Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzschichten SiO_2/Si, SiO_2/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0–5,5 keV Röntgenstrahlung

D I S S E R T A T I O N
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Thorsten Eickhoff
aus Pinneberg

Hamburg
2002

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. Johnson Prof. Dr. Oepen
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. Johnson Prof. Dr. Materlik
Datum der Disputation:	28.10.2002
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. Petermann
Vorsitzender des Promotionsausschusses und Dekan des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. Büßer

Kurzfassung

Die technologisch relevanten Schichtsysteme SiO_2/Si(001), SiO_2/SiC(0001)–4H sowie Thiolate auf Au wurden mit hochenergetischer Röntgen–Photoemissionsspektroskopie untersucht. Diese neue Methode liefert Information über lokalen elektronischen Eigenschaften auch vergrabener Schichten, die ansonsten der Elektronenspektroskopie nicht zugänglich sind. Damit wird ein ergänzender Beitrag zum mikroskopischen Verständnis der hier untersuchten vergrabenen Grenzschichten erarbeitet.

Mit Anregungsenergien der Synchrotronstrahlung von 2.5 bis $5.5\,\mathrm{keV}$ wird in SiO_2 eine große Elektronenausdringtiefe von bis zu $20\,\mathrm{nm}$ erreicht, die mittels Variation von Photonenenergie, streifendem Elektronenabnahmewinkel oder streifendem Photoneneinfallswinkel im Bereich externer Totalreflektion zur chemischen Tiefenprofilierung ausgenutzt wird. Die für Photoemissionsmessungen hohe Photonenenergie bietet zudem einen Zugang zur lokalen elektronischen Struktur der vergrabenen Grenzflächen. Aufeinanderfolgende Messung der Si 1s und Si 2p Rumpfniveaus sowie dem Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger–Übergang, der beide Niveaus beinhaltet, ermöglicht die Trennung extra–atomarer Relaxationsbeiträge im Endzustand der Photoemission von den gemessenen Si 2p Bindungenergien. Somit kann allein aus experimentellen Größen auf die chemische Verschiebung des Ausgangszustandes geschlossen werden.

Die selbstanordnenden Monolagen von Thiolen auf Au bieten eine interessante Möglichkeit zur gezielten Einstellung chemischer und elektronischer Eigenschaften von Oberflächen, und sie besitzen daher ein großes Anwendungspotential. Bei den zur Charakterisierung eingesetzten Messverfahren mit Elektronen und Röntgenstrahlen werden diese Schichten in ihrer chemischen Ordnung durch den Strahlungseinfluss verändert. Der Umwandlungsprozess wird auch hier beobachtet und quantitativ analysiert. Für eine umgewandelte Alkanthiolat–Schicht wird ein chemisches Tiefenprofil des Schwefels mit hochenergetischer Röntgen–Photoemission im Bereich externer Totalreflektion erstellt. Aus der Intensitätsvariation als Funktion des Photoneneinfallswinkels wird geschlossen, dass die umgewandelte S–Spezies nicht in Grenzflächennähe verbleibt, sondern eine exponentielle Dichteverteilung über den gesamten Film einnimmt.

An den Grenzschichtsystemen SiO_2/Si und SiO_2/SiC wird die Bindungsenergieverschiebung der Si^{4+}–Komponenten gegenüber der Bindungsenergie der Si Linien des Substrats untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die für Si(001) schon seit langer Zeit bekannte, und für SiC(0001)–4H ebenfalls beobachtete Si 2p Bindungsenergieverschiebung als Funktion der Oxidschichtdicke durch einen extra–atomaren Effekt verursacht wird. Die chemische Verschiebung des Ausgangszustandes bleibt hingegen in beiden Grenzschicht–Systemen konstant. Die Messergebnisse werden mit einer *ab initio* Rechnung verglichen. Das derzeit in der Literatur favorisierte Erklärungsmodell der Abschirmung des Photoemissions–Endzustandes durch Bildladungen wird diskutiert. Die aus diesem Modell folgenden Bindungsenergieverschiebungen können die hier gewonnenen experimentellen Ergebnisse zwar qualitativ, aber nicht quantitativ erklären. Auf dem Weg, eine Aussage über die chemische Verschiebung treffen zu können, sind Einflüsse der Lokalisierung von Ladungen im SiO_2 und Bandverbiegungseffekte tiefenabhängig untersucht worden, die auch technisch wichtige Fragen der Qualität elektronischer Bauteile berühren.

Photoemission studies of the SiO_2/Si, SiO_2/SiC buried interfaces and thiols on Au using 3.0–5.5 keV X–rays

Abstract

High–energy X–ray photoemission spectroscopy with synchrotron radiation has been used to investigate the technologically relevant systems of the buried interfaces SiO_2/Si(001) and SiO_2/SiC(0001)–4H and also self–assembling thiols on Au. This new method yields information on the local electronic structure which is not readily accessible using conventional electron spectroscopy. Since the electron energy is high it probes deeper and so reveals previously inaccessible information about the buried interfaces.

The use of synchrotron radiation in the energy range from 2.5 to $5.5\,\mathrm{keV}$ results in electron escape depths of up to $20\,\mathrm{nm}$ in SiO_2. Variation of the photon energy, the grazing electron exit angle or the grazing photon incidence angle near the critical angle of total external reflection can be used for non–destructive chemical sensitive depth profiling. At such comparatively high photon energies, deep bound core levels can be excited, such as the Si 1s level. Measurement of the Si 1s, Si 2p and the Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger transitions enables the separation of extra–atomic final state relaxation effects in the photoemission process from the measured Si 2p binding energy shift. The experimental data only enable the chemical shift of the initial state to be determined uniquely.

Self–assembled monolayers of thiols on Au provide a convenient method for tayloring the chemical and electronic properties of surfaces and are therefore interesting for a large number of applications. Unfortunately they are sensitive to electrons and X–rays and may change their chemical state. This transformation process is quantified here and a chemical depth profile of sulfur is presented, obtained with high–energy X–ray photoemission spectroscopy at grazing incidence angles. Contrary to the prediction of previous models, the transformed S–species is distributed over the entire irradiated volume of the alkane thiol film with an exponential concentration profile.

The binding energy shift of the most oxidised Si–species relative to the bulk Si photoemission has been investigated as a function of the oxide thickness in the systems SiO_2/Si and SiO_2/SiC. This shift is well known for the Si 2p level in Si(001) and has been observed also for SiC(0001)–4H. The new measurements reveal that the 2p shift is due to an extra–atomic final–state relaxation effect and that the chemical shift in the initial state is not oxide thickness dependent. The new results show that the currently accepted model which also introduces final state screening due to image charges at the interfaces does not account for the observed behaviour. With high–energy X–ray photoemission depth–dependent studies on chemical shifts, charge localization and band banding near buried interfaces becomes possible.

Abkürzungen

AL	*attenuation length*, Abschwächungslänge
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BW2	„*bypass wiggler*" 2, Strahlführung an DORIS III
CCD	*charge–coupled device*
CTPMT	4-Carboxyterphenyl-4"-methanthiol
CVD	*chemical capor deposition*
DDF	*depth distribution function*, Tiefenverteilungsfunktion
DORIS III	Doppel–Ring–Speicher, 3. Bauausführung
EAL	*effective attenuation length*, effektive Abschwächungslänge
FWHM	*full width at half maximum*, Halbwertsbreite
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
LEED	*low energy electron diffraction*, Beugung langsamer Elektronen
MC	Monte–Carlo
MCP	*multi channel plate*, Vielkanalplatte
MOS–FET	*metal–oxide–semiconductor field–effect–transistor*, Metall–Oxid–Halbleiter Feldeffekt–Transistor
NEXAFS	*near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*, Nahkanten–Absorptionsspektroskopie
NIST	*National Institute of Standards and Technology*
SAM	*self–assembled monolayer*, Selbstanordnende Monolagen
SLA	*straight line approximation*, Näherung geradlinigen Elektronentransports
SPV	*surface photo–voltage*, Oberflächen Photo–Spannung
SXRD	*surface X–ray diffraction*, Oberflächen–Röntgen–Beugung, auch GIXD (*grazing incidence X–ray diffraction*) bezeichnet
TEM	*transmission electron microscopy*, Transmissions–Elektronenmikroskopie
TER–XPS	*total external reflection XPS*, XPS unter externer Totalreflektion, auch TR–XPS
TEY	*rotal electron yield*, Gesamtelektronenausbeute
TP	4-Terphenylthiol
UHV	*ultra–high vacuum*, Ultrahochvakuum
UPS	*ultra–violett photoemission spectroscopy*
UV	*ultra–violett*
VUV	*vacuum ultra–violett*, Spektralbereich zwischen UV und Röntgen
XPS	*X–ray photoemission spectroscopy*, Röntgen–Photoemissionsspektroskopie
XSW	*X–ray standing waves*, stehende Röntgen–Wellenfelder

Häufig verwendete Symbole

CF	Korrekturfaktor bei Berücksichtigung elastischer Elektronenstreuung
d	Schichtdicke (ohne Index: SiO_2)
D	Ausdringtiefe der Elektronen
D^e	Elektronendosis
$\mathbf{E}$, E	Vektor der elektrischen Feldstärke, Amplitude der elektrischen Welle
E	Energie
$E_{A,kij}$	kinetische Energie der Auger–Elektronen des Auger–Übergangs mit Beteiligung der Orbitale k, i und j
$E_{B,j}$	gemessene Bindungsenergie des Niveaus j
E_F	Fermi–Energie
$E_{kin,j}$	kinetische Energie der emittierten Elektronen des Orbitals j
E_{pl}	Plasmon–Energie
I_0^e	primär angeregte Anzahl der Photoelektronen
I_j^e	gemessene Intensität einer Photo–/Auger–Linie
I^γ	Intensität der Röntgen–Strahlung
I_0^γ	Intensität der einfallenden Röntgen–Strahlung (Primärintensität)
$\mathbf{k}$, $k_{j,z}$	Wellenvektor, z–Komponente des Wellenvektors in Schicht j
K_α	Fluoreszenzübergang
$L_{i,j}$	primärer Beitrag zur Elektronenintensität der Rumpfniveaus i in der Schicht j
$\mathbf{M}$	Transformationsmatrix (Röntgenoptik)
M	Molekulargewicht
N_A	Avogadro–Zahl
n	(i) Ladungsträgerdichte der Elektronen, (ii) Anzahldichte von Atomen, (iii) Hauptquantenzahl, (iiii) komplexer Brechungsindex
n_0	Elektronendichte
q	elektrische Ladung
r	Reflektionskoeffizient
R	(i) Relaxationsenergie
Si^0, Si^{n+}	formaler Oxidationszustand des Si
t	(i) Zeit, (ii) Transmissionskoeffizient
T	(i) Temperatur, (ii) Transmission (Röntgenoptik)
V	elektrisches Potential
w	Wahrscheinlichkeit
z	Tiefe (in die Probe hinein positiv gerechnet)
Z	Kenrnladungszahl
β	Imaginärteil des Brechungsindexes n
Γ	Halbwertsbreite
Γ_G, Γ_L	Beiträge zur Beite eines Voigt–Profils, G: Gauss–Anteil, L: Lorentz–Anteil
δ	Realteil des Brechungsindexes n
ϵ	dielektrische Funktion
ϵ_0	dielektrische Vakuum–Konstante
ε_j	Grundzustandsenergie des Orbitals j, $\Delta\varepsilon$ chemische Verschiebung

θ	(i) Elektronen–Abnahmewinkel, (ii) Streuwinkel / Bragg–Winkel
λ_i	inelastische mittlere freie Weglänge
λ_{tr}	inelastische mittlere freie Transportweglänge
Λ	effektive Abschwächungslänge
μ	Absorptionslänge der Röntgenstrahlung
ν	Frequenz, speziell: genutzte Frequenz der Synchrotronstrahlung
ρ	(i) Materiedichte, (ii) Dichte der freien Ladungen
$\rho_{i,j}$	Partialdichte einer Atomsorte i in der Schicht j
σ_{nl}	partieller Wirkungsquerschnitt der Photoionisation
τ	allgemeine Zeitkonstante
Φ	Tiefenverteilungsfunktion
Φ	Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörper
Φ_A	„Analysator–Austrittsarbeit"
ϕ	Photonen–Einfallswinkel
ϕ_c	kritischer Winkel der externen Totalreflektion
ψ	(i) Wellenfunktion, (ii) Winkel zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**
1.1 Gegenstand der Untersuchung 4

2 Physikalische Konzepte **8**
2.1 Röntgen–Photoemissionsspektroskopie 8
2.1.1 Relaxation im Photoemissionsprozess 12
2.1.2 Hochenergetische Röntgen–Photoemission 15
2.2 Variation der Informationstiefe 17
2.2.1 Winkelabhängige Röntgen–Photoemission 18
2.2.2 Photoemission im Bereich externer Totalreflexion 24
2.3 Methoden zur Tiefenprofilierung im Vergleich 31

3 Instrumentelle Aspekte **34**
3.1 Der experimentelle Aufbau 34
3.1.1 Strahlführung BW2 34
3.1.2 Elektronenanalysator 36
3.1.3 UHV–Apparatur 38
3.2 Charakterisierungsmessungen 39
3.2.1 Messung der Primärintensität 39
3.2.2 Bestimmung von Energieauflösung und Energiestabilität 41
3.2.3 Photoemission bei streifendem Einfall 44

4 Präparation und Charakterisierung **47**
4.1 Probenpräparation 47
4.1.1 SiO_2/Si 47
4.1.2 SiO_2/SiC 48
4.1.3 Selbstanordnende Monolagen 49
4.2 Charakterisierung der Proben 49
4.2.1 Chemische Reinheit 50
4.2.2 Schichtdickenbestimmung SiO_2 50
4.2.3 Zwischenoxidationsschicht an der SiO_2/SiC–Grenzfläche 52

5 Thiolate auf Au **54**
5.1 Untersuchung strahlungsinduzierter Prozesse 54
5.1.1 Allgemeine Beobachtungen 55

5.1.2 Umwandlungskinetik 59
5.1.3 Ursache: primäre Photoionisation oder sekundäre Elektronen ? . . 61
5.2 Quantifizierung der Umwandlung bei Alkanthiolen 66
5.2.1 Tiefenprofilierung von (S2) mit TER–XPS 67
5.2.2 Modell der strahlungsinduzierten Umwandlung 70

6 Dünne SiO_2–Schichten auf Si und SiC **73**
6.1 Akkumulation lokalisierter Ladung in SiO_2 73
6.1.1 Kinetik der irreversiblen Potentialverschiebung 74
6.1.2 Tiefenprofil lokalisierter Ladung 76
6.1.3 Extra–atomare Relaxation: Lokalisierte Ladung ohne Einfluss . . 80
6.2 Dynamische Prozesse im Nichtgleichgewicht 82
6.2.1 Stromdichtebilanz 83
6.2.2 Primärintensitätsabhängiges Potential 84
6.2.3 Energieverschiebung bei Variation des Anregungstiefenprofils . . 87
6.2.4 Modell der Kompensationsmechanismen 93
6.3 Endzustands–Relaxation 98
6.3.1 Bestimmung von ΔR 98
6.3.2 Oxidschichtdickenabhängige Bindungenergieverschiebung 103
6.3.3 Ist das Modell der Abschirmung durch Bildladungen gültig ? . . . 112
6.4 Zwischenoxidationszustände an der vergrabenen Grenzschicht 118
6.4.1 SiO_2/Si(001)–Grenzschicht 119
6.4.2 SiO_2/SiC-4H(0001)–Grenzschicht 122

7 Zusammenfassung und Ausblick **123**

A Herleitungen **126**
A.1 Trennung von Ausgangs- und Endzustandseffekten 126
A.2 Bildladungspotential 129
A.3 Intensitätsberechnung bei streifendem Einfall 130
A.4 Temperaturabhängig dispersiver Doppelkristallmonochromator 132

Abbildungsverzeichnis **135**

Tabellenverzeichnis **137**

Literaturverzeichnis **138**

Danksagung **148**

Kapitel 1

Einleitung

Die Funktionsweise elektronischer Bauelemente basiert letzlich auf physikalischen Prozessen an Halbleiter–Grenzschichten, die gewöhnlich als Schichtstrukturen vorliegen. Mit dem kontrollierten Aufbauen von Schichten unterschiedlicher elektronischer Struktur, lassen sich die elektronischen Eigenschaften eines Schaltungsbauteils maßschneidern. Die Realisierung der gewünschten Eigenschaften werden nur durch die Anwesenheit von Isolationsschichten ermöglicht. Der Isolator ist bei der siliziumbasierten Bauart Siliziumdioxid, welches in Metall–Oxid–Halbleiter Feldeffekt–Transistoren (MOS–FET) als ein wesentlicher Bestandteil der Schaltelement–Gestaltung fungiert. Aufgrund seiner technischen Bedeutung ist das Isolator–Halbleiter–System SiO_2/Si vermutlich das am besten untersuchte Grenzschichtsystem.

Der ungebremste Trend zur Miniaturisierung, mit dem eine stetige Leistungssteigerung der Elektronik verknüpft ist, führt zu räumlichen Strukturen bis auf wenige nm. Für ein grundlegendes Verständnis der Funktionsweise von Schaltungen in dieser Größenordnung sind mikroskopische Modelle der geometrischen und elektronischen Struktur erforderlich. Diese Modelle können *ab initio* Theorien liefern, die durch präzise Messungen zu überprüfen sind. Bezüglich des SiO_2/Si–Grenzschichtsystems haben Photoemissionsmessungen einen bedeutenden Anteil an der Aufklärung der elektronischen Eigenschaften der Übergangsregion. Die bislang wenig eingesetzte Methode der hochenergetischen Röntgen–Photoemissionsspektroskopie, durchgeführt an der Strahlführung BW2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB, kann einen ergänzenden Beitrag leisten, weil sie durch die vergleichsweisen hohen Anregungsenergien einen neuen Zugang zur lokalen elektronischen Struktur eröffnet.

Neben der ständigen Fortentwicklung der auf Si basierenden Elektronik rücken neue Materialien in den Vordergrund, die in speziellen Gebieten Vorteile gegenüber dem Si versprechen. Eines dieser Materialien ist das Siliziumkarbid, das wegen seiner chemischen und thermischen Stabilität und aufgrund der großen Bandlücke im Anwendungsbereich der Hochleistungsschaltelemente, in chemisch agressiver, strahlungsbelasteter oder Hochtemperaturumgebung einsetzbar ist. Während diskrete elektronische Bauteile kommerzi-

ell verfügbar sind, bereitet die Fertigung hochintegrierter Schaltungen weiterhin Probleme. Eine Begründung dafür ist in der schwierigeren Erzeugung einer geeigneten Isolationsschicht zu suchen. Die Oxidation des SiC resultiert in einer SiO_2–Schicht, die bei makroskopischer Sichtweise dem SiO_2/Si–Schichtsystem vergleichbar ist, wegen der hexagonalen Kristallstruktur der Si–C Dimere des zugrundeliegenden Substrats sich aber mikroskopisch unterscheidet. Die Eigenschaften der SiO_2/SiC–Grenzschicht sind derzeit noch weit weniger untersucht. Unter dem Gesichtspunkt der Übertragbarkeit von Erfahrungen mit dem Si–basierten System lohnt sich ein Vergleich der beiden Systeme.

Selbstanordnende Monolagen (SAM) organischer Moleküle erlauben eine vielfältige Grenzflächengestaltung mit speziellen elektronischen, chemischen oder biologisch aktiven Eigenschaften. Das potentielle Anwendungsspektrum erstreckt sich damit auf so unterschiedliche Bereiche wie Materialwissenschaften oder Medizin. Auf Gold– oder Silber–Substraten chemisorbieren Thiole in einer einfachen Schicht, die kraft der großen Affinität von Au oder Ag zum Schwefel eine kristalline Ordnung bildet. Besonderes Augenmerk ist auf die aromatischen Thiole zu lenken, die über das durchkonjugierte π–Elektronensystem eine Leitfähigkeit besitzen, und als aussichtsreiche Kandidaten für den Bau elektronischer Schaltungen wie beispielsweise Flüssigkristallanzeigen gehandhabt werden.

Mit der Röntgen–Photoemissionsspektroskopie (XPS) werden Bindungsenergien der Rumpfniveau–Elektronen untersucht, wobei die Energieauflösung des verwendeten Instruments von ungefähr $0.5\,\mathrm{eV}$ die Trennung chemisch inequivalenter Spezies gestattet. Die Informationstiefe, begrenzt durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit Materie, lässt sich durch Steigerung der kinetischen Energie der Elektronen mittels hoher Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung im Bereich von 3.0—$5.5\,\mathrm{keV}$ wegen der vergrößerten inelastischen mittleren freien Weglänge höherkinetischer Elektronen hinausschieben. Dieses bedeutet eine Ausdringtiefe der angeregten Elektronen von bis zu $20\,\mathrm{nm}$ in SiO_2, womit vergrabene Schichten mit XPS erreichbar werden, und eine große Variationsmöglichkeit der Tiefensensititvität zur Verfügung steht.

Die bekannte und häufig zur chemischen Tiefenprofilierung eingesetzte Methode der Elektronen–Abnahmewinkelvariation erhält die einstellbare Oberflächensensitivität aus der projizierten Verlängerung des Transportweges der Elektronen innerhalb der Probe bei vernachlässigbarer Änderung der Anregung. Eine komplementäre neue Methode ist die Ausnutzung externer Totalreflektion (TER), wo die Tiefeninformation über eine Variation des Anregungstiefenprofils erlangt wird, bei vernachlässigbarer Änderung des Abnahmewinkels. Im Hinblick auf die Behandlung der elastischen Streuung der Elektronen und der Intensitätssteigerung durch Überlagerung von einfallender und reflektierter Welle bietet (TER–XPS) Vorteile gegenüber der der Abnahmewinkelvariation.

Die hohen Anregungsenergien ermöglichen in ausgewählten Systemen durch kombinierte Messung verschiedener Rumpfniveaus und des zugehörigen Auger–Übergangs den Anteil der extra–atomaren Relaxation an einer gemessenen Bindungsenergieverschiebung experimentell zu bestimmen.

Mit diesem experimentellen Instrumentarium wird die SiO_2/Si–Grenzschicht untersucht. Die schon seit langer Zeit bekannte oxidschichtdickenabhängige Bindungenergieverschiebung der Si 2p Linie wird aus neuem Blickwinkel betrachtet, wobei eine Separation extra–atomarer Relaxationsprozesse von den gemessenen Bindungsenergieverschiebungen erreicht wird. Die Folgerungen hieraus stellen das zurzeit anerkannte Erklärungsmodell für die Bindungenergieverschiebung in Frage, welche auf Abschirmung des Photoionisations–Endzustands aufgrund von Bildladungen basiert.

Bei den Messungen an dünnen SiO_2–Schichten mit intensiver Synchronstrahlung werden strahlungsinduzierte Prozesse in Form von Bindungenergieverschiebungen registriert, die die chemische Information überlagern. Eine geschickte Variation der verfügbaren experimentellen Parameter ermöglicht die Separation der durch Ladungslokalisierung und dynamischer Potentialverschiebung entstandenen Energieverschiebungen.

Bei den Thiolaten werden durch den Einfluss der ionisierenden Strahlung bei röntgen–basierten Untersuchungsmethoden Umwandlungen beobachtet, die in einigen Fällen zu Missinterpretationen in der Literatur geführt haben. Speziell die chemische Struktur der S–Au–Bindungsposition betreffend können diese Widersprüche mit den hier durchgeführten TER–XPS Messungen aufgelöst werden.

Nach einer Einführung in die Problematik und die Probensysteme werden die physikalischen Grundlagen der verwendeten Methoden erläutert. Es folgt eine Beschreibung des Experiments und detaillierter, systematischer Messungen, die den Einfluss verschiedener Parameter auf die Messergebnisse quantifizieren. Den Informationen zu den Präparationen folgt die Untersuchung einiger Thiolate auf Au, wobei die Formulierung eines quantitativen Modells für die strahlungsinduzierte Umwandlung der Alkanthiolate im Vordergrund steht. Im anschließenden Kapitel werden die Messergebnisse am SiO_2/Si–Schichtsystem dargelegt und diskutiert, wobei zunächst die strahlungsbedingten Prozesse vorgestellt und interpretiert werden, deren Modellierung in die abschließenden Betrachtungen der Bindungsenergieverschiebungen der vergrabenen SiO_2/Si–Grenzschicht eingeht. Parallel dazu wird ein Vergleich mit dem Schichtsystem SiO_2/SiC vollzogen.

1.1 Gegenstand der Untersuchung

Als vergrabene Schicht wird in dieser Arbeit jede Schicht parallel zur Oberfläche bezeichnet, die nicht an der Oberfläche (also der Festkörper–Vakuum–Grenze), sondern im Festkörpervolumen liegt. Eine solche Schicht kann in der Tiefenrichtung z ausgedehnt sein, oder sich auf eine atomare Ausdehnung beziehungsweise wenige atomare Lagen beschränken, was bei Monolagen und Grenzflächen der Fall ist.

Elektronische Eigenschaften vergrabener Grenzschichten

Die elektronischen Eigenschaften eines Schichtsystems werden durch die Festkörpereigenschaften der verwendeten Materialien jeder einzelnen Schicht und deren Wechselwirkungen bestimmt. Beim Aneinanderfügen zweier Materialien verschiedener Bandstrukturen stellt sich im Gleichgewichtszustand das chemische Potential, gekennzeichnet durch die Fermi–Energie E_F auf gleicher Höhe ein. Bei Halbleitern geht die Anpassung mit einer Bandverbiegung in Grenzflächennähe einher. Einer der bekanntesten und wichtigsten Anwendungen dieses Mechanismus ist der Diodeneffekt des p-n–Übergangs, der im Si durch unterschiedlich dotierte Zonen realisiert wird. Bei dünnen Schichten sind die Festkörpereigenschaften, welche auf langreichweitiger dreidimensionaler Ordnung beruhen, unter Umständen noch nicht ausgeprägt. Insbesondere wenn die Schichtdicke kleiner ist als die Debye–Abschirmlänge, die charakteristische Länge der Bandverbiegung, sind schichtdickenabhängige Effekte zu erwarten.

Grenzfläche SiO_2/Si

Wegen seiner technologischen Bedeutung ist das SiO_2/Si–Schichtsystem schon seit langer Zeit Gegenstand der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung.[1] Si ist heute das wichtigste Ausgangsmaterial für elektronische Bauteile, SiO_2 wird in jedem dieser Schaltungsaufbauten als Isolator eingesetzt. Neueren Studien zufolge wird für die SiO_2–Schichtdicke in Transistoren eine minimale Größe im Bereich $\lessapprox 10\,\mathrm{nm}$ als möglich angesehen, um zuverlässige Bauteile bauen zu können.[2–4] Diese starke Skalierung der bislang technologisch praktizierten Techniken erfordert ein mikroskopisches Verständnis des Grenzflächensystems, um die physikalisch begrenzenden Faktoren der Saklierung zu ermitteln und nach Möglichkeit durch neue Entwicklungen zu umgehen.[5] Auch die Röntgen–Photoemissionsspektroskopie (XPS) hat zu einem weitgehenden Verständnis des chemischen Aufbaus der Grenzregion beigetragen,[6,7] jedoch gibt es bis heute kein allgemein anerkanntes Strukturmodell.

Die Beobachtung der chemisch verschobenen Komponenten der Si Photolinien zeigen, dass die Grenze zwischen Si–Substrat und SiO_2–Deckschicht nicht abrupt ausfällt, sondern alle Oxidationsstufen von Si^{1+} bis Si^{4+} vorkommen. Die Bindungsenergien der niedrigeren Stufen sind etwa äquidistant. Für die Si^{4+} Linie wird hingegen eine mit der Schichtdicke des Oxids d anwachsende Bindungsenergieverschiebung gemessen, wobei $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d) = E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{4+}) - E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{0})$ Werte zwischen $3.7\,\mathrm{eV}$ und $4.8\,\mathrm{eV}$ annimmt. Die Intensitätsverteilung der einzelnen Komponenten ist vielfach auf Abhängigkeiten von unterschiedlichen Oxidationsverfahren und Oxidschichtdicken analysiert worden. Die mei-

sten dieser Untersuchungen beziehen sich jedoch auf dünne Schichten vom Äquivalent weniger Monolagen SiO_2.[8–12] Ist diese Grenzregion überwunden, liegt SiO_2 in stöchiometrischer Verbindung vor, was das konstante Intensitätsverhältnis der Photoemissionslinien $I^e_{\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{4+})/I^e_{\mathrm{O1s}}$ und deren konstanter Bindungsenergieabstand $E_{B,\mathrm{O1s}} - E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{4+})$ zeigt.

Speziell die schichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ betreffend ist lange Zeit diskutiert worden, ob es sich um eine chemische Verschiebung handelt, die durch Gitterverzerrungen induziert wird, oder durch Aufladung bedingt ist.[13] Als Ursache für diese Energieverschiebung der Si 2p Linie wird heute der Einfluss der extra–atomaren Relaxation angesehen. Darunter sind *ab initio* Modelle und Vergleiche dieser Rechnungen mit Experimenten, die einen hohen Anteil der extra–atomaren Relaxation ΔR an der Bindungsenergieverschiebung vorhersagen.[14,15] Die schichtdickenabhängige Energieverschiebung wird einem zusätzlichen Effekt zugeschrieben, der der Abschirmung des Endzustandes der Photoemission durch Bildladungen an den Grenzflächen zugeschrieben wird. Experimentelle Arbeiten legen diesen Schluss nahe.[16–18]

Grenzfläche SiO_2/SiC

SiC wird bei hohen Temperaturen um $2200\,^{\circ}\mathrm{C}$ aus einem Tiegel mit den Rohmaterialien sublimiert, oder mit CVD–Verfahren (*chemical vapor deposition*) auf einem Si–Substrat epitaktisch aufgewachsen. Mit dem Si–C–Dimer lassen sich viele Polytypen aufbauen, die sich nur in der Stapelfolge geometrisch unterscheiden. Die gängigsten Polytypen sind

3C	A-B-C	kubisch (ZnS–Struktur), β–SiC
4H	A-B-A-C	hexagonal (in dieser Arbeit verwendet)
6H	A-B-C-A-C-B	hexagonal

Ein Vorzug des SiC sind die großen Bandlücken bei Raumtemperatur mit $E_g = 2.3\,\mathrm{eV}$(3C-SiC), $2.9\,\mathrm{eV}$(6H-SiC) (Vergleiche Si: $E_g = 1.12\,\mathrm{eV}$). Es gibt Versuche, die unterschiedlichen Bandlücken für den Bau elektronischer Bauteile auszunutzen, wobei die gleichen Bindungsabstände in verschiedenen Polytypen eine Übergangsregion ohne mechanische Spannungen garantieren. Die Elektronenbeweglichkeiten liegen nicht so hoch wie beim Si, vorteilhaft ist dagegen die hohe Durchschlagsfestigkeit, die Feldstärken bis zu $10^6\,\mathrm{V/cm}$ erlaubt.

Da SiC wesentlich stabiler ist als Si, sind zur Oxidation höherer O_2–Partialdruck und höhere Temperaturen erforderlich. Der C wird zu CO_2 umgesetzt, und geht damit in die Gasphase über, während das Si in mehreren Schritten zu SiO_2 oxidiert wird. Photoemissionsstudien über die anfängliche Oxidation sind auch für das SiO_2/SiC Grenzschichtsystem zu finden, allerdings ist das System bei weitem nicht so ausführlich charakterisiert wie SiO_2 auf Si. Eine noch unbefriedigend beantwortete Frage bezieht sich auf die Anwesenheit graphitischen Kohlenstoffs an der Grenzfläche, der von einigen Autoren[19,20] gefunden wurde, und deren Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der SiO_2/SiC–Schicht. In hochenergetischen Photoemissionsmessungen des SiO_2/SiC(0001)–4H Systems konnte keine graphitische Anreicherung an der Grenzfläche festgestellt werden.[21]

Selbstanordnende Monolagen

Bestimmte Moleküle bilden, angetrieben durch Chemisorption, geschlossene, wohlgeordnete, monomolekulare Schichten auf einer Metalloberfläche. Sie werden als Selbstanordnende Monolagen (*self–assembled monolayers*, SAM) bezeichnet. Besonders geeignet sind Thiole, die mit der SH–Kopfgruppe nach Abspaltung des H eine Bindung zu einer Au–Oberfläche eingehen. Andere Metalle mit hoher Affinität zum S sind ebenfalls geeignet, die Edelmetalle Au und Ag werden jedoch aus praktischen Gründen bevorzugt, weil sie (insbesondere Au) mit einer sehr dünnen passivierenden Oxidschicht bedeckt sind, die durch das Thiol verdrängt wird. Werden ausreichend Moleküle in Lösung angeboten, wird die zunächst flache Bedeckung immer dichter, so dass sich die Moleküle aufrichten und einen kristallinen Film bilden, wobei der Abstand der Moleküle sich den vorgegebenen Chemisorptionsplätzen auf dem Substrat anpasst.[22,23] Sind die Abstände größer als die Durchmesser der Moleküle, verkippen die Moleküle, so dass eine dichte Packung des Films entsteht. Eigenschaften, Bildungsmechanismen und umfangreiche Untersuchungen auf Thiol–Filmen sind von Ulman[24] zusammengetragen worden.

In dieser Arbeit werden zwei Klassen zugehörige Moleküle untersucht (Abb. 1.1). Dieses sind zunächst aliphatische Thiole $\mathrm{HS-(CH_2)_{n-1}-CH_3}$ mit der Kurzbezeichnung $\mathrm{C}n$, wobei n die Anzahl der C–Atome in der Molekülkette bezeichnet. Typische Moleküllängen sind $n = 7 \ldots 22$. Die aliphatischen Moleküle dienen wegen ihrer Einfachheit oft als Modellsystem, und sind dementsprechend gut mit zahlreichen Untersuchungsmethoden charakterisiert worden, worunter auch viele Röntgen–Methoden wie Röntgen–Photoemissionspektroskopie (XPS), Oberflächen–Röntgen–Beugung (SXRD) oder Nahkanten–Absorptionsspektroskopie (NEXAFS) zu finden sind.

Die Cn–Thiole bilden auf einer Au(111)–Oberfläche einen dichten Film, der durch einen $30\,^\circ$ Kippwinkel der C–Kette volumenfüllend aufgebaut ist. Kontrovers diskutiert wurde die Anordnung der S–Kopfgruppe an der Au(111)–Oberfläche. Wurde zunächst von einer einfachen S–Au–Bindung ausgegangen,[25,26] schlägt ein aus SXRD–Messungen abgeleitetes Modell eine Bindung zum Au vor, die aus einem S–Dimer gebildet wird.[27] Nachmessungen konnten dieses Modell jedoch nicht bestätigen.[28] Inzwischen wird davon ausgegangen, dass die beobachtete S–S–Bindung einer durch Röntgenstrahlung oder Elektroneneinfluß induzierten Veränderung des Films entsteht.

Eine Molekülklasse mit großem Anwendungspotential sind aromatische Thiole. Die Leitfähigkeit des Benzyl–Ringsystems macht sie zu aussichtsreichen Kandidaten für elektronische Schaltungen.

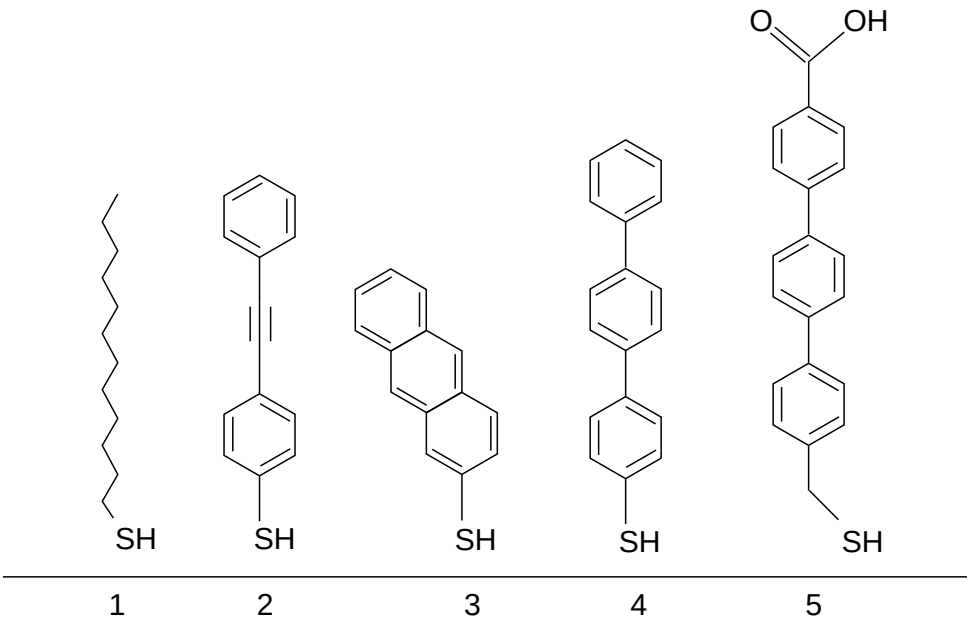


Abbildung 1.1: Die in dieser Arbeit untersuchten Thiole bilden einen kristallinen Film auf einer Au–Oberfläche aus. 1: Dodekanthiol (C12), 2: 4-Tolanthiol, 3: 2-Anthracenthiol, 4: 4-Terphenylthiol (TP), 5: 4-Carboxyterphenyl-4"-methanthiol (CTPMT)

Kapitel 2

Physikalische Konzepte

2.1 Röntgen–Photoemissionsspektroskopie

Die Röntgen–Photoemissionsspektroskopie (*X–ray photoemission spectroscopy*, XPS) ist als Instrument zur elektronischen und chemischen Charakterisierung von Festkörpern bekannt. Während aus der Vermessung der Zustandsdichte der Valenzbänder auf die langreichweitigen elektronischen Eigenschaften geschlossen werden kann, gibt die Bindungsenergie $E_{B,j}$ der Elektronen des Rumpfniveau–Orbitals j die lokale elektronische Struktur am Ort des emittierenden Atoms wieder. Die Observable ist jedoch nicht $E_{B,j}$, sondern die kinetische Energie $E_{kin,j}$ der aus der Photoionisation resultierenden Elektronen bei bekannter Photonen–Anregungsenergie $h\nu$

$$E_{B,j} = h\nu - E_{kin,j} - \Phi \ , \tag{2.1}$$

wobei in der Energiebilanz die Austrittsarbeit Φ zu berücksichtigen ist. In Abb. 2.1 ist der Photoemissionsprozess schematisch für ein p–Rumpfniveau ($l = 2$) und das Valenzband im Metall skizziert. Da die Fermi–Energie E_F durch die schnellsten Elektronen des Spektrums direkt abgebildet wird, wird E_F statt des Vakuum–Niveaus E_{vac} als einfach experimentell zu bestimmende Referenz für die Angabe der Bindungsenergie E_B genutzt. Das Fermi–Niveau des Analysators gleicht sich dem der Probe an, daher wird im Elektronenspektrum nicht der Unterschied $\Phi = E_{vac} - E_F$ gemessen, sondern eine Funktion, die allgemein als Analysator–Austrittsarbeit Φ_A bezeichnet wird.[29] Φ_A ist bei allen Messungen unabhängig von der Probe konstant, und kann daher durch geeignete Kalibration aufgefangen werden.

Rumpfniveau–Spektroskopie am Halbleiter

Aufgrund der gewöhnlich großen Winkelakzeptanz der eingesetzten XPS–Spektrometer wird nur eine gemittelte Zustandsdichte der Brillouin–Zone gemessen. Die Domäne der XPS ist daher die Rumpfniveau–Spektroskopie, wobei die Rumpfniveaus die durch Bandanpassungen hervorgerufenen Verschiebungen der Valenzbandoberkante in gleicher Weise wiedergeben. Für Anwendung auf Halbleiter ist (2.1) zu verallgemeinern, wobei die

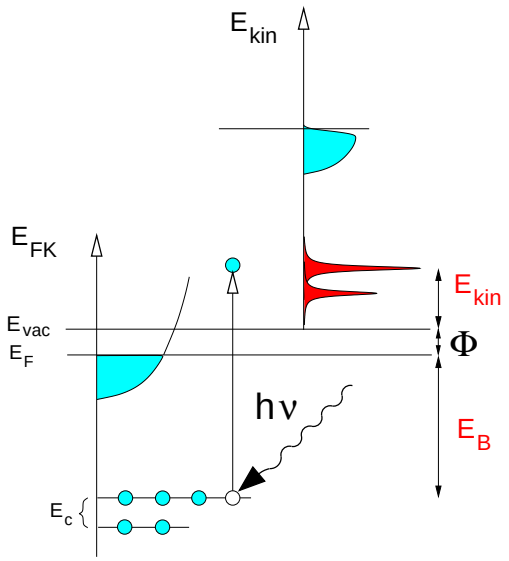


Abbildung 2.1: Energieschema der Röntgen–Photoemission. Links ist die Energieachse E_{FK} im Festkörper dargestellt, mit dem bis zur Fermi–Energie E_F gefüllten Valenzband, und einem Rumpfniveau E_c (Besetzung für $l = 2$). Bei der Anregung mit Röntgen–Photonen der Energie $h\nu$ ergibt sich das Elektronenspektrum, wie rechts auf der Achse der kinetischen Energie dargestellt. Im Metall ist die Austrittsarbeit $\Phi = E_{vac} - E_F$ die Differenz von Vakuum–Energie und Fermi–Energie.

Bindungsenergie $E_{B,j}$ des Rumpfniveaus j durch eine Summe von Potentialen ΣV beeinflusst wird

$$E_{B,j} = h\nu - E_{kin,j} - e\sum V \ . \tag{2.2}$$

Ist die durch Potentialänderungen hervorgerufene Bandverbiegung über die Lage der Rumpfniveaus bestimmt worden, und ist zugleich die Austrittsarbeit Φ_{HL} des Halbleiters bekannt, so ist die materialabhängige Elektronenaffinität χ berechenbar[30]

$$\Phi_{HL} = \chi + (E_{LB} - E_F) \ , \tag{2.3}$$

wobei E_{LB} die Leitungsband–Unterkante bezeichnet, und mit der Valenzband–Oberkante über die Energielücke E_g in Beziehung steht

$$E_g = E_{LB} - E_{VB} \ . \tag{2.4}$$

Das Oberflächenpotential $V_O = V(z = 0)$ der Halbleiteroberfläche wird durch Besetzung der Oberflächenzustände erzeugt. Im Gleichgewichtszustand bildet sich eine Raumladungszone aus, die eine Bandverbiegung zur Folge hat. Die Raumladungszone ergibt sich aus der Lösung der Poisson–Gleichung, die hier unter Ausnutzung der lateralen Translationssymmetrie eindimensional in z–Richtung (entlang der Oberflächennormalen) formuliert wird

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\epsilon(z)\frac{\mathrm{d}V(z)}{\mathrm{d}z}\right) = -\rho(z) \tag{2.5}$$

mit der dielektrischen Funktion $\epsilon(z)$ und der Ladungsdichte $\rho(z)$. Die durch Photoemission in oberflächennähe bewirkten Elektronenvakanzen werden durch einen Stromfluss über die Probe ausgeglichen, wobei die Rückseite der Probe in der Regel geerdet wird. Im Nichtgleichgewichtszustand müssen neben (2.5) auch die Kontinuitätsgleichungen für die beiden Ladungsträgersorten Elektronen (n) und Löcher (p) erfüllt sein

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}J_n}{\mathrm{d}z} + G_n - R_n \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}J_p}{\mathrm{d}z} + G_p - R_p \tag{2.6}$$

wobei $J_n(J_p)$ die Stromdichte, $G_n(G_p)$ die Erzeugungsrate der Elektronen (Löcher) pro Volumeneinheit, und $R_n(R_p)$ die Rekombinationsrate bezeichnet. Der Nichtgleichgewichtsbeitrag zu G_n ist $\propto I^\gamma(z)$, und damit bestimmbar, eine Quantifizierung von R_n fällt wesentlich schwerer. Offensichtlich wird in oberflächennähe eine positive Raumladungszone erzeugt, weil die Photoelektronen im Bereich ihrer Ausdringtiefe die Probe verlassen, und daher nicht mehr rekombinieren können. Die freigesetzten Elektronen bewirken eine Photoleitfähigkeit. Deswegen sind Photoemissionsmessungen an (nicht zu dicken) Isolatorschichten möglich, ohne für einen externen Ladungsausgleich sorgen zu müssen.

Ein bekannter Mechanismus, der aus dem Nichtgleichgewichtszustand folgt, ist das Entstehen einer Oberflächen–Spannung unter Beleuchtung, bezeichnet als *surface photo–voltage* (SPV).[31,32] Die Raumladungszone und die Photoleitfähigkeit bewirken einen Rückgang der Bandverbiegung zur Oberfläche, was sich im Experiment als Energieverschiebung der Photolinien bemerkbar macht.

Linienform

Eine Photolinie ist im Elektronenspektrum $I^e = I^e(E_{kin})$ wegen der Lebensdauerverbreiterung des Ein–Loch–Endzustandes als Lorentz–Funktion darstellbar

$$I^e(E_{kin}) \propto \frac{\Gamma_L}{4(E_{kin} - E_{kin,0})^2 + \Gamma_L^2} \tag{2.7}$$

mit der Halbwertsbreite (FWHM) Γ_L und der Energie $E_{kin,0}$ des Maximums. Durch Einflüsse verschiedener Art wird die Linie verbreitert, beispielsweise durch Kopplung mit Phononen oder durch gestörte Kristallstruktur, die kleine chemische Verschiebungen zur Folge hat. Zusammen mit der instrumentellen Antwortfunktion werden diese Beiträge durch die Faltung von (2.7) mit einer Gauß–Funktion der Breite Γ_G erfasst. Die daraus entstehende Voigt–Funktion in einer auf die Fläche F normierten Darstellung ist

$$I_0^e(E_{kin}) = \frac{F}{\sqrt{2\pi}\Gamma_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-E_{kin}^2)}{\frac{\Gamma_L^2}{2\Gamma_G^2} + \left(\frac{E_{kin}-E_{kin,0}}{\sqrt{2}\Gamma_G} - E_{kin}\right)^2}\, dE \quad , \tag{2.8}$$

wobei das Integral nur numerisch berechenbar ist. Zur Bestimmung der Intensität einer Photolinie, die der Fläche F unter der Kurve im Spektrum entspricht, werden Anpassungsrechnungen mit (2.8) vorgenommen. Das Optimierungsverfahren nach der Methode der kleinsten Quadrate (*least squares*) liefert auch dann noch Informationen über Intensität, Bindungsenergie und Lebensdauerverbreiterung wenn mehrere Photolinien überlappen.[33] Prinzipiell muss jedoch damit gerechnet werden, dass die Anpassungsroutinen keine eindeutige Lösung liefern. Das *least squares* Verfahren ist auf seine Zuverlässigkeit für die Anpassung von Elektronenspektren untersucht worden.[34] Es wurde dort gezeigt, dass das Einsetzten von Randbedingungen für die Parameter die Zuverlässigkeit des Verfahrens erhöht. Hiervon wurde in dieser Arbeit mehrfach Gebrauch gemacht, z.B. bei der Auswertung der Si 1s Spektren von SiO_2/Si. Ein Festhalten der Linienbreite ermöglicht eine stabile Bestimmung der Intensität der sich stark überlappenden Komponenten der verschiedenen Oxidationsstufen.

Der Transport der Elektronen von ihrem Ursprungsort bis zur Oberfläche gibt Anlass zu extrinsischen Energieverlusten im Festkörper. Die inelastisch gestreuten Elektronen überlagern das primäre Spektrum bei der entsprechend ihres Energieverlusts geringeren Elektronenenergie. Zur Beschreibung dieses Untergrundes gibt es auch einen *ab initio* Ansatz.[35] In Halbleitern tritt der Hauptanteil der extrinsischen inelastischen Verluste bei Energien auf, die etwa um die einfache Plasmonenergie $E_{pl} = \hbar\omega_{pl}$ (10 bis 20 eV) vom Maximum der elastischen Linie entfernt liegt. Damit ist im Bereich der Photolinie der Beitrag des Verlustes klein, so dass eine Intensitätsbestimmung mittels (2.8) in den meisten Fällen hinreichend ist.[36] Werden dünne Schichten untersucht, die auf Substraten aufgebracht sind, welche einen hohen inelastischen Untergrund haben (z.B. Thiole auf Au), kann es vorkommen, dass der Untergrund das Spektrum der dünnen Schicht durch eine Steigung entlang der Energieachse verzerrt. In solchen Fällen ist vor der quantitativen Auswertung ein manueller Untergrundabzug oder die Approximation durch eine einfache Funktion (z.B. Polynom niedriger Ordnung) vorzunehmen.

Neben der instrumentellen Linienverbreiterung sind prinzipiell weitere Verbreiterungsmechanismen durch die Eigenschaften der Festkörperprobe selbst gegeben (z.B. Verbreiterung durch Phononen[37]). Eine Bandverbiegung verschiebt lokal die Bindungsenergie. Weil das Elektronenspektrum eine gewichtete Überlagerung der Intensitätsanteile aus verschiedenen Tiefen ist, ist im Falle von Bandverbiegungen mit asymmetrischen Linienformen der Photolinien zu rechnen. Im allgemeinen ist XPS eine oberflächenempfindliche Methode, weil die emittierten Elektronen beim Transport an die Oberfläche stark mit dem Festkörper inelastisch wechselwirken, und somit eine geringe Ausdringtiefe besitzen. Die charakteristische Größe ist die inelastische mittlere freie Weglänge λ_i mit typischerweise $\lambda_i < 3\,\mathrm{nm}$ (s. Abschn. 2.2). λ_i ist damit meist klein gegenüber den Tiefen, auf denen sich die Bandverbiegungen bemerkbar machen ($\Delta z > 20\,\mathrm{nm}$), weswegen eine Auswirkung auf die Linienbreite nicht zu erwarten ist.[38] Dieses quantitative Argument gilt auch bei Skalierung auf die hochenergetische Photoemission. Die Ausdringtiefen sind hier zwar erheblich größer, jedoch sind auch die absoluten Linienbreiten aufgrund der kleineren absoluten experimentellen Auflösung größer. Wenn jedoch eine Bandverbiegung innerhalb der Ausdringtiefe der Elektronen verursacht wird, hat dieses auch Auswirkungen auf die Linienform.

Energieabhängigkeit der Photoionisation

Grundlage der XPS ist die Photoionisation, die einen Elektronenübergang vom gebundenen Ausgangszustand der Wellenfunktion ψ_i (*initial state*) in den ungebundenen Endzustand ψ_f (*final state*) bedeutet. Da der Endzustand im Kontinuum liegt, ist die Übergangswahrscheinlichkeit w mit Fermis Goldener Regel beschreibbar

$$w = \frac{4\pi^2}{h} \, |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i - h\nu) \; , \tag{2.9}$$

wobei $\mathbf{r}$ der Dipoloperator ist. Im Allgemeinen ist die Übergangswahrscheinlichkeit w in der Nähe der Ionisationsschwelle E_0 groß, und nimmt für höhere Photonenenergien ab. Der partielle Wirkungsquerschnitt σ_{nl}, der von der Hauptquantenzahl n und dem Bahn-

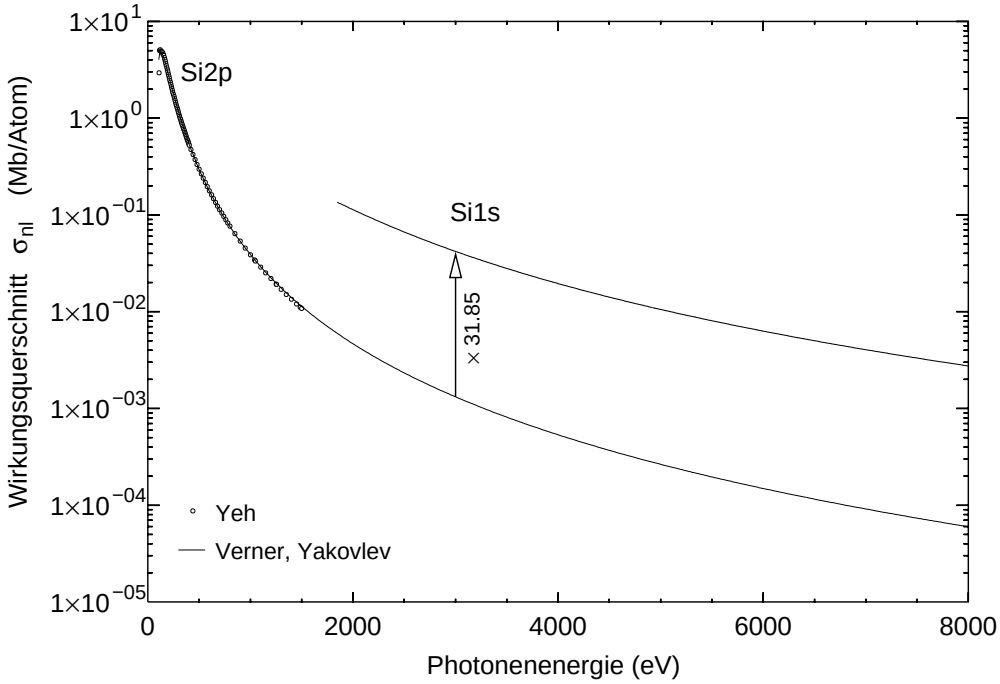


Abbildung 2.2: Partieller Photoionisations–Wirkungsquerschnitt σ_{nl} am Beispiel Si 2p und Si 1s. Den Berechnungen zufolge (Yeh,[40] Verner[39]) ist $\sigma_{\mathrm{Si1s}} = 31.85\,\sigma_{\mathrm{Si2p}}$ bei $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$

drehimpuls l abhängt, folgt für hohe Photonennergie E der Funktion[39]

$$\sigma_{nl}(E) \propto (E - E_0)^{-(3.5+l)} \tag{2.10}$$

Das Verhalten von $\sigma_{nl}(E)$ Am Beispiel Si ist in Abb. 2.2 gezeigt, wobei der schnellere Abfall beim 2p–Niveau im Vergleich zum 1s–Niveau deutlich wird. Die Berechnungen[40] von σ_{Si2p} werden gut durch parametrisierte Funktionen wiedergegeben.[39]

2.1.1 Relaxation im Photoemissionsprozess

In der einfachsten Näherung wird Ausgangszustand und Endzustand jeweils als Einelektronen–Wellenfunktionen beschrieben. ψ_i ist dann als Produkt der Funktionen $\varphi_{i,k}$ des k–Elektrons vor der Anregung mit $\psi_i^k(N-1)$ der übrigen $(N-1)$ Elektronen (unter Ausschluss des k–Elektrons) auszudrücken:

$$\psi_i(N) = c\varphi_{i,k}\psi_i^k(N-1) \tag{2.11}$$

Entsprechend wird die Wellenfunktion des Endzustandes mit dem freien Elektron der kinetischen Energie E_{kin} als

$$\psi_f(N) = c\varphi_{f,E_{kin}}\psi_f^k(N-1) \tag{2.12}$$

geschrieben, womit das Matrixelement in (2.9) die Form

$$\langle\psi_f|\mathbf{r}|\psi_i\rangle = \langle\varphi_{f,E_{kin}}|\mathbf{r}|\varphi_{i,k}\rangle\langle\psi_f^k(N-1)|\psi_i^k(N-1)\rangle \tag{2.13}$$

erhält. Unter der Annahme, dass die verbleibenden $(N-1)$ Elektronen vom Photoemissionsprozess unbeeinflusst bleiben (*frozen orbital approximation*),
ist $\langle\psi_f^k(N-1)|\psi_i^k(N-1)\rangle = 1$, und das Matrixelement reduziert sich auf

$$\langle\psi_f|\mathbf{r}|\psi_i\rangle = \langle\varphi_{f,E_{kin}}|\mathbf{r}|\varphi_{i,k}\rangle \ . \tag{2.14}$$

In diesem Modell liefert die Photoemission als Bindungsenergie die sogenannte Koopmans-Bindungsenergie, die mit dem Hartree–Fock Energieminimierungsverfahren berechnet werden kann. Die *frozen orbital* Näherung gibt aber nur ein grobes Bild des Photoemissionsprozesses ab, weil die Wellenfunktionen der verbleibenden $N-1$ Elektronen auf die Erzeugung des Lochs reagieren (inner–atomare Relaxation). Im Totalenergiebild ist daher die Bindungsenergie $E_{B,j}$ eines Rumpfniveaus j als Differenz der Energie des ionisierten Zustandes E^+ mit $N-1$ beteiligten Elektronen und der Energie des Grundzustandes E^0 definiert:[41,42]

$$E_{B,j} = E_j^+(N-1) - E_j^0(N) \ . \tag{2.15}$$

Wegen der Schwierigkeit, absolute Energien experimentell zu bestimmen, wird in den meisten Experimenten die Bindungsenergie in (2.15) als Differenz der Bindungsenergien $\Delta E_{B,j}$ gemessen, wenn die emittierenden Atome in zwei verschiedene chemische Umgebungen (1) und (2) eingebundenen sind:

$$\begin{aligned} E_{B,j} = \ & E^+_{j,(1)}(N-1) - E^0_{j,(1)}(N) - \Big(E^+_{j,(2)}(N-1) - E^0_{j,(2)}(N)\Big) \\ & E^+_{j,(1)}(N-1) - E^+_{j,(2)}(N-1) - \Big(E^0_{j,(1)}(N) - E^0_{j,(2)}(N)\Big) \end{aligned} \tag{2.16}$$

wobei abkürzend

$$-\Delta R_j = E^+_{j,(1)}(N-1) - E^+_{j,(2)}(N-1) \tag{2.17}$$

für die Differenz der Relaxationsterme und

$$\Delta\varepsilon_j = E^0_{j,(1)}(N) - E^0_{j,(2)}(N) \tag{2.18}$$

für die Grundzustandsenergiedifferenz geschrieben wird. Die gemessene Bindungsenergieverschiebung ist dann

$$\Delta E_{B,j} = -\Delta\varepsilon_j - \Delta R_j \ . \tag{2.19}$$

Von grundsätzlich verschiedener Natur sind die Aussagen, die aus $\Delta\varepsilon_j$ bzw. ΔR_j extrahiert werden können. Während die Grundzustandsenergie Rückschlüsse auf die chemische Umgebung eines Atoms im Festkörperverband oder im Molekül erlaubt, ist die Relaxationsenergie ein Abbild der elektronischen Prozesse des Photoemissions–Endzustandes, wobei ΔR_j inner–atomare und aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung resultierende extra–atomare Beiträge umfasst.[43,44] Die Veränderung von ε_j gegenüber dem elementaren Wert wird chemische Verschiebung (*chemical shift*) genannt

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_j(\text{Verbindung}) - \varepsilon_j(\text{Element}) \ . \tag{2.20}$$

Weil das Orbital j ein Rumpfniveau ist, gibt $\Delta\varepsilon_j$ den Unterschied der lokalen Elektronendichteverteilung am Ort der photoemittieren Atome wieder. Die chemische Verschiebung lässt sich mit dem Modell des Elektronentransfers auf die elektronegativeren Bindungspartner in Kristallen mit polarer Bindung (ionisch oder kovalent–polar) erklären,[45] des weiteren beeinflusst das Madelung–Potential den Ausgangszustand. Durch den Bruch der

Translationssymmetrie an einer Grenzfläche werden im Vergleich zum unendlich ausgedehnten Festkörper andere Elektronendichten induziert, die zu einer Bindungsenergieverschiebung der Rumpfniveaus der Oberflächenatome führen kann (*surface core level shift*). In der Literatur wird oftmals die Größe

$$\Delta E_{B,j} = E_{B,j}(\text{Verbindung}) - E_{B,j}(\text{Element}) \tag{2.21}$$

als „chemische Verschiebung" bezeichnet, die aber nur dann mit $\Delta\varepsilon_j$ übereinstimmt, wenn die Relaxationsenergien entweder vernachlässigbar klein sind, oder für die verschiedenen Materialien gleich groß sind. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung $\Delta\varepsilon_j$ ist daher im allgemeinen eine Separation der Relaxationsenergie ΔR_j von $\Delta E_{B,j}$ erforderlich. Dieses gelingt unter gleichzeitiger Messung der Bindungsenergie von Rumpfniveau–Photoelektronen $E_{B,k}$, $E_{B,i}$, $E_{B,j}$ und der kinetischen Energie der Auger–Elektronen $E_{A,kij}$ mit den beteiligten Niveaus k, i und j.[46] Für den speziellen Fall $i = j$ (z.B. Si $KL_{2,3}L_{2,3}$) gilt

$$2\Delta R_j = \Delta E_{A,kjj} + 2\Delta E_{B,j} - \Delta E_{B,k} \; . \tag{2.22}$$

Sind Valenzbandzustände in den Auger–Übergang involviert, ist (2.22) nicht mehr anzuwenden, weil in der Regel keine lokalisierten Endzustände vorliegen. Die inner–atomaren Beiträge zu ΔR_j heben sich durch die Differenzbildung weg. Dieser Ansatz ist insbesondere dann gültig, wenn die Anregungsenergie $h\nu$ weit genug oberhalb der Anregungsschwelle liegt: Der Einfluss der Resonanzeffekte kann mit der Wahlmöglichkeit der Photonenenergie im Synchrotronstrahlungsexperiment umgangen werden.

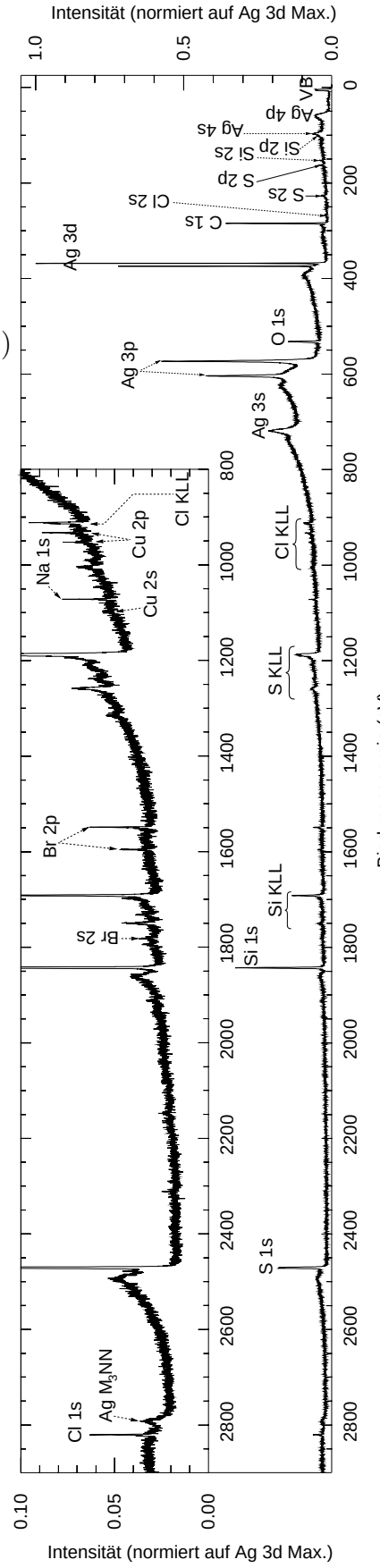


Abbildung 2.3: Übersichtsspektrum der hochenergetischen Röntgen–Photoemission einer selbstanordnenden Monolage aus dem Thiol CTPMT auf Ag bei $3300\,\mathrm{eV}$ *Anregungsenergie und streifendem Einfallswinkel* $\phi = 0.4\phi_c$*. Auf dieser Probe wurden auch Spuren anderer Elemente gefunden, die nicht im Molekül auftreten.*

2.1.2 Hochenergetische Röntgen–Photoemission

Die hochenergetische Photoemission mit Anregungsenergien $h\nu > 2000\,\mathrm{eV}$ zeichnet sich durch eigene Charakteristika aus, die sich von der Röntgen–Photoelektronenspektroskopie (XPS) meist mit AL K_α oder Mg K_α Anregungsquellen, und der niederenergetischen Synchrotronstrahlungs–Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterscheidet. Dies sind zunächst die Erreichbarkeit tiefer Rumpfniveaus, und große Elektronen–Ausdringtiefen. Zusätzlich sind die Eigenschaften der Röntgenstrahlung mit den kleinen Wellenlängen für die tiefmodulierbare Anregung nutzbar. Die Methode der stehenden Wellenfelder (XSW) oder externer Totalreflektion (TER–XPS) liefern chemisch sensitive Tiefeninformation.

Für die Anwendung von (2.22) zur experimentellen Trennung von Ausgangs- und Endzustandsbeiträgen der gemessenen Bindungsenergieverschiebung ΔE_B beim Silizium ist die Anregung des 1s–Elektrons mit $E_{B,\mathrm{Si1s}} = 1839\,\mathrm{eV}$ nötig, wegen der Forderung ausschließlicher Beteiligung von Rumpfniveaus im zugehörigen Auger–Zerfallskanal. Verbunden mit den tieferen Rumpfniveaus sind die größeren energetischen Abstände der Bindungsenergie von Elektronen auf gleichen Schalen n, l in benachbarten Elementen (Ordnungszahl $Z \pm 1$), so dass im Bereich größerer Bindungsenergie die Linien verschiedener Elemente nicht überlappen; dieser Umstand führt zu einer größeren chemischen Selektivität (Abb. 2.3).

Das Ziel, elektronische Eigenschaften vergrabener Schichten im Photoemissionsexperiment zu untersuchen, gelingt nur, falls die Informationstiefe der Elektronen hinreichend groß ist. Die schnellen Elektronen mit klassisch beschreibbarer Geschwindigkeit wechselwirken weniger stark je größer die kinetische Energie ist, wie die Bethe–Bloch–Energieverlustgleichung besagt:

$$-\frac{dE}{ds} = 2\pi\alpha^2\hbar^2\frac{n_0 e^2}{E_{kin}}\ln\left(\frac{4E_{kin}}{I}\right) \tag{2.23}$$

wobei dE/ds der Energieverlust pro Wegstrecke, e die Elementarladung und $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ die Feinstrukturkonstante ist. I ist ein mittleres Ionisationspotential, das sich näherungsweise aus der Ordnungzahl Z zu $I \approx 16Z^{0.9}\mathrm{eV}$ ergibt, und n_0 ist die Elektronendichte im Material

$$n_0 = \mathrm{N_A Z}\frac{\rho}{\mathrm{A}} \tag{2.24}$$

mit der Massendichte ρ, der Atommasse A und der Avogadro–Zahl N_A. Zur Bestimmung der Informationstiefe in einem bestimmten Material ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen mit Energieverlust entscheidend. Auf der Grundlage von (2.23) wird eine semiempirische Erweiterung mit Einbeziehung von Materialgrößen und gemessenen optischen Konstanten eingeführt[47] :

$$\lambda_i = \frac{E_{kin}}{E_{pl}^2\left(A\ln(BE_{kin}) - C/E_{kin} + D/E_{kin}^2\right)}\,. \tag{2.25}$$

$E_{pl} = \hbar\omega_{pl}$ bezeichnet die Plasmonenergie mit

$$\omega_{pl}^2 = \frac{n_v e^2}{\epsilon_0 m_e}\,, \tag{2.26}$$

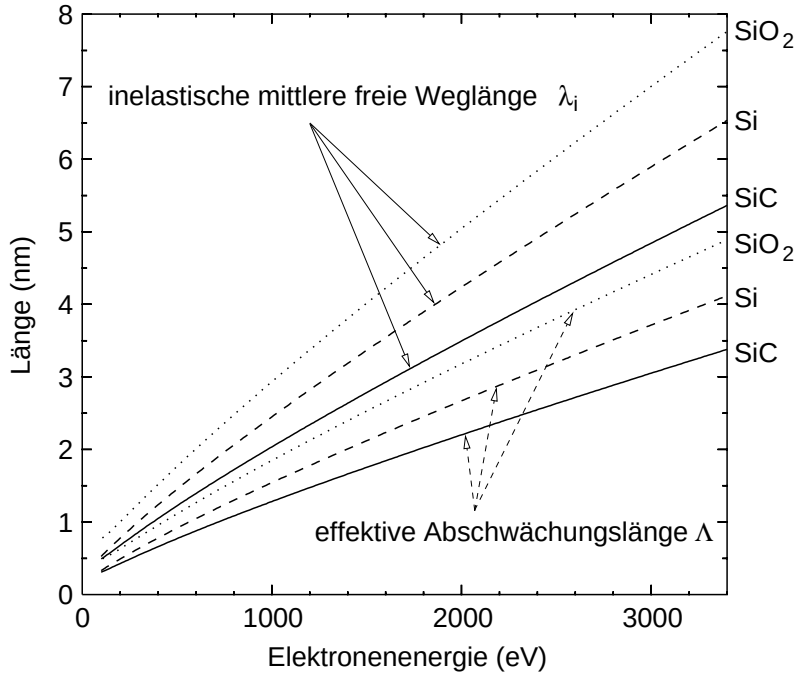


Abbildung 2.4: Nach (2.25) berechnete inelastische mittlere freie Weglänge λ_i für SiO_2, Si und SiC als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. Zum Vergleich ist die effektive Abschwächungslänge Λ eingezeichnet, die die elastische Streuung berücksichtigt (s. Abschnitt 2.2.1).

wobei n_v die Dichte der Valenzelektronen, m_e die Elektronenmasse und ϵ_0 die Vakuum–Dielektrizitätskonstante ist. $A,\ B,\ C,\ D$ sind Anpassungsparameter, die mittels empirisch gefundener Verknüpfungen durch Materialkonstanten ausgedrückt[48,49] werden:

$$\begin{aligned} A &= -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{(E_{pl}^2+E_g^2)}} + 7.39\times 10^{-4}\rho \\ B &= 0.191\rho^{-0.50} \\ C &= 1.97 - 0.91U \\ D &= 453.4 - 20.8U \\ U &= N_v\rho/M\,, \end{aligned} \tag{2.27}$$

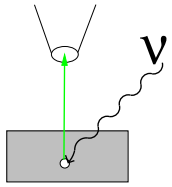
mit der Bandlücke E_g, der Anzahl an Valenzelektronen pro Atom N_v, und dem Atom- bzw. Molekulargewicht M. Ein anderer Ansatz zur Bestimmung von λ_i beruht auf der Messung der Wahrscheinlichkeit elastisch rückgestreuter Elektronen in *elastic peak electron spectroscopy*.[50] Experimente sind im Rahmen des Fehlers konsistent mit den nach (2.25) berechneten Werten.[51]

Abb. 2.4 zeigt die inelastische mittlere freie Weglänge berechnet nach den Gleichungen (2.25) und (2.27), wobei die Werte für die Parameter $A\ -\ D$ der Tabelle 2.1 entnommen werden können. Das Beispiel zeigt, dass für $E_{kin} = 3000\,\mathrm{eV}$ mittlere freie Weglängen von $5\,\mathrm{nm}$ bis $6\,\mathrm{nm}$ erreicht werden. Speziell im Fall von SiO_2–Schichten sind damit Schichtdicken $d \approx 20\,\mathrm{nm}$ für XPS zugänglich.

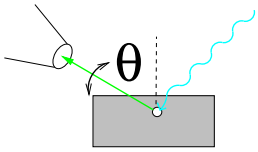
2.2 Variation der Informationstiefe

Eine große inelastische mittlere freie Weglänge λ_i ist Voraussetzung, um die Informationstiefe über einen entsprechend weiten Bereich variieren zu können. Prinzipiell lässt sich mit drei Methoden die Tiefensensitivität im XPS–Experiment steuern:

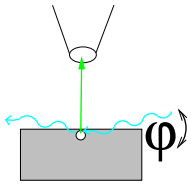
(1) Variation von $\lambda_i(E_{kin})$ durch Veränderung der Photonenenergie oder Auswahl von Photolinien anderer Niveaus,



(2) Variation des Abnahmewinkels θ, womit der geometrische Weg der Elektronen von einer Schicht der Tiefe z zur Oberfläche geändert wird,



(3) Variation des Anregungstiefenprofils $I^{\gamma}(z)$ durch Wahl kleiner Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung in der Nähe des kritischen Winkels externer Totalreflexion ϕ_c.



Die Methode (1), in den VUV–Synchrotronstrahlungs–Photoemissionsexperimenten das Hauptinstrument zur Steuerung der Oberflächensensitivität, wird in dieser Arbeit vor allem eingesetzt, um eine große mittlere freie Weglänge λ_i zu erhalten. Der Variationsbereich der Tiefensensitivität durch Auswahl der Photonenenergie wird in Abb. 2.5 für eine $4.2\,\mathrm{nm}$ dicke Oxidschicht auf SiC demonstriert, indem die Energie von 3000 bis $5500\,\mathrm{eV}$ durchgestimmt wird.

Die beiden Methoden (2), (3) bieten zur Einstellung der Oberflächenempfindlichkeit einen vergleichbar großen Verstärkungsfaktor gegenüber der Photoemission in Richtung der Probennormale ($\theta = 0\,^{\circ}$), die Ansätze sind jedoch komplementär und liefern damit auch verschiedenen Informationsgehalt. Während bei Variation von θ durch Eigenschaften des Elektronentransports Tiefeninformation erlangt wird, ohne dabei die Anregung

Material	E_{pl} (eV)	A ($\mathrm{eV^{-1}\,nm^{-1}}$)	B ($\mathrm{eV^{-1}}$)	C ($\mathrm{nm^{-1}}$)	D ($\mathrm{eV\,nm^{-1}}$)
Si	16.6	0.329	0.0919	5.43	133
SiO_2	22.0	0.158	0.0925	11.0	271
SiC	23.0	0.217	0.0743	6.07	103

Tabelle 2.1: Materialabhängige Parameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_i nach (2.25) und (2.27).[48,49]

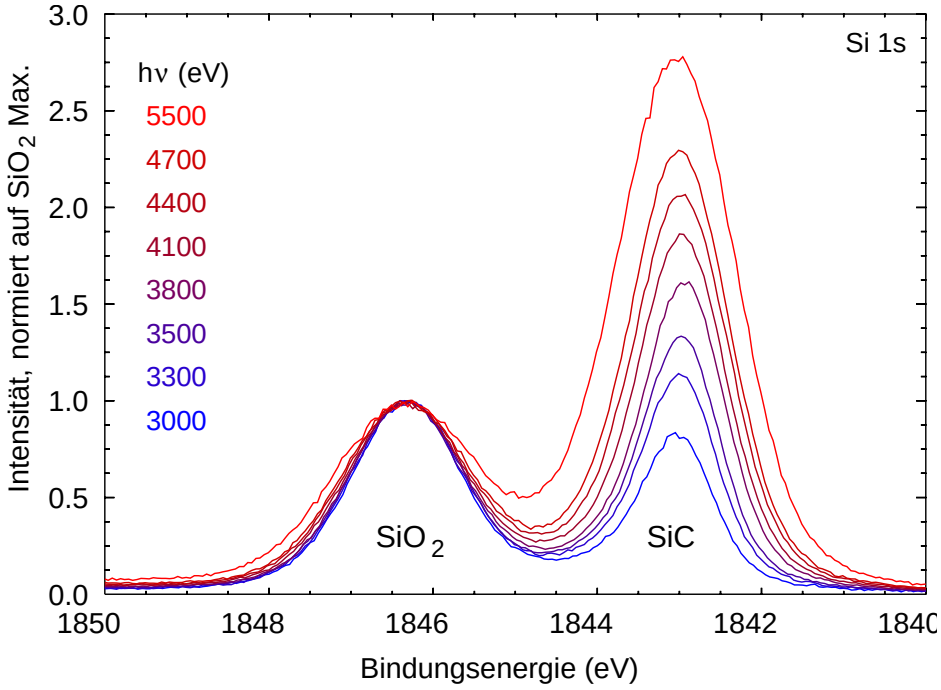


Abbildung 2.5: Das Beispiel der Si 1s Spektren einer Probe SiO_2/SiC mit $d = 4.2\,\mathrm{nm}$ zeigt die Variation der Ausdringtiefe der Photoelektronen durch Wahl der Photonenenergie.

allzu stark zu beeinflussen, gibt die Variation von $\phi \approx \phi_c$ Tiefeninformation über das Anregungsprofil $I^\gamma(z)$, bei vernachlässigbar kleiner Veränderung des Abnahmewinkels θ. Vorteile der bislang wenig benutzten Methode (3) gegenüber der allgemein gebräuchlichen Standardmethode (2) sind die höheren Photoelektronenintensitäten I^e, bedingt durch Bildung einer stehenden Welle und die Projektion des Probenfläche, sowie die Unterdrückung des inelastischen Untergrundes. Die Proben müssen jedoch eine plane Oberfläche mit nicht zu starker Rauhigkeit besitzen. Methode (2) kann (materialabhängig) stärker oberflächensensitiv werden als (3), ist in der Regel jedoch mit gleichzeitigem starken Anstieg des inelastischen Untergrundes verbunden. Wegen der für Röntgenstrahlung typischerweise um $\delta \sim 10^{-5}$ von 1 abweichenden Brechungsindizes ist der Winkel der externen Totalreflektion klein. Daher ist die stark gebündelte Synchrotronstrahlung mit kleiner Divergenz für Messungen nach der Variante (3) besonders gut geeignet.

2.2.1 Winkelabhängige Röntgen–Photoemission

Die Möglichkeit der Variation der Informationstiefe mittels Auswahl des Abnahmewinkels θ führt direkt zu einem Verfahren der Schichtdickenbestimmung, im folgenden winkelabhängige Photoemission genannt. Die Intensitätsabschwächung einer Photolinie, die durch inelastische Stöße beim Elektronentransport durch den Festkörper verursacht wird, ist zur quantitativen Schichtdickenbestimmung mit XPS nutzbar. Hierbei gibt die in Abschnitt 2.1.2 diskutierte inelastische mittlere freie Weglänge λ_i das Maß für die Abschwächung des elastischen Elektronensignals an, wobei die Wahrscheinlichkeit w_i, dass ein Elektron

ohne inelastischen Stoß entlang der Elektronentrajektorie s transportiert wird, durch

$$w_i = \exp\left(-\frac{s}{\lambda_i}\right) \tag{2.28}$$

ausgedrückt wird.

Die chemische Tiefenprofilierung eines Schichtsystems mit zur Oberfläche parallelen Schichten ist gleichbedeutend mit der Ermittlung der Tiefenverteilungsfunktion $\Phi(z)$ (*depth distribution function, DDF*),[52] die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit ein im Detektor nachgewiesenes Elektron in der Tiefe z der Probe emittiert wurde. Φ besitzt die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, also

$$\Phi(z) > 0\,, \qquad \text{und} \qquad \int_0^\infty \Phi(z)\,dz = 1\,, \tag{2.29}$$

was die formelle Angabe einer mittleren Ausdringtiefe (*mean escape depth*) erlaubt:

$$D = \frac{\int_0^\infty z\Phi(z)dz}{\int_0^\infty \Phi(z)dz}\,. \tag{2.30}$$

Näherung geradlinigen Elektronentransports

Im einfachsten Modell wird die elastische Streuung zunächst vernachlässigt, also eine geradlinige Bewegung der Elektronen angenommen (*straight line approximation*, SLA). Der Weg eines in der Tiefe z freigesetzten Elektrons zur Oberfläche ist $s = z\cos\theta$, und kann somit über Variation des Abnahmewinkels θ verändert werden (s. Abb. 2.6a). Der Beitrag dI^e einer Schicht der Tiefe z und der Tiefenausdehnung dz zur Intensität einer Photolinie I^e ist damit

$$dI^e(z) = T(E_{kin})I_0^e(z)\mathrm{e}^{-\frac{z}{\lambda_i\cos\theta}}dz \quad . \tag{2.31}$$

$T(E_{kin})$ bezeichnet die Transmissionsfunktion des Spektrometers und $I_0^e(z)$ die Intensität der in der Tiefe z angeregten Elektronen. Außerhalb des Spezialfalls streifenden Photoneneinfalls ist die Absorptionslänge der Strahlung $\mu \gg \lambda_i$, woraus für den Bereich der Elektronen–Ausdringtiefe $I_0^e(z) \approx const$ folgt. Für einen homogenen Festkörper wird die gemessene Elektronenintensität I^e durch Integration berechnet, wobei eine halb–unendliche Ausdehnung der Probe in z–Richtung angenommen wird :

$$I^e = T(E_{kin})I_0^e\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\frac{z}{\lambda_i\cos\theta}}dz = I_0^e\frac{1}{\lambda_i\cos\theta} \tag{2.32}$$

Für ein Zweischichtsystem mit einer Deckschicht der Schichtdicke d ist die Photoemissions–Intensität I_D^e aus der Deckschicht (D)

$$I_D^e = I_{0,D}^e\frac{1}{\lambda_D\cos\theta}\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{d}{\lambda_D\cos\theta}}\right) \tag{2.33}$$

und aus dem Substrat (S)

$$I_S^e = I_{0,S}^e\frac{d}{\lambda_D\cos\theta}\frac{1}{\lambda_S\cos\theta}\,, \tag{2.34}$$

unter der Voraussetzung, dass E_{kin} der betrachteten Substrat- und Deckschicht–Photoelektronen gleich ist und damit die inelastischen mittleren freien Weglängen λ_D bzw. λ_S nur für diese Energie eingesetzt zu werden brauchen. Dieser Fall tritt dann ein, wenn bei einem Zweischichtsystem energetisch eng benachbarte Rumpfniveaus oder chemisch verschobene Komponenten einer Photolinie verfügbar sind. Durch Quotientenbildung der gemessenen Intensitäten I_D^e/I_S^e (2.33), (2.34) ist die Schichtdicke d bestimmbar

$$d = \lambda_D \cos\theta \ln\left(1 + \frac{I_D^e}{I_S^e}\frac{n_S\lambda_S}{n_D\lambda_D}\right) \quad . \tag{2.35}$$

n_S und n_D sind die Partialdichten der betrachteten Atomsorte in Substrat bzw. Deckschicht. Hierbei wurde angenommen, dass die chemische Umgebung keinen Einfluss auf den Photoionisationsquerschnitt der Rumpfniveaus ausübt. Die Quotientenbildung der Messgrößen bietet zusätzlich den Vorteil einer größeren Robustheit gegen experimentelle oder systematische Fehler, als es die Betrachtung der Absolutintensitäten in Abhängigkeit von θ erlaubt, weil sich einige Parameter, darunter die Transmissionsfunktion $T(E_{kin})$ des Analysators und Richtungscharakteristik der Photoemission, herausheben und die freien Weglängen λ_i für jeweils eine Schicht gleich sind.

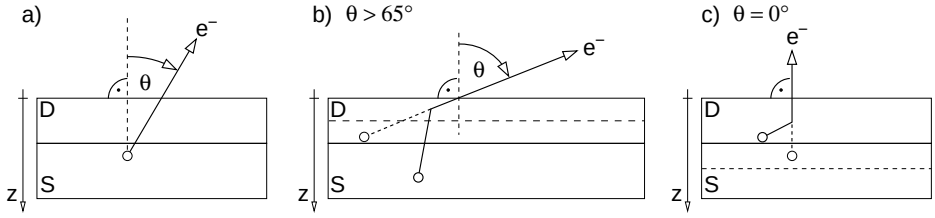


Abbildung 2.6: Skizze zur Schichtdickenbestimmung mit XPS an einem Zweischichtsystem (S: Substrat, D: Deckschicht). Durch Vergrößerung des Abnahmewinkels θ verlängert sich der Transportweg der Elektronen im Festkörper, womit die Intensität einer Photolinie aufgrund vermehrter inelastischer Stöße verringert wird. a) Näherung geradliniger Elektronentrajektorie (SLA), b) Durch elastische Streuung dringen Elektronen aus größeren Tiefen als nach SLA angenommen wird: Die Schichtdicke von D wird unterschätzt (gestrichelt eingezeichnete Grenzfläche). c) Durch elastische Streuung werden bei normaler Emission Elektronen aus weniger großen Tiefen gemessen als nach SLA angenommen wird: Die Schichtdicke von D wird überschätzt.

Einfluss der elastischen Streuung

Das einfache Modell bei ausschließlicher Berücksichtigung der inelastischen Streuung reicht für die quantitative Schichtdickenbestimmung nicht aus, insbesondere bei dickeren Schichten d und langsamen Elektronen ist der Einfluss der elastischen Streuung nicht vernachlässigbar.[53] Die statistische Natur des Streuprozesses verhindert die Formulierung eines geschlossenen Ausdrucks zur Quantifizierung von d, weil sich im Gegensatz zur inelastischen Streuung der Endzustand des elastischen Stoßes von dessen Ausgangszustand spektroskopisch nicht trennen lässt. Die Komplexität der vollständigen Beschreibung des Transportprozesses erfordert umfangreiche Simulationsrechnungen und ist daher für die praktische Anwendung zu unhandlich. Der Anteil elastisch gestreuter Elektronen an der detektierten Intensität I^e wird beeinflusst durch die Schichtdiche d, den Abnahmewinkel

θ, dem partiellen Streuquerschitt $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$ des Materials und durch Rauhigkeiten. Die Oberflächenmorphologie kann auch quantitativ berücksichtigt werden.[54]

Wünschenswert wäre ein analytischer Ausdruck zur Beschreibung der Photoemission, der die Eigenschaften der untersuchten Festkörper hinreichend gut nachbildet. Unter diesem Gesichtspunkt wird vor allem die Behandlung der elastischen Streuung in der Literatur jüngst diskutiert. Einige der für diesen Themenkreis relevanten Veröffentlichungen lassen sich grob in Gruppen einteilen, wobei etwa 80% der nachfolgend aufgelisteten Zitate aus den Jahren 1997—2002 stammen:

(1) Berechnung des Photoelektronen–Signals mit Hilfe eines analytischen Ausdrucks, der aus der Transporttheorie gewonnen wurde,[55–58]

(2) Experimente–Simulation mittels Monte–Carlo–Rechnungen (MC), und Anpassung einer geschlossen darstellbaren Näherungsformel an die Simulationsdaten oder Darstellung von Korrekturen gegenüber Vernachlässigung elastischer Streuung,[59–66]

(3) Durchführung von Messungen an gut charakterisierten Proben und Vergleich mit den in (1) und (2) aufgezählten Methoden.[67–72]

Das Ziel ist, eine korrekte Aussage über die Tiefenverteilungsfunktion Φ (2.29) zu erhalten. Verschiedene Ansätze zur Beschreibung von Φ wurden mit Monte–Carlo–Rechnungen verglichen.[63] Danach ist festzustellen, dass die Näherung vernachlässigbarer elastischer Streuung (SLA) mit den analytischen Modellen vergleichbar gute Ergebisse liefert, wenn λ_i in (2.35) durch die Abschwächungslänge Λ (*attenuation length*) ersetzt wird. Die Einführung von Λ wurde ursprüglich rein phänomenologisch durch die Schichtdickenquantifizierung eines Zweischichtsystem aus dem gemessenen Intensitätsquotienten I_D^e/I_S^e motiviert, bei dem die elastische Streuung als nicht signifikant angesehen wird; diese Definition hat die *American Society for the Testing of Materials* (ASTM) übernommen.[73] Die Abschwächungslänge ist immer kleiner als die inelastische freie Weglänge[59,61] (s. Abb. 2.4). Abweichungen für I_D^e und I_S^e von den MC–Simulationsdaten betragen $\sim 10\%$, wenn Λ eingesetzt wird. Die klassische SLA–Formel bei Verwendung von λ_i ist hingegen mit Ungenauigkeiten von $\sim 13-68\%$ für I_D^e bzw. $\sim 16-31\%$ für I_S^e behaftet.

Eine geringfügig andere Definition der Abschwächungslänge richtet sich nach den praktischen Anforderungen der Quantifizierung der Schichtdicke d.[61] Danach wird eine „effektive Abschwächungslänge" definiert als

$$\Lambda = \frac{\int_a^b d(e^u,\theta)\mathrm{d}u}{\int_a^b \ln(1+e^u)\mathrm{d}u\cos\theta} \tag{2.36}$$

wobei u der Logarithmus des auf atomare Dichten normierten Intensitätsverhältnisses ist

$$u = \ln\left(\frac{I_{0,D}^e/n_D}{I_{0,S}^e/n_S}\right) \tag{2.37}$$

und die Integrationsgrenzen durch $a = \ln(\exp(0.1)-1)$ und $b = \ln(\exp(3)-1)$ gegeben sind, das einer Minimalschichtdicke von etwa einer Atomlage und einem maximalen Intensitätsverhältnis von $I_D^e : I_S^e = 20:1$ entspricht. Dieses Intensitätsverhältnis wird von

den Autoren als Grenze zur korrekten experimentellen Bestimmung von $I_D^e : I_S^e$ angesehen. Bei einem Winkel $\theta = 45\,^\circ$ zeigen die SLA–Formeln die beste Übeinstimmung mit der Schichtdicke d_{MC} aus den MC–Rechnungen, weswegen dieser Winkel zur Anpassung von Λ verwendet wird

$$\Lambda = 0.2422 \int_a^b d_{MC}(e^u, 45\,^\circ)\mathrm{ds} \tag{2.38}$$

Für Si, $E_{kin} = 1000\,\mathrm{eV}$ und $\frac{I^e_{0,D}/n_D}{I^e_{0,S}/n_S} \leq 10$ wird eine Genauigkeit von $\pm 10\% + 0.1\,\mathrm{nm})$ angegeben, wenn $\theta < 70°$, bzw. $\pm 5\% + 0.1\,\mathrm{nm})$, wenn $\theta < 64°$. Die Fehlerangaben sind in Relation zu den Fehlern aus der experimentellen Analyse zu sehen: Wird das Intensitätsverhältnis aus sich überlappenden Linien bestimmt, ist mit einem Fehler von $\approx 5\,\%$ zu rechnen. Damit besteht meist kein zwingender Grund, eine der präzisen Methoden zu verwenden. Es sei an dieser Stelle bereits vermerkt, dass die Messgeometrie am BW2–Instrument für den Bereich streifenden Einfalls gerade einen Abnahmewinkel $\theta = 45\,^\circ$ impliziert, bei dem MC–Rechnungen zufolge die Fehler in der Schichtdickenbestimmung mit dem SLA–Modell am kleinsten ausfallen.

Für eine spezielle Geometrie der Messanordnung, $\theta = 0\,^\circ$ und einem Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Analysatorachse $\psi = 54\,^\circ$ ist eine auf MC–Berechnugen gestützte Näherungsformel für einen Korrekturfaktor angegeben,[64] der die Tiefenverteilungsfunktion mit (Φ^{el}) und ohne (Φ^{nel}) Berücksichtigung der elastischen Streuung verknüpft. Dieser ist

$$CF\,(\xi) = \frac{\Phi^{el}}{\Phi^{nel}} = G\,(\xi) + E\,(\xi) \tag{2.39}$$

wobei $G(\xi)$ eine Gauß–Funktion und $E(\xi)$ eine Exponentialfunktion mit

$$G\,(\xi) = \exp\left(-\left(b_2\xi^2 + b_1\xi + b_0\right)\right) \tag{2.40}$$

$$E\,(\xi) = \exp\left(-\left(a_1\xi + a_0\right)\right) \tag{2.41}$$

Durch die Wahl der dimensionslosen Variablen $\xi = z/\lambda_{et}$ mit der effektiven totalen mittleren freien Weglänge

$$\frac{1}{\lambda_{et}} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{tr}} \tag{2.42}$$

die sich aus der inelastischen freien Weglänge λ_i und der Transportweglänge λ_{tr} ergibt. Die Koeffizienten a_0 bis b_2 sind in Tab. 2.2 wiedergegeben. Hierbei ist

$$\lambda_{tr} = \frac{1}{n\sigma_{tr}} \tag{2.43}$$

die Transportweglänge mit der atomaren Dichte n und dem Transport–Streuquerschnitt[35]

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}(1 - \cos\theta)\sin\theta d\theta \quad . \tag{2.44}$$

Die mittleren freien Weglängen und die Transportweglängen in Si und SiO_2 haben für $E_{kin} = 1155\,\mathrm{eV}$ die Werte[65]

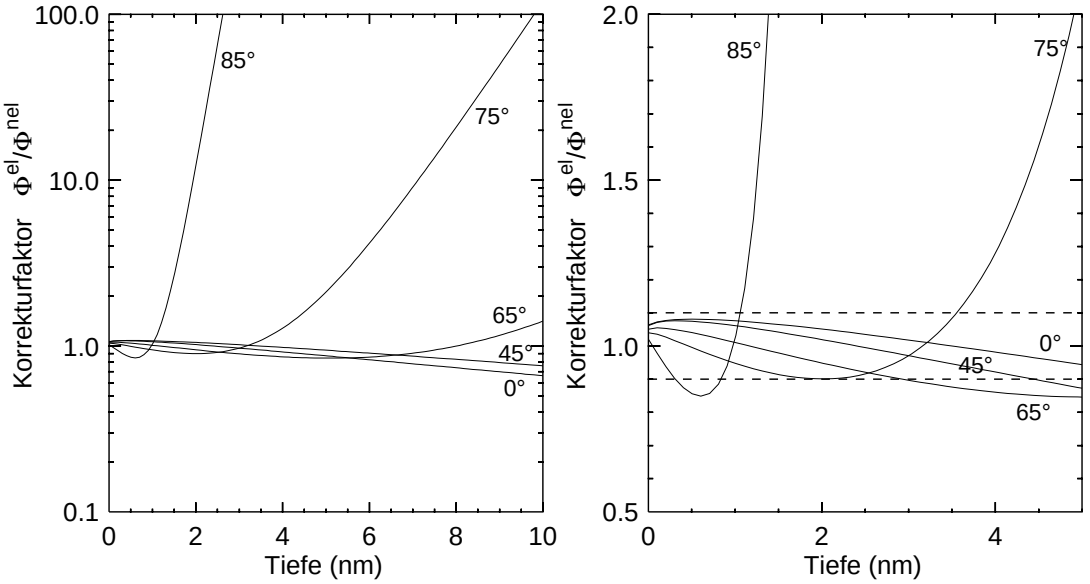


Abbildung 2.7: Berechnete Korrekturfunktion CF (2.39) für SiO_2 und $E_{kin} = 1160\,\mathrm{eV}$ als Funktion der Oxidschichtdicke und des Austrittswinkels θ. Die gestrichelten Linien in der Ausschnittsvergrößerung b) gibt die ± 10 % Abweichung an. in b) wird deutlich, dass der mittlere Wert von $CF(\theta = 45\,^\circ)$ im Schichtdickenbereich um $2\,\mathrm{nm}$ am nächsten bei 1.0 liegt.

$$\begin{aligned} \lambda_i\,(\mathrm{SiO_2}) &= 3.275\,\mathrm{nm}\,, & \lambda_i\,(\mathrm{Si}) &= 2.742\,\mathrm{nm} \\ \lambda_{tr}(\mathrm{SiO_2}) &= 23.27\,\mathrm{nm}\,, & \lambda_{tr}(\mathrm{Si}) &= 19.08\,\mathrm{nm} \end{aligned}$$

Im Bereich hoher Elektronenenergie geht der relative Einfluss der elastischen Streuung zurück.[74]

Die Korrekturfunktion CF kann für andere Konstellationen von θ und ψ mit dem Programm *NIST Electron Effective–Attenuation–Length–Database*[66] berechnet werden. In Abb. 2.7 ist damit CF für die am BW2 verwendete Geometrie, für die Elektronenenergie $E_{kin} = 1160\,\mathrm{eV}$ der Si 1s Photoelektronen bei $3000\,\mathrm{eV}$ Anregung (entspricht auch etwa Si 2p–Anregung mit Mg K_α) und für SiO_2 als Funktion der Oxidschichtdicke und des Austrittswinkels θ berechnet worden. Die hiermit ausgeführten Rechnungen zeigen, dass die effektive Abschwächungslänge Λ für $\theta \leq 55\,^\circ$ immer kleiner als λ_i ist (typischer Wert: $\Lambda/\lambda_i = 0.92$ bei $2\,\mathrm{nm}$ SiO_2), für großes θ und d um bis zu $35\,\%$ größer sein kann (Intensitätsverhältnis $I_S^e/I_D^e = 1\,\%$). Wenn also statt Λ in der SLA–Formel λ_i eingesetzt wird, bedeutet dies ein Überschätzen der Schichtdicke bei normaler Emission und entsprechend ein Unterschätzen bei streifendem Abnahmewinkel, wie in Abb. 2.6 b) bzw. c) skizziert ist.

Als Konsequenz der oben dargestellten Problematik ist die Schichtdickenbestimmung aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis einer Photolinie aus Deckschicht und Substrat im Rahmen der geradlinigen Näherung (SLA) benutzbar, wenn als Parameter die effektive Abschwächungslänge Λ eingesetzt wird. Damit ist die gesuchte Schichtdicke

$$d = \Lambda_D \cos\theta \ln\left(1 + \frac{I_D^e}{I_S^e}\frac{n_S\Lambda_S}{n_D\Lambda_D}\right) \quad , \tag{2.45}$$

Parameter	Wert	Parameter	Wert
		b_2	0.0562417
a_1	0.157764	b_1	-0.00698849
a_0	1.25132	b_0	0.201962

Tabelle 2.2: Anpassungsergebnisse der Koeffizienten in Näherungsformel (2.39)—(2.41)[64]

wobei n_S und n_D die partielle Dichte der betrachteten Atomsorte in Substrat bzw. Deckschicht ist. Die Genauigkeit liegt bei $< 10\,\%$ für $\theta < 60\,^\circ$. Können diese Abweichungen nicht toleriert werden, muss die Tiefenverteilungsfuktion $\Phi(z)$ konkret bestimmt werden.

Den MC–Rechnungen zufolge beträgt ist die Abschwächungslänge nur das 0.9–fache der inelastischen mittleren freien Weglänge, bei höheren Elektronenenergien $E_{kin} > 2000\,\mathrm{eV}$ nähert sich Λ noch weiter an λ_i an.[59] Aus experimentellen Vergleichen ergibt sich jedoch ein Korrekturfaktor < 0.9. An SiO_2–Schichten wird $\Lambda \approx 0.63\,\lambda_\mathrm{i}$ ($130\,\mathrm{eV} < \mathrm{E_{kin}} < 1200\,\mathrm{eV}$)[67] bzw. $\Lambda \approx 0.79\,\lambda_\mathrm{i}$ ($E_{kin} = 1387\,\mathrm{eV}$)[72] festgestellt, wobei d mit Ellipsometrie, im zweiten Fall mit Transmissions–Elektronenmikroskopie (TEM) bestimmt wurde.

Die hier verwendete hochenergetische Photoemission führt bei Anregung schwach gebundener Elektronen zu kinetischen Energien oberhalb von $E_{kin} = 2000\,\mathrm{eV}$. Mit nur wenigen Ausnahmen sind experimentelle Werte[75] oder Simulationsdaten für die Abschwächungslänge in diesem Energiebereich nicht erhältlich. Daher wird auf die parametrisierten Formeln (2.25), (2.27) zur Extrapolation der inelastischen freien Weglänge λ_i zurückgegriffen. Der Wert ist entweder mit einem Korrekturfaktor zu versehen, um Λ zu gewinnen, oder es wird die aus MC–Rechnungen erstellte Beziehung zur Bestimmung der Abschwächungslänge (Λ in nm) benutzt[61]

$$\Lambda = 0.316 a^{3/2} \left(\frac{E_{kin}}{Z^{0.45}(\ln(E_{kin}/27) + 3)} + 4 \right) \quad , \tag{2.46}$$

wobei Z die Kernladungszahl darstellt und a die Gitterkonstante ist, die (für chemische Verbindungen) mit der mittleren Atommasse $\bar{A}$ abgeschätzt werden kann:

$$a = 10^8 \left(\frac{\bar{A}}{\rho N_A} \right)^{1/3} \quad . \tag{2.47}$$

Im Fall Si und $E_{kin} = 1000\,\mathrm{eV}$ gibt (2.46) sehr gut Übereinstimmung mit den MC–Rechnungen, allgemein wird eine Standardabweichung von $9\,\%$ angeführt.

2.2.2 Photoemission im Bereich externer Totalreflexion

Die Photoemissionsspektroskopie im Bereich externer Totalreflexion (TER–XPS) stellt ein Instrumentarium zur Tiefenprofilierung dar,[76,77] das einen komplementären Charakter zur oben besprochenen Abnahmewinkelvariation besitzt. Wegen der kleinen Winkeländerungen des streifenden Einfallswinkels ϕ von typischerweise wenigen Grad, kann die Wichtung durch die Ausdringtiefe der Elektronen als konstant angesehen werden. Die Tiefeninformation wird statt dessen durch Modulation der Anregungsintensität $I^\gamma(z, \phi)$ erlangt, wie im folgenden dargestellt wird.

Streifender Einfall und Photemission im Röntgen–Bereich

Bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie gelten die Gesetze der klassischen Elektrodynamik. Über den komplexen Brechungindex n wird die Absorption der Röntgenstrahlung berücksichtigt,[78] der durch

$$n = 1 - \frac{r_0}{2\pi}\left(\frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}\right)^2 \sum_q n_q f_q \tag{2.48}$$

gegeben ist, wobei $r_0 = e^2/m_e c^2$ der klassische Elektronenradius, $|\mathbf{k}|$ der Betrag des Wellenvektors, und $n_q f_q$ der Formfaktor $f = f_0 + f' + if''$ multipliziert mit der partiellen Anzahldichte n_q der Atomsorte q ist. Üblicherweise wird der Brechungsindex wegen der kleinen Abweichung von 1 als

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{2.49}$$

geschrieben. An einer Grenzfläche wird die Röntgenstrahlung nach dem Brechungsgesetz von Snellius gebrochen

$$n_0 \cos\phi_0 = n_1 \cos\phi_1 \tag{2.50}$$

wobei es wegen der Eigenschaft $\mathrm{Re}(n) < 1$ einen Bereich externer Totalreflexion gibt. Der kritische Winkel der Totalreflektion ist dann

$$\phi_c \approx \sqrt{2\delta}\,, \tag{2.51}$$

wobei aufgrund der kleinen Werte für die Einfallswinkel im hier relevanten Energiebereich die Kleinwinkelnäherung benutzt werden darf. Allgemein ausgedrückt ist der Winkel der Strahlung in einer Schicht j mit dem Brechungsindex n_j

$$\phi_j = \sqrt{\phi_0^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} \tag{2.52}$$

wenn mit ϕ_0 der Einfallswinkel im Vakuum bezeichnet wird. Entsprechen ist die z–Komponente des Wellenvektors

$$k_{j,z} = k'_{j,z} - ik''_{j,z} = \sqrt{\phi_0^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} \tag{2.53}$$

wobei nach Abb. 2.8 die z–Achse wird positiv in den Festkörper gezählt wird. Wellenvektor und Absorptionskoeffizient sind über die Beziehung

$$\mu = 2\beta|\mathbf{k}| \tag{2.54}$$

verknüpft.

Bei einem System aus parallelen Schichten $j = 1 \ldots n$ (Vakuum $j = 0$) ist für jede Grenzschicht $j, j+1$ der Reflektions- bzw. Transmissionskoeffizient in s–Polarisation*

$$r_{j,j+1} = \frac{E_j^-}{E_j^+} = \frac{\phi_j - \phi_{j+1}}{\phi_j + \phi_{j+1}} \tag{2.55}$$

*Im Experiment am BW2 liegt p–Polarisation vor. Die Fresnel–Gleichungen zeigen jedoch bei den kleinen Winkeln kaum unterschiedliches Verhalten, weswegen die mathematisch einfachere Variante der s–Polarisation bervorzugt wird.

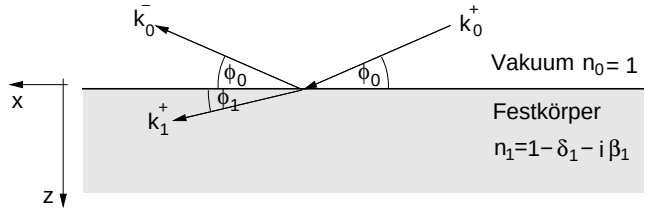


Abbildung 2.8: Nomenklatur für die Berechnung der stehenden Welle bei streifendem Einfall. Dargestellt sind Realteile der Einfallswinkel und der Wellenvektoren für einen Winkel $\phi > \phi_c$.

$$t_{j,j+1} = \frac{E^+_{j+1}}{E^+_j} = \frac{2\phi_j}{\phi_j + \phi_{j+1}} \,, \tag{2.56}$$

wobei E^+ die Amplitude der vorwärtslaufenden, E^- die der reflektierten Welle ist. Wenn alle $r_{j,j+1}$ und $t_{j,j+1}$ bekannt sind, ist die elektrische Felstärke $\mathbf{E}_j(z)$ jür jede Schicht durch phasenrichtige Überlagerung der durch $j-1, j$–ten Grenzfläche transmittierten und an der $j, j+1$–ten Grenzfläche reflektierten Welle im Zweistrahlfall zu ermitteln. Über die Verknüpfung der einzelnen Schichten mittels (2.55) und (2.56) ist mit der in Anhang A.3 detailiert erläuterten Rekursionsformel (A.34) die Feldstärke in jeder Schicht mit der Eingangsfeldstärke ausdrückbar[79–82]

$$\begin{pmatrix} E^+_0 \\ E^-_0 \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,1} \ldots \mathbf{M}_{n-1,n} \begin{pmatrix} E^+_n \\ E^-_n \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,n} \begin{pmatrix} E^+_n \\ E^-_n \end{pmatrix} \quad , \tag{2.57}$$

wobei E^+_0 als bekannt vorauszusetzen ist, und keine reflektierte Welle in der bis $z \to \infty$ ausgedehnten Schicht n existiere, also $E^-_n \equiv 0$ ist. Die Matrixelemente der Transformationsmatrix

$$\mathbf{M_{j,j+1}} = \begin{pmatrix} m^j_{11} & m^j_{12} \\ m^j_{21} & m^j_{22} \end{pmatrix} \tag{2.58}$$

enthält Elemente mit Fresnelkoeffizienten und Phasenfaktoren, im einzelnen

$$m^j_{11} = \frac{\phi_j + \phi_{j+1}}{2\phi_j} e^{i(k_{j,z} - k_{j+1,z})d_j} \tag{2.59}$$

$$m^j_{12} = \frac{\phi_j - \phi_{j+1}}{2\phi_j} e^{i(k_{j,z} + k_{j+1,z})d_j} \tag{2.60}$$

$$m^j_{21} = \frac{\phi_j - \phi_{j+1}}{2\phi_j} e^{-i(k_{j,z} + k_{j+1,z})d_j} \tag{2.61}$$

$$m^j_{22} = \frac{\phi_j + \phi_{j+1}}{2\phi_j} e^{-i(k_{j,z} - k_{j+1,z})d_j} \,, \tag{2.62}$$

wobei d_j die Stärke der j-ten Schicht ist.

Berücksichtigung von Grenzflächenrauhigkeiten

Mit dem Ansatz die Probe als eine Tiefenabfolge parallerer Schichten zu betrachten, lassen sich auch mikroskopische Rauhigkeiten der Grenzflächen simulieren. Die Übergangsregionen mit einem Dichtegradienten werden dann in eine Reihe paralleler glatter Schichten mit gegeneinander gradueller Abstufung der Dichte aufgeteilt, die innerhalb der Schicht als homogen betrachtet werden.[83]

Nach einem anderen Rauhigkeitsmodell wird die rauhe Grenzschicht durch eine Ebenenschar paralleler, glatter Grenzflächen mit einer gaußverteilten Häufigkeit w substituiert.[84] Die Gewichtung einer so beschriebenen Grenzflächenverteilung um die zentrale Schicht in der Tiefe z_0 wird durch die Standardabweichung σ beschrieben

$$w(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right) . \tag{2.63}$$

Im Rahmen dieses Modells wird die Mittelung über die Ebenenschar für jedes Matrixelement (2.59)—(2.62) einzeln durchgeführt, und erst anschließend die Transmission bzw. Reflektivität berechnet. Die Zusatzfaktoren

$$\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(k_{j,z} \pm k_{j+1,z})^2 \sigma_j^2}$$

entstehen durch die Mittelung von (2.63)

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} du_j \mathrm{e}^{\pm i(k_{j,z} \pm k_{j+1,z})u_j} \mathrm{e}^{-u_j^2/2\sigma_j^2} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}(k_{j,z} \pm k_{j+1,z})^2 \sigma_j^2} , \tag{2.64}$$

wobei hier der Bezugspunkt $u_j = z - d_j$ auf der unteren Grenze der Schicht j liegt.

Berechnung der Photoemissionsintensität

Die Intensität der Photoemissionslinie wird unter Benutzung von (2.31) ausgerechnet, wobei die in der Tiefe z angeregte Elektronenintensität durch den Intensitätsgang $I^\gamma(z,\phi)$ einfallswinkelabhängig moduliert wird. Dann ist

$$I_0^e(z,\phi) \propto I^\gamma(z,\phi) \propto |E^+(z,\phi) + E^-(z,\phi)|^2 \tag{2.65}$$

mit der Abschwächungslänge Λ zu wichten, um die gemessene Elektronenintensität $I^e(\phi)$ zu erhalten. Die Photoemission einer Linie i aus einer Schicht j kann damit über den Ausdruck

$$I_{i,j}^e \propto \rho_{i,j} L_{i,j} \prod_{l=1}^{j-1} \mathrm{e}^{-\Lambda_{i,j} d_l} \tag{2.66}$$

bestimmt werden, wobei d_l die Schichtdicke der l–ten Schicht ist und $\rho_{i,j}$ die Partialdichte der Atome mit der Emissionslinie i in der Schicht j angibt. Der Term $L_{i,j}$ berechnet sich dann aus

$$L_{i,j} = \int_{z_{j-1}}^{z_j} \frac{|E_j^+(z) + E_j^-(z)|^2}{|E_0^+(z)|^2} \mathrm{e}^{-\Lambda_{i,j} z} dz . \tag{2.67}$$

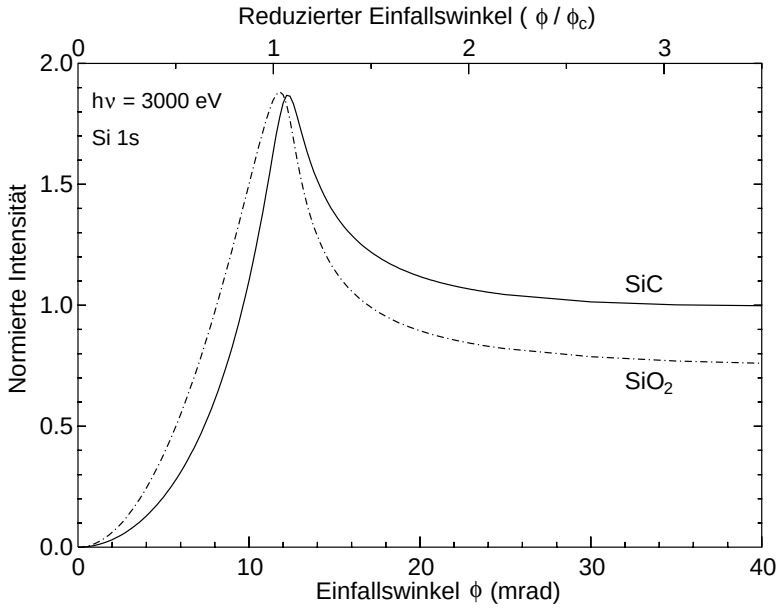


Abbildung 2.9: Berechnete integrale Photoemissionsintensität $I^e(\phi)$ für ein SiO_2/SiC Zweischichtsystem. Bei einem Winkel $\phi \ll \phi_c$ ist die Intensität aus dem SiC auf 1.0 gesetzt.

Zur Berechnung der Photoemissionsintensität im Bereich der externen Totalreflektion ist im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt worden. Das Programm berechnet für eine beliebige Stapelfolge paralleler Schichten die integrale Photoemission und simulierte Spektren, unter Einbeziehung der Parameter Brechungsindizes, Rauhigkeiten, Elektronenenergien, chemisches Tiefenprofil und der instrumentellen Bedingungen Divergenz und Energieauflösung. Darüber hinaus können weitere tiefenabhängige Korrekturfunktionen (z. B. ein elektrostatisches Potential) angesetzt werden.

In Abb. 2.9 wird eine Rechnung der integralen Photoemissionsintensitäten einer Photolinie unter Verwendung von (2.66) für das Beispiel eines SiO_2/Si Zweischichtssystems mit einer Oxidschicht von $2.0\,\mathrm{nm}$ und glatten Grenzflächen gezeigt. Die Intensität der Photolinie $I^e(\phi)$ ist für Elektronen mit $E_{kin} = 1160\,\mathrm{eV}$ berechnet, was der Si 1s–Photolinie bei der Anregungsenergie $3000\,\mathrm{eV}$ entspricht. Der kritische Winkel ϕ_c wird immer auf den Brechungsindex der obersten Schicht bezogen. Im Fall von Materialien mit sehr geringem Unterschied im Brechungsindex wie bei SiO_2 und SiC, ist das Maximum der Photolinie aus der Deckschicht beim kritischen Winkel zu erwarten. Der Winkelversatz der Maxima der beiden Kurven wird hauptsächlich durch die Realteile der Brechungsindizes $n_{\mathrm{SiO_2}}$, n_{SiC} und die Schichtdicke d vorgegeben, die relative Höhe der Maxima wird durch die Imaginärteile von n_j, d und der Abschwächungslängen Λ bestimmt. Der Intensitätsverlauf der elastischen Photolinien ist bei $\phi \ll \phi_c$ durch eine Parabel $I^e \propto \phi^2$ näherbar, weil lineare Beziehungen für die Transmission $T = |t_{0,1}|^2 \propto \phi$ und zugleich die Absorption $\mu \propto \phi$ gelten.

Anwendungen für vergrabene Grenzschichten: zwei Beispiele

Die Variation der Informationstiefe über die stehende Welle im Fall externer Totalreflektion in Kombination mit der chemischen Sensitivität der Röntgen–Elektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit der chemischen Tiefenprofilierung. Wenn die chemische Bindung der Grenzflächenatome eine messbare Bindungsenergieverschiebung gegenüber der Bindungsenergie innerhalb der Schichten verursacht, lassen sich explizit die Grenzflächenatome einer Tiefe zuordnen. Dieses ist ein großer Vorteil der TER–XPS gegenüber Methoden, die zwar schichtdickensensitiv sind, aber den chemischen Zustand nicht auflösen können.

Ein Beispiel für ein direktes spektroskopisches Abbild der Oberfläche und der vergrabenen Grenzschicht durch die stehende Welle im Bereich externer Totalreflexion zeigt Abb. 2.10. Zur Berechnung der Intensität $I^\gamma(z)$ für drei verschiedene Einfallswinkel ϕ ist

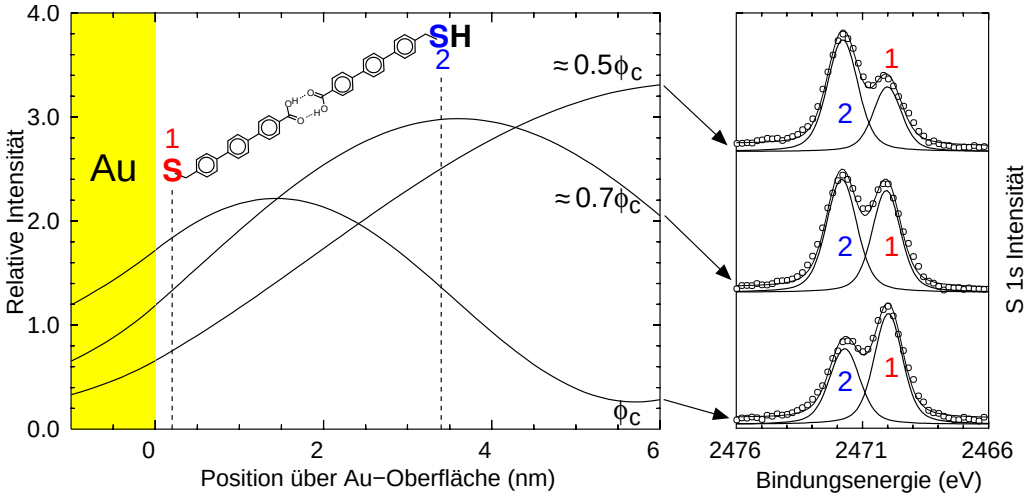


Abbildung 2.10: Berechnete Röntgen–Intensität $I^\gamma(z)$ für drei Einfallswinkel im Bereich externer Totalreflektion und S 1s Spektren einer CTPMT–Bilage auf Au. Die Intensität der stehenden Welle vor der Au–Oberfläche zeigt sich direkt in den relativen Intensitäten der chemisch verschobenen S 1s Linien.

die Elektronendichte der Bilage des organischen Moleküls vernachlässigt worden, und ein glattes Au–Substrat angenommen worden, um das Prinzip zu demonstrieren. Bei Variation von ϕ ändert sich die Periode der stehenden Welle und die Phasenlage des ersten Maximums relativ zur Substrat–Oberfläche. Falls keine Absorption vorhanden wäre, läge ein Intensitätsmaximum für ϕ_c genau auf der Oberfläche, und der maximale Anstieg betrüge $4\,\mathrm{I}_0^\gamma$. Die Schichtdicke dieser organischen Thiolat–Schicht ist gut an die Wellenlängenvariation angepasst, weil für den Durchlauf von ϕ von extrem streifendem Einfall bis zu Winkeln $\phi > \phi_c$ das Maximum der stehenden Welle den Film genau einmal durchquert. Mehrdeutigkeit wegen der Periodizität tritt daher nicht auf, anders als bei der verwandten Methode der stehenden Röntgenwellenfelder in der Bragg–Reflektionsbedingung (XSW), wo die Periodizität an den Netzebenenabstand des einkristallinen Substrats gekoppelt ist.

Eine Anpassung der Berechnung an die gemessenen Photoemissionsintensitäten liefert das chemische Tiefenprofil. Beim System in Abb. 2.10 werden zwei Monolagen aus chemisch verschobenem S benutzt, bei Schichtsystemen mit in z ausgedehnten Schichten

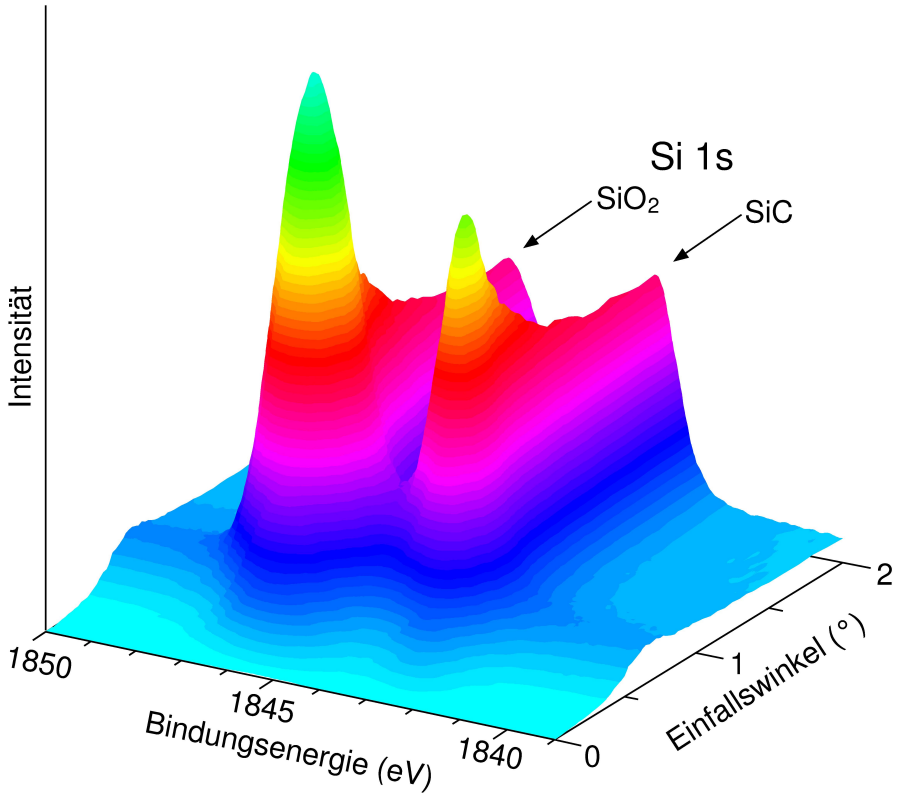


Abbildung 2.11: TER–XPS einer Probe SiO_2/SiC(0001)-4H mit Oxidschichtdicke $d = 2.5\,\mathrm{nm}$ ($h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$). Aus der Winkelabhängigkeit der Intensität der Si 1s Photolinien kann das chemische Tiefenprofil von Oxid und Substrat erschlossen werden.

ist über die jeweilige Schicht zu integrieren. Ein Beispiel hierfür wird in Abb. 2.11 in projizierter 3D–Grafik dargstellt, Si 1s Spektren einer $2.5\,\mathrm{nm}$ dicken SiO_2 Schicht auf SiC, aufgenommen bei einer Photonenenergie $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$. Ein Schnitt senkrecht zur Winkelachse entspricht den gemessenen Elektronenspektren, ein Schnitt senkrecht zur Energieachse im Maximum der Photolinie i gibt den Intensitätsverlauf $I_i^e(\phi)$ (s. Abb. 2.9), wobei dieses streng nur gilt, wenn sich die Linien nicht überlappen. Das Maximum der SiO_2–Komponente wird im kritischen Winkel ϕ_c erreicht, die SiC–Komponente hat ihr Maximum bei einem um $7\,\mathrm{mrad}$ größeren Winkel.

Der Untergrund zeigt einen flach ansteigenden Intensitätsverlauf ohne Maximum. Dieses ist auf die große Ausdringtiefe der vielfach inelastische gestreuten Elektronen der höherkinetischen Si Linien (hauptsächlich Si KLL) zurückzuführen, die in tiefen Schichten angeregt werden, wo eine Intensitätsüberhöhung von $I^\gamma(\phi)$ nicht mehr beobachtet wird. Nach einer den Experimenten entnommenen Faustregel erreicht die Intensität der Elektronen großer Ausdringtiefe bei ϕ_c ungefähr den halben Wert von $I(\phi \gg \phi_c)$ (s. auch[85,86]). Dieser Umstand kann genutzt werden, um bei einem geeigneten Winkel für die oberflächennahen Schichten maximales Signal–zu–Untergrund–Verhältnis zu erhalten.

2.3 Methoden zur Tiefenprofilierung im Vergleich

Zur Schichtdickenbestimmung einer dünnen Schicht im Bereich der Elektronenausdringtiefen sind weitere Verfahren gebräuchlich. Häufig benutzt werden Röntgen–Reflektometrie und Ellipsometrie als zerstörungsfreie Methoden und die abtragenden Messverfahren Ar–Ionen–Ätzen und Profilometrie. Eine weitere Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung, die aber nicht an den Proben dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist die Transmissions–Elektronenmikroskopie. Bei der derzeitigen apparativen Ausrüstung des Experiments am BW2 sind die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Methoden und das Ar^+–Ätzverfahren *in situ* durchführbar.

Röntgen–Reflektometrie

Die Methodik der Röntgen–Reflektometrie reagiert empfindlich auf das Elektronendichteprofil und auf Rauhigkeiten der Grenzflächen, und ist damit ein ausgezeichnetes Instrument zur Charakterisierung von Schichtsystemen. Grundlage ist die Röntgen–Optik im Fall streifenden Einfalls mit dem Reflektionskoeffizient $r_{0,1}$ (2.55). Bei einem Zweischichtsystem wird die Reflektivität durch die Reflexionskoeffizienten beider Grenzflächen $r_{0,1}$ (Vakuum–Deckschicht) und $r_{1,2}$ (Deckschicht–Substrat) bestimmt. Die Reflektivität ist[82]

$$R = \frac{r_{0,1} + 2(\sqrt{r_{0,1}r_{1,2}}\ \mathrm{e}^{-\varphi''}\cos\varphi') + r_{0,1}\mathrm{e}^{-2\varphi''}}{1 + 2(\sqrt{r_{0,1}r_{1,2}}\ \mathrm{e}^{-\varphi''}\cos\varphi') + r_{0,1}r_{1,2}\,\mathrm{e}^{-2\varphi''}}\ , \tag{2.68}$$

wobei mit $\varphi = \varphi' + i\varphi''$ die komplexe Phasenverschiebung der beiden reflektierten Strahlen bezeichnet wird. Sie ist über die Beziehung

$$\varphi = \frac{|\mathbf{k}|}{2} d_1 \phi_1 \tag{2.69}$$

mit dem komplexen Winkel ϕ_1 der Deckschicht verknüpft.

Durch Rauhigkeit geänderte Reflektionseigenschaften dämpfen die Intensität des spekulären Reflexes. Das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Rauhigkeitsmodell einer Ebenenschar aus Grenzflächen (2.63) modifiziert die Fresnel–Reflektivität R bei Anwendung der Master–Formel[87]

$$R = R_F \left| \int w(z)\mathrm{e}^{i(k_{j,z} - k_{j+1,z})z}\, dz \right|^2 . \tag{2.70}$$

Durch Anpassungsrechnungen an die Messdaten mit R wird zugleich Schichtdickenbestimmung und Grenzflächencharakterisierung durchgeführt.

Ausgeprägte Intensitätsmodulationen des Reflexes als Funktions des Einfallswinkels entstehen bei Schichtsystemen, die aus Schichten stark unterschiedlicher Brechungsindizes besteht (siehe als Gegenbeispiel SiO_2/SiC in Abb. 6.14). Große Schichtdicken bewirken eine kleine Periodizität der Maxima/Minima, was die Detektion einer für numerische Anpassung ausreichenden Anzahl von Oszillationen ermöglicht. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten von SiO_2/Si oder SiO_2/SiC erfüllen beide Kriterien nicht, so dass die Röntgen–Reflektometrie zur Bestimmung von SiO_2–Schichtdicken auf Si oder SiC mit $d < 10\,\mathrm{nm}$ aus Gründen der praktischen Durchführbarkeit nicht geeignet ist.

Ellipsometrie

Die Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung beruht auf Messung der Phasenverschiebung zwischen p– und s–polarisierter Komponente des **E**–Feldvektors der reflektierten Strahlung optischer Wellenlängen.[88] Aus den Fresnel–Gleichungen ist direkt ablesbar, dass für Medien mit Absorptionseigenschaften, gleichbedeutend mit einem komplexen Brechungsindex, im allgemeinen eine Phasendifferenz bei der Reflektion der beiden Komponenten (s, p) auftritt, und damit elliptisch polarisiertes Licht entsteht. In einer Methode wird die Phasendifferenz mit einem Phasenschieber auf der einfallenden Seite des monochromatischen, linear polarisierten Lichts so kompensiert, dass auf der Analysatorseite wieder linear polarisiertes Licht zu beobachten ist. Aus den gemessenen Werten der dielektrischen Funktionen ϵ_1 und ϵ_2 der beiden Schichten, kann aus dem Polarisationswinkel und der Phasenverschiebung auf die Schichtdicke geschlossen werden.

Die Methode ist sehr empfindlich und eignet sich auch im Bereich $d < 1\,\mathrm{nm}$, was allerdings genaue Kenntnis der Brechungsindizes voraussetzt. Veränderungen des Brechungsindex durch Adsorbate auf der Oberfläche oder Rauhigkeit beeinflusst die Schichtdickenbestimmung. Nach einem Erfahrungswert an SiO_2/SiC–Proben liegen die mit Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken 5 bis $8\,\%$ über den mit winkelabhängiger XPS ermittelten. Iwata und Ishizaka[7] geben für SiO_2/Si eine Überschätzung der Oxidschicht aus ellipsometrischen Messungen an, die im gleichen Rahmen liegen, wobei wahrscheinlich der verwendete Wert ϵ_{SiO_2} nicht dem tatsächlichen der SiO_2–Filme entsprach. Dieser Fehler kann auftreten, wenn die Massendichte ρ nicht korrekt angesetzt wird.

Abtragende Methoden

Materialabtragende Methoden haben den entscheidenden Nachteil, die Probe zu verändern. Eine Schichtdickenbestimmung kann daher nur nach Abschluss der Messungen, oder auf einer anderen Stelle der Probe erfolgen, was das Risiko eines nicht zutreffenden Messwertes mit sich bringt, wenn die Probe Inhomogenenitäten besitzt.

Die Ätzrate beim Ar^+–Beschuss ist im Allgemeinen sehr schwierig zu kalibrieren, und die Reproduzierbarkeit entspricht in der Regel nicht der gewünschten Präzision im Bereich $< 1\,\mathrm{nm}$. Nur speziell für diesen Zweck ausgestattete Experimentierstationen lassen eine Schichtdickenquantifizierung nach dieser Methode zu. Deswegen wird das Ar^+–Ätzverfahren meist nur zur Reinigung einer Oberfläche oder zur Verringerung einer Schicht genutzt, insbesondere dann, wenn keine hinreichend schnellen Elektronen mit entsprechend großer Ausdringtiefe erzeugt werden können, aber Elektronensignal des Substrats mitgemessen werden soll. In jeden Fall muss mit Aufrauhung der Oberfläche gerechnet werden.

Vergleich der Methoden

Im Hinblick auf die Schichtdickenmessung des SiO_2 der in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigt ein Vergleich der verschiedenen Methoden die Stärken und Schwächen,[89] wobei keine Methodik für alle Schichtdicken im Bereich $d < 20\,\mathrm{nm}$ gleich gut geeignet ist.

Eine Methode, die hier nicht verfügbar war, ist die Transmissions–Elektronenmikroskopie (TEM). Sie liefert die genauesten absoluten Daten, weil der mit hoher Präzision vermessene Netzebenenabstand des Substratgitters als Referenz zur Verfügung steht. Sie ist jedoch experimentell sehr aufwendig, und kann daher bestenfalls für die Charakterisierung von Referenzproben durchgeführt werden. Hier wird indirekt von der hohen Präzision der TEM Gebrauch gemacht, indem die benutzten Abschwächungslängen Λ in SiO_2 sich auf eine Publikation stützen, in der TEM zur Messung der Schichtdicke verwendet wurde.[72] Die Ellipsometrie liefert im Bereich $d < 2\,\mathrm{nm}$ nicht die Präzision der mit winkelabhängiger XPS vermessenen Schichtdicke. Problematisch sind vor allem Adsorbate, wenn die Ellipsometrie an den im Vakuum präparierten Proben nicht *in situ* angewendet werden kann. Die Röntgen–Reflektrometrie scheidet, wie oben schon erwähnt, im speziellen Fall der Proben SiO_2/Si oder SiO_2/SiC mit dünner Oxidschicht ebenfalls als Charakterisierungsmethode aus, weil der Unterschied der Brechungsindizes zu gering ist. Eine Ausnahme bildet hier die TER–XPS, mit der auf indirektem Wege über die Photoelektronenintensität die Transmittivität statt der Reflektivität gemessen wird. Für die dünnen SiO_2–Schichten mit typisch $d < 20\,\mathrm{nm}$, eignet sich die winkelabhängige XPS von allen hier verfügbaren Methoden am besten, wobei eine Präzision von $\pm 0.1\,\mathrm{nm}$ für $d < 3\,\mathrm{nm}$ erreicht werden kann.

Kapitel 3

Instrumentelle Aspekte

3.1 Der experimentelle Aufbau

Zur Untersuchung vergrabener Schichten mit hochenergetischer Photoemission sind an Primärintensität (Photonenfluss), Energieauflösung und Strahlungsqualität hohe Anforderungen gestellt, die mit Synchrotronstrahlung aus Wigglern oder Undulatoren erfüllbar sind. Die Strahlführung **BW2** am HASYLAB und das dort installierte Photoemissionsexperiment sind für diese Aufgabe optimiert.

3.1.1 Strahlführung BW2

Die Strahlführung BW2 am Speicherring DORIS III ist eine der Meßstationen am HASYLAB, die Synchrotronstrahlung aus einem Wiggler beziehen. Die Anordnung der optischen Elemente und des Photoemissionsexperiments sind in der Abb. 3.1 skizziert.

Die Synchrotronstrahlungsquelle am BW2 ist ein 56–poliger Hybrid–Wiggler hoher Feldstärke ($B_{max} = 1.15\,\mathrm{T}$, $0.69\,\mathrm{T}$ bei $45\,\mathrm{mm}$ Polschuhabstand), weswegen über den gesamten Bereich der im Experiment verfügbaren Photonenenergien von $2.2\,\mathrm{keV}$ — $25\,\mathrm{keV}$ ein hoher Photonenfluss erhältlich ist (s. Abschn. 3.2.1). Das breite Spektrum der Dipolstrahlung wird in Anlehnung an das optische Spektrum „weiße Strahlung" genannt. Alle Komponenten, die Berührung mit dem unmonochromatisierten (weißen) Strahl haben, sind mit einer Wasserkühlung ausgestattet, um die in thermische Leistung umgesetzte elektromagnetische Energie abführen zu können.

Im Betrieb der hochenergetischen Photoemission wird die Strahlung zweifach gespiegelt. Die Au–beschichteten Spiegel (S1, S2) mit einstellbarer tangentialer Krümmung werden unter streifendem Winkel von $6\,\mathrm{mrad}$ eingesetzt, womit über externe Totalreflexion Strahlung bis $10\,\mathrm{keV}$ reflektiert, Strahlung höherer Energie stark absorbiert wird. Dadurch wird die Wärmebelastung des ersten Monochromatorkristalls reduziert. Mit der Krümmung des ersten Spiegels (S1) kann ein Teil der Vertikaldivergenz des Strahlungsbündels herausgenommen werden, mit der Krümmung des zweiten Spiegels (S2) wird eine vertikale Fokussierung mit Fokusebene am Probenort vorgenommen.

Zwischen den beiden Spiegeln liegt der Doppelkristallmonochromator mit einem Paar aus Si(111) Kristallen (K1, K2). Sie können gegen ein Paar Si(220) Kristalle ausgetauscht

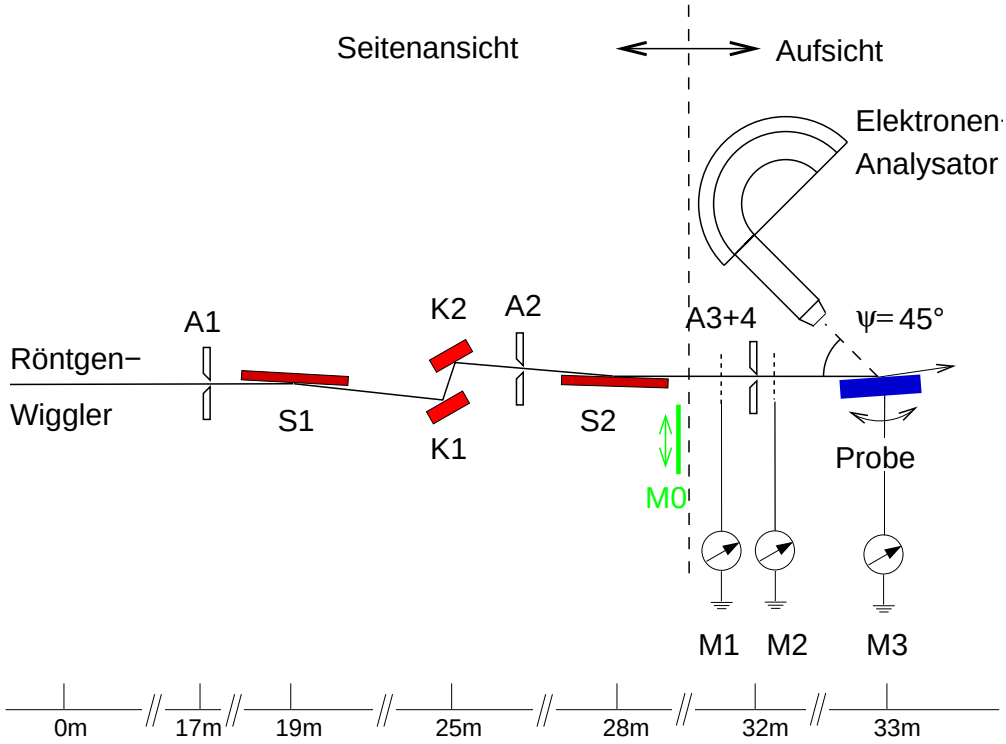


Abbildung 3.1: Skizze der BW2–Strahlführung und des Photoemissionsexperiments (nicht maßstäblich). Entlang der gestrichelten Linie ist die Ansicht um $90\,^\circ$ verdreht. Bezeichnungen: Spaltsysteme A1 (horz. + vert., wassergekühlt), A2 (vert.), A3 (horz.), A4 (vert.); Monochromatorkristalle K1 (indirekte Wasserkühlung und adaptive Biegevorrichtung zur Wärmelastkorrektur), K2 (sagittale Biegung für Horizontalfokus); Spiegel: S1 (wassergekühlt, tangentiale Biegung zur Kollimation), S2 (tangentiale Biegung für Vertikalfokus); Monitore: M0 (pneumatisch bewegter Fluoreszenzschirm), M1 und M2 (Cu–Netz mit 90% optischer Transmission), M3 (geerdete Probe)

werden, mit denen eine höhere Energieauflösung erreicht werden kann. Der Monochromator ist in dieser Ausrüstung aber erst ab einer Energie von $3480\,\mathrm{eV}$ nutzbar (Si(111): $2130\,\mathrm{eV}$), was dem aus geometrischen Gründen der Strahlführung im Monochromator maximal möglichen Bragg–Winkel von $68\,^\circ$ entspricht. Wegen der hohen Wärmelast im weißen Strahl des Wigglers ($\sim 500\,\mathrm{W}$) besitzt der erste Kristall (K1) eine indirekte Wasserkühlung und eine adaptive tangentiale Biegevorrichtung, die einer Verzerrung des Si–Gitters am Ort der auftreffenden Strahlung entgegenwirkt.[90] Der zweite Kristall ist sagittal biegbar, womit ein horizontaler Fokus auf der Probe erzielt wird. Weil die Bewegungen der Kristalle durch im Vakuum installierte Schrittmotore getrieben werden, und die starke (Streu–)Strahlung Photodesorption bewirkt, herrscht in der Vakuum–Kammer des Monochromators ein höherer Druck von $p = 1 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{mbar}$ als in der übrigen Strahlführung. Daher ist eine Restgas–Diffusionsbarriere eingebaut, die im vorderen Bereich durch eine C–Folie ($2.3\,\mathrm{mg/cm^2}$), im hinteren Bereich durch eine differentielle Pumpstrecke verwirklicht ist. Die C–Folie dient zugleich als Absorber für den niederenergetischen Anteil (sichtbar bis Vakuum–Ultraviolett) der Synchrotronstrahlung.

Mit den Spaltsystemen (A1 — A4) läßt sich das Strahlprofil an mehreren Orten geometrisch einschränken. Ihre Aufgaben sind Vermeidung von Streustrahlung aus den Sei-

tenbereichen der Synchrotronstrahlungskeule (A1), Festlegung des monochromatischen Strahls oder (in einigen Fällen) Begrenzung der Primärintensität I_0^γ (A2), Fixierung der Strahlung auf einen definierten Probenbereich (A3 horizontal, A4 vertikal). Durch den Aufbau des hemisphärischen $180\,^\circ$ Elektronenanalysators (SCIENTA–SES 200), des Manipulators zur Bewegung der Probe und der letzten Apertur (A3, A4) auf einem in vertikaler und lateraler Richtung verfahrbaren Tisch, wird die Meßgeometrie als komplette Einheit auf den Strahlungsfokus einjustiert. Dieser Aufbau gewährleistet konstante Meßgeometrie auch bei geringen kontinuierlichen Änderungen der Strahlposition, etwa durch veränderliche thermische Belastungen der optischen Komponenten in der Strahlführung (s. Abschn. 3.2.2). Darüber hinaus ist eine Abweichung der Meßposition auf der Probe nach einmaliger Justage ausgeschlossen. Der Winkel ψ zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse ist $45\,^\circ$, woraus sich eine hohe Flexibilität in der Wahl der Meßmoden ergibt, von streifendem Einfall ($\phi < 50\,\mathrm{mrad}$) bis streifendem Abnahmewinkel ($\theta > 60\,^\circ$), die durch Rotation der Probe eingestellt werden.

Verschiedene Photoemissions–Monitore dienen zum Einjustieren (nicht eingezeichnet) und zur laufenden Bestimmung der Primärintensität während der Messung (M1 — M3), wobei (M1) und (M2) isoliert aufgehängte Cu–Netze mit $90\,\%$ optischer Transmission sind. Mit Stromverstärkern wird die Intensität der durchgetretenen Strahlung bestimmt, die proportional zum emittierten Photoionisationsstrom ist. (M3) ist ein Stromverstärker, der die Probe erdet und gleichzeitig die Gesamtelektronenausbeute I_{TEY} (*total electron yield*) mißt. Ein in den Strahlungsgang pneumatisch einfahrbarer Fluoreszenzschirm (M0) wird lediglich zur groben Kontrolle eingesetzt.

3.1.2 Elektronenanalysator

Das Prinzip des elektrostatischen hemisphärischen $180\,^\circ$ Elektronenanalysators ist in Abb. 3.2 skizziert. Die aus der Probe emittierten und vom Analysator aufgesammelten Elektronen werden mittels der elektronenoptischen Zoomlinse auf den Eintrittsspalt der Hemisphäre fokussiert. Der Akzeptanzwinkel beträgt $\pm 6\,^\circ$ bezüglich der Linsenachse bei einem Abbildungsverhältnis von $5:1$. Zugleich dient die Linse als Retardierungsstrecke, worin die Elektronen von E_{kin} auf die Pass–Energie E_p gebremst werden (der Fall einer Beschleunigung auf E_p tritt bei der hochenergetischen Photoemission nicht auf). Die maximale Elektronenenergie beträgt $E_{kin} \approx 5\,\mathrm{keV}$; um schnellere Elektronen spektroskopieren zu können, kann die Probe bis $\sim 2.5\,\mathrm{kV}$ positiv vorgespannt werden. Das elektrostatische Feld des Halbkugelkondensators wirkt als dispersives Element, so daß die Variation der retardierten Elektronenenergie $E_{kin,ret}$ mit $E_p - \Delta E < E_{kin,ret} < E_p + \Delta E$ in eine Ortskoordinate umgesetzt wird. Der flächige, ortsauflösende Elektronendetektor kann in Paralleldetektion ein komplettes Spektrum aufnehmen. Er besteht aus einer Kombination von Vielkanalplatte (*multi–channel plate*, MCP), Fluoreszenzschirm und Videokamera. Die Videozeilen des photoempfindlichen Detektors (*charge–coupled device*, CCD) sind entlang der Linien gleicher Energie angeordnet. Weil der Halbkugelkondensator eine „bananenförmige" Verzeichnung der Abbildung verursacht, wird ein gebogener Eintrittsspalt ($0.8\,\mathrm{mm}$ Öffnung) benutzt, dessen Form auf eine Gerade senkrecht zur Dispersionsrichtung projiziert wird.

Die Paralleldetektion ermöglicht zeitaufgelöste Messungen im Rahmen der Auslese-

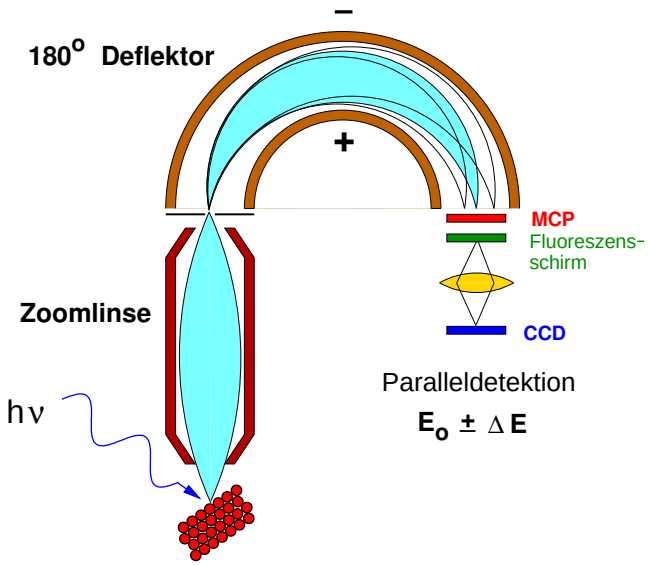


Abbildung 3.2: Prinzipskizze des elektrostatischen hemisphärischen $180\,^\circ$ *Elektronenanalysators.*

geschwindigkeit der Videokamera ($1/25\,\mathrm{s}$ pro Bild), typischerweise werden zum Erreichen ausreichender Zählstatistik $10\,\mathrm{s}$ benötigt. Das Verfahren der Messung bei konstanter Retardierungsenergie (*fixed modus*) wird zeitsparend zum Studium der Photoemissionsintensität in Abhängigkeit eines weiteren Parameters verwendet, z.B. $I^e(\phi), I^e(h\nu)$. Bei einer Pass–Energie $E_p = 150\,\mathrm{eV}$ können etwa $13\,\mathrm{eV}$ gleichzeitig abgebildet werden. Der Abstand zweier Energiekanäle beträgt im Mittel $\approx 32.5\,\mathrm{meV}$. Die Energieachse auf dem Detektor ist entsprechend der Fertigungstoleranzen der Elektronenoptik mit Nichtlinearitäten behaftet, die meist vernachlässigt werden können, sofern nicht explizit die Linienform gemessen werden soll. Die ortsabhängige Empfindlichkeit der Vielkanalplatte wird nachträglich mit einer Kalibrationskurve korrigiert, die in einem Bereich des Spektrums mit weißem Rauschen aufgenommen wird.

Beim „normalen" Messen einer Energieverteilungskurve wird die Retardierungsenergie in Schritten variiert (*swept modus*), so daß insgesamt gesehen jeder Teil des Spektrums für eine gleichlange Zeit auf jeden Ort der Vielkanalplatte abgebildet wird. Damit wird die Empfindlichkeitsverteilung automatisch gemittelt, und gleichzeitig durch richtiges Einsortieren in die logischen Energiekanäle die Nichtlinearität der Energieachse korrigiert.

In regelmäßigen Zeitintervallen wird eine Kalibration der absoluten kinetischen Energie vorgenommen. Hierzu werden genau vermessene Auger–Übergänge benutzt (Au M_5 $N_{6,7}N_{6,7}$: $E_{kin} = 2015.80\,\mathrm{eV}$, Cu L_3VV ($^1G_4$): $E_{kin} = 918.69\,\mathrm{eV}$).[91] Die Energieauflösung ΔE^A ist nach Herstellerangaben eine Funktion der Größe des Eintrittsspalts s und der Pass–Energie E_p:

$$\Delta E^A \sim 1.5 \cdot 10^{-3}\, s\, E_p \tag{3.1}$$

Mit den Standardgrößen $s = 0.8\,\mathrm{mm}$ und $E_p = 150\,\mathrm{eV}$ folgt

$$\Delta E^A \approx 0.2\,\mathrm{eV}\ .$$

In regelmäßigen Zeitintervallen wird eine Auflösungskalibration mit einer scharfen Photolinie durchgeführt (z. B. Ag 3d). Gemäß (3.1) kann durch Einstellen kleinerer Pass–

Energie E_p die Auflösung verbessert werden, jedoch ist der Effekt in der Gesamtauflösung durch den in der Regel dominierenden Energieunschärfebeitrag des Monochromators ΔE^γ nur klein (s. Abschnitt 3.2.2). In vielen Fällen ist daher die Ausnutzung höherer Transmission bei $E_p = 150\,\mathrm{eV}$ die bessere Wahl.

Bei Linien großen Wirkungsquerschnitts $\sigma_{n,l}$, beispielsweise Si 1s in Si, besteht die Gefahr der Übersättigung des Detektors. Um eine korrekt abgebildete Linienform zu garantieren, sollte daher die Zählrate pro Kanal $\sim 500\,\mathrm{Hz}$ nicht überschreiten. Dieser Wert gilt für die gleichmäßige laterale Ausleuchtung der Vielkanalplatte bei streifendem Einfallswinkel, entsprechend $400\,\mathrm{Hz}$ bei der projektionsbedingten Ausleuchtung von lateral $\approx 4/5$ für normale Emission $\theta = 0\,^\circ$. Gegebenenfalls muß die Primärintensität durch Schließen des Spalts A2 reduziert werden. Der Fall tritt häufig ein, wenn der Intensitätsgang einer intensiven Photolinie im Bereich der externen Totalreflektion als Funktion des streifenden Einfallswinkels quantitativ gemessen werden soll.

Die für den Elektronenanalysator verwendeten Spannungsquellen besitzen nach Angaben des Herstellers eine Langzeitstabilität von $5\,\mathrm{ppm}$, gemessen über einen Zeitraum von einer Woche. Diese Energiedrift ist gegenüber der nachfolgend ausgeführten Beobachtungen (Abschnitt 3.2.2) der Energiestabilität vollständig vernachlässigbar.

3.1.3 UHV–Apparatur

Die Ultrahochvakuumapparatur am BW2 läßt sich durch Schieberventile in drei Bereiche unterteilen: die Meßkammer, ein nochmals unterteilbarer Präparationsbereich und eine Einschleuskammer.

Die **Meßkammer** mit Elektronenanalysator und Probenmanipulator ist direkt an das Vakuum der Strahlführung angeschlossen, oder kann bei Bedarf durch eine $5\,\mu\mathrm{m}$ dicke Mylar–Folie davon getrennt werden. Das Vakuum wird hier durch Dioden–Ionen–Getter–Pumpen ($2 \times 150\,\mathrm{l/s}$, $1 \times 300\,\mathrm{l/s}$) auf einem Basisdruck $p < 1 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$ gehalten. Analysatorachse und einfallender Strahl bilden den Winkel $\psi = 45\,^\circ$. Vor der Probe befindet sich das Spaltsystem aus horizontaler (A3) und vertikaler (A4) Blende, mit einem dahinter befestigtem Cu–Netz, das über Photostrommessung als Monitor für die Primärintensität I_0^γ dient. In der Verlängerung des einfallenden Strahlenbündels ist ein horizontal fahrbarer Monitor installiert, mit dem bei streifendem Einfall die reflektierte Strahlung gemessen werden kann. Aufgrund des Rohrdurchmessers im Monitorteil kann der Reflex der Probe bis $\approx 4\,^\circ$ in 2ϕ verfolgt werden, was in den meisten Anwendungen den Bereich $\phi < \phi_c$ abdeckt. Die Bewegungen des Manipulators x, y, z und die Rotation (ϕ) werden von außen mit Schrittmotoren gefahren, ebenso wie die Spaltsysteme.

In der **Präparationskammer** ist zur Oberflächenanalytik eine LEED–Optik (*low energy electron diffraction*) installiert. Neun Anschlüsse stehen für verschiedene Anwendungen zur Verfügung, beispielsweise Verdampfer, Schwingquartzwaage und Ar–Ionen–Kanone, die entsprechend den Erfordernissen des Experiments eingebaut werden. Die Probe wird mit einem Magnettransfer vor den Anschlüssen positioniert, wobei mit einem xy–Tisch die beiden anderen Translationsfreiheitsgrade eingestellt werden. Dieser ist mit einer erdfreien Gabel mit Stromzuführungen ausgestattet, so daß eine Probe elektrisch gezeizt werden kann. Die Pumpleistung wird durch eine $120\,\mathrm{l/s}$–Ionenpumpe und einen $450\,\mathrm{l/s}$ Turbomolekularpumpstand erbracht. Ein kleinerer Teil der Kammer läßt sich durch ein

Schieberventil abtrennen, so daß die Turbomolekularpumpe direkt auf ein kleines Volumen wirkt, das sich deswegen gut zur Präparation unter Gasballast eignet, etwa Ar^+–Ätzen oder thermische Oxidation von Si.

Die **Einschleuskammer** wird zugleich als Probenmagazin benutzt, in dem vier Probenhalter gelagert werden können. Der Turbomolekularpumpstand kann wechselseitig zum Pumpen an der Präparationskammer oder der Einschleuskammer eingesetzt werden.

3.2 Charakterisierungsmessungen

3.2.1 Messung der Primärintensität

Der Wiggler erzeugt Synchrotronstrahlung über einen weiten Energiebereich und deckt daher auch bei konstant gehaltenem Abstand der Magnetstrukturen die Photonenenergien ab, die in der hochenergetischen Photoemission genutzt werden. Ein an den Gesamtenergiebereich der BW2–Strahlführung angepasster Polschuhabstand ist $45\,\mathrm{mm}$, woraus eine kritische Energie von $E_c = 9.7\,\mathrm{keV}$ folgt. Entscheidend für Durchführbarkeit und Meßdauer eines Experiments ist ein hinreichend hoher Photonenfluss am Ort der Probe. In einem Experiment der Photostrommessung (I_{TEY}) eines Au(111)–Einkristall ist die primäre Intensität ermittelt worden. Um dieses Experiment möglichst einfach nachvollziehbar zu gestalten, wurde auf Fokussierung verzichtet, und die Messung im direkten Strahl ohne Einsatz der Spiegel durchgeführt. Der Strahlquerschnitt ist durch A3 horizontal auf $4\,\mathrm{mm}$ begrenzt worden, so daß der wegen fehlender Fokussierung sehr breite Strahl nicht auf die Randbereiche der Au–Einkristallscheibe mit $8\,\mathrm{mm}$ Durchmesser treffen konnte. Der gemessene Probenstrom I_{TEY} ist auf einen mittleren Speicherringstrom von $100\,\mathrm{mA}$ normiert und mit einem berechneten Wert für die Absorption im $130\,\mu\mathrm{m}$ dicken C–Fenster vor dem Monochromator korrigiert worden. Anhand der Quantenausbeute[92] (emittierte Elektronen pro Photon) ist dann auf Photonen/s umgerechnet worden. Das Ergebnis ist für einen weiten Energiebereich in Abb. 3.3 dargestellt, im Vergleich mit einem berechneten* Wigglerspektrum, für die Apertur von $1.96 \times 4\,\mathrm{mm}$ am Probenort und einen Bandpass von $\Delta E^\gamma / E^\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$ und einem gespeicherten Strom von $100\,\mathrm{mA}$. Zur Angleichung an die Meßdaten muß diese Kurve mit einem Faktor $\frac{1}{3}$ multipliziert werden. Die Abweichung ist zumindest teilweise auf eine geringere Quantenausbeute zurückzuführen, da für dieses Experiment nur ein ungereinigter Au–Einkristall zur Verfügung stand. Im niederenergetischen Bereich ist der Gang des Spektrums gut wiedergegeben, der Abfall bei höheren Energien ist vermutlich auf mechanische Toleranzen zurückzuführen. Die beiden Kristalle des BW2–Monochromators werden vollständig unabhängig voneinander bewegt, was bei großen Translationsbewegungen zu sagittalen Verkippungen führen kann. Dieser sogenannte *tilt*–Winkel wurde bei dieser Messung nicht korrigiert.

Werden die Spiegel eingesetzt, reduziert sich die Intensität auf der Probe um einen Faktor 2.5, weil jeder der beiden Spiegel bei einem Glanzwinkel von $6\,\mathrm{mrad}$ eine Reflektivität von $\approx 75\,\%$ ($h\nu = 3\,\mathrm{kV}$) besitzt. Im gespiegelten Betriebsmodus sorgt statt des $130\,\mu\mathrm{m}$ dicken C–Fensters eine $25\,\mu\mathrm{m}$ C–Folie für die vordere Vakuumabtrennung

*Unter Verwendung der Software „Spectra", Takashi Tanaka and Hideo Kitamura, RIKEN, Institute of Physical and Chemical Research

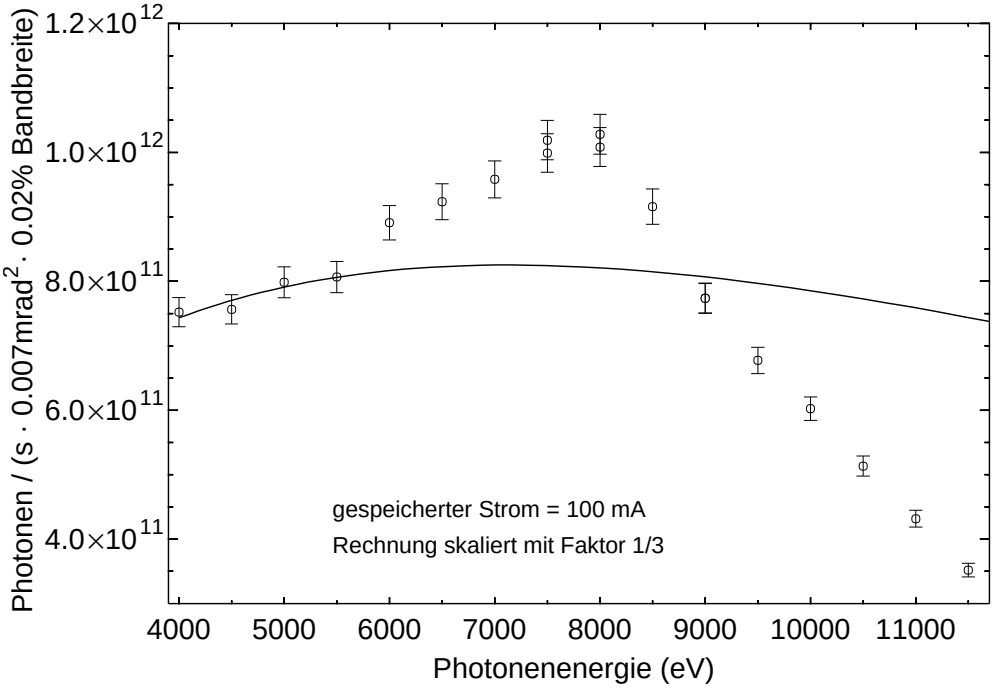


Abbildung 3.3: Messung des monochromatischen Photonenflusses am Probenort mittels Quanteneffizienz der Elektronenausbeute eines Au(111) Kristalls. Der Öffnungswinkel und die Bandbreite entsprechen typischen Meßbedingungen. Zur Reduzierung der Unsicherheitsfaktoren ist die Messung ohne den Einsatz der Spiegel und ohne Fokussierung vorgenommen worden. Aufgrund des gerechneten Wiggler–Spektrums ist ein dreifach höherer Fluss zu erwarten. Die Abweichungen vom gerechneten Spektrum liegen wahrscheinlich in mechanischen Toleranzen beim Verfahren der Monochromatorkristalle begründet.

des Monochromators, womit die Transmission von 0.3 auf 0.8 ansteigt. Mit horizontaler und vertikaler Fokussierung ist eine Steigerung des Photonenflusses auf der Probe um eine Größenordnung zu errreichen. Dies bedeutet insgesamt für die Primärintensität im Photoemissionsexperiment, daß ein Fluss von $\sim 3 \cdot 10^{12}\,\mathrm{Photonen/s}$ am Probenort zur Verfügung steht.

Die bestrahlte Fläche der Probe im Fokus ist auf die Akzeptanz des Elektronenanalysators abgestimmt. Bei einem Vergrößerungsverhältnis der Elektronenlinsen von 5:1, und einem $s = 0.8\,\mathrm{mm}$ hohen Eintrittsspalt wird eine vertikale Höhe der Probe von $0.16\,\mathrm{mm}$ abgebildet. Der vertikale Fokus ist mit $\approx 0.2\,\mathrm{mm}$ nur wenig größer, wie der in Abb. 3.4 dargestellten Messung zu entnehmen ist. Der Strahl wurde mit einer kleinen Spaltöffnung von $50\,\mu\mathrm{m}$ (A4) abgetastet, wobei der Hubtisch, auf dem das Photoexperiment aufgebaut ist, die Vertikalbewegung in Schritten von $10\,\mu\mathrm{m}$ bewerkstelligt, und die jeweils registrierte Gesamtelektronenausbeute das Strahlprofil beschreibt.

Der Analysator hat eine horizontale Akzeptanz von etwa $5\,\mathrm{mm}$, die bei einer Strahlbreite am Probenort von $\approx 2.5\,\mathrm{mm}$ im Messmodus der normalen Emission zu $4/5$ ausgeleuchtet werden, bedingt durch die Projektion jedoch nicht bei streifendem Abnahmewinkel. Bei streifendem Einfall wird die Probe hingegen horizontal geflutet, und damit die Akzeptanz des Analysators vollständig genutzt.

Wird bei Energien um $3\,\mathrm{keV}$ gemessen, ist eine Öffnung des Wigglers auf $60\,\mathrm{mm}$

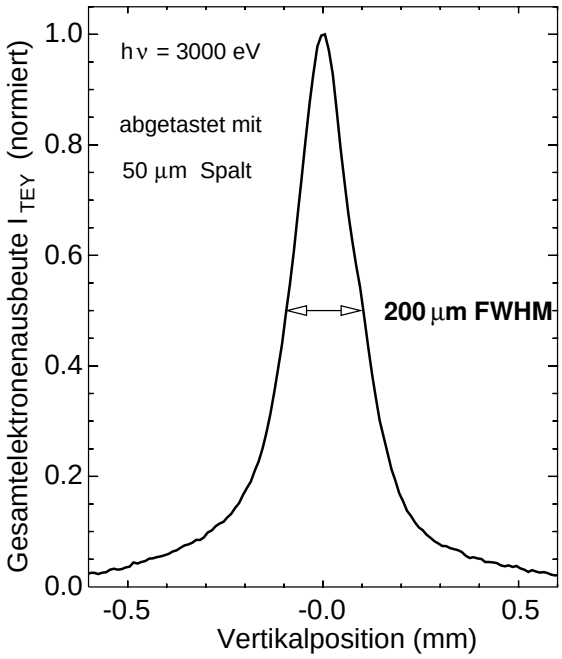


Abbildung 3.4: Messung des Vertikalfokus in der Experimentierkammer. Gemessen wird die Gesamtelektronenausbeute I_{TEY} der Probe während des Abrasterns des Strahlprofils mit dem auf $50\,\mu\mathrm{m}$ verengten Vertikalspalt A4 in Schritten von $10\,\mu\mathrm{m}$.

Polschuhabstand sinnvoll, weil dadurch die Divergenz reduziert wird, was der Enenergieauflösung des Monochromators zugute kommt. Die gesamte abgestrahlten Leistung des Wigglers verringert sich um einen Faktor 2.2, durch drastische Verkleinerung der Divergenz (vertikal $\pm 0.2\,\mathrm{mrad}$ statt $\pm 0.7\,\mathrm{mrad}$, horizontal $\pm 0.2\,\mathrm{mrad}$ statt $\pm 1.0\,\mathrm{mrad}$, gerechnet jeweils bei $3\,\mathrm{keV}$) wird (trotz kleinerer Horizontalspaltöffnung von A1) relativ gesehen mehr Primärstrahlung der Strahlungskeule akzeptiert, so daß der Photonenfluss auf der Probe nahezu unverändert bleibt. Die kritische Energie für den Polschuhabstand $60\,\mathrm{mm}$ liegt mit $E_c = 6.4\,\mathrm{keV}$ immer noch über den typischerweise verwendeten Photonenenergieen von $3\,\mathrm{keV}$. Wegen der kleineren Leistung sinkt zugleich die thermische Belastung der ersten optischen Komponenten, des ersten Kristalls (K1) und des ersten Spiegels (S1), was positive Auswirkungen auf die Strahlungsstabilität hat.

3.2.2 Bestimmung von Energieauflösung und Energiestabilität

Die Energieauflösung des Experimentes wird durch die beiden Beiträge Photonenbandpass $\Delta E^{\gamma}(h\nu)$ und die Auflösung des Analysators $\Delta E^{A}(E_p)$ bestimmt. In guter Näherung sind beide Anteile als Gauß–Funktionen mit den Halbwertsbreiten Γ annäherbar, so daß die Gesamtenergieauflösung sich als quadratische Summe

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E^{\gamma})^2 + (\Delta E^{A})^2} \tag{3.2}$$

darstellt, wobei nach (3.1) $\Delta E^{A} = 0.2\,\mathrm{eV}$ beträgt. Der Si(111)–Doppelkristallmonochromator hat für $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$ einen intrinsischen Bandpass von $0.3\,\mathrm{eV}$. Bei einer akzeptierten Vertikaldivergenz des weißen Strahls von $\sim 0.05\,\mathrm{mrad}$ ergibt sich $\Delta E^{\gamma} = 0.45\,\mathrm{eV}$,

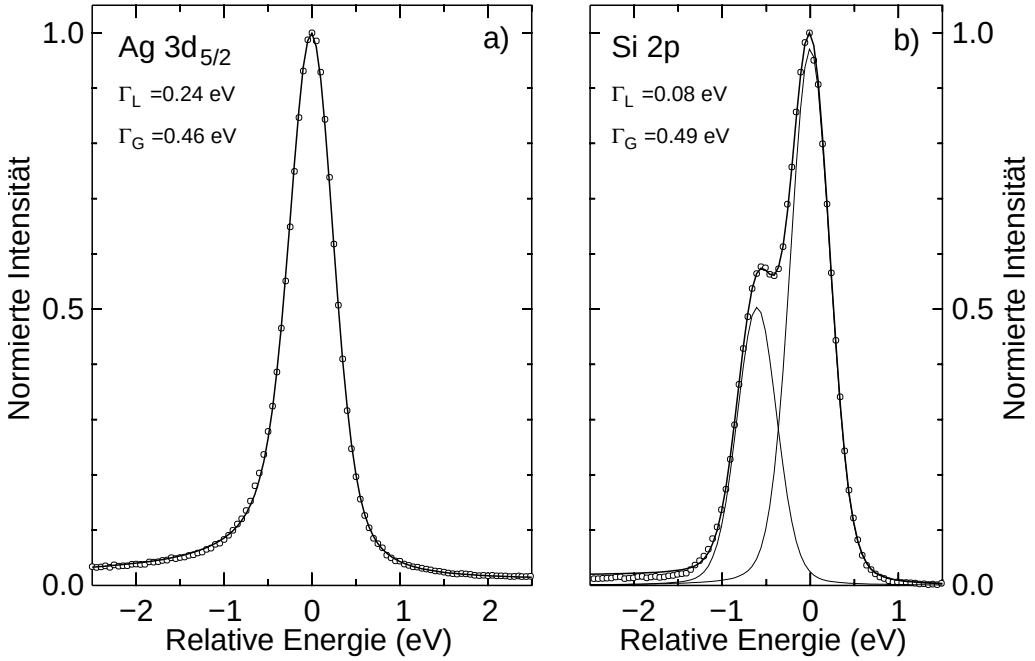


Abbildung 3.5: Test der Energieauflösung anhand scharfer Photolinien jeweils bei $3000\,\mathrm{eV}$*. a) Die Ag* $3d_{5/2}$ *Linie auf Ag(111) wird mit* $\Gamma = 0.62\,\mathrm{eV}$ *Halbwertsbreite gemessen. Die Anpassung erfolgte mit Doniach–Sunjic–Profil geringer Asymmetrie. b) Anpassung mit Voigt–Profilen des Si 2p Dubletts einer Si(111)–Probe.*

die relative Energieauflösung ist damit

$$\frac{\Delta E^{\gamma}}{E^{\gamma}} \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$$

und die Gesamtauflösung ergibt sich zu

$$\Delta E(h\nu = 3000\,\mathrm{eV}, \mathrm{E_p} = 150\,\mathrm{eV}) = 0.49\,\mathrm{eV}$$

Abb. 3.5 zeigt die Energieauflösung des Photoemissionsexperiments bei $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$. Teil a) zeigt die Ag $3d_{5/2}$–Photoemissionslinie, an einem Ag(111) Kristall, und eine Anpassung mit einem Doniach–Sunjic–Profil, mit freigehaltenen Parametern für den intrinsichen Lorentz–Anteil der Linienbreite Γ_{L} und dem intstrumentellen Gauß-Anteil Γ_{G}. Der instrumentelle Anteil ΔE stimmt gut mit (3.2) überein. Für die Lebensdauerverbreiterung der Linie wird der Wert $0.24\,\mathrm{eV}$ ermittelt, der im Rahmen des Fehlers mit der veröffentlichten Breite $\Gamma_{\mathrm{L,Ag3d_{5/2}}} = 0.29 \pm 0.05\,\mathrm{eV}$ ein Einklang zu bringen ist.[93] Mit der so gewonnenen instrumentellen Auflösung wird in Teil b) eine Anpassung des Si 2p Dubletts einer Si(111)–Probe mit zwei unabhängig variierten Linien vorgenommen. Nach leichter Variation von Γ_{G} resultiert $\Gamma_{\mathrm{L,Si2p}} = 0.08\,\mathrm{eV}$ bei einer energetischen Aufspaltung von $0.60\,\mathrm{eV}$. Die erhaltene relative Intensität ist mit 0.51 etwas größer als die theoretische Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.5 für p–artige Orbitale. Die Parameter für die intrinsische Lebensdauerverbreiterung Γ_L der Si 2p Linien sind in allen weiteren Anpassungen konstant gehalten worden, was die numerische Zuverlässigkeit der Anpassungsroutinen im Fall überlappender Linien wesentlich erhöht.

Neben der Energieauflösung des Instruments ist auch die Energiestabilität ein wichtiger Parameter in der Elektronenspektroskopie. Falls die Stabilität nicht gegeben ist, verschlechtert sich die Auflösung bei Messungen von längerer Dauer oder es stellt sich bei einer Serie aus zusammengehörigen Spektren eine störende Energiedrift ein.

Am BW2 ist eine Drift der Photonenenergie zu beobachten, die von der Größe des gespeicherten Stroms im DORIS–Speicherring abhängt. Infolge des Betriebsmodus mit einer Injektion auf 120 bis $150\,\mathrm{mA}$ und anschließendem Synchrotronstrahlungslauf, worin der Strom auf etwa die Hälfte des Startwertes absinkt, ändert sich dementsprechend auch die thermische Belastung der Komponenten im weißen Strahl, insbesondere des Spiegels S1 und des Monochromatorkristalls K1. Die indirekte, von der Unterseite herangeführte Wasserkühlung verhindert zwar ein Aufheizen auf hohe Temperaturen, aber es bleibt ein Temperaturgradient von reflektierender Oberseite zur gekühlten Unterseite bestehen, wodurch lokal das Si–Kristallgitter ausgedehnt wird. Laterale Verzerrungen der Netzebenen werden durch einen geregelten Biegemechanismus minimiert, der Netzebenenabstand, der in die Bragg–Gleichung eingeht, wird dadurch jedoch nicht auf den Raumtemperaturwert zurückgebracht. Um maximal reflektierte Intensität zu erlangen, muß daher der Bragg–Winkel ϑ für die Kristalle geringfügig unterschiedlich gewählt werden. Die Anpassung von ϑ wird am BW2 mit einem Piezo–gesteuerten Kipptisch unter K1 bewerkstelligt. Diese Technik verändert die Photonenenergie im monochromatischen Strahl, und erzeugt zugleich eine Winkeländerung, die sich über den Spiegel S2 fortpflanzt.[94] Am Ort des Experiments wird die Winkeländerung als Höhenänderung ΔH wahrgenommen, die durch Höhenverstellung des gesamten Experiments mittels eines Hubtischs aufgefangen werden kann. Eine genaue Betrachtung der geometrischen Verhältnisse befindet sich im Anhang A.4.

Abb. 3.6 zeigt das Ergebnis eines speziell zur Quantifizierung der Strahlstabilität durchgeführten Experiments. Aufgetragen ist die relative Strahlposition am Spalt A4 (direkt vor der Probe) in Abhängigkeit der Speicherringfüllung bei einer BW2–Wiggleröffnung von $65\,\mathrm{mm}$. Es ist zu beobachten, daß die Art der Strahllageregelung im Speicherring keinen Einfluss auf die Position hat. Für jeden Datenpukt wurde ϑ_1 variiert, bis das Maximum der Reflexionskurve erreicht ist. Aus der gemessenen Gesamtvariation der Höhe ΔH folgt nach Konstruktion der geometrischen Optik (s. Abb. A.4)

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{2L\alpha \tan\vartheta} \tag{3.3}$$

für die Temperaturdifferenz $\Delta T = T(\mathrm{K2}) - T(\mathrm{K1})$, wobei L der Abstand Monochromator–Experiment, ϑ der Bragg–Winkel für $\Delta T = 0$ (für Si(111) bei $3\,\mathrm{keV}$: $\vartheta = 41.2\,^\circ$), und $\alpha = 2.6 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ der lineare Ausdehnungskoeffizient von Si ist. Ein Vertikalversatz $\Delta H = 1\,\mathrm{mm}$, aus Abb. 3.6 entnommen, wird für die Si(111)–Monochromatoreinstellung für $3\,\mathrm{keV}$ bereits für $\Delta T = 25.6\,^\circ\mathrm{C}$ verursacht, was nach (A.44) einer Photonenenergieverschiebung von $\Delta E = 0.4\,\mathrm{eV}$ entspricht. Dieser Wert, der fast so groß ist wie die Gesamtenergieauflösung, wird im normalen Betrieb nicht erreicht. Typische Energieverschiebungen liegen im Bereich 0.2 bis $0.3\,\mathrm{eV}$ zwischen Injektion und Ende des Synchrotronstrahlungslaufs, die mit Referenzmessungen (Au 4f oder Ag 3d Photolinien) bestimmt werden. Die Energiestabilität nimmt mit der Lebensdauer des gespeicherten Stromes zu. Nach Erfahrungswerten liegt die Energiedrift für eine mittlere Lebensdauer $t \approx 15\,\mathrm{h}$ bei

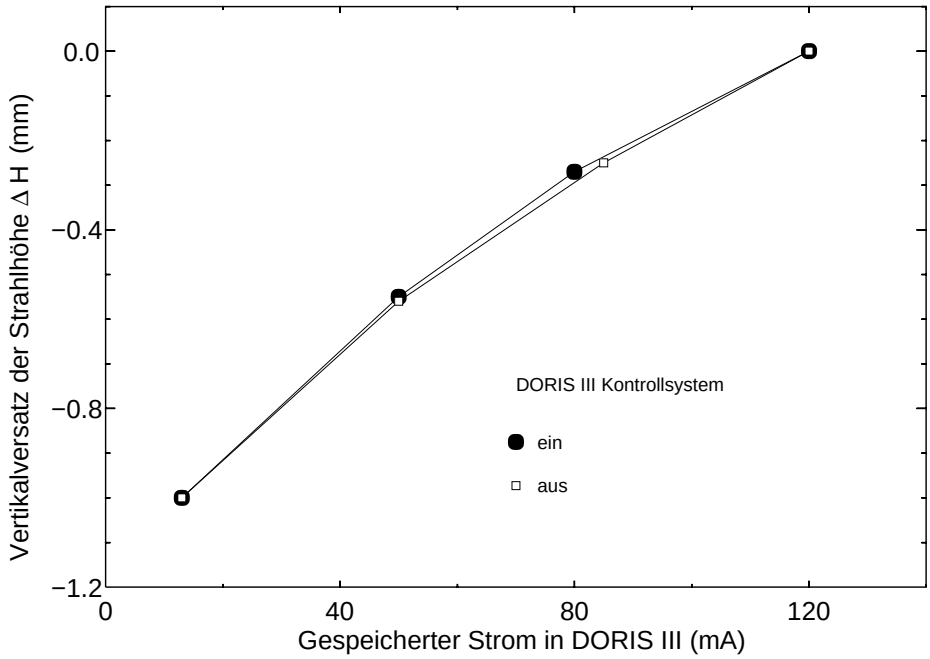


Abbildung 3.6: Relative vertikale Positionsänderung der Synchrotronstrahlung am Photoemissionsexperiment der Wiggler–Strahlführung BW2. Die vom gespeicherten Strom abhängige Temperaturbelastung des ersten Monochromatorkristalls führt zu einer Änderung des Netzebenenabstandes im Kristall, die eine Korrektur $\delta\vartheta$ des Bragg–Winkels erzwingt, um auf dem Maximum der Rocking–Kurve zu bleiben. Diese Winkeländerung bedeutet eine Energivariation und eine Höhenänderung der Strahlung am Probenort.

$\Delta E < 30\,\mathrm{meV/h}$. Kürzere Lebensdauern, wie sie insbesondere kurz nach einer Injektion üblich sind, wirken sich unter Umständen störend auf die Meßergebnisse aus. Während der typischen Meßdauer eines Spektrums $t \approx 15\,\mathrm{min}$ ist mit einer Energiedrift $\Delta E \approx 8\,\mathrm{meV}$ zu rechnen. Dieses ist zwar im Vergleich zur Auflösung eine kleine Energieverschiebung, führt aber bei scharfen Photolinien (z.B. Si $2p_{3/2}$ Dublett) zu einer Verschmierung der Spektren. Als Konsequenz daraus ist die Photonenenergie über Referenzen während des Synchrotronstahlungslaufs wiederholt zu messen, wobei eine Energieverschiebung von $\pm 10\,\mathrm{meV}$ bestimmt werden kann. Gegebenenfalls wird eine Korrektur der Justage durch Verkippen ($\delta\vartheta$) des Monochromatorkristalls K1 und Höhenanpassung ΔH des Experiments vorgenommen. ΔH läßt sich dabei auf $\pm 20\,\mu\mathrm{m}$ reproduzierbar einstellen, das $\sim 1/10$ der Fokusgröße in vertikaler Richtung entspricht (s. Abb. 3.4).

3.2.3 Photoemission bei streifendem Einfall

Die Probe ist im Manipulator vertikal montiert, womit der Oberflächennormalenvektor in der Ebene von einfallender Strahlung und Analysatorachse liegt. Die Oberfläche wird von einem horizontal ausgedehnten Strahlenbündel getroffen, das aufgrund der horizontalen Fokussierung mit dem sagittal gebogenen zweiten Monochromatorkristall (K2) konvergent ist. Zur Abschätzung der Konvergenz $\Delta\phi$ wird der halbe Öffnungswinkel des Strahlenbündels betrachtet, der sich aus der geometrischen Konstruktion der Spaltöffnungen,

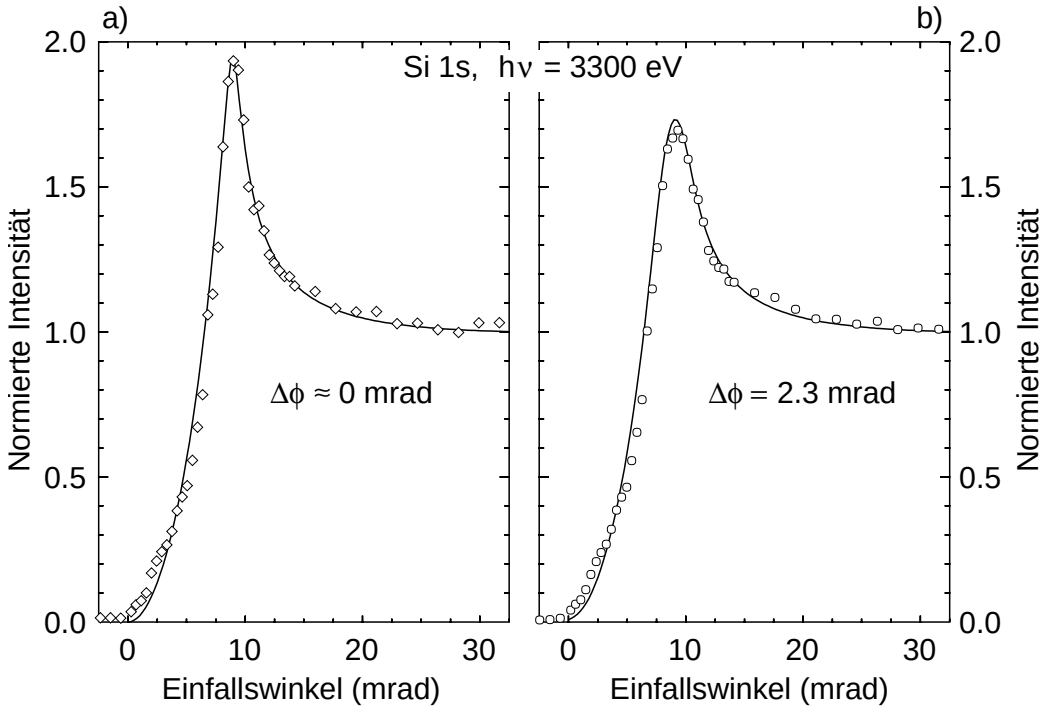


Abbildung 3.7: Photoemission der Si 1s Linie bei streifendem Einfallswinkel um ϕ_c und Berechnung des Intensitätsgangs für zwei verschiedene Horizontal–Fokusbedingungen. a) Durch Entspannen des zweiten Monochromatorkristalls K2 wird das Strahlungsbündel nahezu parallel, das Maximums tritt dann scharf heraus. b) Sagittale Biegeung von K2 verursacht ein konvergentes Strahlungsbündel, die Intensität steigt in der Fokalebene um einen Faktor ~ 10 *.*

der Abstände und dem Abbildungsverhältnis berechnen läßt. Bei einem Polschuhabstand von $45\,\mathrm{mm}$ wird eine Spaltgröße von $40\,\mathrm{mm}$ für A1 verwendet, was bei Annahme einer punktförmigen Quelle im Wiggler eine Strahlbreite von $60\,\mathrm{mm}$ im Monochromator bedeutet. Das Abbildungsverhältnis von $3:1$ durch horizontale Fokussierung auf die Probe mit K2 führt dann zu $\Delta\phi \simeq 2.5\,\mathrm{mrad}$. Eine ähnliche Konvergenz wird als Parameter in der Rechnung benötigt, die den gemessenen Intensitätsgang einer Photoemissionslinie als Funktion des Einfallswinkels modelliert (Abb. 3.7b). Die Si 1s Linienintensität eines Si(111) Einkristalls ist a) für parallele Strahlung und b) für intensitätsoptimierten Fokus aufgenommen. Durch die Fokussierung wird eine Intensitätserhöhung des gemessenen Photoemissionssignals um ~ 10 beobachtet. Es ist deutlich zu erkennen, daß das scharfe Maximum beim kritischen Winkel durch die Konvergenz im fokussierten Fall verbreitert und reduziert wird. In der Rechnung wird die Winkelvarianz als Gauß-förmige Verteilung angesetzt, wobei der Parameter der Halbwertsbreite der Verteilung entspricht. Somit ist die Konvergenz ein wichtiger Parameter, der in den Rechungen des Photoelektronensignals bei streifendem Einfall stets zu berücksichtigen ist. Bei normaler Photoemission ist die Winkelvarianz der einfallenden Strahlung dagegen vernachlässigbar.

Eine gewölbte Probenoberfläche macht sich in ähnlicher Weise bemerkbar wie die Konvergenz. Typischerweise weisen polierte Einkristalle mit einigen mm Durchmesser am Rand eine nach außen geneigte Krümmung der Oberfläche auf. Ist der Kristall zu

klein, können verschiedene Positionen auf der Probe im Akzeptanzbereich des Analysators mit einem anderen Tangentenfehler behaftet sein. Dies bedeutet eine Komplikation, die eine Interpretation der bei streifendem Einfall gemessenen Daten erschweren. Abhilfe schaffen größere Kristalle, bei denen die Wölbung außerhalb des Akzeptanzbereichs des Analysators liegt, oder Politur mit wenig Auflagedruck, wodurch die Kantenverrundung minimiert wird. Bei den Halbleitern Si und SiC ist Wafer–Material eingesetzt worden. Weil die Einkristallscheiben erst nach der Politur gebrochen werden, besitzen sie eine auf der hier relevanten Skala perfekt plane Oberfläche.

Die Probenjustage relativ zur einfallenden Strahlung wird mit dem Signal einer Photoemissionslinie vorgenommen. Der steile Anstieg der Intensität bei extrem streifendem Einfallswinkel ermöglicht eine Winkelkalibration auf $\pm 0.05\,^{\circ}$, wobei die kleinste praktisch verwendbare Manipulatorschrittweite der Rotation $0.025\,^{\circ} \approx 0.44\,\mathrm{mrad}$ ist. Somit ist nach einem Probenwechsel oder Präparation eine hohe Reproduzierbarkeit des Winkels gegeben, obwohl der Transfer der Probe in den Manipulator eine Unsicherheit von $\pm 2\,^{\circ}$ verursachen kann.

Kapitel 4

Präparation und Charakterisierung

4.1 Probenpräparation

4.1.1 SiO_2/Si

Die SiO_2–Filme auf Si wurden im Präparationsteil der XPS–Vakuumkammer am BW2 durch thermische Oxidation hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden Einkristalle mit (001) oder (111) Oberfläche benutzt, für die ersten Experimente in der Kristallwerkstatt des HASYLAB geschnittene Kristallblöcke der Größe $10 \times 10 \times 3\,\mathrm{mm}^3$ mit Halterungsnut, später ist zur Verwendung von Waferausschnitten ($375\,\mu\mathrm{m}$) von ca. $12 \times 5\,\mathrm{mm}^2$ übergegangen worden. Die Wafer bieten gegenüber den Blöcken den Vorteil einer sehr planen Oberfläche mit geringem Tangentenfehler, was für die Messungen bei streifendem Einfall von großer Bedeutung ist. Insgesamt sind die Wafer leichter handzuhaben, insbesondere kann der Vorbereitungsschritt des chemischen Aufwachsens einer Oxidschicht entfallen. Für die (111)–Oberfläche der vor Ort hergestellten Kristalle wird dieser Schritt benötigt, um die bei der Politur entstandenen Riefen zu minimieren und so eine möglichst reine und stufenarme Oberfläche zu erhalten. Der Kristall wird abwechselnd in $4\,\%$ HF und einer Mischung aus H_2O:H_2O_2:NH_4 im Verhältnis 5:1:1 gebadet. Die Flusssäure entfernt das native Oxid und mit dem Oxidationsbad wird eine definierte SiO_2–Schutzschicht gebildet.

Die in dieser Art vorbehandelten Kristalle (RCA–Verfahren[95]) werden in gleicher Art wie die Wafer präpariert. Um Adsorbate von Probenhalter und Kristall zu entfernen, werden die Kristalle nach dem Einschleusen ins UHV für mindestens $12\,\mathrm{h}$ durch direkten Stromfluss durch die Probe auf einer Temperatur von $700\,^\circ\mathrm{C}$ gehalten. Bei dieser Temperatur bleibt die passivierende Oxidschicht stabil. Eine wohldefinierte Ausgangsposition ist eine rekonstruierte Si–Oberfläche, die durch kurzzeitiges ($t < 10\,\mathrm{s}$) Erhitzen auf $T = 1030\,^\circ\mathrm{C}$ präpariert wird, wobei die Temperatur wird mit einem Pyrometer kontrolliert, das die Emission im Infrarot–Bereich misst. Der Druck darf während des Heizens $1 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{mbar}$ nicht überschreiten. Entsprechend der Oberflächenorientierung bildet sich eine Si(001)–2×1, oder eine Si(111)–7×7–Rekonstruktion, dessen Qualität mit LEED geprüft werden kann. In der Regel wurde die reine Si–Oberfläche auf Restelemente mit XPS unter streifendem Einfall untersucht, bevor die Oxidation erfolgte. Die besten Oxidationsergebnisse bei thermischer Oxidation in trockenem O_2 wurden mit den Wafern erzielt, die ein Seitenverhältnis von mindestens 2:1 hatten, wobei an den kur-

zen Enden mit Mo–Blattfedern gehaltert wurde. Dieses Seitenverhältnis gewährleistet einen homogenen Stromfluss in der Mitte der Probe, auch wenn der Kontakt zwischen Si und Mo–Klammer nur in einem Punkt zustandekommt. Das Wachstum des SiO_2–Films ist temperatur– und O_2–partialdruckabhängig. In Tabelle 4.1.1 sind typische Oxidationsbedingungen für einige Proben der (001)–Oberfläche angegeben, wobei jeweils eine Si(001)–2×1–rekonstruierte Oberfläche als Ausgangspunkt diente. Zur Präparation dickerer Oxidschichten sind höhere Temperaturen und höherer Druck verwendet worden.

d(nm)	T(°C)	p_{O_2}(mbar)	t(min)
0.36	600	$1 \cdot 10^{-6}$	30
0.42	600	$1 \cdot 10^{-5}$	10
0.45	675	$7 \cdot 10^{-5}$	15
1.08	890	$1 \cdot 10^{-3}$	15
2.78	900	$3 \cdot 10^{-3}$	15

Tabelle 4.1: Typische Oxidationsbedingungen für die Si(001)–Oberfläche. Die Schichtdickenangabe d ist aus XPS–Messungen mit Austrittswinkelvariation $I^e(\theta)$ gewonnen.

4.1.2 SiO_2/SiC

Die SiO_2–Schichten auf SiC–4H(0001)–Wafern wurden *ex situ* in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe L. I. Johansson* hergestellt. Die dünnen Schichten wurden im selben Verfahren der trockenen thermischen Oxidation präpariert wie die SiO_2–Schichten auf Si, mit ähnlichen Parametern für Sauerstoffpartialdruck ($p_{\mathrm{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mbar}$) und Temperatur ($T = 800\,^{\circ}\mathrm{C}$). Die dicken Schichten sind dagegen zunächst in einem speziellen Ofen bei ($T \approx 1100\,^{\circ}\mathrm{C}$) bis zu einer Oxidschicht von ca. $100\,\mathrm{nm}$ trocken oxidiert worden. Diese sind anschließend unmittelbar vor dem Einschleusen in die UHV–Kammer am BW2 mit $0.4\,\%$-iger HF unter Verwendung eines *spinners* (rotierende Achse mit Probenbefestigung und HF–tauglicher Auffangwanne) auf dünnere Schichtdicken heruntergeätzt worden.

Da die SiC–Proben nach der Präparation an Luft transportiert wurden, sind sie nach dem Einschleusen ins UHV für einigen Minuten auf $400 - 500\,^{\circ}\mathrm{C}$ erhitzt worden, um Adsorbate zu entfernen. Proben, die ohne Wärmebehandlung eingeschleust wurden, zeigten einen Bestrahlungseffekt, der sich in einer Änderung der relativen Bindungsenergie $\Delta E_B(\mathrm{Oxid} - \mathrm{Karbid})$ niederschlägt. Der Effekt geht vermutlich auf Photodesorption der Adsorbate zurück, und sättigt innerhalb $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde. Konnten Proben aus technischen Gründen nicht geheizt werden, sind sie vor Beginn der Messungen etwa $1\,\mathrm{h}$ lang bestrahlt worden.

*Department of Physics, Linköping University, Sweden

4.1.3 Selbstanordnende Monolagen

Die Proben mit selbstanordnenden Monolagen (SAMs) aus Thiolen wurden im Rahmen der Kooperation mit der Arbeitsgruppe A. Terfort[†] zur Verfügung gestellt. Zwei Klassen von Molekülen waren Gegenstand der Untersuchungen: Alkanthiole und verschiedene aromatische Thiole, darunter Terphenyle. Die Alkanthiole werden aus ethanolischer Lösung abgeschieden, für die aromatischen Thiole wird Ether oder (insbesondere für Terphenyle) Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet. Als Grundlage dienen Au oder Ag–bedampfte Si(001) Wafer, mit einer $2\,\mathrm{nm}$ dicken Cr Pufferlage, die eine bessere Haftung der Deckschicht auf dem Si bewirkt. Die Oberflächenausrichtung ist in beiden Fällen (111), wobei wegen der kleineren Gitterkonstante des Ag die Adsorptionsplätze für Thiole dichter zusammenliegen. Schichtdicken sind typischerweise $d = 200\,\mathrm{nm}$, damit zur Thiolat–Schichtdickenbestimmung Ellipsometrie verwendet werden kann, ohne dass sich die endliche Dicke des Metallfilms durch Reflektion an der Unterseite nachteilig auswirkt. Die Wafer wurden in der Regel mit einem H–Plasma gereinigt, bevor die organischen Filme aufgebracht wurden. Der Au(111)–Einkristall ist im UHV durch Ar^+–Ätzen und Ausheilung bei $T = 600\,^\circ\mathrm{C}$ in mehreren Zyklen gereinigt und zu einer 1×1–rekonstruierten Oberfläche präpariert.

Die hohe Affinität der Substrate Au und Ag zu S führt zu einer vollständigen Bedeckung mit den in $1\,\mathrm{mM}$ Lösung angebotenen Thiolen, wobei sich ein geschlossener Film bereits innerhalb von Minuten bildet. Um eine Sättigungsbedeckung sicherzustellen, wurden die Proben mindestens $12\,\mathrm{h}$ lang in der Lösung gehalten. Nach dem Aufbringen des Films wurden die Proben mit Tetrahydrofuran vom Lösungsmittel befreit und mit N_2 oder Druckluft trockengeblasen. Diese einfache Prozedur ist zur Präparation der Alkanthiolat–Schichten ausreichend. Die Terphenyle mit einer Karbonsäure als Endgruppe liegen bereits in Lösung als Dimer vor, das bei der Chemisorption erhalten bleibt. Eine N_2–Atmosphäre während des Schichtwachstums verhindert die Disulfid–Bildung und somit den Aufbau von Multilagen. Es hat sich herausgestellt, dass sich bei diesen Molekülen Na und K anlagert, das durch die basischen Lösungsmittel aus den Glasgeräten gelöst wurde. Diese Verunreinigung konnte durch Verwendung von Teflon–Geräten vermieden werden.

Transportiert und aufbewahrt wurden die Proben Kunststoffbehältnissen unter N_2 Schutzgas und unter Lichtabschluss. Nach dem Einschleusen sind sie keiner weiteren Behandlung unterzogen worden.

4.2 Charakterisierung der Proben

Vor Beginn einer Untersuchung an dünnen Schichten oder Oberflächen ist eine Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit, der Schichtdicke und der chemischen Reinheit besonders wichtig, weil das Wirkvolumen der oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden klein ist, und bereits kleine Störungen, z.B. chemische Verunreinigung, erhebliche Auswirkungen auf die Ergebnisse haben können.

[†]Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg

4.2.1 Chemische Reinheit

Mit der hochenergetischen Photoemission kombiniert mit externer Totalreflexion steht ein herausragendes Instrument zur Analyse von Spurenelementen zur Verfügung. Wegen der verglichen mit XPS–Laborquellen hohen Anregungsenergie sind tiefe Rumpfniveaus spektroskopisch erreichbar, die sich wegen der großen Energieabstände gleicher Linien n, l der im periodischen System der Elemente benachbarten Atome in zweifelsfreier Weise voneinander unterschieden lassen, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Mit dem Übergang in den Bereich externer Totalreflektion wird die Oberflächensensitivität erheblich gesteigert, weil die stehenden Welle in den oberflächennahen Schichten für eine Konzentration der Intensität I^γ sorgt. Zugleich werden aufgrund der schnell mit der Tiefe z abnehmenden Intensität $I^\gamma(z)$ die extrinsischen Verluste der Linien unterdrückt, was zu einem kleinen Untergrund im Elektronenspektrum führt. Unter diesen Bedingungen wird die Detektionsuntergrenze am BW2–Experiment aus Erfahrungen aus Adsorptionsexperimenten auf eine $\sim 1/100$ Monolage geschätzt, was einer Absolutzahl von $\sim 1 \cdot 10^{11}$ Atomen auf der beleuchteten Fläche von $1\,\mathrm{mm}^2$ entspricht.

Typische Verunreinigungen der fertig präparierten Si–Wafer sind Spuren von O und C. Der Sauerstoff (in Form von SiO_x) kann zurückbleiben, wenn die Probe in Randbereichen nicht heiss genug gewesen ist, oder wenn nach vorherigen Oxidationszyklen eine Sauerstoffbelastung der Präparationskammer vorliegt. Das Oxid lässt sich meist durch erneutes Aufheizen der Probe auf etwas höhere Temperatur beseitigen. Eine C–Verunreinigung auf einer Si–Oberfläche ist erfahrungsgemäß nicht mehr zu entfernen, weil sich bei den hohen Temperaturen während der Präparation SiC bildet, das chemisch außerordentlich stabil ist. Als C–Quelle kommt beispielsweise ein nicht vollständig ausgeglühter Probenhalter in Betracht.

4.2.2 Schichtdickenbestimmung SiO_2

Ein wichtiges Merkmal einer vergrabenen Schicht ist ihr Bedeckungsgrad. Zur Bestimmung der Schichtdicke der Deckschicht wird bei dünnen Schichten die winkelabhängige Photoemission eingesetzt (s. Abschnitt 2.2.1). Die folgenden Überlegungen gelten qualitativ gleichermaßen für SiO_2/Si als auch SiO_2/SiC, wobei quantitativ der Unterschied der mittleren freien Weglänge in Si und SiC zu beachten ist.

Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung der Oxidschicht an den Proben SiO_2/Si wird maßgeblich durch die Größe der Abschwächungslänge Λ beeinflusst. Bei Verwendung eines Wertes für Λ, der nicht den tatsächlichen Gegenheiten entspricht, entsteht ein systematischer Fehler. In der Literatur findet sich eine große Variationsbreite der Werte für Λ. Werte, die hier zum Einsatz kommen, sind für SiO_2–Schichten auf Si bestimmt worden, wobei die Oxidschichtdicke unabhängig mit Transmissions–Elektronenspektroskopie bestimmt worden ist.[72] Damit ist

$$\Lambda_{\mathrm{Si}}(1160\,\mathrm{eV}) = 1.84\,\mathrm{nm},\ \ \Lambda_{\mathrm{SiO_2}}(1160\,\mathrm{eV}) = 2.54\,\mathrm{nm},\ \ ,$$

wobei $E_{kin} = 1160\,\mathrm{eV}$ die kinetische Energie der Si 1s Elektronen bei Anregung mit $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$ ist; eine sehr ähnliche Energie von $1154\,\mathrm{eV}$ erhalten Si 2p–Elektronen, die mit Mg Kα Strahlung angeregt werden.

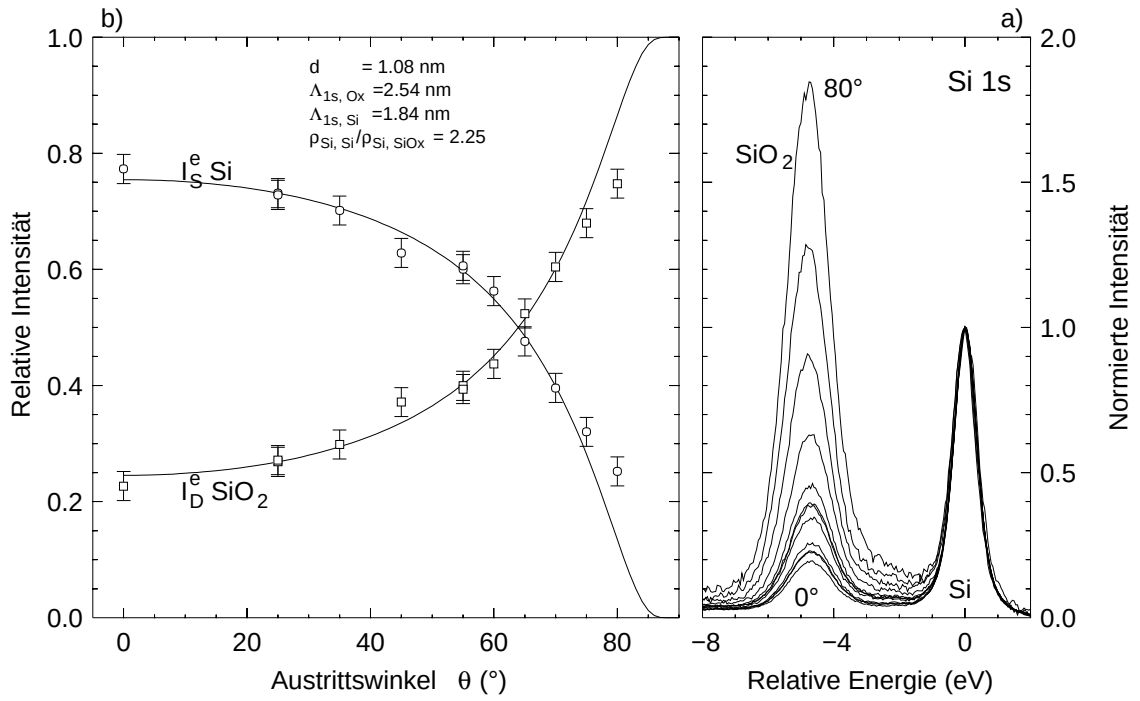


Abbildung 4.1: Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängiger XPS. a) Si 1s Spektren einer Probe SiO_2/Si(001) mit dünner Oxidschicht, gemessen bei $3000\,\mathrm{eV}$. Die Oberflächenempfindlichkeit wird beim Übergng vom Abnahmewinkel $\theta = 0\,^\circ$ nach $80\,^\circ$ um einem Faktor ≈ 9 erhöht. b) aus den Spektren in a) bestimmte relative Intensitäten (Normierung ist $I_D^e + I_S^e = 1$) sind mit Rechnungen nach (2.33) bzw. (2.34) dargestellt.

Abb. 4.1 a) zeigt für eine Probe SiO_2/Si eine Si 1s Spektrenserie bei variiertem Abnahmewinkel θ. Gut zu erkennen ist die Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit bei streifendem Abnahmewinkel $\theta = 80\,^\circ$, wo die relative Intensität $I^e_{\mathrm{SiO_2}}/I^e_{\mathrm{Si}}$ um einen Faktor ≈ 9 gegenüber dem Fall $\theta = 0\,^\circ$ angestiegen ist. Die aus Anpassung mit Voigt–Profilen dieser Spektren gewonnenen relativen Intensitäten mit der Normierung $I_S^e + I_D^e = 1$ werden mit Rechnungen gemäß (2.34) bzw. (2.33) in Abb. 4.1 b) verglichen. Hierbei sind nur die Daten von $\theta = 0\,^\circ$ bis $65\,^\circ$ berücksichtigt, da bei größeren Abnahmewinkeln die elastische Streuung das gemessene Intensitätsverhältnis zu stark beeinflusst. Bei der Schicht mit $d = 1.08\,\mathrm{nm}$ ist eine deutliche Abweichung erst bei streifenden Abnahmewinkeln $\theta \geq 75\,^\circ$ zu beobachten.

Weil aus Gründen der effektiven Nutzung der begrenzten Synchrotronstrahlungs–Messzeiten nicht für alle Präparationen eine Spektrenserie zur Schichtdickenbestimmung aufgenommen werden kann, wird die Messung der Schichtdicke mit winkelabhängiger Photoemission nur an repräsentativen Proben durchgeführt. Die Dicke der Oxidschicht der übrigen Proben wird anhand des Intensitätsverhältnisses (2.35) $I^e_D(\theta = 0\,^\circ)/\mathrm{I^e_S}(\theta = 0\,^\circ)$ bei normaler Emission festgestellt. Im Vergleich mit den aus Winkel–Messserien erhaltenem d wird eine systematische Abweichung beobachtet, wobei I^e_D/I^e_S um einen gemittelten Faktor 1.22 größer ausfällt, als nach SLA–Näherung berechnet wird. Daher wird vor der Berechnung von d eine entsprechende Korrektur angewandt, dargestellt in Abb. 4.2. Die Korrektur ermöglicht es, mit den Schichtdicken aus der Winkel–Messreihe

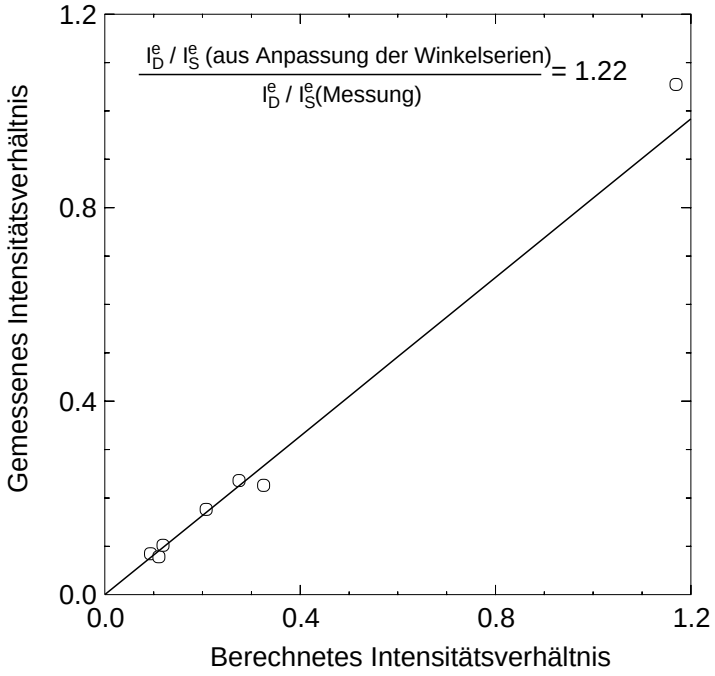


Abbildung 4.2: Korrekturfaktor für die Schichtdickenbestimmung der SiO_2/Si(001) Proben. Es wird eine systematische Abweichung des Intensitätsverhältnisses I^e_D/I^e_S, boebachtet, das bei $\theta = 0\,^\circ$ gemessen wird, gegenüber dem Intensitätsverhältnis bei $\theta = 0\,^\circ$, das sich aus Anpassungsrechnungen einer vollständigen Winkelserie berechnet. Der Korrekturfaktor trägt dem Rechnung, so dass die Schichtdicke mit hoher Zuverlässigkeit aus $I^e_D/I^e_S(\theta = 0\,^\circ)$ bestimmt werden kann.

konsistent zu bleiben, die als genauer zu erachten sind als die Werte, die nur aus Spektren bei dem Abnahmewinkel $\theta = 0\,^\circ$ stammen. Die Diskrepanz könnte eine Folge der Photoelektronenbeugung sein, die überwiegend in Vorwärtsrichtung stattfindet, und damit das Substrat überbetont, wenn der zur Si[001]–Kristallrichtung ausgezeichnete Winkel $\theta = 0\,^\circ$ eingestellt ist. Starke Modulationen der Elektronenintensität aus dem Si–Substrat tritt unter anderem für die Si(001)–Oberflächenorientierung bei $\theta = 45\,^\circ$ und $0\,^\circ$ Azimutalwinkel auf, wodurch das gemessene Intensitätsverhältnis in dieser Konstellation die SiO_2–Schichtdicke kleiner erscheinen lässt.[96] Gleichwohl sollte dieser Effekt aufgrund des großen Akzeptanzwinkels des Analysators von $\pm 6\,^\circ$ einen untergeordneten Einfluss besitzen.

4.2.3 Zwischenoxidationsschicht an der SiO_2/SiC–Grenzfläche

Bereits seit längerer Zeit ist aufgrund von Photoemissionsuntersuchungen allgemein akzeptiert, dass an der SiO_2/Si–Grenzfläche neben dem maximal oxidierten Zustand Si^{4+} auch die Oxidationszustände Si^{1+},Si^{2+} und Si^{3+} vorkommen (s. hierzu auch Abb. 6.34). Die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen der Grenzfläche SiO_2/SiC sind widersprüchlich. In einem Experiment[97] werden mehrere Zwischenoxidationsstufen beobachtet, bei anderen Photoemissionsmessungen[98,99] wird hingegen nur nur eine einzige, Si^{1+}

zugordnete[‡] Komponente. Bei den hier vermessenen Proben SiO_2/SiC(0001)-4H, die teilweise identisch mit den in untersuchten sind, ist anhand des Si 1s Niveaus ebenfalls nur eine Zwischenoxidationskomponente als Ergebnis der Anpassungen mit Voigt–Profilen erkennbar (Abb. 4.3a). Diese kann in einem einfachen Dreischichtenmodell SiO_2/Si_2O/SiC als zur mittleren Schicht gehörig erachtet werden. Abb. 4.3b) stellt die Intensitätsquotienten $I^e_{SiO_2}/I^e_{SiC}$ und $I^e_{Si_2O}/I^e_{SiC}$ dar im Vergleich mit Rechnungen nach dem Dreischichtmodell. Demnach ist die Zwischenoxidationsschicht $d_{Si_2O} = 0.27\,\mathrm{nm}$ dick, und für die Dioxid–Schicht wird $d_{SiO_2} = 0.98\,\mathrm{nm}$ gefunden, womit die Gesamtschichtdicke $d = 1.25\,\mathrm{nm}$ beträgt. Für andere Gesamtschichtdicken d wird eine ähnliche Zwischenoxidschichtdicke $0.3 \pm 0.05\,\mathrm{nm}$ registriert.

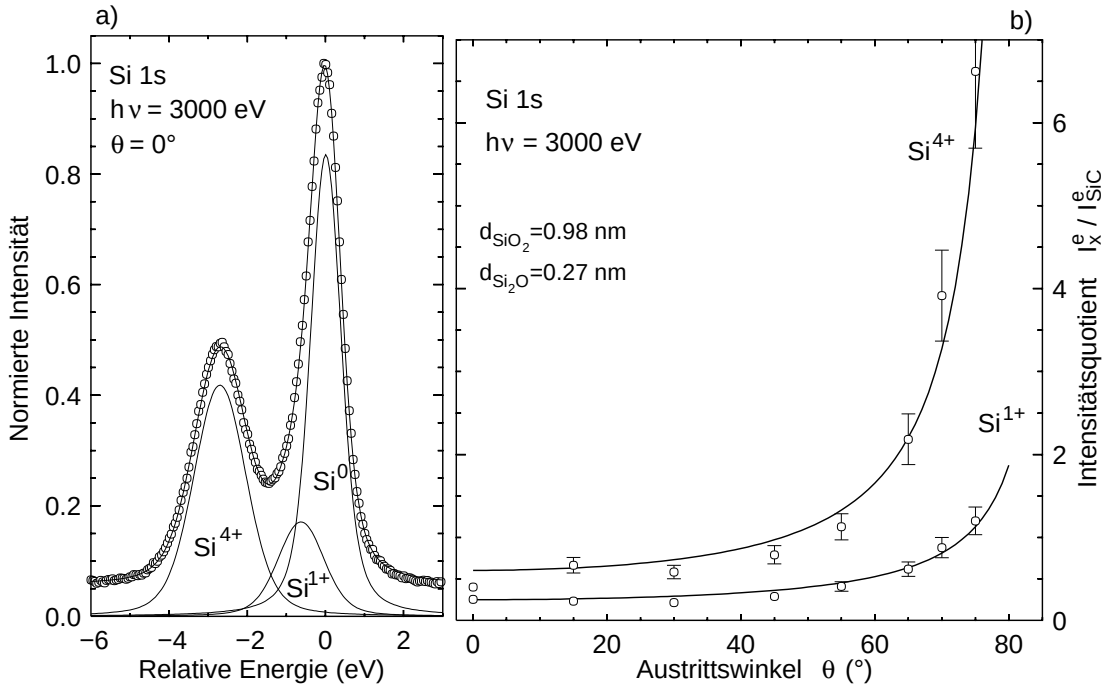


Abbildung 4.3: a) Ein zu der Serie in b) gehörendes Si 1s Spektrum einer oxidierten SiC(0001)–4H Probe enthält drei Komponenten. b) Schichtdickenbestimmung der Zwischenoxidationsschicht Si_2O an einer oxidierten SiC(0001)–4H Probe. Die Zwischenoxidationskomponente (Si^{1+}) ist einer mittleren Schicht zwischen SiO_2 und SiC zuzuordnen.

[‡]Der Index Si^{n+} wird hier in Anlehnung an die gebräuchliche Notation im SiO_2/Si–Schichtsystem eingeführt. Der Zustand „Si^0" im SiC ist aufgrund der größeren Elektronegativität des C jedoch nicht unpolar.

Kapitel 5

Thiolate auf Au

Die vielfältigen potentiellen Anwendungen der Selbstanordnenden Monolagen (SAM), darunter insbesondere Thiole auf Au, ziehen in jüngster Zeit verstärkt Forschungsaktivität an. Für die Untersuchungen werden auch Röntgen–Methoden herangezogen, wobei XPS wegen der chemischen Sensitivität häufig verwendet wird. Zu einem speziellen Aspekt, nämlich der geometrischen Struktur der vergrabenen Thiolat–Au–Grenzschicht haben gerade die Röntgen–basierten Untersuchungsmethoden zu widersprüchlichen Ergebnissen geführt. Während zuvor von einer einfachen Bindung des S der Kopfgruppe zum Au ausgegangen worden ist, wurde aus SXRD–Messungen[27] und einem XSW–Experiment[100] eine disulfidische Bindung zum Au gefolgert. Daraufhin durchgeführte SXRD–Messungen sind mit den zuvor erwähnten verglichen worden, wobei jene Folgerungen nicht bestätigt werden konnten.[28] Eine wahrscheinliche Erklärung für die widersprüchlichen Ergebnisse ist die Veränderung der Filme unter Einwirkung ionisierender Röntgenstrahlung. In XPS–Messungen wurden Veränderungen der Thiolat–Filme während der Untersuchungen festgestellt.[102]

Vor jeder Interpretation von Messungen mit Synchrotronstrahlungsmethoden an diesen organischen Filmen sind daher die Auswirkungen der Strahlung zu klären. Im Photoemissionsexperiment lässt sich wegen der chemischen Sensitivität der Methodik der Veränderungsprozess direkt verfolgen. Zusätzlich liefert XPS unter streifendem Einfall im Bereich der externen Totalreflektion (TER–XPS) Tiefeninformation. TER–XPS stellt somit eine ausgezeichnete Methode dar, um die vergrabene Thiolat–Au–Grenzfläche zu charakterisieren. Im folgenden wird nach einer quantitativen Untersuchung der strahlungsinduzierten Prozesse an Thiolen auf Au ein Modell der Auswirkungen auf die S–Au–Bindung erarbeitet.

5.1 Untersuchung strahlungsinduzierter Prozesse

Die organischen Schichten reagieren auf ionisierende Strahlung empfindlich, weil eine Ionisation innerhalb des Moleküls leicht den Bruch einer Bindung bedeuten kann. Anders als im Festkörperverband werden die Molekülteile nicht durch mehrfache Bindungen hoher Koordinationszahl in der Umgebung fixiert, und daher sind Molekülreste nach dem Bruch einer Bindung beweglich. Zusätzlich sind die ionisierten Enden oder radikalische

Molekülbruchstücke chemisch reaktiv, können also neue chemische Bindungen eingehen, die über die mit XPS gemessene Bindungsenergie identifiziert werden können.

Der Prozess einer Neubildung von S–Bindungen mit anderer Bindungsenergie als die der nativen S–Au–Bindung wird hier an Thiolat–Filmen untersucht, die zwei Klassen von Molekülen zuzuordnen sind, nämlich Alkanthiolate und aromatische Thiolate (hauptsächlich Terphenyle). Auffällig ist die erheblich unterschiedliche Zeitskala der Veränderung bei den beiden Molekülklassen, wobei sich die aromatischen Moleküle als signifikant stabiler erweisen als die Alkanthiole.

5.1.1 Allgemeine Beobachtungen

Bei den Alkanthiolat–Schichten entsteht in den S 1s Spektren bereits innerhalb weniger Minuten nach Bestrahlungsbeginn eine zweite S–Komponente (S2) mit höherer Bindungsenergie neben der ursprünglichen Linie (S1), die vom S der Au–Thiolat–Bindung stammt. Eine Reihe zeitlich aufeinanderfolgender S 1s Spektren der Alkanthiolat–Schicht C22 auf Au zeigt den für alle Schichten qualitativ gleichen Trend.

Die Serie in Abb. 5.1 ist unter streifendem Einfallswinkel von $0.4\,\phi_{\mathrm{c}}(\mathrm{Au}, 3300\,\mathrm{eV})$ entstanden (entspricht $\approx 8.7\,\mathrm{mrad}$). Die Aufnahme eines hier dargestellten S 1s Spektrums benötigt $200\,\mathrm{s}$ inklusive Analysator–Schaltzeiten; nach jedem fünften S 1s Spektrum wurde eine Au 4f Photolinie als Energiereferenz der einfallenden Strahlung und zur

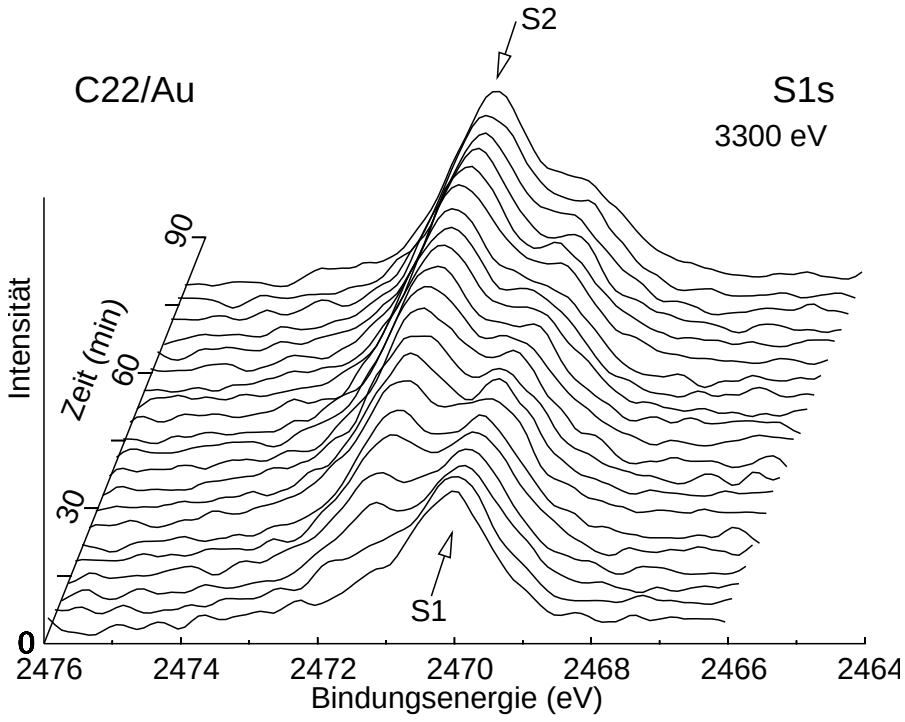


Abbildung 5.1: Reihe von zeitlich aufeinanderfolgenden S 1s Spektren einer Probe C22/Au. Als Funktion der Bestrahlungszeit entwickelt sich die Komponente (S2) mit einer um $1.27 \pm 0.15\,\mathrm{eV}$ höheren Bindungsenergie, die ursprünglich vorhandene Spezies (S1) nimmt in der Intensität leicht ab. Für die Aufnahme eines Spektrums werden etwa $3\,\mathrm{min}$ benötigt. Um die Darstellung klarer zu gestalten, wurden die Spektren geglättet.

zeitlichen Verfolgung des Intensitätsgangs gemessen. Trotz der kurzen Messzeit ist bereits im ersten Spektrum Intensität zu messen, die der (S2)–Komponente zuzuordnen ist. Im weiteren zeitlichen Verlauf wächst die (S2) Linie über die (S1) Linie hinaus und dominiert nach etwa $45\,\mathrm{min}$ das Spektrum, wobei die Linie der (S2)–Spezies kaum breiter als die von (S1) ist. Mit Anpassungsrechnungen, bei der die Bindungsenergie freier Parameter ist, wird für $\Delta E_{B,\mathrm{S1s}}(\mathrm{S2}-\mathrm{S1})$ ein zeitlich konstanter Wert von $1.3 \pm 0.15\,\mathrm{eV}$ ermittelt. Beim Vergleich der chemischen Verschiebung des S 1s Niveaus mit der des S 2p Niveaus ist zu berücksichtigen, dass die relativen Verschiebungen im Allgemeinen nicht identisch sind (s. Abschnitt 6.3.1). An Gasphasen–Messungen mit verschiedenen S–Verbindungen ist für die Bindungsenergieverschiebungen des S 2p bezüglich des S 1s Niveaus ein mittlerer Proportionalitätsfaktor $\Delta E_{B,\mathrm{S2p}} = 0.864\,\Delta E_{B,\mathrm{S1s}}$ bestimmt worden.[101] Damit ist die zu erwartende chemische Verschiebung des S 2p Niveaus mit $\Delta E_{B,\mathrm{S2p}} = 1.1\,\mathrm{eV}$ kleiner als die berichteten Werte von $1.3\,\mathrm{eV}$ für die neu entstehende S–Komponente in Alkanthiolaten.[102–106] Diese Verschiebung wird einer neugebildeten S-C–Bindung des freigewordenen Thiolats mit der übrigen C–Kette zugeordnet. Die Bindungsenergie des hier gemessenen S 1s Niveaus ist mit einer S-C–Bindung wesentlich besser verträglich, als die chemische Verschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{S2p}} = 2.1\,\mathrm{eV}$, die für eine Disulfid–Bindung erwartet wird. Die S 1s Bindungsenergie der Komponente (S1), $E_{B,\mathrm{S1s}}(\mathrm{S1}) = 2469.2\,\mathrm{eV}$, ist jedoch der Au–Thiolat–Spezies zuzuordnen, wie aus den Spektren der nativen Filme zu entnehmen ist. Die um $\sim 0.2\,\mathrm{eV}$ kleinere Breite der (S1)–Komponente kann als Hinweis auf eine besser definierte chemische Umgebung bzw. besser definierten Adsorptionsplatz gedeutet werden. Typische Parameter für die Anpassung mit Voigt–Profilen sind $\Gamma_L = 0.45\,\mathrm{eV}$ als intrinsische Breite für beide S 1s Linien und $\Gamma_G(\mathrm{S1}) = 0.9\,\mathrm{eV}$, $\Gamma_G(\mathrm{S2}) = 1.1\,\mathrm{eV}$, wobei die Gauß–Anteile Γ_G von den experimentellen Parametern abhängen und von Probe zu Probe leicht variieren können. $\Gamma_G(\mathrm{S2})$ lässt sich nicht allein mit der instrumentellen Auflösung ($\Delta E(h\nu = 3300\,\mathrm{eV}) < 0.6\,\mathrm{eV}$) erklären, weswegen ein deutlicher Anteil einem Probeneffekt zuzuschreiben ist. Als mögliche Ursache sind neben chemischer Unordnung auch lokale Aufladungseffekte in Betracht zu ziehen.

Die chemische Umformung spiegelt sich auch in der Entwicklung der C 1s Linie wider (hier nicht gezeigt): Sie wird als Funktion der Bestrahlungszeit breiter und erhält auf der Seite hoher Bindungsenergie eine Schulter, so dass sich der Schwerpunkt von $E_{B,\mathrm{C1s}}$ zur Seite kleinerer Bindungsenergie verschiebt, mit $\Delta E_{B,\mathrm{C1s}} = 0.2\,\mathrm{eV}$, die Halbwertsbreite nimmt vom Startwert $\Gamma = 1.1\,\mathrm{eV}$ auf $1.3\,\mathrm{eV}$ zu. Bei den Alkanthiolen sind nur das C–Atom an der S–Bindung und das der Methyl–Gruppe chemisch verschieden vom Rest der Molekülkette. Die ungestörten Alkanthiolate zeigen daher relativ scharfe C 1s Linien, die umso schärfer werden, je länger die Kette ist, weil der $(CH_2)_n$–Mittelteil überwiegt. Die schnelle Änderung der Spektren ist auf eine chemische Neuordnung innerhalb des Films zurückzuführen, die nicht nur endständige Atome betreffen kann, sondern den gesamten Film umformt. Die Verlagerung des Energieschwerpunktes der C 1s Linie zu kleineren Bindungsenergien wird wird als Entstehung von C-C Bindungen zwischen den Alkanthiolketten interpretiert,[102] wobei eine Bindungsenergieverschiebung von $0.5\,\mathrm{eV}$ und eine Breitenzunahme um $0.25\,\mathrm{eV}$ berichtet wird — bei einer wesentlich weiter fortgeschrittenen Umformung des Films. Die Knüpfung intermolekularer Verbindungen hat die Bildung eines polymeren Netzwerkes zur Folge.

Die Polymerisation führt zu einer Erhöhung der Dichte des Thiolat–Films und zu ei-

ner Abnahme der Schichtdicke. Diese Schlussfolgerung lässt sich aus der relativen Zunahme der Au–Photolinienintensität I^e_{Au} gegenüber dem Signal des Primärintensitätsmonitors (M2) (Abb. 3.1) herleiten. Ebenso wächst I^e_{Au} relativ zu den C 1s bzw. S 1s Linien als Funktion der Bestrahlungszeit. Ein Au bedampfter Si–Wafer, auf dem nur eine Hälfte mit einer C22 Schicht präpariert wird, dient zur quantitativen Abschätzung der Schichtdicken über die Abschwächung der Au–Photolinien durch den Thiolat–Film. Eine mittig ausgeführte Gravur der Goldschicht verhindert dabei die Benetzung der anderen Probenhälfte mit der Thiol–Lösung während der Präparation. Da der Abschwächungseffekt für langsamere Elektronen stärker ist, wird die Au $3d_{3/2}$ Linie ($E_{B,\mathrm{Au3d_{3/2}}} = 2291\,\mathrm{eV}$) gewählt, die energetisch den kleinsten Abstand zur S 1s Linie besitzt. Der direkte Vergleich der Intensitäten unmittelbar nacheinander gemessener Au $3d_{3/2}$ Linien von der reinen Au–Oberfläche und der C22–bedeckten Seite der Probe führt zum Verhältnis

$$\frac{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{C22,nativ})}{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{Au})} = 0.435 \quad .$$

Einsetzen dieses Intensitätsverhältnises in eine Umformung von (2.35) liefert die Abschwächungslänge im SLA–Modell

$$\Lambda = \frac{d_{\mathrm{C22,nativ}}}{\cos\theta \ln(1/0.435\,)} = 3.68\,\mathrm{nm} \quad , \tag{5.1}$$

wobei die native Schichtdicke mit $d_{\mathrm{C22,nativ}} = 2.75\,\mathrm{nm}$ angesetzt wird.[22] Erneute Anwendung von (2.35) mit dem Ergebnis aus (5.1) und dem Intensitätsverhältnis

$$\frac{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{C22,bestrahlt})}{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{Au})} = 0.50$$

ergibt die neue Schichtdicke:

$$d_{\mathrm{C22,bestrahlt}} = 1.98 \pm 0.5\,\mathrm{nm} \quad . \tag{5.2}$$

Der verifizierende Vergleich mit dem Intensitätsverhältnis

$$\frac{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{C22,nativ})}{I^e_{\mathrm{Au3d_{3/2}}}(\mathrm{C22,bestrahlt})} = 0.86$$

ergibt bei Benutzung der kombinierten Gleichungen (2.35) und (5.1)

$$d_{\mathrm{C22,bestrahlt}} = 1.95\,\mathrm{nm} \quad , \tag{5.3}$$

ein innerhalb des Fehlers konsistentes Ergebnis. Die Abschwächungslänge $\Lambda = 3.68\,\mathrm{nm}$ ist deutlich größer als der veröffentlichte Wert[107] $\Lambda_{\mathrm{Lit.}} = 2.35\,\mathrm{nm}$. Die Ursache könnte in der Oberflächenqualität der Au–Schicht liegen, die bei den hier verwendeten Au–bedampften Si–Wafern eine größere Rauhigkeit aufweist, als für „*flame–anneal*"–präparierte Substrate zu erwarten ist, wie sie zur Bestimmung von $\Lambda_{\mathrm{Lit.}}$ benutzt wurden. Desweiteren ist die Au–Oberfläche der oberen Probenhälfte nach dem Einschleusen ins UHV

keiner Reinigungsprozedur unterzogen worden, so dass mit der Existenz einer dünnen Adsorbatschicht ($d < 0.2\,\mathrm{nm}$) gerechnet werden muss. Deren Vernachlässigung, wie in (5.1) geschehen, führt zu einer Überschätzung der Abschwächungslänge. Der relative Charakter der oben durchgeführten Abschätzung rechtfertigt aber einen kleinen Fehler in der Schichtdickenbestimmung. Die Verminderung der Schichtdicke um $0.4\,\mathrm{nm}$ stimmt gut mit Daten überein, die bei Schädigung von Alkanthiolat–Filmen mit Elektronenbeschuss gesammelt wurden.

Die bestrahlten Probenstellen lassen sich wegen veränderter makroskopischer Eigenschaften nach dem Ausschleusen aus dem UHV sogar auf einfachem Wege nachweisen. Umgewandelte Thiol–Filme besitzen ein anderes Benetzungsverhalten als die nativen Regionen mit ungestörter Molekülordnung. Durch Kontakt mit einem polaren Lösungsmittel (z.B. Ethanol) wird belegt, dass die unbestrahlten Stellen der Alkanthiolat–Probe erwartungsgemäß hydrophob sind, auf den Messpositionen der Film hingegen hydrophil wird. In Abb. 5.2 wurden die bestrahlten Bereiche durch Kondensation von Wassertröpfchen aus der Atemluft sichtbar gemacht. Das Foto im linken Teil zeigt die dunklen, parallelen Streifen mit $1\,\mathrm{mm}$ Mittenabstand, die von der Synchrotronstrahlung getroffen worden sind. Die scharf gegeneinander abgegrenzten Bereiche kennzeichnen den vertikalen Fo-

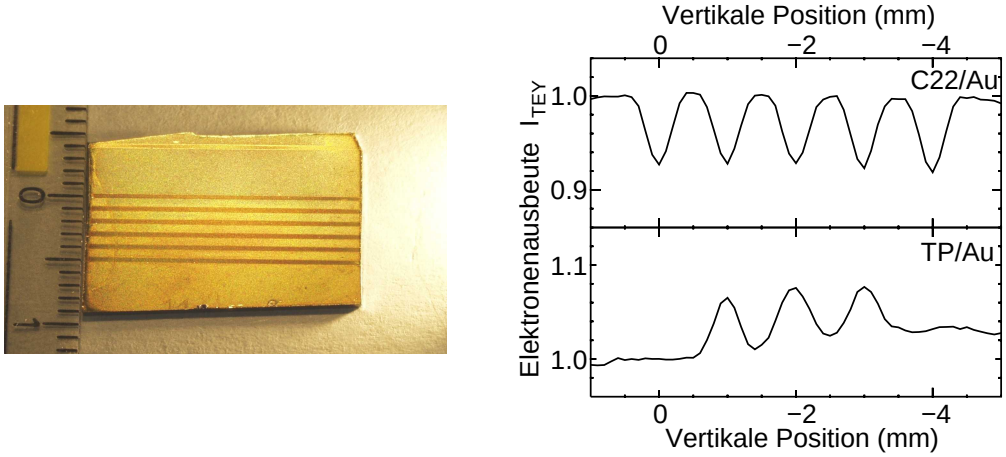


Abbildung 5.2: Das unterschiedliche Kondensationsverhalten von Wassertröpfen aus der Atemluft lässt die bestrahlten Stellen einer Probe C22/Au als dunkle Streifen hervortreten. Bestrahlung wandelt den ursprünglich hydrophoben Film in einen hydrophilen um. Bestrahlte Stellen zeigen eine veränderte Gesamtelektronenausbeute I^e_{TEY}, die durch Schichtdickenverminderung und lokale Ladungsfixierung beeinflusst wird. Auf Alkanthiolat–Proben ist I^e_{TEY} auf bestrahlten Stellen erniedrigt, auf aromatischen Thiolaten erhöht.

kus von $300\,\mu\mathrm{m}$ Höhe. Horizontal wurde diese Probe wegen der streifenden Einfallswinkel über die gesamte Breite von $\sim 20\,\mathrm{mm}$ ausgeleuchtet. Mittels dieser vertikal ausgedehnten Proben und einem scharf begrenzten Bereich der Bestrahlung sind mehrere Messungen der unveränderten Moleküle unter gleichen Ausgangsbedingungen durchführbar. Die Abstände der Messpositionen werden so gewählt, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Probenbereiche auszuschließen ist. Eine in vertikaler Richtung ortsaufgelöste Messung der Gesamt–Elektronenausbeute I_{TEY} demonstriert einen weiteren Unterschied

von bestrahlten und unbestrahlten Bereichen (Abb. 5.2, rechts oben): An den umgeformten Stellen wird ein signifikaner Abfall des Stromsignals I_{TEY} auf $90\,\%$ gemessen. Die Umwandlung scheint daher mit einer Erhöhung der Austrittsarbeit einherzugehen, die die Gesamt–Elektronenausbeute I_{TEY} im niederenergetischsten Teil des Elektronenspektrums abschneidet, und zwar so stark, dass die Erhöhung der Elektronenausbeute durch die verringerte Schichtdicke überkompensiert wird. Möglicherweise können durch Photoemission entstandene Löcher im polymerisierten Film lokalisieren, wodurch positive Aufladung der Thiolat–Vakuum–Grenzschicht für die Erhöhung der Austrittsarbeit sorgt. Aromatische Thiolat–Filme zeigen hingegen in der Mehrzahl der untersuchten Proben umgekehrtes Verhalten (Abb. 5.2, rechts unten): Bestrahlte Stellen haben hier eine höhere Elektronenausbeute I_{TEY} als Stellen im Originalzustand. Ein Erklärungsansatz beruht auf der Leitfähigkeit der Moleküle: Sie ermöglicht eine Rekombination der Löcher, weswegen die Austrittsarbeit nicht erhöht wird. Der Anstieg der Elektronenausbeute ließe sich dann als Effekt verminderter Abschwächung durch die kleinere Schichtdicke verstehen.

Der Umwandlungsprozess ist irreversibel. Mit einer bestrahlten Probe, die ~ 1 Woche an Luft gelagert worden ist, konnte durch erneute XPS–Messung gezeigt werden, dass ihre Eigenschaften auch nach der Lagerung an Luft unverändert bleiben. Die S 1s Spektren zeigen die gleichen Komponenten wie zuvor, ebenso konnte die Messung der Elektronenausbeute über der Probenposition wie in Abb. 5.2 reproduziert werden.

5.1.2 Umwandlungskinetik

Wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt wird, ist die Umwandlung der Thiolat–Filme hauptsächlich eine Folge des Emissionsstromes der langsamen Elektronen aus dem Au–Substrat. Aus diesem Grund wird im Folgenden zur Beschreibung der Kinetik statt der zur Bestrahlungszeit proportionalen Röntgen–Dosis die Elektronendosis D^e verwendet, die durch die integrale Flächenladungsdichte der den Film passierenden gesamten Elektronenausbeute gegeben ist.

$$D^e(t) = \int_0^t I^e_{\mathrm{TEY}}(t')dt' \tag{5.4}$$

Die Elektronendosis wird aus dem vollständigen Spektrum aller kinetischen Energien bestimmt. Die Photonenenergie liegt mit $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$ oberhalb der Au–Kanten $\mathrm{M_{II}}$—$\mathrm{M_{IV}}$, weswegen zusätzlich zu den Photoelektronen viele Auger–Elektronen den Film durchqueren. Entsprechend ist der Untergrund an langsamen, inelastisch gestreuten Elektronen hoch. Für die Intensität des S der organischen Monolage ergibt sich daraus ein Verhältnis I^e_{S1s}:Untergrund von etwa 1:10 beim Einfallswinkel $\phi \approx \phi_c$. Eine Abschätzung mit einem typischerweise gemessen Probenstrom I_{TEY} im kritischen Winkel ϕ_c gibt die Ladung, die in $t = 1\,\mathrm{s}$ den Film durchquert:

$$\frac{\text{Probenstrom } I_{\mathrm{TEY}}}{\text{Fokushöhe} \times \text{Probenlänge}} = \frac{3 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{A}}{0.03 \cdot 1.6\,\mathrm{cm}^2} = 6.3 \cdot 10^{-4}\,\frac{\mathrm{mC}}{\mathrm{cm}^2}$$

Auf der experimentellen Seite bleibt der sekundäre Strom I_s zu berücksichtigen, der aus der beleuchteten Vorderkante der Probe austritt (s. Abb. 6.6). I_s ist leicht durch Drehung der Probe zu Winkeln $\phi < 0$ messbar, und kann für den gesamten Winkelbereich in der

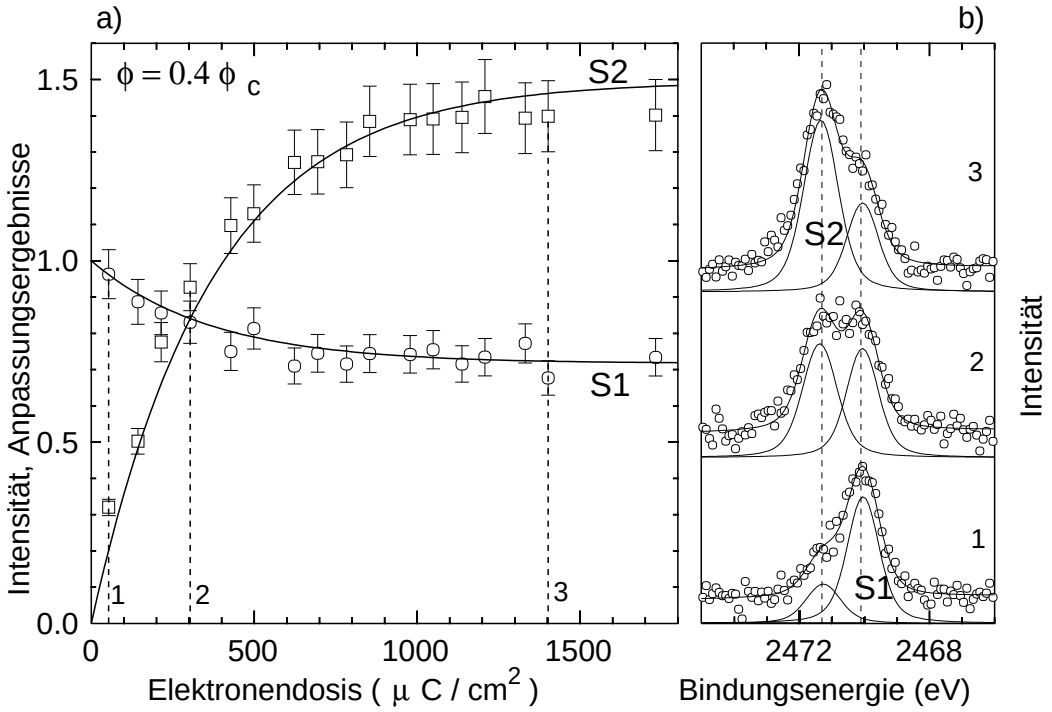


Abbildung 5.3: Kinetik der S–Umwandlung bei Bestrahlung. a) Die Entwicklung der S 1s Spektren als Funktion der Elektronendosis D^e, in b) für ausgewählte Punkte dargestellt, zeigt ein Sättigungsverhalten. Die Intensität der Komponente (S2) I^e_{S2} nimmt dabei stärker zu, als I^e_{S1} abnimmt, ein Effekt der Anregungsverhältnisse der stehenden Röntgen–Welle bei $\phi = 0.4\,\phi_{\mathrm{c}}$, und damit Hinweis auf eine räumliche Umverteilung von S2 gegenüber S1.

Nähe der externen Totalreflexion als konstant angesehen werden. Die schmale Vorderkante des Wafers begünstigt die Annahme eines konstanten Stroms I_s. Bei anderen Proben, z.B. Einkristallen, kann I_s dagegen einen beträchtlichen Anteil am gemessenen Photostrom haben, und sich mit Variation von ϕ ändern.

Die Beobachtung des Zeitverhaltens bestrahlter Thiolat–Filme lässt ein Sättigungsverhalten erkennen. Eine quantitative Auswertung der Messreihe in Abb. 5.1 führt zu der in Abb. 5.3 dargestellten Kinetik. Der chemisorbierte S (S1) wird in der Anzahl reduziert und geht in die Komponente (S2) über, wobei die Gesamtanzahl der S–Atome zunächst konstant anzusehen ist. Es verbleiben offenbar genügend S–Atome am Au, die den veränderten Film auf dem Substrat festhalten. Der Sättigungszustand hält für längere Zeit fortgesetzter Bestrahlung an, für sehr große Dosis nimmt das Photoemissionssignal des S 1s insgesamt ab (Abb. 5.4 und[102]). Die Komponente (S2) kann nur aus den Atomen gebildet werden, die der Spezies (S1) verloren gehen. Solange kein S durch Photodesorption ins Vakuum vorloren geht, gilt die Konstanz der Anzahl in Abhängigkeit der Dosis

$$N_{\mathrm{S1}}(D^e) + N_{\mathrm{S2}}(D^e) = N = const. \tag{5.5}$$

Eine Reaktionskinetik mit Sättigungsverhalten ist durch eine Gleichgewichtsreaktion mit einer Reaktionsrate der Hinreaktion $r_{1\to 2} = r$ bzw. der Rückreaktion $r_{2\to 1} = r'$ $(0 <$

$r, r' < 1$) zu beschreiben, und lässt sich mit den Differentialgleichungen

$$\begin{array}{rcl} -dN_{\mathrm{S1}} & = & -N_{\mathrm{S1}} r dD^e + N_{\mathrm{S2}} r' dD^e \\ dN_{\mathrm{S2}} & = & N_{\mathrm{S1}} r dD^e - N_{\mathrm{S2}} r' dD^e \end{array} \tag{5.6}$$

ausdrücken, die sich unter Verwendung von (5.5) entkoppeln und mit dem Verfahren der Variation der Konstanten elementar lösen lassen. Die Anzahl der S–Atome in Spezies (S1) und (S2) ist dann mit der Normierung $N = 1$ und der Anfangsbedingung $N_{\mathrm{S2}}(D = 0) = 0$

$$\begin{array}{rcl} N_{\mathrm{S1}}(D^e) & = & \frac{r'}{r+r'} + \frac{r}{r+r'} \mathrm{e}^{-(r+r')D^e} \\ N_{\mathrm{S2}}(D^e) & = & \frac{r}{r+r'} \left(1 - \mathrm{e}^{-(r+r')D^e}\right) \end{array} \tag{5.7}$$

Wird $\frac{r}{r+r'} = I^e_{\mathrm{S1}}(D^e \to \infty)$ und $r + r' = \tau^{-1}$ gesetzt, ergibt sich eine Exponentialfunktion der Form

$$I^e_{\mathrm{S2}}(D^e) = I^e_{\mathrm{S2}}(D^e \to \infty) \left(1 - \mathrm{e}^{-D^e/\tau}\right) \quad , \tag{5.8}$$

die das Verhalten der (S2)–Spezies näherungsweise darstellt. Die Umwandlung wird jedoch wegen der Komplexität der Vorgänge nicht mit einer einfachen Gleichgewichtsreaktion und der Diffusion der losgelösten Moleküle im übrigen Film zu verstehen sein. Eine genauere Untersuchung der Kinetik ist daher vonnöten, um ein realistisches Modell der Umformung zu erarbeiten.

5.1.3 Ursache: primäre Photoionisation oder sekundäre Elektronen ?

Verschiedene Mechanismen können den Bruch einer Bindung bewirken. Primäre Prozesse sind die Photoionisation, wobei eine Rumpfniveau–Ionisation mit nachfolgendem Auger–Zerfall und daraus resultierendem Zweilochzustand eine Bindung besonders effektiv lösen sollte. Große Photoionisationsquerschnitte haben bei einer Energie von $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$ das S 1s Niveau und die Au 3d Niveaus. Ein sekundärer Prozess ist der Elektron–Elektron–Stoß. Bindungselektronen stoßen inelastisch — hauptsächlich — mit den im Au angeregen Elektronen, die den Thiolat–Film von der Substratseite her bestrahlen. Die Photonenenergie oberhalb der Au $\mathrm{M_{II}}$—$\mathrm{M_{IV}}$–Kanten, erzeugt einen hohen Strom aus Photoelektronen, den zugehörigen Auger–Kaskaden und allen vielfach inelastisch gestreuten Elektronen dieser Linien. Es deutete sich bereits an, dass die aus dem Substrat emittiereten Elektronen die Hauptursache für die Umwandlung sind.[108] Gerichtete Elektronenquellen können zur gezielten, lateral kontrollierbaren Veränderung eines Thiolat–Films eingesetzt werden.[109, 110]

In Abb. 5.4 ist die Entwicklung der (S2)–Komponente einer C22–Probe als Funktion der Zeit (Teil a) und als Funktion der Elektronendosis (Teil b) gegenübergestellt. Die Zeit ist dabei mit der Photonendosis gleichzusetzen, da auf die einfallende Primärintensität I^γ_0 normiert wird. Auffällig ist der schnellere Anstieg der (S2)–Komponente für $\phi = 3.0\,\phi_{\mathrm{c}}$ beim Vergleich auf der Zeitachse (a), während das Maximum für die ungefähr gleiche Elektronendosis D^e erreicht wird (b). Das Verhältnis von I_{TEY} zu $I^\gamma(z = 0)$ an der Au–Thiolat–Grenzfläche kann über Variation des streifenden Einfallswinkels gesteuert werden. Für eine Probe C22/Au steigt beim Übergang des Einfallswinkels von $\phi = 0.4\,\phi_{\mathrm{c}}$ auf $3.0\,\phi_{\mathrm{c}}$ das (S1)–Signal I^e_{S1}, das als Maß für die Photonenintensität an der

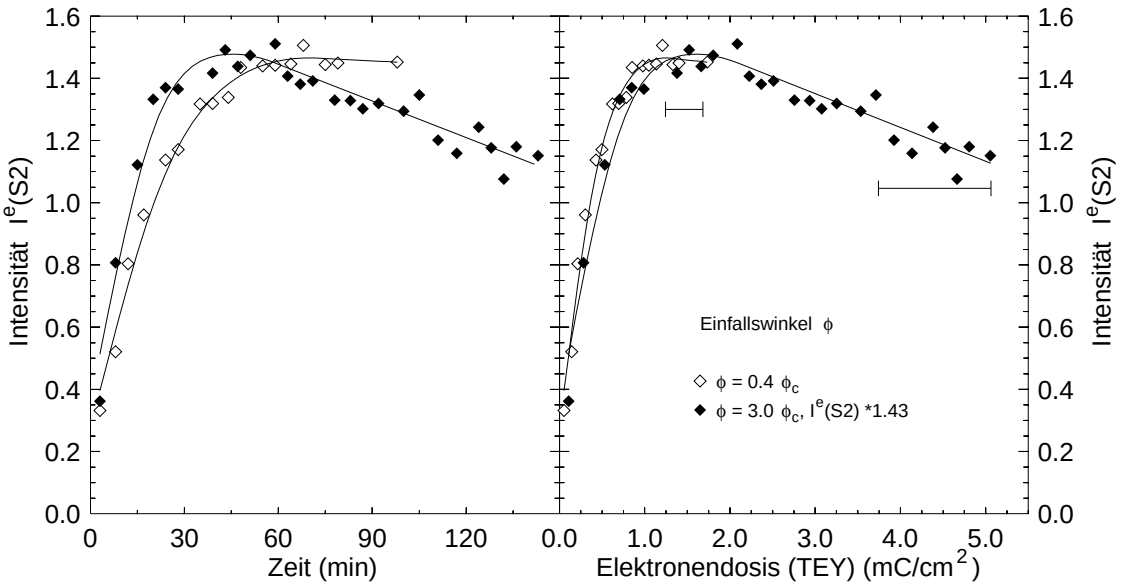


Abbildung 5.4: Umwandlungskinetik als Funktion der Zeit, gleichbedeutend mit relativer Photonendosis, und als Funktion der Elektronendosis D^e, gemessen mit der totalen Elektronenausbeute I_{TEY}. Im Rahmen des systematischen Fehlers (exemplarischer Fehlerbalken von 15 % in b) verhält sich der Umwandlungsprozess gleich, wenn die D^e als Vergleichsmaßstab gewählt wird (b). Der Prozess läuft jedoch weniger schnell ab, wenn die Photonenintensität an der Au–Grenzfläche ($z = 0$) durch Wahl eines Einfallswinkels $\phi < \phi_c$ reduziert wird (a). Der Streckungsfaktor 1.3 entspricht dabei ungefähr dem geänderten Verhältnis $I_{\mathrm{TEY}} : I^\gamma(z = 0)$ beim Übergang zum streifenden Einfallswinkel.

Au–Oberfläche genommen werden kann, um einen Faktor 1.75, während I_{TEY} auf das 2.5–fache anwächst, $I_{TEY} : I^\gamma(z = 0)$ erhöht sich damit um den Faktor 1.4. Dieses entspricht etwa dem Streckungsfaktor der Kurve für $0.4\,\phi_{\mathrm{c}}$ gegenüber der für ϕ_c in Abb. 5.4 a), für den 1.3 bestimmt wurde.

Als Folgerung ist zu entnehmen, dass der Elektronenstrom durch den Thiolat–Film die wichtigere Rolle bei der Umwandlung übernimmt. Insbesondere die langsamen Elektronen sind bedeutsam, die durch vielfache inelastische Verluste im Festkörper entstanden sind. Wegen der sehr großen freien Weglängen langsamer Elektronen im Au (bis zu $\lambda_i \sim \mu\mathrm{m}$) wird zum Aufbau des „inelastischen Bergs" eine entsprechend lange Trajektorie benötigt. Bei dünnen Au–Schichten ($d_{\mathrm{Au}} \approx 40\,\mathrm{nm}$) kann diese Weglänge nur ausreichend lang werden, wenn die Elektronen vielfach elastisch gestreut werden. Somit wird die Wahrscheinlichkeit der Produktion langsamer Elektronen mit der Schichtdicke abnehmen, entsprechend wird auch ein geringerer Elektronenuntergrund beobachtet als auf den Schichten mit $d_{\mathrm{Au}} = 200\,\mathrm{nm}$. Die Absorptionslänge der einfallenden Strahlung ist für $\phi > \phi_c$ bei der Energie $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$ mit $l = 0.31\,\mu\mathrm{m}$ bereits größer als die Schichtdicke, die Au–Schicht ist damit komplett angeregt. Wird ein dickes Substrat verwendet, z.B. ein Au(111)–Einkristall, ist mit einer vergrößerten Ausbeute an langsamen Elektronen zu rechnen, die im zusätzlich beleuchteten Volumen entstehen, und wegen der großen mittleren freien Weglängen λ_i langsamer Elektronen bis zur Oberfläche vordringen können. Hierzu ist ein Experiment durchgeführt worden (hier nicht gezeigt), wobei eine wesentlich größere Reaktionsrate der Umwandlungskinetik auf Au–Einkristallen be-

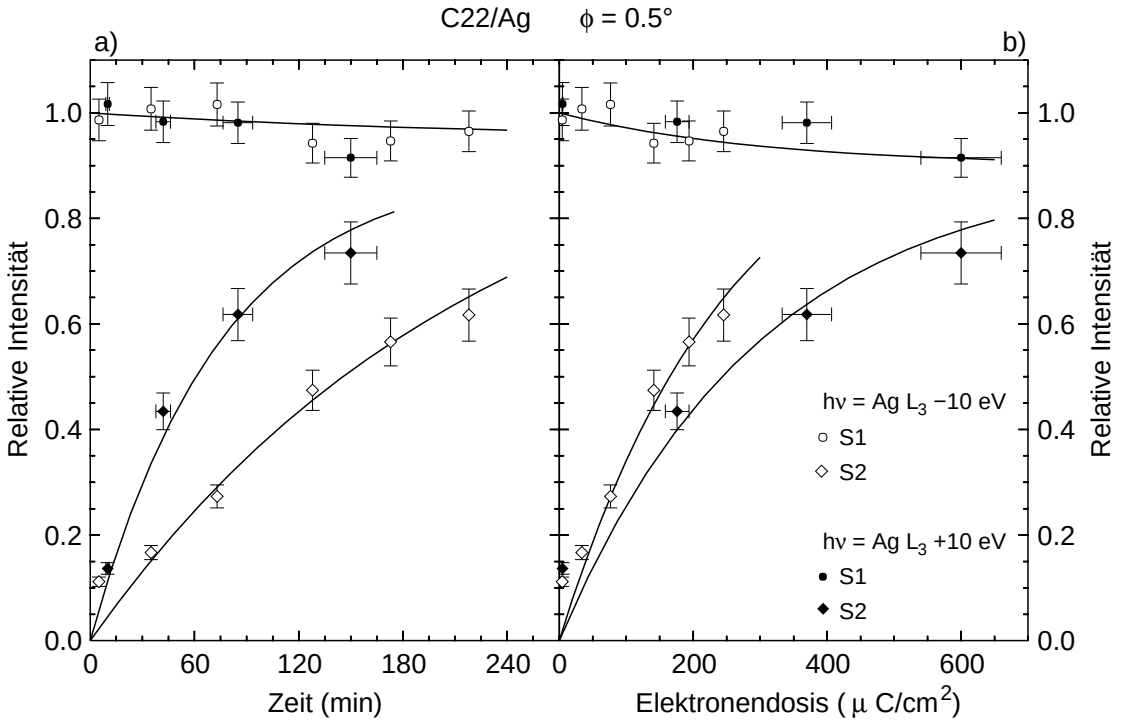


Abbildung 5.5: Entwicklung der S 1s Linie bei Bestrahlung einer Probe C22/Ag. Für ein Datenpaar fand Belichtung und Messung bei $h\nu = \mathrm{Ag\,L_3} - 10\,\mathrm{eV}$ statt (offene Symbole), für das andere Datenpaar wurde bei $h\nu = \mathrm{Ag\,L_3} + 10\,\mathrm{eV}$ belichtet, aber zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren unterhalb der $\mathrm{Ag\,L_3}$–Kante gemessen. Im Wechsel der Photonenenergien begründet sich der Fehlerbalken in der Zeit- bzw. Dosisachse. Die Modellfunktion der Entwicklung der (S2)–Komponente ist nach (5.8) berechnet worden. a) Beim Vergleich auf der Zeitachse (entspricht gleicher Photonendosis) reagiert die Umwandlung S1→S2 um einen Faktor $t \sim 2.3$ schneller. b) Die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeit ist beim Vergleich auf der Dosisachse umgekehrt und mit dem Faktor $D^e \sim 1.5$ nicht mehr so stark unterschiedlich.

obachtet wurde, als auf den dünnen Schichten gemessen wird.

Um die Ursache der Umwandlung weiter einzugrenzen, ist nach einer Möglichkeit zu suchen, den Elektronenfluss relativ zum Photonenfluss zu ändern. Eine solche Möglichkeit, den Elektronenfluss zu variieren, ohne den Photonenfluss dabei nachhaltig zu beeinflussen besteht, wenn Ag als Substrat für die Selbstanordnenden Monolagen verwendet wird. Die Photonenenergie $h\nu$ kann in die Nähe der Ag L_3–Absorptionskante ($3353\,\mathrm{eV}$) gelegt werden, wobei die Anregung oberhalb der Kante über die zusätzlichen Auger–Kanäle (Hauptübergang ist Ag $L_3M_{4,5}M_{4,5}$) die Elektronengesamtausbeute um einen Faktor 2 vergrößert. Der Photoionisationsquerschnitt $\sigma_{\mathrm{S\,1s}}$ ist in dem Bereich weit oberhalb der S K–Kante nur schwach energieabhängig, so dass dieser als konstant angesehen werden kann, falls die Energievariation nicht zu groß wird. Im Experiment, dessen Ergebnis in Abb. 5.5 zu sehen ist, wurde $h\nu$ um $\pm 10\,\mathrm{eV}$ variiert, symmetrisch um Ag L_3. Die Spektren wurden der besseren Vergleichbarkeit wegen bei $h\nu = \mathrm{Ag\,L_3} - 10\,\mathrm{eV}$ gemessen, die Bestrahlung fand einmal bei dieser Energie und im anderen Fall bei $h\nu = \mathrm{Ag\,L_3} + 10\,\mathrm{eV}$ statt. In beiden Teilexperimenten wurden dieselben Einstellungen für den Einfallswinkel $\phi = 8.7\,\mathrm{mrad}$ und die Fokusbedingungen gewählt. Weil sich der kritische Winkel nur

unwesentlich ändert, d.h. weniger als der experimentellen Genauigkeit der Winkelkalibration des Manipulators von $\approx 0.8\,\mathrm{mrad}$ entspricht, gilt für die Photonendosis die gleiche lineare Abhängigkeit von der Zeit. Werden die Photoemissions–Signale beider Bestrahlungsmodi auf der Zeitachse verglichen, wird deutlich, dass die Sättigung viel schneller erreicht wird, wenn der Thiolat–Film der höheren Elektronendosis bei $h\nu = \mathrm{Ag\,L_3}{+}10\,\mathrm{eV}$ ausgesetzt ist. Der Vergleich auf der Elektronendosis–Achse lässt hingegen die Bestrahlung oberhalb der Ag L_3–Kante weniger effektiv erscheinen. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass wegen der einfachen Messbarkeit als Vergleichssignal für die Elektronendosis die Gesamtelektronenausbeute I_{TEY} gewählt wurde. Ein erheblicher Anteil am Zuwachs von I_{TEY} ist der Ag L_3XX Auger–Kaskade zuzuschreiben. Aus Messungen mit Elektronenbestrahlung ist aber bekannt, dass langsame Elektronen $(10\,\mathrm{eV})$[111] den Bruch von Bindungen effektiver herbeiführen. Der verwendete Umrechnungsfaktor $A = 1.9$ mit $I_{\mathrm{TEY}}(\mathrm{Ag\,L_3}+10\,\mathrm{eV}) = \mathrm{A}\cdot\mathrm{I_{TEY}}(\mathrm{Ag\,L_3}-10\,\mathrm{eV})$ ist daher kein gutes Maß für die effektive Reaktionsrate. Der Faktor A müsste mit den Wirkungsquerschnitten des gesamten Elektronenspektrums gewichtet werden, und sollte daher kleiner sein. Eine Erklärung für die unterproportionale Steigerung der langsamen Elektronen ist in den speziellen Anregungsverhältnissen bei $\phi < \phi_c$ zu suchen. Die stark inelastisch gestreuten Elektronen haben eine sehr große Ausdringtiefe, aber zugleich wird die Eindringtiefe der Strahlung wegen der erhöhten Absorption verringert, womit also für $\phi < \phi_c$ vergleichsweise weniger langsame Elektronen pro einfallendem Photon erzeugt werden als für $\phi > \phi_c$. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die Ursache für die Umformung der Thiolat–Monolagen hauptsächlich dem Elektronenstrom durch den Film zuzuordnen ist, und die Umwandlungsinduzierung durch lokale primäre Photoionisationsprozesse nur einen geringen Anteil hat. Jedoch sind immer beide Effekte gleichzeitig vorhanden, und nur deren Wichtung wird geändert. Ein Ag–Thiolat–Bindungsbruch erscheint wahrscheinlich, wenn ein Auger–Zerfall im Ag–Atom des an der Ag–Thiolat–Bindung beteiligten Atoms stattfindet. Wenn dieser Prozess bedeutsam ist, muss er bei Änderung der Photonenenergie an der Ag L_3 Kante berücksichtigt werden, womit der Umrechnungsfaktor A anders zu bewerten ist. Eine mögliche Erklärung für den großen Einfluss der Elektronen bei der Umwandlungskinetik könnte im Übertragungmechanismus von Elektronen aus dem Ag bzw. Au auf den Thiolat–Film zu suchen sein. Der S ist zwar aufgrund der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\mathrm{S\,1s}} \gg \sigma_{\mathrm{C\,1s}}$ viel empfindlicher für Röngtenstrahlung von $3300\,\mathrm{eV}$ als der C der übrigen Alkanthiol–Kette, aber wegen seiner Bindung zum Au findet ein Ausgleich der Löcher auf direktem Wege statt, ohne dass eine elektrische Leitung durch den Thiolat–Film erforderlich wäre.

Der Ladungsausgleich ist auch der Schlüssel zum Verständnis, warum die aromatischen Moleküle sich robuster gegenüber ionisierender Strahlung verhalten als die Alkanthiole. Die benötigte Dosis, die zum Gleichgewicht führt, ist deswegen bei den Alkanthiolen viel kleiner als bei den aromatischen Molekülen. Ein Vergleich der Strahlungshärte verschiedener, ungefähr gleichlanger Moleküle ist in Abb. 5.6 zu sehen.

Die Bestrahlung fand jeweils bei $\phi = \phi_c$ statt. Die aromatischen Moleküle Tolanthiol, Antracenthiol und Terphenylthiol zeigen eine deutlich größere Dosiskonstante der Umwandlung als das aliphatische C12. Die eingezeichneten Kurven folgen (5.8) und dienen zur Abschätzung der Reaktionsraten. Danach sind die Dosiskonstanten τ_1(C12)$\ll$ τ_2(Tolanthiol)$<$ τ_3(Anthracenthiol, Terpenylthiol), wobei in τ_3 wegen der großen Streuung der Datenpunkte nicht zwischen den beiden Molekülen unterschieden wird. Ein Er-

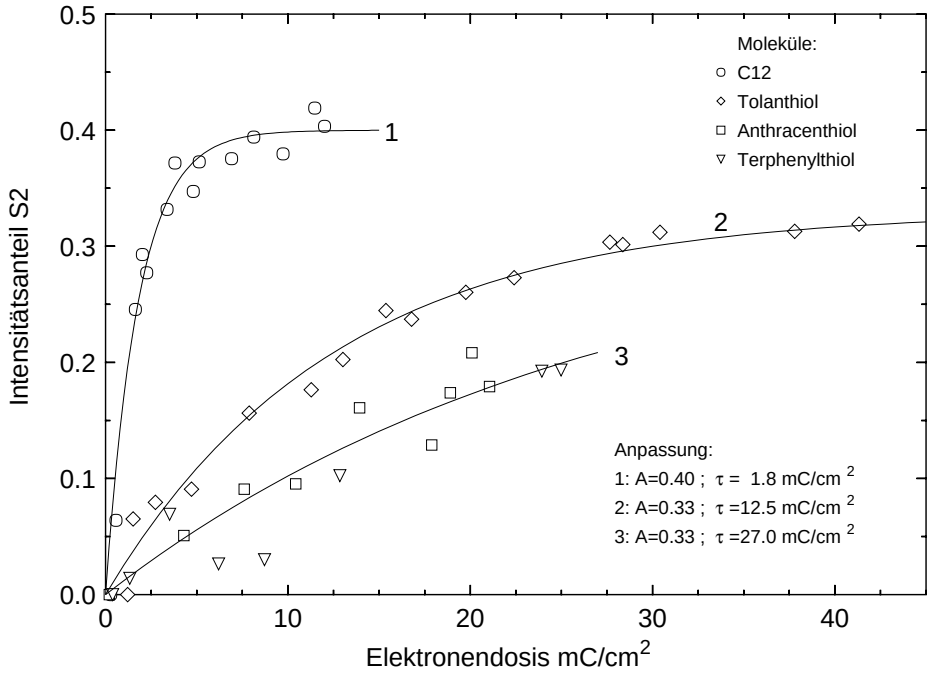


Abbildung 5.6: Strahlungshärte verschiedener Thiolat–Filme auf Au mit ungefähr gleicher Schichtdicke. Auffallend ist die niedrigere Reaktionsrate S1→S2 für die aromatischen Thiole im Vergleich zu dem aliphatischen C12 bei Beleuchtung im kritischen Winkel. Die Steifigkeit der Benzyl–Ringe und die Fähigkeit zur Delokalisierung von Ladungen lassen die Moleküle unempfindlicher gegenüber Bestrahlung mit Elektronen werden.

klärungsansatz bietet eine Betrachtung der Eigenschaften der starken Benzol–Bindung. Die Moleküle mit dem durchkonjugierten π–Elektronensystem sind in der Lage, Ladungen über dieses System zu delokalisieren, wodurch eine Bindungselektron–Ionisation nicht notwendigerweise zu einem Bindungsbruch führen muss. Aufgrund der Leitfähigkeit ist zudem ein Ladungsausgleich durch Elektroneneintrag aus dem Au möglich. Diese Möglichkeiten hat das aliphatische Molekül mit seinen Isolator–Eigenschaften nicht, eine positive Ladung ist damit sehr schwierig auszugleichen. Desweiteren zeichnen sich die aromatischen Moleküle durch hohe Steifigkeit aus. Die Benzyl–Ringe haben eine flache Anordnung, und sind im Gegensatz zu den einfachen σ–Bindungen des C12 nicht rotierbar. Daher können aliphatische Molekülbruchstücke schneller diffundieren, wodurch eine Rekombination der gebrochenen Bindung im Vergleich zu den aromatischen Molekülen weniger wahrscheinlich ist.

5.2 Quantifizierung der Umwandlung bei Alkanthiolen

Bereits bei der Untersuchung der Kinetik (s. Abb. 5.3) ist festgestellt worden, dass eine Formulierung des Gleichgewichtszustand G in gemessenen Intensitäten $I^e(\mathrm{Sx})$ der Spektren

$$G = \frac{N_{\mathrm{S2}}(t\to\infty)}{N_{\mathrm{S1}}(t\to\infty)} = \frac{r}{r'} \tag{5.9}$$

zu $G > 1$ führt, gleichbedeutend mit $I^e(\mathrm{S1}, t \to \infty) + I^e(\mathrm{S2}, t \to \infty) > I^e(\mathrm{S1}, t = 0)$. Dieses Verhalten ist erklärbar, wenn die Bindung des S an das Au gelöst und anschließend räumlich von der Au–Oberfläche entfernt eine neue Verbindung gebildet wird. Die geringere Abschwächung des Signals beim Transport durch den Thiolat–Film und die verstärkte Anregung im stehenden Wellenfeld vor der Au–Oberfläche bei streifendem Einfall intensivieren $I^e(\mathrm{S2}, t \to \infty)$ damit überproportional. Somit ist ein von der Moleküllänge abhängiges Intensitätsgleichgewicht zu erwarten, das durch Messungen an Filmen aus C10, C16 und C22 bestätigt wurde. Die Abbildung 5.7 zeigt die relative Photoemissionsintensität $I^e(\mathrm{S2})/(I^e(\mathrm{S1})$ für drei Kettenlängen in Abhängigkeit von der Elektronendosis, jeweils gemessen bei $\phi = 0.4\,\phi_{\mathrm{c}}$. Die ähnlichen Parameter für die Reaktionskonstante $D^e \approx 560\,\mu\mathrm{C/cm}^2$ legt nahe, dass in allen Fällen die Umwandlungskinetik auf dem gleichen Prozess basiert.

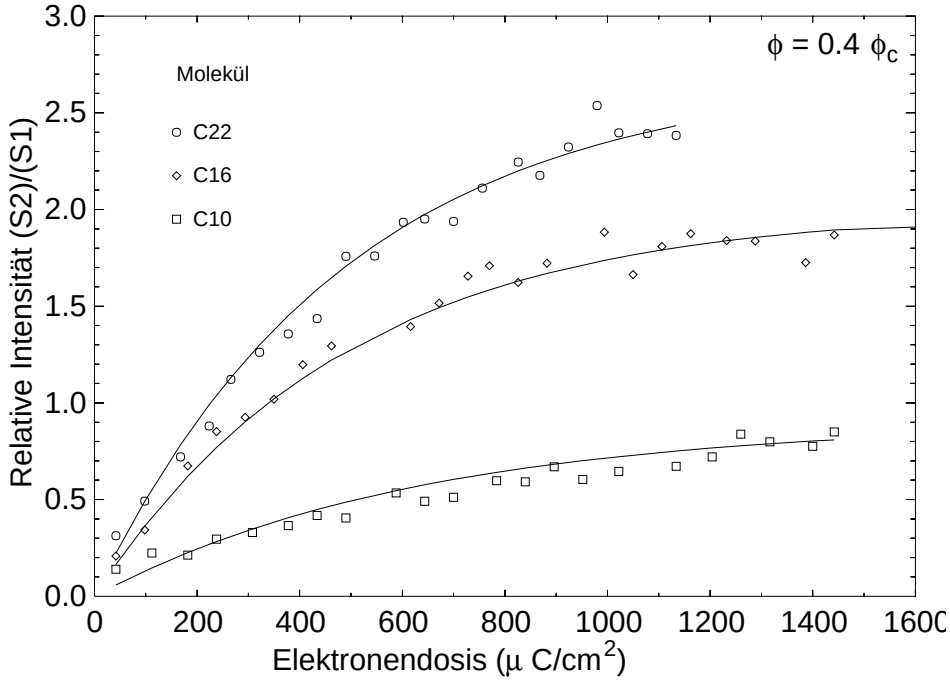


Abbildung 5.7: Umwandlungskinetik S1→S2 für aliphatische Thiole verschiedener Kettenlänge. Die Reaktionssrate ist mit $D^e \approx 560\,\mu\mathrm{C/cm}^2$ für alle Moleküle ähnlich, die Gleichgewichtsintensität steigt mit der Moleküllänge an. Dies ist auf die verstärkte Anregung der äußeren Schichten durch die stehende Röntgen-Welle beim Einfallswinkel $\phi = 0.4\phi_{\mathrm{c}}$ zurückzuführen, wenn eine in der Filmschicht ausgedehnte Verteilung der Komponente S2 vorliegt.

5.2.1 Tiefenprofilierung von (S2) mit TER–XPS

Im vorigen Abschnitt ist die Kinetik der Umwandlung ausführlich diskutiert worden, wobei sich bereits einige Hinweise auf den Verbleib der S2–Komponente ergeben haben. Jetzt wird der Frage nachgegengen, was mit dem S im Detail passiert, wenn die Umformung der Alkanthiolat–Filme vonstatten geht. Eine Antwort über die räumliche Verteilung der Spezies (S2) sollte mit Hilfe der Wellenfeldmodulation im Fall externer Totalreflektion möglich sein. Dieses ist die erste Anwendung der TER–XPS zur Vermessung eines unbekannten chemischen Tiefenprofils.[112]

Bereits der Vergleich zweier Einfallswinkel ϕ genügt, um zu zeigen, dass sich (S1) und (S2) nicht auf gleichen (bzw. nahe beieinanderliegenden) z–Positionen innerhalb des Films befinden können. Die Tiefenvariation der Anregung bei Einfallswinkeln von a) $\phi = 0.4\,\phi_{\mathrm{c}}$ bzw. b) ϕ_c in Abb. 5.8 im Vergleich der Moleküle C10, C16 und C22 visualisiert die Tendenz der Tiefenverteilung. Die Spektren in Teil a) markieren jeweils den Endpunkt der Zeitserie in Abb. 5.7. Bei den Filmen aus längerkettigen Molekülen ist die Änderung der relativen Intensität $I_{\mathrm{S2}}(\phi)/I_{\mathrm{S1}}(\phi)$ beim Übergang zum kritischen Winkel der Totalreflektion stärker ausgeprägt (Teil b). Dies ist ausschließlich eine Folge des verschiedenen Anregungstiefenprofils $I^{\gamma}(z)$ und bildet damit das Dichtetiefenprofil $\rho_{\mathrm{S2}}(z)$ ab. Eine veränderte Abschwächung der Photolinien aufgrund des Elektronentransports

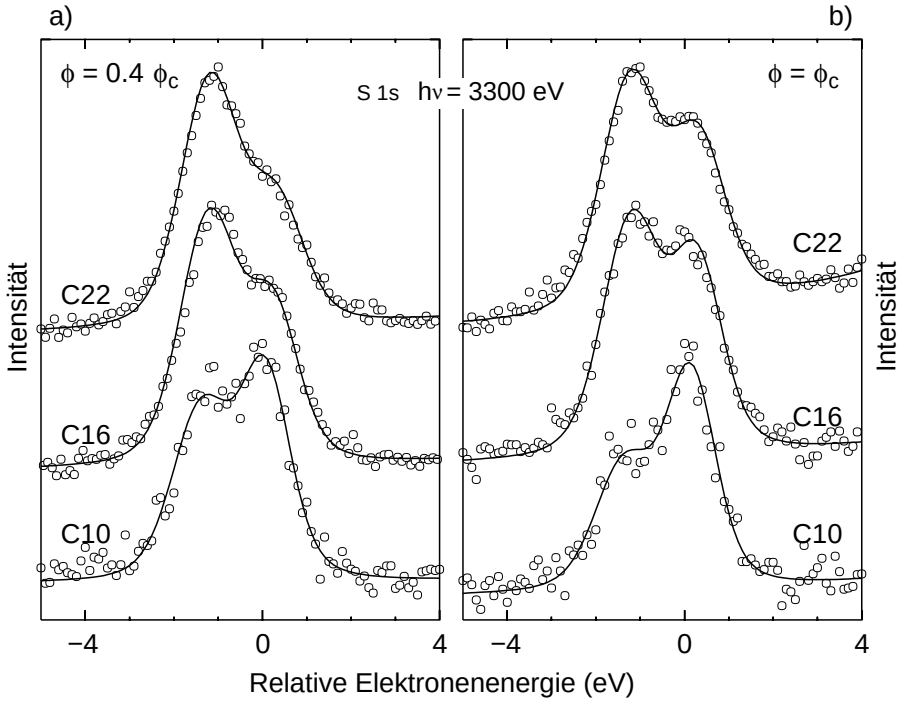


Abbildung 5.8: S 1s Spektren strahlungsbehandelter aliphatischer Thiolat–Filme bei streifendem Einfall. Die Schichtdicken der unbestrahlten Filme sind $d_{\mathrm{C10}} = 1.25\,\mathrm{nm}$, $d_{\mathrm{C16}} = 2.0\,\mathrm{nm}$ und $d_{\mathrm{C22}} = 2.75\,\mathrm{nm}$. Durch Vergleich der verschiedenen Filme bei gleichem Einfallswinkel wie auch der gleichen Filme bei verschiedenem Einfallswinkel zeigen eine Erhöhung der (S2)–Komponente, wenn die äußeren Schichten betont werden. Daraus ist auf ein Dichteprofil von (S2) mit einer Verteilung über den Film zu schließen, das sich von der δ–Lage von (S1) deutlich unterscheidet.

durch den Film ist wegen der kleinen Winkeländerungen von $\Delta\phi = -\Delta\theta = 14\,\mathrm{mrad}$ vernachlässigbar. Die Abschwächung der am Au liegenden S1–Komponente ist von d abhängig, und beeinflusst damit die absolute Größe von $I_{\mathrm{S2}}(\phi)/I_{\mathrm{S1}}(\phi)$. Aus diesem qualitativen Vergleich der S 1s Spektren ist neben der Verschiedenartigkeit der Verteilungen von (S1) und (S2) auch zu erkennen, dass der Ort von (S2) sich nicht auf die grenzflächennahen Bereiche beschränken kann. In diesem Fall müsste der Quotient $I_{\mathrm{S2}}(\phi)/I_{\mathrm{S1}}(\phi)$ jeweils für ein Molekül nur schwach abhängig von ϕ sein. Die Variation des Quotienten ist jedoch bei größeren Schichtdicken besonders ausgeprägt, was auf eine in z ausgedehnte Verteilung von (S2) hindeutet.

Eine S 1s Spektrenserie über den gesamten Bereich der externen Totalreflexion ermöglicht eine Bestimmung der Tiefenverteilung von (S2), wobei es wegen der variablen, und gegenüber der Schichtdicke großen Periodizität der stehenden Welle keine Mehrdeutigkeit gibt. Dies ist ein wichtiger Unterschied zur Methode der stehenden Röntgen–Wellenfelder (XSW). Weil das kürzeste der hier vermessenen Moleküle (C10) einen Film der Schichtdicke $d = 1.08\,\mathrm{nm}$ bildet, und damit um einen Faktor 4.6 größer ist als der Netzebenenabstand von Au(111) mit $d_{111} = 0.236\,\mathrm{nm}$, entstehen bei der Anregungsvariation in der Rückstreuungs–Bragg–Bedingung Mehrdeutigkeiten, die von der d_{111}–Periodizität vorgegeben werden. Hierdurch wird die kohärente Fraktion bei einer (S2)–Verteilung über den gesamten Film auf ein nicht deutbares Maß reduziert. Die von Fenter et. al.[100] gegebene Interpretation der mit (XSW) gemessenen S 1s Spektren, also die Zuordnung zu einer dimeren S–Au–Bindung, ist dann nicht mehr eindeutig, sondern ergibt sich allein aus der Modellannahme. Somit eignet sich die Methode der stehenden Röntgen–Wellenfelder (XSW) in der Rückstreuungs–Bragg–Bedingung nicht, um die Tiefenverteilung von (S2) zu erfassen.

Das Ergebnis der winkelabhängigen Messreihe an einer bis zur Sättigungsbedingung bestrahlten Probe C22/Au ist dagegen zunächst modellfrei. In Abb. 5.9 ist die aus Anpassungen erhaltene Elektronenintensität I^e_{S1} und I^e_{S2} als Funktion des streifenden Einfallswinkels ϕ dargestellt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit die Normierung $I^e_{\mathrm{S1}}(\phi = 80\,\mathrm{mrad}) = 1$ benutzt wurde. Die eingezeichneten Kurven sind Rechnungen für verschiedene Dichteprofile des S, ersichtlich aus der eingesetzten Abbildung. Die Fehlerbalken ergeben sich aus verschiedenen Beiträgen: Dies ist die Poisson–Zählstatistik der S 1s Spektren, die insbesondere für $\phi > \phi_c$ durch den inelastischen Untergrund der Au–Linien vorgegeben wird. Durch das kleine S 1s Signal auf dem etwa 10–fach höheren Au–Untergrund und durch die Überlappung der S 1s Linien lässt sich die Breite der (S1) und (S2)–Komponente nur ungenau ermitteln, so dass ein Fehler von $\approx 5\,\%$ bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $I^e_{\mathrm{S2}}/I^e_{\mathrm{S1}}$ entsteht. Dieser Fehler wird zu dem der Zählstatistik quadratisch addiert.

Im Rahmen dieses Fehlers stimmt die Rechnung der δ–förmigen (S1)–Verteilung für eine Monolage im Abstand $0.12\,\mathrm{nm}$ der originalen Thiolat–Spezies von der Au–Oberfläche gut überein. Für die Au–Oberfläche ist eine Rauhigkeit von $1.4\,\mathrm{nm}$ angesetzt worden. Der hohe Wert könnte auf eine gestufte Oberfläche oder Inselbildung hinweisen. Für die einfallende Strahlung wurde eine Konvergenz von $8\,\mathrm{mrad}$ benutzt. Die hohe Konvergenz kann nicht allein aus der horizontalen Fokussierung der Synchrotronstrahlung begründet werden, sondern ist vor allem ein Effekt einer facettierten Au–Oberfläche, wenn die Facetten einen Kippwinkel gegenüber der ideal glatten Oberfläche besitzen. Einen ähnlichen

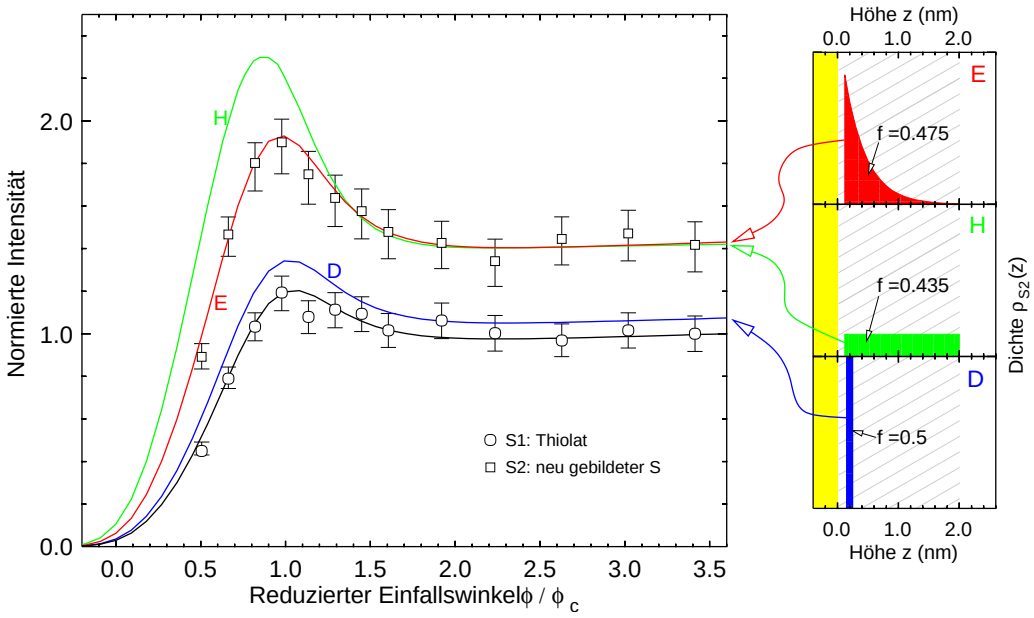


Abbildung 5.9: Photolinienintensitäten I^e_{S1} und I^e_{S2} bei Variation der stehenden Röntgenwelle in externer Totalreflektion und berechneter Intensitätsgang für drei verschiedene Verteilungen von (S2). Das Anregungstiefenprofil $I^\gamma(z)$ betont bei Winkeln $\phi < \phi_c$ die äußeren Schichten, woraus eine stärkere Überhöhung folgt. Anpassung von (S1) durch eine δ–förmige Funktion in der Bindungsposition am Au, und von (S2) durch eine exponentielle Verteilung (E) mit dem Schwerpunkt nahe der Au–Grenzfläche. Zum Vergleich sind eine weitere δ–förmige Verteilung (D) im S-S–Bindungslängenabstand von der (S1)–Position und eine homogene Verteilung (H) eingezeichnet. Für jede der Verteilungen ist der Anteil f an (S2)–Atomen angegeben.[112]

Effekt haben Terrassenstufen mit geringer Terrassengröße. Mit diesen Einstellungen der Optik bleibt zur Anpassung der Datenpunkte der neu gebildeten (S2)–Spezies das Dichteprofil $\rho_{S2}(z)$ als freier Parameter. Eine Formulierung von ρ_{S2} in Abhängigkeit des Anzahlverhältnises der S–Atome

$$f = \frac{N_{S2}}{N_{S1}} = \frac{\int_0^d \rho_{S2}(z)dz}{\int_0^d \rho_{S1}(z)dz} \tag{5.10}$$

gibt den Anteil f des umgewandelten S direkt als Ergebnis der Anpassung.

Die Messpunkte I^e_{S2} sind mit einer δ–förmigen Verteilung des (S2) in der Disulfid–Position $z = 0.297\,\mathrm{nm}$ bei einer Fraktion $f = 0.5$ nicht nachzubilden (Abb. 5.9, Verteilung D). Eine höhere Fraktion, die die Kurve größer skalieren würde, ist keine sinnvolle Annahme, womit das Modell der Disulfidbildung bei der Bindung der Alkanthiole an die Au–Oberfläche als Erklärung der ϕ–abhängigen Daten ausscheidet, und damit unter anderem die Interpretationen des XSW–Ergebnisse widerlegt. Jede andere Funktion der Form $\rho_{S2}(z) = f\delta(z_0 - z)$ gibt nur eine unbefriedigende Wiedergabe der (S2)–Datenpunkte, weil diese Art der Verteilung eine in ϕ zu schmale Überhöhung im kritischen Winkel liefert. Eine Verbreiterung der Überhöhung kann nur erlangt werden, wenn eine in z ausgedehnte Verteilung vorliegt. Zum Vergleich ist in Abb. 5.9 eine homogene Verteilung (H) mit $\rho_{S2}(z) = const$, $f = 0.435$ eingezeichnet, wobei die Schichtdicke auf dem zuvor ermittelten Wert $d = 2.0\,\mathrm{nm}$ fixiert wird (s. (5.2)). Deutlich zu sehen ist die zu starke

Überhöhung und der zu schnelle Anstieg mit ϕ, wenn für die Winkel $\phi > \phi_c$ eine korrekte Anpassung mittels f gegeben ist. Das bedeutet, dass die Anzahl der (S2)–Atome in Positionen $z \approx d$ klein sein muss. Eine gradientenbehaftete Verteilung, die großes Gewicht in der Nähe der Au–Oberfläche besitzt, und wenig (S2) in den oberen Lagen des Films vorgibt, ist die exponentielle Verteilung (E):

$$\rho_{\mathrm{S2}}(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{z - z_{\mathrm{S1}}}{\zeta}\right) \quad (z_{\mathrm{S1}} < z < d) \tag{5.11}$$

mit der Nebenbedingung $\int_{z_{\mathrm{S1}}}^{d} \rho_{\mathrm{S2}}(z)dz = fN_{\mathrm{S1}}$. Gute Übereinstimmung mit den Datenpunkten wird mit Verteilung (E) erreicht, wenn für das Abklingen in z die Konstante $\zeta = 0.35\,\mathrm{nm}$ und für die Fraktion $f = 0.475$ eingesetzt wird. Die Schichtdicke ist in den drei Fällen $d = 2.0\,\mathrm{nm}$. Ein exponentielles Dichteprofil kann als Resultat eines Diffusionsprozesses von (S2) verstanden werden.

Um den Anteil f näher einzugrenzen, wird erneut der Rückgang der (S1)–Komponente als Funktion der Elektronendosis betrachtet $I^e_{\mathrm{S1}}(D^e)$ (Abb. 5.3), der auf 73 % des Anfangswertes abnimmt. Unter Berücksichtigung der Schichtdickenverminderung, und dadurch verringerter Abschwächung durch den Film, wird auf einen Rückgang von N_{S1} auf 63 % geschlossen, das einer S2–Fraktion $f = 0.37$ entspricht. Hier ist f kleiner als der in Verteilung (E) benutzte Wert für die Fraktion, was auf eine stärkere Umformung derjenigen Probe hindeutet, auf der die Winkelserie aufgenommen wurde. $f = 0.37$ könnte damit als minimale Umwandlungsfraktion zur Erreichung der Sättigung gedeutet werden. Die fortschreitende Umwandlung und der nachfolgende absolute Abbau von (S2) ist ein systematischer Fehler, dem es bei Interpretation der Abb. 5.9 Rechnung zu tragen gilt, weil die Messungen mit ansteigendem ϕ vorgenommen worden sind. Die Überhöhung von (S2) sollte somit geringer ausfallen, als die Datenpunkte wiedergeben. Die Verteilung (E) könnte durch Änderung der Abklingkonstante ζ angepasst werden. Eine weitere Abnahme von d, die in der Reihenfolge der Messung erst bei $\phi > \phi_c$ durch die vergrößerte Gesamtelektronenausbeute I_{TEY} bei diesen Winkeln einsetzt, hat eine Verringerung der Überhöhung von S1 zur Folge. Diese müsste in der Rechnung durch vergrößerte Konvergenz- und Rauhigkeitswerte ausgeglichen werden müsste, weil die Verteilung von S1 in der Position z_{S1} fixiert ist, und die Überhöhung nur auf diesem Weg künstlich vermindert werden kann. Die Grundaussage der winkelabhängigen Messung im Bereich externer Totalreflexion, die eine ausgedehnte Verteilung der (S2)–Spezies ist, wird jedoch vom systematischen Fehler einer zu stark bestrahlten Probe nicht berührt.

5.2.2 Modell der strahlungsinduzierten Umwandlung

Zur Erklärung der Ergebnisse für die Kinetik und die Tiefenverteilung der unter Bestrahlung neu entstandenen S 1s Spezies (S2) wird ein Modell für den Mechanismus der Film–Umformung vorgeschlagen, das Abb. 5.10 als Skizze wiedergibt. Die Bindungen der Molekülketten werden dabei hauptsächlich durch die Ionisation der langsamen Elektronen, die durch inelastische Prozesse im Au–Substrat aus den Au–Photolinien und Auger–Linien vervorgegangen sind. Der Film wird also dann von der Au–Seite aus mit Elektronen bestrahlt. Verliert der S der Kopfgruppe die Bindung zum Au, kann das Mo-

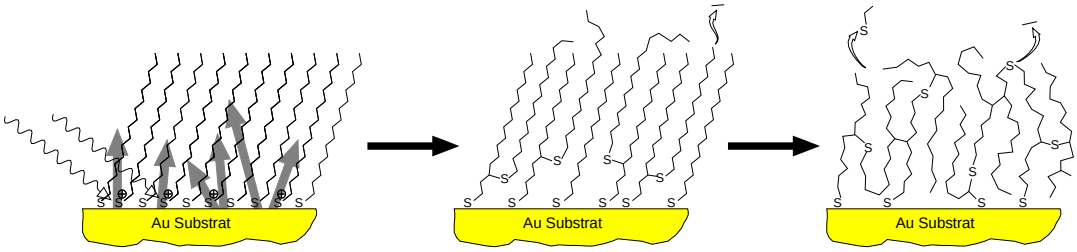


Abbildung 5.10: Modellvorstellung der strahlungsinduzierten Umwandlung. Thiolat–Moleküle lösen sich durch Ionisationsprozesse an der Au-S–Bindung von der Au–Oberfläche ab, und diffundieren entlang der umgebenden Moleküle in eine andere z–Position. Solange der Film nicht zu stark verändert ist, wird dieser Prozess sehr effektiv sein. Fortgesetzte Bestrahlung bewirkt, vornehmlich durch Sekundärelektronen aus dem Au angetrieben, eine Polymerisation des kompletten Films, wodurch weitere Migration des S erschwert wird. Schließlich dampfen Molekülteile ins Vakuum und verkleinern so die Schichtdicke.

lekül wie in einem Kanal, begrenzt durch die umgebenden Moleküle, in eine vom Au weiter entfernte Position gelangen. Solange noch keine Vernetzungen mit Nachbarmolekülen entstanden sind, wird dieser Vorgang effektiv sein. Einzelne Molekülteile werden abgetrennt, und verlassen die Probe, wodurch die Gesamtintensität des S abnimmt, und die Schichtdicke kleiner wird. Bei höherer Elektronendosis führen Brüche in den C–Ketten sehr wahrscheinlich zu einer Bindungsneubildung mit den benachbarten Molekülen, unter Formung einer polymorphen Struktur der Schicht. In dem so entstandenen Netzwerk wird die weitere Diffusion der Thiol–Endgruppen in den Film unterdrückt.
Dieses Modell vermag die Beobachtungen zu erklären:

- Schneller initialer Intensitätsanstieg der Komponente (S2) I_{S2}
- Sättigungsverhalten von $I^e_{\mathrm{S2}}/I^e_{\mathrm{S1}}$
- δ–förmige Tiefenverteilung von (S1) und exponentielle von (S2)
- Verbreiterung der C 1s Linie durch umgebildete C–Spezies
- Ausdünnung der Schicht, oder effektive Schichtdickenverkleinerung
- Veränderte Gesamtelektronenausbeute I_{TEY}
- Wechselwirkung mit langsamen Elektronen als Hauptursache der Umformung

Um die Vorzüge der Photoemission im Bereich der externen Totalreflexion in dem Energiebereich $h\nu > E_{B,\mathrm{S1s}}$ für Selbstanordnende Monolagen gut verwenden zu können, bieten sich die Strategien an, die strahlungsinduzierten Veränderungen möglichst gering zu halten. Ein Weg besteht darin, auf großen Proben viele unabhängig voneinander nutzbare Positionen vorzuhalten, wie in Abb. 5.2 ersichtlich. Dennoch ist zur Abschätzung des systematischen Fehlers durch die Umformung bei der Verwendung unabhängiger Probenstellen eine genaue Kenntnis der Kinetik erforderlich.

Ein anderer Weg ist die Reduzierung des Flusses langsamer Elektronen durch die geeignete Auswahl von Substraten und Photonenenergie. Wegen der großen Ausdringtiefe

der Sekundärelektronen ist eine Verminderung des Flusses langsamer Elektronen durch dünnere Au–Schichten auf dem Si–Träger möglich. Desweiteren demonstriert das Beispiel der Kinetik auf dem Ag–Substrat (Abb. 5.5) den Effekt verminderter Elektronenausbeute durch eine Photonenenergie unterhalb der Ag L_3–Kante. Bei der Verwendung anderer Substrate mit kleiner Sekundärelektronenausbeute pro einfallendem Photon als bei Au kann somit eine kleinere Umwandlungsrate erwartet werden, was für Polyvinylalkohol auf Si, Cu und Au bereits festgestellt wurde.[113] Zukünftige Experimente werden auf Ag-Einkristallen durchgeführt werden können. Gute Planheit, also geringer Tangentenfehler, und kleinstmögliche Rauhigkeit sind Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Messungen bei externer Totalreflektion. Eine Rekonstruktion der Oberfläche bietet ideale Chemisorptionsplätze für die Moleküle. Zu beachten ist aber die begrenzte Vergleichbarkeit zwischen Filmen auf Ag– und Au–Substrat, weil die Chemisorptionsplätze einen anderen Abstand haben, und die daraus resultierende andere Packungsdichte die Eigenschaften der Filme verändern kann.

Kapitel 6

Dünne SiO_2–Schichten auf Si und SiC

Gegenstand der Untersuchungen am SiO_2/Si bzw. SiO_2/SiC Schichtsystem ist die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon$ der Oxidationszustände an den Grenzflächen und insbesondere die Frage nach der Ursache der oxidschichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B = E_B(\mathrm{Si}^{4+}) - E_B(\mathrm{Si}^0)$. Zentrales Anliegen ist die Trennung der Effekte der Endzustands–Relaxation ΔR vom gemessenen ΔE_B um mit (2.19) auf $\Delta\varepsilon$ schließen zu können:

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}} = -\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} - \Delta R_{\mathrm{Si2p}} \quad .$$

Bei Anwendung von XPS auf Isolatoren und Halbleiter bewirkt die Elektronenemission wegen der gegenüber Metallen kleinen Leitfähigkeit der Proben Potentialverschiebungen ΔV, die es von der oxidschichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebung zu trennen gilt. Eine externe Einflussnahme auf das Probenpotential, etwa durch Bestrahlung der Probe mit langsamen Elektronen zum Ausgleich von Elektronenvakanzen, führt neue Parameter ein, die stark vom jeweiligen experimentellen Aufbau abhängen, und so die Messergebnisse in schwer zu kontrollierender Weise verändern können. Aus diesem Grund wird hier auf die externe Einflussnahme verzichtet, und statt dessen der Ansatz der dezidierten Analyse von ΔV gewählt. Zu unterscheiden ist eine reversible dynamische Potentialverschiebung, die durch den Nichtgleichgewichtszustand der Elektronenemission selbst getrieben wird, von lokaler Ladungsansammlung, die auf den typischen Zeitskalen der Messung irreversibel ist. In beiden Fällen bietet die hochenergetische Röntgen–Photoemission mit ihrer Möglichkeit der Variation der Informationstiefe einen neuen Zugang zur Untersuchung der Potentialverschiebungseffekte bei.

6.1 Akkumulation lokalisierter Ladung in SiO_2

Veränderungen sind ebenfalls in SiO_2 zu erwarten, das ionisierender Strahlung ausgesetzt wurde. Bei Gläsern, deren Hauptbestandteil SiO_2 ist, entstehen Farbzentren, wenn sie genügend lange in strahlungsbelasteter Umgebung gehalten worden sind. An Fenstern der Vakuumanlage im vorderen Teil der BW2–Strahlführung ist dies direkt anhand der bräunlichen Färbung zu sehen, die sich als Folge des hohen Strahlungsuntergrundes in der Nähe des Monochromators bildet.

Bei den Photoemissionsuntersuchungen von SiO_2 ist potentiell mit strahlungsbedingten Veränderungen zu rechnen. Entwicklung von Farbzentren konnte bei den dünnen Schichten von SiO_2/Si oder SiO_2/SiC nicht beobachtet werden*. Zu Erkennen ist aber eine dosisabhängige Verschiebung der Photoemissionslinien des Oxids zu höheren Bindungsenergien bei gleichzeitiger Verbreiterung. Diese Effekte sind vielfach gesehen worden,[7] manche Autoren berichten jedoch, auf Schichten mit einer Dicke $d < 2.5\,\mathrm{nm}$ keine zeitliche Veränderung der Spektren feststellen zu können. Die Verschiebung der Linien zu größerer Bindungsenergie wird im allgemeinen als Aufladung (*charging*) der Probe interpretiert, und ist unter diesem pauschalen Oberbegriff in der Literatur zu finden.[114]

6.1.1 Kinetik der irreversiblen Potentialverschiebung

Wie schon bei den organischen Schichten in Abschnitt 5.1 diskutiert, ist eine zeitabhängige Verfolgung der Kinetik aufschlussreich. Die Zeitskala auf den Si–Substraten ist sehr viel kleiner als auf den SiC–Substraten, weswegen sich die Diskussion zunächst nur auf das System SiO_2/Si bezieht. Das Photoemissionssignal der SiO_2–Filme ist ungleich stärker als von der Monolage des Thiolat–S, so dass die hohe Intensität in Kombination mit der Paralleldetektion des Analysators die Aufname von Spektren auf einem Zeitraster von $7\,\mathrm{s}$ ermöglicht. Damit ist die Messung schnell genug, um den (fast) nativen Zustand der Probe abbilden zu können. Die Probe wird zunächst in einer anderen Position justiert, und bei abgeschattetem Strahl in die Messposition gebracht, wonach ein schnell öffnender Absorber betätigt wird. Mit dieser Methode wird eine Strahlungsexposition vor Beginn der Messreihe verhindert. In Abb. 6.1 a) wird das Summenspektrum der ersten drei gemessenen Si 1s Spektren mit der Summe der letzten drei einer $25\,\mathrm{min}$ abdeckenden Serie verglichen, die an einer thermisch oxidierten SiO_2–Schicht auf Si(111) mit $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ aufgenommen wurde. Die Intensitätsnormierung der Si^0–Komponente der Si 1s Linie verdeutlicht die konstante Energielage und Linienform über den Beobachtungszeitraum. Zu erkennen ist dagegen eine Verschiebung der Si^{4+}–Komponente zu größerer Bindungsenergie und eine Verbreiterung der Linie. Das Intensitätsverhältnis $I^e_{\mathrm{Si}^{4+}}/I^e_{\mathrm{Si}^0}$ ist nur scheinbar anders; die Integrale unter den Kurven sind für beide Linien zeitlich konstant.

Für jedes der Einzelspektren ist $E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}(t)$ und die Halbwertsbreite (FWHM) $\Gamma_{\mathrm{Si}^{4+}}(t)$ in b) bzw. c) wiedergegeben, woraus die Kinetik der Potentialverschiebung ersichtlich wird. Die Bindungsenergie zu Beginn der Messung $E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}(t = 0) = 1844.78\,\mathrm{eV}$ wird aus dem ersten Spektrum bestimmt. Die Zeitentwicklung der Bindungsenergie wurde mit einer Funktion

$$E_B(t) = E_{B,\infty} - \Delta E_B \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{6.1}$$

angenähert, wobei $E_{B,\infty} = E_B(t{\to}\infty) = 1845.25\,\mathrm{eV}$, $\Delta E_B = 0.47\,\mathrm{eV}$ und $\tau = 14.3\,\mathrm{min}$ gefunden wird. Die Energieverschiebung ist oxidschichtdickenabhängig und wächst mit der Schichtdicke. Für eine $4\,\mathrm{nm}$ dicke Schicht wird $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} \approx 0.7\,\mathrm{eV}$ angegeben, wobei der Gleichgewichtswert $E_{B,\infty}$ dort durch Messung und $E_B(t = 0)$ durch Extrapolation bestimmt wurde.[7] Die Linienbreite $\Gamma_{\mathrm{Si}^{4+}}$ in Abb. 6.1 c) ist schon zu Beginn mit $1.7\,\mathrm{eV}$

*Ein nur wenige Minuten in der Strahlung gehaltener MgO–Einkristall zeigte eine dunkelbraune Verfärbung, deren Größe dem Fokus entsprach.

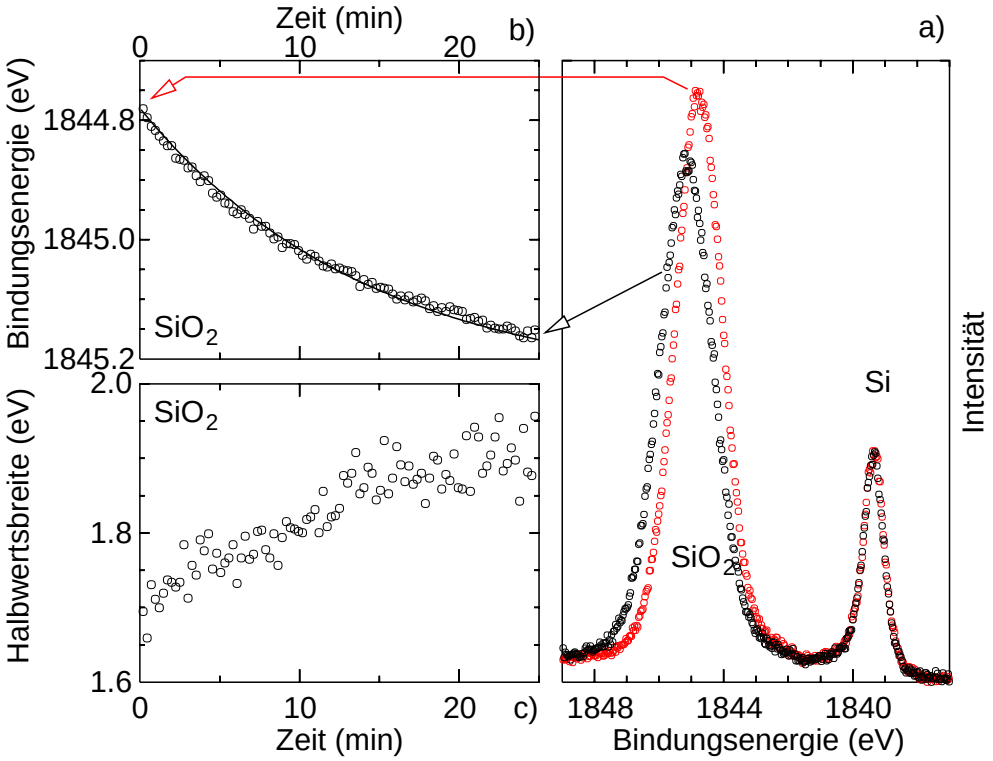


Abbildung 6.1: Zeitentwicklung der Si 1s Spektren an SiO_2/Si(111) mit $d = 5.4\,\mathrm{nm}$. a) Si 1s Spektren zu Beginn der Strahlungsexposition und nach $25\,\mathrm{min}$. Die Energielage der Si^{4+}–Komponente ist in Teil b) dargestellt, die Breite der Linie in Teil c). Das Integral unter der Si^{4+}–Komponente ist zeitlich konstant.

signifikant breiter als die beobachtete Linienbreite des SiO_2 auf SiC–Substraten gleicher Schichtdicke, die typischerweise $1.4\,\mathrm{eV}$ beträgt.

Durch schnelle Messung der Spektren kann die Bindungsenergie des ungestörten Zustands ermittelt werden. Die Messung kommt dabei ohne Extrapolation oder externe Einflussnahme aus. Zur Bestimmung der Bindungsenergie wird den Aufladungseffekten häufig durch Flutung der Probenoberfläche mit langsamen Elektronen aus einer Elektronenquelle (*flood gun*) entgegengewirkt. Bei Anwendung dieser Methode ist zu bedenken, dass ein neues (dynamisches) Gleichgewicht aufgebaut wird, welches nicht notwendigerweise mit dem statischen Gleichgewicht der Probe ohne Bestrahlung (Photonen oder Elektronen) übereinstimmen muss, zumindest können Komplikationen die Interpretation von E_B erschweren.[115,116]

Ein Vergleich mit SiO_2/SiC

Auch auf SiO_2–Schichten auf SiC wird ein Aufladungsverhalten beobachtet, das jedoch sehr viel langsamer abläuft als bei SiO_2/Si. Schichten, die für die hochenergetische Photoemission als dick zu bezeichnen sind ($> 20\,\mathrm{nm}$), zeigen selbst nach Beleuchtung mit der fokussierten Synchrotronstrahlung bei $3000 - 3300\,\mathrm{eV}$ nur unwesentliche Verbreiterung und Verschiebung der Si^{4+}–Linie. Bei einer Probe mit $d = 100\,\mathrm{nm}$ ist ein $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} = 0.45\,\mathrm{eV}$ nach Messung über $t \approx 11\,\mathrm{h}$ gefunden worden, aber ebenfalls kaum Verbreiterung. Auf einer Schicht mit $d = 45\,\mathrm{nm}$ ist nach $7\,\mathrm{h}$ Bestrahlungsdauer eine Zunahme

der Linienbreite um $0.1\,\mathrm{eV}$ und eine Energieverschiebung von ebenfalls $0.1\,\mathrm{eV}$ festgestellt worden. Hier konnte die von den organischen Schichten bekannte Abnahme der Gesamtelektronenausbeute gemessen werden: Sie geht auf den bestrahlten Stellen der Probe um ca. $5\,\%$ zurück. Vor dem Hintergrund der Diskussion über Strahlungshärte des SiC und Einsatz von SiC–Bauelementen in strahlungsbelasteter Umgebung ist die Beobachtung der großen Zeitskala des Ladungsaufbaus ein wichtiges Resultat.

Über die Ursache kann im Rahmen des vorhandenen Datenmaterials nur spekuliert werden. Die Erfahrungen mit Messungen an organischen Monolagen auf Au zeigen den großen Einfluss langsamer Elektronen auf die Umformungsprozesse in den Thiolat–Filmen (s. Abschnitt 5.1). Sollten auch im Fall des SiO_2 die Hauptursache der strahlungsinduzierten Veränderungen die langsamen Elektronen sein, erklärt dieses die höhere Strahlungsstabilität des SiO_2/SiC gegnüber SiO_2/Si : Im SiC ist jeder zweite Gitterplatz mit C statt mit Si besetzt, womit bei gleicher Photonenenergie oberhalb der Si K–Kante die Ausbeute langsamer Elektronen im SiC in der Nähe der Grenzfläche herabgesetzt wird, weil weniger Auger–Elektronen und dementsprechend weniger sekundäre Elektronen freigesetzt werden. Eine andere Erklärung könnte eine geringere Isolationsqualität sein, so dass ein Strom im SiO_2 einen Ladungsausgleich bewirken könnte.

6.1.2 Tiefenprofil lokalisierter Ladung

Das Anwachsen der Linienbreite bei gleichzeitiger Vergrößerung von E_B lässt auf eine lokal unterschiedliche Aufladung innerhalb des Oxidfilms schließen, wobei das Gesamtpotential der Probe wegen der unverschobenen Si^0–Linie konstant geblieben ist. Da die bestrahlte Stelle der Probe größer ist als es der Akzeptanz des Analysators entspricht, ist ein lateraler Aufladungsgradient nicht zu erwarten. Dagegen wird ein Potentialgradient entlang der z–Achse in die Probe hinein mit Messungen unter streifendem Einfall $\phi \approx \phi_c$ oder unter großem Abnahmewinkel θ nachgeweisen. In beiden oberflächenempfindlichen Messmoden zeigt sich eine starke Asymmetrie der Si^{4+}–Spezies zu höheren Bindungsenergien, woraus eine bevorzugte Akkumulation von positiven Ladungen in der Nähe der SiO_2/Vakuum–Grenzschicht abgeleitet wird. Zur Untersuchung der Tiefenverteilung wurde der Bereich der externen Totalreflexion gewählt, wo der inelastische Untergrund unterdrückt wird und der Einfluss der elastischen Streuung weitaus geringer ausfällt als für Spektren mit einem Abnahmewinkel von $\theta > 65°$.

In Abb. 6.2 ist eine Reihe von Spektren für verschiedene Winkel ϕ im originalen Intensitätsverhältnis inklusive des inelastischen Untergrunds gezeigt, wobei so normiert wurde, dass für den Referenzwinkel $\phi = 35\,\mathrm{mrad} \approx 3\phi_\mathrm{c}$ das Maximum der Si^0–Komponente $I^e_\mathrm{Max} \equiv 1$ ist. Die SiO_2–Schicht ist $2.87\,\mathrm{nm}$ dick und wurde vor dieser Messung für $\sim 12\,\mathrm{h}$ unter Bestrahlung gehalten.

Gut zu erkennen ist die Art der Verschiebung: Es handelt sich hier nicht um einen Versatz der kompletten SiO_2–Komponente zu größerer E_B, wie es bei Betrachtung der Spektren im substratsensitiven Messmodus der normalen Emission ($\theta = 0°$) zunächst erscheint. Die Intensität des Gesamtspektrums $I^e(E_{kin})$ setzt sich als gewichtete Summe der entlang der z–Achse verschieden stark energetisch verschobenen Beiträge des Oxidfilms zusammen. Bereits aus den Rohspektren ist der verhältnismäßig kleine Anteil an Intensität großer Energieverschiebung erkennbar, der nur bei extrem streifendem Einfall dominiert,

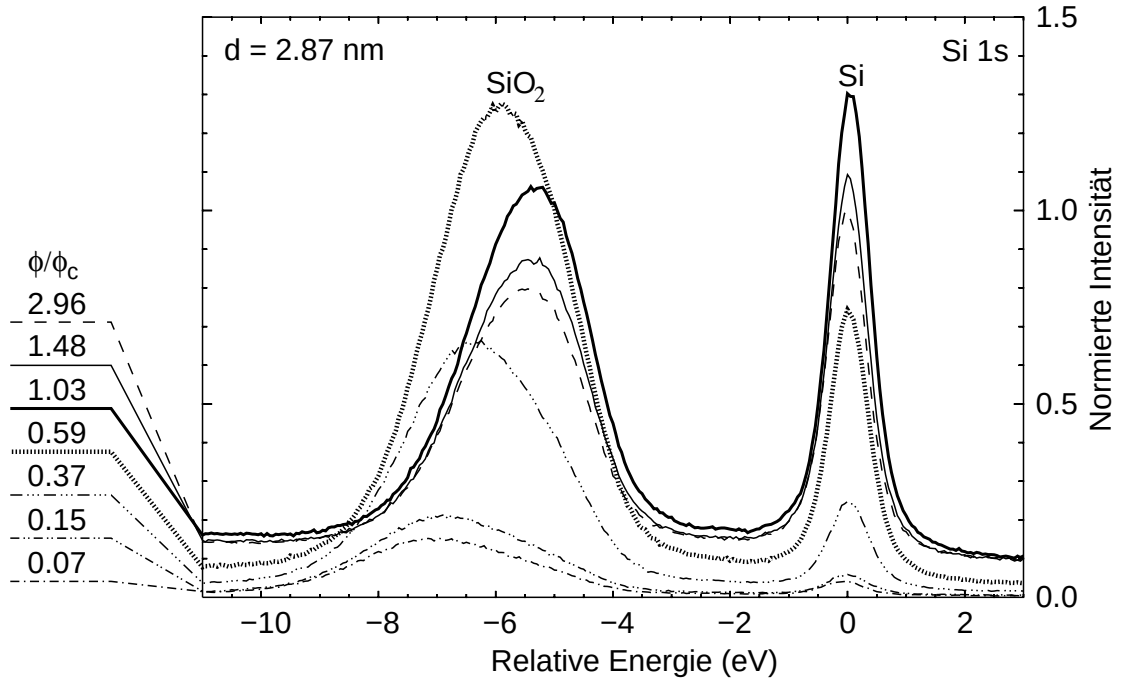


Abbildung 6.2: TER–XPS Messungen an einer strahlenexponierten SiO_2/Si(001) Probe, $d = 2.87\,\mathrm{nm}$. Die Schwerpunktsverschiebung der Si^{4+} Linie und die Asymmetrie bei extrem streifenden Einfallswinkeln lässt auf ein Tiefenprolil lokalisierter Ladungen schließen, wobei die Ladungen hauptsächlich in Oberflächennähe festgehalten werden.

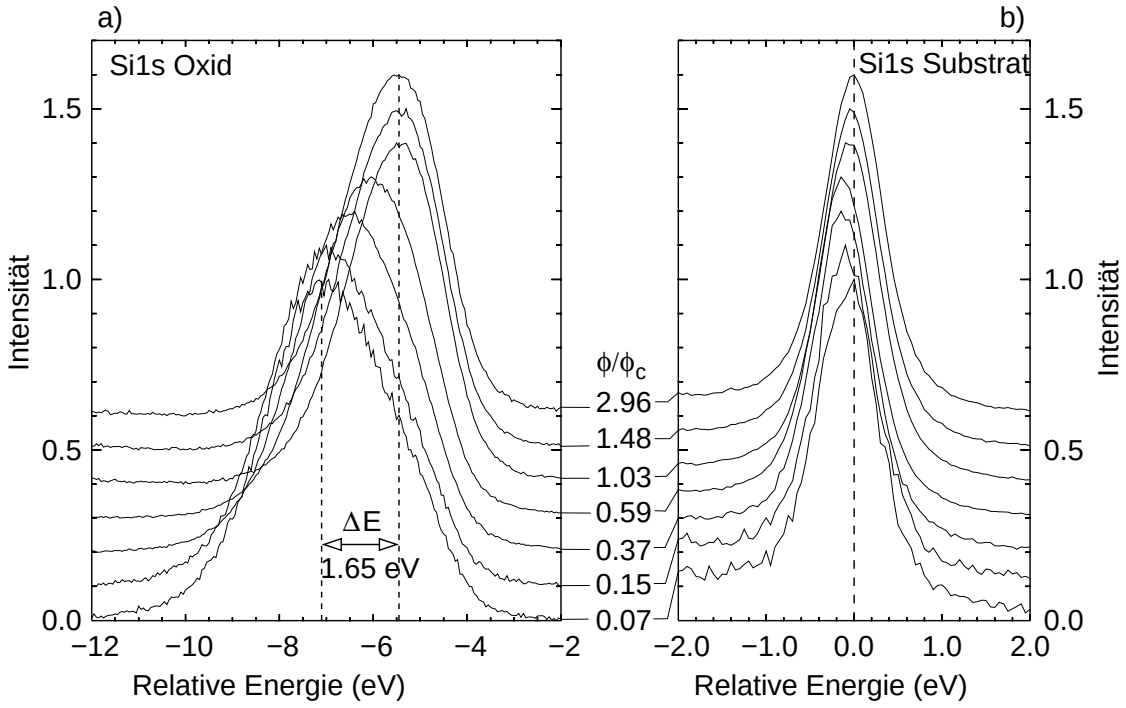


Abbildung 6.3: Daten aus Abb. 6.2, wobei jeweils die Si^0 und die Si^{4+} Komponente separat normiert, und zur besseren Ansicht gegeneinander versetzt ist. Im Gegensatz zur Energieverschiebung in Abb. 6.1 ist die winkelabhängige Energieverschiebung nicht zeitabhängig.

wo der Verstärkungsfaktor Oberfläche zu Grenzfläche bei dieser Schichtdicke ≈ 4 ist. Die Potentialänderung mit Gradienten über dem Oxidfilm wird besonders deutlich, wenn die Spektren aus Abb. 6.2 jeweils für die Si^0 und die Si^{4+} Linie normiert aufgetragen sind, wobei der inelastische Untergrung abgeschnitten und das Maximum auf 1 gesetzt wurde (Abb. 6.3). Die Substratlinie bleibt von der Form her konstant, und durchläuft ein Minimum von $E_{kin,\mathrm{Si^0}}$ bei $\phi \approx \frac{1}{2}\phi_c$. Das Minimum dieses dynamischen Aufladungseffekts ist für die Schichtdicke $d = 2.87\,\mathrm{nm}$ typisch, kann aber wegen der gleichzeitig vorhandenen statischen Aufladung nicht direkt mit den dünnen Schichten SiO_2/SiC verglichen werden (s. Abb. 6.10). Bei der Si^{4+} Linie ist der Gang der Asymmetrie gut zu verfolgen. Das Maximum verschiebt, durch die Linienformänderung stärker als der Schwerpunkt, um $\Delta E_{kin} = 1.65\,\mathrm{eV}$.

Die Breite der asymmetrischen Kurven ist im Bereich $\phi \lessapprox \phi_c$ nur geringen Variationen unterworfen, steigt aber mit kleinerem ϕ deutlich an, wie der Tabelle 6.1 zu entnehmen ist.

ϕ (mrad)	ϕ/ϕ_c	$\Delta E_{kin}\mathrm{Si^0}$(eV)	$\Delta E_{kin}\mathrm{Si^{4+}}$(eV) Schwerpunkt	Γ_{FWHM} (eV)
0.87	0.07	-0.06	-6.9	3.2
1.7	0.15	-0.10	-6.8	3.2
4.4	0.37	-0.12	-6.5	3.0
7.0	0.59	-0.12	-6.1	2.7
12.2	1.03	-0.05	-5.6	2.3
17.4	1.48	-0.03	-5.6	2.4
35.0	2.96	$0 \equiv$ Def.	-5.7	2.5

Tabelle 6.1: Auswertung der Spektrenserie in Abb. 6.3 für thermisch oxidiertes SiO_2/Si ($d = 2.87\,\mathrm{nm}$) nach $\approx 12\,\mathrm{h}$ Bestrahlung. Die Energielage der Si^0–Linie variiert nur wenig (s. Absch. 6.2), bei der Si^{4+}–Linie ändert sich Linienform und Schwerpunkt

Anpassungsprogramme für Photoemissionsspektren führen die Berechnungen der Photolinien in der Regel mit einer einzigen, über den gesamten Festkörper gleich großen Bindungsenergie aus, und sind deswegen zur Auswertung dieser Messreihe nicht zu gebrauchen. Zur Lösung des Problems wurde das Programm zur Berechnung der Elektronenintensität $I^e(\phi)$ im Bereich externer Totalreflektion so erweitert, dass zusätzlich zur tiefenabhängigen Anregung $I^\gamma(z,\phi)$ die Annahme eines tiefenabhängigen Potentials $V(z,\phi)$ erlaubt. Hierzu wird das angeregte Elektronenspektrum $I_0^e(E_{kin}, z, \phi, V)$ für jede Tiefe z unter Berücksichtigung der Ausdringtiefewichtung gemäß SLA über die SiO_2–Schicht integriert

$$I^e(E_{kin},\phi) \propto \int_{z_{max}}^{0} I^\gamma(z,\phi) I_0^e(z, E_{kin} + V(z)) \exp\left(-\frac{z}{\Lambda\cos\theta}\right) dz \qquad (6.2)$$

wobei z_{max} genügend weit im Si–Substrat liegt ($z = 0$: Oberfläche). Beim exponentiellen Abschwächungsterm das unterschiedliche Λ in Si und SiO_2 zu berücksichtigen ist.

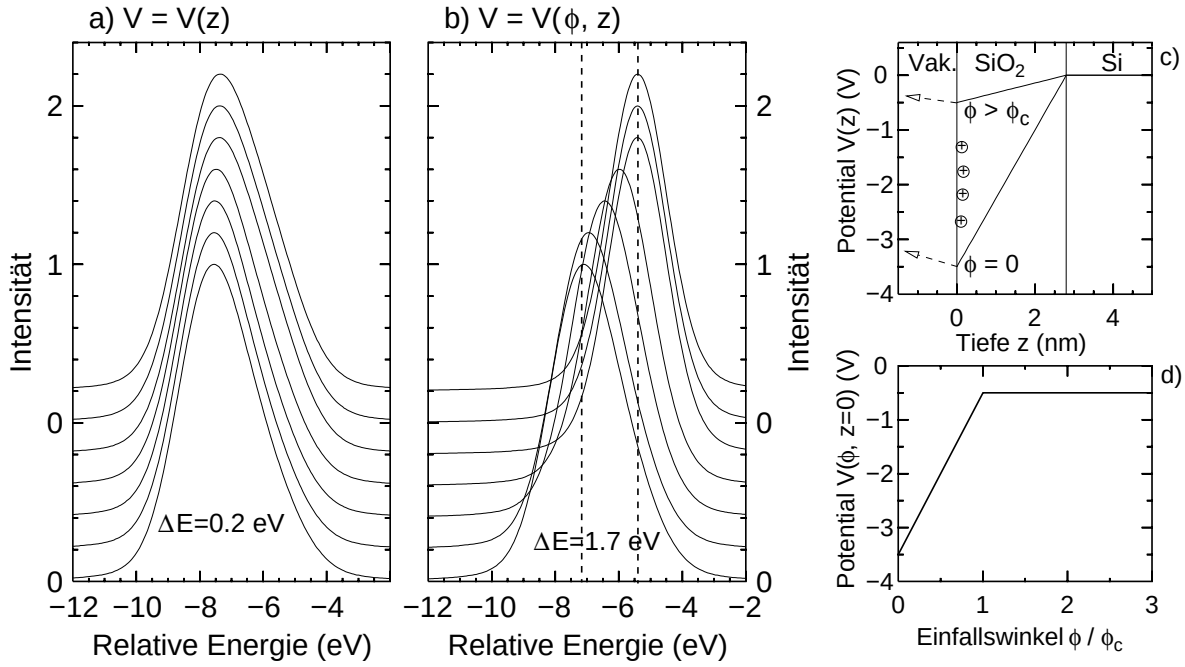


Abbildung 6.4: Simulation von Si^{4+}–Spektren bei streifendem Einfall unter der Annahme eines Potentialgefälles zwecks Vergleich mit den in Abb. 6.3a) dargestellten Messungen. a) Annahme eines von ϕ unabhängigen Potentialverlaufs im Oxidfilm, wie in c) für den Fall $\phi = 0$ skizziert. b) Simulierte Spektren mit Potentialverlauf wie für a), aber mit variablem Oberflächenpotential $V(\phi, z = 0)$, mit der in d) dargestellten Funktionalität. Die in b) berechneten Photolinien zeigen für jeden der Einfallswinkel große Ähnlichkeit mit den Messungen. Nur unter Annahme eines variablen Potentials $V(\phi, z = 0)$ ist die Linienformänderung und die Schwerpunktsverschiebung zu erklären.

(6.2) ist also eine Erweiterung von (2.66) um die Dimension der kinetischen Energie des Elektronenspektrums.

Eine Simulation der Si 1s (Si^{4+}) Photolinie ist in Abb. 6.4 dargestellt, die eine Nachbildung der in Teil a) der Abb. 6.3 vorgestellten Spektren ist. Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind die simulierten Spektren genau wie die Messdaten auf 1 im Maximum normiert, und vertikal gegeneinander versetzt. Benutzt wurde hier der einfachste Ansatz eines Modells der Bandverbiegung, nämlich ein zur Oberfläche ($z = 0$) abfallendes lineares Potentialgefälle im SiO_2, hervorgerufen durch positive Ladungen an der Oberfläche (im Vakuum steigt V bis zum Analysator wieder bis auf $V = 0$ an). Im Teil a) ist der Verlauf des Potentials $V(z)$ unabhängig vom Einfallswinkel, entsprechend dem in c) skizzierten Fall für $\phi = 0$. Es ist sofort ersichtlich, dass die von ϕ abhängige Tiefenwichtung über $I^{\gamma}(\phi, z)$ alleine nicht ausreicht, um die gemessenen Spektren zu simulieren. Zwar ist die Asymmetrie der Linie vorhanden, aber Linienformänderungen und Energieverschiebung mit Variation von ϕ sind viel zu klein. Eine angemessene Simulation wird erst erreicht unter der Annahme eines Kompensationsmechanismus, der die Aufladung bei grösseren Einfallswinkeln teilweise ausgleichen kann. Als Anhaltspunkt wurde der winkelabhängige Verlauf der Gesamtelektronenausbeute I^{e}_{TEY} gewählt, wobei das Oberflächenpotential $V_O = V(0)$ antiproportional zum Zuwachs von I^{e}_{TEY} (etwa ein Faktor 4) zurückgeht.

Grob vereinfacht ist dies in d) skizziert; das Potential V_O nimmt von $-3.5\,\mathrm{V}(\phi = 0)$ bis $-0.875\,\mathrm{V}(\phi > \phi_c)$ ab und bleibt danach konstant, wie in c) für $\phi > \phi_c$ gezeigt. Dieses sehr einfache Modell, das nur Ladungen an der Oberfläche betrachtet, ist in der Lage, die Messungen recht gut wiederzugeben. Die Spektrenreihe in b) zeigt die Linienformänderung von stark asymmetrisch bis nahezu symmetrisch, und geben den Energieschub um $\Delta E = 1.7\,\mathrm{eV}$ auch quantitativ wieder. Die Linienbreite ist insgesamt aber noch zu klein, obwohl die Faltung bereits mit einer Gauß-Funktion der Breite $1.9\,\mathrm{eV}$ vorgenommen wurde. Die im Experiment ermittelte Variation der Halbwertsbreite umfasst die Werte $3.2\,\mathrm{eV}$ bis $2.3\,\mathrm{eV}$, während sie in der vorliegenden Simulation nur von $2.95\,\mathrm{eV}$ bis $2.2\,\mathrm{eV}$ reicht.

Eine mögliche Erklärung ist eine inhomogene laterale Verteilung der lokal fixierten Ladungen, über die das Photoemissionsexperiment mittelt und somit eine große Linienbreite liefert. Mit Rasterkraftmikroskopie wurde jüngst ein Abbild von positiven und negativen Ladungen auf der Oberfläche eines SiO_2/Si(111) Schichtsystems mit $d = 1.8\,\mathrm{nm}$ erstellt.[117,118] Unterschiedlich geladene Bereiche befinden sich dabei auf einem Raum von weniger als $10\,\mathrm{nm}$. Die Fixierung der Ladungen findet an Störstellen des SiO_2–Kristallgitters statt.[7,114] Wegen der isolierenden Eigenschaften des SiO_2 werden diese festgehaltenen Ladungen (*trapping*) nur auf einer sehr großen Zeitskala wieder ausgeglichen, bei Beleuchtung mit intensiver Röntgenstrahlung jedoch innerhalb von Minuten aufgebaut. In einer kürzlich erschienenen XPS–Studie der SiO_2/Si–Grenzfläche bei Langzeitbestrahlung (bis $10000\,\mathrm{min}$) wird eine zeitabhängige Bindungsenergieverschiebung der Si 2p Substrat–Linie gegenüber der sich nicht aufladenden Ag–bedeckten Oberfläche beobachtet, die sich mit der Zeit in der Richtung umkehrt. Dieses wird mit verschiedenen Zeitskalen der Lokalisierungsmechanismen für Löcher und Elektronen an neutralen bzw. geladenen Lokalisierungs–Zentren erklärt.[119] Die Lokalisierung von Ladungen auf Bandlückenzuständen an der Grenzfläche hat technologische Bedeutung, weil sie die Qualität elektronischer Schaltungen beeinträchtigen kann.

6.1.3 Extra–atomare Relaxation: Lokalisierte Ladung ohne Einfluss

Aus dem Vergleich der Messungen bei streifendem Einfall mit den bei normaler Emission ($\theta = 0°$) ist zu ermessen, dass bei der maximalen Ausdringtiefe im Fall $\theta = 0°$ eine relative Unempfindlichkeit gegenüber Ladungsansammlung an der Oberfläche besteht. Sie ist hier allenfalls durch eine leichte Asymmetrie der Linien zu erkennen, die den Energieschwerpunkt nicht wesentlich beeinflusst. Je dicker die Oxidschicht wird, desto stärker ist $\Delta E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}$ im substrat–sensitiven Messmodus nur als Energieverschiebung, und weniger als Verbreiterung wahrzunehmen. Abb. 6.5 gibt den Aufladungseffekt der Si 2p Spektren an einer SiO_2/Si(111) Schicht mit $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ wieder.

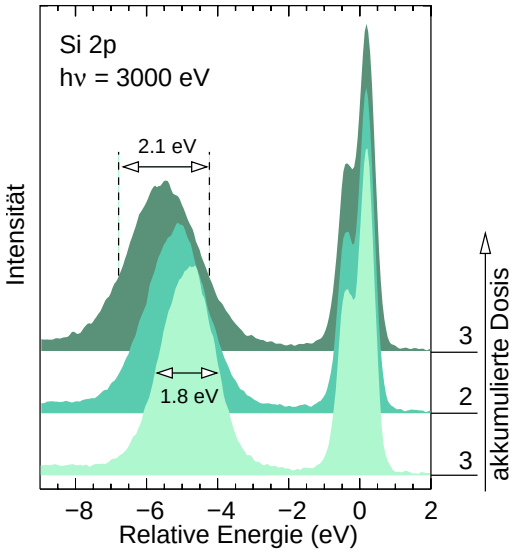


Abbildung 6.5: Strahlungsinduzierte Veränderung der relativen Bindungsenergieverschiebung mit Akkumulierung der Röntgen–Dosis (1 bis 3). Wie in den vorherigen Beispielen bleibt die Breite der Si^0–Komponente konstant, während sie bei der Si^{4+}–Linie von $1.8\,\mathrm{eV}$ nach $2.1\,\mathrm{eV}$ zunimmt. Die Bestimmung der Differenz der extra–atomaren Relaxation ΔR wird durch die Energieverschiebung aufgrund statischer Aufladung nicht beeinträchtigt (Tab. 6.2). Probe: SiO_2/Si(111), $d = 5.4\,\mathrm{nm}$.

θ	Si 1s	Si 2p	Si KLL	ΔR
0°	5.55	4.83[1]	-9.45	-2.65
0°	5.80	5.12[2]	-9.63	-2.60
0°	5.81	5.17	-9.75	-2.61
0°	6.23	5.53[3]	-10.06	-2.62
70°	6.29	5.59	-10.14	-2.63
	±0.02	±0.04	±0.10	±0.13

Tabelle 6.2: Durch Aufladung bedingte Änderung der Energieverschiebungen (in eV) $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$, $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$ und $\Delta E_{A,\mathrm{SiKL_{2,3}L_{2,3}}}$ mit akkumulierter Röntgen–Dosis (Zunahme von oben nach unten, Markierungen bezeichnen Spektren in Abb. 6.5). Die Bestimmung des Anteils der extra–atomaren Relaxation ΔR bleibt durch das statische Potential unbeeinträchtigt. Probe: SiO_2/Si(111) mit $d = 5.4\,\mathrm{nm}$.

Die Asymmetrie der Oxidlinie im untersten Spektrum, das auf einer wenig bestrahlten Stelle aufgenommen wurde, wird größtenteils durch das 2p–Dublett verursacht. Nach weitergehender Bestrahlung der Probe wird diese Struktur vollständig verwischt. Die bestrahlungsabhängige Verschiebung und Verbreiterung wird in gleicher Weise bei den Si 1s und Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Spektren beobachtet. Für die nachfolgenden Betrachtungen in Abschnitt 6.3.2 ist es wichtig festzustellen, dass statische Aufladung auf die Bestimmung der extra–atomaren Relaxationsenergiedifferenz ΔR nach (2.22) keinen Einfluss hat. Die Energieverschiebungen aus Abb. 6.5 $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ sind mit den zugehörigen Energiedifferenzen $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$, $\Delta E_{A,\mathrm{SiKL_{2,3}L_{2,3}}}$ und dem daraus berechneten ΔR in Tab. 6.2 zusammengestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, bleibt ΔR trotz der Aufladungsverschiebung aller Linien konstant. Die Wahl eines großen Abnahmewinkels $\theta = 70\,°$ bewirkt ebenfalls keine Änderung von ΔR im Rahmen der Messgenauigkeit.

6.2 Dynamische Prozesse im Nichtgleichgewicht

Die im Photoemissionsexperiment erzeugten Elektronenvakanzen in der Probe müssen wieder ausgeglichen werden, um eine stabile Messung zu ermöglichen. Bei leitenden Proben ist die Erdung hinreichend. Bei einem Isolator oder bei Halbleitern mit geringer Ladungskonzentration beweglicher Ladung, kann die entfernte Ladung nicht hinreichend gut von der geerdeten Probenseite nachfließen. Deswegen muss mit einer verbleibenden Restladung gerechnet werden, die das Potential der Probe zu einem dynamischen Gleichgewichtswert verschiebt.

Aus der Beobachtung der gemessenen Bindungsenergie einer Photolinie wird für alle dünnen SiO_2–Filme auf den Substraten Si und SiC eine dynamische Aufladung gefolgert. Die offenkundigsten Unterschiede zur zuvor diskutierten quasi–statischen Aufladung in Abschnitt 6.1 bestehen in der Zeitskala und des Ausdehnungscharakters der Mechanismen. Während die Zeitkonstante für die Ansammlung lokalisierter Ladung τ im Bereich von $15\,\mathrm{min}$ bis $> 1\,\mathrm{h}$ liegt, ist die der dynamischen Aufladung selbst bei dicken SiO_2–Schichten auf SiC bei $\tau_{dyn} \leq 3\,\mathrm{s}$ anzusetzen, gegeben durch die Zeitauflösung des Experiments. Noch auffälliger verschieden ist das Zeitverhalten beim Rückgang der Aufladung: Die dynamischen Prozesse sind innerhalb einer mit τ_{dyn} vergleichbaren Zeit wieder abgeklungen, im Falle der Lokalisierung der Ladungen konnte dagegen nach einer Bestrahlungspause von etwa $6\,\mathrm{h}$ kein Rückgang gemessen werden. Zudem ist die räumliche Ausdehnung der Potentialverschiebung bei allen dynamischen Prozessen größer als die Informationstiefe der Photoelektronen, weswegen bei keiner der Verschiebungen eine Linienformänderung registriert werden konnte. Dies ist ein deutlicher Gegensatz zur örtlichen Fixierung von Ladungen und dem damit erzwungenen Potentialgradienten innerhalb der Ausdringtiefe der Elektronen. Die dynamischen Prozesse im Nichtgleichgewicht werden im folgenden nur am Schichtsystem SiO_2/SiC(0001)–4H studiert, weil hier die Zeitkonstante der irreversiblen statischen Potentialverschiebung sehr viel größer ist als die der dynamischen Potentialverschiebung, und somit die Lokalisierung von Ladungen zunächst vernachlässigt werden kann.

Wegen des Verhaltens der Photoionisationsquerschnitte σ_{nl} (s. Abb. 2.2) bei Photonenenergien von $3000 - 4000\,\mathrm{eV}$ wird zweckmäßigerweise die Si 1s Linie verwendet, um die nachfolgenden Betrachtungen auszuführen. Prinzipiell jedoch verschiebt sich bei einem reinen Aufladungseffekt das gesamte Spektrum in gleicher Weise, d.h. alle elastischen Linien (Photolinien, Auger–Linien, Valenzband) sind um denselben Energiebetrag versetzt. Die tiefinelastisch gestreuten Elektronen mit kinetischer Energie um $1.5\,\mathrm{eV}$ („inelastischer Berg") sind hierbei gesondert zu betrachten: Lädt sich die Probe positiv auf, wird der niederenergetische Teil entsprechend der Größe des Potentials abgeschnitten. Im Prinzip ließe sich die Potentialverschiebung der Probe über die Messung dieser Abschneideenergie bestimmen, sofern die Austrittsarbeit bekannt ist.[30] Praktisch ist der Versuch hier nicht durchführbar, weil die Elektronenintensität des inelastischen Bergs die Sättigungsgrenze des Detektors um ein Vielfaches überschreitet (s. Abschnitt 3.1.2).

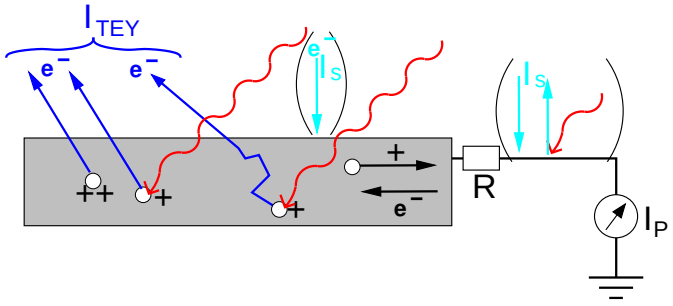


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der makroskopischen Ströme im Photoemissionsexperiment. I_{TEY}: Gesamtelektronenausbeute aller Photoemissions-, Auger- oder langsamen Elektronen, die die Probe verlassen; I_s: Strom durch Sekundärquellen (in der Regel vernachlässigbar), Beleuchtung von Teilen des Probenhalters unter streifendem Einfall; I_P: mit Stromverstärker (M3 in Abb. 3.1) gemessener Probenstrom, R: Übergangswiderstand (z.B. Schottky–Barriere)

6.2.1 Stromdichtebilanz

Für die Aufrechterhaltung des dynamischen Gleichgewichts sind mehrere Beiträge unterschiedlichen Vorzeichens von Bedeutung, die in Abb. 6.6 skizziert sind. In Strömen ausgedrückt sind dies alle Elektronen, die die Probe durch Photoionisation oder nachfolgenden Auger–Zerfall verlassen (Gesamtelektronenausbeute I_{TEY}, *Total Electron Yield*), alle Elektronen (Löcher), die über die geerdete Probe nachfließen (abfließen) können (I_P), und Elektronen die durch sekundäre Prozesse auf die Oberfläche bzw. in den Oxidfilm gelangen (I_s). Der Strom I_s setzt sich aus verschiedensten Quellen zusammen. Dazu gehören auch Elektronen, die durch Photoemission in den Spaltblenden und den Monitornetzen entstanden sind, und auf die Oberfläche gestreut werden. Diese Quellen sind vom experimentellen Aufbau und den Experimentierparametern abhängig und daher schwierig zu quantifizieren. In experimentellen Aufbauten, die eine Röntgenröhre benutzen, kann I_s erhebliche Bedeutung haben, sofern die im Austrittsfenster angeregten Elektronen auf die Probe gelangen können. Diese sekundäre Elektronenbestrahlung mag sich im Einzelfall störend auswirken, die bei Untersuchung von Isolatorschichten zu berücksichtigen ist.[120,121] Im BW2–Experiment ist I_s wegen der starken Strahlbündelung und der großen Entfernung des letzten Spalts (A4) von der Probe vernachlässigbar klein. I_s ist jedoch nicht mehr vernachlässigbar, wenn Teile des Probenhalters von der Synchrotronstrahlung getroffen werden, so dass sich durch Photoionisation auf dem Halter das Vorzeichen von I_s umkehrt. Insbesondere bei streifendem Einfall kann dieser Fall eintreten. Für die Untersuchungen der dynamischen Prozesse wurden ausschließlich Wafer benutzt, deren schmale Vorderkante nur zu einem kleinen Strom I_s Anlass bietet, der zudem als konstanter, nicht vom Einfallswinkel ϕ abhängiger Anteil angesehen werden kann.

Ist das Probenpotential zeitlich konstant $V(t) = const$, gilt die Bilanz

$$I_P = I_{\mathrm{TEY}} + I_s \tag{6.3}$$

Der mit einem Stromverstärker gemessene Strom I_P entspricht dem Gesamtstrom, der die Probe verlässt I_{TEY}, sofern I_s vernachlässigbar ist. Im folgenden wird hiervon immer ausgegangen, womit $I_P \simeq I_{\mathrm{TEY}}$.

Die isolierenden Eigenschaften von SiO_2 erlauben es, elektrische Felder mit $10^6 - 10^7\,\mathrm{V/cm}$ aufzubauen.[7] Für eine SiO_2–Schicht der Dicke $d = 3\,\mathrm{nm}$ bedeutet dieses eine mögliche Potentialdifferenz von $0.3 - 3\,\mathrm{eV}$ zwischen Substrat und Oberfläche. Im Vergleich dazu ist bei einem typischen spezifischen Widerstand von $1 - 10\,\Omega\mathrm{cm}$ und einem typischen Strom $I_{\mathrm{TEY}} = 1\,\mathrm{nA}$ der Spannungsabfall über dem Si–Wafer zwischen dem geerdeten Halter und der beleuchteten Stelle mit $U \sim 10^{-5}\,\mathrm{mV}$ vernachlässigbar klein. Ähnliche Werte sind für die Spannung über dem Kontakt Probe–Probenhalter zu erwarten, welche durch die Schottky-Barriere oder die Oxidschichtdicke an der Halterung bestimmt wird. Bei einem typischen Gesamtwiderstand über den Probenhalter inklusive Probe $R = 100\,\mathrm{k}\Omega$ — $1\,\mathrm{M}\Omega$ kann es in Einzelfällen einen erhöhten Widerstand am Halbleiter–Metall–Übergang geben. In den meisten Fällen ist I_{TEY} sehr klein, womit keine nennenswerte Spannung über dem Kontakt zu erwarten ist.

Innerhalb der Probe sind die Verhältnisse naturgemäß komplizierter, zumal für ein Mehrschichtsystem aus Halbleiter und Isolator. Zusätzlich zu den einzelnen Stromdichtebeiträge **j** aus Photoionisation und Leitung (Minoritäts- und Majoritätsleitung) wird eine Photoleitfähigkeit durch die Erzeugung von Elektron–Loch–Paaren aufgebaut. Diese verändert vor allem in Isolatoren die Isolationseigenschaften.[122] Weiterhin sind Übergangs- und Austrittsarbeit und Selbstregulationsmechanismen durch Beeinflussung von I_{TEY} am niederenergetischen Ende des Gesamtelektronenspektrums in die Betrachtung einzubeziehen.

6.2.2 Primärintensitätsabhängiges Potential

Wo immer es experimentell zu realisieren ist, wird die Photonenenergie mit einer auf dem Halter montierten, leitend mit der Probe verbundenen metallischen Referenzprobe bestimmt, indem ein scharfes Rumpfniveau mit bekannter Bindungsenergie (z.B. Au 4f) gemessen wird. Mit Hilfe dieser Referenz für E_F ist die Messgröße E_{kin} an die Bindungsenergie im Festkörper angebunden

$$-E_B = E_{kin} - E_F \quad , \tag{6.4}$$

sofern externe oder interne Potentiale klein sind.

In Abb. 6.7 sind Si 1s Photolinien, die an einer Serie oxidierter SiC–Proben gemessen wurden, auf die Referenz E_F bezogen dargestellt. Aus den Messungen ist zu entnehmen, dass bereits sehr dünne Oxidschichten — die kleinste Bedeckung ist $0.7\,\mathrm{nm}$ — eine Verschiebung um $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}(\mathrm{SiC}) = \Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{SiC}) \approx 0.2\,\mathrm{eV}$ der Si 1s Karbid–Komponente gegenüber dem Wert der reinen SiC–Oberfläche verursachen. Dieses ist eine Folge der geänderten Austrittsarbeit der SiO_2–Schicht im Vergleich zur SiC–Oberfläche. Bis zu einer Schichtdicke von etwa $10\,\mathrm{nm}$, bei der unter normaler Emission $\theta = 0°$ bei $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$ (für $d \geq 11.4\,\mathrm{nm}$ wird $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$ verwendet) gerade noch Si 1s Intensität des SiC–Substrats registriert wird, bleibt die Verschiebung innerhalb von $\pm 0.1\,\mathrm{eV}$ konstant. Desgleichen bleibt die Oxid–Linie nach anfänglicher Dispersion mit wachsender Schichtdicke ebenfalls energetisch konstant. Eine genaue Diskussion dieser Dispersion ist in Abschnitt 6.3.2 zu finden.

Auch für Filme, bei denen d größer als die Ausdringtiefe D der Elektronen ist, und somit nur die Oxid–Komponenten gemessen werden können, ist $E_B(\mathrm{Ox})$ nicht aufla-

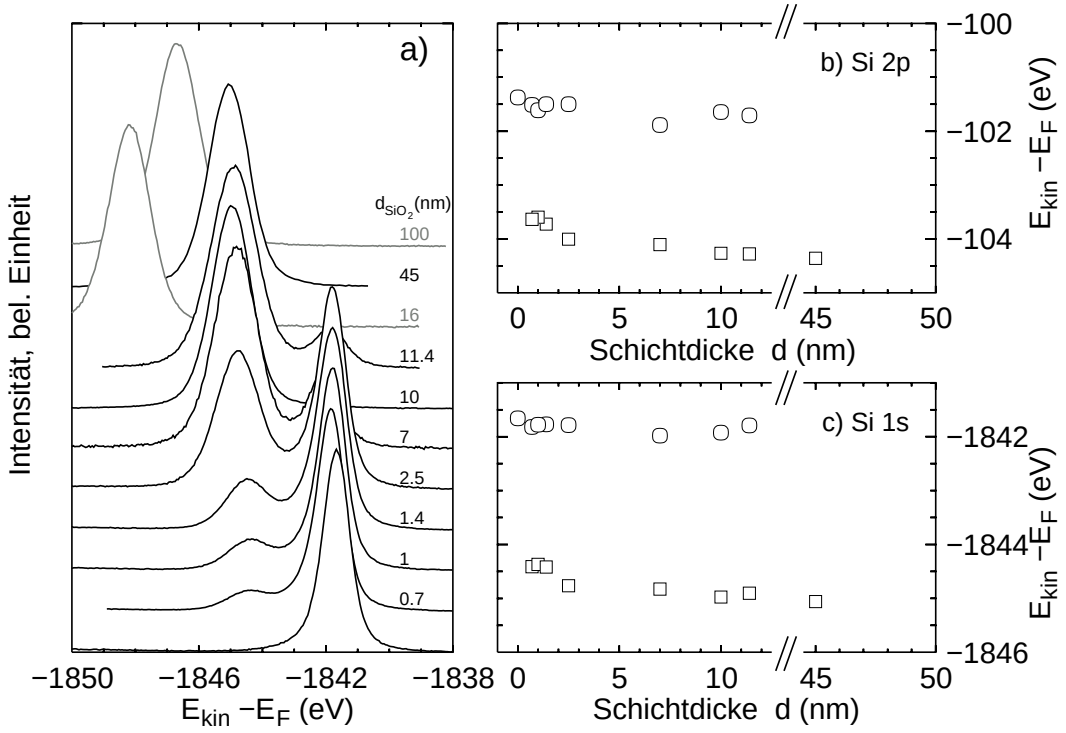


Abbildung 6.7: SiO_2/SiC(0001)-4H: a) Si 1s Spektren einer reinen SiC–Oberfläche und für mehrere Oxidschichtdicken d, Photonenenergie ($3000\,\mathrm{eV}$ für dünne, b.z.w. $3300\,\mathrm{eV}$ für dicke Schichten) bezogen auf Au $4f_{7/2}$. c) Aus Anpassung gewonnene Si 1s Bindungsenergien, entsprechend in b) für die nicht dargestellten Si 2p Spektren. Nur für die in grau gezeichneten Spektren der Proben mit $d = 16\,\mathrm{nm}$ und $d = 100\,\mathrm{nm}$ wird eine starke Potentialverschiebung festgestellt.

dungsbedingt verschoben. Die stärkste der untersuchten Schichten, bei der dies zutrifft ist $d = 45\,\mathrm{nm}$. Erst für größeres d nehmen die gemessenen Bindungsenergien deutlich zu, hier am Beispiel $d = 100\,\mathrm{nm}$ gezeigt. Eine exakte Aussage über die Schichtdickenabhängigkeit der Potentialverschiebung ist im Rahmen des vorhandenen Datenmaterials nicht möglich, weil das Potential von der Primärintensität (I_0^γ) beeinflusst wird, und gerade beim Vergleich von I_0^γ für Daten aus verschiedenen Messperioden experimentelle Schwierigkeiten bestehen. Einen Sonderfall stellt die Probe mit der Schichtdicke $d = 16\,\mathrm{nm}$ dar, die sich nicht in die Serie in Abb. 6.7 einreihen lässt. Mögliche Interpretation dieser Potentialverschiebung ist ein untypisch hoher Übergangswiderstand Probe–Probenhalter; auf die daraus resultierenden Effekte wird weiter unten eingegangen.

Wenn Elektronen aus den oberflächennahen Schichten durch Photoemission entfernt werden, entsteht ein Nichtgleichgewicht, das gleichbedeutend mit einer über der Oxidschicht anlegten einer Spannung ist. Wenn dieses Bild gültig ist, sollte die aus dem Nichtgleichgewicht resultierende Potentialverschiebung von der Primärintensität I_0^γ anhängen, wie dieses für die photoneninduzierte Oberflächenspannung (*surface photovoltage*, SPV) beobachtet wird. Um dieses zu testen, wurde die Oxidkomponente der Si 1s Linie an Proben verschiedener Schichtdicke d unter Variation von I_0^γ gemessen. Abb. 6.8 zeigt $E_{kin,\mathrm{Si1s}}(I_0^\gamma)$ für $d = 100\,\mathrm{nm}$ und $d = 45\,\mathrm{nm}$. In beiden Fällen wurde eine Verminde-

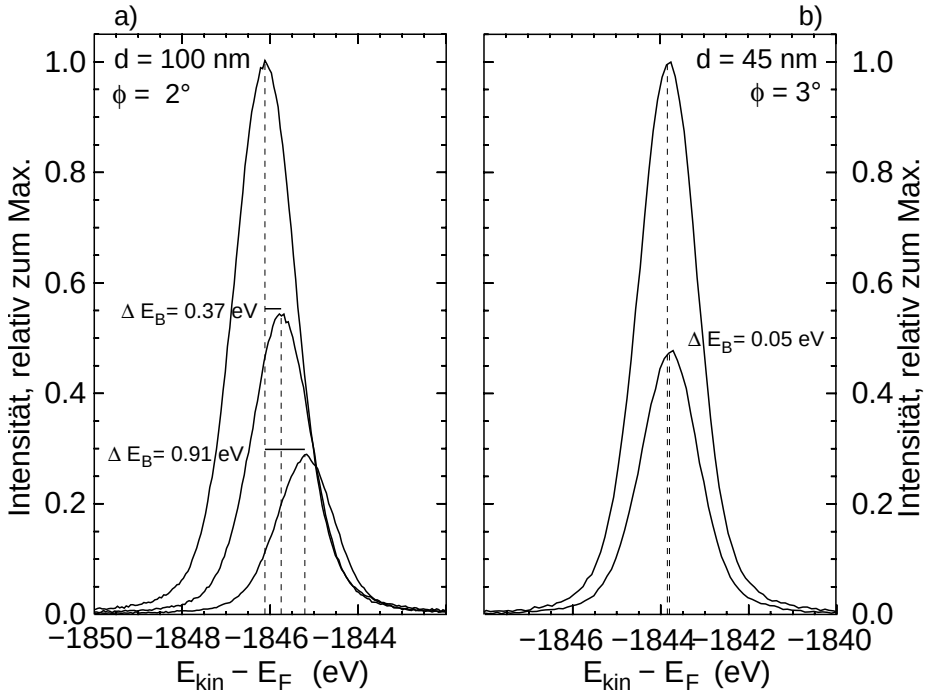


Abbildung 6.8: Primärintensitätsabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma)$ der Si 1s Oxid–Komponente für zwei SiO_2–Schichten auf SiC. Die Reduzierung von I_0^γ wird durch Defokussierung erreicht. ΔE_{kin} ist für die Schichtdicke $d = 45\,\mathrm{nm}$ in b) klein, ein deutliches Anzeichen für die Existenz eines Kompensationsmechanismus.

rung von I_0^γ durch Defokussierung des 2. Spiegels erreicht, wodurch die Photonendichte im beleuchteten Bereich der Probe verringert wird. Da ein in Stufen einstellbarer Absorber im Vakuumabschnitt der BW2–Strahlführung nicht zur Verfügung steht, ist dieses die einzige Möglichkeit der Intensitätsreduzierung ohne Nebeneffekte, welche sich in einer Änderung des Bandpasses, dessen Energieschwerpunktes oder der Ausleuchtungsgeometrie der Probe äußern können. In Teil a) ist das Ergebnis für eine Schicht mit $d = 100\,\mathrm{nm}$ dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, geht die Aufladungsverschiebung bei dieser SiO_2–Schicht um $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} = 0.91\,\mathrm{eV}$ zu größerer Energie zurück, wenn die Röntgen–Intensität I_0^γ auf $30\,\%$ reduziert wird. Die Energieposition der Linie reagiert auf die Intensitätsvariationen reversibel und stellt sich innerhalb $\tau \leq 1\,\mathrm{s}$ ein, wenn die Synchrotronstrahlung mittels des schnell beweglichen Fluoreszensschirms (Pos. M0 in Abb. 3.1) von Null auf maximale Intensität eingeschaltet wird. Die Linienform ändert sich nicht, ebenso sind die relativen Energieabstände der Linien Si 1s, Si 2p, O 1s, C 1s und Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ bei variierter I_0^γ konstant. Genau dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn das Probenpotential insgesamt verschoben wird. Zudem kann innerhalb der Ausdringtiefe der Elektronen kein Potentialgradient vorhanden sein, andernfalls müssten die Spektren bei diesen stark unterschiedlichen kinetischen Energien Linienformverzerrungen oder veränderte Energieabstände aufweisen. In Teil b) der Abb. 6.8 ist ein im Vergleich zu a) sehr kleiner Energieschub zu beobachten, obwohl nach obiger Abschätzung auch in diesem Fall ein Spannungsabfall von einigen $100\,\mathrm{meV}$ über dem Oxidfilm von $d = 45\,\mathrm{nm}$ erwartet werden kann. Bei allen

untersuchten Oxidschichten kleinerer Schichtdicke tritt keine Abhängigkeit $E_{kin}(I_0^\gamma)$ mit Intensitätsreduktion auf $I_{0,\min}^\gamma = \frac{1}{4} I_{0,\max}^\gamma$ in Erscheinung.

Aus den Beobachtungen wird geschlossen, dass der Probenkontakt mit Übergangswiderstand R für gewöhnlich keinen messbaren Einfluss auf die Energielage der Linien hat, und damit (6.4) zur Bestimmung der Bindungsenergie angewendet werden darf. Zudem muss ein Mechanismus existieren, der bei dünnen SiO_2–Schichten auf SiC einer Aufladung der Probe entgegenwirkt. Einen erheblichen Anteil am Ladungsausgleich wird die Photoleitfähigkeit (*photoconductance*) einbringen:[122] Durch die Ionisation im Festkörper entstehen Elektron–Loch–Paare, die gemäß den vorherrschenden Feldern driften, und so auch im Isolator eine begrenzte elektrische Leitung ermöglichen. Bei den dünnen Schichten reicht dies zur vollständigen Neutralisation aus. Großflächige Beleuchtung einer Probe mit nicht zu energiereicher UV–Strahlung erzeugt eine Photoleitfähigkeit, die als approbates Mittel zur Verhinderung von Aufladungen dient.

6.2.3 Energieverschiebung bei Variation des Anregungstiefenprofils

Bislang war aufgrund der gewählten Einfallswinkel $\phi \gg \phi_c$ stets die Eindringtiefe der Strahlung viel größer als die Ausdringtiefe D der Auger– und Photoelektronen. Wenn die Kompensationsmechanismen, die der Aufladung entgegenwirken, tief im Innern der Probe initiiert werden, treten sie durch Untersuchung der elastischen Photoelektronen nur indirekt zutage. Weitergehende Information wird durch Ausnutzung der Methode der externen Totalreflektion bei streifendem Einfall erlangt. Das Anregungsprofil $I^\gamma(\phi, z)$ wird durch Variation des Einfallswinkels ϕ in der Probentiefe z moduliert, wobei die Eindringtiefe der Strahlung $\mu'(\phi)$ bei $\phi \ll \phi_c$ in etwa der Ausdringtiefe D der elastischen Linien entspricht.

Kleine Energieverschiebungen von der Größenordnung $0.1\,\mathrm{eV}$ sind bei Messungen unter streifendem Einfall bereits auf den dünnsten der untersuchten Schichten gefunden worden, wobei die Proben SiO_2/Si und SiO_2/SiC qualitativ das gleiche Verhalten zeigen. In Abb. 6.9 ist ein Beispiel für eine $d = 2.5\,\mathrm{nm}$ dicke Oxidschicht auf SiC dargestellt. Unter Ausnutzung der Paralleldetektion des Analysators wird bei jedem Einfallswinkel ein Spektrum gemessen. Teil a) zeigt ein Spektrum bei $4.5\,\phi_c \approx 50\,\mathrm{mrad}$, was dem rechten Rand der Teilabbildungen b) und c) entspricht. Dieser Winkel ist deutlich größer als der kritische Winkel $\phi_c(\mathrm{SiO_2}, 3000\,\mathrm{eV}) \approx 11.8\,\mathrm{mrad}$, so dass hier die Auswirkungen der Totalreflexion keine Rolle mehr spielen. Jedes Spektrum wird, wie in Teil a) gezeigt, mit drei Photolinien für Karbid (1), Zwischenoxidationsstufe Si^{1+} (2) und Oxid (3) angepasst, wobei jeweils Energielage E_{kin}, Intensität I^e und Gauß–Anteil der Breite Γ_G freie Parameter sind. Die aus den Anpassungen gewonnenen Intensitäten sind in Teil b) abgebildet. Der Winkelversatz des Maximums von Kurve (1) gegenüber (3) ergibt sich aus der Tiefenverteilung von Karbid–Substrat und Oxid–Schicht. Die Lage des Maximums von (2) gibt eine Position an der Grenzfläche SiO_2/SiC an. Aufgrund der starken Überlappung der Linien ist die Aussage über (2) nicht so zuverlässig wie für die beiden anderen Komponenten. Aus diesem Grund wird auf eine Interpretation der Kurve (2) in Teil c) verzichtet. Die gemesenen Energiepositionen der anderen Si 1s Komponenten zeigen eine Tendenz zu größeren kinetischen Energien bei extrem streifendem Einfall von $\Delta E_{kin} \approx 0.15\,\mathrm{eV}$, eine Energiedifferenz ähnlicher Größe des Energieversatzes der SiC–Komponente, wenn die reine SiC–Oberfläche mit der oxidierten verglichen wird. Die Energieverschiebung

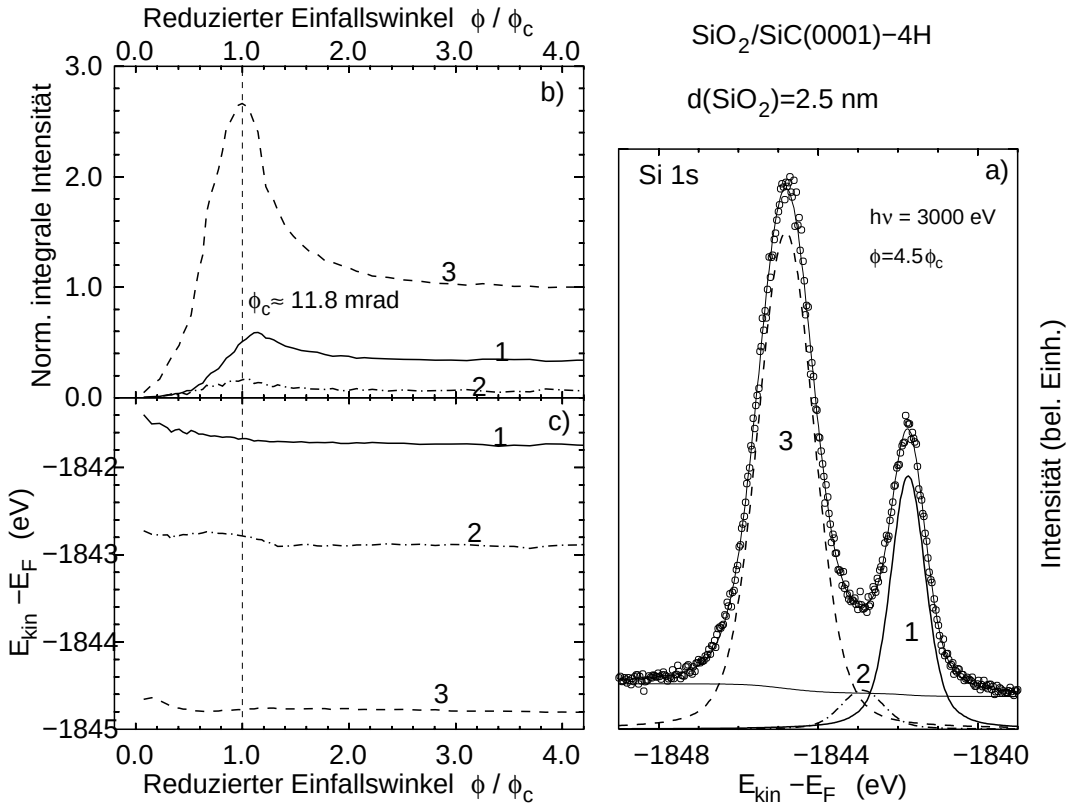


Abbildung 6.9: b) Winkelabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ und Intensitätsgang $I^e(\phi)$ (c). Die Spektren (a) sind in Paralleldetektion aufgenommen; in b) und c) sind die Anpassungsergebnisse dargestellt.

ist nur für $\phi < \phi_c$ zu beobachten, oberhalb des kritischen Winkels E_{kin} konstant. Weil $E_{B,\mathrm{Si1s}}(\mathrm{SiC})$ und $E_{B,\mathrm{Si1s}}(\mathrm{Ox})$ nur von ϕ aber nicht von der Bestrahlungsdosis abhängen, liegt ein dynamische aufrechterhaltenes Nichtgleichgewicht vor. Überprüft wird dies mit Referenzspektren, jeweils zu Beginn und am Ende der Messungen aufgenommen, die keine Veränderungen der Linienform über die Dauer der Bestrahlung zeigen.

Anhand einer Messreihe an Proben verschiedener Schichtdicke d wird festgestellt, dass das Verhalten von $\Delta E_{kin}(\phi)$ bei streifendem Einfall mit d variiert. In Abb. 6.10 ist für drei Schichten jeweils die energetische Verschiebung der Si 1s(Ox) Linie dargestellt. Bei geringen Oxidbedeckungen (hier $1.4\,\mathrm{nm}$) sinkt E_{kin} mit dem Einfallswinkel ϕ, und erreicht einen konstanten Wert. Für größere Schichtdicken wird ein Minimum von E_{kin} durchlaufen, das umso stärker ausgeprägt wird, je größer d ist. Es wird als dynamische Verschiebung ΔE_{dyn} die relative Verschiebung des Gleichgewichtswerts $E_{kin}(\phi \gg \phi_c)$ bezüglich des Energiemaximums bei $\phi \approx 0$ definiert

$$\Delta E_{dyn} = E_{kin}(\phi \gg \phi_c) - E_{kin}(\phi \approx 0) \tag{6.5}$$

ΔE_{dyn} ist für die Schichtdicken in Abb. 6.10 mit $0.25\,\mathrm{eV}$ gleich groß. Der Winkel, ab dem E_{kin} konstant bleibt, ist schichtdickenabhängig. Bemerkenswerterweise liegt der kritische Winkel an keinem charakteristischen Punkt der Kurven, was die Auftragung nach dem reduzierten Winkel deutlich zeigt. Den dargestellten Messreihen ist gemeinsam, dass kei-

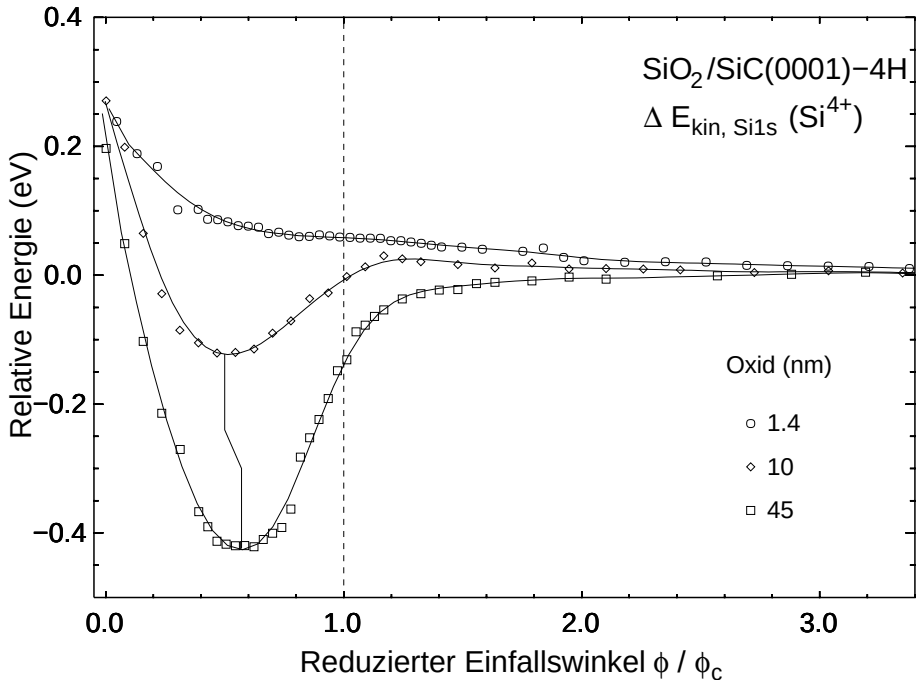


Abbildung 6.10: Relative winkelabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ unter streifendem Einfall. Größe und Lage des Minimums sind schichtdickenabhängig, die maximale Energie bei nahezu parallel einfallender Strahlung ist jedoch für diese drei Proben gleich.

ne oder nur geringe intensitätsabhängige Energieverschiebungen beobachtet worden sind, also $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma) = 0$. Der Gesamthub $\Delta E_{kin}(Max - Min)$ wie auch der Energieversatz der dynamischen Aufladung steigen an, wenn d vergrößert wird. Für große Schichtdicken überlagert zusätzlich die d–abhängige Energieverschiebung durch Intensitätsvariation I_0^γ (s. Abb 6.8), weil $I^\gamma(z)$ im Bereich der externen Totalreflexion stark abfällt. Bis $d = 45\,\mathrm{nm}$ bleibt der Intensitätseffekt jedoch sehr klein, somit ist zur Erklärung der Größe von ΔE_{dyn} ein weiterer Mechanismus zu suchen.

Auf dicken SiO_2–Schichten, wo auch eine Energieverschiebung bei Variation von I_0^γ festzustellen ist, können die Werte für ΔE_{dyn} mehr als $10\,\mathrm{eV}$ betragen ! Im besonders eindrucksvollen Beispiel für die dynamische Aufladung, dargestellt in Abb. 6.11, wird das Minimum der relativen Energie $\Delta E_{kin,\mathrm{Si1s}}(\mathrm{Ox})$ erst bei $\phi \approx 1.3\,\phi_\mathrm{c}$ eingenommen. Auf dieser dicken Oxidschicht ist der Gesamthub $\Delta E_{kin}(Max - Min) = 74\,\mathrm{eV}$ und $\Delta E_{dyn} = 58\,\mathrm{eV}$. Der Anstieg der Energie bei größeren Einfallswinkeln, etwa ab $\phi > 2\,\phi_\mathrm{c}$, ist eine intensitätsabhängige Potentialverschiebung. Die oben beschriebene Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma)$ ist auf dieser Schicht besonders stark, so dass sich der Abfall der Primärintensität $I_0^\gamma(t)$ über der Messzeit bemerkbar macht. Die Messung erfolgte mit ansteigendem Einfallswinkel, wobei die gesamte benötigte Zeit für diese Reihe $t_{ges} = 75\,\mathrm{min}$ entspricht. Wegen der großen Verschiebung konnte keine Paralleldetektion benutzt werden, so dass mit größerem Zeitaufwand Einzelspektren aufgenommen werden mussten. Aufgrund eines starken Schichtdickengradienten entlang der langen Probenachse (senkrecht zur beleuchteten Fläche) konnte d nicht bestimmt werden, es gilt jedoch $d \gg 100\,\mathrm{nm}$. Die Probe erwies sich entlang der Richtung der einfallenden Strahlung aber

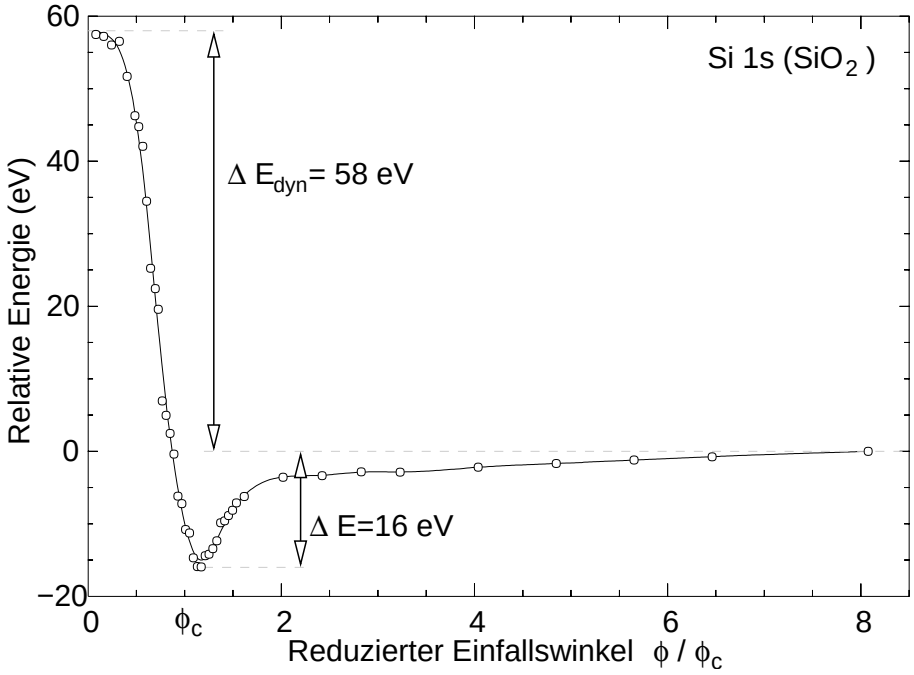


Abbildung 6.11: Relative winkelabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ der oxidischen Si 1s Linie für eine sehr dicke SiO_2–Schicht. $\Delta E_{kin}(\phi)$ erwies sich als reversibel und stellte sich mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{dyn} \approx 3\,\mathrm{s}$ ein. Die Form der Si 1s(Ox) Linie bleibt über alle Winkel konstant.

als homogen †. Zu betonen ist die vollständige Reversibilität der Energielage der Si 1s Linie bei Variation des Winkels, und die unveränderte Linienform mit $\Gamma = const.$ Durch die Beobachtung von E_{kin} nach dem Öffnen eines schnell beweglichen Absorbers wird eine Zeitkonstante $\tau \sim 3\,\mathrm{s}$ zum Aufbau des dynamischen Gleichgewichts bei dem extrem dicken Oxid abgeschätzt, auf allen dünneren Schichten ist $\tau < 1\,\mathrm{s}$.

Um die Überlagerung mehrerer Effekte trennen zu können, ist das Verhalten von $E_{kin}(\phi)$ unter weiteren Gesichstpunkten untersucht worden, zunächst die Intensitätsabhängigkeit $\Delta E_{dyn}(I_0^\gamma)$ auf der Probe mit $d = 100\,\mathrm{nm}$. Mit Defokussierung des 2. Spiegels ist die Primärintensität I_0^γ auf $60\,\%$ bzw. $30\,\%$ reduziert worden. Die drei nacheinander gemessenen Serien in Abb. 6.12 zeigen die Auswirkung der Intensitätsvariation auf $E_{kin}(\phi)$ jeweils für die Oxidkomponente der Si 1s Linie, deren Spektren in c) für $\phi \approx 3\phi_c$ dargestellt sind, und das aus Abb. 6.8 bekannte Ergebnis bestätigen. Der Unterschied in der Energie wird bei kleinen Winkeln aufgehoben, so dass unabhängig von I_0^γ alle Kurven dasselbe Maximum erreichen, und die steilen Flanken bei extrem streifendem Einfall $\phi \ll \phi_c$ in Steigung und Absolutwert übereinstimmen (a). Offensichtlich wirkt sich die Reduzierung von I_0^γ auf eine Annäherung der gemessenen Energielage an die Bindungsenergie im Gleichgewichtsfall an, die im Grenzfall $\lim_{I_0^\gamma \to 0}$ zu ermitteln wäre. In diesem Bereich ist E_B der Oxid–Komponente der Probe mit $d = 100\,\mathrm{nm}$ vom Absolutwert gesehen mit den dünneren Oxiden vergleichbar.

Zusätzlich zur Linienformkonstanz gibt der Vergleich von Photolinien unterschied-

†s. Bemerkungen zur Probenmontage in Kapitel 4.1.1

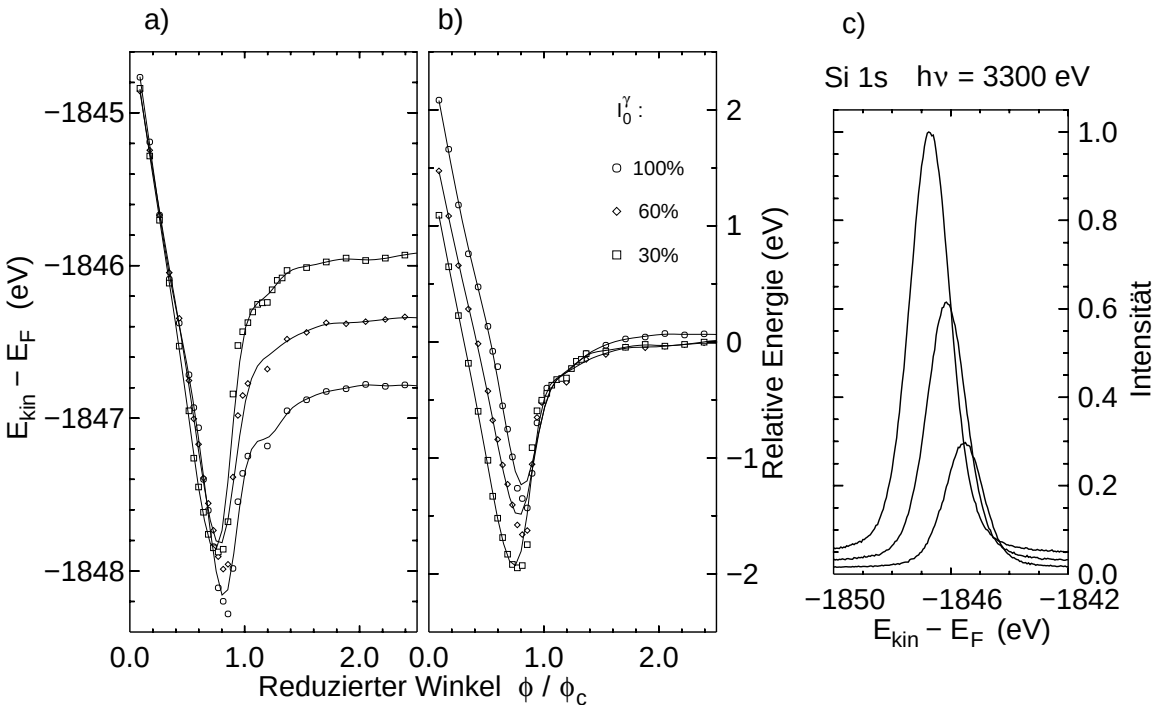


Abbildung 6.12: Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma, \phi)$ der oxidischen Si 1s Linie ($d = 100\,\mathrm{nm}$). a) Die Bindungsenergie wird bei $\phi \ll \phi_c$ kaum von der Primärintensität I_0^γ beeinflusst. b) Das Minimum ist für kleine I_0^γ stärker ausgeprägt. c) Si 1s Referenzspektren für $\phi \gg \phi_c$, Photonenenergie ($3300\,\mathrm{eV}$) mit Au $4f_{7/2}$ kalibriert.

licher Ausdringtiefe D Information über die Aufladungsverteilung in der Probentiefe z. Sofern innerhalb von D eine Potentialdifferenz existiert, sollte eine Linienformänderung und eine Abhängigkeit der Energieverschiebung von der Ausdringtiefe $E_{kin}(\phi, D)$ zu beobachten sein. In Abb. 6.13 a) ist ein Trend des Energieminimums mit der Ausdringtiefe der Photoelektronen erkennbar, die Größe der Abweichungen liegen jedoch im Bereich des experimentellen Fehlers bei der Bestimmung der Energie. Bei der Photonenenergie von $3300\,\mathrm{eV}$ sind die Abschwächungslängen in SiO_2

$$\Lambda_{\mathrm{Si1s}} = 3.1\,\mathrm{nm}, \Lambda_{\mathrm{O1s}} = 5.1\,\mathrm{nm}, \Lambda_{\mathrm{Si2p}} = 5.8\,\mathrm{nm} \quad .$$

Die unterschiedlichen Λ schlagen sich vor allem im Maximum des Intensitätsgangs für die drei verschieden schnellen Linien nieder (Abb. 6.13b), wo Si 1s für geringe Tiefen stärker empfindlich ist als die anderen Linien, und dementsprechend die größte Überhöhung besitzt. Auf allen untersuchten SiO_2/SiC Proben mit dünnerer Oxidbedeckung ist keine signifikante Abhängigkeit des Energieminimums von der Ausdringtiefe der Elektronen festgestellt worden. Damit scheint das Potential im SiO_2–Film auf dem gesamten Bereich der Ausdringtiefe der Elektronen konstant zu sein, beziehungsweise bei dicken Oxiden nur einen schwachen Gradienten aufzuweisen. Zugleich wird mit Abb. 6.13 a) belegt, dass die Stöchiometrie in den oberflächennahen Schichten des SiO_2 homogen ist, weil sich andernfalls der energetische Abstand $E_{B,\mathrm{Si}}(\mathrm{Ox}) - E_{B,\mathrm{O1s}}$ mit Variation des Einfallswinkels ϕ ändern sollte. Die Energiedifferenzen $E_{B,\mathrm{Si1s}}(\mathrm{Ox}) - E_{B,\mathrm{O1s}} = 1311.2\,\mathrm{eV}$ und $E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Ox}) - E_{B,\mathrm{O1s}} = 429.3\,\mathrm{eV}$ sind über alle ϕ und d konstant.

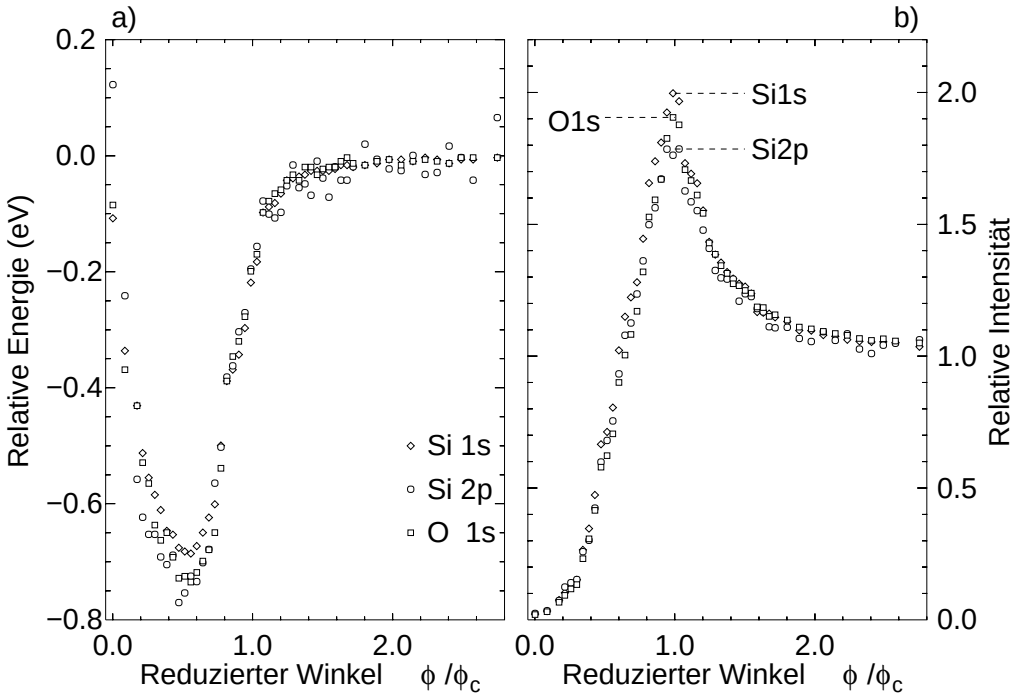


Abbildung 6.13: SiO_2/SiC mit $d = 45\,\mathrm{nm}$. a) Der Winkel des Minimums ist unabhängig von der Abschwächungslängen Λ der drei Photolinien, die minimale kinetische Energie folgt einem Trend von Λ, liegt wegen des Fehlers in der Bindungenergiebestimmung jedoch an der Signifikanzgrenze. b) Die Höhe des Maximums im Intensitätsgang ist dagegen eindeutig durch Λ bedingt.

Die obigen Betrachtungen gelten in der strengen Form nur für sehr scharfe Linien. Bei einer Linienbreite $\Gamma_{\mathrm{Si1s}}(\mathrm{Ox}) = 1.7\,\mathrm{eV}$ kann ein kleiner Anteil der Breite auch durch Summation einer insgesamt schärferen, aber tiefenabhängig energetisch verschobenen Linie zustandekommen, weil die Probe bereits einen strahlungsindizierten Effekt der Ladungsfixierung zeigt, die zu einer Potentialverschiebung von $0.1\,\mathrm{eV}$ im Bereich $\phi \gg \phi_c$ führt. Dieser Verbreiterungsanteil ist jedoch im Vergleich der Photolinienbreite mit $\Gamma = 1.5\,\mathrm{eV}$ einer unbestrahlten Probenstelle klein. Eine Linienformänderung als Funktion des Einfallswinkels wird bei keiner Probe beobachtet, daher kommt die Ladungsansammlung als Erklärung für die gemessene Gesamtverschiebung nicht in Frage.

6.2.4 Modell der Kompensationsmechanismen

Ursache für die gemessene Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ an SiO_2/SiC bei streifendem Einfall sind mehrere sich überlagernde Effekte entgegengesetzten Vorzeichens. Die Elektronenemission der Photo- und Auger–Linien bewirkt eine Potentialverschiebung V_O in Oberflächennähe, das durch Kompensationsmechanismen im dynamischen Gleichgewicht gehalten wird. Ein Teil der zu erwartenden Aufladungsverschiebung wird über eine erhöhte Photoleitfähigkeit bei einer Photonenenergie oberhalb der Si K–Kante ($1839\,\mathrm{eV}$) eine plausible Erklärung für die konstante Energieposition der Photolinien trotz vergrößerter Oxidschichtdicke bis zu $d \approx 45\,\mathrm{nm}$. Die Wahl eines Winkels $\phi \ll \phi_c$ setzt die in die Probe eindringende Primärintensität stark herab, wodurch die Zahl der Elektronenvakanzen in Oberflächennähe reduziert wird, und somit der Rückgang der Energieverschiebung ΔE_{dyn} zu erklären ist. Der Verlauf der Energie mit einem Minimum bei streifendem Einfall ist aber nicht allein mit diesen Effekten erklärbar; vielmehr wirkt ein weiterer Mechanismus mit gegenläufigem Vorzeichen.

Unter diesem Gesichtspunkt ist der Elektronentransport der stark inelastisch gestreuten Sekundärelektronen innerhalb der Probe genauer zu betrachten, wobei der Ursprungsort der Elektronen maßgeblich ist. Zu unterscheiden ist desweiteren, ob die Elektronen die Probe verlassen und zu I_{TEY} beitragen, oder ob sie innerhalb der Probe mit einem Loch rekombinieren. Ein im SiO_2 angeregtes Elektron, das die Probe verlässt, verstärkt die Potentialverschiebung im Oxidfilm. Elektronen, die im halbleitenden Substrat freigesetzt werden und den Festkörper verlassen, erhöhen die Ladungsträgerdichte im Substrat und sind damit Teil des Kompensationsmechanismus. Dieses gilt ebenso für alle Elektronen, die innerhalb der Probe bleiben, womit ein Elektronentransport angeregt wird, der im Oxid und im Substrat eine vergrößerte Leitfähigkeit bewirkt. Durch die langsamsten Elektronen entsteht in Wechselwirkung mit der Größe von V_O eine Selbstregulation: Je größer V_O wird, desto weniger langsame Elektronen können dann das Potential überwinden.[114] Es entsteht also eine effektive Austrittsarbeit, die I_{TEY} vermindert, weswegen mehr Elektronen zur Kompensation positiver Ladungen zur Verfügung stehen.

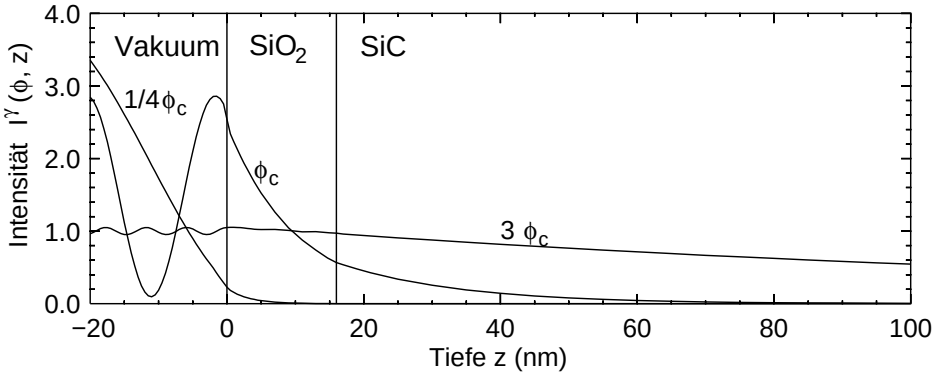


Abbildung 6.14: Berechnung des Anregungstiefenprofils im Fall streifenden Einfalls für ein Zweischichtsystem SiO_2/SiC mit $d = 16\,\mathrm{nm}$ bei $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$. Wegen der nur wenig unterschiedlichen Brechungsindizes von SiO_2 und SiC ist die stehende Welle im SiO_2, erzeugt durch Reflektion an der inneren Grenzfläche, kaum zu erkennen.

Dieser Ansatz kann mit Variation von ϕ und der daraus resultierenden tiefenmodulierten Röntgen–Intensitätsverteilung $I^\gamma(\phi, z)$ innerhalb der Probe überprüft werden. Die Intensität der in Probentiefe z angeregten Elektronen ist wegen $I_0^e \propto I^\gamma$ ebenfalls eine Funktion von ϕ und z. Eine Berechnung von $I^\gamma(z)$ für drei ausgewählte Winkel ist in Abb. 6.14 zu sehen. Zum Vergleich sind die Abschwächungslängen Λ_{Si2p} und Λ_{Si1s} bei Anregung mit $h\nu = 3300\,\mathrm{eV}$ eingezeichnet. Die Ausdringtiefe D_{in} der stark inelastisch gestreuten Sekundärelektronen muss sehr viel größer sein, weil die Intensität I_{in}^e bei Variation des Einfallswinkels nach Überschreiten von ϕ_c noch ansteigt, wo I^e der Photolinien bereits wieder absinkt. Die Änderung von $I^\gamma(\phi, z > d)$ hat damit einen messbaren Effekt auf die Elektronenausbeute, auch im Substrat angeregte Elektronen verlassen die Probe. Typischerweise wird bei Diskussion der elastischen Photolinien für $\phi \gg \phi_c$ $I_0^e(\phi, z) \approx const$ angenommen. I^e wird wegen $\Delta\theta = -\Delta\phi$ auch durch den Abnahmewinkel θ beeinflusst, was aber aufgrund der kleinen Variationen des Einfallswinkels von $\Delta\phi \approx 3\,^\circ$ nur einen sehr kleinen Beitrag ausmacht. Das gemessene Spektrum $I^e(E_{kin})$ wird somit einer steuerbaren Wichtung unterworfen. Deutlich wird dies bei der Betrachtung des Intensitätsverhältnisses der höchstens elastisch gestreuten Elektronen zu den inelastisch gestreuten $\frac{I_{el}}{I_{in}}$. Beide Größen sind nicht direkt experimentell zugänglich. Ersatzweise wird durch das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{el}}{I_{\mathrm{TEY}}}$ angenähert, wobei I_{el} durch eine intensive Photolinie I^e, vorzugsweise großer Bindungenergie repräsentiert wird. Das Verhältnis gibt die gewünschte Information allerdings nur bedingt wieder, weil die elastischen Beiträge schon in der Gesamtelektronenausbeute enthalten sind.

Verglichen mit dem Bereich $\phi \gg \phi_c$ erhöht sich bei $\phi \simeq \phi_c$ die Ausbeute der Photolinien je nach Abschwächungslänge um einen Faktor ≈ 2 oder ≈ 3, und zugleich wird die Ausbeute an langsamen Elektronen erniedrigt, weil die effektive Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für $\phi < \phi_c$ gegenüber der nur durch den linearen Absorptionskoeffizienten μ bestimmten Eindringtiefe bei großem Einfallswinkel ansteigt. Dabei wird die Anzahl der Elektronen, die den Festkörper verlassen, weniger stark unterdrückt als die Anzahl der Elektronen, die im Substrat freigesetzt wurden $(I_0^e(z \gg d))$, und — inzwischen häufig inelastisch gestreut — als langsame Elektronen für einen Ladungsausgleich und Leitfähigkeit im SiO_2–Film sorgen. Wenn die Probe zu kleineren Einfallswinkeln ϕ gedreht wird, nimmt das Verhältnis $\frac{I_{el}}{I_{\mathrm{TEY}}}$ zunächst zu. In diesem Bereich wird gerade das Minimum von $\Delta E_{kin}(\phi)$ beobachtet. Für kleinere ϕ verkleinert sich die Gesamtintensität der eindringenden Strahlung, weil die stehende Welle der einfallenden Strahlung aus der Probe herausgeschoben wird. In diesem Winkelbereich wirkt sich das Verhältnis $\frac{I_{el}}{I_{\mathrm{TEY}}}$ weniger stark aus, weil die Leitfähigkeit relativ an Bedeutung gewinnt und für die Kompensation hinreichend ist.

Test des Modells mit spezieller Probe

Der oben beschriebene Effekt der Energieverschiebung $E_{kin}(\phi)$ wurde auch auf einer Probe mit einer Oxidschicht $d = 16\,\mathrm{nm}$ beobachtet, wobei diese Probe sich deutlich anders verhält als die übrigen mit Schichtdicken $d = 7$ bis $45\,\mathrm{nm}$. Aus Abb. 6.7 wird für die Energieposition der Si 1s(Ox) Photolinie ein um $3.4\,\mathrm{eV}$ höherer Wert entnommen. Ursache für diese Potentialverschiebung könnte ein hochohmiger Probenkontakt sein, bedingt beispielsweise durch eine wesentlich dickere Oxidschicht in Kontaktnähe als auf

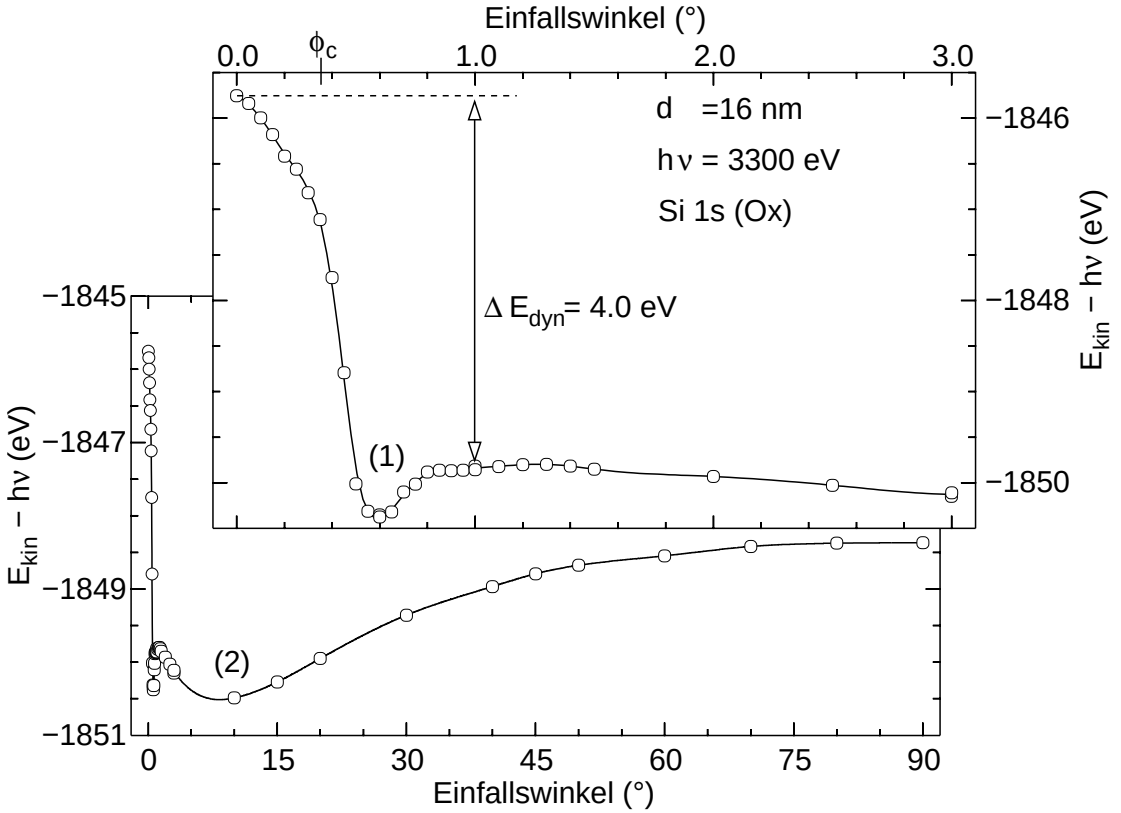


Abbildung 6.15: Dynamische Energieverschiebung der Si 1s (Ox) Linie vom Bereich externer Totalreflektion bis zu normalem Einfall.

der Messposition. Eine Überprüfung mit Vergleichsmessungen auf verschiedenen Stellen ergibt jedoch Homogenität im beleuchteten Streifen auf der Probe. Die schnellen Photoelektronen der Si 2p Substrat–Linie durchdringen die Oxidschicht mit $d = 16\,\mathrm{nm}$ für die maximale Ausdringtiefe bei $\theta = 0\,°$, so dass die relative Energieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ noch bestimmt werden kann. Er reiht sich mit $2.43 \pm 0.05\,\mathrm{eV}$ in die Reihe der übrigen Proben mit $d = 2.5\,\mathrm{nm}$ ein. Aufgrund des hohen Übergangswiderstands treten die intensitätsabhängigen Verschiebungen stärker zutage, als für diese Schichtdicke zu erwarten wäre. Damit bietet sich ein Studienobjekt für Potentialänderungen an, die unter den Bedingungen der sonst typischen Übergangswiderstände mit XPS nicht gemessen werden könnten. Somit kann das zuvor vorgestellte Modell auf Konsistenz überprüft werden.

Die Energieverschiebung im Bereich externer Totalreflektion wird ebenfalls auf dieser Probe gemessen, und ist aus Abb. 6.15 ersichtlich. Der Gesamthub $\Delta E_B(Max - Min) = 4.6\,\mathrm{eV}$ ist genauso wie $\Delta E_{dyn} = 4.0\,\mathrm{eV}$ untypisch groß. Zugleich fällt auf, dass das Minimum erst für $\phi > \phi_c$ erreicht wird, was nur noch auf der Probe mit dickem Oxid beobachtet worden ist ($d \ll 100\,\mathrm{nm}$, s. Abb. 6.11). Ein weiterer Effekt dynamischer Aufladung wurde auf dieser Probe für Einfallswinkel $\phi \gg \phi_c$ gemessen, also im Bereich, in dem die Absorptionslänge μ der Röntgenstrahlung sehr viel größer ist als die Ausdringtiefe der elastischen Elektronen. In Abb. 6.15 ist die Energieverschiebung als Funktion von ϕ dargestellt, begonnen mit streifendem Einfall (zusätzlich in Vergrößerung gezeigt) bis zu

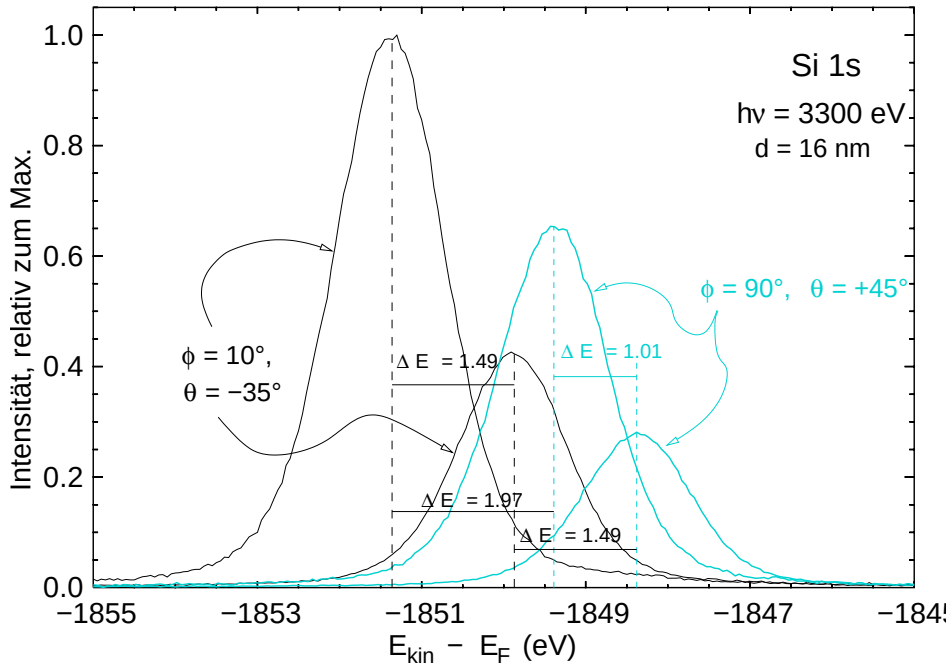


Abbildung 6.16: Intensitäts- und Winkelvariation bei einer Oxidschicht $d = 16\,\mathrm{nm}$. Dargestellt sind je zwei Spektren bei einem Winkel $\phi > \phi_c$ und bei normalem Einfallswinkel. Verglichen mit Abb. 6.8 ist der Energieversatz bei Intensitätsreduktion auf 40% wartet groß, der aber als Folge eines hohen Kontaktwiderstandes bei dieser speziellen Probe gedeutet werden kann. Ansatzpunkt für die Erklärung der Winkelabhängigkeit ist die abklingende Röntgen–Intensität mit der Probentiefe, und der damit verbundenen winkelabhängigen Lieferung von Streuelektronen aus dem SiC–Substrat. Für normalen Einfall (entspricht maximaler Eindringtiefe) wurde die kleinste Bindungsenergieposition beobachtet.

normalem Einfall $\phi = 90\,^\circ$. Die Energiedifferenz $E_{kin}(Max) - E_{kin}(90°)$ ist mit $2.2\,\mathrm{eV}$ nur etwa halb so groß wie $E_{kin}(Max) - E_{kin}(0°)$. In der Abbildung sind zwei Energieminima erkennbar: (1) ist das bereits diskutierte, (2) ergibt sich aus der Geometrie von Probe und horizontaler Ausdehnung des Synchrotronstrahlungsfokus. Bei (2) ist die projizierte Stahlbreite etwa so breit wie die Probe selbst. Die Probe wird damit bei kleineren Winkeln vollständig überstrichen, und die Randbereiche der Strahlungsbündels sind nicht mehr nutzbar. Die Gesamtintensität, die auf die Probe fällt, wird in diesem Winkelbereich von der (für kleineren Winkel sinkenden) Photonendichte bestimmt. Das Resultat ist eine verminderte Energieverschiebung infolge der kleineren Primärintensität, wie bereits an dickeren Oxidschichten dargelegt wurde (vergl. mit Abb. 6.8 und Abb. 6.12). Liegt der gesamte Synchrotronstrahlungsfokus auf der Probe, erhöht sich die Photonendichte bei Vergrößerung von ϕ in der kleiner werdenden beleuchteten Fläche, die Primärintensität bleibt konstant.

Die winkelabhängige Energieverschiebung der Spektren ist nochmals in Abb. 6.16 gezeigt, zusammen mit einem intensitätsabhängigen Potentialschub, der durch Reduzierung der Primärintensität auf $40\,\%$ zustandekommt. Wenn die Aufladungsverschiebung bei externer Totalreflexion durch die Modulation der Photonenintensität $I^\gamma(z)$ in der Tiefe z verstanden werden kann, dann sollte diese Begründung auch bei der Erklärung der Energiedifferenz $E_{kin}(Max) - E_{kin}(0°)$ als Ansatzpunkt dienen können. Die Verhältnisse sind

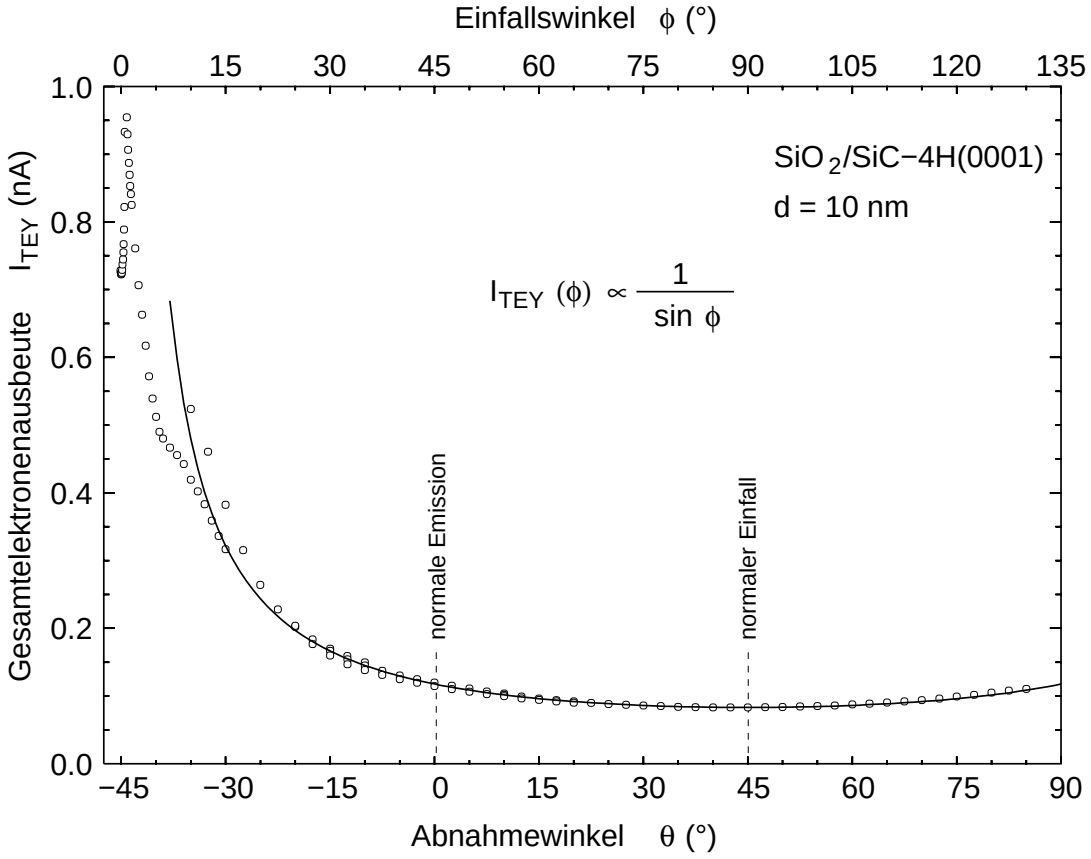


Abbildung 6.17: Gesamtelektronenausbeute (TEY) als Funktion des Abnahmewinkels. Bei bei $\theta \approx -35\,^\circ$ ist das Strahlprofil etwa genauso breit wie die projizierte Probenausdehnung, und bei $\phi \approx 0.5\,^\circ$ ist die typische Überhöhung im kritischen Winkel zu erkennen. TEY und Energieposition (Abb. 6.16) verhalten sich konform, aber in keinem einfachen funktionalen Zusammenhang. Die absolute Strom durch den Oxidfilm beeinflusst die Energielage weniger stark als das Verhältnis der Elektronenintensitäten $I^e(\mathrm{SiO_2})/I^e(\mathrm{SiC})$.

in diesem Fall jedoch anders, weil die Absorptionslänge groß ist und nur durch die geometrische Variation mit $\mu'(\phi) = \mu \sin\phi$ verhältnismäßig schwach auf Winkeländerungen reagiert. Für die Intensität bedeutet dieses

$$I^\gamma(\phi, z) = I_0^\gamma e^{-\frac{\mu z}{\sin\phi}} \tag{6.6}$$

Das Verhalten der Gesamtelektronenausbeute gibt Abb. 6.17 für die in mehreren Abschnitten gemessene Elektronenausbeute als Funktion des Einfallswinkels wieder. An der Probe dieser Messung sind keine intensitätsabhängigen Energieverschiebungen festgestellt worden, so dass I_{TEY} nicht durch Selbstregulationsprozesse beeinflusst wird. Die Gesamtelektronenausbeute I_{TEY} steigt an, wenn die Probe aus dem normalen Einfall herausgedreht wird. Die Ausbeute wächst probenabhängig typischerweise um einen Faktor 10 für einen Rotation von $\phi = 90\,^\circ$ nach $\phi \approx 10\,^\circ$. Solange der komplette Fokus auf der Probe liegt, bleibt der integrale Photonenstrom auf der Oberfläche konstant. Die lokal verminderte Photonen–Flächendichte wird integral gesehen durch die Verbreiterung des projizierten Strahlprofils kompensiert. Damit ist der Zuwachs von I_{TEY} nur zu er-

klären, wenn durch die effektive Extinktionslänge mehr inelastische Elektronen innerhalb der Ausdringtiefe D_{in} erzeugt werden, die gleichzeitig nicht mehr zur Kompensation beitragen können.

Die Messergebnisse zeigen den wichtigen Einfluss der vielfach inelastisch gestreuten Elektronen. Die durch sie angetriebene Kompensation von Aufladungen ermöglicht eine Messung an dünnen Isolatorschichten, ohne dass Potentialverschiebungen die Interpretation der gemessenen Bindungsenergie verkompliziert wird. Durch die gegenüber SiC etwa um einen Faktor 2 größere Elektronenausbeute im Si wirken die Kompensationsmechanismen hier viel effektiver. Außerhalb des Bereichs externer Totalreflektion sind die im folgenden betrachteten dünnen SiO_2–Filme auf Si frei von Effekten der dynamischen Aufladung. Die Kompensationsmechanismen wirken wegen der langen Transportwege der langsamen Elektronen auf einer großen Tiefenskala $D_{in} \gg \Lambda$. Aus diesem Grund wurde an keiner der untersuchten Proben SiO_2/SiC eine relative Energieverschiebung $\Delta E_B = E_B(\mathrm{Si}^{4+}) - E_B(\mathrm{Si}^0)$ beobachtet. Der dynamische Potentialabfall, der V_O erzeugt, findet daher nicht über dem Oxidfilm statt, sondern auf großer Längenskala im Substrat oder am Probenkontakt.

6.3 Endzustands–Relaxation

Die bisher besprochenen Beobachtungen lassen sich als lokale, oder das gesamte vermessene Probenvolumen erfassende Potentialänderung erklären, die sich wie eine Änderung des Ausgangszustandes der Photoemission verhalten. Diese Effekte können gemessen werden, und lassen sich somit separieren. Im nächsten Schritt wird auf den Einfluss des Endzustandes der Photoemission auf die Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{4+})$ eingegangen, und gezeigt wie sich dieser durch Bestimmung der extra–atomaren Relaxationsenergiedifferenz ΔR abtrennen lässt.

6.3.1 Bestimmung von ΔR

Die Verschiebung der Bindungsenergien der Photoemissionslinien ΔE_B von Si–Verbindungen gegenüber der Bindungsenergie des reinen Si wird mit dem Modell des Ladungstransfers erklärt. Je größer die Elektronegativität (nach Pauling) des Bindungspartners ist, desto größer ist auch die gemessene Verschiebung ΔE_B, wodurch das Modell plausibel gestützt wird.[45]

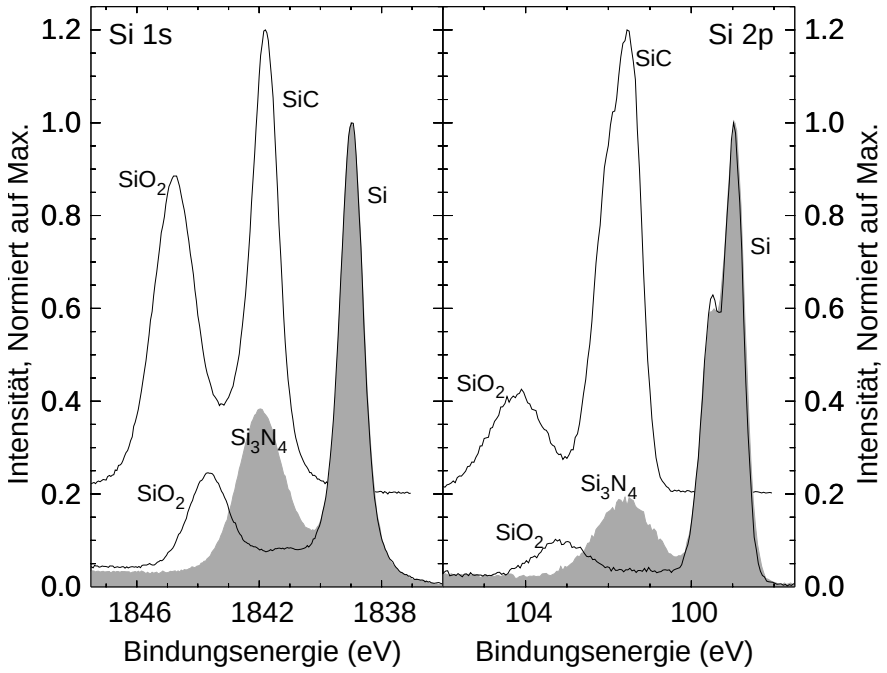


Abbildung 6.18: Bindungsenergieverschiebungen der Si 1s und Si 2p Linien an SiO_2/Si, Si_3N_4/Si und SiO_2/SiC. Für alle Systeme ist die Bindungsenergieverschiebung der maximal oxidierten Komponente wie auch die der Niveaus unterschiedlich. (Anpassungsergebnisse s. Tab 6.3)

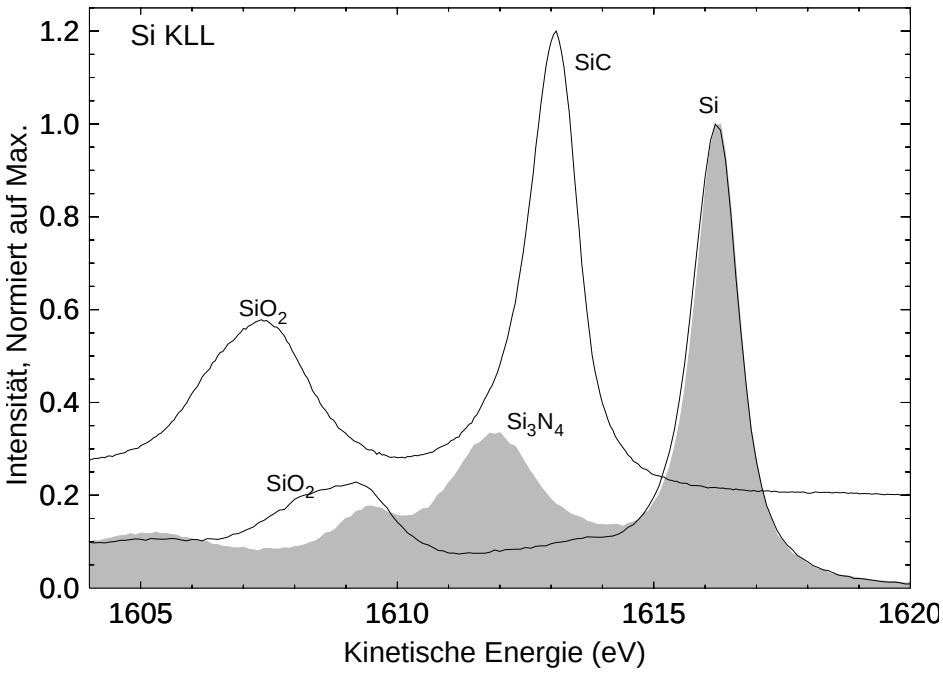


Abbildung 6.19: Energieverschiebungen der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger–Linie, gemessen an denselben Proben wie in Abb. 6.18. (Anpassungsergebnisse s. Tab 6.3)

Abb. 6.18 zeigt die Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$ und $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ für die ungefähr gleich dünnen Schichten SiO_2/Si(001), Si_3N_4/Si(111) und SiO_2/SiC(0001)-4H mit den Schichtdicken $d_{\mathrm{SiO_2}} = 2.3\,\mathrm{nm}$, $d_{\mathrm{Si_3N_4}} = 2.2\,\mathrm{nm}$, bzw. $d_{\mathrm{SiO_2}} = 2.5\,\mathrm{nm}$. Die unterschiedlichen relativen Maxima der Linien entstehen durch Variationen der Linienbreiten und der Abschwächungslängen. Bei den Spektren SiO_2/Si und Si_3N_4/Si wurden die Bindungsenergien auf die Si–Substratlinie bezogen, beim Spektrum der SiO_2/SiC–Schicht ist die Bindungsenergie mit einem Au 4f Referenzspektrum festgelegt worden. Bei gleicher instrumenteller Auflösung (für alle Spektren $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$) ist die Substratlinie des SiC sichtbar verbreitert, wie dem nicht aufgelösten Si 2p–Dublett zu erkennen ist. Dieses könnte auf eine Verbreiterung durch Phononen zurückzuführen sein, ebenso wie es als Ursache für die Linienbreite der SiO_2–Linie angesehen wird. Der energetische Abstand ΔE_B enthält den Anteil der „echten" chemische Verschiebung, worunter im folgenden die Differenz der Ausgangszustandsenergien $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i,\mathrm{A}} - \varepsilon_{i,\mathrm{B}}$ der Verbindungen (A) bzw. (B) verstanden werden soll, und die Endzustandseffekte, die aus der Reaktion der lokalen Zustandsdichte der Elektronen auf das Rumpfniveauloch resultieren. Die Messwerte sind in Tab. 6.3 aufgelistet.

Nach (2.19) ist die Verschiebung der Grundzustandsenergie

$$-\Delta\varepsilon_i = \Delta E_{B,i} + \Delta R_i$$

Mit dem in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Verfahren lässt sich die relative 2p Endzustands–Relaxations–Energie ΔR bestimmen, weil durch die hohe Anregungsenergie von $3000\,\mathrm{eV}$ der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$–Auger–Zerfallskanal mit ausschließlicher Beteiligung der gemessenen Rumpfniveaus zur Verfügung steht. Werden in (2.22) die Energieverschiebungen der Si Linien eingesetzt (Abb. 6.18, 6.19 und Tab. 6.3)

Schicht-System	Dicke d(nm)	Energieverschiebung (eV) Si 1s	Si 2p	Si KLL	ΔR (eV)	$-\Delta\varepsilon_{i,\mathrm{Si2p}}$ (eV)
Si_3N_4/Si(111)	2.2	2.97	2.48	-4.38	-1.15	1.04
Si_xN_y/Si(111), Lit.[123]	[a]	2.0	2.5	-5.1	-1.05	
SiO_2/Si(001)	2.3	4.66	3.98	-7.85	-2.38	1.71
SiO_2/Si(111), Lit.[123]	[b]	4.3	3.7	-7.3	-2.1	
SiO_2/SiC(0001)-4H	2.5	2.97	2.50	-5.65	-1.81	0.69
Fehler BW2	$\pm 10\%$	± 0.03	± 0.05	± 0.1	± 0.14	± 0.15
Fehler Lit.[123]		± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.4	

Tabelle 6.3: Messergebnisse der Bindungsenergieverschiebungen $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$, $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ und Auger–Elektonen–Energieverschiebungen $\Delta E_{A,\mathrm{SiKLL}}$ der Spektren in Abb. 6.18 bzw. Abb. 6.19 und ein Vergleich mit Ergebnissen aus.[123] Aus den Messdaten ist die extra–atomare Relaxation ΔR und die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ bestimmt worden. Auffällig ist der sehr unterschiedliche Anteil von ΔR an der Energieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ mit 46%(Si_3N_4/Si), 60%(SiO_2/Si) und 72%(SiO_2/SiC).

[a] dünne Schicht Si_xN_y, präpariert mit CVD, ohne Schichtdickenangabe

[b] SiO_2Schicht auf Si(111), chemisch gewachsen, ohne Schichtdickenangabe

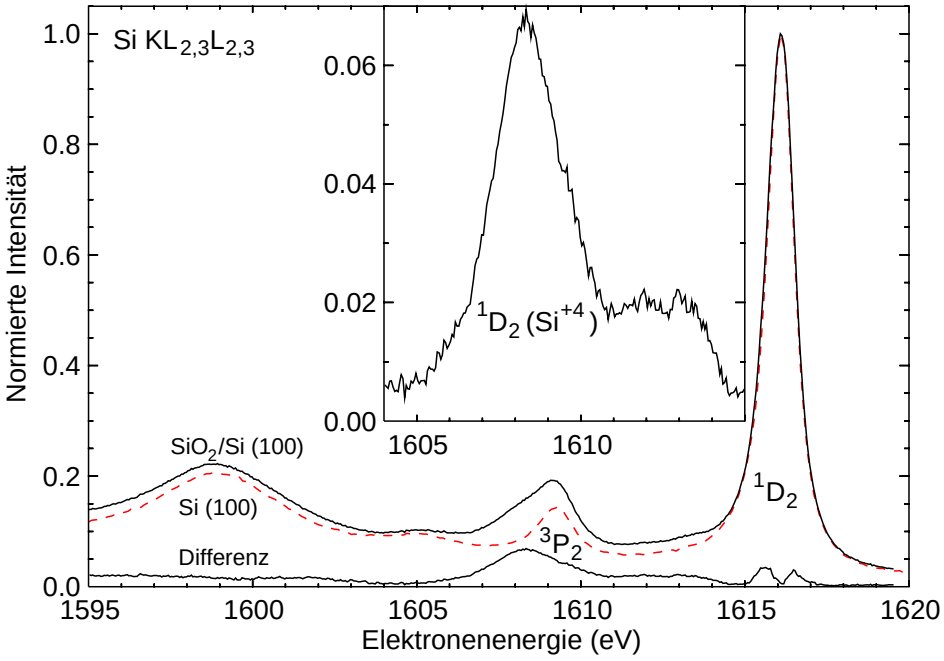


Abbildung 6.20: Differenzbildung der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Spektren zwecks besserer Trennbarkeit der oxidischen, verschobenen $^1D_2$–Linie von der nativen, nicht verschobenen $^3P_2$–Linie. Dargestellt sind ein Spektrum einer Probe mit $d = 0.98\,\mathrm{nm}$, ein Referenzspektrum der reinen Si(001)-2×1 Oberfläche, und die Differenz (im Einsatz vergrößert). Die Linie bei $1598.9\,\mathrm{eV}$ ist ein Plasmonverlust der Hauptlinie ($E_{pl,\mathrm{Si}} = 17.2\,\mathrm{eV}$)

$$2\Delta R = 2\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} - \Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} + \Delta E_{A,\,\mathrm{SiKL_{2,3}L_{2,3}}}$$

so kann mit diesem vollständigen Parametersatz für die drei Schichten die Ausgangszustandsenergieverschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ bestimmen. Die hochenergetische Photoemission bietet wegen großer Ausdringtiefen der Elektronen die Möglichkeit, die überlagernde Schicht und das Substrat gleichzeitig zu vermessen. Weil alle Informationen in drei Spektren jeweils als relative Größen ΔE zur Verfügung stehen, wird eine hohe messtechnische Präzision erreicht. Die Limitierung der Schichtdicke wird allein durch die Ausdringtiefe der energetisch unveränderlichen Auger–Elektronen vorgegeben, wobei die Abschwächungslänge Λ der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ (stärkste Linie ist $^1D_2$ mit $E_A = 1616.1\,\mathrm{eV}$) Elektronen in SiO_2 $\Lambda_{SiO_2} = 3.34\,\mathrm{nm}$ beträgt. In Abb. 6.19 ist auch zu sehen, dass die chemisch verschobene Hauptlinie $^1D_2$ mit der $^3P_2$ Linie des unverschobenen Substratspektrums überlappt. Zur Ermittlung von ΔE_A ist daher die Differenzbildung mit einem Referenzspektrum des reinen Substrats hilfreich, wie in Abb. 6.20 veranschaulicht wird. Bei den dünnen SiO_2/Si–Filmen ist ΔE_A gerade genauso groß wie die Multiplettaufspaltung, daher stammt die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung von ΔR aus dieser Subtraktionsprozedur. Die intensitätsschwache Linie $I^e_{\mathrm{Si2p}}(SiO_2)$ in den Si 2p Spektren der dünnsten der untersuchten Schichten ist unter Umständen schwierig anzupassen, weil die Programmroutinen aufgrund der Statistik der Spektren möglicherweise Nebenminima der Optimierungsfunktion als Lösung liefern. Diese Mehrdeutigkeiten können umgangen werden, indem die Breiten der Linien festgehalten werden. Ein anderer Ansatz ist die Erhöhung der Oberflächensensitivität bei Messungen unter streifendem Einfall.

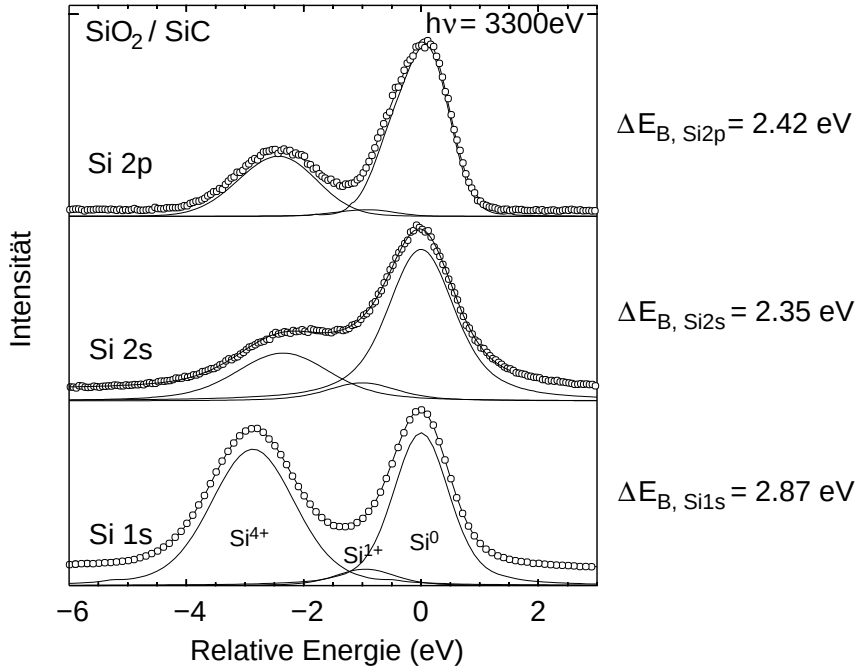


Abbildung 6.21: Si Spektren einer SiO_2/SiC(0001)-4H Probe mit $d = 2.5\,\mathrm{nm}$ und Anpassungsrechnungen mit Voigt–Profilen. Beim Si 2s Niveau wird die geringste Bindungsenergieverschiebung beobachtet.

Alle Ergebnisse sind in Tab. 6.3 zusammengefasst und mit Literaturwerten verglichen. Der Endzustands–Relaxationsanteil ΔR der gemessenen Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ beträgt $46\,\%$ (Si_3N_4/Si), $60\,\%$ (SiO_2/Si) bzw. $72\,\%$ (SiO_2/SiC). Der hohe Wert für SiO_2/Si steht in guter Übereinstimmung mit *ab initio* Berechnungen der Si 2p Rumpfniveauverschiebungen an SiO_2/Si(001), worin ein Anteil von mehr als $50\,\%$ ausgerechnet wird.[124] ΔR ist proportional zur Differenz der Elektronegativität $\Delta\chi$ verschiedener Materialien relativ zu Si.[123] Eine größere Elektronegativität χ des Bindungspartners des Si wird dort mit abnehmender Polarisierbarkeit der äußeren Elektronen erklärt, gleichbedeutend mit Abnahme der extra–atomaren Relaxationsenergie.

Bei Betrachtung nur eines Orbitals bleibt unberücksichtigt, dass die Verschiebung für verschiedene Niveaus n, l unterschiedlich groß ist.[125] An dem Beispiel dieser dünnen Schichten ist zu sehen, dass die oftmals angewendete Näherung, die extra atomare Relaxationsenergie über den Auger–Parameter nach der Wagner–Definition[126] zu bestimmen, zu einem quantitativ unkorrekten Ergebnis führt: In allen Fällen ist $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} > \Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$, wobei für die Differenz der relativen Bindungsenergieverschiebungen

$$\Delta(\Delta E_B) = \Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} - \Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} \tag{6.7}$$

die Werte $0.62\pm0.06\,\mathrm{eV}$ (SiO_2/Si), $0.5\pm0.10\,\mathrm{eV}$ (Si_3N_4/Si) bzw. $0.45\pm0.06\,\mathrm{eV}$ (SiO_2/SiC) gefunden werden. Da trotz der deutlich verschiedenen Energieverschiebungen ΔE_B für $\Delta(\Delta E_B)$ sehr ähnliche Werte gemessen werden, ist zu vermuten, dass ein lokaler atomarer Effekt vorliegt. In Abb. 6.21 ist $\Delta E_{B,nl}$ für drei Rumpfniveaulinien des Si in SiO_2/SiC dargestellt. Die beiden s–artigen Orbitale liegen energetisch $1690\,\mathrm{eV}$ auseinander, die beiden der Schale $n = 2$ nur um $50\,\mathrm{eV}$. Offensichtlich ist die räumliche Ausdehnung und Form

der Orbitale gleichermaßen entscheidend für die Größe von $\Delta E_{B,nl}$, wobei die kompakteren Orbitale tendenziell die größere Verschiebung zeigen. Aus Anpassungsrechnungen ergibt sich für die Si^{4+}–Komponente

$$\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}(2.87 \pm 0.03\,\mathrm{eV}) > \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{B,Si2p}}(2.42 \pm 0.03\,\mathrm{eV}) > \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{B,Si2s}}(2.35 \pm 0.05\,\mathrm{eV})$$

Wird die Endzustands–Relaxation mit Abschirmung durch die äußeren Rumpf- und die Valenzelektronen beschrieben, bedeutete dieses Ergebnis für die kompakteren Orbitale eine schlechtere Abschirmung bei Si–Atomen in oxidischer Umgebung wegen des Landungstransfers zum elektronegativeren O. Dieser Umstand könnte darauf hinweisen, dass das Abschirmungsmodell durch ein Gas der äußeren Elektronen in die falsche Richtung leitet, und statt dessen die Polarisierbarkeit der Orbitale im Kristallfeld in Betracht gezogen werden muss. Ist die oben angeführte Deutung der chemischen Verschiebung durch die Änderung der Polarisierbarkeit eines Orbitals im Vergleich verschiedener Bindungspartner zutreffend, sollte diese Erklärung auch auf die Polarisierbarkeit verschiedener Si–Orbitale innerhalb einer Si–Verbindung anwendbar sein. Modellrechnungen hierzu sind aufgrund der komplizierten Kristallstruktur des SiO_2 äußerst aufwendig, und bislang noch nicht bekannt.

6.3.2 Oxidschichtdickenabhängige Bindungenergieverschiebung

Die experimentelle Trennung der Endzustandseffekte der Photoemission von den gemessenen Bindungsenergieverschiebungen ermöglicht die Bestimmung der chemischen Verschiebung $\Delta\varepsilon$. Damit wird aus der in XPS–Experimenten registrierten Bindungsenergieverschiebung

$$\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} = E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{4+}) - E_{B,\mathrm{Si2p}}(\mathrm{Si}^{0}) \tag{6.8}$$

als Funktion der SiO_2–Schichtdicke d auf Si bzw. SiC erstmalig auf rein experimenteller Basis auf $\Delta\varepsilon(d)$ geschlossen. Für das System SiO_2/Si ist der Effekt der Vergrößerung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ mit anwachsendem d schon seit langer Zeit bekannt,[127] im Rahmen dieser Arbeit wurde der Effekt für thermisch oxidierte SiO_2/SiC–Proben ebenfalls beobachtet und kürzlich beschrieben.[128] Auch in Arbeiten der Tiefenprofilierung mit Ar–Ionen–Ätzverfahren ist diese relative Bindungsenergieverschiebung beschrieben worden,[129,130] wobei der Nachteil der abtragenden Methode die Intepretation erschwert, wenn durch Ar^+–Beschuss die Grenzflächenstruktur verändert wird.

experimenteller Befund

Die oxidschichtdickenabhängige Verschiebung der Si^{4+}–Bindungsenergien $\Delta E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}(d)$ relativ zur nichtoxidierten Substratlinie (Si^0 bei reinem Si) wird für SiO_2/Si in Abb. 6.22 in ausgewählten Spektren dargestellt, entsprechende Spektren für SiO_2/SiC sind bereits in Abb. 6.7 a) gezeigt worden. Zunächst wird auf das System SiO_2/Si(001) eingegangen. Während sich die Breite der Substratlinie nicht ändert, gibt es einen Trend der Verbreiterung mit Zunahme von d bei der Si^{4+}–Komponente. Der aus Anpassungsrechnungen gewonnene Gauß–Anteil der Linienbreite steigt bei den hier dargestellten Spektren von $\Gamma_{min} = 1.19\,\mathrm{eV}$ ($d = 0.37\,\mathrm{nm}$) bis $\Gamma_{max} = 1.49\,\mathrm{eV}$ ($d = 2.87\,\mathrm{nm}$), die Gauß–Breite der

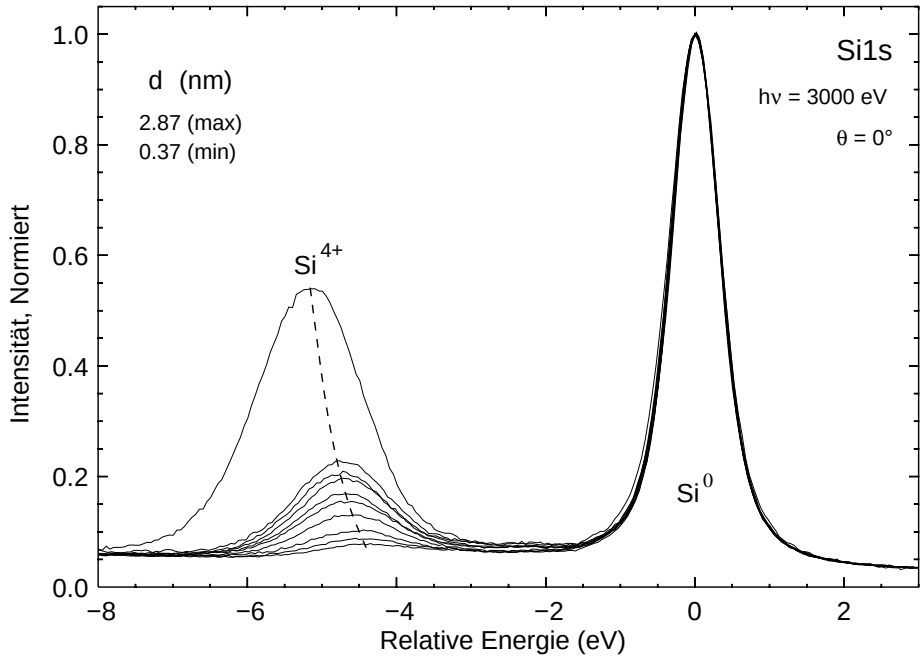


Abbildung 6.22: Si 1s Spektren einer Auswahl von Proben mit verschiedenen Oxidschichtdicken d des Schichtsystems SiO_2/Si(001)-p. Die relative Bindungsenergie $\Delta E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}$ der maximal oxidierten Spezies steigt mit wachsendem d an. Während die Breite der Substratlinie unverändert bleibt, nimmt die Breite der Oxidlinie zu.

Substratlinie Γ_{Si^0} bleibt mit $0.56\,\mathrm{eV}$ bei einem konstanten Wert, der im wesentlichen die instrumentelle Gesamtauflösung widergibt. Die Breitenzunahme setzt verstärkt ein, wenn d eine Größe annimmt, bei der Aufladungseffekte zu beobachten sind. In ähnlicher Form ist dies an deponierten $H_8Si_8O_{12}$–Clustern bestimmt worden, wobei hier die Halbwertsbreite für weniger als 10 deponierte Lagen konstant bleibt.[16]

Alle Spektren wurden bei einer Photonenenergie von $3000\,\mathrm{eV}$ aufgenommen, um mit dem Si(111)–Monochromator eine hohe Energieauflösung zu erzielen, und um zugleich eine hinreichend große Ausdringtiefe der Si 1s Elektronen zu gewährleisten. Die Analysatorachse steht senkrecht zur Probenoberfläche ($\theta = 0°$). Diese Geometrie wird zur Erlangung maximaler Ausdringtiefe der Elektronen gewählt. Zugleich wird so die Reproduzierbarkeit der Datensätze von Proben aus verschiedenen Messperioden gewährleistet, weil eventuell vorhandene winkelabhängige Effekte in dieser Anordnung vernachlässigbar sind. Im Bereich sehr dünner Schichten mit $d < 1\,\mathrm{nm}$ wird das Signal des Oxidfilms im Vergleich zur Substratlinie sehr klein, weswegen für diese Proben die Oberflächenempfindlichkeit über Ausnutzung der externen Totalreflexion oder durch Verwendung großer Austrittswinkel θ erhöht wird. Den in Abschnitt 6.1 dargestellten Erfahrungen zufolge muss für die stärkeren Oxidschichten mit strahlungsinduzierten Veränderungen in Form von lokalisierter Aufladung gerechnet werden. Deswegen wird jeweils das erste innerhalb von $3\,\mathrm{min}$ nach Bestrahlungsbeginn aufgenommene Si 1s Spektrum zur Bestimmung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$ benutzt, so dass Verschiebung und Verbreiterung durch Aufladung minimiert werden.

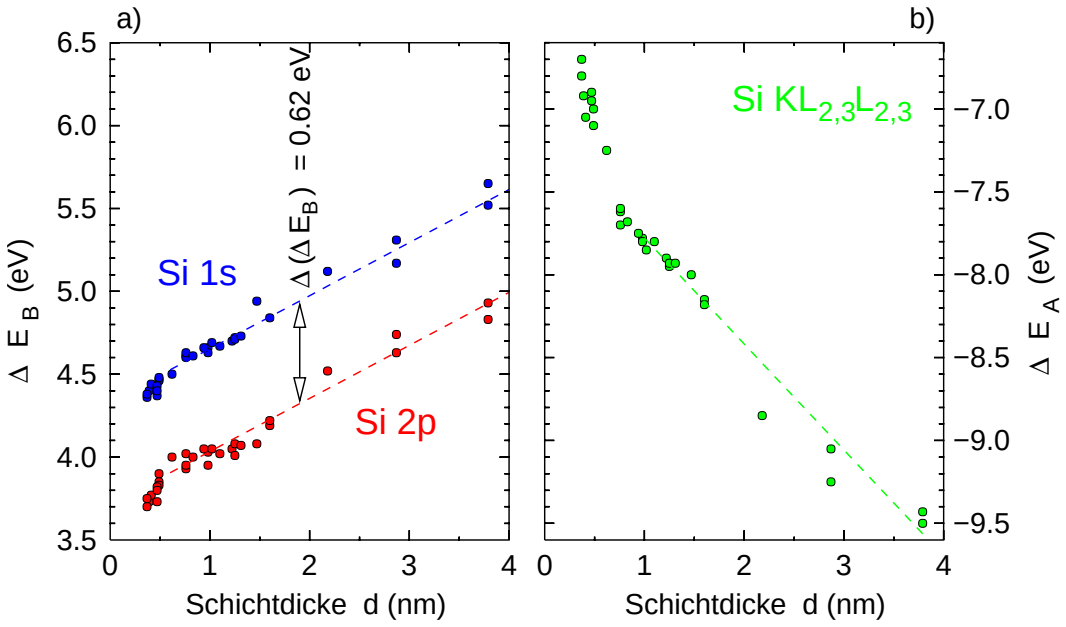


Abbildung 6.23: Schichtdickenabhängige Energieverschiebungen an SiO_2/Si(001): a) Bindungsenergieverschiebungen der Si^{4+} Komponente für Si 1s (s. Abb. 6.22) und Si 2p Linien; b) korrespondierende Verschiebung der kinetischen Energie der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger–Linie. Für kleine Schichtdicken d weisen alle Kurven eine Krümmung auf, bei größerem d kann durch Geraden mit Steigung $0.32\,\mathrm{eV/nm}$ (Photolinien) bzw. $-0.64\,\mathrm{eV/nm}$ (Auger–Linien) angenähert werden. Für die Differenz der relativen Bindungsenergien gilt $\Delta(\Delta E_B) = const.$

Für den Fall des auf Si(001) gewachsenen Oxids ist der schichtdickenabhängige Effekt $\Delta E_{B,\mathrm{Si^{4+}}}(d)$ für die Si 2p Linien schon seit längerer Zeit bekannt. Untersuchungen der Si 1s Linien unter diesem Aspekt sind in der Literatur nicht zu finden. Abb. 6.23a) zeigt die Energieverschiebungen $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}(d)$ und $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ als Funktion der Oxid–Schichtdicke, $\Delta E_{A,\mathrm{SiKLL}}(d)$ ist in Teil b) der Abbildung dargestellt. Die Differenz der relativen Bindungsenergien (6.7) $\Delta(\Delta E_B) = \Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} - \Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ ist dabei mit $0.62 \pm 0.06\,\mathrm{eV}$ im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstant. Der Verlauf der Kurve für $d > 1.0\,\mathrm{nm}$ ist weitgehend linear. Die Steigung ist für beide Photolinien $\frac{\Delta(\Delta E_B)}{\Delta d} = 0.32\,\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{nm}}$, bei der Auger–Linie $\frac{\Delta(\Delta E_A)}{\Delta d} = -0.64\,\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{nm}}$, dies entspricht einem Faktor $\frac{\Delta(\Delta E_A)}{\Delta(\Delta E_B)} = -2$. Wenn der lineare Teil der Verschiebung bei den Photolinien durch Aufladung bedingt ist, sollte ein dem Betrag nach gleichgroßer Energieversatz auch bei den Auger–Elektronen zu finden sein. Da dieses nicht der Fall ist, liegt die Vermutung eines extra–atomaren Effekts als zusätzliche Ursache nahe. Bei einem reinen Endzustandseffekt wäre ein Faktor $\frac{\Delta(\Delta E_A)}{\Delta(\Delta E_B)} = -3$ zu erwarten,[131] womit die beobachtete Verschiebung aus einer Mischung von Anfangs- und Endzustandseffekt herzurühren scheint.

Die veröffentlichten Daten $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ für thermisch oxidierte Si(001) Oberflächen sind im Rahmen der Messfehler reproduziert, wobei die neueren, qualitativ besseren Experimente[16,17,132] bessere Übereinstimmung mit den BW2–Daten zeigen (Abb. 6.24). Die Verschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ wird an der oxidierten Si(111)–Oberfläche in gleicher Weise beobachtet,[18,132] wobei wegen der anderen Bandanpassung zwischen Oxid und Substrat

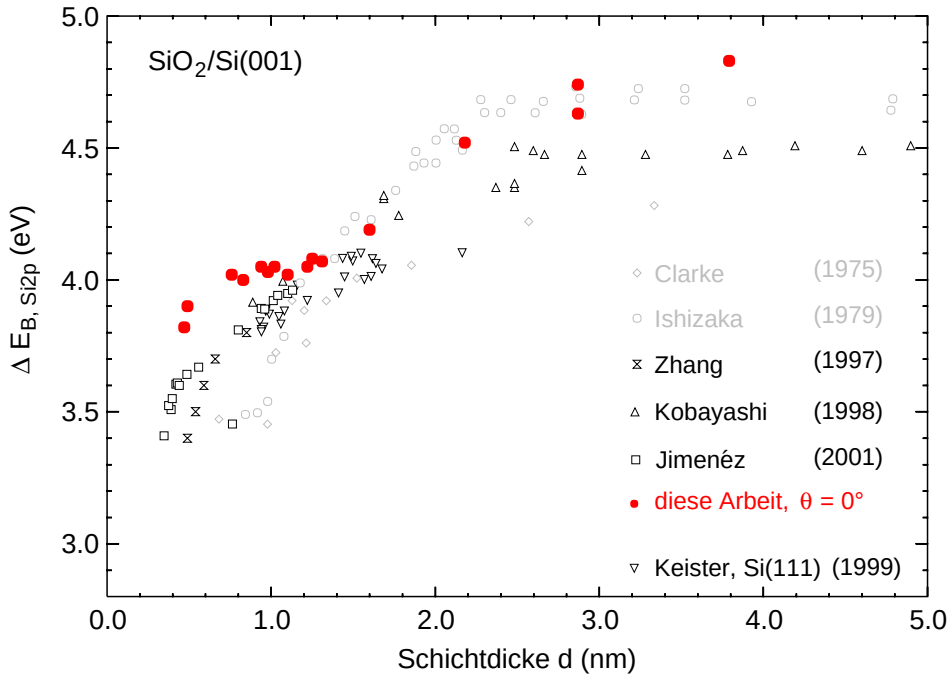


Abbildung 6.24: Vergleich der am BW2–Experiment gemessenen Daten mit Literaturangaben. Unabhängig von der jeweils verwendeten Anregungsenergie wird Übereinstimmung für die Si 2p Bindungsenergieverschiebung festgestellt. In grau sind ältere Daten[7] eingezeichnet (andere: Zhang,[16] Kobayashi,[17] Jimenéz[132]). Zusätzlich sind auch Daten der oxidierten Si(111)–Oberfläche dargestellt (Keister[18]).

$\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ um $\approx 0.1\,\mathrm{eV}$ kleiner ausfällt. Zu beachten ist, dass die Ergebnisse weitgehend übereinanderliegen, obwohl sehr unterschiedliche Anregungsenergien in den Experimenten verwendet wurden, nämlich von $h\nu = 130\,\mathrm{eV}$ über Al Kα (1486 eV) bis 3000 eV, was in Abschwächungslängen Λ für die Si 2p Photoelektronen von $\Lambda_{min} = 0.33\,\mathrm{nm}$ bis $\Lambda_{max} = 5.33\,\mathrm{nm}$ resultiert. Datenpunkte aus älteren Quellen, die in einem Übersichtsartikel[7] zusammengefasst sind, streuen stärker (in Abb. 6.24 grau eingezeichnet). Der Vergleich der Messreihen verschiedener Autoren weist auf systematische Fehler hin. Generelle Schwierigkeiten bestehen in der Bestimmung der Schichtdicke; mit verschiedenartigen Methoden oder durch die Benutzung anderer Werte für die effektive Abschwächungslänge bei der winkelabhängigen XPS werden $\Delta d = \pm 10\,\%$ schnell erreicht. Dies bezieht sich jedoch nur auf die absolute Vergleichbarkeit, innerhalb jeder der Messreihen sollte der relative Fehler der Schichtdickenbestimmung wesentlich kleiner sein. Die Bindungsenergieverschiebung wird bei gleicher Art Dotierung von deren unterschiedlicher Stärke beeinflusst. Zudem ist ein Einfluss durch Aufladung sehr wahrscheinlich, vor allem bei dickeren Schichten. Weitgehend übereinstimmend wird von statischer Aufladung des SiO_2 berichtet, die bei einer Oxidschicht $d \gtrsim 3.0\,\mathrm{nm}$ einsetzt. Aus der systematischen Untersuchung der strahlungsinduzierten Veränderungen (s. Abschnitt 6.1) kann eine ähnliche Grenze angesetzt werden. Für $d < 1.3\,\mathrm{nm}$ sind die Auswirkungen durch Bestrahlung nicht beobachtbar oder vernachlässigbar klein, im Bereich $1.3\,\mathrm{nm} < \mathrm{d} < 3.0\,\mathrm{nm}$ wird eine Energieverschiebung über der Zeit τ beobachtet (s. 6.1)), die größer als die typischen Messzeiten t_m der Spektren sind In diesem Fall ist es möglich, einen vollständigen Satz Spektren

zu messen (Si 1s: $t_m = 2.5\,\mathrm{min}$, Si 2p und Si KLL $t_m \approx 10\,\mathrm{min}$), ohne dass sich die Akkumulation lokalisierter Ladungen störend bemerkbar machen. Das ändert sich im Bereich $d > 3.0\,\mathrm{nm}$ mit $\tau \approx t_m$, womit eine Extraktion von $\Delta E_B(d)$ insbesondere bei den längere Zeit zu messenden Si 2p Spektren schwierig ist. Im Extremfall ist ein Si 2p oder Si KLL–Spektrum der ungestörten Probe nicht zu erhalten (s. Abb. 6.1).

Die verschiedenen Bedingungen der thermischen, trockenen Oxidation scheinen sich auf $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ weniger auszuwirken als die Qualität von Grenzschicht und SiO_2–Film, die durch Terrassengröße der Si–Oberfläche, grenzflächennahe Zwischenoxide und Rauhigkeit zu charakterisieren ist.[18, 132]

Beitrag der extra–atomaren Relaxation

Für jede der Präparationen in Abb. 6.23 wird die extra–atomare Relaxationsenergie ΔR anhand von (2.22) bestimmt: Das Ergebnis ist in Abb. 6.25 zu sehen, das einen erheblichen Einfluss von ΔR auf die Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}(d)$ offenlegt. Über dem betrachteten Schichtdickenbereich $0.4\,\mathrm{nm}$ bis $4.0\,\mathrm{nm}$ ändert sich $\Delta R(d)$ um $-0.85\,\mathrm{eV}$. Es bleibt noch zu prüfen, ob gleicher Tiefen–Informationsgehalt aller drei zusammengehörigen Spektren vorliegt. Die Si 2p Photoelektronen haben eine um $\Delta E_{kin} = 1740\,\mathrm{eV}$ höhere Energie als die Si 1s Elektronen, und für die Anregung mit $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$ ergeben sich daraus deutlich unterschiedliche Abschwächungslängen (s. Tab. 6.4).

Wenn die Ausdringtiefewichtung der Spektren über den SiO_2–Film vernachlässigbar ist, kann (2.22) angewendet werden, und ΔR spiegelt dann lokale Information wieder.

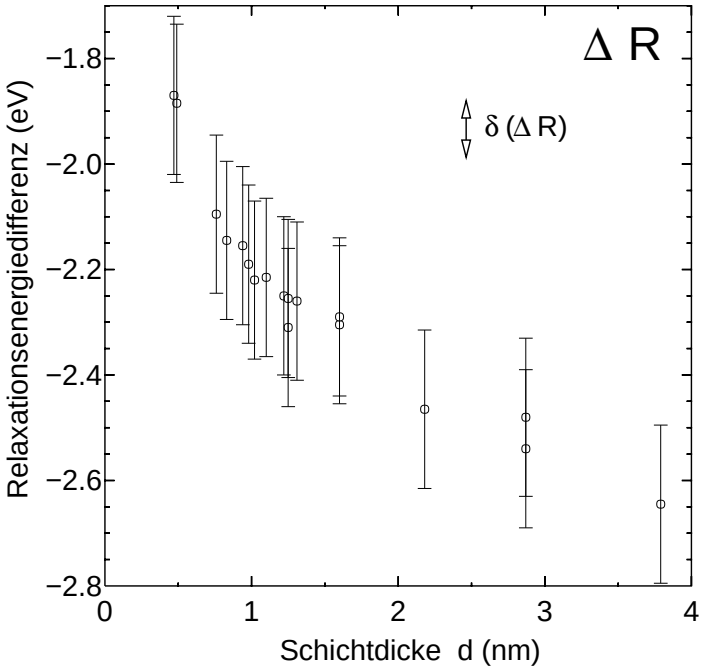


Abbildung 6.25: Schichtdickenabhängigkeit der Differenz der extra–atomaren Relaxationsenergie $\Delta R(d)$. Die lokalen elektronischen Eigenschaften der dünnen SiO_2–Schicht werden demnach durch die Wechselwirkung mit dem Si–Substrat beeinflusst. Zum Vergleich ist die nach dem Bildladungsmodell berechnete Verschiebung $\delta(\Delta R)$ über die Schichtdickenvatiation von $\approx 4\,\mathrm{nm}$ eingetragen (s. Abschnitt 6.3.3)

Linie	$E_{kin}(\mathrm{eV})$	$\Lambda_{\mathrm{SiO_2}}(\mathrm{nm})$
Si 1s	1160	2.54
Si KLL	1620	3.53
Si 2p	2900	5.3

Tabelle 6.4: Abschwächungslängen Λ in SiO_2 der Si–Linien bei Anregung mit $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$.

Abb. 6.26 zeigt den Test, ob die kinetische Energie der Photoelektronen einen Einfluss auf ΔE_B hat, indem durch Anhebung der Photonenenergie um $\Delta h\nu = 1740\,\mathrm{eV}$ die Si 1s Linie energetisch dorthin geschoben wird, wo die Si 2p Linie bei $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$ Anregung liegt.

Im Rahmen der Mess- und Anpassgenauigkeit, bestimmt durch die verminderte Auflösung des Monochromators bei der höheren Energie, kann keine Änderung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$ festgestellt werden. In beiden Fällen ist $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} = 4.68 \pm 0.03\,\mathrm{eV}$ für eine SiO_2–Schicht der Dicke $d = 1.1\,\mathrm{nm}$ (s. Tab. 6.5). Die beobachtete Verbreiterung resultiert allein aus dem größeren Bandpass des Monochromators bei der höheren Energie.

$$\Gamma_{\mathrm{G}} = \sqrt{(\Delta E^{\gamma})^2 + (\Delta E^{A})^2 + (\Gamma_{\mathrm{Probe}})^2} \tag{6.9}$$

Wird der Gauß–Anteil Γ_{G} der gemessenen Halbwertsbreite Γ einer Photoemissionslinie als quadratische Summe der Beiträge des Monochromators ΔE^{γ}, des Analysators ΔE^{A} und der Probe Γ_{Probe} geschrieben, so können ausgehend von der scharfen Si 2p

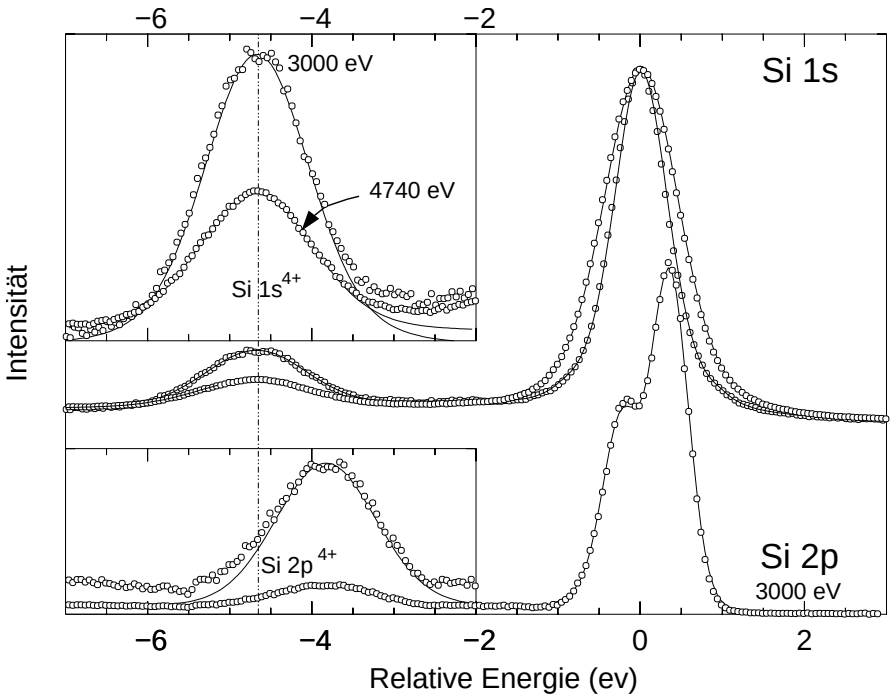


Abbildung 6.26: Ein Ausdringtiefeeffekt der Bindungsenergieverschiebung kann für die dargestellte Probe mit $d = 1.1\,\mathrm{nm}$ ausgeschlossen werden. $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$ bleibt konstant, wenn durch Erhöhung der Photonenenergie auf $4740\,\mathrm{eV}$ die Si 1s Linie dieselbe kinetische Energie erlangt, wie sie die Si 2p Linien bei $3000\,\mathrm{eV}$ Anregung haben. Die Verbreiterung ist durch die veränderte Monochromatorauflösung bedingt.

$h\nu$	$\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}$	$\Gamma_{\mathrm{Si1s,Si^0}}$	$\Gamma_{\mathrm{Si1s,Si^{4+}}}$	$\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$	$\Gamma_{\mathrm{Si2p,Si^0}}$	$\Gamma_{\mathrm{Si2p,Si^{4+}}}$
3000	4.67	0.57	1.31	4.01	0.49	1.12
4740	4.69	0.88	1.46	4.00	0.76	1.31

Tabelle 6.5: Relative Bindungsenergieverschiebung ΔE_B und Gauß–Anteile Γ_G der Linienbreiten der in Abb. 6.26 gezeigten Spektren. Alle Angaben in eV.

Substrat–Linie (es sei $\Gamma_\mathrm{Probe} = 0$ für das Si–Substrat) die probenbedingten Verbreiterungen auch für die anderen Linien und Energien ermittelt werden. Die Probenbeiträge sind aus den Anpassungsergebnissen (Tab. 6.5) und mit den Werten aus Kapitel 3.2.2 $\Delta E^A = 0.18\,\mathrm{eV} = \mathrm{const}$, $\frac{\Delta E^\gamma}{h\nu} \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$ berechnet und in Tab. 6.6 aufgelistet worden. Eine Verbreiterung der Oxid–Linien durch einen Einfluss der Probe ist nicht zu beobachten, jedoch nimmt die Breite der Si 1s Substratlinie zu. Eine mögliche Ursache könnte eine nicht exakt getroffene Monochromator-Auflösung bei der Anpassung sein, ebenso ist eine anders gewichtete Abbildung der Bandverbiegung im Si durch die vergrößerte Ausdringtiefe zu bedenken. Aus der ausdringtiefeunabhängigen Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} = const$ wird abgeleitet, dass zur Berechnung von ΔR die Gleichung (2.22) trotz der um mehr als einen Faktor 2 verschiedenen Ausdringtiefen benutzt werden darf. Dies gilt mindestens bis zu einer Schichtdicke $d = 1.5\,\mathrm{nm}$, bei sich innerhalb der Messdauer keine lokalisierten Ladungen angesammelt haben.

Für größere Schichtdicken ist ein Einfluss auf ΔR jedoch nicht ausgeschlossen. Dies kann der Fall sein, wenn durch lokalisierte Ladungen im Oxid ein Potentialgradient aufgebaut wird und zugleich ein Ausdringtiefeeffekt nicht mehr vernachlässigt werden kann, oder wenn sehr kurze Aufladungszeiten τ kleiner als die Messdauer für die zusammengehörigen Spektren auftreten. Unter diesen Bedingungen können selbst unmittelbar nacheinander aufgenommenen Spektren die Voraussetzung gleicher Experimentierbedingungen und gleichen Tiefen–Informationsgehalts nicht mehr erfüllen. Bindungsenergieverschiebungen durch statische Aufladung heben sich hingegen auf, wie bereits in Kap. 6.1 demonstriert, wobei auch in diesem Fall der Schichtdicke $d = 5.4\,\mathrm{nm}$ ein eventueller Ausdringtiefeeffekt kleiner ist als der für $\Delta R(d)$ angesetzte Fehlerbalken.

Die experimentell bestimmte relative extra–atomare Relaxationsenergie $\Delta R(d)$ wird jetzt benutzt, um $\Delta\varepsilon_\mathrm{Si2p}$ zu berechnen. Die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_\mathrm{Si2p}$ ermöglicht eine unmittelbare Aussage auf den chemischen Zustand des SiO_2. Das Ergebnis ist in Abb. 6.27 dargestellt, wobei die Modellunabhängigkeit der Ermittlung von $\Delta\varepsilon_\mathrm{Si2p}$ zu betonen ist. Im Rahmen des Fehlers ist die chemische Verschiebung bei kleinen Schichtdicken konstant, jedoch weisen die Datenpunkte einen systematischen Trend zu kleinerer Energie $\Delta\varepsilon_\mathrm{Si2p}$ mit einem Minimum bei etwa $1.3\,\mathrm{nm}$ auf. Der darauffolgende Anstieg von $\Delta\varepsilon_\mathrm{Si2p}$

Linie	$h\nu$	$\Gamma_{\mathrm{Probe,Si^0}}$	$\Gamma_{\mathrm{Probe,Si^{4+}}}$
2p	3000	=0 (def.)	1.00
2p	4740	0.00	1.05
1s	3000	0.27	1.21
1s	4740	0.41	1.23

Tabelle 6.6: Der Probenbeitrag Γ_Probe zur Linienbreite ist näherungsweise konstant. Damit kann die Verbreiterung in Abb. 6.26 allein mit Veränderung der Monochromatorauflösung $\frac{\Delta E^\gamma}{h\nu}$ erklärt werden. Alle Angaben in eV.

mit der gleichen Steigung wie die gemessene Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ in Abb. 6.23 ist einem Effekt zuzuschreiben, der als Änderung des Ausgangszustandes interpretiert werden muss. Die wahrscheinlichste Erklärung ist eine Potentialverschiebung durch statische Aufladung.

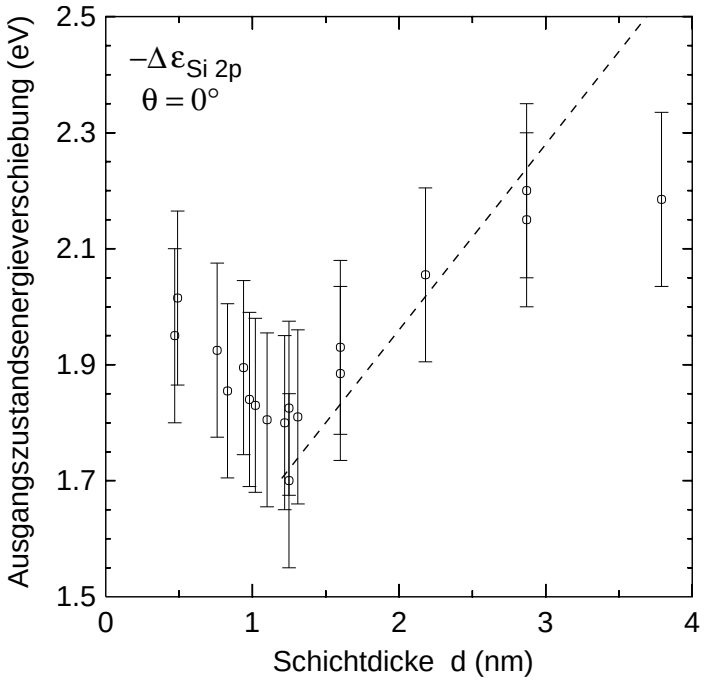


Abbildung 6.27: Chemische Verschiebung des Ausgangszustands $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}(d)$. Der extra–atomare Anteil $\Delta R(d)$ der gemessenen Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ ist mit dem Ergebnis aus Abb. 6.25 abgetrennt worden. Der Anstieg ab $\approx 1.3\,\mathrm{nm}$ ist sehr wahrscheinlich durch einen Potentialgradienten innerhalb des SiO_2 bewirkt; die eingezeichnete Gerade hat dieselbe Steigung $0.32\,\mathrm{eV/nm}$ wie in Abb. 6.23.

Schichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung im SiO_2/SiC System

Auch an den Proben SiO_2/SiC(0001)–4H ist eine oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B(d)$ gemessen worden. Entsprechende Si 1s Spektren sind in Abb. 6.7 a) zu sehen, in Teil b) bzw. c) werden die Energieverschiebungen $\Delta E_{B,\mathrm{Si\ 1s}}$ und $\Delta E_{B,\mathrm{Si\ 2p}}$ ersichtlich. Die deutlich größere Zeitkonstante der statischen Aufladung ermöglicht auf dem SiC–Substrat Messungen, die kaum durch strahlungsinduzierte Prozesse beeinflusst werden, so dass auch für $d > 3\,\mathrm{nm}$ zuverlässige Werte für $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ gewonnen werden können. Die Differenz der extra–atomaren Relaxationsenergie $\Delta R(d)$ ist in Abb. 6.28 a) aufgestellt. Das schichtdickenabhängige Verhalten von ΔR zeigt die gleiche Tendenz wie bei SiO_2/Si, ist aber im Vergleich zum System SiO_2/Si mit $-0.26\,\mathrm{eV}$ quantitativ kleiner, was auf die andere chemische Umgebung des Si im SiC zurückzuführen

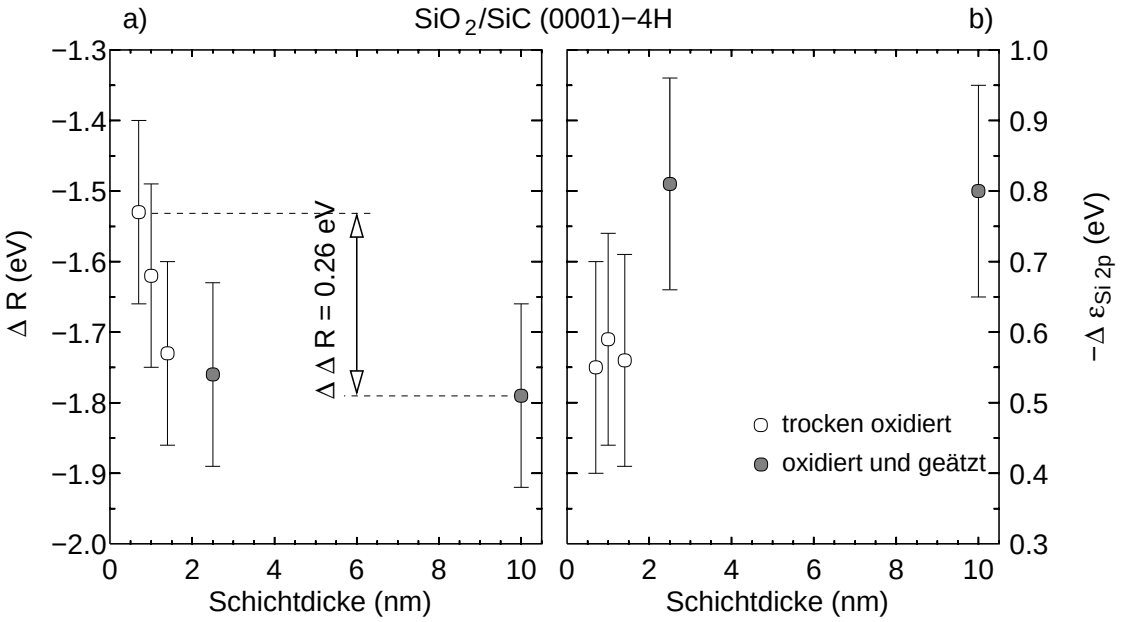


Abbildung 6.28: a) Schichtdickenabhängigkeit der Differenz der extra–atomaren Relaxationsenergie $\Delta R(d)$ am Schichtsystem SiO_2/SiC. Im Vergleich zum Si–Substrat (Abb. 6.25) ist ΔR hier deutlich kleiner. b) Für die Ausgangszustandsenergieverschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ ergibt sich kein eindeutiges Bild. Möglicherweise sind die unterschiedlichen Oxidationsverfahren Ursache dafür.

ist (s. Abschnitt 6.3.1). Hier treten erneut die vom SiO_2 auf Si abweichenden Eigenschaften des SiO_2 auf SiC zutage. Zugleich wird aber die Vermutung genährt, dass die schichtdickenabhängige Bindungenergieverschiebung ein allgemeines Phänomen der Isolator–Halbleiter–Schichtsysteme ist. Für Systeme, die andere Oxide mit SiO_2 kombinieren, werden ebenfalls Relaxationseffekte diskutiert. Dies sind z.B. Al_2O_3/SiO_2 (Al_2O_3–schichtdickenabhängig)[133] und $ZrSiO_4$.[134]

Die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ ergibt kein eindeutiges Bild (Abb. 6.28 b). Bei der Interpretation gilt es zu bedenken, dass die drei dünnen Schichten im trockenen Verfahren thermisch gewachsen worden sind, während die beiden dickeren Schichten zunächst in einem speziellen Ofen extern eine SiO_2–Schicht von $100\,\mathrm{nm}$ erhalten haben, die danach mit verdünnter HF heruntergeätzt worden ist. Die unterschiedlichen Präparationsweisen könnten die Stufe in $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ verursacht haben, im Rahmen des Datenmaterials besteht jedoch keine Möglichkeit diese Hypothese zu überprüfen. In jedem Fall ist die gemessene Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ zu mehr als $2/3$ von der extra–atomaren Relaxation beeinflusst.

6.3.3 Ist das Modell der Abschirmung durch Bildladungen gültig ?

Die Variation der extra–atomaren Relaxation mit der SiO_2–Schichtdicke d auf Si und auf SiC $\Delta R(d)$ lässt auf einen Festkörpereffekt schließen, der sich vor allem in der Nähe der Grenzfläche auswirkt. Ein Erklärungsvorschlag basiert auf Abschirmung eines Rumpfniveau–Lochs im SiO_2 durch Bildladungen im Si.[14] Dieses Modell hat weitgehende Akzeptanz gefunden und wurde in jüngerer Zeit von mehreren Autoren angewendet, um die relative Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ zu erklären.[16, 18] Das Bildladungsmodell wird auch als Ursache für Elektroneneintrag in SiO_2–Schichten auf Si angesehen, wobei dieser eine begrenzende Eigenschaft in der Herstellung der SiO_2–Schichtdicke kommerzieller MOS–FET–Schaltelemente darstellt. Auch für 2D–Quantenstrukturen aus Si wird der Einfluss der Bildladungen untersucht.[135]

Mit dem elektrostatischen Ansatz der Bildladungen kann das $\mathbf{E}$–Feld einer Punktladungsverteilung bei Anwesenheit einer Grenzfläche berechnet werden, wobei sich das Feld aus dem Dipol von Ladung (Medium 1) und Spiegelladung (Medium 2) ergibt.[136] Ist das Medium, in dem die Bildladung positioniert wird kein Metall, sondern ein Dielektrikum, wird dem Rechnung getragen, indem die Spiegelladung durch einen Kontrastfaktor

$$k_{12} = -\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \tag{6.10}$$

entsprechend den dielektrischen Permittivitäten ϵ reduziert bzw. verstärkt wird. Sind zwei parallele Grenzflächen (Vakuum–$SiO_2(v1)$ und SiO_2–Si(12)) vorhanden, führt die fortzusetzende Spieglung zu einer unendlichen Reihe von Bildladungen. Das Potential einer am Ort z im SiO_2 der Dicke d lokaliserten Ladung ist durch den Ausdruck[‡]

$$V(z) = \frac{q}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} (k_{v1}k_{12})^n \left(\frac{k_{v1}}{nd+z} + \frac{k_{12}}{(n+1)d-z} + \frac{2k_{v1}k_{12}}{(n+1)d} \right) \tag{6.11}$$

beschreibbar ($0 < z < d$). Im Anhang A.2 befindet sich eine ausführliche Herleitung. Das Modell–Potential divergiert an den Grenzflächen $z = 0$ und $z = d$. Aus diesem Grund werden die folgenden Berechnungen bei der Distanz $d_{min} = 0.16\,\mathrm{nm}$ abgebrochen, die ungefähr dem Abstand der ersten Oxidlage von der Grenzfläche entspricht. Der Potentialverlauf $V(z)$ im Oxidfilm ist in Abb. 6.29 für verschiedene Schichtdicken d dargestellt. Bei größerem d ist das Potential nur in der Nähe der Grenzen deutlich von Null verschieden, während der weit überwiegende Mittelteil um $V = 0$ liegt. Wenn damit die grenzflächennahen Beiträge zur Photoemissionsintensität vergleichsweise klein werden, sollte eine Verschmälerung der Linien gegenüber der Messung an einer dünnen Schicht beobachtet werden, und ΔE_B sollte für großes d annährend konstant sein. Im System SiO_2/SiC, wo Aufladungseffekte vernachlässigbar sind, konnte $\Gamma_{\mathrm{Si}^{4+}}(d) = const$ festgestellt werden, allerdings ist die Breite der Photolinien an diesem Probensystem von vornherein so breit, dass die erwarteten kleinen Änderungen sich nicht sichtbar auswirken. Beim Zweischichtsystem SiO_2/Si ist diesbezüglich keine Aussage zu treffen, weil die Aufladungsverbreiterung zu stark ist.

[‡] In einigen Veröffentlichungen[14, 18, 124] ist (6.11) fehlerhaft wiedergegeben.

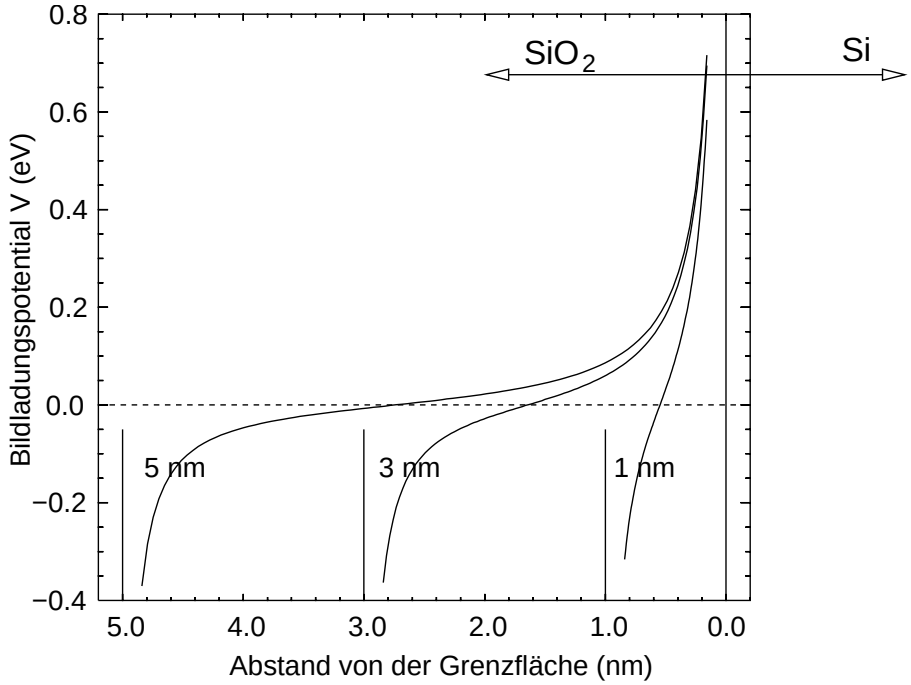


Abbildung 6.29: Bildladungspotential $V(z)$, das eine am Ort z befindliche Ladung beeinflusst. Dargestellt sind drei verschiedene Schichtdicken d. Da das Potential nach (6.11) an den Grenzflächen divergiert, wird die Rechnung im Abstand $0.16\,\mathrm{nm}$ abgebrochen.

Das Bildladungsmodell (6.11) erzeugt eine Verschiebung $\Delta E_B(d)$, die wegen der Wichtung über den SiO_2–Film eine Funktion der Ausdringtiefe ist.[124] Die Integration einer gerechneten Photolinie $I_0^e(E_{kin}, z)$ mit der Breite $\Gamma(\mathrm{SiO_2})$ über z unter Berücksichtigung der energetischen Verschiebung durch das Bildladungspotential $V(z)$ und der Intensitätsvariation aufgrund der Ausdringtiefe

$$I^e(E_{kin}, d) = \int_{d_{min}}^{d-d_{min}} I_0^e(E_{kin}, z)dz \tag{6.12}$$

ergibt simulierte Spektren $I^e(E_{kin}, d)$. Für die numerische Berechnung von (6.12) wird der gleiche Algorithmus verwendet, der für die Berechnung der Spektren in Abb. 6.4 entwickelt wurde. Abb. 6.30 a) zeigt den schichtdickenabhängigen Verlauf des Schwerpunktes der simulierten Spektren für drei verschiedene Abschwächungslängen $\Lambda(nl, h\nu)$, jeweils der Anregung von Si 1s und Si 2p mit $3000\,\mathrm{eV}$ bzw. der Anregung von Si 2p mit $150\,\mathrm{eV}$ entsprechend. Das Bildladungspotential verursacht eine Vergrößerung der Verschiebung ΔE_B um ΔV. Während für die kleinste Abschwächungslänge die berechnete Potentialerschiebung $\Delta V(\Lambda = 0.48\,\mathrm{nm})$ ausreichte, um $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ zu erklären, liefert die Simulation für die Anregung bei der hohen Photonenenergie nur etwa die Hälfte von dieses Werts. Eine Ausdringtiefeabhängigkeit von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ ist jedoch im Experiment nicht beobachtet worden (s. Abb. 6.24 und 6.26).

Das Modell der Abschirmung durch Bildladungen ist der klassischen Elektrostatik entlehnt, daher wird die Übertragbarkeit auf ein System mit atomaren Abständen nur begrenzt möglich sein. In der Nähe Grenzflächen bewirken die steilen Flanken eine starke

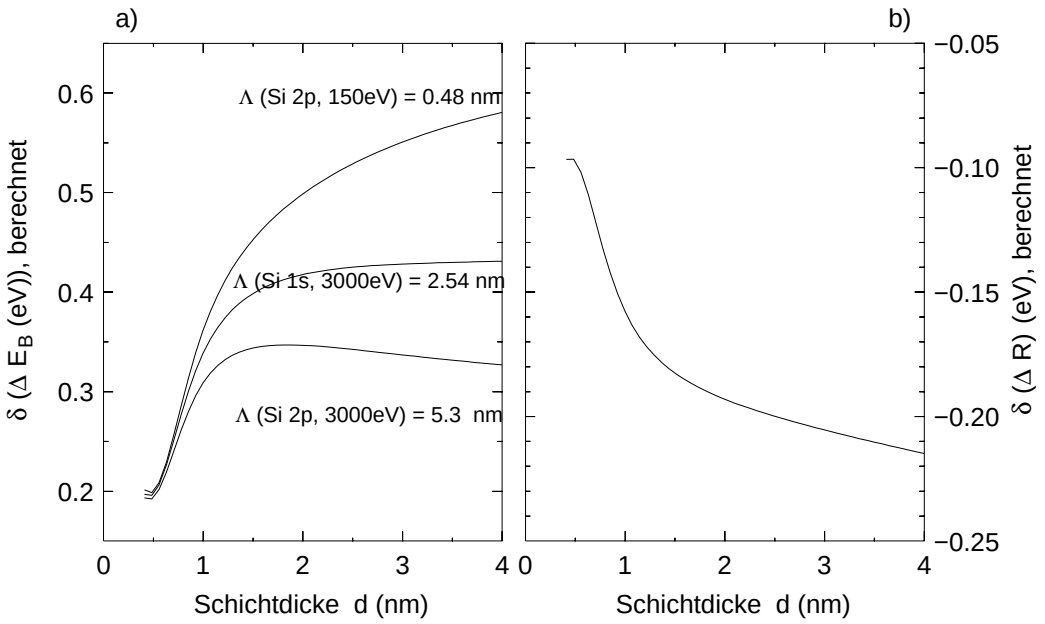


Abbildung 6.30: a) Nach dem Bildladungsmodell berechnete Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B(d)$ für Photolinien mit drei verschiedenen Abschwächungslängen Λ im SiO_2. Das von Λ abhängige Verhalten wird im Experiment nicht beobachtet (s. Abb. 6.23, 6.24). b) Die Änderung der Differenz der Relaxationsenergie $\delta(\Delta R)$, die aus den in a) gezeigten Verschiebungen ΔE_B folgt. Vergleiche: Abb. 6.25

Veränderung von $V(z)$, sobald die Abbruchdistanz d_{min} oder die Dielektrizitätskonstanten ϵ variiert werden. Zudem wird ein klassisches Potential, das von einer homogenen Schicht mit $\epsilon_{\mathrm{SiO_2}} = const$ ausgeht, im grenzflächennahen Bereich mit den dort angesiedelten Übergangsoxiden und Oberflächenrauhigkeiten sicherlich nicht gerecht. Gleichwohl ist ein Trend vorhanden, der qualitativ die Bindungsenergieverschiebung nachbildet. Die Größe des Effektes stimmt jedoch quantitativ nicht mit den Messdaten überein, insbesondere konnte die nach der Rechnung vorhergesagte Ausdringtiefeabhängigkeit im Experiment nicht beobachtet werden.

Eine oxidschichtdickenabhängige Si 2p Bindungsenergieverschiebung der Si^{4+} Linie wurde bei einem einkristallinen SiO_2–Film auf Mo(112) gefunden.[137] Die mit der Schichtdicke des Oxids um $0.5\,\mathrm{eV}$ anwachsende Energieverschiebung wurde als Effekt der Abschirmung durch Bildladungen interpretiert. Durch Setzen der dielektrischen Permittivität des Metalls $\epsilon_2 = +\infty$ in (6.11) ist der Effekt auch quantitativ erklärbar. Das Schichtsystem SiO_2/Mo(112) weist einen für alle Schichtdicken stöchiometrischen Oxidfilm auf, und enthält keine Zwischenoxidationsstufen, weswegen das System auch als vereinfachtes Modell für SiO_2/Si verwendet wird.

Bandverbiegung und Bandanpassung an den Grenzflächen

Um das Modell des Bildladungspotentials einem weiteren Test zu unterziehen, werden in einigen Versuchen die dielektrischen Eigenschaften der Oberfläche manipuliert. Es bleibt stets zu berücksichtigen, dass das Bildladungspotential nur ein Zusatzeffekt ist. Bandstrukturanpassungen an den Grenzflächen haben bedeutend größere Auswirkungen und

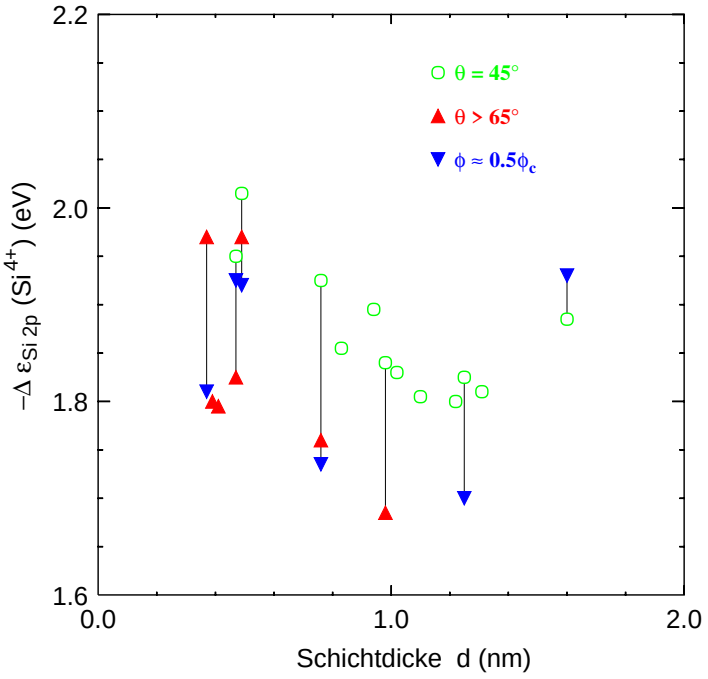


Abbildung 6.31: Chemische Verschiebung des Ausgangszustandes der Si 2p Linie. Bei einem Vergleich der normalen Emission ($\theta = 0°$) mit den oberflächensensitiven Messmethoden streifenden Einfalls ($\phi < \phi_c$) oder streifenden Abnahmewinkels ($\theta > 65°$) wird eine kleinere chemische Verschiebung registriert. Dieses ist auf Bandbeugung an den Grenzflächen zurückzuführen, die bei einer Änderung der effektiven Informationstiefe sich am stärksten auf die Si 2p Linie auswirkt.

können somit den Bildladungseinfluss verdecken. Einen Hinweis auf Bandanpassungen an der vergrabenen Grenzschicht liefern die Messungen der Bindungenergieverschiebungen im oberflächenempfindlichen Messmodus. Für Einfallswinkel $\phi \approx 0.5\,\phi_c$ wird eine Verkleinerung der Bindungenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ bei den dünnsten SiO_2–Bedeckungen gemessen, die bis zu $0.1\,\mathrm{eV}$ beträgt (Abb. 6.31 a). Zwar liegt diese Abweichung nicht überall außerhalb der statistischen Streuung von $\pm 0.05\,\mathrm{eV}$, sie scheint aber dennoch systematischer Natur zu sein, weil sie bei allen Schichtdicken zu verzeichnen ist, bei denen Aufladungseffekte noch keine Rolle spielen. Dagegen sind für $\Delta E_{B,\mathrm{Si1s}}(d)$ und $\Delta E_{A,\mathrm{SiKLL}}(d)$ lediglich statistische Schwankungen zu vermerken. Es ist zu betonen, dass hier wegen einer präparativ schwierig zu verwirklichenden Fermi–Energiereferenz E_F nur relative Energieverschiebungen aussagekräftig sind. Beim Übergang von normaler Emission zu streifendem Einfall wird die Wichtung über die Probentiefe z bei den Si 2p Elektronen am stärksten moduliert, da Λ_{Si2p} bedeutend größer ist für die Linien Si 1s und Si KLL, wobei

$$\Lambda_{\mathrm{Si2p}} = 2.1\,\Lambda_{\mathrm{Si1s}}, \quad \Lambda_{\mathrm{Si2p}} = 1.5\,\Lambda_{\mathrm{SiKLL}} \ .$$

Bei den dünnsten SiO_2–Schichten fallen Änderungen der Si^{4+} Linien durch die einfallswinkelabhängige Intensitätsmodulation $I^{\gamma}(\phi, z)$ kaum ins Gewicht, wohl aber ist eine absolute Bindungsenergieverschiebung der Si 2p (Si^0) Linien denkbar, die die Bandverbiegung des Substrats in Grenzflächennähe abtastet. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der Erhöhung der kinetischen Energie der Si 1s Linie in Abb. 6.26 gemacht, wo abzüglich

der Monochromatorauflösung eine Verbreiterung der Si^0 Linie zu vermerken ist. Die wesentlich größeren Linienbreiten der anderen betrachteten Linien und ihre kleinere Ausdringtiefe verhindern die Beobachtung dort. Eine Beobachtung, die die Vermutung stützt, ist die Verschmierung des Si 2p Dubletts bei Messungen im Bereich externer Totalreflektion, während für Winkel $\phi > \phi_c$ die Si $2p_{1/2}$ von der Si $2p_{3/2}$–Linie bei $0.6\,\mathrm{eV}$ höherer Energie zu trennen ist. Die dynamische Potentialverschiebung kann in dieser Diskussion unberücksichtigt bleiben, weil sie sich erst auf viel größerer Längenskala auswirkt, und somit die elastischen Linien aus Oxid und Substrat gleichermaßen betrifft. Die Verminderung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ wird ebenfalls für streifenden Abnahmewinkel $\theta > 65\,^\circ$ registriert.

Wenn die obigen Überlegungen zutreffen, sind daraus einige Folgerungen zu ziehen. Zunächst sollten bei den extrem dünnen Schichten die oberflächensensitiven gegenüber den volumensensitiven Messungen bevorzugt werden. Dies bedeutete eine Verminderung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ für $d \lesssim 1.0\,\mathrm{nm}$, womit die BW2–Daten dann bessere Übereinstimmung mit den Literaturdaten zeigen (Abb. 6.24). Ebenso sinkt die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$, wie in Abb. 6.31 b) zu erkennen ist, der Anteil der extra–atomaren Relaxation an der gemessenen Bindungenergieverschiebung erhöht sich demnach. Als weitere Folgerung ist eine Bandverbiegung im Si nach unten bei Annäherung an die SiO_2/Si–Grenzschicht zu entnehmen. Für p–dotiertes Si ist eine solche Bandverbiegung durchaus zu erwarten, jedoch müsste die Region mit Bandkrümmung überraschend groß sein, um einen messbaren Einfluss auf die Si 2p Breite zu nehmen. Eine Bandverbiegung nach unten wird vom Bildladungsmodell vorhergesagt; diese ist aber viel zu klein, um die Beobachtung zu erklären.

Bandanpassungen sind auch zu erwarten, wenn die Austrittsarbeit Oberfläche gezielt verändert wird, beispielsweise durch Aufdampfen eines Metalls. Der folgende Versuch zeigt, dass sich gleichzeitig auch die Bänder an der vergrabenen Grenzschicht verschieben. In Abb. 6.32 werden die Si 2p Spektren einer SiO_2/SiC–Probe mit $d = 6.0\,\mathrm{nm}$ vor und nach Aufrauhung der Oberfläche mit kurzzeitigem Ar–Ionen–Beschuss verglichen. Der Ar^+ Beschuss bei $E = 1\,\mathrm{keV}$, $p = 9 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ für $2\,\mathrm{min}$ trägt kaum Material ab, wie anhand der nur unwesentlich kleineren Intensität der Oxid–Linie ermittelt wird ist. Die Abnahme des Maximums ist ausschließlich ein Verbreiterungseffekt. Im Oxidfilm konnte mit XPS kein Ar nachgewiesen werden. Mittels Au–Referenzprobe konnte hier auf E_F bezogen werden, womit eine Verschiebung von $160\,\mathrm{meV}$ der formkonstanten Si 1s Linie des Karbids zu größeren, und der Si 1s Linie des Oxids um $30\,\mathrm{meV}$ zu kleineren Energien festgestellt wird. Die Substrat–Linie schiebt stärker als die Si 1s Linie des SiO_2. Das bisherige Modell der Ladungsfixierung in der Oberfläche an den Stellen, wo durch Ar^+–Beschuss Unordnung induziert wurde, könnte zwar die Verbreiterung und die Verschiebung zu kleiner Energie erklären, jedoch nicht den Versatz der Si 1s Linie des SiC. Dies ist vermutlich auf eine generelle Anpassung der Bänder im Grenzflächenbereich zurückzuführen, angetrieben durch Veränderung der dielektrischen Eigenschaften der SiO_2–Oberfläche. Für eine Probe SiO_2/Si(001) wurde nach einem Ar^+–Beschuss unter ähnlichen Bedingungen wie im oben dargestellten Versuch die extra–atomare Relaxationsenergie ΔR bestimmt. Sie bleibt unverändert, und damit ist die Bindungsenergieverschiebung allein auf eine Änderung der chemischen Verschiebung zurückzuführen: $\Delta(\Delta E_B) = \Delta(\Delta\varepsilon)$. Die Auswirkungen des geringfügigen Ar^+–Ätzens auf die Si 2p–Bindungsenergieverschiebung wurden mit hochenergetischer Photoemission vorher schon

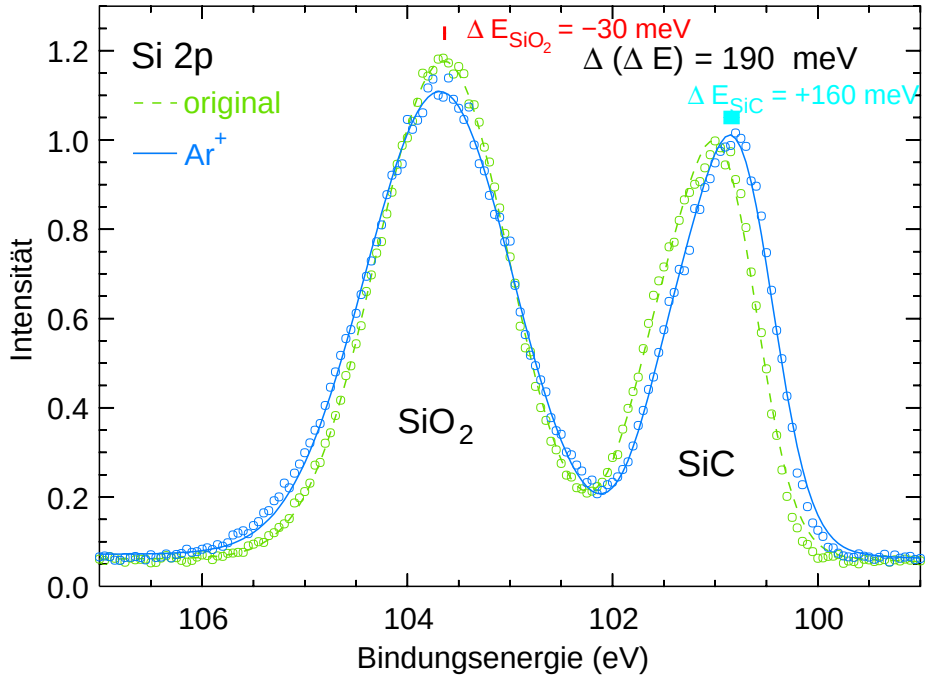


Abbildung 6.32: Veränderung der Oberfläche durch kurzzeitiges Ar^+–Ätzen führt zu Energieverschiebungen. Auf einer Probe SiO_2/Si wurde diese (etwas kleinere) Energieverschiebung ebenfalls beobachtet, wobei eine Analyse der extra–atomaren Relaxation ΔR zeigt, dass die relative Verschiebung ausschließlich auf einem Ausgangszustandseffekt durch Bandanpassungen beruht ($\Delta R = const$).

festgestellt;[130] auch andere Autoren haben Energieverschiebungen der Si 2p Linie[129] auf SiO_2/SiC–6H, oder der Si KLL Linie[114] auf SiO_2/Si gesehen, jedoch nicht kommentiert.

Eine sehr starke Änderung der dielektrischen Konstante ϵ_{SiO_2} kann durch Deponierung eines Metalls erreicht werden. Das Aufdampfen von Pd bewirkt eine deutliche Reduzierung der gemessenen Verschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$, und für $d > 2.5\,\mathrm{nm}$ wird eine konstante Verschiebung von $3.8\,\mathrm{eV}$ gemessen.[17] Dies wird der Verhinderung des Ladungsaufbaus im SiO_2 und der Abschirmung des Photoemissions–Lochs zugeschrieben. Somit würde der Ausgangszustand wie auch der Endzustand manipuliert. Desweiteren wird angegeben, dass eine Kombination des Bildladungspotentials $\Delta V(d)$ mit einer Aufladungsverschiebung $\delta E_B(z)$, die linear im SiO_2 zur Oberfläche hin ansteigt, an die gemessene Verschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ angepasst werden kann. Ähnlich kann der Rückgang von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ beim Aufbringen von Pt im einfachen Monolagenbereich auf SiO_2/Si interpretiert werden, wobei auch Abschirmeffekte durch das Pt einbezogen werden.[138]

In eigenen Experimenten konnte die Grundaussage der Verkleinerung von $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}(d)$ nach Aufdampfen eines Metalls verifiziert werden, wie in Abb. 6.33 dargestellt ist. Es zeigt sich, dass bereits kleine Mengen Metallauftrag von etwa einer Monolage (Äquivalent von $\sim 0.5\,\mathrm{nm}$) den Haupteffekt verursachen. Eine derart geringe Bedeckung ergibt bei Clusterung noch keine leitende Schicht, aber bei laufender Messung findet Elektroneneintrag in das Oxid durch Photoemission des Metalls statt, die eine hinreichende Photoleitfähigkeit hervorrufen könnte. Damit werden Potentialverschiebungen, die auf Ladungsansammlung in der Oberfläche beruhen, wirkungsvoll verhindert. Zugleich ändert sich die Austrittsar-

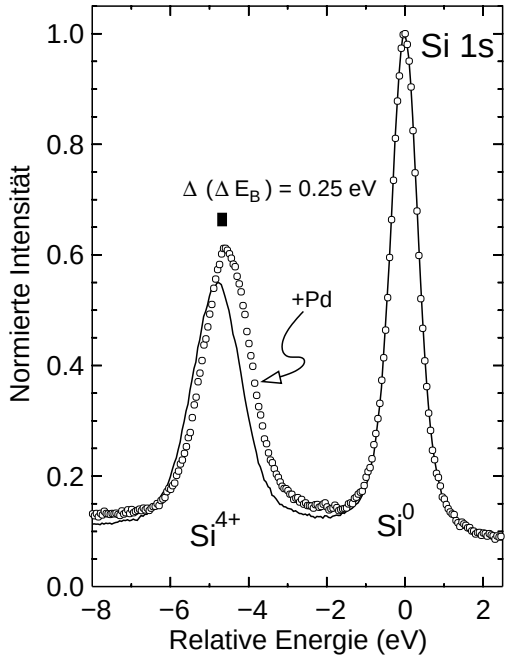


Abbildung 6.33: Vergleich der Si 1s Spektren einer Probe SiO_2/Si(001) mit d=$2.8\,\mathrm{nm}$ vor und nach Bedeckung mit $0.5\,\mathrm{nm}$ Pd. Die Verschiebung geht durch Verhinderung von Ladungsansammlung in der Oberfläche und durch Bandanpassung aufgrund der veränderten Austrittsarbeit zurück, wobei die Energieverschiebung allein durch Änderung des Ausgangszustands bestimmt wird. Für die Si 2p Linie an dieser und einer weiteren Probe ergibt sich (Angaben in eV):

d (nm)	$\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$	ΔR	$-\Delta\varepsilon_{i,\mathrm{Si2p}}$
1.08	*4.10*	*-2.24*	*1.86*
+Pd	*3.95*	*-2.21*	*1.74*
2.8	*4.15*	*-2.33*	*1.83*
+Pd	*3.92*	*-2.23*	*1.69*
± 10%	*± 0.05*	*± 0.13*	*± 0.15*

beit, was eine Bandanpassung hervorruft, die sich in der Energieverschiebung des Ausgangszustandes $\Delta\varepsilon$ wiederspiegelt. Besonders starke Änderungen der Austrittsarbeit und damit verbundenen Bandverbiegung im SiO_2 werden beispielsweise bei ber Bedeckung mit Cs beobachtet.[139]

Durch experimentelle Bestimmung der extra–atomaren Relaxation stellt sich heraus (s. Tab. zu Abb. 6.33), dass der beobachtete Rückgang der Bindungsenergieverschiebung nach der Metallbedeckung allein durch die Änderung von $\Delta\varepsilon$ erreicht wird. Wie bereits bei der Aufrauhung der Oberfläche durch Ar^+–Ätzen ist $\Delta R = const$. Dieses Ergebnis lässt sich nicht mit dem Modell der Abschirmung durch Bildladungen vereinbaren: Eine geänderte dielektrische Konstante der Oberflächenschicht sollte in jedem Fall das Potential in der SiO_2–Schicht beeinflussen.

6.4 Zwischenoxidationszustände an der vergrabenen Grenzschicht

Im Hinblick auf die chemische Struktur der Oxid–Halbleiter–Grenze haben Photoemissionsmessungen fruchtbar zur Erklärung beigetragen, und sich durch die Interpretation der Bindungsenergieverschiebungen auf die Erstellung der Kristallstrukturmodelle ausgewirkt. Hochauflösende Messungen, die im niederenergetischen VUV–Bereich um $h\nu = 130\,\mathrm{eV}$ oder monochromatisierten Al Kα (Mg Kα) Röntgengeräten durchgeführt werden können, liefern zu diesem Aspekt präzisere Daten als mit der hochenergetischen XPS zu erreichen sind. Hier wird die Frage nach dem Beitrag der extra–atomaren Relaxationsenergiedifferenz ΔR zur Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_B(\mathrm{Si}^{+\mathrm{n}})$ der Zwischenoxidati-

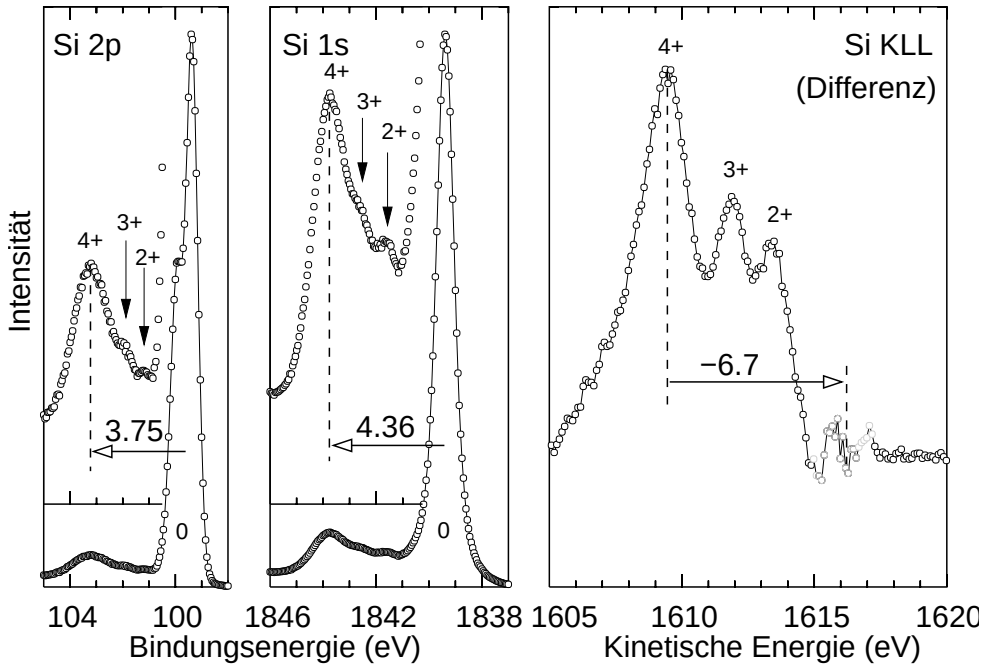


Abbildung 6.34: Abbildung der Zwischenoxidationsstufen der SiO_2/Si(001)–Grenzfläche im oberflächensensitiven Messmodus $\phi = 0.4\phi_c$. Die Si^{1+}–Stufe liegt jeweils in der linken Flanke der Substratlinie und ist daher nicht erkennbar. Um die Oxidationsstufen im Auger–Spektrum deutlich herauszustellen, wurde die Differenz mit einem Referenzspektrum der reinen Si(001)–Oberfläche gebildet. $d = 0.49\,\mathrm{nm}$, $h\nu = 3000\,\mathrm{eV}$.

onszustände gestellt, die mit Photoemissionsexperimenten der hohen Anregungsenergien beantwortet werden kann.

6.4.1 SiO_2/Si(001)–Grenzschicht

Aus Si 2p Spektren dünner SiO_2–Schichten auf Si ist schon lange bekannt, dass die Grenze zwischen SiO_2 und Si nicht scharf ausgebildet ist, sondern eine Übergangsschicht bildet, in der alle Oxidationsstufen $Si^{1+} \ldots Si^{4+}$ auftreten.[6] Am BW2 werden die Komponenten ebenfalls gemessen, wie in Abb. 6.34 außerdem für die Si 1s und Si KLL Spektren für eine $d = 0.49\,\mathrm{nm}$ dicke Oxidschicht gezeigt wird. Die Existenz der Si 2p–Komponenten mit $n = 2+$ bis $n = 4+$ ist aus den Spektren ersichtlich; die Si^{1+}–Linie liegt energetisch dicht an der Si^0–Substratlinie, so dass sie sich in der steilen Flanke der linie nicht bemerkbar macht. Wegen der größeren Energieverschiebung bei der Si 1s Linie sind die Komponenten trotz der größeren Linienbreite ebenfalls zu erkennen. Besonders gut sind die Komponenten in den Si KLL Spektren getrennt, weil die Energieverschiebung noch größer ist, als die der Si 1s Komponenten. Um die unterliegende Multiplettstruktur der Si^0–Linie zu entfernen, wurde die Differenz mit einem Referenzspektrum der reinen Si–Probe gebildet. Die Komponenten sind nicht äquidistant energieverschoben.

Da die Ermittlung der Bindungsenergieverschiebung für die Zwischenoxidationsstufen durch Anpassungsrechnungen wegen des starken Linienüberlapps nicht geeignet ist, konnte nur an einigen wenigen Proben $\Delta E_B(\mathrm{Si}^{2+})$ und $\Delta E_B(\mathrm{Si}^{3+})$ bestimmt werden, wo eine

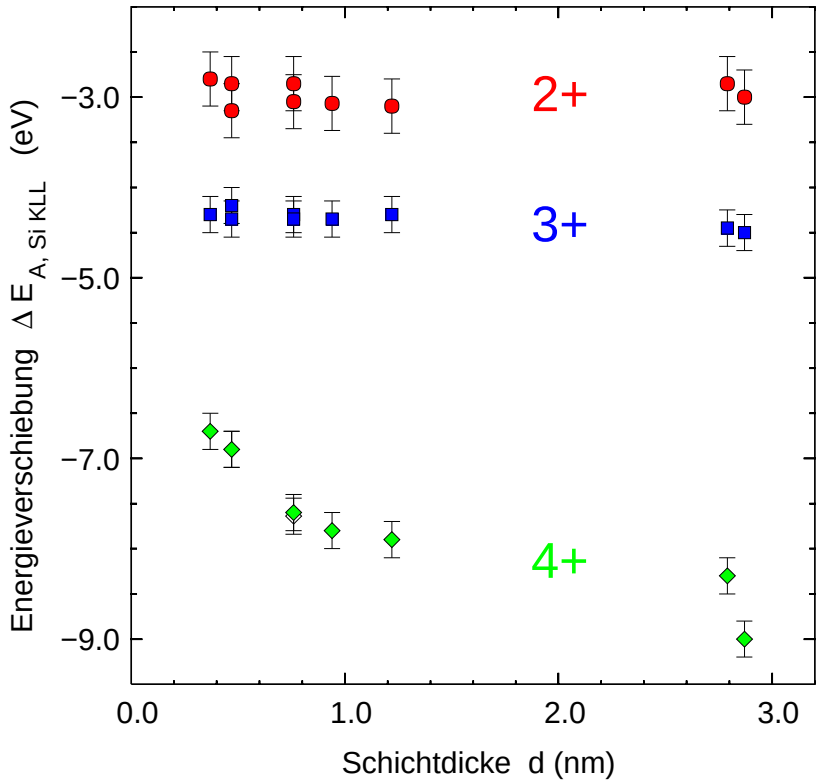


Abbildung 6.35: Energieverschiebung der Oxidationsstufen 2+, 3+ und 4+ der Si KLL Linie. Nur die Komponente 4+ verschiebt als Funktion der Schichtdicke.

gute Zählstatistik der Spektren vorlag. Die klare Trennung der Si KLL Linien ermöglicht jedoch die schichtdickenabhängige Verfolgung der Energieverschiebung. In Abb. 6.35 ist $\Delta E_A(d)$ für die drei höchsten Oxidationsstufen zusammengefasst. Deutlich ist zu erkennen, dass nur die Si^{4+}–Komponente eine Veränderung als Funktion der Schichtdicke zeigt, während die anderen Komponenten eine konstante Energiedifferenz besitzen. Für die anfängliche Oxidation der Si(001)–2×1 Oberfläche (bis 100 Langmuir) wird beim Si 2p Niveau für verschiedene Schichtdicken bis zur ersten vollständigen SiO_2–Schicht in den Oxidationskomponenten keine Energieverschiebung beobachtet.[8] Abb. 6.35 legt den Schluss nahe, dass die Übergangsschicht zwischen Si und SiO_2 durch die Lokalisierung an der Grenzfläche auch beim Aufwachsen weiterer Oxidlagen unbeeintrchtigt bleibt. Weil die Si KLL Linie auf Energieverschiebungen, die durch extra–atomare Relaxation bewirkt werden, besonders empfindlich reagiert, wird auch gefolgert, dass nur die Si^{4+}–Komponente einer Änderung von ΔR unterworfen ist. Die Atome der geringeren Oxidationsstufen verbleiben anscheinend in einer Region mit unverändertem Abschirmverhalten. Abschließend kann diese Frage jedoch nicht geklärt werden, weil die aus Anpassungsrechnungen gewonnenen Energieverschiebungen der mittleren Oxidationsstufen, die bei der Berechnung von ΔR eingehen, nicht zuverlässig genug ist.

Für die Schichtdicke $d = 0.37\,\mathrm{nm}$ ist die Messung des relativen extra–atomaren Rela-

xationsanteils an $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ gelungen, so dass die chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ ermittelt werden konnte. Das Ergebnis wird in Tab. 6.7 mit *ab initio* Rechnungen verglichen.[15,124] Die Berechnugen wurden für Modellmoleküle $SiO_n(SiH_3)_4$ ausgeführt. Die Rechnungen ergeben sowohl für den Ausgangszustand $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ als auch für die voll relaxierten Energieverschiebungen $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ jeweils etwas größere Werte als aus den Messdaten ermittelt wurde, von der Tendenz her gibt es aber gute Übereinstimmung. Den BW2–Messdaten zufolge existiert ein Anteil der extra–atomaren Relaxation an $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ von etwa $50\,\%$, die Rechnungen liegen im Bereich $35\,\%$—$40\,\%$, mit der Oxidationsstufe abnehmendem Anteil. Der Abstand zur Grenzfläche ist dabei ein bedeutender Parameter. Bereits für die reine Si(001)-2×1 Oberfläche wird unterschiedliches Abschirmverhalten in den beiden Dimer–Positionen der rekonstruierten Oberfläche durch Rechnungen vorhergesagt.[140]

Test–Molekül	Rechnung $-\Delta\varepsilon$	Rechnung ΔE_B	Messung $-\Delta\varepsilon$	Messung ΔE_B
$SiO(SiH_3)_4$	0.52	1.27	—	—
$SiO_2(SiH_3)_4$	0.90	2.40	0.82	1.68
$SiO_3(SiH_3)_4$	1.22	3.49	0.98	2.38
$SiO_4(SiH_3)_4$	1.66	4.77	1.97	3.75

Tabelle 6.7: Im Rahmen dieser Arbeit gemessene Bindungsenergieverschiebungen $\Delta E_{B,\mathrm{Si2p}}$ und chemische Verschiebung $\Delta\varepsilon_{\mathrm{Si2p}}$ der Zwischenoxidationsstufen (Si 2p Linie) der SiO_2/Si(001)–Grenzfläche ($d = 0.37\,\mathrm{nm}$) im Vergleich mit ab initio Rechnungen.[124]

Wie obige Messung gezeigt hat, sind die Bindungsenergieverschiebungen der einzelnen Oxidationsstufen sind mit einem großen extra–atomaren Relaxationsanteil behaftet. Noch offen ist die Frage nach der Ursache der chemischen Verschiebung. Als Ergebnis von *ab initio* Berechnungen[15] wird angegeben, dass nur die nächsten Nachbaratome durch Ladungstransfer zur chemischen Verschiebung beitragen. Eine neuere Diskussion ist durch Chemisorption von $H_8Si_8O_{12}$ Sphärosiloxan–Clustern auf Si(001)–2×1 in Gang gesetzt worden. Si 2p Photoemissionsmessungen an diesem System zufolge sind auch Übernachste–Nachbar–Effekte für die Bindungsenergieverschiebung wichtig.[141,142] Die Messung von ΔR bzw. $\Delta\varepsilon$ mit hochenergetischer XPS könnte zur Klärung Beitragen, weil die chemischen Verschiebungen direkt mit *ab initio* Berechnungen verglichen werden können. Aus oben genannten Gründen ist eine experimentelle Durchführung für die Zwischenoxidationsstufen jedoch schwierig.

6.4.2 SiO_2/SiC-4H(0001)–Grenzschicht

In Abschnitt 4.2.3 wurde bereits ausgeführt, dass bei den hier untersuchten Proben SiC(0001)–4H, anders als beim SiO_2/Si, jeweils nur eine Zwischenoxidationsstufe zum Anpassen der Spektren benötigt wird. In den Si KLL–Differenzspektren der Abb. 6.36 ist die Si^{1+}–Komponente deutlich zu erkennen. Diese wird einer $\approx 0.3\,\mathrm{nm}$ dicken Übergangsschicht zwischen dem SiC–Substrat und dem SiO_2 zugeordnet. Das Verhalten der relativen Energie der Komponenten als Funktion der Schichtdicke ist analog zum zuvor behandelten Fall (Abb.6.35): Nur die Energie der Si^{4+}–Komponente variiert mit d, während die Si^{1+}–Komponente energetisch nicht verschiebt.

Wie der Vergleich zum System SiO_2/Si(001) zeigt, verhalten sich die Bindungsenergieverschiebungen im System SiO_2/SiC sehr ähnlich, die oxidschichtdickenabhängige Energieverschiebung der maximal oxidierten Komponente ist also kein Spezialfall der SiO_2/Si Grenzschicht. Wegen des vergleichsweise aufwendigen Oxidationsverfahrens für die SiC–Proben sind bislang nur wenige Datenpunkte verfügbar. Wünschenswert ist daher eine genauere Untersuchung der schichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebungen auf der Basis zukünftiger Messungen, der auch einen Vergleich der verschiedenen SiC–Polytypen einschließen könnte.

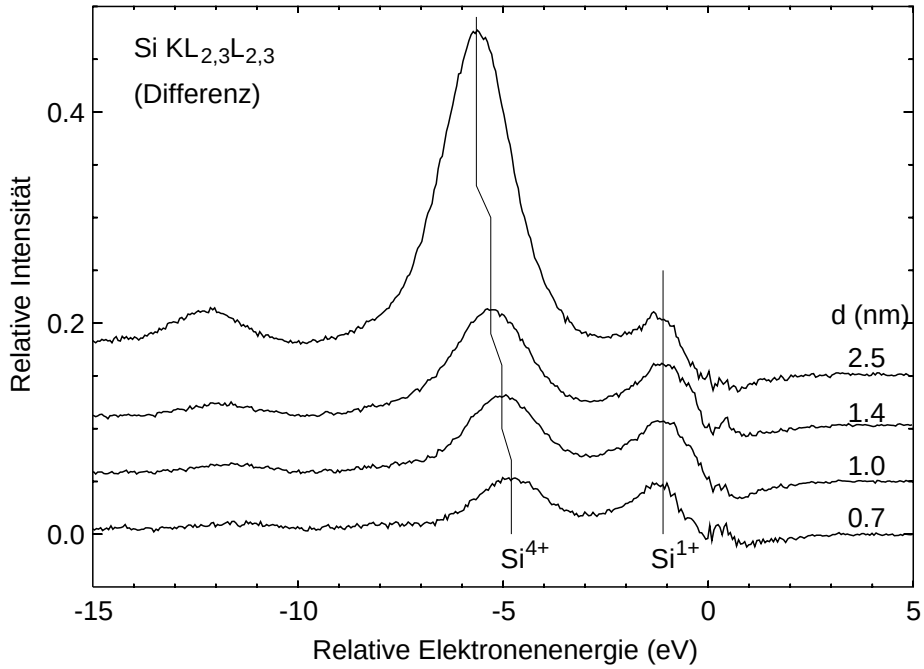


Abbildung 6.36: Energieverschiebung der Oxidationsstufe 1+ und 4+ der Si KLL Linie an SiO_2/SiC(0001)–4H. Die Hilfslinien verdeutlichen, dass nur die Komponente 4+ als Funktion der Schichtdicke eine Energieverschiebung zeigt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neuer experimenteller Ansatz gewählt, um die elektronischen Eigenschaften von Schichtsystemen und vergrabenen Schichten zu untersuchen. Mit der hochenergetischen Röntgen–Photoemissionsspektroskopie im Bereich externer Totalreflektion (TER–XPS) sind die Grenzschichtsysteme SiO_2/Si, SiO_2/SiC und selbstanordnende Monolagen Thiolat/Au untersucht worden. Für die Experimente wurde das an der Strahlführung BW2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB installierte XPS–Instrument eingesetzt, das für Photonenenergien von 3.0—$5.5\,\mathrm{keV}$ eingerichtet ist, und eine Energieauflösung von $\sim 0.5\,\mathrm{eV}$ erreicht.

TER–XPS ermöglicht die chemische Tiefenprofilierung durch die Kombination von großer Elektronenausdringtiefe, die in SiO_2 bis zu $20\,\mathrm{nm}$ beträgt, mit der chemischen Sensitivität der XPS. Möglichkeiten, die Informationstiefe zu variieren, bestehen durch Änderung der Anregungsenergie, durch Auswahl eines streifenden Abnahmewinkels oder durch Einstellung des Anregungstiefenprofils bei streifendem Einfallswinkel.

Es ist dargestellt worden, dass die Steuerung der Tiefenempfindlichkeit durch Variation des streifenden Einfallswinkels aufgrund der vernachlässigbaren Änderung des Einflusses der elastischen Streuung Vorteile gegenüber der Methode der winkelabhängigen XPS bietet. Die im Vergleich zu anderen Photoemissionsexperimenten hohe Energie eröffnet mittels Ionisation tiefer Rumpfniveaus einen experimentellen Zugang zur Trennung der relativen extra–atomaren Relaxationsenergie von gemessenen Bindungsenergieverschiebungen, womit die lokale chemische Verschiebung als reine Messgröße bestimmt werden kann. Zum detaillierten Verständnis der Methodik wurden Charakterisierungsmessungen durchgeführt, und zur quantitativen Auswertung der Photoemissionsmessungen bei streifendem Einfall ist ein Programm entwickelt worden.

Mit TER–XPS wurden aliphatische Thiole auf Au untersucht, bei denen während der Datennahme röntgendosisabhängige Umwandlungsprozesse beobachtet werden. Die Umwandlung der Alkanthiolat–Filme, die bei Verwendung fokussierter Synchrotronstrahlung bereits nach wenigen Minuten auftreten, äußert sich in den Elektronenspektren der S 1s Photolinie im Entstehen einer zweiten S–Komponente mit $1.3\,\mathrm{eV}$ höherer Bindungsener-

gie als die der Komponente des nativen S. Durch Erstellung eines chemischen Tiefenprofils eines umgewandelten C22–Thiolats konnte gezeigt werden, dass die neu gebildete S–Spezies über den Film verteilt ist, wobei sich ein exponentiell abfallendes Dichteprofil mit dem Maximum an der Thiolat/Au–Grenzfläche einstellt. Demzufolge ist die zweite S–Spezies neu entstandenen, räumlich von der Grenzfläche entfernten S–C–Bindungen zuzuordnen, wodurch der Film polymerisiert. Dieses Ergebnis widerlegt Interpretationen, die aufgrund von Untersuchungen mit stehenden Röntgen–Wellenfeldern entstanden sind.[100]

Die Umwandlung wird hauptsächlich durch sekundäre Elektronen aus dem Au–Substrat verursacht, die primären Photoionisationsprozesse sind hingegen von untergeordeter Bedeutung. Ein Vergleich von aliphatischen mit aromatischen Thiolen ergab eine wesentlich größere Stabilität der aromatischen Moleküle gegenüber der Bestrahlung durch Sekundärelektronen, die als Resultat der hohen Steifigkeit der Benzyl–Systeme und insbesondere der endlichen Leitfähigkeit dieser Moleküle verstanden werden kann.

Die genaue Kenntnis der Umwandlungskinetik hilft bei der Einschätzung der Langzeitstabilität zukünftiger elektronischer Schaltungen, die auf Thiolaten basieren.

Bei den Grenzschichten SiO_2/Si(001) und SiO_2/SiC(0001)–4H wurde das Verhalten der Bindungsenergie der maximal oxidierten Si–Spezies als Funktion der Oxidschichtdicke untersucht, und auf den extra–atomaren Anteil an der Bindungsenergie überprüft, wobei der Schichtdickenbereich der *in situ* oxidierten Si(001)–Oberfläche $0.4\,\mathrm{nm}$—$4.0\,\mathrm{nm}$, bei den *ex situ* präparierten SiC–Proben $0.7\,\mathrm{nm}$—$10\,\mathrm{nm}$ abdeckte.

Die Messungen ergaben, dass die Zunahme der Bindungsenergieverschiebung der Si^{4+}–Komponente mit der Schichtdicke bei der Si 2p Linie von $3.7\,\mathrm{eV}$ bis $4.8\,\mathrm{eV}$, bei der Si 1s Linie von $4.3\,\mathrm{eV}$ bis $5.4\,\mathrm{eV}$ hauptsächlich durch einen extra–atomaren Relaxationseffekt bewirkt wird, der über dem betrachteten Bereich auf Si um $0.8\,\mathrm{eV}$ variiert, beim SiC um $0.4\,\mathrm{eV}$. Das derzeit in der Literatur favorisierte Modell für diese Bindungsenergieverschiebung, das von einem schichtdickenabhängigen Abschirmverhalten des Photoemissions–Endzustandes durch Bildladungen ausgeht, kann die Beobachtungen quantitativ nicht erklären. Als Schwachpunkte des Modells ist die berechnete, aber im Experiment nicht beobachtete Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen ermittelt worden.

Aus Messungen der Photolinien Si 2p und Si 1s, sowie der Auger–Linie Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ ist für alle oxidierten Spezies der SiO_2/Si(001)–Grenzschicht ein extra–atomarer Beitrag zur Bindungenergieverschiebung von mehr als $50\,\%$ ermittelt worden. Die chemische Verschiebung der Si^{4+}–Komponente ist nach Abtrennung der relativen extra–atomaren Relaxationsenergie von der oxidschichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als konstant anzusehen.

Im SiO_2/SiC(0001)–4H System tritt, anders als bei SiO_2/Si(001), nur eine Zwischenoxidationsstufe auf, die der Oxidationszahl 1+ zugeordnet wird.

Die Photoemissionsmessungen an dickeren SiO_2–Schichten werden von dynamischen Potentialverschiebungen und Ladungslokalisierung im Oxid begleitet, die als Verschiebungen der gemessenen Bindungsenergie registriert werden. Nach systematischer Untersu-

chung konnten die Effekte getrennt und interpretiert werden.

Durch Variation des Anregungstiefenprofils im Bereich externer Totalreflektion wurde gezeigt, dass die zu erwartende positive Aufladung des Isolators während der Messung durch einen internen Kompensationsmechanismus ausgeglichen wird, der durch die langsamen Sekundärelektronen angetrieben wird. Die Fixierung von Ladungen findet wesentlich stärker und schneller in SiO_2–Filmen auf Si als auf SiC statt, wobei sich Bindungsenergieverschiebungen beim Si–Substrat über Zeiten von einigen Minuten, beim SiC–Substrat erst nach einigen Stunden der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung einstellen. Die Tiefenprofilierung des Potentials ergab, dass ein einfaches Modell der linearen Bandverbiegung über das Oxid eine gute Näherung für die beobachtete Bindungsenergieverschiebung durch statische Aufladung der Oberfläche darstellt.

Gleichzeitiger Einsatz der hochenergetischen Röntgen–Photoemissionsspektroskopie und elektrischer Messungen durch Anlegen äußerer Potentiale an technologische Elektronikbauteile ließe sich möglicherweise zu einer neuen Charakterisierungmethodik für elektronische Schaltelemente entwickeln. Aussichtsreiches Objekt für zukünftige Studien sind den hier untersuchten Systemen SiO_2/Si und SiO_2/SiC ähnliche Schichtstrukturen, die aus Deckschichten mit hoher dielektrischer Permeabilität bestehen.

Anhang A

Herleitungen

A.1 Trennung von Ausgangs- und Endzustandseffekten

Ein im Photoemissionsprozeß erzeugtes Rumpfniveau–Loch erfährt durch Relaxation der es umgebenden Ladung eine Abschirmung. Dies führt zu einer effektiven Verringerung der Lochladung, und äußert sich in der Verkleinerung der gemessenen Bindungsenergie des Photoelektrons.

Zusammenfassung[46] :
Die gemessene Bindungsenergie $E_{B,i}$ eines Rumpfniveau–Elektrons stellt ein Abbild der chemischen Umgebung mit der Orbitalenergie ε_i dar, in der sich das emittierende Atom befindet. In der einfachen Näherung, in der die Orbitale durch ein entstandenes Rumpfniveauloch nicht beeinflußt werden (*frozen orbital approximation*) ist $E_{B,i} = -\varepsilon_i$. Im allgemeinen wirkt sich die Reaktion der übrigen Elektronenhülle auf die Bindungsenergie des zur Emissionslinie gehörigen Elektrons aus:

$$E_{B,i} = -\varepsilon_i - R_i \tag{A.1}$$

wobei R Relaxationsenergie genannt wird. Wegen der höheren experimentellen Präzision bei der Messung relativer Größen, werden die Bindungsenergien oft als Differenz gemessen, wobei die Photolinien unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden. In relativen Energien ausgedrückt, wird (A.1) zu

$$\Delta E_{B,i} = -\Delta\varepsilon_i - \Delta R_i. \tag{A.2}$$

Wünschenswert ist es eine Möglichkeit zu finden, die beiden Beiträge mit experimentellen Größen trennen zu können, die ausschließlich vom Ausgangszustand bzw. Endzustand abhängen. Hierzu wird der Auger–Zerfallskanal des Rumpfniveau–Lochs hinzugezogen, dessen Energiebilanz sich über die beteiligten Niveaus ausdrücken läßt

$$E^{\mathrm{x}}_{A,kij} = -E^{\mathrm{x}}_{i^*,j^*} + E_{k^*}. \tag{A.3}$$

c^* meint dabei ein Loch im Rumpfniveau–Zustand c, und $^{\mathrm{x}}$ soll den Einfluß der Loch–Loch–Wechselwirkung auf die so gekennzeichneten Energiebeiträge andeuten. Der Ausgangszustand des Auger–Zerfalls ist der Energiezustand mit einem Loch in der k–Schale

und wird mit der Grundzustandsenergie des Atoms E_0 und der Bindungsenergie des k–Photoelektrons ausgedrückt:

$$E_{k^*} = E_0 + E_{B,k}. \tag{A.4}$$

Entsprechend ist der Zweiloch–Endzustand des Auger–Zerfalls

$$E^x_{i^*j^*} = E_0 + E_{B,i} + E^x_{B,ji^*} = E_0 + E_{B,j} + E^x_{B,ij^*} \tag{A.5}$$

Die Kombination von (A.4) und (A.5) ergibt die kinetische Energie des emittierten Auger–Elektrons

$$E^x_{A,kij} = E_{B,k} - E_{B,i} - E^x_{Bji^*} = E_{B,k} - E_{B,j} - E^x_{Bij^*} \tag{A.6}$$

und unter Benutzung von (A.1)

$$E^x_{A,kij} = -\varepsilon_k - R_k + \varepsilon_i + R_i + \varepsilon_j(i^*) + R^x_j(i^*) = -\varepsilon_k - R_k + \varepsilon_j + R_j + \varepsilon_i(j^*) + R^x_i(j^*) \tag{A.7}$$

$\varepsilon_j(i^*)$ und $R^x_j(i^*)$ stehen für den Energiezustand bzw. die Relaxationsenergie des Niveaus j, wenn sich im Orbital i schon ein Loch befindet. $\varepsilon_j(i^*)$ ist also nicht mit einer Grundzustandsenergie ohne Loch verknüpft, und ist damit zur Trennung von Ausgangszustand und Endzustand (A.7) ungeeignet.

In einer anderen Sichtweise wird zunächst im Rahmen der *frozen orbital approximation* aus Niveau i und j ein Elektron entfernt, wobei die Wechselwirkung der beiden offenen Schalen mit der Größe F^x_{ij} berücksichtigt wird. Anschließend werden die Orbital–Energien dem Zweiloch–Zustand angepaßt, was die Relaxationsenergie R_{ij} liefert.

$$E^x_{i^*j^*} = E_0 - \varepsilon_i - \varepsilon_j - R_{ij} + F^x_{ij} \tag{A.8}$$

und die kinetischen Energie ist

$$E^x_{A,kij} = -\varepsilon_k + \varepsilon_i + \varepsilon_j - R_k + R_{ij} - F^x_{ij}. \tag{A.9}$$

Alle drei Energieniveaus beziehen sich nun auf den ungestörten Grundzustand. Für den Endzustand eines Auger–Kanals mit zwei Löchern im selben Orbital i wird unter Benutzung der meßbaren Bindungsenergien die Größe β eingeführt:

$$\beta^x_i = E^x_{A,kii} + 2E_{B,i} - E_{B,k} = -2R_i + R_{ii} - F^x_{ii} \tag{A.10}$$

β ist offensichtlich unabhängig vom Probenpotential gegenüber dem Analysator, und damit unempfindlich gegen Aufladung der Probe, solange die drei Energien unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen werden. Die Beziehung für β in relativen Energien ausgedrückt, ist

$$\Delta\beta^x_i = \Delta E^x_{A,kij} + 2\Delta E_{B,i} - \Delta E_{B,k} = -2\Delta R_i + \Delta R_{ii} - \Delta F^x_{ii} \tag{A.11}$$

Der Term ΔF^x_{ii} kann vernachlässigt werden, wenn im kii–Auger–Übergang nur Rumpfniveaus und keine Valenzbandzustände beteiligt sind. Von verschiedenen Autoren wird die Näherung mit der Beobachtung begründet, daß die Auger–Multipletts, dessen Intensitätsverteiltung und Energieaufspaltung durch F^x_{ik} festgelegt wird, in der Regel ohne Strukturänderung als gesamte Einheit verschieben, wenn der chemische Zustand geändert wird.

Dies zeigt, daß Veränderungen in F_{ik}^x klein sein müssen, und somit ΔF_{ii}^x ignoriert werden darf. Damit wird (A.11) zu

$$\Delta\beta_i = -2\Delta R_i + \Delta R_{ii} \tag{A.12}$$

wobei das Symbol ^{x} weggelassen wurde, weil (A.12) nur anwendbar ist, wo E_A nicht von dem speziellen Zustand abhängt, von welchem die Verschiebung abgeleitet wurde.

Im folgenden wird die Annahme benutzt, daß die Differenzen der Relaxationsenergien durch klassisch auszudrückende Coulomb–Beiträge bestimmt werden. Der Abschirmungseffekt ist dann eine Funktion, die quadratisch von der Ladung abhängt, und der Relaxationsbeitrag ΔR_{ii} für ein System mit zwei Rumpfniveau–Löchern im Orbital i ist damit viermal so groß wie der Relaxationsbeitrag ΔR_i für ein System mit nur einem Loch in i

$$\Delta R_{ii} = 4\Delta R_i \tag{A.13}$$

Wird (A.13) in (A.12) eingesetzt, ergibt sich eine Beziehung, in der die Differenz der Relaxationsenergie sich allein durch experimentell zugänglichen Größen ausdrücken läßt:

$$\Delta\beta_i = 2\Delta E_{B,i} - \Delta E_{B,k} + \Delta E_{A,kii} = 2\Delta R_i \tag{A.14}$$

Die Kombination von (A.2) und (A.14) führt zum Ziel der Trennung der Endzustandseffekte in der Bindungsenergieverschiebung ΔE_B

$$\Delta\varepsilon_i = -\Delta E_{B,i} - \Delta\beta_i/2 \tag{A.15}$$

Dieser Ausdruck gilt, wenn die Bindungsenergien auf das Vakuumniveau bezogen werden. Bei Festkörperproben ist dies typischerweise jodoch nicht der Fall, weil der Bezug auf das Ferminiveau E_F die bessere Wahl darstellt. Unter der gängigen Näherung, die Differenz von E_F zur Vakuumenergie mit der Austrittsarbeit Φ gleichzusetzen, ist (A.15) für metallische Proben umzuschreiben:

$$\Delta\varepsilon_i = -\Delta E_{B,i} - \Delta\beta_i/2 - \Delta\Phi \tag{A.16}$$

Eine oft benutzte Näherung für die Berücksichtigung von Endzustandseffekten in den Bindungsenergieverschiebungen ist der sogenannte Auger–Parameter, nach Wagner[126] als

$$\Delta\alpha = \Delta E_{B,i} + \Delta E_{A,kii} \tag{A.17}$$

definiert. Die Annahme, daß die Bindungsenergieverschiebung für alle Niveaus gleich ist $\Delta E_{B,k} = \Delta E_{B,i}$, wird häufig nur aus rein praktischen Gründen benutzt, wenn das stark gebundene Rumpfelektron aus der k–Schale experimentell nicht zugänglich ist. Wenn auch die Näherung in Spezialfällen zum richtigen Ergebnis führt, hat sie jedoch keinen Anspruch auf Gemeingültigkeit, wie das Beispiel SiO_2/Si mit

$$\Delta(\Delta E_B) = \Delta E_{B,\mathrm{Si1s}} - \Delta E_{B,\mathrm{Si2p}} \approx 0.6\,\mathrm{eV}$$

zeigt.

A.2 Bildladungspotential

Das elektrische Feld **E** einer Punktladung q wird durch die Nähe einer Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2$) verändert. Mit dem Konzept der Bildladungen aus der Elektrostatik kann das **E**–Feld berechnet werden.[136] Dabei wird am Ort, der durch die Spiegelung des Orts der Ladung q an der Grenzfläche bestimmt wird, eine virtuelle Ladung q' positioniert. Das resultierende Feld beider Ladungen entspricht dem realem **E**–Feld im Medium mit der Ursprungsladung. Zur Berechung des Feldes im anderen Medium ist eine erneute Spiegelung der Bildladung erforderlich, weil dieses Medium quellenfrei sein muß und daher keine Bildladung enthalten darf.

Die effektive Verkleinerung oder Vergrößerung der Ladung eines Rumpfniveau–Lochs durch Bildladungen tritt als extra–atomarer Relaxationseffekt im Photoemissionsexperiment zutage, und wird von einigen Autoren als Erklärung der schichtdickenabhängigen relativen Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_{B,\mathrm{Si}^{4+}}(d)$ im SiO_2/Si System herangezogen. Soll das Bildladungspotential am Ort eines Rumpflochs im Zwischenmedium1 berechnet werden, ist die Auswertung einer unendlichen Reihe von Bildladungen erforderlich, weil in diesem Fall zwei (unendliche ausgedehnte, parallele) Grenzflächen berücksichtigt werden müssen. Abb. A.1 illustriert die Prozedur der fortgesetzen Spiegelung der Ladungen an den Grenzflächen Vakuum–SiO_2 ($v1$) und SiO_2–Si (12). Die dielektrischen Konstanten ($\epsilon_v, \epsilon_1, \epsilon_2$) bedingen eine betragsmäßige Änderung der Bildladung q', der durch Einführung von Kontrastfunktionen k_{v1} und k_{12} Rechnung getragen wird:

$$k_{v1} = -\frac{\epsilon_v - \epsilon_1}{\epsilon_v + \epsilon_1} \qquad k_{12} = -\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \quad , \tag{A.18}$$

so daß $q'_v = k_{v1}q$ und $q'_2 = k_{12}q$. Das Coulomb–Potential am Ort z der Punktladung q im Zwischenmedium ($0 < z < d$) ergibt sich aus der Summe aller Bildladungen:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{q'_v}{r'_v} + \frac{q'_2}{r'_2} + \frac{q''_v}{r''_v} + \frac{q''_2}{r''_2} + \frac{q'''_v}{r'''_v} + \frac{q'''_2}{r'''_2} + \frac{q''''_v}{r''''_v} + \frac{q''''_2}{r''''_2} + \dots\right) \quad . \tag{A.19}$$

Die Terme der Summe könne mit Hilfe der in Abb. A.1 eingeführten Abstände a,b und den Kontrastfunktionen k_{v1},k_{12} ausgedrückt werden.
Bildladungen:

$q'_v = k_{v1}q$	$q''_v = k_{v1}q'_2 = k_{v1}k_{12}q$	$q'''_v = k^2_{v1}k_{12}q$	$q''''_v = k^2_{v1}k^2_{12}q$	$\dots$
$q'_2 = k_{12}q$	$q''_2 = k_{12}q'_v = k_{v1}k_{12}q$	$q'''_2 = k_{v1}k^2_{12}q$	$q''''_2 = k^2_{v1}k^2_{12}q$	$\dots$

nach einer geraden Anzahl von Spiegelungen kann also ein Term $k_{v1}k_{12}$ ausgeklammert werden.
Abstände:

$r'_v = 2b$	$r''_v = 2a + b + b = 2d$	$r'''_v = 2d + 2b$	$r''''_v = r'''_2 + 2b = 4d$	$\dots$
$r'_2 = 2a$	$r''_2 = 2(2b + a) - 2b = 2d$	$r'''_2 = 2d + 2a$	$r''''_2 = r'''_v + 2a = 4d$	$\dots$

Es ist also $r_x^{(j)} = jd$ für eine gerade Anzahl j, somit kann das Potential am Ort der Ladung q als Summenformel geschrieben werden:

$$V(z = b) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1}\sum_{n=0}^{\infty}(k_{v1}k_{12})^n\left(\frac{k_{v1}}{2nd + 2b} + \frac{k_{12}}{2nd + 2a} + \frac{2k_{v1}k_{12}}{2(n+1)d}\right) \quad . \tag{A.20}$$

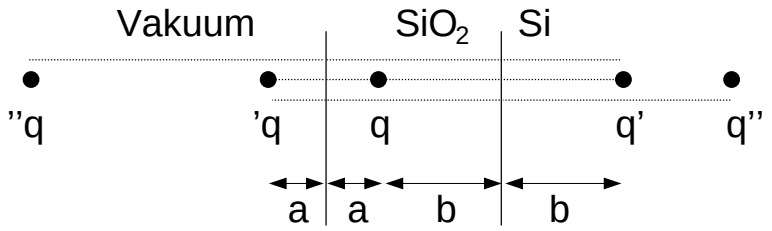


Abbildung A.1: Bildladungen an zwei parallelen Grenzflächen. Jede Bildladung $q^{n'}$ erhält durch Spiegelung an den Grenzflächen ein neues Bild $q^{(n+1)\prime}$. Das elektrostatische Potential an einem bestimmten Ort setzt sich so aus unendlich vielen Beiträgen von Bildladungen zusammen.

Ersetze :$b = z$ und $a = d - z$

$$V = \frac{q}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1}\sum_{n=0}^{\infty}(k_{v1}k_{12})^n\left(\frac{k_{v1}}{nd+z} + \frac{k_{12}}{(n+1)d-z} + \frac{2k_{v1}k_{12}}{(n+1)d}\right) \tag{A.21}$$

A.3 Intensitätsberechnung bei streifendem Einfall

Um die Reflektivität und die Photoemissionsintensität einer lateral homogenen Probe mit beliebigem Dichteprofil entlang der z–Richtung, normal zur Oberfläche berechnen zu können, wird eine Rekursionsformel für ein Paket aus n parallelen Schichten hergeleitet.

Eine Rekursionsformel ist vorteilhaft gegenüber einer analytisch geschlossen darstellbaren Formel für die Röntgenintensität innerhalb der Probe, weil so ein beliebiger Gradient der Elektronendichte durch eine ausreichende Anzahl scharf gegeneinander abgegrenzter Schichten angenähert werden kann. Für die in sich homogenen Schichten ist der Formalismus für einen Stapel aus n parallelen Schichten benutzbar.

Als Ansatz werden die Stetigkeitsbedingungen einer elektromagnetischen Welle, die aus sich aus den Maxwellschen Gleichungen ergeben, an der Grenzfläche der Schichten j,$j+1$ betrachtet. Sei A_j die Amplitude des $\mathbf{E}$–Feldes am Ort der Grenzfläche in Schicht j, so gilt in s–Polarisation mit den Bezeichnungen aus Abb. A.2 und A.3

$$A_j^e + A_j^r = A_{j+1}^t \tag{A.22}$$

für die einlaufenden Welle in j, und entsprechend

$$A_{j+1}^{e'} + A_{j+1}^{r'} = A_j^{t'} \tag{A.23}$$

für die einlaufenden Welle in $j+1$. e, r, t bzw. e', r', t' bezeichnen die einlaufende, reflektierte und transmittierte Amplitude. Beim senkrecht auf $\mathbf{E}$ stehendem $\mathbf{H}$–Feld ist nur die Projektion mit dem Einfallswinkel ϕ parallel zur Grenzfläche, und damit stetig:

$$\begin{aligned} -s_j Z_j^e + s_j Z_j^r &= -s_{j+1} Z_{j+1}^t \\ s_{j+1} Z_{j+1}^{e'} - s_{j+1} Z_{j+1}^{r'} &= s_j Z_j^{t'} \end{aligned} \tag{A.24}$$

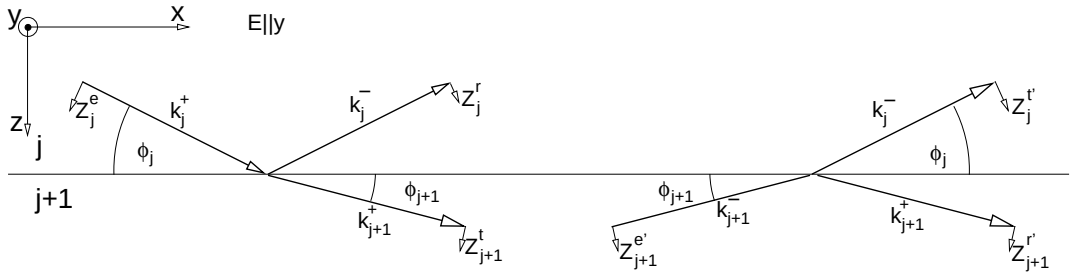


Abbildung A.2: Bezeichnungen für die Reflektion an einer Grenzfläche der Schichten j und j+1. Z sind die Amplituden des $\mathbf{H}$–Feldes, die $\mathbf{E}$–Vektoren liegen senkrecht zur Zeichenebene (s-Polarisation).

Z ist die Amplitude des $\mathbf{H}$–Feldes an der Grenzfläche und s_j eine Kurzschreibweise für $\sin\phi_j$. Der Bezugspunkt zur Berechnung der Felder in j wird jetzt in die Mitte der Schicht mit der Dicke d gelegt ($z_j(d/2) = 0$). Dann sind die Amplituden für die in positiver (+) und negativer (-) z–Richtung laufenden Anteile an der Grenzfläche

$$\begin{array}{ll} E_j^+(\frac{d_j}{2}) = A_j^e & E_j^-(\frac{d_j}{2}) = A_j^r + A_j^{t'} \\ E_{j+1}^+(-\frac{d_j}{2}) = A_{j+1}^t + A_{j+1}^{r'} & E_{j+1}^-(-\frac{d_j}{2}) = A_{j+1}^e \end{array} \tag{A.25}$$

$$\begin{array}{ll} -s_j H_j^+(\frac{d_j}{2}) = -s_j Z_j^e & s_j H_j^-(\frac{d_j}{2}) = s_j Z_j^r + s_j Z_j^{t'} \\ -s_{j+1} H_{j+1}^+(-\frac{d_j}{2}) = -s_{j+1} Z_{j+1}^t - s_{j+1} Z_{j+1}^{r'} & s_{j+1} H_{j+1}^-(-\frac{d_j}{2}) = s_{j+1} Z_{j+1}^e \end{array} \tag{A.26}$$

Die Amplituden in der Mitte der Schicht sind durch Propagation mit entsprechendem $\mathbf{k}$–Vektor, bzw. der z–Komponente $k_{j,z}$ zu ermitteln:

$$\begin{aligned} & E_j^+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{j,z}d_j/2} + E_j^- \mathrm{e}^{+\mathrm{i}k_{j,z}d_j/2} \\ & = E_{j+1}^+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} + E_{j+1}^- \mathrm{e}^{+\mathrm{i}k_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} \end{aligned} \tag{A.27}$$

$$\begin{aligned} & -s_j H_j^+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{j,z}d_j/2} + s_j H_j^- \mathrm{e}^{+\mathrm{i}k_{j,z}d_j/2} \\ & = -s_{j+1} H_{j+1}^+ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} + s_{j+1} H_{j+1}^- \mathrm{e}^{+\mathrm{i}k_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} \end{aligned} \tag{A.28}$$

Wegen der Gültigkeit der Beziehung $\mathbf{H} = \mathbf{k} \times \mathbf{E}$ kann die Proportionalität $|\mathbf{H}| \propto |\mathbf{E}|$ ausgenutzt werden, um die Amplituden H in Gl. (A.28) zu ersetzen, womit sich die Gleichungen (A.27) und (A.28) in Matrixschreibweise ausführen lassen:

$$\begin{pmatrix} \mathrm{e}^{-j} & \mathrm{e}^{+j} \\ -s_j \mathrm{e}^{-j} & s_j \mathrm{e}^{+j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{+(j+1)} & \mathrm{e}^{-(j+1)} \\ -s_{j+1} \mathrm{e}^{+(j+1)} & s_{j+1} \mathrm{e}^{-(j+1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \tag{A.29}$$

mit der Kurzschrift $\mathrm{e}^{\pm j}$ für den Term $\mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}k_{j,z}d_j/2}$. Aus Gl. (A.29) wird die gesuchte Rekursionsformel, wenn von links mit

$$\frac{1}{\mathrm{e}^{-j} s_j \mathrm{e}^{+j} + \mathrm{e}^{+j} s_j \mathrm{e}^{-j}} \begin{pmatrix} s_j \mathrm{e}^{+j} & -\mathrm{e}^{+j} \\ s_j \mathrm{e}^{-j} & \mathrm{e}^{-j} \end{pmatrix} \tag{A.30}$$

multipliziert wird. Umformung ergibt

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \frac{1}{2s_j} \begin{pmatrix} s_j \mathrm{e}^{+j} \mathrm{e}^{+(j+1)} + \mathrm{e}^{+j} s_{j+1} \mathrm{e}^{+(j+1)} & s_j \mathrm{e}^{+j} \mathrm{e}^{-(j+1)} - \mathrm{e}^{+j} s_{j+1} \mathrm{e}^{-(j+1)} \\ s_j \mathrm{e}^{-j} \mathrm{e}^{+(j+1)} - \mathrm{e}^{-j} s_{j+1} \mathrm{e}^{+(j+1)} & s_j \mathrm{e}^{-j} \mathrm{e}^{-(j+1)} + \mathrm{e}^{-j} s_{j+1} \mathrm{e}^{-(j+1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \tag{A.31}$$

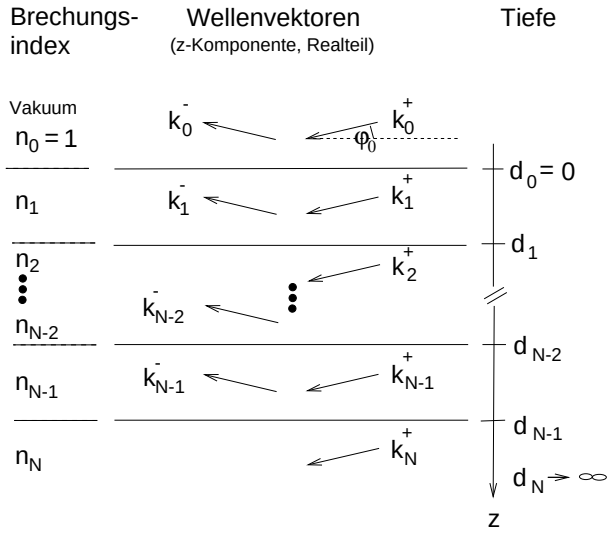


Abbildung A.3: Bezeichnungen für die Berechnung des Wellenfeldes in einem Multischichtsystem bei streifendem Einfall.

und nochmals zusammengefaßt

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \tag{A.32}$$

wobei die Matrix $\mathbf{M}_{j,j+1}$

$$\mathbf{M}_{j,j+1} = \frac{1}{2s_j} \begin{pmatrix} (s_j + s_{j+1})\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\left(k_{j,z}\frac{d_j}{2} + k_{j+1,z}\frac{d_{j+1}}{2}\right)} & (s_j - s_{j+1})\mathrm{e}^{+\mathrm{i}\left(k_{j,z}\frac{d_j}{2} - k_{j+1,z}\frac{d_{j+1}}{2}\right)} \\ (s_j - s_{j+1})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left(k_{j,z}\frac{d_j}{2} - k_{j+1,z}\frac{d_{j+1}}{2}\right)} & (s_j + s_{j+1})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left(k_{j,z}\frac{d_j}{2} + k_{j+1,z}\frac{d_{j+1}}{2}\right)} \end{pmatrix} \tag{A.33}$$

Durch fortgesetzte Anwendung der Formel (A.32) können die Amplituden im Vakuum ($j = 0$) mit denen in der Schicht n in Beziehung gesetzt werden

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,1} \ldots \mathbf{M}_{n-1,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \tag{A.34}$$

A.4 Temperaturabhängig dispersiver Doppelkristallmonochromator

Der BW2–Doppelkristallmonochromator wird für die hochenergetische Photoemission im Maximum der Reflektionskurve betrieben. Sind die Kristalle K1 und K2 auf gleicher Temperatur (hier: Raumtemperatur), bedeutet dies eine Parallelstellung der reflektierenden Netzebenen mit dem Abstand d. Aus Abb. A.4 ist dann die Winkelbeziehung

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta \tag{A.35}$$

zu entnehmen, wobei ϑ der Bragg–Winkel ist. Die Wellenlänge λ des ungestörten Monochromators wird durch die Bragg–Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta_1 = 2d\sin\vartheta_2 \tag{A.36}$$

festgelegt, wobei im folgenden o.B.d.A. nur die erste Ordnung $n = 1$ betrachtet wird. An der Wiggler–Strahlführung wird K1 der intensiven Synchrotronstrahlung ausgesetzt, die den Kristall erwärmt. Trotz Kühlung bleibt ein hinreichend großer Temperaturgradient bestehen, der im Bereich der eindringenen Strahlung das Si–Gitter ausdehnt. Im der reflektierenden oberflächennahen Schicht (Größenordnung μm) ist $T \approx const$, so daß mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α die zusätzliche Gitterausdehnung als Funktion der Temperatur angesetzt werden kann

$$\Delta d = \alpha d \Delta T \tag{A.37}$$

Die Ausdehnung verändert die Bragg–Bedingung, und um auf dem Maximum der Reflektion zu bleiben, wird der Kristallwinkel von K1 um die kleine Änderung $\Delta\vartheta_1$ angepaßt, was für den Einfallswinkel auf K2

$$\Delta\vartheta_2 = 2\Delta\vartheta_1 = \Delta\vartheta \tag{A.38}$$

bedeutet. Mit dem geänderten Netzebenenabstand nach (A.37) lautet die Beziehung (A.36)

$$\lambda' = 2d(1+\alpha\Delta T)\sin(\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1) = 2d\sin(\vartheta_2 + \Delta\vartheta_2) \tag{A.39}$$

und unter Ausnutzung der Winkelbeziehungen (A.35) und (A.38)

$$\lambda' = (1+\alpha\Delta T)\sin(\vartheta + \frac{\Delta\vartheta}{2}) = \sin(\vartheta + \Delta\vartheta) \tag{A.40}$$

Nach elementaren Umformungen und Benutzung der Kleinwinkelnäherungen $\sin(\Delta\vartheta) \simeq \Delta\vartheta$ und $\cos(\Delta\vartheta) \simeq 1$ ergibt sich

$$\Delta\vartheta \simeq 2\frac{\alpha\Delta T}{1-\alpha\Delta T}\tan\vartheta \tag{A.41}$$

und wegen $\alpha\Delta T \ll 1$

$$\Delta\vartheta \simeq 2\alpha\Delta T\tan\vartheta \tag{A.42}$$

Der Spiegel S2 bringt das Strahlenbündel wieder in horizontale Richtung, während das Koordinatensystem im Monochromator durch den Winkel des nach unten reflektierenden ersten Spiegels (in Abb. A.4 nicht eingezeichnet, siehe Abb. 3.1) um $12\,\mathrm{mrad}$ verkippt ist. Aus der Rückverlängerung der beiden Strahlen auf den virtuellen Ausgangspunkt ist die Winkeländerung direkt mit dem vertikalen Strahlversatz ΔH verknüpft

$$\tan(\Delta\vartheta) = \frac{\Delta H}{L} \simeq \Delta\vartheta \tag{A.43}$$

wobei L ungefähr der Abstand von Monochromator zu Spalt A4 vor der Probe ist. Die tangentiale Krümmung des fokussierenden Spiegels S2 wird hierbei unberücksichtigt gelassen.

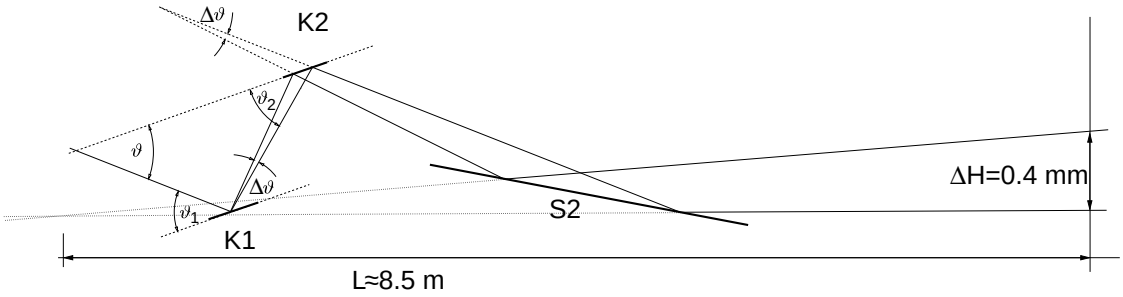


Abbildung A.4: Nicht maßstäbliche Seitenansicht der Strahlgeometrie in der BW2–Strahlführung mit Si–Kristallen (K1) und (K2), zweitem Spiegel (S2) und Höhe des Experiments. Die tangentiale Krümmung von (S2) ist in dieser Betrachtung vernachlässigt worden.

Aus dem Übergang $\lambda \rightarrow \lambda'$ folgt ein Energieschub ΔE

$$-\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2d\sin\vartheta}{d\sin\vartheta}\alpha\Delta T = 2\alpha\Delta T\vartheta \tag{A.44}$$

Der Temperaturunterschied von K1 und K2 kann also direkt über eine Photoemissionsmessung oder auch über die relative vertikale Strahlposition bestimmt werden.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Thiol–Moleküle 7

2.1 XPS, Energieschema 9
2.2 XPS, partieller Photoionisations–Wirkungsquerschnitt 12
2.3 Hochenergetische XPS, Übersichtsspektrum 14
2.4 Inelastische mittlere freie Weglänge und effektive Abschwächungslänge . 16
2.5 Ausdringtiefevariation durch Wahl der Photonenenergie 18
2.6 EAL, Schema der winkelabhängigen XPS 20
2.7 EAL, Berechnung der Korrekturfunktion CF 23
2.8 TER–XPS, Schema der Reflektion bei streifendem Einfall 26
2.9 TER–XPS, Rechnung für SiO_2/SiC 28
2.10 TER–XPS, Schema der stehenden Welle 29
2.11 TER–XPS, Messung an SiO_2/SiC 30

3.1 Schema des experimenteller Aufbau 35
3.2 Schema des Elektronenanalysators 37
3.3 Messung des Photonenflusses 40
3.4 Messung des Vertikalfokus 41
3.5 Messung der Energieauflösung 42
3.6 Messung der Energiestabilität 44
3.7 Messung der Horizontaldivergenz 45

4.1 SiO_2/Si, Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängiger XPS 51
4.2 SiO_2/Si, Korrekturfaktor CF für die Schichtdickenbestimmung 52
4.3 SiO_2/SiC, Schichtdickenbestimmung der Zwischenoxidationsschicht . . . 53

5.1 C22/Au: Zeitserie S 1s Spektren 55
5.2 Makroskopische Auswirkungen der Thiolat–Umwandlung 58
5.3 Umwandlungskinetik C22/Au 60
5.4 Umwandlungskinetik C22/Au, Einfallswinkelvariation 62
5.5 Umwandlungskinetik C22/Ag, Photonenenergievariation 63
5.6 Strahlungshärte aromatischer Thiolate 65
5.7 Strahlungshärte aliphatischer Thiolate 66
5.8 S 1s Spektren umgewandelter Alkanthiolate 67
5.9 Tiefenprofilierung des S2 im umgewandelten C22/Au 69
5.10 Modell des Umwandlungprozesses 71

6.1 SiO_2/Si, Zeitentwicklung der Ladungslokalisierung 75
6.2 SiO_2/Si, Bandverbiegung: TER–XPS Si 1s Spektren 77
6.3 wie Abb. 6.2, Si 1s Spektren geteilt normiert 77
6.4 Bandverbiegung, Modellrechnung 79
6.5 SiO_2/Si, Lokalisierte Ladung: Si 2p Spektren 81
6.6 Schema der makroskopischen Ströme 83
6.7 SiO_2/SiC, Si 1s Spektren oxidschichtdickenabhängig 85
6.8 SiO_2/SiC, primärintensitätsabhängige Energieverschiebung 86
6.9 SiO_2/SiC, einfallswinkelabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ 88
6.10 SiO_2/SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ schichtdickenabhängig 89
6.11 SiO_2/SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ für dickes SiO_2 90
6.12 SiO_2/SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ primärintensitätsabhängig 91
6.13 SiO_2/SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ abschwächungslängenabhängig 92
6.14 SiO_2/SiC, Anregungstiefenprofil bei streifendem Einfall 93
6.15 SiO_2/SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ über großen Winkelbereich 95
6.16 SiO_2/SiC, Spektren $E_{kin,\mathrm{Si1s}}(I_0^\gamma, \phi)$ 96
6.17 SiO_2/SiC, Gesamtelektronenausbeute 97
6.18 Bindungsenergieverschiebungen verschiedener Schichtsysteme 99
6.19 Auger–Energieverschiebungen verschiedener Schichtsysteme 99
6.20 Differenzbildung der Si $KL_{2,3}L_{2,3}$ Spektren 101
6.21 SiO_2/SiC, Bindungsenergieverschiebung der Niveaus Si 1s, Si 2s, Si 2p . 102
6.22 SiO_2/Si, Oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung . . . 104
6.23 SiO_2/Si, Schichtdickenabhängige Energieverschiebungen 105
6.24 Literaturvergleich Si 2p Bindungsenergieverschiebung 106
6.25 SiO_2/Si, Differenz der extra–atomaren Relaxationsenergie 107
6.26 Ausdringtiefevariation 108
6.27 SiO_2/Si, chemische Verschiebung Si 2p 110
6.28 SiO_2/SiC, chemische Verschiebung Si 2p 111
6.29 Berechnetes Bildladungspotential 113
6.30 Berechnete Bindungsenergieverschiebung durch Bildladungspotential . . 114
6.31 SiO_2/Si, chemische Verschiebung bei streifendem Einfall 115
6.32 Bindungsenergieverschiebung durch Ar^+–Ätzen 117
6.33 Bindungsenergieverschiebung durch Metallbedeckung 118
6.34 Zwischenoxidationsstufen der SiO_2/Si(001)–Grenzfläche 119
6.35 SiO_2/Si, Energieverschiebungen der Si KLL Linie, schichtdickenabhängig 120
6.36 SiO_2/SiC, Energieverschiebung der Si KLL Linie, schichtdickenabhängig 122

A.1 Schema: Bildladungen 130
A.2 Schema: Bezeichnungen für Reflektion an der Grenzfläche 131
A.3 Schema: Multischichtsystem 132
A.4 Schema: BW2–Strahlgeometrie 134

Tabellenverzeichnis

2.1 Parameter zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglänge . . 17
2.2 EAL, Koeffizienten zur Berechnung von CF 24

4.1 Typische Oxidationsbedingungen für die Si(001)–Oberfläche 48

6.1 Bandverbiegung, Messdaten der TER–XPS Spektren 78
6.2 SiO_2/Si, Lokalisierte Ladung, Bestimmung von ΔR aus Spektren 81
6.3 Chemische Verschiebung verschiedener Schichtsysteme 100
6.4 Abschwächungslängen in SiO_2 108
6.5 Relative Bindungsenergieverschiebung bei Ausdringtiefevariation 109
6.6 Linienbreiten bei Energievariation 109
6.7 Chemische Verschiebung der Oxidationsstufen 121

Literaturverzeichnis

[1] P. Balk (Herausgeber), *The Si-SiO_2 system*, Materials Science Monographs, **32**, ISBN 0-444-42603-5, Elsevier 1988.

[2] S. Tiwari, P. M. Solomon, J. J. Welser, E. C. Jones, F. R. McFeely, E. Cartier, *CMOS and memories: From 100 nm to 10 nm !*, Microelectronic Engineering, **46**, 3-6, (1999).

[3] J. H. Stathis, *Reliability limits for the gate insulator in CMOS technology*, IBM J. Res. Dev. **46**(2/3), 265-286, (2002).

[4] E. Y. Wu, E. J. Nowak, A. Vayshenker, W. L. Lai, D. L. Harmon, *CMOS scaling beyond the 100–nm node with silicon–dioxide–based gate dielectrics*, IBM J. Res. Dev. **46**(2/3), 287-298, (2002).

[5] M. K. Weldon, K. T. Queeney, J. Eng Jr., K. Raghavachari, Y. J. Chabal, *The surface science of semiconductor processing: Gate oxides in the ever–shrinking transistor*, Surf. Sci. **500**, 859-878, (2002).

[6] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmnoff, G. Hollinger, *Microscopic structure of the SiO_2/Si interface*, Phys. Rev. B **38**(9), 6084-6096, (1988).

[7] S. Iwata, A. Ishizaka, *Electron spectroscopic analysis of the SiO_2/Si system and correlation with metal-oxide-semiconductor device characteristics*, Appl. Phys. Rev. **79**(9), 6653-6713, (1996).

[8] T.-W. Pi, J.-W. Wen, C.-P. Ouyang, R.-T. Wu, G. K. Wertheim, *Oxidation of Si(001)-2$\times$1*, Surf. Sci. **478**, L333-L338, (2001).

[9] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, *Oxidized silicon surfaces studied by high resolution Si 2p core–level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation*, Journal of Non–Crystalline Solids **280**, 150-155, (2001).

[10] J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, A. Kakizaki, *Chemical structure of the ultrathin SiO_2/Si(100) interface: An angle resolved Si 2p photoemission study*, Phys. Rev. B **63**(20), 205310-205315, (2001).

[11] J. H. Oh, K. Nakamura, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Niwa, A. Toriumi, A. Kakizaki, *Initial oxidation features of Si(100) studied by Si 2p core–level photoemission spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 395-399, (2001).

[12] H. W. Yeom, H. Hamamatsu, T. Ohta, R. I. G. Uhrberg, *High–reolution core–level study of initial oxygen adsorption on Si(001): Surface stoichiometry and anonalous Si 2p core–level shifts*, Phys. Rev. B **59**(16), R10413-R10415, (1999).

[13] A. Iqbal, C. W. Bates Jr., J. W. Allen, *Electron spectroscopy study of the Si-O bonding and the polarization screening near the Si-SiO_2 interface*, Appl. Phys. Lett. **47**(10), 1064-1066, (1985).

[14] R. Browning, M. A. Sobolewski, C. R. Helms, *Effect of electrostatic screening on the energy positions of electron spectra near SiO_2/Si interfaces*, Phys. Rev. B **38**(18), 13407-13410, (1988).

[15] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, R. Car, *Si 2p core-level shifts at the Si(001)-SiO_2 interface: A first-principles study*, Phys. Rev. Lett. **74**(6), 1024-1027, (1995).

[16] K. Z. Zhang, J. N. Greeley, Mark. M. Banaszak Holl, F. R. McFeely, *The role of extra-atomic relaxation in determining Si 2p binding energy shifts at silicon/silicon oxide interfaces*, J. Appl. Phys. **82**(5), 2298-2307, (1997).

[17] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, M. Nishiyama, *Oxide thickness dependence of energy shifts in the Si2p levels for the SiO_2/Si structure, and its elimination by a palladium overlayer*, Appl. Phys. Lett. **73**(7), 933-935, (1998).

[18] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, H.-S. Tao, T. E. Madey, G. Lucovsky, *Structure of ultrathin SiO_2/Si(111) interfaces studied by photoelectron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**(4), 1250-1257, (1999).

[19] B. Hornetz, H.-J. Michel, J. Halbritter, *ARXPS studies of SiO_2–SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si*(001) *and C*($00\bar{1}$) *surfaces*, J. Mater. Res. **9**(12), 3088-3094, (1994).

[20] K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, Q. Wahab, *High-carbon concentration at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **77**(14), 2186-2188, (2000).

[21] L. I. Johansson, P.-A. Glans, Q. Wahab, T. M. Grehk, Th. Eickhoff, W. Drube, *Characterization of SiO_2 layers thermally grown on 4H-SiC using high energy photoelectron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **150**, 137-142, (1999).

[22] C. D. Bain, E. Barry Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*, J. Am. Chem. Soc. **111**, 321-335, (1989).

[23] G. Hähner, Ch. Wöll, M. Buck, M. Grunze, *Investigation of intermediate steps in the self-assembly of n-alkanethiols on gold surfaces by soft X-ray spectroscopy*, Langmuir **9**(8), 1955-1958, (1993).

[24] A. Ulman (Herausgeber), *Self-assembled monolayers of thiols*, Thin Films **24**, Academic Press (1998).

[25] D. Anselmetti, A. Baratoff, H.-J. Günterodt, E. Delamarche, B. Michel, Ch. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Domain and molecular superlattice structure of dodecanethiol self-assembled on Au(111)*, Europhys. Lett. **27**(5), 365-370, (1994).

[26] N. Camillone III, T. Y. B. Leung, G. Scoles, *A low energy helium atom diffraction study of decanethiol self-assembled on Au(111)*, Surf. Sci. **373**, 333-349, (1997).

[27] P. Fenter, A. Eberhardt, P. Eisenberger, *Self-assembly on n-alkyl thiols as disulfides on Au(111)*, Science **266**, 1216-1218, (1994).

[28] T. M. Schultz, *2 and 3 dimensional systems studies using X-ray crystallographic techniques*, Doctorial Thesis, Aarhus University, Denmark, (1998).

[29] S. E. Anderson, G. L. Nyberg, *Binding energies and reference levels in photoelectron spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52**, 293-302, (1990).

[30] K. Horn, *Photoemission studies of semiconductor interfaces: electronic structure and barrier heights*, Surf. Sci. **269/270**, 938-952, (1992).

[31] M. Alonso, R. Cimino, K. Horn, *Surface photovoltage effects in photoemission from metal-GaP(100) interfaces: Importance for band–bending evaluation*, Phys. Rev. Lett. **64**(16), 1947-1950, (1990).

[32] L. Kronik, Y. Shapira, *Surface photovoltage phenomena: Theory, expiriment, and applications*, Surf. Sci. Rep. **37**, 1-206, (1999).

[33] G. K. Wertheim, S. B. Dicenzo, *Least-squares analysis of photoemission data*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **37**(1), 57-67, (1985).

[34] G. Leclerc, J. J. Pireaux, *The use of least squares for XPS peak parameters estimation. Part 3. Multicollinearity, ill-conditioning and constraint-induced bias*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **71**, 179-190, (1995).

[35] S. Tougaard, P. Sigmund, *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*, Phys. Rev. B **25**(7), 4452-4466, (1982).

[36] J. E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor, A. M. Salvi, *Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background structure*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **106**, 65-80, (2000).

[37] C. Grupp, A. Taleb-Ibrahimi, *Core–level broadening mechanisms at silicon surfaces*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 309-313, (1999).

[38] G. Margaritondo, F. Gozzo, C. Coluzza, *Band bending at semiconductor interfaces and its effect on photoemission line shapes*, Phys. Rev. B **47**(15), 9907-9909, (1993).

[39] D. A. Verner, D. G. Yakovlev, *Analytic fits for partial photoionization cross sections*, Astron. Astrophys. Suppl. **109**, 125, (1995).

[40] J. J. Yeh, *Atomic calculation of photoionisation cross-sections and asymmetry parameters*, Gordon & Breach 1993, New York.

[41] A. R. Williams, N. D. Lang, *Core level binding–energy shifts in metals*, Phys. Rev. Lett. **40**(14), 954-597, (1978).

[42] N. Mårtenson, A. Nilsson, *On the origin of core-level binding energy shifts*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 209-223, (1995).

[43] M. Weinert, R. E. Watson, *Core-level shifts in bulk alloys and surface adlayers*, Phys. Rev. B **51**(23), 17168-17180, (1995).

[44] T. L. Barr, E. Hoppe, T. Dugall, P. Shah, S. Seal, *XPS and bonding: When and why can relaxation effects be ignored*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **98-99**, 95-103, (1999).

[45] F. J. Himpsel, B. S. Meyerson, F. R. McFeely, J. F. Morar, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, *Core level spectroscopy at silicon surfaces and interfaces*, Proceedings of the international school of physics **Enrico Fermi**, Course CVIII Varenna, July 1988.

[46] G. Hohlneicher, H. Pulm, H.-J. Freund, *On the separation of initial and final state effects in the photoelectron spectroscopy using an extension of the Auger-parameter concept*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **37**, 209-224, (1985).

[47] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Electron inelastic mean free paths in solids at low energies*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52**, 285-291, (1990).

[48] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Calculations of inelastic mean free paths, II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range*, Surf. Interface Anal. **17**, 911-926, (1991).

[49] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Calculations of inelastic mean free paths, III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range*, Surf. Interface Anal. **17**, 927-939, (1991).

[50] A. Jablonski, *Determination of the IMFP from electron elastic backscattering probability*, Surf. Interface Anal. **29**, 582-595, (2000).

[51] W. S. M. Werner, C. Tomastik, T. Cabela, G. Richter, H. Störi, *Electron inelastic mean free path measured by elastic peak electron spectroscopy between 50 and 3400 eV*, Surf. Sci. **470**, L123-L128, (2000).

[52] A. Jablonski, I. S. Tilinin, C. J. Powell, *Mean escape depth of signal photoelectrons from amorphous and polycrystalline solids*, Phys. Rev. B **54**, 10927-10937, (1996) .

[53] A. Jablonski, C. J. Powell, *The electron attenuation length revisited*, Surf. Sci. Rep. **47**, 33-91, (2002).

[54] A. Cimino, D. Gazzoli, M. Valigi, *XPS quantitative analysis and models of supported oxide catalysts*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **104**, 1-29, (1999).

[55] I. S. Tilinin, A. Jablonski, S. Tougaard, *Path-length distribution of photoelectrons emitted from homogeneous noncrystalline solids: Consequences for inelastic-background analysis*, Phys. Rev. B **52**, 5935-5946, (1995).

[56] V. I. Nefedov, I. S. Fedorova, *Account of photoelectron elastic determination of overlayer thickness, in–depth profiling, attenuation coefficients and intensities in surface systems*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **85**, 211-248, (1997).

[57] V. M. Dwyer, *Incorporation of elastic scattering into composition–depth profile reconstruction from angle–resolved Auger/XPS Data*, Surf. Interface Anal. **21**, 637-642, (1994).

[58] M. Vicanek, *Electron transport processes in reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and X–ray photoelectron spectroscopy (XPS)*, Surf. Sci. **440**, 1-40, (1999).

[59] J. -Ch. Kuhr, H. -J. Fitting, *Monte Carlo simulation of electron emission from solids*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **105**(2-3), 257-273, (1999).

[60] H. Ebel, M. F. Ebel, J. Wernisch, *The influence of elastic scattering of electrons on measured X-ray photoelectron signals*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **34**(4), 355-362, (1984).

[61] P. J. Cumpson, M. P. Seah, *Elastic scattering corrections in AES an XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in overlayer/substrate experiments*, Surf. Interface Anal. **25**, 430-446, (1997).

[62] C. J. Powell, A. Jablonski, *Electron effective attenuation lengths for applications in Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*, Surf. Interface Anal. **33**, 211-229, (2002).

[63] T. S. Lassen, S. Tougaard, A. Jablonski, *Practical correction procedures for elastic electron scattering effects in ARXPS*, Surf. Sci. **81**, 150-162, (2001).

[64] A. Jablonski, S. Tougaard, *Practical correction formula for elastic electron scattering effects in attenuation of Auger electrons and photoelectrons*, Surf. Interface Anal. **26**, 17-29, (1998).

[65] C. J. Powell, A. Jablonski, *Effects of elastic–electron scattering on measurements of silicon dioxide film thickness by X–ray photoelectron spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 1139-1143, (2001).

[66] C. J. Powell, A. Jablonski, *NIST Electron Effective-Attenuation-Length-Database, Version 1.0*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2001).

[67] M. Suzuki, H. Ando, Y. Higashi, H. Takenaka, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, S. Kurosawa, S. Tanuma, C. J. Powell, *Experimental determination of electron effective attenuation lengths in silicon dioxide thin films using synchrotron radiation*, Surf. Interface Anal. **29**, 330-335, (2000).

[68] H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, M. Suzuki, Y. Higashi, H. Ando, H. Takenaka, S. Kurosawa, S. Tanuma, C. J. Powell, *Experimental determination of electron effective attenuation lengths in silicon dioxide thin films using synchrotron radiation*, Surf. Interface Anal. **29**, 336-340, (2000).

[69] C. J. Powell, A. Jablonski, *Comparisons of calculated and measured effective attenuation lengths for silicon dioxide over a wide electron energy range*, Surf. Sci. **488**, L547-L552, (2001).

[70] Th. Gross, A. Lippitz, W. Unger, B. Güttler, *Uncertainty in measurement of overlayer thickness of thermally oxidized silicon using X-ray photoelectron spectroscopy*, Surf. Interface Anal. **29**, 891-894, (2000) .

[71] V. I. Nefedov, I. S. Nevodov, I. Ulig, D. Zarulla, R. Szargan, *Determination of the thickness of ultrathin coatings by X–ray photoelectron spectroscopy with elastic scattering of photoelectrons taken into account*, Inorganic Materials, **34**(11), 1088-1091, (1998).

[72] Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wilk, R. M. Wallace, L. C. Feldman, S. P. Tay, *SiO_2 film thickness metrology by X-ray photoelectron spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2764-2766, (1997).

[73] *ASTM Standard E673-91c, Standard Terminonolgy Relating to Surface Analysis*, ASTM Philadalphia (1992).

[74] J. A. D. Matthew, A. R. Jackson, M. M. El-Gomati, *Systematic trends in then transport mean free path with electron energy and atomic number*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **85**, 205-219, (1997).

[75] H. Yamamato, Y. Baba, T. A. Sasaki, *Application of high–energy synchrotron–radiation XPS to determine the thickness of SiO_2 thin films on Si(100)*, Surf. Sci. **349**, L133-L137, (1996).

[76] T. Jach, M. J. Chester, S. M. Thurgate, *Grazing angle X–ray photoemission system for depth–dependent analysis*, Rev. Sci. Instrum. **65**(2), 339-342, (1994).

[77] J. Kawai, H. Amano, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige, Y. Kitajima, *Total reflection X–ray photoelectron spectroscopy of copper phtalocyanine–gold multilayers*, Spectrochimica Acta Part B **52**, 873-879, (1997).

[78] B. L. Henke, *Ultrasoft–X–ray reflection, refraction, and production of photoelectrons (199—1000–eV region)*, Phys. Rev. A **6**(1), 94-104, (1972).

[79] L. G. Parratt, *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*, Phys. Rev. **95**(2), 359-369, (1954).

[80] D. K. G. de Boer, *Glacing–incidence X–ray fluorescence of layered materials*, Phys. Rev. B **44**(2), 498-511, (1991).

[81] M. J. Chester, Terrence Jach, *Grazing–incidence X–ray photoemission spectroscopy from multilayer media: Oxidized GaAs(100) as a case study*, Phys. Rev. B **48**(23), 17262-17270, (1993).

[82] R. Klockenkämper, *Total–reflection X–ray fluorescence analysis*, Chemical Analysis **140**, ed. by J. D. Winefordner, John Wiley & Sons, Inc. 1997.

[83] M. Hüppauff, *Charakterisierung von dünnen Schichten und von Gläsern mit Röntgenreflexion und Röntgenfluoreszenzanalyse bei streifendem Einfall*, Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Band 2730, (1993).

[84] L. Névot, P. Croce, *Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage quelque verres silicates*, Revue Phys. Appl. **15**, 761-779, (1980).

[85] J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa, Y. Gohshi, *A numerical simulation of total reflection X–ray photoelectron spectroscopy (TRXPS)*, Spetrochimica Acta **47B**(8), 983-991, (1992).

[86] J. Kawai, S. Hayakawa, Y. Kitajima, K. Maeda, Y. Gohshi, *Total reflection X–ray photoelectron spectroscopy*, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **76**, 313-318, (1995).

[87] J. A. Nielsen, *Structure and dynamics of surfaces II*, ed. by W. Schommers, P. Blanckenhagen, Topics in Current Physics, **43** (1987).

[88] D. E. Aspnes, *The accurate determination of optical properties by ellipsometry*, from Handbook of optical constants of solids, ed. by E. D. Palik, Academic Press 1985.

[89] D. A. Cole, J. R. Shallenberger, S. W. Novak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Hitzman, J. F. Kirchhoff, E. Principe, W. Nieveen, F. K. Huang, S. Biswas, R. J. Bleiler, K. Jones:, *SiO_2 thickness determination by X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 440-444, (2000).

[90] H. Schulte-Schrepping, G. Materlik, J. Heuer, T. Teichmann, *Novel adaptive directly water-cooled monochromator crystal for high heat load wiggler beamlines*, Review of Scientific Instruments **66**(2), 2217-2219, (1995).

[91] M. P. Seah, *AES: energy calibration of electron spectrometers. IV A re-evaluation of the reference energies*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **97**, 235, (1998).

[92] H. Henneken, F. Scholze, M. Krumrey, G. Ulm, *Quantum efficiencies of gold and copper photocathodes in the VUV and X-ray range*, Metrologia **37**, 485-488, (2000).

[93] N. Mårtensson, R. Nyholm, *Electron spectroscopic determinations of M and N core-hole lifetimes for the elements Nb—Te (Z= 41—52)*, Phys. Rev. B **24**(12), 7121-7133, (1981).

[94] H. Schulte-Schrepping, W. Drube, *Properties of a detuned non-dispersive double crystal monochromator*, Nucl. Inst. Methods A **467-468**, 396, (2001).

[95] W. A. Kern, D. A. Poutinen, RCA Rev. **31**, 187, (1970).

[96] D. F. Mitchell, K. B. Clark, J. A. Bardwell, W. N. Lennard, G. R. Massoumi, I. V. Mitchell, *Film thickness measurements of SiO_2 by XPS*, Surf. Interface Anal. **21**, 44-50, (1994).

[97] F. Amy, P. Soukiassian, Y. K. Hwu, C. Brylinski, *Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3×3 surface oxidation and initial SiO_2/SiC interface formation from 25 to 650 °C*, Phys. Rev. B **65**, 165323-165333, (2002).

[98] C. Virojanadara, L. I. Johansson, *Interfacial investigation of in situ oxidation of 4H-SiC*, Surf. Sci. **472**(1-2), L145-L149, (2001).

[99] C. Virojanadara, L. I. Johansson, *Oxidation studies of 4H-SiC(*0001*) and (*000$\bar{1}$), Surf. Sci. **505**(C), 358-366, (2002).

[100] P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger, M. J. Bedzyk, *On the structure and evolution of the buried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results*, Surf. Sci. **412/413**, 213-235, (1998).

[101] R. N. S. Sodhi, R. G. Cavell, *KLL auger and core level (1s and 2p) photoelectron shifts in a series of gaseous sulfur compounds*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **41**(3), 285, (1986).

[102] M. Wirde, U. Gelius, T. Dunbar, D. L. Allara, *Modification of self-assembled monolayers of alkanethiols on gold by ionizing radiation*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **131**, 245-251, (1997).

[103] B. Jäger, H. Schürmann, H. U. Müller, H. J. Himmel, M. Neumann, M. Grunze, Ch. Wöll, *X–ray and low energy electron induced damage in alkanethiolate monolayers on Au-substrates*, Z. Phys. Chem. **202**, 263-272, (1997).

[104] Ch. Zubrägel, C. Deuper, F. Schneider, M. Neumann, M. Grunze, A. Schertel, Ch. Wöll, *The presence of two different sulfur species in self-assembled films of n-alkanethiols on Au and Ag surfaces*, Chem. Phys. Lett. **238**, 308-312, (1995).

[105] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainge, *X-ray photoelectron spectroscopy sulfur 2p study of organic thiol and disulfide binding interactions with gold surfaces*, Langmuir **12**(21), 5083-5086, (1996).

[106] H. Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, S. Yang, *X-ray studies of self-assembled monolayers on coinage metals. 1. Alignment and photooxidation in 1,8-octanedithiol and 1-octanethiol on Au*, Langmuir **14**(18), 5147-5153, (1998).

[107] C. L. A. Lamont, J. Wilkes, *Attenuation length of electrons in self-assembled monolayers of n-alkanethiols on gold*, Langmuir **15**(6), 2037-2042, (1999).

[108] P. E. Laibinis, R. L. Graham, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *X–ray damage to CF_3CO_2-terminated organic monolayers on Si/Au: Principal effect of electrons*, Science **254**, 981-983, (1991).

[109] B. Völkel, A. Gölzhäuser, H. U. Müller, C. David, M. Grunze, *Influence of secondary electrons in proximal probe lithography*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**(6), 2877-2881, (1997).

[110] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Gölzhäuser, M. Grunze, *Electron-induced crosslinking of aromatic self-assembled monolayers: Negative resists for nanolithography*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2401-2403, (1999).

[111] C. Olsen, P. A. Rowntree, *Bond-selective dissociation of alkanethiol based self-assembled monolayers adsorbed on gold substrates, using low-energy electron beams*, J. Chem. Phys. **108**(9), 3750-3764, (1998).

[112] M. Brunnbauer, W. Drube, T. Eickhoff, A. Terfort, ChemPhysChem (2002), zur Veröffentlichung angenommen.

[113] G. Beamson, D. Briggs, *Degradation of poly(vinyl alcohol) thin films during monochromatized XPS: Substrate effects and X-ray intensity dependence*, Surf. Interface Anal. **26**, 343-351, (1998).

[114] J. Cazaux, *Mechanisms of charging in electron spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **105**, 155-185, (1999).

[115] J. Cazaux, *About the charge compensation of insulating samples in XPS*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **113**, 15-33, (2000).

[116] P. E. Larson, M. A. Kelly, *Surface charge neutralization of insulating samples in X-ray photemission spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. **A16**(6), 3483-3489, (1998).

[117] R. Ludeke, E. Cartier, *Imaging of oxide and interface charges in SiO_2/Si*, Microelectronic Engineering **59**, 259-263, (2001).

[118] H. Ikeda, N. Kurumado, K. Ohmori, M. Sakashita, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda, *Local electrical characteristics of ultra–thin SiO_2 films formed on Si(001) surfaces*, Surf. Sci. **493**, 653-658, (2001).

[119] K. Hirose, K. Sakano, K. Takahashi, T. Hattori, *Characterization of SiO_2/Si interfaces by using X-ray photoelectron spectroscopy time-dependent measurements*, Surf. Sci. **507-510**, 906-910, (2002).

[120] M. F. Ebel, H. Ebel, *About the charging effect in X-ray photoelectron spectrometry*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **3**, 169-180, (1974).

[121] H. J. Freund, H. Gonska, H. Lohneiss, G. Hohlneicher, *Charging and rotational dependence of line position*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **12**, 425-434, (1977).

[122] H. Gonska, H. J. Freund, G. Hohlneicher, *On the importance of photoconduction in ESCA experiments*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **12**, 435-441, (1977).

[123] R. Fellenberg, P. Streubel, A. Meisel, *Chemical shifts of Auger lines in solids on the example of the $KL_{23}L_{23}$ transition in silicon and its compounds*, phys. stat. sol. (b) **112**, 55-60, (1982).

[124] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, R. Car, *Theory of Si 2p core-level shifts at the Si(001)-SiO_2 interface*, Phys. Rev. B **53**(16), 10942-10950, (1996).

[125] R. J. Cole, B. F. Macdonald, P. Weightman, *Relative core level shifts in XPS: a theoretical study*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **125**, 147-152, (2002).

[126] G. Moretti, *Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: A review*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **95**, 95-144, (1998).

[127] R. Flitsch, S. I. Raider, *Electron mean escape depths from X-ray photoelectron spectra of thermally oxidized silicon dioxide films on silicon*, J. Vac. Sci. Technol. **12**(1), 305-308, (1975).

[128] L. I. Johansson, C. Virojanadara, Th. Eickhoff, W. Drube, *Angle resolved studies of SiO_2/SiC samples*, European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM), 1.—5. Sept. 2002, Linköping.

[129] G. G. Jernigan, R. E. Stahlbush, M. K. Das, J. A. Cooper Jr., L. A. Lipkin, *Interfacial differences between SiO_2 grown on 6H-SiC and on Si(100)*, Appl. Phys. Lett **74**(10), 1448-1450, (1999).

[130] C. Virojanadara, P.-A. Glans, L. I. Johansson, Th. Eickhoff, W. Drube, *High energy photoemission investigations of SiO_2/SiC samples*, Appl. Surf. Sci. **172**, 253-259, (2001).

[131] Ivan Jirka, *An ESCA study of copper clusters on carbon*, Surf. Sci. **232**, 307-315, (1990).

[132] I. Jimenéz, J. L. Sacedón, *Influence of Si oxidation methods on their distribution of suboxides at SiO_2/Si interfaces and their band alignment: a synchrotron photoemission study*, Surf. Sci. **482-485**, 272-278, (2001).

[133] R. Reiche, F. Yubero, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, *Structure, microstructure and electronic characterisation of the Al_2O_3/SiO_2 interface by electron spectroscopies*, Surf. Sci. **457**, 199-210, (2000).

[134] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer, *Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2: Charge transfer and electrostatic effects*, Phys. Rev. B **63**(12), 125117-125123, (2001).

[135] J. Cazaux, *Dielectric image potential of charges in 2D quantum structures*, Semicond. Sci. Technol. **13**, 827-832, (1998).

[136] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd edition, John Wiley&Sons, (1975).

[137] T. Schroeder, A. Hammoudeh, M. Pykavy, N. Magg, M. Adelt, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Single crystalline silicon dioxide films on Mo(112)*, Solid–State Electronics **45**, 1471-1478, (2001).

[138] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, T. E. Madey, *Photoemission spectroscopy of platinum overlayers on silicon dioxide films*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**(4), 2174-2178, (2000).

[139] H. Öfner, R. Hofmann, J. Kraft, F. P. Netzer, J. J. Paggel, K. Horn, *Metal-overlayer-induced charge-transfer effects in thin SiO_2-Si structures*, Phys. Rev. B **50**(20), 15120-15125, (1994).

[140] E. Pehlke, M. Scheffler, *Evidence for site–sensitive screening of core holes at the Si and Ge(001) surface*, Phys. Rev. Lett. **71**(14), 2338-2341, (1993).

[141] F. R. McFeely, K. Z. Zhang, Mark M. Banaszak Holl, Sunghee Lee, John E. Bender IV, *An inquiry concerning the principles of Si 2p core-level photoemission shift assignments at the Si/SiO_2 interface*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**(4), 2824-2831, (1996).

[142] K. Z. Zhang, K. E. Litz, M. M. Banaszak Holl, F. R. McFeely, *The role of second-neighbor effects in photoemission: Are silicon surfaces and interfaces special?*, Appl. Phys. Lett. **72**(1), 46-48, (1998).

Veröffentlichungen, die im unmittelbaren Zusammenhang mit der Arbeit entstanden sind:

L. I. Johansson, P.-A. Glans, Q. Wahab, T. M. Grehk, Th. Eickhoff, W. Drube, *Characterization of SiO_2 layers thermally grown on 4H-SiC using high energy photoelectron spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **150**, 137-142, (1999).

C. Virojanadara, P.-A. Glans, L. I. Johansson, Th. Eickhoff, W. Drube, *High energy photoemission investigations of SiO_2/SiC samples*, Appl. Surf. Sci. **172**, 253-259, (2001).

L. I. Johansson, C. Virojanadara, Th. Eickhoff, W. Drube, *Angle resolved studies of SiO_2/SiC samples*, European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM), 1.—5. Sept. 2002, Linköping.

M. Brunnbauer, W. Drube, T. Eickhoff, A. Terfort, ChemPhysChem (2002), zur Veröffentlichung angenommen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen jenen meinen Dank aussprechen, durch die die Erstellung dieser Arbeit erst möglich wurde, und die mich die letzten Jahre am HASYLAB begleitet haben.

So möchte ich mich bei Prof. Dr. G. Materlik bedanken, der mir die Arbeit in seiner Gruppe ermöglichte. Ich danke auch für seine Unterstützung, durch die mir Gelegenheit zur Teilnahme an Ferienschulen und Konferenzreisen gegeben wurde. Bei Prof. Dr. R. L. Johnson möchte ich mich für sein stetes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit bedanken, sowie für wertvolle Vorschläge und Hinweise. Für Anregungen verschiedener Art danke ich auch Prof. Dr. B. Sonntag.

Ein besonderer Dank geht an Dr. W. Drube, mit dem ich manche lange Nacht am Messplatz zubrachte, für die intensiven Diskussionen, die vorbildliche Betreuung und einiges darüber hinaus.

Ein großer Teil der Arbeit ist nur durchführbar gewesen, weil mir im Rahmen unserer Kooperationen Proben zur Verfügung gestellt wurden. Daher danke ich Dr. A. Terfort, M. Brunnbauer und B. Zeysing für die sehr enge Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Thiole, und Prof. L. I. Johansson, Dr. P.-A. Glans, C. Virojanadara für Bereitstellung der SiC–Proben und für gemeinsames Experimentieren. Ein Dankeschön auch an Prof. Dr. J. Falta, Dr. T. Schmidt, O. Brunke, J.-I. Flege für eine am HASYLAB hergestellte Probe.

Für technische Raffinessen und die tatkräftige Hilfe bei den Umbauarbeiten am Experiment richte ich meinen Dank an S. Gieschen, sowie an J. Heuer und die gesamte HASYLAB–Gruppe, die mit ihrem technischen Können für einwandfreie Experimentierbedingungen gesorgt haben. Für verschiedenes, vor allem aber die Inanspruchnahme seiner Computer–Expertise danke ich Dr. H. Schulte–Schrepping.

Die Zeit, die ich am Institut zugebracht habe, wurde mir von vielen Personen erleichtert oder verschönert, denen ich auf diesem Wege für ein Stück Lebensqualität danken möchte. Stellvertretend für den DESY–Chor und andere musikalische Unternehmungen möchte ich S. Weigert, Dr. F. Beckmann, Dr. J. Sutter, Dr. D. Lübbert und W. Clement benennen. Ich danke auch den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, insbesondere K. Anduleit, P. Kappen, A. Schley, Dr. D. Novikov, Dr. G. Kuri, Dr. R. Medicherla–Ventaka und den ehemaligen Kollegen Dr. T. Hiort und Dr. Y. Nishino für die stets freundliche Atmosphäre, wozu auch die nicht selten lehrreiche Kaffeerunde nach dem Mittagessen beigetragen hat.

Mein spezieller Dank richtet sich an meine Familie, wobei ich insbesondere von meinen Eltern in jeder nur erdenklichen Weise Unterstützung erfahren habe.