

Photoemissionsuntersuchungen  
an vergrabenen Grenzschichten  
 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  und Thiolen auf Gold  
mit 3,0–5,5 keV Röntgenstrahlung

DISSERTATION  
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  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ –4H sowie Thiolate auf Au wurden mit hochenergetischer Röntgen–Photoemissionspektroskopie untersucht. Diese neue Methode liefert Information über lokale elektronische 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 keV wird in  $\text{SiO}_2$  eine große Elektronenausdringtiefe von bis zu 20 nm erreicht, die mittels Variation von Photonenenergie, streifendem Elektronenabnahmewinkel oder streifendem Photoneinfallswinkel im Bereich externer Totalreflexion 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  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$  Auger–Übergang, der beide Niveaus beinhaltet, ermöglicht die Trennung extra–atomarer Relaxationsbeiträge im Endzustand der Photoemission von den gemessenen Si 2p Bindungsenergien. 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 Totalreflexion erstellt. Aus der Intensitätsvariation als Funktion des Photoneinfallswinkels wird geschlossen, dass die umgewandelte S–Spezies nicht in Grenzflächennähe verbleibt, sondern eine exponentielle Dichteverteilung über den gesamten Film einnimmt.

An den Grenzschichtsystemen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  wird die Bindungsenergieverschiebung der  $\text{Si}^{4+}$ –Komponenten gegenüber der Bindungsenergie der Si Linien des Substrats untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die für  $\text{Si}(001)$  schon seit langer Zeit bekannte, und für  $\text{SiC}(0001)$ –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  $\text{SiO}_2$  und Bandverbiegungseffekte tiefenabhängig untersucht worden, die auch technisch wichtige Fragen der Qualität elektronischer Bauteile berühren.

# Photoemission studies of the SiO<sub>2</sub>/Si, SiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/Si(001) and SiO<sub>2</sub>/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 keV results in electron escape depths of up to 20 nm in SiO<sub>2</sub>. 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<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> 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 tailoring 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<sub>2</sub>/Si and SiO<sub>2</sub>/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	<i>attenuation length</i> , Abschwächungslänge
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BW2	„bypass wiggler“ 2, Strahlführung an DORIS III
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CTPMT	4-Carboxyterphenyl-4“-methanthiol
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
DDF	<i>depth distribution function</i> , Tiefenverteilungsfunktion
DORIS III	Doppel-Ring-Speicher, 3. Bauausführung
EAL	<i>effective attenuation length</i> , effektive Abschwächungslänge
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
LEED	<i>low energy electron diffraction</i> , Beugung langsamer Elektronen
MC	Monte-Carlo
MCP	<i>multi channel plate</i> , Vielkanalplatte
MOS-FET	<i>metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor</i> , Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekt-Transistor
NEXAFS	<i>near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy</i> , Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SAM	<i>self-assembled monolayer</i> , Selbstanordnende Monolagen
SLA	<i>straight line approximation</i> , Näherung geradlinigen Elektronentransports
SPV	<i>surface photo-voltage</i> , Oberflächen Photo-Spannung
SXRD	<i>surface X-ray diffraction</i> , Oberflächen-Röntgen-Beugung, auch GIXD ( <i>grazing incidence X-ray diffraction</i> ) bezeichnet
TEM	<i>transmission electron microscopy</i> , Transmissions-Elektronenmikroskopie
TER-XPS	<i>total external reflection XPS</i> , XPS unter externer Totalreflexion, auch TR-XPS
TEY	<i>total electron yield</i> , Gesamtelektronenausbeute
TP	4-Terphenylthiol
UHV	<i>ultra-high vacuum</i> , Ultrahochvakuum
UPS	<i>ultra-violet photoemission spectroscopy</i>
UV	<i>ultra-violet</i>
VUV	<i>vacuum ultra-violet</i> , Spektralbereich zwischen UV und Röntgen
XPS	<i>X-ray photoemission spectroscopy</i> , Röntgen-Photoemissionsspektroskopie
XSW	<i>X-ray standing waves</i> , stehende Röntgen-Wellenfelder

## Häufig verwendete Symbole

$CF$	Korrekturfaktor bei Berücksichtigung elastischer Elektronenstreuung
$d$	Schichtdicke (ohne Index: SiO <sub>2</sub> )
$D$	Ausdringtiefe der Elektronen
$D^e$	Elektronendosis
$\mathbf{E}, E$	Vektor der elektrischen Feldstärke, Amplitude der elektrischen Welle
$E$	Energie
$E_{A,ki,j}$	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
$I^\gamma$	Intensität der Röntgen-Strahlung
$I_0^\gamma$	Intensität der einfallenden Röntgen-Strahlung (Primärintensität)
$\mathbf{k}, k_{j,z}$	Wellenvektor, $z$ -Komponente des Wellenvektors in Schicht $j$
$K_\alpha$	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
$r$	Reflexionskoeffizient
$R$	(i) Relaxationsenergie
$\text{Si}^0, \text{Si}^{n+}$	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)
$Z$	Kernladungszahl
$\beta$	Imaginärteil des Brechungsindex $n$
$\Gamma$	Halbwertsbreite
$\Gamma_G, \Gamma_L$	Beiträge zur Breite eines Voigt-Profiles, G: Gauss-Anteil, L: Lorentz-Anteil
$\delta$	Realteil des Brechungsindex $n$
$\epsilon$	dielektrische Funktion
$\epsilon_0$	dielektrische Vakuum-Konstante
$\epsilon_j$	Grundzustandsenergie des Orbitals $j$ , $\Delta\epsilon$ chemische Verschiebung

$\theta$	(i) Elektronen–Abnahmewinkel, (ii) Streuwinkel / Bragg–Winkel
$\lambda_i$	inelastische mittlere freie Weglänge
$\lambda_{tr}$	inelastische mittlere freie Transportweglänge
$\Lambda$	effektive Abschwächungslänge
$\mu$	Absorptionslänge der Röntgenstrahlung
$\nu$	Frequenz, speziell: genutzte Frequenz der Synchrotronstrahlung
$\rho$	(i) Materiedichte, (ii) Dichte der freien Ladungen
$\rho_{i,j}$	Partialdichte einer Atomsorte $i$ in der Schicht $j$
$\sigma_{nl}$	partieller Wirkungsquerschnitt der Photoionisation
$\tau$	allgemeine Zeitkonstante
$\Phi$	Tiefenverteilungsfunktion
$\Phi$	Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörper
$\Phi_A$	„Analysator–Austrittsarbeit“
$\phi$	Photonen–Einfallswinkel
$\phi_c$	kritischer Winkel der externen Totalreflexion
$\psi$	(i) Wellenfunktion, (ii) Winkel zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Gegenstand der Untersuchung . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Physikalische Konzepte</b>	<b>8</b>
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
<b>3</b>	<b>Instrumentelle Aspekte</b>	<b>34</b>
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
<b>4</b>	<b>Präparation und Charakterisierung</b>	<b>47</b>
4.1	Probenpräparation . . . . .	47
4.1.1	SiO <sub>2</sub> /Si . . . . .	47
4.1.2	SiO <sub>2</sub> /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 <sub>2</sub> . . . . .	50
4.2.3	Zwischenoxidationsschicht an der SiO <sub>2</sub> /SiC-Grenzfläche . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Thiolate auf Au</b>	<b>54</b>
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
<b>6</b>	<b>Dünne SiO<sub>2</sub>–Schichten auf Si und SiC</b>	<b>73</b>
6.1	Akkumulation lokalisierter Ladung in SiO <sub>2</sub> . . . . .	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 $\Delta R$ . . . . .	98
6.3.2	Oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung . . . . .	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 <sub>2</sub> /Si(001)–Grenzschicht . . . . .	119
6.4.2	SiO <sub>2</sub> /SiC-4H(0001)–Grenzschicht . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Herleitungen</b>	<b>126</b>
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
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>135</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>148</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Funktionsweise elektronischer Bauelemente basiert letztlich 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  vermutlich das am besten untersuchte Grenzschichtsystem.

Der ungebremsste 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -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 aggressiver, 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<sub>2</sub>-Schicht, die bei makroskopischer Sichtweise dem SiO<sub>2</sub>/Si-Schichtsystem vergleichbar ist, wegen der hexagonalen Kristallstruktur der Si-C Dimere des zugrundeliegenden Substrats sich aber mikroskopisch unterscheidet. Die Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>/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  $\pi$ -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 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 keV wegen der vergrößerten inelastischen mittleren freien Weglänge höherkinetischer Elektronen hinauschieben. Dieses bedeutet eine Ausdringtiefe der angeregten Elektronen von bis zu 20 nm in SiO<sub>2</sub>, womit vergrabene Schichten mit XPS erreichbar werden, und eine große Variationsmöglichkeit der Tiefensensitivität 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 Totalreflexion (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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzschicht untersucht. Die schon seit langer Zeit bekannte oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung der Si 2p Linie wird aus neuem Blickwinkel betrachtet, wobei eine Separation extratomarer Relaxationsprozesse von den gemessenen Bindungsenergieverschiebungen erreicht wird. Die Folgerungen hieraus stellen das zurzeit anerkannte Erklärungsmodell für die Bindungsenergieverschiebung in Frage, welche auf Abschirmung des Photoionisations-Endzustands aufgrund von Bildladungen basiert.

Bei den Messungen an dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit intensiver Synchronstrahlung werden strahlungsinduzierte Prozesse in Form von Bindungsenergieverschiebungen 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 röntgenbasierten 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Schichtsystem dargelegt und diskutiert, wobei zunächst die strahlungsbedingten Prozesse vorgestellt und interpretiert werden, deren Modellierung in die abschließenden Betrachtungen der Bindungsenergieverschiebungen der vergrabenen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzschicht eingeht. Parallel dazu wird ein Vergleich mit dem Schichtsystem  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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<sub>2</sub>/Si

Wegen seiner technologischen Bedeutung ist das SiO<sub>2</sub>/Si–Schichtsystem schon seit langer Zeit Gegenstand der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung.<sup>1</sup> Si ist heute das wichtigste Ausgangsmaterial für elektronische Bauteile, SiO<sub>2</sub> wird in jedem dieser Schaltungsaufbauten als Isolator eingesetzt. Neueren Studien zufolge wird für die SiO<sub>2</sub>–Schichtdicke in Transistoren eine minimale Größe im Bereich  $\lesssim 10$  nm als möglich angesehen, um zuverlässige Bauteile bauen zu können.<sup>2–4</sup> Diese starke Skalierung der bislang technologisch praktizierten Techniken erfordert ein mikroskopisches Verständnis des Grenzflächensystems, um die physikalisch begrenzenden Faktoren der Skalierung zu ermitteln und nach Möglichkeit durch neue Entwicklungen zu umgehen.<sup>5</sup> Auch die Röntgen–Photoemissionsspektroskopie (XPS) hat zu einem weitgehenden Verständnis des chemischen Aufbaus der Grenzregion beigetragen,<sup>6,7</sup> 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<sub>2</sub>–Deckschicht nicht abrupt ausfällt, sondern alle Oxidationsstufen von Si<sup>1+</sup> bis Si<sup>4+</sup> vorkommen. Die Bindungsenergien der niedrigeren Stufen sind etwa äquidistant. Für die Si<sup>4+</sup> Linie wird hingegen eine mit der Schichtdicke des Oxids  $d$  anwachsende Bindungsenergieverschiebung gemessen, wobei  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d) = E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^{4+}) - E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^0)$  Werte zwischen 3.7 eV und 4.8 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  $\text{SiO}_2$ .<sup>8-12</sup> Ist diese Grenzregion überwunden, liegt  $\text{SiO}_2$  in stöchiometrischer Verbindung vor, was das konstante Intensitätsverhältnis der Photoemissionslinien  $I_{\text{Si}2p}^e(\text{Si}^{4+})/I_{\text{O}1s}^e$  und deren konstanter Bindungsenergieabstand  $E_{B,\text{O}1s} - E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^{4+})$  zeigt.

Speziell die schichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  betreffend ist lange Zeit diskutiert worden, ob es sich um eine chemische Verschiebung handelt, die durch Gitterverzerrungen induziert wird, oder durch Aufladung bedingt ist.<sup>13</sup> Als Ursache für diese Energieverschiebung der Si 2p Linie wird heute der Einfluss der extraatomaren Relaxation angesehen. Darunter sind *ab initio* Modelle und Vergleiche dieser Rechnungen mit Experimenten, die einen hohen Anteil der extraatomaren Relaxation  $\Delta R$  an der Bindungsenergieverschiebung vorhersagen.<sup>14,15</sup> 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.<sup>16-18</sup>

### Grenzfläche $\text{SiO}_2/\text{SiC}$

SiC wird bei hohen Temperaturen um 2200 °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), $\beta$ -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  $E_g = 2.3$  eV (3C-SiC), 2.9 eV (6H-SiC) (Vergleiche Si:  $E_g = 1.12$  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  $10^6$  V/cm erlaubt.

Da SiC wesentlich stabiler ist als Si, sind zur Oxidation höherer  $\text{O}_2$ -Partialdruck und höhere Temperaturen erforderlich. Der C wird zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt, und geht damit in die Gasphase über, während das Si in mehreren Schritten zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert wird. Photoemissionsstudien über die anfängliche Oxidation sind auch für das  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  Grenzsichtsystem zu finden, allerdings ist das System bei weitem nicht so ausführlich charakterisiert wie  $\text{SiO}_2$  auf Si. Eine noch unbefriedigend beantwortete Frage bezieht sich auf die Anwesenheit graphitischen Kohlenstoffs an der Grenzfläche, der von einigen Autoren<sup>19,20</sup> gefunden wurde, und deren Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Schicht. In hochenergetischen Photoemissionsmessungen des  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H Systems konnte keine graphitische Anreicherung an der Grenzfläche festgestellt werden.<sup>21</sup>

## 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.<sup>22,23</sup> 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<sup>24</sup> zusammengetragen worden.

In dieser Arbeit werden zwei Klassen zugehörige Moleküle untersucht (Abb. 1.1). Diese sind zunächst aliphatische Thiole  $\text{HS} - (\text{CH}_2)_{n-1} - \text{CH}_3$  mit der Kurzbezeichnung  $\text{C}_n$ , wobei  $n$  die Anzahl der C-Atome in der Molekülkette bezeichnet. Typische Moleküllängen sind  $n = 7 \dots 22$ . 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 (SXR) oder Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS) zu finden sind.

Die  $\text{C}_n$ -Thiole bilden auf einer Au(111)-Oberfläche einen dichten Film, der durch einen  $30^\circ$  Kippwinkel der C-Kette volumenförmig aufgebaut ist. Kontrovers diskutiert wurde die Anordnung der S-Kopfgruppe an der Au(111)-Oberfläche. Wurde zunächst von einer einfachen S-Au-Bindung ausgegangen,<sup>25,26</sup> schlägt ein aus SXR-Messungen abgeleitetes Modell eine Bindung zum Au vor, die aus einem S-Dimer gebildet wird.<sup>27</sup> Nachmessungen konnten dieses Modell jedoch nicht bestätigen.<sup>28</sup> 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.

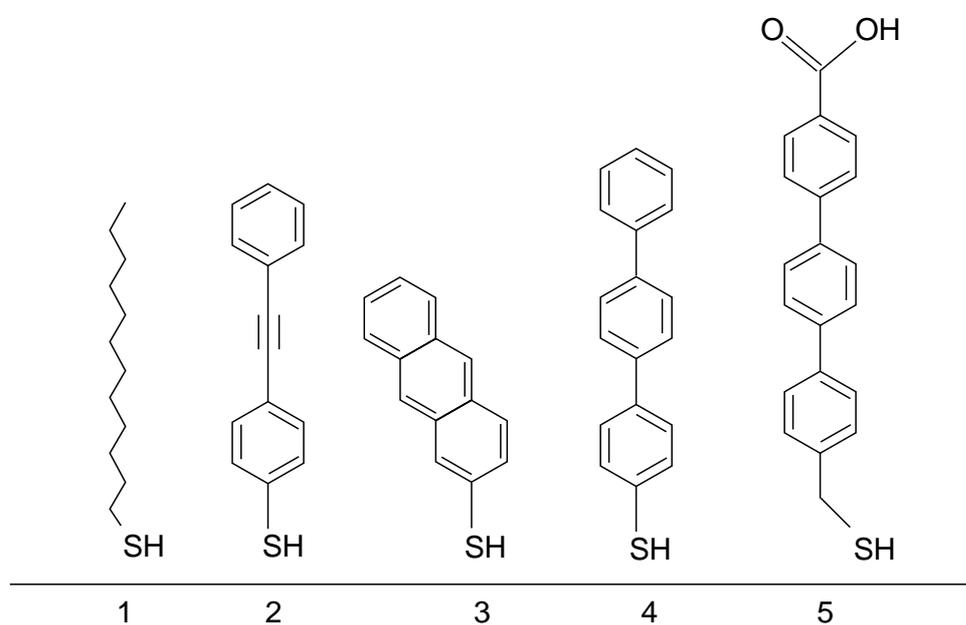


Abbildung 1.1: Die in dieser Arbeit untersuchten Thiole bilden einen kristallinen Film auf einer Au-Oberfläche aus. 1: Dodekanthiol (C12), 2: 4-Tolanthiol, 3: 2-Anthracenthio, 4: 4-Terphenylthiol (TP), 5: 4-Carboxyterphenyl-4''-methanthiol (CTPMT)

# 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  $h\nu$

$$E_{B,j} = h\nu - E_{kin,j} - \Phi , \quad (2.1)$$

wobei in der Energiebilanz die Austrittsarbeit  $\Phi$  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  $\Phi_A$  bezeichnet wird.<sup>29</sup>  $\Phi_A$  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

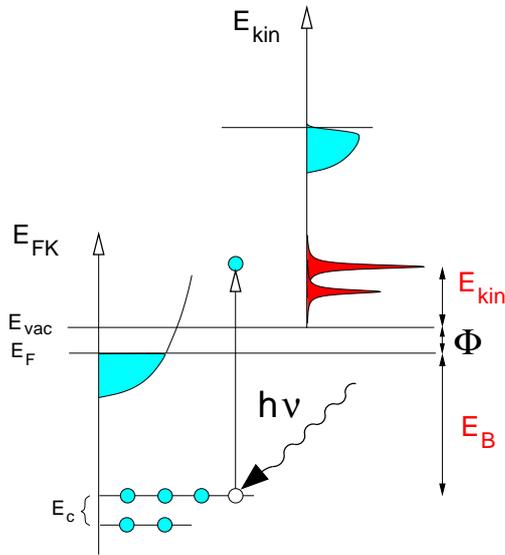


Abbildung 2.1: Energieschema der Röntgen-Photoemission. Links ist die Energieachse  $E_{FK}$  im Festkörper dargestellt, mit dem bis zur Fermi-Energie  $E_F$  gefüllten Valenzband, und einem Rumpfniveau  $E_c$  (Besetzung für  $l = 2$ ). Bei der Anregung mit Röntgen-Photonen der Energie  $h\nu$  ergibt 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  $\Sigma V$  beeinflusst wird

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

Ist die durch Potentialänderungen hervorgerufene Bandverbiegung über die Lage der Rumpfniveaus bestimmt worden, und ist zugleich die Austrittsarbeit  $\Phi_{HL}$  des Halbleiters bekannt, so ist die materialabhängige Elektronenaffinität  $\chi$  berechenbar<sup>30</sup>

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

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

$$E_g = E_{LB} - E_{VB} . \quad (2.4)$$

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

$$\frac{d}{dz} \left( \epsilon(z) \frac{dV(z)}{dz} \right) = -\rho(z) \quad (2.5)$$

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

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dz} + G_n - R_n \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dz} + G_p - R_p \quad (2.6)$$

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 photovoltage* (SPV).<sup>31,32</sup> 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 Lebensdauererweiterung des Ein-Loch-Endzustandes als Lorentz-Funktion darstellbar

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

mit der Halbwertsbreite (FWHM)  $\Gamma_L$  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  $\Gamma_G$  erfasst. Die daraus entstehende Voigt-Funktion in einer auf die Fläche  $F$  normierten Darstellung ist

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

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 Lebensdauererweiterung wenn mehrere Photolinien überlappen.<sup>33</sup> 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.<sup>34</sup> Es wurde dort gezeigt, dass das Einsetzen 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<sub>2</sub>/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.<sup>35</sup> 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.<sup>36</sup> 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<sup>37</sup>). 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  $\lambda_i$  mit typischerweise  $\lambda_i < 3$  nm (s. Abschn. 2.2).  $\lambda_i$  ist damit meist klein gegenüber den Tiefen, auf denen sich die Bandverbiegungen bemerkbar machen ( $\Delta z > 20$  nm), weswegen eine Auswirkung auf die Linienbreite nicht zu erwarten ist.<sup>38</sup> 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  $\psi_i$  (*initial state*) in den ungebundenen Endzustand  $\psi_f$  (*final state*) bedeutet. Da der Endzustand im Kontinuum liegt, ist die Übergangswahrscheinlichkeit  $w$  mit Fermis Goldener Regel beschreibbar

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

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  $\sigma_{nl}$ , der von der Hauptquantenzahl  $n$  und dem Bahn-

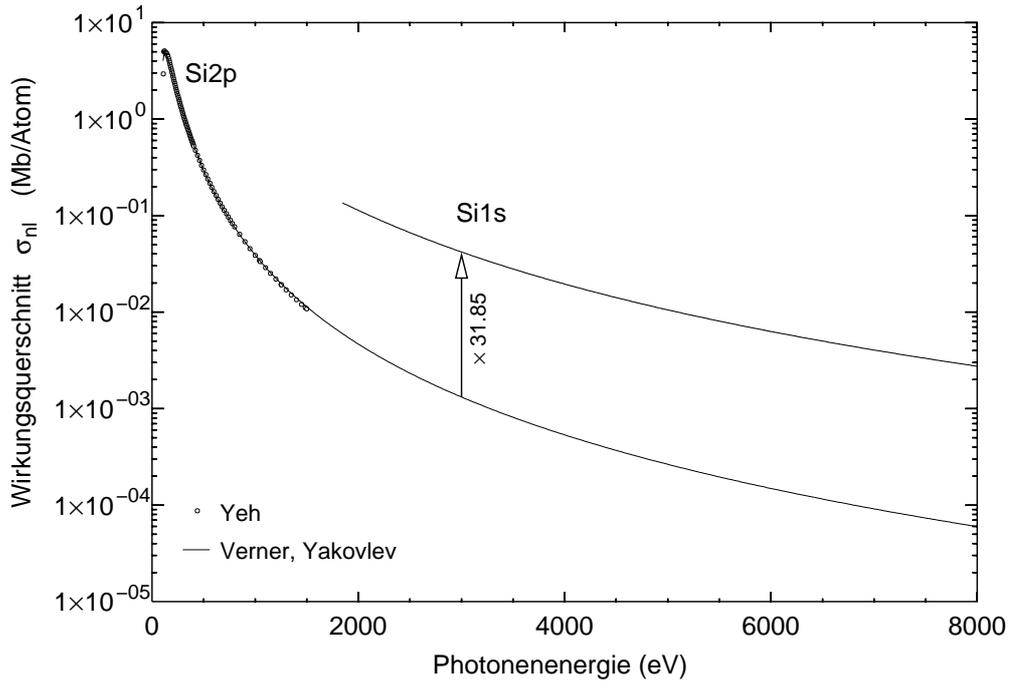


Abbildung 2.2: Partielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{nl}$  am Beispiel Si 2p und Si 1s. Den Berechnungen zufolge (Yeh,<sup>40</sup> Verner<sup>39</sup>) ist  $\sigma_{Si1s} = 31.85 \sigma_{Si2p}$  bei  $h\nu = 3000$  eV

drehimpuls  $l$  abhängt, folgt für hohe Photonenenergie  $E$  der Funktion<sup>39</sup>

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

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<sup>40</sup> von  $\sigma_{Si2p}$  werden gut durch parametrisierte Funktionen wiedergegeben.<sup>39</sup>

### 2.1.1 Relaxation im Photoemissionsprozess

In der einfachsten Näherung wird Ausgangszustand und Endzustand jeweils als Einelektronen-Wellenfunktionen beschrieben.  $\psi_i$  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:

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

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

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

geschrieben, womit das Matrixelement in (2.9) die Form

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

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

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

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:<sup>41,42</sup>

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

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) eingebunden sind:

$$E_{B,j} = \left. \begin{aligned} & E_{j,(1)}^+(N - 1) - E_{j,(1)}^0(N) - \left( E_{j,(2)}^+(N - 1) - E_{j,(2)}^0(N) \right) \\ & E_{j,(1)}^+(N - 1) - E_{j,(2)}^+(N - 1) - \left( E_{j,(1)}^0(N) - E_{j,(2)}^0(N) \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

wobei abkürzend

$$-\Delta R_j = E_{j,(1)}^+(N - 1) - E_{j,(2)}^+(N - 1) \quad (2.17)$$

für die Differenz der Relaxationsterme und

$$\Delta \varepsilon_j = E_{j,(1)}^0(N) - E_{j,(2)}^0(N) \quad (2.18)$$

für die Grundzustandsenergiedifferenz geschrieben wird. Die gemessene Bindungsenergieverschiebung ist dann

$$\Delta E_{B,j} = -\Delta \varepsilon_j - \Delta R_j . \quad (2.19)$$

Von grundsätzlich verschiedener Natur sind die Aussagen, die aus  $\Delta \varepsilon_j$  bzw.  $\Delta R_j$  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  $\Delta R_j$  inner-atomare und aus der unterschiedlichen chemischen Umgebung resultierende extra-atomare Beiträge umfasst.<sup>43,44</sup> Die Veränderung von  $\varepsilon_j$  gegenüber dem elementaren Wert wird chemische Verschiebung (*chemical shift*) genannt

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

Weil das Orbital  $j$  ein Rumpfniveau ist, gibt  $\Delta \varepsilon_j$  den Unterschied der lokalen Elektronendichteverteilung am Ort der photoemittierenden 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,<sup>45</sup> 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

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

als „chemische Verschiebung“ bezeichnet, die aber nur dann mit  $\Delta \epsilon_j$  übereinstimmt, wenn die Relaxationsenergien entweder vernachlässigbar klein sind, oder für die verschiedenen Materialien gleich groß sind. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung  $\Delta \epsilon_j$  ist daher im allgemeinen eine Separation der Relaxationsenergie  $\Delta R_j$  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  $j$ .<sup>46</sup> Für den speziellen Fall  $i = j$  (z.B. Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$ ) gilt

$$2\Delta R_j = \Delta E_{A,kjj} + 2\Delta E_{B,j} - \Delta E_{B,k} \quad (2.22)$$

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  $\Delta R_j$  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.

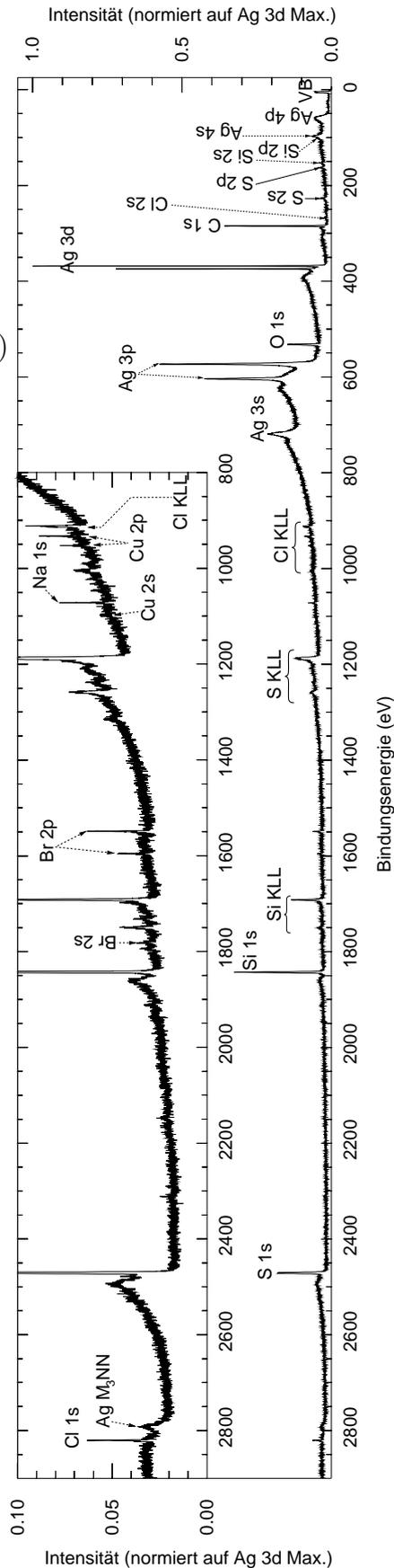


Abbildung 2.3. Übersichtsspektrum der hocheenergetischen Röntgen-Photoemission einer selbstanordnenden Monolage aus dem Thiol CTPMT auf Ag bei 3300 eV Anregungsenergie und streifendem Einfallswinkel  $\phi = 0.4\phi_c$ . Auf dieser Probe wurden auch Spuren anderer Elemente gefunden, die nicht im Molekül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

### 2.1.2 Hochenergetische Röntgen-Photoemission

Die hochenergetische Photoemission mit Anregungsenergien  $h\nu > 2000$  eV zeichnet sich durch eigene Charakteristika aus, die sich von der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) meist mit AL  $K_\alpha$  oder Mg  $K_\alpha$  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 Totalreflexion (TER-XPS) liefern chemisch sensitive Tiefeninformation.

Für die Anwendung von (2.22) zur experimentellen Trennung von Ausgangs- und Endzustandsbeiträgen der gemessenen Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_B$  beim Silizium ist die Anregung des 1s-Elektrons mit  $E_{B, \text{Si}1s} = 1839$  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:

$$-\frac{dE}{ds} = 2\pi\alpha^2\hbar^2\frac{n_0e^2}{E_{kin}} \ln\left(\frac{4E_{kin}}{I}\right) \quad (2.23)$$

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 Ordnungszahl  $Z$  zu  $I \approx 16Z^{0.9}$  eV ergibt, und  $n_0$  ist die Elektronendichte im Material

$$n_0 = N_A Z \frac{\rho}{A} \quad (2.24)$$

mit der Massendichte  $\rho$ , 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<sup>47</sup>:

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

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

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

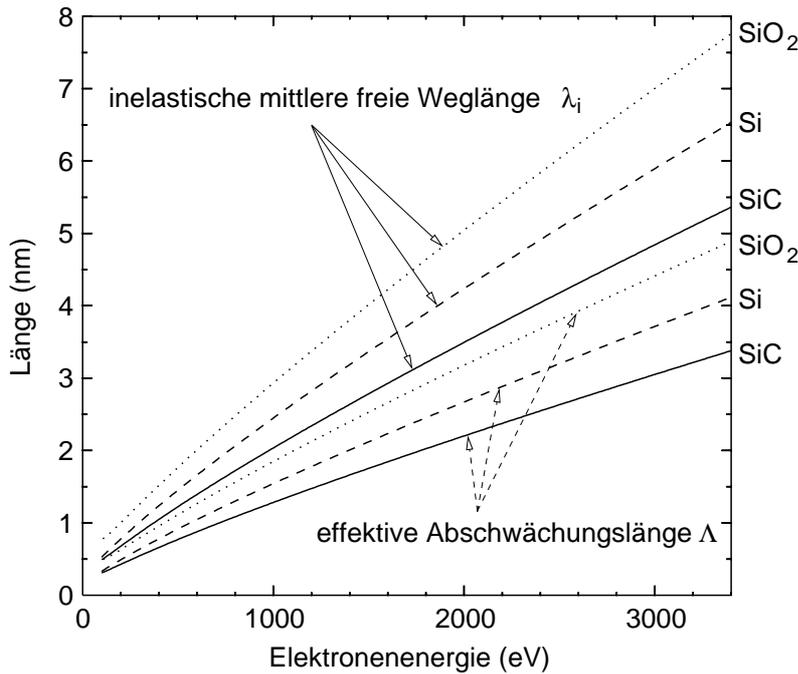


Abbildung 2.4: Nach (2.25) berechnete inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$  für  $\text{SiO}_2$ , Si und SiC als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. Zum Vergleich ist die effektive Abschwächungslänge  $\Lambda$  eingezeichnet, die die elastische Streuung berücksichtigt (s. Abschnitt 2.2.1).

wobei  $n_v$  die Dichte der Valenzelektronen,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $\epsilon_0$  die Vakuum-Dielektrizitätskonstante ist.  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  sind Anpassungsparameter, die mittels empirisch gefundener Verknüpfungen durch Materialkonstanten ausgedrückt<sup>48,49</sup> werden:

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

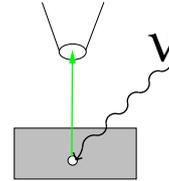
mit der Bandlücke  $E_g$ , der Anzahl an Valenzelektronen pro Atom  $N_v$ , und dem Atom- bzw. Molekulargewicht  $M$ . Ein anderer Ansatz zur Bestimmung von  $\lambda_i$  beruht auf der Messung der Wahrscheinlichkeit elastisch rückgestreuter Elektronen in *elastic peak electron spectroscopy*.<sup>50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

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  $E_{kin} = 3000 \text{ eV}$  mittlere freie Weglängen von 5 nm bis 6 nm erreicht werden. Speziell im Fall von  $\text{SiO}_2$ -Schichten sind damit Schichtdicken  $d \approx 20 \text{ nm}$  für XPS zugänglich.

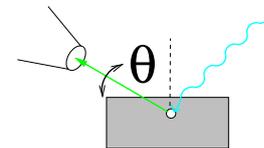
## 2.2 Variation der Informationstiefe

Eine große inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_i$  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:

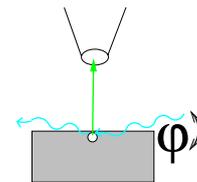
- (1) Variation von  $\lambda_i(E_{kin})$  durch Veränderung der Photonenenergie oder Auswahl von Photolinien anderer Niveaus,



- (2) Variation des Abnahmewinkels  $\theta$ , 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  $\phi_c$ .



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  $\lambda_i$  zu erhalten. Der Variationsbereich der Tiefensensitivität durch Auswahl der Photonenenergie wird in Abb. 2.5 für eine 4.2 nm dicke Oxidschicht auf SiC demonstriert, indem die Energie von 3000 bis 5500 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  $\theta$  durch Eigenschaften des Elektronentransports Tiefeninformation erlangt wird, ohne dabei die Anregung

Material	$E_{pl}$ (eV)	$A$ ( $\text{eV}^{-1} \text{nm}^{-1}$ )	$B$ ( $\text{eV}^{-1}$ )	$C$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$D$ ( $\text{eV nm}^{-1}$ )
Si	16.6	0.329	0.0919	5.43	133
SiO <sub>2</sub>	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  $\lambda_i$  nach (2.25) und (2.27).<sup>48,49</sup>

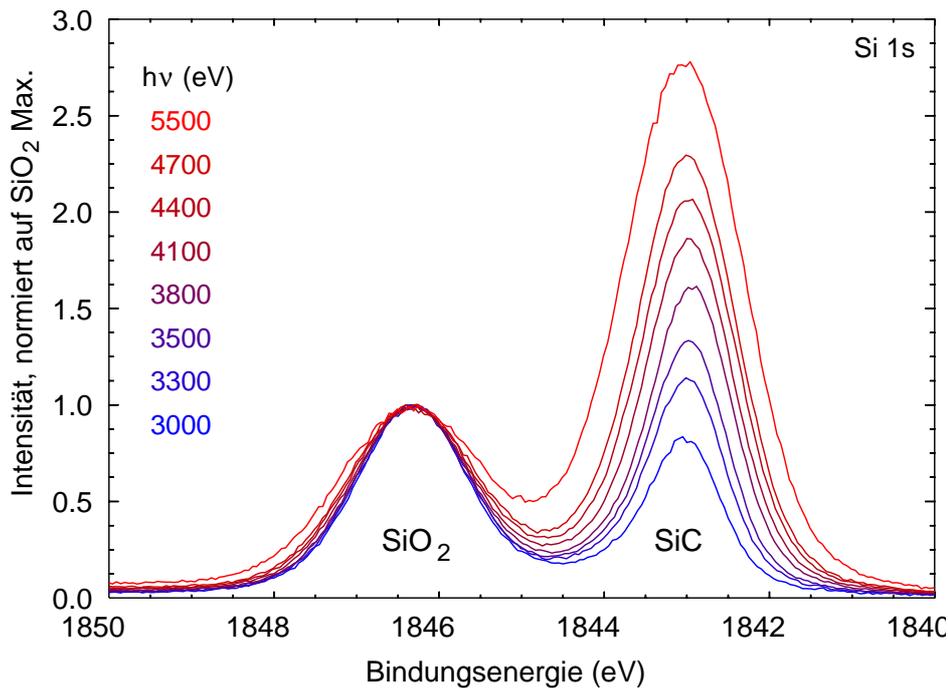


Abbildung 2.5: Das Beispiel der Si 1s Spektren einer Probe  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  mit  $d = 4.2 \text{ nm}$  zeigt die Variation der Ausdringtiefe der Photoelektronen durch Wahl der Photonenenergie.

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  $\theta$ . 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 der Probenfläche, sowie die Unterdrückung des inelastischen Untergrundes. Die Proben müssen jedoch eine plane Oberfläche mit nicht zu starker Rauigkeit besitzen. Methode (2) kann (materialabhängig) stärker oberflächensensitiv werden als (3), ist in der Regel jedoch mit gleichzeitigem starkem Anstieg des inelastischen Untergrundes verbunden. Wegen der für Röntgenstrahlung typischerweise um  $\delta \sim 10^{-5}$  von 1 abweichenden Brechungsindizes ist der Winkel der externen Totalreflexion 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  $\theta$  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  $\lambda_i$  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

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

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*),<sup>52</sup> die angibt mit welcher Wahrscheinlichkeit ein im Detektor nachgewiesenes Elektron in der Tiefe  $z$  der Probe emittiert wurde.  $\Phi$  besitzt die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, also

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

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

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

### 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  $\theta$  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

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

$T(E_{kin})$  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 halbunendliche Ausdehnung der Probe in  $z$ –Richtung angenommen wird :

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

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

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

und aus dem Substrat ( $S$ )

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

unter der Voraussetzung, dass  $E_{kin}$  der betrachteten Substrat- und Deckschicht-Photoelektronen gleich ist und damit die inelastischen mittleren freien Weglängen  $\lambda_D$  bzw.  $\lambda_S$  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

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

$n_S$  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  $\theta$  erlaubt, weil sich einige Parameter, darunter die Transmissionsfunktion  $T(E_{kin})$  des Analysators und Richtungscharakteristik der Photoemission, herausheben und die freien Weglängen  $\lambda_i$  für jeweils eine Schicht gleich sind.

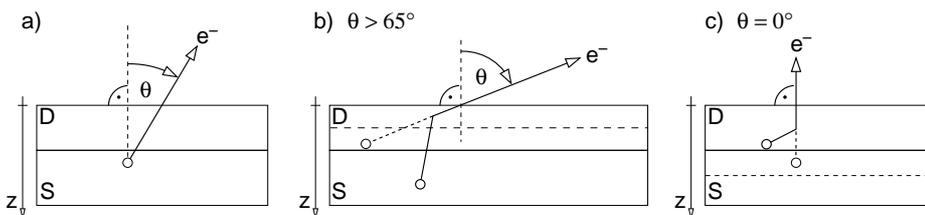


Abbildung 2.6: Skizze zur Schichtdickenbestimmung mit XPS an einem Zweischichtsystem (S: Substrat, D: Deckschicht). Durch Vergrößerung des Abnahmewinkels  $\theta$  verlängert sich der Transportweg der Elektronen im Festkörper, womit die Intensität einer Photolinie aufgrund vermehrter inelastischer Stöße 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 dicken Schichten  $d$  und langsamen Elektronen ist der Einfluss der elastischen Streuung nicht vernachlässigbar.<sup>53</sup> 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 Schichtdicke  $d$ , den Abnahmewinkel

$\theta$ , dem partiellen Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}$  des Materials und durch Rauigkeiten. Die Oberflächenmorphologie kann auch quantitativ berücksichtigt werden.<sup>54</sup>

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,<sup>55–58</sup>
- (2) Experimente-Simulation mittels Monte-Carlo-Rechnungen (MC), und Anpassung einer geschlossenen darstellbaren Näherungsformel an die Simulationsdaten oder Darstellung von Korrekturen gegenüber Vernachlässigung elastischer Streuung,<sup>59–66</sup>
- (3) Durchführung von Messungen an gut charakterisierten Proben und Vergleich mit den in (1) und (2) aufgezählten Methoden.<sup>67–72</sup>

Das Ziel ist, eine korrekte Aussage über die Tiefenverteilungsfunktion  $\Phi$  (2.29) zu erhalten. Verschiedene Ansätze zur Beschreibung von  $\Phi$  wurden mit Monte-Carlo-Rechnungen verglichen.<sup>63</sup> Danach ist festzustellen, dass die Näherung vernachlässigbarer elastischer Streuung (SLA) mit den analytischen Modellen vergleichbar gute Ergebnisse liefert, wenn  $\lambda_i$  in (2.35) durch die Abschwächungslänge  $\Lambda$  (*attenuation length*) ersetzt wird. Die Einführung von  $\Lambda$  wurde ursprünglich 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.<sup>73</sup> Die Abschwächungslänge ist immer kleiner als die inelastische freie Weglänge<sup>59,61</sup> (s. Abb. 2.4). Abweichungen für  $I_D^e$  und  $I_S^e$  von den MC-Simulationsdaten betragen  $\sim 10\%$ , wenn  $\Lambda$  eingesetzt wird. Die klassische SLA-Formel bei Verwendung von  $\lambda_i$  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  $d$ .<sup>61</sup> Danach wird eine „effektive Abschwächungslänge“ definiert als

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

wobei  $u$  der Logarithmus des auf atomare Dichten normierten Intensitätsverhältnisses ist

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

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 Übereinstimmung mit der Schichtdicke  $d_{MC}$  aus den MC-Rechnungen, weswegen dieser Winkel zur Anpassung von  $\Lambda$  verwendet wird

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

Für Si,  $E_{kin} = 1000$  eV und  $\frac{I_{0,D}^e/n_D}{I_{0,S}^e/n_S} \leq 10$  wird eine Genauigkeit von  $\pm 10\% + 0.1$  nm) angegeben, wenn  $\theta < 70^\circ$ , bzw.  $\pm 5\% + 0.1$  nm), wenn  $\theta < 64^\circ$ . 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-Berechnungen gestützte Näherungsformel für einen Korrekturfaktor angegeben,<sup>64</sup> der die Tiefenverteilungsfunktion mit ( $\Phi^{el}$ ) und ohne ( $\Phi^{nel}$ ) Berücksichtigung der elastischen Streuung verknüpft. Dieser ist

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

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

$$G(\xi) = \exp(-(b_2\xi^2 + b_1\xi + b_0)) \quad (2.40)$$

$$E(\xi) = \exp(-(a_1\xi + a_0)) \quad (2.41)$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{et}} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_{tr}} \quad (2.42)$$

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

$$\lambda_{tr} = \frac{1}{n\sigma_{tr}} \quad (2.43)$$

die Transportweglänge mit der atomaren Dichte  $n$  und dem Transport-Streuquerschnitt<sup>35</sup>

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

Die mittleren freien Weglängen und die Transportweglängen in Si und SiO<sub>2</sub> haben für  $E_{kin} = 1155$  eV die Werte<sup>65</sup>

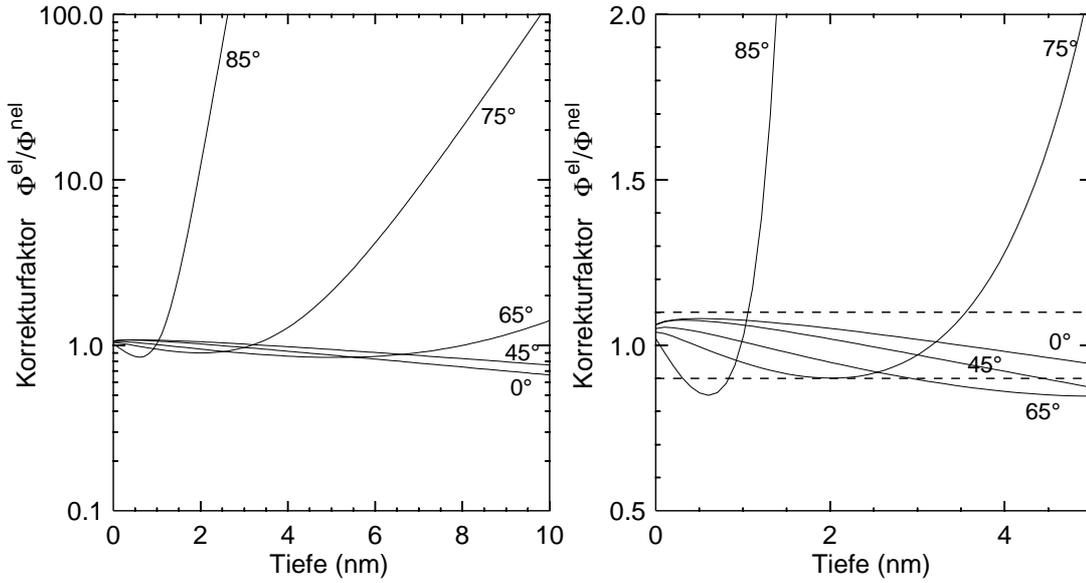


Abbildung 2.7: Berechnete Korrekturfunktion  $CF$  (2.39) für  $\text{SiO}_2$  und  $E_{kin} = 1160 \text{ eV}$  als Funktion der Oxidschichtdicke und des Austrittswinkels  $\theta$ . Die gestrichelten Linien in der Ausschnittsvergrößerung b) gibt die  $\pm 10\%$  Abweichung an. In b) wird deutlich, dass der mittlere Wert von  $CF(\theta = 45^\circ)$  im Schichtdickenbereich um  $2 \text{ nm}$  am nächsten bei  $1.0$  liegt.

$$\begin{aligned} \lambda_i(\text{SiO}_2) &= 3.275 \text{ nm}, & \lambda_i(\text{Si}) &= 2.742 \text{ nm} \\ \lambda_{tr}(\text{SiO}_2) &= 23.27 \text{ nm}, & \lambda_{tr}(\text{Si}) &= 19.08 \text{ nm} \end{aligned}$$

Im Bereich hoher Elektronenenergie geht der relative Einfluss der elastischen Streuung zurück.<sup>74</sup>

Die Korrekturfunktion  $CF$  kann für andere Konstellationen von  $\theta$  und  $\psi$  mit dem Programm *NIST Electron Effective-Attenuation-Length-Database*<sup>66</sup> berechnet werden. In Abb. 2.7 ist damit  $CF$  für die am BW2 verwendete Geometrie, für die Elektronenenergie  $E_{kin} = 1160 \text{ eV}$  der Si 1s Photoelektronen bei  $3000 \text{ eV}$  Anregung (entspricht auch etwa Si 2p-Anregung mit Mg  $K_\alpha$ ) und für  $\text{SiO}_2$  als Funktion der Oxidschichtdicke und des Austrittswinkels  $\theta$  berechnet worden. Die hiermit ausgeführten Rechnungen zeigen, dass die effektive Abschwächungslänge  $\Lambda$  für  $\theta \leq 55^\circ$  immer kleiner als  $\lambda_i$  ist (typischer Wert:  $\Lambda/\lambda_i = 0.92$  bei  $2 \text{ nm SiO}_2$ ), für großes  $\theta$  und  $d$  um bis zu  $35\%$  größer sein kann (Intensitätsverhältnis  $I_S^e/I_D^e = 1\%$ ). Wenn also statt  $\Lambda$  in der SLA-Formel  $\lambda_i$  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  $\Lambda$  eingesetzt wird. Damit ist die gesuchte Schichtdicke

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

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

Tabelle 2.2: Anpassungsergebnisse der Koeffizienten in Näherungsformel (2.39)–(2.41)<sup>64</sup>

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 Tiefenverteilungsfunktion  $\Phi(z)$  konkret bestimmt werden.

Den MC-Rechnungen zufolge beträgt ist die Abschwächungslänge nur das 0.9-fache der inelastischen mittleren freien Weglänge, bei höheren Elektronenenergien  $E_{kin} > 2000$  eV nähert sich  $\Lambda$  noch weiter an  $\lambda_i$  an.<sup>59</sup> Aus experimentellen Vergleichen ergibt sich jedoch ein Korrekturfaktor  $< 0.9$ . An  $\text{SiO}_2$ -Schichten wird  $\Lambda \approx 0.63 \lambda_i$  ( $130 \text{ eV} < E_{kin} < 1200 \text{ eV}$ )<sup>67</sup> bzw.  $\Lambda \approx 0.79 \lambda_i$  ( $E_{kin} = 1387 \text{ eV}$ )<sup>72</sup> 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  $E_{kin} = 2000$  eV. Mit nur wenigen Ausnahmen sind experimentelle Werte<sup>75</sup> 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  $\lambda_i$  zurückgegriffen. Der Wert ist entweder mit einem Korrekturfaktor zu versehen, um  $\Lambda$  zu gewinnen, oder es wird die aus MC-Rechnungen erstellte Beziehung zur Bestimmung der Abschwächungslänge ( $\Lambda$  in nm) benutzt<sup>61</sup>

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

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

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

Im Fall Si und  $E_{kin} = 1000$  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,<sup>76,77</sup> das einen komplementären Charakter zur oben besprochenen Abnahmewinkelvariation besitzt. Wegen der kleinen Winkeländerungen des streifenden Einfallswinkels  $\phi$  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 Brechungsindex  $n$  wird die Absorption der Röntgenstrahlung berücksichtigt,<sup>78</sup> der durch

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

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  $f = f_0 + f' + i f''$  multipliziert mit der partiellen Anzahldichte  $n_q$  der Atomsorte  $q$  ist. Üblicherweise wird der Brechungsindex wegen der kleinen Abweichung von 1 als

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.49)$$

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

$$n_0 \cos \phi_0 = n_1 \cos \phi_1 \quad (2.50)$$

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

$$\phi_c \approx \sqrt{2\delta}, \quad (2.51)$$

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  $n_j$

$$\phi_j = \sqrt{\phi_0^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} \quad (2.52)$$

wenn mit  $\phi_0$  der Einfallswinkel im Vakuum bezeichnet wird. Entsprechen ist die  $z$ -Komponente des Wellenvektors

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

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

$$\mu = 2\beta|\mathbf{k}| \quad (2.54)$$

verknüpft.

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

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

\*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 bevorzugt wird.

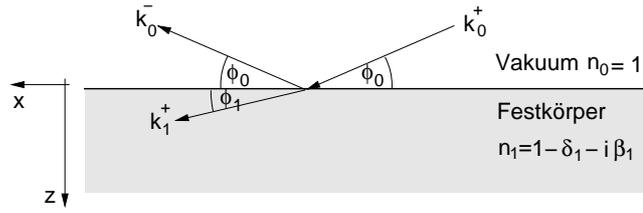


Abbildung 2.8: Nomenklatur für die Berechnung der stehenden Welle bei streifendem Einfall. Dargestellt sind Realteile der Einfallswinkel und der Wellenvektoren für einen Winkel  $\phi > \phi_c$ .

$$t_{j,j+1} = \frac{E_{j+1}^+}{E_j^+} = \frac{2\phi_j}{\phi_j + \phi_{j+1}}, \quad (2.56)$$

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 Feldstärke  $\mathbf{E}_j(z)$  für 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 detailliert erläuterten Rekursionsformel (A.34) die Feldstärke in jeder Schicht mit der Eingangsfeldstärke ausdrückbar<sup>79-82</sup>

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,1} \dots \mathbf{M}_{n-1,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

wobei  $E_0^+$  als bekannt vorauszusetzen ist, und keine reflektierte Welle in der bis  $z \rightarrow \infty$  ausgedehnten Schicht  $n$  existiere, also  $E_n^- \equiv 0$  ist. Die Matrixelemente der Transformationsmatrix

$$\mathbf{M}_{j,j+1} = \begin{pmatrix} m_{11}^j & m_{12}^j \\ m_{21}^j & m_{22}^j \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

enthält Elemente mit Fresnelkoeffizienten und Phasenfaktoren, im einzelnen

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

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

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

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

wobei  $d_j$  die Stärke der  $j$ -ten Schicht ist.

### Berücksichtigung von Grenzflächenrauigkeiten

Mit dem Ansatz die Probe als eine Tiefenabfolge paralleler Schichten zu betrachten, lassen sich auch mikroskopische Rauigkeiten der Grenzflächen simulieren. Die Übergangsbereiche 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.<sup>83</sup>

Nach einem anderen Rauigkeitsmodell wird die rauhe Grenzschicht durch eine Ebenenschar paralleler, glatter Grenzflächen mit einer gaußverteilten Häufigkeit  $w$  substituiert.<sup>84</sup> Die Gewichtung einer so beschriebenen Grenzflächenverteilung um die zentrale Schicht in der Tiefe  $z_0$  wird durch die Standardabweichung  $\sigma$  beschrieben

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

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

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

entstehen durch die Mittelung von (2.63)

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

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

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

mit der Abschwächungslänge  $\Lambda$  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

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

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

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

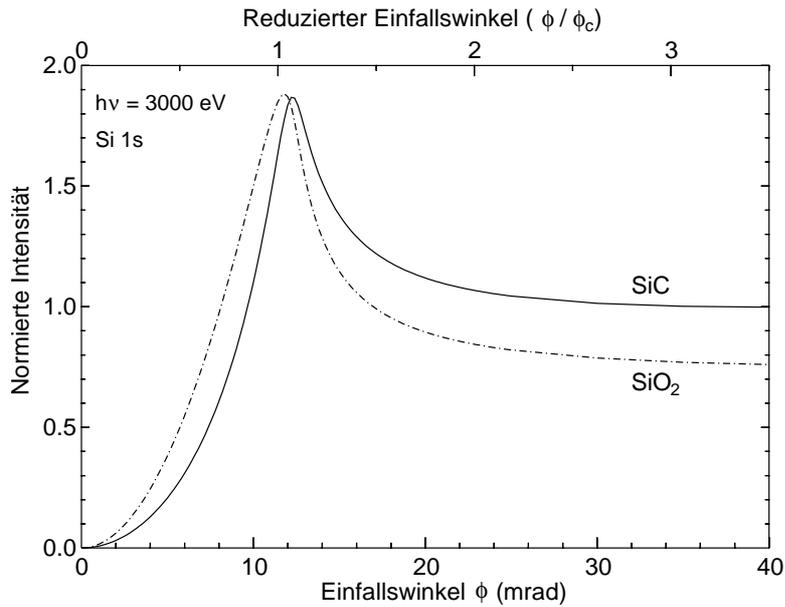


Abbildung 2.9: Berechnete integrale Photoemissionsintensität  $I^e(\phi)$  für ein  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  Zweischichtsystem. Bei einem Winkel  $\phi \ll \phi_c$  ist die Intensität aus dem SiC auf 1.0 gesetzt.

Zur Berechnung der Photoemissionsintensität im Bereich der externen Totalreflexion 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, Rauigkeiten, 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  Zweischichtsystems mit einer Oxidschicht von 2.0 nm und glatten Grenzflächen gezeigt. Die Intensität der Photolinie  $I^e(\phi)$  ist für Elektronen mit  $E_{kin} = 1160$  eV berechnet, was der Si 1s-Photolinie bei der Anregungsenergie 3000 eV entspricht. Der kritische Winkel  $\phi_c$  wird immer auf den Brechungsindex der obersten Schicht bezogen. Im Fall von Materialien mit sehr geringem Unterschied im Brechungsindex wie bei  $\text{SiO}_2$  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  $n_{\text{SiO}_2}$ ,  $n_{\text{SiC}}$  und die Schichtdicke  $d$  vorgegeben, die relative Höhe der Maxima wird durch die Imaginärteile von  $n_j$ ,  $d$  und der Abschwächungslängen  $\Lambda$  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 Totalreflexion 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  $\phi$  ist

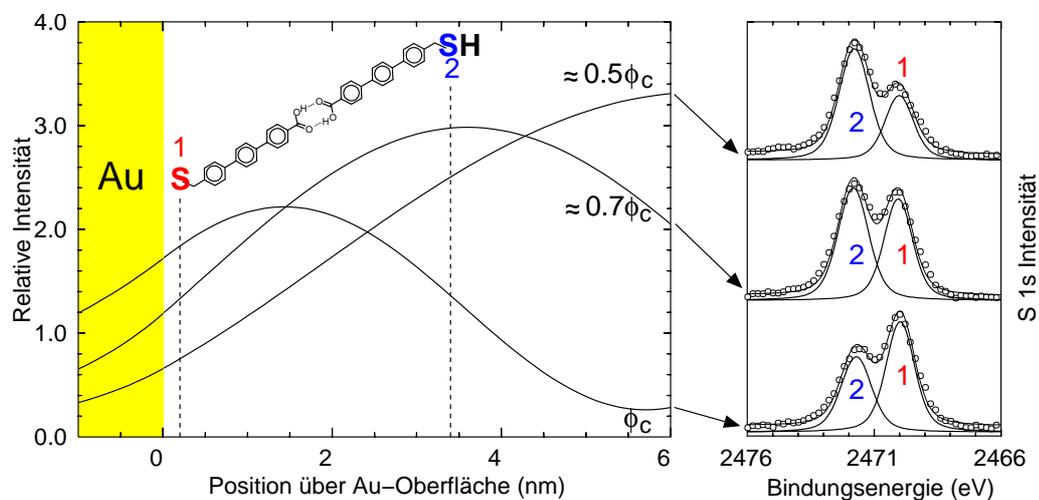


Abbildung 2.10: Berechnete Röntgen–Intensität  $I^\gamma(z)$  für drei Einfallswinkel im Bereich externer Totalreflexion und S 1s Spektren einer CTPMT–Bilage auf Au. Die Intensität der stehenden Welle vor der Au–Oberfläche zeigt sich direkt in den relativen Intensitäten der chemisch verschobenen S 1s 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  $\phi$  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  $\phi_c$  genau auf der Oberfläche, und der maximale Anstieg betrüge  $4 I_0^\gamma$ . Die Schichtdicke dieser organischen Thiolat–Schicht ist gut an die Wellenlängenvariation angepasst, weil für den Durchlauf von  $\phi$  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–Reflexionsbedingung (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

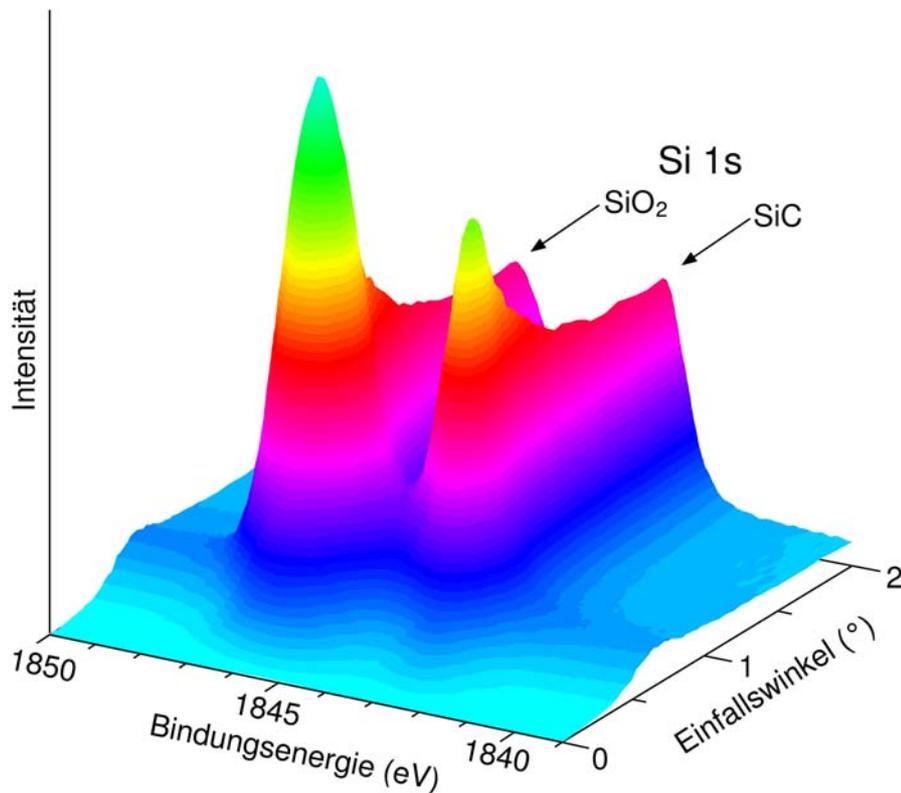


Abbildung 2.11: TER-XPS einer Probe SiO<sub>2</sub>/SiC(0001)-4H mit Oxidschichtdicke  $d = 2.5$  nm ( $h\nu = 3300$  eV). Aus der Winkelabhängigkeit der Intensität der Si 1s Photolinien kann das chemische Tiefenprofil von Oxid und Substrat erschlossen werden.

ist über die jeweilige Schicht zu integrieren. Ein Beispiel hierfür wird in Abb. 2.11 in projizierter 3D-Grafik dargestellt, Si 1s Spektren einer 2.5 nm dicken SiO<sub>2</sub> Schicht auf SiC, aufgenommen bei einer Photonenenergie  $h\nu = 3300$  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<sub>2</sub>-Komponente wird im kritischen Winkel  $\phi_c$  erreicht, die SiC-Komponente hat ihr Maximum bei einem um 7 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  $\phi_c$  ungefähr den halben Wert von  $I(\phi \gg \phi_c)$  (s. auch<sup>85,86</sup>). 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<sup>+</sup>–Ätzverfahren *in situ* durchführbar.

### Röntgen–Reflektometrie

Die Methodik der Röntgen–Reflektometrie reagiert empfindlich auf das Elektronendichteprofil und auf Rauigkeiten der Grenzflächen, und ist damit ein ausgezeichnetes Instrument zur Charakterisierung von Schichtsystemen. Grundlage ist die Röntgen–Optik im Fall streifenden Einfalls mit dem Reflexionskoeffizient  $r_{0,1}$  (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<sup>82</sup>

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

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

$$\varphi = \frac{|\mathbf{k}|}{2} d_1 \phi_1 \quad (2.69)$$

mit dem komplexen Winkel  $\phi_1$  der Deckschicht verknüpft.

Durch Rauigkeit geänderte Reflexionseigenschaften dämpfen die Intensität des spekulären Reflexes. Das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Rauigkeitsmodell einer Ebenenschar aus Grenzflächen (2.63) modifiziert die Fresnel–Reflektivität  $R$  bei Anwendung der Master–Formel<sup>87</sup>

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

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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/Si oder SiO<sub>2</sub>/SiC erfüllen beide Kriterien nicht, so dass die Röntgen–Reflektometrie zur Bestimmung von SiO<sub>2</sub>–Schichtdicken auf Si oder SiC mit  $d < 10$  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.<sup>88</sup> Aus den Fresnel-Gleichungen ist direkt ablesbar, dass für Medien mit Absorptionseigenschaften, gleichbedeutend mit einem komplexen Brechungsindex, im allgemeinen eine Phasendifferenz bei der Reflexion 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  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  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  $d < 1$  nm, was allerdings genaue Kenntnis der Brechungsindizes voraussetzt. Veränderungen des Brechungsindex durch Adsorbate auf der Oberfläche oder Rauigkeit beeinflusst die Schichtdickenbestimmung. Nach einem Erfahrungswert an  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Proben liegen die mit Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken 5 bis 8 % über den mit winkelabhängiger XPS ermittelten. Iwata und Ishizaka<sup>7</sup> geben für  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  eine Überschätzung der Oxidschicht aus ellipsometrischen Messungen an, die im gleichen Rahmen liegen, wobei wahrscheinlich der verwendete Wert  $\epsilon_{\text{SiO}_2}$  nicht dem tatsächlichen der  $\text{SiO}_2$ -Filme entsprach. Dieser Fehler kann auftreten, wenn die Massendichte  $\rho$  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 Inhomogenitäten besitzt.

Die Ätzrate beim  $\text{Ar}^+$ -Beschuss ist im Allgemeinen sehr schwierig zu kalibrieren, und die Reproduzierbarkeit entspricht in der Regel nicht der gewünschten Präzision im Bereich  $< 1$  nm. Nur speziell für diesen Zweck ausgestattete Experimentierstationen lassen eine Schichtdickenquantifizierung nach dieser Methode zu. Deswegen wird das  $\text{Ar}^+$ -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 Aufrauung der Oberfläche gerechnet werden.

## Vergleich der Methoden

Im Hinblick auf die Schichtdickenmessung des  $\text{SiO}_2$  der in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigt ein Vergleich der verschiedenen Methoden die Stärken und Schwächen,<sup>89</sup> wobei keine Methodik für alle Schichtdicken im Bereich  $d < 20$  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  $\Lambda$  in  $\text{SiO}_2$  sich auf eine Publikation stützen, in der TEM zur Messung der Schichtdicke verwendet wurde.<sup>72</sup> Die Ellipsometrie liefert im Bereich  $d < 2$  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-Reflektometrie scheidet, wie oben schon erwähnt, im speziellen Fall der Proben  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  oder  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit typisch  $d < 20$  nm, eignet sich die winkelabhängige XPS von allen hier verfügbaren Methoden am besten, wobei eine Präzision von  $\pm 0.1$  nm für  $d < 3$  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 Wiggler 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 ( $B_{max} = 1.15 \text{ T}$ ,  $0.69 \text{ T}$  bei 45 mm Polschuhabstand), weswegen über den gesamten Bereich der im Experiment verfügbaren Photonenergien von 2.2 keV — 25 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 mrad eingesetzt, womit über externe Totalreflexion Strahlung bis 10 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

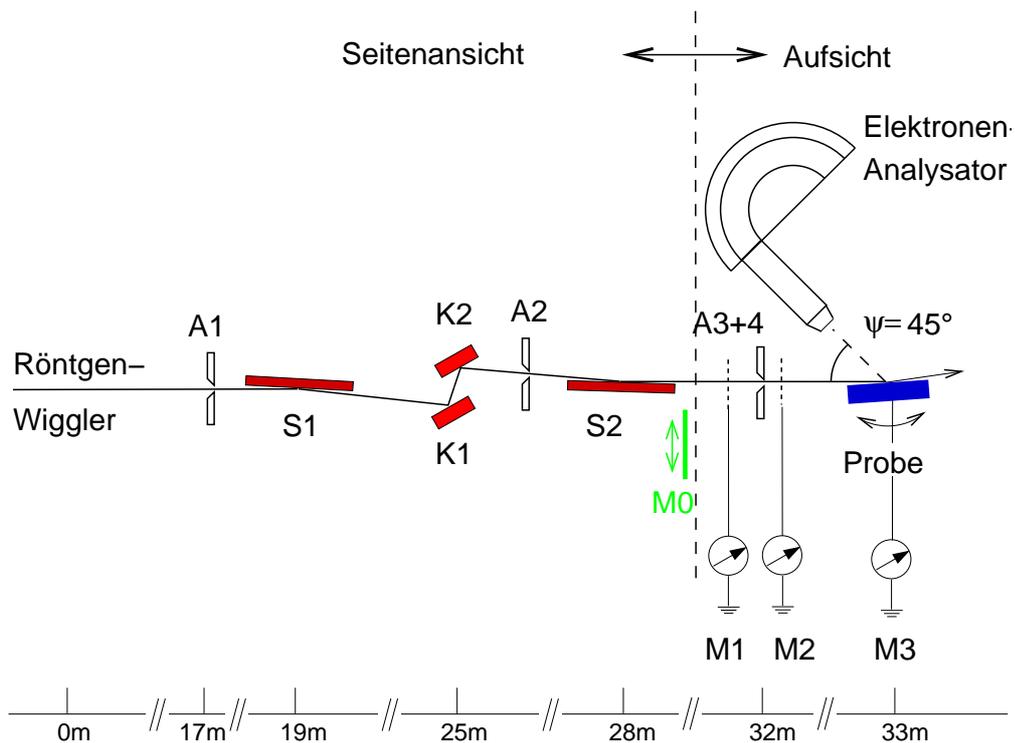


Abbildung 3.1: Skizze der BW2–Strahlführung und des Photoemissionsexperiments (nicht maßst äblich). Entlang der gestrichelten Linie ist die Ansicht um  $90^\circ$  verdreht. Bezeichnungen: Spaltsysteme A1 (horz. + vert., wassergekühlt), A2 (vert.), A3 (horz.), A4 (vert.); Monochromatorkristalle K1 (indirekte Wasserkühlung und adaptive Biegevorrichtung zur Wärmelastkorrektur), K2 (sagittale Biegung für Horizontalfokus); Spiegel: S1 (wassergekühlt, tangentielle Biegung zur Kollimation), S2 (tangentielle 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 eV nutzbar (Si(111): 2130 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 Wigners ( $\sim 500$  W) besitzt der erste Kristall (K1) eine indirekte Wasserkühlung und eine adaptive tangentielle Biegevorrichtung, die einer Verzerrung des Si–Gitters am Ort der auftreffenden Strahlung entgegenwirkt.<sup>90</sup> Der zweite Kristall ist sagittal biegebar, 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  $p = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar als in der übrigen Strahlführung. Daher ist eine Restgas–Diffusionsbarriere eingebaut, die im vorderen Bereich durch eine C–Folie ( $2.3 \text{ mg/cm}^2$ ), 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  $I_0^\gamma$  (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  $\psi$  zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse ist  $45^\circ$ , woraus sich eine hohe Flexibilität in der Wahl der Meßmoden ergibt, von streifendem Einfall ( $\phi < 50$  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 Retardierstrecke, 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  $E_{kin} \approx 5$  keV; um schnellere Elektronen spektroskopieren zu können, kann die Probe bis  $\sim 2.5$  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 mm Öffnung) benutzt, dessen Form auf eine Gerade senkrecht zur Dispersionsrichtung projiziert wird.

Die Paralleldetektion ermöglicht zeitaufgelöste Messungen im Rahmen der Auslese-

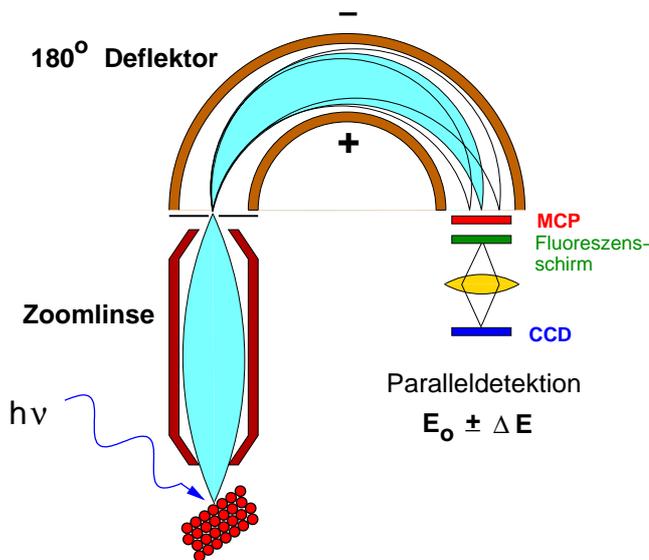


Abbildung 3.2: Prinzipskizze des elektrostativen hemisphärischen 180° Elektronenanalysators.

geschwindigkeit der Videokamera (1/25 s pro Bild), typischerweise werden zum Erreichen ausreichender Zählstatistik 10 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  $E_p = 150$  eV können etwa 13 eV gleichzeitig abgebildet werden. Der Abstand zweier Energiekanäle beträgt im Mittel  $\approx 32.5$  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  $M_5 N_{6,7} N_{6,7}$ :  $E_{kin} = 2015.80$  eV, Cu  $L_3 VV$  ( $^1G_4$ ):  $E_{kin} = 918.69$  eV).<sup>91</sup> Die Energieauflösung  $\Delta E^A$  ist nach Herstellerangaben eine Funktion der Größe des Eintrittsspalts  $s$  und der Pass-Energie  $E_p$ :

$$\Delta E^A \sim 1.5 \cdot 10^{-3} s E_p \quad (3.1)$$

Mit den Standardgrößen  $s = 0.8$  mm und  $E_p = 150$  eV folgt

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

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  $\Delta E^\gamma$  nur klein (s. Abschnitt 3.2.2). In vielen Fällen ist daher die Ausnutzung höherer Transmission bei  $E_p = 150$  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  $\sim 500$  Hz nicht überschreiten. Dieser Wert gilt für die gleichmäßige laterale Ausleuchtung der Vielkanalplatte bei streifendem Einfallswinkel, entsprechend 400 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 Totalreflexion als Funktion des streifenden Einfallswinkels quantitativ gemessen werden soll.

Die für den Elektronenanalysator verwendeten Spannungsquellen besitzen nach Angaben des Herstellers eine Langzeitstabilität von 5 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  $5 \mu\text{m}$  dicke Mylar-Folie davon getrennt werden. Das Vakuum wird hier durch Dioden-Ionen-Getter-Pumpen ( $2 \times 150$  l/s,  $1 \times 300$  l/s) auf einem Basisdruck  $p < 1 \cdot 10^{-9}$  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  $I_0^\gamma$  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  $2\phi$  verfolgt werden, was in den meisten Anwendungen den Bereich  $\phi < \phi_c$  abdeckt. Die Bewegungen des Manipulators x, y, z und die Rotation ( $\phi$ ) 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 geheizt werden kann. Die Pumpleistung wird durch eine 120 l/s-Ionenpumpe und einen 450 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  $\text{Ar}^+$ -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 mm, woraus eine kritische Energie von  $E_c = 9.7 \text{ keV}$  folgt. Entscheidend für Durchführbarkeit und Meßdauer eines Experiments ist ein hinreichend hoher Photonenfluss am Ort der Probe. In einem Experiment der Photostrommessung ( $I_{\text{TEY}}$ ) 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 mm begrenzt worden, so daß der wegen fehlender Fokussierung sehr breite Strahl nicht auf die Randbereiche der Au-Einkristallscheibe mit 8 mm Durchmesser treffen konnte. Der gemessene Probenstrom  $I_{\text{TEY}}$  ist auf einen mittleren Speicherringstrom von 100 mA normiert und mit einem berechneten Wert für die Absorption im 130  $\mu\text{m}$  dicken C-Fenster vor dem Monochromator korrigiert worden. Anhand der Quantenausbeute<sup>92</sup> (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  $1.96 \times 4 \text{ mm}$  am Probenort und einen Bandpass von  $\Delta E^\gamma / E^\gamma = 2 \cdot 10^{-4}$  und einem gespeicherten Strom von 100 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 mrad eine Reflektivität von  $\approx 75\%$  ( $h\nu = 3 \text{ kV}$ ) besitzt. Im gespiegelten Betriebsmodus sorgt statt des 130  $\mu\text{m}$  dicken C-Fensters eine 25  $\mu\text{m}$  C-Folie für die vordere Vakuumabtrennung

---

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

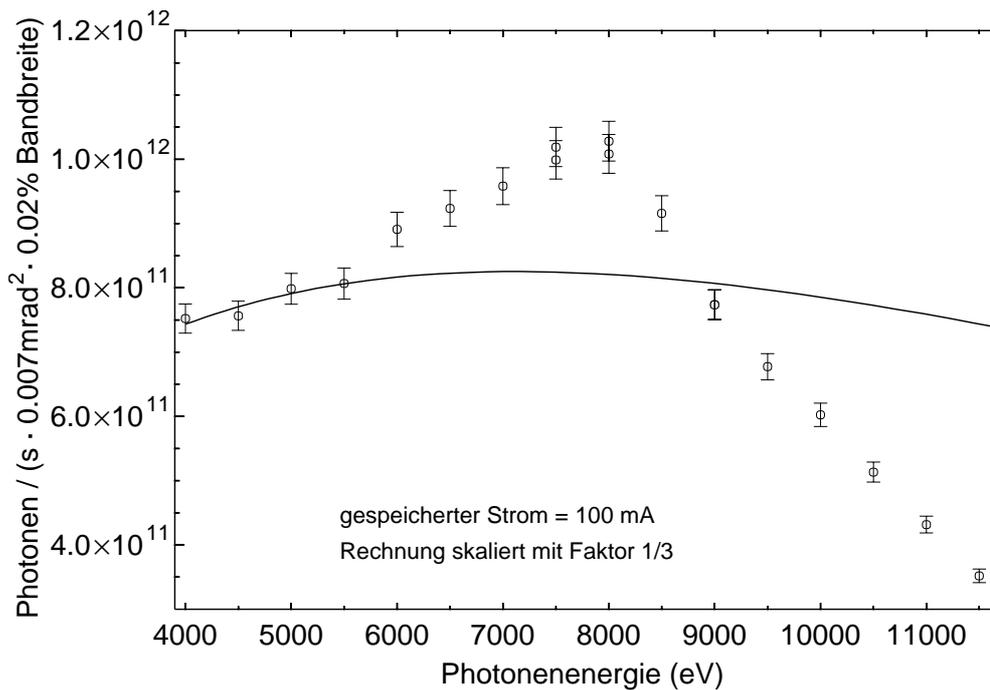


Abbildung 3.3: Messung des monochromatischen Photonenflusses am Probenort mittels Quanteneffizienz der Elektronenausbeute eines Au(111) Kristalls. Der Öffnungswinkel und die Bandbreite entsprechen typischen Meßbedingungen. Zur Reduzierung der Unsicherheitsfaktoren ist die Messung ohne den Einsatz der 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 erreichen. Dies bedeutet insgesamt für die Primärintensität im Photoemissionsexperiment, daß ein Fluss von  $\sim 3 \cdot 10^{12}$  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  $s = 0.8$  mm hohen Eintrittsspalt wird eine vertikale Höhe der Probe von 0.16 mm abgebildet. Der vertikale Fokus ist mit  $\approx 0.2$  mm nur wenig größer, wie der in Abb. 3.4 dargestellten Messung zu entnehmen ist. Der Strahl wurde mit einer kleinen Spaltöffnung von  $50 \mu\text{m}$  (A4) abgetastet, wobei der Hubtisch, auf dem das Photoexperiment aufgebaut ist, die Vertikalbewegung in Schritten von  $10 \mu\text{m}$  bewerkstelligt, und die jeweils registrierte Gesamtelektronenausbeute das Strahlprofil beschreibt.

Der Analysator hat eine horizontale Akzeptanz von etwa 5 mm, die bei einer Strahlbreite am Probenort von  $\approx 2.5$  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 keV gemessen, ist eine Öffnung des Wiggler auf 60 mm

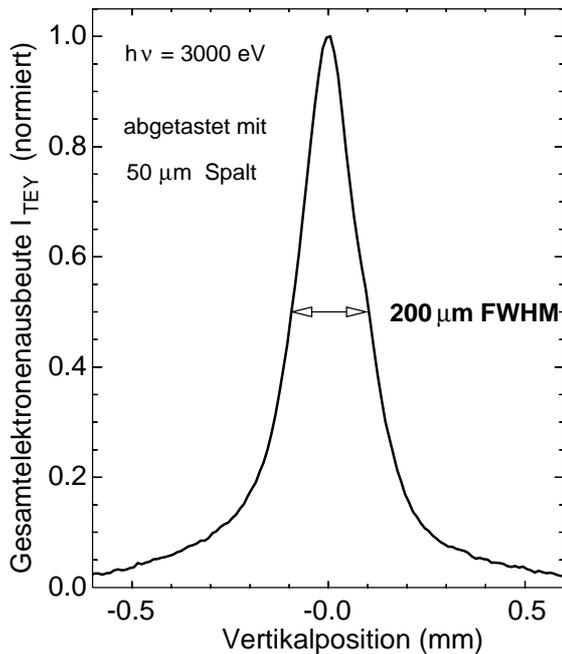


Abbildung 3.4: Messung des Vertikalfokus in der Experimentierkammer. Gemessen wird die Gesamtelektronenausbeute  $I_{\text{TEY}}$  der Probe während des Abrasterns des Strahlprofils mit dem auf  $50 \mu\text{m}$  verengten Vertikalspalt A4 in Schritten von  $10 \mu\text{m}$ .

Polschuhabstand sinnvoll, weil dadurch die Divergenz reduziert wird, was der Energieauflösung des Monochromators zugute kommt. Die gesamte abgestrahlte Leistung des Wignlers verringert sich um einen Faktor 2.2, durch drastische Verkleinerung der Divergenz (vertikal  $\pm 0.2 \text{ mrad}$  statt  $\pm 0.7 \text{ mrad}$ , horizontal  $\pm 0.2 \text{ mrad}$  statt  $\pm 1.0 \text{ mrad}$ , gerechnet jeweils bei  $3 \text{ keV}$ ) wird (trotz kleinerer Horizontalspaltöffnung von A1) relativ gesehen mehr Primärstrahlung der Strahlungskeule akzeptiert, so daß der Photonfluss auf der Probe nahezu unverändert bleibt. Die kritische Energie für den Polschuhabstand  $60 \text{ mm}$  liegt mit  $E_c = 6.4 \text{ keV}$  immer noch über den typischerweise verwendeten Photonenenergien von  $3 \text{ keV}$ . 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  $\Gamma$  annäherbar, so daß die Gesamtenergieauflösung sich als quadratische Summe

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

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

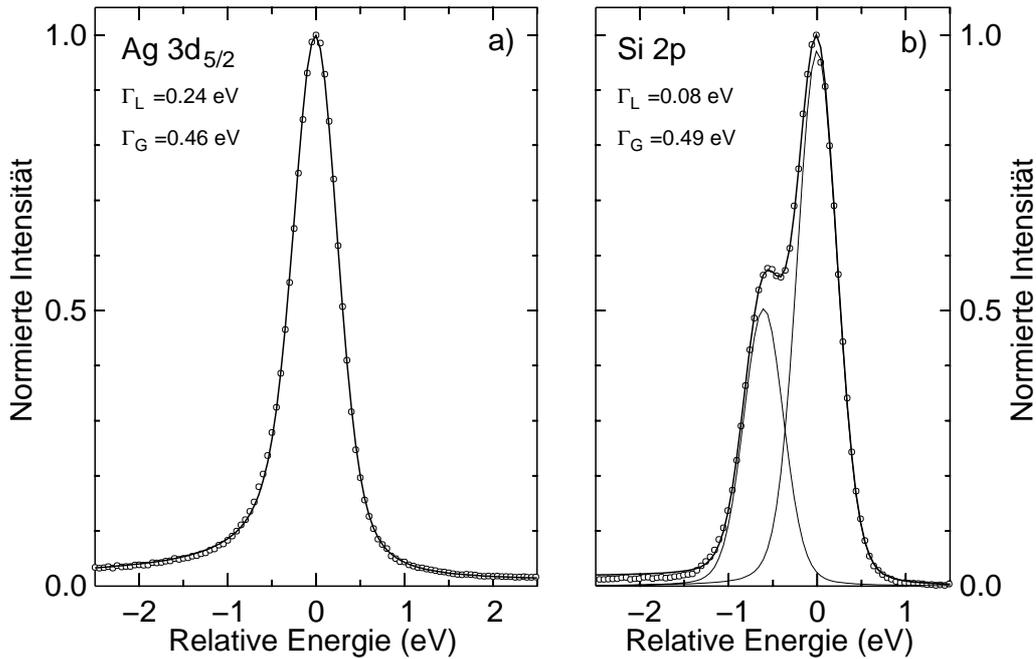


Abbildung 3.5: Test der Energieauflösung anhand scharfer Photolinien jeweils bei 3000 eV. a) Die Ag  $3d_{5/2}$  Linie auf Ag(111) wird mit  $\Gamma = 0.62$  eV Halbwertsbreite gemessen. Die Anpassung erfolgte mit Doniach-Sunjic-Profil geringer Asymmetrie. b) Anpassung mit Voigt-Profilen des Si 2p Dubletts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

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

Abb. 3.5 zeigt die Energieauflösung des Photoemissionsexperiments bei  $h\nu = 3000$  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  $\Gamma_L$  und dem instrumentellen Gauß-Anteil  $\Gamma_G$ . Der instrumentelle Anteil  $\Delta E$  stimmt gut mit (3.2) überein. Für die Lebensdauererweiterung der Linie wird der Wert 0.24 eV ermittelt, der im Rahmen des Fehlers mit der veröffentlichten Breite  $\Gamma_{L, \text{Ag}3d_{5/2}} = 0.29 \pm 0.05$  eV ein Einklang zu bringen ist.<sup>93</sup> 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  $\Gamma_G$  resultiert  $\Gamma_{L, \text{Si}2p} = 0.08$  eV bei einer energetischen Aufspaltung von 0.60 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 Lebensdauererweiterung  $\Gamma_L$  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 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  $\vartheta$  für die Kristalle geringfügig unterschiedlich gewählt werden. Die Anpassung von  $\vartheta$  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.<sup>94</sup> Am Ort des Experiments wird die Winkeländerung als Höhenänderung  $\Delta H$  wahrgenommen, die durch Höhenverstellung des gesamten Experiments mittels eines Hubtisches 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 mm. Es ist zu beobachten, daß die Art der Strahllageregelung im Speicherring keinen Einfluss auf die Position hat. Für jeden Datenpunkt wurde  $\vartheta_1$  variiert, bis das Maximum der Reflexionskurve erreicht ist. Aus der gemessenen Gesamtvariation der Höhe  $\Delta H$  folgt nach Konstruktion der geometrischen Optik (s. Abb. A.4)

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{2L\alpha \tan \vartheta} \quad (3.3)$$

für die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T(K2) - T(K1)$ , wobei  $L$  der Abstand Monochromator-Experiment,  $\vartheta$  der Bragg-Winkel für  $\Delta T = 0$  (für Si(111) bei 3 keV:  $\vartheta = 41.2^\circ$ ), und  $\alpha = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  der lineare Ausdehnungskoeffizient von Si ist. Ein Vertikalversatz  $\Delta H = 1 \text{ mm}$ , aus Abb. 3.6 entnommen, wird für die Si(111)-Monochromatoreinstellung für 3 keV bereits für  $\Delta T = 25.6^\circ \text{ C}$  verursacht, was nach (A.44) einer Photonenenergieverschiebung von  $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$  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 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  $t \approx 15 \text{ h}$  bei

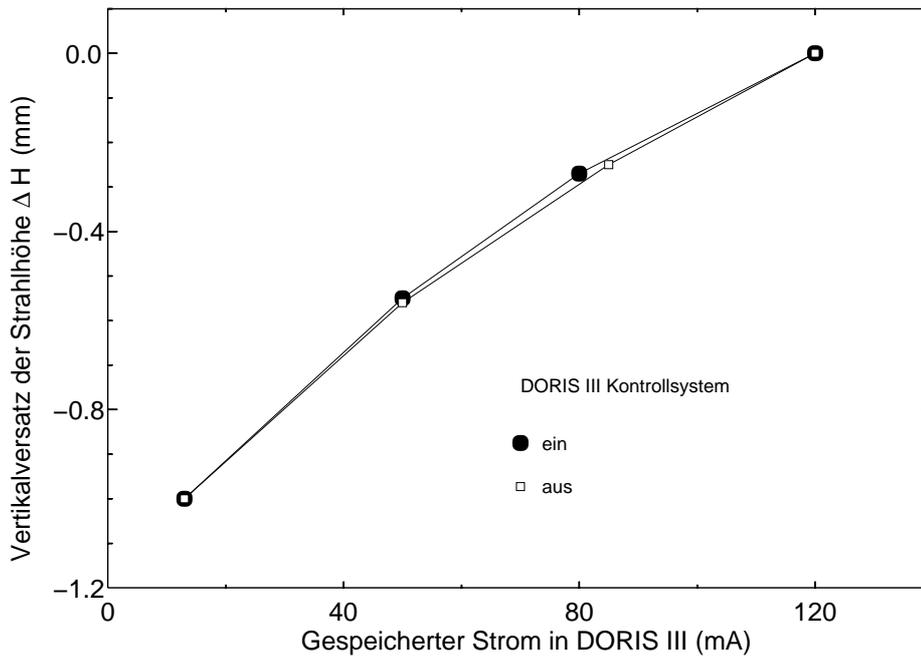


Abbildung 3.6: Relative vertikale Positionsänderung der Synchrotronstrahlung am Photoemissionsexperiment der Wiggler-Strahlführung BW2. Die vom gespeicherten Strom abhängige Temperaturbelastung des ersten Monochromatorkristalls führt zu einer Änderung des Netzebenenabstandes im Kristall, die eine Korrektur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

$\Delta E < 30 \text{ meV/h}$ . 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  $t \approx 15 \text{ min}$  ist mit einer Energiedrift  $\Delta E \approx 8 \text{ meV}$  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 Synchrotronstrahlungslaufs wiederholt zu messen, wobei eine Energieverschiebung von  $\pm 10 \text{ meV}$  bestimmt werden kann. Gegebenenfalls wird eine Korrektur der Justage durch Verkippen ( $\delta\vartheta$ ) des Monochromatorkristalls K1 und Höhenanpassung  $\Delta H$  des Experiments vorgenommen.  $\Delta H$  läßt sich dabei auf  $\pm 20 \mu\text{m}$  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,

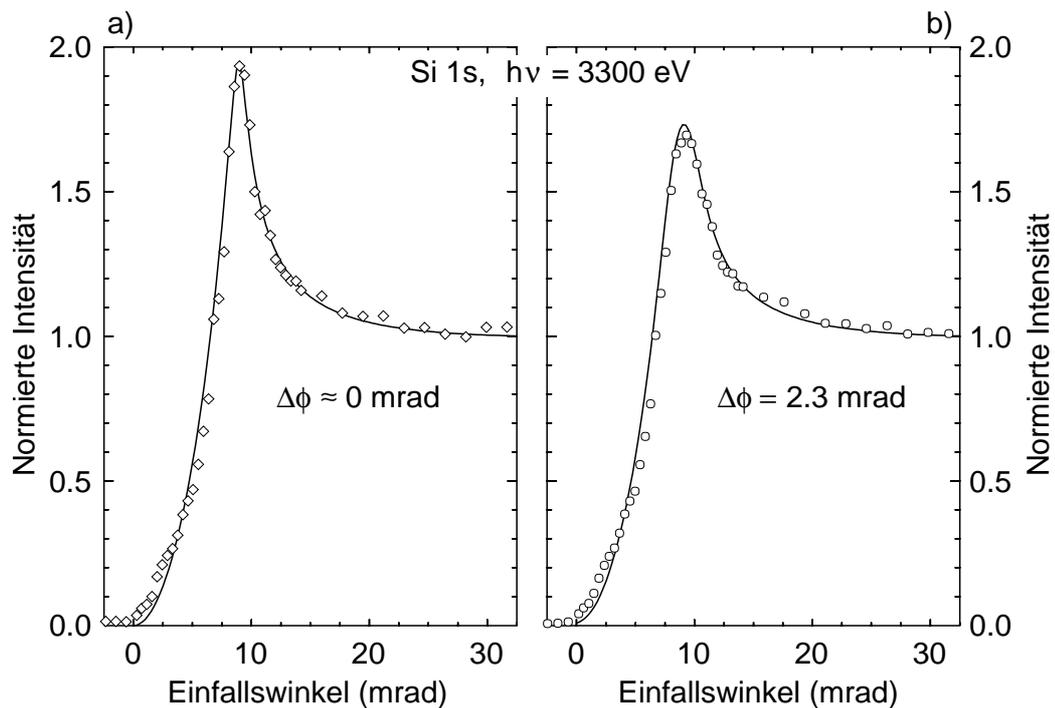


Abbildung 3.7: Photoemission der Si 1s Linie bei streifendem Einfallswinkel um  $\phi_c$  und Berechnung des Intensitätsgangs für zwei verschiedene Horizontal-Fokusbedingungen. a) Durch Entspannen des zweiten Monochromatorkristalls K2 wird das Strahlungsbündel nahezu parallel, das Maximum tritt dann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

der Abstände und dem Abbildungsverhältnis berechnen läßt. Bei einem Polschuhabstand von 45 mm wird eine Spaltgröße von 40 mm für A1 verwendet, was bei Annahme einer punktförmigen Quelle im Wiggler eine Strahlbreite von 60 mm im Monochromator bedeutet. Das Abbildungsverhältnis von 3 : 1 durch horizontale Fokussierung auf die Probe mit K2 führt dann zu  $\Delta\phi \simeq 2.5$  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  $\sim 10$  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 Rechnungen 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  $0.025^\circ \approx 0.44 \text{ mrad}$  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<sub>2</sub>/Si

Die SiO<sub>2</sub>-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  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$  mit Halterungsnut, später ist zur Verwendung von Waferausschnitten ( $375 \mu\text{m}$ ) von ca.  $12 \times 5 \text{ mm}^2$  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<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NH<sub>4</sub> im Verhältnis 5:1:1 gebadet. Die Flussssäure entfernt das native Oxid und mit dem Oxidationsbad wird eine definierte SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht gebildet.

Die in dieser Art vorbehandelten Kristalle (RCA-Verfahren<sup>95</sup>) 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 h durch direkten Stromfluss durch die Probe auf einer Temperatur von 700 °C gehalten. Bei dieser Temperatur bleibt die passivierende Oxidschicht stabil. Eine wohldefinierte Ausgangsposition ist eine rekonstruierte Si-Oberfläche, die durch kurzzeitiges ( $t < 10 \text{ s}$ ) Erhitzen auf  $T = 1030 \text{ °C}$  präpariert wird, wobei die Temperatur wird mit einem Pyrometer kontrolliert, das die Emission im Infrarot-Bereich misst. Der Druck darf während des Heizens  $1 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$  nicht überschreiten. Entsprechend der Oberflächenorientierung bildet sich eine Si(001)- $2 \times 1$ , oder eine Si(111)- $7 \times 7$ -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<sub>2</sub> wurden mit den Wafern erzielt, die ein Seitenverhältnis von mindestens 2:1 hatten, wobei an den kur-

zen Enden mit Mo-Blattfedern gehalten 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<sub>2</sub>-Films ist temperatur- und O<sub>2</sub>-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.

$d(\text{nm})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$p_{\text{O}_2}(\text{mbar})$	$t(\text{min})$
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<sub>2</sub>/SiC

Die SiO<sub>2</sub>-Schichten auf SiC-4H(0001)-Wafers 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<sub>2</sub>-Schichten auf Si, mit ähnlichen Parametern für Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) und Temperatur ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ). Die dicken Schichten sind dagegen zunächst in einem speziellen Ofen bei ( $T \approx 1100^{\circ}\text{C}$ ) bis zu einer Oxidschicht von ca. 100 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  $400 - 500^{\circ}\text{C}$  erhitzt worden, um Adsorbate zu entfernen. Proben, die ohne Wärmebehandlung eingeschleust wurden, zeigten einen Bestrahlungseffekt, der sich in einer Änderung der relativen Bindungsenergie  $\Delta E_B(\text{Oxid} - \text{Karbide})$  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 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<sup>†</sup> 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 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  $d = 200$  nm, damit zur Thiolat-Schichtdickenbestimmung Ellipsometrie verwendet werden kann, ohne dass sich die endliche Dicke des Metallfilms durch Reflexion 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<sup>+</sup>-Ätzen und Ausheilung bei  $T = 600$  °C in mehreren Zyklen gereinigt und zu einer  $1 \times 1$ -rekonstruierten Oberfläche präpariert.

Die hohe Affinität der Substrate Au und Ag zu S führt zu einer vollständigen Bedeckung mit den in 1 mM Lösung angebotenen Thiolen, wobei sich ein geschlossener Film bereits innerhalb von Minuten bildet. Um eine Sättigungsbedeckung sicherzustellen, wurden die Proben mindestens 12 h lang in der Lösung gehalten. Nach dem Aufbringen des Films wurden die Proben mit Tetrahydrofuran vom Lösungsmittel befreit und mit N<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> 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.

---

<sup>†</sup>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 unterscheiden lassen, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Mit dem Übergang in den Bereich externer Totalreflexion wird die Oberflächensensitivität erheblich gesteigert, weil die stehende Welle in den oberflächennahen Schichten für eine Konzentration der Intensität  $I^\gamma$  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  $1 \text{ mm}^2$  entspricht.

Typische Verunreinigungen der fertig präparierten Si-Wafer sind Spuren von O und C. Der Sauerstoff (in Form von  $\text{SiO}_x$ ) 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 $\text{SiO}_2$

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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  als auch  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , wobei quantitativ der Unterschied der mittleren freien Weglänge in Si und SiC zu beachten ist.

Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung der Oxidschicht an den Proben  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  wird maßgeblich durch die Größe der Abschwächungslänge  $\Lambda$  beeinflusst. Bei Verwendung eines Wertes für  $\Lambda$ , der nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht, entsteht ein systematischer Fehler. In der Literatur findet sich eine große Variationsbreite der Werte für  $\Lambda$ . Werte, die hier zum Einsatz kommen, sind für  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Si bestimmt worden, wobei die Oxidschichtdicke unabhängig mit Transmissions-Elektronenspektroskopie bestimmt worden ist.<sup>72</sup> Damit ist

$$\Lambda_{\text{Si}}(1160 \text{ eV}) = 1.84 \text{ nm}, \quad \Lambda_{\text{SiO}_2}(1160 \text{ eV}) = 2.54 \text{ nm} ,$$

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

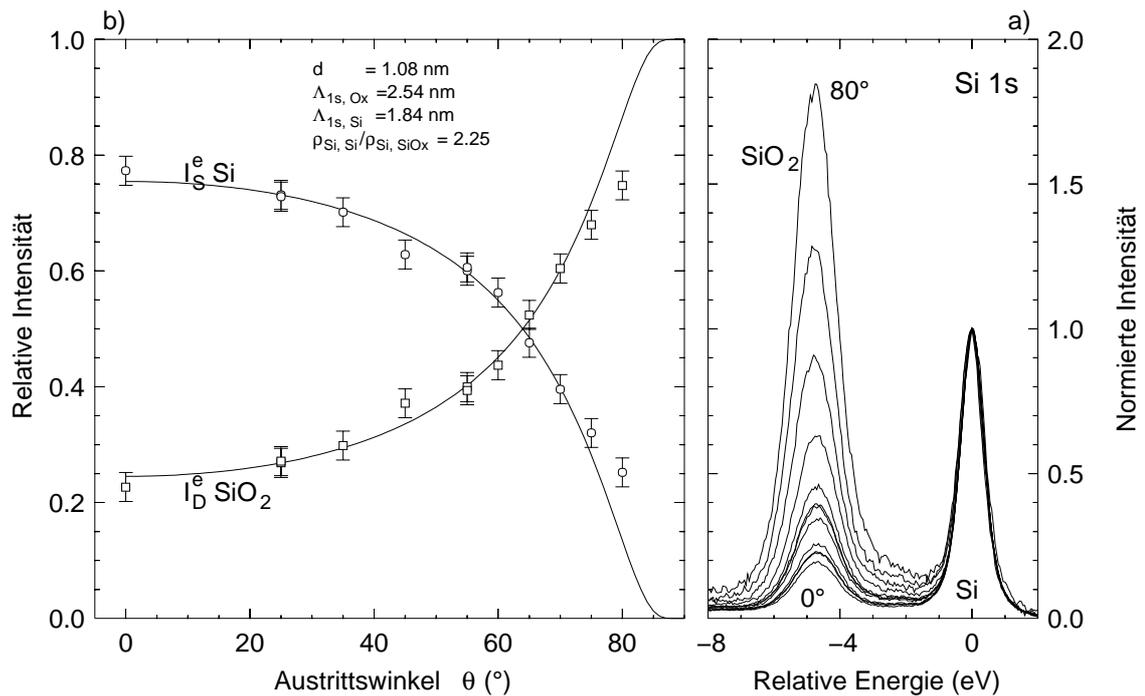


Abbildung 4.1: Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängiger XPS. a) Si 1s Spektren einer Probe SiO<sub>2</sub>/Si(001) mit dünner Oxidschicht, gemessen bei 3000 eV. Die Oberflächenempfindlichkeit wird beim Übergang vom Abnahmewinkel  $\theta = 0^\circ$  nach  $80^\circ$  um einen Faktor  $\approx 9$  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<sub>2</sub>/Si eine Si 1s Spektrenserie bei variiertem Abnahmewinkel  $\theta$ . Gut zu erkennen ist die Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit bei streifendem Abnahmewinkel  $\theta = 80^\circ$ , wo die relative Intensität  $I_{SiO_2}^e/I_{Si}^e$  um einen Faktor  $\approx 9$  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  $d = 1.08$  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)  $I_D^e(\theta = 0^\circ)/I_S^e(\theta = 0^\circ)$  bei normaler Emission festgestellt. Im Vergleich mit den aus Winkel-Messserien erhaltenem  $d$  wird eine systematische Abweichung beobachtet, wobei  $I_D^e/I_S^e$  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

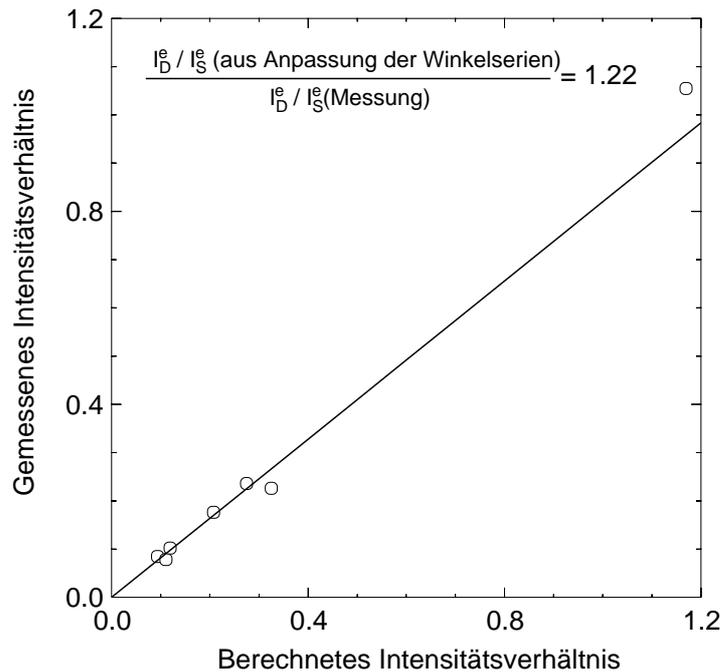


Abbildung 4.2: Korrekturfaktor für die Schichtdickenbestimmung der  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  Proben. Es wird eine systematische Abweichung des Intensitätsverhältnisses  $I_D^e/I_S^e$ , beobachtet, das bei  $\theta = 0^\circ$  gemessen wird, gegenüber dem Intensitätsverhältnis bei  $\theta = 0^\circ$ , das sich aus Anpassungsrechnungen einer vollständigen Winkelserie berechnet. Der Korrekturfaktor trägt dem Rechnung, so dass die Schichtdicke mit hoher Zuverlässigkeit aus  $I_D^e/I_S^e(\theta = 0^\circ)$  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  $\text{Si}[001]$ -Kristallrichtung ausgezeichnete Winkel  $\theta = 0^\circ$  eingestellt ist. Starke Modulationen der Elektronenintensität aus dem Si-Substrat tritt unter anderem für die  $\text{Si}(001)$ -Oberflächenorientierung bei  $\theta = 45^\circ$  und  $0^\circ$  Azimutalwinkel auf, wodurch das gemessene Intensitätsverhältnis in dieser Konstellation die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke kleiner erscheinen lässt.<sup>96</sup> Gleichwohl sollte dieser Effekt aufgrund des großen Akzeptanzwinkels des Analysators von  $\pm 6^\circ$  einen untergeordneten Einfluss besitzen.

### 4.2.3 Zwischenoxidationsschicht an der $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Grenzfläche

Bereits seit längerer Zeit ist aufgrund von Photoemissionsuntersuchungen allgemein akzeptiert, dass an der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche neben dem maximal oxidierten Zustand  $\text{Si}^{4+}$  auch die Oxidationszustände  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  und  $\text{Si}^{3+}$  vorkommen (s. hierzu auch Abb. 6.34). Die Ergebnisse entsprechender Untersuchungen der Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  sind widersprüchlich. In einem Experiment<sup>97</sup> werden mehrere Zwischenoxidationsstufen beobachtet, bei anderen Photoemissionsmessungen<sup>98,99</sup> wird hingegen nur eine einzige,  $\text{Si}^{1+}$

zugordnete<sup>‡</sup> Komponente. Bei den hier vermessenen Proben  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)\text{-4H}$ , die teilweise identisch mit den in untersuchten sind, ist anhand des Si 1s Niveaus ebenfalls nur eine Zwischenoxidschicht als Ergebnis der Anpassungen mit Voigt-Profilen erkennbar (Abb. 4.3a). Diese kann in einem einfachen Dreischichtenmodell  $\text{SiO}_2/\text{Si}_2\text{O}/\text{SiC}$  als zur mittleren Schicht gehörig erachtet werden. Abb. 4.3b) stellt die Intensitätsquotienten  $I_{\text{SiO}_2}^e/I_{\text{SiC}}^e$  und  $I_{\text{Si}_2\text{O}}^e/I_{\text{SiC}}^e$  dar im Vergleich mit Rechnungen nach dem Dreischichtenmodell. Demnach ist die Zwischenoxidschicht  $d_{\text{Si}_2\text{O}} = 0.27 \text{ nm}$  dick, und für die Dioxid-Schicht wird  $d_{\text{SiO}_2} = 0.98 \text{ nm}$  gefunden, womit die Gesamtschichtdicke  $d = 1.25 \text{ nm}$  beträgt. Für andere Gesamtschichtdicken  $d$  wird eine ähnliche Zwischenoxidschichtdicke  $0.3 \pm 0.05 \text{ nm}$  registriert.

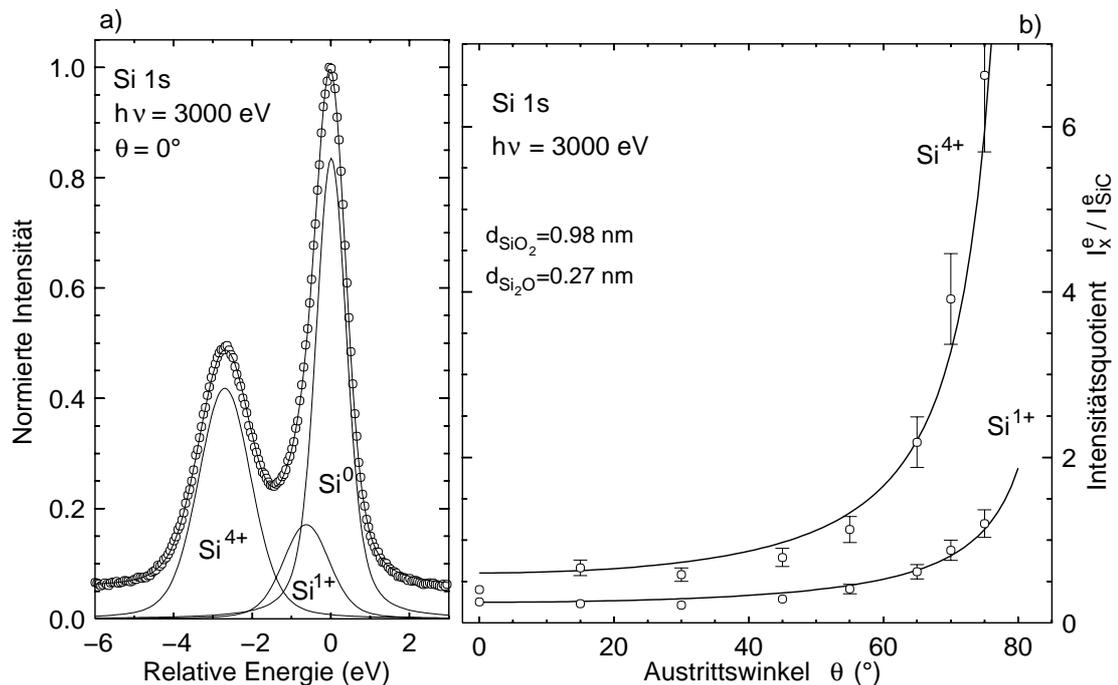


Abbildung 4.3: a) Ein zu der Serie in b) gehörendes Si 1s Spektrum einer oxidierten  $\text{SiC}(0001)\text{-4H}$  Probe enthält drei Komponenten. b) Schichtdickenbestimmung der Zwischenoxidschicht  $\text{Si}_2\text{O}$  an einer oxidierten  $\text{SiC}(0001)\text{-4H}$  Probe. Die Zwischenoxidschichtkomponente ( $\text{Si}^{1+}$ ) ist einer mittleren Schicht zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiC}$  zuzuordnen.

<sup>‡</sup>Der Index  $\text{Si}^{n+}$  wird hier in Anlehnung an die gebräuchliche Notation im  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Schichtsystem eingeführt. Der Zustand „Si<sup>0</sup>“ 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 SXR-<sup>27</sup> und einem XSW-Experiment<sup>100</sup> eine disulfidische Bindung zum Au gefolgert. Daraufhin durchgeführte SXR-<sup>27</sup> Messungen sind mit den zuvor erwähnten verglichen worden, wobei jene Folgerungen nicht bestätigt werden konnten.<sup>28</sup> 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.<sup>102</sup>

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 Totalreflexion (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  $0.4 \phi_c(\text{Au}, 3300 \text{ eV})$  entstanden (entspricht  $\approx 8.7 \text{ mrad}$ ). Die Aufnahme eines hier dargestellten S 1s Spektrums benötigt 200 s inklusive Analysator–Schaltzeiten; nach jedem fünften S 1s Spektrum wurde eine Au 4f Photolinie als Energiereferenz der einfallenden Strahlung und zur

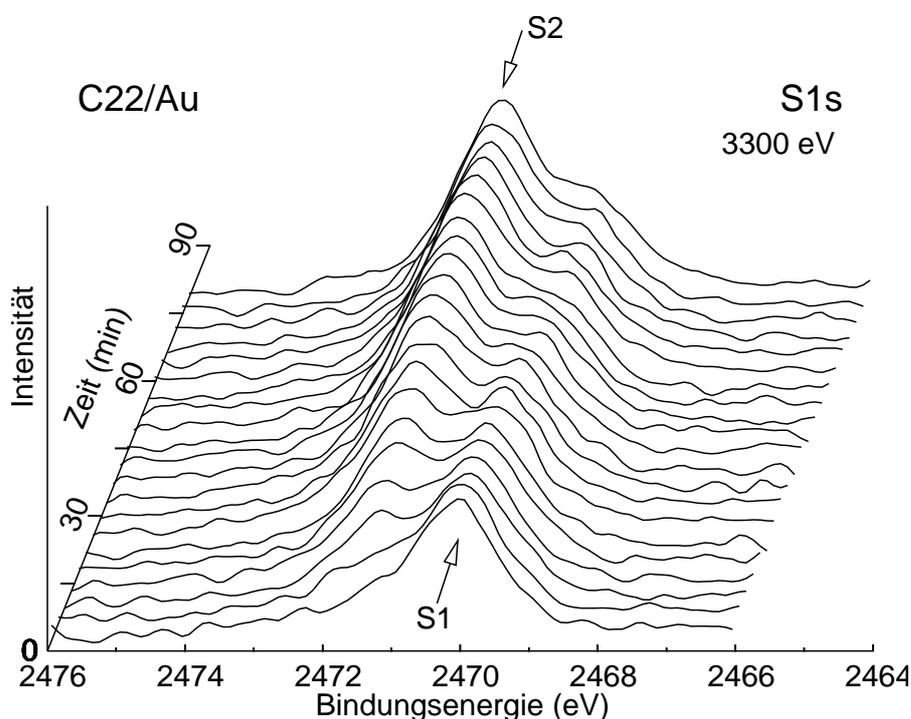


Abbildung 5.1: Reihe von zeitlich aufeinanderfolgenden S 1s Spektren einer Probe C22/Au. Als Funktion der Bestrahlungszeit entwickelt sich die Komponente (S2) mit einer um  $1.27 \pm 0.15 \text{ eV}$  höheren Bindungsenergie, die ursprünglich vorhandene Spezies (S1) nimmt in der Intensität leicht ab. Für die Aufnahme eines Spektrums werden etwa 3 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 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  $\Delta E_{B,S1s}(S2 - S1)$  ein zeitlich konstanter Wert von  $1.3 \pm 0.15$  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  $\Delta E_{B,S2p} = 0.864 \Delta E_{B,S1s}$  bestimmt worden.<sup>101</sup> Damit ist die zu erwartende chemische Verschiebung des S 2p Niveaus mit  $\Delta E_{B,S2p} = 1.1$  eV kleiner als die berichteten Werte von 1.3 eV für die neu entstehende S–Komponente in Alkanthiolaten.<sup>102–106</sup> Diese Verschiebung wird einer neugebildeten S–C–Bindung des freigeordneten 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  $\Delta E_{B,S2p} = 2.1$  eV, die für eine Disulfid–Bindung erwartet wird. Die S 1s Bindungsenergie der Komponente (S1),  $E_{B,S1s}(S1) = 2469.2$  eV, ist jedoch der Au–Thiolat–Spezies zuzuordnen, wie aus den Spektren der nativen Filme zu entnehmen ist. Die um  $\sim 0.2$  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  $\Gamma_L = 0.45$  eV als intrinsische Breite für beide S 1s Linien und  $\Gamma_G(S1) = 0.9$  eV,  $\Gamma_G(S2) = 1.1$  eV, wobei die Gauß–Anteile  $\Gamma_G$  von den experimentellen Parametern abhängen und von Probe zu Probe leicht variieren können.  $\Gamma_G(S2)$  lässt sich nicht allein mit der instrumentellen Auflösung ( $\Delta E(h\nu = 3300$  eV)  $< 0.6$  eV) erklären, weswegen ein deutlicher Anteil einem Probenefekt 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  $E_{B,C1s}$  zur Seite kleinerer Bindungsenergie verschiebt, mit  $\Delta E_{B,C1s} = 0.2$  eV, die Halbwertsbreite nimmt vom Startwert  $\Gamma = 1.1$  eV auf 1.3 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 als Entstehung von C–C Bindungen zwischen den Alkanthiolketten interpretiert,<sup>102</sup> wobei eine Bindungsenergieverschiebung von 0.5 eV und eine Breitenzunahme um 0.25 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  $I_{\text{Au}}^e$  gegenüber dem Signal des Primärintensitätsmonitors (M2) (Abb. 3.1) herleiten. Ebenso wächst  $I_{\text{Au}}^e$  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 ( $E_{B,\text{Au}3d_{3/2}} = 2291$  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

$$\frac{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{C22, nativ})}{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{Au})} = 0.435 \quad .$$

Einsetzen dieses Intensitätsverhältnisses in eine Umformung von (2.35) liefert die Abschwächungslänge im SLA-Modell

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

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

$$\frac{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{C22, bestrahlt})}{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{Au})} = 0.50$$

ergibt die neue Schichtdicke:

$$d_{\text{C22,bestrahlt}} = 1.98 \pm 0.5 \text{ nm} \quad . \quad (5.2)$$

Der verifizierende Vergleich mit dem Intensitätsverhältnis

$$\frac{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{C22, nativ})}{I_{\text{Au}3d_{3/2}}^e(\text{C22, bestrahlt})} = 0.86$$

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

$$d_{\text{C22,bestrahlt}} = 1.95 \text{ nm} \quad , \quad (5.3)$$

ein innerhalb des Fehlers konsistentes Ergebnis. Die Abschwächungslänge  $\Lambda = 3.68$  nm ist deutlich größer als der veröffentlichte Wert<sup>107</sup>  $\Lambda_{\text{Lit.}} = 2.35$  nm. Die Ursache könnte in der Oberflächenqualität der Au-Schicht liegen, die bei den hier verwendeten Au-bedampften Si-Wafern eine größere Rauigkeit aufweist, als für „*flame-anneal*“-präparierte Substrate zu erwarten ist, wie sie zur Bestimmung von  $\Lambda_{\text{Lit.}}$  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 ( $d < 0.2 \text{ nm}$ ) 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  $0.4 \text{ nm}$  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  $1 \text{ mm}$  Mittenabstand, die von der Synchrotronstrahlung getroffen worden sind. Die scharf gegeneinander abgegrenzten Bereiche kennzeichnen den vertikalen Fo-

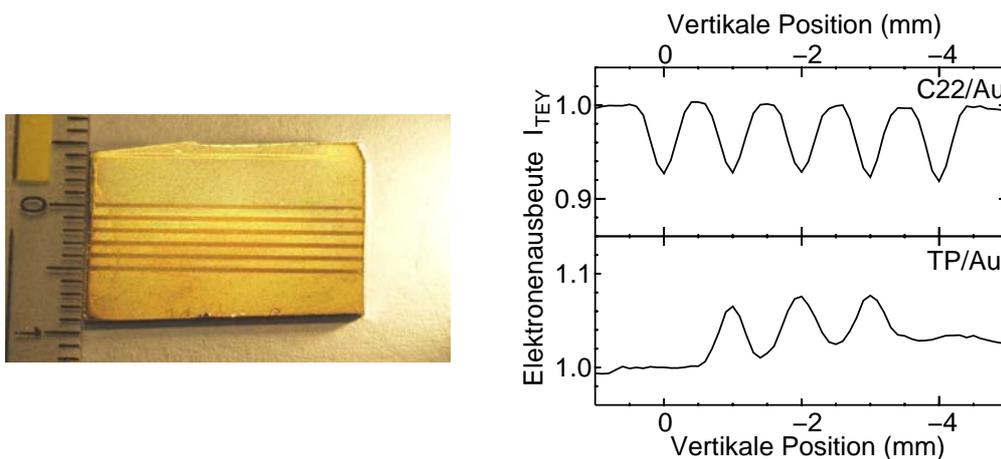


Abbildung 5.2: Das unterschiedliche Kondensationsverhalten von Wassertröpfchen aus der Atemluft lässt die bestrahlten Stellen einer Probe C22/Au als dunkle Streifen hervortreten. Bestrahlung wandelt den ursprünglich hydrophoben Film in einen hydrophilen um.

Bestrahlte Stellen zeigen eine veränderte Gesamtelektronenausbeute  $I_{TEY}^e$ , die durch Schichtdickenverminderung und lokale Ladungsfixierung beeinflusst wird. Auf Alkanthiolat-Proben ist  $I_{TEY}^e$  auf bestrahlten Stellen erniedrigt, auf aromatischen Thiolen erhöht.

kus von  $300 \mu\text{m}$  Höhe. Horizontal wurde diese Probe wegen der streifenden Einfallswinkel über die gesamte Breite von  $\sim 20 \text{ mm}$  ausgeleuchtet. Mittels dieser vertikal ausgehenden 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 orts aufgelöste 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 signifikanter Abfall des Stromsignals  $I_{\text{TEY}}$  auf 90 % gemessen. Die Umwandlung scheint daher mit einer Erhöhung der Austrittsarbeit einherzugehen, die die Gesamt-Elektronenausbeute  $I_{\text{TEY}}$  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  $I_{\text{TEY}}$  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  $\sim 1$  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.

$$D^e(t) = \int_0^t I_{\text{TEY}}^e(t') dt' \quad (5.4)$$

Die Elektronendosis wird aus dem vollständigen Spektrum aller kinetischen Energien bestimmt. Die Photonenenergie liegt mit  $h\nu = 3300$  eV oberhalb der Au-Kanten  $M_{\text{II}}-M_{\text{IV}}$ , 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  $I_{\text{S1s}}^e$ :Untergrund von etwa 1:10 beim Einfallswinkel  $\phi \approx \phi_c$ . Eine Abschätzung mit einem typischerweise gemessenen Probenstrom  $I_{\text{TEY}}$  im kritischen Winkel  $\phi_c$  gibt die Ladung, die in  $t = 1$  s den Film durchquert:

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

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

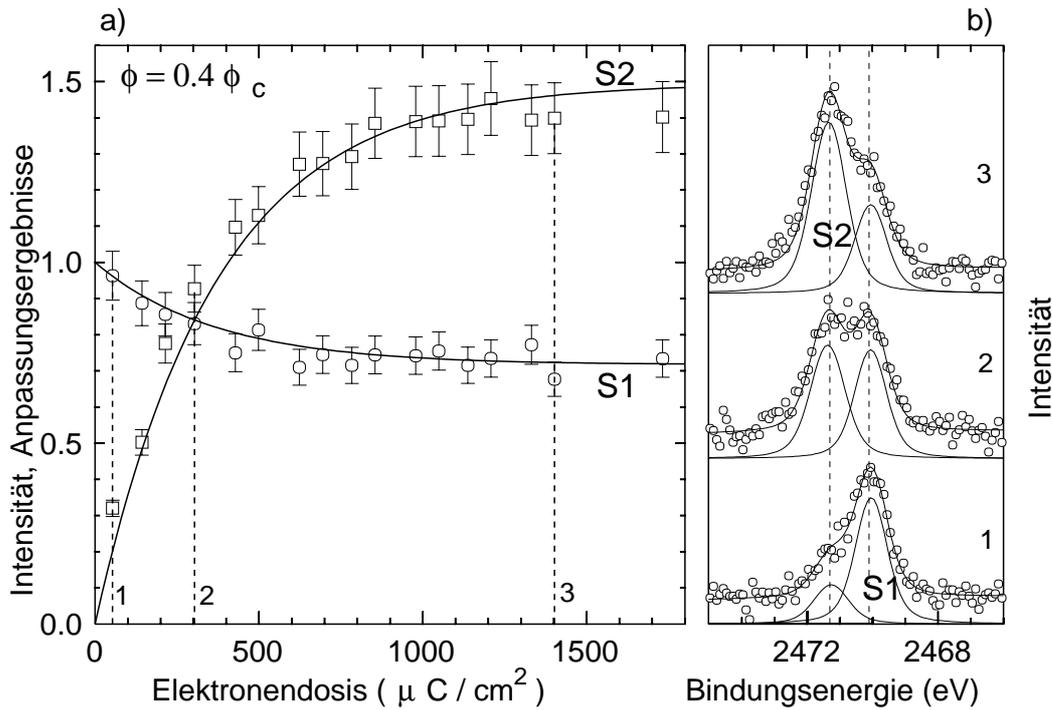


Abbildung 5.3: Kinetik der S-Umwandlung bei Bestrahlung. a) Die Entwicklung der S 1s Spektren als Funktion der Elektronendosis  $D^e$ , in b) für ausgewählte Punkte dargestellt, zeigt ein Sättigungsverhalten. Die Intensität der Komponente (S2)  $I_{S_2}^e$  nimmt dabei stärker zu, als  $I_{S_1}^e$  abnimmt, ein Effekt der Anregungsverhältnisse der stehenden Röntgen-Welle bei  $\phi = 0.4 \phi_c$ , 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  $\phi$  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<sup>102</sup>). Die Komponente (S2) kann nur aus den Atomen gebildet werden, die der Spezies (S1) verloren gehen. Solange kein S durch Photodesorption ins Vakuum verloren geht, gilt die Konstanz der Anzahl in Abhängigkeit der Dosis

$$N_{S_1}(D^e) + N_{S_2}(D^e) = N = \text{const.} \quad (5.5)$$

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

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

$$\begin{aligned} -dN_{S1} &= -N_{S1}rdD^e + N_{S2}r'dD^e \\ dN_{S2} &= N_{S1}rdD^e - N_{S2}r'dD^e \end{aligned} \quad (5.6)$$

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  $N_{S2}(D = 0) = 0$

$$\begin{aligned} N_{S1}(D^e) &= \frac{r'}{r+r'} + \frac{r}{r+r'}e^{-(r+r')D^e} \\ N_{S2}(D^e) &= \frac{r}{r+r'}(1 - e^{-(r+r')D^e}) \end{aligned} \quad (5.7)$$

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

$$I_{S2}^e(D^e) = I_{S2}^e(D^e \rightarrow \infty)(1 - e^{-D^e/\tau}) \quad , \quad (5.8)$$

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  $h\nu = 3300$  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 angeregten Elektronen, die den Thiolat-Film von der Substratseite her bestrahlen. Die Photonenenergie oberhalb der Au  $M_{II}$ — $M_{IV}$ -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 emittierten Elektronen die Hauptursache für die Umwandlung sind.<sup>108</sup> Gerichtete Elektronenquellen können zur gezielten, lateral kontrollierbaren Veränderung eines Thiolat-Films eingesetzt werden.<sup>109, 110</sup>

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  $I_0^\gamma$  normiert wird. Auffällig ist der schnellere Anstieg der (S2)-Komponente für  $\phi = 3.0 \phi_c$  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  $\phi = 0.4 \phi_c$  auf  $3.0 \phi_c$  das (S1)-Signal  $I_{S1}^e$ , das als Maß für die Photonenintensität an der

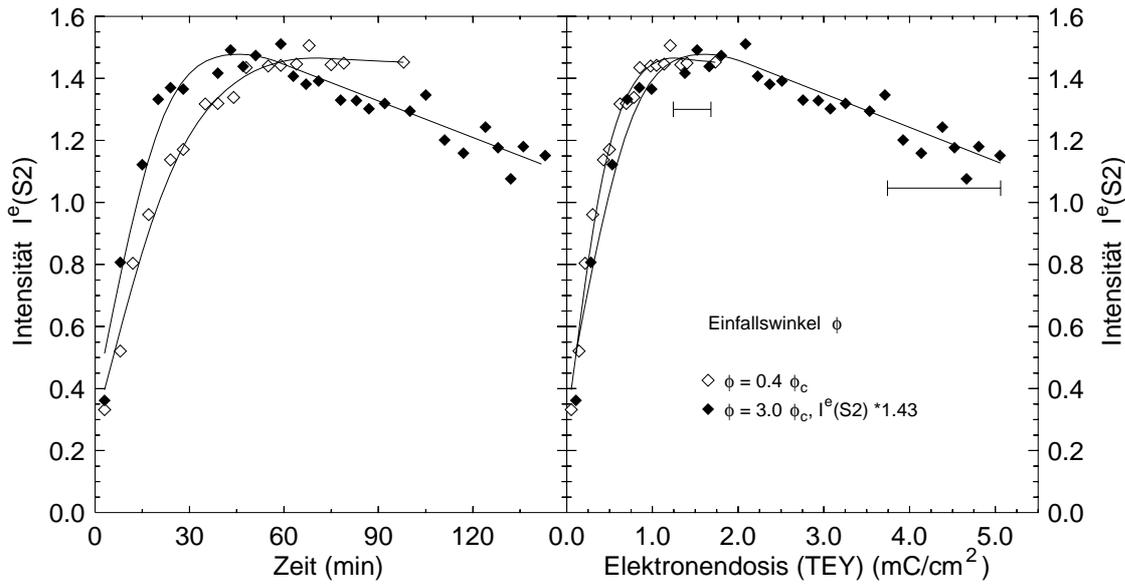


Abbildung 5.4: Umwandlungskinetik als Funktion der Zeit, gleichbedeutend mit relativer Photonendosis, und als Funktion der Elektronendosis  $D^e$ , gemessen mit der totalen Elektronenausbeute  $I_{TEY}$ . Im Rahmen des systematischen Fehlers (exemplarischer Fehlerbalken von 15 % in b) verhält sich der 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  $I_{TEY} : I^\gamma(z = 0)$  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  $0.4 \phi_c$  gegenüber der für  $\phi_c$  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  $\lambda_i \sim \mu\text{m}$ ) wird zum Aufbau des „inelastischen Bergs“ eine entsprechend lange Trajektorie benötigt. Bei dünnen Au–Schichten ( $d_{Au} \approx 40 \text{ nm}$ ) 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  $d_{Au} = 200 \text{ nm}$ . Die Absorptionslänge der einfallenden Strahlung ist für  $\phi > \phi_c$  bei der Energie  $h\nu = 3300 \text{ eV}$  mit  $l = 0.31 \mu\text{m}$  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  $\lambda_i$  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-

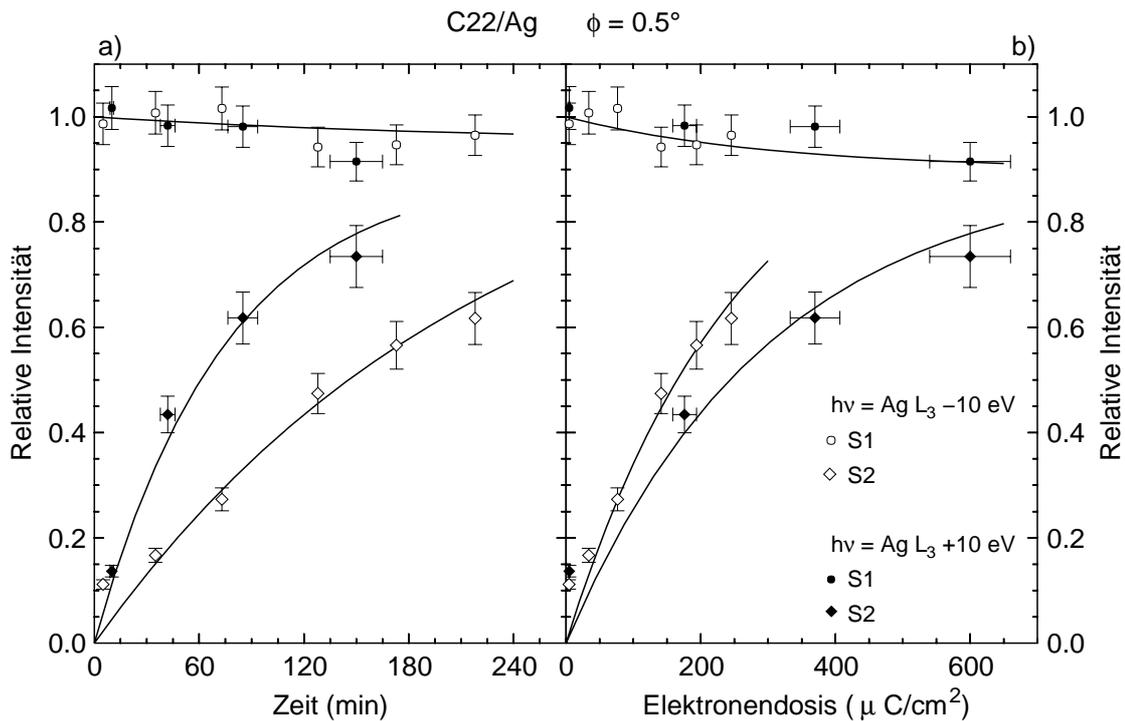


Abbildung 5.5: Entwicklung der S 1s Linie bei Bestrahlung einer Probe C22/Ag. Für ein Datenpaar fand Belichtung und Messung bei  $h\nu = \text{Ag L}_3 - 10 \text{ eV}$  statt (offene Symbole), für das andere Datenpaar wurde bei  $h\nu = \text{Ag L}_3 + 10 \text{ eV}$  belichtet, aber zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren unterhalb der  $\text{Ag L}_3$ -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  $\text{S1} \rightarrow \text{S2}$  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  $\text{Ag L}_3$ -Absorptionskante (3353 eV) gelegt werden, wobei die Anregung oberhalb der Kante über die zusätzlichen Auger-Kanäle (Hauptübergang ist  $\text{Ag L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ ) die Elektronengesamtausbeute um einen Faktor 2 vergrößert. Der Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_{\text{S } 1s}$  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  $\pm 10 \text{ eV}$  variiert, symmetrisch um  $\text{Ag L}_3$ . Die Spektren wurden der besseren Vergleichbarkeit wegen bei  $h\nu = \text{Ag L}_3 - 10 \text{ eV}$  gemessen, die Bestrahlung fand einmal bei dieser Energie und im anderen Fall bei  $h\nu = \text{Ag L}_3 + 10 \text{ eV}$  statt. In beiden Telexperimenten wurden dieselben Einstellungen für den Einfallswinkel  $\phi = 8.7 \text{ mrad}$  und die Fokusbedingungen gewählt. Weil sich der kritische Winkel nur

unwesentlich ändert, d.h. weniger als der experimentellen Genauigkeit der Winkelkalibration des Manipulators von  $\approx 0.8$  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  $h\nu = \text{Ag } L_3 + 10 \text{ eV}$  ausgesetzt ist. Der Vergleich auf der Elektronendosis-Achse lässt hingegen die Bestrahlung oberhalb der  $\text{Ag } L_3$ -Kante weniger effektiv erscheinen. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass wegen der einfachen Messbarkeit als Vergleichssignal für die Elektronendosis die Gesamtelektronenausbeute  $I_{\text{TEY}}$  gewählt wurde. Ein erheblicher Anteil am Zuwachs von  $I_{\text{TEY}}$  ist der  $\text{Ag } L_3\text{XX}$  Auger-Kaskade zuzuschreiben. Aus Messungen mit Elektronenbestrahlung ist aber bekannt, dass langsame Elektronen ( $10 \text{ eV}$ )<sup>111</sup> den Bruch von Bindungen effektiver herbeiführen. Der verwendete Umrechnungsfaktor  $A = 1.9$  mit  $I_{\text{TEY}}(\text{Ag } L_3 + 10 \text{ eV}) = A \cdot I_{\text{TEY}}(\text{Ag } L_3 - 10 \text{ eV})$  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  $\text{Ag}$ -Thiolat-Bindungsbruch erscheint wahrscheinlich, wenn ein Auger-Zerfall im  $\text{Ag}$ -Atom des an der  $\text{Ag}$ -Thiolat-Bindung beteiligten Atoms stattfindet. Wenn dieser Prozess bedeutsam ist, muss er bei Änderung der Photonenenergie an der  $\text{Ag } L_3$  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 Übertragungsmechanismus von Elektronen aus dem  $\text{Ag}$  bzw.  $\text{Au}$  auf den Thiolat-Film zu suchen sein. Der  $\text{S}$  ist zwar aufgrund der Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{\text{S } 1s} \gg \sigma_{\text{C } 1s}$  viel empfindlicher für Röntgenstrahlung von  $3300 \text{ eV}$  als der  $\text{C}$  der übrigen Alkanthiol-Kette, aber wegen seiner Bindung zum  $\text{Au}$  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, Antracanthiol 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  $\tau_1(\text{C12}) \ll \tau_2(\text{Tolanthiol}) < \tau_3(\text{Antracanthiol, Terphenylthiol})$ , wobei in  $\tau_3$  wegen der großen Streuung der Datenpunkte nicht zwischen den beiden Molekülen unterschieden wird. Ein Er-

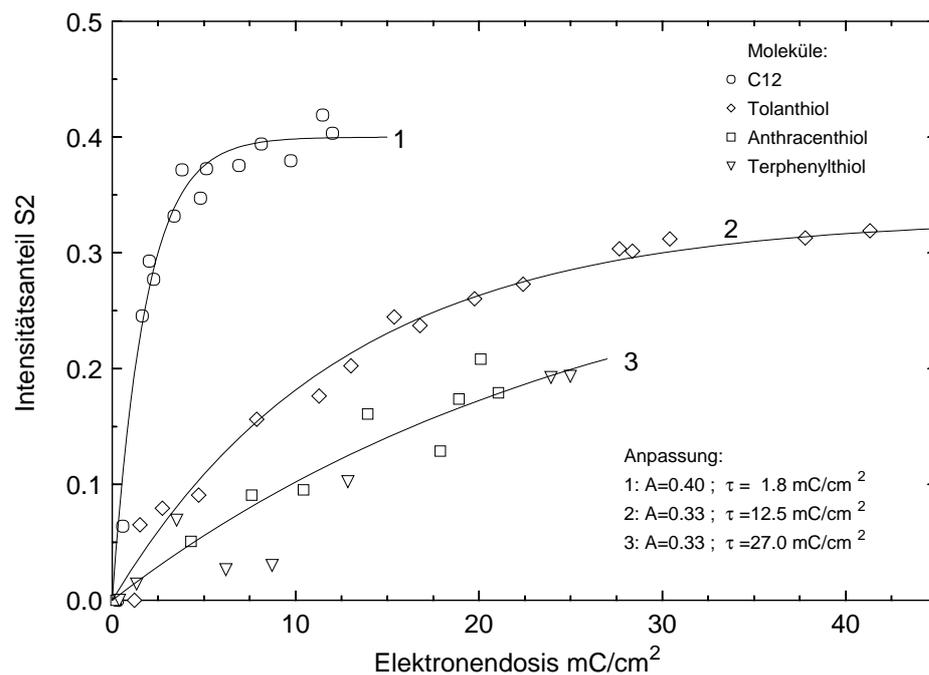


Abbildung 5.6: Strahlungshärte verschiedener Thiolat-Filme auf Au mit ungefähr gleicher Schichtdicke. Auffallend ist die niedrigere Reaktionsrate  $S1 \rightarrow S2$  für die aromatischen Thiole im Vergleich zu dem aliphatischen C12 bei Beleuchtung im kritischen Winkel. Die Steifigkeit der Benzyl-Ringe 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  $\pi$ -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  $\sigma$ -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  $I^e(S_x)$  der Spektren

$$G = \frac{N_{S2}(t \rightarrow \infty)}{N_{S1}(t \rightarrow \infty)} = \frac{r}{r'} \quad (5.9)$$

zu  $G > 1$  führt, gleichbedeutend mit  $I^e(S1, t \rightarrow \infty) + I^e(S2, t \rightarrow \infty) > I^e(S1, t = 0)$ . 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  $I^e(S2, t \rightarrow \infty)$  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  $I^e(S2)/(I^e(S1))$  für drei Kettenlängen in Abhängigkeit von der Elektronendosis, jeweils gemessen bei  $\phi = 0.4 \phi_c$ . Die ähnlichen Parameter für die Reaktionskonstante  $D^e \approx 560 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  legt nahe, dass in allen Fällen die Umwandlungskinetik auf dem gleichen Prozess basiert.

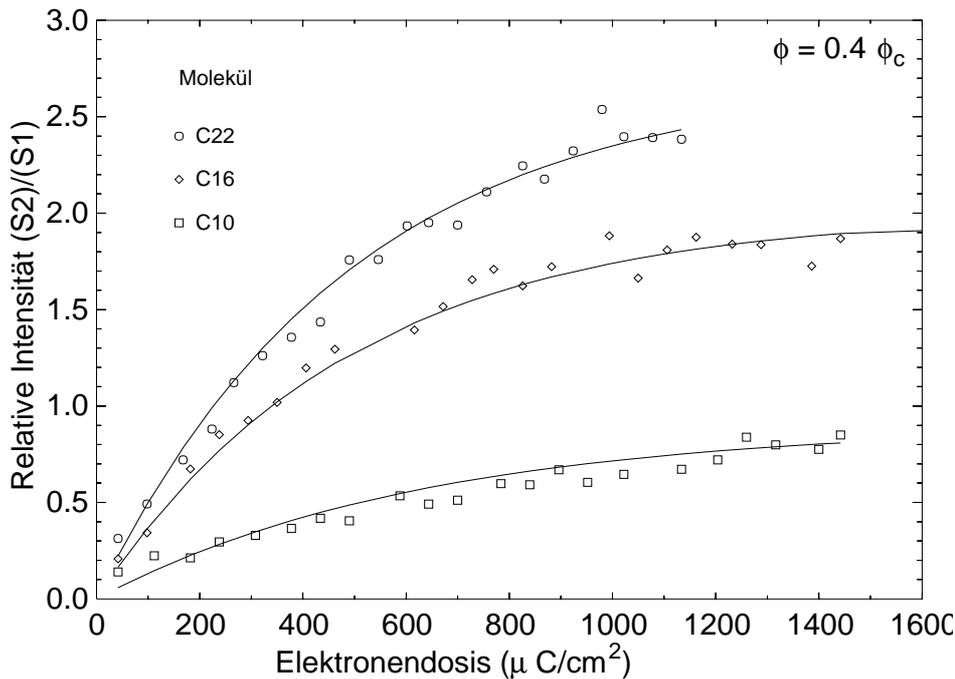


Abbildung 5.7: Umwandlungskinetik  $S1 \rightarrow S2$  für aliphatische Thiole verschiedener Kettenlänge. Die Reaktionsrate ist mit  $D^e \approx 560 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  für alle Moleküle ähnlich, die Gleichgewichtintensität steigt mit der Moleküllänge an. Dies ist auf die verstärkte Anregung der äußeren Schichten durch die stehende Röntgenwelle beim Einfallswinkel  $\phi = 0.4\phi_c$  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 nachgegangen, was mit dem S im Detail passiert, wenn die Umformung der Alkanthiolat-Filme vorstatten geht. Eine Antwort über die räumliche Verteilung der Spezies (S2) sollte mit Hilfe der Wellenfeldmodulation im Fall externer Totalreflexion möglich sein. Dieses ist die erste Anwendung der TER-XPS zur Vermessung eines unbekanntes chemischen Tiefenprofils.<sup>112</sup>

Bereits der Vergleich zweier Einfallswinkel  $\phi$  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)  $\phi = 0.4\phi_c$  bzw. b)  $\phi_c$  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 längererkettigen Molekülen ist die Änderung der relativen Intensität  $I_{S2}(\phi)/I_{S1}(\phi)$  beim Übergang zum kritischen Winkel der Totalreflexion stärker ausgeprägt (Teil b). Dies ist ausschließlich eine Folge des verschiedenen Anregungstiefenprofils  $I^\gamma(z)$  und bildet damit das Dichtetiefenprofil  $\rho_{S2}(z)$  ab. Eine veränderte Abschwächung der Photolinien aufgrund des Elektronentransports

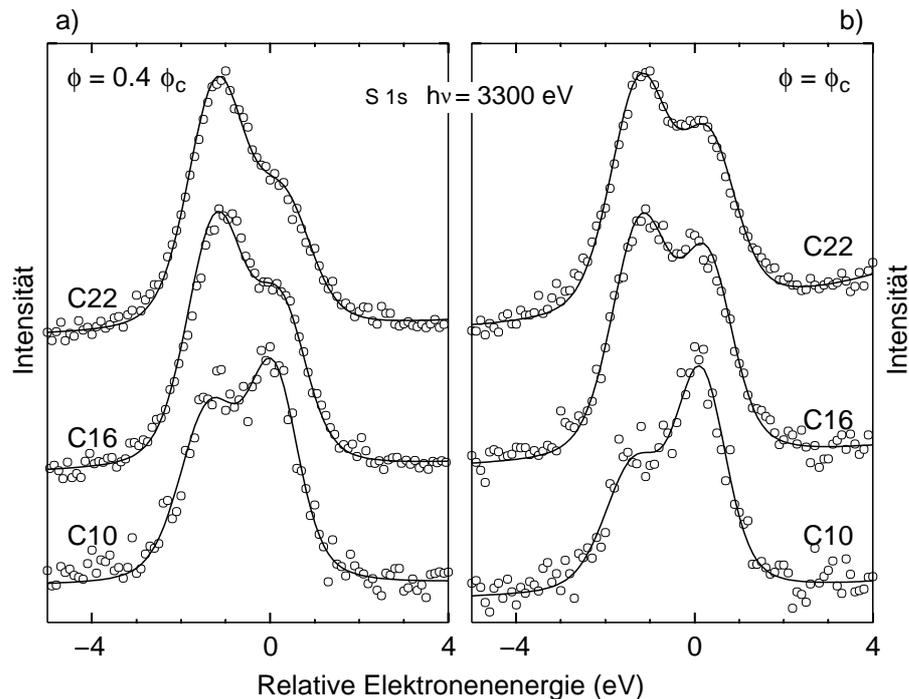


Abbildung 5.8: S 1s Spektren strahlungsbehandelter aliphatischer Thiolat-Filme bei streifendem Einfall. Die Schichtdicken der unbestrahlten Filme sind  $d_{C10} = 1.25$  nm,  $d_{C16} = 2.0$  nm und  $d_{C22} = 2.75$  nm. Durch Vergleich der verschiedenen Filme bei gleichem Einfallswinkel wie auch der 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  $\delta$ -Lage von (S1) deutlich unterscheidet.

durch den Film ist wegen der kleinen Winkeländerungen von  $\Delta\phi = -\Delta\theta = 14$  mrad vernachlässigbar. Die Abschwächung der am Au liegenden S1-Komponente ist von  $d$  abhängig, und beeinflusst damit die absolute Größe von  $I_{S2}(\phi)/I_{S1}(\phi)$ . 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 grenzflächen-nahen Bereiche beschränken kann. In diesem Fall müsste der Quotient  $I_{S2}(\phi)/I_{S1}(\phi)$  jeweils für ein Molekül nur schwach abhängig von  $\phi$  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  $d = 1.08$  nm bildet, und damit um einen Faktor 4.6 größer ist als der Netzebenenabstand von Au(111) mit  $d_{111} = 0.236$  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.<sup>100</sup> 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  $I_{S1}^e$  und  $I_{S2}^e$  als Funktion des streifenden Einfallswinkels  $\phi$  dargestellt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit die Normierung  $I_{S1}^e(\phi = 80 \text{ mrad}) = 1$  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  $I_{S2}^e/I_{S1}^e$  entsteht. Dieser Fehler wird zu dem der Zählstatistik quadratisch addiert.

Im Rahmen dieses Fehlers stimmt die Rechnung der  $\delta$ -förmigen (S1)-Verteilung für eine Monolage im Abstand 0.12 nm der originalen Thiolat-Spezies von der Au-Oberfläche gut überein. Für die Au-Oberfläche ist eine Rauigkeit von 1.4 nm angesetzt worden. Der hohe Wert könnte auf eine gestufte Oberfläche oder Inselbildung hinweisen. Für die einfallende Strahlung wurde eine Konvergenz von 8 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

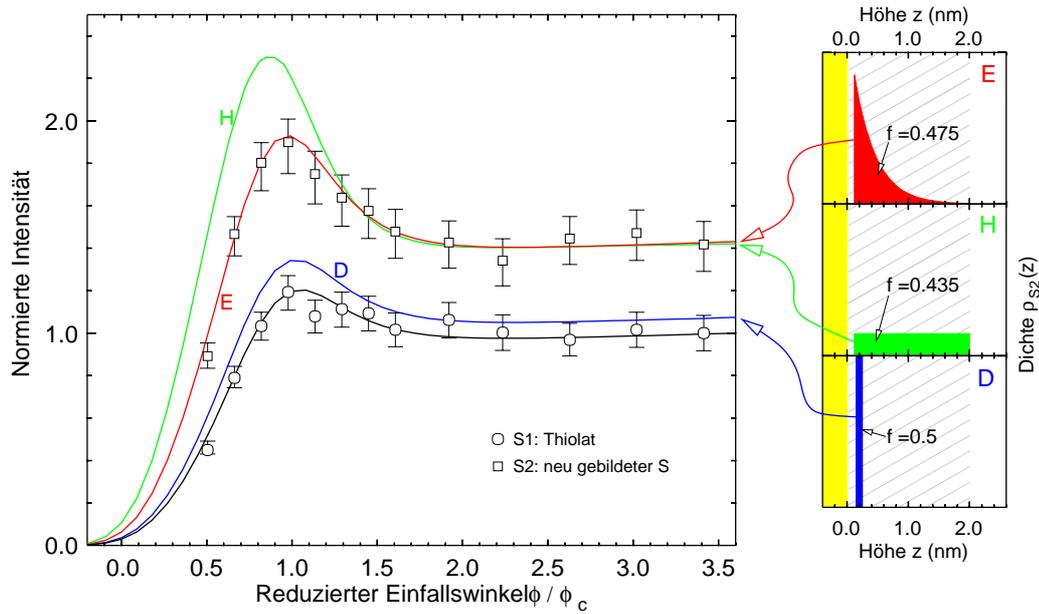


Abbildung 5.9: Photolinienintensitäten  $I_{S1}^e$  und  $I_{S2}^e$  bei Variation der stehenden Röntgenwelle in externer Totalreflexion und berechneter Intensitätsgang für drei verschiedene Verteilungen von (S2). Das Anregungstiefenprofil  $I^\gamma(z)$  betont bei Winkeln  $\phi < \phi_c$  die äußeren Schichten, woraus eine stärkere Überhöhung folgt. Anpassung von (S1) durch eine  $\delta$ -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  $\delta$ -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. <sup>112</sup>

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  $\rho_{S2}$  in Abhängigkeit des Anzahlverhältnisses der S-Atome

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

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

Die Messpunkte  $I_{S2}^e$  sind mit einer  $\delta$ -förmigen Verteilung des (S2) in der Disulfid-Position  $z = 0.297$  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  $\phi$ -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  $\phi$  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  $d = 2.0$  nm fixiert wird (s. (5.2)). Deutlich zu sehen ist die zu starke

Überhöhung und der zu schnelle Anstieg mit  $\phi$ , 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):

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

mit der Nebenbedingung  $\int_{z_{S1}}^d \rho_{S2}(z) dz = f N_{S1}$ . Gute Übereinstimmung mit den Datenpunkten wird mit Verteilung (E) erreicht, wenn für das Abklingen in  $z$  die Konstante  $\zeta = 0.35$  nm und für die Fraktion  $f = 0.475$  eingesetzt wird. Die Schichtdicke ist in den drei Fällen  $d = 2.0$  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  $I_{S1}^e(D^e)$  (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  $\phi$  vorgenommen worden sind. Die Überhöhung von (S2) sollte somit geringer ausfallen, als die Datenpunkte wiedergeben. Die Verteilung (E) könnte durch Änderung der Abklingkonstante  $\zeta$  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 Rauigkeitswerte 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 vervorgangen 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-

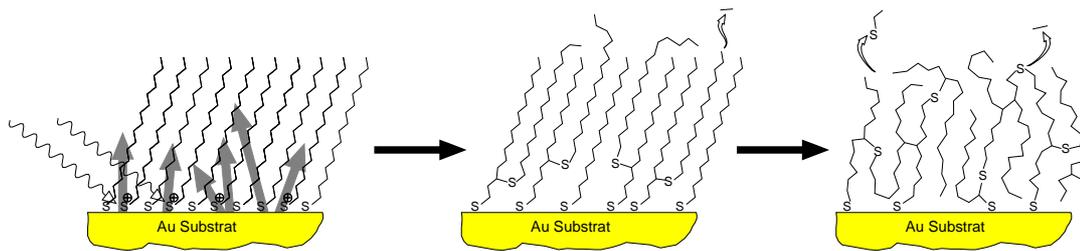


Abbildung 5.10: Modellvorstellung der strahlungsinduzierten Umwandlung. Thiolat-Moleküle lösen sich durch Ionisationsprozesse an der Au-S-Bindung von der Au-Oberfläche ab, und diffundieren entlang der umgebenden Moleküle in eine andere  $z$ -Position. Solange der Film nicht zu stark verändert ist, wird 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  $I_{S2}^e/I_{S1}^e$
- $\delta$ -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  $h\nu > E_{B,S1s}$  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 Photonenergie. 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.<sup>113</sup> Zukünftige Experimente werden auf Ag-Einkristallen durchgeführt werden können. Gute Planheit, also geringer Tangentenfehler, und kleinstmögliche Rauigkeit sind Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Messungen bei externer Totalreflexion. 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<sub>2</sub>-Schichten auf Si und SiC

Gegenstand der Untersuchungen am SiO<sub>2</sub>/Si bzw. SiO<sub>2</sub>/SiC Schichtsystem ist die chemische Verschiebung  $\Delta\varepsilon$  der Oxidationszustände an den Grenzflächen und insbesondere die Frage nach der Ursache der oxidschichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_B = E_B(\text{Si}^{4+}) - E_B(\text{Si}^0)$ . Zentrales Anliegen ist die Trennung der Effekte der Endzustands-Relaxation  $\Delta R$  vom gemessenen  $\Delta E_B$  um mit (2.19) auf  $\Delta\varepsilon$  schließen zu können:

$$\Delta\varepsilon_{\text{Si}2p} = -\Delta E_{B,\text{Si}2p} - \Delta R_{\text{Si}2p} .$$

Bei Anwendung von XPS auf Isolatoren und Halbleiter bewirkt die Elektronenemission wegen der gegenüber Metallen kleinen Leitfähigkeit der Proben Potentialverschiebungen  $\Delta V$ , 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  $\Delta V$  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<sub>2</sub>

Veränderungen sind ebenfalls in SiO<sub>2</sub> zu erwarten, das ionisierender Strahlung ausgesetzt wurde. Bei Gläsern, deren Hauptbestandteil SiO<sub>2</sub> 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  $\text{SiO}_2$  ist potentiell mit strahlungsbedingten Veränderungen zu rechnen. Entwicklung von Farbzentren konnte bei den dünnen Schichten von  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  oder  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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,<sup>7</sup> manche Autoren berichten jedoch, auf Schichten mit einer Dicke  $d < 2.5$  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.<sup>114</sup>

### 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  bezieht. Das Photoemissionssignal der  $\text{SiO}_2$ -Filme ist ungleich stärker als von der Monolage des Thiolat-S, so dass die hohe Intensität in Kombination mit der Paralleldetektion des Analysators die Aufnahme von Spektren auf einem Zeitraster von 7 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 min abdeckenden Serie verglichen, die an einer thermisch oxidierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Si(111) mit  $d = 5.4$  nm aufgenommen wurde. Die Intensitätsnormierung der  $\text{Si}^0$ -Komponente der Si 1s Linie verdeutlicht die konstante Energielage und Linienform über den Beobachtungszeitraum. Zu erkennen ist dagegen eine Verschiebung der  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente zu größerer Bindungsenergie und eine Verbreiterung der Linie. Das Intensitätsverhältnis  $I_{\text{Si}^{4+}}^e / I_{\text{Si}^0}^e$  ist nur scheinbar anders; die Integrale unter den Kurven sind für beide Linien zeitlich konstant.

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

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

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

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

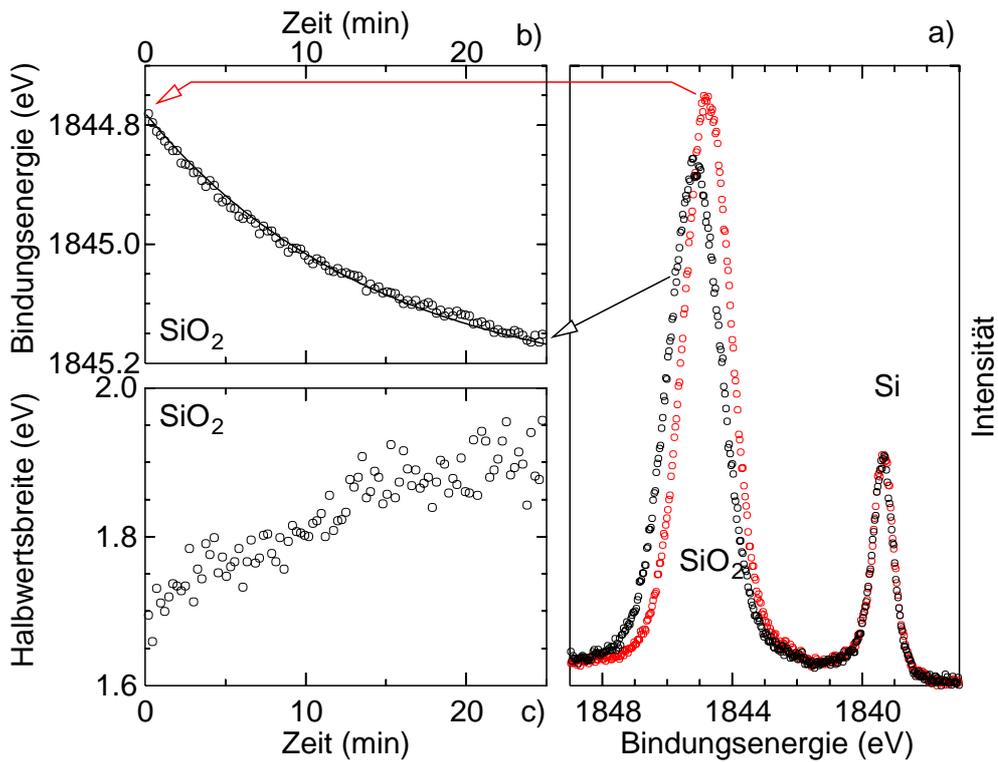


Abbildung 6.1: Zeitentwicklung der Si 1s Spektren an SiO<sub>2</sub>/Si(111) mit  $d = 5.4$  nm. a) Si 1s Spektren zu Beginn der Strahlungsexposition und nach 25 min. Die Energielage der Si<sup>4+</sup>-Komponente ist in Teil b) dargestellt, die Breite der Linie in Teil c). Das Integral unter der Si<sup>4+</sup>-Komponente ist zeitlich konstant.

signifikant breiter als die beobachtete Linienbreite des SiO<sub>2</sub> auf SiC-Substraten gleicher Schichtdicke, die typischerweise 1.4 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.<sup>115,116</sup>

### Ein Vergleich mit SiO<sub>2</sub>/SiC

Auch auf SiO<sub>2</sub>-Schichten auf SiC wird ein Aufladungsverhalten beobachtet, das jedoch sehr viel langsamer abläuft als bei SiO<sub>2</sub>/Si. Schichten, die für die hochenergetische Photoemission als dick zu bezeichnen sind ( $> 20$  nm), zeigen selbst nach Beleuchtung mit der fokussierten Synchrotronstrahlung bei 3000 – 3300 eV nur unwesentliche Verbreiterung und Verschiebung der Si<sup>4+</sup>-Linie. Bei einer Probe mit  $d = 100$  nm ist ein  $\Delta E_{B, Si 1s} = 0.45$  eV nach Messung über  $t \approx 11$  h gefunden worden, aber ebenfalls kaum Verbreiterung. Auf einer Schicht mit  $d = 45$  nm ist nach 7 h Bestrahlungsdauer eine Zunahme

der Linienbreite um 0.1 eV und eine Energieverschiebung von ebenfalls 0.1 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  $\text{SiO}_2$  die Hauptursache der strahlungsinduzierten Veränderungen die langsamen Elektronen sein, erklärt dieses die höhere Strahlungstabilität des  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  gegenüber  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ : 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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Si}^0$ -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  $\theta$  nachgewiesen. In beiden oberflächenempfindlichen Messmoden zeigt sich eine starke Asymmetrie der  $\text{Si}^{4+}$ -Spezies zu höheren Bindungsenergien, woraus eine bevorzugte Akkumulation von positiven Ladungen in der Nähe der  $\text{SiO}_2/\text{Vakuum}$ -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  $\theta > 65^\circ$ .

In Abb. 6.2 ist eine Reihe von Spektren für verschiedene Winkel  $\phi$  im originalen Intensitätsverhältnis inklusive des inelastischen Untergrunds gezeigt, wobei so normiert wurde, dass für den Referenzwinkel  $\phi = 35 \text{ mrad} \approx 3\phi_c$  das Maximum der  $\text{Si}^0$ -Komponente  $I_{\text{Max}}^e \equiv 1$  ist. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist 2.87 nm dick und wurde vor dieser Messung für  $\sim 12 \text{ h}$  unter Bestrahlung gehalten.

Gut zu erkennen ist die Art der Verschiebung: Es handelt sich hier nicht um einen Versatz der kompletten  $\text{SiO}_2$ -Komponente zu größerer  $E_B$ , wie es bei Betrachtung der Spektren im substratsensitiven Messmodus der normalen Emission ( $\theta = 0^\circ$ ) zunächst erscheint. Die Intensität des Gesamtspektrums  $I^e(E_{\text{kin}})$  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,

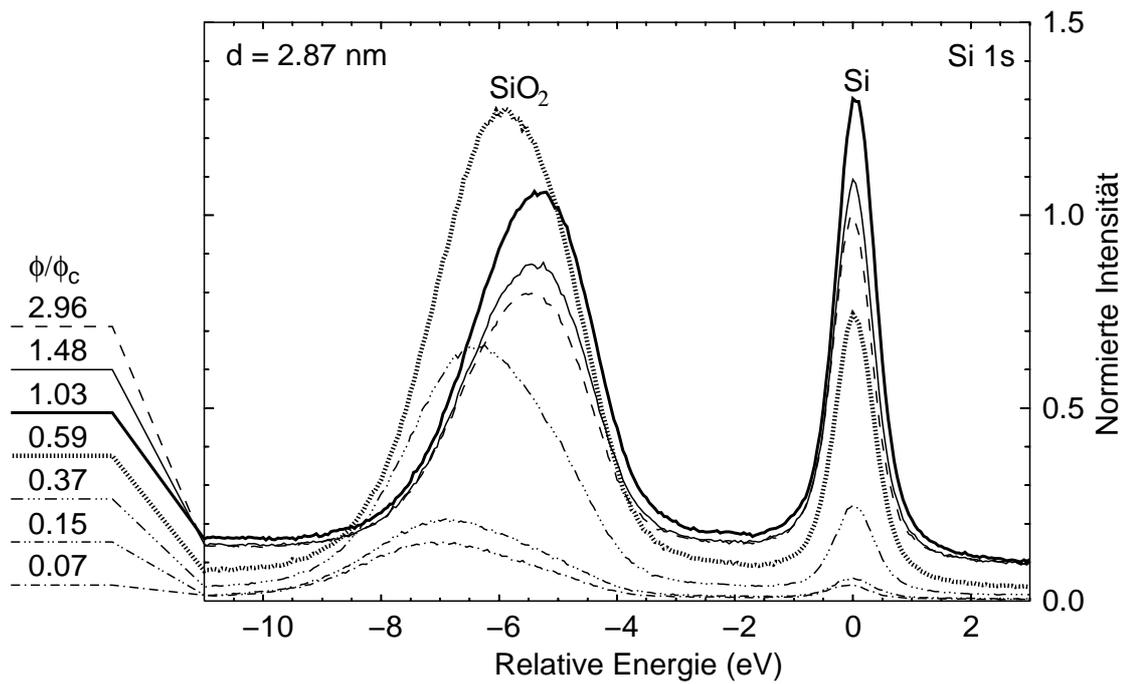


Abbildung 6.2: TER-XPS Messungen an einer strahlenexponierten SiO<sub>2</sub>/Si(001) Probe,  $d = 2.87 \text{ nm}$ . Die Schwerpunktsverschiebung der Si<sup>4+</sup> Linie und die Asymmetrie bei extrem streifenden Einfallswinkeln lässt auf ein Tiefenprofil lokalisierter Ladungen schließen, wobei die Ladungen hauptsächlich in Oberflächennähe festgehalten werden.

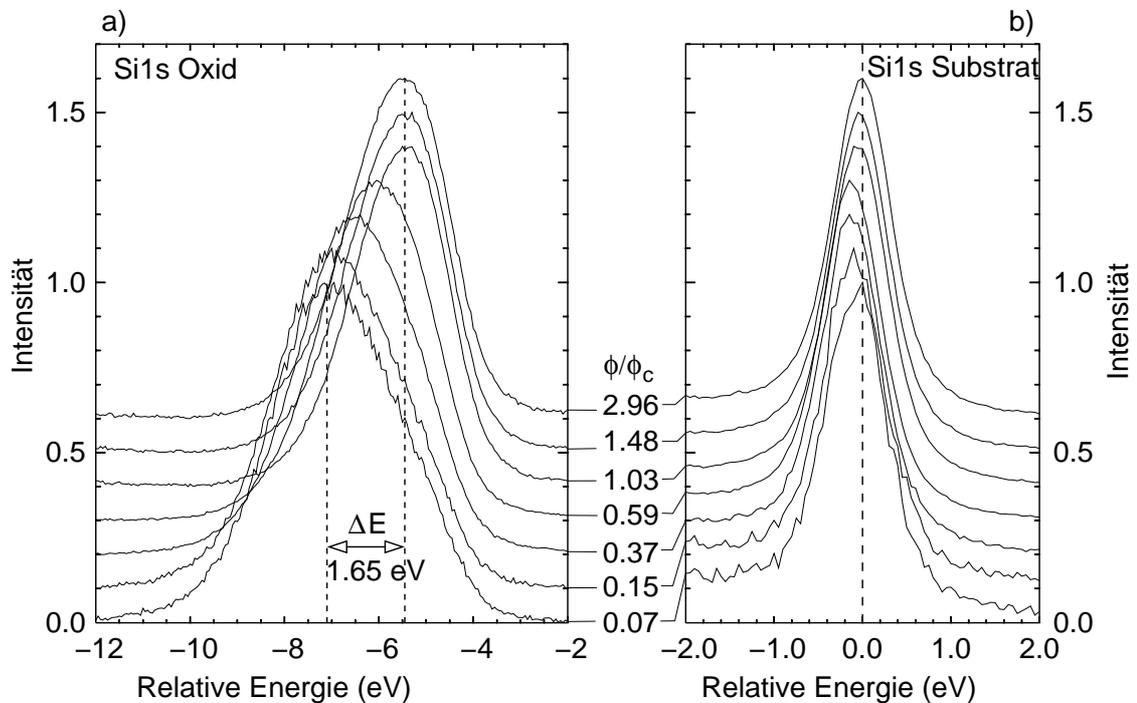


Abbildung 6.3: Daten aus Abb. 6.2, wobei jeweils die Si<sup>0</sup> und die Si<sup>4+</sup> Komponente separat normiert, und zur besseren Ansicht gegeneinander versetzt ist. Im Gegensatz zur Energieverschiebung in Abb. 6.1 ist die winkelabhängige Energieverschiebung nicht zeitabhängig.

wo der Verstärkungsfaktor Oberfläche zu Grenzfläche bei dieser Schichtdicke  $\approx 4$  ist. Die Potentialänderung mit Gradienten über dem Oxidfilm wird besonders deutlich, wenn die Spektren aus Abb. 6.2 jeweils für die  $\text{Si}^0$  und die  $\text{Si}^{4+}$  Linie normiert aufgetragen sind, wobei der inelastische Untergrund abgeschnitten und das Maximum auf 1 gesetzt wurde (Abb. 6.3). Die Substratlinie bleibt von der Form her konstant, und durchläuft ein Minimum von  $E_{kin, \text{Si}^0}$  bei  $\phi \approx \frac{1}{2}\phi_c$ . Das Minimum dieses dynamischen Aufladungseffekts ist für die Schichtdicke  $d = 2.87 \text{ nm}$  typisch, kann aber wegen der gleichzeitig vorhandenen statischen Aufladung nicht direkt mit den dünnen Schichten  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  verglichen werden (s. Abb. 6.10). Bei der  $\text{Si}^{4+}$  Linie ist der Gang der Asymmetrie gut zu verfolgen. Das Maximum verschiebt, durch die Linienformänderung stärker als der Schwerpunkt, um  $\Delta E_{kin} = 1.65 \text{ eV}$ .

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

$\phi$ (mrad)	$\phi/\phi_c$	$\Delta E_{kin, \text{Si}^0}$ (eV)	$\Delta E_{kin, \text{Si}^{4+}}$ (eV) Schwerpunkt	$\Gamma_{\text{FWHM}}$ (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	$0 \equiv \text{Def.}$	-5.7	2.5

Tabelle 6.1: Auswertung der Spektrenserie in Abb. 6.3 für thermisch oxidiertes  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $d = 2.87 \text{ nm}$ ) nach  $\approx 12 \text{ h}$  Bestrahlung. Die Energielage der  $\text{Si}^0$ -Linie variiert nur wenig (s. Absch. 6.2), bei der  $\text{Si}^{4+}$ -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 Totalreflexion 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  $\text{SiO}_2$ -Schicht integriert

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

wobei  $z_{max}$  genügend weit im Si-Substrat liegt ( $z = 0$ : Oberfläche). Beim exponentiellen Abschwächungsterm das unterschiedliche  $\Lambda$  in Si und  $\text{SiO}_2$  zu berücksichtigen ist.

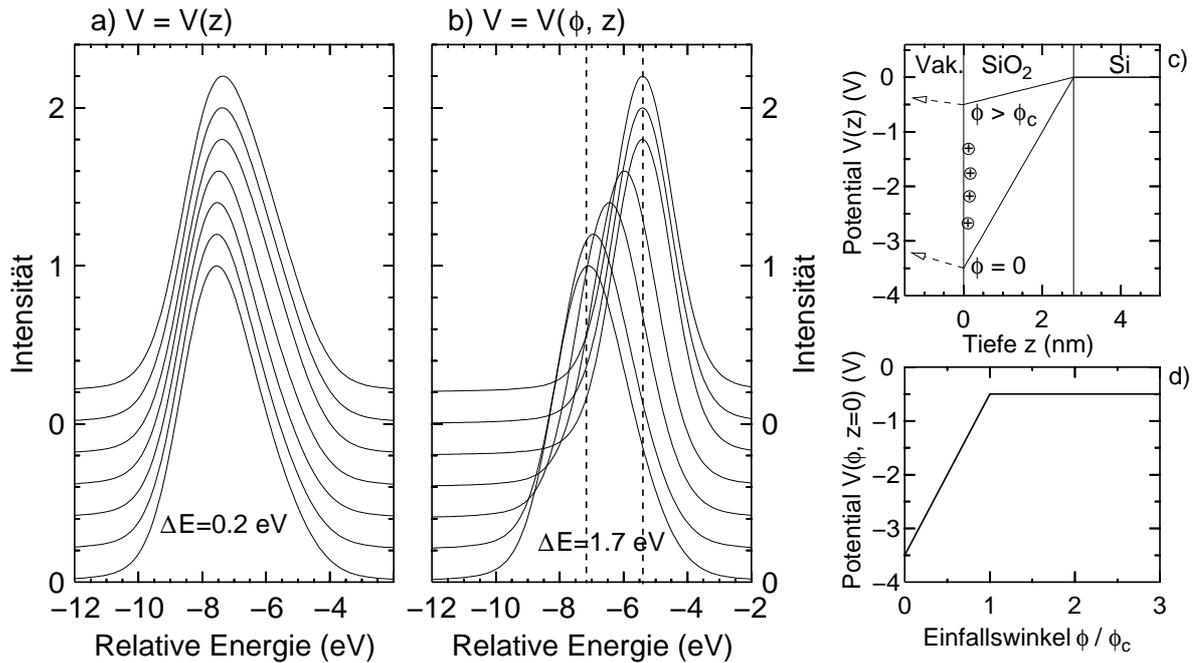


Abbildung 6.4: Simulation von  $\text{Si}^{4+}$ -Spektren bei streifendem Einfall unter der Annahme eines Potentialgefälles zwecks Vergleich mit den in Abb. 6.3a) dargestellten Messungen. a) Annahme eines von  $\phi$  unabhängigen Potentialverlaufs im Oxidfilm, wie in c) für den Fall  $\phi = 0$  skizziert. 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 ( $\text{Si}^{4+}$ ) 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  $\text{SiO}_2$ , 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  $\phi$  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  $\phi$  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  $I_{\text{TEY}}^e$  gewählt, wobei das Oberflächenpotential  $V_O = V(0)$  antiproportional zum Zuwachs von  $I_{\text{TEY}}^e$  (etwa ein Faktor 4) zurückgeht.

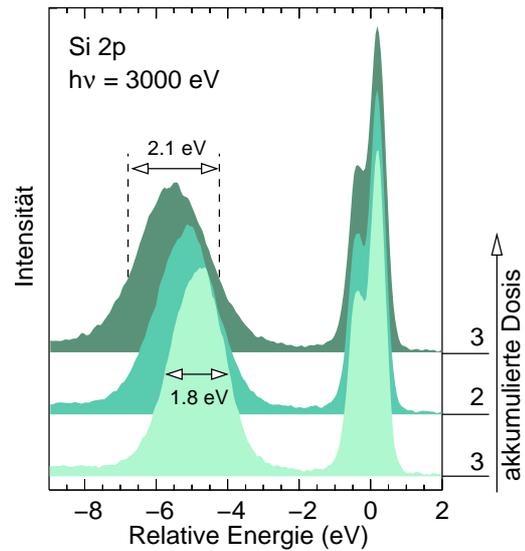
Grob vereinfacht ist dies in d) skizziert; das Potential  $V_O$  nimmt von  $-3.5 \text{ V} (\phi = 0)$  bis  $-0.875 \text{ V} (\phi > \phi_c)$  ab und bleibt danach konstant, wie in c) für  $\phi > \phi_c$  gezeigt. Dieses sehr einfache Modell, das nur Ladungen an der Oberfläche betrachtet, ist in 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  $\Delta E = 1.7 \text{ eV}$  auch quantitativ wieder. Die Linienbreite ist insgesamt aber noch zu klein, obwohl die Faltung bereits mit einer Gauß-Funktion der Breite  $1.9 \text{ eV}$  vorgenommen wurde. Die im Experiment ermittelte Variation der Halbwertsbreite umfasst die Werte  $3.2 \text{ eV}$  bis  $2.3 \text{ eV}$ , während sie in der vorliegenden Simulation nur von  $2.95 \text{ eV}$  bis  $2.2 \text{ eV}$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  Schichtsystems mit  $d = 1.8 \text{ nm}$  erstellt.<sup>117,118</sup> Unterschiedlich geladene Bereiche befinden sich dabei auf einem Raum von weniger als  $10 \text{ nm}$ . Die Fixierung der Ladungen findet an Störstellen des  $\text{SiO}_2$ -Kristallgitters statt.<sup>7,114</sup> Wegen der isolierenden Eigenschaften des  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Grenzfläche bei Langzeitbestrahlung (bis  $10000 \text{ min}$ ) 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.<sup>119</sup> 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 ( $\theta = 0^\circ$ ) ist zu ermesen, dass bei der maximalen Ausdringtiefe im Fall  $\theta = 0^\circ$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}^{4+}}$  im substrat-sensitiven Messmodus nur als Energieverschiebung, und weniger als Verbreiterung wahrzunehmen. Abb. 6.5 gibt den Aufladungseffekt der Si 2p Spektren an einer  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  Schicht mit  $d = 5.4 \text{ nm}$  wieder.

Abbildung 6.5: Strahlungsinduzierte Veränderung der relativen Bindungsenergieverschiebung mit Akkumulation der Röntgen-Dosis (1 bis 3). Wie in den vorherigen Beispielen bleibt die Breite der Si<sup>0</sup>-Komponente konstant, während sie bei der Si<sup>4+</sup>-Linie von 1.8 eV nach 2.1 eV zunimmt. Die Bestimmung der Differenz der extra-atomaren Relaxation  $\Delta R$  wird durch die Energieverschiebung aufgrund statischer Aufladung nicht beeinträchtigt (Tab. 6.2). Probe: SiO<sub>2</sub>/Si(111),  $d = 5.4$  nm.



$\theta$	Si 1s	Si 2p	Si KLL	$\Delta R$
0°	5.55	4.83 <sup>1</sup>	-9.45	-2.65
0°	5.80	5.12 <sup>2</sup>	-9.63	-2.60
0°	5.81	5.17	-9.75	-2.61
0°	6.23	5.53 <sup>3</sup>	-10.06	-2.62
70°	6.29	5.59	-10.14	-2.63
	$\pm 0.02$	$\pm 0.04$	$\pm 0.10$	$\pm 0.13$

Tabelle 6.2: Durch Aufladung bedingte Änderung der Energieverschiebungen (in eV)  $\Delta E_{B, Si2p}$ ,  $\Delta E_{B, Si1s}$  und  $\Delta E_{A, SiKL_{2,3}L_{2,3}}$  mit akkumulierter Röntgen-Dosis (Zunahme von oben nach unten, Markierungen bezeichnen Spektren in Abb. 6.5). Die Bestimmung des Anteils der extra-atomaren Relaxation  $\Delta R$  bleibt durch das statische Potential unbeeinträchtigt. Probe: SiO<sub>2</sub>/Si(111) mit  $d = 5.4$  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<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> 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  $\Delta R$  nach (2.22) keinen Einfluss hat. Die Energieverschiebungen aus Abb. 6.5  $\Delta E_{B, Si2p}$  sind mit den zugehörigen Energiedifferenzen  $\Delta E_{B, Si1s}$ ,  $\Delta E_{A, SiKL_{2,3}L_{2,3}}$  und dem daraus berechneten  $\Delta R$  in Tab. 6.2 zusammengestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, bleibt  $\Delta R$  trotz der Aufladungsverschiebung aller Linien konstant. Die Wahl eines großen Abnahmewinkels  $\theta = 70^\circ$  bewirkt ebenfalls keine Änderung von  $\Delta R$  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  $\text{SiO}_2$ -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  $\tau$  im Bereich von 15 min bis  $> 1$  h liegt, ist die der dynamischen Aufladung selbst bei dicken  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf SiC bei  $\tau_{dyn} \leq 3$  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  $\tau_{dyn}$  vergleichbaren Zeit wieder abgeklungen, im Falle der Lokalisierung der Ladungen konnte dagegen nach einer Bestrahlungspause von etwa 6 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 Linienerweiterung 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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -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  $\sigma_{nl}$  (s. Abb. 2.2) bei Photonenenergien von 3000 – 4000 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 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.<sup>30</sup> 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).

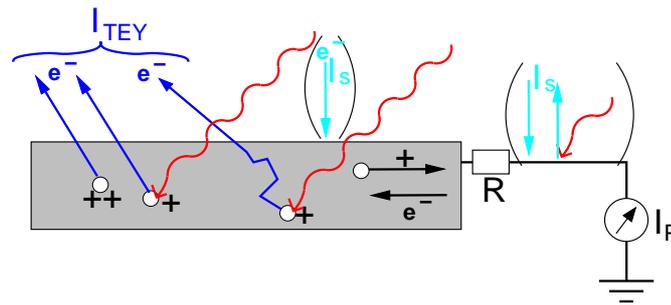


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung der makroskopischen Ströme im Photoemissionsexperiment.  $I_{\text{TEY}}$ : Gesamtelektronenausbeute aller Photoemissions-, Auger- oder langsamen Elektronen, die die Probe verlassen;  $I_s$ : Strom durch Sekundärquellen (in der Regel vernachlässigbar), Beleuchtung 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  $I_{\text{TEY}}$ , *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.<sup>120, 121</sup> 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  $\phi$  abhängiger Anteil angesehen werden kann.

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

$$I_P = I_{\text{TEY}} + I_s \quad (6.3)$$

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

Die isolierenden Eigenschaften von  $\text{SiO}_2$  erlauben es, elektrische Felder mit  $10^6 - 10^7 \text{ V/cm}$  aufzubauen.<sup>7</sup> Für eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Dicke  $d = 3 \text{ nm}$  bedeutet dieses eine mögliche Potentialdifferenz von  $0.3 - 3 \text{ eV}$  zwischen Substrat und Oberfläche. Im Vergleich dazu ist bei einem typischen spezifischen Widerstand von  $1 - 10 \Omega\text{cm}$  und einem typischen Strom  $I_{\text{TEY}} = 1 \text{ nA}$  der Spannungsabfall über dem Si-Wafer zwischen dem geerdeten Halter und der beleuchteten Stelle mit  $U \sim 10^{-5} \text{ mV}$  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  $R = 100 \text{ k}\Omega - 1 \text{ M}\Omega$  kann es in Einzelfällen einen erhöhten Widerstand am Halbleiter-Metall-Übergang geben. In den meisten Fällen ist  $I_{\text{TEY}}$  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.<sup>122</sup> Weiterhin sind Übergangs- und Austrittsarbeit und Selbstregulationsmechanismen durch Beeinflussung von  $I_{\text{TEY}}$  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

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

sofern externe oder interne Potentiale klein sind.

In Abb. 6.7 sind Si 1s Photolinien, die an einer Serie oxidierteter 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  $0.7 \text{ nm}$  — eine Verschiebung um  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}(\text{SiC}) = \Delta E_{B,\text{Si}2p}(\text{SiC}) \approx 0.2 \text{ eV}$  der Si 1s Karbid-Komponente gegenüber dem Wert der reinen SiC-Oberfläche verursachen. Dieses ist eine Folge der geänderten Austrittsarbeit der  $\text{SiO}_2$ -Schicht im Vergleich zur SiC-Oberfläche. Bis zu einer Schichtdicke von etwa  $10 \text{ nm}$ , bei der unter normaler Emission  $\theta = 0^\circ$  bei  $h\nu = 3000 \text{ eV}$  (für  $d \geq 11.4 \text{ nm}$  wird  $h\nu = 3300 \text{ eV}$  verwendet) gerade noch Si 1s Intensität des SiC-Substrats registriert wird, bleibt die Verschiebung innerhalb von  $\pm 0.1 \text{ eV}$  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  $E_B(\text{Ox})$  nicht aufla-

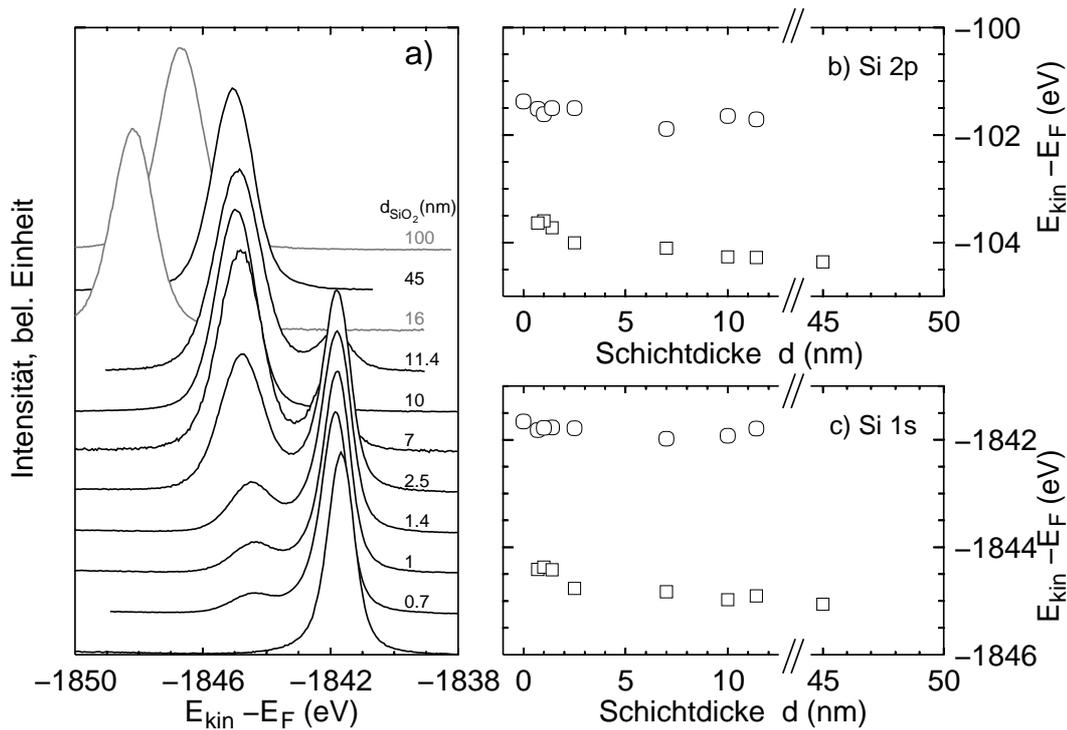


Abbildung 6.7:  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)\text{-4H}$ : a) Si 1s Spektren einer reinen SiC-Oberfläche und für mehrere Oxidschichtdicken  $d$ , Photonenenergie (3000 eV für dünne, b.z.w. 3300 eV für dicke Schichten) bezogen auf Au  $4f_{7/2}$ . c) Aus Anpassung gewonnene Si 1s Bindungsenergien, entsprechend in b) für die nicht dargestellten Si 2p Spektren. Nur für die in grau gezeichneten Spektren der Proben mit  $d = 16$  nm und  $d = 100$  nm wird eine starke Potentialverschiebung festgestellt.

dungsbedingt verschoben. Die stärkste der untersuchten Schichten, bei der dies zutrifft ist  $d = 45$  nm. Erst für größeres  $d$  nehmen die gemessenen Bindungsenergien deutlich zu, hier am Beispiel  $d = 100$  nm gezeigt. Eine exakte Aussage über die Schichtdickenabhängigkeit der Potentialverschiebung ist im Rahmen des vorhandenen Datenmaterials nicht möglich, weil das Potential von der Primärintensität ( $I_0^\gamma$ ) beeinflusst wird, und gerade beim Vergleich von  $I_0^\gamma$  für Daten aus verschiedenen Messperioden experimentelle Schwierigkeiten bestehen. Einen Sonderfall stellt die Probe mit der Schichtdicke  $d = 16$  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  $I_0^\gamma$  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  $I_0^\gamma$  gemessen. Abb. 6.8 zeigt  $E_{kin, \text{Si}1s}(I_0^\gamma)$  für  $d = 100$  nm und  $d = 45$  nm. In beiden Fällen wurde eine Verminde-

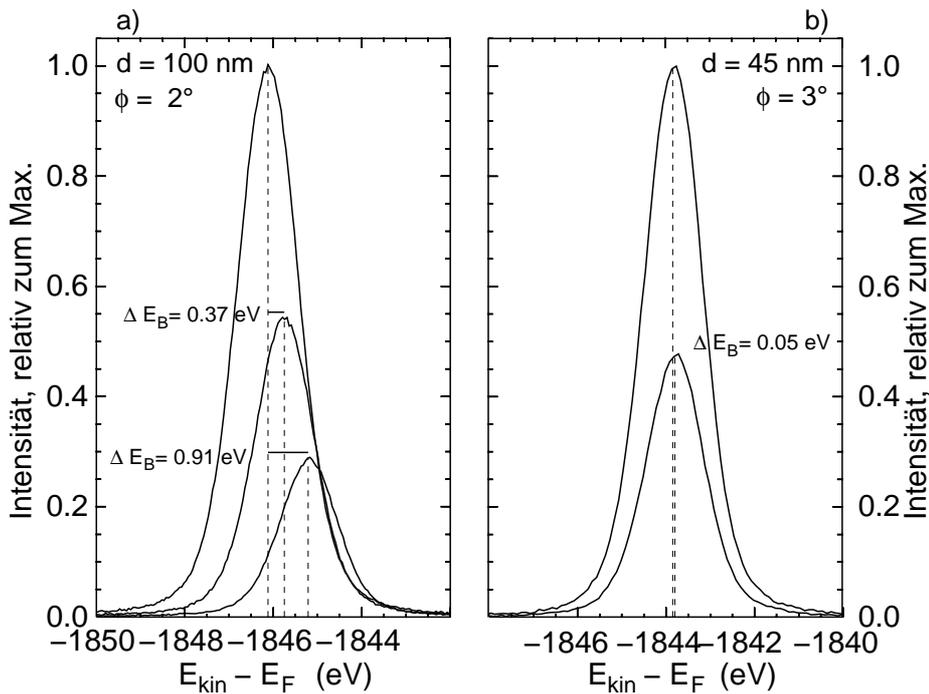


Abbildung 6.8: Primärintensitätsabhängige Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma)$  der Si 1s Oxid-Komponente für zwei  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf SiC. Die Reduzierung von  $I_0^\gamma$  wird durch Defokussierung erreicht.  $\Delta E_{kin}$  ist für die Schichtdicke  $d = 45$  nm in b) klein, ein deutliches Anzeichen für die Existenz eines Kompensationsmechanismus.

rung von  $I_0^\gamma$  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  $d = 100$  nm dargestellt. Wie deutlich zu sehen ist, geht die Aufladungsverschiebung bei dieser  $\text{SiO}_2$ -Schicht um  $\Delta E_{B,\text{Si}1s} = 0.91$  eV zu größerer Energie zurück, wenn die Röntgen-Intensität  $I_0^\gamma$  auf 30 % reduziert wird. Die Energieposition der Linie reagiert auf die Intensitätsvariationen reversibel und stellt sich innerhalb  $\tau \leq 1$  s ein, wenn die Synchrotronstrahlung mittels des schnell beweglichen Fluoreszenzschirms (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  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$  bei variiertem  $I_0^\gamma$  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 meV über dem Oxidfilm von  $d = 45$  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  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf SiC einer Aufladung der Probe entgegenwirkt. Einen erheblichen Anteil am Ladungsausgleich wird die Photoleitfähigkeit (*photoconductance*) einbringen.<sup>122</sup> 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 Totalreflexion bei streifendem Einfall erlangt. Das Anregungsprofil  $I^\gamma(\phi, z)$  wird durch Variation des Einfallswinkels  $\phi$  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 eV sind bei Messungen unter streifendem Einfall bereits auf den dünnsten der untersuchten Schichten gefunden worden, wobei die Proben  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  qualitativ das gleiche Verhalten zeigen. In Abb. 6.9 ist ein Beispiel für eine  $d = 2.5$  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  $4.5 \phi_c \approx 50$  mrad, was dem rechten Rand der Teilabbildungen b) und c) entspricht. Dieser Winkel ist deutlich größer als der kritische Winkel  $\phi_c(\text{SiO}_2, 3000 \text{ eV}) \approx 11.8$  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  $\text{Si}^{1+}$  (2) und Oxid (3) angepasst, wobei jeweils Energielage  $E_{kin}$ , Intensität  $I^e$  und Gauß-Anteil der Breite  $\Gamma_G$  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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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 gemessenen Energiepositionen der anderen Si 1s Komponenten zeigen eine Tendenz zu größeren kinetischen Energien bei extrem streifendem Einfall von  $\Delta E_{kin} \approx 0.15$  eV, eine Energiedifferenz ähnlicher Größe des Energieversatzes der SiC-Komponente, wenn

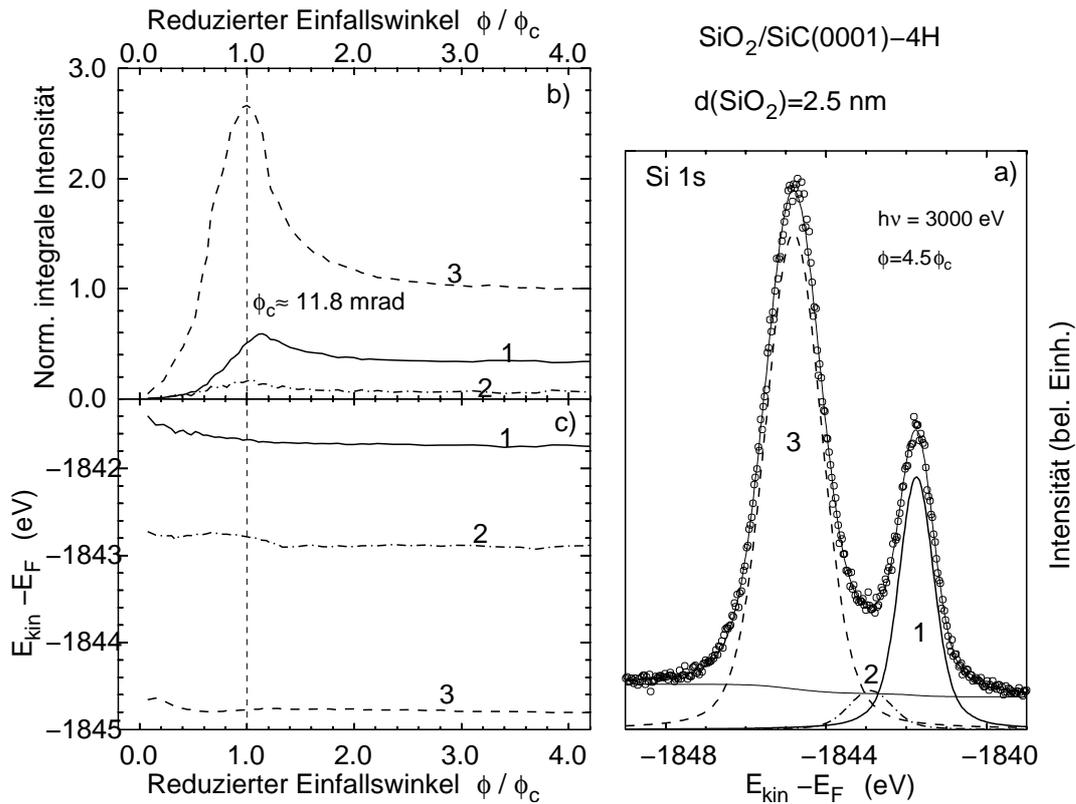


Abbildung 6.9: b) Winkelabhängige Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}(\phi)$  und Intensitätsgang  $I^e(\phi)$  (c). Die Spektren (a) sind in Paralleldetektion aufgenommen; in b) und c) sind die Anpassungsergebnisse dargestellt.

die reine SiC-Oberfläche mit der oxidierten verglichen wird. Die Energieverschiebung ist nur für  $\phi < \phi_c$  zu beobachten, oberhalb des kritischen Winkels  $E_{kin}$  konstant. Weil  $E_{B,Si1s}(\text{SiC})$  und  $E_{B,Si1s}(\text{Ox})$  nur von  $\phi$  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 nm) sinkt  $E_{kin}$  mit dem Einfallswinkel  $\phi$ , 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  $\Delta E_{dyn}$  die relative Verschiebung des Gleichgewichtswerts  $E_{kin}(\phi \gg \phi_c)$  bezüglich des Energiemaximums bei  $\phi \approx 0$  definiert

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

$\Delta E_{dyn}$  ist für die Schichtdicken in Abb. 6.10 mit 0.25 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

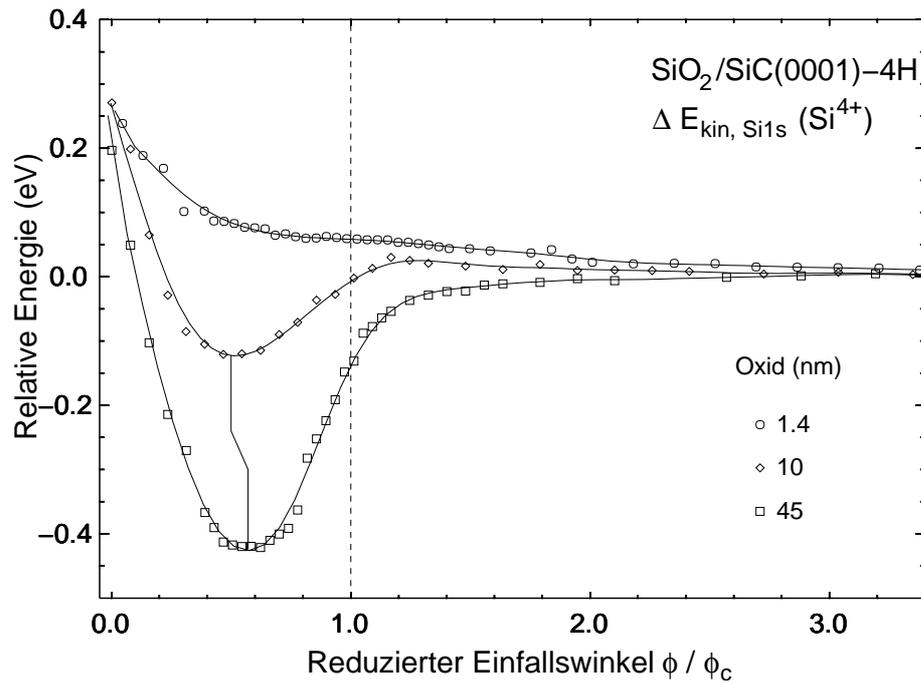


Abbildung 6.10: Relative winkelabhängige Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}(\phi)$  unter streifendem Einfall. Größe und Lage des Minimums sind schichtdickenabhängig, die maximale Energie bei nahezu parallel einfallender Strahlung ist jedoch für diese drei Proben gleich.

reduzierten Winkel deutlich zeigt. Den dargestellten Messreihen ist gemeinsam, dass keine 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  $I_0^\gamma$  (s. Abb. 6.8), weil  $I^\gamma(z)$  im Bereich der externen Totalreflexion stark abfällt. Bis  $d = 45$  nm bleibt der Intensitätseffekt jedoch sehr klein, somit ist zur Erklärung der Größe von  $\Delta E_{dyn}$  ein weiterer Mechanismus zu suchen.

Auf dicken  $\text{SiO}_2$ -Schichten, wo auch eine Energieverschiebung bei Variation von  $I_0^\gamma$  festzustellen ist, können die Werte für  $\Delta E_{dyn}$  mehr als 10 eV betragen! Im besonders eindrucksvollen Beispiel für die dynamische Aufladung, dargestellt in Abb. 6.11, wird das Minimum der relativen Energie  $\Delta E_{kin, \text{Si}1s}(\text{Ox})$  erst bei  $\phi \approx 1.3 \phi_c$  eingenommen. Auf dieser dicken Oxidschicht ist der Gesamthub  $\Delta E_{kin}(Max - Min) = 74$  eV und  $\Delta E_{dyn} = 58$  eV. Der Anstieg der Energie bei größeren Einfallswinkeln, etwa ab  $\phi > 2 \phi_c$ , 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  $t_{ges} = 75$  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

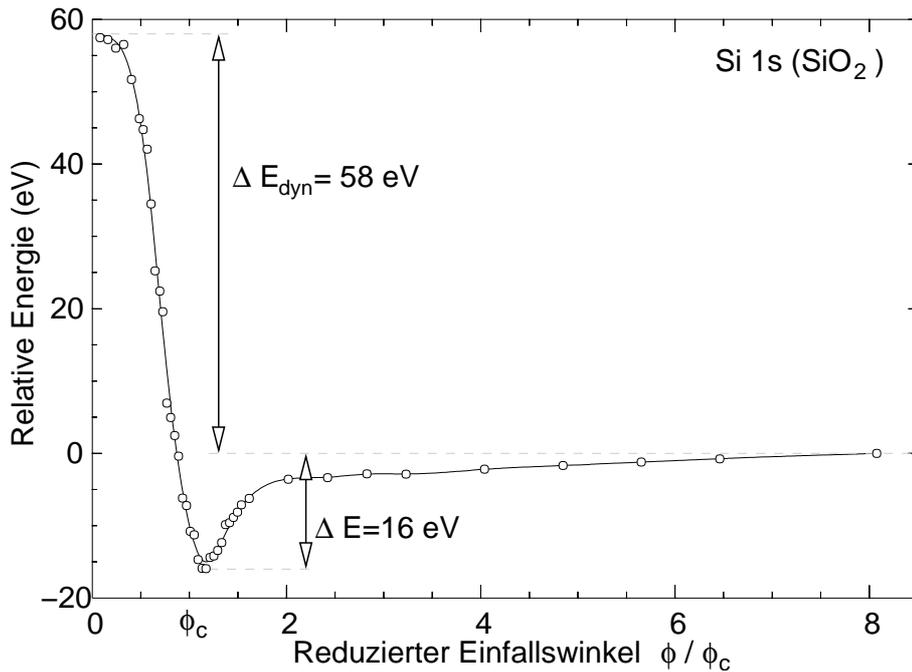


Abbildung 6.11: Relative winkelahängige Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}(\phi)$  der oxidischen Si 1s Linie für eine sehr dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht.  $\Delta E_{kin}(\phi)$  erwies sich als reversibel und stellte sich mit einer Zeitkonstanten von  $\tau_{dyn} \approx 3$  s ein. Die Form der Si 1s(Ox) Linie bleibt über alle Winkel konstant.

$d \gg 100$  nm. Die Probe erwies sich entlang der Richtung der einfallenden Strahlung aber als homogen <sup>†</sup>. 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  $\tau \sim 3$  s zum Aufbau des dynamischen Gleichgewichts bei dem extrem dicken Oxid abgeschätzt, auf allen dünneren Schichten ist  $\tau < 1$  s.

Um die Überlagerung mehrerer Effekte trennen zu können, ist das Verhalten von  $E_{kin}(\phi)$  unter weiteren Gesichtspunkten untersucht worden, zunächst die Intensitätsabhängigkeit  $\Delta E_{dyn}(I_0^\gamma)$  auf der Probe mit  $d = 100$  nm. Mit Defokussierung des 2. Spiegels ist die Primärintensität  $I_0^\gamma$  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  $I_0^\gamma$  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  $I_0^\gamma$  auf eine Annäherung der gemessenen Energielage an die Bindungsenergie im Gleichgewichtsfall an, die im Grenzfall  $\lim_{I_0^\gamma \rightarrow 0}$  zu ermitteln wäre. In diesem Bereich ist  $E_B$  der Oxid-Komponente der Probe mit  $d = 100$  nm vom Absolutwert gesehen mit den dünneren Oxiden vergleichbar.

<sup>†</sup>s. Bemerkungen zur Probenmontage in Kapitel 4.1.1

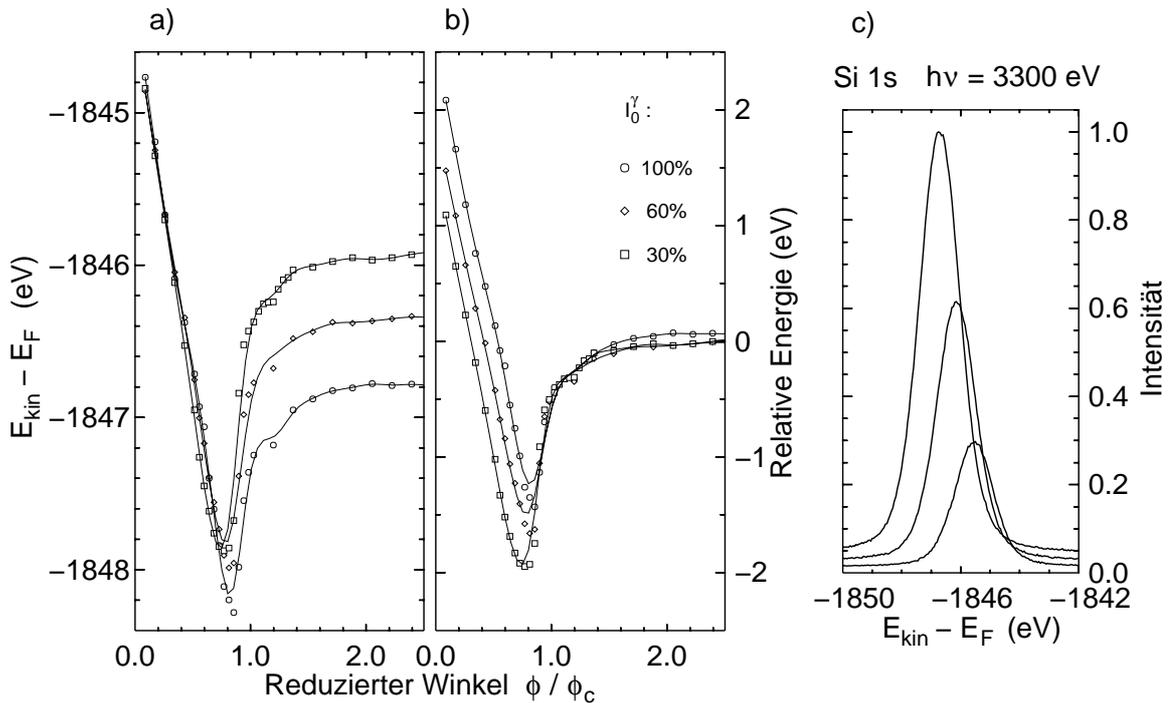


Abbildung 6.12: Energieverschiebung  $\Delta E_{kin}(I_0^\gamma, \phi)$  der oxidischen Si 1s Linie ( $d = 100$  nm). a) Die Bindungsenergie wird bei  $\phi \ll \phi_c$  kaum von der Primärintensität  $I_0^\gamma$  beeinflusst. b) Das Minimum ist für kleine  $I_0^\gamma$  stärker ausgeprägt. c) Si 1s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

Zusätzlich zur Linienformkonstanz gibt der Vergleich von Photolinien unterschiedlicher 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 Photonenergie von 3300 eV sind die Abschwächungslängen in  $\text{SiO}_2$

$$\Lambda_{\text{Si}1s} = 3.1 \text{ nm}, \Lambda_{\text{O}1s} = 5.1 \text{ nm}, \Lambda_{\text{Si}2p} = 5.8 \text{ nm} .$$

Die unterschiedlichen  $\Lambda$  schlagen sich vor allem im Maximum des Intensitätsgangs für die drei verschiedenen 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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  Proben mit dünnerer Oxidbedeckung ist keine signifikante Abhängigkeit des Energieminimums von der Ausdringtiefe der Elektronen festgestellt worden. Damit scheint das Potential im  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{SiO}_2$  homogen ist, weil sich andernfalls der energetische Abstand  $E_{B,\text{Si}}(\text{Ox}) - E_{B,\text{O}1s}$  mit Variation des Einfallswinkels  $\phi$  ändern sollte. Die Energiedifferenzen  $E_{B,\text{Si}1s}(\text{Ox}) - E_{B,\text{O}1s} = 1311.2 \text{ eV}$  und

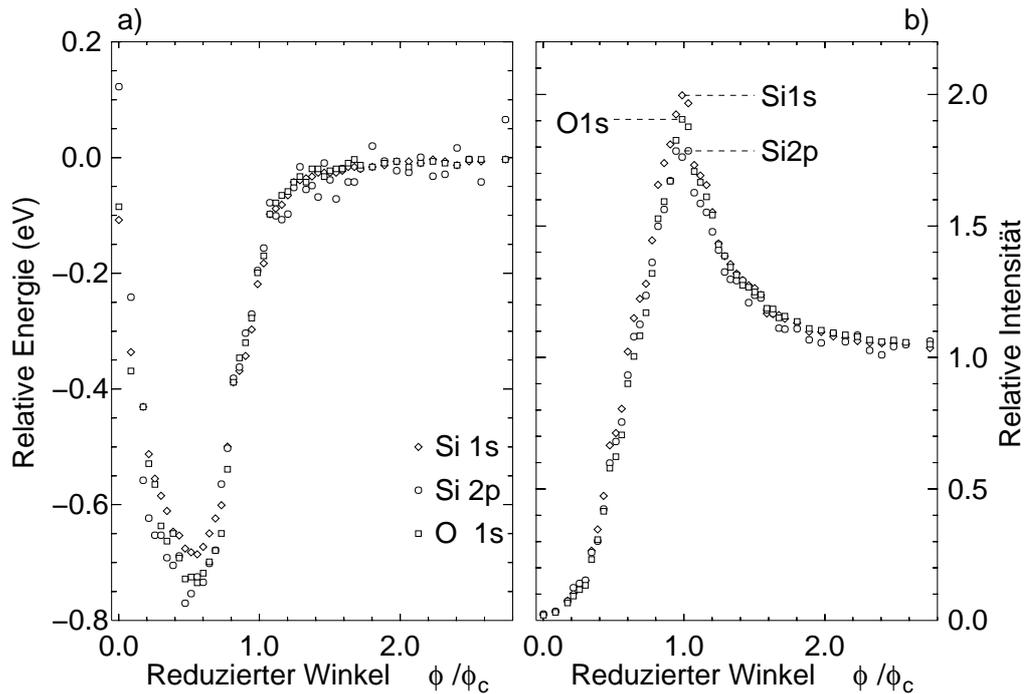


Abbildung 6.13:  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  mit  $d = 45 \text{ nm}$ . a) Der Winkel des Minimums ist unabhängig von der Abschwächungslängen  $\Lambda$  der drei Photolinien, die minimale kinetische Energie folgt einem Trend von  $\Lambda$ , liegt wegen des Fehlers in der Bindungsenergiebestimmung jedoch an der Signifikanzgrenze. b) Die Höhe des Maximums im Intensitätsgang ist dagegen eindeutig durch  $\Lambda$  bedingt.

$E_{B,\text{Si}2p}(\text{Ox}) - E_{B,\text{O}1s} = 429.3 \text{ eV}$  sind über alle  $\phi$  und  $d$  konstant.

Die obigen Betrachtungen gelten in der strengen Form nur für sehr scharfe Linien. Bei einer Linienbreite  $\Gamma_{\text{Si}1s}(\text{Ox}) = 1.7 \text{ eV}$  kann ein kleiner Anteil der Breite auch durch Summation einer insgesamt schärferen, aber tiefenabhängig energetisch verschobenen Linie zustandekommen, weil die Probe bereits einen strahlungsinduzierten Effekt der Ladungsfixierung zeigt, die zu einer Potentialverschiebung von  $0.1 \text{ eV}$  im Bereich  $\phi \gg \phi_c$  führt. Dieser Verbreiterungsanteil ist jedoch im Vergleich der Photolinienbreite mit  $\Gamma = 1.5 \text{ eV}$  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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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 eV) eine plausible Erklärung für die konstante Energieposition der Photolinien trotz vergrößerter Oxidschichtdicke bis zu  $d \approx 45$  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  $\Delta E_{dyn}$  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  $\text{SiO}_2$  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.<sup>114</sup> Es entsteht also eine effektive Austrittsarbeit, die  $I_{TEY}$  vermindert, weswegen mehr Elektronen zur Kompensation positiver Ladungen zur Verfügung stehen.

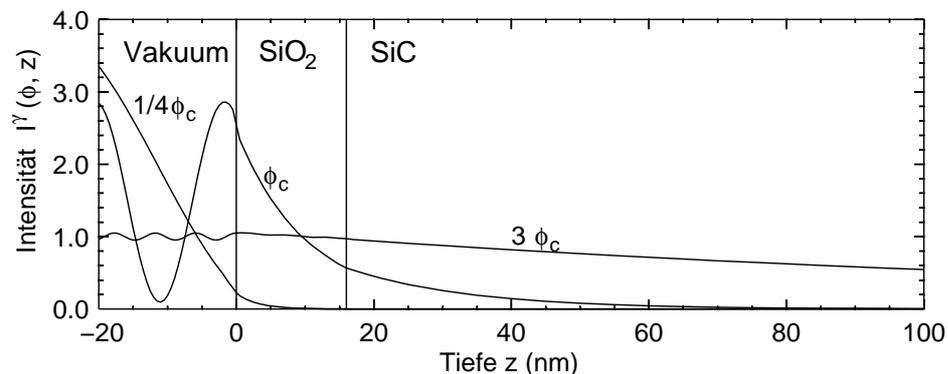


Abbildung 6.14: Berechnung des Anregungstiefenprofils im Fall streifenden Einfalls für ein Zweischichtsystem  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  mit  $d = 16$  nm bei  $h\nu = 3300$  eV. Wegen der nur wenig unterschiedlichen Brechungsindizes von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiC}$  ist die stehende Welle im  $\text{SiO}_2$ , erzeugt durch Reflexion an der inneren Grenzfläche, kaum zu erkennen.

Dieser Ansatz kann mit Variation von  $\phi$  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  $\phi$  und  $z$ . Eine Berechnung von  $I^\gamma(z)$  für drei ausgewählte Winkel ist in Abb. 6.14 zu sehen. Zum Vergleich sind die Abschwächungslängen  $\Lambda_{\text{Si}2p}$  und  $\Lambda_{\text{Si}1s}$  bei Anregung mit  $h\nu = 3300 \text{ eV}$  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  $\phi_c$  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  $\phi \gg \phi_c$   $I_0^e(\phi, z) \approx \text{const}$  angenommen.  $I^e$  wird wegen  $\Delta\theta = -\Delta\phi$  auch durch den Abnahmewinkel  $\theta$  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  $\frac{I_{el}}{I_{TEY}}$  angenähert, wobei  $I_{el}$  durch eine intensive Photolinie  $I^e$ , vorzugsweise großer Bindungsenergie 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  $\approx 2$  oder  $\approx 3$ , 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  $\mu$  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  $\text{SiO}_2$ -Film sorgen. Wenn die Probe zu kleineren Einfallswinkeln  $\phi$  gedreht wird, nimmt das Verhältnis  $\frac{I_{el}}{I_{TEY}}$  zunächst zu. In diesem Bereich wird gerade das Minimum von  $\Delta E_{kin}(\phi)$  beobachtet. Für kleinere  $\phi$  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  $\frac{I_{el}}{I_{TEY}}$  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  $d = 16 \text{ nm}$  beobachtet, wobei diese Probe sich deutlich anders verhält als die übrigen mit Schichtdicken  $d = 7$  bis  $45 \text{ nm}$ . Aus Abb. 6.7 wird für die Energieposition der Si 1s(Ox) Photolinie ein um  $3.4 \text{ eV}$  höherer Wert entnommen. Ursache für diese Potentialverschiebung könnte ein hochohmiger Probenkontakt sein, bedingt beispielsweise durch eine wesentlich dickere Oxidschicht in Kontaktnähe als auf

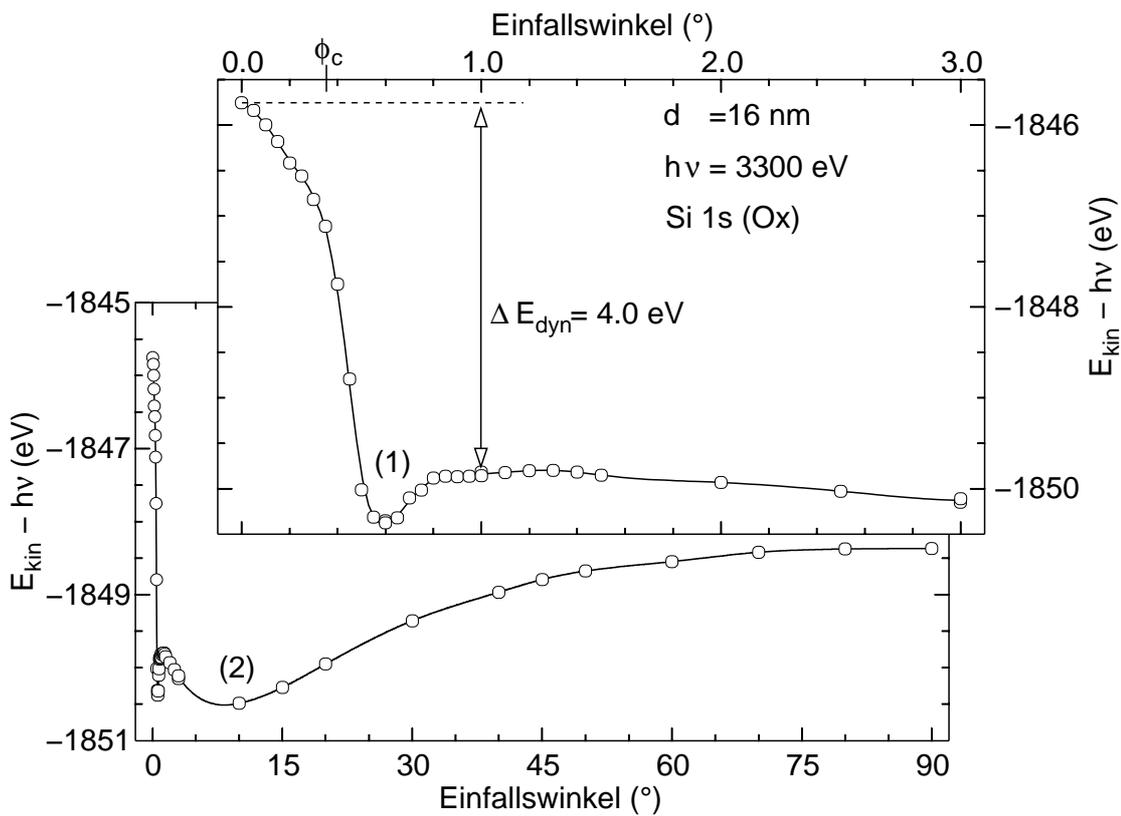


Abbildung 6.15: Dynamische Energieverschiebung der Si 1s (Ox) Linie vom Bereich externer Totalreflexion bis zu normalem Einfall.

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  $d = 16$  nm für die maximale Ausdringtiefe bei  $\theta = 0^\circ$ , so dass die relative Energieverschiebung  $\Delta E_{B, Si2p}$  noch bestimmt werden kann. Er reiht sich mit  $2.43 \pm 0.05$  eV in die Reihe der übrigen Proben mit  $d = 2.5$  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 Totalreflexion wird ebenfalls auf dieser Probe gemessen, und ist aus Abb. 6.15 ersichtlich. Der Gesamthub  $\Delta E_B(Max - Min) = 4.6$  eV ist genauso wie  $\Delta E_{dyn} = 4.0$  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 ( $d \ll 100$  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  $\mu$  der Röntgenstrahlung sehr viel größer ist als die Ausdringtiefe der elastischen Elektronen. In Abb. 6.15 ist die Energieverschiebung als Funktion von  $\phi$  dargestellt, begonnen mit streifendem Einfall (zusätzlich in Vergrößerung gezeigt) bis zu

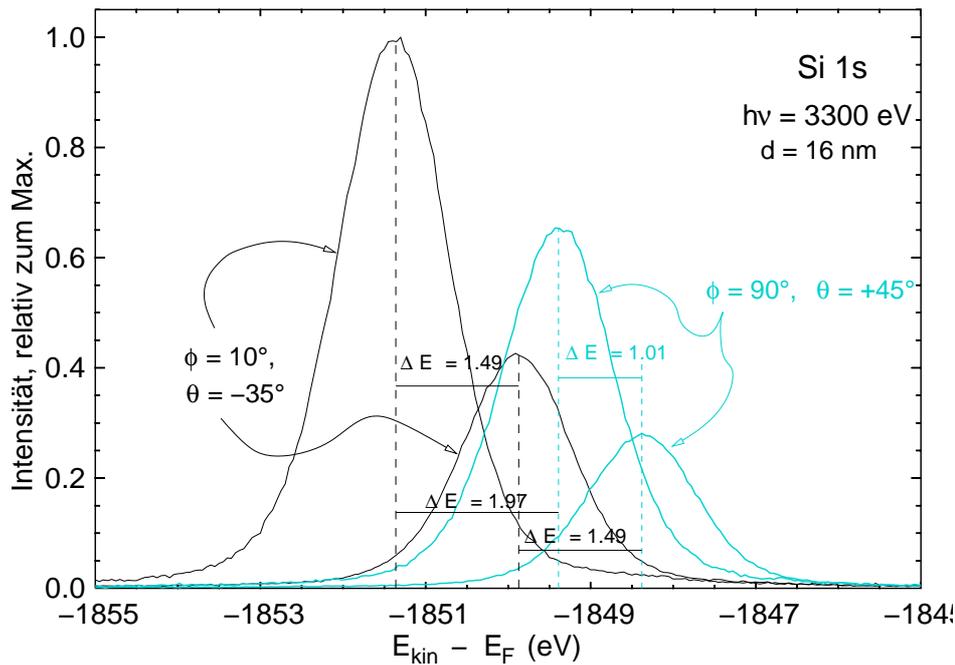


Abbildung 6.16: Intensitäts- und Winkelvariation bei einer Oxidschicht  $d = 16$  nm. Dargestellt sind je zwei Spektren bei einem Winkel  $\phi > \phi_c$  und bei normalem Einfallswinkel. Verglichen mit Abb. 6.8 ist der Energieversatz bei Intensitätsreduktion auf 40% wartet groß, der aber als Folge eines 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 Streuelekttronen aus dem SiC-Substrat. Für normalen Einfall (entspricht maximaler Eindringtiefe) wurde die kleinste Bindungsenergieposition beobachtet.

normalem Einfall  $\phi = 90^\circ$ . Die Energiedifferenz  $E_{kin}(Max) - E_{kin}(90^\circ)$  ist mit 2.2 eV nur etwa halb so groß wie  $E_{kin}(Max) - E_{kin}(0^\circ)$ . In der Abbildung sind zwei Energie-minima 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  $\phi$  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  $E_{kin}(Max) - E_{kin}(0^\circ)$  als Ansatzpunkt dienen können. Die Verhältnisse sind

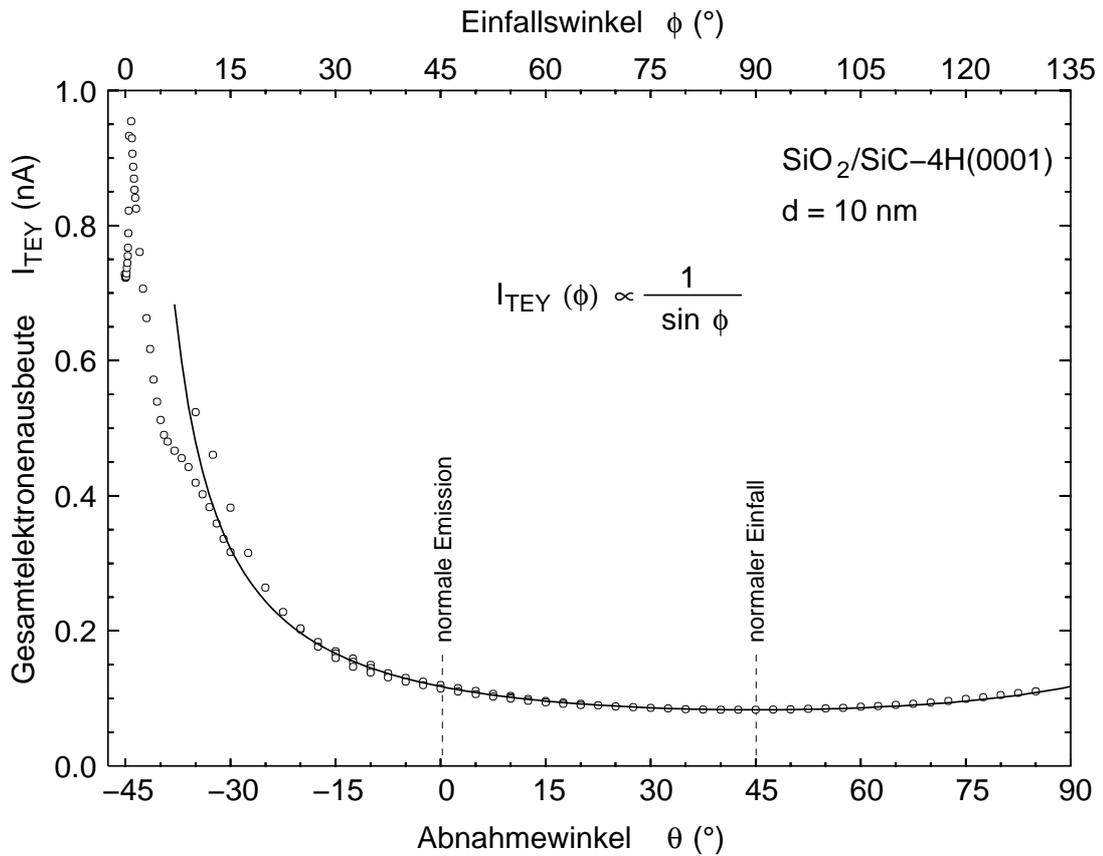


Abbildung 6.17: Gesamtelektronenausbeute (TEY) als Funktion des Abnahmwinkels. Bei  $\theta \approx -35^\circ$  ist das Strahlprofil etwa genauso breit wie die projizierte Probenausdehnung, und bei  $\phi \approx 0.5^\circ$  ist die typische Überhöhung im kritischen Winkel zu erkennen. TEY und Energieposition (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  $I^e(\text{SiO}_2)/I^e(\text{SiC})$ .

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

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

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  $I_{\text{TEY}}$  nicht durch Selbstregulationsprozesse beeinflusst wird. Die Gesamtelektronenausbeute  $I_{\text{TEY}}$  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  $I_{\text{TEY}}$  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 Totalreflexion sind die im folgenden betrachteten dünnen  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  eine relative Energieverschiebung  $\Delta E_B = E_B(\text{Si}^{4+}) - E_B(\text{Si}^0)$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^{4+})$  eingegangen, und gezeigt wie sich dieser durch Bestimmung der extra-atomaren Relaxationsenergiedifferenz  $\Delta R$  abtrennen lässt.

### 6.3.1 Bestimmung von $\Delta R$

Die Verschiebung der Bindungsenergien der Photoemissionslinien  $\Delta E_B$  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  $\Delta E_B$ , wodurch das Modell plausibel gestützt wird.<sup>45</sup>

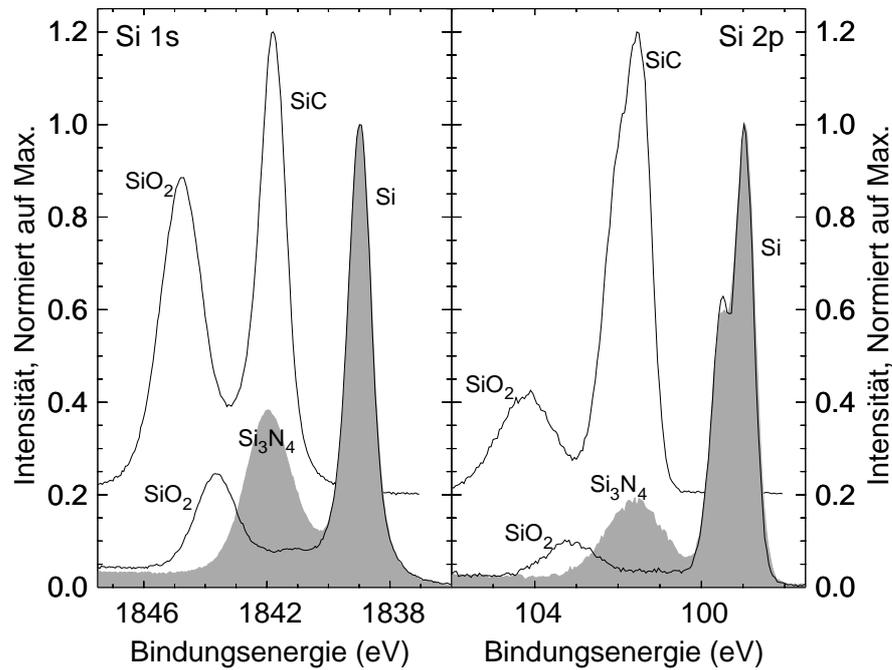


Abbildung 6.18: Bindungsenergieverschiebungen der Si 1s und Si 2p Linien an SiO<sub>2</sub>/Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si und SiO<sub>2</sub>/SiC. Für alle Systeme ist die Bindungsenergieverschiebung der maximal oxidierten Komponente wie auch die der Niveaus unterschiedlich. (Anpassungsergebnisse s. Tab 6.3)

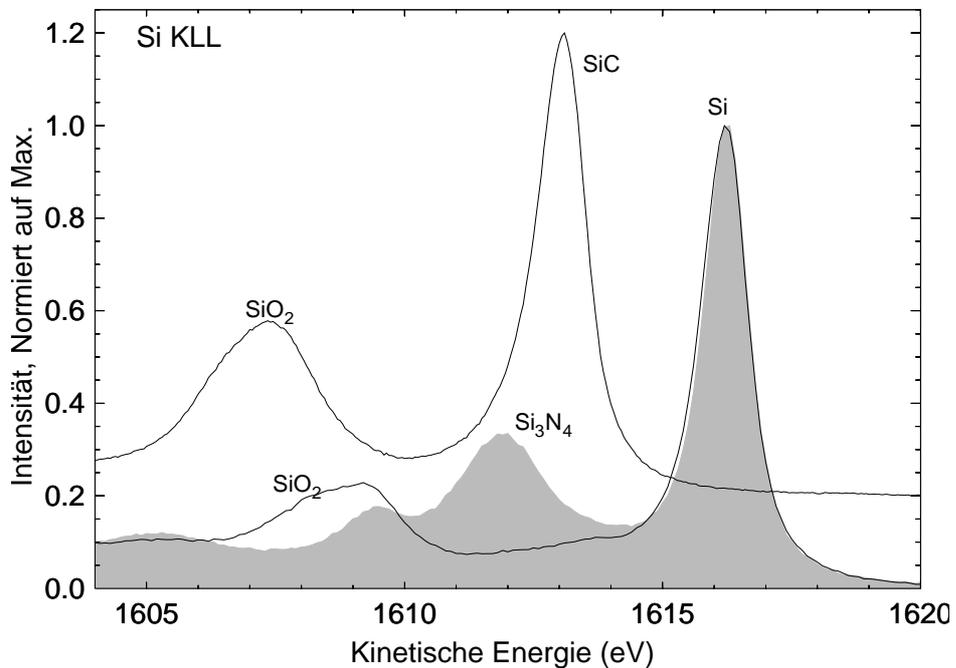


Abbildung 6.19: Energieverschiebungen der Si KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> Auger-Linie, gemessen an denselben Proben wie in Abb. 6.18. (Anpassungsergebnisse s. Tab 6.3)

Abb. 6.18 zeigt die Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$  und  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  für die ungefähr gleich dünnen Schichten  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)$  und  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H mit den Schichtdicken  $d_{\text{SiO}_2} = 2.3$  nm,  $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2.2$  nm, bzw.  $d_{\text{SiO}_2} = 2.5$  nm. Die unterschiedlichen relativen Maxima der Linien entstehen durch Variationen der Linienbreiten und der Abschwächungslängen. Bei den Spektren  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  wurden die Bindungsenergien auf die Si-Substratlinie bezogen, beim Spektrum der  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Schicht ist die Bindungsenergie mit einem Au 4f Referenzspektrum festgelegt worden. Bei gleicher instrumenteller Auflösung (für alle Spektren  $h\nu = 3000$  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  $\text{SiO}_2$ -Linie angesehen wird. Der energetische Abstand  $\Delta E_B$  enthält den Anteil der „echten“ chemische Verschiebung, worunter im folgenden die Differenz der Ausgangszustandsenergien  $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i,A} - \varepsilon_{i,B}$  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  $\Delta R$  bestimmen, weil durch die hohe Anregungsenergie von 3000 eV der Si  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ -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 $d(\text{nm})$	Energieverschiebung (eV)			$\Delta R$ (eV)	$-\Delta\varepsilon_{i,\text{Si}2p}$ (eV)
		Si 1s	Si 2p	Si KLL		
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)$	2.2	2.97	2.48	-4.38	-1.15	1.04
$\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Si}(111)$ , Lit. <sup>123</sup>	<sup>a</sup>	2.0	2.5	-5.1	-1.05	
$\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$	2.3	4.66	3.98	-7.85	-2.38	1.71
$\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ , Lit. <sup>123</sup>	<sup>b</sup>	4.3	3.7	-7.3	-2.1	
$\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H	2.5	2.97	2.50	-5.65	-1.81	0.69
Fehler BW2	$\pm 10\%$	$\pm 0.03$	$\pm 0.05$	$\pm 0.1$	$\pm 0.14$	$\pm 0.15$
Fehler Lit. <sup>123</sup>		$\pm 0.2$	$\pm 0.2$	$\pm 0.2$	$\pm 0.4$	

Tabelle 6.3: Messergebnisse der Bindungsenergieverschiebungen  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$ ,  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  und Auger-Elektronen-Energieverschiebungen  $\Delta E_{A,\text{SiKLL}}$  der Spektren in Abb. 6.18 bzw. Abb. 6.19 und ein Vergleich mit Ergebnissen aus.<sup>123</sup> Aus den Messdaten ist die extra-atomare Relaxation  $\Delta R$  und die chemische Verschiebung  $\Delta\varepsilon_{\text{Si}2p}$  bestimmt worden. Auffällig ist der sehr unterschiedliche Anteil von  $\Delta R$  an der Energieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  mit 46% ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ), 60% ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) und 72% ( $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ).

<sup>a</sup>dünne Schicht  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , präpariert mit CVD, ohne Schichtdickenangabe

<sup>b</sup> $\text{SiO}_2$ Schicht auf Si(111), chemisch gewachsen, ohne Schichtdickenangabe

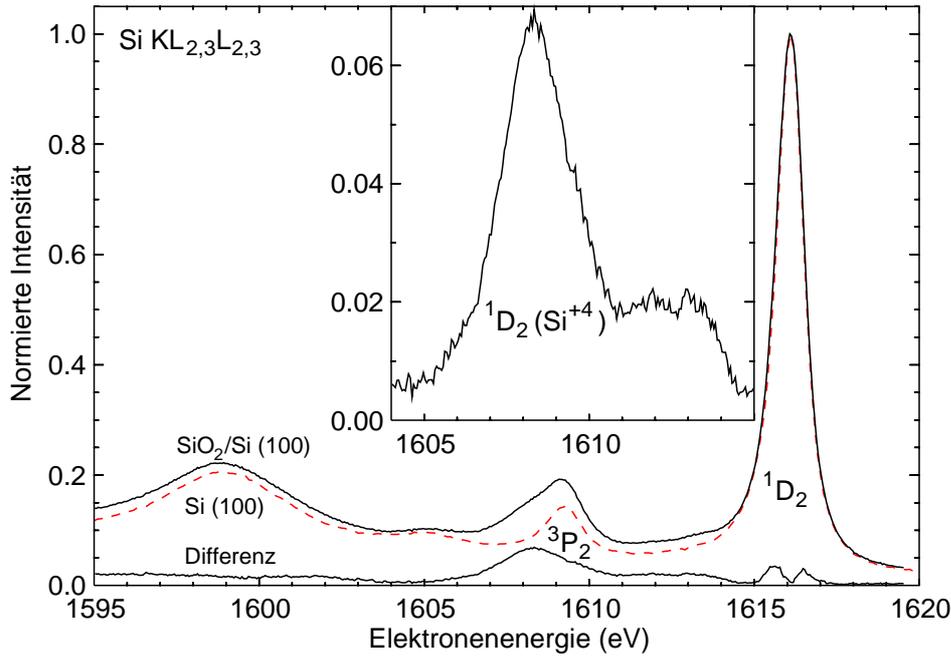


Abbildung 6.20: Differenzbildung der Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$  Spektren zwecks besserer Trennbarkeit der oxidischen, verschobenen  $^1D_2$ -Linie von der nativen, nicht verschobenen  $^3P_2$ -Linie. Dargestellt sind ein Spektrum einer Probe mit  $d = 0.98$  nm, ein Referenzspektrum der reinen Si(001)- $2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

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

so kann mit diesem vollständigen Parametersatz für die drei Schichten die Ausgangszustandsenergieverschiebung  $\Delta\varepsilon_{Si2p}$  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  $\Delta E$  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  $\Lambda$  der Si  $KL_{2,3}L_{2,3}$  (stärkste Linie ist  $^1D_2$  mit  $E_A = 1616.1$  eV) Elektronen in  $SiO_2$   $\Lambda_{SiO_2} = 3.34$  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  $\Delta E_A$  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  $\Delta E_A$  gerade genauso groß wie die Multiplettaufspaltung, daher stammt die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung von  $\Delta R$  aus dieser Subtraktionsprozedur. Die intensitätsschwache Linie  $I_{Si2p}^e(SiO_2)$  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.

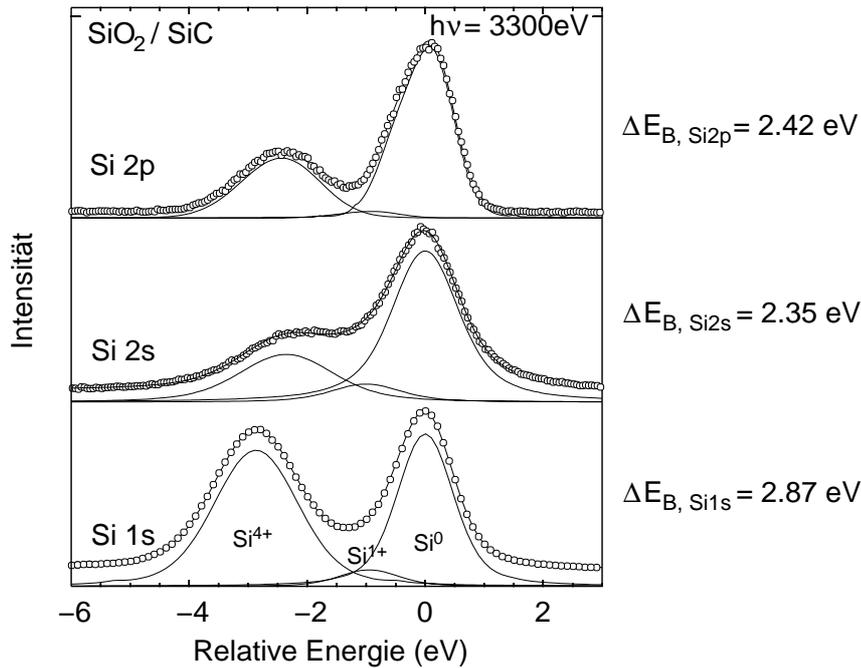


Abbildung 6.21: Si Spektren einer  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H Probe mit  $d = 2.5 \text{ nm}$  und Anpassungsrechnungen mit Voigt-Profilen. Beim Si 2s Niveau wird die geringste Bindungsenergieverschiebung beobachtet.

Alle Ergebnisse sind in Tab. 6.3 zusammengefasst und mit Literaturwerten verglichen. Der Endzustands-Relaxationsanteil  $\Delta R$  der gemessenen Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B, \text{Si}2p}$  beträgt 46 % ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ), 60 % ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) bzw. 72 % ( $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ). Der hohe Wert für  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  steht in guter Übereinstimmung mit *ab initio* Berechnungen der Si 2p Rumpfniveaushiftungen an  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ , worin ein Anteil von mehr als 50 % ausgerechnet wird.<sup>124</sup>  $\Delta R$  ist proportional zur Differenz der Elektronegativität  $\Delta\chi$  verschiedener Materialien relativ zu Si.<sup>123</sup> Eine größere Elektronegativität  $\chi$  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.<sup>125</sup> 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<sup>126</sup> zu bestimmen, zu einem quantitativ unkorrekten Ergebnis führt: In allen Fällen ist  $\Delta E_{B, \text{Si}1s} > \Delta E_{B, \text{Si}2p}$ , wobei für die Differenz der relativen Bindungsenergieverschiebungen

$$\Delta(\Delta E_B) = \Delta E_{B, \text{Si}1s} - \Delta E_{B, \text{Si}2p} \quad (6.7)$$

die Werte  $0.62 \pm 0.06 \text{ eV}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ),  $0.5 \pm 0.10 \text{ eV}$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ) bzw.  $0.45 \pm 0.06 \text{ eV}$  ( $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ ) gefunden werden. Da trotz der deutlich verschiedenen Energieverschiebungen  $\Delta E_B$  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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  dargestellt. Die beiden *s*-artigen Orbitale liegen energetisch 1690 eV auseinander, die beiden der Schale  $n = 2$  nur um 50 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  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente

$$\Delta E_{B,\text{Si}1s}(2.87 \pm 0.03 \text{ eV}) > \Delta E_{B,\text{Si}2p}(2.42 \pm 0.03 \text{ eV}) > \Delta E_{B,\text{Si}2s}(2.35 \pm 0.05 \text{ eV})$$

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 Ladungstransfers 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  $\text{SiO}_2$  äußerst aufwendig, und bislang noch nicht bekannt.

### 6.3.2 Oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung

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

$$\Delta E_{B,\text{Si}2p} = E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^{4+}) - E_{B,\text{Si}2p}(\text{Si}^0) \quad (6.8)$$

als Funktion der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke  $d$  auf Si bzw. SiC erstmalig auf rein experimenteller Basis auf  $\Delta\varepsilon(d)$  geschlossen. Für das System  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ist der Effekt der Vergrößerung von  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  mit anwachsendem  $d$  schon seit langer Zeit bekannt,<sup>127</sup> im Rahmen dieser Arbeit wurde der Effekt für thermisch oxidierte  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Proben ebenfalls beobachtet und kürzlich beschrieben.<sup>128</sup> Auch in Arbeiten der Tiefenprofilierung mit Ar-Ionen-Ätzverfahren ist diese relative Bindungsenergieverschiebung beschrieben worden,<sup>129,130</sup> wobei der Nachteil der abtragenden Methode die Interpretation erschwert, wenn durch  $\text{Ar}^+$ -Beschuss die Grenzflächenstruktur verändert wird.

#### experimenteller Befund

Die oxidschichtdickenabhängige Verschiebung der  $\text{Si}^{4+}$ -Bindungsenergien  $\Delta E_{B,\text{Si}^{4+}}(d)$  relativ zur nichtoxidierten Substratlinie ( $\text{Si}^0$  bei reinem Si) wird für  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  in Abb. 6.22 in ausgewählten Spektren dargestellt, entsprechende Spektren für  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  sind bereits in Abb. 6.7 a) gezeigt worden. Zunächst wird auf das System  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  eingegangen. Während sich die Breite der Substratlinie nicht ändert, gibt es einen Trend der Verbreiterung mit Zunahme von  $d$  bei der  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente. Der aus Anpassungsrechnungen gewonnene Gauß-Anteil der Linienbreite steigt bei den hier dargestellten Spektren von  $\Gamma_{\min} = 1.19 \text{ eV}$  ( $d = 0.37 \text{ nm}$ ) bis  $\Gamma_{\max} = 1.49 \text{ eV}$  ( $d = 2.87 \text{ nm}$ ), die Gauß-Breite der

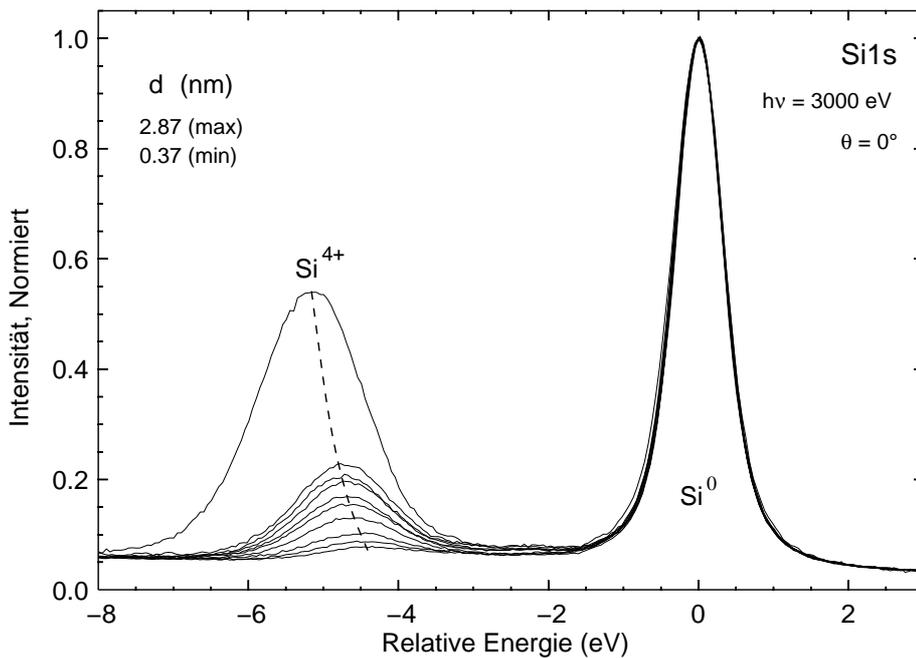


Abbildung 6.22: Si 1s Spektren einer Auswahl von Proben mit verschiedenen Oxidschichtdicken  $d$  des Schichtsystems  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ -p. Die relative Bindungsenergie  $\Delta E_{B,\text{Si}^{4+}}$  der maximal oxidierten Spezies steigt mit wachsendem  $d$  an. Während die Breite der Substratlinie unverändert bleibt, nimmt die Breite der Oxidlinie zu.

Substratlinie  $\Gamma_{\text{Si}^0}$  bleibt mit 0.56 eV bei einem konstanten Wert, der im wesentlichen die instrumentelle Gesamtauflösung wiedergibt. Die Breitenzunahme setzt verstärkt ein, wenn  $d$  eine Größe annimmt, bei der Aufladungseffekte zu beobachten sind. In ähnlicher Form ist dies an deponierten  $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ -Clustern bestimmt worden, wobei hier die Halbwertsbreite für weniger als 10 deponierte Lagen konstant bleibt.<sup>16</sup>

Alle Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 3000 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 ( $\theta = 0^\circ$ ). 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  $d < 1$  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  $\theta$  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 min nach Bestrahlungsbeginn aufgenommene Si 1s Spektrum zur Bestimmung von  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$  benutzt, so dass Verschiebung und Verbreiterung durch Aufladung minimiert werden.

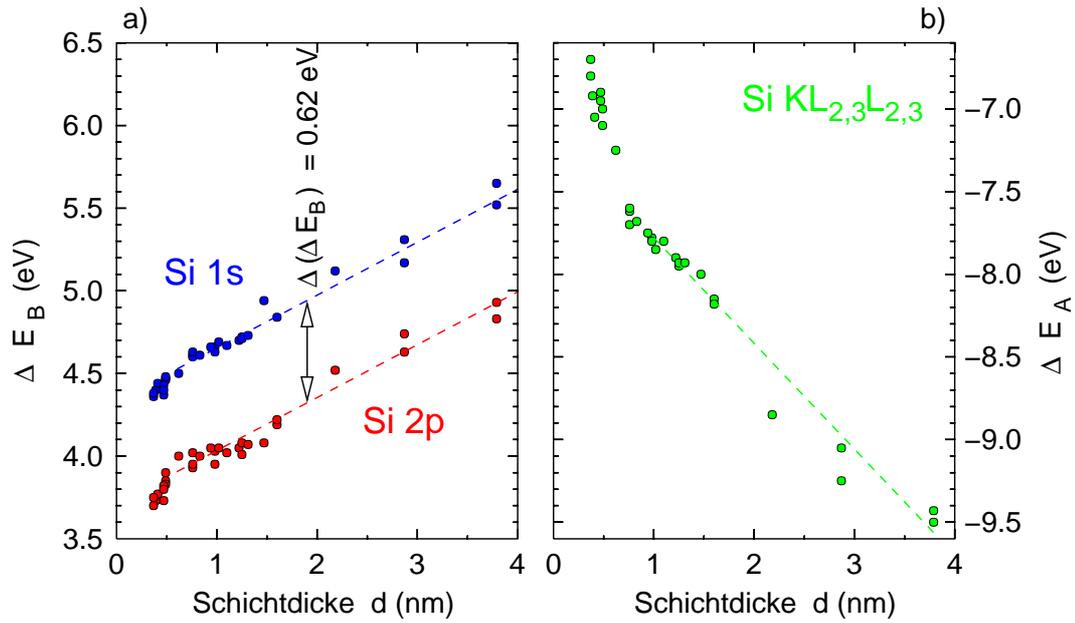


Abbildung 6.23: Schichtdickenabhängige Energieverschiebungen an  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ : a) Bindungsenergieverschiebungen der  $\text{Si}^{4+}$  Komponente für Si 1s (s. Abb. 6.22) und Si 2p Linien; b) korrespondierende Verschiebung der kinetischen Energie der Si  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$  Auger-Linie. Für kleine Schichtdicken  $d$  weisen alle Kurven eine Krümmung auf, bei größerem  $d$  kann durch Geraden mit Steigung  $0.32$  eV/nm (Photolinien) bzw.  $-0.64$  eV/nm (Auger-Linien) angenähert werden. Für die Differenz der relativen Bindungsenergien gilt  $\Delta(\Delta E_B) = \text{const.}$

Für den Fall des auf Si(001) gewachsenen Oxids ist der schichtdickenabhängige Effekt  $\Delta E_{B,\text{Si}^{4+}}(d)$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}(d)$  und  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  als Funktion der Oxid-Schichtdicke,  $\Delta E_{A,\text{SiKLL}}(d)$  ist in Teil b) der Abbildung dargestellt. Die Differenz der relativen Bindungsenergien (6.7)  $\Delta(\Delta E_B) = \Delta E_{B,\text{Si}1s} - \Delta E_{B,\text{Si}2p}$  ist dabei mit  $0.62 \pm 0.06$  eV im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstant. Der Verlauf der Kurve für  $d > 1.0$  nm ist weitgehend linear. Die Steigung ist für beide Photolinien  $\frac{\Delta(\Delta E_B)}{\Delta d} = 0.32 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$ , bei der Auger-Linie  $\frac{\Delta(\Delta E_A)}{\Delta d} = -0.64 \frac{\text{eV}}{\text{nm}}$ , 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,<sup>131</sup> womit die beobachtete Verschiebung aus einer Mischung von Anfangs- und Endzustandseffekt herzurühren scheint.

Die veröffentlichten Daten  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  für thermisch oxidierte Si(001) Oberflächen sind im Rahmen der Messfehler reproduziert, wobei die neueren, qualitativ besseren Experimente<sup>16,17,132</sup> bessere Übereinstimmung mit den BW2-Daten zeigen (Abb. 6.24). Die Verschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  wird an der oxidierten Si(111)-Oberfläche in gleicher Weise beobachtet,<sup>18,132</sup> wobei wegen der anderen Bandanpassung zwischen Oxid und Substrat

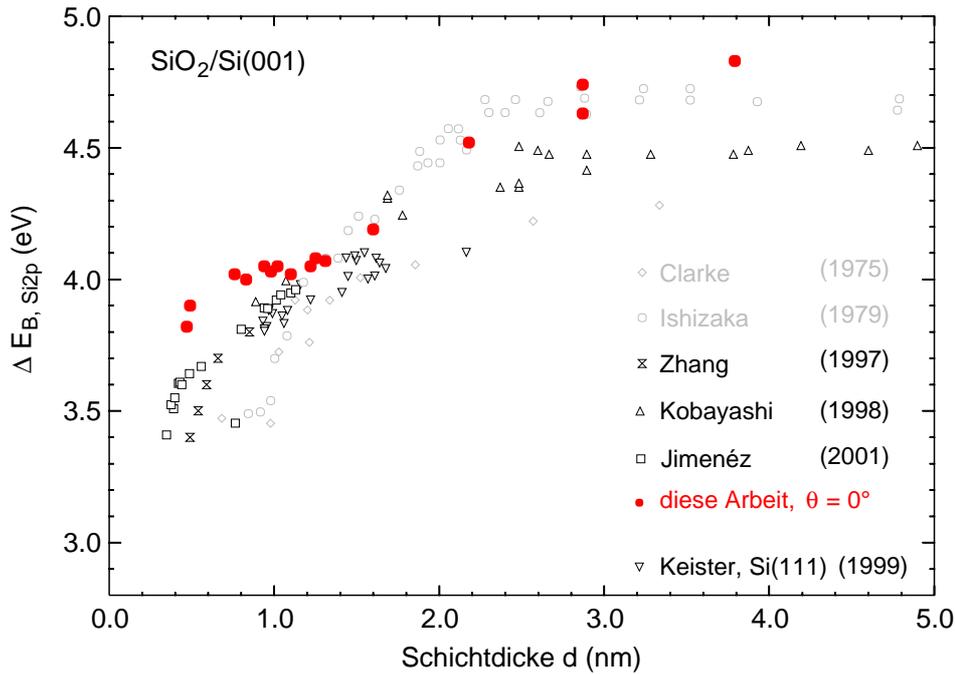


Abbildung 6.24: Vergleich der am BW2-Experiment gemessenen Daten mit Literaturangaben. Unabhängig von der jeweils verwendeten Anregungsenergie wird Übereinstimmung für die Si 2p Bindungsenergieverschiebung festgestellt. In grau sind ältere Daten<sup>7</sup> eingezeichnet (andere: Zhang,<sup>16</sup>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

$\Delta E_{B, \text{Si}2p}$  um  $\approx 0.1$  eV kleiner ausfällt. Zu beachten ist, dass die Ergebnisse weitgehend übereinanderliegen, obwohl sehr unterschiedliche Anregungsenergien in den Experimenten verwendet wurden, nämlich von  $h\nu = 130$  eV über Al  $K\alpha$  (1486 eV) bis 3000 eV, was in Abschwächungslängen  $\Lambda$  für die Si 2p Photoelektronen von  $\Lambda_{\min} = 0.33$  nm bis  $\Lambda_{\max} = 5.33$  nm resultiert. Datenpunkte aus älteren Quellen, die in einem Übersichtsartikel<sup>7</sup> 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  $\text{SiO}_2$  berichtet, die bei einer Oxidschicht  $d \gtrsim 3.0$  nm einsetzt. Aus der systematischen Untersuchung der strahlungsinduzierten Veränderungen (s. Abschnitt 6.1) kann eine ähnliche Grenze angesetzt werden. Für  $d < 1.3$  nm sind die Auswirkungen durch Bestrahlung nicht beobachtbar oder vernachlässigbar klein, im Bereich  $1.3 \text{ nm} < d < 3.0$  nm wird eine Energieverschiebung über der Zeit  $\tau$  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:  $t_m = 2.5$  min, Si 2p und Si KLL  $t_m \approx 10$  min), ohne dass sich die Akkumulation lokalisierter Ladungen störend bemerkbar machen. Das ändert sich im Bereich  $d > 3.0$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  weniger auszuwirken als die Qualität von Grenzschicht und  $\text{SiO}_2$ -Film, die durch Terrassengröße der Si-Oberfläche, grenzflächennahe Zwischenoxide und Rauigkeit zu charakterisieren ist.<sup>18,132</sup>

### Beitrag der extra-atomaren Relaxation

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

Wenn die Ausdringtiefewichtung der Spektren über den  $\text{SiO}_2$ -Film vernachlässigbar ist, kann (2.22) angewendet werden, und  $\Delta R$  spiegelt dann lokale Information wieder.

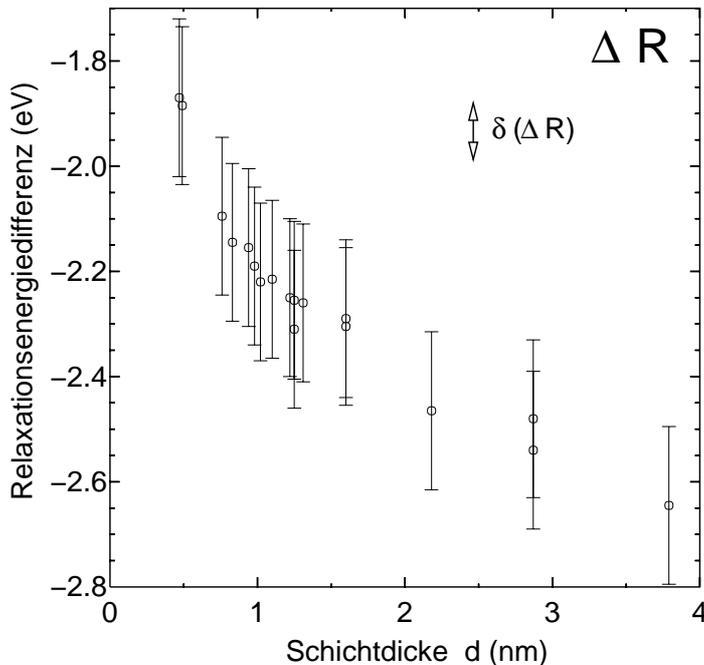


Abbildung 6.25: Schichtdickenabhängigkeit der Differenz der extra-atomaren Relaxationsenergie  $\Delta R(d)$ . Die lokalen elektronischen Eigenschaften der dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schicht werden demnach durch die Wechselwirkung mit dem Si-Substrat beeinflusst. Zum Vergleich ist die nach dem Bildladungsmodell berechnete Verschiebung  $\delta(\Delta R)$  über die Schichtdickenvariation von  $\approx 4$  nm eingetragen (s. Abschnitt 6.3.3)

Linie	$E_{kin}$ (eV)	$\Lambda_{\text{SiO}_2}$ (nm)
Si 1s	1160	2.54
Si KLL	1620	3.53
Si 2p	2900	5.3

Tabelle 6.4: Abschwächungslängen  $\Lambda$  in  $\text{SiO}_2$  der Si-Linien bei Anregung mit  $h\nu = 3000$  eV.

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

Im Rahmen der Mess- und Anpassgenauigkeit, bestimmt durch die verminderte Auflösung des Monochromators bei der höheren Energie, kann keine Änderung von  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$  festgestellt werden. In beiden Fällen ist  $\Delta E_{B,\text{Si}1s} = 4.68 \pm 0.03$  eV für eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Dicke  $d = 1.1$  nm (s. Tab. 6.5). Die beobachtete Verbreiterung resultiert allein aus dem größeren Bandpass des Monochromators bei der höheren Energie.

$$\Gamma_G = \sqrt{(\Delta E^\gamma)^2 + (\Delta E^A)^2 + (\Gamma_{\text{Probe}})^2} \quad (6.9)$$

Wird der Gauß-Anteil  $\Gamma_G$  der gemessenen Halbwertsbreite  $\Gamma$  einer Photoemissionslinie als quadratische Summe der Beiträge des Monochromators  $\Delta E^\gamma$ , des Analysators  $\Delta E^A$  und der Probe  $\Gamma_{\text{Probe}}$  geschrieben, so können ausgehend von der scharfen Si 2p

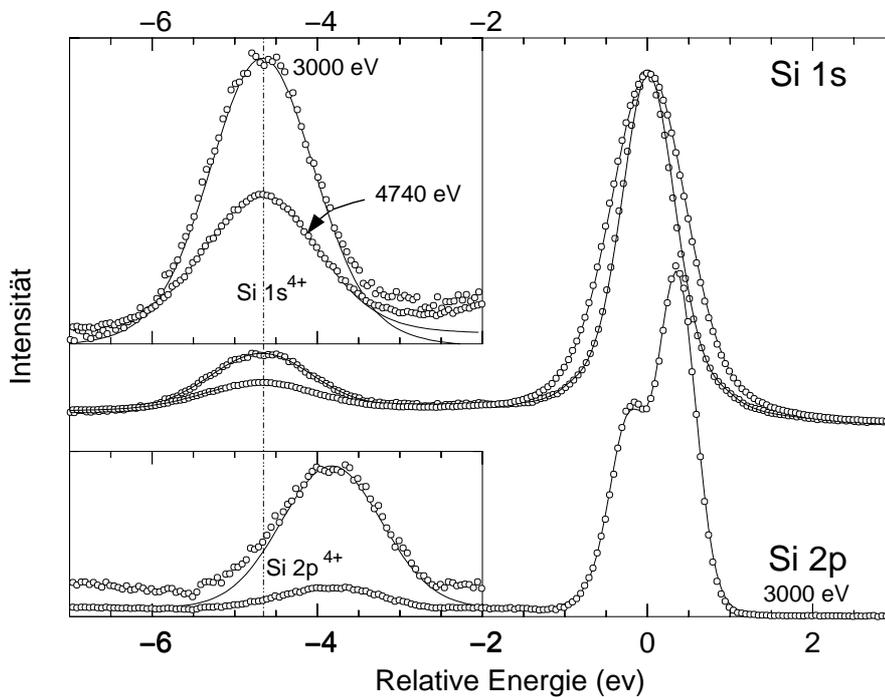


Abbildung 6.26: Ein Ausdringtiefeneffekt der Bindungsenergieverschiebung kann für die dargestellte Probe mit  $d = 1.1$  nm ausgeschlossen werden.  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$  bleibt konstant, wenn durch Erhöhung der Photonenenergie auf 4740 eV die Si 1s Linie dieselbe kinetische Energie erlangt, wie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

$h\nu$	$\Delta E_{B,\text{Si}1s}$	$\Gamma_{\text{Si}1s,\text{Si}^0}$	$\Gamma_{\text{Si}1s,\text{Si}^{4+}}$	$\Delta E_{B,\text{Si}2p}$	$\Gamma_{\text{Si}2p,\text{Si}^0}$	$\Gamma_{\text{Si}2p,\text{Si}^{4+}}$
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  $\Delta E_B$  und Gauß-Anteile  $\Gamma_G$  der Linienbreiten der in Abb. 6.26 gezeigten Spektren. Alle Angaben in eV.

Substrat-Linie (es sei  $\Gamma_{\text{Probe}} = 0$  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  $\Delta E^A = 0.18 \text{ eV} = \text{const}$ ,  $\frac{\Delta E^\gamma}{h\nu} \approx 1.6 \cdot 10^{-4}$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}1s} = \text{const}$  wird abgeleitet, dass zur Berechnung von  $\Delta R$  die Gleichung (2.22) trotz der um mehr als einen Faktor 2 verschiedenen Ausdringtiefen benutzt werden darf. Dies gilt mindestens bis zu einer Schichtdicke  $d = 1.5 \text{ nm}$ , bei sich innerhalb der Messdauer keine lokalisierten Ladungen angesammelt haben.

Für größere Schichtdicken ist ein Einfluss auf  $\Delta R$  jedoch nicht ausgeschlossen. Dies kann der Fall sein, wenn durch lokalisierte Ladungen im Oxid ein Potentialgradient aufgebaut wird und zugleich ein Ausdringtiefeneffekt nicht mehr vernachlässigt werden kann, oder wenn sehr kurze Aufladungszeiten  $\tau$  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  $d = 5.4 \text{ nm}$  ein eventueller Ausdringtiefeneffekt kleiner ist als der für  $\Delta R(d)$  angesetzte Fehlerbalken.

Die experimentell bestimmte relative extra-atomare Relaxationsenergie  $\Delta R(d)$  wird jetzt benutzt, um  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$  zu berechnen. Die chemische Verschiebung  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$  ermöglicht eine unmittelbare Aussage auf den chemischen Zustand des  $\text{SiO}_2$ . Das Ergebnis ist in Abb. 6.27 dargestellt, wobei die Modellunabhängigkeit der Ermittlung von  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$  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  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$  mit einem Minimum bei etwa 1.3 nm auf. Der darauffolgende Anstieg von  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$

Linie	$h\nu$	$\Gamma_{\text{Probe},\text{Si}^0}$	$\Gamma_{\text{Probe},\text{Si}^{4+}}$
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  $\Gamma_{\text{Probe}}$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  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.

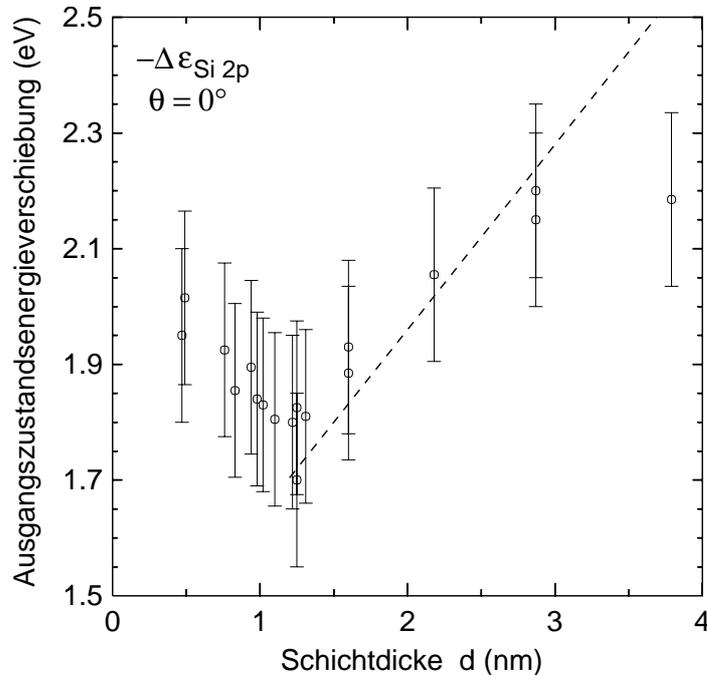


Abbildung 6.27: Chemische Verschiebung des Ausgangszustands  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}(d)$ . Der extra-atomare Anteil  $\Delta R(d)$  der gemessenen Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  ist mit dem Ergebnis aus Abb. 6.25 abgetrennt worden. Der Anstieg ab  $\approx 1.3 \text{ nm}$  ist sehr wahrscheinlich durch einen Potentialgradienten innerhalb des  $\text{SiO}_2$  bewirkt; die eingezeichnete Gerade hat dieselbe Steigung  $0.32 \text{ eV/nm}$  wie in Abb. 6.23.

### Schichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung im $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ System

Auch an den Proben  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -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  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}$  und  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  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  $d > 3 \text{ nm}$  zuverlässige Werte für  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  gewonnen werden können. Die Differenz der extra-atomaren Relaxationsenergie  $\Delta R(d)$  ist in Abb. 6.28 a) aufgestellt. Das schichtdickenabhängige Verhalten von  $\Delta R$  zeigt die gleiche Tendenz wie bei  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , ist aber im Vergleich zum System  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mit  $-0.26 \text{ eV}$  quantitativ kleiner, was auf die andere chemische Umgebung des Si im SiC zurückzuführen

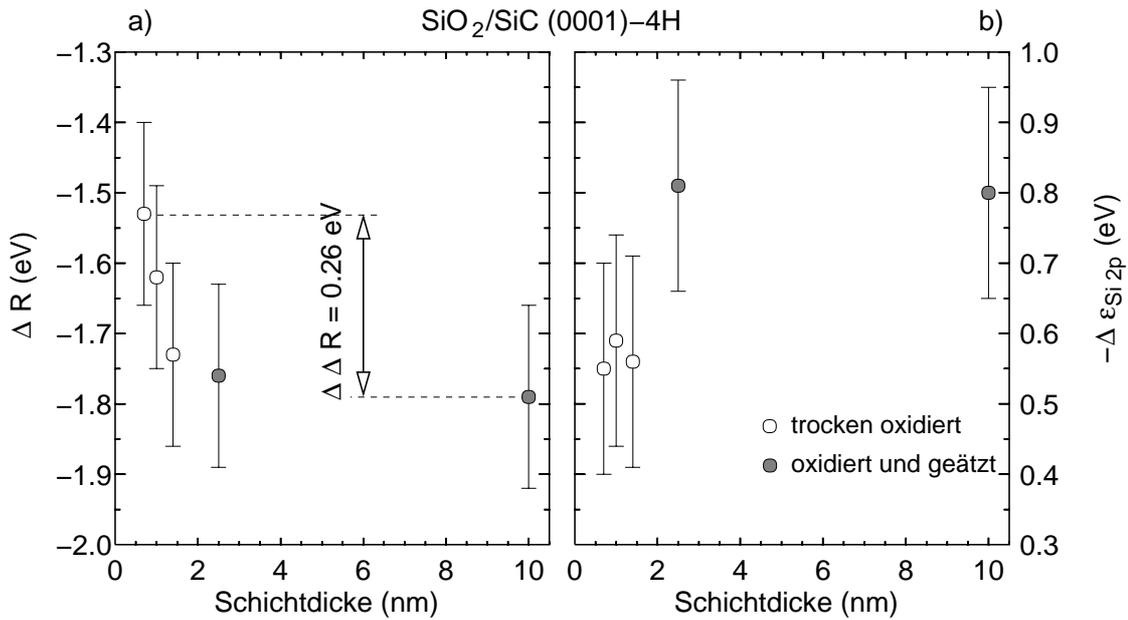


Abbildung 6.28: a) Schichtdickenabhängigkeit der Differenz der extra-atomaren Relaxationsenergie  $\Delta R(d)$  am Schichtsystem SiO<sub>2</sub>/SiC. Im Vergleich zum Si-Substrat (Abb. 6.25) ist  $\Delta R$  hier deutlich kleiner. b) Für die Ausgangszustandsenergieverschiebung  $\Delta \epsilon_{Si2p}$  ergibt sich kein eindeutiges Bild. Möglicherweise sind die unterschiedlichen Oxidationsverfahren Ursache dafür.

ist (s. Abschnitt 6.3.1). Hier treten erneut die vom SiO<sub>2</sub> auf Si abweichenden Eigenschaften des SiO<sub>2</sub> auf SiC zutage. Zugleich wird aber die Vermutung genährt, dass die schichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung ein allgemeines Phänomen der Isolator-Halbleiter-Schichtsysteme ist. Für Systeme, die andere Oxide mit SiO<sub>2</sub> kombinieren, werden ebenfalls Relaxationseffekte diskutiert. Dies sind z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-schichtdickenabhängig)<sup>133</sup> und ZrSiO<sub>4</sub>.<sup>134</sup>

Die chemische Verschiebung  $\Delta \epsilon_{Si2p}$  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<sub>2</sub>-Schicht von 100 nm erhalten haben, die danach mit verdünnter HF heruntergeätzt worden ist. Die unterschiedlichen Präparationsweisen könnten die Stufe in  $\Delta \epsilon_{Si2p}$  verursacht haben, im Rahmen des Datenmaterials besteht jedoch keine Möglichkeit diese Hypothese zu überprüfen. In jedem Fall ist die gemessene Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,Si2p}$  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  $\text{SiO}_2$ -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  $\text{SiO}_2$  durch Bildladungen im Si.<sup>14</sup> Dieses Modell hat weitgehende Akzeptanz gefunden und wurde in jüngerer Zeit von mehreren Autoren angewendet, um die relative Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  zu erklären.<sup>16,18</sup> Das Bildladungsmodell wird auch als Ursache für Elektroneneintrag in  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Si angesehen, wobei dieser eine begrenzende Eigenschaft in der Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke kommerzieller MOS-FET-Schaltelemente darstellt. Auch für 2D-Quantenstrukturen aus Si wird der Einfluss der Bildladungen untersucht.<sup>135</sup>

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.<sup>136</sup> Ist das Medium, in dem die Bildladung positioniert wird kein Metall, sondern ein Dielektrikum, wird dem Rechnung getragen, indem die Spiegelladung durch einen Kontrastfaktor

$$k_{12} = -\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \quad (6.10)$$

entsprechend den dielektrischen Permittivitäten  $\epsilon$  reduziert bzw. verstärkt wird. Sind zwei parallele Grenzflächen (Vakuum- $\text{SiO}_2(v1)$  und  $\text{SiO}_2$ -Si(12)) vorhanden, führt die fortzusetzende Spiegung zu einer unendlichen Reihe von Bildladungen. Das Potential einer am Ort  $z$  im  $\text{SiO}_2$  der Dicke  $d$  lokalisierten Ladung ist durch den Ausdruck<sup>‡</sup>

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

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  $d_{min} = 0.16 \text{ nm}$  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  $\Delta E_B$  sollte für großes  $d$  annähernd konstant sein. Im System  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , wo Aufladungseffekte vernachlässigbar sind, konnte  $\Gamma_{\text{Si}4+}(d) = \text{const}$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ist diesbezüglich keine Aussage zu treffen, weil die Aufladungsverbreiterung zu stark ist.

<sup>‡</sup>In einigen Veröffentlichungen<sup>14,18,124</sup> ist (6.11) fehlerhaft wiedergegeben.

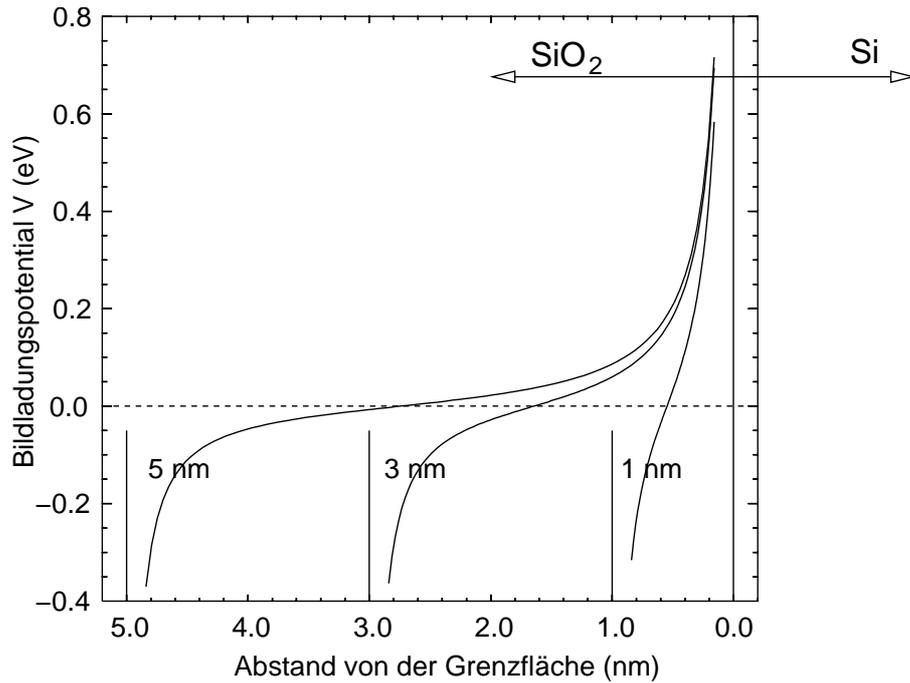


Abbildung 6.29: Bildladungspotential  $V(z)$ , das eine am Ort  $z$  befindliche Ladung beeinflusst. Dargestellt sind drei verschiedene Schichtdicken  $d$ . Da das Potential nach (6.11) an den Grenzflächen divergiert, wird die Rechnung im Abstand  $0.16 \text{ nm}$  abgebrochen.

Das Bildladungsmodell (6.11) erzeugt eine Verschiebung  $\Delta E_B(d)$ , die wegen der Wichtung über den  $\text{SiO}_2$ -Film eine Funktion der Ausdringtiefe ist.<sup>124</sup> Die Integration einer gerechneten Photolinie  $I_0^e(E_{kin}, z)$  mit der Breite  $\Gamma(\text{SiO}_2)$  über  $z$  unter Berücksichtigung der energetischen Verschiebung durch das Bildladungspotential  $V(z)$  und der Intensitätsvariation aufgrund der Ausdringtiefe

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

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  $3000 \text{ eV}$  bzw. der Anregung von Si 2p mit  $150 \text{ eV}$  entsprechend. Das Bildladungspotential verursacht eine Vergrößerung der Verschiebung  $\Delta E_B$  um  $\Delta V$ . Während für die kleinste Abschwächungslänge die berechnete Potentialerschiebung  $\Delta V(\Lambda = 0.48 \text{ nm})$  ausreichte, um  $\Delta E_{B, \text{Si}2p}$  zu erklären, liefert die Simulation für die Anregung bei der hohen Photonenenergie nur etwa die Hälfte von dieses Werts. Eine Ausdringtiefeabhängigkeit von  $\Delta E_{B, \text{Si}2p}$  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

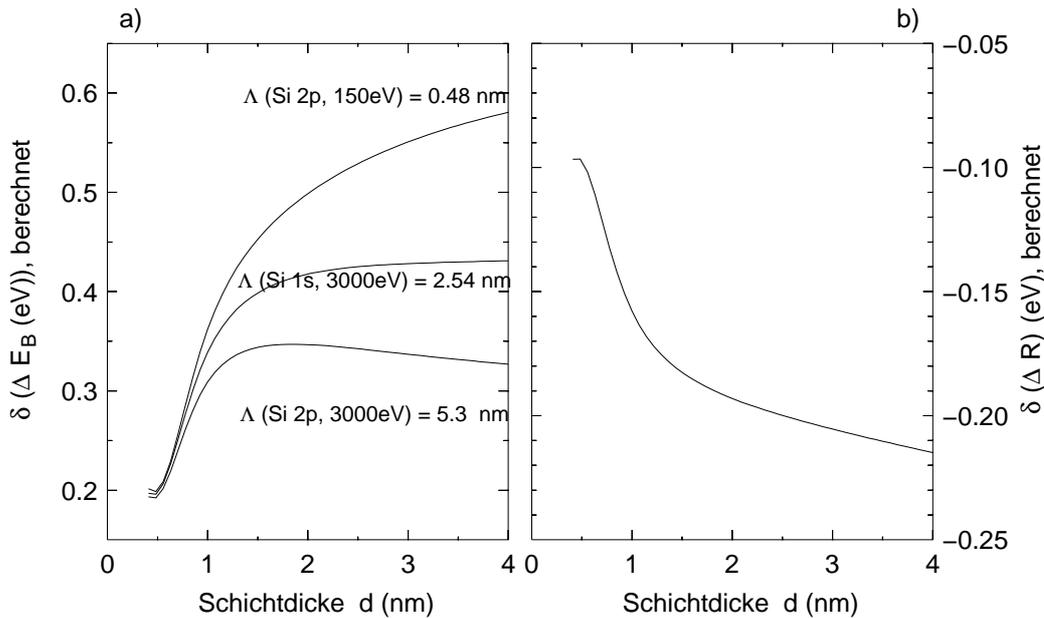


Abbildung 6.30: a) Nach dem Bildladungsmodell berechnete Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_B(d)$  für Photolinien mit drei verschiedenen Abschwächungslängen  $\Lambda$  im  $\text{SiO}_2$ . Das von  $\Lambda$  abhängige Verhalten wird im Experiment nicht beobachtet (s. Abb. 6.23, 6.24). b) Die Änderung der Differenz der Relaxationsenergie  $\delta(\Delta R)$ , die aus den in a) gezeigten Verschiebungen  $\Delta E_B$  folgt. Vergleiche: Abb. 6.25

Veränderung von  $V(z)$ , sobald die Abbruchdistanz  $d_{min}$  oder die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  variiert werden. Zudem wird ein klassisches Potential, das von einer homogenen Schicht mit  $\epsilon_{\text{SiO}_2} = \text{const}$  ausgeht, im grenzflächennahen Bereich mit den dort angesiedelten Übergangsoxiden und Oberflächenrauigkeiten 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  $\text{Si}^{4+}$  Linie wurde bei einem einkristallinen  $\text{SiO}_2$ -Film auf Mo(112) gefunden.<sup>137</sup> Die mit der Schichtdicke des Oxids um 0.5 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  $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$  weist einen für alle Schichtdicken stöchiometrischen Oxidfilm auf, und enthält keine Zwischenoxidationsstufen, weswegen das System auch als vereinfachtes Modell für  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  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

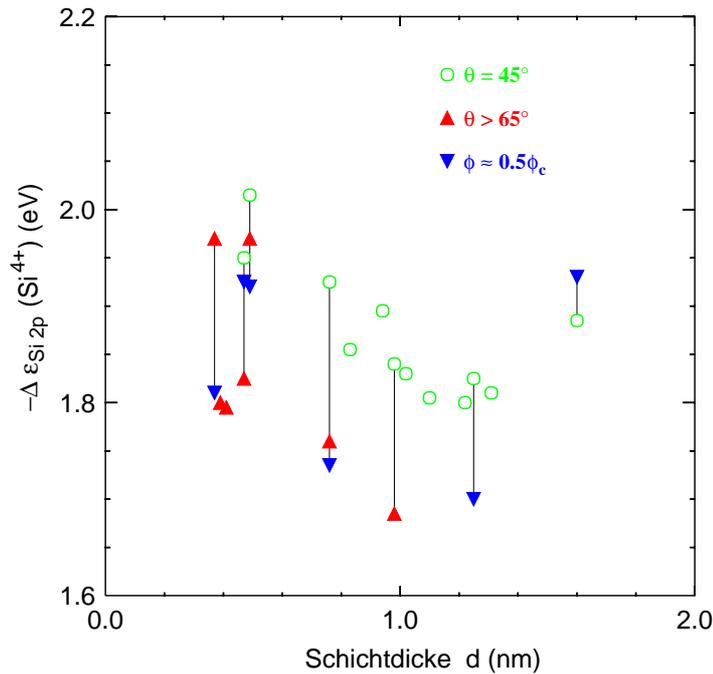


Abbildung 6.31: Chemische Verschiebung des Ausgangszustandes der Si 2p Linie. Bei einem Vergleich der normalen Emission ( $\theta = 0^\circ$ ) mit den oberflächensensitiven Messmethoden streifenden Einfalls ( $\phi < \phi_c$ ) oder streifenden Abnahmewinkels ( $\theta > 65^\circ$ ) wird eine kleinere 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 Bindungsenergieverschiebungen im oberflächenempfindlichen Messmodus. Für Einfallswinkel  $\phi \approx 0.5\phi_c$  wird eine Verkleinerung der Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  bei den dünnsten  $\text{SiO}_2$ -Bedeckungen gemessen, die bis zu 0.1 eV beträgt (Abb. 6.31 a). Zwar liegt diese Abweichung nicht überall außerhalb der statistischen Streuung von  $\pm 0.05$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}1s}(d)$  und  $\Delta E_{A,\text{SiKLL}}(d)$  lediglich statistische Schwankungen zu vermerken. Es ist zu betonen, dass hier wegen einer präparativ schwierig zu verwirklichenden Fermi-Energierferenz  $E_F$  nur relative Energieverschiebungen aussagekräftig sind. Beim Übergang von normaler Emission zu streifendem Einfall wird die Wichtung über die Probertiefe  $z$  bei den Si 2p Elektronen am stärksten moduliert, da  $\Lambda_{\text{Si}2p}$  bedeutend größer ist für die Linien Si 1s und Si KLL, wobei

$$\Lambda_{\text{Si}2p} = 2.1 \Lambda_{\text{Si}1s}, \quad \Lambda_{\text{Si}2p} = 1.5 \Lambda_{\text{SiKLL}} .$$

Bei den dünnsten  $\text{SiO}_2$ -Schichten fallen Änderungen der  $\text{Si}^{4+}$  Linien durch die einfallswinkelabhängige Intensitätsmodulation  $I^\gamma(\phi, z)$  kaum ins Gewicht, wohl aber ist eine absolute Bindungsenergieverschiebung der Si 2p ( $\text{Si}^0$ ) 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  $\text{Si}^0$  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 Totalreflexion, während für Winkel  $\phi > \phi_c$  die Si  $2p_{1/2}$  von der Si  $2p_{3/2}$ -Linie bei 0.6 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  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  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  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  für  $d \lesssim 1.0$  nm, womit die BW2-Daten dann bessere Übereinstimmung mit den Literaturdaten zeigen (Abb. 6.24). Ebenso sinkt die chemische Verschiebung  $\Delta \varepsilon_{\text{Si}2p}$ , wie in Abb. 6.31 b) zu erkennen ist, der Anteil der extra-atomaren Relaxation an der gemessenen Bindungsenergieverschiebung erhöht sich demnach. Als weitere Folgerung ist eine Bandverbiegung im Si nach unten bei Annäherung an die  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -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  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -Probe mit  $d = 6.0$  nm vor und nach Aufrauung der Oberfläche mit kurzzeitigem Ar-Ionen-Beschuss verglichen. Der  $\text{Ar}^+$  Beschuss bei  $E = 1$  keV,  $p = 9 \cdot 10^{-6}$  mbar für 2 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 meV der formkonstanten Si 1s Linie des Karbids zu größeren, und der Si 1s Linie des Oxids um 30 meV zu kleineren Energien festgestellt wird. Die Substrat-Linie schiebt stärker als die Si 1s Linie des  $\text{SiO}_2$ . Das bisherige Modell der Ladungsfixierung in der Oberfläche an den Stellen, wo durch  $\text{Ar}^+$ -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  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Für eine Probe  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  wurde nach einem  $\text{Ar}^+$ -Beschuss unter ähnlichen Bedingungen wie im oben dargestellten Versuch die extra-atomare Relaxationsenergie  $\Delta R$  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  $\text{Ar}^+$ -Ätzens auf die Si 2p-Bindungsenergieverschiebung wurden mit hochenergetischer Photoemission vorher schon

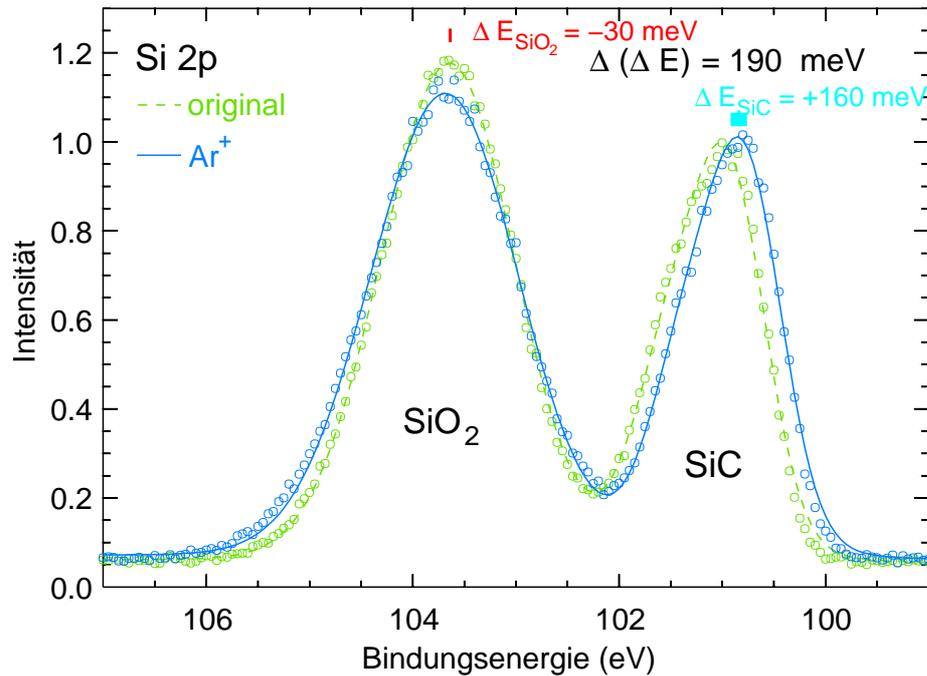


Abbildung 6.32: Veränderung der Oberfläche durch kurzzeitiges  $\text{Ar}^+$ -Ätzen führt zu Energieverschiebungen. Auf einer Probe  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  wurde diese (etwas kleinere) Energieverschiebung ebenfalls beobachtet, wobei eine Analyse der extra-atomaren Relaxation  $\Delta R$  zeigt, dass die relative Verschiebung ausschließlich auf einem Ausgangszustandseffekt durch Bandanpassungen beruht ( $\Delta R = \text{const.}$ ).

festgestellt;<sup>130</sup> auch andere Autoren haben Energieverschiebungen der Si 2p Linie<sup>129</sup> auf  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -6H, oder der Si KLL Linie<sup>114</sup> auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  gesehen, jedoch nicht kommentiert.

Eine sehr starke Änderung der dielektrischen Konstante  $\epsilon_{\text{SiO}_2}$  kann durch Deponierung eines Metalls erreicht werden. Das Aufdampfen von Pd bewirkt eine deutliche Reduzierung der gemessenen Verschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$ , und für  $d > 2.5$  nm wird eine konstante Verschiebung von 3.8 eV gemessen.<sup>17</sup> Dies wird der Verhinderung des Ladungsaufbaus im  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  zur Oberfläche hin ansteigt, an die gemessene Verschiebung  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  angepasst werden kann. Ähnlich kann der Rückgang von  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}$  beim Aufbringen von Pt im einfachen Monolagenbereich auf  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interpretiert werden, wobei auch Abschirmeffekte durch das Pt einbezogen werden.<sup>138</sup>

In eigenen Experimenten konnte die Grundaussage der Verkleinerung von  $\Delta E_{B,\text{Si}2p}(d)$  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  $\sim 0.5$  nm) den Haupteffekt verursachen. Eine derart geringe Bedeckung ergibt bei Clustern 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-

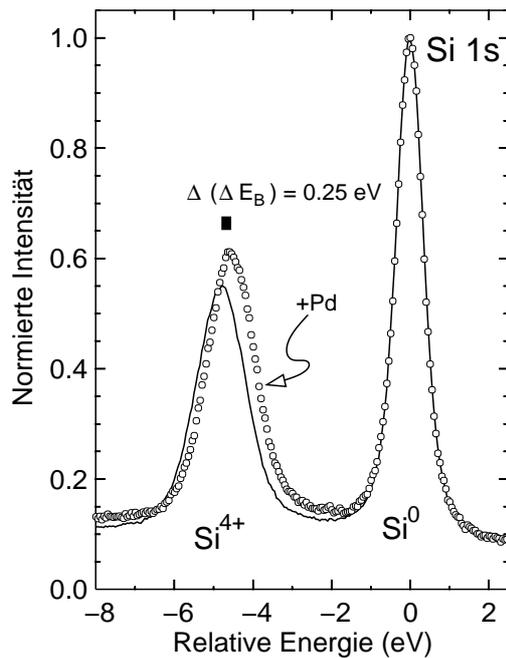


Abbildung 6.33: Vergleich der Si 1s Spektren einer Probe  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  mit  $d=2.8$  nm vor und nach Bedeckung mit 0.5 nm Pd. Die Verschiebung geht durch Verhinderung von Ladungsansammlung in der Oberfläche und durch Bandanpassung aufgrund der veränderten Austrittsarbeit zurück, wobei die Energieverschiebung allein durch Änderung des Ausgangszustandes bestimmt wird. Für die Si 2p Linie an dieser und einer weiteren Probe ergibt sich (Angaben in eV):

$d$ (nm)	$\Delta E_{B,\text{Si}2p}$	$\Delta R$	$-\Delta \varepsilon_{i,\text{Si}2p}$
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
$\pm 10\%$	$\pm 0.05$	$\pm 0.13$	$\pm 0.15$

beit, was eine Bandanpassung hervorruft, die sich in der Energieverschiebung des Ausgangszustandes  $\Delta \varepsilon$  widerspiegelt. Besonders starke Änderungen der Austrittsarbeit und damit verbundenen Bandverbiegung im  $\text{SiO}_2$  werden beispielsweise bei der Bedeckung mit Cs beobachtet.<sup>139</sup>

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 Aufrauung der Oberfläche durch  $\text{Ar}^+$ -Ätzen ist  $\Delta R = \text{const.}$  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  $\text{SiO}_2$ -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  $h\nu = 130$  eV oder monochromatisierten Al  $K\alpha$  (Mg  $K\alpha$ ) 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 Relaxationsenergie-differenz  $\Delta R$  zur Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_B(\text{Si}^{+n})$  der Zwischenoxidi-

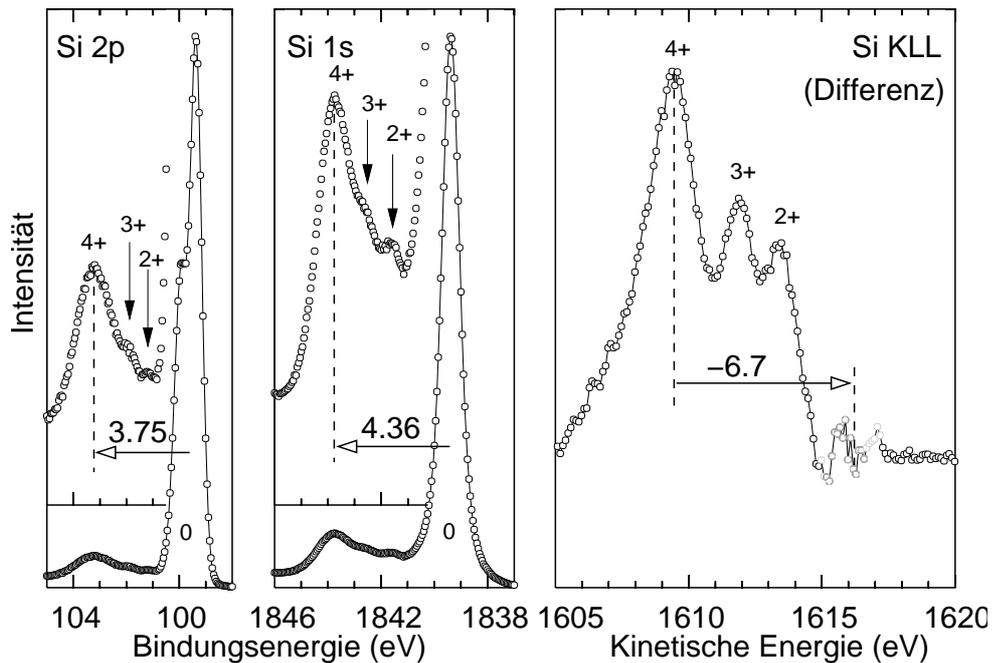


Abbildung 6.34: Abbildung der Zwischenoxidationsstufen der  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ -Grenzfläche im oberflächensensitiven Messmodus  $\phi = 0.4\phi_c$ . Die  $\text{Si}^{1+}$ -Stufe liegt jeweils in der linken Flanke der Substratlinie und ist daher nicht erkennbar. Um die Oxidationsstufen im Auger-Spektrum deutlich herauszustellen, wurde die Differenz mit einem Referenzspektrum der reinen  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche gebildet.  $d = 0.49 \text{ nm}$ ,  $h\nu = 3000 \text{ eV}$ .

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

#### 6.4.1 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ -Grenzschicht

Aus Si 2p Spektren dünner  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Si ist schon lange bekannt, dass die Grenze zwischen  $\text{SiO}_2$  und Si nicht scharf ausgebildet ist, sondern eine Übergangsschicht bildet, in der alle Oxidationsstufen  $\text{Si}^{1+} \dots \text{Si}^{4+}$  auftreten.<sup>6</sup> Am BW2 werden die Komponenten ebenfalls gemessen, wie in Abb. 6.34 außerdem für die Si 1s und Si KLL Spektren für eine  $d = 0.49 \text{ nm}$  dicke Oxidschicht gezeigt wird. Die Existenz der Si 2p-Komponenten mit  $n = 2+$  bis  $n = 4+$  ist aus den Spektren ersichtlich; die  $\text{Si}^{1+}$ -Linie liegt energetisch dicht an der  $\text{Si}^0$ -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  $\text{Si}^0$ -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  $\Delta E_B(\text{Si}^{2+})$  und  $\Delta E_B(\text{Si}^{3+})$  bestimmt werden, wo eine

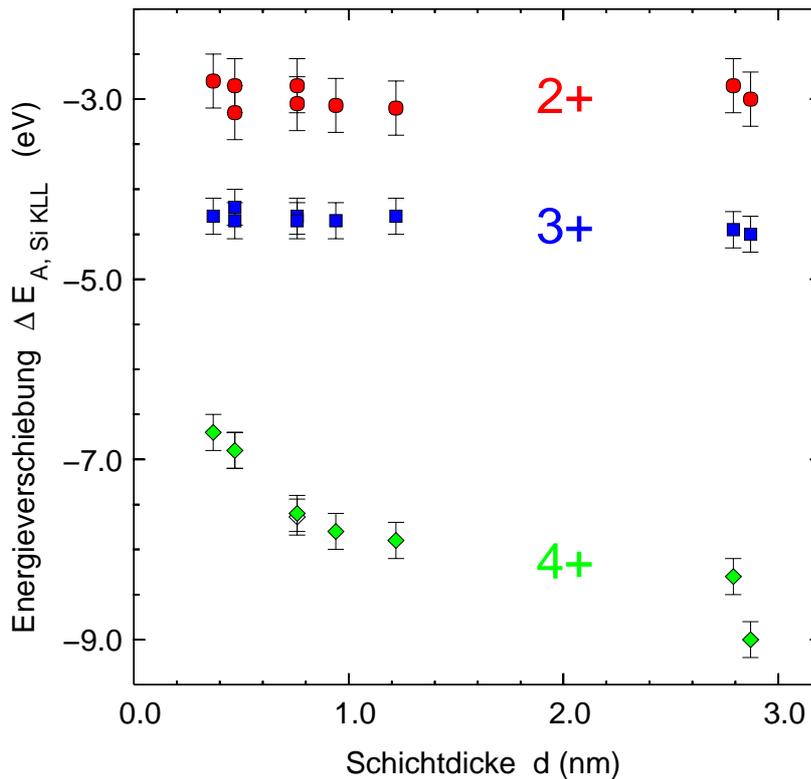


Abbildung 6.35: Energieverschiebung der Oxidationsstufen 2+, 3+ und 4+ der Si KLL Linie. Nur die Komponente 4+ verschiebt als Funktion der Schichtdicke.

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  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente eine Veränderung als Funktion der Schichtdicke zeigt, während die anderen Komponenten eine konstante Energiedifferenz besitzen. Für die anfängliche Oxidation der  $\text{Si}(001)\text{-}2\times 1$  Oberfläche (bis 100 Langmuir) wird beim Si 2p Niveau für verschiedene Schichtdicken bis zur ersten vollständigen  $\text{SiO}_2$ -Schicht in den Oxidationskomponenten keine Energieverschiebung beobachtet.<sup>8</sup> Abb. 6.35 legt den Schluss nahe, dass die Übergangsschicht zwischen Si und  $\text{SiO}_2$  durch die Lokalisierung an der Grenzfläche auch beim Aufwachsen weiterer Oxidlagen unbeeinträchtigt bleibt. Weil die Si KLL Linie auf Energieverschiebungen, die durch extra-atomare Relaxation bewirkt werden, besonders empfindlich reagiert, wird auch gefolgert, dass nur die  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente einer Änderung von  $\Delta R$  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  $\Delta R$  eingehen, nicht zuverlässig genug ist.

Für die Schichtdicke  $d = 0.37$  nm ist die Messung des relativen extra-atomaren Rela-

xationsanteils an  $\Delta E_{B, Si2p}$  gelungen, so dass die chemische Verschiebung  $\Delta \varepsilon_{Si2p}$  ermittelt werden konnte. Das Ergebnis wird in Tab. 6.7 mit *ab initio* Rechnungen verglichen.<sup>15, 124</sup> Die Berechnungen wurden für Modellmoleküle  $SiO_n(SiH_3)_4$  ausgeführt. Die Rechnungen ergeben sowohl für den Ausgangszustand  $\Delta \varepsilon_{Si2p}$  als auch für die voll relaxierten Energieverschiebungen  $\Delta E_{B, Si2p}$  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  $\Delta E_{B, Si2p}$  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)- $2 \times 1$  Oberfläche wird unterschiedliches Abschirmverhalten in den beiden Dimer-Positionen der rekonstruierten Oberfläche durch Rechnungen vorhergesagt.<sup>140</sup>

Test- Molekül	Rechnung		Messung	
	$-\Delta \varepsilon$	$\Delta E_B$	$-\Delta \varepsilon$	$\Delta E_B$
$SiO(SiH_3)_4$	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  $\Delta E_{B, Si2p}$  und chemische Verschiebung  $\Delta \varepsilon_{Si2p}$  der Zwischenoxidationsstufen (Si 2p Linie) der  $SiO_2/Si(001)$ -Grenzfläche ( $d = 0.37$  nm) im Vergleich mit *ab initio* Rechnungen.<sup>124</sup>

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<sup>15</sup> 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)- $2 \times 1$  in Gang gesetzt worden. Si 2p Photoemissionsmessungen an diesem System zufolge sind auch Übernachste-Nachbar-Effekte für die Bindungsenergieverschiebung wichtig.<sup>141, 142</sup> Die Messung von  $\Delta R$  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 $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ -4H(0001)-Grenzschicht

In Abschnitt 4.2.3 wurde bereits ausgeführt, dass bei den hier untersuchten Proben  $\text{SiC}(0001)$ -4H, anders als beim  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , jeweils nur eine Zwischenoxidationsstufe zum Anpassen der Spektren benötigt wird. In den Si KLL-Differenzspektren der Abb. 6.36 ist die  $\text{Si}^{1+}$ -Komponente deutlich zu erkennen. Diese wird einer  $\approx 0.3$  nm dicken Übergangsschicht zwischen dem SiC-Substrat und dem  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente variiert mit  $d$ , während die  $\text{Si}^{1+}$ -Komponente energetisch nicht verschiebt.

Wie der Vergleich zum System  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  zeigt, verhalten sich die Bindungsenergieverschiebungen im System  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  sehr ähnlich, die oxidschichtdickenabhängige Energieverschiebung der maximal oxidierten Komponente ist also kein Spezialfall der  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  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.

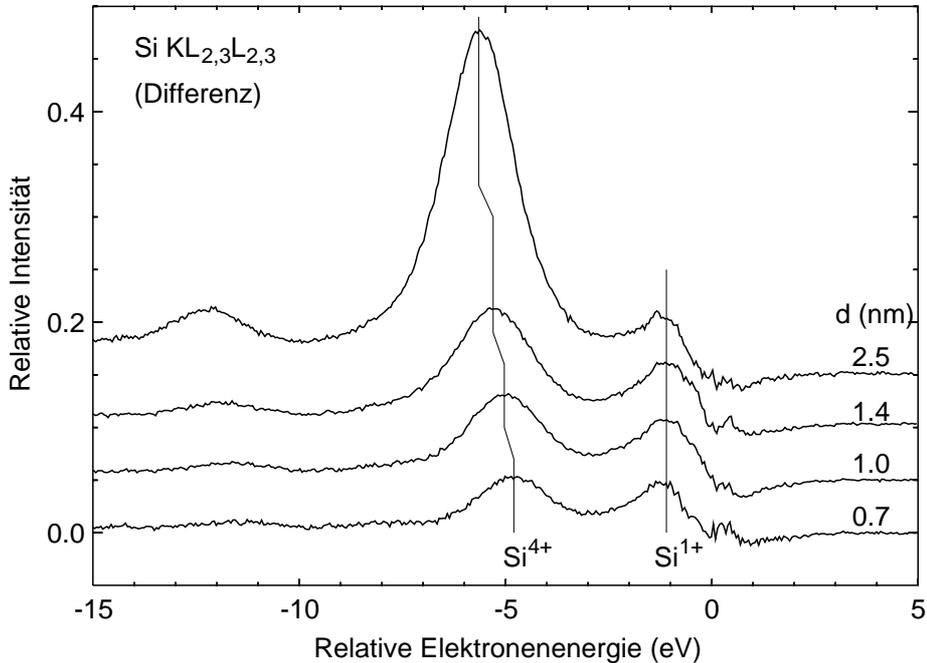


Abbildung 6.36: Energieverschiebung der Oxidationsstufe 1+ und 4+ der Si KLL Linie an  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H. Die Hilfslinien verdeutlichen, dass nur die Komponente 4+ als Funktion der Schichtdicke eine Energieverschiebung zeigt.

# 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 Totalreflexion (TER-XPS) sind die Grenzschichtsysteme  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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 keV eingerichtet ist, und eine Energieauflösung von  $\sim 0.5$  eV erreicht.

TER-XPS ermöglicht die chemische Tiefenprofilierung durch die Kombination von großer Elektronenausdringtiefe, die in  $\text{SiO}_2$  bis zu 20 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 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 entstanden, 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.<sup>100</sup>

Die Umwandlung wird hauptsächlich durch sekundäre Elektronen aus dem Au-Substrat verursacht, die primären Photoionisationsprozesse sind hingegen von untergeordneter 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  und  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -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 nm—4.0 nm, bei den *ex situ* präparierten SiC-Proben 0.7 nm—10 nm abdeckte.

Die Messungen ergaben, dass die Zunahme der Bindungsenergieverschiebung der  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente mit der Schichtdicke bei der Si 2p Linie von 3.7 eV bis 4.8 eV, bei der Si 1s Linie von 4.3 eV bis 5.4 eV hauptsächlich durch einen extra-atomaren Relaxationseffekt bewirkt wird, der über dem betrachteten Bereich auf Si um 0.8 eV variiert, beim SiC um 0.4 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  $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$  ist für alle oxidierten Spezies der  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ -Grenzschicht ein extra-atomarer Beitrag zur Bindungsenergieverschiebung von mehr als 50 % ermittelt worden. Die chemische Verschiebung der  $\text{Si}^{4+}$ -Komponente ist nach Abtrennung der relativen extra-atomaren Relaxationsenergie von der oxidschichtdickenabhängigen Bindungsenergieverschiebung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als konstant anzusehen.

Im  $\text{SiO}_2/\text{SiC}(0001)$ -4H System tritt, anders als bei  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ , nur eine Zwischenoxidationsstufe auf, die der Oxidationszahl 1+ zugeordnet wird.

Die Photoemissionsmessungen an dickeren  $\text{SiO}_2$ -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 Totalreflexion 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  $\text{SiO}_2$ -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 Charakterisierungsmethodik für elektronische Schaltelemente entwickeln. Aussichtsreiches Objekt für zukünftige Studien sind den hier untersuchten Systemen  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  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<sup>46</sup> :

Die gemessene Bindungsenergie  $E_{B,i}$  eines Rumpfniveau–Elektrons stellt ein Abbild der chemischen Umgebung mit der Orbitalenergie  $\varepsilon_i$  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:

$$E_{B,i} = -\varepsilon_i - R_i \quad (\text{A.1})$$

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

$$\Delta E_{B,i} = -\Delta\varepsilon_i - \Delta R_i. \quad (\text{A.2})$$

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

$$E_{A,kij}^x = -E_{i^*,j^*}^x + E_{k^*}. \quad (\text{A.3})$$

$c^*$  meint dabei ein Loch im Rumpfniveau–Zustand  $c$ , und  $^x$  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:

$$E_{k^*} = E_0 + E_{B,k}. \quad (\text{A.4})$$

Entsprechend ist der Zweiloch-Endzustand des Auger-Zerfalls

$$E_{i^*j^*}^x = E_0 + E_{B,i} + E_{B,j}^x = E_0 + E_{B,j} + E_{B,ij^*}^x \quad (\text{A.5})$$

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

$$E_{A,kij}^x = E_{B,k} - E_{B,i} - E_{B,ij^*}^x = E_{B,k} - E_{B,j} - E_{B,ij^*}^x \quad (\text{A.6})$$

und unter Benutzung von (A.1)

$$E_{A,kij}^x = -\varepsilon_k - R_k + \varepsilon_i + R_i + \varepsilon_j(i^*) + R_j^x(i^*) = -\varepsilon_k - R_k + \varepsilon_j + R_j + \varepsilon_i(j^*) + R_i^x(j^*) \quad (\text{A.7})$$

$\varepsilon_j(i^*)$  und  $R_j^x(i^*)$  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  $F_{ij}^x$  berücksichtigt wird. Anschließend werden die Orbital-Energien dem Zweiloch-Zustand angepaßt, was die Relaxationsenergie  $R_{ij}$  liefert.

$$E_{i^*j^*}^x = E_0 - \varepsilon_i - \varepsilon_j - R_{ij} + F_{ij}^x \quad (\text{A.8})$$

und die kinetischen Energie ist

$$E_{A,kij}^x = -\varepsilon_k + \varepsilon_i + \varepsilon_j - R_k + R_{ij} - F_{ij}^x. \quad (\text{A.9})$$

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  $\beta$  eingeführt:

$$\beta_i^x = E_{A,kij}^x + 2E_{B,i} - E_{B,k} = -2R_i + R_{ii} - F_{ii}^x \quad (\text{A.10})$$

$\beta$  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  $\beta$  in relativen Energien ausgedrückt, ist

$$\Delta\beta_i^x = \Delta E_{A,kij}^x + 2\Delta E_{B,i} - \Delta E_{B,k} = -2\Delta R_i + \Delta R_{ii} - \Delta F_{ii}^x \quad (\text{A.11})$$

Der Term  $\Delta F_{ii}^x$  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 Intensitätsverteilung und Energieaufspaltung durch  $F_{ik}^x$  festgelegt wird, in der Regel ohne Strukturänderung als gesamte Einheit verschoben, wenn der chemische Zustand geändert wird.

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

$$\Delta\beta_i = -2\Delta R_i + \Delta R_{ii} \quad (\text{A.12})$$

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  $\Delta R_{ii}$  für ein System mit zwei Rumpfniveau–Löchern im Orbital  $i$  ist damit viermal so groß wie der Relaxationsbeitrag  $\Delta R_i$  für ein System mit nur einem Loch in  $i$

$$\Delta R_{ii} = 4\Delta R_i \quad (\text{A.13})$$

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:

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

Die Kombination von (A.2) und (A.14) führt zum Ziel der Trennung der Endzustandseffekte in der Bindungsenergieverschiebung  $\Delta E_B$

$$\Delta\varepsilon_i = -\Delta E_{B,i} - \Delta\beta_i/2 \quad (\text{A.15})$$

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

$$\Delta\varepsilon_i = -\Delta E_{B,i} - \Delta\beta_i/2 - \Delta\Phi \quad (\text{A.16})$$

Eine oft benutzte Näherung für die Berücksichtigung von Endzustandseffekten in den Bindungsenergieverschiebungen ist der sogenannte Auger–Parameter, nach Wagner<sup>126</sup> als

$$\Delta\alpha = \Delta E_{B,i} + \Delta E_{A,kii} \quad (\text{A.17})$$

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 Allgemeingültigkeit, wie das Beispiel  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  mit

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

zeigt.

## A.2 Bildladungspotential

Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  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  $\mathbf{E}$ -Feld berechnet werden.<sup>136</sup> 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  $\mathbf{E}$ -Feld im Medium mit der Ursprungsladung. Zur Berechnung 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  $\Delta E_{B, Si^{4+}}(d)$  im  $SiO_2/Si$  System herangezogen. Soll das Bildladungspotential am Ort eines Rumpflochs im Zwischenmedium 1 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 fortgesetzten 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:

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

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:

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

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:

$$\begin{array}{l} q'_v = k_{v1}q \quad \left| \quad q''_v = k_{v1}q'_2 = k_{v1}k_{12}q \quad \left| \quad q'''_v = k_{v1}^2 k_{12}q \quad \left| \quad q''''_v = k_{v1}^3 k_{12}^2 q \quad \left| \quad \dots \right. \right. \\ q'_2 = k_{12}q \quad \left| \quad q''_2 = k_{12}q'_v = k_{v1}k_{12}q \quad \left| \quad q'''_2 = k_{v1}k_{12}^2 q \quad \left| \quad q''''_2 = k_{v1}^2 k_{12}^3 q \quad \left| \quad \dots \right. \right. \end{array}$$

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

Abstände:

$$\begin{array}{l} r'_v = 2b \quad \left| \quad r''_v = 2a + b + b = 2d \quad \left| \quad r'''_v = 2d + 2b \quad \left| \quad r''''_v = r''_2 + 2b = 4d \quad \left| \quad \dots \right. \right. \\ r'_2 = 2a \quad \left| \quad r''_2 = 2(2b + a) - 2b = 2d \quad \left| \quad r'''_2 = 2d + 2a \quad \left| \quad r''''_2 = r'_v + 2a = 4d \quad \left| \quad \dots \right. \right. \end{array}$$

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:

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

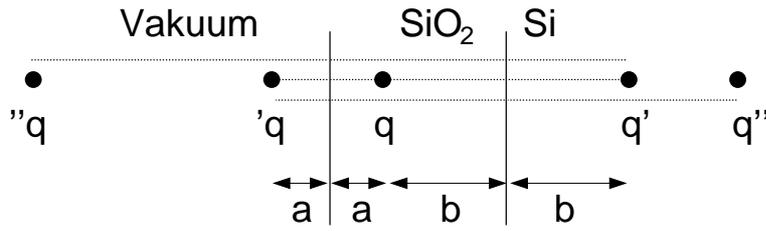


Abbildung A.1: Bildladungen an zwei parallelen Grenzflächen. Jede Bildladung  $q^{n'}$  erhält durch Spiegelung an den Grenzflächen ein neues Bild  $q^{(n+1)'}$ . Das elektrostatische Potential an einem bestimmten Ort setzt sich so aus unendlich vielen Beiträgen von Bildladungen zusammen.

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

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

### 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 geschlossenen 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 Maxwell'schen 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

$$A_j^e + A_j^r = A_{j+1}^t \quad (\text{A.22})$$

für die einlaufende Welle in  $j$ , und entsprechend

$$A_{j+1}^{e'} + A_{j+1}^{r'} = A_j^{t'} \quad (\text{A.23})$$

für die einlaufende 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  $\phi$  parallel zur Grenzfläche, und damit stetig:

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

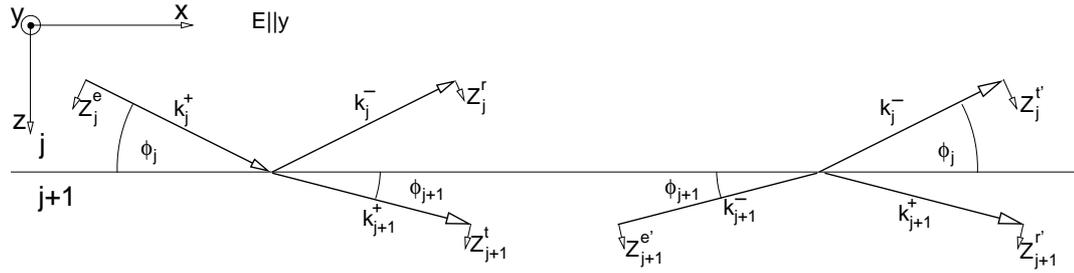


Abbildung A.2: Bezeichnungen für die Reflexion an einer Grenzfläche der Schichten  $j$  und  $j+1$ .  $Z$  sind die Amplituden des  $\mathbf{H}$ -Feldes, die  $\mathbf{E}$ -Vektoren liegen senkrecht zur Zeichenebene ( $s$ -Polarisation).

$Z$  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

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

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

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

$$\begin{aligned} E_j^+ e^{-ik_{j,z}d_j/2} + E_j^- e^{+ik_{j,z}d_j/2} \\ = E_{j+1}^+ e^{-ik_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} + E_{j+1}^- e^{+ik_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} -s_j H_j^+ e^{-ik_{j,z}d_j/2} + s_j H_j^- e^{+ik_{j,z}d_j/2} \\ = -s_{j+1} H_{j+1}^+ e^{-ik_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} + s_{j+1} H_{j+1}^- e^{+ik_{j+1,z}(-d_{j+1}/2)} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

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:

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

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

$$\frac{1}{e^{-j} s_j e^{+j} + e^{+j} s_j e^{-j}} \begin{pmatrix} s_j e^{+j} & -e^{+j} \\ s_j e^{-j} & e^{-j} \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

multipliziert wird. Umformung ergibt

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

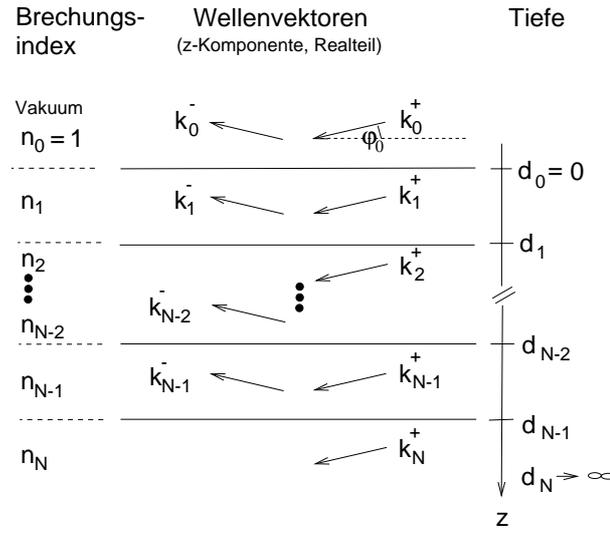


Abbildung A.3: Bezeichnungen für die Berechnung des Wellenfeldes in einem Multischichtsystem bei streifendem Einfall.

und nochmals zusammengefaßt

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

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

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

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

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,1} \dots \mathbf{M}_{n-1,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \mathbf{M}_{0,n} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \quad (\text{A.34})$$

## A.4 Temperaturabhängig dispersiver Doppelkristallmonochromator

Der BW2–Doppelkristallmonochromator wird für die hochenergetische Photoemission im Maximum der Reflexionskurve 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

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta \quad (\text{A.35})$$

zu entnehmen, wobei  $\vartheta$  der Bragg–Winkel ist. Die Wellenlänge  $\lambda$  des ungestörten Monochromators wird durch die Bragg–Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta_1 = 2d \sin \vartheta_2 \quad (\text{A.36})$$

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 eindringenden Strahlung das Si–Gitter ausdehnt. Im der reflektierenden oberflächennahen Schicht (Größenordnung  $\mu\text{m}$ ) ist  $T \approx \text{const}$ , so daß mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  die zusätzliche Gitterausdehnung als Funktion der Temperatur angesetzt werden kann

$$\Delta d = \alpha d \Delta T \quad (\text{A.37})$$

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

$$\Delta\vartheta_2 = 2\Delta\vartheta_1 = \Delta\vartheta \quad (\text{A.38})$$

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

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

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

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

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

$$\Delta\vartheta \simeq 2 \frac{\alpha\Delta T}{1 - \alpha\Delta T} \tan \vartheta \quad (\text{A.41})$$

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

$$\Delta\vartheta \simeq 2\alpha\Delta T \tan \vartheta \quad (\text{A.42})$$

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 mrad verkippt ist. Aus der Rückverlängerung der beiden Strahlen auf den virtuellen Ausgangspunkt ist die Winkeländerung direkt mit dem vertikalen Strahlversatz  $\Delta H$  verknüpft

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

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

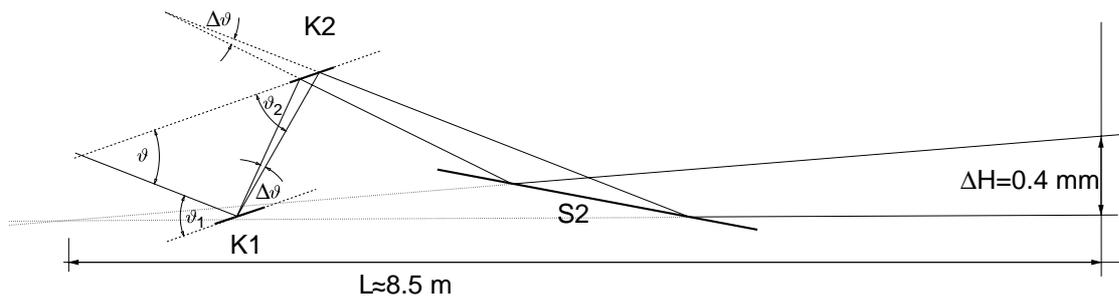


Abbildung A.4: Nicht maßstäbliche Seitenansicht der Strahlgeometrie in der BW2-Strahlführung mit Si-Kristallen (K1) und (K2), zweitem Spiegel (S2) und Höhe des Experiments. Die tangentielle Krümmung von (S2) ist in dieser Betrachtung vernachlässigt worden.

Aus dem Übergang  $\lambda \rightarrow \lambda'$  folgt ein Energieschub  $\Delta E$

$$-\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2d \sin \vartheta}{d \sin \vartheta} \alpha \Delta T = 2\alpha \Delta T \vartheta \quad (\text{A.44})$$

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	Ausdringtiefenvariation 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 Reflexion bei streifendem Einfall . . . . .	26
2.9	TER-XPS, Rechnung für $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . . . . .	28
2.10	TER-XPS, Schema der stehenden Welle . . . . .	29
2.11	TER-XPS, Messung an $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . . . . .	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	$\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Schichtdickenbestimmung mit winkelabhängiger XPS . . . . .	51
4.2	$\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Korrekturfaktor $CF$ für die Schichtdickenbestimmung . . . . .	52
4.3	$\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , 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 Umwandlungsprozesses . . . . .	71

6.1	SiO <sub>2</sub> /Si, Zeitentwicklung der Ladungslokalisierung . . . . .	75
6.2	SiO <sub>2</sub> /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 <sub>2</sub> /Si, Lokalisierte Ladung: Si 2p Spektren . . . . .	81
6.6	Schema der makroskopischen Ströme . . . . .	83
6.7	SiO <sub>2</sub> /SiC, Si 1s Spektren oxidschichtdickenabhängig . . . . .	85
6.8	SiO <sub>2</sub> /SiC, primärintensitätsabhängige Energieverschiebung . . . . .	86
6.9	SiO <sub>2</sub> /SiC, einfallswinkelabhängige Energieverschiebung $\Delta E_{kin}(\phi)$ . . . . .	88
6.10	SiO <sub>2</sub> /SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ schichtdickenabhängig . . . . .	89
6.11	SiO <sub>2</sub> /SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ für dickes SiO <sub>2</sub> . . . . .	90
6.12	SiO <sub>2</sub> /SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ primärintensitätsabhängig . . . . .	91
6.13	SiO <sub>2</sub> /SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ abschwächungslängenabhängig . . . . .	92
6.14	SiO <sub>2</sub> /SiC, Anregungstiefenprofil bei streifendem Einfall . . . . .	93
6.15	SiO <sub>2</sub> /SiC, $\Delta E_{kin}(\phi)$ über großen Winkelbereich . . . . .	95
6.16	SiO <sub>2</sub> /SiC, Spektren $E_{kin, Si1s}(I_0', \phi)$ . . . . .	96
6.17	SiO <sub>2</sub> /SiC, Gesamtelektronenausbeute . . . . .	97
6.18	Bindungsenergieverschiebungen verschiedener Schichtsysteme . . . . .	99
6.19	Auger–Energieverschiebungen verschiedener Schichtsysteme . . . . .	99
6.20	Differenzbildung der Si KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> Spektren . . . . .	101
6.21	SiO <sub>2</sub> /SiC, Bindungsenergieverschiebung der Niveaus Si 1s, Si 2s, Si 2p . . . . .	102
6.22	SiO <sub>2</sub> /Si, Oxidschichtdickenabhängige Bindungsenergieverschiebung . . . . .	104
6.23	SiO <sub>2</sub> /Si, Schichtdickenabhängige Energieverschiebungen . . . . .	105
6.24	Literaturvergleich Si 2p Bindungsenergieverschiebung . . . . .	106
6.25	SiO <sub>2</sub> /Si, Differenz der extra–atomaren Relaxationsenergie . . . . .	107
6.26	Ausdringtiefenvariation . . . . .	108
6.27	SiO <sub>2</sub> /Si, chemische Verschiebung Si 2p . . . . .	110
6.28	SiO <sub>2</sub> /SiC, chemische Verschiebung Si 2p . . . . .	111
6.29	Berechnetes Bildladungspotential . . . . .	113
6.30	Berechnete Bindungsenergieverschiebung durch Bildladungspotential . . . . .	114
6.31	SiO <sub>2</sub> /Si, chemische Verschiebung bei streifendem Einfall . . . . .	115
6.32	Bindungsenergieverschiebung durch Ar <sup>+</sup> –Ätzen . . . . .	117
6.33	Bindungsenergieverschiebung durch Metallbedeckung . . . . .	118
6.34	Zwischenoxidationsstufen der SiO <sub>2</sub> /Si(001)–Grenzfläche . . . . .	119
6.35	SiO <sub>2</sub> /Si, Energieverschiebungen der Si KLL Linie, schichtdickenabhängig . . . . .	120
6.36	SiO <sub>2</sub> /SiC, Energieverschiebung der Si KLL Linie, schichtdickenabhängig . . . . .	122
A.1	Schema: Bildladungen . . . . .	130
A.2	Schema: Bezeichnungen für Reflexion 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 <sub>2</sub> /Si, Lokalisierte Ladung, Bestimmung von $\Delta R$ aus Spektren . . . . .	81
6.3	Chemische Verschiebung verschiedener Schichtsysteme . . . . .	100
6.4	Abschwächungslängen in SiO <sub>2</sub> . . . . .	108
6.5	Relative Bindungsenergieverschiebung bei Ausdringtiefefvariation . . . . .	109
6.6	Linienbreiten bei Energievariation . . . . .	109
6.7	Chemische Verschiebung der Oxidationsstufen . . . . .	121

# Literaturverzeichnis

- [1] P. Balk (Herausgeber), *The Si-SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/Si interface*, Phys. Rev. B **38**(9), 6084-6096, (1988).
- [7] S. Iwata, A. Ishizaka, *Electron spectroscopic analysis of the SiO<sub>2</sub>/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)-2×1*, 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<sub>2</sub>/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-resolution core-level study of initial oxygen adsorption on Si(001): Surface stoichiometry and anomalous 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si(001) and C(001) 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<sub>2</sub> 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, experiment, and applications*, Surf. Sci. Rep. **37**, 1-206, (1999).
- [33] G. K. Wertheim, S. B. Diczienzo, *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), 954-957, (1978).
- [42] N. Mårtensson, 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<sub>2</sub> film thickness metrology by X-ray photoelectron spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **71**, 2764-2766, (1997).
- [73] *ASTM Standard E673-91c, Standard Terminology Relating to Surface Analysis*, ASTM Philadelphia (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. Yamamoto, Y. Baba, T. A. Sasaki, *Application of high-energy synchrotron-radiation XPS to determine the thickness of SiO<sub>2</sub> 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 phthalocyanine-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, *Glancing-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)*, Spectrochimica 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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. Grainger, *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<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>-terminated organic monolayers on Si/Au: Principal effect of electrons*, *Science* **254**, 981-983, (1991).
- [109] B. Völkel, A. Götzhäuser, 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. Götzhäuser, 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 photoemission spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**(6), 3483-3489, (1998).
- [117] R. Ludeke, E. Cartier, *Imaging of oxide and interface charges in SiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> films formed on Si(001) surfaces*, *Surf. Sci.* **493**, 653-658, (2001).
- [119] K. Hirose, K. Sakano, K. Takahashi, T. Hattori, *Characterization of SiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> versus SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/SiC samples*, Appl. Surf. Sci. **172**, 253-259, (2001).

L. I. Johansson, C. Virojanadara, Th. Eickhoff, W. Drube, *Angle resolved studies of SiO<sub>2</sub>/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 Kaffeerrunde 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.