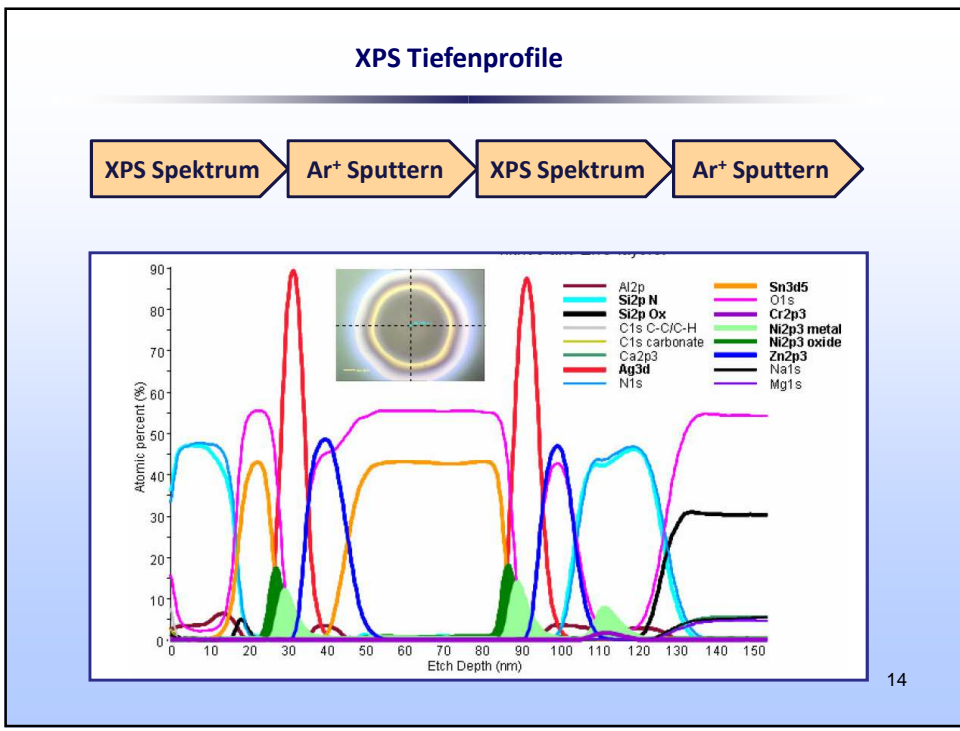
Signal von Schicht A

$$I_A = \phi_A I_A^\infty (1 - \exp[-d_A / \lambda_A \cos \theta])$$

12



13

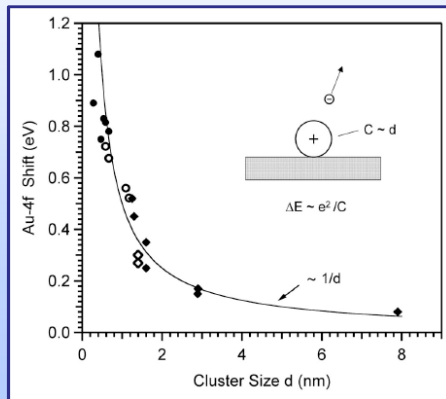


14

Untersuchung von Size-Effects mittels XPS

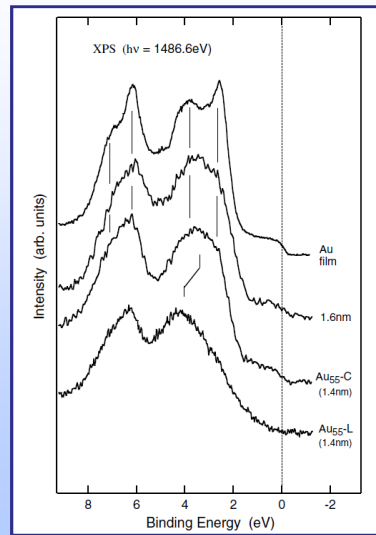
Änderung in Bindungsenergie wegen Aufladung

$$\Delta E = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



H.-G. Boyen et al in Phys. Rev. Lett. (2005) 016804.

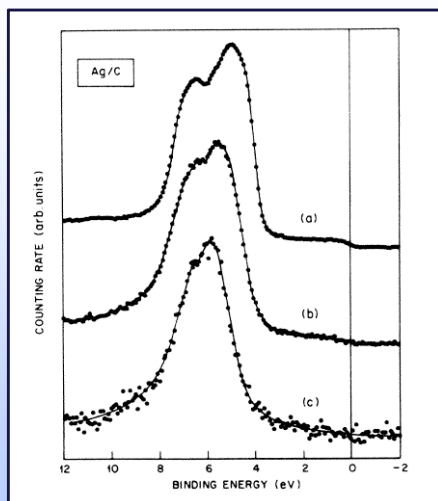
Metal-Insulator Übergang



H.-G. Boyen et al in Phys. Rev. Lett. (2001) 276401.

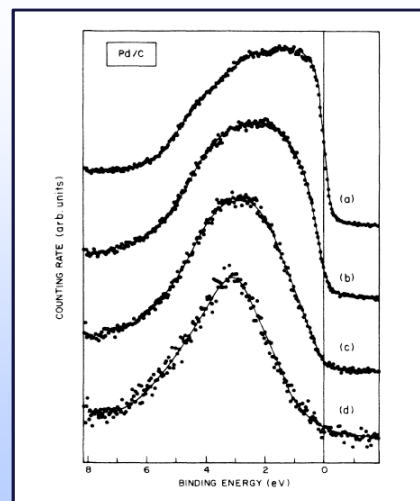
15

Untersuchung von Size-Effects mittels XPS



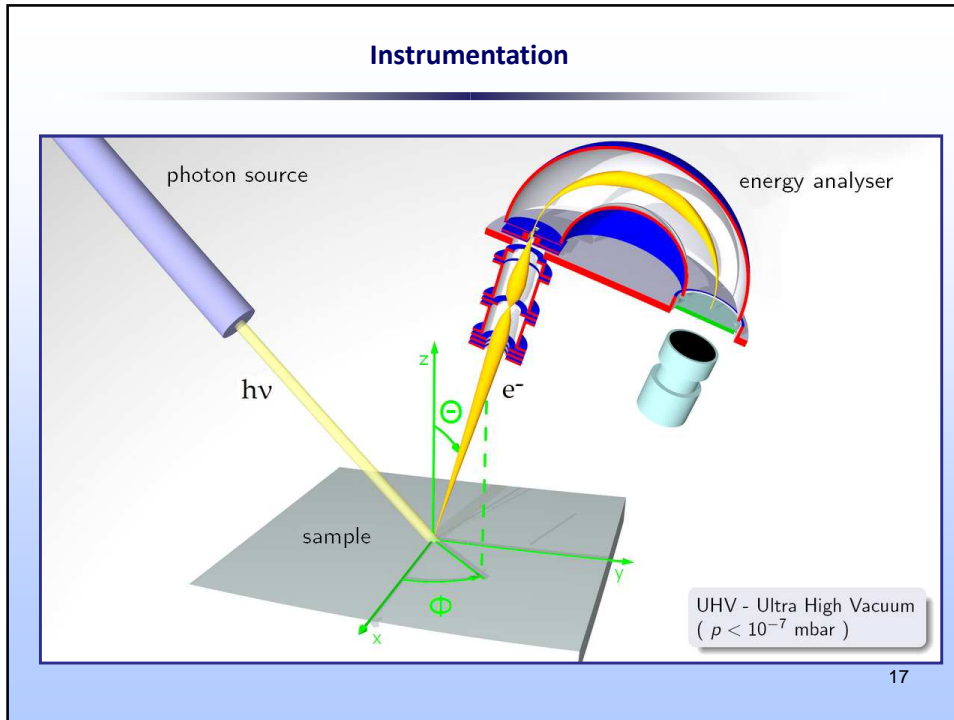
Bedeckung: a) bulk b) 1×10^{15} c) 2.5×10^{14} atoms/cm²

G.K. Wertheim et al in Phys. Rev. B 33 (1986) 5384.



Bedeckung: a) bulk b) 4×10^{15} c) 1×10^{15} d) 3×10^{14} atoms/cm²

16



X-Ray Quelle

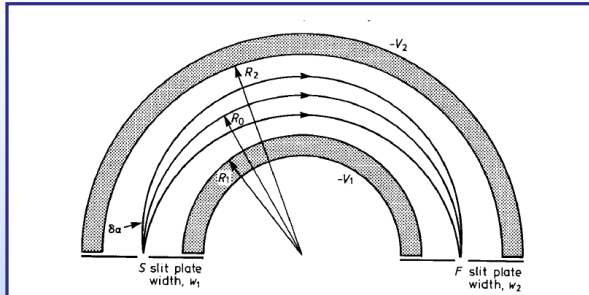
(b) Anode face 1, Al window, Anode face 2

X-ray lines		
Line	Energy, eV	Width, eV
Y $M\zeta$	132.3	0.47
Zr $M\zeta$	151.4	0.77
Nb $M\zeta$	171.4	1.21
Mo $M\zeta$	192.3	1.53
Ti $L\alpha$	395.3	3.0
Cr $L\alpha$	572.8	3.0
Ni $L\alpha$	851.5	2.5
Cu $L\alpha$	929.7	3.8
Mg $K\alpha$	1253.6	0.7
Al $K\alpha$	1486.6	0.85
Si $K\alpha$	1739.5	1.0
Y $L\alpha$	1922.6	1.5
Zr $L\alpha$	2042.4	1.7
Ti $K\alpha$	4510.0	2.0
Cr $K\alpha$	5417.0	2.1
Cu $K\alpha$	8048.0	2.6

Häufig im Einsatz

18

Concentric Hemispherical Analyzer (CHA)



$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$$

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{R_0} + \frac{\alpha}{4}$$

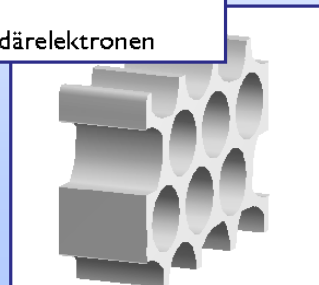
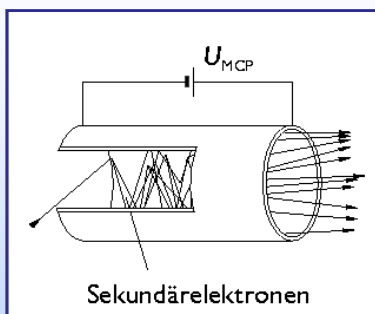
Beim 10 eV $R = 0.5/10 = 0.05$ eV
 Beim 1000 eV $R = 0.5/1000 = 0.0005$ eV

$$R = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{2R_0}$$

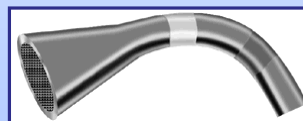
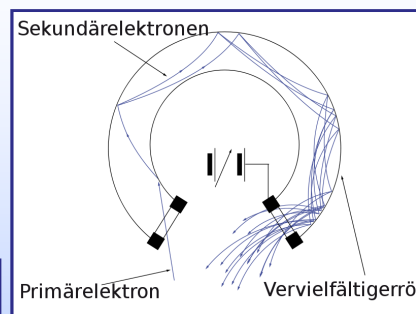
19

Detektor

Channelplate

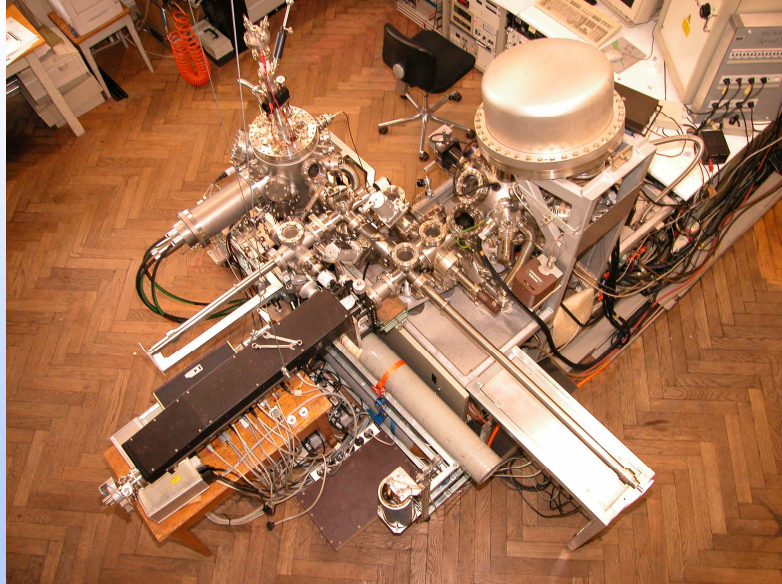


Channeltron



20

System



21

**Teil 2:
Auger Spektroskopie**

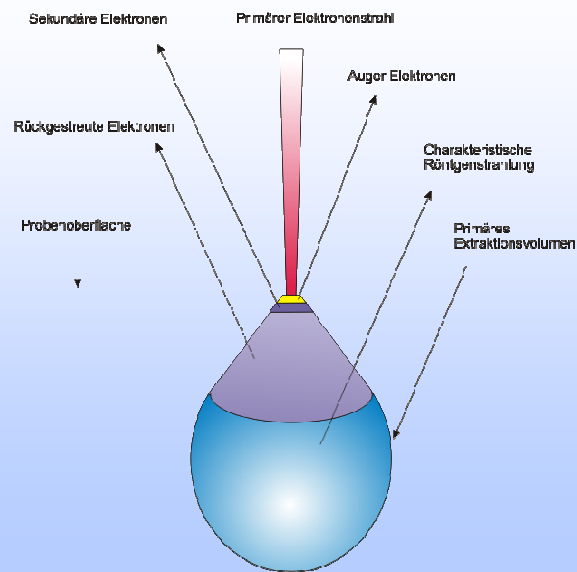
22

X-Ray Bezeichnungen

Quantum numbers			X-ray suffix	X-ray level	Spectroscopic level
<i>n</i>	<i>l</i>	<i>j</i>			
1	0	$\frac{1}{2}$	1	<i>K</i>	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	<i>L₁</i>	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	2	<i>L₂</i>	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{5}{2}$	3	<i>L₃</i>	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{3}{2}$	1	<i>M₁</i>	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{5}{2}$	2	<i>M₂</i>	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{7}{2}$	3	<i>M₃</i>	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	4	<i>M₄</i>	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{7}{2}$	5	<i>M₅</i>	$3d_{5/2}$
	etc.		etc.	etc.	etc.

23

Wechselwirkung primär Strahl – Probe



24

Auger-Meitner Effekt

• Auger-Meitner Effekt ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons, in der Elektronenhülle eines Atoms

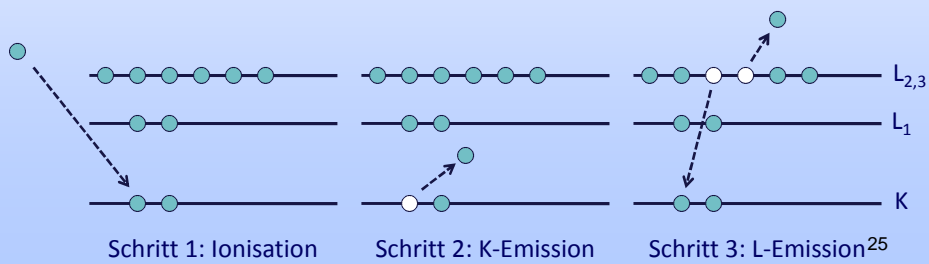
• Entdeckt durch P. Auger (1926) und L. Meitner (1922)



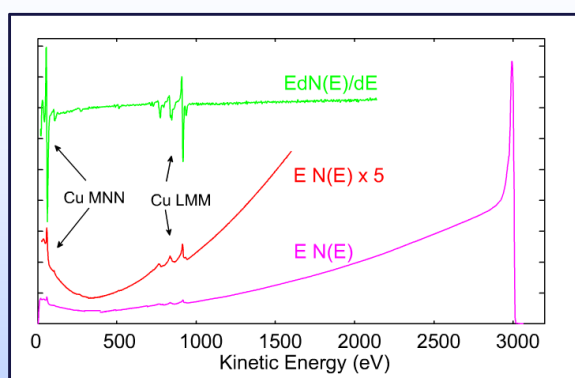
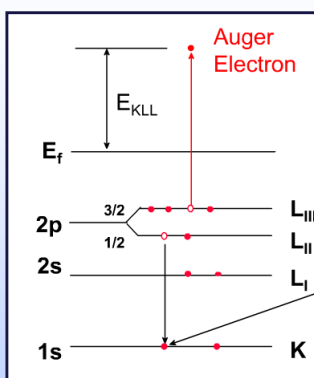
Pierre Auger 1889 – 1993



Lisa Meitner 1878 – 1968

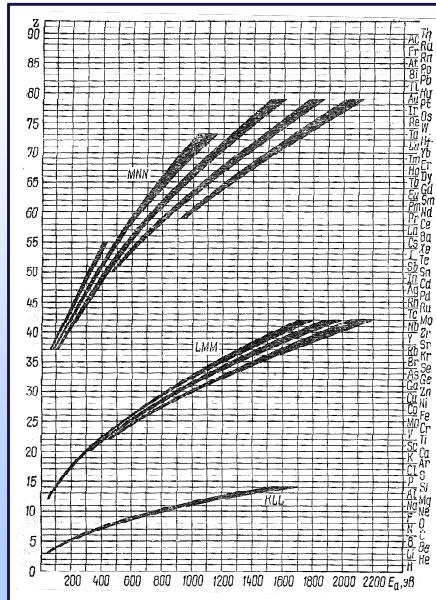


Energie des Auger Elektrones



$$E_{KLL} = E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}} - \phi - \chi(L_{II}L_{III} : x) + R_x^{in} + R_x^{ex}$$

Z-Abhängigkeit



NOO

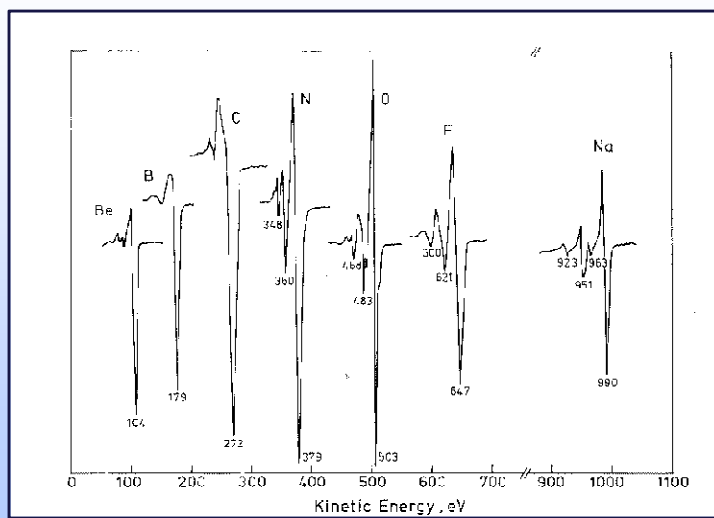
MNN: $40 < Z \leq 79$

LMM: $14 < Z \leq 40$

KLL: $3 \leq Z \leq 14$

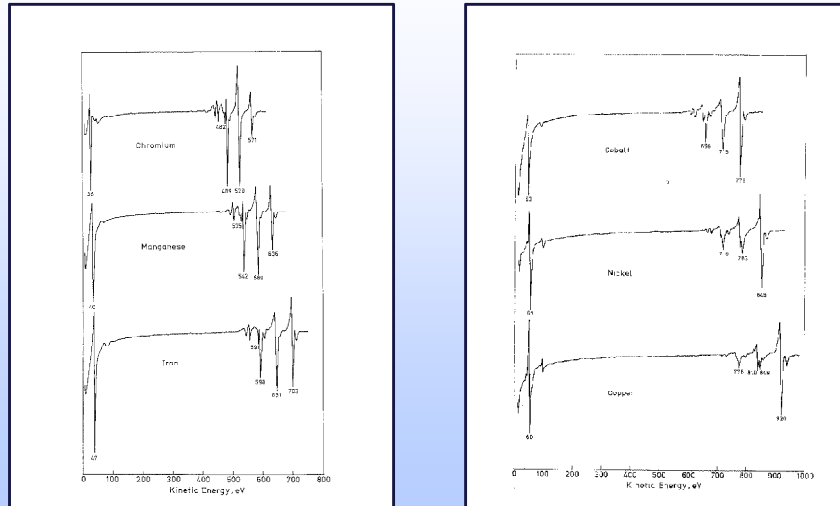
27

Auger Series



28

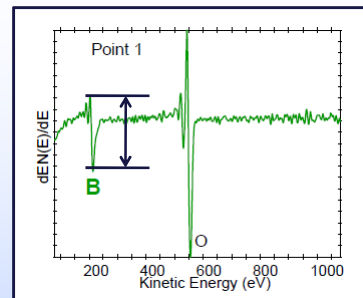
Auger Series



29

Quantifizierung

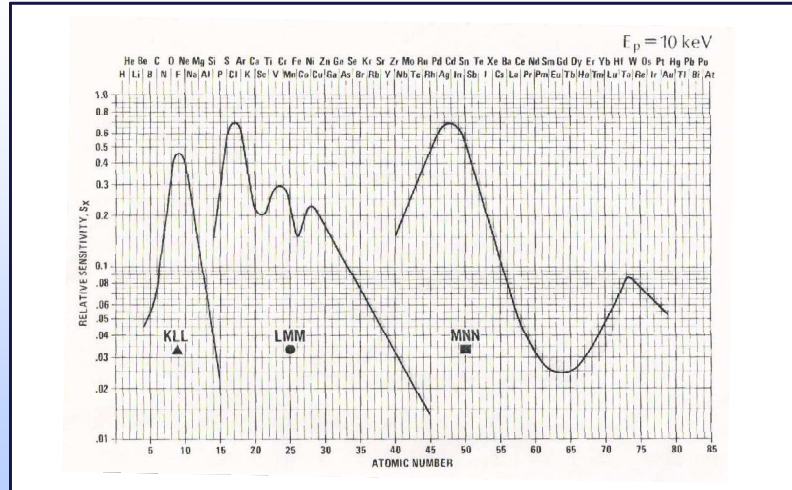
$$I_A \propto n_A \sigma_A \lambda P_A R K \cos(\theta)$$



- I Intensität (Maximum-to-Maximum)
- n atomische Konzentration
- σ Ionisierung cross-section
- λ inelastic mean free path of an electron
- P_A Wahrscheinlichkeit des Auges Emissions
- R Rückstreufaktor
- K andere Faktoren (konstant während Messungen)

30

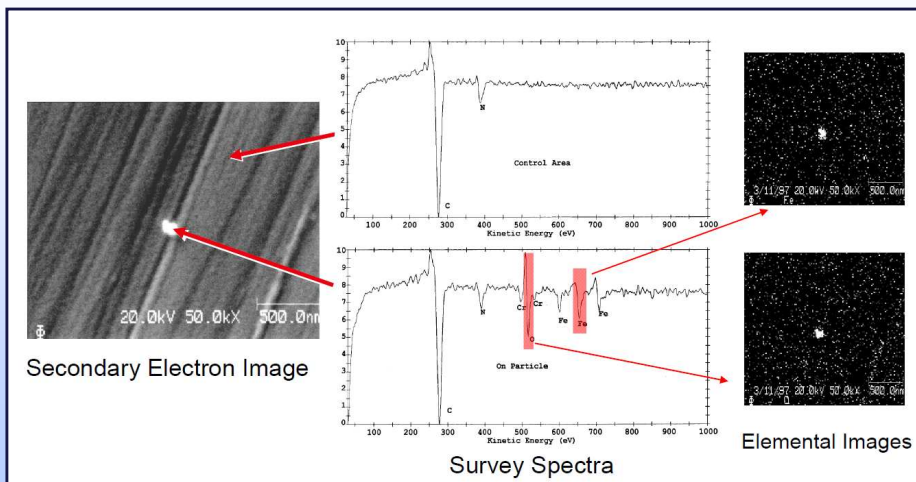
Quantifizierung: Sensitivity Factor



$$n_A = \frac{I_A / S_A}{\sum I_i / S_i}$$

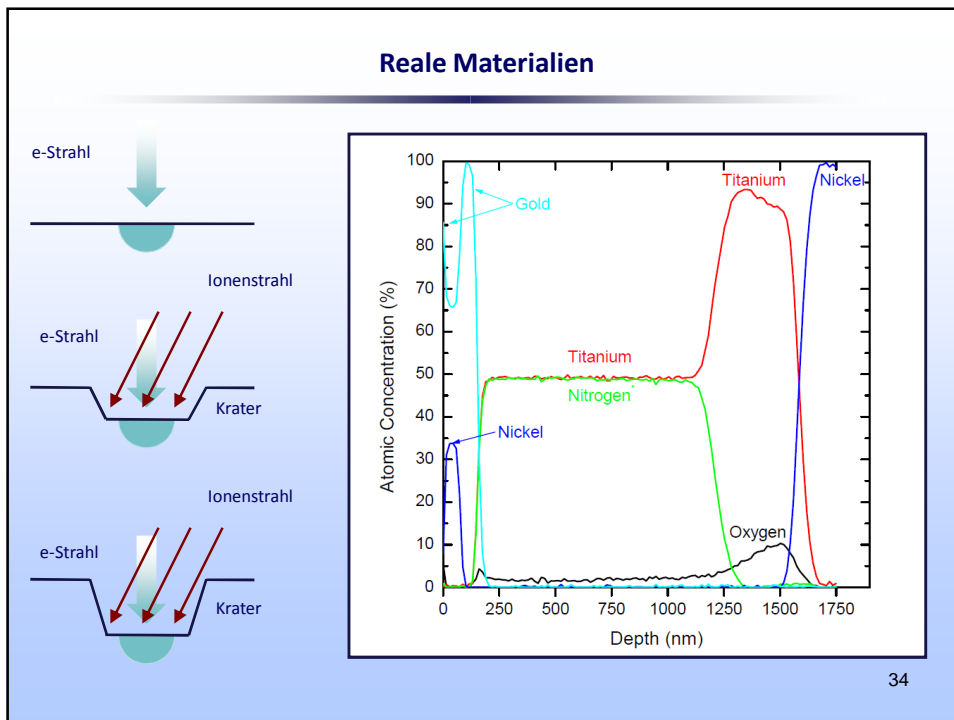
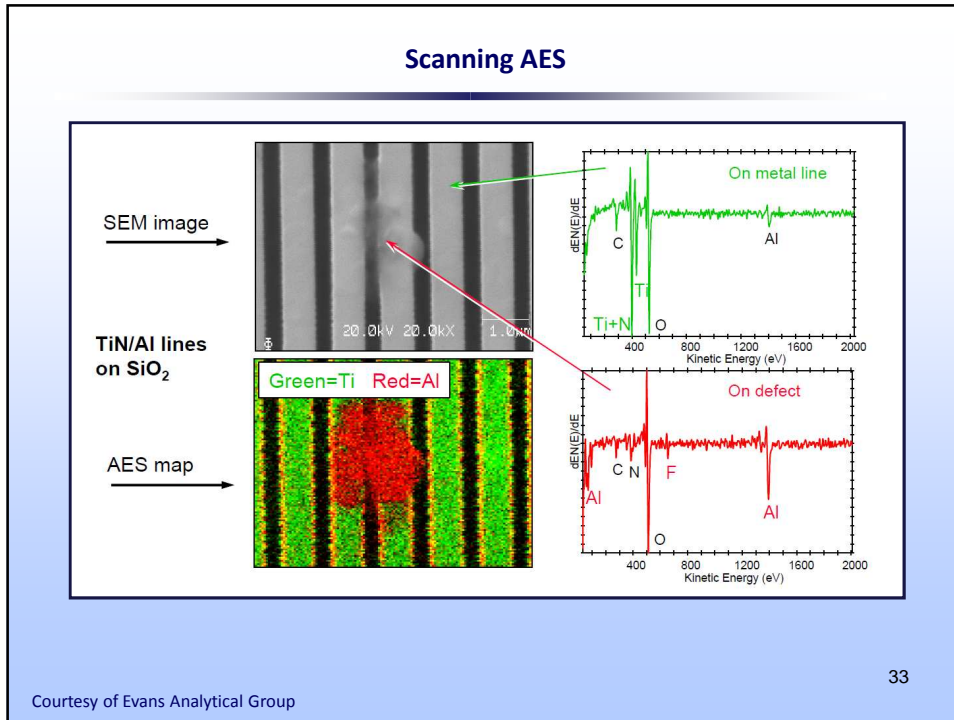
31

Scanning AES

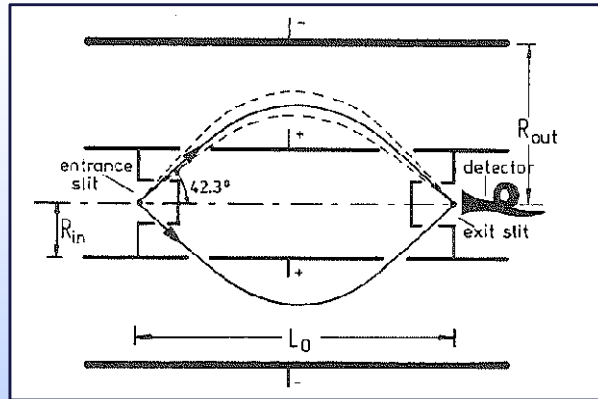


Courtesy of Evans Analytical Group

32



Cilindrical Mirror Analyser (CMA)



Bedienung für Elektronendurchlass:

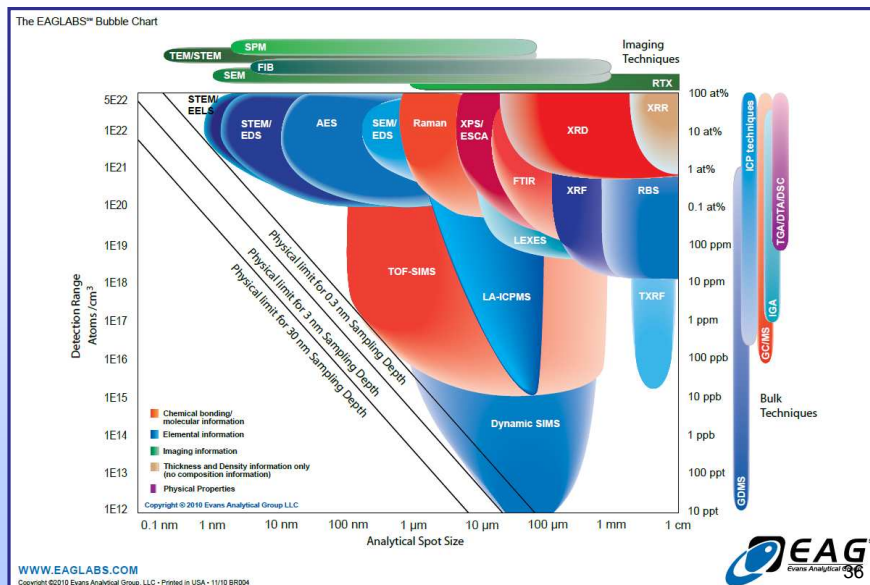
$$\frac{E_0}{eV} = \frac{K}{\ln(R_2/R_1)}$$

Auflösung:

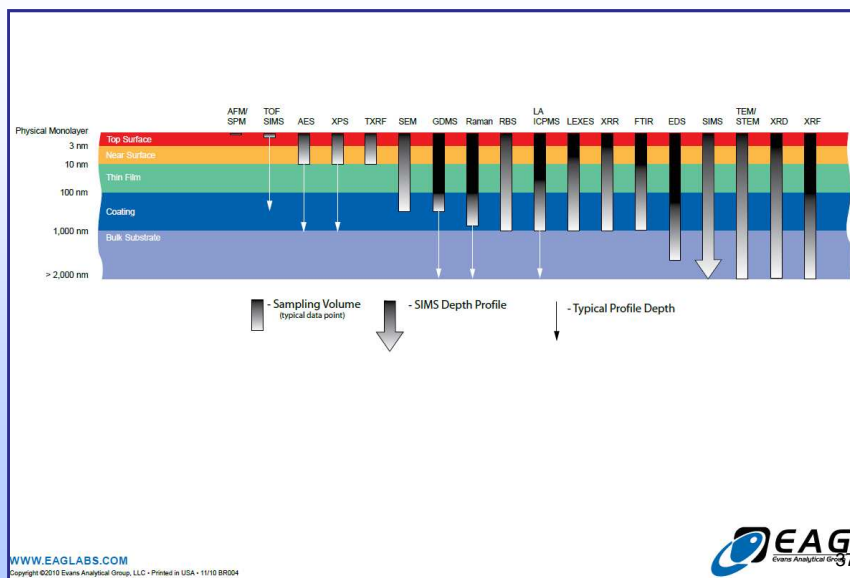
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{0.18w}{R_1} + 1.39(\Delta\alpha)^3$$

35

Detektionslimite: Vergleich



Detektionslimite: Vergleich



Literatur

Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications
S. Hüfner, Springer Series in Solid State Sciences 82, 1995.

Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy
D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley, 1983.

Handbook of Auger Electron Spectroscopy
A. W. Childs and others, Physical Electronics Publishing, 1995.

Methods of Surface Analysis
A. W. Czandera and S. P. Wolsky, Elsevier 1988.

Surface Characterization
G. E. McGuire and others, Analytical Chemistry 65 (1993) 199R.