



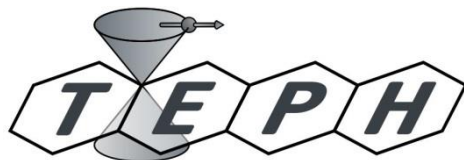
TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Photoelektronenspektroskopie

Versuch im Umlaufpraktikum

Professur für Technische Physik

Ort: P028



Technische Universität Chemnitz
Fakultät für Naturwissenschaften
Professur für Technische Physik
Reichenhainer Str. 70
09126 Chemnitz

1. Einleitung

In diesem Versuch soll eine der am weitesten verbreiteten Methoden der Materialphysik kennengelernt werden: die Photoelektronenspektroskopie. Insbesondere wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) behandelt.

2. Die Photoelektronenspektroskopie

2.1 Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist denkbar einfach. Licht mit einer Photonenenergie $\hbar\omega$ wird auf die Probenoberfläche eingestrahlt. Unter der Bedingung, dass die Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit ϕ der Probe ist, werden im Festkörper gebundene Elektronen durch den äußeren Photoeffekt unter dem Polarwinkel θ und dem Azimuth φ in das Vakuum emittiert und in einem Analysator nachgewiesen (Abb. 1).

Als Photoemissionsspektrum wird experimentell der Strom $I(E_{kin}, \hbar\omega)$ der photoemittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie gemessen. Der Photoemissionsprozess ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Bei genügend hoher Anregungsenergie werden Elektronen aus ihrem Anfangszustand (E_i) im Valenzbandband oder einem tiefliegenden Atomorbital (Rumpfniveau) durch das Photon in einen Endzustand (E_f) oberhalb des Vakuumniveaus (E_{vac}) der Probe angehoben. $N(E)$ beschreibt dabei die energetische Verteilung der besetzten Anfangszustände. Die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen ist zunächst abhängig von der Photonenenergie $\hbar\omega$, ihrer Bindungsenergie E_b und der Austrittsarbeit der Probe ϕ . Die Messung der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen erfolgt im Analysator. Da sich die Austrittsarbeiten von Probe ϕ und Analysator ϕ_A im Allgemeinen unterscheiden, die Fermi-Niveaus aber einander angeglichen sind, ist die gemessene kinetische Energie allein von der Austrittsarbeit des Analysators abhängig. Aus Energieerhaltungsgründen folgt somit für die kinetische Energie der Photoelektronen

$$\text{Gl. (1)} \quad E_{kin} = \hbar\omega - E_b - \phi_A$$

bzw. nach Umstellen.

$$\text{Gl. (2)} \quad E_b = \hbar\omega - E_{kin} - \phi_A.$$

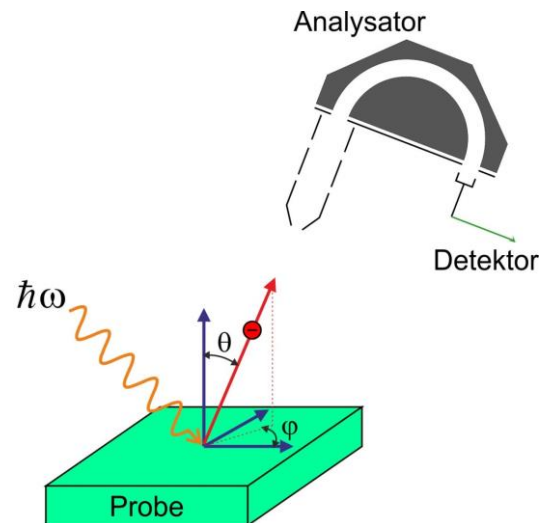


Abb. 1: Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

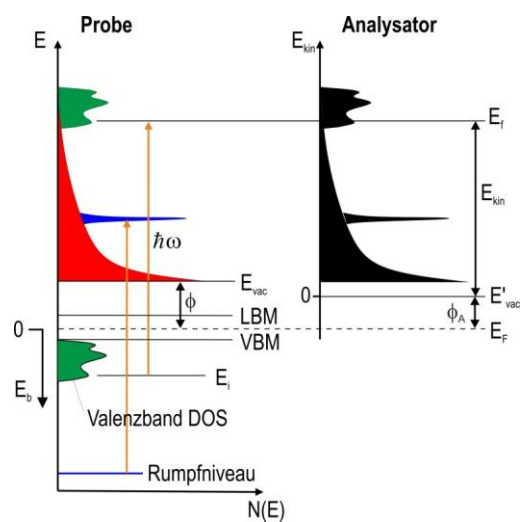


Abb. 2: Energieschema des Photoemissionsprozesses. Aus dem Valenzband bzw. einem Rumpfniveau werden Elektronen angeregt. Ist die Anregungsenergie größer als Summe aus Austrittsarbeit und Bindungsenergie, dann werden die Elektronen in das Vakuum emittiert und im Analysator als Photoelektronenstrom nachgewiesen.

Bei Kenntnis von ϕ_A kann die Bindungsenergie E_b der Elektronen also direkt aus der kinetischen Energie extrahiert werden. Die Energieverteilung der Photoelektronen $I(E_{kin}, \hbar\omega)$ ist daher - grob gesprochen - ein Abbild der Zustandsdichte $N(E)$, welches allerdings durch den Anregungsquerschnitt für Photoionisation, die endliche Lebensdauer des Lochzustands und die experimentelle Auflösung modifiziert wird.

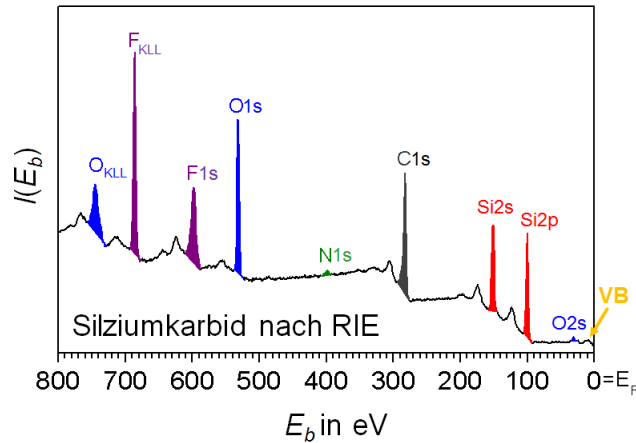


Abb. 3: XPS-Photoelektronenspektrum einer Siliziumkarbid-Oberfläche nach reaktivem Ionenätzen (RIE).

Abb. 3 zeigt das Photoelektronenspektrum $I(E_b)$ einer SiC-Oberfläche nach reaktivem Ionenätzen, welches mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 1486.6$ eV aufgenommen wurde. Die Energie entspricht der K_α Röntgenemissionslinie von Aluminium. Daher wird diese Methode auch als Röntgen-induzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS: x-ray induced photoelectron spectroscopy) bezeichnet. Im Spektrum sind scharfe Intensitätsmaxima erkennbar, die von der Elektronenemission aus den in Abb. 3 genannten Rumpfniveaus von Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor herrühren. Fluor, Sauerstoff und Stickstoff sind vom Prozess verursachte Verunreinigungen der Oberfläche. Die quantitative Auswertung dieser Signale erlaubt die Berechnung der chemischen Oberflächenzusammensetzung. Bei sehr kleinen Bindungsenergien (d.h. hohen kinetischen Energien) findet man Elektronen, die aus dem Valenzband (VB) emittiert wurden. Neben einer Emissionslinie wird auf der Seite höherer Bindungsenergie (d.h. geringerer kinetischer Energie) stets ein erhöhter Untergrund verzeichnet. Diese Tatsache ist auf inelastische Streuprozesse von Photoelektronen beim Durchqueren des Festkörpers zurückzuführen, wodurch ihre kinetische Energie abnimmt. Der häufigste Streuprozess ist die Anregung von Plasmonen (longitudinale Schwingungen des Elektronengases), die sich im Spektrum als breite Strukturen bei 10 eV-50 eV höherer Bindungsenergie (d.h. niedrigerer kinetischer Energie) zeigen. Neben den Plasmonenverlusten werden im Spektrum auch Elektronen nachgewiesen, deren Ursprung strahlungslose Auger-Übergänge sind (siehe Abschnitt 2.5). Diese sind mit O_{KLL} und F_{KLL} gekennzeichnet. Diese Elektronen stammen aus einem Rekombinationsprozess, über den ein durch die Photoionisation erzeugtes Photoloch wieder aufgefüllt wird. Die dabei frei werdende Energie wird strahlungslos an ein weiteres Elektron desselben Atoms übertragen, welches dann den Festkörper verlassen kann. Die kinetische Energie der Augerelektronen ist somit unabhängig von der verwendeten Photonenenergie. Erfolgt die Auftragung des Photoelektronenstroms als Funktion der Bindungsenergie gemäß Gl. (1), dann ist zu berücksichtigen, dass Elektronen aus dem gleichen Auger-Übergang bei verschiedenen Bindungsenergien auftreten können, abhängig davon, welche Photonenenergie zum Einsatz kommt. Dieses Verhalten erlaubt die Identifikation von Auger-Übergängen.

Ein wichtiger Vorteil der Photoelektronenspektroskopie ist, dass es sich um eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung chemischer Zusammensetzungen und elektronischer Strukturen handelt. Daher sind mit PES charakterisierte Proben meist noch für weitere Untersuchungen verwendbar. Andere häufig verwendete Methoden, wie z.B. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder Rutherford-Rückstreuexperimente (RBS) führen zu einer Zerstörung der Probe.

2.2 Theoretische Aspekte des Photoemissionsprozesses

Aus theoretischer Sicht wird der Photoemissionsprozess häufig als Drei-Stufen-Prozess approximiert, in dem jeder Schritt unabhängig vom anderen ist. Der erste Schritt ist die optische Anregung eines Elektrons im Festkörper. Der zweite Schritt beschreibt den Transport des Elektrons an die Oberfläche. Im dritten Schritt wird das Elektron von der Oberfläche in das Vakuum transmittiert, wo es schließlich nachgewiesen wird. In diesem Modell wird zwischen Elektronen unterschieden, die während des Transports zur Oberfläche keinen Energieverlust erleiden und solchen, die auf dem Weg zur Oberfläche inelastisch gestreut wurden. Erstere werden als Primärelektronen mit der Intensität $I_p(E_{kin}, \hbar\omega)$, letztere als Sekundärelektronen mit der Intensität $I_s(E_{kin}, \hbar\omega)$ bezeichnet. Die Gesamtintensität der im Detektor nachgewiesenen Photoelektronen ist daher $I(E_{kin}, \hbar\omega) = I_p(E_{kin}, \hbar\omega) + I_s(E_{kin}, \hbar\omega)$. Der Beitrag durch die Primärelektronen wird durch drei Faktoren beschrieben und lautet

$$\text{Gl. (3)} \quad I_p(E_{kin}, \hbar\omega) = P(E_{kin}, \hbar\omega) \cdot T(E_{kin}) \cdot D(E_{kin}).$$

Die drei Faktoren entsprechen den oben genannten drei Stufen: der optischen Anregung im Festkörper $P(E_{kin}, \hbar\omega)$, dem Transport zur Oberfläche $T(E_{kin})$ und der Transmission in das Vakuum $D(E_{kin})$.

Optische Anregung von Elektronen im Festkörper

Die optische Anregung von Elektronen im Festkörper wird durch Fermis Goldene Regel

$$\text{Gl. (4)} \quad P(E_{kin}, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} |M_{f,i}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(E_{kin} - E_f - \phi_A)$$

gegeben. Hierbei ist $M_{f,i}$ das Matrixelement für den Dipolübergang aus dem Grundzustand in den angeregten Endzustand mit dem Wellenzahlvektor. Die erste δ -Funktion trägt der Energieerhaltung zwischen dem Anfangs- und Endzustand und der Photonenenergie $\hbar\omega$ Rechnung. Mit der zweiten δ -Funktion wird sichergestellt, dass die im Vakuum gemessene kinetische Energie mit der Endzustandsenergie im Inneren des Kristalls abzüglich der Austrittsarbeit übereinstimmt.

Transport der Elektronen zur Oberfläche

Während des Transports an die Kristalloberfläche in Schritt zwei können die Elektronen vor allem aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung inelastisch gestreut werden. Diese Streuprozesse führen unter Produktion von Sekundärelektronen zu einem Intensitätsverlust der angeregten Photoelektronen. Die Abnahme der Intensität der erzeugten Primärelektronen wird durch einen Transportkoeffizienten $T(E_{kin})$ beschrieben. $T(E_{kin})$ hängt zum einen von der mittleren Eindringtiefe λ_{ph} des Lichts und zum anderen von der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper λ ab:

$$\text{Gl. (5)} \quad T(E_{kin}) = \frac{\lambda/\lambda_{ph}}{1 + \lambda/\lambda_{ph}}.$$

In der Regel beträgt die Eindringtiefe des Lichts 100 nm – 1 μ m. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ hängt empfindlich von der kinetischen Energie der Elektronen ab und ist materialspezifisch. In Abb. 4 ist die mittlere freie Weglänge als Funktion von E_{kin} für eine Vielzahl von Materialien dargestellt. Für kinetische Energien im Bereich von 30 eV - 60 eV ist die mittlere freie Weglänge minimal und

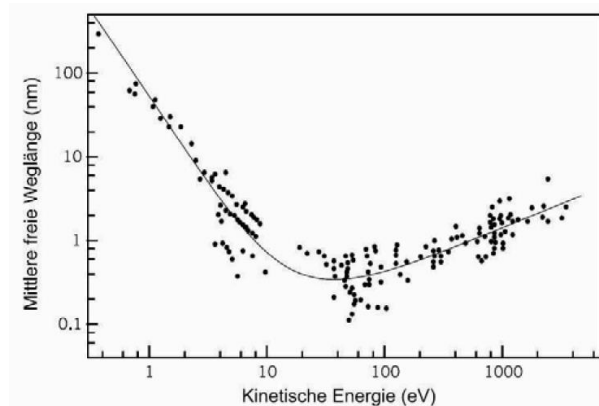


Abb. 4: Mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in Festkörpern. (Aus Briggs and Seah: Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley (1990)).

nimmt Werte um 0.5-1.0 nm an. I.A. ist somit $\lambda_{ph} \gg \lambda$ und Gl. (5) wird zu $T(E_{kin}) = \lambda/\lambda_{ph}$. In Richtung niedrigerer kinetischer Energie steigt sie steil an, in Richtung höherer Energie verläuft der Anstieg flacher. Die Intensität I der Elektronen, die die Oberfläche aus der Tiefe d ohne Energieverlust erreichen, verhält sich wie

$$\text{Gl. (6)} \quad e^{-d/\lambda},$$

$$I(d) = I_0 \cdot$$

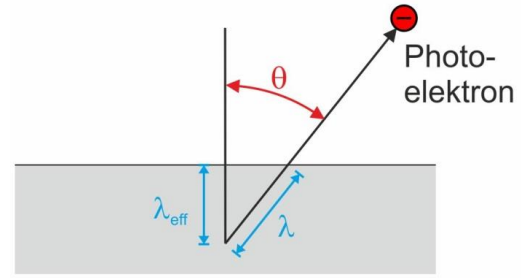


Abb. 5: Effektive mittlere freie Weglänge von Photoelektronen als Funktion des Polarwinkels θ .

wobei I_0 der Strom der in der Tiefe d angeregten Photoelektronen ist. Für $d = \lambda$ beispielsweise beträgt die Intensität an der Oberfläche nur 37% von der ursprünglichen Intensität in der Tiefe d . Daraus wird ersichtlich, dass die Photoelektronenspektroskopie eine sehr oberflächenempfindliche Messmethode ist. Insbesondere ist bei freier Wahl der Photonenenergie, wie es am Synchrotron möglich ist, eine gezielte Variation der Oberflächenempfindlichkeit möglich. Für Messungen mit fester Photonenenergie (z.B. mit Laborquellen wie in diesem Versuch) lässt sich die Oberflächenempfindlichkeit durch Änderung des Polarwinkels θ variieren (Abb. 5). Elektronen, die unter dem Winkel θ aus der Probe austreten, haben bei gleicher mittlerer freier Weglänge eine geringere effektive Ausdringtiefe. Es gilt der Zusammenhang:

$$\text{Gl. (7)}$$

$$\lambda_{eff} = \lambda \cdot \cos\theta.$$

Transmission der Elektronen in das Vakuum

Für die Transmission $D(E_{kin})$ der Elektronen in das Vakuum ist zu beachten, dass nur diejenigen Elektronen aus dem Festkörper ausdringen können, deren kinetische Energie senkrecht zur Oberfläche $E_{kin,\perp} = (\hbar^2/2m)k_\perp^2$ die Bedingung $E_{kin,\perp} \geq E_F + \phi$ erfüllt. Hierbei ist k_\perp die Komponente des Wellenzahlvektors senkrecht zur Oberfläche. Diese Elektronen verlassen den Festkörper in einem Fluchtkegel, dessen Öffnungswinkel β durch die Energie $E_{kin,\perp}$ festgelegt wird. Der Anteil an Elektronen, der die Oberfläche durchdringt, ist durch

$$\text{Gl. (8)} \quad D(E_{kin}) = \frac{1}{2} \cdot (1 - \cos\beta) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{E_F + \phi}{E_{kin}}}\right)$$

gegeben. Die senkrechte Komponente k_\perp des Wellenzahlvektors \mathbf{k} ist aufgrund der fehlenden Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche keine Erhaltungsgröße und erfährt beim Durchdringen der Oberfläche eine Änderung. Die Parallelkomponente k_\parallel dagegen ist eine Erhaltungsgröße und ist gegeben durch

$$\text{Gl. (9)} \quad |\mathbf{k}_\parallel| = k_\parallel = 0.52 \text{\AA}^{-1} \cdot \sqrt{E_{kin}/\text{eV}} \cdot \sin\theta.$$

Abschließend muss angemerkt werden, dass es sich bei der Beschreibung des Photoemissionsprozesses im Drei-Stufen-Modell nur um eine Näherung der quantenmechanisch korrekten Beschreibung als Ein-Stufen-Prozess handelt. Nichtsdestotrotz wird das Drei-Stufen-Modell durch seinen Erfolg bestätigt. Im Ein-Stufen-Modell wird die Anregung des Photoelektrons im Festkörper bis zum Nachweis im Detektor als einziger Schritt beschrieben. Der Anfangszustand besteht aus dem N -Elektronensystem im Grundzustand, der Endzustand aus einem $(N - 1)$ -Elektronensystem im relaxierten Zustand sowie einem freien Elektron. Der Übergang vom einen in den anderen Zustand wird durch einen Störoperator (Dipoloperator der elektromagnetischen Welle) hervorgerufen. Auf dieser Grundlage kann dann ein Photoelektronenstrom berechnet werden. Diese Art der Berechnung ist jedoch sehr aufwendig, da nur der Anfangszustand des N -Elektronensystems und der Endzustand des $(N - 1)$ -Elektronensystems mit dem freien Elektron bekannt ist. Über Vorgänge dazwischen ist wenig bekannt.

2.3 Rumpfniveauspektroskopie

Die Rumpfniveauspektroskopie ist eine adäquate Methode, um nicht nur die chemische Zusammensetzung von Oberflächen, sondern auch die chemischen Bindungsverhältnisse zu studieren. Dazu werden einzelne Signale wie z.B. die in Abb. 3 identifizierten Si2p-, C1s- und O1s-Linien mit hoher Energieauflösung aufgenommen. Als Beispiel soll hier jedoch das C1s-Spektrum von Ethylfluoroacetat diskutiert werden (Abb. 6). Die einzelnen Peaks können den verschiedenen gebundenen Kohlenstoffatomen im Molekül zugeordnet werden. Da die Differenz der Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Wasserstoff gering ist, wird das äußere Kohlenstoffatom mit den kovalenten Bindungen zum Wasserstoff als neutral erachtet, so dass das entsprechende Rumpfniveau bei einer Bindungsenergie von 284.5 eV liegt. Es erfährt keine chemische Verschiebung ΔE_{chem} . Das nächste Kohlenstoffatom, das eine Einfachbindung zum Sauerstoff hat, weist schon eine chemische Verschiebung ΔE_{chem} von ca. 1.8 eV auf. Das nächste Kohlenstoffatom ist zu zwei Sauerstoffatomen gebunden und zeigt eine chemische Verschiebung des C1s-Niveaus von etwa 4.4 eV. Da Fluor das elektronegativste Element im Periodensystem ist, liefert das Kohlenstoffatom mit den drei Einfachbindungen zum Fluor eine Rumpfniveaulinie, welche um über 8 eV verschoben ist. Bemerkenswert ist, dass alle Komponenten mit derselben Fläche zum Spektrum beitragen. Dies veranschaulicht, dass die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation der Rumpfniveaus nicht durch die chemische Verschiebung beeinflusst werden.

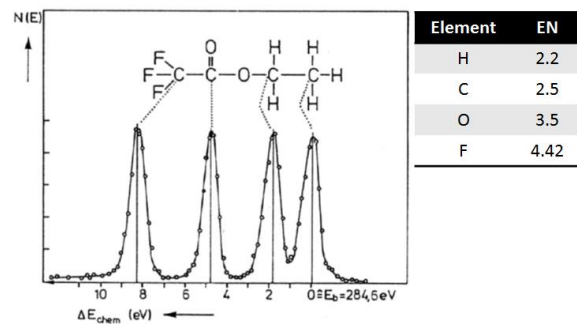


Abb. 6: C1s-Spektrum von Ethylfluoroacetat. Aufgetragen sind die Zählraten gegen die chemische Verschiebung ΔE_{chem} des C1s-Rumpfniveaus. Rechts sind die Elektronegativitäten der beteiligten Elemente nach Pauling aufgelistet. Aus Henzler, Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner (Stuttgart, 1991)

Eine chemische Verschiebung kommt dadurch zustande, dass die an sich für jedes Element charakteristischen Rumpfniveau-Bindungsenergien durch eine Änderung der atomaren Umgebung beeinflusst werden. Mit der Änderung der atomaren Zusammensetzung ist eine Umverteilung von Valenzelektronen verbunden, die durch unterschiedliche Ionizitäten der betrachteten Bindungen verursacht wird. Diese Variation in der Valenzladungsverteilung wirkt sich auch auf die Bindungsenergie der Rumpfniveauelektronen aus, und wird im Experiment als chemische Verschiebung gemessen. Die Bindungsenergie von Elektronen in einem Rumpfniveau kann aus den Gründen der Energieerhaltung prinzipiell als Differenz der Gesamtenergien des Anfangs- und Endzustands des Photoemissionsprozesses berechnet werden:

$$\text{Gl. (10)} \quad E_b = E(N - 1) - E(N).$$

$E(N - 1)$ ist dabei die Gesamtenergie des $(N - 1)$ -Elektronensystems im Endzustand mit einem Photoloch in einem Rumpfniveau. Entsprechend ist $E(N)$ die Gesamtenergie des N -Elektronensystems im Anfangszustand. Die Bestimmung der Gesamtenergien ist in der Regel jedoch extrem schwierig. Als Vereinfachung zur Berechnung von Bindungsenergien wird die Hartree-Fock-Methode verwendet, wie es von Koopmans durchgeführt wurde. Dabei werden die Bindungsenergien von Elektronen im Orbital i durch selbstkonsistente Hartree-Fock-Rechnungen in Form von Einteilchenenergien berechnet. Die Bindungsenergie entspricht dann gerade der negativen Orbitalenergie $\varepsilon(i)$ (Koopmans' Theorem):

$$\text{Gl. (11)} \quad E_{b(i)} = -\varepsilon(i).$$

Die Hartree-Fock-Energie setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie eines Elektrons im Orbital i zusammen, welche durch das elektrostatische Feld aller Atomkerne und durch die gemittelte Ladungsverteilung aller anderen Elektronen festgelegt wird. Mit der Kenntnis von $\varepsilon(\kappa, i)$ und $\varepsilon(\tau, i)$ von Atomen in den chemischen Umgebungen κ und τ kann daher die chemische Verschiebung eines Orbitals $\Delta E_b(\kappa, \tau, i)$ direkt aus der Differenz

$$\text{Gl. (12)} \quad \Delta E_b(\kappa, \tau, i) = \varepsilon(\kappa, i) - \varepsilon(\tau, i)$$

berechnet werden. Diese Methode zur Berechnung von Bindungsenergien und von chemischen Verschiebungen basiert auf einem sogenannten Grundzustandsmodell. Sie gilt für den Fall, dass die Bindungsenergien allein durch Einteilchen-Orbitaleigenenergien $\varepsilon(\kappa, i)$ und $\varepsilon(\tau, i)$ festgelegt werden (Koopmans shift). In der Realität jedoch wird das $(N - 1)$ -Elektronensystem auf den durch den Photoionisationsprozess erzeugten Lochzustand durch dessen elektrostatische Abschirmung reagieren, d.h. die negative Orbitaleigenenergie aus Koopmans' Theorem erniedrigt sich um die Relaxationsenergie E_R :

$$\text{Gl. (13)} \quad E_{b(i)} = -\varepsilon(i) - E_R.$$

Bei der Relaxation unterscheidet man zwischen Beiträgen des direkt von der Photoionisation betroffenen Atoms (intraatomare Relaxation) und Beiträgen durch die umgebenden Atome (extraatomare Relaxation). Erstere äußern sich in einer Umverteilung der elektronischen Ladungsverteilung im photoionisierten Atom, letztere wirken sich auf die Ladungsverteilung der Nachbaratome aus. Das Ergebnis ist in beiden Fällen eine Abschirmung des Photolochs und eine damit verbundene Absenkung der Gesamtenergie. Die Relaxationsenergie ist daher immer positiv, d.h. die Bindungsenergie nimmt zu. Neben der Relaxationsenergie gibt es zusätzliche Korrekturen durch Korrelationseffekte E_{corr} , die die direkte Wechselwirkung zwischen Elektronen beschreiben. Dieser Anteil kann sowohl positiv als auch negativ sein; in der Regel ist er aber klein gegenüber den Relaxationsenergien und wird häufig vernachlässigt. Bei den Relaxationsenergien E_R handelt es sich um sogenannte Endzustandseffekte. Sie führen im extremsten Fall dazu, dass eine chemische Verschiebung entgegengesetzt zu der gerichtet ist, die sich ohne Berücksichtigung von Relaxationseffekten ergeben würde.

Trotz der Unsicherheit, inwieweit sich Relaxationseffekte im Einzelnen auf chemische Verschiebungen auswirken, wird in der Praxis häufig vom Grundzustandsmodell ausgegangen. Der Grund dafür ist, dass in vielen Fällen die Abschirmung für unterschiedlich gebundene Atome im gleichen Festkörper sehr ähnlich ist. Eine einfache Methode zur Abschätzung chemischer Verschiebungen ist die Betrachtung der Elektronegativitäten der beteiligten Atome. Ausgehend von einer homopolaren Bindung A-A, an der nur die Atomsorte A mit der Elektronegativität EN_A (nach Pauling!) beteiligt ist, führt die Substitution eines Atoms A durch ein anderes Atom B mit der Elektronegativität EN_B zu einer heteropolaren (ionischen) Bindung A-B. Für $EN_A > EN_B$ wird am Atom A eine negative Partialladung δ^- induziert, was insgesamt zu einer Erniedrigung der Rumpfniveau-Bindungsenergien des Atoms A führt. Umgekehrt gilt für $EN_A < EN_B$: am Atom A wird dann eine positive Teilladung δ^+ induziert, so dass die Rumpfniveau-Bindungsenergien von Atom A zunehmen. Die gleiche Betrachtung gilt in analoger Weise für die Rumpfniveaus von Atom B. Der Ladungsübertrag lässt sich nach Mönch mit Hilfe von

$$\text{Gl. (14)} \quad \Delta\delta \approx 0.16e|EN_A - EN_B|$$

abschätzen. Die chemische Verschiebung ist proportional zum Ladungsübertrag und damit zum Elektronegativitätsunterschied der beteiligten Atome. Damit erklärt man die in Abb. 6 auftretenden C1s-Rumpfniveaulinien die mit zunehmender Elektronegativität des Liganden zu größerer Bindungsenergie verschoben sind.

2.4 Spin-Bahn-Aufspaltung

Wie oben diskutiert wurde, kann eine chemische Verschiebung zur Aufspaltung einer Rumpfniveaulinie führen, wenn im analysierten Probenvolumen Atome desselben Elements mit unterschiedlicher chemischer Umgebung vorkommen. Eine weitere Art der Aufspaltung ist die sogenannte Spin-Bahn-Aufspaltung. Sie wird beobachtet bei p -, d - und f -Niveaus. Hierbei handelt es sich um einen Endzustands-Effekt. Er bewirkt eine Aufspaltung der o.g. Niveaus in Dubletts und wird auf die Wechselwirkung von Bahn- und Spindrehimpuls ungepaarter Elektronen zurückgeführt. Die Quantenzahl l beschreibt den Bahndrehimpuls eines Elektrons um

den Kern. Zusätzlich hat das Elektron einen Spin vom Wert $\pm 1/2$. Der Gesamt-Bahndrehimpuls j entspricht der Vektorsumme aus Bahndrehimpuls und Spin und ist abhängig von der Orientierung von l und s . Voll besetzte Schalen tragen nicht zum Gesamt-Bahndrehimpuls eines Atoms bei. Bei der Emission eines Photoelektrons bleibt aber ein ungepaartes Elektron in einem Rumpfniveau zurück. Da aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung die Energie des Zustandes abhängig von j ist und gemäß Gl. (10) die Bindungsenergie des Photoelektrons die Differenz zwischen der Energie des $(N - 1)$ -Elektronensystems im Endzustand und des N -Elektronensystems im Anfangszustand ist kommt es zu einer Aufspaltung des Signals je nach Gesamtdrehimpuls des Endzustandes. Dabei gilt z.B. für s - und p -Schalen:

| Unter-schale | l | $j = l \pm s$ | I_{l-s}/I_{l+s} |
|--------------|-----|----------------------------------|-------------------|
| s | 0 | $\frac{1}{2}$ | - |
| p | 1 | $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{3}{2}$ | 1:2 |
| d | 2 | $\frac{3}{2}$ bzw. $\frac{5}{2}$ | 2:3 |
| f | 3 | $\frac{5}{2}$ bzw. $\frac{7}{2}$ | 3:4 |

- s -Schalen ($l = 0$): j ist unabhängig vom Betrag des Spins immer gleich $\frac{1}{2}$ und es kommt zu keiner Aufspaltung.
- p -Schalen ($l = 1$): j kann einen Wert von $j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ oder $j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ annehmen und es kommt zur Aufspaltung in ein Dublett.

Ähnliches gilt für d - und f -Niveaus. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten eines Dubletts entspricht dabei dem Verhältnis der Entartung der gekoppelten Zustände. Letztere ist durch $2j + 1$ gegeben. Somit ergeben sich die in Tab. 1 dargestellten Werte für die Intensitätsverhältnisse von Spin-Bahn-Dubletts.

2.5 Augerelektronen

Im Spektrum treten weiterhin Augerelektronen auf. Der Auger-Prozess ist in Abb. 7 dargestellt. Zunächst wird durch äußere Anregung ein Rumpfloch erzeugt (Abb. 7(a)). Dies kann durch Anregung mithilfe eines hochenergetischen Elektrons oder durch einen Photoionisationsprozess geschehen. Das verbliebene Loch wird durch ein Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale aufgefüllt (Abb. 7(b)), wobei die Energie strahlungslos auf ein weiteres Elektron übertragen wird, welches die Probe als Augerelektron verlässt. Die kinetische Energie des Augerelektrons gemessen mit dem Elektronenanalysator ist gegeben durch

$$\text{Gl. (15)} \quad E_{kin} = E_A - E_B - E_C - \phi_A.$$

Hierzu kann in Allgemeinfall noch ein Relaxationsterm kommen, der eventuell auftretende Endzustandseffekte beschreibt. Wie Gl. (15) entnommen werden kann, ist die kinetische Energie der Augerelektronen unabhängig von der Energie des anregenden Photons, das zur Photoionisation führt (Schritt (a) in Abb. 7). Wandelt man die Energieskala gemäß Gl. (2) in eine Bindungsenergieskala um, dann ist die scheinbare Bindungsenergie, bei der Auger-Signale auftreten, von der für die Photoemission verwendeten Photonenenergie abhängig. Dieser Umstand kann für die Identifikation von Auger-Linien herangezogen werden. Die Auger-Übergänge werden oft mit den an ihnen beteiligten Schalen gekennzeichnet. O_{KLL} bedeutet z.B. dass das Augerelektron aus einem Sauerstoffatom kommt. Das Loch war zunächst in der K -Schale und wurde aus der L -Schale unter Aussendung eines Elektrons aus der L -Schale aufgefüllt. Ist die auffüllende Schale die Valenzschale, dann wird sie oft mit „ V “ bezeichnet (z.B. O_{KVV}). Augerelektronenspektroskopie ist daher eine weitere Methode zur chemischen Analyse von Oberflächen.

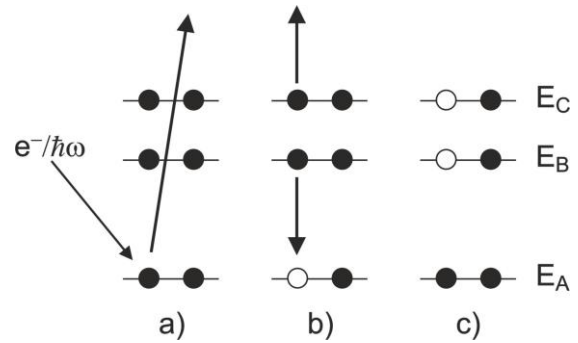


Abb. 7: Zur Erklärung des Auger-Effekts. (a) Durch äußere Anregung wird ein Loch in einem Rumpfniveau der Energie E_A erzeugt. (b) Das Loch wird durch ein Elektron aus einem Niveau der Energie E_B aufgefüllt. Die freiwerdende Energie wird dabei strahlungslos auf ein Elektron der Energie E_C übertragen, welches die Probe als Augerelektron verlässt. (c) Zweifach ionisierter Endzustand mit zwei Löchern in den Zuständen mit der Energie E_B bzw. E_C .

2.6 Bestimmung von Oberflächenzusammensetzungen mit XPS

Mitunter stellt sich die Frage der quantitativen atomaren Zusammensetzung eines Materials oder eines dünnen Films auf einem Substrat, deren Bestimmung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie hier kurz skizziert werden soll. Für die Intensität $I_{A,i}$ einer Emissionslinie i eines Elements A mit einer kinetischen Energie $E_{A,i}$ im Spektrum gilt eine Beziehung der Form

$$\text{Gl. (16)} \quad I_{A,i} \propto I_0 N_A \sigma_{A,i} \lambda(E_{A,i}) T_{An}(E_{A,i}) .$$

Im Faktor I_0 sind dabei die Intensität der Röntgenquelle, die Eindringtiefe der Photonen, die beleuchtete Fläche auf der Probe beziehungsweise der Messfleck des Analysators und weitere Faktoren enthalten, die für alle Emissionslinien einer Probe als konstant angesehen werden dürfen. N_A bezeichnet die Atomdichte des Elements, dessen Rumpfniveauemission betrachtet wird und $\sigma_{A,i}$ ist der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt der Linie bei der verwendeten Anregungsenergie. $\lambda(E_{A,i})$ ist die oben diskutierte freie Weglänge der Photoelektronen, die von der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons abhängig ist. Der letzte Faktor T_{An} berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, mit der Elektronen mit einer kinetischen Energie $E_{A,i}$ durch den Analysator gelangen und vom Detektorsystem nachgewiesen werden. Diese sogenannte Transmissionsfunktion lässt sich mit für praktische Zwecke ausreichender Genauigkeit mit einer Potenzfunktion beschreiben, deren Exponent vom verwendeten Analysator, dem eingesetzten Messmodus und der Passenergie des Analysators abhängt (siehe dazu auch Abschnitt 3.3). Zur Bestimmung der Konzentration c_A eines Elements A in einer zu untersuchenden Probe anhand seiner Emissionslinie i wird die gemessene Intensität $I_{A,i}$ normiert,

$$\text{Gl. (17)} \quad I'_{A,i} = \frac{I_{A,i}}{\sigma_{A,i} \lambda(E_{A,i}) T_{An}(E_{A,i})} ,$$

wobei man sich in der Regel auf eine Photoemissionslinie i eines Elements beschränkt. Die gesuchte Konzentration c_A ergibt sich dann zu

$$\text{Gl. (18)} \quad c_A = \frac{I'_A}{\sum_X I'_X}.$$

Dabei ist die Summation über alle Elemente X der Probe durchzuführen.

2.7 Bestimmung von Schichtdicken mit XPS

Eine weitere quantitative Auswertung der Rumpfniveauspektroskopie besteht in der Ermittlung der Dicke von Materialschichten auf Substraten aus XPS- Messungen. Zunächst soll die Intensität des Photoelektronensignals $I_{Sub,i}$ der Emissionslinie i eines Elements mit der Atomdichte N_{Sub} im Substrat betrachtet werden. Die Photoelektronen dieser Linie haben im Substrat die freie Weglänge $\lambda_{Sub}(E_i)$ und in der darüberliegenden Schicht (die ja ein anderes Material darstellt) die freie Weglänge $\lambda_{Sch}(E_i)$. Unter Berücksichtigung der Abschwächung durch die darüber liegende Schicht der Dicke d (Gl. (6)) ergibt sich nach Gleichung Gl. (16):

$$\text{Gl. (19)} \quad I_{Sub,i} = I_0 N_{Sub} \sigma_i \lambda_{Sub}(E_i) T_{An}(E_i) e^{-d/\lambda_{Sch}(E_i)}.$$

Für das Photoelektronensignal aus der Schicht soll zunächst der allgemeine Fall der Emission aus dem Niveau k eines anderen Elements, das in dieser Schicht mit der Atomdichte N_{Sch} vorkommt, betrachtet werden. Die freie Weglänge beträgt hier $\lambda_{Sch}(E_k)$. Die Intensität $I_{Sch,k}$ ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 6 durch Integration über die Dicke der Schicht:

$$\begin{aligned} \text{Gl. (20)} \quad I_{Sch,k} &= I_0 N_{Sch} \sigma_k \lambda_{Sch}(E_k) T_{An}(E_k) \int_0^d dx e^{-\frac{x}{\lambda_{Sch}(E_k)}} \\ &= I_0 N_{Sch} \sigma_k \lambda_{Sch}(E_k) T_{An}(E_k) \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{Sch}(E_k)}} \right). \end{aligned}$$

An dieser Stelle werden häufig vereinfachende Annahmen gemacht. Zu einem wird davon ausgegangen, dass sich die freien Weglängen $\lambda_{Sub}(E)$ und $\lambda_{Sch}(E)$ im Sinne der universellen Kurve nicht stark voneinander unterscheiden und daher gleichgesetzt werden dürfen. Für Photoemissionssignale i und k , deren kinetische Energien nicht sehr weit auseinander liegen (etwa im Bereich einiger 10 eV), gilt außerdem $\lambda_{Sub}(E_i) \approx \lambda_{Sch}(E_k)$ und $T_{An}(E_i) \approx T_{An}(E_k)$. Damit gilt für das Verhältnis der Intensitäten aus Schicht und Substrat bei Verwendung eines gemeinsamen Wertes λ für die freien Weglängen:

$$\text{Gl. (21)} \quad \frac{I_{Sch,k}}{I_{Sub,i}} = \frac{N_{Sch} \sigma_k}{N_{Sub} \sigma_i} (e^{d/\lambda} - 1).$$

Daraus ergibt sich schließlich die gesuchte Schichtdicke zu

$$\text{Gl. (22)} \quad d = \lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{Sch,k}/\sigma_k}{I_{Sub,i}/\sigma_i} \cdot \frac{N_{Sub}}{N_{Sch}} \right).$$

Die experimentell bestimmten Intensitäten werden hier also auf ihre Scofield-Wirkungsquerschnitte normiert und das Verhältnis der Atomdichten der zur Dickenbestimmung herangezogenen Elemente in Schicht und Substrat berücksichtigt. Kann die Schichtdickenbestimmung aus den Intensitäten chemisch verschobener Komponenten eines Rumpfniveaus i bestimmt werden, vereinfacht sich Gl. (22) weiter zu

$$\text{Gl. (23)} \quad d = \lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{Sch,i}}{I_{Sub,i}} \cdot \frac{N_{Sub}}{N_{Sch}} \right).$$

Gleichung Gl. (23) kann zur Bestimmung der Dicke einer SiO₂-Schicht auf Silizium aus Si2p-Rumpfniveauspektren angewendet werden. Dazu wird durch eine Anpassung einer hochauflösenden Messung mit Volumen- und Oberflächenkomponenten. Der größte Beitrag zum Fehler bei der Schichtdickenbestimmung mit der dargestellten Methode ergibt sich im Allgemeinen aus der Annahme eines Wertes

von λ . Eine Kalibrierung der XPS-Schichtdicke mit direkteren Methoden kann die Genauigkeit deutlich steigern.

3. Experimentelle Voraussetzungen

Ein XPS-Spektrometer (Abb. 8) besteht aus einer Ultrahochvakuumkammer ausgestattet mit einer Lichtquelle, einem Elektronenenergieanalysator und einem Elektronendetektor. Im Versuch kommt ein hemisphärischer Elektronenanalysator der Firma Specs (Phoibos 150 MCD-9) zum Einsatz. MCD-9 bedeutet, dass der dazugehörige Detektor über neun Channeltrons verfügt. Die Lichtquelle besteht aus einer Röntgenröhre (Specs XR 50 M) und einem Monochromator (Specs Focus 500). Das Ultrahochvakuum (UHV) ist zwingend notwendig da die Photoelektronenspektroskopie wie in Abschnitt 2.2 besprochen wurde eine sehr oberflächenempfindliche Methode ist. Um verlässliche Aussagen über die gemessene Probe machen zu können, muss ihre Oberfläche zunächst mit geeigneten Methoden gereinigt werden oder eine Probe muss *in situ* im UHV zunächst hergestellt werden. Es gibt eine Reihe von verschiedenen Verfahren zum Erzeugen einer sauberen Festkörperoberfläche, die jedoch an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden sollen. Um die sauberen Probenoberflächen vor einer Verunreinigung durch Moleküle des Restgases in der Vakuumkammer zu schützen, müssen die Proben während der Messung bei einem Druck im Bereich von ca. 10^{-10} mbar aufbewahrt werden.

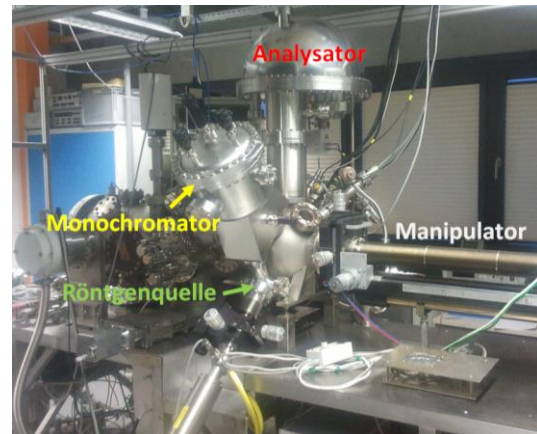


Abb. 8: XPS-Spektrometer mit Röntgenquelle, Monochromator, Analysator, und Manipulator, auf dem die Probe angebracht ist.

3.1 Röntgenröhre

In der verwendeten Röntgenröhre werden Elektronen mit einer Energie von bis zu 15keV auf ein Al-Target beschleunigt (Abb. 9). Hier werden die Elektronen abgebremst. Dabei können sie einerseits Bremsstrahlung erzeugen. Andererseits werden durch die auf die Elektronenhüllen der Aluminiumatome des Target einfallenden Elektronen Elektronen aus den Atomen geschlagen. Die zurückbleibenden Löcher werden anschließend durch Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen aufgefüllt was zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung führt. Im Falle eines Aluminiumtargets ist dies hauptsächlich $Al K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Energie von 1486.7 eV. K_{α} bedeutet, dass das Loch in der K -Schale war und durch ein Elektron aus der L -Schale aufgefüllt wurde. Daneben gibt es weitere schwächere Linien. In der verwendeten Röntgenröhre gibt es ein zweites Target aus Silber das für die Erzeugung von $Ag L_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Photonenenergie von 2984.3 eV verwendet werden kann. Die Auswahl erfolgt durch Wahl der entsprechenden Glühkathode (oben bzw. unten in Abb. 9). Im Versuch wird nur die $Al K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung verwendet. Die Röntgenstrahlung verlässt die Anode und wird in einen Röntgenmonochromator geführt.

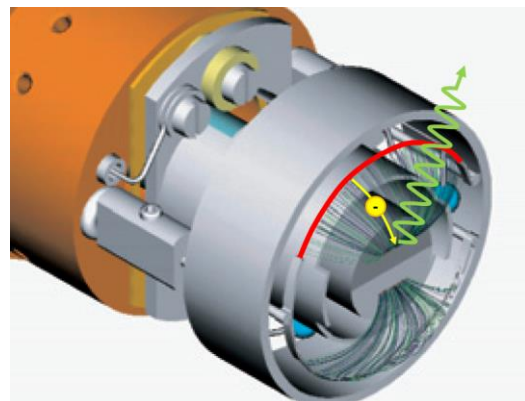


Abb. 9: Funktion der Specs XR 50 M Röntgenröhre. Elektronen (gelb) verlassen die Glühkathode (rot) und treffen auf das Al-Target. Dort wird charakteristische Röntgenstrahlung (grün) emittiert.

3.2 Röntgenmonochromator

Der Röntgenmonochromator basiert auf der Bragg-Beugung. Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ wird an einem Kristallgitter gebeugt. Für die Beugungsmaxima gilt $n\lambda = 2d \sin \theta$, wobei n die Beugungsordnung ist (1,2,3,...), d der Netzebenenabstand des verwendeten Kristallgitters und θ der Glanzwinkel. Im vorhandenen Monochromator werden Quarz-Kristalle mit einer (10 $\bar{1}$ 0)-Orientierung verwendet, die auf einen entsprechend ellipsoidal geformten Glasblock gebondet sind. Die Kristallfläche beträgt 100 mm \times 200 mm und der Raumwinkel 0.08 Steradian. Das Prinzip ist in Abb. 10 gezeigt. Der Monochromator unterdrückt einerseits den Bremsstrahlungsuntergrund der Röntgenanode und führt andererseits zu einer Verkleinerung der Linienbreite der Röntgenstrahlung von ca. 0.85 eV auf etwa 0.3 eV für Al K_α . Somit wird die Energieauflösung des Experimentes verbessert. Im vorhandenen Aufbau kann ein Silberanode zur Erzeugung von Ag L_α -Strahlung verwendet werden. Diese hat etwa die doppelte Photonenenergie wie Al K_α und kann in zweiter Beugungsordnung des Monochromators mit einer geringfügigen Justage des Gitters verwendet werden.

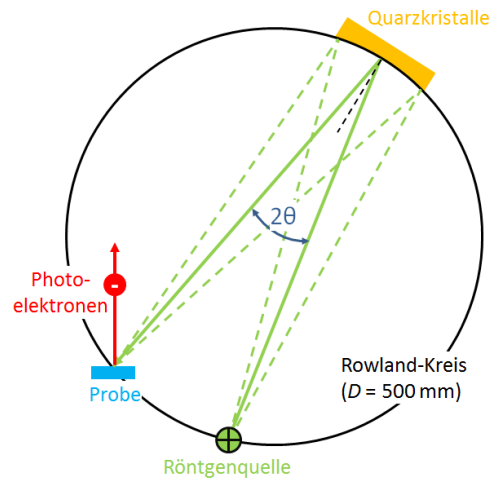


Abb. 10: Schematische Darstellung der Funktion des Röntgenmonochromators.

3.3 Analysator

Für XPS werden fast ausschließlich konzentrische, hemisphärische Analysatoren (CHA) verwendet. Ein CHA besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Halbkugeln (Siehe Abb. 11) zwischen denen eine Ablenkspannung U_H angelegt wird. In der Mitte zwischen den Halbkugeln liegt eine Äquipotenziallinie mit dem Hauptradius $R_0 = \frac{R_1 + R_2}{2}$. Der Eintrittspalt (links) und der Austrittspalt (rechts) sind auf den Hauptradius ausgerichtet. Elektronen, die sich auf einer Bahn mit diesem Radius bewegen, haben die kinetische Energie E_{Pass} . Für diese sog. Passenergie gilt die Beziehung

$$\text{Gl. (24)} \quad e \cdot U_H = E_{Pass} \left(\frac{R_a}{R_i} - \frac{R_i}{R_a} \right).$$

Nun könnte man ein Spektrum der Photoelektronen $I_p(E_{kin})$ dadurch aufnehmen, dass man die Ablenkspannung U_H variiert und die Anzahl der vom Detektor nachgewiesenen Photoelektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie bestimmt. Jedoch gilt für die relative spektrale Auflösung eines CHA

$$\text{Gl. (25)} \quad R = \frac{\Delta E}{E_{Pass}} = \frac{B}{2R_0} \cdot \frac{\alpha^2}{4},$$

wobei ΔE die absolute spektrale Auflösung in eV ist. B ist die Breite des Eintrittspaltes, und α ist der Öffnungswinkel des Analysators. Die relative Auflösung ist somit eine Konstante, da die geometrischen Größen von der Ablenkspannung nicht beeinflusst werden. Deshalb muss die absolute Auflösung ΔE

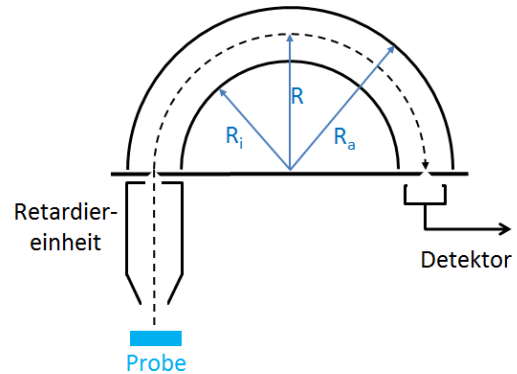


Abb. 11: Schematischer Aufbau eines CHA. Der Detektor weist Elektronen nach, die ausgehend vom Eintrittspalt links durch den Austrittspalt rechts gelangen. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist gleich der Passenergie E_p . In der Retardiereinheit werden die Photoelektronen abgebremst, so dass immer ein anderer Teil des Spektrums eine kinetische Energie besitzt, die der Passenergie entspricht.

mit zunehmender Passenergie E_{pass} im gleichen Maße zunehmen. Der Physiker hat es aber lieber, wenn eine Messung eines Spektrums mit konstanter, absoluter Auflösung durchgeführt werden kann. Deshalb wird vor den Eintrittsspalt eine Retardiereinheit gebracht, in der mithilfe einer Retardierungsspannung U_{Ret} alle Elektronen abgebremst werden. Es gilt der Zusammenhang

$$\text{Gl. (26)} \quad E_{kin} = E_{pass} - e \cdot U_{Ret}.$$

Die Messung des Spektrums kann nun durch Variation der Retardierungsspannung bei konstanter Passenergie und somit konstanter absoluter Energieauflösung durchgeführt werden. Eine gute spektrale Auflösung wird also durch einen großen Halbkugelradius, kleinen Eintrittsspalt und eine kleine Passenergie erreicht. In der Praxis wird ein Kompromiss zwischen guter Auflösung und guter Zählrate (bei akzeptabler Messdauer) angestrebt.

3.4 Detektor

Als Detektor kommt ein Satz aus neun Channeltrons zum Einsatz. Das sind Elektronenvervielfacher, deren Aufbau in Abb. 12 zu sehen ist. In einer Keramik befindet sich ein schlangenlinienförmiger Kanal, der innen mit einer speziellen hochohmigen Schicht bezogen ist. Darüber fließt trotz anlegen einer hohen Spannung (ca. 2700 V) zwischen den beiden Enden des Channeltrons kein Strom. Treten Elektronen auf der geöffneten Seite (oben in Abb. 12) in den Kanal ein, dann prallen sie auf die Wand und lösen mehrere Sekundärelektronen aus. Diese werden im Kanal beschleunigt und treffen wieder an die Wand, wo jedes Elektron erneut mehrere Sekundärelektronen auslöst. Dies führt zu einer Vervielfachung der Elektronen, die eine Spannungsabfall am Ende des Kanals verursachen, welcher kapazitiv ausgekoppelt wird. Im Phoibos sind neun Channeltrons eingebaut, die in einer Reihe angeordnet sind. Das mittlere Channeltron ist auf R_0 ausgerichtet. Die direkt daneben liegenden beiden sind bei $R_0 \pm \Delta R$ angebracht und weisen Elektronen der Energie $E_{pass} \pm \Delta E_{pass}$ nach. Die nächsten beiden sind bei $R_0 \pm 2\Delta R$ angebracht und weisen Elektronen der Energie $E_{pass} \pm 2\Delta E_{pass}$ nach, usw. Die geringfügig gegeneinander verschobenen Spektren werden dann in der Messsoftware übereinander geschoben. Dadurch kann man die Messzeit verkürzen.

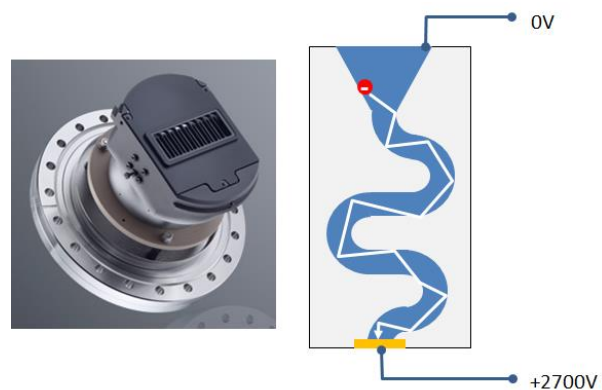


Abb. 12: Detektor des Phoibos mit 9 Channeltrons und Aufbau eines Channeltrons.

4. Aufgaben

4.1 Vorbereitung

Alle Teilnehmer am Praktikum müssen sie vor Versuchsbeginn die unten stehenden Fragen schriftlich bearbeiten. Die Ausarbeitung der Antworten ist dem Protokoll beizufügen.

1. Was ist die grundlegende Messgröße bei XPS?
2. Wie hängen die kinetische Energie und die Bindungsenergie eines Photoelektrons zusammen? Hängt die mittlere freie Weglänge λ von der Bindungsenergie ab?
3. Wie ändert sich die Lage von Auger-Emissionen in der kinetischen bzw. der Bindungsenergieskala, wenn man die Anregungsenergie wechselt?
4. Wie kann man ein "Tiefenprofil" mit XPS aufnehmen? Oder: Kann man die Ausdringtiefe der Photoelektronen "einstellen"?
5. Wie kann man die spektrale Auflösung einer Messung verändern?
6. Welche Effekte können zur Aufspaltung von Photoemissionslinien führen?

4.2 Durchführung

Laut Angabe durch den Betreuer.

4.3 Auswertung

5. Literatur

- W. Göpel, Chr. Ziegler: „Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie“, Teubner-Verlag 1994
- S. Hüfner: „Photoelectron spectroscopy“, Springer-Verlag 1995
- J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“, published by Perkin-Elmer Corp., 1992
- D. Briggs, M. P. Seah: „Practical Surface Analysis“, John Wiley & Sons, New York 1983
- G. Ertl, J. Küppers: „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“, Verlag Chemie, Weinheim 1985
- M. Cardona, L. Ley: „Photoemission in Solids, Vol. I u. II“, Topics in Appl. Phys. 26 u. 27, Springer-Verlag, Berlin 1978
- B. Feuerbacher, B. Fitton, R. Willis: „Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces“, J. Wiley & Sons, Chichester 1978
- M. Seah: Surf. Interface Anal. 2, 222 (1980).