

# PHYSIKALISCHE ANALYTIK

## Ausarbeitung der Prüfungsfragen

basierend auf den Fragenkatalogen 2012 Wintersemester

ausgeführt durch

**Stephan Preisinger**  
**Matthias Kühmayer**  
**Matthias Zens**

# Inhaltsverzeichnis

Vorlesung 1 . . . . .	3
Vorlesung 2 . . . . .	9
Vorlesung 3 . . . . .	20
Vorlesung 4 . . . . .	27
Vorlesung 5 . . . . .	31
Vorlesung 6 . . . . .	39
Vorlesung 7 . . . . .	45
Vorlesung 8 . . . . .	50
Vorlesung 9 . . . . .	51
Vorlesung 10 . . . . .	60
Vorlesung 11 . . . . .	67
Vorlesung 12 . . . . .	72

## Vorlesung 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 Atomkernmassen und Innerschalenniveaus sind Atom- bzw. Element-spezifisch. Die Intensität des gemessenen Lichts der angeregten charakteristischen Innerschalenniveaus ist ein Maß für die in der Probe enthaltene Menge des Elements.

**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?**

Röntgenstrahlung bezeichnet elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen von  $10^{-8}$  m bis  $10^{-11}$  m bzw. mit Energien von 100 eV bis 100 keV. Um etwas über die elektronische Struktur auszusagen, ionisiert man die Atome, wobei mittlere Bindungsenergien der äußeren Hüllenelektronen im Bereich von wenigen eV bis einigen keV liegen.

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

Generell sollten die Wellenlängen in der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante sein. Alternativ kann man bei gegebenem Netzebenenabstand die Wellenlänge der gebeugten Strahlung über das Bragg'sche Gesetz  $n\lambda = 2d \sin \theta$  bestimmen, wobei  $\theta$  der Winkel ist, unter dem die Welle einfällt.

**Größenordnungen: Was ist der typische Abstand zwischen zwei Kernen in einem Festkörper? Was ist ein typischer Kernradius? Wie groß ist typischerweise ein Ionenradius?**

Der typische Abstand zweier Kerne in einem Festkörper ist ungefähr einige Ångström ( $10^{-10}$  m). Ein typischer Kernradius liegt im fm-Bereich ( $10^{-15}$  m) und ein typischer Ionenradius entspricht einigen  $10^{-11}$  m.

**Nennen Sie drei Anwendungsbereiche der Analytik für die industrielle Produktentwicklung**

- Chemie: Katalyse, Oxidation, Organische Materialien, Kosmetik.
- Technik: Metallurgie, Fertigung, Korrosion, Verschleiß.

- Materie: Mikroelektronik, Papier, Glas, Textil.

**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?**

In der Festkörperanalytik wird Röntgenstrahlung verwendet, welche sehr energiereich ist und daher tief in das Material eindringt, wohingegen in der Oberflächenanalytik geladene Teilchen wie Ionen oder Elektronen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ihre Energie sehr schnell abgeben.

**Nennen Sie einige typische Anforderungen an ein Festkörperanalyseverfahren**

Die typischen Anforderungen sind gegeben durch die Bestimmung der Antworten auf folgende Fragen:

- Was? Chemische Zusammensetzung
- Wo? Laterale Auflösung, Tiefenauflösung (2D, 3D), Analyse kleinster Volumina
- Wieviel? Konzentration, Nachweisgrenze
- In welchem Zustand? Kristallstruktur, elektronische Struktur, Information über chemischen Bindungszustand

**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  $1 \text{ nm}^2$  beschrieben wird? Wie groß ist die Mittlere freie Weglänge bei einem Druck von  $10^{-7} \text{ mbar}$ ? Um das wievielfache wird ein Teilchenstrahl bei den oben erwähnten Drücken abgeschwächt, wenn er  $10 \text{ cm}$  zurücklegt?**

Die mittlere freie Weglänge ist gegeben durch  $\lambda = 1/n\sigma$ , wobei  $n$  die Teilchendichte und  $\sigma = 1 \text{ nm}^2$  der Wirkungsquerschnitt ist.

- $p = 1 \text{ bar}$  (Umgebungsdruck):  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ Moleküle/m}^3 \Rightarrow \lambda \approx 40 \text{ nm}$  .
- $p = 10^{-7} \text{ mbar}$  (Hochvakuum):  $n \approx 2,5 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle/m}^3 \Rightarrow \lambda \approx 400 \text{ m}$  .



Die Abschwächung entspricht nun der eingehenden Intensität multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in dem Bereich der Dicke  $dx$  gestoppt wird:

$$dI = -In\sigma dx \quad \Rightarrow \quad \frac{dI}{dx} = -n\sigma I \quad \Rightarrow \quad I = I_0 e^{-x/\lambda}, \quad (1)$$

wobei  $x$  die zurückgelegte Distanz des Teilchens und  $I_0$  die Intensität des einfallenden Strahls ist. Diese Beziehung wird auch als Beer-Lambert Gesetz bezeichnet. Für  $x = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$  erhalten wir:

- $p = 1 \text{ bar}$  (Umgebungsdruck):  $I/I_0 = 0$  .
- $p = 10^{-7} \text{ mbar}$  (Hochvakuum):  $I/I_0 = 0,99975 \approx 1$  .

**Die Mittlere inelastische freie Weglänge (d.h. mittlere Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden inelastischen Stößen) eines Elektrons mittlerer Energie ( $\sim 1 \text{ keV}$ ) in einem Festkörper beträgt in etwa  $1 \text{ nm}$ . Um das wievielfache wird ein  $1\text{-keV}$  Elektronenstrahl abgeschwächt, wenn er eine (!) Atomlage einer Oberflächenverunreinigung auf einer Probe durchquert?**

Nimmt man die Dicke der Atomlage mit ungefähr  $x = 1 \text{ \AA}$  an, so ergibt sich mit  $\lambda = 1 \text{ nm}$  unter Anwendung des Beer-Lambert Gesetzes:

$$I = I_0 e^{-x/\lambda} \quad \Rightarrow \quad I/I_0 = e^{-0,1} = 0,905. \quad (2)$$

Der Elektronenstrahl wird also um ungefähr  $10\%$  abgeschwächt.

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

- a) Grobvakuum:  $p \leq 10^{-3} \text{ mbar}$
- b) Hochvakuum:  $p \leq 10^{-6} \text{ mbar}$
- c) Ultrahochvakuum:  $p \leq 10^{-9} \text{ mbar}$

**Weshalb muss ein UHV-(Vakuum)system auf über  $100^\circ\text{C}$  ausgeheizt werden?**

Das Ausheizen wird deshalb durchgeführt, um das Erreichen des Enddrucks zu beschleunigen. Durch das Heizen des Systems über  $100^\circ\text{C}$  für mehrere Stunden beschleunigt man die Entfernung von Wasser oder Restgasen, welche sich an den Wänden der Vakuumkammer befinden.

**Erklären Sie das Prinzip einer Turbomolekularpumpe /Ionengetterpumpe /Sublimationspumpe /Diffusionspumpe.**

Turbomolekularpumpe: Ein schnell drehender Rotor ( $\sim 1\text{kHz} = 60000\text{ U/min}$ ) überträgt einen Impuls in axialer Richtung an die Restgasteilchen, welche dadurch in Hochdruckrichtung gepumpt werden. Bei guter Dimensionierung lassen sich dabei Drücke von  $10^{-6} - 10^{-10}$  mbar erreichen (UHV).

- Vorteile: sauber (ölfrei), magnetische Lagerung
- Nachteile: Vibrationen

Diffusionspumpe: Das siedende Treibmittel erzeugt Dampfstrahlen, die den Gasteilchen einen Impuls in Richtung der Hochdruckseite erteilen, und sie damit dem zu pumpenden Volumen entziehen. Kühlfallen müssen das Eindringen von Treibmitteldampf in den Vakuumteil verhindern. Als Treibmittel werden hauptsächlich Silikonöle verwendet, die einen sehr niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur besitzen (der Dampfdruck begrenzt den erreichbaren Enddruck). Bei guter Dimensionierung lassen sich dabei Drücke von  $10^{-6} - 10^{-10}$  mbar erreichen (UHV).

- Vorteile: "billig"
- Nachteile: Treibmittelverunreinigung

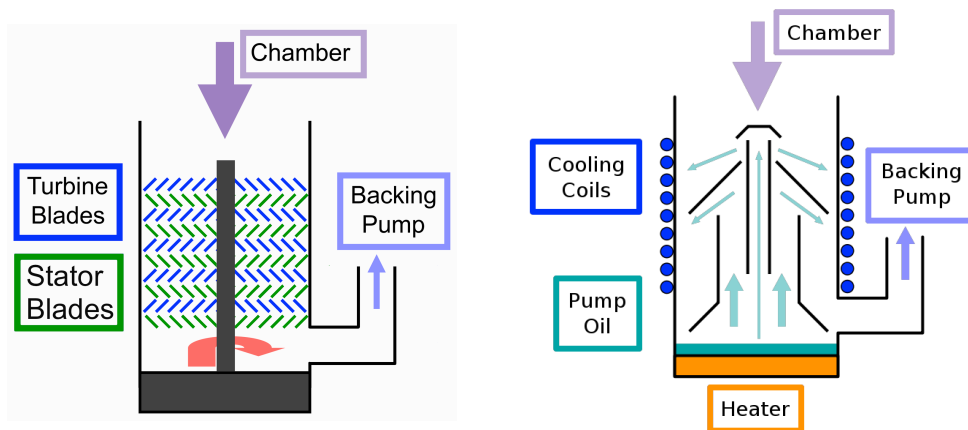


Abbildung 1: Links: Funktionsweise einer Turbomolekularpumpe. Rechts: Funktionsweise einer Diffusions- oder Dampfstrahlpumpe.

Ionengetterpumpe: Ionisierte Gasteilchen werden durch eine Hochspannung auf die Kathode beschleunigt, dort implantiert und so dem Gasraum entzogen. An der Kathode werden durch diesen Teilchenbeschuss wiederum Elektronen emittiert, welche neue Gasteilchen ionisieren können. Magnetfelder sorgen für lange Bahnen dieser Elektronen und damit für eine hohe Ionisationswahrscheinlichkeit.

- Vorteile: wartungsarm, geräuschlos, vibrationsfrei
- Nachteile: schlecht für Edelgase (wegen hoher Ionisationsenergie), Memoryeffekt (Desorption gebundener Teilchen), ungeeignet für stationäre Drücke mit hohem Gasanfall

Sublimationspumpe: Ein hoher Strom ( $\sim 50$  A) bringt einen Titandraht zum Verdampfen (Sublimieren). Der dabei entstehende Titanfilm, welcher die Oberfläche der Pumpe bedeckt, "gettert" (bindet) die Restgasteilchen. Die Effektivität dieser Pumpe kann durch das Abkühlen der Oberfläche (z.B. mit flüssigem Stickstoff, LN<sub>2</sub>) erhöht werden.

### **Warum ist eine Ionengetterpumpe schlecht zum Pumpen von Edelgasen geeignet?**

Die hohen Ionisierungsenergien von Edelgasen erschweren die Ionisierung, welche dem Prinzip der Ionengetterpumpe zu Grunde liegt.

### **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 "mechanischen" Pumpen (Diffusions- und Turbopumpen) aufgrund der unterschiedlichen Teilchenmasse. Bei den Kryopumpen aufgrund der unterschiedlichen Kondensationskoeffizienten (Adsorptionsrate) und der mittleren Verweilzeit der Moleküle (Desorptionsrate).

### **Erklären Sie das Prinzip einiger wichtiger Vakuummesszellen, z.B.: Pirani-Messzelle, Bayard-Alpert Ionisationsmanometer, Reibungsmanometer, Quadrupolmassenspektrometer.**

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

Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer ( $10^{-3}$  -  $10^{-10}$  mbar): Elektronen einer Glühkathode werden auf eine Anode beschleunigt und bewirken eine Stoßionisation von Gasteilchen, die am Ionenfänger gesammelt und als Strom gemessen werden. Die Ionisierungsrate und somit auch der Messstrom sind zum Restgasdruck proportional. (Heißkathode: Bayard-Alpert, Kaltkathode: Penning)

Reibungsmanometer ( $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  mbar): Messung der Viskosität des Gases durch die Abbremsung einer magnetisch aufgehängte, rotierenden Kugel durch Impulsaustausch mit Gasteilchen (gasunabhängig). Viskosität: Alle Gase verhalten sich

"ideal"  $\Rightarrow$  Gasdruck wird absolut gemessen.

Quadrupolmassenspektrometer (Partialdruckmessung,  $10^{-3}$  -  $10^{-14}$  mbar): Restgasatome werden in einer Ionenquelle durch Elektronenstöße ionisiert und in einem System aus 4 parallelen Stäben durch eine Gleichspannung  $U$  beschleunigt, wobei an den Stäben zusätzlich eine alternierende Hochspannung  $V \cos(\omega t)$  anliegt. Die Ionen werden durch das Quadrupolfeld auf komplizierte Spiralbahnen gezwungen, wobei je nach Wert von  $U$  und  $V$  nur Teilchen mit bestimmten  $q/m$ -Verhältnis in den Auffänger gelangen.

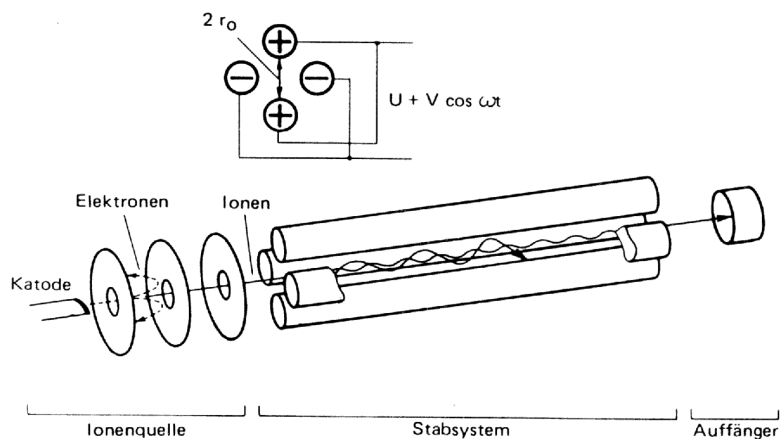


Abbildung 2: Darstellung der Funktionsweise eines Massenspektrometers.

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

Die Idee besteht darin, mittels eines Massenspektrometers den Partialdruck von Helium im System zu messen. Man sprüht dabei Helium von außen auf die vermutete undichte Stelle der Vakuumkammer, wobei sich der Partialdruck von Helium in der Kammer im Falle eines Lecks erhöht, was man detektieren kann.

## Vorlesung 2

**Nennen Sie einige wichtige Kriterien für die Auswahl einer für ein gewisses Experiment benötigten Röntgenquelle. Vergleichen Sie die drei gebräuchlichsten Röntgenquellen bezüglich dieser Auswahlkriterien.**

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

Röntgenröhre: Durch die Beschleunigung von Elektronen auf die Anode wird neben einem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum auch noch eine für die Anode charakteristische Röntgenstrahlung frei. Die Energiebandbreite beträgt ungefähr  $\Delta E \sim 0,85$  eV, was durch den Einsatz eines Monochromators auf  $\Delta E \sim 0,3$  eV reduziert werden kann.

Synchrotronstrahlung: Schnelle Elektronen-Pulse ( $\sim 2$  GeV) laufen im Kreis, wodurch man ein kontinuierliches Spektrum (Infrarot bis harter Röntgenbereich) erhält. Durch Einsatz von Monochromatoren kann man eine "kontinuierliche" Energievariation erzielen. Der Strahl ist stark kollimiert in die Richtung der momentanen Bahn, wobei man linear polarisiertes Licht in der Bahnebene und zirkular polarisiertes Licht ober- und unterhalb der Bahnebene erhält. Der gepulste Strahl hat eine hohe Intensität (Photonenfluss) und erlaubt zeitaufgelöste Spektroskopie ( $\Delta t \sim 10$  ps).

Freier Elektronen Laser: Kohärenter Röntgenstrahl (eV-keV) mit "statistisch" gut definierter Zeitstruktur ( $\sim 10$  fs).

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

Glühkathode (thermionic emission), Photoemission, Feldemission.

**Warum muss die Austrittsarbeit des Glühfadens einer Thermionischen Elektronenquelle so gering wie möglich sein? Für welche für Art von Experimenten bietet ein gepulster Laser Vorteile, wenn mittels Photoemission eine Anode zur Elektronenemission gebracht wird? Was ist ein wichtiger Vorteil der hohen Brillianz einer Feldemissionsquelle für die hochauflösende Elektronenmikroskopie.**

Damit die erforderliche Temperatur des Glühfadens möglichst gering bleiben kann und die damit verbrauchte Energie ebenfalls klein bleibt.

Für Experimente, in denen Information über Flugzeitspektroskopie gewonnen wird, da der Puls einen eindeutigen Startzeitpunkt festlegt. Außerdem würde ein

CW Laser das Material eher erhitzen (deponierte Energie pro Zeit gering) als zur Emission eines Elektrons führen.

Der Vorteil der hohen Brillianz liegt in einer besseren Bildauflösung und einem besseren SNR.

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

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

### **Beschreiben Sie das Prinzip einer Elektronstossionisationsionenquelle /Duoplasmatronionenquelle/ Focussed Ion Beam Ionenquelle.**

Elektronenstoßionisationsionenquelle: Elektronen werden zwischen einem Glühfaden und einem Kollektor durch eine gasgefüllte Kammer beschleunigt, wobei zur besseren Bündelung ein Magnetfeld verwendet wird. Bei Anlegen einer Spannung zwischen der Stoßkammer und der Extraktionselektrode können die gebildeten Ionen extrahiert werden.

Duoplasmatronionenquelle: Die Ionen werden hauptsächlich durch Elektronenstoßionisation im Plasma eines magnetisch komprimierten Niederdruckbogens erzeugt und können aus einer kleinen Lochblende durch elektrische oder magnetische Felder extrahiert werden.

Focussed Ion Beam Ionenquelle: Eine Wolframnadel wird geheizt und von flüssigem Gallium oder Wismut durchflossen. An der Spitze der Nadel führen die Oberflächenspannung und das elektrische Feld zur Ausformung eines Taylor Kegel mit einem Radius an der Spitze von wenigen Nanonmeter. Das hohe Feld nahe dieser Spitze führt zur Feldemission von Metalionen ( $\text{Ga}^+$  oder  $\text{Bi}^+$ ).

**Vergleichen Sie die Elektronstossionisationsionenquelle, Duoplasmatronionenquelle und Focussed Ion Beam Ionenquelle hinsichtlich der produzierten Stromdichte (Ionen/cm<sup>2</sup>/s) und erklären Sie den Unterschied anhand des Funktionsprinzips der jeweiligen Quelle. Hinweis: verwenden Sie das Theorem von Liouville aus der Teilchenoptik.**

1. Elektronstossionisationsionenquelle: geringe Ladungsträgerdichte und große Austrittsfläche
2. Duoplasmatronionenquelle: Ladungsträgerdichte im Plasma erhöht und Verwendung einer Blende

### 3. Focussed Ion Beam Ionenquelle: extrem kleiner Austrittsort

6-dimensionaler Phasenraum: Teilchen werden beschrieben durch  $(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3)$ . Das Liouville'sche Theorem besagt nun: "Das Volumen, das mehrerer Teilchen, die sich auf benachbarten Trajektorien bewegen, im Phasenraum ausfüllen, ist konstant". Das bedeutet, dass eine Verdichtung im Ortsraum zu einer Erhöhung der Impulsunschärfe führt und deshalb den Anstieg der Stromdichten von 1. bis 3. erklärt.

**Teilchenoptik: welche Integrationsmethode wird oft verwendet um bei Kenntnis der elektrischen und magnetischen Felder die Bahn eines geladenen Teilchens aus der Bewegungsgleichung zu berechnen? Aus welchen Gleichungen kann man prinzipiell (bei bekannten Potentialen und Strömen, bzw der Magnetisation) für eine gegebene experimentelle Anordnung das elektrische bzw magnetische Feld bestimmen?**

Die Bewegungsgleichungen sind durch die Lorentz-Kraft gegeben:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (3)$$

Diese werden numerisch mit der Runge-Kutta-Methode (Einschrittverfahren 4. Ordnung, d.h. der Fehler liegt in der Ordnung  $\mathcal{O}(h^5)$ , wobei  $h$  die Schrittweite ist) numerisch gelöst.

Da die Raumladung i.A. vernachlässigbar ist, kann man das elektrische Potential und damit das elektrische Feld über das Lösen der Poisson- bzw. Laplace-Gleichung erhalten ( $E \perp$  Elektrodenoberfläche:  $E \propto V$ ):

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{oder} \quad \Delta\phi = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi. \quad (4)$$

Das Magnetfeld erhält man aus den Strömen (in Luft ist  $H \propto I$ ) bzw. der Magnetisierung eines Permanentmagneten:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (5)$$

**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. Im Rasterelektronenmikroskop führt die so gewonnene Leuchtdichte zu einer besseren Bildauflösung und zu einem besseren SNR.

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

Die Energieauflösung  $\Delta E/E_0$  ist das Verhältnis des Energieunterschiedes der nächsten noch getrennt erscheinenden Energie zur "Pass Energy"  $E_0$ .

Die Massenauflösung  $\Delta m/m$  ist das Verhältnis des Massenunterschiedes der nächsten noch getrennt erscheinenden Massen zu einer bestimmten Masse  $m$ .

**Was ist der Unterschied zwischen dem CAE (Constant Analyser Energy) und CRR (Constant Retard Ratio) Modus der Erfassung eines Spektrums mittels elektrostatischen Analysatoren? (laut Werner wird diese Frage ausgelassen, 19.10.2012)**

Man scannt den Energiebereich der transmittierten Elektronen und zählt diese dann, wobei es zwei Arten des Scannens gibt:

- CAE (Constant Analyser Energy): Die Pass Energy ist konstant, wobei man die Energie der Elektronen, welche die Probe durchquert haben, vor dem Analysator variiert (Scannen des Retardierungspotentials)  $\Rightarrow \Delta E \propto E$ .
- CRR (Constant Retard Ratio): Das Retard Ratio ist fixiert, wobei die Pass Energy durchgescannt wird  $\Rightarrow \Delta E = \text{konst.}$

**Beschreiben Sie das Prinzip eines Flugzeitanalysators. Welche Faktoren bestimmen die Energieauflösung? Was ist bezüglich Spektrenakquisition der große Vorteil eines Flugzeitanalysators über z.B. Elektrostatische Analysatoren? Worin besteht der wichtigste Nachteil?**

Eine gepulste Quelle (z.B. "Chopper") liefert Ionen, Elektronen oder neutrale Teilchen, wobei die Laufzeit durch die Flugstrecke ( $\sim 30 \text{ cm} - 1 \text{ m}$ ) ein Maß für die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Ist dessen Masse bekannt, kann dadurch die Energie bestimmt werden, wobei die Pulsdauer und die Zeitauflösung die Energieauflösung bestimmen.

Die großen Vorteile bestehen darin, dass diese Methode auch für neutrale Teilchen funktioniert und dass alle Energien simultan gemessen werden!

Der wichtigste Nachteil besteht in der geringen Auflösung als Folge der Zeit-, Raum- und Anfangsenergieverbreiterung des Ionenpakets, wobei die Dauer des Ionenbildungsprozesses zu einer Zeitunschärfe, die Größe des Volumens, in dem die Ionen gebildet werden, zu einer Ortsunschärfe und die kinetische Energie der Ionen zu einer Energieunschärfe führen.



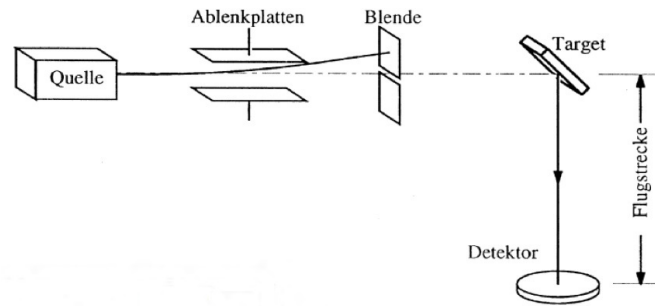


Abbildung 3: Funktionsweise eines Flugzeitanalysators.

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

Eine gekrümmte Bahn. Die Anfangsgeschwindigkeit erhält man aus:

$$\frac{mv^2}{2} = eU \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}. \quad (6)$$

Gleichsetzen der Zentrifugalkraft mit der Lorentzkraft ergibt:

$$\frac{mv^2}{r} = evB \quad \Rightarrow \quad r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{e}}. \quad (7)$$

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.

**Beschreiben Sie die Funktionsweise des Quadrupolmassenspektrometers.**

Dieses besteht aus 4 zylindrischen, parallel angeordneten und elektrisch leitenden Stäben, welche symmetrisch zur z-Achse (Feldachse) und äquidistant angeordnet sind. Jedes der beiden Paare gegenüberliegender Stäbe wird mit einer hochfrequenten Wechselspannung  $V \cos \omega t$  und einer überlagerten Gleichspannung  $U$  gespeist. Das dadurch erzeugte Feld bewirkt, dass sich die Ionen auf spiralförmigen Trajektorien bewegen, welche bei gegebenen Werten von  $U$  und  $V$  für bestimmte Verhältnisse  $q/m$  stabil (endliche Amplitude) sind. Das Durchstimmen von  $U$  und  $V$  erlaubt somit die Bestimmung des Massenspektrums.

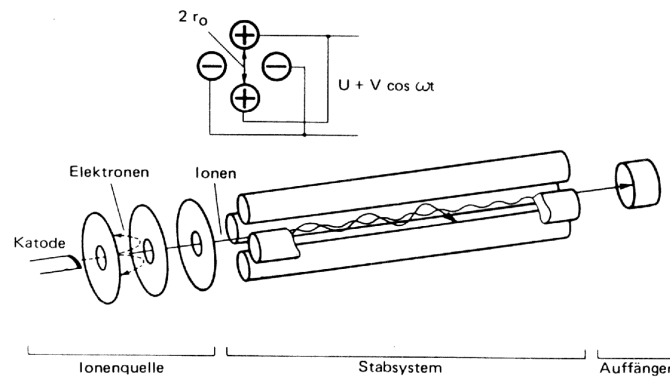


Abbildung 4: Darstellung der Funktionsweise eines Massenspektrometers.

### Wodurch kann man die Massenauflösung eines Quadrupolmassenspektrometers erhöhen?

Eine besser Massenauflösung erhält, wenn man die Anzahl der Oszillationen pro Trajektorie erhöht, was man erreichen kann durch:

- Anlegen eines höher-frequenten Feldes.
- Verwenden längere Stäbe.
- Durch Variation vom Verhältnis  $U/V$ .

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

Jedes der beiden Paare gegenüberliegender Stäbe wird mit einer hochfrequenten Wechselspannung  $V \cos \omega t$  und einer überlagerten Gleichspannung  $U$  gespeist.

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

Verzögerungsgitter (Retarding Field Analyser, RFA): In seiner einfachsten Form besteht er aus hochtransparenten hemisphärischen Gittern (Transmission  $> 90\%$ ) und einem Kollektor. Die Probe wird nun von Elektronen getroffen, wobei manche Elektronen diese in Richtung der Gitter verlassen. Das erste Gitter ist üblicherweise geerdet, wobei am nächsten Gitter eine Spannung  $U_r$  angelegt wird, sodass alle Teilchen mit einer kinetischen Energie kleiner als  $eU_r$  abgestoßen bzw. zurückreflektiert werden und nicht den Kollektor erreichen. Meistens werden mehrere Gitter verwendet, auf welche wir aber hier nicht eingehen.

Die Analyse erfolgt über einen großen Raumwinkel und das Signal hat hohe Intensität, wobei das SNR manchmal problematisch ist.

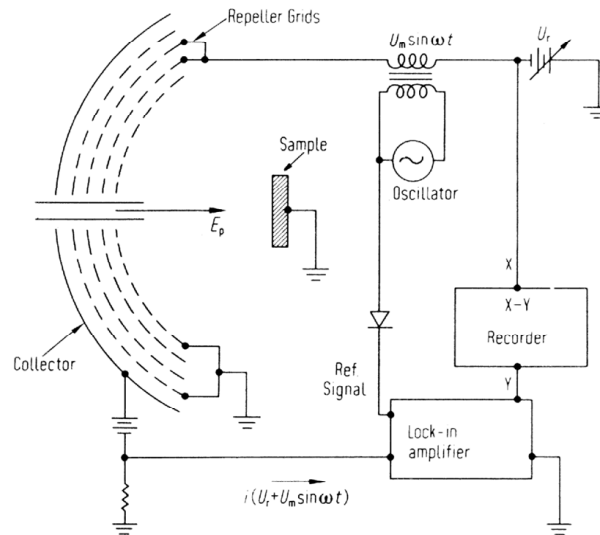


Abbildung 5: Aufbau eines Retarding Field Analysers.

Parallelplatten-Analysator ( $\lambda/4$  Analyser): Die 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. Die Energie  $E$  des zentralen Strahls und die Energieauflösung sind gegeben durch:

$$E = qV_p \frac{l_0}{s} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{l_0} + 2\alpha^2 + 2\beta^2, \quad (8)$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die Strahlöffnungswinkel sind.

Zylinderspiegel Analysator (Cylindrical Mirror Analyser, CMA): Dieser besteht aus konzentrischen Zylindern, wobei die Spannung  $U$  zwischen dem äußeren und inneren Zylinder die Pass Energy bestimmt:

$$E_p = neU, \quad (9)$$

wobei  $n$  ein Parameter ist, der von der Konstruktion abhängt. Durch den großen Akzeptanzwinkel erreicht man eine hohe Transmission und Retardierungsgitter erlauben das Scannen verschiedener Spektren. Dieser Analysator fokussiert in 2. Ordnung (Winkel und Energie). Die Energieauflösung ist:

$$\frac{\Delta E}{E} = \text{konst.} \quad (10)$$

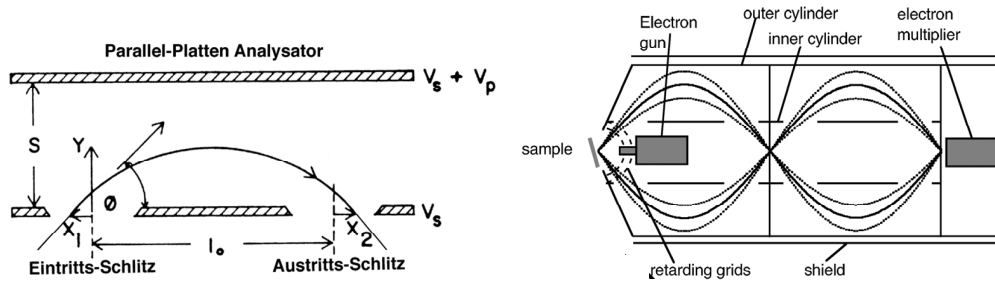


Abbildung 6: Funktionsweise eines Parallelplatten-Analysators (links) und eines Zylinderspiegel-Analysators (rechts).

127° Zylindersektor-Analysator: Besteht aus zwei konzentrischen Zylinderschalen-segmenten, wodurch die Fokussierung in einer Ebene  $\perp$  zur Zylinderachse erfolgt. Die Pass Energy und die Energieauflösung sind gegeben durch:

$$E_0 = \frac{qV_p}{2 \ln(b/a)} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{r} + \frac{4}{3} \alpha^2 + \beta^2, \quad (11)$$

wobei  $x_1 = a$  und  $x_2 = b$  in der untenstehenden Grafik. Bei einem Winkel von  $127^\circ 17'$  wird der Eintrittsschlitz auf den Austrittsschlitz fokussiert.

180° Kugelschalen-Analysator (Hemispherical Analyser): Besteht aus 2 konzentrischen Halbkugelschalen, welche einen Winkel von  $180^\circ$  einschließen, wodurch die Eintrittsblende in beiden zueinander senkrechten Ebenen auf die Austrittsblende fokussiert wird. Die Pass Energy und die Energieauflösung sind gegeben durch:

$$E_0 = \frac{qV_p}{\frac{b}{a} - \frac{a}{b}} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{x_1 + x_2}{2r} + \alpha^2, \quad (12)$$

wobei  $x_1 = a$  und  $x_2 = b$  in der untenstehenden Grafik.

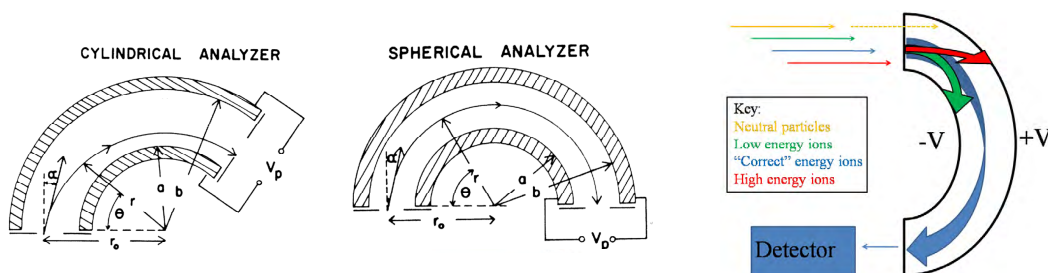


Abbildung 7: Links: Darstellung eines Zylindersektor-Analysators. Mitte und Rechts: Darstellung und Funktionsweise eines Kugelschalen-Analysators.

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

Magnetisches Sektorfeld (in Kombination mit elektrostatischem Analysator = doppel-fokussierender Massenanalysator), Wien-Filter, Quadrupol-Massenspektrometer.

### Wie wird das B-Feld bei einem Wien-Filter erzeugt?

Das Magnetfeld, für welches  $\vec{B} \perp \vec{E}$  und  $\vec{B} \perp \vec{v}$  in einem Wien-Filter gilt, wird mittels eines Elektromagneten erzeugt, wie in Abb. 8 zu sehen ist.

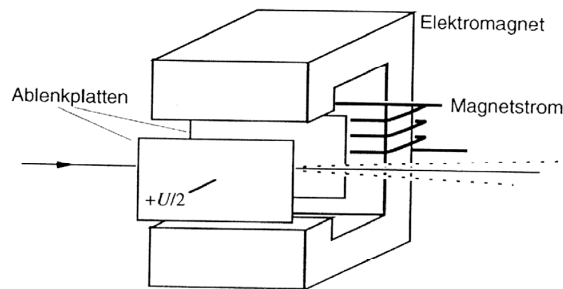


Abbildung 8: Aufbau eines Wien-Filters.

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

Faraday-Becher: Besteht aus einer Metallelektrode und einem Loch und ist zur Messung eines Primärstromes von  $10^{-10}$  A bis  $10^{-12}$  A gut geeignet. Die Sekundärelektronenemission verfälscht das Signal i.A. erheblich, wobei diese durch eine Vorspannung, ein tiefes schmales Loch oder ein Magnetfeld verhindert werden kann.

Sekundärelektronenvervielfacher (SEM): Dieser wird für Elektronen, Ionen und Photonen genutzt. Seine Elektroden (Dynoden) sind aus Keramik und haben eine hohe Ausbeute an Sekundärelektronen (SE). Das Primärteilchen trifft nun die erste Elektrode, wodurch SE emittiert werden, welche durch eine angelegte Hochspannung ( $\sim 2$  kV) über die Dynoden auf die zweite Dynode beschleunigt werden (siehe Abb. 9).

Channeltron Electron Multiplier (CEM): Ist ein gebogener Kanal aus Keramik, welcher eine hohe SE-Ausbeute hat. Wird nun eine Hochspannung ( $\sim 3$  kV) an das vordere und hintere Ende des Kanals angelegt, so kommt es zur SE-Vervielfachung entlang des Kanals. Diese werden durch eine Elektronik detektiert, wobei Totzeiten von  $\sim 50$  ns entstehen.

Micro Channel Plate (MCP): Ist eine Platte mit vielen Keramik-Kanälen, welche wiederum eine hohe SE-Ausbeute haben, wobei jeder Kanal einen Durchmesser von einigen  $10\ \mu\text{m}$  hat. Ähnlich zum Channeltron wird eine Hochspannung (1 kV pro MCP) zwischen Anfang und Ende der Platte angelegt, wobei der entstehende Elektronenpuls (Elektronenwolke) an der Rückseite des MCP über einen positionssensitiven Detektor gemessen wird.

CEMs und MCPs (siehe Abb. 10) werden für Elektronen, Ionen und Photonen und ausschließlich im HV ( $<10^{-6}$  mbar) verwendet.

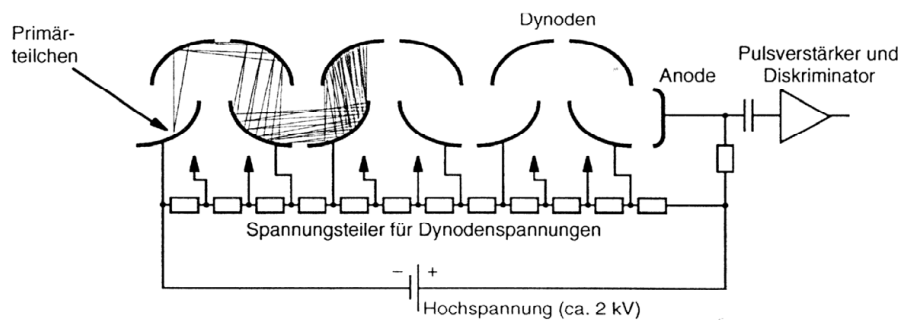


Abbildung 9: Aufbau eines Sekundärelektronenvervielfachers.

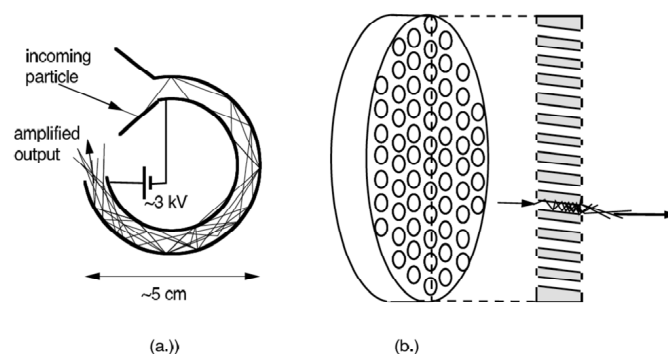


Abbildung 10: Funktionsweise eines CEM (a) und einer MCP (b).

### Welche Methoden gibt es den Auftreffort eines Teilchens zu messen?

- MCP mit Phosphorschirm (+Fiberoptik) und Lateraldiode: Fluoreszenzstrahlung (geringe Effizienz) wird von Photodioden detektiert.
- MCP und Lateraldiode: Direkte Beschleunigung ( $\sim 3\ \text{keV}$ ) auf Photodiode (kein Fluoreszenzschirm) und dadurch höhere Effizienz.
- MCP und Widerstandsanode: Elektronenwolke trifft auf eine homogene Widerstandsschicht.

- d) MCP und Wedge-and-Strip Anode: Flächenartige Elektrode aus bis zu 4 voneinander elektrisch isolierten Teilen  $\rightarrow$  Zweigströme, deren Verhältnis linear vom Auftreffort abhängt.

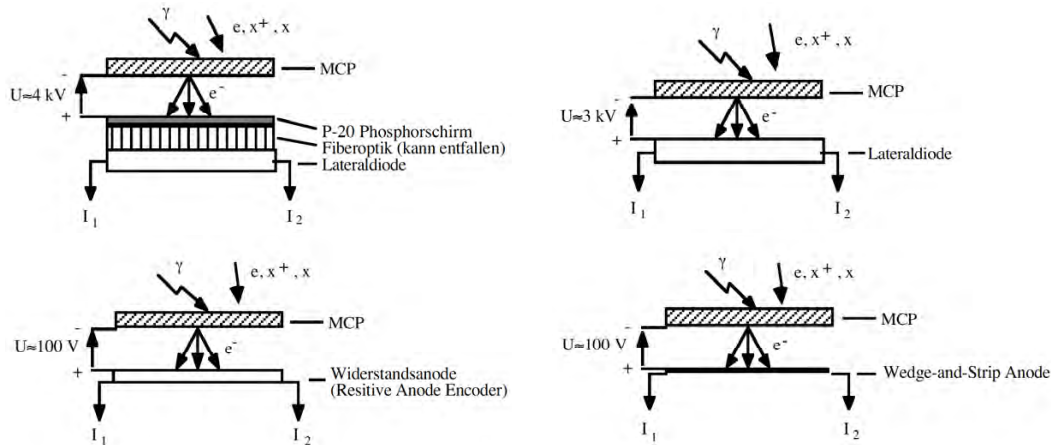


Abbildung 11: Aufbau der oben genannten Positionsdetektoren. Von links oben nach rechts unten: a,b,c,d.

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

Bei der DLA wird eine Lecherleitung (Signal und Referenz) über einen Kamm gewickelt, wodurch man eine quadratische oder hexagonale effektive Fläche erhält. Die Elektronenwolke (z.B. von einer MCP) induziert nun 2 Pulse, welche in entgegengesetzte Richtung und mit fast Lichtgeschwindigkeit über die Leitung laufen. Man vergleicht nun die Ankunftszeiten an beiden Enden der Leitung um die Auftreffposition der Elektronenwolke auf die Leitung zu bestimmen. Mit 2 Layern ist eine  $xy$ -Detektion mit einer Auflösung von  $\sim 100\ \mu\text{m}$  möglich, wobei die Totzeiten bei  $\sim 10\text{ ns}$  liegen.

## Vorlesung 3

### Was wissen Sie über AES?

Diese Spektroskopie beruht auf dem Auger-Effekt, bei dem einem Atom ein Inner-schalen-Elektron entfernt wird (meistens durch Elektronenstoß). Danach füllt ein Elektron einer höheren Schale dieses Loch, wobei die dabei freiwerdende Energie auf ein drittes Elektron, welches schwächer gebunden ist, übertragen wird. Dieser Übergang ist strahlungslos und die Dipol-Auswahlregeln werden bei diesem Effekt nicht befolgt!

Konkurrierende Prozesse sind Relaxation durch Fluoreszenz, d.h. die Emission eines Röntgenphotons.

Mit Primärelektronen der Energie  $E \sim 10$  keV werden Auger-Elektronen einer mittelgroßen Energie von  $E_A \sim 50 - 3000$  eV gewonnen, was bedeutet, dass diese Spektroskopiemethode oberflächensensitiv ist (siehe Abb. 15). Die Nachweisgrenze mit diesem Verfahren liegt bei ca. 0,1 Atomprozent ( $10^{-3}$  Monolagen), d.h. man kann Stoffmengen, die nur ein Tausendstel einer Monolage ausmachen, detektieren.

Diese Methode ist chemisch und auf elektronische Strukturen sensitiv. Zusätzlich wird oft Sputtering verwendet oder es werden die Winkel variiert, um Tiefeninformation zu erhalten.

Wird ein fokussierter Strahl verwendet, so kann man laterale Auflösungen von  $\leq 10$  nm erreichen. Diese Methode wird dann Scanning Auger Electron Microscopy (SAM) genannt.

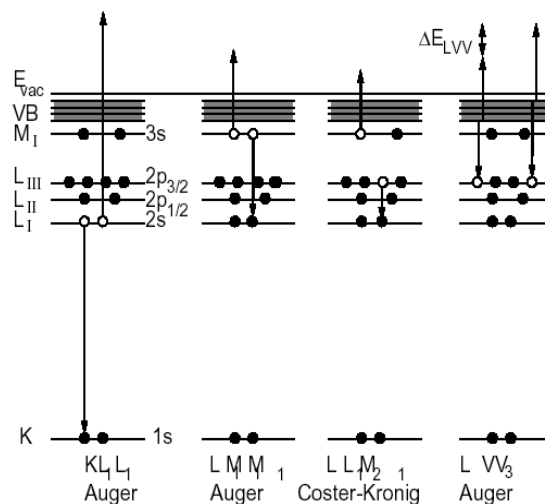


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Auger-Effekts. Die möglichen Übergänge sind nach den beteiligten Elektronen benannt. Wird beispielsweise ein Elektron in der K-Schale herausgelöst, der freiwerdende Platz durch ein Elektron der L<sub>1</sub>-Schale gefüllt und ein Elektron der L<sub>1</sub>-Schale ausgestrahlt, wird dieses Elektron als KL<sub>1</sub>L<sub>1</sub>-Auger-Elektron bezeichnet.



### Wie bestimmt sich die kinetische Energie eines Augerelektrons?

Die kinetische Energie ergibt sich aus

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{Kernelektron}} - E_B) - E'_C, \quad (13)$$

wobei  $E_{\text{Kernelektron}}$  die Energie des Innerschalen-Elektrons,  $E_B$  die Energie der ersten und  $E'_C$  die Energie der zweiten äußeren Schale gemessen zum Vakuum ist. Das Apostroph deutet die leicht veränderte Bindungsenergie des Elektrons durch das entstandene Loch in der ersten äußeren Schale an. Diese Veränderung wird jedoch oft vernachlässigt.

Beispiel: Für ein  $KL_1L_2$  Auger-Elektron wäre die kinetische Energie gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = (E_K - E_{L_1}) - E'_{L_2}. \quad (14)$$

### Was sind die zum Augerprozess konkurrierende Prozesse?

Konkurrierende Prozesse sind Relaxation durch Fluoreszenz, d.h. die Emission eines Röntgenphotons.

### Wovon hängt es im wesentlichen ab, ob ein Augerelektron bzw. ein Röntgenphoton emittiert wird?

Die Auger-Intensität ist gegeben durch  $I_A \propto Q_i P_a$ , wobei  $Q_i$  die Ionisationswahrscheinlichkeit und  $P_a$  die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozess ist. Vernachlässigt man Coster-Kronig-Übergänge, so erhält man durch die Normierung  $Y_a + Y_x = 1$  folgende Ausbeuten:

$$Y_a = \frac{P_a}{P_a + P_x} \quad \text{und} \quad Y_x = \frac{P_x}{P_a + P_x}. \quad (15)$$

Für elektrische Dipolübergänge gilt  $P_x \propto Z^4$  (Elektrisches Feld des Elektrons und des Lochs sind  $\propto Z^2$ ), wobei die Auger-Wahrscheinlichkeit gegeben ist durch:

$$P_a = \left[ \int \int \psi_1'^* \psi_2'^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2 \right]. \quad (16)$$

$\psi_i$  und  $\psi_i'$  sind dabei wasserstoffähnliche Wellenfunktionen (Näherung) der beiden Elektronen vor und nach dem Übergang und  $r_{12}$  ist der Abstand der beiden Elektronen voneinander. Da  $P_a$  unabhängig von der Kernladungszahl  $Z$  ist, gilt:

$$Y_a = \frac{1}{1 + \beta Z^4} \quad \text{und} \quad Y_x = \frac{\beta Z^4}{1 + \beta Z^4}. \quad (17)$$

Ein empirisch bestimmter Ausdruck für das Verhältnis der Ausbeuten ist gegeben durch:

$$\frac{Y_x}{Y_a} = \frac{1 - Y_a}{Y_a} = (-1 + bZ - cZ^3)^4. \quad (18)$$

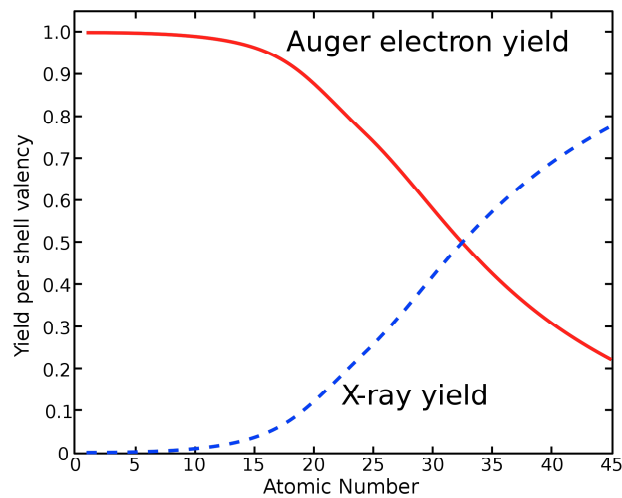


Abbildung 13: Augerelektronen- und Röntgenphotonen-Ausbeute abhängig von der Kernladungszahl  $Z$ , wobei  $Y_a + Y_x = 1$  gilt.

### Welche Primärenergien verwendet man für AES? Warum?

Man verwendet Primärelektronen mit der Energie von ca. 10 keV, da diese Energien den Bindungsenergien der Innerschalen-Elektronen einiger Elemente entsprechen.

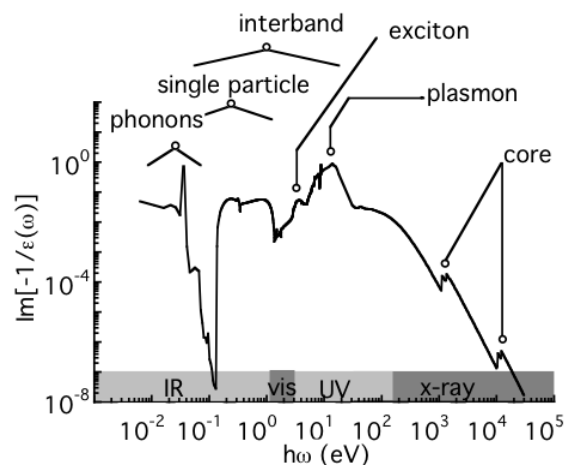


Abbildung 14: Anregungsspektrum eines Festkörpers am Beispiel der dielektrischen Funktion von GaAs. Core bezeichnet hier die Anregung von Innerschalen-Elektronen, wobei Anregungen des Atomkerns vernachlässigt werden.

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

Für Auger-Elektronen, welche eine Energie von ca. 50 - 3000 eV haben, ist  $\lambda \sim 2 - 10$  Monolagen  $\sim 0,2 - 1$  nm, wobei für Primärelektronen mit einer Energie von ca. 10 keV die mittlere freie Weglänge  $\lambda \sim 11$  Monolagen  $\sim 1,1$  nm ist.

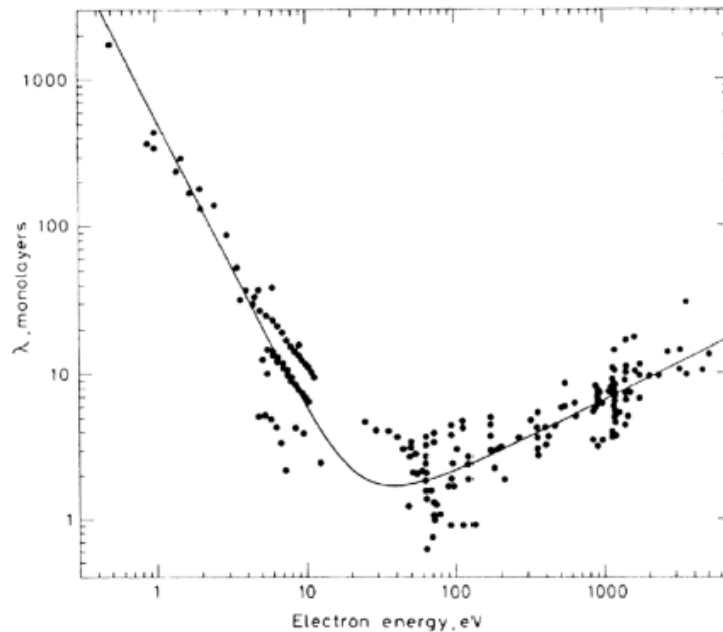


Abbildung 15: Inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen abhängig von der Energie, wobei eine Monolage der Dicke von ungefähr 1 Å entspricht.

### Wovon hängt die Intensität des Augerpeaks in einem Elektronenspektrum ab?

Die Auger-Intensität ist gegeben durch  $I_A \propto Q_i P_a$ , wobei  $Q_i$  die Ionisationswahrscheinlichkeit (abhängig von der Energie der Primärelektronen  $E_p$  und von der Ionisierungsenergie  $E_i$ ) und  $P_a$  die Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozess ist.

Da AES eine oberflächensensitive Methode ist, hängt die Intensität außerdem von der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda = \lambda(E)$  und dem Emissionswinkel  $\theta$  ab. Die Intensität erhält man nun aus:

$$dI = -Pds = -\frac{ds}{\lambda} \Rightarrow I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{s}{\lambda}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (19)$$

wobei  $P$  die Streuwahrscheinlichkeit ist. Der zurückgelegte Weg ist in Abb. 16 dargestellt. Das Signal, das man erhält, ergibt sich durch Integration der Intensität:

$$\text{Signal} = \int_0^\infty I(z) dz = I_0 \lambda \cos \theta. \quad (20)$$

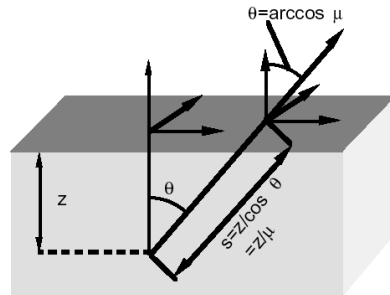


Abbildung 16: Darstellung des zurückgelegten Weges eines gestreuten Elektrons.

**Wovon hängt der Elektronenstoßionisationswirkungsquerschnitt ab?  
Bei ungefähr welcher Energie erreicht er seinen maximalen Wert?**

Der Elektronenstoßionisations-Wirkungsquerschnitt hängt von der Energie der Primärelektronen  $E_p$  und von der Ionisierungsenergie  $E_i$  ab, wobei  $Q_i$  sein Maximum bei  $E_p/E_i \sim 3$  hat. Es existieren mehrere Ausdrücke dafür in der Literatur, wobei einer gegeben ist durch:

$$Q_i = b \frac{2\pi e^2}{E_p E_i} \ln \left( \frac{4E_p}{B} \right), \quad (21)$$

wobei  $b$  ein empirischer Parameter und  $B = B(E_p/E_i)$  ist.

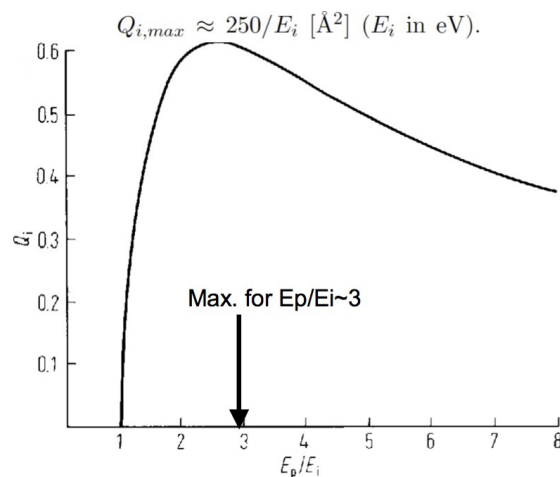


Abbildung 17: Elektronenstoßionisations-Wirkungsquerschnitt abhängig vom Verhältnis  $E_p/E_i$ .

**Was ist die Informationstiefe bei AES?**

Die Informationstiefe, welche von der mittleren freien Weglänge abhängt, beträgt bis zu 10 Monolagen, was ungefähr 1 nm entspricht.

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

- Durch den Vergleich von Auger-Peaks mit verschiedenen Energien erhält man ein paar Tiefeninformationen.
- Da die Intensität  $I(z) = I_0 \exp(-z/\lambda \cos \theta)$  ist, kann man über die Variation des Emissionswinkels eine Tiefeninformation der ersten  $\sim 2$  nm erhalten. Man muss jedoch den Einfallswinkel konstant halten, da sich sonst der "Backscattering factor" ändern würde.
- Über den Beschuss mit Ionen (Sputtering) kann man Atomlagen entfernen und so ein Tiefenprofil von einigen 10 nm erhalten. Es ist jedoch schwierig die Tiefenskala zu kalibrieren.
- Im Prinzip würde auch die Variation des Einfallswinkels eine Tiefeninformation liefern, wobei die Interpretation der Winkelabhängigkeit viel schwieriger ist als für die Variation des Emissionswinkels ist.
- Mechanische Bearbeitung der Probe in Kombination mit einer lateral aufgelösten Analyse (Scanning AES = SAES) liefert Tiefeninformation über  $\sim 10 \mu\text{m}$ .
  - Angle lapping: Abschleifen des Schichtsystems unter einem möglichst kleinen Winkel.
  - Ball crater profiling: Mittels einer Kugel wird eine Kugelkalotte in das Schichtsystem geschliffen.

**Welche Elemente sind mit AES warum nicht messbar?**

Wasserstoff und Helium sind mit AES nicht messbar, da sie nicht genug Elektronen für den Auger-Effekt besitzen.

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

Die Bindungsenergien der K-,L- und M-Schalen (Innerschalenniveaus) liegen im Bereich von einigen 10 - 10000 eV.

### Was ist die typische kinetische Energie eines Augerelektrons?

Typische kinetische Energien von Auger-Elektronen sind ca. 50 - 3000 eV. (Beispiel aus den Folien: 6 keV für Nickel)

### Warum ist AES oberflächenempfindlich?

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Reichweite der Auger-Elektronen im relevanten Energiebereich (ca. 50 - 3000 eV) eine sehr oberflächenspezifische Methode. Die erfasste Materialschicht umfasst typischerweise nur die obersten 10 Atomlagen.

### Wie gross ist die Ortsauflösung bei der Scanning Auger Mikroskopie? Wodurch wird diese letztendlich limitiert?

Die laterale Auflösung, welche durch Rückstreuung limitiert wird, ist  $\sim 10$  nm, was dem Durchmesser des fokussierten Elektronenstrahls entspricht

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

- Empirisch: Vergleich der gemessenen Peak-zu-Peak-Höhen mit denen von Standards bekannter Zusammensetzung (Voraussetzung sind konstante Versuchsbedingungen). Ungenauigkeiten ergeben sich dabei aus etwaigen Matrixeffekten.
- Semi-quantitativ: Verwendung von Matrix-unabhängigen relativen Sensitivitätsfaktoren zur Bestimmung der Atomkonzentrationen  $c_i$  eines Elements  $i$  bei Anwesenheit anderer Elemente  $j$ :

$$c_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j} \quad \text{mit} \quad S_i = \frac{I_i^0}{I_B}, \quad (22)$$

wobei  $I_{i,j}$  die gemessenen Auger-Intensitäten,  $S_{i,j}$  die relativen Empfindlichkeiten,  $I_i^0$  die Intensität für ein Reinelement  $i$  und  $I_B$  die Intensität eines Bezugselements ist. Diese müssen unter gleichen experimentellen Bedingungen gemessen werden. Eine größere Genauigkeit lässt sich nur mit Standards erzielen, welche in der selben Anlage, unter gleichen Bedingungen und mit einer Zusammensetzung, die der Probe nahe kommt, gemessen werden.

### Wie gross ist die natürliche Linienbreite eines Augerübergangs?

Die natürliche Linienbreite ist invers proportional zur Lebensdauer eines Lochs. Für Innerschalen-Niveaus gilt  $\Delta\tau \approx 10^{-16}$  s  $\Rightarrow \Delta E \approx 2 - 10$  eV.

## Vorlesung 4

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

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = 1,24 \text{ nm.} \quad (23)$$

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

XPS steht für X-Ray Photoelectron Spectroscopy, d.h. man detektiert Elektronen, die durch Photoionisation entstehen.

Welche Photonenenergien benützt man typischerweise für XPS?

Verwendung von charakteristischer weicher Röntgenstrahlung im Bereich 1 - 2 keV oder von Synchrotronstrahlung zwischen einigen eV und 20 keV.

Wie gross ist die kinetische Energie eines emittierten Photoelektrons?

Die kinetische Energie eines emittierten Elektrons ist gegeben durch:

$$E_{\text{kin}}^1 = h\nu - E_B^F - \phi_S, \quad (24)$$

wobei  $E_B^F$  die Bindungsenergie und  $\phi_S$  die Austrittsarbeit (work function) der Probe ist. Die kinetischen Energien liegen im mittleren Energiebereich von 50 - 1000 eV.

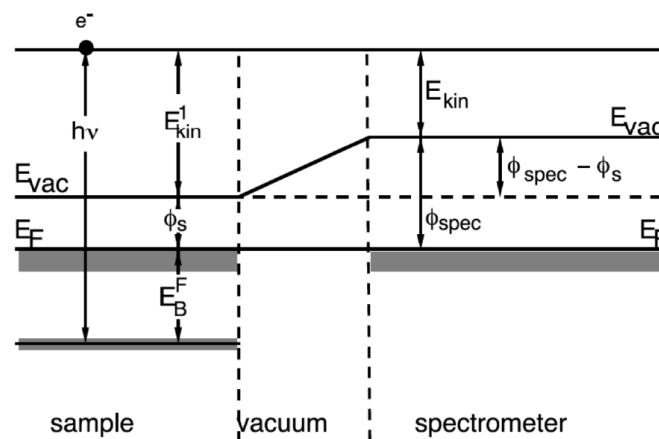


Abbildung 18: Energiediagramm von XPS für die Probe, das Vakuum und das Spektrometer.

### Wie gross ist die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen? Wovon hängt diese ab?

Für Elektronen mit einer Energie von 1 keV beträgt die freie Weglänge  $\sim 10$  Monolagen  $\sim 1$  nm (siehe Abb. 15).

Da die mittlere freie Weglänge gegeben ist durch  $\lambda(E) = 1/N\sigma(E)$  hängt sie von der Teilchendichte  $N$ , vom Wirkungsquerschnitt  $\sigma(E)$  und von der Photoelektronenenergie  $E$  ab. Aus der empirischen (Seah & Dench) bzw. semi-empirischen (Tanuma, Powell, Penn) Formel

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{E} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_i = \frac{E}{E_p^2(\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2)} \quad (25)$$

ist auch die Form der Abhängigkeit von der Photoelektronenenergie ersichtlich.

### Wie gross sind die Austrittsarbeiten von Metallen typischerweise?

Austrittsarbeiten von Metallen liegen typischerweise im Bereich von 1 - 6 eV.

### Wie hängt die Bindungsenergie eines Elektrons bei XPS von der gemessenen kinetischen Energie ab?

Die Bindungsenergie eines Elektrons ist gegeben durch (siehe Abbildung 18):

$$E_B^F = h\nu - E_{\text{kin}} - \phi_{\text{spec}} \quad (26)$$

wobei  $\phi_{\text{spec}}$  die Spektrometer-Austrittsarbeit ist.  $E_B^F$  ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe!

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

Die Peakpositionen (d.h. die gemessenen Bindungsenergien) sind charakteristisch für ein Element, wobei die Intensitäten der Peaks (d.h. die Fläche der Peaks) ein Maß für die Konzentration eines Elements ist.

### Wie kann man quantitativ die Oberflächenszusammensetzung einer Probe mit XPS bestimmen?

- Der gemessene Photoelektronenstrom des Elements  $i$  vom Niveau  $x$  berechnet sich folgendermaßen:

$$I_{i,x} = I_0 N_i A \sigma_{i,x}(\gamma) \cos \theta_{i,x} \lambda_{i,x} T. \quad (27)$$



$I_0$  ist die Intensität des Röntgenstrahls mit der Energie  $h\nu$  (konstant im Bereich der interessierenden Tiefe),  $N_i$  ist die Dichte der Atome  $i$  im Analysevolumen,  $A$  ist die Fläche, von der Photoelektronen in den Analysator emittiert werden,  $\sigma_{i,x}(\gamma)$  ist der Photoionisationswirkungsquerschnitt des Niveaus  $x$  (abhängig von der Photonenenergie  $h\nu$  und es Winkels  $\gamma$  zwischen der einfallenden Röntgenstrahlung und der Emission der Photoelektronen),  $\cos \theta_{i,x}$  ist der Cosinus des Emissionswinkels,  $\lambda_{i,x}$  ist die mittlere freie Weglänge der entsprechenden Photoelektronen und  $T$  ist die Analysatoreffizienz (Akzeptanzwinkel, Abbildungsverlust der Eingangsoptik, Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors). Diese Methode wird selten verwendet, da alle dazu notwendigen Werte selten in ausreichender Qualität zur Verfügung stehen.

- Für einen bestimmten Photoemissionsprozess im Element  $i$  kann man Sensitivitätsfaktoren  $S_i$  definieren und über diese die Konzentrationen  $c_i$  berechnen:

$$S_i = I_0 A \sigma_i(\gamma) \cos \theta_i \lambda_i T \quad \Rightarrow \quad c_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}, \quad (28)$$

wobei über alle im Spektrum beobachteten  $j$  Elemente summiert wird. In dieser Formel wird als Intensität  $I$  die Fläche unter der entsprechenden Linie in der Energieverteilung genommen. Dazu ist es notwendig, bei jeder Linie den Untergrund abzuziehen.

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

Siehe vorige Frage. Um die Genauigkeit zu erhöhen subtrahiert man den Untergrund bevor man die Fläche unter den Peaks durch Integration bestimmt.

### 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?

Verwendet man folgende Gleichung

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda \cos \theta), \quad (29)$$

so ist die Wahrscheinlichkeit für das Austreten des Elektrons aus der Probe gegeben durch

$$\exp(-d/\lambda \cos \theta), \quad (30)$$

welche von der Eindringtiefe  $d$ , der mittleren freien Weglänge  $\lambda = \lambda(E)$ , von der Elektronenenergie  $E$  und vom Emissionswinkel  $\theta$  abhängt.

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

Dazu verwendet man Angle resolved XPS (ARXPS), bei der man den emittierte Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Elektronenaustrittsrichtung misst. Bei streifendem Winkel ist, verglichen zu tieferen Lagen, der Beitrag der ersten Monolage größer als bei senkrechtem Austritt.<sup>1</sup> Mathematisch ist die Intensität unter Berücksichtigung einer Tiefenverteilung eines Elements  $x$  gegeben durch:

$$I_x(\theta) \propto \int_0^\infty c_x(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right) dz. \quad (31)$$

Betrachtet man nun eine Oxidschicht ( $c(z) = 0$  für  $z > d$ ) und ein Substrat ( $c(z) = 0$  für  $0 > z > d$ ) so gilt für die jeweiligen Intensitäten:

$$I_{ox} = I_{ox}^\infty [1 - \exp(-d/\lambda \cos \theta)] \quad \text{und} \quad I_{el} = I_{el}^\infty \exp(-d/\lambda \cos \theta), \quad (32)$$

wobei  $I^\infty$  das separat zu messende Signal einer unendlichen Dicken Probe darstellt. Umformen liefert die Oxidschichtdicke  $d$ :

$$\begin{aligned} R = \frac{I_{ox}}{I_{el}} &= \frac{I_{ox}^\infty [1 - \exp(-d/\lambda \cos \theta)]}{I_{el}^\infty \exp(-d/\lambda \cos \theta)} \\ &= R^\infty [\exp(d/\lambda \cos \theta) - 1] \quad \Rightarrow \quad d = \lambda \cos \theta \left[ 1 + \frac{R}{R^\infty} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

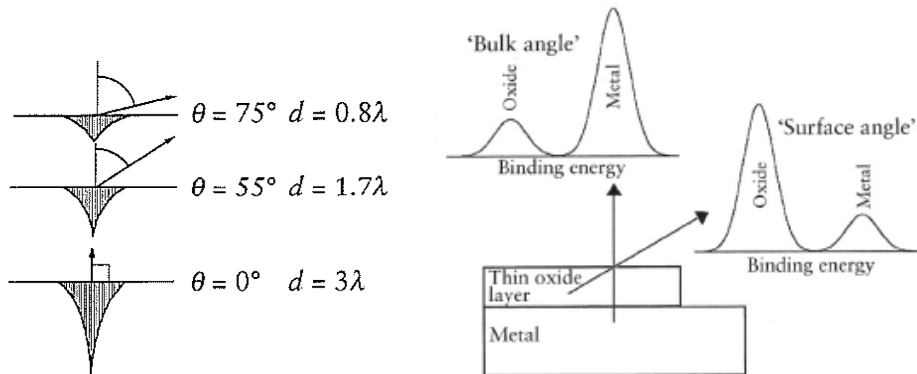


Abbildung 19: Prinzip der winkelaufgelösten XPS zur Tiefenprofilierung im nm-Bereich.

<sup>1</sup> "Gänseblümchen Effekt": Liegt man in einer Wiese voller Gänseblümchen, so erscheint diese weiß, wobei sie aus der Vogelperspektive grün erscheint. D.h. man erhält abhängig vom Winkel Tiefeninformationen und somit Informationen über die Dicke der oberflächennahen Schicht. Die Kombination der Messung von Emissionswinkel- und Energie-Verteilung wird Parallel XPS genannt und zur schnellen Datengewinnung eingesetzt.

## Vorlesung 5

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

Im keV-Bereich treten elastische und inelastische Stöße mit Atome auf, wohingegen im MeV-Bereich Ionen elastisch und inelastisch an den Kernen stoßen. Inelastische Prozesse sind für die Anregung von Sekundärteilchen verantwortlich und gewinnen bei hohen Energien an Bedeutung. Bei den elastischen Wechselwirkungen fällt der Wirkungsquerschnitt für hohe Energie und geringen Massen stark ab, was zur Kernstreuung führt.

1 keV	1 MeV
Eindringtiefe von ein paar Atomlage	Eindringtiefe von mehreren tausend Atomlagen
Oberflächenstreuung	Zerstörungsfreie Oberflächen Wechselwirkung
LEIS	RBS

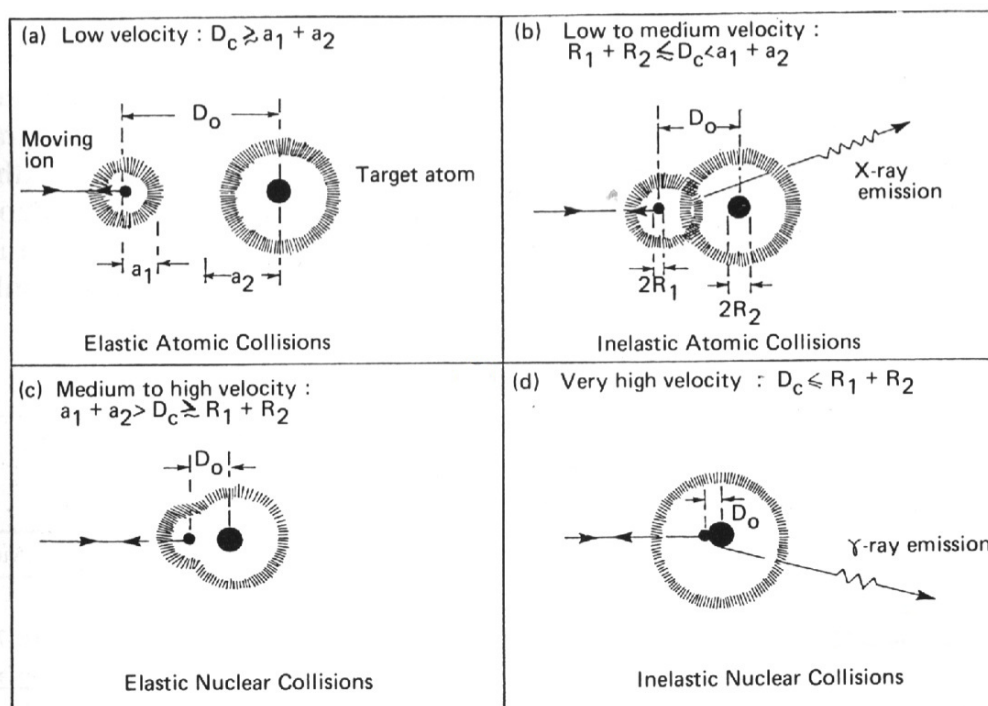


Abbildung 20: Schematische Darstellung von elastischen und inelastischen Kollisionen bei verschiedenen Geschwindigkeiten und nächsten Abständen ( $D_c$ ) für einen Stoßparameter  $D_1 = 0$ . (a) und (b) stellen Prozesse im keV-Bereich dar, in welchem SIMS und LEIS arbeiten. (c) und (d) stellen Prozesse im MeV-Bereich dar, in welchem RBS arbeitet.

### Definitionen: Stossparameter, Streuwinkel, gestreutes Ion, Recoil Ion.

Die Definition dieser Größen erfolgt anhand der untenstehenden Grafik:

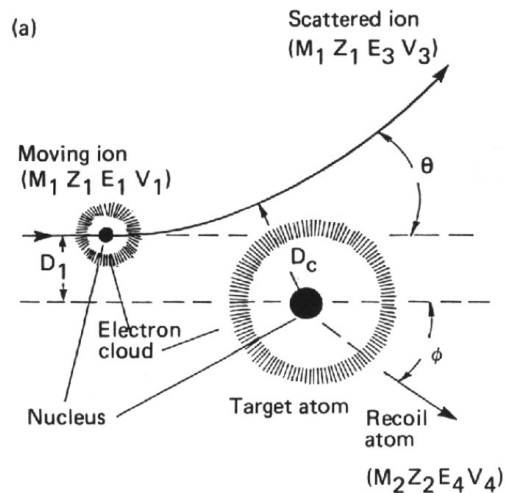


Abbildung 21:  $D_1$  (oder auch oft mit  $b$  bezeichnet) ist der Stoßparameter,  $\theta$  ist der Streuwinkel und  $D_c$  ist der nächste Abstand des Projektilions vom Target-Atom (Distance of closest approach).

### 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?

Der Beschuss eines Festkörpers mit niedernergetischen Ionen, welche elastisch an den Atomen streuen, führt zu folgenden Phänomenen:

- Oberflächenstreuung: Analyse der Energie der reflektierten Ionen (LEIS).
- Sputtering, d.h. Beschädigung des Materials. Es treten nur ein paar Atome aus dem Festkörper aus und können vermessen werden (SIMS), wobei einige 1000 Atome im Festkörper von der Kollision betroffen sind. Auch wenn viele Atome von der Kollision betroffen sind, werden nur wenige permanent versetzt. Sputtering wird auch zur Präparation und Säuberung von Proben verwendet.
- Ionenimplantation: Beabsichtigte Veränderung der Probe.
- Vermischung einiger Atomlagen, was die Tiefenauflösung von SIMS limitiert.

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

Beim Sputtern verlassen Ionen, Moleküle oder neutrale Teilchen die Probe. Die Ionisationswahrscheinlichkeit  $S_p$  der Sekundärteilchen hängt ab von ihrer Umgebung (Matrixeffekte) und ihrer Konzentration  $c$ , wobei für kleine Konzentrationen  $S_p \propto c$  gilt. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Sekundärions ist dann gegeben durch:

$$I_{\text{det}}^q(x) = S_p(x)c(x)I_p, \quad (34)$$

wobei  $I_p$  die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Sekundärteilchens ist.

**Abschätzungen: gegeben sei Ionenstrom und Sputteryield. Wie lange muss man sputtern, um  $n$  Atomlagen abzutragen?**

Wenn der Sputteryield  $Y_s$  die Anzahl der gesputterten Teilchen pro einfallendem Ion,  $j_i$  der als konstant angenommene Ionenstrom und  $N_a$  die Anzahl der Teilchen pro Atomlage ist, kann man die benötigte Zeit folgendermaßen abschätzen:

$$nN_a = \int_0^\tau j_i Y_s dt = Y_s j_i \tau \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{nN_a}{j_i Y_s}. \quad (35)$$

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

SIMS steht für Sekundärionen-Massenspektrometrie. Bei dieser Methode werden fast ausschließlich Sekundärionen verwendet, da diese im Vergleich zu den neutralen Teilchen viel leichter zu steuern und zu vermessen sind (z.B. durch elektrische und magnetische Felder).

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

SIMS kann für Oberflächen-Analyse (Bestimmung der Element-Zusammensetzung in Oberflächenschichten) verwendet werden, wobei eine Tiefenauflösung von  $\sim 1$  nm durch simultanes Sputtern mit einem zweiten Ionenstrahl, dessen Ionen eine hohe Masse besitzen, erreicht wird (Beschädigung der Probe).

SIMS ist besonders gut geeignet für die Detektion von Elementen mit großer Ionisierungswahrscheinlichkeit  $S_p$  (siehe Gl. (34)) und für die Spurenelementanalyse, wobei der größte Nachteil darin besteht, dass diese Methode nicht quantitativ ist und eine Veränderung der Probe bewirkt.

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

Die Nachweisempfindlichkeit der SIMS liegt im ppm- bis ppb-Bereich. Durch die Verwendung eines Flugzeit-Analysators (TOF-reflectron) kann diese noch erhöht werden, da man für jeden eingehenden Ionenpuls das gesamte Massenspektrum detektieren kann.

**Wie groß ist die Massenauflösung in SIMS? Warum ist eine hohe Massenauflösung wichtig? Welche Zeitauflösung der Ionenpulse braucht man, um eine geeignete Massenauflösung in SIMS erreichen?**

Die Massenauflösung kann in etwa 1/100 - 1/1000 amu betragen. Eine hohe Massenaufklärung erlaubt die Identifikation von Elementen durch die Analyse von Clustern. Die Zeitauflösung eines TOF-Analysators erhält man aus ( $E = mv^2/2$ ):

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{2E}{v^2} = 2E \left( \frac{l}{t} \right)^2 \\ dm &= \frac{4E}{l^2} t dt \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta m}{m} = \frac{2\Delta t}{t}. \quad (36)$$

Für eine Massenaufklärung von 1%, d.h.  $\Delta m/m = 0,01$ , müsste  $\Delta t = 0,005 l/v$  sein.

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

Eine 2-D oder laterale Auflösung von  $\Delta x \sim 100$  nm kann man erzielen, indem man einen fokussierten Ionenstrahl verwendet, welcher die Probe abrästert. Die für die 3-D Auflösung nötige Tiefeninformation von  $\sim 1$  nm erhält man durch simultanes Sputtering mit einem zweiten Ionenstrahl, dessen Ionen eine hohe Masse besitzen (Beschädigung der Probe).

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

Mit SIMS kann man alle Elemente inklusive Wasserstoff bestimmen. Elemente mit einer hohen/geringen Ionisierungswahrscheinlichkeit sind extrem leicht/schwer zu detektieren und haben deshalb eine sehr niedrige/hohe Nachweisgrenze. Elemente mit einer sehr hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit sind z.B.  $K^+$ ,  $Na^+$  und  $Al^+$ .

**Was ist bei der Quantifizierung von SIMS Messungen zu beachten?**

Es ist immer ein Referenzspektrum notwendig.

**Welche Ionenenergie und Ionenarten verwendet man typischerweise?  
Warum?**

Typische Ionenenergien sind  $\sim 10$  keV. Typische Ionenarten:  $O_2^+$ ,  $O^-$  (für hohen Ertrag an positiv geladenen Ionen),  $Cs^+$  (für Tiefenprofile und für die Erzeugung negativ geladener Sekundärionen),  $Ar^+$ ,  $Bi^+$  (für hohe laterale Auflösung)

**Erklären Sie das Prinzip der niederenergetischen Ionenstreuung.  
Welche apparativen Voraussetzungen braucht man dafür? Was sind die besonderen Vor- und Nachteile dieser Methode?**

Bei der low-energy ion scattering spectroscopy (LEIS) werden niederenergetische Ionen (0,1 - 10 keV) an der Oberfläche eines Festkörpers gestreut. Aus dem Energieverlust (elastische Stöße) kann die Masse der Oberflächenatome bestimmt werden.

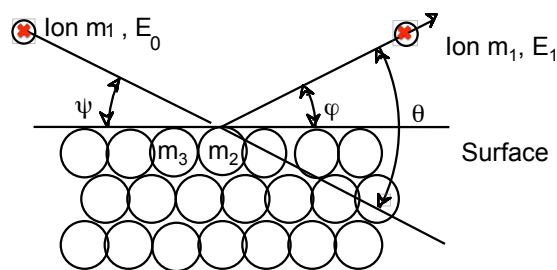


Abbildung 22: Streuung von niederenergetischen Ionen an Oberflächenschichten.

Für LEIS benötigt man den selben elektrostatischen Analysator wie für XPS, welcher nun umgekehrt gepolt betrieben wird (Detektion von positiv anstatt negativ geladenen Teilchen). Weiters benötigt man eine Rasterionenkanone, welche typischerweise mit  $He^+$  und einen Strom von 10 nA betrieben wird.

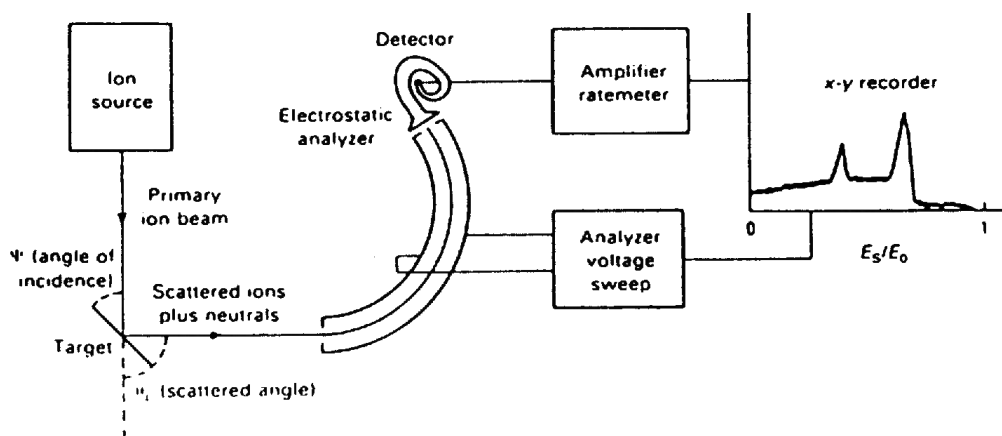


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines Setups für niederenergetische Ionenstreuung (LEIS).

Vorteile:

- Neutralisationswahrscheinlichkeit der gestreuten Edelgaseionen ist sehr hoch  
→ extrem hohe Oberflächensensitivität

Nachteile:

- Die gemessene Zusammensetzung unterscheidet sich von der Zusammensetzung im Festkörper (bulk)
- Die Detektionswahrscheinlichkeit ist anhängig von den beteiligten Atomen
- Sputtering kann nicht gänzlich verhindert werden

**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.**

Die Energie des gestreuten Teilchens ist gegeben durch:

$$E_1 = E_0 \left[ \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \left( \cos \theta \pm \sqrt{\frac{m_2^2}{m_1^2} - \sin^2 \theta} \right)^2 \right] \quad \text{für} \quad \begin{array}{l} m_2 > m_1 \\ m_2 \leq m_1 \end{array} \quad (37)$$

Die relativen Energien der gestreuten Ionen sind in Abb. 24 zu sehen. Hierbei ist ersichtlich, dass für  $m_2 < m_1$  ein Nachweis nur bei kleinen Streuwinkeln ( $< 90^\circ$ ) möglich ist (leichtes Target kann den Impuls eines schweren Projektils nur geringfügig ändern). Die Massenauflösung ist für kleine Massendifferenzen, aber auch für größere Streuwinkel, höher.

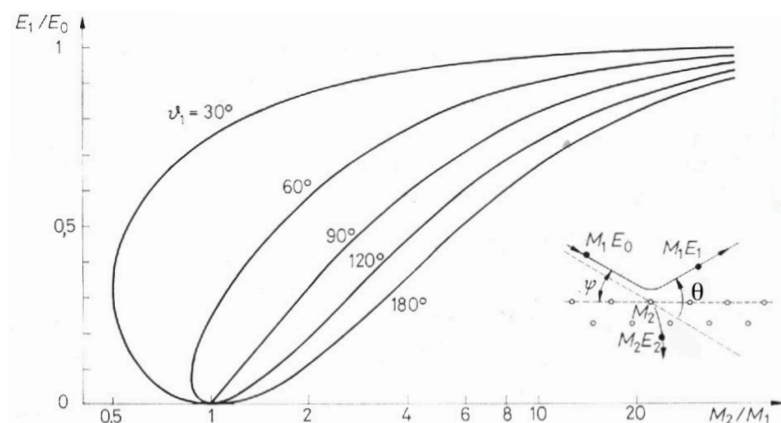


Abbildung 24: Relative Energie  $E_1/E_0$  der gestreuten Ionen als Funktion des Massenverhältnisses  $m_2/m_1$  für fünf verschiedene Streuwinkel.



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

- Lästige Konsequenzen: geringe Intensität der gestreuten Ionen.
- Nützliche Konsequenzen: Nur Ionen, welche ein einziges mal gestreut worden sind, überleben als Ionen, weshalb diese Methode extrem oberflächensensitiv ist, d.h. das Signal kommt ausschließlich von der oberflächenschicht der Probe.

### Rutherford Back Scattering (RBS): Was ist nuclear stopping power und electronic stopping power?

- Nuclear stopping power bezeichnet den Energieverlust durch elastische Streuung an einem Kern.
- Electronic stopping power bezeichnet den Energieverlust eines hochenergetischen Ions, welches viele Kleinwinkel-Kernstreuungsprozesse im Festkörper erfährt und somit viele Anregungen bewirkt (ähnlich zu Reibung). Diese Energieverluste sind charakteristisch für jede Target/Ionen-Kombination.

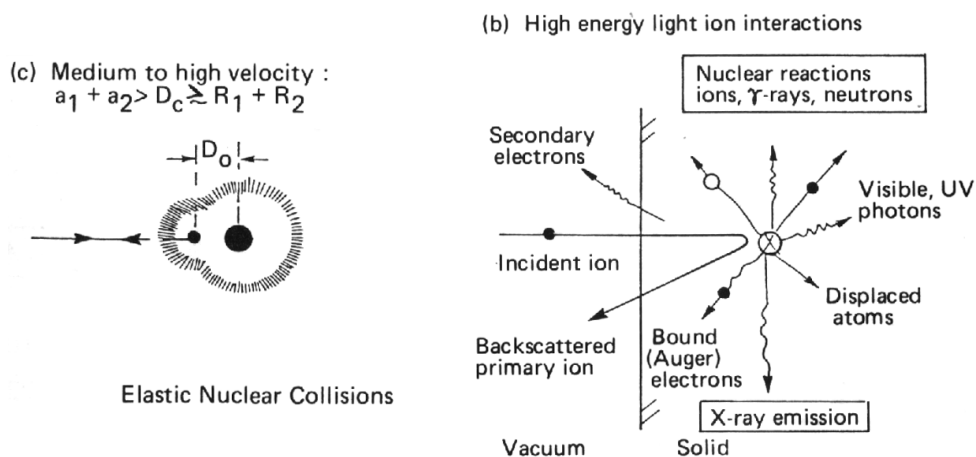


Abbildung 25: Links: Prozess, welcher für die nuclear stopping power verantwortlich ist. Rechts: Prozess, welcher für die electronic stopping power verantwortlich ist.

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

Aus den Peaks in einem RBS-Spektrum kann man nun folgendes herauslesen:

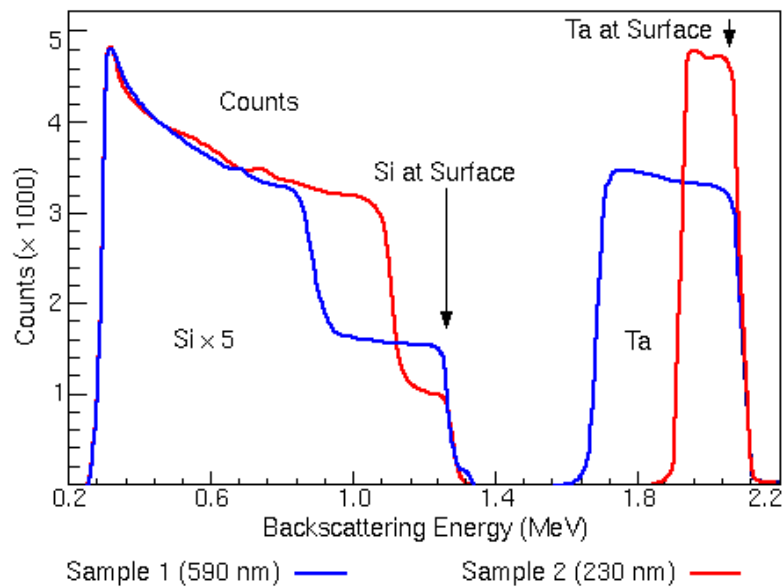


Abbildung 26: RBS-Spektren eines Tantal-Silizium-Films auf einer Siliziumprobe für 2 Probendicken.

- Die Peakposition ist gegeben durch die Masse des Target-Atoms (je höher die Masse, desto weniger Energieverlust).
- Die Peakhöhe ist gegeben durch die Intensität des Signals, wobei diese proportional zur Flächendichte ist (Wirkungsquerschnitte sind bekannt).
- Die Peakbreite ist abhängig von der Probendicke.
- Die Peakform entspricht ungefähr einem verwaschenen Rechteck, wobei die Kante bei der höheren/tieferen Energie durch die Rückstreuung von der Schicht-Oberseite/Unterseite entsteht.

Betrachtet man also das Spektrum oberhalb, so kann man die Dicke und die Zusammensetzung der Probe bestimmen. In diesem Fall handelt es sich um einen dünnen Tantal-Silizium-Film auf einer Silizium Probe. Der linke Teil des Si Peaks kommt vom reinen Si als Trägermaterial, wobei der rechte Teil (tieferliegender Peak) durch die rückgestreuten Ionen an den Si Atomen im TaSi-Film entsteht.

## Vorlesung 6

### Was unterscheidet „raster probes“ grundsätzlich von anderen oberflächenspektroskopischen Methoden?

Bei der Rastersondenmikroskopie oder SPM (scanning probe microscopy) wird die zu untersuchende Probenoberfläche mittels einer Sonde (scharfe Spitze) in einem Rasterprozess Punkt für Punkt abgetastet. Die sich für jeden einzelnen Punkt ergebenden Messwerte werden dann zu einem digitalen Bild zusammengesetzt.

Bei den meisten anderen Methoden wird ein Projektil auf die Probe geschossen und es werden die hierdurch entstehenden Teilchen vermessen.

### 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 Sonde systematisch in einem Raster über das ebenfalls leitende Untersuchungsobjekt gefahren. Der Abstand ist dabei außerordentlich klein (Nanometer). Es gibt noch eine Potentialbarriere zwischen ihnen, die nicht überwunden, wohl aber durchtunnelt werden kann, was bei Anlegen einer kleinen Spannung zu einem Tunnelstrom führt. Ist der negative/positive Pol der Tunnelspannung bei der Probe, so untersucht man die gefüllten/leeren Zustände dieser.

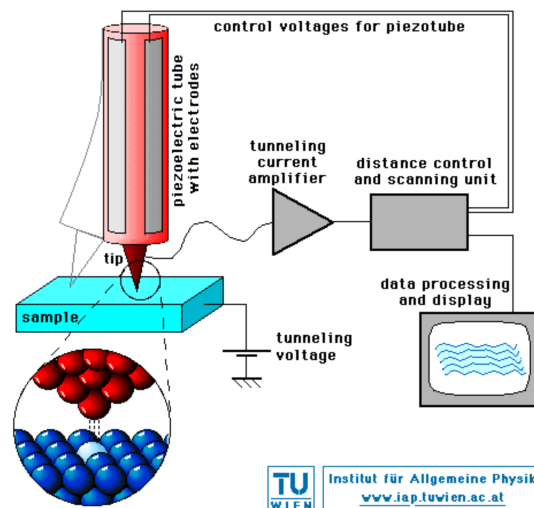


Abbildung 27: Aufbau eines Rastertunnelmikroskops.

Beim Abrastern der Probenoberfläche wird die Höhe der Spitze mittels Piezoelementen so geregelt, dass der Tunnelstrom konstant bleibt (constant current mode).

Damit fährt die Spitze ein „Höhenprofil“ der Oberfläche nach, wobei das Höhen-Regelsignal zur Darstellung der Probenoberfläche benutzt wird. Alternativ kann auch die Höhe der Spitze konstant gehalten werden (constant height mode). Bei einem STM ist nun folgendes zu beachten:

1. Elektronische Struktur (density of states) der Spitze und der Probe.
2. Tunnelspannung (verschiedene Fermi-Niveaus der Spitze und der Probe).
3. Dreidimensionale Geometry.

Prinzipiell lässt sich eine atomare Auflösung erzielen, da der Tunnelstrom idealerweise nur über ein einziges Atom an der Spitze fließt, sofern die Spitze der Sonde nur aus einem einzigen Atom besteht.

**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?)**

Der Tunnelstrom ist proportional zur Transmission, weshalb man ihn schreiben kann als:

$$\psi(z) \propto e^{-\kappa z} \quad \Rightarrow \quad I \propto T \propto |\psi(d)|^2 \propto e^{-2\kappa d}, \quad (38)$$

wobei  $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2}$ ,  $\Phi$  die Austrittsarbeit und  $d$  der Abstand zwischen Spitze und Probe ist. Deshalb erhält man mit STM Informationen über die Austrittsarbeit  $\Phi$ .

Ein Modell von Tersoff und Haman, welches eine kleine Tunnelspannung, eine sphärische Spitze und 2D Bloch-Funktionen in der Probe annimmt, ergibt folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I \propto \int_{E_F(1)-eU}^{E_F(1)} dE \rho_1(E) \rho_2(E + eU) T(E, U), \quad (39)$$

wobei  $\rho$  die Zustandsdichte (density of states) ist. Bei STM folgt nun die Spitze jener Kontur, bei welcher die Zustandsdichte konstant ist, wodurch man Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche erhält.

Das bedeutet, dass der Kontrast eines STM-Bildes durch die Variation in der Zustandsdichte bestimmt ist.

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

Die Tunnelbarriere wird durch die Austrittsarbeit bestimmt, welche typischerweise 2 - 5 eV beträgt und durch die Messung des Tunnelstromes  $I$  bei konstanter Tunnelspannung  $U$  und Variation der Höhe  $z$  bestimmt werden kann (siehe Gl. (42)).

### Was misst man mit einem STM?

Das Feedback-Signal ist der Tunnelstrom, welcher von  $z$  als auch von  $\psi_{\text{Spitze}}$  und  $\psi_{\text{Probe}}$  (bzw. den Zustandsdichten) abhängt. Das bedeutet, dass man mit STM die Faltung (siehe Gl. (39)) der elektronischen mit der geometrischen Struktur von Spitze und Probe misst!

### Welche typischen Abstände, Spannungen, Ströme herrschen beim STM?

- Abstand  $\sim 0,5 \text{ nm}$
- Tunnelstrom  $\sim 0,01 - 10 \text{ nA}$
- Tunnelspannung  $\sim \pm 1 \text{ mV}$  bis  $\pm 5 \text{ V}$

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

Die Grobbewegung der Spitze erzielt man durch den Einsatz eines Inchworm-Motors, welcher in seiner einfachsten Form 3 piezoelektrische Aktuatoren verwendet und dessen Funktionsweise unterhalb dargestellt ist. Die Feinbewegung der Spitze erhält man durch eine Piezo-Tube (Bewegung  $d \sim 1 \text{ nm/V}$ ), in welcher die Spitze eingespannt ist.

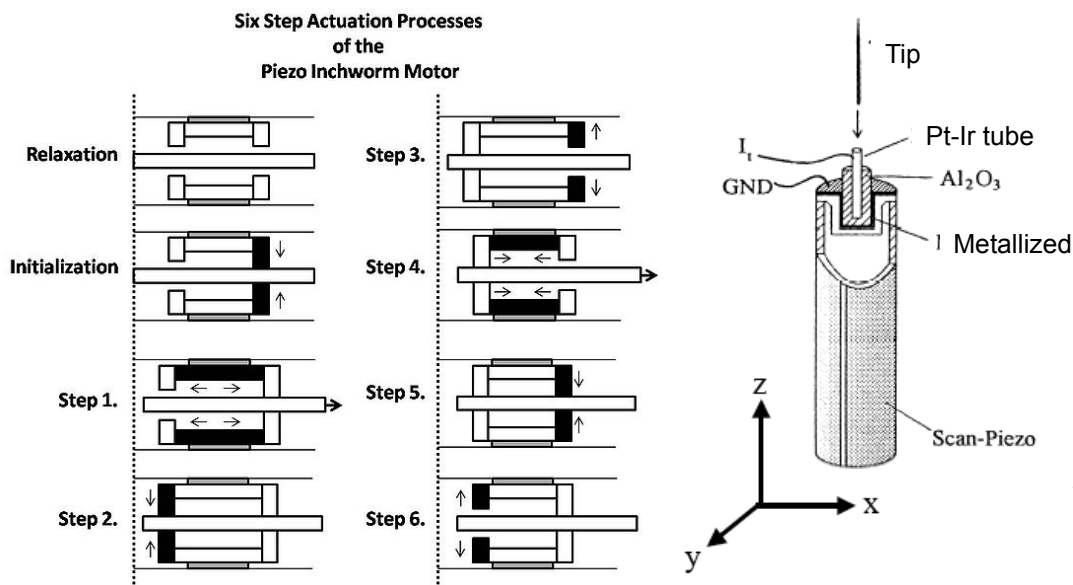


Abbildung 28: Links: Funktionsweise des Inchworm-Motors, welche aus sechs grundlegenden Schritten besteht. Rechts: Aufbau einer Piezo-Tube.

**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?**

Die laterale Auflösung hängt vom Krümmungsradius der Spitze ab. Die Ungenauigkeit des Tunnelstroms beträgt etwa 1 - 2 % und führt damit zu einem Fehler in der Tiefenauflösung von  $\sim 1$  pm.

**Was kann man mit Scanning Tunneling Spectroscopy messen?**

1. Platziert man die Spitze auf einer bestimmten Stelle über der Probe und misst die Ableitung des Tunnelstroms, so kann man durch Variation der angelegten Spannung Informationen über die elektronische Struktur der Probe gewinnen (z.B. Bandlücken).

$$I \propto \int_{E_F(1)-eU}^{E_F(1)} dE \rho_1(E) \rho_2(E + eU) T(E). \quad (40)$$

2. Platziert man die Spitze auf einer bestimmten Stelle über der Probe und misst den Tunnelstrom, so erhält man durch Variation der Höhe Informationen über die lokale Austrittsarbeit.

$$I \propto e^{-2\kappa z} \Rightarrow \ln I = -2\kappa z \Rightarrow \Phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d}{dz} \ln I \right)^2. \quad (41)$$

Dadurch ist es mit STS möglich, Metalle von Halbleitern zu unterscheiden, da letztere eine Bandlücke besitzen.

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

Die lokale Austrittsarbeit kann man über den gemessenen Tunnelstrom bestimmen, wobei  $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2}$  ist:

$$I \propto e^{-2\kappa z} \Rightarrow \ln I = -2\kappa z \Rightarrow \Phi = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d}{dz} \ln I \right)^2. \quad (42)$$

**Wie kann man mit einem STM magnetische Eigenschaften messen?**

Dies ist mit Spin-Polarized STM (SP-STM) möglich. Dabei nutzt man aus, dass in einem ferromagnetischen Material die Spin-up und Spin-down Zustände energetisch separiert sind. Das hat ein Spin-abhängiges Tunnel zwischen einer ferromagnetischen Spitze und Regionen auf der Probe mit verschiedenen Spin-Ausrichtungen zur Folge.

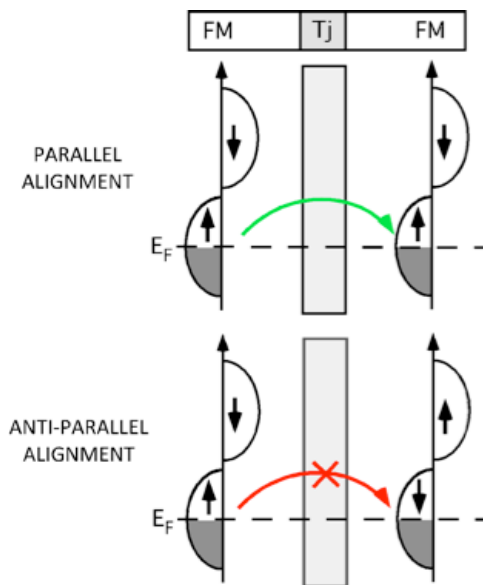


Abbildung 29: Spin-abhängiges Tunnel bei der SP-STM.

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

- Größe eines Objektes: Objekte auf der Probenoberfläche werden größer dargestellt, als sie eigentlich sind.

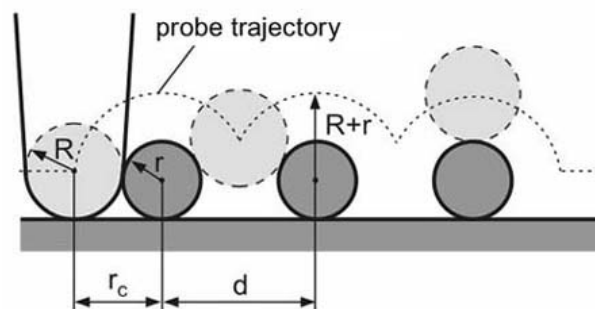


Abbildung 30: Vergrößerte Abbildung aufgrund der "Tip convolution".

- Höhe einer Insel: Ist die elektronische Struktur des Objektes (z.B. einer Insel) sehr verschieden im Vergleich zu jener der Probe, so ist die gemessene Höhe möglicherweise nicht die physikalische Höhe.

- Tip Artefakte:
  - STM-Messungen einer groben Oberfläche sind problematisch, da die Spitze in Tunnel-Kontakt mit verschiedenen Stellen der Probe zur gleichen Zeit ist, wodurch die Messung nicht aussagekräftig ist.
  - STM-Messungen mit einer stumpfen Spitze (oder einer Doppelspitze) reflektieren die Eigenschaften der Spitzeform und nicht die der Oberfläche.
- Konvolution von elektronischen und geometrischen Effekten: Durch diese kann man gemittelte Ladungsdichte der Elektronenzustände bestimmen.

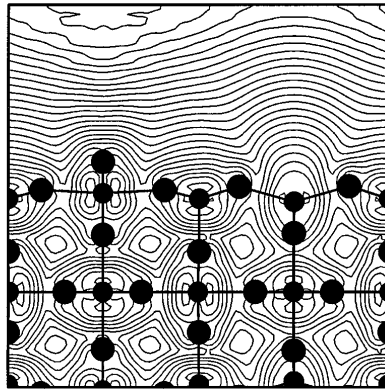


Abbildung 31: Die Konturlevels stellen den geometrischen Verlauf der Elektronendichten dar.



## Vorlesung 7

### Erklären Sie die Funktionsweise der Atomic Force Microscopy (AFM)!

Die Probe wird mit einer Siliziumspitze, die an einem Ausleger befestigt ist, abgerastert, indem die Probe mit Piezoelementen bewegt wird. Die Auslenkung des freitragenden Arms für verschiedene Abstände zwischen Probe und Spitze wird über verschiedene Methoden gemessen, z.B. Reflexion eines Laserstrahls. Die Spitze ist dabei in Kontakt, beinahe in Kontakt mit der Probe oder oszilliert über dieser.

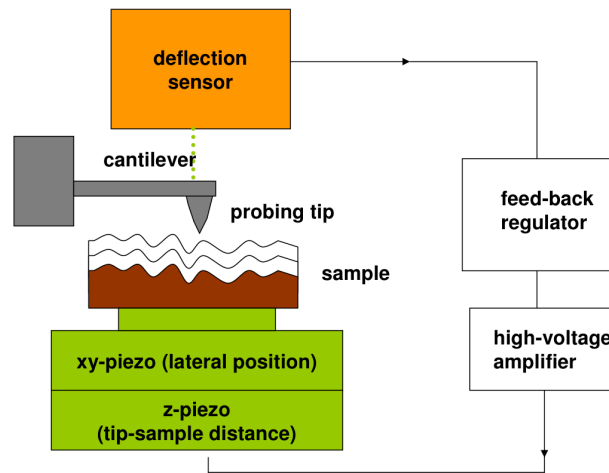


Abbildung 32: Schematischer Aufbau eines Atomic Force Microscopes.

### Wann wird eher ein STM benutzt? Wann ist AFM die besseren Methode?

Wenn die Probe leitfähig ist kann STM benutzt werden, sonst kann nur AFM verwendet werden.

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

Weil die Kraftänderung für AFM auf Grund einer Variation des Abstands zwischen Probe und Spitze nicht groß genug ist um sich eindeutig von Störungen des Auslegers oder Veränderungen der Vibrationsfrequenz zu unterscheiden. Bei der Detektion der Bewegung des Auslegers mit einem Laser müsste dieser mitbewegt werden, womit eine weitere Quelle für mechanische Störungen entsteht.

Der Tunnelstrom für STM hängt exponentiell vom Abstand ab und ist somit stabiler gegen Störungen beim Rastern.

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

Kräfte im Bereich von  $10^{-9}$  -  $10^{-11}$  N, denn chemische Bindungen befinden sich in der gleichen Größenordnung.

**Welche Arten von Kräften spielen eine Rolle?**

- Kurzreichweitige Abstoßung (Pauli Prinzip) oder ionische Rückstoßkraft
- Kurzreichweitige chemische Bindungskräfte
- Van-der-Waals Kraft (langreichweitig, immer vorhanden)
- Elektrostatische Kräfte (lange Reichweite)
- Magnetische Kräfte
- Reibungskraft
- Wechselwirkungen in Flüssigkeiten: hydrophile/hydrophobe Kräfte
- Kapillareffekt (in feuchter Luft)

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

Die Spitze des AFM's ist nicht so spitz und die gemessene Kraft ist weniger sensitiv auf Abstandsänderungen zur Probe als der Tunnelstrom (exponentielles Verhalten).

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

Die Federkonstante muss im Bereich von 0,01 - 10 N/m liegen. Dies wird durch Beschichtungen oder Mikrolithographie erreicht.

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

- Elektronentunneln (STM): schwer zu realisieren, sensibel auf den Zustand der Oberfläche, thermischer Drift, hohe Sensitivität
- Ablenkung eines Lichtstrahls: starke Vergrößerung der Auflösung der Bewegung, sowohl Torsion als auch topologische Information verfügbar, einfach zu realisieren
- Interferometrie

- Kapazitätsmessung
- Piezowiderstand (Ultrahochvakuum tauglich)
- Piezoelektrizität (Ultrahochvakuum tauglich)

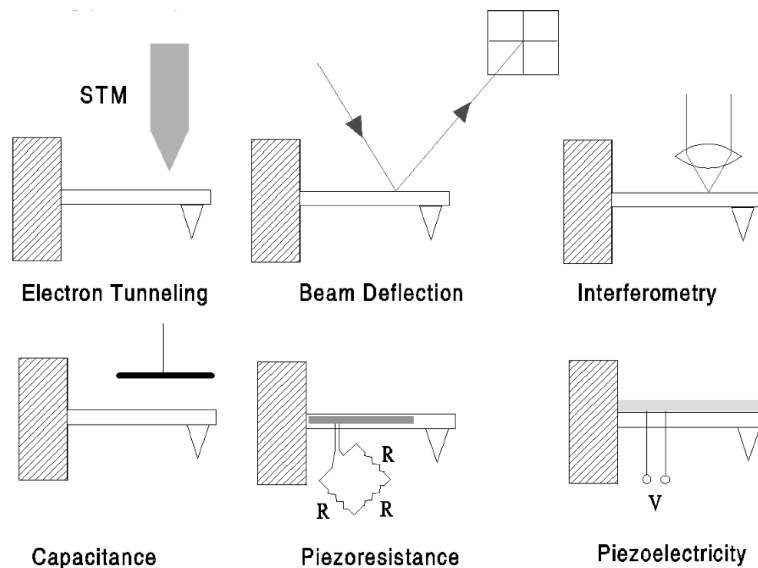
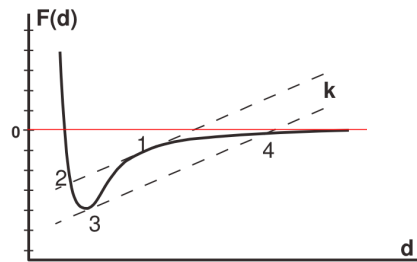


Abbildung 33: Verschieden Detektoren für die Bewegung eines Cantilevers.

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

Zum Verstehen der unten gezeigten Kurven ist es empfehlenswert, sich folgendes Video anzusehen: <http://youtu.be/SQog2K9L2Uw?t=30m16s>

Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist  $\propto 1/d^2$ .



$F(d)$ : Interaction force between tip and sample

$d$ : tip sample distance

$k$ : spring constant of cantilever

Abbildung 34: Bei Annäherung der Spitze zur Probe durch Variation der Position des Auslegers (die Spitze kann nicht direkt gesteuert werden) kommt es bei (1) zum sogenannten 'Snap to contact'. Die anziehende Kraft zwischen Spitze und Probe wird durch die Federkraft nicht mehr ausgeglichen und die Spitze 'springt' an die Oberfläche (2). Die gestrichelte Linie stellt hier die Federkraft des Auslegers als Funktion des Abstandes des Auslegers von der Spitze dar und entspricht der tatsächlich zugänglichen Stellgröße. Weitere Annäherung führt bald zu einer abstoßenden Kraft ( $F(d) > 0$ ). Beim Zurückfahren der Spitze nimmt die anziehende Kraft wieder zu bis diese durch die Federkraft des Auslegers kompensiert wird (3). Nun 'springt' die Spitze förmlich aus der Probe heraus (4). An dieser Stelle wird klar, dass die Region zwischen (1) und (3) nicht zugänglich ist, wenn die vertikale Position des Auslegers variiert wird. Zusätzlich erkennt man hysteresis Verhalten, obwohl die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe konservativ ist. Ursache ist das hysteresis Verhalten der Kraft zwischen Spitze und Probe als Funktion der vertikalen Position des Auslegers, siehe Abb. 35.

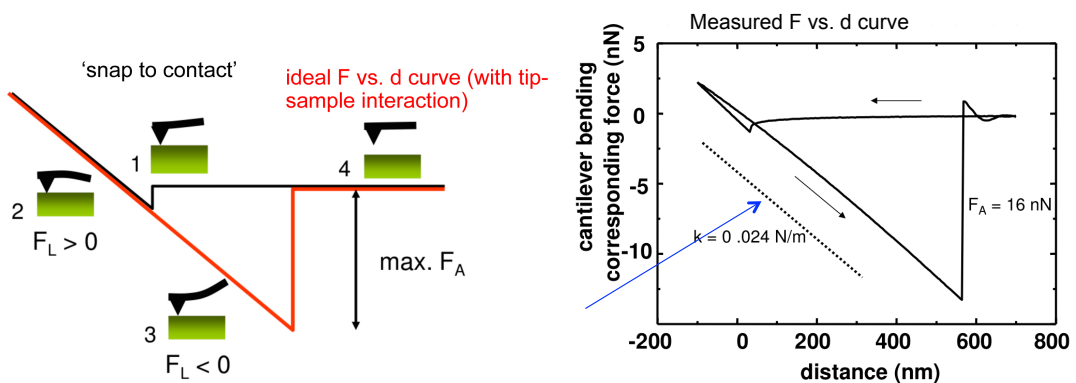


Abbildung 35: Links: Ideale Repräsentation des zuvor geschilderten Vorgangs, wobei nun  $d$  die vertikale Entfernung des Auslegers von der Probe ist (nicht der Spitze!). Rechts: Reale Kurve, wobei der blaue Pfeil den Bereich markiert, wo die Spitze in Kontakt mit der Probe ist.

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

Die Messung der Änderung in der Amplitude des Auslegers, der mit konstanter Frequenz (nahe der Resonanzfrequenz) schwingt, bestimmt den Kontrast. Die Höhe wird nachgeregelt um die Amplitude konstant zu halten, womit der Kontrast entsteht. Die Phase wird nicht betrachtet.

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

Die Spitze wird in Kontakt zur Probe gebracht und die lateralen (seitlichen) Kräfte werden aufgezeichnet, während die Spitze über die Probe gleitet. Wenn eine Reibungskraft auf die Spitze wirkt, führt dies zur Torsion (Verdrehung) des freitragenden Arms. Diese Torsion kann auf ähnliche Weise ausgelesen werden wie die Änderung des Abstands zwischen Ausleger und Probe.

Bei der stick-slip Bewegung wird die Probe so langsam gescannt, dass die Probe an einem Ort verharrt während sich die Reibungskraft erhöht. Wird nun die Auslenkung des Auslegers zu groß, springt die Reibungskraft zu einem bestimmten Minimum zurück. Hierdurch entsteht ein sägezahnartiger Verlauf der Reibungskraft.

Die Fläche unter der Kurve der Kraft über dem Ort aufgetragen ergibt die verrichtete Reibungsarbeit und somit die dissipative Energie.

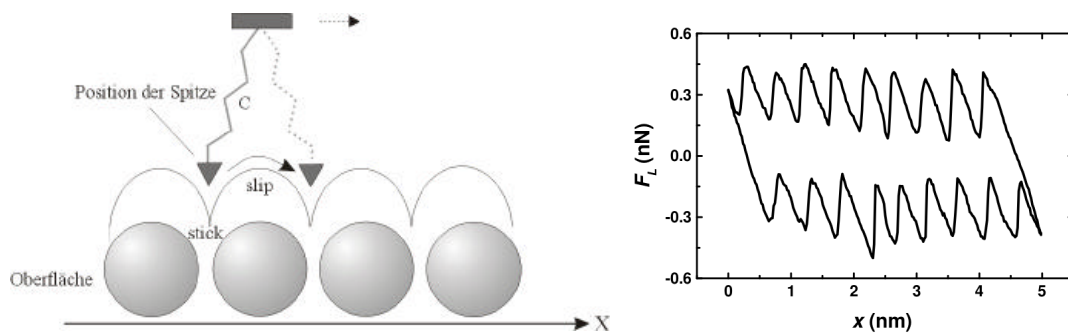


Abbildung 36: Links: Schematische Darstellung des Stick-Slip Vorgangs. Rechts: Messung der lateralen Kraft als Funktion des Ortes mit sägezahnartigem Verlauf.

### Was misst man mit einem MFM?

Die Magnetic Force Microscopy vermisst den Feldgradienten des Magnetfeldes einer magnetischen Probe, indem die Änderung der Kraft zwischen dem Moment der Spitze und dem Streufeld der Probe gemessen wird.

$$\vec{F}_{\text{mag}} = (\vec{m}_{\text{tip}} \nabla) \vec{B}_{\text{sample}} \quad (43)$$

## Vorlesung 8

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

Mit Hilfe des harmonischen Oszillators:

$$dV = -Fx = kx \, dx, \quad (44)$$

wobei die Änderung der potentiellen Energie mit  $dV$ , die Auslenkung mit  $dx$  und die Kraftkonstante mit  $k$  beschrieben wird. Die Newtonsche Bewegungsgleichung mit der reduzierten Masse  $m$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (45)$$

führt zu einer Resonanzfrequenz von

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (46)$$

### Wann ist eine Schwingungsmode ‘infrarot-aktiv’?

Wenn die Schwingungsmode die Resonanzbedingung  $h\nu = \Delta E$  für eine Frequenz  $\nu$  im infraroten Spektralbereich erfüllt. Außerdem muss das Molekül entweder ein veränderbares oder induzierbares Dipolmoment aufweisen.

### Warum sind OH Schwingungsbanden in IR Spektren oft sehr breit?

Auf Grund der Valenzschwingung (Streckschwingung) der über Wasserstoffbrückenbindung verbundenen OH.

### Wieviele Normalschwingungen hat ein N-atomiges Molekül mindestens?

Jedes Molekül mit N Atomen hat  $3N$  Freiheitsgrade. Da lineare bzw. nicht-lineare Moleküle 3 Translations- und 2 bzw. 3 Rotations-Freiheitsgrade besitzen, ergibt sich für die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade:

Theoretisch:

- Lineares Molekül:  $3N - 5$  (HCN)
- Nicht lineares Molekül:  $3N - 6$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )

Praktisch:

- Kombinationsschwingungen möglich:  $n_k = n_1 + n_2$
- IR inaktive Schwingungen
- Entartungen (z.B.  $n_1 = n_2$ )

## Vorlesung 9

**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?**

Röntgenstrahlen liegen im Energiebereich von 100 eV - 100 keV, wobei der photoelektrische Effekt, elastische (Thomson<sup>2</sup> oder kohärente) Streuung und inelastische (Compton oder inkohärente) Streuung als dominante Wechselwirkungen auftreten.

Im Bereich kleiner 50 keV ist die Ionisation dominant (single/multi photon ionization)

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

Beer-Lambert' Gesetz:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) , \quad (47)$$

$\mu$  ... Linearer Absorptions Koeffizient

$I_0$  ... Anfängliche/auftreffende Intensität

$x$  ... Dicke der Materie

**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?**

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ist eine hypothetische Fläche, welche die Wahrscheinlichkeit der Streuung von Licht (oder anderer Strahlung) durch ein Teilchen beschreibt.

Er hat die Einheit  $[\sigma] = \text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$  und hängt mit dem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\text{lin}} [\text{m}^{-1}]$  in folgender Weise zusammen:

$$\mu_{\text{lin}} = \sigma_a L A , \quad (48)$$

wobei  $\sigma_a$  für den Wirkungsquerschnitt pro Atom [barn/Atom],  $L$  für die Loschmidt Zahl [ $\text{m}^{-3}$ ] und  $A$  für die relative Atommasse [Anzahl der Atome] steht.

Für eine Probe aus mehreren Elementen (Anzahl  $n$ ) wird ein Mittel über alle Elemente  $i$  gebildet

$$\mu_{\text{lin}} = \sum_{i=1}^n W_i \mu_i , \quad (49)$$

wobei der Gewichtsanteil des  $i$ -ten Elements  $W_i$  ist.

<sup>2</sup> Die Thomson-Streuung ist das niederenergetische Limit der Compton-Streuung.

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

Eindringtiefe: Tiefe, bei der die Strahlungsintensität auf  $1/e$  (etwa 37%) der Intensität auf der Oberfläche abgefallen ist. Damit ist sie das Inverse des linearen Absorptionskoeffizienten, d.h.  $d_{\text{pen}} = 1/\mu_{\text{lin}}(E)$ , und liegt im Bereich von  $800 \mu\text{m}$  für  $17 \text{ keV}$  einfallende Strahlung.

Informationstiefe: Tiefe, aus der noch  $1/e$  der Fluoreszenzstrahlung aus der Probe austreten kann. Sie beträgt für die gleiche Strahlung  $40 - 600 \mu\text{m}$ .

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

Der Photoeffekt ist die Absorption eines einfallenden Photons durch ein gebundenes Elektron, wobei die Photonenenergie wesentlich größer als die Bindungsenergie des Elektrons ist. Dabei kommt es zur Aussendung des Elektrons und der Impuls wird sowohl vom Kern als auch vom Photoelektron getragen.

Der konkurrierende Prozess ist der Compton-Prozess (im MeV-Bereich auch Paarbildung), der eigentlich unabhängig von  $Z$  ist, allerdings bei geringen  $Z$  dominant wird (vgl. nächste Frage).

Der Photoelektrische Absorptionskoeffizient zeigt sogenannte Absorptionskanten: Beim Verringern der Energie unter die Bindungsenergie einer Elektronenschale kommt es zum abrupten Abfall des Absorptionskoeffizienten, da diese Elektronen nun nicht mehr zur Absorption beitragen können.

**Wie hängt der Photoelektrische Massenabsorptionskoeffizient von der Energie der anregenden Strahlung  $E$  und der Ordnungszahl  $Z$  ab?**

Nach dem Bragg-Pierce-Gesetz gilt:

$$\tau_{\text{mass}} = \frac{C Z^4}{A E^3}, \quad (50)$$

wobei  $C$  nur zwischen den Kanten konstant ist.

**Was versteht man unter Fluoreszenzausbeute  $\omega_K$ ? Wie hängt diese von der Ordnungszahl ab?**

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in einer Schale durch einen Elektronen Übergang besetzt wird und gleichzeitig ein Photon emittiert wird. Für die Fluoreszenzausbeute der K-Serie gilt:

$$\omega_K = \frac{I_K \text{ (Anzahl der emittierten charakteristischen K-Röntgenstrahlung)}}{n_K \text{ (Anzahl der primären K-Schalen-Löcher)}} \quad (51)$$



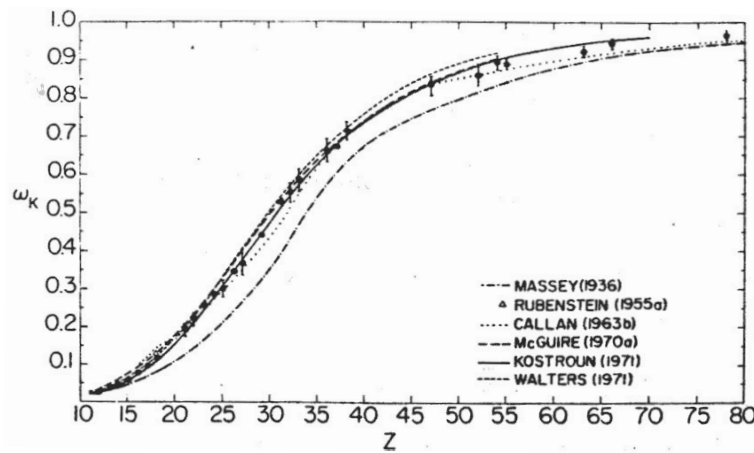


Abbildung 37: Fluoreszenzausbeute  $\omega_K(Z) = \beta Z^4 / (1 + \beta Z^4)$  (siehe Gl. (17)).

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

Mit dem Thomson Gesetz

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) , \quad (52)$$

wobei  $r_0$  für den klassischen Elektronenradius und  $\theta$  für den Streuwinkel steht.

**Welches sind die dominanten Größen im differentiellen elastischen Streuwirkungsquerschnitt?**

Der differentielle Streuquerschnitt für elastische (Rayleigh-) Streuung ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) |F(x, Z)|^2 , \quad (53)$$

wobei  $r_0$  der Teilchenradius,  $(1 + \cos^2 \theta)$  der Polarisationsfaktor und  $F(x, Z)$  der Atomformfaktor ist.

Eine anschließende Berechnung dieser Größe führt zur  $d\sigma/d\Omega \propto r_0^6/\lambda^4$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Photonen ist.

**Wovon hängt die Energie der gestreuten Strahlung  $E'$  bei inkohärenter Streuung ab?**

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (54)$$

Von der Energie der einfallenden Photonen  $E$ , der Ruhemasse des Elektrons  $m_0c^2$  und dem Streuwinkel  $\theta$ .

### Welche Röntgenquellen kennen Sie?

Röntgenstrahlungsröhren, radioaktive Quellen, Synchrotronstrahlung

### Wie funktioniert eine Röntgenröhre?

Eine geheizte Kathode emittiert Elektronen, die durch eine Hochspannung beschleunigt werden. Beim Auftreffen auf die Anode dringen diese in das Material ein und wird charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung erzeugt, die die Glasröhre durch ein Fenster verlassen.

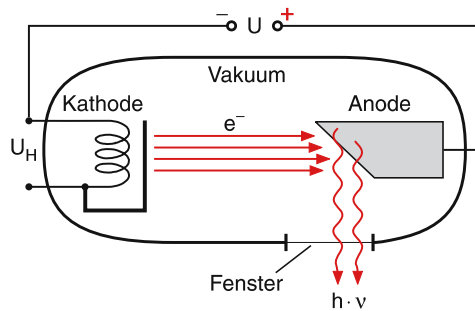


Abbildung 38: Aufbau und Funktionsweise einer Röntgenröhre.

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

Um 1%.

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

Durch eine rotierende Anode (Drehanode). Durch die Drehung wird die Wärme aus dem Brennfleck auf dem Tellerrand verteilt, was zu einer längeren Lebenszeit der Anode führt und eine größere Strahlintensität ermöglicht.

### Welche Spektren emittiert eine Röntgenröhre?

Bremsstrahlung und charakteristische (diskrete) Linien.

### Wie entsteht Bremsstrahlung?

Durch Ablenkung der Elektronen im Festkörper im Potential der Atomrümpfe und Elektronen, wodurch ein kontinuierliches Spektrum der Strahlung entsteht.

### Wodurch ist die Maximalenergie des Bremsspektrums gegeben?

Durch die angelegte Spannung, d.h. die maximal verfügbare Energie für ein eintreffendes Elektron, die in einem einzelnen "Stoß" an das Photon transferiert wird, ist gegeben durch (Duane-Hunt-Gesetz):

$$E_{\max} = eU = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,2398}{U(\text{keV})} \text{ nm.} \quad (55)$$

### Wie wird die Spektralverteilung der Bremsstrahlung durch die angelegte Spannung beeinflusst?

Abhängig von der Spannung ändert sich ...

- die emittierte Strahlung (die Fläche unter der Kurve)
- die Qualität (die Position des Maximums)
- die Maximalenergie der Bremsstrahlung

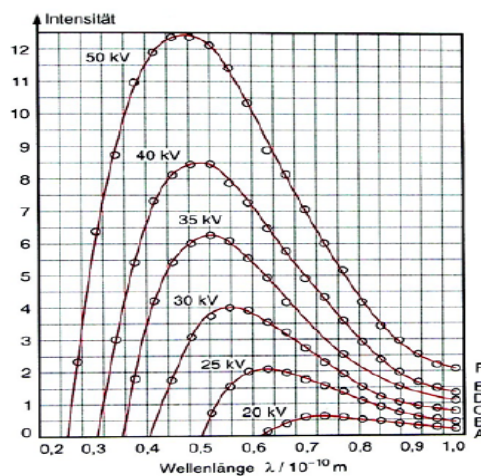


Abbildung 39: Spektralverteilung der Bremsstrahlung für verschiedene Spannungen.

### Wie entsteht das charakteristische Röntgenspektrum?

Durch Elektronen Übergänge im Anodenmaterial entsteht das nicht-kontinuierliche Spektrum. Hierbei wird ein Elektron aus den inneren Schalen herausgeschlagen und ein Elektron aus einer höheren Schale füllt die Position wieder. Die Energiedifferenz (1 - 100 keV) zwischen diesen beiden Schalen wird in Form eines Photons emittiert.

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

$K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ,  $L_{\eta}$ <sup>3</sup>,  $L_{\eta}$

### Wie lauten die Auswahlregeln für Dipolstrahlung?

$$\Delta n \neq 0, \quad \Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = \pm 1; 0 \quad (56)$$

### Was besagt das Moseley'sche Gesetz?

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z - \sigma) \Rightarrow \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \propto \sqrt{\nu} \propto Z \quad (57)$$

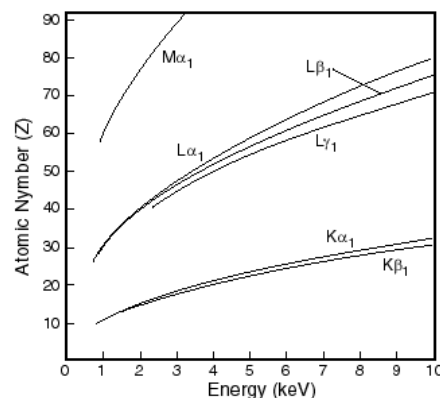


Abbildung 40: Darstellung des Moseley-Gesetzes, wobei  $Z \propto \sqrt{\nu} \propto \sqrt{E}$  gilt.

### Wie entsteht Synchrotron Strahlung und welche Eigenschaften hat sie?

Sie entsteht durch die Ablenkung von geladenen relativistischen Teilchen (Elektronen oder Positronen) in einem Magnetfeld und wird tangential zur Bewegung ausgesandt. Weitere Eigenschaften:

<sup>3</sup> Tiefgestellt ist ein kleines L

- Hohe Intensität
- Geringe Divergenz des Strahls  $\rightarrow$  stark kolimierter Strahl
- Große kontinuierliche spektrale Breite von Infrarot- bis Röntgenstrahlung  $\rightarrow$  Variation der Energie durch Monochromatisierung
- Gut definierte Pulsdauer
- Hoher Grad an Polarisation
- Geringe Größe der Quelle (welche durch die Dimension des Elektronenstrahls festgelegt wird)

### Wie sieht die Abstrahlcharakteristik von Synchrotronstrahlung aus?

Im Ruhesystem des Teilchens erfolgt die Abstrahlung aufgrund der Beschleunigung nach der Charakteristik eines Hertz'schen Dipols. Die Lorentztransformation in das Laborsystem bewirkt eine scharfe Bündelung der Abstrahlung entlang der Bewegungsrichtung.<sup>4</sup>

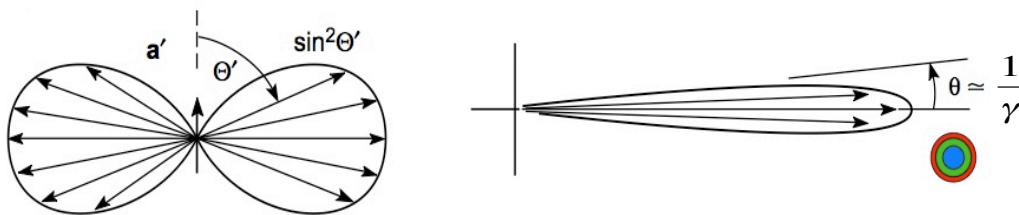


Abbildung 41: Links: Dipolstrahlung. Rechts: Emittierte Leistung eines relativistischen Teilchens.

### Was versteht man unter Brilliance, Brightness und flux?

- Brilliance: Photonen/(s  $\cdot$  mrad<sup>2</sup>  $\cdot$  mm<sup>2</sup>  $\cdot$  0,1%  $\frac{\Delta E}{E}$ )  
Zahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Energiebereichs
- Helligkeit: Photonen/(s  $\cdot$  mrad<sup>2</sup>  $\cdot$  0,1%  $\frac{\Delta E}{E}$ )  
Zahl der Photonen pro Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Energiebereichs
- Spektraler Fluss: Photonen/(s  $\cdot$  0,1%  $\frac{\Delta E}{E}$ )  
Zahl der Photonen pro Zeit innerhalb eines schmalen Energiebereichs

<sup>4</sup> Von <http://de.wikipedia.org/wiki/Synchrotronstrahlung> übernommen

### Was sind insertion devices und welche Unterscheidungen kennen Sie?

Bauelemente, die das Spektrum zu höheren Energien erweitern als in den Ablenkungsmagneten ausgesandt würde. Es gibt wavelenght shifter, Wiggler und Undulatoren.

### Wie sieht die Spektralverteilung eines Ablenkmagneten, eines Wigglers und eines Undulators aus?

Die Spektralverteilungen dieser insertion devices ist in Abb. 42 dargestellt.

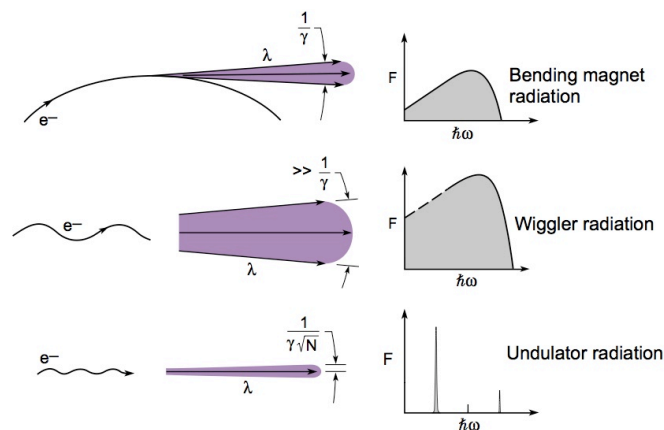


Abbildung 42: Darstellung der spektralen Brillanz  $F$  eines Ablenkmagneten (kontinuierliches Spektrum), eines Wigglers (kontinuierliches Spektrum aufgrund von inkohärenter Überlagerung) und eines Undulators (Linienspektrum aufgrund von kohärenter Überlagerung).

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

Ein relativistischer Elektronenstrahl interagiert mit dem gesamten Feld eines transversalperiodischen Magneten und mit einer elektromagnetischen Welle um kohärente monochromatische Strahlung zu erzeugen. Die Peak Brilliance beträgt etwa  $5 \cdot 10^{33}$  Photonen/(s · mrad<sup>2</sup> · mm<sup>2</sup> · 0,1%  $\frac{\Delta E}{E}$ ) .

### Was versteht man unter dem SASE Prinzip?

Self amplified spontaneous emission ist ein Verstärkungsprozess, welcher durch die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Elektronen induziert wird. Da die Strahlung schneller ist als die Elektronen, welche auf einen "Slalomweg" entlanglaufen, überholt die Strahlung die Elektronen und wechselwirkt dadurch mit ihnen, wobei manche Elektronen beschleunigt und manche abgebremst werden. Dadurch ordnen sich die Elektronen allmählich in selbst-organisierten dünnen Scheiben an.

Die wichtigste Eigenschaft dieses Prozesses ist nun die synchronisierte Emission von Licht von allen Elektronen einer bestimmten Scheibe, was zu extrem kurzen und intensiven Röntgenpulsen mit den Eigenschaften von Laserlicht führt.<sup>5</sup>

**Wodurch ist der Grenzwinkel der Totalreflexion für Röntgenstrahlen gegeben?**

$$\theta_c = 28,8 \frac{1}{E} \sqrt{\frac{Z\rho}{A}} \quad (58)$$

**Welche Röntgenoptiken kennen Sie?**

Tiefpass-Filter, Kristalle, Absorptionsfilter, Totalreflexionsspiegel, synthetische Multilayer, fokussierende optische Elemente.

**Wie unterscheidet sich ein Kristallmonochromator von einem Multilayer Monochromator?**

- Kristallmonochromator: Durch Beugung an einem Kristall (Bragg Gesetz) wird eine bestimmte Wellenlänge ausgewählt.
- Multilayer Monochromator: Abwechselnde Schichten mit hohem Z und niedrigem Z-Wert führen zu einer periodischen Modulation der Elektronendichte. Die Bandbreite ist hierbei wesentlich größer als bei einem Kristallmonochromator.

**Welche fokussierenden Röntgenoptiken kennen Sie?**

- Elliptischer (einfach-gebogener) Spiegel
- Ellipsoidaler (doppelt-gebogener) Spiegel
- Kirkpatrick-Baez Systeme (2 einfach-gebogene Spiegel)
- Einzel-Kapillare
- Mehrfach-Kapillare
- Zusammengesetzte Brechungslinsen (CRL)

---

<sup>5</sup> Quelle: European XFEL Homepage.

## Vorlesung 10

### Welche Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse haben Sie kennengelernt und wodurch unterscheiden sich diese?

Zuerst kann zwischen wellenlängendispersiver (WDXRS) und enegiedispersiver Detektion (EDXRS) unterschieden werden. Zu letzterer existieren unterschiedliche Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse:

- Standard XRF
- Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (Total Reflexion X-Ray Fluorescence, TXRF) basiert auf der Standard XRF, allerdings wird der Einfallswinkel (glancing angle) kleiner als kritische Winkel der Totalreflexion gewählt. Die Röntgenstrahlen werden somit totalreflektiert und dringen daher kaum in die Probe ein, wodurch der Beitrag der gestreuten einfallenden Strahlung minimiert wird. Man erreicht damit Nachweisgrenzen von Spurenelementkonzentrationen bis in den ng/g-Bereich. Mit Synchrotronstrahlung: SR-XRF.
- Grazing Incidence XRF (GI-XRF) misst die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität, die durch Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahls entsteht. Sie ermöglicht die Bestimmung der Dicke von ultradünnen Schichten sowie Tiefenprofilanalyse von Implantationen in Si-Wafern.
- Mikro-XRF ( $\mu$ -XRF) ermöglicht eine ortsauflösende Analyse von Elementverteilungen in zwei oder drei Dimensionen im Mikrometer-Bereich durch den Einsatz von fokussierenden Röntgenoptiken. Mit Synchrotronstrahlung: SR- $\mu$ -XRF.
- Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) wird der Röntgenabsorptionskoeffizient (bzw. dessen Kanten) vermessen. Dadurch können dank Synchrotronstrahlung Informationen über den chemischen Zustand (Speziation) eines Elements gewonnen werden.

### Welche Arten der wellenlängendispersiven Spektrometer unterscheidet man?

- Sequentiell: Änderung des Einfallswinkels und des Detektionswinkels für jede Wellenlänge.
- Simultan: Feste Kanäle für jedes Element, welche üblicherweise unter einen bestimmten Winkel zu einer gegebenen Wellenlänge angebracht sind (besseres Detektionslimit: simultane Bestimmung von bis zu 24 Elementen).



### Aus welchen Komponenten setzt sich ein energiedispersives Röntgenspektrometer zusammen?

Röntgenstrahlenquelle, Modifikationselemente des Röntgenspektrums, Probe, Halbleiterdetektor.

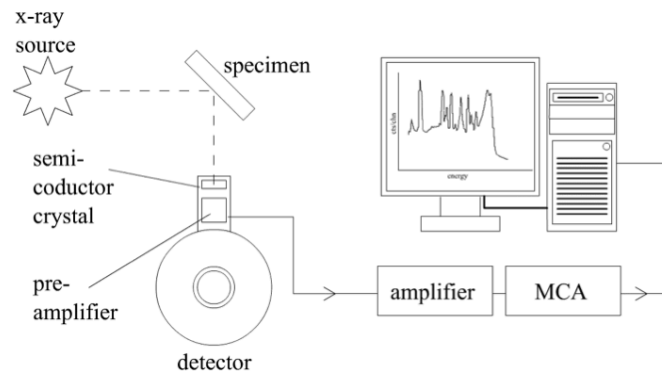


Abbildung 43: Experimentelles Setup eines Standard-EDXRF.

### Vergleichen Sie EDXRS und WDXRS, welche Vor- und Nachteile hat die jeweilige Methode

EDXRS:

- + Simultaneous multielement: Gleichzeitiges qualitatives und quantitatives Bestimmen von verschiedenen chemischen Elementen
- + Detektion in einem größerem Raumwinkel möglich
- + Geringere Leistungsröhren möglich
- + Flexibles System und spezielle Techniken
- + Geringere Kosten
- Gestreute Strahlung von der Probe und dem Probenträger führt zu einem hohen Hintergrund im Spektrum
- Limitierte maximale Zählrate
- Schlechtere Energieauflösung
- Linien können überlappen
- Verringerte Detektionseffizienz bei niedrigen Energien

WDXRS:

- + Hohe Zählrate und daher gute Statistik
- + Präzise Quantifikation
- + Ausgezeichnete Energieauflösung
- + Geringerer Hintergrund im Spektrum
- Kleiner Raumwinkel
- Sequential multielement
- Probe muss präpariert werden
- Höhere Kosten
- Nicht flexibel
- In höheren Ordnungen können Linien überlappen
- Wahl des Analysekrystals

**Welche Methoden der "Spectral Modification" der anregenden Strahlung kennen Sie?**

Filter, sekundäre Signalplatte, Polarisatoren, Abtrennung des Hochenergieanteils, Monochromator, fokussierende optische Elemente.

**Wovon hängt die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ab?**

Von der einfallenden Intensität, dem geometrischen Faktor (der Distanz zwischen der Röntgenröhre und der Probe, dem Einfallswinkel und der bestrahlten Fläche), der Absorption zwischen Oberfläche und Interaktionstiefe, der Fluoreszenzausbeute, der Wahrscheinlichkeit für unterschiedliche Prozesse und der Absorption der ausgehenden Strahlung.

**Wo liegen die Probleme der Quantifizierung in der XRF und welche Spezialfälle erlauben eine Lösung?**

Die Kalibrierung ist nur für eine spezielle Probenmatrix verwendbar. Die Annahme einer Probe mit unendlicher Dicke oder eine Quantifizierung in der Dünnschicht-Näherung erlauben eine Lösung.

**Welche Anwendungsmöglichkeiten der XRF haben Sie kennengelernt?**

Angewandt wird diese Methode in der Analyse von Wasser, Erde, Körperflüssigkeiten, Gewebeproben, Öl, Chemikalien, Mineralien, Erze, Gemälden, Drogen.

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

Die Total Reflection XRF (TXRF) basiert auf der Standard XRF, allerdings wird der Einfallswinkel (glancing angle) kleiner als kritische Winkel der Totalreflexion gewählt. Die Röntgenstrahlen werden somit totalreflektiert und dringen daher kaum in die Probe ein, wodurch der Beitrag der gestreuten einfallenden Strahlung minimiert wird.

- + Reduktion des Hintergrunds im Spektrum
- + Verdoppelte Fluoreszenzintensität
- + Detektor nah an der Probe → großer Raumwinkel vom Detektor aufgenommen
- + Geringe Detektionsgrenze (pg-Bereich mit Röntgenröhren und fg-Bereich mit Synchrotronstrahlung) und damit geringer Massenanteil notwendig
- + Winkelabhängiges Fluoreszenzsignal enthält Informationen zum Typ der Probe

Angewandt wird diese Methode in der Analyse von Wasser, Erde, Körperflüssigkeiten, Gewebeproben, Öl, Chemikalien, Mineralien, Erze, Gemälden, Drogen.

**Welche Art von Proben sind besonders für TXRF Messungen geeignet?**

Es sind nur geringe Probenmassen und kurze Messdauern für eine TXRF Messung notwendig.

**Was versteht man unter GIXRF und welche Informationen kann man damit bekommen?**

Die Methode der Grazing Incidence XRF (GIXRF) misst die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität, die durch Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahls entsteht. Damit können zerstörungsfrei Oberflächenverunreinigungen, dünne Oberflächenschichten und Strukturen aus mehreren Schichten untersucht werden.

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

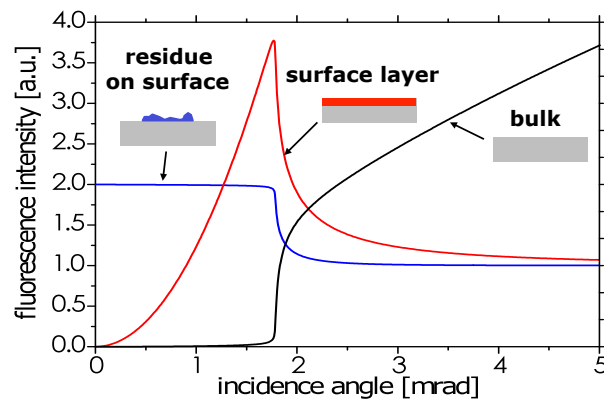


Abbildung 44: Winkelabhängige Intensität des Fluoreszenzsignals gibt Auskunft über die Art der Probe (Bulk, Teilchen bzw. Ablagerung an der Oberfläche, dünne Oberflächenschicht). Das evaneszente Feld dringt mit zunehmendem Winkel (glancing angle) in die darunter liegende Schicht ein.

Was versteht man unter 2D imaging und welche Methoden haben Sie kennengelernt?

Abrastern einer Schnittfläche und das Zusammenfügen mehrerer Messungen zu einem 2D Bild. Methoden: XRF,  $\mu$ -XRF, konventionelle Radiographie (SIMS, LEIS).

Was versteht man unter Phasenkontrast-imaging und welche Informationen bekommt man damit?

Bei Bestrahlung einer Probe mit inkohärenter Strahlung wird hinterher die transmittierte Intensität ermittelt und man erhält Information über die Absorption in der Probe. Verwendet man hingegen kohärente Strahlung enthält das Bild auch die Informationen über die Phasen und es lässt sich der (komplexe) Brechungsindex der Probe rekonstruieren.

Welche 3D imaging Methoden kennen Sie, wie unterscheiden Sie sich?

- Mikro-XRF ( $\mu$ -XRF): Ortsauflösende Analyse von Elementverteilungen in zwei oder drei Dimensionen, wobei eine Fokussierung durch Röntgenoptiken erreicht wird.

- Tomography: Durch Änderung des Winkels zwischen einzelnen Messungen erhält man viele projektive Radiogramme, welche sich über Rekonstruktionsalgorithmen zu einem 3D-Bild umrechnen lassen.
- Confocal XRF: Keine speziellen Rekonstruktions-Algorithmen notwendig, da die detektierte Strahlung nur aus einem gewissen Bereich aufgenommen wird (Ortsinformation festgelegt).

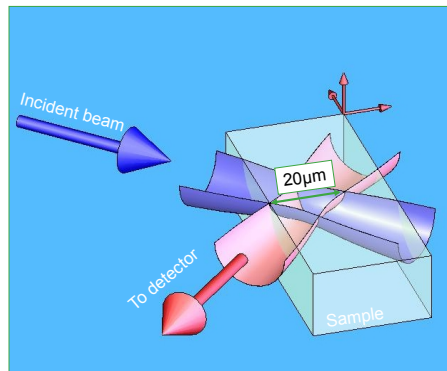


Abbildung 45: Confocal XRF: Überlappung der Fokuspunkte der Röntgenoptiken zur Detektion der Fluoreszenzstrahlung eines wohldefinierten Mikro-Volumens.

### Was sind die Vorteile der Konfokalen Mikroanalyse?

- Auch dicke Proben möglich
- Keine Algorithmus zur Rekonstruktion notwendig
- Einfachere Probenpräparation

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

- X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES): Informationen unterhalb bis zu 50 - 100 eV oberhalb der Kante im Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  → Liefert Auskunft über unbesetzte Elektronenzustände und somit über die chemische Zusammensetzung einer Probe.
- Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS): Informationen erst ab 50 - 100 eV oberhalb der Kante im Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  → Liefert Auskunft über die Bindungsabstände in einer Probe.

**Welche instrumentellen Voraussetzungen braucht man um XAS betreiben zu können?**

Man benötigt eine Quelle von Röntgenstrahlung mit veränderlicher Energie, z.B. Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings, die monochromatisiert wird.

**Welche Methode verwenden Sie, wenn Sie den Bindungszustand eines Elements in einer Probe bestimmen wollen?**

X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

## Vorlesung 11

### Was versteht man unter Atomformfaktor und was unter Strukturfaktor?

Atomformfaktor  $f(\vec{Q})$ : Der Atomformfaktor ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte  $\rho$  (gibt die Verteilung der Elektronen an), wobei  $\vec{Q} := \vec{k}' - \vec{k}$  der Streuvektor ist:

$$f(\vec{Q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d^3r . \quad (59)$$

Für  $\vec{Q} = 0$  wird  $f = Z$ , also die Anzahl der Elektronen in einem Atom. Er beschreibt das Streuvermögen eines Atoms für einen bestimmten Streuwinkel bei einer bestimmten Wellenlänge.

Strukturfaktor  $F(\phi)$ : Der Strukturfaktor wird durch phasengerechte Aufsummation aller Atomformfaktoren pro Basis berechnet

$$F(\phi) = \sum_i f_i \cos \phi_i , \quad (60)$$

wobei mit  $\phi$  die Phasenverschiebung bezeichnet wird. Die Basis ist hierbei die kleinste Gruppe von Atomen, aus der sich die Struktur durch Translation aufbauen lässt. Er ist daher ein Maß für das Streuvermögen einer Kristallbasis.

### Welche Informationen kann man von einem Diffraktionsbild bekommen?

- Den mittleren Abstand zwischen den Netzebenen (Abstandsverteilungsfunktion)
- Die Orientierung eines Einkristalls
- Die Kristallstruktur eines (unbekannten) Materials (Fingerprint)
- Messung der Größe, Form und interne Spannung von kleinen kristallinen Regionen  $\rightarrow$  Orientierungsverteilungsfunktion (Textur)
- Phasenbestimmung von Mehrphasensystemen

### Welche Methoden der Röntgendiffraktion kennen Sie? Wie werden Sie charakterisiert?

Laue:

- Polychromatischer Strahl

- Fixer Winkel
- Zur Einkristallorientierung

#### Drehkristallmethode

- Netzebenen konstant (Rotation um eine Gitterebene)
- Einkristall
- Monochromatischer Strahl
- Variabler Winkel
- Bestimmung der Form und Größe der Einheitszelle

#### Pulverdiffraktion

- Polykristallin (Pulver)
- Monochromatischer Strahl
- Variabler Winkel
- Bestimmung der Gitterparameter

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

Polychromatische Strahlung wird auf einen Einkristall geschickt und die gebeugten Strahlen formen Anordnungen von Punkten, die auf Kurven liegen. Der Braggwinkel ist dabei fixiert und es lässt sich die Orientierung des Einkristalls ermitteln. Anordnungen:

- Rückstreumethode: Der Film wird zwischen Quelle und Kristall angeordnet und die rückgestreuten Strahlen werden detektiert.
- Transmissionsmethode: Der Film befindet sich hinter dem Kristall und die transmittierte Strahlung wird detektiert.

**Welche Methode verwenden Sie, um einen Einkristall zu orientieren?**

Die Laue Methode.



### Was versteht man unter der Drehkristallmethode?

Der Einkristall wird montiert entlang einer Achse normal zu einem monochromatischen Röntgenstrahl. Die reflektierten Strahlen werden an einem zylindrisch um den Kristall platzierten Film detektiert, wobei der Einkristall rotiert werden kann. Hierdurch lässt sich die Größe und Form der Einheitszelle bestimmen, somit also die Anordnung der Atome in der Zelle.

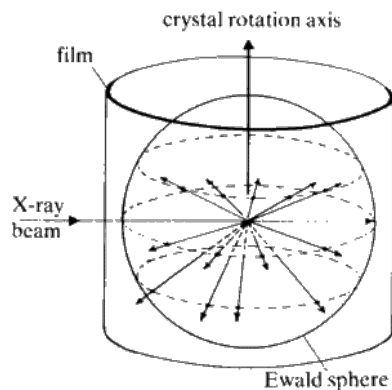


Abbildung 46: Funktionsweise der Drehkristallmethode.

### Was versteht man unter Pulverdiffraktometrie?

Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird auf eine polykristalline oder pulverisierte Probe geschickt. Eine Rotation der Probe ist nicht notwendig, da im Pulver immer einige Kristalle eine Orientierung aufweisen, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Diese Methode wird verwendet um die Werte der Gitterparameter genau zu bestimmen.

### Welche Verfahren der Pulverdiffraktometrie kennen Sie?

- Debye-Scherrer Kamera: fixer Braggwinkel, ringförmiger Film um die Probe.
- Moderne Diffraktometer: Detektor rotiert mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie die Probe.

### Wie funktioniert eine Debye Kamera und was kann man damit bestimmen?

Die pulverförmige Probe wird in eine Glaskapillare (Glas muss Röntgenstrahlen ungehindert durchlassen) gefüllt und in der Mitte eines ringförmigen Films montiert. Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird durch ein Eintrittsloch auf die Probe

geschickt und tritt auf der gegenüber liegenden Seite wieder durch das Austrittsloch aus. Die Kegeln der gebeugten Strahlen werden am Film detektiert, wodurch die Diffraktionswinkel und relativen Intensitäten gemessen werden können.

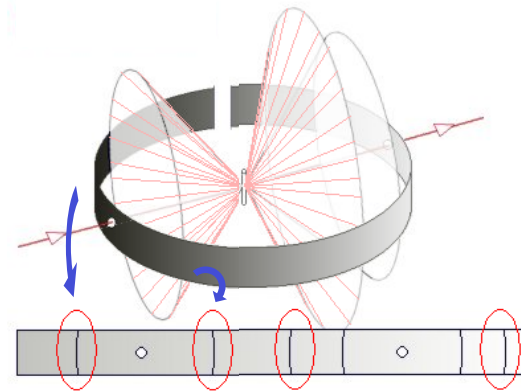


Abbildung 47: Funktionsweise der Debye-Kamera.

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

Streuwinkel → Information über das Gitter

Intensitäten → Information über die Basis

### Anwendungen der Röntgendiffraktometrie

1. Unterscheidung zwischen kristallinen und amorphen Materialien
2. Bestimmung der Struktur von kristallinen Materialien
3. Bestimmung der Elektronenverteilung in den Atomen und über die Einheitszelle
4. Orientierung von Einkristallen (Laue Methode)
5. Bestimmung der Struktur von vielkörnigen Materialien
6. Messung von Rissen und kleinen Korngrößen (keine Bestimmung der Größe)

**Was versteht man unter Röntgenkristallographie?**

Bestimmung der Kristallstruktur durch das Beugungsbild nach Röntgenbeugung.

**Was versteht man unter Proteinkristallographie und welche Probleme sind dabei zu lösen?**

Nach der Kristallisation von Proteinen kann ihre 3D Struktur mit Hilfe von Röntgendiffraktion bestimmt werden. Um ein 3D Modell zu erhalten, muss allerdings das Phasenproblem gelöst werden, also die relativen Phasen der Intensitätskomponenten müssen bestimmt werden.

**Was versteht man unter Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und was kann man damit bestimmen?**

Man sendet monochromatische Röntgenstrahlung unter kleinen Streuwinkeln  $\theta < 5^\circ$  auf die Probe. Durch diffus elastische Streuung erhält man Informationen über ...

- Inhomogenitäten in Materialien mit charakteristischer Länge von 1 – 100 nm.
- Inhomogenitäten der Elektronendichte
- Größe und Form der Partikel, sowie über die Wechselwirkungen zwischen diesen, z.B. in Legierungen, Gläser, Colloide, Proteine, Polymere

## Vorlesung 12

### **Was ist der Unterschied zwischen Akkreditierung und Zertifizierung?**

Akkreditierung ist der Prozess, in dem eine autorisierte Organisation die formale Anerkennung vergibt, dass eine Organisation oder eine Person die Kompetenz besitzt bestimmten Tätigkeiten nachzukommen.

Zertifizierung ist der Prozess, in dem ein Dritter die schriftliche Versicherung gibt, dass ein Produkt, Prozess oder Service die spezifizierten Voraussetzungen erfüllt.

Zertifizierung unterscheidet sich von der Akkreditierung in dem Punkt, dass bei der Zertifizierung die technische Kompetenz nicht ausdrücklich behandelt wird.

### **Was versteht man unter Quality assurance (QA) und was beinhaltet diese?**

QA beschreibt umfassende Maßnahmen dafür, die von einem Labor angewandt werden um die Qualität der Tätigkeiten zu gewährleisten. Sie beinhalten:

- Qualitätssicherungssystem
- Passende Laborausrüstung
- Ausgebildetes, geschultes und erfahrenes Personal
- Schulungsabläufe und Aufzeichnungen
- Ausreichend gewartete und kalibrierte Geräte
- Abläufe zur Qualitätskontrolle
- Dokumentierte und validierte Methoden
- Nachvollziehbarkeit und Messunsicherheit
- Abläufe zur Überprüfung und Aufzeichnung
- Vorbeugende und verbessernde Maßnahmen
- Befähigungstest
- Interne Überprüfung und Nachprüfung

### **Was versteht man unter Quality Control (QC)?**

QC bezeichnet die ausgeführten Methoden und Aktivitäten, die benutzt werden um die Qualitätskriterien zu erfüllen.

**Was versteht man unter Method Validation? (Methodenvalidierung)**

Den Prozess der Verifizierung, dass eine Methode zum Zweck passt, also geeignet zur Lösung eines bestimmten analytischen Problems ist.

**Was umfasst die Methodenvalidierung?**

Die analytischen Voraussetzungen werden definiert und es wird geprüft, ob die Funktionsfähigkeiten der gewählten Methode mit der benötigten Anwendung übereinstimmen. Hierbei werden implizit auch die Funktionsfähigkeiten dieser Methode ausgewertet und beurteilt.

- Unsicherheit der Ergebnisse
- Detektionslimit
- Selektivität (Effekte der möglichen Einflüsse innerhalb der Probe)
- Linearität
- Wiederholbarkeit (Änderungen über kurze Zeiträume in einem Labor)
- Reproduzierbarkeit (Änderungen im Vergleich mit anderen Labors, Ringverteilung von Daten)
- Sensibilität gegenüber Einflüssen der Matrix/des Probenträgers

**Welche Parameter erfasst man in der Methodenvalidierung?**

- Trueness
- Precision
- Selektivität
- Detektionslimit
- Reichweite
- Robustheit

**Was versteht man unter Accuracy, Trueness und Precision?**

**Accuracy** ist die Kombination aus trueness und precision und drückt die Nähe des Resultats zum wahren Wert aus.

**Trueness** einer Methode ist ein Ausdruck dafür, wie nahe der Mittelwert einer Gruppe von Resultaten (mit dieser Methode erzielt) am wahren Wert ist. Sie wird normalerweise durch den Bias (systematische Messabweichung) ausgedrückt.

**Precision** ist ein Maß dafür, wie nah die Resultate zu einander sind, und wird meistens in Form der Standardabweichung ausgedrückt, um damit die Schwankungsbreite der Resultate zu beschreiben (statistischer Fehler).

**Wie bestimmt man die Accuracy?**

Durch Bestimmung der Trueness und Precision, wobei die Bestimmung der Trueness durch Analyse einer zertifizierten Referenzprobe (CRM) erfolgt.

**Was versteht man unter proficiency testing (Befähigungstest)?**

Eine Studie, in der mehrere Labore einen oder mehrere Teile von homogenen, stabilen Proben unter dokumentierten Bedingungen messen. Die Ergebnisse werden hierbei in einem einzelnen Dokument zusammengefasst.

**Was versteht man unter Reproducibility und Repeatability?**

Reproducibility (Reproduzierbarkeit): Die Möglichkeit eine Messung mit dem gleichen Messverfahren, Bedienungspersonal, Messsystem, Betriebszustand und am gleichen Ort an dem gleichen oder ähnlichen Objekten innerhalb einer kurzen Zeit zu wiederholen.

Repeatability (Wiederholbarkeit): Die Möglichkeit eine Messung mit unterschiedlichen Messsystemen, mit anderem Bedienungspersonal und an verschiedenen Orten an dem gleichen oder ähnlichen Objekten zu wiederholen.

**Was versteht man unter Nachweisgrenze, wie ist sie definiert?**

Geringster gemessener Bestandteil einer Substanz, von dem es möglich ist die Anwesenheit dieses Stoffes mit angemessener statistischer Sicherheit abzuleiten. In der Praxis muss sich das Messergebnis zumindest mit der dreifachen Standardabweichung vom Mittelwert der Messungen (mind. 20), bei denen die Substanz nicht vorhanden war (Nullmessung), unterscheiden.

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

Die geringste Konzentration einer Substanz, die mit einem akzeptablen Wert von wiederholbarer precision und trueness festgestellt werden kann. Der Bestandteil ist also gleich oder größer als der geringste Konzentrationspunkt auf der Kalibrierungskurve. Meist wird verwendet, dass sich das Messergebnis zumindest mit der zehnfachen Standardabweichung vom Mittelwert der Nullmessungen unterscheiden.

**Was versteht man unter Working range?**

Der Bereich der Konzentration einer Substanz oder eines Eigenschaftswerts, über die eine quantitative Methode angewandt werden kann. Am unteren Ende wird der Arbeitsbereich durch die Nachweisgrenze begrenzt, am oberen durch unterschiedliche Effekte, die vom Ansprechverhalten des Systems abhängen.

**Was ist der Unterschied zwischen uncertainty (Messunsicherheit) und error (Fehler)?**

Die Messunsicherheit charakterisiert die Streuung der Werte, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können, während der Fehler die Differenz zwischen dem gemessenen Wert und dem wahren Wert einer Messgröße ist.

**Wie bestimmt man die uncertainty (Messunsicherheit)?**

1. Messgröße exakt festlegen
2. Quellen der Messunsicherheit identifizieren
3. Einzelne Komponenten der Messunsicherheit quantitativ bestimmen bzw. abschätzen
4. Zusammengesetzte Messunsicherheit berechnen (Fehlerfortpflanzung)

**Was versteht man unter Spurenelementanalyse?**

Die Analyse von Spurenelementen (durchschnittliche Konzentration von weniger als 100 Teilen per Million Atome (ppma) oder weniger als 100  $\mu\text{g/g}$ ) und damit das Erreichen von sehr kleinen Nachweisgrenzen.