



INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK

Angewandte Physik Praktikum - Festkörperpraktikum E

Arbeitsunterlage für die Übungen
Feldelektronenmikroskopie (FEM)
und Feldionenmikroskopie (FIM)

Zusammenstellung: M. Leisch und H. Stockner
September 1995

FELDELEKTRONENMIKROSKOPIE FELDIONENMIKROSKOPIE

Grundlagen der Feldelektronenmikroskopie

Feldemission von Elektronen aus Metallen

Nach der Modellvorstellung des freien Elektronengases sind in Metallen die erlaubten Energieniveaus mit Elektronenpaaren entgegengesetzten Spins voll besetzt. Das höchste bei 0 K noch besetzte Niveau wird als Fermi-Niveau E_F bezeichnet. Das Elektron benötigt eine Mindestenergie, die als Austrittsarbeit Φ bezeichnet wird, um das Metall zu verlassen. An der Grenzfläche Metall-Vakuum geht die Potentialkurve der Elektronen sehr rasch gegen Null (etwa 0,5 nm). Es herrscht somit an der Oberfläche ein hohes elektrostatisches Feld, welches das Ausfließen der Elektronen verhindert (Bildkraftpotential).

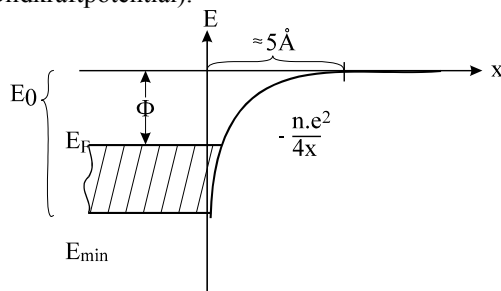


Abb. 1: Eindimensionales Energie-Ortsschaubild Metall-Vakuum ohne äußeres Feld

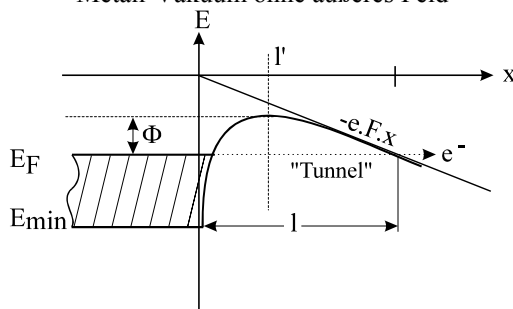


Abb. 2: Eindimensionales Energie-Ortsschaubild Metall-Vakuum mit äußerem Feld

Durch Anlegen eines negativen äußeren Feldes in ähnlicher Größenordnung (ca. 10 V/nm) kann eine kalte Emission von Elektronen hervorgerufen werden. Durch das Feld wird die Potentialbarriere an der Oberfläche verändert. Sie wird in der Höhe verringert und besitzt nur mehr endliche Breite. Nach dem quantenmechanischen Konzept besteht nun für das Elektron eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, diese Barriere zu durchdringen. Es muß nicht, wie man in der klassischen Vorstellung annehmen würde, den Potentialwall überwinden, sondern kann durchtunneln.

Die quantenmechanische Tunnelwahrscheinlichkeit $P(E)$ hängt vom Energiezustand der Elektronen und der Potentialbarriere ab. In einem eindimensionalen Modell für ein freies Elektron kann $P(E)$ angenähert werden:

$$P(E) = A \cdot \exp \left(-B \int_0^l (V - E)^{1/2} \cdot dx \right) \quad (1)$$

V ...potentielle Energie des tunnelnden Elektrons

E ...kinetische Energie des tunnelnden Elektrons

l ...Breite des Potentialwalls

A, B ...Konstanten.

Der Strom der emittierten Elektronen ist nun das Produkt aus Wahrscheinlichkeit $P(E)$ mit der Anzahl der Elektronen im Energiezustand E , die aus einem Flächenelement stammen.

Die Emissionsstromdichte ergibt sich dann aus :

$$i_X = \int_{E_{\min}}^{E_F} N(E) \cdot P(E) \cdot dE$$

(2)

i_x ...Emissionsstromdichte

$N(E)$...Zustandsdichte

$P(E)$...Wahrscheinlichkeit

Die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen unter dem Fermi-niveau nimmt exponentiell ab. Hauptsächlich treten nur Elektronen aus der Nähe des Fermi-niveaus aus.

Die quantenmechanische Ableitung der Feldemissionsstromdichte wurde 1928 von *Fowler und Nordheim* ausgeführt. Die nach ihnen benannte Gleichung lautet:

$$i_X = A \cdot \left(\frac{\Phi}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\Phi + E_F)^{-1} \cdot F^2 \cdot \exp \left(\frac{-B \cdot \Phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right)$$

(3)

i_x ...Feldemissionsstromdichte

A, B ... Konstanten

E_F ...Fermienergie

F ...Feldstärke

Φ ...Austrittsarbeit

Eine vereinfachte Lösung ergibt sich, wenn der Potentialwall durch ein Dreieck angenähert wird. An der Oberfläche ist dann $V - E = \Phi$ und bei $x = l$ ist $V - E = 0$, dem Integral entspricht dann die

Dreiecksfläche: $\frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{2} \cdot F$

(4)

Somit lautet die Fowler-Nordheim Gleichung vereinfacht:

$$i = A \cdot F^2 \cdot \exp \left(\frac{-B \cdot \Phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right)$$

(5)

Die Theorie sagt somit voraus, daß bei elektrischen Feldstärken in der Größenordnung von 10^9 V/m Elektronen aus der Metalloberfläche (gilt natürlich auch bei Halbleitern) austreten können.

Feldstärken in dieser Größenordnung können nur erzeugt werden, indem die Kathode in Form einer sehr feinen Spitze (Spitzenradius kleiner als 100 nm) vorliegt. Aus dieser Grundidee wurde das Feldelektronenmikroskop von *E.W. Müller* entwickelt (1937), nachdem es gelang, Proben durch Elektropolieren in die Form sehr feiner

Spitzen mit einem mittleren Radius von 10 bis 50 nm zu bringen.

Diese werden in einem Abstand von 5 bis 10 cm vor dem Leuchtschirm angeordnet. Die Anordnung befindet sich im Ultrahochvakuum mit einem Restgasdruck unter 10^{-8} mbar.

Legt man nun an die Spitze eine negative Hochspannung (einige kV), dann treten aus der Oberfläche durch Feldemission Elektronen aus. Die radial austretenden Elektronen werden zum Leuchtschirm beschleunigt und ergeben ein der Oberfläche eindeutig zuzuordnendes Abbild. Das Bild entspricht näherungsweise einer Radialprojektion, die Vergrößerung des Bildes ist proportional zu Abstand / Spitzenradius.

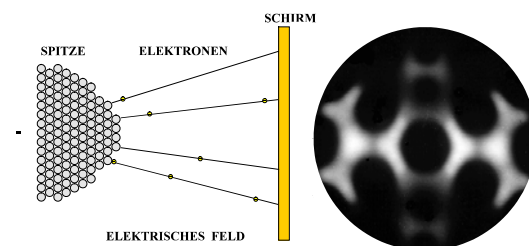


Abb.3: Schema des Feldelektronenmikroskops

Mit Berücksichtigung der Feldverzerrung am Schaft der Spitze ergibt sich die Vergrößerung:

$$V = \frac{R}{r \cdot \beta} \quad (6)$$

R... Abstand Spitze-Schirm

r ... Spitzenradius

β ... Korrekturfaktor

Der Korrekturfaktor ist ca. 1,5, bei den üblichen Abmessungen ist dann V etwa 10^6 .

Nach der Fowler-Nordheim Gleichung ändert sich die Stromdichte exponentiell, wenn sich das Feld bzw. die Austrittsarbeit ändert. Der Feldemissionsstrom reagiert daher sehr empfindlich auf Änderungen dieser beiden Größen.

Die Feldstärke ist direkt proportional der angelegten Spannung und kann einfach als Funktion von U ausgedrückt werden:

$$F = \frac{U}{k \cdot r} \quad (7)$$

F... Feldstärke

U... anliegende Spannung

r ... Spitzenradius

k ... Formfaktor ≈ 5

Übungsbeispiel: Suche grafische Darstellung für die Fowler-Nordheim Gleichung, aus der die Größe

der Austrittsarbeit einfach bestimmt werden kann ?
(Anm.: I und U kann man direkt messen)

Bemerkungen zur Austrittsarbeit

Im Kristallvolumen besteht eine periodische Verteilung der Ladungsdichten und periodische Formen der Potentiale (der Elektronen bzw. der positiven Rumpfe der Gitteratome). An der Oberfläche bricht die Periodizität jäh ab. Die Elektronendichte geht asymptotisch gegen Null. In den ersten zwei Zellen unter der Oberfläche besteht ein Defizit an Elektronen, dafür findet sich elektronische Ladung in der ersten "Zelle" im Vakuum. Diese Ladungsverzerrung erzeugt eine elektrische Doppelschicht.

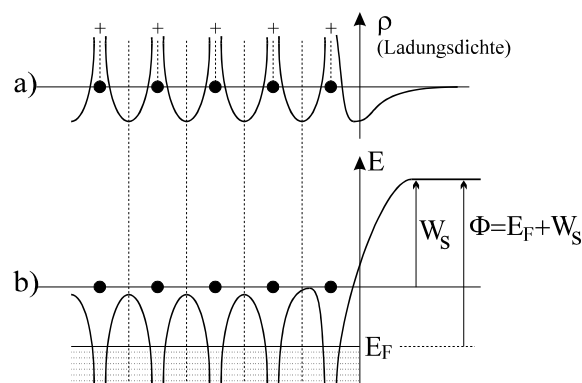


Abb.5: Form der Ladungsdichte an der Oberfläche.

Die tatsächliche Austrittsarbeit an der Oberfläche hängt neben der Fermienergie noch vom Potential dieser Doppelschicht und dieses von der lokalen Anordnung der Atome ab. Die Austrittsarbeit ist auf verschiedenen Ebenen des Kristalls unterschiedlich. Auf dicht gepackten Ebenen ist sie hoch, auf locker gepackten Ebenen niedriger. Neben der Existenz dieser "Doppelschicht" an der Oberfläche kann eine weitere Störung durch die Anlagerung von Fremdatomen bzw. Molekülen an der Oberfläche eintreten, die sich in einer Änderung der Austrittsarbeit niederschlagen.

Zum Auflösungsvermögen

Neben der Vergrößerung ist vor allem das Auflösungsvermögen eine wichtige Kenngröße eines Mikroskops. Im Feldelektronenmikroskops sind es zwei Beiträge, die das Auflösungsvermögen bestimmen:

Die Elektronen treten nicht exakt senkrecht zur Oberfläche aus. Feldemittierte Elektronen stammen von den höchsten noch besetzten Niveaus. Von dieser hohen Nullpunktsenergie bleibt ein Teil noch nach dem Austritt als kinetische Energie wirksam. Diese kinetische Energie äußert sich als Bewegung in alle Raumrichtungen. Störend wirkt die Komponente tangential zur Flugrichtung entlang der Feldlinie.

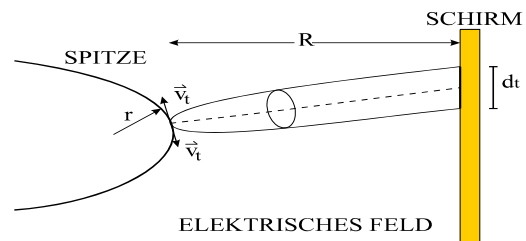


Abb.6: Fehlerscheibchen am Bildschirm

Statt einem Auftreffpunkt resultiert am Bildschirm ein Fehlerscheibchen. Nur unter Berücksichtigung des Beitrages der tangential wirksamen Energie ist der Durchmesser des Fehlerscheibchens am Bildschirm näherungsweise:

$$d_t = 4 \cdot r \cdot \beta \cdot \left(\frac{E_t}{e \cdot U_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(8)

- U_0 ... anliegende Hochspannung
- E_t ... tangential wirksame Energie (etwa 0,2 eV)
- e ... die Elementarladung
- β ... Korrekturfaktor = 1,5
- r ... Spitzenradius

Die errechneten Werte sind etwas kleiner als die tatsächlich beobachtete praktische Auflösung von 2 bis 3 nm (abhängig vom Spitzenradius).

Für eine genauere Betrachtung ist noch der Beitrag der Beugung der Elektronenwellen an kleinen Objekten, den Oberflächenatomen, zu berücksichtigen. Beschreibt man die Metalloberfläche modellmäßig mit herausragenden Halbkugeln (Kugelradius ungefähr Atomradius) ergibt sich näherungsweise der Streuscheibchendurchmesser durch Beugung:

$$d_B = \frac{r \cdot \beta \cdot \lambda}{\pi \cdot d_0}$$

(9)

λ ... De Broglie-Wellenlänge der Elektronen

$$\lambda = 1,25 \cdot (U_0)^{-1/2} \text{ in nm ,}$$

d_0 ... entsprechend der Heisenberg'schen Unschärferelation die Ortsunschärfe des Austrittsortes (h / Impuls).

d_B ... Streuscheibchendurchmesser

r ... Spitzenradius

Für den Impuls ist hier die tangential Geschwindigkeitskomponente des Elektrons maßgeblich.

Fragen zur Wiederholung:

- Bei welcher elektrischen Feldstärke treten Elektronen ohne thermische Aktivierung aus dem Festkörper aus?
- Wie werden diese Feldstärken praktisch realisiert?
- Der Feldemissionstrom reagiert sehr kritisch auf kleine Änderungen! Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für den Betrieb eines Feldelektronenmikroskops, welche Anwendungsmöglichkeiten?
- Welches Auflösungsvermögen kann praktisch erreicht werden? Welchen Einfluß hat die Temperatur?

Weitere Entwicklungen ausgehend von Feldemittern:

- Einsatz spitzenförmiger Kathoden als kalte, punktförmige Elektronenquelle in Rasterelektronenmikroskopen, Elektronenstrahlolithographen, AUGER-Elektronenspektrometern etc...
- Tastspitze im Rastertunnelmikroskop (Nobelpreis 1986 für *G. Binnig und H. Rohrer* IBM Zürich)
- Feldemissionsspitzen-Arrays, 10^6 Spitzen/cm², Einsatz als großflächige kalte Kathode

Grundlagen der Feldionenmikroskopie

Aufbau des Feldionenmikroskops (FIM)

Das Feldionenmikroskop (FIM) wurde von *E.W. Müller* (1952) aus dem Feldelektronenmikroskop entwickelt. Der Aufbau ist sehr ähnlich. Beim FIM wird die Oberfläche der spitzenförmigen Probe durch Ionen, die durch Feldionisation erzeugt werden, auf dem davor angeordneten Bildschirm abgebildet. Würde man die Ionen zur Abbildung analog wie die Elektronen im FEM aus der Probenoberfläche freisetzen, dann könnte man kein statisches Abbild erreichen. Man läßt daher in die hochevakuierte Mikroskopkammer ein Abbildungsgas ein (bevorzugt ein Edelgas wie He oder Ne). Legt man an die Spitze nun eine genügend hohe positive Hochspannung an, so werden die Gasatome in Spitzennähe polarisiert, durch das inhomogene Feld zur Spitze gezogen, an der Oberfläche kurz festgehalten (feldinduzierte Adsorption) und unter bestimmten Randbedingungen im Feld ionisiert. Diese Ionen werden entlang der Feldlinien beschleunigt und bilden den Entstehungsort an der Oberfläche am Bildschirm vergrößert ab. Um Zusammenstöße der Ionen im Gasraum möglichst zu vermeiden, wählt man den Abbildungsgasdruck so, daß die mittlere freie Weglänge größer als die Gefäßabmessungen ist (<10 cm).

An herausragenden Oberflächenatomen herrscht eine lokal höhere Feldstärke. An diesen Stellen wird das Abbildungsgas bevorzugt ionisiert. Das

auf dem Bildschirm entstehende Punktmuster ist ein Abbild dieser Stellen.

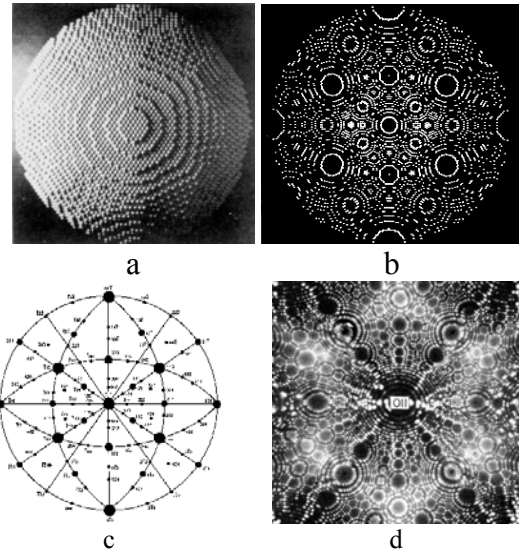


Abb.7: Gegenüberstellung eines Atommodells einer Spitze (a), einer Computersimulation (b), einer stereographischen Projektion (bcc (011)-Orientierung (c) und einer FIM-Aufnahme einer Wolframspitze (d).

Prozeß der Feldionisation

Die Ionisation eines Gasatoms im hohen elektrischen Feld wird als Feldionisation bezeichnet (theoretisch von *Gamov* 1929 vorausgesagt, erster exp. Nachweis von *R. Gebauer* 1932 (an TU Graz 1955-75)).

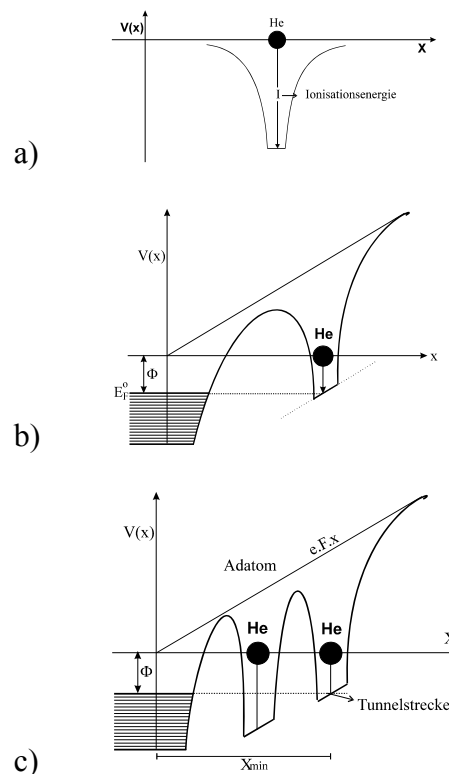


Abb.8: Eindimensionales Energieschaubild für ein freies Atom (a)

mit Feld nahe der Oberfläche (b)
und über dem Adatom in elektr. Feld (c)

Bei einem freien Atom (ohne Feld) sind die Elektronen in einem symmetrischen Potentialtopf eingeschlossen. Das äußerste Elektron kann nur unter Aufwendung der Ionisationsenergie I befreit werden. Im inhomogenen Feld nahe der Anodenspitze wird der Potentialtopf asymmetrisch verbogen.

Befindet sich das Gasatom sehr nahe an der Oberfläche, dann ist der trennende Potentialwall schmal und kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchtunnelt werden. Das Elektron kann aber nur auf ein freies Niveau über dem Fermi-niveau eintreten. Feldionisation für Gasatome direkt an der Oberfläche ist nicht möglich. Es ist ein bestimmter kritischer Abstand notwendig. Direkt auf der Metalloberfläche adsorbierte Gasatome verbleiben auch bei höchsten Feldern ohne ionisiert zu werden. Das adsorbierte Gas erhöht aber lokal die Feldstärke. Weiter ankommende Gasteilchen setzen sich jetzt bevorzugt auf Adatome (bilden somit eine zweite "Gasschicht"). Bei einer bestimmten Feldstärke ist das Gasatom in zweiter Lage genau in der kritischen Position, in der es ionisiert wird. Diese Ionen vermitteln die Abbildung.

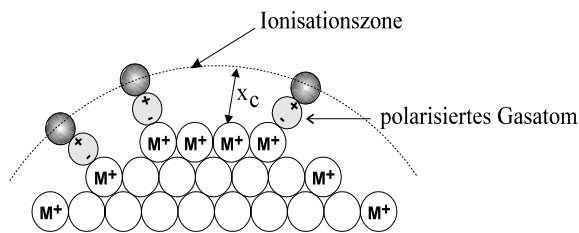


Abb.9: Schema des Abbildungsvorganges

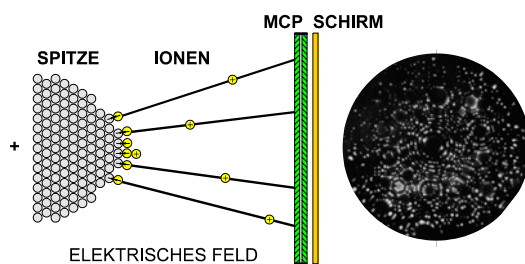


Abb.10: Prinzip eines Feldionenmikroskops

Felddesorption und Feldverdampfung

In Gegenwart eines sehr hohen positiven elektrischen Feldes in der Größenordnung von 10^{10} V/m werden nicht nur Abbildungsgasatome ionisiert, es können auch Metallatome an der Oberfläche oder Fremdgasmoleküle ionisiert und als Ionen desorbiert werden. Die Ablösung eines Adatoms von der Oberfläche wird üblicherweise als **Felddesorption** bezeichnet, im Falle der

Desorption von Atomen der Probenspitze spricht man von **Feldverdampfung**. In beiden Fällen wird der gleiche physikalische Prozeß wirksam. In der Folge wird daher allgemein nur von Felddesorption gesprochen. Dieser Prozeß ist für den Betrieb des FIM ebenso wichtig wie die Feldionisation des Abbildungsgases. Mittels Felddesorption wird die Probe im Mikroskop vorher gereinigt und geglättet, während der Abbildung kann durch gezielte Ablösung einzelner Atomlagen z.B. ein Kristallfehler in die Tiefe verfolgt werden, durch massenspektrometrische Analyse der abgelösten Ionen kann die chemische Zusammensetzung in kleinsten Bereichen bestimmt werden (davon noch später). Der Prozeß der Felddesorption ist sehr komplex. Er wird qualitativ gut verstanden, doch existiert bis heute keine einheitliche theoretische Beschreibung. Ein Verständnis des Prozesses ist aber eine notwendige Grundlage für eine richtige Interpretation der experimentellen Daten.

Ein anschauliches Modell ist von Müller entwickelt worden, in dem er die Ablösung im elektrischen Feld formal als thermodynamischen Prozeß über eine Energieschwelle Q beschreibt.

Gomer und Swanson erklären in ihrem Modell Felddesorption als Folge des Ladungsaustausches an der Oberfläche. Ausgangspunkt für beide Modellvorstellungen ist ein einfaches klassisches Potentialdiagramm, das in Abbildung 8 dargestellt ist. Das Oberflächenatom ist mit der Sublimationsenergie Λ gebunden. Eine zusätzliche Energie I_n (Ionisationsenergie für die Bildung eines n -fach geladenen Ions) ist notwendig, um das Neutralatom zu ionisieren. Wenn die abgelösten Elektronen in die Metallanode zurückkehren, wird die Energie $n\Phi$ zurückgewonnen (Φ ist die Austrittsarbeit).

Das Potential des Ions an der Oberfläche besteht aus einem abstoßenden Term kurzer Reichweite V_x und einem anziehenden Term, der Bildkraft $(n.e)^2/4.x$. In Gegenwart eines positiven elektrischen Feldes F erfährt das Ion eine zusätzliche abstoßende Kraft $n.e.F$. Für das Potential V_i des Ions ergibt sich daher folgender Ausdruck:

$$V_i(x, F) = V_x - n.e.F.x - \frac{(n.e)^2}{4.x}$$

(10)

Da Ionisation, wie bereits erwähnt, erst ab einem gewissen Abstand von der Oberfläche eintritt, kann die Form von V_x außer acht gelassen werden. Das Potential des Ions bei anliegendem Feld (Gleichung 10) besitzt ein relatives Maximum in einem Abstand x_m von der Oberfläche:

$$x_m = \left(\frac{n.e}{4.F} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(11)

Aus der Superposition der Potentialkurven für das Atom und das Ion können sich drei unterschiedliche physikalische Situationen ergeben. Zwei wesentliche sind in Abb.11 dargestellt.

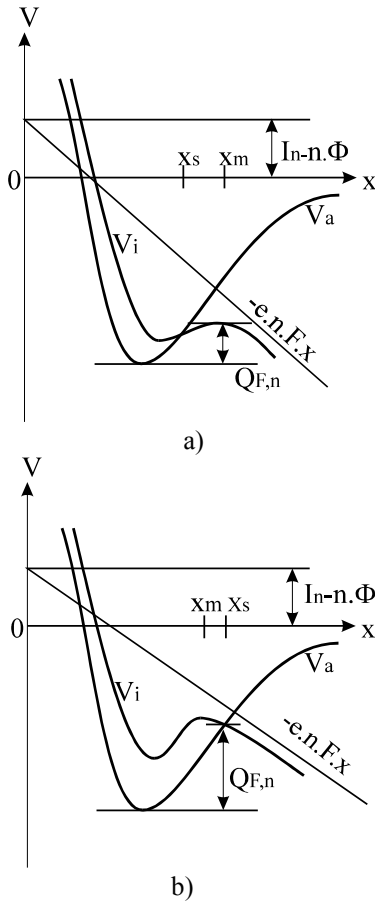


Abb.11: Potentiale für ein Adatom (V_a) und ein Ion (V_i) bei anliegenden elektrischen Feld.

- a) für Desorption über ein relatives Maximum
- b) für Ablösung als Ion durch Ladungsaustausch

Die relative Lage der beiden Potentialkurven bestimmt den Ladungszustand des Oberflächenteilchens.

Der Fall (a) entspricht der Felddesorption über das relative Maximum der Ionenpotentialkurve nach Übergang von Atom zu Ion. Das Oberflächenteilchen ist zwar als Atom gebunden, desorbiert aber als geladenes Teilchen (Basis des "image hump Modells" von Müller).

Fall (b) stellt unmittelbare Desorption nach erfolgter Ionisation dar (auf dieser Potentialform basiert das "charge exchange" Modell).

Die physikalisch relevanten Modelle sind die im Fall (a) und (b) dargestellten Diagramme.

In beiden Modellen wird angenommen, daß die Rate der Felddesorption K in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie Q mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann, wobei ν die Vibrationsfrequenz der Oberflächenatome (typisch 10^{13} sec^{-1}), k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist.

$$K = \nu \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

(12)

Für die Aktivierungsenergie Q in den Potentialkurven bei Existenz eines relativen Maximums außerhalb des Schnittpunktes der Potentialkurven (Fall (a)) ergibt sich:

$$Q = Q_0 - n \cdot e \cdot F \cdot x_m - \frac{(n \cdot e)^2}{4 \cdot x_m} \quad (13)$$

wobei $Q_0 = \Lambda - n \cdot \Phi + I_n$ ist

Unter Berücksichtigung von Gleichung (9) wird

$$Q = Q_0 - (n \cdot e \cdot F)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Für den Fall, daß das relative Maximum des Ionenpotentials innerhalb des Atompotentials liegt (Fall (c)), folgt für die Aktivierungsenergie

$$Q = Q_0 - n \cdot e \cdot F \cdot x_s - \frac{(n \cdot e)^2}{4 \cdot x_s} \quad (15)$$

x_s ist der Abstand des Schnittpunktes der Potentialkurven von der Modelloberfläche.

Aus dem Vergleich der beiden Gleichungen (14) und (15) ist zu erkennen, daß das "image hump" Modell von Müller für den Anwender das attraktivere ist, weil es ohne besondere Kenntnisse der Bindungskräfte an der Oberfläche auskommt. Das Modell des Ladungsaustausches ist zweifellos in etlichen Fällen das physikalisch realistischere.

Praktisch tritt Feldverdampfung ein wenn die Aktivierungsenergie gegen null geht. Für den Grenzfall $Q=0$ läßt sich näherungsweise die Verdampfungsfeldstärke mit folgender Formel berechnen.

$$F \approx \frac{1}{n^3 \cdot e^3} (\Lambda + I_n - n\Phi)^2 \quad (16)$$

Die Modelle ermöglichen, in der vorliegenden Form und unter der Voraussetzung, daß die dafür notwendigen physikalischen Größen auch hinreichend bekannt sind, Felddesorptionsfeldstärken einigermaßen genau quantitativ im voraus zu berechnen. Ein weiteres Ergebnis der Theorie ist, daß vor allem Übergangsmetalle bei tiefen Temperaturen überwiegend als mehrfach geladene Ionen felddesorbiert werden.

Beide theoretischen Modelle sind aber nicht imstande, den Ladungszustand des desorbierten Ions hinreichend genau vorauszusagen. Die experimentell beobachteten Ladungszustände sind meist höher als von den Modellen vorhergesagt.

Die bei sehr hohen Feldstärken gefundenen vierfach, fünffach und sogar sechsfach geladenen Ionen können in keiner Weise mit diesen Modellvorstellungen erklärt werden.

Das in diesen Modellen noch fehlende Glied ist der mögliche Vorgang einer nachträglichen, nach der Desorption eintretenden weiteren Ionisation des Teilchens. "Postionisation" ist der Prozeß, bei dem ein von der Oberfläche weg beschleunigtes Ion durch Tunneln von Elektronen in das Metall höherionisiert wird. Im nun allgemein akzeptierten Modell läuft der Prozeß der Felddesorption in zwei Stufen ab: Zuerst die Ablösung von der Oberfläche als (n-1)-fach geladenes Ion, danach Postionisation in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche. Hier verliert das Ion ein weiteres Elektron und erreicht so seinen endgültigen Ladungszustand. Der Ablöseprozeß an der Oberfläche wird weiterhin mit den vorher dargestellten Modellen theoretisch behandelt.

Die bisher durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen der Wahrscheinlichkeit für Postionisation gehen von dem in Abbildung 12 wiedergegebenen Modellpotential aus.

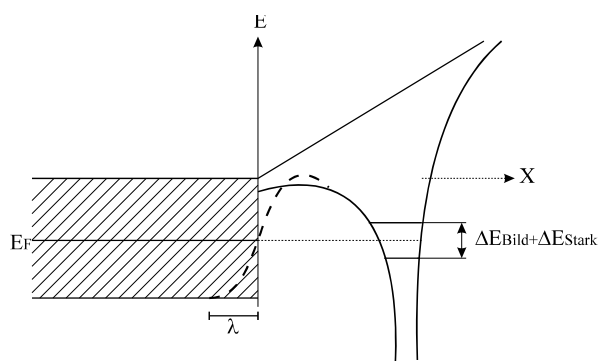


Abb.12: Modellpotential zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit für Postionisation

Die an der Metalloberfläche vorgenommene Vereinfachung der Form des Potentials gegenüber dem tatsächlichen Potential (strichliert eingezeichnet) wirkt sich nur geringfügig aus, da Postionisation erst ab einem hinreichend großen Abstand von der Oberfläche eintreten kann. Für das äußerste Elektron wird die Energieverschiebung als Folge der Bildkraft und die Niveauverschiebung infolge des Starkeffektes in der Berechnung mit berücksichtigt. Unter Einbeziehung des Prozesses der Postionisation gelingt es, neben der Desorptionsfeldstärke auch den Ladungszustand des abgelösten Ions einigermaßen korrekt vorauszuberechnen.

Zum Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen des FIM ist wie beim FEM dadurch begrenzt, daß die abbildenden Teilchen die Spitze nicht radial verlassen, sondern auch einen Impuls in Richtung der

Oberflächentangente haben. Die Tangentialkomponente der Energie ist durch die thermische Energie der Ionen gegeben und beträgt bei Raumtemperatur 0,04 eV (viel kleiner als bei den Elektronen aus dem Metall). Durch Kühlung der Proben Spitze z.B. mit flüssigem Stickstoff kann E_t der Ionen noch verringert werden. Der Beitrag infolge der Beugung kann wegen der wesentlich kleineren Wellenlänge vernachlässigt werden.

$$d_t = 4 \cdot r \cdot \beta \cdot \left(\frac{E_t}{e \cdot U_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Für typische Abbildungsdaten wird rechnerisch eine Auflösung von 0,2 nm erreicht. Die praktische Grenze liegt bei 0,2 bis 0,3 nm. Es können somit die einzelnen Atome auf der Oberfläche noch getrennt wahrgenommen werden. Neben dem Rastertunnelmikroskop (erst nach 1980 entwickelt) ist das FIM das einzige Gerät, das atomares Auflösungsvermögen reell besitzt. Indirekt wird auch im Transmissions-Rasterelektronen-Mikroskop nach Entfaltung des Beugungsbildes, z.B. des Z-Kontrastes bei inkohärenter Beleuchtung Punktauflösung von etwa 0,2 nm und Linienauflösung von 0,06 nm erreicht (bei Verwendung einer FE-Quelle mit 0,13 nm Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche).

Feldionen - Massenspektrometrie

Die Feldionenmassenspektrometrie entwickelte sich aus der Feldionenmikroskopie. Von Beginn an lag es nahe, die spitzenförmige Probe, die im Feldionenmikroskop mittels Edelgasionen auf dem davor angeordneten Bildschirm abgebildet wird, als Ionenquelle für eine massenspektrometrische Analyse einzusetzen. Die ersten erfolgreichen Experimente in diese Richtung sind von *Inghram* und *Gomer* (1954) durchgeführt worden. Die Ausnützung der kontinuierlichen Feldionen-Emission von einer Spitze und die pulsweise Desorption von der Oberfläche begründeten einen speziellen Zweig der Massenspektrometrie.

Experimentelle Probleme entstanden vorerst in den Grenzen der Nachweismöglichkeit von nur wenigen, von der Oberfläche desorbierten Ionen. Mit Hilfe von Sekundärelektronenvervielfachern (SEV) wie z.B. Channel Plates (=Kanal-Verstärkerplatte, wird später besprochen) können auch einzelne Ionen erfaßt werden. Die Laufzeitmassenspektrometrie als zeitkorrelierte Methode hat sich bisher am stärksten durchgesetzt. Für bestimmte Problemstellungen werden auch magnetische Sektoren oder Quadrupolmassenfilter eingesetzt.

Die Gründe für die Verwendung eines Laufzeit-massenspektrometers sind vor allem die Ansprechbarkeit für alle Energien und Massen und die bei weitem höchste Transmission von allen

massentrennenden Konfigurationen. Das Laufzeitmassenspektrometer ist vom mechanischen Aufbau her leicht zu realisieren. Der erfassbare Massenbereich reicht von atomaren Wasserstoff bis zu sehr schweren organischen Komplexen. Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des analysierten Bereiches erfolgt in einfacher Weise durch Zählen der registrierten Ionen.

Zusätzliche theoretische Annahmen oder Vergleichsanalysen an Standards wie bei der Sekundärionenmassenspektrometrie sind bei dieser Methode nicht erforderlich.

Den prinzipiellen Aufbau eines Feldionen-massenspektrometers zeigt Abbildung 13. Die Probe ist üblicherweise elektrisch isoliert auf einem Manipulator montiert, der Drehung, Kippung und genaue Positionierung des zu analysierenden Bereiches ermöglicht. Die Probe wird mit Hilfe von Flüssigstickstoff gekühlt. Zusätzlich ist auch eine in situ Wärmebehandlung durch Heizen des Befestigungsbügels (im direkten Stromdurchgang) möglich.

Die definierte Ablösung eines Atoms von der Oberfläche erfolgt durch einen Hochspannungsimpuls (typ. 20 ns, Amplitude 10 bis 20% U_{DC}), der der anliegenden Gleichspannung U_{DC} überlagert wird. Der Desorptionspuls startet gleichzeitig die Zeitmessung, die mit einem Speicher-Oszilloskop (± 100 ps) oder mit einem Hochfrequenzzähler (± 1 ns) erfolgt. Das Signal, das nach dem Auftreffen des Ions auf den Detektor ausgelöst wird, liefert das Stoppsignal. Das Verhältnis Masse zu Ladung eines nachgewiesenen Ions ergibt sich aus

$$\frac{M}{n} = 2 \cdot e \cdot (U_{dc} + U_p) \cdot \frac{t^2}{L^2} \quad (18)$$

U_{dc} ...an der Probe liegende Gleichhochspannung,
 U_p ...effekt. wirksamer Hochspannungsimpulses,
 e ...Elementarladung, t ... gemessene Flugzeit,
 L ...Länge des Flugweges

Das Massenauflösungsvermögen wird neben der Zeitmessung von weiteren Faktoren bestimmt. Ein wesentlicher Einfluß ist durch die Energieverteilung der desorbierten Ionen gegeben. Die Ablösung eines Ions erfolgt kurz vor oder nach Erreichen der maximalen Amplitude des Impulses, daraus resultieren Schwankungen in der Startenergie (50 - 100 eV). In Anordnungen mit großflächigen Detektoren (75mm Channelplate) und kurzer Flugstrecke (20 - 50 cm) spielen die Wegunterschiede zwischen Mitte und Rand auch eine Rolle. Dieser Fehler kann durch Ortserfassung der Auftreffpunkte eliminiert werden.

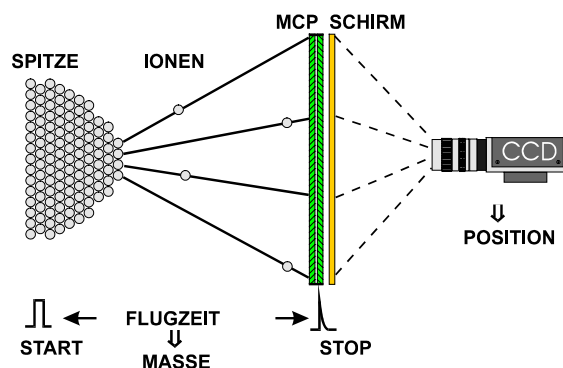


Abb.13: Prinzip einer FIMS-Apparatur

Setzt man als Detektor eine Channelplate mit Leuchtschirm ein, kann man neben dem elektronisch abgegriffenen Stoppsignal auch den Auftreffpunkt am Schirm durch Aufnahme des Lichtblitzes (z.B. mit einer CCD-Kamera) festhalten. Neben der Information der Masse steht nun auch die Information über den Ort, von dem das Ion abgelöst wurde, zur Verfügung. Neben der Kompensation der Wegunterschiede in der Massenberechnung kann diese Information noch weiter genutzt werden.

Aus der Reihenfolge des Eintreffens der Ionen auf dem Detektor, der gemessenen Position und der errechneten Masse kann nun ein kleines feldverdampftes Volumen der Probe dreidimensional rekonstruiert werden. Es kann nun mit dieser Methode ein atomar aufgelöstes Abbild des Festkörpers erhalten werden indem sowohl räumliche wie auch chemische Information der einzelnen Gitterbausteine enthalten sind.

Um die wahre Zusammensetzung der Proben zu erhalten, müssen im wesentlichen zwei Bedingungen erfüllt sein. Die erste Bedingung ist, daß die Transmission des Spektrometers und die Nachweiswahrscheinlichkeit der Ionen am Detektor groß ist. Die Transmission eines Flugzeitmassenspektrometers bei Ultrahochvakuumbedingungen ist nahezu 1. Bei einer Channelplate als Ionendetektor ist der offene Bereich (Eingangsöffnungen der Kapillaren, die die Sekundärelektronen vervielfachen) etwa 50 - 60 %. Es kann somit eine Nachweis-wahrscheinlichkeit von < 60 % erreicht werden. Die Detektorsignale in der Form von Spannungsimpulsen vom Bildschirm der Channelplate abgegriffen, variieren sehr stark in ihrer Amplitude. Es ist daher nicht möglich, aus der Impulshöhe auf die Zahl der Ionen, die bei gleicher Flugzeit aufgetroffen sind, zu schließen. Die zweite wichtige Bedingung für eine quantitativ richtige Bestimmung ist daher, daß durch einen Desorptionsimpuls im Einzelfall nicht mehr als ein Ion abgelöst wird. Diese Bedingung ist besonders wichtig, wenn neben der Flugzeit auch der Auftreffort bestimmt wird. Durch sehr langsames Hochregeln der Spannungen kann diese Bedingung praktisch gut erreicht werden.

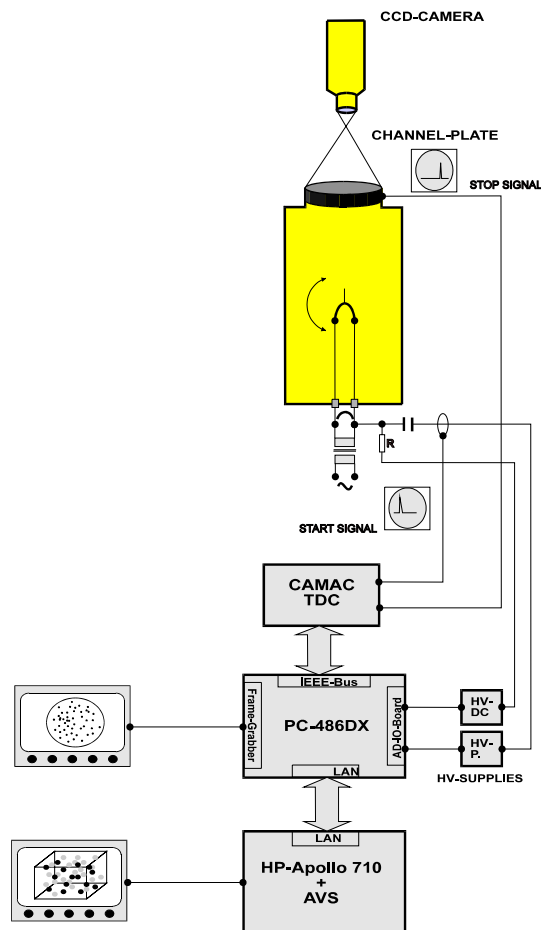


Abb.14: Aufbau eines Feldionen-massenspektrometers

ANHANG

Mittlere Desorptionsrate

Mittels Poisson-Statistik läßt sich der Zusammenhang zwischen der mittleren Desorptionsrate $\bar{n}$ und der tatsächlich je Desorptionsereignis auftretenden Teilchen n herstellen. Die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Desorptionspuls bei einer mittleren Desorptionsrate ($\bar{n}$) n Ionen desorbieren ist:

$$P_n(\bar{n}) = \left(\frac{\bar{n}^n}{n!} \right) \cdot \exp(-\bar{n}) \quad (19)$$

Eine Abschätzung gemäß Gleichung 19 zeigt, daß für mittlere Desorptionsraten von

$\bar{n} = 0,1$ Ionen pro Desorptionspuls die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Ionen bei einem Puls abgelöst werden unter 1% liegt.

Die Genauigkeit bei der quantitativen Bestimmung von Legierungskomponenten hängt von der Gesamtzahl aller aus einem bestimmten Volumen desorbierter Ionen ab. Der relative Fehler eines Anteils ergibt sich aus:

$$\Delta(X_A) = \frac{(X_A)^{\frac{1}{2}} + X_A}{N^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

X_A Anteil der Komponente A

N Summe aller desorbierter Ionen.

Mehrere Ionen unterschiedlicher Masse, die aus einem Desorptionsereignis stammen, können, und das ist auch ein Vorteil der Flugzeitmassenspektrometrie, getrennt erfaßt werden. Um diesen Vorteil zu nutzen, erfolgt die Messung der Flugzeit im Experiment mit einem elektronischen Zähler mit 8 oder 16 parallel laufenden Meßkanälen. Bei gleichzeitiger Erfassung der Auftreffpunkte kann dieser Vorteil nicht genutzt werden!

Korrelationsanalyse

Dieses statistische Verfahren wird angewandt, um Messungen in zeitlicher oder räumlicher Folge zu korrelieren (hier bei der Analyse einzelner Atomlagen in die Tiefe der Probe eingesetzt).

$$R(k) = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N-K} (X_i - X_0) \cdot (X_{i+k} - X_0)}{(N-k) \cdot \sum_{i=1}^N (X_i - X_0)^2} \quad (21)$$

N ...Gesamtzahl der betrachteten Schichten (z.B. Atomlagen)

X_i ...lokale Konzentration einer bestimmten Komponente in Schicht i ($i=1 \dots N$)

X_0 ...Mittelwert der Konzentration

k ...gibt lokale Position an, für die der Korrelationskoeffizient berechnet wird.
 $k=0 \dots (N-1)$

Channelplate - Bildverstärker

Feldionenbilder sind im allgemeinen sehr intensitätsschwach. Eine visuelle Beobachtung oder fotografische Dokumentation ist nur sehr schwer möglich. Channelplate - Bildverstärker sind großflächige Detektoren, die das Ionenbild in ein Elektronenbild konvertieren und über das Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung verstärken.

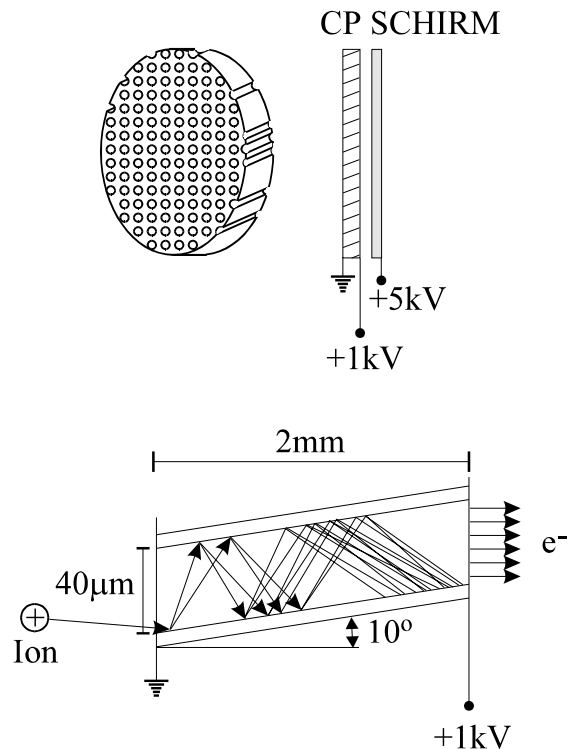


Abb.15: Schema einer Bildverstärkerplatte

Die Bildverstärkerplatte (z.B. 75 mm Durchmesser, 2 mm dick) besitzt feine nebeneinander angeordnete Kanäle (ca. 40 µm Durchmesser). Jeder Kanal hat die Funktion eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) mit einer kontinuierlichen Dynode. Die Stirnflächen sind mit Chrom bedampft (Elektroden zur Spannungsversorgung). Die Röhren-Innenflächen sind halbleitend (ergibt den erforderlichen Spannungsabfall zwischen Eingang und Ausgang). Die Röhren gegeneinander sind isoliert. Zusätzlich sind die Kanäle noch ca. 10 Grad zur Lotrechten geneigt damit die Ionen nicht direkt durchfliegen können. Die Verstärkung pro Platte liegt in der Größenordnung 10^3 , die maximale Strombelastung beträgt 1 µA, im Normalbetrieb liegt der Eingangsstrom bei 10^{-12} A. Für Einzelionennachweis werden üblicherweise 2 Platten (chevron-configuration) verwendet.

Auswertung von Feldionenbildern

1. Indizierung

Die Indizierung erfolgt mit Hilfe der stereografischen Projektion. Zuerst werden einige hochsymmetrische Ebenen auf Grund ihrer Symmetriemerkmale im Bild direkt bestimmt. Die höher indizierten Ebenen werden nach Vergleich mit der stereografischen Projektion (winkeltreu) eingefügt.

2. Radiusbestimmung

Der lokale Radius der Probe kann aus

$$r = \frac{n \cdot s}{1 - \cos \beta}$$

(22)

bestimmt werden.

n ... Zahl der Netzebenenringe zwischen zwei bestimmten Flächenpolen

s ...Stufenhöhe (abhängig von Probenorientierung)

β ...Winkel zwischen Normalenvektoren der zwei betrachteten Kristallflächen

3. Experimentell erzieltcs Auflösungsvermögen

Im indizierten Feldionenbild können Ebenen gefunden werden, in denen die Bildpunkte gerade noch getrennt erkannt werden können. Da die Abstände der Atome in bestimmten Ebenen bei bekanntem Gittertyp aus der Gitterkonstante leicht ermittelt werden können, ist das tatsächlich erreichte Auflösungsvermögen direkt zu bestimmen.

Untenstehend sind die Atomanordnungen in einigen wichtigen Netzebenen des krz. Gitters maßstabgetreu wiedergegeben (Gitterkonstante $a = 1.5 \text{ nm}$!)

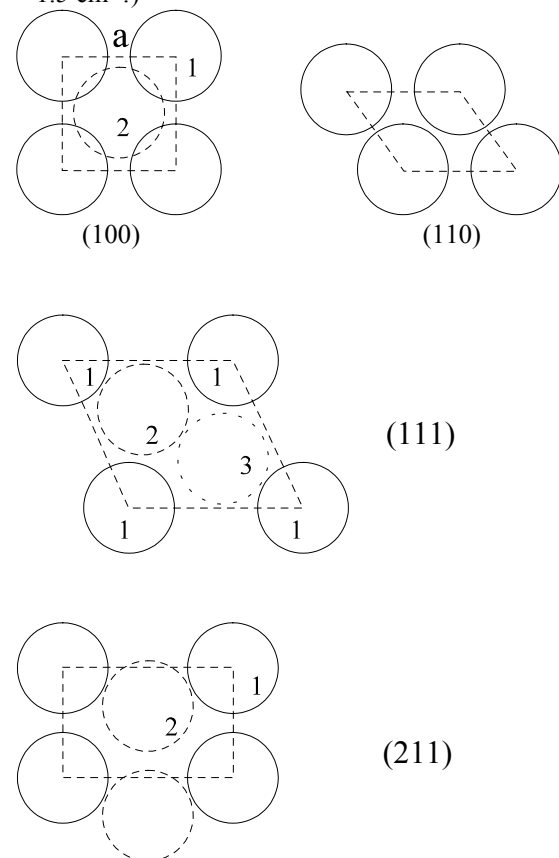


Abb.16: Atomanordnungen des krz. Gitters maßstabsetreu mit der Gitterkonstante $a=1.5 \text{ nm}$ wiedergegeben.

Fragen zur Übung:

- Unter welchen Bedingungen kann ein Edelgasatom an der Oberfläche ionisiert werden?
- Welche Feldstärke ist optimal für Feldionisation von He? (Ionisierungsenergie He? Durchmesser des He-Atoms? Ungefähre Gitterkonstante eines Metalls? Ungefähre Größe der Austrittsarbeit?)
- Was sind die Vorteile des Flugzeitmassenspektrometers (TOF Massenspektrometer)?
- Welche massentrennende Verfahren können sonst noch angewendet werden? (Vor- und Nachteile)
- Wie lang ist die Flugzeit für ein Ion mit $M = 100$ ($n=1$) und $M=101$ bei $U=5000$ V, L siehe oben. Wie gut muß die Zeitauflösung der Zeitmessung sein, um Einzelmassenauflösung bis 100 zu haben?
- Welche Einflüsse begrenzen das Auflösungsvermögen der „Time of Flight“-Methode?
- Nach 1000 angeregten Hochspannungsimpulsen werden 500 Ionen gemessen. 400 vom Element A und der Rest vom Element B. Wie genau läßt sich die Legierungszusammensetzung bestimmen?

Zur Vorbereitung:

- 1.) Für das Verständnis der Übung notwendige physikalische Grundlagen:
 - a) Kristallographie
(Kristallstrukturen, Netzebenen, Indizierung mit Hilfe der Millerschen Indizes...)
 - b) Festkörperphysik
(Bändermodell, Austritt von Elektronen...)
 - c) Vakuumphysik
(Freie Weglänge, Wiederbedeckungszeit, Vakuumerzeugung...)
- 2.) Zur Feldelektronenmikroskopie
 - a) Feldemission von Elektronen aus Metallen
 - b) Aufbau und Bildentstehung
 - c) Vergrößerung und Auflösungsvermögen
 - d) Bildinterpretation und Anwendungsmöglichkeiten
- 3.) Zur Feldionenmikroskopie
 - a) Feldionisation von Gasen
 - b) Feldionisation (Feldverdampfung) von Oberflächenatomen
 - c) Aufbau und Bildentstehung
 - d) Auflösungsvermögen und Anwendungsmöglichkeiten

- 4.) Feldionen-Massenspektrometrie (nur für Physiker)
 - a) Möglichkeiten der Massenbestimmung durch Feldverdampfung abgelöster Ionen
 - b) Laufzeitmassenspektrometer
 - c) Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung
 - d) Anwendungsmöglichkeiten

Übungsprogramm:

- Probenherstellung
- Aufnahme und Auswertung eines Feldelektronenbildes.
- Messung des Feldelektronenstromes (Fowler Nordheim Kurve)
- Einfluß verschiedener Abbildungsgase
- Bestimmung der lokalen Zusammensetzung einer Legierung (nur für Physiker)