



DIPLOMARBEIT

Elektron-Loch-Paar Anregung durch Photoelektronen in 16 metallischen Festkörpern

Ausgeführt am

**Institut für Angewandte Physik
der Technischen Universität Wien**

unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dr.techn. Wolfgang Werner

durch

Franz Schmidt

Fasangasse 19/3/4, 1030 Wien

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. Physikalische Grundlagen	4
2.1. Photoelektrischer Effekt	4
2.2. Verlustprozesse	6
2.2.1. Volumsverluste	6
2.2.2. Oberflächenverluste	9
2.2.3. Intrinsische Verluste	12
2.3. Elektron-Loch-Paar Anregung durch Photoelektronen	12
3. Messmethoden und Analyseprogramme	17
3.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	17
3.1.1. Prinzipien der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	18
3.1.2. Bestandteile eines XPS-Spektrometers	20
3.1.3. Anwendungen	21
3.2. Hintergrundabzugsprogramm	23
3.2.1. Mehrfachstreuung	23
3.2.2. Spektrumentfaltung	25
3.2.3. Programmumsetzung	28
3.3. Simulation von XPS-Spektren	35
3.3.1. Berechnung der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS)	35
3.3.2. Implementierung von Gleichung (14)	39
4. Messdaten und Auswertung	42
4.1. Datensätze	42
4.1.1. Partielle Intensitäten	42
4.1.2. Simulationsparameter	51
4.2. Hintergrundabgezogene XPS-Spektren	60
4.3. Vergleich von hintergrundabgezogenen und simulierten Spektren	77
4.4. Valenzband-DOS-Vergleich	94
4.5. Fit-Kriterien	99
5. Schlussfolgerung	101
5.1. Zusammenfassung	101
5.2. Diskussion der Resultate	101
5.3. Ausblick	102
A. Anhang 1	104
B. Anhang 2	105
C. Anhang 3	108

1. Einleitung

Die Beschaffenheit und Zusammensetzung der äußersten Atomlagen bestimmen maßgeblich die technologisch wichtigen Eigenschaften von Festkörpern. Es ist daher entscheidend Verfahren zu entwickeln, welche genau diese äußersten Schichten untersuchen können. Ein Verfahren, das im Stande ist diesen Anforderungen zu entsprechen, ist die so genannte Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, oder kurz XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Mit dieser Methode werden Elektronen der äußersten Atomlagen des Festkörpers freigesetzt und analysiert und geben letztlich Aufschluss über die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Oberfläche.

Vom Ort seiner Entstehung bis hin zum Austritt aus dem Festkörper kann ein Photoelektron unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse, einerseits mit anderen Festkörperelektronen, andererseits mit Atomrümpfen des Gitters, durchlaufen. Dabei ändert sich nicht nur seine Richtung, sondern auch seine Geschwindigkeit, was zur Folge hat, dass das erzeugte Photoelektron seinen ursprünglichen Zustand ändert und man bei der Detektion nicht mehr auf seine genaue Herkunft schließen kann. Im Umkehrschluss heißt das aber auch, dass man bei genauer Kenntnis der Wechselwirkungsprozesse, die Photoelektronen durchlaufen haben, diese berücksichtigen kann und wiederum Auskunft über die eigentliche Herkunft der Elektronen bekommt. Es wird somit klar, dass die Kenntnis der möglichen Wechselwirkungsprozesse entscheidend ist, um Messergebnisse besser verstehen und analysieren zu können. Das Verständnis dieser Prozesse ist außerdem von großer Bedeutung, weil in ihnen selbst Information über das Umfeld, in dem die Wechselwirkung stattfindet, steckt. Genau dieses Umfeld wiederum charakterisiert und bestimmt die Eigenschaft eines Materials.

In der folgenden Arbeit werden nun 4 unterschiedliche Verlustprozesse behandelt, bei welchen Photoelektronen auf dem Weg zwischen Erzeugung und Austritt aus dem Festkörper Energie verlieren können. Während 2 der insgesamt 4 betrachteten Verlustprozesse bereits weitgehend verstanden und bekannt sind (Volums- und Oberflächenverluste), lag das Vorhaben dieser Arbeit darin, neue Aussagen über die restlichen 2 Verlustprozesse machen zu können (intrinsische und Elektron-Loch-Paar Verluste). Besonderer Augenmerk wird hierbei auf die so genannte Elektron-Loch-Paar-Anregung gelegt, bei welcher die austretenden Photoelektronen Valenzbandelektronen in nicht besetzte Zustände heben, und dabei genau diese Anregungsenergie verlieren. Untersucht wurden 16 verschiedene Metalle (Ti, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Pd, Ag, Te, Ta, W, Pt, Au, Bi).

Ziel war es festzustellen, ob bei Berücksichtigung dieser unterschiedlichen Verlustprozesse, der Hintergrund im Spektrum verschwindet, und letztlich nur mehr Elektronen mit ihrer ursprünglichen Energie im Spektrum als einzelne Peaks sichtbar sind. Ein durchaus ambitioniertes Ziel, bedeutet es denn, dass man somit sämtliche Verlustprozesse, welche ein Photoelektron beim Austritt aus dem Festkörper erleidet, kennt und dementsprechend berücksichtigen und beschreiben kann. Weiters bedeutet es auch,

1. Einleitung

dass jene materialspezifischen Größen, anhand derer man die unterschiedlichen Verlustprozesse beschreibt, eine Oberfläche und seine elektronischen Eigenschaften weitgehend charakterisieren.

Ich wünsche interessiertens Lesen!

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Photoelektrischer Effekt

Dieser Effekt beschreibt im Rahmen der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, im Speziellen mit der Elektronenstruktur eines Festkörpers, die Umsetzung von Strahlungsenergie in Bewegungsenergie eines Teilchens. Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so kann diese, so lange ihre Energie ausreichend hoch ist, Elektronen aus ihrem Bindungszustand in einen freien Zustand befördern. Dabei hängt die kinetische Energie des in den freien Zustand gehobenen Elektrons von der Energie der einfallenden Strahlung $h\nu$, der Bindungsenergie des ursprünglichen Zustandes E_B^F (bezüglich des Fermi-niveaus) und der Austrittsarbeit ϕ_s des Materials in folgender Weise ab:

$$E_{Kin} = h\nu - E_B^F - \phi_s \quad (1)$$

Wird die einfallende Strahlung im Teilchenbild durch Photonen beschrieben, so stellt der Photoeffekt letztlich einen Stoßprozess zwischen Photon und gebundenem Elektron dar, bei dem die Energie des Photons in kinetische Energie des Elektrons übergeht. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts.

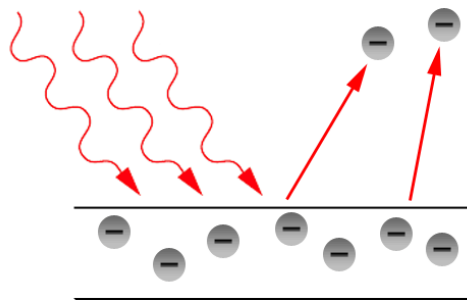


Abbildung 1: Photoelektrischer Effekt

Entscheidend für analytische Verfahren ist nun, dass das erzeugte Photoelektron Informationen über das Material, in dem es erzeugt wurde, trägt. Denn gemäß Gleichung (1) lassen sich aus den gemessenen kinetischen Energien der Photoelektronen die Bindungsenergien bestimmen, und somit nicht nur Aussagen über die elementare Zusammensetzung sondern auch über die chemischen Bindungszustände (chemical states) des untersuchenden Materials machen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Bindungsenergien unterschiedlicher Elemente oder Verbindungen ein Charakteristikum für diese darstellen, anhand derer sie identifiziert werden können.

2. Physikalische Grundlagen

Abhängig davon welche Bindungszustände angeregt werden sollen, bedarf es unterschiedlich hoher Anregungsenergie. Möchte man Elektronen im Bereich der Fermikante, also die höchst besetzten Zustände anregen, so muss lediglich die Austrittsarbeit überwunden werden, welche einige Elektronenvolt (2.14 eV (Cs) bis 5.93 eV (Os)) beträgt [2]. Da der Bereich des sichtbaren Lichts zwischen 1.6 und etwa 3.2 eV liegt, ist es möglich bereits mit sichtbarem Licht Photoelektronen zu erzeugen, solange die Austrittsarbeit überwunden werden kann (dies ist zum Beispiel für Alkalimetalle der Fall, Na (2.36 eV), K (2.29 eV) oder Rb (2.261 eV)) [2]. In diesem Fall spricht man vom äußeren elektrischen Effekt, bei dem sich die Energie des Photoelektrons aus der einfallenden Energie des Photons abzüglich der Austrittsarbeit ergibt.

Möchte man nun den photoelektrischen Effekt zur Elementenanalyse verwenden, ist es notwendig tiefere Bindungszustände anzuregen. Um das zu ermöglichen, ist es erforderlich die Energie der einfallenden Strahlung zu erhöhen. Dies gelingt durch den Einsatz von Röntgenstrahlen. Bei Verwendung einer monochromatisierten Aluminium $K\alpha$ Röntgenquelle, welche Photonen mit einer Energie von 1486 eV erzeugt, lassen sich somit auch Innerschalenzustände ionisieren. Bis Aluminium, das heißt von Wasserstoff bis einschließlich Magnesium können alle Bindungszustände, einschließlich des 1s-Zustandes ionisiert werden. Bei Elementen höherer Ordnungszahl ist es möglich zumindest Zustände der L und M Schalen zu ionisieren, welche ebenso diskrete und somit charakteristische Energien besitzen [3]. Dieser so genannte innere photoelektrische Effekt kann nun zu spektroskopischen Zwecken verwendet werden, wenn es gelingt, die erzeugten Photoelektronen zu analysieren und detektieren.

In Kapitel 3.1 wird die so genannte Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, kurz: XPS) beschrieben, welche hier als Beispiel einer Analyse-methode genannt sein soll, der der photoelektrische Effekt zu Grunde liegt. Hierbei handelt es sich um eine Methode, bei der Röntgenstrahlen in der zu untersuchenden Probe Photoelektronen erzeugen, welche im weiteren analysiert und detektiert werden.

Ein wesentlicher und entscheidender Punkt in der Elektronenspektroskopie ist nun, dass die soeben erzeugten Photoelektronen, auf ihrem Weg von ihrem Entstehungsort bis zum Verlassen des Materials elastisch und inelastisch gestreut werden. (Im folgenden werden Elektronen im so genannten Mittelennergiebereich betrachtet: Dieser reicht von etwa 100 eV bis zu 100 keV, und entspricht dem Energiebereich der betrachteten Photoelektronen). In erster Näherung lassen sich diese beiden Prozesse getrennt voneinander betrachten: Auf Grund der großen Massenunterschiede zwischen Elektronen und den Gitteratomen/-ionen, findet bei der Wechselwirkung mit diesen Atomen ein geringer Energieübertrag statt (in der Größenordnung von 10 meV) und die Ablenkwinkel sind groß (in der Größe von π) ("elastischer" Prozess, Ablenkung). Hingegen wird bei der Wechselwirkung mit Festkörperelektronen auf Grund der gleichen Masse viel mehr Energie übertragen (in der Größenordnung von 10 eV) und die Ablenkwinkel betragen nur einige millirad (inelastischer Streuprozess, keine Ablenkung) [13]. Demzufolge sind vor allem Streuprozesse an Festkörperelektronen maßgeblich für den Energieverlust der Photoelektronen.

Ein genaueres Verständnis der Energieverlustprozesse ist somit entscheidend bei der Analyse der aus dem Festkörper austretenden Elektronen. Im Folgenden Abschnitt 2.2 sollen diese Prozesse beschrieben und erläutert werden.

2.2. Verlustprozesse

Ein XPS-Spektrum enthält neben Peaks bei diskreten Energien, welche direkt mit den Bindungszuständen, aus denen die Photoelektronen stammen, verknüpft sind, ein Untergrundsignal über den gesamten Energiebereich des Spektrum. Da nicht alle Elektronen verlustfrei, aus dem Festkörper austreten und so einen Beitrag zum jeweiligen Peak liefern, sondern durch inelastische Verlustprozesse Energie verlieren können, entsteht ein Spektrum mit einem breiten Untergrund (siehe Abbildung 2). Die 3 Hauptprozesse bei denen Signalelektronen Energie verlieren sind:

- Volumsverluste
- Oberflächenverluste
- Intrinsische Verluste

Ein allgemeine Beschreibung dieser 3 Prozesse lässt sich im Rahmen der Linear Response Theory (klassische Elektrodynamik) durchführen, bei welcher die inelastischen Prozesse als Arbeit, welche die Photoelektronen in einem Polarisationsfeld verrichten müssen, beschrieben werden. Im Falle von Volumsverlusten kommt dieses Polarisationsfeld direkt durch die Suszeptibilität des Festkörpers, als eine Art Reaktion/Antwort des Festkörpers auf die sich durch ihn bewegenden Photoelektronen zu Stande. Bei den Oberflächenverluste ergeben sich auf Grund der Randbedingungen für elektromagnetische Felder zusätzliche Moden, welche angeregt werden können, und exponentiell mit dem Abstand zur Grenzfläche abnehmen. Im Rahmen der intrinsischen Verluste kommt das Polarisationsfeld dadurch zu Stande, dass das beim Photoprozess erzeugte Elektronenloch zu einem Abschirmprozess durch die Elektronen der benachbarten Schalen führt. Dadurch verschiebt sich das Elektronenloch in Ionisationsrichtung und erzeugt eine zusätzliche Polarisation. Diese 3 Prozesse sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

2.2.1. Volumsverluste

Bei inelastischer Volumsstreuung stellt die so genannte differentielle inverse inelastische mittlere freie Weglänge (kurz DIIMFP, Differential Inverse Inelastic Mean Free Path) die grundlegende Größe, die diesen Verlustprozesses beschreibt, dar. Sie gibt die Energieverlustwahrscheinlichkeit $W_b(T, E)$ für ein Elektron in einem Kollisionsprozess an. Diese Verlustfunktion $W_b(T, E)$ ist gemäß Gleichung (2) mit der Dielektrizitätskonstante des Festkörpers $\epsilon(q, T)$ verknüpft [9].

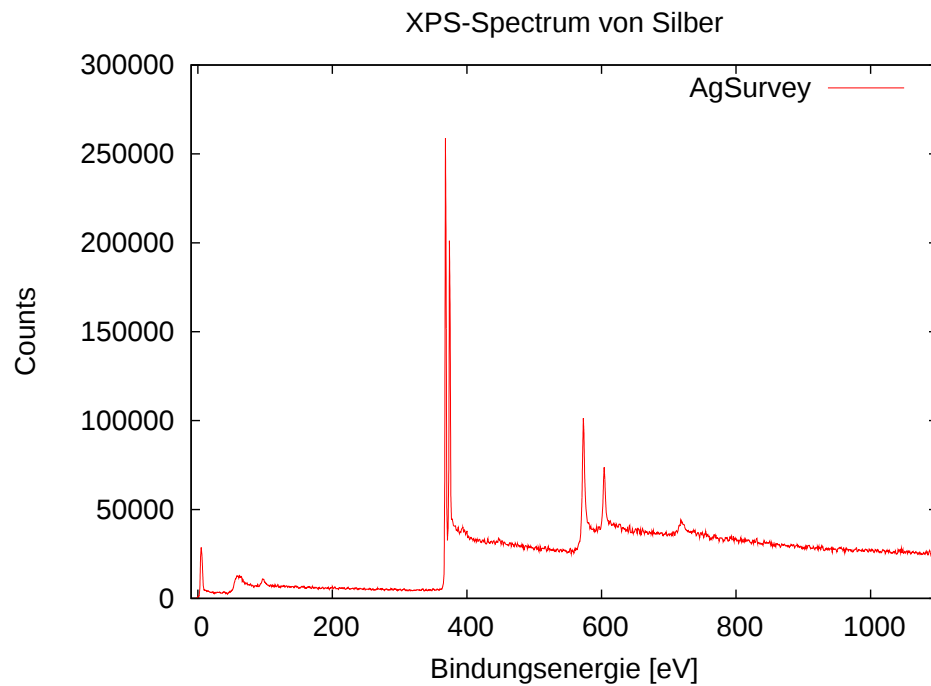


Abbildung 2: XPS-Übersichtsspektrum von Silber

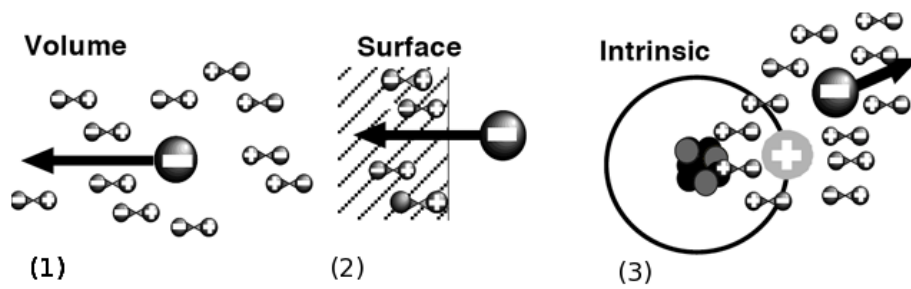


Abbildung 3: Schematische Darstellung der 3 Verlustarten (1) Volumsverluste (2) Oberflächenverluste (3) Intrinsische Verluste

2. Physikalische Grundlagen

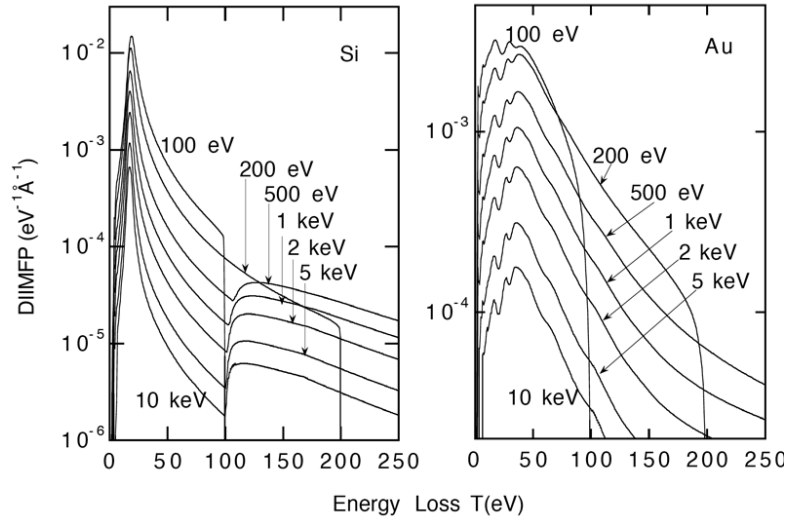


Abbildung 4: Differentielle inverse inelastische mittlere freie Weglänge (DIIMFP) von Silizium und Gold für unterschiedliche Primärenergien

$$W_b(T, E) = \frac{1}{\pi a_0 E} \int_{q^-}^{q^+} \frac{dq}{q} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(q, T)} \quad (2)$$

Die Größe q stellt hier den Impulsübertrag dar, der bei einer Kollision mit einem bestimmten Energieverlust T übertragen wird. Kennt man nun $\epsilon(q, t)$, so lässt sich die Verlustfunktion berechnen. Von großer Bedeutung ist ebenso die Kenntnis, welchen Weg eine Elektron im Mittel zurücklegt bis es erneut inelastisch gestreut wird. Diese Größe wird durch die inelastische mittlere freie Weglänge angegeben (kurz: IMFP, Inelastic Mean Free Path) und lässt sich durch Integration über alle Verlustenergien T der oben genannten Verlustfunktion $W_b(T, E)$ gemäß Gleichung (3) bestimmen. Abbildung 4 zeigt den DIIMFP von Silizium und Gold für unterschiedliche Primärenergien. Aus dem sehr ähnlichen Funktionsverlauf bei unterschiedlichen Primärenergien folgt, dass bei Normierung gemäß Gleichung (3) $w_b(T)$ nicht mehr bzw. nur mehr sehr schwach von der Primärenergie E abhängt.

$$\begin{aligned} \lambda_{inel}(E)^{-1} &= \int_0^{\infty} W_b(T, E) dT \\ \Rightarrow w_b(T, E) &\approx w_b(T) = W(T, E) \lambda_{inel}(E) \end{aligned} \quad (3)$$

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für die Berücksichtigung der Volumsstreuverluste die Kenntnis des DIIMFP jedes der untersuchten 16 Materialien notwendig ist.

2. Physikalische Grundlagen

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Daten (DIIMFP und DSEP), wurden aus REELS-Messungen (Reflection Energy Loss Spectroscopy) gewonnen [14].

2.2.2. Oberflächenverluste

In Anwesenheit einer Oberfläche ergeben sich für inelastische Streuverluste zusätzliche Moden, welche angeregt werden können. Diese zusätzlichen Zustände sind so genannte Oberflächenanregungen, welche sich unter Einbezug der Randbedingungen aus den Maxwell'schen Gleichungen ergeben. Im Unterschied zu den Volumsverlusten, welche über den gesamten Energiebereich bis hin zur Primärenergie E des Photoelektrons verteilt sind, treten die Oberflächenverluste nur in einem kleinen Energiebereich rund um die Resonanzfrequenz ω_s auf. Die maßgebende Größe, welche diese Oberflächenverluste beschreibt, ist die so genannte differentielle Oberflächenanregungswahrscheinlichkeit (kurz: DSEP, Differential Surface Excitation Probability). Im Unterschied zur Volumsverlustfunktion besitzt die Oberflächenverlustfunktion eine Winkelabhängigkeit und folgt Gleichung (4) bis (6) [6].

$$W_s(\omega, \theta, E) = P_s^+(\omega, \theta, E) + P_s^-(\omega, \theta, E) \quad (4)$$

mit

$$P_s^\pm = \frac{1}{\pi E \cos(\theta)} \int_{q^-}^{q^+} \frac{|q_s^\pm| dq}{q^3} \operatorname{Im} \left[\frac{(\epsilon(\omega, q) - 1)^2}{\epsilon(\omega, q)(\epsilon(\omega, q) + 1)} \right] \quad (5)$$

und

$$q_s^\pm = \left[q^2 - \left(\frac{\omega + \frac{q^2}{2}}{\sqrt{2E}} \right)^2 \right]^{1/2} \cos(\theta) \pm \left(\frac{\omega + \frac{q^2}{2}}{\sqrt{2E}} \right)^2 \sin(\theta) \quad (6)$$

Integriert man $W_s(\omega, \theta, E)$ über alle Verlustenergien, so erhält man die totale Oberflächenanregungswahrscheinlichkeit (SEP), welche der mittleren Anzahl von Oberflächenanregungen in einem Oberflächendurchgang $\langle n_s(\theta, E) \rangle$ entspricht. Diese Größe lässt sich mit Hilfe eines so genannten Oberflächenanregungsparameter a_s gemäß Gleichung (7) ausdrücken [7]. Diese Größe ist für eine große Anzahl von Elementen gegeben. Tabelle 1 zeigt eine Auflistung der Parameter für jene Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden [14]. Kennt man die totale und differentielle Oberflächenanregungswahrscheinlichkeit, lässt sich gemäß Gleichung (8) die normierte differentielle Oberflächenanregungswahrscheinlichkeit $w_s(T, \theta, E)$ bestimmen. Ähnlich der normierten Volumsverlustfunktion $w_b(T)$ gilt für die normierte Oberflächenverlustfunktion $w_s(T, \theta, E)$, dass es keine, beziehungsweise nur eine vernachlässigbar kleine Abhängigkeit

2. Physikalische Grundlagen

Element	a_s
Ag	3.4
Au	2.6
Bi	3.2
Co	3.8
Cu	4.3
Fe	3.8
Mo	3.9
Ni	4.1
Pd	2.9
Pt	2.7
Ta	3.3
Te	3.8
Ti	2.8
V	3.3
W	3.4
Zn	4.8

Tabelle 1: Oberflächenanregungsparameter a_s

dieser Größe von der Primärenergie E gibt. Gleich verhält es sich für die Winkelabhängigkeit. Daraus folgt, dass $w_s(T, \theta, E) \approx w_s(T)$.

$$\langle n_s(\theta, E) \rangle = \frac{a_s}{\sqrt{E} \cos(\theta)} \quad (7)$$

$$w_s(T) = \frac{W_s(T, \theta, E)}{\langle n_s(\theta, E) \rangle} \quad (8)$$

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich von $w_b(T)$ (norm. DIIMFP) und $w_s(T)$ (norm. DSEP) für Gold, Platin, Silizium und Wolfram.

2. Physikalische Grundlagen

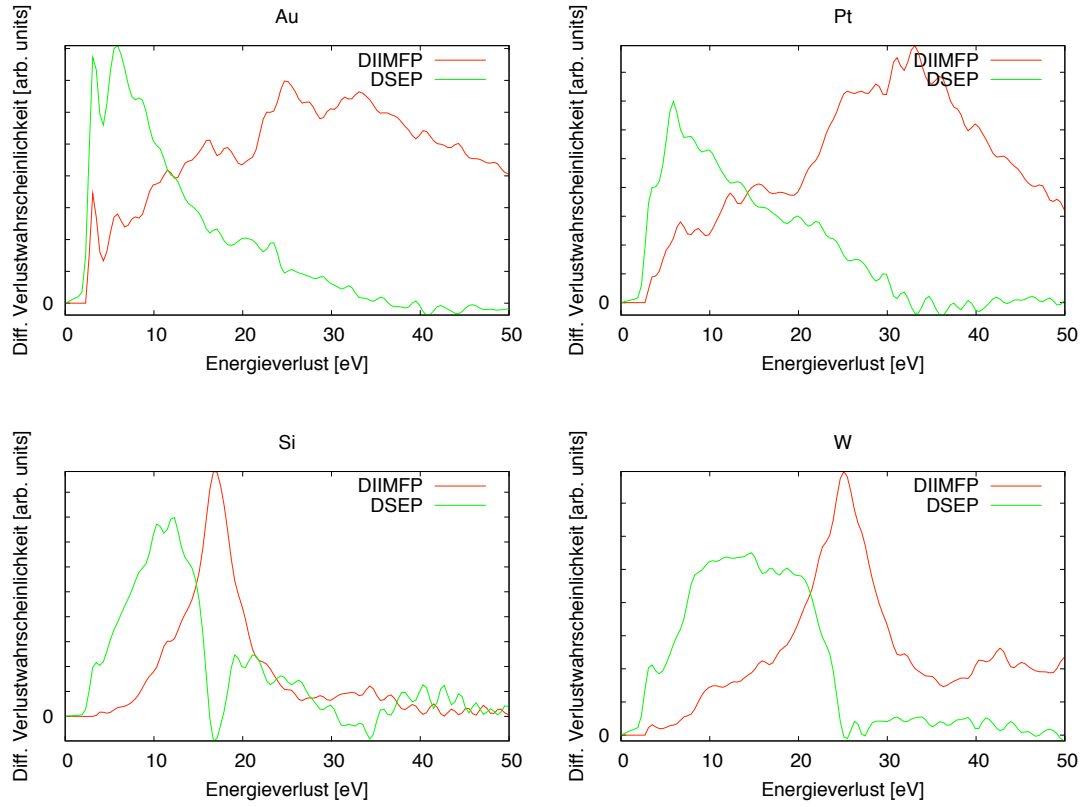


Abbildung 5: Normierte Volumes- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und norm. DSEP) von Gold, Platin, Silizium und Wolfram

2.2.3. Intrinsische Verluste

Wird ein Photoelektron erzeugt, so bleibt zunächst ein Elektronenloch zurück. Dieses wird in weiterer Folge von benachbarten Festkörperelektronen abgeschirmt. Die positive Ladung des Loches verschiebt sich in Ionisierungsrichtung, hervorgerufen durch das zuvor erzeugte Photoelektron. Das Elektronenloch ‘folgt’ also dem Photoelektron. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Polarisierung des Festkörpers, welche das Photoelektron bremst.

Die Verteilung der intrinsischen Energieverluste wird durch die der Volumsverluste beschrieben (DIIMFP) und die Kollisionsstatistik der Verlustprozesse wird ebenso wie die Oberflächenverluste als Poisson verteilt angenommen. (Gleichung (9)) [9].

$$C_n^{intrinsic} = \frac{\langle n_i \rangle e^{-\langle n_i \rangle}}{(n_i)!} \quad (9)$$

$C_n^{intrinsic}$ wird als partielle Intensität bezeichnet und beschreibt die Kollisionswahrscheinlichkeit für n inelastische Stöße. Die mittlere Anzahl an Verlustprozessen $\langle n_i \rangle$ kann aus experimentellen Daten bestimmt werden und trägt die Information über die lokalen Abschirmeffekte der jeweiligen Nachbarschalen. Die Bestimmung der $\langle n_i \rangle$ von den untersuchten 16 Materialien war ein gesetztes Ziel dieser Arbeit. Die Ergebnisse und Diskussion über die Resultate sind in Kapitel 4.1.1 beschrieben.

Im folgenden Abschnitt wird nun besprochen, welchen zusätzlichen Effekt die so genannte Elektron-Loch-Paar Anregung auf den Verlauf und die Form des Spektrums hat.

2.3. Elektron-Loch-Paar Anregung durch Photoelektronen

In Abschnitt 2.1 wurde der photoelektrische Effekt als Einzelereignis beschrieben, bei dem ein Photoelektron erzeugt wird, und die kinetische Energie des Photoelektrons der der einfallenden Strahlung abzüglich der Bindungsenergie (im neutralen Atom) und der Austrittsarbeit entspricht. In diesem vereinfachten Fall werden keine weiteren Elektronen, mit denen das Photoelektron in Wechselwirkung treten könnte, berücksichtigt, ebenso wenig wie die Tatsache, dass durch Coulombwechselwirkung der Elektronen aus den verschiedenen Schalen, nach dem Erzeugen eines Elektronenlochs, ein Relaxationsprozess und eine ‘Neuanordnung’ der Elektronen stattfindet, die in der Folge die Bindungszustände im Atom ändern.

Betrachtet man den Photoprozess in einer etwas globaleren Form, so hat man vor Erzeugung des Photoelektrons ein System aus $(N+1)$ Elektronen (Anfangszustand) und danach aus N Elektronen (Endzustand). Anstatt die Photoenergie E_{kin} über die Einzelbindungsenergie E_b zu beschreiben, ist es sinnvoller sie über Anfangs- und Endzustand des gesamten Systems gemäß Gleichung (10) zu beschreiben [1].

2. Physikalische Grundlagen

$$E_{Kin} = h\nu + E_{initial} - E_{final} - \phi_A \quad (10)$$

Ist der Anfangszustand zumeist im Grundzustand, so kann der Endzustand aber durchaus unterschiedlichste Anregungszustände annehmen. Daraus folgt, dass die kinetische Energie des Photoelektrons über einen weiten Bereich verteilt sein kann, je nachdem, welcher Anregungszustand des Endsystems durch das Photoelektron erzeugt wurde. Gibt es auf der einen Seite diskrete Anregungsprozesse, welche zu Satellitenpeaks führen, so kommt es bei kontinuierlicher Verteilung der Endzustände (zum Beispiel bei Anregungen innerhalb des Leitungsbandes bei Leitern) zu einer asymmetrischen Verformung des Photoelektronen-Peaks auf der niederenergetischen Seite (kinetischen Energieskala).

Neben den im letzten Kapitel genannten Verlustprozessen, wird hier auf jenen Prozesse eingegangen, bei dem ein Elektron-Loch-Paar im Leitungsband erzeugt wird. Wie kommt es nun zu diesem Prozess? Nachdem ein Photoelektron erzeugt wurde, versuchen Elektronen im Leitungsband das erzeugte Elektronenloch abzuschirmen. Dabei kann es passieren, dass das austretende Photoelektron diese Leitungselektronen knapp unterhalb der Fermienergie in einen unbesetzten Zustand knapp darüber versetzen, Elektron-Loch-Paare bilden und dabei selbst genau die entsprechende Energiedifferenz verlieren. Das heißt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $\Lambda^2/\epsilon_{\mu\nu}^2$ verliert ein Photoelektron die Energie $\epsilon_{\mu\nu}$, wobei hier eine Anregung vom Zustand μ in den Zustand ν stattgefunden hat. Λ gibt das dazugehörige Matrixübergangselement an. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF, probability density function) für eine Anregung $\mu \rightarrow \nu$ ist gegeben durch folgende Relation [1]:

$$P_{\mu\nu}(E) = \left(\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \delta(E - \epsilon_{\mu\nu}) + \left(1 - \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \delta(E) \quad (11)$$

Der zweite Term in Gleichung (11) beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass keine Anregung stattfindet, und das Photoelektron seine ursprüngliche Energie E beibehält (mit der Gegenwahrscheinlichkeit $1 - \Lambda^2/\epsilon_{\mu\nu}^2$). Berücksichtigt man nun alle möglichen Anregungen, so müssen die einzelnen PDFs $P_{\mu\nu}(E)$ miteinander gefaltet werden (siehe Appendix A). Durch Fouriertransformation von Gleichung (11), Anwendung des Faltungstheorems (die Fouriertransformierte der Faltung zweier Funktionen entspricht dem Produkt der fouriertransformierten Funktionen), und anschließende Rücktransformation ergibt sich $P_{tot}(E)$ zu [15]

$$P_{tot}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \exp \left(\sum_{\mu\nu} \frac{\Lambda^2 (e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1)}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) dt \quad (12)$$

2. Physikalische Grundlagen

In weiterer Folge kann die Doppelsumme $\sum_{\mu\nu}$ durch eine Einzelsumme über alle möglichen Anregungsenergien ersetzt werden, da die Verlustenergie des Photoelektrons letztlich nur von der Energiedifferenz der beiden Zustände μ und ν abhängt. Da hier Anregungen innerhalb des Leitungsbandes beschreiben werden und diese einen kontinuierlichen Energieverlauf besitzen, kann die Summe in weiterer Folge durch ein Integral über alle möglichen Verlustenergien E' ersetzt werden:

$$P_{tot}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \exp \left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{(e^{-iE't} - 1)}{E'^2} dE' \right) dt \quad (13)$$

Dieser Ausdruck beschreibt nun den Verlauf des Spektrums, verursacht durch jene Photoelektronen, welche auf Grund einer Elektron-Loch-Paar Anregung Energie verloren haben. $J(E')$ ist hierbei die so genannte Joint Density Of States, welche sich aus den Zustandsdichten der besetzten und unbesetzten Zustände (DOS_{filled} und DOS_{empty}) ergibt (siehe Gleichung (15) weiter unten). $J(E')$ ist proportional zur Anregungsdichte mit der Energie E' . In anderen Worten ist die JDOS ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Anregung eines Elektrons von einem besetzten Zustand unterhalb des Fermi-niveau in einen unbesetzten Zustand über dem Fermi-niveau stattfindet. Der Term $1/E'^2$ in Gleichung (13) sorgt dafür, dass große Energieverluste (das heißt große E') schnell gegen Null gehen, und somit nur Anregungen von knapp unterhalb des Fermi-niveaus in Zustände knapp darüber beitragen. Die Folge ist, dass der Verlauf des Spektrums nur in der Nähe des Hauptpeaks durch den Elektron-Loch-Paar Prozess beeinflusst wird.

Um den gesamten Verlauf des Spektrums zu erhalten, wird die Verlustfunktion $P_{tot}(E)$ mit einer Deltafunktion an der Stelle $E = E_0$ gefaltet. E_0 ist hier jene Energie, welche die Photoelektronen haben, wenn sie ohne Verlust das Material verlassen. Zur Aufweitung dieses Deltapeaks kommt es einerseits, weil der Endzustand eine endliche Lebensdauer besitzt und andererseits, da es instrumentenbedingt eine natürliche Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlen gibt. Weiters spielen mögliche Phononenanregungen, welche ebenso zu einer Linienverbreiterung führen, eine Rolle. Um diese Effekte zu berücksichtigen, wird obige Funktion mit einer Gaussfunktion (welche die Aufweitung bedingt durch das Instrument und mögliche Phononenanregungen berücksichtigt) und einer Lorentzfunktion (welche eine Aufweitung des Peaks bedingt durch die endliche Lebensdauer des Endzustandes beschreibt) gefaltet. Es ergibt sich somit folgende Funktion, welche die Form des Spektrums beschreibt [1]:

$$I(E) = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \underbrace{e^{-iE_0t}}_1 \underbrace{e^{-\lambda|t|}}_2 \underbrace{\exp \left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2} \right)}_3 \underbrace{\exp \left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{(e^{-iE't} - 1)}{E'^2} dE' \right)}_4 dt \quad (14)$$

2. Physikalische Grundlagen

In Gleichung (14) wurde erneut vom Faltungstheorem Gebrauch gemacht. Es folgt eine kurze Erläuterung der vorkommenden Terme (eine genau Beschreibung und Herleitung befindet sich im Appendix B):

1. Term (Fouriertransformierte Delta-Distribution $\delta(E - E_0)$):

$$\tilde{f}_1(t) = e^{-iE_0 t} \Rightarrow f_1(E) = \sqrt{2\pi} \delta(E - E_0)$$

2. Term (FT Lorentz-Distribution):

$$\tilde{f}_2(t) = e^{-\lambda|t|} \Rightarrow f_2(E) \propto \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (E - E_0)^2}$$

3. Term (FT Gauss-Funktion):

$$\tilde{f}_3(t) = \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \Rightarrow f_3(E) = \frac{1}{\sigma} e^{\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)}$$

4. Term (FT von $P_{tot}(E)$):

$$\tilde{f}_4(t) = \exp\left(\int_0^\infty J(E') \frac{(e^{-iEt'} - 1)}{E'^2} dE'\right) \Rightarrow f_4(t) = P_{tot}(E)$$

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass sich die Form des Spektrums $I(E)$ aus der Faltung von den oben genannten Funktionen ergibt, welche der Multiplikation ihrer Fouriertransformierten und anschließender Rücktransformation entspricht. Im Spektrum werden nun jene Verlustprozesse betrachtet, bei denen Photoelektronen durch Anregung von Elektron-Loch-Paar Zuständen Energie verlieren. Der Verlust einer bestimmten Energie hängt davon ab, ob und mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Übergang vom besetzten Valenz-/Leitungsband in das unbesetzte erfolgt. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch die Zustandsdichte der besetzten und unbesetzten Zustände bedingt. Man führt nun die so genannte gemeinsame Zustandsdichte (JDOS, joint density of states) ein, welche der Faltung von besetzter mit unbesetzter Zustandsdichte ($DOS_{filled}, DOS_{empty}$) entspricht (Gleichung (16)) und ein Maß für den Energieverlust des Photoelektrons darstellt.

$$J(E) = \Lambda^2 \int_{E_F - E}^{E_F} D(E') D(E' + E) dE' = \Lambda^2 \int_{-\infty}^{\infty} D_{filled}(E') D_{empty}(E' + E) dE' \quad (15)$$

mit

2. Physikalische Grundlagen

$$D_{filled}(E') = \begin{cases} D(E') & \text{if } E' \leq 0 \\ 0 & \text{if } x > 0 \end{cases} \quad D_{empty}(E') = \begin{cases} D(E') & \text{if } E' > 0 \\ 0 & \text{if } x \leq 0 \end{cases} \quad (16)$$

Bei Kenntnis von λ und σ (Aufweitung des Peaks durch endliche Lebensdauer, Phononanregungen und instrumentenbedingte Limits) und des weiteren von Λ (Matrixübergangselement), lässt sich somit der Verlauf des Spektrums aus den Zustandssummen des jeweiligen Materials berechnen, der sich auf Grund von Elektron-Loch-Paar Anregungen ergibt.

Nachdem in diesem Abschnitt die physikalischen Grundlagen der 4 genannten Verlustprozesse (Volums-, Oberflächen, intrinsischer und Elektron-Loch-Paar Verlust) von Photoelektronen, von ihrer Erzeugung bis hin zum Austritt aus dem Material, erläutert wurden, soll im folgenden Abschnitt 3 das Prinzip der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analyse der 16 untersuchten Metalle erläutert werden.

3. Messmethoden und Analyseprogramme

Nachdem im vorigen Kapitel die physikalischen Grundlagen der Verlustprozesse, welchen Photoelektronen nach ihrer Erzeugung bis zum Austritt aus dem Material unterliegen, erläutert wurden, soll in diesem Kapitel zunächst klar gemacht werden, was genau im Rahmen dieser Diplomarbeit umgesetzt wurde, welche Messmethoden verwendet und wie die Programme zur Analyse und Bearbeitung der Messdaten einerseits und zur Simulation andererseits konzipiert wurden. Wie schon in der Einleitung erwähnt, lag ein Ziel dieser Arbeit darin, zu überprüfen, ob bei Berücksichtigung von 4 unterschiedlichen Verlustprozessen, der Untergrund in einem XPS-Spektrum komplett verschwindet und letztlich nur mehr Photoelektronen ohne Energieverlust, d. h. entsprechend der Bindungsenergie ihres ursprünglichen Bindungszustandes, in Form von einzelnen Peaks, zum Spektrum beitragen. Während 2 der insgesamt 4 betrachteten Verlustprozesse bereits weitgehend verstanden und bekannt sind (Volums- und Oberflächenverluste), wurde versucht, neue Aussagen über die restlichen 2 Verlustprozesse zu finden (intrinsische und Elektron-Loch-Paar Verluste).

Zur Umsetzung dieses Vorhabens wurden einerseits XPS-Messdaten von 16 unterschiedlichen Metallen (Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, Te, Ti, V, W, Zn) mit einem Hintergrundabzugsprogramm, welches Volums-, Oberflächen- und intrinsische Verluste berücksichtigt, bearbeitet. Andererseits wurde ein XPS-Spektrum durch Implementierung von Gleichung (14), welche die Elektron-Loch-Paar Verluste einbezieht, simuliert. Letztlich wurden die beiden Ergebnisse verglichen und durch Anpassung einiger relevanter Parameter versucht, diese zur Deckung zu bringen. Vollständige Deckung bedeutet somit, dass sämtliche Verlustprozesse berücksichtigt sind und korrekt beschrieben werden können.

Die XPS-Messungen wurden im Austrian Center of Competence for Tribology (AC^2T) in Wiener Neustadt mit einem so genannten Theta-Probe XPS-Spektrometer gemessen. Im anschließenden Kapitel 3.1 sollen aus diesem Grund die Prinzipien der XPS-Spektroskopie erläutert werden. Die gemessenen Daten wurden dann mit einem Hintergrundabzugsprogramm bearbeitet. In Abschnitt 3.2 werden die wichtigsten Algorithmen dieses Programms beschrieben und der dazugehörige Programmcode ist dieser Arbeit in digitaler Form beigelegt (im Appendix C findet sich eine Beschreibung der beigelegten CD-ROM). Die Software zur Simulation von XPS-Spektren gemäß Gleichung (14) wurde in Kooperation mit dem ‘Institute of Nuclear Research’ der Ungarischen Akademie der Wissenschaften (Atommagkutató Intézet) in Debrecen, Ungarn entwickelt. In Abschnitt 3.3 soll die Grundidee der Umsetzung dieses Programms dargelegt werden.

3.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

In Abschnitt 2.1 wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) als Analyse-methode, welcher der Photoelektrische Effekt zu Grunde liegt, genannt. Hier soll nun dargelegt werden, wie diese Art der Spektroskopie funktioniert, was für die Umsetzung

dieser Messmethode notwendig ist, was damit untersucht werden kann und letztlich wo diese Methode Anwendung findet.

3.1.1. Prinzipien der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen der XPS-Spektroskopie wird eine Festkörperoberfläche durch monochromatisierte Röntgenstrahlen angeregt. Dabei werden Photoelektronen erzeugt, welche aus dem Festkörper austreten und im weiteren analysiert und anschließend detektiert werden. Entscheidend hierbei ist, dass auf Grund inelastischer Wechselwirkung (hauptsächlich mit anderen Festkörperelektronen, siehe Abschnitt 2.1) nur Photoelektronen aus den ersten Atomlagen austreten und analysiert werden können, da tiefer erzeugte Photoelektronen durch Mehrfachstreuung ihre ganze Energie auf dem Weg aus dem Festkörper verlieren und letztlich diesen nicht mehr verlassen können. Das ist der Grund, warum sich diese Art der Spektroskopie gut als Oberflächenanalysemethode eignet.

Die Frage die sich nun stellt ist, welche Informationen der Oberfläche man aus den detektierten Elektronen gewinnen kann. Zunächst lässt sich Auskunft über die elementare Zusammensetzung der Probe geben, da die gemessenen Peaks im Spektrum mit Elektronen bestimmter kinetischer Energie korrespondieren, welche wiederum über Gleichung (1) Aufschluss über den ursprünglichen Bindungszustand der Elektronen gibt. Da ein Element durch die unterschiedlichen Energien seiner Bindungszustände charakterisiert ist (siehe Abbildung 6), lassen sich somit auf Grund der Position der Peaks im Spektrum Rückschlüsse auf die vorhandenen Elemente machen. Gleichung (1) aus Kapitel 2.1 muss jedoch etwas modifiziert werden, da in diesem Fall ein leitender Kontakt zwischen Probe und Spektrometer besteht, was zur Folge hat, dass sich das Vakuumniveau relativ zum Fermi-niveau und somit auch die Austrittsarbeit ändert. Abbildung 7 zeigt schematisch die Zusammenhänge dieses Problems. Werden Probe und Spektrometer in leitenden Kontakt gebracht, so gleichen sich deren Fermi-niveaus gegenseitig aus und besitzen in weiterer Folge dieselbe Fermienergie E_F . ($E_F^s \approx E_F^{spek} \approx E_F$). Diese Energie wird nun als Referenzniveau für die Bindungsenergien verwendet. Hingegen unterscheiden sich die Vakuumniveaus von Probe und Spektrometer, weshalb diese nicht als Bezugsniveaus geeignet sind. Ausgehend von Abbildung 7 ergibt sich folgender Ausdruck für den Zusammenhang zwischen gemessener kinetischer Energie E_{kin} und Bindungsenergie E_B^F :

$$\begin{aligned} E'_{kin} &= h\nu - E_B^F - \phi_s \\ &= E_{kin} - \Delta\phi \\ &= E_{kin} - (\phi_{spek} - \phi_s) \end{aligned} \tag{17}$$

$$\Rightarrow E_{kin} = h\nu - E_B^F - \phi_{spek}$$

Man erkennt, dass dieser Ausdruck Gleichung (1) beinahe gleicht, mit dem einzigen Unterschied, dass an Stelle der Austrittsarbeit der Probe ϕ_s die Austrittsarbeit des

3. Messmethoden und Analyseprogramme

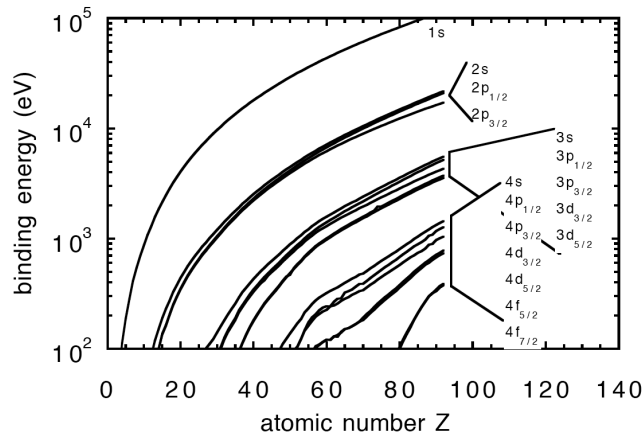


Abbildung 6: Bindungsenergien der einzelnen Schalen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z

Spektrometers ϕ_{spek} tritt. Das hat nun den entscheidenden Vorteil, dass man, unabhängig vom Material der Probe, zwischen gemessener kinetischer Energie und Bindungsenergie umrechnen kann. Hierzu muss man nur die Energie der einfallenden Strahlung kennen (in diesem Fall wurde eine monochromatisierte $\text{AlK}\alpha$ Röntgenquelle verwendet, welche Photonen mit einer Energie von 1486.6 eV emittiert) und die Austrittsarbeit ϕ_{spek} des Spektrometers.

Neben der Bestimmung der in der Probe vorkommenden Elemente lässt sich aber auch Auskunft über die chemischen Bindungszustände (z. B.: Oxidationszustände eines Metallatoms (FeO , Fe_2O_3)) geben. Da die lokale elektronische Umgebung Einfluss auf die Bindungsenergien des betrachteten Elements hat, folgt daraus eine Abhängigkeit der Position des Peaks vom chemischen Bindungszustand (chemical state). Ein Problem, welches sich bei der Definition der Bindungsenergie generell ergibt, ist bereits in Kapitel 2.1 angedeutet worden: Durch Relaxationseffekte nach Erzeugung des Photoelektrons und des zurückbleibenden Elektronenloches, ändern sich die Bindungszustände des jeweiligen Atoms, das heißt die Bindungszustände des neutralen Atoms sind anders als jene des ionisierten Zustandes, was sich letztlich auf Grund der Energieerhaltung auch auf die kinetische Energie des Photoelektrons auswirkt. Nur in der so genannten ‘Frozen Orbital Approximation’ (FOA) Näherung entspricht die Bindungsenergie des ionisierten Atoms der des neutralen Atoms. Durch Festlegen von Referenzbindungsenergien für Reinelementproben, lassen sich jedoch trotzdem die oben genannten Verschiebungen für unterschiedliche chemische Bindungszustände in Referenz zu den Reinelementpositionen angeben. Diese können einige Elektronenvolt betragen. Liegt beispielsweise die Bindungsenergie von Eisen $2p_{3/2}$ bei 707 eV, beträgt die chemische Verschiebung für Eisen(II)-oxid FeO etwa 2.7eV und für Eisen(III)-oxid Fe_2O_3 3.8 eV [8].

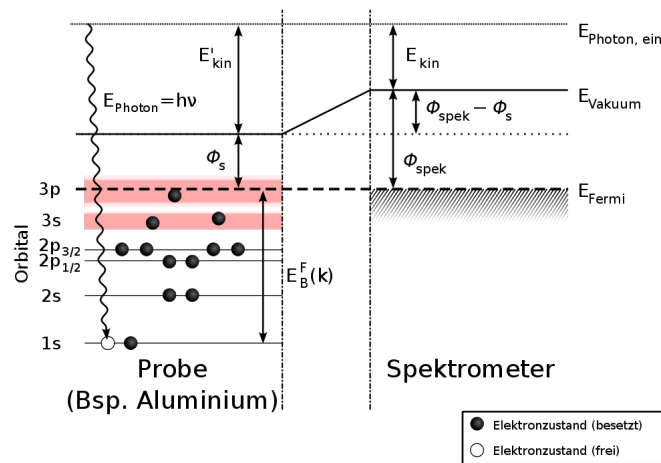


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Lage der Energieniveaus bei XPS-Spektroskopie

3.1.2. Bestandteile eines XPS-Spektrometers

Ein entscheidender Punkt der Elektronenspektroskopie im Allgemeinen (im Vergleich zur Röntgenspektroskopie) ist die Tatsache, dass Messungen in Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden müssen. Hierzu sind also Anlagen notwendig, die Drücke bis in den 10^{-10} mbar Bereich und darunter erzeugen können. Abbildung 8 zeigt das verwendete Spektrometer, mit welchem die Messungen vom Austrian Center of Competence for Tribology (AC²T) durchgeführt wurden. Die 2 maßgeblichen Gründe, warum ein gutes Vakuum erforderlich ist, sind:

1. Oberflächensensitivität bei XPS von nur wenigen Atomlagen (das führt dazu, dass bereits geringste Kontaminationen an der Oberfläche dazu führen, dass die ursprüngliche Oberfläche nicht mehr gemessen werden kann (siehe weiter unten)).
2. Wechselwirkungsquerschnitt von mittlereenergetischen Elektronen mit Gasmolekülen (spielt allerdings erst eine Rolle bei höheren Drücken (Hoch- bis Feinvakuum)).

Unter atmosphärischen Bedingungen lagern sich innerhalb kürzester Zeit Adsorbaten aus der Umgebungsluft, wie zum Beispiel Wasser oder Kohlenstoff, an der Oberfläche ab. Diese erzeugen unerwünschte Schichten (teilweise bis in den μm Bereich) (zum Vergleich: einzelne Atomlagen besitzen Dicken im Ångströmbereich $\hat{=}$ $10^{-4}\mu\text{m}$), und die interessierende Oberfläche kann nicht mehr gemessen werden. Als Folge muss die Probe durch geeignete Verfahren (wie etwa Sputtern) gereinigt werden. Dies geschieht aber bereits im UHV, welches in der Folge eine Neuansammlung von unerwünschten Schichten verhindert.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen werden Röntgenröhren (zumeist Al K α (1486.6 eV)) oder Mg K α (1253.6 eV)) oder aber auch Synchrotronstrahlung verwendet, was allerdings

den Aufwand und vor allem die Kosten bedeutend erhöht. Im Fall von Röntgenröhren werden die erzeugten Strahlen durch einen Bragg-Kristall monochromatisiert. Eine gute Energieauflösung (liegt bei modernen Geräten zwischen 0.2-0.7 eV) und die weitgehende Unterdrückung der Bremsstrahlung sind sehr entscheidend, da die kinetischen Energien der erzeugten Photoelektronen proportional zur Anregungsenergie sind. Bei unmonochromatisierter Strahlung treten zusätzliche Peaks, so genannte Ghost-Peaks auf, welche Replica der Photoelektronenpeaks darstellen (verursacht durch weitere charakteristische Röntgen-Peaks des Anodenspektrums). Hinzu kommt ein zusätzlicher breiter Hintergrund auf Grund der Bremsstrahlung.

Zur Analyse der Photoelektronen werden zumeist Halbkugel- oder Zylinderanalysatoren verwendet, welche die Photoelektronen unter einem bestimmten Winkel nach ihrer Energie analysieren. Dabei werden elektrische Felder verwendet, die, entsprechend der angelegten Spannung, Photoelektronen bestimmter Energie passieren lassen. Im Anschluss werden die Elektronen detektiert. Dazu werden Channeltrons bzw. Channelplates verwendet, welche die Elektronen registrieren, verstärken und anschließend ein der Anzahl der Elektronen proportionales Signal liefern. Der Analysator kann in 2 unterschiedlichen Betriebsarten verwendet werden:

1. Constant Analyser Energy-Modus (CAE) $\Rightarrow \Delta E = const$
2. Constant Retard Ratio-Modus (CRR) $\Rightarrow \frac{\Delta E}{E} = const$

Im ersten Fall wird die Analysatorspannung durchgehend konstant gehalten. Um letztlich alle Photoelektronen detektieren zu können, wird eine Bremsspannung, welche an ein Gitter angelegt ist, das die Photoelektronen vor Eintritt in den Analysator durchlaufen, durchgestimmt. Es durchlaufen immer nur Elektronen selber Energie (die so genannte Pass-Energie) den Analysator. Der zweite Analysemodus bremst alle Photoelektronen vor Eintritt in den Analysator um den gleichen Faktor ab, und die Analysatorspannung wird durchgestimmt. Der Unterschied dieser beiden Analysearten liegt in der Energieauflösung. Ist im CAE-Modus die Energieauflösung konstant, so nimmt sie im CRR proportional zur Energie zu. Während in der Photoelektronenspektroskopie zumeist der CAE-Modus verwendet wird, setzt man in der Auger-Elektronenspektroskopie den CRR-Modus ein, der in diesem Fall den Vorteil hat, dass man für höhere Energien zwar ein schlechteres Energieauflösungsvermögen hat, jedoch das Signal zu Untergrund Verhältnis besser ist.

3.1.3. Anwendungen

Durch ihre Fähigkeit Festkörperoberflächen nach ihrer elementaren Zusammensetzung zu untersuchen und diese auch quantifizieren zu können, spielt die Röntgen Photoelektronenspektroskopie eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Technik. Hierzu zählen die Werkstoffforschung, speziell das Hüttenwesen, die Mikroelektronik, Halbleiterindustrie, Beschichtungsindustrie, aber auch jene Bereiche, die organische Materialien untersuchen,



Abbildung 8: Röntgen-Photoelektronenspektrometer ‘Theta-Probe’ der Firma Thermo Scientific für winkelaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (AR-XPS, Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

wie zum Beispiel die Biotechnologie. Neben der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie gibt es eine Vielzahl an weiteren Analyseverfahren, welchen der Photoeffekt zu Grunde liegt. Im folgenden sollen hier einige aufgezählt werden:

1. Ultraviolett- Photoelektronenspektroskopie (US)
Bestimmung der Zustandsdichten
2. Photoelektronenbeugung (XPD)
Analyse der kristallographischen Struktur von Oberflächen
3. Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (AR(X)PS)
ermöglicht die Bestimmung der Bandstruktur
4. Koinzidente Photoelektronenspektroskopie
Untersuchung von Kopplungsmechanismen
5. Inverse Photoelektronenspektroskopie (IPES)
Untersuchung der unbesetzten Zustandsdichten
6. Photoelektronenmikroskopie (PEEM)

3.2. Hintergrundabzugsprogramm

In Kapitel 2.2 wurden die physikalischen Grundlagen der Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verluste, welche Photoelektronen auf dem Weg durch den Festkörper erleiden, erläutert. In diesem Abschnitt soll nun gezeigt werden, wie diese Verluste berücksichtigt werden, um letztlich den Hintergrund, den diese Prozesse verursachen, zu beseitigen.

3.2.1. Mehrfachstreuung

Der erste Schritt ist, zu verstehen wie ein Spektrum zu Stande kommt. Zunächst werden 2 Annahmen getroffen, die eine Beschreibung des Elektronentransportes vom Ort ihrer Entstehung bis zum Austreten aus dem Festkörper erleichtern sollen. Zum einen wird angenommen, dass die Energie-, Austrittsrichtungs- und Austrittstiefeverteilung unkorrelierte Größen sind und zum anderen werden elastische Prozesse (starke Ablenkungen, geringer Energieverlust) und inelastische Prozesse (Energieverlust, kleine Ablenkungen) unabhängig voneinander beschrieben (siehe 2.1). Ziel ist es dann, mit diesen Vereinfachungen einen Ausdruck $Y(E)$ zu finden, welcher die Form des Spektrums beschreibt. Man geht nun davon aus, dass jedes Elektron, welches letztlich zum Spektrum beiträgt, eine bestimmte Anzahl n ($n=0,1,2,\dots$) an inelastischen Stößen erfahren hat. Den größten Anteil haben jene Elektronen, die 0-fach inelastisch gestreut wurden. Sie tragen zum charakteristischen Peak im Spektrum bei, haben genau jene kinetische Energie, die gemäß Gleichung (17) einem bestimmten Bindungszustand zugeordnet werden kann. Mit abnehmenden Wahrscheinlichkeiten tragen aber auch Elektronen, die öfter inelastisch gestreut wurden zum Spektrum bei. Neben inelastischer Streuung finden auch elastische Streuprozesse statt, welche die Photoelektronen hauptsächlich durch Wechselwirkung mit Atomrümpfen erfahren. Die Annahme, dass diese beiden Prozesse getrennt voneinander betrachtet werden können, liegt darin begründet, dass die mittlere freie Transportweglängen für inelastische Prozesse λ_{tr}^i jene der elastischen Streuung λ_{tr}^e um Größenordnungen überschreitet, woraus folgt, dass man den Einfluss inelastischer Streuung auf elastische Streuprozesse vernachlässigen kann [9]. (In einem vereinfachten Bild könnte man sagen, dass ein Elektron mehrmals an Atomrümpfen elastisch gestreut wird, bevor es zum ersten Mal mit einem anderen Elektron inelastisch wechselwirkt und dabei Energie verliert.) Diese so genannte mittlere freie Transportweglänge ist wie folgt definiert:

$$\lambda_{tr}^{-1} = N_a \int_{4\pi} (1 - \cos \theta_s) \frac{d\sigma_e}{d\Omega}(\theta_s) d\Omega \quad (18)$$

θ_s entspricht dem polaren Streuwinkel und der Gewichtungsfaktor $(1 - \cos \theta_s)$ führt dazu, dass Großwinkelstreuung ($\theta_s \geq \pi/2$) einen bevorzugten Beitrag zu λ_{tr}^{-1} liefert. Das bedeutet aber gleichzeitig, dass nur jene Streuprozesse maßgeblich beitragen, bei denen der übertragene Impuls in der Größenordnung des Impulses des einfallenden Elektrons

3. Messmethoden und Analyseprogramme

ist. Man kann sagen, dass die mittlere freie Transportweglänge jener Distanz entspricht, nach der das Elektron seine ursprüngliche Richtung ‘vergessen’ hat. Diese Größe stellt somit die charakteristische Länge für Impuls-Relaxations-Prozesse dar [9].

Ausgangspunkt der folgenden Ableitung zur Beschreibung von mittlereenergetischen Elektronen in metallischen Festkörpern ist eine boltzmannartige Transport-Gleichung für nicht kristalline Festkörper, welche die im letzten Absatz genannten Näherungen berücksichtigt (siehe [5]). Es soll eine anschauliche Herleitung gegeben werden, woraus sich eine Lösung dieser Gleichung in der so genannten PIA-Näherung (Partial Intensity Approach) zusammensetzt und wie die Lösung interpretiert werden kann.

Bestimmen inelastischen Verluste die Energie und letztlich die Position des Elektrons im Spektrum, so legen elastische Stöße die Höhe dieser Peaks fest. Denn abhängig von der Austrittsrichtungsverteilung der Elektronen einer bestimmten Energie, ergibt sich der Beitrag zum Peak (sprich die Intensität)(siehe Gleichung (20)). Auf Grund der gemachten Annahmen, lässt sich somit ein erster Ausdruck $Y(E, \vec{\Omega})$ geben, der als Produkt einer energieabhängigen Funktion $F_n(E)$ und einer austrittsrichtungsabhängigen Funktion $C_n(\vec{\Omega})$ in folgender Weise geschrieben werden kann[9]:

$$Y(E, \vec{\Omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\vec{\Omega}) F_n(E) \quad (19)$$

mit

$$\begin{aligned} \int F_n(E) dE &\equiv 1 \\ \Rightarrow I(\vec{\Omega}) &= \int Y(E, \vec{\Omega}) dE = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\vec{\Omega}) \end{aligned} \quad (20)$$

$F_n(E)$ beschreibt hier die partielle Energieverteilung der Photoelektronen nachdem sie n-fach inelastisch gestreut wurden und $C_n(\vec{\Omega})$ stellen die partiellen Intensitäten der n-ten Ordnung dar. (Denn gemäß Gleichung (20) lässt sich die Intensität des Spektrum $I(\vec{\Omega})$ (als Funktion einer bestimmten Austrittsrichtung $\vec{\Omega}$) als Summe über alle $C_n(\vec{\Omega})$ schreiben. Daraus folgt die Bezeichnung ‘partielle Intensität’.) Weiters wird angenommen, dass der mittlere Energieverlust $\langle T \rangle$ unabhängig von der Energie ist, das heißt, dass sich die mittlere Energie nach n Stößen folgendermaßen schreiben lässt [9]:

$$\bar{E}_n \simeq E_0 - n \langle T \rangle \quad (21)$$

Photoelektronen, welche nun aus einem bestimmten Bindungszustand stammen, erzeugen nach dieser Näherung ein Spektrum, bestehend aus dem charakteristischen Peak

mit der Energieverteilung $F_0(E)$ und weiteren Peaks mit Energieverteilungen $F_n(E)$ ($n=1,2,3,\dots$) und partiellen Intensitäten $C_n(\vec{\Omega})$ jeweils um den Energieverlust $\langle T \rangle$ verschoben. Für mittlereenergetische Elektronen gilt, dass diese bereits nach wenigen Stößen ihre gesamte kinetische Energie verloren haben, und somit der Anteil jener Peaks für große n schnell gegen 0 geht. Diese Beschreibung der diskreten Energieverluste wird als Partial Intensity Approach (PIA) bezeichnet [9].

Da die für die Verlustwahrscheinlichkeit verantwortliche Größe w_j ($j=\text{bulk, intrinsic: norm. DIIMFP, } j=\text{surface: norm. DSEP}$) nur eine vernachlässigbare Energieabhängigkeit zeigt (siehe Kapitel 2.2.1), folgt daraus, dass die getroffene Annahme der quasielastischen Näherung gerechtfertigt ist.

3.2.2. Spektrumentfaltung

Ausgangspunkt der Spektrumentfaltung ist Gleichung (19) aus dem letzten Abschnitt, welche eine Lösung der PIA-Näherung darstellt. Dieser Ausdruck kann nun in folgender Form dargestellt werden [9]:

$$Y(E) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \underbrace{L_n(E) \otimes f_0(E)}_{F_n(E)} \quad (22)$$

mit

$$\begin{aligned} L_0(T) &= \delta(T) \\ L_n(T) &= \int L_{n-1}(T - T') w(T') dT' \\ f_0(E) &= F_0(E) \end{aligned} \quad (23)$$

$L_n(T)$ stellt die partielle Verlustverteilung der n -ten Ordnung dar, $w(T)$ die Verlustwahrscheinlichkeit und $f_0(E)$ die Energieverteilung der Quellfunktion, das heißt jener Elektronen, die beim Photoprozess erzeugt werden. Die partielle Energieverteilung für n -fach gestreute Elektronen $F_n(E)$ wird als Faltung einer Verlustfunktion $L_n(T)$ mit der Quellfunktion $f_0(E)$ umgeschrieben. Diese partielle Verlustverteilung $L_n(T)$ der n -fach inelastisch gestreuten Elektronen entspricht der Faltung der $(n-1)$ -ten Ordnung L_{n-1} mit der Verlustwahrscheinlichkeit $w(T)$, oder in anderen Worten entspricht die Verlustfunktion $L_n(T)$ der $(n-1)$ -fachen Selbstfaltung von $w(T)$.

Ziel der Spektrumentfaltung ist es, aus einem gemessenen Spektrum $Y(E)$ die Quellfunktion $f_0(E)$ zu extrahieren. Die zur Berechnung notwendigen Größen sind:

3. Messmethoden und Analyseprogramme

1. Verlustwahrscheinlichkeit $w_j(T)$ (j =bulk, surface, intrinsic)

$$w_{b/i}(T) \simeq \text{norm. DIIMFP}$$

$$w_s(T) \simeq \text{norm. DSEP}$$

2. partielle Intensitäten C_n

C_n^{bulk} wird mit SESSA für jedes Material und jeden Peak berechnet[11]

$$C_n^{surface} = \frac{\langle n_s \rangle e^{-\langle n_s \rangle}}{n!} \Rightarrow \text{mit } \langle n_s(\theta, E) \rangle = \frac{a_s}{\sqrt{E} \cos(\theta)}$$

$$C_n^{intrinsic} = \frac{\langle n_i \rangle e^{-\langle n_i \rangle}}{n!}$$

$\langle n_i \rangle$ wurde experimentell bestimmt (siehe Abschnitt 4)

Um Gleichung (22) nach $f_0(E)$ aufzulösen, ist es sinnvoll zunächst eine Fouriertransformation durchzuführen. Dies hat zur Folge, dass sich die Verlustverteilungsfunktion $L_n(T)$, welche ja der $(n-1)$ -fachen Selbstfaltung von $w(T)$ entspricht, im Fourierraum gemäß des Faltungstheorems als $(n-1)$ -fache (Selbst)Multiplikation von $\tilde{w}(T)$ darstellen lässt. Das heißt $\tilde{L}_n(T) = \tilde{w}^n(T)$. Aus Gleichung (22) wird somit

$$\tilde{y}_0 = \tilde{f}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \tilde{w}^n \tilde{f}_0 \quad (24)$$

wobei hier das reduzierte Spektrum $y_0 = Y/C_0$ und die reduzierten partiellen Intensitäten $c_n = C_n/C_0$ eingeführt wurden. Auch wenn Gleichung (22) nun deutlich vereinfacht wurde, so ist es immer noch nicht möglich die Quellfunktion $f_0(E)$ direkt aus dieser Gleichung zu berechnen. Was nun im nächsten Schritt gemacht wird, ist, vom gemessenen (und fouriertransformierten) Spektrum $\tilde{y}_0$ die Verluste Ordnung erster Ordnung $c_1 \tilde{w} \tilde{y}_0$ abzuziehen. Daraus ergibt sich folgender Ausdruck

$$\begin{aligned} \tilde{y}_1 &= (1 - c_1 \tilde{w}) \tilde{y}_0 \\ &= \tilde{f}_0 + \sum_{n=2}^{\infty} d_n \tilde{w}^n \tilde{f}_0 \end{aligned} \quad (25)$$

Diese Gleichung hat nun die selbe Form wie Gleichung (24) mit $d_n = c_n - c_{n-1}c_1$, allerdings werden hier in der Summe erst Verluste ab der 2. Ordnung berücksichtigt. Diese Überlegung kann nun für $\tilde{y}_n$ mit $n > 1$ fortgesetzt werden. Man sieht also einerseits, dass sich $\tilde{y}_n$ iterativ aus $\tilde{y}_{n-1}$ berechnen lässt, und andererseits dass für $n \rightarrow \infty$ der Summenterm verschwindet und somit $\tilde{y}_n$ der Quellfunktion $\tilde{f}_0$ entspricht.

3. Messmethoden und Analyseprogramme

Um nun tatsächlich die gewünschte Quellfunktion $f_0(E)$ zu erhalten, müssen die jeweiligen $\tilde{y}_n$ zurück transformiert werden. Man erhält schließlich [9]

$$Y_{n+1}(E) = Y_n(E) - q_{n+1} \underbrace{\int Y_n(E+T) L_{n+1}(T) dT}_{B_{n+1}(E)} \quad (26)$$

Da nur Elektronen zum Spektrum beitragen, die einige wenige male inelastisch gestreut wurden, entspricht das berechnete Spektrum $Y_n(E)$ schon nach einigen wenigen Iteration der Quellfunktion $f_0(E)$. Die Faktoren q_n ergeben sich aus den partiellen Intensitäten folgendermaßen

$$\begin{aligned} q_1 &= c_1 \\ q_2 &= c_2 - q_1^2 \\ q_3 &= c_3 - q_1 q_2 - q_1^3 \\ q_4 &= c_4 - q_1 q_3 - q_2^2 - q_1^2 q_2 - q_1^4 \\ q_5 &= c_5 - q_4 q_1 - q_2^2 q_1 - q_1^2 q_3 - q_2 q_1^3 - q_2 q_3 - q_1^5 \end{aligned} \quad (27)$$

Die Form der q_n kommt wie folgt zu Stande: Wird die erste Iteration durchgeführt, so werden Verluste 1. Ordnung nicht nur vom Verlustpeak 1. Ordnung subtrahiert, sondern ebenso von jenen höherer Ordnung. Dies muss in der darauf folgenden Iteration berücksichtigt werden, weshalb sich q_2 aus c_2 abzüglich q_1^2 (2-mal einfach gestreute Photoelektronen) ergibt. In analoger Weise wird dies für höherer Ordnungen berücksichtigt. Da es sich hier um inkohärente Streuung handelt, ‘wissen’ die Photoelektronen gewissermaßen nicht mehr, ob sie zuvor bereits gestreut wurden oder nicht. Trifft diese Annahme auf sämtliche Photoelektronen zu, so hat das zur Folge, dass alle Photoelektronen nur zur Streuung 1. Ordnung beitragen, auch wenn sie tatsächlich öfter gestreut wurden. Dies führt dazu, dass bis auf $q_1 = c_1$ sämtliche q_n für $n > 1$ verschwinden. Wählt man die partiellen Intensitäten c_n wie folgt,

$$c_n = \kappa^n \quad (28)$$

so ist diese Annahme exakt erfüllt. Durch einsetzen dieser c_n in Gleichung (27), sieht man sofort, dass nur $q_1 \neq 0$, beziehungsweise dass nur Verluste 1. Ordnung zum Spektrum beitragen. Im allgemeinen gilt diese 1. Näherung nicht, jedoch trifft es zumindest zu, dass q_n höherer Ordnung schnell abnehmen, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit Gleichung (26) eine Möglichkeit gegeben ist, von einem gemessenen Spektrum $Y(E)$, durch ein iteratives Verfahren, die Quellfunktion, also die Energieverteilung der Photoelektronen bei ihrer Entstehung, zu bestimmen. Dies gilt jedoch nur dann, solange man alle unterschiedlichen Verlustprozesse kennt, die Photoelektronen durchlaufen. Für jeden Verlustprozess, sei es Volums-, Oberflächen- oder intrinsischer Verlust, müssen einerseits die Energieverlustverteilung $L_n(T)$ bzw. $w(T)$ und andererseits die partiellen Intensitäten des Verlustprozesses bekannt sein.

Somit lässt sich der Hintergrund stark reduzieren. Jene Beiträge, welche noch immer zum Spektrum beitragen, jedoch nicht zur Quellverteilung der Photoelektronen zählen, sollen im Abschnitt 3.3 erläutert werden. Hierbei handelt es sich um die bereits erwähnten Elektron-Loch-Paar Verluste, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Zuvor soll jedoch in ein paar Schritten die Umsetzung des Hintergrundabzugsprogramm vorgestellt werden.

3.2.3. Programmumsetzung

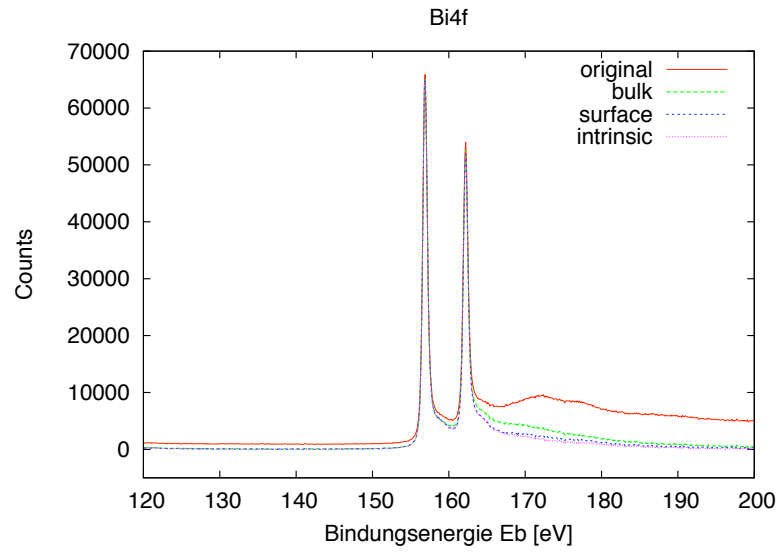
Wie im letzten Abschnitt bereits erwähnt wurde, liegt die Umsetzung des Hintergrundabzugsprogramm im wesentlichen in der Implementierung von Gleichung (26). Es wurden hierzu die gemessenen Spektren der 16 untersuchten Elemente als Input-Spektren verwendet, von welchen aufeinander folgend zunächst Volums-, dann Oberflächen und zuletzt intrinsische Verluste abgezogen wurden. Die Durchführung des Abzuges für diese Verlustprozesse setzt die Kenntnis der jeweiligen Verlustwahrscheinlichkeiten $w(T)$ und der partiellen Intensitäten C_n voraus (siehe Seite 26). Die Iteration wurde jeweils bis $n=5$ durchgeführt. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist der Beitrag höherer Ordnungen vernachlässigbar klein.

Es soll nun die Funktionsweise des Abzugsprogramm anhand des Bismut 4f-Peaks (besser gesagt anhand der Spin-Bahn aufgespaltenen Peaks $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$) demonstriert werden. Abbildung 9 gibt einen Überblick, wie sich der Untergrund schrittweise reduziert. Zunächst wurden Volumsverluste abgezogen (bulk), im nächsten Schritt Oberflächenverluste (surface) und zuletzt intrinsische Verluste (intrinsic).

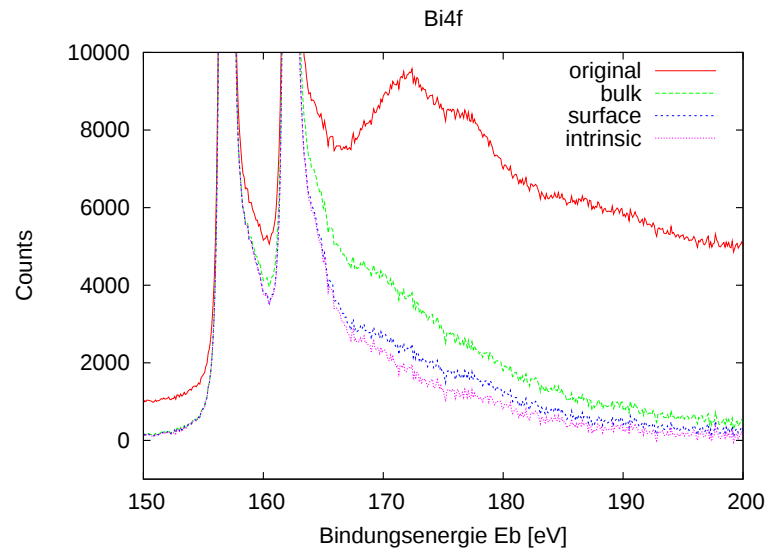
Für alle 3 Verlustarten wurden jeweils 5 Iterationen durchgeführt. Die Abbildungen 10a bis 10c sollen illustrieren, wie sich die Spektren nach jeder Iteration reduzieren. Begonnen wurde mit den Volumsverlusten, welche ausgehend vom gemessenen Spektrum abgezogen wurden. Die Oberflächenverluste wurden sodann vom bereits Bulk-abgezogenen Spektrum subtrahiert. Zuletzt folgte der Abzug der intrinsischen Verluste.

Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich ist, wird der Hauptanteil des Verlustes bereits durch die erste Ordnung bestimmt. Höhere Ordnung tragen nur mehr sehr wenig bei. Um die Funktionsweise des Abzugsprogramms ein wenig besser zu verstehen, soll noch einmal auf Gleichung (26) eingegangen werden. Bei der n -ten Iteration wird $Y_n(E)$ aus $Y_{n-1}(E)$ berechnet, indem $q_n B_n(E)$ abgezogen wird. q_n ergibt sich aber gemäß Gleichung

3. Messmethoden und Analyseprogramme



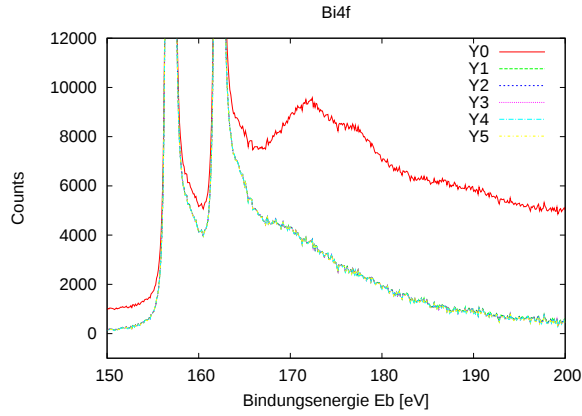
(a) Bismut 4f



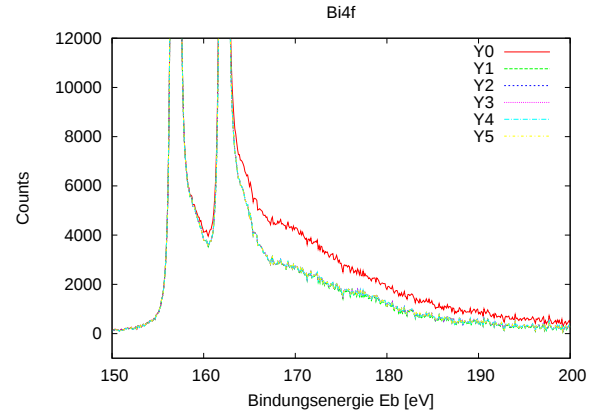
(b) Bismut 4f (vergrößerter Ausschnitt)

Abbildung 9: Hintergrundabzug bei Bismut 4f. Zuerst wurden Volumsverluste abgezogen (bulk), dann Oberflächenverluste (surface) und zuletzt intrinsische Verluste (intrinsic).

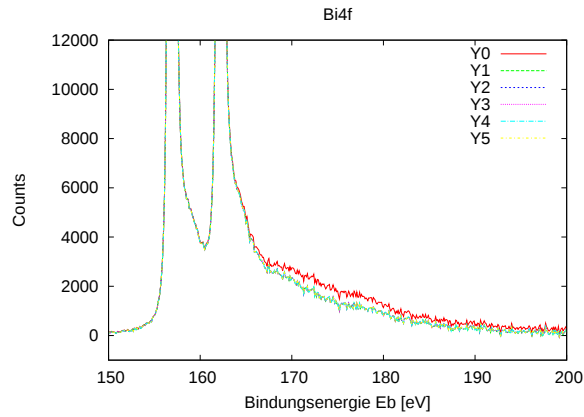
3. Messmethoden und Analyseprogramme



(a) Bulk-Verluste



(b) Surface-Verluste



(c) intrinsische Verluste

Abbildung 10: Hintergrundabzug bei Bismut 4f: Hier sind jeweils 5 Iterationen des Hintergrundabzugs separat dargestellt beginnend mit (a) Volumsverlusten (b) Oberflächenverlusten und (c) intrinsischen Verlusten.

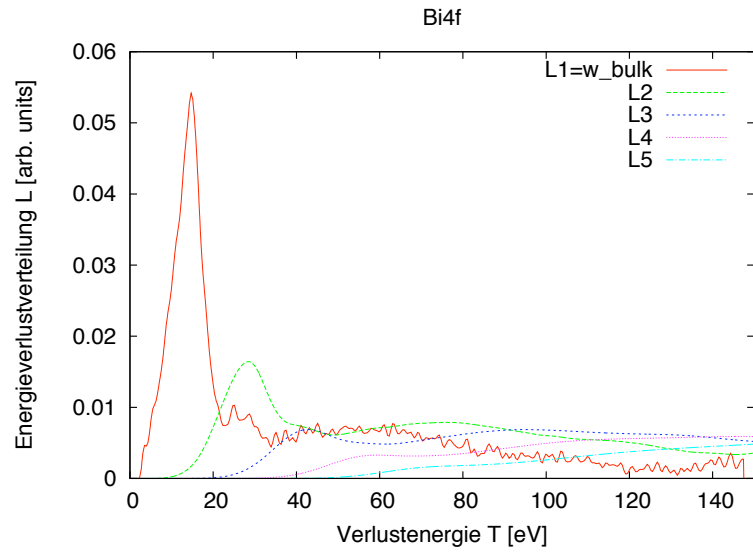
3. Messmethoden und Analyseprogramme

(27) direkt aus den reduzierten partiellen Intensitäten c_n und $B_n(E)$ aus der Faltung der Verlustverteilungsfunktion $L_n(T)$ mit $Y_{n-1}(E)$. Diese Verlustfunktion entspricht, wie bereits erwähnt, der (n-1)-fachen Selbstfaltung der Verlustwahrscheinlichkeit $w(T)$ und ist in Abbildung 11 dargestellt. Für Volums- und intrinsische Verluste wurden hierbei die selben Verlustverteilungsfunktion angenommen, welche sich direkt aus dem normalisierten DIIMFP ergeben, wo hingegen für die Oberflächenverlustverteilung der normalisierte DSEP die Ausgangsgröße darstellt.

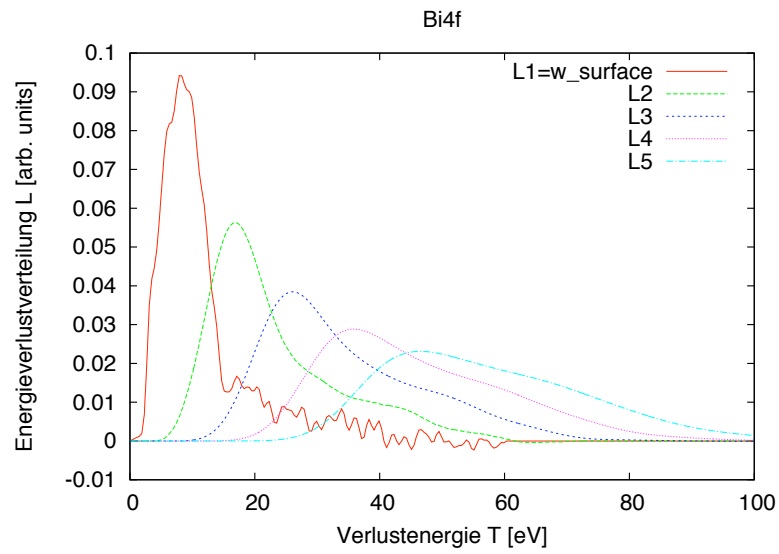
Wird $L_n(T)$ mit $Y_{n-1}(E)$ gefaltet so ergibt sich $B_n(E)$. Diese Größe zeigt nun jenen Anteil der vom Spektrum $Y_{n-1}(E)$ abgezogen wird um auf $Y_n(E)$ zu kommen. Hierbei ist entscheidend, dass dieser Ausdruck vor Abzug noch mit q_n gewichtet wird (siehe Gleichung (26)). Betrachtet man den Verlauf der reduzierten partiellen Intensitäten, welche in Abbildung 13 gezeigt sind, so wird klar, warum höhere Ordnungen rasch abnehmen und eine geringe Anzahl an Iterationen gerechtfertigt ist.

Nachdem in diesem Abschnitt die Funktionsweise des Abzuges von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten erläutert wurde, soll im nächsten Schritt die Simulation von XPS-Spektren unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen gezeigt werden.

3. Messmethoden und Analyseprogramme



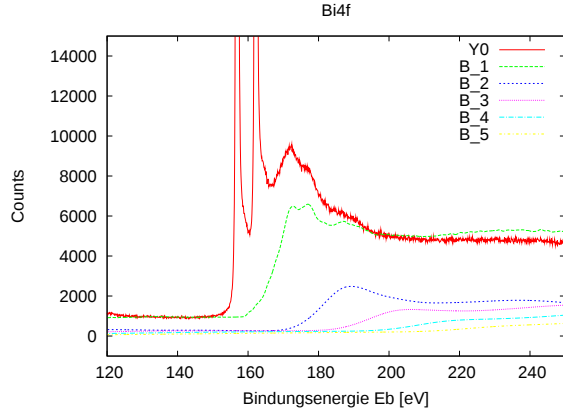
(a) $L_n(T)$ für Volums- und intrinsische Verluste



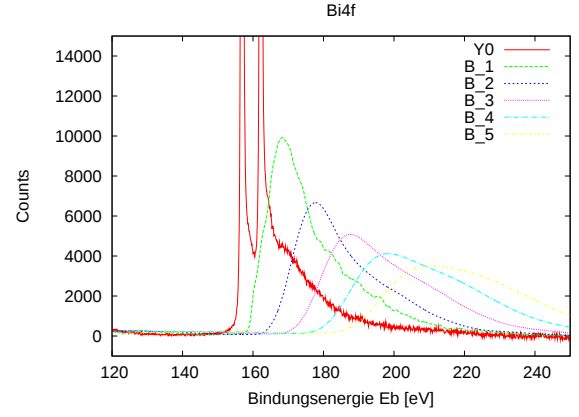
(b) $L_n(T)$ für Oberflächenverluste

Abbildung 11: Energieverlustverteilung $L_n(T)$ verschiedener Ordnungen für (a) Volums- und intrinsische Verluste und (b) Oberflächenverluste

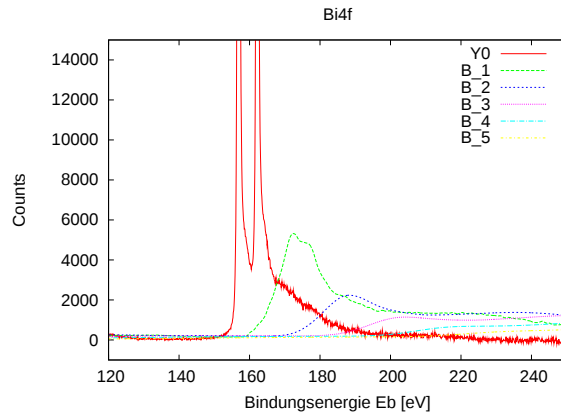
3. Messmethoden und Analyseprogramme



(a) Bulk-Verluste



(b) Surface-Verluste



(c) intrinsische Verluste

Abbildung 12: Hier ist jener Anteil B_n dargestellt, welcher vom Spektrum abgezogen wird (siehe Gleichung (26)). (a) zeigt den Bulk-Abzug beginnend beim gemessenen Spektrum $Y_0(E)$, (b) den Surface-Abzug beginnend beim bereits Bulk-abgezogenen Spektrum und (c) den im Anschluss durchgeführten intrinsischen Abzug.

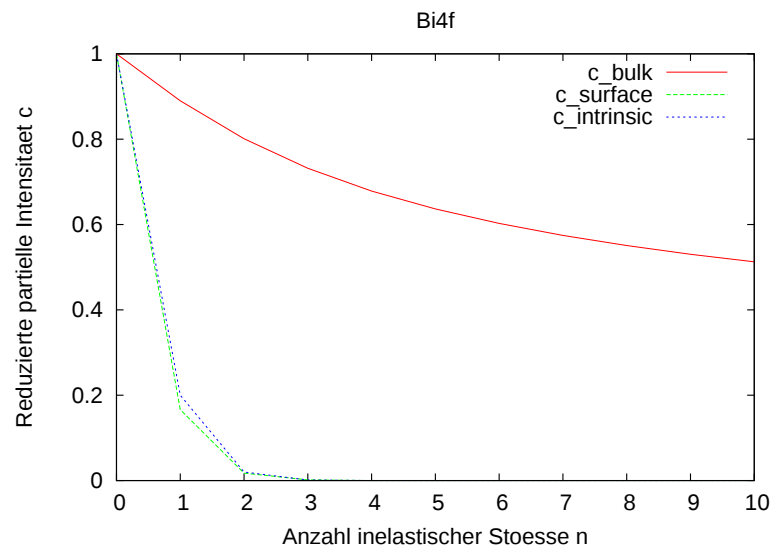


Abbildung 13: Reduzierte partielle Intensitäten c_n^i als Funktion der Anzahl der Stöße , wobei der Index i für Bulk-, Surface- bzw. intrinsischen Verlust steht.

3.3. Simulation von XPS-Spektren

In Kapitel 2.3 wurden die physikalischen Grundlagen der Elektron-Loch-Paar Anregungen durch Photoelektronen erläutert. In diesem Abschnitt soll nun gezeigt werden, welche Auswirkung diese Verlustprozesse auf die Form des Spektrums haben und wie man Spektren unter Berücksichtigung eben dieser Verluste simulieren kann. Voraussetzung für diese Berechnung ist die Kenntnis der Zustandsdichte (DOS) eines Materials ¹, anhand derer die gemeinsame Zustandsdichte (JDOS) berechnet werden kann. Diese stellt die Ausgangsgröße bei der Berechnung des Linienverlaufs dar. Die zugrunde liegende Gleichung nach der das Spektrum berechnet wird ist durch Gleichung (14) gegeben. Diese Gleichung lässt sich auch in folgender Form darstellen

$$I(E) \propto \delta(E - E_0) \otimes \frac{\lambda}{\lambda^2 + (E - E_0)^2} \otimes \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \otimes \exp\left(\int_0^\infty J(E') \frac{(e^{-iEt'} - 1)}{E'^2} dE'\right) \quad (29)$$

Der erste Term erzeugt zunächst einen Delta-Peak an der Position $E = E_0$, jener Energie, die das Photoelektron bei seiner Erzeugung besitzt. Die Terme 2 und 3 entsprechen einer Lorentz- bzw. einer Gaussfunktion und führen zu einer symmetrischen Verbreiterung des Deltapeaks. Die Parameter λ und σ geben hier den Grad der Aufweitung an (der physikalische Hintergrund dieser Aufweitung wird in Abschnitt 2.3 erläutert). Der vierte Term hingegen liefert einen asymmetrischen Beitrag zum Peak. Der Grund hierfür ist leicht ersichtlich: Durch Elektron-Loch-Paar Anregung verlieren die erzeugten Photoelektronen Energie und liefern somit auf der niederenergetischen Seite des Peaks (kinetische Energieskala) einen zusätzlichen Beitrag. Dies führt zu der erwähnten Asymmetrie. In den folgenden Unterkapiteln 3.3.1 und 3.3.2 sollen nun die Berechnung der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS) einerseits und die Implementierung von Gleichung (14) zur Erzeugung eines XPS-Spektrums andererseits beschreiben werden.

3.3.1. Berechnung der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS)

Die gemeinsame Zustandsdichte (Joint Density Of States, kurz JDOS) ist jene Größe, die sich durch Faltung der besetzten mit der unbesetzten Zustandsdichte ergibt (siehe Gleichung (15)). Gemeinsam mit dem entsprechenden Matrixübergangselement ist sie also ein Maß dafür, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Zustand knapp unterhalb der Fermikante in einen unbesetzten Zustand knapp darüber stattfinden kann. Dieser Übergang wird durch das

¹Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten DOS-Daten wurden durch Dr. Claudia Ambrosch-Draxl, Universität Leoben, im Zuge einer Kooperation mit Dr. Wolfgang Werner, TU Wien, berechnet [10].

3. Messmethoden und Analyseprogramme

erzeugte Photoelektron bewirkt und spiegelt sich somit in seiner der Reduktion der kinetischen Energie wieder. (Es ist möglich, dass angeregte Endzustände unterschiedlicher Energie erzeugt werden, wodurch die Reduktion der kinetischen Energie nicht exakt der Anregungsenergie des Elektron-Loch-Paares entsprechen muss). Da durch diesen Prozess ein Elektron-Loch-Paar erzeugt wurde, spricht man in diesem Zusammenhang von Elektron-Loch-Paar Anregung bzw. Elektron-Loch-Paar Verlust.

In Abbildung 14a ist die Zustandsdichte von Silber dargestellt. Die Zustandsdichte der besetzten Zustände unterhalb der Fermienergie (D_{filled}) weisen hier einen deutlichen Peak auf, wohingegen der Verlauf der unbesetzten Zustandsdichte (D_{empty}) vergleichsweise flach verläuft. In erster Näherung kann die besetzte Zustandsdichte nun als Delta-Funktion verstanden werden. Da durch Faltung einer beliebigen Funktion mit einer Delta-Distribution $\delta(E - E_0)$, die ursprüngliche Funktion an der Stelle $E = E_0$ reproduziert wird, lässt sich die JDOS in diesem Fall als unbesetzte Zustandsdichte verschoben um jenen Wert ΔE , den der Peak unterhalb der Fermienergie liegt, vorstellen (siehe Abbildung 14b).

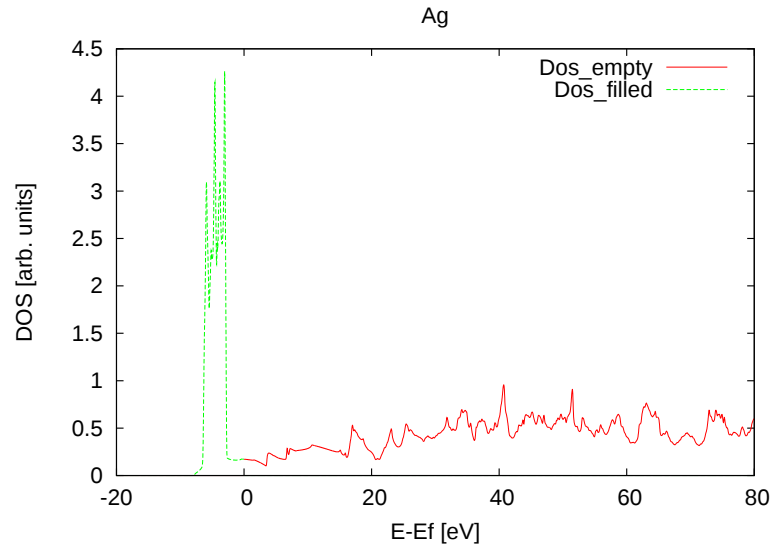
Als weiteres Beispiel soll hier die Zustandsdichte von Molybdän gezeigt werden. Hier sieht man sofort, dass die bei Silber gemachte Näherung nicht mehr zutrifft. Die daraus resultierende JDOS ist in Abbildung 15b gezeigt. Anhand dieser beiden unterschiedlichen Elemente soll klar gemacht werden, dass die Position der Fermienergie eine äußerst starke Auswirkung auf den Verlauf der JDOS macht. Da nun die JDOS im Weiteren den Verlauf des Spektrums bestimmt, wird ersichtlich, welche maßgebliche Rolle die Position der Fermienergie bei Simulation von XPS-Spektren spielt. Auf diese Problematik soll später nochmals eingegangen werden.

Kennt man die Zustandsdichte eines Materials nicht exakt, so kann die JDOS als lineare Funktion angenähert werden, was zur so genannten Doniach-Sunjc Linienform führt. Dies ergibt sich dann, wenn man die Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie als konstant annimmt. Dann ergibt sich aus Gleichung (15) für die gemeinsame Zustandsdichte

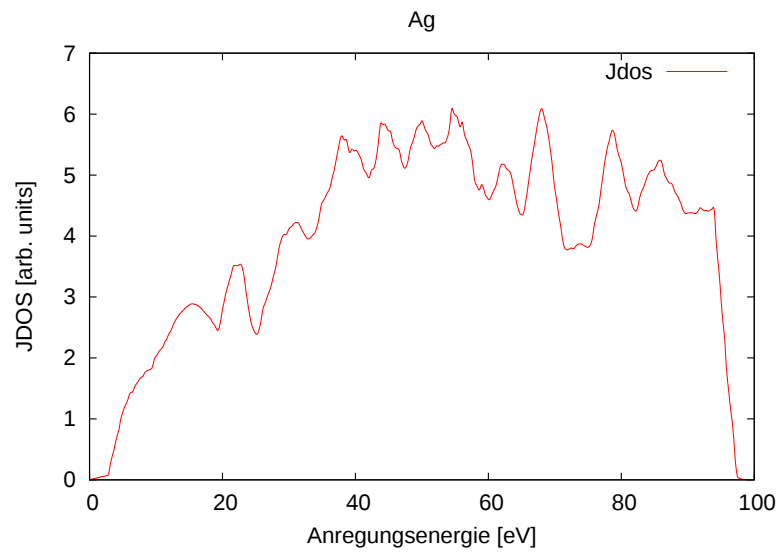
$$J(E) = \Lambda^2 D(E_F)^2 E = \alpha E \quad (30)$$

Da sich die Linienform des Spektrums durch $J(E)/E^2$ ergibt (siehe Gleichung (14)), wird ersichtlich, dass nur die gemeinsame Zustandsdichte für kleine E einen Beitrag zur Spektrumsform liefert, oder in anderen Worten ist nur der Bereich knapp unter- und oberhalb der Fermienergie maßgeblich. Das rechtfertigt in erster Näherung die Annahme dass $D(E) = D(E_F) = const$. In Kapitel 4.3, Abbildung 37d und 47d sind Vergleiche von XPS-Spektren gezeigt, die einerseits mit DFT berechneten Zustandsdichten und andererseits mittels einer Doniach-Sunjc JDOS ($J(E) = \alpha E$) simuliert wurden.

3. Messmethoden und Analyseprogramme



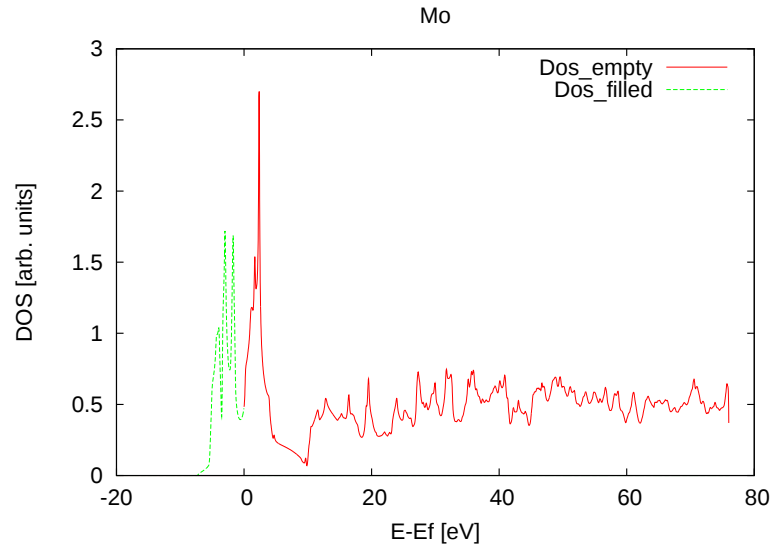
(a) DOS Ag



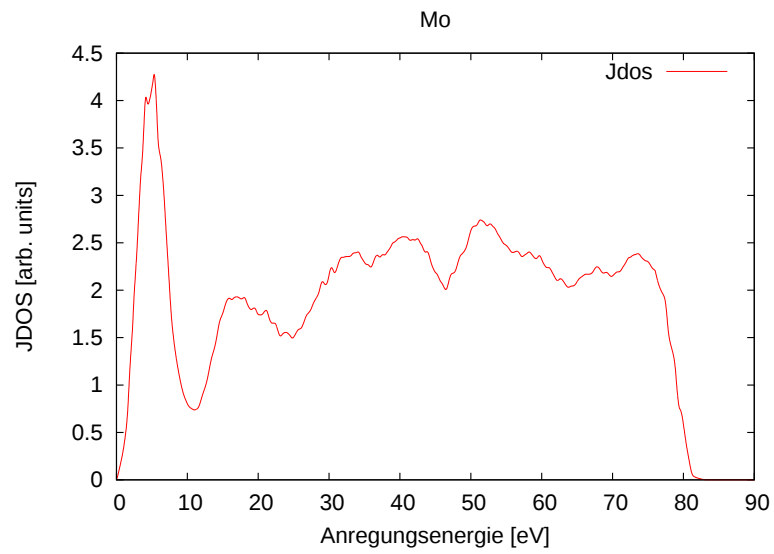
(b) JDOS Ag

Abbildung 14: Zustandssumme (a) und gemeinsame Zustandssumme (b) von Silber

3. Messmethoden und Analyseprogramme



(a) DOS Mo



(b) JDOS Mo

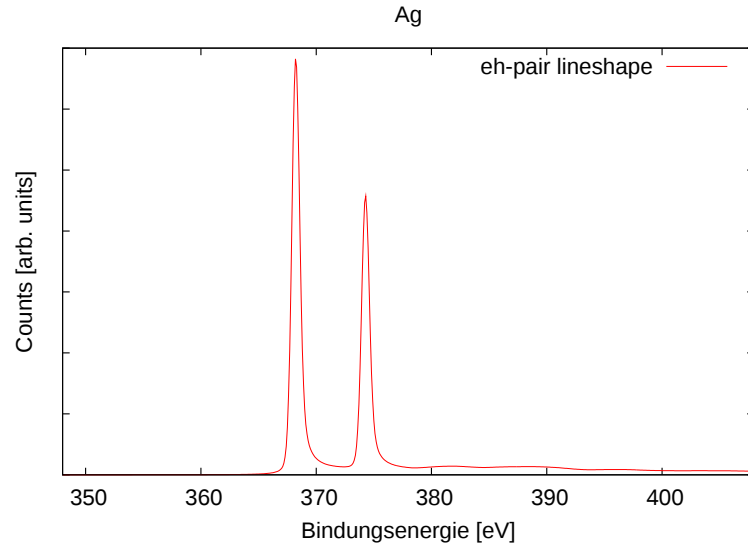
Abbildung 15: Zustandssumme (a) und gemeinsame Zustandssumme (b) von Molybdän

3.3.2. Implementierung von Gleichung (14)

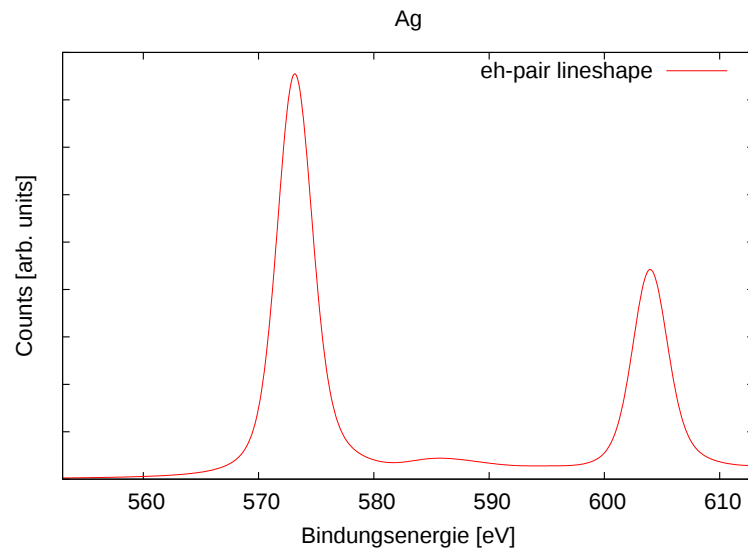
Die Umsetzung der Software zur Simulation von XPS-Spektren ist in Zusammenarbeit mit dem Institute of Nuclear Research (Atommagkutató Intézet) der Ungarischen Akademie der Wissenschaften entstanden ². Bei dieser Software handelt es sich um ein Programm, welches Gleichung (14) implementiert. Es ermöglicht durch Wahl geeigneter Parameter für λ , σ und Λ und bei Kenntnis der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS) ein XPS-Spektrum zu simulieren, in welchem Elektron-Loch-Paar Anregungen berücksichtigt werden. Der Programmcode wurde getestet und in der Weise adaptiert, dass letztlich eine Simulation von Spektren der 16 untersuchten Elemente möglich wurde. Abbildung 16 und 17 zeigen simulierte Spektren von Silber und Molybdän für jeweils 2 unterschiedliche Peaks.

Nachdem nun die beiden wesentlichen Punkte dieser Arbeit, nämlich der Hintergrundabzug von XPS-Spektren (Volums-, Oberflächen und intrinsische Verluste) auf der einen Seite, und die Simulation von XPS-Spektren (Elektron-Loch-Paar Verluste) auf der anderen Seite vorgestellt und erläutert wurden, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Untersuchung an 16 Materialien (Ti, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Pd, Ag, Te, Ta, W, Pt, Au, Bi) mittels dieser beiden Verfahren präsentiert.

²Dr. Novak Mihaly

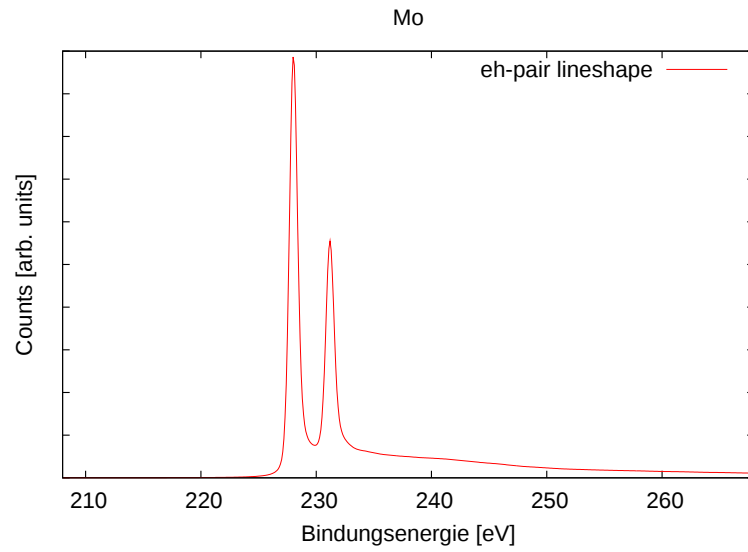


(a) Ag3d_{5/2}

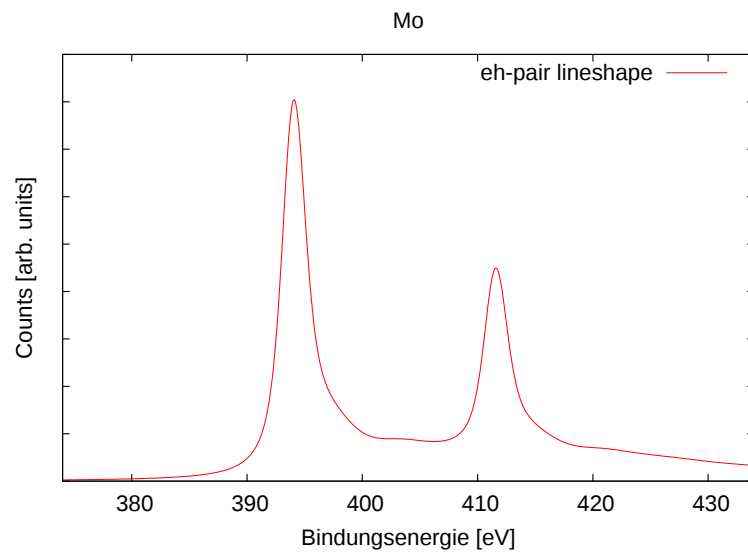


(b) Ag3p_{3/2}

Abbildung 16: Simulation von XPS-Spektren für Silber 3d_{5/2} (a) und 3p_{3/2} (b). Die gewählten Parameter λ , σ und Λ sind Tabelle 19 in Kapitel 4.1.2 zu entnehmen.



(a) Mo3d_{5/2}



(b) Mo3p_{3/2}

Abbildung 17: Simulation von XPS-Spektren für Molybdän 3d_{5/2} (a) und 3p_{3/2} (b). Die gewählten Parameter λ , σ und Λ sind Tabelle 17 in Kapitel 4.1.2 zu entnehmen.

4. Messdaten und Auswertung

In diesem Kapitel sollen sämtliche Ergebnisse präsentiert werden, die im Rahmen dieser Diplomarbeit gefunden wurden. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, bestand das gesetzte Ziel dieser Arbeit darin, zu überprüfen, ob bei Berücksichtigung von 4 verschiedenen Verlustprozessen (Volums-, Oberflächen-, intrinsische und Elektron-Loch-Paar Verluste) sämtliche bremsende Effekte, der Photoelektronen nach ihrer Erzeugung bis hin zum Austritt aus dem Festkörper unterliegen, erklärt werden können. Um dieses Vorhaben zu erreichen waren folgende Punkte entscheidend:

1. Bestimmung der partiellen Intensitäten für intrinsische Verluste $c_n^{intrinsic}$
2. Festlegen der Simulationsparameter
 - λ (Aufweitung des Peaks durch endliche Lebensdauer des Endzustandes)
 - σ (Instrumentenbedingte sowie durch Phononenanregungen verursachte Aufweitung des Peaks)
 - Λ (Matrixübergangselement)
 - ΔE_{Fermi} (Lage von E_{Fermi} bestimmt maßgeblich die Form der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS))

Die Annäherung zum gesetzten Ziel ist von zwei unterschiedlichen Ausgangspunkten durchgeführt worden. Zum einen wurden von den gemessenen Spektren der 16 untersuchten Materialien die ersten 3 Verluste abgezogen (Volums-, Oberflächen- und intrinsische Verluste), zum anderen wurden Spektren unter Zuhilfenahme von DFT berechneten DOS-Daten simuliert [10]. Diese simulierten Spektren berücksichtigen den vierten Verlustprozess (Elektron-Loch-Paar Verluste). Durch Vergleich dieser beiden Spektren sollte gezeigt werden, ob es zur Übereinstimmung kommt (was bedeutet, dass alle Verlustprozesse berücksichtigt sind), oder ob es noch weitere Verluste gibt.

4.1. Datensätze

4.1.1. Partielle Intensitäten

Zur Berechnung des Hintergrundabzuges gemäß Gleichung (26) sind für die jeweiligen Verlustprozesse einerseits die partiellen Intensitäten C_n und andererseits die Verlustwahrscheinlichkeiten $w(T)$ notwendig. Letztere ergeben sich aus den differentiellen inversen inelastischen mittleren freien Weglängen (DIIMFP) (für Volums- und intrinsische Verluste) und den differentiellen Oberflächenanregungswahrscheinlichkeiten (DSEP) (für Oberflächenverluste). Diese beiden Größen wurden aus Reflexions-Elektronenenergieverlustspektren (REELS, Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy) berechnet [10].

4. Messdaten und Auswertung

Um die (reduzierten) partiellen Intensitäten der jeweiligen Verluste zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen:

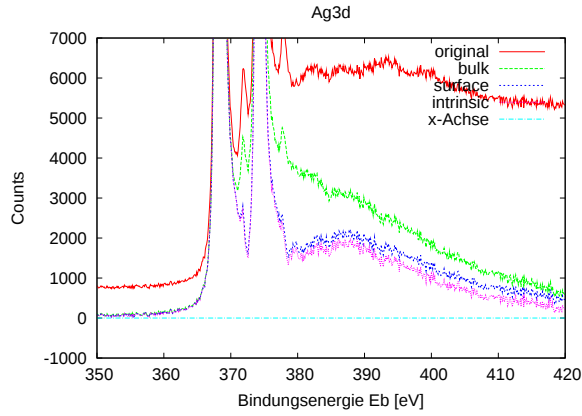
- Berechnung der c_n^{bulk} mit Hilfe von SESSA (Simulation of electron spectra for surface analysis, Simulationssoftware zur Erzeugung von XPS- und Auger-Spektren) [11].
- Bestimmung der $c_n^{surface}$ gemäß Gleichung (7) unter Zuhilfenahme der Oberflächenanregungsparameter a_s . Diese wurden ebenfalls aus REELS-Messungen bestimmt [10].
- Berechnung der $c_n^{intrinsic}$ aus der mittleren Anzahl an Verlusten $\langle n^{intrinsic} \rangle = c_1^{intrinsic}$ (siehe Gleichung (9)), wobei sämtliche $c_1^{intrinsic}$ experimentell im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass sämtliche Größen, die zur Berechnung des Hintergrundabzuges von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten bis auf die intrinsischen partiellen Intensitäten $c_n^{intrinsic}$ aus bekannten Eingangsgrößen berechnet werden konnten. Um letztlich auch Werte für $c_n^{intrinsic}$ zu erhalten, wurden diese folgendermaßen bestimmt:

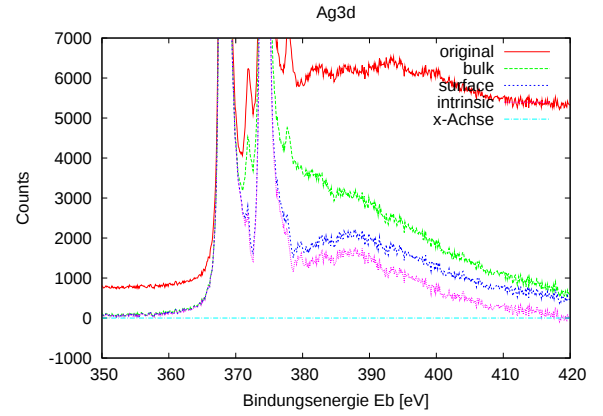
Zunächst wurden sämtliche Spektren von Volums- und Oberflächenverlusten befreit. Danach wurden jeweils jene Bereiche bis 40 eV rechts der Peaks (Bindungsenergie-Skala) betrachtet. Da davon ausgegangen werden kann, dass mögliche Elektron-Loch-Paar Anregungen zu Verlusten von nur einigen wenigen eV führen, sollten jene Bereiche die sich weiter vom Peak entfernt befinden nur mehr durch intrinsische Verluste verursacht werden. Deshalb wurden die intrinsischen partiellen Intensitäten in der Weise variiert, bis der Hintergrund im Bereich um 40 eV nach dem Peak gegen 0 ging. Dies wird in Abbildung 18 illustriert.

Für den Ag3d-Peak wurde $c_1 = 0.2$ gewählt (wie der Abbildung zu entnehmen ist, wäre $c_1 = 0.3$ ebenso eine gute Wahl gewesen). Es soll anhand dieses Beispiels gezeigt werden, dass diese Methode mit einem doch erheblichen Fehler behaftet sein kann (50-100%) und nur zu einer ungefähren Abschätzung der partiellen Intensitäten geführt hat. Mangels fehlender Alternativen, wurden sämtliche partielle Intensitäten der intrinsischen Verluste in analoger Weise bestimmt. Die folgenden Tabellen 2 bis 9 listen sämtliche Werte für $c_1^{intrinsic}$ auf, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden.

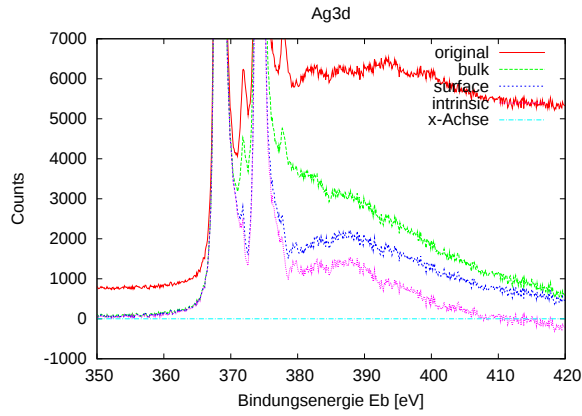
4. Messdaten und Auswertung



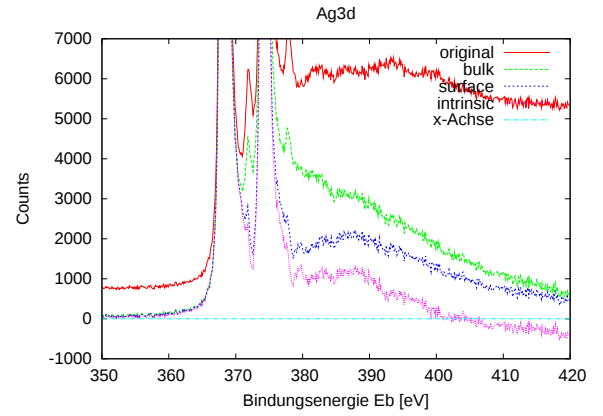
(a) $c_1 = 0.1$



(b) $c_1 = 0.2$



(c) $c_1 = 0.3$



(d) $c_1 = 0.4$

Abbildung 18: Vergleich verschiedener partieller Intensitäten für intrinsische Verluste mit (a) $c_1 = 0.1$, (b) $c_1 = 0.2$, (c) $c_1 = 0.3$ und (d) $c_1 = 0.4$

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 2: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Titan und Vanadium (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Ti (22)			V (23)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$	Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	1	0.3	Valence	4	0.3
3p3	32.4	0.3	3p3	39.3	0.3
3p1	34.1	0.3	3p1	39.3	0.3
3s	58.4	0.25	3s	68.2	0.3
2p3	454.2	0.15	2p3	514.6	0.25
2p1	460.2	0.15	2p1	522.2	0.25
2s	560.9	0.25	2s	629.1	0.3

Tabelle 3: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Eisen und Kobalt (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Fe (26)			Co (27)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$	Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	1	0.4	Valence	1	0.4
3p3	52.5	0.3	3p3	58.9	0.3
3p1	52.9	0.3	3p1	58.9	0.3
3s	90.9	0.25	3s	101	0.2
2p3	706.8	0.4	2p3	778.2	0.4
2p1	720	0.4	2p1	793.3	0.4
2s	844.6	0.4	2s	925	0.4

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 4: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Nickel und Kupfer (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Ni (28)			Cu (29)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$	Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	1	0.3	Valence	1	0.4
3p3	65.9	0.2	3p3	74.9	0.3
3p1	67.5	0.2	3p1	77.3	0.3
3s	110.6	0.15	3s	122.3	0.25
2p3	852.5	0.3	2p3	932.4	0.4
2p1	869.8	0.3	2p1	952.2	0.4
2s	1008.3	0.4	2s	1096.76	0.45

Tabelle 5: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Zink und Molybdän (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Zn (30)			Mo (42)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$	Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	10	0.3	Valence	2	0.3
3d5	9.7	0.3	4p3	35.3	0.2
3d3	10	0.3	4p1	37	0.2
3p3	88.5	0.3	4s	62.9	0.2
3p1	91.3	0.3			
3s	139.7	0.2			
			3d5	228	0.2
2p3	1021.6	0.3	3d3	231.2	0.2
2p1	1044.7	0.3	3p3	394	0.25
2s	1195.8	0.4	3p1	411.5	0.25
			3s	506	0.3

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 6: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Palladium und Silber (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Pd (46)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	2	0.25
4p3	51.5	0.1
4p1	53.7	0.1
4s	87.4	0.1
3d5	335.2	0.15
3d3	340.4	0.15
3p3	532.2	0.25
3p1	559.9	0.25
3s	671.3	0.3

Ag (47)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	5	0.3
4p3	57.6	0.1
4p1	63.6	0.1
4s	97	0.1
3d5	368.2	0.2
3d3	374.25	0.2
3p3	573.1	0.1
3p1	603.93	0.1
3s	718.3	0.2

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 7: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Tellur und Tantal (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Te (52)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	3	0.2
4d5	40.3	0.2
4d3	41.8	0.2
4p3	110.9	0.3
4p1	110.9	0.3
4s	169.3	0.3
3d5	572.9	0.3
3d3	583.3	0.3
3p3	819.7	0.35
3p1	870.6	0.35
3s	1009.2	0.35

Ta (73)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	1	0.15
4f7	21.6	0.15
4f5	23.6	0.15
5p3	32.9	0.15
5p1	43.4	0.15
5s	68.8	0.15
4d5	226.4	0.1
4d3	238	0.1
4p3	400.8	0.25
4p1	462.9	0.25
4s	563.7	0.3

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 8: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Wolfram und Platin (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

W (74)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	3	0.3
4f7	31.3	0.2
4f5	33.5	0.2
5p3	36.9	0.25
5p1	47.3	0.25
5s	75.3	0.2
4d5	243.5	0.2
4d3	256.1	0.2
4p3	423.8	0.3
4p1	490.8	0.3
4s	594.3	0.3

Pt (78)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	4	0.25
5p3	51.6	0.2
5p1	51.6	0.2
4f7	70.9	0.15
4f5	74.2	0.15
4d5	314.6	0.1
4d3	331.5	0.1
4p3	519.5	0.15
4p1	609.1	0.15
4s	726	0.15

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 9: Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Gold und Bismut (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)

Au (79)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	5	0.3
5p3	56.9	0.15
5p1	73.9	0.15
4f7	83.8	0.1
4f5	87.5	0.1
4d5	335	0.2
4d3	353.1	0.2
4p3	546.1	0.3
4p1	642	0.3
4s	761.8	0.3

Bi (83)		
Peak	E_{Peak} [eV]	$c_1^{intrinsic}$
Valence	3	0.2
5d5	23.7	0.15
5d3	26.7	0.15
5p3	93	0.15
5p1	119.1	0.15
4f7	156.8	0.15
4f5	162.1	0.15
4d5	440	0.2
4d3	464	0.2
4p3	679	0.3
4p1	805.5	0.3
4s	938.5	0.3

4.1.2. Simulationsparameter

Nach Bestimmung aller partiellen Intensitäten, konnte der Hintergrundabzug für die ersten 3 Verlustprozesse vollständig durchgeführt werden. Die noch nicht betrachteten Elektron-Loch-Paar Verluste wurden, wie bereits in den vorangehenden Kapiteln erwähnt, durch Simulation der XPS-Spektren gemäß Gleichung (14) aus Kapitel 2.3 berücksichtigt. Die Simulationsparameter wurden nun in der Weise variiert, um Spektren zu erhalten, welche mit den hintergrundabgezogenen Spektren übereinstimmen beziehungsweise diesen möglichst Nahe kommen. Zu den Simulationsparametern zählen:

1. λ : Legt zusammen mit σ die Breite des Peaks fest. Die physikalische Bedeutung der Aufweitung liegt in der endlichen Lebensdauer des Endzustandes. Die Form entspricht einer Cauchy-Lorentz-Verteilung.
2. σ : Instrumentenbedingte Limits in der Energieauflösung der anregenden Röntgenstrahlung und des Analysators, wie mögliche Phononenanregungen, führen ebenso zu einer zusätzlichen Aufweitung des Peaks, die Gauss-verteilt ist.
3. Λ : Steht für das Matrixübergangselement von einem besetzten Zustand knapp unterhalb der Fermienergie in einen unbesetzten Zustand knapp darüber. Im weiteren wird diese Größe für alle möglichen Anregungen in einem bestimmten Photoprozess (das heißt bei Ionisation eines bestimmten Zustandes eines der 16 untersuchten Materialien) als konstant angenommen. Dies wird dadurch begründet, dass für die Zustände in der Nähe der Fermienergie E_F ähnliche Symmetrie angenommen wird (eine Näherung die in den folgenden Kapiteln noch diskutiert werden soll).
4. a : Amplitude (entspricht einem Skalierungsfaktor, welcher notwendig ist, da die absolute Zählrate der gemessenen Spektren durch unbekannte Größen bestimmt war.)
5. b : Energieshift des simulierten gegenüber dem gemessenen Spektrum.
6. ΔE_{Fermi} : Energieshift der Fermienergie in den DFT berechneten DOS-Daten. Die Ursache dieser Energieverschiebung erklärt sich dadurch, dass die berechneten DOS-Daten ohne Berücksichtigung des Elektronenloches, welches beim Photoprozess erzeugt wird, berechnet wurde.

In den folgenden Tabellen sind sämtliche Parameter angeführt, welche im Zuge dieser Diplomarbeit gefunden wurden. Eine Erläuterung der Fit-Kriterien und Diskussion der Ergebnisse soll in Kapitel 4.5 und 5 erfolgen.

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 10: Fit-Parameter für Titan ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Ti (22)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Ti3sp								
	3p3	32.4	-3	0.1	0.35	1.07	4797	0
	3p1	34.1						
	3s	58.4	-3	0.5	0.5	1	3837	-0.4
Ti2sp								
	2p3	454.2	-3.1	0.1	0.4	1	39966	-0.2
	2p1	460.2						
	2s	560.9	-3.1	1.5	1.3	1	20724	-0.4

Tabelle 11: Fit-Parameter für Vanadium ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

V (23)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
V3sp								
	3p3	39.3	3.8	0.2	0.3	0.9	7308	0
	3p1	39.3						
	3s	68.2	3.3	0.2	0.3	0.9	6584	0
V2sp								
	2p3	514.6	3.85	0.1	0.3	0.85	61496	0
	2p1	522.2						
	2s	629.1	4.2	1.6	1.3	1.1	39056	-1.5

¹ $E_{Peak} \hat{=} E_{binding}$

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 12: Fit-Parameter für Eisen ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Fe (26)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Fe3sp								
	3p3	52.5	0	0.3	0.4	0.8	10439	0
	3p1	52.9						
	3s	90.9	0.5	0.9	0.5	0.8	7085	0
FeLMM2sp								
	2p3	706.8	1	0.2	0.4	0.8	89812	0
	2p1	720						
FeLMM2sp								
	2p3 (DS)	706.8		0.2	0.3	1	293845	0
	$\alpha = 0.4$							

Tabelle 13: Fit-Parameter für Kobalt ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Co (27)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Co3sp								
	3p3	58.9	-0.1	0.4	0.3	1	19000	0
	3p1	58.9						
	3s	101	0.65	0.6	0.6	1.25	16540	0
CoLMM2sp								
	Co2p3	778.2	0.7	0.4	0.4	1.15	272414	0
	Co2p1	793.3						
	Co2s	925	0.7	1.8	1.7	1.3	71171	-0.9

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 14: Fit-Parameter für Nickel ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Ni (28)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Ni3sp								
	3p3	65.9	0.2	0.5	0.4	1	16870	0
	3p1	67.5						
	3s	110.6	0.5	1.1	0.8	1	10475	0
NiLMM2sp								
	2p3	852.5	0.5	0.3	0.3	1.1	103020	0
	2p1	869.8						
	2s	1008.3	0.7	2	2	1.8	44506	-1.2

Tabelle 15: Fit-Parameter für Kupfer ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Cu (29)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Cu3sp								
	3p3	74.9	1.1	1	0.3	0.8	23935	0
	3p1	77.3						
	3s	122.3	1	1	0.5	0.8	13766	0
Cu2p								
	2p3	932.4	1.1	0.3	0.3	0.7	170838	0
	2p1	952.2						
Cu2s								
	2s	1096.76	1.1	1.8	1.4	0.75	37584	0.1

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 16: Fit-Parameter für Zink ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Zn (30)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Zn3sp								
	3d5	9.7	2	0.1	0.45	0.55	9246	0
	3d3	10						
	3p3	88.5	2	0.7	0.65	0.45	25920	0
	3p1	91.3						
	3s	139.7	2	0.8	0.7	0.45	14256	0
Zn2sp								
	2p3	1021.6	2	0.3	0.3	0.6	305449	0
	2p1	1044.7						
	2s	1195.8	2.5	2	1.5	0.4	52188	-0.2

Tabelle 17: Fit-Parameter für Molybdän ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Mo (42)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Mo4sp								
	4p3	35.3	5.2	0.5	0.5	1.05	12202	0
	4p1	37						
	4s	62.9	5.2	1	1.5	1.05	6101	0
Mo3spd								
	3d5	228	5	0.09	0.3	1.05	87918	0
	3d3	231.2						
	3p3	394	5	0.8	0.6	1	73666	0
	3p1	411.5						
	3s	506	5	2	1.8	1.15	32211	-0.5

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 18: Fit-Parameter für Palladium ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Pd (46)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Pd4sp								
	4p3	51.5	0.6	1.9	1.8	1	17369	-1
	4p1	53.7						
	4s	87.4	0.5	1.5	1.5	1	8396	-1
Pd3d								
	3d5	335.2	0.6	0.07	0.5	0.8	122359	0
	3d3	340.4						
Pd3p								
	3p3	532.2	1	0.7	1	1	92993	0
	3p1	559.9						
Pd3s								
	3s	671.3	0.5	2	2	1	21202	-1

Tabelle 19: Fit-Parameter für Silber ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Ag (47)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Ag4sp								
	4p3	57.6	2	2.3	2	1	18909	0
	4p1	63.6						
	4s	97	0	2	1	0.8	7882	0
Ag3d								
	3d5	368.2	7.5	0.06	0.3	1	149514	0
	3d3	374.25						
Ag3p								
	3p3	573.1	6	0.7	1.2	1	80010	0
	3p1	603.93						
Ag3s								
	3s	718.3	0	2	2	0.8	16460	0

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 20: Fit-Parameter für Tellur ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Te (52)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Te4spd								
	4d5	40.3	3.5	0.15	0.3	0.45	22727	0
	4d3	41.8						
	4p3	110.9	3	2	2.5	0.5	1200	
	4p1	110.9						
	4s	169.3	3	1	1.2	0.5	8424	0
Te3d								
	3d5	572.9	3.5	0.25	0.3	0.5	201295	0
	3d3	583.3						
Te3spMNN								
	3p3	819.7	3	1	1.3	0.5	84240	0
	3p1	870.6						

Tabelle 21: Fit-Parameter für Tantal ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Ta (73)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ	σ	Λ	a	b
Ta4spdf5p								
	4f7	21.6	-1.5	0.05	0.3	0.75	35561	0
	4f5	23.6						
	4d5	226.4	0.7	1.4	1	0.85	93707	-0.2
	4d3	238						
	4p3	400.8	0.7	1.8	1.5	0.85	51539	-0.5
	4p1	462.9						
	4s	563.7	0.7	1.8	1.8	0.85	14248	-0.5

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 22: Fit-Parameter für Wolfram ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

W (74)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
W4f								
	4f7	31.3	0.4	0.06	0.3	0.6	58344	0
	4f5	33.5						
W4d								
	4d5	243.5	0	1.7	0.8	0.6	104624	0
	4d3	256.1						
W4sp								
	4p3	423.8	0	2	1	0.6	44883	0
	4p1	490.8						
	4s	594.3						
W4d								
	4d5 (DS)	243.5		1.8	0.9	1	100118	0
	4d3	256.1						

Tabelle 23: Fit-Parameter für Platin ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Pt (78)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Pt4f								
	4f7	70.9	1	0.1	0.4	0.95	103603	0
	4f5	74.2						
Pt4d								
	4d5	314.6	1	1.3	1.4	0.95	137198	-0.5
	4d3	331.5						
Pt4p								
	4p3	519.5	1	1.8	1.4	0.95	54879	-0.5
	4p1	609.1						
Pt4s								
	4s	726	1	2	2	1	12347	-0.8

4. Messdaten und Auswertung

Tabelle 24: Fit-Parameter für Gold ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Au (79)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Au4f5sp								
	4f7	83.8	6.5	0.13	0.3	1	115010	0
	4f5	87.5						
Au4d								
	4d5	335	2	1.3	1.3	0.8	128452	0
	4d3	353.1						
Au4p								
	4p3	546.1	0	1.7	1.3	0.7	50867	0
	4p1	642						
Au4s								
	4s	761.8	0	2	2	0.8	13734	0

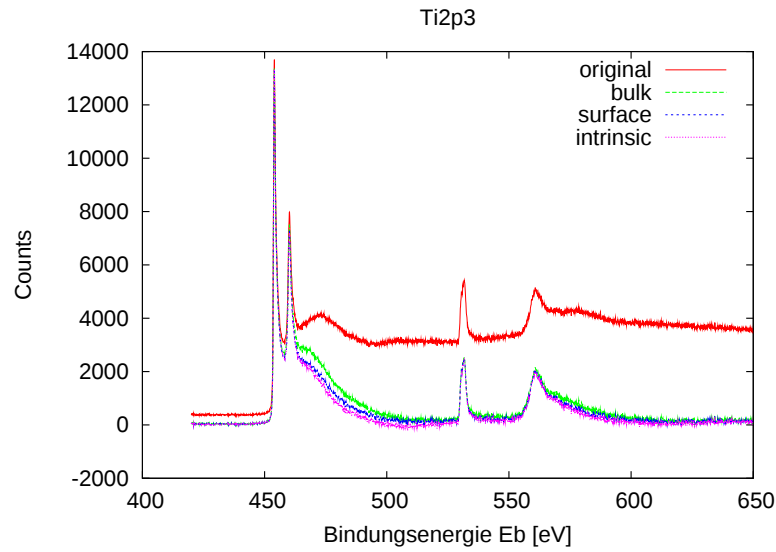
Tabelle 25: Fit-Parameter für Bismut ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

Bi (83)								
Spectrum	Peak	E_{Peak} [eV] ¹	ΔE_F [eV]	λ [eV]	σ [eV]	Λ [eV]	a	b
Bi5spd4f								
	5d5	23.7	2.4	0.07	0.3	1.4	15635	0
	5d3	26.7						
	5p3	93	2.4	2.5	2.5	1.6	11351	-0.7
	5p1	119.1						
	4f7	156.8	2.5	0.05	0.3	1.45	113839	0
	4f5	162.1						
Bi4d								
	4d5	440	0.5	1.5	1.2	1.35	102514	-0.4
	4d3	464						
Bi4sp								
	4p3	679	1	1.5	1.8	1.2	34326	-0.7
	4p1	805.5						
	4s	938.5	1	2	2	1.2	6865	0

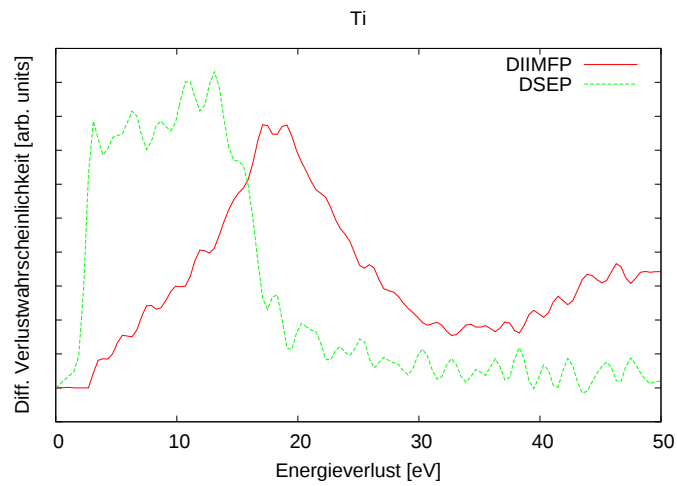
4.2. Hintergrundabgezogene XPS-Spektren

Bevor der Vergleich von simulierten und hintergrundabgezogenen Spektren dargestellt wird, soll für jedes der 16 untersuchten Materialien jeweils ein Spektrum präsentiert werden, welches das gemessene Spektrum ohne Hintergrundabzug mit jenen nach Volums-, Oberflächen- und intrinsischem Abzug vergleicht. Es wird gezeigt, wie sich der Hintergrund schrittweise reduziert. Im Kapitel 3.2.2 wurde das Prinzip des Hintergrundabzuges und die theoretischen Grundlagen erläutert. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieses Hintergrundabzuges präsentiert. Weiters ist für jedes Element die normalisierten Verlustwahrscheinlichkeiten für Volums- und Oberflächenverluste (norm. DIIMFP und DSEP) dargestellt, jene Größen, die zur Berechnung des Hintergrundabzuges maßgeblich sind.

4. Messdaten und Auswertung



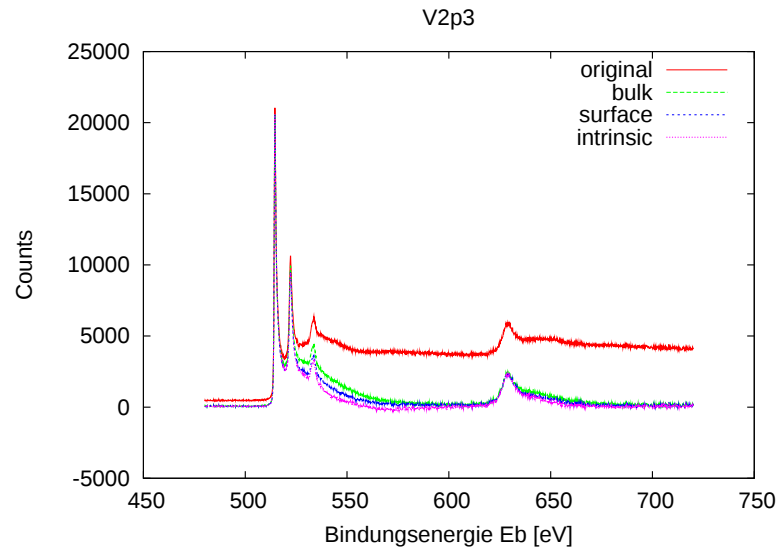
(a) XPS-Spektrum von Ti 2p3/2



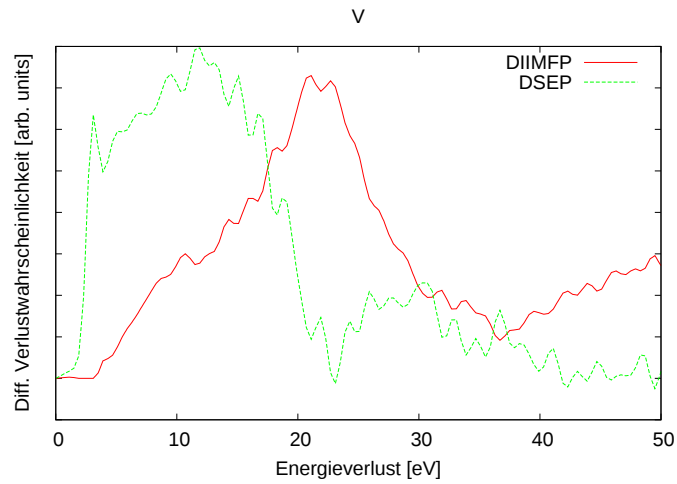
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Titan

Abbildung 19: (a) XPS-Spektrum von Titan nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Titan

4. Messdaten und Auswertung



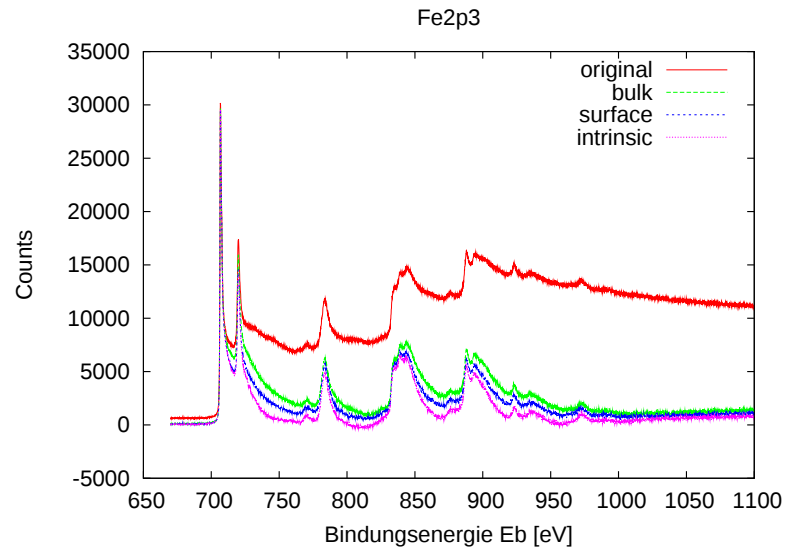
(a) XPS-Spektrum von V 2p_{3/2}



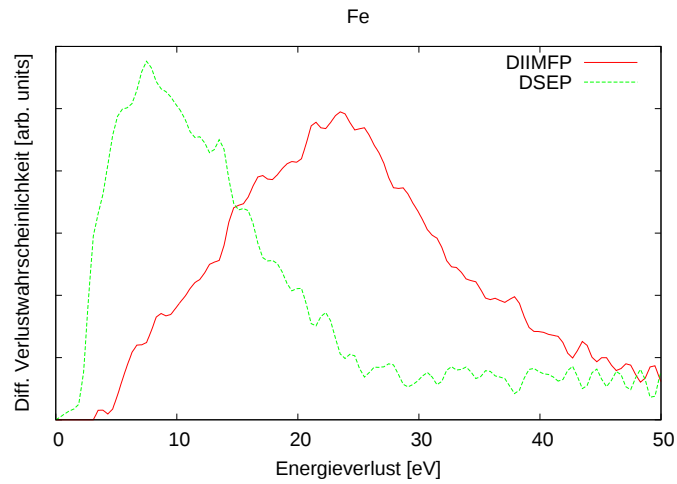
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Vanadium

Abbildung 20: (a) XPS-Spektrum von Vanadium nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlustem (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Vanadium

4. Messdaten und Auswertung



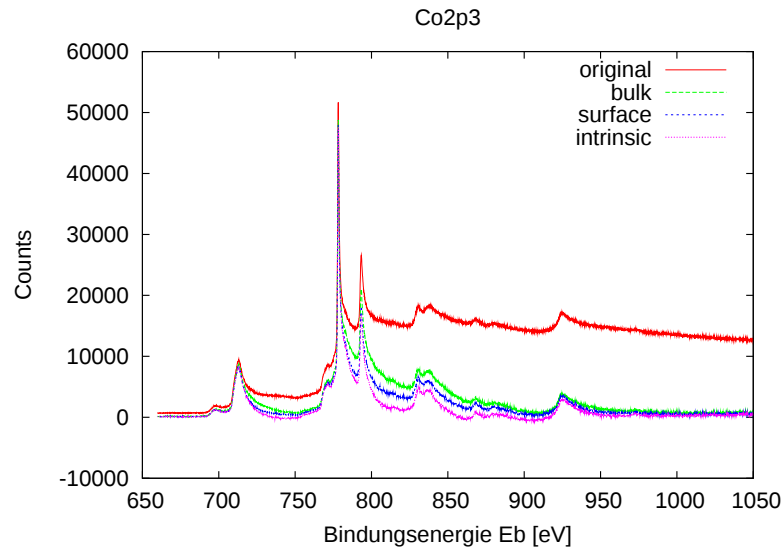
(a) XPS-Spektrum von Fe 2p3/2



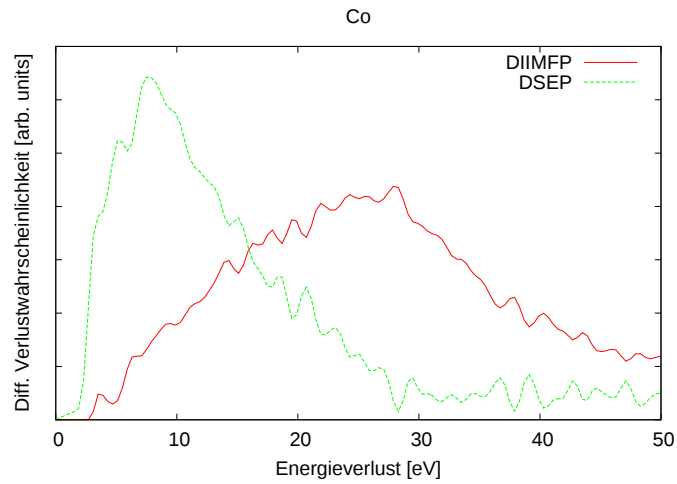
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Eisen

Abbildung 21: (a) XPS-Spektrum von Eisen nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Eisen

4. Messdaten und Auswertung



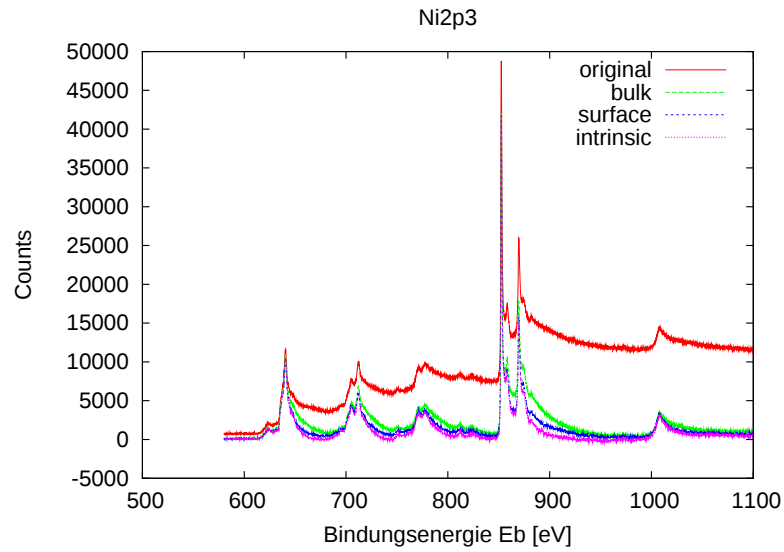
(a) XPS-Spektrum von Co 2p_{3/2}



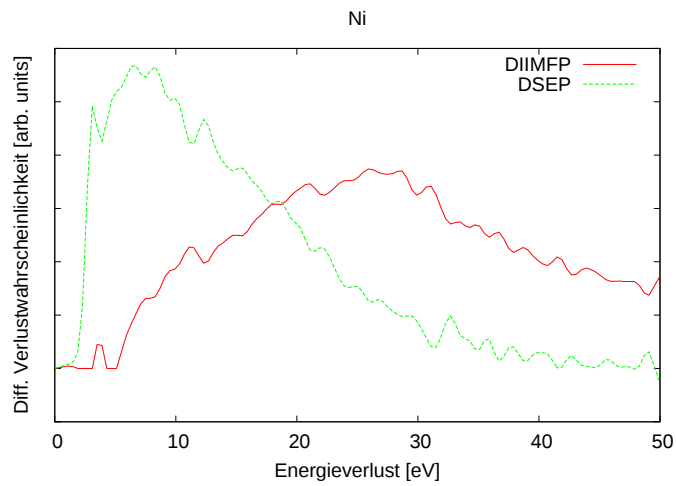
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Kobalt

Abbildung 22: (a) XPS-Spektrum von Kobalt nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Kobalt

4. Messdaten und Auswertung



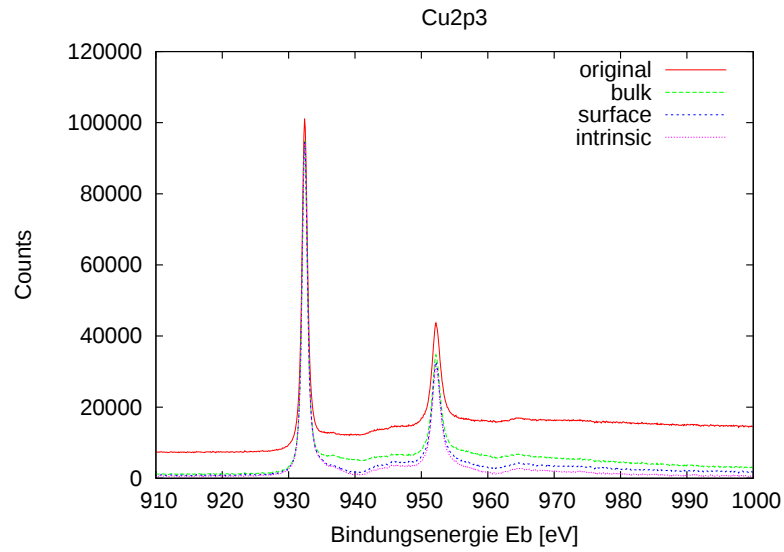
(a) XPS-Spektrum von Ni 2p3/2



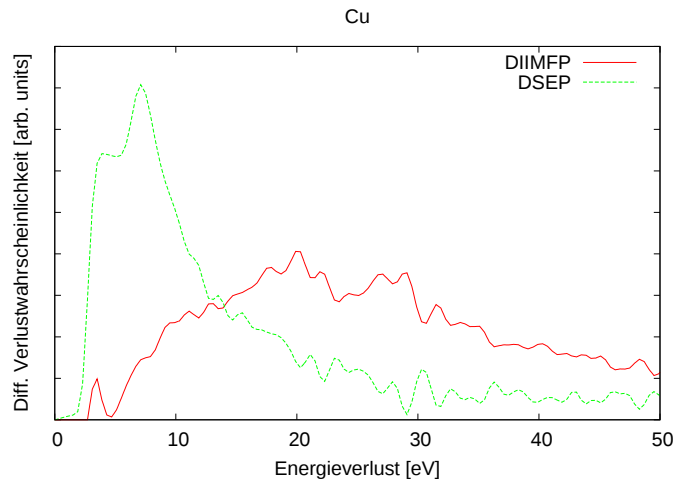
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Nickel

Abbildung 23: (a) XPS-Spektrum von Nickel nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Nickel

4. Messdaten und Auswertung



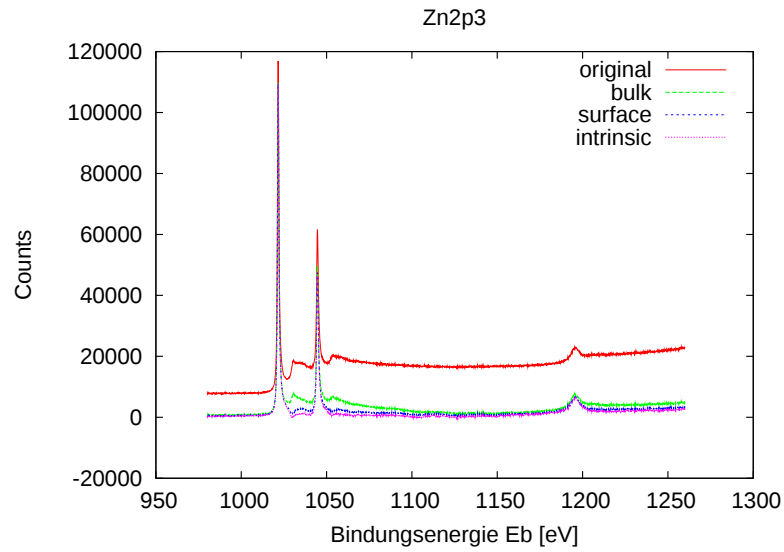
(a) XPS-Spektrum von Cu 2p3/2



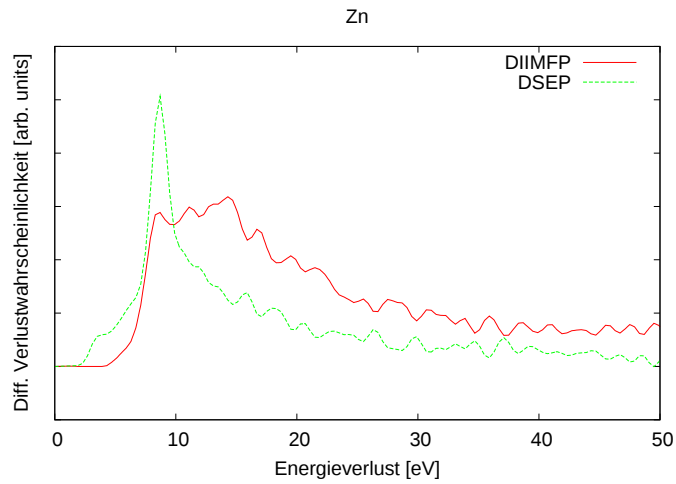
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Kupfer

Abbildung 24: (a) XPS-Spektrum von Kupfer nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlustem (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Kupfer

4. Messdaten und Auswertung



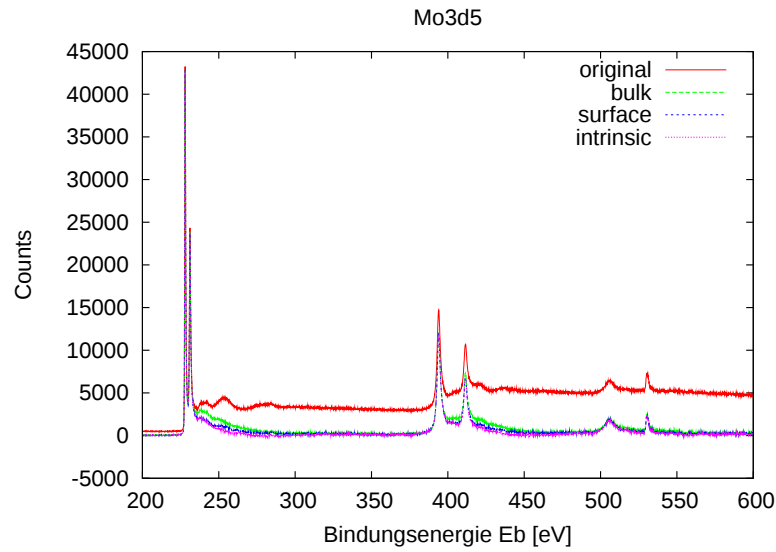
(a) XPS-Spektrum von Zn 2p_{3/2}



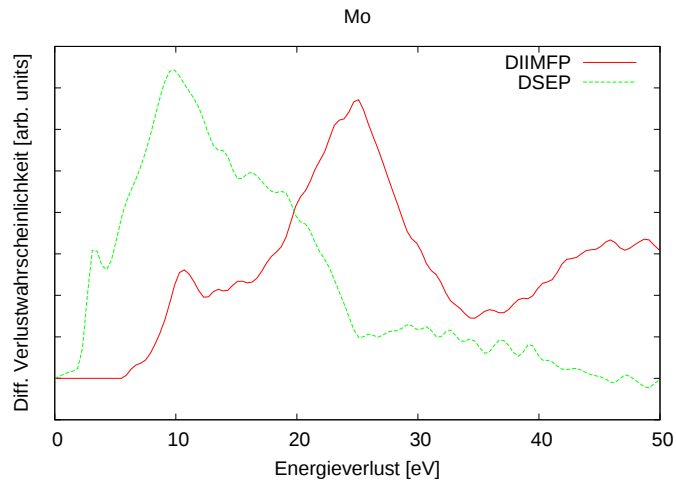
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Zink

Abbildung 25: (a) XPS-Spektrum von Zink nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Zink

4. Messdaten und Auswertung



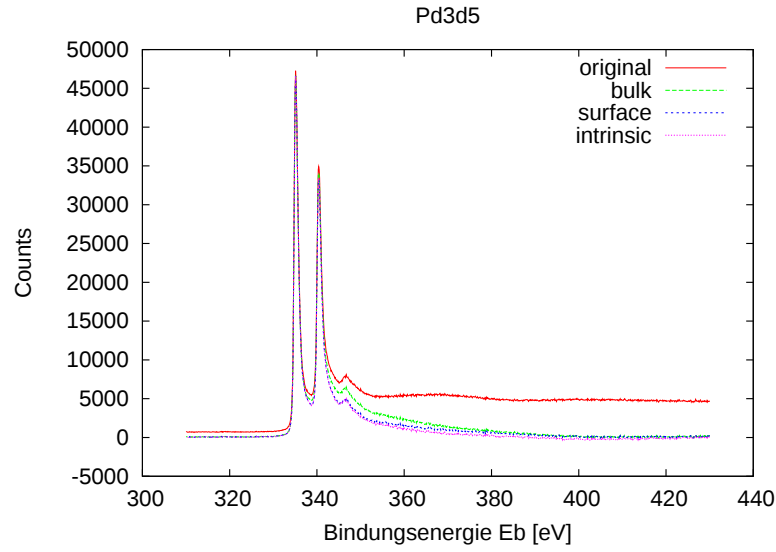
(a) XPS-Spektrum von Mo 3d5/2



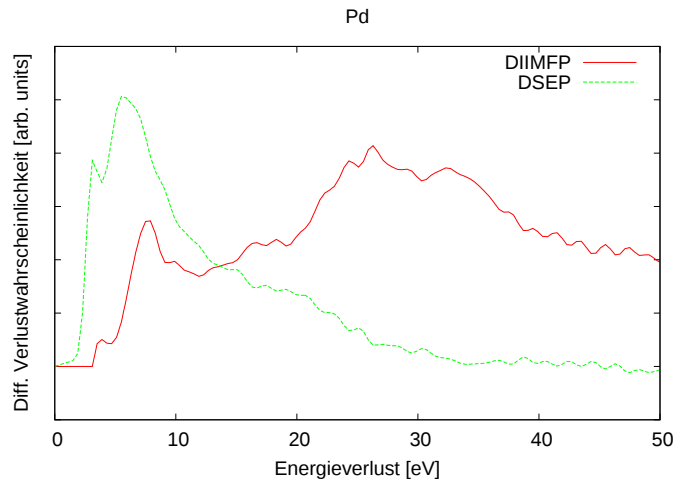
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Molybdän

Abbildung 26: (a) XPS-Spektrum von Molybdän nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlustem (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Molybdän

4. Messdaten und Auswertung



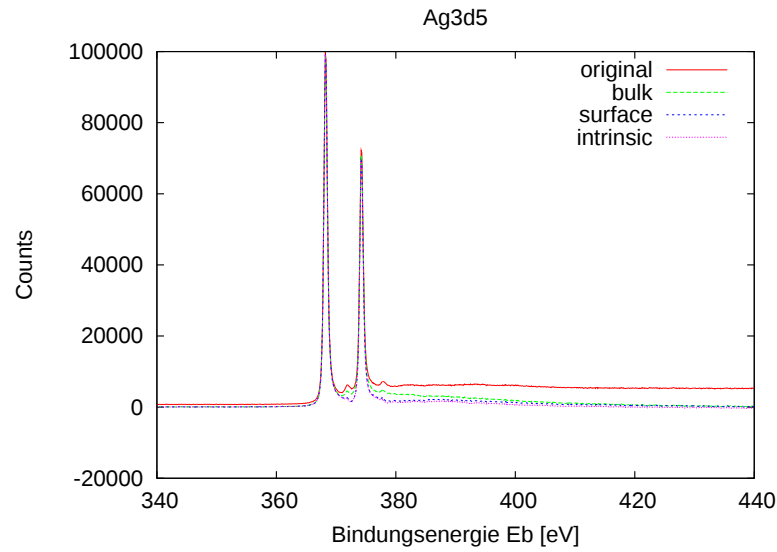
(a) XPS-Spektrum von Pd 3d5/2



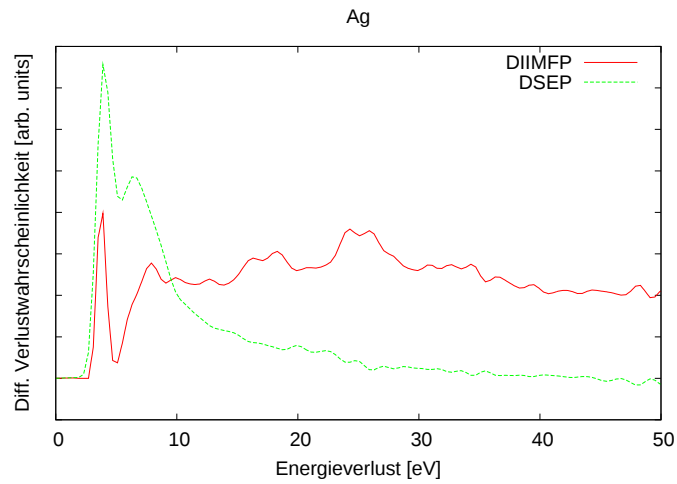
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Palladium

Abbildung 27: (a) XPS-Spektrum von Palladium nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlustem (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Palladium

4. Messdaten und Auswertung



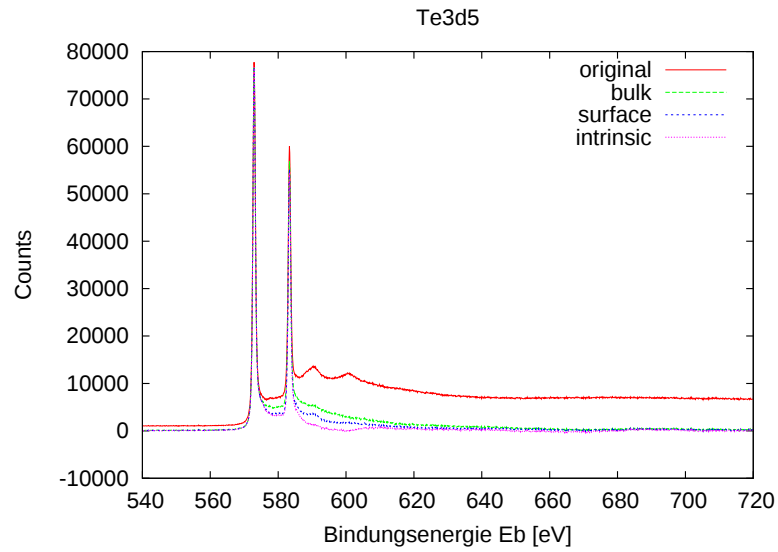
(a) XPS-Spektrum von Ag 3d5/2



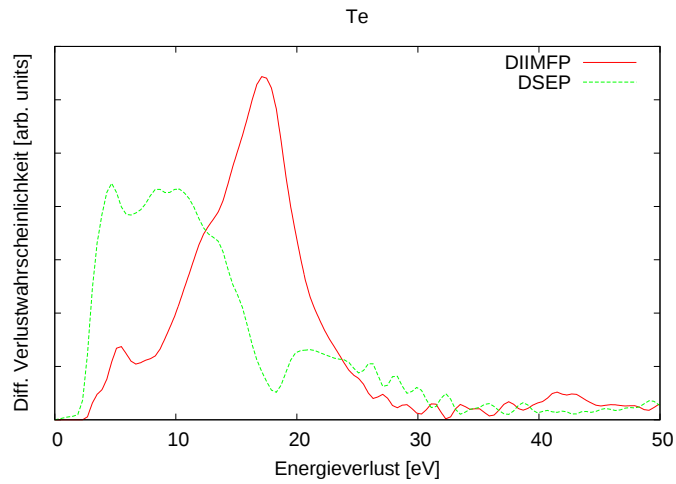
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Silber

Abbildung 28: (a) XPS-Spektrum von Silber nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Silber

4. Messdaten und Auswertung



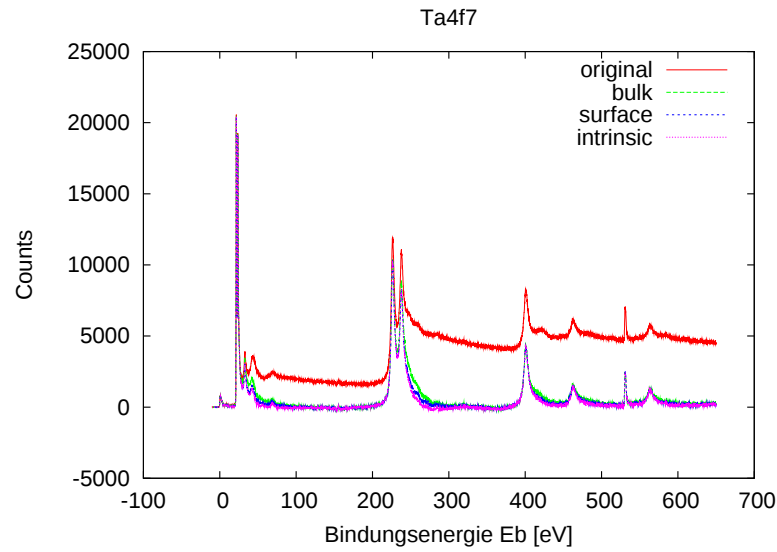
(a) XPS-Spektrum von Te 3d5/2



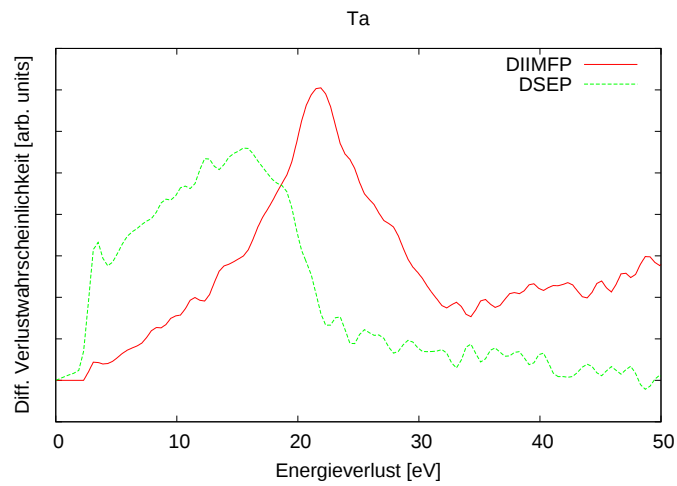
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Tellur

Abbildung 29: (a) XPS-Spektrum von Tellur nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Tellur

4. Messdaten und Auswertung



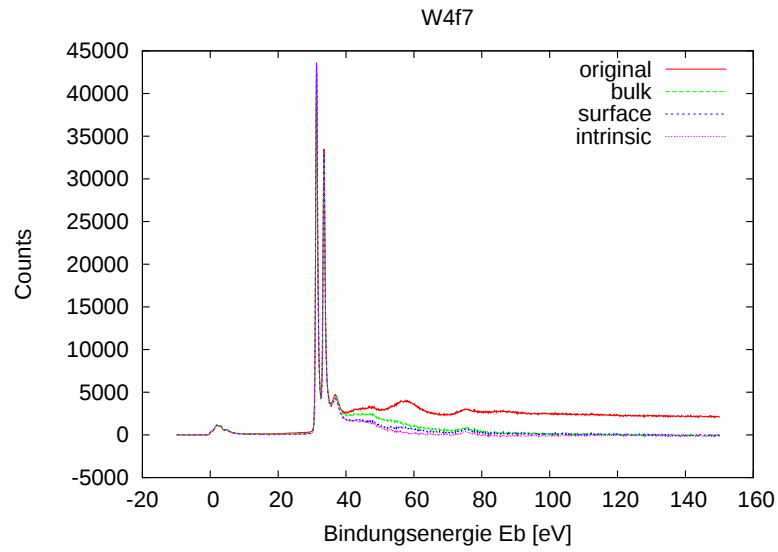
(a) XPS-Spektrum von Ta 4f7/2



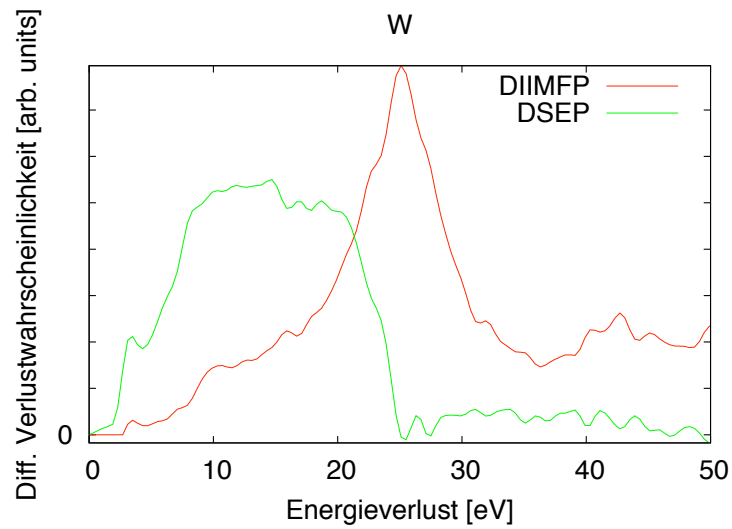
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Tantal

Abbildung 30: (a) XPS-Spektrum von Tantal nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Tantal

4. Messdaten und Auswertung



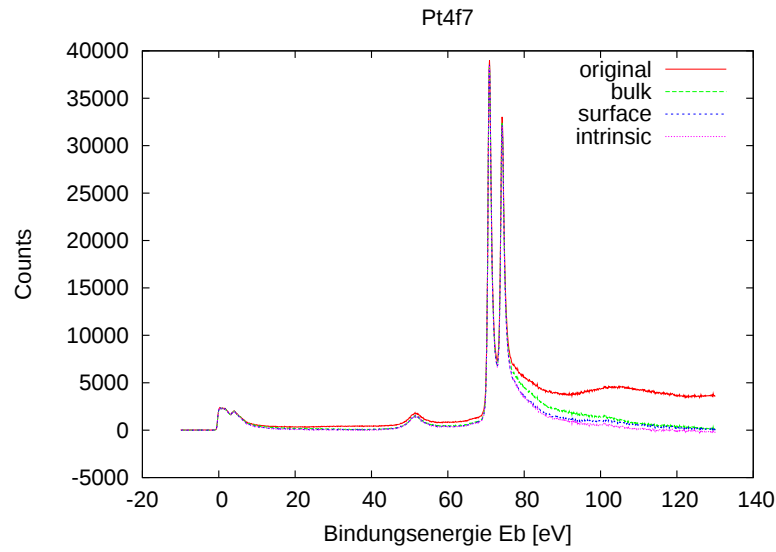
(a) XPS-Spektrum von W 4f7/2



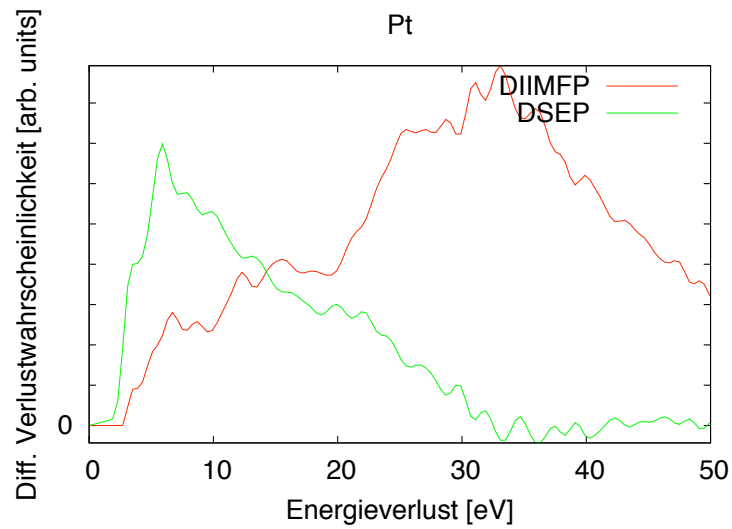
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Wolfram

Abbildung 31: (a) XPS-Spektrum von Wolfram nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Wolfram

4. Messdaten und Auswertung



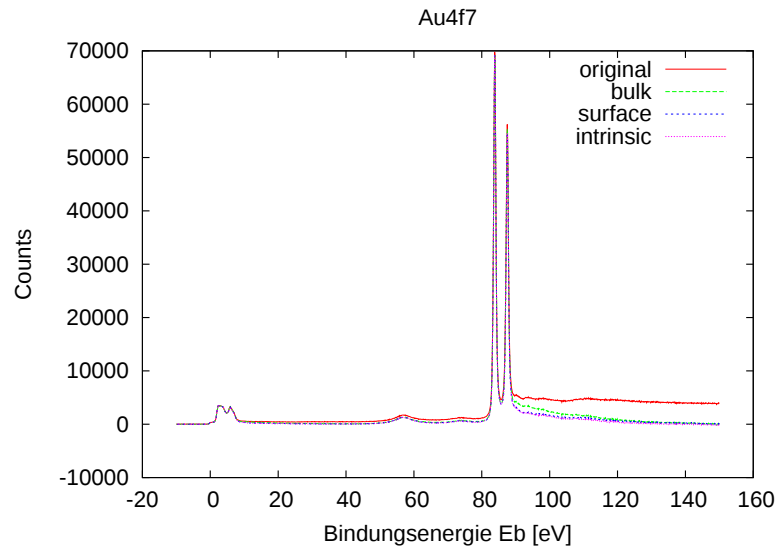
(a) XPS-Spektrum von Pt 4f7/2



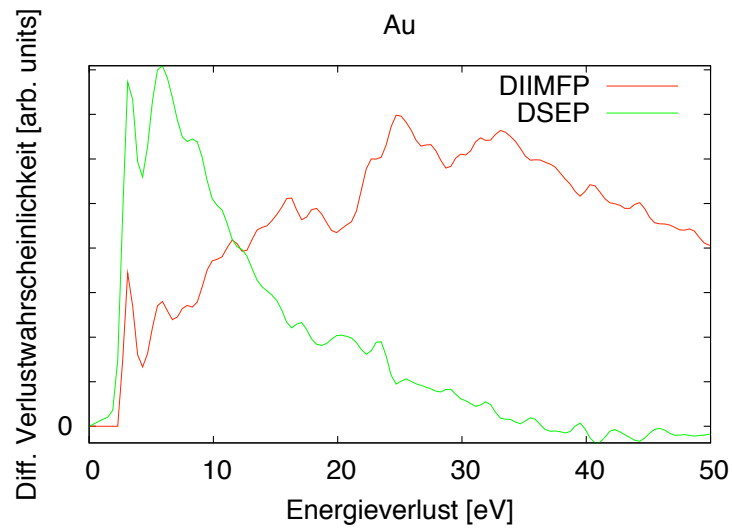
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Platin

Abbildung 32: (a) XPS-Spektrum von Platin nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Platin

4. Messdaten und Auswertung



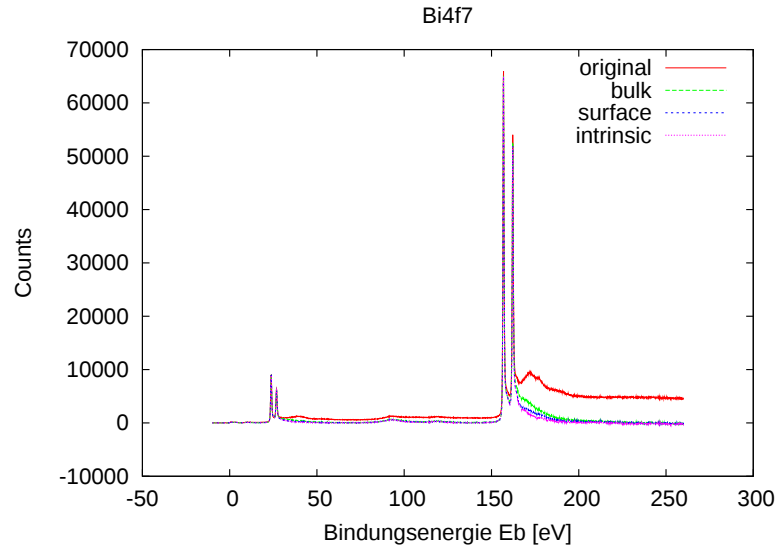
(a) XPS-Spektrum von Au 4f7/2



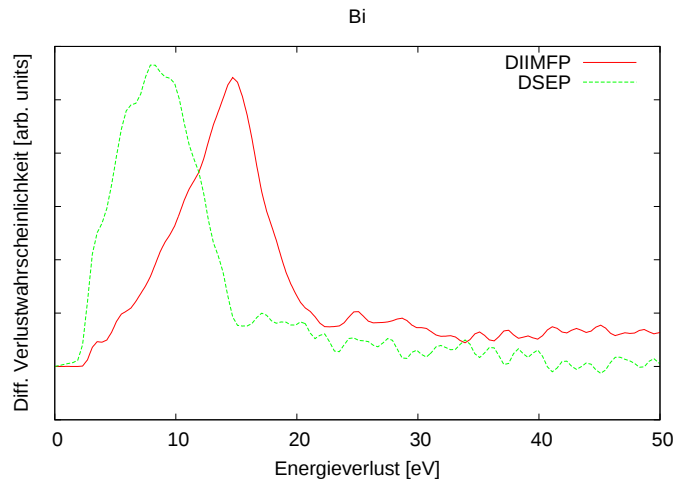
(b) norm. DIIMFP und DSEP von Gold

Abbildung 33: (a) XPS-Spektrum von Gold nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlusten (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Gold

4. Messdaten und Auswertung



(a) XPS-Spektrum von Bi 4f7/2



(b) norm. DIIMFP und DSEP von Bismut

Abbildung 34: (a) XPS-Spektrum von Bismut nach Abzug von Volumsverlusten (bulk), Oberflächenverlusten (surface) und intrinsischen Verlustem (intrinsic). (b) Normierte Volums- und Oberflächenverlustwahrscheinlichkeiten (norm. DIIMFP und DSEP) von Bismut

4.3. Vergleich von hintergrundabgezogenen und simulierten Spektren

Im Kapitel 4.1.2 wurden die Fit-Parameter zur Simulation der Spektren der 16 untersuchten Materialien tabelliert. Im Folgenden sind die dazugehörigen Spektren dargestellt. Um tatsächlich die hintergrundabgezogenen mit den simulierten Spektren vergleichen zu können, war es notwendig zusätzlich das Spin-Orbit Splitting zu berücksichtigen, also es musste der Tatsache Rechnung getragen werden, dass p-, d-, und f-Peaks in jeweils 2 Peaks aufspalten. Wie das umgesetzt wurde, wird in Kapitel 4.5 erklärt.

Um einen Überblick zu bekommen, wie der Vergleich von hintergrundabgezogenen mit simulierten Spektren durchgeführt wurde, soll nun schematisch dargestellt werden, welche Schritte durchlaufen und was dabei umgesetzt wurde:

- Berechnung der Verlustverteilungen $L_n(T)$ aus den normierten DIIMFP und DSEP
- Bestimmung der partiellen Intensitäten für Volumes-, Oberflächen- und intrinsische Verluste (siehe Kapitel 4.1.1)
- Durchführung des Hintergrundabzuges für diese 3 Verlustprozesse gemäß der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode.
- Berechnung der JDOS aus D_{filled} und D_{empty}
- Adaptierung des Programms zur Simulation von XPS-Spektren unter Berücksichtigung von Spin-Orbit-Splitting
- Erste gemeinsame Darstellung von gemessenen und simulierten Spektren
- Variation der Fitparameter $\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$
- Erneuter Vergleich
- Wiederholung der letzten beiden Schritte bis bestmögliche Übereinstimmung gefunden wurde.
- Speichern der gefundenen Fit-Parameter

Sämtliche Programme wurden in C geschrieben und sind dieser Arbeit in digitaler Form beigelegt. Auf Grund der großen Datenmenge, die es zu verarbeiten galt, war die Verwendung von Skripts, welche die wiederholte Anwendung der zuvor aufgezählten Punkte auf sämtliche Daten steuerten, unumgänglich und ein entscheidender Punkt was die Umsetzbarkeit der gemachten Untersuchungen betrifft.

4. Messdaten und Auswertung

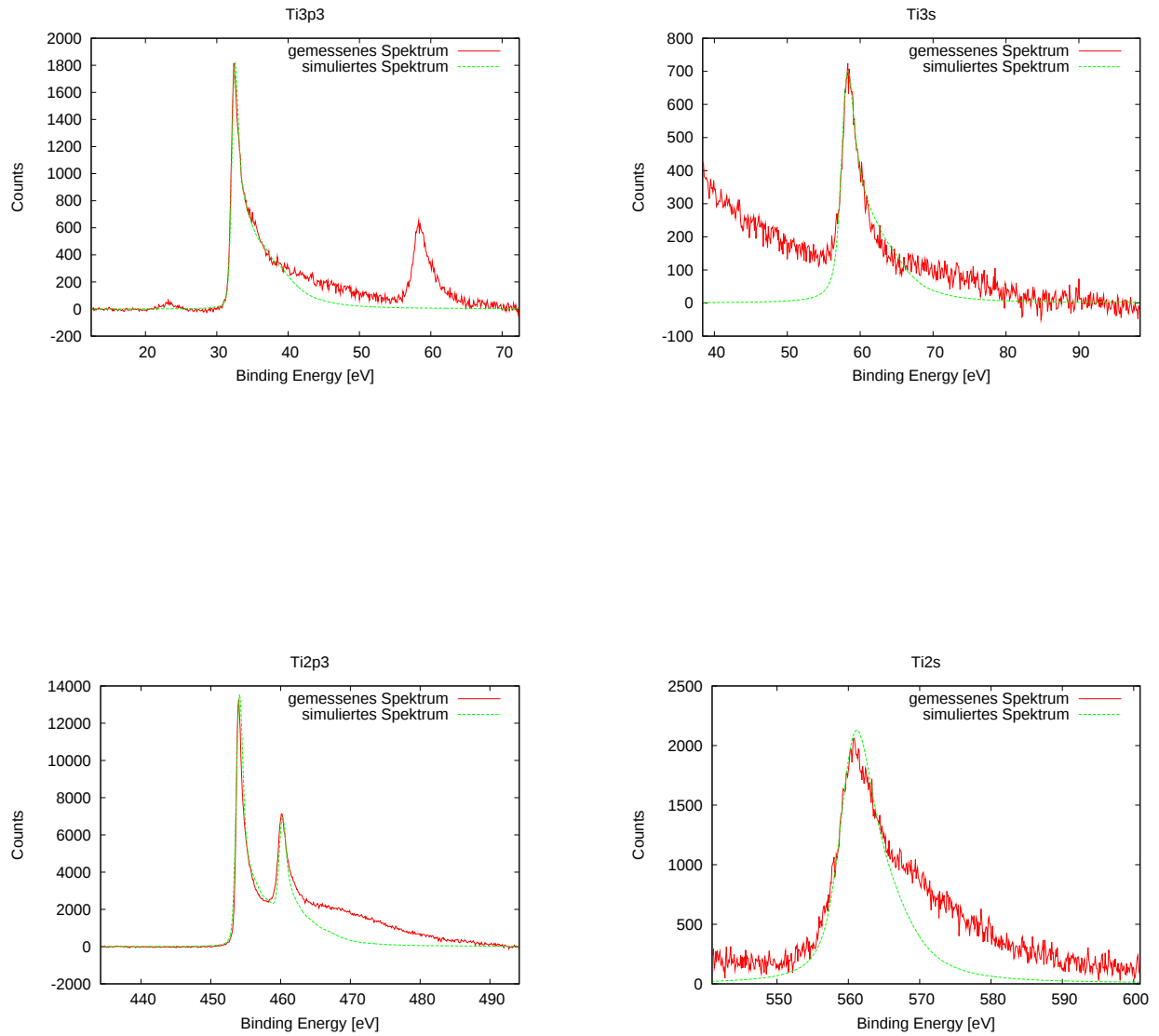


Abbildung 35: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Titan (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

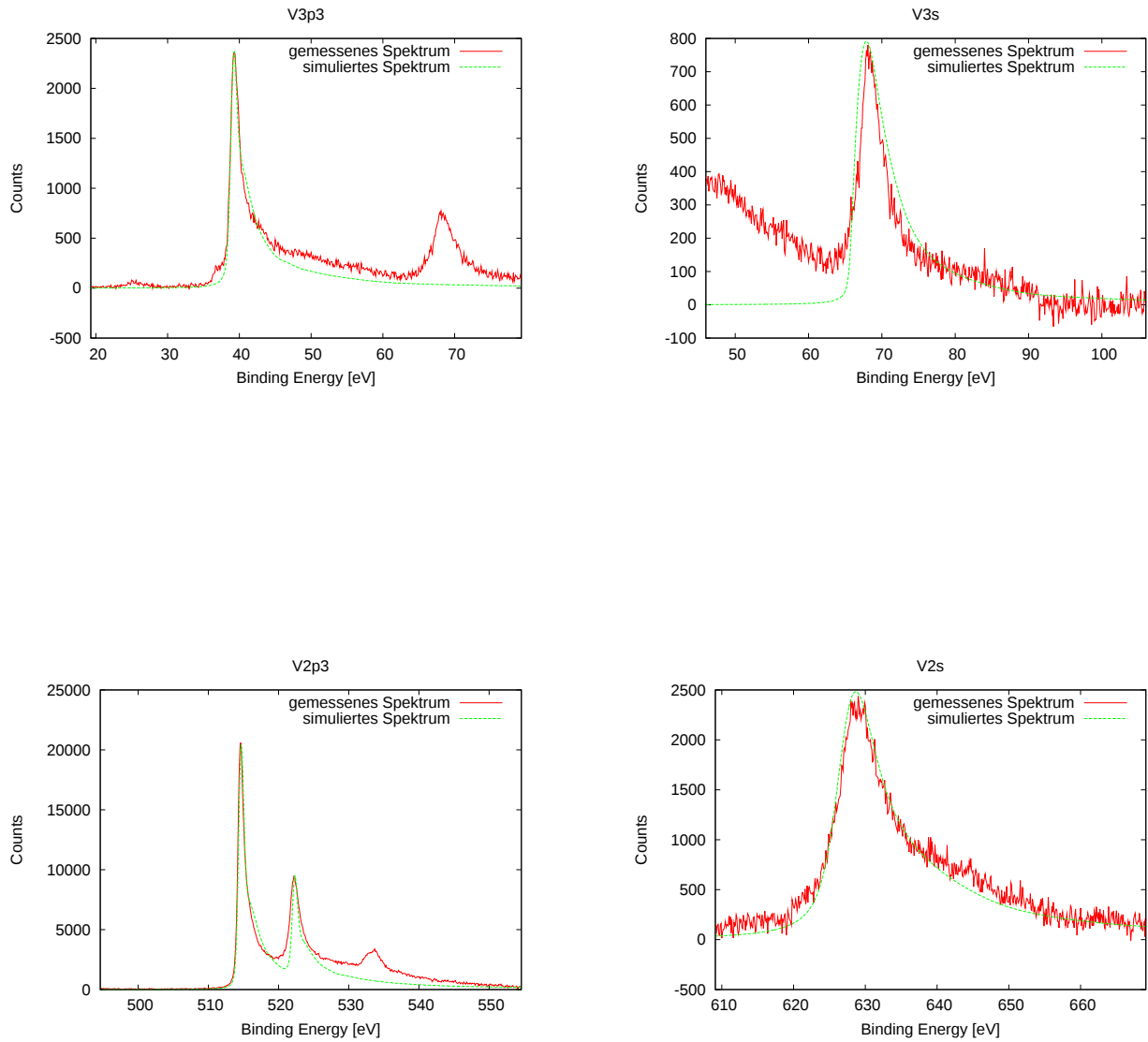


Abbildung 36: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Vanadium (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

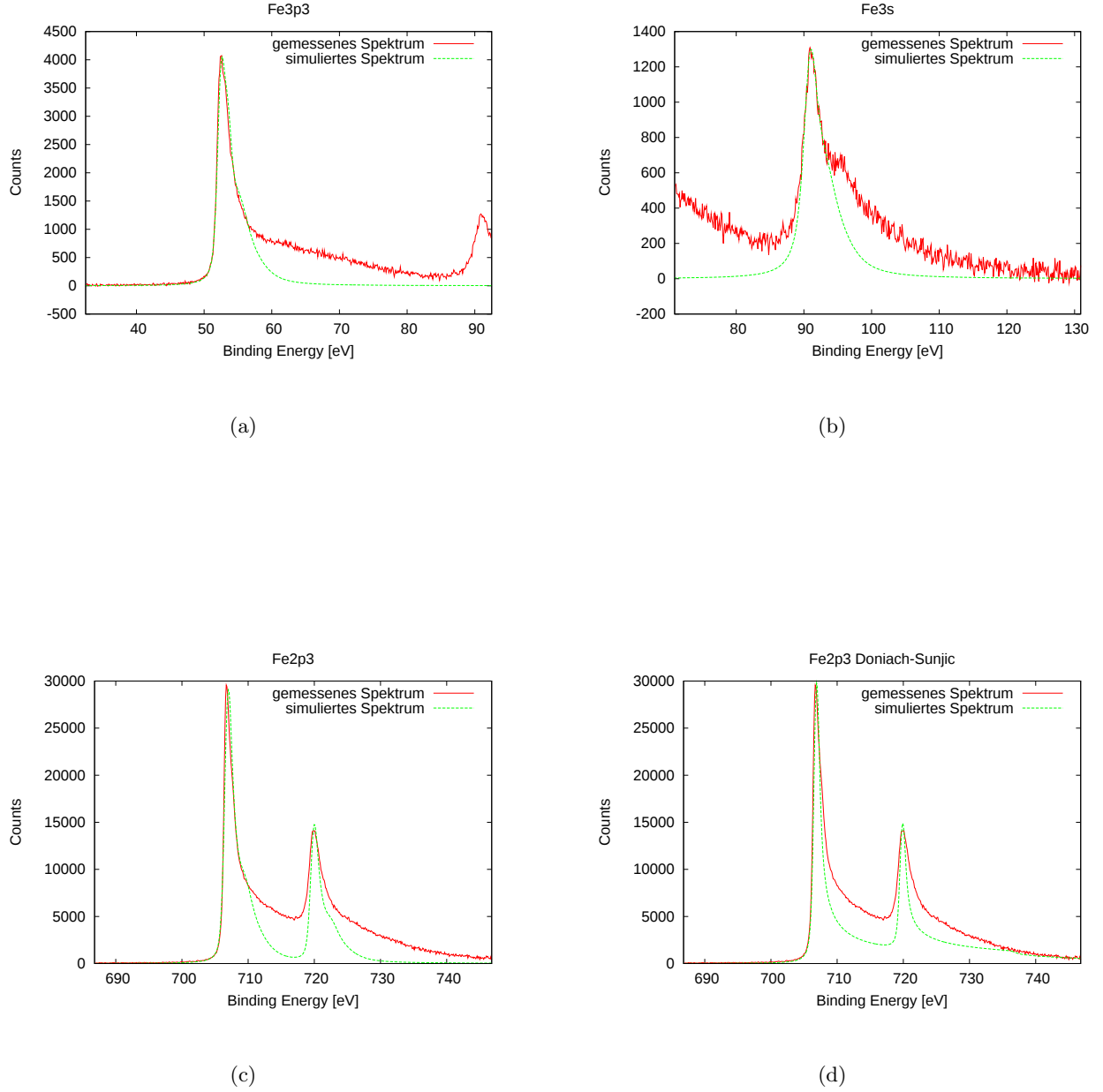


Abbildung 37: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Eisen (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen). (a) Zeigt die Simulation des 2p_{3/2} Peaks mit DFT berechneter DOS, während (d) die Simulation des selbigen Peaks mit linearer JDOS $J = \alpha E$ zeigt ($\alpha = 0.25$, $E_{cut-off} = 30\text{eV}$).

4. Messdaten und Auswertung

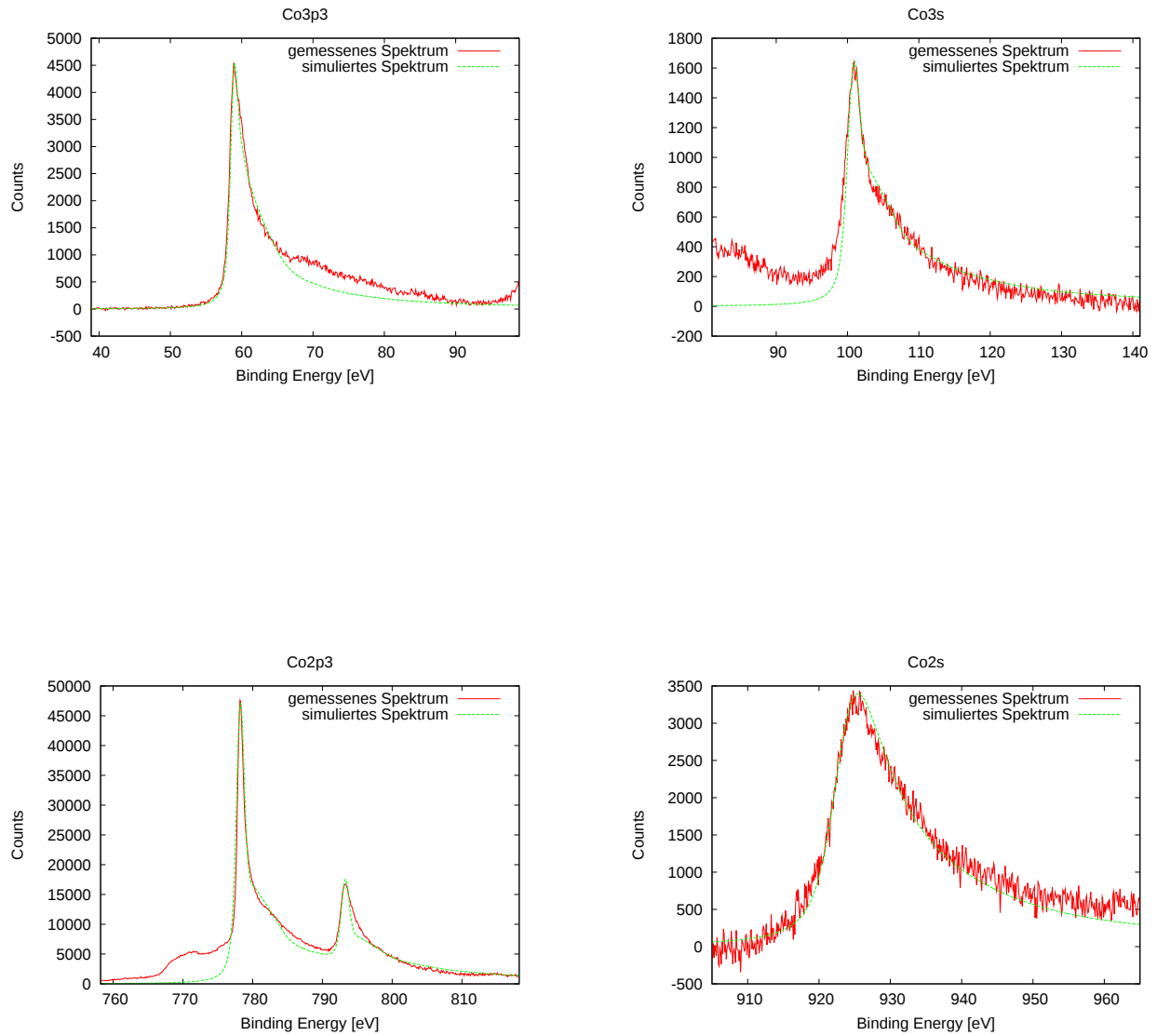


Abbildung 38: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Kobalt (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

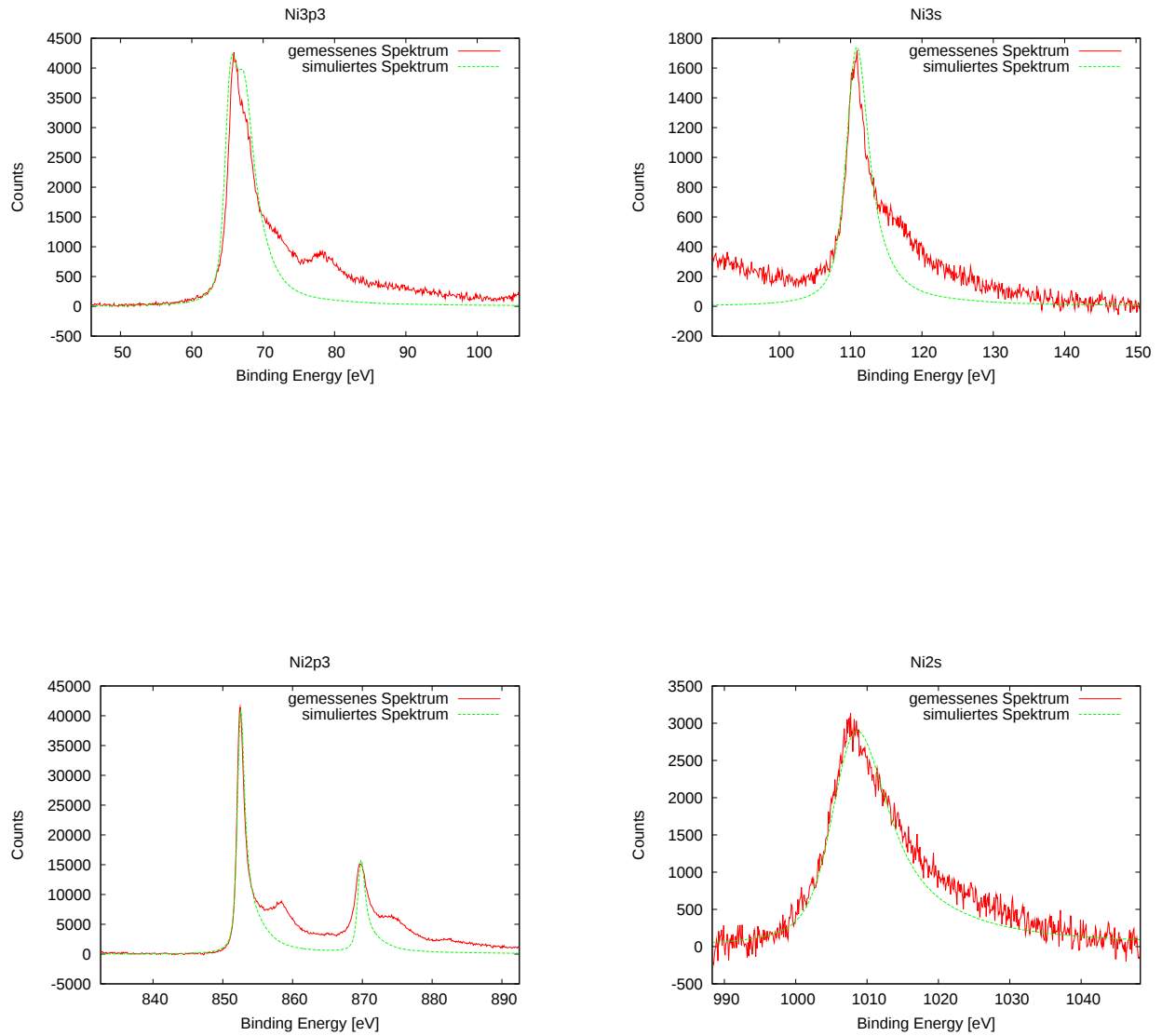


Abbildung 39: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Nickel (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

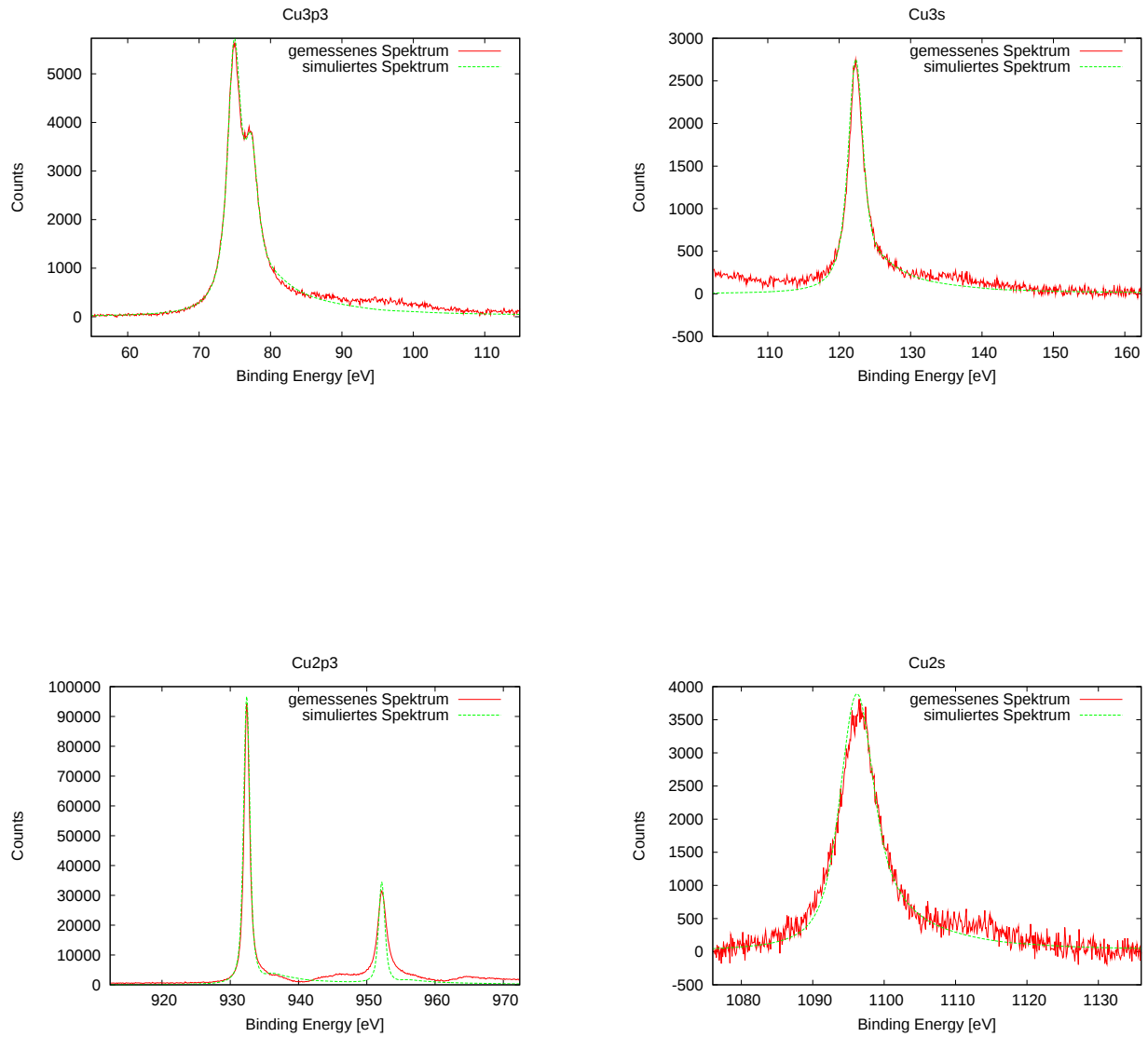


Abbildung 40: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Kupfer (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

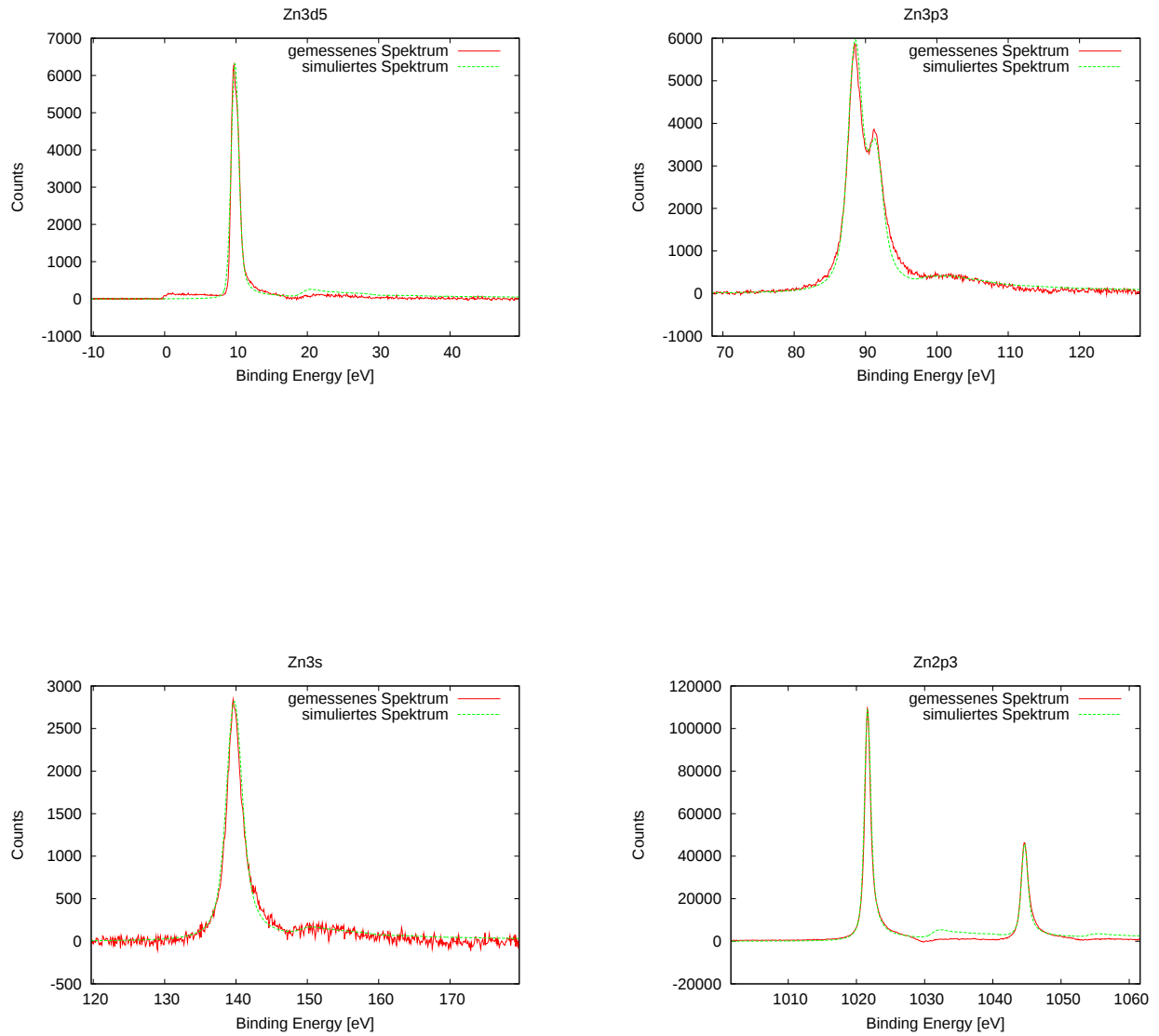


Abbildung 41: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Zink (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

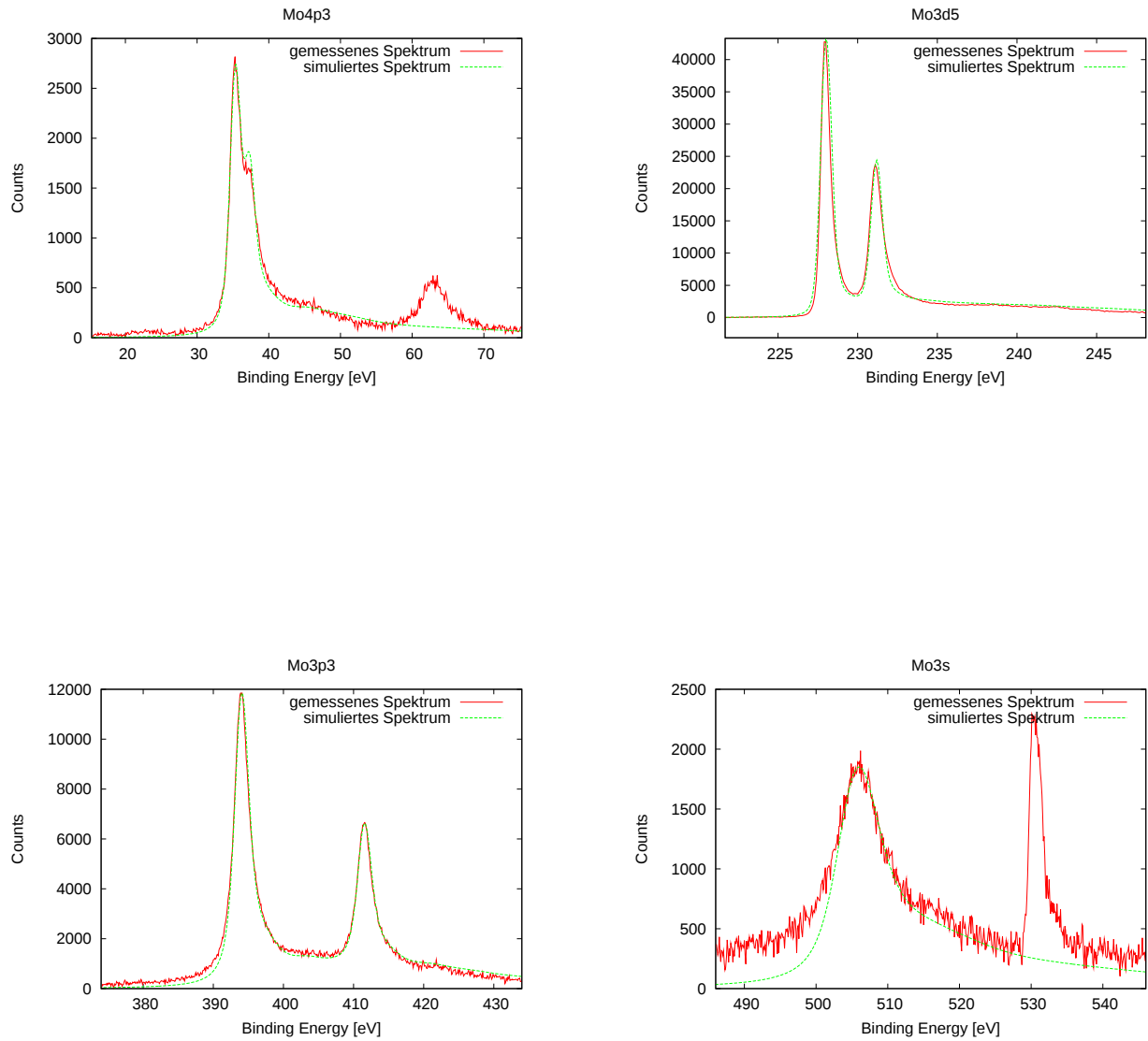


Abbildung 42: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Molybdän (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

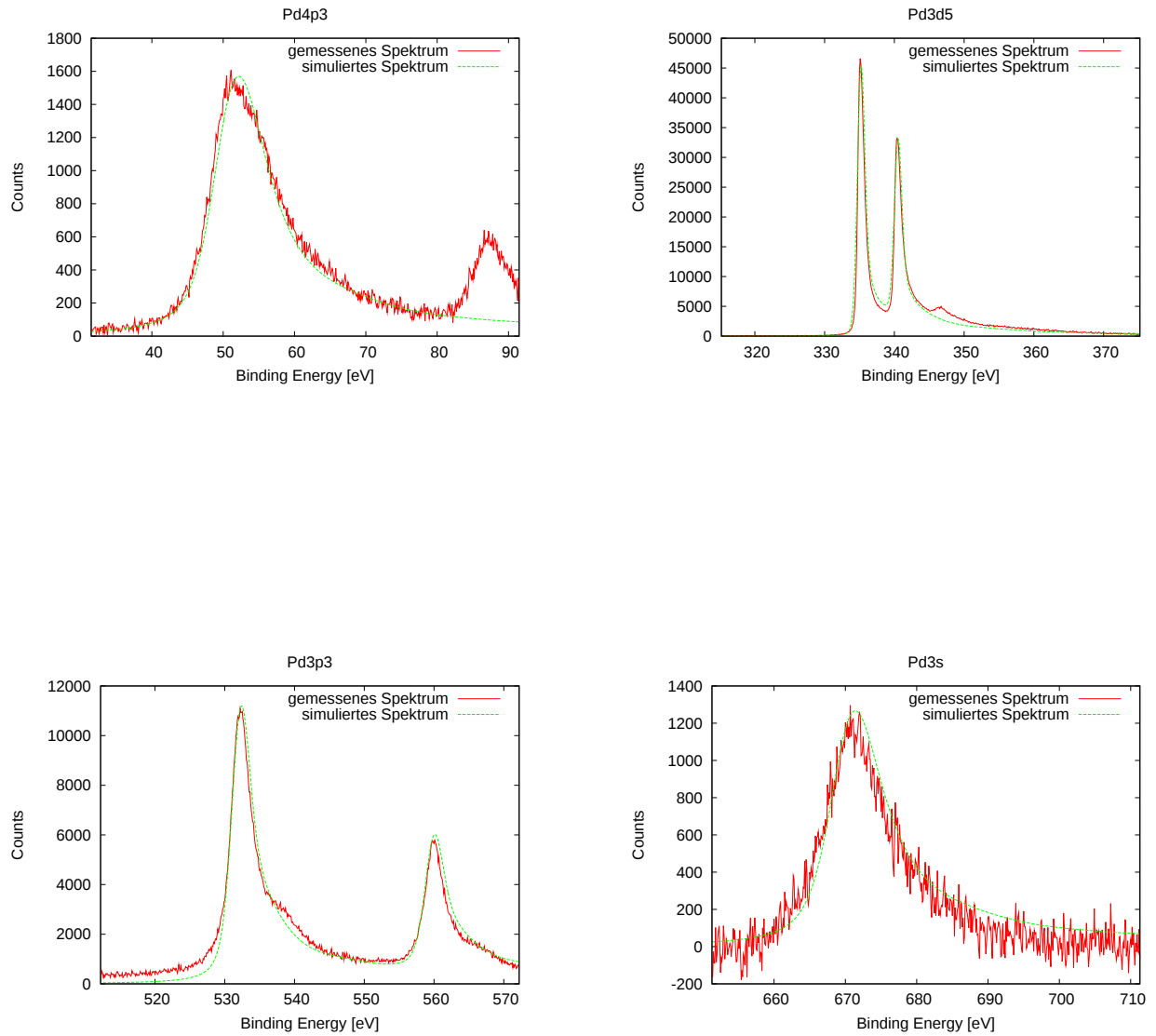


Abbildung 43: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Palladium (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

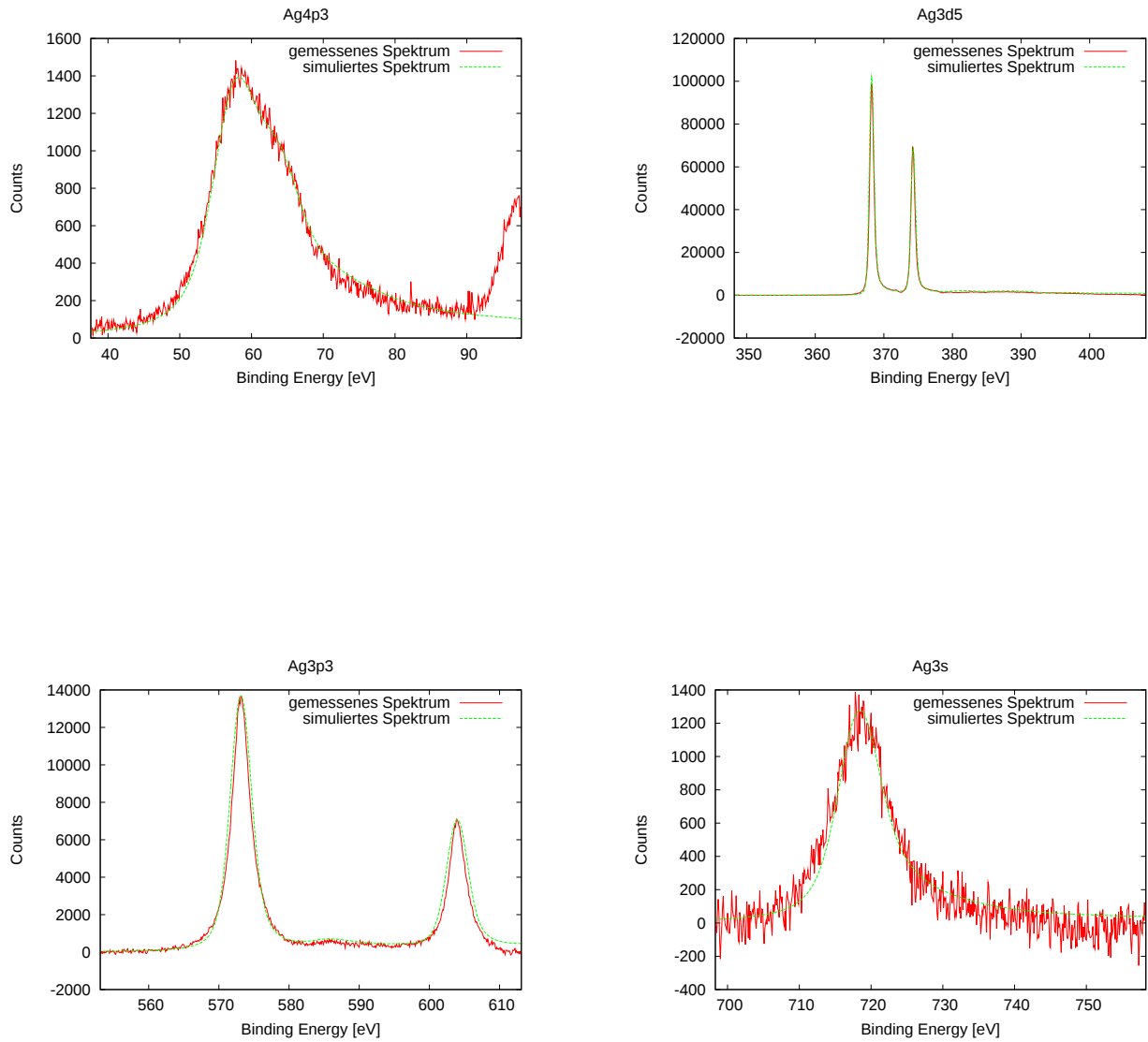


Abbildung 44: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Silber (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

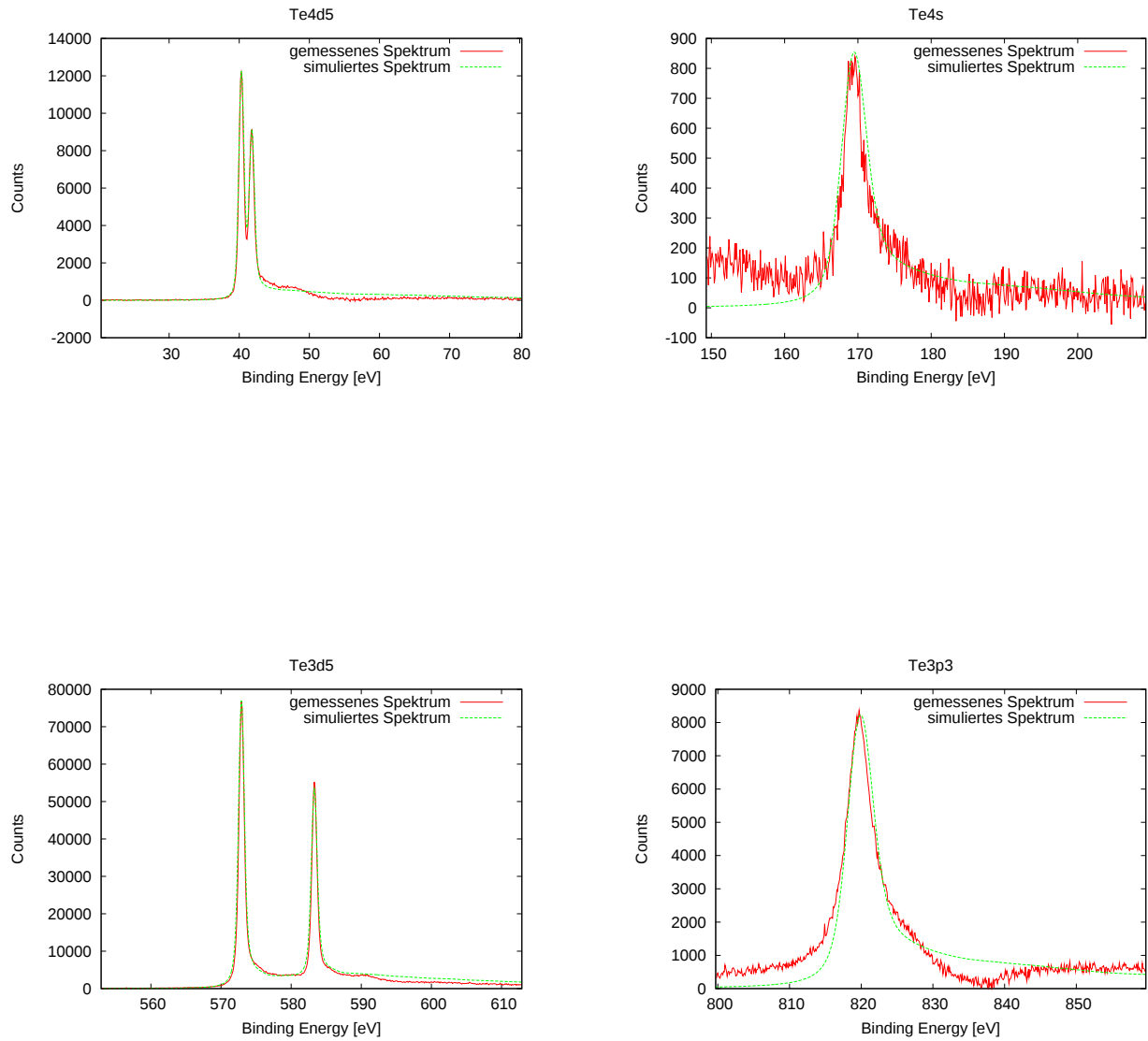


Abbildung 45: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Tellur (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

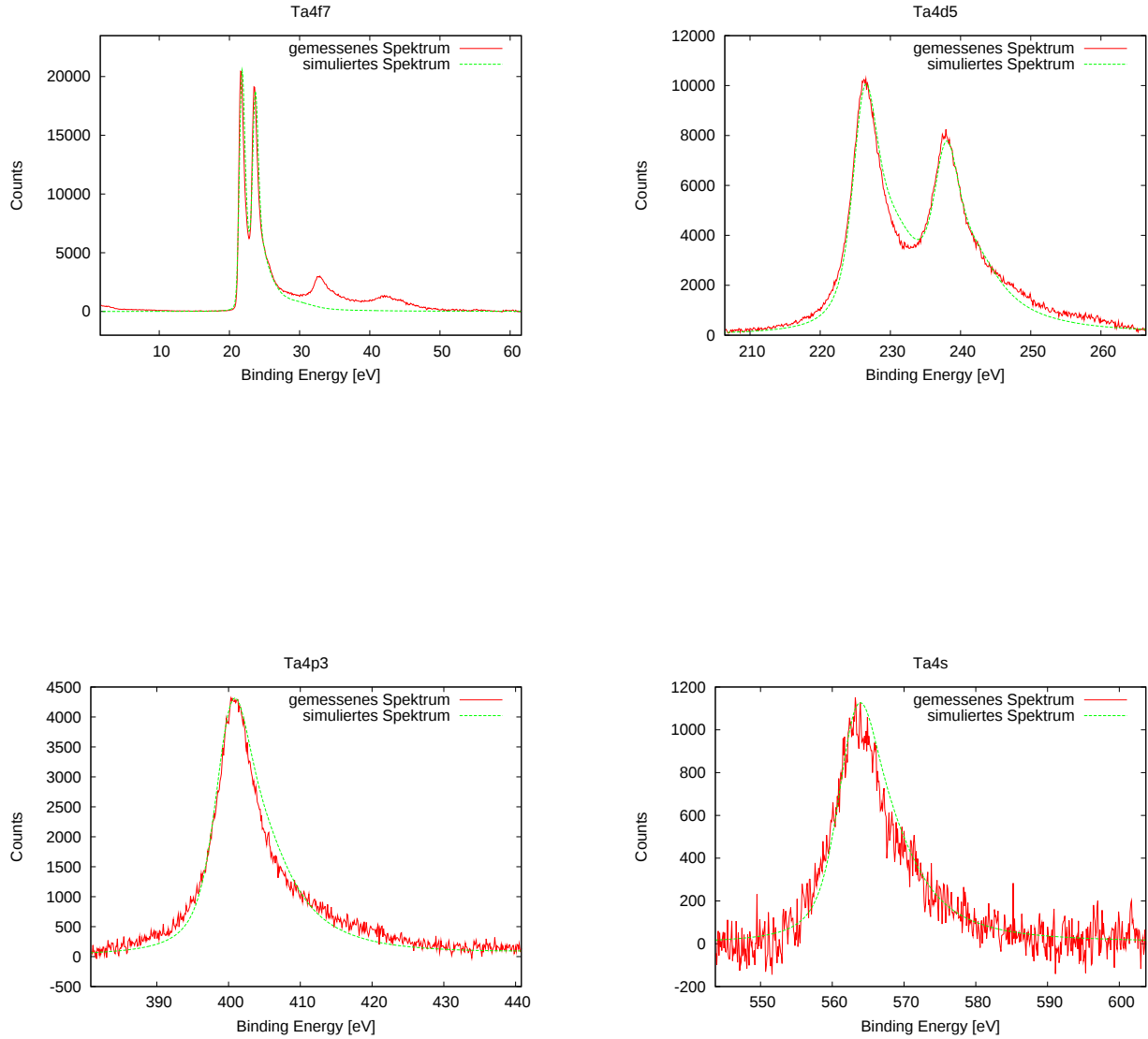
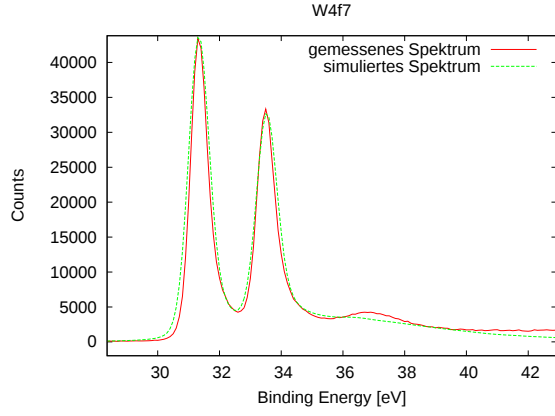
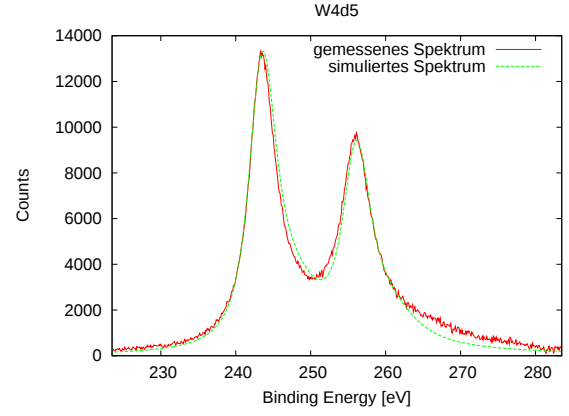


Abbildung 46: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Tantal (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

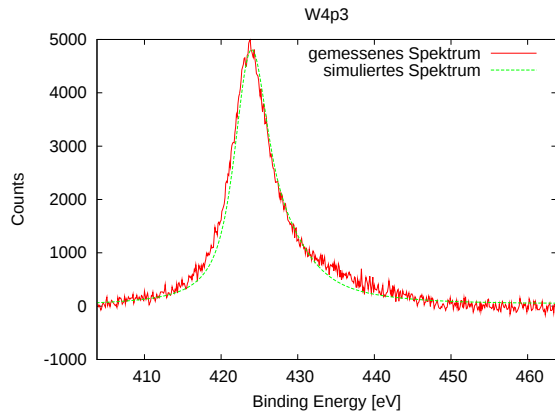
4. Messdaten und Auswertung



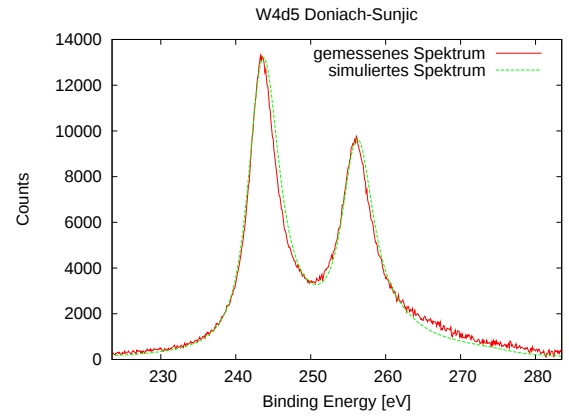
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 47: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Wolfram (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen). (a) Zeigt die Simulation des 4d5/2 Peaks mit DFT berechneter DOS, während (d) die Simulation des selbigen Peaks mit linearer JDOS $J = \alpha E$ zeigt ($\alpha = 0.1$, $E_{cut-off} = 20\text{eV}$).

4. Messdaten und Auswertung

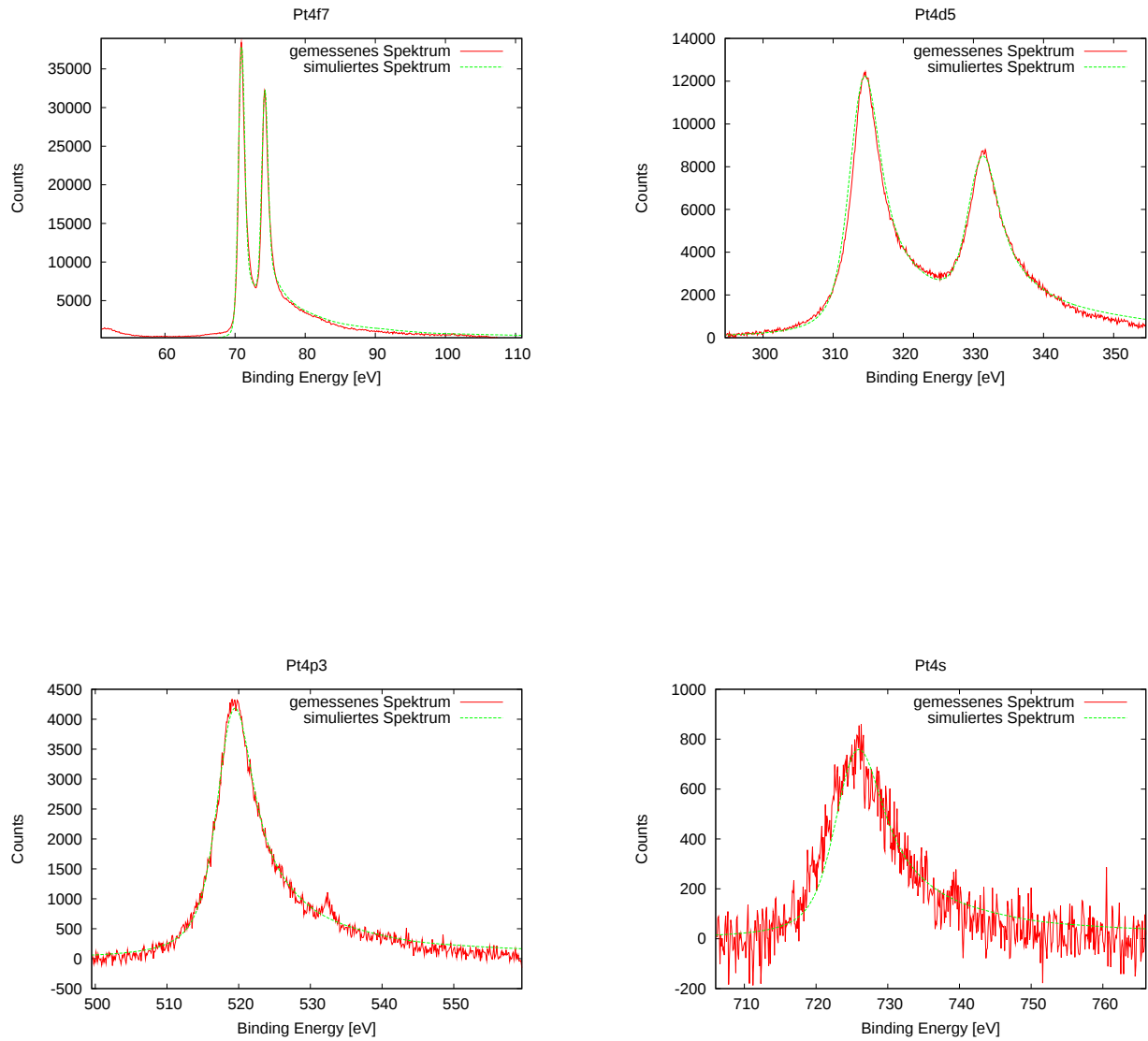


Abbildung 48: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Platin (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

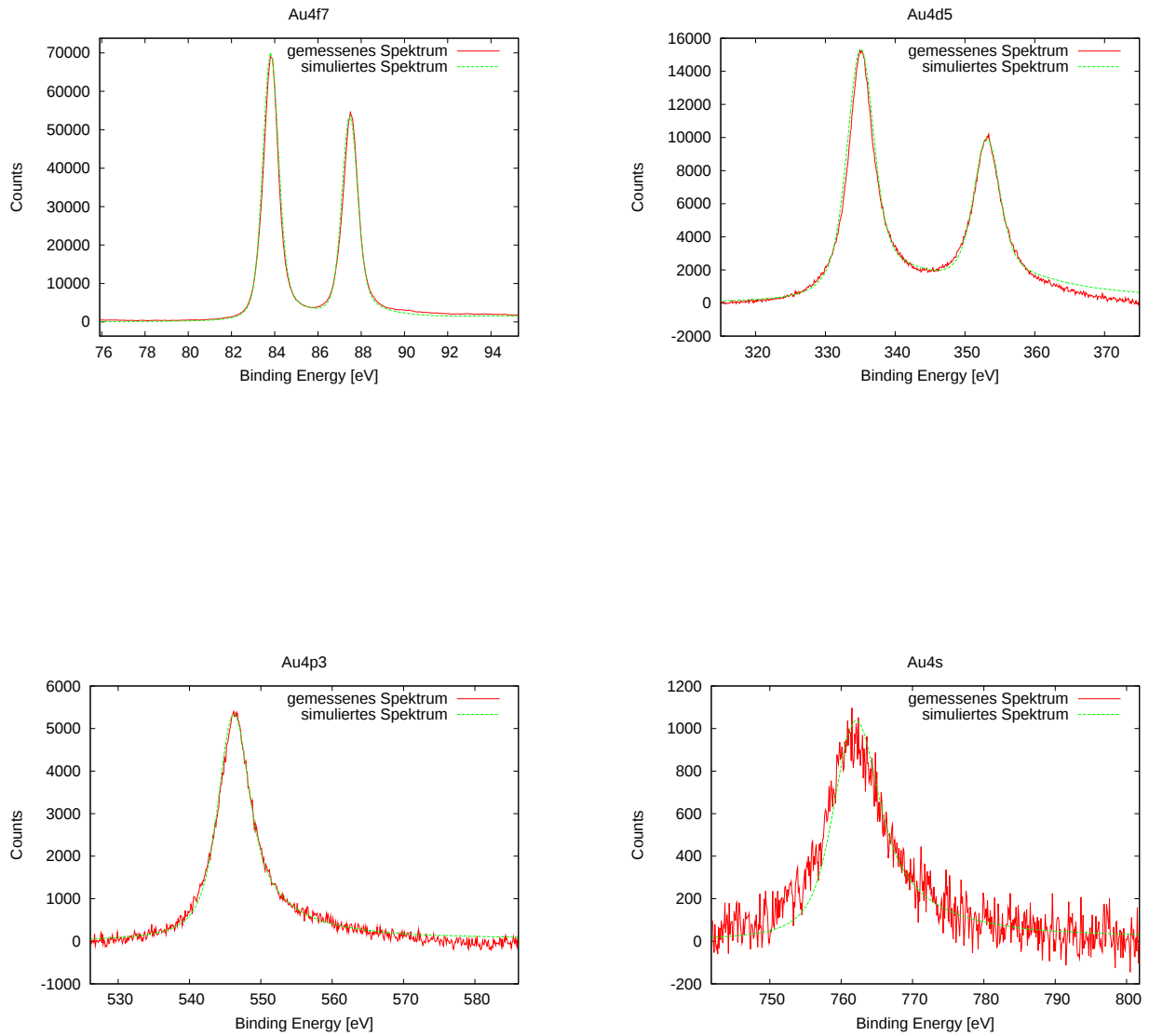


Abbildung 49: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Gold (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4. Messdaten und Auswertung

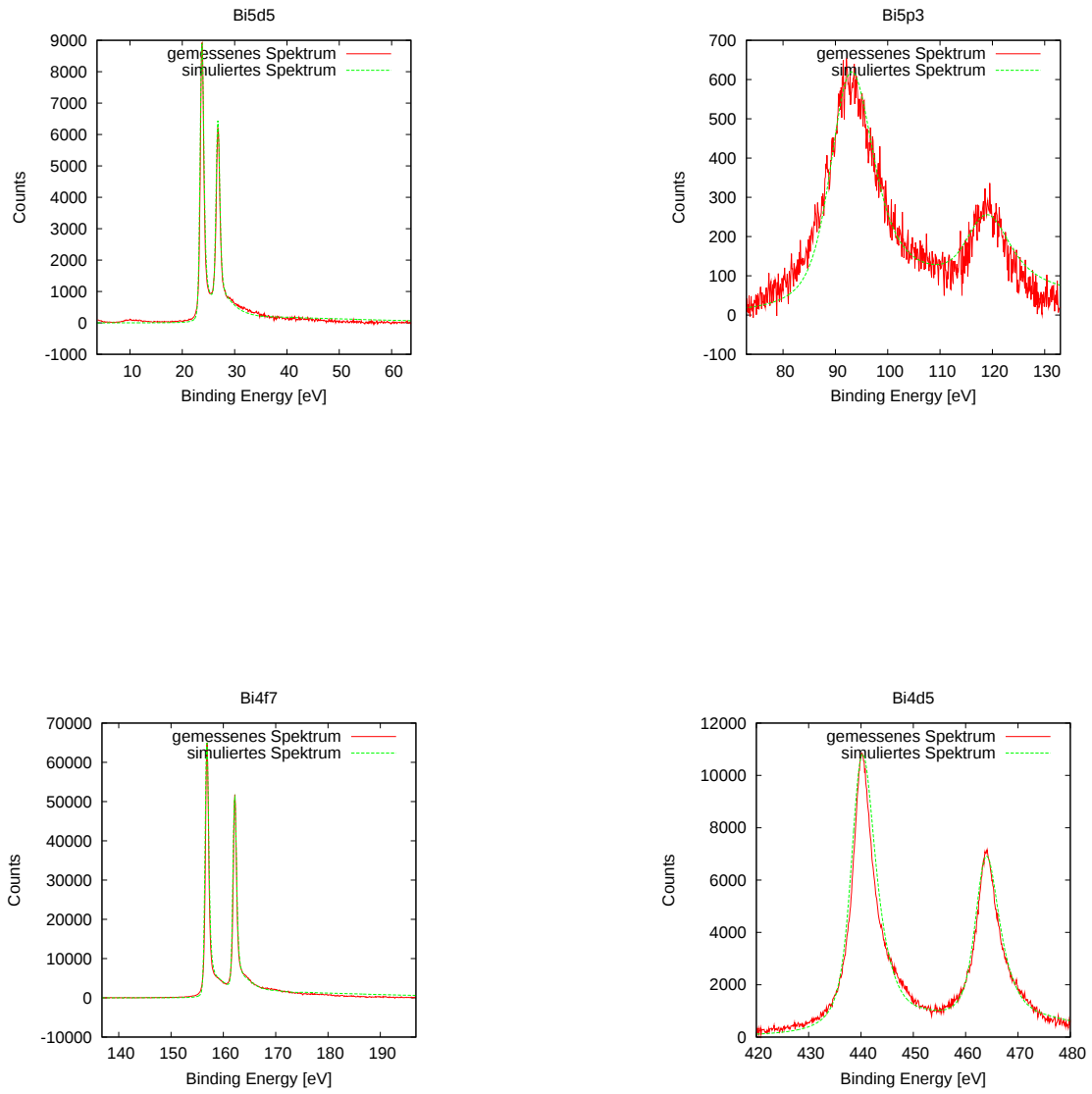


Abbildung 50: Vergleich gemessener XPS-Spektren von Bismut (nach Abzug von Volums-, Oberflächen- und intrinsischen Verlusten) mit simulierten Spektren (unter Berücksichtigung von Elektron-Loch-Paar Anregungen).

4.4. Valenzband-DOS-Vergleich

Ein zusätzlicher Punkt, der neben der Untersuchung von intrinsischen und Elektron-Loch-Paar Verlusten, durchgeführt wurde, soll in diesem Abschnitt kurz erläutert und vorgestellt werden. Die in den letzten Abschnitten beschriebenen Simulation von XPS-Spektren setzte die Kenntnis der Zustandsdichten der jeweiligen Materialien voraus. Diese Größe beschreibt die Anzahl der Zustände pro Energieeinheit. Diese Besetzungsdichte pro Energieintervall ist aber auch der Intensität des gemessenen Spektrums proportional. Aus diesem Grund wurden die berechneten Zustandsdichten direkt mit den gemessenen Spektren, im Bereich der Valenzbänder, verglichen, um zu überprüfen, in wie weit eine Übereinstimmung getroffen werden kann.

Die Abbildungen zeigen für einige Materialien eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 52 (Kupfer und Molybdän), 53 (Ag) und 54 (Wolfram, Platin und Gold). Anzumerken ist, dass die partiellen Intensitäten für Volumsverluste mit SESSA (Simulation of electron spectra for surface analysis, Simulationssoftware zur Erzeugung von XPS- und Auger-Spektren) [11]) für Valenzbänder nicht berechnet werden konnten, weshalb hier die partielle Intensität des nächsten benachbarten Peaks gewählt wurde. Das ist ein möglicher Grund, warum kein vollständiger Abzug des Hintergrunds erreicht werden konnte. Ebenso sind mögliche Elektron-Loch-Paar Anregungen möglich, die allerdings für diesen Fall nicht untersucht wurden. Eine teilweise zu schlechte Messstatistik (siehe Tellur und Bismut) erschwerten den Vergleich.

Bevor im letzten Kapitel 5 die erhaltenen Ergebnisse diskutiert werden, soll zuvor auf die bereits erwähnten Fit-Kriterien für die Simulation von XPS-Spektren eingegangen werden.

4. Messdaten und Auswertung

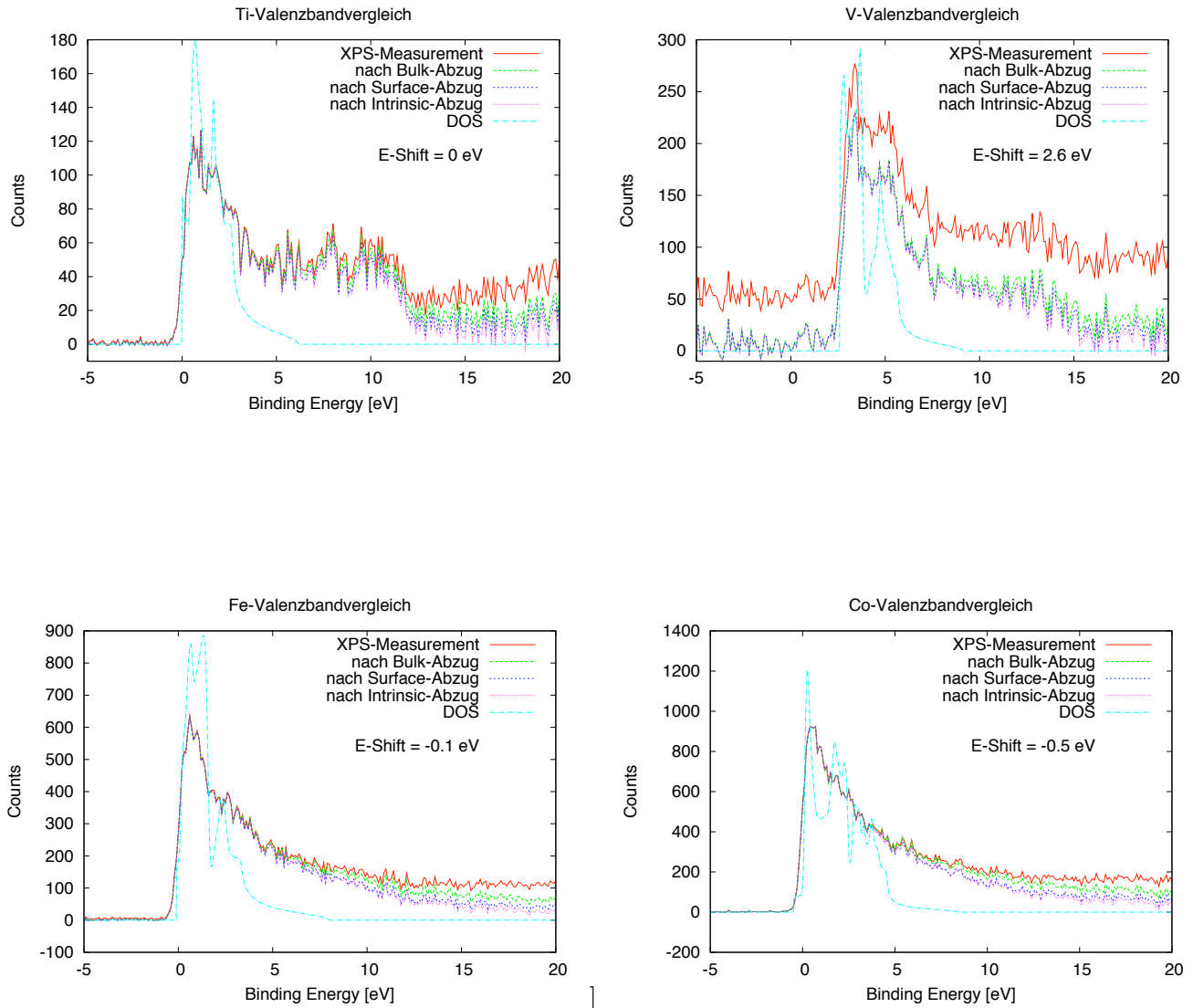


Abbildung 51: Vergleich von gemessenen Valenzbändern mit DFT berechneten DOS-Daten von Titan, Vanadium, Eisen und Kobalt

4. Messdaten und Auswertung

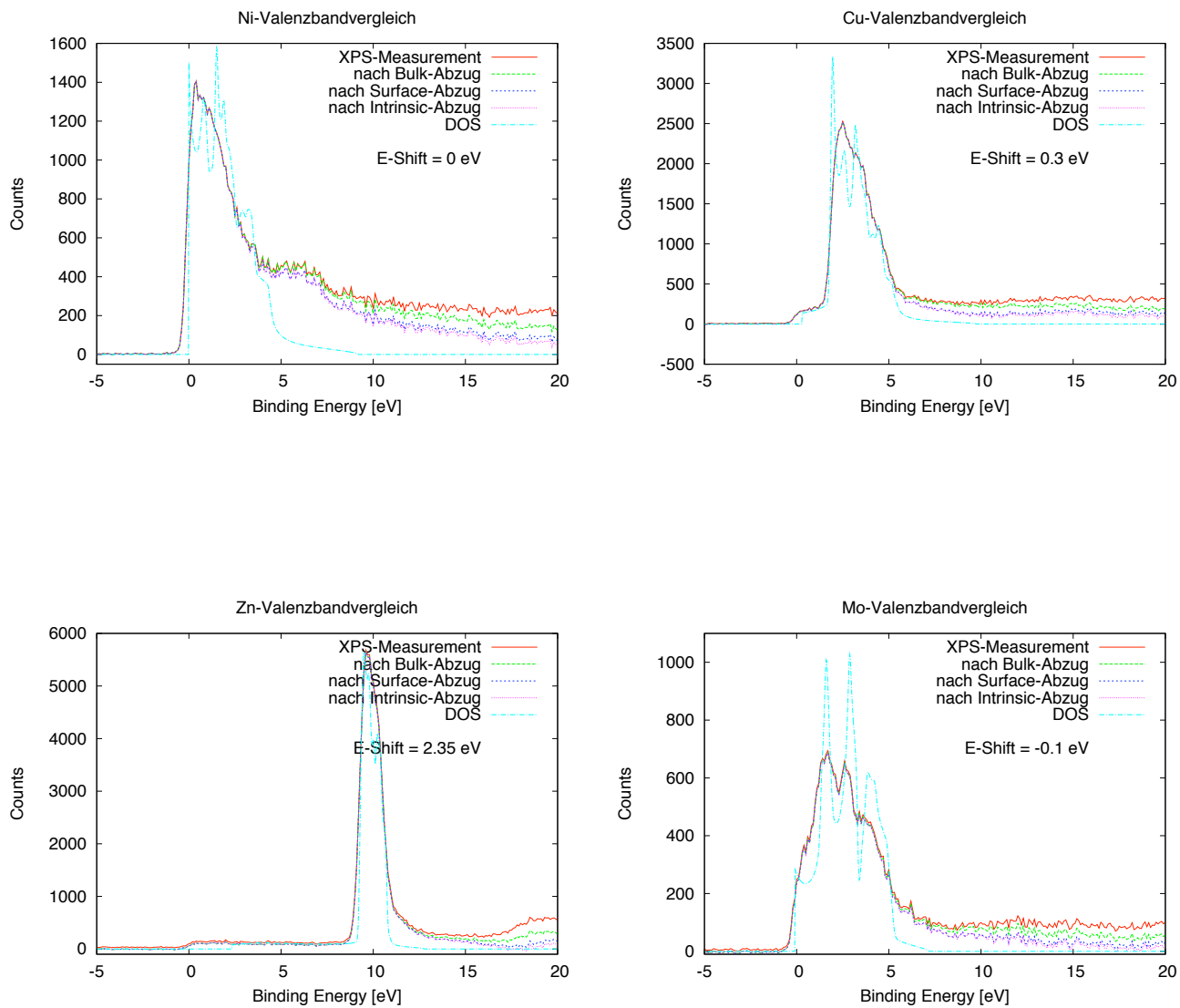


Abbildung 52: Vergleich von gemessenen Valenzbändern mit DFT berechneten DOS-Daten von Nickel, Kupfer, Zink und Molybdän

4. Messdaten und Auswertung

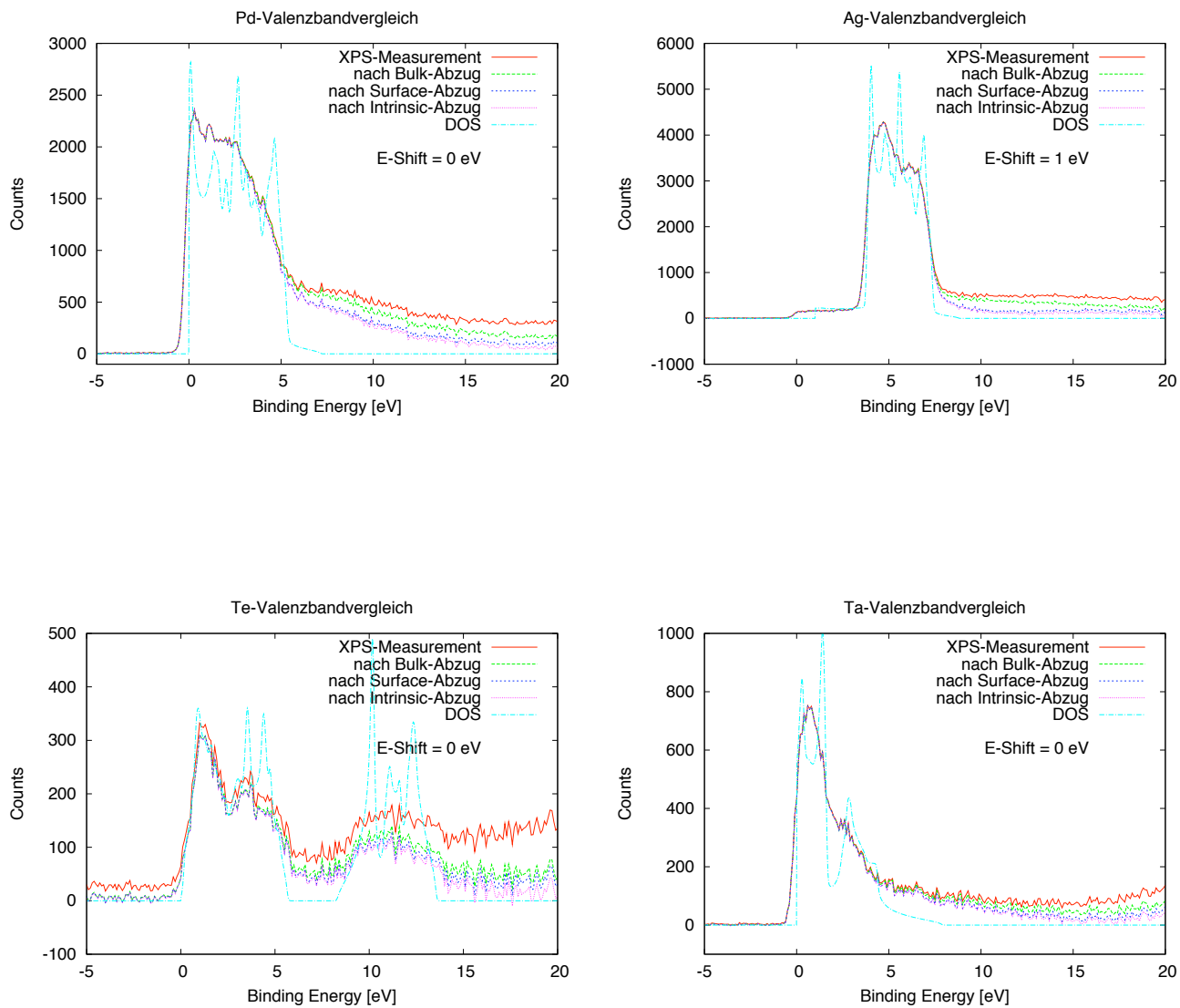


Abbildung 53: Vergleich von gemessenen Valenzbändern mit DFT berechneten DOS-Daten von Palladium, Silber, Tellur und Tantal

4. Messdaten und Auswertung

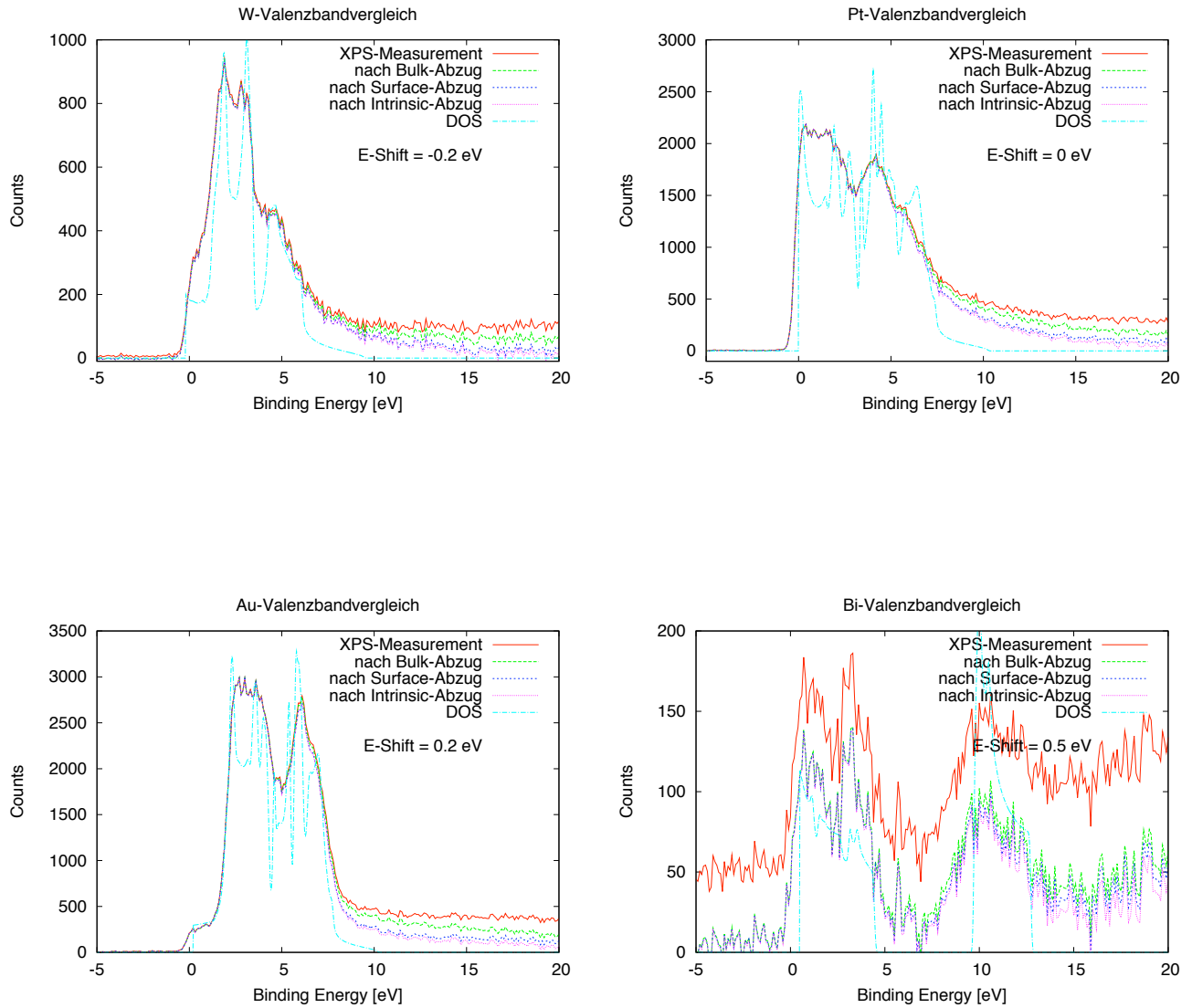


Abbildung 54: Vergleich von gemessenen Valenzbändern mit DFT berechneten DOS-Daten von Wolfram, Platin, Gold und Bismut

4.5. Fit-Kriterien

In den vorangehenden Kapiteln wurden die Resultate, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurden, präsentiert. In diesem Abschnitt wird diskutiert, wie die jeweiligen Fit-Parameter bestimmt wurden, welche Kriterien sich daraus ergeben haben und welche Aussagen sich letztendlich machen lassen. Nachdem die zu Grunde liegende Vorgehensweise beim Vergleich von gemessenen und simulierten Spektren bereits in Kapitel 4.3 gezeigt wurde, soll hier im Detail erläutert werden, in welcher Art und Weise die Fit-Parameter variiert wurden, um letztlich zu den präsentierten Ergebnissen zu gelangen.

1. Im ersten Schritt wurden sämtliche Peak-Energien der gemessenen Spektren bis auf 0.1 eV Genauigkeit bestimmt.
2. Anschließend wurde ein erster Plot des hintergrundabgezogenen und des simulierten Spektrums durchgeführt. Zur Simulation des Spektrums wurde in Anlehnung an die Publikation ‘Lineshapes in core-level photoemission from metals’ von H P Hughes und J A Scarfe [1] ein Satz von Startparametern verwendet mit $\lambda = 0.06$ eV, $\sigma = 0.3$ eV, $\Lambda = 1$ eV, $\Delta E_F = 0$ eV, $b = 0$). Die Amplitude a wurde so gewählt, dass eine Anpassung der Peakhöhen von gemessenem und simuliertem Spektrum möglich wurde.
3. Für Spin-Orbit aufgespaltene Peaks ($f_{7/2}, f_{5/2}; d_{5/2}, d_{3/2}; p_{3/2}, p_{1/2}$) wurde die Simulation jeweils für beide Peaks separat durchgeführt, anschließend die Ergebnisse summiert und das daraus resultierende Spektrum mit dem gemessenen Spektrum verglichen. (Die Wahl der Fit-Parameter war für beide Peaks dieselbe, weshalb in den Tabellen in Kapitel 4.1.2 jeweils nur Werte für einen der beiden Peaks angegeben sind.)
4. Im nächsten Schritt wurden nun λ und σ kontinuierlich in 0.01 Schritten für λ und 0.05 Schritten für σ vergrößert, um jene symmetrische Verbreiterung zu erzielen, die der dem gemessenen Spektrum entspricht. Entscheidend bei der Lösung dieses Systems aus 2 Unbekannten war die Tatsache, dass sich die Form des gemessenen Peaks im Bereich des Beginns des Anstiegs nur durch Wahl eines bestimmten Wertes von λ (und unabhängig von der Größe von σ !) simulieren ließ. Im Anschluss wurde σ variiert bis die symmetrische Aufweitung mit der des gemessenen Spektrums übereinstimmte (dabei musste die Amplitude a permanent korrigiert werden, denn eine Änderung von σ und λ verursachte eine Änderung der Peakhöhe des simulierten Peaks).
5. Nach der Bestimmung von λ und σ , welche allein die symmetrische Aufweitung des Peaks festlegen, wurden Λ und ΔE_F variiert, also jene Parameter, welche die Asymmetrie, und zusammen mit den DOS-Daten der 16 Metalle die Form des Peaks, auf der niederenergetischen Seite (kinetische Energieskala) bestimmen.
 - Zunächst wurde ΔE_F bestimmt: Die Schrittweite mit der ΔE_F variiert wurde lag bei 0.1 eV. (Es soll hier angemerkt werden, dass durch Variation von E_F ,

4. Messdaten und Auswertung

jedes mal eine neue JDOS berechnet wurde (siehe Gleichung (15)), anhand derer das Spektrum neu simuliert wurde.)

- Im nächsten Schritt wurde Λ reduziert, um letztlich eine bestmögliche Übereinstimmung von gemessenem und simuliertem Spektrum zu erhalten. Ein wesentlicher Punkt ist, dass Λ hier zwar variiert wurde, jedoch trotzdem für alle möglichen Elektron-Loch-Paar Übergänge, die durch Photoelektronen einer bestimmten Schale angeregt werden können, als konstant angenommen wird. Das heißt, dass die Matrixübergangselemente für Übergänge mit unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen l als gleich vorausgesetzt werden ($\Lambda_{ll} = \Lambda_{l'l'} = \Lambda$ mit $l \neq l'$, $l=s,p,d,f$). Eine Einschränkung, die zu einer Verletzung der Dipolauswahlregeln für elektromagnetische Strahlung führt (denn mit $\Delta l = \pm 1 \Rightarrow \Lambda_{ll} = 0 \neq \Lambda_{l'l'}$) und die im abschließenden Kapitel 5 diskutiert werden soll.
 - Im Sinne der Simulation, kann Λ als Gewichtungsfaktor gesehen werden, der angibt mit welcher Intensität die Elektron-Loch-Paar Verluste zum Spektrum beitragen. Für $\Lambda = 0$ verschwindet jeglicher Beitrag von Elektron-Loch-Paar Verlusten und es ergibt sich ein vollständig symmetrischer Peak, hingegen nimmt die Asymmetrie zu, je größer Λ wird.
 - Da ΔE_F und Λ keine unabhängigen Größen darstellten, konnten ähnliche Ergebnisse für unterschiedliche Werte von ΔE_F und Λ gefunden werden. Dies erschwerte die Durchführung des Fit-Prozederes enorm.
6. In einigen wenigen Fällen führte ein vergleichsweise größerer asymmetrischer Beitrag zu einer leichten Verschiebung des Peakmaximums, was durch den Parameter b korrigiert wurde.
 7. Zuletzt wurden sämtliche Plots mit den dazugehörigen Parameter gespeichert. Diese sind in den Kapiteln 4.1.2 und 4.3 dargestellt.

Wie die Erläuterung des Fit-Prozederes zeigt, beschränkte sich die Suche und Wahl der Parameter auf das Auffinden einer bestmöglichen Übereinstimmung von gemessenem und simuliertem Spektrum. Die physikalische Relevanz der gefundenen Werte soll im letzten Kapitel dieser Arbeit diskutiert werden, ebenso wie Aussagen, die aufgrund der erhaltenen Ergebnisse gemacht werden können.

5. Schlussfolgerung

Im abschließenden Kapitel soll zunächst zusammengefasst werden, was im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde. Es werden im Anschluss die Ergebnisse diskutiert und Aussagen, die sich auf Grund der gefundenen Resultate, machen lassen, formuliert. Zuletzt soll ein Ausblick darüber gegeben werden, welche Relevanz die gefundenen Ergebnisse für zukünftige Arbeiten haben und welche Ansätze gemacht werden sollten, um ein tiefergehendes Verständnis der untersuchten Prozesse zu erlangen.

5.1. Zusammenfassung

Es wurden 16 metallische Festkörper (Ti, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Pd, Ag, Te, Ta, W, Pt, Au, Bi) mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht und unterschiedliche Verlustprozesse studiert, die Photoelektronen nach ihrer Erzeugung bis hin zum Austritt aus dem Festkörper erleiden. Während 2 der insgesamt 4 betrachteten Verlustprozesse bereits weitgehend verstanden und bekannt sind (Volums- und Oberflächenverluste), lag das Ziel dieser Arbeit darin, neue Aussagen über die restlichen 2 Verlustprozesse machen zu können (intrinsische und Elektron-Loch-Paar Verluste). Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Vielzahl von Messdaten analysiert. Dabei wurde nach Parametern gesucht, mit welchen es gelingen sollte, die besagten Verlustprozesse zu beschreiben. Gleichzeitig sollte gezeigt werden, in wie weit die verwendeten Theorien durch experimentelle Daten bestätigt werden können und, weitaus bedeutender, ob sich neue Gesetzmäßigkeiten finden lassen, die den Elektronentransport von Photoelektronen in metallischen Festkörpern beschreiben.

5.2. Diskussion der Resultate

Zunächst sollen die intrinsischen Verlustprozesse diskutiert werden. Zur Beschreibung dieser Verluste wurde nach den partiellen Intensitäten $c_1^{intrinsic}$ gesucht, anhand derer es gelingt, intrinsische Verluste in ähnlicher Weise der besser bekannten Volums- und Oberflächenverluste zu beschreiben. Weiters wurde untersucht, ob sich funktionelle Zusammenhänge finden lassen. Folgende Aussagen können gemacht werden:

1. Die Werte der $c_1^{intrinsic}$ liegen für alle untersuchten Materialien zwischen 0.1 und 0.4. Das bedeutet, dass bis zu 40 % aller Photoelektronen im Untergrund liegen und somit nicht zum ‘elastischen Peak’ (charakteristischer Peak) beitragen. Vor allem für quantitative Analysen von XPS-Spektren stellt dies eine wichtige Erkenntnis dar.
2. Es zeigt sich eine leichte Tendenz, dass die partiellen Intensitäten für schwerere Elemente etwas abnehmen. Liegen sie für Eisen ($Z=26$) zwischen 0.25 und 0.4 (siehe Tabelle 3 in Kapitel 4.1.1), so ergeben sich für Bismut ($Z=83$) Werte zwischen 0.15 und 0.3 (siehe Tabelle 9).

5. Schlussfolgerung

3. Es lässt sich kein eindeutiger funktioneller Zusammenhang zwischen den partiellen Intensitäten und der Energie der betrachteten Photoelektronen machen. Allerdings zeigt sich eine leichte Zunahme der $c_1^{intrinsic}$ für Photoelektronen aus tieferen Schalen (das heißt mit geringerer kinetischer Energie). s-Zustände weisen in den meisten Fällen höhere Werte für $c_1^{intrinsic}$ auf als die jeweiligen p-Zustände, diese wiederum höhere als d-Zustände.
4. Die Bestimmung der partiellen Intensitäten wurde für tiefere Energieniveaus erschwert, da sich Fehler, bedingt durch den Abzugsalgorithmus, für diese Niveaus vergrößerten. In diesem Zusammenhang wird vorgeschlagen den Hintergrundabzug für zukünftige Untersuchungen in der weiter unten beschriebenen Art und Weise zu verändern (siehe Kapitel 5.3).

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der Elektron-Loch-Paar Verluste. Aus den Fit-Parametern, die im Rahmen der Simulation von XPS-Spektren und anschließendem Vergleich mit gemessenen Spektren, bestimmt wurden, lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Eine Übereinstimmung von simulierten und gemessenen (+hintergrundabgezogenen) Spektren ist für einige Elemente in guter Näherung möglich (Ag, W, Pt, Au, Bi)
2. Diese Übereinstimmung nimmt für Elemente niedrigerer Ordnungszahl ab.
3. Leichte Elemente (Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu) weisen deutliche Unterschiede zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren auf.
4. Die große Anzahl an unbekannten Parametern erschwert den Vergleich von gemessenen und simulierten Spektren stark.
5. Der teilweise stark auftretende Einfluss benachbarter Peaks, kompliziert die Situation maßgeblich.
6. Die exakte Position der Fermienergie E_F in den zur Simulation verwendeten DOS-Daten beeinflusst die Form des simulierten Spektrums wesentlich.

5.3. Ausblick

Ein wesentliches Problem im Zusammenhang mit der Bestimmung der partiellen Intensitäten $c_1^{intrinsic}$, war die Tatsache, dass Verluste von Elektronen aus einem bestimmten Zustand, einen Beitrag zum gesamten restlichen Spektrum liefern. Das heißt, dass Verluste von Valenzelektronen einen Anteil über das gesamte Spektrum, Verluste von Elektronen aus dem nächst tiefer liegenden Niveau einen Beitrag zum Spektrum ab dieser Peakenergie, usw., liefern. Daraus folgt, dass sich der Anteil der Verluste im Bereich tiefer liegender Niveaus summiert, und mitberücksichtigt werden muss. Das verwendete Programm zum Abzug des Hintergrunds wurde so konzipiert, dass nur der Hintergrund

5. Schlussfolgerung

abgezogen wurde, der durch die Photoelektronen des betrachteten Peaks zu Stande gekommen ist. Für Valenzbänder ist diese Überlegung auch korrekt, da keine höher liegenden Peaks existieren, die einen zusätzlichen Beitrag liefern können. Für tiefer liegende Niveaus trifft dies allerdings nicht mehr zu. Liegt nur ein Spektrum vor, das einen bestimmten Peak zeigt, so ist es gar nicht möglich einen korrekten Abzug durchzuführen, da die Daten sämtlicher höher liegender Peaks nicht vorhanden sind und dementsprechend deren Verluste auch nicht berücksichtigt werden können. Es wäre also zunächst notwendig, ein durchgehendes Spektrum über alle Energien zu messen. Im Weiteren sollte der Abzug des Valenzbandes durchgeführt werden, der, wie gesagt, auch einen gewissen Beitrag zum Spektrum für tiefere Niveaus liefert. Im nächsten Schritt wird selbige Prozedur für den nächsten Peak durchgeführt usw. Dadurch kann bei tieferen Energieniveaus der Verlustbeitrag höherer Niveaus berücksichtigt werden.

Die gezeigten Ergebnisse der simulierten Spektren lassen folgende Schlüsse zu:

Da die exakte Position der Fermienergie E_F in den verwendeten DOS-Daten wesentlich für die Simulation von XPS-Spektren ist, sollten in der Berechnung der Zustandsdichten die jeweiligen Elektronenlöcher, die durch den Photoprozess erzeugt werden, berücksichtigt werden (denn diese Elektronen-Löcher können eine Verschiebung der Fermienergie bewirken). Weiters sollte die gemachte Annahme eines konstantes Matrixübergangselements gemäß H P Highes [1] überdacht und eventuell vom Drehimpuls abhängige Übergänge berücksichtigt werden. Das heißt, es sollten gemeinsame Zustandsdichten (JDOS) verwendet werden, die zwischen unterschiedlichen Drehimpulsübergängen unterscheiden. Auch wenn hier strahlungslose Übergänge stattfinden, das heißt die Anregungen durch Photoelektronen verursacht werden, und somit Dipolauswahlregeln für elektromagnetische Strahlung nicht unmittelbar gelten, zeigen die Messergebnisse trotzdem, dass die Annahme eines konstanten Matrixübergangselement das Experiment nicht korrekt beschreibt.

Trotz der diskutierten Schwierigkeiten bei der Umsetzung der Vorhaben, zeigt sich in einigen Fällen ein gute Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Spektren. Das heißt, in diesen Fällen ist es möglich sämtliche Verlustprozesse zu berücksichtigen. Dies sollte Anreiz dafür sein, auch jene Elemente, bei denen keine Übereinstimmung möglich war (unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Änderungen) weiter zu untersuchen, um letztlich ein fundierteres Wissen über Verlustprozesse von Photoelektronen in metallischen Festkörpern zu erlangen.

A. Anhang 1

Es soll hier gezeigt werden, wie man von Gleichung (11) in Kapitel 2.3 zu Gleichung (12) gelangt. Ausgangspunkt ist die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (PDF) $P_{\mu\nu}(E)$ für eine bestimmte Anregung von $\mu \rightarrow \nu$.

$$P_{\mu\nu}(E) = \left(\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \delta(E - \epsilon_{\mu\nu}) + \left(1 - \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \delta(E)$$

$\Lambda^2/\epsilon_{\mu\nu}^2$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass das Photoelektron die Energie $\epsilon_{\mu\nu}$ durch Anregung eines bestimmten Elektron-Loch-Paar ($\mu \rightarrow \nu$) verliert, und somit die Energie $(E - \epsilon_{\mu\nu})$ besitzt. $(1 - \Lambda^2/\epsilon_{\mu\nu}^2)$ hingegen entspricht der Gegenwahrscheinlichkeit, mit der keine Anregung stattfindet, und das Photoelektron seine ursprüngliche Energie E beibehält. Die totale Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P_{tot}(E)$, die alle möglichen Übergänge/Anregungen berücksichtigt, ergibt sich aus der m-fachen Faltung aller m Einzel-Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen $P_{\mu\nu}(E)$ [1], wenn m die Anzahl aller möglichen Übergänge beschreibt.

$$P_{tot}(E) = P_{\mu_1\nu_1}(E) \otimes P_{\mu_1\nu_2}(E) \otimes \dots \otimes P_{\mu_n\nu_n}(E)$$

Durch Anwendung des Faltungstheorems, kann nun die fouriertransformierte totale Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\tilde{P}_{tot}(t)$ als Produkt der fouriertransformierten Einzel-PDFs geschrieben werden

$$\tilde{P}_{tot}(t) = \tilde{P}_{\mu_1\nu_1}(t) \tilde{P}_{\mu_1\nu_2}(t) \dots \tilde{P}_{\mu_n\nu_n}(t) = \prod_{\mu\nu} \tilde{P}_{\mu\nu}(t)$$

In weiterer Folge lässt sich $\tilde{P}_{\mu\nu}(t)$ umformen zu

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{\mu\nu}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dE \left(\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \delta(E - \epsilon_{\mu\nu}) e^{-iEt} + \left(1 - \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \delta(E) e^{-iEt} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[\left(\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} + \left(1 - \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[1 + \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} (e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1) \right] \end{aligned}$$

B. Anhang 2

für kleine x gilt Näherungsweise

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x + (O^2)$$

somit ergibt sich für $\tilde{P}_{tot}(t)$ (wenn $x \ll 1$)

$$\tilde{P}_{\mu\nu}(t) = 1 + \underbrace{\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2}(e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1)}_x \approx \exp \left[\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2}(e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1) \right]$$

Das Produkt lässt sich nun umschreiben und man erhält

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{tot}(t) &= \prod_{\mu\nu} \tilde{P}_{\mu\nu}(t) = \prod_{\mu\nu} \exp \left[\frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2}(e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1) \right] = \\ &= \exp \left[\sum_{\mu\nu} \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2}(e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1) \right] \end{aligned}$$

anschließende Rücktransformation liefert Gleichung (12)

$$P_{tot}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \exp \left(\sum_{\mu\nu} \frac{\Lambda^2(e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1)}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \right) dt$$

q. e. d.

B. Anhang 2

In diesem Abschnitt soll Gleichung (14) aus Kapitel 2.3 und die darin vorkommenden Terme näher erläutert werden. Ziel ist es, zu zeigen, dass diese Gleichung der Faltung von 4 Funktionen entspricht, nämlich einer Delta-Distribution (bestimmt die Position des Peaks) mit einer Lorentz- und einer Gaussfunktion (führt zur symmetrischen Aufweitung des Peaks) und einer weiteren Funktion (berücksichtigt Elektron-Loch-Paar Verluste und liefert einen asymmetrischen Beitrag).

Zunächst betrachtet man Gleichung (14)

$$I(E) = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \underbrace{e^{-iE_0t}}_1 \underbrace{e^{-\lambda|t|}}_2 \underbrace{\exp \left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2} \right)}_3 \underbrace{\exp \left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{(e^{-iEt'} - 1)}{E'^2} dE' \right)}_4 dt$$

B. Anhang 2

Wie bereits erwähnt wurde, ist auch hier das Faltungstheorem angewendet worden. Somit entspricht diese Gleichung einer Multiplikation von den fouriertransformierten Funktionen und anschließender Rücktransformation. Es muss nun lediglich gezeigt werden, dass die 4 vorkommenden Terme tatsächlich den Fouriertransformierten der besagten Funktionen entsprechen.

1. Term (Fouriertransformierte Delta-Distribution $\delta(E - E_0)$):

$$\tilde{f}_1(t) = e^{-iE_0 t} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} f_1(E) &= \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{f}_1(t)\}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}_1(t) e^{iEt} dt \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iE_0 t} e^{iEt} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(E-E_0)t} dt \\ &= \sqrt{2\pi} \delta(E - E_0) \end{aligned}$$

2. Term (FT Lorentz-Distribution):

$$\tilde{f}_2(t) = e^{-\lambda|t|} \Rightarrow$$

$$f_2(E) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{f}_2(t)\}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}_2(t) e^{iEt} dt$$

$$\propto \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda^2 + (E - E_0)^2}$$

Anmerkung:

$$\mathcal{F}\{f_2(E)\}(t) = \frac{\lambda}{\pi\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iEt}}{\lambda^2 + E^2} dE = \oint_C \frac{e^{-itz}}{\lambda^2 + z^2} dz = 2\pi i \operatorname{Res}_{z=\pm i\lambda} \left(\frac{e^{-iEt}}{\lambda^2 + z^2} \right)$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{\pi}{\lambda}\right) e^{-t\lambda} & \text{if } t > 0 \\ \left(\frac{\pi}{\lambda}\right) e^{t\lambda} & \text{if } t < 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \tilde{f}_2(t) = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right) e^{\lambda|t|}$$

3. Term (FT Gauss-Funktion):

$$\begin{aligned}
 \tilde{f}_3(t) &= \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \Rightarrow \\
 f_3(E) &= \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{f}_3(t)\}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}_3(t) e^{iEt} dt \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right)} e^{iEt} dt \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{\sigma^2}{2}} t - i\sqrt{\frac{2}{\sigma^2}} \frac{E}{2}\right)} dt \\
 &= \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \\
 &= \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \\
 &= \frac{1}{\sigma} e^{\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right)}
 \end{aligned}$$

4. Term (FT von $P_{tot}(E)$):

$$\tilde{f}_4(t) = \exp\left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{(e^{-iEt'} - 1)}{E'^2} dE'\right)$$

Somit ist bewiesen, dass Gleichung (14) tatsächlich einer Faltung der 4 besagten Funktionen entspricht.

C. Anhang 3

Dieser Anhang soll eine Art ‘Readme-File’ darstellen und bei der Benutzung der beigelegten Software, welche den Hintergrundabzug einerseits und die Simulation von XPS-Spektren andererseits durchführt, helfen. Es wird zunächst die Ordner-Struktur der beigelegten CD-Rom erklärt, um die Verwendung der Software zu ermöglichen. Die 4 Hauptordner unterteilen zunächst in folgende Bereiche:

1. *bs*
Hintergrundabzug (background-subtraction)
2. *convolution*
Berechnung der JDOS, Simulation von XPS-Spektren
3. *lineshape*
Vergleich von hintergrundabgezogenen und simulierten Spektren
4. *data*
Listet sämtliche Parameter auf, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden

Im Folgenden wird die vollständige Ordnerstruktur aufgelistet und erklärt. Im Abschluss werden jene Programme herausgehoben, die letztlich zum Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren benötigt werden.

1. *bs*
 - a) *bs*
 - i. *database*
Gibt einen Überblick über alle gemessenen Spektren. Einteilung in Element/Name des gemessenen Spektrums/Peak/partielle Intensität (bulk) bzw. Peak-Energie
 - ii. *elements*
Beinhaltet sämtliche gemessene Spektren vor Abzug des Hintergrunds, jedoch integriert über alle Winkel.
 - iii. *pi*
Partielle Intensitäten (bulk)
 - iv. *pir*
Reduzierte partielle Intensitäten (bulk) (integriert über alle Winkel)
 - v. *pir-i*
Reduzierte partielle Intensitäten (intrinsic) (Anm: Ergebnisse befinden sich in data/pi_intrinsic.ods)
 - vi. *pir-s*
Reduzierte partielle Intensitäten (surface)

C. Anhang 3

- vii. *results*
Hintergrundabgezogene Spektren (fixes $c_1^{intrinsic} = 0.3$)
- viii. *results_cut*
Hintergrundabgezogene Spektren (-20 bis 40 eV vor bzw. nach dem Peak)
- ix. *results_peak*
Hintergrundabgezogene Spektren (Beliebig definierte Grenzen)
- x. *results_variable*
Hintergrundabgezogene Spektren (variables $c_1^{intrinsic}$)
- xi. *skripts*
Beinhaltet Programmcodes und Skripts zur Berechnung sämtlicher Daten, die zum Hintergrundabzug notwendig sind (siehe weiter unten).
- xii. *wb*
Norm. DIIMFP sämtlicher Materialien (auf 0.1 eV Schrittweite interpoliert)
- xiii. *ws*
Norm. DSEP (auf 0.1 eV Schrittweite interpoliert)
- b) *elements*:
Beinhaltet sämtliche Original-XPS-Messdaten (winkelabhängig) (Ti, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Pd, Ag, Te, Ta, W, Pt, Au, Bi)
- c) *sessaskripts*:
Skripts zur Berechnung der partiellen Intensitäten (bulk) mittels SESSA
- d) *zip_files*:
Zip-Files sämtlicher Original-XPS-Messdaten

2. convolution

- a) *DOS*
DFT berechnete DOS-Daten (original) [10]
- b) *JODS*
 - i. *elements*
DFT berechnete DOS-Daten (original)
 - ii. *jdos*
JDOS-Daten sämtlicher Elemente (Spalte 1:2), DOS (Spalte 3:4), DOS_{empty} (Spalte 3:5), DOS_{filled} (Spalte 3:6) ($\Delta E_F = 0$)
 - iii. *jdos_variable*
Es gilt selbiges wie für letzten Punkt mit $\Delta E_F \neq 0$

iv. *ps_pdf*

Postscripts und Pdf's sämtlicher JDOS

v. *skripts*

Beinhaltet Programmcodes und Skripts zur Berechnung sämtlicher Daten, die zur Berechnung der JDOS erforderlich waren.

c) *Mihaly*

Programmcode von Dr. Mihaly Novak zur Simulation von XPS-Spektren

3. *lineshape*

a) *database*

Überblick über alle gemessenen Spektren. Einteilung in Element/Name des gemessenen Spektrums/Peak/partielle Intensität (bulk) bzw. Peak-Energie

b) *jdos*

JDOS-Daten aller untersuchten Elemente (auf 0.1 eV-Schrittweite interpoliert) mit gemäß den in Kapitel 4.1.2 tabellierten ΔE_F .

c) *results*

Simulierte Spektren aller untersuchten Materialien

d) *results_cut*

Hintergrundabgezogene Spektren

e) *skripts*

Beinhaltet Programmcodes und Skripts zur Berechnung sämtlicher Daten, die zum Vergleich von gemessenen und simulierten Spektren notwendig sind.

4. *data*

a) *elementdatenbank*

Sämtliche Parameter aller untersuchten Materialien (Ti, V, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Mo, Pd, Ag, Te, Ta, W, Pt, Au, Bi)

b) *fitparameter*

Fit-Parameter der Simulation sämtlicher Spektren ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)

c) *pi_intrinsic*

Reduzierte partielle Intensitäten intrinsischer Verluste ($c_1^{intrinsic}$)

Im wesentlichen befinden sich also unter Punkt 1.) sämtliche Programme und Daten, die zur Berechnung des Hintergrundabzuges der gemessenen Daten erforderlich sind, unter Punkt 2.) alles, was zur Simulation der Spektren notwendig ist, und unter Punkt 3.) werden jene Programme und Skripts aus Punkt 1.) und 2.) zusammengeführt, um den gewünschten Vergleich durchführen zu können.

Für zukünftige Untersuchungen ist im Wesentlichen nur ein Skript (Gnuplot-Skript) entscheidend, welches alle notwendigen Programme zur Berechnung des Hintergrunds und zur Simulation aufruft. Dieses befindet sich:

- lineshape/skripts/plot_bs_ls_so.g

Sämtliche Parameter die bei Ausführung dieses Skripts übergeben werden müssen, sind in den ersten Zeilen des Files angeführt (Generell gilt für sämtliche Skripts (Gnuplot und Shell-Skripts), dass die zu übergebenden Parameter am Beginn des Files dokumentiert sind). Als Ausgabe erhält man hintergrundabgezogene und simulierte Spektren im Vergleich dargestellt. (Beachte, dass nur max. 10 Parameter (\$0 bis \$9) übergeben werden können, weshalb der 11. Parameter (\$10, Spin-Orbit-Verhältnis) direkt im Skript geändert werden muss). Als Beispiel sei hier der Vergleich für Bismut 4f gegeben:

1. Starte Gnuplot im Verzeichnis in dem sich 'plot_bs_ls_so.g' befindet (lineshape/skripts/)
2. Rufe dieses Skript mit call-Befehl auf und übergebe Input-Parameter in richtiger Reihenfolge:
 - call 'plot_bs_ls_so.g' Bi Bi4f7 Bi4f5 156.8 5.32 0.15 "2.5"0.05 0.3 1.45
 - a=113839
 - b=0
 - replot

Durch Änderung der Parameter können die Spektren nun beliebig variiert werden. Entscheidend ist weiters, dass die gesamte Ordnerstruktur nicht geändert wird, da bei Ausführen des oben genannten Skripts, eine Vielzahl anderer Programme und Skripts aufgerufen werden, die sich in unterschiedlichen Verzeichnissen befinden.

Abbildungsverzeichnis

1.	Photoelektrischer Effekt	4
2.	XPS-Spektrum von Silber	7
3.	Volums-, Oberflächen- und intrinsische Verluste [4]	7
4.	DIIMFP von Si und Au für unterschiedliche Primärenergien [9]	8
5.	Normierter DIIMFP (w_b) und norm. DSEP (w_s) für Au, Pt, Si und W . .	11
6.	Bindungsenergien als Funktion der Ordnungszahl Z [12]	19
7.	Lage der Energieniveaus bei XPS-Spektroskopie (Wikimedia Commons, Cepheiden)	20
8.	XPS-Spektrometer (Theta-Probe) der Firma Thermo Scientific	22
9.	Hintergrundabzug Bi4f	29
10.	Hintergrundabzug Bi4f (Iteration)	30
11.	Hintergrundabzug Bi4f (Verlustverteilung Ln)	32
12.	Hintergrundabzug Bi4f (Bn)	33
13.	Hintergrundabzug Bi4f (partielle Intensitäten cn)	34
14.	DOS und JDOS von Ag	37
15.	DOS und JDOS von Mo	38
16.	eh-pair lineshape von Silber	40
17.	eh-pair lineshape von Silber	41
18.	Vergleich verschiedener intrinsischer partieller Intensitäten	44
19.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Titan .	61
20.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Vana- dium	62
21.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Eisen .	63
22.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Kobalt	64
23.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Nickel .	65
24.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Kupfer	66
25.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Zink . .	67
26.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Mo- lybdän	68
27.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Palla- dium	69
28.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Silber .	70
29.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Tellur .	71
30.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Tantal .	72
31.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Wolfram	73
32.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Platin .	74
33.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Gold . .	75
34.	Hintergrundabgezogenes XPS-Spektrum und DIIMFP/DSEP von Bismut	76
35.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Ti)	78
36.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (V)	79
37.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Fe)	80
38.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Co)	81

Abbildungsverzeichnis

39.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Ni)	82
40.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Cu)	83
41.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Zn)	84
42.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Mo)	85
43.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Pd)	86
44.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Ag)	87
45.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Te)	88
46.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Ta)	89
47.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (W)	90
48.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Pt)	91
49.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Au)	92
50.	Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren (Bi)	93
51.	Valenzband-DOS-Vergleich (Ti, V, Fe, Co)	95
52.	Valenzband-DOS-Vergleich (Ni, Cu, Zn, Mo)	96
53.	Valenzband-DOS-Vergleich (Pd, Ag, Te, Ta)	97
54.	Valenzband-DOS-Vergleich (W, Pt, Au, Bi)	98

Tabellenverzeichnis

1.	Oberflächenanregungsparameter a_s	10
2.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Titan und Vanadium (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	45
3.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Eisen und Kobalt (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	45
4.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Nickel und Kupfer (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	46
5.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Zink und Molybdän (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	46
6.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Palladium und Silber (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	47
7.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Tellur und Tantal (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	48
8.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Wolfram und Platin (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	49
9.	Reduzierte partielle Intensitäten für intrinsische Verluste von Gold und Bismut (Peak Energy (E_{Peak}) entspricht der Bindungsenergie der jeweiligen Peaks)	50
10.	Fit-Parameter für Titan ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	52
11.	Fit-Parameter für Vanadium ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	52
12.	Fit-Parameter für Eisen ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	53
13.	Fit-Parameter für Kobalt ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	53
14.	Fit-Parameter für Nickel ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	54
15.	Fit-Parameter für Kupfer ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	54
16.	Fit-Parameter für Zink ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	55
17.	Fit-Parameter für Molybdän ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	55
18.	Fit-Parameter für Palladium ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	56
19.	Fit-Parameter für Silber ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	56
20.	Fit-Parameter für Tellur ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	57
21.	Fit-Parameter für Tantal ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	57
22.	Fit-Parameter für Wolfram ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	58
23.	Fit-Parameter für Platin ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	58
24.	Fit-Parameter für Gold ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	59
25.	Fit-Parameter für Bismut ($\Delta E_F, \lambda, \sigma, \Lambda, a, b$)	59

Literatur

- [1] H P Hughes and J A Scarfe. Lineshapes in core-level photoemission from metals: I. theory and computational analysis. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:1421–1438, 1996.
- [2] David R Lide, editor. *CRC handbook on Chemistry and Physics*. CRC Press, 2008.
- [3] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [4] P. Schattschneider, M. Stoeger-Pollach, and W. Werner. *Electron Beam Techniques for Nanoanalysis*. USTEM, 2009.
- [5] I S Tilinin, A Jablonski, and W S M Werner. Quantitative surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science*, 52:193, 1997.
- [6] C J Tung, Y F Chen, C M Kwei, and T L Chou. Differential cross section for plasmon excitation and reflected electron energy loss spectra. *Phys. Rev.*, B49:16684, 1994.
- [7] C J Tung, Y F Chen, C M Kwei, and T L Chou. Differential cross section for plasmon excitation and reflected electron energy loss spectra. *Phys. Rev.*, B49:16684, 1994.
- [8] Charles D Wagner, Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Juanita W. Allison, Cedric J. Powell, and Jr. John R. Rumble. Nist x-ray photoelectron spectroscopy database, 2007.
- [9] W S M Werner. Electron transport in solids for quantitative surface analysis. *Surf. Interface Anal.*, 31:141, 2001.
- [10] W S M Werner, C Ambrosch-Draxl, and K Glantschnig. Optical constants and inelastic electron scattering data for 17 elemental metals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 38(4):1013, 2009.
- [11] W S M Werner, W Smekal, and C J Powell. *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis*. National Institute for Standards and Technology (NIST), Gaithersburg (MD), US, 2005.
- [12] Wolfgang S M Werner. <http://eapclu.iap.tuwien.ac.at/werner/index.html>.
- [13] Wolfgang S. M. Werner. Electron transport for spectrum analysis and experiment design. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2009.
- [14] Wolfgang S. M. Werner, Kathrin Glantschnig, and Claudia Ambrosch-Draxl. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 38(No. 4), 2009.
- [15] G. K. Wertheim and P. H. Citrin. *Photoemission in Solids I*. Springer-Verlag, 1978.