

FACHHOCHSCHULE AACHEN(FH)

Campus Jülich

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Fachbereich: Energietechnik

Studiengang: Physikingenieurwesen

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Augerelektronenspektroskopie zur
elementspezifischen Oberflächenanalyse

Bachelorarbeit

von

Stephan Außen

September 2014

angefertigt am

Jülich Centre for Neutron Science, JCNS-2,

und Peter Grünberg Institut, PGI-4:

Streuemethoden

Forschungszentrum Jülich GmbH



Diese Arbeit wurde betreut von:

Herrn Prof. Dr. Arnold Förster

Herrn Dr. Alexander Weber

Diese Arbeit ist von mir selbstständig angefertigt und verfasst worden. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet worden.

Ort, Datum

Stephan Außen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Oxid Molekularstrahlepitaxie (MBE)	3
2.1	Aufbau der Oxid-MBE	3
2.2	Schichtwachstum und Ratenmessung	5
3	Augereffekt	7
3.1	Energie	8
3.2	Intensitäten	10
3.3	Oberflächenempfindlichkeit	12
3.4	Datenanalyse	14
4	Charakterisierungsmethoden	19
4.1	Augerelektronenspektroskopie	19
4.2	Low Energy Elektron Diffraction (LEED)	22
4.3	Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)	23
4.4	Röntgenreflektometrie (XRR)	24
4.5	Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS)	27
5	Experimentelles	29
5.1	Optimierung des Augerelektronenspektrometers	29
5.2	Schichtherstellung	35
6	Ergebnisse und Diskussion	41
6.1	Referenzspektren	41
6.2	Schichtdicke	43
6.3	Stöchiometrie	50
7	Zusammenfassung und Ausblick	59
	Literatur	66
	Anhang	67

Kapitel 1

Einleitung

Augerelektronenspektroskopie ist nach dem französischen Physiker Pierre Victor Auger (1899-1993) benannt, der 1925 die Emission von Elektronen beobachtete, welche mit Röntgenstrahlen angeregt wurden [1]. Unter Verwendung einer Nebelkammer ist es möglich, die Wechselwirkung von Strahlung sichtbar zu machen. Auger beobachtete neben den Photoelektronen auch die Emission eines weiteren Elektrons, des sogenannten Augerelektrons. In seiner Doktorarbeit lieferte Auger die theoretische Erklärung für den Augereffekt:

Der Augerprozess wird durch die Ionisierung eines Elektrons auf einer inneren Schale initiiert. Die freigewordene Stelle wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau besetzt, während gleichzeitig ein Elektron aus dem gleichen oder einem höheren Niveau emittiert wird. Dieses Elektron besitzt eine dem Übergang entsprechende Energie, so dass anhand dieser das analysierte Element identifiziert werden kann.

Lange Zeit wurden Augerelektronen nur als Nebeneffekt der Röntgenspektroskopie behandelt, ehe Lander 1953 die charakteristischen Augerpeaks im Sekundärelektronenspektrum beobachtete [2], wobei er noch nicht die Techniken hatte, die kleinen Augerpeaks zu analysieren. Dies realisierte Harris 1965, indem er einen 127° Energieanalysator benutzte und durch eine Differenzierung des Spektrums das Signal-Rausch-Verhältnis verbesserte [3,4]. Darauf folgte eine schnelle Entwicklung des Augerelektronenspektrometers (AES) als Analysemethode für Oberflächen. Ein wichtiger Schritt war dabei die Verwendung eines Zylinderspiegelanalysators [5], der auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Dieser verbesserte die Empfindlichkeit, die Auflösung und das Signal-Rausch-Verhältnis. Seitdem ist es vor allem das Ziel den Durchmesser des Primärstrahls zu minimieren, um die laterale Auflösung zu verbessern.

Augerelektronenspektroskopie ist heutzutage eine weit verbreitete Oberflächenanalysemethode, die sich vor allem durch eine hohe laterale Auflösung und eine hohe Oberflächenempfindlichkeit auszeichnet. In vielen Materialien (z.B. Legierungen, Halbleitern, Supraleitern oder dünnen Schichten) sind die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften entscheidend, so dass eine Analyse im Nanometerbereich erforderlich ist. Dazu eignet sich Augerelektronenspektroskopie hervorragend, insbesondere in Kombination mit einer Ionensputterquelle kann die Zusammensetzung der Material als Funktion der Tiefe dargestellt werden, was in der Forschung von großem Interesse ist.

Das verwendete Augerelektronenspektrometer (AES) ist bislang hauptsächlich für qualitative Zwecke benutzt worden, z.B. um zu überprüfen, dass keine Kontamination vorliegt. In dieser Bachelorarbeit wird zunächst eine Kalibrierung des AES vorgenommen, d.h. es werden verschiedene Parameter optimiert, um ein gutes Spektrum bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses zu erhalten. Zur quantitativen Verwendung werden danach Referenzspektren von reinen Elementen gemessen, um ausgehend von diesen die Stöchiometrie dünner Schichten (Legierungen und Oxiden) zu bestimmen. Hierbei wurden Titan-Mangan- und Titan-Eisen-Legierungen analysiert sowie Lanthanstrontiummanganat. Zusätzlich wird die Schichtdicke von Eisen auf einem Siliziumsubstrat sowie von Vielschichtsystemen (Cobalt auf Eisen, Eisen auf Silber und Silber auf Eisen) bestimmt. Sowohl bei der Stöchiometrie- als auch bei der Schichtdickenbestimmung ist die Genauigkeit von Interesse.

Zur Herstellung der dünnen Schichten wird Molekularstrahlepitaxie verwendet. Hierbei gilt es, verschiedene Prozessparameter zu optimieren, um kristalline Schichten herzustellen. Diese Optimierungsprozesse werden vereinfacht, indem die Stöchiometrie der Oberfläche (die obersten 5 Å bis 50 Å) mit dem Augerelektronenspektrometer schnell bestimmt werden kann. Zusätzlich können die komplexen Dünnschichtsysteme mittels Tiefenprofilen analysiert werden.

Kapitel 2

Oxid Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Zur Herstellung kristalliner, dünner Schichten wurde Molekularstrahlepitaxie verwendet. Dabei werden die gewünschten Elemente erhitzt und somit verdampft, um danach an der Oberfläche des Substrates zu kondensieren. Mit einer MBE (engl. molecular Beam Epitaxie) ist es möglich, unterschiedliche Proben mit exakter Stöchiometrie und Schichtdicke herzustellen, z.B. können mehrschichtige Proben hergestellt werden, wobei sich das Material von Monolage zu Monolage ändert, so dass neue Kristalle gebildet werden, welche neue Eigenschaften mit sich bringen. Das Besondere an dieser MBE liegt in der Herstellung von Oxiden unter Anwendung einer Plasmaquelle. Der Nachteil besteht darin, dass die Herstellung aufwendig, langsam und teuer ist, so dass sich eine MBE nur für Forschungszwecke eignet, um eine geringe Anzahl von Proben hoher Qualität herzustellen. Die Ratenmessung ist hierbei besonders wichtig, da die richtigen Raten für die gewünschte Stöchiometrie und kristallines Wachstum ausschlaggebend sind. Zur Überprüfung des Wachstums kann die Probe zusätzlich unter UHV-Bedingungen in der Anlage charakterisiert werden. Dazu ist ein LEED-System (s. Abschnitt 4.2), ein RHEED-System (s. Abschnitt 4.3) sowie ein Augerelektronenspektrometer (s. Kapitel 3 und Abschnitt 4.1) installiert.

2.1 Aufbau der Oxid-MBE

Anhand der technischen Zeichnung in Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass die Oxid-MBE in drei Kammern aufgeteilt ist, Schleuse, Buffer-Line und Hauptkammer. Der Unterschied zu der benutzten MBE besteht darin, dass die AES-Kammer aufgrund der Ionensputterquelle durch einen Plattenventil von der Buffer-Line getrennt ist. Mit einem Transfersystem kann die Probe in die jeweilige Kammer transferiert werden. Die Schleuse wird benötigt, um die Probe in die Anlage einzuschleusen. Nachdem die Probe in der Schleuse ist, kann diese mit einer Turbomolekularpumpe sowie einer Scrollpumpe als Vorpumpe auf einen Druck von 10^{-8} mbar gebracht werden. Nach dem Öffnen der Schleuse haben sich Adsorbate, insbesondere Wassermoleküle in der Kammer sowie auf dem eingeschleusten Probenhalter abgesetzt. Es ist es möglich, die Kammer auf 200°C zu erheizen, damit sich die Adsorbate lösen und somit der gewünschte Druck schneller erreicht wird. Ist dieser erreicht, kann das Plattenventil zur Buffer-Line geöffnet werden, ohne dass diese verschmutzt wird. Eine Ionenget-

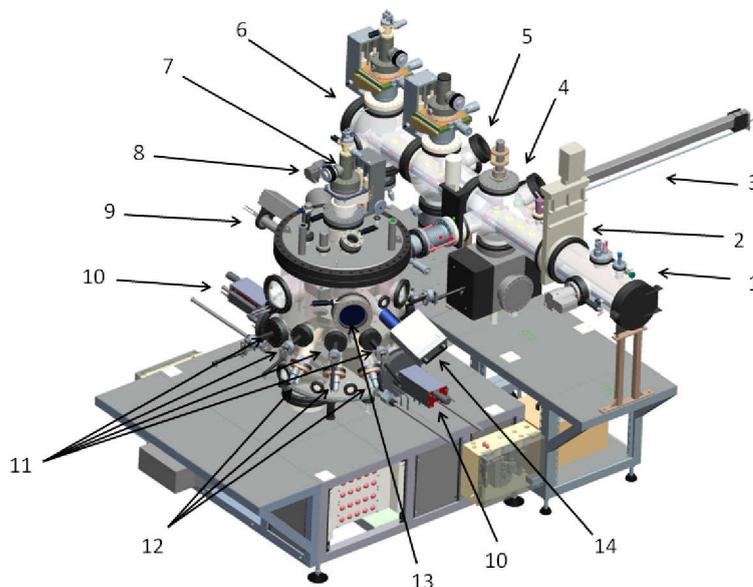


Abbildung 2.1: Technische Zeichnung einer baugleichen Oxid-MBE aus [6]. Der Unterschied zur verwendeten Oxid-MBE liegt darin, dass die AES-Kammer durch ein Plattenventil abgetrennt ist. 1.Schleuse; 2. Plattenventil; 3.Transferstab; 4.Buffer-Line; 5.LEED; 6.AES-Kammer; 7.Manipulator der Hauptkammer; 8. Massenspektrometer; 9.Quarzkristall-Mikrowaage; 10. Elektronenstrahlverdampfer; 11.Shutter; 12.Effusionszellen; 13.RHEED-Schirm; 14.Sauerstoffplasmaquelle

terpumpe sorgt für einen Druck von 10^{-10} mbar. Mit einem LEED-System kann dort die Oberfläche des Substrats oder der gewachsenen Schicht überprüft werden. Die Buffer-Line ist mit der AES-Kammer und der Hauptkammer verbunden.

Die AES-Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe und einer Scrollpumpe auf UHV-Bedingung gebracht. Neben der Möglichkeit ein Augerspektrum aufzunehmen, kann dort die Oberfläche der Probe mit der Sputterionenquelle gereinigt werden und Tiefenprofile aufgenommen werden. Aufgrund der Sputterionenquelle wurde die AES-Kammer von der Buffer-Line mit einem Plattenventil getrennt, um die Lebenserwartung der Ionengetterpumpe nicht zu beeinträchtigen. Die Hauptkammer bildet den wichtigsten Teil der MBE, da hier die Schichten gewachsen werden. Sie wird ebenfalls mit einer Turbomolekularpumpe, welche eine Scrollpumpe als Vorpumpe benutzt, auf einen Druck von 10^{-10} mbar gepumpt. Zusätzlich ist eine Kyropumpe angeschlossen. Generell ist Ultrahochvakuum (10^{-10} mbar) nötig, damit keine Kontamination an der Oberfläche stattfindet. Während sich bei einem Druck von 10^{-6} mbar (Hochvakuum) etwa 1 Monolage pro Sekunde auf der Oberfläche absetzt, dauert es im UHV ca. 10000 Sekunden für die Ablagerung einer Monolage. Dadurch wird eine große mittlere freie Weglänge garantiert, so dass die verdampften Atome auf dem Weg zum Substrat nicht gestreut werden. Der Druck kann mit einem Massenspektrometer, welches die Partieldrücke anzeigt, überprüft werden, so dass bei einem zu hohen Druck die Ursache schnell ausfindig gemacht werden kann. Die Probe wird von einem Manipulator gehalten, welcher rotierbar und auf bis zu 1000° C heizbar ist. Durch eine RHEED-System

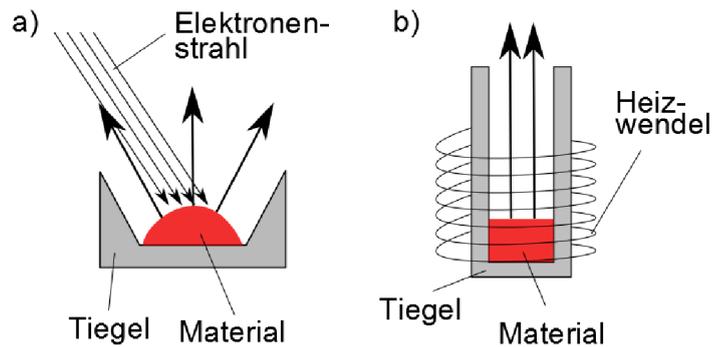


Abbildung 2.2: Darstellung des a) Elektronenstrahlverdampfens und b) Effusionszelle (Knudsenzelle).

kann die Oberfläche der Schicht vor, während und nach dem Wachstum in der Hauptkammer auf ihre kristalline Qualität untersucht werden und das Wachstum überprüft werden. Zur Herstellung von Oxiden ist die MBE mit einer Sauerstoffplasmaquelle ausgestattet. Die Menge an Sauerstoff wird durch den Sauerstofffluss bestimmt.

2.2 Schichtwachstum und Ratenmessung

Es werden zwei Methoden, verwendet, um die Elemente aufzuheizen. Die Hauptkammer ist zum einen mit zwei Elektronenstrahlverdampfern, welche jeweils vier Tiegel besitzen, und zum anderen mit sechs Effusionszellen ausgestattet. In Abbildung 2.2 a) ist das Prinzip eines Elektronenstrahlverdampfers dargestellt. Hierbei befindet sich das Material in einem Tiegel. Generell ist wichtig, dass das Material des Tiegels einen höheren Schmelzpunkt hat und nicht mit dem zu verdampfenden Material reagiert oder legiert. Ein Elektronenstrahl wird dann auf das Material ausgerichtet, so dass dieses erhitzt wird. Der Elektronenstrahlverdampfer eignet sich zum Verdampfen von Materialien mit sehr hohen Schmelzpunkten. Die zweite Methode ist die Effusionszelle, die in Abbildung 2.2 b) gezeigt ist. Um einen Tiegel befindet sich eine Heizwendel, welche den kompletten Tiegel aufheizt, bis das Material verdampft. Darin besteht der Nachteil dieser Methode. Aufgrund indirekten Heizung des Materials wird der Tiegel heißer als das Material selber, so dass die Materialien der Tiegel sehr hohe Schmelztemperaturen aufweisen müssen. Der Vorteil besteht darin, dass die Quelle einheitlich die gleiche Temperatur besitzt und dadurch eine sehr stabile Rate erzielt wird, was wiederum für die Schichtherstellung von höchster Bedeutung ist. Die konstante Temperatur wird durch einen PID-Regler geregelt, während bei den Elektronenstrahlverdampfern der PID-Regler die Rate durch Veränderung des Strahlstroms regelt. Die hier verwendete Effusionszelle ist eine Knudsenzelle, welche sich durch einen sehr tiefen Tiegel auszeichnet (Abbildung 2.2 b). Dies hat den Vorteil, dass der Molekularstrahl sehr gezielt in Richtung der Probe zeigt. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass der Tiegel nur zu einem geringen Teil gefüllt ist. Mit Hilfe von Klappen werden die Quellen abgedeckt, so dass durch Öffnen und Schließen das Wachstum der Schicht direkt eingestellt werden kann. Auf die Theorie des Wachstums wird nicht eingegangen, zu beachten ist allerdings, dass das Wachstum grundsätzlich in drei

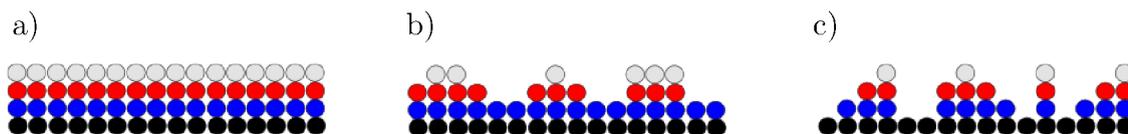


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Wachstumsmechanismen. a) Frank-van-der-Merwe, b) Stranski-Krastanov und c) Volmer-Weber.

Wachstumsmechanismen unterteilt werden kann [7], welche in Abbildung 2.3 gezeigt sind. Der Mechanismus nach Frank-van-der-Merwe hat die Charakteristik, dass eine Monolage auf der anderen wächst, ohne dass Räume zwischen den Atomen entstehen und somit eine glatte Oberfläche entsteht (a). Der zweite Wachstumsmechanismus ist das sog. Inselwachstum nach Volmer-Weber (c). Hierbei wächst keine komplette Monolage, d.h. die Atome füllen die Zwischenräume nicht, sondern setzen sich auf den schon vorhandenen Atome ab, so dass Inseln entstehen und die Oberfläche rau wird. Eine Kombination dieser beiden Mechanismen wird nach Stranski-Krastanov (b) bezeichnet. Dabei wachsen zuerst komplette Monolagen, ehe sich auf diesen Inselwachstum abzeichnet.

Die Ratenmessung erfolgt mittels Quarzkristall-Mikrowaagen (QMB, engl. Quartz Micro Balance). Dies ist eine einfache und präzise Methode, die Rate zu messen, wobei zwei Schwingquarze in der Nähe der Elektronenstrahlverdampfer angebracht sind und ein Dritter auf die Position der Probe gefahren werden kann. Zur Messung wird die piezoelektrische Eigenschaft des Quarzes genutzt, indem die Frequenzänderung betrachtet wird. Die Resonanzfrequenz hängt von der Masse des auf der Oberfläche adsorbierten Materials ab. Wenn sich das Material nun an der Oberfläche abgelagert, sinkt die Resonanzfrequenz nach:

$$\frac{\Delta m}{m} \propto -\frac{\Delta \nu}{\nu}. \quad (2.1)$$

Dabei ist m die Masse des Quarzes und ν die Resonanzfrequenz. Durch das Δ wird die Veränderung aufgrund der Ablagerung des Materials auf der Oberfläche beschrieben. Die genaue Berechnung der Frequenzänderung $\Delta \nu$ erfolgt durch

$$\Delta \nu = C \rho d,$$

mit der Konstanten

$$C = \frac{A}{A_s} \frac{\nu_{\text{res}}^2}{N \rho_q}.$$

ρ ist die Dichte und d die Dicke der Schicht, A_s die komplette Fläche, A die bedampfte Fläche des Quarzes und ρ_q die Dichte des Quarzes. ν_{res} ist die Resonanzfrequenz und C eine Konstante, die den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der ν_{res} darstellt. Allerdings ist N erst mal unbekannt, so dass sog. "Tooling Faktoren" benötigt werden, die den Abstand zwischen Quarz und Probenposition ebenfalls berücksichtigen. Diese können auch experimentell bestimmt werden, indem eine Schicht aufgedampft wird und z.B. durch ein Röntgenreflektometer die Schichtdicke bestimmt wird. Wichtig bei der Benutzung dieser Formel ist, dass dieser Zusammenhang nur solange besteht, bis die QMB ca. 80 % ihrer ursprünglichen Resonanzfrequenz (6 MHz) aufweist.

Kapitel 3

Augereffekt

Die Ursache für den Augerprozess wie auch für Röntgenstrahlung ist eine freie Stelle auf einer inneren Schale. Ein Elektron auf einer inneren Schale kann durch ein einfallendes Elektron, dem Primärelektron, ein Ion oder Röntgenstrahlung angeregt werden. Infolgedessen wird die freigewordene Stelle von einem Elektron aus einem höheren Energieniveau besetzt, während gleichzeitig entweder ein Röntgenquant mit einer charakteristischen Energie emittiert wird oder ein strahlungsfreier Energieübertrag an ein Elektron des gleichen oder eines höheren Niveaus erfolgt. Dieses Elektron, das Augerelektron, wird mit einer dem Prozess entsprechenden kinetischen Energie emittiert (siehe dazu 3.1).

In Abbildung 3.1 ist ein Beispiel für Röntgenstrahlung sowie den Augerprozess für freie Atome und Atome im Festkörper dargestellt. Die Energien beziehen sich dabei auf die Fermi-Energie E_F . Durch das einfallende Teilchen entsteht eine freie Stelle auf der K -Schale. In b) wird diese durch ein Elektron von der L_1 -Schale besetzt und

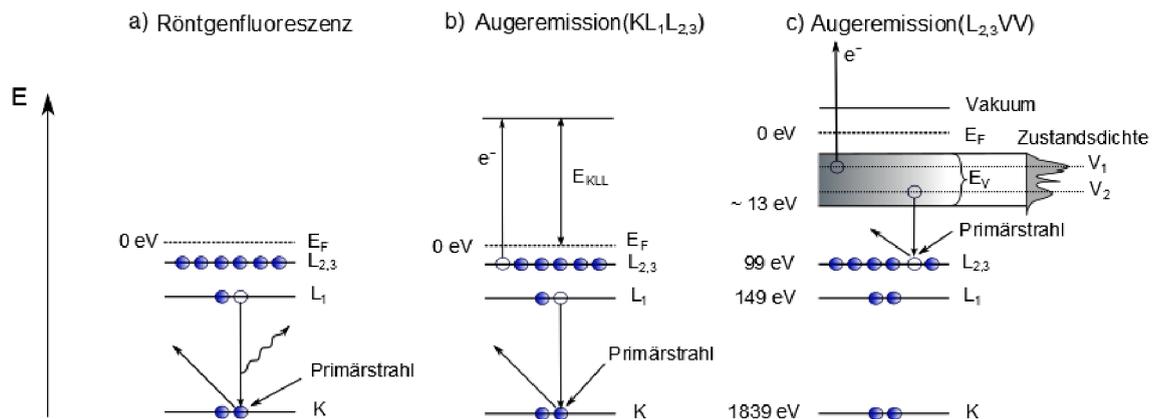


Abbildung 3.1: Für alle Abbildungen gilt $K, L_1, L_{2,3}$ entspricht den Schalennamen, E_V der Bandbreite des Valenzbandes, und E_F der Fermienergie. a) Schematische Darstellung des Röntgenfluoreszenzprozesses. b) Augerprozess für einen $KL_1L_{2,3}$ -Übergang für freie Atome. c) Augerprozess für einen $L_{2,3}V_2V_1$ -Übergang für Atome im Festkörper am Beispiel von Silizium, wobei V_1 und V_2 zwei Energieniveaus im Valenzband sind. (nach Chang [8]).

gleichzeitig wird das Augerelektron aus der $L_{2,3}$ Schale emittiert. Die Nomenklatur orientiert sich hierbei an der Röntgen-Spektroskopie. Das heißt es handelt sich hier um einen $KL_1L_{2,3}$ -Übergang. In den folgenden Abschnitten wird allgemein von ein WXY -Übergang beschrieben, wobei W , X und Y die beteiligten Niveaus darstellen. Anhand dieses Beispiels ist schon zu erkennen, dass für Wasserstoff- und Heliumatome kein Augerübergang möglich ist, da mindestens zwei unterschiedliche Energieniveaus besetzt sein müssen, wobei sich auf dem höheren Energieniveau zwei Elektronen befinden. Für Lithium kann ein Augerübergang beobachtet werden, allerdings nur für Atome in einem Festkörper.

3.1 Energie

In einer ersten Näherung kann man für freie Atome davon ausgehen, dass die Energie E_{WXY} des Augerelektrons der Differenz zwischen der Ionisierungsenergie $E_W(Z)$ des Elektrons auf der inneren Schale und dem zweifach ionisiertem Endzustand nach der Emission des Augerelektrons entspricht.

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - (E_X(Z) + E_Y^*(Z)).$$

Die Energien sind dabei abhängig von der Ordnungszahl Z . $E_X(Z)$ entspricht dem Energieniveau des Elektrons, das die innere Schale besetzt und $E_Y^*(Z)$ entspricht der Korrektur der Bindungsenergie des Elektrons, welches emittiert. Da sich eine freie Stelle auf einer inneren Schale befindet, ist die Bindungsenergie größer als im neutralen Zustand. $E_Y^*(Z)$ kann durch $E_Y^*(Z + \Delta)$ angepasst werden, wobei Δ einer Änderung der Ordnungszahl um 0,5 bis 1,5 entspricht. Generell ist noch die Arbeitsfunktion φ_s des Spektrometers zu berücksichtigen, da die Energie des Elektrons nicht ohne Energieverlust gemessen wird.

Coghlan und Clausing [10] haben eine komplette Liste der Augerenergien für Elemente bis zu einer Ordnungszahl von 92 veröffentlicht, indem sie folgende Annäherung

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}[(E_X(Z) + (E_X(Z + 1)))] - \frac{1}{2}[(E_Y(Z) + (E_Y(Z + 1)))]$$

verwendet haben. Diese wurde von Chung und Jenkins veröffentlicht [11]. Dennoch ist es schwierig für alle Energieübergänge die Energien genau zu berechnen und experimentell den zugehörigen Augerelektronen zuzuweisen, so dass eher Gruppen von Augerübergängen wie KLL, LMM, MNN identifiziert werden als einzelne Peaks. Im Allgemeinen werden Referenzspektren wie im Handbook of Auger Electron Spectroscopy [12] herangezogen, um dem jeweiligen Peak das passende Element zuzuordnen. In Abbildung 3.2 ist die Verteilung der Energien der Augerelektronen dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich die Augerenergien systematisch verändern. Die 3d-Metalle (Ordnungszahl 21-29) sind hierfür ein gutes Beispiel: Mit zunehmender Atomzahl steigen die Energien der drei Peaks, wobei die Intensität des ersten Peaks sinkt, während die Intensität des dritten Peak ansteigt, da sich die 3d ($M_{4,5}$) Schale füllt.

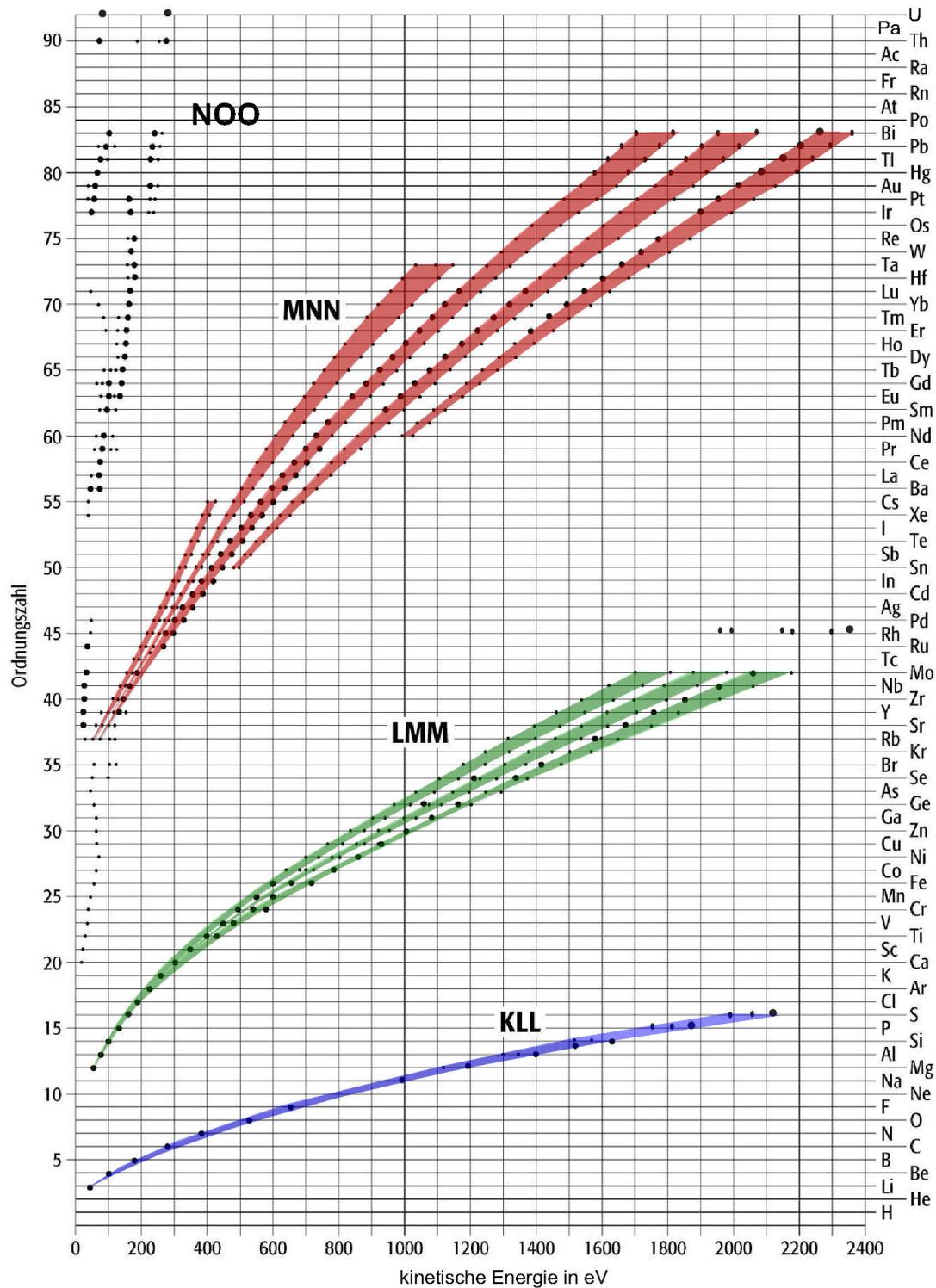


Abbildung 3.2: Verteilung der Energien der Augerelektronen (nach [9]). Die Intensität ist dabei grob durch die Dicke der Punkte dargestellt, so dass der größte Peak jedes Elementes zu erkennen ist.

Auf Atome in Festkörpern kann diese Energieberechnung übertragen werden, solange in den Augerprozess nur innere Niveaus involviert sind, welche von der chemischen Bindung zwischen den Valenzelektronen nicht stark beeinflusst werden. Lediglich die Austrittsarbeit, die einige eV beträgt, muss einbezogen werden. In der Abbildung 3.1 c) ist der Augerprozess für einen $L_{2,3}V_2V_1$ -Übergang im Festkörper dargestellt, $L_{2,3}$ ist wieder das Energieniveau des Elektrons, welches zuerst ionisiert wird, während V_1 und V_2 zwei Energieniveaus im Valenzband darstellen. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit ϕ der Probe wird die Energie des Augerelektrons mit

$$E(L_{2,3}V_1V_2) = E_{L_{2,3}} - E_{V_1} - (E_{V_2} + e\phi)$$

berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, welche Augerelektronen aus dem Valenzband am Augerprozess teilnehmen, hängt dabei von der Zustandsdichte $N(E)$ ab, so dass das Augerspektrum eine Funktion von $N(E)$ ist. Dabei können keine direkten Informationen über die Bandstruktur aus dem Augerspektrum gezogen werden, da die gemessenen Intensitäten auch von der Übergangswahrscheinlichkeit abhängen, die im Folgenden erläutert wird.

3.2 Intensitäten

Die folgende Herleitung ist frei nach [14]. Die Intensität eines Augerpeaks in freien Atomen hängt proportional vom Ionisierungsquerschnitt σ_W ab, d.h. dass eine freie Stelle auf einer inneren Schale W entsteht. Zusätzlich muss die Wahrscheinlichkeit P_a der Emission eines Augerelektrons berücksichtigt werden. Der Index a steht für Auger. Daraus folgt

$$I_{WXY} \propto \sigma_W \cdot P_a.$$

In Abbildung 3.1 a) ist die Röntgenfluoreszenz schematisch abgebildet. Indem die innere Schale mit einem Elektron aus einem höherem Energieniveau besetzt wird, wird ein Röntgenquant mit der resultierenden Energiedifferenz emittiert. Wie bereits erwähnt, haben somit sowohl Augerelektronen als auch Röntgenstrahlung die gleiche Ursache. Die Summe der Augerelektronen und Röntgenquanten bleibt dabei konstant, wobei sich die Verteilung zwischen den beiden Prozessen mit der Energie ändert. Bei Übergängen mit geringer Energie, d.h. kleinerer Ordnungszahl, ist der Augerprozess wahrscheinlicher. Für K-Elektronen, das bedeutet, dass der Augerprozess durch eine freie Stelle auf der K-Schale initiiert wird, ist die Verteilung in Abbildung 3.3 gezeigt. Man kann erkennen, dass die Wahrscheinlichkeit für Röntgenstrahlung mit zunehmender Ordnungszahl steigt. Für den LMM- und MNN-Übergang verändert sich die Verteilung erst bei höheren Ordnungszahlen.

Die Augerausbeute γ_a ist somit definiert durch

$$\gamma_a = \frac{P_a}{P_a + P_x}.$$

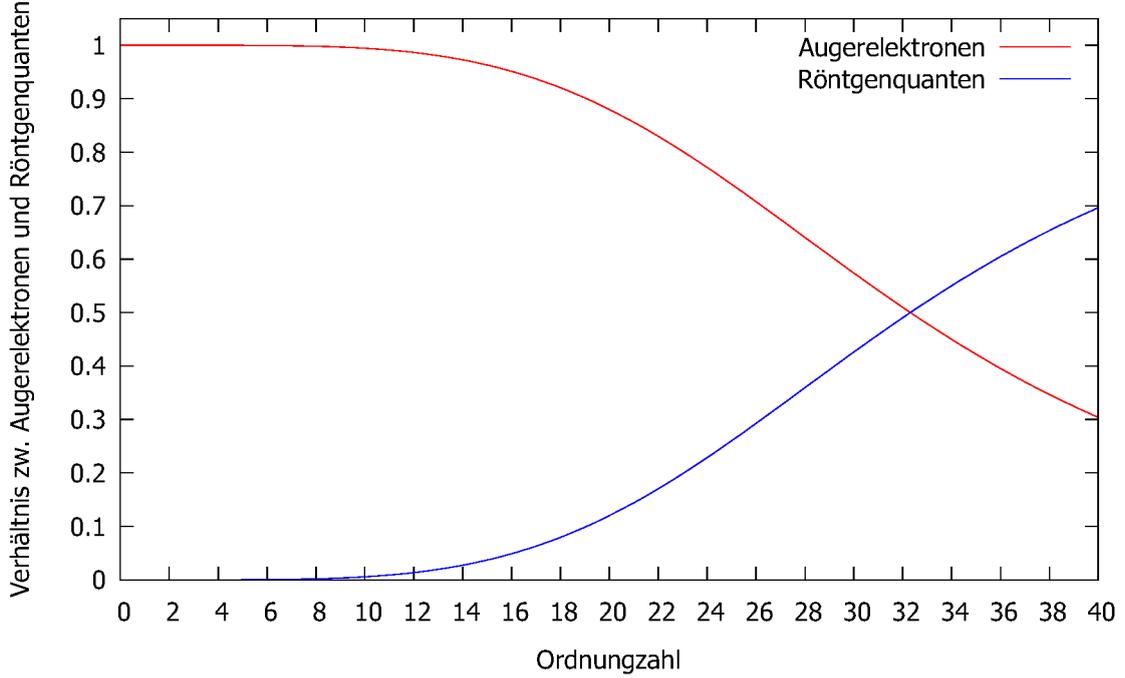


Abbildung 3.3: Darstellung des Verhältnisses zwischen der Anzahl von Augerelektronen und Röntgenquanten, welche durch eine freie Stelle auf der K-Schale initiiert wurden. Ein Augerübergang ist erst ab Lithium möglich, d.h. einer Ordnungszahl von drei. Nach [13].

Dabei ist P_a die Wahrscheinlichkeit, dass ein Augerelektron emittiert wird und P_x die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Röntgenstrahlen. Eine semiempirische Beziehung für den K-Übergang wurde von Burshop [15] abgeleitet,

$$\frac{1 - \gamma_a}{\gamma_a} = (-a + bZ - cZ^3)^4,$$

mit den Werten $a = 6,4 \cdot 10^{-2}$, $b = 3,4 \cdot 10^{-2}$ und $c = 1,03 \cdot 10^{-6}$ ergibt sich die in Abbildung 3.3 gezeigte Kurve. Dabei beginnt die Augerausbeute erst bei Lithium, da für Wasserstoff und Helium kein Augerübergang möglich ist.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $P_{b \rightarrow f}$ für einen Augerübergang ist gegeben durch [16]. Dabei steht der Index b für den Anfangszustand (engl. beginning) und f für den Endzustand (engl. final):

$$P_{b \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \chi_f^*(\mathbf{r}_1) \psi_f^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2} \chi_b(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2.$$

$\chi_b(\mathbf{r}_1)$ und $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ stellen die anfänglichen Wellenfunktionen der beiden involvierten Elektronen dar, während $\chi_f^*(\mathbf{r}_1)$ und $\psi_f^*(\mathbf{r}_2)$ für den Endzustand dieser beiden Elektronen stehen. $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ gibt den gegenseitigen Abstand zwischen den beiden Elektronen an.

Der Ionisierungsquerschnitt σ_W für die Anregung durch das einfallende Elektron hängt von der Energie der Primärelektronen E_p und der Ionisierungsenergie E_W des gebun-

denen Elektrons auf dem Energieniveau W ab. Worthington und Tomlin [17] sind zu der Beziehung

$$\sigma_W = \frac{2\pi e^2}{E_p \cdot E_W} \cdot b \ln \frac{4E_p}{B},$$

gekommen. Dabei ist e die Elektronenladung, b entspricht 0,35 für K-Elektronen bzw. $b = 0,25$ für L-Elektronen und $B \equiv (1,65 + 2,35 \exp[1 - E_p/E_W])E_W$. Dabei steigt der Ionisierungsquerschnitt σ_W schnell an, bis die Energie der Primärelektronen dem zwei- bis dreifachen der Ionisierungsenergie entspricht und sinkt langsam wieder bei höheren Energien der Primärelektronen. Einfach erklärt kann man sagen, dass die Primärstrahlung nicht genügend Energie zur Ionisation besitzt, wenn $E_p < E_W$ ist. Dagegen sind die Primärelektronen zu schnell, um mit dem gebundenen Atom zu interagieren, wenn $E_p \gg E_W$ ist.

Die theoretische Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten ist für freie Atome erfolgreich, wohingegen die Berechnung für Festkörper sich deutlich schwieriger gestaltet, da zwei weitere Faktoren berücksichtigt werden müssen. Zum einen die Veränderung des einfallenden Strahls und zum anderen, dass sich die Elektronen durch den Festkörper bewegen. Es besteht keine semiempirische Formel, mit der die experimentellen Augerintensitäten verglichen werden können. Daher können Augerintensitäten nicht so exakt vorhergesagt werden wie die Augerenergien.

An dieser Stelle wird noch der Rückstreufaktor erwähnt, da dieser in Abschnitt 3.4 benutzt wird. Der Rückstreueffekt oder Ionisierung durch gestreute Elektronen, r , stellt die zusätzliche Ionisierung des inneren Niveaus durch zurückgestreute Elektronen dar. Nach [18] lässt sich der Rückstreufaktor empirisch für $\alpha = 30^\circ$ nach

$$r = (0,462 - 0,777Z^{0,14})U^{-0,35} + (1,15Z^{0,20} - 1,05),$$

mit $U = E_p/E_W$, dem Verhältnis zwischen der Energie der Primärelektronen und der Ionisierungsenergie berechnen.

3.3 Oberflächenempfindlichkeit

Die Augerelektronen, die im Festkörper entstehen, müssen zunächst zur Oberfläche gelangen, um den Festkörper zu verlassen, wobei die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP, engl. inelastic mean free path) entscheidend ist. Augerelektronen, die aufgrund inelastischer Streuprozesse Energie verlieren, bilden die Verluststruktur auf der niederenergetischen Seite der Augerpeaks. Allgemein bilden die Elektronen, die zufällig bzw. mehrere Energieverluste erfahren haben, den Hintergrund des Spektrums. Abbildung 3.4 a) zeigt die Wechselwirkung der einfallenden Primärelektronen mit einem Festkörper. Mit steigender Ordnungszahl des Elements, aus dem der Festkörper besteht, und mit fallender Energie der Primärelektronen verringert sich die Eintrittstiefe des Primärstrahls. Während die einfallenden Primärelektronen sehr tief in die Probe eindringen ($1 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$), stammen die emittierten Augerelektronen aus den obersten $4-50 \text{ \AA}$. Allgemein verlassen nur Sekundärelektronen, welche nahe der Oberfläche

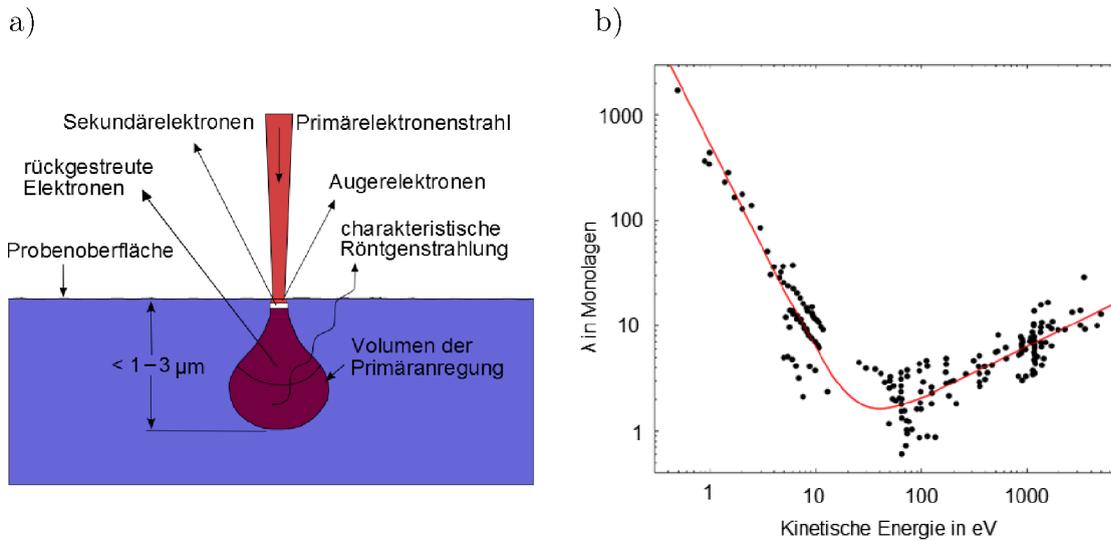


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einem einfallendem Elektronenstrahl auf einen Festkörper nach [12] b) Darstellung der universellen Kurve nach [19].

entstehen, den Festkörper. Zurückgestreute Elektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung können aus deutlich tieferen Regionen kommen. Somit zeichnet sich die Augerelektronenspektroskopie als sehr oberflächenempfindliches Messfahren aus, da die inelastische mittlere freie Weglänge für Augerelektronen sehr klein ist. Unter [20] wurden berechnete und experimentell ermittelte IMFP für Elektronen gesammelt, damit diese als Referenz dienen können. In Abbildung 3.4 b) ist die sog. universelle Kurve dargestellt, woran zu erkennen ist, dass die IMFP für Elektronenenergien von 50 eV bis 2000 eV zwischen 5 Å und 50 Å liegt. Daher ist die Austrittstiefe der Elektronen entscheidend, aus welcher Tiefe die Elektronen kommen. Nach [21] besteht ein großer Unterschied zwischen der Austrittstiefe bei Metallen (5-20 Å) und Oxiden (15-40 Å). In den IMFP ist nur inelastische Streuung einbezogen. Welche Elektronen den Festkörper verlassen, ist allerdings ebenfalls von der elastischen Streuung abhängig, da diese Richtungsänderungen zur Folge haben. Um die richtige Schichtdicke berechnen zu können, wird die effektive Abschwächungslänge (EAL) benutzt, die sich aus der IMFP und einem Faktor zusammensetzt, der die elastische Streuung mit einbezieht. Nach Jablonski [22] lässt sich das Verhältnis zwischen EAL (λ) und IMFP (λ_{in}) folgendermaßen annähern:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\text{in}}} = (1 - 0,028\sqrt{Z})[0,501 + 0,068 \ln(E)].$$

Das Verhältnis sinkt also mit zunehmender Ordnungszahl und steigt mit der kinetischen Energie E . Durch die NIST Datenbank [23] werden auch Daten für EAL zur Verfügung gestellt. Die EAL ist definiert als die Distanz senkrecht zur Oberfläche, bei der die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen ohne signifikanten Energieverlust die Oberfläche verlassen, auf $1/e$ gefallen ist. Qualitativ lässt sich Intensität der emittierten Augerelektronen I_i des Elements i für den Augerübergang WXY nach [24]

$$I_i = K \int_0^{dz} \Phi(z, E_W, E_p, \alpha) \Psi(z, E_a, \Theta) dz$$

berechnen. Dabei ist

- $\Phi(z, E_W, E_p, \alpha)$ die Tiefenverteilung der Anregung
- K ein von der Tiefe unabhängiger Faktor
- z die Tiefe
- E_W die Ionisierungsenergie
- E_p die Energie der Primärelektronen
- α der Winkel zwischen dem Primärelektron und der Oberflächennormalen (s. Abbildung 4.1a)
- $\Psi(z, E_a, \Theta)$ die Tiefenverteilung der Emission
- E_a die kinetische Energie der erzeugten Augerelektronen für den Übergang WXY
- Θ der Austrittswinkel zwischen den Augerelektronen und der Oberflächennormalen (s. Abbildung 4.1a)

$\Phi(z, E_W, E_p, \alpha)$ kann für praktische Anwendungen als unabhängig von der Tiefe angenommen werden, außer für sehr große Winkel α [25]. Somit kann folgende Annäherung

$$I_i = K_\Phi \int_0^{dz} N_i(z) \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{i,E} \cos \Theta} \right] dz \quad (3.1)$$

benutzt werden. $N_i(z)$ ist dabei die Konzentration des Elements i in Abhängigkeit von der Tiefe z und $\lambda_{i,E}$ die EAL der Augerelektronen in Abhängigkeit des Elementes i und der Energie E .

3.4 Datenanalyse

Abbildung 3.5 a) zeigt ein nicht differenziertes Augerspektrum, in dem die Anzahl der Elektronen als Funktion von der kinetischen Energie dargestellt ist. Es ist üblich, dass dieses Spektrum differenziert wird, so dass der Hintergrund automatisch wegfällt, das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wird und die kleinen Augerpeaks besser zu identifizieren sind. In diesem Fall geschieht dies über die Messung mit einer Lock-In Technik. In der Abbildung 3.5 ist das originale Spektrum von Kupfer a) sowie das differenzierte Spektrum von Kupfer b) dargestellt. Während das nicht differenzierte Spektrum einen hohen Hintergrund aufweist und die Peakhöhe des Maximums sowie dessen Energie gemessen wird, besitzt das differentielle Spektrum keinen Hintergrund und es wird die sog. Peak-zu-Peak-Höhe (PPH) benutzt. Dabei wird den Peaks die Energie des Minimums zugewiesen, anstatt die des Nulldurchgangs. Durch die PPH

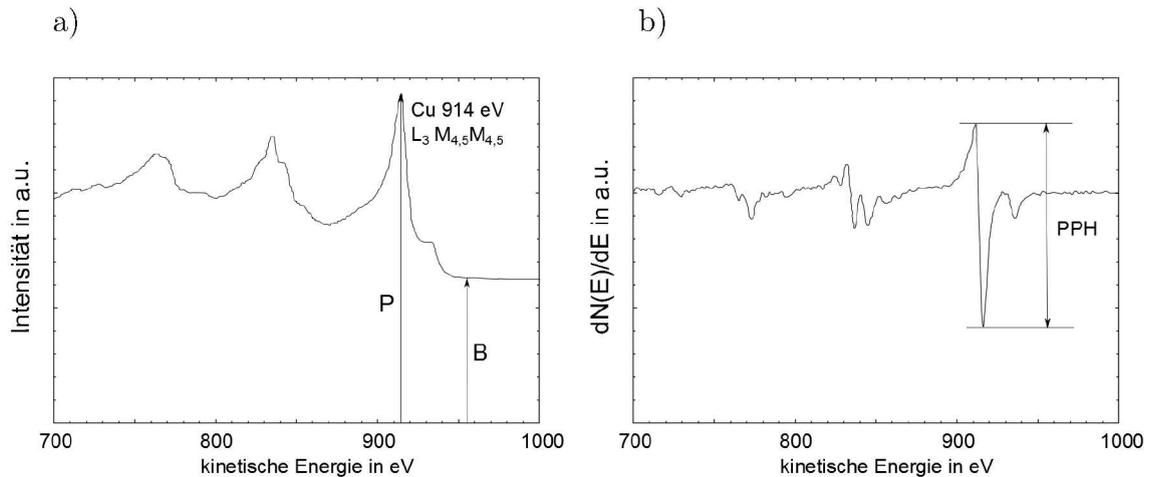


Abbildung 3.5: a) Originales Kupferspektrum mit Angabe der Peakhöhe und des Hintergrundes. b) Differenziertes Kupferspektrum mit Angabe der Peak-to-Peak-Höhe

ist es deutlich leichter die Peaks zu erkennen sowie qualitativ auszuwerten. Im nicht differenzierten Spektrum ist die Anzahl der Augerelektronen proportional zur Fläche unter dem Augerpeak. Zur Berechnung der Intensität wird dennoch die PPH des differenzierten Spektrums genommen, da sich diese proportional zur Fläche verhält [26]. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass sich die Peakbreite nicht verändert.

Die folgende Herleitung für die komplette Datenanalyse ist frei nach [12]. Unter der Annahme, dass der Emissionsstrom I_p der Primärelektronen konstant im Bereich der Austrittstiefe und die Konzentration N_i unabhängig von der Tiefe ist, kann das Integral aus Gleichung 3.1 mit einer ausreichend dicken Schichtdicke ausgerechnet werden, so dass qualitative Aussagen über die Elemente, welche in der Oberfläche sind, anhand der PPH getätigt werden können. Für die Berechnung der Augerintensität I_i des WXY-Übergangs für das Element i müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Der Emissionsstrom I_p der Primärelektronen
- Die Anzahl der Atome N_i des Elements i pro Einheitszelle
- Der Ionisierungsquerschnitt σ_W des W-Niveaus des Elements i
- Die Augerübergangswahrscheinlichkeit P_a des WXY-Übergangs des Elements i
- Der Rückstreufaktor r
- Die elastische Abschwächungslänge (EAL) der Elektronen $\lambda_{i,E}$
- Der Winkel Θ zwischen den Augerelektronen und der Oberflächennormalen
- Der Akzeptanzwinkel F
- Die Transmissionsfunktion T des Analysators
- Die Detektoreffizienz D

- Der Oberflächenrauigkeitsfaktor R , welcher zwischen 0 und 1 liegt.

Es ergibt sich die Gleichung

$$I_i = I_p N_i \sigma_W P_a (1 + r) \lambda \cos(\Theta) F T D R. \quad (3.2)$$

Die Anzahl der Atome des Elements i , N_i , entspricht dabei dem Produkt aus der Teilchendichte, ρ , und der Atomkonzentration des Elements i , K_i nach

$$N_i = \rho K_i. \quad (3.3)$$

Wie bereits erklärt, ist es schwierig, die Wahrscheinlichkeit für einen speziellen Augerübergang theoretisch genau zu berechnen, wodurch Gleichung 3.2 nicht direkt zu der gewünschten Stöchiometrieberechnung führt.

Deshalb gilt es zuerst die Parameter, welche eingestellt werden können, zu optimieren. Dies wird in Kapitel 5.1 beschrieben. Zuerst kann der Emissionsstrom I_p sowie die Energie der Primärelektronen E_p eingestellt werden. Dabei ist die Augerintensität proportional zum Emissionsstrom.

Der Ionisierungsquerschnitt σ_W , Rückstrefaktor r , die EAL wurden bereits erklärt. Der Faktor R , der die Rauigkeit der Oberfläche repräsentiert, berücksichtigt, dass kleinere Augerintensitäten das Resultat einer rauerer Oberfläche sind. Denn mit ansteigender Rauigkeit der Oberfläche steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen wieder in den Festkörper eintreten, nachdem sie diesen schon verlassen haben.

Die Detektoreffizienz D variiert von Detektor zu Detektor. Für den einzelnen Detektor ist sie allerdings über den kompletten Energiebereich konstant, wobei sie sich mit zunehmendem Alter insgesamt verändern kann. Der Akzeptanzwinkel F des Analysators sowie die Transmissionsfunktion sind konstant definiert durch den Aufbau des Analysators.

Die Berechnung der Augerintensität gestaltet sich somit sehr komplex, es gibt allerdings die Möglichkeit diese zu erleichtern, indem die Augerintensitäten der einzelnen Übergänge von reinen Elementen gemessen werden, so dass verschiedene Faktoren zur Berechnung nicht mehr benötigt werden und die Stöchiometrie bestimmt werden kann. Bei der Messung der Probe sollten möglichst die gleichen experimentellen Bedingungen herrschen wie bei der Messung des reinen Elements, d.h. der Winkel zwischen dem Analysator und Probenoberfläche, die Spannung und der Emissionsstrom des Primärstrahls, die Energieauflösung sowie die Detektoreinstellungen sollten gleich sein, damit diese zur Berechnung nicht mehr einbezogen werden müssen. Die einfachste Möglichkeit die Stöchiometrie zu berechnen, ist nun ein Vergleich zwischen der PPH der Probe I_i und der des reinen Elements I_i^0 mit

$$K_i = \frac{I_i}{I_i^0}. \quad (3.4)$$

Dies ist allerdings nur eine grobe Annäherung, da davon ausgegangen wird, dass sich die Teilchendichte, der Ionisierungsquerschnitt, der Rückstrefaktor, die Übergangswahrscheinlichkeit und die EAL nicht ändern. Die Rauigkeit wird vernachlässigt. Diese Berechnung ist zum einen aufgrund der Annahmen sehr ungenau und auf der anderen

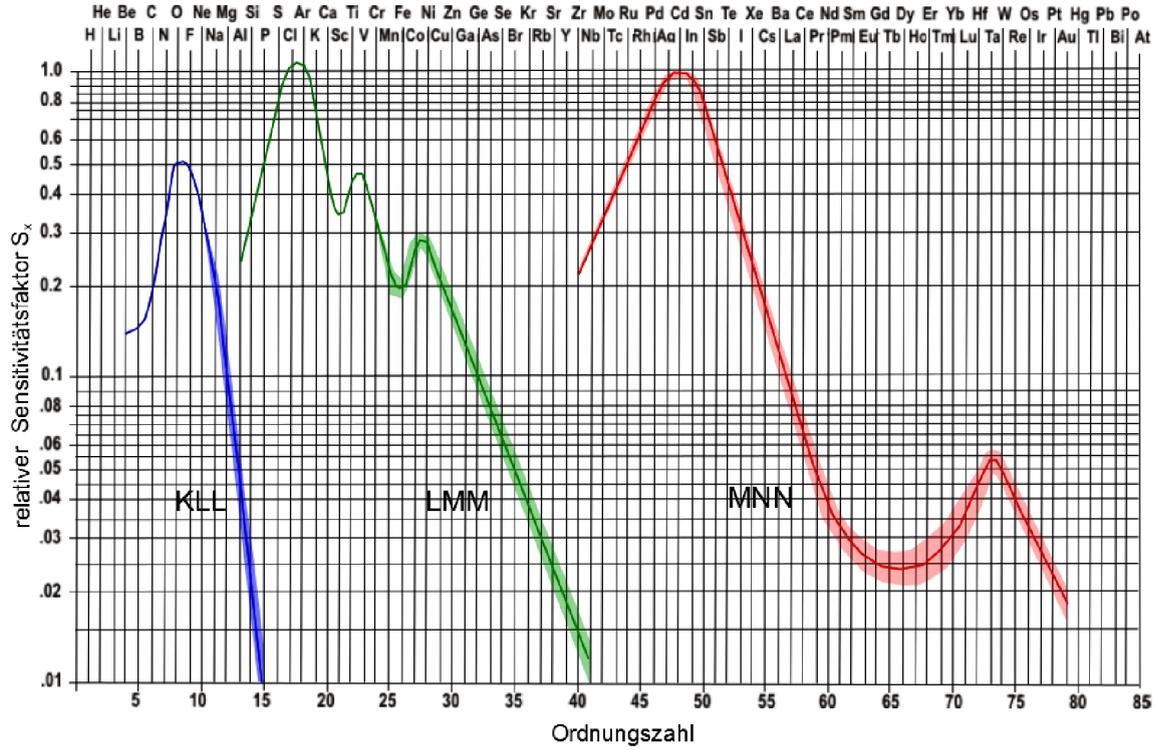


Abbildung 3.6: Sensitivitätsfaktoren der einzelnen Elemente ohne Berücksichtigung der Teilchendichte für $E_P = 3 \text{ keV}$ nach [9].

Seite wird eine Probe des reinen Elementes benötigt, die im Idealfall direkt vor der zu messenden Probe gemessen wird.

Denn nach Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 berechnet sich die Konzentration nach

$$K_i = \frac{I_i \rho_i^0 \sigma_W^0 P_a^0 (1 + r_i^0) \lambda_{i,E}^0}{I_i^0 \rho_i \sigma_W P_a (1 + r_i) \lambda_{i,E}^0}.$$

Für eine genauere Berechnung wird der Sensitivitätsfaktor S eingeführt. Die Sensitivitätsfaktoren aller Elemente sind in Abbildung 3.6 gegeben. Dieser wurde für die Peaks der reinen Elemente mit

$$S_x = \frac{I_i^0 \cdot d_i}{I_{Ag}^0 \cdot d_{Ag}} \quad (3.5)$$

berechnet, wobei d ein Skalierungsfaktor ist mit $d = E_L \cdot I_P$, welcher die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers E_L sowie den Emissionsstrom I_P berücksichtigt. Silber wird als Referenz verwendet, da Silber den größten Augerpeak hat, d.h. der Sensitivitätsfaktor von Silber wird als 1 definiert. I_i^0 ist die PPH des jeweiligen Peaks.

Da die Teilchendichte in der Regel bekannt ist, wird die Formel

$$S_i = \frac{\rho_{Ag}^0}{\rho_i^0} \frac{I_i^0 \cdot d_i}{I_{Ag}^0 \cdot d_{Ag}} \quad (3.6)$$

verwendet. ρ_{Ag}^0 ist die Teilchendichte des reinen Silbers und ρ_i^0 ist die Teilchendichte des reinen gemessenen Elementes. Es gilt also die folgende Normierung

$$\frac{I_i^0}{I_{Ag}^0} \frac{\rho_{Ag}^0}{\rho_i^0} \equiv 1,$$

falls die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers E_L sowie den Emissionsstrom I_P nicht verändert werden, so dass der Skalierungsfaktor d gleich bleibt. Somit kann die Konzentration K_i des Elementes i in der Probe nun ausgerechnet werden nach

$$K_A = \frac{N_i}{\sum N_j} = \frac{I_i/S_i}{\sum I_j/S_j}. \quad (3.7)$$

j stellt alle in der Probe befindlichen Elemente dar. Ist nur das Verhältnis zweier Elemente in der Probe interessant, werden nur diese beiden für j eingesetzt.

Diese Gleichung berücksichtigt zwar nicht die genaue Veränderung von σ_W , P_a , r und $\lambda_{i,E}$, jedoch wird diese Veränderung somit durch einen konstanten Faktor einbezogen, der für alle Elemente als gleich angenommen wird. Zusätzlich wird der Einfluss der Rauigkeit nochmals minimiert, da dieser auf alle in der Probe gemessenen Intensitäten Einfluss nimmt.

Allerdings kann diese Berechnung allgemein nicht auf alle Proben übertragen werden, denn im Endeffekt ist die Bänderstruktur ein entscheidender Faktor, welcher bei Verbindungen eine große Rolle spielt. Ein Beispiel herfür ist, dass eine Kontamination an der Oberfläche einen größeren Einfluss auf Augerpeaks bei kleineren Energien als bei größeren Energien nimmt.

Zusammenfassend ist es mit den Sensitivitätsfaktoren möglich, die Stöchiometrie von Proben zu bestimmen. Hierzu müssen zuerst Referenzspektren der reinen Elemente gemessen werden. Die Schichtdicke kann mit den effektiven Abschwächungslängen aus der NIST-Datenbank [23] bestimmt werden.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

4.1 Augerelektronenspektroskopie

Nachdem im vorherigen Kapitel die Theorie für der Augerelektronenspektrometer (AES) erläutert wurde, wird nun der Aufbau erklärt. Augerelektronenspektroskopie ist ein sehr oberflächenempfindliches Verfahren mit einer hohen räumlichen Auflösung, welches die Bestimmung der Stöchiometrie von Festkörpern an der Oberfläche ermöglicht. Im Augerspektrum wird die Anzahl der Augerelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie dargestellt. Anhand der Energie der Peaks kann das passende Element zugeordnet werden, während die Peakhöhe in Beziehung zu der Konzentration steht. In Kombination mit einer Ionensputterquelle können Schichtdickenprofile erstellt werden, d.h. es wird die Stöchiometrie in Abhängigkeit von der Tiefe bestimmt. Weitere Vorteile eines AES liegen in der hohen Nachweisempfindlichkeit sowie den geringen Empfindlichkeitsunterschieden der Elemente. Die Nachteile sind, dass Wasserstoff und Helium nicht nachweisbar sind, die Elementidentifizierung durch Peaküberlagerungen erschwert ist und somit auch die Stöchiometriebestimmung mit hohem Aufwand verbunden ist.

Im Allgemeinen besteht das AES aus einer Elektronenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Die Probe wird von dem Manipulator gehalten, welcher in x - y - z -Richtung bewegbar ist sowie um $\pm 179^\circ$ rotierbar ist und zusätzlich geheizt werden kann. Somit kann die Probe verfahren werden, so dass das gewünschte Gebiet untersucht werden kann. Ebenfalls ist die Höhe wichtig, damit die Brennpunkte des AES und der Ionensputterquelle die gleiche Position haben (siehe Abbildung 4.1 a)). In Abbildung 4.1 b) ist ein Foto der AES-Kammer zu sehen. Mit den Mikrometerschrauben kann der Manipulator verfahren werden. Da Augerelektronenspektroskopie ein sehr oberflächenempfindliches Verfahren ist, sind hier UHV-Bedingungen aus zwei Gründen sehr wichtig. Einerseits muss die mittlere freie Weglänge groß genug sein, damit die Elektronen auf dem Weg von der Probe zum Analyser nicht gestreut werden. Andererseits muss eine Kontamination an der Oberfläche verhindert werden. In der AES-Kammer herrscht ein Druck von ca. 10^{-10} mbar, welcher sich allerdings verschlechtert und auf ca. 10^{-7} mbar sinkt, wenn die mit Argon-Gas betriebene Ionensputterquelle eingesetzt wird. Da Argon zum Reinigen bzw. Abtragen der Oberfläche benutzt wird, ist eine Adsorption an jener unwahrscheinlich. Trotzdem sind in manchen Spektren kleine Argonpeaks zu erkennen.

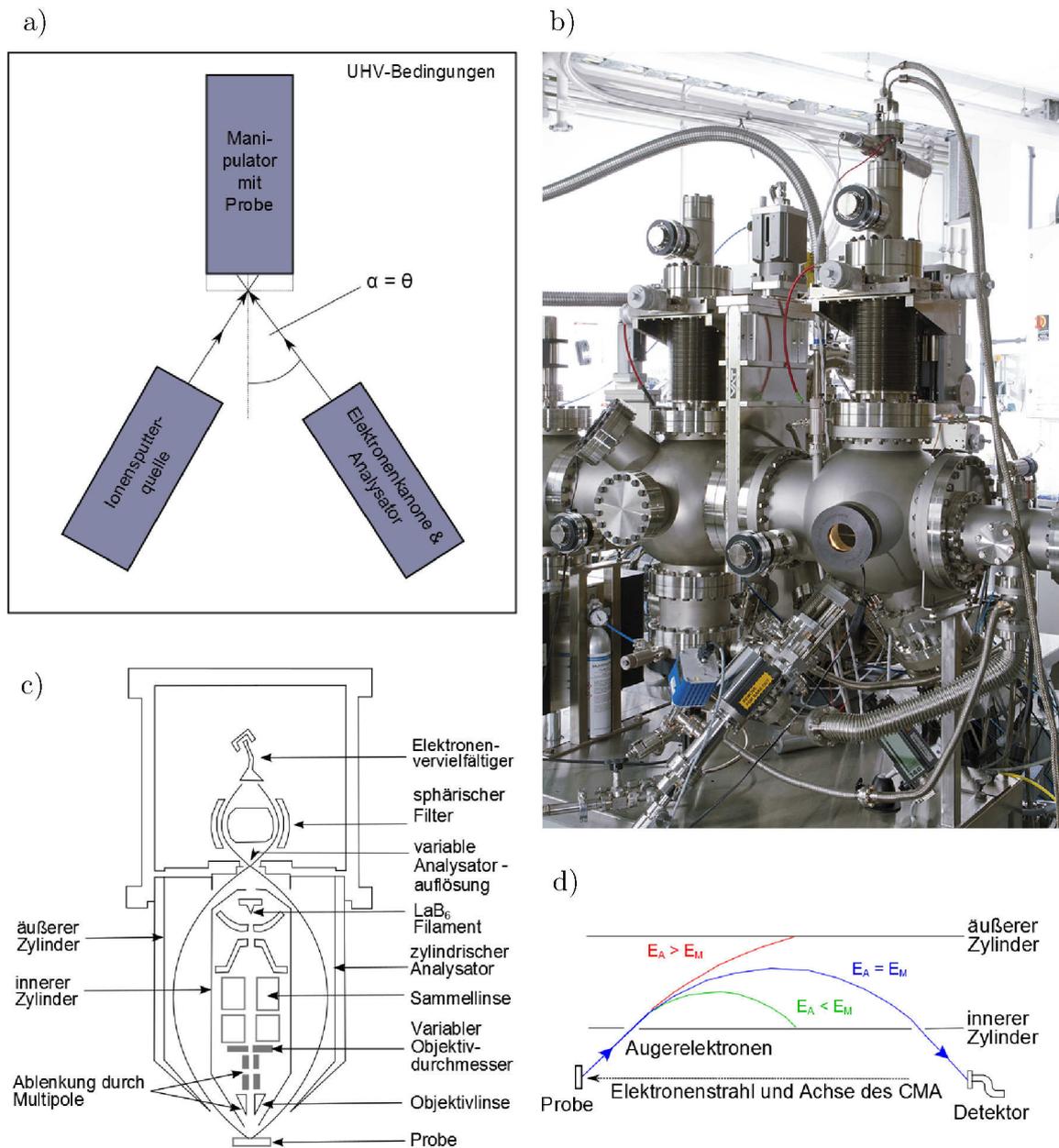


Abbildung 4.1: a) Geometrie des AES in Kombination mit der Ionensputterquelle. Die richtige Höhe des Manipulators ist entscheidend, damit die Elektronenkanone und die Ionensputterquelle die gleiche Position der Probe treffen. Der Manipulator kann in x - y - z -Richtung bewegt werden und ist um $\pm 179^\circ$ rotierbar. b) Foto der AES-Kammer mit angeflanschter Ionensputterquelle c) Aufbau des AES d) Darstellung der Funktionsweise des Zylinderspiegelanalysators.

Eine Lanthanbor (LaB₆) Kathode dient als Elektronenquelle und erzeugt einen Emissionsstrom von $5 \mu A$, der vom Hersteller zur Analyse empfohlen wird, um die Anzahl der Augerelektronen zu maximieren, ohne dass die Probe beschädigt wird. Zwischen dem Emissionsstrom und der Intensität der Augerelektronen ist ein linearer Zusammenhang vorhanden. Zusätzlich kann der Elektronenstrahl mithilfe von Fokussier-

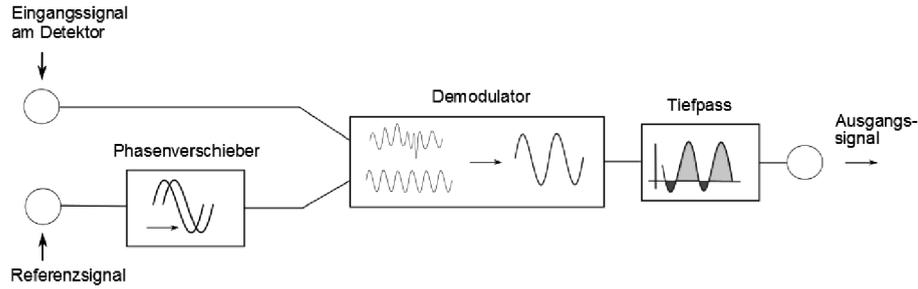


Abbildung 4.2: Grundlegendes Prinzip eines Lock-In-Verstärkers

und Ablenk-Elektroden (s. Abbildung 4.1 c)) optimal auf die vorhandene Geometrie eingestellt werden, was in Kapitel 5.1 beschrieben wird. Die Primärelektronen können mit einer Energie von einigen Kilo-Elektronen-Volt auf die Probe geschossen werden, wobei für die Aufnahme der Spektren durchgängig 3 keV benutzt wurde.

Der Analysator stellt den wichtigsten Teil des AES dar, da er für die Qualität des Spektrums ausschlaggebend ist. In diesem Fall wird ein Zylinderspiegel-Analysator (engl. Cylindrical Mirror Analyzer, CMA) benutzt. Der CMA besteht aus zwei konzentrisch zueinander ausgerichteten Zylindern mit den Radien R_1 und R_2 . Der innere Zylinder ist geerdet, während der äußere ein negatives Potential besitzt, um die Elektronen abzulenken. In Abbildung 4.1 d) ist die Funktionsweise eines CMA schematisch dargestellt. Die Elektronen, die von der Probe im Idealfall unter einem Winkel von 42.3° zur Zylinderachse emittiert werden, treten durch einen Schlitz in den Analysator ein. Der Winkel verändert sich, falls der Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator nicht optimal eingestellt ist. Im Analysator werden die Elektronen durch das angelegte elektrische Feld so abgelenkt, dass nur die Elektronen mit der gewünschten Energie durch den Austrittsspalt zum Detektor gelangen. Der Akzeptanzwinkel, welcher die Transmission bestimmt, ist dabei durch den Austrittsspalt definiert. Durch eine hohe Transmission wird eine hohe Empfindlichkeit ermöglicht. Die geometrische Transmissionsfunktion des Analysators T_A ist definiert durch

$$T_A = 2\Delta\alpha_e \sin(\alpha_e) = 1,35\Delta\alpha_e.$$

Dabei ist α_e der Eintrittswinkel und $\Delta\alpha_e$ der Akzeptanzwinkel. Somit dient der Analysator als Bandpassfilter. Das heißt, es werden nur Elektronen mit $E \pm \Delta E$ detektiert. Allerdings gelangen bei höheren Energien Elektronen durch den Austrittsspalt, obwohl die Energiedifferenz im Vergleich zu kleineren Energien größer ist. Daher kann die Energieauflösung ΔE proportional mit der Elektronenenergie E verändert werden. Die Energieauflösung ist elektrisch anpassbar, ohne dass beispielsweise der Austrittsspalt mechanisch angepasst werden muss. Anhand der Justage des Silberpeaks wurde $\frac{E}{\Delta E} = 0,3\%$ ausgewählt. Die Optimierung mit Hilfe des Silberpeaks wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Es gilt

$$\frac{E}{\Delta E} = 2,255T_A^3.$$

Da nur das Signal der detektierten Augerelektronen gemessen werden sollen und dieses Signal im Vergleich zum Hintergrund sehr klein ist, wird zur Rauschunterdrückung

ein analoger Lock-In-Verstärker verwendet. In Abbildung 4.2 ist das grundlegende Prinzip eines Lock-In-Verstärkers zu sehen. Das Eingangssignal, in diesem Fall die Intensität Augerelektronen, wird vom Detektor erfasst und die Empfindlichkeit des Detektors wird mit einer bekannten Frequenz moduliert. Dementsprechend wird ein Referenzsignal benötigt, welches die gleiche Frequenz besitzt und unter Anwendung eines Phasenverschiebers mit dem Eingangssignal in die gleiche Phase gebracht wird. Dazu wird die Phase verschoben, bis das Signal des Silberpeaks maximal ist. Im Demodulator wird das gemessene Signal am Lock-In-Eingang mit dem phasenrichtigen Referenzsignal multipliziert. Durch den darauf folgenden Tiefpass wird über die erhaltene Signalform integriert. Am Ausgang des Lock-In-Verstärkers erhält man dadurch direkt ein differenziertes Spektrum.

4.2 Low Energy Elektron Diffraction (LEED)

Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low Energy Elektron Diffraction) ist eine schnelle Analysemethode, um die Kristallstruktur der Oberfläche zu überprüfen. Eine ausführliche Erklärung ist z.B. in [27] gegeben. Der schematische Aufbau des LEED-Systems ist in Abbildung 4.3 a) dargestellt. Mit einer Elektronenkanone wird ein kollimierter, fokussierter Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Elektronen besitzen dabei eine geringe Energie, welche im Bereich von 50 eV bis 300 eV liegt. Die Eindringtiefe ist dadurch sehr klein, wie es in Abschnitt 3.3 für die Austrittstiefe der Augerelektronen beschrieben wurde. Auf der Probe werden die Elektronen an den Gitteratomen gestreut und danach auf einem Fluoreszenzschirm beschleunigt, damit das Beugungsmuster sichtbar wird. In Abbildung 4.3 b) ist das Beugungsmuster eines Siliziumsubstrates dargestellt. Während

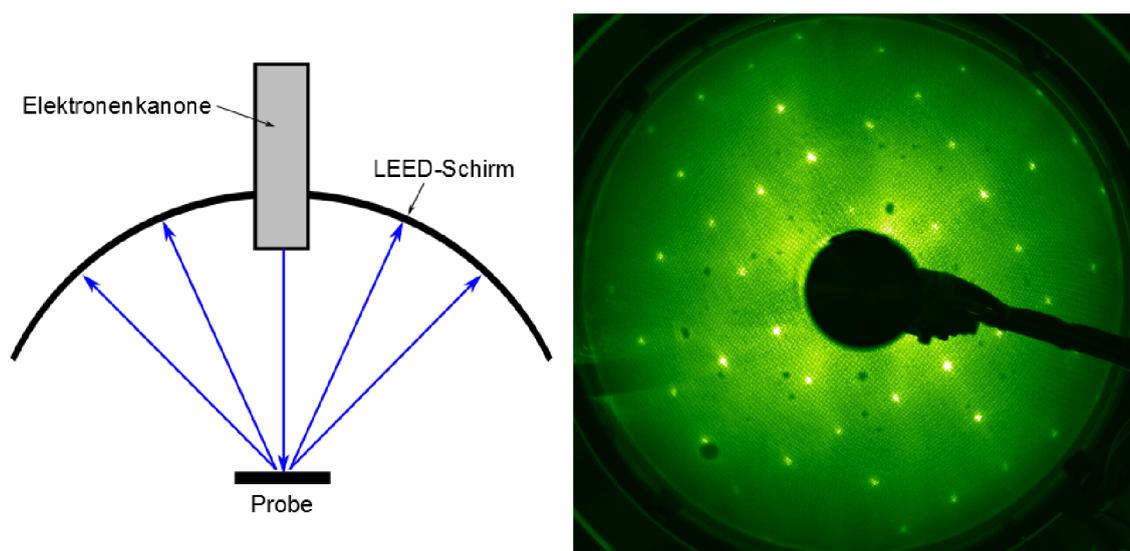


Abbildung 4.3: a) Skizze des LEED-Systems. b) Beugungsmuster eines Siliziumsubstrates bei 100 eV. Sehr scharfe Reflexe sind charakteristisch für eine gute Kristallqualität von Silizium

der direkte Strahl durch die Elektronenkanone verdeckt ist, können anhand der Reflexe die in-plane Gitterparameter bestimmt werden und so die Kristallstruktur der Oberfläche beschrieben werden. Aufgrund einer guten kristallinen Ordnung werden die Reflexe schärfer, wohingegen mit zunehmender Rauigkeit das Bild diffuser wird. Anhand der Geometrie kann der in-plane Gitterparameter d mit der Energie der Elektronen berechnet werden. Die Wellenlänge λ wird durch die Änderung der Spannung $U = E_{kin}/e$ verändert mit

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}}. \quad (4.1)$$

E_{kin} ist die kinetische Energie des Elektrons und e die Elementarladung des Elektrons. h ist dabei das Planck'sche Wirkungsquantum, p der Impuls des Elektrons und m_e die Masse des Elektrons. Damit kann der in-plane Gitterparameter d unter Verwendung der Bragg-Bedingung durch

$$2d \sin \alpha = n\lambda. \quad (4.2)$$

berechnet werden. α ist der Austrittswinkel und n die Beugungsordnung.

4.3 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Neben LEED gibt es mittels RHEED eine weitere Charakterisierungsmethode der gewachsenen Schichten. RHEED unterscheidet sich von LEED darin, dass Elektronen höherer Energie (ca. 15 keV) unter einem Eintrittswinkel von $1 - 3^\circ$ auf die Probe fokussiert werden. Dies hat den Vorteil, dass das RHEED-System in der Hauptkammer installiert und das Wachstum der Schicht direkt kontrolliert werden kann. In Abbildung 4.4 ist der schematische Aufbau des RHEED-Systems dargestellt. Die Elektronen werden elastisch an der Probenoberfläche gestreut, wobei die Eindringtiefe nur wenige Monolagen beträgt. Das Beugungsmuster wird auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar. Eine ausführliche Beschreibung des RHEED-Systems und dessen Verwendung

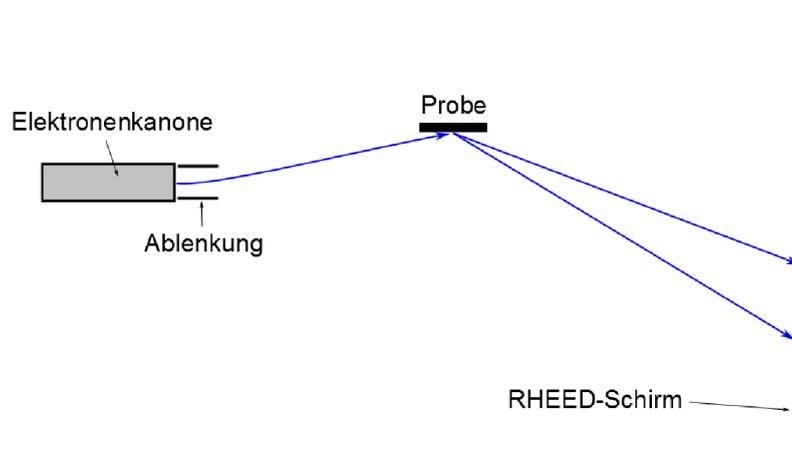


Abbildung 4.4: Skizze des RHEED-Systems.

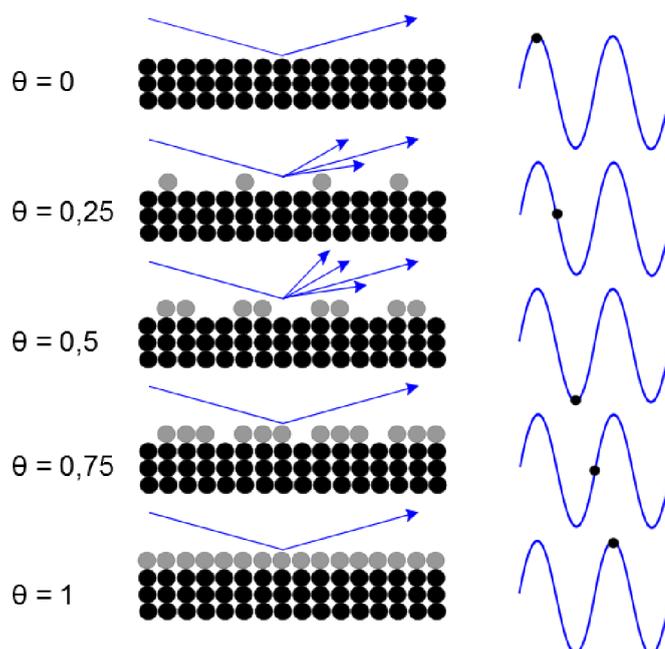


Abbildung 4.5: Schematische Erklärung der Oszillation der RHEED-Intensität in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades Θ .

ist in [28] beschrieben. Aus der RHEED-Aufnahme lassen sich qualitative Aussagen über die Oberfläche ableiten. Die Schärfe der Reflexe ist ein Indikator für die Qualität der aufgedampften Schicht. Aus einem ungeordnetem Wachstum folgt eine Vergrößerung der Reflexe mit geringerer Intensität. In der Abbildung 4.5 ist eine schematische Erklärung der Oszillation der RHEED-Intensität dargestellt. Aus einer glatten Oberfläche folgt eine maximale Intensität. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit den aufgedampften Atomen sinkt die Intensität bis zu einem Bedeckungsgrad von 50 % und steigt danach wieder bis die komplette Monolage aufgedampft ist. Somit kann das Schichtwachstum direkt überprüft werden, da die maximale Intensität nur dann wieder erreicht wird, wenn ein Wachstum nach Frank-van-der-Merwe vorliegt, d.h. Monolage auf Monolage aufgedampft wird. Anhand der Zeitspanne zwischen zwei Intensitätsmaxima kann zudem die Aufdampftrate kontrolliert werden.

4.4 Röntgenreflektometrie (XRR)

Um die Schichtdicke der gewachsenen Schicht zu überprüfen, wird das Röntgenreflektometer benutzt, das darüber hinaus die Rauigkeit angibt. An dieser Stelle wird nur kurz die Theorie der Reflektometrie beschrieben, ehe das benutzte Reflektometer erklärt wird. Eine ausführliche Beschreibung der Theorie ist in [29] und [31] zu finden. Zur Berechnung werden die Annahmen getroffen, dass die Röntgenquelle und der Detektor weit genug von der Probe entfernt sind, so dass nur ebene Wellen berücksichtigt werden müssen. Ebenfalls wird inelastische Streuung vernachlässigt. Die schematische Darstellung der Reflektion ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Durch die raue Grenzfläche

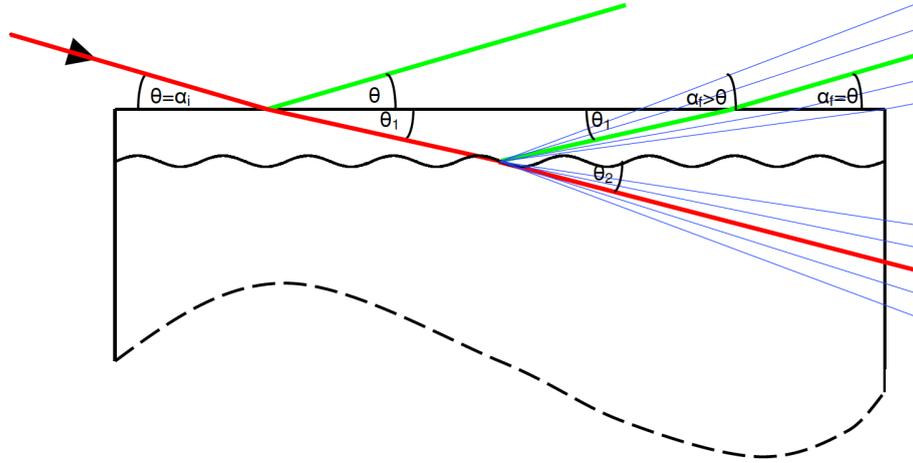


Abbildung 4.6: *Reflektivität und diffuse Streuung an einer Einzelschicht auf dem Substrat bei einer Reflektometriemessung aus [29].*

zwischen dem Substrat und der Schicht entsteht diffuse Streuung (blaue Linien), das bedeutet, dass der Ausfallswinkel nicht dem Einfallswinkel entspricht. Die Schichtdicke d wird mit der Bragg-Bedingung nach Gleichung 4.2

$$2d \sin \Theta = n\lambda.$$

berechnet. Θ ist hier der Ein- bzw. Ausfallswinkel, n ist die Beugungsordnung und λ ist die charakteristische Wellenlänge der Röntgenstrahlung. In Abbildung 4.7 ist die Simulation einer XRR-Messung dargestellt. Auf ein GaAs-Substrat wurde eine 100 Å dicke Eisenschicht und auf dieser eine 80 Å dicke Silberschicht simuliert. Die rote Kurve entspricht jeweils Rauigkeiten von 1 Å, während die grüne Kurve Rauigkeiten von 10 Å simuliert. Dabei wird die Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors Q_z dargestellt, welcher mit

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f)$$

berechnet wird. α_i gibt den Einfallswinkel und α_f den Ausfallswinkel an. Bei der spekulären Streuung ergibt sich $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i)$, da $\alpha_i = \alpha_f$. Je größer der Winkel ist, desto tiefer dringt der Röntgenstrahl in der Probe ein und dementsprechend sinkt die Intensität der detektierten Röntgenstrahlung. Neben dem Totalreflexionsplateau bei sehr kleinen Q_z , d.h. der Röntgenstrahl wird an der Oberfläche reflektiert, sind Oszillationen zu beobachten. Die Simulation kann an die Oszillation einer Messung angepasst werden, um die Schichtdicke zu bestimmen. Die kleinen Oszillationen geben die gesamte Schichtdicke D an, während aus den größeren Oszillationen die Schichtdicken der Silberschicht und der Eisenschicht berechnet wird. Dabei liegt im Bereich von $0,3 < Q_z < 0,4$ vorwiegend konstruktive Interferenz vor, die an der höheren Amplitude deutlich zu erkennen ist. Die zweite Simulation, dargestellt durch die grüne Kurve, hat einen schnelleren Intensitätsabfall aufgrund höherer Rauigkeit und damit mehr diffuser Streuung.

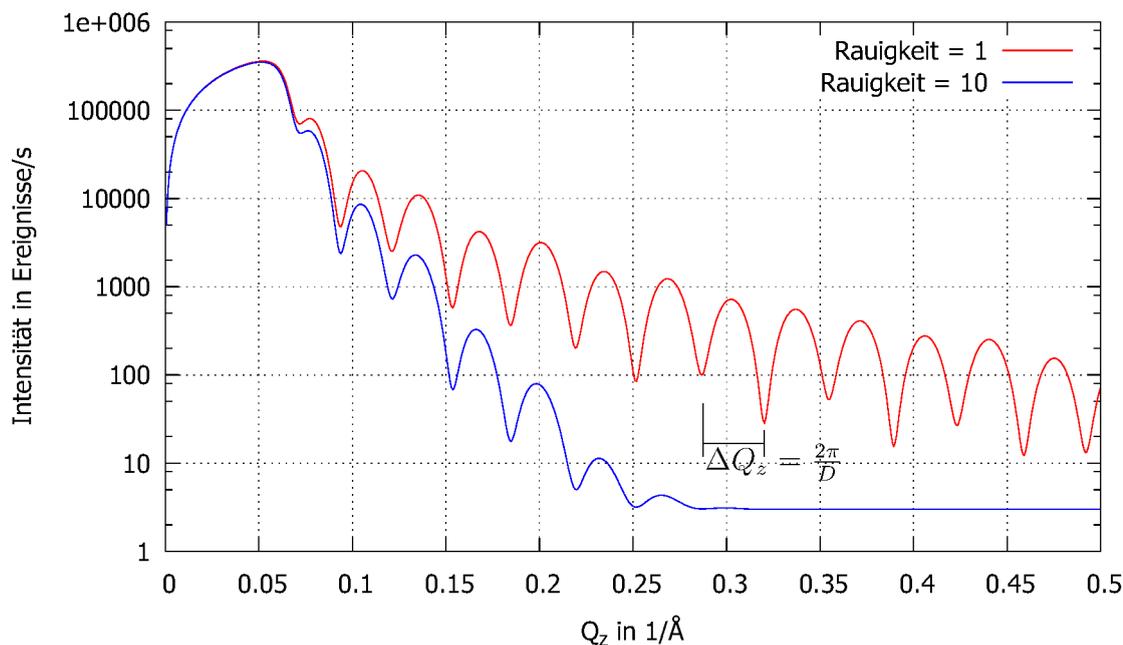


Abbildung 4.7: XRR-Simulation einer Schicht mit [30]. Es wird eine 100 Å dicke Silberschicht auf einer 200 Å dicken Eisenschicht auf einem Substrat simuliert. Die rote Kurve stellt Rauigkeiten der Schichten und des Substrates von 1 Å dar, während die grüne Kurve Rauigkeiten von 10 Å simuliert.

Zur Untersuchung der dünnen Schichten wurde das Röntgenreflektometer Bruker AXN D8 Advanced verwendet. Der prinzipielle Strahlengang ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Zunächst werden Röntgenstrahlen mit einer Cu-K_α Röntgenquelle erzeugt, so dass neben der Bremsstrahlung die charakteristische Cu-K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.54 Å entsteht. Mit Hilfe des Göbelspiegels wird der Röntgenstrahl kollimiert und monochromatisiert. Danach wird durch ein Blendensystem der Strahl wiederum kollimiert, um eine gute Auflösung zu erhalten und die Ausleuchtung der Probe zu optimieren, wobei die eingestellte Breite für die spätere Auswertung wich-

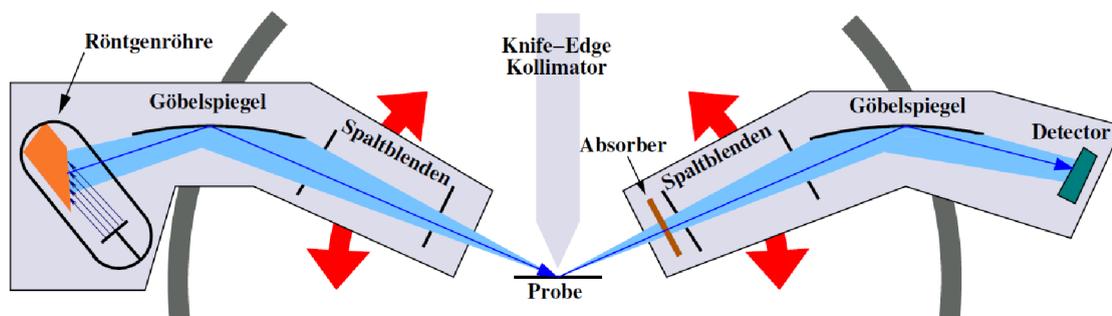


Abbildung 4.8: Geometrie des Röntgenreflektometers aus [32].

tig ist. Wie oben beschrieben, findet an der Probe elastische Streuung statt. Danach durchläuft der Strahl wieder die gleichen Elemente in umgekehrter Reihenfolge, bis er auf den Detektor trifft. Somit ist es schnell möglich, die Rauigkeit und Dicke der Schichten zu bestimmen. Zur Schichtdickenbestimmung wird ein sogenannter $\omega - 2\Theta$ Scan durchgeführt. Hierbei entspricht ω dem Einfallswinkel, während 2Θ der Winkel zwischen Einfall und Ausfall ist, d.h. der Einfallswinkel entspricht dem Ausfallswinkel, so dass nur spekuläre Streuung berücksichtigt wird. Diffuse Streuung bewirkt eine geringere Intensität.

4.5 Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS)

RBS ist eine oft benutzte Technik, um eine quantitative Analyse der Zusammensetzung und Dicke von dünnen Schichten durchzuführen. Mit einem monoenergetischen Ionenstrahl, He^+ mit einer Energie von 0,5 MeV bis 2,5 MeV, wird die Probe beschossen und die Energie der zurückgestreuten Ionen untersucht. Bei der Kollision überträgt das einfallende Teilchen dem stationären Teilchen der Probe Energie, wobei das Verhältnis zwischen der Energie vor und nach der Kollision nach [33] zu

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left[\frac{\sqrt{(m_1^2 - m_0^2 \sin^2 \Theta)} + m_0 \cos \Theta}{m_0 + m_1} \right]^2$$

berechnet werden kann. Dabei wird das Verhältnis zwischen der Energie E_1 der zurückgestreuten Ionen und der Energie E_0 der einfallenden Ionen mit dem sogenannten kinematischen Faktor K bezeichnet. K ist abhängig von der Masse m_1 des einfallenden Ions, der Masse m_2 des Atoms der Probe und dem Winkel Θ zwischen einfallendem und rückgestreutem Strahl. Die Abbildung 4.9 zeigt schematisch das Spektrum zurückgestreuter Ionen. Ionen, die nicht direkt an der Oberfläche zurückgestreut werden, verlieren auf dem Weg durch die Probe Energie. Der Energieverlust pro Einheitslänge dE/dz muss berücksichtigt werden, so dass sich die Energie E_2 von Ionen, die nicht an der Oberfläche gestreut wurden, folgendermaßen

$$E_2 = K \left(E_0 - \int_0^{d_1} \left(\frac{dE}{dz} \right) dz \right) - \int_0^{d_2} \left(\frac{dE}{dz} \right) dz$$

berechnet. E_2 ist dabei die Energie der Ionen, die vor der Streuung die Energie $\int_0^{d_1} \left(\frac{dE}{dz} \right) dz$ verloren haben, indem sie die Distanz d_1 durch die Probe zurückgelegt haben und danach die Distanz d_2 , bevor sie die Probe verlassen haben, so dass sie einen Energieverlust von $\int_0^{d_2} \left(\frac{dE}{dz} \right) dz$ erfahren haben. d_1 und d_2 können dabei als gleich groß angenommen werden. Die folgende Herleitung ist frei nach [35]: Zur Berechnung der Stöchiometrie wird zunächst die Anzahl der Ionen Q_A , die am Material A zurückgestreut wurden, benötigt:

$$Q_A = Q N_A \sigma_A \Delta \Omega. \quad (4.3)$$

Q ist die gesamte Anzahl der Ionen, welche auf das Material geschossen werden, N_A die Anzahl der Atome des Materials A in der Schicht pro Fläche, σ_A der differentielle Streuquerschnitt und $\Delta \Omega$ der Akzeptanzwinkel des Detektors. Der differentierte

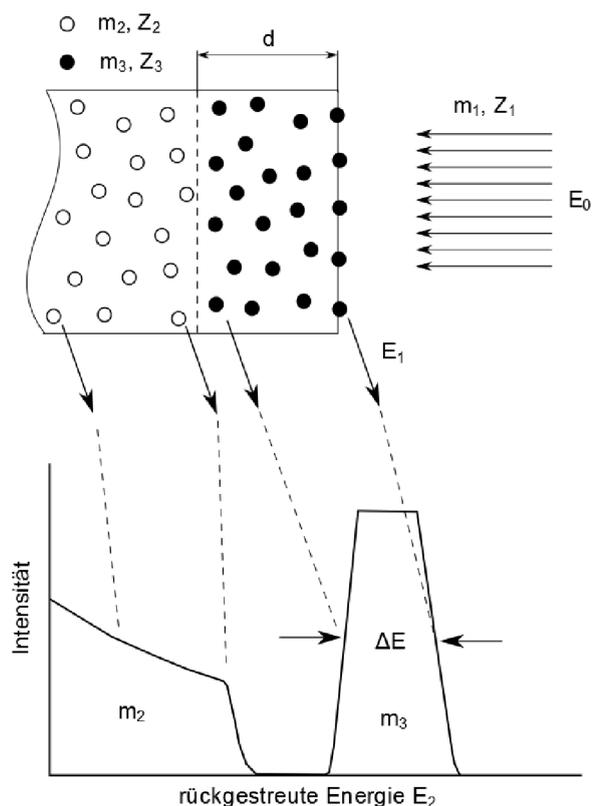


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Zusammensetzung des Spektrum der zurückgestreuten Ionen (m_1, Z_1, E_0), die an der Probe bestehend aus dem Substrat (m_2, Z_2) und einer Schicht (m_3, Z_3) der Dicke d gestreut wurden. Die Dicke der Schicht bestimmt dabei die Energiebreite ΔE des Peaks, da die Kollision nicht nur direkt auf der Oberfläche stattfindet. Daher verliert das Ion auf dem Weg durch die Probe Energie. Falls eine Schicht aus mehreren Materialien besteht und deren Massen ähnlich sind, kommt es zu einer Überlagerung der Peaks, so dass keine Stöchiometrieberechnung möglich ist. Nach [34].

Streuquerschnitt σ_A , der die Wahrscheinlichkeit angibt, ob das Ion an dem stationären Atom (m_2, Z_2) gestreut wird, wird durch die rutherford'sche Streuformel berechnet:

$$\sigma(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 [(m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m_2 \cos \theta]^2}{m_2 \sin^4 \theta (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}.$$

E gibt die Energie und θ den Winkel des einfallenden Teilchens (m_1, Z_1) an. Diese Formel kann allerdings nur verwendet werden, falls das Streupotential dem Coulomb-Potential entspricht. Bei höheren Energien wird die rutherford'sche Streuformel korrigiert. Falls die gesamte Anzahl der Ionen Q , die auf das Material geschossen werden, und der Akzeptanzwinkel des Detektors $\Delta\Omega$ konstant sind, kann die Zusammensetzung einer Schicht $A_x B_y$ nach Gleichung 4.3

$$\frac{x}{y} = \frac{Q_B \sigma_A(E, \theta)}{Q_A \sigma_B(E, \theta)}.$$

berechnet werden. Sie ist somit nur von der Anzahl der zurückgestreuten Ionen Q_A und Q_B sowie dem Streupotential $\sigma_A(E, \theta)$ und $\sigma_B(E, \theta)$ abhängig. Bei Schichten, bestehend aus mehreren Materialien, können sich die Peaks allerdings überlagern, insbesondere, wenn die Massen der Komponenten ähnlich sind.

Kapitel 5

Experimentelles

In den vorherigen Kapiteln wurde zuerst der Augereffekt und dann der Aufbau des AES erklärt. Um das AES gut nutzen zu können, wird zunächst eine Optimierung einiger Parameter vorgenommen. Des Weiteren wird in diesem Kapitel auf die Details der Schichtherstellung eingegangen.

5.1 Optimierung des Augerelektronenspektrometers

Bevor die Augerspektren für die einzelnen Elemente gemessen werden, müssen unterschiedliche Parameter optimiert werden, um ein möglichst gutes Spektrum bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses zu erhalten. Da später die Spektren mit einer Primärelektronenenergie von 3,0 keV aufgenommen werden, sollte die Optimierung unter anderem mit dem elastischen Peak bei 3,0 keV stattfinden. In diesem Fall kann der Analysator allerdings nur Elektronen bis zu 2,5 keV analysieren und somit wird der elastische Peak bei 1 keV mit einem Emissionsstrom von $0,5 \mu\text{A}$ zur Optimierung verwendet. Dazu wird eine dicke Silberschicht auf ein Kupferblech aufgedampft, da der Augerpeak von Silber am größten ist und außerdem aufgrund des Doppelpeaks die Auflösung überprüft werden kann. Aus einer guten Optimierung geht somit ein scharf aufgelösten und großer Silberpeak hervor. Das Kupferblech leitet gut und verhindert damit Aufladungseffekte.

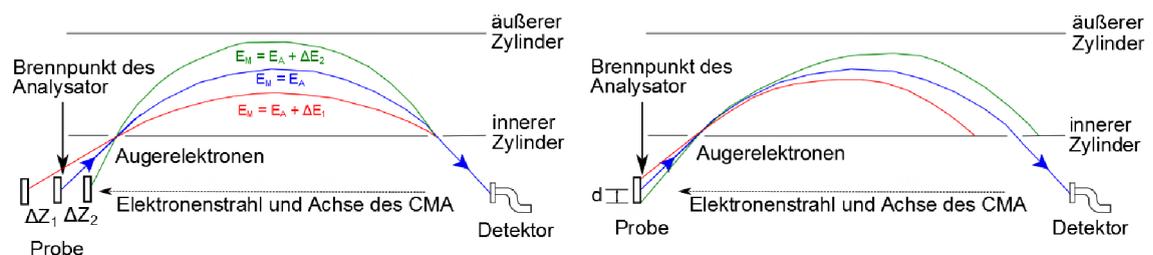


Abbildung 5.1: Veranschaulichung des a) axialen Abstandes z und b) radialen Abstandes d zwischen der Probenoberfläche und des Analysators

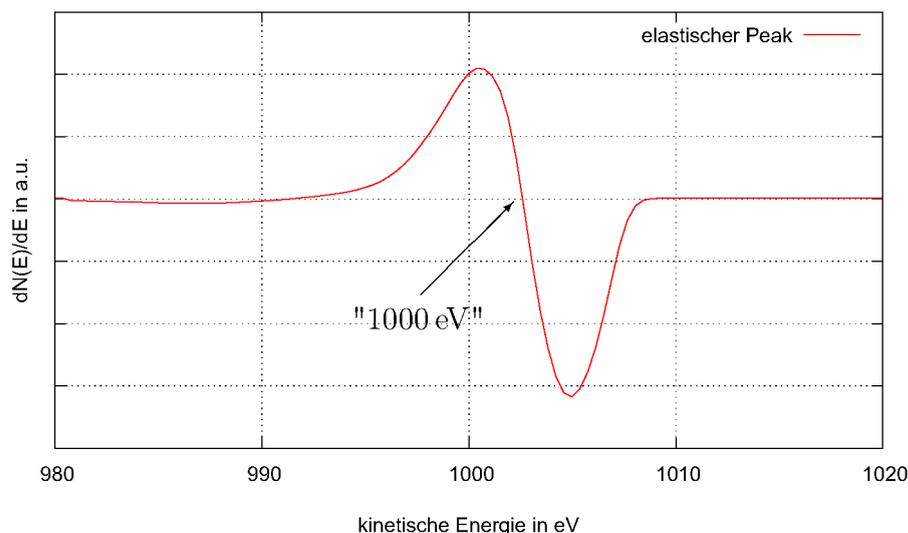


Abbildung 5.2: Darstellung des elastischen Peaks bei 1 keV. Der elastische Peak schneidet die x-Achse nicht bei 1000 eV.

5.1.1 Achsialer und radialer Probenabstand

Der Abstand zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator, die sogenannte "working distance", wird als Erstes mit Hilfe des elastischen Peaks optimiert. Hierzu wird die Höhe des Manipulators verändert und die Auswirkungen auf den elastischen Peak betrachtet mit dem Ziel, den Brennpunkt des Analysator auf die Probenoberfläche zu verlagern. Einerseits soll eine möglichst kleine laterale Auflösung erreicht werden und andererseits ist der Abstand entscheidend, damit der CMA den gemessenen Elektronen die richtige Energie zuordnen kann.

Anhand der Abbildung 5.1 a) ist an der roten und grünen Linien zu erkennen, dass die zugeordnete Energie verfälscht wird, falls sich der Brennpunkt nicht auf der Probenoberfläche befindet. Zusätzlich sinkt auch die Anzahl der analysierten Elektronen, da die Primärelektronen nicht mehr exakt auf einen Punkt fokussiert sind, so dass die Augerelektronen unterschiedliche Eintrittswinkel haben. Indem die Höhe des Manipulators verändert wird, verschiebt sich der elastische Peak, der in Abbildung 5.2 dargestellt ist, bezüglich seiner Energie und seiner Größe. Bei einer zu großen Abweichung zwischen Brennpunkt und Probenoberfläche kann sich sogar die Form ändern. Die optimale Höhe entspricht der maximalen Peakhöhe, da dort die meisten Elektronen durch den Eintrittspalt zum Analysator gelangen.

In unserem Fall besteht allerdings das Problem, dass bei diesem Abstand die Sputterionenquelle und das AES nicht optimal aufeinander ausgerichtet sind, so dass ihre Brennpunkte an unterschiedlichen Stellen auf der Oberfläche liegen (siehe Abbildung 4.1 a)). Für die später erwünschte Erstellung von Schichtdickenprofilen ist dies allerdings zwingend notwendig. Zur Anpassung ist es möglich, sowohl den Ionenstrahl der Sputterionenquelle als auch den Elektronenstrahl des AES radial zu verschieben. Während dies beim Ionenstrahl kaum Nachteile zur Folge hat, beeinflusst eine Ablenkung des Elektronenstrahls im AES das Spektrum deutlich, wie später erklärt wird.

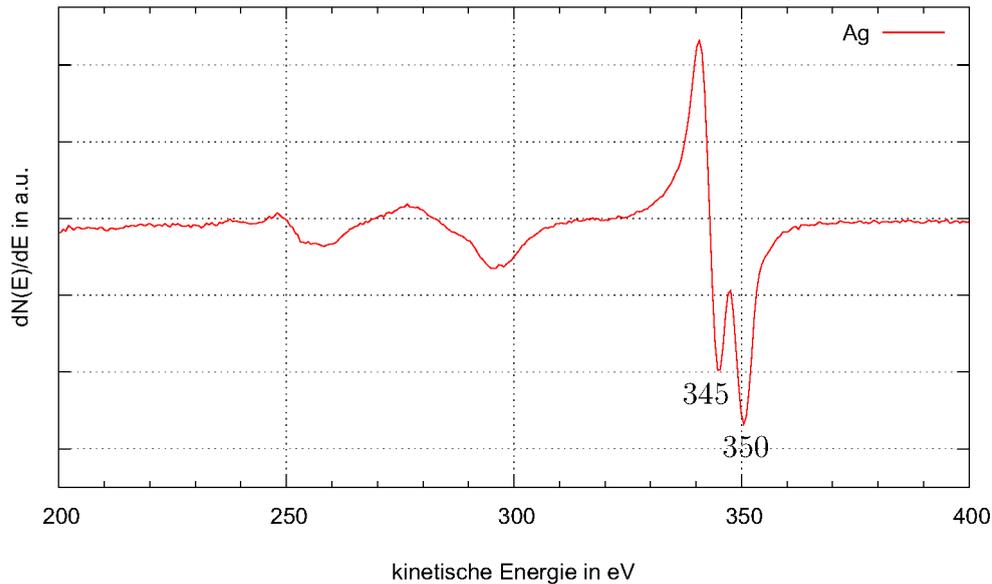


Abbildung 5.3: Darstellung des Augerspektrums von Silber. Die Energien der Silberpeaks unterscheiden sich leicht von der Literatur [12].

Da die Ablenkung des Strahls der Sputterionenquelle nicht ausreicht, wurde zusätzlich eine Veränderung der Höhe des Manipulators gewählt, um die gleiche Position zu treffen ohne den Elektronenstrahl abzulenken. Somit wurde der axiale Abstand als Kompromiss zwischen dem optimalen elastischen Peak und der Übereinstimmung der Brennpunkte gewählt.

Aufgrund der Veränderung des achsialen Abstandes entspricht die Energie laut Analysator nicht der wahren Energie der Augerelektronen. Um diese Differenz herauszufinden, wird der elastische Peak betrachtet, wobei dieser die x -Achse bei 1 keV schneiden sollte, da es sich um ein differenziertes Augerspektrum handelt. Allerdings ist die Genauigkeit der Energie der Primärelektronen nicht hoch genug, so dass sich der Silberpeak besser zum Energievergleich eignet. In Abbildung 5.3 ist das Augerspektrum von Silber dargestellt. Die Minima des Silbers liegen bei 345 eV und 350 eV. Laut [12] liegen diese allerdings bei 353 eV und 359 eV. Somit haben alle Spektren eine konstante Abweichung von 8 eV bis 9 eV von der Literatur.

Abbildung 5.1 b) zeigt, dass der radiale Abstand ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Es ist wichtig, dass der Elektronenstrahl die Probe auf der Achse des Analysators trifft, damit alle Augerelektronen, welche von Analysator erfasst werden, den gleichen Eintrittswinkel haben. An den roten und grünen Linien in Abbildung 5.1 b) ist zu erkennen, dass die Augerelektronen unterschiedliche Eintrittswinkel haben, wenn eine radiale Verschiebung stattfindet, so dass der Analysator den Elektronen falsche Energien zuordnen würde. Bei einem größerem Eintrittswinkel müssen die Elektronen stärker abgelenkt werden und werden somit einer höheren Energie zugeordnet bzw. bei kleineren Eintrittswinkeln kleineren Energien. Es ist möglich, den radialen Abstand zu minimieren, indem wieder der elastischen Peak betrachtet wird, da dessen Intensität bei $d = 0$ maximal wird.

5.1.2 Modulation

In Abbildung 5.4 wurde der Silberpeak in Abhängigkeit von verschiedenen Modulationen aufgenommen. Mit einem Drehknopf (Skaleneinteilung 1,00 bis 9,99) kann die Stärke der Modulation verändert werden. Es ist zu erkennen, dass bei der stärksten Modulation in d) die Differenz zwischen dem Maximum und Minimum am größten ist, während die Auflösung mit schwächer werdender Modulation ansteigt. Anhand des Doppelpeaks von Silber kann die benötigte Auflösung bestimmt werden. Damit der Doppelpeak scharf und dennoch möglichst groß ist, wurde die Einstellung des Drehknopfes von 6,00 (beliebige Skaleneinteilung) gewählt.

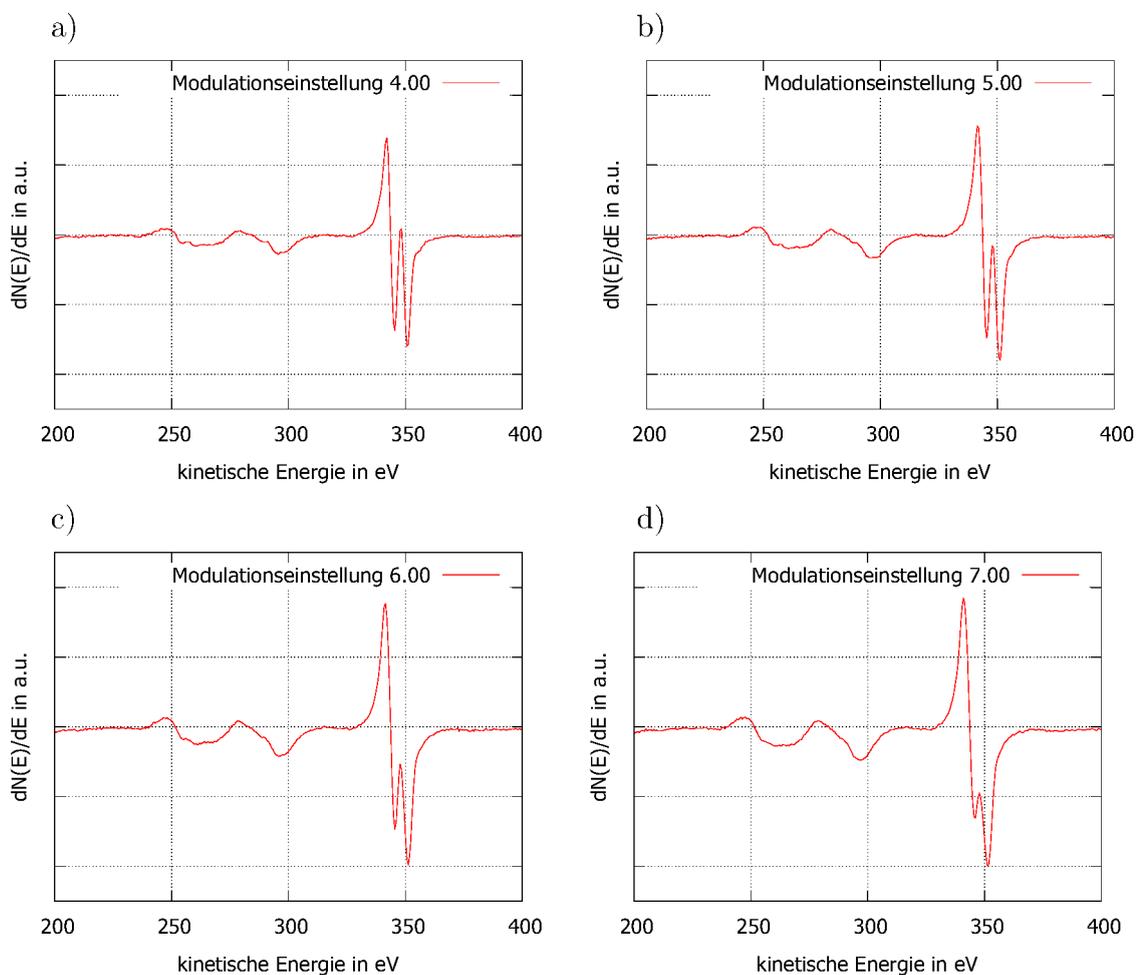


Abbildung 5.4: Aufnahme des Silberpeaks in Abhängigkeit von der Stärke der Modulation. Die Stärke der Modulation kann mit einem Drehknopf von 1,00 bis 9,99 (beliebige Skaleneinteilung) eingestellt werden. In a) ist diese 4,00 in b) 5,00 in c) 6,00 und in d) 7,00.

5.1.3 Fokusoptimierung mit einem Pinhole

Nach der Optimierung des axialen und radialen Abstandes wird der Fokus optimal eingestellt. Mit einem Drehknopf (Skaleneinteilung von 1,00 bis 9,99) kann die Einstellung des Fokus verändert werden, so dass der Brennpunkt noch minimal verschoben wird. Um eine kleinstmögliche laterale Auflösung zu erreichen, wurde eine Probe mit einem Pinhole ($d=1,5\text{ mm}$) verwendet, welche in 5.5 b) zu sehen ist. Auf diese Probe wurde wieder eine Silberschicht aufgedampft. Es wird nun die Peakhöhe des zweiten Minimums, d.h. des größten Peaks betrachtet und hierzu dessen feste Energie am Analysator eingestellt. Zuerst muss der Manipulator in x -Richtung verfahren werden, um die Mitte des Pinholes zu finden, ehe man mittig in y -Richtung über das Pinhole fahren kann. Da der Manipulator nur manuell in x - bzw. y -Richtung verschoben wird, werden für verschiedene Positionen die Peakhöhen notiert und anhand dessen ein Intensitätsverlauf erstellt, der für die Einstellung des Potentiometers bei 3,25 (beliebige Skaleneinteilung) in der Abbildung 5.5 a) dargestellt ist. Wichtig sind hierbei vor allem die Positionen, bei denen die Primärelektronen teilweise durch das Pinhole fliegen, da anhand dieser der Intensitätsverlauf am besten angepasst wird. Unter der Annahme, dass die Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls annähernd der Gauß-Verteilung entspricht, ist es möglich, dessen Halbwertsbreite zu berechnen:

Indem der Manipulator in x - oder y -Richtung verfahren wird, fährt man mit der Gauß-Verteilung über das Pinhole, welches einer Rechteckfunktion entspricht, und erhält in Folge dessen einen Intensitätsverlauf. Dieser lässt sich berechnen, indem die Gauß-Verteilung mit der Rechteckfunktion gefaltet wird. Die Gauß-Verteilung ist gegeben durch:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

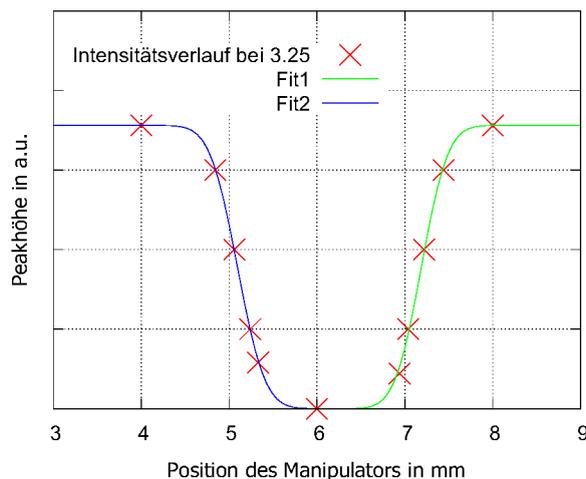


Abbildung 5.5: a) Intensitätsverlauf beim Verfahren des Elektronenstrahls über das Pinhole bei einer Fokus-Einstellung von 3,25 und Anpassung der erhaltenen Funktion an den Intensitätsverlauf. b) Foto der Probe mit dem Pinhole

Die Rechteckfunktion ist im Bereich des Pinhole 0, wobei das Pinhole einen Durchmesser von 1,5 mm hat. Indem die Gauß-Verteilung mit der Rechteckfunktion gefaltet wird, erhält man folgende Funktion

$$y(x) = \frac{b}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right].$$

μ entspricht der Position des Randes des Pinholes. Um diese Funktion an die erhaltenen Intensitätsverläufe anzupassen, wurde noch der Parameter b eingefügt, welcher der maximalen Intensität entspricht, wenn der Elektronenstrahl komplett außerhalb des Pinholes die Probe trifft. Die maximale Intensität wird vorher gemessen, wobei sie sich je nach Fokus-Einstellung minimal verändert. Diese Funktion kann der Intensitätsverlauf angefitet werden, wenn man mit dem Elektronenstrahl aus dem Pinhole herausfährt. Wenn man mit dem Elektronenstrahl in das Pinhole hineinfährt, wird die Funktion $b - y(x)$ an den Intensitätsverlauf angepasst.

Diese Anpassung geschieht über die Parameter μ und σ . Aus σ kann dann die Halbwertsbreite (FWHM, engl. full width at half maximum) des Elektronenstrahl bestimmt werden. Die angepassten Funktionen an den Intensitätsverlauf sind bei einer Fokuseinstellung von 3,25 (beliebige Skaleneinteilung) des Drehknopfes ist in Abbildung 5.5 a) dargestellt. Abbildung 5.6 zeigt σ für die verschiedenen Fokuseinstellungen. Der bestmögliche Fokus liegt bei einer Einstellung von 3,25 vor. Dort ist σ im Durchschnitt 0,23 mm, was einer FWHM von 0,54 mm entspricht. Laut Hersteller liegt die FWHM je nach Energie der Primärelektron zwischen 0,2 mm und 1 mm. Da der achsiale Abstand nur einen Kompromiss darstellt, ist eine FWHM von 0,54 mm zufriedenstellend.

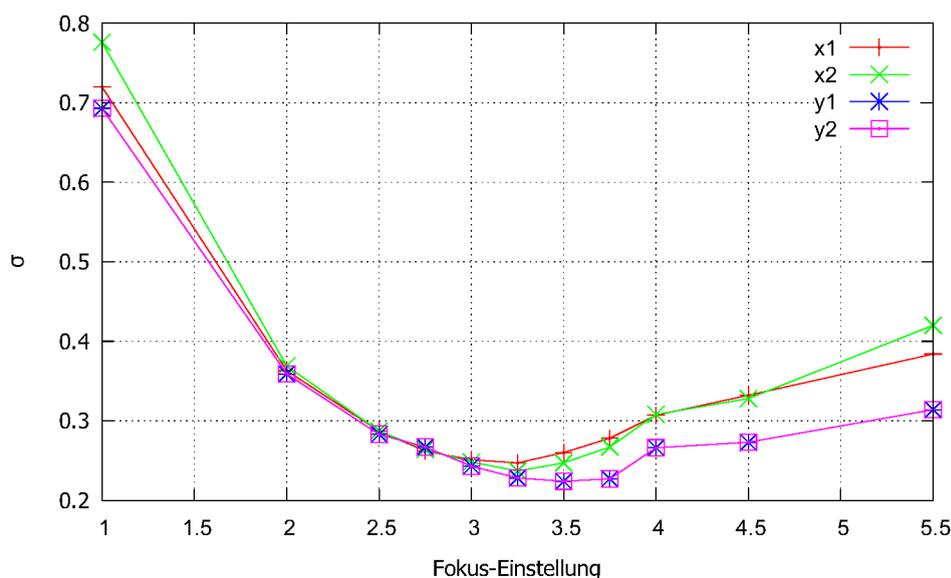


Abbildung 5.6: Darstellung von σ in Abhängigkeit von der Fokus-Einstellung. $x1$ gibt die Anpassung von σ an für den Intensitätsverlauf beim Verfahren des Manipulators in x -Richtung, so dass der Elektronenstrahl in das Pinhole hineinfährt, während er bei $x2$ herausfährt. $y1$ und $y2$ analog für die y -Achse

5.2 Schichtherstellung

Beim Schichtwachstum müssen bestimmte Kriterien erfüllt werden, um die richtige Schichtdicke sowie die passende Stöchiometrie zu erhalten. Zunächst muss das passende Substrat ausgewählt werden. Das Substrat soll einen ähnlichen in-plane Gitterparameter wie die gewachsene Schicht haben, damit die Schicht epitaktisch wächst, d.h. dass der in-plane Gitterparameter des Substrates der aufgewachsenen Schicht aufgezungen wird. Für die Messung der Referenzspektren ist es wichtig, dass die Schicht dick genug ist, damit alle Augerelektronen aus der aufgedampften Schicht kommen wie es in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde. Da diese Schicht nur das reine Element beinhalten soll, ist es neben den UHV-Bedingungen nötig, die Quellen für längere Zeit auszuheizen. Die Oxide-MBE wird oft zur Herstellung von Perowskiten oder sonstigen Oxiden benutzt, so dass die Materialien in den Effusionszellen oxidieren. Diese Oxidationsschicht wird am besten bei der Temperatur, die die Quelle beim späteren Wachstum aufweist, oder ein geringfügig höheren Temperatur entfernt. Zur Kontrolle kann die Rate beobachtet werden. Wenn sich diese über mehrere Stunden stabilisiert hat, ist davon auszugehen, dass die Oxidationsschicht verdampft ist. Trotzdem lässt es sich oftmals nicht verhindern, dass die Referenzspektren Sauerstoffpeaks beinhalten. Laut [9] besitzt Sauerstoff einen Sensitivitätsfaktor von ca. 0,5 und ist deshalb deutlich im Augerspektrum zu sehen. Die Ursache dafür kann auch eine zu lange Zeitspanne zwischen Aufdampfen und Aufnahme des Referenzspektrums sein, so dass eine Kontamination stattgefunden hat.

5.2.1 Proben zur Schichtdickenbestimmung

Ist das richtige Substrat ausgewählt, muss dieses ausgeheizt werden, um Adsorbate von der Oberfläche zu lösen. Für die Messung der Referenzspektren sowie der ersten beiden Schichtdickenbestimmungen wurde Silizium als Substrats benutzt. Dieses wird standardmäßig ca. zwei Stunden lang auf 900° C geheizt, damit Adsorbate gelöst werden. Für die erste Probe zur Schichtdickenbestimmung wurden Eisenschichten mit dem Elektronenstrahlverdampfer auf das Silizium aufgedampft. Um die Intensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu erhalten, wurde zuerst drei Mal 10 Å, dann 20 Å und zum Schluss 30 Å aufgedampft, so dass insgesamt 80 Å laut Schwingquarz aufgedampft wurden. Nach jeder Schicht ist ein Augerspektrum aufgenommen worden. Da die in Kapitel 2 beschriebenen "Tooling Faktoren" nicht mehr genau stimmen, wird zur Kontrolle der Schichtdicke eine XRR-Messung durchgeführt. Als zweite Probe wurde zuerst eine 20 nm dicke Eisenschicht auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft und dann Cobaltschichten von 3 Å, 6 Å, 12 Å, 24 Å und 24 Å, also insgesamt 72 Å aufgedampft, ehe die komplette Schichtdicke mit XRR kontrolliert wurde. Da die Augerpeaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke einen nahezu exponentiellen Anstieg bzw. Abfall zeigen, sind vor allem Messwerte bei geringer Schichtdicke interessant. Um ein Wachstum nach Frank-van-der-Merwe zu erreichen, d.h. Monolage auf Monolage aufzudampfen, wurde für die dritte Probe auf ein bewährtes Rezept zurückgegriffen [36]: Als Substrat wurde GaAs ausgewählt und präpariert, indem es 10 Minuten in einem Ultraschallbad mit Aceton behandelt wurde. Das Aceton wurde danach mit Propanol abgespült, welches wiederum mit Stickstoff abgeblasen wurden. Nach-

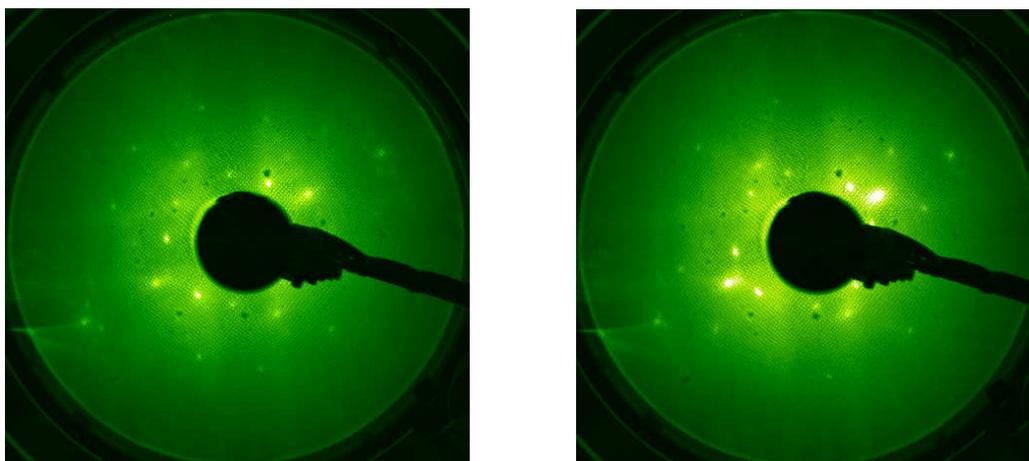


Abbildung 5.7: LEED-Aufnahmen des GaAs-Substrates. Links bei Elektronenenergie von 130 eV und rechts von 135 eV. Rechts ist deutlich eine rekonstruierte Oberfläche zu erkennen.

dem das Substrat eingeschleust wurde, wurde es 1 Stunde auf 550° C geheizt, ehe es für 10 Minuten auf 620° C erhitzt wurde. Abbildung 5.7 zeigt LEED-Aufnahmen des GaAs. Es ist eine kristalline Struktur zu sehen, wobei in der rechten Abbildung eine rekonstruierte Oberfläche zu sehen ist, d.h. dass sich die Atome auf der Oberfläche neu angeordnet haben und damit einen anderen in-plane Gitterparameter haben. Auf das Substrat wurde dann eine Eisenschicht von 3 Å sowie eine Silberschicht von 200 Å aufgedampft. Die Silberschicht dient als Pufferschicht, d.h. Silber dient zum einen zur Glättung der Rauigkeiten des GaAs-Substrates und zum anderen ermöglicht es kristallines Wachstum der Eisenschicht, indem es der Eisenschicht einen passenden in-plane Gitterparameter anbietet. Auf die nun erwartete glatte Oberfläche wurden wiederum Eisenschichten aufgetragen. In einer letzten Probe zur Schichtdickenbestimmung wurden die Schichten in umgekehrter Reihenfolge aufgedampft. Auf das GaAs-Substrat wurde eine 100 Å dicke Eisenschicht aufgedampft und auf diese Silberschichten. Das Wachstum dieser vier Proben fand das Wachstum jeweils bei Raumtemperatur statt.

5.2.2 Legierungen

Zur Stöchiometriebestimmung ist es wichtig, die richtigen Raten bzw. Frequenzänderungen des Schwingquarzes einzustellen. Die Frequenzänderung $\Delta\nu$ ist proportional zur atomaren Masse m_a und dementsprechend zur Anzahl N der Atome. Davon ausgehend gilt genähert

$$\Delta\nu \propto m_a \cdot \Delta N.$$

Nach Gleichung 2.1 ist

$$\frac{\Delta m}{m} \propto -\frac{\Delta\nu}{\nu}.$$

Zur Probe soll eine Schicht aus Eisen und Mangan im Verhältnis 1:1 hergestellt werden. Das bedeutet, dass die Anzahl der Atome von Eisen und Mangan gleich sein soll

$N_{\text{Fe}} = N_{\text{Mn}}$. Daraus ergibt sich für die Frequenzänderungen

$$\Delta\nu_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{a,Fe}}}{m_{\text{a,Mn}}} \cdot \Delta\nu_{\text{Mn}}.$$

Tabelle 5.1: *Atommassen und Dichten der reinen Elemente von Eisen, Mangan und Titan.*

Element	Atommasse	Dichte
Eisen	55.847 u	7,87 g/cm ³
Mangan	54.938 u	7.44 g/cm ³
Titan	47.90 u	4.50 g/cm ³

Mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Atommassen können die Frequenzänderungen berechnet werden. Für die Legierung FeMn50 wurde eine Frequenzänderung von 0,2616 Hz/s für Eisen und von 0,2565 Hz/s für Mangan verwendet. Eisen wurde hierbei mit dem Elektronenstrahlverdampfer aufgedampft. Aufgrund dessen schwankte die Rate um $0,05 \pm 0,01 \text{ \AA/s}$. Eine stabile Rate ist für die passende Stöchiometrie oberste Voraussetzung. Zudem ist eine Stöchiometriebestimmung einer Eisenmanganlegierung mit RBS aufgrund ihrer ähnlichen Massen nicht möglich. Daher wurde Eisen in eine Effusionszelle eingebaut, um eine stabile Rate zu erhalten. Als passendes Legierungselement wurde Titan ausgewählt, da die Differenz der Massen für eine exakte RBS Messung groß genug ist. Zudem überlagern sich die Titanpeaks im Augerspektrum nicht mit den Eisenpeaks. Zur Bestimmung der Stöchiometrie wurden sieben Legierungen hergestellt. Dabei wurden die Frequenzänderungen und Raten aus Tabelle 5.2 benutzt.

Tabelle 5.2: *Wachstumsparameter der Legierungen. Die angegebenen Stöchiometrien sind dabei die aus der Berechnung der Frequenzänderungen.*

Legierung	Element	Frequenzänderung	Rate
TiMn43	Titan	0,0960 Hz/s	0,027 \AA/s
	Mangan	0,0838 Hz/s	0,036 \AA/s
TiMn67	Titan	0,0961 Hz/s	0,027 \AA/s
	Mangan	0,2205 Hz/s	0,095 \AA/s
TiFe50	Titan	0,1009 Hz/s	0,029 \AA/s
	Eisen	0,1170 Hz/s	0,048 \AA/s
TiFe20	Titan	0,1289 Hz/s	0,036 \AA/s
	Eisen	0,0378 Hz/s	0,016 \AA/s
TiFe80	Titan	0,0238 Hz/s	0,015 \AA/s
	Eisen	0,0520 Hz/s	0,098 \AA/s
TiFe67	Titan	0,0853 Hz/s	0,025 \AA/s
	Eisen	0,1974 Hz/s	0,081 \AA/s

5.2.3 Wachstum von Lanthanstrontiummanganat (LSMO)

Nach der Stöchiometriebestimmung verschiedener Legierungen war es das Ziel die Stöchiometrie von Perowskiten unter Anwendung des AES zu bestimmen. Hierzu wurde $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ausgewählt und nach einem bereits erfolgreich getesteten Rezept für $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ hergestellt: Als Substrat wurde Strontiumtitanat (STO) verwendet, welches einen in-plane Gitterparameter von $d = 3,905 \text{ \AA}$ hat und somit sehr gut als Substrat für LSMO ($d = 3,9 \text{ \AA}$) geeignet ist. Die verwendeten Substrate sind hierbei als Epitaxy-ready deklariert, so dass keine Vorbereitung außerhalb der MBE vorgenommen wurde. In der Hauptkammer wurde das Substrat in einer O_2 -Umgebung für längere Zeit auf 500°C gehalten, ehe es für eine halbe Stunde auf 1000°C erhitzt wurde. Die kristalline Oberfläche wurde durch eine RHEED-Aufnahmen bestätigt. Schwache Reflexe des RHEED-Bildes deuten auf Adsorbate hin, welche die Oberfläche verschlechtern. Die Wachstumsparameter sind in der Tabelle 5.3 angegeben, wobei die Wachstumstemperatur bei 900°C liegt.

Tabelle 5.3: Wachstumsparameter für $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Δf_{Mn}	r_{Mn}	Δf_{Sr}	Δf_{La}	O-Fluss
0,0803 Hz/s	0,014 $\text{\AA}/\text{s}$	0,0468 Hz/s	0,0726 Hz/s	0.10 sccm

Die RHEED-Aufnahmen nach dem Wachstum, an denen eine kristalline Oberfläche ausgemacht werden kann, sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Ausgehend von diesem Rezept werden die Frequenzänderungen für Lanthan und Strontium angepasst, um $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{MnO}_3$ herzustellen.

Bei der $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Schicht ist zu beachten, dass zwar der gleiche Sauerstofffluss eingestellt wurde, allerdings hat sich der Druck in der Kammer deutlich verschlechtert. Es wurde angenommen, dass der wahre Sauerstofffluss höher ist als eingestellt. Dies wurde durch die RBS-Ergebnisse widerlegt. Der schlechte Druck könnte allerdings auch durch das Abdampfen von Verunreinigung verursacht worden sein. Die RHEED-Aufnahmen dieser Proben zeigen keine gute kristalline Qualität.

Um den fälschlicherweise angenommenen zu hohen Sauerstofffluss zu verhindern, wur-

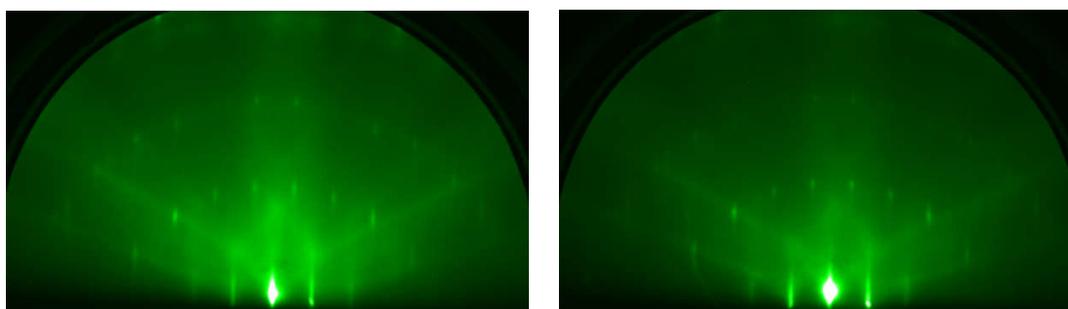


Abbildung 5.8: RHEED-Aufnahmen des $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ nach dem Wachstum. Die Punktreflexe höherer Ordnung zeigen eine glatte Oberfläche.

Tabelle 5.4: Wachstumparameter, um die Stöchiometrien von $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ laut Frequenzänderung zu erhalten.

Stöchiometrie	Δf_{Mn}	r_{Mn}	Δf_{Sr}	Δf_{La}	O-Fluss
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.0808 Hz/s	0.014 Å/s	0.0334 Hz/s	0.1024 Hz/s	0.10 sccm
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	0.0805 Hz/s	0.014 Å/s	0.0650 Hz/s	0.0523 Hz/s	0.05 sccm

de bei der $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ -Schicht der Partialdruck von Sauerstoff unter Anwendung des Massenspektrometers beobachtet. Erfahrungen zufolge liegt dieser bei einem Sauerstofffluss von 0,1 sccm bei ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Dieser Druck wurde bei einem Sauerstofffluss von 0,05 sccm erreicht und somit auch verwendet. Zur direkten Kontrolle des Schichtwachstums wurde die RHEED-Oszillation beobachtet. Aus Abbildung 5.9 folgt eine mittlere Wachstumszeit von ca. 92 s für eine Monolage. Dabei werden insgesamt die Amplitude sowie die gesamte Intensität mit zunehmender Zeit kleiner. Die RHEED-Aufnahmen nach dem Wachstum zeigen schwächere Reflexe im Vergleich zur $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Schicht. Daraus ist auf eine geringfügig schlechtere kristalline Qualität der Oberfläche zu schließen, das heißt es hat schwacher Inselwachstum stattgefunden oder die Gitterparameter sind relaxiert.

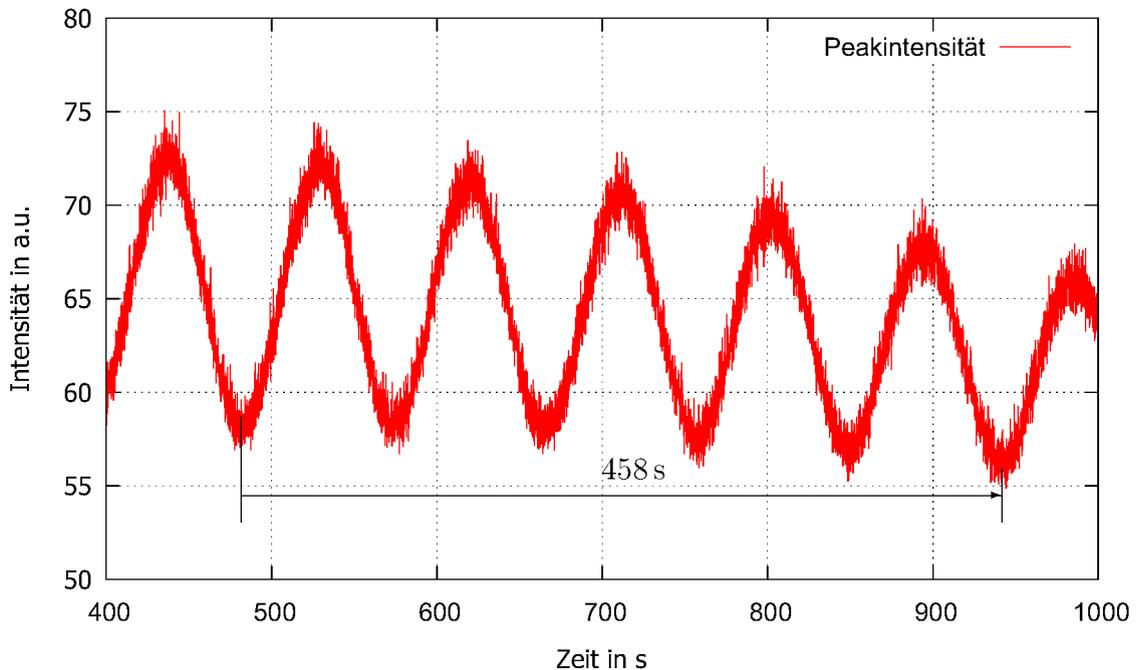


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus den RHEED-Oszillationen der $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ -Schicht. Zur Auswertung wurde der Reflex links neben dem mittleren Reflex mit der höchsten Intensität gewählt (s. Abbildung 5.8). Aus einer Zeit von 458 s für 5 Monolagen folgt eine mittlere Wachstumszeit von etwa 92 s pro Monolage.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

Für die einzelnen Elemente, die in der MBE aufgedampft werden können, werden "Messnormale" benötigt, um ausgehend von diesen und deren Sensitivitätsfaktoren die Stöchiometrie von Legierungen und Oxiden berechnen zu können. Zusätzlich soll die Schichtdicke mit dem AES bestimmt werden, damit in Kombination mit der Ionen-sputterquelle Tiefenprofile aufgenommen werden können.

6.1 Referenzspektren

Die Referenzspektren bilden die Grundlage für die Stöchiometrie- und Schichtdickenbestimmung. Anhand dieser und der Sensitivitätsfaktoren ist es möglich, die Stöchiometrie von Legierungen, Oxiden oder sonstigen Verbindungen zu berechnen sowie die Spektren zu vergleichen und somit Peakveränderungen zu erkennen.

In [12] sind nur die Sensitivitätsfaktoren der größten bzw. eindeutigsten Peaks aufgelistet (siehe Abbildung 3.6), ohne dass die Dichte berücksichtigt worden ist. Außerdem stellen diese nur Mittelwerte aus den verschiedenen Analysatorotypen dar, so dass es sehr nützlich ist, die Sensitivitätsfaktoren aus eigenen Messungen zu erhalten. Somit können auch die Sensitivitätsfaktoren der kleineren Peaks bestimmt werden. Diese werden nämlich benötigt, wenn sich Peaks in Verbindungen überlagern, wie dies bei einer Eisenmanganlegierung der Fall ist. Die Berechnung der Sensitivitätsfaktoren erfolgt nach Gleichung 3.6 mit

$$S_i = \frac{\rho_{\text{Ag}}^0}{\rho_i^0} \frac{I_i^0 \cdot d_i}{I_{\text{Ag}}^0 \cdot d_{\text{Ag}}}$$

ρ_{Ag}^0 ist die Dichte des reinen Silbers und ρ_i^0 die Dichte des reinen Materials. I_i^0 ist die PPH des jeweiligen Peaks und I_{Ag}^0 die PPH des Silberpeaks, die zuvor gemessen worden ist. d ist ein Skalierungsfaktor, der die Empfindlichkeit des Lock-In-Verstärkers E_L sowie den Emissionsstrom I_P berücksichtigt. In der Abbildung 6.1 ist das Referenzspektrum von Eisen zu sehen. Die Sensitivitätsfaktoren für die jeweiligen Peaks sind anhand die Peak-to-Peak-Höhen (PPH) berechnet und in der Tabelle mit den zugehörigen Energien der Minima angegeben. Da sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff im Spektrum zu sehen sind, ist die Intensität von Eisen durch die Kontamination leicht reduziert, so dass sich der Sensitivitätsfaktor zu

$$S_{\text{Fe}} = \left(\frac{N_{\text{Fe}} + N_{\text{O}} + N_{\text{C}}}{N_{\text{Fe}}} \right) \cdot \frac{\rho_{\text{Ag}}^0 I_{\text{Fe}}^0 \cdot d_i}{\rho_{\text{Fe}}^0 I_{\text{Ag}}^0 \cdot d_{\text{Ag}}}$$

mit einer leichten Korrektur berechnet. Die Anzahl der Teilchen von Sauerstoff N_{O} und Kohlenstoff N_{C} wird angenähert, indem die Konzentration mit

$$K_i = \frac{I_i}{I_{\text{Ag}}^0 \cdot S_x}$$

berechnet wird. Der Index i besteht dabei für Sauerstoff bzw. Kohlenstoff und S_x ist der Sensitivitätsfaktor von Sauerstoff bzw. Kohlenstoff aus [12], da von diesen beiden Element keine Referenzspektren gemessen werden konnten.

Eine komplette Darstellung aller gemessenen Referenzspektren sowie deren Sensitivitätsfaktoren ist im Anhang zu finden. Um die Augerspektren besser vergleichen zu können, sind diese anhand der PPH des Silberpeaks skaliert.

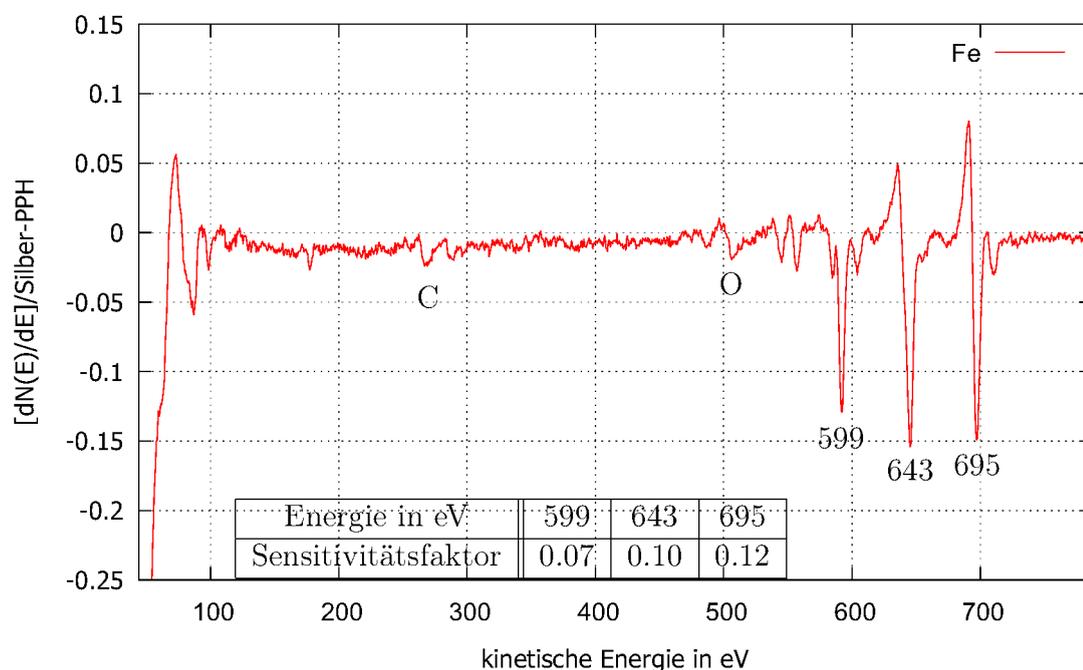


Abbildung 6.1: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Eisen. Der Sensitivitätsfaktor des Peaks bei 643 eV ist nur durch das Minimum bestimmt, da kein eindeutiges Maximum vorhanden ist. Skalierung anhand der PPH des Silber-Peaks. Neben den Eisenpeaks bei den eingezeichneten Energien sind ebenfalls Kohlenstoff sowie Sauerstoff in der Probe enthalten.

6.2 Schichtdicke

6.2.1 Eisenschicht auf einem Siliziumsubstrat

Wie in Abschnitt 5.2.1 erklärt wurde, ergibt sich die Schichtdicke aus Ratenangabe der Schwingquarze. Die genaue Bestimmung der Schichtdicke findet unter Verwendung der XRR statt. Dazu wird nach dem Wachstum die Dicke der gesamten Schicht gemessen, so dass die Abweichung auf die einzelnen Schichtdicken umgerechnet werden kann. Als erste Probe zur Schichtdickenbestimmung wurden Eisenschichten auf ein Siliziumsubstrat aufgedampft. Abbildung 6.2 zeigt die Reflektometriemessung der kompletten Eisenschicht auf dem Siliziumsubstrat und eine angepasste Simulation mit den zugehörigen Parametern. Für die Simulation und Anpassung der Simulation an die Messdaten wurde das Programm GenX verwendet [30]. Zur Anpassung wurde zunächst die Stöchiometrie der aufgedampften Eisenschichten nach Gleichung 3.7 mit

$$K_A = \frac{N_i}{\sum N_j} = \frac{I_i/S_i}{\sum I_j/S_j}$$

berechnet. Zur Berechnung der Eisenkonzentration ist $i = \text{Fe}$ und $j = \text{Fe}, \text{O}$, während sich die Sauerstoffkonzentration mit $i = \text{O}$ und $j = \text{Fe}, \text{O}$ berechnet. Dazu

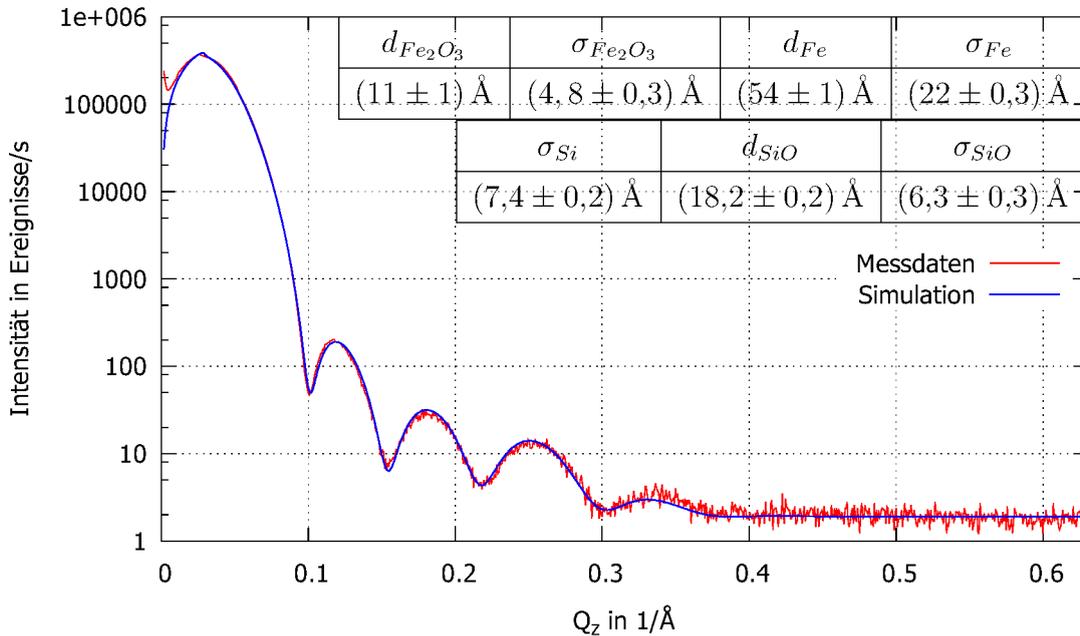


Abbildung 6.2: XRR-Messdaten und Simulation der Eisenschichten auf dem Siliziumsubstrat. Unter Verwendung der Simulation werden Rückschlüsse auf die Schichtdicke sowie die Rauigkeit gezogen. Die angegebenen Parameter stellen dabei gemittelte Werte über die analysierte Fläche dar. Die Fehler wurden dabei aus der Fehlerrechnung des Programms übernommen. Die stark sinkende Intensität ist ein klares Indiz für eine hohe Rauigkeit.

wurde das Augerspektrum nach dem Aufdampfen der letzten Eisenschicht benutzt (s. Abbildung 6.3, das Spektrum bei einer Schichtdicke von 5,7 nm). Demzufolge wurde zur Anpassung der Simulation eine Stöchiometrie von $\text{Fe}_{0.87}\text{O}_{0.13}$ verwendet. Da die XRR-Messung nicht unter Vakuumbedingung stattfindet, sondern die Probe aus der Anlage ausgeschleust wurde, ist die Oberfläche oxidiert. Daher wurde auf der Eisenschicht eine oxidierte Eisenschicht mit Fe_2O_3 angenommen. Ebenfalls wurde auf dem Siliziumsubstrat eine Siliziumoxidschicht simuliert. Aus der angepassten Simulation ergeben sich die Daten aus Abbildung 6.2. Diese Werte sind über die analysierte Fläche gemittelt.

Aufgrund der Oxidation nach dem Ausschleusen aus der Anlage muss eine Korrektur der Schichtdicke vorgenommen werden. Die Dichte der Oberfläche ist durch die Oxidation deutlich gesunken, was einen Anstieg der Schichtdicke bedeutet. Die Dichte ρ berechnet sich aus der Anzahl n der Atome in einer Elementarzelle und dem Volumen V der Elementarzelle, wobei M_i der atomaren Masse des Elementes i entspricht.

$$\rho = \frac{n \cdot M_i}{V}$$

Entscheidend für die Schichtdicke ist dabei der Gitterabstand d , welcher sich nach $d = \sqrt[3]{V}$ berechnen lässt. Dementsprechend folgt eine gesamte Schichtdicke von ca. 57 Å. Abbildung 6.3 zeigt die Spektren der unterschiedlichen Schichtdicken. Ausgehend von diesen Spektren wird die PPH des dritten Eisenpeaks bei 695 eV und des Siliziumpeaks bei 88 eV in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenschicht dargestellt (siehe Abbildung 6.4). Als Fehler wird dabei das Signal-Rausch-Verhältnis in der Nähe der Peaks verwendet.

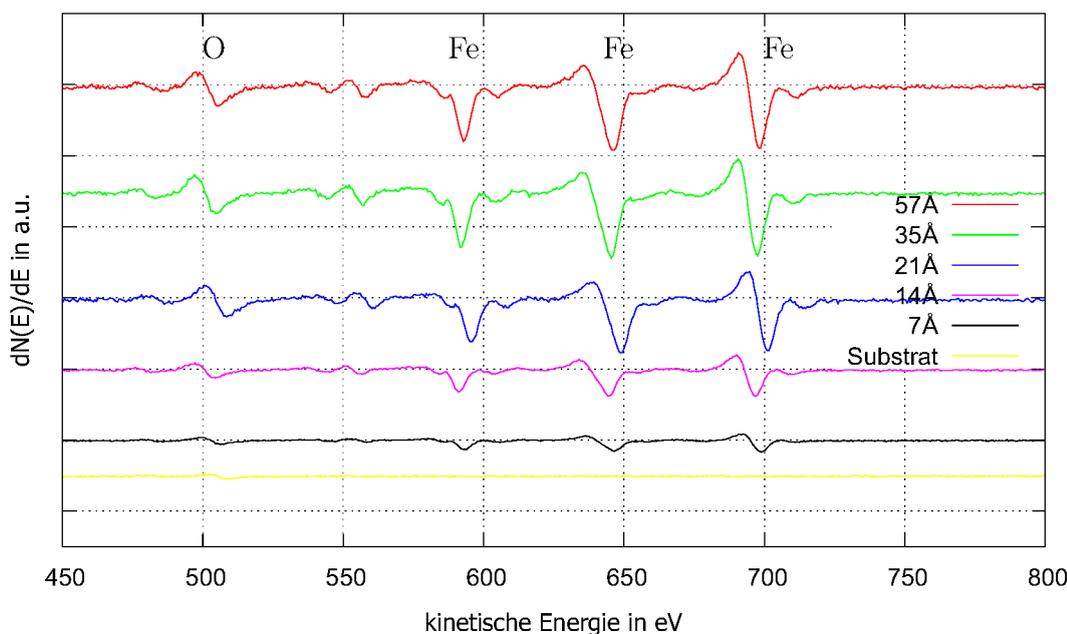


Abbildung 6.3: Veränderung der Eisenpeaks (599 eV, 643 eV und 695 eV) in Abhängigkeit von der Dicke. Beim Aufdampfen von Eisen steigt der Sauerstoffpeak (506 eV) ebenfalls an. Die Angabe der Schichtdicke erfolgt anhand der XRR-Daten.

Die theoretische PPH der oberen Schicht wird nach Gleichung 3.1

$$I_i(z) = K_\Phi \int_0^z N_i(z) \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{i,E} \cos \Theta} \right] dz$$

berechnet. Davon ausgehend kann mit

$$I_{\text{Fe}}(z) = I_{\text{Fe}_{\text{max}}} \exp \left(-\frac{z}{\lambda_{\text{Fe},695\text{eV}} \cos 30^\circ} \right)$$

die PPH von Eisen I_{Fe} ausgerechnet werden, wobei $I_{\text{Fe}_{\text{max}}}$ der maximalen PPH von Eisen bei ausreichender Schichtdicke entspricht und der Austrittswinkel mit 30° zwischen dem Analysator und der Oberflächennormalen gegeben ist. $\lambda_{\text{Fe},695\text{eV}}$ ist die elastische Abschwächungslänge von Eisen bei einer Energie von 695 eV. Die PPH von Silizium I_{Si} ergibt sich nach

$$I_{\text{Si}}(z) = I_{\text{Si}_{\text{max}}} \left[1 - \exp \left(-\frac{z}{\lambda_{\text{Fe},88\text{eV}} \cos 30^\circ} \right) \right].$$

Dabei ist $I_{\text{Si}_{\text{max}}}$ die maximale PPH von Silizium. Die entsprechenden Werte für $\lambda_{i,E}$ werden jeweils aus [23] zum Vergleich entnommen. Der Vergleich in Abbildung 6.4 zeigt, dass die gemessenen PPH des Eisenpeaks den Daten von Lesiak und Koch nahe kommen, während eine große Abweichung zwischen der gemessenen PPH von Silizium

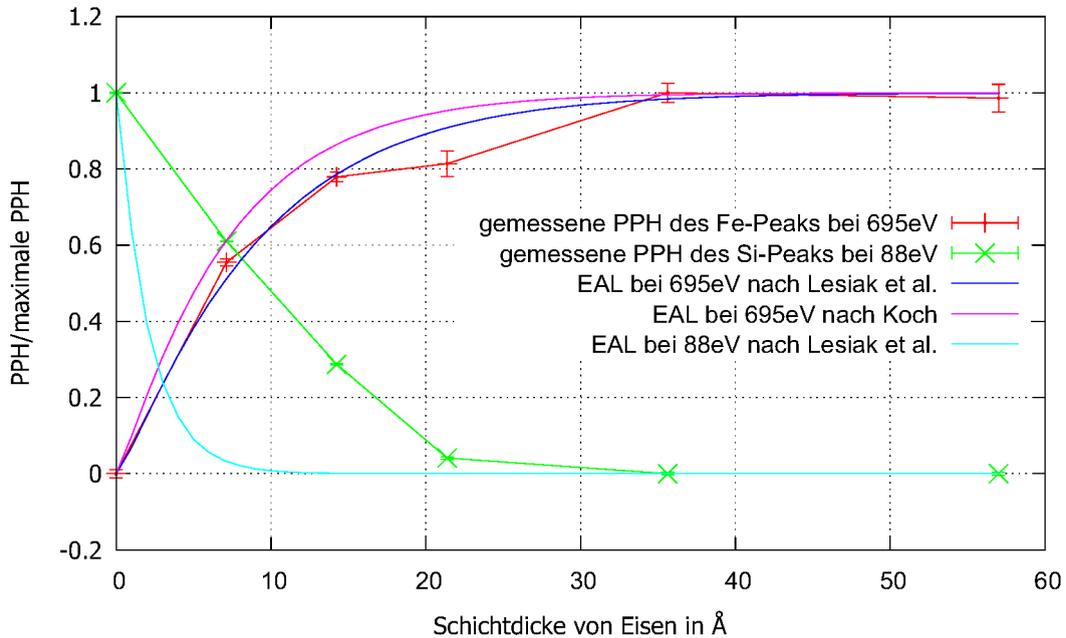


Abbildung 6.4: PPH des Eisenpeaks bei 695 eV und des Siliziumpeaks bei 88 eV in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenschicht. Als Fehler wird dabei das Signal-Rausch-Verhältnis in der Nähe der Peaks verwendet. Die elastische Abschwächungslänge (EAL) wurde aus Lesiak et al. [37] und Koch [38] entnommen. Die angegebene Schichtdicke resultiert aus den XRR-Daten.

und den theoretischen Daten nach Lesiak vorliegt. Die Abweichungen sind vorwiegend an zwei Faktoren auszumachen. Zum einen zeigt die hohe Rauigkeit, die durch XRR-Messung bestätigt wurde, dass Inselwachstum stattgefunden hat. Die Augerelektronen, welche im Silizium ihren Ursprung haben, sind deshalb teilweise von einer deutlich dünneren Eisenschicht bedeckt als angenommen. Da die Austrittstiefe einen exponentiellen Verlauf aufweist, dominieren die Stellen, an denen die Eisenschicht dünner ist, das Signal des Siliziums. Unter diesem Aspekt kann der Verlauf der PPH von Silizium so interpretiert werden, dass bis zu einer Dicke von ca. 20 Å starkes Inselwachstum stattgefunden hat, ehe die Zwischenräume besetzt worden sind, so dass keine exponentielle Abnahme zu erkennen ist. Zum anderen ist keine reine Eisenschicht aufgedampft worden, sondern eine Schicht mit einer Stöchiometrie von $\text{Fe}_{0.87}\text{O}_{0.13}$. Diese Oxidation beeinflusst die elastische Abschwächungslänge $\lambda_{i,E}$. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 13% ist ein erkennbarer Einfluss anzunehmen. Zum Vergleich weichen die Schichtdickenmessungen von Oxiden laut [39] bis zu einer Größenordnung von der wahren Schichtdicke ab.

6.2.2 Cobaltschicht auf einer Eisenschicht

Die Auswertung der XRR-Messung der Cobaltschichten auf der dicken Eisenschicht gestaltet sich deutlich schwieriger. Eine exakte Bestimmung der Dicke der Cobaltschicht ist durch eine Anpassung der Simulation an die Messung nicht möglich, da Eisen und Cobalt ähnliche Eigenschaften besitzen. Die Streulängendichte sowie die

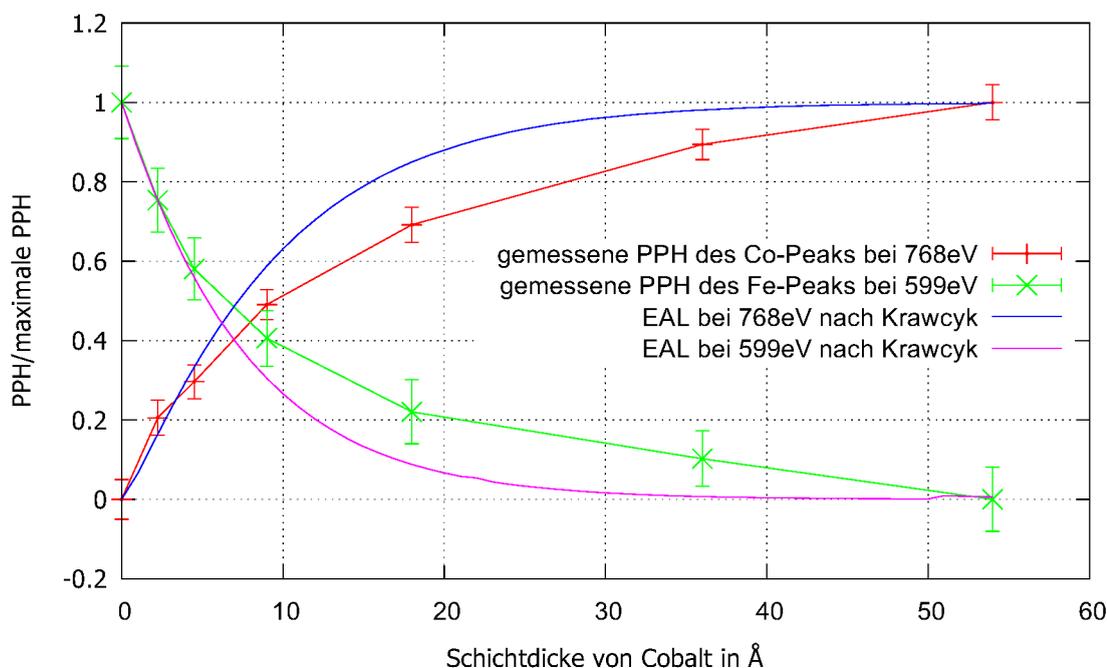


Abbildung 6.5: PPH von Kobalt bei 768 eV und von Eisen bei 599 eV in Abhängigkeit von der Dicke der Cobaltschicht. Die EAL wurde aus Krawczyk [40] entnommen. Die angegebene Schichtdicke resultiert aus der Näherung der XRR-Daten.

Dichte sind die entscheidenden Indikatoren einer XRR-Messung. Ist der Unterschied zwischen diesen gering, kann aufgrund des fehlenden Kontrastes nur die gesamte Dicke der Schicht genau berechnet werden. Unter der Annahme, dass ein konstanter Faktor zwischen der wahren Schichtdicke und der von den Schwingquarzen angegebenen Dicke vorliegt, kann eine Schichtdicke von Cobalt dennoch berechnet werden. Somit werden die "Tooling Faktoren" korrigiert, wobei entscheidend ist, dass die Stöchiometrie der aufgedampften Schicht gleich ist. Als Vergleich wurde die oben aufgedampfte Eisenschicht auf dem Silizium-Substrat gewählt und dementsprechend ein Faktor von ca. $1,4 = 80 \text{ \AA} / 57 \text{ \AA}$. Mit der durch das AES bestimmten Stöchiometrie von $\text{Fe}_{0,87}\text{O}_{0,13}$ ist eine geringe Abweichung zu erwarten. Somit kann die Cobaltschichtdicke berechnet werden, wobei die Oxidationsschicht wieder zu berücksichtigen ist. Demnach liegt die Schichtdicke bei $(54 \pm 5) \text{ \AA}$. Die Rauigkeit liegt in Bereichen von 15 \AA bis 20 \AA und ist somit wieder sehr hoch. Die in Abbildung 6.6 gezeigte Abweichung von den Daten nach Krawczk kann wieder mit der hohen Rauigkeit sowie mit Oxidation der Cobaltschicht $\text{Co}_{0,82}\text{O}_{0,18}$ begründet werden.

6.2.3 Eisenschicht auf einer Silberschicht

Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, sind zwei weitere Proben gewachsen worden, um deren Schichtdicke zu bestimmen. Zuerst wurde auf ein GaAs-Substrat 3 \AA Eisen aufgedampft, danach eine 200 \AA dicke Silberschicht als Pufferschicht und auf diese Eisenschichten. Trotz genauer Beachtung des bewährten Rezeptes nach [36] ist die

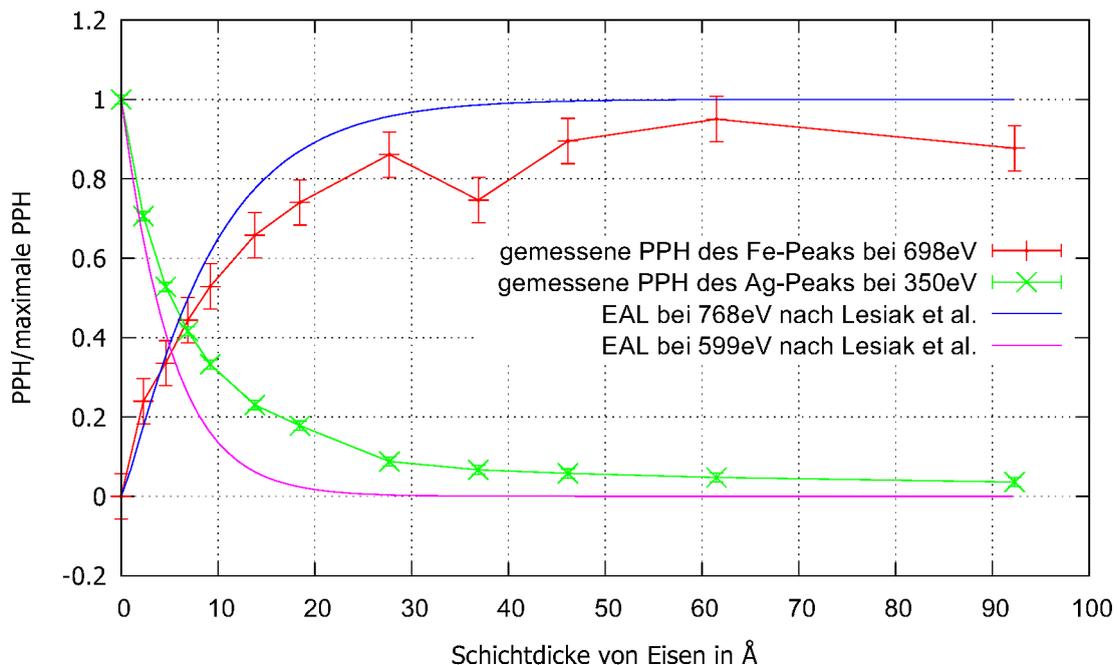


Abbildung 6.6: PPH von Eisen bei 698 eV und von Silber bei 350 eV in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenschicht. Die EAL wurde aus Lesiak et al. [37] entnommen. Die angegebene Schichtdicke resultiert aus der Korrektur der Aufdampftrate.

XRR-Messung dieser Probe nicht auswertbar, da eine zu hohe Rauigkeit vorliegt. Neben einem unterschiedlichen Substrat kann die Rauigkeit dadurch verursacht werden, dass die Schicht nicht kontinuierlich aufgedampft worden ist, sondern zwischendurch immer wieder Messungen stattgefunden haben und die Probe dazu in die AES-Kammer transferiert wurde. Ausgehend von einem Sauerstoffgehalt von ca. 7% in der Eisenschicht wurde statt des Faktor von 1,4 ein Faktor von 1,3 zur Korrektur der Schichtdicke gewählt. Dementsprechend zeigt die Abbildung 6.6 die PPH von Eisen und von Silber in Abhängigkeit von der korrigierten Schichtdicke. Selbst bei der sehr dicken Eisenschicht von 92 \AA ist im Augerspektrum ein Silberpeak vorhanden. Dies spricht zum einen wieder für eine sehr hohe Rauigkeit, welche die XRR-Messung schon gezeigt hat. Wie schon erwähnt resultieren aus dem Inselwachstum vereinzelt Stellen, an denen die Schichtdicke der Eisenschicht dünner ist. Diese Stellen dominieren im Augerspektrum aufgrund des exponentiellen Abfalls bzw. Anstiegs. Neben dem Inselwachstum kann zum anderen Diffusion die Ursache sein. Diffusion würde erklären, dass die Intensität des Silbers nicht abfällt, indem Silberatome zur Oberfläche diffundieren.

6.2.4 Silberschicht auf einer Eisenschicht

Alternativ wurde in der letzten Probe 100 \AA Eisen auf ein GaAs-Substrat und auf diese Schicht Silberschichten. Ohne Silber als Pufferschicht zwischen GaAs und Eisen wird ein stark ausgeprägtes Inselwachstum erwartet. Die XRR-Messung zeigt eine

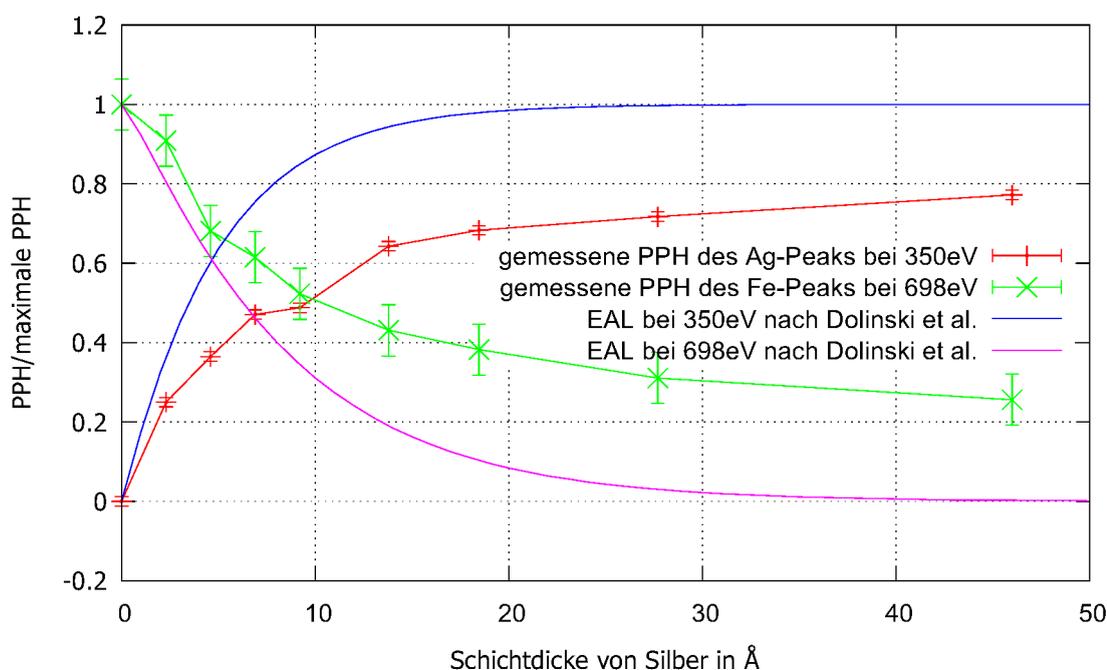


Abbildung 6.7: PPH von Silber bei 350 eV und von Eisen bei 698 eV in Abhängigkeit von der Dicke der Eisenschicht. Die EAL wurde aus Dolinski [41] entnommen. Die Angabe der Schichtdicke erfolgt anhand der XRR-Daten.

hohe Rauigkeit. Anhand der Abbildung 6.7 ist vor allem Diffusion als Ursache auszumachen. Die Intensität von Silber steigt deutlich langsamer an und die Eisenintensität fällt langsamer im Vergleich zur Theorie. Entscheidend ist allerdings, dass der Verlauf Eisenintensität nicht gegen null tendiert. Dies zieht eindeutig, dass die Silberschicht nicht auf die Eisenschicht aufgedampft wird, sondern dass Eisenatome in Richtung der Oberfläche diffundieren, d.h. eine Vermischung stattfindet.

6.2.5 Zusammenfassung der Schichtdickenbestimmung

Zusammenfassend ist die Schichtdickenbestimmung durch Augerelektronenspektroskopie stark abhängig von der Rauigkeit der Proben. Zusätzlich beeinflusst die Oxidation die elastische Abschwächungslänge, indem diese größer wird. Die größte systematische Abweichung entsteht allerdings durch Diffusion. Die Charakteristik der Schichtdickenbestimmung durch Augerelektronenspektroskopie besteht in der Abschwächung durch eine Deckschicht. Diffundieren Atome aus der unteren Schicht zur Oberfläche dominieren diese das Signal, anstatt der Atome in der abgedeckten Schicht. Wie in der vierten Probe gezeigt, folgt aus Diffusion schnell ein systematischer Fehler von über 100%. Interessant ist allerdings nicht der systematische Fehler aufgrund von Inselwachstum, Oxidation oder Diffusion. Für die Genauigkeit der Augermessung ist das Signal-Rausch-Verhältnis, das durch die Fehlerbalken in den Abbildungen wiedergespiegelt wird. Hierbei ist der Fehler bei kleineren Peaks entsprechend höher als bei großen Peaks wie bei Silber. Bei einer Peakhöhe entsprechend der von Eisen oder Cobalt liegt ca. ein Fehler bis zu 30% vor bis zu einer Schichtdicke von zwei mal der elastischen Abschwächungslänge. Hierbei gilt, dass Genauigkeit mit zunehmender Dicke der Deckschicht sinkt aufgrund des exponentiellen Verlaufes der Augerintensität. Der Bereich, in dem die Schichtdicke mit dem AES bestimmt werden kann, hängt stark von der elastischen Abschwächungslänge der oberen Schicht ab. Die EAL ist z.B. bei Silber deutlich kleiner als bei Eisen oder Cobalt. Bei Silber kann die Schichtdicke daher nur im Bereich von 0 Å bis 20 Å bestimmt werden. Falls die obere Schicht aus Eisen oder Cobalt besteht, ist es möglich, die Schichtdicke im Bereich von 0 Å bis 40 Å zu bestimmen.

6.3 Stöchiometrie

6.3.1 Stöchiometrie der Legierungen

Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben wurde, sind verschiedene Titanlegierungen mit dem AES gemessen worden. Da die Genauigkeit der AES Daten von Interesse ist, wurde die Stöchiometrie durch RBS exakt gestimmt. Die RBS-Messungen sind im Ionenstrahlzentrum des Helmholtz Zentrums Dresden Rossendorf durchgeführt worden. Der Stöchiometrie von Titan-Mangan- und Titan-Eisen-Legierungen sehr genau mittels RBS bestimmt werden. In den Abbildungen 6.8 und 6.9 sind die Augerspektren der TiMn-Legierungen dargestellt. Neben dem gemessenen Spektrum ist ein Vergleichsspektrum dargestellt, welches sich aus den Referenzspektren von Titan und Mangan zusammensetzt. Dabei muss die Veränderung der Teilchendichte ρ noch berücksichtigt werden, so dass sich das Vergleichsspektrum nach

$$f(\text{Vergleich}) = \frac{\rho_{\text{Ti}}}{\rho_{\text{Ag}}} \cdot K_{\text{Ti}} \cdot \frac{f(\text{Ti})}{f(\text{Ag})} + \alpha_{\text{Ti}} + \frac{\rho_{\text{Mn}}}{\rho_{\text{Ag}}} \cdot K_{\text{Mn}} \cdot \frac{f(\text{Mn})}{f(\text{Ag})} + \alpha_{\text{Mn}}$$

zusammensetzt. $f(\text{Vergleich})$, $f(\text{Ag})$, $f(\text{Ti})$ und $f(\text{Mn})$ stehen für die jeweiligen Spektren. ρ gibt die Teilchendichte an und α ist ein Offset um die Spektren in y -Richtung anzupassen. Alternativ kann die Konzentration des Elementes i nach Gleichung 3.7 mit

$$K_i = \frac{N_i}{\sum N_j} = \frac{I_i/S_i}{\sum I_j/S_j}$$

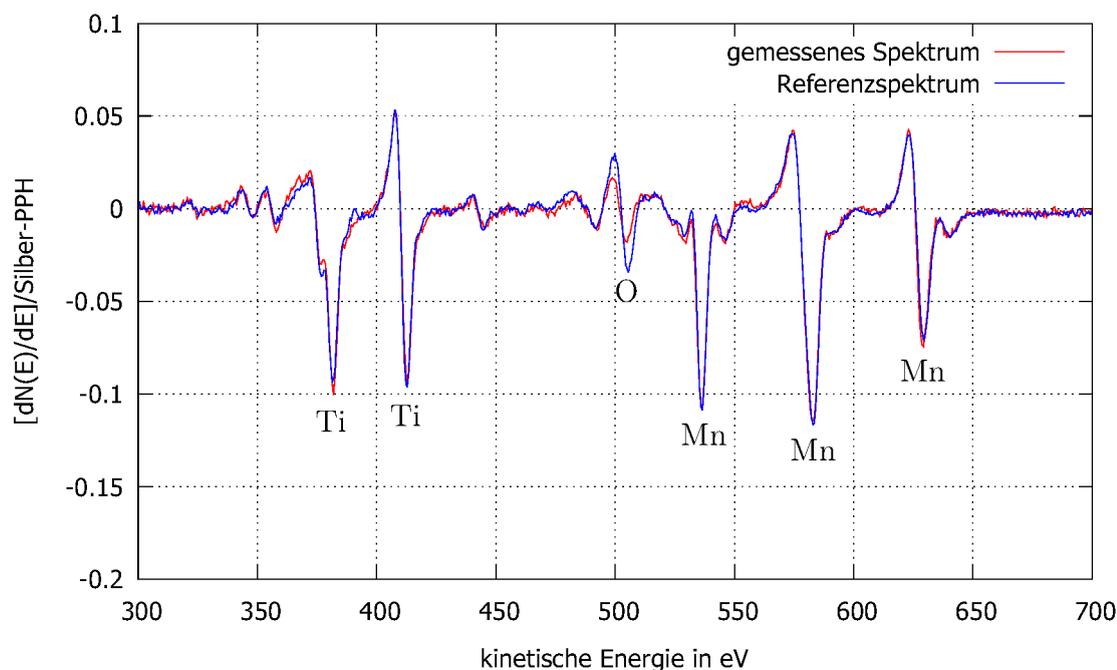


Abbildung 6.8: Vergleich des Augerspektrums von TiMn51 (Stöchiometrie laut RBS) mit der Referenzspektrum (52 % Ti und 48 % Mn).

berechnet werden. Da die Konzentration von Sauerstoff uninteressant ist, wird nur das Verhältnis zwischen Titan und Mangan durch

$$K_{\text{Ti}} = \frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Ti}} + N_{\text{Mn}}} = \frac{I_{\text{Ti}}/S_{\text{Ti}}}{I_{\text{Ti}}/S_{\text{Ti}} + I_{\text{Mn}}/S_{\text{Mn}}}$$

berechnet. Hierzu wird jeweils der größte Peak verwendet. Das bedeutet der Titanpeak bei 413 eV und der Manganpeak bei 582 eV. Für die erste TiMn-Legierung (dargestellt in Abbildung 6.8) berechnet sich damit ein Verhältnis von 52 % Titan zu 48 % Mangan. Dieses Verhältnis ist auch für das Vergleichspektrum in der Abbildung benutzt worden. Der Vergleich zwischen dem gemessenen Spektrum mit dem Referenzspektrum zeigt, dass der erste Titanpeak bei ca. 381 eV größer ist als der Peak im Referenzspektrum. Dies liegt an der Oxidation, erkennbar an dem großen Sauerstoffpeak. Dies wird für die Titan-Eisen-Legierungen genauer erklärt. In Abbildung 6.9 ist das Spektrum der zweiten TiMn-Legierung dargestellt. Aufgrund der geringen Oxidation haben keine Peakveränderungen stattgefunden, so dass das Referenzspektrum für alle Peak passt. Einzig der Sauerstoffpeak ist auffällig, da er im gemessenen Spektrum kleiner ist. Die Ursache hierfür liegt in der Oxidationsschicht, die sich auf dem Mangan in der Effusionszelle gebildet hat. Diese wurde zur Messung des Referenzspektrums nicht komplett verdampft, während sie vor der Herstellung der zweiten TiMn-Legierung weiter verdampft wurde, so dass die Sauerstoffkonzentration geringer ist. Der Vergleich mit den RBS-Messungen ist zusammen mit den TiFe-Legierungen in Tabelle 6.1 dargestellt.

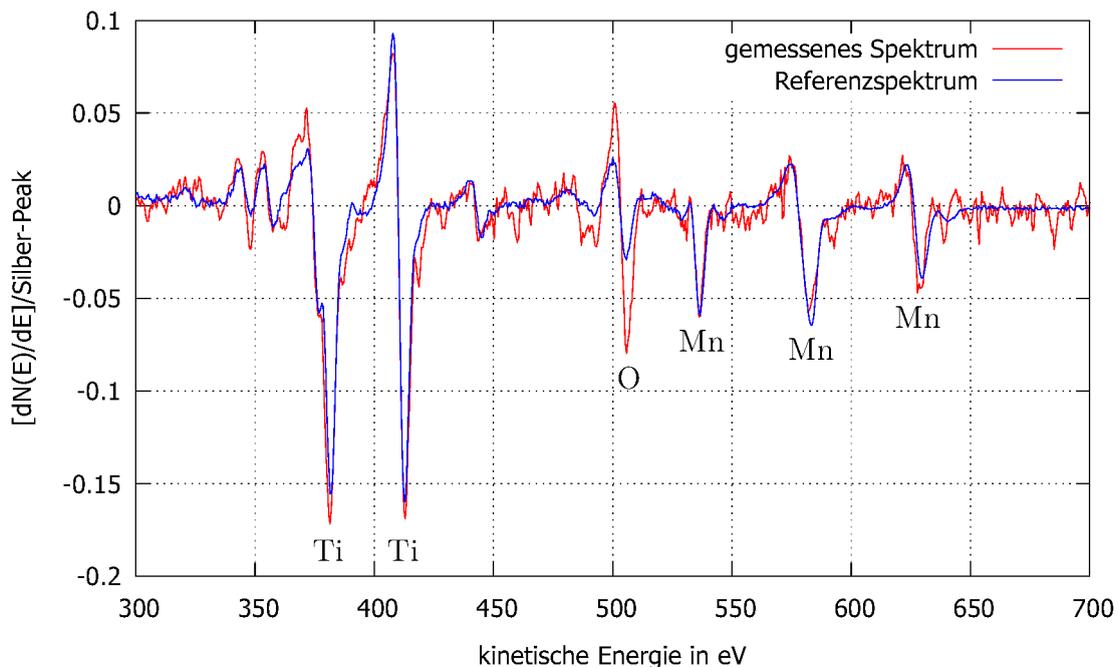


Abbildung 6.9: Vergleich des Augerspektrums von TiMn28 (Stöchiometrie laut RBS) mit der Referenzspektrum (74 % Ti und 26 % Mn).

Die gemessenen Augerspektren der TiFe-Legierungen sind in Abbildung 6.10 zu sehen. Die Stöchiometrie von TiFe69, TiFe75 und TiFe87 ist anhand der RBS-Ergebnisse angegeben. Für TiFe35 wurde keine RBS-Messung durchgeführt und daher ist die Stöchiometrie durch das Augerspektrum gegeben. Qualitativ ist zu erkennen, dass der Titananteil dieses Spektrums im Vergleich zum TiFe69-Spektrum deutlich höher ist und Eisenpeaks etwa doppelt so groß sind, wie es aus den Frequenzänderungen des Schwingquarzes zu erwarten war. Der Vergleich der vier Spektren zeigt eine interessante Veränderung des Maximums des zweiten Titanpeaks bei ca. 406 eV. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich dieser Peak bei höheren Sauerstoffkonzentrationen verändert. Dies ist am besten im Vergleich mit den Referenzspektren in den Abbildung 6.11 für TiFe69 und in Abbildung 6.12 für TiFe75 zu erkennen, da hier die Sauerstoffkonzentration am höchsten ist. Der Sauerstoffpeak ist dabei vor allem auf eine längere Dauer zwischen der Schichtherstellung und der Messung zurückzuführen.

McBreen und Polak [42] haben die Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur auf TiFe-Legierungen mit einem AES untersucht. Resultat dieser Untersuchung war, dass vor allem die Titankomponente der Legierung oxidiert. Daher bildet sich oxidiertes Titan an der Oberfläche. Durch die Oxidation liegt ein weiterer Augerübergang vor, dessen Peak sich mit dem Maximum des zweiten Titanpeaks bei ca. 406 eV überlagert, so dass dieses signifikant abgeschwächt wird. Unter Berücksichtigung dieser Untersuchung kann nur der erste Titanpeak bei ca. 381 eV zur Stöchiometriebestimmung verwendet werden.

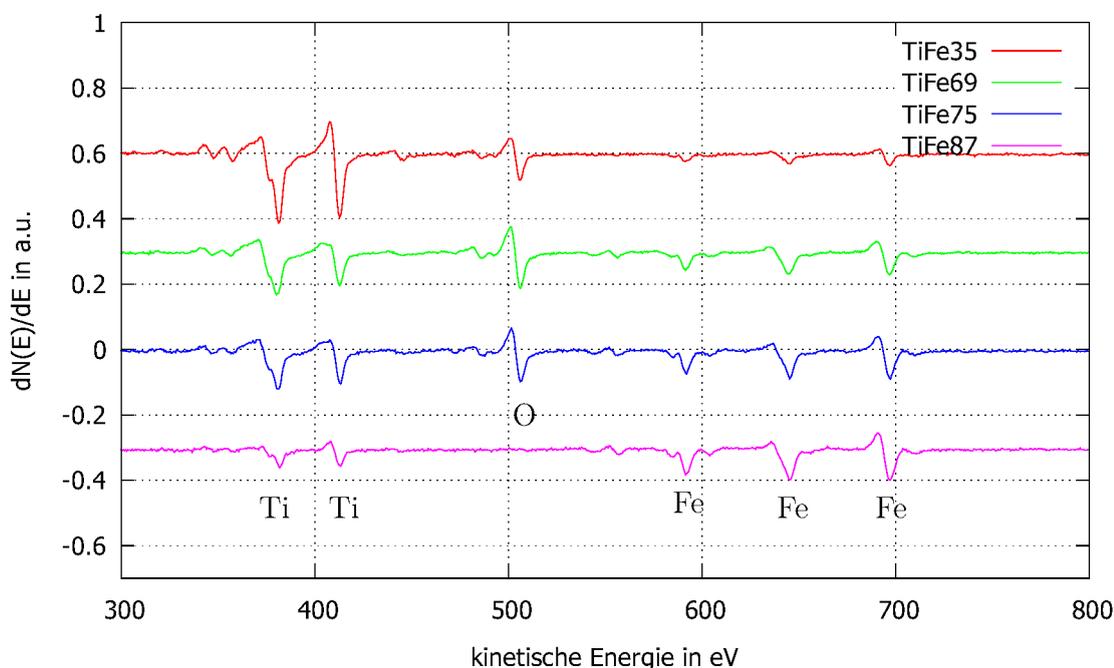


Abbildung 6.10: Vergleich der Augerspektren der Titaneisenlegierungen. Die Stöchiometrie von TiFe69, TiFe75 und TiFe87 ist anhand der RBS-Ergebnisse angegeben. Die Stöchiometrie von TiFe87 anhand des Augerspektrum, da keine RBS-Messung durchgeführt wurde.

Allgemein werden auch die Eisenpeaks durch Oxidation beeinflusst. Sault [43] untersuchte dies mit dem Resultat, dass die PPH der drei Eisenpeaks mit zunehmender Oxidation sinken, indem sich die Form der Peaks verändert. Dabei verringert sich die PPH der drei Peaks nicht gleich stark, sondern der dritte Peak bei 712 eV sinkt am stärksten und der zweite Peak bei 643 eV wird am geringsten beeinflusst. Unter Berücksichtigung dieser Untersuchungen kann die Stöchiometrie anhand der Augerspektren mit den RBS-Daten verglichen werden (siehe Tabelle 6.1).

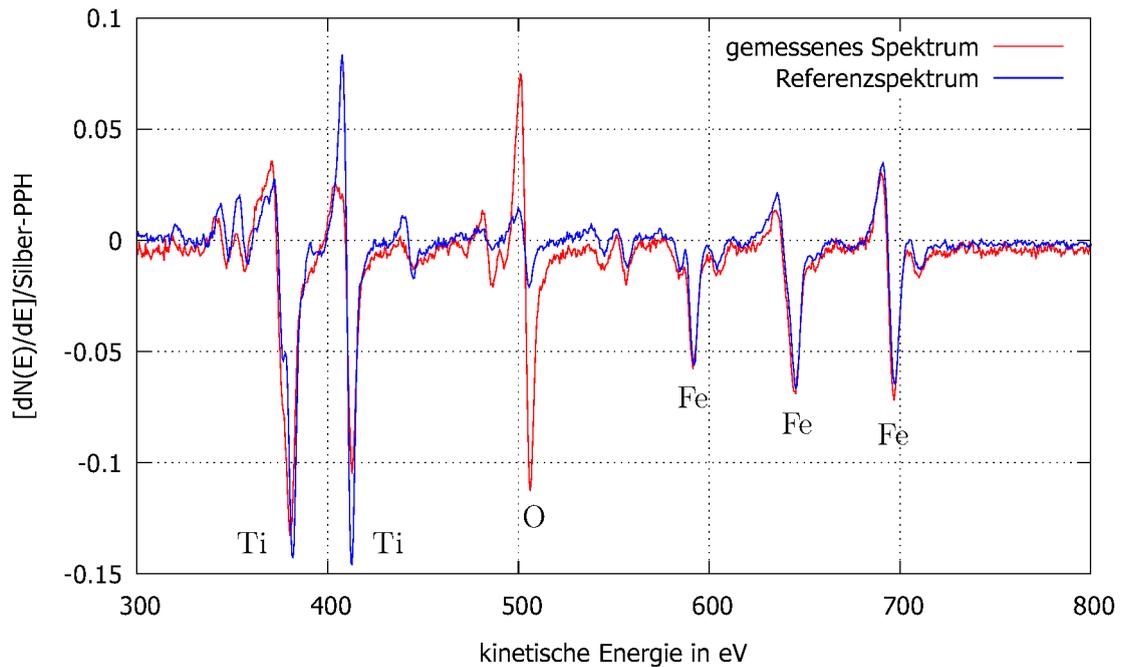


Abbildung 6.11: Vergleich des Augerspektrums von $TiFe_{69}$ (Stöchiometrie laut RBS) mit der Referenzspektrum (37% Ti und 63% Fe).

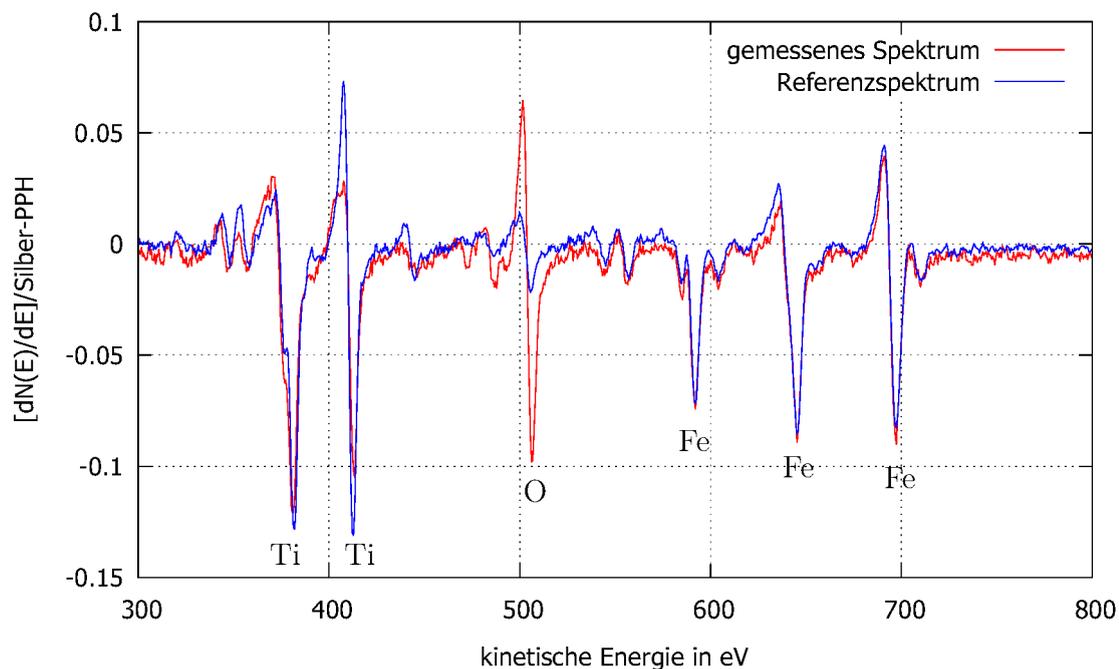


Abbildung 6.12: Vergleich des Augerspektrums von $TiFe_{75}$ (Stöchiometrie laut RBS) mit der Referenzspektrum (30 % Ti und 70 % Fe).

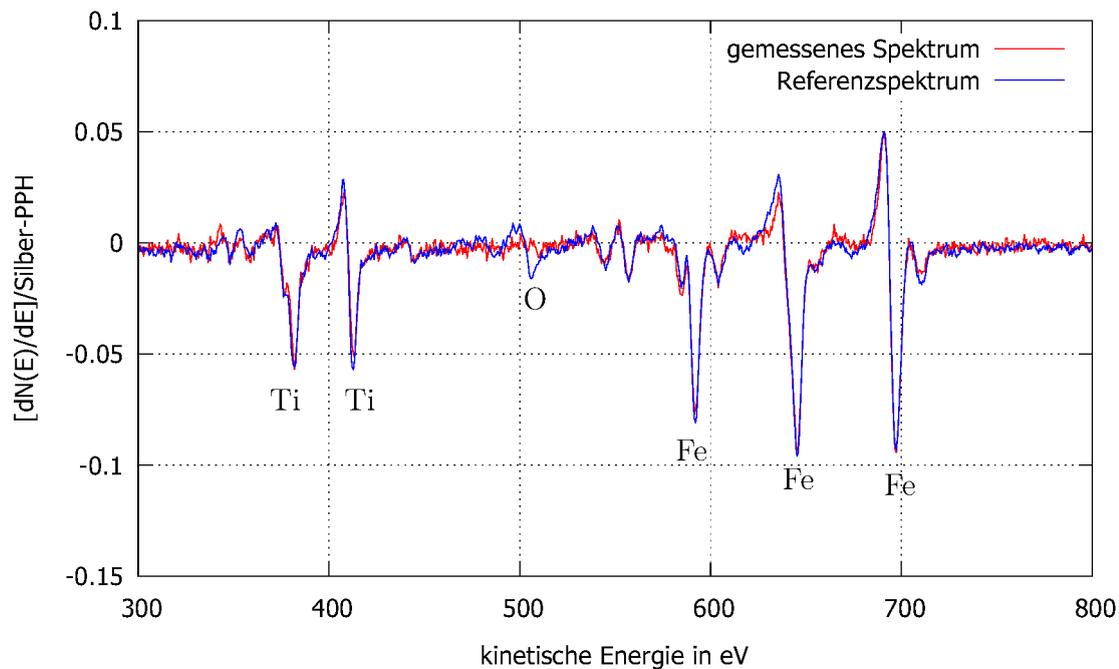


Abbildung 6.13: Vergleich des Augerspektrums von $TiFe_{86}$ (Stöchiometrie laut RBS) mit der Referenzspektrum (14 % Ti und 86 % Fe).

Allgemein ist laut [44] ein Fehler in der Stöchiometriebestimmung durch Augerelektronenspektroskopie von ca. $\pm 5\%$ zu erwarten, falls Sensitivitätsfaktoren ermittelt worden sind. Die Tabelle 6.1 zeigt, die Stöchiometrien der TiMn-Legierungen anhand der Augerspektren im Vergleich zur RBS-Messung in diesem Fehlerbereich liegen. Die Stöchiometrie von TiFe13 stimmt mit der RBS-Messung sehr genau überein. TiFe69 und TiFe75 zeigen eine zu hohe Titankonzentration. Wie oben beschrieben wurde ist der erste Titanpeak zur Auswertung der Augerspektren verwendet worden. Dieser wird durch die Oxidation kaum beeinflusst, während die PPH der Eisenpeaks abgeschwächt wird, so dass eine zu hohe Titankonzentration als systematischer Fehler die Folge ist.

Daher kann zusammenfassend von einem Fehler von $\pm 5\%$ ausgegangen werden, falls keine Oxidation vorliegt. Ist die Sauerstoffkonzentration zu hoch, müssen die Peaks ausgewählt werden, welche durch Oxidation am geringsten beeinflusst werden, wie der erste Titanpeak bei ca. 381 eV. Dementsprechend muss ein systematischer Fehler berücksichtigt werden.

Tabelle 6.1: Vergleich zwischen den Stöchiometriebestimmungen durch Augerelektronenspektroskopie und RBS der hergestellten Legierungen.

Legierung	RBS		AES-Messung	
	Ti	Mn	Ti	Mn
TiMn51 in Abb. 6.8	48,9 %	51,1 %	52 %	48 %
TiMn28 in Abb. 6.9	71,7 %	28,3 %	74 %	26 %
	Ti	Fe	Ti	Fe
TiFe69 in Abb. 6.11	30,9 %	69,1 %	37 %	63 %
TiFe75 in Abb. 6.12	25,4 %	74,6 %	30 %	70 %
TiFe86 in Abb. 6.13	13,3 %	86,7 %	14 %	86 %

6.3.2 Stöchiometrie von LSMO

Zum Abschluss sind drei Lantanstrontiummanganat-Proben mit unterschiedlichen Stöchiometrien hergestellt worden. Die RBS-Ergebnisse sind im Vergleich zu den gewünschten Stöchiometrien aus den Frequenzänderungen des Schwingquarzes in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: *Stöchiometrien der LSMO-Proben. Vergleich zwischen den Stöchiometrien laut den Frequenzänderungen des Schwingquarzes und den RBS-Ergebnissen.*

Stöchiometrie laut QMB	RBS Ergebnis			
	La	Sr	Mn	O
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	0,40	0,60	1	2,9
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	0,5	0,5	1	3
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	0,75	0,35	1	3

Die $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Probe, die nach dem bereits erfolgreich getesteten Rezept hergestellt worden ist, besitzt exakt die gewünschte Stöchiometrie. Bei der $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Probe haben sich die Lanthan- und Strontiumanteile verändert, wenn auch nicht in dem Maße, wie erwartet. Der geringere Druck in der Hauptkammer stand nicht im Zusammenhang mit Sauerstoffkonzentration, wie es angenommen wurde. Dementsprechend ist die Sauerstoffkonzentration der $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ -Probe geringer, da hier der Sauerstofffluss verringert worden ist. Die Sauerstoffkonzentration ist nur minimal gesunken, obwohl der Sauerstofffluss halbiert wurde.

Zunächst muss erwähnt werden, dass es während der Messung der Proben zu Aufladungseffekten gekommen ist. Bei gut leitenden Proben bildet die Fermienergie die Referenz für die detektierten Elektronen, da die Probe geerdet oder mit dem Analysator verbunden ist, so dass beide Fermi-Niveaus gleich sind. Bei Isolatoren ist das Leitungsband leer und somit ist eine Erdung nicht erfolgreich. Eine negative Aufladung, verursacht durch die Primärelektronen, erhöht das Fermi-Niveau und damit die Energie der detektierten Elektronen. Die Konsequenzen der Aufladungseffekte sind in [25] genauer beschrieben. Es gibt verschiedene Ansätze, um Aufladungseffekte zu verhindern, z.B. kann versucht werden, die Aufladung durch niederenergetische Ionen zu neutralisieren. Allgemein wird durch eine moderate Aufladung nur die Energie verschoben, während eine höhere Aufladung die Form der Peaks beeinflusst und somit die quantitative Analyse erschwert.

Die Augerspektren der LSMO-Proben sind in Abbildung 6.14 zu sehen, wobei die angegebenen Stöchiometrien aus den RBS-Messungen hervorgehen. Neben den dargestellten Peaks besitzen die Spektren einen Strontiumpeak bei ca. 1643 eV. Da dieser im Vergleich zum reinen Element deutlich kleiner ist, wird das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein, um diesen zu verwenden. Das Gleiche gilt für die beiden Lanthanpeaks bei 705 eV und 722 eV. Der Lanthanpeak bei 620 eV überlagert sich zum Teil mit dem Manganpeak bei 629 eV, so dass diese beiden Peaks zur Analyse nicht benutzt werden

können. Somit können nur die Strontiumpeaks bei 61 eV, 82 eV sowie 100 eV, der Lanthanpeak bei 74 eV, der Sauerstoffpeak bei 506 eV und die Manganpeaks bei 536 eV sowie 583 eV ausgewertet werden.

Für Sauerstoff wurde kein Referenzspektrum gemessen, so dass nur die Konzentration von Lanthan, Strontium und Mangan anhand der Sensitivitätsfaktoren berechnet worden sind. Der Fehler im Vergleich zum RBS-Ergebnis lag dabei bei $\pm 70\%$. Neben den Aufladungseffekten liegt dies am Sauerstoff. Wie bei den Legierungen bereits erwähnt, müssten die Referenzspektren mit der gleichen Sauerstoffkonzentration gemessen werden, um eine exakte Stöchiometriebestimmung durchzuführen. Eine genauere Auswertung ist möglich, indem die $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Probe als Referenz genommen wird und ausgehend von dieser neue Sensitivitätsfaktoren berechnet werden (s. Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Sensitivitätsfaktoren ausgehend von der $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Probe. Der Sensitivitätsfaktor von Mangan bei 583 eV resultiert nur aus dem Minimum.

Element	Energie	Sensitivitätsfaktor
Strontium	61 eV	0,62
Strontium	82 eV	0,69
Strontium	100 eV	2,01
Lanthan	74 eV	2,86
Sauerstoff	506 eV	0,52
Mangan	536 eV	0,19
Mangan	583 eV	0,23

Die Stöchiometrie ausgehend der neuen Sensitivitätsfaktoren ist in Tabelle 6.4 dargestellt.

Tabelle 6.4: Stöchiometrien der LSMO-Proben. Vergleich zwischen den RBS- und AES-Ergebnissen

RBS-Messung	AES-Messung			
	La	Sr	Mn	O
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$	0,32	0,41	0,79	3,48
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{2,9}$	0,81	0,16	0,65	3,37

Trotz der neuen Sensitivitätsfaktoren liegt ein Fehler von $\pm 55\%$ vor. Da die zur Analyse benutzten Peaks teilweise bei sehr kleinen Energie (ca. 100 eV) liegen, ist die elastische Abschwächungslänge sehr klein, so dass die Kristallstruktur einen entscheidenden Einfluss haben könnte. Eine andere Ursache könnte wieder eine Kontamination von Sauerstoff an der Oberfläche nach der Herstellung der Proben zurückzu-

führen sein. Während die Sauerstoffkonzentration ansteigt, sinken die Konzentrationen von Lanthan, Strontium und Mangan mit der Ausnahme von Lanthan in der $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{2.9}$ -Probe. Hierbei ist das Spektrum allerdings interessant (s. Abbildung 6.14). In den anderen beiden Spektren folgt 8 eV nach dem Lanthanpeak ein Strontiumpeak, wohingegen dieser im $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_{2.9}$ -Spektrum nicht zu sehen ist. Aus der Annahme, dass sich dieser Strontiumpeak mit dem Lanthanpeak überlagert, folgt eine höhere Lanthankonzentration, welche zusätzlich die Konzentrationen der anderen Komponenten abschwächt, da die Konzentration nach Gleichung 3.7 ausgerechnet wird. Somit liegen drei Ursachen für die hohen Abschweichungen vor. Eine exaktere Berechnung der Stöchiometrie kann erreicht werden, indem die Sputterionenquelle eingesetzt wird. Die oberste Schicht wird abgetragen und damit die gegebenenfalls kontaminierte Oberfläche.

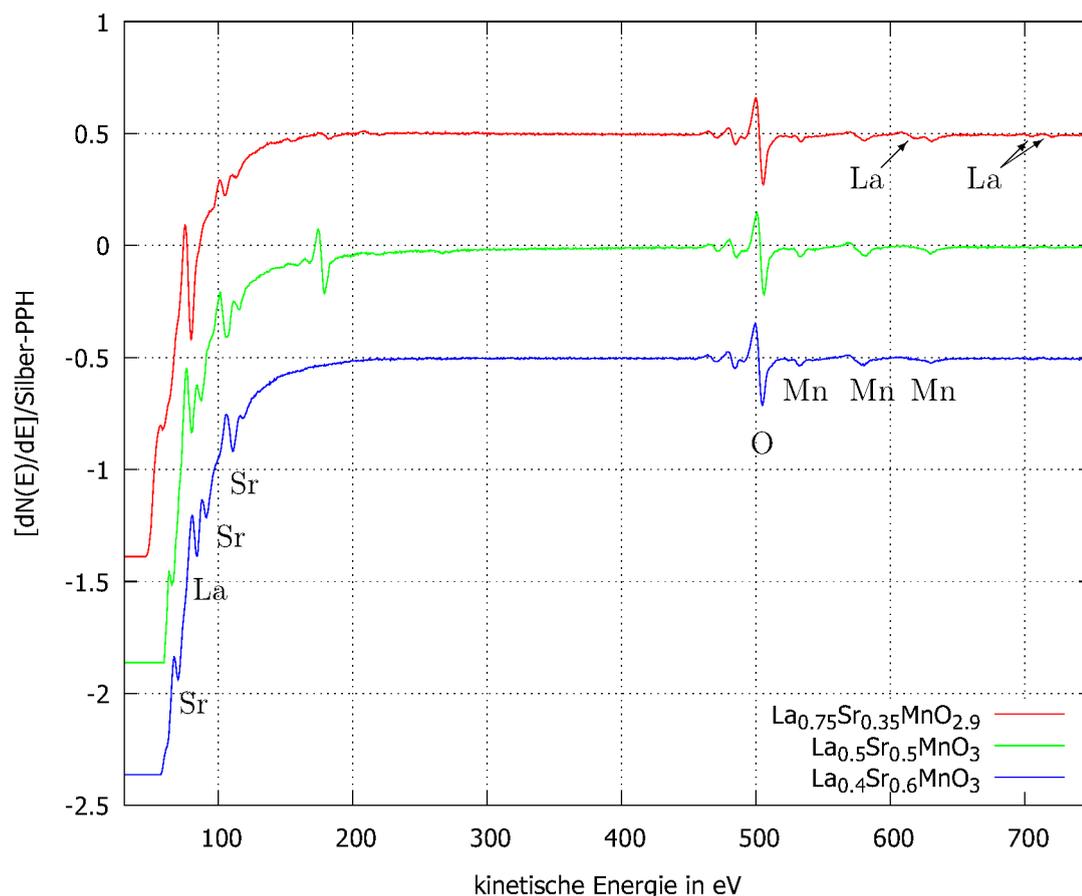


Abbildung 6.14: Augerspektren der verschiedenen LSMO-Proben. Die angegebenen Stöchiometrien ergeben sich aus den RBS-Messungen. Durch Aufladungseffekte haben sich die Spektren verschoben. Dies wurde korrigiert, indem die Spektren um die Differenz zwischen der Energie des gemessenen Sauerstoffpeak und dem normalen Energie des Sauerstoffpeaks verschoben wurden. Der Peak im $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -Spektrum bei ca. 180 eV ist ein Artefakt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Bachelorarbeit wurden drei Ziele verfolgt. Zunächst die Optimierung verschiedener Parameter des AES, um eine hohe laterale Auflösung zu erhalten. Als zweites wurde die Genauigkeit der Schichtdickenmessung anhand verschiedener Schichten kontrolliert. Das dritte Ziel war die Stöchiometriebestimmung von Legierung und Perowskiten.

Nach der Optimierung des axialen und radialen Abstandes zwischen der Probenoberfläche und dem Analysator, wurden die optimalen Einstellungen für die Modulation und den Fokus ermittelt. Es resultierte eine FWHM des Elektronenstrahls von 0,54 mm, welche im Bereich der Angaben des Herstellers liegt.

Bei der Schichtdickenbestimmung hat sich gezeigt, dass Inselwachstum zu einer systematischen Unterschätzung der Schichtdicke führt, was bis zu 50 % ausmachen kann. Durch Diffusion erhöht sich der systematische Abweichung deutlich auf über 100 %. Aufgrund der Oberflächensensitivität kann die Schichtdicke im Bereich von 0 Å bis ca. 40 Å bestimmt werden.

Die Stöchiometrie von Legierungen kann mit einem Fehler von 5% bestimmt werden, wobei Oxidation das Ergebnis generell verfälscht. Die Stöchiometriebestimmung von Oxiden zeigt eine hohe Ungenauigkeit von bis zu $\pm 55\%$.

Zur exakteren Bestimmung können Referenzspektren für die Elemente mit Oxidation gemessen werden, um den systematischen Fehler zu verringern. Eine Realisierung der Schichtdicken- und Stöchiometriebestimmung in Form einer Software erleichtert die Auswertung.

Ausgehend von dieser Bachelorarbeit kann das Augerelektronenspektrometer nun innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen zur quantitativen Analyse verwendet werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Bachelorarbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank **Prof. Dr. Thomas Brückel** für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit am Institut für Streumethoden schreiben zu können.

Prof. Dr. Arnold Förster danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei **Dr. Alexander Weber** für die großartige Betreuung während dieser Arbeit. Die Diskussionen haben mir neue Denkanstöße für mein physikalisches Verständnis gegeben.

Eine besonderer Dank gilt **Markus Waschk** für die zeitaufwendige Unterstützung bei der Schichtherstellung, die Diskussionen und das Lesen meiner Bachelorarbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei **Richard Wilhelm** und **Dr. Johannes von Borany**, die die RBS-Messungen im Ionenstrahlzentrum am Helmholtz Zentrum Dresden Rossenbach durchgeführt haben.

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Kollegen für das gute Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Aufgrund der Unterstützung hat mir die Bachelorarbeit viel Spaß gemacht. Vielen Dank!

Literaturverzeichnis

- [1] P. Auger. *J. Physique Radium*, 6:205, 1925.
- [2] J. J. Lander. Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials. *Physical Review.*, 91:1382, Sep 1953.
- [3] L. A. Harris. Analysis of Materials by Electron-Excited Auger Electrons. *Journal of Applied Physics*, 39(3):1419–1428, 1968.
- [4] L. A. Harris. Some Observations of Surface Segregation by Auger Electron Emission. *Journal of Applied Physics*, 39(3):1428–1431, 1968.
- [5] P. W. Palmberg, G. K. Bohn, and J. C. Tracy. High Sensitivity Auger Electron Spectrometer. *Applied Physics Letters*, 15(8):254–255, 1969.
- [6] J. Reichow. *DCA MBE M600 Handbuch*. DCA Instruments, Berlin, 2010.
- [7] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, fifth edition, 2010.
- [8] C.C. Chang. Auger Electron Spectroscopy. *Surface Science*, 25:55, 1971.
- [9] Lawrence E. Davis, Noel C. MacDonald, Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, and Roland E. Weber. *Handbook of Auger electron spectroscopy : a reference book of standard data for identification and interpretation of auger electron spectroscopy data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 2nd edition, February 1976.
- [10] W.A. Coghlan and R.E. Clausing. Auger Catalog Calculated Transition Energies listed by Energy and Element. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 5(4):317–469, 1973.
- [11] M.F. Chung and L.H. Jenkins. Auger Electron Energies of the Outer Shell Electrons. *Surface Science*, 22(2):479–485, 1970.
- [12] K.D. Childs, L.A. Vanier, J.F. Moulder, D.F. Paul, W.F. Stickle, and D.G. Watson. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., Minnesota, 1995.
- [13] K. Siegbahn et al. *ESCA applied to free molecules*. North-Holland Publishing, Amsterdam, London, 1969.

- [14] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, volume 4 of *Monographs in modern chemistry*. Verlag Chemie International, Weinheim, 1974.
- [15] E.H.S. Burshop. *Journal Physique Radium*, 16:625, 1955.
- [16] T. A. Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1975.
- [17] C.R. Worthington and S.G. Tomlin. The Intensity of Emission of Characteristic X-Radiation. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 69(5):404, 1956.
- [18] R. Shimizu. Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(11R):1631, 1983.
- [19] M. P. Seah. Data Compilations: Their Use to improve Measurement Certainty in Surface Analysis by AES and XPS. *Surface and Interface Analysis*, 9(1-6):85–98, 1986.
- [20] C.J. Powell and A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database*. Version 1.2. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010.
- [21] W. M. Riggs and M. J. Parker. Surface Analysis by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Methods of Surface Analysis*, page 109. Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [22] A. Jablonski. Effects of Auger electron elastic scattering in quantitative AES. *Surface Science*, 188:164 – 180, 1987.
- [23] C.J. Powell and A. Jablonski. *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database*. Version 1.3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2011.
- [24] A. Jablonski. Remarks on the definition of the backscattering factor in AES. *Surface Science*, 499(2&€“3):219 – 228, 2002.
- [25] S. Hofmann. *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide*. Springer Verlag, Heidelberg, 2013.
- [26] N.M. Jeutter. *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, März 2005.
- [27] J.B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction : The Theory and its Application to Determination of Surface Structure*. Academic Press Inc., London, 1974.
- [28] W. Braun. *Applied RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction during Crystal Growth*. Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [29] U. Rücker and E. Kentzinger. Thin film systems: Scattering under grazing incidence. In *Probing the Nanoworld, 38th IFF Springschool*, 2007. (Schriften des Forschungszentrum Jülich, Materie und Material, Band 34, 2007). Lecture D4.

- [30] M. Björck and G. Andersson. Genx: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. *Journal of Applied Crystallography*, 40(6):1174–1178, Dec 2007.
- [31] T. Brückel, G. Heger, D. Richter, R. Zorn, and G. Roth. *Neutron Scattering. Lectures of the JCNS Laboratory Course held at Forschungszentrum Jülich and at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum Garching In cooperation with RWTH Aachen and University of Münster*, volume 84 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Schlüsseltechnologien / Key Technologies*. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2014.
- [32] A. Glavic. Interferenzlithografie zur Erzeugung magnetischer Nanostrukturen. Master's thesis, RWTH Aachen, 2008.
- [33] L.C. Feldmann and J.W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Addison Wesley Pub Co Inc, New York, August 1986.
- [34] L.C. Feldmann, J.W. Mayer, and S.T. Picraux (Eds.). *Material Analysis by Ion Channeling*. Academic Press, New York, 1982.
- [35] H. Bubert and H. Jenett. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications*. Wiley, Dortmund, 2002.
- [36] M. Schmitz. Mesoskopische magnetische Struktur und konkurrierende Anisotropien in lateral strukturierten Fe/Cr-Schichtsystemen. Master's thesis, RWTH Aachen, 2011.
- [37] B. Lesiak, A. Jablonski, L. Zommer, A. Kosinski, G. Gergely, A. Konkol, A. Suljok, Cs.S. Daroczi, and P. Nagy. In H. J. Mathieu, B. Reihl, and D. Briggs, editors, *Proceedings of the Sixth European Conference on Applications on Surface and Interface Analysis, ECASIA '95, Montreux, 1995*, volume 43, page 619, Chichester, 1996. John Wiley and Sons, Ltd.
- [38] A. Koch. PhD thesis, Physics Department, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1996.
- [39] A. Jablonski and C.J. Powel. Comparisons of practical attenuation lengths obtained from different algorithms for application in XPS. *Surface Science*, 520(1-2):78 – 96, 2002.
- [40] M. Krawczyk, L. Zommer, B. Lesiak, and A. Jablonski. Surface Composition of the CoPd Alloys Studied by Electron Spectroscopies. *Surface and Interface Analysis*, 25(5), 1997.
- [41] W. Dolinski, S. Mroz, and J. Palczynski. Determination of inelastic mean free path of electrons in noble metals. In B. Gruzza, P. Bondot, and A. Porte, editors, *Proceedings of the 15th International Seminar on Surface Physics, Przesieka 1991*, volume 81, page 619, Przesieka, Poland, 1992. Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences.

- [42] P.H. McBreen and M. Polak. An auger study of the adsorption of oxygen on TiNi, TiFe and Ti₄Fe₂O. *Surface Science*, 179(2-3):483 – 497, 1987.
- [43] A.G. Sault. Quantitative analysis of Auger lineshapes of oxidized iron. *Applied Surface Science*, 74(3):249 – 262, 1994.
- [44] J. Hermann. *Charakterisierung dünner Schichten*. DIN-Fachbericht39, Deutsches Institut für Normierung. Beuth Verlag, Berlin, 1976.

Anhang

Referenzspektren

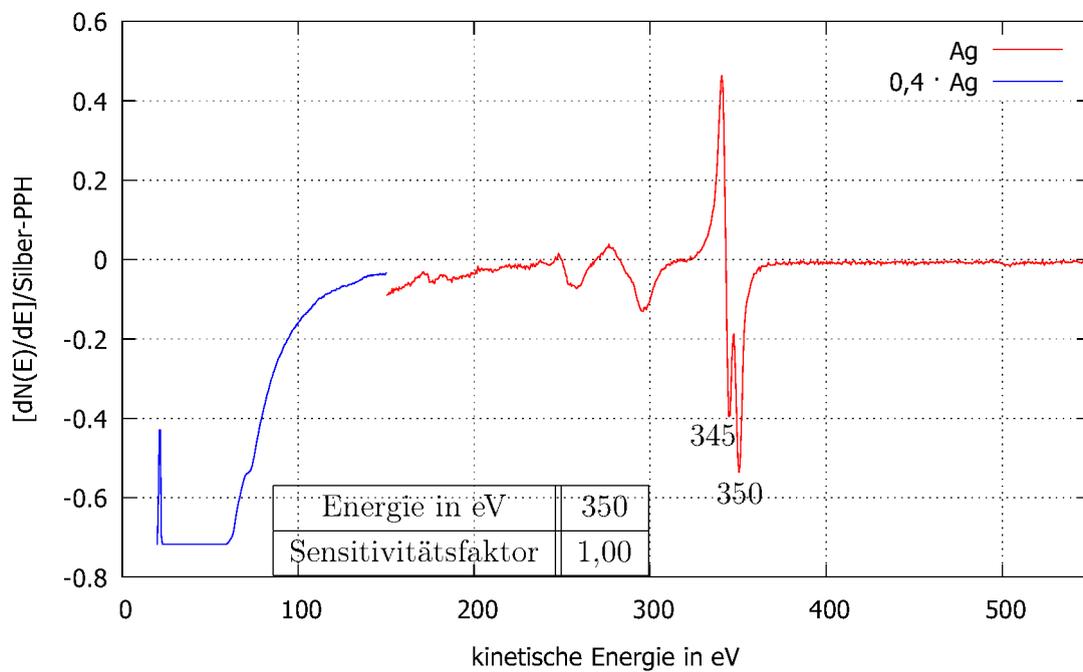


Abbildung 7.1: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Silber.

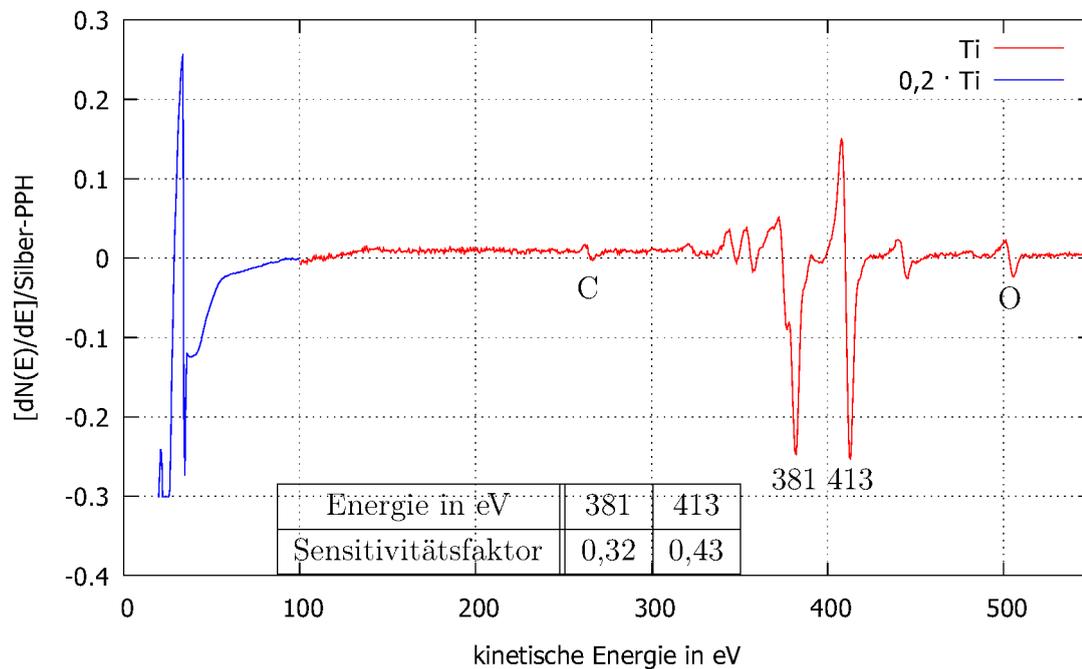


Abbildung 7.2: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Titan.

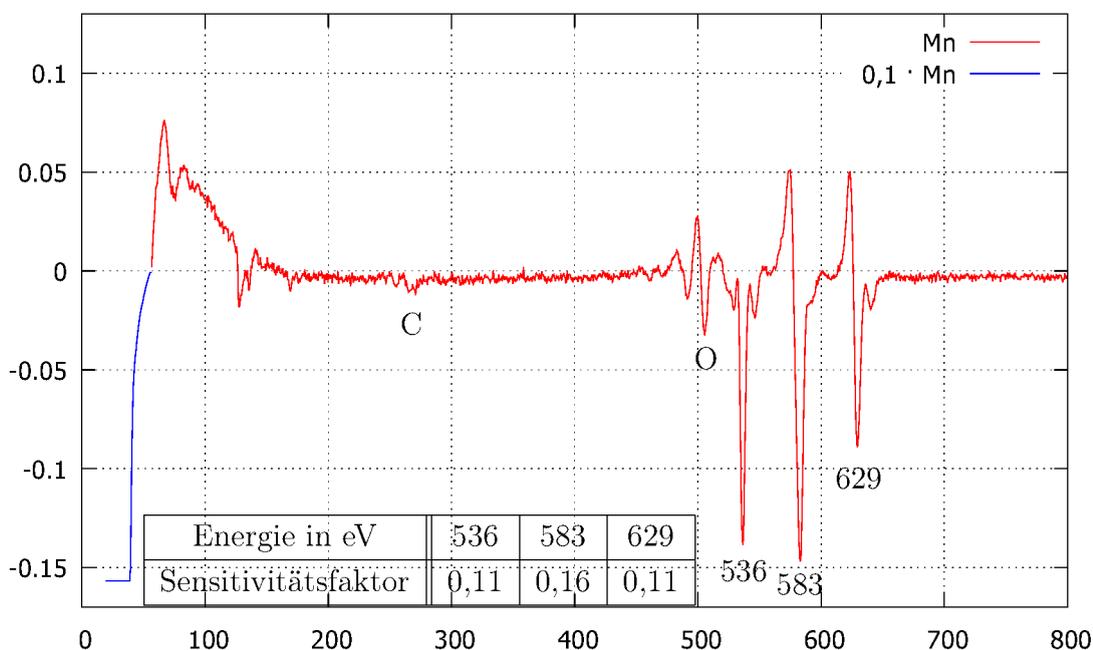


Abbildung 7.3: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Mangan. Der Sensitivitätsfaktor des Peaks bei 536 eV ist nur durch das Minimum bestimmt worden.

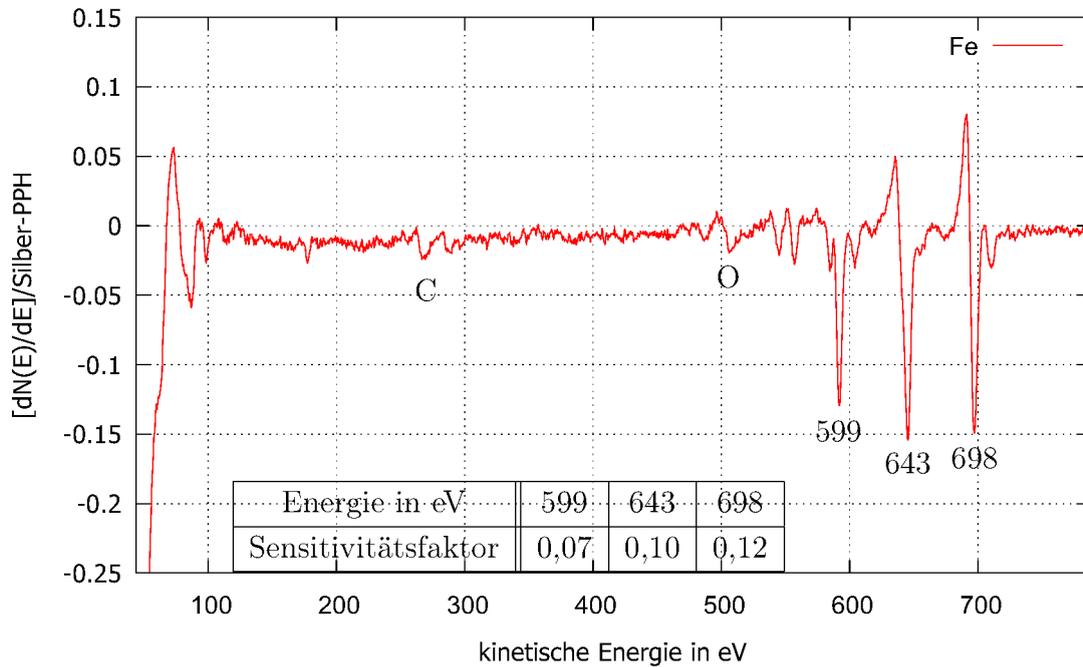


Abbildung 7.4: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Eisen. Der Sensitivitätsfaktor des Peaks bei 599 eV ist nur durch das Minimum bestimmt, da kein eindeutiges Maximum vorhanden ist.

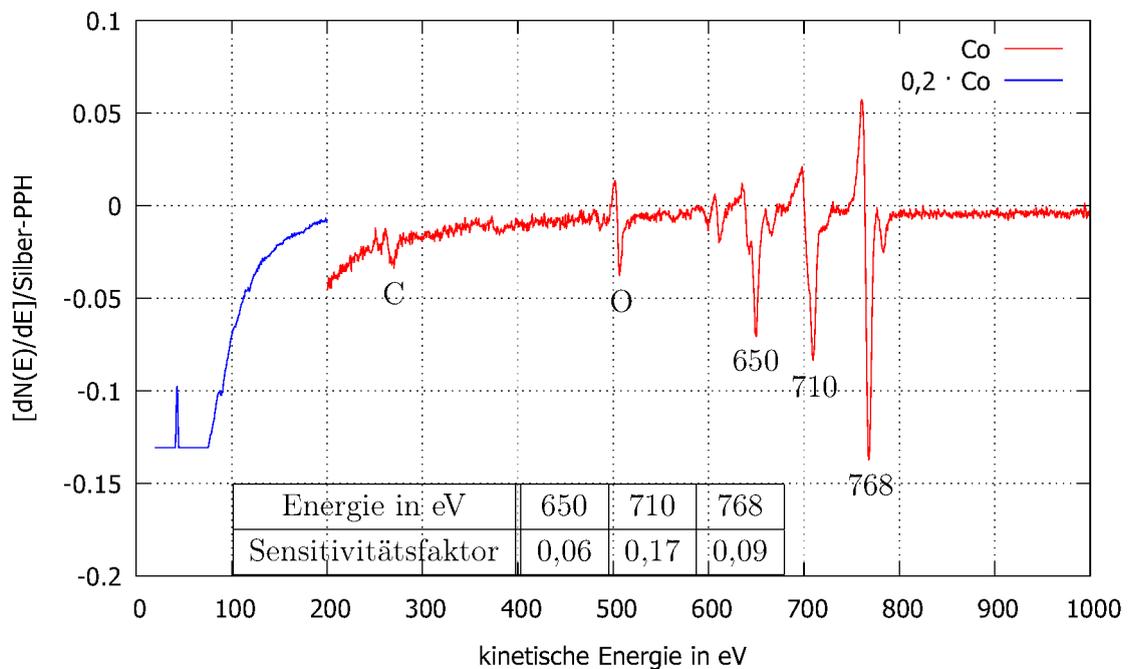


Abbildung 7.5: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Cobalt. Der Sensitivitätsfaktor des Peaks bei 650 eV ist nur durch das Minimum bestimmt.

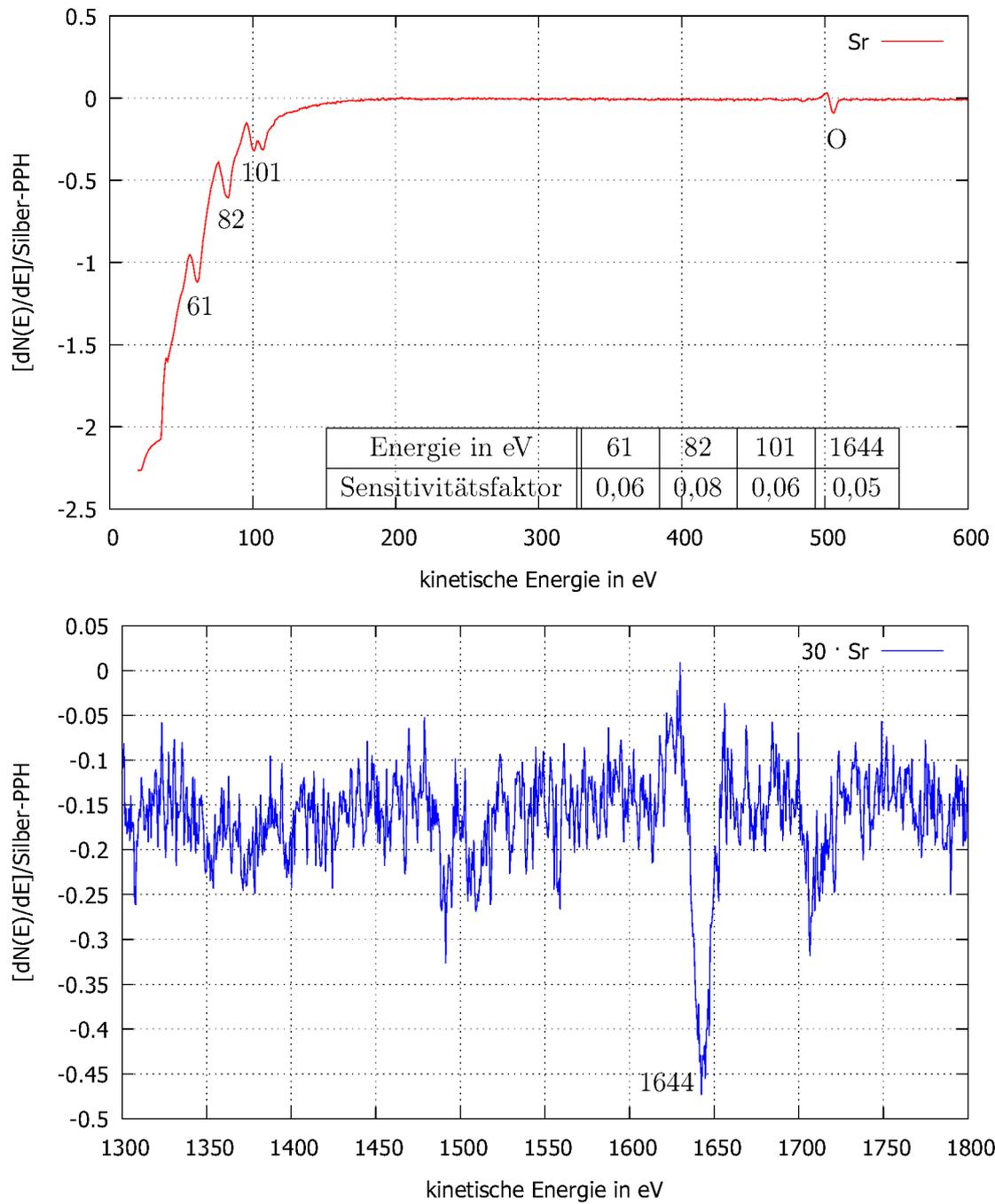


Abbildung 7.6: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Strontium.

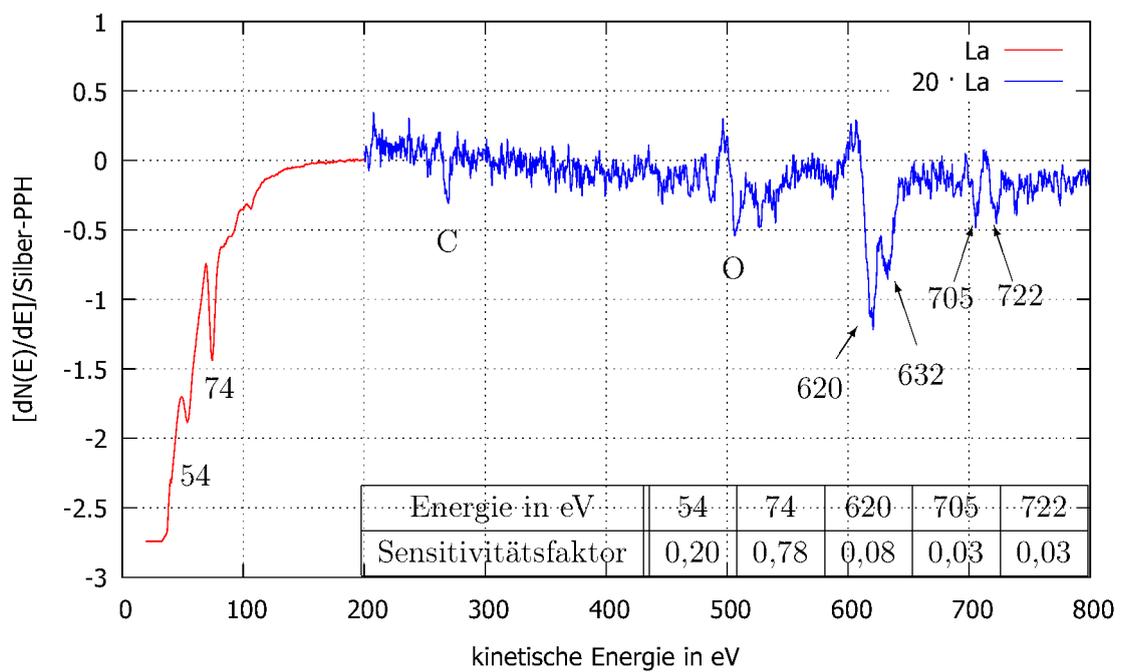


Abbildung 7.7: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Lanthan.

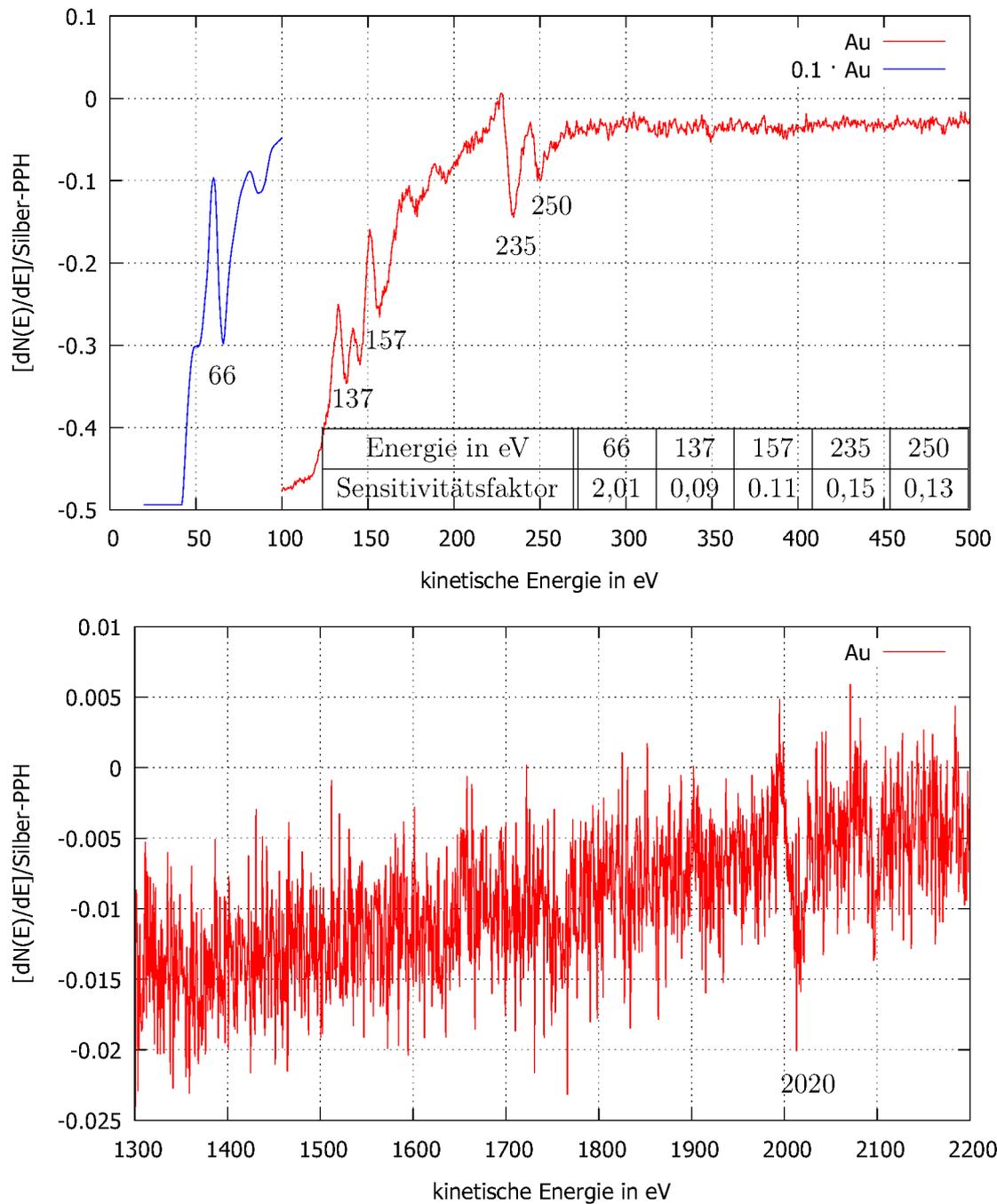


Abbildung 7.8: Darstellung des Referenzspektrums und der Sensitivitätsfaktoren von Gold.