Proseminar zum Fortgeschrittenenpraktikum

FSU Jena - WS 2008/2009

- Notizen -

Stilianos Louca

4. August 2010

Inhaltsverzeichnis

1 Rasterelektronenmikroskop **4**
- 1.1 Welche Teilchen werden im Rasterelektronenmikroskop zur Bilderzeugung verwendet? Charakterisieren Sie diese Teilchen und vergleichen Sie das erreichbare Auflösungsvermögen im REM. 4
- 1.2 Nennen und beschreiben Sie kurz die im REM eingesetzten Elektronendetektoren. 4
- 1.3 Nennen Sie die wichtigsten Komponenten eines Rasterelektronenmikroskops. 5
- 1.4 Nennen und vergleichen Sie 2 typische Kathodenarten eines REM. 5
- 1.5 Warum kann mit einem Elektronenmikroskop eine höhere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop erreicht werden? 6
- 1.6 Wovon hängt die Auflösung eines Elektronenmikroskops ab? 6

2 Zeeman-Effekt/Photoeffekt/Bändermodell **6**
- 2.1 Was beschreibt der Zeeman-Effekt? 6
- 2.2 Wie unterscheiden sich normaler und anormaler Zeeman-Effekt? 6
- 2.3 Mit welchen Spektralapparaten kann der Zeeman-Effekt beobachtet werden? Welche Auflösung müssen diese Geräte ungefähr besitzen? 7
- 2.4 Was beschreibt das Bändermodell? Was sind diese Bänder und wodurch entstehen Sie? 7
- 2.5 Definieren/Charakterisieren Sie die Begriffe: Fermienergie, Bandlücke, Valenzband, Leitungsband. . . 7
- 2.6 Wie unterscheiden sich Metalle, Halbleiter und Isolatoren im Bändermodell? 8
- 2.7 Was versteht man unter der Austrittsarbeit eines Festkörpers, welche Werte sind typisch und wie kann sie bestimmt werden? 8
- 2.8 Charakterisieren Sie den inneren und den äußeren Photoeffekt. Wie lauten die Energiebilanz - Gleichungen? 8

3 Kernspinresonanz-Spektroskopie **9**
- 3.1 Was sind die mikroskopischen/atomaren Ursachen für Magnetismus? 9
- 3.2 Wie groß ist etwa der Unterschied in der Größe der Zeemanaufspaltung durch Elektronen- und Kernspins? 9
- 3.3 Wie werden in einem Kernspinresonanz-Experiment Übergänge in einen angeregten Zustand erreicht? 9
- 3.4 Wie bezeichnet man das Signal, welches nach Einstrahlung eines HF-Impulses im NMR-Experiment gemessen wird und wodurch entsteht es? 10
- 3.5 Warum kann mit einem einzigen Hochfrequenzimpuls ein komplettes Spektrum angeregt werden? . . 10
- 3.6 Welche Relaxationsprozesse bestimmen die Entstehung eines Kernspinresonanzsignals? 10
- 3.7 Was versteht man unter der Larmorfrequenz? 11
- 3.8 Was ist und wie zeigt sich die chemische Verschiebung in einem NMR-Spektrum? 11
- 3.9 Nennen Sie die zwei wichtigsten Anwendungen der NMR-Spektroskopie. 11
- 3.10 Warum hat die in der Flüssigkeits-NMR messbare Spin-Spin-Wechselwirkung das Attribut "indirekt"? 11
- 3.11 In welchem Frequenz- und Energiebereich liegen die Resonanzübergänge im NMR-Experiment? . . . 11
- 3.12 Welche Bedingungen müssen chemische Elemente (oder Atomkerne) erfüllen, um in einem NMR-Experiment prinzipiell nachweisbar zu sein? 12
- 3.13 Was ist das Kernstück eines Kernspinresonanz-Messkopfes zur Anregung und Detektion des NMR-signals? 12

4 Messung kleiner Signale **12**
4.1 Wie ist das Signal-Rausch-Verhältniss definiert? . . . 12
4.2 Was versteht man unter Nyquist-Rauschen? Welche Größen bestimmen die zugehörige Rauschspannung? . . . 12
4.3 Welche Komponenten gehören zu einem Lock-In Verstärker? . . . 13
4.4 Nennen Sie Möglichkeiten zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von kleinen Signalen. . . . 13
4.5 Was bedeutet ein Signal-Rausch-Verhältnis von 40dB? . . . 13
4.6 Wie lautet die Definition für Dezibel? . . . 13
4.7 Wodurch lässt sich allgemein das thermische Rauschen eines Detektors oder einer Messeinrichtung verbessern? . . . 13
4.8 Wie verbessert sich bei der Akkumulation von Spektren das Signal-Rausch-Verhältnis mit der Anzahl N der Spektren? . . . 14

5 Infrarotspektroskopie **14**
5.1 Nennen Sie Wellenlängen- und Energiebereiche von Infrarotstrahlen. . . . 14
5.2 Nennen Sie zwei Detektoren für Infrarotstrahlung und erklären Sie kurz deren Funktionsprinzip. . . . 14
5.3 Was ist ein schwarzer Strahler? . . . 14
5.4 Was sind die elementaren Anregungen bei der Absorption von IR-Strahlung durch Materie? . . . 14
5.5 Nennen Sie zwei Grundbestandteile eines IR-Spektrometers und beschreiben Sie kurz deren Funktion. 15
5.6 Nennen Sie Vorteile der Fouriertransformations-IR-Spektroskopie. . . . 15

6 Rastersondenmikroskopie **15**
6.1 Nennen Sie zwei für die Anwendungsbreite entscheidende Vorteile der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie. . . . 15
6.2 Geben Sie typische Werte an für die Größe der Objekte, die in folgenden Mikroskopen gerade noch aufgelöst werden können: Lichtmikroskop, Transmissionselektronenmikroskop, Rastertunnelmikroskop, Rasterkraftmikroskop, Optisches Nahfeldmikroskop. . . . 16
6.3 Welche physikalischen Größen und Festkörpereigenschaften bestimmen die Höhe des im Rastertunnelmikroskop gemessenen Tunnelstromes? . . . 16
6.4 Welcher physikalische Effekt wird zum Bewegen der Spitze beim Abrastern einer Oberfläche in Rastersondenmikroskopen wie STM und AFM benutzt? . . . 16
6.5 Wie nah müssen sich im Rastertunnelmikroskop Spitze und Probe kommen und in welchem Bereich liegt die angelegte Spannung? . . . 16
6.6 Wie wird bei den meisten Rasterkraftmikroskopen die Auslenkung des Cantilevers gemessen? . . . 17

7 Gammastrahlung und Positronenvernichtung **17**
7.1 Nennen Sie die zwei wichtigsten Gammastrahlungsdetektoren und vergleichen Sie beide hinsichtlich ihrer Energieauflösung und Nachweisempfindlichkeit! . . . 17
7.2 Nennen und charakterisieren Sie zwei Wechselwirkungsmechanismen von niederenergetischer γ-Strahlung ($<$1MeV) mit Materie. . . . 18
7.3 Was ist Positronenannihilation? . . . 18
7.4 Wie groß ist die kinetische Energie der Positronen bei der Annihilation in Materie? . . . 19
7.5 Wie groß ist die Energie der bei Positronenannihilation entstehenden Strahlung? . . . 19
7.6 Wovon hängt die Lebensdauer eines Positrons in Materie ab? . . . 19
7.7 Was beschreibt der Mößbauer-Effekt . . . 19

8 Elektronenemission **19**
8.1 Was versteht man unter der Austrittsarbeit eines Festkörpers, welche Werte sind typisch und wie kann sie bestimmt werden? . . . 19
8.2 Welcher Vorgang wird durch die Richardson-Gleichung beschrieben und welche zwei physikalischen Größen gehen ein? . . . 20
8.3 Nennen Sie drei Typen von Kathoden für die Elektronenmikroskopie. Charakterisieren und vergleichen Sie in Stichworten deren Vor- und Nachteile. . . . 20

9 Röntgenspektroskopie **20**
9.1 Beschreiben Sie die Bragg-Gleichung und enthaltene Größen. . . . 20
9.2 Charakterisieren Sie Röntgenstrahlung hinsichtlich Entstehung, Energie, Wellenlänge. . . . 20
9.3 Was ist $K\alpha$- und was ist $K\beta$-Strahlung? . . . 21
9.4 Warum ist die $K\alpha$-Röntgenstrahlung aufgespalten? . . . 21
9.5 Wie entsteht im Synchrotron Röntgenstrahlung? . . . 21
9.6 Wie unterscheiden sich Röntgen- und Gamma-Strahlung? . . . 21

9.7 Welcher Effekt dominiert bei der Abschwächung von Röntgenstrahlung in Materie? . . . 21
9.8 Nennen Sie die möglichen Prozesse zur Rekombination eines Loches in der K-Schale eines Atoms (Abregungsprozess). . . . 22
9.9 Wodurch entstehen die Kanten im Absorptionsspektrum von Röntgenstrahlung? . . . 22
9.10 Wie unterscheiden sich die beiden wichtigsten Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse hinsichtlich ihrer Energieauflösung? . . . 22

10 Photoeffekt / THz-Strahlung **22**
10.1 Wie lautet die Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie? . . . 22
10.2 Nennen Sie drei Typen von Anregungsquellen für die Photoelektronen-Spektroskopie. . . . 23
10.3 Was ist die Ursache der chemischen Verschiebungen von Elektronenenergieniveaus in Festkörpern und damit von Signalen im Photoelektronenspektrum? . . . 23
10.4 Nennen Sie Frequenz-, Wellenlängen- und Energiebereich von THz-Strahlung sowie die angrenzenden Strahlungsarten im elektromagnetischen Spektrum. . . . 23
10.5 Wie verhalten sich Metalle, Dielektrika bzw. Wasser gegenüber Terahertz-Strahlung? . . . 23
10.6 Nennen Sie zwei Detektoren für THz-Strahlung. . . . 23

1 Rasterelektronenmikroskop

1.1 Welche Teilchen werden im Rasterelektronenmikroskop zur Bilderzeugung verwendet? Charakterisieren Sie diese Teilchen und vergleichen Sie das erreichbare Auflösungsvermögen im REM.

Im REM wird in einer Elektronenquelle und darauf folgender Beschleunigungsstrecke (Potentialanstieg von 8 bis 30 keV) der so genannte Elektronen-Primärstrahl erzeugt, mit dem die Probeoberfläche stückweise *abgetastet* wird, und durch die punktweise Wechselwirkung der Elektronen mit dem Material, Rückschlüsse auf die Topografie sowie materieller Zusammensetzung des Objekts geschlossen werden können. Je nach Wechselwirkung unterscheidet man zwischen den, in der Probe erzeugten, Teilchen:

Sekundärelektronen: (SE) Werden durch inelastische Streuwechselwirkung der Primärelektronen im Objekt erzeugt. Detektiert werden jedoch hauptsächlich Sekundärelektronen, die an der Oberfläche (Tiefe bis etwa 10 nm, Energien < 50 eV) erzeugt wurden, sie spiegeln also die Topografie[1], jedoch weniger die materielle Zusammensetzung, der Objektoberfläche wieder. Mit Ihnen ist eine Auflösung bis runter auf wenige nm möglich.

Rückstreuelektronen: (Backscattered Electrons: BSE) Entstehen durch elastische Streuung der Primärelektronen an den Atomen der Probe und haben eine typische Energie von einigen keV. Da die Streuung stark von der Ordnungszahl Z der Atome abhängt (schwere Atome streuen stärker) liefern sie einen Material-abhängigen Kontrast. Da das (beschleunigungsspannungs-abhängige) Volumen, in dem Rückstreuelektronen erzeugt werden können, relativ groß ist (bei 20 kV etwa 1 μm), ist deren Auflösungsvermögen im allgemeinen Schlechter.

Augerelektronen: Elektronen die durch Aufnahme der, bei einem Übergang eines Elektrons in ein tieferes (durch äußere Anregung freigesetztes) Niveau freigesetzte, Energie ihr Atom verlassen. Sie besitzen Energien im Bereich von 50 eV bis 3 keV. Aufgrund ihrer geringen Reichweite (typischerweise 10 Atomlagen) stellen sie eine örtlich hochauflösende (0.01 μm bis 100 μm) Oberflächen-Abbildungs-Quelle dar.

Allgemein hängt das Auflösungsvermögen des REM von der Größe des Primärstrahl-Fokuses und somit der Wellenlänge der Elektronen und dem elektro-optischen Fokussierer ab. Beschränkt wird es außerdem durch die Größe des Wechselwirkungsbereiches in der Probe.

1.2 Nennen und beschreiben Sie kurz die im REM eingesetzten Elektronendetektoren.

Everhart-Thornley-Detektor: Im Prinzip als Szintillationszähler (siehe auch Abschnitt 7.1), besteht er aus einem Szintillator, in dem Elektronen Photonen durch Kathodolumineszenz erzeugen, und einem Photomultiplier der die Photonen aufnimmt, verstärkt und in ein messbares, elektrisches Signal umwandelt.

Als besonders rauscharmer Detektor mit einer großen Bandbreite auswertbarer Elektronen, wird der Everhart-Thornley-Detektor hauptsächlich zur Detektierung von Sekundärelektronen im Rasterelektronenmikroskop verwendet. Dabei werden die SE nach ihrer Erzeugung durch ein positiv geladenes Gitter (~ 400 V) in die Richtung des Detektors gelenkt und durch einen weiteren Potentialanstieg (~ 10 kV) auf den Szintillator beschleunigt.

Halbleiterdetektoren: Basieren auf den inneren Photoeffekt und werden hauptsächlich zur Detektierung von Rückstreuelektronen verwendet. Da letztere meist eine zu hohe Energie besitzen, um auf den SE-Detektor beschleunigt zu werden und somit nur ein Bruchteil von ihnen Detektiert werden könnte, werden spezielle Doughnut-förmige Detektoranrichtungen konzentrisch zum Primärstrahl verwendet, um einen möglichst hohen Anteil der gestreuten Elektronen zu erfassen[2]. Ähnliche Anordnungen sind allerdings auch mit Szintillationsdetektoren möglich.

[1] Bei einem größerem Einfallswinkel sinkt der Abstand der SE zur Oberfläche: es können mehr SE an den Detektor gelangen. Somit kann ein quasi-3-dimensionales Bild der Oberfläche erzeugt werden.

[2] Weiterhin würde eine einseitige Detektierung zu einer Verfälschung des erzielten Materialkontrasts, durch eine Überlagerung mit einem topographischem Kontrast, führen.

1.3 Nennen Sie die wichtigsten Komponenten eines Rasterelektronenmikroskops.

Elektronenquelle: Meist als Glühkathode (z.B. Wolframdraht), erzeugt sie die für den Primärstrahl verwendeten Elektronen, die dann durch einen Potentialanstieg (von 8 bis 30 kV) auf die Probe beschleunigt werden. Bei teureren Geräten werden auch (meist aus Wolfram bestehende) Feldemissionskathoden verwendet. Man unterscheidet dabei zwischen kalter und warmer Feldemission, je nach dem ob die Kathode zusätzlich geheizt wird.

Linsensystem: Durch geeignet angeordnete, um den Elektronenstrahlgang gelagerte, Spulen werden Magnetfelder erzeugt, die die aus der Elektronenquelle kommenden Elektronen auf einen möglichst kleinen Punkt auf der Probe fokussieren. Dabei hängt das Auflösungsvermögen nur insofern von dem so genannten *Linsensystem* ab, dass es durch die Größe des Fokussierungspunktes beschränkt wird (meist in Größenordnungen von 0.5 bis 5 nm). In manchen Fällen beinhaltet das Linsensystem auch Reflektoren zur geeigneten Steuerung des Primärstrahls. Der Fokusierungspunkt des Strahles wird durch einen geeigneten **Rastergenerator** kontrolliert.

Sekundärelektronendetektor: Zuständig für die Detektierung von, durch den Aufprall der Primärelektronen auf die Probeoberfläche erzeugten, Sekundärelektronen. Dabei werden die SE durch ein geeignetes Anoden-Gitter in Richtung des Detektors *gezogen* und schließlich durch ein Potentialanstieg auf diesen beschleunigt. Meist in Form eines Szintillationsdetektors, ist der SE-Detektor über einen Verstärker mit dem Abbildungsgerät verbunden.

Rückstreuelektronendetektor: Meist als Halbleiterdetektor, ist er analog wie der SE-Detektor zuständig für die Detektierung von, durch die Probe zurückgestreuten, Elektronen.

Abbildungsgerät: Meist in Form eines Bildschirms (Kathodenstrahlröhre), aber auch als Schnittstelle mit einem weiteren Datenverarbeitungsgerät (z.B. PC), spiegelt es das von den Detektoren gelieferte Signal, in Korrespondenz mit dem Bestrahlungsraster, wieder.

1.4 Nennen und vergleichen Sie 2 typische Kathodenarten eines REM.

Haarnadel-Glühkathode: Harnadelförmig gebogener, meist aus Wolfram bestehender Draht (*Filament*), der erhitzt wird und Glühemissionselektronen freisetzt. Diese werden dann durch ein elektrisches Feld mit einer Spannung von 8 bis 30 kV beschleunigt.

Sie sind besonders preiswert, einfach zu handhaben und liefern bei genügend hoher Temperatur einen hohen Elektronenstrom.

Da sie jedoch per Konstruktion keine punktförmige Elektronenquelle darstellen, stellen sie eine Einschränkung des Auflösungsvermögens des REM dar. Ferner wird das Filament bei gebrauch immer dünner bis es schließlich durchbrennt, was diese Kathode relativ wartungsintensiv macht (Lebensdauer einige Wochen).

Lanthanhexaborid-Kathode: Ähnlich wie bei der Haarnadel-Kathode, basiert auch die LaB_6 Kathode auf der Glühemission. Sie besteht aus einer winzigen, auf einem Kohle-Heizstift sitzende, LaB_6-Spitze.

Da LaB_6 eine sehr niedrige Austrittsarbeit hat, liefern diese Kathoden einen stärkeren und dichteren Elektronenfluss, der seinerseits zu einer besseren Bildauflösung und einem besseren Signal-Rausch-Verhältniss führt.

Im Vergleich zu Wolfram ist die Lebensdauer von LaB_6-Kathoden erheblich länger (bis zu 3000 Stunden), was jedoch ein hohes Vakuum erfordert (1×10^{-5} Pa oder besser). Allgemein bedarf die LaB_6-Kathode einer vorsichtigen Handhabung und Zentrierung.

Feldemissionskathode: Die Elektronen können aufgrund eines sehr starken elektrisches Feldes aus der Kathode, die aus einer sehr feinen Wolfram-Spitze besteht, *raustunneln.*

Man unterscheidet zwischen kalter Feldemission (ohne Heizung der Kathode) und warmer Feldemission (mit geringer Heizung der Kathode). Letztere liefert dabei höhere Strahlintensitäten wobei erstere dafür einen erheblich dünneren Primärstrahl liefert.

Aufgrund des feinen entstehenden Elektronenstrahles ergeben Feldemissionskathoden schon bei niedrigen Beschleunigungsspannungen höhere Bildqualitäten und Auflösungen als Glühkathoden.

1.5 Warum kann mit einem Elektronenmikroskop eine höhere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop erreicht werden?

Abgesehen von dem Reaktionsvolumen des Primärstrahls in der Probe und der Größe des Strahlfokusses, ist die theoretische Einschränkung des Auflösungsvermögens die den Elektronen entsprechende Wellenlänge λ. Diese liegt bei einer Energie von 1 keV bei etwa 4×10^{-11} m, im Gegensatz zu sichtbaren Licht ($\sim 5 \times 10^{-7}$ m)!

1.6 Wovon hängt die Auflösung eines Elektronenmikroskops ab?

Reaktionsvolumen: Zwei Punkte innerhalb des Reaktionsvolumens der Primärelektronen mit der Probe sind per Konstruktion ununterscheidbar. So ergibt sich beispielsweise bei Rückstreuelektronen ein geringeres Auflösungsvermögen als bei SE.

Fokusgröße: Ergibt eine ähnliche Einschränkung wie das Reaktionsvolumen.

Elektronenwellenlänge: Stellt eine theoretische Grenze an das Auflösungsvermögen eines REM dar[3], und ist über

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

von der Energie E der Elektronen abhängig.

Mechanische Steuerung: Stellt eine Einschränkung bei der Positionierung des Fokusierungspunktes auf der Probe dar.

2 Zeeman-Effekt/Photoeffekt/Bändermodell

2.1 Was beschreibt der Zeeman-Effekt?

Der Zeeman-Effekt beschreibt die energetische Aufspaltung von atomaren Energieniveaus je nach Gesamtdrehimpuls - Magnetquantenzahl M_j in $2J+1$ unter-Niveaus, unter der Wirkung eines äußeren, konstanten, homogenen (schwachen[4]) Magnetfeldes. Die energetische Verschiebung $\Delta E_{L,S,J,M_j}$ des Zustandes (L, S, J, M_J) ist gegeben durch

$$\Delta E = M_J \cdot g_J \mu_B B$$

mit dem Lande-Faktor des Atoms

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{1}$$

2.2 Wie unterscheiden sich normaler und anormaler Zeeman-Effekt?

Der normale Zeeman-Effekt beschreibt die Aufspaltung von Niveaus mit *reinem* Bahndrehimpuls, das heißt $\vec{S} = 0$, so dass stets $g_J = 1$ ist. Die energetische Aufspaltung ergibt sich dann gemäß

$$\Delta E_{\text{normal}} = \underbrace{M_J}_{M_L} \mu_B B$$

Bei einem Übergang zwischen zwei Niveaus (L_1, J_1) und (L_2, J_2) sind somit aufgrund der Auswahlregel $\Delta M_J = 0, \pm 1$ stets nur 3 spektrale Aufspaltungen zu erkennen: das *normale Zeeman-Tripplet*.

Dagegen beschreibt der anormale Zeeman-Effekt die Aufspaltung von Niveaus deren Gesamtdrehimpuls sich sowohl aus dem Bahndrehimpuls als auch dem Spin zusammensetzt: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Insbesondere ergibt sich gemäß Gl. 1 ein Energieunterschied zweier benachbarter Aufspaltungen, der abhängig ist von den Quantenzahlen L, J, S. Deshalb erscheinen beim Übergang zwischen zwei Niveaus (L_1, J_1) und (L_2, J_2) beim anormalen Zeeman-Effekt typischerweise mehr spektrale Aufspaltungen als beim normalen.

[3] Alternativ kann man die Wellenlänge als untere Grenze der Fokus-Größe deuten.
[4] Die energetische Verschiebung aufgrund des Zeeman-Effekts ist viel kleiner als die der **LS**-Kopplung.

2.3 Mit welchen Spektralapparaten kann der Zeeman-Effekt beobachtet werden? Welche Auflösung müssen diese Geräte ungefähr besitzen?

Zur Beobachtung des Zeeman-Effekts werden besonders hochauflösende Spektralaparate benötigt. Geeignet sind z.B. das Fabry-Perot-Interferometer mit einem Auflösungsvermögen bei senkrechtem Einfall gegeben durch

$$A_{\mathrm{FPI}} = \frac{\lambda_0}{\delta\lambda_{\min}} \approx \frac{2\pi nl\sqrt{R}}{\lambda_0(1-R)}$$

mit der Reflektivität der FPI-Oberfläche R, dem Brechungsindex n und Resonatordicke l oder die Lummer-Gehrcke Platte, mit einem Auflösungsvermögen gegeben durch

$$A_{\mathrm{LGP}} \approx \frac{l}{\lambda_0}(n^2-1)$$

mit der Plattenlänge l. Bei einer Zentral-Wellenlänge $\lambda_0 = 600$ nm wird zur Beobachtung der Zeeman-Aufspaltung z.B. für das H-Atom, mit

$$\Delta E_{\mathrm{Zeeman}} \sim 1 \times 10^{-5}\ \mathrm{eV} \ \rightarrow\ \delta\lambda \sim 2.9 \times 10^{-12}\ \mathrm{m}$$

ein Auflösungsvermögen von etwa 2.06×10^5 benötigt.

2.4 Was beschreibt das Bändermodell? Was sind diese Bänder und wodurch entstehen Sie?

Das Bändermodell beschreibt die energetischen Zustände in einem idealen Einkristall. Dabei werden die möglichen, in jedem Atom ursprünglich diskreten, aufgrund der Elektronenwechselwirkung im Kristall zu stückweise kontinuierlichen übergegangenen, Energieniveaus als *Bänder* betrachtet, innerhalb derer Elektronen quasi eine beliebige Energie aufnehmen können. Die Entstehung dieser *Energiebänder* kann in Analogie zur *Kopplung* N harmonischer Oszillatoren, bei der N Eigenmoden entstehen, verstanden werden, wenn man sich mit $N \rightarrow \infty$ einen Übergang der, analog zum Oszillator, energetischen Aufspaltungen der Atomniveaus in kontinuierliche Bänder vorstellt.

2.5 Definieren/Charakterisieren Sie die Begriffe: Fermienergie, Bandlücke, Valenzband, Leitungsband.

Fermienergie: Die Energie des höchsten besetzen Energieniveaus bei der Temperatur $T = 0$. Sie ist identisch dem chemischen Potential μ der Elektronen bei $T = 0$.

Valenzband: Das höchste, bei $T = 0$, mit Elektronen besetzte Energieband. Elektronen in diesem Band tragen im Falle der vollständigen Besetzung nicht zur Leitfähigkeit des Kristalls bei, da sie keine zusätzliche Energie aufnehmen können.

Leitungsband: Das niedrigste, bei $T = 0$ nicht vollständig besetzte Energieband. Elektronen in diesem Band tragen zur Leitfähigkeit des Kristalls bei.
Bemerke: Sind Valenzband und Leitungsband nicht gleich, so ist das Valenzband (bei $T = 0$) vollständig und das Leitungsband gar nicht besetzt. Überlappen sich anderseits die Bänder (d.h. sind gleich), ist dieses Band nur zur Hälfte besetzt (Leiter).

Bandlücke: Der energetische Unterschied zwischen der höchsten Energie im Valenzband und der niedrigsten Energie im Leitungsband. Im Falle von Leitern spricht man von einer Bandlücke 0.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $W(E)$ eines (erlaubten bzw. existenten) Energieniveaus E ist für die Elektronen im Kristall gegeben durch die Fermi-Dirac-Statistik

$$W(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \tag{2}$$

Für $T = 0$ ist zu erkennen dass alle Niveaus unterhalb der Energie $E_f := \mu(T = 0)$ eine Besetzungswahrscheinlichkeit 1 haben, alle oberhalb eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.

Die Energie $E_{1/2}$ bei der $W(E_{1/2}) = \frac{1}{2}$ wird, nennt man **Ferminiveau**, und ist identisch dem chemischen Potential μ (vgl. Gl. 2). Bei $T = 0$ ist $\mu = E_f = E_{1/2}$.

2.6 Wie unterscheiden sich Metalle, Halbleiter und Isolatoren im Bändermodell?

Bei Metallen entarten Valenz- und Leitungsband zu einem einzigen Band, das bei $T = 0$ nur zur Hälfte, bei $T > 0$ allgemein Teilweise besetzt ist[5]. Elektronen in diesem Band können somit beliebig geringe Energien aufnehmen und tragen so zur Leitfähigkeit des Kristalls bei.

Bei Isolatoren und Halbleitern befindet sich die Ferminienergie zwischen Valenz- und Leitungsband: Elektronen können für $T = 0$ nur Energien im Valenzband annehmen. Das Material ist dort nicht-leitend. Bei Halbleitern ist die Bandlücke klein genug, dass für $T > 0$ Elektronen durch thermische Erregung in das Leitungsband übergehen können: das Material besitzt eine gewisse Leitfähigkeit die mit der Temperatur steigt. Bei Isolatoren hingegen ist die Bandlücke so groß, dass selbst für $T > 0$ quasi keine Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband übergehen können: Sie bleiben weiterhin nicht-leitend.

2.7 Was versteht man unter der Austrittsarbeit eines Festkörpers, welche Werte sind typisch und wie kann sie bestimmt werden?

Die Austrittsarbeit W_A eines Festkörpers bezeichnet die kleinste benötigte Energie, um ein Elektron im Ferminiveau aus einem Festkörper zu lösen. Sie ist daher über das chemische Potential μ abhängig von dem speziellen Festkörper. Typische Werte sind 2.13 eV für Rubidium, 2.25 eV für Kalium, 4.20 eV für Aluminium und 5.66 eV für Platin.

Sie kann z.B. durch den äußeren Photoeffekt bestimmt werden: Durch die Bestrahlung des Stoffes mit Licht der Photonenenergie $E_\mathrm{p} > W_\mathrm{A}$ werden Elektronen freigesetzt die die kinetische Energie $E_\mathrm{kin} = E_\mathrm{p} - W_\mathrm{A}$ besitzen. Durch Messung von E_kin (z.B. durch ein Elektronenspektrometer, oder durch den Spannungsaufbau auf einer gegenüberliegenden Kathode) kann bei bekannter Wellenlänge auf die Austrittsarbeit geschlossen werden.

Eine weitere Methode stellt der Edison-Richardson-Effekt, anders Glühemission, dar. Bei einer Temperatur T[6] ist die Glühstromdichte j aus der Metalloberfläche gegeben durch

$$j = AT^2 e^{-\frac{W_\mathrm{A}}{k_B T}}$$

mit der Richardson-Konstante A (siehe auch Abschnitt 8.2).

Relative Austrittsarbeiten zwischen zwei Metallen können weiterhin über das so genannte Kontaktpotential gemessen werden.

2.8 Charakterisieren Sie den inneren und den äußeren Photoeffekt. Wie lauten die Energiebilanz - Gleichungen?

Der äußere Photoeffekt beschreibt das lösen von Elektronen aus der Oberfläche eines Metalls durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge λ. Dabei nimmt das Elektron die Energie $E_\mathrm{p} = \frac{hc}{\lambda}$ eines Lichtquants auf, überwindet für $E_\mathrm{p} > W_\mathrm{A}$ die Austrittsarbeit W_A des Materials und löst sich vom Kristall. Wird gegenüber dem Metall eine Elektrode angebracht, so kann ein Strom I (Kurzschluss) bzw. ein Spannungsabfall U (Leerlauf) zwischen dem Festkörper und der Elektrode gemessen werden. Dabei baut sich der Spannungsunterschied U so lange auf, bis die aus dem Material austretenden Elektronen nicht mehr genügend kinetische Energie $E_\mathrm{kin} = E_\mathrm{p} - W_\mathrm{A}$ besitzen um die Potentialbarriere zu überwinden: Im Gleichgewicht gilt dann

$$eU_\mathrm{max} = \frac{hc}{\lambda} - W_\mathrm{A}$$

das heißt die *Sperrspannung* U_max ist insbesondere proportional zur Frequenz des eintreffenden Lichts, jedoch unabhängig von dessen Intensität.

Der innere Photoeffekt beschreibt die energetische *Anregung* gebundener Elektronen in höhere Energieniveaus, etwa vom Valenzband ins Leitungsband bei einem Halbleiter. Ist die Photonenenergie $h\nu$ mindestens so hoch wie die Bandlücke des Halbleiters, kann dieser z.B. unter Aufnahme von Photonen, und der damit verbundenen Anregung von Elektronen in das Leitungsband, kurzzeitig leitend gemacht werden. Zum inneren Photoeffekt gehören auch die Photoionisation und der Photovoltaische Effekt.

[5] Die Fermi-Energie bei Leitern befindet sich im Valenz/Leitungsband.
[6] Mindesttemperaturen liegen in Größenordnung von 900 K.

3 Kernspinresonanz-Spektroskopie

3.1 Was sind die mikroskopischen/atomaren Ursachen für Magnetismus?

Der Magnetismus in Materie kann zum einen auf magnetische Momente der Elementarteilchen bzw. der Atomkerne, und zum anderen auf die magnetischen Momente der Atome zurückgeführt werden. Dabei sind letztere sowohl dem Bahndrehimpuls der elektronischen Hülle als auch den Elektronen-Spins zuzuordnen, was anschaulich mit bewegten bzw. rotierenden Ladungsträgern verglichen werden kann. Dabei ist im allgemeinen das Kernmoment viel kleiner als das der entsprechenden Atomhülle.

In Festkörpern setzt sich die Magnetisierung dynamisch und kooperativ aus den einzelnen magnetischen Momenten zusammen. Jedoch sind diese (falls überhaupt vorhanden) meistens so zu einander gerichtet (etwa durch thermo-stochastische Bewegung), dass sich ihre Beiträge aufheben, was dazu führt dass viele Materialien, trotz atomarer magnetischer Momente, keine makroskopische Magnetisierung aufweisen.

Je nach Struktur unterscheidet man zwischen folgenden Arten von Magnetismus:

- Diamagnetismus
- Paramagnetismus
- Ferromagnetismus
- Ferrimagnetismus
- Antiferromagnetismus

3.2 Wie groß ist etwa der Unterschied in der Größe der Zeemanaufspaltung durch Elektronen- und Kernspins?

Die Zusatzenergie U_{m_I} der Kernspin-Magnetfeld WW ist gegeben durch

$$U_{m_I} = -g_k m_I \mu_N B \tag{3}$$

mit der magnetischen Kernspin-Quantenzahl $m_I = -I, .., I$, dem Kern-Magneton

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \approx 5.05 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

und dem Kernspezifischen Lande-Faktor[7] g_k. Anderseits ist die Zeeman-Aufspaltungsenergie U_{m_j} bei einem Elektron gegeben durch

$$U_{M_J} = M_J \cdot g_J \mu_B B$$

mit dem Lande-Faktor

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

und dem Bohr-Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

Durch Vergleich $\frac{\mu_B}{\mu_N} \approx 1835$ wird ersichtlich dass die Zeeman-Aufspaltung der Kerne um 3 Größenordnungen schwächer als die der Elektronen ist!

3.3 Wie werden in einem Kernspinresonanz-Experiment Übergänge in einen angeregten Zustand erreicht?

Durch das Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes erfahren die Kerne je nach Spin-Orientierung (bzgl. des Magnetfeldes) eine entsprechende, vom Magnetfeld abhängige Energieverschiebung (vgl. Gl. 3). So existieren nun für

[7] Für ein freies Proton ist $g_p \approx 5.58$, für ein Neutron $g_n \approx -3.82$. Allgemeine Kern-g-Faktoren liegen zwischen g_n und g_p.

die Kerne Niveaus höherer oder niedrigerer Energie. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im Radio-Frequenzbereich, deren Energie genau dieser Energieunterschiede entspricht, können die Kerne in höhere Energieniveaus erregt werden.[8]

Anschaulich betrachtet, ist im thermodynamischen Gleichgewicht die Mehrheit der Kern-Spins[9] entlang dem Magnetfeld ausgerichtet (z-Achse). Durch Wirkung eines geeigneten, zeitlich begrenzten[10], transversal zum Magnetfeld schwingenden magnetischen Pulses, werden die Spins in die xy-Ebene gekippt ($\pi/2$-Puls) und präzedieren nun, anfangs in Phase, um die z-Achse.

3.4 Wie bezeichnet man das Signal, welches nach Einstrahlung eines HF-Impulses im NMR-Experiment gemessen wird und wodurch entsteht es?

Das nach dem Anregungsimpuls gemessene NMR-Signal wird *Freier Induktionsabfall* (**F**ree **I**nduction **D**ecay) genannt, und wird durch die Präzession der, mit den Kernspins verbundenen, magnetischen Momente um das konstante Magnetfeld erzeugt. Dabei Präzedieren die Kern-Spins (konventionell um die z-Achse) nach der Anregung mit der so genannten *Larmor-Frequenz*. Mit der (zeitlich begrenzten, siehe Abschnitt 3.6) Rotation des Magnetisierungsvektors in der xy-Ebene wird in geeigneten Spulen ein messbarer Induktions-Spannungsabfall erzeugt (vgl. Methode der Schwingkreisverstimmung).

3.5 Warum kann mit einem einzigen Hochfrequenzimpuls ein komplettes Spektrum angeregt werden?

Per Konstruktion besteht der Hochfrequenzimpuls aus einem ganzen Band spektraler Komponenten (Fourier-Spektrum zeitlich begrenzter Pulse), so dass je nach Kernart, die eine oder andere spektrale Komponente zur Anregung führen kann. Durch Fourier-Transformation des gemessenen FID-Signals (NMR-Spektrum) kann dann auf die in der Probe vorhandenen Larmor-Frequenzen geschlossen werden.

3.6 Welche Relaxationsprozesse bestimmen die Entstehung eines Kernspinresonanzsignals?

Das nach der Erregung ($\pi/2$-Puls) gemessene Signal ist durch folgende Phänomene zeitlich begrenzt:

- **Spin-Spin Relaxation:** Aufgrund von Inhomogenitäten des Magnetfeldes (etwa durch atomare Wechselwirkungen) geraten die um die z-Achse präzedierenden Kernspins außer Phase (Dekoherenz der transversalen Magnetisierung). Die (mit der Relaxation abnehmende) xy-Magnetisierung wird durch die Bloch-Gleichung

  $$M_{\mathrm{xy}}(t) = M_{\mathrm{xy}}(0)e^{-t/T_2}$$

  beschrieben. Die Relaxationszeit T_2 hängt dabei stark von der Beweglichkeit der Moleküle ab[11].

- **Spin-Gitter Relaxation:** Zum anderen streben die Kern-Spins zum thermodynamischen Gleichgewicht (Ausrichtung entlang des Magnetfeldes). Dabei wird die entsprechende Energie entweder durch spontane Emission oder direkt an das Gitter abgegeben. Die (mit der Relaxation zunehmende) z-Magnetisierung wird dabei durch die Bloch-Gleichung

  $$M_{\mathrm{z}}(t) = M_{\mathrm{z,eq}}\left(1 - e^{-t/T_1}\right)$$

  beschrieben, mit der charakteristischen Relaxationszeit T_1. Diese bestimmt im Endeffekt die Einstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung und stellt eine untere Grenze an die Mess-Rate dar.

Bemerke: Meistens ist $T_2 < T_1$ so dass die Spin-Spin-Relaxation das das Signal begrenzende Phänomen ist. Insbesondere bestimmt sie die Linienbreite der Resonanzfrequenzen.

[8] Der Übergang zurück in niedrigere Niveaus (etwa nach Abschalten der Radio-Quelle) ist mit der Emission von Strahlung der entsprechenden Energie verbunden. Die Detektion dieser Strahlung wird bei der Kernspinresonanz-Spektroskopie verwendet um Molekülstrukturen zu analysieren. Dabei wird der Tatsache gebrauch gemacht, dass das auf die Kerne wirkende Magnetfeld von den nachbar-Atomen bzw. umhüllenden Elektronen beeinflusst wird, und diese somit leicht verschiedene Resonanzfrequenzen aufweisen.

[9] Genauer: Die Erwartungsvektoren $\langle \mathbf{S} \rangle$ der Kern-Spins.

[10] Pulsdauern sind in der Größenordnung von $1 - 10\ \mu$s.

[11] T_2 liegt für Festkörper im Bereich von einigen $10\ \mu$s, in Flüssigkeiten einigen Sekunden.

3.7 Was versteht man unter der Larmorfrequenz?

Aufgrund des mit ihnen verbundenen magnetischen Momentes $\vec{\mu}$, wirkt auf die Kern-Spins im homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = B\vec{e}_z$ ein Drehmoment $\vec{\mu} \times \mathbf{B}$, was die Spins zur Präzession um die z-Achse zwingt. Die entsprechende Präzessions-Kreisfrequenz ω_L, wird Larmor-Frequenz genannt, und ergibt sich als

$$\omega_L = g_k \frac{\mu_k}{\hbar} B$$

mit dem Kern-g-Faktor g_k und dem Kern-Magneton μ_k. Bemerke dass die Energie $\omega_L \hbar$ eines Photons der Kreisfrequenz ω_L genau dem Energieunterschied $g_k \mu_k B$ zwischen zwei benachbarten Spin-Zuständen im B-Feld entspricht (vgl. Abschnitt 3.3).

3.8 Was ist und wie zeigt sich die chemische Verschiebung in einem NMR-Spektrum?

Die *chemische Verschiebung* beschreibt die Verschiebung der Resonanzfrequenz ν_p bzw. der Energieniveaus eines Kerns durch seine elektronische Umgebung (z.B. Elektronegativität von Nachbaratomen), die im Prinzip das effektive Magnetfeld am Kern beeinflusst. Sie wird meistens über die zu einer Referenzfrequenz ν_r relativen Verschiebung

$$\delta := \frac{\nu_p - \nu_r}{\nu_0}$$

(Betriebsfrequenz $\nu_0 \approx \nu_p$) ausgedrückt. Diese Beziehung der unterschiedlichen Larmorfrequenzen auf die Resonanz-Frequenz einer Standardsubstanz[12], erleichtert den Vergleich der, mit Geräten unterschiedlicher Feldern gemessenen, Resonanzfrequenzen, da δ unabhängig von den Feldstärken ist. Dabei wird die Standard-Substanz zusammen mit der Probe vermessen: Das NMR-Spektum zeichnet sich dann durch die Koexistenz des Referenz-Frequenz als auch der verschobenen Frequenz aus.

3.9 Nennen Sie die zwei wichtigsten Anwendungen der NMR-Spektroskopie.

- Der zerstörungsfreie Nachweis von in einer Probe enthaltenen Stoffen.
- Die Bestimmung von Molekülstrukturen, von kleinen Molekülen bis hin zu Proteinen.
- Die Untersuchung von inter-Molekularen Wechselwirkungen.

3.10 Warum hat die in der Flüssigkeits-NMR messbare Spin-Spin-Wechselwirkung das Attribut "indirekt"?

Außer der direkten Spin-Spin Kopplung in Festkörpern, bei denen benachbarte Kern-Spins direkt mit einander Koppeln (Dipol-Dipol Kopplung), kann zwischen Kernen auch eine weitere, indirekte, über gepaarten Bindungselektronen vermittelte, Spin-Spin Kopplung stattfinden[13]. Dabei beeinflusst ein Kern die Spin-Dichte der Elektronenverteilung (Dichte der günstigeren Spin-Orientierung ist am Kern höher), was sich wiederum als Veränderung der Spin-Dichte und somit des Magnetfeldes am Nachbarkern bemerkbar macht.

Diese *indirekte* Kopplung zwischen den Kernen, mit der entsprechenden Energie

$$E = -J \cdot \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$$

(J:Kopplungskonstante), ist im Gegensatz zur Dipol-Dipol Kopplung unabhängig von der Magnetfeld-Orientierung, jedoch viel schwächer als diese. Deshalb macht sie sich erst in Flüssigkeiten, wo die ungeordnete Orientierung der Moleküle die Dipol-Dipol Kopplung wegmittelt, bemerkbar.

3.11 In welchem Frequenz- und Energiebereich liegen die Resonanzübergänge im NMR-Experiment?

Übliche Magnetfeldstärken in der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Strukturen sind im Bereich zwischen 7 und 21 T zu finden. Für ^{1}H entspricht das Resonanzfrequenzen im Bereich zwischen 300 und 900 MHz bzw. 1.2×10^{-6} eV und 3.7×10^{-6} eV.

[12] Für die ^{1}H und ^{13}C NMR-Spektroskopie in organischen Lösungsmitteln wird meistens Tetramethylsilan ($(CH_3)_4Si$) als Standard benutzt. Aufgrund der hohen Elektropositivität des Si, erfahren die H- und C-Kerne eine hohe Abschirmung durch die Elektronen im Molekül. Die meisten gemessenen Verschiebungen δ sind somit im positiven Bereich.

[13] Spin-Spin Kopplungen führen allgemein zu Aufspaltungen im Resonanzspektrum.

3.12 Welche Bedingungen müssen chemische Elemente (oder Atomkerne) erfüllen, um in einem NMR-Experiment prinzipiell nachweisbar zu sein?

Der Kern muss einen Spin $\neq 0$ aufweisen. Insbesondere bedeutet dies, dass die Protonenanzahl und/oder Neutronenanzahl im Kern ungerade sein muss. Die meist verwendeten Kerne sind ^{1}H, ^{13}C (^{12}C hat einen Kernspin 0) aber auch ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P u.a. finden Anwendung.

3.13 Was ist das Kernstück eines Kernspinresonanz-Messkopfes zur Anregung und Detektion des NMR-signals?

Die Spule, in der sowohl der Puls erzeugt wird, als auch das FID als Funktion der Zeit gemessen wird (vgl. Methode der Schwingkreisverstimmung).

4 Messung kleiner Signale

4.1 Wie ist das Signal-Rausch-Verhältniss definiert?

Das Signal-Rausch-Verhältnis (**S**ignal-**N**oise-**R**atio), auch Störabstand genannt, ist definiert als das Verhältnis zwischen der mittleren Leistung eines aus einer Quelle stammenden Nutzsignals und der Rauschleistung des aus der selben Quelle stammenden Störsignals.

4.2 Was versteht man unter Nyquist-Rauschen? Welche Größen bestimmen die zugehörige Rauschspannung?

Johnson-Nyquist-Rauschen, oder Wärmerauschen, bezeichnet das, durch die thermische Bewegung der Ladungsträger in einem elektrischen Schaltkreis hervorgerufene, Rauschen. So erzeugt die thermische Bewegung der Leitungselektronen z.B. beim Ohmschen Widerstand an den Klemmen des Zweipols die **Rauschspannung** und den **Rauschstrom** (Widerstandsrauschen). Das Widerstandsrauschen wird durch ein in einem großen Frequenzbereich weißes Leistungsspektrum und einer Gaußschen Amplitudenwahrscheinlichkeitsdichte charakterisiert.

In der elektronischen Verstärkung wird oft als Rauschgröße das mittlere (spektrale) Leerlauf-Spannungsquadrat $\overline{u_R^2}$ am Zweipol gemessen, das im Falle eines Ohmschen Widerstandes proportional zur Temperatur T und dem Widerstand R ist. Mit den Nyquist-Formeln

$$\overline{u_R^2} = 4k_B T R$$

und

$$\overline{i_R^2} = \frac{4k_B T}{R}$$

ergibt sich nach Integration über den gesamten Frequenzbereich ein Zusammenhang zwischen der effektiven Leerlauf-Rauschspannung

$$U_{\mathrm{R,eff}} = \sqrt{\int \overline{u_R^2}\, df}$$

bzw. effektivem Kurzschluss-Rauschstrom

$$I_{\mathrm{R,eff}} = \sqrt{\int \overline{i_R^2}\, df}$$

und R, T.
Analog tritt auch thermisches Rauschen in Kapazitäten auf, charakterisiert durch die (spektrale) mittlere Spannungsquadrat-Dichte

$$\overline{u_C^2} = \frac{k_B T}{C}$$

4.3 Welche Komponenten gehören zu einem Lock-In Verstärker?

- Signal-modulator: Moduliert (langsam veränderliches) Nutzsignal mit Referenzfrequenz ω_r, und verschiebt es so spektral um ω_r, in Bereiche niedrigerer spektraler Rauschleistung.
- Signal-Verstärker-Anordnung: Hochleistungsverstärker zur Verstärkung des modulierten Nutzsignals.
- Phasenschieber, für die Phasenanpassung zwischen Referenz- und Messsignal.
- Demodulator: Multipliziert verstärktes Signal erneut mit dem (phasenangepassten) Referenzsignal und schiebt so Nutzsignal erneut zurück in den niederfrequenten, jedoch Rauschsignal in den hochfrequenten, Bereich.
- Tiefpassfilter: Integriert (mittelt) das vom Demodulator gelieferte Signal und liefert so das Verstärkte, durch ein höheres SNR charakterisierte, Messsignal.

4.4 Nennen Sie Möglichkeiten zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von kleinen Signalen.

- **Bandfilterung:** Ist der Frequenzbereich des Nutzsignals bekannt, so kann eine Filterung von Frequenzen außerhalb dieses Bereiches das SNR erhöhen.
- **Autokorrelation:** Ist man nur an der Frequenz ω des Signals interessiert, kann dies auch mittels Autokorrelation verstärkt werden, da dessen Autokorrelationsfunktion die gleiche Frequenz behält und das Rauschsignal nur um $\tau = 0$ einen von 0 erheblich verschiedenen Autokorrelationswert hat.
- **Lock-In Verstärkung:** Durch die relative spektrale Verschiebung von Signal und Rauschen und anschließende Frequenzfilterung, kann beim Lock-In Verfahren das SNR erheblich erhöht werden.
- **Signalakkumulation:** Durch mehrfache Bearbeitung (bzw. Verstärkung oder Sendung) eines Signals und dessen anschließende Mittelung, erhöht sich das SNR der Signal**amplituden** um den Faktor $\sqrt{N}$ (N: Vielfachheit).

4.5 Was bedeutet ein Signal-Rausch-Verhältnis von 40dB?

Eine Signalquelle mit Nutzsignal der Leistung P_s und Rauschleistung P_r besitzt ein SNR von 40 dB falls gilt $P_\mathrm{s}/P_\mathrm{r} = 10^4$ (vgl. 4.6).

4.6 Wie lautet die Definition für Dezibel?

Die Pseudoeinheit **Bel** wird zur Angabe des dekadischen Logarithmus des Verhältnisses einer Größe[14] P zu einer Referenzgröße P_ref (gleicher Einheiten) verwendet. So hat z.B. eine Leistungsquelle der Leistung P zu 1 W das Verhältnis

$$L_{P/1W} = \log_{10}\left[\frac{P}{1\,\mathrm{W}}\right]\ \mathrm{B} = 10\cdot\log_{10}\left[\frac{P}{1\,\mathrm{W}}\right]\ \mathrm{dB}$$

Bemerke dass im Falle von Feldgrößen (Spannung, Schaldruck usw) im Kontext linearer Systeme oft das Quadrat des Verhältnisses betrachtet wird.
Speziell beträgt das Signal-Rausch-Verhältniss einer Quelle

$$10\cdot\log_{10}\left[\frac{P_\mathrm{signal}}{P_\mathrm{rausch}}\right]\ \mathrm{dB}$$

4.7 Wodurch lässt sich allgemein das thermische Rauschen eines Detektors oder einer Messeinrichtung verbessern?

Durch Verringerung seiner Temperatur.

[14] Meistens Leistungs- bzw. Energiegröße.

4.8 Wie verbessert sich bei der Akkumulation von Spektren das Signal-Rausch-Verhältnis mit der Anzahl N der Spektren?

Im Falle eines stabilen Nutzsignals steigt die Standardabweichung des akkumulierten, statistisch verteilten Rauschsignals mit $\sqrt{N}$, jedoch die Signalstärke mit N. Das sich auf die Signalamplituden beziehende SNR steigt somit mit $\sqrt{N}$, das sich auf die Signalintensitäten beziehende SNR mit N.

5 Infrarotspektroskopie

5.1 Nennen Sie Wellenlängen- und Energiebereiche von Infrarotstrahlen.

Man unterscheidet je nach Art der angeregten Molekülschwingungen, zwischen:

- **Nahem** Infrarot: 780 nm-3 μm bzw 1.6 eV-0.4 eV
- **Mittlerem** Infrarot: 3 μm - 50 μm bzw. 0.4 eV - 2.5×10^{-2} eV
- **Fernem** Infrarot: 50 μm - 1 mm bzw. 2.5×10^{-2} eV - 1.2×10^{-3} eV

5.2 Nennen Sie zwei Detektoren für Infrarotstrahlung und erklären Sie kurz deren Funktionsprinzip.

Thermodetektor

Detektierung erfolgt durch Messung von, durch die Absorption der Strahlung erzeugten, Temperaturschwankungen des Detektormaterials. Meist erfolgt eine temperaturabhängige Widerstands- bzw. Spannungsmessung, das Signal wird im Nachhinein entsprechend Verstärkt. Historisch war sogar der Gebrauch einfacher Thermometer nicht fremd. Besonders wichtig für ein hohes zeitliches Auflösungsvermögen ist hierbei eine geringe Wärmekapazität des Detektormaterials. Ein gebräuchlicher Thermodetektor ist z.B. das auf den Seebeck-Effekt basierende Thermoelement.

Halbleiterdetektor

Detektierung erfolgt durch optische Anregung der Atome eines Halbleiters, wobei die, über Photonen aufgenommene, Energie zur *Befreiung* von Elektronen (Übergang ins Leitungsband) und somit zu einem kleinen, messbaren Stromfluss führt. Ein Nachteil ist die per Konstruktion natürliche obere Grenze detektierbarer Wellenlängen[15].

5.3 Was ist ein schwarzer Strahler?

Ein schwarzer Strahler, auch *schwarzer Körper* genannt, ist ein Körper der jegliche auftreffende elektromagnetische Strahlung absorbiert. Durch die Kirchhoffschen Strahlungsgesetze[16] folgt dass er zugleich ein *perfekter* thermischer Strahler ist: Sein Emissionsspektrum ist nur von der Temperatur abhängig, und kein anderer Körper besitzt bei gleicher Temperatur und Wellenlänge ein höheres Emissionsvermögen. Das Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz beschrieben: Seine spektrale Ausstrahlungsleistungsflächendichte (in den Halbraum) ist für eine Temperatur T und Wellenlänge λ gegeben durch

$$M_s(\lambda, T) = \frac{dP}{dA\, d\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1}$$

5.4 Was sind die elementaren Anregungen bei der Absorption von IR-Strahlung durch Materie?

Absorption von IR-Strahlung in Materie ist hauptsächlich mit der Anregung von Molekülschwingungen identifizierbar. Diese findet statt, falls die Moleküle ein permanentes bzw. induzierbares Dipolmoment aufweisen (IR-aktiv). Dabei sind in der Regel hoch-energetische Absorptionsmaxima bei stärkeren chemischen Bindungen und Atomen kleinerer Masse zu finden. Typische Molekülschwingungen sind:

[15] Photonenenergien müssen mindestens so groß wie Bandlücke sein.
[16] Das spektrale Emissionsvermögen einer Körpers ist proportional zu seinem Absorptionsvermögen.

- **Deformationsschwingungen in der Ebene**, bei denen eine Änderung des Bindungswinkels in der Bindungsebene stattfindet.
- **Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene**, die durch die Deformation des Bindungswinkels senkrecht zur Bindungsebene charakterisiert sind.
- **Streckschwingungen**, bei denen die Schwingung entlang der Bindungsachse zweier Molekülteile stattfindet.

Man nennt diese Art von Anregungen *elementar*, da in erster Näherung eine Unabhängigkeit der Anregungen von benachbarten Molekülen/Teilchen angenommen wird.

5.5 Nennen Sie zwei Grundbestandteile eines IR-Spektrometers und beschreiben Sie kurz deren Funktion.

Strahlungsquelle

Meistens ein (im idealen Fall) schwarzer Körper mit besonders hohem Emissionsvermögen im gewünschten Sektrum, der durch Erhitzung zum Strahlen gebracht wird (z.B. keramischer Strahler).

Monochromator

Optisches Bauteil zur *spektralen Trennung* der eintreffenden (z.B. durch den zu untersuchenden Stoff durchgelassener) Strahlung. Ein typischer Monochromator ist der so genannte Prismenmonochromator, bei dem mit Hilfe der Dispersion im Prisma spektrale Komponenten der eintreffenden Strahlung geschickt umgelenkt und selektiv weitergeleitet werden (wellenlängendispersive Spektroskopie).

Strahlungsdetektor

Bauteil zur quantitativen Messung der vom Monochromator durchgelassenen Strahlungsintensität (z.B. Thermo- oder Halbleiterdetektor, siehe auch Abschnitt 5.2) und somit zur Bestimmung des spektralen Intensitätsverteilung der Strahlung.

5.6 Nennen Sie Vorteile der Fouriertransformations-IR-Spektroskopie.

- **Geschwindigkeits-Vorteil:** FTIR-Spektroskopiemethoden zeichnen sich durch kürzere Messzeiten und somit einem höheren Signal-Rausch-Verhältniss aus.
- **Durchsatz-Vorteil:** Im Gegensatz zur dispersiven Spektroskopie, entfällt hier der bei Monochromatoren nötige, die Auflösung bestimmende, Spalt, so dass ein erheblich größerer Intensitätsanteil an den Detektor gelangt, und somit insbesondere das Signal-Rausch-Verhältniss verbessert werden kann.
- **Multiplex-Vorteil:** Die Messung bei der FTIR-Spektroskopie stellt eine **momentaufnahme** dar, bei der, im Gegensatz zu anderen Methoden, alle spektralen Intensitäten gleichzeitig vermessen werden. Insbesondere erhöht sich dabei bei N Messpunkten das Signal-Rausch-Verhältniss um den Faktor $\sqrt{N}$. Außerdem können somit dynamische (etwa biologische) Prozesse untersucht werden[17].
- **Connes-Vorteil:** Die hohe Präzision bei der Positionsbestimmung des Interferometer-Spiegels mittels eines Referenz-LASERs[18] erlaubt eine erheblich höhere Wellenlängengenauigkeit.

6 Rastersondenmikroskopie

6.1 Nennen Sie zwei für die Anwendungsbreite entscheidende Vorteile der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie.

In der Rasterkraftmikroskopie wird durch Abrastern der Probe-Oberfläche mit einer kraftmessenden Blattfeder (*Cantilever*) ein 3-dimensionales Bild erzeugt. Dagegen wird in der Rastertunnelmikroskopie die Probe durch eine nanoskopische, leitende Spitze (*Nadel*) die Probe ohne Berührung abgetastet. Der aufgrund eines Spannungsabfalls

[17] So genannte fast-scanning-FT Spektrometer erlauben Aufnahmezeiten von Bruchteilen einer Sekunde.
[18] Z.B. HeNe-LASER.

zwischen Nadel und Probe fließender Tunnelstrom ist dabei die entscheidende Messgröße. Beide Verfahren liefern ein 3-dimensionales Bild der Probe-Oberfläche und gehören zu den hochauflösendsten Mikroskopieverfahren. Vorteile der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rastertunnelmikroskopie sind u.a:

- Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie, bei der die Probe-Oberfläche elektrisch Leitend sein muss, können mit der Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) theoretisch beliebige Materialien (insbesondere ohne zusätzliche Beschichtungen) untersucht werden.
- Rasterkraftmikroskope können in gewissen Modi auch in Flüssigkeits-Umgebung arbeiten, was die Untersuchung biologischer Makromoleküle oder gar lebender Organismen ermöglicht.

6.2 Geben Sie typische Werte an für die Größe der Objekte, die in folgenden Mikroskopen gerade noch aufgelöst werden können: Lichtmikroskop, Transmissionselektronenmikroskop, Rastertunnelmikroskop, Rasterkraftmikroskop, Optisches Nahfeldmikroskop.

Lichtmikroskop: Auflösung wird prinzipiell durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts bis zu $0.2 - 0.3\ \mu$m beschränkt.

Transmissionselektronenmikroskop: (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscope) Erreicht Auflösungen bis zu 0.05 nm.

Rastertunnelmikroskop: (**S**canning **T**unneling **M**icroscope) Erlaubt eine transversale Auflösung von 0.1 nm und Tiefenauflösung bis 0.01 nm.

Rasterkraftmikroskop: (**A**tomic **F**orce **M**icroscope) Transversale (laterale) Auflösung wird prinzipiell durch den Krümmungsradius der Nadel (in der Regel einige 10 nm) beschränkt und erreicht 0.1 nm. Tiefenauflösung liegt ebenfalls bei < 0.1 nm.

Optisches Nahfeldmikroskop: (**S**canning **N**earfield **O**ptical **M**icroscope) Auflösung wird hier nicht durch Lichtwellenlänge, sondern durch Apertur des Detektors beschränkt, und erreicht 30 nm.

6.3 Welche physikalischen Größen und Festkörpereigenschaften bestimmen die Höhe des im Rastertunnelmikroskop gemessenen Tunnelstromes?

Der Tunnelstrom ist u.a. von folgenden Randparametern abhängig:

- Aufbau/Größe der Nadelspitze.
- Tunnelspannung.
- Abstand Spitze/Probe, was insbesondere im *Modus konstanter Höhe* durch die Topographie der Probe-Oberfläche bestimmt wird.
- Elektronische Struktur der Probe, das heißt insbesondere energetische Lagen und Elektronen - Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (bzw. Zustandsdichte).

6.4 Welcher physikalische Effekt wird zum Bewegen der Spitze beim Abrastern einer Oberfläche in Rastersondenmikroskopen wie STM und AFM benutzt?

Die Bewegung der Spitze wird durch elektrische Spannungen mit Hilfe von piezoelektrischen Keramiken bewerkstelligt.

6.5 Wie nah müssen sich im Rastertunnelmikroskop Spitze und Probe kommen und in welchem Bereich liegt die angelegte Spannung?

Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt in der Regel ca. 1 nm. Tunnelspannungen liegen bei Metallen bei einigen 100 mV und bei Halbleitern bei einigen V. Die entsprechenden Tunnelströme liegen dann zwischen 0.01 und 1 nA.

6.6 Wie wird bei den meisten Rasterkraftmikroskopen die Auslenkung des Cantilevers gemessen?

Ein Dioden-LASER-Strahl wird auf der Oberfläche des Cantilevers reflektiert und durch eine positionsempfindliche Photodiode detektiert. Je nach Cantilever-Auslenkung trifft der reflektierte Strahl auf eine andere Stelle des Detektors, was durch entsprechend Ausgangsspannungen des Detektors nachvollzogen wird.

Der Detektor besteht im einfachsten Fall aus zwei eng benachbarte Photodioden, deren je nach LASER-Auftreffpunkt unterschiedliche Signale durch einen differenziellen Verstärker zu einem Ausgangssignal transformiert werden. Der Signalunterschied ist dabei ein Maß für die Cantilever-Auslenkung. Derzeit auflösbare Auslenkungen sind kleiner als 0.1 nm.

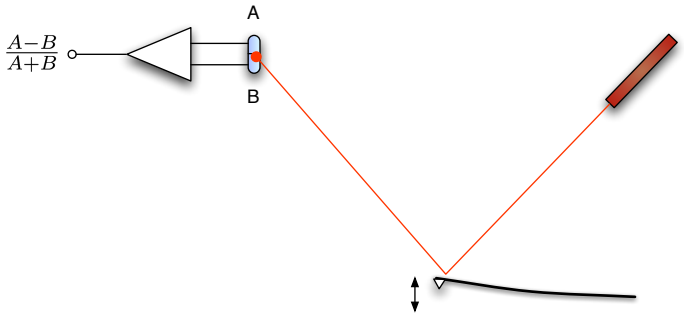

Abbildung 1: Zur Messung der Cantilever-Auslenkung

7 Gammastrahlung und Positronenvernichtung

7.1 Nennen Sie die zwei wichtigsten Gammastrahlungsdetektoren und vergleichen Sie beide hinsichtlich ihrer Energieauflösung und Nachweisempfindlichkeit!

Ionisationskammer: Bestehend aus einem mit einem Gas gefüllten Kondensator, bzw. zwei Elektroden in einer Gaskammer, wird mit diesem Gerät jegliche ionisierende, inclusive Gamma-, Strahlung detektiert. Tritt ionisierende Strahlung in die Gaskammer ein, so ionisiert sie dort Atome: Die so entstandenen Ionen wandern zu den entsprechenden Elektroden, es entsteht ein messbarer Strom. Dabei ist die an den Elektroden angesetzte Spannung gerade so groß dass Ion und Elektron sich nicht mehr rekombinieren, sondern sich lediglich trennen und an die Elektroden gelangen.

Geiger-Müller-Zähler: Im Prinzip auch eine Ionisationskammer, jedoch mit viel höherer anliegender Spannung. Durch die hohe Spannung (etwa 600 V) werden die, durch die Ionisationen freigesetzten, Elektronen auf ihren Weg zur Anode beschleunigt und Ionisieren durch Stöße wiederum andere Atome: Dadurch entsteht ein lawinenartiger, messbarer Stromfluss innerhalb des Zählers.

Geiger-Müller-Zähler sind somit viel empfindlicher als einfache Ionisationskammern. Beide Detektoren können jedoch keine Aussage über die Energie der Ionisierenden γ-Strahlung machen, sie stellen lediglich Photonen-*Zähler* dar. Auch deren Empfindlichkeit ist aufgrund der geringen Dichte von Gasen allgemein geringer als die anderer Detektoren, wie etwa des Szintillationsdetektors, und sinkt bei steigender Strahlungsenergie.

Zu bemerken sei, dass in Reihe zum Zähler ein hochohmiger Widerstand geschaltet wird, der bei Stromfluss den Spannungsabfall am Zähler verringert und somit eine Unterbrechung des wachsenden Stromes bewirkt.

Szintillationszähler: Besteht aus einem Szintillator, in dem durch eintreffende ionisierende Strahlung ein Lichtblitz ausgelöst wird[19]. Dieser wird meist mittels eines Photomultipliers (manchmal auch sehr leistungsfähiger Photodioden) in einen Strompuls umgewandelt und gemessen.

Dadurch dass hochenergetische Photonen im Szintillator oft mehrere nieder-energetische Photonen erzeugen, kann anhand der Intensität des Lichtblitzes auf die Energie des ursprünglichen Photons geschlossen werden.

Halbleiterdetektoren: Nachweis erfolgt über elektrische Signale, die durch die Generierung von freien Ladungsträgern im Halbleiter durch auftreffende Strahlung, entstehen.

[19] Die Energie der eintreffenden Teilchen/Photonen wird im Szintillator in Form von Fluoreszenzlicht abgestrahlt.

Sie haben im Vergleich zu anderen Detektoren ein sehr hohes Energieauflösungsvermögen und können allgemein Photonen geringerer Energie nachweisen. Jedoch ist aufgrund des allgemein geringeren Wirkungsquerschnittes der Halbleiter-Atome die Empfindlichkeit (Effizienz) von Halbleiterdetektoren geringer als bei Szintillationsdetektoren.

7.2 Nennen und charakterisieren Sie zwei Wechselwirkungsmechanismen von niederenergetischer γ-Strahlung ($<$1MeV) mit Materie.

Photoeffekt: Beschreibt die Aufnahme der Photon-Energie durch an Atome oder Festkörper gebundene Elektronen, und deren Anregung auf höhere energetische Niveaus bzw. die Ionisation der Atome (innerer Photoeffekt) oder das Lösen von Elektronen aus einem Metall (äußerer Photoeffekt).

Speziell wird die Photoionisation durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben, der von der Photonenenergie E_p und der Ordnungszahl Z des Materials, für konstante Anzahl frei zur Ionisation verfügbarer Elektronen, gemäß

$$\sigma \propto Z^5 E_\gamma^{-7/2}$$

abhängt. Mit steigender Energie sinkt also die Wechselwirkung der Photonen mit den Atomen, steigt jedoch ruckartig wieder auf, sobald die Ionisationsenergie für tiefer liegende, stärker gebundene Elektronen erreicht wird, was sich in den charakteristischen Absorptionskanten in Absorptionsspektren widerspiegelt.

Der äußere Photoeffekt wird durch die Abhängigkeit des Photo-Elektronenstromes von der Strahlungsintensität und der Abhängigkeit der kinetischen Energie der gelösten Elektronen von der Wellenlänge, charakterisiert (siehe auch 2.8).

Comptoneffekt: Beschreibt die Streuung von Photonen an Elektronen (freien oder leicht gebundenen) unter Abgabe von Energie und Impuls, und die damit verbundene Wellenlängenvergrößerung. Diese Art von Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie ist für Energie zwischen 100 keV und 1 MeV und somit insbesondere für Niederenergetische-γ-Strahlung die prominenteste, macht sich jedoch erst ab der Elektron-Ruheenergie 511 keV richtig bemerkbar. Bei Streuung an einem freien, ruhendem Elektron ist die Wellenlängenvergrößerung gegeben durch

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\vartheta)$$

mit dem Photon-Streuwinkel ϑ.

Bemerke dass ein weiteres Phänomen, die Elektron-Positron Paarbildung durch hochenergetische γ-Quanten, erst ab einer Photon-Energie ≥ 1.022 MeV stattfinden kann.

7.3 Was ist Positronenannihilation?

Positron-Elektron Annihilation beschreibt die *gegenseitige Vernichtung* eines Elektrons mit seinem Antiteilchen, einem Positron, unter Aussendung zweier Photonen[20]. Dabei entspricht die gesamte Photonenenergie genau der Energie (Ruheenergie + kinetische Energie) des Elektron-Positrion Paares. Im Falle dass Impuls und kinetische Energie des Elektron-Positron Paares nahezu 0 waren, bilden die beiden Photonen-Ausbreitungsrichtungen einen Winkel von 180° (Impulserhaltung) und besitzen jeweils die Energie 511 keV. Andernfalls ergeben sich kleine Abweichungen des Abstrahlungswinkels sowie der Photonenenergien (Doppler-Effekt).

Besitzt das Elektron-Positron Paar höhere Energien, so können im seltenen Fall ein Neutrino/Antineutrino Paar an stelle von Photonen erzeugt werden. Allgemein müssen aber folgende Größen erhalten bleiben:

- Energie
- Ladung
- Impuls (dies verbietet die Entstehung eines einzelnen Photons)
- Drehimpuls

[20] Im seltenen Fall sind auch 3 oder mehr Photonen möglich.

7.4 Wie groß ist die kinetische Energie der Positronen bei der Annihilation in Materie?

Nachdem das Positron seine kinetische Energie verloren hat, und nur noch die **thermische Energie** $\frac{3}{2}k_BT$ besitzt, diffundiert es im Festkörper um schließlich durch ein Elektron annihiliert zu werden. Durch den β^+-Zerfall von ^{22}Na entstehen z.B. Positronen im Energiebereich von 540 keV, verlieren diese Energie jedoch beim Eindringen in einen Festkörper innerhalb von einigen ps.[21]

7.5 Wie groß ist die Energie der bei Positronenannihilation entstehenden Strahlung?

Die Energie der Photonen entspricht der Ruheenergie + kinetischen Energie des Elektron/Positron Paares. Im Inertialsystem in dem diese einen gesamt-Impuls 0 haben, besitzen die beiden erzeugten Photonen jeweils eine Energie von 511 keV.

7.6 Wovon hängt die Lebensdauer eines Positrons in Materie ab?

Nachdem ein Positron im Festkörper seine kinetische Energie verloren hat[22], diffundiert es in diesem aufgrund thermischer Bewegung bis es mit einem Elektron annihiliert wird. Mit einer Annihilationswahrscheinlichkeit von

$$P \propto \sigma \cdot v \cdot n_e$$

mit der Elektronendichte n_e, der Positron-Geschwindigkeit v und dem Wirkungsquerschnitt $\sigma \propto v^{-1}$, ergibt sich eine mittlere Lebensdauer umgekehrt proportional zur Elektronendichte n_e. Beeinflusst wird diese somit insbesondere durch Störstellen/Löcher/Gitterdeffekte. So kann z.B. die Aufnahme des Positrons in ein negativ geladenes Loch (Abwesenheit eines positiven Ions) aufgrund der dort vorhandenen geringeren Elektronendichte seine Lebensdauer verlängern.

7.7 Was beschreibt der Mößbauer-Effekt

Der Mößbauer-Effekt, zuerst entdeckt durch R. Mößbauer, beschreibt die **Rückstoßfreie** Emission bzw. Absorption eines γ-Quants durch einen Atomkern im Festkörper. Durch die Übertragung des Rückstoß-Impulses bei der Emission (bzw. Absorption) eines γ-Quants von einem angeregten Kern, an das *gesamte* Kristallgitter (und nicht wie vielleicht erwartet, an das einzelne Atom), wird dem Photon nahezu keine Energie entzogen.

Dies kann durch die Quantisierung der erlaubten Gitterschwingungsenergien (Phononen-Energien) im Gitter erklärt werden: Es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass das emittierende Atom keine Schwingungsenergie, sondern den gesamten Rückstoßimpuls an dieses abgibt.

Eine Konsequenz dieses Effekts ist, dass die von angeregten Kernern rückstoßfrei-emittierten γ-Photonen die gleiche Energie besitzen, wie die ursprüngliche Anregungsenergie des Kerns, und somit durch einen anderen Kern wieder absorbiert werden können (*Resonanz*).

Bemerke dass der Mößbauer-Effekt erst bei γ-Strahlung interessant wird, da die Rückstoßenergie $E_{\text{Rück}} \propto E^2_{\text{photon}}$ ist.

8 Elektronenemission

8.1 Was versteht man unter der Austrittsarbeit eines Festkörpers, welche Werte sind typisch und wie kann sie bestimmt werden?

Siehe Abschnitt 2.7.

[21] Typische Eindringtiefen liegen bei einigen hundert nm.
[22] Die Dauer dieses Prozesses liegt in den Größenordnungen von 1×10^{-12} s.

8.2 Welcher Vorgang wird durch die Richardson-Gleichung beschrieben und welche zwei physikalischen Größen gehen ein?

Die Richardson-Gleichung

$$j = AT^2 e^{-\frac{W_\mathrm{A}}{k_B T}}$$

beschreibt den Edison-Richardson-Effekt (Glühemission), bei dem Elektronen durch thermische Anregung aus einer geheizten Kathode (*Glühkathode*) emittiert werden. Dabei ist j der Betrag der Stromdichte der aus der Kathode emittierten Elektronen an der Kathoden-Oberfläche, T die Kathoden-Temperatur, W_A die Austrittsarbeit des Kathoden-Materials (vgl. Abschnitt 2.7) und A die (materialabhängige) *Richardson-Konstante*. Sie liegt in den Größenordnungen $1 \times 10^6 \ \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m^2 K^2}}$ (Wolfram) und $1 \times 10^2 \ \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m^2 K^2}}$ (Metalloxide).

Die Glühemission findet Anwendung in Elektronenröhren, Leuchtstofflampen, Magnetrons, Klystrons, Bildröhren und allgemein bei der Erzeugung freier Elektronen.

8.3 Nennen Sie drei Typen von Kathoden für die Elektronenmikroskopie. Charakterisieren und vergleichen Sie in Stichworten deren Vor- und Nachteile.

Siehe Abschnitt 1.4.

9 Röntgenspektroskopie

9.1 Beschreiben Sie die Bragg-Gleichung und enthaltene Größen.

Die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\vartheta \quad , \quad n \in \mathbb{N}$$

beschreibt die Beugung elektromagnetischer Strahlung am Festkörper und stellt eine Bedingung für eine konstruktive Interferenz der an einer bestimmten Netzebenenscharr *reflektierten* Strahlung dar. Dabei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung (bei der Festkörperanalyse meist Röntgenstrahlung, d.h 10 pm-10 nm), ϑ der Winkel zwischen Wellenvektor und Netzebene und d der Netzebenen-Abstand.

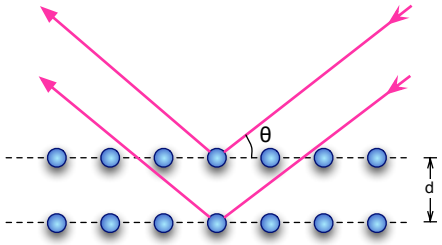

Abbildung 2: Zur Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallebenen.

9.2 Charakterisieren Sie Röntgenstrahlung hinsichtlich Entstehung, Energie, Wellenlänge.

Röntgenstrahlung ist ein Begriff für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich 10 pm - 10 nm bzw. Energiebereich 120 eV - 120 keV. Hinsichtlich ihrer Durchdringlichkeit, unterscheidet man zwischen *weicher* Röntgenstrahlung ($0.12 - 12$ keV) und *harter* Röntgenstrahlung ($12 - 120$ keV).

Heute definiert man Röntgenstrahlung (zur Unterscheidung von γ-Strahlung) hinsichtlich ihres Ursprungs in hochenergetischen **Elektronen**prozessen[23], wie etwa in einer Röntgenröhre als Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum) bzw. durch Atom-Zustands-Übergänge erzeugte Strahlung (charakteristisches Spektrum). Eine andere Entstehungsmöglichkeit sind Teilchenbeschleuniger, bei denen Elektronen durch starke Magnetfelder abgelenkt werden und somit Strahlung emittieren (Synchrotronstrahlung).

[23] Im Gegensatz dazu resultiert γ-Strahlung (per Konvention) aus Kern-Prozessen.

9.3 Was ist $K\alpha$- und was ist $K\beta$-Strahlung?

Durch das auftreffen eines energiereichen Elektrons auf die Elektronenhülle eines Atoms, wird seine Energie (teilweise) an eines der Atom-Elektronen abgegeben: dieses verlässt bei hinreichender Energie das Atom. Das dadurch entstandene *Loch* am Ursprungsniveau n_1 wird daraufhin durch ein Elektron eines höheren Niveaus n_2 ersetzt, der entsprechende Energieunterschied wird als Strahlung abgegeben. Die entsprechende Wellenlänge ist für die Energiezustände und das Atom charakteristisch, die so entstehende Strahlung wird deswegen auch charakteristische Strahlung genannt.

Solch eine Spektrallinie benennt man nun nach den beiden beteiligten Energieniveaus: $K\alpha$ steht somit für einen Übergang von der L Schale in die K-Schale, $K\beta$ für einen Übergang von der M-Schale in die K Schale usw. Dabei entspricht der $K\alpha$-Spektrallinie typischerweise die höchste Intensität insofern die aufprallenden Elektronen hinreichend Energie aufweisen.

9.4 Warum ist die $K\alpha$-Röntgenstrahlung aufgespalten?

Aufgrund der Feinstrukturaufspaltung (Spin-Bahn-Wechselwirkung) besteht die L-Schale aus 2 Unterniveaus verschiedener Energie. Deshalb besteht $K\alpha$-Strahlung (Übergang von L-Schale zur K-Schale) auch allgemein aus zwei spektralen Komponenten.
Bemerke dass aufgrund der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ bei $K\alpha$-Strahlung nur ein Übergang $P \to S$ stattfindet.

9.5 Wie entsteht im Synchrotron Röntgenstrahlung?

Um die hochenergetischen Elektronen im Synchrotron auf ihrer (Kreis)bahn zu halten, müssen diese durch entsprechende Magnete abgelenkt, das heißt beschleunigt werden. Genau diese Beschleunigung (die in der Praxis an endlich vielen Stellen geschieht) führt zur Emission elektromagnetischer Strahlung, die je nach Energie auch im Röntgenbereich liegen kann. Synchrotron Röntgenstrahlung zeichnet sich durch ein sehr schmalbandiges (monochromatisches) und hochenergetisches Spektrum aus.

9.6 Wie unterscheiden sich Röntgen- und Gamma-Strahlung?

Abgesehen von den Energiebereichen (Röntgenstrahlung $0.12 - 120$ keV, γ-Strahlung $\gtrsim 10$ keV) unterscheiden sich die beiden Strahlungsarten konventionell hinsichtlich ihrer Entstehungsart: Röntgenstrahlung wird bei Vorgängen in den Schalen der Atomhülle bzw. allgemeiner durch elektronische Prozesse emittiert (wie etwa Bremsstrahlung in der Röntgenröhre), γ-Strahlung resultiert dagegen aus Kernprozessen (z.B. Kernspaltung).

9.7 Welcher Effekt dominiert bei der Abschwächung von Röntgenstrahlung in Materie?

Röntgenstrahlung wird in Materie hauptsächlich durch Photoabsorption geschwächt. Dabei wird das Photon (ab einer Mindestenergie) von einem gebundenen Elektron absorbiert, dieses verlässt daraufhin das Atom[24]. Die Absorptionswahrscheinlichkeit sinkt dabei zunächst bei zunehmender Energie ($\sim \nu^{-3}$), steigt dann jedoch abrupt wieder an, sobald die Photonenenergie die Ionisationsenergie eines tieferen Energieniveaus erreicht: man beobachtet so genannte *Absorptionskanten* im Absorptionsspektrum.

[24] Das dabei entstehende Loch wird durch ein *höher* liegendes Elektron gefüllt, es entsteht Fluoreszenzstrahlung.

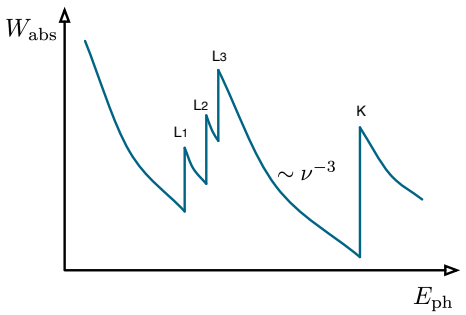

Abbildung 3: Zum Absorptionsspektrum von Röntgenstrahlung.

Bemerkung: Einen weiteren Abschwächungsprozess in Materie stellt die Streuung an freien oder schwach gebundenen Elektronen dar: so genannte *Compton Streuung* (inelastische Streuung). Doch im Gegensatz zur Photoabsorption macht sich die Compton-Streuung erst bei hohen Photonenenergien und eher bei leichten Atomen bemerkbar.

9.8 Nennen Sie die möglichen Prozesse zur Rekombination eines Loches in der K-Schale eines Atoms (Abregungsprozess).

- **Relaxation** eines energetisch höheren Elektrons → Übergang vom höheren Niveau (z.B. L-Schale) in die K-Schale durch Emission von Röntgenstrahlung. Das so entstandene Loch unterliegt gegebenfalls wiederum einem Rekombinationsprozess, kann also zu weiteren Emissionen führen.
- **Auger-Effekt:** Durch die Relaxation eines energetisch höheren Elektrons (z.B. aus der L-Schale) in die K-Schale, wird Energie freigesetzt, die jedoch nicht vom Atom emittiert wird, sondern an ein anderes Elektron des Atoms gegeben wird, das nun das Atom verlässt. Die so entstehenden Löcher können natürlich wiederum einen neuen Auger-Effekt induzieren usw.

  Der Auger-Effekt tritt vor allem bei leichteren Atomen ($Z < 30$) auf.

9.9 Wodurch entstehen die Kanten im Absorptionsspektrum von Röntgenstrahlung?

Siehe Abschnitt 9.7.

9.10 Wie unterscheiden sich die beiden wichtigsten Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse hinsichtlich ihrer Energieauflösung?

Wobei bei der EDXRF[25] durch geeignete (energiedispersive) Detektoren explizit die Energie der emittierten Photonen gemessen wird, erfolgt bei der WDXRF[26] vor der Detektierung eine spektrale Aufspaltung der emittierten Strahlung mittels eines Monochromators.

Je nach Design und Optik kann bei der WDXRF eine Auflösung bis runter zu $5 - 20$ eV erreicht werden. Dagegen erreicht die Auflösung eines EDXRF-Systems nur Werte von 120 eV bis 600 eV. Per Konstruktion weisen jedoch EDXRF-Verfahren eine höhere Effizienz (Ausbeute) auf.

10 Photoeffekt / THz-Strahlung

10.1 Wie lautet die Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie?

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf den äußeren Photoeffekt und erlaubt es, über die Energieverteilung der Photoelektronen Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronischen Beschaffenheit des

[25] **E**nergy **D**ispersive **X**-**R**ay **F**luorescence spectroscopy
[26] **W**avelength **D**ispersive **X**-**R**ay fluorescence spectroscopy

untersuchten Materials zu schließen. Die kinetische Energie E_k eines, durch die Absorption eines Photons der Energie E_p erzeugten, Photoelektrons beträgt

$$E_\mathrm{k} = E_\mathrm{p} - \Phi$$

mit der Austrittsarbeit Φ des Elektrons.

10.2 Nennen Sie drei Typen von Anregungsquellen für die Photoelektronen-Spektroskopie.

In der Photoelektronen-Spektroskopie verwendete Strahlung liegt im harten UV- bis hin zum Röntgenbereich. Je nachdem unterscheidet man zwischen UPS (**U**ltra-Violett-**P**hotoelectron-**S**pectroscopy) und XPS (**X**-Ray **P**hototoelectron-**S**pektroskopy). Die gängigsten Strahlungsquellen sind dabei:

- (Monochromatische) Al K_α oder Mg K_α Quellen, wobei die Strahlung aus nicht-monochromatischer Strahlung durch Beugung an einem Kristall erzeugt wird.
- Nicht-monochromatische Röntgenstrahlung, erzeugt etwa durch Bremsstrahlung in der Röntgenröhre. Die Energien der mit der Röntgenröhre erzeugten Photoelektronen liegt im Bereich zwischen 0 und 1500 eV.
- Synchrotron-Strahlung (UV oder Röntgenbereich), erzeugt durch die abrupte Ablenkung (Beschleunigung) von energiereichen Elektronen. Diese Quelle zeichnet sich durch hohe Monochromasie und einfache Durchstimmbarkeit aus.
- Gasentladungslampen zur Erzeugung von UV-Strahlung. Zeichnen sich durch eine hohe Monochromasie aus.

10.3 Was ist die Ursache der chemischen Verschiebungen von Elektronenenergieniveaus in Festkörpern und damit von Signalen im Photoelektronenspektrum?

Die Bindungsenergie von Rumpfelektronen hängen im Festkörper u.a. auch von der chemischen Umgebung (wie z.B. Bindungsverhältnisse) des untersuchten Systems ab. So können Bindungsenergie-Unterschiede von bis zu einigen eV auftreten, diese machen sich dann im Spektrum bemerkbar: man spricht von der so genannten *chemischen Verschiebung*.

Bei XPS-Spektren desselben Elementes kann so z.B. festgestellt werden, in welcher chemischen Form es vorliegt, oder Information über den Oxidationszustand von Metallatomen erhalten werden.

10.4 Nennen Sie Frequenz-, Wellenlängen- und Energiebereich von THz-Strahlung sowie die angrenzenden Strahlungsarten im elektromagnetischen Spektrum.

Terahertzstrahlung (oder *Submillimeterwellen*) liegt im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem Mikrowellen- und Infrarotbereich und erfasst Wellenlängen von 0.1 mm bis 1 mm bzw. Frequenzen von 0.3 THz bis 3 THz. Ihr Energiebereich erstreckt sich über 1.2 meV bis zu 12 meV.

10.5 Wie verhalten sich Metalle, Dielektrika bzw. Wasser gegenüber Terahertz-Strahlung?

THz-Strahlung wird grundsätzlich in Wasser, aber auch in verschiedenen Metallen, absorbiert. Deren Absorption führt dabei hauptsächlich zur Erwärmung, da die Strahlung u.a. keinen ionisierenden Charakter hat. Dagegen sind Dielektrika, wie Keramiken, Kunststoffe oder Papier, für THz-Strahlung durchlässig.

10.6 Nennen Sie zwei Detektoren für THz-Strahlung.

- **Golay-Zelle:** Basiert auf die Erwärmung und damit verbundene Ausdehnung eines im Detektor zwischen zwei Folien gespeicherten Gases. Die eine Folie dient dabei zur Absorption der Strahlung, die andere zur Druckmessung.
- **GaAs-Schottky-Diode** als ungekühltes Radiometer.
- **Supraleitendes Bolometer** als hoch-empfindlicher, gekühlter Sensor.