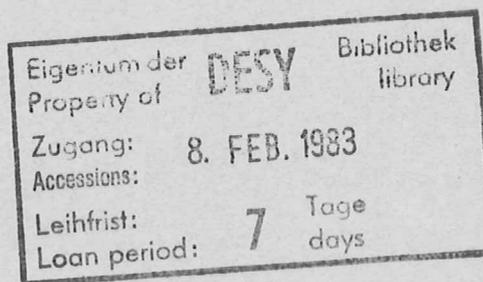


Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 82-06
Oktober 1982

Kohlenstoffkontamination der Oberflächen
optischer Elemente im Synchrotronlicht



von

Klaus Boller

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

“Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“

Kohlenstoffkontamination der Oberflächen
optischer Elemente im Synchrotronlicht

Zusammenfassung

The surface contamination of optical elements in synchrotron light is investigated. The contamination is caused by carbon atoms which are ejected from the electron beam pipe. The contamination is observed by the photoelectron spectroscopy (PES) and Auger electron spectroscopy (AES). The contamination is observed on the surfaces of the optical elements which are exposed to the synchrotron light. The contamination is observed on the surfaces of the optical elements which are exposed to the synchrotron light. The contamination is observed on the surfaces of the optical elements which are exposed to the synchrotron light.

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Klaus Boller

Hamburg 1982

INVESTIGATION OF CARBON CONTAMINATION OF MIRROR SURFACES
EXPOSED TO SYNCHROTRON RADIATION

Abstract

In a systematic investigation gold coated silicon substrates were irradiated with filtered and unfiltered synchrotron radiation under varying conditions. The thickness of the contaminant was measured with a VUV reflectometer through the observation of interface structures. In addition the overall photocurrent which varies with the thickness of the contaminant could be measured. All results show that the cracking process is caused predominantly by the photoelectrons emitted and not by the primary photons. This is specifically supported by the observation of two different growth rates: an initial fast rate up to about 50 Å thickness due to the high photoyield of gold and an asymptotic growth rate of about 20 % the initial rate due to the much smaller yield of carbon. A rate equation deduced from a simple model describes the dependence of the growth rate on residual gas pressure and temperature in good qualitative agreement with the experimental results.

Inhaltsangabe

1. Einleitung
2. Versuchsziele und Fragestellungen
3. Experimentelles
 - 3.1 Herstellung kontaminierter Spiegelproben
 - 3.1.1 Probenherstellung
 - 3.1.2 Belichtungen am FHG- Strahl
 - 3.1.3 Belichtungen am G 1 - Strahl
 - 3.2 Schichtdickenmessung von Kontaminationsschichten
 - 3.2.1 Monochromator
 - 3.2.2 Reflektometer
 - 3.2.3 Auswertung von Interferenzstrukturen in der Reflektivität
 - 3.2.3.1 Allgemeines
 - 3.2.3.2 Vergleich von Theorie und Messung
 - 3.2.3.3 Grenzen der Reflexionsmethode
4. Überblick über den bisherigen Wissensstand
5. Meßergebnisse und deren Diskussion
 - 5.1 Das Wachstumsverhalten von Kontaminationsschichten
 - 5.2 Vergleich der Photoausbeuten von CsJ und Au
 - 5.3 Ein Elektronenmodell der Kontamination
 - 5.3.1 Berechnung des Photostromes in die Adsorbatschicht
 - 5.3.2 Vergleich der Ergebnisse des Modells mit den Messungen
 - 5.3.3 Crackenergie
 - 5.3.4 Austrittstiefe crackender Elektronen
 - 5.3.5 Photoausbeuten von Au und C
 - 5.3.6 Spektrale Abhängigkeit der Kontamination
 - 5.4 Ausschluß eines photochemischen Modells der Kontamination
 - 5.5 Abhängigkeit der Kontamination von der Temperatur
 - 5.6 Abhängigkeit der Photoausbeute von der Temperatur
 - 5.7 Abhängigkeit der Kontamination vom Restgasdruck
 - 5.8 Ein kinetisches Modell der Oberflächenvorgänge
 - 5.8.1 Allgemeines
 - 5.8.2 Berechnung der Kontaminationsrate aus dem kinetischen Modell

5.8.3 Aussagen des kinetischen Modells für die Kontamination

5.8.4 Abhängigkeit der Kontamination vom Versuchsgas

5.8.5 Aussagen des kinetischen Modells für die Photoausbeute

5.9 Diskussion eines Ausbeuteverlaufs zur Klärung von Oberflächen-
vorgängen

6. Zusammenfassung

7. Anhang

7.1 Zusammenfassung der Verbesserungsvorschläge

7.2 Massenspektren

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Die Untersuchung von Festkörpern und Gasen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung hat sich zu einem wichtigen Teilgebiet der Spektroskopie entwickelt. Dabei nutzen verschiedene Methoden wie zum Beispiel die Photoelektronenspektroskopie, Fluoreszenz-, Lumineszenz- und Reflexionsexperimente das kontinuierliche Spektrum des Synchrotronlichtes im sogenannten Bereich des VUV und des EUV zwischen einigen eV und ca. 2000 eV.

Die Strahlung durchläuft bis zum Auftreffen auf die Probe in der Regel mehrere optische Elemente wie Ablenkspiegel, Fokussierspiegel und Gitter. Die jeweils den Versuchs- und auch Platzanforderungen angepaßten Kombinationen dieser Elemente erlauben dann erst eine photonenergieabhängige Untersuchung der Probe mit ausreichender Intensität. Um z.B. die Absorption der Strahlung zu vermeiden, sowie den Elektronenspeicher und empfindliche Proben vor evtl. unerwünschtem Gaseinfluß zu schützen, werden die optischen Elemente dabei in Vakuumrezipienten betrieben. Die Qualität der Elemente bestimmt dabei entscheidend die Brauchbarkeit der Meßergebnisse.

Deshalb gehört zur erfolgreichen Durchführung dieser Art von Experimenten neben einer hochpräzisen Fertigung reflektierender und dispergierender Oberflächen (bis hinunter zum Rauheitsbereich einiger Angström) der Schutz der Spiegel- und Gitterflächen vor Verunreinigungen.

Bei der Konzeption von Monochromatoren und Strahlführungen existiert das Problem der sogenannten Kohlenstoffkontamination. Im intensiven Synchrotronlicht findet eine Ablagerung von Kohlenstoff als Folge von Crackprozessen an Restgasmolekülen statt, was die verfügbare Intensität auf der Probe drastisch reduzieren kann. Unter unzureichenden Vakuumbedingungen wurde sogar beobachtet, daß Gitter mit hohen Strichdichten (2000/mm) bis zur völligen Unbrauchbarkeit verschmutzt wurden. Eine um Größenordnungen langsamere Verschmutzungsrate wird unter besseren Vakuumbedingungen (Ultrahochvakuum) beobachtet.

Da bis jetzt keine Reinigungsmethode in situ erprobt ist, die den Originalzustand von z.B. Gittern sicher wieder herstellen kann, ist es nötig, das Verständnis des Kontaminationsprozesses zu vertiefen. Erst dann lassen sich planmäßig weitere Verbesserungen in Monochromatoren- und Strahlführungsbau finden, die evtl. sogar einen ständigen Betrieb ohne jede Beeinträchtigung ermöglichen.

Über die Kohlenstoffkontamination im Synchrotronlicht existiert bisher nur wenig Information. Beschreibungen des Effektes, manchmal mit Angaben über sein Ausmaß im Intensitätsverlust in Abhängigkeit von Restgasdruck und Betriebszeiten, bilden neben der Angabe einiger möglicher chemischer Reaktionen, die auf der Oberfläche stattfinden können, die einzigen verfügbaren Quellen über die Kontamination.

Diese Arbeit soll der erste Versuch sein, durch systematische Experimente genauere Kenntnis über die Kohlenstoffkontamination zu erhalten.

Am Speicherring DORIS wurden am Strahl G 1 im HASYLAB und im Labor der Fraunhofer-Gesellschaft Belichtungen von Spiegelproben mit Synchrotronlicht durchgeführt. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnte ihr Einfluß auf die Entstehung der Kontaminationsschichten festgestellt werden. Die Bestimmung der aufgewachsenen Schichtdicken geschah durch die Auswertung von Interferenzstrukturen im Wellenlängenbereich 50 - 200 Å mit dem GLEISPIMO-Monochromator und dem VUV-Reflektometer des Strahls G 1 im HASYLAB.

Das folgende Kapitel enthält aus der Problemstellung die näheren Fragestellungen. Im Kapitel 3 werden sie in entsprechenden Versuchsaufbauten und in der Durchführung der Experimente präzisiert. Nach einem Überblick des Wissensstandes über die Kohlenstoffkontamination im Kapitel 4 folgt der zentrale Teil der Arbeit. Im Kapitel 5 werden die Meßergebnisse vorgestellt; die Diskussion liefert zwei Modelle, die zusammen den Kontaminationsprozeß beschreiben können. Kapitel 6 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit. Den Schluß bildet ein Anhang, der u. a. Verbesserungsvorschläge zu weiteren Kontaminationsversuchen enthält.

2. Versuchsziele und Fragestellungen

Ziel unserer Versuche war, weitere Information über die C-Kontamination zu sammeln, um daraus ein besseres Verständnis über den mikroskopischen Mechanismus des Prozesses zu erhalten.

Das Aufwachsen von Kohlenstoffschichten geschieht in Zusammenwirkung zweier Vorgänge: 1. Kohlenwasserstoffe oder andere kohlenstoffhaltige Moleküle aus dem Restgasdruck des Rezipienten lagern sich zeitweilig auf optischen Elementen von Synchrotronstrahlungs-Beamlines an.

2. Durch die Belichtung mit Synchrotronstrahlung werden die haftenden Moleküle verändert, insbesondere werden durch sogenannte Crackreaktionen Kohlenstoffatome für eine Bindung an die bestrahlte Oberfläche frei.

Daß es ohne das Zusammenwirken beider Vorgänge keine C-Kontamination von Oberflächen gibt, zeigt das Transmissionsverhalten an verschiedenen Monochromatoren. Vorerst läßt sich hier feststellen, daß eine Senkung des Restgasdruckes bis in den Bereich des UHV das Problem einer ständig abnehmenden Intensität reduziert (WD 80, BB 78 WS 78, LB 76, MI 76, RE 81, ES 79, EH 76, BF 76, CO 80, TP 80, SR 78). Außerdem wurde hier beobachtet, daß nur von der Synchrotronstrahlung belichtete Flächen mit Kohlenstoff belegt wurden.

Das Cracken von haftenden Kohlenwasserstoffen oder anderen kohlenstoffhaltigen Adsorbaten wie z.B. CO ist im Prinzip über zwei Möglichkeiten der Energiezufuhr denkbar (SH 78).

1. Haftende Moleküle werden direkt durch Photonen geeigneter Energie so verändert, daß Kohlenstoffatome an die Oberfläche gebunden werden.
2. Unter der Oberfläche des bestrahlten Spiegels absorbierte Photonen regen Photoelektronen an. Ein bestimmter Anteil an Photoelektronen erreicht mit geeigneter Energie die Adsorbatschicht und verursacht dort das Aufbrechen von Molekülbindungen.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, einen dieser beiden Mechanismen zu bestätigen. Weiterhin soll zum ersten Mal eine genauere Untersuchung des Einflusses von äußeren Versuchsparametern auf die Kontaminationsgeschwindigkeit erfolgen.

Das Problem wurde mit folgenden näheren Fragestellungen angegangen:

1. Herstellung geeigneter Spiegelproben und deren Belichtung im Synchrotronlicht unter kontrollierten Versuchsbedingungen
2. Messung der Schichtdicken dünner Kohlenstofffilme auf Spiegelproben

3. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Schichtdickenwachstums
4. Bestimmung der Druckabhängigkeit und evtl. einer Gassortenabhängigkeit
5. Bestimmung der Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen
6. Bestimmung der Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis
7. Messung der Photoelektronenausbeute von der Probe während der Bestrahlung und damit der Kontamination

3. Experimentelles

Die Spiegelbelichtungen wurden am Elektronenspeicherring DORIS bei DESY / Hamburg unter Nutzung der Beamlines des Instituts für Festkörpertechnologie (IFT) der Fraunhofergesellschaft (FHG) und des Strahls G 1 von HASYLAB durchgeführt. Für die Bestimmung der Dicken von Kontaminationsschichten wurde der am Strahl G 1 aufgebaute GLEISPIMO-Monochromator und ein VUV-Reflektometer benutzt.

3.1 Herstellung kontaminierter Spiegelproben

3.1.1 Probenherstellung

Als Spiegelproben wurden einkristalline Siliziumscheiben (Firma Wacker Chemitronic) einer Dicke von ca. 0,5 mm verwendet. Diese wurden bei 10^{-6} Torr mit 700 Å Gold bedampft. Die so präparierten Spiegelproben wurden nach Lagerzeiten zwischen einer Stunde und zwei Wochen unter Atmosphärendruck zu Kontaminationsversuchen verwendet.

3.1.2 Belichtungen am FHG- Strahl

Abbildung 1 zeigt einen Überblick über den FHG - Strahl vom Quellpunkt bis zur Belichtungskammer. Bei allen Belichtungen im FHG-Labor betrug die Elektronenenergie 3,3 GeV.

Die Belichtungskammer konnte bis auf 1×10^{-5} Torr abgepumpt werden. Um den Speicherring vor Gaseinfluß aus der Belichtungskammer zu schützen, wurde im Verbindungsflansch zum Strahlrohr die Möglichkeit vorgesehen, eine Folie aus Kapton (Dicke 7,5 mm) zur Vakuumentrennung einzubauen. Die Belichtung erfolgt dann nicht mehr im "weißen" Synchrotronlicht, sondern es entstehen in der spektralen Verteilung der Intensität Absorptionsstrukturen, die denen einer entsprechend dünnen Kohlschicht ähnlich sind (vgl. Kapitel 5.4)

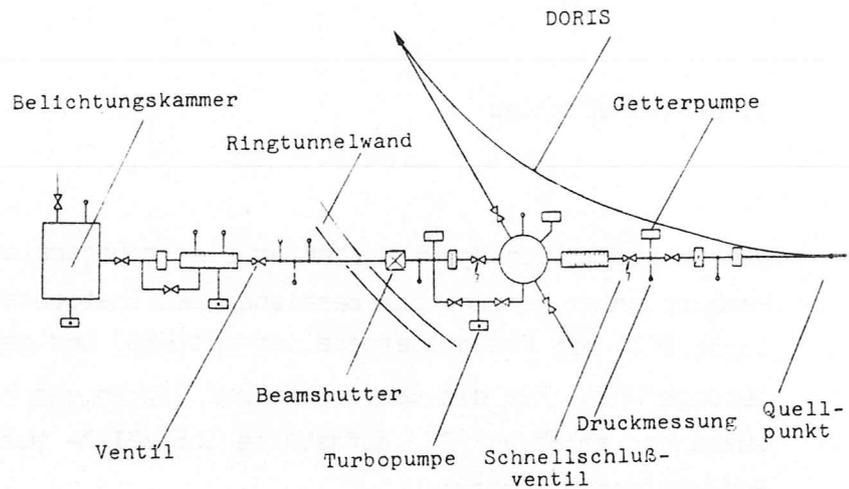


Abb. 1

Die Strahlführung des FHG-Strahls vom Quellpunkt im DORIS bis in die Belichtungskammer. Die umfangreichen Einbauten ermöglichen einen Vakuum- und Strahlenschutz.

Anstelle der Kaptonfolie wurde von uns in der Regel ein als Channel-Plate bekannter Stahlzylinder benutzt. Er besitzt einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von 1,5 mm. In Richtung der Zylinderachse sind unregelmäßig 30 Durchlässe pro mm^2 auf einer Fläche von $5 \times 10 \text{ mm}^2$ angebracht, die dem Stahlzylinder einen niedrigeren Strömungsleitwert und eine gute optische Transmissivität geben. So konnte ein Druckverhältnis von ca. 40 - 100 von der Belichtungskammer zum Strahlrohr realisiert werden, ohne eine Änderung der spektralen Verteilung des Lichtes vorzunehmen.

Der Stahlzylinder konnte aus einer Position in der Ebene der Elektronenbahn um ca. $\pm 25 \text{ mm}$ in der Höhe verstellt werden, was bei einem Quellpunkt-Abstand von 27 m einem Winkel von ca. 1 mrad zur Ebene entspricht. Kurzwelligere Strahlung wird stärker zu dieser Ebene gebündelt abgestrahlt als Langwelligere, so daß bei einer Position des Stahlzylinders außerhalb der Ebene die Probe mit langwelligerer Strahlung belichtet wird.

Wie Abb. 2 zeigt, wurde eine starke Abhängigkeit der Kontamination von der Position des Stahlzylinders und damit der spektralen Zusammensetzung der Synchrotronstrahlung gefunden. Bei einer Position in der Ebene der Elektronenbahn bildete sich eine dünnere Kontaminationsschicht als bei Positionen außerhalb der Ebene unter sonst gleichen Versuchsparametern. Ein Photoelektronendetektor und röntgenempfindliches Papier ermöglichte dabei die Kontrolle der Position des Stahlzylinders relativ zur Ebene der Elektronenbahn. Die Erklärung für die Abhängigkeit der Kontamination von

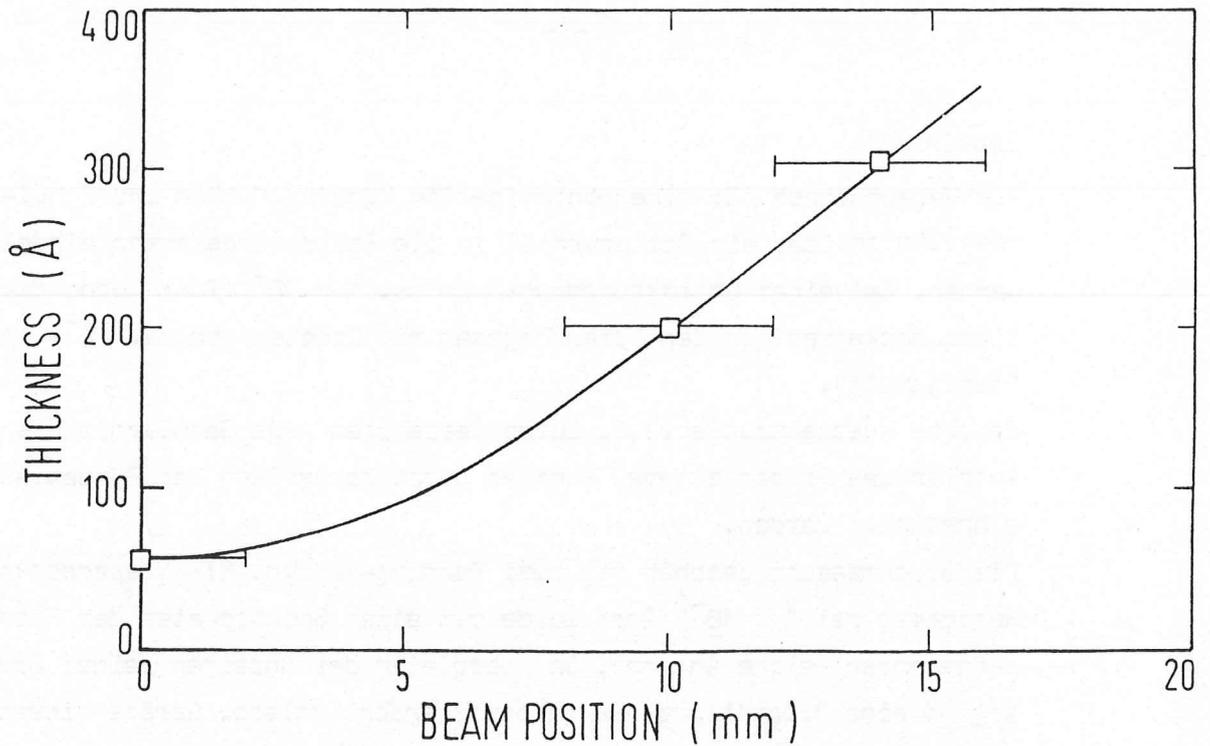


Abb.2

Die unter sonst gleichen Versuchsbedingungen aufgewachsene Schichtdicke an Kohlenstoff, aufgetragen gegen die Position des für die Belichtung benutzten Strahlausschnitts im Verhältnis zur energetischen Mitte der Strahlung.

Eine Aufheizung der Probe durch hochenergetische Anteile der Strahlung kann dazu geführt haben, daß bei dezentralen Belichtungen eine schnellere Kontamination erfolgt .

diesem Positionsparameter kann die spätere Diskussion des Temperatur-effekts geben.

Probenhalter

Als Probenhalter wurde ein von Wasser mit vorwählbarer Temperatur (20^o- 70^oC) durchflossener Kupferblock verwendet. Die Proben wurden mit Blattfedern aufgeklemmt.

Bei Belichtungen durch den Stahlzylinder mußte verhindert werden, daß dessen Lochstruktur ein stark inhomogenes Anwachsen von Kohlenstoff bewirkte. Deshalb wurde der Probenhalter während der Belichtungen ständig um 0,5 mm auf- und abbewegt. Der Abstand des Halters vom Quellpunkt der Strahlung betrug ca. 27 m , belichtet wurde stets bei senkrechtem Einfall auf die Probe.

Gaseinlaß

Als Versuchsgase für eine Kontamination konnten Methan und Ethylmethyleketon über ein Dosierventil in die Belichtungskammer eingelassen werden. Bei einem Untergrunddruck von ca. 1×10^{-5} Torr wurde die Belichtungskammer von den Versuchsgasen mit Drucken von ca. 10^{-4} Torr "durchspült".

Erhöhte Restgasdrucke (z.B. durch Verdampfen des Schmiermittels vom Antrieb des Probenhalters) konnten durch Drosselung der Pumpenleistung eingestellt werden.

Die Druckmessung geschah mit zwei Penning-Röhren. Ein Massenspektrum des Restgases bei 1×10^{-5} Torr wurde mit einem Spektrometer der Firma Balzers aufgenommen (siehe Anhang). Der Vergleich der Anzeigen beider Druckmeßgeräte ergibt eine Abschätzung des zu erwartenden Fehlers. Geräte dieser Art liefern eine gassortenabhängige Anzeige. Mit einem absoluten Fehler von 200 % ist zu rechnen, jedoch wird ein relativer Fehler innerhalb einer Versuchsreihe nicht größer als ca. 10 % .

Belichtungsdosis

Eine elektronische Schaltung integrierte den Strahlstrom über die Zeit. Das Ergebnis dieser Messungen wird im folgenden als Dosis in $A \times sec$ bezeichnet werden. Hier muß mit einem Fehler von höchstens 1 % gerechnet werden. Dieser Dosisbegriff erlaubt einen Vergleich von Belichtungen bei unterschiedlich hohen Strahlströmen und Zeitkonstanten bei der Speicherung im DDRIS. Typische Werte waren hier 50 mA bzw. 6 Stunden, die Werte für Belichtungsdosen lagen ca. zwischen 50 und 200 $A \times sec$.

Bei den Kontaminationsversuchen im FHG-Labor mußten Strahllageschwankungen von bis zu 1 cm auf der Probe durch Korrekturen und Eingriffe an anderer Stelle von DDRIS hingenommen werden. Innerhalb einer Füllung von DDRIS war die Strahlage gut konstant. Daher muß für Belichtungen am FHG-Strahl der Begriff der "vergleichbaren Probenbelichtung" definiert werden. Zwei Belichtungen sind vergleichbar, wenn sich die Strahlage von Probenbelichtung zu Probenbelichtung nicht geändert hat. Dies wurde dann ggf. mit Belichtungen von röntgenempfindlichem Papier oder mit einem Photoelektronendetektor verifiziert.

Im "weißen" Synchrotronlicht kommt es vor allem durch EUV- und Röntgenanteile der Strahlung zu einer zusätzlichen Aufheizung der Probe. Es sind z.B. anfangs Maskenträgerplatten aus Glas (Dicke 2 mm) verwendet worden. Mit einem Thermoelement aus aufgedampftem Fe und Au (je ca. 700 Å dick) konnten bei ersten Belichtungen durch eine Kaptonfolie Temperaturdifferenzen von über $100^{\circ}C$ zwischen der Probenfläche und dem Probenhalter gemessen werden.

Mit der Verwendung der dünneren und flexibleren Siliziumscheiben (Dicke 0,5 mm) wurde versucht, diese Differenz durch einen besseren Wärmekontakt zum Halter und eine höhere Wärmeleitfähigkeit des Siliziums gegenüber Glas zu reduzieren. Bei Belichtungen durch den Stahlzylinder halbiert sich durch die ständige Bewegung der Probe die einfallende Intensität im zeitlichen Mittel, was dann die Differenz weiter verringert. Mit zunehmender Entfernung des Stahlzylinders von der Ebene der Elektronenbahn wurde eine zusätzliche Aufheizung der Probenoberfläche durch die Bestrahlung wegen fehlender höherenergetischer Anteile noch weniger wahrscheinlich. Hier liegt, wie die spätere Diskussion über die Temperaturabhängigkeit der Kontamination zeigen wird, die Erklärung für den in Abb. 2 dargestellten Einfluß der Position des Stahlzylinders auf die Aufwachsgeschwindigkeit von Kohlenstoffschichten.

Am FHG-Strahl ist auch eine Abhängigkeit der Erwärmung der Proben vom Strahlstrom von DORIS zu erwarten. Vergleiche von Schichtdicken, die unter verschiedenen Probenhaltertemperaturen aufgewachsen sind, können nur etwas aussagen, wenn bei den entsprechenden Belichtungen die Position des Stahlzylinders und die Lage des Elektronenstrahles im DORIS unverändert bleiben und dabei vergleichbare Werte des Strahlstromes benutzt werden.

3.1.3 Belichtungen am G 1 - Strahl

Abb. 3 zeigt schematisch die G 1 Beamline im HASYLAB mit ihren Einbauten zum Strahlen- und Vakuumschutz.

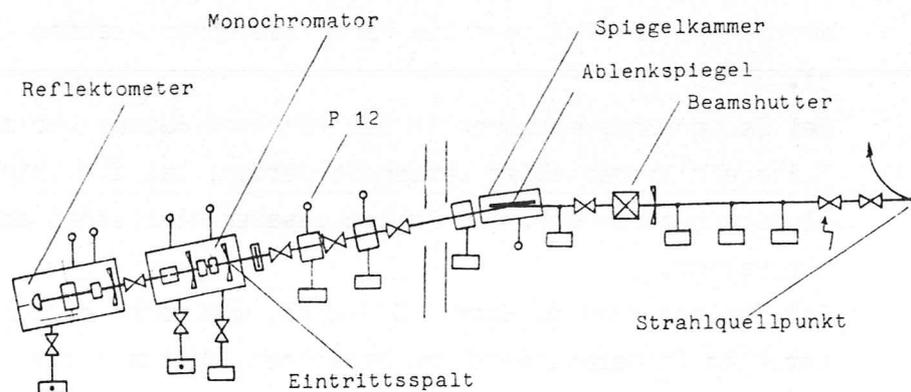


Abb. 3

Die Strahlführung am G 1 - Strahl im HASYLAB

Am Strahl G 1 konnten die Belichtungsversuche entweder im Monochromatorgehäuse vor dem Eintrittsspalt oder in der letzten Kammer davor, in Abb. 3 mit P 12 bezeichnet, durchgeführt werden. Einen wesentlichen Unterschied zur oben beschriebenen Strahlführung zum FHG-Labor bildet der Ablenkspiegel in der Spiegelkammer. Der kanigenbeschichtete Planspiegel ändert die Strahlrichtung um 4° . Dabei werden Photonen mit Energien oberhalb von 1000 eV nur noch schwach reflektiert, so daß der Ablenkspiegel als abschneidender Filter ab dieser Energie wirkt. Im Gegensatz zu Belichtungsversuchen am FHG-Strahl bedeutet das, daß ein unerwünschtes Aufheizen der Proben während der Bestrahlung weitgehend vermieden wird.

Zum Schutz vor Kohlenstoffkontamination wird der Ablenkspiegel in einem Vakuum von $2 - 3 \times 10^{-10}$ Torr betrieben. Der GLEISPINO-Monochromator ist jedoch nur in Hochvakuumbauweise erstellt. In der Regel war der Druck hier größer als 1×10^{-7} Torr. Damit beim Betrieb des Monochromators das Vakuum um den Ablenkspiegel nicht gefährdet wird, geschieht die Verbindung beider Elemente durch ein differentielles Pumpstück, d.h. durch eine Kombination aus relativ langen (insgesamt ca. 10 m) und engen (Durchmesser 25 mm) Strahlrohren geringer Strömungsleitwerte mit zwei dazwischen liegenden Getterpumpen (je 200 l/ sec. Pumpleistung).

Probenhalter

Als Probenhalter wurde im Monochromatorgehäuse der oben schon beschriebene Kupferblock verwendet. Mit Öl als Heizflüssigkeit konnte der Halter auf Temperaturen bis zu 140°C gebracht werden. Die Belichtungen erfolgten bei senkrechtem Einfall auf die Probe bei einem Abstand vom Quellpunkt von ca. 15 m.

Bei Belichtungsversuchen in der nächsten Kammer vor dem Monochromatorgehäuse mußte ein Probenhalter verwendet werden, bei dem keinerlei Temperaturregulierung möglich war. Die Proben besaßen hier einen schlechten Wärmekontakt zum Halter.

Bei Belichtungen am Strahl G 1 wird, wie schon erläutert, nur mit einer geringen Temperaturerhöhung gerechnet, da die harte Komponente der Röntgenstrahlung mit Photonenenergien oberhalb ca. 1000 eV nicht durch den Ablenkspiegel reflektiert wird. Bei Proben, die auf den temperierten Halter geklemmt waren, wird die Temperaturerhöhung höchstens ca. 5° betragen.

Der schlechtere Wärmekontakt von den Proben zum Halter in der Kammer vor dem Monochromator läßt dagegen größere Werte zu.

mit denen der Belichtungen im FHG-Labor. Inwieweit sich jedoch Dosiswerte vergleichen lassen, die unter grundsätzlich geänderten Versuchsbedingungen gemessen wurden, läßt sich nur schwer sagen, ohne die Kontamination genauer zu kennen. Dazu zählen Vergleiche von Belichtungen bei unterschiedlichen Elektronenenergien im DDRIS (am Strahl G 1: 1,5 GeV; am FHG-Strahl: 3,3 GeV) und bei spektralen Veränderungen des Synchrotronlichtes durch die Kaptonfolie, den Ablenkspiegel von G 1 und die Position des Stahlzylinders im FHG-Strahl.

Es wurde angesprochen, daß bei nominell gleicher Dosis die unterschiedliche Aufheizung der Proben aufgrund verschiedener Strahlströme die Kontamination beeinflußt. Selbst bei gleicher Oberflächentemperatur, so wird sich herausstellen, kann bei gleichen Dosiswerten noch eine unterschiedliche Kontamination auftreten.

Photoemissionsmessungen

Konstruktionsbedingt war der im Monochromatorgehäuse verwendete Probenhalter auf Erdpotential. Es wurden deshalb die Elektronenströme von der Probe während der Belichtungen durch eine Auffangelektrode in ca. 1 cm Abstand von der Probenfläche gemessen. Eine ausreichende Sättigung der Photoelektronenausbeute mit der Zugspannung ergab sich bei ca. 60 V. Nachdem der Probenhalter aus dem Strahl gefahren war, konnte noch eine Ausbeute von ca. 9 - 20 % gemessen werden. Der Grund dafür war z.B. eine Photoemission an der den Belichtungsfleck definierenden Blende.

Mit einem zweiten elektrisch isolierten Probenhalter ließen sich Ausbeutemessungen ohne den beschriebenen Fehler durchführen. Die beiden entsprechenden elektrischen Schaltungen sind in Abb. 4 gezeigt.

Die Aufzeichnung der aufgrund des Photostromes über einen Widerstand von 1 M Ω abfallenden Spannung geschah mit einem y-t-Schreiber.

Der Fehler des in Abb. 4 b dargestellten Detektors betrug schätzungsweise 1 % . Bei Messungen mit dem Detektor in Abb. 4 a mußte der Untergrund von Elektronen, die nicht von der Probe kamen, vom Ausbeutesignal abgezogen werden. Wurde der Untergrund direkt nach einer Belichtung bestimmt, so bewirkt sein Abzug einen Fehler von höchstens 2 % in der Ausbeute; ansonsten wird der Fehler auf ca. 5 % geschätzt.

Gaseinlaß

Im Monochromatorgehäuse wurden erhöhte Restgasdrucke durch eine Drosselung der Pumpleistung der entsprechenden Turbopumpe realisiert.

Bei Betrieb einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff konnte bei voller Leistung der Pumpen der Restgasdruck weiter gesenkt werden. Insgesamt stand hier der Druckbereich bis 1×10^{-7} Torr zur Verfügung.

Während der Versuche stellte sich heraus, daß über diesen ganzen Druckbereich kaum eine Beeinflussung der Kontaminationsraten durch Variation des Restgasdruckes möglich war. Offenbar liegt der Druckbereich, in dem die Kontaminationsrate vom Druck abhängt, wesentlich niedriger.

Deshalb wurde hier auf zusätzlichen Gaseinlaß verzichtet. Ein Massenspektrum des Restgases ist im Anhang zu sehen.

Die eben genannte Beobachtung hatte auch eine praktische Konsequenz. Es lohnt sich nicht, die langen Pumpzeiten in Kauf zu nehmen, um den Monochromator nach einer Belüftung wieder auf den Enddruck von ca. 1×10^{-7} Torr zu bringen.

Die Kontamination der optischen Elemente läßt sich dadurch nicht verringern. Auch bei 10^{-6} Torr im Monochromatorrezipienten war das differentielle Pumpstück ausreichend dimensioniert, um eine Gefährdung des Ablenkspiegels von G 1 zu vermeiden.

In der Kammer vor dem Monochromator wurde ein Gaseinlaßsystem für CH_4 und CO installiert. Der Basisdruck betrug hier ca. 1×10^{-9} Torr. Eine Erhöhung des Druckes durch Gaseinlaß konnte, ohne eine erhebliche Verstärkung der Kontamination des Ablenkspiegels zu riskieren, bis zu ca. 10^{-7} Torr vorgenommen werden.

Falls nämlich der Partialdruck eines Versuchsgases die Kontaminationsraten wesentlich bestimmt, kann sich bei einem Druckanstieg in der Spiegelkammer um einen Faktor der Größenordnung 1 der entsprechende Partialdruck um einen viel größeren Faktor ändern, was dann auch eine erhebliche Kontamination des Ablenkspiegels hervorrufen könnte.

Belichtungsdosis

Zum Vergleich der Belichtungen untereinander wurde der Strahlstrom mit einem y - t-Schreiber aufgezeichnet und dann graphisch über die Zeit integriert, was die Dosis (in $\text{A} \times \text{sec}$) ergibt. Der Fehler beträgt hierbei höchstens 1%. Bei allen Versuchen am Strahl G 1 betrug die Energie der Elektronen im DORIS 1,5 GeV bei einer sehr konstanten Strahlage.

Typische Werte für Strahlstrom und dessen Lebensdauer sind vergleichbar

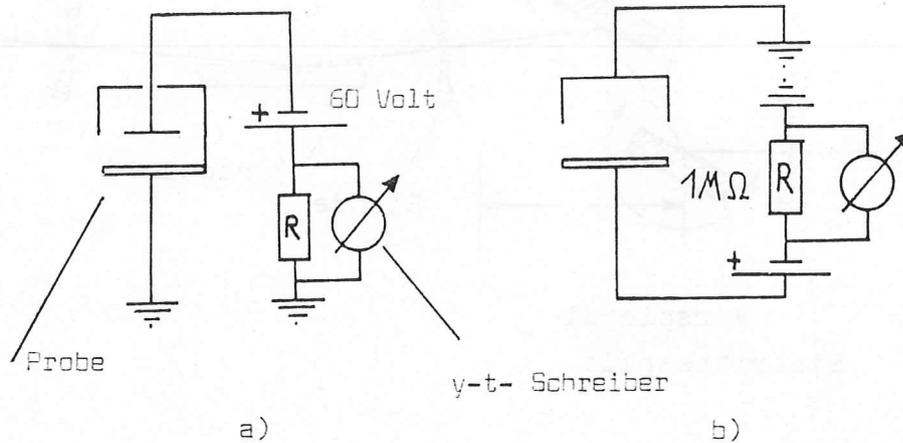


Abb. 4

Zwei Schaltungen zur Messung des Photostromes von der Probe bei Belichtung mit Synchrotronlicht. Schaltung a) mißt auch Elektronen, die nicht von der Probe kommen. Die Schaltung b) registriert nur Elektronen, die den Probenhalter verlassen.

3.2 Schichtdickenmessung von Kontaminationsschichten

3.2.1 Monochromator

Für die spektrale Zerlegung des Synchrotronlichtes wurde der GLEISPIMO-Monochromator verwendet. Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise wird in Abb. 5 veranschaulicht. Eine ausführliche Beschreibung wurde von Dietrich und Kunz veröffentlicht (DK 72).

Das Synchrotronlicht fällt durch den Eintrittsspalt über den kipp- und verschiebbaren Vorspiegel auf das ebene Gitter. Das in seiner Kippbewegung mit dem Vorspiegel gekoppelte Gitter beugt einen Anteil durch eine Blende auf den ortsfesten Parabolspiegel, der das monochromatische Licht auf den ebenfalls festen Austrittsspalt fokussiert. Eine Mechanik sorgt dafür, daß sich Vorspiegel und Gitter nur um gleiche Winkelbeträge verkippen. Das Gitter kann noch separat verkippt werden. Die Gitterbewegung des Vorspiegels bewirkt, daß das Synchrotronlicht bei jedem Einfallswinkel auf das Gitter reflektiert wird.

In ständiger Parallelstellung von Vorspiegel und Gitter variiert dabei die Wellenlänge am Austrittsspalt von ca. 40 bis 350 Å. Ist die Gitterstellung

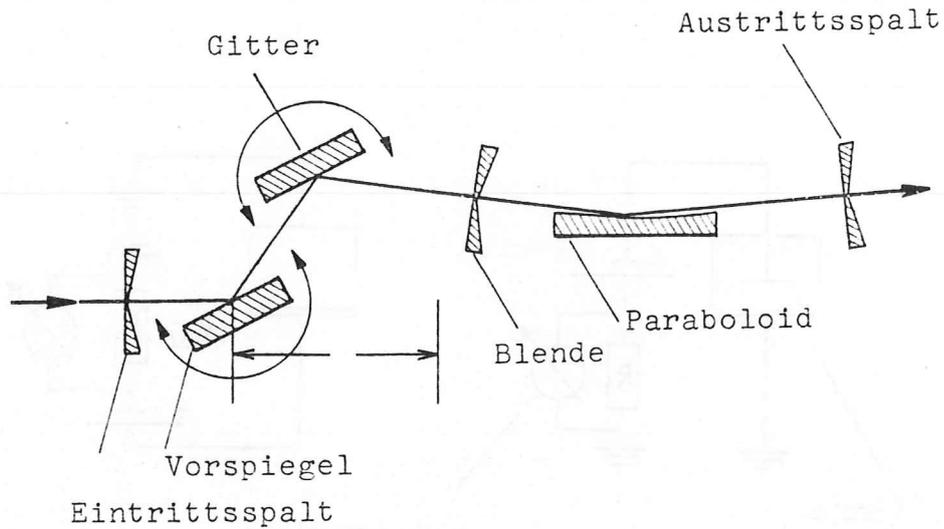


Abb. 5

Die Arbeitsweise des GLEISPINO-Monochromators. Das "weiße" Licht wird am dreh- und verschiebbaren Vorspiegel auf das Plangitter reflektiert. Durch die dispersierende Wirkung des Gitters kann ein Paraboloid einen monochromatischen Anteil der Strahlung auf den Austrittsspalt fokussieren. Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der optischen Elemente bzw. den Strahlengang an.

dagegen ständig um knapp 1° gegen den Vorspiegel verkippt, reicht der Spektralbereich des Monochromators von ca. $50 - 500 \text{ \AA}$. Das Licht tritt während des Durchlaufens der Wellenlänge mit konstanter Richtung von ca. 8° gegen die Waagerechte aus dem Austrittsspalt. Bei geeigneter Stellung des Gitters kann unzerlegtes Licht der 0-ten Ordnung durch ein Ventil mit Fenster ins belüftete Reflektometer fallen. Dies wird zum Justieren von kleinen Reflexionsproben benötigt.

3.2.2 Reflektometer

Abb. 6 zeigt schematisch den Strahlengang im Reflektometer. Das aus dem Monochromatoraustrittsspalt austretende Licht wird zunächst durch einen Planspiegel in die Waagerechte gelenkt, bevor es über die Reflexionsprobe den Spiegeldetektor trifft. Probendoberfläche und Detektor sind um eine gemeinsame waagerechte Achse senkrecht zum Strahl unabhängig voneinander schwenkbar. Um die

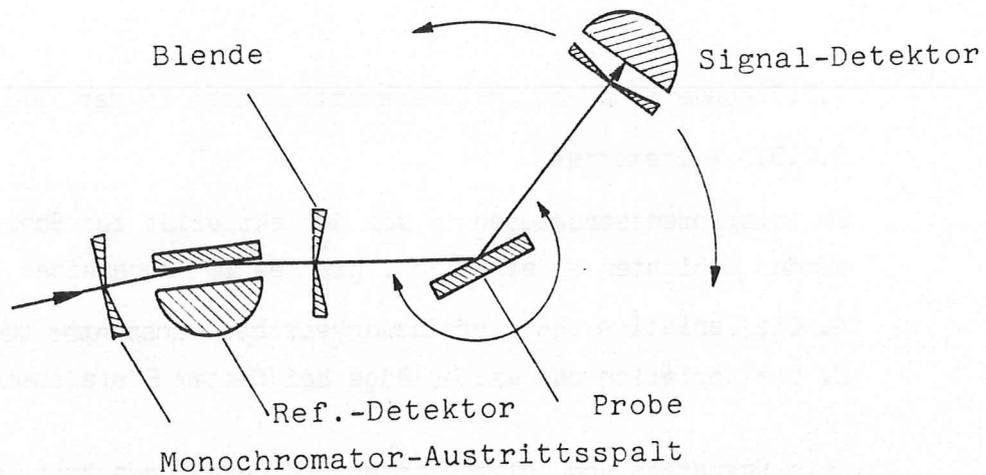


Abb. 6

Der Strahlengang im VUV-Reflektometer. Durch Vergleich von direktem Licht, das bei herausgefahrener Probe in den Signaldetektor (Photomultiplier) fällt und dem reflektierten Signal geschieht die Reflektivitätsmessung.

auf die Probe einfallende Intensität messen zu können, besteht die Möglichkeit, die Probe aus dem Strahl herauszufahren.

Im Signaldetektor eintreffende UV-Photonen lösen dort auf einer mit KCl bedampften Vorkathode einen Photoelektronenstrom aus, der durch einen 20stufigen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird.

Zur Kontrolle kurzfristiger Strahlstromschwankungen ist am Planspiegel vor der Probe ebenfalls ein Sekundärelektronenvervielfacher angebracht, der den aus dem Umlenkspiegel austretenden Photoelektronenstrom verstärkt. Bei Division des Reflexions- durch das Referenzsignal ergibt sich ein weitgehend von Intensitätsschwankungen unabhängiges Signal. Die Verwendung der Strahlstromanzeige erfüllt bei Zeitkonstanten von Schwankungen größer als ca. 1 min. denselben Zweck. Wegen der im allgemeinen gleichmäßigen Abnahme des Strahlstromes im DORIS über Stunden wurde hauptsächlich von der letzten Möglichkeit Gebrauch gemacht.

Den gesamten Ablauf einer Reflexionsmessung bei festem Einfallswinkel auf die Probe gegen die Wellenlänge steuerte ein Rechner POP - 11/23. Die Korrekturen und Umrechnungen für die Abnahme der Photomultiplierausbeute und Meßbereichumschaltungen von Verstärkern geschahen, wie die Division von Signal- und Referenzspannung, dabei noch vor der Speicherung auf Magnetplatte.

Ein Auswertprogramm, das insbesondere die gemessenen

Spektren nach der Eichkurve des Monochromators gegen die Wellenlänge auftragen konnte, ermöglichte eine Diskussion der gewonnenen Daten schon wenige Minuten nach deren Messung.

3.2.3 Auswertung von Interferenzstrukturen in der Reflektivität

3.2.3.1 Allgemeines

Um Interferenzstrukturen in der Reflektivität zur Schichtdickenbestimmung dünner Schichten zu erhalten, gibt es im allgemeinen zwei Methoden:

1. Die Variation des Einfallswinkels bei konstanter Wellenlänge
2. Die Variation der Wellenlänge bei festem Einfallswinkel.

Beim Verwerten von Interferenzen muß darauf geachtet werden, möglichst viele Strukturen bekannter Ordnung möglichst genau in einem Bereich ausreichender Intensität zu lokalisieren.

Physikalisch sind beide angeführten Möglichkeiten natürlich gleichwertig, jedoch war für uns die zweite meßtechnisch praktischer, da die Anzeige der Stellung des Detektorstromes im Reflektometer zu unpräzise war. Nach jedem neuen Einfallswinkel auf die Probe mußte der Detektorarm manuell in das Zentrum des reflektierten Strahls gebracht werden. Dagegen war die Methode der Variation der Wellenlänge bei festem Einfallswinkel weniger zeitaufwendig.

3.2.3.2 Vergleich von Theorie und Messung

Die Reflektivität einer Kohlenstoffschicht der Dicke d auf einem Substrat kann unter Berücksichtigung aller Mehrfachreflexionen angegeben werden (HK 80).

Danach seien $\bar{n}_j = n_j + i m_j$ die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes des Materials j , λ die Wellenlänge des einfallenden UV-Lichtes im Vakuum und α der Einfallswinkel gegen die Grenzflächennormale. Dann ist

$$\bar{k}_j = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{\bar{n}_j^2 - \sin^2 \alpha} \quad \text{die Komponente des komplexen Wellen-}$$

vektors in Richtung der Flächennormalen, Mit der komplexen Reflektivität

\bar{r}_{ij} vom Material i zu j

$$\bar{r}_{ij} = \frac{\bar{k}_i - \bar{k}_j}{\bar{k}_i + \bar{k}_j}$$

ergibt sich die Reflektivität des Substrates mit Schicht zu

$$r = \frac{\bar{r}_{12} + \bar{r}_{23} \cdot \exp(2i\bar{k}_2 d)}{1 + \bar{r}_{12} \cdot \bar{r}_{23} \cdot \exp(2i\bar{k}_2 d)}$$

Mit Hilfe eines Rechnerprogramms aus der Arbeit (HK 80) wurden die aus der Formel resultierenden Reflektivitäten bei den festen Einfallswinkeln 60 und 75° als Verlauf gegen die Wellenlänge der einfallenden Photonen ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß das Schichtgebilde nur aus einer 700 Å dicken Schicht aus Gold mit einer Kohlenstoffschicht besteht. Testrechnungen mit einer unendlich dicken Kohlenstoffschicht unter dem Goldsubstrat zeigten, daß diese Näherung unerheblich war.

Für die photonenergieabhängigen optischen Konstanten von aufgedampftem Gold und Kohlenstoff wurden die von Hagemann et al. gemessenen (HG 74) im Bereich von 50 bis 500 Å verwendet.

Dividiert man das so berechnete Reflektivitätsspektrum vom Au- Substrat mit Kohlenstoffschicht ($R_{Au + C}(\lambda)$) durch die berechnete Reflektivität einer Spiegelfläche ohne Kohlenstoff ($R_{Au}(\lambda)$), so erhält man die Änderung der Reflektivität durch die Kohlenstoffschicht auf der Spiegelprobe, was im folgenden als relative Reflektivität einer Probe bezeichnet wird.

Bei Reflektivitätsmessungen kann man die Reflexionssignale einer kontaminierten und einer nicht kontaminierten Zone derselben Spiegelprobe erhalten.

Ein Reflexionssignal ist das Produkt aus der einfallenden Intensität auf die Probe $I(\lambda)$, der Reflektivität der Probe $R_{Au + C}(\lambda)$ bzw. $R_{Au}(\lambda)$ und der Nachweisempfindlichkeit des Detektors $D(\lambda)$. Zum Vergleich mit der Theorie berechnet man den Quotienten der Reflexionssignale einer kontaminierten und einer "sauberen" Probe :

$$\frac{[D(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot R_{Au + C}(\lambda)]}{[D(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot R_{Au}(\lambda)]} = \frac{R_{Au + C}(\lambda)}{R_{Au}(\lambda)}$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich im Laufe einer Messung die Größen $D(\lambda)$ und $I(\lambda)$ nicht wesentlich ändern, was sich auch durch zweimalige Reflektivitätsmessung an derselben Zone der Probe bestätigen ließ.

Bei der Rechnung kann man die Reflexionssignale $I_m(\lambda) \cdot R_D(\lambda)$ einer kontaminierten und einer nicht kontaminierten Zone derselben Spiegelprobe erhalten, wobei $I_m(\lambda)$ die auf die Probe einfallende Intensität und $R_D(\lambda)$ die Reflektivität der Probe sind.

Man berechnet daraus für den Vergleich mit der Messung :

$$\frac{[I_m(\lambda) \cdot R_{Au + C}(\lambda)]}{[I_m(\lambda) \cdot R_{Au}(\lambda)]} = \frac{R_{Au + C}(\lambda)}{R_{Au}(\lambda)}$$

Abb. 7 zeigt einige Beispiele für die bezeichneten Messungen, Abb. 8 zeigt zwei Beispiele für den Vergleich der berechneten relativen Reflektivitätsspektren mit den gemessenen einer relativ dünnen und einer dickeren Kontaminationsschicht. Es läßt sich auch in allen anderen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung der Messung mit der Theorie beobachten.

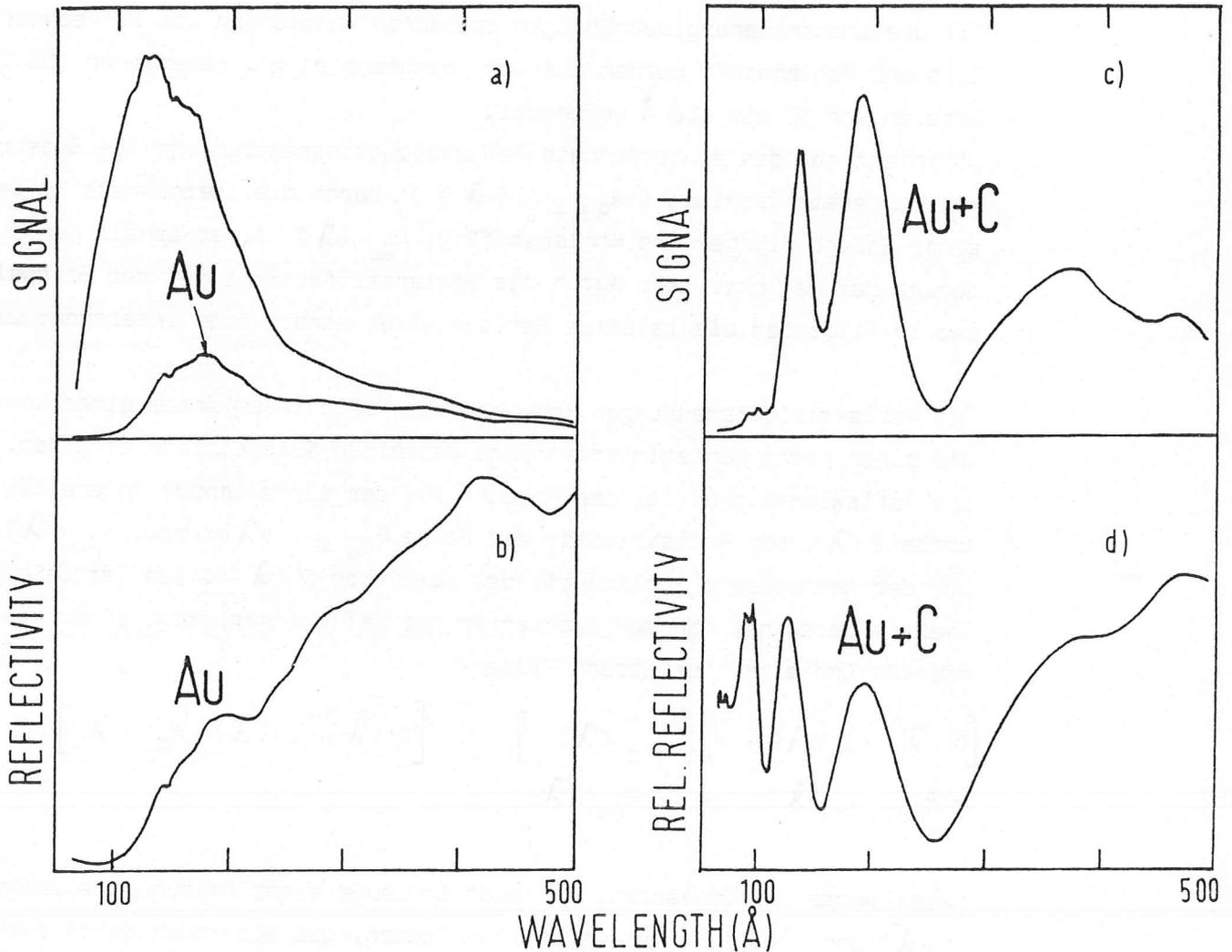


Abb. 7

Reflexionssignale bei 60° Einfallswinkel und daraus berechnete Reflektivitäten, aufgetragen gegen die Wellenlänge der reflektierten Photonen.

a.: Gezeigt ist die Reduzierung der Monochromatorintensität durch Einfahren einer reinen Au -Probe unter 60° in den Strahl.

b.: Die Division der Signale in a. ergibt die Reflektivität der Au-Schicht in % .

c.: Das Signal bei der Reflexion an einer Gold-Probe mit Kohlenstoffschicht zeigt starke Interferenzstrukturen.

d.: Die Division des Signals in c. durch das Reflexionssignal von Gold ergibt

das Spektrum relativer Reflektivität einer kontaminierten Spiegelprobe. Die Auswertung der Positionen der Extrema nach Abb. 9 ergibt eine Kontaminationsschicht von etwa 300 Å.

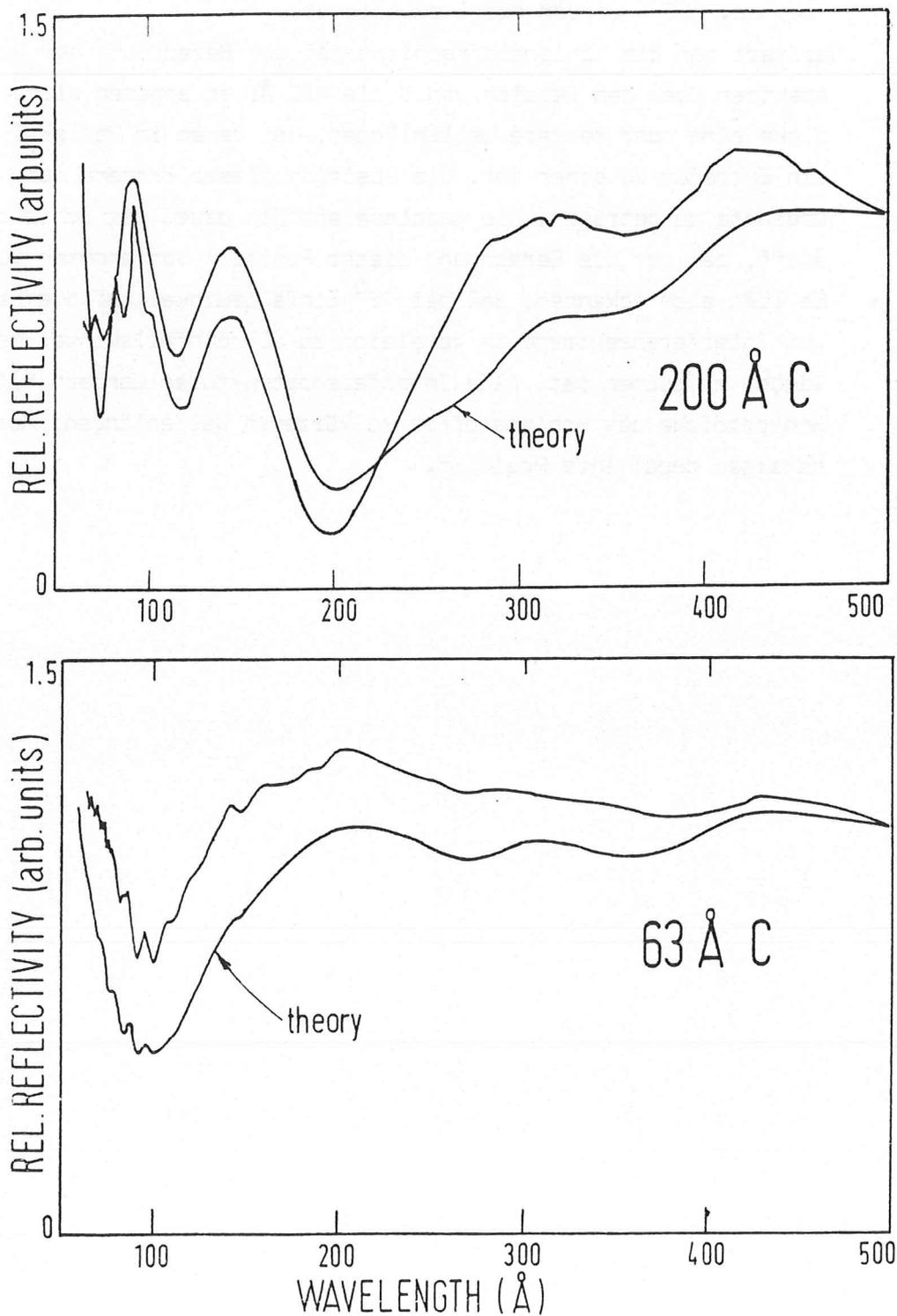


Abb. 8

Die relative Reflektivität gegen die Wellenlänge der einfallenden Photonen bei 60° Einfallswinkel.

Gezeigt ist der Vergleich von theoretischen Reflektivitätsspektren mit gemessenen Kontaminationsschichten von 63 Å und 200 Å Dicke.

Interferenzstrukturen bewegen sich mit abnehmender Schichtdicke nach links, Absorptionsstrukturen (z.B. bei 300 Å) bleiben fest und verlieren dabei an Ausgeprägtheit. Die feineren Strukturen aus Interferenzen in der Goldschicht bei ca. 100 Å werden dabei deutlicher.

Variiert man die Kohlenstoffschicht bei der Berechnung der Reflektivitätsspektren über den Bereich von 0 bis 450 Å, so ergeben sich für jede Schichtdicke eine oder mehrere Wellenlängen, bei denen im Reflektivitätsspektrum ein Extremum zu sehen ist. Die Position dieser Extrema ist in Abb. 9 auf der Ordinate aufgetragen. Die Abszisse enthält dabei die Schichtdicken von Kohlenstoff, bei der die Berechnung dieser Position vorgenommen wurde.

Es läßt sich erkennen, daß bei 75° Einfallswinkel auf die Probe die Position von Interferenzextrema im Vergleich zu 60° Einfallswinkel bei ca. halben Wellenlängen zu suchen ist. Alle Interferenzstrukturen wandern mit abnehmender Schichtdicke des Kohlenstoffes zu kürzeren Wellenlängen; Absorptionsstrukturen behalten dabei ihre Position.



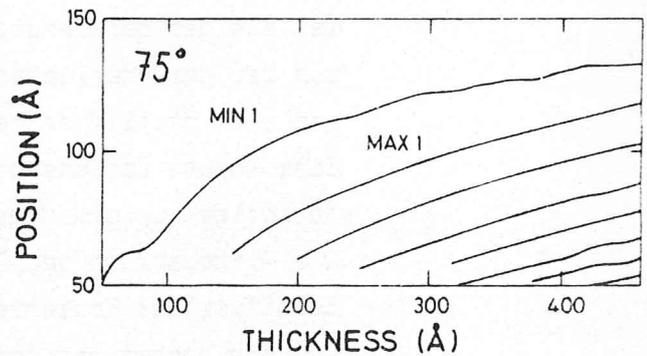
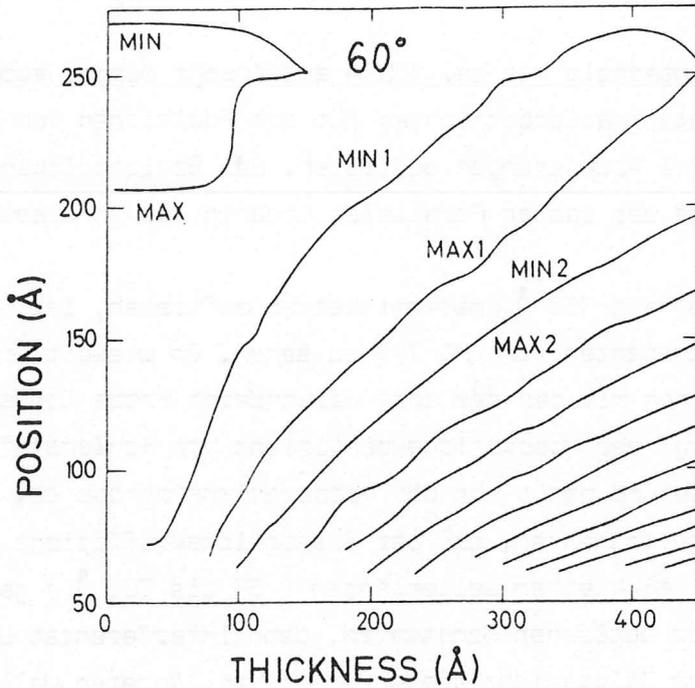


Abb. 9

Die Position von Extrema in den berechneten Spektren relativer Reflektivität, aufgetragen gegen die Kohlenstoffschichtdicke, die für die Berechnung benutzt wurde. Die Interferenzstrukturen aus einer Kohlenstoffschicht wandern im Reflektivitätsspektrum mit abnehmender Schichtdicke zu kurzen Wellenlängen. Bei 75° Einfallswinkel sind bei gleicher Schichtdicke weniger Strukturen zu erkennen, als bei 60° Einfallswinkel. Min 1, Max 2 usw. bedeuten Interferenzminimum bzw. -maximum 1. Ordnung usw.. Absorptionsstrukturen des Kohlenstoffs behalten bei Variation der Schichtdicke ihre Positionen auf der Wellenlängenskala eines Reflektivitätsspektrums.

Die Ermittlung der gemessenen Schichtdicke wurde aus der Abb. 9 vorgenommen. Die Lage einer Parallelen zur Ordinate, die alle auftretenden Strukturen in der richtigen Position erscheinen läßt, gibt die Schichtdicke der vermessenen Kontaminationsschicht an.

Dabei konnte eine solche Parallele die gemessene Position der Interferenzstrukturen dann besonders gut wiedergeben, wenn die Lage der Parallelen

vorrangig nach Extrema unterhalb von ca. 150 \AA ausgesucht wurde, auch wenn dadurch bei dickeren Kontaminationsschichten für die Positionen von Extrema oberhalb von 150 \AA leichte Abweichungen auftraten. Bei Schichtdicken unter ca. 100 \AA konnte die Lage der besten Parallelen ohnehin nur in diesem Bereich ermittelt werden.

Der Grund dafür, daß oberhalb 150 \AA Unstimmigkeiten auftraten, ist in der Benutzung der optischen Konstanten von (HG 74) zu sehen. In wie weit die Struktur der Kontaminationsschichten mit der dort verwendeten Probe übereinstimmt, ist unbekannt. Z. B. hängt der Absorptionskoeffizient von Kohlenstoff erheblich von seiner Dichte und damit von der Präparationsmethode ab.

So ist auch aus Abb. 8 zu entnehmen, daß der Absorptionskoeffizient unserer Kontaminationsschichten bei kleinen Wellenlängen (50 bis 200 \AA) geringer ist als der der benutzten optischen Konstanten, denn Interferenzstrukturen aus der darunterliegenden Goldschicht traten schon bei längeren Wellenlängen und auch deutlicher hervor.

Eine innere Veränderung der Kohlenstoffschicht kann von Einschlüssen oder teilweise unvollständig ge crackten Adsorbaten bewirkt werden.

Die Aufbewahrung der Proben vor dem Einbau ins Reflektometer oder sogar die Belüftung des Probenrezipienten nach Belichtungsversuchen können einen Einfluß auf die Kontaminationsschicht haben.

Beim Vergleich von Messungen mit der Theorie muß schließlich noch bedacht werden, daß ein möglicherweise ungleichmäßiges Aufwachsen der Schichten sich als Verschmierung der gemessenen Reflexionsstrukturen auswirken kann.

Im Rahmen dieser leichten Ungenauigkeiten stimmen jedoch die gemessenen Reflexionsspektren von Kontaminationsschichten und von Vergleichsproben aus aufgedampftem Kohlenstoff (von ca. 50 , 100 , 150 \AA) sehr gut mit den berechneten Spektren überein. Der direkte Vergleich von Messungen an aufgedampften mit kontaminierten Proben kann nicht gezeigt werden, da keine entsprechenden Proben mit genau gleicher Dicke vorlagen.

Der systematische Fehler für die Absolutwerte von Schichtdicken wird auf 30% geschätzt, dagegen liegt der relative Fehler der Schichtdicken, bestätigt durch eine zweite unabhängige Reflexionsmessung an einigen Proben, unterhalb des Fehlers, den die Anpassung der berechneten Reflektivitätsspektren an die gemessenen zuläßt.

Die Fehlerbalken bei der Angabe von Schichtdicken weisen im folgenden auf diese Unsicherheit hin.

3.2.3.3 Grenzen der Reflexionsmethode

Mit der beschriebenen Methode ließen sich in unseren Versuchen Schichtdicken bis herab zu ca. 45 Å messen. Bei noch geringerer Schichtdicke und einem Einfallswinkel von 60° auf die Probe erscheint dann im berechneten Spektrum der relativen Reflektivität die erste Interferenzstruktur (Minimum 1. Ordnung) unterhalb ca. 50 Å auf der Wellenlängenskala.

Bei der Messung führt jedoch in diesem Bereich die geringe Reflektivität der Probe zu sehr schwachen Reflexionssignalen in der Größenordnung des Untergrundrauschens. Versucht man, die Reflektivität durch einen größeren Einfallswinkel zu steigern, so wird auch der Gangunterschied von Strahlen, die an der Vakuum / C-Grenzfläche und die an der C/Au-Grenzfläche reflektiert werden, entsprechend verringert. Dadurch wandern die Interferenzstrukturen in den Reflektivitätsspektren zu kürzeren Wellenlängen, für die dann die Reflektivität der Probe wieder zu gering ist.

Eine genauere Abschätzung dieses Vorganges soll nun zeigen, daß sich bei einer Vergrößerung des Einfallswinkels oder auch bei einer Reduzierung der benutzten Wellenlänge die Reflexionssignale nicht in den Bereich einer ausreichenden Nachweisbarkeit bringen lassen.

Aus einfachen geometrischen Überlegungen erhält man die Wellenlänge λ , bei der an einer dünnen Schicht der Dicke d mit dem Brechungsindex n bei einem Einfallswinkel α die erste destruktive Interferenz auftritt.

$$\lambda = 4 n d \cdot \cos \alpha$$

Nach Kunz et al. (DK 70) gibt die folgende Beziehung eine Näherung über den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ_{gr} , bei der die Reflektivität bei gegebenem Einfallswinkel sehr klein wird.

$$\lambda_{gr} = \text{const} \cdot \cos \alpha$$

Ist bei einer Messung die Schichtdicke so klein, daß λ unter λ_{gr} gerät, dann gilt:

$$4 d \cos \alpha < \text{const} \cdot \cos \alpha$$

An der gleichen Winkelabhängigkeit beider Terme erkennt man, daß die Relation bei einer Vergrößerung des Einfallswinkels erhalten bleibt, d.h. λ bleibt kleiner als λ_{gr} .

Ähnlich läßt sich abschätzen, bei welchem Winkel bei gegebener Wellenlänge die erste destruktive Interferenz auftritt.

$$\alpha = \arccos \frac{\lambda}{4d}$$

Die Näherung nach Kunz et al. (DK 70) liefert nun den Grenzwinkel, bei dem bei gegebener Wellenlänge die Reflektivität sehr klein wird.

$$\alpha_{gr} = \arccos \frac{\lambda}{const}$$

Liegt nun α unter der Nachweisschwelle, so gilt:

$$\arccos \frac{\lambda}{const} > \arccos \frac{\lambda}{4d}$$

Diese Relation bleibt beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen ebenfalls erhalten.

Insgesamt läßt sich hier schließen, daß die Methode der Bestimmung kleiner Schichtdicken durch Auswertung von Interferenzstrukturen bei der Reflexionsmessung eine prinzipielle Grenze findet.

4. Überblick über den bisherigen Wissensstand

Nach bisherigen Untersuchungen ist die Kontamination optischer Elemente im Synchrotronlicht ein Prozeß, bei dem kohlenstoffhaltige Restgasanteile (Kohlenwasserstoffe, CO usw.) während ihres Aufenthaltes auf belichteten Oberflächen durch eine Energiezufuhr so verändert werden, daß sich schließlich eine Schicht aus Kohlenstoff ablagert.

Daß es sich bei den aufwachsenden Schichten tatsächlich um Kohlenstoff handelt, zeigte der Vergleich der Intensität des Grasshopper-Monochromators am SSRL mit EXAFS-Messungen an polykristallinem Graphit. Im Bereich zwischen 275 und 435 eV erkennt man eine gute qualitative Übereinstimmung (SH 78). Ebenso konnten wir unter Benutzung der optischen Konstanten von Kohlenstoff (HG 74) die gemessenen Reflektivitäten von Kontaminationsschichten sehr gut reproduzieren. Außerdem ist der visuelle Eindruck solcher Schichten ähnlich dem von aufgedampftem Kohlenstoff (z.B. bei Dicken von 100 - 300 Å). Sehr dicke Kontaminationsschichten auf Vorspiegeln des GLEISPING sehen graphitähnlich gefärbt aus.

Daß eine Kohlenstoffschicht nur an belichteten Flächen auftritt, zeigen anschaulich Versuche, bei denen durch eine sehr feine Maske belichtet wurde (BF 78). Andererseits wurde beobachtet, daß sich durch eine Senkung des Restgasdruckes in den UHV-Bereich ($p < 10^{-8}$ Torr) eine erhebliche Reduzierung der Kontamination erreichen läßt. Koch et al. (KK 76) berichteten von einem Intensitätsverlust von nur etwa 20 % oberhalb 400 Å bei einer Betriebsdauer von ca. 4 Monaten bei 10^{-9} bis 10^{-10} Torr. Lindau und Bachrach (LB 76) empfehlen, Monochromatoren erst bei Restgasdrücken kleiner als 5×10^{-9} Torr zu betreiben.

Die Ablagerung von Kohlenstoffschichten bedeutet die Verminderung der Qualität optischer Elemente besonders im Energiebereich 20 - 2000 eV (KK 76, WS 78, RE 81, EH 76, SW 77). Starke Verluste in der Reflektivität, Veränderungen des Polarisationsgrades (HH 78) und Vergrößerung des Streulichtes (z.B. an feinen Gittern bis zur völligen Unbrauchbarkeit) bewirken an Monochromatoren Intensitätsverluste von einer Größenordnung und mehr (WD 80, KK 76, BS 78).

Ein erstes genaueres Modell zu chemischen Vorgängen und physikalischen Mechanismen auf der Oberfläche gibt Shirley (SH 78). Er schlägt Crackreaktionen der Art



vor, oder auch die Konversion von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid.



Solche Reaktionen können nur unter Energiezufuhr ablaufen. Dies wird z.B. in industriellen Crackverfahren durch hohe Temperaturen bewirkt.

Um die nötige Energie für die Ablagerung von Kohlenstoff auf optischen Elementen zu erhalten, sind bei der Bestrahlung von Oberflächen zwei Möglichkeiten denkbar (SH 78):

1. Absorption von Photonen in einer Adsorbatschicht aus kohlenstoffhaltigen Molekülen
2. Absorption von Photoelektronen aus dem Substrat, die von der absorbierten Strahlung angeregt wurden.

Prinzipiell werden im kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung beide Prozesse nebeneinander ablaufen.

Daß hochenergetische Elektronen geeignet sind, um Crackprozesse im Restgas von Vakuumanlagen zu bewirken, ist in der Elektronenmikroskopie bekannt. Hier bildet sich im Laufe der Bestrahlung eine Bedeckung der mikroskopischen Proben mit einer Kohlenstoffschicht. Frühe Untersuchungen zeigen, daß das Wachstum dieser Schichten proportional zum Produkt aus der auftretenden Elektronenintensität und dem Partialdruck von Kohlenwasserstoffen ist. Eine Schicht wächst dann proportional zur Belichtungsdauer (EN 53).

Eine Verminderung der Kontamination wurde auch hier durch Verbesserungen des Vakuums erreicht (TY 78).

Kohlenstoffhaltige Moleküle sind im Restgas von HV- und UHV- Rezipienten massenspektrometrisch nachweisbar. Bei HV-Anlagen stammen Kohlenwasserstoffe aus Dichtungsfetten, Dichtungen und aus der Adsorption von Reinigungsmitteln. UHV-Anlagen weisen zwar sehr geringe Partialdrucke an Kohlenwasserstoffen auf, jedoch lassen sich hier CO und CO₂ gut nachweisen.

5. Meßergebnisse und deren Diskussion

5.1 Das Wachstumsverhalten von Kontaminationsschichten

Bei Belichtungsversuchen am Strahl G 1 als auch im "weißen Licht" des FHG-Strahls konnte gezeigt werden, daß Kontaminationsschichten nicht proportional mit der Bestrahlungsdosis aufwachsen. Vielmehr zeigt sich ein Wachstumsverhalten, wie es aus Abb. 10 ersichtlich ist.

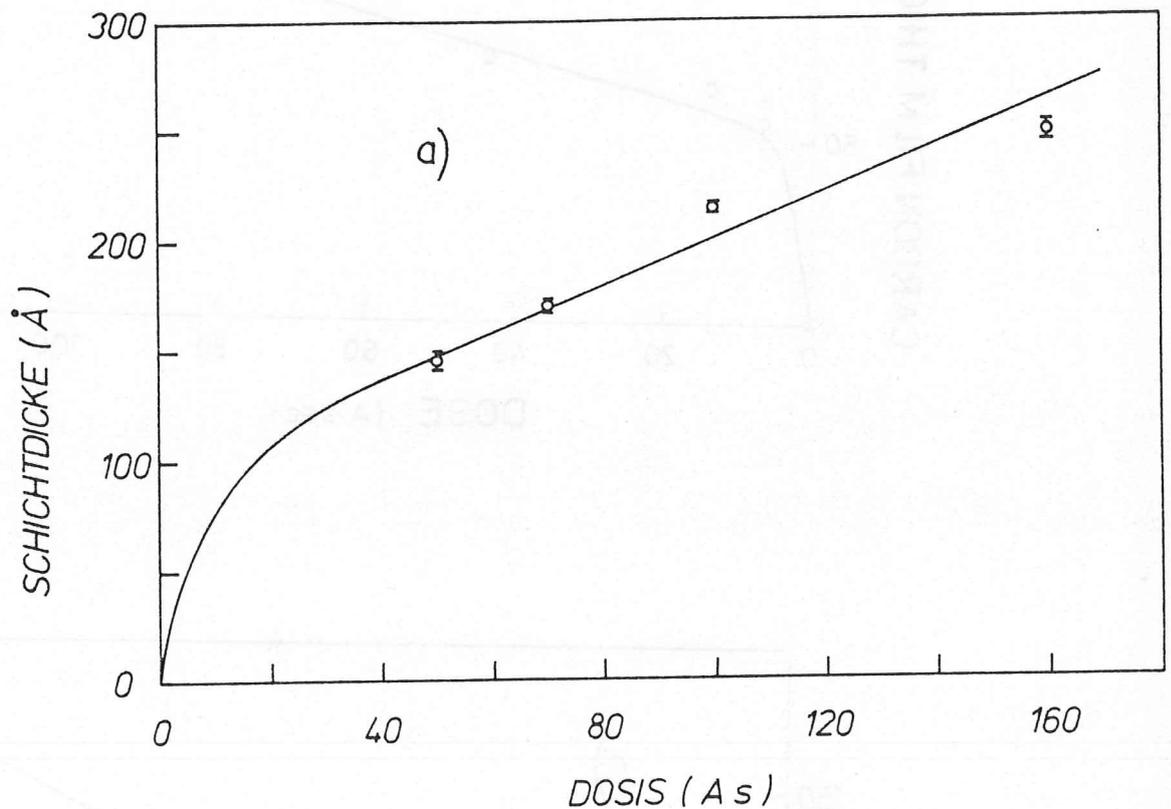


Abb. 10

Gemessene Kohlenstoffschichtdicken auf Proben, die unterschiedlich langen Bestrahlungen ausgesetzt waren, aufgetragen gegen die Dosen der Belichtungen. Die übrigen Parameter der drei Versuchsreihen sind in der Tabelle angegeben. Nach einem schnelleren Wachstum zu Beginn einer Kontamination folgt ein langsames Wachstum der Schichten, ungefähr linear zur Dosis. Bei Belichtungen mit "weißem" Synchrotronlicht (a) schneidet die Verlängerung des linearen Teils die Ordinate bei ca. 100 Å. Dieser Schnittpunkt liegt für Belichtungen am Strahl G 1 (b und c) nur bei ca. 50 Å.

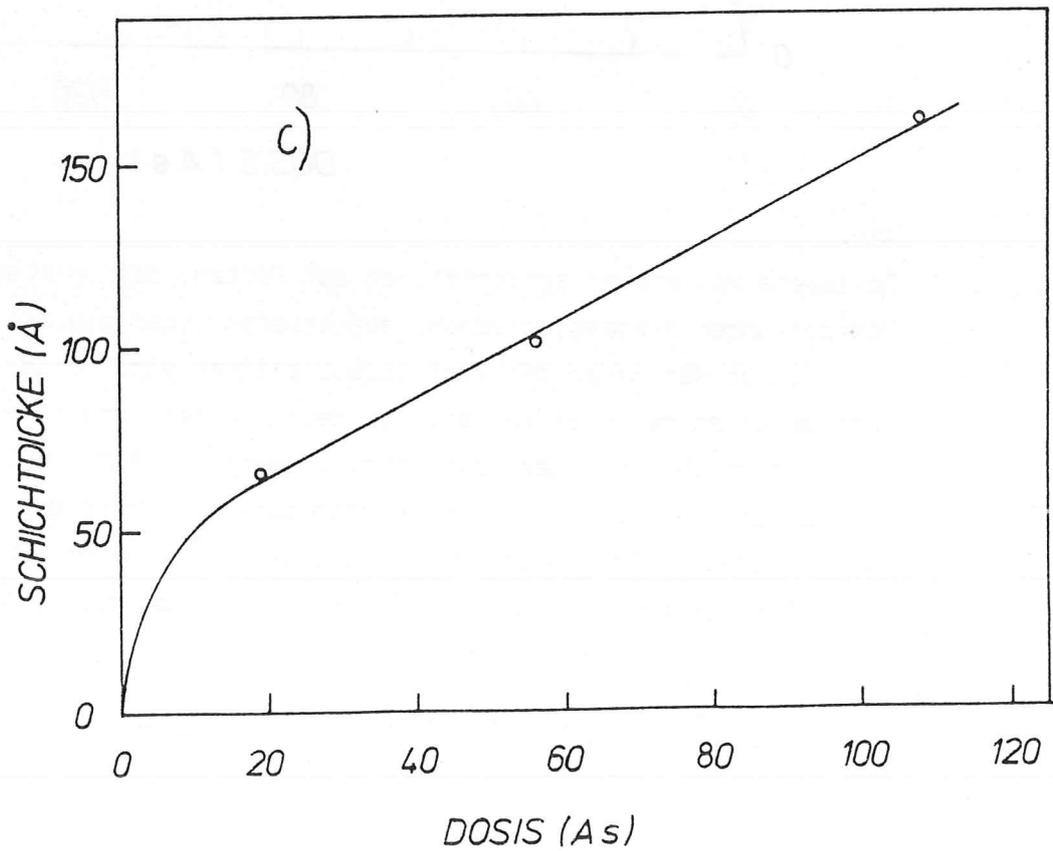
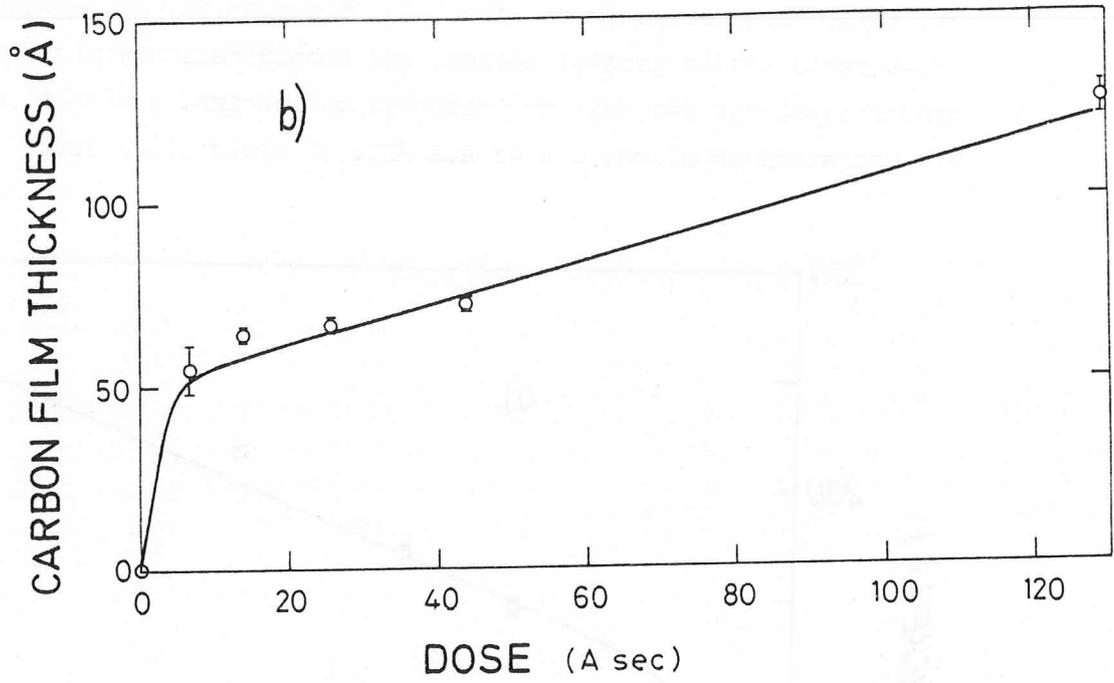


Tabelle der verwendeten Versuchparameter (Abb. 10)

Kurve	Strahlbez.	Elektronenenergie	Strahlstrom	Temperatur	Restgasdruck
a	FHG	3,3 GeV	35 - 42 mA	29°C	$1 - 2 \times 10^{-5}$ Torr
b	G 1	1,5 GeV	43 - 48 mA	25°C	$1 - 2 \times 10^{-6}$ Torr
c	G 1	1,5 GeV	59 - 64 mA	25°C	$1,6 - 1,9 \times 10^{-6}$ Torr

Es wurden für Dosiswerte sehr nahe bei Null keine Schichtdickenmessungen vorgenommen, dennoch läßt sich wegen des zu erwartenden stetigen Verlaufs der Kurven bis zum Ursprung ein grob in zwei Phasen einzuteilendes Wachstum der Schichten erkennen :

1. relativ schnelles Anfangswachstum bis zu einer Schichtdicke von $50 - 100 \text{ \AA}$
2. langsames Endwachstum linear mit der Dosis.

Die Kontaminationsgeschwindigkeiten in den beiden Phasen unterscheiden sich bei der Kurve, die am FHG-Strahl aufgenommen wurde, um ca. den Faktor 5 und in den Kurven, die am Strahl G 1 gemessen wurden, um ca. 10 .

5.2 Vergleich der Photoausbeuten von CsJ und Au

Während der Belichtungen am Strahl G 1 wurden mit dem verbesserten Detektor (Vergleiche Abb. 4 b) die Verläufe der Photoelektronenausbeute auf einem y-t-Schreiber aufgezeichnet. Auf eine der Proben wurde eine zusätzliche Schicht aus $200 - 300 \text{ \AA}$ CsJ aufgedampft.

Die Photoausbeuten der mit CsJ überdampften Probe und der "normalen" Probe wurden verglichen. Für einen direkten Vergleich wurden beide Verläufe in Abb. 11 in einer bestimmten Weise dargestellt, die einer Erläuterung bedarf. Zu Beginn der Belichtungen befinden sich auf den Proben keine Kohlenstoffschichten. Deshalb wird der Anfangswert der Ausbeute hauptsächlich durch das entsprechende Probenmaterial (CsJ bzw. Au) bestimmt.

Ändert sich nach längerer Belichtung (entspr. ca. 50 Asec) die Ausbeute nur noch wenig, so kann davon ausgegangen werden, daß die austretenden Photoelektronen hauptsächlich aus der Kohlenstoffschicht stammen, die während der Bestrahlung aufgewachsen ist. Dies wird im Verlauf der späteren Diskussion noch näher erläutert.

Bei Abzug des jeweils richtigen Grenzwertes von beiden Verläufen ergibt sich in der logarithmischen Auftragung für hohe Dosen näherungsweise eine Gerade.

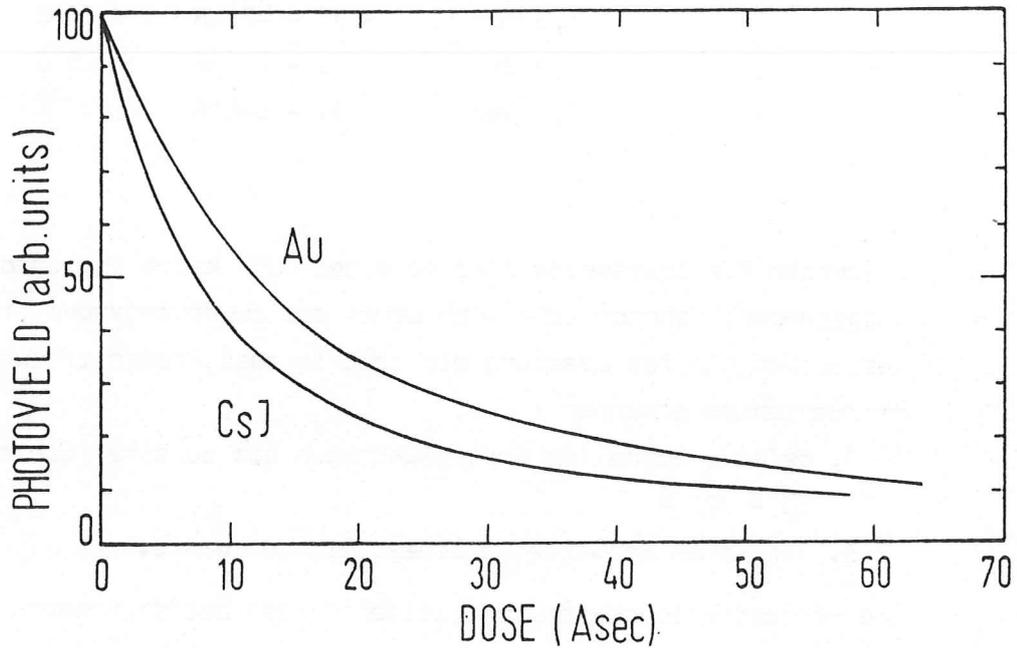


Abb. 11

Die Verläufe der Photoelektronenausbeuten während der Kontamination von CsJ und Au, vermindert um ihren Grenzwert bei hohen Dosen und dann auf gleicher Anfang normiert, gegen die Belichtungsdozis aufgetragen.

Der Vergleich der Ausbeuten beider Materialien zeigt, daß die Ausbeute der CsJ-Probe schneller gegen den gemeinsamen Grenzwert beider Kurven konvergiert.

Tabelle der Versuchsparameter

Kurve	Strahlbez.	Elektronenenergie	Strahlstrom	Temperatur	Restgasdruck
Au	G 1	1,5 GeV	51,5-52,5mA	25°C	1,2x10 ⁻⁵ Torr
CsJ	G 1	1,5 GeV	50,5-51,0mA	25°C	1,2x10 ⁻⁵ Torr

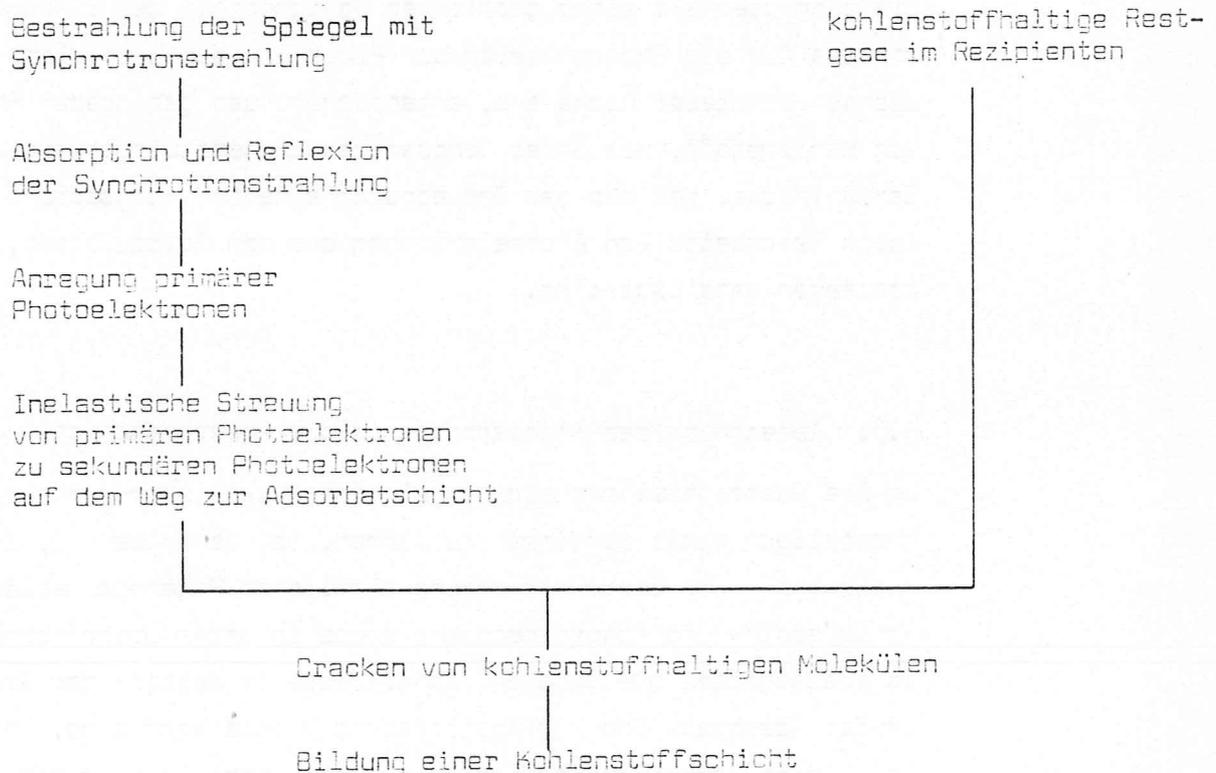
Der Absolutwert der so ermittelten Grenzwerte muß für beide Verläufe derselbe sein und der Ausbeute von Kohlenstoff entsprechen. Trägt man, auf gleichen Anfangswert normiert, die um ihre Grenzwerte verminderten Ausbeuten gegen die Dosen auf, so erhält man die Verläufe von Abb. 11.

Bei dieser Darstellungsart läßt sich unabhängig von den absoluten Ausbeutewerten direkt erkennen, daß die Ausbeute der CsJ-Probe den für Kohlenstoff typischen Grenzwert schon bei geringeren Dosen erreichen wird.

5.3 Ein Elektronenmodell der Kontamination

Im folgenden wird ein Modell der Kohlenstoffkontamination erläutert, das die bisher aufgeführten Meßergebnisse zum Wachstumsverhalten und zur Photoemission der Schichten (in Abb. 10 und 11) erklärt. Das Modell basiert darauf, daß das Cracken von kohlenstoffhaltigen Adsorbatmolekülen durch einen Strom von Photoelektronen verursacht wird, die unter der Oberfläche angeregt werden.

Wir denken uns den Kontaminationsprozeß schematisch in mehrere Abläufe zerlegt.



Wegen der beschränkten Austrittstiefe von Photoelektronen ist es klar, daß in diesem Modell der Einfluß der Synchrotronstrahlung auf die Kontaminationsrate nur über die Photoemission aus den beiden Materialien Gold und Kohlenstoff in der Nähe der Adsorbatschicht geschieht.

Unter der Adsorbatschicht befinden sich zwei Materialien mit unterschiedlich hoher Ausbeute an Photoelektronen, wobei das Gold eine ca. 10mal höhere Ausbeute besitzt als Kohlenstoff. In beiden Materialien treten jedoch ähnliche mittlere freie Weglängen für angeregte Elektronen auf.

Deshalb hat eine Kaskade von gestreuten Photoelektronen in beiden Materialien eine ähnliche Reichweite, vom Ort der Anregung des primären Photoelektrons durch ein Photon bis zur inelastischen Streuung der

resultierenden Elektronen in Zustände so niedriger Energien, daß kein Crackprozeß mehr bewirkt werden kann.

Auf der Goldprobe bildet sich im Laufe der Kontamination eine Kohlenstoffschicht, die für die Streuung von Elektronen zwar ähnliche Eigenschaften wie Gold besitzt, aus der aber eine erheblich geringere Photoemission stattfindet. Das bedeutet, daß beim Aufwachsen der Kohlenstoffschicht die Photoemission auf einen für Kohlenstoff typischen Wert abnimmt.

In unserem Modell gibt jedoch gerade die Intensität des austretenden Photostromes die Anzahl der Crackprozesse in der Adsorbatschicht und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Kohlenstoffschicht an. Deshalb wächst auf unseren Proben die Kontaminationsschicht zu Beginn der Belichtung schneller, bis dann oberhalb einer bestimmten Schichtdicke der Einfluß des Goldsubstrates für die Photoemission der Probe unwesentlich wird. Die Schicht wächst von dieser Dicke aus, entsprechend der geringeren Photosausbeute von Kohlenstoff, mit ihrer langsameren Endgeschwindigkeit weiter. Die Schichtdicke, bei der das Endwachstum einsetzt, entspricht dabei der mittleren Reichweite von Photoelektronen aus dem Goldsubstrat, die bei Crackprozessen beteiligt sind.

5.3.1 Berechnung des Photostromes in die Adsorbatschicht

Um die Austrittswahrscheinlichkeit von Photoelektronen aus Festkörpern theoretisch exakt bestimmen zu können, ist es notwendig, die Schrödingergleichung unter Berücksichtigung sämtlicher Potentialverläufe in der Gold-Kohlenstoff- und Adsorbatschicht sowie in deren Grenzflächen zu lösen.

Da insbesondere die genauen Verhältnisse im Bereich der Grenzflächen und in der Adsorbat- und Kohlenstoffschicht unbekannt sind, ist es wenig sinnvoll, eine derartige Berechnung zu versuchen. Es wird deshalb auf ein bewährtes Modell der Photoelektronenspektroskopie zurückgegriffen, in dem der Photoemissionsprozeß in einzelne Schritte aufgegliedert wird. Dieses Stufenmodell (BS 64) erlaubt eine anschauliche Diskussion der Vorgänge der Photoemission. Es wurde oben in der Schemazeichnung für den Kontaminationsprozeß schon verwendet.

Nach diesem Schema wird nun die Austrittswahrscheinlichkeit beteiligter Photoelektronen in Abhängigkeit von Materialeigenschaften und der aufgewachsenen Schichtdicke an Kohlenstoff diskutiert werden.

Abb. 12 zeigt ein eindimensionales Modell der Oberfläche des kontaminierten Goldsubstrats.

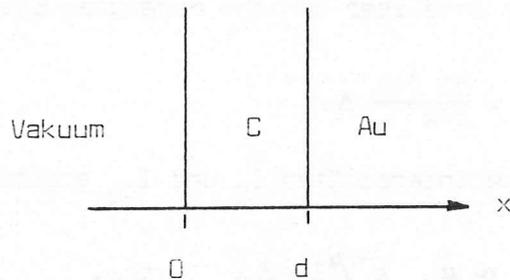


Abb. 12

Ein einfaches Modell der Oberfläche. Es erlaubt die Abschätzung der zu erwartenden Photoausbeuten in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Kohlenstoffs.

Alle aufgelisteten Größen, die in der Abschätzung eine Rolle spielen, sind energieabhängig. Deshalb wird vorerst nur eine Photonen- oder Elektronenenergie betrachtet. Der Index Au bzw. C bezeichnet die beiden Schichten in denen Elektronen angeregt werden.

- μ_{Au} = Absorptionskoeffizient für Photonen in Au
- μ_C = Absorptionskoeffizient für Photonen in C
- R_{CAu} = Reflektivität der C/ Au - Grenzfläche
- k_{Au} = Absorptionskoeffizient für Photoelektronen in Au
- k_C = Absorptionskoeffizient für Photoelektronen in C

Bei der Sestrahlung der Probe bei senkrechtem Einfall ergibt sich in der Tiefe x eine Photonenintensität (I_C, I_{Au}), die von den Absorptionskoeffizienten für Photonen abhängt. Die Einführung einer Reflektivität an der Vakuum/ C-Grenzfläche ergibt, ebenso wie der Einfluß einer dünnen Adsorbatschicht, nur einen geringen, relativ konstanten Faktor im Elektronenstrom aus der Probe und wird deshalb weggelassen.

$$I_C = I_0 \cdot e^{-\mu_C x} \quad \text{in der C-Schicht der Dicke } d$$

$$I_{Au} = I_0 \cdot e^{-\mu_C d} \cdot (1 - R_{CAu}) \cdot e^{-\mu_{Au}(x - d)} \quad \text{in der Au-Schicht}$$

Die Absorption der Photonen führt hauptsächlich zur Anregung von Elektronen des Festkörpers. Dabei ist die Photoausbeutedichte einer dünnen Schicht der Dicke Δx in der Tiefe x proportional zur

absorbierten Energie in dieser Schicht, bezogen auf ihre Dicke.

$$\gamma \sim \left[I(x + \Delta x) - I(x) \right] / \Delta x = \left[I(x) + \frac{dI(x)}{dx} \Delta x - I(x) \right] / \Delta x$$

Die Anzahl der in dieser Schicht erzeugten Elektronen ist

$$\gamma \cdot \Delta x = \frac{dI(x)}{dx} \Delta x$$

Mit den Photonenintensitäten I_C und I_{Au} ergibt sich

$$\Delta x \cdot \gamma_C \sim \mu_C e^{-\mu_C x} \cdot \Delta x \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta x \cdot \gamma_{Au} \sim (1 - R_{CAu}) \cdot e^{-\mu_C d} \cdot e^{-\mu_{Au} \cdot (x - d)} \cdot \mu_{Au}$$

Elektronen, die aus dem Valenzband angeregt werden, besitzen nahezu die Energie des absorbierten Photons als kinetische Energie, Elektronen aus Rumpfbändern eine um ihre Bindungsenergie verminderte Energie. Die Folge des letzten Prozesses ist i. allg. die Anregung von Auger-Elektronen. Nachdem die Elektronen eine für ihre kinetische Energie typische Strecke durchlaufen haben, treten inelastische Streuungen an anderen Elektronen des Festkörpers auf. Auf diese Weise wird in einem komplizierten Kaskadenprozeß die Energie des absorbierten Photons auf viel Sekundärelektronen umverteilt.

Eine Näherung für die darin auftretende Multiplikation des Primärelektrons, das die Energie $h \cdot \nu$ des absorbierten Photons besitzt, in gestreute Sekundärelektronen einer mittleren Energie ϵ_L gibt der Faktor $M = h \cdot \nu / \epsilon_L$ an (LG 75).

Diese Multiplikation ist zusammen mit der geringen Austrittstiefe von primären Photoelektronen (GU 74) der Grund dafür, daß der Großteil der austretenden Elektronen weitgehend unabhängig von der Photonenenergie eine Energie vom 2 - 3fachen der Austrittsarbeit besitzen (LG 75).

In unserem Modell kann man sich die Wirkung des Streuprozesses durch eine Vergrößerung der mittleren freien Weglänge der resultierenden Sekundärelektronen vom Absorptionort des Photons aus ersetzt denken. Diese Weglänge hängt natürlich von der jeweils absorbierten Photonenenergie und der betrachteten Energie der Sekundärelektronen ab.

Ihre Größe wird weiter unten gesondert diskutiert werden. Im weiteren ist mit k_{Au} und k_C die so modifizierte mittlere freie Weglänge für

ein Sekundärelektron einer bestimmten Energie gemeint.

Näherungsweise wird ein fester Bruchteil einer absorbierten Photonenenergie in Form einer Sekundärelektronenkaskade in Richtung Oberfläche transportiert werden. Dies läßt sich annehmen, weil die Winkelverteilung der Impulse von Elektronen in Streukaskaden relativ isotrop ist. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für das Durchlaufen einer Strecke x durch die modifizierte Weglänge k_{Au} bzw. k_C gegeben. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Elektronen aus der Tiefe x an der Oberfläche ist

$$w_C(x) \sim \gamma_C(x) \cdot e^{-k_C x} \cdot \Delta x \quad \text{bzw.}$$

$$w_{Au}(x) \sim \gamma_{Au}(x) \cdot e^{-(x-d)k_{Au}} \cdot e^{-dk_C} \cdot \Delta x$$

Die Elektronenbeiträge aller Schichten werden summiert. Dabei ist unwesentlich, daß eine unendlich dicke Goldschicht angenommen wurde. Die Austrittswahrscheinlichkeit ist hauptsächlich durch die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen bestimmt (GU 74), die im Energiebereich bis 1000 eV kleiner als die Dicke der verwendeten Goldschichten (700 \AA) ist.

$$w_{ges C} \sim \int_0^d \gamma_C(x) \cdot e^{-k_C x} \cdot dx$$

$$w_{ges Au} \sim \int_d^\infty \gamma_{Au}(x) \cdot e^{-(x-d)k_{Au}} \cdot e^{-dk_C} \cdot dx,$$

für alle Sekundärelektronen, die aus der Gold- bzw. Kohlenstoffschicht mit der Energie ϵ_L an die Oberfläche treten.

Die gesamte Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen an die Oberfläche treten, ist w_{ges} , wobei die Multiplikation der Primärelektronen durch den Faktor M berücksichtigt wird.

$$w_{ges} \sim M \cdot (w_{ges C} + w_{ges Au})$$

$$w_{ges} \sim M \cdot \left[(1 - R_{CAu}) \cdot e^{-(\mu_C + k_C) d} \cdot \frac{\mu_{Au}}{\mu_{Au} + k_{Au}} + (1 - e^{-(\mu_C + k_C) d}) \cdot \frac{\mu_C}{\mu_C + k_C} \right] \quad (1)$$

Anhand dieser Endformel, die die Größe des Photostromes in die Adsorbatschicht als Funktion der Dicke der Kohlenstoffschicht d angibt, wird noch einmal die Grundidee des Elektronenmodells erläutert.

Die Anzahl der austretenden Elektronen wird durch zwei Terme bestimmt. Der eine reduziert sich mit wachsender Kohlenstoffschicht vom Wert $\mu_{\text{Au}} / (\mu_{\text{Au}} + k_{\text{Au}})$ zu Null. Er stellt dabei den Photostrom aus dem Goldsubstrat dar, wie er durch inelastische Streuung in der Kohlenstoffschicht reduziert wird. Der andere Term wächst dabei von Null auf den Wert $\mu_{\text{C}} / (\mu_{\text{C}} + k_{\text{C}})$ und gibt dabei den Anteil der Photoemission aus der Kontaminationsschicht an.

Vergleicht man jeweils die Größen μ und k der beiden Materialien (GU 74, HG 74), so ergibt sich im gesamten interessierenden Energiebereich bis ca. 1000 eV ein Faktor von 4 - 8 (unterhalb 25 eV) ansteigend auf über 50 (bei 1000 eV), um den die Austrittstiefe k von Elektronen kleiner ist als die Eindringtiefe μ von Photonen.

Weiter ist aus der Aufstellung über Streuweglängen in der Arbeit von Gudat (GU 74) ersichtlich, daß k_{C} ähnlich groß ist wie k_{Au} (für alle angegebenen Energien). Daraus ergibt sich, daß die Größe der Terme $\mu_{\text{Au}} / (\mu_{\text{Au}} + k_{\text{Au}})$ und $\mu_{\text{C}} / (\mu_{\text{C}} + k_{\text{C}})$ zueinander im wesentlichen durch das Verhältnis $\mu_{\text{Au}} / \mu_{\text{C}}$ bestimmt wird.

Das heißt, die Photoausbeute von Au (gegeben durch μ_{Au}) bestimmt zu Anfang des Kontaminationsprozesses die austretende Elektronenzahl der Energie ε_{L} . Mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke bestimmt dann die Photoausbeute von C (gegeben durch μ_{C}) diese Anzahl. Die Dicke der Kontaminationsschicht, bei der die Streuung der Gold-Photoelektronen im Kohlenstoff in Zustände geschieht, deren Energie kleiner als die Crackenergie ist, wird dabei im wesentlichen durch die Größenordnung der modifizierten Streuweglänge der Sekundärelektronen $1 / k_{\text{C}}$ (oder $1 / k_{\text{Au}}$) gegeben.

5.3.2 Vergleich der Ergebnisse des Modells mit den Messungen

Der Absorptionskoeffizient für Photonen des bei Belichtungen benutzten Energiebereichs ist für Gold erheblich höher als für Kohlenstoff, wie eine Abschätzung zeigen wird. Danach ist mit einem Ausbeuteverhältnis η_{Au} / η_C der Größenordnung 10 von Gold zu Kohlenstoff zu rechnen.

Nimmt man für die nötige Crackenergie einen Wert von ca. 10 eV kinetischer Energie der Elektronen im Substrat an, so erhält man für die modifizierte Austrittstiefe von Sekundärelektronen einen Wert von ca. 20 Å bei einer Photonenenergie von 100 eV. Bei Senkung der Crackenergie und Anhebung der Photonenenergie ergeben sich Austrittstiefen bis zu 70 Å. Auch hier soll eine gründlichere Diskussion folgen.

Das angegebene Ausbeuteverhältnis und die modifizierte Austrittstiefe können die gemessenen Wachstumsverläufe (Abb. 10) qualitativ und quantitativ erklären. Bei ausreichend hohem Adsorbatangebot aus dem Restgas regelt allein die Zahl der die Adsorbatschicht durchtretenden Elektronen geeigneter Energie die Zahl der Crackvorgänge auf der Oberfläche.

Die Schichtdicke wächst, bis schließlich durch eine abnehmende Photoausbeute auch die Kontaminationsrate abnimmt.

Eine Berechnung des Wachstums von Kontaminationsschichten geschah durch Auswertung der Gleichung (1) unter der Voraussetzung, daß die Wachstumsgeschwindigkeit stets proportional zur Photoelektronenintensität beteiligter Elektronen ist. In einem Rechnerprogramm konnte die relative Photoausbeute von Gold und Kohlenstoff sowie die modifizierte Austrittstiefe von Sekundärelektronen variiert werden.

Je ein berechneter Wachstumsverlauf für den G 1 - und dem FHG-Strahl ist in Abb. 13 gezeigt, wobei Meßpunkte aus Abb. 10 eingetragen wurden.

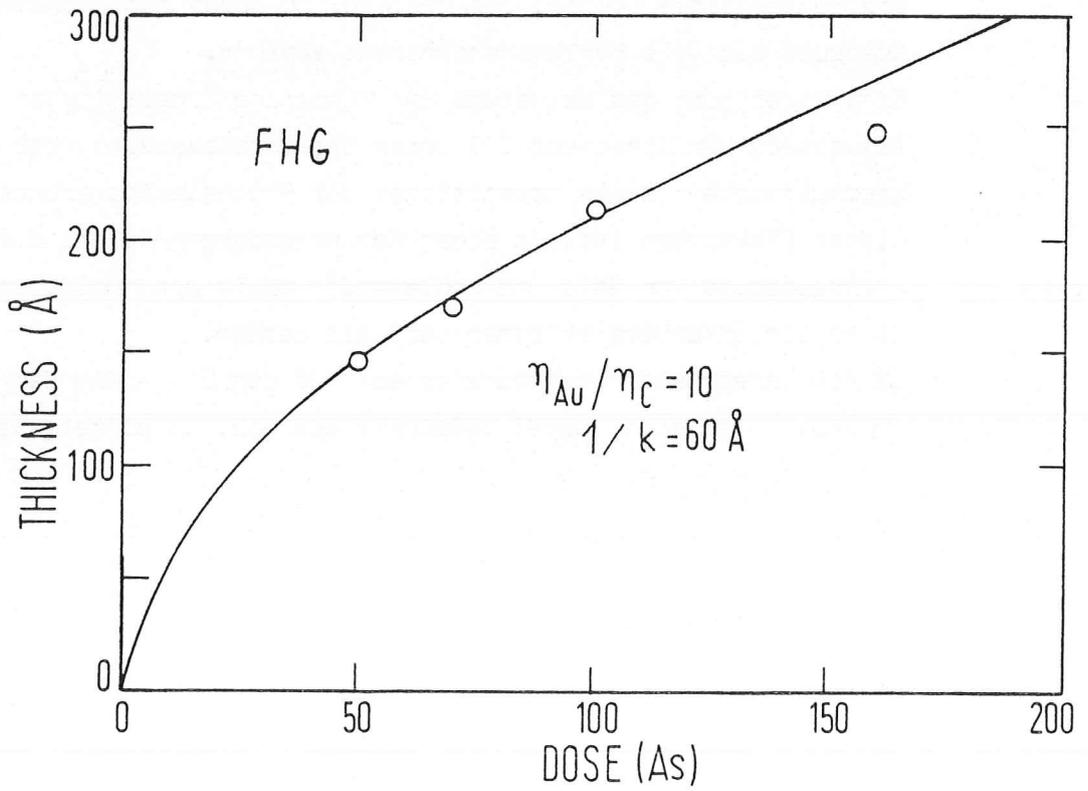
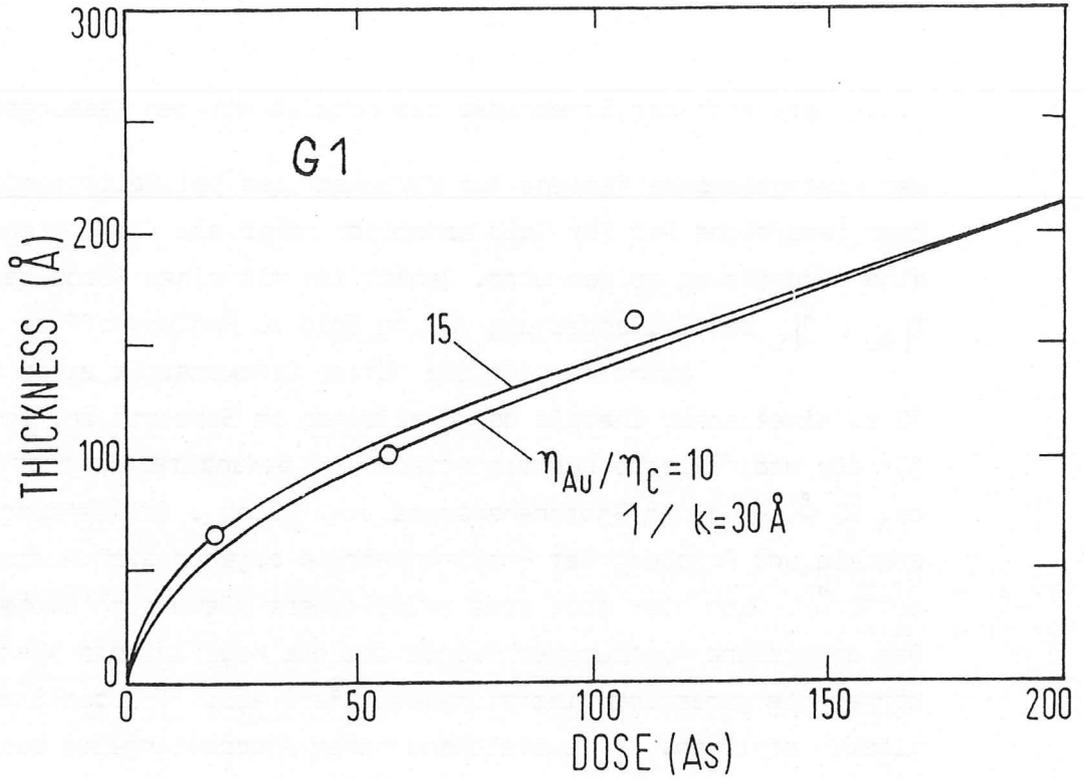


Abb. 13

Die nach dem Elektronenmodell berechnete Dicke einer Kontaminations-schicht, aufgetragen gegen die Bestrahlungsdosis.

Die Berechnung geschah mit den angegebenen Größen für das Ausbeutever-hältnis von Au und C und der modifizierten Austrittstiefe von

Sekundärelektronen. Dabei wurde angenommen, daß die Kontaminationsrate proportional zur Austrittswahrscheinlichkeit von Photoelektronen nach Gleichung (1) ist.

Für die Belichtung an beiden Strahlen (G 1 und FHG) ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Schichtdicken aus Abb. 10, die als Meßpunkte eingetragen sind.

Eine weitere Bestätigung findet das Elektronenmodell in den gemessenen Ausbeuteverläufen bei der Kontamination von Au und CsJ (Abb. 11). Das für gleiche Dosiswerte schneller abfallende Signal deutet beim CsJ darauf hin, daß dieses Material auch schneller kontaminiert wird. Es ist bekannt, daß CsJ eine erheblich höhere Sekundärelektronenausbeute besitzt als Gold (LG 75).

Im Rahmen des Elektronenmodells müßte CsJ schneller kontaminiert werden, weil zu Beginn der Belichtung mehr Elektronen für Crackprozesse zur Verfügung stehen. Als Folge davon müßte die Ausbeute vergleichsweise schneller abfallen als die von Gold.

5.3.3 Crackenergie

Aus dem Energieerhaltungssatz läßt sich abschätzen, welcher Energiebedarf für das Cracken eines Adsorbatmoleküls benötigt wird, wenn anschließend ein C-Atom in eine Kohlenstoffschicht eingelagert wird. Diese Energie muß dann von einem Photoelektron aus dem Substratmaterial geliefert werden.

Für das Beispiel eines einfachen Kohlenwasserstoffes ohne C-C- Doppelbindungen sind zum Herauslösen eines C-Atomes ein bis zwei C-C- Bindungen und zwei bis drei C-H- Bindungen zu brechen. Als Energiegewinn erhält man pro Einlagerung eines C-Atomes in die primitive Einheitszelle von Graphit die 1,5fache Energie einer C-C- Graphitbindung. Ebenso verläuft die Rekombination der freien Wasserstoffatome zu H_2 und zu einem kleineren Kohlenwasserstoffmolekül unter Energieabgabe. Rein rechnerisch ist daher ein solcher Umordnungsprozeß schon mit ca. 1,5 eV möglich. Für die Energie der Bindungen wurden die Angaben aus (HU 53) benutzt. Falls die Adsorbatmoleküle Doppel- und Dreifachbindungen des Kohlenstoffs enthalten und falls die Rekombinationen, was wahrscheinlich ist,

nicht auf die Energiebilanz zurückwirken, ergibt sich daraus eine Erhöhung der Crackenergien bis auf über 15 eV .

Transmissionsversuche langsamer Elektronen durch Kohlenwasserstoffe zeigen ebenfalls typische Energieverluste in diesem Bereich (SA 79). Nach Untersuchungen von Hiraoke et al. (HH 73) sind Energieverluste von ca. 3,6 , 9 und 12 eV typisch für alle Sorten von Alkanen.

Falls der oben beschriebene Umordnungsprozeß schrittweise durch mehrere Photoelektronen verursacht wird, werden Elektronenenergien im Bereich der Bindungsenergie einer C-H- Bindung (ca. 4 eV) benötigt. Dies würde auch die Überwiegende Desorption von H^+ und H in ESD- Messungen (HM 79, RG 81, PM 81) erklären. Dieses schrittweise Cracken führt dann zunächst zu einer Vernetzung der Kohlenwasserstoffschicht bis zur Bildung einer reinen Kohlenstoffschicht im weiteren Verlauf der Bestrahlung.

Die genaue Chemie der Reaktionen auf der Oberfläche ist uns unbekannt. Repräsentative Mittelwerte für eine Crackenergie lassen sich auch deswegen schwer finden, weil sie wahrscheinlich stark von den auftretenden Adsorbaten abhängen.

Es scheint uns daher vernünftig, als Beispiel einen Energiewert der Größenordnung von 5 eV für den Energiebedarf von Crackreaktionen anzunehmen und anhand dieser Energie die Abschätzung von relativen Photoausbeuten und mittleren Austrittstiefen von Sekundärelektronen vorzunehmen.

5.3.4 Austrittstiefe crackender Elektronen

Als Beispiel für eine Crackreaktion in der Adsorbatschicht wurde angenommen, daß ein beteiligtes Sekundärelektron eine kinetische Energie von 5 eV in dieser Schicht besitzt. Es ist schwer abzuschätzen, mit welcher Energie dann das entsprechende Elektron die Kohlenstoff- oder die Goldschicht verlassen muß. An der Au/ C- Grenzfläche werden sich die Fermi-niveaus beider Materialien angleichen, so daß für ein die Fläche hindurchtretendes Elektron kein Verlust an kinetischer Energie zu erwarten ist. Die Verhältnisse an der Grenzfläche zur Adsorbatschicht sind jedoch unbekannt. Es sind Potentialbarrieren und Potentialdifferenzen zu erwarten, die ein entsprechendes Elektron zu Überwinden hätte. Es ist jedoch auch denkbar, daß dieser Übergang ohne größeren Verlust an kinetischer Energie stattfindet.

Zur weiteren Abschätzung der Austrittstiefe wird hier angenommen, daß die kinetische Energie des Elektrons bei diesem Übergang um ca. 3 eV abnimmt,

was ungefähr der Austrittsarbeit von Kohlenstoff entspricht. Dabei wurde angenommen, daß die Adsorbatmoleküle nur sehr schwach an die Oberfläche gebunden sind und als freie Moleküle, die sich vor der Oberfläche befinden, behandelt werden dürfen. Daraus ergibt sich eine kinetische Energie von 10 eV innerhalb des Substrates, die ein an Crackprozessen beteiligtes Elektron besitzen könnte.

Aus dieser Energie läßt sich nun eine modifizierte mittlere freie Weglänge angeben, die die entsprechenden Elektronen vom Absorptionsort des Photons aus besitzen. Für die Streukaskade wurde angenommen, daß sich bei jedem inelastischen Stoß ungefähr die Hälfte einer Elektronenenergie auf ein anderes Elektron überträgt. Nach einem Stoß legen die Elektronen Strecken zurück, die entsprechend ihrer Energie aus der Zusammenstellung von Gudat (GU 74) entnommen wurden. Nach einem erneuten Stoß bewegen sich die Elektronen mit einer neuen freien Weglänge weiter und so fort.

Aus der Diskussion der Zufallsbewegung ergibt sich nach N vollständig unkorrelierten Schritten verschiedener Längen l_i eine mittlere Entfernung der Kaskade vom Ausgangsort als

$$\bar{x} = \sqrt{\sum_{i=1}^N l_i^2}$$

Für gleichgroße Schrittweiten l_i erhält man daraus, wie in der Brownschen Molekularbewegung bekannt, eine mittlere Entfernung proportional zur Wurzel der Schrittzahl N.

Die Berechnungen aus diesem Modell der Streukaskade ergeben die modifizierten Weglängen von Sekundärelektronen einer bestimmten Energie \mathcal{E}_L , je nach der Energie des absorbierten Photons.

		100 eV	1000 eV	5000 eV	Photonenenergie
Elektronenenergie	10 eV	23 Å	35 Å	65 Å	
\mathcal{E}_L im Festkörper	7 eV	36 Å	42 Å	70 Å	

Am Beispiel eines 100 eV Photons ist zu erkennen, daß die Ausbeute an Sekundärelektronen aus der Goldschicht bei Kontaminationsschichten von ca. 50 Å auf ca. 1/10 (oder 1/e²) und damit in dem Bereich der Kohlenstoffausbeute abfällt. Weiterhin ergibt sich eine Erhöhung der Reichweite, wenn die Crackenergie abnimmt oder die Photonenenergie zunimmt.

Aus den Ergebnissen der oben angegebenen Tabelle erkennt man eine weitere Übereinstimmung mit den Meßergebnissen aus Abb. 10. Offensichtlich setzt das langsame Endwachstum der C-Schichten an verschiedenen Strahlen bei verschiedenen Schichtdicken ein, bei G 1 - Belichtungen bei ca. 50 \AA , bei FHG - Belichtungen bei ca. 100 \AA . Bei Belichtungsversuchen am Strahl G 1 und am FHG - Strahl besaßen die im DORIS gespeicherten Elektronen Energien von 1,5 bzw. 3,3 GeV. Daraus resultiert dann eine verschiedene Spektralverteilung der Photonen in beiden Strahlen, noch verstärkt durch die Wirkung des G 1 -Ablenkspiegels. Der FHG - Strahl enthält bei höherer Elektronenenergie einen größeren Anteil an hochenergetischen Photonen (KU 79), was dann gemäß der Tabelle eine Verschiebung der Reichweite der Kaskade von Sekundärelektronen zu größeren Werten verursacht. Der Einfluß des stärker Elektronen emittierenden Au- Substrats verliert sich bei FHG - Belichtungen erst bei größeren Schichtdicken Kohlenstoff. Deshalb ist der Einsatz des Endwachstums bei FHG - Belichtungen erst bei Schichtdicken um 100 \AA verständlich. Die Verlängerung der Reichweite von Sekundärelektronen wird durch eine Verlängerung der Streukaskade und durch größere Reichweite der primären Elektronen bewirkt.

5.3.5 Photoausbeuten von Au und C

Im Kapitel 5.3.1 wurde deutlich, daß das Verhältnis der Ausbeuten an Photoelektronen von Gold zu der von Kohlenstoff im wesentlichen durch das Verhältnis der entsprechenden Absorptionskoeffizienten für Photonen gegeben ist. Um einen Eindruck von der stark variierenden Größe $\mu_{\text{Au}} / \mu_{\text{C}}$ zu bekommen, wurden die Verläufe von μ_{Au} und μ_{C} , sowie des Quotienten in Abb. 14 aufgetragen (nach Angaben aus HG 74). Man erkennt eine Variation des Quotienten von 1 bis über 50 (im Bereich vor der C-K- Kante), bei 1000 eV ansteigend auf über 23 .

Um bei einer Mittelwertbildung von $\mu_{\text{Au}} / \mu_{\text{C}}$ zu berücksichtigen, daß im Synchrotronlicht Photonen unterschiedlicher Energie verschieden häufig anzutreffen sind und daß außerdem noch eine energieabhängige Multiplikation eines Primärelektrons in Sekundärelektronen stattfindet, wurde der Gewichtungsfaktor $F(E)$ benutzt ($E = \text{Photonenenergie}$). $F(E)$ ist proportional zum Produkt aus der spektralen Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung (KU 79), für den G 1 -Strahl bei 1000 eV abgeschnitten, mit dem Multiplikationsfaktor $M = E / \epsilon_L$ für Sekundärelektronen der Energie ϵ_L (LG 75). Der Mittelwert von $\mu_{\text{Au}} / \mu_{\text{C}}$ wurde dabei mit der üblichen Definition gebildet.

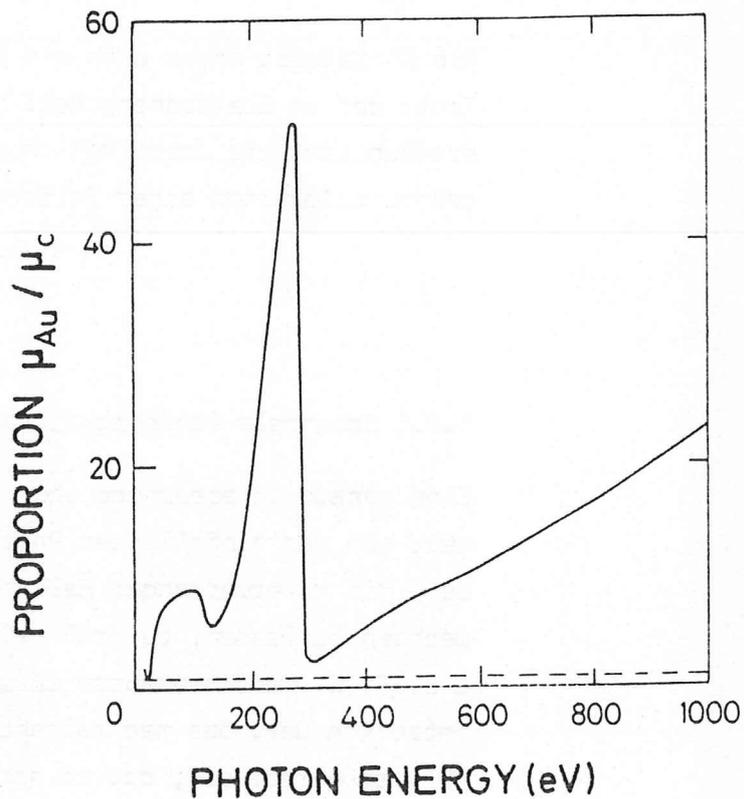
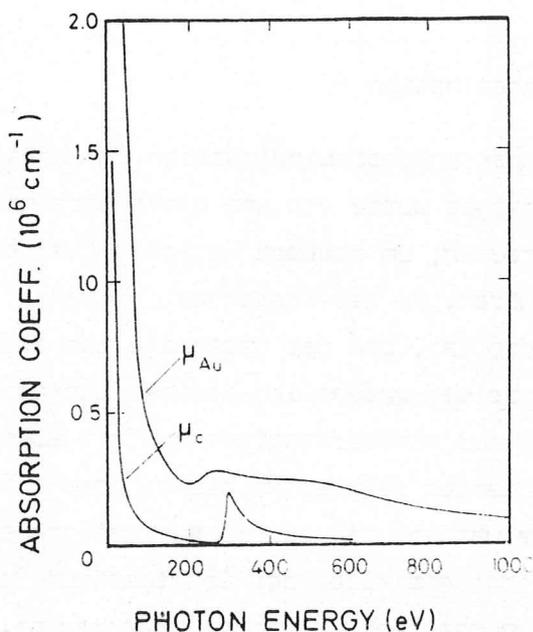


Abb. 14
 Die Absorptionskoeffizienten für Photonen von Au und C sowie deren Verhältnis, aufgetragen gegen die Photonenenergie (nach Angaben aus HG 74). Der Vergleich der Absorptionskoeffizienten von Au und C für Photonen ergibt, daß in Gold eine erheblich stärkere Absorption stattfindet. Das Verhältnis 1 : 1 ist gestrichelt eingetragen.

$$\overline{\left(\frac{\mu_{Au}}{\mu_C} \right)} = \frac{\int_{10 \text{ eV}}^{1000 \text{ eV}} \left(\frac{\mu_{Au}}{\mu_C} \right) (E) \cdot F(E) \cdot dE}{\int_{10 \text{ eV}}^{1000 \text{ eV}} F(E) \cdot dE}$$

Die Integrationen wurden dabei graphisch durchgeführt.

Als Mittelwert ergab sich ein Wert für $\overline{\mu_{Au} / \mu_C}$ von ca. 13 .
Trotz der im Elektronenmodell benutzten Näherungen ergibt sich eine
erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Verhältnis der beiden Wachstumsgeschwindigkeiten einer Belichtung aus Abb. 10 .

5.3.6 Spektrale Abhängigkeit der Kontamination

Eine genaue Untersuchung von Kontaminationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der einfallenden Photonenenergie wurde von uns nicht durchgeführt, weil die zu erwartenden Belichtungszeiten, um meßbare Schichtdicken aufzuwachsen zu lassen, zu groß gewesen wären. An der Kontamination des GLEISPIMO-Monochromators wurde beobachtet, daß der Vorspiegel am stärksten betroffen war. Das nachfolgende Gitter war wesentlich weniger kontaminiert. Auf dem Paraboloid, das in der Regel nur monochromatischem Licht ausgesetzt war, konnte selbst nach wochenlangem Betrieb keinerlei Oberflächenbräunung erkannt werden. Dies ließ erwarten, daß bei Kontaminationsversuchen mit monochromatischem Licht mit Belichtungszeiten der Größenordnung einiger Wochen zu rechnen gewesen wäre, um meßbare Schichtdicken zu erzeugen.

Diese Beobachtung am GLEISPIMO-Monochromator läßt sich nicht für die Feststellung einer spektralen Abhängigkeit der Kontamination verwerten. Einerseits werden bei geringen Einfallswinkel am Vorspiegel und bei einer schon vorhandenen Kontamination Photonen aus dem weichen Röntgengebiet wesentlich schlechter reflektiert als der langwelligere Anteil aus dem WUV . Dieser Effekt, der am Gitter ebenfalls eintritt, könnte zwar bedeuten, daß für die Kontamination hohe Photonenenergien wichtig sind. Andererseits bewirkt die Reflexion unter geringem Einfallswinkel auch für "weichere" Strahlung eine starke Reduzierung der auf das folgende Element fallenden Gesamtintensität. Der verschiedene Bräunungsgrad der Elemente gibt daher keine Information über eine eventuelle Abhängigkeit mit der Photonenenergie.

In einer Veröffentlichung der ESF (ES 79) wird von einer Verringerung der Kontamination durch Benutzung dünner Be-Folien berichtet, die Photonenenergien unter ca. 600 eV ausfiltern. Für ein Ausblenden von Wellenlängen im Bereich der C-K-Kante vermuten die Autoren ebenfalls einen Effekt auf die Kontamination. Um dies zu verifizieren, wurde von uns am FHG-Strahl eine Spiegelprobe durch eine ca. $7,5 \mu$ dicke Kaptonfolie belichtet. Dies ergab jedoch eine Schichtdicke der Kontamination, die denen ähnlich war, die von ungefiltertem Licht hervorgerufen wurden.

Insgesamt gibt es für uns keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Kontamination durch bestimmte Wellenlängen des Synchrotronlichtes hervorgerufen wird.

Das Elektronenmodell der Kontamination liefert hier ebenfalls keine ausgeprägte Abhängigkeit von bestimmten Photonenenergien, weil die Crackreaktionen auf der Oberfläche hauptsächlich von sekundären Photoelektronen hervorgerufen werden, die aus einem statistischen Streuprozeß stammen.

5.4 Ausschluß eines photochemischen Modells der Kontamination

Mit der Aufnahme der drei Wachstumsverläufe (Abb. 10) von Kontaminationsschichten kann erstmalig eine sichere Aussage über den Mechanismus der Energiezufuhr zum Aufbrechen kohlenstoffhaltiger Adsorbatmoleküle auf bestrahlten Oberflächen gemacht werden:

Der Crackprozeß geschieht indirekt durch Photoelektronen aus dem Substrat. Das Cracken in der Adsorbatschicht durch photochemische Prozesse mit dem Synchrotronlicht ist dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Wie oben beschrieben wurde, ist dieser Mechanismus an den zwei Phasen des Wachstums einer Kontaminationsschicht zu erkennen. Die aufgenommenen Wachstumskurven könnten mit einem direkten photochemischen Modell nicht verstanden werden.

In einem solchen Modell, wie Rehn es vorschlägt (RE 81), wäre die Energiezufuhr zu Crackprozessen in der Adsorbatschicht weitgehend von dem kontaminierten Substrat unabhängig, da die Adsorbatschicht als oberste Schicht bei einer Belichtung einem relativ konstanten Photonenstrom ausgesetzt ist. Es müßte sich dann ein proportionales Wachstum der Kohlenstoffschichten mit der Dosis ergeben. Dies konnte jedoch durch unsere Messungen (vgl. Abb. 10) ausgeschlossen werden.

Das schnellere Anfangswachstum von Kontaminationsschichten läßt sich durch einen sich ändernden Haftkoeffizienten für Adsorbate aus dem Restgas nicht verstehen. Ein erhöhter Haftkoeffizient, z.B. für die Adsorption auf einer Goldunterlage, kann sich höchstens noch über eine Atomlage Kohlenstoff hinweg bemerkbar machen. Dieser Effekt kann jedoch nicht erklären, warum

sich bei etwa 50 bis 100 Å Kohlenstoffdicke die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kontaminationsschicht in dem gemessenen Ausmaß reduziert.

Eine Relaxation der Oberflächenvorgänge zu einem dynamischen Gleichgewicht der Crackrate mit der Rate an adsorbierenden und desorbierenden Restgasmolekülen reicht für die Erklärung der beschriebenen Wachstumskurven nicht aus. Eine vor der Belichtung vollständige Bedeckung der Oberfläche kann höchstens dazu führen, daß zu Beginn einer Belichtung einige Atomlagen Kohlenstoff relativ schnell aufwachsen. Dann müßte jedoch ein dosisproportionales Endwachstum höchstens ab etwa 10 bis 15 Å Dicke der Kontaminationsschicht auftreten.

Falls das Cracken von adsorbierten Kohlenwasserstoffen hauptsächlich ein direkter photochemischer Effekt wäre, müßte sich dieser durch eine starke Herausfilterung derjenigen Photonen erheblich reduzieren lassen, für die eine besonders hohe Absorption in der Adsorbatschicht stattfindet.

Der Absorptionskoeffizient von Kapton (AW 31) besitzt denselben Verlauf und dieselbe Größenordnung wie die Absorption von Photonen in Kohlenstoff (HG 74). In Kapton sind dieselben Arten chemischer Bindungen zu finden, wie sie die Kohlenwasserstoffe besitzen, die auf den Oberflächen von optischen Elementen eine Kontamination verursachen könnten. Nach dieser Betrachtung absorbiert Kapton stark ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe der Adsorbatschicht. Wegen der erheblichen Dicke der Kaptonfolie ($7,5 \mu$) ist bei den wesentlichen Absorptionsstrukturen (bei $h \cdot \nu = 5 \text{ eV}$, 16 eV und 285 eV) mit einer Reduzierung der Photonenintensitäten mit der Größenordnung der Faktoren e^{-200} , e^{-1000} bzw. e^{-75} zu rechnen. Damit wäre eine starke Beeinflußbarkeit der Kontamination durch die Kaptonfolie zu erwarten. Wie bereits erwähnt, ließ sich jedoch in einem entsprechenden Versuch keine entscheidende Reduzierung der Kontamination erreichen. Das läßt darauf schließen, daß die Kontamination kein direkter photochemischer Prozeß ist.

5.5 Abhängigkeit der Kontamination von der Temperatur

Um die kinetischen Vorgänge auf der Oberfläche besser verstehen zu können, wurden bei den Belichtungen von Spiegelproben die Versuchsparameter variiert, die hiermit offensichtlich zusammenhängen.

In Abb. 15 wurde die nach einer festen Belichtungs-dosis entstandene Kohlenstoffschicht gegen die Temperatur der Probe aufgetragen, die für den Versuch benutzt wurde.

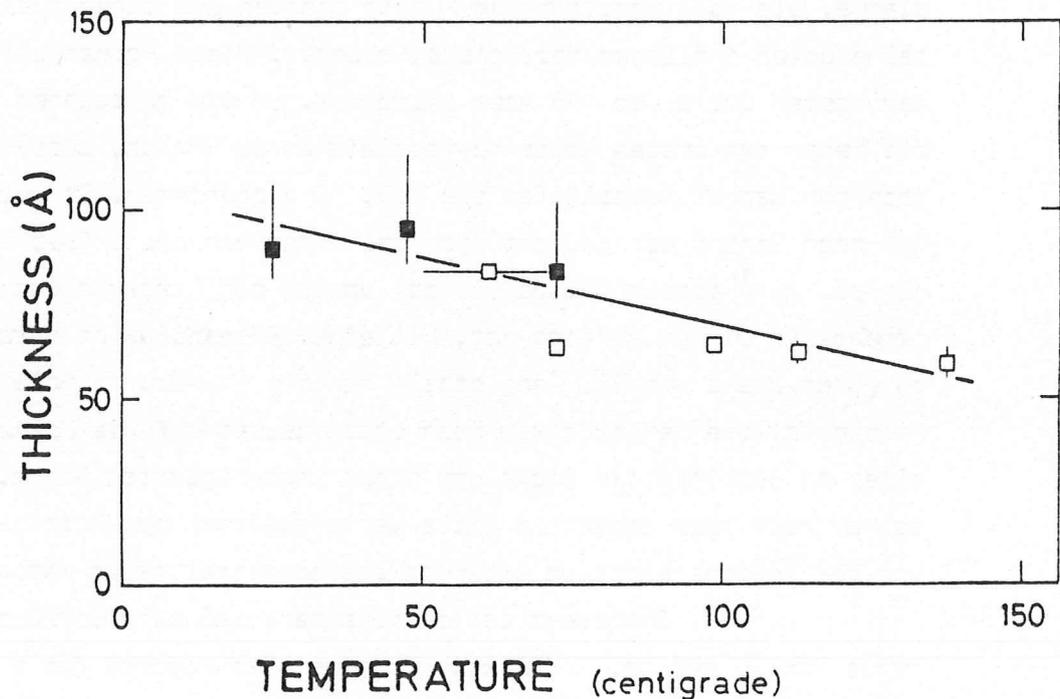


Abb. 15

Die Dicke von Kontaminationsschichten, wie sie am Strahl G 1 bei der Belichtung mit einer festen Dosis von 200 Asec entstanden, aufgetragen gegen die dabei benutzte Temperatur der Proben.

Es zeigt sich, daß Spiegel im Synchrotronlicht langsamer kontaminiert werden, wenn man ihre Temperatur erhöht. Bei unseren Versuchsbedingungen (siehe Tabelle) ergibt sich eine Reduzierung der auftretenden Schichtdicken um ca. 50 % bei einer Temperaturerhöhung um etwa 100°C.

Die voll gezeichneten Meßpunkte stammen aus einer Meßreihe mit anderer Dosis (Korrektur siehe Text).

Tabelle der Versuchsparameter (Abb. 15)

Meßpunkt	Strahlbez.	Elektronenenergie	Strahlstrom	Dosis	Restgasdruck
voll	G 1	1,5 GeV	62 - 74 mA	115 Asec	$1,8-2,6 \times 10^{-7}$ Torr
leer	G 1	1,5 GeV	40 - 71 mA	200 Asec	$1,5-3,5 \times 10^{-7}$ Torr

Der waagerechte Fehlerbalken kam durch einen Defekt im Heizkreislauf zustande. Die voll gezeichneten Punkte stammen aus einer zweiten Belichtungsreihe unter ähnlichen Versuchsbedingungen. Diese Proben wurden mit einer geringeren Dosis von 115 Asec belichtet. Um die gemessenen Schichtdicken mit denen der ersten Meßreihe vergleichen zu können, wurde eine Korrektur nach den Wachstumsverläufen aus Abb. 10 vorgenommen. Es wurde angenommen, daß nach Beginn der Belichtungen bei Dosen von ca. 5 Asec eine Schichtdicke von ca. 50 \AA erreicht wird und daß danach ein lineares Wachstum auf die gemessenen Dicken geführt hat. Mit einer Extrapolation dieser Kurven bis zu einer Dosis von 200 Asec erhält man die in Abb. 15 voll gezeichneten Meßpunkte. Die Fehlerbalken nach unten deuten auf die Mittelwerte zwischen einer so korrigierten Dicke und einer unkorrigierten Dicke. Die Fehlerbalken nach oben geben die Mittelwerte zwischen der korrigierten Dicke und der Annahme eines vollständig dosisproportionalen Wachstums an.

Insgesamt ist zu erkennen, daß eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf ca. 140°C sich in einer Reduzierung der aufgewachsenen Kontaminationsschichten von ca. 50 % bemerkbar macht.

Bei Belichtungen am FHG- Strahl wurde ebenfalls bestätigt, daß eine Temperaturerhöhung der Probe die Kontamination reduziert. Abb. 16 zeigt einen Überblick über diese Abhängigkeit.

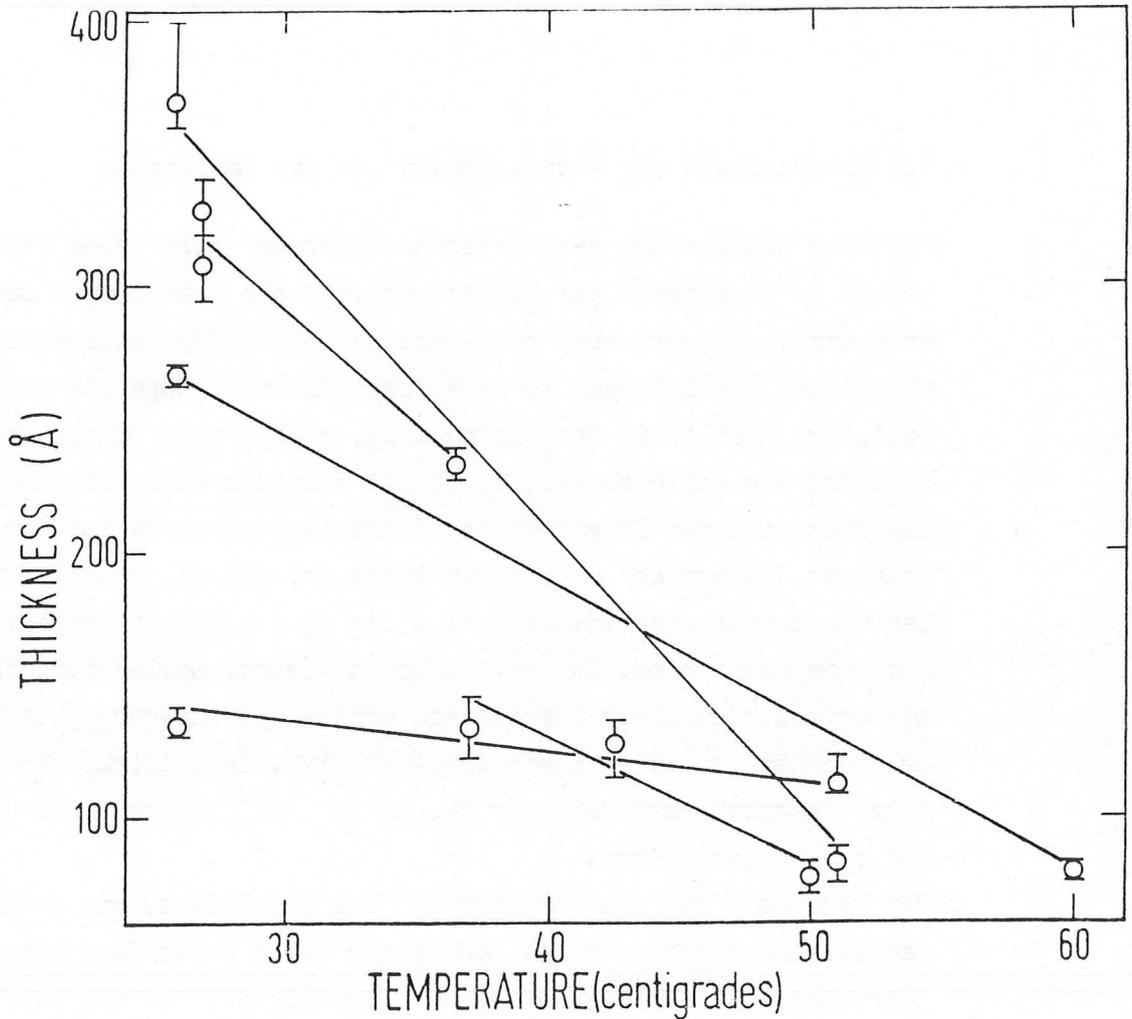


Abb. 16

Die Dicke von Kontaminationsschichten, wie sie am FHG- Strahl bei der Belichtung mit einer jeweils festen Dosis gemessen wurde, aufgetragen gegen die dabei benutzte Temperatur der Probe. Vergleichbare Belichtungen, die sich in der Probentemperatur unterscheiden, sind durch Geraden verbunden.

Man erkennt, daß bei einer Temperaturerhöhung um 20 bis 30°C eine Reduzierung der Schichtdicken um ca. 20 bis 70 % auftritt.

Tabelle der Versuchsparameter (Abb. 16)

Strahlbez.	El.-Energie	Strahlstrom	Dosis	Restgasdruck
FHG	3,3 GeV	42,7-70 mA	200-300 Asec	$1,2 \times 10^{-5}$ - $4,3 \times 10^{-4}$ Torr

5.6 Abhängigkeit der Photoausbeute von der Temperatur

Auf eine Reduzierung der Kontaminationsraten durch eine Temperaturerhöhung konnte schon während der Belichtungsversuche geschlossen werden. Wie schon erläutert, erlaubt dabei die Aufzeichnung der Ausbeuteverläufe der Photoelektronen Rückschlüsse auf die Oberflächenvorgänge und ihre Geschwindigkeit. Wie noch näher besprochen wird, zeigte sich während der Kontamination zunächst ein geringer Anstieg in der Ausbeute kurz nach Beginn der Belichtung. Das anschließende Erreichen des Ausbeutemaximums deutet einen gewissen veränderten Zustand der Probenoberfläche an, wie er von allen Belichtungsproben von Gold typischerweise bei 5 bis 20 % (je nach Temperatur) der Gesamtdosis erreicht wird. In Abb. 17 ist zu sehen, wie während der Belichtung bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen dieser typische Zustand nach unterschiedlich hohen Dosen erreicht wird. Beispielsweise zeigt sich bei einer Temperaturerhöhung von ca. 25 auf 125°C diese Dosis um einen Faktor von ca. 20 vergrößert.

Das bedeutet, daß die Vorgänge auf der Oberfläche, die zu diesem veränderten Zustand führen, um ca. den Faktor 20 in ihrer Geschwindigkeit reduziert wurden. Welcher Zustand der Oberfläche durch das Maximum dargestellt wird, soll später diskutiert werden.

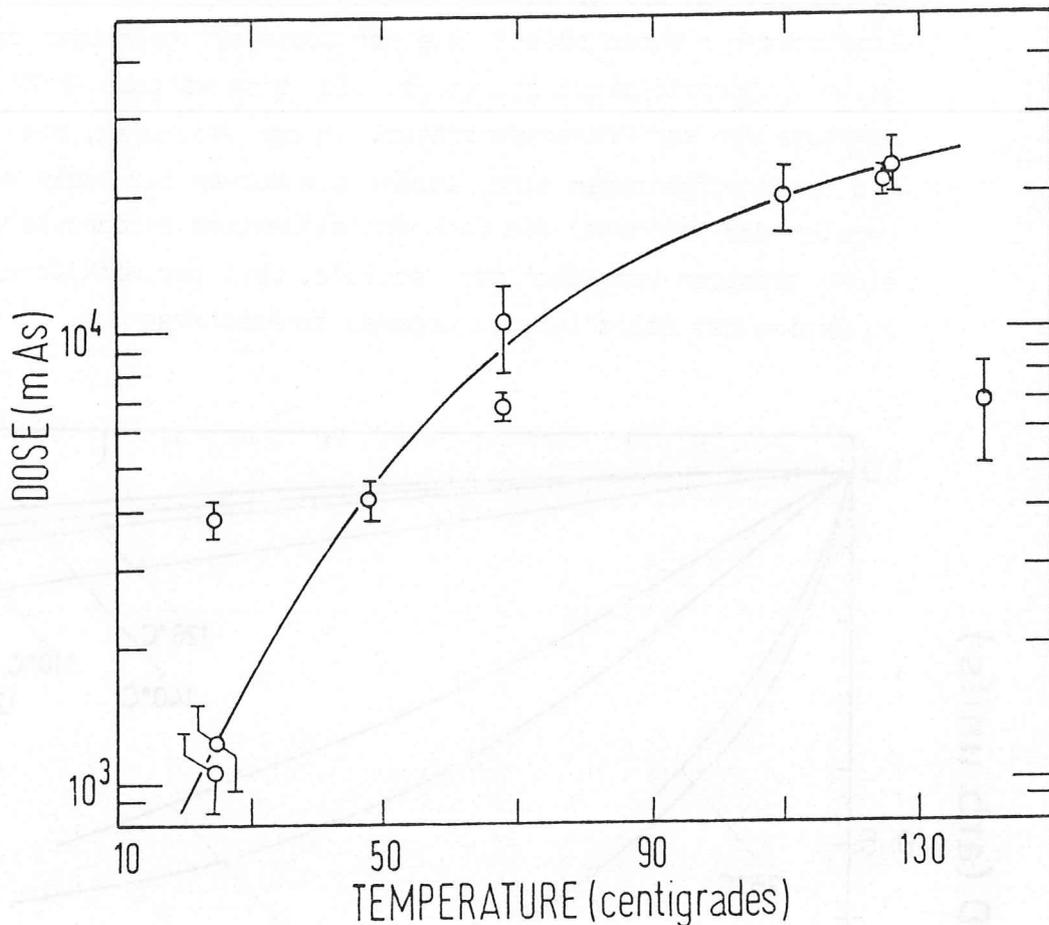


Abb. 17

Die Dosis, die dazu geführt hat, daß im Verlauf der Photoausbeute ein Maximum erreicht wurde, aufgetragen gegen die Probestemperatur, bei der die Belichtung stattfand.

Das Ausbeutemaximum, das nach einer bestimmten Dosis kurz nach Belichtungsbeginn erreicht wird, stellt einen bestimmten veränderten Zustand der Oberfläche dar. Deshalb bedeutet die Vergrößerung der dazu benötigten Dosis mit der Probestemperatur eine entsprechende Reduzierung der Kontaminationsrate, die zu diesem Zustand der Oberfläche geführt hat. Einer Temperaturerhöhung von 25 auf 125°C entspricht daher ungefähr eine Reduzierung der Kontaminationsrate um den Faktor 20 .

Versuchsparameter (Abb. 17)

Strahlbez.	El.-Energie	Strahlstrom	Restgasdruck
G 1	1,5 GeV	40 - 74 mA	$1,2 \times 10^{-6} - 1,9 \times 10^{-7}$ Torr

Betrachtet man die gemessenen Ausbeuteverläufe nach deren Maximum, dessen Erreichen nur einen relativ kleinen Dosiswert gegenüber der gesamten Belichtungsdosis benötigt, ergibt sich eine weitere Abhängigkeit der Photoausbeute von der Probestemperatur. In den Verläufen, die in Abb. 18 gegen die Dosis aufgetragen sind, wurden die Kurven zur Dosis = 0 hin (in den Bereich des Maximums) als Exponentialfunktion extrapoliert. Dies erlaubt einen besseren Vergleich der Verläufe, weil der wirkliche Ausbeutewert zu Beginn der Belichtung zu ungenau zu bestimmen war.

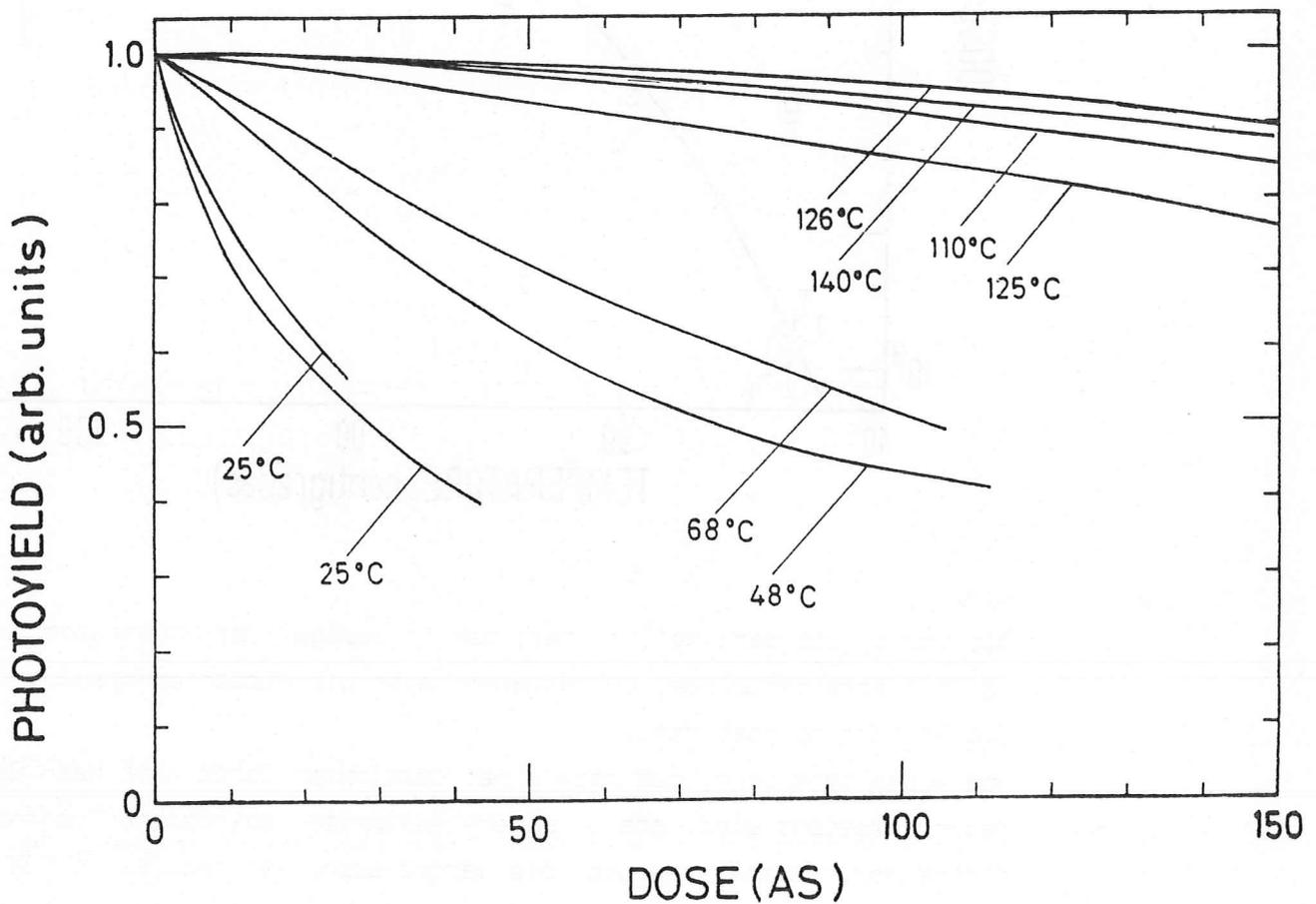


Abb. 18

Photoausbeuteverläufe, zur Dosis = 0 hin als Exponentialfunktion extrapoliert und danach auf gleichen Anfangswert normiert, aufgetragen gegen die Belichtungsdosis.

Wenn die Probe sich auf höherer Temperatur befindet, fällt die Photoausbeute während der Belichtung langsamer ab, weil die sich langsamer aufbauende Kontaminationsschicht eine geringere Streuung von Photoelektronen bewirkt, die aus dem Goldsubstrat stammen. Die Inkonsistenzen bezüglich der Lagen der Kurven bei 110 bis 140°C dürften auf die Einflüsse von

unterschiedlichem Druck und Strahlstrom zurückzuführen sein (vgl. hierzu Kapitel 5.6.5).

Versuchsparameter (Abb. 18)

Strahlbez.	El.-Energie	Strahlstrom	Restgasdruck
G 1	1,5 GeV	38,4-70,4 mA	$1,2 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-7}$ Torr

Man erkennt, daß die Photoausbeute während der Belichtung nicht so schnell abnimmt, wenn sich die Probe auf erhöhter Temperatur befindet. Im Rahmen des Elektronenmodells der Kontamination läßt sich dieses Ergebnis erwarten. Eine langsamer abfallende Ausbeute deutet (wie auch bei Abb. 11) auf eine langsamere Kontamination der Probe hin, weil die Dicke einer Kohlenstoffschicht die Austrittswahrscheinlichkeit von Photoelektronen aus dem Goldsubstrat bestimmt und damit die gemessene Ausbeute. Auf der Oberfläche der Probe läßt sich bei gleicher Dosis offensichtlich die Zahl der Crackreaktionen reduzieren, indem man die Probentemperatur erhöht.

5.7 Abhängigkeit der Kontamination vom Restgasdruck

Die Abhängigkeit der Kontamination vom Restgasdruck ist im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-4} Torr in Abb. 19 dargestellt. Es konnte in diesem Druckbereich bestätigt werden, daß sich bei einer Erhöhung des Restgasdruckes keine entsprechende Verringerung der benötigten Belichtungs Dosen erreichen ließ, um Kohlenstoff einer bestimmten Dicke aufwachsen zu lassen. In diesem Bereich ist die Kontaminationsrate praktisch unabhängig von den verwendeten Restgasdrucken.

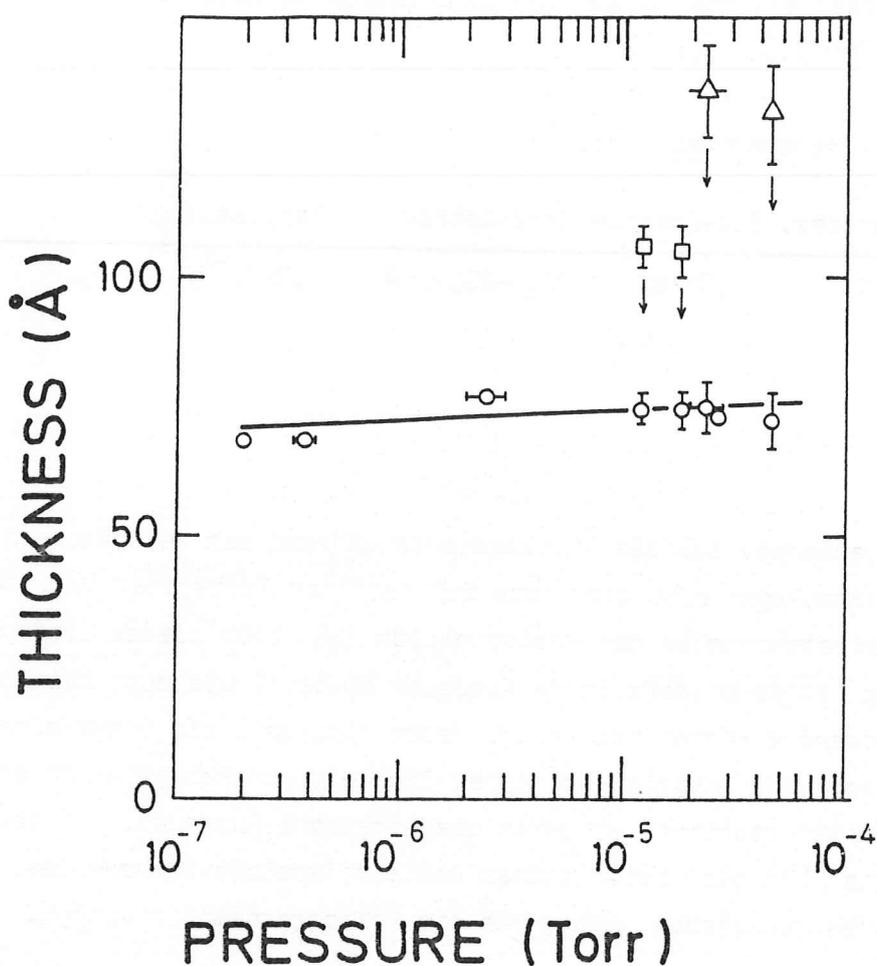


Abb. 19

Die Dicke von Kontaminationsschichten, wie sie nach der Belichtung mit einer festen Dosis gemessen wurden, aufgetragen gegen die dabei verwendeten Restgasdrucke.

Eine Änderung der Kontaminationsrate läßt sich nicht erreichen, indem man im gezeigten Bereich den Restgasdruck variiert.

Zur Erläuterung der Meßpunktkorrektur im Bereich 10^{-4} bis 10^{-5} Torr siehe Text.

Versuchsparameter (Abb. 19)

Meßpunkt	Strahlbez.	El.-Energie	Dosis	Strahlstrom	Temperatur
Kreis	G 1	1,5 GeV	55 Asec	55-70 mA	25°C
Dreieck	FHG	3,3 GeV	200 Asec	46-60 mA	25°C
Quadrat	FHG	3,3 GeV	200 Asec	46-58 mA	25°C

Die als Dreiecke bzw. Quadrate gekennzeichneten Meßpunkte oberhalb der Geraden zeigen die Schichtdicke jeweils zweier vergleichbarer Belichtungsversuche unter ähnlichen Versuchsbedingungen am FHG- Strahl. Ihre Schichtdicken wurden gemäß dem beschriebenen Verfahren, das schon im Rahmen der Temperaturabhängigkeit erläutert wurde, anhand der Wachstumskurve für Belichtungen am FHG-Strahl (vgl. Abb. 10) auf die Dosiswerte der übrigen Belichtungen korrigiert und eingetragen. Um beide Tendenzen verwerten zu können, wurden die Lagen der beiden Druckvergleiche jeweils mit einem passenden Faktor multipliziert. Diese Faktoren brachten die Meßpunkte in die Nähe des dort schon vorhandenen Meßpunktes aus einer G 1-Belichtung.

5.8 Ein kinetisches Modell der Oberflächenvorgänge

5.8.1 Allgemeines

Eine Zusammenfassung der eben vorgetragenen Ergebnisse liefert folgendes :

1. Reduktion der Kontaminationsrate durch eine erhöhte Oberflächentemperatur
2. Existenz einer Sättigung der Kontaminationsrate mit dem Restgasdruck.

Um ein realistisches Modell der Adsorption kohlenstoffhaltiger Moleküle auf der Oberfläche während des Kontaminationsprozesses aufstellen zu können, muß zunächst die Ursache der beiden Ergebnisse erläutert werden.

Der Einfluß der Oberflächentemperatur auf die Kontaminationsraten kann nur über die damit verbundene Variation der Anzahl der auf der Oberfläche haftenden Adsorbatmoleküle gedeutet werden, weil der Photostrom aus der Probe für unsere Betrachtungen als unabhängig von der Temperatur des Substrats angenommen werden darf. Eine höhere Temperatur scheint die mittlere Besetzungsdichte crackbarer Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche zu verringern. Dies kann durch eine erhöhte Wiederverdampfung adsorbierter Moleküle erklärt werden.

Die Existenz der Sättigung der Kontaminationsrate mit dem Restgasdruck bedeutet, daß zwar bei höheren Drücken die crackbaren Adsorbatmoleküle vermehrt die Oberfläche treffen, daß sie aber keinen Beitrag für die Kontamination leisten. Es scheint so zu sein, als ob es eine vollständige Besetzung der Oberfläche gibt, bei der keine weitere Adsorption mehr erfolgen kann. Für eine weitere Adsorption muß zunächst wieder ein gewisser "freier Platz" zur Verfügung gestellt werden, entweder durch Wiederverdampfung oder durch Cracken von Adsorbaten.

Über diesen Mechanismus wäre auch ein Schutzeffekt der Oberfläche denkbar, der durch ein absichtlich zugegebenes Adsorbat bewirkt wird. Ein nicht kohlenstoffhaltiges Adsorbat kann Oberflächenplätze besetzt halten, ohne dabei die Oberfläche durch eine Kontamination mit Kohlenstoff zu gefährden.

5.8.2 Berechnung der Kontaminationsrate aus dem kinetischen Modell

Im folgenden soll ein Modell der Oberflächenvorgänge vorgeschlagen werden, das die eben diskutierten Eigenschaften aufweist. Abb. 20 zeigt eine Schemazeichnung für einen Schnitt durch die Modelloberfläche.

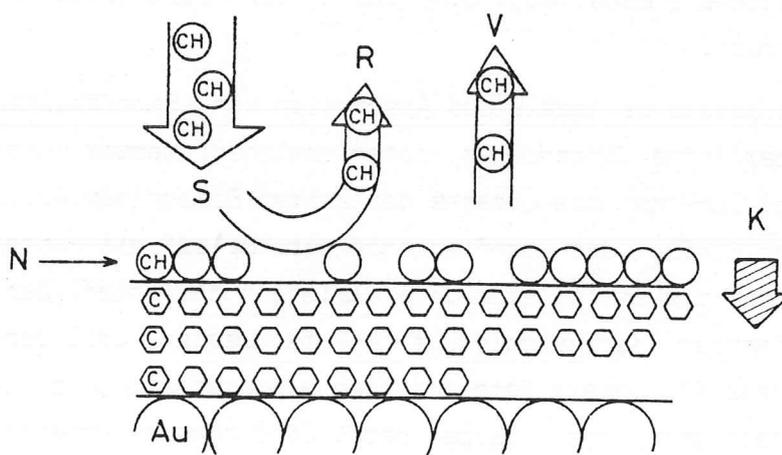


Abb. 20

Eine Modelloberfläche, bei der ein dynamisches Gleichgewicht verschiedener Raten von Molekülströmen auf die Besetzung N der Oberfläche wirkt. Gezeigt sind die Rate S , mit der die Oberfläche von Adsorbatmolekülen getroffen wird, die reflektierte Rate R , die Rate an wiederverdampften Molekülen V und die Kontaminationsrate K . Eine dünne Schicht aus Kohlenstoff wurde schon auf dem Goldsubstrat angelagert.

Die Anzahl N adsorbierter Moleküle (diese sind zwar durch das Zeichen CH verdeutlicht, sollen aber auch Moleküle wie CO, CO₂ darstellen) hat per Definitionem einen Höchstwert N_{\max} , der einer vollständig besetzten Oberfläche entspricht. Die Plätze, die für eine Adsorption zur Verfügung stehen, sind in Abb. 20 durch Lücken in der CH-Schicht angedeutet. Ein besetzter Platz bleibt so lange für eine Adsorption aus dem Restgas untauglich (Rate R), bis entweder eine Wiederverdampfung diesen wieder freigibt (Rate V) oder bis das CH-Molekül von einem Photoelektron aus dem Substrat zerstört wird (Kontaminationsrate K). Dabei gibt es seine Kohlenstoffatome an die schon vorhandene C-Schicht ab.

Die Aussage unseres Kontaminationsmodelles besteht im Grunde darin, daß ange-regte Elektronen Crackprozesse in der Adsorbatschicht bewirken. Deshalb wird in erster Näherung die Kontaminationsrate K proportional sein zu dem Pro- dukt aus der Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorbatmoleküle und der in dieser Schicht herrschenden Photoelektronenintensität I . Die Variation dieses Stromes im Laufe des Schichtwachstums wurde bereits abgeleitet. Daher wird als nächstes die Anzahl N an CH-Molekülen auf der Oberfläche zu bestimmen sein, um daraus die Kontaminationsrate angeben zu können.

In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß nur eine CH-Mole- külsorte beteiligt ist und daß keinerlei sonstige Konkurrenzadsorbate auftreten. Ein detaillierteres Modell müßte dies natürlich berücksichtigen.

Die Änderung der Besetzung der Oberfläche mit Adsorbatmolekülen $dN(t) / dt$ (t = Zeit) bestimmt sich aus den Raten S , R , V und K .

$$\frac{dN(t)}{dt} = S - R - V - K \quad (2)$$

Wieviel Prozent der Rate S beim Auftreffen auf den belichteten Fleck keinen freien Platz zur Adsorption vorfinden und als Rate R wieder in den Rezi- pienten reflektiert werden, regelt dabei die augenblickliche Besetzungs- zahl $N(t)$. Der Anteil besetzter Plätze kann angegeben werden durch

$$A_B = \frac{N(t)}{N_{\max}}$$

Daraus ergibt sich die Rate R als

$$R = \frac{N(t)}{N_{\max}} \cdot S$$

Die Wiederverdampfrate V ist proportional zur möglichen Zahl der Wieder-

verdampfungen $N(t)$ und zur Verdampfungswahrscheinlichkeit w_V , die umgekehrt proportional zur mittleren Verweildauer τ_V adsorbierter CH-Moleküle auf der Oberfläche ist. Die Temperaturabhängigkeit kann z.B. durch ein modifiziertes Arrhenius-Gesetz berücksichtigt werden (GR 6c).

$$\tau_V = \text{konst} \cdot \frac{1}{T} \cdot e^{\Delta E / kT}$$

Dabei ist T die absolute Temperatur und ΔE ein Energieparameter, der die Energie angibt, die zur Desorption eines Adsorbatmoleküls benötigt wird.

Dieser Wert kann nur eine Näherung darstellen, denn mehrere Adsorbate werden nicht berücksichtigt. Ebenso kann seine Größe erheblich von der Lage des entsprechenden Adsorbatmoleküls auf der Oberfläche abhängen. Auch eine veränderte Umgebung kann auf diese Desorptionsenergie Einfluß nehmen, so daß es noch zu Abhängigkeiten von ΔE von der Besetzungsdichte $N(t)$ kommen kann. All dies berücksichtigen wir nicht.

Die mittlere Zeit zwischen zwei Elektronenstößen τ_K an einem Oberflächenplatz ist proportional zum Kehrwert der Stromdichte beteiligter Photoelektronen.

$$\tau_K = \text{konst} \cdot \frac{1}{I}$$

Die Kontaminationsrate K ist dann proportional zur Besetzungsdichte und zur Stromdichte von Photoelektronen.

$$K = \text{konst} \cdot N(t) \cdot I$$

Nach diesen Überlegungen läßt sich die Besetzungszahl $N(t)$ in Gleichung (2) angeben als

$$\frac{dN(t)}{dt} = S \cdot \left(1 - \frac{N(t)}{N_{\max}}\right) - C_4 \cdot T \cdot e^{-\Delta E / kT} \cdot N(t) - C_5 \cdot N(t) \cdot I$$

Diese Differentialgleichung für $N(t)$ hat die allgemeine Lösung

$$N(t) = N_C \cdot e^{-\left(\frac{S}{N_{\max}} + T \cdot C_4 \cdot e^{-\Delta E / kT} + C_5 \cdot I\right) \cdot t} + \frac{S}{\frac{S}{N_{\max}} + T \cdot C_4 \cdot e^{-\Delta E / kT} + C_5 \cdot I}$$

Die Besetzungszahl $N(t)$ ist die Summe eines zeitlich konstanten Terms und eines für große t gegen Null gehenden Terms.

Daraus läßt sich erkennen, daß $N(t)$ gegen einen Wert konvergiert, der dem dynamischen Gleichgewicht der Raten S , R , V und K entspricht. Die Relaxationszeit des Terms mit N_0 liegen bei Aufdampfversuchen mit ähnlichen Gasdrücken unter einer Sekunde. Am Beispiel eines noch zu diskutierenden Verlaufs der Ausbeute wird ebenfalls eine so kurze Relaxationszeit erkennbar sein, daß sie gegen die Dauer eines Belichtungsversuches sehr klein ist. Bei der Vernachlässigung des Terms mit N_0 ergibt sich:

$$N = \frac{S}{\frac{S}{N_{\max}} + T \cdot C_4 \cdot e^{-\Delta E/kT} + C_5 \cdot I}$$

Um die Rate K zu erhalten, wird die Proportionalität zu I und N genutzt.

$$K = \frac{S \cdot I \cdot C_0}{\frac{S}{N_{\max}} + T \cdot C_4 \cdot e^{-\Delta E/kT} + C_5 \cdot I}$$

Für den hier betrachteten Druckbereich, der eine Behandlung des Restgases als ideales Gas erlaubt, erhält man die Rate S , mit der die Probe von Adsorbatmolekülen aus dem Restgas getroffen wird, als proportional zum Partialdruck P des entsprechenden Adsorbatstoffes. Setzt man dies in den Ausdruck für die Kontaminationsrate ein, und ersetzt man einige Konstanten, so erhält man als Endergebnis:

$$K = \frac{P \cdot I \cdot C_3}{C_1 \cdot P + C_2 \cdot T e^{-\Delta E/kT} + I} = \frac{Z}{A + B + C} \quad (3)$$

5.8.3 Aussagen des kinetischen Modells für die Kontamination

Anhand von Gleichung (3) läßt sich erläutern, daß, wie in Abb. 19 gezeigt, eine Sättigung der Kontaminationsrate mit dem Druck auftritt. Für einen Druck, bei dem die Terme B und C gegen A vernachlässigt werden dürfen, kann näherungsweise der Druck aus den Termen A und Z gekürzt werden. Gleichung (3) gibt dann eine druckunabhängige, nur durch den Photostrom I gegebene Kontaminationsrate, wie es auch die Experimente zeigen. In diesem Fall sind bei gleichen Belichtungs Dosen auch gleiche resultierende Schichtdicken zu erwarten, weil der Photostrom durch die Adsorbatschicht proportional zum Strahlstrom ist. Der Druckbereich, bei dem zu höheren Drucken die Sättigung der Kontaminationsrate einsetzt, wird dabei durch die Wahl der Konstanten C_1 in Gleichung (3) bestimmt. Abb. 21 zeigt, wie sich nach einer Berechnung aus Gleichung (3) die Kontaminationsrate mit dem Partialdruck eines Adsorbatstoffes sättigt. Die Berechnung erfolgte für mehrere Werte der Konstanten C_1 .

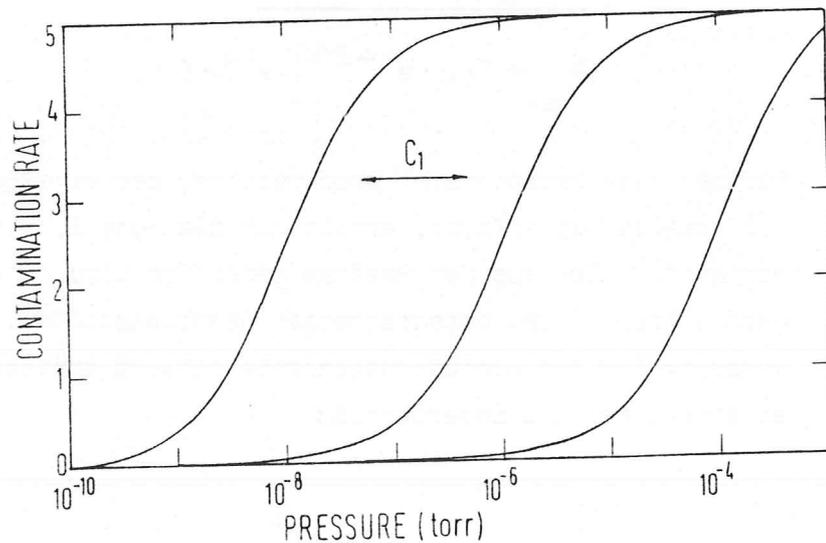


Abb. 21

Berechnete Kontaminationsraten nach Gleichung (3) in willkürlichen Einheiten, aufgetragen gegen den Partialdruck eines Adsorbatstoffes.

Man erkennt, daß sich , abhängig von der Wahl der Konstanten C_1 , die Kontaminationsrate bei höheren Drucken einem Maximalwert nähert. Die Kurve, die durch den Punkt (10^{-10} Torr, 0) geht, könnte den beobachteten Kontaminationsraten entsprechen, während die zu höheren Drucken verschobenen Kurven durch die Beobachtung unter Abb. 19 ausgeschlossen scheinen.

Eine Drucksättigung der Kontamination kann dann unterbrochen werden, wenn in Gleichung (3) ein erhöhter Photostrom I auftritt, wie es zu Beginn des Wachstums einer Kontaminationsschicht der Fall ist, so daß in Gleichung (3) der Term C gegenüber A nicht mehr zu vernachlässigen ist. Es treten für die Dosis zu geringe Schichtdicken auf, weil durch den relativ hohen Photostrom nicht jedes geeignete Photoelektron ein adsorbiertes CH-Molekül auf der Oberfläche findet.

Mit zunehmendem Photostrom durch die Adsorbatschicht wird jedes adsorbierte Molekül sofort gecrackt, so daß die Kontaminationsrate nur noch vom Partialdruck des entsprechenden Adsorbatstoffes abhängt. In Gleichung (3) sind dann die Terme A und B gegen C zu vernachlässigen, so daß nach einer Kürzung von I in den Termen Z und C die Kontaminationsrate unabhängig von I wird. Dies wird als Intensitätssättigung der Kontaminationsrate bezeichnet, weil sich bei einer weiteren Steigerung des Photostromes keine stärkere Kontamination mehr ergibt.

Betrachtet man den Einfluß der Temperatur auf die angewachsenen Schichtdicken am Strahl G 1 in Abb. 15, so erkennt man, daß die leergezeichneten Meßpunkte ab 68°C leicht außerhalb der Tendenz liegen, die durch die eingezeichnete Gerade angedeutet ist. Diese Unstimmigkeit kann jetzt jedoch verstanden werden. In der Reihenfolge der Messungen bei 68°C - 140°C stieg der Druck, bedingt durch eine Aufheizung der Flüssigkeitsführungen, von 2 bis auf $3,5 \cdot 10^{-7}$ Torr an. Gleichzeitig fiel der Strahlstrom im DORIS von 77 auf 55 mA, was den Photostrom durch die Adsorbatschicht entsprechend reduzierte.

Falls während der Belichtung bei 68°C durch den geringen Druck bei hohem Photostrom eine leichte Intensitätssättigung herrschte, so wird diese im Laufe der Meßreihe verlassen. Die Folge ist dann ein vermehrter Umsatz der in der Probe absorbierten Photonenenergie, die durch den Dosiswert gegeben ist, in Crackreaktionen in der Oberfläche. Im Laufe der Meßreihe überlagert sich dem Abnehmen der Schichtdicke durch die Temperaturerhöhung ein leichtes Zunehmen der Schichtdicke durch eine zunehmende Drucksättigung. Das läßt dann für diese Meßpunkte, die alle mit derselben Dosis entstanden sind, die Tendenz der Abnahme der Schichtdicken mit der Temperatur zu gering erscheinen.

Da bei 68°C Probentemperatur, bei höheren Strahlströmen (77 mA) und bei geringeren Drucken ($2 \cdot 10^{-7}$ Torr) das Gebiet einer Drucksättigung verlassen wird, ist zu erwarten, daß bei Spiegeln, die näher dem Quellpunkt der Strahlung im "weißen Licht" im UHV betrieben werden, eine deutliche Intensitätssättigung der Kontamination auftritt. Bei diesen Spiegeln bestimmt daher nur noch ein Partialdruck an Adsorbatstoffen die Kontaminationsrate.

In Abb. 22 ist zu sehen, wie die Kontaminationsrate nach Gleichung (3) von der Intensität der Photoelektronen abhängt, wenn mit dem Druck ein Übergang vom Bereich der Drucksättigung zur Intensitätssättigung vollzogen wird.

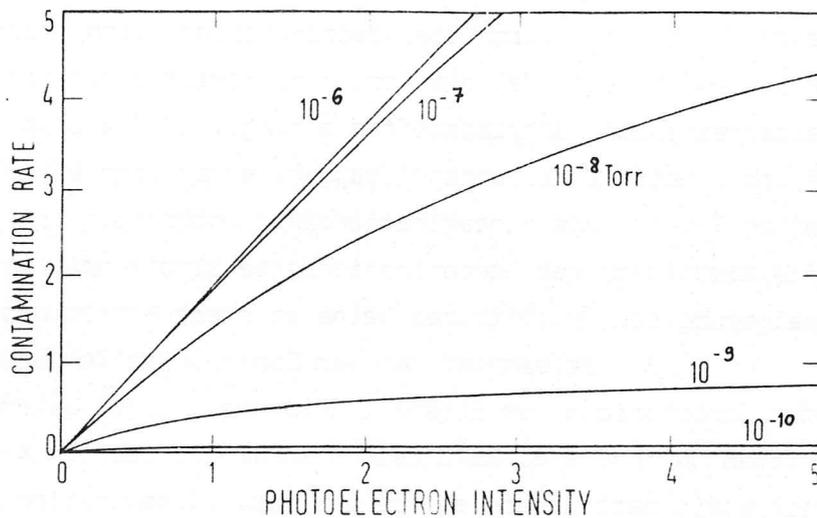


Abb. 22

Die nach Gleichung (3) berechnete Kontaminationsrate ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen gegen die Intensität beim Cracken beteiligter Photoelektronen in willkürlichen Einheiten, die in der Adsorbatschicht herrscht. Die Konstanten in Gleichung (3) wurden dabei so gewählt, daß das Verlassen des Drucksättigungsbereichs ca. bei 10^{-7} bis 10^{-8} Torr beginnt.

Mit weiter abnehmendem Druck kommt die Kontaminationsrate in den Bereich der Intensitätssättigung. Die Rate wird dann unabhängig von der Intensität der Photoelektronen und proportional zum Druck.

Die Einflüsse der Probentemperatur auf die Kontaminationsrate werden durch das kinetische Modell der Oberfläche richtig beschrieben. Eine Vergrößerung der Temperatur in Gleichung (3) ergibt eine Vergrößerung des Terms B und damit eine Verringerung der Kontaminationsrate.

Auch der oben beschriebene Einfluß der Entfernung des Stahlzylinders (FHG-Strahl) zur Ebene der Elektronenbahn (vgl. Abb. 3) auf die Kontamination kann mit Gleichung (3) verstanden werden. Eine verstärkte Erhitzung der Probe, als sie im Zentrum des Strahlbündels belichtet wurde, ließ die

Kontaminationsrate sinken und geringere Schichtdicken aufwachsen. Eine Reduzierung der Kontamination durch eine Erhöhung der Proben-temperatur kommt nach Gleichung (3) nur dann zum Tragen, wenn der Term β im Nenner vorherrschend ist, d.h. wenn weder eine Druck- noch eine Intensitätssättigung vorliegt.

Die Desorptionsenergien verschiedener Adsorbate könnten aus der Gleichung (3) bestimmt werden, um einen Eindruck von der Wirksamkeit dieser Stoffe bei der Kontamination zu erhalten. Dazu müßten diese Stoffe bei sehr geringem Basisdruck so eingelassen werden, daß sich weder eine Druck- noch eine Intensitätssättigung ergibt. Falls es gelingt, die Intensität des Photostromes aus der Probe konstant zu halten, z.B. durch ausschließliche Betrachtung der Kontaminationsraten im langsamen Endwachstum, kann die Gleichung (3) für eine Meßreihe bei variierender Temperatur zur Bestimmung der Desorptionsenergie nach ΔE aufgelöst werden.

Da all diese Voraussetzungen in unseren Versuchen nicht erfüllt werden konnten, ist hier eine Anpassung der Konstanten C_1 bis C_3 in Gleichung (3) wenig erfolgversprechend.

5.8.4 Abhängigkeit der Kontamination vom Versuchsgas

Wie oben berichtet, wurden in zwei der Probenkammern Versuchsgase eingeleitet. Auf den Proben, die in der Kammer vor dem Monochromator am Strahl G 1 belichtet wurden, konnten dabei die aufgewachsenden Schichtdicken wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht bestimmt werden.

Bei Belichtungen im FHG-Labor konnte der Einfluß des Restgases nicht ohne weiteres von dem des zusätzlich eingeleiteten Gases getrennt werden, weil die Probenkammer nur bis zu ca. 1×10^{-5} Torr abgepumpt werden konnte. Dieser Druck liegt innerhalb der Sättigung der Kontaminationsrate mit dem Druck. Wurde unter sonst gleichen Bedingungen (siehe Tabelle) Methan eingelassen, so ergab sich für einen Vergleich mit einer entsprechenden Belichtung ohne Gaseinlaß einmal eine etwas geringere Schichtdicke ($329 \pm 10 \text{ \AA} \rightarrow 309 \pm 15 \text{ \AA}$) und einmal eine etwas höhere Schichtdicke ($222 \pm 25 \text{ \AA} \rightarrow 233 \pm 20 \text{ \AA}$). Es läßt sich hier schließen, daß ein zusätzlicher Einlaß von Methan unter diesen Versuchsbedingungen keine wesentliche Änderung der Kontaminationsrate bewirkt.

Für eine Belichtung unter zusätzlichem Einlaß von Ethylmethylketon (EMK)

gab es keine in den Versuchsbedingungen vergleichbare Belichtung. Aus dem Vergleich mit einer eben erwähnten Probe (siehe Tabelle), bei der 4×10^{-4} Torr Methan statt 6×10^{-4} Torr EMK eingelassen wurde, zeigte sich eine resultierende Schichtdicke von 233 ± 20 Å statt 380 ± 20 Å.

Tabelle zur Abhängigkeit der Kontamination vom Gaseinlaß (FHG- Strahl)

Gaseinlaß	Dicke	Restgasdruck	Dosis	Strahlstrom	Temperatur
-	329 ± 10 Å	$1,9-2,8 \times 10^{-5}$ Torr	200 Asec	51,9-55,8 mA	25°C
9×10^{-5} Torr CH ₄	309 ± 15 Å	$4,5 \times 10^{-5}$ Torr	200 Asec	56,0-60,0 mA	25°C
-	222 ± 25 Å	$1,8 \times 10^{-5}$ Torr	200 Asec	51,9-58,3 mA	25°C
4×10^{-4} Torr CH ₄	233 ± 20 Å	$1,2 \times 10^{-5}$ Torr	200 Asec	45,9-51,3 mA	25°C
6×10^{-4} Torr EMK	380 ± 20 Å	1×10^{-4} Torr	200 Asec	57,0-70,0 mA	25°C

Die Ergebnisse dieser Versuche könnten ebenfalls durch das kinetische Modell der Oberfläche erklärt werden.

Ein Massenspektrum, in der Belichtungskammer des FHG- Labors aufgenommen, zeigt, daß sich eine Mischung höherer Kohlenwasserstoffe im Restgas befindet (Spektrum siehe Anhang). Methan hat eine geringere Desorptionsenergie als höhere Kohlenwasserstoffe. Dies zeigt eine Aufstellung der Reihenfolge von Adsorptionswahrscheinlichkeiten ($C_2H_6, N_2O, N_2, CO_2, CH_4 < C_2 < H_2 < C_2H_4 < CO < C_2H_2$) aus der Arbeit von Morgan et al. (MS 68).

Im Vergleich zu CH₄ und anderen Kohlenwasserstoffen des Restgases kann jedoch EMK (C₃H₈CO) eine erheblich höhere Desorptionsenergie besitzen. Da sogar Adsorbate aus dem Restgas bis herab zu 10^{-7} Torr eine vollständige Bedeckung der Oberfläche bewirken, kann davon ausgegangen werden, daß auch die mit viel höheren Drucken eingelassenen Versuchsgase EMK und CH₄ eine solche vollständige Bedeckung bewirken können. Deshalb bleibt die Desorptionsenergie der entsprechenden Adsorbate für diesen Druckbereich ein entscheidendes Kriterium dafür, welcher der in einem Gemisch enthaltenden Adsorbate die Oberfläche überwiegend bedeckt.

Damit wird verständlich, warum der Einlaß von CH₄ in die Belichtungskammer des FHG- Labors keine stärkere Kontamination hervorruft, während eingelassenes EMK einen gewissen Anteil von Kohlenwasserstoffen, die aus dem Restgas

stammen, von ihren "Oberflächenplätzen" verdrängen kann. Eine stärkere Kontamination wäre dann durch eine chemische Natur von EMK bestimmt, die ein effektiveres Cracken zuläßt.

5.8.5 Aussagen des kinetischen Modells für die Photoausbeute

Wie bereits oben erwähnt, hängen die gemessenen Verläufe der Photoemissionsausbeute als Funktion der Dosis von der jeweiligen Temperatur ab. Es fällt jedoch auf, daß bei einer Temperaturerhöhung um 100°C die Gesamtschichtdicke nur auf die Hälfte reduziert wird, während die aus der Photoausbeute ermittelte Wachstumsgeschwindigkeit auf ca. 5 % abnimmt (siehe Abb. 17 im Vergleich zu Abb. 15). Diese Unstimmigkeit wird jedoch aus den Wachstumsverläufen der Kontaminationsschichten (Abb. 10) erklärbar. Bei den von uns bei höherer Probentemperatur benutzten Belichtungsdosen von 200 Asec bewirkt das relativ schnelle Anfangswachstum, daß diese Wachstumsphase stets vollständig durchlaufen wird, obwohl eine Reduzierung von Wachstumsgeschwindigkeiten auf bis zu 5 % auftritt. Die aufgewachsenen Schichtdicken an Kohlenstoff liegen dann immer oberhalb des gekrümmten Bereichs in den Wachstumskurven (Abb. 10), der nur durch die mittlere Reichweite der beteiligten Photoelektronen in Kohlenstoff bestimmt ist. Dadurch unterscheiden sich die Enddicken nur wenig. Das Auftreten eines Maximums in der Photoelektronenausbeute (vgl. Abb. 17) fällt dagegen, wie noch gezeigt wird, in den Bereich des Anfangswachstums. Daher ist die Verzögerung des Auftretens eines Ausbeutemaximums ein Maß für die Geschwindigkeitsabnahme des Anfangswachstums von Kontaminationsschichten.

Ein direktes Messen einer reduzierten Wachstumsrate die z.B. durch eine Temperaturerhöhung der Probe bewirkt wurde, kann deshalb nur erfolgen, wenn es gelingt, Schichtdicken gut unter ca. 50 Å zu vermessen, oder wenn man die Variation der Geschwindigkeit des Endwachstums betrachtet.

Entsprechend der Ergebnisse aus dem Elektronenmodell der Kontamination zeigen langsamer mit der Belichtungsdosis abfallende Ausbeuten ein langsames Schichtdickenwachstum an, wenn die Probentemperatur erhöht wurde (vgl. Abb. 18). In Abb. 17 und 18 sind jedoch bei näherer Betrachtung einzelne Abweichungen von der allgemeinen Tendenz zu sehen. Erstaunlich ist zunächst die Lage des Meßpunktes in Abb. 17 bei 140°C . Als Folge eines oben

aufgeführten Meßfahlers erscheint die Abweichung zu stark. Das Erreichen des Ausbeutemaximums geschieht bei einem Dosiswert, der mindestens um einen Faktor 3 zu gering ist, d.h. die Probe wurde laut Ausbeuteverlauf für die hohe Temperatur zu schnell kontaminiert.

Möglich ist, daß diese Abweichung durch die Versuchsbedingungen bewirkt wurde, die bei dieser Belichtung verwendet wurden. Falls die Kontaminationsraten bei den höheren Temperaturen dieser Meßreihe schon durch eine beginnende Intensitätssättigung beeinflusst wurden, konnte eine Druckerhöhung bei einer gleichzeitigen Senkung der Intensität der Photoelektronen (durch eine Strahlstromsenkung) eine Verstärkung der Kontamination bewirken. Für die Belichtung bei 140°C wurde ein geringerer Strahlstrom verwendet als bei der Belichtung bei 110°C (55 statt 60 mA). Gleichzeitig herrschte ein höherer Restgasdruck (3,5 statt $2,0 \times 10^{-7}$ Torr). Eine entsprechende Abweichung des Meßpunktes in seiner Schichtdicke wurde ebenfalls beobachtet (vgl. Abb. 15) und oben diskutiert.

Der Vergleich der Abfälle von Photoausbeuten bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 18) enthält in Bezug auf die relativen Lagen der Kurven hoher Temperaturen einige Unstimmigkeiten. Diese können jedoch wie oben anhand unseres kinetischen Modells aus den Versuchsbedingungen erklärt werden, die für diese Belichtungen benutzt wurden.

Insgesamt zeigt diese Diskussion, daß die Photoausbeuteverläufe eine verlässliche Informationsquelle darstellen und daß diese Informationen sich mit den Aussagen unserer beiden einfachen Modelle decken. Es muß aber, was hier nicht möglich war, weil nur das wenig beeinflussbare "Restgas" als Kontaminationsgas verwendet werden konnte, in zukünftigen Experimenten eine Kontrolle dieser Parameter erreicht werden.

5.9 Diskussion eines Ausbeuteverlaufs zur Klärung von Oberflächenvorgängen

Um die Aussage eines Ausbeuteverlaufs in Bezug auf die Oberflächenprozesse näher kennzulernen, wurde von uns versucht, eine eventuelle Korrelation der prozentuellen Abnahmen der Ausbeuten mit gemessenen Schichtdicken nachzuweisen. Dazu bedarf es aber noch einiger Vorüberlegungen.

Für die Messung der Photoausbeute wurden zwei Anordnungen benutzt, deren ältere Ausführung auch noch einen Untergrund anzeigte, wenn die Probe aus dem Strahl gefahren war (vgl. Abb. 4). Dieser Untergrund wurde von Zeit zu Zeit bestimmt, um den Fehler für die Ausbeute während der Belichtung korrigieren zu können.

Seine Größe variierte dabei zwischen 10 und 20 % des gesamten Signals von der Probe. Zur näheren Erläuterung gibt Abb. 23 ein genaues Beispiels eines Verlaufes, der mit diesem Detektor gemessen wurde.

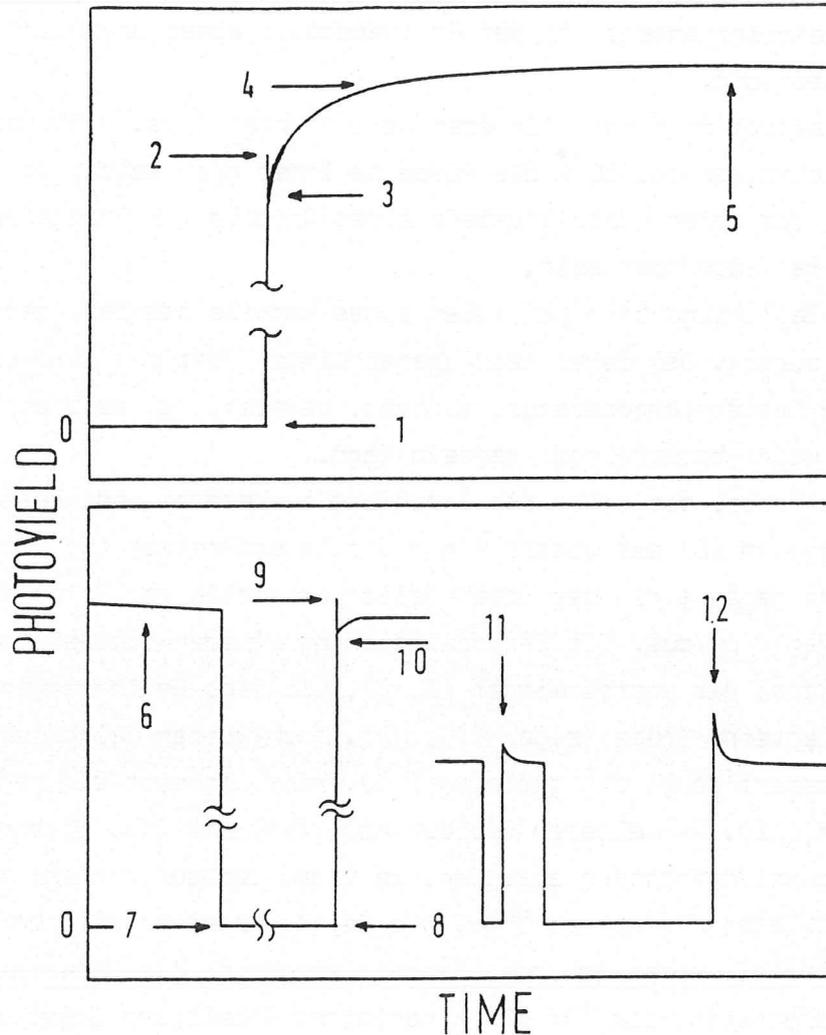


Abb. 23

Schematischer Verlauf einer Ausbeutekurve bei Erstbelichtung einer Probe (1 - 7) und bei erneuter Belichtung (8 - 10). Der Verlauf des Untergrundes ist vergrößert in 11 - 12 gezeigt. Für die genaue Erläuterung siehe Text.

Mit dem Öffnen eines Ventils setzt der Photostrom aus der Probe ein (1). Das Signal wächst plötzlich bis zu seinem vorläufigen Maximalwert (2), um danach von einem etwas kleineren Wert (3), der nur sehr ungenau zu bestimmen war, einen allmählichen Anstieg (4) bis zum absoluten Maximalwert (5) zu durchlaufen.

Der Dosiswert an der Stelle (5) wurde, wie schon erwähnt, auf eine Temperaturabhängigkeit hin untersucht (vgl. Abb. 18). Nach einer Übergangszeit, die in der Größenordnung der Zeit zwischen (3) und (5) liegt, ergibt sich ein ungefähr exponentieller Verlauf (6), der gegen einen Grenzwert konvergiert. Dieser Grenzwert entspricht der Photoausbeute einer unendlich dicken Kontaminationsschicht.

Daß sich selbst nach nach längeren Belichtungen (ca. 1 Stunde) mit erzielten Schichtdicken von ca. 80 \AA die Ausbeute immer noch leicht zu verringern schien, dürfte in der hohen Austrittstiefe eines Anteils von Photoelektronen aus dem Goldsubstrat begründet sein.

Wird die Belichtung beim Schließen eines Ventils beendet, geht die Ausbeute auf Null zurück. Daß dabei kein Überschwingen über die Null-Linie, bedingt durch die Registrierapparatur, auftrat, beweist, daß es sich bei (2) ebenfalls um kein Überschwingen handeln kann.

Wird eine Probe, die schon der Strahlung ausgesetzt war, aufs neue belichtet, zeigt sich von (6) aus wieder ein plötzlicher Anstieg (9) mit anschließender Konvergenz gegen einen der Gesamtbelichtungsdosis der Probe entsprechenden Verlauf von (10) aus. Die Photoemission an anderen bestrahlten Flächen verursacht dabei das Überschwingen (2, 9), wie dies Belichtungen mit einer herausgefahrenen Probe zeigen (11, 12). Nach kurzen Belichtungsunterbrechungen entsteht dabei ein geringes (11), nach längeren ein größeres Überschwingen (12). Am weiteren Verlauf nach (11) und (12) erkennt man, daß dort Relaxationsprozesse ablaufen, weil der Verlauf von der Vorgeschichte der belichteten Flächen abhängt. Die Zeitdauer einer solchen Relaxation liegt unterhalb einer Sekunde. Deshalb erscheint die Näherung von kurzen Relaxationszeiten, die für ein kinetisches Modell der Oberfläche gemacht wurde, gerechtfertigt.

Bei einer zweiten Belichtung einer kontaminierten Probe entsteht kein Anfangsmaximum (2,9,10), wie es bei der ersten Belichtung einer Probe auftritt (5). Daraus läßt sich schließen, daß ein Anfangsmaximum in der Ausbeute keinen Relaxationsprozeß der eben angesprochenen Art darstellt, sondern daß das Maximum eine irreversible Veränderung der Probenfläche bei Beginn der ersten Belichtung zur Ursache haben muß.

Für die Belichtungen, bei denen die Schichtdicke am Ende der Belichtung und der Ausbeuteverlauf während der Belichtung gemessen wurde, ließ sich eine Korrelation zwischen beiden Größen zeigen. Da eine Bezugnahme des Ausbeuteverlaufs auf den unsicheren Anfangswert (2) oder (3) ungeeignet ist, wurde der Ausbeutewert, der am Ende einer Belichtung gemessen wurde, durch die Ausbeute am Maximum (5) dividiert und gegen die Schichtdicke der Kontamination aufgetragen. In Abb. 24 gibt die Ausdehnung der Rechtecke den oben beschriebenen Meßfehler der Schichtdicke und den Fehler der Ausbeutemessung an.

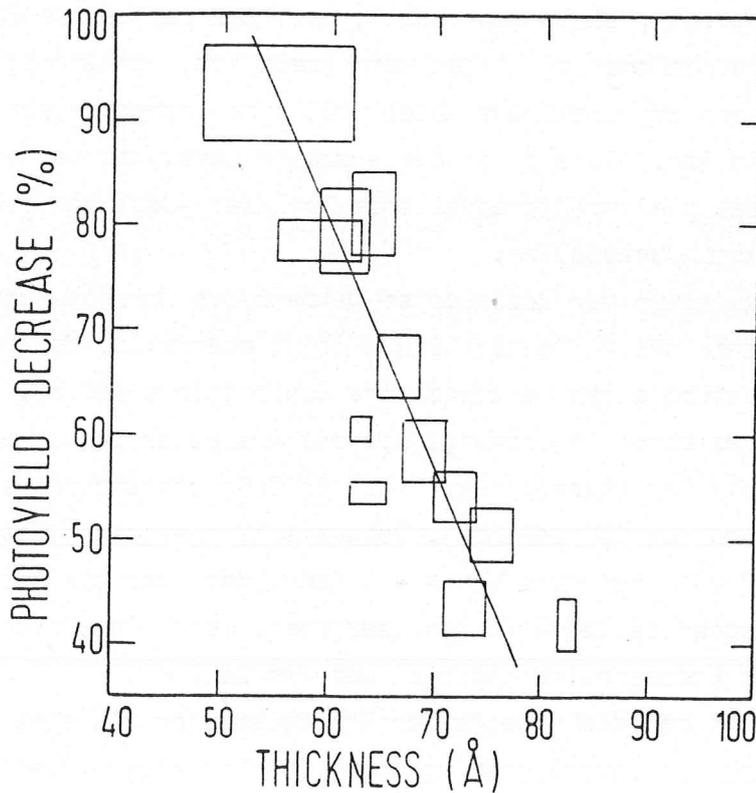


Abb. 24

Die Abnahme der Photoausbeute bis zum Ende der Belichtung vom Anfangsmaximum aus, gegen die Endschichtdicke der Kontamination aufgetragen. Die Abnahme der Photoausbeute korreliert mit der Dicke der Kontaminationsschicht, d.h. die Photoausbeute kann als Schichtdickenmonitor benutzt werden. Die eingetragene Gerade, die die Tendenz der Korrelation wiedergeben soll, scheint die 100 % - Linie (entspr. Ausbeutemaximum) bei ca. 50 Å Schichtdicke zu erreichen.

Tabelle der Versuchsparameter (Abb. 24)

Strahlbez.	El.-Energie	Dosis	Strahlstrom	Restgasdruck	Temperatur
G 1	1,5 GeV	44-200 Asec	40-74 mA	$1,2 \times 10^{-6}$ - $1,9 \times 10^{-7}$ Torr	25-140 °C

An der Korrelation zwischen Ausbeuteabnahme und Schichtdicke fällt auf, daß eine Gerade, die die Tendenz der Meßreihe angibt, die 100 % - Linie bei ca. 50 Å Schichtdicke zu schneiden scheint. Eine Tendenz vor dem Erreichen dieser Linie zu größeren oder kleineren Werten ist nicht erkennbar. Daher besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß mit der 100 % - Linie - also dem Ausbeutemaximum - eine Schichtdicke von ca. 50 Å korreliert ist.

Ein weiteres Argument dafür, daß der Bereich des Maximums eine Schichtdicke von ca. 50 Å anzeigt, liegt auch darin, daß hier der letzte Bereich einer merklichen Wachstumsänderung liegen kann (zeitlich, vom Anfang der Belichtung her gemeint). Nach dem Elektronenmodell muß eine Wachstumsgeschwindigkeitsänderung (wie in Abb. 10) sich in der Ausbeute bemerkbar machen. Der dem Maximum folgende, gleichmäßig abfallende Teil der Ausbeutekurven, kann daher nur das Endwachstum darstellen.

Ein Vergleich zwischen den Dosiswerten während des Anfangswachstums (aus Abb. 10) und denen des Ausbeutemaximums zeigt ebenfalls, daß während des Bereichs der Messung eines Maximums eine Schichtdicke von ca. 50 Å aufwächst. Die Dauer einer Belichtung, bis die Ausbeutekurve in einen exponentiellen Abfall übergegangen ist (bei 25 °C Proben temperatur), liegt in der Größenordnung von 100 Sekunden. Daraus ergibt sich mit Strahlströmen von ca. 40 - 70 mA eine Dosis von 4 - 7 Asec, nach der die Ausbeuteverläufe dann in ein exponentielles Abfallen übergehen, wenn die Schichtdicke mit ihrer langsamen Endgeschwindigkeit zu wachsen beginnt.

Insgesamt erkennt man die Messung der Photoausbeuten als eine gute Methode der Aufzeichnung von Oberflächenvorgängen, die in ihrer relativen Genauigkeit und vor allem der unmittelbaren Verfügbarkeit die reflektometrische Methode übertrifft. Nach einer besseren "Eichung" von Ausbeuteverläufen (nach dem Beispiel von Abb. 24) im Dickenbereich unter 50 Å könnten die Verläufe eine wesentliche Hilfe bei weiteren Versuchen zur Kontamination darstellen.

Das leichte Anwachsen der Photoausbeute kurz nach Beginn einer Belichtung kann vielleicht durch eine Änderung der Austrittsarbeit von Photoelektronen oder durch eine Multiplikation dieser Elektronen in der dünnen Kontaminationsschicht durch inelastische Streuungen verstanden werden. Bei geringen Schichtdicken (unterhalb ca. 10 \AA) hat die Adsorbatschicht sicher einen ähnlichen Einfluß auf die Photoausbeute wie die Kohlenstoffschicht.

Ein Modell der Vorgänge, die die beobachteten Verläufe zu Anfang einer Belichtung erklären könnte, wird hier nicht gegeben, weil dazu mehr Informationen über den genauen Schichtaufbau und dessen Eigenschaften erforderlich ist.

6. Zusammenfassung

Die Untersuchung des wichtigen Problems der Kohlenstoffkontamination optischer Elemente im Synchrotronlicht wurde in dieser Arbeit erstmalig systematisch angegangen.

Es wurden 700 Å dicke aufgedampfte Goldschichten auf Silizium als Spiegelproben dem Synchrotronlicht bei senkrechtem Einfall unter kontrollierten Versuchsbedingungen ausgesetzt. Bei einer Variation der Bedingungen konnten Kontaminationsschichten von ca. 50 - 400 Å Dicke erzeugt werden. Die Messung dieser Dicken erfolgte durch die Auswertung von Interferenzstrukturen in der Reflektivität der Proben, die als Funktion der Wellenlänge im Bereich von 50 - 500 Å bei 60 Grad Einfallswinkel der Strahlung aufgenommen wurden. Folgende Ergebnisse ließen sich dabei erzielen :

1. Das Wachstum der Kohlenstoffschichten verläuft nicht proportional zur Bestrahlungsdosis. Ein schnelleres Anfangswachstum geht in ein ca. 10mal langsames Endwachstum über. Der Geschwindigkeitswechsel erfolgt bei Schichtdicken von 50 - 100 Å .
2. Eine Vergrößerung des Restgasdruckes während der Kontamination von ca. 5×10^{-7} bis zu 5×10^{-4} Torr zeigt praktisch keinen Einfluß auf die Kontaminationsrate.
3. Eine Erhitzung der Proben auf bis zu 140°C konnte die mittlere Kontaminationsrate ungefähr auf die Hälfte senken. Mit der unter Punkt 4 angegebenen Methode konnten dabei Reduktionen der momentanen Kontaminationsraten auf bis zu 5 % beobachtet werden.
4. Während der Kontaminationsversuche wurde die Abnahme der Photoelektronenausbeute von der Probe abhängig von der Kontamination aufgezeichnet. Diese Abnahme wird als ein kontinuierlicher Übergang von der hohen Ausbeute der Goldunterlage zur ca. eine Größenordnung geringeren Ausbeute des Kohlenstoffs erklärt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Cracken von kohlenstoffhaltigen Restgasmolekülen auf der Oberfläche, das die Bildung einer Kohlenstoffschicht auf belichteten Flächen zur Folge hat, überwiegend durch den Photoelektronenbeschuß einer Schicht von Adsorbaten auf den Proben geschieht. Ein direktes Cracken von Molekülen durch die Synchrotronstrahlung muß als zweitrangig angesehen werden. Der Haupteffekt wird von sekundären Photoelektronen verursacht, die aus dem Spiegelmaterial und einer schon aufgewachsenen Kohlenstoffschicht stammen.

Ein Modell für die Kalkulation der Intensität crackender Elektronen in der Adsorbatschicht wurde vorgeführt. Die ca. 10mal höhere Photoausbeute

des Spiegelmaterials Gold im Verhältnis zu der des aufwachsenden Kohlenstoffes (bei ähnlichen mittleren freien Weglängen der Elektronen in beiden Materialien) ist verantwortlich für das Wachstumsverhalten der Schichten unter Punkt 1 . Wenn die Kohlenstoffschichtdicke einen Wert erreicht hat ($50 - 100 \text{ \AA}$), bei der die höhere Intensität der Photoelektronen aus dem Goldsubstrat durch inelastische Streuung in der aufwachsenden Schicht auf die für Kohlenstoff typischen geringeren Werte reduziert ist, wächst die Kontaminationsschicht linear zur Bestrahlungsdosis mit einer entsprechend langsameren Endgeschwindigkeit.

Die Energie crackender Sekundärelektronen konnte auf eine Größenordnung von ca. 10 eV in der Adsorbatschicht abgeschätzt werden.

Für die Einflüsse, die eine Temperatur- und Restgasvariation auf die Kontaminationsraten haben, wurde ein kinetisches Modell der Oberflächenvorgänge vorgeschlagen. Es basiert darauf, daß die Raten adsorbierter, wiederverdampfter und durch das Cracken veränderter Moleküle während der Belichtung in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Eine beschränkte Anzahl "freier" Plätze auf der Oberfläche zum Adsorbieren führt zur beobachteten Drucksättigung der Kontaminationsrate oberhalb einer Druckgrenze gemäß Punkt 2. Der Einfluß der Proben temperatur nach Punkt 3 kann über die davon abhängige Wiederverdampfung von adsorbierten Molekülen verstanden werden.

Eine Korrelation der gemessenen Ausbeuteverläufe mit dem Anwachsen der Kontaminationsschicht ist möglich. Der Anfangsverlauf über ein leichtes Maximum gibt das Anfangswachstum der Schichten wieder, der exponentiell auf einen Grenzwert abfallende Endteil entspricht den Erwartungen aus dem Modell für die Intensität der Photoelektronen aus der Probe.

Auch geringe Änderungen der momentanen Kontaminationsraten können mit dieser Methode erfaßt werden.

7. Anhang

7.1 Zusammenfassung der Verbesserungsvorschläge

Einige der hier aufgeführten Verbesserungsvorschläge für weitere Versuche zur Kontamination sind im Verlauf der Darstellung von Versuchsaufbauten, Meßergebnissen und deren Diskussion schon angeführt worden. Hier werden mögliche Verbesserungen nach experimentellen Gesichtspunkten aufgliedert angegeben:

1. Restgas

Zur genaueren Unterscheidung der Einflüsse verschiedener Adsorbate sind bessere Vakuumbedingungen im Probenrezipienten erforderlich. Außerdem erhält man so einen realistischeren Vergleich mit den neueren Vakuumanlagen des HASYLAB. Wünschenswert wäre ein Basisdruck von 10^{-10} bis 10^{-11} Torr, wie er in Probenkammern für Experimente benutzt wird, die sehr empfindlich gegen eine Verschmutzung der Probenoberfläche sind. Ein Massenspektrometer wird zur Bestimmung von Partialdrucken benötigt. Mit so einem experimentellen Aufbau läßt sich folgendes erreichen :

Eine Bestimmung der Grenze der Drucksättigung der Kontaminationsrate, abhängig von der Restgaszusammensetzung in der Probenkammer.

Ein Kontaminationsversuch mit einer künstlichen Restgaszusammensetzung durch Einlaß verschiedener Adsorbate, die in ihrer Bedeutung für die Kontamination verglichen werden können.

Ein wichtiger Punkt ist hier, ob die Kontamination durch eine Einleitung von Adsorbaten wie z.B. O_2 weiter verringert werden kann. Auch eine Oxydation von Kohlenstoffschichten, die während der Belichtung geschieht, wäre denkbar. Eventuell ist es ausreichend, ein Konkurrenzadsorbat einzulassen, das keine Kohlenstoffatome enthält und durch eine hohe Desorptionsenergie Oberflächenplätze besetzt hält.

Insgesamt werden diese Versuche zu sehr dünnen Kontaminationsschichten oder auch hohen Belichtungszeiten führen.

2. Schichtdicke

Es ist wichtig, auch den Bereich des schnellen Anfangswachstums mit einer absoluten Schichtdickenmessung zu erfassen, denn bei der Benutzung von Restgasdrucken unter 10^{-8} Torr ist damit zu rechnen, daß wegen der reduzierten Wachstumsgeschwindigkeiten innerhalb vertretbarer

Belichtungszeiten nur das Stadium des Anfangswachstums auftritt.

Für die Bestimmung der Anzahl weniger Atomlagen von Kohlenstoff werden die Methoden XPS und AES (E 78, BS 78) vorgeschlagen.

Der Vorschlag, Ellipsometrie an kontaminierten Spiegeln anzuwenden, wurde von Asnes und Rehn (AS 78) gemacht. Dabei ist eine direkte Mitverfolgung des Wachstums dünner Schichten ohne einen Eingriff in das Vakuumsystem des Probenrezipienten möglich. Diese Methode erlaubt Schichtdickenmessungen bis herunter zu ca. 10 \AA . Die Ellipsometrie scheint schon wegen ihres vergleichsweise geringen technischen Aufwandes und der sofortigen Verfügbarkeit der Meßwerte sehr geeignet zu sein.

3. Photoausbeute

Ein verbesserter Detektor, der zumindest eine gröbere Auflösung des Photostromes von der Probe nach Energien ermöglicht, könnte eine wesentliche Verbesserung darstellen. Ein Problem bei der Deutung des einzelnen Verlaufs einer Ausbeute ist die Unbestimmtheit der Elektronenenergie. Vermutlich ließe sich durch einen solchen Detektor auch eine genauere Korrelation der Ausbeuteverläufe mit den anwachsenden Schichtdicken vornehmen, da die mittleren freien Weglängen von Elektronen in Festkörpern von ihrer Energie abhängen.

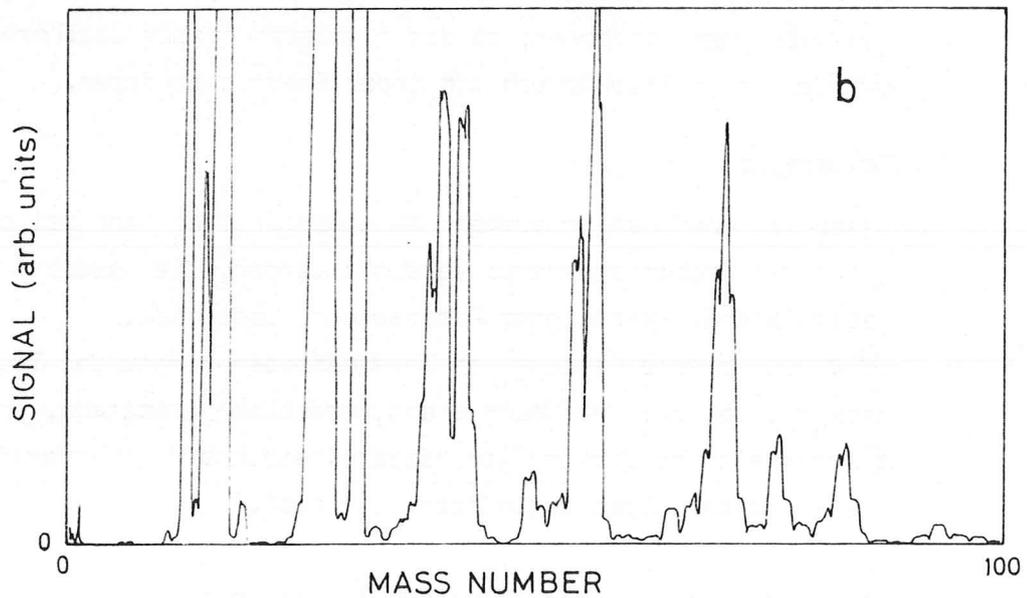
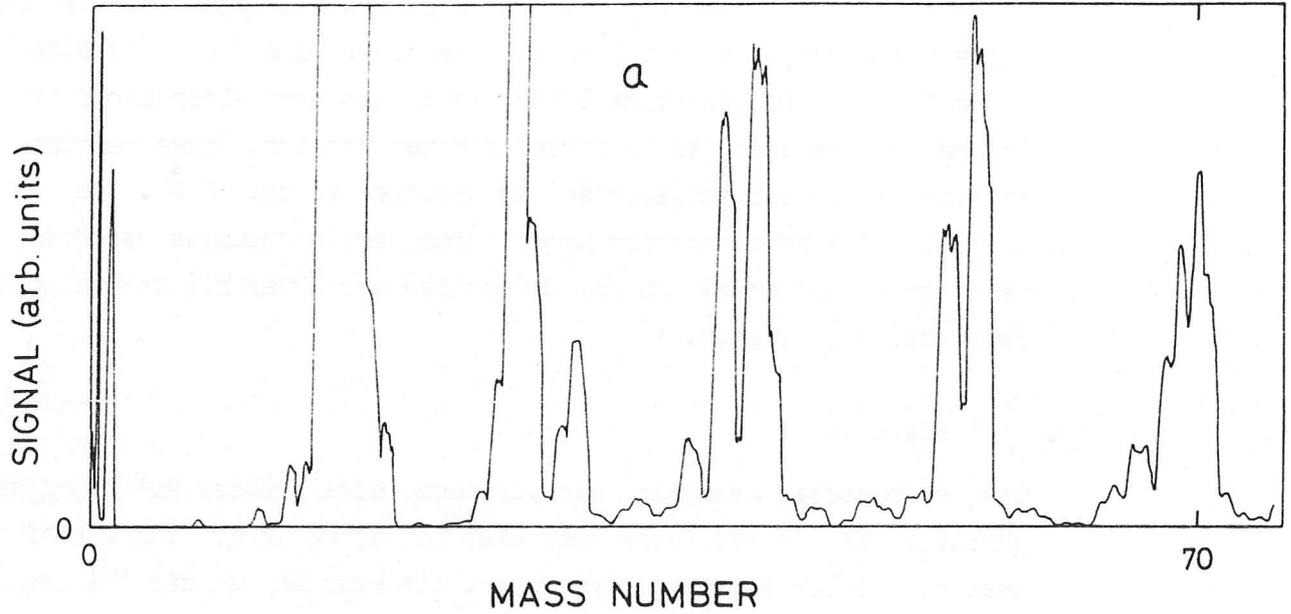
4. Temperatur

Unter den oben beschriebenen Vakuumbedingungen kann bei einer Variation der Probentemperatur versucht werden, die Desorptionsenergien verschiedener beteiligter Adsorbate zu bestimmen.

Eine elektrische Heizung von Spiegelproben könnte den Temperaturbereich, der zur Verfügung steht, erheblich erweitern, um die Realisierbarkeit und Wirkung von "Spiegelheizungen" in Strahlführungen und Monochromatoren abschätzen zu können.

Abschließend sollte ein Katalog optimaler Betriebsbedingungen für optische Elemente im Synchrotronlicht aufgestellt werden.

7.2 Massenspektren



Die beiden Abbildungen zeigen die Massenspektren, die in den Belichtungs-
kammern des FHC- Strahls (a) und des G 1- Strahls aufgenommen wurden.
Die entsprechenden Gesamtdrucke betragen dabei 1×10^{-5} bzw. 1×10^{-6} Torr.
In beiden Spektren erkennt man an den zahlreichen Maxima bei höheren
Massenzahlen, daß sich verschiedenste Kohlenwasserstoffe im Restgas
befinden.

Literaturverzeichnis

- AS 78 D. E. Aspnes, V. Rehn, Workshop on x-ray Instr. Sy. Rad. Stanford LAC, April 3 - 5, 1978, SSRL Report No. 78/ 04 VII - 67, May 78
- AW 81 E. T. Arukawa, M. W. Williams, J. C. Ashley, L. R. Painter, J. Appl. Phys. 52 (5), 3579 - 3582, (1981)
- BB 78 R. Z. Bachrach, A. Bianconi, F. C. Brown, Nucl. Instr. Meth. 152, 53 - 56, (1978)
- BF 78 R. Z. Bachrach, S. A. Flodstrom, R. S. Bauer, V. Rehn, V. C. Jones, Nucl. Instr. Meth. 152, 135 - 139, 1978
- BS 79 J. P. Biberian, G. A. Somorjai, Appl. Surf. Sci. 2 (1979) 352 - 359
- BS 64 C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. A 136, 1a3a (1964)
- CC 80 K. Codling, Nucl. Instr. Meth. 172, 1a7 - 122, 1980
- DK 72 H. Dietrich, C. Kunz; Rev. Sci. Instr. Vol. 43 No. 3, 434 - 442 März 1972
- DK 70 H. Dietrich, C. Kunz, Aufbau und Wirkungsweise des GLEISPIMC-Monochromators, interner Report, Dez. 1972
- E 78 M. F. Ebel, J. El. Spectr. Rel. Phenom. 14 , 237-322, (1978)
- EH 76 W. Eberhardt, R.-P. Haelbich, M. Iwan, E. E. Koch, C. Kunz, Desy-Report, SR 76/ 04 1976
- EN 53 A. E. Ennos, Brit. J. Appl. Phys. 4, 101, (1953)
- ES 79 European SR facility, supplement III, Instr. ESF Strasbourg, France, May 1979
- GR 60 Mc Graw-Hill, Encyclop. Sci. Techn. 7. 404 - 485 (1960)
- GU 74 W. Gudat, C. Kunz, Desy-Report F 41 - 74/ 10, Dez. 1974
- H 82 J. Halbritter, to be published in J. Appl. Phys.
- HC 71 Handbook Chem. Phys., 51th edition, 1971, E 223 - 4
- HG 74 H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, Desy-Report, SR - 74/ 7, May 1974; J. Opt. Soc. Am. 65, 742 (1975)
- HH 73 K. Hiraoke, W. H. Hamill, J. Chem. Phys. 59, 5749 (1973)
- HH 78 G. Hass, W. R. Hunter, Appl. Optics, Vol. 17, No. 1, 76 - 82, (1978)
- HK 80 R.-P. Haelbich, C. Kunz, Desy-Report F 41 - 80/ 0 3
- HM 79 P. H. Holloway, T. E. Madey, C. T. Campbell, R.R. Rye, J. E. Huston, Surf. Sci. 88, 121 (1979)
- HU 53 M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. 75, 4123 (1953)
- KIK 76 E. E. Koch, C. Kunz, E. W. Weiner, Optik 45, No. 5, 395 - 410 (1976)
- KS 72 P. Kneisel, G. Stolz, J. Halbritter, Appl. Supercond. Conf. IEEE N. Y. 1972, p 657
- LB 76 I. Lindau, R. Z. Bachrach, SR facilities, Quebec, workshop, 9.1 15 - 18 June 1976, Quebec, Canada
- LG 75 W. Lendt, W. Gudat, C. Kunz, Desy-Report F 41 - 75/ 07, August 1975

- MS 68 A. E. Morgan, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 12, 405- 425 (1968)
- PM 81 C. G. Pantano, T. E. Madey, Appl. Surf. Sci. 7, 115 (1981)
- RE 81 V. Rehn, Conf. on Reflecting Optics for SR, 16 - 18 Nov. 1981, Brookhaven National Laboratories, Upton, N. Y.
- RG 81 V. Rehn, A. K. Green, R. A. Rosenberg, G. Loubriel, C. C. Porks, Physika, 107 B, 533, 1981
- SA 79 L. Sanche, J. Chem. Phys. 71, 4060 (1979)
- SH 78 D. A. Shirley, Workshop on x-Ray Instr. for SR Research, SSRL-Report No. 78/ 04 VIII-80 May 1978
- SR 78 J. Stöhr, V. Rehn, I. Lindau, R. Z. Bachrach, Nucl. Instr. Meth. 152, 43 - 51 (1978)
- SW 79 J. Stöhr, R. S. Williams, G. Apai, P. S. Wöhner, D. A. Shirley, to be published in Chem. Phys. Let. May 1977
- TP 80 B. P. Tonner, E. W. Plummer, Nucl. Instr. Meth. 177, 153 - 156 (1980)
- TY 78 K. Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi, G. Honjo, J. Phys. E. : Sci. Instr. Vol 11, 441 - 448 (1978)
- WD 80 F. Wuilleumier, P. Dhez, Nucl. Instr. Meth. 172, 157 - 165 (1980)
- WS 78 Workshop on x-Ray Instr. for SR Research, SLAC, Stanford, April 3 - 5, 1978, VII- 3; SSRL Report No. 78/ 04, May 1978

Danksagung

Diese Arbeit entstand am II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg in der Forschungsgruppe F 41 des Deutschen Elektronensynchrotrons DESY (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB).

Herrn Prof. Dr. C. Kunz gilt mein besonderer Dank für die Anregung, Förderung und Betreuung der Arbeit.

Den Herren Dr. R.-P. Haelbich, H. Hogrefe und W. Jark danke ich für die wissenschaftliche Betreuung, für zahlreiche anregende Diskussionen und für die Hilfe bei vielen technischen Problemen.

Ich danke Herrn Zeiger für die bereitwillige Unterstützung bei den umfangreichen Aufdampfarbeiten.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 möchte ich für ihre Zusammenarbeit danken.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig ausgeführt und nur die angegebenen Quellen benutzt zu haben.

Hamburg, August 1982

