

B9: Auger- und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

1. Einleitung: Der Auger-Effekt

Nach der Rumpfionisation eines Atoms durch Röntgen- oder Elektronenstrahlen findet ein Zerfall dieses angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand statt. Dabei treten zunächst zwei Zerfallsmechanismen auf: Ein Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale kann das entstandene Rumpfloch auffüllen und dabei ein Photon mit charakteristischer Energie emittieren (Abb. 1a). Vor allem bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl tritt jedoch in Konkurrenz dazu ein strahlungsloser Zerfallsprozeß auf, der sogenannte Augerzerfall. Beim Augerzerfall wird die überschüssige Energie nicht als Photon abgegeben, sondern an ein weiteres Elektron transferiert, das daraufhin emittiert wird (Abb. 1b). Die Messung der Energieverteilung dieser emittierten Augerelektronen liefert ein Spektrum, das charakteristisch für die emittierenden Atome ist und zur Identifizierung von Elementen benutzt werden kann. Mit Hilfe dieser "finger prints" ist man in der Lage, chemische Zusammensetzungen von Proben zu untersuchen. Effekte unterschiedlicher Umgebungen der Atome in Verbindungen kann man dabei in einigen Fällen zusätzlich durch auftretende Verschiebungen der Augerlinien untersuchen. Da die Austrittstiefe von Elektronen aus Festkörpern nur einige Angström beträgt, ist die Auger-Spektroskopie sehr stark oberflächenempfindlich und hat sich zu einer Standardmethode zur Charakterisierung von Oberflächen entwickelt. Weitere Anwendungen der Auger-Spektroskopie, insbesondere weiterentwickelt als mikroskopische Technik, findet man auch in technologisch relevanten Bereichen, wie z.B. in der Metallurgie.

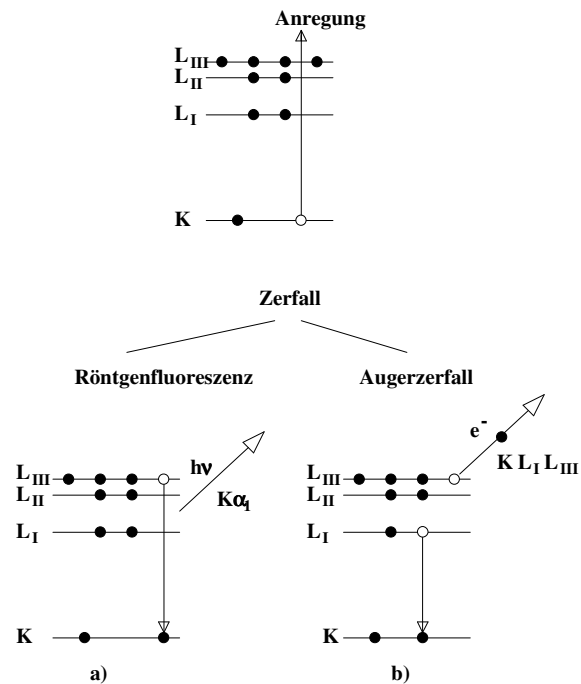


Abbildung 1.

Neben den praktischen Anwendungen ist die Auger-Spektroskopie aber auch von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der elektronischen Struktur von Atomen, der Wechselwirkung der Elektronen, von Relaxationsprozessen intraatomarer Natur und in Festkörpern.

2. Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

Bei der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy = EELS) strahlt man Elektronen einer festen Primärenergie E_p auf die Probe und analysiert die Energieverteilung der gestreuten Elektronen. Neben den Elektronen, die ohne Energieverlust reflektiert werden (elastischer Peak), beobachtet man auch Strukturen bei kleineren Energien, die Rückschlüsse auf charakteristische Anregungsprozesse in der Probe erlauben. Man kann mit dieser Methode unter anderem elementare, quantisierte Anregungen wie Plasmonen und - bei verbesserter Auflösung (High Resolution EELS = HREELS) - auch Phononen untersuchen.

3. Instrumentierung

Der Versuch Auger-Spektroskopie wird in einem Ultrahochvakuum-(UHV)-Rezipienten durchgeführt. Dazu ist zunächst festzuhalten, daß UHV-Technik sehr empfindlich und sehr teuer ist. Selbst das Beheben kleinerer Pannen in der Meßkammer ist nur durch das Brechen des Vakuums zu bewerkstelligen und mit einem Zeitaufwand von etwa zwei Tagen verbunden. Sorgfältiges und überlegtes Arbeiten ist unbedingt erforderlich!

Das Vakuum mit einem Druck im Bereich von etwa 10^{-10} mbar wird mit Hilfe einer so genannten Ionen-Getterpumpe erzeugt und aufrecht erhalten. Die Druckmessung erfolgt bei diesem Versuch mit Hilfe einer Ionisationsdruckmessröhre. Als Kaltkathodenmessröhre kann sie auf einen Glühdraht verzichten und ist damit weniger empfindlich. Grundlagen der UHV-Technik findet man in Referenz 2.

Die Messung der kinetischen Energie der Augerelektronen erfolgt mit Hilfe eines Cylindrical Mirror Analyzers (CMA), einer elektrostatischen Bandpassanordnung, die aus zwei coaxialen Zylindern besteht. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird ein Lock-In-Verfahren eingesetzt. Man mißt daher nicht direkt die kinetische Energieverteilung $N(E)$ der Elektronen, sondern die erste Ableitung. Gesteuert werden der Analysator und der Lock-In-Verstärker durch einen ATARI-Computer, der über ein BUS-System mit IEEE-Ausgang an das Experiment angeschlossen ist. Eine Beschreibung des Steuerprogramms befindet sich am Meßplatz. Im übrigen wird das Programm über ein Menü bedient und ist im wesentlichen selbsterklärend.

Der CMA besitzt eine interne Elektronenkanone zur Erzeugung der primären Rumpfionisation, die über eine separate Spannungsversorgung betrieben wird. Diese liefert sowohl den Strom für die Glühkathode - die freien Elektronen werden durch Glühemission erzeugt - als auch die Spannungen zur Beschleunigung (Achtung: bis 5 kV !), Fokussierung und Ablenkung der Elektronen. Die Auger-Elektronen werden mit Hilfe eines sogenannten Channeltrons nachgewiesen, einer "kontinuierlichen" Version des Dynoden-Sekundärelektronen-Vervielfachers. Dieses Channeltron wird ebenfalls mit einer Hochspannung betrieben und kann bei einem plötzlichen Druckanstieg während des Betriebs zerstört werden. Vor Operationen, die einen Druckanstieg zur Folge haben können, wie z.B. Reinigen der Probe mit einer Feile oder Gaseinlaß durch ein Dosierventil, muß die Hochspannung unbedingt weggeschaltet werden. Dasselbe gilt für den Emissionsstrom und die Beschleunigungsspannung der Elektronenkanone.

4. Fragestellungen und Aufgaben:

● Wichtig zur Durchführung des Versuchs und zum Verständnis der Augerspektren sind folgende Fragestellungen, über die man sich zur Vorbereitung anhand der einführenden Literatur [1-4], informieren muss:

- 1) Wie arbeitet ein CMA?
- 2) Wie funktioniert ein Lock-In-Verstärker? Welche Rolle spielen die Modulationsamplitude und der Phasenabgleich?
- 3) Welche Nomenklatur besitzen die Auger-Übergänge? Aufgrund der Kopplung zwischen Drehimpulsen und Spins treten Multiplettstrukturen in den Augerspektren auf. Wie sieht der Energieterm im Hamiltonoperator aus, der die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt? Wie kommen die unterschiedlichen Kopplungstypen LS- und jj-Kopplung zustande, d.h. welcher weitere Energieterm ist zu berücksichtigen?
Welche Multiplett-Terme erwartet man bei KLL-Übergängen? Welche unterschiedlichen Ergebnisse liefern LS- und jj-Kopplung? Was gilt für Aluminium?

- 4) Welche Auger-Übergänge sind experimentell von Bedeutung? Die in Standardaufbauten meßbaren Elektronenenergien liegen im Bereich bis etwa 3 keV.
- 6) Welche Energiebilanz gilt für den Augerprozeß und wie kann man die Energie der Augerelektronen (näherungsweise) berechnen [5]?
- 7) Wie sieht die sogenannte "universelle Kurve" für die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Metallen aus [1,4]? Welche Konsequenz ergibt sich für die Oberflächenempfindlichkeit der Augerspektroskopie bzw. von Elektronenspektroskopie allgemein?
- 8) Was sind Plasmonen und welche Energien besitzen sie? Was passiert an der Oberfläche [4,5]?
- 9) Wie schnell ist die Oberfläche einer Probe mit einer Monolage des Restgases belegt, d.h. was ist 1 L(angmuir) [1,4]?

● Aufgaben:

- 1) Messung und qualitative Analyse des Augerspektrums einer polykristallinen Aluminiumoberfläche. Identifizierung der charakteristischen Emissionen, die durch Kontaminationen der Oberfläche hervorgerufen werden (Sauerstoff, Kohlenstoff) durch Vergleich mit Standardspektren [3]. Reinigen der Probe durch (wiederholtes) Feilen und Untersuchung der Sauberkeit.
- 2) Messung des KLL-Spektrums von Aluminium, Zuordnung der beobachteten Strukturen zu den erwarteten Multiplett-Termen (Plasmonenverluste beachten!). Quantitativer Vergleich mit berechneten Energielagen der Multiplett-Komponenten [5]. Bei welcher Energie erwartet man das KLL-Spektrum von Al?
- 3) Untersuchung von Plasmonen-Verluststrukturen bei Aluminium [6,7]. Es sollen Plasmonenverluste bei zwei verschiedenen Primärenergien der Elektronen gemessen werden, $E_p = 1000$ eV und $E_p = 200$ eV. Dazu ist der experimentelle Aufbau für jede Energie auf bestmögliche Auflösung zu optimieren (Analysatorposition, Position des Elektronenstrahls, Modulationsamplitude des Lock-In-Verstärkers, Heizstrom der Glühkathode). Dies geschieht an einer Cu-Oberfläche, die keine ausgeprägten Verluststrukturen zeigt.
Bei $E_p = 1000$ eV ist die Messung im Vergleich zu $E_p = 200$ eV relativ volumenempfindlich (warum?), bei dieser Energie sollten daher vor allem Volumenplasmonen beobachtet werden. Welche Rolle spielt hier eine leichte Kontamination der Oberfläche? Bei dieser hohen Anregungsenergie kann man eine Serie von Plasmonenverlusten beobachten.
Bei $E_p = 200$ eV ist man sehr viel stärker oberflächenempfindlich, man kann bei dieser Energie den Verlust durch Oberflächenplasmonen auflösen, wenn man die Breite des elastischen Peaks im Experiment auf < 2.2 eV optimiert hat. Durch wiederholtes Reinigen der leicht kontaminierten Oberfläche kann man das Oberflächenplasmon anhand einer sukzessiven Intensitätszunahme identifizieren.
Aus den Verlustspektren kann die Plasmonenenergie für Volumen und Oberfläche bestimmt werden. Man vergleiche mit theoretischen Werten, die nach der Formel für ein freies Elektronengas berechnet werden sollen.

4) Untersuchung der Sauerstoffadsorption bei Cu. Dazu soll die gereinigte Oberfläche mit 0,1 L Sauerstoff belegt und anschließend das Augerspektrum gemessen werden. Auf diese Weise erhält man eine Abschätzung für die Oberflächenempfindlichkeit der Meßmethode.

5. Literatur:

- [1] G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons And Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [2] D. Briggs and M.P. Seah: *Practical Surface Analysis*, Salle + Sauerländer 1990, Volume 1 (Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy).
- [3] Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, Roland E. Weber, and Noel C. Macdonald: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, published by Physical Electronics Industries Inc.
- [4] Andrew Zangwill: *Physics At Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge 1988.
- [5] G. Dufour, J.-M. Mariot, P.-E. Nilsson-Jatko, and R. Karnatak, *Physica Scripta* 13, 370 (1976).
- [6] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München Wien 1980.
- [7] D. Massignon, F. Pellerin, J.M. Fontaine, C. LeGressus, and T. Ichinokawa, *Journal of Applied Physics* 51(1), 808 (1980).