

Spektroskopie der Elektronenhülle

XPS/(AR)UPS, AES, EPMA (WDX, EDX), (HR)EELS, [RFA, XANES], ...



Vorlesung: Methoden der Festkörperchemie, WS 2018/2019, C. Röhr

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden

Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

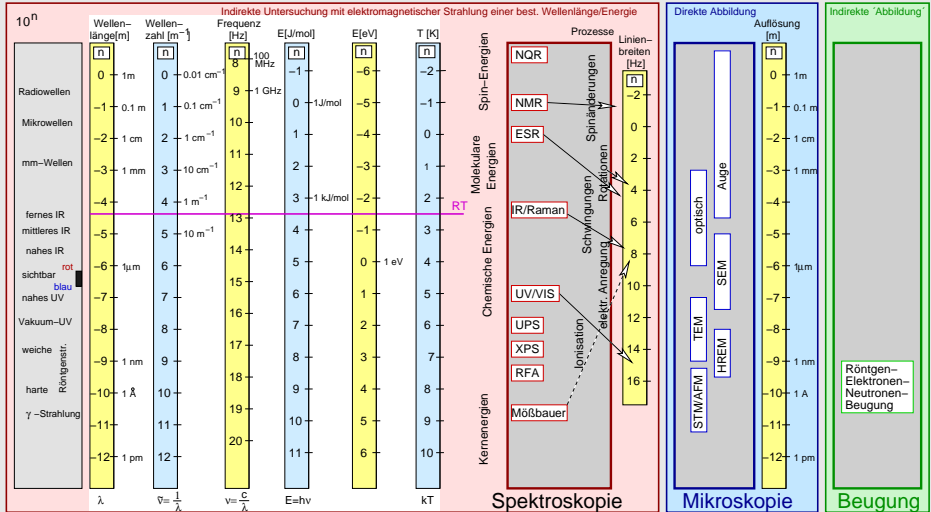
Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

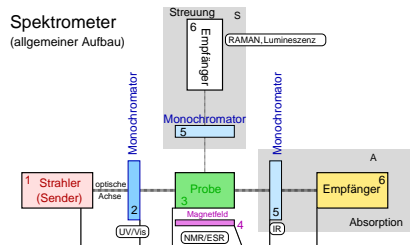
Literatur

Spektroskopie (+Beugung+Mikroskopie) mit elektromagnetischer Strahlung



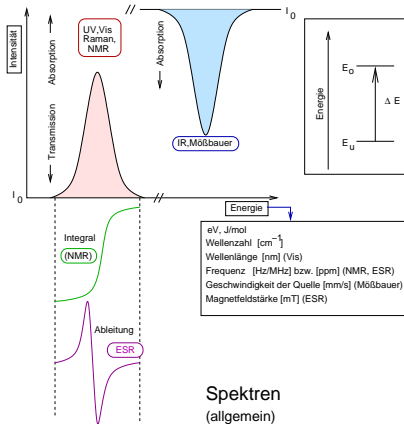
Spektroskopie: Messprinzipien und Spektren (allgemein)

Spektrometer
(allgemeiner Aufbau)



	1 Strahler	2	3 Probe	4	5	6 Empfänger	
NMR	Radiosender		Hohlraumresonator Röhrchen	■		Empfängerspule	A
ESR	Reflexklystron		Hohlraumresonator	■		Kristalldiode	A
MW					■	Thermoelement	A
FIR	Globar	Interferometer			■	Fotomultiplier	A
IR/Raman	Nernststift Laser	Filter	Küvette		■	Fotodiode-Array	A/S
NIR					■	Fotodiode-Array	A
VIS	Halogen-Lampe				■	Geiger-Müller-Zählrohr	A
UV	H ₂ -Lampe				■	Proportionalzählrohr	A
Röntgen	Röhre		fest		■		A
Mößbauer	bewegtes Nuklid				■		A

(FT)



Spektren
(allgemein)

Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung

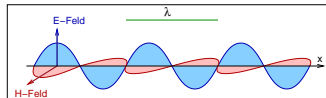
Welle – Teilchen Dualismus \mapsto Basis der WW: Energie+Impuls-Erhalt

als **elektromagnetische Welle**

- ▶ Frequenz: ν in Hertz (Hz, s^{-1})
- ▶ Wellenlänge: λ : $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ ($\nu = \frac{c}{\lambda}$)
- ▶ Wellenzahl: $\tilde{\nu}$: $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$
- ▶ Energie E in [eV], [J/mol], ...
- ▶ typische Werte
 - ▶ 1 eV = $1.602 \cdot 10^{-19}$ J (96.5 kJ/mol)
 - $\mapsto \lambda = 1.34 \cdot 10^{-6}$ m = 1300 nm (nahes IR)
 - ▶ Röntgen: $\lambda = 1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm} \mapsto E = 10 \text{ keV}$
- ▶ zugehörige Vektorfelder:
 - ▶ Ausbreitungsrichtung \vec{x}
 - ▶ \perp dazu: elektrisches Wechselfeld $\vec{E}(\vec{x})$
 - ▶ \perp dazu: magnetisches Wechselfeld $\vec{H}(\vec{x})$

als **Teilchen (Photon)**

- ▶ Impuls $p = \frac{h}{\lambda}$
- ▶ typische Werte
 - ▶ Röntgen-Str.
 - $\lambda = 1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$
 - $\mapsto p = 10^{-24} \text{ Js/m}$



Eigenschaften von Elektronen

Welle – Teilchen Dualismus \mapsto Basis der WW: Energie+Impuls-Erhalt

als **Teilchen**

- ▶ Masse: $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg
- ▶ Ladung: $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ As
- ▶ Geschwindigkeit: v
- ▶ Impuls: $p = m_e v$
- ▶ kinetische Energie: $E_{kin.} = \frac{1}{2} m_e v^2$
- ▶ abhängig von Beschleunigungs-
spannung U : $E_{kin.} = eU$
- ▶ bei $U = 1$ V \mapsto
 $E_{kin.} = eU = 1.602 \cdot 10^{-19}$ AsV =
 $1.602 \cdot 10^{-19}$ J = 1 eV

als **Welle**

- ▶ mit $p = \frac{h}{\lambda}$ (de Broglie)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

- ▶ typische Werte:
 - ▶ $U = 100$ kV $\mapsto \lambda = 4 \cdot 10^{-12}$ m
= 4 pm
 - ▶ $p = 10^{-22}$ Js/m

Vergleich: e^- – Photonen (Energie und Impuls)

Vergleich: e^- – Photonen

▶ Energien:

$$X: \lambda = 100 \text{ pm} \mapsto E = 10 \text{ keV}$$

$$e^-: U = 10 \text{ keV}$$

▶ Impuls (bei $E = 10 \text{ keV}$)

$$X: p = 10^{-24} \text{ Js/m}$$

$$e^-: p = 0.5 \cdot 10^{-22} \text{ Js/m}$$

▶ für andere Methodengruppen wichtig:

- ▶ e^- bei gleichem $E \mapsto$ kleineres $\lambda \mapsto$ hohe Auflösung bei **Bildgebung**
- ▶ λ klein \mapsto größere Ewaldkugel \mapsto viele Reflexe in der **Beugung**

Vergleich mit Energie/Impuls der e^- in Atomen/Festkörpern

▶ Valenzelektronen

- ▶ E : einige eV; $v = 1 \%$ von c
- ▶ $p = \hbar k$ (bei $k = 10^{10} \text{ m}^{-1}$) $\mapsto 10^{-24} \text{ Js/m}$
- ▶ $\lambda = 100 \text{ pm}$ (im Bereich von Atomabständen)

▶ innere Elektronen ('Core')

- ▶ E : mehrere keV
- ▶ p : konstant/nicht relevant

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

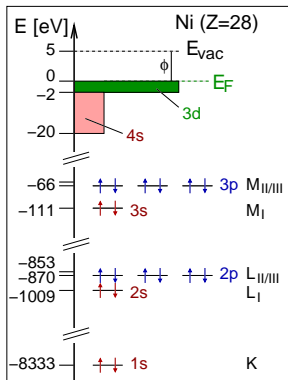
- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Elektronen-Energien in typischen Festkörpern: Beispiel Ni-Metall

□ 'Core'-Zustände von 'Chemie' kaum beeinflusst \mapsto Element-Analytik



Lage der Niveaus in Ni-Metall

▶ $E = f(n, l, m_l, s)$

n Haupt-QZ [$n=1,2,\dots$] für E am wichtigsten:

- ▶ $E(n) = -13.6 \frac{1}{n^2}$ (für H, in [eV])
- ▶ Benennung in Rumpfniveau-Spektros.: K, L, M usw.

l Neben-QZ [$l = 0, \dots, (n-1)$] geringerer Einfluß auf E

- ▶ Benennung: s, p, d, usw.; in Rumpfniveau-Spektroskopie: I, II, III (nach steigendem E)
- ▶ E von Abschirmung durch innere e^- bestimmt:

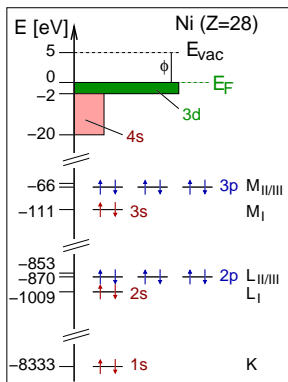
$$E(n, l) = -C \frac{1}{(n + \alpha(n)l)^2}$$

- ▶ C: enthält Kernladungszahl
- ▶ $\alpha(n)$: kontrolliert effektive Kernladung

▶ zusätzlicher Einfluss auf E : Spin-Spin- und Spin-Bahn-WW

Elektronen-Energien in typischen Festkörpern: Beispiel Ni-Metall

□ **Valenzbandbereich**, höherliegende Zustände \mapsto 'chemische' Informationen



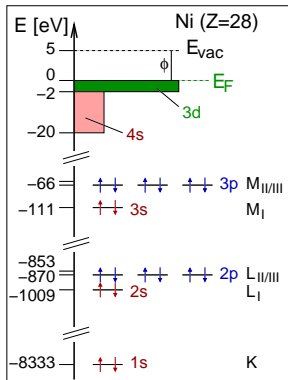
- ▶ im FK: WW aller e^-
- ▶ \vec{k} als Quantenzahl (Wellenzahlvektor)
- ▶ \mapsto kontinuierliche DOS
- ▶ Valenzband-DOS: erlaubte E -Bereiche (z.B. Größe der Bandlücke)
- ▶ Bandstruktur $E = f(\vec{k})$: Impuls-Informationen (z.B. Art der Bandlücke)
- ▶ Fermifläche (für Metalle, dotierte Halbleiter)

Lage der Niveaus in Ni-Metall

- ↓ Anregung von Übergängen mittels e^- oder elektromagnetischer Strahlung ↓
- ↓ im passenden Energie/Impuls-Bereich ↓

Elektronen-Energien in typischen Festkörpern: Beispiel Ni-Metall

- **Valenzbandbereich**, höherliegende Zustände \mapsto 'chemische' Informationen



- ▶ im FK: WW aller e^-
- ▶ \vec{k} als Quantenzahl (Wellenzahlvektor)
- ▶ \mapsto kontinuierliche DOS
- ▶ Valenzband-DOS: erlaubte E -Bereiche (z.B. Größe der Bandlücke)
- ▶ Bandstruktur $E = f(\vec{k})$: Impuls-Informationen (z.B. Art der Bandlücke)
- ▶ Fermifläche (für Metalle, dotierte Halbleiter)

Lage der Niveaus in Ni-Metall

- ↓ Anregung von Übergängen mittels e^- oder elektromagnetischer Strahlung ↓
 ↓ im passenden Energie/Impuls-Bereich ↓

Übersicht: Elektronen- und Röntgenspektroskopie

- ▶ je nach **E -Bereich**
 - ▶ relativ hohe E (> 1 keV) (z.B. XPS, AES, RFA)
 - ▶ Anregung in tieferer e^- -Hülle
 - ▶ nicht von Chemie/Bindungstyp usw. beeinflusst \mapsto Elementanalytik
 - ▶ niedrigere E (10-100 eV) (z.B. UPS, EELS)
 - ▶ Anregung aus Valenzband \mapsto Chemie/Bindungstyp etc. spektroskopierbar
- ▶ i.A. **Emissions-Verfahren**, d.h.
 - ▶ Anregung mit monochromatischer Strahlung
 - ▶ entweder elektromagnetische Strahlung (Röntgen, UV) oder e^-
 - ▶ Detektion des E -Spektrum der Strahlung bzw. E_{kin} der e^-
 - ▶ Benennung der Methoden nach der Strahlung, die detektiert wird
 - ▶ **vier** mögliche Methodengruppen
 - ① $X \mapsto e^-$
 - ② $e^- \mapsto e^-$
 - ③ $e^- \mapsto X$
 - ④ $X \mapsto X$
 - ▶ Winkelauflösung (Impuls!) möglich ('AR' (angle resolved)-Methoden)
 - ▶ x, y -Ortsauflösung durch 'Rastern'
 - ▶ z -Tiefenprofile durch Sputtern

Energiebereiche und Methoden

▶ 'Core'-Zustände

- ▶ Energien > 1 keV
- ▶ nicht/kaum von 'Chemie' beeinflusst \mapsto Elementanalytik
- ▶ Methoden:
 - ① XPS ($X \mapsto e^-$)
 - ② AES ($e^- \mapsto e^-$)
 - ③ EPMA ($e^- \mapsto X$)
 - ④ RFA ($X \mapsto X$); XANES (Kantenspektroskopie)
- ▶ praktische Limits
 - ▶ e^- : begrenzte Ein/Aus-trittstiefe \mapsto Oberflächen-Methoden (außer ④)
 - ▶ e^- : im EM auch orts aufgelöst ('Scanning')
 - ▶ Röntgen: Quellen: Röhren (eingeschränkte E -Verteilung), Synchrotron

▶ Valenz-Zustände

- ▶ Energien: 10-100 eV
- ▶ chemische Bindung = Energie (und Impuls) der Valenzelektronen
- ▶ Methoden (analog der entsprechenden 'Core'-Spektroskopie?)
 - ① (AR)UPS (besetzte Zustände)
 - ② EELS
 - ③ IPE (unbesetzte Zustände)
 - ④ Lumineszenz-Spektroskopie (Absorption: UV/Vis-Spektroskopie)

Energiebereiche und Methoden

▶ 'Core'-Zustände

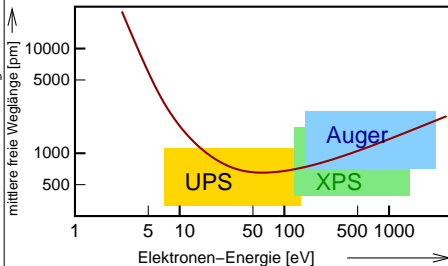
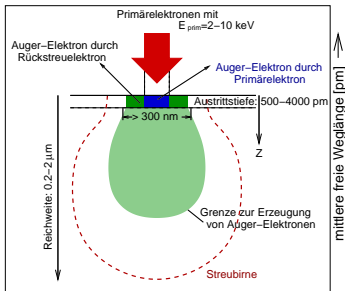
- ▶ Energien > 1 keV
- ▶ nicht/kaum von 'Chemie' beeinflusst \mapsto Elementanalytik
- ▶ Methoden:
 - ① XPS ($X \mapsto e^-$)
 - ② AES ($e^- \mapsto e^-$)
 - ③ EPMA ($e^- \mapsto X$)
 - ④ RFA ($X \mapsto X$); XANES (Kantenspektroskopie)
- ▶ praktische Limits
 - ▶ e^- : begrenzte Ein/Aus-trittstiefe \mapsto Oberflächen-Methoden (außer ④)
 - ▶ e^- : im EM auch orts aufgelöst ('Scanning')
 - ▶ Röntgen: Quellen: Röhren (eingeschränkte E -Verteilung), Synchrotron

▶ Valenz-Zustände

- ▶ Energien: 10-100 eV
- ▶ chemische Bindung = Energie (und Impuls) der Valenzelektronen
- ▶ Methoden (analog der entsprechenden 'Core'-Spektroskopie?)
 - ① (AR)UPS (besetzte Zustände)
 - ② EELS
 - ③ IPE (unbesetzte Zustände)
 - ④ Lumineszenz-Spektroskopie (Absorption: UV/Vis-Spektroskopie)

Experimentelle Gemeinsamkeiten

- ▶ **Probenumgebung:**
 - ▶ bei Beteiligung von e^- (= bei allen Methoden außer RFA)
 - ↳ Hochvakuum erforderlich
- ▶ Methoden mit e^- -Strahl (EPMA, EELS, AES) ↳ Elektronenmikroskop
 - ⊕ ortsaufgelöst (Rastern/Scannen), ggf. Tiefenauflösung durch Sputtern
 - ⊖ Probleme mit nicht elektronisch leitfähigen Proben
- ▶ Ortsauflösung (Lateral (x,y) bzw. Tiefe z)
 - ▶ begrenzt durch 'Streubirne' (X) bzw. mittlere freie Weglänge (e^-)



Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

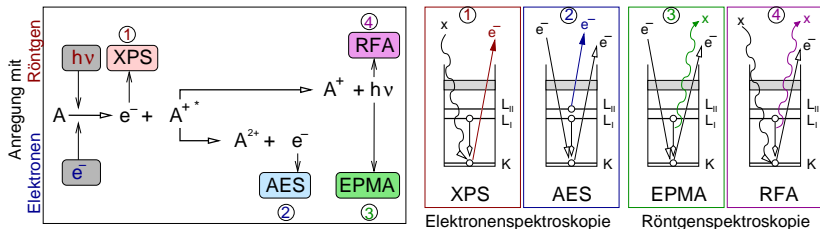
Zusammenfassung

Literatur

Übersicht: Methoden zur Elementanalytik von FK (Bulk+Oberfläche)

▶ vier verschiedene Methoden/Prinzipien

- ① $X \rightarrow e^-$: XPS (Röntgen-PE-Spektroskopie) = ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
- ② $e^- \rightarrow e^-$: AES (SAM = Scanning-Auger-Elektronmikroskopie: im EM)
- ③ $e^- \rightarrow X$: EPMA ('Mikrosonde') entweder als EDX oder WDX (EPMA = Electron Probe Microanalysis: analytische Elektronen-Mikroskopie)
- ④ $X \rightarrow X$: RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. XRF)



Lage der Rumpfniveaus

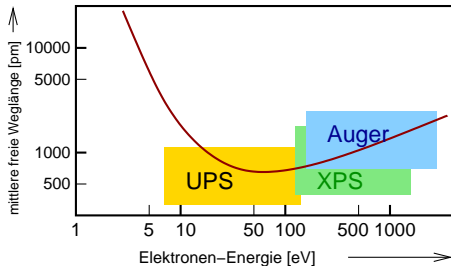
- ▶ E_X (und ΔE_{XY} zwischen Niveaus) spezifisch für Atomsorte (A)
- ▶ E aller Niveaus fallen mit Z , für Elemente der 3. Periode [eV]

Z		K 1s	L1 2s	L2 2 p1/2	L3 2p3/2	M1 3s	M2 3p1/2	M3 3p3/2	M4 3d3/2	M5 3d5/2
19	K	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3		
20	Ca	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4		
21	Sc	4492	498.0	403.6	398.7	51.1	28.3	28.3		
22	Ti	4966	560.9	460.2	453.8	58.7	32.6	32.6		
23	V	5465	626.7	519.8	512.1	66.3	37.2	37.2		
24	Cr	5989	696.0	583.8	574.1	74.1	42.2	42.2		
25	Mn	6539	769.1	649.9	638.7	82.3	47.2	47.2		
26	Fe	7112	844.6	719.9	706.8	91.3	52.7	52.7		
27	Co	7709	925.1	793.2	778.1	101.0	58.9	59.9		
28	Ni	8333	1008.6	870.0	852.7	110.8	68.0	66.2		
29	Cu	8979	1096.7	952.3	932.7	122.5	77.3	75.1		
30	Zn	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6	10.2	10.1

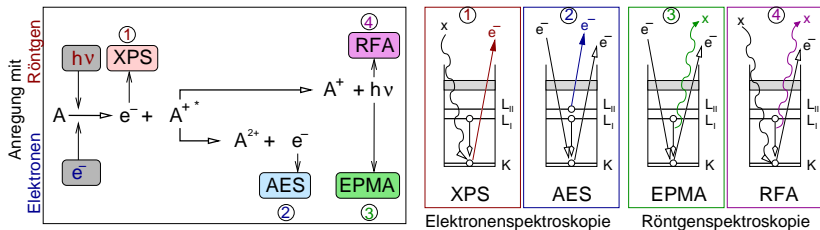
- ▶ PSE mit Daten zum Klicken
- ▶ Änderungen in Valenzschale ('Chemie', Oxidationsstufen etc.) verschieben E um wenige eV

erfasster Probenbereich

- ▶ Bulk- oder Oberflächen-Methode \mapsto Laterale/Tiefen-Auflösung
 - ▶ Probenbereich = f (Eindringtiefen, Streubirnen usw.)
 - ▶ Röntgenspektroskopie: i.A. Bulk-Methode
 - ▶ ④ RFA: echte Bulk-Methode
 - ▶ ③ EPMA (EDX/WDX): bis $1 \mu m$, damit nur 'fast'-Bulk-Methode
 - ▶ e^- -Spektroskopie (① und ②) i.A. Oberflächen-Methode
-
- ▶ mittlere freie Weglänge von e^-
 = $f(e^-$ -Energie)
 - ▶ grober Verlauf nahezu unabhängig von der Probeart
 \rightarrow
 - ▶ typische Probentiefe \equiv mittlere freie Weglänge
 - ▶ Minimum bei ca. 50 eV ($\lambda=300$ pm) \mapsto UPS besonders oberflächen-spezifisch



Röntgen/Elektronenspektroskopie zur Elementanalytik ('Core')



Methode	Information	laterale Auflösung [μm]	Nachweisgrenze [ppm]	quantitativ mit Standard [%]
① XPS (ESCA)	$E, C \geq He$	10-1000	10^3	1
② AES	$E, (C) \geq Li$	0.1-3	10^3	5
③ EPMA (EDX)	$E \geq C$	< 1	$< 10^3$	10
EPMA (WDX)	$E \geq C$	1	10^2	10
④ RFA	$E \geq F$	1000	0.1	< 1

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

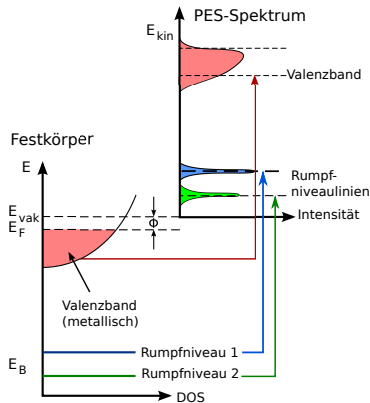
Zusammenfassung

Literatur

① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie: Prinzip

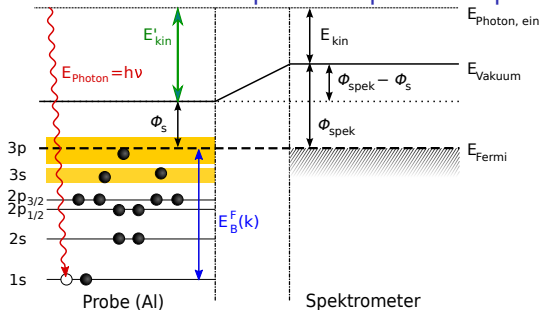
- ▶ äußerer Photoeffekt^{1,2}:

$$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$$
- ▶ Energie- und Impulserhalt
- ▶ Anregung: monochromatische Photonen (Röntgen, d.h. $E_{\text{prim}} > 100 \text{ eV}$)
- ▶ XPS-Spektrum:³
 Detektion der Zahl N der e^- nach Energie, $N(E)$ im Bereich: $E=0 \dots E_{\text{prim}}$
- ▶ zusätzlich wichtig: Austrittsarbeiten ('Work function') ϕ



¹Heinrich Hertz 1887: Beobachtung; ²Albert Einstein 1905: Erklärung; ³Kai Siegbahn 1955: Anwendung

① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie: Prinzip



- ▶ kinetische Energie der Photoelektronen

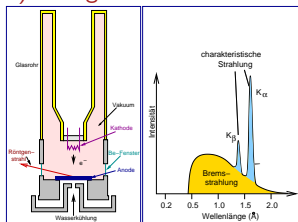
$$E_{\text{kin.}} = h\nu_{\text{prim.}} - \phi - |E_B|$$

- $\nu_{\text{prim.}}$ Photonenfrequenz der Quelle
- ϕ Austrittsarbeit(en) (s.o.)
- E_B Bindungsenergie des Zustands

- ▶ \mapsto Bestimmung der Bindungsenergien E_B

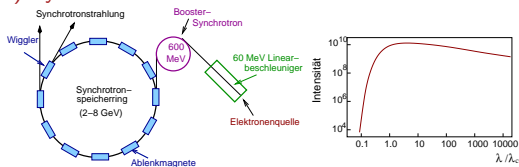
① XPS: Apparatives 1: Röntgenquellen

a) Röntgenröhre



- ▶ monochromatisch
- ▶ i.A. für XPS verwendet:
 - ▶ Al_{K α} : 1498 eV
 - ▶ Mg_{K α} : 1256 eV
- ▶ Linienbreiten: δ ca. 1 eV

b) Synchrotron



⊕ hohe Leistung, λ durchstimmbaar

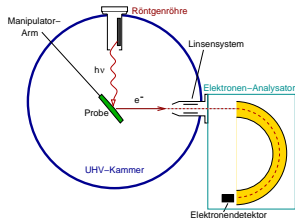
▶ Links:

- ▶ <http://www.lightsources.org/>
Synchrotrone allgemein
- ▶ <https://www.diamond.ac.uk/Home.html>
Diamond Light Source, England
- ▶ <http://www.aps.anl.gov/video/> Argonne,
Advanced Photon Source
- ▶ <http://www.esrf.eu/> ESRF
- ▶

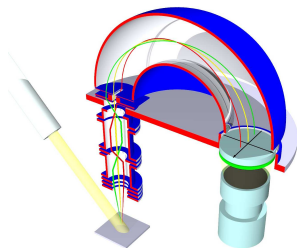
<https://www.helmholtz-berlin.de/quellen/be>
Bessy-II, Berlin, Liste der Beamlines

① XPS: Apparatives 2: Probe, Spektrometer

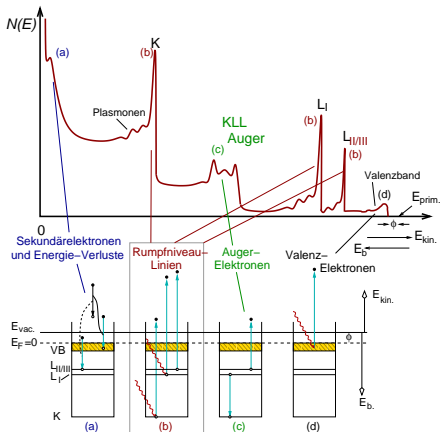
- ▶ **Probenraum:** UHV (10^{-8} ... 10^{-10} mbar)
- ▶ **Spektrometer:** elektrostatische Elektronenspektrometer
 - ▶ Sortierung der e^- in elektrischen Feldern
 - ▶ zylindrische (CMA) oder sphärische (CHA) Elektroden mit Potentialgefälle
 - ▶ e^- mit bestimmtem $E_{kin.}$ fliegen vom Eintritts- zum Austritts-Spalt



Schema einer Labor-Anlage

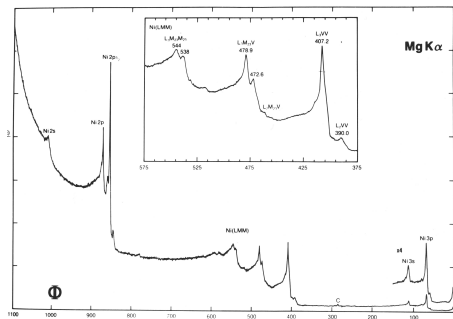
Halbkugelanalysator (schematisch)
(CHA: Canonical hemispherical analyser)Foto XPS-Laboranlage¹¹ D. Schrupp, Univ. Augsburg

① XPS: Prozesse und typische Spektren



- ▶ **Spektrum** = Zahl $N(E)$ photoemittierter e^-
- ▶ **Prozesse**, die zur Emission von e^- bestimmter E führen:
 - (a) Sekundär- e^- -Anregung und E -Verluste bei inelastischer Streuung vor Emission (sehr niederenergetisch, hoher Untergrund)
 - (b) Emission aus Rumpfniveaus (eigentliche XPS-Spektren)
 - (c) Auger-Prozesse (mit AES \downarrow genauer spektroskopierbar) unterscheidbar von PE durch
 - ▶ breitere Peaks
 - ▶ E -Lage unabhängig von Anregungsenergie
 - (d) Emission aus dem Valenzband (mit UPS \downarrow genauer spektroskopierbar)

Beispiel I: XPS-Spektrum von Ni



XPS-Spektrum von Ni¹⁺

► Vergleich mit berechneten E (s.o.)

- 1s: nicht im E -Fenster der Anregungsstrahlung (1256 eV)
- 2s: 1009 statt 1031 eV
(Relaxationsprozesse, Emission aus angeregtem Atom (Koopman-Theorem² gilt nicht))
- 2p: gemäß J -Splitting aufgespalten in $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ $S=1/2$, $L=1$
 \rightarrow
 $J = |L + S|, \dots, |L - S| = \frac{1}{2} + \frac{3}{2}$
 - Splitting \rightarrow Rückschlüsse auf Drehimpuls (s , p , d ?)
 - zusätzlich: Auger- $e^- \rightarrow$ s.u.

- Datenbanken genauer E -Lagen \rightarrow qualitative Element-Analytik
- nach Eichung \rightarrow halbquantitative Element-Analytik \rightarrow

¹: Haarer/Spieß; ²: Koopman-Theorem: Emission erfolgt aus dem Grundzustand

① XPS: Quantifizierung für die Elementanalytik

▶ **theoretisch:**

$$I_{AX}^{\infty} = n_{AX} \sigma_{AX}(h\nu) \sec \delta N_A Q_A(E_{AX}) \lambda_A(E_{AX})$$

- Probe**
- ▶ n_{AX} : Elektronenpopulation des Levels X des Elementes A
 - ▶ $\sigma_{AX}(h\nu)$: Ionisierungswirkungsquerschnitt (tabelliert für alle Elemente)
 - ▶ N_A : Atomdichte der Komponente $A \mapsto$ MESSUNG !
 - ▶ $Q_A(E)$: Faktor für die I -Reduktion durch elastischen Streuung
 - ▶ $\lambda(E)$: inelastische mittlere freie Weglänge der e^-
- Quelle**
- ▶ δ : Beschußwinkel relativ zur Probennormalen [$\sec = \frac{\sin}{\cos}$; am größten bei 90°]

▶ **real verwendete vereinfachte Formel:**

$$I_{AX}^{XPS} = S_A^a C_A$$

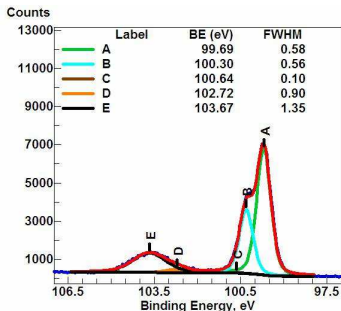
C_A : Konzentration der Atomsorte A

S_A^a : Empfindlichkeitsfaktor

- ▶ Element- und Übergang-spezifisch
- ▶ Apparatur- und Primärenergieabhängig
- ▶ nur sehr schwach konzentrationsabhängig

▶ **Fazit:** bei guten Standards auf wenige % genau möglich

Beispiel II: XPS-Spektren einer teil-oxidierten Si(100)-Oberfläche



Signal	E [eV]	Zuordnung
A	99.69	Si ⁰ (elementar)
B	100.30	Si ⁺
C	100.64	Si ²⁺
D	102.72	Si ³⁺
E	103.67	Si ⁴⁺ (SiO ₂)

- ▶ XPS-Spektrum von teil-oxidiertem Si(100) nahe des Si 2*p*-Niveaus
- ▶ Quelle: Synchrotron, 130 eV
- ▶ Unterschied der Si-Spezies nach Oxidationsstufe → Info zum Oxidationszustand von Elementen:
- ▶ 'chemische Verschiebung'
- ▶ E_B größer, je höher oxidiert ein Element ist
- ▶ aber: sehr kleiner Effekt, nur wenige eV → nur mit Synchrotron-Strahlung messbar

① XPS: Zusammenfassung

- ▶ Labor- (Mg/Al-Röntgenröhre) oder Synchrotron-Methode
- ▶ **Probe:** Metalle und Halbleiter, bis zu größeren Bandlücken
- ▶ zerstörungsfreie Elementanalytik von Festkörper-Oberflächen
- ▶ für alle **Elemente** möglich
 - ▶ quantitativ nur mit Eichung
 - ▶ Informationen zu den Oxidationszuständen etc. nur mit Synchrotron
- ▶ **Ortsauflösung:**
 - ▶ lateral: abhängig von der Bauart
 - ▶ Tiefe (z) durch Weglänge der PE bestimmt, ca. 500-5000 pm
 - ▶ echte Tiefenprofile nur eingeschränkt durch Winkel zwischen Primär/Sekundär-Strahl messbar
- ▶ typische **Anwendungen:**
 - ▶ Halbleiter, Solarzellen, Elektroden, dünne Schichten ...
 - ▶ heterogene Katalysatoren, 'nano'-Materialien ...
- ▶ **Nachteile** (außer der bei der PE-Spektroskopie üblichen)
 - ▶ laterale Auflösung ('Scannen') nur durch Detektor-Bewegung möglich
 - ▶ Quelle, monochromatisch \mapsto bestimmt E -Auflösung
 - ▶ \Downarrow entfällt bei der folgenden Methode \Downarrow

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie: Historisches

▶ 1922

▶ erster Bericht¹ des Effekts



Lise Meitner

1878 - 1968

▶ 1925

▶ erneuter Bericht², Namensgebung



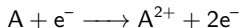
Pierre Victor Auger

1899 - 1993

¹ L. Meitner: Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung. *Zeitschrift für Physik A* **11**, 35-54 (1922).

② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie: Prinzip

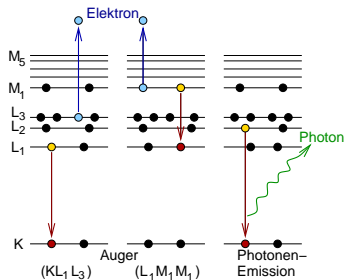
- ▶ E -Analyse von Auger- e^- , die beim Beschuß mit e^- emittiert werden:



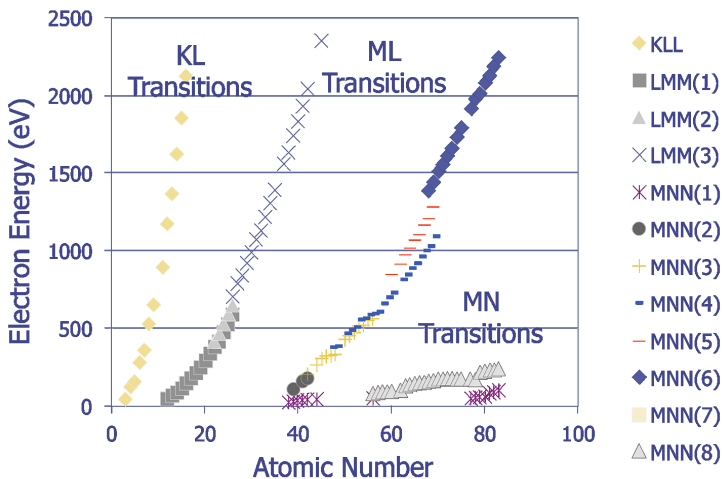
- ▶ z.B. KL_1L_{III} -Auger-Prozess \Rightarrow
 1. Primär- e^- erzeugt Loch in K -Schale
 2. e^- aus L_I fällt nach K (füllt das Loch)
 3. gibt E an e^- in L_{III} ab, das dann emittiert wird \mapsto eigentliches 'Auger'- e^-

- ▶ E_{kin} : Element- und Übergangsspezifisch
 - ▶ Benennung der Zustände (s.o.)
 - ▶ K, L, M für Haupt-QZ $n = 1, 2, 3$
 - ▶ weitere Zahlen (für l) nach steigender E
- ▶ E jedes Auger-Übergang = f (drei Niveaus)
- ▶ für $E_{\text{kin}}(KLL)$ des Auger- e^- von oben:

$$E_{\text{kin.}} = E_B(K) - E_B(L_I) - E_B(L_{III}) - \phi$$

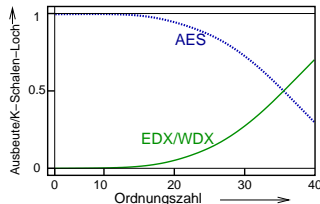
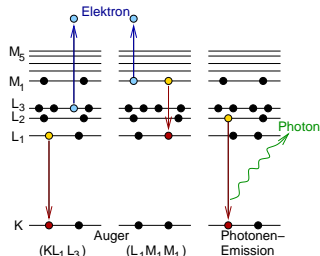


② AES: Lage der typischen AES-Signale der Elemente



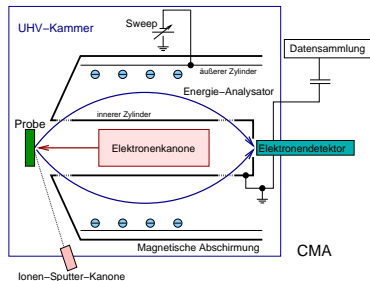
② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie: Prinzip

- ▶ Konkurrenz AE – Emission von Röntgenstrahlung (EDX/WDX)
- ▶ für Wahrscheinlichkeiten γ gilt: $\gamma_{AE} + \gamma_X = 1$
 - ▶ γ_A : Auger-Übergangswahrscheinlichkeit
 - ▶ γ_X : Wahrscheinlichkeit für Photonen-Emission
- ▶ $\gamma_X \sim Z^4$, d.h. ...
 - ▶ leichte Elemente \mapsto Auger- $e^- \mapsto$ AES empfindlich für O, S, N, F, Cl usw.
 - ▶ schwere Elemente \mapsto Photonenemission \mapsto EDX/WDX/EPMA für schwere Elemente
- ▶ EDX/WDX (EPMA) und AES sind komplementäre Methoden



② AES: Apparatives 1: AES-Spektrometer

- ▶ Zylinder-Spiegelanalysator (CMA)
 - ▶ geerdeter innerer Zylinder
 - ▶ koaxialer äußerer Zylinder, an dem negative Gegenspannung durchgeführt wird
- ▶ e^- -Quelle als koaxiale Innenquelle (genaue E nicht relevant)
- ▶ typische E : 2 - 10 keV bei $\Delta E = 0.2 - 0.6$ eV (LaB₆-Kristall-Kathode \mapsto EM)
- ▶ zusätzlich Ionenkanone für Sputter-tiefenprofile und Oberflächenreinigung
 - ▶ z.B. Edelgas-Ionen mit 0.5-5 keV
- ▶ auch CHA-Detektoren, s. bei XPS

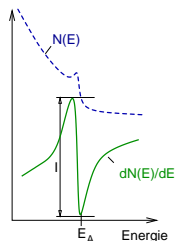
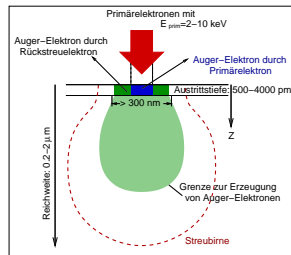


Alternative: AES im EM

- ▶ Einbau eines CMA bzw. e^- - E -Spektrometers ins EM
- ▶ Ortsauflösung möglich: AEM = A- e^- -Mikroskopie
- ▶ wenn alle e^- detektiert werden \mapsto normale EM (Bildgebung)

② AES: Auflösung, Spektren

- ▶ **Ortsauflösung:** lateral (x - y) und in Tiefe (z)
 - z nur wenige Atomlagen werden erfasst,
 z -Profile nur durch Sputtern
 - x - y trotz hochfokussiertem Primärstrahl durch
 Rückstreuprozesse auf ca. 300 nm beschränkt
- ▶ **Spektren**
 - ▶ sehr vieler Streuelektronen \mapsto kleine Signale
 und großer Untergrund
 - ▶ differenzierte Spektren:
 - ▶ tabellierte E = Minimum des differenzierten
 Spektrums
 - ▶ I -Auswertung der Peak-to-Peak-Signale des
 differenzierten Spektrums \mapsto noch schwieriger
 als bei XPS \downarrow



② AES: Quantifizierung für die Elementanalytik

- ▶ **ideal:** amorphe Probe ohne Rauigkeit

$$I_A^{AES} = I_P \sec \delta \sigma_{AX} \gamma_A (1 + \bar{r}_A) T(E_{XYZ}) D(E_{XYZ}) \int_z^\infty N_A(z') e^{\frac{z-z'}{\lambda \cos \theta}} dz'$$

Quelle ▶ I_P : Primär- e^- -Strom

▶ δ : Beschußwinkel relativ zur Probennormalen [$\sec = \frac{\sin}{\cos}$; am größten bei 90°]

Probe

▶ σ_{AX} : Ionisierungswirkungsquerschnitt (tabelliert für alle Elemente)

▶ N_A : Atomdichte der Komponente A \mapsto MESSUNG !

▶ λ : mittlere freie Weglänge der Auger- e^- mit kin. Energie E_{XYZ} $\lambda = f(E_{kin})$ der erzeugten e^- (Minimum von ca. 500 pm bei ca. 50 eV)

▶ γ_A : Augerübergangswahrscheinlichkeit (s. Konkurrenz mit Photoemission; tabelliert)

▶ \bar{r}_A : mittlerer Rückstrefaktor der Primär- e^- (tabelliert)

▶ z' : Tiefe, bezogen auf die aktuelle Oberfläche bei $z'=0$

▶ z : aktuelle Position der Oberfläche bezüglich einer festen Tiefenskala

Spektrum.

▶ θ : Eintrittswinkel der Auger- e^- relativ zur Probennormalen

▶ $T(E_{XYZ})$: Transmissionsfunktion des Analysators

▶ $D(E_{XYZ})$: Nachweisempfindlichkeit des Detektors

- ▶ **real verwendete** vereinfachte Formel:

$$I_A^{AES} = S_A^a C_A$$

② AES: Quantifizierung für die Elementanalytik (Forts.)

- **real verwendete** vereinfachte Formel:

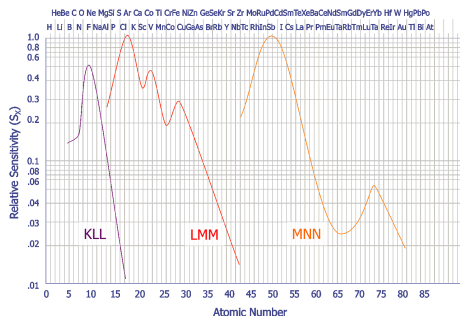
$$I_A^{AES} = S_A^a C_A$$

C_A : Konzentration der Atomsorte A

S_A^a : Empfindlichkeitsfaktor $\Rightarrow \Rightarrow$

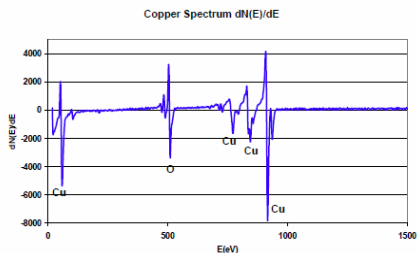
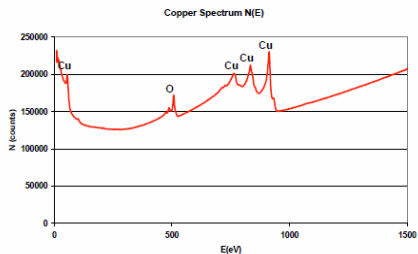
- Element- und Übergangsspezifisch
- Apparatur- und Primärenergieabhängig
- nur sehr schwach konzentrationsabhängig

- **Fazit:** bei guten Standards für leichte Elemente der Oberfläche halbquantitativ möglich



② AES: Beispiel I: Metall-Oberflächen

- ▶ AES-Spektrum einer Cu-Oberfläche
- ▶ Cu: LMM (920 eV)
- ▶ Cu: MNN (50 eV)
- ▶ Sauerstoff KLL gut sichtbar, trotz sehr dünner Oxid-Schicht
- ▶ innere Schalen nicht von 'Chemie' beeinflusst
- ▶ VB-Übergänge enthalten Infos zum Bindungszustand
 - ▶ genaue E -Lage
 - ▶ Breite der Auger-Bande



② AES von Isolatoren

- ▶ Probleme bei der Messung von Isolatoren
- ▶ es muß gelten:

$$I_P = I_A + I_S$$

- ▶ ▶ I_P : Primärelektronenstrom
- ▶ ▶ I_A : Sekundärelektronenstrom, $A \cdot e^-$
- ▶ ▶ I_S : Strom durch die Probe
- ▶ Probe mit großem elektronischem Widerstand ρ (kritisch: 100 $\Omega \cdot m$)
 - ▶ I_A extrem klein
 - ▶ Aufladung der Oberfläche
- ▶ Größe und Vorzeichen der Aufladung \mapsto beeinflussen Sekundärelektronenausbeute
- ▶ geeignet zur Messung von Oberflächenpotentialen
Peakshifts von wenigen eV

② AES: Zusammenfassung

- ▶ Labor-Methode, mit und ohne EM möglich
- ▶ **Probe:** Metall und Halbleiter, Proben mit größeren Bandlücken problematisch
- ▶ Elementanalytik der allerobersten Schichten von Festkörper-Oberflächen
- ▶ **Elemente:** besonders geeignet für leichte Elemente (komplementäre Methode zur EDX)
- ▶ **Ortsauflösung:**
 - x, y (lateral) begrenzt auf ca. 300 nm, abhängig von E der Primärelektronen
 - z Tiefe ebenfalls steuerbar durch E der Quelle, bestimmt durch Weglänge der Anregungs- und Auger- e^-
typischer Wert: ca. 500 pm (! wenige Atomlagen!)
- ▶ **Nachteil** (außer der üblichen bei der PE-Spektroskopie)
 - ▶ quantitativ extrem schwierig
 - ▶ nur Metalle und Schmalbandhalbleiter messbar

①+② XPS+AES: Literatur und Links

▶ Bücher

- ▶ D. Haarer, H. W. Spiess: Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopff, Darmstadt, 1995
- ▶ Siegfried Hofmann: Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science A User-Oriented Guide, Springer, 2012
- ▶ David Briggs, John T. Grant: Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectro spectroscopy, 2003

▶ allgemeine Links

- ▶ Rick Haasch, Illinois [Videos verschiedener Workshops](#)

▶ Geräte-Hersteller

- ▶ [Kratos](#)
- ▶ [ThermoFisher](#)
- ▶ [Joel](#)
- ▶ [Azom](#)
- ▶ [Ulvac](#)

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (↪ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

③ EPMA (WDX, EDX)

bei Elektronenmikroskopie (A. Danilewsky)

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

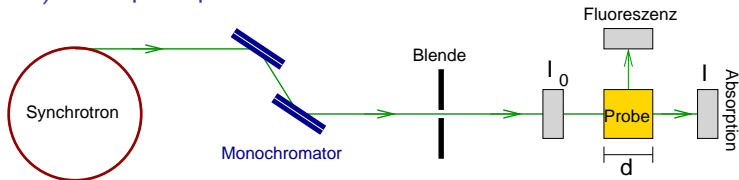
Zusammenfassung

Literatur

④ RFA: Röntgenfluoreszenz-Analyse/XANES

- ▶ RFA: reine Elementanalytik (Emission!)
- ▶ als Absorptionmethode komplementär: Kantenspektroskopie (XANES)
↳ eigenes Kapitel (gemeinsam mit EXAFS)
- ▶ ↓↓ kleiner Auszug

XAS (RFA): Messprinzip



Prinzip der Messung von Röntgenabsorptionsspektren (und RFA)

- ▶ **XAS** (Absorption): Messung der Intensität hinter der Probe
- ▶ für Absorption gilt nach Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d}$$

mit: I : Intensität hinter der Probe I_0 : Intensität des Primärstrahl
 d : Probendicke μ : Absorptionskoeffizient

- ▶ μ abhängig von E , Z , ρ , m , ...
- ▶ Variation von E (Synchrotron) \mapsto Messung von $\mu = f(E, \dots)$
- ▶ komplementär: **RFA**
 - ▶ Fluoreszenz beim Wiederauffüllen der Core-Löcher
 - ▶ quantitative Element-Bestimmung bei bekanntem fixem 'passenden' λ (Röntgenröhre)

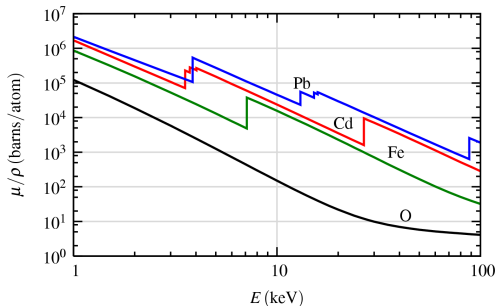
Absorptionskoeffizient $\mu = f(\text{Kernladungszahl } Z)$

- ▶ Abfall des Absorptionskoeffizienten μ mit E nach:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{m E^3}$$

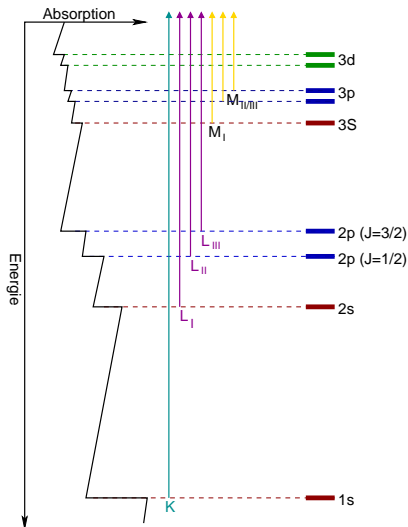
mit: ρ : Dichte der Probe Z : Ordnungszahl des absorbierenden Atoms
 E : Röntgenenergie m : Atommasse des absorbierenden Atoms

- ▶ d.h. $\mu \propto Z^4$ und $\mu \propto \frac{1}{E^3}$



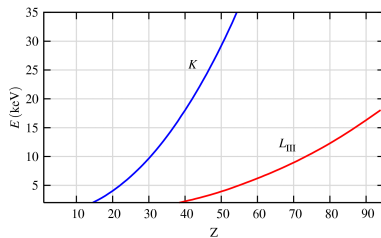
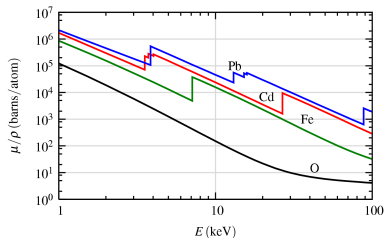
Absorptionskoeffizient $\mu = f(E \text{ der Core-Elektronen})$

- ▶ bei schwereren Elementen
 - ▶ sprunghafte Änderungen des Absorptionskoeffizienten μ
 - ▶ sog. 'Kanten'
- ▶ Grund: Photoeffekt
- ▶ Absorption der Röntgenstrahlung durch E -Übertrag auf Core-Elektronen 'passender' Energie
 - ▶ K : e^- aus $1s$ -Schale
 - ▶ L_I : e^- aus $2s$ -Schale
 - ▶ $L_{II/III}$: e^- aus $2p$ -Schale ($J = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$)
- ▶ Folgeprozesse s. Einleitung, hier nicht relevant !



Lage der Röntgenkanten

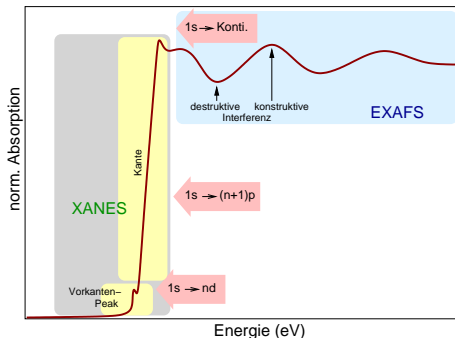
- ▶ für die Energie der K -Kante gilt: $E_K \propto Z^2$
- ▶ Elemente mit $Z > 18$
 - ↳ K - oder L -Kante zwischen 5-35 keV
 - ↳ gut erreichbar mit Synchrotron-Strahlung



- ▶ zusätzlich: Verschiebungen und Oszillationen von μ an den Kanten
- ▶ Basis von EXAFS und XANES

Details der Absorptionskanten

- ▶ mittels Synchrotron, d.h. brillianter durchstimmbarer Röntgenquellen
- ▶ Oszillationen hinter den Absorptionskanten (ca. 1975 zuerst beobachtet)
- ▶ heute zwei Methoden/Bereiche
 1. **XANES** < 50 eV: near-edge range (Nahkanten-Bereich)
(X-ray absorption near edges spectroscopy)
 2. **EXAFS** > 50 eV:
extended x-ray absorption fine structure ("innere Elektronenbeugung")



Grundsätzliche Vor/Nachteile der Röntgenabsorptions-Methoden

- ▶ selektive Sonde für ausgewählte Atomsorte (best. Kante)
- ▶ ⊖ nur für Elemente mit $Z > 18$
- ▶ echte 'Bulk'-Methoden
- ▶ keine Translationsfernordnung (Kristall) erforderlich
 - ▶ amorphe Stoffe, Gläser, (Bio)polymere, 'Nano', flüssig
- ▶ auch Ortsaufgelöst (μ -XANES usw.)
- ▶ vielfältige Anwendungsgebiete
 - ▶ Chemie, Materialwissenschaften, Biologie, Geowissenschaften, ...
- ▶ ⊖ Synchrotron erforderlich
- ▶ je nach Methode unterschiedliche Information zum spezifischen Atom und seiner Umgebung

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Wiederholung: Energiebereiche und Methoden

▶ 'Core'-Zustände

- ▶ Energien > 1 keV
- ▶ nicht/kaum von 'Chemie' beeinflusst \mapsto Elementanalytik
- ▶ Methoden:
 - ① XPS ($X \mapsto e^-$) ✓
 - ② AES ($e^- \mapsto e^-$) ✓
 - ③ EPMA ($e^- \mapsto X$) ✓
 - ④ RFA ($X \mapsto X$); XANES (Kantenspektroskopie) ✗
- ▶ praktische Limits
 - ▶ e^- : begrenzte Ein/Aus-ttrittstiefe \mapsto Oberflächen-Methoden (außer ④)
 - ▶ e^- : im EM auch orts aufgelöst ('Scanning')
 - ▶ Röntgen: Quellen: Röhren (eingeschränkte E -Verteilung) oder Synchrotron

▶ Valenz-Zustände

- ▶ Energien: 10-100 eV
- ▶ chemische Bindung = Energie (und Impuls) der Valenzelektronen
- ▶ Methoden (analog der entsprechenden 'Core'-Spektroskopie?)
 - ① (AR)UPS (besetzte Zustände)
 - ② EELS
 - ③ IPE (unbesetzte Zustände)
 - ④ Lumineszenz-Spektroskopie (Absorption: UV/Vis-Spektroskopie)

Übersicht, Einleitung, Wiederholung

Wiederholung

bisher Elektronen/Röntgen-Spektroskopie tieferliegender Zustände

- ▶ nahezu unabhängig von 'Chemie' (Oxidationsstufen, chemische Bindung)
- ▶ geeignet für quantitative Elementanalytik von Oberflächen

jetzt Elektronen-Spektroskopie des Valenzband-Bereiches

- ▶ Informationen zur 'Chemie', d.h. für Festkörper:
 - ▶ DOS: Zahl der Zustände im E -Intervall
 - ▶ Bandstruktur: E als Funktion der 'Quantenzahl' $k = \text{Impuls der } e^-$ ($p = \hbar k$)
 - ▶ Fermifläche

Methoden zur Messung der...

- ▶ DOS: E vergleichsweise einfach messbar:
 - ▶ besetzte Zustände ($< E_F$): UPS = Ultraviolett-PE-Spektroskopie
 - ▶ unbesetzte Zustände ($> E_F$): IPE = Inverse PE-Spektroskopie
- ▶ Bandstruktur und Fermifläche: E als $f(k)$ schwieriger messbar,
 - ▶ da k (und p) vektoriell \mapsto richtungsabhängige Messung nötig (AR, 'angle resolved')

diese Methoden

- ▶ e^- -Spektroskopie mit niedrigem $E \mapsto$ sehr oberflächenspezifisch (s.o.)

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① **UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie**
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

① UPS: Energiebereich

Prinzip analog XPS, nur niederenergetischere Anregung

- ▶ XPS: $h\nu > 1000 \text{ eV} = 1 \text{ keV} \mapsto$ Spektroskopie der Core-Zustände
- ▶ SXPS: $h\nu$ 100 bis 1000 eV
- ▶ UPS: $h\nu$ 10 bis 100 eV \mapsto Valenzband-Spektroskopie
 - ▶ Primär-Strahlung ionisiert nur schwach gebundene e^-
 - ▶ liefert Informationen zum Anfangszustand der Anregung (BS/DOS besetzter Bereiche)
 - ▶ wegen niedriger E nur ca. 2-3 Atomlagen Tiefe (z)
- ▶ dagegen $< 10 \text{ eV}$
 - ▶ nur Anregung in energetisch höherliegende Bänder
 - ▶ \mapsto keine Ionisation = keine PE!
 - ▶ \mapsto optisches Absorptionsspektrum ('UV-Vis')
 - ▶ enthält Informationen zum Anfangs- und Endzustand, sowie zur Übergangswahrscheinlichkeit

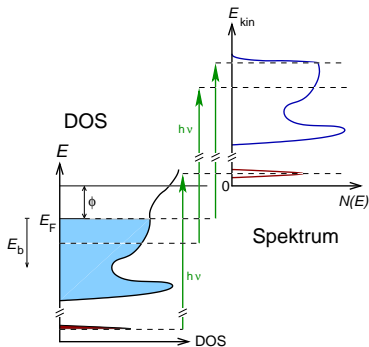
① UPS: Prinzip

- ▶ Messung von E_{kin} der Photoelektronen
- ▶ aufgrund von **Energie-Erhaltung** gilt analog XPS:

$$E_{\text{kin.}} = h\nu_{\text{ph.}} - \phi - |E_{\text{B}}|$$

- $\nu_{\text{ph.}}$ Photonenfrequenz der Quelle
- ϕ Austrittsarbeit(en) (s.o.)
- E_{B} Bindungsenergie des Zustands

- ▶ Intensitäten abhängig von
 - ▶ DOS des Ausgangsniveaus
 - ▶ Endniveau (je nach Methode, s.u.)
 - ▶ Übergangswahrscheinlichkeiten (kompliziert!)



① UPS: Experimentelles

▶ Quelle

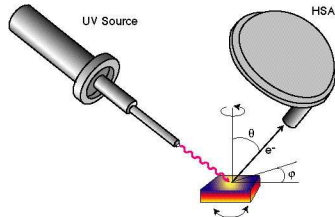
1. Gasentladungslampen
(monochromatisch)
z.B. He-I: 21.21 eV, $k_{\parallel} < 1.8 \text{ \AA}^{-1}$
2. Laser (6-11 eV, mittels SHG,
monochromatisch, $k_{\parallel} < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$)
3. Synchrotron (bis keV, k_{\parallel} : mehrere BZ)
 - ▶ ARPES-Station in Lund/S
 - ▶ SX-ARPES am PSI
 - ▶ ARPES bei Lightsources.org

▶ Probenkammer

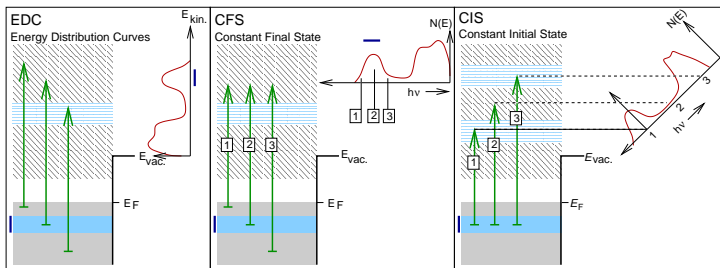
- ▶ analog XPS (Probenkammer, UHV, Sputtereinrichtung etc.)
- ▶ aber: Substrat/Probe orientiert (Goniometer, $\phi + \theta$ variabel) (Überprüfung der Orientierung mittels LEED)

▶ Detektor

- ▶ analog XPS, i.A. schwenk- und drehbar



① UPS: Messverfahren I



EDC Energy Dispersive Curve (s.o.)

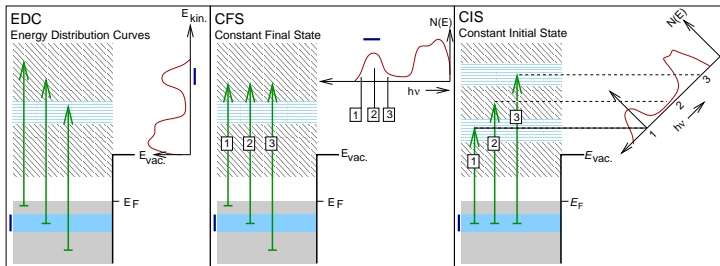
- ▶ einfach, mit monochromatischer Quelle
- ▶ konstante Photonenenergie ('Pfeile gleicher Länge')
- ▶ I des Spektrums = $f(\text{Anfangs- und End-Zustand})$
- ▶ durch Zwei- e^- -Prozesse \mapsto breite niederenergetische Flanke von Sekundär- e^- (sog. 'Shake-up Peaks')

CFS Constant Final State

- ▶ Variation der Photo-Energie (λ variabel, nur am Synchrotron)
- ▶ I -Messung bei konstanter kinetischer e^- -Energie
- ▶ Anregung in nur einen Endzustand, dadurch Einfluß dieses Endzustands eliminiert

CIS Constant Initial State

① UPS: Messverfahren I



EDC Energy Dispersive Curve

CFS Constant Final State

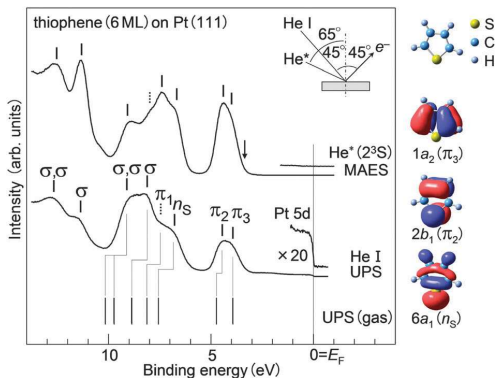
CIS Constant Initial State

- ▶ Variation der Photo-Energie (λ variabel, nur am Synchrotron)
- ▶ $I =$ Zahl der e^- abhängig von E_{kin} .
- ⊕ Einfluß des Grundzustands wird eliminiert
- ▶ wichtig für indirekte Bandstruktur-Messung (s.u.)

① UPS: Varianten und Informationen/Anwendungen

- ▶ einfache **UPS** (Winkel-integriert)
 - ▶ \mapsto DOS der Valenzzustände der Oberfläche
 - ▶ MOs von Adsorbaten auf Metalloberflächen, Katalyse, usw.
 - ▶ bei Detektion \perp zu orientierten Oberflächen \mapsto indirekte Bestimmung der Bandstruktur
- ▶ **ARUPS** (winkelaufgelöste UPS)
 - ▶ Info über Impuls der e^-
 - ▶ \mapsto direkte Bestimmung der (Oberflächen)- Bandstruktur
- ▶ **PARUPS** (Winkel-Polarisationsaufgelöste UPS)
 - ▶ auch Informationen zur Polarisation der Elektronen
- ▶ ...

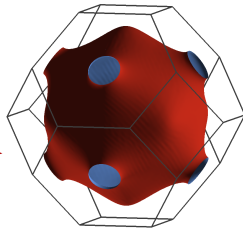
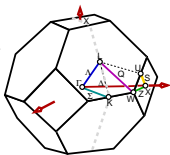
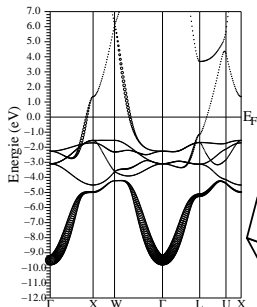
① UPS: Beispiel I: UP-Spektren zur MO/DOS-Bestimmung



- ▶ He-I-UPS-Spektrum von ca. 6 Schichten Thiophen auf Pt(111) Oberfläche
- ▶ Vergleich des UPS-Spektrum mit MOs aus DFT-Rechnungen

Erinnerung: Bandstrukturen und Fermiflächen

- ▶ Bandstruktur: E als $f(k$ bzw. Impuls) ($p = \hbar k$)
- ▶ NFE: Bezug zwischen E und p ($E \propto p^2$ bzw. $p \propto \sqrt{E}$)
 - ▶ zu jeder Eigen-Energie gehört ein Impuls/ k : $k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E}$
 - ▶ zu jedem Impuls p/k gehört eine Eigen-Energie: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- ▶ Beispiel für Bandstruktur (BS) und Fermifläche, von Cu



Konsequenzen der Dispersion für die Spektroskopie

- ▶ bei Spektroskopie: Energie- (E) und Impuls- (p) Erhalt
- ▶ für UPS-Spektren konkret
- ▶ **Energie-Erhaltung**

$$E_e(\vec{k}_e) - E_a(\vec{k}_a) = h\nu_{\text{ph}} - \phi$$

- ▶ mit a: Anfangszustand, e: Endzustand
- ▶ d.h. E des Photo- $e^- = E$ -Differenz der beiden Niveaus (Spektroskopie !)
- ▶ **Impuls-Erhaltung**

$$\hbar\vec{k}_e - \hbar\vec{k}_a = \vec{p}_{\text{ph}} + \hbar\vec{G}(h, k, l)$$

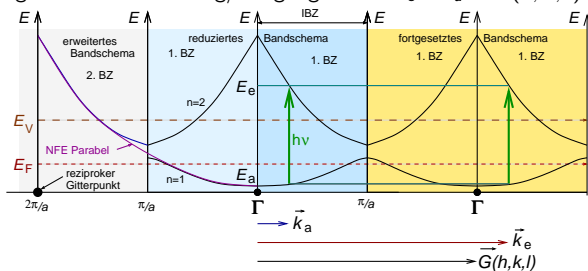
- ▶ $\vec{p}_{\text{ph}} = \frac{h\nu}{c}$ sehr klein gegen p/k der (Valenz)Elektronen (s.o.)
 e^- ($p = mv$) sehr schwer gegen Photon
↳ Impuls des Photons kann unberücksichtigt bleiben, d.h.:

$$\vec{k}_e - \vec{k}_a = \vec{G}(h, k, l)$$

- ▶ für $\vec{G}(h, k, l) = 0 \mapsto \vec{k}_e = \vec{k}_a \mapsto$ Impuls der e^- nicht ausreichend groß zum Verlassen der Oberfläche
- ▶ $\vec{G}(h, k, l)$: reziproker Gittervektor mit Miller-Indizes h, k, l

Konsequenzen der Dispersion für die Spektroskopie

- ▶ **Impuls-Erhaltung** (Forts.): $\vec{k}_e - \vec{k}_a = \vec{G}(h, k, l)$
 - ▶ wegen Wellencharakter der e^- : e^- im Gitter werden nur dann nicht ausgelöscht ('vernichtet'), wenn λ ein Mehrfaches eines reziproken Gittervektors ist*
 - ▶ vgl. elastische Streuung/Beugung: $\Delta k = \vec{k}_e - \vec{k}_a = \vec{G}(h, k, l)$ mit $|\vec{k}_e| = |\vec{k}_a|$

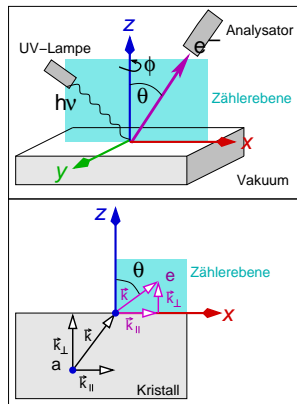


- ▶ im fortgesetzten BS-Schema: k -Vergrößerung um Gittervektoren
- ▶ im reduzierten/zurückgefalteten BS-Schema \mapsto nur senkrechte Übergänge zwischen Bändern (Gittervektor/Bandindex n geändert) erlaubt **
- ▶ \mapsto gilt generell für optische Übergänge (vgl. d/i-Bandlücken von HL)

* PE-Prozess mit Beugungsprozess gekoppelt; ** 'Auswahlregel'

Richtungen relativ zur Probenoberfläche, Bestimmung von $k_{\perp e}^{\rightarrow}$

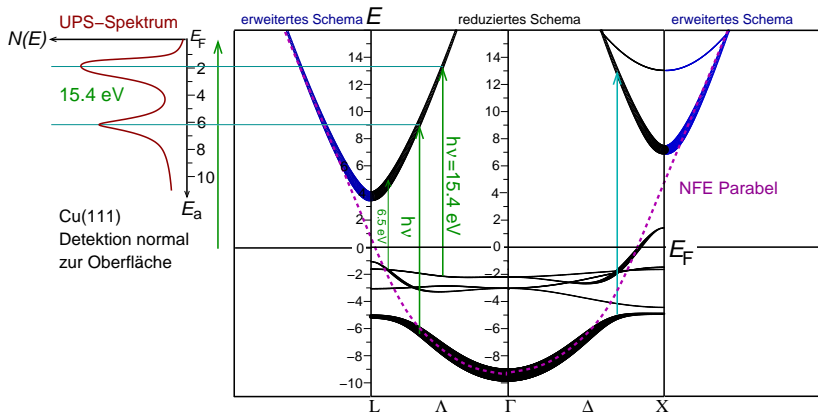
- ▶ Richtungen relativ zu Oberfläche
 - || parallel zur Oberflächennormale (x, y)
 - ⊥ senkrecht zur Oberfläche (z)
- ▶ Impuls der gebundenen (a) bzw. der Photoelektronen (e) \mapsto
- ▶ Detektion der Photo- e^- nur senkrecht zur Oberfläche ($\theta=0$)
 - ▶ $|k_{\parallel e}^{\rightarrow}| = 0$
 - ▶ nur Komponente $k_{\perp e}^{\rightarrow}$
 - ▶ indirekte Bestimmung der **Volumenbandstruktur entlang der Oberflächenrichtung**
- ▶ Beispiel \Downarrow



$$|k_{\parallel e}^{\rightarrow}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \sin \theta$$

$$|k_{\perp e}^{\rightarrow}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \cos \theta$$

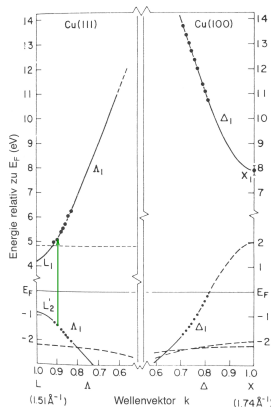
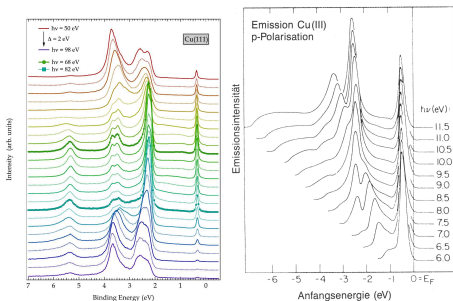
① UPS: Beispiel II: indirekte Messung der Volumen-BS von Metallen



berechnete Bandstruktur von Cu (FP-LAPW, 100000 k -Punkte, Cu 4s fat-Band)

schematische Darstellung des Cu(111)-UPS-Spektrums für $E_{ph} = 15.4 \text{ eV}$

① UPS: Beispiel II: indirekte Messung der Volumen-BS von Metallen



z.B.: $E_a = -1.6 \text{ eV} \mapsto$ Peak
 im 6.5 eV Spektrum

- ▶ CFS-UP-Spektren, Cu(111)-Oberfläche, mit Variation der Photonen-Energie von 6 bis 11 eV
- ▶ x-Achse: Anfangsenergie = E_a (Anfangszustand gegen E_F) (in der Praxis: am Oberflächen-Peak fixiert)
- ▶ bei ca. 0 eV: unveränderter Peak \mapsto Oberflächenzustände
- ▶ zwei weitere Peaks, deren E sich mit E_{ph} ändert (charakteristisch für Volumen-BS (= Dispersion = $E = f(k)$))
- ▶ k nicht direkt gemessen, kann aber gefunden werden \Rightarrow

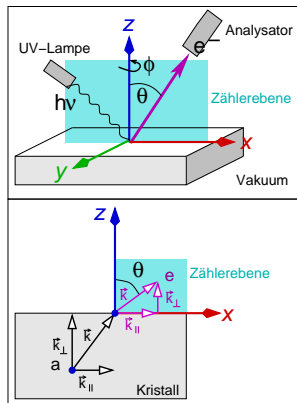
Separation von k (Bestimmung von $k_{||e} = k_{||a}$)

- ▶ Betrag von \vec{k}_e (Länge des violetten Vektors) aus $E_{kin.,e}$ bekannt: $|\vec{k}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}}$
- ▶ bei bekanntem Winkel $\theta \mapsto \vec{k}_e$ separierbar in zwei Anteile:

$$\parallel |\vec{k}_{||e}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \sin \theta$$

$$\perp |\vec{k}_{\perp e}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \cos \theta$$

- ▶ aber: $k_{\perp}^{Vakuum,e} < k_{\perp}^a$
 (Impulsänderung beim Austritt aus der Oberfläche, 3-Schritt-Modell)
- ▶ aber: $k_{||e} = k_{||a}$ bleibt erhalten
- ▶ zwei mögliche Anwendungen für
 - A (Quasi-)2D-Kristalle $k_{||e}$ ausreichend
 (keine Dispersion \perp Schicht)
 komplette 2D Bandstruktur $E = k_{x,y}$ messbar
 - B 3D-Kristalle \mapsto 'Oberflächenbandstruktur'

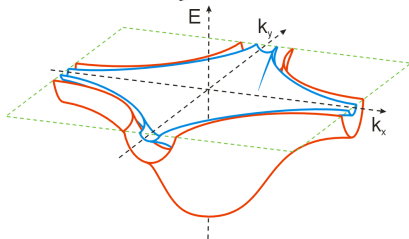
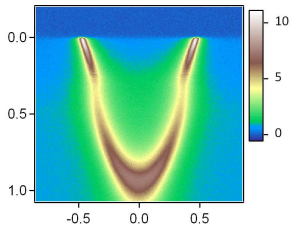
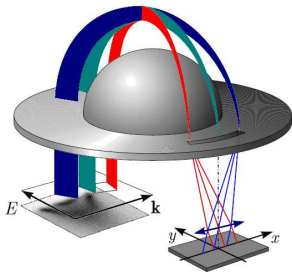


$$|\vec{k}_{||e}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \sin \theta$$

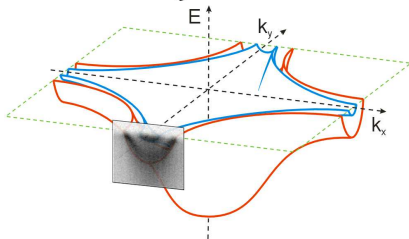
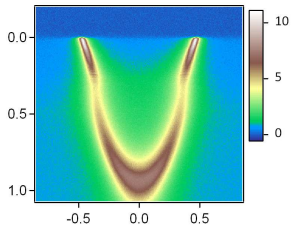
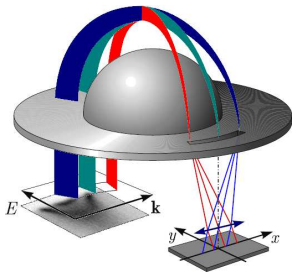
$$|\vec{k}_{\perp e}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E} \cos \theta$$

A: (Quasi)-2D Kristalle

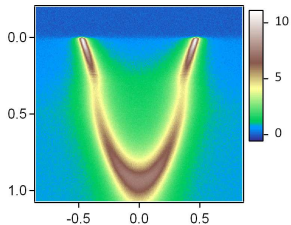
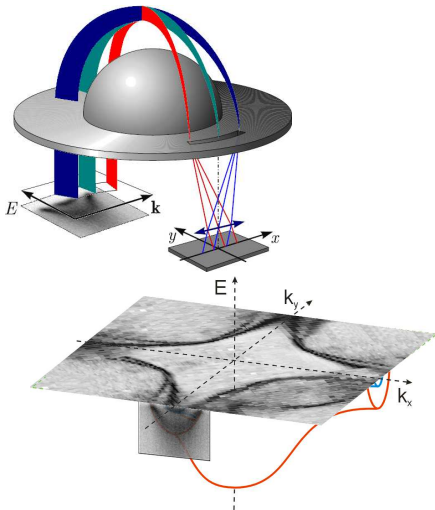
- ▶ wichtige/interessante Systeme:
 - ▶ viele HT-Supraleiter (Oxido-Cuprate etc.)
 - ▶ IBSC (Fe-basierte Supraleiter)
 - ▶ 'Topological Insulators'
 - ▶ Graphen etc.
 - ▶ ...
- ▶ viele physikalische Eigenschaften von Metallen abhängig von
 - ▶ $E(k)$ direkt am Ferminiveau
 - ▶ Fermiflächen
- ▶ ARUPS/ARPES erlaubt die direkte Messung ...
 - ▶ ... der 2D-Bandstrukturen der besetzten Zustände
 - ▶ ... der Fermiflächen und deren Durchdringung ('Fermi-Surface-Nesting')

A: (AR)UPS inkl. Beispiel für 2D-Kristall (Bi-2212-HT_c-SL)

A: (AR)UPS inkl. Beispiel für 2D-Kristall (Bi-2212-HT_c-SL)



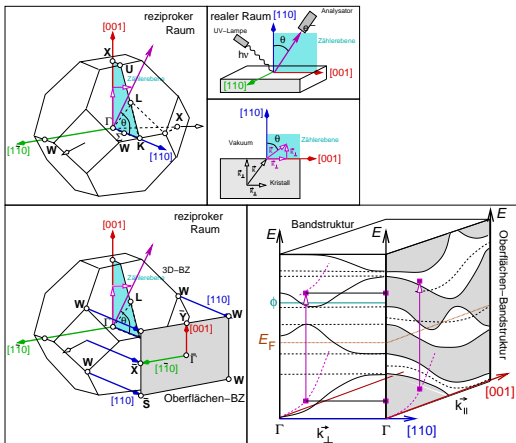
A: (AR)UPS inkl. Beispiel für 2D-Kristall (Bi-2212-HT_c-SL)



B: Oberflächenbandstruktur von 3D-Kristallen

- ▶ für Oberflächenzustände \mapsto nur x, y -Ebene translations-symmetrisch
- ▶ (s.o. bei Cu \perp : keine Abhängigkeit der Signale von $h\nu$ der Quelle)

- ▶ \mapsto Bandstruktur auf x, y -Ebene beschränkt (keine Anteile $k_z = k_{\perp}$)
- ▶ Projektion der Volumenbandstruktur auf Richtung der Oberfläche
- ▶ rechts: graue Bereiche = projizierte Volumen-BS



B: Auswertung von ARUPS-Spektren von 3D-Kristallen

- ▶ Spektren unter vielen Winkeln (θ , ϕ), z.B. mit konstanter Photoenergie aufnehmen z.B. Ag(110)-Spektren:

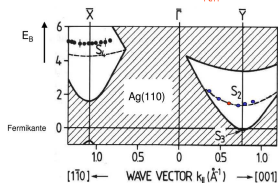
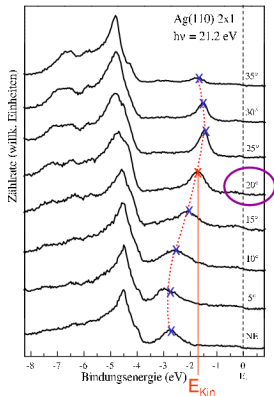
- ▶ Lage der Maxima nach Energie- und Impulssatz auswerten

- ▶ $E_{kin} = h\nu - E_B - \phi$
- ▶ (E_B : Bindungsenergie, ϕ : Austrittsarbeit)
- ▶ aus Winkel θ und E_{kin} $k_{||}$

(= $[001]$ -Richtung) nach

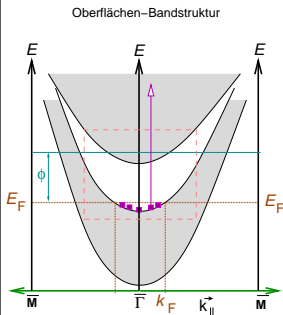
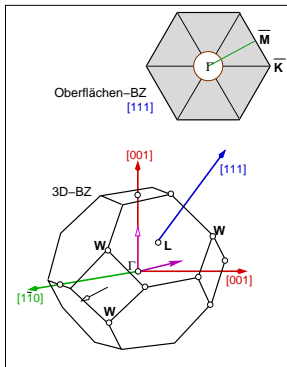
$$k_{||} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta \text{ berechnen}$$

- ▶ $\mapsto E_B$ und Impuls des Anfangszustands
- ▶ in Oberflächenbandstruktur eintragen



B: Messung der Oberflächenbandstruktur von 3D-Kristallen

- ▶ Oberflächenzustände ...
 - ▶ ... an Orten in $k_{x,y}$, wo keine projizierten Volumen-Bänder vorhanden sind (= weiße Bereiche)
 - ▶ ... aber nahe an Volumen-Bändern \mapsto indirekte Bestimmung der Volumenbandstruktur
 - ▶ ... nur unterhalb E_F
- ▶ schematisch für Cu(111)



Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie

... entfällt aus Zeitgründen ...

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie: Prinzip

- ▶ umgekehrter Prozess wie bei UPS

UPS Anregung mit UV – Detektion $I(\text{PE})$ als $f(\text{UV-Energie})$

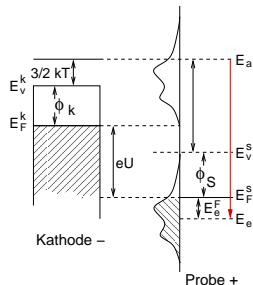
IPE Anregung durch monochromatische e^- – Detektion der Bremsstrahlung (im UV)

- ▶ aus den E -Beiträgen:

$$h\nu = E_a - E_e = E_a - (\phi_K + \frac{3}{2}kT + eU) - E_e^F$$

- ▶ mit:

- ▶ $h\nu$: Energie der Bremsstrahlung (langer roter Pfeil)
- ▶ E_a : Anfangsenergie (hier wird DOS gemessen!!)
- ▶ E_e : Energie des Endzustands
- ▶ ϕ_K : Austrittsarbeit der Kathode (bekannt)
- ▶ eU : Beschleunigungsspannung der e^-
- ▶ E_e^F : Endzustandsenergie der e^- (bezogen auf E_F)
- ▶ \mapsto DOS unbesetzter Zustände wird faßt
- ▶ wie bei UPS auch Impuls-/Winkel-aufgelöst (s.u.)

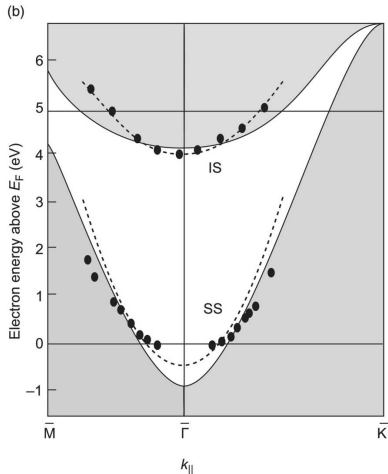
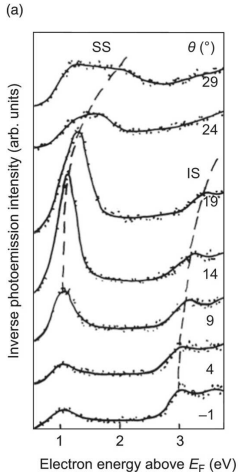


③ IPE: Messmethoden

- ▶ Messmöglichkeiten
 1. bei festem eU : $h\nu$ spektral aufgelöst messen
 2. bei festem ν : U durchfahren
- ▶ praktisch nur 2, da keine einfachen Monochromatoren im fernen UV
- ▶ \mapsto **BIS**: Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie
 1. Variation der Beschleunigungsspannung U der e^-
 2. Detektion bei fester Photonenfrequenz ν
- ▶ Detektoren (Zählrohr)
 - ▶ CaF_2 als Fenstermaterial: nur unter 10 eV transparent
 - ▶ I_2 als Füllgas: erst ab 9.5 eV Ionisation \mapsto Bandpaß mit Zentrum bei 9.7 eV

③ AR-IPE: Beispiel Cu(111)-Oberfläche

- ▶ Winkelaufgelöste IPE-Spektren
- ▶ Bestimmung der Oberflächenbandstruktur oberhalb von E_F
- ▶ AR-IPS-Spektren einer Cu(111)-Oberfläche, inkl. Auswertung



① + ③: (AR)UPS+IPE: Zusammenfassung

UPS Spektroskopie von Zuständen unterhalb E_F

- ▶ DOS besetzter Zustände ohne spezielle Winkelauflösung (E -Erhaltung)
- ▶ indirekte Bestimmung der Volumenbandstruktur \perp zur Oberfläche
- ▶ bei Winkelauflösung (AR):
 - ▶ 2D-Bandstruktur von Quasi(2D)-Systemen
 - ▶ bei 3D-Kristallen direkte Messung der Grenzen der Volumenbandstruktur
- ▶ EDC und CFS: nur besetzte Zustände messbar
- ▶ CIS: Faltung besetzt/unbesetzt \mapsto auch indirekte Info über unbesetzte Zustände

IPE Spektroskopie von Zuständen oberhalb E_F

- ▶ wie bei UPS auch k /Winkel-aufgelöst, \mapsto BS bestimmbar
- ▶ häufig aber nur zur Messung von DOS oberhalb E_F

UPS+IPE zusammen \mapsto komplette DOS

① + ③: (AR)UPS und IPE: Literatur und Links

▶ Bücher

- ▶ D. Haarer, H. W. Spiess: Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopff, Darmstadt, 1995



▶ Links

- ▶ [Photoemission, mit Video von Quantum-made-simple](#)
- ▶ [Playlist von Quantum-made-simple](#)

▶ Paper



Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur

Einleitung

Wiederholung Spektroskopie, Einordnung der Methoden
Spektroskopie der Elektronenhülle: Übersicht

Rumpfniveau-Spektroskopie

Übersicht

- ① XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie
- ③ EPMA (WDX, EDX) (→ A. Danilewsky)
- ④ RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse)/XANES (entfällt)

Valenzelektronen-Spektroskopie

Übersicht

- ① UPS: Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
- ② EELS: 'Energy-Electron-Loss'-Spektroskopie
- ③ IPE: Inverse Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

Literatur