

**Spektromikroskopische Analyse von
Nukleationsdomänen in epitaktischen
Diamantschichten auf Ir/SrTiO₃
und von präsolaren SiC-Meteoritenkörnern**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Diplom Physiker Pasqual Bernhard
geb. in Warendorf

Mainz, im Februar 2007

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

Nano-ESCA: A valuable tool for studying presolar grains (and other extra-terrestrial materials)

U. Ott, Ch. Sudek, J. Maul, P. Bernhard, H.J. Elmers, G. Schönhense

Lunar Planet. Sci. XXXVI (2005) Abstract #1294

Reading messages from space - Nano-ESCA study of pre-solar meteorite dust

G. Schönhense, P. Bernhard, J. Maul, G. Huber, H.J. Elmers, N. Weber, M. Escher, D.

Funnemann, Ch. Sudek, U. Ott

Bessy Highlights 2004 (Berlin 2005) 34

Structural Properties of the Diamond Nucleation Layer on Iridium Analyzed by Laterally Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy

P. Bernhard, Ch. Ziethen, G. Schönhense, M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, B. Stritzker

Jap. J. Appl. Phys. **45** (2006) 984

Trace element analysis in pre-solar stardust grains via full-field imaging XPS (Nano-ESCA)

P. Bernhard, J. Maul, U. Ott, Ch. Sudek, M. Escher, N. Weber, M. Merkel, B. Krömker, D. Funnemann, G. Schönhense

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **246** (2006) 275–280

Nondestructive full-field imaging XANES-PEEM analysis of cosmic grains

P. Bernhard, J. Maul, T. Berg, F. Wegelin, U. Ott, Ch. Sudek, H. Spiecker, G. Schönhense

Phys. Rev. B **74** (2006) 075401

Thickness and structure of the domains formed during bias enhanced nucleation of diamond on iridium

S. Gsell, P. Bernhard, M. Schreck, Ch. Ziethen, G. Schönhense, B. Stritzker

(Veröffentlichung in Vorbereitung)

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten weitere entstandene Veröffentlichungen:

Investigations of the corrosion protection of ultrathin a-C and a-C:N overcoats for magnetic storage devices

P. Bernhard, Ch. Ziethen, R. Ohr, H. Hilgers, G. Schönhense
Surf. Coat. Techn. **180 – 181** (2004) 621

NanoESCA: Imaging UPS und XPS with high energy resolution

M. Escher, N. Weber, M. Merkel, B. Krömker, D. Funnemann, S. Schmidt, F. Reinert, F. Forster, S. Hüfner, P. Bernhard, Ch. Ziethen, H.J. Elmers, G. Schönhense
J. Elec. Spec. Rel. Phen. **144-147** (2005) 1179

NanoESCA: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy,

M. Escher, N. Weber, M. Merkel, Ch. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Kömker, D. Funnemann
J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 1329

Periodic unmixing of a binary metallic vapor

J. Maul, I. Strachnov, S. Karpuk, T. Schilling, A. Oelsner, P. Bernhard, H.J. Elmers, G. Schönhense, G. Huber
Phys. Rev. B **72** (2005) 155431

Onset of crater formation during short pulse laser ablation

J. Maul, I. Strachnov, S. Karpuk, P. Bernhard, A. Oelsner, G. Schönhense, G. Huber
Appl. Phys. A **82** (2006) 43

NEXAFS imaging for mass spectrometric studies of presolar cosmic grains

T. Berg, J. Maul, N. Erdmann, P. Bernhard, S. Schuppler, P. Nagel, Ch. Sudek, U. Ott, G. Schönhense
Anal. Bioanal. Chem. **386** (2006) 119

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	7
1 Theoretische Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Messmethoden sowie deren Anwendung zur Bestimmung von Schichtdicken	
1.1 Spektroskopische Oberflächenanalytik - AES, XAS und XPS	9
1.2 Schichtdickenbestimmung anhand der Intensitätsabnahme in AES, XPS und XAS Signalen	23
1.3 Bestimmung der Dicke von Schichten in einem Schichtsystem	32
2 Experimentelle Messaufbauten	
2.1 „Small-spot“ Augerelektronenmikroskopie mit dem Multiscan Lab	35
2.2 Das NanoESCA – ein abbildender Energieanalysator	38
2.3 Photoemissions-Elektronenmikroskopie mit Synchrotronstrahlung	41
2.4 Lineares Spektrales Entmischen	44
2.5 Verwendete Strahlrohre am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II)	46
3 Untersuchungen zu Nukleationsphänomenen beim Abscheiden von Diamant auf Ir/SrTiO₃	
3.1 Einleitung	49
3.2 Modellvorstellungen zur Abscheidung von Diamant auf Iridium im CVD Prozess	52
3.3 Probenpräparation	54
3.4 Untersuchung der Nukleationsdomänen mittels PEEM	57
3.5 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mit dem NanoESCA	71
3.6 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mittels „small-spot“ AES	81
3.7 Diskussion des TPP-2M und CS2 Modells für die Schichtdickenbestimmung	98
3.8 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mittels Rasterkraftmikroskopie	99
3.9 Zusammenfassende Modelldiskussion zum Nukleationsprozess von Diamant auf Iridium	102

4	Zerstörungsfreie abbildende Analyse von Spurenelementen in präsolaren Meteoritenkörnern	
4.1	Einleitung	109
4.2	Probenpräparation	114
4.3	Elektrostatische Aufladung einzelner Körner	119
4.4	NanoESCA Messungen an Probe 1	122
4.5	XANES-PEEM Messungen an Probe 2	139
4.6	Abschätzung der lateralen Auflösung der chemischen Signaturen	150
4.7	Abschätzung der Dicke der Oxidschicht auf den SiC-Körnern	154
4.8	Zusammenfassender Vergleich der Messungen an Meteoritenproben	158
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	163
	Literaturverzeichnis.....	169
	Anhang.....	185

Einleitung

Parallel zur Entwicklung der Forschung an immer kleineren oder komplexeren Systemen, die letztlich die gesamten Naturwissenschaften berührt und vieles mittlerweile unter dem Dachbegriff der Nanotechnologie vereint, geht auch die stete Entwicklung der gerätegestützten Analysemethoden einher. Ein großes Augenmerk liegt dabei auf der Entwicklung von Messgeräten, die bisher integral arbeitende Methoden mit ortsauflösenden bzw. abbildenden Eigenschaften kombinieren. Viele Fragestellungen aus den verschiedensten Forschungsbereichen könnten mittlerweile ohne ortsauflösende Messsysteme gar nicht beantwortet werden. Aber nicht nur in der Forschung, sondern auch im industriellen Bereich ist der stete Ruf nach abbildenden Messsystemen hörbar und mit den großen Forschungs- und Entwicklungsschritten in der Nanotechnologie in den letzten Jahren auch der Ruf nach einer stetig steigenden Ortsauflösung. Neben den bekanntesten Methoden, wie die Rasteraugermikroskopie (SAM), entstanden aus der Kombination der bildgebenden Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der elementauflösenden Augerelektronen-Spektroskopie (AES), oder die röntgendispersive Bereichsanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (EDX und REM), existieren mittlerweile eine ganze Reihe von weiteren Messmethoden, die in der Lage sind Materialeigenschaften ortsaufgelöst darzustellen. Die letzte soweit bekannte Entwicklung umfasst ein System zur parallel abbildenden Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), das so genannte NanoESCA.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben untersucht, bei denen aufgrund ihrer inhomogenen Komplexität nur Messmethoden zur Oberflächenanalytik in Frage kamen, die ausschließlich ortsauflösend arbeiten. Die Arbeit setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen, entsprechend den zwei verschiedenen untersuchten Systemen, die Nukleationsphase von Diamant auf Iridium und präsolare SiC-Körner. Die verbindende Gemeinsamkeit liegt neben der grundlegenden Eigenschaft, dass es sich bei beiden Systemen um anorganische Kohlenstoffsysteme handelt, in den verwendeten Messmethoden und hierbei zu einem großen Anteil in der Verwendung des NanoESCA, neben den weiteren Methoden der ortsaufgelösten Röntgenabsorptions-Nahkantenspektroskopie mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (XANES-PEEM), „small spot“ AES und der Rasterkraftmikroskopie (AFM).

In Kapitel 1 dieser Arbeit werden zunächst die Theorie der drei grundlegenden verwendeten Messmethoden, die Augerelektronen-Spektroskopie, die Röntgenab-

sorptions-Spektroskopie und die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, beschrieben. Zudem wird auf die Anwendung dieser Methoden zur Bestimmung der Dicke einer Deckschicht in einem Schichtsystem anhand der Intensitätsabnahme des Signals aus einer vergrabenen Schicht eingegangen.

Die Beschreibung der verwendeten Messgeräte Multiscan Lab, NanoESCA und XANES-PEEM, sowie Anmerkungen und Erklärungen zur Auswertung der Messergebnisse finden sich in Kapitel 2. Hier findet sich auch ein Abschnitt über eine Auswertemethode von Bilderserien (3D Datensätze, Messgrößen z. B. x , y und E_{kin}) zur Erzeugung von Verteilungsbildern orts aufgelöst gemessener spektraler Signaturen, dem so genannten „Linearen Spektralen Entmischen“.

Kapitel 3, als erstes der beiden Ergebniskapitel, befasst sich mit den Messergebnissen und deren Diskussion über die Eigenschaften von Nukleationsdomänen, die während der Bias-unterstützten Nukleationsphase (BEN-Prozedur) von Diamant auf Iridium im CVD Prozess entstehen. Die hier wichtigen Fragestellungen betreffen die Bindungsstruktur und die Dicke der Nukleationsdomänen. Eine Aussage über die Bindungsstruktur konnte mittels XANES-PEEM gewonnen werden, während eine Aussage zur Dicke anhand der Intensitätsabnahme in orts aufgelöster AES und XPS Spektroskopie sowie vergleichend dazu mittels AFM erhalten wurde.

Der Inhalt des zweiten Ergebniskapitels, Kapitel 4, umfasst die Evaluierung von abbildendem XPS mittels dem NanoESCA und XANES-PEEM zur Identifikation einzelner präsolarer SiC-Körner mit einem nachweisbaren Anteil an Spurenelementen, in einem Kornensemble. Das Ziel ist letztendlich eine zerstörungsfreie Vorcharakterisierung der SiC-Körner für eine anschließende massenspektrometrische Untersuchung. Präsolare SiC-Körner, ursprünglich in Kohlenstoffsternen entstanden und während der Bildung des Sonnensystems (vor etwa 4,56 Milliarden Jahren) in so genannten primitiven Meteoriten konservierend eingeschlossen, bieten die seltene Möglichkeit anhand des Isotopenverhältnisses ihrer Matrixelemente wie auch vor allem der eingeschlossenen Spurenelemente eine unverfälschte Aussage über die ablaufenden Nukleationsprozesse in Kohlenstoffsternen.

1. Theoretische Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Messmethoden sowie deren Anwendung zur Bestimmung von Schichtdicken.

Durch eine induzierte elektronische Anregung eines Festkörpers, z. B. durch Röntgenstrahlung oder Elektronen, können eine ganze Reihe von Prozessen in Gang gebracht werden, welche letztendlich in der Verwendung als spektroskopische Messmethoden Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des Festkörpers liefern. Insbesondere fallen darunter die Methoden der Augerelektronen-Spektroskopie (AES: Auger Electron Spectroscopy), der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) und der Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy), die in dieser Arbeit angewandt wurden. Da es sich hierbei um heutzutage gängige und weit verbreitete Anwendungen in der Oberflächenanalytik handelt, werden im Folgenden die theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden nur zusammenfassend dargestellt. Für weiter gehende Informationen wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen (z. B. [STÖ96, LIF94, BRÜ80, AME97, ERT74]). Daran anschließend werden die Grundlagen zur Bestimmung von Schichtdicken aus XPS, AES und XAS Messungen anhand der Absorption von Messsignalen beschrieben.

1.1 Spektroskopische Oberflächenanalytik - AES, XAS und XPS

1.1.1 Augerelektronen-Spektroskopie

Diese Spektroskopie beruht auf dem Augerprozess [AUG25], welcher durch die Abregung von Atomen zustande kommt, die in ihren inneren Schalen ionisiert wurden, sei es durch energiereiche Elektronen, Röntgenstrahlung, Ionen oder Protonen. Im Allgemeinen sind dabei drei Energieniveaus XYZ beteiligt. Durch die Primäranregung wird die X Schale ionisiert, woraufhin ein Elektronenübergang von der Y in die X Schale stattfindet. Die hierbei frei werdende Energie wird strahlungslos auf ein Elektron der Z Schale übertragen, welches mit einer charakteristischen kinetischen Energie das Atom verlässt und dieses zweifach ionisiert zurück lässt [KLA80]. Schematisch ist dieser dreistufige Prozess in Abb. 1.1.1 am Beispiel eines MNN Übergangs von Iridium gezeigt. Der dominierende dieser Übergänge ist der $M_V N_{VI} N_{VII}$ Übergang, welcher Augerelektronen mit einer charakteristischen Energie von 1900 eV hervorbringt [ROG82].

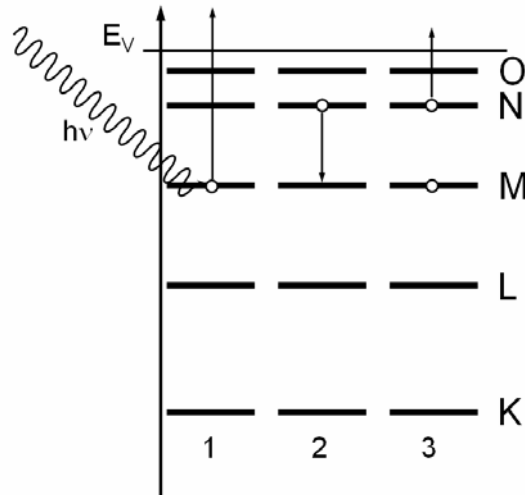


Abb. 1.1.1: Schematische Darstellung eines Augerprozesses am Beispiel eines MNN Übergangs von Iridium. Durch Anregung wird ein Elektron aus der M Schale emittiert (1). Dieses Loch wird durch ein Elektron aus der N Schale aufgefüllt (2), wobei die frei werdende Energie strahlungslos auf ein anderes Elektron aus der N Schale übertragen wird und dieses als Augerelektron emittiert wird (3).

Die kinetische Energie eines Augerelektrons lässt sich mit folgendem Ausdruck berechnen [DGR97, HOO87]:

$$E_{kin}(jkl; X) = E_b(j) - E_b(k) - E_b(l) - F(kl; X) + R_c \quad (1.1)$$

Die E_b -Terme sind hierbei die Ein-Elektronen Bindungsenergien im Grundzustand, X ist der Multiplettzustand, der sich aus der Kopplung der zwei Löcher k und l im Endzustand ergibt. Der F -Term berücksichtigt, dass bei der Emission des Augerelektrons l , das Elektron k schon fehlt, wodurch die Bindungsenergie von Elektron l sich gegenüber dem Grundzustandswert erhöht. R_c wird die Kreuzrelaxationsenergie genannt und trägt einem verstärkten repulsiven Medium auf Elektron l Rechnung, aufgrund einer schon abgelaufenen Relaxation des Loches k . Die Terme F und R_c ergeben sich aus theoretischen Berechnungen, welche quantitativ allerdings nicht immer möglich sind. Deshalb wird für experimentelle Messungen häufig ein halbempirischer Formalismus verwendet, welcher durch die Chung und Jenkins Formel gegeben ist. Diese lautet z. B. für einen KL_2L_3 Augerübergang [DGR97, CHU70]:

$$E_{kin} = E_K(Z) - \frac{1}{2}[E_{L_2}(Z) + E_{L_2}(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_{L_3}(Z) + E_{L_3}(Z+1)] \quad (1.2)$$

Die Grundlage der experimentellen Bestimmung von Augerspektren liegt in der Messung der Energieverteilung der aus einer Probe austretenden Elektronen. Obwohl Augerprozesse durch eine ganze Reihe von unterschiedlichen Anregungsprozessen ausgelöst werden können, wird in der AES die Anregung häufig mittels Elektronenbeschuss realisiert. Die Vorteile hierfür sind in erster Linie technischer Natur; die Verwendung einer günstigen Energie, eine große Variationsmöglichkeit der Stromstärke, eine relativ leichte Fokussierbarkeit und die Möglichkeit des Rasterbetriebs [KLA80]. Bei der qualitativen Analyse einer Probe werden in der Regel die Elemente entsprechend der Energielage der stärksten Augerübergänge durch Vergleich mit Standardspektren identifiziert. In der Literatur lassen sich zu diesem Zweck Tabellen von zusammengefassten Referenzspektren finden (siehe z.B. [DAV76]).

Dem eigentlichen Augerprozess steht als Konkurrenzprozess die Röntgenfluoreszenz gegenüber. Anstatt die frei werdende Energie aus dem YX Übergang strahlungslos auf ein Elektron zu übertragen, kann diese auch in Form eines Röntgenquants abgegeben werden. Die Wahrscheinlichkeit der beiden Prozesse skaliert dabei mit der Kernladungszahl des angeregten Elementes, gehorcht aber immer der Summenregel $\omega_a + \omega_f = 1$. Dabei beschreibt ω_f den Anteil der Röntgenfluoreszenz und ω_a den des Augerprozesses. Je höher die Kernladungszahl ist, desto wahrscheinlicher wird die Röntgenfluoreszenz als Emissionskanal. Abb. 1.1.2 zeigt die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der beiden Prozesse in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z für Rekombinationsprozesse von Zuständen aus der K Schale. Daraus ergibt sich, dass bei Anregung der K-Schale für Elemente mit niedrigem Z (< 32) die Emission von Augerelektronen

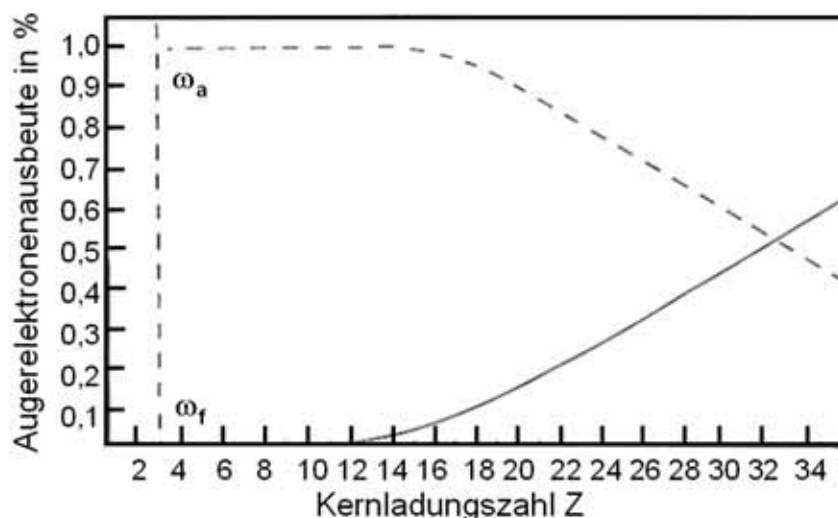


Abb. 1.1.2: Verhältnis der Fluoreszenz- ω_f und Augerelektronenausbeute ω_a in Abhängigkeit der Kernladungszahl bei Rekombinationsprozessen von „core hole“ Zuständen der K Schale [HEN91].

der dominierende Prozess ist. Bei der Anregung der L-Schalen gilt dies für Elemente bis $Z < 90$ [STÖ96] und somit auch für Iridium ($Z = 77$).

1.1.2 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Die Röntgenabsorptions-Spektroskopie beruht auf der elementspezifischen Absorption von Röntgenstrahlung. Die entscheidende Größe hierfür ist der Wirkungsquerschnitt für die Röntgenabsorption σ_x . Dieser hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} ab, mit der ein angeregtes Elektron von einem Anfangszustand $|i\rangle$ durch eine harmonische zeitabhängige Störung der Form $V(t) = V_0 \cdot \exp(-i\omega t)$ in einen Endzustand $|f\rangle$ übergeht. Gemäß Fermis Goldener Regel lässt sich P_{if} schreiben als [STÖ96]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | V_0 | i \rangle \right|^2 \cdot \rho_f(E) \quad (1.3)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist somit proportional zum Quadrat des Übergangsmatrixelements und zur Dichte der Endzustände ρ_f . Prinzipiell kann es sich bei den Endzuständen sowohl um unbesetzte gebundene Zustände als auch um Kontinuumszustände, d.h. um Zustände oberhalb des Ionisationspotentials, handeln. Der Wirkungsquerschnitt für die Röntgenabsorption bei einer gegebenen Photonenenergie berechnet sich durch Summation über alle energetisch erlaubten (Bindungsenergien $< h\nu$) elektronischen Zustände $|i\rangle$.

Die Anregung der elektronischen Zustände wird durch eine elektromagnetische Welle verursacht, welche charakterisiert werden kann durch ihr Vektorpotential \vec{A} in der Form [STÖ96]:

$$\vec{A} = \hat{e} \frac{A_0}{2} \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \right) \quad (1.4)$$

\hat{e} beschreibt hierbei den Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldes. Zusammen mit der Summe aller Impulsoperatoren der Elektronen \vec{p} (mit $\vec{p} = \sum_i \vec{p}_i$) lässt sich die Störung $V(t)$ schreiben als

$$V(t) = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (1.5)$$

Damit ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} der folgende Ausdruck:

$$P_{if} = \frac{\pi \cdot e^2}{2 \cdot \hbar \cdot m^2 c^2} A_0^2 \left| \langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho_f(E) \quad (1.6)$$

Unter der Annahme, dass im Bereich der kernnahen Wellenfunktion die räumliche Änderung des elektrischen Feldes vernachlässigt werden kann, d.h. $\vec{k} \cdot \vec{x} \ll 1$ (die sog. Dipolnäherung), lässt sich die Exponentialfunktion durch den konstanten Wert von 1 annähern. Zusammen mit der Definition des Photonenflusses pro Einheitsfläche und Zeiteinheit

$$F_{ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \cdot \hbar \cdot c} \quad (1.7)$$

ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt der Röntgenabsorption σ_x letztlich [BIA92]:

$$\sigma_x = \frac{P_{if}}{F_{ph}} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega} \left| \langle f | \hat{e} \cdot \vec{p} | i \rangle \right|^2 \cdot \rho_f(E) \cdot \delta(h\nu + E_i - E_f) \quad (1.8)$$

Die Deltafunktion trägt hierbei der Erhaltung der Energie Rechnung.

Die Gültigkeit der Dipolnäherung wurde von Müller et al. für die Absorption an den Kanten K, L_1 und $L_{2/3}$ für verschiedene Elemente anhand der Quadrupol- und Dipolbeiträge abgeschätzt [MÜL84]. Es wurde dabei gezeigt, dass die Dipolnäherung an der K Kante für Elemente bis Kupfer, an der L_1 Kante bis Silber und an der $L_{2/3}$ Kante bis Gold ihre Gültigkeit behält.

Handelt es sich bei den angeregten Endzuständen $|f\rangle$ um freie Valenzzustände (bei Polymeren ungefüllte Molekülorbitale; bei Übergangsmetallen das ungefüllte Valenzband [STÖ00]), wird je nach analysiertem Energiebereich entweder von der Röntgenabsorptionsnahkantenspektroskopie (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure) oder von der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) gesprochen. Der Übergang liegt bei etwa 30 - 50 eV oberhalb der angeregten Absorptionskante [STÖ96]. Es handelt es

sich hierbei um eine Anregung aus einer inneren Schale in das Valenzband, gefolgt von einem Augerprozess, bei dem das Augerelektron aus dem Valenzband emittiert wird.

Die Messung von Röntgenabsorptionsspektren beruht auf der direkten Messung des transmittierten Röntgensignals oder alternativ auf dem Nachweis aller emittierten Elektronen aus primären und sekundären Anregungsprozessen als integrale Größe über die gesamte Elektronenenergie (der „total electron yield“) in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Der Großteil der nachgewiesenen Elektronen stammt hierbei aus einer Kaskade von langsamen Sekundärelektronen (die so genannten „wahren Sekundärelektronen“), die durch inelastische Streuung des primär ausgelösten Augerelektrons an Nachbaratomen zustande kommt. Da bei jedem Stoß nur ein kleiner Energieübertrag stattfindet, kann ein einzelnes primär ausgelöstes Elektron hoher Energie eine Kaskade von langsamen Sekundärelektronen auslösen [STÖ96]. In Abb. 1.1.3a ist eine solche Elektronenkaskade schematisch dargestellt, während sich eine Energieverteilung dieser

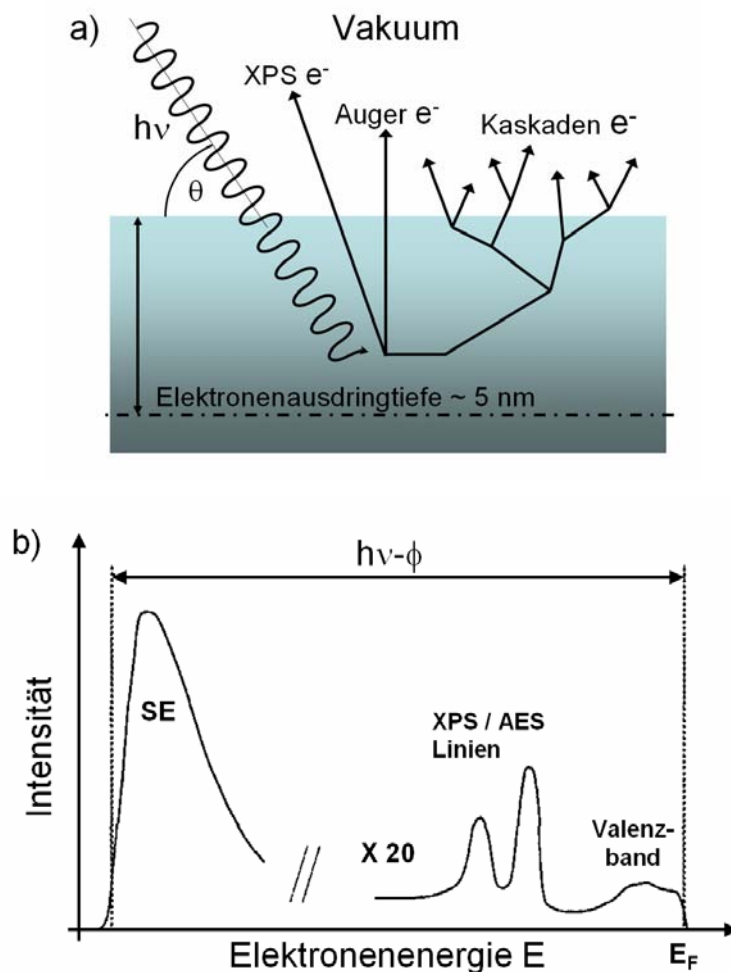


Abb. 1.1.3: a) Schematische Darstellung der emittierten Elektronen bei Absorption von Röntgenstrahlung [STÖ96]. b) Energieverteilung der Elektronen in einem typischen XPS Spektrum. Den dominierenden Anteil stellen die langsamen sekundären Kaskadenelektronen SE.

Elektronen schematisch aus Abb. 1.1.3b ergibt. Deutlich ist in dieser der dominierende Anteil der langsamen Sekundärelektronen zu erkennen. Die inelastische mittlere freie Weglänge der langsamen Sekundärelektronen liegt bei rund 3,5 nm (berechnet für Elektronen mit 5 eV kinetischer Energie in Silizium). Im Vergleich dazu liegt sie z. B. für XPS Elektronen mit typischen 200 eV Elektronenenergie bei rund 0,8 nm in Silizium [TAN91].

Nach Müller et al. lassen sich Röntgenabsorptionskanten als Produkt aus der Zustandsdichte und dem Matrixelement berechnen, wobei das generelle Auftreten von Absorptionskanten vom Matrixelement und damit von der Übergangsrate bestimmt wird, während sich die Feinstruktur aus der unbesetzten Zustandsdichte ergibt [MÜL82, MÜL84]. Deshalb liegt ein Ansatz zur Berechnung von theoretischen XANES Spektren in der Verwendung von Bandstrukturrechnungen zur Bestimmung der unbesetzten Zustandsdichte. Ein zweiter und heutzutage sehr häufig verwendeter Ansatz zur Berechnung von Röntgenabsorptionsspektren liegt in der Beschreibung durch Streuprozesse. XANES Spektren lassen sich dabei durch Mehrfachstreuprozesse der ausgehenden Elektronenwelle an den umliegenden Nachbaratomen beschreiben. Durch die Überlagerung der phasenverschobenen gestreuten Wellen mit der primären entsteht die bindungsspezifische Feinstruktur in den Spektren (entsprechende Modelle sind z. B. bei [DUR88, STÖ96] zu finden). EXAFS Spektren hingegen, die sowohl eine elementspezifische Aussage als auch eine Aussage über die lokale Kristallstruktur der vorliegenden Probe beinhalten, lassen sich durch Einfachstreuprozesse des emittierten Elektrons an den Nachbaratomen des Emitteratoms beschreiben. Die für die Beschreibung von XANES und EXAFS Spektren typischen Streuprozesse sind in Abb. 1.1.4 schematisch dargestellt.

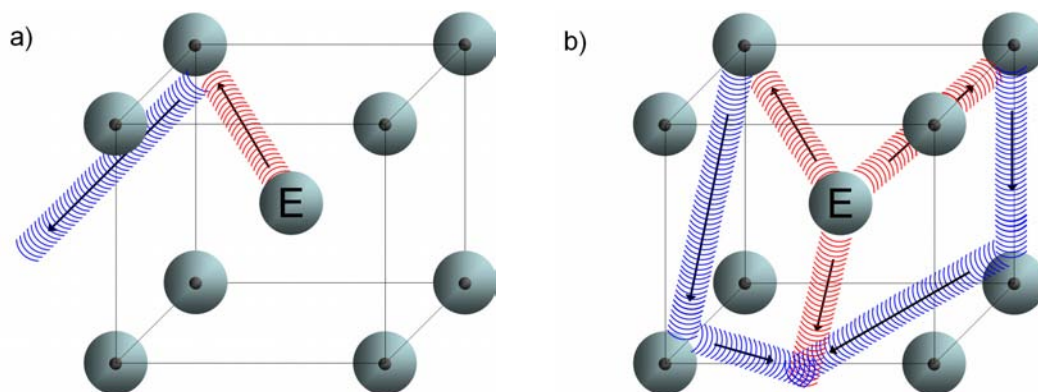


Abb. 1.1.4: Schematische Darstellung der Beschreibung von a) EXAFS und b) XANES Spektren anhand von Einfach- und Mehrfachstreuprozessen eines emittierten Elektrons. Rot kennzeichnet die vom Emitteratom E ausgehende primäre Elektronenwelle, blau kennzeichnet gestreute Elektronenwellen.

Am einfachsten lassen sich Röntgenabsorptionsspektren durch Messung des Probenstroms (die auf die Probe nachfließenden Elektronen) erlangen. Allerdings integriert diese Messmethode über den gesamten bestrahlten Probenbereich. In Kapitel 2 wird auf die von uns verwendete abbildende Messmethode eingegangen, mit der die laterale Verteilung der Röntgenabsorption einer Probe mit hoher Ortsauflösung analysiert werden kann.

1.1.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Werden durch Röntgenstrahlung Kontinuumszustände der Photoelektronen angeregt, dann wird von der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie gesprochen. Grundlage der XPS ist der photoelektrische Effekt, welcher von Hertz 1887 erstmalig beobachtet und von Einstein 1905 erklärt wurde [EIN05]. Ein Atom absorbiert ein Photon der Energie $h\nu$, welches zum Aussenden eines Rumpfelektrons führt und das Atom ionisiert zurücklässt. Die kinetische Energie $E_{kin,s}$ des ausgelösten Elektrons ergibt sich dabei aus seiner Bindungsenergie im Atom E_B , seiner Austrittsarbeit aus der Probe Φ_s (Energiedifferenz zwischen Fermikante E_F und Vakuumniveau E_V) und der eingestrahlten Photonenenergie gemäß der folgenden Beziehung [CHU03, DGR97, ERT74]:

$$E_{kin,s} = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (1.9)$$

Der Prozess für eine Emission aus der K Schale ist schematisch in Abb. 1.1.5a dargestellt. Wird zum Nachweis der Photoelektronen ein Analysator mit eigener Austrittsarbeit Φ_a verwendet, dann ist diese Austrittsarbeit die relevante und Gleichung 1.9 modifiziert sich im Inneren des Analysators zu [CHU03, DGR97, ERT74]:

$$E_{kin,a} = h\nu - E_B - \Phi_a \quad (1.10)$$

Der Zusammenhang von Gleichung 1.9 und 1.10 ist schematisch in Abb. 1.1.5b zu finden.

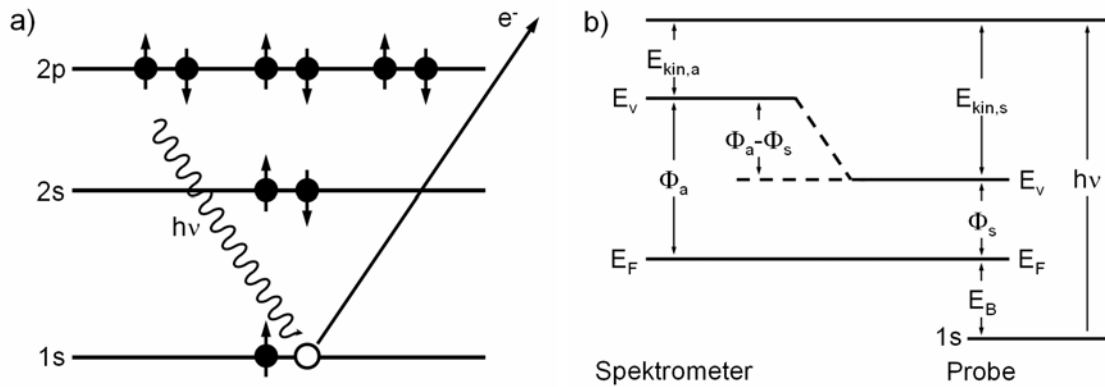


Abb. 1.1.5: a) Schematische Darstellung des Photoprozesses am Beispiel der Emission eines 1s Photoelektrons. b) Energetischer Zusammenhang zwischen kinetischer Energie, Bindungsenergie E_B und der Austrittsarbeit an der reinen Probe Φ_s und bei Verwendung eines Energieanalysators (Erläuterung siehe Text).

Die Heisenbergsche Unschärferelation verknüpft die Zeitdauer τ , mit der ein Photoemissionsprozess abläuft (Lebensdauer des Prozesses), direkt mit einer Unschärfe in der Energie eines emittierten Photoelektrons und damit letztlich mit der Breite Γ_L (natürliche Linienbreite genannt) von gemessenen XPS Linien gemäß [FUG90]:

$$\Gamma_L = \frac{h}{\tau} = \frac{6.58 \cdot 10^{-16} \text{ eV}}{\tau} \quad (1.11)$$

Die natürliche Linienbreite ist dabei umso größer, je kürzer die Lebensdauer des Übergangs ist und sie hat die Form einer Lorentzlinie [FUG90]:

$$I(E) = I(E_0) \cdot \frac{\Gamma_L}{(E - E_0)^2 + \Gamma_L^2} \quad (1.12)$$

$I(E)$ ist hierbei die Intensität bei der Energie E , E_0 ist die Energie am Linienmaximum und Γ_L die natürliche Linienbreite. Gleichzeitig bestimmt Γ_L die Halbwertsbreite (FWHM: Full Width at Half Maximum) der XPS Linie: $1/2 \text{ FWHM} = \Gamma_L$.

Die Lebensdauer eines Übergangs und hängt stark von der Ordnungszahl des Elementes ab. Natürliche Linienbreiten liegen zwischen 100 meV und 100 eV. Abb. 1.1.6 zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Ordnungszahl Z für verschiedene atomare Schalen.

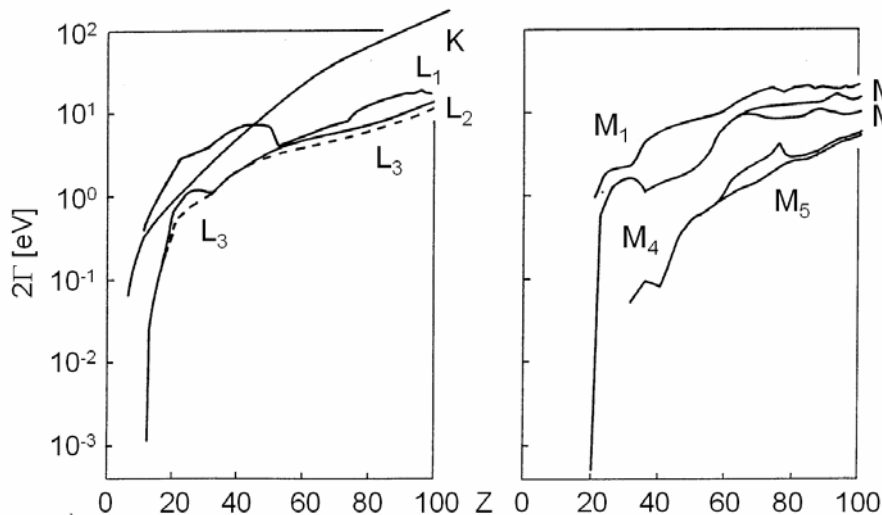


Abb. 1.1.6: Die natürliche Linienbreite Γ emittierter Photoelektronen als Funktion der Kernladungszahl für verschiedene atomare Schalen. Entnommen aus [FUG80].

Aufgrund der individuellen elektronischen Konfiguration eines jeden Elements und einer damit verbundenen elementtypischen energetischen Lage der inneren Bindungszustände lassen sich reine Elemente eindeutig nachweisen. Bei Elementen in unterschiedlichen Bindungsumgebungen führen die Unterschiede in der elektronischen Konfiguration (z. B. eine Variation in der Anzahl der Valenzelektronen und eine damit geänderte Abschirmwirkung, die sich auch auf die tiefgebundenen Zustände auswirkt) zu energetisch verschobenen Anfangszuständen. Daraus resultiert eine energetische Verschiebung (typischerweise 0 – 3 eV, aber auch bis zu 10 eV [CHU03]) der XPS Linie um die Position der reinen Elementlinie herum. XPS bietet damit die Möglichkeit, neben der reinen Elementbestimmung eine Analyse der Bindungsumgebung durchzuführen. Allerdings reagiert die chemische Verschiebung nicht so empfindlich auf Unterschiede in der Bindungsumgebung, wie dies bei der Röntgenabsorption der Fall ist.

Die Zuordnung gemessener XPS Linien geschieht in der Regel durch den Vergleich mit Referenzspektren, wie sie in einer ganzen Reihe von Standardwerken aufgelistet sind (siehe z. B. [WAG79]). Die Bezeichnung von XPS Linien erfolgt dabei entsprechend der Bahnquantenzahl der Orbitale, aus denen die Elektronen stammen, wobei auch der Gesamtdrehimpuls ($j = \ell \pm s$) mit angegeben wird (z. B. Ir $4f_{7/2}$).

Der photoelektrische Effekt an inneren Schalen wird von zwei sekundären Emissionsprozessen begleitet; der Röntgenfluoreszenz und dem Augerprozess. Dies führt dazu, dass neben den eigentlichen XPS Linien dort, wo vorhanden, auch immer AES Linien gemessen werden. Diese so genannte röntgeninduzierte Augerelektronenspektroskopie (XAES: X-ray excited Auger electron spectroscopy) ist somit immer ein

fester Bestandteil von XP Spektren [CHU03]. XPS und XAES zusammengenommen werden auch mit dem Begriff ESCA bezeichnet, welcher für Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) steht und in den 60er Jahren von Siegbahn geprägt wurde (siehe z. B. [SIE82]).

1.1.4 Bestimmung von Intensitäten in der AES, XPS und XAS - Untergrundbeschreibung

Ein Maß für die Intensität eines Auger- oder Photoelektronensignals ergibt sich direkt aus der zugehörigen Peakfläche nach Abzug des Untergrundes. Dieser setzt sich aus drei Beiträgen zusammen, den inelastisch gestreuten primären Elektronen, den inelastisch gestreuten Augerelektronen und den langsamen sekundären Kaskadenelektronen, deren Anteile allesamt nacheinander abgezogen werden müssen [SEA98-4]. Das Spektrum der inelastisch gestreuten primären Elektronen lässt sich nach Jousset und Langeron [JOU87] durch folgende Relation beschreiben:

$$F_{JL}(E) = F_{JL0} \exp\left(\frac{E}{E_1}\right) \quad (1.13)$$

E entspricht der kinetischen Elektronenenergie, F_{JL0} einer Konstanten, die durch das Anpassen an das Messspektrum bestimmt wird und E_1 ist ein Wert, der mit der Massenzahl des Materials bzw. der Matrix variiert. Bei Spurenelementanalyse (Kap. 4) spielt die Matrix (dort SiC) und nicht das Element selbst die entscheidende Rolle. Bei Anregung mit einem primären Elektronenstrahl einer festen Energie von 5 keV weist E_1 eine gewisse Streuung auf, eine Abhängigkeit von der Massenzahl des Materials existiert aber nicht. Im Mittel beträgt $E_1 = 1988 \pm 148$ eV, wobei 148 eV der Standardabweichung entspricht. Abb. 1.1.7a zeigt Werte für E_1 für unterschiedliche Massenzahlen, entnommen aus [SEA98-2]. Der Mittelwert ist durch die schwarze Linie gekennzeichnet. Die prinzipielle Gültigkeit für Gleichung 1.13 liegt nach Jousset und Langeron im Bereich von 1000 eV – 3750 eV [JOU87]. Seah und Gilmore grenzen allerdings den energetische Bereich für die günstigste Anpassung von Gleichung 1.13 an den Untergrund auf 2300 – 2500 eV ein [SEA96]. Bei Anregung mit einem primären Elektronenstrahl der Energie 10 keV, tritt eine deutliche Abhängigkeit von E_1 von der Massenzahl auf, wie dies aus Abb. 1.1.7b ersichtlich wird. Die schwarze Linie beschreibt ein Polynom

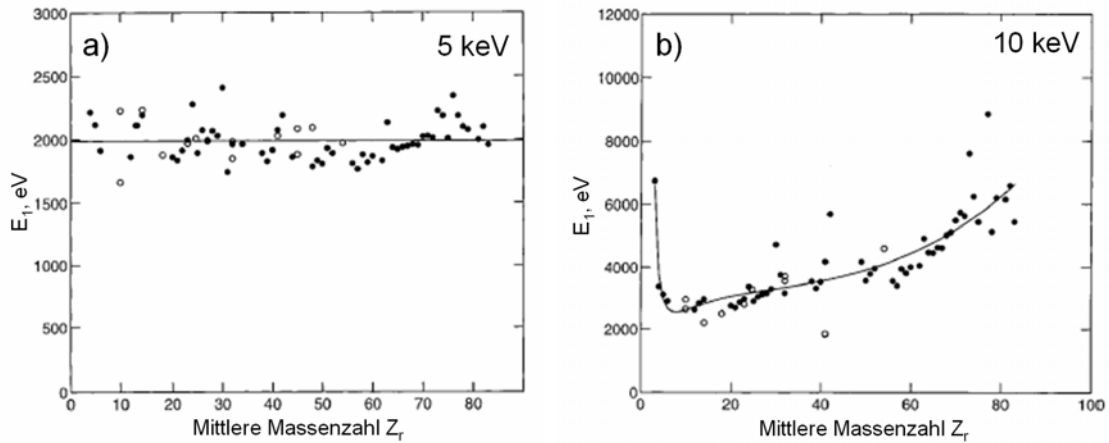


Abb. 1.1.7: Darstellung des Parameters E_1 aus Gleichung 1.11 für verschiedene mittlere Massenzahlen Z_r bei 5 keV und 10 keV primärer Strahlenergie. Entnommen aus [SEA98-2].

5ter Ordnung, mit dem sich E_1 für eine bestimmte Matrix mit mittlerer Massenzahl Z_r wie folgt bestimmen lässt [SEA98-2]:

$$\begin{aligned} \log_{10}(E_1) = & 6,941 - 11,929(\log_{10} Z_r) + 14,649(\log_{10} Z_r)^2 \\ & - 7,772(\log_{10} Z_r)^3 + 1,530(\log_{10} Z_r)^4 \end{aligned} \quad (1.14)$$

Nach Abzug des Untergrundes von inelastisch gestreuten Primärelektronen, empfehlen Seah and Gilmore den Abzug des Untergrundanteils der inelastisch gestreuten Augerelektronen, dem sog. Tougaard-Untergrund. Dieser ergibt sich gemäß folgendem Ausdruck [TOU88, TOU93]:

$$F_T(E) = J(E) - B_1 \int_E^{E_{\max}} \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} J(E') dE' \quad (1.15)$$

$J(E)$ beschreibt das gemessene Spektrum, E_{\max} bezeichnet die Maximalenergie im Spektrum, C ist eine Konstante und beträgt 1643 eV^2 und B_1 ist ein Fitparameter. Dieser berechnet sich aus:

$$B_1 = \frac{BL}{L + \lambda_{IMFP} \cos(\theta)} \quad (1.16)$$

$B = 2866 \text{ eV}^2$, λ_{IMFP} ist die so genannte inelastische mittlere freie Weglänge (näheres siehe unten), θ ist der Emissionswinkel in Bezug auf die Flächennormale und L trägt Informationen über die Tiefenabhängigkeit des Konzentrationsprofils der analysierten Probe. Nach Bestimmung von B_1 durch das Anpassen an die Messdaten ergibt sich L aus Gleichung 1.16.

Als letztes wird der Untergrund durch die langsamen sekundären Kaskadenelektronen abgezogen. Dieser lässt sich nach Sickafus ausdrücken durch [SIC77, SIC77-2]:

$$F_S(E) = F_{S_0} \cdot E^{-m} \quad (1.17)$$

E charakterisiert wieder die kinetische Elektronenenergie, F_{S_0} und der nicht ganzzahlige Exponent m sind Variablen, die durch das Anpassen an Messspektren bestimmt werden. Abb. 1.1.8 verdeutlicht die Beiträge der einzelnen Untergrundanteile am Beispiel eines Augerspektrums von Kupfer, entnommen aus [SEA98]. Die Einheit der Intensität beträgt hier $i_A = (5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ sr}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ multipliziert mit der jeweiligen Elektronenenergie E .

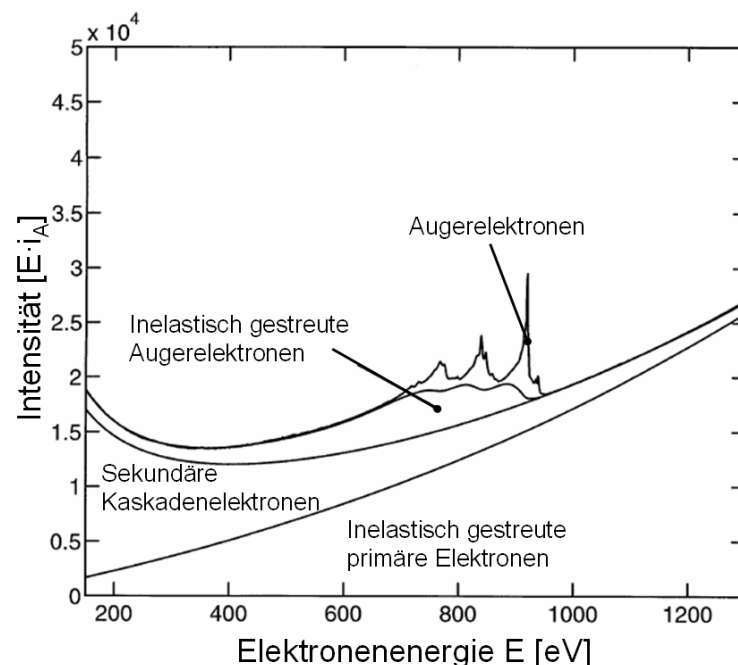


Abb. 1.1.8: Beispielhafte Darstellung der drei Beiträge zum Untergrund in AE und XP Spektren anhand eines AE Spektrums von Kupfer. Das primäre XPS Signal liegt rechts außerhalb des gezeigten Energiebereichs. Entnommen aus [SEA98].

Im Gegensatz zur AES fallen in der XPS die Untergrundanteile durch die inelastisch gestreuten primären Elektronen und die langsamen sekundären Kaskaden-elektronen deutlich geringer aus, so dass sie in der Regel gegenüber dem Tougaard-Untergrund vernachlässigt werden [SEA96]. Aufgrund der hohen Wirkungsquerschnitte der inelastischen Streuprozesse beträgt die Informationstiefe für beide Methoden nur einige wenige Nanometer. Die Methoden weisen dementsprechend eine sehr ausgeprägte Oberflächenempfindlichkeit auf [POW88]. Eine Zerlegung in Spektrum und Untergrund, wie in der AES oder XPS ist aufgrund der „total yield“ Messung in der XANES Spektroskopie unpassend. Vielmehr werden hier die Spektren in die eigentlichen Resonanzlinien (resonante Anregung unbesetzter Zustände) und in ein oder mehrere Stufen aufgeteilt. Die Resonanzlinien lassen sich, abhängig von der Energieauflösung im Verhältnis zur Linienbreite, durch asymmetrische Gauß- bzw. Lorentzkurven beschreiben.

Bei den Stufen in einem Röntgenabsorptionsspektrum handelt es sich um Kontinuumsstufen, die durch die Anregung der kernnahen Elektronen ins Kontinuum oder ins Quasikontinuum von Endzuständen entstehen [STÖ96] und damit den eigentlichen Absorptionskanten entsprechen. Mathematisch können sie durch die Faltung einer rechteckigen Stufe mit einer Lorentzkurve bzw. mit einer Gaußkurve beschrieben werden, abhängig davon, ob die Energieauflösung der Messapparatur kleiner oder größer ist als die natürliche Linienbreite [STÖ96]. Die Intensität der Stufe I_{step} ist dabei gegeben durch:

$$I_{\text{step,Lorentz}} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{E - P}{\Gamma_L / 2}\right) \right) \exp(-d \cdot (E - P - \Gamma_L)) \quad (1.18a)$$

$$I_{\text{step,Gauß}} = H \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{E - P}{\Gamma_G / c}\right) \right) \exp(-d \cdot (E - P - \Gamma_G)) \quad (1.18b)$$

H beschreibt die Amplitude der Funktion, E die Photonenenergie und P die Lage des Wendepunktes der Stufe. Γ_G bzw. Γ_L bezeichnen die Halbwertsbreite der Stufe, welche direkt durch die Energieauflösung der Apparatur und die natürliche Linienbreite festgelegt ist und c ist ein konstanter Zahlenwert von $2 \cdot \sqrt{\ln 2}$. Die Abnahme der Intensität nach dem eigentlichen Stufenanstieg verläuft exponentiell mit dem

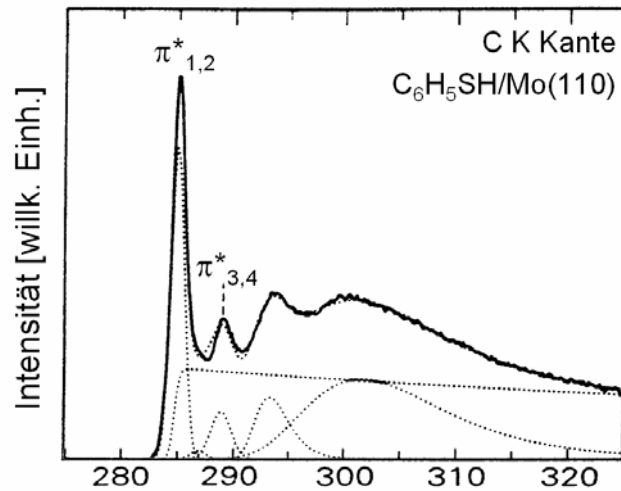


Abb. 1.1.9: XANES Spektrum der C K Kante von C_6H_5SH auf Mo (110). Beispiel für die Zerlegung eines XANES Spektrums in die eigentliche Absorptionskante und mehrere Resonanzlinien (gepunktete Linien).

Dämpfungskoeffizienten d . Die Höhe der Absorptionskante kann als Maß für die Menge an absorbierenden Atomen angesehen werden, womit unter Berücksichtigung der Absorptionswirkungsquerschnitte stöchiometrische Verhältnisse in Materialverbindungen anhand der dazugehörigen XANES Spektren abgeschätzt werden können [STÖ96]. Abb. 1.1.9 zeigt ein XANES Spektrum der C K Kante von Benzenethiol (C_6H_5SH) auf einer Mo(110) Oberfläche als Beispiel für die Zerlegung eines XANES Spektrums in Kanten und Linien. Dieses Spektrum setzt sich aus der eigentlichen Kohlenstoff K Absorptionskante und vier Resonanzlinien (unter anderem die $\pi^*_{1,2}$ und $\pi^*_{3,4}$ Linie) zusammen (siehe gepunktete Linien).

1.2 Schichtdickenbestimmung anhand der Intensitätsabnahme in AES, XPS und XAS Signalen

In der Anwendung der XPS und AES spielt die Absorption des Elektronensignals beim Durchlaufen von Material für die quantifizierbare Analyse gemessener Spektren eine entscheidende Rolle. Auch zur Berechnung so genannter relativer Sensitivitätsfaktoren, wird eine sichere Beschreibung der Absorption des Elektronensignals benötigt [SEA98-3]. Andererseits kann diese Absorption dazu verwendet werden, um anhand von AE- und XP-Spektren an einem Schichtsystem Aussagen über die vorliegenden Schichtdicken zu treffen [PEC00].

1.2.1 Die effektive Abschwächlänge von Elektronen in Materie

Tritt ein Elektronenstrahl der Intensität I_0 mit gegebener Energie E unter einem Winkel α durch eine Schicht der Dicke d , so reduziert sich dessen Intensität aufgrund von elastischen und inelastischen Streuprozessen. Unter Vernachlässigung der elastischen Streuprozesse lässt sich die Intensitätsabnahme durch einen exponentiellen Verlauf mit der Schichtdicke d beschreiben und es gilt für die gemessene Restintensität nach Durchdringung I_d [LIF94]:

$$I_d = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{IMFP} \cdot \cos(\alpha)}\right) \quad (1.19)$$

Der Term λ_{IMFP} bezeichnet die bereits in Gleichung 1.16 eingeführte inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP: inelastic mean free path). Diese symbolisiert für ein Elektron gegebener Energie die mittlere Distanz zwischen zwei inelastischen Kollisionen in einem gegebenen Material [POW88].

Werden neben inelastischen Streuprozesse auch elastische betrachtet, so erhöhen diese die Wegstrecke der Elektronen durch das Material. Dies äußert sich in einer deutlich stärkeren Intensitätsabnahme, als nach Gleichung 1.19 zu erwarten wäre [CUM97]. Der analoge Term zur IMFP der inelastischen Streuung ist für die elastische Streuung die mittlere freie Transportlänge λ_{TMFP} (TMFP: transport mean free path). Diese Größe beschreibt die mittlere Wegstrecke, die ein Elektron benötigt, um durch elastische Streuung seinen Anfangsimpuls vollständig auf die umliegenden Gitteratome zu übertragen [CUM97-2]. Beide Größen zusammen genommen gehen in die Berechnung zur effektiven Abschwächlänge λ_{EAL} (EAL: effective attenuation length) ein. Letztere ist damit die relevante Größe zur Beschreibung der Intensitätsabnahme von Elektronen beim Durchgang einer Schicht der Dicke d aufgrund von Streuprozessen (elastisch und inelastisch), wie sie z. B. in der AES, der XPS oder der XAS auftreten. Der formale Zusammenhang lautet analog zu Gleichung 1.19 [JAB02]:

$$I_d = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{EAL} \cdot \cos(\alpha)}\right) \quad (1.20)$$

Werte für λ_{EAL} für Experimente mit verdeckten Schichten, lassen sich analytisch wie folgt berechnen:

$$\lambda_{EAL} = \frac{1}{\cos(\alpha)} \cdot \frac{d}{\ln \int_0^{\infty} \phi(z, \alpha) dz - \ln \int_0^d \phi(z, \alpha) dz} \quad (1.21)$$

d beschreibt die Dicke der Deckschicht, z die Tiefe im verdeckten Material von der Probenoberfläche ($z = 0$) und $\phi(z, \alpha)$ die so genannte Tiefen-Verteilungsfunktion (DDF: depth distribution function). Diese lässt sich z. B. nach Tilinin et al. wie folgt darstellen [TIL97]:

$$\phi(z, \alpha) = \phi_i(z, \alpha) - \frac{1}{4} \beta \phi_a(z, \alpha) \quad (1.22)$$

β ist der Photoionisations Asymmetrie-Parameter, welcher bei der Berechnung von λ_{EAL} Werten für AES Experimente nach Null geht (d.h. isotrope Emission des Augerelektrons vom Emittieratom). Der weitere Ausdruck für ϕ_i und ϕ_a ist sehr umfangreich, so dass an dieser Stelle auf eine Darstellung verzichtet und nur auf die entsprechende Literatur [TIL97, JAB02] verwiesen wird. Es soll aber erwähnt werden, dass ϕ_i und ϕ_a unter anderem entscheidend von der Chandrasekhar-Funktion $H(x, \omega)$ [CHA60], dem so genannten „single-scattering albedo“ ω und der reduzierten Tiefe τ abhängt, wobei $H(x, \omega)$, ω und τ wiederum Funktionen von λ_{IMFP} und λ_{TMFP} sind, gemäß [JAB02]:

$$H(x, \omega) = \exp\left(-\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x}{1+x^2 t^2} \cdot \ln\left(1 - \frac{\omega}{t} \arctan(t)\right) dt\right) \quad (1.23)$$

$$\omega = \frac{\lambda_{IMFP}}{\lambda_{IMFP} + \lambda_{TMFP}} \quad (1.24)$$

$$\tau = \frac{z}{\omega \cdot \lambda_{TMFP}} \quad (1.25)$$

x ist hierbei zunächst ein Eigenwert aus dem kontinuierlichen Bereich von $0 \leq x \leq 1$, lässt sich aber letztlich mit dem Emissionswinkel α bzgl. der Probennormalen identifizieren, gemäß $x = \cos(\alpha)$.

Da in der AES und XPS der Einfluss durch die IMFP deutlich größer ist als durch die TMFP [POW02], spielt der relative Anteil der Unsicherheit in der TMFP gegenüber der Unsicherheit in der IMFP nur eine untergeordnete Rolle.

1.2.2 Die mittlere freie Transportlänge und inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie

Theoretische Werte für die TMFP lassen sich aus der atomaren Dichte n der Matrix und dem Transport-Wirkungsquerschnitt σ_{tr} berechnen. Gemäß [CUM97-2] gilt hierfür:

$$\lambda_{TMFP} = \frac{1}{n \cdot \sigma_{tr}} \quad (1.26)$$

σ_{tr} ergibt sich wiederum aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ durch Integration über den Streuwinkel θ :

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) (1 - \cos\theta) \sin\theta \cdot d\theta \quad (1.27)$$

$d\sigma/d\Omega$ lässt sich durch Lösen der Dirac Gleichung berechnen, wie z. B. von Czyzewski et al. durchgeführt [CZY90]. Für einen unpolarisierten Elektronenstrahl ergibt sich danach:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 + |g|^2 \quad (1.28)$$

mit

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{n=0}^{\infty} ((n+1) \cdot (\exp(2i\eta_{-n-1}) - 1) + n(\exp(2i\eta_n) - 1)) \cdot P_n(\cos\theta) \quad (1.29)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{n=0}^{\infty} (-\exp(2i\eta_{-n-1}) + \exp(2i\eta_n)) \cdot P_n'(\cos\theta) \quad (1.30)$$

P_n und P_n' stellen Legendrepolynome da, η die Dirac Phasenverschiebungen und $K^2 = W^2 - 1$ mit der Gesamtenergie des einlaufenden Elektrons W . Eine tiefer gehende Ausführung findet sich bei Czyzewski et al. [CZY90].

Werte für λ_{IMFP} lassen sich anhand des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante $\text{Im}[-\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)^{-1}]$ berechnen. Nach Ziaja et al. ergibt sich λ_{IMFP} aus [ZIA01]:

$$\lambda_{\text{IMFP}}^{-1}(E) = \int \tau(E, \omega) d\omega \quad (1.31)$$

Hier ist $\tau(E, \omega)$ die differenzielle inverse mittlere freie Weglänge. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes von $\hbar\omega$ pro Wegstreckeneinheit für ein nicht-relativistisches Elektron der Energie E und berechnet sich gemäß:

$$\tau(E, \omega) = \frac{1}{\pi \cdot E a_0} \int_{q_-}^{q_+} \frac{dq}{q} \text{Im}[-\varepsilon(q, \omega)^{-1}] \quad (1.32)$$

a_0 ist der Bohrsche Radius, $q_{\pm} = k(1 \pm \sqrt{1 - (\hbar\omega/E)})$ und k die zu E korrespondierende Wellenzahl.

1.2.3 Der TPP-2M Formalismus zur Berechnung der inelastischen mittleren freien Weglängen

Zurzeit existieren noch keine exakten Modelle zur Beschreibung inelastischer Streuprozesse [ZIA01] und die Berechnungen anhand vorhandener Modelle erweisen sich in der Regel als sehr umfangreich. Für praktische Anwendungen, z. B. in der Schichtdickenkorrektur von AE und XP Spektren ist die Verwendung von Gleichung 1.31 und 1.32 sehr umständlich. Deshalb finden sich in der Literatur eine ganze Reihe von halbempirischen Gleichungen, die auf verschiedenen atomistischen Modellen beruhen aber an experimentelle Messwerte angepasst werden (siehe z. B. [AKK96, GRI96, CUM97, KWE93, TAN91, ASH81, SEA79]).

Besonders zu erwähnen, weil sehr häufig in der Literatur vertreten, ist der TPP-2M Formalismus von Tanuma, Powell und Penn [TAN91, TAN03]. Diese Formel bildet, neben anderen Modellen und experimentellen Messdaten, eine Grundlage mehrerer Datenbanken des NIST (National Institute of Standards and Technology) [POW03, POW00]. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte für λ_{IMFP} und daraus folgend für die effektive Abschwächlänge λ_{EAL} wurden nach der TPP-2M Formel berechnet, so dass diese im Folgenden etwas genauer betrachtet wird.

Der TPP-2M Formalismus geht zurück auf die Betheformel. Streuprozesse, bei denen geladene Teilchen durch Materie hindurch gehen und diese dabei anregen oder ionisieren, wurden von H. Bethe 1930 auf der Basis der Bornschen Stoßtheorie [BOR26] für die Streuung an freien Atomen berechnet. Hierbei ergab sich ein Ausdruck für den Energieverlust dE eines Teilchens pro Wegstrecke dx in der Form [BET30, GER93]:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{Z^2 n Z' e^4 M}{8\pi \cdot \varepsilon_0^2 m} \cdot \frac{1}{E} \cdot \ln\left(\frac{4m}{MI} \cdot E\right) \quad (1.33)$$

die so genannte Betheformel.

Z , M und m sind die Ladungszahl und die Masse des einfliegenden Teilchens und die Masse des Elektrons, n , Z' und I sind die Anzahldichte, die Ordnungszahl und die mittlere Ionisierungsenergie der Atome der absorbierenden Materie. Diese Gleichung gilt streng genommen nur im Rahmen der verwendeten Bornschen Näherung, d. h. nur für Elektronen, deren Geschwindigkeit v groß ist gegen die Geschwindigkeit eines Elektrons in einer Bohrschen Bahn des Atoms v_0 ($v \gg v_0$) [BET30].

Im Einklang mit der Theorie von Bethe ergibt sich der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} für die inelastische Streuung von Elektronen an einem Atom zu [TAN97]:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi \cdot a_0^2}{(E/R)} \cdot M_{tot}^2 \ln(4c_{tot} \cdot E/R) \quad (1.34)$$

R bezeichnet hierbei die Rydbergenergie (13,606 eV) und a_0 den Bohrschen Radius. M_{tot}^2 und c_{tot} beschreiben atomare Eigenschaften, wobei M_{tot}^2 letztlich das quadrierte Dipol-Matrixelement für alle möglichen inelastischen Streuprozesse ist. Die inelastische mittlere freie Weglänge berechnet sich analog zu Gleichung 1.26 als die Inverse des inelastischen Wirkungsquerschnitts [TAN97]:

$$\lambda_{IMFP} = \frac{1}{n \cdot \sigma_{inelastisch}} \quad (1.35)$$

Elektronen mit kinetischen Energien, wie sie in der XPS und AES auftreten, erfüllen nicht immer die Bornsche Näherung. Dennoch konnte von Penn et al. gezeigt werden,

dass die Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglängen im Festkörper von der Elektronenenergie E in guter Näherung durch die Betheformel wiedergegeben werden kann. In einfacher Form ausgedrückt, lässt sich diese Abhängigkeit schreiben als [POW88, PEN76]:

$$\lambda_{IMFP} = \frac{E}{a \cdot (\ln E + b)} \quad (1.36)$$

In den Parametern a und b ist die gesamte Materialabhängigkeit der absorbierenden Materie zusammengefasst. Diese Energieabhängigkeit deckt sich mit optischen Messungen [TAN87]. Um empirisch Wechselwirkungseffekte zu berücksichtigen, die hauptsächlich bei niedrigen Energien auftreten, sowie weitere Abweichungen von der Bornschen Näherung [TAN91] wurde Gleichung 1.36 von Tanuma et al. um mehrere Parameter erweitert. Diese ergeben sich durch Anpassen an Messergebnisse für inelastische mittlere freie Weglängen aus optischen Messungen. Der letztendliche TPP-2M Formalismus zur Beschreibung der inelastischen mittleren freien Weglänge (in Å) als Funktion der Elektronenenergie E (in eV) in reinen Elementen aber auch in anorganischen und organischen Verbindungen lautet [TAN91, TAN03]:

$$\lambda_{TPP-2M} = \frac{E}{E_p^2 [\beta \cdot \ln(\gamma E) + (C/E) + (D/E^2)]} \quad (1.37)$$

mit

$$\beta = -0,10 + 0,944 \cdot (E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0,069 \rho^{0,1}$$

$$\gamma = 0,191 \rho^{1/2}$$

$$C = 1,97 - 0,91U$$

$$D = 53,4 - 20,8U$$

$$U = E_p^2 / 829,4$$

$E_p = 28,8 \cdot (N_v \rho / M)^{1/2}$ ist die Plasmonenenergie des Materials / Festkörpers (in eV) unter der Annahme, dass dieses ein freies Elektronengas besitzt, N_v die Zahl der Valenzelektronen pro Atom (für einen Festkörper) bzw. pro Molekül (für eine Verbindung), ρ ist die Dichte (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), M das Atom- bzw. Molekulargewicht und E_g die Energie der Bandlücke (in eV).

Die mittlere Abweichung berechneter IMFP Werte für verschiedene Materialien (TPP-2M) zu allgemein empfohlenen (gemessenen) Werten beträgt 10,9 %. Zu berücksichtigen ist allerdings auch, dass die Messwerte selber auch fehlerbehaftet sind. Für eine absolute Angabe von Zahlenwerten bestimmt die NIST Datenbank deshalb die Unsicherheit aus der Quadratsumme der beiden Fehler von berechnetem und gemessenem Wert zu 20,5 %. [POW03]. Aufgrund von verstärkt auftretenden Mehrfachstreuprozessen (langsamen Kaskadenelektronen) verliert der TPP-2M Formalismus unterhalb einer Elektronenenergie von 50 eV seine Gültigkeit.

1.2.4 Der CS Formalismus – ein halbempirischer Formalismus für die direkte Bestimmung der Abschwächlänge

Im Gegensatz zur Bestimmung der Abschwächlänge anhand der IMFP und der TMFP, liefert der von Cumpson und Seah entwickelte CS Formalismus einen halbempirischen Ansatz zur direkten Abschätzung von λ_{EAL} [CUM97]. Neben Zahlenwerten die mit der TPP-2M Formel berechnet wurden, werden in dieser Arbeit zum Vergleich immer auch die entsprechenden Werte nach dem CS Formalismus angegeben und verwendet.

Der CS Formalismus geht von der Näherung für den inelastischen Streuquerschnitt im Grenzfall hoher kinetischer Energien aus, wie sie von Gryzinski aufgestellt wurde [GRY65]. Die in dieser Näherung auftauchende Anzahl schwach gebundener Elektronen im Festkörper wird durch die Proportionalität mit der Kernladungszahl Z nach dem Thomas-Fermi Modell ausgedrückt. Unter Berücksichtigung elastischer Streueffekte stellen Cumpson und Seah folgenden Ausdruck für die Abschwächlänge λ_{EAL} auf [CUM97]:

$$\frac{\lambda_{EAL}}{a} = k \left(\frac{E}{Z^{0,45} \left(\ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right)} + c \right) \quad (1.38)$$

E bezeichnet die Elektronenenergie in eV, Z die Kernladungszahl der Matrix und k und c sind Konstanten.

Gleichung 1.38 ist unabhängig von der elektronischen Struktur des Festkörpers. Um diese mit zu berücksichtigen, wird von Cumpson und Seah der Gitterparameter a eingeführt, welcher (in Nanometern) anhand der folgenden Gleichung abgeschätzt werden kann [CUM97]:

$$a = 10^8 \left(\frac{\mu}{\rho N_{Av}} \right)^{1/3} \quad (1.39)$$

N_{Av} beschreibt die Avogadrokonstante ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ρ die Dichte der Matrix (in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) und μ die mittlere Atommasse der Matrix (in g/mol). Die zusätzliche Berücksichtigung des Gitterparameters führt zu folgender Modifikation von Gleichung 1.39 [CUM97]:

$$\lambda_{EAL} = ka^r \left(\frac{E}{Z^{0,45} \left(\ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right)} + d \right) \quad (1.40)$$

Die Größen r , k und d werden durch das Anfitzen an bestehende Werte für die Abschwächlänge aus Monte-Carlo Simulationen bestimmt, was letztlich zu der so genannten CS2 Formel führt (in der Einheit nm):

$$\lambda_{EAL} = 0,316a^{3/2} \left(\frac{E}{Z^{0,45} \left(\ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right)} + 4 \right) \quad (1.41)$$

Für eine detaillierte Herleitung der CS2 Formel wird auf die entsprechende Veröffentlichung von Cumpson und Seah verwiesen [CUM97].

Mit Gleichung 1.41 lässt sich die Abschwächlänge von Elektronen der Energie E in einer Elementmatrix, charakterisiert durch den Gitterparameter a nach Gleichung 1.39, direkt bestimmen. Die relative Unsicherheit der Werte wird dabei mit $\pm (10 \% + 1 \text{ \AA})$ angegeben. Eine gewisse Schwäche von Gleichung 1.41 besteht in der relativ hohen mittleren Standardabweichung zu den Ergebnissen aus Monte Carlo Simulationen von 9,5 %. Im Gegensatz dazu beträgt die Abweichung von Werten berechnet nach Gleichung 1.21 bzgl. Ergebnissen aus Monte Carlo Simulationen nur 1,6 % [JAB02, POW01, POW02]. Auch der CS2 Formalismus beschreibt die EAL bei niedrigen Elektronenenergien nur noch sehr unzureichend.

Der Verlust an Gültigkeit bei geringen Elektronenenergien gilt übrigens für die meisten Modelle zur Beschreibung von mittleren Weglängen. Der niederenergetische Bereich der bekannten „universellen Kurve“, siehe Abb. 1.2, ist sehr ungenau und es

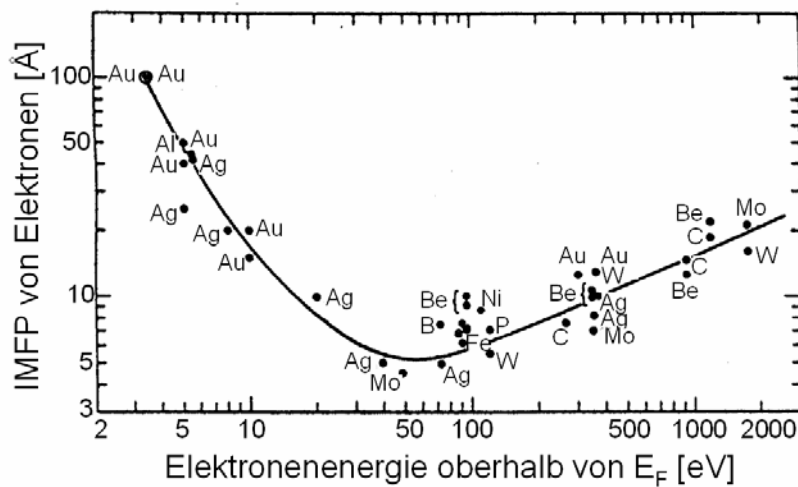


Abb. 1.2: Universalkurve für die Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen von Energie und Material. Entnommen aus [CHU03].

sind verschiedene Messdaten bekannt, welche stark von dieser Kurve abweichen. Siegmann et al. führen die starke Streuung der Werte bei Übergangsmetallen auf die Wirkung der Löcher im d-Band zurück [SCH93].

Prinzipiell sind beide Methoden in ihrer Verwendung gleichberechtigt. Allerdings besitzt der TPP-2M Formalismus eine höhere Allgemeingültigkeit. Auch scheint er viel häufig in der Literatur Verwendung zu finden als der CS2 Formalismus. Wie schon erwähnt, werden beide Formalismus zur Berechnung der Ergebnisse in dieser Arbeit verwendet. Diskutiert werden aber in erster Linie die Ergebnisse, die durch Verwendung des TPP-2M Formalismus erzielt wurden.

1.3 Bestimmung der Dicke von Schichten in einem Schichtsystem

Anhand der Intensität von Elektronen I_{xd} , die aus einem Substrat X durch eine Deckschicht hindurch treten und einer entsprechenden Referenzintensität I_{x0} vom unbedeckten Substrat, kann bei bekannter effektiver Abschwächlänge die Dicke der Schicht d durch Umstellen von Gleichung 1.18 ermittelt werden:

$$d = -\ln\left(\frac{I_{xd}}{I_{x0}}\right) \cdot \lambda_{EALx} \cdot \cos(\alpha) \tag{1.42}$$

Abb. 1.3a zeigt schematisch einen experimentellen Messaufbau mit dem nach Gleichung 1.42 die Dicke einer Deckschicht bestimmt werden kann.

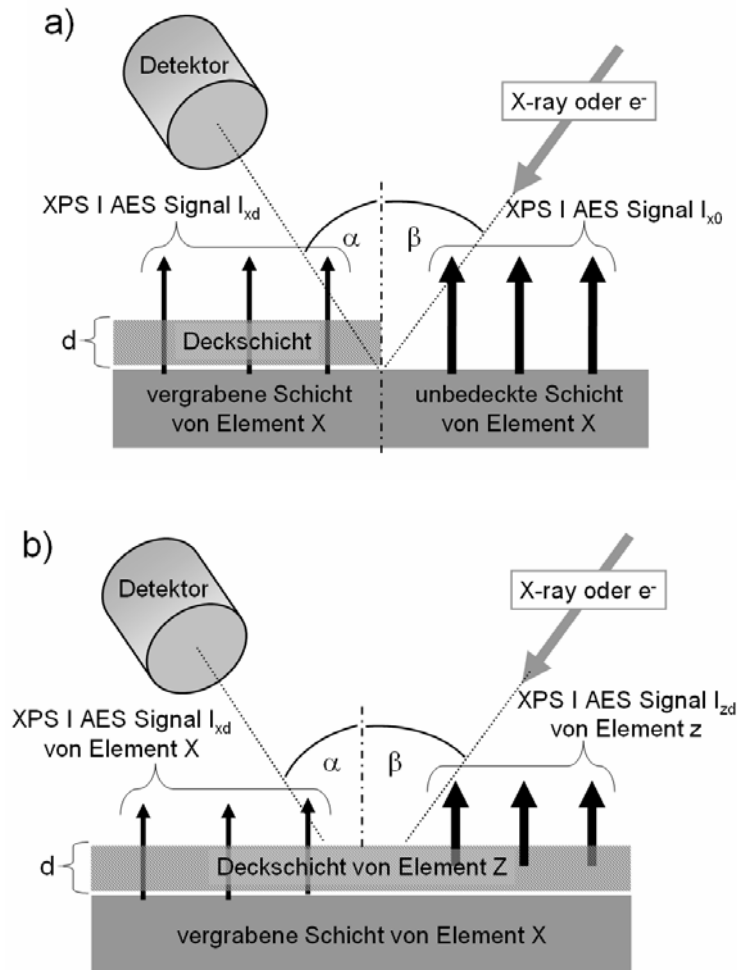


Abb. 1.3: Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Dickenbestimmung einer Deckschicht anhand der Abnahme im XPS oder AES Signal vom vergrabenen Substrat, im Vergleich zu a) Signal vom freiliegenden Substrat und b) Signal aus der darüber liegenden Deckschicht.

In der Anordnung in Abb. a ergibt sich das Referenzsignal aus einem unbedeckten Schichtbereich. Dieser Aufbau erleichtert zwar deutlich die Schichtdickenbestimmung anhand von Gleichung 1.42, aber diese Gleichung berücksichtigt keine eventuelle zusätzliche Absorption des primären Anregungsstrahls bei Durchdringen der Deckschicht zum Erreichen der vergrabenen Schicht. Dies kann unter Umständen aber dann zu Primärstrahlen mit unterschiedlichen Intensitäten in der vergrabenen und der unbedeckten Schicht führen und somit zu einer Fehlmessung der Schichtdicke. In Kapitel 3 wird diese Problematik näher diskutiert.

Viele XPS und AES Messungen gestalten sich aber eher dahin gehend, dass keine Möglichkeit zur Messung des Referenzsignals I_{x0} existiert. Unter gewissen Annahmen lässt sich dann die Dicke der Deckschicht aus dem Vergleich der Signalintensität des vergrabenen Substratmaterials zu der Signalintensität der Deckschicht bestimmen. Ein entsprechender Messaufbau ist schematisch in Abb. 1.3b dargestellt. Die Intensität

der Elektronen aus dem verdeckten Substrat X wird durch Gleichung 1.20 beschrieben. Die Intensität der Elektronen, die in der Deckschicht Z selbst ausgelöst werden, lässt sich hingegen durch den folgenden Ausdruck bestimmen:

$$I_{zd} = I_{z0} \left(1 - \exp \left(\frac{-d}{\lambda_{EALz} \cdot \cos(\alpha)} \right) \right) \quad (1.43)$$

Hier beschreibt I_{z0} die Intensität, welche von einer reinen Probe des Elementes Z mit unendlicher Dicke stammen würde. Wenn auch die Referenzintensitäten I_{x0} und I_{z0} nicht bestimmt werden können, so sind in der Regel aber zumindest so genannte Sensitivitätsfaktoren s_x und s_z bekannt. Diese wiederum sind proportional zu den entsprechenden XPS und AES Wirkungsquerschnitten und damit zu den Referenzintensitäten. Damit lässt sich das Verhältnis von I_{zd} zu I_{xd} wie folgt ausdrücken [CUM97]:

$$\frac{I_{zd} / s_z}{I_{xd} / s_x} = \frac{1 - \exp(-d / (\lambda_{EALz} \cdot \cos(\alpha)))}{\exp(-d / (\lambda_{EALx} \cdot \cos(\alpha)))} \quad (1.44)$$

Die Bestimmung der Dicke der Deckschicht anhand von Gleichung 1.44 gestaltet sich recht schwierig. Ist der Unterschied in den Energien, bei denen das Substratsignal I_{xd} und das Signal von der Deckschicht I_{zd} gemessen wurden sehr klein, dann ergeben sich für die jeweiligen Abschwächlängen näherungsweise folgende Zusammenhänge:

$$\lambda_{EALx} \approx \lambda_{EALz} = \lambda_{EAL} \quad (1.45)$$

Mit dieser Näherung ergibt sich aus Gleichung 1.44 die Dicke der Deckschicht d zu:

$$d = \lambda_{EAL} \cdot \cos(\alpha) \cdot \ln \left(1 + \frac{I_z / s_z}{I_x / s_x} \right) \quad (1.46)$$

Die Berücksichtigung einer eventuellen zusätzlichen Absorption des Primärstrahls tritt in diesem Fall nicht auf.

2. Experimentelle Messaufbauten

Die in den letzten Jahren fortschreitende Entwicklung in der Nanowissenschaft und Nanotechnologie verlangt auch verstärkt nach der Neuentwicklung und Verbesserung von entsprechenden analytischen Messmethoden [ESCH05]. Vor allem der Kombination von spektroskopischen Methoden mit hochauflösenden abbildenden Eigenschaften kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu.

In Bezug auf die im vorigen Kapitel beschriebenen Grundlagen der etablierten elektronenspektroskopischen Analysemethoden werden im Folgenden die für diese Arbeit verwendeten Messapparaturen dargestellt. Diese stellen moderne Kombinationen der beschriebenen spektroskopischen mit mikroskopischen Messmethoden dar.

2.1 „Small-spot“ Augerelektronenmikroskopie mit dem Multiscan **1b**

Nukleationsphänomene bei der Abscheidung von Diamant auf Iridium wurden unter anderem mittels AES untersucht. Dieses konnte im Rahmen von Applikationsmessungen an dem so genannten Multiscan Lab durchgeführt werden, einer Neuentwicklung der Firma Omicron Nanotechnology, die hierfür freundlicherweise Messzeit zur Verfügung stellte. Eine fotografische und schematische Darstellung dieses Geräts ist in Abb. 2.1.1 auf der nachfolgenden Seite gezeigt. Es handelt sich um eine raster-elektronenmikroskopische Säule vom Typ Gemini und einen hemisphärischen Energieanalysator, kombiniert in einer ultrahochvakuumtauglichen Apparatur. Der Winkel zwischen Energieanalysator und der Geminisäule beträgt dabei 60° . In dieser Kombination bietet das Gerät drei verschiedene Messfunktionen. Es dient zum einen als herkömmliches Rasterelektronenmikroskop (REM). Zum anderen ermöglicht es punktuelle oder integral flächige Messungen von Augerspektren an ausgewählten Probenpositionen („small-spot“ AES), wobei der interessante Probenbereich punktuell bestrahlt, bzw. abgerastert wird und die emittierten Augerelektronen nachgewiesen werden. Die dritte Funktion ist die Raster Auger Mikroskopie (SAM: Scanning Auger Microscopy), bei der für jeden einzelnen Bildpunkt ein komplettes Augerspektrum aufgenommen wird. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die laterale Elementverteilung anhand des Auftretens von einzelnen Augerlinien darzustellen.

Bei der Aufnahme von herkömmlichen REM Bildern im ersten Messmodus wird die geometrische Ausrichtung der Probe so gewählt, dass ihre Flächennormale parallel zur Einfallrichtung des Elektronenstrahls steht. Die Sekundärelektronen werden dabei

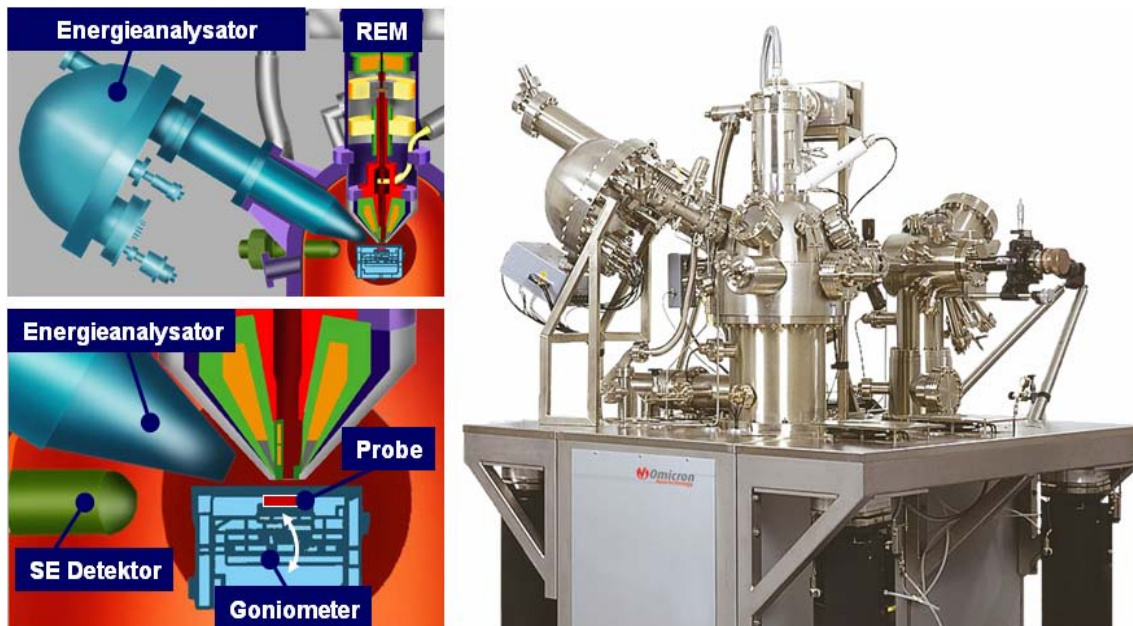


Abb. 2.1.1: Abbildung und schematische Darstellung des Multiscan Labs, eine Kombination aus raster-elektronenmikroskopischer Säule und Halbkugelenergieanalysator zur ortsaufgelösten Messung von Augerspektren. SE bezeichnet den zweiten extern angebrachten Sekundärelektronendetektor. Das Goniometer ist schwenkbar um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene. Mit freundlicher Genehmigung von Omicron Nanotechnologies GmbH.

hauptsächlich mit dem in der REM Säule integrierten Sekundärelektronendetektor („In-Lens“ SE Detektor) nachgewiesen. Parallel besteht aber auch die Möglichkeit der Verwendung eines zweiten, extern (außerhalb der REM Säule) befindlichen, seitlich angebrachten SE Detektors (siehe Abb. 2.1.1).

Der In-Lens SE Detektor bietet den Vorteil einer geringeren Sensitivität auf die Proben-topographie. Der Bildkontrast in einem REM wird im Wesentlichen durch zwei Größen beeinflusst. Zum ersten durch die Sekundäremissionsausbeute, welche von der Elektronenenergie und dem Material abhängig ist. Dem überlagert liegt die Proben-topographie. Vor allem bei einem seitlich angebrachten SE Detektor bestimmt die Topographie mit ihrer lokalen Ausrichtung emittierender Flächen, Kanten und Spitzen in Relation zur Richtung der Primärstrahlung den Bildkontrast. Abgewandte Seitenflächen z. B. erscheinen im REM-Bild dunkler und ausgeprägte Höhenunterschiede bewirken einen regelrechten Schattenwurf-Effekt. Wenn der Anteil der Topographie am Bildkontrast auch nicht komplett verschwindet, so verringert er sich doch signifikant mit der Verwendung eines In Lens Detektors, z. B. verschwindet der Schattenwurf-Effekt, der Effekt einer höheren Emission an Spitzen hingegen bleibt aber bestehen. Dennoch wird der In Lens Detektor damit deutlich sensitiver auf die Materialabhängigkeit der Sekundäremissionsausbeute, so dass sich unterschiedliche Materialien im REM-Bild deutlich stärker im Kontrast von einander absetzen. Der Kontrastunterschied zwischen einem

REM-Bild aufgenommen mit einem In-Lens Detektor und einem seitlich angebrachten Detektor wird sich hauptsächlich in Kapitel drei immer wieder deutlich bemerkbar machen.

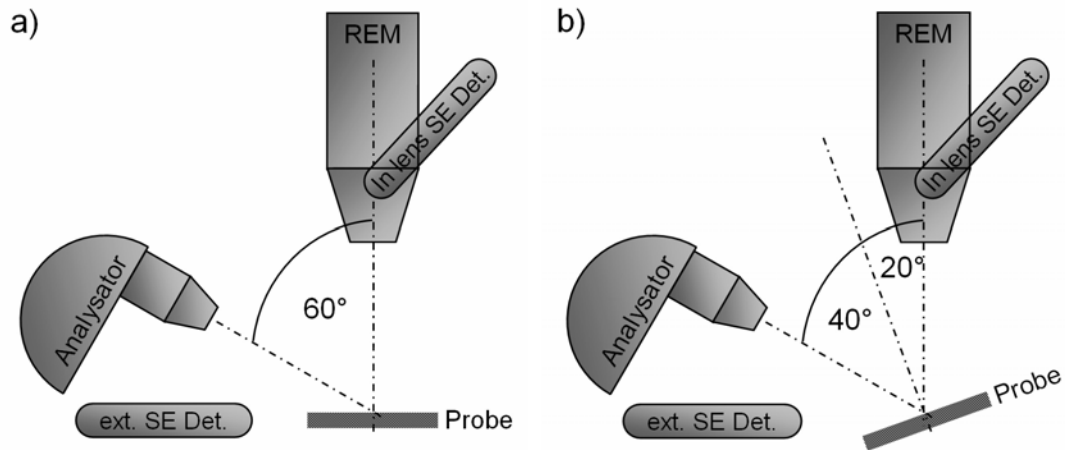


Abb. 2.1.2: Schematische Darstellung der Ausrichtung der Probe bei den unterschiedlichen Messmoden. Im reinen REM Modus steht die Probe senkrecht unter der REM Säule (siehe a). Zur parallelen Messung von REM Bildern und Augerspektren wird die Probe um 20° in Richtung Energieanalysator gekippt (siehe b).

Bei der Verwendung des Energieanalysators zur Messung von REM Aufnahmen und AES Spektren erfolgt zur Verringerung des schrägen Detektionswinkels eine Verkippung der Probe um 20° in Richtung des Analysators. In Abb. 2.1.2 sind diese geometrischen Zusammenhänge schematisch dargestellt. Die Ortsauflösung des Multiscan Labs beträgt 2 nm im REM Modus (bei 15 kV Strahlspannung und 0,4 nA Strahlstrom) und 6 nm im SAM Modus (bei 10 kV und 0,4 nA). Die Energieauflösung ΔE ergibt sich grundsätzlich aus folgendem Zusammenhang:

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \cdot \left(\frac{d}{2r} + \alpha^2 \right) \quad (2.1)$$

E_{pass} ist hierbei die Passenergie des Analysators, d die Größe des Eintrittsschlitzes, r der Bahnradius im Analysator und α der Winkelterm. Der effektive Eintrittsspalt beträgt typischerweise 8 mm, α typischerweise 0,07 rad. Bei einem Radius von $r = 125$ mm ist der Winkelterm somit um etwa einen Faktor 10 kleiner als der Bruch $d/2r$ und wird deshalb häufig vernachlässigt.

Die Transmissionsfunktion des Energieanalysators liefert eine Abhängigkeit der gemessenen Intensität, die proportional zur Wurzel der Elektronenenergie ansteigt

($I \propto \sqrt{E}$). Vor dem Untergrundabzug der jeweiligen AE Spektren nach Kapitel 1, wurden deshalb alle Spektren entsprechend der Transmissionsfunktion korrigiert.

Der Druckbereich lag bei allen durchgeführten Untersuchungen um ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

2.2 Das NanoESCA –ein abbilden der Energieanalyator

Ein Großteil der Messungen für diese Arbeit wurde mit dem so genannten NanoESCA durchgeführt [ESCH05], einem neu entwickelten abbildenden Energieanalyator, der im Rahmen eines gemeinsamen BMBF Projektes der Firmen Focus und Omicron Nanotechnology, sowie der Universität des Saarlandes und der Universität Mainz entstanden ist. Eine Darstellung des NanoESCA findet sich auf der nächsten Seite in Abb. 2.2.1. Es setzt sich zusammen aus der Säule eines elektrostatischen Photoemissions Elektronenmikroskops (PEEM: Photoemission Electron Microscopy) und einem abbildenden Doppelenergieanalyator (IDEA: Imaging Double Energy Analyser). Bei dem IDEA handelt es sich um eine antisymmetrische Tandemkonfiguration zweier hemisphärischer Energieanalyatoren (HSA: Hemispherical Energy Analyser) [ESCH05-2]. Am Austrittsspalt eines HSA liegt die größtmögliche Dispersion der Elektronentrajektorien vor. Der zweite Analyator dient in der Tandemkonfiguration der Kompensation der Abbildungsfehler des ersten und damit der Minimierung der sphärischen Aberration (hauptsächlich charakterisiert durch den α^2 -Term, siehe [ESCH05-2]), wodurch ein achromatisches Bild weitgehend ohne Bildfehler generiert werden kann. Eine Transferlinse dient zur Abbildung der aus dem ersten Analyator austretenden Elektronen in den zweiten. Die PEEM Säule, bestehend aus Objektivlinse, Kontrastblende, Stigmator und zwei Projektivlinsen, dient als Eintrittslinse in den IDEA und ist gleichzeitig das bestimmende Element für die laterale Auflösung. Diese liegt zurzeit bei 120 nm. Die Energieauflösung des IDEAs beträgt 110 meV. Die Probe befindet sich senkrecht zur optischen Achse vor dem Linsensystem.

Die anregende Röntgenstrahlung trifft unter einem Winkel von 65° bzgl. der Probennormalen auf die Probe. Die Zahlen 1 bis 3 in Abb. 1.2.2b kennzeichnen schematisch die drei verschiedenen Betriebsmoden des NanoESCA. Im Modus 1 sind beide Energieanalyatoren außer Betrieb und das Eintrittslinsensystem fungiert als ein vollständiges PEEM zur Aufnahme von energieungefilterten PEEM Bildern. Modus 2 mit aktiviertem ersten HSA bietet die Möglichkeit der flächenselektierten Spektroskopie aus

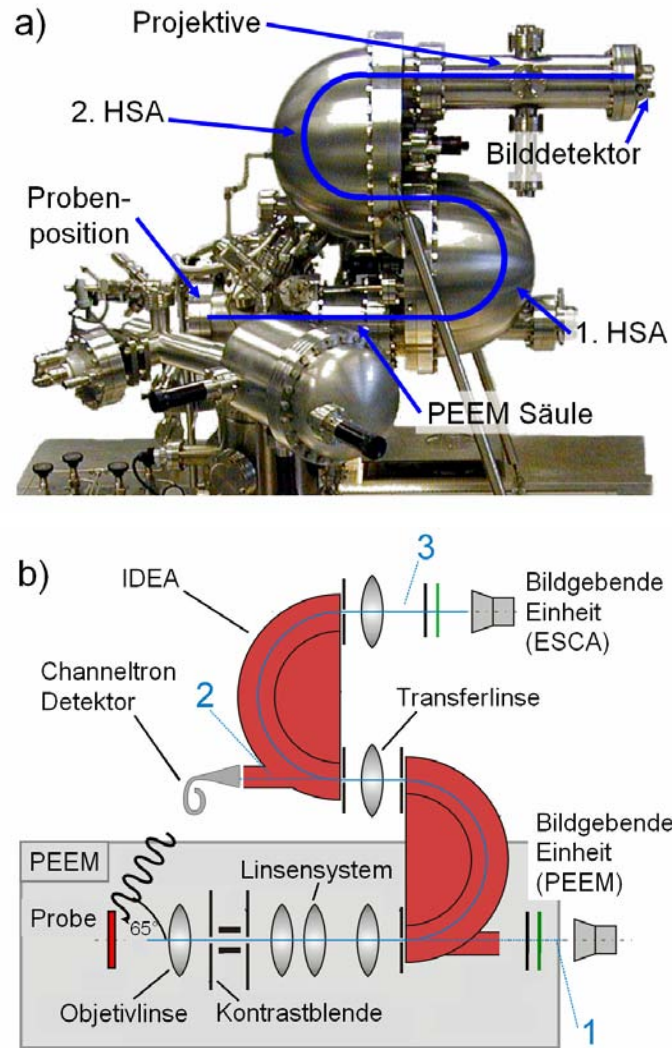


Abb. 2.2.1: (a) Abbildung des NanoESCA mit Kennzeichnung der wichtigsten Komponenten. (b) Schematische Darstellung der Geometrie und Elektronenoptik des NanoESCA. Die Markierungen 1 – 3 kennzeichnen die unterschiedlichen Messmodi. Der Lichteinfall ist um 90° gedreht dargestellt und liegt außerhalb der Zeichenebene (entnommen aus [ESCH05-2]).

dem eingestellten Gesichtsfeld des PEEMs. Der Nachweis mittels Channeltron ermöglicht die Erfassung von Einzelelektronen (zählbare Ereignisse). Der 3. Betriebsmodus ist die ESCA Abbildung mit Bildnachweis durch eine CCD-Kamera hinter einer Channelplate/Leuchtschirm Bildverstärkereinheit.

In Kombination mit energetisch variabler Synchrotronstrahlung bietet das NanoESCA die Möglichkeit einer vergleichenden Messung von abbildendem ESCA und XANES-PEEM (näheres siehe Abschnitt 2.3) an identischer Probenstelle [BER03].

Im Betriebsmodus 3 liegt die spektrale Information der Probe nicht direkt in herkömmlichen ESCA Spektren vor, sondern verpackt in einem dreidimensionalen Datensatz (x, y, E_{kin}) . Es handelt sich hierbei um eine Bilderfolge, aufgenommen bei unterschiedlichen kinetischen Energien, in der jeder Bildpunkt eine spektrale Informati-

on der repräsentierten Probenstelle in Form seiner eigenen Grauwerte entlang der Energieachse liefert. Anschaulich ist dies in Abb. 2.2.2 dargestellt. In a) ist eine typische Bilderfolge angegeben, wie sie bei einer der Meteoritenproben aus Kapitel 4 gemessen wurde. Die darin enthaltene spektrale Information ergibt sich für einen gewünschten Bildbereich (prinzipiell für jeden einzelnen Pixel) durch Auftragen der Grauwerte (proportional zur Zahl der Ladungsträger im CCD Pixel) gegen die kinetische Energie, bei der das Bild aufgenommen wurde. Das Spektrum aus dem markierten Bereich in a) ist in b) dargestellt. Somit ergeben sich letztendlich XPS oder XAES Spektren aus der ausgewählten Probenstelle, die eine Zuordnung der vorliegenden Elementverteilung ermöglichen. Die kinetische Energie im NanoESCA ist auf seine eigene Austrittsarbeit

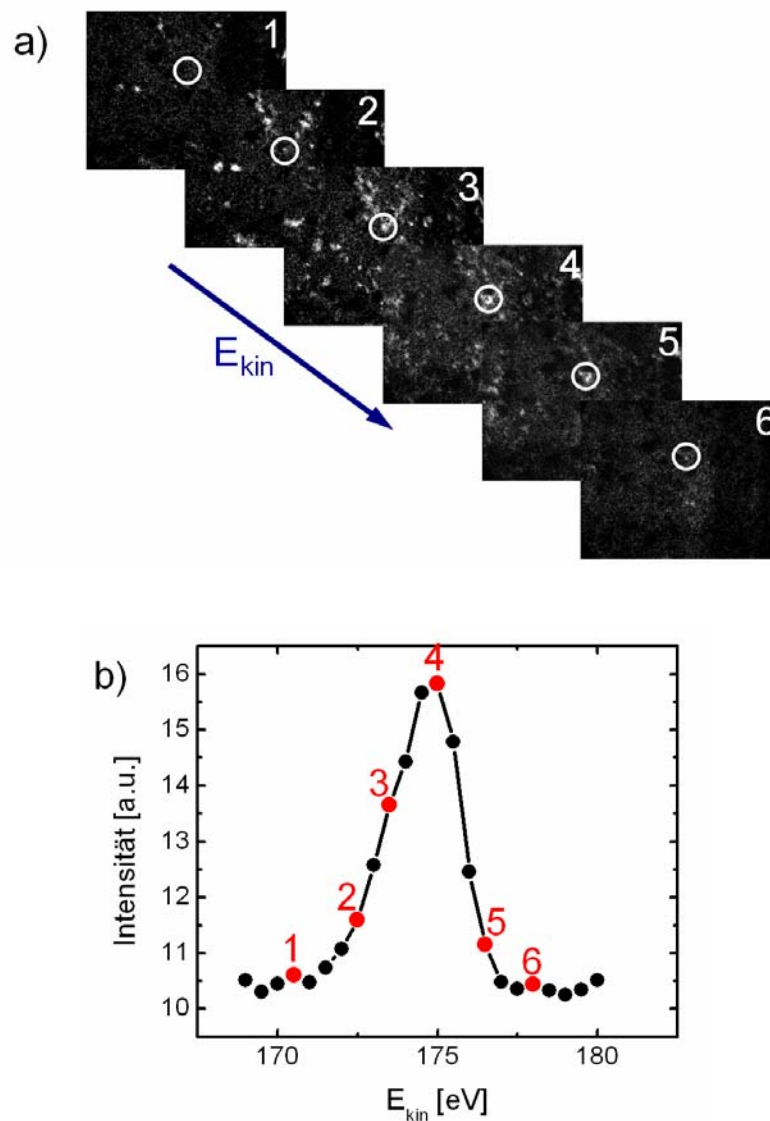


Abb. 2.2.2: Schematische Darstellung der spektralen Information in einer gemessenen Bilderfolge (x, y, E_{kin}). a) Jeder Bildbereich bzw. jeder Pixel enthält ein komplettes Spektrum in Form seiner Grauwerte b). Auftragen der Grauwerte gegen die kinetische Energie liefert das lokale Spektrum, hier von dem markierten Meteoritenkorn.

bezogen (vgl. Abb. 1.1.5b), die direkt während einer Messung von den eigentlichen gemessenen kinetischen Energiewerten abgezogen wird. Das Gerät liefert damit Energiewerte E_K in der Form:

$$E_K = E_{\text{kin,a}} + \Phi_a \quad (2.1)$$

Die Umrechnung auf Bindungsenergien vereinfacht sich damit zu:

$$E_B = h\nu - E_K \quad (2.2)$$

Die Unsicherheit in der Bestimmung von Bindungsenergien ergibt sich aus dem Auflösungsvermögen des Energieanalysators von 110 meV, der Unsicherheit in der Austrittsarbeit des Analysators von rund 200 meV und der Energiebreite der verwendeten Photonen. Beinhaltet ein Spektrum die Fermikante, kann bzgl. dieser direkt die Bindungsenergie ermittelt werden. Neben der Energiebreite der Photonen geht dann nur noch das Auflösungsvermögen des Analysators in die Bestimmung der Unsicherheit ein.

Eine schlechte Leitfähigkeit aufgrund der intrinsischen Materialeigenschaft eines zu untersuchenden Materials oder aufgrund einer schlechten elektrischen Kontaktierung führt zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche und damit zu einer Beeinflussung der Messergebnisse, insbesondere der Energiepositionen der XPS-Signale. Eine homogene Aufladung z.B. eines Meteoritenkorns um den Betrag U_A verschiebt die scheinbare Bindungsenergie entsprechend um den Betrag eU_A zu größeren Werten.

Die Bilder in ihrer Gesamtheit als Bilderfolge beinhalten nicht nur lateral aufgelöste XP Spektren, sondern sie stellen durch ihre Energiefilterung lateral aufgelöste Verteilungsbilder der Elemente dar, die bei den gemessenen Energien zu finden sind. Somit liefern die NanoESCA Messungen im Modus 3 zum einen Spektren für jeden aufgenommenen Bildpunkt einer lateral aufgelösten Probe (Mikrospektroskopie) und zum anderen laterale Verteilungsbilder der vorhandenen Elementen und ihrer Verbindungen (Spektromikroskopie).

2.3 Photoemissions-Elektronenmikroskopie mit Synchrotronstrahlung

Die Kombination der Photoemissions Elektronenmikroskopie mit energetisch durchstimmbarer Röntgenstrahlung, wie sie von Synchrotronstrahlungsquellen wie BESSY II

in Berlin zur Verfügung gestellt wird, eröffnet die Möglichkeit der lateral aufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie. Liegt dabei das Augenmerk auf der Feinstruktur im Nahkantenbereich der Absorptionskante (siehe Kap. 1.1.2), dann wird diese Kombination entsprechend als XANES-PEEM bezeichnet. Obwohl das elektrostatische Linsensystem eines PEEMs aufgrund seiner mit der Elektronenenergie stark abnehmenden Transmissionsfunktion wie ein Tiefpassfilter wirkt [TON92, TON95], ist das Messsignal dennoch proportional zum Röntgenabsorptionsquerschnitt. Da ausschließlich die niederenergetischen sekundären Kaskadenelektronen (siehe Kapitel 1) abgebildet und die höherenergetische Elektronen wie z. B. Photoelektronen oder primäre Augerelektronen ausgeblendet werden, detektiert ein PEEM nicht das komplett emittierte Elektronenspektrum (den „total electron yield“) sondern nur den niederenergetischen Teil davon (den „partial electron yield“) [ZIE00]. Dieser Teil ist proportional zum gesamten Emissionsspektrum, welches wiederum proportional zum Röntgenabsorptionsquerschnitt ist [GUD72].

Eine typische XANES-PEEM Aufnahme ist in Abb. 2.3.1 dargestellt. Aus den Abbildungseigenschaften eines PEEMs ergibt sich, dass höherenergetische Elektronen fokussiert und niederenergetische parallel abgebildet werden. Dies äußert sich vor allem in hochaufgelösten Aufnahmen in Form von Messartefakten, wie dies dem Beispiel in Abb. 2.3.1a entnommen werden kann. Das Bild zeigt ein Ergebnis aus Kapitel 3, Nukleationsdomänen von Diamantschichten auf Iridium, die bei der Photonenenergie von 600 eV hell zu erkennen sind. Der Pfeil markiert den Bereich der höherenergetischen Elektronen, die als ein heller Fleck im Bild erscheinen.

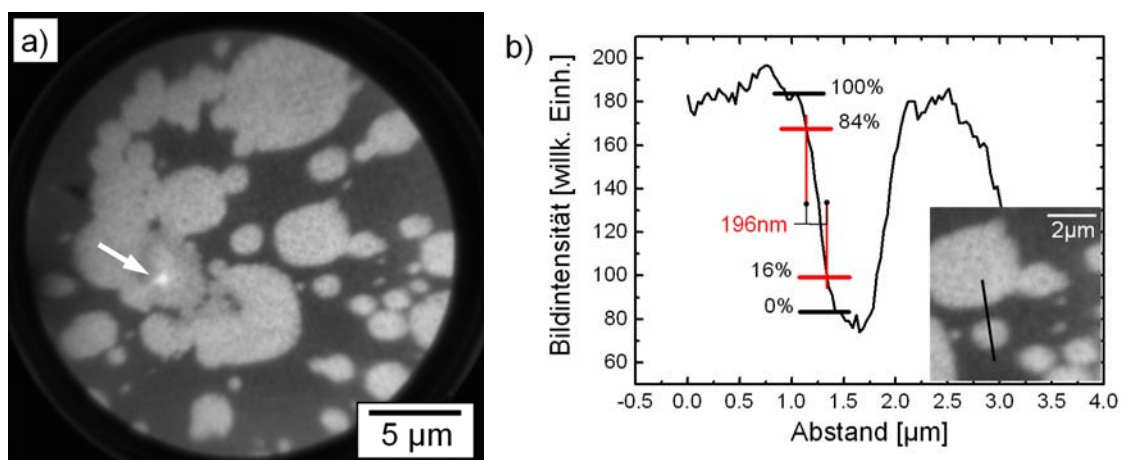


Abb. 2.3.1: a) X-PEEM Aufnahme der Nukleationsdomänen von Diamant auf Iridium. Der Pfeil markiert einen Messartefakt in der Aufnahme aufgrund unterschiedlicher Abbildungseigenschaften von langsamen und schnellen Elektronen. b) Vergrößerter Teilbereich aus a) mit Linienprofil (schwarze Linie) zur Abschätzung der Auflösung mittels dem 16-84% Kriterium (siehe Text).

Die Ortsauflösung von XANES-PEEM wird bei Abwesenheit von Feldern und Feldverzerrungen auf der Probenoberfläche durch die laterale Auflösung des verwendeten Mikroskops bestimmt. Sie ist abhängig von den eingestellten Betriebsparametern der Elektronenoptik und der Breite der abgebildeten Elektronen-Energieverteilung. Bei einer Photonenenergie von 600 eV liegt die Grenzauflösung bei unter 50 nm [ZIE02]. In den Messungen von Kap. 3 war die laterale Auflösung aufgrund der Größe der Nukleationsdomänen nicht von zentraler Bedeutung. Anhand eines Linienprofils über die Kante einer Nukleationsdomäne aus einem Teilbereich von Abb. 2.3.1a hinweg, konnte in Abb. 2.3.1b die verwendete Auflösung abgeschätzt werden. Diese beträgt etwa 196 nm nach dem 16 - 84 % Kriterium. Das Kriterium bezieht sich auf die Veränderung der Bildintensität über eine Kante hinweg, wie sie sich z. B. aus einem Linienprofil ergibt. Der laterale Abstand zwischen den beiden Punkten im Linienprofil, wo die Bildintensität 84 % und 16 % der Anfangsintensität entspricht, bestimmt nach dieser Methode die Auflösung.

Die Energieauflösung wird einzig durch die Bandbreite der verwendeten Photonen bestimmt, welche von den Strahlrohrkomponenten (Undulator, Monochromator, Austrittsspalt) abhängt. Z. B. liegt die Energieverteilung von Photonen einer Energie von 600 eV für das in dieser Arbeit genutzte Strahlrohr UE52 SGM bei BESSY II bei Verwendung der 3. Harmonischen des Gitters mit 1500 Linien pro mm und einem Austrittsspalt von 10 μm bei 55 meV [GOD03].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl der PEEM-Modus des NanoESCA (Modus 1) als auch ein eigenständiges PEEM vom Typ FOCUS IS PEEM [SWI97] verwendet. Als Messresultat ergibt sich wiederum ein dreidimensionaler Datensatz (x , y , $h\nu$), bestehend aus einer Folge von Bildern, aufgenommen bei unterschiedlichen Photonenenergien $h\nu$. Die spektrale Information des abgebildeten Probenbereichs liegt wieder als Grauwertvariation der einzelnen Pixel vor. Die Darstellung des Grauwertes eines einzelnen Pixels oder eines ausgewählten Mikrobereichs gegenüber der Photonenenergie liefert die Information über die in diesem Bereich lokal vorliegenden Elemente in ihren Bindungsumgebungen in Form von lokalen Röntgenabsorptionsspektren. Auch hier beinhalten die 3D-Datensätze Verteilungsbilder der vorliegenden Elemente in ihren unterschiedlichen Bindungsumgebungen [ZIE00, ZIE02].

Da die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine integrale Messmethode ist, muss vorher noch ein Untergrundbild (z. B. aufgenommen bei einer Photonenenergie vor der Absorptionskante) abgezogen werden, um das eigentliche Elementverteilungsbild zu

erhalten. Zur korrekten Interpretation der extrahierten Spektren gilt es zunächst Messartefakte, die durch die Strahlrohre bedingt sind, wie die Intensitätsabnahme des Strahls, bedingt durch die Abnahme des Ringstroms oder eine teilweise Eigenabsorption durch einzelne röntgenoptische Komponenten (Spiegel, Gitter) im Strahlrohr selbst, herauszurechnen. Dies erweist sich insbesondere für die Kohlenstoff K-Kante als äußerst wichtig, da die auf den Spiegeloberflächen deponierten Kohlenstoffschichten im reflektierten Röntgenstrahl starke Absorptionssignale mit einer Kohlenstoffsignatur erzeugen.

2.4 Lineares Spektrales Entmischen

Elemente, welche in unterschiedlichen Bindungsumgebungen vorliegen, treten in der XPS immer als ein Satz von chemisch verschobenen, eindeutig getrennten einzelnen Linien auf (bzw. als Doppellinien bei vorhandener Spin-Bahn Aufspaltung). Die gesamte XPS-Linienbreite in unseren Messungen lag bei etwa 2 eV, so dass chemische Verschiebungen zwar generell ja aber nicht immer leicht zu beobachten und zu vermessen waren. Im Gegensatz dazu weisen solche Elemente in der XANES Spektroskopie eine unterschiedliche Struktur im Kantenbereich der Absorptionskante auf, die an sich aber meistens energetisch nahezu unverschoben bleibt. Der Grund ist, dass die XAS-Kante dem Abstand zwischen Kernniveau und Fermikante bei Metallen bzw. LUMO (lowest unoccupied molecular orbital: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) bei Isolatoren und Molekülen entspricht, welche beide chemisch verschoben sind. Vor allem dann, wenn ein Element in mehreren unterschiedlichen Bindungsumgebungen vorliegt, welche sich nicht durch lokal stark unterschiedliche Strukturen auszeichnen, kann sich die Darstellung der einzelnen Verteilungsbilder als schwierig erweisen. Dies gilt auch, wenn einzeln auftretende Elementesignale klein gegenüber dem Untergrundsignal sind. Hier kann ein Algorithmus weiterhelfen, welcher die spektrale Signatur in einem 3D-Bildersatz Bildpunkt für Bildpunkt analysiert und mit vorgegebenen Referenzsignaturen vergleicht. Der vorhandene Anteil an den einzelnen Referenzen kann z.B. farblich kodiert und in getrennten Bildern ausgegeben werden, wodurch Verteilungsbilder der einzelnen spektralen Signaturen erzeugt werden. Diese Methode, welche ursprünglich aus der Fluoreszenzmikroskopie stammt, wird als lineares spektrales Entmischen (linear spectral unmixing) bezeichnet [NEH03].

Die Idee des Entmischens basiert auf der Annahme, dass sich die spektrale Information $I_{x,y,\lambda}$ eines jeden Bildpunktes (x, y) in einem 3D-Datensatz durch die Linearkombination einer begrenzten Anzahl unabhängiger Referenzspektren $S_{k,\lambda}$ ($k \in [1,$

k_{\max}]) beschreiben lässt. $I_{x,y,\lambda}$ kann damit wie folgt in die einzelnen Referenzspektren zerlegt werden:

$$I_{x,y,\lambda} = \sum_{k=1}^{k_{\max}} \chi_{x,y,k} S_{k,\lambda} \quad (2.2)$$

$\chi_{x,y,k}$ sind die zugehörigen linearen Koeffizienten.

Die Aufgabe des linearen spektralen Entmischens besteht darin die $\chi_{x,y,k}$ zu bestimmen und als getrennte Bilder darzustellen. Dahinter steckt das Lösen eines linearen Gleichungssystems der Form [NEH03]:

$$\mathbf{I} = \mathbf{X} \mathbf{S} \quad (2.3)$$

\mathbf{I} bezeichnet den Spaltenvektor der Messsignale in den einzelnen Bildpunkten, \mathbf{S} den Vektor der Referenzsignale. \mathbf{X} ist die Koeffizientenmatrix.

Eine exakte Lösung für dieses Gleichungssystem existiert dann, wenn es genau so viele Referenzspektren wie Bildpunkte gibt. Gleichung 2.3 lässt sich dann umschreiben zu:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{I} = \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{S} = \mathbf{S} \quad (2.4)$$

In der praktischen Anwendung wird allerdings so gut wie nie eine exakte Lösung existieren. Die Koeffizienten $\chi_{x,y,k}$ werden dann durch ein „least square“ Verfahren bestimmt. Die Gleichung, die hierzu für jeden Bildpunkt (x, y) gelöst werden muss, lautet:

$$\frac{\partial}{\partial \chi_{x,y,k}} \left| I_{x,y,\lambda} - \sum_k \chi_{x,y,k} S_{k,\lambda} \right|^2 = 0 \quad (2.5)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die spektrale Separation auch dann noch hervorragend funktioniert, wenn die einzelnen Referenzspektren sich kaum von einander unterscheiden. Das Hauptproblem liegt in der Wahl der Referenzspektren. Die einfachste Möglichkeit, die auch in Kapitel 3 und 4 dieser Arbeit Verwendung findet, liegt in der Wahl von geeigneten lokalen Spektren aus dem 3D-Datensatz selbst. Es

muss nur sichergestellt sein, dass die entsprechenden Spektren selbst keine Mischzustände darstellen.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Algorithmus für das Entmischen wurde auf die Implementierung in der ImSpector Software zurückgegriffen. Es handelt sich dabei um eine kommerzielle Lösung der Firma LaVision BioTEC GmbH, die die Möglichkeit bietet, 4D-Bildersätze in Bezug auf bis zu vier Referenzspektren zu entmischen. 4D bedeutet, dass Datensätze analysiert werden können, bei denen bis zu vier unabhängige Größen gemessen wurden, z. B. x , y , E und die Zeit t . Unsere Messungen lieferten aber immer nur 3D-Datensätze (x , y , $h\nu$), so dass die Möglichkeiten der Software in diesem Aspekt nur in Bezug auf 3 Dimensionen ausgenutzt wurden.

2.5 Verwendete Strahlrohre am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II)

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen, welche als Anregungsquelle Synchrotronstrahlung benötigten (NanoESCA und XANES-PEEM Messungen), fanden an den Strahlrohren U49/1 SGM [PET95, PEA95], UE52 SGM [SEN01, GOD03] und UE 46/1 PGM-1 [ENG01] des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY II) statt. Sie stellen in Abhängigkeit der verwendeten Einstellungen (z. B. Gitter des Monochromators, Größe des Austrittsspalt) monochromatische Röntgenstrahlung zur Verfügung. Die Energiebreite der Röntgenstrahlung ergibt sich dabei für jedes Strahlrohr anhand von veröffentlichten Diagrammen. In Abb. 2.5 ist die Energiebreite ΔE für das Strahlrohr U49 SGM zu finden. Diese Energiebreite spiegelt die energetische Strahlaufspaltung entlang der Dispersionsrichtung über den gesamten Strahlquerschnitt wider. Bei integralen, nicht abbildenden Messungen entspricht die Energiebreite genau dem Fehler in der Energie. Für abbildende Messungen, wie dem XANES-PEEM, bei dem Spektren nur aus einem kleinen Ausschnitt des bestrahlten Probenbereichs extrahiert werden, ist der eigentliche Fehler in der Energie entsprechend geringer. Dennoch wird in dieser Arbeit die Energiebreite über den gesamten Strahldurchmesser ΔE als Fehler für die Energie der extrahierten XANES Spektren verwendet. Es gilt zu berücksichtigen, dass die angegebenen Fehler deshalb tendenziell zu groß ausfallen. Der Druck in den Messapparaturen lag bei allen Untersuchungen zwischen $2 \cdot 10^{-10}$ und $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

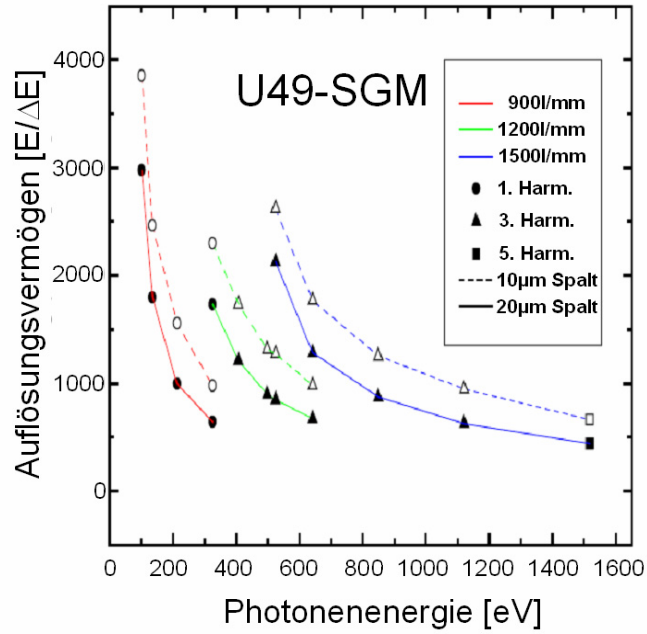


Abb. 2.5: Graphische Darstellung der Energieauflösung des BESSY II Strahlrohres U49 SGM als Funktion der Strahlenergie, des verwendeten Monochromatorgitters bzw. der verwendeten Harmonischen des Undulators und der Breite des Austrittsspalt (entnommen aus [PET95]).

3. Untersuchungen zu Nukleationsphänomenen beim Abscheiden von Diamant auf Ir / SrTiO₃

3.1 Einleitung

Aufgrund seiner außergewöhnlichen physikalischen, chemischen und thermischen Eigenschaften findet sich Diamant in vielen technischen Anwendungsgebieten. Ein sehr bekanntes Beispiel sind Diamantschichten als harte und abriebfeste Werkzeugbeschichtungen, die gegenüber nicht beschichteten Werkzeugen einen immensen Vorteil in den Anwendungsmöglichkeiten und Standzeiten haben [RIC96, MIL92]. Ein ganz anderer Anwendungsaspekt für Diamantschichten ergibt sich aus einigen physikalischen Eigenschaften, wie einer zu Silizium deutlich höheren Beweglichkeit der Ladungsträger ($2 \cdot 10^6$ zu $2,5 \cdot 10^5$ cm/s für Elektronen bei einem Feld von 1000 V/cm [DAV94]), einer großen Bandlücke und der guten thermischen Leitfähigkeit. Mit diesen Eigenschaften stellt der Diamant ein ideales Material für elektronische Bauteile dar, welche hohe Leistungen bei hohen Spannungen, Frequenzen und Temperaturen umsetzen können [LEE99]. Zur Herstellung solcher neuartigen Bauteile werden allerdings im Gegensatz zur Anwendung als Werkzeugbeschichtung Diamantschichten benötigt, die zumindest an der Oberfläche eine einkristalline Struktur aufweisen. Polykristalline Oberflächen würden aufgrund ihrer erhöhten Rauigkeit und dem Vorhandensein von Korngrenzen die Eigenschaften von elektronischen Strukturen deutlich verschlechtern (z. B. die Frequenzantwort von Feldeffekt Transistoren) [KUB03]. Für eine industrielle Nutzung gilt es zudem, diese einkristallinen Schichten auf ein fremdes Trägermaterial aufzubringen. Vor allem auch, weil eine Fertigung in „Wafergröße“ möglich sein muss [ALE03]. Diese Anforderungen waren in den letzten zehn Jahren eines der herausforderndsten Probleme im Forschungsbereich der Diamant CVD Prozesse (CVD: chemical vapor deposition – chemische Gasphasenabscheidung) [SCH01].

Die ersten experimentellen Erfolge ergaben sich 1990 / 91 mit dem Abscheiden von orientierten Diamantkörnern auf c-BN und auf Kupfer [KOI90, SAT91]. Das vielversprechendste Konzept, welches sich mittlerweile etabliert hat, ist das heteroepitaktische Abscheiden von Diamant auf Ir (001) / SrTiO₃ (001), bei dem die Schichten nicht nur eine deutlich verbesserte Orientierung mit einer minimalen Verkipfung von 0.17° und Verdrehung von 0.38° , sondern auch zum ersten Mal einkristalline Bereiche aufwiesen [SCH01-2, SCH03]. Zum Einsatz kam hierbei ein CVD Prozess unter Verwen-

derung der BEN Prozedur (BEN: Bias Enhanced Nucleation). Diese Prozedur wurde 1991 von Yugo et al. [YUG91] entwickelt und besteht darin, das Substrat während der Nukleationsphase zu Prozessbeginn durch eine so genannte Biasspannung negativ vorzuspannen. Die darauf folgende Wachstumsphase erfolgt mit deaktivierter BEN Prozedur. Durch die Biasspannung erfahren die Ionen im Plasma eine gerichtete Beschleunigung auf das Substrat. Durch den zusätzlichen Beitrag in ihrer kinetischen Energie können sie Reaktionen untereinander und mit dem Substrat eingehen, die ohne diesen nur sehr viel langsamer oder gar nicht ablaufen würden, und Startbedingungen für ein Wachstum schaffen, die ohne die BEN Prozedur bis jetzt so nicht erzielt werden konnten.

Ein phänomenologisches Wachstumsmodell für Diamant auf Iridium, wie es von M. Schreck und Kollegen in der Arbeitsgruppe um B. Stritzker an der Universität Augsburg aufgestellt wurde [SCH01-2], ist in Abb. 3.1.1 dargestellt. Es zeigt schematisch den Wachstumsprozess von den ersten isolierten Diamantkristalliten bis zum Erreichen einer fast einkristallinen Oberfläche. Angefangen bei Phase 0 mit Strukturen, die während der Nukleationsphase entstehen, bilden sich auf diesen während der Wachstumsphase zunächst kleine einzelne Kristallite (Phase 1), die epitaktisch bzgl. der einkristallinen Substratoberfläche auf- und mit zunehmender Schichtdicke lateral

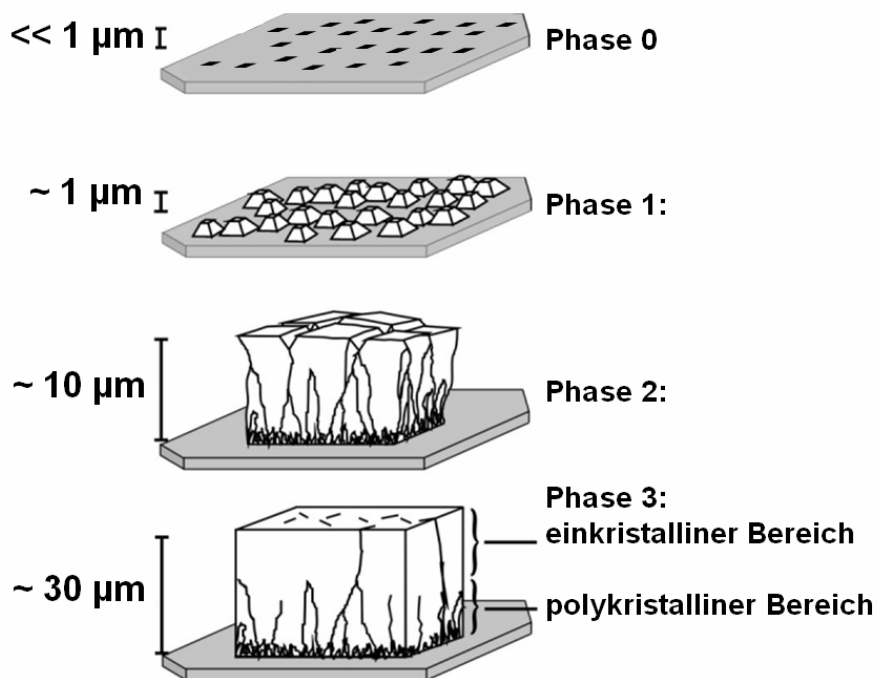


Abb. 3.1.1: Phänomenologisches Wachstumsmodell für einkristalline Diamantschichten auf Iridium. Aus [SCH01-2].

zusammenwachsen. Bei etwa 10 μm (Phase 2) bildet die Diamantschicht eine hoch polykristalline Struktur mit vielen Versetzungen und Korngrenzen. Zu größeren Dicken hin heilen diese aber aus. Bei etwa 30 μm (Phase 3) ist dieser Ausheilungsprozess mehr oder weniger abgeschlossen. In der Tiefe besitzt die Diamantschicht dann zwar noch eine polykristalline Struktur, die Oberfläche ist aber bis auf ein paar wenige Defektstellen einkristallin. Grund für den Ausheilungsprozess ist ein Gleichgewichtszustand zwischen Energiegewinn durch Auflösen der Korngrenzen und Energieaufwand durch eine elastische Verzerrung der einzelnen Diamantkristallite [KAE98]. Mit einem mathematischen Modell konnten Schreck et al. zeigen, dass sich die Texturbildung der Diamantoberfläche durch eine Mittelwertbildung ergibt. Zwei Kristallite mit einer leicht unterschiedlichen Anfangsorientierung wachsen zu einem Kristallit zusammen, dessen Orientierung dem Mittelwert der Anfangsorientierungen entspricht [SCH02].

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Diamantschicht im Übergang von Phase 2 zu 3 und bei Phase 0, entnommen aus [SCH03], sind in Abb. 3.1.2a und b dargestellt. Deutlich ist in a das Zusammenwachsen von hochorientierten Diamantkristalliten zu erkennen. Stellenweise ist die Oberfläche noch stark polykristallin, aber es treten auch schon größere zusammenhängende einkristalline Bereiche auf. Abb. b zeigt eine Iridiumschicht nach dem Nukleationsprozess und vor Beginn der eigentlichen Wachstumsphase (aufgenommen im REM mit einem ringförmigen In-Lens (IL) Detektor). Im Gegensatz zum Abscheiden auf Silizium [JIA94] treten hier als Besonderheit inselartige Nukleationsbereiche auf, die wegen ihrer gleichmäßigen Bildkontraste in Analogie zu Bereichen mit gleicher Polarisation in Ferromagnetika auch als Nukleationsdomänen bezeichnet werden [SCH03]. Diese Bereiche, welche als erste von Tsubota

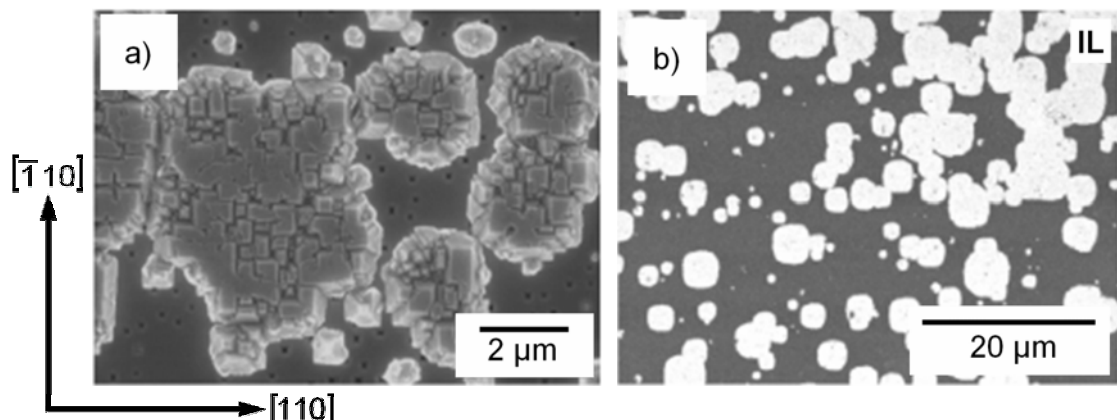


Abb. 3.1.2: a) REM Aufnahme einer lokal stark begrenzten hochorientierten Schicht im Übergang zur einkristallinen Oberfläche (zwischen Phase 2 und 3) und b) Aufnahme von einzelnen Nukleationsdomänen (Phase 0) vor der Wachstumsphase [SCH03].

et al. beobachtet wurden [TSU00], bilden die eigentlichen Startplätze für das spätere Schichtwachstum. Nur da, wo vorher Nukleationsdomänen beobachtet werden konnten, findet auch Diamantwachstum statt, während ein solches in den Zwischenräumen nicht vorzufinden war [SCH03]. Für ein tiefer gehendes Verständnis des Wachstumsprozesses sind somit genauere Erkenntnisse über die Nukleationsbereiche unumgänglich. Es ist bekannt, dass sie zum einen eine hohe Langzeitstabilität aufweisen. Bis zu einem Jahr kann zwischen Nukleations- und Wachstumsphase liegen, ohne dass die Funktionalität der Bereiche bzgl. des Diamantwachstums beeinträchtigt wird [SCH03]. Des Weiteren entstehen sie unter Prozessbedingungen, die das Wachstum von Diamant an sich nicht nur komplett verhindern, sondern einen regelrechten Ätzprozess für schon bestehende 3D Diamantkristallite darstellen [HOE01].

3.2 Modellvorstellungen zur Abscheidung von Diamant auf Iridium im CVD Prozess

Es existieren verschiedene Modelle, mit denen versucht wird, die bisherigen experimentellen Beobachtungen zur Entstehung von Diamant im CVD Prozess unter Verwendung der BEN Prozedur zu erklären. Das zurzeit umfangreichste und verheißungsvollste Modell ist das so genannte *Clustermodell* von Lifshitz et al., welches auf experimentellen Daten und Ergebnissen aus molekular-dynamischen Simulationen basiert [LIF02]. Diesem zu Folge bildet sich während der BEN Prozedur zunächst eine amorphe, wasserstoffterminierte (a-C:H) Kohlenstoffschicht aus, die nicht nur auf der Iridiumschicht aufliegt, sondern in einem Subplantationsprozess die obersten Atomlagen durchsetzt. Innerhalb dieser Schicht bilden sich durch den permanenten Ionenbeschuss spontan rein sp^3 gebundene Kohlenstoffcluster. Die meisten dieser Nanometer großen Cluster bilden eine amorphe Kohlenstoffstruktur aus, einige besitzen aber auch eine reine Diamantstruktur. Anhand ihrer molekular-dynamischen Simulationsergebnisse beziffern Lifshitz et al. die Häufigkeit der spontanen Ausbildung eines Diamantclusters mit 1 zu $10^4 - 10^6$. Durch den ständigen Ionenbeschuss unterliegen die schwachen amorph gebundenen Kohlenstoffatome in der a-C:H Schicht einem dynamischen Änderungsprozess, wodurch sie immer wieder auf neue Positionen bewegt werden. Hingegen bleiben die stärkeren diamantartig gebundenen Atome weitgehend unverändert.

Das Wachstum der Diamantcluster verläuft entsprechend Lifshitz et al. nach einem so genannten „preferential displacement“ Mechanismus. Amorph gebundene Koh-

lenstoffatome werden durch den Ionenbeschuss solange auf der Probe hin und her bewegt, bis sie sich über eine sp₃ Bindung an einen Diamantcluster anlagern und damit immobil unter dem Ionenbeschuss werden. Die Diamantcluster wachsen so kontinuierlich zu Diamantkristalliten. Der Entstehungsprozess läuft damit im Übergangsbereich der Diamantcluster mit der amorphen Kohlenstoffschicht der Umgebung ab. Durch die Einbettung in die Kohlenstoffschicht sind die Diamantkristallite nie dem direkten Ionenbeschuss und damit auch nie der Ätzwirkung für Bulkdiamant während der BEN Prozedur [HOE01] ausgesetzt. Hinweise für eine Nukleation direkt auf der Iridiumoberfläche konnten von Lifshitz et al. nicht gefunden werden.

Ganz im Gegensatz dazu argumentieren Sawabe et al. in ihrem *Interfacemodell* gerade mit einer stark ausgeprägte Interfaceverbindung zwischen Iridium und Diamant, auf der letztlich die Stabilisierung gegen den Ätzprozess und damit verbunden auch die Ausbildung einer bestimmten Dicke der Nukleationsdomänen beruht [SAW00]. Vergleichbar mit Lifshitz et al. schließen allerdings auch Sawabe et al. einen Subplantationseffekt als Bestandteil der Ausbildung der Nukleationsdomänen nicht aus. Die mögliche Tiefe für den Subplantationseffekt konnte dabei von Gsell et al. auf kleiner 2 nm einschränkt werden [GSE05]. Auch konnte von Gsell et al. gezeigt werden, dass die Nukleationsdomänen auf Iridium eine Resistenz gegenüber kochender Chromsulfatsäure aufweisen, die mit der von reinem Diamant vergleichbar ist. Diese Erkenntnis widerspricht der Vorstellung von Lifshitz et al. von einer reinen Einbettung der Nukleationsdomänen in die amorphe Kohlenstoffschicht, da mit dem Auflösen der Kohlenstoffschicht (was die Säure nachweislich tut) auch zwangsläufig die Nukleationsdomänen verschwinden müssten [GSE05].

Zwei der wohl wichtigsten Fragen, die sich aus den verschiedenen Modellen ergeben, zielen zum einen auf einen experimentellen Nachweis der Bindungsumgebung des Kohlenstoffs innerhalb und außerhalb der Nukleationsdomänen ab, sowie auf eine experimentelle Aussage über die Dicke der Nukleationsdomänen.

Die Bindungsstruktur wurde durch XANES-PEEM Messungen der Nahkantenstruktur der Kohlenstoff K Röntgenabsorptionskante analysiert, die im Folgenden vorgestellt werden. Anschließend werden NanoESCA, kombinierte REM und AES sowie AFM Messungen (AFM: Atomic Force Microscopy - Rasterkraftmikroskopie) aufgeführt, aus denen eine Aussage über die Dicke der Nukleationsbereiche abgeleitet werden kann. Die Bestimmung der Dicke anhand der Ergebnisse aus den NanoESCA und AES Untersuchungen beruht dabei auf der Messung der Intensitätsabnahme der

Iridium Auger Linie bzw. auf dem Verhältnis der Intensitäten des Iridiumssignals zum Kohlenstoffsignal.

3.3 Probenpräparation

Die untersuchten Proben wurden von M. Schreck und Kollegen an der Universität Augsburg hergestellt. Verwendet wurde kommerzielles SrTiO_3 Substrat mit einer Größe von $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$, einer Rauigkeit von kleiner $0,5 \text{ nm}$ und einer (001) Orientierung der Oberfläche von besser als $0,5^\circ$. SrTiO_3 besitzt eine Perowskit-Struktur mit einem Gitterparameter von $3,91 \text{ \AA}$. In der Mitte der Einheitszelle sitzt ein Ti-Atom umgeben von acht Sr in den Ecken und sechs Sauerstoffatomen in den Seitenflächen. Auf das SrTiO_3 Substrat wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung ein 150 nm dicker Iridiumfilm ebenfalls in einer (001) Orientierung aufgebracht. Iridium wächst zunächst pseudomorph (d.h. mit gleicher Gitterkonstante) und bildet dann eine fcc – Struktur mit einem Gitterparameter von $3,84 \text{ \AA}$ aus [SIN68]. Die Gitter-Fehlanpassung beträgt somit nur $1,8 \%$. Die Abscheidung des Iridiums erfolgte in einer Vakuumkammer mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ bei einer Abscheiderate von $0,08 \text{ nm/s}$ und einer Substrattemperatur von $900 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend wurde Kohlenstoff in einem MPCVD – Prozess (MPCVD: microwave plasma-assisted CVD – Chemische Gasphasenabscheidung im Mikrowellenplasma) abgeschieden. Eine schematische Darstellung der Prozessanlage ist in Abb. 3.3.1 dargestellt.

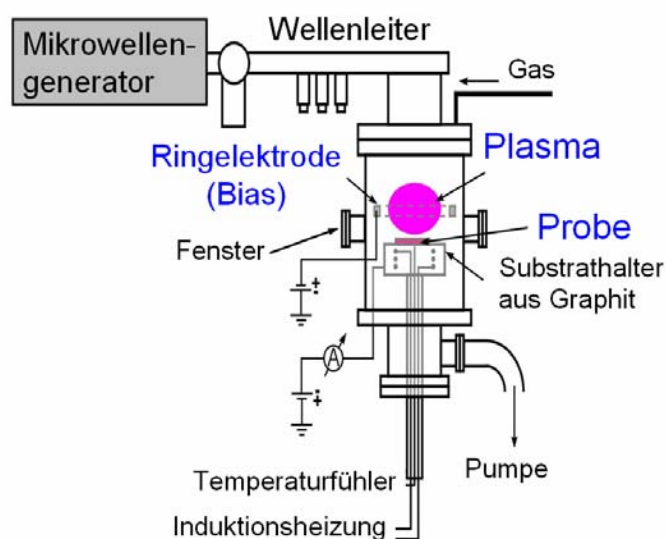


Abb. 3.3.1: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage mit innerem Aufbau für den MPCVD Prozess. Zur Verfügung gestellt von M. Schreck [SCH01-3].

Die Nukleationsphase verlief in einer H₂ – Atmosphäre mit einem Anteil an CH₄ von etwa 5 % bei einer Biasspannung von -250 V. Diese wurde nicht direkt an der Probe, sondern an einer über dem Substrat befindlichen Ringelektrode angelegt. Für die nachfolgende Wachstumsphase wurde die Biasspannung deaktiviert und der CH₄ – Anteil auf 1 % reduziert. Zur Untersuchung der Nukleationsbereiche wurde der Beschichtungsprozess allerdings nach der BEN – Prozedur beendet. Eine Wachstumsphase wurde nicht initiiert. Weiterhin wurden während des gesamten Prozesses 30 – 50 ppm (parts per million) an Stickstoff zugeführt. Insgesamt wurden drei Proben mit den Bezeichnungen BT35, SG58 und SG80 untersucht. Die relevanten Prozessparameter des MPCVD Prozesses sind für die drei Proben in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

	Dauer BEN (min)	Mikrowellen-Leistung (W)	Druck (mbar)	Temp. (°C)	Methan (%)
BT35	180	1100	30	~ 750	4.5
SG58	60	1100	30	~ 750	7
SG80	50	1100	30	~ 750	7

Tabelle 3.1: Parameter des MPCVD Prozesses für die einzelnen untersuchten Proben.

Ein schematischer Querschnitt durch eine Probe nach Beendigung eines Wachstumsprozesses ist in Abb. 3.3.2 zu finden. Die Gitterkonstante von Diamant unterscheidet sich mit ihren 3,57 Å deutlich von der des Iridiums, wodurch zwischen den beiden Schichten eine Fehlanpassung von 7 % besteht. Dies resultiert in der Ausbildung von einem unregelmäßigen Muster an Versetzungslinien. Die Fehlanpassung der Iridiumschicht zum SrTiO₃ ist, wie oben erwähnt, deutlich geringer.

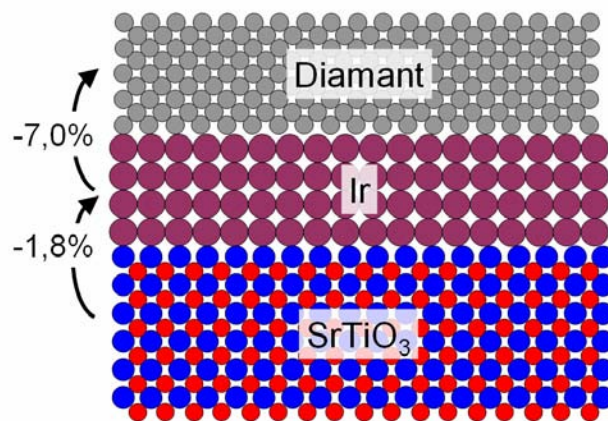


Abb. 3.3.2: Schematischer Querschnitt durch eine Probe aus Diamant auf Ir auf SrTiO₃. Angelehnt an eine Darstellung aus [GSE04].

Vor allem für die Absorptionsmessungen mittels NanoESCA und AES, bei denen eine freie Iridiumfläche ohne Nukleationsdomänen als Referenzfläche benötigt wird, wurden die Proben SG58 und SG80 nach dem Beschichtungsprozess in einem kommerziellen Sekundärionen-Massenspektrometer mit Ionen-Mikrosonde (Atomika 4100) strukturiert. Im Fall von Probe SG58 wurden hierbei O_2^+ Ionen mit einer Energie von 5 keV unter einem Winkel von 45° in Bezug auf die Probenoberfläche verwendet, um sechs rechteckige Strukturen mit einer Kantenlänge von ca. $200 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m}$ und nominellen Tiefen von 0,5, 1, 2, 4 und 8 nm mit unterschiedlichen Ionendosen von 1, 2, 4, 8 und $16 \cdot 10^{15}$ Ionen pro cm^2 zu erzeugen. Probe SG80 wurde hingegen unter Verwendung von Xe^+ Ionen mit einer Energie von 2 keV unter einem Winkel von 60° strukturiert, wobei insgesamt vier rechteckige Strukturen mit Kantenlängen von ca. $400 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ entstanden. Die verwendeten Ionendosen betragen 17, 50, 170 und $1000 \cdot 10^{12}$ Ionen pro cm^2 , was zu einer maximalen Sputtertiefe von nominell 1 nm führte. Die Tiefe des 8 nm Feldes von Probe SG58 wurde mit einem Dektak 3030 Profilometer bestimmt. Die Tiefe der anderen Felder ergab sich dann näherungsweise anhand der verwendeten Ionendosen.

Abb. 3.3.3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen der beiden strukturierten Proben, aufgenommen mit einem Sekundär-Elektronendetektor (SE) bei jeweils 5 keV Strahlenergie. Für eine bessere Erkennbarkeit wurde das vierte strukturierte Feld von Probe SG80 bzw. das sechste von Probe SG58 in Abb. 3.3.3 weiß nachgezeichnet. Ullmann et al. konnten zeigen, dass es deutliche Unterschiede in der Abtrage bei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen gibt [ULL93]. Einen großen Einfluss auf die Abtrage haben dabei die für den Abscheidungsprozess der Kohlenstoffschichten verwendeten Parametersätze (z. B. CH_4/H_2 Verhältnis, Prozesstemperatur). Die Abtrage für amorphe Kohlenstoffschichten beträgt nach Ullmann et al. mit bis zu 10 nm/min das 2,5fache der Abtrage von im MPCVD Prozess hergestellten polykristallinen Diamantschichten (analoges Herstellungsverfahren zu den hier untersuchten Proben) unter Verwendung von Ne^+ Ionen mit einer Energie von 1000 eV. Für graphitartig abgeschiedene Kohlenstoffschichten beträgt die Abtrage sogar mehr als das 3fache. Zudem konnten Ullmann et al. auch ein selektives Abtragungsverhalten an polykristallinen Diamantkörnern, eingebettet in eine nicht-kristalline Kohlenstoffmatrix, zeigen. Während die Ränder der einzelnen Diamantkörner durch den Ionenbeschuss geglättet wurden, unterlag die Kohlenstoffmatrix einem extensiven Abtragungsprozess.

Erklärt wurde diese Beobachtung durch ein selektives Abtragen schwächerer Kohlenstoffverbindungen [ULL93].

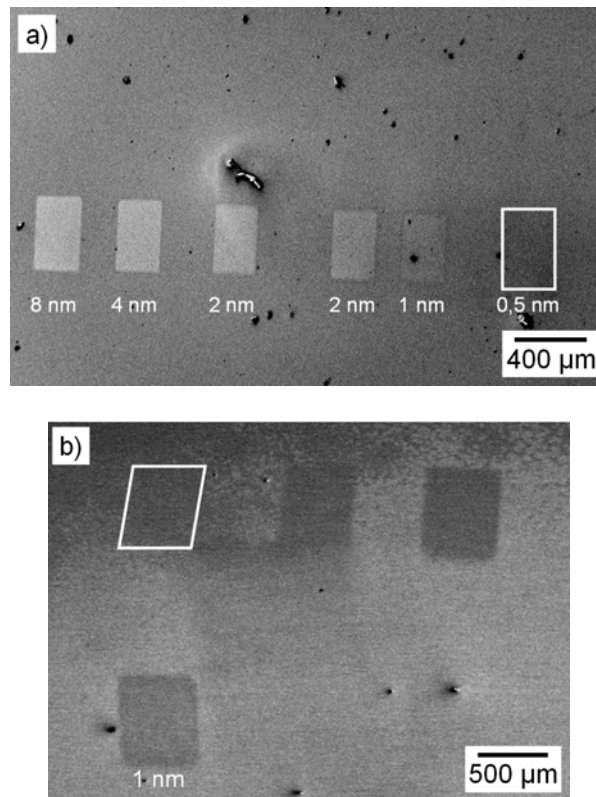


Abb. 3.3.3: REM Aufnahmen von a) Probe SG58 mit sechs durch Ionen geätzte Bereiche und b) Probe SG80 mit vier Bereichen. Beide Bilder wurden mit einem SE Detektor bei jeweils 5 keV Strahlenergie aufgenommen. Die weißen Nummerierungen geben die nominellen Tiefen der geätzten Felder in der Nukleationsschicht bzw. der 150 nm dicken Ir- BUFFERSCHICHT an.

3.4 Untersuchung der Nukleationsdomänen mittels PEEM

An den Proben SG80 und BT35 wurde mittels XANES-PEEM die Bindungsumgebung des Kohlenstoffs anhand der Nahkantenstruktur der C K Kante näher analysiert. Probe SG80 wurde am BESSY II Strahlrohr UE 46 PGM untersucht. Zum Einsatz kam ein kommerzielles Photoemissions-Elektronenmikroskop vom Typ Focus IS. Aufgenommen wurde ein 3D (x,y,hv) Datensatz mit einer Schrittweite von $\Delta hv = 0,2$ eV im Energiebereich von 276 – 310 eV der anregenden Synchrotronstrahlung. Bei der Verwendung der ersten Harmonischen des Gitters mit 600 Linien pro mm und einer Schlitzgröße des Austrittsspalts von 125 µm beträgt die Auflösung in der Photonenenergie für 285 eV ± 180 meV bzw. für 310 eV ± 190 meV [ENG01].

3.4.1 Messungen im Bereich niedriger Bedeckung

Abb. 3.4.1a zeigt eine PEEM Aufnahme von Probe SG080, aufgenommen vor der C 1s Absorptionskante bei einer Photonenenergie von 275 eV. Zu erkennen sind einzelne helle Bereiche mit scharfen Rändern und einer lateralen Ausdehnung von etwa 0,2 bis 1,2 μm . Vergleichend dazu ist in Abb. 3.4.1b eine REM Übersichtsaufnahme derselben Probe dargestellt. Auch hier treten die hellen Bereiche auf. Anhand früherer Beobachtungen aus rasterelektronenmikroskopischen Messungen [GAR98, GOU98, SCH01] lassen sich diese Bereiche aufgrund ihres Kontrastes, ihrer Form und ihrer Größe direkt als Nukleationsdomänen identifizieren. Das Bild in der rechten oberen Ecke von Abb. 3.4.1b zeigt einen vergrößerten Ausschnitt mit einem zu Abb. 3.4.1a vergleichbaren Maßstab. Bei dem hell aufleuchtenden Bereich etwas links oberhalb der Bildmitte von Abb. 3.4.1a handelt es sich um die in Kapitel 2 beschriebenen "schnellen Elektronen". XANES Spektren wurden aus den zehn gekennzeichneten Probenbereichen, vier außerhalb und sechs aus dem Innern verschiedener Nukleationsdomänen, extrahiert. Ihre Größe mit ca. 0,2 μm korrespondiert mit der Größe der Markierungen. Die extrahierten Spektren sind in Abb. 3.4.2 angegeben. Für diese Darstellung wurden die eigentlichen Rohspektren, wie in Kapitel 2 beschrieben behandelt (Korrektur durch Referenzspektrum der Goldprobe, Normierung auf den Intensitätswert vor der Absorptionskante), bevor dann für eine bessere Übersichtlichkeit konstante Zahlenwerte zu den Ordinatenwerten hinzu addiert wurden.

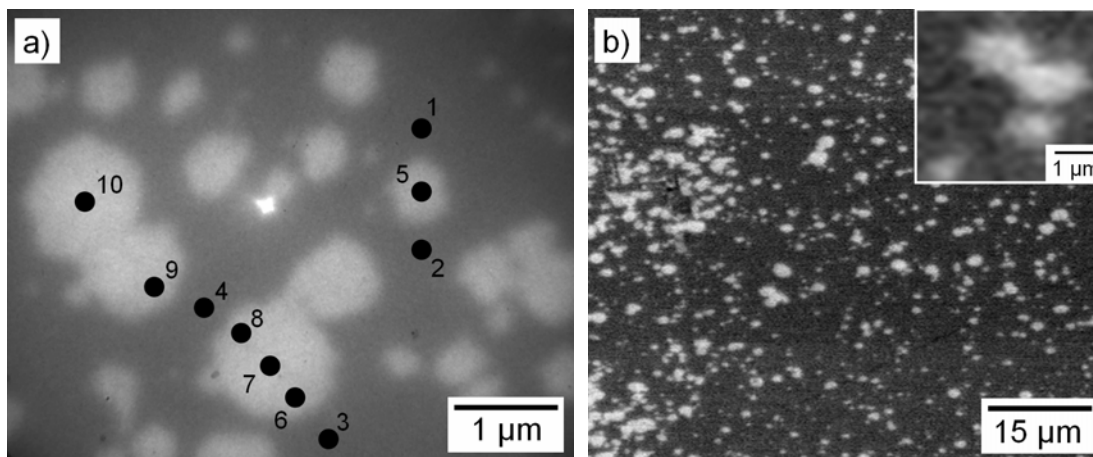


Abb. 3.4.1: a) PEEM Aufnahme von Probe SG80 bei einer Photonenenergie von 275 eV und b) Übersichts REM Aufnahme derselben Probe. Die hellen Bereiche korrespondieren in ihren Eigenschaften mit Beobachtungen an Nukleationsdomänen. Das Bild in der rechten oberen Ecke zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus b) in einem zu a) vergleichbaren Maßstab. Die zehn Markierungen in a) kennzeichnen Bereiche, aus denen XANES Spektren extrahiert wurden.

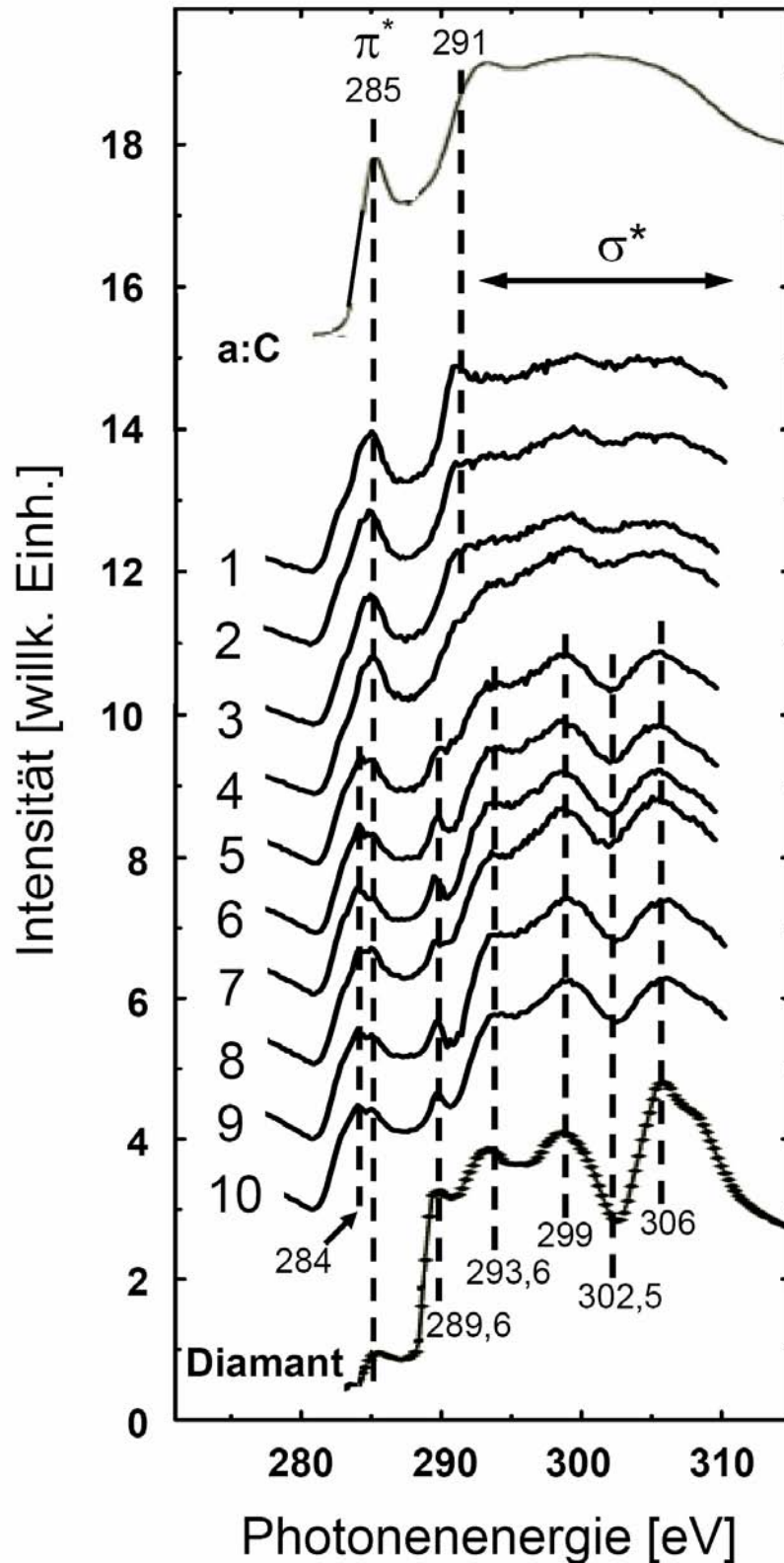


Abb. 3.4.2: XANES Spektren 1 – 10, extrahiert aus den markierten Bereichen in Abb. 3.3.1a. Deutliche Unterschiede in den Spektren, die außerhalb (1 – 4) und innerhalb (5 - 10) von Nukleationsdomänen gemessenen wurden, weisen auf unterschiedlich vorliegende Kohlenstoffmodifikationen hin. Die Spektren wurden der Übersichtlichkeit halber verschoben dargestellt. Als Referenz ist oben ein Spektrum von amorphem Kohlenstoff (a:C) und unten von Diamant dargestellt (aus [ZIE00]).

Spektren, die außerhalb (1 - 4) bzw. innerhalb (5 – 10) der Nukleationsdomänen gemessen wurden, weisen jeweils untereinander eine vergleichbare Form auf, während zwischen den beiden Gruppen signifikante Unterschiede bestehen. Damit ist ein klarer Beweis für zwei verschiedene Kohlenstoffmodifikation gegeben, die innerhalb und außerhalb der Nukleationsdomänen mit einer jeweils recht homogenen Verteilung vorkommen. Die Spektren 1 - 4 sind durch einen ersten Peak bei 285 eV und einem Peak bzw. eine Schulter bei 291 eV charakterisiert. Die Spektren 5 – 10 zeigen dagegen einen ersten aufgespaltenen Peak mit lokalen Maxima bei 284 eV und 285 eV sowie einer niederenergetischen Schulter um 283 eV, einen zweiten Peak bei 289,6 eV, drei weitere Maxima bei 293,6 eV, 299 eV und 306 eV sowie ein ausgeprägtes Minimum bei 302,5 eV auf.

Der Fehler für jede dieser Positionen wird entsprechend den obigen Angaben für den Fehler in der Photonenenergie mit ± 185 meV beziffert. Zum Vergleich mit Literaturdaten ist in Abb. 3.4.2 oben ein Spektrum von wasserstofffreiem amorphem Kohlenstoff (a:C) und unten von einer reinen Diamantprobe gezeigt. In Abb. 3.4.3 sind Spektren von wohl definierten Kohlenstoffmodifikationen (Diamant (100), hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) und wasserstofffreiem amorphem Kohlenstoff (a:C)) im Vergleich dargestellt [ZIE00].

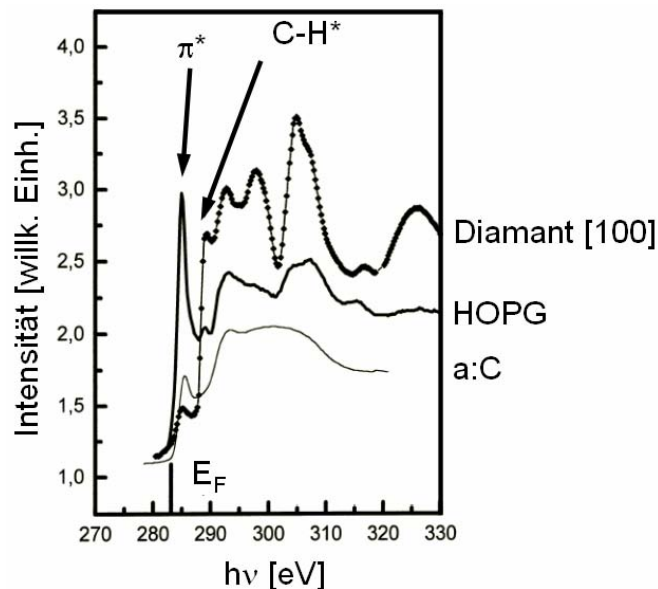


Abb. 3.4.3: XANES Spektren der C 1s Kante verschiedener wohl definierter Kohlenstoffmodifikationen [ZIE00].

Zur Analyse der Spektren diskutieren wir zunächst die bekannten Signaturen von rein sp^2 und sp^3 gebundenem Kohlenstoff. Der Peak bei 285 eV lässt sich der π^* Resonanz

zuordnen (vgl. Graphitspektrum in 3.4.3). Hierbei handelt es sich um den Übergang von Elektronen aus dem 1s Orbital in das ungefüllte π^* Molekülorbital [STÖ96]. Bei sp^2 gebundenem Kohlenstoff tragen sp^2 Orbitale (kombiniert aus dem einen 2s und zwei 2p Orbitalen) zur kovalenten Bindung bei, bei der durch konstruktive bzw. destruktive Überlagerungen der sp^2 Orbitale der einzelnen Atome bindende σ bzw. antibindende σ^* Molekülorbitale (MO) ausgebildet werden. Das jeweils dritte 2p Orbital eines jeden Kohlenstoffatoms bleibt dabei unbeteiligt und verbindet sich mit dem unbeteiligten 2p Orbital seiner Nachbarn zu π bzw. π^* Molekülorbitalen. Die σ und π Orbitale sind hierbei gefüllt, die σ^* und π^* Orbitale ungefüllt [MOR96]. Schematisch wird dies in Abb. 3.4.4a verdeutlicht. Dargestellt sind hier die Molekülorbitale zwischen zwei sp^2 gebundenen C-Atomen. Die grau hinterlegten Energieniveaus gehören zu den übrigen zwei Bindungspartnern.

Bei rein sp^3 gebundenem Kohlenstoff (Diamant) sind dagegen alle vier Valenzorbitale ($2s, 2p_{x,y,z}$) an der Ausbildung von sp^3 Orbitalen beteiligt, die wiederum kovalent an Nachbarorbitale binden. Im Gegensatz zu sp^2 gebundenem Kohlenstoff können hier keine π und π^* Molekülorbitale entstehen, so dass auch keine π^* Resonanz auftreten kann. Dafür treten beim Diamant aber weitere σ und σ^* Orbitale auf, die zu einer stark ausgeprägten und von Graphit abweichenden charakteristischen Struktur in der σ^* Resonanz führen (siehe Diamantspektrum 3.4.3). Eine schematische Darstellung der Bindungs- und der Molekülorbitale zeigt Abb. 3.4.4b.

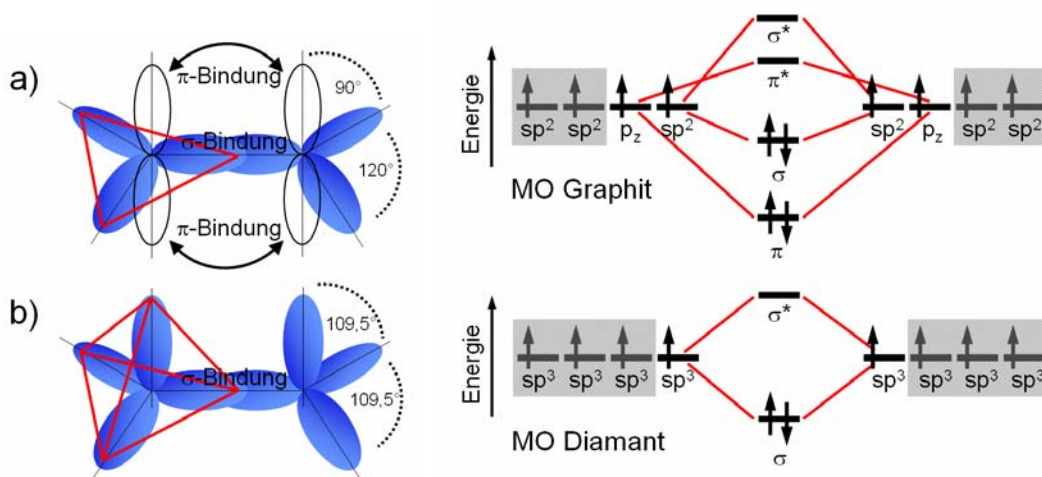


Abb. 3.4.4: Schematische Darstellung der Bindungsumgebung von a) sp^2 und b) sp^3 gebundenem Kohlenstoff und die entsprechenden Molekülorbitale (MO) zwischen jeweils zwei C-Atomen. Grau hinterlegt sind die Energieniveaus, die mit den benachbarten Bindungspartnern verknüpft sind.

Die starke Ausprägung der π^* Resonanz in allen zehn Spektren in Abb. 3.4.2 lässt klar auf das Vorhandensein eines ungefüllten π^* Orbitals und damit entsprechend auf sp^2 gebundenen Kohlenstoff in allen Regionen schließen. Beim Übergang von außerhalb in die Nukleationsdomänen hinein fällt die Intensität der π^* Resonanz ab, d.h. der Anteil an sp^2 gebundenem Kohlenstoff ist innerhalb der Nukleationsdomänen geringer. Gleichzeitig spaltet der π^* Peak um etwa 1 eV auf und es tritt ein zusätzliches Maximum bei 284 eV und eine Schulter bei 283 eV auf. Tatsächlich ist es sogar so, dass dieses erste Maximum mit der Schulter den dominierenden Anteil stellt. Die Aufspaltung belegt, dass sich die Bindungsumgebung der sp^2 gebundenen Kohlenstoffatome innerhalb der Nukleationsdomänen signifikant geändert hat.

Der Peak, der innerhalb der Nukleationsbereiche bei 289,6 eV gemessen wurde, taucht außerhalb nicht auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieses Signal zum C-H* Orbital korrespondiert, d.h. auf wasserstoffterminierte Kohlenstoffatome in der Schicht hinweist. Außerdem formen die außerhalb gemessenen Spektren bei höheren Energien ein eher breites Plateau. Die zusätzlichen Maxima und das lokale Minimum, wie sie im Innern der Nukleationsdomänen beobachtet wurden, verschwinden fast gänzlich.

Abb. 3.4.5a zeigt das Gesichtsfeld von Abb. 3.4.1a aufgenommen im chemischen Kontrast der π^* Resonanz. Die Beobachtung, dass der Anteil an sp^2 gebundenem Kohlenstoff außerhalb der Nukleationsdomänen höher ist als innerhalb, wird hier nochmals wiedergegeben (je heller der Bildbereich, desto mehr sp^2 gebundener Kohlenstoff). Mit der linearen spektralen Entmischung konnte aus dem 3D-Datensatz die laterale Verteilung der beiden gemessenen Signaturen in der π^* Resonanz einzeln dargestellt werden. Die Verteilung der Signatur mit dem einzelnen Peak ist in Abb. 3.4.5b, die mit der Doppelpeak Struktur in c dargestellt. Als Referenzspektren wurden hierfür die π^* Resonanzen von Spektrum 1 und 7 aus Abb. 3.4.2 verwendet. Beide Verteilungsbilder verdeutlichen, dass die Signatur mit dem einzelnen Peak fast ausschließlich außerhalb der Nukleationsdomänen auftritt, während die Doppelpeak Struktur nur innerhalb zu finden ist. Somit wird noch einmal deutlich, dass die beobachtete Aufspaltung der π^* Resonanz direkt einhergeht mit den Nukleationsdomänen. Allerdings gibt es keine völlig scharfe Trennung und geringfügige Anteile beider Signaturen lassen sich auch in den jeweils anderen Bereichen beobachten. Einige kleinere Nukleationsdomänen weisen z. B. noch einen erheblichen Anteil der Signatur mit dem einzelnen π^* Peak auf. Daraus lässt sich folgern, dass die Änderung der Modifikation des Kohlenstoffs nicht abrupt abläuft,

sondern eher mit der Größe der Nukleationsdomänen skaliert. Bei dem hell aufleuchtenden Bereich etwas außerhalb der Bildmitte von Abb. 3.4.5a und b handelt es sich wieder um die fokussierten „schnellen Elektronen“. Die innerhalb der Nukleationsdomänen beobachteten Maxima (293,6 eV, 299 eV, 306 eV) und vor allem das lokale Minimum (302,5 eV) im Bereich der σ^* Resonanzen sind charakteristisch für sp^3

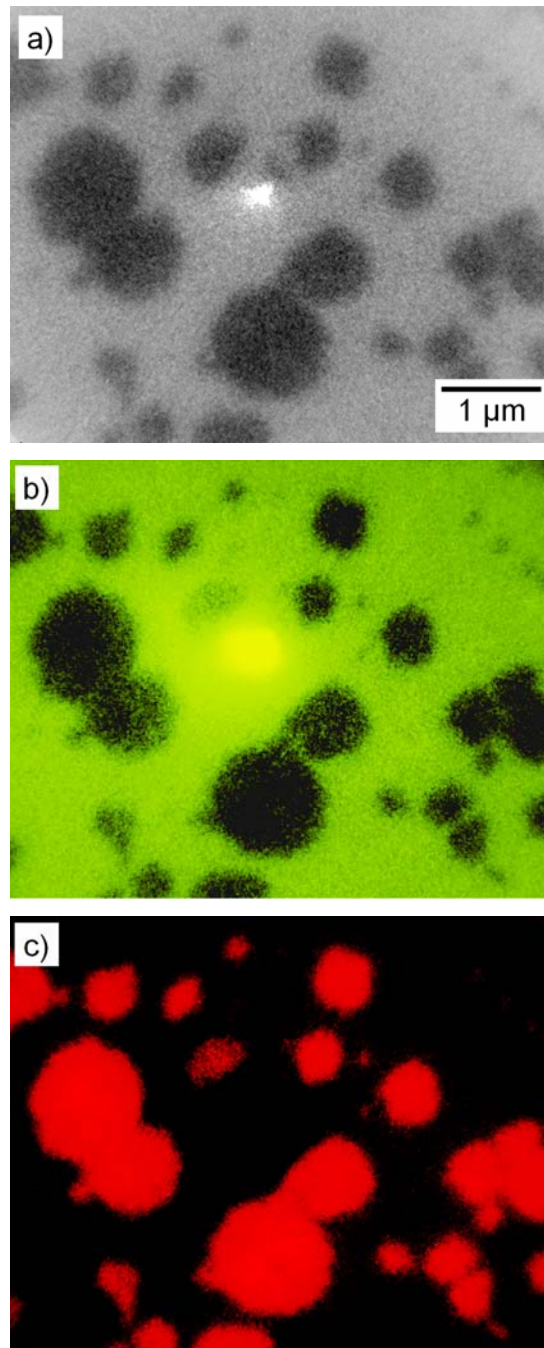


Abb. 3.4.5: a) Darstellung des Probenbereichs von Abb. 3.4.1a im chemischen Kontrast der π^* Resonanz, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 285 eV abzgl. eines Untergrundbildes, aufgenommen bei 280 eV. Verteilungsbild der π^* Resonanz mit dem b) Einzelpeak und c) der Doppelpeak Struktur, berechnet mittels der linearen spektralen Entmischung. Der Bildmaßstab in a) gilt auch für b) und c).

gebundenen Kohlenstoff und weisen damit auf kristallinen Diamant hin (siehe Abb. 3.4.3). Das Vorhandensein einer π^* Resonanz auch innerhalb der Nukleationsdomänen zeigt allerdings, dass der Kohlenstoff dort nur anteilig sp^3 gebunden vorliegt. Dass Diamant aber auch vorhanden sein muss, ergibt sich auch aus der beobachteten Struktur bei 289,6 eV, die mit dem C-H* Peak einer wasserstoffterminierten Diamantoberfläche

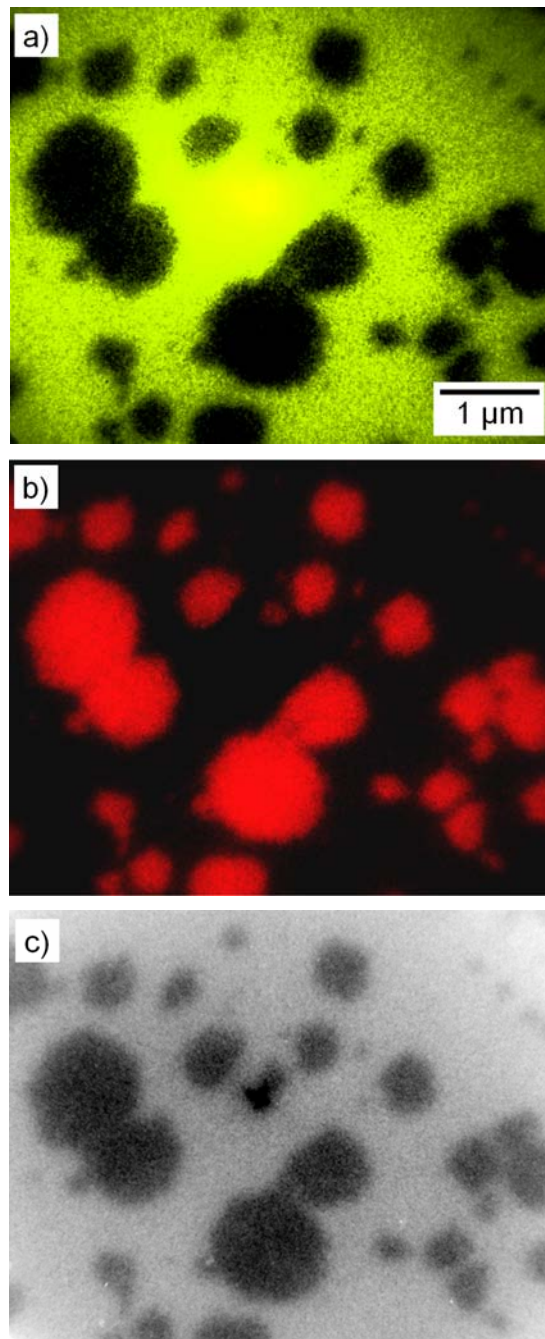


Abb. 3.4.6: Verteilungsbilder der σ^* Signatur von a) Spektrum 2 und b) Spektrum 7, berechnet mittels der linearen spektralen Entmischung. Die Diamantstruktur (sp^3 gebundener Kohlenstoff) tritt fast ausschließlich innerhalb der Nukleationsbereiche auf. c) Darstellung der Probe im chemischen Kontrast bei einer Photonenenergie von 291 eV als Verteilungsbild von Kohlenwasserstoffverbindungen (C_xH_y). Der Bildmaßstab in a) gilt auch für b) und c).

übereinstimmt [ZIE02]. Sowohl die Strukturen in der σ^* Resonanz als auch der C-H* Peak sind innerhalb der Nukleationsbereiche stark ausgeprägt, verschwinden aber außerhalb. Abb. 3.4.6a und b zeigen die mit dem linearen Entmischungs-Algorithmus berechneten Verteilungsbilder der außerhalb und innerhalb der Nukleationsdomänen gemessenen σ^* Resonanz, am Beispiel von Spektrum 2 und 7 als gewählte Referenzen. Es wird noch einmal hervorgehoben, dass die für sp^3 gebundenen Kohlenstoff signifikante Struktur (siehe b) fast ausschließlich innerhalb auftritt. Allerdings gibt es auch hier keine vollständige Trennung der beiden Signaturen bezüglich innen und außen. Beim Vergleich von Abb. 3.4.5c mit 3.4.6b lassen sich keinerlei Unterschiede feststellen. Dies bedeutet, dass nur dort, wo der σ^* Bereich eine Diamantstruktur aufweist auch ein aufgespaltener π^* Peak zu beobachten ist.

In den Spektren 2, 4 und 5 taucht bei 291 eV eine Schulter auf, die sich in Spektrum 1 zu einem signifikanten Peak entwickelt. Nach Literaturangaben handelt es sich hierbei um eine häufig auftretende Signatur bei Kohlenwasserstoffen, z. B. von C₆H₁₂ [STO96, COM88]. Aus der Darstellung der Probe im chemischen Kontrast dieser Struktur und der damit verbundenen Darstellung der Verteilung von Kohlenwasserstoffen (allgemein C_xH_y), wie sie Abb. 3.4.6c zu entnehmen ist, ergibt sich, dass diese hauptsächlich außerhalb der Nukleationsdomänen auftreten. Allerdings kann hier wiederum eine recht gute Korrelation mit der Größe der Nukleationsdomänen beobachtet werden. Je kleiner sie sind, desto höher ist ihr Anteil an Kohlenwasserstoffen.

Größe [μm]	Relative Bildintensität [willk. Einh.]
1,16	1,00
1,15	1,40
0,98	1,48
0,71	2,17
0,57	4,90
0,52	2,50
0,52	6,11
0,47	4,52
0,46	6,76
0,32	6,75
0,31	6,55
0,27	6,75
0,26	7,00
0,24	10,26
0,22	14,86

Tabelle 3.2: Relative Bildintensität korrespondierend zur relativen Intensität in den XANES Spektren (bei 291 eV) in Abhängigkeit der Größe der Nukleationsdomänen.

Eine Quantifizierung dessen findet sich in Tabelle 3.2. Dargestellt ist die jeweilige Bildintensität einzelner Nukleationsdomänen aus Abb. 3.4.6c gemittelt über die Größe der Domänen und nach einem Untergrundabzug normiert auf die Intensität der größten Nukleationsdomäne. Die so gewonnene relative Intensität korrespondiert zur relativen Intensität der XANES Spektren bei 291 eV in den verschiedenen Nukleationsdomänen.

3.4.2 Messungen bei höherer Bedeckung

Die zweite Probe, BT35, wurde am BESSY II Strahlrohr U49/1 SGM [PET95, PEA95] untersucht. Abb. 3.4.7a und b zeigen X-PEEM Aufnahmen der Probe bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Photonenenergie betrug 600 eV. Deutlich lassen sich einzelne Nukleationsdomänen mit Größen von etwa 0,7 – 6,0 μm erkennen. Im Vergleich zur ersten Probe sind diese nicht nur deutlich größer, sondern auch schon deutlich stärker ineinander gewachsen, z. B. im Bereich etwas unterhalb der Bildmitte. Diese Probe wurde 180 Minuten in der BEN-Phase prozessiert, siehe Tab. 3.1, Abb. 3.4.8a zeigt eine X-PEEM Aufnahme bei einer nochmals erhöhten Vergrößerung im chemischen Kontrast der Kohlenstoff K Kante, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 289,2 eV. Innerhalb der Nukleationsdomänen kann hier eine ausgeprägte Substruktur beobachtet werden. Diese äußert sich in sehr hellen Bereichen mit einer scheinbar granularen, topografisch stark ausgeprägten Form, welche sich weitgehend zentrisch innerhalb der größten der ansonsten homogen wirkenden Nukleationsdomänen befindet.

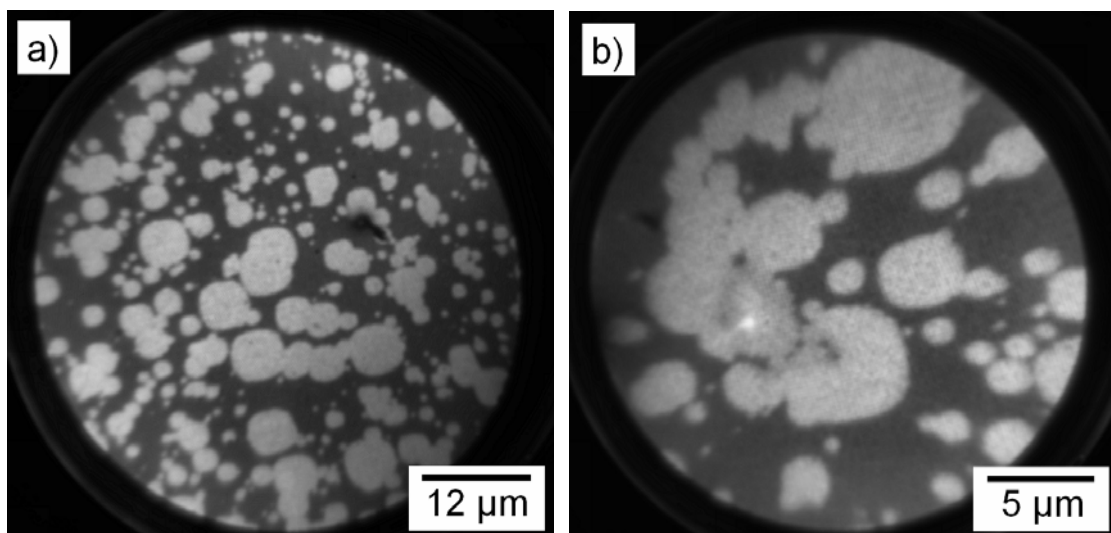


Abb. 3.4.7: X-PEEM Aufnahmen der Probe BT35 mit unterschiedlichen Vergrößerungen bei einer Photonenenergie von 600 eV.

Im Gesichtsfeld von Abb. 3.4.8a wurde wieder ein 3D-Datensatz, diesmal mit einer Bildschrittweite von $\Delta h\nu = 0,1$ eV im Energiebereich der Kohlenstoff K Kante von 282 eV bis 320 eV aufgenommen. Die Energieauflösung der verwendeten Synchrotronstrahlung betrug in diesem Fall (1. Harmonische eines Gitters mit 900 Linien pro mm, Schlitzgröße des Austrittsspalts ca. 40 μm) ± 71 meV bei einer Photonenenergie von 285 eV und ± 89 meV bei 310 eV [PET95]. Als Fehlerwert für die

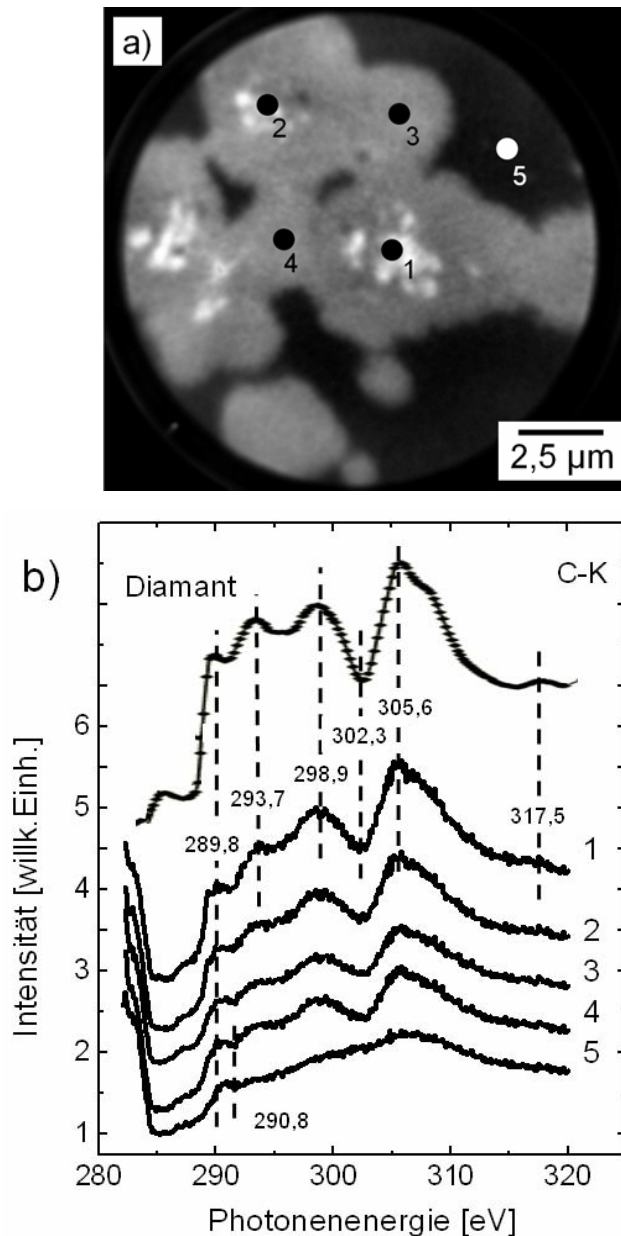


Abb. 3.4.8: a) Darstellung von Probe BT35 im chemischen Kontrast der C 1s Kante, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 289,2 eV. b) XANES Spektren 1 – 5, extrahiert aus den entsprechend markierten Bereichen von a). Die Spektren wurden verschoben dargestellt, die Skalierungsfaktoren sind identisch. Das oberste Spektrum wurde für reinen Diamant in [100]-Orientierung gemessen (aus [ZIE00]).

nachfolgende Diskussion von energetischen Positionen einzelner Peaks wird der Mittelwert von ± 80 meV verwendet.

Aus insgesamt fünf verschiedenen Probenstellen, zwei innerhalb von Nukleationsdomänen auf den hellen granularen Strukturen (1, 2), zwei innerhalb von Nukleationsdomänen aber außerhalb dieser Strukturen (3, 4) und einer außerhalb der Nukleationsdomänen (5), wurden XANES Spektren extrahiert. Die Positionen der einzelnen Messbereiche, mit einem Durchmesser von je ca. $0,5 \mu\text{m}$, ergeben sich aus Abb. 3.4.8a. Die extrahierten Spektren finden sich in b. Für diese Darstellung wurden die eigentlichen Rohspektren wie in Kapitel 2 beschrieben bearbeitet. Da zur Messung eines Referenzspektrums allerdings keine frisch bedampfte Goldprobe zur Verfügung stand, wurde die Transmission des Strahlrohres näherungsweise durch den Strom auf dem letzten Spiegelelement beschrieben, welcher simultan mit den XANES Spektren aufgezeichnet wurde. Dadurch war zumindest das Transmissionsverhalten des Strahlrohres bis zu diesem letzten Spiegelelement bekannt. Die Transmission des letzten Spiegelelementes selbst geht allerdings als Fehler in die gemessenen Spektren mit ein, was sich unter anderem nach der Normierung der Rohspektren darin äußert, dass im niederenergetischen Bereich aller Spektren ein steiler Anstieg in der Intensität zu beobachten ist. Dies ist ein Artefakt durch die unperfekte Normierung. Die Strukturen oberhalb von 285 eV sind jedoch verlässlich.

Die Spektren 1 bis 4 mit ihren vier Maxima um 289,4 eV, 293,7 eV, 298,9 eV und 305,6 eV, dem schwachen Peak bei 317,5 eV sowie dem ausgeprägten Minimum bei 302,3 eV im Bereich σ^* Resonanz, weisen analog zu den obigen Ergebnissen die typische Struktur für kristallinen Diamant auf. Die Stärke der π^* Resonanz, welche normalerweise bei 285 eV zu finden ist, ist wegen der Normierungsproblematik nicht quantifizierbar, da sie in der Flanke der Artefaktstruktur liegt. In ihrer gesamten Form gleichen diese Spektren, noch stärker als die in Abb. 3.4.2, Literaturangaben von nanokristallinem Diamant [KUC05]. Zum Vergleich ist das von Ziethen et al. gemessene Spektrum für [100]-orientierten Diamant dargestellt (oberstes Spektrum). Die deutlich höheren Intensitäten der Spektren 1 und 2, im Vergleich zu den Spektren 3 und 4, lassen sich dahingehend interpretieren, dass die beobachtete helle Substruktur innerhalb der Nukleationsdomänen eine deutlich größere Materialmenge pro Flächeneinheit und damit an sp^3 gebundenem Kohlenstoff aufweisen, als die flachen Nukleationsdomänen. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich hierbei tatsächlich um 3D Diamantkristallite handelt. Im Gegensatz dazu ist Spektrum 5 fast strukturlos und stimmt somit weitge-

hend mit dem Literaturspektrum von amorphem Kohlenstoff überein (vergleiche Abb. 3.4.3). Insbesondere ist das charakteristische Minimum bei 302,3 eV nicht vorhanden. Wie bereits erwähnt, ist die π^* Resonanz durch die Artefaktstruktur maskiert.

Alle gemessenen Spektren weisen einen schwachen Peak oder aber eine Schulter im Bereich um 290 eV auf. Bei genauerer Auswertung ergibt sich, dass für die Spektren 1, 2 und 4 das Maximum dieses Peaks bzw. dieser Schulter bei 289,8 eV zu finden ist (siehe Markierung in Abb. 3.4.8b), während für Spektrum 5 das Maximum bei 290,8 eV auftritt (siehe Markierung). Für Spektrum 3 lässt sich keine genaue Zuordnung treffen. Die Struktur bei 289,8 eV wird der C-H* Resonanz zugeordnet. Diese verschwindet im Spektrum 5 durch ein Auftauchen eines Peaks bei 290,8 eV, welcher, wie schon oben diskutiert, als typischer Teil der Signatur von Kohlenwasserstoffen, z. B. bei C₆H₁₂ [STO96, COM88], interpretiert wird. Alles in allem ergibt sich ein ähnliches Bild wie auch schon bei Probe SG80. Allerdings sind hier die Nukleationsdomänen größer und damit korrespondierend die Diamantstruktur deutlich stärker ausgebildet. Das Fehlen der π^* Resonanz in den Spektren liegt aller Wahrscheinlichkeit nach an der Normierung der Rohspektren auf den Strom des letzten Spiegelements. Da dieses selbst mit einem gewissen Anteil an Kohlenstoff verunreinigt ist, wie auch der Rest des Strahlrohres, wird dessen Absorptionsverhalten nicht mit dem Spiegelstrom erfasst. Der Restanteil entspricht vorrangig dem Absorptionsspektrum von amorphem Kohlenstoff, wie in Abb. 3.4.3 dargestellt. Eine ausgeprägte π^* Resonanz gefolgt von einem nur schwach ausgeprägten Bereich. Es ist davon auszugehen, dass die π^* Resonanz der Probe durch einen Intensitätseinbruch des Röntgenstrahls bei derselben Energie wegnormiert wurde. Zumindest für Spektrum 5 hieße das aber auch, dass vermutlich auch ein gewisser Anteil in der σ^* Resonanz verloren ging. In den Spektren 1 – 4 wäre diese Gefahr aufgrund der stark unterschiedlichen Ausprägung der σ^* Resonanz zwischen amorphem Kohlenstoff und Diamant viel geringer.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die erste Probe, welche für 50 min dem Nukleationsprozess ausgesetzt war, einen hohen Anteil an sp² gebundenem Kohlenstoff über die gesamte Probe hinweg aufweist, inklusive innerhalb der Nukleationsdomänen. Hierbei generiert und bewahrt der Ionenbeschuss sp²-artige Defekte permanent auf der gesamten Probe. Verbindungen zwischen Kohlenstoff und dem Iridiumsubstrat oder aber Kohlenstoff in Kontakt mit der kristallinen Diamantphase können zur beobachteten Aufspaltung des π^* Peaks geführt haben. Bei der hellen Substruktur innerhalb der

Nukleationsdomänen auf der zweiten Probe handelt es sich höchst wahrscheinlich um 3D Kristallite. Prinzipiell können solche Diamantkristallite während des harten Ionenbeschusses durch Renukreation entstehen [GAR98]. Allerdings lässt sich das Auftauchen von Diamantkristalliten nur selten nach einer BEN geführten Nukleationsphase beobachten. In der Regel stellt der Nukleationsprozess gleichzeitig einen Ätzprozess für Volumendiamant dar, womit ein Wachstum von Diamant während der Nukleationsphase unterdrückt wird [HOE01]. Nur da, wo die Biasspannung lokal unter den kritischen Wert fällt, der essentiell für den Ätzprozess ist, lässt sich auch lokales 3D-Wachstum von Diamant erwarten. Dass dies gerade in den Zentren einiger größerer Nukleationsdomänen auftritt, kann damit erklärt werden, dass sich mitunter die Wechselwirkung des Substrates mit dem lokalen Feld mit zunehmender Nukleation ändert. Solch eine Rückkopplung der wachsenden Schicht mit dem angelegten Feld, welche zu einer Änderung im Wachstumsverhalten führt, ist z. B. schon seit längerem für die Abscheidung von Diamant auf Silizium bekannt [SCH01]. Durch eine Verringerung der Biasspannung würde auch der Ionenbeschuss abgeschwächt werden, wodurch die Einbettung von Wasserstoff sowie die Entstehung von sp^2 gebundenem Kohlenstoff geringer ausfallen würde. Es würde sich viel stärker eine reine amorphe Kohlenstoffschicht abscheiden, was sich entsprechend in den Spektren von Abb. 3.4.8b auch beobachten lässt.

Mit diesen Messungen kann ein Großteil des Clustermodells von Lifshitz et al. bestätigt werden. Zum Beispiel deckt sich die Existenz einer amorphen Kohlenstoffschicht mit teilweise hohen Anteilen an Kohlenwasserstoffverbindungen, die sich zunächst unter dem starken Ionenbeschuss ausbildet. Weiterhin zeigt sich, dass die Nukleationsdomänen in diese amorphe Kohlenstoffschicht eingebettet sind und innerhalb dieser Schicht Bereiche darstellen, in denen die amorphe Kohlenstoffstruktur dem Wandel hin zu einer Diamantschicht unterliegt. Genau dies ist ein Hauptbestandteil des Clustermodells. Allerdings ergeben sich aus den experimentellen Beobachtungen von Gsell et al. bzgl. der Resistenz der Nukleationsdomänen gegenüber kochender Chromsulfatsäure, sowie von Hörmann et al. bzgl. einem während des Nukleationsprozesses gleichzeitig ablaufenden Ätzprozesses für Bulkdiamant [HOE01], Fragen, die nicht durch das Modell von Lifshitz geklärt werden. Zusammen mit den noch nachfolgenden Erkenntnissen über die Dicke der Nukleationsdomänen wird deshalb in Kapitel 3.9 ein auf dem von Lifshitz et al. beruhendes aber abgeändertes Modell präsentiert.

3.5 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mit dem NanoESCA

3.5.1 Untersuchung der unstrukturierten Probe BT35

Abb. 3.5.1a zeigt eine X-PEEM Aufnahme der Probe BT35, aufgenommen im Modus 1 des NanoESCA am BESSY II Strahlrohr UE52 SGM bei einer Photonenenergie von $700,0 \pm 0,2$ eV (3. Harmonische eines Gitters mit 1200 Linien pro mm und ca. 40 μm Austrittsspalt). Neben den einzelnen hell aufleuchtenden Nukleationsdomänen mit Größen von ca. 0,4 – 1,1 μm , die hauptsächlich in der linken Bildhälfte auftreten, ist auch deutlich eine stark topographische Kante sowie ein Gebiet ohne erkennbare Nukleationsdomänen (rechte Bildhälfte) zu erkennen. Abb. 3.5.1b zeigt dasselbe Gesichtsfeld energiegefiltert auf der Kohlenstoff 1s Linie. Die Photonenenergie betrug hierbei $385,0 \pm 0,03$ eV unter Verwendung der 1. Harmonischen desselben Gitters und unverändertem Austrittsspalt. Die genaue energetische Lage der XPS Line wurde im Vorfeld durch integrale Messungen bestimmt. Lokale XPS Spektren der C 1s Line wurden nicht aufgenommen. Dargestellt wird mit Abb. b die laterale Verteilung von Kohlenstoff. Zunächst ergibt sich deutlich, dass das strukturlose Gebiet in der rechten Bildhälfte sehr hell erscheint, d.h. zu einem Großteil aus Kohlenstoff besteht. Im Kantenbereich existieren aber auch Stellen (schwarze Bereiche), an denen dieser nicht mehr vorhanden ist. Bei genauerer Betrachtung lassen sich zudem einzelne hellere Bereiche in der linken Bildhälfte erkennen, die den größeren Nukleationsdomänen aus a zugeordnet werden können (siehe Markierungen). Abb. 3.5.1c zeigt wiederum dasselbe Gesichtsfeld, diesmal aufgenommen auf der Iridium $4f_{7/2}$ XPS-Linie bei einer Photonenenergie von $170,00 \pm 0,03$ eV (1. Harmonische eines Gitters mit 900 Linien pro mm und unverändertem Austrittsspalt). Auch hier wurde die energetische Lage der XPS Linie im Vorfeld durch integrale Messungen bestimmt. Lokale Ir XPS Spektren wurden nicht aufgenommen. Deutlich weisen die Stellen, an denen in b kein Kohlenstoffsignal mehr vorhanden war, ein deutliches Iridiumsignal auf (weiße Bereiche in c). Im Einklang damit weisen die Stellen im Kantenbereich, die ein sehr hohes Kohlenstoffsignal zeigen, ein sehr geringes bzw. gar kein Iridiumsignal auf (schwarze Bereiche in c). Wiederum lassen sich in der linken Bildhälfte einzelne Nukleationsdomänen zuordnen, die sich durch ein lokal schwächeres Iridiumsignal auszeichnen (siehe Markierungen).

Die Abbildungen in 3.5.1 zeigen eine Defektstelle auf der Probe, bei der lokal eine überproportional dicke Kohlenstoffschicht abgeschieden wurde. Dies führte anscheinend am Rand dieses Bereiches zu Spannungen, aufgrund derer Teile dieser

Schicht weggeplatzt sind und die vergrabene Iridiumschiicht zum Vorschein kam. Besonders erwähnenswert ist die Beobachtung, dass sich die Nukleationsdomänen durch ein lokal höheres Kohlenstoffsignal und damit verbunden durch ein lokal schwächeres Iridiumsignal auszeichnen. Hieraus ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit, eine Aussage über die Dicke der deponierten Kohlenstoffschicht zu gewinnen. Die freiliegende Ir-

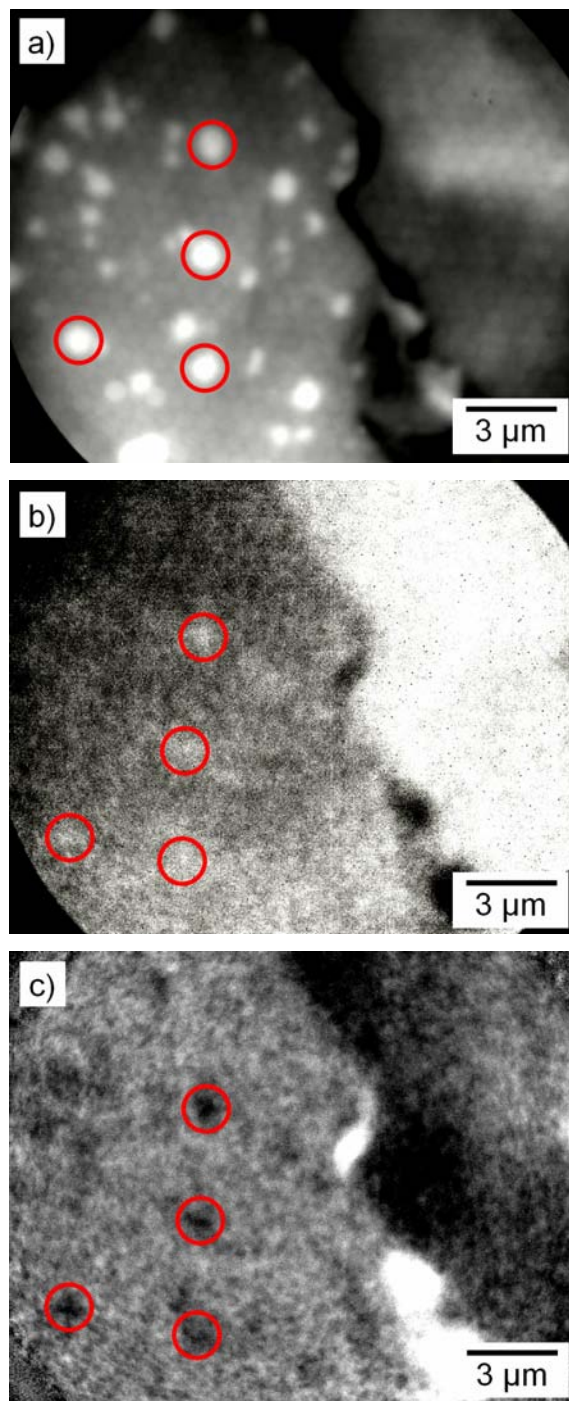


Abb. 3.5.1: a) X-PEEM Aufnahme von Probe BT35, gewonnen im Modus 1 des NanoESCA. Energiegefilterte NanoESCA Aufnahmen auf der b) Kohlenstoff 1s und auf der c) Iridium $4f_{7/2}$ XPS Linie. Deutlich lassen sich größere Nukleationsdomänen durch ein erhöhtes Kohlenstoffsignal und damit korrespondierend durch ein verringertes Iridiumsignal identifizieren (siehe Markierungen).

Bufferschicht ist dabei sehr gut als Nullreferenz geeignet.

Der grundlegende Mechanismus, der zu einer lokal stärkeren Abschwächung des Iridiumsignals führt, ist dabei, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, eine stärkere Absorption der austretenden Photoelektronen des Ir durch die Kohlenstoffschicht. In Abb. 3.5.2 wird dieser Mechanismus anhand eines schematischen Querschnitts der Diamantproben erläutert. Die Anfangsintensität $I_{Ir,0}$ der durch die Synchrotronstrahlung erzeugten Photoelektronen aus der Iridiumschicht erfährt beim Durchgang durch die Nukleationsdomänen oder durch die übrige Kohlenstoffschicht eine Abschwächung (angedeutet durch die Dicke der Pfeile "Photoelektronen") auf die Intensität $I_{Ir,d}$, welche entsprechend Gleichung 1.17 exponentiell mit der Dicke d verläuft. Messungen der Intensität der Iridium Linie innerhalb und außerhalb der Nukleationsdomänen liefern somit eine Aussage über die Schichtdickenunterschiede zwischen der amorphen Kohlenstoffmatrix und den darin eingebetteten Nukleationsdomänen. Zum Erlangen eines absoluten Zahlenwertes für die Dicke ist es zusätzlich notwendig, eine Probenstelle zu haben, in der das Iridiumsubstrat komplett freigelegt ist, um somit die Anfangsintensität $I_{Ir,0}$ bestimmen zu können.

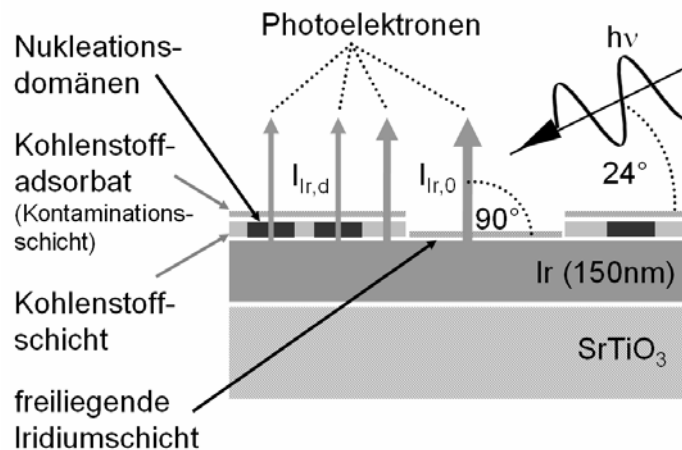


Abb. 3.5.2: Schematischer Querschnitt der Diamantproben und Darstellung der Messmethode zur Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen anhand der Intensität detektierter Photoelektronen aus der vergrabenen und freigelegten Iridiumschicht.

Versuchsweise wird aus Abb. 3.5.1c die Dicke der markierten Nukleationsdomänen sowie die der Kohlenstoffschicht abgeschätzt. Insgesamt wurden dazu acht Probenstellen ausgewertet, deren Lage in Abb. 3.5.3 eingezeichnet wurde. Vier Stellen befinden sich auf verschiedenen Nukleationsdomänen (Markierungen 1 – 4), zwei auf der Kohlenstoffschicht (Markierungen 5 - 6) und nochmals zwei auf dem freigelegten

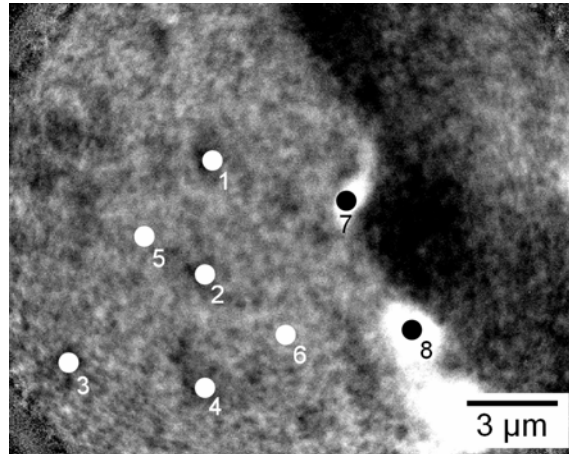


Abb. 3.5.3: Dieselbe Aufnahme von Probe BT35 wie in Abb. 3.5.1 (aufgenommen auf der Ir $4f_{7/2}$ -Linie) mit zusätzlich vier markierten Nukleationsdomänen (1 - 4) und zwei markierten Probenstellen auf der Kohlenstoffschicht (5 - 6), deren Dicke anhand der lokalen Bildintensitäten abgeschätzt werden. Als Anfangsintensität $I_{Ir,0}$ wird hierbei der Mittelwert der Intensitäten der freiliegenden Ir-Schicht (Bereiche 7 - 8) gewählt.

Iridium an der Bruchkante (Markierungen 7 – 8) als Referenzsignal $I_{Ir,0}$. Die tatsächliche Größe der ausgewerteten Bereiche mit ca. $0,5 \mu\text{m}$ ist etwas kleiner als die Größe der eingezeichneten Markierungen. Die einzelnen Zahlenwerte, die sich aus der gemittelten Anzahl der Grauwerte in den markierten Bildbereichen ergeben und die lokale Intensität des Iridiumsignals widerspiegeln, sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Dabei werden die Ergebnisse aus den Bereichen 5 und 6 sowie 7 und 8 als gemittelte Werte angegeben. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung der Grauwerte.

Prinzipiell tritt auch eine Absorption der Synchrotronstrahlung beim Durchlaufen der Nukleationsdomänen bis zum Erreichen der Iridiumschicht auf. Da aber die Abschwächlänge von Photonen mit einer Energie von 170 eV in Diamant 374 nm bzw. in amorphem Kohlenstoff sogar 600 nm beträgt [HEN93], und damit um Größenordnungen größer ist als die geschätzte Dicke der Nukleationsdomänen, kann der hier auftretende Absorptionseffekt der Röntgenstrahlung vernachlässigt werden. Die Dicke der Nukleationsdomänen d berechnet sich daher gemäß Gleichung 1.40 aus Kapitel 1.3. Der Wert für die effektive Abschwächlänge wurde aus der EAL Datenbank des NIST entnommen [POW03]. Unter Verwendung der TPP-2M Formel [TAN91] ergibt sich für Photoelektronen einer kinetischen Energie von 104,1 eV in Diamant ein Wert von $\lambda_{\text{EAL,Dia}}(\text{TPP-2M}) = 0,32 \pm 0,06 \text{ nm}$ und in amorphem Kohlenstoff ein Wert von $\lambda_{\text{EAL,ac}}(\text{TPP-2M}) = 0,51 \pm 0,10 \text{ nm}$. Im Vergleich dazu liefert die CS2 Formel einen Wert von $\lambda_{\text{EAL,Dia}}(\text{CS2}) = 0,35 \pm 0,14 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{EAL,ac}}(\text{CS2}) = 0,44 \pm 0,14 \text{ nm}$. Der Winkel α beträgt 0° , da im NanoESCA die Probe senkrecht zur optischen Achse ange-

ordnet ist, d.h. es werden nur die Elektronen detektiert, die senkrecht bzw. nahezu senkrecht aus der Schicht austreten. Die aus Gleichung 1.40 berechneten Werte für die Schichtdicken sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst, getrennt aufgelistet bezüglich der verwendeten Formeln (TPP-2M oder CS2). Innerhalb ihrer Fehlerbreite stimmen die jeweiligen Werte berechnet nach TPP-2M und CS2 sehr gut überein. Die Fehler ergeben sich dabei nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern. Nach dieser ersten Abschätzung ergibt sich eine mittlere Dicke der Nukleationsdomänen von rund 0,9 nm (entsprechend 2,5 Monolagen) nach TPP-2M Auswertung bzw. 1,0 nm (entsprechend 2,8 Monolagen) nach CS2 Auswertung. Die Dicke der Kohlenstoffschicht außerhalb der Nukleationsdomänen ist dagegen mit etwa 0,38 nm (TPP-2M Auswertung) bzw. 0,33 nm (CS2 Auswertung) um einen Faktor 2 - 3 geringer.

In Monolagen ausgedrückt beträgt die Dicke der Nukleationsdomänen etwa 2,65 Monolagen. Da aufgrund des zeitgleich ablaufenden Ätzprozesses von Diamant während der BEN Prozedur [HOE01] nicht schon hier von einem epitaktischen Wachstumsprozess ausgegangen werden kann, lässt sich der Wert von 2,65 Monolagen am ehesten als Mittelwert über eine verklüftete Nukleationsdomäne verstehen. Für die amorphe Kohlenstoffschicht ist eine Aussage in Monolagen nicht definiert. Bei einer reinen Graphitschicht entsprächen die 0,38 nm etwas mehr als dem Abstand zweier Basalebenen zueinander.

Messbereich	Werte für $I_{Ir,d}$	Werte für $I_{Ir,0}$	Schichtdicke [nm]	
			(berechnet mit TPP-2M)	(berechnet mit CS2)
1	$8,2 \pm 7,9$	---	$1,09 \pm 0,25$	$1,20 \pm 0,40$
2	$16,0 \pm 7,2$	---	$0,88 \pm 0,15$	$0,96 \pm 0,28$
3	$36,3 \pm 7,8$	---	$0,62 \pm 0,09$	$0,67 \pm 0,19$
4	$8,2 \pm 7,2$	---	$1,09 \pm 0,25$	$1,20 \pm 0,39$
5 & 6	$117,7 \pm 24,1$	---	$0,38 \pm 0,09$	$0,33 \pm 0,10$
7 & 8	---	$248,9 \pm 20,1$		

Tabelle 3.3: Zahlenwerte für die Bildintensitäten (korrespondierend zur Ir $4f_{7/2}$ - Signalintensität) für die Bereiche 1 – 8 aus Abb. 3.5.3 (Probe BT35) sowie die daraus berechneten Schichtdicken der einzelnen Bereiche, nach Auswertung mit der TPP-2M und der CS2-Methode. Die Schichtdicke ist äquivalent für eine Diamantschicht angegeben (s. Text).

Zum Schluss muss noch bemerkt werden, dass sich ein gewisses Problem in der Berechnung der absoluten Werte aus den gewählten Referenzbereichen an der Bruchkante ergibt. Diese scheinen stellenweise schon nahezu überbelichtet zu sein. Wie viel

an Dynamik hierdurch verloren ging, ist im Nachhinein nicht mehr zu ermitteln. Überbelichtung würde zu einem prinzipiellen Fehler führen, der die Dicke zu groß erscheinen lässt. Dennoch zeigt diese erste Messung, dass eine Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen über die Messung der Absorption der Photoelektronen möglich ist. In den folgenden Teilkapiteln wird diese Methode noch einmal genauer an Proben mit einem wohl definierten Referenzbereich angewendet.

3.5.2 Untersuchung der strukturierten Probe SG58

Wie im Abschnitt 3.3 Probenpräparation beschrieben, wurde die Probe SG58 nach Beendigung des Nukleationsprozesses mittels Ionenätzen strukturiert. In sechs Bereichen wurde die Kohlenstoffschicht unterschiedlich stark abgetragen. Die folgende Untersuchung fand am BESSY II Strahlrohr UE46 PGM statt. Abbildung 3.5.4a zeigt ein Photoemissionsspektrum des Iridium 4f Feinstruktur-Doublets, wie es in einer der beiden 2 nm tiefen Strukturen bei einer Photonenenergie von $600,00 \pm 0,32$ eV (3. Harmonische eines Gitters mit 1200 Linien pro mm und 100 μm Austrittsspalt) aufgenommen wurde. Das Spektrum wurde durch Integration der Bildintensität des gesamten Gesichtsfeldes gewonnen – einzelne Strukturen wurden hierbei nicht untersucht. Es ging vielmehr darum, die genaue energetische Lage der Iridium 4f Linien zu bestimmen, wie sie vom verwendeten Messsystem geliefert werden, da im Folgenden genau auf einer der beiden Linien (gewählt wurde die $4f_{7/2}$ Linie aufgrund ihrer höheren Intensität) die Nukleationsdomänen abgebildet werden sollten. Aus den gemessenen kinetischen Energien von $136,10 \pm 0,19$ eV (Ir $4f_{7/2}$) und $133,00 \pm 0,19$ eV (Ir $4f_{5/2}$) ergeben sich die Bindungsenergien gemäß Gleichung 1.2 aus Kapitel 1 mit der Austrittsarbeit des Analysators $\Phi_a = 4,20 \pm 0,19$ eV zu $59,80 \pm 0,42$ eV (Ir $4f_{7/2}$) und $62,80 \text{ eV} \pm 0,42$ eV (Ir $4f_{5/2}$). Die Fehler berechnen sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelwerte. Im Vergleich zu Literaturwerten von $60,56 \text{ eV} \pm 0,13$ eV (Ir $4f_{7/2}$) und $63,51 \text{ eV} \pm 0,13$ eV (Ir $4f_{5/2}$) [BAE70, ESC72, WAG79] (Mittelwerte aller drei Literaturangaben) zeigt sich eine Verschiebung zu niedrigeren Energien von rund 0,7 eV, die allerdings noch innerhalb des gemeinsamen Fehlerbereichs liegt. Eine zusätzliche und nicht weiter berücksichtigte Fehlerquelle, die zu dieser Verschiebung führt, könnten auch noch Kontaktpotentiale in der Probenmontierung sein.

Abb. 3.5.4b zeigt eine X-PEEM Aufnahme vom linken Kantenbereich der 0,5 nm tief abgetragenen Struktur, aufgenommen mit dem Modus 1 des NanoESCA bei einer Photonenenergie von $200 \pm 0,13$ eV (1. Harmonische eines Gitters mit 1200

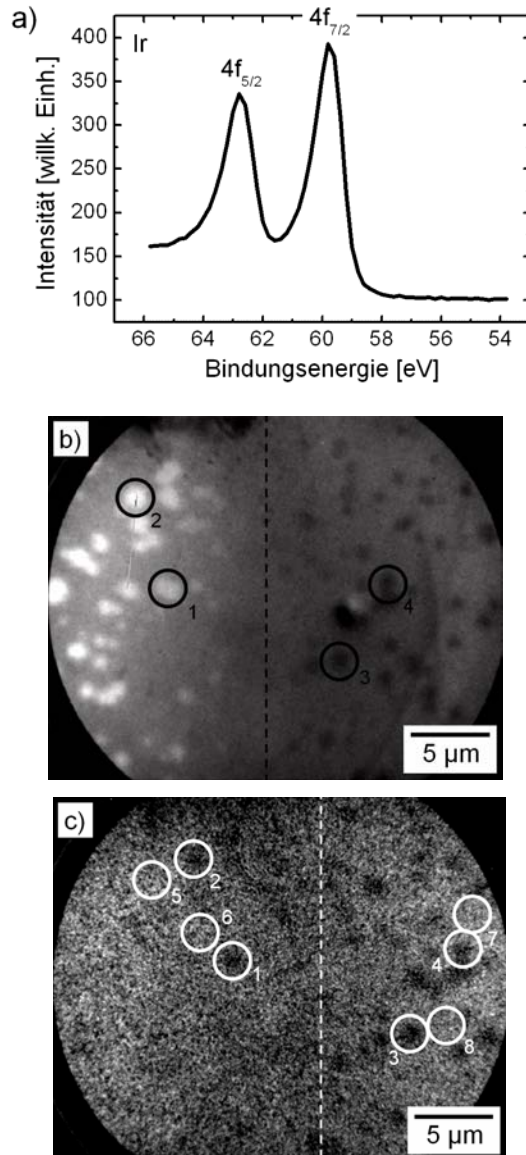


Abb. 3.5.4: a) NanoESCA Übersichtsspektrum der Iridium 4f Linien zur Bestimmung der genauen Linienpositionen für die Elementabbildung. b) X-PEEM Aufnahme mit dem Modus 1 des NanoESCA zeigt den Kantenbereich der 0,5 nm tief abgetragenen Struktur von Probe SG58. Die gestrichelte Linie markiert den Rand des ionengeätzten Bereiches (rechts der Linie). c) zeigt einen zu b) leicht verschobenen Probenbereich, abgebildet auf der Iridium 4f_{7/2} Linie. Einzelne Strukturen aus b) sind auch hier zu erkennen (siehe Markierungen).

Linien pro mm und 200 μm Austrittsspalt). Es handelt sich um ein nicht-energiegefiltertes Bild, aufgenommen im Maximum der Sekundärelektronen-Energieverteilung. Links außerhalb des geätzten Bereichs sind deutlich die hellen Nukleationsdomänen mit Größen von rund 0,6 – 1,3 μm zu erkennen. Diese verschwinden jedoch innerhalb des geätzten Bereichs (rechts der gestrichelten Linie) und werden dort ersetzt durch dunkle Strukturen, die sowohl in ihrer Größe als auch in ihrer lateralen Verteilung den Nukleationsdomänen außerhalb des geätzten Bereiches links der Linie entsprechen. Abb. 3.5.4c zeigt eine zu b) leicht verschobene Probenposition im

chemischen Kontrast der Ir $4f_{7/2}$ Linie, aufgenommen als energiegefiltertes Bild bei einer kinetischen Energie von $136,1 \pm 0,2$ eV. Noch recht deutlich sind die dunklen Strukturen innerhalb des ionengeätzten Bereiches auszumachen, während die meisten Nukleationsdomänen in der linken Bildhälfte im Rauschen untergehen. Einige zugeordnete Strukturen wurden in den beiden Abbildungen markiert. Für eine bessere Erkennung einzelner Strukturen wurde der Bildkontrast gegenüber der Originalaufnahme stark erhöht. Die Ursache für die Verschiebung des Gesichtsfeldes liegt in der chromatischen Aberration des elektrostatischen Linsensystems, d.h. in der unterschiedlichen Abbildung von Elektronen mit verschiedener kinetischer Energie, in diesem Fall die langsamen Sekundärelektronen gegenüber den Ir 4f Photoelektronen. In Zukunft sollen solche Bildverschiebungen durch ein automatisches Nachsteuern der Linsenpotentiale korrigiert werden, zum Zeitpunkt der Messung waren aber die dafür benötigten Parameter noch nicht bekannt. Eine manuelle Nachkorrektur der Bilder schied aufgrund der langen Belichtungszeit (ca. 20 min) aus.

Die Bestimmung der Schichtdicke verläuft analog zur Auswertung in 3.5.1 anhand der mittleren Anzahl der Grauwerte in den ausgewählten Bereichen von Abb. 3.5.4c. Aufgrund des im Nachhinein stark veränderten Bildkontrastes wurde die eigentliche Grauwertbestimmung an der Originalaufnahme durchgeführt. Insgesamt wurden acht Bereiche ausgewertet: zwei innerhalb von Nukleationsdomänen außerhalb des 0,5 nm tief geätzten Bereiches (Markierungen 1 und 2), zwei außerhalb dieser Nukleationsdomänen auf der Kohlenstoffmatrix (Markierungen 5 und 6), zwei auf den dunklen Strukturen innerhalb des Ätzbereichs (Markierungen 3 und 4) und zwei auf dem freigelegten Iridium wiederum im Ätzbereich (Markierungen 7 und 8). Die ausgewerteten Bereiche sind mit einer Größe von $0,8 \mu\text{m} - 1,5 \mu\text{m}$ kleiner als die eingezeichneten Markierungen. Die ermittelten Grauwerte sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Für die Bereiche 5 und 6 sowie 7 und 8 wurden gemittelte Werte angegeben. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung der Grauwerte zum jeweiligen Mittelwert. Die Effektive Abschwächlänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 136,1 eV in Diamant beträgt $\lambda_{\text{EAL,Dia}}(\text{TPP-2M}) = 0,36 \pm 0,07$ nm bzw. $\lambda_{\text{EAL,Dia}}(\text{CS2}) = 0,41 \pm 0,14$ nm und in amorphen Kohlenstoff $\lambda_{\text{EAL,aC}}(\text{TPP-2M}) = 0,57 \pm 0,11$ nm bzw. $\lambda_{\text{EAL,aC}}(\text{CS2}) = 0,52 \pm 0,15$ nm [POW03]. Die Dicke der Nukleationsdomänen und der umgebenden Kohlenstoffschicht wird wieder anhand von Gleichung 1.40 ermittelt. Aufgrund der Abschwächlänge von 561 nm für Photonen mit einer Energie von 200 eV in Diamant und von 900 nm in amorphem Kohlenstoff [HEN93] können auch bei dieser Messung

Absorptionseffekte der Photonen durch die Kohlenstoffschicht völlig ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse für die Schichtdicken sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Fehler ergeben sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern. Die Dicke der Nukleationsdomänen beträgt hiernach rund 0,23 nm (TPP-2M Auswertung) bzw. 0,27 nm (CS2 Auswertung), während die Bereiche auf der amorphen Kohlenstoffschicht (5 - 6) keine signifikanten Dickenunterschiede im Vergleich zur Referenzstelle (7 - 8) aufweisen. Innerhalb der Fehler stimmen die nach den beiden Modellen TPP-2M und CS2 bestimmten Werte überein.

Messbereich	Werte für $I_{Ir,d}$	Werte für $I_{Ir,0}$	Schichtdicke [nm]	
			(berechnet mit TPP-2M)	(berechnet mit CS2)
1	$39,2 \pm 12,7$	---	$0,23 \pm 0,09$	$0,27 \pm 0,12$
2	$39,9 \pm 9,8$	---	$0,23 \pm 0,08$	$0,26 \pm 0,10$
3	$38,4 \pm 11,2$	---	$0,24 \pm 0,09$	$0,27 \pm 0,11$
4	$39,5 \pm 11,1$	---	$0,23 \pm 0,08$	$0,26 \pm 0,11$
5 & 6	$71,6 \pm 15,0$	---	$0,03 \pm 0,10$	$0,02 \pm 0,09$
7 & 8	---	$75,0 \pm 11,7$		

Tabelle 3.4: Wie Tabelle 3.3, jedoch für Probe SG58.

Die hier bestimmten Absolutwerte für die Dicke der Schichten auf Probe SG58 (60 min. BEN) weichen deutlich von denen ab, die an Probe BT35 (180 min. BEN) bestimmt wurden. Werden die Schichtdicken in Relation zur Dauer der BEN Prozeduren betrachtet, könnte innerhalb der Fehlerbreite eine gewisse Gesetzmäßigkeit gemutmaßt werden ($3 \cdot 0,23 \text{ nm} = 0,69 \text{ nm}$ Probe SG58 \Leftrightarrow $0,9 \text{ nm}$ Probe BT35). Hiernach würde der Aufbau der Schichtdicke mit rund 1 Monolage in 90 Minuten erfolgen. Erfahrungswerte von Schreck et al. zeigen aber, dass die Zeitdauer der BEN Prozedur keinen deutlich beobachtbaren Einfluss auf die Ausbildung der Nukleationsdomänen besitzt (rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen) [SCH05]. Die Annahme eines solchen Zusammenhangs ist bisher nur schwer mit einer modellhaften Vorstellung einer dynamischen, aus Nukleation und Ätzprozess bestehenden BEN Prozedur zusammenzubringen, wie sie später noch genauer diskutiert wird. Weiterhin müssen auch eine ganze Reihe von Fehlerquellen noch mitberücksichtigt werden. Ausgehend von den Werten, wie sie im vorherigen Abschnitt berechnet wurden, stellt sich im Nachhinein die Wahl des 0,5 nm tief geätzten Probenbereichs als Referenzbereich als eher ungüns-

tig heraus, da bei solch geringen abgetragenen Schichtdicken nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Iridiumschicht schon komplett freigelegt wurde. Dies spiegelt sich dann auch in der verschwindend geringen Dicke der Kohlenstoffschicht gegenüber dem Referenzbereich wider.

Die Dicke der dunklen Strukturen (Markierung 3 und 4 in Abb. 3.5.4c) ist vergleichbar mit der Dicke der Nukleationsdomänen. Deshalb werden diese als Überreste früherer Nukleationsdomänen interpretiert. Wie schon zu Beginn dieses Kapitels diskutiert wurde, variiert die Abtragrates von Kohlenstoff während eines Ionenätzprozesses stark mit der Kohlenstoffmodifikation. Durch eine selektive Abtragung aufgrund unterschiedlicher Bindungen, wird Diamant deutlich langsamer abgetragen, als die umgebene Kohlenstoffmatrix [ULL93]. Weiterführende Messungen zeigten, dass die dunklen Strukturen erst ab einer Abtragtiefe von rund 2 nm verschwinden. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass die Nukleationsdomänen etwa viermal langsamer abgetragen werden, als die Kohlenstoffschicht darum herum. Vor allem bei einer nominellen Abtragtiefe von nur 0,5 nm führt dies zu Überresten von Nukleationsdomänen mit einer nahezu unveränderten Dicke. Der hier abgeschätzte Unterschied in der Abtragrates von vier liegt zwar etwas oberhalb der von Ullmann et al. angegebenen Werte, der Fehler in der Sputterrate ist aber vermutlich sehr groß [ULL93]. Begründen lässt sich die Abweichung auch mit der starken Abhängigkeit der Abtragrates von den Parametern des Abscheidungsprozesses (und damit von den sich unterschiedlich ausgebildeten Bindungsumgebungen).

Die deutlich reduzierte Bildintensität für die Nukleationsdomänenreste liegt in einer Abnahme der Sekundärelektronenemission begründet [GSE05], hervorgerufen durch die Zerstörung des schon teilweise vorhandenen Diamantgitters und einer oberflächlichen Amorphisierung mit einhergehender Abnahme der Emissionsausbeute von Sekundärelektronen. Diese ist für Diamant für primäre Elektronenenergien bis weit über 5 keV deutlich größer als für Graphit (maximaler Unterschied bei 750 eV mit deutlich mehr als dem 3fachen) [LID06].

Eher technischer Natur, aber nicht desto trotz eine weitere Fehlerquelle, ist die sehr schlechte Graustufen-Dynamik in den Bildern. Die Dynamik kann zwar generell immer durch eine höhere Belichtungszeit verbessert werden. Diese betrug allerdings hier bereits 20 Minuten pro Bild. Aufgrund der langen Belichtungszeit war es auch nicht möglich, eine optimale Bildeinstellung (vor allem eine optimale Fokussierung) zu erhalten, was zusätzlich die Qualität der Bilder reduzierte. Zudem wäre es wünschens-

wert gewesen, wenn die Proben nicht nur auf der Iridium 4f_{7/2} Linie abgebildet worden wären, sondern wenn ein kompletter 3D-Datensatz über die Photoemissionslinie hätte aufgenommen werden können. Erste Messungen, die diesbezüglich durchgeführt wurden, lieferten aber leider keine erfolgreichen Ergebnisse. Auch hier sind in erster Linie die hohe Belichtungszeit sowie ein nicht optimal eingestelltes Gerät als Fehlerursache zu nennen.

Des Weiteren muss noch eine Tatsache angesprochen werden, die schon in Abb. 3.5.2 unter der Bezeichnung Kohlenstoffadsorbat bzw. „Kontaminationsschicht“ auftaucht. Das hier diskutierte Verfahren gilt streng genommen nur dann, wenn die Probenoberfläche von jeglicher zusätzlichen Adsorbatschicht, die sich an Luft oder im Vakuum auf die Probe gesetzt hat, befreit wurde. Allerdings lässt sich aus Abb. 3.5.2 direkt erkennen, dass eine zusätzliche Adsorbatschicht am eigentlichen Ergebnis nichts ändert, wenn sie über die gesamte Probe hinweg oder zumindest über das gesamte gemessene Gesichtsfeld hinweg eine homogene Dicke aufweist. Dann wäre die durch diese Schicht zusätzlich hervorgerufene Absorption der Iridiumlinie überall gleich und fiel bei der Berechnung der Schichtdicke wieder heraus. Prinzipiell bestanden für die Reinigung der Probenoberfläche im NanoESCA die Möglichkeiten des Heizens und des Sputterns mit Edelgasen. Bezüglich des Heizens gab es zum Zeitpunkt der Messungen aber noch keinerlei Erfahrungswerte, welches Verhalten die Nukleationsdomänen zeigen würden, bzw. welche Veränderungen auftreten könnten. Deshalb wurde von einem Heizen der Proben abgesehen. Der Versuch, die Probenoberfläche durch Sputtern zu reinigen, führte schon bei recht geringen Ionendosen zu einer teilweisen bis kompletten Zerstörung der Nukleationsdomänen. Deshalb wurde bei den hier vorliegenden Messungen auf einen vorhergehenden Reinigungsprozess der Probenoberfläche verzichtet. Vielmehr wurde versucht, den Einfluss der zusätzlichen Adsorbatschicht abzuschätzen. Nichts desto trotz bleibt allerdings ein Intensitätsverlust. Vor allem bei den NanoESCA Messungen, die generell schon mit dem Problem der geringen Intensität behaftet sind, führt dies zu einer zusätzlichen Erschwerung.

3.6 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mittels „small spot“ AES

Neben der Abbildung der Nukleationsdomänen auf XPS Linien mit dem NanoESCA stand noch ein weiteres Messsystem zur Verfügung, mit dem die Dicke über die Absorption einer Iridiumlinie bestimmt werden konnte, das von Omicron

Nanotechnology entwickelte Multiscan Lab mit einem integrierten SAM (Scanning Auger Microscopy). Mit der Möglichkeit, vergleichende Messungen mit einer anderen Methode durchzuführen, wurde die Idee der Schichtdickenbestimmung aus Kapitel 1.3 nochmals aufgegriffen. Der Ansatz liegt hierbei in der Messung der Iridium MNN Augerlinie orts aufgelöst auf und neben den Nukleationsdomänen sowie innerhalb freigelegter Iridiumbereiche. Anhand der Intensitätsabnahme der Augerspektren kann dann wiederum auf die Schichtdicken geschlossen werden.

3.6.1 Untersuchungen an der strukturierten Probe SG58

Abb. 3.6.1a zeigt ein Übersichtsbild der Probe SG58, aufgenommen mit dem Multiscan Lab im herkömmlichen REM Modus unter Verwendung eines konventionellen seitlich installierten SE Detektors. Der im Detail untersuchte Bereich ist als Quadrat markiert (links im Bild). Eine vergrößerte Aufnahme dieses linken Kantenbereichs der nominell 8 nm tief geätzten Struktur ist in b dargestellt. Aufgenommen wurde diese mit dem In-Lens Detektor. Beide Aufnahmen wurden mit einer primären Strahlenergie von 5 keV gewonnen.

In der linken Bildhälfte sind die Nukleationsdomänen mit Größen von ca. 0,4 – 1,0 μm deutlich als helle Flecken zu erkennen. In der rechten Bildhälfte hingegen, mitten im ionengeätzten Bereich, gibt es keinerlei Anzeichen mehr für Reste der Nukleationsschicht. Es wird daher angenommen, dass jegliche Strukturen, die durch den Nukleationsprozess bedingt sind, beseitigt wurden und die Iridiumschicht komplett freigelegt wurde. Damit bietet dieser Bereich eine geeignete Stelle zur Bestimmung des Iridium Referenzspektrums, vor allem auch im Hinblick auf die im vorigen Abschnitt geführte Diskussion bzgl. des verwendeten 0,5 nm tief geätzten Bereichs. In der Mitte von Abb. 3.6.1b ist eine etwa 7 – 8 μm breite Übergangszone zu erkennen, in der noch Überreste von Nukleationsdomänen (dunkle Flecken mit invertiertem Kontrast) zu erkennen sind.

Die fünf Markierungen kennzeichnen die Positionen, an denen AE Spektren aufgenommen wurden. Drei Übersichtsspektren (von den Bereichen 1, 3 und 4), sind in c zu finden. Gemessen wurden die Spektren bei Elektronenenergien von 80 eV bis 1950 eV mit einer Schrittweite von 1 eV. Sie zeigen mit wachsender Energie zunächst die stark abfallende Flanke der Energieverteilung der langsamen Sekundärelektronen, dann die Kohlenstoff KLL Linie um 265 eV und am hochenergetischen Ende die stärkste Linie des Iridium MNN Übergangs um 1890 eV. Der verwendete Strom des anregenden

Elektronenstrahlstrahl betrug 3 nA bei einer primären Strahlenergie von 5 keV und einem Strahldurchmesser von 15 nm. Der analysierte Probenbereich in der Punktmessung war aber vermutlich aufgrund von Streueffekten größer. Die markierten Kreise in b sind viel größer als die analysierten Bereiche.

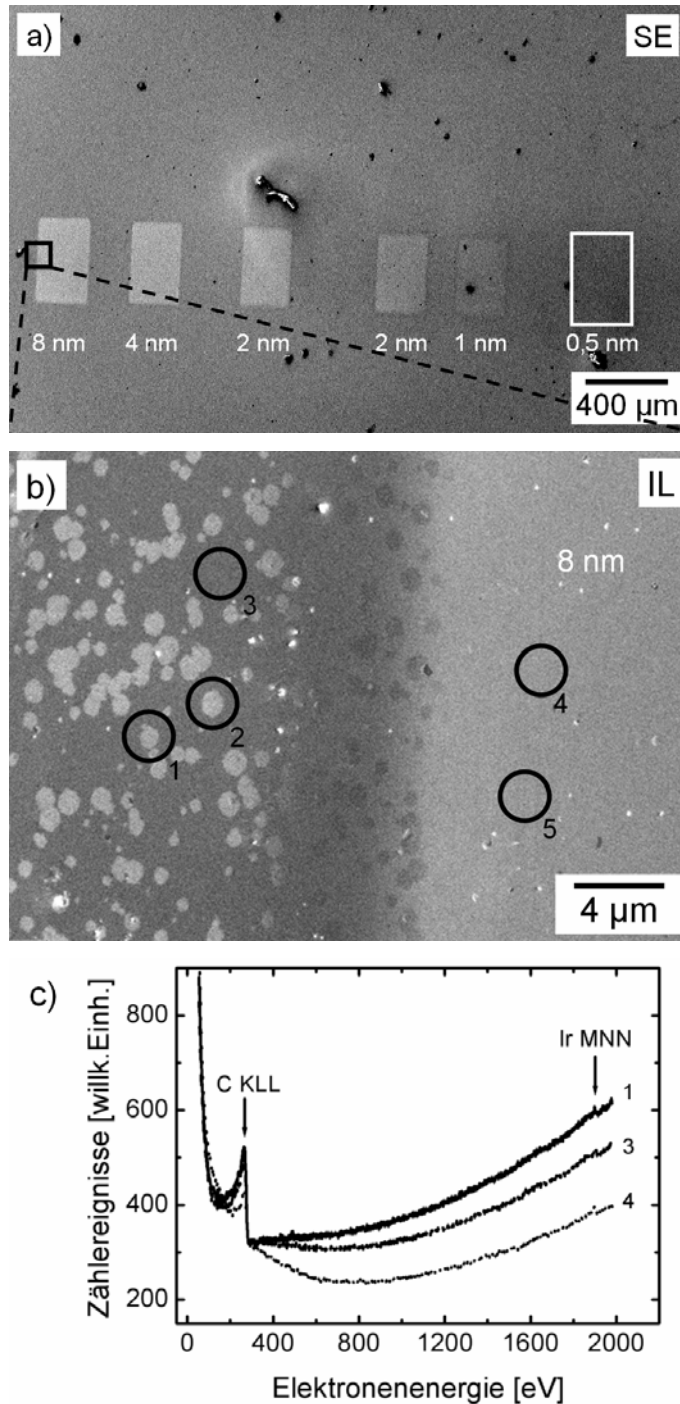
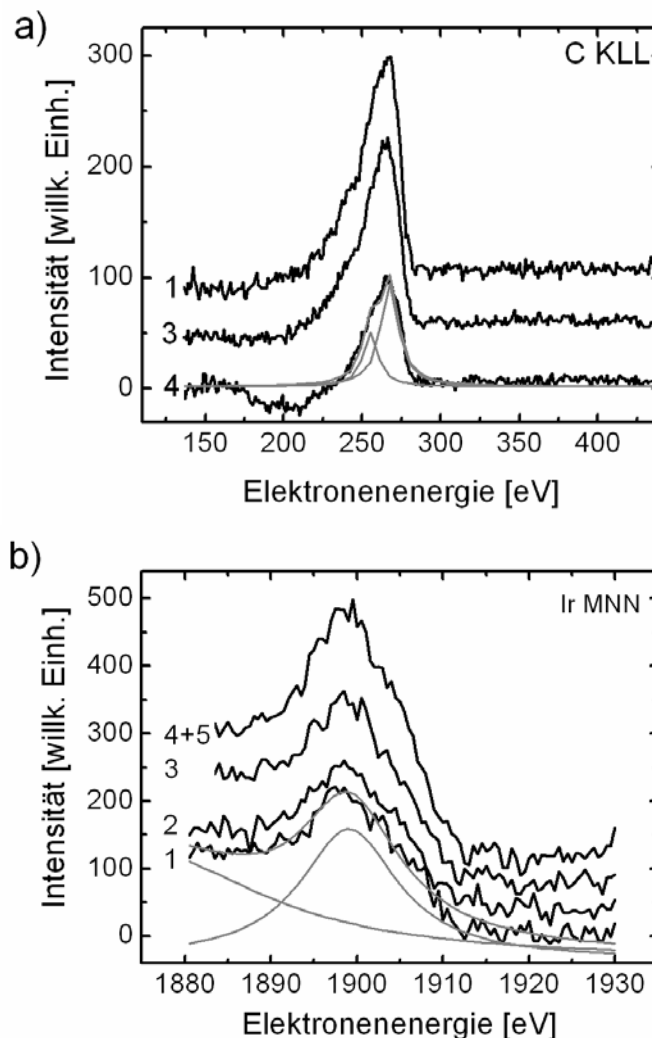


Abb. 3.6.1: REM Aufnahmen von Probe SG58. a) Übersichtsaufnahme mit allen sechs ionengeätzten Bereichen mit markiertem Detailbereich. b) Detailbereich an der Kante der 8 nm tief geätzten Struktur. Fünf Bereiche sind gekennzeichnet, in denen AES Spektren von Iridium gemessen wurden. c) Übersichtsaes-Spektrum aus den markierten Bereichen 1, 3 und 5. Die Energieskala stellt die kinetische Energie der Elektronen im Analysator dar.

Abbildung 3.6.2 zeigt vergrößert den Bereich um die Kohlenstoff und Iridium Augerlinien aus Abb. 3.6.1c. Alle Spektren wurden zunächst bzgl. der Analysatortransmission gemäß Abschnitt 2.1 und anschließend bzgl. ihres Untergrundes gemäß Abschnitt 1.1.4 korrigiert. Für eine bessere Darstellung in a) wurden zu den Ordinatenwerten der einzelnen Auger Spektren konstante Zahlenwerte hinzuaddiert. Die genauen Linienpositionen ergeben sich anhand von Fitkurven. Verwendet wurde hierfür ein Multippeak Lorentzfit. Das Ergebnis der Fitprozeduren ist exemplarisch in zwei Spektren in grau eingezeichnet. Für die Position der Kohlenstoff Augerlinien ergibt sich ein Wert von $266,0 \pm 2,3$ eV. Dieser stimmt recht gut mit Literaturangaben des C KLL Übergangs überein [DAV76]. Der angegebene Fehlerwert ergibt sich aus dem Fehler



3.6.2: a) Vergrößerte Darstellung der Kohlenstoff KLL Augerlinie aus Abb. 3.6.1c (Untergrund korrigiert). b) AE Spektren des MNN Übergangs von Iridium (Untergrund korrigiert), gemessen in den markierten Bereichen 1 – 5 von Abb. 3.6.1b. Exemplarisch sind jeweils für ein Spektrum in a) und b) die Lorentzkurven (grau) aus dem Multippeak Fit mit angegeben. Bei b) wurde eine AES Linie bei 1875 eV mit berücksichtigt (siehe Text). Die Spektren sind auf der Ordinatenkala verschoben dargestellt.

des Energieanalysators (siehe Abschnitt 2.1) und aus dem Fehler der Fitprozedur.

Aus Abb. 3.6.2a folgt, dass die Intensität der C KLL Linie für die gewählten Mikrobereiche deutlich verschieden ist. Hierbei weisen die Nukleationsdomänen (Spektrum 1) im Vergleich zu ihrer Umgebung (Spektrum 3) erwartungsgemäß die höchste Intensität in der Kohlenstoff Augerlinie auf. Die niedrigste Signalintensität, wenn auch noch von Null verschieden, wurde innerhalb des ionengeätzten Feldes (Spektrum 4) gemessen. Der ionengeätzte Bereich ist offensichtlich merklich mit Kohlenstoff kontaminiert.

Abb. 3.6.2b zeigt Augerspektren von Iridium, gemessen in einer Schrittweite von 0,5 eV in den markierten Bereichen von Abb. 3.6.1b. Aufgrund des zu schmalen analysierten Energiebereichs konnte der Untergrundanteil durch die inelastisch gestreuten Augerelektronen (Tougaard Untergrund) hier nicht herauskorrigiert werden. Durch die Normierung auf das Referenzspektrum (4+5) wird sich zwar ein Großteil des Untergrundes gegenseitig eliminieren, übrig bleiben aber die Anteile, die durch die unterschiedliche Dicke sowie die unterschiedliche Morphologie der bedeckenden Kohlenstoffschicht (amorph oder Diamant) bedingt sind. Diese Unterschiede werden aufgrund der geringeren Effektiven Abschwächlänge (EAL) der Elektronen in Diamant für die Spektren von den Nukleationsdomänen (1, 2) deutlicher ausfallen, als für das Spektrum von der amorphen Kohlenstoffschicht (5). Anhand der AES Messungen, die nachfolgend in Kapitel 3.6.2 diskutiert werden, ergibt sich, dass ein unberücksichtigter Tougaard Untergrund bis zu einer scheinbar um 30 % niedrigeren Schichtdicke führen kann. Die Abweichungen in den Spektren aus den Nukleationsdomänen fallen hierbei, wie schon vermutet, tendenziell größer aus, als die Abweichungen in den Spektren von der amorphen Kohlenstoffschicht.

Die energetische Position der AE Linien wird wieder durch Fitkurven bestimmt. Auch hier wurden Multipeak Lorenzkurven verwendet. Es ergibt sich ein Wert von $1898,7 \pm 9,9$ eV, welcher sehr gut mit Literaturangaben des dominierenden Ir MNN Übergangs ($M_5N_{6,7}N_{6,7}$) übereinstimmt [DAV76]. Der Fehlerwert ergibt sich aus dem Fehler des Energieanalysators (9,5 eV) und aus dem Fehler der Fitprozedur (0,4 eV). Der scheinbar erhöhte Untergrund auf der niederenergetischen Seite der Iridiumlinien wird sich später als auslaufender Teil einer weiteren Ir AES Linie bei etwa 1875 eV herausstellen (siehe Abb. 3.6.5 und Text dazu).

Das Intensitätsverhalten der Iridium Augerlinien ist genau umgekehrt zum Verhalten der Kohlenstoff Augerlinien. Die höchste Intensität entstammt der 8 nm tief ge-

ätzten Fläche (Spektrum 4+5), während innerhalb (Spektren 1 und 2) und außerhalb (Spektrum 3) der Nukleationsdomänen eine deutliche Intensitätsabnahme zu beobachten ist. Diese Abnahme spiegelt die Absorption der Augerelektronen aus der Iridiumschiicht durch das darüber liegende Kohlenstoffmaterial wider und korreliert direkt mit der Dicke des Kohlenstoffmaterials. Die Nukleationsdomänen absorbieren am stärksten. Genau dasselbe qualitative Absorptionsverhalten wurde auch mit den XPS Messungen des vorherigen Abschnitts beobachtet.

Der prinzipielle Mechanismus der Absorptionsmessung wird schematisch in Abb. 3.6.3 verdeutlicht. Er verläuft analog zu dem Prozess in Abb. 3.5.2, allerdings mit dem Unterschied, dass hier ein primärer Elektronenstrahl unter einem Einfallswinkel von $\alpha = 20^\circ$ als Anregungsquelle für einen Augerprozess dient.

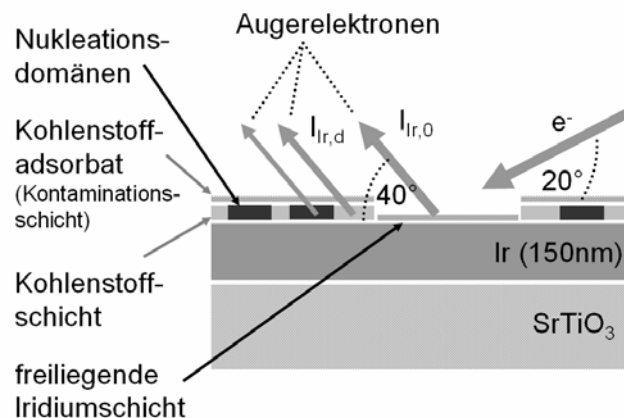


Abb. 3.6.3: Wie Abb. 3.5.2 jedoch für den Nachweis von Augerelektronen im SAM.

Die EAL für 5 keV Elektronen in Diamant beträgt rund $5,0 \pm 1,0$ nm ($8,1 \pm 1,7$ nm in amorphen Kohlenstoff, nach TPP-2M). Bei solch hohen Energien streuen die Elektronen fast ausschließlich nur noch inelastisch [POW03], so dass in diesem Fall mit guter Näherung $\lambda_{EAL} = \lambda_{IMFP}$ gilt. Im Vergleich zur Dicke der Nukleationsdomänen bzw. der amorphen Kohlenstoffschicht von $d \approx 1$ nm ergibt sich nunmehr eine signifikante Schwächung des primären Elektronenstrahls, die generell mit berücksichtigt werden muss. Die Weglänge der Primärelektronen in der Schicht ist $d/\sin \alpha \approx 3$ nm, was gut der halben EAL entspricht. Es gilt jedoch folgendes zu berücksichtigen. Der Ir $M_{5/2}N_{6,7}N_{6,7}$ Übergang ist ein Sekundärprozess, der einer Elektronenemission aus dem $3d_{5/2}$ Orbital nachfolgt. Die Bindungsenergie des Elektrons in diesem Orbital liegt bei etwa 2200 eV [WAG79]. Der Energieverlust durch die inelastische Streuung der 5 keV

Elektronen beim Durchgang durch die Kohlenstoffbedeckung wird dagegen hauptsächlich durch eine niederenergetische Wechselwirkung bestimmt, mit einem Energieverlust pro Einzelstreuprozess von rund 25 - 30 eV [STO95]. Im Fazit bedeutet dies, dass die Primärelektronen zwar eine signifikante Schwächung bezogen auf die Anzahl der verbleibenden Elektronen mit der ursprünglichen Anfangsenergie von 5 keV erfahren, dass die verbleibende Restenergie der übrigen Elektronen aber mutmaßlich immer noch deutlich größer ist, als die zur Auslösung des Emissionsprozesses aus der Ir M Schale notwendige Energie von 2200 eV. Es wird daher angenommen, dass die Anzahl der Elektronen, welche in der verdeckten Iridiumschicht noch einen Emissionsprozess auslösen können, weitgehend ungeschwächt ist. Im Vergleich zum Fehler in der EAL wird der hier entstehende Fehler deshalb vermutlich kaum ins Gewicht fallen und es wird im Folgenden zur Bestimmung der Schichtdicke wieder auf Gleichung 1.42 zurückgegriffen. Die Augerintensitäten $I_{Ir,0}$ und $I_{Ir,d}$ entsprechen den Flächeninhalten der Augerlinien [KLA80], welche durch Integration der Spektren über den gesamten gemessenen Energiebereich bestimmt wurden. Eine Zusammenstellung der Zahlenwerte findet sich in Tabelle 3.5. Die angegebenen Fehler entstammen der Fitroutine. Für den Winkel zwischen Probe und Energieanalysator gilt $\beta = 40^\circ$, wie in Kapitel 2.1 beschrieben. D.h. die Weglänge ist $d/\sin \beta = 1,56 \cdot d$. Die Abschwächlänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1899 eV in Diamant berechnet sich unter Verwendung des TPP-2M Formalismus zu $\lambda_{EAL,Dia}(TPP-2M) = 2,24 \pm 0,46$ nm [POW03]. Für die beiden analysierten Nukleationsdomänen folgt daraus eine Dicke von rund 0,8 bis 0,9 nm. Die amorphe Kohlenstoffschicht ist im Vergleich dazu mit fast 0,7 nm ähnlich dick ($\lambda_{EAL,aC}(TPP-2M) = 3,62 \pm 0,74$ nm). Die genauen Werte sind in Tabelle 3.5 zu finden. Die Fehler wurden nach dem Gaußschen Fortpflanzungsgesetz aus den Einzelfehlern berechnet.

Bei Verwendung des CS2 Formalismus ergeben sich Abschwächlängen von $\lambda_{EAL,Dia}(CS2) = 2,86 \pm 0,39$ nm und $\lambda_{EAL,aC}(CS2) = 3,64 \pm 0,46$ nm [POW03] und daraus Schichtdicken von 1,0 bis 1,1 nm für die Nukleationsdomänen und wieder etwa 0,7 nm für die Kohlenstoffschicht (siehe Tabelle 3.5). Wiederum stimmen die jeweiligen Werte, berechnet nach den beiden Modellen (TPP-2M und CS2) innerhalb ihrer Fehler überein. Zusätzlich muss noch der Fehler durch den nicht abgezogenen Tougaard Untergrund mit berücksichtigt werden, der mit bis zu 30 % zu Buche schlägt (siehe oben). Demnach würden sich die Schichtdicken der Nukleationsdomänen auf etwa 1,0 – 1,1 nm (TPP-2M Auswertung) bzw. auf 1,3 – 1,4 nm (CS2 Auswertung) belaufen. Der in

Tabelle 3.5 jeweils zweite in Klammern gesetzte Fehlerwert entspricht diesem zusätzlichen maximalen Fehler von 30 %.

Messbereich	Werte für $I_{Ir,d}$	Werte für $I_{Ir,0}$	Schichtdicke [nm]	
			(berechnet mit TPP-2M)	(berechnet mit CS2)
1	437 ± 14	---	$0,80 \pm 0,19 (+ 0,24)$	$1,02 \pm 0,19 (+ 0,31)$
2	417 ± 14	---	$0,88 \pm 0,20 (+ 0,26)$	$1,11 \pm 0,20 (+ 0,33)$
3	548 ± 51	---	$0,66 \pm 0,32 (+ 0,12)$	$0,66 \pm 0,30 (+ 0,16)$
4 & 5	---	695 ± 33		

Tabelle 3.5: Wie Tabelle 3.3, jedoch für die Augerelektronen-Messungen an Probe SG58. Der jeweils zweite angegebene Fehlerwert (unidirektional) entspricht dem Fehler durch den nicht berücksichtigten Tougaard Untergrund (siehe Text).

Da in Abb. 3.6.1b absolut keinerlei Struktur mehr im ionengeätzten Bereich (rechts) zu erkennen ist, die noch auf Überreste von Nukleationsdomänen hindeuten würden, könnte angenommen werden, dass an dieser Stelle die Iridiumschicht komplett freigelegt wurde. Dagegen spricht aber, dass das in diesem Feld gemessene Augerspektrum von Kohlenstoff (Spektrum 4) noch ein signifikantes Signal aufweist. Wie schon am Ende von Kapitel 3.4 diskutiert, wurde von einer Reinigung der Proben abgesehen, so dass sich zum Zeitpunkt der Messung noch eine Adsorbatschicht auf der Probe befunden haben muss. Dieser Adsorbatschicht wird das gemessene Kohlenstoffsignal zugeschrieben (vermutlich CO und/oder Kohlenwasserstoffe aus dem Restvakuum).

Dadurch, dass in dieser Messung Augerspektren von Iridium und Kohlenstoff an denselben Probenpositionen 1, 3 und 4 gemessen wurden, bietet sich die Möglichkeit einer zweiten, unabhängigen Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen und der Kohlenstoffschicht anhand des *Signalverhältnisses der beiden Augerspektren* gemäß Gleichung 1.44. Da die Annahme $\lambda_{EAL,C}(E_C) = \lambda_{EAL,C}(E_{Ir})$ hier keine Gültigkeit besitzt (siehe Kapitel 1.3) und deshalb eine Umformung von Gleichung 1.44 nach d nicht erfolgen kann, wird zunächst nur die linke Seite der Gleichung bestimmt. Die benötigten Intensitäten der Kohlenstoff Augerspektren sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt und wurden wiederum durch Integration der Augerlinien aus Abb. 3.6.2b bestimmt. Die Intensitäten der korrespondierenden Iridium Augerspektren ergeben sich aus Tabelle 3.5. Die Abschwächlänge von Kohlenstoff Augerelektronen mit einer kinetischen Energie von $E_C = 267$ eV beträgt in Diamant $\lambda_{EAL,Dia}(E_C) = 0,52 \pm 0,11$ nm (TPP-2M) bzw. $0,63 \pm 0,16$ nm (CS2) und in amorphem Kohlenstoff

$\lambda_{\text{EAL,ac}}(E_C) = 0,82 \pm 0,17 \text{ nm}$ (TPP-2M) bzw. $0,80 \pm 0,18 \text{ nm}$ (CS2) [POW03]. Die notwendigen Sensitivitätsfaktoren s_{Ir} und s_C wurden aus der Literatur entnommen. Seah et al. geben experimentelle Sensitivitätsfaktoren für die Ir MNN und die C KLL Linie bei einer Strahlenergie von 5 kV mit $s_{\text{Ir}} = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ sr}^{-1}$ und $s_C = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ sr}^{-1}$ an [SEA01]. Damit ergeben sich die in Tabelle 3.6 in Spalte 2 angegebenen Werte. Die rechte Seite von Gleichung 1.44 muss jeweils diesen Werten entsprechen. Für die Nukleationsdomäne 1 und die Bereiche 3 und 4 wird dies für die in der 3. und 4. Spalte angegebenen Schichtdicken erreicht. Auch hier stimmen die jeweiligen nach TPP-2M und CS2 berechneten Werte überein. Im Vergleich zu Tabelle 3.5 fallen die Werte zwar teilweise etwas niedriger aus, aber innerhalb der Fehlerbreite existiert Übereinstimmung. Der zusätzliche Fehler durch den Tougaard Untergrund spielt zwar auch bei der Auswertung in Tabelle 3.6 eine gewisse Rolle (die in Klammern gesetzten Werte), allerdings geringer, als bei den Werten aus Tabelle 3.5. Grund hierfür ist die Tatsache, dass zur Berechnung auch die Intensitäten der C KLL Linie mit eingehen, die nicht mit diesem zusätzlichen Fehler belastet sind.

Messbereich	Werte für $I_{C,d}$	Linke Seite von Gl. 1.44 $(I_{C,d}/s_C)/(I_{Ir,d}/s_{Ir})$	Schichtdicke d [nm]	
			(berechnet mit TPP-2M)	(berechnet mit CS2)
1	760 ± 53	$1,22 \pm 0,17$	$0,69 \pm 0,13 (+0,06)$	$0,78 \pm 0,16 (+0,07)$
3	610 ± 37	$0,78 \pm 0,09$	$0,62 \pm 0,09 (+0,05)$	$0,60 \pm 0,09 (+0,06)$
4	253 ± 33	$0,26 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03 (+0,03)$	$0,18 \pm 0,03 (+0,04)$

Tabelle 3.6: Werte für die Schichtdicke d in den Bereichen 1, 3 und 4 aus Abb. 3.6.1b, bei denen Gleichung 1.44 erfüllt ist.

Aufgrund der Übereinstimmung der Werte aus Tabelle 3.5 und 3.6 lässt sich eine signifikante Absorption des Iridiumsignals durch eine zusätzliche lokale Deckschicht im Referenzbereich weitgehend ausschließen, womit diese Probenstelle in der Tat eine geeignete Wahl als Referenzbereich darstellt. Das Kohlenstoffsignal im Referenzbereich (Spektrum 4 in Abb.3.6.2a) wurde der zusätzlichen Adsorbatschicht zugeordnet. Für die Bestimmung der Schichtdicken in den voran gegangenen Kapiteln wurde angenommen, dass die Adsorbatschicht eine homogene Dicke aufweist. Wäre die Abweichung von dieser Annahme signifikant groß, dann müssten zumindestens auch einzelne Ergebnisse aus Tabelle 3.5 und 3.6 voneinander abweichen. Da dies innerhalb der Fehler nicht so ist, bestätigt dies auch die Annahme einer Adsorbatschicht mit einer

näherungsweise homogenen Dicke auf allen Bereichen. Analog zu oben kann auch diese Dicke anhand von Gleichung 1.44 bestimmt werden. Sie ergibt sich als Wert von $d_{\text{Ads}} = 0,18 \pm 0,03$ nm (TPP-2M und CS₂), Messbereich 4 in Tab. 3.6. Dieser Wert deutet auf eine monoatomare Kohlenstoffschicht oder monomolekulare CO-Schicht hin. Der Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 3.5 und 3.6 liefert außerdem eine klare Aussage über die Konsistenz der jeweiligen Werte für die Schichtdicke. Eine Aussage über die Richtigkeit der verwendeten Abschwächlängen ist nicht möglich, da die Abschwächlängen in beide Gleichungen eingehen.

3.6.2 Untersuchungen an der strukturierten Probe SG80

Analoge AES Messungen wurden an einer zweiten Probe (SG80) durchgeführt. Abb. 3.6.4a zeigt eine REM Übersichtsaufnahme der Probe (SE Detektor, 5 keV Strahlenergie) mit markierten untersuchten Mikrobereichen. Abb. 3.6.4b zeigt eine REM Aufnahme im Bereich des nominell 1 nm tief ionengeätzten Feldes (Bereich B), aufgenommen mit dem In-Lens Detektor bei einer Strahlenergie von 10 keV.

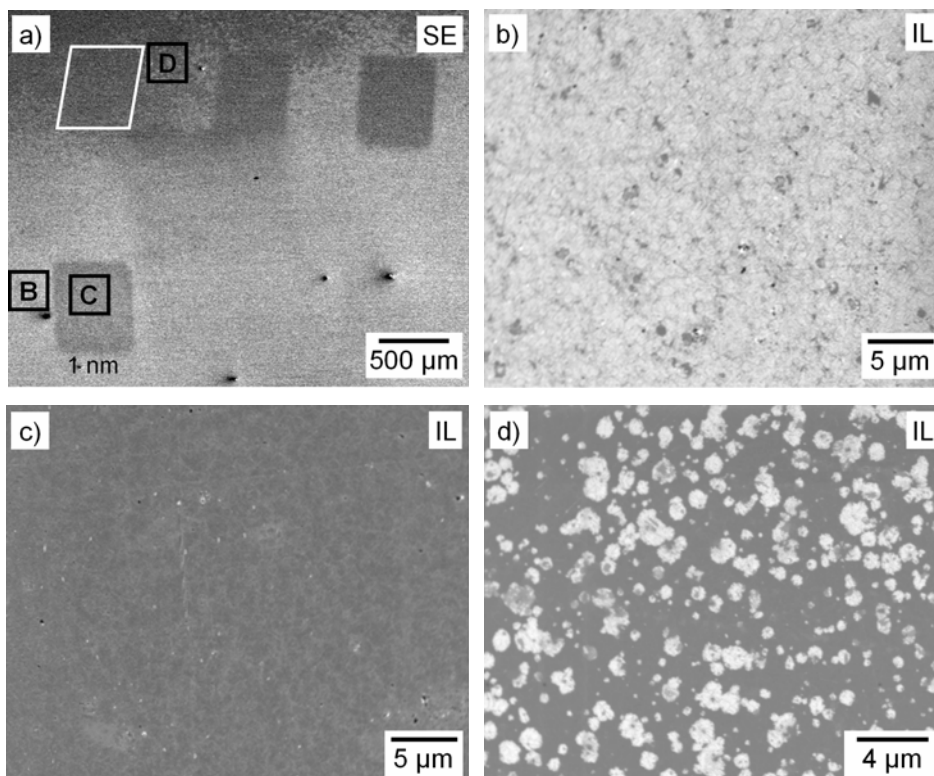


Abb. 3.6.4: a) REM Übersichtsbild der strukturierten Bereiche von Probe SG80. Die Markierungen B, C und D zeigen die ungefähren Positionen der Gesichtsfelder in b), c) und d). b) Nukleationsdomänen in großer Dichte außerhalb des nominell 1 nm tief geätzten Feldes. Topographische Strukturen hier und im strukturierten Feld c) werden der Iridiumschicht zugeschrieben. d) Randbereich der Probe mit vereinzeltm Auftreten von Nukleationsdomänen (helle Flecken).

Im Gegensatz zur Probe SG58 bilden hier die Nukleationsdomänen einen zusammenhängenden Teppich mit einer sichtbaren Topografie, welche hauptsächlich durch die Iridium- BUFFERSCHICHT hervorgerufen wurde. Auch im ionengeätzten Feld in c (Markierung C) ist eine gewisse Struktur im Iridium zu erkennen. Hauptursache für das Aufrauhren der Iridiumschicht ist der Ionenbeschuss während des Nukleationsprozesses im BEN-Modus. Bauer et al. konnten zeigen, dass die Art und Stärke der Oberflächenmodifikation abhängig von der Methankonzentration in der H₂ Gasphase ist [BAU04]. Diamantnukleation wurde sowohl an aufgerauhten wie glatten Iridiumschichten beobachtet. Mehrfache Untersuchungen konnten dabei keine Unterschiede im Nukleationsverhalten feststellen [SCH03]. Bauer et al. interpretieren deshalb den Aufrauhungseffekt als einen zur Nukleation parallel ablaufenden Prozess [BAU04]. Da in Abb. 3.6.4b einzelne Nukleationsdomänen nicht mehr zu erkennen waren, wurden die eigentlichen AES Messungen mehr zum Rand der Probe hin verlegt. Aufgrund der gewölbten Form der Einhüllenden des Plasmas, verschlechtern sich zum Randbereich der Probe hin die Nukleationsbedingungen (z. B. Abstand Probe - Plasma) und damit die Rate für die Entstehung von Nukleationsdomänen. Abb. 3.6.4d zeigt einen Ausschnitt aus dem Randbereich. Dichte der Nukleationsdomänen ist deutlich reduziert und die Größe der Domänen liegt zwischen 0,2 und 1,8 μm .

Abb. 3.6.5a einen leicht vergrößerten Ausschnitt aus dem Gesichtsfeld von Abb. 3.6.4d. Die gestrichelten Markierungen 1 - 6 geben die Bereiche an, in denen mit dem Multiscan Lab Augerspektren von 220 – 295 eV gemessen wurden. Die Schrittweite betrug 0,5 eV bei einem Strahlstrom von 7 nA und einer Strahlenergie von 10 keV. Die gemessenen Augerspektren sind in b dargestellt (korrespondierende Kennzeichnung). Spektren 7 - 9 wurden im ionen-geätzten Feld gemessen, die Positionen liegen außerhalb des Gesichtsfeldes von a. Alle Spektren wurden bezüglich der Transmissionsfunktion des Energieanalysators korrigiert, bevor dann gemäß Kapitel 1.1.4 der Untergrund abgezogen wurde. Da die Spektren 4 - 6 sowie 7 - 9 innerhalb ihres Rauschniveaus keine Unterschiede aufwiesen, wurden sie der Übersichtlichkeit halber in b gemittelt dargestellt. Zur Bestimmung der energetischen Position einzelner Augerlinien, wurde ein vierfacher Lorentzfit an die Spektren angelegt. Exemplarisch wurde das Fitergebnis (graue Kurven) für das gemittelte Spektrum 7 - 9 in b mit eingezeichnet. Wieder wurden für eine bessere Übersichtlichkeit konstante Zahlenwerte zu den Ordinatenwerten addiert. Zu erkennen ist in allen Spektren eine dominante Linie bei einer Energie von $267,1 \pm 2,0$ eV. Daneben liefert die Fitprozedur noch zwei weitere

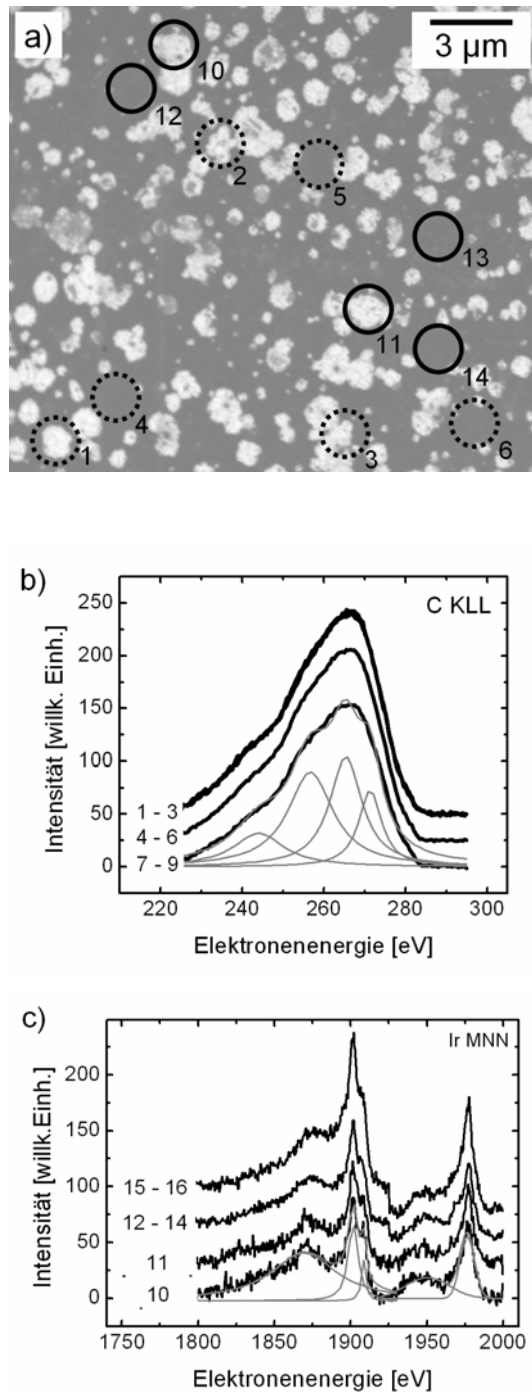


Abb. 3.6.5: a) Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 3.6.4d. Die gestrichelten Markierungen 1 – 6 kennzeichnen Bereiche, in denen die in b) dargestellten Auger Spektren der C KLL Linie, die durchgezogenen Markierungen 10 – 14 die, in denen die in c) dargestellten Spektren der Ir MNN Linie gemessen wurden. Spektren 7 - 9 und 15 - 16 wurden im 1 nm tiefen Sputterfeld (in a nicht sichtbar) gemessen. Beispielhafte Darstellungen der Ergebnisse der Fitprozedur sind in b) für Spektrum 7 – 9 und in c) für Spektrum 10 angegeben.

ausgeprägte Linien bei $243,3 \pm 1,9$ eV und $258,2 \pm 1,9$ eV und eine kleinere bei $272,4 \pm 1,8$ eV. Der Fehler setzt sich jeweils aus der spezifizierten Messungenaugigkeit des Multiscan Labs (siehe Kapitel 2.1) und dem Fehler aus der Fitprozedur zusammen. Die

Energiepositionen entsprechen Literaturangaben des C KLL Übergangs und seinen Nachbarübergängen [DAV76].

Aus dem relativen Vergleich der Intensitäten der Kohlenstoff Augerlinien ergibt sich, dass innerhalb der Nukleationsdomänen die höchste Signalintensität auftritt, während außerhalb etwas geringere gemessen wurden. Eine noch etwas geringere Signalintensität ist innerhalb des geätzten Feldes zu beobachten. Damit folgt aus Abb. 3.6.5b ein zu Probe SG58 analoges Bild. Allerdings fällt hier der Intensitätsunterschied in den Kohlenstoffspektren zwischen den Nukleationsdomänen und der Kohlenstoffmatrix deutlich geringer aus. Auch ist die Signalintensität aus dem ionengeätzten Referenzbereich (7 - 9) noch sehr hoch; sichtlich größer im relativen Vergleich, als bei Probe SG58. Neben dem Hinweis auf eine signifikante Kohlenstoffkontamination im Referenzbereich (analog zum vorherigen Abschnitt), spielt hier vermutlich auch noch die geringe nominelle Sputtertiefe von 1 nm eine entscheidende Rolle. Anhand der bis jetzt gewonnenen Erkenntnisse über die Dicken der Nukleationsdomäne und der amorphen Kohlenstoffschicht, wurde das Iridium höchstwahrscheinlich nicht vollständig freigelegt, so dass Schichtreste aus dem BEN Prozess für das hohe AES-Signal mit verantwortlich sind.

Neben der Kohlenstoff KLL Linie wurden als komplementäre Information lokale Iridium MNN Augerspektren zwischen 1750 – 2000 eV mit einer Schrittweite von 0,5 eV und unveränderten Werten für Strahlstrom und Strahlenergie gemessen. Die untersuchten Probenstellen sind in Abb. 3.6.5a durch die Markierungen 10 – 14 gekennzeichnet. Zusätzlich zu diesen fünf Bereichen wurden auch im 1 nm tief geätzten Feld zwei Spektren (15 - 16) gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.6.5c dargestellt. Alle Spektren wurden bezüglich der Transmissionsfunktion des Energieanalysators korrigiert und dann vom Untergrund bereinigt. Die Spektren 12 – 14 und 15 - 16 wurden jeweils gemittelt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren wieder bzgl. der Ordinatenwerte auseinander gezogen.

Alle Spektren sind sehr ähnlich und weisen mehrere Peaks auf, wobei zwei deutlich dominieren. Die einzelnen Peakpositionen wurden anhand von Lorentzfits bestimmt. Exemplarisch wurde wieder das Fitergebnis für Spektrum 10 mit dargestellt.

Die zwei dominierenden Peaks liegen bei $1901,5 \pm 9,8$ eV und $1976,6 \pm 10,3$ eV. Daneben sind zwei kleinere und breitere Peaks zu erkennen, welche mit einer gewissen Streuung um einen Mittelwert von $1875,1 \pm 9,7$ und $1950,6 \pm 14,3$ eV verteilt sind. Der Peak bei 1901,5 eV weist zudem noch eine höherenergetische Schulter bei

1908,2 ± 9,8 eV auf. Es handelt sich hierbei um die Ir M₅N_{6,7}N_{6,7} und die Ir M₄N_{6,7}N_{6,7} Linie, jeweils mit ihren Nachbarübergängen [DAV76, ROG82].

Die Spektren mit den höchsten Intensitäten (15 - 16) stammen aus dem ionengeätzten Bereich, während auf der amorphen Kohlenstoffschicht (Markierungen 12 - 14) sowie in den Nukleationsdomänen (Markierungen 10 - 11) ein deutlicher Intensitätsverlust zu beobachten ist. Der Unterschied zwischen den Spektren der Nukleationsdomänen und der amorphen Kohlenstoffschicht fällt hierbei allerdings deutlich geringer aus als bei Probe SG58, wenn es auch durch die Art der Darstellung in Abb. 3.6.5c nicht direkt zu erkennen ist. Diese Erkenntnis korrespondiert mit den gerade diskutierten Messungen an der Kohlenstoff KLL Linie. Qualitativ weisen aber auch hier die gemessenen Spektren ein vergleichbares Verhalten zu den Spektren von Probe SG58 auf.

Aus der Intensitätsabnahme lässt sich wiederum eine Aussage über die Dicke der Kohlenstoffschicht herleiten gemäß Gleichung 1.42. Für die Absorption des primären Elektronenstrahls beim Durchdringen der Deckschicht, die auch hier prinzipiell auftritt, gilt eine analoge Argumentation wie im vorherigen Abschnitt. Durch die höhere Primärenergie von 10 keV und einer damit verbundenen höheren EAL von rund 9 ± 2 nm in Diamant und 15 ± 3 nm in amorphem Kohlenstoff (nach TPP-2M) ist der durch die Vernachlässigung dieser Absorption erzeugte Fehler nochmals deutlich geringer als im vorherigen Abschnitt. Das Kohlenstoffsignal des ionengeätzten Feldes in Abb. 3.6.5b, wird analog zum vorherigen Abschnitt einer vorhandenen Adsorbatschicht zugeordnet, die näherungsweise großflächig und homogen die Probe bedeckt und deshalb bei der relativen Berechnung der Schichtdicke vernachlässigt werden kann.

Die Intensitäten I_{Ir,0} und I_{Ir,d} berechnen sich analog dem vorhergehenden Kapitel. Ausgewertet wurde der Energiebereich um die Ir M₅N_{6,7}N_{6,7} Linie von 1750 eV – 1930 eV. Der Fehler für die Flächeninhalte entstammt dem Fehler der Fitprozedur. Die Werte

Messbereich	Werte für I _{d,Ir}	Werte für I _{0,Ir}	Schichtdicke [nm]	
			(berechnet mit TPP-2M)	(berechnet mit CS2)
10	322 ± 8	---	0,26 ± 0,08	0,34 ± 0,09
11	303 ± 9	---	0,37 ± 0,10	0,47 ± 0,11
12 – 14	341 ± 7	---	0,26 ± 0,10	0,26 ± 0,10
15 – 16	---	375 ± 11		

Tabelle 3.7: Zahlenwerte für den Flächeninhalt der Iridium Auger Spektren aus den Bereichen 10 – 16 aus Abb. 3.6.5a, ermittelt durch die angewendete Fitprozedur, sowie die daraus bestimmten Schichtdicken, bezogen auf die ionengeätzten Bereiche.

für λ_{Ir} entsprechen denen im vorherigen Abschnitt für Ir Augerelektronen in Diamant und amorphem Kohlenstoff. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Auch hier stimmen die jeweiligen anhand der beiden Modelle (TPP-2M und CS2) berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Beim Vergleich mit den Werten aus dem vorherigen Abschnitt fällt auf, dass sowohl die absolute Dicke der Nukleationsdomänen als auch der relative Unterschied zur amorphen Kohlenstoffschicht deutlich geringer ausfällt. Die geringere absolute Dicke liegt mutmaßlich in der geringen Tiefe des ionengeätzten Referenzfeldes begründet. Die Schichtreste aus dem BEN Prozess, die schon zum erhöhten Signal der AES C KLL Linie führten (siehe oben) führen auch zu einem reduzierten Iridium Referenzsignal, was wiederum zu einem reduzierten Wert in der Schichtdicke führt. Des Weiteren kommt noch ein technischer Unterschied in der Herstellung der beiden Proben hinzu, welcher auch den geringen relativen Unterschied zur amorphen Kohlenstoffschicht erklären kann. Im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt, wo ein Bereich aus der Probenmitte untersucht wurde, wurde jetzt ein Bereich vom Probenrand analysiert. Aufgrund der kugelförmigen Einhüllenden des Plasmas ist der Abstand zur Probenoberfläche für den Mittenbereich der Probe optimiert. Zum Probenrand hin vergrößert sich dieser Abstand (vergleiche Abb. 3.3.1), führt zu einer Abschwächung des BEN Prozesses und damit zu einem schwächeren Ausbilden der Nukleationsdomänen.

Zum Abschluss soll noch einmal daran erinnert werden, dass auch der primäre 10 keV Elektronenstrahl beim Durchdringen der Nukleationsdomänen bzw. der amorphen Schicht eine Abschwächung erfährt. Diese ist allerdings aufgrund der EAL von rund $9,1 \pm 1,9$ nm (in Diamant) bzw. $14,7 \pm 3,0$ nm (in amorphem Kohlenstoff) [POW03] deutlich geringer, als bei 5 keV im vorherigen Abschnitt. Damit ist auch die energetische Auffächerung des Strahls deutlich geringer. Zusammen mit der hohen Anfangsenergie ist der Anteil der Elektronen, die nach Durchdringung der Schicht von nur 1nm Dicke so viel Energie verloren haben, dass kein MNN Auger Prozess im Iridium mehr ausgelöst werden kann, in diesem Fall sicherlich vernachlässigbar.

In Tabelle 3.8 sind alle ermittelten Werte für die Dicke der Nukleations-domänen und der amorphen Kohlenstoffschicht aus allen Teilkapiteln zusammengefasst. Werte für gleiche Bereiche (z. B. Nukleationsdomänen) aus einer Messung wurden gemittelt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung für die Dicke der Nukleationsdomänen, wie sie anhand der NanoESCA Messung an BT35 und der AES Messung an SG58 bestimmt wurde. Hiernach liegt die Dicke im Mittel bei $0,88 \pm 0,28$ (+ 0,25) nm (bzw. $1,04 \pm 0,2$

(+ 0,32) nm unter Verwendung der nach CS2 bestimmten Werte). Der zusätzliche Wert in Klammern gibt den Fehler in der AES Messung an SG58 durch den Tougaard Untergrund wieder. Auch die übrigen beiden Werte aus der NanoESCA Messung an SG58 und der AES Messung an SG80 stimmen miteinander innerhalb ihrer Fehlerbereiche überein, liegen aber deutlich niedriger als die ersten beiden Werte. Der Hauptunterschied hierbei liegt vermutlich darin, dass für die letzten beiden Werte ein 1 nm tief geätzter Probenbereich als Referenzbereich für den $I_{Ir,0}$ Wert verwendet wurde. Diese geringe Tiefe scheint nicht ausreichend zu sein, um die verdeckte Iridiumschicht komplett freizulegen. Die Verwendung eines abgeschwächten Iridiumsignals als Referenzsignal führt aber, wie schon diskutiert, zwangsläufig zu einem scheinbar verringerten Wert in der Schichtdicke. Des Weiteren geht als weitere Fehlerquelle bei den NanoESCA Messungen die schlechte Bildstatistik mit ein. Vor allem bei Probe SG58 wird dieser Fehler als die Hauptursache für das stark abweichende Ergebnis bei der Dicke der amorphen Kohlenstoffschicht gesehen.

	Dicke der Nukleationsdomänen [nm]	Dicke der amorphen Kohlenstoffschicht [nm]	Differenz zw. Nukleationsdomänen und amorpher Kohlenstoffschicht [nm]
Absorptionsmessung BT35 (NanoESCA)	0,92 ± 0,25 1,00 ± 0,40	0,38 ± 0,06 0,33 ± 0,10	0,54 ± 0,26 0,67 ± 0,41
Absorptionsmessung SG58 (AES)	0,84 ± 0,25 (+ 0,25) 1,07 ± 0,20 (+ 0,32)	0,66 ± 0,32 (+ 0,12) 0,66 ± 0,30 (+ 0,16)	0,18 ± 0,41 0,41 ± 0,36
Absorptionsmessung SG58 (NanoESCA)	0,23 ± 0,09 0,27 ± 0,12	0,03 ± 0,10 0,02 ± 0,09	0,20 ± 0,14 0,25 ± 0,15
Absorptionsmessung SG80 (AES)	0,35 ± 0,10 0,41 ± 0,11	0,26 ± 0,10 0,26 ± 0,10	0,09 ± 0,14 0,15 ± 0,15

Tabelle 3.8: Gegenüberstellung der aus den verschiedenen Messungen bestimmten Schichtdicken (in fett Berechnung nach TPP-2M, ansonsten nach CS2).

Im Vergleich mit den Herstellungsparametern aus Tabelle 3.1 ergibt sich keinerlei Abhängigkeit der Dicke der Nukleationsdomänen von der Zeitdauer des Nukleationsprozesses. Ganz im Gegensatz allerdings zur lateralen Ausdehnung der Nukleationsdomänen. Hier konnten für Probe BT35 deutlich größere Nukleationsdomänen beobachtet werden als für die anderen beiden Proben (bis zu 6 μm im Vergleich zu bis zu 1,3 μm bei einer dreimal längeren Nukleationszeit). Nach einer groben Abschätzung würde die mittlere laterale Wachstumsgeschwindigkeit des Durchmessers (bei Annahme eines linearen Verhaltens mit der Zeit) bei rund 30 nm pro Minute liegen. Dieser Wert ist allerdings nur als eine ganz grobe Orientierung zu verstehen, vor allem weil die Datenmenge für solch eine Aussage viel zu gering und die Annahme eines li-

nearen Wachstums des Durchmessers nicht gedeckt ist. Auch eine Aussage über die Abhängigkeit der Ausbildung der Nukleationsdomänen von der Methankonzentration kann anhand der zu geringen Datenmenge nicht getroffen werden. Signifikante Änderungen in der Morphologie der Iridiumschiicht durch den Ionenbeschuss in der BEN Phase treten zudem erst bei größeren Konzentrationsunterschieden auf. Bauer et al. verglichen Iridiumschichten, die einer Methankonzentration von 5 % und 20% ausgesetzt waren [BAU04].

Durch die Bestimmung der totalen Kohlenstoffabscheidung während der BEN Prozedur konnten Bauer et al. eine Aussage über die Dicke der abgeschiedenen integralen Kohlenstoffschiicht (Mittelung über Nukleationsdomänen und amorphe Kohlenstoffschiicht) treffen. Der von ihnen ermittelte Wert lag bei rund 0,6 nm [BAU02]. Eine ähnliche Mittelung kann anhand der in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnisse berechnet werden. Die Zahlenwerte in den Zeilen 3 und 4 von Tabelle 3.8 wurden allerdings aufgrund des vermutlichen Fehlers mit dem nicht eindeutig definierten Referenzbereich für die weitere Diskussion nicht mit berücksichtigt.

Aus den Abb. 3.5.1a, 3.6.1b und 3.6.4d ergibt sich zunächst ein mittlerer Flächenanteil der Nukleationsdomänen an der Probenoberfläche von $15 \pm 4\%$. Wird der anhand von Tabelle 3.8 für die Dicke der Nukleationsdomänen berechnete Mittelwert von $0,88 \pm 0,28 (+ 0,25)$ nm bzw. $1,04 \pm 0,20 (+ 0,32)$ nm angenommen (TPP-2M und CS2) und für die amorphe Kohlenstoffschiicht ein Wert von $0,52 \pm 0,16 (+ 0,12)$ nm bzw. $0,50 \pm 0,16 (+ 0,16)$ nm (berechnet aus den Zeileneinträgen 2 und 3, TPP-2M und CS2), so folgt hieraus für die mittlere Dicke der abgeschiedenen Kohlenstoffschiicht ein Wert von $0,57 \pm 0,14 (+ 0,14)$ nm. Bei Verwendung der Werte berechnet nach der CS2 Formel ergibt sich ein Wert von $0,58 \pm 0,14 (+ 0,18)$ nm. Die Fehler berechnen sich jeweils aus den Standardabweichungen bzw. als Fortpflanzungsfehler nach Gauß. Beide Werte stimmen sehr gut mit dem von Bauer et al. gemessenen überein. Wie oben diskutiert, liefert die Adsorbatschiicht keinen Beitrag zu den Werten, die anhand der AES Messungen berechnet wurden. Damit geht sie auch nicht in die hier angegebene Berechnung mit ein. Auch scheint es so, dass die maximale Fehlerannahme durch den nicht korrigierten Tougaard Untergrund zu groß gewählt wurde bzw. in diesem Fall offenbar doch nicht eine so große Bedeutung hat.

Die Dicke der amorphen Kohlenstoffschiicht entspricht mit ihrem im Mittel $0,51 \pm 0,11$ nm etwa dem 1,5 fachen des Abstandes zweier graphitischer Basalebene ($d_{\text{basal}} = 0,335$ nm) [PEC00]. Dies lässt sich als geschlossene Graphit-Monolage mit zusätzli-

cher weiterer Kohlenstoffbedeckung z. B. in Form einer nicht vollständigen 2. Lage (inselartig) interpretieren. Die Ausbildung einer letztlich $1,01 \pm 0,34$ nm dicken Graphitschicht während des frühen Stadiums eines BEN unterstützten „Hot Filament“ CVD Prozesses (HFCVD) zum Abscheiden von Diamant auf Ir (auf SrTiO_3) wurde von Pecoraro et al. beobachtet [PEC00], während neuere Messungen von Arnault et al. an analogen Systemen Dicken von $0,32 \pm 0,07$ nm (ein Basalebeneabstand) lieferten [ARN03]. Unterschiede in der Ausbildung von Diamant während der Abscheidung sowie die Struktur der Kohlenstoffschicht weisen auf generelle Unterschiede zwischen dem HFCVD und dem in dieser Arbeit genutzten MPCVD Prozess hin. Dennoch liefert die Tatsache von ähnlich dick ausgebildeten integralen Kohlenstoffbedeckungen Hinweise darauf, dass prinzipiell ähnliche Prozesse während der Nukleationsphase ablaufen.

3.7 Diskussion des TPP-2M und CS2 Modells für die Schichtdickenbestimmung

In allen bisherigen Teilkapiteln zur Bestimmung der Schichtdicke liefern die beiden Modelle TPP-2M und CS2 trotz ihres systematischen Unterschiedes recht gut übereinstimmende Werte für die EAL und damit auch vergleichbare Werte für die Schichtdicken. Deshalb lässt sich auch keine Aussage darüber gewinnen, welches Modell die genaueren Werte liefert und für eine Schichtdickenbestimmung nach der von uns verwendeten Messmethodik besser geeignet wäre. Es gibt auch in der Literatur zurzeit noch kein Entscheidungskriterium darüber, welches Modell letztendlich die genaueren Werte liefert [POW03], weshalb beide Modelle generell gleichberechtigt nebeneinander stehen. Allerdings wird der TPP-2M Formel eine höhere Allgemeingültigkeit eingeräumt. Dies liegt nicht nur daran, dass das CS2 Modell in der Regel Werte liefert, die mit (wenn auch teilweise geringfügigen) größeren Fehlern behaftet sind (siehe auch obige Ergebnisse), sondern vor allem auch daran, dass das CS2 Modell nur anhand experimenteller Ergebnisse von reinen Elementen entwickelt wurde, während bei dem TPP-2M Modell auch Messergebnisse von organischen und nicht-organischen Verbindungen berücksichtigt wurden. Dennoch sind die Werte für die effektiven Abschwächlängen beider Modelle (aber auch weiterer Modelle in der Literatur) mit einer recht großen Unsicherheit behaftet, welche auch die Hauptursache für die großen Fehler in den berechneten Schichtdicken ist. Dennoch gestaltet sich die Bestimmung von Schichtdicken im Bereich von 1 nm und darunter für viele Systeme als schwierig. Die

Ausnahme bilden Schichtstrukturen, die ein Lagenwachstum (Frank Von der Merwe-Wachstum) aufweisen, wo z. B. durch Mittelenergie-Elektronenbeugung (MEED) über die Intensitätsszillation des gestreuten Elektronenstrahls während des Schichtwachstums die Zahl der deponierten Lagen „abgezählt“ werden kann.

3.8 Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen mittels Rasterkraftmikroskopie

Um ein vollständigeres Bild über die Dicke der Nukleationsbereiche zu erlangen, wurde des Weiteren versucht, mittels AFM (Atomic Force Microscopy: Rasterkraftmikroskopie) direkt gemessene topographische Werte zu erhalten. Zum Einsatz kam hierbei ein kommerzielles an Luft betriebenes Mikroskop vom Typ Multimode SFM der Firma Veeco Instruments. Die nachfolgenden Messungen wurden im so genannten „Tapping“ oder „Non-Contact Mode“ des Mikroskops (siehe Anhang A.1) mit der Unterstützung von Herrn Mondon an der Universität von Kaiserslautern durchgeführt. Abb. 3.8.1a zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Probe SG58 mit einem Gesichtsfeld von 25 μm . Auffällig sind zunächst einmal eine ganze Reihe von dunklen Defektstellen (Löchern) zu erkennen, sowie im rechten unteren Bereich eine vermehrte Anhäufung von Verunreinigungen (heller erscheinende Partikel). Bei den Defektstellen mit Durchmessern von 0,2 μm – 0,4 μm und Tiefen von bis zu mehreren 10 nm handelt es sich vorrangig um Defekte in der abgeschiedenen Iridiumschiicht [SCH03]. Neben diesen als erstes ins Auge springenden Details ist darüber hinaus eine „scheckige“ Unterstruktur erkennbar, bei der angenommen wird, dass darin die Nukleationsdomänen zum Ausdruck kommen. Abb. 3.8.1b zeigt einen vergrößerten Teilausschnitt von a, mit einem Gesichtsfeld von 10 μm . Neben den Defektstellen in der Iridiumschiicht und den Verunreinigungen durch Fremdpartikel kommt auch die Unterstruktur deutlicher zum Vorschein. Beispielhaft wurden einige der „scheckigen“ Bereiche weiß markiert. Abb. 3.8.1c zeigt einen nochmals vergrößerten Ausschnitt der Probenoberfläche mit einem Gesichtsfeld von rund 1 μm . Deutlich sind hier Defekte (in Form von horizontalen und vertikalen Furchen) in der Iridiumschiicht zu erkennen, welche ein typisches Beispiel für eine durch den Nukleationsprozess bedingte Aufrauung darstellen (vergleiche mit [BAU04]). Eine Struktur, die als Nukleationsdomäne interpretiert wird, ist in c weiß markiert. Es wird ersichtlich, dass die Nukleationsdomänen

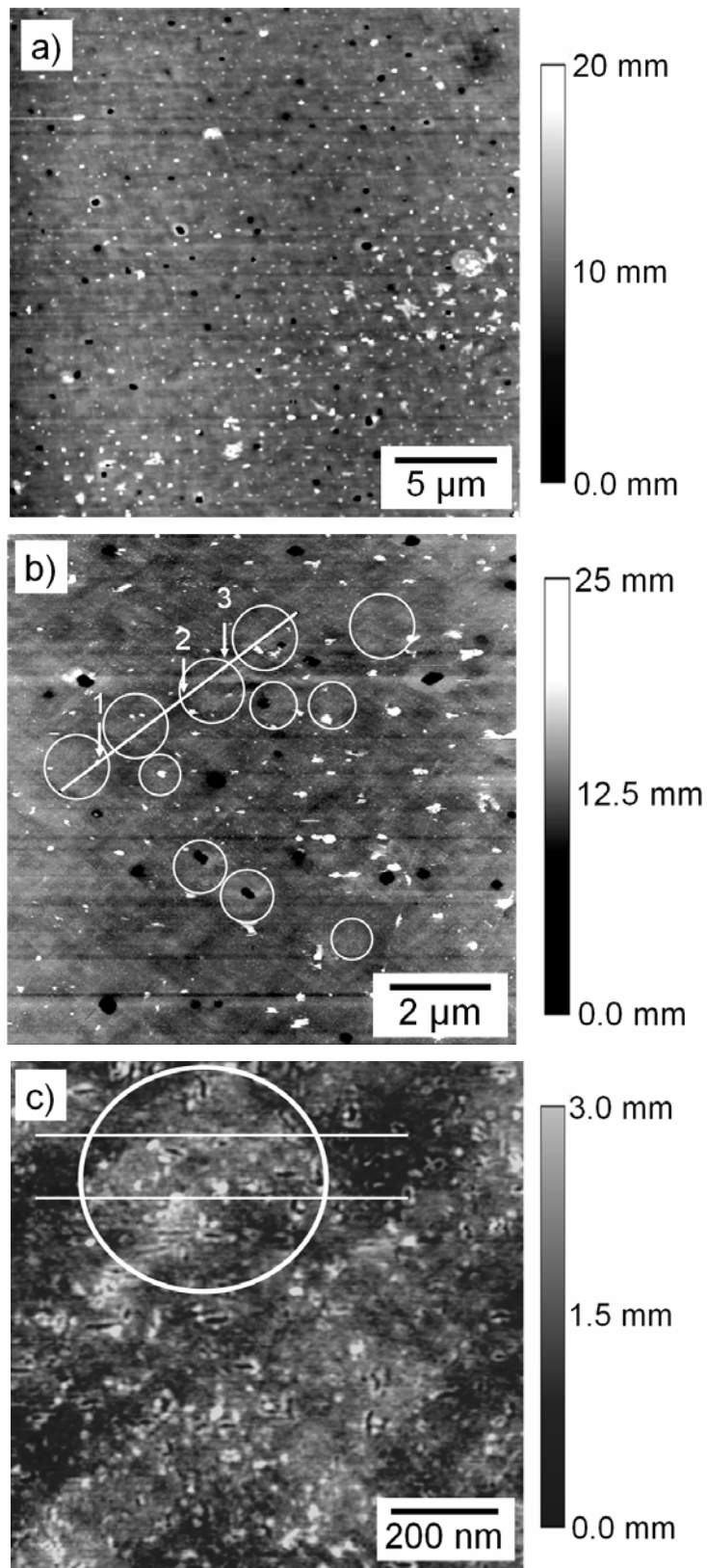


Abb. 3.8.1: a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von Probe SG58. Neben dunklen Defektstellen (Löchern) und Fremdpartikeln (hell), ist eine „scheckige“ Unterstruktur erkennbar, die als Signatur der Nukleationsdomänen interpretiert wird. b) Detailausschnitt, exemplarisch wurden einzelne Nukleationsdomänen durch Kreise markiert. Die weiße Linie und die drei Pfeile werden für die weitere Auswertung benötigt. c) Nochmalige Vergrößerung lässt deutlich die Linientextur der aufgerauhten Iridiumschiicht erkennen. Die beiden Linien kennzeichnen die Lage der Höhenbestimmung.

in ihrer Dicke keine Homogenität aufweisen, sondern vielmehr eine ausgeprägte Schwankung. Dennoch wird im Folgenden versucht, eine Aussage über die Dicke einzelner Strukturen anhand von gemessenen Höhenprofilen zu gewinnen.

Abb. 3.8.2a zeigt exemplarisch das Höhenprofil, welches entlang der weißen Linie in Abb. 3.8.1b gemessen wurde. Da die Nukleationsdomänen scharfkantig voneinander getrennt sind (siehe z. B. Abb. 3.6.1b), wird angenommen, dass sie in den Höhenprofilen von AFM Aufnahmen eine mehr oder weniger plateauartige Struktur aufweisen. Die Kurve in b zeigt ein Höhenprofil über die in Abb. 3.8.1c markierte Domäne. Die beiden Linien markieren die Breite, über die das Höhenprofil gemittelt wurde.

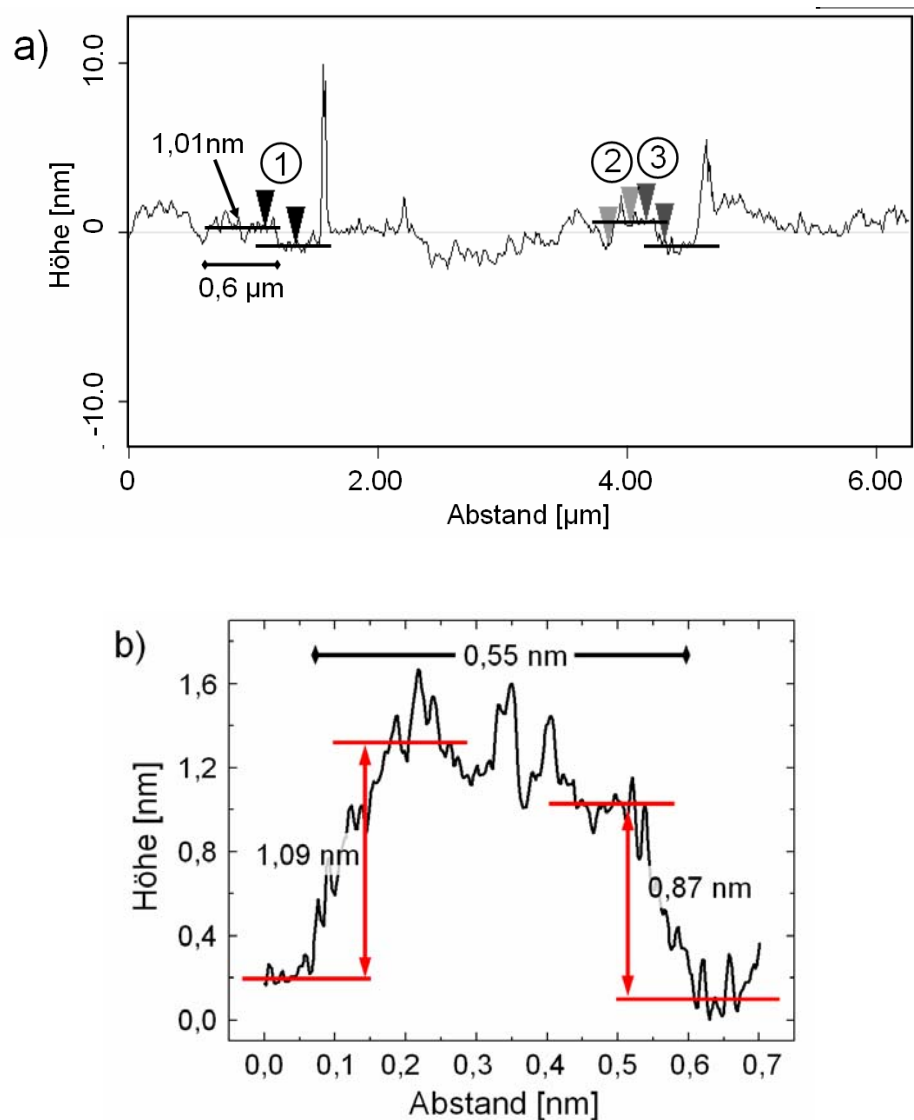


Abb. 3.8.2: a) Gemessenes Höhenprofil entlang der weißen Linie aus Abb. 3.8.1b zeigt beispielhaft die Bestimmung der Dicke der Nukleationsdomänen durch die Auswertung des Höhenunterschieds an einzelnen Kanten sowie die Bestimmung der lateralen Größe. Die Lage der Kantenbereiche 1 – 3 wird in Abb. 3.8.1b durch die entsprechenden Pfeile wiedergegeben. b) Gemessenes Höhenprofil entlang der Linien aus Abb. 3.8.1c. Es wurde über die Breite zwischen den beiden Linien gemittelt.

Im Folgenden wurden mehrere Kantenbereiche von plateauartigen Strukturen ausgewertet. Die Positionen dieser Kanten sind in Abb. 3.8.1b durch Pfeile und durch die Nummerierung in 3.8.2 gekennzeichnet. Zusätzlich ergibt sich auch eine Aussage über die Größe der Nukleationsdomänen anhand der Länge der plateauartigen Strukturen. Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit wurden neben dem hier gezeigten Höhenprofil insgesamt 35 Kanten aus mehreren Profilen an verschiedenen Probenstellen aus unterschiedlichen Gesichtsfeldern analysiert und eine mittlere Höhe statistisch ermittelt. Insgesamt ergibt sich ein Wert von $1,11 \pm 0,37$ nm. Der Fehler berechnet sich aus der Standardabweichung. Dieser Wert ordnet sich recht gut in die oben bestimmten Schichtdicken aus den Absorptionsmessungen ein (siehe Tabelle 3.8). Dies ist zum einen die Bestätigung für die Interpretation der „scheckigen“ Unterstruktur in den AFM Bildern als die eigentlichen Nukleationsdomänen, kann aber vielmehr auch als Bestätigung für die gesamte Methodik der Absorptionsmessung verstanden werden. Darüber hinaus ergibt sich für die Ausdehnung der Plateaus ein Wert von $0,73 \pm 0,29$ μm . Im Vergleich dazu steht ein Wert von $0,77 \pm 0,17$ nm für die mittlere Größe der Nukleationsdomänen von Probe SG58, wie er anhand der REM-Aufnahme Abb. 3.6.1b bestimmt wurde. Auch hier stimmen beide Werte sehr gut überein, was die Interpretation der „scheckigen“ Struktur als Nukleationsdomänen weiter bestärkt.

All diese Hinweise, dass es sich bei den beobachteten Kantenstrukturen tatsächlich um die von Nukleationsdomänen handeln, sind indirekter Natur. Dies bleibt für diese Messungen eine gewisse Unsicherheit. Wünschenswert wäre an dieser Stelle sicherlich eine kombinierte REM / AFM Messung gewesen, bei der die AFM Strukturen eindeutig den Nukleationsdomänen im REM Bild hätten zugeordnet werden können.

3.9 Zusammenfassende Modelldiskussion zum Nukleationsprozess von Diamant auf Iridium

Wie oben schon angesprochen, konnten einige wichtige Aspekte des Clustermodells von Lifshitz et al. [LIF02] experimentell bestätigt werden. Da wäre zum einen die Ausbildung einer amorphen Kohlenstoffschicht mit Anteilen an Kohlenwasserstoffverbindungen und einem erhöhten sp^2 -Anteil. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Nukleationsdomänen Bereiche darstellen, in denen eine Umwandlung der amorphen Kohlenstoffschicht hin zu einer Diamantschicht erfolgt. Der beobachtbare Trend bei den Nukleationsdomänen, dass die Ausbildung der Diamantstruktur einher geht mit der Domänengröße, die wiederum als Maß für die lokale Nukleationsdauer der Domäne

verstanden werden kann, lässt sich auch im Sinne des „preferential displacement“ Mechanismus verstehen [LIF02]. Unter der Bezeichnung „preferential displacement“ verstehen Lifshitz et al. in ihrem Modell die Vorstellung, dass durch den Ionenbeschuss während des Nukleationsprozesses amorph und sp^2 gebundene Kohlenstoffatome aber kein Diamant wieder abgetragen und umplatziert werden.

Entsprechend der Erkenntnis von Gsell et al. [GSE05], die gegen die reine Einbettung der Nukleationsdomänen in die amorphen Kohlenstoffschicht spricht und der von Hörmann et al. [HOE01], dass der Nukleationsprozess (BEN) gleichzeitig als Ätzprozess für Bulkdiamant verstanden werden muss, ergibt sich als Schlussfolgerung für die Ausbildung der Nukleationsdomänen, dass diese als ein dynamischer Prozess aus Wachstum und Ätzung verstanden werden. Bei diesem Prozess können zwar auch zunächst Diamantcluster spontan in der Kohlenstoffschicht entstehen, gemäß den Vorstellungen von Lifshitz et al., ihre Stabilität gegen die Ätzwirkung der BEN Prozedur erhalten die Diamantcluster aber vor allem im direkten Zusammenspiel mit dem Iridiumgitter und einer stark ausgeprägten Interfaceverbindung, analog zum „Interfacemodell“ von Sawabe et al. [SAW00]. Es wird vermutet, dass nachdem die ersten Diamantcluster entstanden sind, im Zusammenspiel mit der Iridiumschicht ein Mechanismus, ähnlich einem autokatalytischen Prozess einsetzt [BER06]. Kohlenstoffatome binden unter der Wechselwirkung mit dem Iridiumsubstrat sp^3 -artig an die bestehenden Diamantcluster an. Auch Arnault et al. schließen anhand von gemessenen XPS Ir 4f Linien auf eine chemische Verbindung zwischen Kohlenstoff und dem Iridium, allerdings auf eine schwache [ARN04]. Andererseits untersuchten sie Nukleationsdomänen, die mittels HFCVD (HF: high frequency) und nicht wie hier mittels eines MPCVD Prozesses hergestellt wurden.

Das Wachstum der Nukleationsdomänen in lateraler Richtung unterliegt keinerlei Beschränkung, zusammenstoßende Nukleationsdomänen schließen sich lückenlos, wie es sich aus den deutlich unterschiedlichen Größen der Nukleationsdomänen von Probe BT35 (Nukleationsdauer 180 min) und Probe SG58 (Nukleationsdauer 60 min) ergibt. Der Zuwachs in der Schichtdicke hingegen kann nur interfacenah geschehen. Dass dennoch Domänendicken von bis zu > 1 nm (etwa 3 Atomlagen im kristallinen Diamantgitter) entstehen, kann durch ein starkes Aufrauen der Iridiumoberfläche, welches parallel von der BEN Prozedur verursacht wird [BAU04], als auch durch den von Lifshitz, wie auch von Sawabe und Gsell diskutierten Subplantationseffekt erklärt werden. Eindeutige Hinweise für einen

Subplantationseffekt konnten im Rahmen der Ergebnisse dieser Arbeit nicht gefunden werden. Es gibt zwar einige Messungen, die darauf hindeuten (siehe z. B. die „schattigen Strukturen“ in Abb. 3.5.4) allerdings kann es sich hierbei genau so gut um herausstehende Überreste der Nukleationsdomänen handeln. Wie schon diskutiert, ist die Abtragsrate für Diamant nämlich deutlich geringer, als für amorphes Kohlenstoff [ULL93].

Zusammenfassend wird die Wechselwirkung der Kohlenstoffatome mit dem Iridium als der entscheidende Motor für die Ausbildung der Nukleationsdomänen gesehen. Ein Grund in der starken Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Iridium mag ein pseudomorphes Aufwachsen der Nukleationsdomänen sein bzw. im Fall von subplantiertem Kohlenstoff ein Festsetzen auf Gitterplätze im Iridiumgitter. Wie entscheidend die Ausbildung der Nukleationsdomänen auf / im Iridium für den späteren Wachstums-prozess von Diamant ist, ergibt sich eindrucksvoll aus Abb. 3.9. Hier zeigen Ando et al. die gezielte Steuerung von Diamantwachstum auf Iridium in geometrische Bahnen [AND04]. Zu erkennen ist ein Linienmuster von Diamant, welches

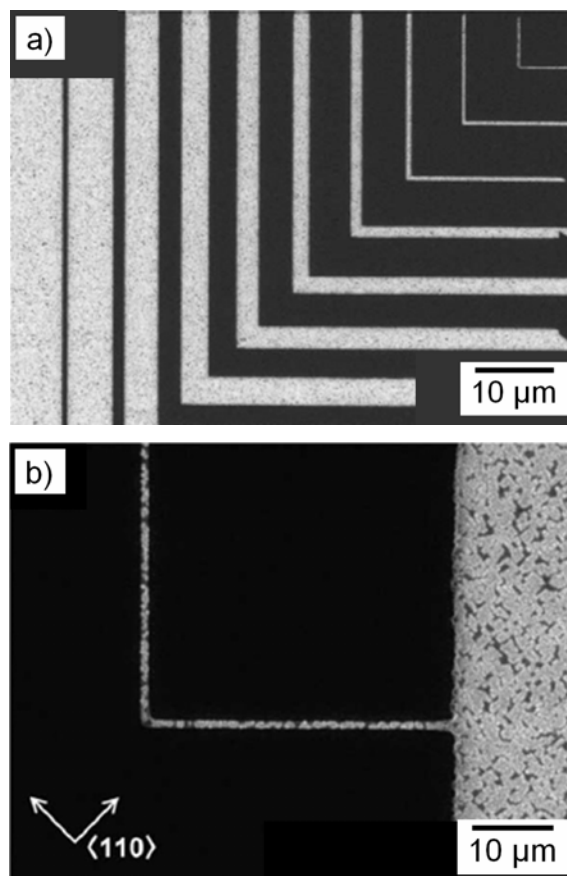


Abb. 3.9: a) Linienmuster von heteroepitaktisch gewachsenem Diamant auf vorstrukturiertem Ir (001). b) Vergrößerung der 200 nm Linien. Bilder entnommen aus [AND04].

heteroepitaktisch auf vorstrukturierten Nukleationsbereichen gewachsen ist. Nach einer Nukleationsphase auf der unstrukturierten Probe, wurde diese mit einer Maske abgedeckt und die offenen Nukleationsbereiche mittels Ionenätzen abgetragen. Danach wurde die Maske entfernt und der Wachstumsprozess gestartet. Diamantwachstum fand jetzt nur auf den Bereichen im Iridium statt, auf denen noch Nukleationsbereiche vorhanden waren. Auf dem übrigen Iridium ist kein Diamant mehr aufgewachsen.

Wie im letzten Abschnitt schon diskutiert, wäre eine kombinierte REM / AFM Messung an den Nukleationsdomänen wünschenswert. Solche Messungen wurden kürzlich von M. Schreck et al. begonnen. Es wurden dabei Proben mittels REM kartografiert und mit anschließenden AFM Messungen abgeglichen. Die ersten Ergebnisse lieferten dabei das erstaunliche Resultat, dass bei diesen Proben zwischen den Nukleationsdomänen und deren Umgebung ein negativer Höhenunterschied von 1 nm existiert, d.h. die Domänen liegen 1 nm niedriger, als ihre Umgebung. Diese Beobachtungen verlaufen damit komplett entgegen den hier gezeigten AFM Messungen. Dazu muss aber erwähnt werden, dass diese Beobachtung nicht bei jeder Probe gelang, denn nur bei einigen Proben konnte eine eindeutige Korrelation zwischen AFM und REM Bild gefunden werden. Da bekanntermaßen die Ausbildung der Nukleationsdomänen von Probe zu Probe sehr stark streut, muss mit berücksichtigt werden, dass es sich hierbei tatsächlich um Sonderfälle innerhalb der Streubreite handeln könnte. Davon ausgehend, dass diese Beobachtung eine generelle Eigenschaft der Nukleationsdomänen darstellt, bieten M. Schreck et al. zwei verschiedene Modelllösungen zur Erklärung an. In der ersten ergibt sich die negative Höhe daraus, dass sich die Diamantcluster innerhalb der amorphen Kohlenstoffschicht (im Zusammenspiel mit dem Iridium) bilden, allerdings nur unter Einschluss der in der Schicht vorhandenen Kohlenstoffatome ohne Hinzufügen von neuen. Aufgrund der höheren Dichte von Diamant befinden sich mehr Kohlenstoffatome in einem Raumvolumen als bei amorphem Kohlenstoff. Blicke aber während der Ausbildung der Nukleationsdomänen die lokale Anzahl an Atomen unverändert, dann käme es zu einer lokalen Abnahme der Schichtdicke innerhalb der Domänen. Die zweite Lösung beinhaltet eine selektive Subplantation der Nukleationsdomänen in die Iridiumschicht. Ausgehend von einer amorphen Kohlenstoffschicht homogener Dicke, kommt es nach diesem Modell während der Ausbildung der Nukleationsdomänen zu einer Subplantation in die Iridiumschicht und damit quasi zu einer lokalen Absenkung. Die Dicke der Nukleationsdomänen fängt schon in einer gewissen Tiefe innerhalb der

Iridiumschiicht an, im Gegensatz zur amorphen Kohlenstoffschiicht, die erst auf der Iridiumschiicht anfängt. Das erste Modell würde im Hinblick auf die hier präsentierten Absorptionsmessungen bedeuten, dass absolut kein Unterschied zwischen Nukleationsdomänen und amorpher Kohlenstoffschiicht auftreten dürfte, da die Anzahl der Atome pro Dickeneinheit gleich ist. Dies mag noch mit den AES Messungen an Probe SG80 vereinbar sein, da hier tatsächlich der Unterschied in der Absorption sehr gering ist. Für die AES Messungen an Probe SG58 sowie den XPS Messungen steht dieses Modell aber in direktem Widerspruch. Das zweite Modell passt dagegen schon eher, denn beide Messmethoden (Absorption und AFM) erfassen hier unterschiedliche Aspekte, die nicht direkt miteinander in Beziehung stehen müssen.

Weitere Erkenntnisse sollen jetzt nochmalige small spot AES Messungen am Multiscan Lab liefern. Anhand der C KLL Augerlinie soll der Kohlenstoffgehalt innerhalb und außerhalb von ausgewählten Nukleationsdomänen bestimmt werden, für die schon eine eindeutige Zuordnung von AFM Messungen zu REM Aufnahmen existiert. Auch wiederholte Absorptionsmessungen sind geplant. Mit diesen neuen Erkenntnissen lassen sich dann weiter verbesserte Modelle aufstellen.

Bekanntermaßen bildet sich nach Ausschalten der Bias-Spannung im Wachstumsprozess eine heteroepitaktische Diamantschiicht aus, die ab einer Dicke von etwa 30 μm eine defektarme, einkristalline Oberfläche aufweist. Für die Anwendung als Grundmaterial einer neuartigen Hochleistungselektronik ist diese Einkristallinität ausreichend und auch die technischen Probleme beim Hochskalieren der auf Wafergröße lassen sich lösen. Größere Schwierigkeiten für die industrielle Umsetzung liegen zurzeit zum einen in den hohen Materialkosten bei Verwendung eines SrTiO_3 Substrats. Hier geht die Weiterentwicklung wieder zurück zu Silizium als Wafermaterial mit zusätzlichen Bufferschichten für einen feinstufigeren Übergang der Gitterkonstante von Si zu Ir. In dieser Hinsicht konnte großer Fortschritt mit der Verwendung einer Yttrium-stabilisierten Zirkonschiicht zwischen einer Silizium (001) Oberfläche und der elektronenstrahlverdampften Iridiumschiicht erzielt werden [GSE04]. Die Oberfläche der aufgewachsenen Diamantschiicht erreicht zwar noch nicht ganz die hohe Orientierung, wie sie auf Ir/ SrTiO_3 nachgewiesen wurde, aber sie ist doch deutlich besser, als für direkt auf Silizium gewachsenen Diamant. Zum zweiten liegen noch einige Probleme in der Dotierung. Während für die Erstellung von p Dotierungen (z. B. für p Kanal FETs) Bor oder Wasserstoff zur Anwendung kommen [ALE03], wird

an einer Lösung für eine n Dotierung noch gearbeitet. Auch die ersten Firmen arbeiten mittlerweile an einer Umsetzung der wissenschaftlichen Ergebnisse zu Herstellung von Wafermaterial mit einer Diamantoberfläche. Es zeigt sich also, dass eine industrielle Umsetzung nicht mehr allzu weit.

4. Zerstörungsfreie abbildende Analyse von präsolaren Spurenelementen in Meteoritenkörnern

4.1 Einleitung

Während nur die drei leichtesten Elemente H, He und Li während des Urknalls erzeugt wurden [AND93], entstammen alle weiteren Elemente ausschließlich nukleosynthetischen Prozessen in Sonnen, die unterschiedliche Isotopenverhältnisse hervorbringen. Durch Sonnenwinde oder Explosionen werden diese in das interstellare Medium verteilt, wo sie das Material für die Entstehung der nächsten Sternengeneration beisteuern [BUR57, CAM57]. Auch unser Sonnensystem bildete sich aus einem interstellaren Gas- und Staubebel, der Überreste vergangener Sterne beinhaltet. In den 1960er Jahren bestand eine weit verbreitete Auffassung über den solaren Nebel darin, dass es in ihm aufgrund hoher Temperaturen in einem so genannten isotopischen Homogenisierungsprozess zu einer gleichmäßigen Vermischung der vorhandenen Materie kam. Mit dem daraus resultierenden Verlust der individuellen Isotopenverhältnisse ging auch gleichzeitig jegliche Information über den eigentlichen Entstehungsort bzw. Entstehungsprozess der einzelnen Elemente verloren [CAM62].

Fast parallel zu dieser Auffassung kamen allerdings auch widersprüchliche Hinweise auf, als z. B. Edelgas- oder Sauerstoffmessungen an primitiven Meteoriten anomale, das heißt von der irdischen abweichende, isotopische Zusammensetzungen zeigten [REY64, BLA69, CLA73]. Eine ganze Reihe solcher Entdeckungen führten letztlich zu der Überzeugung, dass keine vollständige Homogenisierung der Materie im präsolaren Nebel vorlag [OTT93]. Eine unvollständige Homogenisierung trat vor allem in den äußeren Bereichen jenseits der Bahnen der so genannten „terrestrischen Planeten“ auf, dort wo sich wahrscheinlich die so genannten primitiven Meteoriten bildeten. Elemente, mit einem „ursprünglichen Isotopenverhältnis“ aus einem spezifischen Prozess der Nukleosynthese sind in Bestandteilen dieser Meteorite enthalten und bis heute bewahrt. Diese überlebende Materie, welche außerhalb des Sonnensystems entstanden ist und noch immer den Ursprung ihres Entstehungsprozesses in sich trägt, wird in der Literatur als präsolare Materie bezeichnet. Darunter fallen Nanodiamanten [LEW87, DAU96], Siliziumkarbid (SiC) [BER87], Graphit [AMA90], refraktäre Oxide (e.g. Al₂O₃, MgAl₂O₄) [NIT94, NIT97] und Siliziumnitrid (Si₃N₄) [NIT95]. All diese Materialien treten in der Regel in Form von einzelnen Körnern auf. Darüber hinaus konnte kürzlich nachgewiesen werden, dass sich unter diesen Körnern auch ein geringer Anteil

an den dominierenden Silikatmineralen der Meteoriten selbst befindet [NGU04, MOS04].

Alle präsolaren Körner weichen in ihrer isotopischen Zusammensetzung signifikant von der „normalen“ solaren Zusammensetzung ab (z. B. für $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ in Graphit und SiC um zwei Größenordnungen in jede Richtung) [OTT93, ZIN98]. Gerade die Graphit und SiC-Körner weisen dabei neben ihren Hauptelementen C und Si noch eine ganze Reihe von Spurenelementen auf [OTT93], welche nicht nur wichtige Informationen über ihren nukleosynthetischen Ursprung aufweisen, sondern auch über ihren Einschluss in die Meteoriten und über die abgelaufenen Kondensationsprozesse bei der Entstehung der Körner.

Spektroskopische Messungen an Kohlenstoffsternen (und AGB Sternen im Allgemeinen) haben ergeben, dass diese ein vergleichbares Isotopenverhältnis von $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ aufweisen wie die SiC-Körner. Darüber hinaus werden sie als die Hauptquelle für kohlenstoffhaltige Staubkörner im interstellaren Medium angesehen [HOP97]. Deshalb wird mittlerweile allgemein akzeptiert, dass die meisten SiC-Körner (die so genannten „Mainstream Körner“) aus gerade diesen Sternen stammen, vornehmlich aus Sternen mit Massen im unteren Massebereich (1,5 – 3 Sonnenmassen). Diese Sterne befinden sich am äußersten Ende des asymptotischen Riesenastes (AGB: asymptotic giant

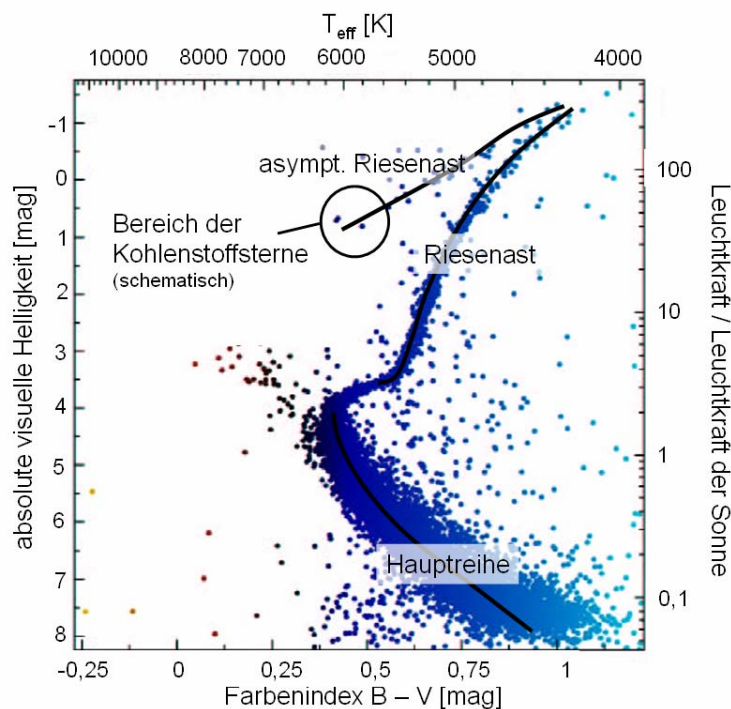


Abb. 4.1.1: Kohlenstoffreiche AGB Sterne befinden sich am äußersten Ende des asymptotischen Riesenastes (AGB) im Hertzsprung-Russel Diagramm [PFA06].

branch) im Hertzsprung-Russel-Diagramm (Darstellung der Leuchtkraft eines Sterns in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur). Exemplarisch ist ein solches Diagramm in Abb. 4.1.1 dargestellt. Bei den Kohlenstoffsternen ist das Verbrennen von zuerst Wasserstoff und dann Helium im Kern beendet und läuft nur noch in je einer dünnen Schale um den mittlerweile aus CO bestehenden Kern ab (siehe Abb. 4.1.2 für eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Kohlenstoffsternes). Mit dem Beginn des Schalenbrennens wechseln zukünftige Kohlenstoffsterne im Hertzsprung-Russel-Diagramm zunächst von der Hauptreihe (dort befinden sich fast alle neu entstandenen Sterne) auf den Riesenast (Wasserstoffbrennen läuft nur noch in einer Schale um den Heliumkern ab) und dann nach Zündung des Heliumbrennens im Kern auf den asymptotischen Riesenast. Am Ende des asymptotischen Riesenastes kommt auch das Heliumbrennen im Kern zum Erliegen und läuft nur noch in einer Schale um den mittlerweile aus C und O bestehenden Kern ab. Die Heliumschale ist dabei instabil und Restprodukte aus dem Brennprozess werden in regelmäßigen Ausbrüchen in die äußere Schale transportiert. Hierdurch kommt es sukzessive zu einer Anreicherung von Kohlenstoff gegenüber dem in der äußeren Schale befindlichen Sauerstoff. Übertrifft die Menge an Kohlenstoff in der äußeren Hülle die des Sauerstoffs, dann wird von einem Kohlenstoffstern gesprochen [HOP97]. In diesem Zustand des Verbrennens von Wasserstoff und Helium in Schalen kommt es dann auch durch den Einfang von langsamen Neutronen (s-Prozess) zur Nukleosynthese der schweren Elemente (wie z. B. die Seltenen Erden), die nicht durch Reaktionen mit geladenen Teilchen entstehen. Für die Bildung dieser Elemente

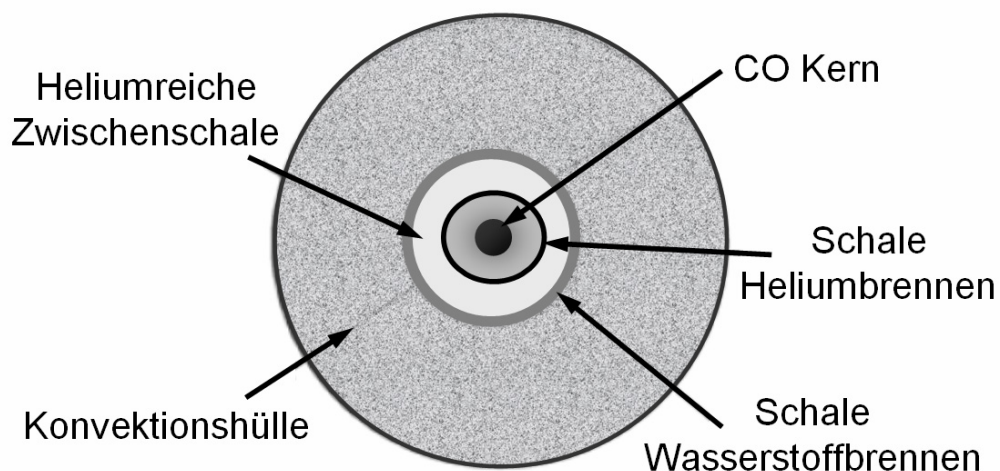


Abb. 4.1.2: a) Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kohlenstoffsternes. Das Wasserstoff- und Heliumbrennen findet nur noch in dünnen Schalen um den aus CO bestehenden Kern statt.

ist der s-Prozess dabei der Hauptprozess. Die in den SiC-Körnern eingeschlossenen Spurenelemente bieten nun in ihrer isotopischen Zusammensetzung eine Fülle von Informationen bzgl. des nukleosynthetischen Prozesses, der anderweitig nicht im Detail mit solch einer Genauigkeit untersucht werden kann [OTT93]. Tatsächlich weisen auch viele Spurenelemente Hinweise für diesen nuklearen s-Prozess auf. Andererseits führen experimentell ermittelte Abweichungen von den theoretischen Modellen auch immer wieder zu ihren Erweiterungen [HOP97].

Die Häufigkeit einzelner präsolarer Körner im Bulkmaterial von primitiven Meteoriten, sowie deren typische Korngrößen und deren Entstehungsorte sind in Abb. 4.1.3 dargestellt [OTT06]. Am häufigsten vertreten sind die Nanodiamanten, welche in Supernovaexplosionen (SN) erzeugt werden, gefolgt von den mainstream SiC-Körnern, Graphit, Korundkörnern (entstanden in RGB – siehe Abb. 4.1.2 - und AGB Sternen) und Silikaten (Entstehungsprozess noch unbekannt). Den mit Abstand geringsten Anteil von 0,002 ppm bildet Siliziumnitrid.

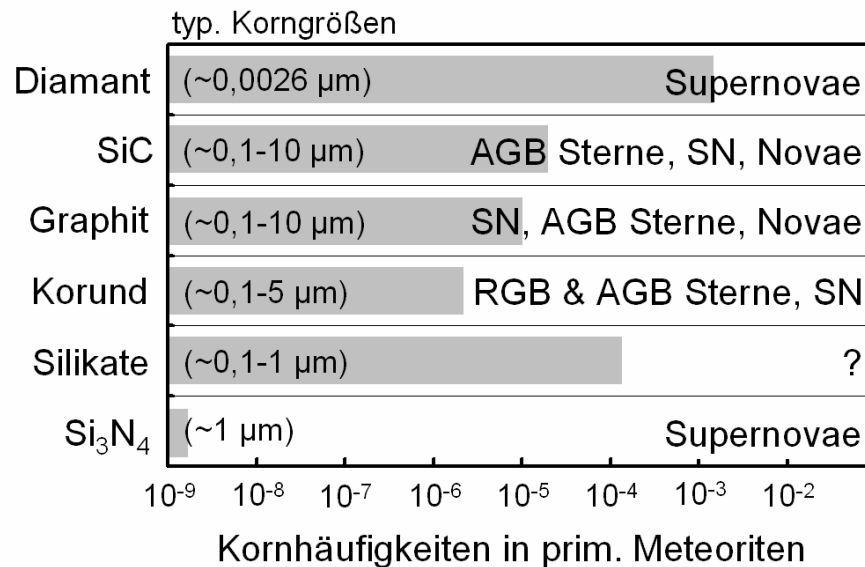


Abb. 4.1.3: Darstellung der Häufigkeiten einzelner Körner im Bulkmaterial von primitiven Meteoriten sowie deren Entstehungsorte, wie in Supernovae (SN), Novae und Sternen im Riesenast (RGB) und asympt. Riesenast (AGB) [OTT06].

Zur Untersuchung der isotopischen Struktur der präsolaren Körner ist die Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS) die bevorzugte Methode, siehe z. B. [ZIN98-2, HOP00]. Leichtere Spurenelemente wurden auch mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS; siehe z. B. [OTT90]) und Edelgas-Massenspektrometrie (siehe z. B. [LEW94]) analysiert, während die Messung von schweren Spurenelementen

an einzelnen Körnern häufig mittels Resonanzionisations Massenspektrometrie erfolgte (RIMS; siehe z. B. [NIC97, SAV03]). Abbildende Massenspektrometer wie z. B. das so genannte NanoSIMS der Firma Cameca können die Verteilung von Elementen in ihren isotopischen Häufigkeiten mit einer Ortsauflösung von unter 50 nm abbilden [HOP04].

Ein gewisser Nachteil aller massenspektrometrischen Methoden ist, dass sie die analysierten Elemente abtragen, d. h., sie wirken zerstörend. Vor allem bei der Untersuchung von Körnern, die klein und selten vertreten sind, wird dieser Nachteil zu einem Problem, besonders dann, wenn die massenspektrometrische Methode für eine jeweilige Messung nur auf eine kleine Anzahl verschiedener Massen bzw. Isotope sensitiv ist. Das NanoSIMS kann konstruktionsbedingt nicht mehr als maximal fünf verschiedene Massen bzw. Isotope gleichzeitig nachweisen und trägt während einer Messung bis zu mehreren hundert Nanometern an Materialdicke ab. Die Analyse von schwereren Elementen wie z.B. den Seltenen Erden gestaltet sich dadurch äußerst schwierig. Die Anzahl von Körnern, die solche Elemente in ausreichend hoher Konzentration beinhalten, um sie sicher nachweisen zu können ist äußerst gering, so dass die mittlere Häufigkeit über alle Körner nur einige wenige ppm beträgt (z. B. 100 – 200 ppm für Barium und 1,3 – 1,8 ppm für Samarium) [AND93]. Es wäre deshalb hilfreich, wenn vor der eigentlichen massenspektrometrischen Messung Informationen über die laterale Verteilung der vorkommenden Elemente auf dem viele Körner enthaltenden Probenträger vorläge, so dass viel versprechende Körner für eine Einzelkornanalyse gezielt ausgesucht und analysiert werden können. Wichtig ist dabei zum einen, dass diese Informationen mit zerstörungsfreien Messmethoden gewonnen werden können, die die analysierten Körner in ihrer Zusammensetzung nicht verändern. Zum anderen muss die zerstörungsfreie Messmethode eine Ortsauflösung besitzen, die eine Identifikation von Einzelkörnern erlaubt. Da quasi jedes Korn individuell in seiner Elementzusammensetzung ist, liefert bei massenspektrometrischen Messungen eine strenge Einzelkornanalyse wesentlich aussagekräftigere Ergebnisse. Synchrotronbasierte Röntgenfluoreszenz (SXRF: Synchrotron X-ray Fluorescence) wurde in dieser Richtung mit einigem Erfolg angewendet [KAS01, KAS02]. Diese Methode ist zwar zerstörungsfrei und besitzt eine höhere Empfindlichkeit als SIMS für schwer zu ionisierende Elemente, bietet aber den Nachteil einer deutlich schlechteren lateralen Auflösung, wenn überhaupt. Damit bleibt auch für diese Methode nur die strenge Einzelkornanalyse von vorselektierten Körnern und nicht die Analyse von Kornansammlungen [BER06-2].

In diesem Kapitel werden zwei zerstörungsfrei abbildende Methoden evaluiert und angewendet, abbildendes XPS mit dem NanoESCA und XANES-PEEM. Neben der eigentlichen Elementidentifizierung bieten beide Methoden darüber hinaus auch Informationen über die lokale Bindungsumgebung der vorliegenden Elemente. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber massenspektrometrischen Methoden, da die Bindungsumgebung der einzelnen Spurenelemente für die Prozesse der Stuabbildung um Sternen herum immer mehr an Bedeutung gewinnt. Eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Kombination der vorcharakterisierenden Methoden mit massenspektrometrischen ist eine eindeutige Kartographierung von Körnern in der Probe. Auch dies wurde im Rahmen dieser Untersuchungen evaluiert. Basis war der Vergleich von PEEM und REM Aufnahmen, da das NanoSIMS neben der Abbildung von Ionen auch Sekundärelektronen detektieren kann, analog zu einem REM.

4.2 Probenpräparation

Die analysierten SiC-Körner stammen von dem Meteoriten Murchison, welcher 1969 in der Nähe der Stadt Murchison im Süden von Australien einschlug (siehe Abb. 4.2.1a [FAL06]). Insgesamt wurden damals ca. 100 kg Material dieses so genannten „Carbonaceous Chondrite“ („kohliges Chondrit“) vom Typ CM2 gefunden. Abb. 4.2.1b zeigt Abbildungen von Bruchstücken des Meteoriten. Aus diesem wurden die SiC-Körner durch einen chemischen Prozess heraus gelöst, analog zu [AMA94]. Die Präparation der Körnerfraktion wurde am Max-Planck-Institut für Chemie durchgeführt. Zunächst wurden dazu die Hauptsilikate des Meteoriten durch eine extensive Behandlung mit Fluss- und Salzsäure zersetzt. Das restliche (hauptsächlich kohlenstoffhaltige) Material wurde dann mit oxidierenden Mitteln, darunter Perchlorsäure, behandelt, um die reaktiveren Kohlenstoffverbindungen zu entfernen. Übrig blieben hauptsächlich Nanodiamanten, SiC und einige refraktäre Oxide, wobei die Nanodiamanten nochmals in einer kolloidalen Suspension von den übrigen Bestandteilen abgetrennt wurden. Hochauflösende REM Bilder von SiC-Körnern, aufgenommen mit dem Multiscan Lab (Fa. Omicron Nanotechnology GmbH) sind in Abb. 4.2.1c dargestellt. Bedingt durch den chemischen Trennungsvorgang bildet die Oberfläche der SiC-Körner eine Oxidschicht in Form einer SiO₂-Verbindung aus. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Proben präpariert.

Probe 1 besteht aus einem Siliziumwafer als Trägermaterial, auf den die Reste des chemischen Lösungsprozesses aus einer wässrigen Lösung aufgebracht und bei ei-

ner Temperatur von 80°C eingetrocknet wurden. Zunächst wurde diese Probe für massenspektrometrische Untersuchungen mittels Laser-AblationsTOF-Massenspektrometrie verwendet. Zum Einsatz kam dabei ein gepulster Nd:YAG – Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm, einer Pulsdauer von ungefähr $\tau = 100$ ns und einer mittleren Leistung von rund 1 Watt. Durch die Bestrahlungsdauer von mehreren

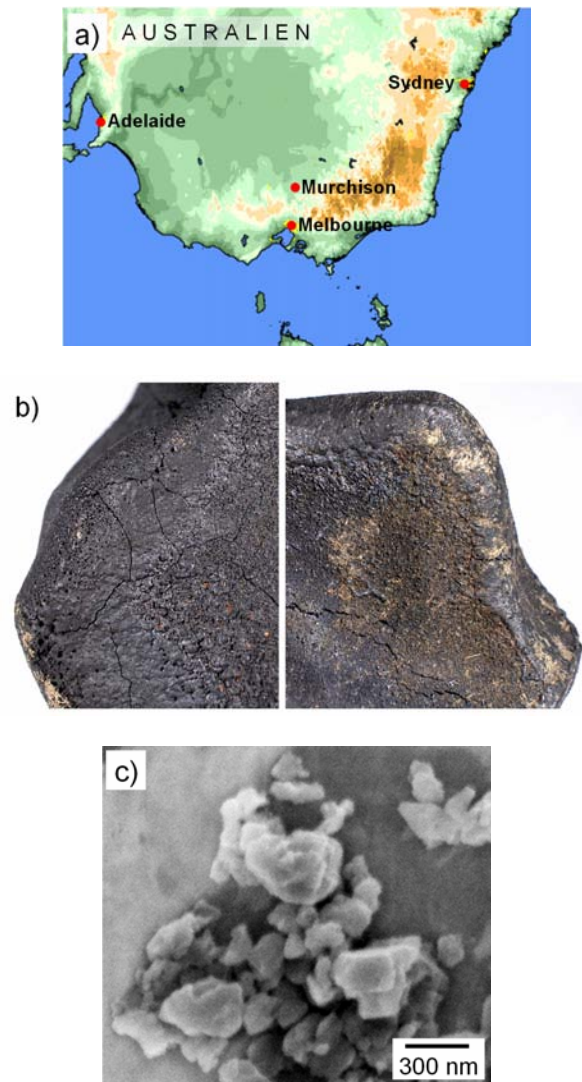


Abb. 4.2.1: a) Karte des Südens von Australien; markiert ist der Ort Murchison, in dessen Nähe der Murchison-Meteorit einschlug [FAL06]. Bruchstücke des Meteoriten sind in b) dargestellt; mit freundlicher Genehmigung von U. Ott et al. c) Hochauflösende REM Aufnahme einer Gruppe von SiC-Körnern auf Probe 2 (Gold Substrat), aufgenommen mit dem Multiscan Lab.

Minuten ist es höchst wahrscheinlich zu einem deutlichen Energieeintrag und damit verbunden auch zu einer Temperaturerhöhung gekommen. Zahlenwerte hierzu lassen sich aber nur sehr schwer abschätzen. Durch die makroskopische Größe des Strahlenfokus von etwa 1 mm ist auch ein Großteil des Probenbereiches dem Energieeintrag durch den Laser ausgesetzt gewesen. Nach der massenspektrometrischen Untersuchung wur-

den die Körner für die hier vorgestellten Untersuchungen auf das Siliziumsubstrat umgeschichtet. Eine REM Aufnahme der Probe 1 ist in Abb. 4.2.2a zu sehen. Es handelt sich hierbei um ein zusammengesetztes Bild aus hochaufgelösten Einzelaufnahmen. Abb. 4.2.2b zeigt eine Vergrößerung des markierten Bereiches aus a. Neben einzelnen Körnern, die stark in ihrer Größe variieren, ist auch deutlich eine Zusammenballung mehrerer Körner zu größeren Strukturen zu erkennen (siehe Pfeile),

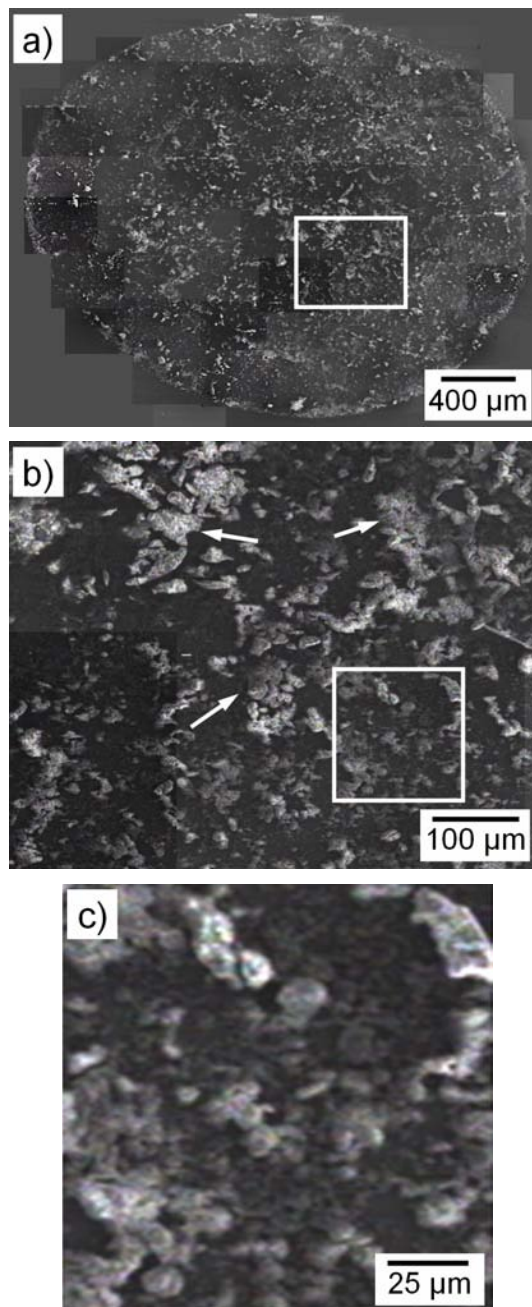


Abb. 4.2.2: a) – c) REM Aufnahmen von Probe 1 (SiC-Körner auf Si-Substrat) bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die jeweilig nachfolgende Aufnahme stellt eine Vergrößerung des markierten Bereiches in der vorhergehenden dar. Neben einzelnen Körnern sind auch größere Zusammenballungen von Körnern (siehe z. B. Pfeile in b) zu erkennen. Es fand vor dem Aufbringen der Körner keine Größenselektierung statt.

deren Ausdehnung sich auf bis zu einige 10 μm beläuft. Bei genauerer Betrachtung fällt zudem auf, dass in den vermeintlich leeren Zwischenräumen eine hohe Anzahl kleinerer Körner vorhanden ist (siehe Vergrößerung der weißen Markierung aus b in c). Insgesamt ist die Korndichte damit so hoch, dass eine Unterscheidung einzelner Körnern in vielen Bereichen nicht möglich ist.

Für **Probe 2** wurde als Trägermaterial ein Standardhalter des NanoSIMS verwendet. Damit sollte schon ein späterer, möglichst direkter Probentransfer zwischen den beiden Messsystemen (XANES-PEEM und NanoSIMS) berücksichtigt werden. Der Halter besteht aus einem Edelstahlkörper mit mittig aufgebrachter Goldfolie, in die eine Gitterstruktur hineingepresst wurde. Diese Struktur dient dem besseren Wiederauffinden einzelner Körner. Der Wechsel vom Si Substrat auf ein Material, welches nicht in den Körnern vorhanden ist, war ein wichtiger Schritt, der sich aus den Resultaten der Untersuchung von Probe 1 ergeben hat (siehe nächsten Abschnitt). Ebenso im Gegensatz zu Probe 1 wurden hier die Körner in einer viel geringeren Konzentration aufgebracht, so dass diesmal auch deutlich Einzelkörner mit ihrer typischen Größe von ca. 200 - 500 nm erkennbar waren. Abb. 4.2.3a zeigt eine REM Aufnahme des gesamten Probenbereichs. Zunächst springt die Gitterstruktur in der Goldfolie mit den aufgetragenen SiC-Körnern (schwarze Punkte und Flecken im Innern) direkt ins Auge. Am Rand ist noch ein Teil des Edelstahlhalters sichtbar. Die schwarze Markierung oberhalb der Gitterstruktur war als eine zusätzliche grobe Orientierung gedacht. Eine jeweilige Vergrößerung der markierten Probenbereiche 1, 2 und 3 ist in b, c und d dargestellt. Deutlich lassen sich einzelne Körner ab Größen von ca. 1 μm , aber auch wieder ganze Zusammenballungen mit Ausdehnungen bis zu 15 μm beobachten. Eine verstärkte Anhäufung von Körnern tritt dabei in den Stegen der Gitterstruktur (Vertiefungen in der Goldfolie) auf. Im Vergleich zu Probe 1 ist bei Probe 2 die Korndichte aber deutlich geringer, so dass hier einzelne Körner zugeordnet werden können.

Beim Vergleich mit Abb. 4.2.2 ergibt sich ein unterschiedlicher Helligkeitskontrast der SiC-Körner; einmal erscheinen sie hell, das zweite Mal dunkel. Dabei wurden beide Abbildungen mit demselben REM bei derselben Strahlenergie unter Verwendung eines seitlich angebrachten SE-Detektors aufgenommen. Die Ursache für den unterschiedlichen Helligkeitskontrast wird hierbei in erster Linie in der unterschiedlichen Sekundärelektronenausbeute der verschiedenen Substratmaterialien gesehen. Gold hat nicht nur eine höhere maximale Ausbeute als Si, sie wird zudem auch noch bei höheren

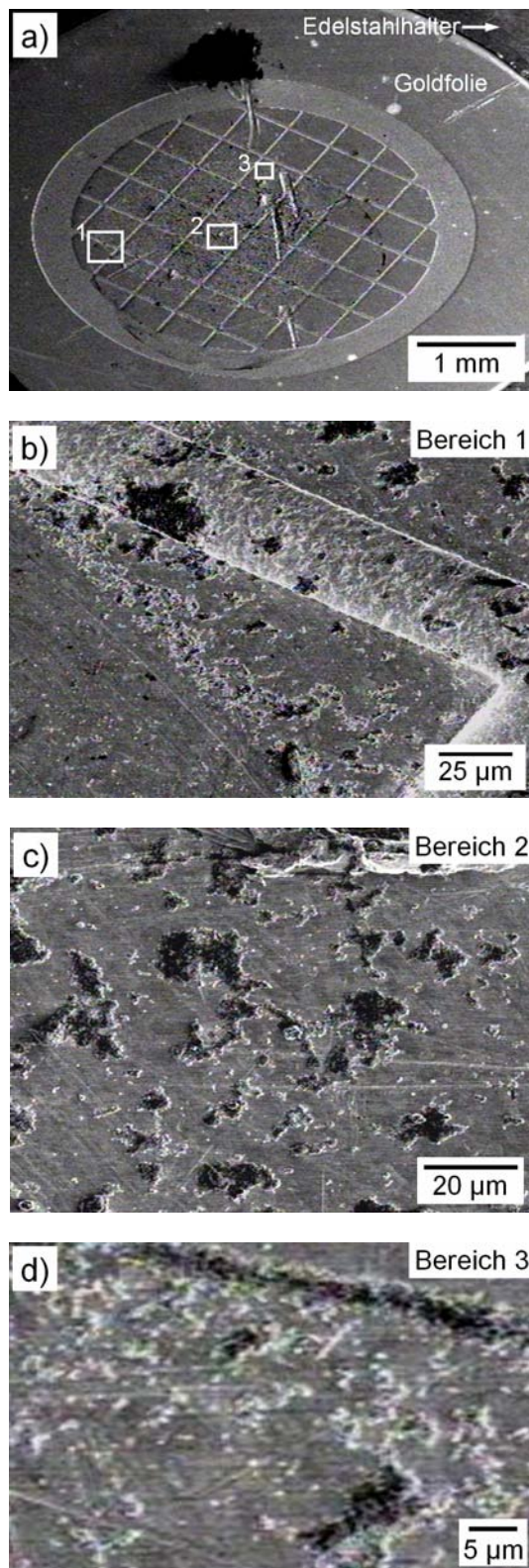


Abb. 4.2.3: REM Aufnahmen von Probe 2 (SiC-Körner auf Goldfolie). a) Übersichtsaufnahme; deutlich zu erkennen ist die Gitterstruktur in der Goldfolie. b), c) und d) Vergrößerungen der markierten Bereiche 1, 2 und 3; zu erkennen sind einzelne Körner und Kornansammlungen mit Größen von $< 1 - 15 \mu\text{m}$.

Anregungsenergien erreicht (Maximum von 1,4 bei 800 eV im Gegensatz zu Si mit Maximum von 1,1 bei 250 eV, relative Werte in Bezug auf Ausbeute von Graphit) [LID06]. Somit hat Gold auch bei einer primären Anregungsenergie von 5000 eV eine deutlich höhere Sekundärausbeute als Si, wodurch vermutlich auch der Helligkeitsunterschied in den SiC-Körnern zustande kommt. Eine genauere Diskussion ist aufgrund fehlender Literaturdaten zur Sekundärelektronenausbeute von SiC leider nicht möglich.

4.3 Elektrostatische Aufladung einzelner Körner

Bei der Interpretation von XPS Spektren, wie im nachfolgenden Kapitel angeführt, müssen stets mögliche Effekte und Artefaktstrukturen aufgrund von elektrostatischen Aufladungen mit berücksichtigt werden. Diese treten dann auf, wenn z. B. aufgrund einer Oxidschicht wie SiO_2 teilweise isolierte Proben, photoemissionsspektroskopisch untersucht werden. Aufladungseffekte können sich dabei in den Spektren auf zweierlei Art und Weise äußern, die sich recht gut identifizieren lassen. Abb. 4.3.1 zeigt schematisch ihr Zustandekommen auf. Bei *fluktuierender Aufladung* (a) entstehen Emissionslinien, die im Vergleich zu den echten XPS Linien scheinbar schmaler ausfallen (häufig nur ein bis zwei Messpunkte). Die Begründung liegt hierbei in der kurzen Entladezeit eines zuvor aufgeladenen Bereichs in Relation zur Integrationszeit pro Bild. Während der Bestrahlung mit Röntgenlicht entlädt sich ein aufgeladenes Objekt durch einen spontanen Elektronenfluss (Mikroentladung) vom leitfähigen Untergrund. Durch das zunächst ausbleibende Nachfließen von Elektronen, lädt sich das Objekt wieder auf und es kommt mit dem nächsten spontanen Elektronenfluss aus dem Untergrund zu

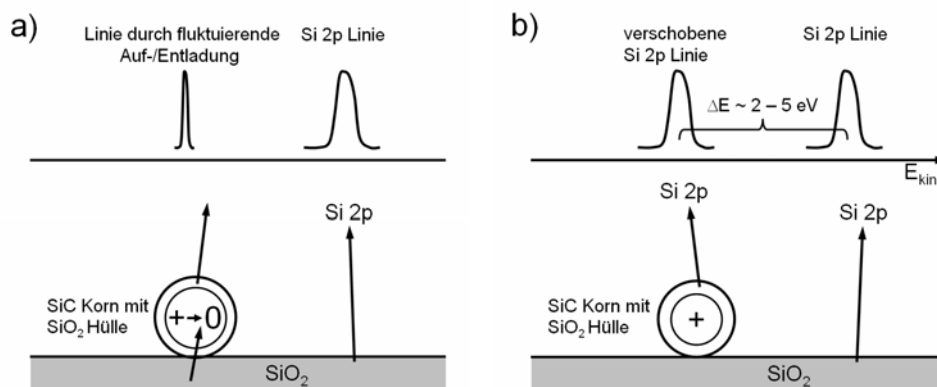


Abb. 4.3.1: Schematische Darstellung der a) fluktuierenden Aufladung und b) Aufladung im dynamischen Gleichgewicht und deren Äußerung in XPS Spektren.

einem oszillierenden Verhalten. Durch die spontane Entladung, die in Relation zur Messzeit deutlich kürzer abläuft, kommt es zu einem Emissionssignal mit scheinbar reduzierter Halbwertsbreite bei einer scheinbar höheren Bindungsenergie. Solche Artefaktstrukturen durch fluktuierende Aufladungen konnten bei den nachfolgenden dargestellten Ergebnissen nicht beobachtet werden.

Im Fall einer *Aufladung im dynamischen Gleichgewicht* (b) verursachen Bereiche, die während der Messung permanent aufgeladen sind, eine signifikante Verschiebung aller Linien, die aus dem aufgeladenen Bereich stammen. Die Verschiebung verläuft dabei zu höheren Bindungsenergien, typischerweise um einige wenige Volt. Es bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen emittierten und vom Substrat nachfließenden Elektronen aus. Durch ein positiv aufgeladenes emittierendes Objekt verringert sich die kinetische Energie der emittierten Elektronen, was als scheinbar höhere Bindungsenergie in Erscheinung tritt. Dies betrifft alle emittierten Elektronen aus dem aufgeladenen Objekt und damit sämtliche XPS Linien in einem Spektrum. Solche Spektren ergeben sich bei Objekten, deren elektrischer Kontakt zum Substrat zwar verringert ist, was zu einer permanenten Aufladung führt, der aber dennoch einen ausreichenden Nachschub an Elektronen für den Emissionsprozess gewährleistet. Vor allem bei strukturierten Objekten oder bei Zusammenballungen von mehreren Objekten tritt häufig nur eine teilweise, lokal begrenzte Aufladung auf. In solchen Fällen lassen sich in der Regel Doppelpeakstrukturen oder aber Linien mit einem ausgeprägten Schulterbereich beobachten. Denn dann emittiert der nicht aufgeladene Teil ein energetisch unverschobenes Spektrum, während die aufgeladenen Bereiche verschobene Linien verursachen. Die Überlagerung zu einem Messsignal führt dann je nach Intensitätsverhältnis der einzelnen emittierenden Bereiche zueinander zu der Doppelpeakstruktur (beide Bereiche emittieren in etwa gleichstark) oder einer XPS Linie mit ausgeprägter Flanke (ein Bereich dominiert in seiner Emission den anderen). Eine vollständige Verschiebung aller Linien in einem Spektrum konnte in den oben aufgeführten Messungen nicht beobachtet werden. Allerdings gibt es ein paar Spektren, bei denen Peakverdopplung oder Schulterbildung das Resultat einer lokalen Aufladung sein könnten. Abb. 4.3.2 zeigt als Beispiel lokale XPS Spektren aufgenommen an Probe 1 mit dem NanoESCA (siehe nachfolgendes Kapitel). In a ist deutlich eine Doppelpeakstruktur in der Si 2p Linie zu erkennen, mit zwei Peaks bei 106,5 und 104,0 eV Bindungsenergie. Da die XPS Linien von den Si-Verbindungen SiO₂, SiC oder Si-C-O alle bei einer

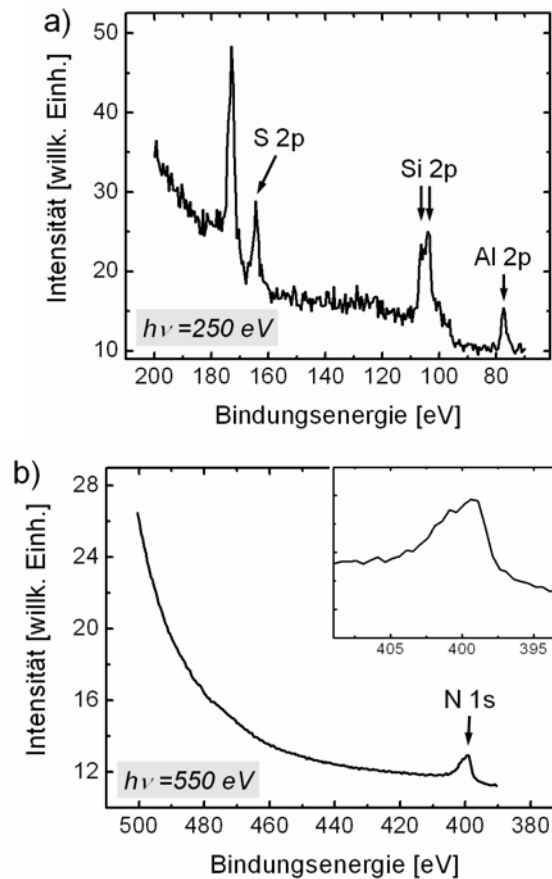


Abb. 4.3.2: a) XPS Spektrum mit Doppelpeakstruktur in der Si 2p XPS Linie ($\Delta E = 2,5 \text{ eV}$). b) XPS Spektrum mit höherenergetischer Schulter in der N 1s XPS Linie ($\Delta E = 2 \text{ eV}$). Beide Strukturen können auf Aufladungseffekte zurückzuführen sein.

Bindungsenergie von 104 eV liegen [HOL99, HUA03] und andere Siliziumverbindungen nicht in der Probe vorhanden sein dürften, handelt es sich bei der 106,5 eV XPS Linie wahrscheinlich um eine durch chemical shift oder Aufladung um 1,5 eV verschobene SiO_2 Linie.

Die N 1s Linie im Spektrum von b weist eine um etwa 2 eV verschobene Schulter auf. Wie schon diskutiert, stammt der homogen verteilte Stickstoff aus der natürlichen Probenkontamination durch die Umgebungsluft. Dass sich dabei unterschiedliche Bindungsumgebungen gebildet haben sollten, die chemisch verschobene XPS Linien hervorbringen, wird als nicht sehr wahrscheinlich angesehen. Deshalb wird die Schulter im Spektrum eher als die durch Aufladung verschobene N 1s Linie interpretiert.

Sichtbare Verschiebungen bzw. Aufspaltungen der im nachfolgenden Kapitel gemessenen Hauptlinien Si 2p, C 1s und Al 2p betragen in allen Fällen nur wenige eV. Daraus lässt sich schließen, dass die positive Oberflächenladung bereits bei einer Spannungsdifferenz von wenigen Volt abfließt, vermutlich durch einen Tunneleffekt von Elektronen aus dem Substrat durch eine dünne isolierende Barriere.

Ein weiterer Einfluss von aufgeladenen Probenbereichen speziell in der abbildenden XPS ist in Form von *Bildverzerrungen* sichtbar, die aus elektrostatischen Mikrofeldern resultieren [NEP00]. Z.B. erscheint ein Meteoritenkorn oder eine Korngruppierung dann unscharf, weil die Trajektorien der Photoelektronen in der Nähe des aufgeladenen Objektes deformiert werden. Unschärf oder „verwaschen“ erscheinende Bildsignale sind folglich ein mögliches Indiz für Aufladungen. Die Höhe der Aufladung ist durch die Dicke und Struktur der Isolationsbarriere zur Unterlage begrenzt. Ferner spielt die Krümmung der geladenen Oberfläche für die Maximalfeldstärke eine Rolle. Es ist bekannt, dass die Photoleitfähigkeit einer mit nativem Oxid bedeckten Si-Oberfläche, wie dies beim verwendeten Si Wafermaterial als Substrat für Probe 1 sicherlich der Fall gewesen ist, ausreicht, um Aufladungen zu vermeiden. Entweder sind die sich aufladenden Objekte selbst gute Isolatoren oder sie könnten zufällig auf einer Gruppe von anderen Objekten (z. B. SiC-Körner) liegen. Für einen daraus abgeschätzten Abstand von 1 μm lässt sich eine „Durchbruchsspannung“ von ca. 10 V abschätzen (entsprechend einer Feldstärke von 100 kV/cm bei vernachlässigter Oberflächenkrümmung)

In Zukunft sollten bei dem Verdacht auf Aufladungen immer Spektren bei verschiedener Photonenintensität aufgenommen werden, da die Höhe der Aufladung mit wachsendem Photonenfluss ansteigt. Bei der Aufnahme der XPS Spektren im nachfolgenden Kapitel waren jedoch zunächst keine Signaturen von Aufladungen sichtbar, so dass die Lichtintensität nicht variiert wurde.

Während letzterer Effekt, d.h. die Bildverzerrungen auch bei den XANES-PEEM Untersuchungen des Kapitels 4.5 einen Hinweis auf Aufladungen darstellen, tritt jedoch *im XANES keine Verschiebung der Struktur durch Aufladungen* auf. Anfangs- und Endzustand werden bei XANES in gleicher Weise verschoben. Es verschiebt sich zwar das Emissionsspektrum, aber das PEEM ist nur auf die niederenergetischen Sekundärelektronen eingestellt. Dafür sind die Trajektorien der langsamen Sekundärelektronen empfindlicher auf lokale Mikrofelder, als die im NanoESCA beobachteten schnellen XPS Elektronen. D.h. die Bildverzerrungen sollten in diesem Fall größer sein.

4.4. NanoESCA Messungen an Probe 1

Zunächst soll kurz auf eine Bearbeitung der hier präsentierten Bilderfolgen eingegangen werden. Werden die Verteilungsbilder in den nachfolgenden Abbildungen miteinander verglichen, dann fällt auf, dass das Gesichtsfeld in Abhängigkeit der Bin-

dungsenergie bzw. der kinetischen Elektronenenergie deutlich variiert. Dabei liegt das Problem nicht so sehr in einer lateralen Verschiebung als viel mehr in einem Aufblähen bzw. Kontrahieren der Bilder. Diese Änderung des Bildmaßstabs verläuft monoton mit zunehmender kinetischer Elektronenenergie. Ursache hierfür ist der chromatische Fehler der elektrostatischen Optik des NanoESCA, bei den hier verwendeten Betriebsparametern (vor allem bei dem Gesichtsfeld von $500\ \mu\text{m}$). Die chromatische Aberration der elektrostatischen Linsen wirkt sich direkt auf die laterale Vergrößerung aus. In dem verwendeten Prototypgerät wurde dieser Effekt noch nicht in der elektronenoptischen Ansteuerung kompensiert. Eine Variation des Bildmaßstabes wirkt sich dramatisch auf die Extraktion von Spektren aus lokalen Bereichen aus, da hierbei die gewählte Probenposition unter dem zuvor markierten Bereich hinweg laufen kann. Damit variiert im extrahierten Spektrum neben der Elektronenenergie gleichzeitig auch die Probenposition. Deshalb wurden alle ausgewerteten Bilderfolgen vor Extraktion der Spektren bzgl. der Änderung des Bildmaßstabes korrigiert. Dies geschah zunächst durch eine manuelle Bestimmung der Änderung anhand von Stützpunkten in jeder Bilderfolge. Diese wurde anschließend durch das Anfitten mit einem Polynom mathematisch beschrieben, mit der eine Umskalierung der einzelnen Bilder und damit eine Korrektur der Maßstabsänderung erfolgen konnte. Als Resultat ergab sich eine weitgehende Kompensation der Änderung des Gesichtsfeldes innerhalb einer Bilderfolge. Durch eine zweite Korrektur zur Minimierung einer noch vorhandenen lateralen Bildverschiebung konnte die Änderung des Gesichtsfeldes noch weiter verringert werden. Die so korrigierten Bilderfolgen ließen jetzt eine lokale Auswertung zu. Als Nachteil der Korrektur ergab sich ein Verlust an Bildinformationen, da nur der Bereich der Bilderfolge übrig blieb, der allen Bildern eigen war (Schnittmenge der Pixel). Deshalb entstammen die dargestellten Verteilungsbilder auch den unkorrigierten Bilderfolgen. Die Spektren wurden aber aus den korrigierten extrahiert.

Die Untersuchung von Probe 1 fand am BESSY II Strahlrohr UE52 SGM [SEN01, GOD03] statt. Abb. 4.4.1a zeigt zunächst eine UV-PEEM Übersichtsaufnahme mit einem Gesichtsfeld von $500\ \mu\text{m}$, gemessen im Betriebsmodus 1 des NanoESCA. Die SiC-Körner (vor allem die größeren Ansammlungen) erscheinen als dunkle inselartige Strukturen. Die Austrittsarbeit von Silizium liegt bei etwa $4,6\ \text{eV}$, während die für SiC (6H-SiC) bei $6,5\ \text{eV}$ liegt [BRA96]. Bei Photonenenergien von $< 5,2\ \text{eV}$ (Spektrum der Hg-Lampe) lässt sich aufgrund der Unterschiede in der Austrittsarbeit ein Kontrast

erwarten, der die SiC-Körner im Vergleich zur Oberfläche des Si Wafers dunkler erscheinen lässt, wie dies in Abb. 4.4.1a auch zu beobachten ist.

Die Identifikation von Submikrometer großen SiC-Körnern ist in Abb. 4.4.1b dargestellt, in der zwei energiegefilterte Bilder mit einem Gesichtsfeld von $35\ \mu\text{m}$ zu sehen sind. Als Anregungsquelle diente hier Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von $140\ \text{eV}$ (1. Harmonische eines Gitters mit $900\ \text{Linien pro mm}$ und $20\ \mu\text{m}$ Austrittsspalt). Beide Bilder zeigen vergrößert denselben weiß markierten Probenbereich aus a, aufgenommen innerhalb der Flanke der langsamen Sekundärelektronenverteilung (vergleiche mit Kapitel 1, Abb. 1.1.3). Das obere Bild (b) wurde bei einer Energie der emittierten Elektronen von $4,4 \pm 0,4\ \text{eV}$ oberhalb der Fermikante aufgenommen, welche gerade ausreichen kann um die Silizium Austrittsarbeit von $4,6\ \text{eV}$ zu überwinden. Aufnahme (b) wird als Emissionsbild vieler einzelner SiC-Körner interpretiert, mit Korngrößen von bis zu $3\ \mu\text{m}$. Das sichtbare unterschiedliche Emissionsverhalten zwischen den SiC-Körnern und dem Si-Substrat lässt sich durch einen großen spektralen Unterschied im Emissionsverhalten, insbesondere durch eine unterschiedliche Sekundäremissionsausbeute der beiden Materialien verstehen. Während bei einer kinetischen Elektronenenergie von $4,4\ \text{eV}$ die Emission der SiC-Körner deutlich überwiegt, dominiert im unteren Bild (c) (Elektronenenergie von $5,8 \pm 0,4\ \text{eV}$ oberhalb der Fermikante) die Emission vom Substrat und überstrahlt dabei die einzelnen Körner vollständig. Solch ein großer Unterschied in der Nähe der niederenergetischen Abschneidekante im Spektrum war unerwartet und benötigt für eine zukünftige vollständige

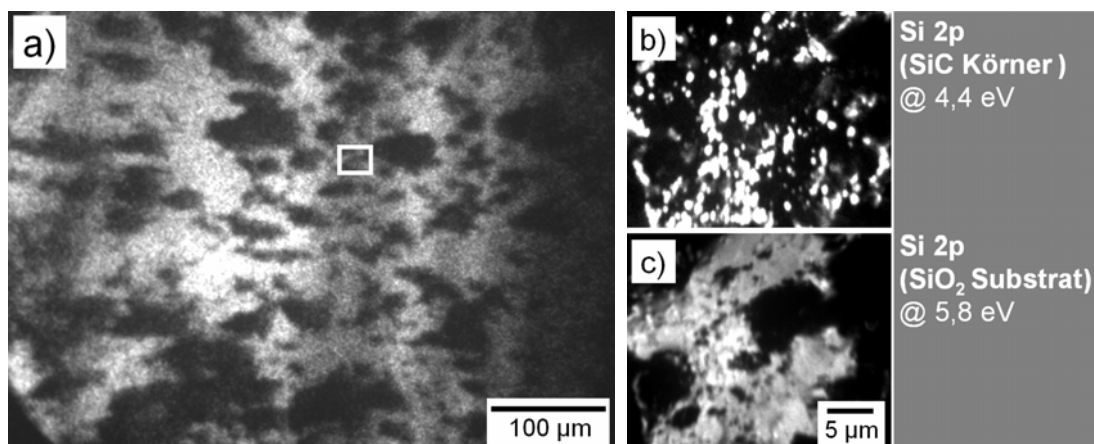


Abb. 4.4.1: a) UV-PEEM Aufnahme von Probe 1. Vor allem größere Körner und Kornansammlungen treten als dunkle Inseln hervor. b) Darstellung zweier energiegefilterter ESCA Bilder, aufgenommen bei $4,4\ \text{eV}$ und $5,8\ \text{eV}$ in dem kleinen markierten Ausschnitt aus a). Identifikation einzelner Körner (Bild oben) aufgrund eines unterschiedlichen spektralen Kontrastes zum Si Substrat (Bild unten).

Klärung noch genauere Untersuchungen. Interessant wären z. B. orts aufgelöste Messungen des vollständigen Sekundäremissionspeaks. Ein wichtiger Beitrag resultiert vermutlich aus der Tatsache, dass die mittlere freie Weglänge in den verschiedenen Materialien von den elektronischen Zuständen bzw. Bändern abhängt. In Bereichen von Bandlücken können sehr große mittlere freie Weglängen bis >50 nm auftreten. Dies könnte bei b in SiC der Fall sein, während bei der Energie von c bereits das Leitungsband erreicht wird und dadurch die Weglänge 1-2 Größenordnungen kleiner ist.

Neben solchen Unterschieden in der Emissionsausbeute, können Intensitätsschwankungen der emittierten Elektronen auch durch lokale Änderungen im elektrischen Feld zwischen Probe und Extraktorlinse der PEEM Säule verursacht werden. Variationen in der Proben topographie führen zu einer Änderung im Emissionsverhalten, vor allem an Kanten und Spitzen [STÖ00]. Die REM Aufnahmen von Probe 1 in Abb. 4.2.2 zeigen, dass die Topographie der Probe hauptsächlich von den SiC-Körnern bestimmt wird. Damit können auch die lokalen Felderhöhungen an den SiC-Körnern zu einer erhöhten Emission führen.

Im selben Gesichtsfeld wie bei Abb. 4.4.1a wurden Bilderserien von der Fermikante bis 500 eV und von 610 eV bis 750 eV aufgenommen. Die Schrittweite betrug 0,5 eV. Da die Transmissionsfunktion der Kontrastblende in der PEEM Optik des NanoESCA exponentiell mit der Elektronenenergie abnimmt [ZIE99], wurde nicht ein einzelner 3D Bildersatz durchgängig bei einer konstanten Photonenenergie gemessen, sondern schrittweise in insgesamt sechs Blöcken bei Photonenenergien von $150 \pm 0,01$ eV, $250 \pm 0,03$ eV, $350 \pm 0,02$ eV, $450 \pm 0,04$ eV, $550 \pm 0,07$ eV und $800 \pm 0,13$ eV. Die Fehler wurden entsprechend Kapitel 2.5 in Abhängigkeit der Strahlrohereinstellungen (Harmonische, Gitter, Austrittspalt und Photonenenergie) anhand von veröffentlichten Datensätzen bestimmt [SEN01, GOD03]. Für die ersten beiden Photonenenergien wurde die 1. Harmonische eines Gitters mit 900 Linien pro mm verwendet, für alle anderen die 3. Harmonische eines Gitters mit 1200 Linien pro mm. Die Breite des Austrittspalts betrug 20 μm . Die analysierten kinetischen Elektronenenergien lagen stets in einem Bereich von ca. 50 eV bis 175 eV. Um keinerlei Informationen zu verlieren und eine gewisse Vergleichbarkeit der Intensitäten einzelner Linien in allen Spektren zu behalten, wurden die einzelnen Bildersätze sich überschneidend gemessen, so dass signifikante Signale sowohl in dem einen als auch in dem anderen vorkommen. Zur Umrechnung der nachgewiesenen Elektronenenergien auf Bindungsenergien konnte in diesem Fall direkt die Fermikante verwendet werden. Dadurch lässt sich der Fehler in

der Bindungsenergie gegenüber der Diskussion in Kapitel 2 etwas anders darstellen. Zum einen lässt sich die Position der Fermikante aufgrund der gewählten Schrittweite von 0,5 eV nur mit einer gewissen Ablesegenauigkeit angeben. Als Fehlerwert wird hierfür die halbe Schrittweite von $\pm 0,25$ eV gewählt. Der gleiche Fehlerwert ergibt sich auch für die Bestimmung der Linienpositionen. Dazu kommt noch die Unsicherheit in der Photonenenergie, die, wie oben angegeben, zwischen $\pm 0,01$ eV und $\pm 0,08$ eV variiert. Für den Gesamtfehler in der Bindungsenergie ergibt sich somit ein Wert zwischen $\pm 0,51$ eV (bei $h\nu = 150$ eV) und $\pm 0,63$ eV ($h\nu = 800$ eV).

XPS Spektren, die durch Mittelung der Bildinformation des gesamten Gesichtsfeldes aus den einzelnen Datensätzen extrahiert wurden, sind in Abb. 4.4.2 dargestellt. Sie geben eine Übersicht über die im Gesichtsfeld dominierenden Elemente. Zusätzlich angegeben sind die jeweils verwendeten Photonenenergien. Neben dem Valenzband fallen zunächst drei dominierende Linien bei Bindungsenergien von 103,5 eV, 164 eV und 284,5 eV auf. Im Vergleich mit der Literatur können diese Linien innerhalb ihres Fehlers dem Si 2p, dem S 2p und dem C 1s zugeordnet werden [WAG79]. Darüber hinaus finden sich zwei kleinere Linien bei 74,5 eV und 154,5 eV, welche der Al 2p und der Si 2s Linie entsprechen. Bei höheren Bindungsenergien findet sich noch N 1s bei 399 eV und F 1s bei 688 eV [WAG79]. Zur weiteren Diskussion dieser Linien sind in Abb. 4.4.3 a – f die zugehörigen Elementverteilungsbilder, mit Ausnahme des Aluminiums, angegeben. Alle sechs Bilder zeigen eine im gesamten Gesichtsfeld verteilte mehr

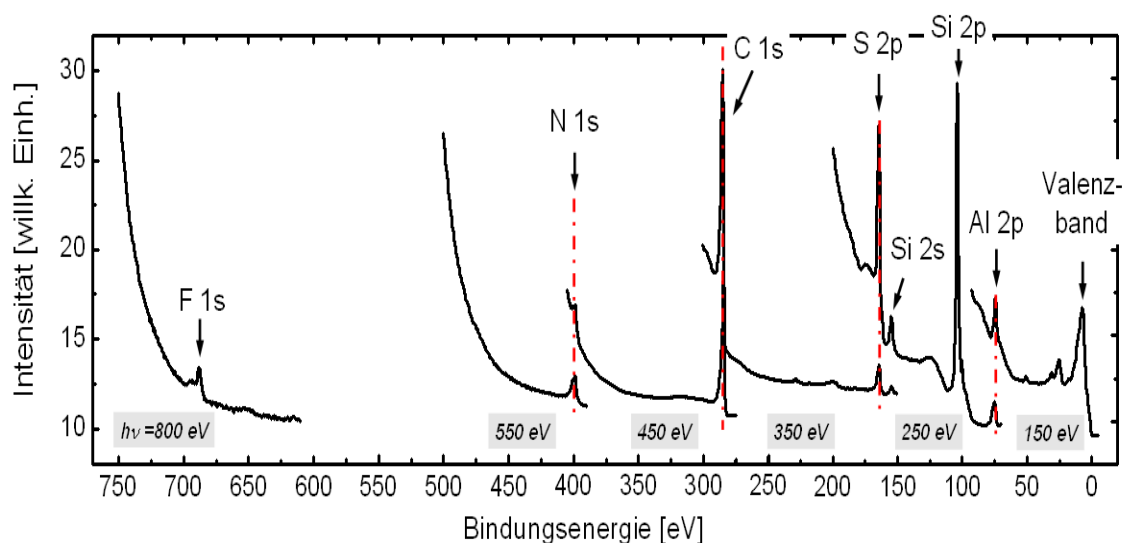


Abb. 4.4.2: Übersichtsspektren der Probe, extrahiert aus den sechs Bilderfolgen durch Mittelung der Intensität des gesamten Gesichtsfeldes. Darstellung der am häufigsten vertretenen Elemente. Neben den Elementen der Matrix der Körner, Si und C, treten auch Verunreinigungen durch den chemischen Trennungsvorgang (F, S) und durch Kontamination an Luft (C, N) auf.

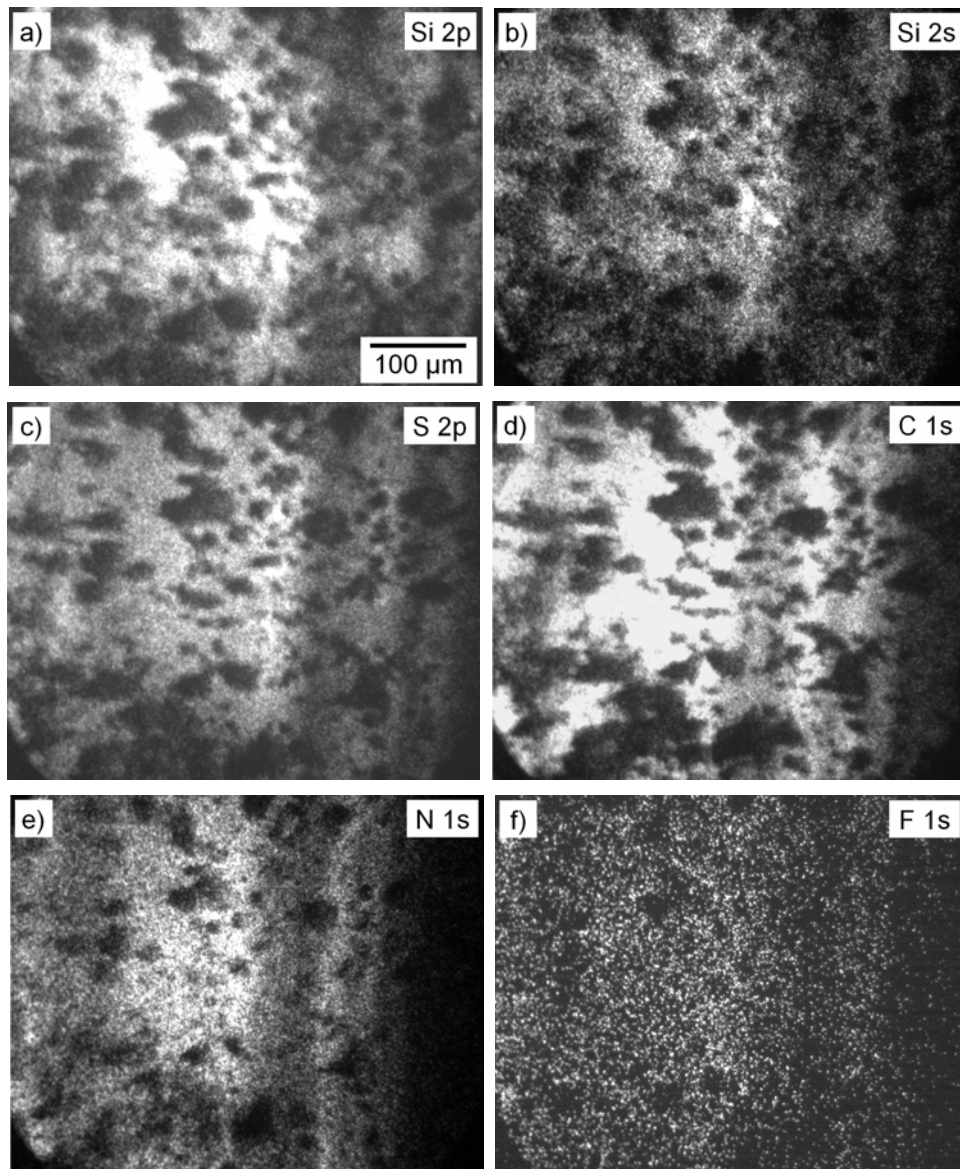


Abb. 4.4.3: Darstellung der Verteilungsbilder der in Abb. 4.4.2 auftretenden Elementlinien, mit Ausnahme des Aluminiums. Bindungsenergien der Verteilungsbilder: a) 103,5 eV, b) 154,5 eV, c) 164 eV, d) 284,5 eV, e) 399 eV und f) 688 eV. Der Maßstab in a) besitzt für alle 6 Bilder Gültigkeit.

oder weniger starke Signalintensität. Die Si 2p Linie entspricht in ihrer energetischen Lage Si in SiO_2 . Die Elementverteilung in a) wird deshalb dahingehend interpretiert, dass sowohl ein Großteil der vor allem kleineren SiC-Körner, mit ihrer SiO_2 Schale wie auch das Siliziumsubstrat nicht weiter trennbar wiedergegeben werden. Bei den dunklen Strukturen handelt es sich um die oben beobachteten großen Ansammlungen von Körnern, die wieder weniger stark emittieren. Analog gilt dies auch für b), wobei hier zusätzlich in der Bildmitte eine deutlich überhöhte Signalintensität zu erkennen ist, welche im späteren Verlauf noch genauer untersucht wird. Beim Vergleich der Signalintensität (integrierte Linienfläche) der Si 2p Linie mit der der Si 2s Linie in Abb. 4.4.2 stellt sich

heraus, dass das Flächenverhältnis von Si 2s : Si 2p mit etwa 1 : 7,7 (ermittelt nach Untergrundabzug, der Tougaard-Untergrund wurde durch eine Gerade angenähert) deutlich kleiner ausfällt, als in XPS Spektren, bei denen herkömmliche Laborröntgenquellen (Mg K α oder Al K α) als Anregungsquellen verwendet wurden. Das Flächenverhältnis beträgt z. B. für Spektren, gemessen mit einer Mg K α Röntgenquelle ($h\nu = 1253,6$ eV), ca. 1 : 1,3 [WAG79]. Dieser deutliche Unterschied in den Flächenverhältnissen lässt sich mit der Abhängigkeit des Photoionisationswirkungsquerschnitts von der Anregungsenergie begründen und auch korrigieren. In Abb. 4.4.4 ist der Wirkungsquerschnitt für die einzelnen Schalen von Si dargestellt (entnommen aus [YEH85]). Es zeigt sich, dass zu niedrigen Photonenenergien hin der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation der einzelnen Schalen unterschiedlich stark ansteigt. Für die Si 2s Schale ändert er sich von 0,02 Mbarn (bei 1250 eV) auf 0,35 Mbarn (bei 250 eV), während er für die Si 2p Schale von 0,02 Mbarn (bei 1250 eV) auf 1,8 Mbarn (bei 250 eV) ansteigt. Wird der oben angegebene Literaturwert des Flächenverhältnisses der beiden XPS Peaks Si 2s und Si 2p von 1 : 1,3 bzgl. der Wirkungsquerschnitte bei den unterschiedlichen Anregungsenergien (250 eV und 1250 eV) korrigiert, lässt sich nach dem Literaturwert ein Flächenverhältnis von rund 1 : 6,5 bei einer Anregungsenergie von 250 eV erwarten. Damit ist schon eine deutliche Annäherung an den Literaturwert von 1 : 7,7 erreicht.

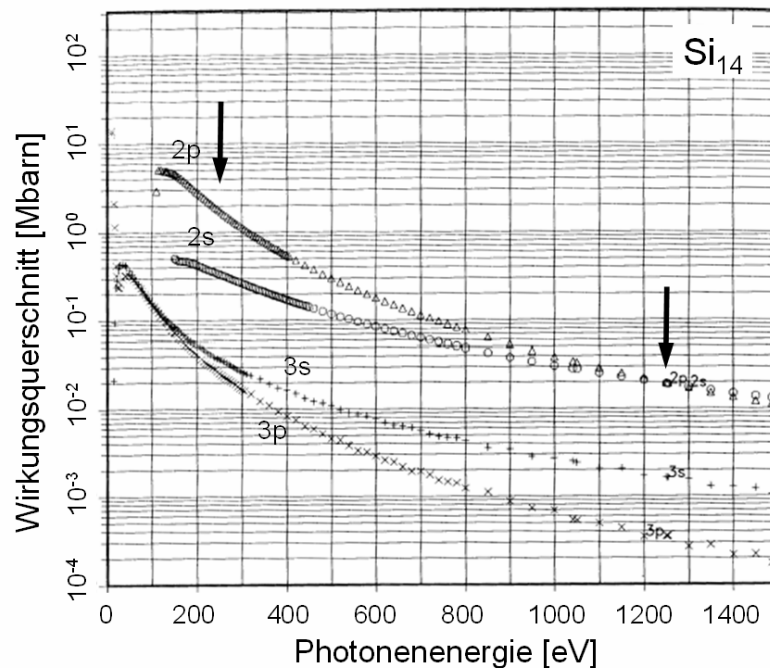


Abb. 4.4.4: Ionisationswirkungsquerschnitt als Funktion der Photonenenergie für die einzelnen atomaren Schalen von Silizium [YEH85]. Die Pfeile kennzeichnen die Werte für die Energie einer Mg K α Laborröntgenquelle (1253,6 eV) und der verwendeten Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 250 eV.

Die noch existierende Diskrepanz kann durch ein unterschiedliches Transmissionsverhalten bei den verschiedenen kinetischen Elektronenenergien erklärt werden. Gemäß Kapitel 2.1 gilt für den Zusammenhang zwischen Transmission T und Elektronenenergie E bei einem Halbkugelanalysator: $T \propto \sqrt{E}$. Die Anregung mit einer Mg $K\alpha$ Röntgenquelle führt für Si 2s und 2p Photoelektronen zu kinetischen Energien von 1099 eV und 1150 eV. Entsprechend ergibt sich ein Transmissionsverhältnis von $T_{\text{Si}2\text{s}} / T_{\text{Si}2\text{p}} = 0,98$. Die Verwendung einer Photonenenergie von $h\nu = 250$ eV führt zu Elektronenenergien von 95,5 eV und 146,5 eV und damit zu einem reduzierten Transmissionsverhältnis von $T_{\text{Si}2\text{s}} / T_{\text{Si}2\text{p}} = 0,81$. Dies bedeutet, dass aufgrund der geringeren Elektronenenergie bei Verwendung von einer Photonenenergie von 250 eV das Transmissionsverhalten der Messapparatur ein, relativ zum Si 2p Signal, reduziertes Si 2s Signal hervorbringt. Damit fällt auch das Flächenverhältnis von 2s zu 2p XPS Peak geringer aus. Durch die Berücksichtigung der unterschiedlichen Transmissionsverhältnisse lässt sich das oben angegebene Flächenverhältnis von 1 : 6,5 weiter korrigieren. Es ergibt sich ein korrigiertes Flächenverhältnis von 1 : 7,9, womit der Literaturwert von etwa 1 : 7,7 eingestellt wird.

Die in Abb. 4.4.3c dargestellte Verteilung zeigt die von Schwefel 2p. Aufgrund der recht homogenen Verteilung wird vermutet, dass es sich hierbei um einen Überrest des chemischen Präparationsvorgangs handelt, welcher gleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt vorliegt (Eintrocknen der wässrigen Suspension). Generell kommen aber auch Schwefelverbindungen in Meteoritenmaterial vor. Zum einen in Form von Daubreelit (FeCr_2S_4) [KOT07]. Dieses sollte allerdings während des chemischen Präparationsvorgangs mit aufgelöst werden. Dementsprechend ist es relativ unwahrscheinlich das Daubreelit im Probenmaterial zu finden. Weiterhin existieren Objekte mit einer komplexen mineralogischen Zusammensetzung, so genannte Fremdlinge. Diese 1 – 50 μm großen Objekte bestehen neben Metallverbindungen wie Fe-Ni, auch aus Silikaten, Phosphaten, Oxiden, Metallkörnern aus Elementen der Platingruppe und Sulfaten, wie z. B. MoS_2 oder WS_2 [GOR78]. Einzelne dieser Fremdlinge können durchaus den Separationsprozess überstehen und Bestandteil der analysierten Probe geworden sein. Die homogene Elementverteilung in c können sie alleine aber nicht erklären.

Auch das vorhandene Fluor wird als Überrest des chemischen Präparationsvorgangs angesehen. Abb. 4.4.3f zeigt die Verteilung von Fluor auf der Probe. Aufgrund der abnehmenden Strahlintensität bei zunehmender Photonenenergie [SEN01] hat sich hier die Bilddynamik bei gleich bleibender Belichtungszeit deutlich verringert.

Auch wenn das eigentliche Signal durch das Rauschen nur schwer wahrzunehmen ist, lässt sich doch eine eher homogene Intensitätsverteilung erkennen. Aufgrund der energetischen Position der C 1s Linie zeigt die Verteilung der aus der Umgebung adsorbierten Kohlenwasserstoffe und nicht die der SiC-Körner [WAG79, HUA03]. Auch der homogen verteilte Stickstoff in e lässt sich als eine natürliche Probenkontamination durch die Umgebungsluft erklären.

Werden die zu Abb. 4.4.2 korrespondierenden sechs Bildfolgen (jeweils bestehend aus 211 bis 301 Einzelbildern) Bild für Bild analysiert, dann lassen sich bei verschiedenen Energien lokal begrenzte, stark emittierende Bereiche beobachten, was auf das Vorhandensein einer Anzahl unterschiedlicher Elemente hindeutet. Diese sind allerdings in einem solch hohen Maße inhomogen vertreten, dass sie im Übersichtsspektrum nicht aufgelöst werden. Abb. 4.4.5 zeigt XPS Spektren aus lokalen Bereichen mit den jeweils dazugehörigen Verteilungsbildern. Der jeweilige Messbereich für das Spektrum ist markiert, wobei diese Markierung aus Gründen der Übersichtlichkeit deutlich größer gewählt wurde als die tatsächliche Größe des ausgewerteten Bereichs, ca. 5 – 10 μm Durchmesser. Angefangen bei niedrigen Bindungsenergien in der Nähe des Valenzbandes lassen sich mehrere Linien finden. Eine bei 52,5 eV (a), welche innerhalb des Fehlers dem Mg 2p zugeordnet wird, zwei bei 58 bzw. 57 eV (b), zuzuordnen dem Fe 3p mit seiner Spin-Bahn-Aufspaltung in $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ (Literaturwert der Aufspaltung: 1 eV, siehe Markierungen im Spektrum). Mg und Fe sind beides Elemente, die in Form von Spinellen, Fe in Chromit (FeCr_2O_4) und Mg in MgAl_2O_4 , in Meteoritenmaterial vorkommen. In der Regel sollte die chemische Probenpräparation auch die Spinelle auflösen, aber bekannterweise überleben stets einige wenige Spinellkörner den Prozess. Die in c) angegebene XPS Linie liegt bei 75 eV und entspricht dem Al 2p in der Verbindung Al_2O_3 (Korund). Es ist bekannt, dass Korund den chemischen Trennungsprozess übersteht. Die Linie bei 89 eV (d) mit einer Schulter bei rund 87 eV, wird als Ba $4d_{5/2}$ und $4d_{3/2}$ (Literaturwert der Aufspaltung: 2 eV, siehe Markierungen im Spektrum) interpretiert [WAG79]. Hierzu ist bekannt, dass sehr vereinzelt Körner mit einer hohen Bariumanreicherung vorkommen. Im Verteilungsbild von Ba tauchen zwei sehr stark emittierende, flächige Bereiche auf (siehe Pfeile), wo die dazugehörigen Spektren nicht mit möglichen Literaturdaten übereinstimmen. Eine Zuordnung dieser Bereiche wäre deshalb sehr fehlerbehaftet und wurde deshalb auch bei der Elementidentifikation außen vor gelassen. Ein möglicher Grund könnte in einer Aufladung dieser Bereiche liegen.

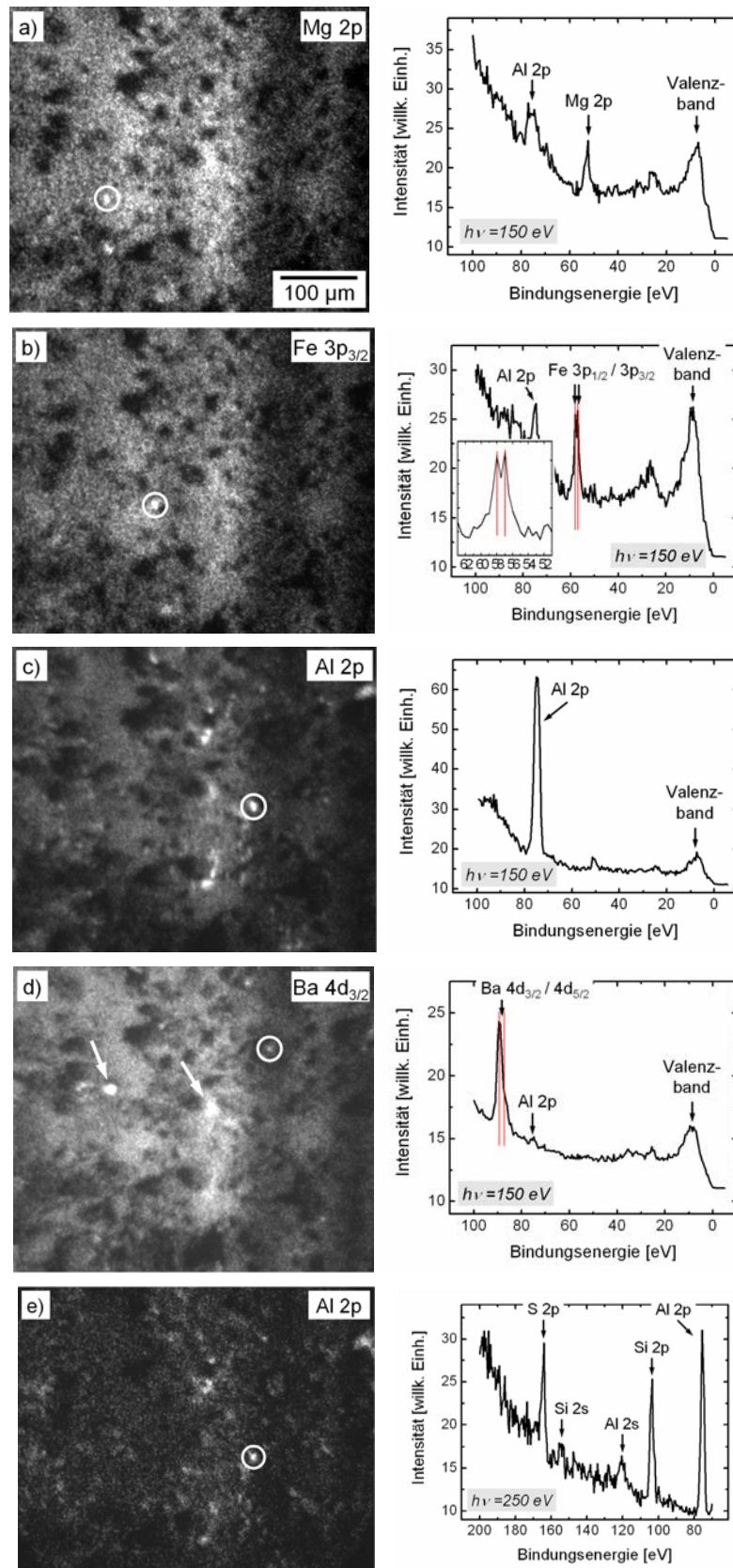


Abb. 4.4.5: Auswertung der ersten Bilderfolge, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 150 eV mit Ausnahme von e, aufgenommen bei 250 eV. Darstellung von Verteilungsbildern verschiedener Elementlinien und lokalen XPS Spektren, extrahiert aus den markierten Probenbereichen. Die Kreise sind größer als die analysierten Bereiche. Bindungsenergien der Verteilungsbilder: a) 52,5 eV, b) 57 eV, c) 75 eV, d) 89 eV und e) 75 eV. Die Linienpaare in b) und d) markieren die relativen Abstände der Spin-Bahnaufspaltung nach [WAG79] (nicht die Absolutposition). Der Maßstab in a) besitzt auch für alle übrigen Bilder Gültigkeit.

In allen Spektren ändert sich mit dem nachgewiesenen Element auch signifikant die Struktur des Valenzbandes. Auch ist die Al 2p Linie in nahezu allen Spektren zu finden. Der Grund hierfür ist offenbar eine hohe Dichte an Korund Körnern. Es wurde auch früher schon beobachtet, dass Korundkörner nach den SiC-Körnern am zweithäufigsten in den chemisch aufbereiteten Proben zu finden sind.

Zur Überprüfung der Konsistenz der Messdaten beim Wechsel der Photonenenergie von 150 eV auf 250 eV wurde in e nochmals die Elementabbildung auf der Al 2p Linie angegeben. Wenn die Gesamtintensität auch durch die Abnahme des Photonenflusses (höhere Energie) geringer geworden ist als in c, so ist trotzdem eine deckungsgleiche Übereinstimmung der hell erscheinenden Körner zwischen beiden Verteilungsbildern zu erkennen. Mindestens 20 Körner (d.h. hell erscheinende „Punktquellen“) lassen sich in beiden Bildern an identischen Stellen identifizieren. Ein Blick auf die benachbarten Energien (b und d) zeigt, dass es sich nicht einfach um „helle Stellen“ der Probe handelt. Dies beweist, dass die nachgewiesenen Signale echte Al 2p-Signale sind und nicht durch Messartefakte (z. B. aufgrund von Aufladungen der Probe) verursacht werden. Die scheinbare Größe der Körner ist durch die Feldverzerrung in der Nähe eines Kornes größer als die tatsächliche Größe [NEP01, NEP02], wie dies in Abschnitt 4.6 noch einmal detaillierter diskutiert wird. Die stark verschiedenen Helligkeiten spiegeln im Wesentlichen die Größenverteilung und eventuell verschiedene Oberflächenbedeckungen der Korundkörner wider. Eine genauere Gegenüberstellung der beiden Bilder findet sich in Anhang A.4.

Lokal auftretende Elementlinien im Energiebereich von 70 eV bis 200 eV sind in Abb. 4.4.6 dargestellt. Neben der Si Linie bei 103,5 eV lässt sich auch eine Linie bei 100,5 eV finden. Abb. a zeigt das Verteilungsbild dieser Linie und ein lokales XPS Spektrum des im Verteilungsbild markierten Bereichs. Es handelt sich hierbei um Si in der Verbindung SiC [HUA03, HOLL99]. Die Eindringtiefe von Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 250 eV ist mit 177 nm sicherlich groß genug, um auch Photoelektronen aus der eigentlichen SiC Matrix herauszulösen. Diese werden aber zum größten Teil von der umgebenen SiO₂ Schicht absorbiert, so dass sie nur mit einer deutlich reduzierten Intensität detektiert werden. Nur da, wo die SiO₂ Schicht kleiner ausfällt oder nicht vorhanden ist, lässt sich lokal ein Spektrum mit einer signifikanten XPS Linie extrahieren. Der Abb. a nach zu urteilen, scheint dies vor allem bei den kleinen SiC-Körnern in den Zwischenräumen der Fall zu sein, daher die flächig erscheinenden Bereiche.

Abb. 4.4.6b zeigt ein Verteilungsbild, aufgenommen bei 173,5 eV, und ein aus dem markierten Bereich lokal extrahiertes Spektrum. Die hier auftretende Elementlinie lässt sich energetisch am ehesten dem Tm 4d zuordnen (Literaturwert: 180 eV [WAG79], siehe Anhang A.2). Die Abweichung vom Literaturwert von 6,5 eV zu niedrigeren Bindungsenergie lässt sich kaum noch durch eine chemische Verschiebung erklären. Das Signal ist sehr stark, so dass die Tm-Konzentration extrem hoch sein müsste. Andererseits sind in der Literatur nur ppm-Konzentrationen an Seltenen Erden gefunden worden. Es muss deshalb nach alternativen Erklärungen für das Signal bei 173,5 eV gesucht werden. Alternativ könnte es sich um das S 2p-Signal eines Korns einer Schwefelverbindung (z. B. ein Fremdling) handeln, welches ca. 10 V aufgeladen ist.

Eine weitere XPS Linie mit einer höherenergetischen Schulter findet sich bei 155 eV. Das entsprechende Spektrum sowie das zugehörige Verteilungsbild sind in c angegeben. Das Verteilungsbild wurde schon in Abb. 4.4.3b bzgl. der Si 2s Linie diskutiert. Dabei fiel auf, dass der Mittenbereich des Bildes eine überhöhte Signalintensität aufweist. Dies bestätigt sich im Flächenverhältnis der Si 2p Linie zu dieser Linie, welches mit 1 : 4,4 deutlich niedriger ausfällt. Eine Zuordnung der Linie bei 155 eV einzig dem Si 2s ist deshalb nicht mehr begründbar. Es wird daher eine Überlagerung von zwei Elementlinien angenommen, wobei die zweite mit Y 3d identifiziert wird. Eine recht gute Bestätigung hierfür ergibt sich aus Abb. d, in der eine weitere Elementlinie in der Nähe des Valenzbandes bei 26 eV (Photonenenergie 150 eV) angegeben wird. Zum einen lässt sich diese Linie recht gut dem Y 4p zuordnen, zum anderen sind die beiden Verteilungsbilder in c und d deckungsgleich. Andererseits erscheinen die Emissionszentren in c und d etwas verwaschen, was wieder auf lokale Felder durch Aufladungen hinweisen würde. Alternativ könnte es sich wieder um ein aufgeladenes Korn handeln, welches zufällig sowohl bei 155 eV als auch bei 26 eV verschobene Linien aufweist. Da Spektren c und d bei verschiedenen Photonenergien aufgenommen wurden, würde die Aufladung aber sehr wahrscheinlich unterschiedlich sein, was eine Analyse praktisch unmöglich macht. Ein Kandidat für ein um wenige eV verschobenes Signal bei 155 eV wäre noch Terbium 4d bei einer Energie von 150 eV. Dieses Element weist im niederenergetischen Bereich eine 5p Linie bei 28 eV auf.

In e findet sich ein Verteilungsbild, aufgenommen bei einer Bindungsenergie von 168,5 eV. Das lokal extrahierte Spektrum weist eine XPS Linie auf, die mit der Er 4d Linie korrespondiert. Allerdings ist wieder nicht auszuschließen, dass es sich um ein

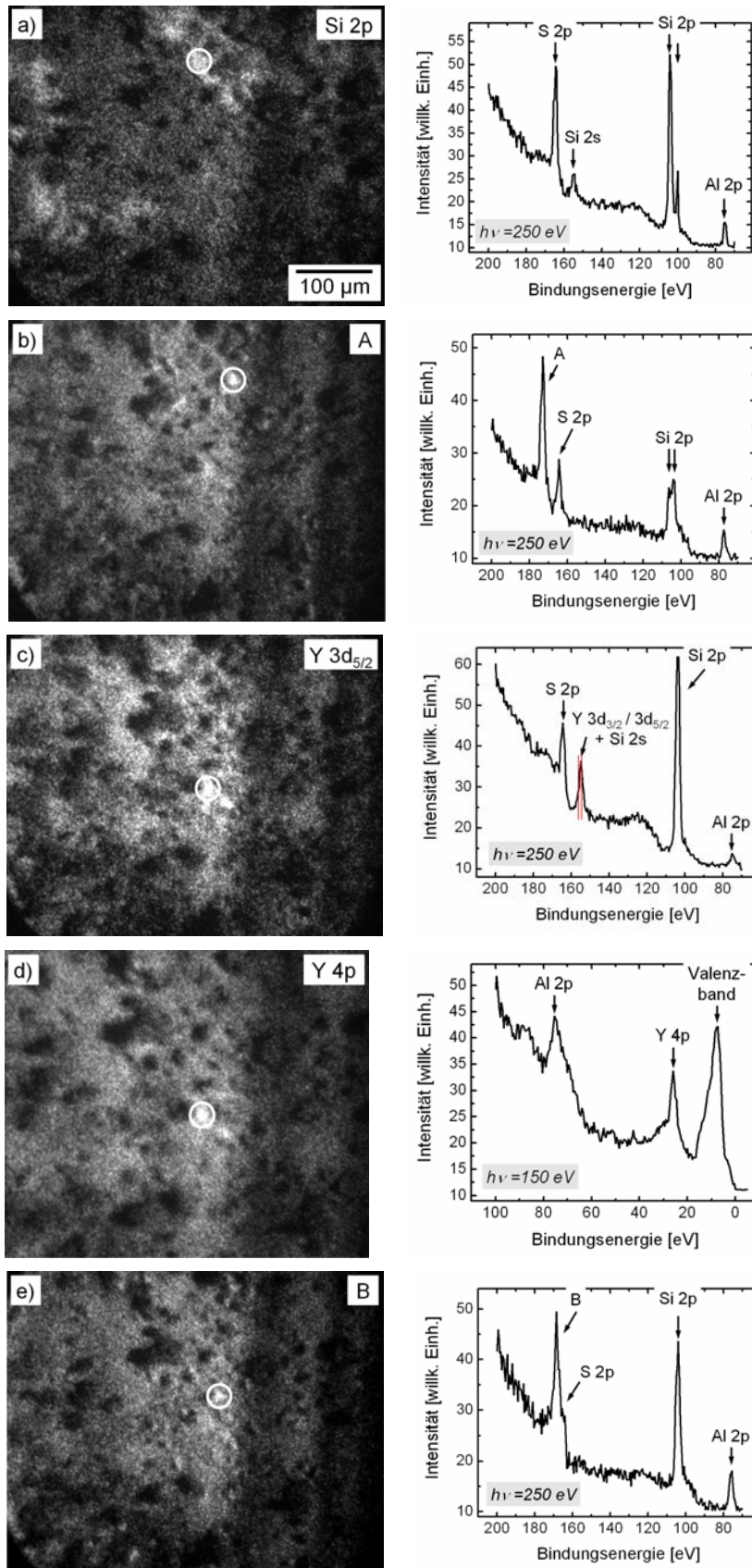


Abb. 4.4.6: Auswertung der zweiten Bilderfolge, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 250 eV mit Ausnahme von d, aufgenommen bei 150 eV. Darstellung von Verteilungsbildern verschiedener Elementlinien und lokalen XPS Spektren, extrahiert aus den markierten Probenbereichen. Bindungsenergien der Verteilungsbilder: a) 100,5 eV, b) 173,5 eV, c) 155 eV, d) 26 eV und e) 168,5 eV. Das Linienpaar in c) markiert den relativen Abstand der Spin-Bahn-Aufspaltung nach [WAG79] (nicht die Absolutposition). Der Maßstab in a) besitzt auch für alle übrigen Bilder Gültigkeit.

geringfügig (ca. 4,5 V) aufgeladenes Korn mit einer hohen Schwefelkonzentration auf der Oberfläche handelt, z.B. wieder ein Fremdling.

Auch alle Spektren von Abb. 4.4.6 weisen neben den eigentlichen Elementlinien immer Linien von Schwefel als Verunreinigung durch den chemischen Lösungsprozess, Silizium als Signal von den SiC-Körnern bzw. dem Si Substrat und Al von den in hoher Anzahl auf der Probe vorkommenden Korundkörnern auf.

Bei Bindungsenergien oberhalb von 200 eV konnten neben dem C 1s noch zwei weitere Linien zugeordnet werden, siehe Abb.4.4.7. Eine bei einer Energie von 294,5 eV dem Dy $4p_{3/2}$, wobei der Spin-Bahn Partner mit 329 eV außerhalb des Messbereichs liegt. Die zweite liegt bei einer Energie von 364 eV und passt zum Nb $3p_{3/2}$. Der Literaturwert für die Spin-Bahn Aufspaltung ist 15 eV (siehe Markierung in Spektrum), der Spin-Bahn Partner $3p_{1/2}$ ist schwächer (branching ratio) und breiter und daher im Rauschen nicht klar auszumachen. Das Nb-Signal resultiert aus einem Einzelkorn, welches relativ scharf erscheint (b). Das C1s-Signal eines aufgeladenen SiC-Korns ist auszuschließen, da die Aufladung über 70 V betragen müsste, was im Bild zu einem

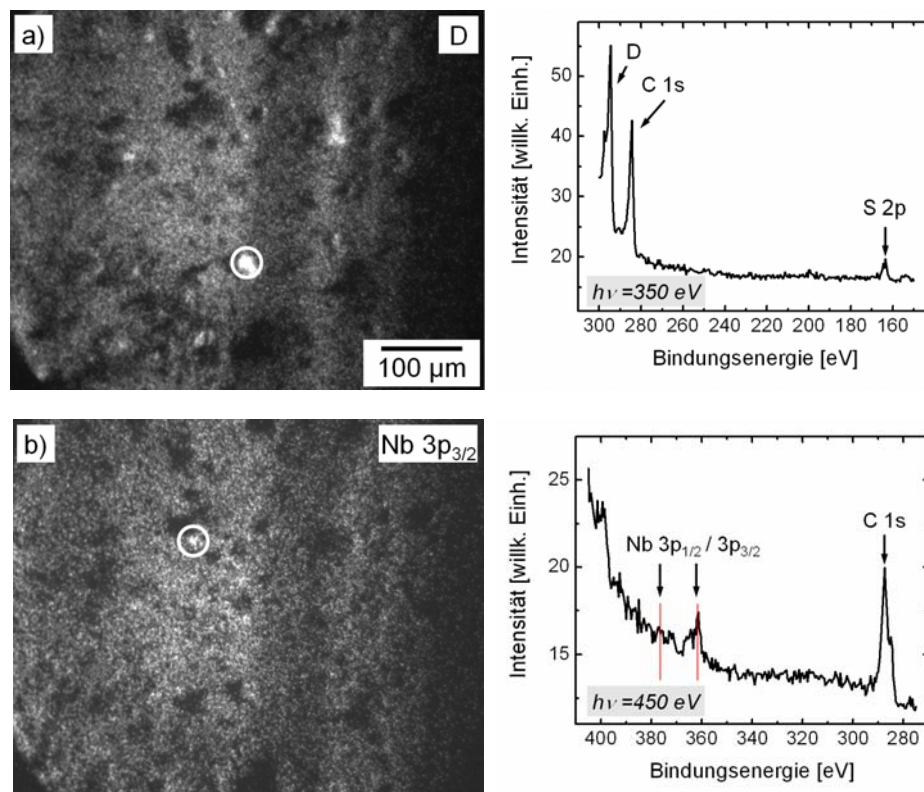


Abb. 4.4.7: Auswertung der dritten und vierten Bilderfolge, aufgenommen bei Photonenenergien von 350 und 450 eV. Darstellung von Verteilungsbildern verschiedener Elementlinien und lokalen XPS Spektren, extrahiert aus den markierten Probebereichen. Bindungsenergien der Verteilungsbilder: a) 294,5 eV und b) 364 eV. Der Maßstab in a) ist auch für b) gültig. Das Linienspaar in b) markiert den relativen Abstand der Spin-Bahn-Aufspaltung [WAG79] (nicht die Absolutposition).

völlig verwaschenen Fleck führen würde. Im Gegensatz dazu erscheint der markierte Bereich in (a) sehr ausgedehnt. Ein um 10 V aufgeladenes SiC-Korn als Ursache von Signal D ist möglich. Die entsprechenden Verteilungsbilder und Spektren sind in a und b angegeben. Eine Auswertung im hohen Bindungsenergiebereich (600 eV – 750 eV) war aufgrund der schlechten Grauwertdynamik (vergleiche z. B. Abb. 4.4.3f) nicht mehr möglich. Wird die angegebene Zuordnung der einzelnen Elementlinien mit der zitierten Literatur von Wagner et al. [WAG79] verglichen (eine Auflistung der Linienpositionen aus [WAG79] findet sich im Anhang A.2), dann stellt sich schnell heraus, dass auch innerhalb der Fehlertoleranzen noch eine gewisse Abweichung in der energetischen Position von bis zu 2,6 eV besteht. Dies lässt sich zum Teil dadurch erklären, dass aufgrund der verwendeten Energiebereiche nicht immer die stärksten Linien eines Elements gemessen wurden, sondern meistens nur die schwächeren Nebenlinien.

Für diese stellt die verwendete Literatur aber nur Werte für Energien gemittelt über die häufigsten Bindungsumgebungen zur Verfügung. Eine separate Auflistung der Linienpositionen eines Elements für verschiedene Bindungsumgebungen stand nur für die Hauptlinien zur Verfügung. Die Verschiebung einer XPS Linie aufgrund unterschiedlicher Bindungsumgebungen kann bis zu 10 eV und mehr betragen [WAG79], womit die beobachtete Abweichung bzgl. der gemittelten Position absolut verträglich ist. Trotzdem halten wir die sorgfältige Prüfung der Möglichkeit von Aufladungen für äußerst wichtig, siehe Abschnitt 4.4.

Für die Elemente, deren stärkste Linien spektroskopiert wurden, lässt sich anhand der vorhandenen Literaturwerte eine Aussage über unterschiedliche Bindungsumgebungen treffen. Teilweise ist dies schon geschehen, z. B. für die Si oder Al 2p Linie. Auch kann untersucht werden, ob ein Element in unterschiedlichen Bindungsumgebungen vorkommt. Solche Erkenntnisse gewinnen für kosmologische Modelle zur Staubbildung eine immer größer werdende Bedeutung. Eine momentan stark diskutierte Frage beschäftigt sich mit der Bindungsumgebung des in vielen SiC-Körnern eingeschlossenen Stickstoffs. Intensiv diskutiert wird zurzeit die Inkorporation als AlN.

Nachfolgend findet sich in Abb. 4.4.8 neben dem schon oben identifizierten Aluminium in Form von Korund (a) auch ein Signal bei 78 eV (b). Der energetische Unterschied beider Linien fällt signifikant ins Auge, während alle anderen Linien unverändert bleiben. Auch das zugehörige Verteilungsbild, wie es in b zu sehen ist, unterscheidet sich grundsätzlich von dem in a. Für die Linie bei 78 eV wird angenommen, dass es sich wiederum um die Al 2p Linie handelt, allerdings in einer anderen

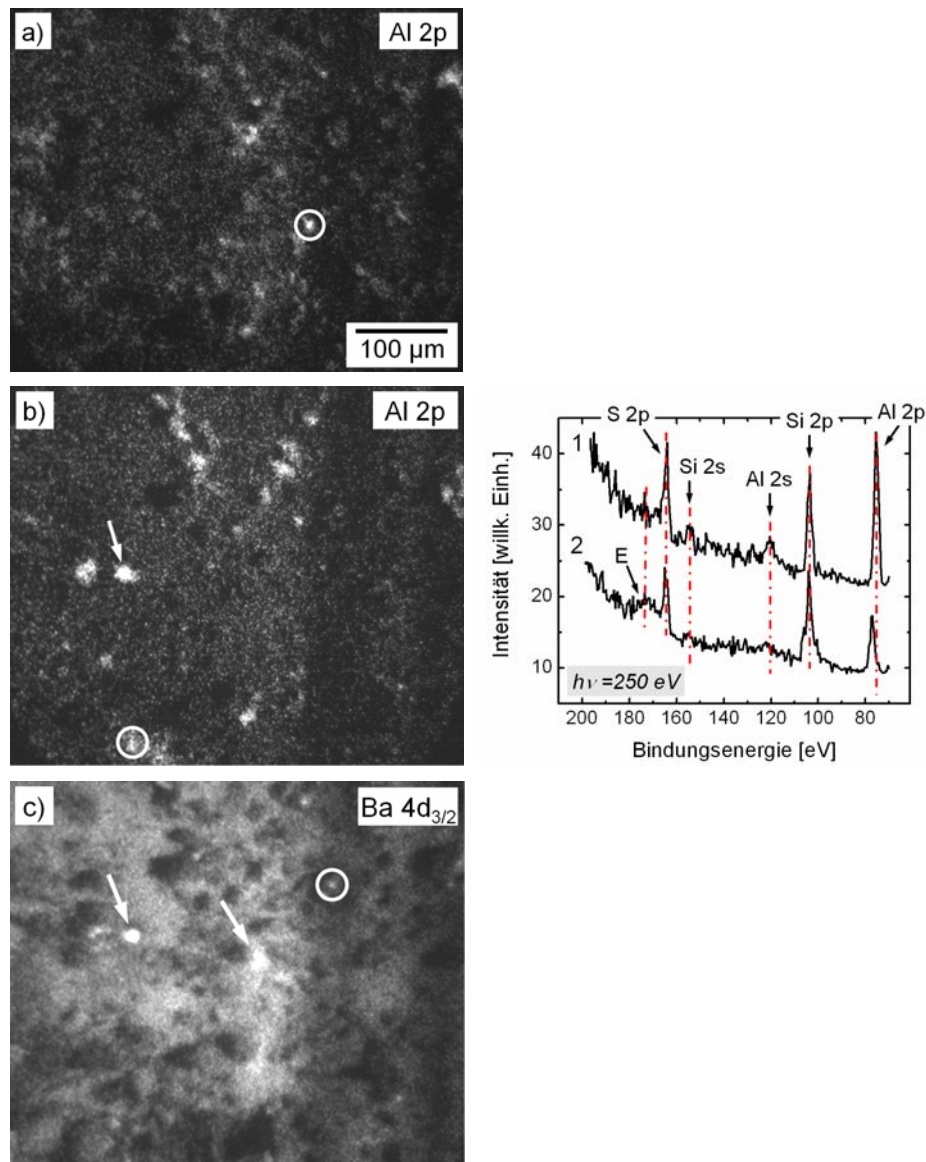


Abb. 4.4.8: a) Verteilungsbild der Al 2p Linie aus Abb. 4.4.5e. b) Weiteres Verteilungsbild einer verschobenen Al 2p Linie, sowie das zugehörige lokale XPS Spektrum (Spektrum 2) im Vergleich zum Spektrum eines Al_2O_3 Kornes aus Abb. 4.4.5e (Spektrum 1), jeweils extrahiert aus den markierten Probenbereichen. c) Verteilungsbild von Ba aus Abb. 4.4.5d. Bindungsenergie der Verteilungsbilder: a) 75 eV, b) 78 eV und c) 89 eV. Der Maßstab in a) hat für alle Bilder Gültigkeit.

Bindungsumgebung. Der „heiße Kandidat“ der Kosmologen, Al in der Form AlN muss hier ausgeschlossen werden, da die Bindungsenergie der Al 2p Linie für AlN bei 74 eV [JI04] liegt. Neben Korund existiert nur noch MgAl_2O_4 als gängige säure-resistente Aluminiumverbindung in Meteoritenmaterial. Auch diese Verbindung kann ausgeschlossen werden, da die Al 2p Linie von MgAl_2O_4 bei 74,3 eV liegt [STR95]. MgAl_2O_4 sollte ferner beim Separationsprozess vollständig gelöst werden und in der analysierten Probe nicht mehr vorliegen. Eine genaue Zuordnung dieser Linie kann an dieser Stelle nicht erfolgen, es wird aber zurzeit angenommen, dass es sich wohl um

Aluminium eingebettet in die SiC Matrix handelt. Zusätzlich tritt bei 173,5 eV noch ein schwach ausgeprägtes verbreitertes Signal E auf, welches etwa 10 eV unterhalb der S 2p Linie liegt und daher wieder einem aufgeladenen schwefelreichen „Objekt“ (z. B. Fremdling) zugeordnet werden kann. Die Identifikation als Thulium ist, wie oben schon diskutiert, fraglich (aufgrund der Signalhöhe), kann aber nicht ausgeschlossen werden (Literaturwert $E_B = 180$ eV). Anzumerken ist im Folgenden noch, dass der in Abb. 4.4.8b am stärksten emittierende Bereich (siehe Pfeil) schon einmal im Zusammenhang mit dem Verteilungsbild von Ba 4d auftrat. Das Bild ist in c nochmals wiedergegeben. Da sich die Verteilungsbilder ansonsten deutlich unterscheiden, schließt sich ein genereller Zusammenhang von Barium mit Aluminium aus. Er ist nur auf dem mit dem Pfeil markierten Probenbereich beschränkt. Aufgrund des diffusen Aussehens in den Bildern könnte es sich hier um einen Bereich handeln, der sich auflädt.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass NanoESCA eine geeignete Methode für die Vorcharakterisierung der SiC-Körner und ihrer Spurenelemente darstellt, auch wenn noch viele Fragen ungeklärt bleiben. Es konnten z. B. nicht alle extrahierten Signale einem Element zugeordnet werden, was teilweise auf Aufladungen einzelner Körner oder von Gruppen von Körnern zurückzuführen ist. Vor allem die Nichtverfügbarkeit von tabellierten Energiepositionen aller XPS Linien eines Elementes in unterschiedlichen Bindungsumgebungen auf der einen Seite und prinzipielle Unklarheiten über die Bindungsumgebungen der vorhandenen Spurenelemente in den SiC-Körnern auf der anderen Seite stellen für die Zuordnung der Elementlinien sicherlich das Hauptproblem dar. Des Weiteren fanden sich beim Übergang von einer Photonenenergie zur nächsten nicht immer bei den gleichen Bindungsenergien auch identische Verteilungsbilder. Nun muss hierbei unbedingt berücksichtigt werden, dass sich die Abhängigkeit des Photoionisationswirkungsquerschnitts von der Photonenenergie für verschiedene Elemente grundsätzlich unterscheidet (siehe z. B. Abb. 4.4.4). Während sich z. B. der Wirkungsquerschnitt für Al 2p beim Wechsel der Photonenenergie von 150 eV auf 250 eV um 60% reduziert, erhöht sich der von Ba 4p um 64% [YEH85]. Diese mitunter gegensätzlichen Veränderungen wirken sich entsprechend auf die Verteilungsbilder aus, so dass eine stete Vergleichbarkeit nicht immer gegeben sein muss.

Mit Time-of-flight Massenspektrometrie (TOF-SIMS) an Probe 1, die jüngst von Berg et al. durchgeführt wurden, konnten einige der hier aufgezeigten Elemente bestätigt werden. Neben Si, C und Al wurden auch Fe, Mg und Barium identifiziert [BER, BER06-3].

4.5 XANES-PEEM Messungen an Probe 2

Als eine weitere zerstörungsfreie Analysemethode wurde auch XANES-PEEM zur Vorcharakterisierung evaluiert. Gegenüber XPS bietet XANES eine deutlich höhere Sensitivität bzgl. der Bindungsumgebung der spektroskopierten Elemente. Auch ist die Informationstiefe bei XANES aufgrund der höheren Austrittstiefe (d. h. Abschwächlänge) der niederenergetischen sekundären Kaskadenelektronen deutlich erhöht. Der Unterschied beträgt etwa eine Größenordnung in λ_{EAL} zwischen Elektronen

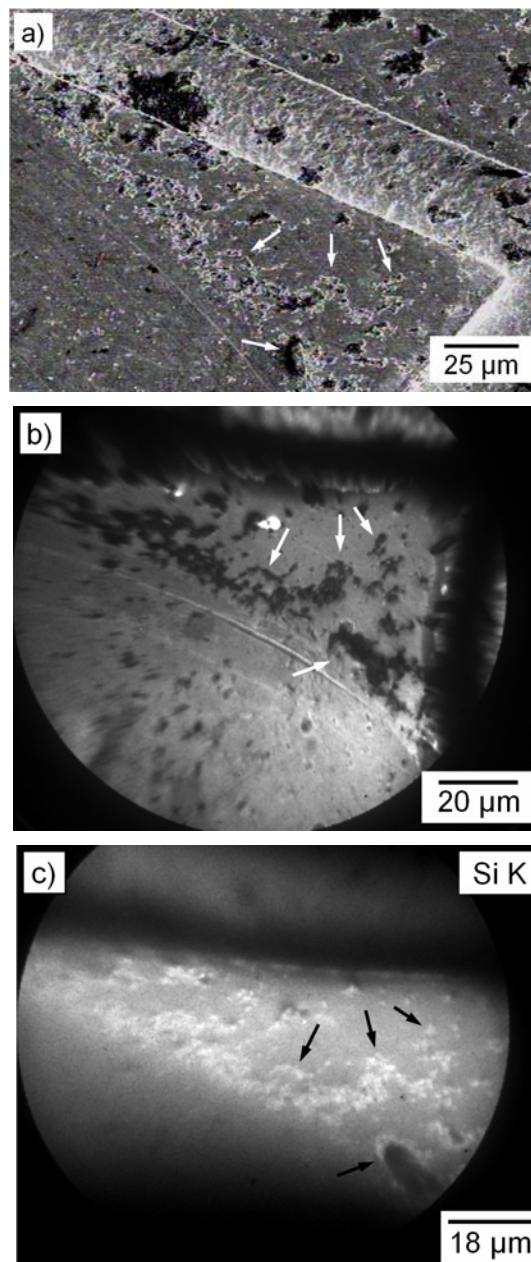


Abb. 4.5.1: Darstellung desselben Probenbereichs von Probe 2 aufgenommen a) mit einem REM, b) mittels UV PEEM und c) mittels X-PEEM bei $h\nu = 1837$ eV. Deutlich sind dieselben Strukturen zu erkennen. Ein Wiederauffinden einzelner Körner (Pfeile) ist hier gegeben.

mit einer kinetischen Energie von 2 eV zu Elektronen mit 150 eV in SiC [POW03, PAL85], was einen deutlichen Vorteil für die Untersuchung der SiC-Körner verspricht. Eine getrennte Darstellung der SiC-Körner war bei Probe 1 aufgrund des gewählten Substratmaterials (Si Wafer) und der hohen Bedeckung nur sehr unzureichend. Dahin gehend bietet Probe 2, mit einer Goldfolie als Substratmaterial, einen wichtigen Vorteil. Zusätzlich vereinfachen die Strukturierung der Goldfolie sowie die geringere Körnerdichte die nachträgliche Identifikation einzelner Körner im REM-Bild. Anschaulich ergibt sich dies aus Abb. 4.5.1, in der eine REM, eine UV-PEEM und eine X-PEEM Aufnahme desselben Probenbereichs gegenüber gestellt wird. Deutlich lassen sich dieselben Körner und Agglomerate in beiden Aufnahmen zuordnen. Beispielhaft sind einige markante Strukturen in beiden Bildern mit Pfeilen markiert. Als Anregungsquelle für die PEEM Aufnahme wurde eine Hg Hochdrucklampe ($h\nu \leq 5,2$ eV) verwendet. Aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit erscheinen die SiC-Körner im UV-PEEM Bild (b) dunkel.

Im selben Gesichtsfeld wurden XANES-PEEM Messungen im Energiebereich der Röntgenabsorptionskanten von Kohlenstoff, Sauerstoff, Chrom, Aluminium, Silizium sowie den meisten Seltenen Erden durchgeführt. Die Messungen wurden am Strahlrohr UE46/1 PGM [ENG01] von BESSY II durchgeführt. Die verwendeten Photonenenergien lagen dabei zwischen 285 eV (1. Harmonische des Undulators, Gitter mit 900 Linien pro mm, Austrittsspalt 100 μm) und 1875 eV (5. Harmonische des Undulators, Gitter mit 1500 Linien pro mm, Austrittsspalt 100 μm) mit einer korrespondierenden Breite der Energieverteilung von ± 50 meV bis ± 780 meV. Die Schrittweite für die einzelnen Spektren betrug 0,2 eV. Es wurde für den Photonenenergiebereich eines jeden Spektrums eine komplette Bilderfolge aufgenommen, die es erlaubt, auch im Nachhinein aus einzelnen lokalen Probenstellen XANES Spektren zu extrahieren.

Eine X-PEEM Aufnahme auf der Si K Kante, gemessen bei einer Anregungsenergie von 1837 eV, ist in Abb. 4.5.2a zu sehen. Die SiC-Körner aus Abb. 4.5.1 zeigen gegenüber dem Golduntergrund eine deutlich erhöhte Emission. Es wurden verschiedene Bereiche markiert (bezeichnet mit A - G), aus denen bei den jeweiligen Bilderfolgen XANES Spektren extrahiert wurden. Die ausgewerteten Bereiche mit einer Größe von ca. 2 μm sind dabei deutlich kleiner als die Markierungen. Abb. 4.5.2b zeigt drei XANES Spektren der Si K Kante, extrahiert aus den Bereichen A - C. Es lassen sich zwei markant unterschiedliche Signaturen erkennen. Spektrum A weist einen sehr breiten Peak bei 1837 eV mit einer ausgeprägten Schulter bei etwa 1833,8 eV auf. Zusätz-

lich treten weitere Signale bei 1843 eV und 1851 eV auf. Die Spektren B und C weisen jeweils einen sehr schmalen Peak bei 1838,8 eV sowie eine breite Schulter bei 1833,8 eV und einen kleinen Peak bei wiederum 1851 eV auf. Entsprechend den verwendeten Strahlrohreinstellungen (wie oben angegeben), beträgt die Breite in der Verteilung der

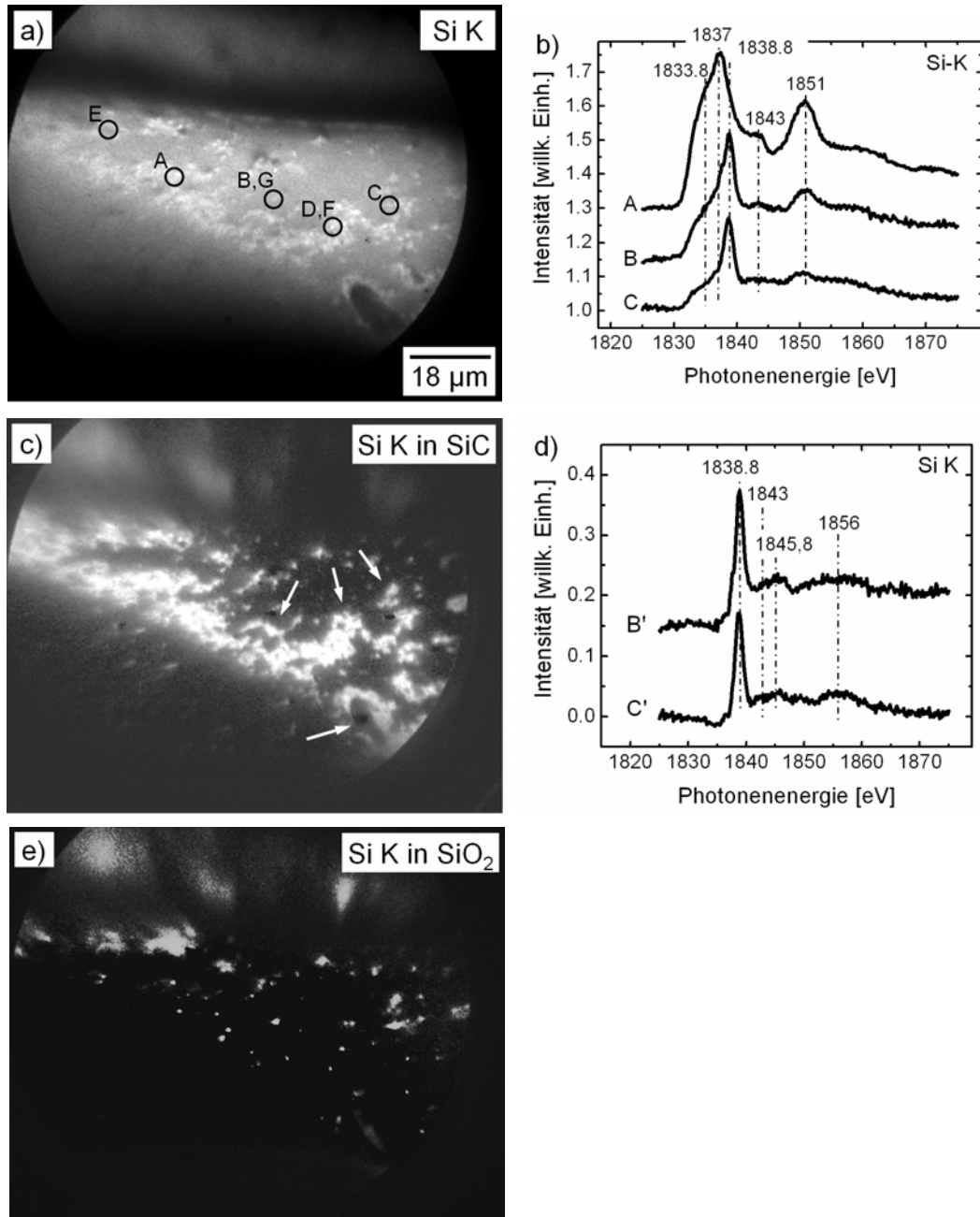


Abb. 4.5.2: a) Darstellung desselben Probenbereichs aus Abb. 4.5.1c, aufgenommen bei $h\nu = 1837$ eV. Die Markierung gibt einzelne Bereiche (A – G) an, aus denen XANES Spektren bei verschiedenen Energien extrahiert wurden. b) XANES Spektren der Si K Kante aus den Bereichen A – C. c) Verteilungsbild der Signatur von Spektrum A, Si in SiC, berechnet mit dem linearen spektralen Entmischen. d) Korrigierte Spektren B' und C' nach Abzug eines Anteils von Spektrum A weisen eine Signatur von SiO₂ auf. Die Pfeile markieren signifikante Kornansammlungen, analog zu Abb. 4.5.1. e) Verteilungsbild der Signatur von Spektrum C, Si in SiO₂, berechnet mit dem linearen spektralen Entmischen. Bildmaßstab in a) besitzt für alle Bilder (a, c, e) Gültigkeit.

Photonenenergien für den Bereich der Si K Kante ± 780 meV. Im Vergleich mit der Literatur ergibt sich, dass Spektrum A Silizium in der Konfiguration SiC darstellt [CHA99, KAW98, WON94]. Das zum Vergleich herangezogene Literaturspektrum von β -SiC ist in Anhang A.3 zu finden. Der Zusatz α oder β kennzeichnet unterschiedliche Gitterstrukturen; α -SiC weist eine hexagonale Struktur auf, β -SiC eine fcc Struktur. Für die Spektren B und C konnte kein Spektrum in der Literatur gefunden werden. Hieraus ergab sich die Überlegung, auch in Bezug auf einige Ähnlichkeiten zu Spektrum A, ob die Spektren B und C vielleicht jeweils eine Überlagerung zweier Spektren, mit einem gewissen Anteil an Spektrum A darstellen. Es könnte sich z. B. um Körner mit einer deutlich dickeren Oxidschicht handeln, bei denen neben der Signatur für SiC auch eine für SiO₂ auftritt. Ausgehend von der Annahme, die Überlagerung dieser zwei Spektren sei additiv, wurde versucht, den Anteil an Spektrum A herauszurechnen. Dazu wurde Spektrum A zunächst so skaliert, dass die Höhe des Peaks bei 1851 eV jeweils mit der Peakhöhe in den Spektren B und C übereinstimmt. Dann wurde Spektrum A von den Spektren B und C subtrahiert. Die auf diese Weise korrigierten Spektren B' und C' sind in Abb. 4.5.2d angegeben. Beide gleichen weitgehend mit ihrem scharfen Peak bei 1838,8 eV Silizium in SiO₂ [GIL03, KAW98]. Auch kleinere Peaks bei etwa 1843 eV, 1846 eV und 1856 eV, wie sie in der Literatur angegeben werden, lassen sich beobachten, wenn auch weniger ausgeprägt. Auch die zitierten Literaturspektren für SiO₂ sind in Anhang A.3 aufgeführt.

Neben SiC und SiO₂ wurde auch schon Si₃N₄ in den säureresistenten Überresten von meteoritischem Material, vergleichbar mit den hier untersuchten, nachgewiesen [NIT95]. Spektrum C' weist auch eine gewisse Ähnlichkeit mit Si in Si₃N₄ auf [KAW98]. Allerdings ist die Ähnlichkeit nur sehr vage und unter Berücksichtigung der extremen Seltenheit von Si₃N₄ im Vergleich zu SiC [ZIN98], wird diese Konfiguration ausgeschlossen.

Das Verteilungsbild der Signatur von Si in SiC ist Abb. 4.5.2c, das von Si in SiO₂ e zu entnehmen. Es wurde mit dem linearen spektralen Entmischungs-Algorithmus berechnet. Als Referenzspektren wurden dabei die Spektren A und C sowie zwei Spektren vom reinen Goldsubstrat gewählt. Einzelne Körner und auch größere Ansammlungen, die schon in Abb. 4.5.1 beobachtet und markiert wurden, können auch in c eindeutig identifiziert werden (siehe Pfeile). Weiterhin ergibt sich aus c klar, dass es sich bei fast allen Partikeln im Gesichtsfeld (die in Abb. 4.4.1b in Folge der hohen Austrittsarbeit dunkel erscheinen) tatsächlich um SiC-Körner handelt. Hingegen zeigt Abb.

e, dass Objekte mit einer SiO₂ XANES Signatur nur sehr vereinzelt und in geringer Zahl auftreten. Dieses Bild findet sich nochmals in Abb. 4.5.4c wieder und wird dort im Zusammenhang mit Messungen an der Sauerstoff K Kante diskutiert. Man beachte die starke Kontrastüberhöhung in den mittels spektralem Entmischen generierten Verteilungsbildern c und e im Vergleich zum Rohbild a.

XANES Spektren, extrahiert aus den markierten Bereichen D und E von Abb. 4.5.2a, sind für den Energiebereich der Al K Kante in Abb. 4.5.3a angegeben. Beide Spektren weisen einen schmalen, hohen Peak bei 1560 eV und einen kleineren und breiteren bei 1564,2 eV auf. Der Fehler in der Position der Peaks beträgt rund ± 670 meV (s.o.). Darüber hinaus lässt sich noch eine dritte, schwache Struktur bei 1568,8 eV erkennen. Im gesamten Gesichtsfeld konnte nur diese eine Signatur im Energiebereich der Al K Kante nachgewiesen werden. Sie stimmt mit gemessenen und berechneten Spektren von Aluminium in α -Al₂O₃ überein [MO00]. Bei Al₂O₃ wird zwischen dem α -Al₂O₃ mit einer rhomboedrischen Struktur, auch Korund genannt, und dem γ -Al₂O₃ mit seiner einfach kubischen Struktur unterschieden. Das zum Spektrum D zugehörige Verteilungsbild ist in Abb. 4.5.4a zu finden. Einige Strukturen zeigen einen einseitigen „Schweif“ (z. B. Struktur links oben). Dies könnte ein Indiz für ein aufgeladenes Korn in einer asymmetrischen Umgebung sein. Ähnliche Strukturen wurden von A. Gloskowski an granularen Filmen mit angelegter Spannung beobachtet, wo ebenfalls starke laterale Mikrofelder auftreten [GLO04, GLO06].

Abb. 4.5.3b zeigt XANES Spektren der O K Kante, extrahiert aus den Bereichen F und G. In den Spektren sind zwei verschiedene Signaturen sichtbar. Spektrum F weist

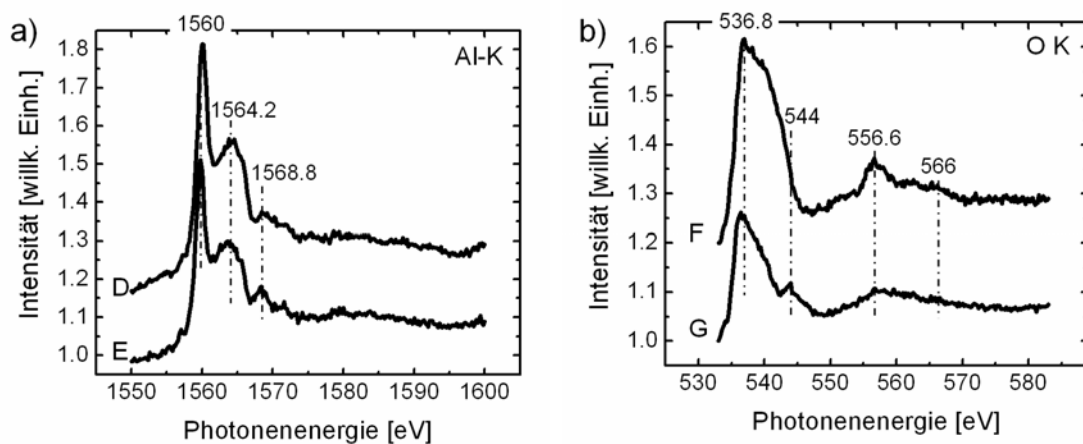


Abb. 4.5.3: XANES Spektren der a) Al K Kante, extrahiert aus den Bereichen D und E von Abb. 4.5.2a und der b) O K Kante, extrahiert aus den Bereichen F und G.

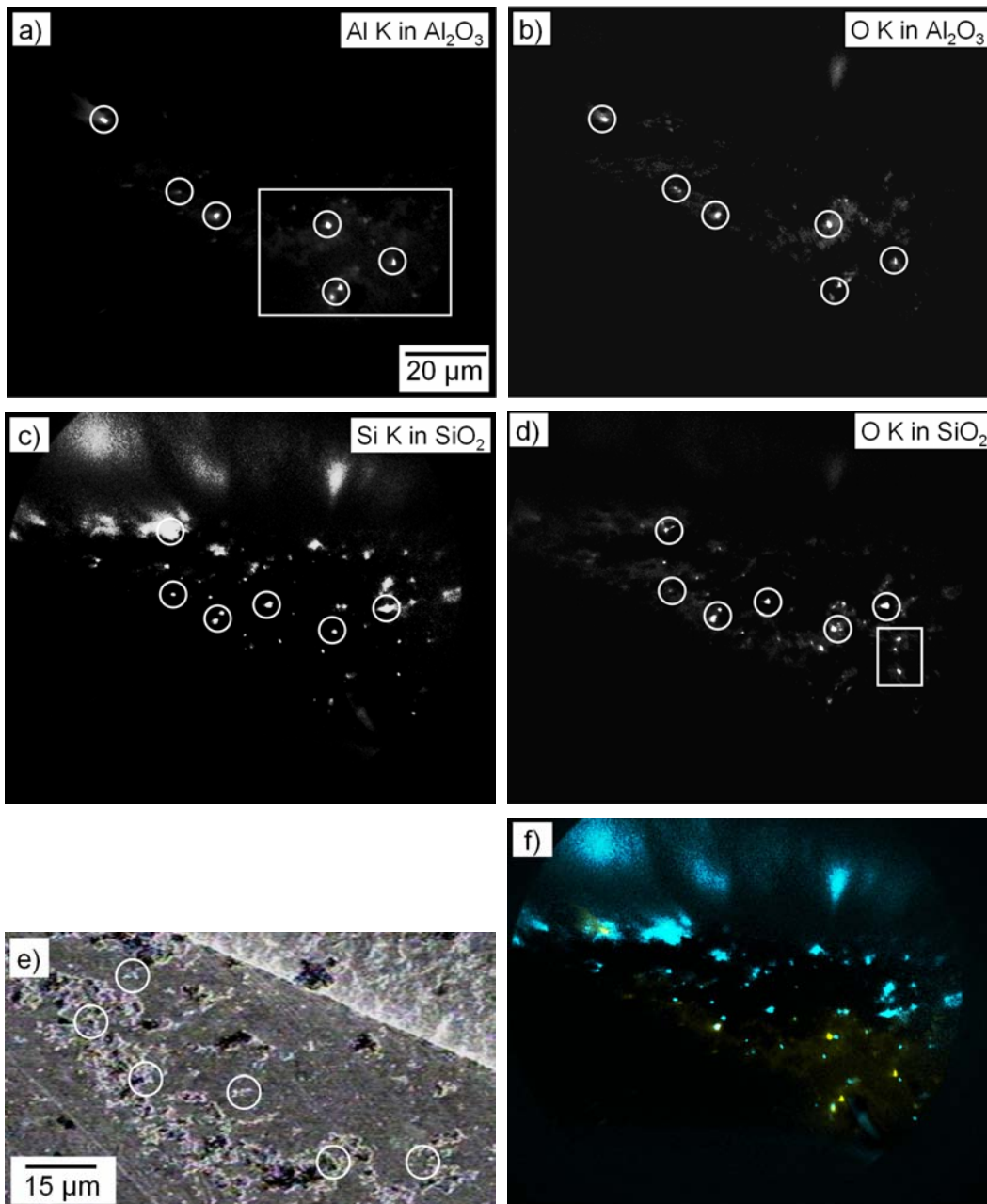


Abb. 4.5.4: Verteilungsbilder der Signatur von a) Spektrum E – Al in Al₂O₃, b) Spektrum F – O in Al₂O₃, c) Spektrum C – Si in SiO₂ und d) Spektrum G – O in SiO₂. Einige der markantesten Signale wurden jeweils markiert. Es existiert eine gute Übereinstimmung der Abb. a und b bzw. c und d. e) REM-Aufnahme des untersuchten Probenbereichs zum Nachweis der Signalzuordnung zu einzelnen Körnern. Beispielhaft sind die in c) und d) markierten Bereiche hier wiederum markiert. f) Falschfarbendarstellung durch Überlagerung der Bilder a und c. Die Verteilung von SiO₂ ist in türkis, die Verteilung von Al₂O₃ ist in gelb dargestellt. Der Maßstab in a besitzt auch für b – d und f Gültigkeit.

neben einem dominierenden breiten Signal bei 536,8 eV mit einer ausgedehnten Flanke sowie einem zweiten, deutlich kleineren Peak bei 556,6 eV und einer weiteren schwach ausgeprägten Struktur bei etwa 566 eV eine Signatur auf, die ähnlich der von Sauerstoff in Al₂O₃ ist [MO00]. Hingegen gleicht Spektrum G, mit seinem primären, schmaleren Peak wiederum bei 536,8 eV, sowie zwei kleineren bei 544 eV und etwa 557 eV der O

K Kante von SiO_2 [GIL03, WU98]. Für alle Photonenenergien im Bereich der O K Kante wird ein Fehler von ± 130 meV (s.o.) abgeschätzt. Eine Schulter bei einer Energie von rund 530 eV, wie sie von Gilbert et al. gemessen wurde [GIL03], konnte nicht beobachtet werden, da in diesem Energiebereich keine Messungen durchgeführt wurden.

Die Verteilungsbilder für die Sauerstoffspektren F und G sind in Abb. 4.5.4b bzw. d angegeben. Zur Berechnung mit dem Entmischungs-Algorithmus wurden neben den eigentlichen Signaturen von Al und O aus der Abb. 4.5.3 auch zwei Spektren vom reinen Goldsubstrat als Referenzen verwendet. Die zitierten Literaturspektren für die Al K und die O K Kante sind in Anhang A.3 zu finden. Werden die einzelnen Verteilungsbilder in Abb. 4.5.4 miteinander verglichen, so fällt auf, dass diese paarweise sehr gut übereinstimmen. Die markierten Emissionszentren in Abb. a und b sind deckungsgleich. Auf der Al K Signatur, Bild a, sind zusätzlich einige weitere schwächere Zentren zu erkennen, die in b fehlen. Ein ähnliches Ergebnis liefert der Vergleich der Abb. c und d, wobei hier im Sauerstoffbild d zusätzliche Körner aufleuchten (z. B. in der quadratischen Markierung), die in c fehlen. Im oberen Bildbereich von c sind unscharfe Signale aus dem Steg der Au-Substratstruktur sichtbar, die aufgrund der Topographie des Stegs im PEEM Bild nicht fokussiert sind (vgl. Abb. 4.5.2a). Die dominierenden Signale sind aber in beiden Bildpaaren immer deckungsgleich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Abb. a und b beide das Verteilungsbild von Al_2O_3 d.h. die im Gesichtsfeld vorliegenden Korundkörner zeigen. Für die Signatur in Spektrum F ergibt sich somit, dass diese tatsächlich die von Sauerstoff in Al_2O_3 darstellt. Analog geben Abb. c und d das Verteilungsbild von SiO_2 wieder. Die Identifizierung einzelner Körner im REM Bild ist in e dargestellt. Exemplarisch wurden Körner bzw. Korngruppen markiert, die nach c und d die SiO_2 Signatur tragen (analoge Markierung zu c und d). Eine Falschfarbendarstellung, gewonnen durch Überlagerung der Abb. a und c ist in f zu finden. Es ergibt sich eine Karte für die laterale Verteilung der gefundenen Elemente mit Al_2O_3 (gelb) und SiO_2 (türkis).

In einem leicht veränderten Gesichtsfeld wurde nochmals eine Bilderfolge über die O K Kante aufgenommen. Diesmal allerdings über einen vergrößerten Energiebereich von 525 eV bis 592 eV, so dass gleichzeitig auch die Cr L_2/L_3 Kante mit erfasst wurde. Die Schrittweite der Einzelaufnahmen wurde von 0,2 eV auf 0,5 eV vergrößert. Verwendet wurde hier die 3. Harmonische des Undulators, ein Gitter mit 1200 Linien pro mm und ein Austrittsspalt von 100 μm . Als Breite der Energieverteilung der Photonen ergibt sich ein Wert von ± 130 meV (bei 540 eV Photonenenergie).

Eine X-PEEM Aufnahme dieses Probenbereichs bei 576 eV ist in Abb. 4.5.5a dargestellt. Abb. 4.5.5b zeigt vier Spektren (H, K, L, M), die aus den entsprechend markierten Bereichen aus Bild a extrahiert wurden. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren H und M um einen Faktor 3 vergrößert dargestellt. Alle vier Spektren weisen signifikant unterschiedliche Signaturen auf.

Spektrum H beinhaltet neben einer Sauerstoffsignatur, bestehend aus einem Signal um 537 eV, schwachen Peaks bei 529,5 und 540,5 eV sowie einer sehr breiten Struktur zwischen 552 und 567 eV, die markanten L_2 und L_3 Kanten („white lines“ von Chrom, die beide jeweils eine Doppelstruktur besitzen. Die einzelnen Peakpositionen liegen bei 574,5 eV, 576 eV, 584 eV und 586 eV, wobei der zweite Peak in der L_3 Kante eine höhere Intensität aufweist als der erste und entsprechend umgekehrt bei der L_2 Kante. Damit entspricht diese Signatur sehr gut der von oxidiertem Chrom [ELM03], siehe Anhang A.3. Entsprechend wird die zugehörige Sauerstoffsignatur in Spektrum H der von oxidiertem Chrom zugeordnet. Das Verteilungsbild der Signatur der Chrom L_2/L_3 Kante ist in Abb. 4.5.5c angegeben. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich hierbei um Chromit (FeCr_2O_4), ein Spinell, welcher sehr häufig in Meteoritenmaterial vorhanden ist und nie vollständig beim chemischen Trennungsprozess von den SiC-Körnern separiert werden kann. Jüngere Messungen der Cr und Fe L_2/L_3 Kante an einer vergleichbaren Probe haben eine generelle Übereinstimmung der beiden Signale gezeigt [BER06-3].

Spektrum K ist vergleichbar mit Spektrum F aus Abb. 4.5.3b, welches schon als Sauerstoff in Al_2O_3 identifiziert wurde. Auch das Verteilungsbild von Spektrum K ähnelt, von vereinzelt Abweichungen abgesehen, stark dem von Spektrum F. Eine Darstellung findet sich in Abb. 4.5.5d, in der fünf der zu Abb. 4.5.4b identischen Signale markiert wurden.

Spektrum M ist vergleichbar mit Spektrum G und stellt demnach Sauerstoff in der Verbindung SiO_2 dar. Auftretende Abweichungen zwischen beiden Spektren - hauptsächlich ist hier die Veränderung des Peaks bei 544 eV (Abb. 4.5.3b) zu beobachten, welcher andeutungsweise noch als Schulter erkennbar ist - kommen wahrscheinlich aufgrund der erhöhten Schrittweite in der Photonenenergie von 0,2 eV auf 0,5 eV zustande. Das Verteilungsbild von Spektrum M ist Abb. 4.5.5e zu entnehmen. Es weist für mehrere Emissionszentren eine deutliche Übereinstimmung mit dem Verteilungsbild von Spektrum G in Abb. 4.5.4d auf, aber es werden auch markante Unterschiede deutlich. Durch das verschobene Gesichtsfeld tauchen in der rechten unteren Bildhälfte

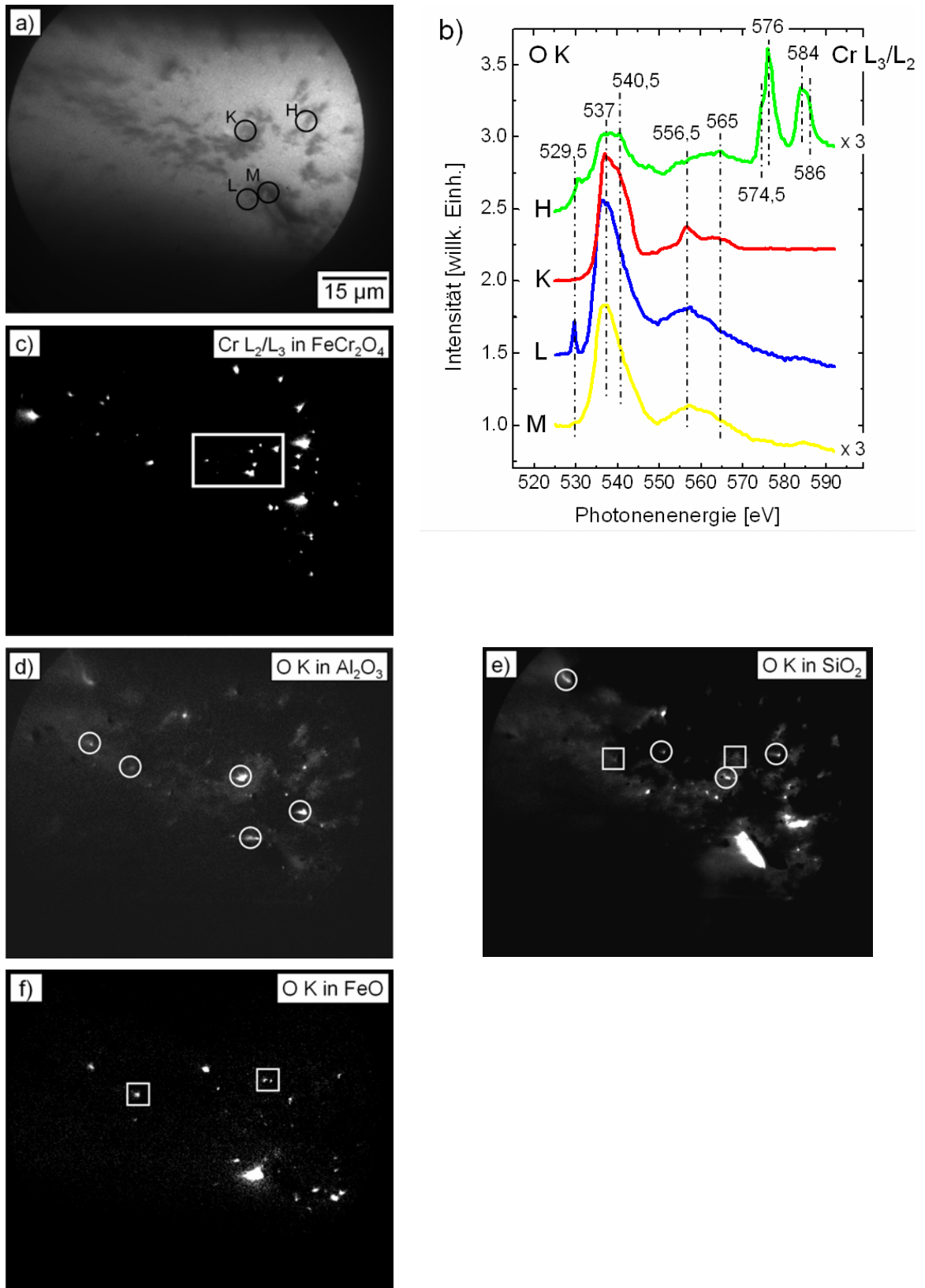


Abb. 4.5.5: Kombinierte XANES Messungen an den O K und Cr L Kanten in einem leicht veränderten Gesichtsfeld. a) Abbildung der Probe bei einer Photonenergie von 576 eV. b) Extrahierte Spektren H, K, L und M aus den in a) markierten Bereichen. c) – f) Verteilungsbilder der einzelnen spektralen Signaturen aus b). Der Bildmaßstab in a) ist auch für c) – e) gültig.

mehrere großflächige Objekte auf, die so nicht in Abb. 4.5.4d beobachtet werden konnten. Ein Vergleich der X-PEEM Aufnahmen aus Abb. 4.5.2a und 4.5.5a miteinander zeigt zwar, dass der unten in Abb. 4.5.5e zusätzlich auftretende helle Bereich auch schon vorher zu erkennen gewesen ist, es konnten aber aus den hier vorhandenen Körnern in der ersten Messung an der O K Kante nur bedingt signifikante Signaturen gewonnen werden. Grund hierfür werden in erster Linie die verzerrenden Randeffekte des Gesichtsfeldes sein. Wie aus allen X-PEEM Aufnahmen der Probe 2 erkennbar ist, sind diese zum Rand des Gesichtsfeldes hin verzerrt und unscharf. Dies geht einher mit einer lateralen Verschmierung des emittierten Signals und, in der Folge, mit einem Verlust an spektraler Information.

Die Signatur von Spektrum L ähnelt zwar sehr der von Spektrum M, ist aber mit ihr nicht deckungsgleich. Der Hauptunterschied liegt in dem kleinen scharfen Peak bei 529,5 eV in Spektrum L. Zwar weist auch Spektrum M bei dieser Energie eine Struktur auf, allerdings eine äußerst kleine. Aufgrund des engeren analysierten Energiebereiches in der ersten Messung (Abb. 4.5.3) konnte dieser Peak nicht beobachtet werden, was auch eine Differenzierung der beiden Signaturen in Abb. 4.5.4 verhinderte. Im Vergleich zu Spektrum M taucht die Signatur von Spektrum L nur sehr vereinzelt auf, wie dies dem Verteilungsbild in Abb. 4.5.5f zu entnehmen ist, in der die Verteilung des Peaks bei 529,5 eV dargestellt ist. Es wurde durch die Entmischung der beiden Spektren L und M gewonnen. Es existiert eine deutliche Übereinstimmung von Spektrum L mit XANES Spektren der O K Kante von FeO, wie sie von Wu et al. veröffentlicht wurden [WU97]. Das entsprechende Spektrum von Wu et al. kann Anhang A.3 entnommen werden. Auch wenn sich die absoluten Energiewerte unserer Messung zu denen von Wu durch einen Offset von etwa 1 eV unterscheiden (wahrscheinlich bedingt durch die Fehler der beiden jeweiligen Messungen), stimmen doch die relativen Abstände der einzelnen Strukturen zueinander (Vorpeak, Hauptpeak, 3. Peak) sehr gut überein. Für Fe₂O₃ und Fe₃O₄ zeigen die Literaturwerte eine markante Aufspaltung im Vorpeak. Wie oben schon gezeigt und aufgeführt, schafft es der chemische Trennungsvorgang in der Regel nicht, alle FeCr₂O₄ Partikel vollständig aufzulösen. Allerdings ist auch bekannt, dass zuerst das Eisen chemisch abgetrennt wird, so dass an Überresten hauptsächlich Chromoxid übrig bleibt. Eisenoxid als Rest ist hingegen äußerst unwahrscheinlich. Für seltene Einzelfälle, bei denen tatsächlich Eisenoxid als Rest übrig bleiben sollte, muss auch Chrom zu beobachten sein. Das Auftreten von Eisenoxid als Rest des Separationsprozesses ohne parallel nachweisbares Chrom, wäre nur durch eine Verunreinigung

durch terrestrisches Material nach der Probenpräparation zu verstehen. Abb. 4.5.5f zeigt das Verteilungsbild von FeO. Es zeigt nur eine sehr geringe Anzahl an Körnern und stimmt nicht mit dem Verteilungsbild des Cr in FeCr_2O_4 (siehe Abb. 4.5.5c) überein, was unsere gerade geäußerte Vermutung bestärkt.

Wie bereits angemerkt, stimmt das Verteilungsbild von SiO_2 in Abb. 4.5.4 und Abb. 4.5.5 nicht vollständig überein. Als Beispiel wurden in Abb. 4.5.5e zwei Bereiche mit Quadraten markiert, denen in Abb. 4.5.4d Signale fehlen. Diese Signale aber tauchen wiederum in Abb. 4.5.5f auf (siehe quadratische Markierungen). Es zeigt sich, dass eine bessere Übereinstimmung dadurch zu erreichen ist, dass Abb. 4.5.4d mit der Summe von Abb. 4.5.5e und f verglichen wird. Dies ist aufgrund der Funktionsweise des Entmischungs-Algorithmus (siehe Kapitel 2.4) nicht verwunderlich. In der ersten Messung der O K Kante konnten die beiden Signaturen L und M nicht unterschieden und deshalb auch nicht als getrennte Referenzen dem Algorithmus zur Berechnung der Verteilungsbilder angegeben werden.

Für das Vorhandensein von SiO_2 kommen zwei prinzipielle Ursachen in Frage. Die erste wurde schon oben angesprochen. Es könnten sich hierbei um SiC-Körner handeln, deren äußere SiO_2 Hülle im Gegensatz zu der großen Mehrheit der Körner wesentlich dicker ausfällt, so dass hier ein signifikantes XANES Signal in der O K Kante auftritt. Oder aber es handelt sich um eine Verunreinigung der Probe, die aber dann nach dem chemischen Trennungsprozess aufgetreten sein muss. Da nach der Literatur bis jetzt das Vorhandensein von reinen präsolaren SiO_2 Körnern in den Überresten meteoritischen Materials nach dem chemischen Trennungsprozesses nicht beobachtet wurden, wird diese Möglichkeit ausgeschlossen. Obwohl drei komplett unterschiedliche Gesichtsfelder auf der Probe untersucht wurden, konnte erstaunlicherweise nur auf dem hier dargestellten Gesichtsfeld SiO_2 gefunden werden. Dieses Gesichtsfeld liegt im Randbereich (siehe Übersichtsbild Abb. 4.2.3a). Auf den beiden anderen trat nur die Signatur von SiC auf. Diese Gesichtsfelder lagen im Innenbereich. Eine selektive Diffusion beim Aufbringen der wässrigen Suspension wäre prinzipiell denkbar.

Eine Überlagerung aller vier Verteilungsbilder aus Abb. 4.5.5 ist in Abb. 4.5.6 zu finden. In Falschfarbendarstellung ergibt sich somit wieder eine Karte für die laterale Verteilung der gefundenen Verbindungen, wie FeCr_2O_4 (grün), Korund (rot), SiO_2 (gelb) und FeO (türkis).

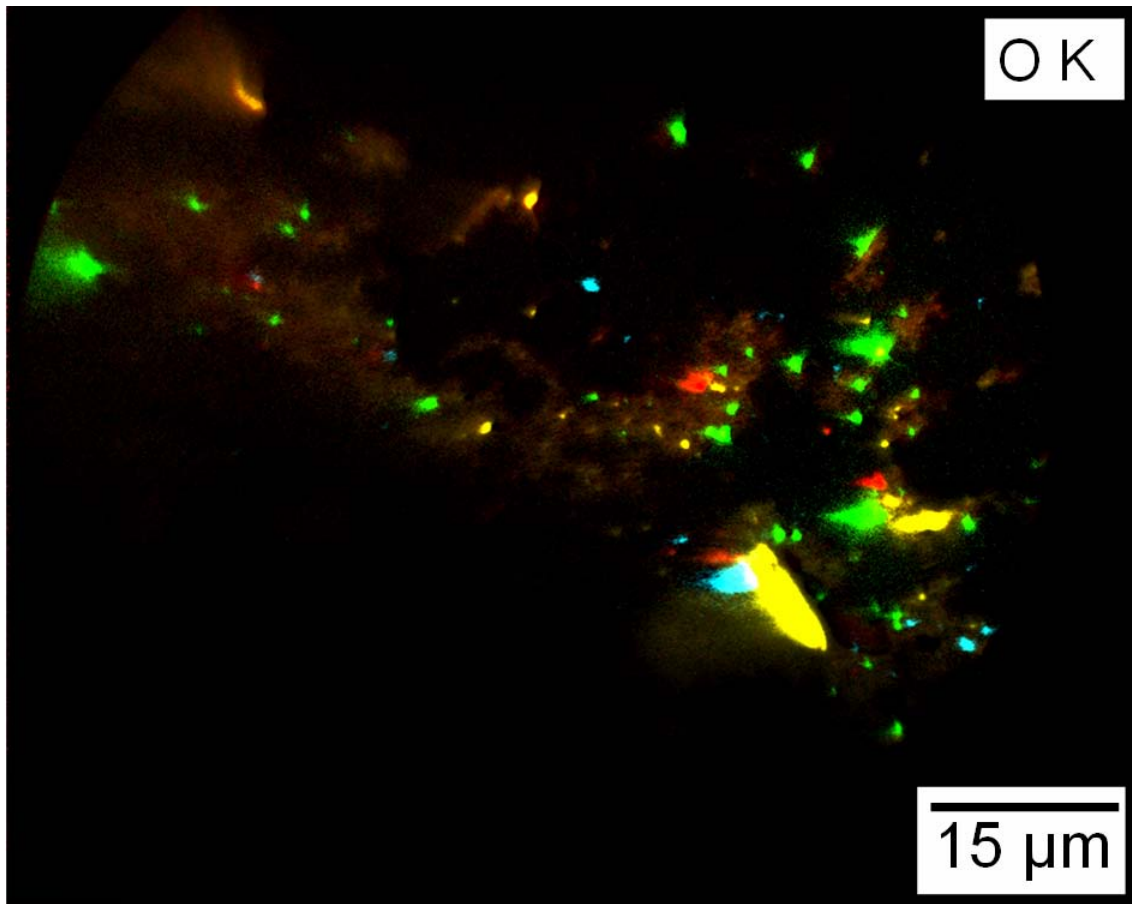


Abb. 4.5.6: Überlagerung der Verteilungsbilder der einzelnen Sauerstoff Signaturen H, K, L und M. Sie liefern eine Karte für die laterale Verteilung der gefundenen oxidischen Verbindungen, wie FeCr_2O_4 (grün), Korund - Al_2O_3 (rot), FeO (türkis) und SiO_2 (gelb).

4.6 Abschätzung der lateralen Auflösung chemischer Signaturen

Die Größe von dreidimensionalen Partikeln in PEEM Bildern lässt sich unter gewissen Annahmen anhand von lokalen Linienprofilen der Intensitätsverteilung bestimmen [NEP01]. Diese Methode wird im Folgenden verwendet, um die Größe der kleinsten detektierten Körner abzuschätzen. Abb. 4.6.1a zeigt eine Vergrößerung des in Abb. 4.5.5c markierten Bereichs (weißes Rechteck). In ihm befinden sich einige der kleinsten lokal aufgelösten Partikel. Für eine bessere Erkennbarkeit wurde der Bildkontrast stark verändert. Die Intensitätsverteilungen entlang einer Linie durch die Körner 1 - 4 in Abb. 4.6.1a, wie sie aus den unveränderten Bildern extrahiert wurden, finden sich in b. Der Übersichtlichkeit halber wurden konstante Werte zu den Ordinatenwerten addiert. Nach Nepijko et al. ergibt sich die Größe der Partikel aus der Breite der Intensitätsverteilung an der Basislinie. Diese Linie (gestrichelte Linien in Abb. 4.6b) berechnet sich aus dem Untergrund- bzw. dem Substratsignal durch Multiplikation mit einem

Wert von 1,1 [NEP01]. In Folge der Anwendung der linearen spektralen Entmischung zeigt Abb. 4.6.1a allerdings kein X-PEEM Bild mehr im eigentlichen Sinne, sondern die Verteilung der Chromsignatur H aus Abb. 4.5.5b. Demzufolge beinhaltet Abb. 4.6.1a auch kein eigentliches Substratsignal mehr. Die Größe der Körner (1 – 4) wird deshalb anhand der Breite der Intensitätsverteilung bei mittlerer Höhe (FWHM) bestimmt. Sie beträgt für die vier Verteilungen (1 – 4) 690 nm, 500 nm, 460 nm und 370 nm.

Die beiden Abb. 4.6.1a und 4.6.1c zeigen denselben Bereich von Probe 2. Während a die mit der spektralen Entmischung berechnete laterale Verteilung der Cr Signatur H aus Abb. 4.5.5b wiedergibt, zeigt c einen Bildausschnitt der X-PEEM Aufnahme aus Abb. 4.5.5a, aufgenommen auf der Cr L₃ Kante bei 576 eV (abzüglich einem Untergrundbild, aufgenommen bei 570 eV). Beide Abbildungen zeigen dieselben Körner aber mit deutlichen Intensitätsunterschieden. Während die Partikel in der rechten Bildhälfte eine ähnliche Größen- und Intensitätsverteilung aufweisen, treten die vier Partikel in der linken Bildhälfte c (siehe kreisförmige Markierungen) deutlich schlechter hervor. Hingegen taucht hier ein größeres Objekt auf (siehe Pfeil), welches in a nicht vorhanden ist. Genau diese Unterschiede, insbesondere die Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, reflektieren die Stärke des Entmischungs-Algorithmus. Durch die Zuordnung der spektralen Information in jedem Pixel zu den vorgegebenen Referenzspektren können auch noch Signale herauspräpariert werden, die in der Größe des Untergrundes liegen und es werden andererseits Signale eines Elementes, welche auch noch im energetischen Bereich eines zweiten Elementes sich signifikant vom Untergrund abheben, richtig zugeordnet. Der zusätzliche große helle Bereich in Abb. c z. B. wurde vom Entmischungs-Algorithmus dem Untergrundsignal von der Goldfolie zugeordnet, welches an dieser Bildstelle eine lokale Erhöhung aufweist.

Unterschiede in der Austrittsarbeit φ des emittierenden Partikels zu seiner Umgebung können das lokale elektrische Feld beeinflussen und damit auch die Trajektorien der emittierten Elektronen. Dieser Einfluss wirkt sich auf die Emissionsverteilung der Partikel und damit auf deren Größenabschätzung aus [NEP02]. Die scheinbare Änderung in der Partikelgröße Δd skaliert dabei mit der Differenz in den Austrittsarbeiten $\Delta\varphi$ und dem angelegten Feld E_0 am Immersionsobjektiv des PEEMs gemäß [NEP02]:

$$\Delta d = \frac{\Delta\varphi}{E_0} \quad (4.1)$$

Je nachdem ob $\Delta\phi$ größer oder kleiner als Null ist, erscheinen die Partikel größer oder kleiner.

Die Austrittsarbeit für Gold beträgt 5,1 eV [WEA81], die für reines Chrom (100) 4,1 eV [MEI82]. Für ein Mineral wie FeCr_2O_4 ist ϕ aber nicht bestimmt und welche lokalen Effekte letztlich zu Feldverzerrungen geführt haben, ist schwer abzuschätzen. Tendenziell werden die Elektronen aus den FeCr_2O_4 Partikeln mehr Energie benötigen, um diese zu verlassen, als Elektronen aus dem Goldsubstrat. Im UV-PEEM Bild

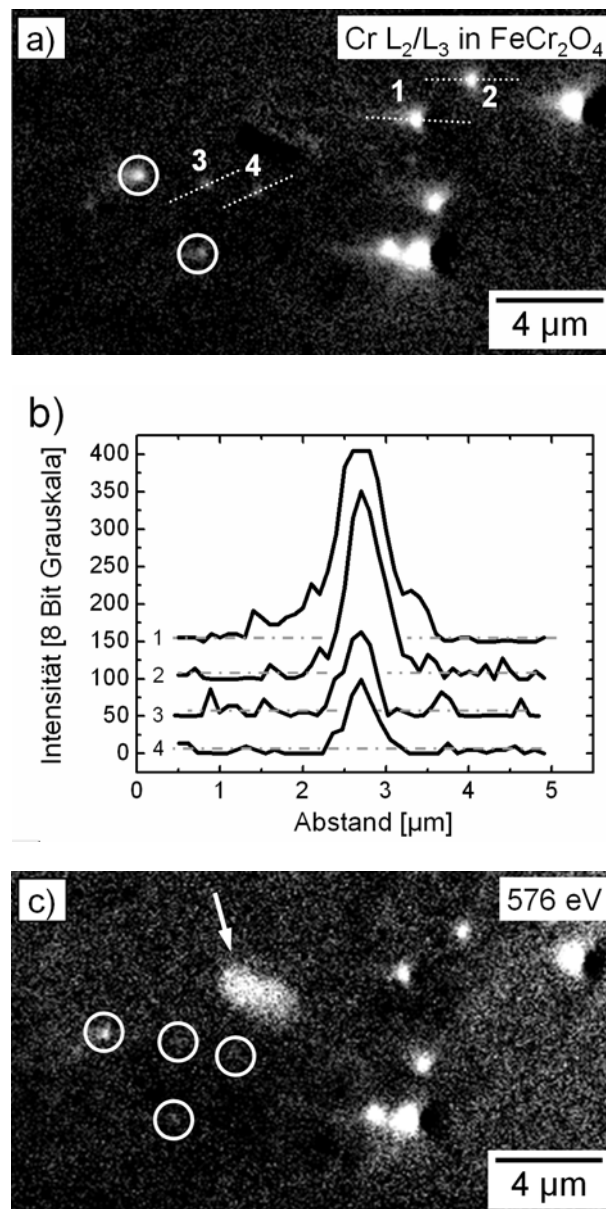


Abb. 4.6.1: a) Vergrößerte Darstellung des in Abb. 4.5.5c markierten Bildbereichs. b) Intensitätsprofile von vier Körnern (1 – 4). Der Übersichtlichkeit halber wurden konstante Offsets hinzuaddiert. c) X-PEEM Aufnahme auf der Cr L_3 Kante bei 576 eV mit vergleichbarem Gesichtsfeld wie in a). Vorher wurde ein Untergrundbild abgezogen. Unterschiede zu a) werden durch Kreise und den Pfeil gekennzeichnet.

erscheinen die Körner dunkel. Damit wäre dann $\Delta\phi$ tendenziell eher positiv und die Körner erschienen in den PEEM Bildern größer als sie tatsächlich sind. Wird $\Delta\phi$ als maximal 1 eV abgeschätzt, so ergibt sich aus der Extraktor-Feldstärke $E_0 = 5 \text{ kV/mm} = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ein Wert von $\Delta d \approx 200 \text{ nm}$. Die unteren Grenzen für die Größen betragen damit 490 nm, 300 nm, 260 nm und 170 nm.

In einer zweiten, analogen Auswertung, zeigt Abb. 4.6.2a einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Elementverteilungsbild der Al K Kante von Abb. 4.5.4a (Bereich markiert durch weißes Rechteck). In ihm befinden sich einige der kleinsten lokal aufgelösten Partikel auf der Al K Kante. Der Bildkontrast wurde wieder stark verändert, um eine bessere Erkennbarkeit zu erreichen. Die Intensitätsverteilungen entlang einer Linie durch die Körner 1 - 4 in Abb. 4.6.1a, wie sie aus den unveränderten Bildern extrahiert wurden, finden sich in b. Für die Größe der Körner (1 - 4) ergeben sich Werte von 540 nm, 340 nm, 270 nm und 292 nm (FWHM). Die Austrittsarbeit für reines Al beträgt etwa 4,2 eV [LID06]. Für ein abgeschätztes $\Delta\phi$ von 0,9 eV ergibt sich unter Berücksichtigung der Extraktor-Feldstärke $E_0 = 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ein Wert für $\Delta d \approx 180 \text{ nm}$. Die unteren

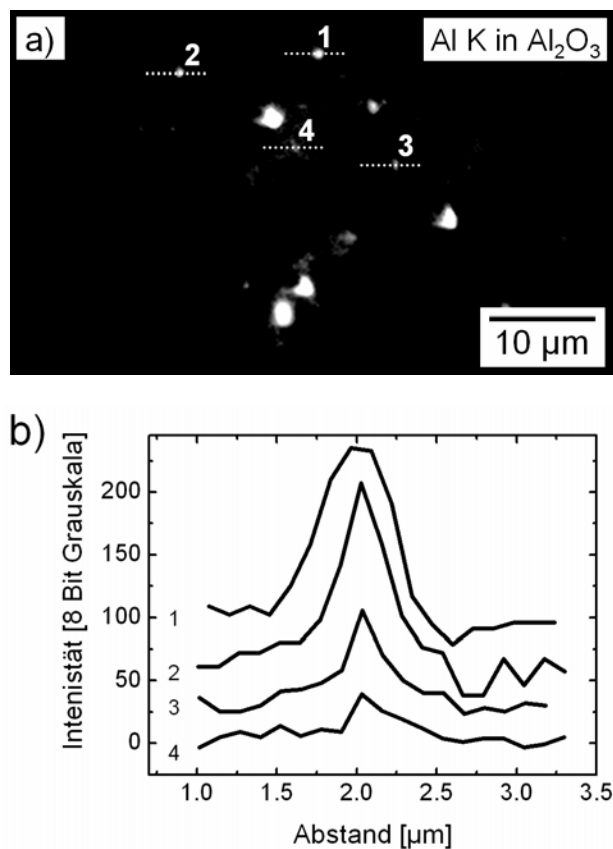


Abb. 4.6.2: a) Vergrößerte Darstellung des in Abb. 4.5.4a markierten Bildbereichs. b) Intensitätsprofile von vier Körnern (1 – 4). Der Übersichtlichkeit halber wurden konstante Offsets hinzuaddiert.

Grenzen für die Größen der Korundsignale betragen damit 360 nm, 160 nm, 90 nm und 112 nm.

Auch im Elementverteilungsbild der Si K Kante von SiO₂ in Abb. 4.5.4c, lassen sich die unteren Grenzen für die Korngrößen abschätzen. Es ergibt sich ein unkorrigierter Wert von etwa 200 nm und ein über die Austrittsarbeit von Si mit 4,6 eV [LID06] korrigierter Wert von etwa 100 nm ($\Delta d \approx 100$ nm).

Zusammenfassend kann somit für die untere Grenze der kleinsten nachgewiesenen Strukturgrößen ein Wert von etwa 100 - 200 nm angegeben werden, abhängig von den Annahmen bzgl. der Austrittsarbeiten.

4.7 Abschätzung der Dicke der Oxidschicht auf den SiC-Körnern

Viele Arbeiten befassen sich mit der Reinigung von SiC-Körnern im Vorfeld zu massenspektrometrischen Analysen (z. B. [STE01]). Häufig steht hierbei die Entfernung von Verunreinigungen im Vordergrund, die durch den chemischen Separationsprozess entstehen. Ein wichtiger Teilaspekt ist die Entfernung der äußeren SiO₂ Hülle von den SiC-Körnern. Auch für die zerstörungsfreie Vorcharakterisierung der Körner ist eine möglichst saubere, nicht oxidierte Probe unumgänglich. Eine Rolle spielt hierbei die Dicke der Oxidhülle, über die nicht sehr viel bekannt ist. Sowohl die XPS als auch die XANES Messungen bieten die Möglichkeit einer Abschätzung. Für eine Abschätzung sehen wir die Körner als ein zweilagiges Schichtsystem an. Ein schematischer Aufbau dieses Schichtsystems im Korn ist in Abb. 4.7 skizziert. Es entspricht dem beschriebenen System in Kapitel 1.3, Abb. 1.3b. Die Dicke d ergibt sich aus Gleichung 1.44. Das Intensitätsverhältnis $I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{SiC}}$ wird aus dem Flächeninhalt der Si 2p Linie von SiO₂ und von SiC bestimmt. Ausgewertet wurden die Si XPS Linien des Übersichtsspektrums aus Abb. 4.4.2 und die Si XPS Linien aus dem lokal extrahierten Spektrum in Abb. 4.4.5a. Vor der Berechnung des Flächeninhaltes wurde der Untergrund der langsamen Sekundärelektronen (Sickafus Untergrund) und der inelastisch gestreuten Augerelektronen (Tougaard Untergrund) abgezogen, wie in Abschnitt 1.14 beschrieben. Die einzelnen Flächeninhalte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Abschwächlänge λ_{EAL} für Elektronen einer kinetischen Energie von 150 eV in SiO₂ beträgt $\lambda_{\text{SiO}_2} = 0,48 \pm 0,10$ nm und in SiC $\lambda_{\text{SiC}} = 0,43 \pm 0,09$ nm [POW03]. Zur Berechnung wurden Werte für die IMFP nach der TPP-2M Formel (Gleichung 1.37)

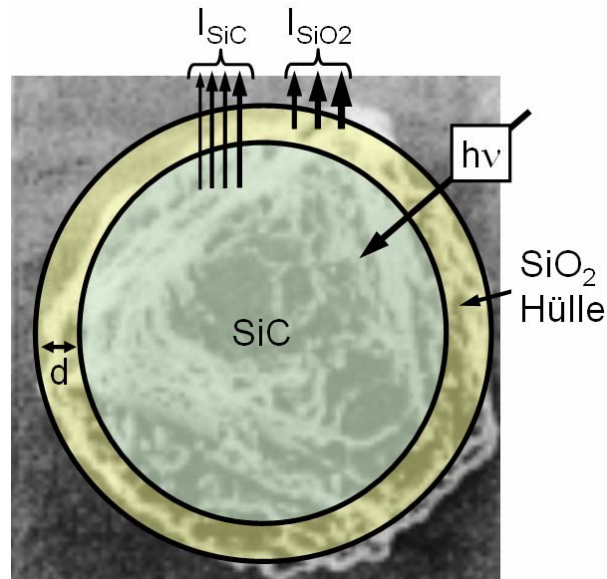


Abb. 4.7: Schematische Darstellung eines SiC-Korns mit Oxidhülle vor einer hochauflösenden REM-Aufnahme eines SiC-Korns. Anhand der gemessenen Signalintensität von SiO₂ und SiC lässt sich die Dicke der Oxidschicht d abschätzen. REM-Aufnahme entnommen aus [HOP94].

verwendet. Die Fehler berechnen sich aus der Quadratsumme des Fehlers der IMFP und der TMFP gemäß den Angaben von Powell et al.. Die Näherung bei der Herleitung von Gleichung 1.44, dass $\lambda_{\text{SiO}_2} \approx \lambda_{\text{SiC}}$ gilt hier sehr gut. Aufgrund der Signalunterschiede aus Abb. 4.4.2 und Abb. 4.4.5a wird davon ausgegangen, dass sich alle Elektronen größtenteils nur durch die SiO₂-Hülle bewegen und die Wegstrecke im SiC deutlich kleiner ist. Damit wird der Wert von λ_{SiO_2} verwendet.

Pecoraro et al. verwenden anstelle der Sensitivitätsfaktoren s_i in Gleichung 1.44 experimentelle Faktoren Λ_i . Diese beinhalten auch die Sensitivitätsfaktoren, berücksichtigen aber darüber hinaus auch Aspekte der Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor und lassen sich durch folgenden Zusammenhang ausdrücken [PEC00]:

$$\Lambda_i = \sigma_i \cdot L_i \cdot T_i \cdot n_i \quad (4.2)$$

σ beschreibt den Absorptionseffizienzwirkungsquerschnitt der Röntgenstrahlung, L den Asymmetrieparameter der Photoionisation, T die Transmissionsfaktoren des Energieanalysators und n die atomare Dichte. Weil im Fall der SiC-Körner jeweils die Si 2p-Linie zur Auswertung verwendet wird, gilt in guter Näherung $\sigma_1 \approx \sigma_2$, $L_1 \approx L_2$ und $T_1 \approx T_2$. Da die Elektronenoptik des NanoESCA-Proben senkrecht zu deren Oberfläche abbildet, gilt für den Winkel $\theta = 90^\circ$. Aus Gleichung 1.44 folgt somit näherungsweise [PEC00]:

$$d = EAL \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{\text{SiO}_2} / n_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{SiC}} / n_{\text{SiC}}} \right) \quad (4.3)$$

mit den Dichten $n_{\text{SiO}_2} = 0,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $n_{\text{SiC}} = 2,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für Si in SiO_2 und Si in SiC [LID06].

Aus dem Übersichtsspektrum in Abb. 4.4.2 ergibt sich eine mittlere Dicke der Oxidschicht von $d \approx 1,4 \pm 0,3 \text{ nm}$. Spektrum (a) aus Abb. 4.4.5 liefert eine Dicke von $1,2 \pm 0,3 \text{ nm}$. Der angegebene Fehler wurde gemäß der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aus dem Fehler der Abschwächlänge berechnet. Die Fehler für die Dichte und der berechneten Intensitätswerte werden gegenüber diesem als vernachlässigbar angenommen.

Im Vergleich dazu liefert die Verwendung der CS2 Formel von Cumpson und Seah (Gleichung 1.39, Kapitel 1) für λ_{EAL} die Werte $\lambda_{\text{SiO}_2} = 0,67 \pm 0,17 \text{ nm}$ und von $\lambda_{\text{SiC}} = 0,56 \pm 0,16 \text{ nm}$ [CUM97]. Für die Dicke der Oxidschicht ergibt sich daraus ein Wert von $2,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ für das Übersichtsspektrum in Abb. 4.4.2 und ein Wert von $1,7 \pm 0,4 \text{ nm}$ für Spektrum (a) aus Abb. 4.4.5 (unter Verwendung des Wertes für $\text{EAL}_{\text{SiO}_2}$). Der angegebene Fehler wurde wieder aus dem Fehler der Abschwächlänge berechnet.

Innerhalb der Fehlerbreite stimmen alle Werte gut überein. Obgleich im Verteilungsbild von SiC in Abb. 4.4.5a nicht das gesamte Gesichtsfeld homogen sondern nur sehr partiell emittiert, bedeutet dieses Ergebnis, dass kein großer Unterschied im Intensitätsverhältnis der Si 2p Linie von SiO_2 zu SiC zwischen lokalen Bereichen und dem gesamten gemittelten Gesichtsfeld auftritt. Auch führen die beiden verwendeten Formalismen (TPP-2M und CS2) in diesem Fall zu ähnlichen Werten. Da allerdings eine Trennung des Signals vom SiO_2 der Körner und des Substrats nicht möglich ist und damit prinzipiell eine Erhöhung des SiO_2 Signals vorliegen kann, geben die hier berechneten Werte eher Obergrenzen an. Die so berechneten Werte für die Dicke sind nochmals in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Analog lassen auch die XANES Messungen eine Abschätzung über die Dicke der Oxidschicht zu. Gleichung 4.2 behält dazu ihre Gültigkeit. Allerdings verlieren, wie schon in Kapitel 1 angemerkt, die meisten Modelle zur Beschreibung von mittleren Weglängen für niedrige Elektronenenergien ihre Gültigkeit (darunter die TPP-2M und die CS2 Formel). Optische Messungen [PAL85] bieten aber zumindest die Möglichkeit, auch für niedrige Elektronenenergien einen Wert für die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) abzuschätzen. Generell sind die Werte der IMFP etwa 10 – 20 % größer als die der dazugehörigen Abschwächlängen [CUM97-2]. Im Mittel liegt das Maximum der langsamen Sekundärelektronen-

	XPS Spektrum (Abb. 4.4.2)	XPS Spektrum (Abb. 4.4.5a)	XANES Spektrum (b) (Abb. 4.5.2b)	XANES Spektrum (c) (Abb. 4.5.2b)	XANES Spektrum (a) Grenzfall (Abb. 4.5.2b)
I_{SiO_2}	59217	84687	3,445	3,54	0,14
I_{SiC}	8546	20894	1,185	3,05	1,00
d (SiO ₂) in nm (TPP-2M Modell)	$1,4 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$	15 ± 8	9 ± 5	$1,3 \pm 0,6$
d (SiO ₂) in nm (CS2 Modell)	$2,0 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,4$	---	---	---

Tabelle 4.1: Angabe der einzelnen Signalintensitäten für SiO₂ und SiC, ermittelt aus den entsprechenden XPS Linien bzw. der Si K Absorptionskante durch Integration, sowie die daraus gewonnenen Werte für die Dicke der Oxidschicht.

verteilung bei 3 – 4 eV. Das PEEM, mit dem die XANES Spektren gemessen wurden, schneidet durch seine Funktion als Tiefpassfilter nochmals den höherenergetischen Teil der langsamen Sekundärelektronenverteilung ab, so dass eine mittlere Elektronenenergie von 2 eV für die weitere Berechnung angenommen wird [ZIE99]. Die entsprechende IMFP beträgt für Elektronen in SiO₂ rund $\lambda_{\text{SiO}_2} = 8 \pm 4$ nm und in SiC etwa $\lambda_{\text{SiC}} = 4 \pm 2$ nm [TAN91-2, PAL85]. Die Bestimmung solcher Werte bei so kleinen kinetischen Energien ist allerdings sehr ungenau, was auch den angegebenen großen Fehlerbereich erklärt. Erfahrungen aus verschiedenen Messungen lassen zudem vermuten, dass diese Werte noch zu groß sind. Da es sich allerdings hierbei um die einzigen greifbaren Literaturangaben handelt, wird auch in der nachfolgenden Auswertung auf diese zurückgegriffen.

Für die Schichtdickenberechnung wird wieder der Wert der IMFP für SiO₂ verwendet. Die entsprechenden Intensitäten I_{SiO_2} und I_{SiC} werden aus den XANES Spektren in Abb. 4.5.2 bestimmt. Wie schon oben diskutiert, weisen die Spektren B und C eine Signatur auf, die als eine Überlagerung der Signaturen von Si in SiO₂ und SiC angesehen wird. Aus den Spektren B und C sowie dem Anteil von Spektrum A, welcher zur Berechnung der Spektren in Abb. 4.5.2d verwendet wurde, ergeben sich die Werte für I_{SiO_2} und I_{SiC} durch Integration über den gesamten analysierten Energiebereich. Sie sind in Tabelle 4.1 angegeben. Unter Verwendung von Gleichung 4.2 berechnet sich aus Spektrum B eine Dicke der Oxidschicht von 18 ± 9 nm und für Spektrum C eine Dicke von 11 ± 6 nm. Der Fehlerwert berechnet sich aus den Fehlern der IMFP nach der

Gaußschen Fehlerfortpflanzung. Fehler in der Bestimmung des Flächeninhalts und in den Literaturwerten für die Dichte wurden wieder als vernachlässigbar angesehen. Unter der Annahme eines Unterschieds von 15 % zwischen IMFP und Abschwächlänge, verringern sich die Werte der Oxidschichten auf 15 ± 8 nm und 9 ± 5 nm. Aufgrund von experimentellen Messerfahrungen scheinen diese beiden Werte allerdings noch zu groß auszufallen. Nichts desto trotz zeigt die SiO₂ Verteilung in Abb. 4.5.2e, dass nur wenige Körner den dicken SiO₂ Belag aufweisen. Aus Spektrum A lässt sich zusätzlich eine obere Grenze für die mittlere Dicke der SiO₂ Schicht der SiC-Körner (Abb. 4.5.2c) abschätzen. Aus Spektrum A in Abb. 4.5.2b ergibt sich zunächst keinerlei Hinweis auf eine Signatur für Si in SiO₂. Es kann allerdings gezeigt werden, dass Veränderungen in der generellen Signatur von Spektrum A durch Addition oder Subtraktion von z. B. Spektrum B aus Abb. 4.5.2d so lange vernachlässigt werden können, wie der Anteil von Spektrum B an Spektrum A nicht mehr als etwa 14 % beträgt. Daraus lässt sich ein grober Höchstwert für die Dicke einer möglichen Oxidschicht gewinnen. Für die Herleitung von Gleichung 4.3 wurde angenommen, dass sich die emittierten Elektronen hauptsächlich nur durch die SiO₂ Matrix bewegen und deshalb in erster Näherung auch nur die Abschwächlänge in SiO₂ Verwendung findet. Für den jetzigen Fall wird angenommen, dass die SiO₂ Schicht so dünn ist, dass die emittierten Elektronen sich hauptsächlich durch eine SiC Matrix bewegen. Relevant wird dann ausschließlich die Abschwächlänge in SiC. Gleichung 4.2 liefert für den Grenzfall, dass $I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{SiC}} = 0,14$ beträgt, einen Maximalwert für die mittlere Dicke der Oxidschicht von $1,3 \pm 0,6$ nm. Dieser Wert ordnet sich in die Größenordnung der Oxidschichtdicke ein, wie sie anhand der XPS Messung bestimmt wurde. Literaturwerte für die Dicke der Oxidschicht sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt. Grobe Abschätzungen aus massenspektrometrischen Untersuchungen liefern Werte für die Dicke von wenigen Nanometern [BER]. Unter Berücksichtigung des sicherlich großen Fehlers dieser Angabe ist eine Übereinstimmung mit unseren Werten durchaus gegeben.

4.8 Zusammenfassender Vergleich der Messungen an Meteoritenproben

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass sowohl NanoESCA als auch XANES-PEEM für eine zerstörungsfreie Vorcharakterisierung von Meteoritenmaterial geeignet sind. Die Identifikation der eigentlichen SiC-Körner und deren Abgrenzung zu anderen prä-solaren und solaren Verbindungen, wie z. B. Korund (Al₂O₃) oder Chromit (FeCr₂O₄) gelingen eindeutig. Durch das Wiederauffinden analysierter Probenpositionen im REM

wird dies auch in abbildenden Massenspektrometern wie dem NanoSIMS möglich sein, wodurch ein gezieltes Herausgreifen einzelner vorcharakterisierter Körner ermöglicht wird. Mit dem NanoESCA konnten auch einige Spurenelemente in den SiC-Körnern erfasst werden, die mittels Massenspektrometrie teilweise nochmals bestätigt wurden. Zweifelsfrei wurden Yttrium, Barium und Aluminium nachgewiesen. Unsicher ist die Zuordnung bei den seltenen Erden Thulium und Erbium, deren 4d-Signale unerwartet groß erscheinen. Deshalb könnten diese Signale von schwefelreichen Körnern (wie Daubreelit (FeCr_2S_4) oder den sog. „Fremdlingen“) herrühren, die sich einige Volt aufladen. In ähnlicher Weise könnte das 4d-Signal von Dysprosium durch die C 1s Linie eines stark aufgeladenen C-Korns vorgetäuscht sein. Diese Frage konnte nicht abschließend geklärt werden.

XANES-PEEM erwies sich als äußerst leistungsfähig bei der spektralen Trennung verschiedener oxidischer Spezies, hier Chromit (FeCr_2O_4), Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), SiO_2 und FeO. Hingegen scheint die Methode weniger geeignet zum Nachweis von Spurenelementen zu sein. Das Hauptproblem ist hierbei sicherlich das, im Gegensatz zum NanoESCA, deutlich schlechtere Signal-Untergrund-Verhältnis der Röntgenabsorptionsspektren. Während der Energieanalysator des NanoESCA ein Bandpassfilter darstellt, welcher die XPS Linien auf einem relativ geringen inelastischen Untergrund wiedergibt, wirkt XANES-PEEM bzgl. der detektierten Intensitäten als eine Art „Tiefpassfilter“. Eine zu messende Absorptionskante liegt immer auf einem Untergrund aus allen niedriger liegenden Absorptionskanten. Vor allem der Nachweis von geringen Intensitäten, die bei hohen Energien auf einem sehr starken Substratsignal liegen, gestaltet sich äußerst schwer.

Andererseits kann auch die unterschiedliche Vorgeschichte der untersuchten Proben Ursache für den verschiedenen Informationsgehalt der Ergebnisse sein. Probe 1 wurde vor dem Einsatz im NanoESCA mittels Laser-Ablations-ToF-Massenspektrometrie analysiert. Hierbei kam es durch die Leistung des verwendeten Ablationslasers zu einem hohen Energieeintrag und damit zu einer deutlichen Temperaturerhöhung in der Probe. Andererseits ist bekannt, dass durch Heizen der SiC-Körner die Spurenelemente an die Oberfläche der Körner diffundieren können. Bei Probe 1 könnte demnach eine Anreicherung der Spurenelemente an der Oberfläche der Körner erfolgt sein, was einen deutlich leichteren Nachweis der Elemente mit sich gebracht hätte. Für einen direkten Vergleich konnte Probe 1 aufgrund von Aufladungseffekten nur unzureichend mittels XANES-PEEM analysiert werden. Diese fallen auf der SiO_x

Oberfläche des Si-Substrats vermutlich auch stärker aus, als auf dem später eingesetzten Au Substrat. Trotz vieler Stimmigkeiten in den NanoESCA Messungen können folglich Aufladungseffekte als Ursache für einzelne Signale nicht ausgeschlossen werden. Es entstanden auch weitere Probleme dadurch, dass das Si-Substrat kein „Koordinatengitter“ aufwies und somit ein Wiederauffinden von identischen Körnern für spätere Referenzmessungen nicht möglich war.

Eine nochmalige Verifizierung der NanoESCA Methode bzgl. des Nachweises einzelner fraglicher Elemente ist deshalb ratsam und für nachfolgende Arbeiten auch eingeplant. Höchst interessant wäre dabei auch die Kombination von abbildendem XPS und XANES-PEEM an derselben Probenstelle.

Wenn sich der Nachweis von Spurenelementen mit XANES-PEEM auch deutlich schwieriger gestaltet, so bietet der Zugang zur lokalen Bindungsumgebung anhand der Nahkantenstruktur der Absorptionsspektren einen erheblichen Vorteil gegenüber XPS. Die Verwendung der linearen spektralen Entmischung bietet dabei die Möglichkeit der bildlichen Darstellung der lateralen Verteilung von Absorptionsspektren, z. B. wäre die Abbildung der verschiedenen Sauerstoffspezies in den Oxiden anders nicht möglich gewesen. Eine besondere Stärke des Algorithmus liegt dabei in dem Hervorheben von Bildbereichen, deren mittlere Intensität sich nicht von der umgebenen Untergrundintensität unterscheidet. Solange diese Bildbereiche noch eine vom Untergrund verschiedene spektrale Signatur aufweisen, können sie entmischt und mit sehr großem Kontrast getrennt dargestellt werden.

Eine gewisse Problematik des verwendeten Algorithmus der spektralen Entmischung liegt in der begrenzenden Auswahl von maximal vier Referenzspektren. Die spektrale Information eines jeden Bildpunkts wird durch den Algorithmus in eine Linearkombination der gewählten Referenzspektren zerlegt. Dies geschieht unabhängig davon, ob dieser Bereich vom Material her etwas mit einem der Referenzspektren zu tun hat oder nicht, ob er ein „echtes“ Signal darstellt oder nur Untergrund. Ein Vorhandensein von mehr als vier unterschiedlichen Signaturen im analysierten Probenbereich (mit einzurechnen sind hierbei auch Untergrundsignaturen vom Substrat) kann zu einer falschen Zuordnung solcher Signale führen, deren Signatur nicht als Referenz ausgewählt wurde. Durch die Auswahl eines spektralen Teilbereiches, der nur in einer Signatur signifikante Strukturen enthält, lässt sich die falsche Zuordnung von Signalen minimieren. Das Verteilungsbild solch einer Teilsignatur wird dann als allgemeingültig auch für die gesamte gemessene Signatur angenommen. Entsprechend wurden die Verteilungsbilder

für die Signaturen von FeO und FeCr₂O₄ in Abb. 4.5.5 berechnet. Bei dem ersten wurde nur der Bereich des 3D Datensatzes verwendet, der den Vorpeak enthält, bei dem zweiten nur der Bereich, der die Cr L₂/L₃ Kante enthält. Eine komplett fehlerfreie Zuordnung aller Signale lässt sich dadurch aber nicht immer erreichen. Deshalb wäre eine Erweiterung des Algorithmus zur Auswahl von mehr als vier Referenzspektren wünschenswert. Dem gegenüber steht allerdings die ansteigende Rechenzeit zur Lösung von Gleichungssystemen mit Matrizen größer als 4x4 für jedes Pixel. Trotz der aufgeführten Problematik bietet das lineare spektrale Entmischen mit seinen Verteilungsbildern immense Vorteile für die Kartierung vorcharakterisierter Meteoritenkörner-Fractionen.

Neben abbildendem XPS und XANES-PEEM gibt es noch weitere Methoden zum ortsaufgelösten Nachweis vorhandener Elemente, wie z. B. REM mit EDX oder SAM (Scanning Auger Microscopy). Beide Methoden wurden zur Analyse von SiC-Körnern verwendet. SAM lieferte keinerlei brauchbare Informationen aufgrund des inhärent schlechten Signal-zu-Untergrund Verhältnisses der Augerelektronenspektroskopie mit primärer Elektronenstoßanregung. Neben den Elementen der Matrix Si und C, konnte gerade noch ansatzweise Al identifiziert werden. Da SAM eine weit verbreitete Methode für die Analyse von präsolarem Material darstellt, wird das Hauptproblem bei der hier erwähnten Messung in der SiO₂ Hülle der SiC-Körner aber auch in der durch natürliche Verunreinigung entstandenen Adsorbatschicht gesehen. Die untersuchte Probe konnte bzw. wurde in keiner Weise in-situ gereinigt. Allerdings gibt es Bestrebungen, die SAM Messungen mit einer besser geeigneten Probe in naher Zukunft zu wiederholen. Die Untersuchung mittels REM und EDX führte ebenfalls zu keinem Nachweis von Spurenelementen in den SiC-Körnern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Abbildende, hochauflösende Messmethoden zur Elementanalyse sind aus der modernen Forschung nicht mehr weg zu denken. Auch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an zwei verschiedenen Kohlenstoffsystemen, Diamant-Nukleationsdomänen auf Ir/SrTiO₃ und SiC-Meteoritenkörnern, wären ohne eine abbildende Elementanalyse nicht möglich gewesen. Neben der althergebrachten Methode der Scanning Auger Mikroskopie kamen vor allem neuere Methoden wie die Photoemissions-Elektronenmikroskopie unter Ausnutzung der Röntgennahkanten-Feinstruktur (XANES-PEEM) und eine Neuentwicklung in Form eines abbildenden Photoelektronenspektrometers für Röntgen-Photoelektronen (das sog. NanoESCA) zum Einsatz.

5.1 Untersuchung der Nukleationsphase von Diamantschichten auf Iridium

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Untersuchungen von Diamant-Nukleationsdomänen vorgestellt. Diese spezielle „Startschicht“ für eine darauf aufwachsende 3D-Diamantschicht sehr hoher Güte wird durch einen Mikrowellen-induzierten CVD Prozess unter Verwendung der BEN (Bias Enhanced Nucleation) Prozedur auf einem Ir/SrTiO₃ Substrat abgeschieden. Dabei wird die Probe zunächst auf ein Potential von -250 V gelegt, um eine genügend hohe Ionenenergie zur Bildung der Nukleationsdomänen in hoher Dichte zu bewirken. Es war bekannt, dass diese Nukleationsdomänen Ausgangspunkt für ein späteres heteroepitaktisches Wachstum einer hoch orientierten Diamantschicht im CVD Prozess darstellen. Weiterhin war bekannt, dass die Nukleationsdomänen unter Bedingungen entstehen, unter denen 3D-Diamant abgetragen und wegätzt wird. Die Ätzwirkung wird dabei wiederum durch die Ionen hoher Energie bestimmt. Die Zielsetzung in den hier durchgeführten Untersuchungen war es, ein tieferes Verständnis über die Eigenschaften der Nukleationsdomänen und damit verknüpft ein Zugang zu einer Modellbeschreibung des Nukleationsprozesses als Grundlage für den nachfolgenden Wachstumsprozess zu gewinnen.

Mittels XANES-PEEM Messungen konnte erstmals die Bindungsumgebung des Kohlenstoffs in den Nukleationsdomänen orts aufgelöst aufgezeigt werden und aus „small spot“ AES Messungen ließ sich auch die Dicke der Schicht innerhalb der

Nukleationsdomänen abschätzen. Es zeigte sich, dass die Nukleationsdomänen Bereiche mit einer Dicke von etwa 1 nm darstellen, in denen der Übergang von einer anfangs amorphen Kohlenstoffschicht zu einer Diamantschicht abläuft. Eindeutig zeigten die XANES Spektren der Nukleationsdomänen Strukturen vergleichbar mit Literaturspektren von Diamant (u. a. den C-H* Peak bei 289,6 eV und das Bandlückenminimum bei 302,5 eV). Außerhalb der Nukleationsdomänen waren die XANES Spektren mit Literaturspektren von amorphem Kohlenstoff mit einem gewissen Anteil von C_xH_y-Bindungen vergleichbar (π^* Peak bei 285 eV, Struktur bei 291 eV und strukturschwacher σ^* Bereich). Die Ausprägung der für Diamant typischen Strukturen in den XANES Spektren geht anscheinend mit dem lateralen Wachstum der Nukleationsdomänen einher, die beide wiederum an die Zeitdauer der BEN Prozedur gekoppelt sind. Je größer die Nukleationsdomänen sind, desto stärker ist die Diamantstruktur ausgebildet. Bei einer weiteren Probe wiesen die XANES-PEEM Messungen auf eine hochgradig ausgeprägte Diamantstruktur der Nukleationsschicht hin, die in ihrem Zentrum offensichtlich schon ausgebildete 3D-Kristallite beinhaltete.

Die Dicke der Schicht innerhalb der Nukleationsdomänen von etwa 1 nm ergibt sich aus der Absorption von Augerelektronen-Spektren auf der verdeckten und in einem Referenzbereich offen gelegten Ir- BUFFERSCHICHT. Die Schichtdickenbestimmung beruht auf dem exponentiellen Zusammenhang zwischen Intensitätsabnahme des Ir-Signals durch die Nukleationsdomänen im Vergleich zum Referenzsignal und der effektiven Abschwächlänge (EAL). Diese wiederum wurde anhand zweier verschiedener semiempirischer Gleichungen (der sog. CS2 [CUM97] und TPP-2M Gleichung [TAN91]) bestimmt. Beide Gleichungen lieferten innerhalb ihres Fehlerbereichs vergleichbare Werte. Die Dicke der amorphen Kohlenstoffschicht zwischen den Nukleationsdomänen konnte im Mittel auf 0,5 nm bestimmt werden. Aufgrund des kontinuierlichen Abtrags durch die höherenergetischen Ionen ist die Dicke der Nukleationsdomänen unabhängig von der BEN Prozessdauer. Erst nach Reduzierung der Bias-Spannung setzt das heteroepitaktische 3D-Wachstum ein.

Zur Erklärung des Nukleationsprozesses wurde auf das „Clustermodell“ von Lifshitz et al. zurückgegriffen [LIF02], welches um einen wesentlichen Aspekt erweitert wurde. Die Stabilität der Nukleationsdomänen gegen die Ätzwirkung des Nukleationsprozesses auf Volumendiamant wird durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Diamant und dem Iridiumsubstrat erklärt. In diesem Zusammenhang kann die bestimmte Dicke der Nukleationsdomänen von etwa 1 nm als Maß für die

Ausdehnung des Wechselwirkungsbereichs zwischen Diamant und Iridium dienen. Gegenüber anderen Substraten (wie z. B. Silizium) bietet Iridium somit den großen Vorteil der Ausbildung der Nukleationsdomänen bei gleichzeitiger Unterdrückung des Wachstums von 3D-Diamant. Im anschließenden Wachstumsprozess führen die Nukleationsdomänen zu einem heteroepitaktischen Schichtwachstum mit dem Erreichen einer sehr defektarmen, einkristallinen Oberfläche ab Schichtdicken von rund 30 μm . Bei Silizium startet der 3D-Wachstumsprozess sofort und es kommt zur Ausbildung hoch polykristalliner Diamantschichten.

Weitere Forschung auf diesem Bereich zielt auf besser orientierte Schichten auch auf anderen Substraten wie Silizium ab. Dabei bietet die hier beschriebene Methode ein wertvolles Werkzeug für die Analytik der Nukleations- bzw. frühen Wachstumsphase. Die „Startschicht“ bestimmt in hohem Maße die Güte der darauf aufwachsenden Volumenschicht. Die industrielle Umsetzung in Form von dotierten Diamantschichten hat schon angefangen und der Schritt zur kommerziellen diamantbasierten Hochleistungselektronik ist nicht mehr allzu weit.

5.2 Untersuchung an Meteoritenproben

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit präsolaren SiC-Körnern und darin eingeschlossenen Spurenelementen. Diese Körner aus kohlenstoffreichen AGB (asymptotic giant branch) Sternen wurden während der Entstehung des Sonnensystems in so genannten primitiven Meteoriten eingeschlossen und in ihrer ursprünglichen Isotopenzusammensetzung bewahrt. In Form von Element- und Isotopenverteilung tragen sie grundlegende kosmologische Informationen über die nukleosynthetischen Prozesse an ihren Entstehungsorten. Die stark inhomogene Verteilung der Spurenelemente von Korn zu Korn lässt massenspektroskopisch sinnvollerweise nur Einzelkornanalysen zu.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei zerstörungsfrei arbeitende, abbildende Messmethoden zur Elementanalyse für eine erste Charakterisierung von Kornansammlungen auf Oberflächen evaluiert. Die Körner wurden vorher durch eine aggressive chemische Präparation aus dem massiven Meteoritenmaterial (Murchison-Meteorit) herausgelöst. So ließen sich im Gesichtsfeld Hunderte von Körnern (oberhalb einer unteren Nachweisgrenze von 100 – 200 nm) simultan analysieren. Verwendet wurden hierzu abbildende Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (abbildendes XPS mit dem NanoESCA) und Photoemissions-Elektronenmikroskopie mit

Synchrotronstrahlung (XANES-PEEM). Mit dem NanoESCA konnten (an Probe 1) neben den Hauptelementen von SiC-Körnern, Spinelle wie Chromit (FeCr_2O_4), ferner Korund (Al_2O_3) und auch verschiedene Spurenelemente (z. B. Ba und Y) nachgewiesen werden. Ferner wurden XPS-Linien bei Energien nachgewiesen, welche sich den Seltenen Erden Erbium, Thulium und Dysprosium zuordnen lassen. Erwartungsgemäß sollten Seltene Erden mit Konzentrationen im ppm-Bereich in den Proben vorhanden sein. Aufgrund der Höhe der Signale wurde jedoch als alternative Erklärungsmöglichkeit für die Er 4d und Tm 4d Signale der Nachweis von stark schwefelhaltigen Körnern mit Aufladungen von mehreren Volt diskutiert. Die Energieverschiebungen der S 2p Linie würden $\Delta E \approx 9,5$ eV (für das dem Tm zugeordnete Signal) und $\Delta E \approx 4,5$ eV (für das dem Er zugeordnete Signal) betragen. Aufladungen in dieser Höhe sind bei den eingestrahlten Photonenenergien nicht unplausibel. Analog kann das Dy 4d Signal durch das C 1s Signal eines stark aufgeladenen SiC Korns ($\Delta E \approx 10$ eV) erklärt werden. Aus kosmologischer Sicht sind jedoch Körner mit stark erhöhter Konzentration einzelner Spurenelemente und auch Seltenen Erden nicht ausgeschlossen [OTT07]. In jüngster Vergangenheit wurden auch im NanoSIMS unerwartet starke Variationen in Elementhäufigkeiten und -verhältnissen beobachtet. Aber auch die „Allgegenwärtigkeit“ von Schwefel wurde auch im NanoSIMS festgestellt. Da die Probenstellen auf der Probe nicht wiederauffindbar sind, lässt sich die Frage im Nachhinein nicht mehr klären. Weiterführende Experimente der Kombination von spektroskopischem PEEM und TOF-SIMS bzw. NanoSIMS wurden begonnen [BER].

Zusätzlich ergaben sich Hinweise auf verschiedene Bindungsumgebungen detektierter Elemente in Form von chemischen Verschiebungen in einigen XPS Linien. Ein Beispiel ist Korund (Al_2O_3). Damit wird neben der reinen Elementidentifikation auch eine Aussage über die Bindungsumgebung möglich, was kosmologisch gesehen hoch interessante Zusatzinformationen liefert, die massenspektrometrisch nicht zu erhalten sind. Weitergehende Informationen über Bindungsumgebungen liefert XANES-PEEM in Form der Nahkantenstruktur von Röntgenabsorptionskanten. In dieser Arbeit wurde erstmalig ein neuer Auswertalgorithmus, das so genannte „lineare spektrale Entmischen“ eingesetzt. Mit dieser zweiten zerstörungsfreien Methode ließen sich (an Probe 2) sehr gut die Hauptelemente der SiC Körner sowie Spinelle und Korundkörner erfassen (konkret FeCr_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 und FeO) und innerhalb eines Kornensembles kartographieren. Spurenelemente konnten hingegen mit XANES-PEEM

nicht nachgewiesen werden. Eine wesentliche Ursache in der Diskrepanz des Nachweises von Spurenelementen zwischen den beiden Methoden wird in dem vergleichsweise hohen Untergrund gesehen, welcher bei XANES Spektren aufgrund nicht-resonanter Anteile aus allen niederenergetisch liegenden Absorptionskanten gegenüber XPS deutlich erhöht ist. Die reine Nachweisempfindlichkeit von XANES-PEEM sollte mit etwa 1 ppm (je nach Element) [ZIE99] zum Nachweis ausreichend sein. Es jedoch bekannt, dass unterhalb eines gewissen Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses auch eine noch so gute Messstatistik (d.h. Tiefe der Grauwerte) keine Elementidentifikation mehr zulässt [BAU95].

Das fehlende Signal der Seltenen Erden bei den XANES-PEEM Messungen an Probe 2 könnte allerdings auch der aggressiveren chemischen Behandlung dieser Probe und fehlender Laserbestrahlung (Probe 1 wurde mit einem Nd:YAG Laser bestrahlt) zuzuordnen sein. Alternativ könnten aber auch die schwefelreichen Körner der stärkeren chemischen Behandlung von Probe 2 zum Opfer gefallen sein. Die Diskrepanzen im Informationsgehalt der beiden Proben sind somit zum Teil sehr wahrscheinlich durch die verschiedenen Präparationen begründet.

Für die zukünftige Fortführung wird auf die abbildende XPS-Analyse sowohl mit dem NanoESCA als auch mittels eines abbildenden Gegenfeldanalysators gesetzt. Mit diesen Messungen soll dann die prinzipielle Nachweismöglichkeit von Spurenelementen weiter ausgelotet werden. Generell sehen die Erkenntnisse bis jetzt sehr viel versprechend aus und lassen auf Klärung der offenen Fragen hoffen. Der nächste Schritt wird dann eine Identifikation der einzelnen Körner im Massenspektrometer und die Analyse bzgl. des Isotopenverhältnisses an den gefundenen Spurenelementen sein. Abbildendes XPS ist zweifellos eine Methode zur leistungsfähigen Vorcharakterisierung für eine deutlich effizientere massenspektrometrische Analyse von SiC-Körnern und anderen kosmologisch interessanten Körnern in Meteoritenproben. Unmittelbar vor Abgabe der Arbeit wurde die Publikation einer japanischen Gruppe bekannt, in der mittels EXAFS-PEEM (extended x-ray absorption fine structure) die Mineralien Chromit (FeCr_2O_4) und Daubreelit (FeCr_2S_4) untersucht wurden. Aus den EXAFS-Spektren schließen die Autoren auf extreme Druck- und Temperaturbedingungen bei der Inkorporation der Körner in den Meteoritenkörper (Gibeon Meteorit) [KOT07].

Die zerstörungsfreie Analyse mittels abbildendem XPS aber auch XANES-PEEM ist nicht nur auf Meteoritenkörner beschränkt, sondern eignet sich generell für

die Vorcharakterisierung von extraterrestrischen Partikeln, die nur in kleinsten Mengen vorliegen und massenspektrometrisch abtragend untersucht werden sollen, wie z. B. Interplanetarische Staubpartikel (IDPs, interplanetary dust particles) oder Material von Kometen eingefangen und zurückgebracht von der Stardust Mission [BRO03].

Literaturverzeichnis

- [AKK96] A. Akkerman, T. Boutboul, A. Breskin, R. Chechik, A. Gibrekhterman, Y. Lifshitz, *Inelastic Electron Interactions in the Energy Range 50 eV to 10keV in Insulators: Alkali Halides and Metal Oxides*, *Phy. Stat. Sol. B* 198 (1996) 769.
- [ALE03] A. Aleksov, M. Kubovic, N. Kaeb, U. Spitzberg, A. Bergmaier, G. Dollinger, Th. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, E. Kohn, *Diamond field effect transistor – concepts and challenges*, *Diamond Relat. Mat.* 12 (2003) 391.
- [AMA90] S. Amari, E. Anders, A. Virag, E. Zinner, *Interstellar graphite in meteorites*, *Nature* 345 (1990) 238.
- [AMA94] S. Amari, R.S. Lewis, E. Anders, *Interstellar grains in meteorites: I. Isolation of SiC, graphite and diamond; size distributions of SiC and graphite*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 459.
- [AME97] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt und G. van Tendeloo (Edit.), *Handbook of Microscopy - Methods II*, VCH, Weinheim, 1997.
- [AND93] E. Anders und E. Zinner, *Interstellar grains in primitive meteorites: diamond, silicon carbide and graphite*, *Meteoritics* 28 (1993) 490.
- [AND04] Y. Ando, J. Kuwabara, K. Suzuki, A. Sawabe, *Patterned growth of heteroepitaxial diamond*, *Diamond Relat. Mat.* 13 (2004) 1975.
- [ARN03] J.C. Arnault, F. Vonau, J. Faerber, J. Arabski, G. Schmerber, F. Wyczisk, P. Legagneux, *Early stages of diamond BEN HFCVD on iridium*, *Phys. Stat. Sol. A* 199 (2003) 27.
- [ARN04] J.C. Arnault, F. Vonau, M. Mermoux, F. Wyczisk, *Surface study of iridium buffer layers during the diamond bias enhanced nucleation in a HFCVD reactor*, *Diamond Relat. Mat.* 13 (2004) 401.
- [ASH81] J.C. Ashley, V.E. Anderson, *Interaction of low-energy electrons with silicon dioxide*, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 24 (1981) 127.
- [AUG25] P. Auger, *The compound photoelectric effect*, *J. Phys. Radium* 6 (1925) 205.
- [BAE70] Y. Baer, P.F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling, K. Siegbahn, *Band Structure of Transition Metals Studied by ESCA*, *Physica Scripta* 1 (1970) 55.

- [BAU95] E. Bauer, *The possibilities for analytical methods in photoemission and low-energy microscopy*, Ultramicroscopy 36 (1995) 52.
- [BAU02] Th. Bauer, M. Schreck, F. Hörmann, A. Bergmaier, G. Dollinger, B. Stritzker, *Analysis of the total carbon deposition during the bias enhanced nucleation of diamond on Ir/SrTiO₃ (001) using ¹³C-methane*, Diamond Relat. Mat. 11 (2002) 493.
- [BAU04] Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, M. Schreck, B. Stritzker, *Surface modifications and the first stages of heteroepitaxial diamond growth on iridium*, Diamond Relat. Mat. 13 (2004) 335.
- [BER] T. Berg, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, in Vorbereitung.
- [BER87] T. Bernatowicz, G. Fraundorf, M. Tang, E. Anders, B. Wopenka, E. Zinner, P. Fraundorf, *Evidence for interstellar SiC in the Murray carbonaceous meteorite*, Nature 330 (1987) 728.
- [BER03] P. Bernhard, Ch. Ziethen, R. Ohr, H. Hilgers, G. Schönhense, *Investigations of the corrosion protection of ultrathin a-C and a-C:N overcoats for magnetic storage devices*, Surf. Coat. Techn. 180 –181 (2004) 621.
- [BER06] P. Bernhard, Ch. Ziethen, G. Schönhense, M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, B. Stritzker, *Structural Properties of the Diamond Nucleation Layer on Iridium Analyzed by Laterally Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy*, Jap. J. App. Phys. 45 (2006) 984.
- [BER06-2] P. Bernhard, J. Maul, T. Berg, F. Wegelin, U. Ott, Ch. Sudek, H. Spiecker, G. Schönhense, *Nondestructive full-field imaging XANES-PEEM analysis of cosmic grains*, Phys. Rev. B 74 (2006) 075401.
- [BER06-3] T. Berg, J. Maul, N. Erdmann, P. Bernhard, S. Schuppler, P. Nagel, Ch. Sudek, U. Ott, G. Schönhense, *NEXAFS imaging for mass spectrometric studies of presolar cosmic grains*, Anal. Bioanal. Chem. 386 (2006) 119.
- [BET30] H. Bethe, *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*, Annalen der Physik 397 (1930) 325.
- [BIA92] A. Bianconi, A. Marcelli in R.Z. Bachrach (Edit.), *Synchrotron Radiation Research*, Plenum Press, New York, 1992.
- [BLA69] D.C. Black und R.O. Pepin, *Trapped neon in meteorites II*, Earth Planet. Sci. Lett. 6 (1969) 395.

- [BOR26] M. Born, *Quantum mechanics in impact processes*, Ztschr. f. Phys. 38 (1926) 803.
- [BRA96] G. Brauer, W. Anwand, E.-M. Nicht, J. Kuriplach, M. Sob, N. Wagner, P.G. Coleman, M.J. Puska, T. Korhonen, *Evaluation of some basic positron-related characteristics of SiC*, Phys. Rev. B 54 (1996) 2512.
- [BRO03] D.E. Brownlee, P. Tsou, J.D. Anderson, M.S. Hanner, R.L. Newburn, Z. Sekanina, B.C. Clark, F. Hörz, M.E. Zolensky, J. Kissel, J.A.M. McDonnell, S.A. Sandford, A.J. Tuzzolino, *Stardust: Comet and interstellar dust sample return mission*, J. Geophys. Res. E, 108 (2003) 8111.
- [BR80] O. Brümmer, J. Heydenreich, K. H. Krebs und H.G. Schneider (Edit.), *Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin, 1980.
- [BUR57] E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W.A. Fowler und F. Hoyle, *Synthesis of the elements in stars*, Rev. Mod. Phys. 29 (1957) 547.
- [CAM57] A.G.W. Cameron, *Stellar evolution, nuclear astrophysics and nucleogenesis*, Chalk River Report AECL (Atomic Energy of Canada, Ltd) CRL -41 (1957).
- [CAM62] A.G.W. Cameron, *The formation of the sun and planets*, Icarus 1 (1962) 13.
- [CHA60] S. Chandrasekar, *Radiative Transfer*, Dover, New York, 1960.
- [CHA99] Y.K. Chang, H.H. Hsieh, W.F. Ponga, M.-H. Tsai, T.E. Dann, F.Z. Chien, P.K. Tseng, L.C. Chen, S.L. Wei, K.H. Chen, J.-J. Wu, Y.F. Chen, *X-ray absorption of Si-C-N thin films: A comparison between crystalline and amorphous phases*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 5609.
- [CHU03] C.C. Chusuei und D.W. Goodman in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (Edit.: R.A. Meyers), Academic Press, San Diego, 2003.
- [CHU70] M.F. Chung und L.H. Jenkins, Surf. Sci. 22 (1970) 479.
- [CLA73] R.N. Clayton, L. Grossman, T.K. Mayeda, *A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites*, Science 182 (1973) 485.
- [COM88] G. Comelli, J. Stöhr, C.J. Robinson and W. Jark, *Structural studies of argon-sputtered amorphous carbon films by means of extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B 38 (1988) 7511.

- [CUM97] P.J. Cumpson und M.P. Seah, *Elastic scattering correction in AES and XPS II*, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 430.
- [CUM97-2] P.J. Cumpson, *Elastic scattering correction in AES and XPS III*, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 447.
- [CZY90] Z. Czyzewski, D. O'Neill, M. Calium, A. Romig und D.C. Joy, *Calculations of Mott scattering section*, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3066.
- [DAU96] T.L. Daulton, D.D. Eisenhour, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, P.R. Busek, *Genesis of presolar diamonds: Comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds*, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 4853.
- [DAV76] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach und R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, 1976.
- [DAV94] J.L. Davidson in *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, (1994) 355.
- [DGR97] R. De Gryse und L. Fiermans in: *Handbook of Microscopy - Methods II* (Edit.: S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt und G. van Tendeloo), VCH, Weinheim, 1997.
- [DUR88] P.J. Durham in: *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES* (Edit.: R. Prinz und D. Koningsberger), Wiley, New York, 1988.
- [EIN05] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik 17 (1905).
- [ELM03] H.J. Elmers, G.H. Fecher, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, S. Cramm, *Element-specific magnetic moments from core-absorption magnetic circular dichroism of the doped Heusler alloy $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$* , Phys. Rev. B 67 (2003) 104412.
- [ERT74] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons- and Surface Chemistry*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974.
- [ENG01] U. Englisch, H. Rossner, H. Maletta, J. Bahrtdt, S. Sasaki, F. Senf, K.J.S Sawhney, W. Gudat, *The elliptical undulator UE46 and its monochromator beamline for structural research on nanomagnets at BESSY-II*, Nucl. Instr. and Meth. A 467-468 (2001) 541.

- [ESCH05] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, B. Krömker, D. Funnemann, S. Schmidt, F. Reinert, F. Forster, S. Hübner, P. Bernhard, Ch. Ziethen, H.J. Elmers, G. Schönhense, *NanoESCA: Imaging UPS und XPS with high energy resolution*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 144-147 (2005) 1179.
- [ESCH05-2] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, Ch. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Kömker, D. Funnemann, *Nanoelectron spectroscopy for chemical analysis: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy*, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 1329.
- [FAL06] Entnommen der Internetseite www.fallingrain.com, 2006.
- [FUG80] J.C. Fuggle, S.F. Alvarado, *Core-level lifetime as determined by x-ray photoelectron spectroscopy measurements*, Phys. Rev. A 22 (1980) 1615.
- [FUG90] J.C. Fuggle, *Core level spectroscopies and synchrotron radiation* in R. Rosei (Edit.), *Photoemission and absorption – absorption spectroscopy of solids and interfaces with synchrotron radiation*, New Holland, Amsterdam, 1990.
- [GAR98] M.M. Garcia, I. Jiménez, L. Vázquez, c. Gónez-Aleixandre, J. M. Albella, O. Sánchez, L.J. Terminello, F.J. Himpsel, *X-ray absorption spectroscopy and atomic force microscopy study of bias-enhanced nucleation of diamond films*, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2105.
- [GER93] Ch. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [GIL03] B. Gilbert, B.H. Frazer, F. Naab, J. Fournelle, J.W. Valley, G. De Stasio, *X-ray absorption spectroscopy of silicates for in situ, sub-micrometer mineral identification*, American Mineralogist 88 (2003) 763.
- [GLO04] A. Gloskovskii, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, N.N. Sedov, G. Schönhense, *Electrical and emission properties of current-carrying silver cluster films detected by an emission electron microscope*, Appl. Phys. A 79 (2004) 707.
- [GLO06] A. Gloskovskii, *Size-selective investigations of spectral and emission properties of small particles and nanotubes*, Ph.D. thesis, Gutenberg-Universität Mainz, 2006.

- [GOD03] K. Godehusen, H.-C. Mertins, T. Richter, P. Zimmermann, M. Martins, *Electron-correlation effects in the angular distribution of photoelectrons from Kr investigated by rotating the polarization axis of undulator radiation*, Phys. Rev. A 68 (2003) 012711.
- [GOR78] A. El Goresy, K. Nagel, P. Ramdohr, *Fremdlinge and their noble relatives*, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th (1978) 1279.
- [GOU98] I. Gouzman, A. Hoffman, G. Comtet, L. Hellner, G. Dujardin, M. Petracic, *Nanosize diamond formation promoted by direct current glow discharge process: Synchrotron radiation and high resolution electron microscopy studies*, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2517.
- [GRI96] W.H. Gries, *A universal predictive equation for the Inelastic Mean Free Pathlength of X-ray Photoelectrons and Auger electrons*, Surf. Interface Anal. 24 (1996) 38.
- [GRY65] M. Gryzinski, *Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions*, Phys. Rev. 138 (1965) A336.
- [GSE04] S. Gsell, Th. Bauer, J. Goldfuß M. Schreck, B. Stritzker, *A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 4541.
- [GSE05] S. Gsell, M. Schreck, Th. Bauer, H. Karl, G.Thornwarth, A. Bergmaier, G. Dollinger, B. Stritzker, *The nucleation centers formed during bias-enhanced nucleation of diamond on iridium: structure and stability*, Diamond Relat. Mat. 14 (2005) 328.
- [GUD72] W. Gudat, C. Kunz, *Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range*, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 169.
- [GUN02] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti und M. Kiskinova, *Photoelectron microscopy and applications in surface and material science*, Prog. Surf. Sci. 70 (2002) 187.
- [HEN91] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [HEN93] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission and Reflection at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1 - 92$* , At. Data Nucl. Data Tables 54 (1993) 181.

- [HOE01] F. Hörmann, M. Schreck, B. Stritzker, *First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers*, *Diamond Relat. Mat.* 10 (2001) 1617.
- [HOL99] M. Hollering, F. Maier, N. Sieber, M. Stämmler, J. Ristein, L. Ley, A.P.J. Stampfl, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, F.P. Leisenberger, F.P. Netzer, *Electronic states of an ordered oxide on C-terminated 6H-SiC*, *Surf. Sci.* 442 (1999) 531.
- [HOO87] R. Hoogewijs, L. Fiermans, J. Vennik, *Belvac News* 3 (1987) 7, *Electronic relaxation processes in the KLL' auger spectra of the free magnesium atom, solid magnesium and MgO*, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 11 (1977) 171; *Auger kinetic energies and electronic relaxation phenomena in atoms and solids*, *Surf. Sci.* 69 (1977) 273.
- [HOP94] P. Hoppe, S. Amari, E. Zinner, T. Ireland, R.S. Lewis, *Carbon, nitrogen, magnesium, silicon, and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite*, *Astrophys. J.*, 430 (1994) 870.
- [HOP97] P. Hoppe und U. Ott, *Mainstream Silicon Carbide grains from Meteorites* in T.J. Bernatowicz, E.K. Zinner (Edit.), *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, CP402 (1997) 27.
- [HOP00] P. Hoppe and E. Zinner, *Presolar dust grains from meteorites and their stellar sources*, *J. Geophys. Res. A* 105 (2000) 10371.
- [HOP04] P. Hoppe, U. Ott, G.W. Lugmair, *NanoSIMS, the new tool of choice: ^{26}Al , ^{44}Ti , ^{49}V , ^{53}Mn , ^{60}Fe , and more*, *New Astr. Rev.* 48 (2004) 171.
- [HOP05] Freundlicher Weise zur Verfügung gestellt von P. Hoppe, Max Planck Institut für Chemie, Mainz, Deutschland, 2005.
- [HUA03] N.K. Huang, D.Z. Wang, Q. Xiong, B. Yang, *XPS study of hydrogen permeation effect on SiC-C films*, *Nucl. Instr. and Meth. B* 207 (2003) 395.
- [JAB02] A. Jablonski und C.J. Powell, *The electron attenuation length revisited*, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 33.
- [JI04] X.H. Ji, S.P. Lau, G.Q. Yu, W.H. Zhong und B.K. Tay, *Structural properties and nanoindentation of AlN films by a filtered cathodic vacuum arc at low temperature*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1472.

- [JIA94] X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, *Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon*, Phys. Rev. B 50 (1994) 8402.
- [JOU87] D. Jousset und J.P. Langeron, *Energy distribution of primary backscattered electrons in Auger electron spectroscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 989.
- [KAE98] J. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blank, *Complementary application of electron microscopy and micro-Raman spectroscopy for microstructure, stress, and bonding defect investigation of heteroepitaxial chemical vapour deposited diamond films*, J. Appl. Phys. 83 (1998) 187.
- [KAS01] Y. Kashiv, Z. Cai, B. Lai, S.R. Sutton, R.S. Lewis, A. M. Davis, R.N. Clayton, M.J. Pellin, *Synchrotron X-ray fluorescence: A new approach for determining trace element concentration in individual presolar SiC grains*, Lunar Planet. Sci. XXXII (2001) Abstract #2192.
- [KAS02] Y. Kashiv, Z. Cai, B. Lai, S.R. Sutton, R.S. Lewis, A.M. Davis, R.N. Clayton, M.J. Pellin, *Condensation of trace elements into presolar SiC stardust grains*, Lunar Planet. Sci. XXXIII (2002) Abstract #2056.
- [KAW98] J. Kawai, K. Hayashi, K. Okuda, A. Nisawa, *X-ray Absorption Spectroscopy using X-ray fluorescence spectrometer*, The Rigaku Journal 15 (1998) 33.
- [KLA80] M. Klaua und G. Obertel in: *Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlung* (Edit.: O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider), VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin, 1980.
- [KOT07] M. Kotsagi, T. Wakita, N. Kawamura, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, M. Oshima, N. Ishimatsu, M. Taniguchi, H. Maruyama, *Application of photoelectron emission microscope (PEEM) on extraterrestrial materials*, Surf. Sci. (2007) in Druck.
- [KUB03] M. Kubovic, A. Aleksov, M. Schreck, Th. Bauer, B. Stritzker, E. Kohn, *Field effect transistor fabricated on hydrogen-terminated diamond grown on SrTiO₃ substrate and iridium buffer layer*, Diamond Relat. Mat. 12 (2003) 403.

- [KUC05] S.O. Kucheyev, J. Biener, J.W. Tringe, Y.M. Wang, P.B. Mirkarimi, T. Van Buuren, S.L. Baker, A.V. Hamza, K. Brühne, H.-J. Fecht, *Ultrathick, low-stress nanostructured diamond films*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 221914.
- [KWE93] C.M. Kwei, Y.F. Chen, C.J. Tung, J.P. Wang, *Electron inelastic mean free paths for plasmon excitations and interband transitions*, Surf. Sci. 293 (1993) 202.
- [LEW87] R.S. Lewis, M. Tang, J.F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Interstellar diamonds in meteorites*, Nature 326 (1987) 160.
- [LEW94] R.S. Lewis, S. Amari, E. Anders, *Interstellar grains in meteorites II*, Geochim. Cosmochim. Acta 58 (1994) 471.
- [LID06] D.R. Lide (Edit.), *Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [LIF94] E. Lifshin (Edit.), *Material Science and Technology, Volume 2B, Char. of Mat.*, VCH, Weinheim, 1994.
- [LIF02] Y. Lifshitz, Th. Köhler, Th. Frauenheim, I. Guzmán, A. Hoffman, R.Q. Zhang, X.T. Zhou, S.T. Lee, *The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species*, Science 297 (2002) 1531.
- [MEI82] F. Meier, D. Pescia, T. Schriber, *Oxygen-Induced magnetism of the nonreconstructed Chromium (100) Surface*, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 645.
- [MES99] C.H. Messerschmidt, *Meso- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit supramolekularen Aggregaten und deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, 1999.
- [MO00] S.-D. Mo, W.Y. Ching, *Ab initio calculation of the core-hole effect in the electron energy-loss near-edge structure*, Phys. Rev. B 62 (2000) 7901.
- [MOR96] C.E. Mortimer, *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- [MOS04] S. Mostefaoui und P. Hoppe, *Discovery of Abundant In Situ Silicate and Spinel Grains from Red Giant Stars in a Primitive Meteorite*, Astrophys. J. 613 (2004) L149.
- [MÜ82] J.E. Müller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, *X-ray absorption spectra: K-edges of 3d transition metals, L-edges of 3d and 4d metals and M-edges of palladium*, Solid State Commun. 42 (1982) 365.

- [MÜ84] J.E. Müller und J.W. Wilkins, *Band-structure approach to the x-ray spectra of metals*, Phys. Rev. B 29 (1984) 4331.
- [NEH03] R. Neher und E. Neher, *Optimizing imaging parameters for the separation of multiple labels in a fluorescence image*, J. Microsc. 213 (2003) 46.
- [NEP00] S.A. Nepijko, N.N. Sedov, G. Schönhense, *Measurement of Magnetic Fields and Domain Structures Using a Photoemission Electron Microscope*, Adv. Imaging and Electron Phys. 113 (2000) 205.
- [NEP01] S.A. Nepijko, N.N. Sedov, O. Schmidt, G. Schönhense, X. Bao, W. Huang, *Imaging of three-dimensional objects in emission electron microscopy*, J. Microsc. 202 (2001) 480.
- [NEP02] S.A. Nepijko, N.N. Sedov, O. Schmidt, G.H. Fecher, G. Schönhense, *Size of three-dimensional objects measured by means of photoemission electron microscopy*, Ann. Phys. 11 (2002) 39.
- [NGU04] A.N. Nguyen und E. Zinner, *Discovery of Ancient Silicate Stardust in a Meteorite*, Science 303 (2004) 1496.
- [NIC97] G. K. Nicolussi, A. M. Davis, M. J. Pellin, R. S. Lewis, R. N. Clayton, S. Amari, *s-Process Zirconium in Presolar Silicon Carbide Grains*, Science 277 (1997) 1281.
- [NIT94] L.R. Nittler, C.M.O. Alexander, X. Gao, R.M. Walker, E. Zinner, *Interstellar oxide grains from the Tieschitz ordinary chondrite*, Nature 370 (1994) 443.
- [NIT95] L.R. Nittler, P. Hoppe, C.M.O. Alexander, S. Amari, P. Eberhardt, X. Gao, R.S. Lewis, R. Strebler, R.M. Walker, E. Zinner, *Silicon Nitride from Supernovae*, Astrophys. J 453 (1995) L25.
- [NIT97] L.R. Nittler, C.M.O. Alexander, X. Gao, R.M. Walker, E. Zinner, *Stellar Sapphires: The Properties and Origins of Presolar Al₂O₃ in Meteorites*, Astrophys. J. 483 (1997) 475.
- [OTT90] U. Ott and F. Begemann, *Discovery of s-process barium in the Murchison meteorite*, Astrophys. J. 353 (1990) L57.
- [OTT93] U. Ott, *Interstellar grains in meteorites*, Nature 364 (1993) 25.
- [OTT06] U.Ott, P. Hoppe, Max Plank Institut für Chemie, 55128 Mainz, private communication.

- [OTT07] U.Ott, Max Plank Institut für Chemie, 55128 Mainz, private communication.
- [PAL85] E.D. Palik (Edit.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York (1985).
- [PEA95] W.B. Peatman, J. Bahrtdt, F. Eggenstein, G. Reichardt, F. Senf, *The exactly focusing spherical grating monochromator for undulator radiation at BESSY*, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 2801.
- [PEC00] S. Pecoraro, F. Le Normand und J.C Arnault, *Behaviour of textured Ir layers exposed to HFCVD environment of diamond*, Surf. Sci. 461 (2000) 129.
- [PEN76] D.R. Penn, *Quantitative chemical analysis by ESCA*, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. 9 (1976) 29.
- [PET95] H. Petersen, F. Senf, F. Schäfer, J. Bahrtdt, *Monochromators for the undulator U49 at the BESSY II storage ring*, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 1777.
- [PFA06] W. Pfau, *Streifzüge durch das Hertzsprung-Russel-Diagramm Teil 2*, Sterne und Weltraum 11 (2006) 45.
- [POW88] C.J. Powell, *The quest for universal curves to describe the surface sensitivity of electron spectroscopies*, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. 47 (1988) 197.
- [POW00] C.J. Powell und A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg 2000.
- [POW01] C.J. Powell und A. Jablonski, *Effects of elastic-electron scattering on measurements of silicon dioxide film thicknesses by X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114-116 (2001) 1139.
- [POW02] C.J. Powell und A. Jablonski, *Electron effective attenuation lengths for applications in Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*, Surf. Interface Anal. 33 (2002) 211.
- [POW03] C.J. Powell und A. Jablonski, *NIST Electron Effective-Attenuation-Lenght Database - Version 1.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg 2003.

- [REY64] J.H. Reynolds, G. Turner, *Rare gases in the chondrite Renazzo*, J. Geo. Phys. Res. 69 (1964) 3263.
- [RIC96] F. Richter, *Superharte dünne Schichten*, Phys. Bl. 52 (1996) 355.
- [ROG82] J.D. Rogers, V.S. Sundaram, G.G. Kleiman, S.G.C. Castro, R.A. Douglas, A.C. Peterlevitz, *High resolution study of the $M_{45}N_{67}N_{67}$ and $M_{45}N_{45}N_{67}$ Auger transitions in the 5d series*, J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 2097:
- [SAV03] M.R. Savina, A.M. Davis, C.E. Tripa, M.J. Pellin, R.N. Clayton, R.S. Lewis, S. Amari, R. Gallino, M. Lugaro, *Barium isotopes in individual presolar silicon carbide grains from the Murchison meteorite*, Geochim. Cosmochim. Acta 67 (2003) 3201.
- [SAW00] A. Sawabe, H. Fukuda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, T. Suzuki, *Interface between CVD diamond and iridium films*, Surface Science 467 (2000) L845.
- [SCH93] G. Schönhense, H. C. Siegmann, *Transmission of electrons through ferromagnetic material and applications to detection of electron spin polarization*, Ann. Phys. 2 (1993) 465.
- [SCH01] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, Th. Bauer, B. Stritzker, *Heteroepitaxial diamond films on silicon substrates and on iridium layers: Analogies and differences in nucleation and growth*, New Diam. and Frontier Carbon Tech. 11 (2001) 189.
- [SCH01-2] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, *Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films*, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 192.
- [SCH01-3] Mit herzlichen Dank zur Verfügung gestellt von M. Schreck, Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg.
- [SCH02] M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, *Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimental results and numerical simulations*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 676.
- [SCH03] M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, B. Stritzker, *Domain formation in diamond nucleation on iridium*, Diamond Relat. Mat. 12 (2003) 262.

- [SCH05] M. Schreck, Institut für Physik, Universität Augsburg, 86135 Augsburg, private communication, 2005.
- [SEA79] M.P. Seah und W.A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [SEA96] M.P. Seah, *Quantitative AES IV*, Surf. Interface Anal. 24 (1996) 830.
- [SEA98] M.P. Seah, I.S. Gilmore, H.E. Bishop, G. Lorang, *Quantitative AES V*, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 701.
- [SEA98-2] M.P. Seah und I.S. Gilmore, *Quantitative AES VI*, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 723.
- [SEA98-3] M.P. Seah und I.S. Gilmore, *Quantitative AES VII*, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 815.
- [SEA98-4] M.P. Seah und I.S. Gilmore, *Quantitative AES VIII*, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 908.
- [SEA01] M.P. Seah, I.S. Gilmore and S.J. Spencer, *Quantitative AES IX and quantitative XPS II*, Surf. Interface Anal. 31 (2001) 778.
- [SEN01] F. Senf, F. Eggenstein, U. Flechsig, R. Follath, S. Hartlaub, H. Lammert, T. Noll, J.S. Schmidt, G. Reichardt, O. Schwarzkopf, M. Weiss, T. Zeschke, W. Gudat, *Performance of the first undulator beamline U49-I-SGM at BESSY II*, Nucl. Instr. and Meth. A 467–468 (2001) 474.
- [SIE82] K. Siegbahn, *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter*, Science 217 (1982) 111.
- [SIC77] E.N. Sickafus, *Linearized secondary-electron cascades from the surface of metals I*, Phys. Rev. B 16 (1977) 1436.
- [SIC77-2] E.N. Sickafus, *Linearized secondary-electron cascades from the surface of metals II*, Phys. Rev. B 16 (1977) 1448.
- [STE01] T. Stephan, *ToF-SIMS in cosmochemistry*, Planetary and Space Science 49 (2001) 859.
- [STÖ6] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences 25, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [STÖ0] J. Stöhr, S. Anders, *X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces*, IBM J. Res. Development 44 (2000) 535.

- [STO95] P. Storer, Y.Q. Cai, S.A. Canney, S.A.C. Clark, A.S. Khiefets, I.E. McCarthy, S. Uttridge, M. Vos, E. Weigold, *Surface characterization of diamond-like amorphous carbon foils by (e,2e) spectroscopy and transmission electron energy loss spectroscopy*, J. Phys. D Appl. Phys. 28 (1995) 2340.
- [STR95] B.R. Strohmeier, *Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) by XPS*, Surf. Sci. Spectra 3 (1995) 121.
- [SWI97] W. Swiech, G.H. Fecher, Ch. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C.M. Schneider, R. Frömter, H.P. Oepen, J. Kirschner, *Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 84 (1997) 171.
- [TAN03] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths VII*, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 268.
- [TAN97] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths VI*, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 25.
- [TAN91] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths II*, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 911.
- [TAN88] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials*, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 577.
- [TAN87] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Proposed Formula for Electron Inelastic Mean Free Paths Based on Calculations for 31 Materials*, Surf. Sci. 192 (1987) L849.
- [TIL97] I.S. Tilinin, A. Jablonski, J. Zemek und S. Hucek, *Escape probability of signal photoelectrons from non crystalline solids: exact solution in the transport approximation*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 87 (1997) 127.
- [TON92] B.P. Tonner, G.R. Harp, S.F. Koranda, J. Zhang, *An electrostatic microscope for synchrotron radiation x-ray absorption micro-spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 564.
- [TON95] B.P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay, J. Kikuma, J. Denlinger, E. Rotenberg, A. Warwick, *The development of electron spectromicroscopy*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 75 (1995) 309.
- [TOU88] S. Tougaard, *Quantitative Analysis of the Inelastic Background in Surface Electron Spectroscopy*, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 453.

- [TOU93] S. Tougaard, C. Jansson, *Comparison of Validity and Consistency of Methods for quantitative XPS Peak Analysis*, Surf. Interface Anal. 20 (1993) 1013.
- [TSU00] T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusakabe, M. Watanabe, H. Maeda, *Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*, Diamond Relat. Mat. 9 (2000) 1380.
- [ULL93] J. Ullmann, A. Delan, G. Schmidt, *Ion etching behaviour and surface binding energies of hard diamond-like carbon and microwave chemical vapour deposition diamond films*, Diamond Relat. Mat. 2 (1993) 266.
- [WAG79] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Edit.), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, Minnesota, 1979.
- [WEA81] R.C. Weast (Edit.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1981.
- [WON94] J. Wong, G.N. George, J. Pickering, Z.U. Rek, M. Rowen, T. Tanaka, G.H. Via, B. DeVries, D.W.E. Vaughan, G.E. Brown Jr., *New opportunities in XAFS investigation in the 1–2 keV region*, Solid State Commun. 92 (1994) 559.
- [WU97] Z.Y. Wu, S. Gota, F. Jollet, M. Pollak, M. Gautier-Soyer, C.R. Natoli, *Characterization of iron oxides by x-ray absorption at the oxygen K edge using a full multiple-scattering approach*, Phys. Rev. B 55 (1997) 2570.
- [WU98] Z.Y. Wu, F. Jollet, F. Seifert, *Electronic structure analysis of SiO₂ via x-ray absorption near-edge structure at the Si K, L_{2,3} and O K edges*, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 8083.
- [YEH85] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables 32 (1985) 1.
- [YUG91] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1036.
- [ZIE99] Ch. Ziethen, *Ortsaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie und elementaufgelöste Abbildung mit einem Photoemissions-Spektromikroskop*, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, 1999.

- [ZIE00] Ch. Ziethen, O. Schmidt, G.K.L. Marx, G. Schönhense, R. Frömter, J. Gilles, J. Kirschner, C.M. Schneider, O. Gröning, *Orbital mapping of carbon thin films by XANES-spectromicroscopy*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. 107 (2000) 261.
- [ZIE02] Ch. Ziethen, F. Wegelin, G. Schönhense, R. Ohr, M. Neuhäuser, H. Hilgers, *Soft X-ray photoelectron microscopy used for the characterization of diamond, a-C and CN_x thin films*, Diamond Relat. Mat. 11 (2002) 1068.
- [ZIA01] B. Ziaja, D. van der Spoel, A. Szöke, J. Hajdu, *Auger-electron cascades in diamond and amorphous carbon*, Phy. Rev. B 64 (2001) 214104.
- [ZIN98] E. Zinner, *Stellar nucleosynthesis and the isotopic composition of presolar grains from primitive meteorites*, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 26 (1998) 147.
- [ZIN98-2] E. Zinner, *Trends in the study of presolar dust grains from primitive meteorites*, Meteorit. Planet. Sci. 33 (1998) 549.

Anhang

A.1 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, kurz AFM) handelt es sich um eine Methode, bei der durch eine lokale Wechselwirkung zwischen der Messsonde des AFMs und einer Probenoberfläche deren Topographie bestimmt werden kann. Bei der Messsonde handelt es sich um eine atomar feine Spitze aus Silizium oder Diamant, die aus einem Trägerplättchen (dem Cantilever) herausgeätzt wurde [MES99]. Im so genannten „contact mode“ wird diese Spitze mit einer konstant gehaltenen Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt und über diese hinweg gezogen. Die unterschiedliche Topographie führt zu einer Verbiegung des Cantilevers, die über einen reflektierten Laserstrahl mit einem Vier-Quadranten-Detektor erfasst wird. Die Auslenkung des Cantilevers sowohl in X- als auch in Y-Richtung kann somit registriert werden. Abb. A1.1a und A1.1b zeigen schematisch dieses Messprinzip.

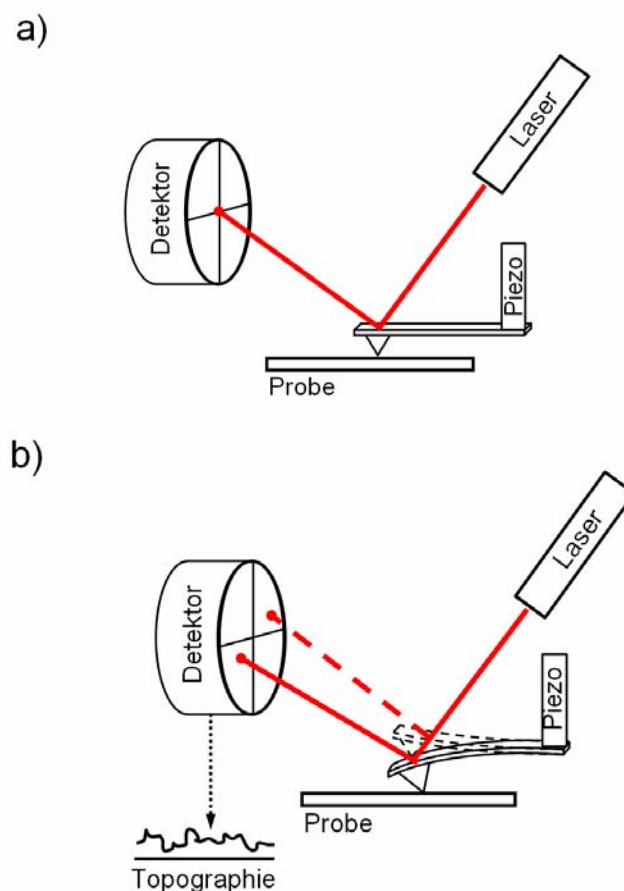


Abb. A1.1: a) Schematischer Aufbau eines AFMs [MES99]. b) Schematisches Messprinzip des „contact mode“.

Da der „contact mode“ leicht zu einer Beschädigung der Probe führen kann [MES99], wird häufig der so genannte „non-contact“ oder „tapping mode“ verwendet. Hierbei wird der Cantilever durch einen Piezokristall in eine vertikale Schwingung versetzt, in der die Spitze des Cantilevers nur kurzzeitig die Probenoberfläche „antippt“. Dabei wird die Amplitude des frei schwingenden Cantilevers gedämpft. Ein gewisser gedämpfter Amplitudenwert bei Probenkontakt gilt als Nullpunkt für die Regelung und wird bei der Messung konstant gehalten. Die Probentopographie ergibt sich diesmal aus der Regelschleife für die Höhe der Spitze in Relation zum vorherigen Nullpunkt, die mittels eines Piezomotors verändert wird [MES99]. Das schematische Messprinzip ist in Abb. A1.2 zu finden.

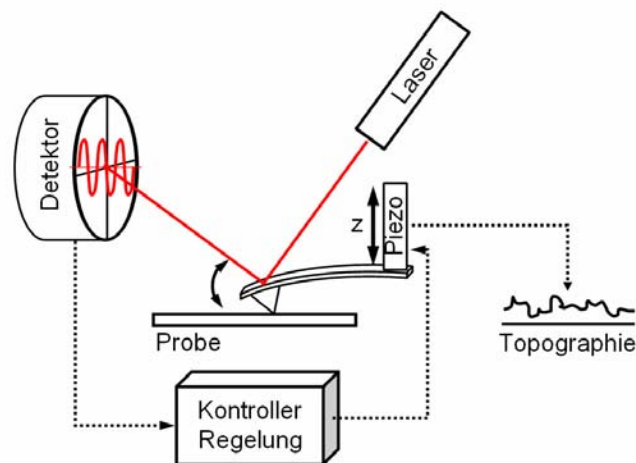


Abb. A1.2: Schematisches Messprinzip des „non-contact mode“.

A.2 Literaturwerte für XPS Linien

A.2.1 Linienpositionen für verschiedene Elemente

Element	Range	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	5s
C	12	287												
N	9	402												
F	6	686	30											
Na	2	1072	64	31										
Mg	2	1305	90	51										
Al	4		119	74										
Si	6		153	103	102									
S	8		229	166	165	17								
Mn	4		770	652	641	83	49	48						
Fe	8		847	723	710	93	56	55						
Co	6		927	796	781	103	63	61						

Element	Range	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	5s
Sr	/	358	280	269	135	133	37	20						
Y	/	395	313	301	160	158	45	25						
Zr	6	431	345	331	183	181	51	29						
Nb	8	470	379	364	209	206	59	35						
Cs	2	1216	1064	997	738	724	230	170	158	77	75			24
Ba	2	1292	1137	1062	795	780	254	192	179	92	90			23

Element	Range	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	5s	5p _{1/2}	5p _{3/2}	
Gd	/	1219	1186	380	301	270	141				36	21		
Tb	/	1279	1244	398	317	284	150				42	28		
Dy	/	1334	1295	412	329	293	154				63	26		
Ho	/			431	345	306	161				51	20		
Er	/			451	362	320	169				61	25		
Tm	/			470	378	333	180				54	32	26	
Yb	/			483	392	342	194	185			55	33	26	
Ir	4			692	579	497	313	297	65	62	98	65	53	

Tabelle A1: Auflistung der Bindungsenergien bezogen auf E_F (in eV) für die in Kapitel 4 identifizierten Elemente (gelb markiert) sowie ihrer Nachbarn im PSE. Die jeweils dominante Elementlinie ist türkis unterlegt. Die Angabe in der Spalte „Range“ gibt jeweils die Streuung der Position der dominanten Elementlinie (in eV) wieder, wie sie durch unterschiedliche Bindungsumgebungen hervorgerufen wird. Die Streuung der Nebenlinien, kann von diesem Wert abweichen. Die Daten wurden dem *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* von Wagner et al. entnommen [WAG79].

A.2.2 XPS Linien von Aluminiumverbindungen

Darstellung der Literaturspektren der 2p XPS Linie von Aluminium in verschiedenen Bindungsumgebungen, auf die in Kapitel 4 Bezug genommen wurde. Die jeweiligen Quellen aus denen die Spektren stammen sind angegeben.

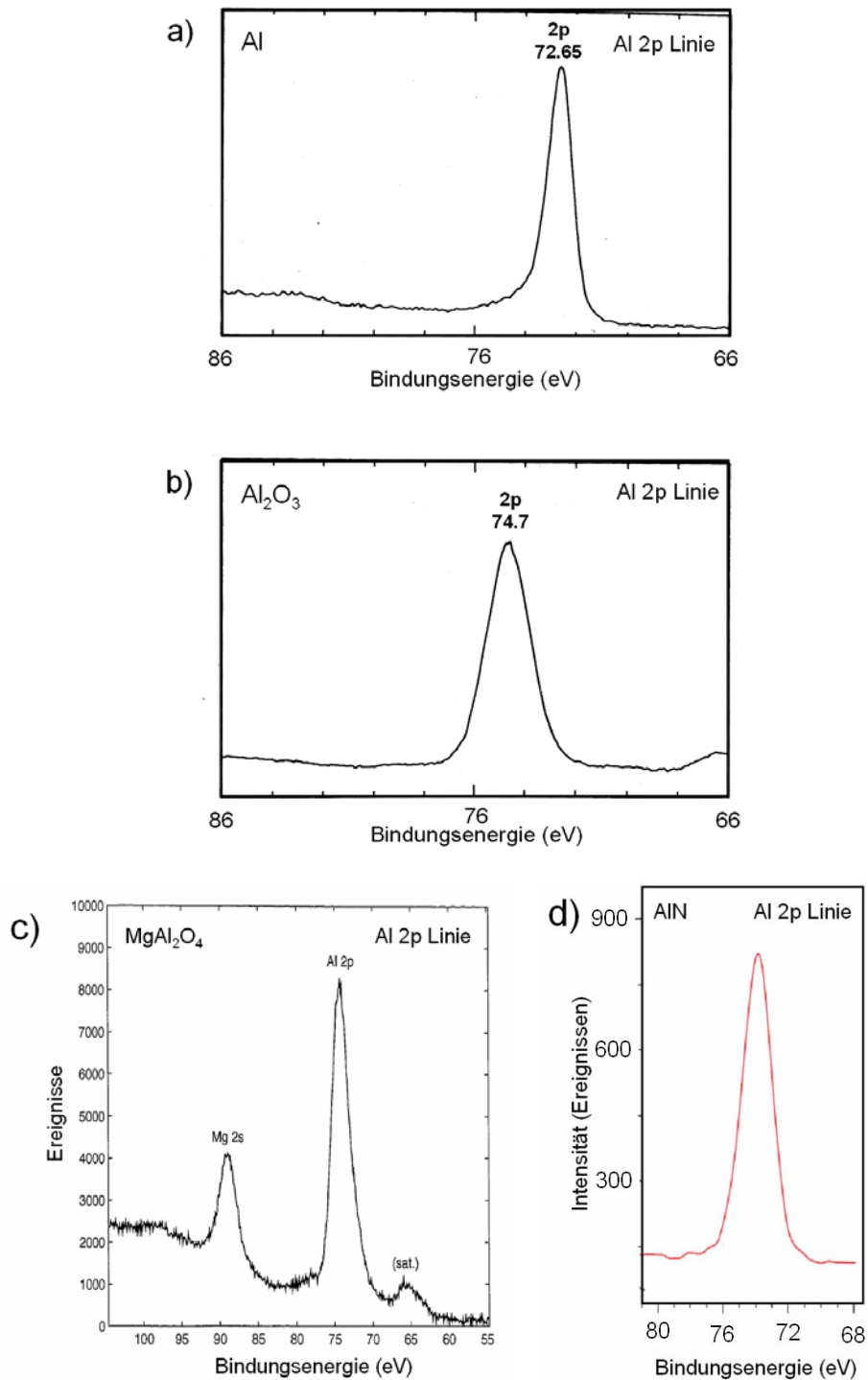


Abb. A2: Literaturspektren der Al 2p XPS Linie für verschiedene Bindungsumgebungen, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wurden. Al 2p von a) Al, entnommen aus [WAG79], b) Al₂O₃, aus [WAG79], c) MgAl₂O₄, aus [STR95] und d) AlN, entnommen aus [JI04].

A.3 XANES Literaturspektren

Auflistung der verwendeten Literaturspektren zur Identifizierung der in Kapitel 4 dargelegten XANES Spektren. Für die verschiedenen Verbindungen sind jeweils mehrere Literaturspektren aus verschiedenen Quellen angegeben. Die Energieachse weist häufig nur eine relative Energieangabe auf. Bei Spektren mit absoluten Energieangaben, weichen diese Werte mitunter von den in Kapitel 4 dargestellten ab. Teilweise ist dies durch bewusste Verschiebung im Rahmen der Diskussion durch die jeweiligen Autoren selber bestimmt.

A.3.1 XANES Spektren von SiC

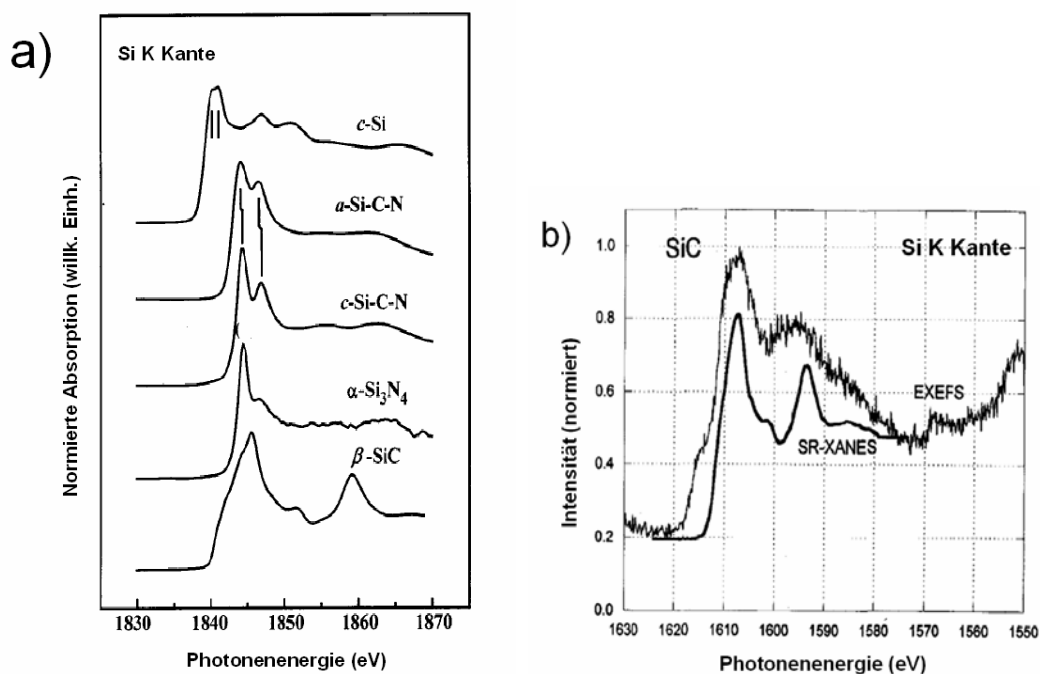


Abb. A3.1: XANES Spektren der Si K Kante. a) Gegenüberstellung von XANES Spektren verschiedener Si-Verbindungen, von Y.K. Chang et al., entnommen aus [CHA99]. Die Bez. β -SiC kennzeichnet SiC in einer fcc-Struktur. α -SiC besitzt hingegen eine hexagonale Struktur.) XANES Spektrum von SiC, gemessen von Wong et al. [WON94] in einer vergleichenden Darstellung mit EXEFS (Extended X-ray Emission Fine Structure) Spektrum von SiC. **Nur qualitativer Vergleich, da für die vergleichende Darstellung das XANES Spektrum auf der Energieachse von den Autoren verschoben wurde.** Entnommen aus [KAW98].

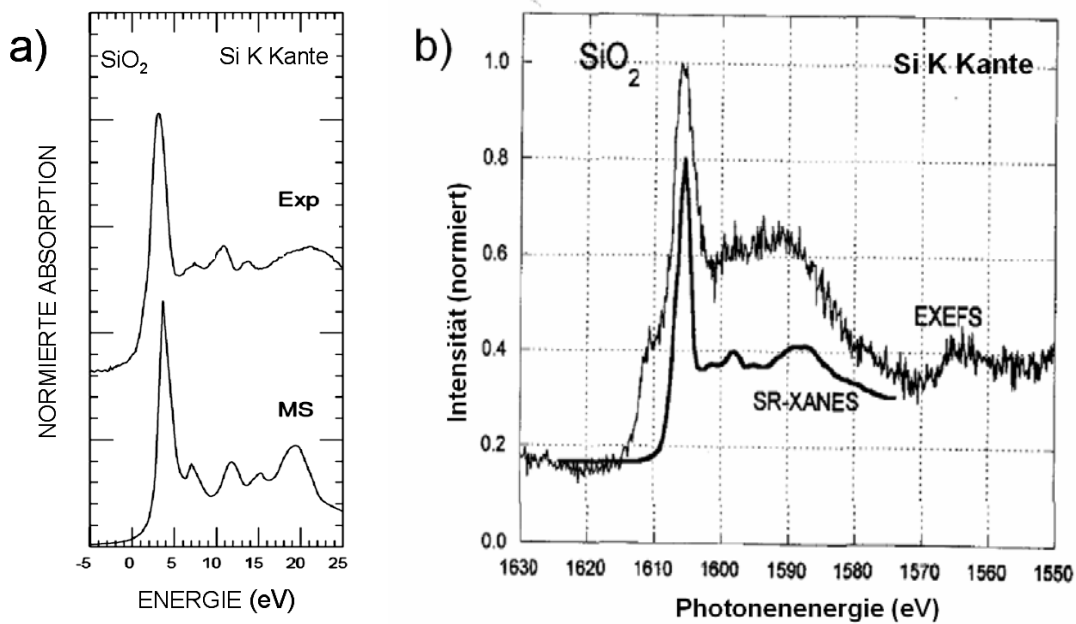
A.3.2 XANES Spektren von SiO_2 

Abb. A3.2: XANES Spektren der Si K Kante von SiO_2 . a) Vergleichende Darstellung eines experimentell ermittelten Spektrums und eines theoretisch berechneten anhand des Mehrfachstreu-Ansatzes (MS: Multi Scattering Approach), entnommen aus [WU98]. b) XANES und EXEFS Spektrum von SiO_2 , entnommen aus [KAW98]. Das XANES Spektrum stammt von Wong et al. [WON94]. **Nur qualitativer Vergleich, da für die vergleichende Darstellung das XANES Spektrum auf der Energieachse von den Autoren verschoben wurde.**

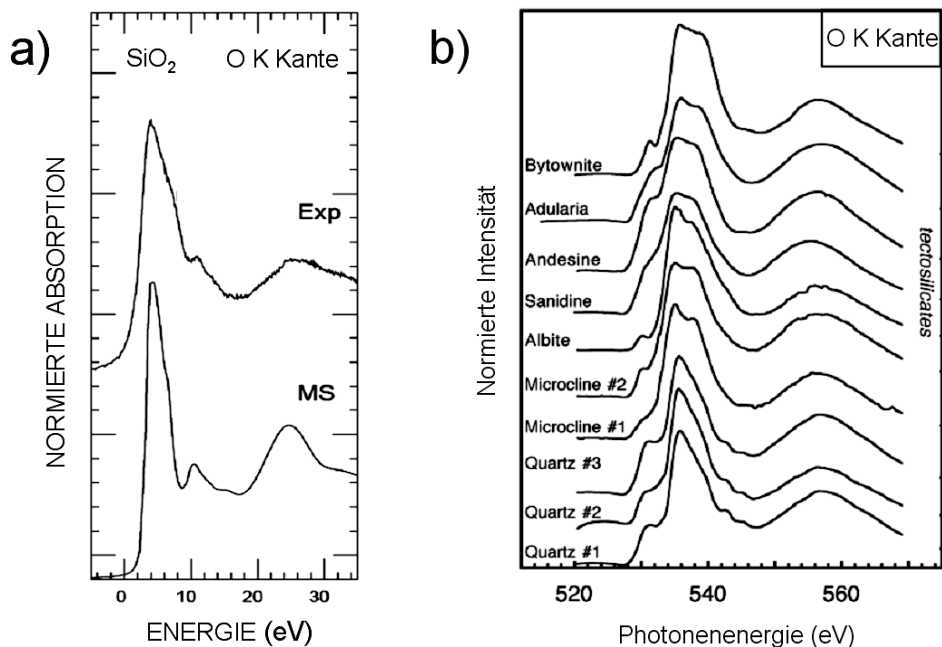


Abb. A3.3: XANES Spektren der O K Kante von SiO_2 . a) Vergleichende Darstellung eines experimentell ermittelten Spektrums und eines theoretisch berechneten (wie A3.2a), entnommen aus [WU98]. b) XANES Spektren verschiedener Silikate, darunter auch für Quarz (SiO_2), entnommen aus [GIL03]. #1-3 bezieht sich auf unterschiedliche Bezugsquellen für das Probenmaterial.

A.3.3 XANES Spektren von Si_3N_4

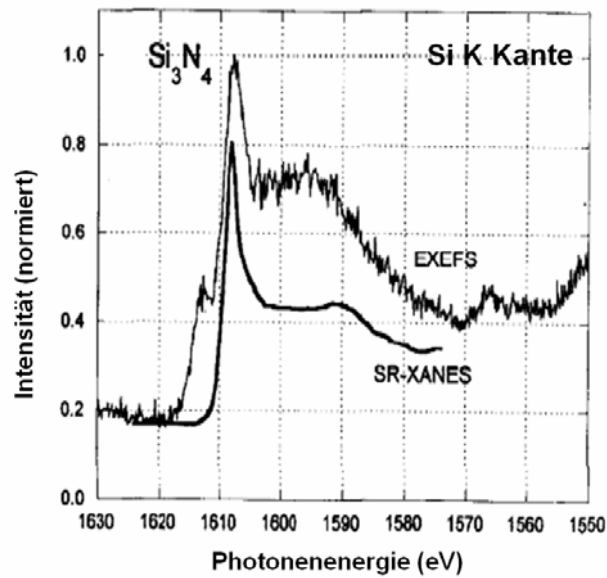


Abb. A3.4: XANES und EXEFS Spektrum der Si K Kante von Si_3N_4 , entnommen aus [KAW98]. Das XANES Spektrum stammt von Wong et al. [WON94]. **Nur qualitativer Vergleich, da für die vergleichende Darstellung das XANES Spektrum auf der Energieachse von den Autoren verschoben wurde.**

A.3.4 XANES Spektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und MgAl_2O_4

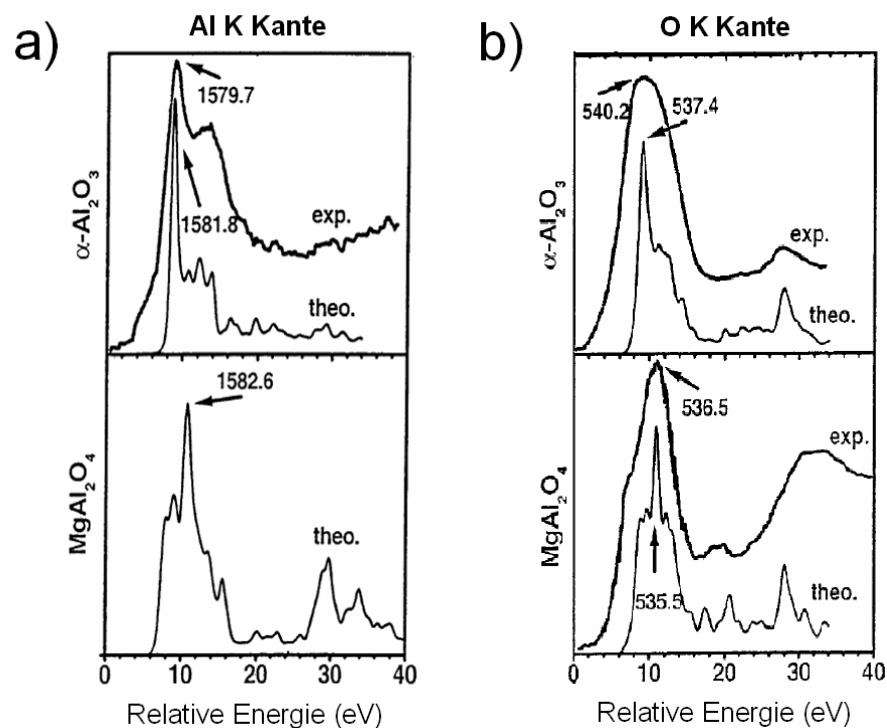


Abb. A3.5: Experimentell und rechnerisch (mittels Ansatz über Multistreuprozesse) ermittelte XANES Spektren der a) Al K Kante ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bezeichnet Al mit einer rhomboedrischen Struktur, auch als Korund bezeichnet) und der b) O K Kante von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und MgAl_2O_4 . Die Energieachse gibt relative Werte wieder. Absolute Energiewerte sind zusätzlich für markante Strukturen (siehe Pfeile) mit eingetragen. Entnommen aus [MO00].

A.3.5 XANES Spektren von FeO

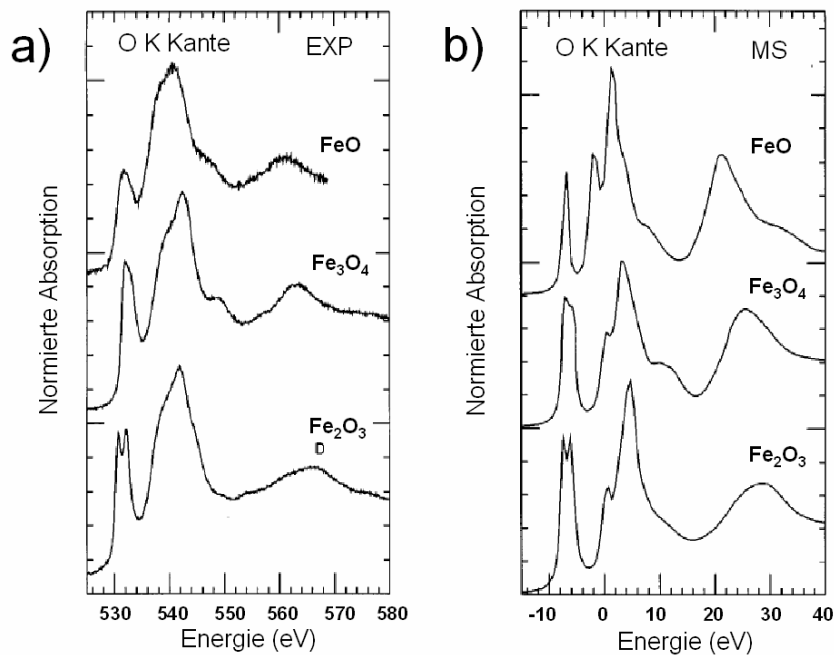


Abb. A3.6: a) Experimentell und b) theoretisch (mittels Ansatz über Multistreuprozesse) ermittelte XANES Spektren der O K Kante von drei verschiedenen Eisenoxidverbindungen. Entnommen aus [WU97].

A.4 Gegenüberstellung ausgewählter NanoESCA Messungen

Eine genauere Gegenüberstellung der beiden Elementverteilungsbilder der Al 2p Linie aufgenommen bei einer Photonenenergie von 150 eV bzw. 250 eV, wie sie schon in Kapitel 4 diskutiert wurden, sind in Abb. A.4.1 zu finden. Gemeinsame markante Bereiche wurden markiert. Wie schon gesehen, lässt sich wiederum eine sehr gute Deckungsfähigkeit beobachten

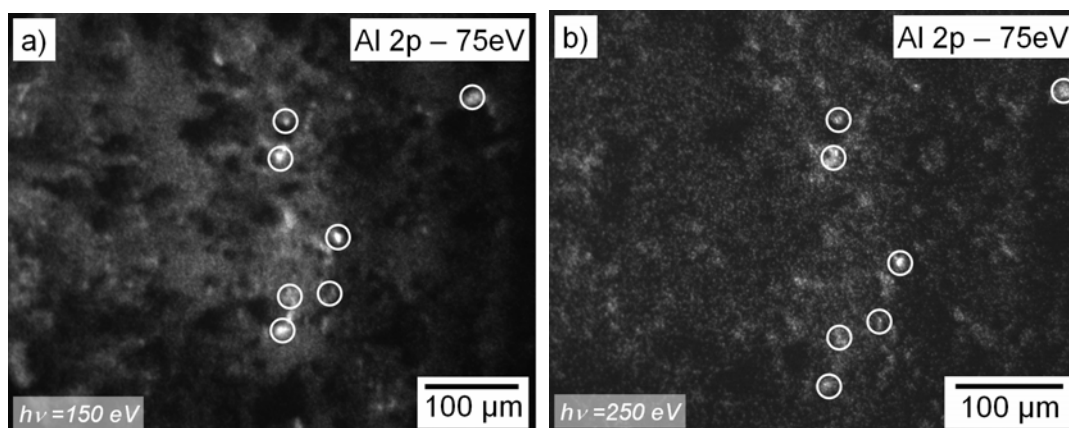


Abb. A4.1: Genauere Gegenüberstellung der Elementverteilungsbilder der Al 2p Linie, aufgenommen bei Photonenenergien von a) 150 eV und b) 250 eV. Gemeinsame markante Bereiche wurden markiert.