

# Kapitel 4

## Spektroskopie im mikroskopischen Maßstab

### 4.1 Zusammenführung von Spektroskopie und Mikroskopie

Es stehen bereits ein Vielzahl von Methoden zur Verfügung, um mit hoher Ortsauflösung Strukturen zu erfassen [33]. Etabliert sind vor allem SEM (*scanning electron microscopy*), STM (*scanning tunneling microscopy*) und AFM (*atomic force microscopy*), die in vielen Fällen atomare Auflösung ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) erreichen. Einige der mikroskopischen Methoden sind weiterentwickelt worden, um mit ihnen auch spektrale Informationen zu erhalten. Am weitesten verbreitet ist wohl die Fluoreszenzanalyse im SEM, EDX, die standardmäßig für Elektronenmikroskope angeboten wird. Diese Methode ist aber wegen der hohen Energie der Elektronen nicht sehr schonend und auch wegen des Nachweises von Photonen wenig oberflächenempfindlich. Die Oberflächenempfindlichkeit kann durch Detektion der Augerelektronen in ebenfalls kommerziell erhältlichen Raster-Augerelektronenmikroskopen (SAM) verbessert werden. Allerdings wird mit Augerelektronen kein so scharfer chemischer Kontrast erreicht wie beim XPS. Das STM liefert mit der Funktion des Tunnelstromes von der Tunnelspannung ebenfalls Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche, allerdings beeinflussen die kaum hinlänglich bekannten Zustände der Spitze das Spektrum genauso wie die Probe selber.

Es besteht daher noch ein großer Bedarf, die Vorteile von XPS und XAS mit denen der Mikroskopie zur Spektromikroskopie zu verbinden. Dabei bietet es sich auch an, die Energie der zur Bilderzeugung genutzten Elektronen auf ein selbst für empfindliche Oberflächen und Adsorbate verträgliches und oberflächenempfindlicheres Maß zu senken.

Entsprechend dem großen Interesse sind in den letzten Jahren viele Konzepte [34] entwickelt worden, die sich grob in parallele und serielle Verfahren der Bilderzeugung einteilen lassen; entsprechend wurden die Bezeichnungen Spektromikroskopie und Mikrospektroskopie geprägt. Eine Übersicht der Aktivitäten auf dem Stand von 1997 ist in [35] gesammelt.

## 4.2 Mikrospektroskopie

In der Mikrospektroskopie wird die Anregungsquelle auf einen möglichst kleinen Fleck fokussiert, mit dem die Probe abgerastert wird. Die Antwort der Probe kann dann ohne besondere Ortsauflösung aufgenommen werden, im Allgemeinen werden hierzu herkömmliche Elektronenenergieanalysatoren verwendet. Die technologische Erweiterung gegenüber der normalen Spektroskopie besteht in der möglichst feinen Fokussierung der Röntgenstrahlen auf der Probe, da sie die Auflösung bestimmt. Generell erfordert der für alle Materialien bei weicher Röntgenstrahlung nur sehr wenig von 1 verschiedene Brechungsindex besondere Lösungen für die Optiken:

1. Das Schwarzschild-Objektiv ist eine Anordnung eines konvexen Spiegels innerhalb eines Hohlspiegels. Da beide Spiegel mit senkrechtem Lichteinfall arbeiten, muss die Reflektivität der Oberflächen für die VUV- und weichen Röntgenstrahlen durch Multilagenbeschichtung hergestellt werden. Diese Multilagen können immer nur für eine kleine Bandbreite der Photonenenergie angepasst sein. Das MAXIMUM-Gerät [36] erreicht  $0,1 \mu\text{m}$  Ortsauflösung bei 95 eV-Photonen. Weitere Geräte stehen im HASYLAB [37] zur Verfügung und sind für ELLETRA in Planung (superMAXIMUM [38]).
2. Kirkpatrick und Baez [39] ordnen zwei zylindrische oder sphärische Spiegel so im streifenden Einfall an, dass der eine den Strahl horizontal und der andere diesen vertikal fokussiert. Der Einfallswinkel ist im Bereich des Brewsterwinkels. Die

Spiegelanordnung ist daher über einen sehr weiten Spektralbereich anwendbar und wird z.B. auch im Monochromator PM-6 eingesetzt. Für die Mikrospektroskopie verwenden Tonner [40] ( $1\ \mu\text{m}$  Auflösung) und Hirano [41] ebenfalls diese Anordnung.

3. Ellipsoidspiegel können die Fokussierung mit nur einer Reflexion leisten, welches einen großen Vorteil angesichts der nur ca. 10 %-igen Reflektivität selbst bei streifendem Einfall bedeutet. Benutzt werden entweder ringförmige [37, 42] oder schalenartige Ausschnitte eines Ellipsoids wie beim PISAM [43]. Letztes erreichte einen  $200 \cdot 900\ \text{nm}^2$  Fokus. Ein Ellipsoid wie beim PISAM wird auch als Refokussierspiegel zur Beleuchtung des SMART verwendet (siehe Abschnitt 6.1).
4. Eine Kombination aus ringförmigem Ellipsoidspiegel mit direkt folgendem ringförmigen Hyperboloid, ein Wolter-Objektiv, hat gegenüber dem einfachen vorgenannten Ring-Ellipsoidspiegel den Vorteil, eine echte Abbildung der Quelle zu leisten, wodurch er leichter zu justieren ist. Wahrscheinlich wegen der extrem schwierigen Fertigung dieser Spiegel erreichte ein solches Mikrospektroskop an der Photon Factory in Japan nur etwa  $20\ \mu\text{m}$  Auflösung [44].
5. Sehr erfolgreich ist die Fokussierung von Röntgenstrahlen mittels Beugung an Fresnelschen Zonenplatten. Die Zonenplatten bestehen aus konzentrischen, nach außen immer kleiner werdenden Ringen aus abwechselnd durchlässigen und undurchlässigen Bereichen, deren Beugungsbild erster Ordnung in einem von der Wellenlänge der Photonen abhängigen Abstand einen Fokus ergibt. Die Fokusgröße und damit die Auflösung hängt von der kleinsten möglichen Breite der äußersten Zone ab. Die kurzen resultierenden Brennweiten stellen allerdings ein Problem für den Einsatz von Standardspektrometern dar. Trotzdem sind eine Reihe von Geräten für die Photoelektronenspektroskopie [40, 45, 46] und Transmissions-Röntgenabsorptionsspektroskopie [46] gebaut worden. Mehr ein Mikroskop als ein Spektrometer ist das Gerät von Schmal [35], das in diesem Zusammenhang aber wegen der erreichten Auflösung von  $30\ \text{nm}$  erwähnt sei.

Alle Mikrospektroskope stellen wenig Anforderungen an die Beschaffenheit der Proben, da die austretenden Elektronen direkt und ohne Abbildung nachgewiesen werden können. Damit ist auch die Untersuchung topologisch unregelmäßiger Objekte, z.B. Bruchkanten, möglich.

### 4.3 Spektromikroskopie

Spektromikroskope arbeiten mit echten bildgebenden Abbildungen der Probenoberfläche und können daher mit geeigneten Detektoren die spektroskopischen Informationen parallel aufnehmen. Der inhärente Vorteil der Methode liegt in der Gleichzeitigkeit der Ortsinformation, wichtig etwa für das Verfolgen von Diffusionsprozessen oder Reaktionsfronten und der schnelleren Aufnahmegeschwindigkeit. Die Hauptaufgabe bei der Entwicklung von Spektromikroskopen ist die Konstruktion von gleichzeitig energiefilternden und abbildenden Elektronenoptiken. Alle hier beschriebenen Instrumente nutzen dafür die relativ langsamen und aus oberflächennahen Schichten stammenden Photoelektronen ( $E < 2000$  eV).

1. Photoemissions-Elektronenmikroskope (PEEM) bilden die einfachste Gattung der Spektromikroskope. Einfache, kommerzielle Geräte haben keinen Energiefilter<sup>1</sup> und erzielen chemischen Kontrast durch Differenzbildung zweier Bilder bei unterschiedlichen Anregungsenergien nahe einer Absorptionskante (siehe zu diesem Modus auch Seite 70). Die Geräte werden auch in einer Version angeboten, bei der an einem Punkt des Bildes ein herkömmliches Spektrometer nachgeschaltet wird. Ein weiteres Gerät dieser Klasse ist das MEPHISTO, welches eine Ortsauflösung von 50 nm erreicht [47]. Ein ebenfalls kommerziell erhältliches PEEM<sup>2</sup> hat kürzlich 12 nm Ortsauflösung in Kombination mit einem UV-Freielektronen-Laser erreicht [48].
2. Die zeitliche Struktur der Anregung durch Synchrotronstrahlung in diskreten Pulsen kann zu einer Erweiterung des PEEMs durch ein Flugzeitspektrometer ausgenutzt werden.
3. Das magnetische Projektionsmikroskop am SSRL<sup>3</sup> nutzt die divergierenden Feldlinien eines starken Selenoidelektromagneten, um die Photoelektronen direkt auf einen ortsempfindlichen Detektor zu projizieren. Elektronen mit einem Impuls in Richtung der magnetischen Feldlinien folgen ihnen. Weicht die Richtung etwas von der Magnetfeldrichtung ab, beschreiben die Elektronen eine enge Spiralbahn um die Feldlinien herum. Die Elektronen werden mit einem einfachen Verzögerungsgitter [49] oder einem Halbkugelanalysator [50] energiegefiltert.

---

<sup>1</sup>Omicron IS-PEEM

<sup>2</sup>Elmitec, Clausthal

<sup>3</sup>Stanford Synchrotron Research Laboratories, USA

4. Eine Übersicht über Elektronenenergiefilter, die die Ortsinformation erhalten, gibt Reimer [51]. Einige dieser Konzepte werden für Spektromikroskope eingesetzt:
- (a) Ein einfaches Beispiel ist der für das in dieser Arbeit beschriebene Spektrometer verwendete Halbkugelanalysator, der ohne nachgeschaltete Projektionsoptik immerhin in der Nicht-Dispersionsrichtung noch eine Ortsauflösung von  $200 \mu\text{m}$  (mit einer anderen Linse wären  $30 \mu\text{m}$  möglich) erreicht.
  - (b) Das PRISM von Tonner an der ALS<sup>4</sup> [52] nutzt einen Halbkugelanalysator mit nachgeschalteter Projektionsoptik und erreicht in ersten Tests 250 nm Ortsauflösung.
  - (c) Ein weiteres XPEEM aus der Gruppe von Schönhense nutzt einen mit einem elektromagnetischen 12-Pol Element korrigierten WIEN-Filter<sup>5</sup> als Bandpass mit 1 bis 5 eV Elektronenenergieauflösung. Ohne den Filter wurden bisher 25 nm Ortsauflösung erreicht [53].
  - (d) Eine eigene Klasse von Niedrig-Energie-Elektronenmikroskopen (LEEM, *low energy electron microscope*) wurde von Bauer et al. begründet [54, 55]. Ein Elektronenstrahl zur Beleuchtung der Probe wird über einen Strahlteiler in den Strahlengang durch die Objektivlinse eingekoppelt. Fast alle dieser Geräte lassen auch eine Anregung durch UV-Licht zu [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]. Jüngere Beispiele sind [64] und [65] mit einem Elektronenenergiefilter. Letzteres Spektromikroskop soll 0,5 eV Elektronenenergieauflösung und 30 nm Ortsauflösung erreichen. Das XPEEM aus Clausthal [66] kann ebenfalls neben dem LEEM- im PEEM-Modus betrieben werden und nutzt dafür Synchrotronstrahlung von ELETTRA<sup>6</sup>. Es hat 0,3 eV Elektronenenergieauflösung und 25 nm Ortsauflösung (im LEEM-Modus sogar 15 nm) demonstriert [67] und ist bisher der einzige bereits arbeitende Typ von Spektromikroskopen. Die Erfahrungen mit diesem Gerät fließen in die

---

<sup>4</sup>Advanced Light Source, Berkeley, USA

<sup>5</sup>Ein WIEN-Filter basiert auf gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern senkrecht zur Bewegungsrichtung des Elektrons. Nur für genau eine Elektronengeschwindigkeit und -richtung kompensieren sich die resultierenden Kräfte. Alle anderen Elektronen werden auf eine abweichende Bahn gelenkt.

<sup>6</sup>Trieste, Italien

Entwicklung des SMART mit ein. Die unvermeidbaren Aberationen einer elektromagnetischen Immersionslinse begrenzen die nutzbare Apertur  $\alpha$  (in der Objektebene) und damit die theoretisch mögliche Auflösung  $d$

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{\sin \alpha} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (4.1)$$

zu 3 bis 4 nm, abhängig von der angelegten Feldstärke zwischen Probe und Objektiv. Hierbei bezeichnen  $\lambda$  die Elektronenwellenlänge,  $m$  und  $E$  die Elektronenmasse und -energie. Nur durch eine Korrektur der Linsenfehler kann man die nutzbare Apertur so erhöhen, um eine Beugungsbegrenzung auch bei langsamen Elektronen unter einigen Ångström zu erhalten. Viel wesentlicher ist die enorme Erhöhung der Transmission und damit der Intensität der Bilder, wenn die Apertur vergrößert werden kann [68]. Diese Korrektur soll beim SMART eingeführt werden. Die Funktionsweise und technische Details sind in Kapitel 8 beschrieben.