

8 Röntgen-Spektroskopie, Photoelektronen-Spektroskopie, Auger-Spektroskopie

Messungen der Bindungsenergien innerer Elektronen werden mit Röntgen-Spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Auger-Spektroskopie meist im Wellenlängenbereich von etwa 10^{-8} bis 10^{-9} m durchgeführt, vgl. Abb. 1.3 in Kapitel 1. Die UV-Photoelektronenspektroskopie schließt sich mit der $^1\text{H-K}$ -Bindungsenergie von 13,6 eV an den ultravioletten Bereich des optischen Spektrums an. Die K-Bindungsenergien schwerer Atome liegen um reichlich vier Größenordnungen darüber, z. B. 143 keV für das Fermium-Isotop ^{100}Fm . Obwohl chemische Bindungen nur einen geringen Einfluss auf innere Elektronen unterhalb der Valenzschale haben, ist gerade dieser Bindungseffekt der Hauptgegenstand der Spektroskopie innerer Elektronen mit Bindungsenergien in Größenordnung von etwa 100 bis 1000 eV.

Die UV-Photoelektronenspektroskopie arbeitet im Bereich zwischen 5 und 40 eV (λ um 100 nm) mit ultravioletter Strahlung, während Röntgen-Photoelektronenspektroskopie meist den Bereich zwischen 100 und 1500 eV verwendet. Generell überstreicht der Röntgen-Spektralbereich ultraweiche ($\lambda > 1$ nm, $E < 1$ keV), weiche (1 – 0,1 nm, $1 \text{ keV} < E < 10 \text{ keV}$), harte (0,1 – 0,01 nm, $10 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$) und ultraharte ($\lambda < 0,01$ nm, $E > 100 \text{ keV}$) Röntgen-Strahlen. Zur Erzeugung weicher bis harter Strahlen werden meist Röntgenröhren verwendet, während mit Elektronenbeschleunigern (Synchrotronstrahlung) der Bereich von infraroten bis zu extrem ultraharten Röntgenstrahlen, also Wellenlängen von etwa 10^{-5} m bis 10^{-16} m, erzeugt werden können. Harte (oberhalb 14,4 keV) und ultraharte Röntgenstrahlen überschneiden sich mit dem Spektralbereich der γ -Strahlung.

Ein Vorteil der im Kapitel 8.2 behandelten Röntgen-spektroskopische Methoden gegenüber der Photoelektronenspektroskopie (ESCA, siehe Kapitel 8.3) ist die große Austrittstiefe der Sekundärphotonen (10^{-6} – 10^{-2} m) gegenüber den Photoelektronen (10^{-9} m). Die in diesem Kapitel behandelten spektroskopischen Verfahren werden in der Hauptsache auf Festkörper oder daran adsorbierte Moleküle angewendet. In Leipzig sind sie von den Professoren Meisel und Szargan im Institut für Physikalische Chemie II etabliert worden.

8.1 Röntgenröhre und Synchrotron

In einer Röntgen-Röhre entsteht unter dem Einfluss einer Kathoden-Anoden-Spannungsdifferenz U das Bremskontinuum. Die obere Grenzfrequenz ν bzw. untere Grenzwellenlänge λ wird durch $hc_0/\lambda = h\nu = eU$ gegeben. Dabei bezeichnen e die Elementarladung, h die Planck-Konstante und c_0 die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Es ergibt sich $\lambda = 2,5 \times 10^{-11}$ m für $U = 50$ kV. Außerdem emittiert die Röntgenröhre ein für das Anodenmaterial charakteristisches Emissionsspektrum. Gebremste Elektronen strahlen nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik wie ein Hertz-Strahler vorwiegend senkrecht zur Beschleunigungsrichtung. Deshalb ist die Anode meist um 45° angeschrägt.

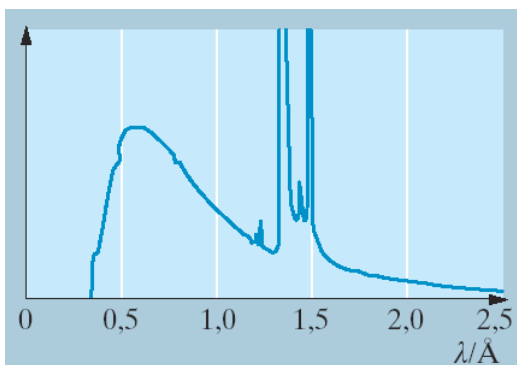


Abb. 8.1 Röntgen-Spektrum einer Kupfer-Anode mit Bremskontinuum und überlagerten Linien K_α und K_β des Kupfers. Röhrenspannung 38 kV. Aus Meschede: Gerthsen Physik, 22. Aufl., Abb. 15.21

Abbildung 8.2 demonstriert die Analogie zwischen dem charakteristischen Röntgen-Spektrum und den Alkalispektren. Sie basiert darauf, dass sich ein fehlendes Elektron in einer vollen Schale durch ein Positron im Einteilchenbild beschreiben lässt. Linien (und Kanten) im Röntgen-Spektrum werden nach dem entsprechenden unteren Niveau mit der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4, 5$ als K-, L-, M-, N-, O- Linien bezeichnet, Übergänge zum nächsthöheren Niveau mit um eins erhöhten Bahndrehimpuls werden mit α bzw. α' oder α_1 bzw. α_2 indiziert. Niveaus mit $n > 1$ spalten infolge der unterschiedlichen Bahndrehimpuls- bzw. Spinquantenzahlen auf.

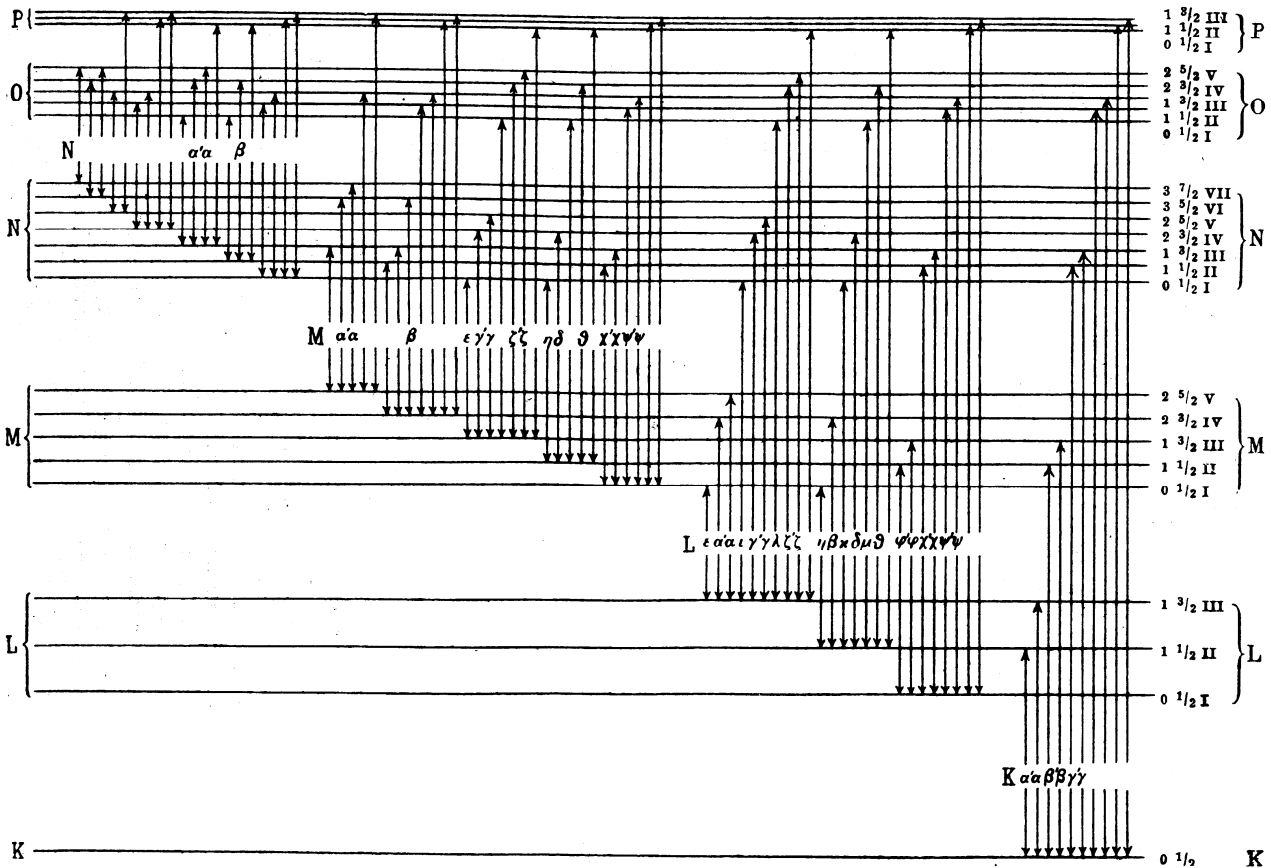
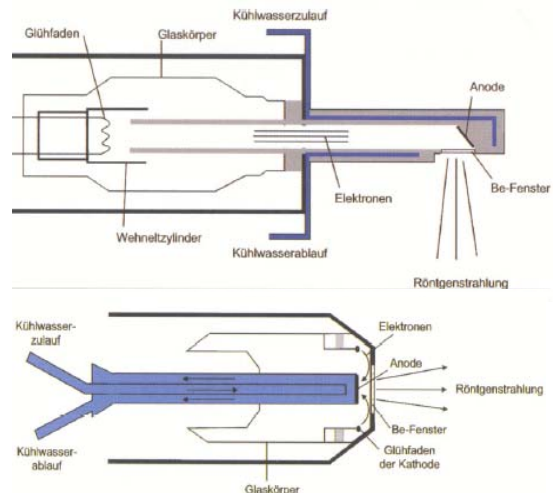


Abb. 8.2 Vollständiges Röntgen-Termschema mit Übergängen und Quantenzahlen. Die erste Zahl rechts bezeichnet die Quantenzahl l die zweite die Quantenzahl j . K steht für $n = 1$, L für $n = 2$ usw. Aus W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, 4. Aufl. Abb. 67.

Abb. 8.3 Seitenfenster- und Stirnfensterröhre, wie sie in der RFA eingesetzt werden. Aus einer Publikation von Janßen und Flock, siehe Literatur. Im oberen Bild liegt die Anode auf Massepotential, was eine einfache Kühlung mit gewöhnlichem Wasser ermöglicht. In der Stirnfensterröhre liegt die Kathode auf Masse.



In der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verwendet man gewöhnlich Röntgenröhren wie in Abb. 8.3 mit 50 bis 100 kV Anodenspannung. Dabei werden sowohl das Bremsspektrum als auch die Teile des diskreten Spektrums der Röhren ausgenutzt, deren Energie oberhalb der untersuchten Übergänge im Probenmaterial liegt.

Die Röntgen-Strahlung für die Photoelektronenspektroskopie, siehe Kapitel 8.3, kann aus dem diskreten Spektrum einer Röntgen-Röhre gewonnen werden. Meist werden die $\text{Al-K}_{\alpha 1,2}$ -Linien (1486,70 eV und 1486,27 eV, Gesamtbreite etwa 0,85 eV) verwendet. Ein Kristallmonochromator blendet das Bremsspektrum aus und monochromatisiert die Strahlung auf eine Halbwertsbreite von etwa 0,25 eV, siehe Abb. 8.4.

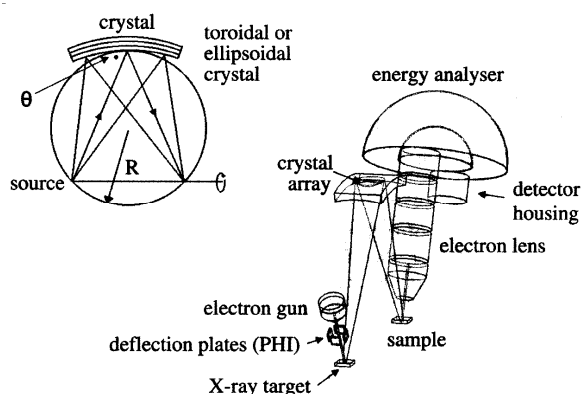


Abb. 8.4 Röntgen-Monochromator für Photoelektronenspektroskopie aus I.W. Drummond, siehe Literatur. Links die Bragg'sche Geometrie am gekrümmten Kristall, die für eine Frequenz den Brennfleck der Anode auf die Probe abbilden soll. Rechts die Einbindung des Monochromators in die Spektrometeranordnung, vgl. Kapitel 8.3.

Weitestgehend monochromatische Röntgen-Strahlung mit variabler Energie kann durch die **Synchrotronstrahlung** erzeugt werden. Elektronen, die in Speicherringen mit einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit umlaufen, erzeugen durch ihre Radialbeschleunigung an Ablenkmagneten eine "magnetische Bremsstrahlung". Diese Strahlung hat eine sehr hohe Energiedichte, eine geringe Strahldivergenz (reziprok zur Elektronenenergie, z. B. 0,5 mrad für 1 GeV), ist stark polarisiert und überstreicht den Energiebereich vom optischen Bereich bis 10 keV (auch über 100 keV, wenn die Elektronenenergie im Speicher 5 GeV überschreitet). Zur Erzeugung monochromatischer Strahlung wird die mehrfache Reflexion an Kristallen ausgenutzt. Die durch die umlaufenden Elektronenbündel gepulste Synchrotronstrahlung wird an speziell dafür gebauten Speicherringen an den "Ecken" in einem sehr engen Bündel (10^{-4} rad) ausgestrahlt, siehe Abb. 8.5.

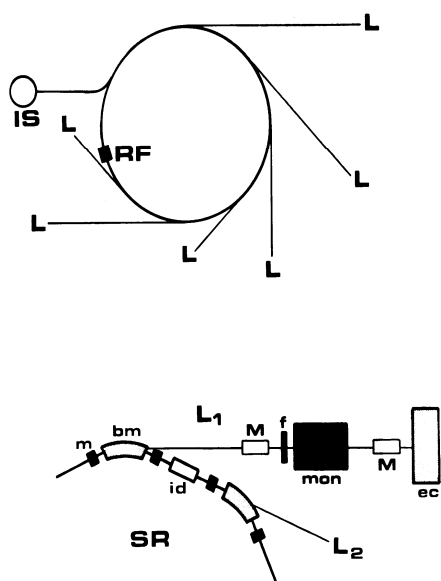


Abb. 8.5 Schematisches Diagramm einer Synchrotron-Strahlungsquelle von Giorgio Margaritondo, siehe Literatur. Das obere Bild zeigt das Injektionssystem (IS), aus dem heraus im Abstand von einigen Stunden der Speicherring geladen wird. Geschwindigkeitsverluste der Elektronen im Speicherring werden nach jeder Umdrehung eines Elektronenpakets in einer Hochfrequenz-Zelle (RF, radio frequency) ausgeglichen. Solche Zellen dienen auch der Beschleunigung der Elektronen im Injektionssystem. Im Speicherring (SR) sind 6 Arbeitsplätze (beam lines L) angedeutet und einer davon (L_1) erläutert. Die Elektronen werden durch Quadrupol-Magnete (m) auf der geraden Bahn gehalten und durch Dipol-Ablenk-Magnete (bm, benching magnets) mit einer Radialbeschleunigung auf die Kreisbahn gebracht. Die beam line L_1 enthält fokussierende und defokussierende Spiegel (M, mirror), Filter (f) und Monochromator (mon).

Jede *beam line* endet in einer wenig komfortablen Experimente-Kammer (*ec, experimental chamber*), die mit Untersuchungsgeräten vollgestopft ist.

In der *beam line* L_2 in Abb. 8.5 ist mit **id** (*inversion devices*) ein Zusatzgerät angedeutet, das besonders im Bereich der weichen Strahlung Strahlungsintensität und Monochromatismus drastisch verbessert und dazu beigetragen hat, dass die Auflösung der Experimente besser als 50 meV geworden ist. Die n alternierenden Magnetfelder eines Wigglers (Wackeln, engl. *wiggle*), s. Abb. 8.6, erzeugen eine n -fache Strahlungsintensität, deren Energie vom Magnetabstand abhängt. Ist die Zahl der Magnete sehr groß (Größenordnung 100), kommt es zu einer kohärenten Abstrahlung durch Interferenz in bestimmten Richtungen bei bestimmten Wellenlängen. Die Peak-Intensität ist dann proportional zu n^2 . Diese ein bis zwei Meter lange Folge alternierender Magnete wird als Undulator (Wellenmacher) bezeichnet.

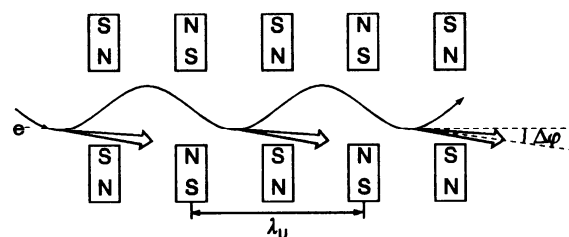


Abb. 8.6 Wiggler-Anordnung nach Kuzmany, s. Lit.

Erklärung von Frequenz und Intensität der Synchrotronstrahlung erfordern eine relativistische Betrachtung. Bei der gewöhnlichen Bremsstrahlung ist die Geschwindigkeit der Elektronen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit und die Ausstrahlung des Röntgenlichts erfolgt wie beim Hertz-Dipol senkrecht zur Richtung der Beschleunigung in einem relativ breiten Ausstrahlungswinkel. Für Elektronen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn mit dem

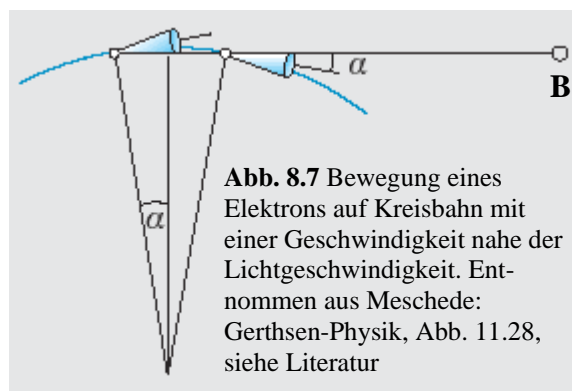


Abb. 8.7 Bewegung eines Elektrons auf Kreisbahn mit einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit. Entnommen aus Meschede: Gerthsen-Physik, Abb. 11.28, siehe Literatur

Radius r bewegen ist der Strahlkegel-Öffnungswinkel $2\alpha \approx 2m_0c_0^2/E$. Da die Elektronenenergie E im Synchrotron deren Ruheenergie $E_0 = m_0c_0^2$ um ein vielfaches überträgt, ist der Öffnungswinkel sehr klein (0,5 mrad für 1 GeV), vgl. Abb. 8.7. Die Umlaufkreisfrequenz ω_0 ist nahe zu $\omega_0 = c_0/r$. Ein Beobachter am Punkt B in Abb. 8.7 sieht ein im Uhrzeigersinn umlaufendes Elektronenbündel als Lichtblitz. Dieser beginnt, wenn das Bündel in der linken Position ist und endet, wenn es die rechte Position durchläuft. Der entsprechende Kreisbogen hat die Länge $2\alpha r$ und wird in der Zeit $t_1 = 2r\alpha/c_0$ durchlaufen. Das Licht von der linken Position muss aber (im Vergleich zum Licht von der rechten Position) zusätzlich die Kreissehne $2r \sin\alpha$ durchlaufen, wozu es $t_2 = 2r \sin\alpha /c_0$ braucht. Das ergibt für den Beobachter eine Dauer des Lichtblitzes

$$\Delta t = t_1 - t_2 = (2\alpha - 2\sin\alpha) r/c_0 \approx \frac{r\alpha^3}{3c_0}. \quad (8.01)$$

Ein Impuls der Dauer Δt hat eine Halbwertsbreite des Frequenzspektrums von etwa $1/\Delta t$. Das führt zu einer Bandbreite von $\Delta\omega \approx 1/\Delta t \approx 3c_0/(r\alpha^3) \approx 3cE^3/(rE_0^3)$. Damit liegt die Bandbreite für ein 5-GeV-Elektron fast 10^{12} -mal höher als die Umlauf-Kreisfrequenz $\omega_0 = c_0/r$, die die diskreten Frequenzabstände im Megahertz-Bereich liefert. Es ergibt sich also ein quasi kontinuierliches Spektrum bis zu Frequenzen im Bereich $\omega_0 E^3/E_0^3$.

Für die Berechnung der Leistung wird eine Gleichung ähnlich G (2.55) verwendet:

$$\langle P_{\text{em}} \rangle = \frac{\omega'^4 \mu^2}{6\pi \epsilon_0 c_0^3} = \frac{\omega'^4 e^2 r^2}{6\pi \epsilon_0 c_0^3} = \frac{e^2 c_0}{6\pi \epsilon_0 r^2 \alpha^4} \approx \frac{e^2 c_0 E^4}{6\pi \epsilon_0 r^2 E_0^4}. \quad (8.02)$$

Dabei ist das Dipolmoment μ durch das Produkt aus Ladung und Bahnradius $e r$ ersetzt worden ist. Bei der Kreisfrequenz ist mit $\omega' = c_0/(r\alpha) = \omega_0/\alpha$ ein gegenüber der Umlauffrequenz ω_0 korrigierter Wert verwendet worden, der berücksichtigt, dass die Strahlung der Elektronen nicht auf dem gesamten Kreisbogen $2\pi r$ sondern nur auf dem Kreisbogen $2\alpha r$ zum Tragen kommt (Impulsbetrieb).

Aus G (8.02) könnte man entnehmen, dass eine Verringerung des Radius die Synchrotron-Strahlungsleistung erhöht. Großräumige Eisen-Magnete schaffen aber nur das Feld von etwa 1 T. Aus Lorentz-Kraft gleich Zentrifugalkraft $p/r = e v/r = eB$ und der relativistischen Energie (Ruheenergie vernachlässigt) $E = pc_0$ ergibt sich $r = E/(eBc_0)$ und mit 1 T und 100 GeV ein Radius von etwa 300 m. Die oben gezeigte Wiggler-Anordnung kleiner Magnete ermöglicht die Anwendung supraleitender Magnete und damit die Verringerung des Radius um eine Größenordnung, was um zwei Größenordnungen höhere Leistung ergibt, siehe G (8.02).

8.2 Röntgen-spektroskopische Methoden

Röntgen-Emissionsspektren (XES) werden bei der Röntgen-Emissionsspektroskopie und Röntgen-Fluoreszenzanalyse ausgewertet. Bei Röntgen-Emissionsspektroskopie erfolgt Primäranregung der Probe mit Elektronen. Die auf der Anode der Röhre aufgedampfte Probe wird dabei zersetzt. Die in den Anfängen der Röntgen-Spektroskopie praktizierte Emissionsspektroskopie der auf der Anode aufgedampften Substanz ist jedoch wegen der schwierigen Probenpräparation und der schnellen Zerstörung der Probe durch den Elektronenbeschuss von der Röntgen-Fluoreszenzanalyse verdrängt worden.

Bei der **Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA, engl. XRF)** erfolgt eine "Kalt"-Anregung, meist mit dem Bremsspektrum einer Rhodiumanode. Die Probe wird weniger stark als bei Elektronenbeschuss belastet, es wird kein Bremsspektrum durch die Probe erzeugt. Die Fluoreszenzausbeute steigt mit der Ordnungszahl von 10 % bei $Z = 20$ auf 90 % für $Z = 80$ (K-Serie). Gewöhnlich wird ein Kristallspektrometer mit Proportionalzähler oder Szintillationszähler eingesetzt.

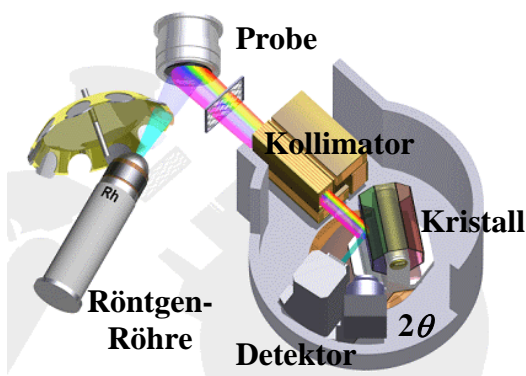


Abb. 8.8 Aufbau eines Spektrometers für Röntgen-Fluoreszenz. Die Zeichnung wurde von BRUKER AXS übernommen.

Die Kristallebene wird zur Richtung des durch den Kollimator parallel ausgerichteten Strahls um den Winkel θ gedreht und die Intensität des am Kristall reflektierten Strahls wird als Funktion von θ gemessen. Die Wellenlängenabhängigkeit ergibt sich aus der Bragg-Bedingung mit dem Kristallebenen-Abstand d

$$2d \sin \theta = m \lambda. \quad (8.03)$$

Mit $m = 1$ wird die erste Beugungsordnung verwendet. An die Stelle des Kristallanalysators kann ein Energie-dispersiver Halbleiterdetektor treten. Dadurch wird die Fluoreszenzstrahlung eines großen Raumwinkels voll ausgenutzt. (AXS_History.ppt, Bruker_RFA.ppt, RFA_Janssen.pdf, Diese Dateien werden den Studenten nur auf speziellen Wunsch zugeschickt.)

Röntgen-Absorptionsspektren (XAS) werden bei der kontinuierlichen Bremsstrahlung durch Übergang der Elektronen von inneren auf äußere unbesetzte Bahnen verursacht. Weil dem energetisch niedrigsten unbesetzten Niveau im geringen Abstand weitere unbesetzte Niveaus und darauf das Kontinuum der freien Elektronen mit beliebiger kinetischer Energie folgen, entstehen anstelle des Linienspektrums Absorptionskanten. Die Kanten gehorchen wie das Linienspektrum dem Moseley'schen Gesetz:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad (8.04)$$

R bezeichnet die Rydberg-Konstante und Z die Ordnungszahl des Elements. Die Abschirmkonstante σ lässt im Falle $\sigma = 1$ für K_α so deuten, dass außer dem heraus geschlagenen Elektron in der K_α -Schale noch ein weiteres (tiefer liegendes) existiert, das die Kernladung mit einer Elementarladung abschirmt. (Für die L_α -Linie wurde experimentell $\sigma = 7,4$ gefunden, eine abschirmende Wirkung haben in diesem Fall 2 + 7 Elektronen.) Mit $\sigma = 1$ für K_α ergeben sich folgende Spezialfälle des Gesetzes:

$$\tilde{\nu} = \frac{3}{4} R (Z - 1)^2 \quad \text{für die } K_\alpha\text{-Emissionslinie} \quad (8.05)$$

und

$$\tilde{\nu} = R (Z - 1)^2 \quad \text{für die K-Absorptionskante.} \quad (8.06)$$

Zur Charakterisierung einer Substanz durch ein möglichst gut aufgelöstes Röntgen-Spektrum erscheint wegen der breiten Kanten die Absorptionsmethode zunächst weniger geeignet als die zu den Emissionsverfahren gehörende Röntgen-Fluoreszenz-Analyse. Die Absorptionsuntersuchungen der Kanten, sogenannte **XAFS** (*X-ray absorption fine structure*); haben sich jedoch insbesondere für nicht-kristalline Materialien als Analysenverfahren zur Aufklärung der Raumstruktur und Dynamik in der Umgebung eines betrachteten Atoms etabliert. Man unterscheidet die Absorptionsuntersuchungen direkt oberhalb (bis ca. 30 eV) der Schwelle der Absorptionskante als **XANES** (*X-ray absorption near edge structure*) oder **NEXAFS** (*near edge X-ray absorption fine structure*) und die Untersuchungen des Bereichs 40–1000 eV oberhalb der Schwelle als **EXAFS** (*extended X-ray absorption fine structure*).

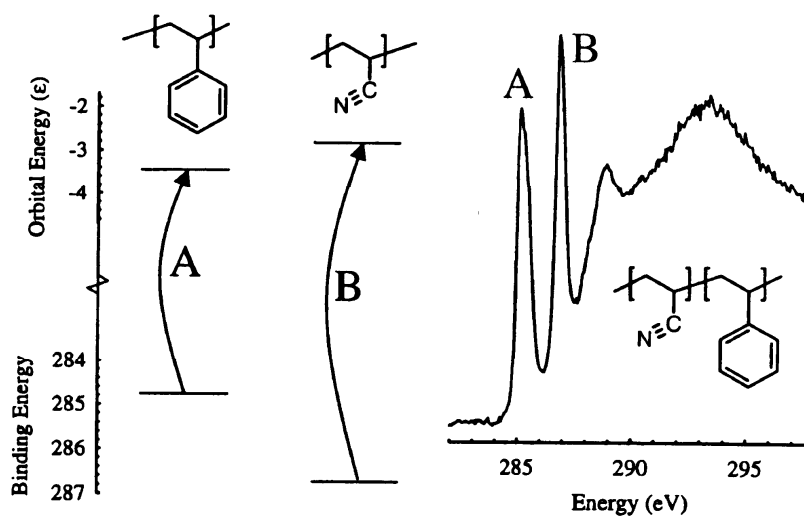


Abb. 8.9 NEXAFS von Poly-(Styren-r-Acrylonitril) entnommen aus Publikation von Harald Ade und Stephen Urquhart, siehe Literaturverzeichnis am Ende des Kapitels. Erklärungen folgen im Text.

Abbildung 8.9 zeigt NEXAFS von Poly-(Styren-*r*-Acrylonitril) und enthält zwei scharfe Linien A (Phenylgruppe) und B (Acrylonitrilgruppe) für die Übergänge von Kohlenstoff-1s-Orbitalen zu den π^* -LUMO-Orbitalen (*lowest unfilled molecular orbital*) sowie bei höheren Energien ein unaufgelöstes Signal für Übergänge zu σ^* -Orbitalen. NEXAFS und XANES geben allgemein Information über die niedrigsten nicht besetzten Orbitale, über die Elektronenkonfiguration und die Koordination des absorbierenden Atoms. Obwohl NEXAFS und XANES nicht unterschiedlich definiert sind, hat sich ersteres für weiche Röntgenstrahlung bzw. für Untersuchungen des Kohlenstoffs in Polymeren oder in an Festkörperoberflächen adsorbierten Molekülen etabliert, während die Bezeichnung XANES für größere Atome bzw. Absorption harter Röntgenstrahlung verwendet wird.

Die Röntgen-Absorptions-Feinstruktur ab etwa 40 eV oberhalb der Kantschwelle (EXAFS) ergibt sich durch den Energieunterschied zwischen dem kernnahen Elektron (z.B. s-Elektron in K-Schale) und dem Endzustand des Photoelektrons, der als vom Mutteratom ausgehende sphärische Welle betrachtet werden kann. Diese Welle, deren Frequenz naturgemäß von der Frequenz des absorbierten Röntgenlichts abhängt, wird an allen benachbarten Atomen zurückgestreut (**MS**, *multiple scattering*, bedeutet Mehrfachstreuung vor Rückkehr der Welle zum Zentralatom). Die Interferenz der ausgehenden und von den Nachbaratomen reflektierten Teilwelle des Photoelektrons führt zur Modulation der Energie des Photoelektrons in Abhängigkeit von der Energie des eingestrahlten Röntgen-Lichts.

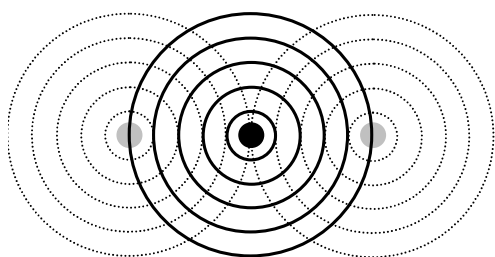


Abb. 8.10 Ein eindimensionales Modell des XAFS-Prozesses. Das Photoelektron vom angeregten Zentralatom wird an den Nachbaratomen gestreut und erzeugt damit eine Interferenz zwischen einlaufender und rücklaufender Welle, die eine vom Abstand der Atome abhängige Modulation der Energie des Photoelektrons erzeugt.

Abb. 8.11 XAFS der Kupfer-K-Kante entnommen aus Publikation von Steve M. Heald und D.T. Jiang, s. Literatur. Die obere Abbildung zeigt das gemessene Absorptionsspektrum, das mittlere Spektrum zeigt die normierte Absorption $\chi(k)$, die zur höheren Wichtung der größeren k -Werte mit k multipliziert wurde, als Funktion der Wellenzahl k des Photoelektrons, siehe Text unten. Das untere Bild zeigt die Fourier-transformierte mit vier Peaks entsprechend den Abständen der ersten vier umgebenden Schalen eines Cu-Atoms (Fit gestrichelt).

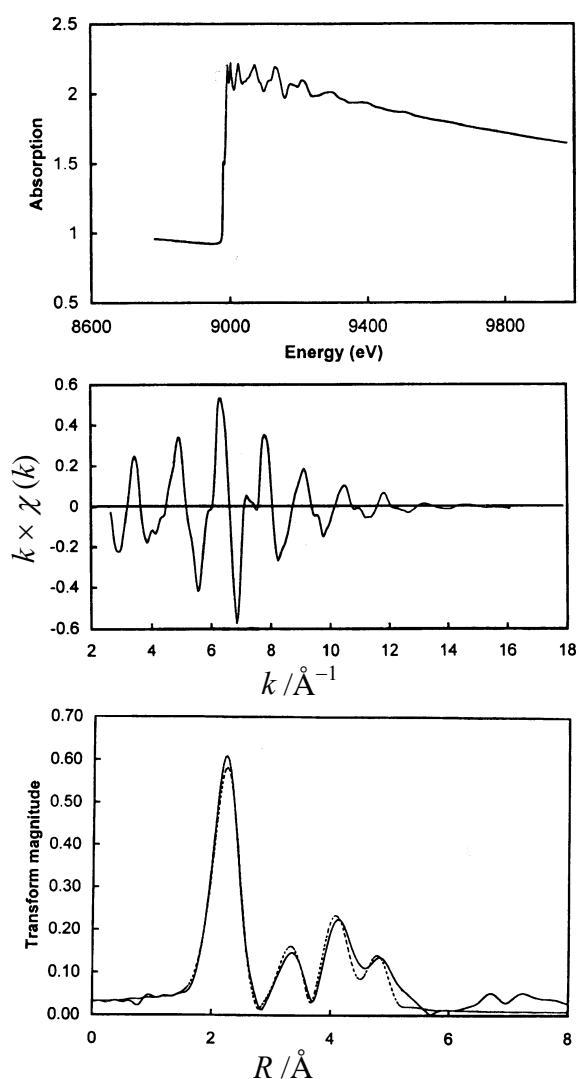


Abbildung 8.11 demonstriert das Ziel der EXAFS-Spektroskopie: Bestimmung atomarer Abstände. Die Abgrenzung zur Röntgenbeugung (XRD, *X-ray diffraction*) ergibt sich aus den in der Hauptsache untersuchten amorphen Substanzen. Die Variable im oberen Bild der Abb. 8.11 ist die Energie absorbierten Röntgenstrahlen. Im mittleren Bild ist variable Wellenzahl des Photoelektrons angegeben. Für die (vom Wellenvektor abgeleitete) Wellenzahl gilt allgemein $k = 2\pi / \lambda$ mit der de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p = h/(m_e v)$, wobei m_e die Masse des angeregten (*excited*) Atoms oder Moleküls ist, das ein Photoelektron ausgesendet hat. Die Geschwindigkeit v ergibt sich aus der kinetischen Energie des Photoelektrons nach $E_{\text{kin}} = m_e v^2$. Insgesamt folgt damit für die Wellenzahl des Photoelektrons

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}}{\hbar}. \quad (8.07)$$

Die Bestimmung von E_{kin} erfolgt aus der Differenz zwischen der gemessenen Energie des eingestrahlten Röntgen-Lichts und der Elektronen-Bindungs-Energie. Letztere ist nicht sehr genau bekannt, woraus sich ein Problem bei der Definition der k -Skala ergibt, die meist in der Einheit \AA^{-1} angegeben wird.

Konventionsgemäß bezeichnet man die Röntgen-Absorption mit $\mu(\lambda)$ und führt mit $\mu_0(\lambda)$ die hypothetische Absorption eines völlig isolierten wechselwirkungsfreien Atoms ein. Letzteres ergäbe im oberen Bild von Abb. 8.11 eine völlige Glättung der Schwingungen oberhalb der Adsorptionskante. Damit wird eine normierte Röntgen-Absorption

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (8.08)$$

definiert, die das "Hintergrundsignals" der EXAFS nicht mehr enthält. Eine Multiplikation dieser Funktion $\chi(k)$ mit k in erster bis dritter Potenz (in erster Potenz im mittleren Bild von Abb. 8.11, in zweiter Potenz bei der Fourier-Transformation zur Erzeugung des unteren Bildes) erzeugt einen Filter, der zu einer Verschmälerung der Fourier-transformierten Signale führt. Die folgende Gleichung macht durch den Sinus-Faktor plausibel, weshalb eine Fourier-Transformation von $\chi(k)$ eine Funktion der Abstands R_i eines Streuzentrums vom betrachteten Kern ist:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} F_i(k) \exp\left(-\Delta k^2 \frac{k_B T}{m_r \omega^2}\right) \exp(-2R_i/\lambda) \sin[2kR_i + \psi_i(k)]. \quad (8.09)$$

G (8.09) ist in ähnlicher Form von E.A. Stern, Phys. Rev. B10 (1974) 3027 erstmals angegeben. Die vorliegende Form ist den Seiten 770/771 der Arbeit von Heald und Jiang, siehe Literaturverzeichnis, entnommen. Die Gleichung gilt für die Anregung nur eines Photoelektrons mit nicht polarisierter Strahlung (bzw. linear polarisierter Strahlung und 3- oder mehrfache Symmetrie des Zentralatoms) und eine geringe Unordnung in den benachbarten Atomen, wobei das Photoelektron nur einen Stoßvorgang erfährt, bevor es zum Zentralatom zurückgestreut wird (MS nicht berücksichtigt). R_i ist der Abstand vom betrachteten zum i -ten Rückstreuatom. N_i ist die Zahl der Streuatome im Abstand von R_i . Die Faktoren $F_i(k) \exp(-\Delta k^2 k_B T / m_r \omega^2)$ entsprechen der Rückstreuamplitude vom benachbarten Atom i mit dem Debye-Waller-Faktor $\exp(-\Delta k^2 k_B T / m_r \omega^2)$. Letzterer entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass der Endzustand der Gitterschwingungen mit dem Anfangszustand beim Streuprozess übereinstimmen, d. h. dass ein elastischer Stoß vorliegt. Der Faktor ist für den Fall einer harmonischen Gitterschwingung mit der Kreisfrequenz ω und

reduzierten Masse m_r für Temperaturen ausreichend oberhalb des absoluten Nullpunkt aufgeschrieben, wobei Δk die Änderung des Wellenvektors bei Streuvorgang beschreibt.

Der Term $\exp(-2R_i/\lambda)$ entspricht den nicht-elastischen Verlusten beim Streuprozess durch das Nachbaratom und dem dazwischen liegenden Raum, wobei λ eine mittlere freie Weglänge des Elektrons (und nicht deren de Broglie-Wellenlänge) darstellt. Die explizite Abstandsabhängigkeit ist $1/kR_i^2$. Die für die Fourier-Transformation wichtige Sinus-Modulation enthält $2kR_i$ und die Phasenverschiebung $\psi_i(k)$, die Anteile vom Zentralatom und vom Rückstreuatom i einschließt.

Die aus der Fourier-Transformation im k -Raum erhaltene Abstandsverteilung enthält eine Verschiebung des realen Abstands durch den Phasenfaktor, die früher meist mit Hilfe einer Eichsubstanz korrigiert wurde. Bessere Simulationsverfahren gestatten jetzt, die Willkür bei Auswahl der Vergleichssubstanz zu vermeiden sowie Mehrfachstreuungen zu berücksichtigen. Ein Richtungs-abhängiger effektiver Streufaktor f_{eff} (Programmname FEFF) anstelle von F in G (8.07) berücksichtigt wichtige Terme der Phasenverschiebung, vgl. Rehr u.a. im Literaturverzeichnis.

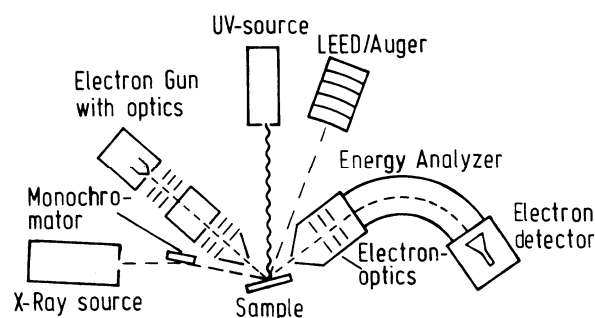
8.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) misst die kinetische Energie von Elektronen, die mit UV- bzw. Röntgenlicht aus äußeren bzw. inneren Bahnen des Atoms oder Moleküls herausgelöst worden sind. Da innere Elektronen, die bekanntlich nicht direkt an chemischen Bindungen beteiligt sind, unter dem Einfluss des Potentials der Valenzelektronen trotzdem für diese Bindungen empfindlich sind, ist das Verfahren von seinem Entdecker Kai Manne Börje Siegbahn "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)" genannt worden. Der Schwerpunkt der Anwendung hat sich jedoch von Bestimmung des Bindungszustandes von Molekülen auf die Analyse der Elektronenstruktur von Festkörpern verlagert, weshalb Bezeichnungen wie PES, UPS und XPS dominieren.

Beim Einsatz von UV-Strahlern (Quecksilber- oder Xenon-Gasentladungslampen, auch Synchrotronstrahlung) in der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) kann man mit einer sehr geringen Anregungsbreite von gewöhnlich 30 meV, in speziellen Fällen sogar bis 3 meV (was im Grenzbereich zwischen fernem IR und Mikrowellen liegt), eine so große Auflösung erzielt, dass z.B. jene Rotationsschwingungsspektren untersucht werden können, die weder im IR- noch im Raman-Spektrum anregbar sind. Für mit Röntgenstrahlung angeregte Photoelektronen (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist die Auflösung gewöhnlich schlechter als 500 meV, mit Kristallmonochromator etwa 250 meV und lässt sich mit besonderem Aufwand am Synchrotron auf einige zehn meV reduzieren. Wegen der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen (etwa 1 nm) wird die PES vor allem zur Untersuchung von Oberflächen eingesetzt.

In der Photoelektronenspektroskopie (wie auch bei der Auger-Spektroskopie, siehe Kapitel 8.4) misst man die Zahl der durch Photoeffekt entstandenen Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie (Geschwindigkeit).

Abb. 8.12 Schematische Anordnung zur Untersuchung von langsamen Elektronen von S. Hüfner, siehe Literatur.



In Abb. 8.12 gehören Röntgen und UV-Strahler zur PES, die Elektronenkanone und der LEED/Auger-Zusatz sind für EELS (*electron energy loss spectroscopy*) bei LEED (*low energy electron diffraction*), die in dieser Vorlesung nicht behandelt wird, und für Auger-Spektroskopie, siehe Kapitel 8.4. Elektronenoptik, Energieanalysator und Elektronendetektor werden von allen Methoden benutzt, weshalb man oft alle diese Geräte in einem Versuchsaufbau findet. Als Energieanalysator ist ein aus zwei Halbkugeln gebildeter Kondensator eingesetzt, der eine Richtungsfokussierung der Elektronen *einer* (durch die Kondensatorspannung variierbaren) kinetischen Energie ergibt.

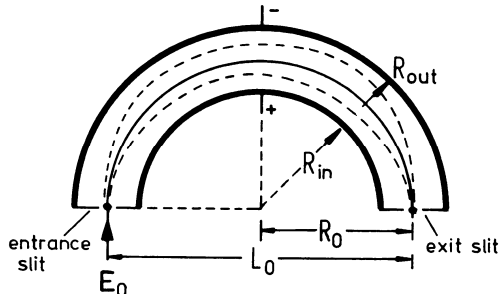


Abb. 8.13 Sphärischer Ablenk-Analysator von A. Barrie, siehe Literatur.

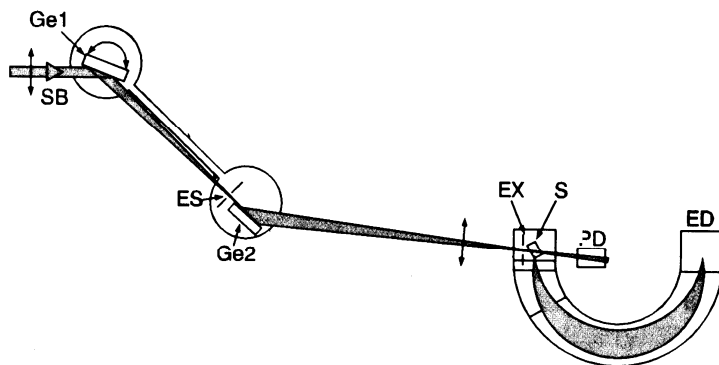


Abb. 8.14 XPS am Synchrotron. SB bezeichnet den Eingang vom *synchrotron beam*. Ge1 und Ge2 sind Germanium-Ablenkkristall-Monochromatoren, wobei der Eingangsspalz ES auf den Ausgangsspalz EX abgebildet wird. S (sample) bezeichnet die Probe, PD den Photodetektor und ED den Elektronendetektor. Aus Kuzmany, siehe Literatur.

Bestrahlen wir eine Probe mit monochromatischer Strahlung, registriert der Elektronendetektor am Ausgang des Spektrometers nur dann ein Signal, wenn das elektrische Feld des Energieanalysators so eingestellt ist, dass die Photoelektronen fokussiert werden, deren Energie E_{kin} der Differenz zwischen eingestrahelter Energie $h\nu$ und der Bindungsenergie $E_B(k)$ des Orbitals k entspricht. Definieren wir als Bindungsenergie die Differenz zwischen Endzustand (*final state*) und Ausgangszustand (*initial state*), die $N - 1$ bzw. N Elektronen enthalten, ist $E_B(k) = E_f^{N-1}(k) - E_i^N$ und es ergibt sich

$$E_{kin}(k) = h\nu - E_B(k) = h\nu - [E_f^{N-1}(k) - E_i^N]. \quad (8.10)$$

In dieser Schreibweise bezieht sich die Energie auf das Vakuum-Niveau, was für freie Atome oder Moleküle günstig ist. Für die häufiger betrachteten Festkörper wird die Energie auf das Fermi-Niveau bezogen. Dann ist auf der rechten Seite von G (8.10) noch die Austrittsarbeit abzuziehen. Abbildung 8.15 zeigt Spektren des L-gap von Edelmetallen, wobei die Bindungsenergie auf die Fermi-Energie bezogen ist.

E_B ist immer positiv, während die Orbitalenergie $\epsilon(k)$ als negative Größe definiert ist. Leider sind die beiden Werte aber auch dem Betrag nach nicht identisch. Messgröße ist die Bindungsenergie, während über die Orbitalenergie nur mittelbare Aussagen möglich sind. Ein Röntgen-Quant wird absorbiert, es entsteht Photoelektron mit bestimmter kinetischer Energie und es bleibt ein Ion zurück dessen Schwingungszustands sich sicher geändert hat. Dieser Sachverhalt ist bei UPS zu berücksichtigen. Da im Ausgangszustand $\nu = 0$ ist, kommt auf der rechten Seite von G (8.08) zu $E_f^{N-1}(k)$ noch $E_{vibr}(\nu)$ hinzu. Ein "klassisches" Spektrum von HCl mit Schwingungsstruktur zeigt Abb. 8.16.

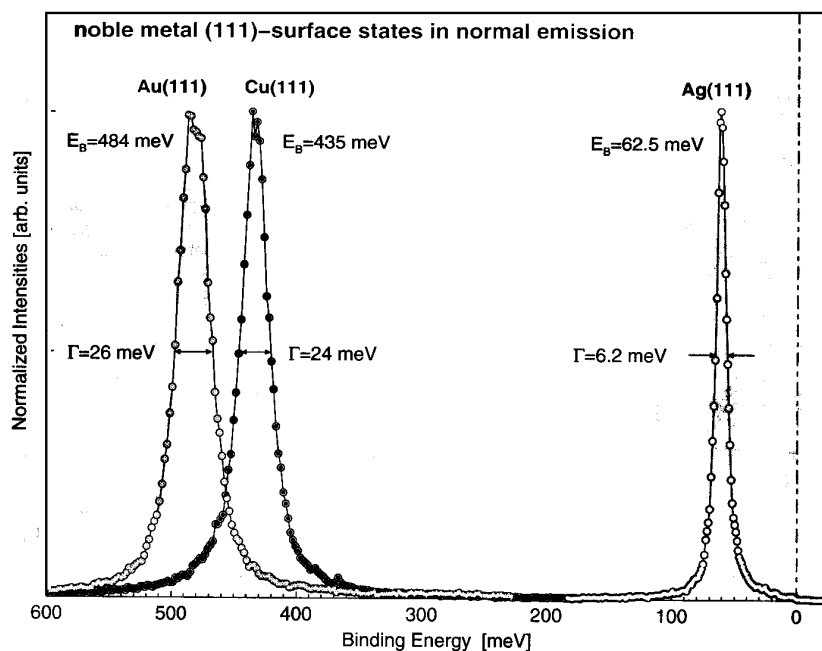


Abb. 8.15 L-gap-Oberflächenzustände der (111)-Fläche von Edelmetallen, entnommen aus Fig. 1.28 von S. Hüfner, siehe Literatur.

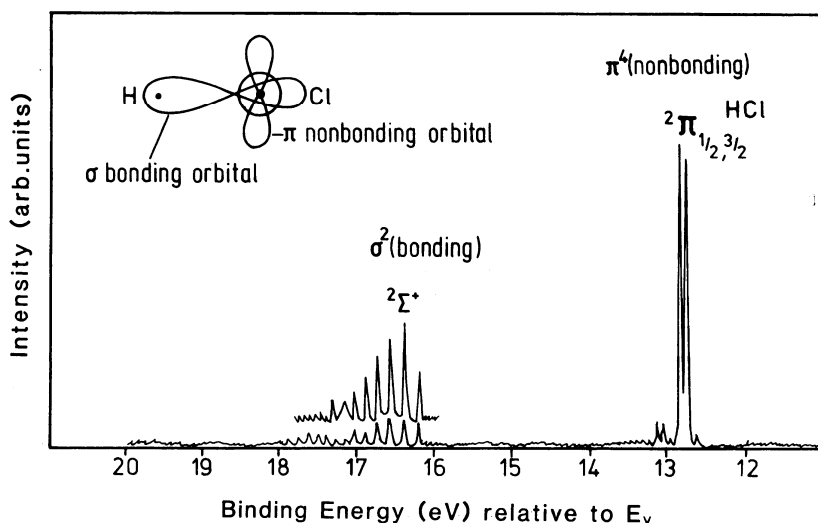


Abb. 8.16 HCL, ein 21,2 eV-UPS-Spektrum, entnommen aus Fig. 5.8 von S. Hüfner, siehe Literatur.

Wesentlichste Ursache der Differenz zwischen $E_B(k)$ und $-\epsilon(k)$ ist jedoch die in der Elektrohülle eines Atoms stattfindende Relaxation, nachdem ein Elektron ausgetreten ist.

Zur Beschreibung von E_i^N verwenden wir unter Vernachlässigung relativistischer Effekte

$$E_i^N = E_i^N_{\text{HF}} + E_i^N_{\text{Korrelation}}, \tag{8.11}$$

wobei $E_i^N_{\text{HF}}$ die beste nach zu erhaltende Energie beschreibt, siehe Kapitel 5 der Vorlesung Molekülphysik. Nach Hartree-Fock enthält die Slater-Determinante voneinander unabhängige Wellenfunktionen der Elektronen. Der in diesem Bild nicht erfasste Anteil der Korrelationsenergie durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist $E_i^N_{\text{Korrelation}}$. Zur Beschreibung des ionisierten Zustands $E_i^{N-1}(k)$ kann man eine ähnliche Betrachtung verwenden, muss aber berücksichtigen, dass das Elektron im Zustand k fehlt, und sich die anderen Elektronen infolge der Vakanz umorientiert haben.

Verwendet man zur Beschreibung von $E_f^{N-1}(k)$ nach Hartree-Fock mit $E_f^{N-1}{}_{\text{HF}}(k)$ die gleichen Elektronenfunktionen (außer der k -Funktion) wie für $E_i^N{}_{\text{HF}}$ (*frozen orbital approximation*), so ist der erhaltene Wert um einen Betrag $E_{\text{Relaxation}}(k)$ zu korrigieren, den man als Relaxationsenergie bezeichnet:

$$E_f^{N-1}{}_{\text{HF}}(k) = E_f^{N-1}{}_{\text{HF}}(k)^{\text{frozen}} + E_{\text{Relaxation}}(k). \quad (8.12)$$

Damit ergibt sich für die Bindungsenergie bei "vertikalen" Übergängen für Bindungsenergie $E_B(k)$ bzw. Orbitalenergie $\varepsilon(k)$ bei zusätzlicher Berücksichtigung relativistischer Effekte

$$E_B(k) = E_f^{N-1}(k) - E_i^N = -\varepsilon(k) + E_{\text{Relaxation}}(k) + \Delta E_{\text{Korrelation}}(k) + \Delta E_{\text{relativistisch}}(k). \quad (8.13)$$

$\Delta E_{\text{Korrelation}}$ und $\Delta E_{\text{relativistisch}}$ stehen für die Änderungen der Korrelationsenergien bzw. der relativistischen Effekte zwischen Anfangszustand und Endzustand. Die letzten drei Glieder machen etwa 10 % der Bindungsenergie aus.

Beispiel Neon, 1s-Elektron:

$$-\varepsilon = 891,7 \text{ eV}; E_{\text{Relaxation}} = 23,1 \text{ eV}; \Delta E_{\text{Korrelation}} = 0,6 \text{ eV}; \Delta E_{\text{relativistisch}} = 0,8 \text{ eV}; I_{1s} = 870 \text{ eV}.$$

Allgemein gilt:

für innere Schalen $E_{\text{Relaxation}} > 10 \Delta E_{\text{Korrelation}}$ und für Valenzschalen $E_{\text{Relaxation}} \approx \Delta E_{\text{Korrelation}}$.

Die chemischen Bindungen wirken sich stärker auf Valenzelektronen als auf innere Elektronen aus. Trotzdem ist die chemische Verschiebung der Bindungsenergie $\Delta E_B(k)$ auch innerer Elektronen Hauptanwendungsgebiet von ESCA. Betrachtet man den Einfluss zweier unterschiedlichen Bindungen a und b auf die Ionisationsenergie eines speziellen Orbitals k , ergibt sich

$$\Delta E_B(k) = E_B^a(k) - E_B^b(k) = -\Delta \varepsilon(k) + \Delta E_{\text{Relaxation}}(k) + \Delta^2 E_{\text{Korrelation}}(k) + \Delta^2 E_{\text{relativistisch}}(k), \quad (8.14)$$

wobei $\Delta E_B(k)$ in der Größenordnung von einem eV liegt. Eine reine Ladungs-Betrachtung setzt für die Bindungsenergie der k -Orbitals am Atom i

$$E_i = E_i^0 + \alpha q_i + eV_i \quad \text{mit} \quad V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ji}} \quad (8.15)$$

ein, wobei E_i^0 eine Referenzenergie, α ein Faktor und q_i die Ladung am Atom i , q_j die Ladung am Atom j und r_{ji} der Abstand zwischen den Atomen ist. Bei dem Vergleich von Verbindungen mit geringen Unterschieden ist die chemische Verschiebung

$$\Delta E_B(k) = -\Delta \varepsilon(k) \propto \Delta V \quad (8.16)$$

vor allem von der unterschiedlichen Ladung an den umgebenden Kernen abhängig, wodurch sich eine gute Korrelation zur Elektronegativität der Bindung ergibt.

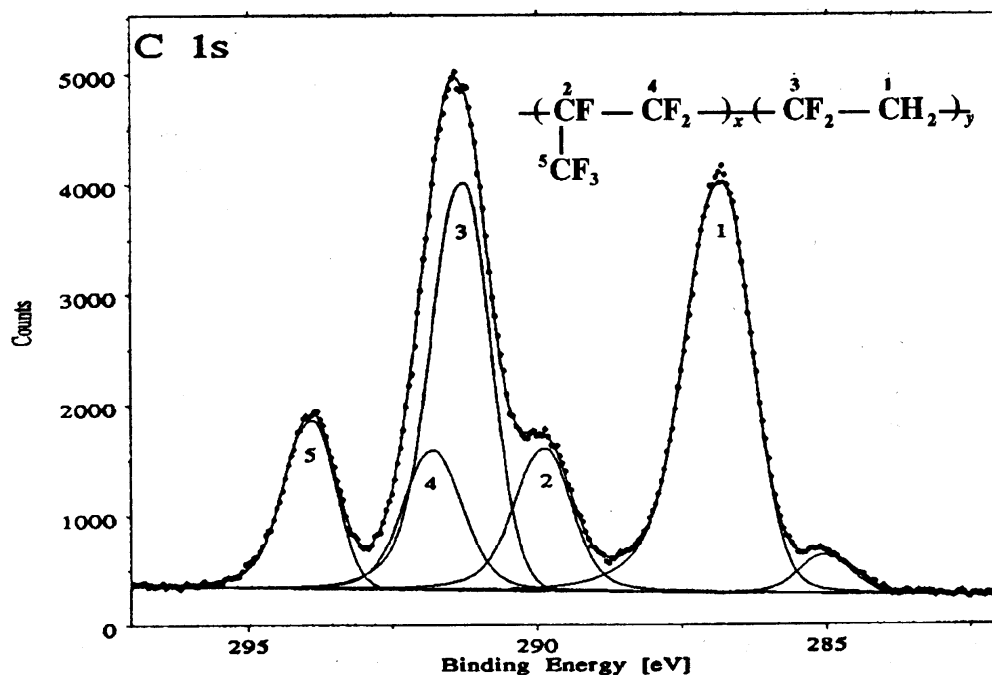


Abb. 8.17 XPS-Spektrum der C 1s-Elektronen des Kopolymers Viton A™ (DuPont). Der 285 eV-Peak entspricht der Kohlenwasserstoff-Kontaminierung. Entnommen aus Artikel von David Briggs, S. 45, siehe Literatur.

8.4 Auger-Elektronenspektroskopie, AES

Der nach dem Franzosen Pierre Auger, (1899-1993) benannte Auger-Effekt besteht aus zwei Schritten, ähnlich wie Röntgen-Fluoreszenz. Ein-Schritt-Verfahren sind hingegen Röntgen-Emissions- und Photoelektronenspektroskopie. Erster Schritt: Elektronenlücke in innerer Schale entsteht durch Elektronenbeschuss. Zweiter Schritt: Von zwei Elektronen aus mittlerer Schale wird eins als Photoelektron emittiert, das andere geht strahlungslos in innere Lücke über, und es entsteht ein zweifach positiv geladenes Teilchen. Der Auger-Prozess wird auch als innerer Photoeffekt bezeichnet.

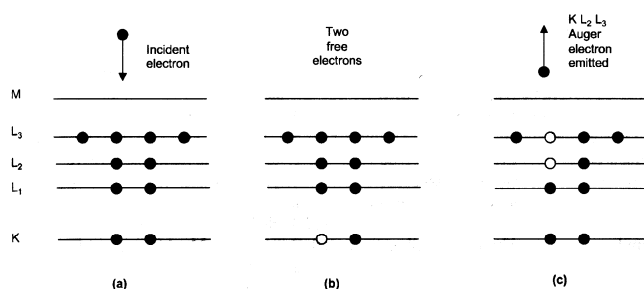


Abb. 8.18 Schema des KL_2L_3 -Auger-Prozesses. Abbildung von J.T. Grant, siehe Literatur

Ein Beispiel für die Bezeichnung eines Auger-Elektrons ist: Mg- KL_2L_3 . Der erste Buchstabe bezeichnet das Element, der zweite die primäre Lücke, der vierte das Auger-Elektron. Würden sich die beiden Elektronen (hier: L_2L_3) im Valenzband befinden, wäre die Notation KVV. Für das innere *core level* steht gelegentlich C, so dass man dann CVV schreibt. Gewöhnlich werden differentiell abgetastete Spektren (*derivative spectra*) aufgezeichnet. Der phasenempfindliche Gleichrichter (*lock-in amplifier*) wird mit einer Niederfrequenz im Kilohertzbereich (die gleichfalls dem Energieanalysator-Kondensator aufgeprägt wird) als Referenz angesteuert, um die Basislinienverschiebung durch inelastisch gestreute Elektronen auszublenden.

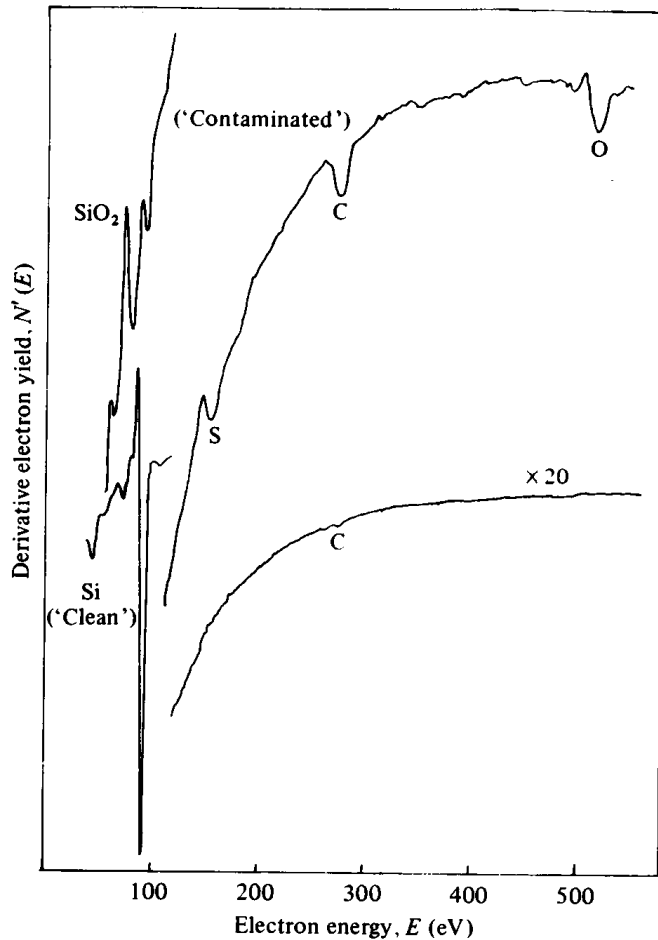


Abb. 8.19 Derivative Auger spectra from clean and contaminated Si samples. Auger peaks for the impurity species are labeled. Note the difference in the Si L_{2,3}VV Auger transitions. The contaminated surface shows this peak dominated by the line shape characteristics of SiO₂. Taken from Woodruff and Delchar Fig. 3.34, see Literature.

Auger-Geräte kosten einige hunderttausend Dollar. Sie werden einzeln betrieben oder in Kombination mit XPS-Geräten aufgebaut, siehe Abb. 8.12. Die Abhängigkeit der Energie (Linienposition) des Auger-Elektrons von der Energie in drei Schalen kompliziert die Spektren gegenüber ESCA und macht das Verfahren zur Untersuchung der Elektronenstruktur von Festkörpern weniger geeignet. Der Vorteil liegt hingegen in einer hohen Nachweisempfindlichkeit für Oberflächenverunreinigungen (ca. 1/1000 Monoschicht) und einer hohen örtlichen Auflösung (0,1 – 100 µm).

8.5 Literatur

- Ade, H. and S. Urquhart: NEXAFS spectroscopy and microscopy of natural and synthetic polymers, in T.-SK. Sham (Editor): Chemical applications of synchrotron radiation, Part 1. World Scientific, New Jersey, 2002, S. 285-355. ISBN 981-02-4977-2
- Barry, A.: in Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelektron Spectroscopy ed. by D. Briggs, Hayden London 1977
- Briggs, D., J.T. Grant (Edts.): Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester and Manchester, 2003, 899 p., ISBN 1-901019-04-7
- Drummond, I.W.: XPS: Instrumentation and Performance in Briggs, D., J.T. Grant (Edts.): Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester and Manchester, 2003, p. 117-189, ISBN 1-901019-04-7
- Grant, J.T.: AES, Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis, in Briggs, D., J.T. Grant (Edts.): Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications and Surface Spectra Limited, Chichester and Manchester, 2003, 899 p., ISBN 1-901019-04-7
- Heald, S.M. and D.T. Jiang: X-ray reflectivity and XAFS of thin films, in T.-SK. Sham (Editor): Chemical applications of synchrotron radiation, Part 2. World Scientific, New Jersey, 2002, S. 761-798. ISBN 981-02-4978-0
- Hüfner, Stefan: Photoelectron Spectroscopy, 3rd ed., Springer, Berlin, 2003, 662 S., ISBN 3-540-41802-4
- Janßen, A., J. Flock: Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie, Chemie in Labor- und Biotechnik, 51 (2000), Heft 5
- Kuzmany, Hans: Solid-State Spectroscopy, Springer, Berlin, 1998, 3-540-63913-6, Fig. 3.9
- Margaritondo, G.: Introduction to Synchrotron Radiation, Oxford University Press, 1988, Fig. 2.1
- Meschede, D. : Gerthsen-Physik, 22. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, 2004
- Rehr, J.J., A. Ankudinov, S.I. Zabinsky: High order multiple scattering theory of XAFS, in T.-SK. Sham (Editor): Chemical applications of synchrotron radiation, Part 2. World Scientific, New Jersey, 2002, S. 761-798. ISBN 981-02-4978-0
- Stöhr, Joachim: NEXAFS Spectroscopy, Springer 1996 177 S. ISBN 0387544224, siehe auch <http://www-ssl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm>.
- Woodruff, D.P. and T.A. Delchar: Modern Techniques of Surface Science, 2nd ed., Cambridge University Press, 1994 ISBN 0 521 41467-9