

# Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

## 1 Einführung

Die Erforschung von Segregations- und Korrosionserscheinungen an Festkörperoberflächen, insbesondere von Metallen, sowie der Prozesse der Aktivierung und Passivierung von Festkörperoberflächen erfordert eine spezielle Analytik, welche die Untersuchung, der in diesem Zusammenhang relevanten Bereiche der Festkörper und Festkörperoberflächen mit hoher Tiefenauflösung ermöglicht. Dabei ist notwendig, geringe Mengen, z.B. in dünnen Filmen, in kleinen Partikeln oder Bereichen mit hoher Sensitivität ortsspezifisch nachzuweisen und bezüglich der folgenden Eigenschaften zu charakterisieren:

- elementare Zusammensetzung
- chemischer Bindungszustand
- chemische Struktur

Seit Ende der sechziger Jahre ist auch in der technischen Anwendung das Interesse an der Mikrobereichsanalytik erheblich gestiegen. Neben der Metallurgie und der Dünnschichttechnologie - z.B. im Zusammenhang mit der Beschichtung von Gläsern oder optischen Instrumenten – weist auch die Mikroelektronik einen großen Bedarf an entsprechender Mikrobereichsanalytik auf. Die Entwicklung hochintegrierter elektronischer Bausteine mit Strukturen im Submikrometerbereich ist ohne eine entsprechende Analytik ebenso wenig denkbar wie deren Massenproduktion.

Die relevanten Mikrobereiche befinden sich häufig an Festkörperoberflächen. Damit die Oberfläche von äußeren Faktoren (z.B. Restgaseinwirkungen) unbeeinflusst untersucht werden kann, werden in der Regel Ultra-Hochvakuum-(UHV)-Bedingungen vorausgesetzt. Daneben sollte ein ideales oberflächenanalytisches Verfahren die Oberfläche in ihren Eigenschaften durch die Untersuchung selbst nicht verändern.

Es existieren zahlreiche Messmethoden, die Auskunft über die Eigenschaften von Festkörperoberflächen geben können. Eine perfekte Messmethode, die alle Eigenschaften erfasst, gibt es allerdings nicht, so dass in der Regel eine Kombination mehrere Verfahren notwendig ist.

Zu den populärsten und verbreitetsten oberflächensensitiven elektronenspektroskopischen Messmethoden gehört die Augerelektronen-Spektroskopie (AES). Ihre Anwendbarkeit auf oberflächenanalytische Fragestellungen wurde Ende der sechziger Jahre zum ersten Mal wahrgenommen. Zu ihrer Popularität hat, neben der großen Oberflächensensitivität von ca. 5 bis 10 Monolagen, die einfache Interpretation der Messdaten sowohl im Hinblick auf die qualitative als auch die quantitative Analyse beigetragen.

Eine besondere Stärke der AES ist darüber hinaus ihre hohe laterale Auflösung ( $\approx 100$  nm). Diese bewirkt, dass die AES als chemisches Mikroskop (*Scanning Auger Microscope* (SAM)) mit entsprechender Ortsauflösung betrieben werden kann.

## 2 Messprinzip der Augerelektronen-Spektroskopie

Ist ein Atom der Festkörperoberfläche auf einer inneren Schale (hier: K-Schale) ionisiert worden<sup>1</sup>, so kann das Atom auf unterschiedliche Weise relaxieren (Abb. 1):

- durch Emission eines äußeren Elektrons (Auger-Effekt) oder
- durch Emission charakteristischer Röntgenstrahlung.

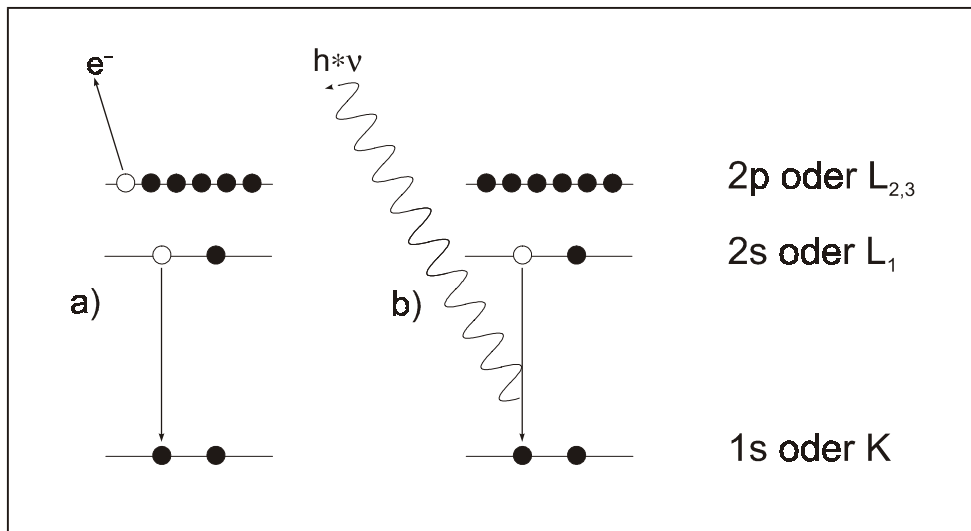


Abbildung 1: Relaxationsprozesse nach Ionisation einer inneren Schale

Obwohl es für die oben genannte Emission von Augerelektronen bzw. charakteristischer Röntgenstrahlung unerheblich ist, auf welche Weise die Ionisation der inneren Schale erfolgt, finden in der Praxis im Allgemeinen nur niederenergetische Elektronen und monoenergetische weiche Röntgenstrahlen zur Anregung breite Anwendung. Die Anregung mit niederenergetischen Elektronen (einige keV) wird in der AES gegenüber anderen Anregungsmöglichkeiten bevorzugt, weil mit ihr bei relativ hoher Strahldichte ein kleiner<sup>2</sup>, wohl definierter und fokussierbarer Beschussfleck erreichbar ist. Nur so sind die Voraussetzungen für eine hohe laterale Auflösung bei der chemischen Analyse von Oberflächen erfüllbar.

Hinsichtlich der Verwendung von Elektronen zur Anregung müssen aber auch mögliche Effekte auf die Oberflächenzusammensetzung und -strukturen, hervorgerufen z.B. durch lokale Erwärmung, Elektronenstoßdesorption und -dissoziation u.a., beachtet werden.

Die Verwendung monoenergetischer weicher Röntgenstrahlen zur Anregung beeinflusst die Probenoberfläche diesbezüglich in weit geringerem Ausmaß. Weitere Vorteile bei der Verwendung von Röntgenstrahlung liegen in der effektiveren Ionisation innerer Schalen sowie in einer geringeren Produktion von Sekundärelektronen, die zum Untergrund im Elektronenspektrum beitragen. Außerdem erzeugen sie auch Photoelektronenlinien, die zusätzliche Informationen liefern. Die laterale Auflösung modernster Systeme bei Anwendung von Röntgenstrahlen ist allerdings auf ca. 15 µm beschränkt und damit um mindestens zwei Größenordnungen schlechter als die mit Elektronenstrahlen erreichbare.

<sup>1</sup> Die Ionisation erfolgt in der Regel durch Beschuss mit Elektronen mit einer Energie von einigen keV.

<sup>2</sup> Bei Verwendung von Elektronenquellen mit LaB<sub>6</sub>-Kathode und elektrostatischem Linsensystem sind Strahldurchmesser  $d \approx 100$  nm, mit magnetischem Linsensystem sind Strahldurchmesser  $d \approx 20$  nm möglich.

Die kinetische Energie der Augerelektronen, die mit einem geeigneten Energieanalysator gemessen wird, ist in erster Näherung durch folgende Gleichung gegeben:

$$E_{\text{kin}}^{\text{ABC}}(Z) = E_{\text{B}}^{\text{A}}(Z) - E_{\text{B}}^{\text{B}}(Z) - E_{\text{B}}^{\text{C}}(Z)^* \quad (1)$$

Dabei ist  $E_{\text{kin}}^{\text{ABC}}(Z)$  die gemessene kinetische Energie der Augerelektronen für einen Übergang ABC des Elements mit der Ordnungszahl  $Z$  und  $E_{\text{B}}^{\text{X}}(Z)$  die Bindungsenergie der Elektronen auf der Schale X. In diesem Zusammenhang ist die A-Schale das zuerst ionisierte Niveau, die B-Schale das Niveau, von dem ein Elektron auf die A-Schale „herabfällt“, und die C-Schale, das Niveau, von dem das Augerelektron emittiert wird. An dieser Stelle muss berücksichtigt werden, dass während der Emission eines Augerelektrons von der C-Schale bereits ein Elektron auf der B-Schale fehlt und damit die Kernladung im Vergleich zu einem neutralen Atom weniger abgeschirmt ist. Folglich ist  $E_{\text{B}}^{\text{C}}(Z)^* > E_{\text{B}}^{\text{C}}(Z)$ . Der Einfluss der fehlenden negativen Ladung ist ungefähr so groß wie der einer zusätzlichen positiven Kernladung, aus diesem Grund kann  $E_{\text{B}}^{\text{C}}(Z)^*$  durch  $E_{\text{B}}^{\text{C}}(Z+1)$  angenähert werden. Als Messgröße für Auger-Übergänge wird üblicherweise die kinetische Energie gewählt, die unabhängig von der Anregung ist.

Ebenso wie bei den Photoelektronen in der XPS ist die kinetische Energie der emittierten Augerelektronen von der chemischen Umgebung des betrachteten Elements im Festkörper abhängig. Allerdings werden durch solche Matrixeffekte alle am Prozess beteiligten Niveaus beeinflusst, wodurch die Aufklärung der Bindungsverhältnisse aus der Verfolgung von chemischen Verschiebungen – wenn sie denn überhaupt messbar sind – sehr komplex wird. Referenzdatenmaterial über chemische Verschiebungen und/oder Linienformänderungen infolge von Bindungsbildung liegen im Vergleich zur XPS in einem weit geringeren Umfang vor. Der Anwendungsschwerpunkt der AES ist daher mehr die reine Elementanalyse in Verbindung mit einer hohen Ortsauflösung. Im Vergleich zu anderen oberflächenanalytischen Messverfahren zeigt sie, wie oben dargelegt, Schwächen hinsichtlich einer möglichen Charakterisierung chemischer Bindungsverhältnisse.

### 3 Das Elektronenspektrum

Neben den bereits besprochenen Photo- und Augerelektronen können Elektronen aufgrund weiterer Prozesse von einer „angeregten“ Festkörperoberfläche ausgesendet werden<sup>3</sup>. Wird der in der Augerelektronen-Spektroskopie zumeist verwendete Elektronenstrahl zur Anregung benutzt, werden einfallende Elektronen zum Teil elastisch an der Probenoberfläche gestreut. Da hier keine Energie von den Elektronen auf den Festkörper übertragen wird, können die elastisch gestreuten Elektronen mit ihrer ursprünglichen Energie  $E_{\text{P}}$  detektiert werden. Des Weiteren können alle Elektronen auf ihrem Weg durch den Festkörper mit diesem wechselwirken und damit vor dem Austritt aus dem Festkörper Energie abgeben. Diese Wechselwirkung bzw. die letztlich damit verbundene inelastische Streuung sind auf folgende Prozesse zurückzuführen:

<sup>3</sup> Die Detektion solcher Elektronen ist die Basis für spezielle elektronenspektroskopische Messverfahren, z.B.:

- Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS): Aufzeichnung der von einer Probe emittierten Elektronenintensität als Funktion des Energieverlusts gegenüber der Primärstrahlenergie.
- Low Energy Electron Diffraction (LEED): Aufzeichnung der Intensität der elastisch von einer Probe reflektierten Elektronen in Abhängigkeit von Reflektionswinkel.

- Erzeugung von Röntgenbremsstrahlung  
Durch die Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome können Elektronen auf eine beliebige Energie zwischen Null und  $E_P$  abgebremst werden. Die Energie der infolgedessen emittierten Photonen beträgt  $h \cdot \nu = E_P - E_{iS}$ , wobei  $E_P$  die Primärstrahlenergie und  $E_{iS}$  die Energie der inelastisch gestreuten Elektronen ist. Das Spektrum der inelastisch gestreuten Elektronen ist damit kontinuierlich.
- Erzeugung von Phononen  
Gitterschwingungen können mit diskreten Energiebeträgen  $\Delta E_{Ph}$  in der Größenordnung von 10 meV angeregt werden. Durch multiple inelastische Streuung kann die Energie der emittierten Elektronen zwischen Null und  $E_P$  betragen. Da  $\Delta E_{Ph} \ll E_P$ , ist das Spektrum der emittierten Elektronen quasikontinuierlich.
- Erzeugung von Plasmonen  
Kollektive Schwingungen der Elektronen im Leitungsband erfordern für ihre Anregung diskrete Energien  $\Delta E_{Pl}$  zwischen wenigen eV und einigen 10 eV. Die Energie der emittierten Elektronen  $E_{iS}$  ist um diesen Betrag  $\Delta E_{Pl}$  bezüglich ihrer ursprünglichen Energie  $E_P$  vermindert. Es werden im Spektrum demnach auf der niederenergetischen Seite eines Peaks im Abstand  $\Delta E_{Pl}$  sogenannte Plasmonenpeaks detektiert.

Außerdem werden im niederenergetischen Bereich des Spektrums mit einem Maximum bei einer Energie zwischen 1 und 5 eV *wahre* Sekundärelektronen, das heißt Elektronen aus dem Leitungsband nahe der Fermigrenze, von der Probe emittiert.

Die Sekundärelektronenausbeute  $\delta_{SE}$  mit

$$\delta_{SE} = \frac{\text{Anzahl der Sekundärelektronen}}{\text{Anzahl der Primärelektronen}} \quad (2)$$

ist abhängig sowohl von der Primärenergie  $E_P$  als auch vom Einfallswinkel  $\varepsilon$ . Die höchste Ausbeute wird bei streifendem Beschuss und einer Primärenergie in der Größenordnung von 1 keV erreicht. In diesem Fall ist die Sekundärelektronenausbeute sogar größer als eins.

Im Vergleich dazu ist die Augerelektronenausbeute  $\delta_{AE}$  mit

$$\delta_{AE} = \frac{\text{Anzahl der Augerelektronen}}{\text{Anzahl der Primärelektronen}} \quad (3)$$

zwischen vier und sechs Größenordnungen kleiner.

Während der Untergrund bei der Anregung mit Röntgenstrahlen nur durch die Elektronen verursacht wird, die infolge der Photoionisation und deren Folgeeffekte in der Probenoberfläche freigesetzt werden und in oben beschriebener Weise mit dem Festkörper wechselwirken, bestimmen bei der Elektronenstrahlanregung überwiegend Primärelektronen den Untergrund.

## 4 Nomenklatur

Die Linienbezeichnung im Elektronenspektrum geht auf die am Prozess beteiligten Elektronenniveaus zurück. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Bahndrehimpulse (repräsentiert durch die Nebenquantenzahl  $l$ ) und Spins (repräsentiert durch die Spinquantenzahl  $s$ ) der Elektronen miteinander koppeln können und es so zu einer Aufspaltung von Elektronenniveaus kommen kann.

In Ein-Elektronen-Systemen<sup>4</sup> koppelt der Bahndrehimpuls  $\vec{l}$  des Elektrons mit seinem Spin  $\vec{s}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$ , so dass  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ . Da  $s$  den Wert  $+\frac{1}{2}$  besitzt, spaltet jedes Niveau mit einem Bahndrehimpuls ( $l > 0$ ) in zwei Niveaus mit  $j = l \pm \frac{1}{2}$  auf.

In der spektroskopischen Nomenklatur werden die Elektronenniveaus mit der Hauptquantenzahl  $n$  mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  und der Nebenquantenzahl  $l$  mit  $l = s (=0), p (=1), d (=2), \dots$  bezeichnet, wobei im Fall einer Aufspaltung des Niveaus der Nebenquantenzahl ein Suffix mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  angehängt ist (Bsp.:  $2p_{\frac{1}{2}}$ ).

In der Röntgennomenklatur werden die Niveaus mit der Hauptquantenzahl  $n$  mit  $n = K (=1), L (=2), M (=3), \dots$  bezeichnet, der bei mehreren Niveaus auf der Schale ein Suffix  $x$  angehängt ist. Dieses Suffix  $x$  nummeriert die einzelnen Niveaus mit  $x = 1$  ( $l=0$ ),  $2$  ( $l=1, j=1/2$ ),  $3$  ( $l=1, j=3/2$ ),  $4$  ( $l=2, j=3/2$ ),  $5$  ( $l=2, j=5/2$ ), ... (Bsp.:  $L_1$ ).

Mehr-Elektronen-Systeme<sup>5</sup> erweisen sich diesbezüglich aufgrund der unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten von Bahndrehimpuls und Spin als komplexer. Bei leichten Elementen mit einer Ordnungszahl  $Z < \approx 20$  koppeln zunächst die Bahndrehimpulse  $\vec{l}$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und die Spins  $\vec{s}$  zu einem Gesamtspin  $\vec{S}$ , die anschließend beide zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  koppeln. Diese Kopplung wird allgemein als RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung oder  $L$ - $S$ -Kopplung bezeichnet.

Bei schweren Elementen ( $Z > 75$ ) koppeln – wie in Ein-Elektronen-Systemen – die Bahndrehimpulse  $\vec{l}$  zuerst mit den Spins  $\vec{s}$  jeweils zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{j}$ . Letztere koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$ . Dieser Mechanismus heißt  $j$ - $j$ -Kopplung.

Für Elemente mit  $20 < Z < 75$  mischen sich beide Kopplungsarten zu einer intermediären Kopplung. Im Fall der reinen  $L$ - $S$ -Kopplung kann die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  in Zwei-Elektronen-Systemen mit den Bahndrehimpulsen  $\vec{l}_1$  und  $\vec{l}_2$  alle ganzzahligen Werte von  $|l_1 + l_2|$  bis  $|l_1 - l_2|$  annehmen. Analog zu den Bezeichnungen für die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  in Ein-Elektronen-Systemen wird die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  in Mehr-Elektronen-Systemen mit  $L = S (=0), P (=1), D (=2), \dots$  bezeichnet.

Die Spinquantenzahl  $s$  ist stets  $\frac{1}{2}$ , deshalb kann die Gesamtspinquantenzahl  $S$  in Zwei-Elektronen-Systemen nur die Werte  $s_1 + s_2 = 1$  und  $s_1 - s_2 = 0$  annehmen. Die einzelnen Terme werden dann mit  $^{(2S+1)}L$  bezeichnet (Bsp.:  $^3P$ ). Diese Terme können in der intermediären Kopplung aufgrund unterschiedlicher Gesamtdrehimpulse  $\vec{J}$  aufspalten. Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  kann in Zwei-Elektronen-Systemen alle ganzzahligen Werte von  $|L + S|$  bis  $|L - S|$  annehmen. Die einzelnen Zustände werden mit  $^{(2S+1)}L_J$  bezeichnet (Bsp.:  $^3P_2$ ).

Für die Bezeichnung der Linien im Elektronenspektrum ist der Endzustand maßgebend, wobei äußere Elektronen unberücksichtigt bleiben. Photoelektronenlinien eines Elements werden üblicherweise entsprechend der spektroskopischen Bezeichnungsweise benannt, indem dem chemischen Elementsymbol die Bezeichnung des Endzustands nachgestellt wird (Bsp.: Si  $2p_{\frac{1}{2}}$ ). Demgegenüber wird für Augerlinien die Röntgennomenklatur benutzt. Dabei werden dem Elementsymbol der initierende Zustand dieses Übergangs (Bsp.:  $K$ ) der Endzustand (Bsp.:  $L_2L_3$ ) nachgestellt. Falls einige Energieniveaus energetisch gleich<sup>6</sup> und damit ununterscheidbar sind, werden alle entsprechenden Suffixe aufgeführt (Bsp.: Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$ <sup>7</sup>). Da es infolge der RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung oder der intermediären Kopplung zu einer energetischen Aufspaltung kommt, wird der Übergangsbezeichnung das entsprechende

<sup>4</sup> Gleiches gilt für Ein-Vakanz-Systeme

<sup>5</sup> Gleiches gilt für Mehr-Vakanz-Systeme

<sup>6</sup> Beispielsweise entsprechen bei leichten Elementen die  $L_2$ - und die  $L_3$ -Schale den p-Elektronen

<sup>7</sup> Dies entspricht einer Elektronenkonfiguration des Endzustands von  $2s^22p^4$

Termsymbol oder die entsprechende Zustandsbezeichnung in Klammern nachgestellt (Bsp.: Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$  ( $^1D$ )).

Die letzte Bezeichnungsweise wird in der Regel nur bei Vergleichen mit theoretischen Berechnungen verwendet. Im täglichen Gebrauch werden häufig die einzelnen Linien eines Übergangs zusammengefasst und ausschließlich die Hauptschalen angegeben (Bsp.: Si  $KLL$ ).

## 5 Informationstiefe

Wird ein Festkörper mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt, so dringen diese bis zu einer gewissen Tiefe (abhängig von der Energie) in den Festkörper ein und wechselwirken in der gesamten Eindringtiefe mit ihm. Die Informationstiefe der Augerelektronen wird weniger durch die Eindringtiefe der anregenden Primärelektronen in den Festkörper, sondern vielmehr durch die Austrittstiefe der Elektronen bestimmt. Die mittlere Austrittstiefe  $\lambda(E)$  ist in einer gegebenen Matrix abhängig von der Energie der Elektronen. Die mittlere Austrittstiefe  $\lambda(E)$  berücksichtigt sowohl inelastische als auch elastische Streuprozesse. Inelastische Prozesse verringern die Energie der emittierten Elektronen, so dass diese nicht mehr bei der Peakenergie nachgewiesen werden können. Die mittlere freie Weglänge bis zu einem inelastischen Streueignis wird als inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$ <sup>8</sup> bezeichnet.

Daneben beeinflussen elastische Streuprozesse die Intensität eines Signals. So nimmt die Intensität durch vorwärtsgestreute Elektronen einerseits zu. Andererseits verlängert sich der Weg der Elektronen im Festkörper durch die elastische Streuung. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit von inelastischen Streuprozessen, wodurch die Signalintensität vermindert wird. Demnach verkürzt die elastische Streuung von Elektronen die Projektion der inelastischen mittleren freien Weglänge  $\lambda_{\text{imfp}}(E)$  in Richtung der Probennormalen.

Allgemein nimmt die Intensität  $I(z)$  eines Signals mit  $\exp[-z/\lambda(E)]$  ab, wobei  $z$  die Entfernung von der Oberfläche ist. Die Gesamtintensität  $I_g$  eines Signals ist in homogenen Materialien demzufolge:

$$I_g = I(0) \cdot \int_0^{\infty} \exp[-z/\lambda(E)] dz \quad (4)$$

Die bisher angestellten Überlegungen gelten für Elektronen, die in Richtung der Probennormalen emittiert werden. Werden sie in einem Winkel  $\psi$  zur Probennormalen emittiert, so verringert sich die mittlere Austrittstiefe  $\lambda(E)$  um den Faktor  $\cos \psi$ <sup>9</sup>.

Die mittlere Austrittstiefen  $\lambda(E)$  für Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 50 eV und 2 keV steigt mit der Energie und kann je nach Matrix zwischen 0,3 und 4,5 nm liegen. Folglich ist die Informationstiefe der analysierten Elektronen deutlich kleiner als die Eindringtiefe einer anregenden Strahlung von z.B. 10 keV. Definiert man die Informationstiefe als die Schicht, aus der 95% aller Informationsträger stammen, so ergibt sich aus Gleichung (4) eine Schichtdicke von  $3\lambda$  und damit eine Informationstiefe von 3 – 40 Monolagen. Die AES ist dann besonders oberflächensensitiv, wenn niederenergetische Übergänge mit einer Energie  $50\text{eV} < E_{\text{kin}} < 200\text{eV}$  ausgewertet werden können. Insbesondere lassen sich Oberflächenanreicherungen als solche erkennen, wenn Übergänge eines Elements mit hinreichend unterschiedlicher Energie ausgewertet werden können.

<sup>8</sup> imfp: inelastic mean free path

<sup>9</sup> Bei der mittleren Austrittstiefe  $\lambda(E)$  wird nur die Projektion in Richtung der Probennormalen betrachtet.

## 6 Quantifizierung

Zur Quantifizierung einer Elementkonzentration an der Probenoberfläche ist es wichtig, die Faktoren zu kennen, die die Intensität  $I_i(L)$  der Linie L als Messsignal bestimmen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4 kann für Augerelektronenlinien allgemein folgende Beziehung aufgestellt werden:

$$I_i(L) = j_p \cdot A \cdot \sigma_X(E_p) \cdot (1 + r_M / (E_X, E_p, \varepsilon)) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot \int_0^{\infty} n_i(z) \cdot \exp[-z / \lambda(E) \cdot \cos\psi] dz \quad (5)$$

- mit
- $j_p$  : Strahldichte des Elektronenstrahls bzw. der Röntgenstrahlen
  - $A$  : bestrahlte Fläche
  - $\sigma_X(E_p)$  : Ionisierungsquerschnitt des Niveaus X, das den Prozess initiiert, in Abhängigkeit der Primärstrahlenergie  $E_p$
  - $r_M(E_X, E_p, \varepsilon)$  : matrixabhängiger Rückstreuterm: werden Primärelektronen, die mit der Energie  $E_p$  und dem Einfallswinkel  $\varepsilon$  auf die Probe treffen und eindringen, in einer Tiefe  $z$  zurückgestreut, können diese auf dem Weg zur Probenoberfläche zusätzlich Niveaus mit der Energie  $E_X$  ionisieren.
  - $T(E)$  : Transmissionskoeffizient des Analysesystems für Elektronen mit der Energie  $E$
  - $D(E)$  : Detektionskoeffizient des Analysesystems für Elektronen mit der Energie  $E$
  - $\gamma$  : Wahrscheinlichkeit des Augerübergangs XYZ nach Ionisation auf dem Niveau X
  - $n_i(z)$  : Anzahldichte des Elements  $i$  in Abhängigkeit der Tiefe  $z$

Diese Gleichung findet in der Praxis kaum Anwendung, da viele Faktoren dem Analytiker nicht direkt zugänglich sind. Wird die Näherung zugrunde gelegt, dass im Bereich der Informationstiefe das Element  $i$  homogen verteilt ist, kann das Integral in Gleichung 5 zu  $n_i \lambda(E) \cos\psi$  bestimmt werden. Fasst man nun  $j \cdot A$  zum Fluss  $J$  und alle nicht direkt zugänglichen Faktoren zu dem Sensitivitätsfaktor  $S_i(L)$  zusammen, vereinfacht sich Gleichung 5 zu:

$$I_i(L) = J \cdot S_i(L) \cdot n_i \quad (6)$$

Im Allgemeinen kommt es bei Oberflächenanalysen nicht auf absolute Werte an. Von größerem Interesse ist der Stoffmengenanteil  $x$  aller in der Probe enthaltenen Komponenten. Da der Fluss  $J$  für alle Komponenten gleich ist, ergibt sich für den Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  einer Probe mit  $m$  Komponenten:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^m n_k} = \frac{\frac{I_i(L)}{S_i(L)}}{\sum_{k=1}^m \frac{I_k(L)}{S_k(L)}} \quad (7)$$

Die Sensitivitätsfaktoren  $S_i(L)$  liegen für eine ganze Reihe von Auger- und Photoelektronenlinien aller stabilen Elemente in Referenzwerken tabelliert vor. Die anhand dieser Gleichung bestimmten Stoffmengenanteile sind mit einem relativen Fehler von 10% – 20% behaftet, wenn tabellierte Sensitivitätsfaktoren verwendet werden.

Hinsichtlich der in der Augerelektronen-Spektroskopie zur quantitativen Analyse oft verwendeten peak-to-peak-Amplitude<sup>10</sup> in  $dN(E)/dE$ -Spektren entfällt das Problem der Untergrundbestimmung. Allerdings kann es hier infolge einer Änderung der chemischen

<sup>10</sup> peak-to-peak-Amplitude: Differenz des Maximums und des Minimums des differenzierten Peaks

Umgebung zu Peakformänderungen kommen<sup>11</sup>, die sich gravierend auf die peak-to-peak-Amplitude auswirken und dann den relativen Fehler vergrößern, wenn zur Auswertung die Sensitivitätsfaktoren  $S_i(L)$  bezüglich der reinen Elemente eingesetzt werden.

## 7 Instrumenteller Aufbau

In beiden Messverfahren AES und XPS wird ein von der Probe emittiertes Sekundärelektronenspektrum im Energiebereich von Null bis zu etwa 2 keV aufgenommen. Beide Verfahren können relativ einfach miteinander kombiniert werden, weil in beiden Verfahren derselbe hochauflösende Energieanalysator eingesetzt wird. Dabei stellt XPS höhere Ansprüche an die Energieauflösung. Die Kombination dieser zwei Messverfahren wird an modernen Multitechnikanlagen durch den Einsatz von Elektronenkanone und Röntgenstrahlenquelle als Anregungsquellen bei Verwendung eines Halbkugelanalysators (CHA<sup>12</sup>) realisiert. Der CHA empfiehlt sich in Multitechnik- wie auch in reinen XPS-Anlagen aufgrund seiner höheren Energieauflösung gegenüber dem in reinen AES-Anlagen wegen der hohen Transmission oft verwendeten zylindrischen Spiegelanalysator (CMA<sup>13</sup>). Durch die Kombination beider Verfahren in einer Anlage werden die Schwächen des einen durch die Stärken des anderen kompensiert.

Im Praktikum steht für AES-Messungen ein Augerelektronen-Spektrometer der Firma Varian zur Verfügung. Zentraler Bestandteil dieses Systems ist ein CMA (Abb. 2) mit einer Energieauflösung  $\Delta E/E$  von 0,3% und einer Transmission von 8%.

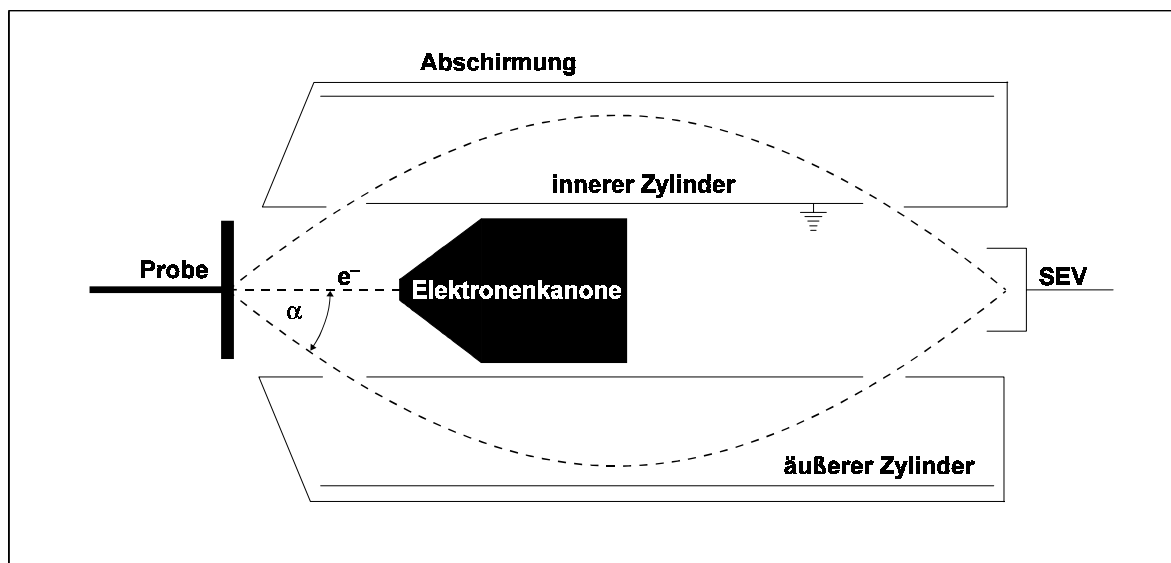


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines CMA

Die von der Probe emittierten Elektronen, die unter einem Akzeptanzwinkel  $\alpha$  von ca.  $42^\circ$  zur Zylinderachse in den Analysator gelangen, werden dort infolge des elektrischen Felds zwischen den Kondensatorzylindern abgelenkt. Die Ablenkung der Elektronen im Analysator ist bei gegebenem Akzeptanzwinkel  $\alpha$  abhängig von ihrer Energie und von der Stärke des angelegten elektrischen Felds. Nur bei passendem Verhältnis von elektrischer Feldstärke innerhalb des Kondensators und kinetischer Energie der Elektronen werden sie auf den Austrittsspalt gelenkt

<sup>11</sup> Bsp.: KLL-Übergänge von graphitischem Kohlenstoff oder karbidischem Kohlenstoff

<sup>12</sup> CHA: (engl.) concentric hemispherical analyser

<sup>13</sup> CMA: (engl.) cylindrical mirror analyser



und können detektiert werden, wobei der Abstand der Probe zum Fokuspunkt des Analysators genau eingestellt werden muss. Verändert man das elektrische Feld kontinuierlich, so wird ein Spektrum der emittierten Elektronen aufgezeichnet.

Des Weiteren ist dieses System mit einer integralen, d.h. sich auf der Analysatorachse befindenden Elektronenkanone ausgestattet. Diese erreicht einen minimalen Beschussfleck von  $5\ \mu\text{m}$  Durchmesser und Strahlenergien bis zu  $10\ \text{keV}$ . Zusätzlich ist das System mit einer Elektronenquelle (Strahlenergie bis  $3\ \text{keV}$ ) ausgestattet, die streifend, d.h.  $60^\circ$  zur Probennormalen einschießt und mit der ein Spot von minimal  $400\ \mu\text{m}$  erreicht werden kann. Im gleichen Winkel zur Analysatorachse ist eine Ionenkanone (Primärionenenergie bis  $3\ \text{keV}$ ) eingebaut, mit deren Hilfe sowohl die Probenoberfläche durch sogenanntes *Sputtern* von Kontaminationen gereinigt werden, als auch Tiefenprofile vermessen werden können. Der Sputterfleck – ausgemessen an einer beschichteten Probe – besitzt einen Durchmesser von ca.  $1\ \text{cm}$ . Der Probenhalter des Systems kann bis zu 12 Proben aufnehmen.

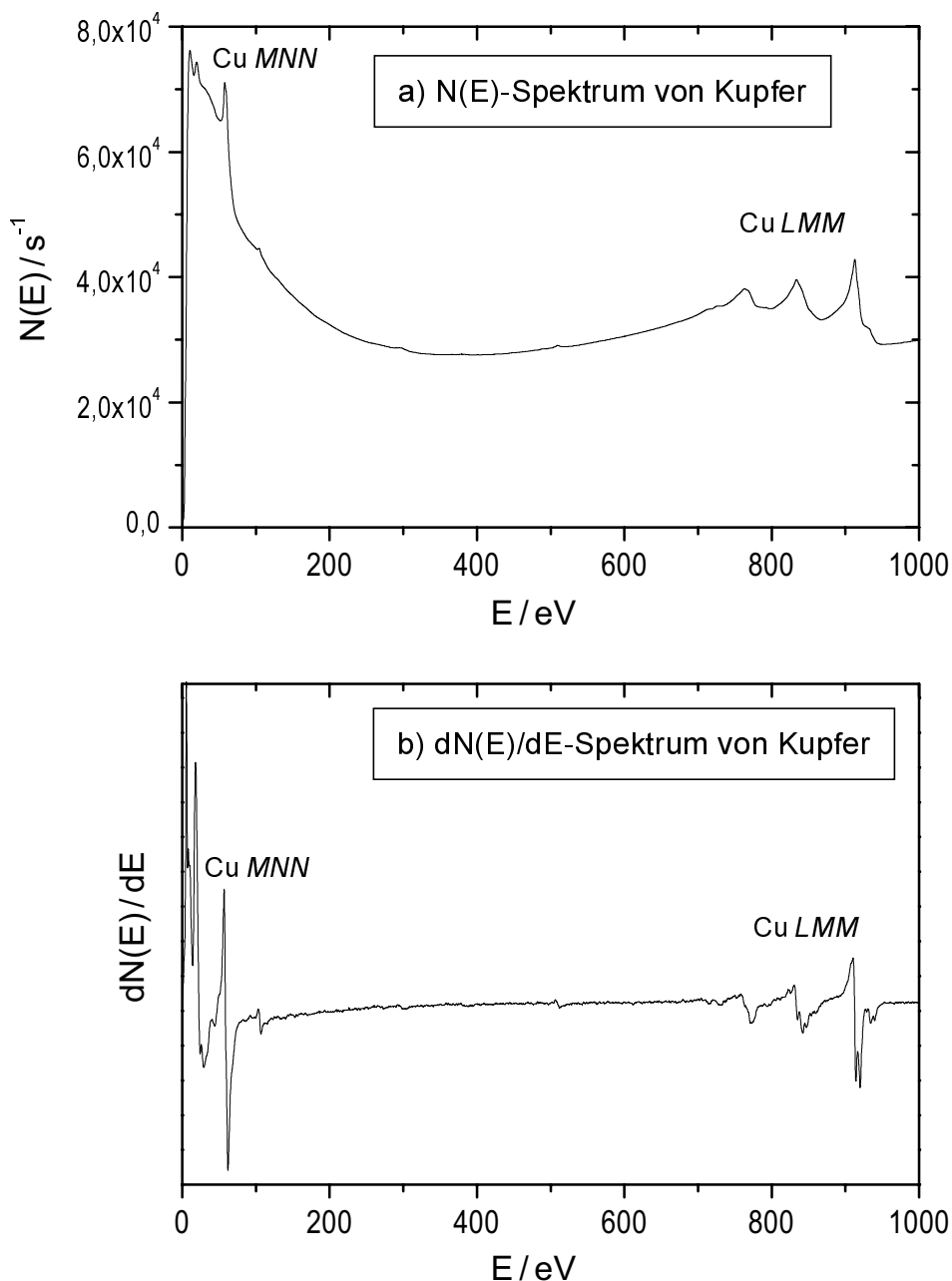


Abbildung 3: a)  $N(E)$ -Spektrum von Kupfer b)  $dN(E)/dE$ -Spektrum von Kupfer

Als Detektionseinheit dieses Systems fungiert ein Channeltron, welches im Impuls-Zählbetrieb (N(E)-Spektrum) aber auch in Kombination mit einem phasensensitiven Verstärker (LIA<sup>14</sup>) im Analog-Betrieb (dN(E)/dE-Spektrum) genutzt wird. Als Beispiele werden in Abb. 3a das N(E)-Spektrum und in Abb. 3b das dN(E)/dE-Spektrum von Kupfer gezeigt.

In dieser Anlage wird mit fünf Ionengetterpumpeneinheiten (Triodenpumpen, Pumpleistung: 40 l/s je Einheit) als Hauptpumpen ein Arbeitsdruck von  $p < 1 \cdot 10^{-7}$  Pa erreicht, der durch Einsatz der Titansublimationspumpe in Kombination mit einer in der Anlage integrierten Kaltwand (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) um eine Größenordnung verbessert werden kann. Zwei Sorptionspumpen dienen als Vorpumpen.

## 8 Aufgaben und Lernziele

### 8.1 Experimentelle Grundlagen

Im Praktikum sollen folgende experimentelle Grundlagen erarbeitet werden:

- Funktionsweise von Elektronen-Energie-Analysatoren (verschiedene Typen: CHA, CMA, RFA)
- Prinzip der Sekundärelektronenvervielfältigung (SEV, Channeltron, Channelplate)
- Prinzip der phasen-empfindlichen Verstärkung (Lock-In-Verstärker)
- Funktionsweise von Elektronen- und Ionenkanone
- Erzeugung von Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)
- Druckmessung im UHV

### 8.2 Theorie der Auswertung

Die Theorie zur Auswertung der Spektren wird im Praktikum erarbeitet.

### 8.3 Praktische Aufgabe

Qualitative und quantitative Analyse einer unbekannter Proben.

## 9 Literatur

- [1] D. Briggs, M. P. Seah (Hrsg): *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, New York (1983)
- [2] G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim (1985)
- [3] T. A. Carlson: *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975)
- [4] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme: *Particle Beam Microanalysis*, VCH, Weinheim (1990)
- [6] M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel: *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986)
- [7] L. C. Feldman, J. W. Mayer: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, New York, Amsterdam, London (1986)

---

<sup>14</sup> LIA: Lock-In Amplifier