

Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)

Praktikumsversuch

1. Einleitung

Die Energieverluste schneller Elektronen in einem Festkörper sind in erster Linie ein Abbild der möglichen Anregungen der Festkörperelektronen. Folglich ist mit dieser Methode eine umfassende Charakterisierung des untersuchten Materials prinzipiell möglich. Die hauptsächlichsten inelastischen Streumechanismen sind Streuung an Phononen, Einzelelektronenanregungen sowie die Anregung longitudinaler Dichteschwingungen im Valenzelektronenensemble des Festkörpers (Plasmonen). Die Messung der Dispersion der Plasmonenenergie $E_p(q)$ ist Gegenstand dieses Versuchs.

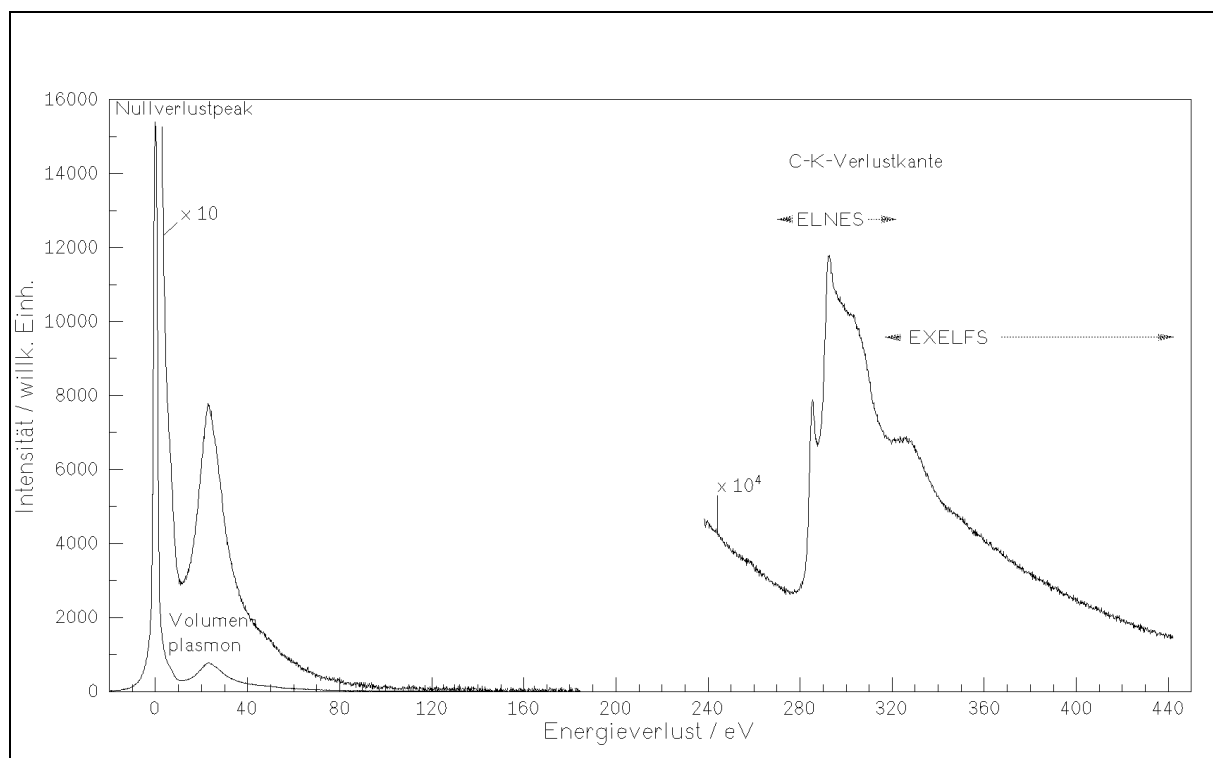


Abb. 1.1 *Energieverlustspektrum eines Kohlenstofffilms*

In Abb.1.1 ist ein Verlustspektrum, gemessen an einer amorphen Kohlenstoffschicht, dargestellt. Bei 0eV Energieverlust werden natürlich alle ungestreuten Elektronen registriert. Phononen- und Intradbandüberganganregungen sind wegen des zu breiten Ausläufers des Nullverlustpeaks nicht zu beobachten und verschwinden in diesem. Wegen des nichttrivialen Zusammenhangs zwischen der Bandstruktur und der Verlustfunktion lassen sich die von Übergängen vom Valenz- ins

Leitungsband verursachten Strukturen im Spektrum nicht direkt interpretieren, wie aus Abschnitt 3 hervorgeht. Die größte Anregungswahrscheinlichkeit besitzt im allgemeinen das Volumenplasmon, das Maximum des Plasmonverlustpeaks liegt im Bereich von 10 eV bis einige 10 eV. Plasmonen sind longitudinale Oszillationen eines Plasmas, hier des Ensembles der Valenzelektronen. Für größere Energien wird die Verlustfunktion proportional zu ϵ_2 , so daß dann Einzelelektronenanregungen direkt sichtbar werden, was für die meisten Anregungen aus Zuständen unterhalb des Valenzbandes zutrifft. Die hieraus resultierenden Strukturen im Spektrum werden als Verlust- oder Ionisationskanten bezeichnet.

EELS kann sowohl in Reflexion (REELS) als auch in Transmission betrieben werden. REELS wird meist im UHV mit Elektronen-Primärenergien von etwa 500 eV bis einige keV ausgeführt, ist aber bei streifendem Einfall auch mit höheren Primärenergien möglich.

Dieser Versuch behandelt jedoch EELS in Transmission. Hierbei liegen die üblichen Elektronenenergien zwischen einigen 10 keV und einigen 100 keV, die Proben müssen hinreichend dünn sein, wobei Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop nicht ausreicht, da mehrfache inelastische Streuprozesse die Interpretation der Energieverlustspektren erschweren bzw. unmöglich machen, selbst wenn noch die Möglichkeit einer (dann aber auch nicht optimalen) elektronenoptischen Abbildung besteht. Typische günstige Schichtdicken liegen etwa bei 20-80 nm und variieren mit der Primärenergie und in Abhängigkeit vom Material.

Meist sind EELS-Spektrometer als Zusatzgerät an Transmissionselektronenmikroskopen vorhanden. Es existieren jedoch auch Versuchsaufbauten, die ausschließlich der Gewinnung von EELS-Spektren dienen. Diese speziellen EELS-Maschinen verfügen meist über Monochromatoren, die die Energieverteilungen der benutzten Elektronenquellen (0.5 eV .. 3 eV) beschneiden, so daß je nach erforderlicher Intensität Energiebreiten bis hinab zu wenigen meV erreicht werden können. Die so erzielbaren Energieauflösungen lassen die Untersuchung bspw. von Phononen oder Intradbandübergängen zu.

2. Experimentelle Aspekte und Anwendungen der EELS

2.1. Energiefilter

Zur Energieanalyse schneller geladener Teilchen eignen sich sowohl elektrische als auch magnetische Felder. Für beide Möglichkeiten und Kombinationen davon sollen hier Beispiele vorgestellt werden.

I) Elektrostatische Analysatoren

Das einfachste Beispiel eines elektrostatischen Analysators ist eine Bremsfeldanordnung. Hier werden die Elektronen in einem Potential $(E_0 - \Delta E)/e$ abgebremst. Erfasst wird das Integral des Verlustspektrums von 0 bis ΔE . Durchstimmung von ΔE und anschließende Differentiation oder Messung im sogenannten *lock-in*-Modus liefert das Verlustspektrum.

Ein weiterer rein elektrostatischer Analysator ist die Langlochlinse nach MÖLLENSTEDT. Hier wird der starke chromatische Fehler, der bei dieser Anordnung für fern der optischen Achse einfallende Elektronen auftritt, ausgenutzt.

II) Analysatoren mit elektrischen und magnetischen Feldern

Das erste hier zu nennende Energiefilter ist der WIEN-Filter. Hier werden ein elektrostatisches (\mathbf{E}) und ein magnetisches Feld (\mathbf{B}) ausgenutzt. Es ist $|\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}| = 0$ und $\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{z}$, wobei \mathbf{z} ein Vektor in Richtung der Längsachse des Filters bzw. der mittleren Flugrichtung der Elektronen sei. Für Elektronen der Energie E_0 kompensieren sich die elektrostatische und die Lorentzkraft, für $E \neq E_0$ tritt eine Ablenkung parallel zu \mathbf{E} auf. Um den Effekt zu verstärken, werden die Elektronen vor dem eigentlichen Filter elektrostatisch abgebremst und anschließend wieder beschleunigt. Da als Referenz für das Bremspotential die Beschleunigungsspannung benutzt wird, ist das Filter recht unempfindlich gegen Schwankungen der Hochspannung. WIEN-Filter werden sowohl zur Aufzeichnung von Energiespektren als auch als Monochromatoren eingesetzt, wobei aufgrund der elektrostatischen Abbremsung Energieauflösungen im Bereich von einigen meV erreicht werden können /3/.

Ein weiteres Energiefilter dieser Gruppe ist das CASTAIGN-HENRY-Filter. Hier wird als energiedispersives Element ein magnetisches Prisma eingesetzt, das nach Reflexion der Elektronen an einem elektrostatischen Spiegel ein zweites Mal durchlaufen wird. CASTAIGN-HENRY-Filter werden als abbildende Energiefilter eingesetzt.

III) Magnetanalysatoren.

Hierzu zählen Kugel- und Sektorfeldanalysatoren, letztere werden auch als Magnetprismen bezeichnet. In der Transmissions-EELS werden besonders Sektorfeldanalysatoren eingesetzt. Es wird die Abhängigkeit des Radius einer Elektronenbahn im homogenen Magnetfeld ($\mathbf{v} \perp \mathbf{B}$) ausgenutzt, die Ablenkwinkel liegen meist zwischen 60° - 100° . Sektorfeldanalysatoren können durch geeignete Gestaltung der Polschuhe doppeltfokussierend gestaltet werden, jedoch läßt sich der Astigmatismus nur für eine bestimmte Objektweite korrigieren, was bedingt ist durch die unterschiedlichen Ursachen der Fokussierung: während in der Richtung senkrecht zur optischen Achse (\mathbf{z}) und zum Magnetfeld (\mathbf{B}), meist mit \mathbf{x} bezeichnet, die Fokussierung durch ebendieses homogene Magnetfeld vollbracht wird, entsteht die Fokussierung in Richtung $\mathbf{y} \parallel \mathbf{B}$ durch die Feldverteilung am Rande der Polschuhe, da nur hier auch Komponenten senkrecht zu \mathbf{y}

auftreten. Die fokussierenden Eigenschaften von Magnetprismen ermöglichen eine Verwendung als abbildende Energiefilter (Gatan Imaging Filter, Zeiss Ω -Filter, MANDOLINE-Filter). Die Energiedispersion von Magnetprismen wird meist in $\Delta r / \Delta E$, bezogen auf die Bildebene, angegeben. Typische Werte liegen in der Größenordnung $1 \mu\text{m} / \text{eV} / 3$.

Elektrostatische oder kombinierte Energiefilter haben gegenüber rein magnetischen Filtern vergleichbarer Energiedispersion den Nachteil, daß hier Potentiale in der Größe des Beschleunigungspotentials der Primärelektronen E_0 / e benötigt werden. Das würde bei den in heutigen Transmissionselektronenmikroskopen üblichen Primärenergien zwischen 100 und 400 keV zu großen Schwierigkeiten führen, so daß solche Analysatoren nur für Elektronenergien kleiner 100 keV, typisch bis 50 keV, Verwendung finden.

Typische Energieauflösungen werden oftmals durch die Breite der Primärenergieverteilung begrenzt. Diese hängt hauptsächlich von der Art der Strahlerzeugung ab und reicht von etwa (2.5 .. 5) eV für thermische Wolframkathoden bis hinab zu einigen 10^{-1} eV für Feldemissionskathoden. Im letzteren Fall spielt auch die Stabilität der Beschleunigungsspannung eine Rolle, die typisch bei 10^{-6} liegt, was bei $E_0 = 100 \text{ keV}$ 0.1 eV entspricht.

2.2. Anwendungen

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie wird derzeit sicher am meisten für die Bestimmung von Elementzusammensetzungen betrieben. Hierzu werden die im Spektrum auftretenden und von der Anregung aus tiefliegenden Zuständen herrührenden Verlustkanten benutzt. Ihre energetische Lage hängt von der jeweiligen Bindungsenergie, meist zwischen 10^2 eV und einigen 10^3 eV, ab. Unter Heranziehung theoretisch oder experimentell bestimmter Streuquerschnitte können quantitative Aussagen getroffen werden. Da die Energieverlustkanten einem recht großen Untergrund überlagert sind, ergibt sich ein recht schlechtes Signal/Untergrund-Verhältnis, was bei ungünstigen Kantenformen mit einem flachen Anstieg des Streuquerschnittes mit E zu einer geringeren Nachweisbarkeit führt. So erklären sich die großen Unterschiede in den nachweisbaren Konzentrationen. So können Konzentrationen von Elementen mit markanter Kantenfeinstruktur bis hinab zu 10 ppm nachgewiesen werden, während bei anderen Elementen der Nachweis von weniger als einem at-% nicht möglich ist. Darüberhinaus bietet die Verlustspektroskopie aufgrund der Energieauflösung, die im Bereich der Bindungsenergien der Valenzelektronen liegt, die Möglichkeit, Informationen über chemische Zustände im mikroskopischen Maßstab zu erhalten. Hierzu wird die Feinstruktur von Verlustkanten (ELNES: Energy Loss Near Edge Structure) untersucht, die nahezu ein direktes Abbild der Leitbandzustandsdichte darstellt. So können Aussagen getroffen werden über die lokale Umgebung, in der sich die Atome, deren Ionisationskante untersucht wurde, befinden. Eine weitere Information ist in den sogenannten kantenfernen Strukturen (EXELFS: EXtended Energy Loss Fine Structures) enthalten, die ein Analogon zu kantenfernen Strukturen in Röntgenabsorptionsspektren (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structures) darstellen: Die Zustandsdichte wird durch die Anwesenheit von Atomen in der Umgebung des streuenden Atoms charakteristisch verändert. Es ist möglich, Informationen über Bindungsabstände zu erhalten.

Im Bereich bis zu Energieverlusten von etwa 50 eV ist die Gewinnung von Informationen über die dielektrische Funktion von Interesse (siehe 3.1.). Dieser Bereich (V-UV) ist der optischen Spektroskopie nur unter Schwierigkeiten zugänglich. Aus der Plasmonenergie läßt sich unter bestimmten Annahmen eine Aussage zur Massendichte des untersuchten Materials ableiten.

3. Grundlagen der EELS

3.1. Energieverlust und dielektrische Funktion

Schnelle Elektronen mit Energien $E \gg 10^1$ eV stellen im Festkörper eine kurze Änderung des E-Feldes dar. Die Reaktion hierauf wird durch die dielektrische Funktion beschrieben. Im Bereich von 1eV und darüber treten nur noch elektronische Anregungen auf. Der Zusammenhang zwischen dem Auftreten eines inelastischen Streueignisses mit dem Energieverlust ΔE und dem Impulsübertrag $\hbar\mathbf{q}$ und der dielektrischen Funktion $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ist gegeben durch

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{const}{q^2} \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E, \mathbf{q})}\right) \quad (3.1) \text{ wobei } q \text{ vom Streuwinkel } \theta$$

nach

$$q^2 = k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad (3.2)$$

abhängt (Abb. 3.1). Hier ist \mathbf{k}_0 der Wellenvektor des Elektrons vor dem Stoßprozeß und $\theta_E = \Delta E/E$ eine für den sich aus Energieverlust und Primärenergie ergebenden Impulsübertrag charakteristische Größe.

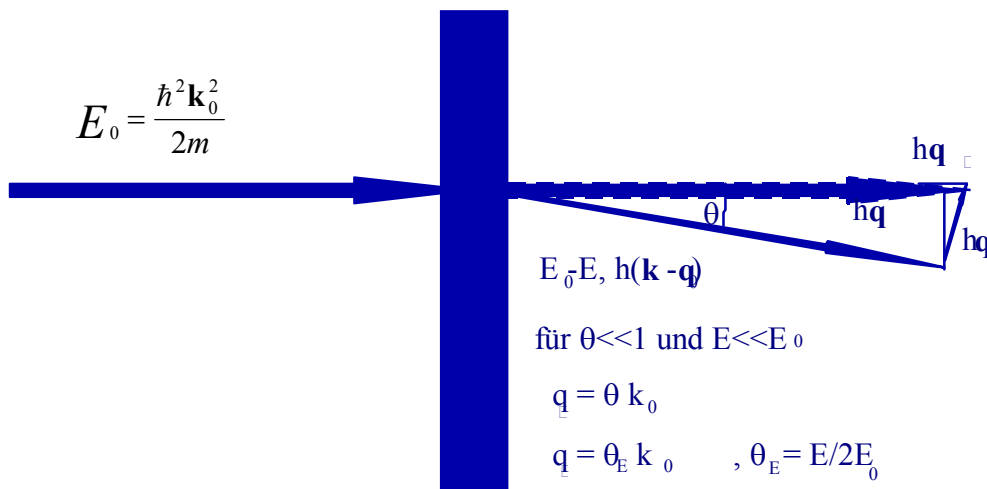


Abb. 3.1 Zur Verdeutlichung wesentlicher Größen bei der inelastischen Streuung schneller Elektronen

Somit läßt sich der Streuquerschnitt auch als Funktion des Energieverlusts und des Streuwinkels ausgedrückt werden:

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{const}{\theta^2 + \theta_E^2} \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(E, \mathbf{q})}\right) \quad (3.3)$$

Der Imaginärteil der negativen reziproken dielektrischen Funktion $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$ wird als Verlustfunktion bezeichnet.

Eine weitere Beschreibung der inelastischen Streuung schneller Elektronen geht von einem quantenmechanischen Ansatz aus:

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{const}{q^4} S(E, \mathbf{q}) \quad (3.4)$$

$S(\mathbf{q}, E)$ ist der dynamische Strukturfaktor des Ensembles der Festkörperelektronen. Er hängt mit der Verlustfunktion über

$$S(E, \mathbf{q}) = \frac{q^2}{4\pi^2 e^2} \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(E, \mathbf{q})} \right) \quad (3.5)$$

zusammen.

Real- und Imaginärteil der dielektrischen wie der reziproken dielektrischen Funktion sind über die KRAMERS-KRONIG-Integrale verknüpft:

$$\operatorname{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) - 1 = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega')} \right) \frac{1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.6)$$

\mathcal{P} ist der Hauptwert des Integrals. Ist die Verlustfunktion also über dem gesamten Energiebereich bekannt, so läßt sich $\operatorname{Re}(1/\varepsilon)$ berechnen. In der Praxis kennt man $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$ aber nur in einem begrenzten Bereich. Deshalb werden gewisse Annahmen über den Verlauf der Verlustfunktion für $E \rightarrow 0$ und $E \rightarrow \infty$ gemacht. Für große Energien geht die dielektrische Funktion jedes Materials gegen 1 und die Verlustfunktion mit E^{-B} gegen 0, wobei B von E abhängt und von größeren Werten her gegen 3 strebt. Für kleine Energien extrapoliert man mit einer glatten Funktion auf $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon(E=0))=0$. Aus der komplexen reziproken dielektrischen Funktion läßt sich dann leicht die dielektrische Funktion selbst berechnen:

$$\varepsilon_1 = \frac{\operatorname{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)}{\left(\operatorname{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \right)^2 + \left(\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \right)^2} \quad \varepsilon_2 = \frac{\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)}{\left(\operatorname{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \right)^2 + \left(\operatorname{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \right)^2} \quad (3.7)$$

Ein numerisch leichterer Weg von der Verlust- zur dielektrischen Funktion ist der folgende. Wenn die dielektrische Funktion die Reaktion der Festkörperelektronen auf eine äußere Störung beschreibt, dann muß - die Ursache geht ihrer Wirkung immer voraus - für die Fouriertransformierte der dielektrischen Funktion $I(t) = \mathcal{F}(\varepsilon(\omega)) \equiv 0 \forall t \leq 0$ gelten. Das zeitliche Verhalten des Systems wird zudem durch eine reelle Funktion beschrieben. Diese Bedingungen gelten ebenso für die reziproke dielektrische Funktion und deren Fouriertransformierte. Eine reelle Funktion, die für $t \leq 0$ gleich 0 ist, kann in eine gerade und eine ungerade Funktion zerlegt werden, wobei die Fouriertransformation dieser Funktionen eine rein reelle bzw. eine rein imaginäre Funktion liefert. Letztere ist in unserem Fall mit $\operatorname{Im}(-1/\varepsilon)$ gegeben. Damit läßt sich über eine zweifache Fouriertransformation $1/\varepsilon$ und ε ausrechnen. Dieses Verfahren ist unter Benutzung eines FFT(Fast Fourier Transform)-Algorithmus schneller und leichter ausführbar als die KRAMERS-KRONIG-Transformation, bei der die numerische Schwierigkeit der Integration um die Polstellen des Integranden bei $\omega = \omega'$ auftritt.

3.2. Zwei klassische Modelle für die dielektrische Funktion

3.2.1. DRUDE-Modell

In Metallen und Halbleitern tritt im EELS-Spektrum bei ~ 10 eV ein markanter einige eV breiter Verlustpeak auf. Dieser Peak rührt von der Anregung von longitudinalen Schwingungen des Elektronenplasmas in den Metallen bzw. des Kollektivs der Valenzelektronen in den Halbleitern her. Die einfachste Beschreibung dieser Erscheinung ist durch die dielektrische Funktion des Modells eines Plasmas freier bzw. nahezu freier Elektronen gegeben [3]. Man macht unter Einbeziehung einer Dämpfung den Ansatz

$$\ddot{\mathbf{r}} + \frac{\dot{\mathbf{r}}}{\tau} = \frac{e}{m} E_0 \exp(-i\omega t) = \frac{e}{m} \mathbf{E} . \quad (3.8)$$

Als Lösung erhält man

$$\mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E}}{m} \frac{-1}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} , \quad (3.9)$$

und mit der Polarisation

$$\mathbf{P} = en\mathbf{r} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E} \quad (3.10)$$

ergibt sich

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} + \frac{i1/\tau\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + 1/\tau^2)} . \quad (3.11)$$

Dabei ist

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

die sogenannte Plasmonfrequenz, die aber, wie leicht zu sehen ist, nicht mit dem Peak der Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ zusammenfällt. Das ist eine Folge der Dämpfung des Plasmons. Gleichwohl ist diese Dämpfung bei Metallen meist so gering, daß die Position des Peaks der Verlustfunktion gleich $\hbar\omega_p$ gesetzt werden kann. In Abb.3.1 ist ε und $1/\varepsilon$ für ein Plasma freier Elektronen mit einer für Metalle typischen Dämpfung dargestellt. In Abb.3.2 wurde hiergegenüber eine wesentlich größere Dämpfung angenommen.

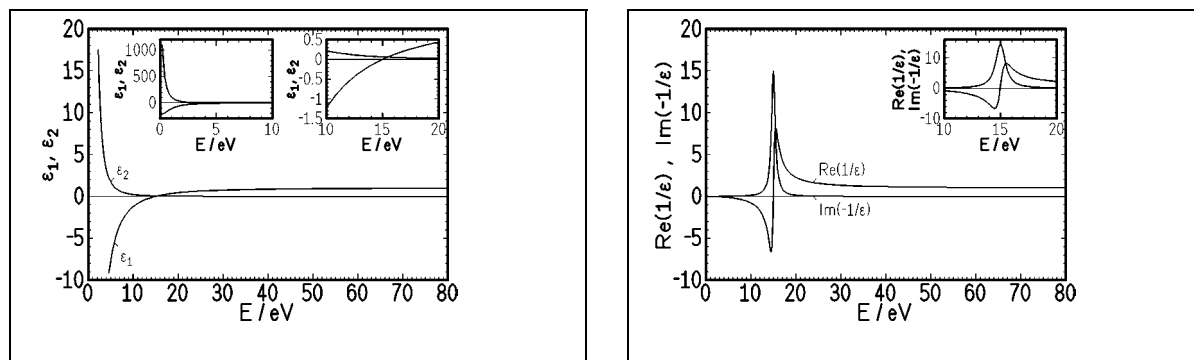


Abb.3.1 Dielektrische Funktion und ihre Reziproke für ein freies Elektronengas, $\hbar\omega_p=15\text{eV}$, $\hbar/\tau=1\text{eV}$

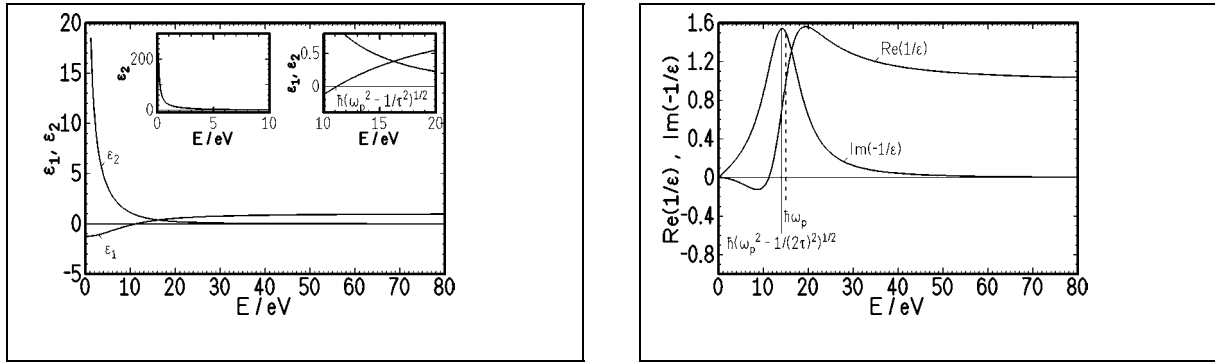


Abb.3.2 Dielektrische Funktion und ihre Reziproke für ein freies Elektronengas, $\hbar\omega_p=15\text{eV}$, $\hbar/\tau=10\text{eV}$

Die in (3.12) eingehende Valenzelektronendichte erlaubt bei Kenntnis der Zahl der an den Plasmonen beteiligten Elektronen pro Atom, der Kenntnis der Atommasse und unter der Voraussetzung, daß die eigentlich in (3.12) einzusetzende effektive Elektronenmasse m^* etwa gleich der Elektronenmasse m ist, eine Bestimmung der mikroskopischen Massendichte dünner Schichten.

3.2.2. LORENTZ-Modell

Im Festkörper können Übergänge einzelner Elektronen vom Valenzband oder von stark gebundenen Zuständen ins Leitband angeregt werden. Im LORENTZ-Modell dient zur Beschreibung der Anregung von Elektronenübergängen der Energie E_n ein Ensemble harmonischer Oszillatoren mit der Eigenfrequenz E_n/\hbar , die mit $E_0 e \exp(-i\omega t)$ angeregt werden. Die Oszillatorstärke f_n gibt die Dichte der Oszillatoren der Frequenz E_n/\hbar an und wird durch die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Zuständen im Valenz- und Leitungsband mit der Energiedifferenz E_n bestimmt. Die zugehörige Bewegungsgleichung

$$\ddot{r} + \frac{\dot{r}}{\tau_n} + \omega_n^2 r = \frac{e}{m} E_0 \exp(-i\omega t) = \frac{e}{m} E \quad (3.13) \text{ liefert als Lösung}$$

$$r = \frac{I}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} \frac{e}{m} E \quad (3.10) \text{ ergibt sich dann für die dielektrische Funktion der Ausdruck}$$

$$\epsilon_n = I + \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{I}{\omega_n^2 - \omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad (3.14)$$

mit

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= I + \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{(\omega_n^2 - \omega^2)}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2} \\ \epsilon_2 &= \frac{n e^2}{m \epsilon_0} \frac{I}{\tau} \frac{1}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

als Real- und Imaginärteil. Aus der Abb.3.3 ist ersichtlich, daß Interbandübergänge zunächst einmal nicht direkt im Verlustspektrum sichtbar werden. Bei höheren Energien ab etwa 100 eV wird allerdings $\epsilon_1 \approx \text{const}=1$ und $\epsilon_2 \ll 1$, so daß mit der Verlustfunktion auch ϵ_2 gegeben ist.

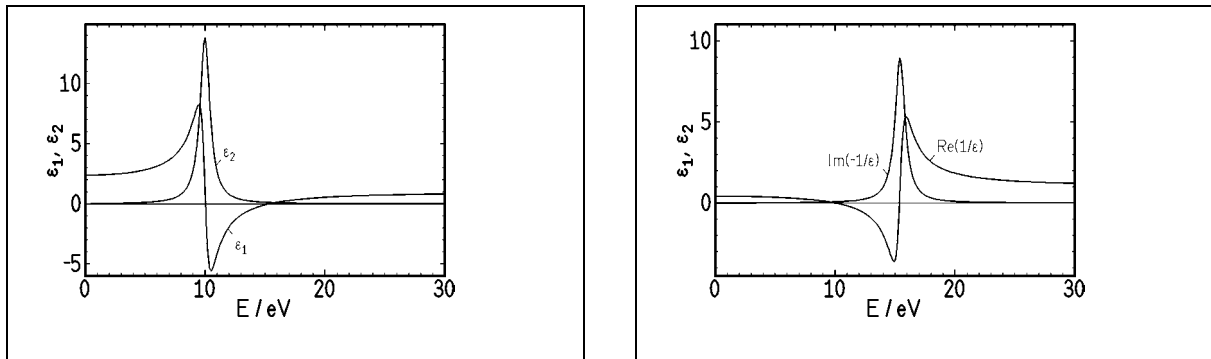


Abb.3.3 Dielektrische Funktion und ihre Reziproke für gebundene Elektronen,
 $\hbar\omega_n=10\text{eV}$, $n=1\cdot 10^{23}\text{cm}^{-3}$, $\hbar\tau=1\text{eV}$

3.3. Plasmondispersion

Im Folgenden wird die Dispersionsbeziehung für ein Plasma freier Elektronen ohne Berücksichtigung einer Dämpfung abgeleitet. Zunächst seien die Fouriertransformierten des Nablaoperators mit

$$\nabla \tilde{\mathbf{f}} \leftrightarrow i\mathbf{q}\tilde{\mathbf{f}} \quad \text{bzw.} \quad \nabla \times \tilde{\mathbf{f}} \leftrightarrow i(\mathbf{q} \times \tilde{\mathbf{f}})$$

sowie die Fouriertransformierte von $\partial/\partial t$ mit $\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{f}} \leftrightarrow -i\omega \tilde{\mathbf{f}}$ gegeben.

Das Zeichen \leftrightarrow verbindet hier Fourierpaare.

Die Polarisation \mathbf{P} ist mit \mathbf{E} über

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} \quad (3.10)$$

verknüpft. Nach Ableitung nach t erhält man eine von $\mathbf{E}(t)$ abhängige Polarisationsstromdichte

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P} = \mathbf{j}_p$$

$$\mathbf{j}_p = \varepsilon_0(\varepsilon - 1) \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{E}} \leftrightarrow \mathbf{j}_p = -i\omega \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} \quad (3.16)$$

Der Erhaltungssatz der Ladung liefert

$$\text{div } \tilde{\mathbf{j}}_p + \frac{\partial}{\partial t} \rho_p = 0 \leftrightarrow \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_p = \omega \rho_p \quad (3.17)$$

ρ_p ist die von \mathbf{j}_p verursachte Ladungsdichteänderung. Nun fügen wir in die Bewegungsgleichung geladener Teilchen im elektrischen Feld einen Term ein, der den Einfluß der Dichteverteilung selbst auf die Elektronenbewegung widerspiegelt:

$$m \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{v}} + \frac{\mathbf{grad} p}{n_0} = e\tilde{\mathbf{E}} \leftrightarrow -i\omega m \frac{\mathbf{j}_p}{e n_0} + i\mathbf{q} \frac{p}{n_0} = e\mathbf{E} \quad (3.18)$$

In der Fouriertransformierten ist hier unter der Annahme $p \ll 0$ \mathbf{v} durch $\mathbf{j}_p/_{-0} = \mathbf{j}_p/(en_0)$ ersetzt worden. p ist der Druck im Elektronenplasma, n_0 ist die Gleichgewichtselektronendichte. Der Gradient von p und seine Fouriertransformierte lassen sich wie folgt umschreiben:

$$\mathbf{grad} p = \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \mathbf{grad} n = \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \frac{\mathbf{grad} \rho}{e} \leftrightarrow i\mathbf{q}p = \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \frac{i\mathbf{q}\rho_p}{e} \quad (3.19)$$

In (3.18) eingesetzt ergibt sich dann

$$-i\omega m \frac{\mathbf{j}_p}{e n_0} + \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \frac{i\mathbf{q}\rho_p}{e n_0} = e\mathbf{E} \quad (3.20)$$

Mit (3.16) kann jetzt \mathbf{E} eliminiert werden:

$$-i\omega m \frac{\mathbf{j}_p}{e n_0} + \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \frac{i\mathbf{q}\rho_p}{e n_0} = i \frac{e\mathbf{j}_p}{\omega \varepsilon_0(\varepsilon - 1)} \quad (3.21)$$

Zum Ersatz von ρ_p benutzen wir (3.17) und erhalten daraus

$$-i\omega m \frac{\mathbf{j}_p}{e n_0} + \frac{\partial p}{\partial n}|_0 \frac{i\mathbf{q}^2 \mathbf{j}_p}{\omega e n_0} = i \frac{e\mathbf{j}_p}{\omega \varepsilon_0(\varepsilon - 1)} \quad (3.22)$$

Die Lösungen der Gleichung für die Bedingung der Existenz longitudinaler Oszillationen, also der Plasmonen $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$ liegen bei

$$\omega^2 = \omega_c^2 = \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m} + \frac{\partial p}{\partial n} \Big|_0 \frac{\mathbf{q}^2}{m} \quad (3.23)$$

Der erste Term entspricht der mit dem DRUDE-Modell erhaltenen Plasmonfrequenz (siehe Abschnitt 3.2.1.), der zweite Term bestimmt die Änderung von ω_c mit q . Für $\partial p / \partial n$ bei $n=n_0$ erhält man in der adiabatischen Näherung und unter Einbeziehung nur eines Freiheitsgrades (wegen des longitudinalen Schwingungscharakters, $\mathbf{q} \parallel \mathbf{E}$)

$$\frac{\partial p}{\partial n} \Big|_0 = 3 \frac{p_0}{n_0} \quad (3.24)$$

Für den Druck p_0 erhält man $p_0 = \frac{2}{3} n_0 \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} m v_F^2 n_0$ und damit für $\omega_c(q)$:

$$\omega_c^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} v_F^2 q^2. \quad (3.25)$$

Eine Entwicklung um $\omega = \omega_p$ liefert für die Plasmonenenergie $E(\mathbf{q}) = \hbar \omega(\mathbf{q})$ den Ausdruck

$$E(\mathbf{q}) = E_p + \frac{\hbar^2}{m} \alpha q^2, \quad \alpha = \frac{3}{5} \frac{E_F}{E_p}. \quad (3.26)$$

Dieses Dispersionsverhalten wird in realen Festkörpern beobachtet, allerdings weichen die Werte von α mehr oder weniger stark von dem in (3.26) gegebenen ab (vgl. Tab. 3.1). Besonders sind Anisotropien von α bezüglich der Richtung von \mathbf{k} festzustellen. Weiterhin wird meist ein geringerer Wert für α bei kleineren q gefunden.

Tab. 3.1. Mit Gleichung (3.26) berechnete sowie gemessene Werte des Dispersionskoeffizienten α (aus /1/)

Material	$\alpha_{\text{theor.}}$	$\alpha_{\text{gemessen (poly)}}$	$\alpha_{\text{gemessen(100)}}$	$\alpha_{\text{gemessen(110)}}$	$\alpha_{\text{gemessen(111)}}$
Al	0.44	0.13...0.21 ($q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) 0.46 ($q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$)	0.2 ($q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) 0.40 ($q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$)	0.2 ($q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) 0.46 ($q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$)	0.2 ($q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) 0.43 ($q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$)
Si	0.41		0.41 ($q < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$) 0.41 ($q > 0.55 \text{ \AA}^{-1}$)	0.41 ($q < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$) 0.41 ($q > 0.55 \text{ \AA}^{-1}$)	0.41 ($q < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$) 0.32 ($q > 0.55 \text{ \AA}^{-1}$)
Mg	0.39	0.32...0.39			
Ge	0.44	0.38			
InSb	0.41		0.44 ($q < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) 0.33 ($q > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$)	0.44 ($q < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) 0.39 ($q > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$)	0.36 ($q < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) 0.21 ($q > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$)
GaAs	0.44	0.44			

4. Versuchsdurchführung

4.1. Beschreibung der Meßapparatur

Zur Messung der EELS-Daten steht ein Transmissionselektronenmikroskop Philips CM20 FEG, ausgerüstet mit einem abbildenden Energiespektrometer (GIF) von der Firma GATAN, zur Verfügung. Das TEM besitzt eine sogenannte heiße Feldemissionskatode oder auch Schottky-Emitter. Die Arbeitstemperatur der Emissionsspitze liegt bei 1800 K, die anliegende Spannung ist zwischen 2,2 kV und 6,0 kV einstellbar, womit die Kathode des Gerätes einen Strom von etwa (15...100) μA liefert. Die emittierten Elektronen werden auf die Strahlenergie von bis zu 200 kV beschleunigt. Ein elektronenoptisches System fokussiert den Strahl zunächst je nach Einstellung auf die Strahlblende C1, von hier durchläuft er zwei Kondensorlinsen und die Blende C2. Zusätzliche Ablenkeinheiten ermöglichen die Justierung der Strahlrichtung in einem wählbaren Winkel zur optischen Achse des Systems, wobei der Durchtrittsort durch die Probe konstant auf der optischen Achse des Systems bleibt.

Die elektronenoptische Abbildung der Probe erfolgt durch ein Objektiv und zwei Projektive (dreistufige Abbildung). Im Diffraktionsmodus bilden die Projektive das in der hinteren Brennebene des Objektivs entstehende Beugungsbild ab. Dieser Modus wird im allgemeinen auch für EELS-Messungen genutzt.

Das GIF (Abb.4.1) besitzt als energiedispersives Element einen magnetischen 90°-Sektorfeldanalysator. Solche Elemente sind selbstfokussierend, d.h. sie bilden von einem Punkt in ihrer Eintrittsbildebene ausgehende Elektronenbahnen gleicher Energie in einem Punkt ihrer Austrittsbildebene ab. Zusätzliche Quadru- und Sextupollinsen verstärken die Energiedispersion $d\theta/dE$ und korrigieren Nichtlinearitäten der energiedispersiven Abbildung. Die Eintrittsbildebene ist der letzte Cross Over im TEM. Im Abbildungsbetrieb entsteht dort ein Beugungsbild, während im Beugungsmodus eine Objektabbildung in dieser Ebene vorliegt.

Der Austrittsbildebene folgt fast nocheinmal ein ganzes Elektronenmikroskop. Ein elektronenoptisches System aus magnetischen Hexapol- und Oktupollinsen sorgt für die Abbildung der Austrittsbildebene auf eine slow scan CCD-Kamera mit 1024x1024 Pixeln. Hier entsteht ein Bild, das dem in der Eintrittsbildebene entspricht, wegen der Energiedispersion im Energieanalysator jedoch mit dem Energiespektrum des Strahls eindimensional gefaltet. Der in der Eintrittsbildebene vorliegende Strahlquerschnitt muß also möglichst klein sein um das von der CCD-Kamera registrierte Signal als Energiespektrum interpretieren zu können.

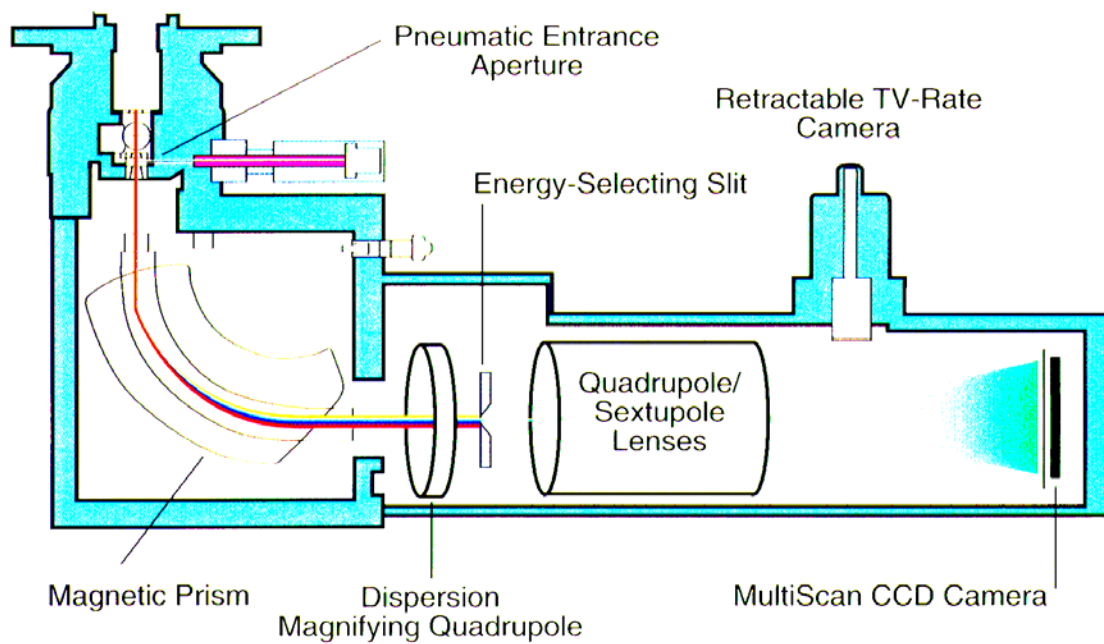


Abb. 4.1 Aufbau des abbildenden Elektronenspektrometers GIF

4.2. Aufgabenstellung

1. Bestimmen Sie die Massendichte eines dünnen Aluminiumfilms aus seiner Plasmonenenergie!
2. Bestimmen Sie den Koeffizienten α der Plasmonendispersion von Aluminium aus winkelaufgelösten EELS-Messungen!

4.3. Versuchsdurchführung

Beachten Sie vor allem folgende

Maßregeln für die Arbeit am CM20FEG

- Bedienen Sie das CM20 und des Energiespektrometers nur unter direkter Aufsicht oder nach ausdrücklicher Aufforderung durch den Betreuer.
- Bei Auftreten Ihnen unerklärlicher Betriebszustände oder Störungen sowie bei Meßpausen bzw. nach Beendigung der Messung schließen Sie bitte sofort das **gun valve** ! In den ersten beiden Fällen verständigen Sie sofort den Betreuer oder einen Mitarbeiter des Labors!
- Betreten Sie den CM20-Raum nur mit sauberem Schuhwerk und halten Sie den Raum sauber. Insbesondere sollten Sie es unterlassen, Speisen oder Getränke in den Raum zu bringen oder dort zu verzehren.
- Vermeiden Sie es, auf die am Boden liegenden Kabeltunnel zu treten und bewegen Sie sich vor allem wegen der bei der Arbeit notwendigen Minimalbeleuchtung entsprechend vorsichtig !
- Betätigen Sie keine Wandschalter im Raum außer den Ihnen vom Betreuer gezeigten Lichtschaltern !

Nach dem Einschleusen der Probe ins TEM ist zunächst ein homogenes Schichtstück auf der Probe zu suchen. Dann wird die euzentrische Probenhöhe eingestellt und die Fokussierung des Objektivs geprüft. Nehmen Sie die zweitgrößte Bereichsblende, schalten Sie auf Beugungsbetrieb und wählen die größte Kameralänge (4.20 m). Zentrieren und fokussieren Sie das Beugungsbild! Dann justieren Sie die Strahlablenkung im Hinblick auf die Lage der Eintrittsblende des PEELS-Spektrometers. Wählen Sie dazu die kleinste Spektrometereintrittsblende (0.6mm) und starten Sie den View-Modus des Meßprogramms. Nach dem Hochklappen des Fluoreszenzschirms sehen Sie die periodisch ausgelesenen Spektren auf dem Rechnermonitor. Das ermöglicht Ihnen die Feinjustierung der Strahlkipfung. Die richtige Justierung der Primärstrahlposition ist dann erreicht, wenn der Nullverlust im Spektrum seine maximale Höhe hat. Jetzt schalten Sie auf den Dunkelfeldmodus um (Taste [DF] - Dark Field) und setzen Sie die Winkelanzeige der Strahlablenkung mit der Taste [RESET] am Mikroskop auf (0.00) zurück. Im Dunkelfeldmodus ist eine wesentlich feinere Steuerung der Strahlkipfung ($\pm 0.01^\circ$) gegenüber dem normalen Beugungsmodus möglich und es steht eine Anzeige des Kippwinkels in relativen Einheiten (näherungsweise in **degree**) zur Verfügung. Durch Verwendung des Steuerungsprogrammes Tilt auf dem Macintosh-Rechner läßt sich die Steuerung der Strahlkipfung nochmal um das zehnfache verfeinern.

Dessen Anzeige ist zunächst zu kalibrieren. Hierzu nutzen Sie die Bragg-Reflexe der poly-Al-Schicht. Notieren Sie sich Ablenkwinkel (in den relativen Geräteeinheiten) und zugehörige Beu-

gungsringe bzw. q -Werte für die Versuchsauswertung. Die q -Werte können den Angaben in Anhang A entnommen werden. Nachdem Sie alle nachweisbaren Beugungsringe ausgemessen haben, stellen Sie die Ablenkung auf 0 zurück und überprüfen Sie die Ablenkungsjustage abermals mit dem Spektrometer. Nötigenfalls justieren Sie nochmals.

Zur Messung selbst wählen Sie etwa 10 Ablenkwinkel im Bereich von 0 bis etwa zum 0.6-fachen Winkel des ersten Beugungsrings. Für die Messungen bei Streuwinkeln größer 0 muß Integrationszeit zur Aufnahme der Spektren der jeweiligen Intensität angepaßt werden. Um die Zeitdauer der Messung abzukürzen, sollten Sie zunächst die „Bilder“ der Spektren durch das Programm Digital Micrograph im Rechnermemory registrieren lassen und die Daten erst nach Abschluß der Messung in eindimensionale EELS-Spektren des Programms EL/P wandeln und speichern. Ermitteln Sie die Lagen der Plasmonpeaks.

4.4. Hinweise zur Auswertung

Stellen Sie die Ablenkung in Geräteeinheiten über den entsprechenden q -Werten dar. Tragen Sie Fehlerbalken an und ermitteln Sie zunächst graphisch eine Ausgleichsgerade. Tragen Sie dann in einem zweiten Diagramm die von Ihnen ermittelten Werte der Plasmonenergie über q auf, wobei Sie sowohl den Fehler in q als auch den Fehler der Plasmonenergie berücksichtigen sollen. Ermitteln Sie den sich aus (3.25) ergebenden Wert für α .

Treffen Sie Aussagen zu den Einflüssen des Energieverlusts auf den Fehler in q aufgrund des Objektivfarbfehlers sowie aufgrund der Kalibrierung der Strahlkipfung unter Benutzung elastischer Streuprozesse.

Bestimmen Sie die Halbwertsbreite des Nullverlustpeaks!

Vergleichen Sie die erhaltenen Spektren qualitativ miteinander. Die Spektren sollten dem Versuchsprotokoll beigelegt werden.

5. Literatur

/1/ H. Raether: *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*; Springer Berlin-Heidelberg-New York (1980)

/2/ P. Schattschneider: *Fundamentals of inelastic scattering*; Springer Wien (1986)

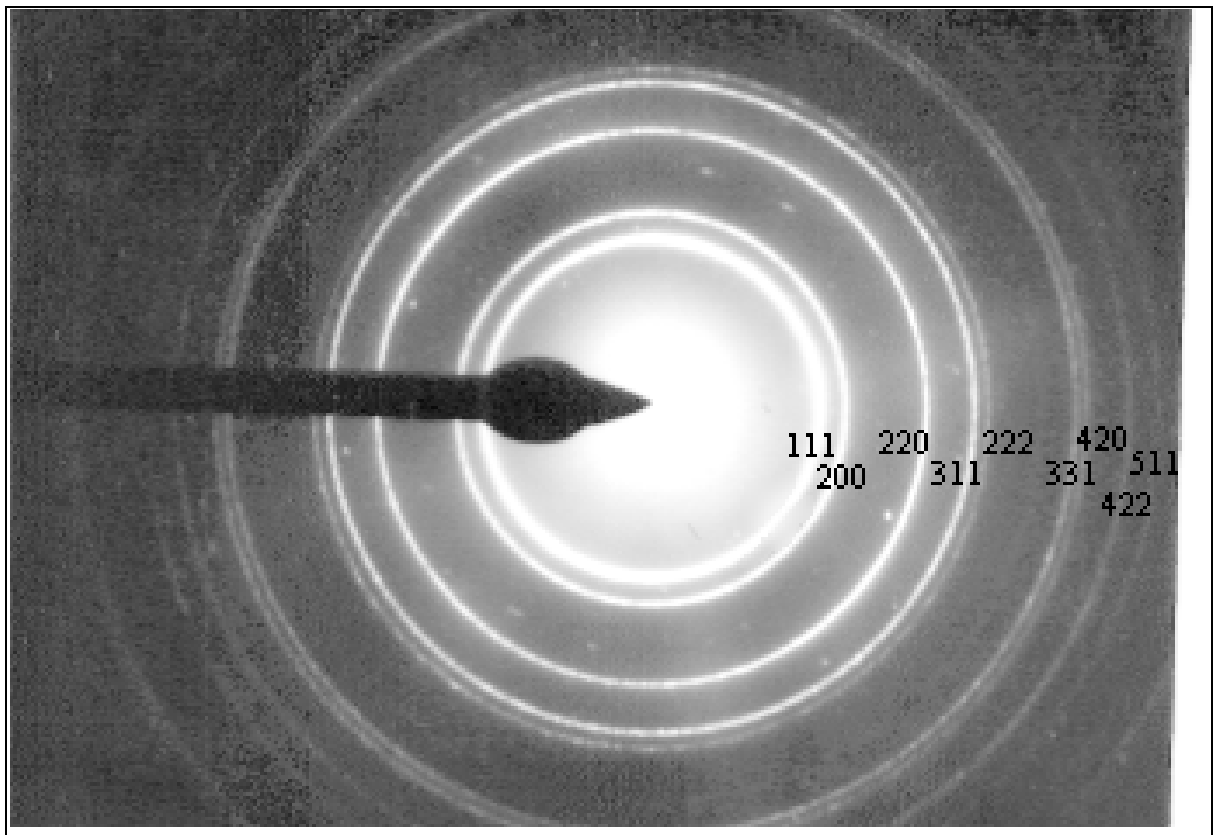
/3/ R.F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Plenum New York-London, 1989

/4/ L. Reimer: *Fast alles über Elektronenmikroskopie*; CD-ROM, Plano (1999)

Außerdem sind Ausführungen zum Praktikumsthema in den meisten Büchern zur Festkörperphysik zu finden, z.B. in Ch. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*.

Anhang A

Beugungsbild von poly - Al (fcc, $a=4.032\text{\AA}$)



h k l	d [nm]	$q = 2\pi/d$ [1/nm]
1 1 1	0.233	26.991
2 0 0	0.202	31.167
2 2 0	0.143	44.076
3 1 1	0.122	51.684
2 2 2	0.116	53.982
(4 0 0)	0.101	62.333)
3 3 1	0.093	67.926
4 2 0	0.090	69.691
4 2 2	0.082	76.342
3 3 3	0.078	80.973
5 1 1	0.078	80.973
4 4 0	0.071	88.152
5 3 1	0.068	92.192