

# Experimentelle Komponenten und Einrichtungen in der Festkörperanalyse

## Quellen:

Photonenstrahlen: IR-Strahler, Gasentladungslampen (UV-Strahler), Laser, Röntgenstrahlröhren, Synchrotron

Elektronenstrahlen: Thermische Emitter, Feldelektronenquellen, Schottky Emitter

Ionenstrahlen: Plasmaionenquellen, Oberflächenionenquellen, Feldionenquellen

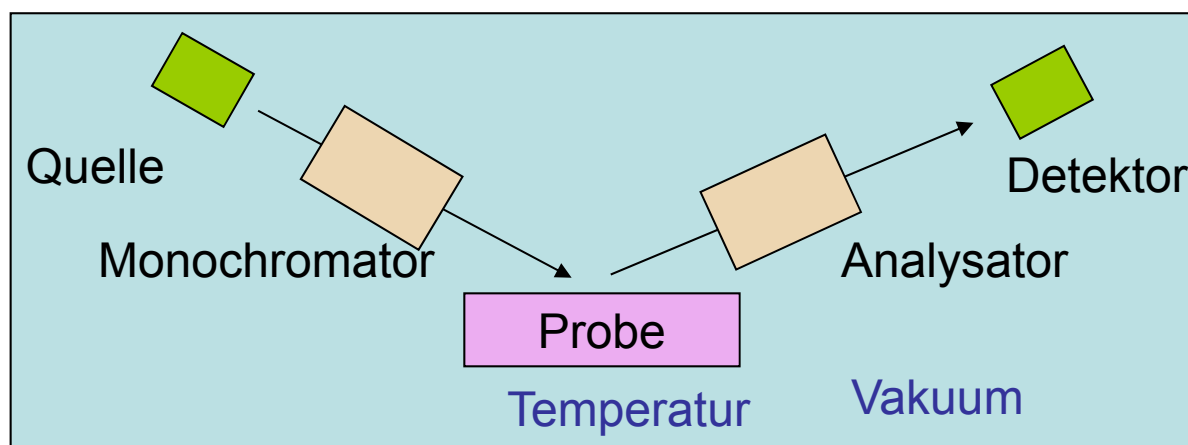
Atom- und Molekülstrahlen: Knudsenzellen, Düsenstrahlen

## Monochromatoren und Analysatoren:

Gittermonochromatoren, Kristallmonochromatoren, Elektronenenergiefilter, Massenfilter, elektrische und magnetische Sektoren, Quadrupolmassenfilter, Flugzeitspektrometer

## Detektoren:

Zählrohr, Halbleiterdetektoren, Photomultiplier, Channelplates, Channeltrons,



## Elektromagnetische Strahlung (Photonenstrahlung)

Wechselwirkung von EM Strahlung mit Materie liefert Auskunft über deren Eigenschaften

EM Strahlung entsteht wenn sich Ladungen beschleunigen oder abbremsen

Radiowellen: Schwingkreis mit Antenne

Mikrowellen: Bewegte Elektronen in Vakuumröhren

Infrarotwellen: Elektronen in schwingenden Molekülen

Sichtbares Licht: Elektronen in schwingenden Atomen, Elektronenübergänge

UV-Licht: Elektronenübergänge im Valenzbereich

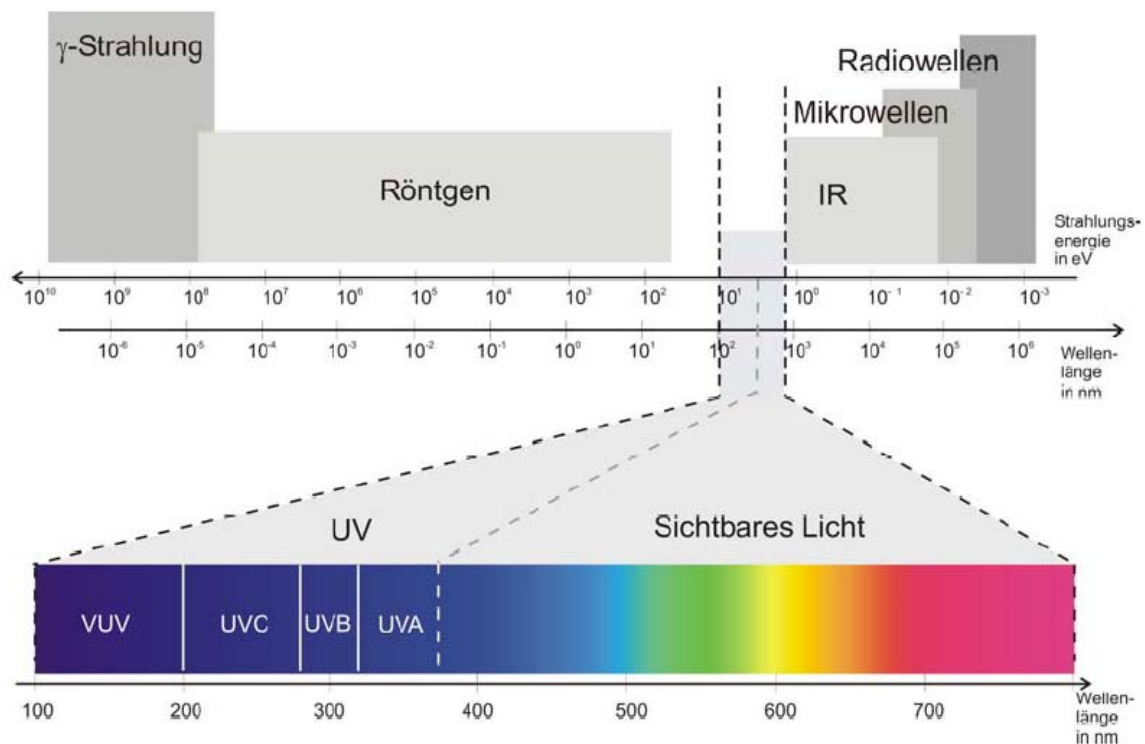
Röntgenlicht: Elektronenübergänge in Core-levels

Gammastrahlung: Folge von Umwandlungen im Atomkern

Welle-Teilchen Dualismus: Hochenergetisch → Teilchencharakter

Niederenergetisch → Wellencharakter

Wichtige Charakteristika: Wellenlänge, Frequenz, Energie



## Sichtbares Licht

Hauptsächlich erzeugt durch Temperaturstrahler (Glühlampe) oder über Gasentladung (Leuchtstoffröhre)

Temperaturstrahlung: Plancksches Strahlungsgesetz

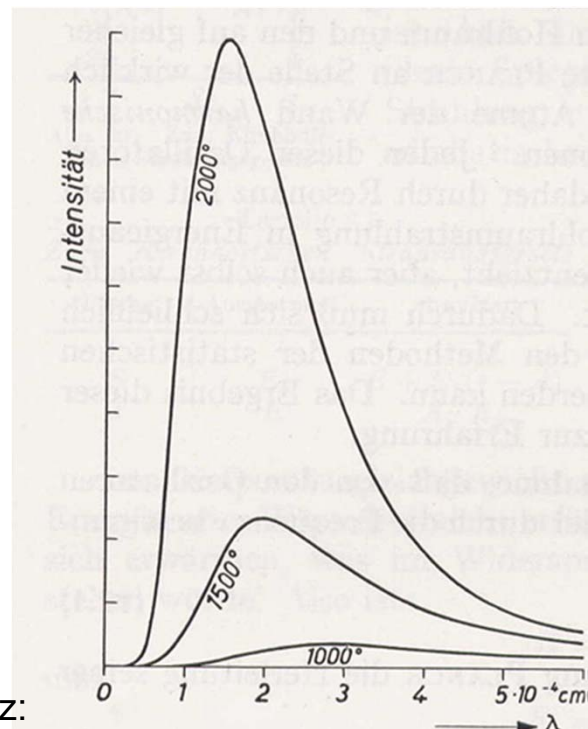
$$N(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

$$\lambda_{\max}(\text{cm}) \approx 0.29/T(\text{K})$$

(Wiensches Verschiebungsgesetz)

Wiensches Strahlungsgesetz:  
Für kleine  $\lambda$  passend

Rayleigh-Jeans Strahlungsgesetz:  
Für grosse  $\lambda$  geeignet



Wichtige Beziehungen und Zahlenwerte:

$$E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda$$

$$E(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm})$$

$$E(550 \text{ nm, grün}) \approx 2.2 \text{ eV}$$

$$\text{Sichtbares Licht: } 400 \text{ nm} - 800 \text{ nm: } E \approx 3.1 \text{ eV} - 1.5 \text{ eV}$$

$$\text{Wellenzahl (Wellenanzahl pro cm): } \nu(\text{cm}^{-1}) = 10^7/\lambda(\text{nm})$$

## Infrarotstrahler:

|              |                         |                               |                 |
|--------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Nahes IR     | 0.8 - 2.5 $\mu\text{m}$ | 12800 - 4000 $\text{cm}^{-1}$ | 1.5 eV – 0.5 eV |
| Mittleres IR | 2.5 - 50 $\mu\text{m}$  | 4000 - 200 $\text{cm}^{-1}$   | 0.5 eV – 25 meV |
| Fernes IR    | 50 - 1000 $\mu\text{m}$ | 200 - 10 $\text{cm}^{-1}$     | 25 meV – 1 meV  |

### Nernststrahler (Nernstlampe, Nernststift):

Ein Heizfaden aus Seltene Erd Oxiden ( $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:Er}_2\text{O}_3$  (90:7:3)) wird durch Stromdurchgang geheizt (muss nicht im Vakuum sein). Ist ein Sauerstoffionenleiter, muss daher an Luft betrieben werden.

Benötigt ein zusätzliches Heizfilament zum Vorwärmen wegen negativem Temperaturkoeffizienten.

Heiztemperatur: 1600 °C

Liefert ein Spektrum zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$



### Globar Quelle (glow bar):

SiC Stab (etwa 5 mm Ø, 50 mm lang) wird elektrisch geheizt auf 1500 K. Ist unter 5  $\mu\text{m}$

besser als Nernststift. Benötigt Wasserkühlung.

Heute hauptsächlich für IR Spektroskopie verwendet



Ionenkristalle haben im Infrarotbereich hohe Absorption (optische Phononenanregung), und daher auch hohe Emission

Auch **Glühdrähte** aus NiCr, Rhodium oder Wolfram bei etwa 1100 K können verwendet werden. Bei Metallen nimmt aber die Absorption (Emission) mit zunehmender Wellenlänge ab.

Anwendung: Heizung, Schwingungsspektroskopie, Fernbedienung, Nachtsichtgeräte, Thermographie,

## Ultraviolettstrahler

Man unterscheidet vier UV-Wellenlängenbereiche:

UVA : 400 – 315 nm (3.1 – 3.9 eV)

UVB: 315 – 280 nm (3.9 – 4.4 eV)

UVC: 280 – 200 nm (4.4 – 6.2 eV)

VUV: 200 – 10 nm (6.2 – 124 eV) (Vakuum UV)

(VUV wird durch Sauerstoffanregung absorbiert in Luft)

Gasentladungslampen mit UV Anteil::

Quecksilberdampflampen, Wasserstofflampen, Halogenlampen  
Xenonlampen, Metaldampflampen (Na)

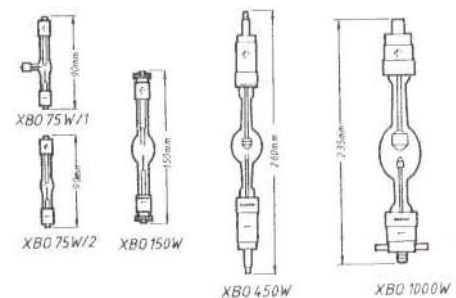
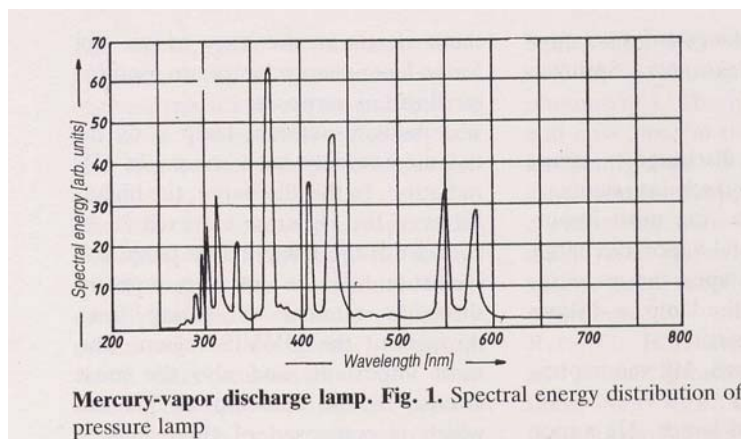
Bei niedrigen Drücken → Linienspektren

Bei hohen Drücken → Linienverbreiterung, diskontinuierliches Spektrum

z.B. Niederdruck-Hg-Dampflampe: 0.01 – 1 Torr

Mitteldruck-Hg-Dampflampe: 100 Torr – 20 atm

Hochdruck-Hg-Dampflampe: 30 atm – 100 atm



Xenon lamp. Fig. 2. Examples of xenon short-arc lamps

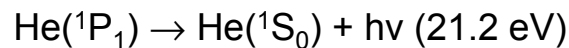
Für UV Lampen müssen Quarzgläser verwendet werden, wegen der guten Transmission bis zu 180 nm (Suprasil). Normales Glas (z.B. BK7) absorbiert unterhalb 350 nm.

Anwendungen: Lithographie, Spektroskopie, Desinfektion, Analytik, Aushärtung, Solarium, Bleichung

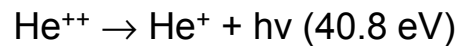
## Helium-Entladungslampen

(für Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS))

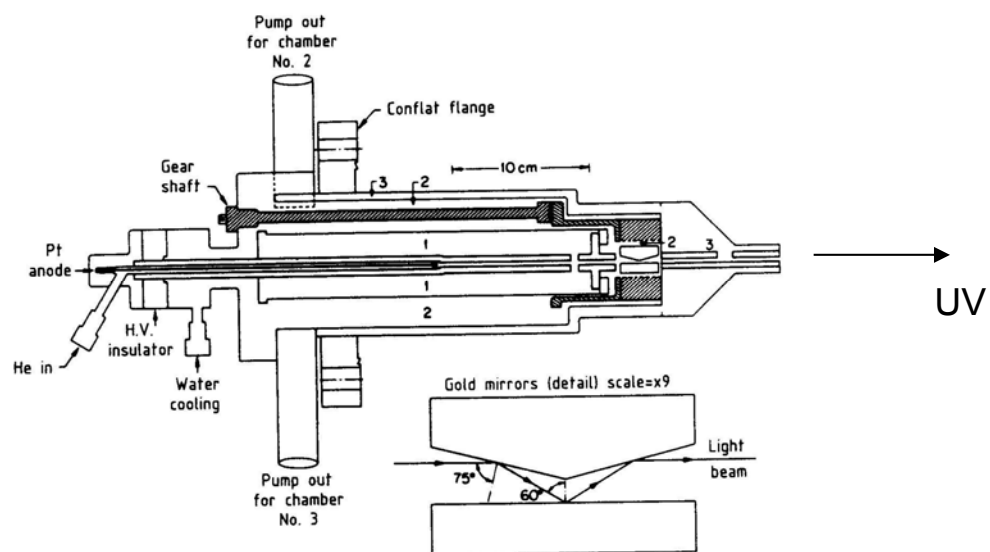
He I Strahlung: bei etwa 1 Torr wird Strahlung mit 21.2 eV ( $\lambda=58.5$  nm) emittiert



He II Strahlung: bei etwa  $10^{-3}$  Torr und höherem Entladungsstrom wird Strahlung mit 40.8 eV ( $\lambda=30.4$  nm) emittiert



Nur im Vakuum und ohne Fenster möglich. Strahl wird über eine differentiell gepumpte Kapillare ausgekoppelt.



UV-Licht ist nicht polarisiert. Da es oft polarisiert benötigt wird, kann durch Reflexion an Goldoberflächen Polarisation erreicht werden (80 %).  
Polarisationsebene kann gedreht werden. Geringe Halbwertsbreite von einigen meV.

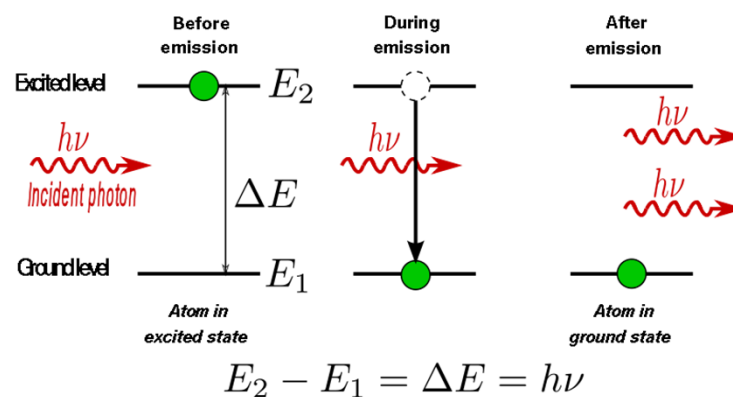
## Laserstrahlung

Normale Lichtemission liefert nicht-kohärente Strahlung.

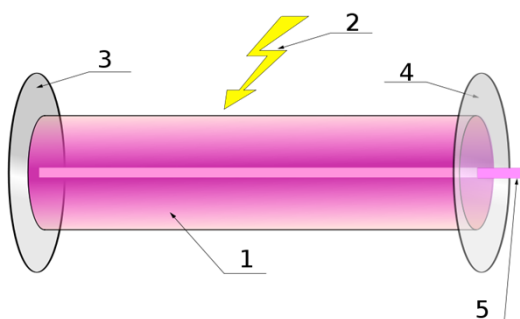
Im Laser (light **a**mplification by **s**timulated **e**mission of **r**adiation) wird (zeitliche und räumliche) kohärente Strahlung erzeugt.

Kohärente Strahlung: Monochromatisch, polarisiert, parallel, phasenstabil

Erzeugung: Durch stimulierte Emission



Anregung der Atome in einem Lasermaterial (HeNe, CO<sub>2</sub>, Ar, Excimer (ArF), Rubin, Nd-YAG, Ti-Saphir, Farbstoff, Halbleiter (GaAs),...) mit Licht oder elektrisch zur Erreichung von Inversionspopulation. und Verstärkung in einem optischen Resonator



- 1: Verstärkermedium
- 2: Pumplicht
- 3: Resonatorspiegel
- 4: Auskoppelspiegel
- 5: Laserstrahl

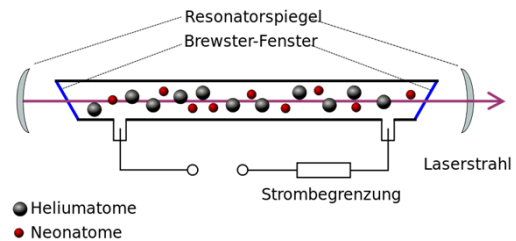
Typische Laser:

Gaslaser:

HeNe: rot (632 nm), infrarot (1152 nm)

Ar-Ionen: grün (514 nm)

CO<sub>2</sub>-Laser: Infrarot (10,6 μm)



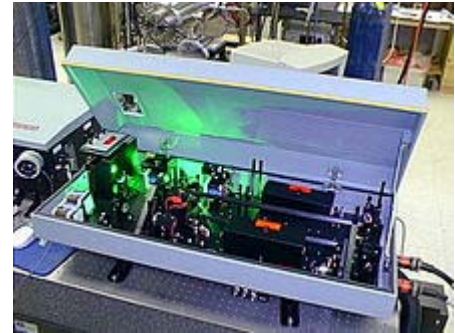
Festkörperlaser:

Nd:YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) Laser:

1064 nm (infrarot)

Ti:Saphir Laser: Durchstimmbarer Laser

(670 nm – 1070 nm)



Farbstofflaser:

z.B. Rhodamin 6G

Durchstimmbar von UV bis IR mit geeigneten Farbstoffen

Halbleiterlaser (Laserdiode):

z.B. GaAs-Laser: 886 nm (infrarot, optische Kommunikation)

GaAlAs: 785 nm, (CD Lesegerät)

AlGaInP: 670 nm (laser pointer, DVD)

InGaN: 405 nm (Blue ray disc)



Es gibt kontinuierliche und gepulste Laser  
Pulslängen bis Femtosekunden.

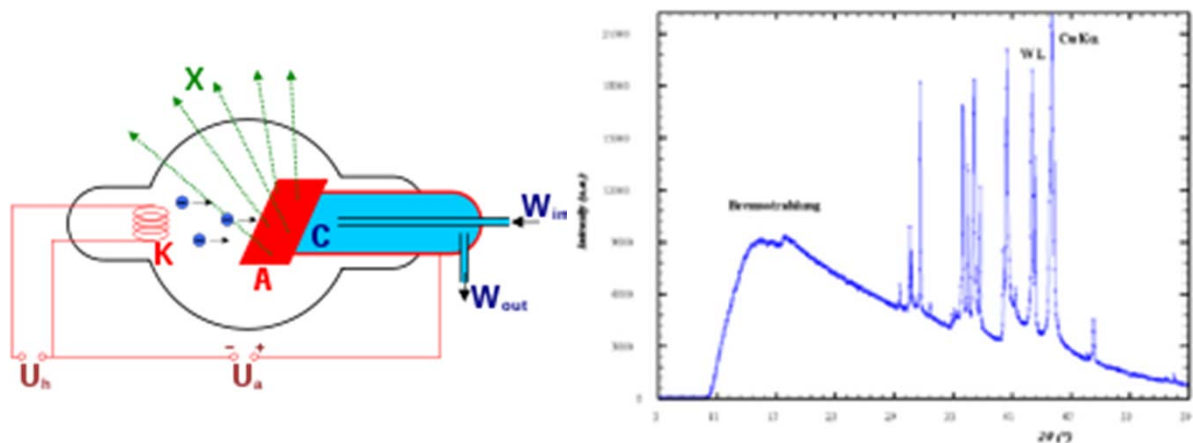
Anwendungen in: Chirurgie, Schweißen, Spektroskopie, Printer, CD, DVD,...

Leistungen: Von mW (laser pointer) bis 100 kW (Militärwaffen)



## Röntgenquellen:

Röntgenstrahlen werden durch Auftreffen hochenergetischer Elektronen auf eine Metallanode (Antikathode) erzeugt. Einerseits wird durch Abbremsen der Elektronen ein Strahlungskontinuum erzeugt und andererseits durch Elektronenanregung ein charakteristisches Linienspektrum



Typische Beschleunigungsspannungen sind einige 10 kV.

Typische Kathodenmaterialien:  
Au, W, Cu, Cr, Mg, Al

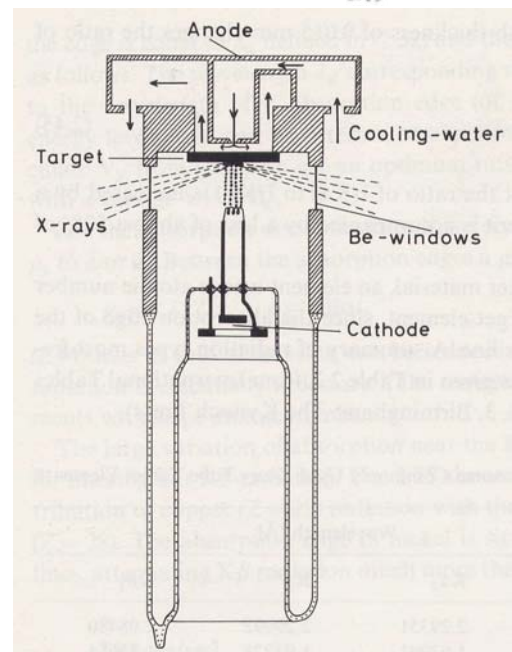
Kühlung der Kathode notwendig  
Austrittsfenster aus Be oder Al Folie

### K<sub>α</sub>-Energien und Halbwertsbreiten:

Mg-K $_{\alpha}$ : E=1253.6 eV,  $\Delta E=0.7$  eV

Al-K $_{\alpha}$ : E=1486.6 eV,  $\Delta E=0.9$  eV

Cr-K<sub>α</sub>: E=5417.0 eV, ΔE=2.1 eV



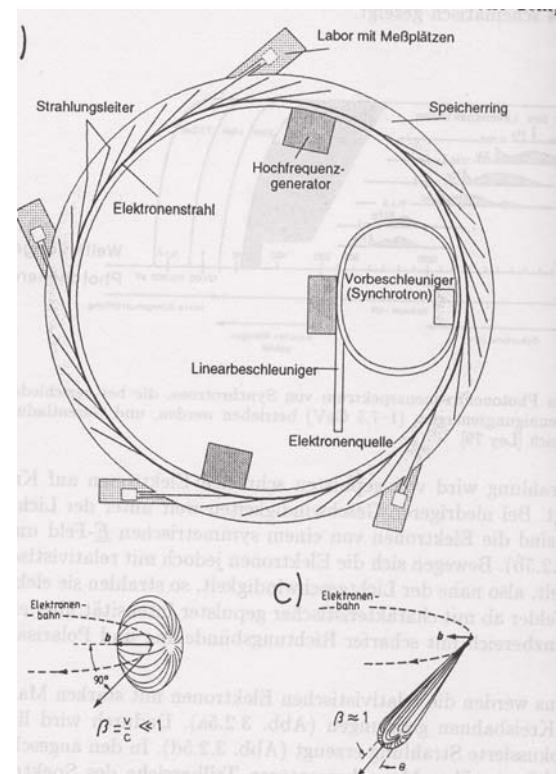
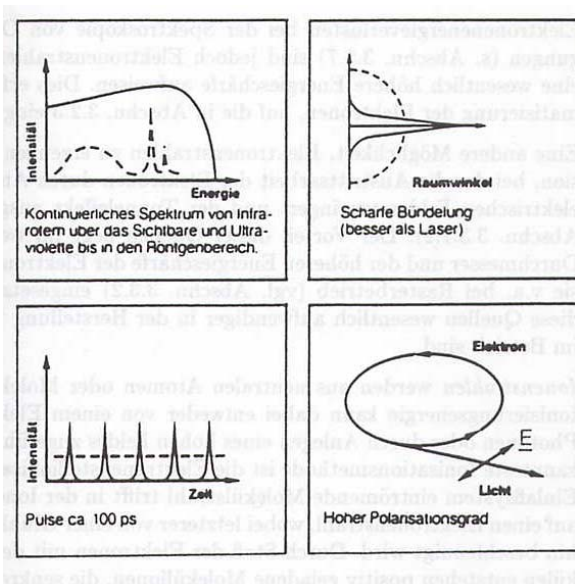
Anwendungen: Medizin (CT), Materialphysik, Kristallanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), XPS,...

## Synchrotronstrahlung

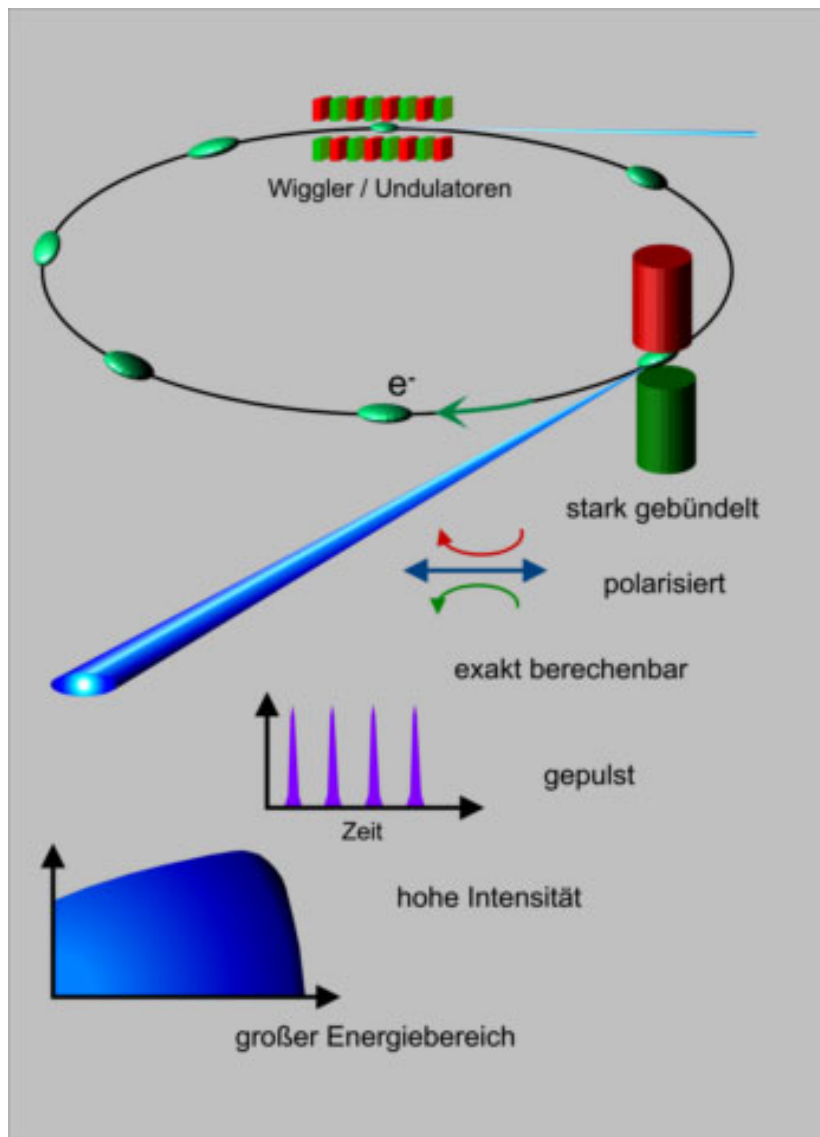
Werden hochenergetische Elektronen mit starken Magneten auf eine Kreisbahn gelenkt, liefern sie elektromagnetische Strahlung über einen weiten Wellenlängenbereich. Elektronen haben nahezu Lichtgeschwindigkeit.

Synchrotronstrahlen haben spezielle Eigenschaften:

Hohe Intensität, weiter Frequenzbereich,  
stark tangential kollimiert,  
linear polarisiert, hohe Brillanz, gepulst,



Das Synchrotron besteht aus einer Elektronenquelle (Glühkathode), einem Linearbeschleuniger, dem eigentlichen Synchrotron (Beschleuniger) und dem Speicherring (einige 100 m Umfang). Alles befindet sich unter Ultrahochvakuum. Im Ring laufen Elektronenpakete, daher Strahlungspulse. Lebensdauer der Pakete: einige Tage.

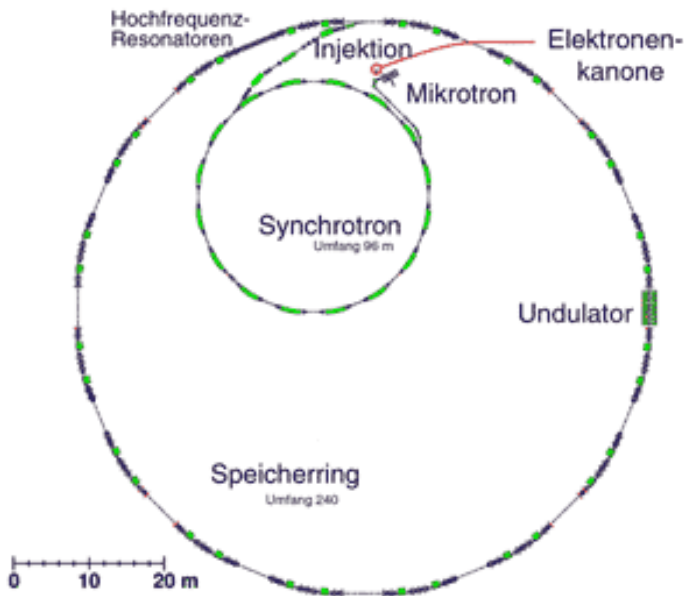


Synchrotrone der 3. Generation verwenden auch Wiggler und Undulatoren: Der Elektronenstrahl wird durch viele alternierende Magnete zur Abstrahlung veranlasst. Ergibt sehr intensive und brillante Strahlung.

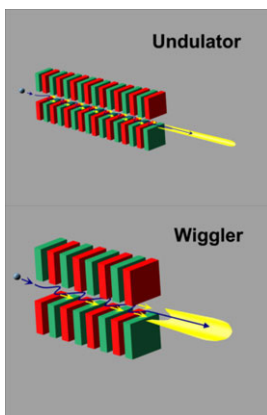
(Einige bekannte) Synchrotronstandorte:

Berlin (BESSI), Hamburg (DESY, HERA), Triest (ELETTRA), Lund (MAX-LAB), Japan (PHOTON FACTORY), Grenoble (ESRF), Stanford (SSRL), Villingen (SLS)

## Synchrotron BESSY II in Berlin-Adlershof, seit 1998

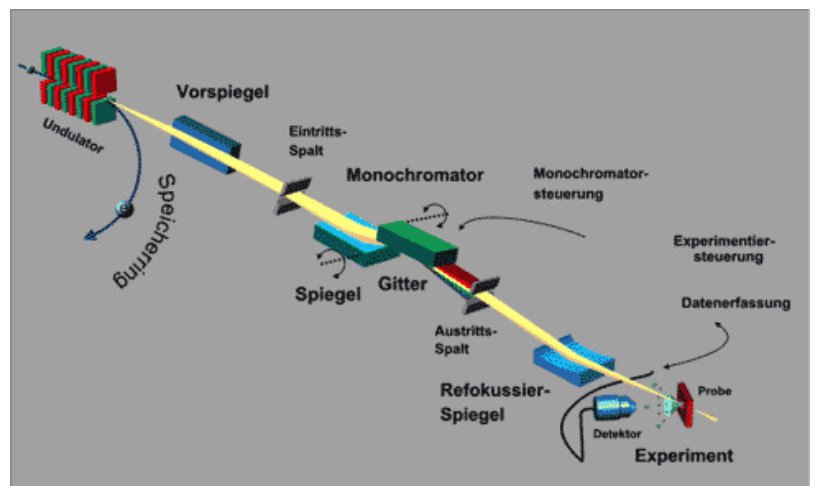


Quelle: W-filament  
Anode: 100 kV  
weitere Beschleunigung  
im Mikrotron auf: 50 MeV  
dann ins Synchrotron:  
Beschleunigung auf 1.7 GeV  
dann in den Speicherring  
Elektronenpulse: 10 Hz, 0.4 A  
nahe Lichtgeschwindigkeit

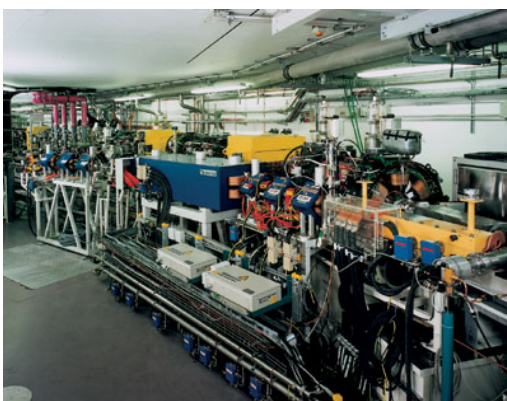


Undulator und Wiggler liefern  
besonders hohe Brillanz

Typische beam-line:



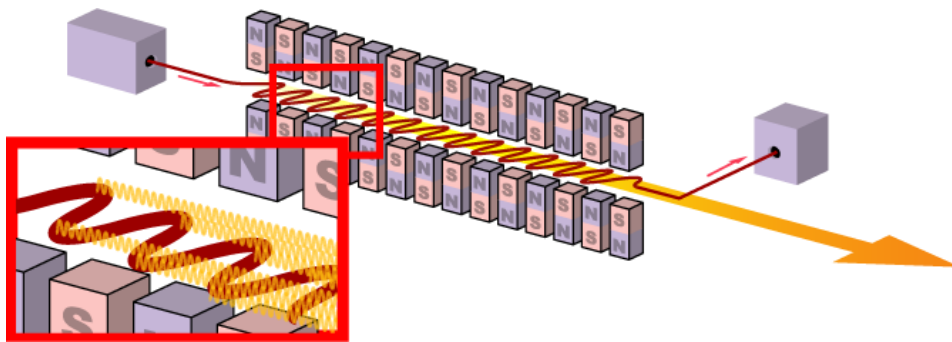
Blick in den Speicherring



Röhre: 4x8 cm, 240 m lang  
 $p = 10^{-10}$  mbar

## Freie-Elektronen Laser (FEL)

In einem Synchrotron wird ein langer Undulator so gebaut, dass die Wellenlänge der erzeugten Strahlung einem Vielfachen des Abstands der Magnete entspricht. Dadurch kommt es zu konstruktiver Interferenz. Durch die phasenrichtige Emission kommt es zur Addition der Amplituden, nicht der Intensitäten. Es entsteht kohärente Strahlung hoher Brillanz. Durchstimmbare durch Änderung der Elektronenenergie und Magnetfelder.



Damit kann auch kohärente Röntgenstrahlung erzeugt werden:  
X-FEL

Wird zur Zeit in Hamburg gebaut. Inbetriebnahme: 2015

3.4 km langer Undulator, Supraleitende Magnete,  
Röntgenlaserlicht von 0.05 – 6 nm, Femtosekundenpulse, 27kHz

Kosten: >1 Milliarde Euro, Beteiligung von 14 Ländern

Deutschland: 54 %, Russland: 23 %, Österreich: no

Anwendungen: Struktur von Biomolekülen, Ultraschnelle Reaktionen,  
Untersuchung extremer zustände (Temperatur, Druck)

## Elektronenquellen:

### a) Thermische Emission:

Elektrone sind in einem Metall an die Ionenrümpfe gebunden. Zum Abtrennen von Elektronen muss die Austrittsarbeit  $\Phi$  überwunden werden. Diese beträgt bei Metallen etwa 1-5 eV. Da die kinetische Energie der Elektronen im Bereich von  $kT$  ist, muss das Metall geheizt werden (2000K – 3000K). Zum Absaugen und Beschleunigen wird an den Emitter eine negative Spannung angelegt (Glühkathode). (Potentialdiagramm!)

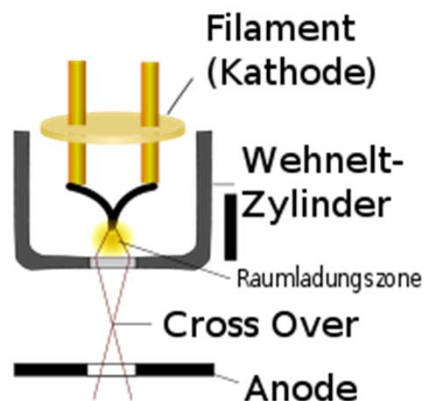
Das Richardson-Dushman Gesetz beschreibt die maximale Emissionsstromdichte:

$$j = BT^2 \exp(-\Phi / kT)$$

Austrittsarbeiten:

Wolfram: 4.5 eV, Molybdän: 4.1 eV, Cäsium: 1.8 eV, Thorium: 3.35 eV

Typische Glühkathoden: Wolfram, thoriertes Iridium, Lanthanborid ( $\text{LaB}_6$ ), Bariumoxid



Der Wehneltzylinder dient zur Fokussierung und Intensitätssteuerung des Elektronenstrahls. Der Elektronenstrahl tritt durch ein Loch in der Anode aus.

Typische Strahlströme: nA - mA



## b) Feldemission:

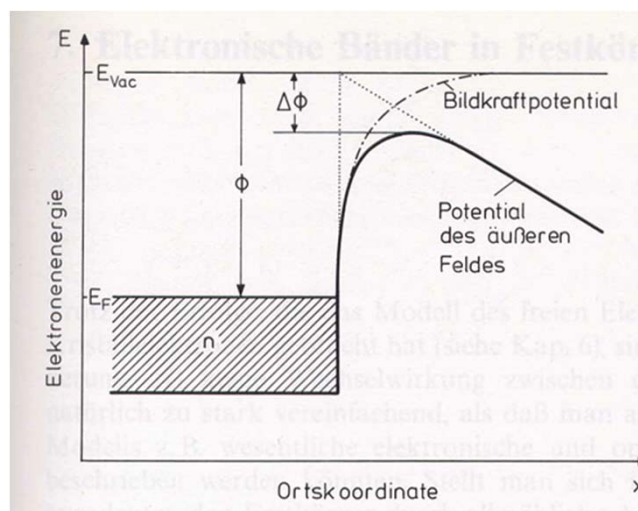
Wird die angelegte Spannung sehr groß, und auf Grund einer Kathode in Form einer feinen Spitze eine hohe lokale Feldstärke, (etwa  $1\text{V}/\text{\AA}$ ) kann auch ohne Heizen Elektronenemission beobachtet werden (Verbiegung des Potentials, Tunneleffekt durch die Potentialbarriere).

Die Emissionsstromdichte wird durch die Fowler-Nordheim Gleichung beschrieben:

$$j = \frac{AU^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-B\Phi^{3/2}}{U}\right)$$

A, B: Konstanten, U: angelegte Spannung

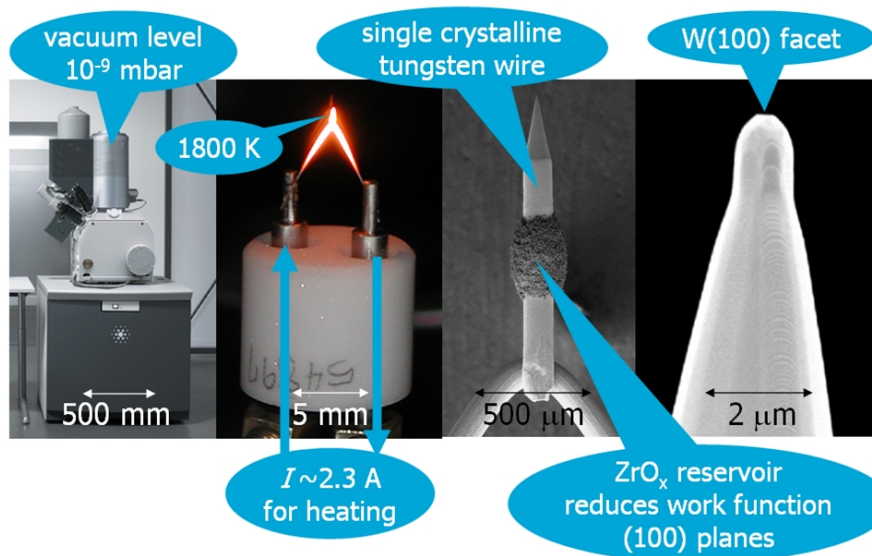
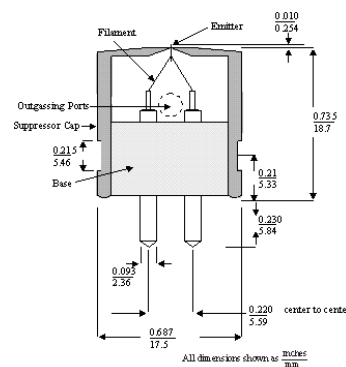
Vorteile: geringes Ausgasen, punktförmige Quelle



Anwendung: Rasterelektronenmikroskop (SEM) und TEM, Feldemissionsmikroskop (FEM)

### c) Schottky Emitter:

Kombination aus den beiden, z.B. ZrO überzogene W-Spitze bei 1800 K und angelegtem Feld, heutzutage in hochwertigen Geräten verwendet



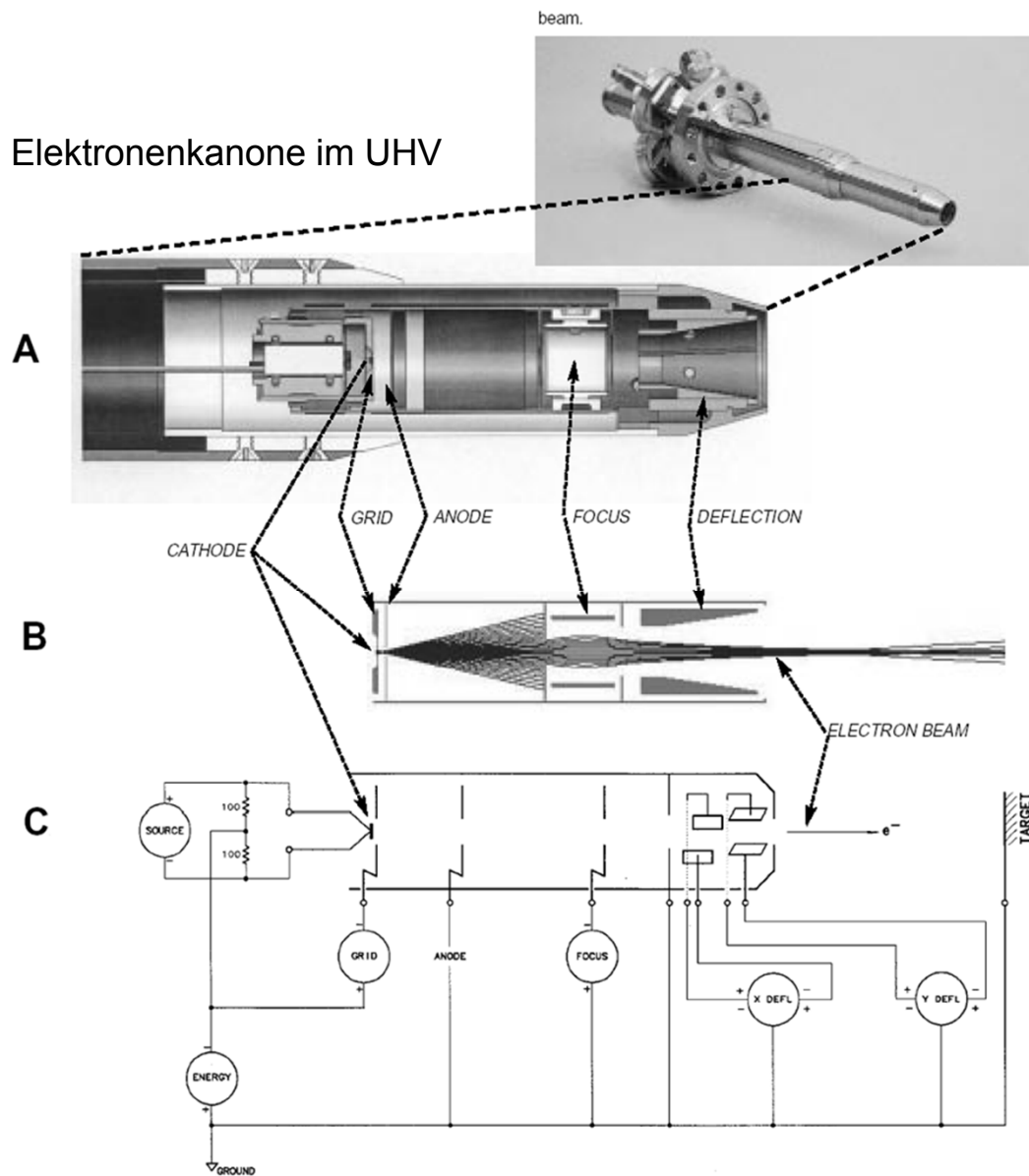
### d) Photoemission

Durch photoelektrischen Effekt, Anwendung in Photozellen und Photomultipliern



## Aufbau einer Elektronenkanone:

### Elektronenkanone im UHV



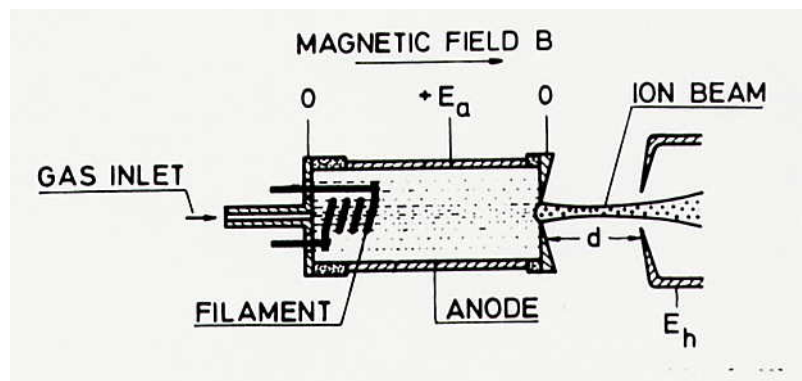
### Elektronenkanone im Farbfernseher (ehemals)



## Ionenquellen:

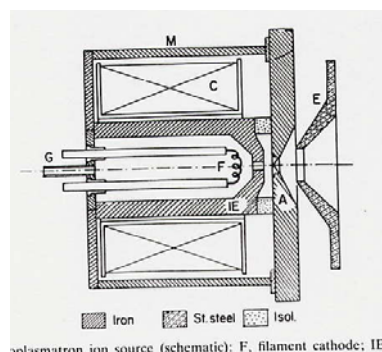
### a) Elektronenstoßionenquellen

Gas­moleküle werden in einer Glühkathoden-Anoden Anordnung ionisiert und mittels einer Absaugspannung extrahiert (Extractor-Ionenquelle). Die Ionendichten sind so gering dass noch kein Plasma entsteht.



### b) Plasma Ionenquelle

Hier wird ein Niederspannungsbogen zwischen heißem Filament und Anode gezündet (hoher Gasdruck). Der Bogen wird sowohl magnetisch, wie auch geometrisch eingeschlossen (Duo Plasmatron). Hohe Ionenströme möglich (20 A), Absaugung durch Extraktorelektrode.



Durch Elektronenstoß erzeugte Ionen sind immer positiv. Ionenstrom durch Child-Langmuir Gleichung gegeben:  $I^+ \sim U^{3/2}$

Plasmaionenquellen auch ohne Glühkathode möglich: Kalte

Gasentladung: Penning Entladung

### c) Hochfrequenz Plasma Ionenquelle:

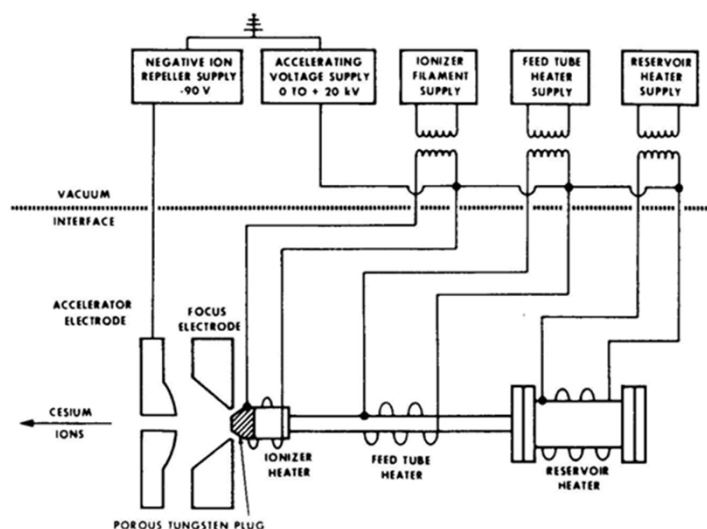
Hier wird ein Hochfrequenzplasma (Radiowellen: 100 MHz, Mikrowellen: GHz) kapazitiv eingekoppelt: Elektronen werden in Schwingungen versetzt und ionisieren die Gasmoleküle ( $10^{-4}$  Torr). Positive Ionen werden mit Extraktorelektrode abgesaugt.

### d) Oberflächenionenquellen

Hauptsächlich zur Erzeugung von Alkali Ionen: K, Na, Cs. z.B. Cäsium wird in einem Reservoir aufgeheizt. Der Cs Dampf diffundiert durch einen porösen Wolframstopfen, von wo Cs verdampft. Ein Großteil der Teilchen ist ionisiert. Der Grund dafür ist dass die Ionisierungsenergie  $E_i$  (3.9 eV) kleiner ist als die Austrittsarbeit  $\phi$  von Wolfram (4.5 eV). Dafür muss aber die Temperatur hoch sein (1000 K) damit im Gleichgewicht wenig Cs auf der Oberfläche ist. Bei niedrigeren Temperaturen ist viel Cs auf der Oberfläche, die Austrittsarbeit von Cs ist aber nur 1.9 eV, daher keine Ionenproduktion.

Ionenstrom durch Saha-Langmuir Gleichung beschrieben:

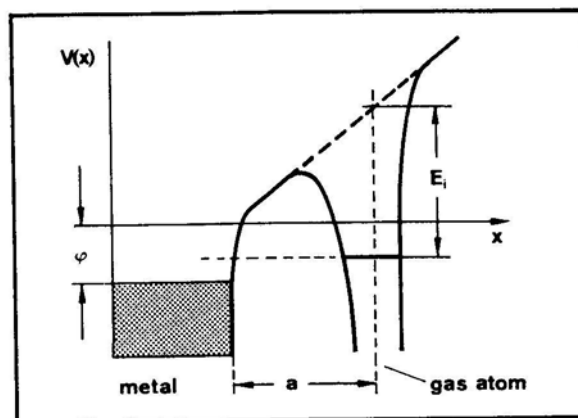
$$I^+ = \nu / (1 - 2 \exp(E_i - \phi) / kT)$$



Auf ähnliche Weise kann man auch negative Ionen erzeugen, z.B. Halogene. Anstelle der Ionisierungsenergie wird die Elektronenaffinität eingesetzt. Elemente mit hoher Elektronenaffinität auf Substraten mit geringer Austrittsarbeit werden mit großer Wahrscheinlichkeit negativ geladen verdampfen.

#### e) Feldionenquellen:

Hier werden meist Edelgasatome vor einer feinen Metallspitze auf positiver Hochspannung (Radius: 100 nm) durch die hohe lokale Feldstärke ionisiert und abgestoßen. Grund: quantenmechanischer Tunneleffekt



Vorteile: Praktisch punktförmige Quelle, geringe Energieunschärfe: 1eV  
Nachteil: geringer Ionenstrom

Flüssigmetallionenquelle (liquid metal ion source, LMIS)

Hier werden feine W-Spitzen mit einem leicht schmelzenden Metall, meist Gallium (30 °C), Indium (156 °C), Gold (1063 °C) überzogen bzw. eine feine Kapillare verwendet.



## Atom- und Molekülstrahlen

### a) Effusiver Strahl (Knudsenstrahl)

Einfachste Methode zur Strahlerzeugung. Aus einer Knudsenzelle (Gefäß auf bestimmter Temperatur und kleiner Öffnung) tritt Gas aus. Gasdruck muss so klein sein dass Molekularströmung vorliegt. Die Knudsenzahl  $K_n = \lambda/d$  soll  $\gg 1$  sein.  $d$ : Öffnungsdurchmesser,  $\lambda$ : mittlere freie Weglänge. Dann gilt:

Winkelverteilung: Kosinusverteilung,  $f(\Theta) = I_0 \cos\Theta$

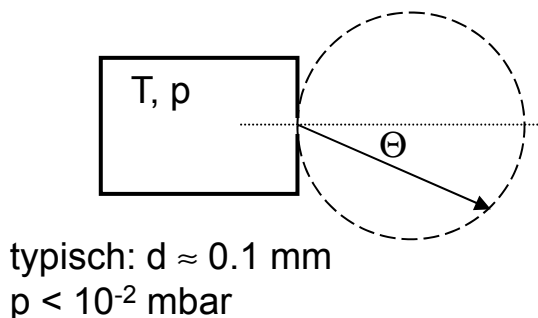
Geschwindigkeitsverteilung: Maxwellverteilung

$$f_{\text{Strahl}}(v) = c \cdot v^3 \cdot \exp(-mv^2 / 2kT)$$

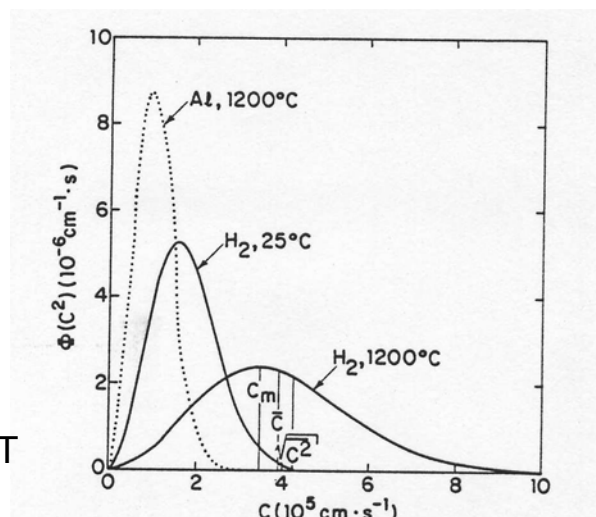
Achtung: M-Verteilung eines Strahles geht mit  $v^3$ , während M-Verteilung im isotropen Raum mit  $v^2$  geht.

Energieverteilung: Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$f_{\text{Strahl}}(E) = a \cdot E \cdot \exp(-E / kT)$$



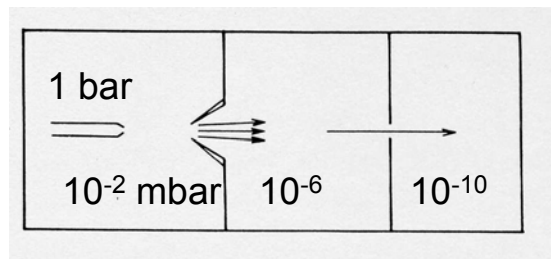
Mittlere Energie eines M-Strahls:  $2kT$   
vgl.:  $\langle E \rangle$  eines 3D Gases ist  $3/2 kT$



typische thermische Energie bei RT: 50 meV ( $2kT$ )

## b) Düsenstrahl (nozzle beam, jet beam)

Wenn Gas unter hohem Druck aus einer Düse ausströmt, kommt es zu einer adiabatischen Expansion. Dabei kühlt sich das Gas innerlich ab und es entsteht quasi ein monoenergetische Strahl (Gastemperatur nur wenige Kelvin). Wegen des hohen Drucks kommt es zu Turbulenzen beim Ausströmen. Daher ist eine speziell geformte Blende (Skimmer) in der ersten Stufe notwendig.



Bei der adiabatischen Expansion kommt es zu einer Überführung der ungeordneten thermischen Bewegung in gerichtete Translationsenergie. Die Enthalpie vor und nach der Expansion bleibt erhalten:  $H = H_0$

$$H_0 = E_{kin,0} + E_{rot,0} + pV$$

$$H = mv^2 / 2 + E_{rot} + 3kT_{\parallel} / 2$$

Die Geschwindigkeitsverteilung eines Düsenstrahls kann man als eine auf eine Strömungsgeschwindigkeit  $v_s$  aufgesetzte Maxwellverteilung mit geringer Temperatur  $T_{\parallel}$  beschreiben.

$$f_{Düsenstrahl}(v) = k \cdot v^3 \cdot \exp(-m(v - v_s)^2 / 2kT_{\parallel})$$

Die mittlere Energie eines DS ist  $5kT/2$  ( $T$ : Düsentemperatur). Falls es bei der Expansion zu Konversion von Rotationsenergie ( $kT$ ) in Translationsenergie kommt, kann  $\langle E \rangle$  bis  $7/2 kT$  ansteigen.

Es gibt verschiedene Charakterisierungsmöglichkeiten für die Monochromasie:

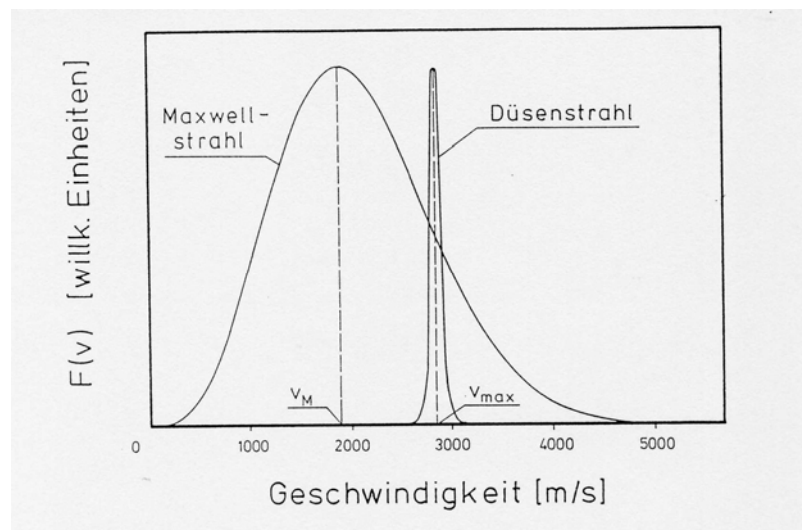
Geschwindigkeitsverhältnis  $S = v_s/u$  ( $u$ : wahrscheinlichste Geschwindigkeit)

Hydrodynamisches Verhältnis  $S_H = v_s/\Delta v_s$

Speed ratio  $SR = 0.132(\langle v \rangle^2 - \langle v^2 \rangle) / \langle v^2 \rangle^{1/2}$

Mach-Zahl  $M = v_s/c_s$  mit  $c_s = (\kappa kT_{||}/m)^{1/2}$  (Schallgeschwindigkeit)

Vergleich Maxwellstrahl mit Düsenstrahl bei 300 K:



Die Güte (Monochromasie) hängt vom Wert  $p \cdot d$  ab  
( $p$ : Düsendruck,  $d$ : Düsendurchmesser).

Technische Grenze wenn Gasfluss nicht mehr abgepumpt werden kann.  
D.h. eine Düsenstrahlapparatur benötigt starke Pumpen.

Anwendungen:

Streuexperimente (He-Streuung), Reaktionsuntersuchungen,  
Oberflächenphysik, Molekularstrahlepitaxie



## Lichtmonochromatoren und Analysatoren (optische Spektrometer)

Licht vom UV bis IR kann mittels Prismen oder Gittern monochromatisiert werden. Grund ist die wellenlängenabhängige Lichtbrechung oder Lichtbeugung (Dispersion).

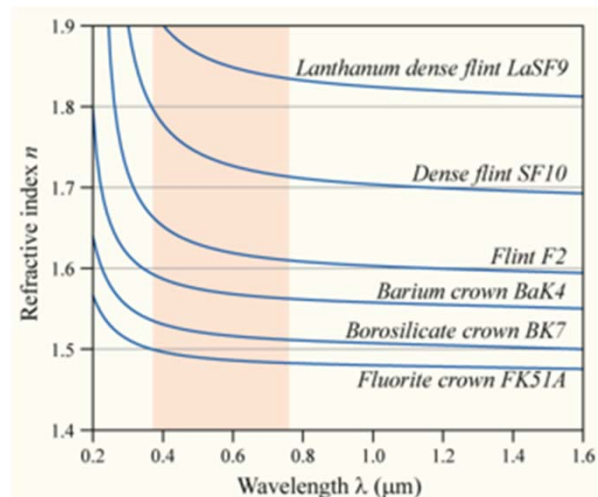
$$\delta(\lambda) \approx [n(\lambda) - 1]\alpha$$

$n$ : Brechzahl

$\lambda$ : Wellenlänge

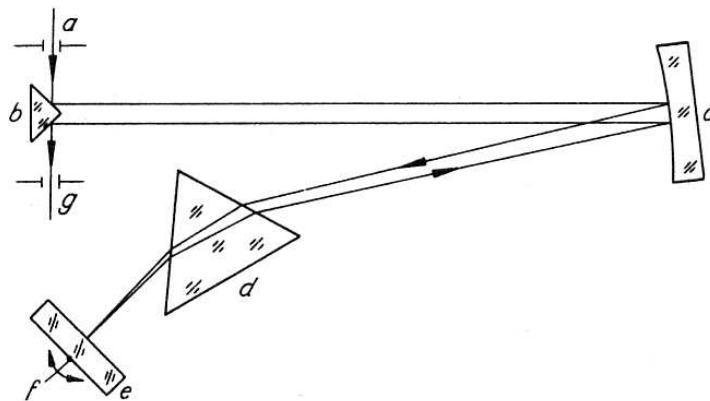
$\alpha$ : Prismenwinkel

$\delta$ : Ablenkwinkel



Es gibt verschiedene Anordnungen der Prismenspektrometer, z. B. Wadsworth, Littrow, etc.

Littrow Konfiguration:



Eintrittsspalt, Konkavspiegel (Parallelstrahl), Prisma, Spiegel, Konkavspiegel zur Fokussierung auf Austrittspalt  
Durch Drehen des Spiegels wird auf die Wellenlängen abgestimmt (tuning).

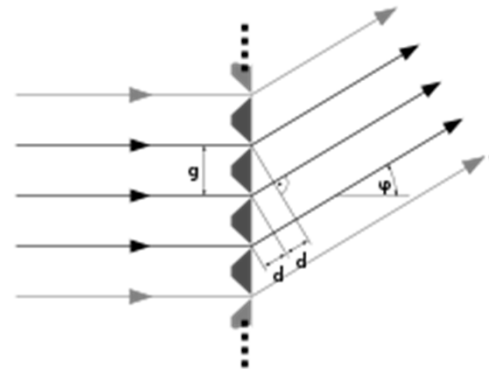
Anstelle eines Prismas kann ein Gitter verwendet werden.

Lichtbeugung von Wellenlängen abhängig. Konstruktive Interferenz nur in bestimmte Richtung.

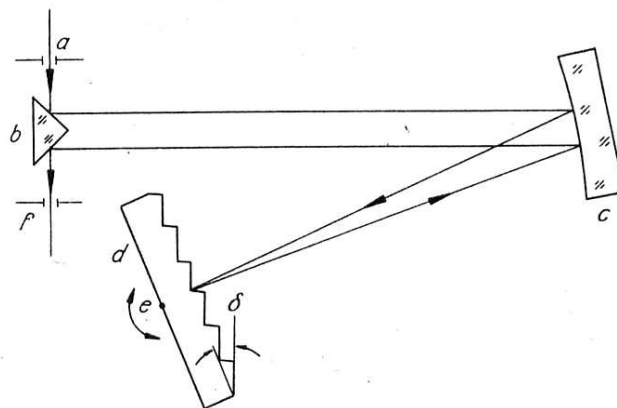
Laue Gleichung:

$$N\lambda = d \sin\varphi$$

Für „gute“ Beugung soll Gitterabstand in der Grössenordnung der Wellenlänge sein



Gittermonochromator in Ebert Aufstellung



Wichtig ist das Auflösungsvermögen  $R = \lambda/\Delta\lambda$

Prisma:  $R = b \cdot dn/d\lambda$  (b: Basislänge des Prismas,  $dn/d\lambda$ : Dispersion)

Gitter:  $R = n \cdot K$  (n: Beugungsordnung, K: Anzahl der Gitterlinien)

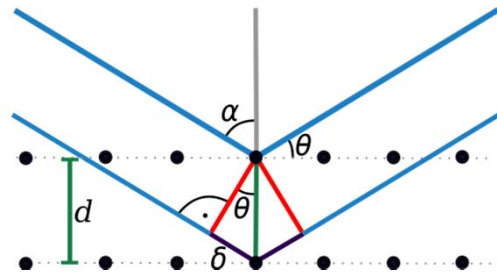
## Monochromatoren für Röntgenstrahlung

Es wird die Tatsache ausgenutzt, dass X-Strahlen mit einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  an einem Kristall mit Netzebenenabstand  $d$  nur unter einem bestimmten Glanzwinkel  $\theta$  reflektiert werden können.

Bragg Gleichung:

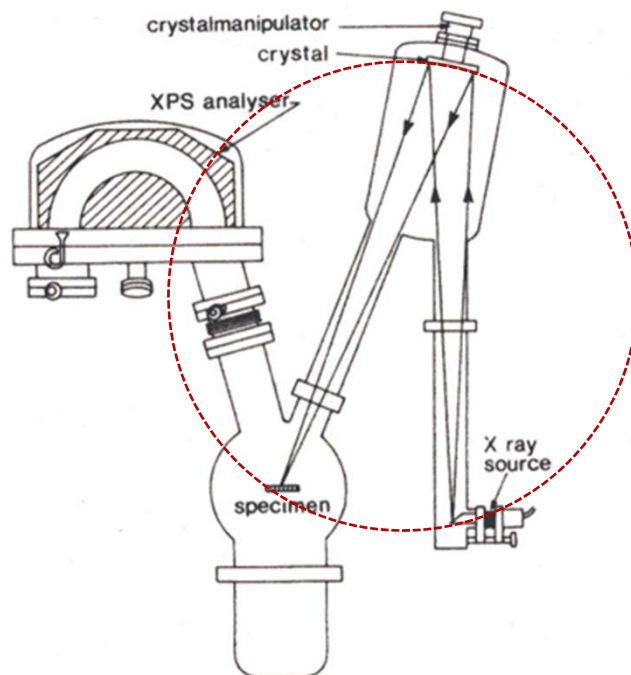
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Beachte den Unterschied zwischen Bragg und Laue Gleichung!



Monochromatisierung und Fokussierung mit der Paschen-Runge Anordnung.

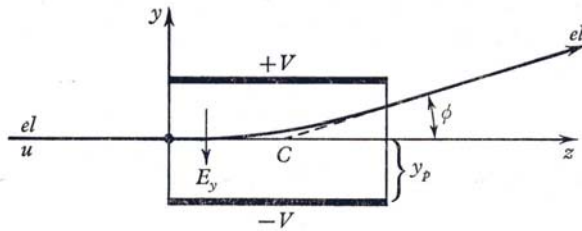
Konkaver Kristall und Eingangs- und Ausgangsschlitz liegen auf einem Kreis. (Rowlandkreis)



## Elektronenanalysator en (Monochromatoren)

Elektronen werden nach ihrer Energie im elektrischen Feld unterschiedlich abgelenkt. Man kann sie daher leicht monochromatisieren und analysieren.

Elektrostatische Ablenkung im Plattenkondensator:



Aus der Lösung der Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -e E_y$$

und der Elektronenenergie  $e V_{el} = m v_z^2 / 2$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

folgt für den Ablenkwinkel:

$$\tan \Phi = \frac{z V_p}{2 y_p V_{el}}$$

Eine einfache Anwendung ist der Plattenspiegelfeldanalysator

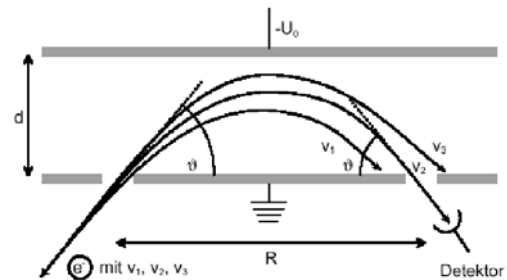
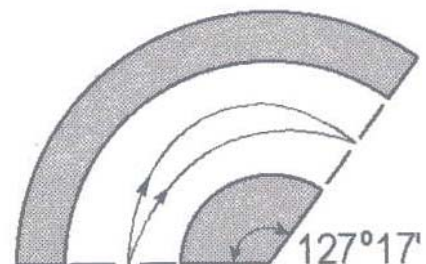


Abbildung 4: Plattenspiegelfeldanalysator

Um größere Transmission zu erzielen sollen die Elektronen auch fokussiert werden. D.h. Elektronen mit unterschiedlichen Eintrittswinkeln (aber gleicher Energie) sollen im Austrittspalt vereinigt werden. Dies trifft auf den Zylinderkondensator mit  $127^\circ$  Ablenkung zu.



Elektronenbahnen können leicht berechnet werden (Elektronenoptik). Hier als Beispiel warum der 127° Sektor verwendet wird:

Auf dem Sollkreis mit Radius  $r_0$  herrsche die Feldstärke  $E_0$ . Für Elektronen auf dieser Bahn gilt:

$$mr_0\omega_0^2 = eE_0$$

Für Elektronen die nicht exakt auf der Bahn sind gilt die Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = mr\omega^2 - eE$$

Das lokale Feld  $E(r)$  am Ort  $r = r_0 + \Delta r$  ist  $E_0(r_0/r)$ .

Es gilt näherungsweise:

$$E = E_0 \left( 1 - \frac{\Delta r}{r_0} \right)$$

Weiters gilt wegen der Drehimpulserhaltung:  $mr^2\omega = mr_0^2\omega_0$

Daraus folgt schließlich:  $\frac{d^2(\Delta r)}{dt^2} + 2\omega_0^2 \Delta r = 0$

Dies ist die Differentialgleichung einer einfachen harmonischen Schwingung, mit der Lösung:

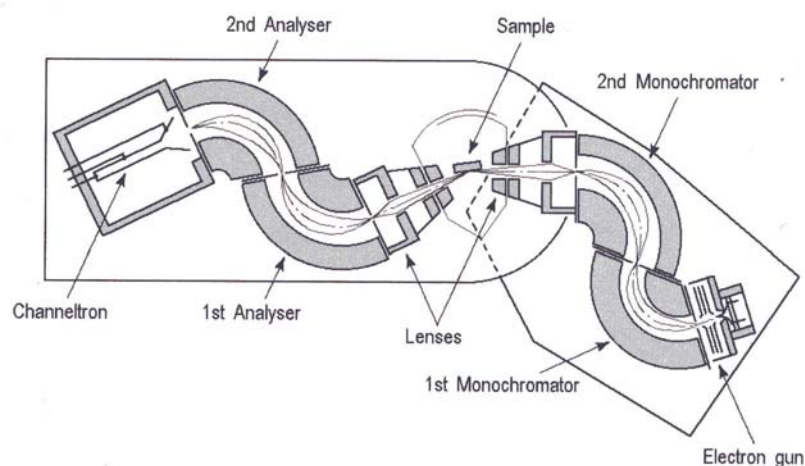
$$\Delta r = C \sin\{\omega_0 \sqrt{2}(t - t_0)\}$$

Die Kreisfrequenz dieser Schwingung ist  $\omega_0\sqrt{2}$ , (Schwingung um den Sollkreis). Der Nulldurchgang ist bei  $\omega t = \pi = \omega_0\sqrt{2} t$ .

D.h. nach dem Drehwinkel  $\alpha = \omega_0 t = \pi/\sqrt{2}$  ist das Elektron wieder auf dem Sollkreis:  $\alpha = \pi/\sqrt{2} = 127^\circ 17'$ .

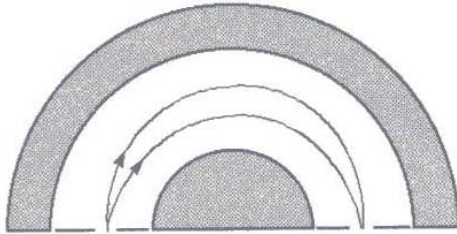
Der 127° Analysator wird für hochauflösende Spektroskopie verwendet:

HREELS  
(Ibach-type)



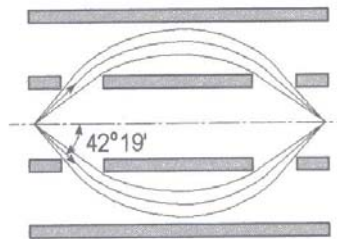
Ein 127°-Zylinderkondensator fokussiert nur in einer Ebene. Hingegen ist ein Kugelkondensator (2 konzentrische Halbkugeln) doppelfokussierend. Hier nimmt die Feldstärke mit  $1/r^2$  ab.

Analoge Berechnungen führen auf Fokussierung nach 180°.



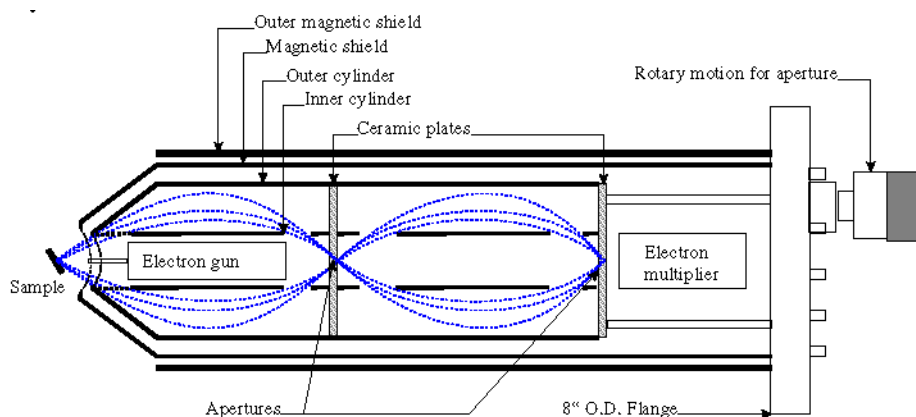
Oft eingesetzt bei UPS und XPS  
gute Transmission

Eine weitere wichtige Anordnung ist der Zylinderspiegelanalysator (cylindrical mirror analyser, CMA). Er besteht aus 2 coaxialen Zylindern mit unterschiedlichem Potential und Eintritts- und Austrittsschlitten im inneren Zylinder. Auch hier werden wieder nur Elektronen mit bestimmter Energie den Weg vom Eingang zum Ausgang finden.



Diese Anordnung ist ebenso doppelfokussierend wenn der Eintrittswinkel etwa 42° ist. Wird häufig für AES eingesetzt (mit integral gun).

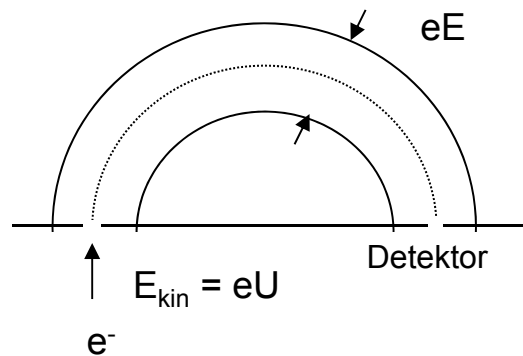
Gute Transmission aber nicht so gute Auflösung. Kann verbessert werden durch 2 serielle Spiegelanordnungen (Doppel CMA).



Allgemein:

**Der elektrische Sektor ist ein Energieanalysator** (gilt auch für Ionen):

$$\frac{mv^2}{r} = eE$$

$$r = mv^2 / (eE) = 2E_{kin} / (eE)$$


### Ablenkung von Elektronen (Ionen) im Magnetfeld

Ablenkung wird durch Lorentzkraft hervorgerufen:  $\vec{F} = e(\vec{B} \times \vec{v})$

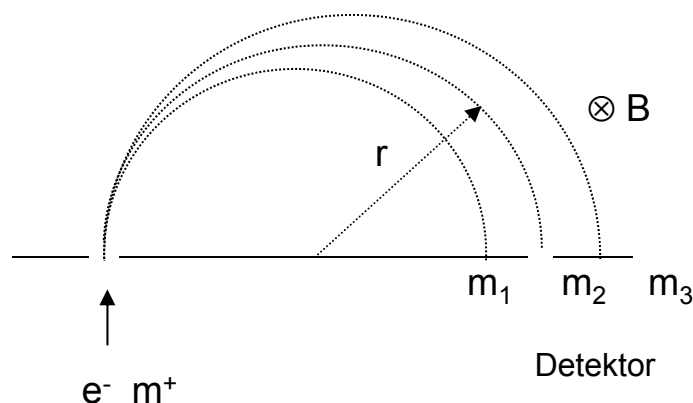
Bewegungsgleichung:

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = e(\vec{B} \times \vec{v})$$

Wenn  $\vec{B}$  normal auf  $\vec{v}$ :  $F = m r \omega^2 = mv^2/r = eBv$

Elektronenkreisbahn im B-Feld:  $r = \frac{mv}{eB} = \frac{\sqrt{2eU}}{eB} \sqrt{m}$

Ablenkradius ist proportional zu  $\sqrt{m}$  (Impulsselektion oder Massenselektion)

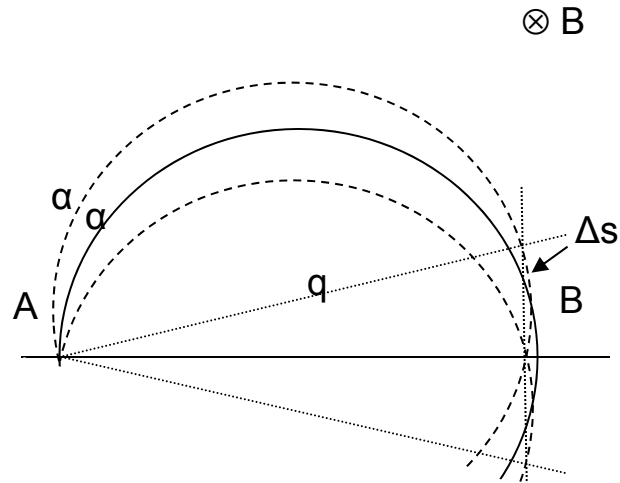


$$eU = mv^2/2$$

$$v = \sqrt{(2eU/m)}$$

**Der magnetische Sektor ist ein Massenanalysator**  
(und Energieanalysator)

Fokussierung im Magnetfeld:



Strahlen die mit  $\pm\alpha$  eintreten schneiden am gleichen Punkt auf der Strecke AB aber etwas (um  $\Delta s$ ) nach links verschoben.

$$\Delta s = 2r - q; \quad q/2r = \cos\alpha; \quad \Delta s = 2r(1 - \cos\alpha) \approx 2r(1 - (1 - \alpha^2/2 + \dots)) \approx r\alpha^2$$

D.h. Fokussierungsbereich  $\Delta s \propto \alpha^2$ , also sehr klein da  $\alpha$  i.a. klein

→ Richtungsfokussierung 1. Ordnung (nicht scharf, nur Einschnürung)

→ nach  $180^\circ$

→ wenn scharfe Fokussierung: Fokussierung 2. Ordnung

(Fokussierung 2. Ordnung mit inhomogenem Magnetfeld möglich)

Erzeugung eines Parallelstrahlbündels von divergentem Strahl nach  $90^\circ$  im Magnetfeld

vgl. im elektrischen Sektor nach  $127^\circ 17' / 2 = 63^\circ 38'$

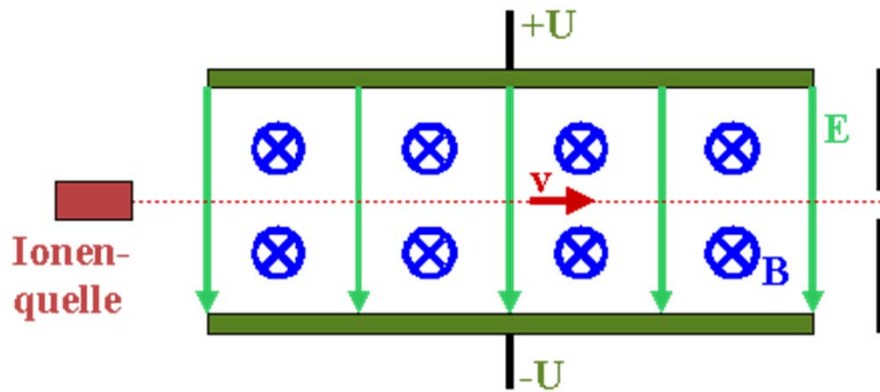
Gilt natürlich auch umgekehrt für Fokussierung von Parallelstrahlen



Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld

### Das Wien-Filter

(Energie und Massenfilter, bzw. Geschwindigkeitsfilter)



Hier stehen das elektrische Feld eines Plattenkondensators und ein über die ganze Länge wirkendes homogenes Magnetfeld aufeinander senkrecht. Elektronen oder Ionen fliegen nur dann gerade durch das Filter wenn gilt:

$$e(v \times B) = eE$$

daraus folgt:  $v = E/B$

Da  $v = \sqrt{(2eU/m)}$  ist, kann entweder die Energie  $eU$  bestimmt werden, wenn  $m$  bekannt ist, oder  $m$  wenn die Energie bekannt ist.

$$E_{kin} = eU = (mE^2)/(2B^2)$$

$$m = 2eUE^2/B^2$$

## Energie und Massenanalyse (allgemein):

Elektronen:  $m = m_e = \text{const.}$ ,  $E_{\text{kin}} = \text{variabel}$

E-Feld:  $r \sim E$

B-Feld:  $r \sim \sqrt{E}$

Ionen:

a)  $E_{\text{kin}} = \text{const.}$ ,  $m = \text{variabel}$  (z.B. im Massenspektrometer)

B-Feld:  $r \sim \sqrt{m}$

b)  $E_{\text{kin}} = \text{variabel}$ ,  $m = \text{const}$  (z.B. bei Ionenstreuung)

E-Feld:  $r \sim E$

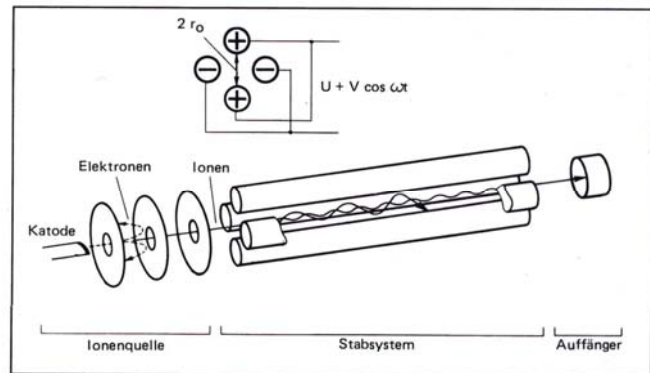
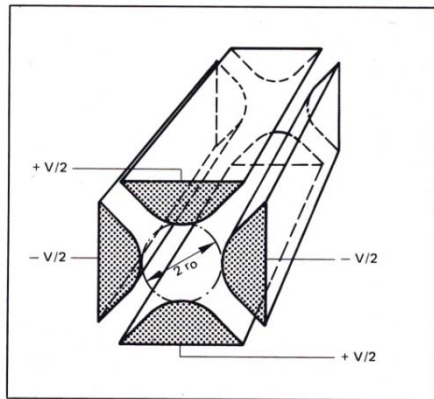
B-Feld:  $r \sim \sqrt{E}$

c)  $E_{\text{kin}} = \text{variabel}$ ,  $m = \text{variabel}$  (z.B. bei SIMS)

Zuerst mit E-Feld alle Massen mit konstanter Energie selektieren, dann mit B-Feld analysieren

## Quadrupolmassenspektrometer

Die heutzutage am häufigsten eingesetzte Methode um Ionenmassen zu separieren (kein Magnetfeld notwendig).



Ionen werden in ein variables Quadrupolfeld eingeschossen.  
Das Potential in einem beliebigen Punkt (x,y) quer zum Stabsystem ist:

$$\Phi(x, y) = \frac{U}{r_0^2} (x^2 - y^2)$$

Die Bewegungsgleichungen sind dann:

$$\ddot{x} + \frac{2eU}{mr_0^2} x = 0; \ddot{y} - \frac{2eU}{mr_0^2} y = 0; \ddot{z} = 0$$

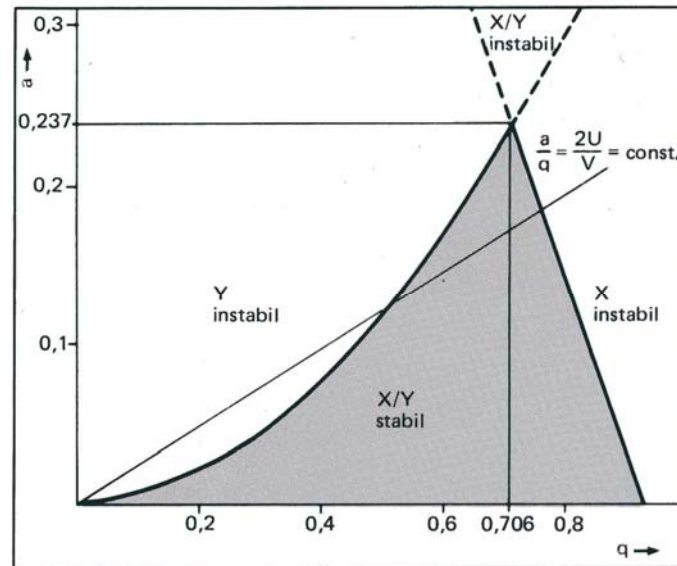
An den Elektroden wird eine Gleichspannung U mit überlagerter Wechselspannung  $V \cos \omega t$  angelegt. Die Bewegungsgleichungen sehen folgendermassen aus:

$$\ddot{x} + \frac{2e(U + V \cos \omega t)}{mr_0^2} x = 0$$

$$\ddot{y} - \frac{2e(U + V \cos \omega t)}{mr_0^2} y = 0$$

Die Mathieu'schen Dgl. können nicht analytisch gelöst werden, es gibt aber zwei Lösungsbereiche: Beschränkte Lösung (Schwingungen) und unbeschränkte Lösungen (Exponentialfunktionen).

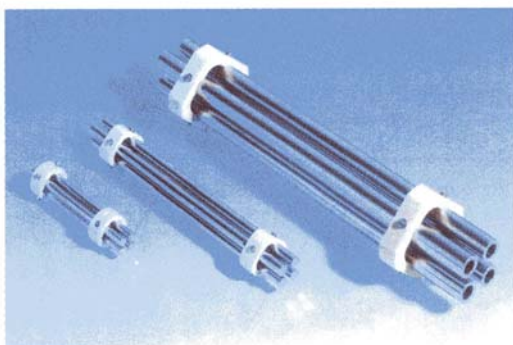
Die Lösungen können graphisch dargestellt werden:



$$q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}; a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2}$$

Bei vorgegebenen Parametern  $V$ ,  $U$ ,  $\omega$  und  $r_0^2$  können nur Ionen bestimmter Masse, bzw. Massenbereich durch das Filter. Die Auflösung ist durch  $a/q = 2U/V$  bestimmt. Das Filter wird knapp unter  $U/V = 0.1678$  eingestellt um Massenauflösung von etwa  $\Delta m = 1$  zu erhalten.

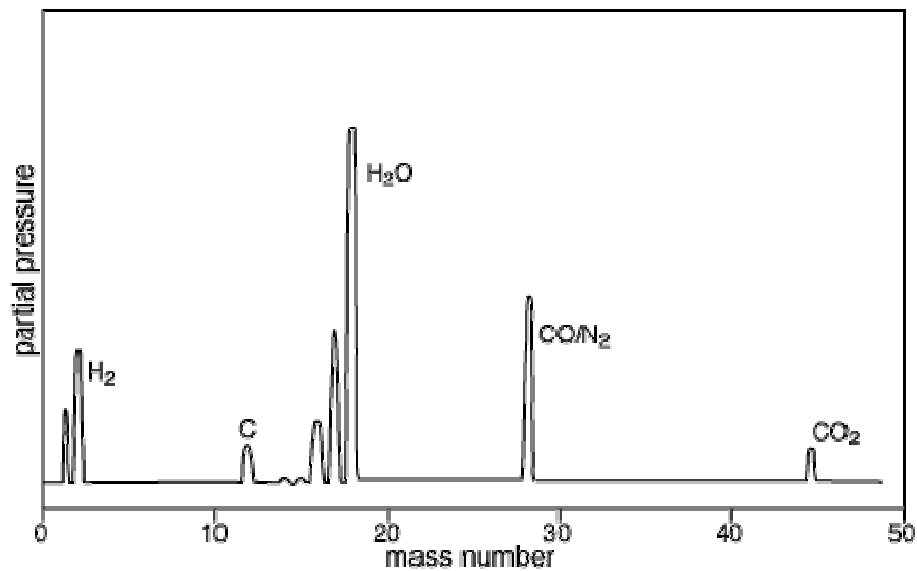
Ein Massenscan erfolgt durch gleichzeitige Variation von  $U$  und  $V$ , so dass  $U/V = \text{const.}$



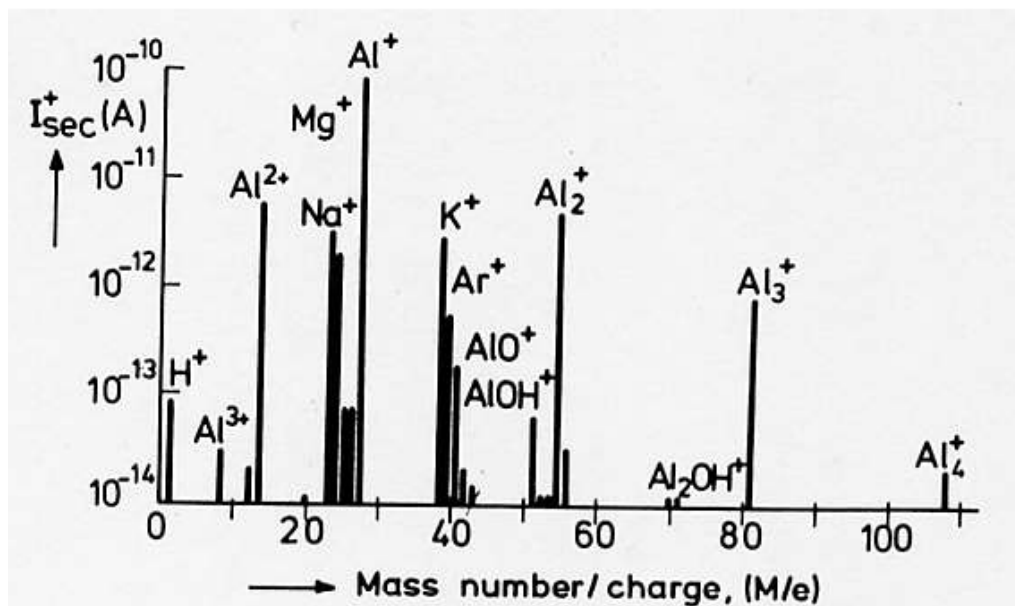
Typische Stabsysteme, je größer  $r_0$  und die Länge des Systems ist, umso besser ist die Transmission und die Auflösung.

## Typische Massenspektren:

Restgasspektrum einer UHV Kammer:



Massenspektrum in SIMS (Aluminiumprobe):



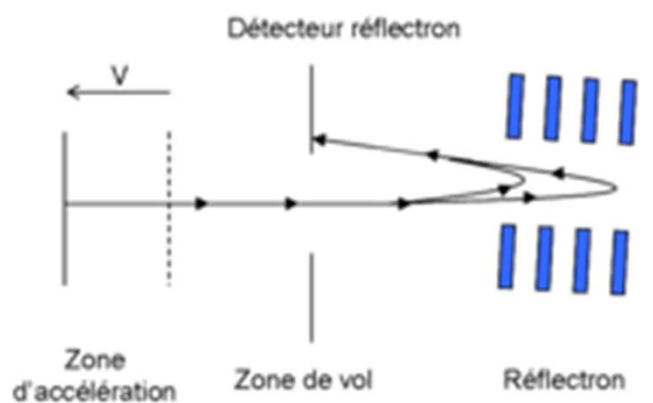
## Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight spectrometer (TOF))

Es wird die Laufzeit der Ionen gleicher Energie in einer Flugstrecke gemessen.

Wegen  $E = mv^2/2$  folgt  $t \sim \sqrt{m}$

Dazu muss der Ionenstrahl gechoppert werden und die Ankunftszeit am SEV mit einem schnellen time-to-digital converter (TDC) gemessen werden.

Oft wird ein TOF Spektrometer in Form eines Reflektrons gebaut.



Choppen des Strahls durch z.B. Laserpulsen oder Ablenken des Ionenstrahls vor einen Schlitz.

Anwendung in:

REMPI-TOF (resonance multiphoton ionisation)

MALDI-TOF (matrix-assisted laser desorption/ionisation)

## Detektoren

### Infrarotdetektoren:

Hierfür werden hauptsächlich Bolometer, pyroelektrische Detektoren oder Halbleiterdetektoren eingesetzt.

Bolometer: Hier wird die Widerstandsänderung eines Halbleiters (z.B.: Ge mit Ga dotiert) oder einer Platinfolie durch Wärmeeinstrahlung ausgenützt.

### Pyroelektrischer Detektor:

Besteht aus einem Kristall mit permanentem elektrischen Dipolmoment (Ferroelektrikum, z.B.: Triglyzinsulfat, TGS). Ein Wärmeimpuls führt zu einer Kompensationsladung an den Kristallflächen. Der damit verbundene Spannungspuls ist ein Maß für die IR-Strahlung.

### Photoleitungsdetektoren:

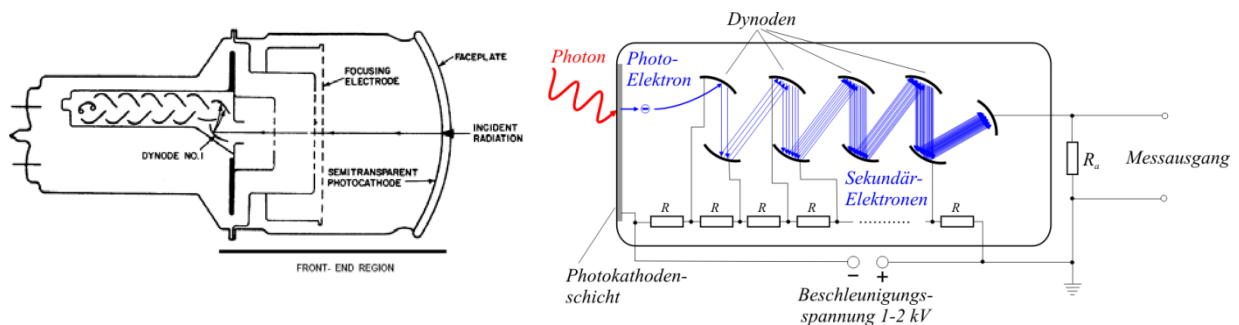
Hier werden flache Störstellen in einem Halbleiter, z.B. Ge:Cu (10-40 meV) durch die IR Photonen angeregt, was zu einer Änderung der Leitfähigkeit führt (innerer Fotoeffekt). Sie sind schneller als Wärmeleitungsdetektoren. Ein moderner PLD verwendet Kadmiumtellurid mit Quecksilber dotiert (Mercury Cadmium Telluride, MCT). Solche Detektoren müssen mit flüssigem Stickstoff (LN2) oder mit einem Peltierelement gekühlt werden.

Infrarot-CCD (charge coupled device), Infrarotkamera



## Photodetektoren im sichtbaren und UV Bereich (Photomultiplier)

In einer evakuierten Röhre werden auf einer Photokathode Elektronen erzeugt. Das Kathodenmaterial ist z.B. Multialkali, CsTe, GaAs. Die Elektronen werden auf Dynoden beschleunigt wo weiter Sekundärelektronen ausgelöst werden.



Sekundärelektronenausbeute an Dynoden:  $\delta$ , (typisch 3-8)

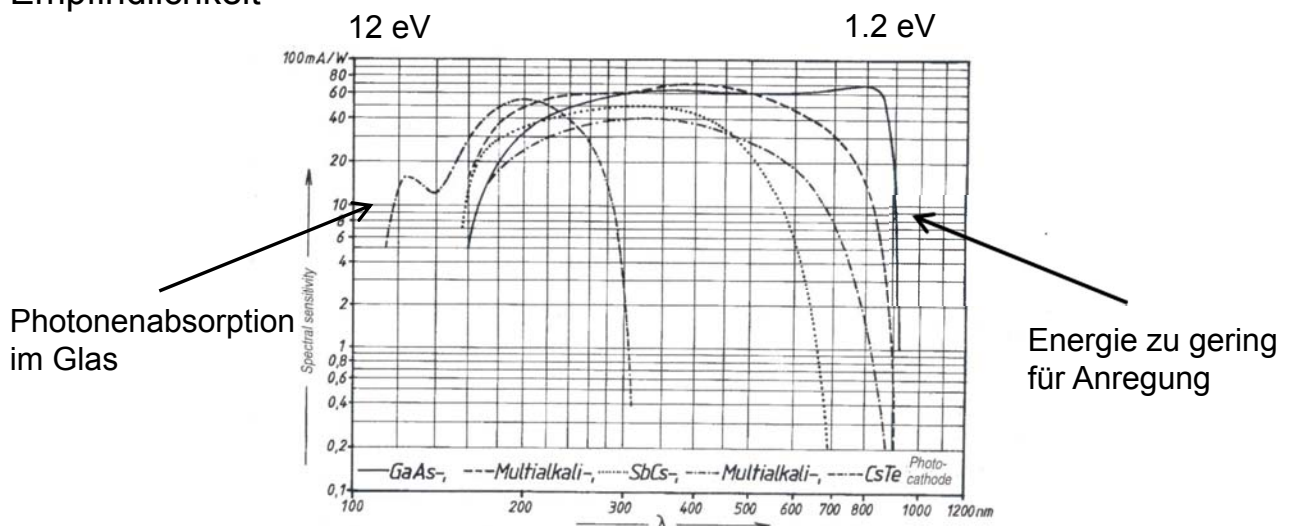
Anzahl der Dynoden:  $n$  (typisch 10 -16)

Verstärkung:  $I = I_0 \delta^n$

Spannung an Dynoden: 100 – 300 V

Daher notwendige Gesamtspannung: 1000V – 3000V

Verschiedene Photokathodenmaterialien haben unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit

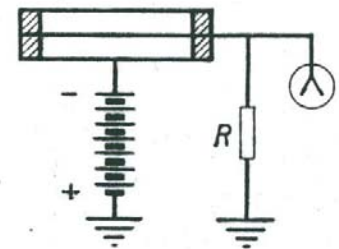




## Röntgendetektoren

### Zählrohre:

Treffen Röntgenstrahlen (oder  $\gamma$ -Strahlen) in eine gasgefüllte Kammer (negativ) ionisieren sie das Gas und erzeugen entsprechend ihrer Energie eine bestimmte Anzahl von Elektronen. Diese werden durch Stoßionisation vervielfacht und über den positiv geladenen Anodendraht abgeleitet und verstärkt.

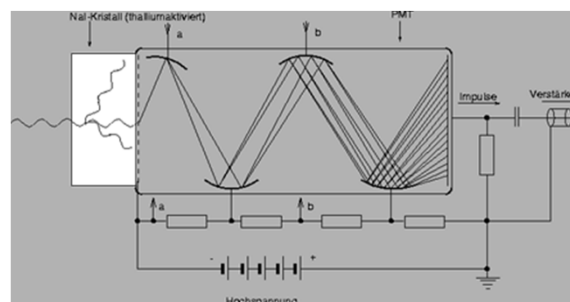


Beim **Proportionalzählrohr** ist der Elektronenstrom zur Anzahl der Primärelektronen und daher zur Energie proportional.

Beim **Geiger-Müller Zählrohr** ist die Spannung so hoch, dass jedes Elektron eine Ladungspuls auslöst.

Das Zählrohr ist mit Helium gefüllt (100 mbar), als Löschgas wird z.B. Alkoholdampf oder Halogene beigefügt.

**Szintillationszähler:** X-Strahlen erzeugen in einem Kristall (z.B. NaI:TI) Photonen, die in einem Photomultiplier verstärkt werden.



### Festkörperdetektoren:

Dafür werden entweder Si oder Ge Kristalle verwendet. X-Strahlen produzieren e-h Paare im Kristall. Da für Si 3.8 eV (Ge: 2.9 eV) notwendig sind erzeugt ein X-Quant viele tausend Elektronen. Die Ladung wird in einem Feld (500 – 1000V) separiert und abgeleitet. Dies ist ein energiedispersiver Detektor.

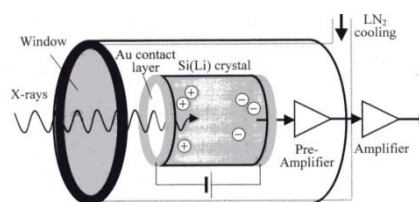
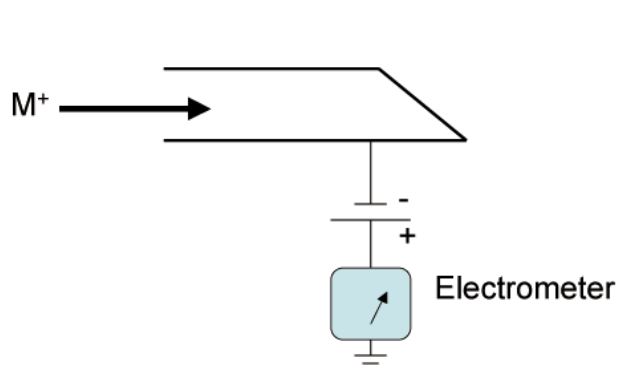


Fig. 4.22. Principal set-up of an X-ray detector with Li-drifted Si crystal.

## Elektronendetektoren

### a) Faraday-Cup

Einfachste Methode um geladene Teilchen (Elektronen, Ionen) zu messen. Teilchen werden von einem Metallbecher aufgefangen und der Strom gegen Masse wird mit einem Elektrometer gemessen. Als Fehlerquellen müssen mögliche Sekundärelektronen und Elektronenrückstreuung bedacht werden.



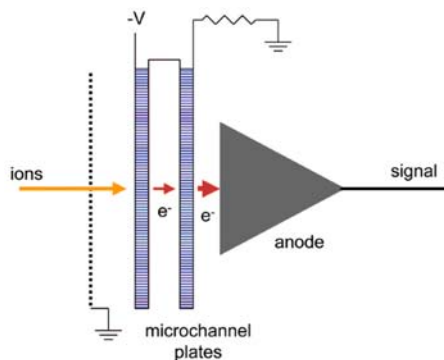
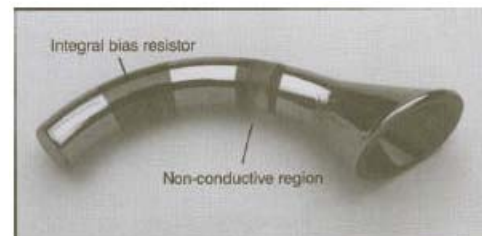
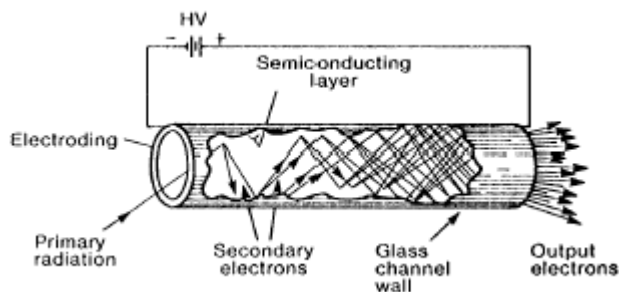
### b) Elektronenmultiplier

Funktioniert wie ein Photomultiplier, aber es ist keine Photokonversionskathode notwendig. Wenn die Dynoden jalousienartig angeordnet sind, nennt man den SEV einen „Venetian blind“ Typ. Die diskreten Dynoden bestehen aus CuBe.



### c) Channeltron und Channelplate

In diesem Fall werden in einem speziell vergüteten Glasrohr (halbleitend) Sekundärelektronen ausgelöst. Beim Channeltron erfolgt dies in einem gebogenen Glasrohr kontinuierlich entlang des ganzen Weges. Spannung 1-2 kV. Beim Channelplate (MCP) sind viele Kanäle parallel angeordnet. Ermöglicht lateral aufgelöste Verstärkung. Zwei hintereinander geschaltete Platten nennt man Chevronanordnung.



## Häufig gestellte Prüfungsfragen:

- Wie funktioniert das Quadrupolmassenspektrometer?
- Wie kann man Elektronenstrahlen erzeugen und diskutieren Sie die physikalischen Hintergründe dafür (z.B. Potentialdiagramme)
- Ablenkung von geladenen Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld. Bestimmung des Ablenkradius. Welche Information kann man daraus gewinnen?
- Beschreiben Sie wichtige elektromagnetische Strahlenquellen für die Festkörperuntersuchung und welche Informationen man damit bekommen kann.
- Beschreiben Sie die drei Methoden zur Massenseparation: Magnetfeldablenkung, Wien Filter, Quadrupolmassenspektrometer.
- Beschreiben Sie die Möglichkeiten zur Erzeugung von Atom und Molekülstrahlen. Diskutieren Sie die Unterschiede zwischen Düsenstrahlen und Knudsenstrahlen. Mittlere Energie und Verteilungsfunktionen.
- Beschreiben Sie verschiedene Elektronenenergieanalysatoren und deren Funktionsweise. Was ist das Besondere am 127° Zylinderanalysator?
- Beschreiben Sie wichtige Photonenquellen für unterschiedliche Photonenenergien. Beschreiben Sie detaillierter die Erzeugung von Röntgenstrahlen.
- Wie kann man einerseits Energieanalyse und andererseits Massenanalyse durchführen? Beschreiben Sie detaillierter das Quadrupolmassenspektrometer.
- Beschreiben Sie wichtige elektromagnetische Strahlenquellen für die Festkörperuntersuchung und welche Informationen man damit bekommen kann.
- Beschreiben Sie verschiedene Elektronenenergieanalysatoren und deren Funktionsweise.