

Fragenkatalog Physikalische Analytik

A Tribute to B A N E: „You think darkness is your ally. But you merely adopted the dark. I was born in it, molded by it. I didn't see the light until I was already a man, by then it was nothing to me but blinding.”
siahVasch, lord Pein

The answers to questions of VO 8-12 were provided by xtlc and goofy.

Vorlesung 1:

1. Warum verwendet man in der physikalischen Analytik für quantitative Untersuchungen der Zusammensetzung von Festkörpern hauptsächlich Methoden, bei denen entweder die Innerschalenelektronen oder die Massen der Atomkerne untersucht werden?

Die Röntgenfluoreszenzanalyse zieht - wie auch die anderen Verfahren der Emissionsspektrometrie - charakteristische Linien, die von angeregten Atomen emittiert werden, zur Identifikation chemischer Elemente heran. Die Intensität der gemessenen Linien ist ein Maß für die in der Probe enthaltene Menge des Elements, so dass das Verfahren für die qualitative und quantitative Analytik einsetzbar ist.

Masse der Atomkerne spezifiziert das Element und Anzahl der Teil bezeichnet die Zusammensetzung. Innere Elektronen weisen auf Bindungsenergien hin.

2. Welchen Wellenlängen (oder Energie-) Bereich haben Röntgenstrahlen? Welche Wellenlängen wird man bevorzugt zur Untersuchung heranziehen, wenn man etwas über die elektronische Struktur von Festkörpern wissen will?

zwischen 120 eV und einigen MeV, entsprechend Wellenlängen zwischen 10^{-8} m und etwa 10^{-12} m. Die folgenden Bereiche sind nicht scharf gegeneinander abgegrenzt:

100eV bis 1keV: weiche Röntgenstrahlung, zunehmend analytisch genützt. Chemischer Bindungszustand hat noch (geringen) Einfluß auf Linienenergien und Intensitäten.

1keV bis 25keV: „klassischer Bereich“ der Röntgenanalytik (Fluoreszenzstrahlungen) -> geeignet für Untersuchung elektronischer Strukturen.

25keV bis 115 keV: prinzipiell für die Elementanalyse nutzbar, wird aber aus Strahlenschutzgründen eher vermieden.

> 120keV: harte Röntgenstrahlung (technische Radiographie).

3. Welche Wellenlängen müssen Teilchenwellen oder elektromagnetische Wellen haben, um für die Kristallgitterbestimmungen sinnvoll zu sein?

Entsprechend der Bragg'schen Gleichung $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$ wird nur Strahlung der Wellenlänge λ gebeugt. Dabei spielt der Netzebenenabstand d des Kristalls eine entscheidende Rolle: je größer, desto langwelliger die erfaßbare Strahlung. Natürliche Kristalle mit brauchbarer Reflektivität sind bis etwa $2 \cdot d \approx 25 \text{ \AA}$ erhältlich.

Generell sollten die Wellenlängen in der gleichen Größenordnung sein wie die Gitterkonstante.

4. Größenordnungen: Was ist der typische Abstand zwischen zwei Kernen im einem Festkörper?

2-5 Å

Was ist ein typischer Kernradius?

1,75 – 15 fm

Wie gross ist typischerweise ein Ionenradius?

0.3 - 2 Å

5. Nenne 3 Anwendungsbereiche der Analytik für die industrielle Produktentwicklung.

Chemie: Katalyse, Oxidation, Organische Materialien, Kosmetik.

Technik: Metallurgie, Fertigung, Korrosion, Verschleiß.

Materie: Mikroelektronik, Papier, Glas, Textil.

6. Warum werden für die Analytik des oberflächennahen Bereiches einer Probe (wenige Atomlagen) hauptsächlich Methoden eingesetzt bei denen geladene Teilchen verwendet werden, während für die Festkörperanalytik Röntgenstrahlen weitaus häufiger Anwendung finden?

Röntgenstrahlen sind energiereich und treten tief in Bulk ein (haben viel Energie, werden nur gestreut), wobei Ionen mit Oberflächenteilchen reagieren.

7. Nennen Sie einige typische Anforderungen an ein Festkörperanalyseverfahren.

Auflösungsvermögen, Fehleranalyse und -Behebung an elektronischen und elektromechanischen Komponenten, Genauigkeit der Ortsbestimmung, Charakterisierung von Festkörpern
Röntgenbeugung zur Strukturbestimmung und Phasenanalyse.

8. Was ist die mittlere freie Weglänge (mittlere Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen) für ein Teilchen welches sich bei Atmosphärendruck in Luft bewegt, wenn die Streuung dieses Teilchens an Molekülen in der Luft durch einen geschätzten Wirkungsquerschnitt von etwa 1 nm^2 beschrieben wird?

$\lambda = 1/n\sigma$ hier $\lambda < 10^{-2} \text{ cm}$

Wie gross ist die Mittlere freie Weglänge bei einem Druck von 10^{-7} mbar ?

$\lambda > 10^5 \text{ cm}$

Um das wie viel fache wird ein Teilchenstrahl bei den oben erwähnten Drücken abgeschwächt wenn er 10 cm zurücklegt?

The drop in beam intensity equals the incoming beam intensity multiplied by the probability of the particle being stopped within the slab $dI = -In\sigma dx$

$$\frac{dI}{dx} = -In\sigma \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{I}{\ell}$$

whose solution is known as Beer-Lambert law and has the form $I = I_0 e^{-x/\ell}$, where x is the distance travelled by the beam through the target and I_0 is the beam intensity before it entered the target; ℓ is called the mean free path because it equals the mean distance traveled by a beam particle before being stopped.

$$\rightarrow I = I_0 \cdot e^{-1000} \quad , \quad I = I_0 \cdot e^{\frac{-1}{10000}}$$

9. Die Mittlere inelastische freie Weglänge (d.h. mittlere Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden inelastischen Stößen) eines Elektrons mittlerer Energie (~1 keV)

in einem Festkörper beträgt in etwa 1 nm. Um das wievielfache wird ein 1-keV Elektronenstrahl abgeschwächt wenn er eine Atomlage (~0,3 nm) einer Oberflächenverunreinigung auf einer Probe durchquert?

$$\frac{I}{I_0} = e^{-x/l} = e^{-0,3}$$

10. Welcher ungefähre Druckbereich (in mbar) wird als (a) Grob- (b) Hoch- und (c) Ultrahochvakuum bezeichnet?

Grobvakuum $p < 10^{-3}$ mbar
 Hochvakuum: $p < 10^{-6}$ mbar
 UHV: $p < 10^{-9}$ mbar

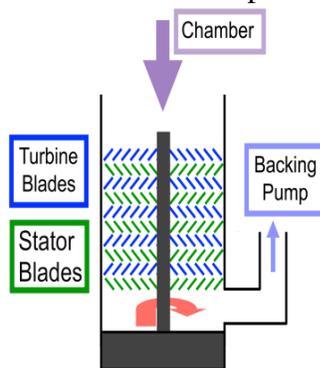
11. Weshalb muss ein UHV-System auf über 100°C ausgeheizt werden?

By heating the entire system to 180°C for several hours ("baking") to remove water and other trace gases which adsorb on the surfaces of the chamber. At these low pressures the mean free path of a gas molecule is approximately 40 km, so gas molecules will collide with the chamber walls many times before colliding with each other. Almost all interactions therefore take place on various surfaces in the chamber.

Folien: Um Erreichen des Enddrucks zu erleichtern.

12. Erklären Sie das Prinzip einer Turbomolekularpumpe

Im Prinzip schnell drehende Turbine (bis 60000 U/min). Die Rotorblätter erteilen wiederum den Gasteilchen einen Impuls in Richtung Hochdruckseite. Hauptvorteil: Kein flüssiges, dampfförmiges Treibmittel, höchstens Verunreinigung durch Schmiermittel in der Pumpe. Magnetische Lagerung. Abgesehen technischer Wartung, sehr bequem. Die am meisten verbreitete Pumpe für HV und UHV. Hauptnachteil sind die nicht vollkommen zu vermeidenden Vibrationen.



Iongetterpumpe

Ionisierte Gasteilchen werden durch Hochspannung auf Kathode geschossen, dort implantiert, und so dem Gasraum entzogen. An der Kathode werden durch diesen Teilchenbeschuss wiederum Elektronen emittiert. Magnetfelder sorgen für lange Bahnen dieser Elektronen und damit hohe Wahrscheinlichkeit für weitere ionisierende Stöße. Zerstäubtes Kathodenmaterial (Titan) wirkt zusätzlich getternd (d.h. binden von reaktiven Gasen) und deckt Implantate weiter ab. Vorteile der Pumpe: wartungsarm, geräuschlos, vibrationsfrei. Nachteile: Memory-Effekt,

schlecht für Edelgase (wegen hoher Ionisationsenergie), ungeeignet für stationäre Drücke mit hohem Gasanfall.

Sublimationspumpe

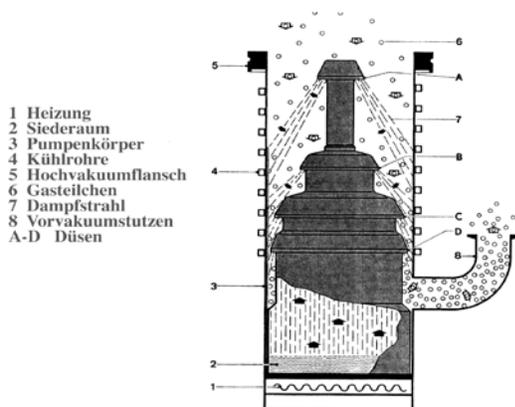
Skriptum: Titanverdampferpumpe. Titan wird verdampft, frischer Titanfilm "gettert" (bindet) chemisch Gasteilchen. Meist als Zusatzpumpe für Kühlfallen.

Folien: Hoher Strom (~50A) bringt Ti-Draht zum Sublimieren

- Ti-film bedeckt Oberfläche und "gettert" Restgasteilchen
- Effektivität erhöht durch Abkühlen der Oberfläche (LN₂)

Diffusionspumpe

Das siedende Treibmittel erzeugt Dampfstrahlen, die den Gasteilchen einen Impuls in Richtung Hochdruckseite erteilen, und sie damit dem zu pumpenden Volumen entziehen. Kühlfallen zwischen Diff.-Pumpe und Rezipient müssen das Eindringen von Treibmitteldampf in den Vakuumteil verhindern, i.a. flüssige Stickstoff-Kühlung: Als Treibmittel werden heute hauptsächlich Polyphenyläther, bzw. Silikonöle verwendet, die einen sehr niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur besitzen (der Dampfdruck begrenzt den erreichbaren Enddruck).



13. Warum ist eine Ionengetterpumpe schlecht zum Pumpen von Edelgasen geeignet?

Nachteile: Memory-Effekt, schlecht für Edelgase (wegen hoher Ionisationsenergie), ungeeignet für stationäre Drücke mit hohem Gasanfall.

14. Warum ist im Allgemeinen die Pumpgeschwindigkeit von der Art des zu pumpenden Gases abhängig?

In allen Fällen hängt die Pumpgeschwindigkeit von der Art des Gases ab. Bei den Diffusions- und Turbopumpen Pumpen aufgrund der unterschiedlichen Teilchenmasse. Bei den Kryopumpen aufgrund der unterschiedlichen Kondensationskoeffizienten (Adsorptionsrate) und der mittleren Verweilzeit der Moleküle (Desorptionsrate).

15. Erklären Sie das Prinzip einiger wichtiger Vakuummesszellen:

Pirani-Messzelle

Innerhalb gewisser Grenzen ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen druckabhängig. Diese physikalische Erscheinung wird vom Wärmeleitungs-Vakuummeter nach Pirani (Pirani-Messrohr) zur Druckmessung genutzt ($>10^{-3}$ mbar).

Bayard-Alpert Ionisationsmanometer

Elektronen von einer Glühkathode werden auf eine Anode beschleunigt ($U_k = +50\text{V}$, $U_A = +200\text{V}$) und bewirken Stoßionisation von Gasteilchen, die am Ionenfänger gesammelt werden, und als Strom gemessen werden. Ionisierungsrate und somit Meßstrom sind zum Restgasdruck proportional. Druckmessung ist gasspezifisch da die Ionisationswirkungsquerschnitte stark gasabhängig ist.

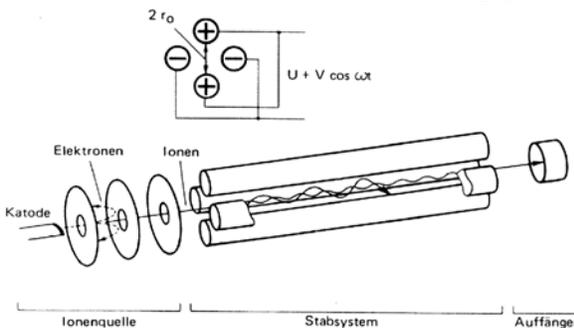
Reibungsmanometer

Abbremsung einer magnetisch aufgehängten, rotierenden Kugel durch Impulsaustausch mit Gasteilchen. Viskosität: Alle Gase verhalten sich "Ideal" => Absolute Messung. Gasunabhängig (Absolut, 10^{-3} – 10^{-6} mbar).

Quadrupolmassenspektrometer.

Massenspektrometer - Partialdruckmessung

Restgas wird in einer Ionenquelle ionisiert und in ein System aus 4 parallelen Stäben beschleunigt, an denen eine alternierende Hochspannung ($RF = V \cos \omega t$) anliegt, sowie zwischen Eintritt und Austritt eine Gleichspannung ($DC = U$). Nach Maßgabe von RF und DC werden die Ionen auf komplizierte Spiralbahnen gezwungen, die vom Verhältnis Masse/Ladung abhängen. Die Variation von DC führt dazu, daß immer nur Teilchen einer bestimmten Masse auf den Auffänger (z.B. Multiplier oder Channeltron) treffen. Hohe Massenbereiche bis zu einigen 100 amu. Transmission kann massenabhängig sein. Partialdruckmessung bis $< 10^{-14}$ mbar möglich.



16. Beschreiben Sie eine Methode um eine undichte Stelle (ein Leck) in einem UH-Vakuumsystem aufzuspüren.

Small leaks in the UHV range or a little above are usually found by using a mass spectrometer inside the system or by a leak-tester (a pumping station with an included mass spectrometer) attached to the system. The idea is set the mass spectrometer to measure only the partial pressure of helium (mass 4) in the system. Usually, this is implemented as a leak test mode. Then, from outside the vacuum system, you spray He carefully on the various parts with special attention to "suspicious" places, such as flanges which you have recently closed. Start by spraying the upper parts of the chamber and move down. When you get close to the leak, the partial pressure of He inside the system will increase and you will be able to detect this.

Vorlesung 2:

1. Nennen Sie einige wichtige Kriterien für die Auswahl einer für ein gewisses

Experiment benötigten Röntgenquelle. Vergleichen Sie die drei gebräuchlichsten Röntgenquellen bezüglich dieser Auswahlkriterien.

Folien: Kriterien: • Energie (Bereich, variabel/fix) • Photonenfluss • Energiebandbreite • Polarisation • UHV Kompatibilität

Röntgenstrahlung kann durch 3 verschiedene Vorgänge entstehen:

1. durch starke Beschleunigung geladener Teilchen (meistens Abbremsung oder Ablenkung von Elektronen) – das ist die Bremsstrahlung, deren Spektrum kontinuierlich ist,
2. und durch hochenergetische Übergänge in den Elektronenhüllen von Atomen oder Molekülen. Das ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Sie weist stets ein Linienspektrum auf.
3. Eine weitere Möglichkeit, Röntgenstrahlung zu erzeugen, sind Teilchenbeschleuniger, insbesondere bei Beschleunigung von Elektronen. Hier entsteht, wenn der Teilchenstrahl in einem starken Magnetfeld abgelenkt und dadurch quer zu seiner Ausbreitungsrichtung beschleunigt wird, Synchrotronstrahlung, eine Art der Bremsstrahlung.

Synchrotronstrahlung hat eine Reihe interessanter Eigenschaften: sehr breites, kontinuierliches Spektrum, hohe Strahlungsintensität, sehr hohe Brillanz, exakte Berechenbarkeit, kohärente Strahlung.

2. Nennen Sie drei Arten der Elektronenemission welche für gängige Elektronenquellen Anwendung finden.

Thermionisch, Schottky Feldemission, Elektronenemission.

3. Warum muss die Austrittsarbeit des Glühfadens einer Thermionischen Elektronenquelle so gering wie möglich sein?

Elektronen müssen diese Energie überwinden können. Je geringer diese Energie, desto effizienter das Gerät.

Für welche Art von Experimenten bietet ein gepulster Laser vorteile, wenn mittels Photoemission eine Anode zur Elektronenemission gebracht wird?

Was ist ein wichtiger Vorteil der hohen Brillanz einer Feldemissionsquelle für die hochauflösende Elektronenmikroskopie.

Laut Theorem von Liouville bleibt das Phasenraumvolumen konstant. Diese Quelle hat trotz hoher Intensität ein kleines Volumen, was eine kleine Unschärfe auf der Oberfläche garantiert.

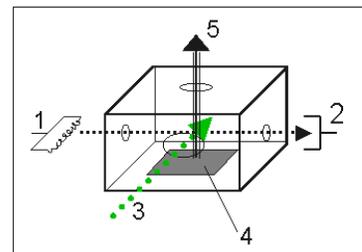
4. Warum werden zur Probenreinigung in den meisten Fällen Edelgasen (im Gegensatz zu anderen Gasen) verwendet?

Edelgase adsorbieren nicht auf Oberflächen, daher können hohe Drücke verwendet werden, ohne die Oberflächenkontamination zu verändern.

5. Beschreiben Sie das Prinzip einer Elektronstoßionisationsquelle

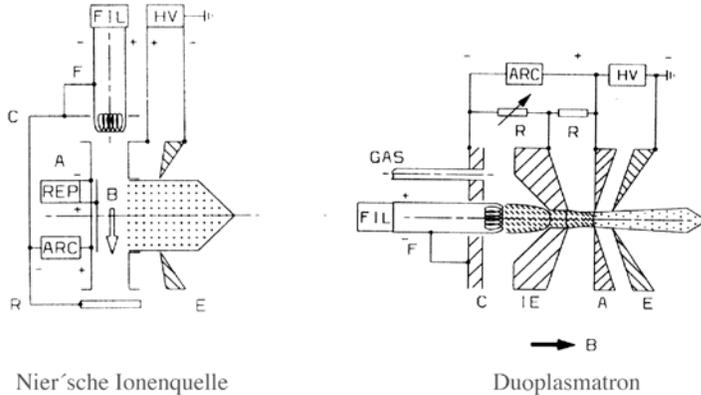
Abb. **EI-Ionenquelle**

1. Glühkathode (Rhenium, Wolfram)
2. Elektronenfänger
3. einströmende Moleküle



4. Abstoßungselektrode (Pusher)
5. Ionenstrom in Richtung Analysator

Bei der Nier'schen Quelle werden Elektronen zwischen Glühfaden FIL und Kollektor R durch eine gasgefüllte Kammer beschleunigt, wobei zur besseren Bündelung ein Magnetfeld B verwendet wird. Bei Anlegen einer Spannung zwischen der Stoßkammer A und der Extraktionselektrode E können die in A gebildeten Ionen extrahiert werden. Die Spannung an REP soll Ionen zur Extraktion transportieren. Typische Gasdrücke in A sind unter 10^{-4} mbar, typische Ionenströme liegen bei μA , Hauptanwendungsbereich ist die Massenspektrometrie.



Duoplasmatronionenquelle

Auf der rechten Seite der Abb. ist eine Plasmaionenquelle, das sog. Duoplasmatron, abgebildet. Mit dieser Quelle kann man wesentlich intensivere Ionenströme (Bereich bis 100 mA und mehr) sowie mehrfach geladene Ionen erzeugen. Die Ionen werden wiederum hauptsächlich durch Elektronenstoßionisation im Plasma eines magnetisch komprimierten Niederdruckbogens erzeugt und können aus einer kleinen Lochblende extrahiert werden. Typische Entladungsdaten sind einige A Strom und ca. 100 V Spannung bei Gasdrücken von ungefähr 10^{-2} mbar im Kathodenbereich. Die Energiestreuung bei einer Elektronenstoßionenquelle (Nier'schen Typs) ist typisch im Bereich eV (abhängig von der Extraktionsfeldstärke), bei Plasmaionenquellen weitaus höher, typisch im Bereich der Elektronentemperatur oder höher, sofern das Plasma instabil ist. Die erzielbare Ionenstromdichte hängt ebenfalls von der Elektronentemperatur ab.

Focussed Ion Beam Ionenquelle.

An Stelle der Elektronen werden Ionen, meist Gallium oder Helium, als „abbildender“ Strahl genutzt. Diese Ionen werden typischerweise mit Spannungen von 5–50 kV beschleunigt und erreichen im FIB etwa Stromstärken von 2 pA bis zu 20 nA.

Der Ionenstrahl wird mit Hilfe elektrostatischer Linsen auf eine Fläche mit einem Durchmesser von einigen Nanometer fokussiert, dieser „Punkt“ wird zeilenweise über die Oberflächen geführt. Dabei treten Sekundär-Elektronen aus der Oberfläche aus, die detektiert werden und eine Abbildung der Oberfläche ermöglichen. Daneben kann auch die Intensität des durch die Probe durchgehenden Strahles und des von der Probe reflektierten Strahles gemessen werden.

6. Vergleichen Sie die Elektronenstoßionisationsionenquelle, Duoplasmatronionenquelle und Focussed Ion Beam Ionenquelle hinsichtlich der produzierten Stromdichte

(Ionen/cm²/s) und erklären Sie den Unterschied anhand des Funktionsprinzips der jeweiligen Quelle. Hinweis: verwenden Sie das Theorem von Liouville aus der Teilchenoptik.

(6-dimensionaler) Phasenraum: Teilchen beschrieben durch $(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3)$. "Das Volumen mehrerer Teilchen im Phasenraum ist konstant" (*Liouville's Theorem*)

- => Verdichtung im Ortsraum: Erhöhung der Impulsunschärfe.
- Für konstante Energie: Produkt aus Lateral- und Winkelvergrößerung bleibt konstant

7. Teilchenoptik: welche Integrationsmethode wird oft verwendet um bei Kenntnis der elektrischen und magnetischen Felder die Bahn eines geladenen Teilchens aus der Bewegungsgleichung zu berechnen?

Lorentzgleichung. Grundgleichung für die Bewegung eines geladenen Teilchens im elektrischen und /oder magnetischen Feld: $m \, dv/dt = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$

Aus welchen Gleichungen kann man prinzipiell (bei bekannten Potentialen und Strömen, bzw der Magnetisierung) für eine gegebene experimentelle Anordnung das elektrische bzw magnetische Feld bestimmen?

Es erweist sich als praktisch, das elektrische Feld \mathbf{E} mit Hilfe des Potentials Φ auszudrücken.

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi$$

Das Potential im freien Raum genügt der Gleichung $\Delta\Phi = -\rho/\epsilon_0$ (Poisson Gleichung) oder falls die Dichte der transportierten Ladung vernachlässigt werden kann $\Delta\Phi = 0$ (Laplace Gleichung). Magnetische Felder werden im allgemeinen durch stromführende Leiter mit oder ohne Eisenkern erzeugt, oder mit Permanentmagneten.

$$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j} \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

mit \mathbf{j} der Stromdichte des in elektrischen Leitern fließenden Stroms.

8. Weshalb muss für eine Elektronenquelle die einen möglichst hohen Elektronenstrom in einen möglichst kleinen Bereich auf einer Probe fokussiert, der Elektronenemissionsprozess in der Quelle eine möglichst hohe Leuchtdichte haben?

Um eine möglichst große Elektronenstromdichte im gewünschten Energiebereich erzielen zu können.

9. Was versteht man unter der Energieauflösung eines Energieanalysators, bzw. der Massenauflösung eines Massenanalysators?

Ein Massenspektrometer wird im Wesentlichen durch zwei Parameter charakterisiert: Die Massenauflösung und die Massengenauigkeit.

Die Massenauflösung bezeichnet den minimalen Massenunterschied dm , den zwei Ionen haben müssen, damit sie noch aufgelöst werden können. Die Auflösung eines Massenspektrometers wird in der Einheit Thomson (Th) angegeben, wobei aber trotzdem öfter nur das Auflösungsvermögen R angegeben wird. Dieses ist als Verhältnis einer Masse zum

Massenunterschied der nächsten noch getrennt erscheinenden Masse ($R = m/dm$) definiert.

Zum Beispiel würde man bei einem Auflösungsvermögen von 4000 die Peaks bei 4000 Th und 4001 Th noch getrennt sehen, aber ebenso die Peaks bei 2000 Th und 2000,5 Th da $2000/(2000,5 - 2000) = 4000$. In der Praxis werden die beiden Begriffe Auflösung und

Auflösungsvermögen leider oft nicht exakt auseinander gehalten.

Energieauflösung: $\Delta E/E_0$.

10. Was ist der unterschied zwischen dem CAE (Constant Analyser Energy) und CRR (Constant Retard Ratio) Modus der Erfassung eines Spektrums mittels elektrostatischen Analysatoren?

Constant Retard Ratio (CRR) Scan Mode

In the CRR mode, electrons entering the analyzer system from the sample are retarded by the lens stack by a constant proportion of their kinetic energy so that the ratio of electron kinetic energy to analyzer pass energy is kept constant during a spectrum. The retard ratio k is defined:

$$k = \frac{E_k - \Phi_a}{E} = \frac{E_k}{E_p}$$

Throughout the scan range the pass energy of the analyser is continuously varied to maintain a constant retard ratio. Sensitivity and resolution are also proportional to the pass energy and therefore kinetic energy in this mode. Sensitivity is reduced at lower kinetic energies. The ESCA sensitivity for transition metals is therefore reduced when compared with that of Al or Si. In this mode the analyzed sample area and the emission angle remain almost constant throughout the whole kinetic energy range.

Constant Analyzer Energy (CAE) Scan Mode

In the CAE mode of operation, the analyzer pass energy is held constant, and the retarding voltage is changed thus scanning the kinetic energy of detected electrons. A range of analyzer pass energies is available for selection from the control unit. The resolution obtained in CAE is constant throughout the whole kinetic energy range. The sensitivity, however, is inversely proportional to the kinetic energy and at lower kinetic energies is improved over that obtained with CRR. The improvement may be so great that a reduction in the X-ray power may be necessary to bring the signal within range of the detector and pulse counting system (often by up to a factor of 10). At the same X-ray power the signal intensity at the high kinetic energy end is comparable to that obtained with CRR. In the CAE mode, the analyzed sample area and the emission angle may vary slightly with the kinetic energy, but this is dependent on the type of lens design.

11. Beschreiben Sie das Prinzip eines Flugzeitanalysators. Welche Faktoren bestimmen die Energieauflösung?

Prinzip: Gepulste Quelle bzw. Strahl periodisch unterbrochen ("chopper"); Laufzeit der Teilchen bis zum Detektor ist Maß der Geschwindigkeit. Vorteil: auch mit neutralen Teilchen möglich. bei konstanter Masse ergibt Laufzeit eine Analyse der Energie bei konstanter Energie (bzw $E_{kin}/q = \text{const.}$) eine Analyse der Masse

Teilchen	$E_{kin} = 30\text{meV}$	1eV	1keV
e-	1.0×10^5	5.9×10^5	1.8×10^7
1H	2.4×10^3	1.4×10^4	4.4×10^5
4He	1.2×10^3	6.9×10^3	2.2×10^5
40Ar	3.8×10^2	2.2×10^3	6.9×10^4

Geschwindigkeiten $v = (2E_{kin} / m)^{1/2}$ von Teilchen unterschiedlicher Energie (m/s).

Die Flugstrecke l liegt meist im Bereich von 0.5 bis 1m. Bei einer Auflösung von 1% muss die Impulsdauer und Zeitauflösung also kleiner als 0.01 l/v sein. Bei Elektronen wäre die benötigte

Zeitauflösung sehr hoch, daher wird TOF fast nur für Atome oder Ionen verwendet.
 Zeitauflösung -> Energieauflösung.

Was ist bezüglich Spektrenacquisition der grosse Vorteil eines Flugzeitanalysators über z.B. Elektrostatische Analysatoren? Worin besteht der wichtigste nachteil?

Die Hauptvorteile von Flugzeitmassenspektrometern liegen im großen Massenbereich. Flugzeitmassenspektrometer eignen sich auch zur Analyse von schnellen Prozessen. Mittels Flugzeitmassenspektrometrie kann die Element-, Molekül- und Isotopen-Zusammensetzung in der Erdatmosphäre und Ionosphäre bestimmt werden.

Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)

Vorteile

- (theoretisch) unbegrenzter Massenbereich
- hohe Auflösung (mit Reflektor)
- hohe Empfindlichkeit

Nachteile

- Ionenpuls notwendig
- Hohe Vakuumanforderungen (10^{-8} mbar)

12. Welche Bahn beschreibt ein geladenes Teilchen im Sektormagnetfeld? Leiten Sie den Ausdruck für den Bahnradius bei bekanntem Feld, Energie usw. her.

Das einfachste und wohl am weitesten verbreitete Hilfsmittel der Massenspektrometrie ist das homogene Magnetfeld. In einem solchen beschreiben Ionen der Masse m und Geschwindigkeit v Kreisbahnen, deren Krümmungsradien a sich aus dem Gleichgewicht von Zentrifugal- und

Lorentzkraft ergeben:
$$\frac{m v^2}{a} = e v B$$

Setzt man nun für die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

ein, so folgt für den Radius der Kreisbahn:

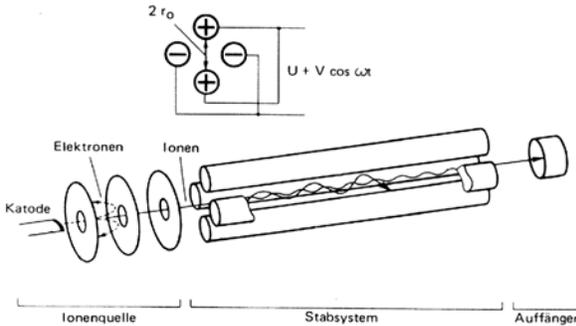
$$a = \frac{1}{B} \cdot \sqrt{\frac{2mU}{e}}$$

Somit ergeben sich für Teilchen mit unterschiedlichem Verhältnis vom m/e unterschiedliche Krümmungsradien. Aus den Gleichungen lässt sich auch erkennen, dass Teilchen mit voneinander verschiedener kinetischer Energie (eU) aber gleichem Verhältnis m/e nicht die gleichen Krümmungsradien im magnetischen Feld besitzen. Dies führt dazu, dass Teilchen unterschiedlicher Energie aber gleicher Masse nicht auf einen Punkt treffen.

13. Beschreiben Sie die Funktionsweise des Quadrupolmassenspektrometers.

Das Massentrennungssystem besteht bei einem Quadrupol-Massenspektrometer aus 4 zylindrischen, parallel angeordneten und elektrisch leitenden Stäben, welche symmetrisch zur z-Achse (Feldachse) und äquidistant angeordnet sind. Dabei wird der halbe Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Stäben mit r_0 bezeichnet. Jedes der beiden Paare gegenüberliegender Stäbe ist elektrisch miteinander verbunden und wird mit einer hochfrequenten Wechselspannung $2V \cos \omega t$ und einer überlagerten Gleichspannung $2U$ gespeist. Aus dem elektrischen Feld, das sich aufgrund der Form der Stäbe und des daran angelegten Potentials ergibt, kann nun auf die Bewegung von nahezu parallel zur z-Achse eintreffenden Ionen geschlossen werden. Die Ionen oszillieren quer zur z-Achse, abhängig von der Einstellung einiger Parameter, in einem stabilen

oder instabilen Zustand. Stabil bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Amplitude der Oszillationen in einem bestimmten Bereich von Eintrittsort, Eintrittswinkel und Eintrittsenergie der Ionen begrenzt bleibt, sodass diese das Instrument passieren können und am Detektor gemessen werden. Instabil bedeutet, dass die Amplitude der Teilchenschwingungen im Stabsystem anwächst, sodass die Ionen das Gerät nicht mehr passieren können. Durch Variation sowohl der Gleich- als auch der Wechselspannung in gleichem Ausmaß ist ein Durchscannen der Massenskala möglich.



14. Wodurch kann man die Massenauflösung eines Quadrupolmassenspektrometers erhöhen?

Eine Vergrößerung von U gegenüber V bewirkt eine höhere Auflösung. Für den praktischen Betrieb dieses Spektrometertyps müssen für gute Massenauflösung noch einige weitere Kriterien erfüllt sein. Die Frequenz der angelegten Wechselspannung soll möglichst groß sein, damit die Ionen eine große Anzahl von Oszillationen ausführen können und somit solche, die die Stabilitätsbedingungen nur knapp nicht erfüllen, ebenfalls ausgeschieden werden. Mit der eben angeführten Bedingung ist auch die Forderung nach möglichst langen Elektroden verbunden. Auch diese konstruktive Maßnahme sorgt dafür, daß die Ionen länger im Wechselfeld bleiben.

15. Was für Art von Spannung liegt an den Stäben eines Quadrupolmassenspektrometers an?

siehe oben.

16. Welche Arten von Elektrostatischen Analysatoren kennen Sie? Diskutieren Sie deren Funktionsprinzip, sowie deren Energieauflösung, Fokussierungsbedingungen etc.

Verzögerungsgitter RFA (Retarding field analyzer)

Die einfachste Art Energieverteilungen von geladenen Teilchen zu messen; In seiner einfachsten Form (siehe nachfolgende Abbildung) besteht es aus hochtransparenten Gittern zwischen der Teilchenquelle und einem Kollektor. Ein Potential U_r wird an ein Gitter angelegt, sodaß alle Teilchen mit einer kinetischen Energie kleiner als eU_r abgestoßen werden und nicht den Kollektor erreichen. Um für das Target (Sample) einen feldfreien Raum zu erzeugen, wird zwischen dem Retardierungsgitter und dem Target ein Gitter angeordnet, das auf Targetpotential liegt. Um die Auflösung zu erhöhen, wird oft ein zweites Verzögerungsgitter verwendet. Ein viertes Gitter wird meist noch zwischen dem Kollektor und dem Retardierungsgitter befestigt, um kapazitive Einstreuungen vom Verzögerungsgitter auf den Kollektor zu reduzieren. Der RFA separiert die Elektronen mit kleinerer Energie als eU_r vom Rest der Elektronen. Daher erscheinen Peaks in der Energieverteilung $N(E)$ als kleine Stufen in der $i(U_r)$ Kurve. Die

Energieverteilung bekommt man durch Differenziation von $i(U_r)$. Dies erfolgt meist elektronisch mit einem Lock-in Verstärker.

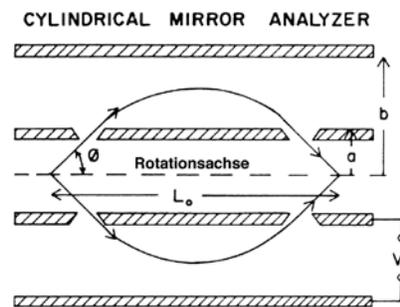
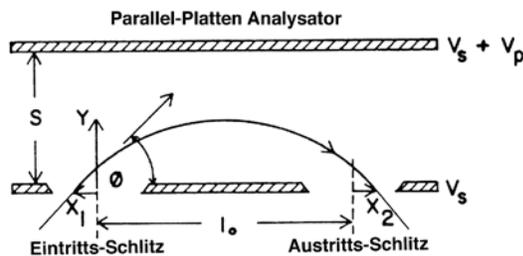
Dabei wird der Verzögerungsspannung eine kleine Wechselspannungsamplitude ($U_m \sin \omega t$) überlagert. Der Lock-in Verstärker misst nur Wechselströme einer von außen zugeführten Frequenz. Er enthält einen gesteuerten Gleichrichter: Bei Steuerung durch die Modulationsfrequenz wird jeweils während der positiven Halbwelle von $U_m \sin \omega t$ über $+i$ gemittelt, während der negativen Halbwelle über $-i$. Dadurch werden Signale mit eben dieser Frequenz erfasst, also in diesem Fall die Ableitung. Die Instrumentelle Auflösung beträgt ungefähr 1%; sie wird noch durch die Amplitude (ca. 1-10 eV) der Wechselspannung beeinflusst. Nachteil der Anordnung: Kleines Signal sitzt auf großem Untergrund. Vorteil: Winkel integrierend, daher hohes Signal.

Parallelplatten Analysator ($\lambda/4$ - Analysator)

Spannung V_p zwischen den Platten (Abstand s) fokussiert (in erster Ordnung) geladene Teilchen mit entsprechender Energie von Eintrittsschlitz (x_1) auf Austrittsschlitz (x_2) im Abstand l_0 auf den Kollektor.

Energie des Zentralstrahls: $E_0 = qV_p \frac{l_0}{s}$

Energieauflösung: $\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{l_0} + 2\alpha^2 + 2\beta^2$ für Strahlöffnungswinkel α, β



Zylinderspiegel, CMA (cylindrical mirror analyzer)

Der Zylinderspiegel fokussiert auch in zweiter Ordnung; Schmalbandiger Analysator; Kollektorstrom besteht allein aus den Teilchen im interessierenden Energiebereich. Eine Spannung U_a wird zwischen den coaxialen Zylindern angelegt; die Energie der bei U_a durchgelassenen Teilchen $E = n e U_a$ ($n=1.5$ bis 2 , je nach Bauart) Energieauflösung: $\Delta E/E = \text{const}$, dh. mit steigender Energie E nimmt die Auflösung ab; der absolute Wert hängt von der Größe des Eintrittsschlitzes bzw. des Austrittsschlitzes ab. Vorteil: Hohe Intensität auf Grund eines großen Akzeptanzwinkels (hohe Transmission).

127° Zylinderkondensator-Analysator

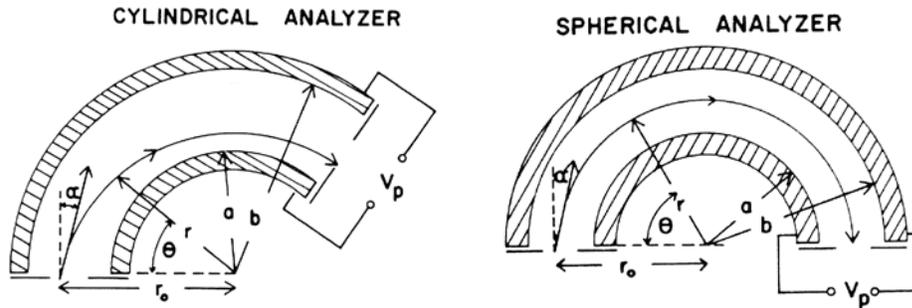
Besteht aus zwei konzentrischen Zylinderschalensegmenten. Die Passenergie E_0 berechnet sich

$$E_0 = \frac{qV_p}{2 \ln \frac{b}{a}}$$

aus: Der Analysator fokussiert nur in einer Ebene (Ebene senkrecht zur Zylinderachse) die Auflösung wird vom Radius der Teilchenbahn und dem Ein- bzw. Austrittsschlitz bestimmt.

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{r} + \frac{4}{3} \alpha^2 + \beta^2$$

Bei 127°17' wird Eintrittsschlitz auf Austrittsschlitz fokussiert.



180° Kugelkondensator-Analysator (Spherical analyser)

Besteht aus zwei konzentrischen Kugelschalensegmenten. Bei 180° Ablenkung wird die Eintrittsblende in beiden zueinander senkrechten Ebenen auf die Austrittsblende fokussiert. Die

$$E_0 = \frac{qV_p}{\frac{b}{a} - \frac{a}{b}} \quad \text{Die Auflösung bestimmt sich:} \quad \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{2r} + \alpha^2$$

Passenergie berechnet sich zu:

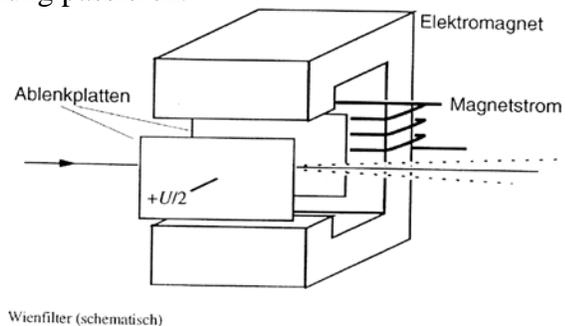
Wobei zwei verschiedene Betriebsarten möglich sind (wie bei allen anderen elektrostatischen Analysatoren auch): $\Delta E = \text{const.}$: Potential zwischen den Kugelschalen wird konstant gehalten und mit Hilfe einer Eingangsoptik der Teilchenstrahl verzögert. $\Delta E/E = \text{const.}$ Spannung zwischen den Schalen wird variiert.

17. Welche Typen von Massenanalysatoren kommen in der Oberflächenanalytik häufig zur Anwendung?

Magnetisches Sektorfeld, Doppelfokussierung, Wienfilter, Quadrupol-Massenspektrometer.

18. Wie wird das B-Feld bei einem Wien-filter erzeugt?

Die Felder stehen dabei aufeinander senkrecht und sind so gepolt, dass die Kräfte, welche sie auf die Teilchen ausüben, einander gerade entgegengesetzt gerichtet sind. Dies führt dazu, dass sich nur für Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 die beiden Kräfte die Waage halten und nur diese Teilchen das Wienfilter ohne Ablenkung passieren.



19. Welche Instrumente zur Detektion geladener Teilchen kennen Sie? Wie funktionieren diese, was sind die typischen Betriebsparameter (Spannung, Umgebungsdruck, etc.)

Faraday- Auffänger (Faradaycup)

Geladene Teilchen können durch Strommessung nachgewiesen werden, wobei die Messgrenze Emission von Sekundärelektronen führt. Diese werden als positiver Strom gemessen und verfälschen die Messung. Zur Vermeidung dieses Messfehlers: Gegenspannung, tiefes Loch mit

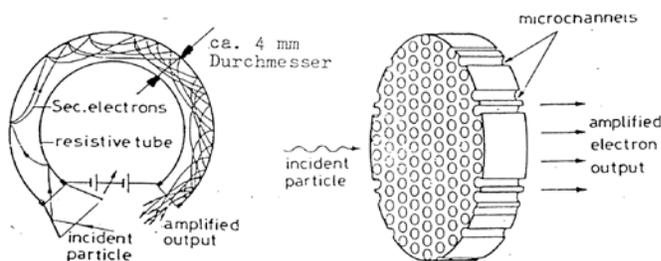
kleinem Querschnitt, Magnetfeld.

Sekundärelektronenvervielfacher(SEV)

Teilchen lösen beim Auftreffen auf einer Elektrode Sekundärelektronen aus, die beschleunigt werden und auf einer weiteren Elektrode (Dynode) noch mehr Sekundärelektronen erzeugen, usw. Mit ausreichend vielen (8-12) Stufen kommt es zu einer Verstärkung von ca. 10^5 bis 10^{10} . Die Primärteilchen können Elektronen, Ionen oder Neutrale (mit ausreichender kinetischer Energie) sein. Weiters werden auch Photonen detektiert, solange ihre Energie größer als die Austrittsarbeit der ersten Dynode ist. SEV könne sowohl als Zähler (Nachweis einzelner Teilchen), als auch als Stromverstärker betrieben werden.

Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron, Channelplate)

Die angelegte Spannung beträgt ca. 2-3keV. Mikrokanalplatten (micro channel plates, MCP, Vielkanalplatten) bestehen aus einer großen Anzahl dünner Glasröhrchen (Kanäle), an deren Innenseite eine Widerstandsschicht aus Bleioxid aufgebracht ist. Der Durchmesser der Kanäle beträgt, je nach Bauart, zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$, die Kanallänge zwischen 0,5 mm und 1 mm. Die beiden Stirnflächen der Platte sind metallisch beschichtet, sodass alle Kanäle elektrisch parallel geschaltet sind. Wird zwischen den Kanalenden. Die wichtigsten Kenndaten einer Mikrokanalplatte (Microchannel plate - MCP) sind:



Die Verstärkung kann durch Veränderung der Betriebsspannung (Hochspannung zwischen den Kanalenden) innerhalb mehrerer Größenordnungen variiert werden.

Es ist zu beachten, dass dieser Faktor *keine* Leistungsverstärkung darstellt, da die Energie der aus der Mikrokanalplatte austretenden Sekundärelektronen gering (im Mittel 30 eV) und unabhängig von der Energie der Primärstrahlung ist. "Verstärkung" sollte daher besser durch "Elektronenmultiplikationsfaktor" ersetzt werden.

Betriebsspannung: Die max. zulässige Betriebsspannung pro Mikrokanalplatte beträgt 1000 V.
Betriebsdruck: Der Betrieb einer Mikrokanalplatte hat im Vakuum zu erfolgen (Druck $\leq 10^{-6}$ mbar). Die Lagerung an Atmosphäre ist möglich.

20. Welche methoden gibt es den Auftreffort eines Teilchens zu messen?

Fluoreszenzschicht und Lateraldiode (A) Variante A stellt ein häufig angewendetes Verfahren dar, bei dem die Sekundärelektronen auf einen Phosphorschirm nachbeschleunigt werden und die entstehende Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe positionsempfindlicher Fotodioden (Lateraldiode oder Fotodiodenarray) detektiert wird. Die optische Ankopplung des Phosphorschirmes an die Fotodiode kann durch eine Fiberoptik erfolgen, die gleichzeitig die Funktion eines Vakuumfensters erfüllt. Nachteile sind die mehrfache Umwandlung der Primärstrahlung und die damit verbundenen hohen Verluste (der Wirkungsgrad des Phosphorschirms beträgt nur einige Prozent).

Direkte Detektion der Elektronen mittels Lateraldioden (B)

Bei Variante B werden die Elektronen nachbeschleunigt und direkt mit Hilfe einer Lateraldiode detektiert. Vorteile dieser Methode sind: 1) Wegfall des verlustbringenden Zwischenschrittes der Fluoreszenzkonversion. 2) Da die zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares in der Sperrschicht der Fotodiode erforderliche Energie (einige eV) gering gegenüber der Energie der nachbeschleunigten Sekundärelektronen ist,

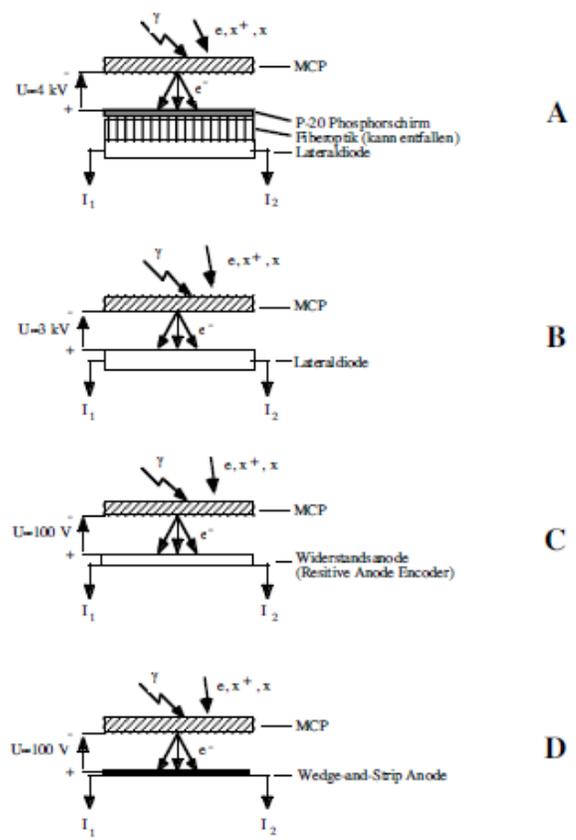
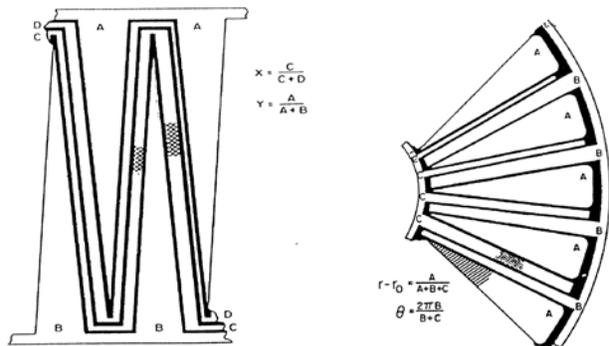
erfolgt innerhalb der Lateraldiode eine weitere Stromverstärkung. Dieser Verstärkungsfaktor kann bei einer Beschleunigungsspannung der Sekundärelektronen von 3 kV bis zu 100 betragen. Nachteile dieses Verfahrens sind: 1) Die direkte Elektronen-Detektion ist nur mit speziellen Lateraldioden möglich, die keine isolierende Oberflächenschutzschicht aufweisen. Derartige Dioden sind nicht standardmäßig auf dem Markt erhältlich.

Widerstandsanode (C)

Bei Verwendung einer Widerstandsanode (Variante C) wird der Elektronenstrom in einer homogenen Widerstandsschicht - abhängig vom Auftreffort der Elektronen - in zwei (bzw. vier) Teilströme verzweigt. Der Mechanismus der Stromverzweigung ist hier ähnlich wie bei Variante B (Lateraldiode), jedoch erfolgt keine zusätzliche Stromverstärkung. Daher wirkt sich das thermische Rauschen der Widerstandsschicht begrenzend auf die Ortsauflösung aus.

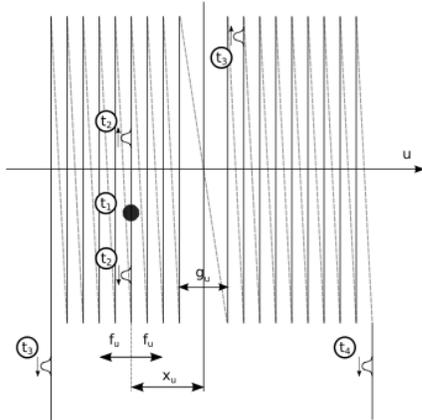
Wedge-and-Strip Anode (D)

Bei der sogenannten Wedge-and-Strip Anode handelt es sich um eine, aus bis zu vier voneinander elektrisch isolierten Teilen bestehende, flächenhafte Elektrode, die in der Art ausgeführt ist, dass die auftreffenden Elektronen Zweigströme ergeben, deren Verhältnis linear vom Auftreffort abhängt. Die folgende Abbildung zeigt (in vergrößertem Maßstab) zwei mögliche Ausführungsformen einer solchen Anode für zweidimensionale Detektion



21. Erklären Sie das Prinzip der Delay Line Anode (DLA), welche oft in Kombination mit einer Micro Channel Plate zur Positionsaufgelösten Teilchendetektion verwendet wird.

- Lecher Line (signal & reference) wound over comb: square (hexagonal) effective area
- Electron cloud (e.g. from MCP) induces 2 pulses running in opposite directions along wire with nearly speed of light (~ 3 ns/m)
- arrival times at both ends allow to determine position of hit along line
- 2 layers: x,y-encoding (lateral resolution ~ 100 !m)
- Sometimes 3rd layer for consistency check
- Multi-hit dead time ~ 10 ns



Vorlesung 3:

1. Was wissen Sie über AES?

Nachweisvermögen: 0.1%, ca 10^{-3} Monolagen; Die Auger Elektronenspektroskopie (AES) beruht auf der Abregung von ionisierten Atomen, wobei es zur Auslösung von Sekundärelektronen mit charakteristischer Energie kommt. Die Atome werden in inneren Schalen ionisiert. Die beim Elektronenübergang in die primäre Lücke freiwerdende Energie wird in einem strahlungslosen Prozess auf ein weiteres Elektron übertragen, das dann mit einer bestimmten Energie das Atom verlässt. Der Auger-Effekt ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons in der Elektronenhülle eines Atoms. Er ist ein Alternativprozess zur Röntgenemission bei Auffüllung eines Lochs in einer stärker gebundenen Elektronenschale.

2. Wie bestimmt sich die kinetische Energie eines Augerelektrons?

1. Diese Energie wird durch Coulombwechselwirkung z.B auf ein Elektron der $L_{2,3}$ Schale übertragen, das nun als $KL_1L_{2,3}$ Augerelektron mit der Energie ($E_{kin} = E_k - E_{L1} - E_{L*2,3} - \Phi$) emittiert wird, wobei die Bindungsenergie des $L_{2,3}$ Elektrons gegenüber dem Grundzustand auf Grund des Loches in der L_1 -Schale verändert ist, da $E_{L*2,3} \neq E_{L2,3}$.

Die möglichen Übergänge sind deswegen nach den beteiligten Elektronen benannt. Wird beispielsweise ein Elektron in der K-Schale herausgelöst, der freiwerdende Platz durch ein Elektron der L-Schale gefüllt und ein Elektron der M-Schale ausgestrahlt (siehe Abbildung), wird dieses Elektron als KLM-Auger-Elektron bezeichnet.

3. Was sind die zum Augerprozess konkurrierende Prozesse?

Dazu konkurrierend kann folgender Prozess stattfinden: Das Loch in der K-Schale wird durch

ein Elektron der L_1 Schale aufgefüllt und die freiwerdende Energie wird als Photon $h\nu = (E_K - E_{L_1})$ abgestrahlt (Relaxation durch Fluoreszenz oder Röntgenemission).

4. Wovon hängt es ab, ob ein Augerelektron bzw. ein Röntgenphoton emittiert wird?

$$Y_a = \frac{P_a}{P_a + P_x}$$

Auger Yield:

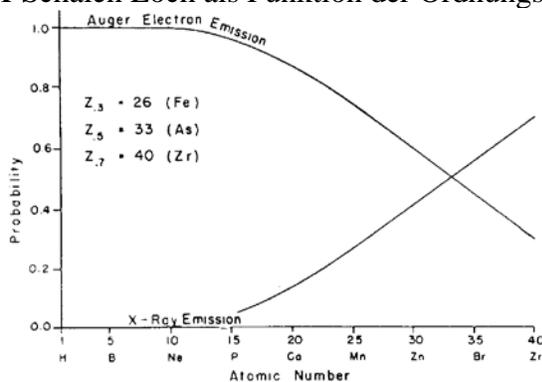
X-ray Yield:

$$Y_x = \frac{P_x}{P_a + P_x}$$

Für Röntgenemission aus der K-Schale ist die Wahrscheinlichkeit proportional Z^4 . Die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozess bestimmt sich aus den Wellenfunktionen der beiden Auger-Elektronen vor und nach dem Übergang und dem elektrostatischen Wechselwirkungspotential $U = e^2/r_{12}$ mit r_{12} als der Abstand der beiden Elektronen von einander. Es folgt für P_a :

$$P_a = \left[\iint \psi_1^* \psi_2^* U \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \right]^2$$

ergibt sich die folgende Abb. die die Ausbeute von Auger Elektronen und Röntgenstrahlung pro K-Schalen Loch als Funktion der Ordnungszahl zeigt.



Die Zahl der emittierten Auger-Elektronen hängt auch von der Ordnungszahl Z des untersuchten Elements ab. Am meisten werden Auger-Elektronen von sehr leichten Elementen emittiert, mit zunehmender Ordnungszahl wird dagegen hauptsächlich Röntgenstrahlung emittiert, so dass die chemische Analyse mit Auger-Elektronen-Spektroskopie auf leichtere Elemente beschränkt ist. Die Wahrscheinlichkeit hängt stark von der Kernladungszahl Z ab. Bei $Z=33$ (Arsen) sind beide Prozesse gleich wahrscheinlich. Bei $Z=40$ (Zr) ist die Wahrscheinlichkeit für Röntgenemission bereits 70%. Für $Z < 3$ gibt es keine Augerelektronen.

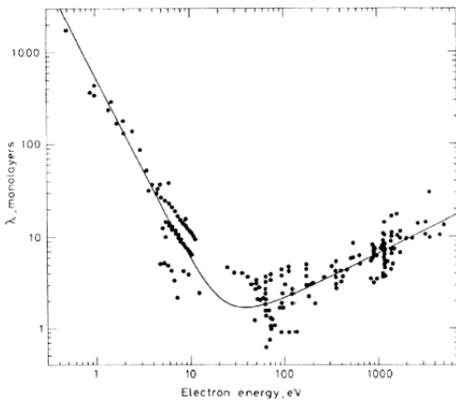
5. Welche Primärenergien verwendet man für AES? Warum?

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Reichweite von Elektronen im relevanten Energiebereich (ca. 50 eV bis 3 keV) eine sehr oberflächenspezifische Methode. Die erfasste Materialschicht umfasst typischerweise nur die obersten zehn Atomlagen 1-10 keV. Dies entspricht den Bindungsenergien der K-Elektronen der Elemente von ${}_4\text{Be}$ (100 eV) bis ${}_{29}\text{Cu}$ (10 keV) und ${}_{32}\text{Ge}$ (11.1 keV).

6. Was ist die typische mittlere freie Weglänge von Augerelektronen? Und von den Primärelektronen?

Elektronen haben eine inelastische freie Weglänge in Metallen von wenigen Angström.

Zwischen 10 eV und 1,1 keV liegt sie bei unter 10 Atomlagen. Siehe Universalkurve.



7. Wovon hängt die Intensität des Augerpeaks in einem Elektronenspektrum ab?

Die Intensität ist proportional der Wahrscheinlichkeit Q_i (Ionisationswahrscheinlichkeit) zur Erzeugung eines Innerschalenlochs mit der Energie E_i und der Wahrscheinlichkeit P_a für die Elektronenemission:

$$I_A \propto Q_i P_a$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons ist demnach $P_x = 1 - P_a$

Q_i ... Ionisationswahrscheinlichkeit

P_a ... Wahrscheinlichkeit für Elektronenemission

8. Wovon hängt der Elektronenstossionisationswirkungsquerschnitt ab? Bei ungefähr welcher Energie erreicht er seinen maximalen Wert?

Dieser ist stark abhängig von der Bindungsenergie E_i des gebundenen Elektrons und der Energie E_p des Beschußelektrons. Eine ungefähre Abschätzung ergibt

$$Q_i = \frac{2\pi e^2}{E_n E_i} b \ln \frac{4E_p}{B}$$

mit $b=0.35$ für K-Elektronen und $b=0.25$ für L-Elektronen; $B=(1.65+2.35 \exp(1-E_p/E_i))E_i$

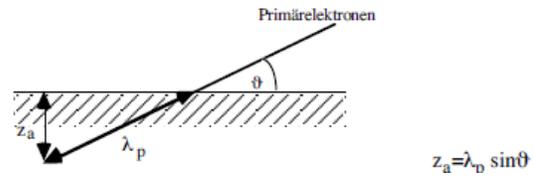
In der nächsten Abb. sieht man, dass das Maximum des Ionisationswirkungsquerschnitts bei ungefähr 3 bis 5 mal der Bindungsenergie liegt. Der Wert liegt bei ca. $Q_{i,max} = 250/E_i [\text{\AA}^2]$ (E_i in eV). Bei Verwendung von Primärionen mit hoher Energie fällt der Ionisationswirkungsquerschnitt sehr schnell ab, jedoch verbessert sich das Verhältnis Signal zu Untergrund im Emissionsspektrum.

9. Was ist die Informationstiefe bei AES?

AES besitzt eine intrinsische Tiefeninformation auf Grund der mittleren freien Weglänge der Augerelektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie E_a und dem Material.

10. Wie kann man mit AES ein Tiefenprofil eines Elements in einer Probe erstellen?

- 1) Ausnutzung der Energieabhängigkeit der freien Weglänge, d.h. man vergleicht niederenergetische und hochenergetische Augerelektronen von ein und demselben Element.
- 2) Variation des Einschubwinkels θ



3) Sputter-Profiling; Simultan zum Augerspektrum wird die Oberfläche durch Ionenbeschuss abgetragen und die Augersignale der Elemente in Abhängigkeit von Beschussdosis, oder Zeit, oder (wenn kalibriert) von der Tiefe angezeigt.

4) Kugelschliff: speziell bei harten dünnen Schichten wird mit einer Kugel eine Kugelkalotte in das Schichtsystem geschliffen und danach mit ortsabbildender SAES eine Tiefenverteilung bestimmt.

11. Welche Elemente sind mit AES warum nicht messbar?

Die Anzahl der möglichen Prozesse hängt stark von der Kernladungszahl des Atoms ab. Für Z kleiner als 3 gibt es aus naheliegenden Gründen (zur Emission von Auger Elektronen sind 3 Elektronen notwendig). keine Augerelektronen.

12. Wie groß sind die Bindungsenergien von Elektronen aus der K, L, bzw. M-Schale eines Atoms?

Einige 100 eV bis einige keV

13. Was ist die typische kinetische Energie eines Augerelektrons?

Zwischen 20 eV bis 2,4 keV.

14. Warum ist AES oberflächenempfindlich?

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Reichweite von Elektronen im relevanten Energiebereich (ca. 50 eV bis 3 keV) eine sehr oberflächenspezifische Methode. Die erfasste Materialschicht umfasst typischerweise nur die obersten zehn Atomlagen.

15. Wie groß ist die Ortsauflösung bei der Scanning Auger Mikroskopie? Wodurch wird diese letztendlich limitiert?

100 nm/ einige nm

Untergrundstrahl (Sekundärelektronen) und Durchmesser der Primärstrahl.

16. Wie kann man am einfachsten die Oberflächenkonzentration eines Elements mittels AES quantitativ bestimmen? Wie am genauesten?

Zur Quantifizierung einer Elementkonzentration an der Probenoberfläche ist es wichtig die Faktoren zu kennen, die die Intensität $I(L)$ der Linie L als Messsignal bestimmen. Im Allgemeinen kommt es bei Oberflächenanalysen nicht auf absolute Werte an. Von größeren Interesse ist der Stoffmengenanteil x_i aller in der Probe enthaltenen Komponenten.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^m n_k} = \frac{\frac{I_i(L)}{S_i(L)}}{\sum_{k=1}^m \frac{I_k(L)}{S_k(L)}}$$

17. Wie groß ist die natürliche Linienbreite eines Augerübergangs?

Die natürliche Linienbreite der Augerlinien ergibt sich aus der Lebensdauer des ionisierten Zustandes von 10^{-16} s nach der Heisenberg-Unbestimmtheitsrelation zu 2-10 eV. Da tiefer liegende Niveaus eine kürzere Lebensdauer haben, kann dort die Linienbreite noch größer werden.

Vorlesung 4:

1. Wie gross ist die Wellenlänge von Photonen mit einer Energie von 1 keV?

12 Angström

2. Was für Teilchen detektiert man bei XPS? Wie entstehen diese?

Die kinetische Energie der durch die Bestrahlung emittierten Elektronen.

3. Welche Photonenenergien benützt man typischerweise für XPS?

XPS: Verwendung von charakteristischer weicher Röntgenstrahlung im Bereich 1 – 2 keV oder von Synchrotronstrahlung zwischen einigen eV und 20 keV

4. Wie groß ist die kinetische Energie eines emittierten Photoelektrons?

Für Elektronen auf der Fermikante: $E_{\text{kin}} = hf - \phi$ ($E_B=0$)

5. Wie groß ist die mittl. freie Weglänge von Photoelektronen? Wovon hängt diese ab?

Für ein Metall z. B. beträgt diese gerade 1 bis 2 nm, was im Vergleich zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (ca. 1 – 10 μm) um drei Größenordnungen kleiner ist. Es ist klar, dass nur die Photoelektronen vom Detektor erfasst werden können, die den Festkörper auch verlassen können.

Von Wirkungsquerschnitt, Primärteilchenenergie,...

6. Wie groß sind die Austrittsarbeiten von Metallen typischerweise?

Einige eV

7. Wie hängt die Bind.energie eines Elektrons bei XPS von der gemessenen kin. Energie ab?

Für Elektronen mit Bindungsenergie E_B unterhalb der Fermi-Kante: $E_{\text{kin}} = hf - \phi - E_B$

8. Wie kann man Anhand eines XPS Spektrums feststellen welche Elemente sich in einer Probe befinden?

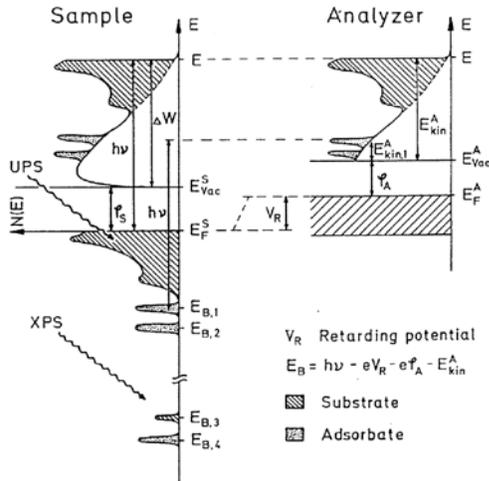
Die Peakposition (d.h. die gemessene Energie des Peaks) bestimmt das Element, die Intensität des Peaks (d.h. die Fläche des Peaks) ist ein Maß für die Konzentration dieses Elements.

Die kinetische Energie der durch die Bestrahlung emittierten Elektronen. Aus der kinetischen Energie lässt sich die Bindungsenergie bestimmen. Anhand der Bindungsenergie das Element.

9. Wie kann man quantitativ die Oberflächenzusammensetzung einer Probe mit XPS bestimmen?

Im Bild unten links ist die Elektronenzustandsdichte im Festkörper der Probe dargestellt. Durch

Photonen werden die Elektronen angeregt und wenn sie aus der Oberfläche austreten, dann ergibt sich die Energieverteilung wie sie im Bild oben links dargestellt ist (charakteristische Peaks auf einem Untergrund von gestreuten Elektronen). Um die Energie der Elektronen zu messen, wird eine Verzögerungsspannung V_R zwischen Sample und Analysator angelegt (d. h. zwischen den Fermi Niveaus). Die so gemessene Energieverteilung E_{kin} ist im Bild rechts oben dargestellt.



10. Was für Methoden zur quantitativen Oberflächenanalyse mittels XPS kennen Sie? Welche ist an einfachsten? Welche am genauesten?

Die Intensität, also die Zählrate dieser Messungen, ist proportional zur Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Elemente in der Probe. Um nun die chemische Zusammensetzung eines Festkörpers zu bestimmen, muss man nur die Fläche unterhalb der beobachteten Linien, die charakteristisch für die Elemente sind, auswerten. Dabei sind allerdings einige messspezifische Besonderheiten zu beachten. So kann zum Beispiel ein Photoelektron, bevor es den Festkörper verlässt, weitere Elektronen anregen und dabei einen Teil seiner kinetischen Energie an diese abgeben. Diese sog. Sekundärelektronen besitzen praktisch keine diskrete Energieverteilung und tragen daher gleichmäßig zum Anwachsen des Untergrunds in einem XPS-Spektrum bei. Dieser Untergrund muss vor der Auswertung der Flächen über geeignete Methoden abgezogen werden, etwa durch Subtraktion eines linearen Untergrunds. Genauer ist der Untergrund-Abzug nach einer Methode, die auf D. A. Shirley zurückgeht und Shirley-Untergrund-Korrektur genannt wird. Die genaueste (und aufwändigste) Methode besteht darin, den Verlauf des Untergrundes mittels der Elektronen-Energieverlustspektroskopie exakt zu bestimmen und das Ergebnis dieser Messung anschließend vom XPS-Spektrum zu subtrahieren; diese Methode wird als Tougaard-Untergrund-Korrektur bezeichnet.

11. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron dass mit einer bestimmten Energie an einer gewissen Tiefe in Richtung des Detektors emittiert wird, diesen auch zu erreichen?

Die Informationstiefe der PES ist durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen in einem Festkörper beschränkt. Für ein Metall z. B. beträgt diese gerade 1 bis 2 nm, was im Vergleich zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (ca. 1 – 10 μm) um drei Größenordnungen kleiner ist. Es ist klar, dass nur die Photoelektronen vom Detektor erfasst werden können, die den Festkörper auch verlassen können. Der Intensitätsbeitrag zum Spektrum nimmt also mit zunehmender Tiefe

exponentiell ab. Durch Veränderung des Winkels des Detektors gegenüber der zu messenden Probe kann eine extreme Oberflächensensitivität der Messung erreicht werden.

12. Wie kann man für eine Oxidschicht aus einer XPS-Messung des Oxidpeaks, und des Substratpeaks die Oxidschichtdicke bestimmen?

Durch Winkeländerung. Es kommt auch zu eine chemical Shift in den Peaks, von dessen Höhe man die Dicke der Schicht messen kann.

Vorlesung 5:

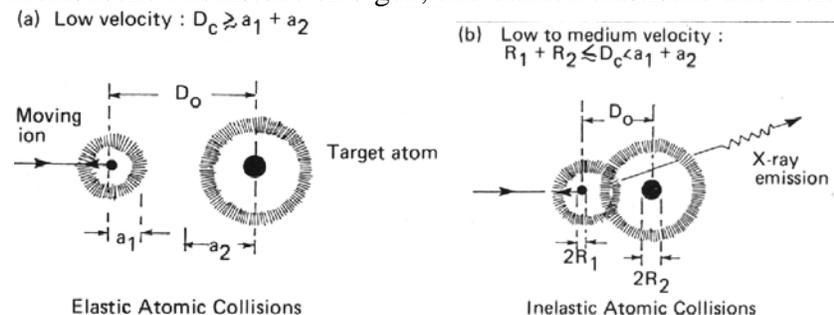
1. Vergleichen Sie die Ionen Oberflächenwechselwirkung zwischen 1 k und 1 MeV He. Wie kann man diese qualitativ als Abhängigkeit von der Geschwindigkeit verstehen?

Bei niedrigen Geschwindigkeiten kommt es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen der Stoßpartner; erst bei mittleren Geschwindigkeiten ist D_c in der Größenordnung der Atomradien a_i und es kommt zur Emission von Photonen und Elektronen. Bei mittleren und höheren Geschwindigkeiten kommt es zu elastischen Stößen zwischen den Kernen, und D_c kommt in den Bereich der Kernradien. Erst bei sehr hohen Geschwindigkeiten kommt es zu inelastischen Kernstößen, d.h es kommt zu Kernreaktionen. Für Atomstöße sind die inelastischen Energieverluste klein solange die Teilchengeschwindigkeiten kleiner als die Orbitalgeschwindigkeiten der Elektronen sind.

Bei der Wechselwirkung von niederenergetischen schweren Ionen kommt es auf Grund der relativ hohen Streuwirkungsquerschnitte zu wesentlichen Modifikationen im oberflächennahen Bereich des analysierten Festkörpers.

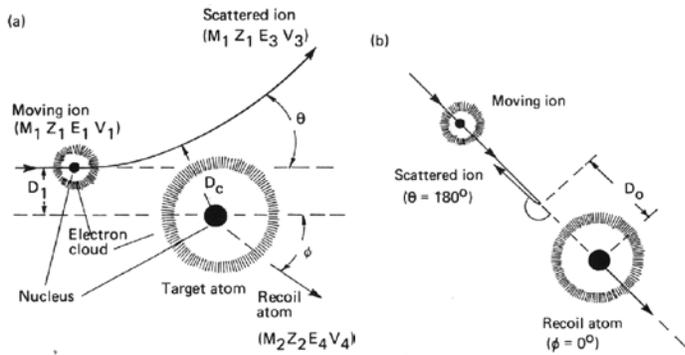
RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), **NRA** (Nuclear Reaction Analysis). Die Wirkungsquerschnitte der bei RBS verwendeten MeV H^+ und He^+ Ionen sind so klein, daß keine bedeutenden Schädigungen des Festkörpers auftreten und die Teilchen viel weiter in den Festkörper eindringen. Die daraus folgende geringere Oberflächen-empfindlichkeit macht RBS mehr für Festkörperanalytik bzw. Dünnschichtanalytik geeignet.

Die Art der Wechselwirkung wird durch die Geschwindigkeit des Teilchens bestimmt. In den folgenden Bildern ist dargestellt wie mit steigender Geschwindigkeit zuerst elastische und inelastische Atomstöße erfolgen, und danach elastische und inelastische Kernstöße.



2. Definitionen: Stoßparameter, Streuwinkel, gestreutes Ion, Recoil Ion.

In der nachfolgenden Abb. sind die Trajektorien von Ionen für den elastischen Stoß bei großem (links) und kleinem (rechts, hier ist der Stoßparameter Null) Stoßparameter D_i dargestellt (im Laborsystem). D_c ist die kleinste Annäherung beim Stoß (distance of closest approach), θ ist der Streuwinkel, M_i Masse, Z_i Ordnungszahl, E_i Energie, V_i Geschwindigkeit der Teilchen.

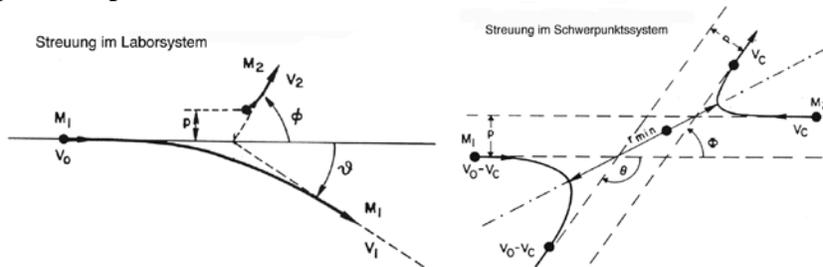


Streuwinkel und Stoßparameter hängen vom Wechselwirkungspotential ab.

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{p \, dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}}}$$

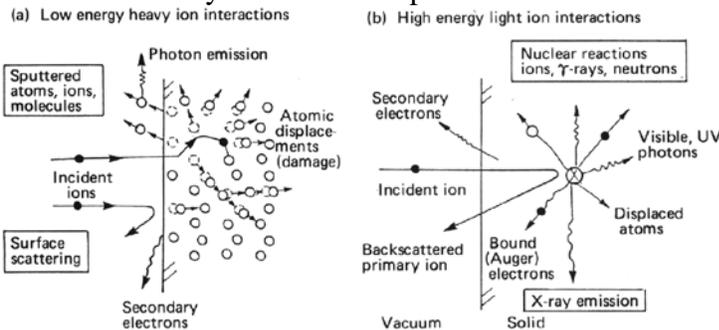
θ :.....Streuwinkel im Schwerpunktsystem; E_c :...Schwerpunktsenergie; $V(r)$:...Interatomares Potential

p :.....Stoßparameter



3. Welche Phänomene treten beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit einem langsamen ($E \sim \text{keV}$) Ion auf. Wie können diese positiv genutzt werden, welche sind eher von Nachteil?

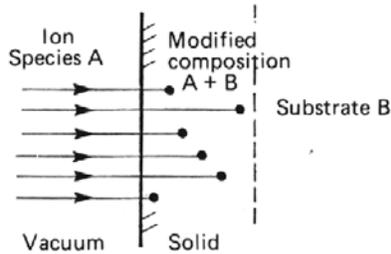
Bei der Wechselwirkung von niederenergetischen schweren Ionen kommt es auf Grund der relativ hohen Streuwirkungsquerschnitte zu wesentlichen Modifikationen im oberflächennahen Bereich des analysierten Festkörpers.



Die wichtigsten Auswirkungen auf das Target beim Beschuss mit niederenergetischen schweren Ionen sind in der folgenden Abb. schematisch zusammengestellt. Die ersten drei sind in der Analytik eher störend (sind aber in der Werkstofftechnik sehr nützlich, z.B. Implantation bei der Dotation von Halbleitern oder bei der Nitrierung von Stahloberflächen, "damage" bei der Amorphisierung von kristallinen Strukturen sowie "Ion beam mixing" zur Erzeugung von instabilen Verbindungen an Festkörpern) Das Zerstäuben ist der Grund warum Ionenmethoden

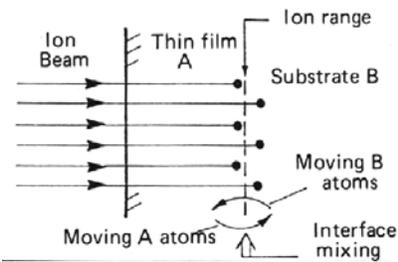
zerstörend sind und warum durch Ionenbeschuß auch Tiefenprofile vermessen werden können. Es sollte aber dabei bedacht werden, daß Zerstäuben nicht nur die Oberfläche abträgt, sondern auch im Bereich der Ionenreichweite die Zusammensetzung von Mehrkomponenten Proben durch "Bevorzugtes Zerstäuben " verändert.

(a) Composition Modification



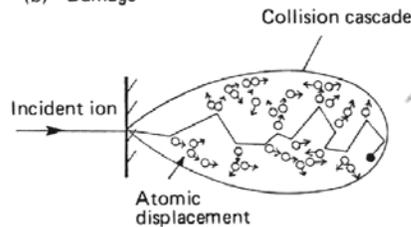
a.) Implantation der Ionen

(c) Ion Beam Mixing



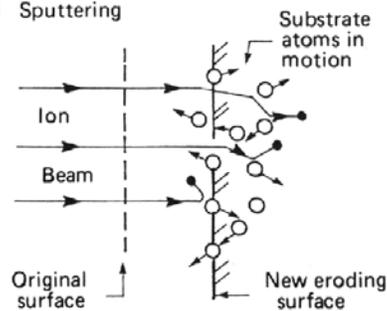
c.) Ionenstrahl-Mischen

(b) Damage



b.) Strahlungsschäden im Gitter

(d) Sputtering

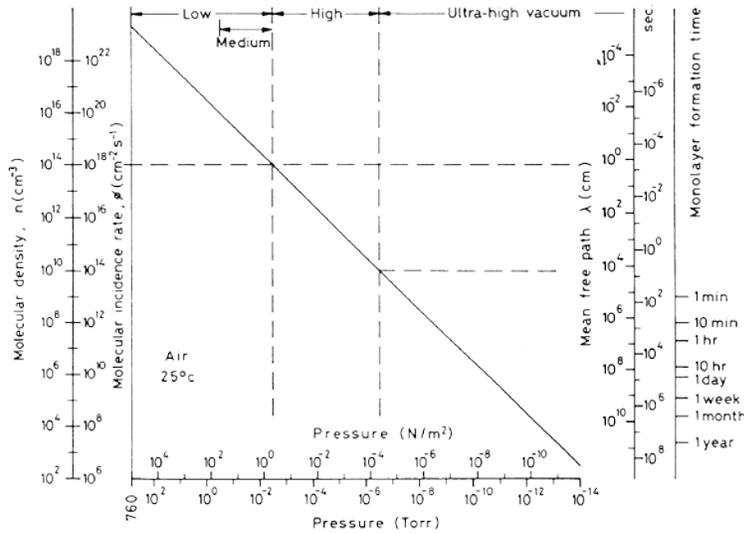


d.) Zerstäuben ("Sputtering")

4. Welche Arten von Teilchen verlassen eine Probe beim Sputtern? Was bestimmt, ob ein Sekundärteilchen beim Ionenbeschuß neutral oder geladen ist?

Geladene (Ionen) und neutrale (Atome) Teilchen. Die Primärenergie, Rekombinationsrate, die Tiefe, von der das Sekundärteilchen frei gesetzt wird, Oberflächenkräfte, Adsorptionskoeffizient.

5. Abschätzung: gegeben sei Ionenstrom und Sputteryield. Wie lange muss man sputtern, um n Atomlagen abzutragen?



$$\frac{d}{t} = x = \frac{Y(E_i)j_i}{\rho e N_A} \left[\frac{m}{s} \right] \quad \rightarrow t = \frac{d \rho e N_A}{Y(E_i)j_i M}$$

$d = n (0.3 \text{ nm})$, ρ : Targetdichte M : mol. Masse von Target J : Stromdichte
 $E_i = 10 \text{ keV}$: Ionenenergie Y : Sputterausbeute $e N_A = 9.6 \cdot 10^7 \frac{\text{As}}{\text{kmol}}$

Beispiel, Argonion

$$t = \frac{n}{Y} \cdot \frac{0.3 \text{ nm} \cdot 1.78 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 9.6 \cdot 10^7 \frac{\text{As}}{\text{kmol}}}{1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{n}{Y} 0.13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{s}}{\text{cm}^2}$$

6. Was bedeutet das Akronym SIMS? Warum werden fast ausschliesslich Sekundärionen verwendet anstatt der (häufiger auftretenden) Neutralteilchen?

Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist eine Methode der Oberflächenphysik / Oberflächenchemie und gehört zu den Ionenstrahltechniken. Ionen sind reaktiver und können wegen ihrer Ladung einfacher nachgewiesen, selektiert und gemessen werden (E und B-Felder).

7. Wofür kann man SIMS verwenden? Wofür ist diese Methode besonders gut geeignet? Welche Nachteile hat sie?

Besonders ausgezeichnet wird SIMS durch die Nachweismöglichkeit aller Elemente (inkl. H), die große Dynamik (Spurelementnachweis) und die Möglichkeit von zwei- und dreidimensionaler Analytik. Als Nachteile müssen die schlechte Quantifizierbarkeit beim Fehlen von Vergleichsproben und die nicht zerstörungsfreie Untersuchungsmethode in Kauf genommen werden. Nur ein geringer Anteil der Sekundärteilchen sind Ionen.

8. Wie hoch ist die Nachweisempfindlichkeit bei SIMS? Durch welche Maßnahmen kann man diese möglichst erhöhen?

Ziel von quantitativen SIMS - Analysen ist es, die Atomkonzentration

$$c(A) = \frac{n(A)}{n_{\text{tot}}}$$

aus den Teilchenströmen der Elemente zu berechnen.

Den allgemeinsten Ansatz hierzu bietet wohl die "fundamentale SIMS - Formel",

$$I_{\text{det}}^q(x) = q \cdot I_p \cdot Y_{\text{tot}} \cdot c(x) \cdot \alpha^q(x) \cdot T^q(x) \quad q = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$I_{\text{det}}^q(x)$ detekt. Sekundärionenstrom der Atome x im Ladungszustand q

I_p Primärionenstrom

Y_{tot} Sputterausbeute

$c(x)$ Konzentration

$\alpha^q(x)$ Ionisationsgrad der emitt. Atome x

$T^q(x)$ Spektrometertransmission

Faßt man in der "fundamentalen SIMS-Formel" die Faktoren Y_{tot} , α^q und $T^q(x)$ zusammen, so läßt sich die SIMS Formel auch schreiben als:

$$I_{\text{det}}^q(x) = S_p(x) \cdot c(x) \cdot I_p$$

$S_p(x)$ wird als die "praktische Empfindlichkeit" bezeichnet und kann mit Hilfe von Eichproben bestimmt werden.

Nachweisgrenze im ppm Bereich für alle Elemente.

9. Wie groß ist die Massenauflösung in SIMS? Warum ist eine hohe Massenaufkl. wichtig? Welche Zeitaufkl. der Ionenpulse braucht man, um eine geeignete Massenaufkl. in SIMS zu erreichen?

Relative Nachweisgrenze: ng/g – µg/g (10^{-9} – 10^{-6}), ppm-ppb. Absolute Nachweisgrenze: $<10^{-20}$ (sehr empfindlich, Nachweis von Spurenelementen).

Zur Massenanalyse (M/q) werden meist magnetische Sektorfelder, Quadrupole oder TOF verwendet.

10. Wie kann man eine 3-D Auflösung in SIMS erzielen? Wie groß ist die laterale/ Tiefenaufkl. mit heutigen Instrumenten?

SIMS kann in verschiedenen Betriebsmoden betrieben werden. Im Tiefenprofilmodus wird die Zusammensetzung der Probe angefangen von der Probenoberfläche in die Tiefe untersucht, wobei eine Tiefenaufkl. von wenigen Nanometern bei einer beprobten Tiefe bis zu einigen Mikrometern erreicht wird. Im Abbildungsmodus liefert SIMS Informationen über die laterale Verteilung der chemischen Elemente oder Verbindungen auf der Probenoberfläche und funktioniert in Form eines Ionenmikroskops. Die laterale Auflösung im Abbildungsmodus ist geräteabhängig, bewegt sich aber in einem Bereich von 50 nm bis 1 µm. Durch Kombination dieser beiden Betriebsmoden können Verteilungen durch 3D-Bilder anschaulich dargestellt werden und erleichtern die Interpretation von Vorgängen an der Oberfläche und im Inneren der Probe bis zu einer Tiefe von einigen µm.

11. Welche Elemente kann man mit SIMS bestimmen? Welche haben eine hohe/ niedrige Nachweisgrenze und wovon hängt diese ab?

Nachweismöglichkeit aller Elemente (inkl. H).

Elemente, die leichter ionisiert werden haben höhere Nachweiswahrscheinlichkeit (Elektronenaffinität, Ionisierungsenergie).

12. Was ist bei der Quantifizierung von SIMS Messungen zu beachten?

Quantifizierung: Berechnung der absoluten Atomkonzentration aller in der Probe enthaltenen Elemente aus den Sekundärionenpeakhöhen. Die Berechnung der Konzentrationen aus den Peaks

im Spektrum kann nach zwei Kategorien erfolgen: 1.) Phänomenologische Modelle basierend auf einem Satz von elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren oder 2.) Physikalische Modelle, die den Ionenemissionsprozeß als Grundlage eines mathematischen Algorithmuses beinhalten.

13. Welche Ionenenergie und Ionenarten verwendet man typischerweise? Warum?

Die Probe wird mit Primärionen, welche atomare bzw. molekulare (O_2^+ , Cs^+ , Ga^+ , Ar^+) oder Clusterionen (SF_5^+ , Au_3^+ , Bi_3^+ , Bi_2^{3+}) sein können, mit einer Energie von 0,2 – 25 keV beschossen.

LEIS: 14. Wie funktioniert diese Methode? Welche Ionen werden hauptsächlich verwendet? Warum ist die Methode sehr oberflächenempfindlich? Was muss man bei Verwendung dieser Methode beachten?

Die Ionenstreu-spektroskopie (LEIS) beruht auf der Analyse von Ionen die von einer Oberfläche rückgestreut werden. Ein Strahl einfach geladener Ionen mit definierter Energie (im Bereich von 0,1 bis 10 keV) wird auf die zu untersuchende Oberfläche gerichtet. Die Ionen treten mit dem Festkörper in Form von Stößen mit Atomen in Wechselwirkung. Diese Stöße sind nahezu elastisch, deshalb kann aus der kinetischen Energie und der Richtung der rückgestreuten Ionen die Masse des Streupartners an der Oberfläche bestimmt werden. Durch geeignete Wahl der Parameter kann so eine chemische Analyse der Oberfläche durchgeführt werden.

Eine qualitative Analyse einer Probenoberfläche ist bei geeigneter Wahl von Streuwinkel und Primärionen gut möglich., d.h. aus den Energieverlust ist leicht auf die Masse des Targetatoms rückzuschließen. Eine quantitative Analyse hingegen ist jedoch nicht so einfach durchzuführen, da der Zusammenhang zwischen der Intensität des rückgestreuten Ionenstrahls und der Anzahl der Streupartner, also der Anzahl der Atome eines Elements an der Oberfläche, nicht direkt gegeben ist.

15. Analyse der E_1/E_0 vs. M_1/M_2 Kurven: Nachweis von Probenatomen mit $m_2 < m_1$, Massenauflösung in Abhängigkeit der Energie, des Streuwinkels, etc.

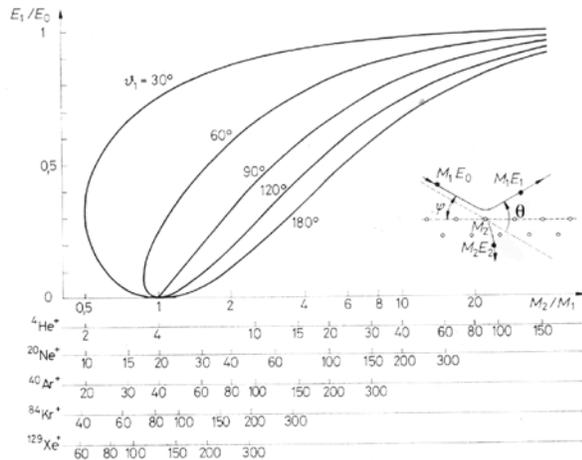
Für $m_2 > m_1$ gilt in der Gleichung das positive, für $m_2 \leq m_1$ gelten beide Vorzeichen. Das Probenatom wird hier vor dem Stoß als ruhend angenommen, die thermische Bewegung kann vernachlässigt werden.

Die relative Energie der gestreuten Ionen E_1/E_0 als Funktion des Massenverhältnisses m_2/m_1 ist in der folgenden Abbildung für verschiedene Streuwinkel dargestellt.

Da bei Streuung an schweren Atomen ($m_2 \gg m_1$) nur ein geringer Energieverlust auftritt, wird das Auflösungsvermögen bei ähnlichen Massen von Ion und Probenatom am größten. Ebenso wird bei größerem Streuwinkel der Energieverlust und damit auch das Auflösungsvermögen größer. Für die Massenauflösung $m_2/\Delta m_2$ ergibt sich mit $r = m_2/m_1$:

$$\frac{m_2}{\Delta m_2} = \frac{E_1}{\Delta E_1} \frac{2r}{1+r} \frac{r + \sin^2 \theta - \cos \theta \sqrt{r^2 - \sin^2 \theta}}{r^2 - \sin^2 \theta + \cos \theta \sqrt{r^2 - \sin^2 \theta}}$$

Bei einem Streuwinkel $\theta < 90^\circ$ können auch Probenatome mit Massen $m_2 < m_1$ nachgewiesen werden, wobei die gestreuten Ionen bei zwei Energien im Spektrum zu sehen sind.



Relative Energie E_1/E_0 der gestreuten Ionen als Funktion des Massenverhältnisses m_2/m_1 für fünf verschiedene Streuwinkel.

16. Welche (nützlichen und lästigen) Konsequenzen hat die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit von niederenergetischen He Ionen für LEIS?

Um die Zusammensetzung der Oberfläche nicht zu ändern, werden meist Edelgasionen als Primärionen verwendet da diese nicht adsorbieren.

Edelgasionen hingegen überleben einen Stoß nur mit geringer Wahrscheinlichkeit (1-10 %) als Ionen, da die Neutralisationswahrscheinlichkeit der Auger-Neutralisation sehr groß ist. Dadurch überleben mit großer Wahrscheinlichkeit nur Ionen, die höchstens einen Stoß durchführen und nur an der obersten Atomlage gestreut werden. Beim Einsatz von Edelgasionen wird deshalb nahezu nur die erste Atomlage analysiert. Edelgasionen können durch Ein- oder Zweielektronenprozesse neutralisiert werden.

RBS: 17. Was ist nuclear stopping power und ‚electronic stopping‘ power?

Der Energieverlust ergibt sich teilweise durch den Zweierstoß (nuclear stopping), aber auch durch einen stetigen Energieverlust der Ionen im Festkörper durch die Anregung elektronischer Übergänge (electronic stopping). Für die Energie des Ions nach dem Stoß mit einem Atom der Masse m_2 ergibt sich auf Grund der Impuls- und Energieerhaltung:

$$E_1 = E_0 \left[\frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} - \left(\cos \theta \pm \sqrt{\frac{m_2^2}{m_1^2} - \sin^2 \theta} \right)^2 \right]$$

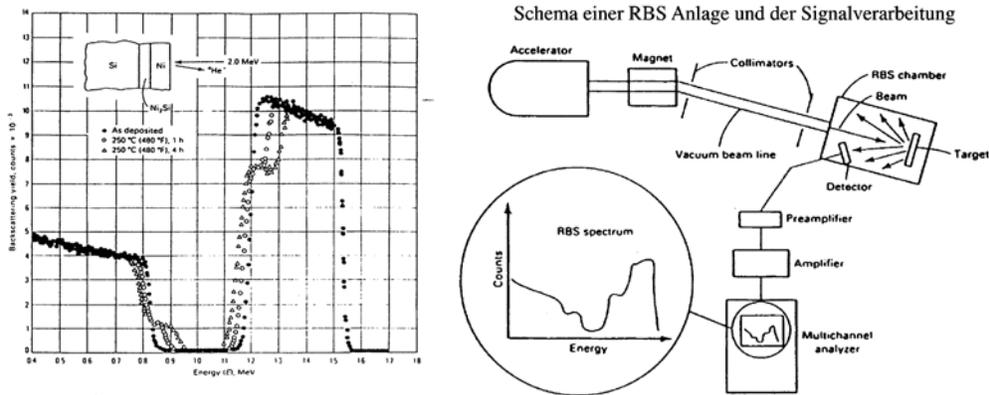
E_0 die kinetische Energie des Ions vor dem Stoß, E_1 ... die kinetische Energie des Ions nach dem Stoß, m_1 ... die Masse des Ions, m_2 die Masse des Probenatoms und θ der Streuwinkel

18. Analyse eines repräsentativen RBS Spektrums (Schichtdicke, intermixing, leichte/schwere Elemente).

Leicht interpretierbare Spektren erhält man, wenn auf einem Substrat aus einem leichten Element eine Schicht eines schwereren Elements aufgebracht wurde, weil dann das Signal des schwereren Elements von dem des Substrats getrennt ist (z.B. Ge oder Metalle auf Si). Bei hohen Ionenenergien (≈ 1 MeV) kann die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenhülle vernachlässigt werden; d.h. die Streuwirkungsquerschnitte kann man mit dem einfachen Coulombpotentialen (ohne Abschirmfunktion) exakt berechnen. Da bei der Detektion der

hochenergetischen gestreuten Teilchen kein Unterschied zwischen Ionen und Neutralteilchen gemacht wird, ist **RBS eine quantitative Methode**.

RBS-Spektrum einer 200 nm dicken Ni-Schicht auf Si, aufgenommen mit 2 MeV He⁺. Das Streusignal der Ni-Schicht (Masse 58.9 amu) liegt bei höheren Energien als das von Si (28.1 amu). In den Spektren der geheizten Probe (Symbole O bzw. Δ) ist die Bildung von Ni-Silizid an der Grenzschicht erkennbar ("Schultern").



Vorlesung 6:

1. Was unterscheidet „raster Proben“ grundsätzlich von anderen oberflächen-spektroskopischen Methoden?

Die Rastertunnelmikroskopie unterscheidet sich wesentlich von anderen Techniken der Oberflächenphysik und -chemie, die auf Streuprozesse angewiesen waren. Letztere sind durch die Wellenlänge der genutzten Teilchen begrenzt und bilden durch konstruktive und destruktive Interferenz nur periodische Strukturen ab. Dabei ist insbesondere der Zugang zu Effekten an nichtperiodischen Strukturen, insbesondere Defekten an Störstellen oder atomaren Stufen, wie sie gerade für katalytische Prozesse eine wesentliche Rolle spielen, sehr unvollständig.

2. Erklären Sie die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops (STM). Warum kann man mit einem STM auf einer Oberfläche prinzipiell atomare Auflösung erzielen? Welche technischen Gegebenheiten müssen dafür gegeben sein?

Bei der rastertunnelmikroskopischen Messung wird eine elektrisch leitende Spitze (auch Nadel) systematisch (in einem Raster) über das ebenfalls leitende Untersuchungsobjekt gefahren. Die Spitze und die Objektoberfläche sind dabei nicht in elektrischem Kontakt, und wegen des isolierenden Mediums dazwischen (Luft oder Vakuum) findet bei makroskopischem Abstand kein kontinuierlicher Stromfluss statt. Nähert man jedoch die Spitze der Oberfläche auf atomare Größenordnungen (Nanometer) an, so überlagern sich die quantenmechanischen Zustände der Elektronen (Orbitale) von Oberfläche und Spitze, so dass mit einer Wahrscheinlichkeit größer Null ein Austausch von Elektronen auftritt (Tunneleffekt), was bei Anlegen einer kleinen Spannung zu einem Tunnelstrom führt. Dieser Tunnelstrom ist sehr empfindlich auf kleinste Abstandsänderungen, da die Intensität negativ exponentiell mit dem Abstand skaliert. Beim Abrastern der Probenoberfläche wird die Höhe der Spitze mittels einer Feinmechanik (Piezoelemente) so geregelt, dass der Tunnelstrom entlang der Bewegung konstant bleibt. Damit fährt die Spitze ein „Höhenprofil“ der Oberfläche nach, wobei das Höhen-Regelsignal zur Darstellung

der Probenoberfläche benutzt wird. Die Zustandsdichte bei E_F fällt nicht nur sehr stark mit der Entfernung von der Probe ab (gemäß $e^{-2\kappa d}$), auch die Welligkeit (Korrugation) nimmt mit dem Abstand stark ab. Daher sinkt die laterale Auflösung mit dem Abstand d und dem Spitzenradius R : Der kleinste lateral auflösbare Abstand ist ca.

$$\Delta x_{\min} = \sqrt{2(R + d)/\kappa}$$

Mit $1/\kappa=0.1$ nm und $(R + d) = 1$ nm liegt diese Grenze bei 0.45 nm, und bei $(R + d) = 0.5$ nm bei 0.32 nm, erreicht also gerade noch den Bereich der Atomabstände von Metallen (250 - 350 pm).

3. Wodurch ist der Tunnelstrom in einem STM bestimmt? Welche Informationen kann man daher über die Probe bekommen? (Was bestimmt den Kontrast in einem STM Bild?)

Die durch konstanten Tunnelstrom gewonnenen Abbildungen entsprechen nicht zwangsweise der Topographie der Oberfläche. Vielmehr wird hierbei vorrangig die elektronische Struktur der Oberfläche abgetastet. Alternativ kann auch die Höhe der Spitze konstant gehalten werden, und durch die verschiedenen Entfernungen zur Probenoberfläche und der damit einhergehenden Variation des Tunnelstromes eine Rekonstruktion der Oberfläche aufgezeichnet werden. Letztere Methode reagiert empfindlicher auf elektronische Oberflächeneffekte als auf geometrische, und durch den Vergleich beider Bilder kann die Abweichung Topographie zur Elektronenstruktur abgeschätzt werden.

4. Was bestimmt die Tunnelbarriere in einer STM Messung? Wie gross ist sie typischerweise? Wie kann man sie messen?

Da ein sehr kleiner Tunnelstrom (typ. 1 pA - 10 nA) sensitiv schon auf Änderungen von hundertstel nm reagiert, muss der Spitze-Probe-Abstand von typ. 0,5 - 1 nm auf weniger als 1 % Abweichung stabilisiert werden.

Die Breite einer Tunnelbarriere kann über die heisenbergsche Unschärferelation abgeschätzt werden. Betrachtet man ein Elektron mit der Masse m_e , welches eine Potentialdifferenz U durchtunnelt, so ergibt sich für die Ortsunschärfe und somit die minimale Breite der Tunnelbarriere

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{\sqrt{8m_e eU}}$$

Bei einer Potentialdifferenz von 100 mV, wie sie bei der Rastertunnelmikroskopie typischerweise vorkommt, ergibt sich aufgrund dieser Beziehung eine kleinste Tunnelbarriere von etwa 0,3 nm, was sich gut mit experimentellen Beobachtungen deckt.

5. Was misst man mit einem STM?

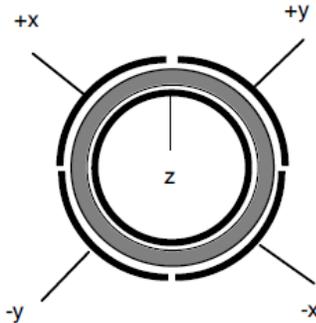
Das Tunnelmikroskop bildet nicht wirklich die Topographie (Atompositionen) sondern die elektronische Struktur ab. Es kommt vor, dass manche Atome (mit geringerer Zustandsdichte) im STM-Bild tiefer erscheinen, aber tatsächlich geometrisch höher sind, und umgekehrt.

6. Welche typischen Abstände, Spannungen, Ströme herrschen beim STM?

Typische Betriebsbedingungen liegen bei etwa 0.1 ... 10 nA Tunnelstrom; die Tunnelspannungen liegen meist zwischen 1 mV und einigen Volt. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt etwa 0.5 bis 1.5 nm.

7. Wie erzielt man die Grob- und Feinbewegung der Probe und Spitze beim STM?

Die Bewegung der Spitze relativ zur Probenoberfläche wird mit Hilfe von piezoelektrischen Keramiken bewerkstelligt. Diese lassen eine hochpräzise Kontrolle im Sub-Nanometer-Maßstab über angelegte elektrische Spannungen zu. Für die Feinbewegung wurden ursprünglich Dreibein-Scanner verwendet (drei Piezoelemente für die drei Achsen; ändern bei angelegter Spannung ihre Länge); heute werden aber meist Röhrenchenscanner verwendet.



Querschnitt durch einen Röhrenchenscanner mit Elektroden. Je nach Polarisation der Keramik führt z.B. positive radiale Feldstärke zur Kontraktion, negative zur Ausdehnung senkrecht zur Bildebene. Vorteile der Röhren sind die hohe Steifigkeit in z bei gleichzeitig großem Scanbereich in x und y und die geringere Masse. Die Grobannäherung wurde bei frühen Tunnelmikroskopen oft manuell (Feingewinde mit Hebeluntersetzung), oder mit Hilfe einer sogenannten Laus durchgeführt, heute wird meist ein piezoelektrischer Trägheitsantrieb verwendet.

8. Was bestimmt die Auflösung im STM? In x und y Richtung? In z-Richtung? Die Genauigkeit, mit der man ein Geometrie eines Objekt auf einer Oberfläche ausmessen kann?

Wird der Tunnelstrom auf 1... 2% konstant gehalten, kann eine z-Auflösung von 1 pm erreicht werden – vorausgesetzt, es treten keine sonstigen Störungen auf. In x und y Richtung, 0.5 nm.

9. Was kann man mit Scanning Tunneling Spectroscopy messen?

Man kann das ausnutzen, um entweder die energetischen Lagen der Oberflächenzustände an einem Ort der Probe oder die Orte an denen sich Elektronen bei einer bestimmten Energie (entspricht der Tunnelspannung) aufhalten dürfen (STS-Bilder bei konstanter Tunnelspannung) zu bestimmen. Man muss dazu der Tunnelspannung eine kleine hochfrequente Wechselspannung überlagern und kann dann aus der Ableitung des Stromes nach der Spannung die so genannte Zustandsdichte errechnen.

10. Zeigen Sie, wie man mit STS die lokale Austrittsarbeit bestimmen kann.

Man erhöht die Spannung, bis ein Elektronenstrom messbar ist, ohne die Spitze mit dem Material in Kontakt zu bringen. Der Tunnelstrom ist ein Maß für die Austrittsarbeit.

11. Wie kann man mit einem STM magnetische Eigenschaften messen?

Magnetische Eigenschaften beruhen auf Spinzustände und somit auf der elektronischen Struktur der Kristallbindungen. Diese sind mit STM aufstellbar.

12. Interpretation von STM Bildern: Größe eines Objekts, Höhe einer Insel, Tip Artefakte, Konvolution von elektronischen und geometrischen Effekten.

Beim Konstanthalten der Spannung kann von Änderungen des Stroms auf Höhe eines Objekts

beschlossen werden. Die geometrische Oberflächeneigenschaften werden durch Vergleich der STM-Bilder verschiedener Moden (und auch Vergleich mit anderen Methoden) erzielt. Dazu muss man die elektronischen Effekte von geometrischen durch Eichproben, Referenzmaterial und wiederholten Messung unterscheiden. Die Spitzen werden meist von Wolfram- oder Wolfram-Indium-Drähte gefertigt.

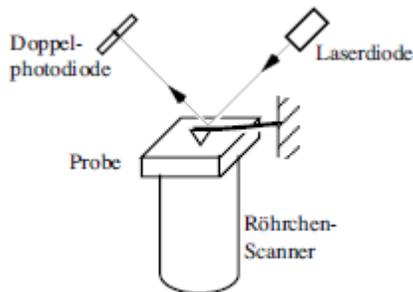
Vorlesung 7

1. Erklären Sie die Funktionsweise eines AFM.

Während das Rastertunnelmikroskop auf dem Strom zwischen Spitze und Probe beruht, wird beim Rasterkraftmikroskop die mechanische Kraft detektiert. Daher sind auch Messungen an nicht leitenden Substraten möglich. Die Spitze wird dazu am Ende eines dünnen Biegebalkens (engl. *cantilever*) angebracht; die Auslenkung des Balkens wird meist optisch detektiert (Lichtzeigerprinzip). AFM Messungen können in zwei verschiedenen Betriebsarten durchgeführt werden:

- Non-contact mode: Es wird die attraktive (=anziehende) Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ausgenutzt; diese entsteht durch van der Waals Kräfte und bei Betrieb an Luft durch Kapillarkräfte des dünnen Wasserfilms, der sich meist auf Oberflächen bildet. Der Abstand ist relativ groß – einige nm – dementsprechend ist die Auflösung geringer als beim STM (kaum atomare Auflösung).

- Contact mode: Durch Überlappen der Wellenfunktionen von Spitze und Probe kommt es wegen des Pauliverbots zur Abstoßung (repulsive Wechselwirkung). Wegen der relativ hohen Kräfte (10^{-9} bis 10^{-10} N) werden weiche Proben oder schwach gebundene Adsorbatschichten dabei zerstört, an harten Schichten kann das Atomgitter aufgelöst werden.



Aufbau eines AFM (schematisch)

2. Wann wird eher ein STM benutzt? Wann ist AFM die bessere Methode?

Während das Rastertunnelmikroskop auf dem Strom zwischen Spitze und Probe beruht, wird beim Rasterkraftmikroskop die mechanische Kraft detektiert. Daher sind auch Messungen an nicht leitenden Substraten möglich. Im Gegensatz zum auch hochauflösenden Rastertunnelmikroskop, welches atomare Auflösung auf elektrisch leitenden Proben erreicht, können hiermit sogar einzelne Atome und Moleküle auf elektrisch isolierenden Oberflächen bildlich dargestellt werden.

3. Warum rastert man beim AFM meistens die Probe und beim STM meistens die Spitze?

Die Bewegung des Cantilveres wird oft mit einem Laser gemessen. Bewegung der Spitze eine Mitbewegung des Lasers benötigt, was additive mechanische Störungen und Verschlechterung der Messung bedeutet.

4. Kräfte in welcher Größenordnung spielen beim AFM typischerweise eine Rolle? Warum gerade diese Größenordnung?

Contact-mode: 10^{-9} - 10^{-10} N. Da chemische Bindungen gerade in diesem Bereich sind

$$f(x) = F_{ch} = \frac{1 \text{ eV}}{0.1 \text{ nm}} \cong 1.6 \text{ nN}$$

5. Welche Arten von Kräften spielen eine Rolle?

Durch Überlappen der Wellenfunktionen von Spitze und Probe kommt es wegen des Pauli-verbots zur Abstoßung (repulsive Wechselwirkung). Wegen der relativ hohen Kräfte (10^{-9} bis 10^{-10} N) werden weiche Proben oder schwach gebundene Adsorbatschichten dabei zerstört, an harten Schichten kann das Atomgitter aufgelöst werden.

6. Warum ist die Auflösung eines STM's oft besser als die eines AFM's?

bei AFM Der Abstand ist relative groß – einige nm – dementsprechend ist die Auflösung geringer als beim STM (kaum atomare Auflösung).

7. In welcher Größenordnung muss die Federkonstante eines geeigneten AFM Cantilevers liegen? Wie wird diese erreicht?

AFM cantilever force constant: 0.06 to 50 N/m

The AFM tip is held at the end of a thin, flexible beam, or "cantilever". This cantilever is made just as the tip was, but its shape is usually triangular ("V" shaped) or long and rectangular (an "I" beam). These are roughly 100 microns long and only a few microns thick. This makes them very flexible but strong enough to securely hold the tips on their end.

Folien: Tips: typically Si₃N₄ (harder than Si) 'functionalized' with certain materials e.g., coated for : 'hard cantilevers' 'soft cantilevers' (not damaging the surface), magnetic materials, conducting layer, etc.

Spring constants of the cantilever:

$$k_N = \frac{E \cdot w}{4} \left(\frac{t}{l} \right)^3$$

$$k_t = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{3 \cdot l \cdot h}$$

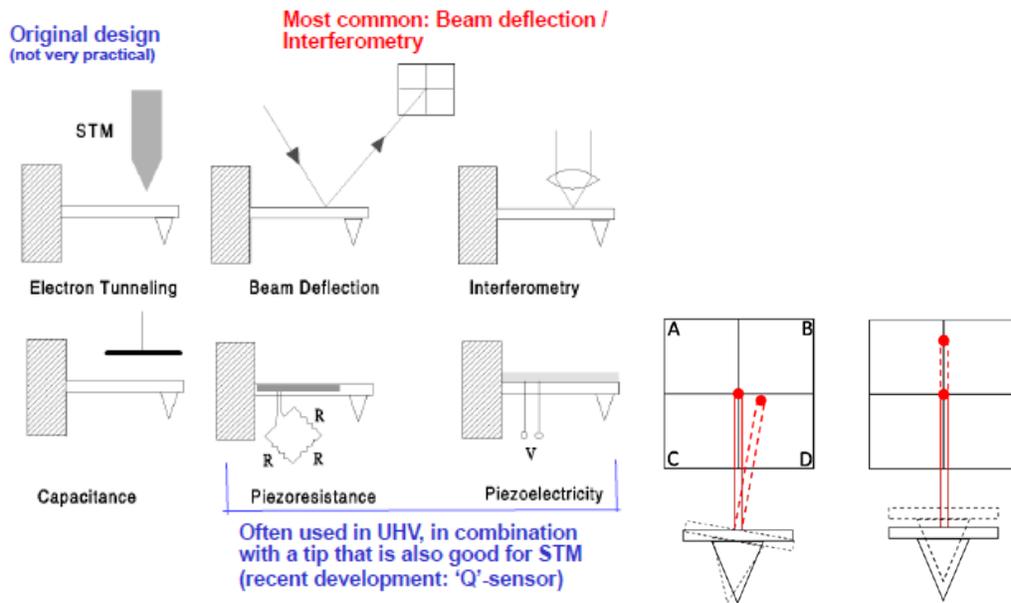
Spring constant k:

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} = 0.15 \text{ N/m}$$

8. Welche Detektoren für die Bewegung des Cantilevers gibt es? Welche Vorteile/Nachteile haben diese?

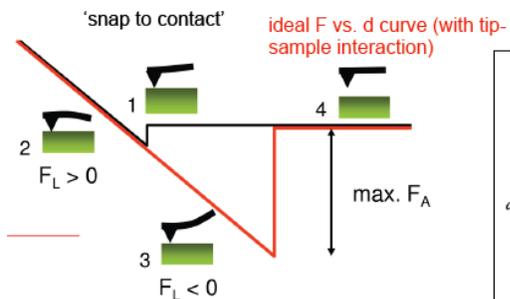
The optical configuration of the AFM allows a mechanical amplification of laser displacement resulting in sub-Angstrom (< .1 nm) detection of the cantilever's vertical movement. This amplification is proportional to the ratio of the laser's path length between the cantilever and the PSPD and the length of the cantilever itself. The most common methods to detect cantilever deflections are the optical lever method, the interferometric method, and the electronic tunneling

method. The optical lever method is the most used one, since it is the most simple to implement. It consists in focusing a laser beam on the back side of the cantilever and in detecting the reflected beam by means of a position sensor, that is usually a quartered photodiode. Both cantilever deflection and torsion signals may be collected. In the interferometric method, a laser beam focused on the cantilever interferes with a reference beam and the deflections are revealed by the variation of the interfering beam intensity. Finally, in the electronic tunneling method, the tunneling current between a metallic tip and the side of the cantilever that does not face the sample is revealed. Hence, the cantilever has to be conductive or coated with a conductive material. This method, employed in the early AFM, has several problems. First, the interactions with the metallic tip next to the cantilever are comparable to those with the sample. Furthermore this method does not work in liquids, and when used in air, contaminants accumulate between the cantilever and the tip, rendering the tunneling unstable.

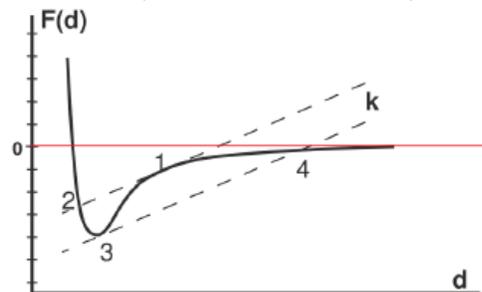


9. Zeichnen/analysieren/erklären Sie eine typische F vs. d Kurve (ideal, real, mit/ohne Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe)

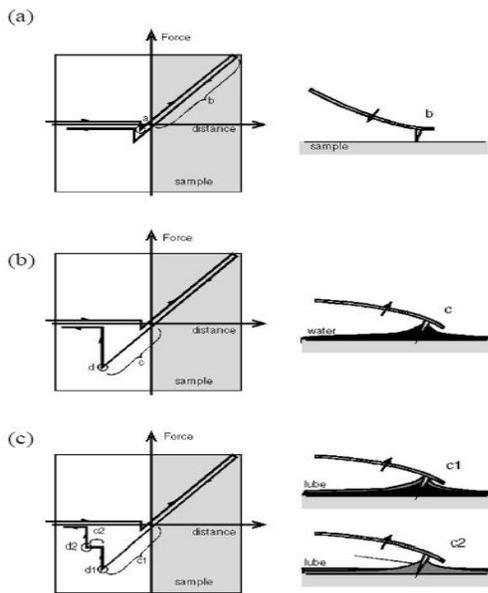
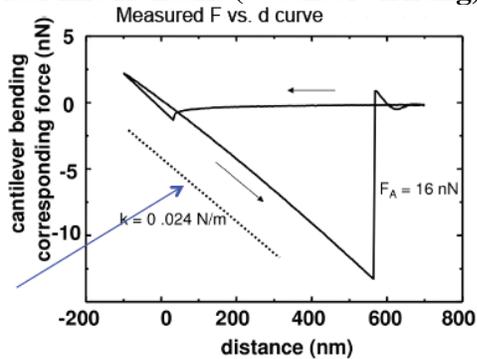
Ideal:



Real: (k = Federkonstante)



Real mit Kontakt (Wechselwirkung).



10. Was macht den Kontrast beim non-contact oder dynamical AFM aus?

Der Kontrast in der Anregung zwischen den zwei Terrassen entsteht durch die mittlere Abstandsänderung aufgrund lang reichweitiger Kräfte. Im mittleren Teil des Bildes ändert sich die Spitze und in beiden Signalen ist eine klare atomare Korugation zu sehen. Atomare Korugation der Dissipation entsteht durch kurz reichweitige Kräfte. Auch bei dieser Messung ist die Dissipation an den Stufenatomen größer als auf den Terrassen. Der Dissipations-Kontrast hängt ab von der lokalen Leitfähigkeit der Spitze und der Probe (lang reichweitige Dämpfung) sowie von der Wechselwirkung weniger Atome.

11. Erklären Sie Frictional Force Microscopy. Wie erkennt man stick-slip? Wie kann man aus einer stick-slip Kurve die dissipative Energie erkennen?

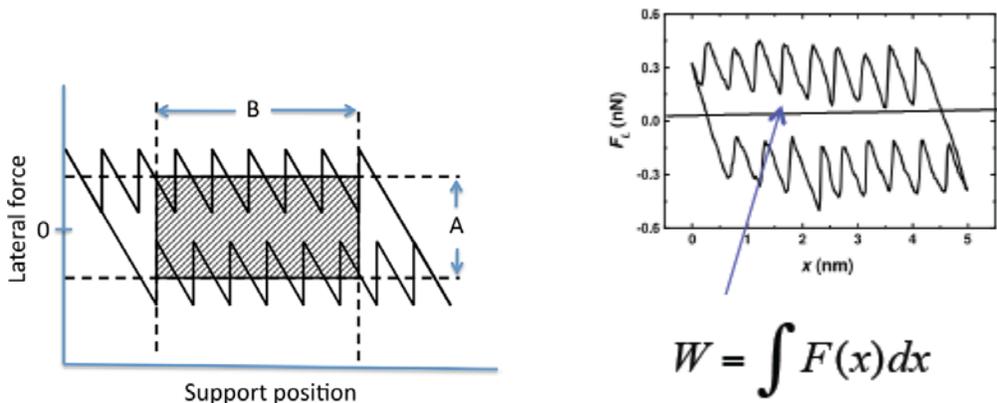
Friction Force Microscopy (FFM) is a sub-field of scanning force microscopy addressing the measurement of lateral forces in small sliding contacts. In line with all scanning probe methods, the basic idea is to exploit the local interactions with a very sharp probe for obtaining microscopic information on surfaces in lateral resolution. In FFM, the apex of a sharp tip is brought into contact with a sample surface, and the lateral forces are recorded while tip and sample slide relative to each other. Dragging the tip of the FFM through the elastic cantilever at an infinitely slow velocity may result in sudden irreversible jumps of the tip, giving rise to

hysteresis and friction. The particle's jumps are not controllable and are, according to G.A. Tomlinson, the reason for energy dissipation in a wear less friction process. The atomic process is often referred to as atomic stick-slip or just stick-slip.

Essentially, a nanotip is dragged by a spring over a corrugated energy landscape. A "frictional parameter" η can be introduced to describe the ratio between the energy corrugation and the elastic energy stored in the spring. If the tip-surface interaction is described by a sinusoidal potential with amplitude V_0 and periodicity a :

$$\eta = \frac{4\pi^2 V_0}{ka^2},$$

where k is the spring constant. If $\eta < 1$ the tip slides continuously across the landscape (superlubricity regime). If $\eta > 1$ the tip motion consists in abrupt jumps between the minima of the energy landscape (stick-slip regime).



Determination of the average friction force. The area enclosed by the dashed lines provides the best estimate of the typical energy dissipated during sliding. The average friction force is obtained by dividing the energy contained in the shaded area by $2B$.

The time variation of the frictional force between two surfaces, undergoing stick-slip sliding across a molecularly thin film of a confined model liquid, was examined at high time and force resolution, showing clearly that dissipation of energy occurs both during the slip, and at the instant of stick (via transfer of residual momentum).

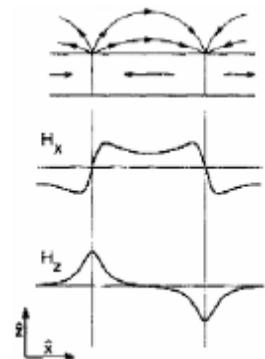
12. Was misst man mit einem MFM?

Magnetic force microscope MFM (Rasterkraftmikroskop mit magnetischer Spitze). Interaction between magnetic tip and magnetic sample: measure field gradient. Distinguish between topography and magnetic force. Two passes:

1st one: contact (topography)

2nd: Δh above sample, measure signal induced by magnetic interaction

$$\vec{F}_{mag} = (\vec{m}_{tip} \nabla) \vec{B}_{sample}$$



Die Antworten folgender Fragen (VO 8-12) sind zum großen Teil von xtlc (...) und goofy (Andreas Dvorak) und Pantea bearbeitet.

Vorlesung 8:

1. Wie kann man annäherungsweise die Streckschwingungsfrequenz eines 2-atomigen Moleküls berechnen?

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad k \dots \text{Kraftkonstante, } \mu \dots \text{reduzierte Masse.}$$

2. Wann ist eine Schwingungsmode 'Infrarotaktiv'?

Wenn das Molekül ein veränderbares Dipolmoment aufweist.

3. Warum sind OH Schwingungsbanden in IR Spektren oft sehr breit?

Wegen der Wasserstoffbrückenbindungen.

4. Wie viele Normalschwingungen hat ein N-atomiges Molekül mindestens?

$$3N - 6$$

Vorlesung 9:

1. In welchem Energiebereich liegt die Röntgenstrahlung und welche Wechselwirkungen zwischen Photonen und Materie sind in diesem Bereich dominant? Welche Wechselwirkung ist im Bereich kleiner 50 keV dominant?

100 eV – 100 keV, Photoeffekt (überwiegt bei 50 keV), Comptoneffekt, Paarbildung.

2. Welches Gesetz beschreibt die Schwächung von Röntgenstrahlung durch Materie, wie lautet es und was bedeuten die einzelnen Größen?

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

μ ... linearer Absorptionskoeffizient, x ... Dicke des Materials,

$I(x)$... Intensität in Tiefe x des Materials, I_0 ... Primäre Intensität.

3. Was versteht man unter Wirkungsquerschnitt? Was ist seine Einheit? Wie ist der Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnitt und Absorptionskoeffizient? Wie setzt sich der Absorptionskoeffizient einer Probe, die aus mehreren Elementen besteht, zusammen?

$$\text{Wirkungsquerschnitt: } \sigma = \frac{\text{Partikel/s}}{\text{Partikel/s} \cdot \text{cm}^2}, \text{ Einheit: Barn/Atom: } 10^{-24} \text{ cm}^2 -$$

$$\text{Linearer Absorptionskoeffizient: } \sigma_{lin} = \sigma_{mass} \rho -$$

$$\text{Zusammenhang: } \sigma_{mass} = \sigma_{\alpha} \frac{\rho L}{A} -$$

$$\text{Zusammengesetzter Absorptionskoeffizient: } \mu = \sum_n^i W_i \mu_i, \quad W_i \dots \text{Gewichtungsfaktor.}$$

4. Was versteht man unter Eindringtiefe und Informationstiefe und in welchem Bereich liegen diese bei Röntgenstrahlen?

Eindringtiefe: nurmehr 1/e von Intensität vorhanden.

Informationstiefe: Tiefe, bei der noch 1/e der Fluoreszenzstrahlung die Probe wieder verlässt. Im Bereich einiger 10 - 100 μm .

5. Was versteht man unter Photoeffekt? Wie heißt der konkurrierende Prozess? In welchem Z Bereich ist dieser dominant? Welche Besonderheit weist der Photoelektrische Absorptionskoeffizient auf?

Energie des Photons wird komplett auf ein Hüllenelektron übertragen, dass die Hülle verlässt. Konkurrierend: Compton Streuung. Mitsteigendem Z wird auch Photoeffekt wahrscheinlicher.

6. Wie hängt der Photoelektrische Massenabsorptionskoeffizient von der Energie der anregenden Strahlung und der Ordnungszahl ab?

$$\propto E^{-3,5} \quad \propto Z^5$$

7. Was versteht man unter Fluoreszenzausbeute? Wie hängt diese von der Ordnungszahl ab?

Beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten Photonen und einem daraus folgenden Ereignis wie Fluoreszenz.

8. Wie beschreibt man die Wechselwirkung von Photonen mit einem einzelnen Elektron?

Elektron als freiannehmen! $E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}$

9. Differenzielle elastische Streuwirkungsquerschnitt, welches sind die dominanten Größen?

$$\sigma_{\text{diff}} = R^2/2(1 + \cos^2 \theta)$$

10. Wovon hängt die Energie der gestreuten Strahlung bei inkohärenter Streuung ab? Ausschließlich vom Streuwinkel und Photonenenergie.

11. Welche Röntgenquellen kennen Sie?

Synchrotrone, Röntgenröhre, Röntgenlaser.

12. Wie funktioniert eine Röntgenröhre?

Kathode emittiert Elektronen, die mit Hochspannung beschleunigt werden und so in die Anode eindringen. Dort abgebremst \rightarrow Es entsteht charakteristische Röntgenstrahlung, Übergangsstrahlung und Bremsstrahlung.

13. Wie hoch ist der Anteil der Leistung, der in Röntgenstrahlung umgewandelt wird?

1 - 2 %

14. Wie kann man die Kühlung einer Röntgenröhre verbessern und damit die Leistung erhöhen?

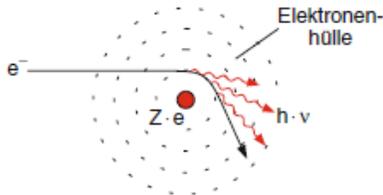
Röhre mit Kathode in der Mitte. Anode in Röhreeingebaut und so von außen gut mit Öl kühlbar. Es werden auch bewegende Kathoden verwendet, oder mehrere Kathoden, die in gewissen Zeitintervallen benutzt werden.

15. Welche Spektren emittiert eine Röntgenröhre?

Bremsspektrum (ist kontinuierlich) und charakteristisches Spektrum.

16. Wie entsteht Bremsstrahlung?

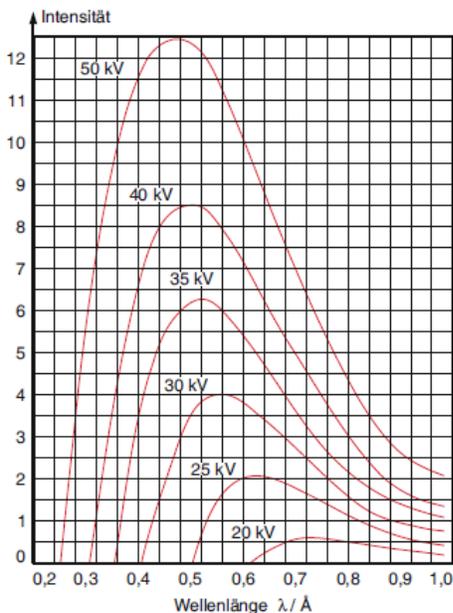
Die Elektronen können beim Auftreffen auf die Anode, die aus einem schweren Metall (z.B. Cu) besteht, ihre Energie $e \cdot U$ teilweise in Bremsstrahlung umwandeln, wenn sie im Coulombfeld der schweren Kerne abgelenkt werden.



17. Wodurch ist die Maximalenergie des Bremsspektrums gegeben?

Durch Beschleunigungsspannung. Die kurzwellige Grenze des Röntgenkontinuums ist durch die Bedingung $h\nu \leq h\nu_G = e \cdot U \Rightarrow \lambda \geq \lambda_G = h \cdot c / (e \cdot U)$ gegeben, welche besagt, dass die Elektronen im günstigsten Fall ihre gesamte Energie $e \cdot U$ in ein Röntgenquant der Bremsstrahlung umwandeln können.

18. Wie wird die Spektralverteilung der Bremsstrahlung durch die angelegte Spannung beeinflusst?



Mit steigender Spannung verschieben sich die Kurven nach links (kleinere Wellenlängen).

19. Wie entsteht das charakteristische Röntgenspektrum?

Durch Übergänge zwischen Energieniveaus der inneren Elektronenhülle.

20. Welche Linien der K-Serie, welche der L-Serie kennen Sie?

$L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$

21. Wie lauten die Auswahlregeln für Dipolstrahlung?

$$\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$$

22. Was besagt das Moseley'sche Gesetz?

Die Lage der K_{α} -Linie im Röntgenspektrum.

23. Wie entsteht Synchrotron Strahlung und welche Eigenschaften hat sie?

Von geladenen relativistischen Teilchen, die durch ein Magnetfeld abgelenkt werden.
Eigenschaften: Sehr breites, brillanzreiches, kohärentes Spektrum.

24. Wie sieht die Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung aus?

Das elektrische Feld einer bewegten Ladung ist nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern die Feldstärke hängt vom Winkel ϑ gegen die Bewegungsrichtung ab. Wegen relativistischen Geschwindigkeiten ist die Intensität tangential zur Bewegung gerichtet.

25. Was versteht man unter Brilliance, Brighness und Flux?

$$\text{Brilliance} = \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0,1 \% \text{ BW}}, \text{ Brightness} = \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0,1 \% \text{ BW}}, \text{ Flux} = \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot 0,1 \% \text{ BW}}$$

26. Was sind insertiondevices und welche Unterscheidungen kennen Sie?

Geräte zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung. Es gibt Linienquellen (Undulatoren) und Quellen mit kontinuierlichem Spektrum (Wiggler, Bending Magnet).

27. Wie sieht die Spektralverteilung eines Wignlers, eines Undulators und eines Bendingmagnets aus?

Undulator: Linienspektrum mit Grundspektrum. Wiggler & Bending Magnet Spektren sehr ähnlich (kontinuierlich), aber Wiggler hat höhere Photonenenergie.

28. Was ist ein Free electron Laser? In welcher Größenordnung liegt die Peak Brilliance eines XFEL?

FEL sind Synchrotronen, die zusätzlich eine Cavity haben, wie bei Lasers. Peak Brilliance bei 10^{34} .

29. Was versteht man unter dem SASE Prinzip?

Elektronen wechselwirken im Undulator mit Licht, was einige abbremst, andere beschleunigt. Sie ordnen sich dann in Scheiben an.

30. Wodurch ist der Grenzwinkel der Totalreflexion für Röntgenstrahlen gegeben?

$$\theta_{\text{Grenz}} < \theta = \sqrt{2\delta}, \text{ wobei Delta die Abweichung des Brechungsindex von 1 ist.}$$

31. Welche Röntgenoptiken kennen Sie?

Spiegeln, Tubes Polycapillary Optics, Wave Guides. Diese wirken beugend, brechend, absorbierend und reflektierend.

32. Wie unterscheidet sich ein Kristallmonochromator von einem Multilayer Monochromator?

Kristall-Monochromatoren funktionieren mit Bragg Reflexion, Multilayer Monochromator mit

Materialien mit verschiedenen Z-Werten und haben daher eine geringere Energie-auflösung, aber einen hohen Strahlungsdurchsatz.

33. welche fokussierenden Röntgenoptiken kennen Sie?

Fresnel-Linsen, Polycabilar optics, gekrümmte Spiegel, CRL: Compound Refractive Lens, Kirkpatrick-Baez, Elliptical.

Vorlesung 10:

1. welche Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse haben Sie kennengelernt und wodurch unterscheiden sich diese?

Wellenlängendispersive (genauer, teurer, längere Messzeiten) und Energiedispersive (effizienter, billiger, kürzere Messzeiten) dispersive XRF.

2. Welche Arten der wellenlängendispersiven Spektrometer unterscheidet man?

Sequenzielle und Simultane.

3. Aus welchen Komponenten setzt sich ein energiedispersives Röntgenspektrometer zusammen?

Röntgenquelle, Röntgenoptik, Probe, Detektor.

4. Vergleichen Sie EDXRS und WDXRS. Welche Vor- und Nachteile hat die jeweilige Methode?

EDXRF: billiger, flexibler, schneller, effizienter, größerer Detektionswinkel.

WDXRF: genauer, weniger Hintergrundstrahlung, hohe Zählraten.

5. Welche Methoden der "Spectral Modification" der anregenden Strahlung kennen Sie?

Die Verteilung wird mittels eines Filters auf ein gewünschtes Spektrum in der Nähe der zu beobachteten Welle gebracht, sodass die nicht gestreute Photonen ein zu hohes Hintergrundspektrum erzeugen.

6. Wovon hängt die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ab?

Von Einfallswinkel, Abstand zwischen Quelle und Probe, Geometriefaktoren, Einstrahlungsintensität, usw.

7. wo liegen die Probleme der Quantifizierung in der XRF? welche Spezialfälle erlauben eine Lösung?

Die Kalibration ist nur für eine spezifische Probe gültig, die Intensitätsverteilung ist auch nicht berechenbar. Die Matrixeffekte und chemische Umgebungen beeinflussen ebenfalls die gemessene Konzentration. Eine Lösung bieten Approximation der Unendlichen oder Dünnschicht (Thin Film).

8. Welche Anwendungsmöglichkeiten der XRF haben Sie kennengelernt?

Untersuchung von Glas, Keramik und Baustoffen sowie bei der Analyse von Schmierstoffen und Mineralölprodukten.

9. Was versteht man unter TXRF, was sind die Vorteile der Methode und was kann man damit messen?

Totalreflexion XRF. Vorteile: besseres Signal zu Rauschen Verhältnis und nur sehr kleine Probenmenge notwendig. Gut um beispielsweise Wafer auf Verunreinigungen zu untersuchen.

10. Welche Art von Proben sind besonders für TXRF Messungen geeignet.

Flüssige. Alles von F bis Bi im Periodensystem gut nachweisbar.

11. Wie unterscheiden sich die winkelabhängigen Fluoreszenzsignale von einer Probe auf der Oberfläche, in oberflächennahen Bereichen und tiefer unter der Oberfläche?

Der Impuls der Primärteilchen hat eine Komponente in der senkrechten Richtung. Je kleiner der Winkel (zum Lot) ist, desto größer ist diese Komponente. Deshalb ist es weniger wahrscheinlich für Teilchen, die tief in Bulk liegen und unter kleinen Winkeln geschossen werden, dass ihre Fluoreszenzsignale es bis zum Detektor schaffen. Die erhaltene Signale bei sehr kleineren Winkeln sind also von den oberflächennahen Schichten reflektiert, und je größer der Winkel wird, desto tiefer die Schichte liegen, von denen Signalen aufgenommen werden.

12. Was versteht man unter GIXRF und welche Informationen kann man damit bekommen.

Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall. Schichtinformationen.

13. Was versteht man unter 2D imaging und welche Methoden kennen Sie?

Mikro XRF-Strahlen werden auf die Probe gebündelt geschossen und somit wird die Oberfläche abgebildet. Auflösung bis auf 0,01 mm.

14. was versteht man unter Phasenkontrastimaging und welche Informationen bekommt man damit?

Abbildungsverfahren in der Lichtfeldmikroskopie, dass einen erhöhten Kontrast bietet. Man bekommt auch Tiefeninformationen.

15. welche 3D imaging Methoden kennen Sie, wie unterscheiden Sie sich?

Fluoreszenztomografie und konfokale Methode. Bei der Fluoreszenz wird immer nur eine Wellenlänge angeregt.

16. Was sind die Vorteile der Konfokalen Mikroanalyse?

Probenvorbereitung leichter, Probe kann dicker sein.

17. Welche Methoden der Absorptionsspektroskopie kennen Sie und welche Informationen kann man mit welcher Methode bekommen?

XAS (liefert unbesetzte Elektronenzustände), XAFS (liefert Bindungszustände).

18. welche instrumentellen Voraussetzungen braucht man, um XAS betreiben zu können?

Quelle von Röntgenstrahlung mit veränderlicher Energie.

19. Welche Methode verwenden Sie, wenn Sie den Bindungszustand eines Elements in einer Probe bestimmen wollen.

XAFS oder XANES.

Vorlesung 11:

1. Was versteht man unter Atomformfaktor und was unter Strukturfaktor?

Atomformfaktor: Maß für Streuvermögen eines Atoms unter einen bestimmten Winkel und für eine bestimmte Wellenlänge.

Strukturfaktor: für Streuvermögen einer Kristallbasis, diese ist die Summe aller Streuwellen in einer Einheitszelle.

2. Welche Informationen kann man von einem Diffraktionsbild bekommen?

Inverse Fourier Transformation liefert Objekt.

3. Welche Methoden der Röntgendiffraktion kennen Sie? Wie werden Sie charakterisiert?

Laue-Verfahren: Polychromatische Strahlung, fixer Winkel, mit Einkristall.

Drehkristall-Verfahren: Monochromatische Strahlung, variabler Winkel, mit Einkristall.

Powder-Verfahren: Monochromatische Strahlung, variabler Winkel, Gitterparameter mit Polykristall.

4. Was versteht man unter der Laue Methode, welche Anordnungen gibt es und was kann man damit bestimmen, welche Spektralverteilung der Strahlung verwendet man?

Ein Einkristall zur Beugung der Röntgenstrahlen, dahinter fotografischer Film mit punktförmigen Reflexen. Man kann damit dynamische Prozesse bestimmen. Spektralverteilung: diskret.

5. Welche Methode verwenden Sie, um einen Einkristall zu orientieren?

Laue Methode.

6. Was versteht man unter der Drehkristallmethode?

Ein Kristall mit Fotozylinder rundherum, wird gedreht und senkrecht mit monochromatischen Röntgenstrahlen bestrahlt. Es ergibt sich ein Winkelscan.

7. Was versteht man unter Pulverdiffraktometrie?

Für pulverförmige Proben. Darum Kreisförmiger Film mit Diffraktogramm. Trifft der monochromatische Röntgenstrahl ein kristallines Teilchen so, dass Bragg Bedingung erfüllt ist - $>$ pos. Interferenz mit anderen solchen Röntgenstrahlen einer Gitterebene -> erzeugt Kegelabbild auf Film.

8. Welche Verfahren der Pulverdiffraktometrie kennen Sie?

Powder-Diffraction und Debye Scherrer Verfahren.

9. Wie funktioniert eine Debye-Kamera und was kann man damit bestimmen?

Auf dem Film bleiben von den Kegeln dunkle Streifen zurück, da wo die Röntgenstrahlen auftreffen. Der Film wird in Form eines Kreises um der Probe gestellt.

10. Welche Information bekommt man aus dem Streuwinkel und welche aus der Intensität der Linien?

Streuwinkel: Gitterabstand - Intensität: Kristallgröße, Ordnungszahl.

11. Anwendungen der Röntgendiffraktometrie.

Kristallstrukturbestimmung, Unterscheidung zwischen kristallinen und amorphen Materialien.

12. Was versteht man unter Röntgenkristallografie ?

Beugungsmuster wird analysiert, um Gitter beschreiben zu können.

13. was versteht man unter Proteinkristallografie und welche Probleme sind dabei zu lösen?

Struktur wird ermittelt, indem die Aminosäuresequenz in die Elektronenverteilung eingepasst wird. Das Verständnis von Proteinstrukturformung ist eine wichtige Aufgabe dieses Verfahrens.

14. Was versteht man unter Röntgenkleinwinkelstreuung und was kann man damit bestimmen?

Diffuses Beugen in Vorwärtsrichtung im Winkel kleiner als 5° . Zur Bestimmung von Niederschlägen. Somit wird das reziproke Streumuster gemessen.

Vorlesung 12:

1. Was ist der Unterschied zwischen Akkreditierung und Zertifizierung?

Akkreditierung: Erteilung der Befugnis für die Tätigkeiten der Prüfung, Überwachung und Zertifizierung. Aus der Akkreditierung leitet sich also eine Berechtigung, bestimmte Verfahren durch zu führen, ab.

Zertifizierung: Bescheinigung der Konformität mit vorgegebenen Standards. Sie erfolgt durch einen unparteiischen Dritten, der für diese Tätigkeit akkreditiert ist. Die Zertifizierung beschreibt einen Iststand.

2. Was versteht man unter Quality assurance und was beinhaltet diese?

Quality assurance (Qualitätssicherung): Beschreibt die allgemeinen Maßnahmen, die ein Labor verwendet, um die Qualität ihrer Operationen zu gewährleisten.

Typischerweise beinhaltet dies:

- Ein Qualitätsmanagementsystem,
- Geeignet Laborumgebung,
- Gebildetes, geschultes und qualifiziertes Personal,
- Ausbildung Verfahren und Aufzeichnungen,
- Ausrüstung entsprechend gewartet und kalibriert,
- Verfahren der Qualitätskontrolle,
- Dokumentierte und validierte Methoden,
- Rückverfolgbarkeit und Messunsicherheit,
- Überprüfung und Meldeverfahren,
- Präventive und korrigierende Maßnahmen,
- Interne Revision und Überprüfungsverfahren

3. Was versteht man unter Quality Control?

Quality control (Qualitätskontrolle): Die operativen Techniken und Aktivitäten, die verwendet werden, um Anforderungen an der Qualität zu erfüllen.

Qualitätskontrolle – Verfahren beziehen sich auf die Qualität der spezifischen Proben oder Chargen von Proben und beinhalten:

- Analyse von Referenzmaterialien / Messnormen,
- Analyse von Blindproben,

- Verwendung von Kontrollproben und Regelkarten,
- Analyse von Rohlingen,
- Analyse der dotierten Proben,
- Analyse in zweifacher Ausfertigung,
- Eignungsprüfungen (ist die Verwendung von Ringversuchen, um die Leistung der einzelnen Labors für bestimmte Prüfungen oder Messungen zu ermitteln und eines Labors zuüberwachen).

4. Was versteht man unter Method Validation (Methodenvalidierung)?

Unter Methodenvalidierung in der Analytik versteht man den formellen und dokumentierten Nachweis, dass eine chemische, physikalische oder biologische Analysenmethode für ihren Einsatz zweckgeeignet ist und die an sie gestellten Anforderungen erfüllt. Die Methodenvalidierung ist ein wichtiges Werkzeug in der Qualitätssicherung und wird im Rahmen von Akkreditierungen und Zulassungsverfahren von Behörden gefordert.

5. Was umfasst die Methodenvalidierung?

Repeatability, reproducibility.

6. Welche Parameter erfasst man in der Methodenvalidierung?

Trueness, precision, selectivity, detection limits range, robustness.

7. Was versteht man unter Accuracy, Trueness und Precision?

Accuracy (Genauigkeit) drückt die Nähe eines Ergebnisses auf zu einem wahren Wert aus. Methodenvalidierung soll die Wahrscheinlichkeit und Genauigkeit der Ergebnisse durch die Beurteilung sowohl systematische und zufällige Effekte auf die Ergebnisse zu quantifizieren. Genauigkeit wird daher in der Regel als zwei Komponenten untersucht: Trueness und Precision. Trueness (Richtigkeit) ist ein Ausdruck, wie nahe der Mittelwert eines Satzes von Ergebnissen ist. Die Trueness wird normalerweise in Bezug auf die Bias ausgedrückt. Precision (Präzision) ist ein Maß dafür, wie nahe die Ergebnisse zu einander sind, und wird üblicherweise durch die Standardabweichung, die Streuung von Ergebnissen beschreiben, ausgedrückt.

8. Wie bestimmt man die Accuracy?

Indem man die Messung an Referenzmaterial durchführt, von denen die wahren Werte bekannt sind.

9. Was versteht man unter proficiency testing?

Unter proficiency versteht man die Untersuchung der gleichen Probe in verschiedenen Materialien.

10. Reproducibility und Repeatability.

Reproducibility (Reproduzierbarkeit): Messgenauigkeit unter Reproduzierbarkeitsbedingungen der Messung. Repeatability (Wiederholbarkeit): Messgenauigkeit unter einem Satz von wiederholbaren Bedingungen der Messung.

11. Was versteht man unter Nachweisgrenze, wie ist sie definiert?

LoD (Limit-Erkennung): Kleinster gemessener Inhalt, aus dem es möglich ist, das Vorhandensein des Analyten mit angemessener statistischer Sicherheit zu bestimmen. Die Nachweisgrenze ist gleich dreimal der Standardabweichung vom Mittelwert der Blindbestimmungen ($n > 20$).

12. Was versteht man unter Limit of quantification und wie ist dieses definiert?

Limit of quantification (LoQ): Die niedrigste Konzentration des Analyten, die mit einem akzeptablen Maß an Reproduzierbarkeit Präzision und Richtigkeit bestimmt werden kann.

13. Was versteht man unter Working Range?

Für jedes quantitativen Verfahren ist es notwendig, den Bereich von Analytkonzentrationen oder Eigenschaftswerte, über die das Verfahren angewendet werden, kann zu bestimmen. Hinweis: Dies bezieht sich auf den Bereich von Konzentrationen oder Eigenschaftswerte in tatsächlichen Lösungen nicht in den ursprünglichen gemessenen Proben. Am unteren Ende des Konzentrationsbereichs sind die Nachweisgrenze und oder die Quantifizierung die limitierenden Faktoren. Am oberen Ende der Konzentrationsbereich ergeben sich durch verschiedene Effekte, je nach Instrument Response System, Einschränkungen.

14. Was ist der Unterschied zwischen Uncertainties (Messunsicherheit) und error (Fehler)?

Messunsicherheit: Gibt einen Bereich (Intervall) an, in dem der wahre Wert einer Messgröße oder eines Messergebnisses mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt. Sie wird auf der Grundlage von Messwerten (m. H. Statistischer Methoden) und vorliegender Kenntnisse zu systematischen Messabweichungen geschätzt.

Fehler (zufällig): Sie treten unregelmäßig auf; sie schwanken in der Größe und im Vorzeichen. Hervorgerufen werden sie z. B. Durch nicht beeinflussbare unsystematische Änderungen der Versuchs- und Umgebungsbedingungen sowie durch Unvollkommenheiten beim subjektiven Erfassen von Messwerten durch den Praktikanten. Durch mehrfaches Messen und Bildung des arithmetischen Mittelwertes kann der Einfluss zufälliger Messabweichungen minimiert werden.

Fehler (systematisch): Sie beeinflussen beigleichen Versuchsbedingungen die Messung in der gleichen Weise. Hervorgerufen werden sie z. B. Durch Unvollkommenheiten der Messgeräte, der Maßverkörperungen und der Messverfahren sowie durch systematische Änderungen der Versuchsbedingungen. Sie setzen sich aus einem bekannten und einem unbekanntem Anteil zusammen. Das Messergebnis ist um bekannte systematische Messabweichungen zu korrigieren.

15. Wie bestimmt man die Uncertainty?

Durch Messung der systematischen und statistischen Fehler.

16. Was versteht man unter Spurenelementanalyse?

Man muß bei der Spurenanalyse zwei völlig verschiedene Situationen unterscheiden: erstens den Nachweis sehr kleiner Mengen eines Elements (oder einer Verbindung), das in reiner Form vorliegt, und zweitens die Analyse eines Elements (oder einer Verbindung), das in sehr geringer Konzentration in einer Probe enthalten ist, wobei aber vom Probenmaterial eine ausreichende (unbegrenzte) Menge vorhanden ist. Im ersten Fall sind vor allem die spezifische Empfindlichkeit des Analysengeräts und die (Langzeit-) Stabilität, also die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse über einen langen Zeitraum, ausschlaggebend. Im zweiten Fall spielen auch die Vorbereitung der Probe und die Matrixeffekte eine wesentliche Rolle.

