

**Elementanalyse im Rasterelektronenmikroskop**  
**mit Hilfe von**  
**Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy**  
**und**  
**Disappearance Potential Spectroscopy**

**Diplomarbeit**  
**von**  
**Erik Essers**

**1997**

**Elementanalyse im Rasterelektronenmikroskop**  
**mit Hilfe von**  
**Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy**  
**und**  
**Disappearance Potential Spectroscopy**

**Diplomarbeit**  
**von**  
**Erik Essers**

**Referent: Prof. Dr. H. Kohl**

**Korreferentin: Prof. Dr. D. Gerthsen**

**externe Diplomarbeit der Universität Karlsruhe (TH)**  
**durchgeführt in der**  
**Abteilung Elektronenmikroskopie**  
**Physikalisches Institut**  
**Westfälische Wilhelms-Universität Münster**

**1997**

# Inhaltsverzeichnis

## Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
2.1 Lock-in-Technik.....	3
2.2 Gegenfeld-Spektrometer.....	3
2.3 Energieverteilung der emittierten Elektronen .....	4
2.4 Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen.....	5
2.5 Sekundärelektronenausbeute.....	8
2.6 Inelastische mittlere freie Weglänge .....	9
2.7 Ionisierung in Nähe der Anregungsschwelle.....	9
2.8 Disappearance Potential Spectroscopy (DAPS) .....	14
2.9 Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy (AEAPS).....	15
2.10 Augerelektronen-Spektroskopie (AES) .....	16
<b>3 Stand der Technik bei AEAPS und DAPS und Vergleich der Empfindlichkeit .....</b>	<b>19</b>
3.1 Stand der Technik bei AEAPS .....	19
3.2 Stand der Technik bei DAPS und Vergleich mit AEAPS .....	21
<b>4 Eigenschaften von DAPS, AEAPS und AES .....</b>	<b>26</b>
4.1 Eignung für Elementanalyse .....	26
4.2 Informationstiefe .....	29
4.3 Chemische Information .....	30
4.4 Untersuchung der elektronischen Struktur.....	32
<b>5 Versuchsaufbau .....</b>	<b>33</b>
5.1 Besonderheiten des Versuchsaufbaus bei Schwellenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop	33
5.1.1 Vakuum .....	35
5.1.2 Detektor .....	36
5.1.3 Strahlerzeugung .....	36
5.1.4 Strahlstromstärke .....	37
5.2 Einfacher Versuchsaufbau für AEAPS im Rasterelektronenmikroskop.....	38

5.3 Anforderungen an den AEAPS-Versuchsaufbau .....	39
5.4 Provisorischer Versuchsaufbau.....	40
5.5 AEAPS-Versuchsaufbau.....	41
5.5.1 Gesamtaufbau für AEAPS .....	41
5.5.2 Probenhalter und Steckerleiste.....	43
5.5.3 Zentrierflansch.....	45
5.5.4 Montage in der Probenkammer.....	46
5.5.5 Wärmetauscher .....	46
5.5.6 Objektraum .....	48
5.6 Der DAPS-Versuchsaufbau .....	49
<b>6 Schaltungen.....</b>	<b>53</b>
6.1 Schaltung für den AEAPS-Versuchsaufbau.....	53
6.2 Schaltung für den DAPS-Versuchsaufbau.....	55
<b>7 Versuchsdurchführung, Meßergebnisse und Auswertung .....</b>	<b>60</b>
7.1 Versuchsdurchführung .....	60
7.2 Allgemeines zu den Messungen und zur Auswertung .....	61
7.2.1 Eichung der Primärenergie .....	61
7.2.2 Normierung der Ordinate.....	61
7.3 AEAPS-Spektren des provisorischen Versuchsaufbaus.....	62
7.4 AEAPS-Spektren von Lanthan.....	63
7.5 DAPS-Spektren von Lanthan.....	64
7.6 Einfluß der Energiefensterbreite bei DAPS.....	67
7.6.1 Einfluß auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der DAPS-Spektren.....	67
7.6.2 Interpretation von Spektren für große zugelassene Energieverluste .....	70
7.7 DAPS-Spektren von Vanadium und Eisen.....	72
<b>8 Zusammenfassung .....</b>	<b>78</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>79</b>
<b>Danksagung</b>	

# Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

## Formelzeichen:

$\delta D$	Chemical Shift
$E$	Primärenergie der Elektronen (Landeenergie)
$E_0$	Fermi-Niveau der Kathode
$E_B$	Energieniveau der inneren Schale
$E_F$	Fermi-Niveau der Probe
$E_K$	Ionisierungsenergie für die K-Schale
$\Delta E$	Primärenergie minus Bindungsenergie
$\Delta E_i$	Auf das Fermi-Niveau bezogene Energie im Endzustand des Elektrons i
$I$	Stromstärke als Signalgröße (Probenstrom, Kollektorelektrodenstrom, Photomultiplierrausgangsstrom)
$I_C$	Kollektorelektrodenstromstärke
$I_{PE}$	Primärstrahlstromstärke
$I_R$	Stromstärke der elastisch reflektierten Elektronen
$n$	Freie Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus
$N(E)$	Anzahl der emittierten Elektronen mit der Energie $E$
$N_e$	Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen
$p$	Anregungswahrscheinlichkeit für eine innere Schale
$U_P$	Potentialdifferenz zwischen Kathode und Probe (ohne Modulation)
$U_T$	Thermospannung
$\Delta U$	Potentialdifferenz zwischen RFA-Netzen und Kathode
$V_{pp}$	Peak-to-Peak-Amplitude in Volt
$\delta$	Sekundärelektronenausbeute
$\eta_E$	Rückstreuoeffizient der elastisch reflektierten Elektronen (Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen pro Primärelektron)
$\eta_E^{(S)}$	Rückstreuoeffizient der elastisch reflektierten Elektronen, wie er vom Autor „S“ für einen begrenzten Raumwinkelbereich gemessen wurde
$\vartheta$	Temperatur (in Grad Celsius)
$\omega$	Kreisfrequenz der Modulation
$\Theta$	Streuwinkel
$d\sigma/d\Omega$	differentieller Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung

## **Abkürzungen:**

ADC	Analog-Digital-Wandler (Analog Digital Converter)
AE	Augerelektronen (Auger Electrons)
AEAPS	Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy
AES	Augerelektronen-Spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy)
BSE	Rückstreuerelektronen (Backscattered Electrons)
CMA	Zylinderspiegel-Spektrometer (Cylindrical Mirror Analyzer)
DAC	Digital-Analog-Wandler (Digital Analog Converter)
DAPS	Disappearance Potential Spectroscopy
DOS	Zustandsdichte (Density of States)
ERE	Elastisch reflektierte Elektronen (Elastically Reflected Electrons)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
EXELFS	Extended Energy Loss Fine Structure
PE	Primärelektronen (Primary Electrons)
RFA	Gegenfeld-Spektrometer (Retarding Field Analyzer)
SE	Sekundärelektronen (Secondary Electrons, emittierte Elektronen mit Energien bis 50 eV)
SE1	SE, die am Auftreffort des Primärstrahls von den Primärelektronen in der Probe erzeugt werden
SE3	SE, die von den Rückstreuerelektronen an Polschuh und Objektraum erzeugt werden
SXAPS	Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
UHV	Ultrahochvakuum

# 1 Einleitung

Mit der zunehmenden technischen Bedeutung von Oberflächen in Dünnschichttechnik, Katalyse, Elektronik, etc. ist in den letzten Jahrzehnten ein starker Bedarf an Methoden zur Oberflächenanalyse entstanden. Für ortsaufgelöste Oberflächenanalyse ist die Elektronen-Spektroskopie von besonderer Bedeutung, da durch leistungsfähige Elektronenoptiken sehr kleine Sondendurchmesser des Elektronenstrahls erreicht werden

können. Während sich die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) für ortsaufgelöste Oberflächenanalyse durchgesetzt hat, wurde für andere Arten der Elektronen-Spektroskopie, die unter dem Namen „Schwellenspektroskopie“ bekannt sind, die Eignung zur Ortsauflösung lediglich diskutiert [Ki 83].

Die Grundvoraussetzung dafür, daß auch Schwellenspektroskopie mit guter Ortsauflösung möglich ist, ist die Entwicklung geeigneter Versuchsaufbauten, mit denen sie bei kleinen Strahlstromstärken betrieben werden kann. Solche Versuchsaufbauten sollen in der vorliegenden Arbeit für die beiden aussichtsreichsten Arten der Schwellenspektroskopie entwickelt werden.

In der Schwellenspektroskopie variiert man die Energie der Primärelektronen. Wenn die Ionisierungsschwelle einer Elektronenschale erreicht wird, ist damit ein neuer, inelastischer Streuprozess möglich. Dementsprechend nimmt die Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen ab. Deren Messung nennt man Disappearance Potential Spectroscopy (DAPS).

Gleichzeitig wird beim Erreichen der Ionisierungsschwelle durch das Auftreten der Augerelektronen indirekt die Sekundärelektronenausbeute erhöht, deren Messung als Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy (AEAPS) bezeichnet wird. Mit AEAPS und DAPS lassen sich Informationen über die Elementzusammensetzung, die chemische Umgebung der Elemente, Nächste-Nachbar-Abstände und die elektronische Struktur der Probe in einer dünnen Oberflächenschicht von wenigen Monolagen gewinnen. Ortsauflösung wäre hierbei vor allem für Elementanalyse und chemische Information interessant.

Üblicherweise werden AEAPS und DAPS als Probenstrom-Messung bzw. als Strommessung an einer Kollektorelektrode bei sehr großen Strahlstromstärken ( $\mu\text{A}$ -Bereich)

im Ultrahochvakuum durchgeführt. Wegen des Rauschens, das bei der anschließenden elektronischen Vorverstärkung auftritt, müssen bei kleinen Strahlstromstärken andere Methoden zur Detektion und Vorverstärkung des Signals verwendet werden. Die Kombination aus Szintillator und Photomultiplier, wie sie im Rasterelektronenmikroskop standardmäßig zur Verfügung steht, stellt eine sehr rauscharme Methode dar, die bisher nicht verwendet wurde. Es liegt daher nahe, AEAPS und DAPS im Rasterelektronenmikroskop zu erproben. Das in der Rasterelektronenmikroskopie übliche Vakuum ist hingegen für Schwellenspektroskopie nicht ausreichend. Maßnahmen zur Verbesserung des Vakuums nehmen deshalb in dieser Arbeit einen besonderen Raum ein.

Da Schwellenspektroskopie wenig verbreitet ist, soll in den ersten Kapiteln eine Einführung gegeben werden. Neben den Grundlagen werden auch der typische Versuchsaufbau und diejenigen Eigenschaften von AEAPS und DAPS besprochen, die für die Verwendung im Rasterelektronenmikroskop von besonderer Bedeutung sind. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung geeigneter Versuchsaufbauten für AEAPS und DAPS, mit denen bei den Vakuum-Bedingungen und Strahlstromstärken des zur Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskopes (Hitachi S-4000) Elementanalysen mit AEAPS und DAPS möglich sind. Anschließend sollen für einige Elemente Elementanalysen durchgeführt werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Lock-in-Technik

Bei AEAPS und DAPS liegt ein kleines Signal ( $\leq 0,1\%$ ) auf einem großen Untergrund. Deshalb wird die Lock-in-Technik verwendet. Deren Funktionsweise beruht darauf, daß im Experiment das zu beobachtende Signal moduliert wird. Bei AEAPS, DAPS und in vielen anderen Fällen geschieht dies durch die Modulation eines Potentials an einer passenden Stelle im Experiment (als „Potential Modulation Technique“ oder „Potential Modulation Differentiation“ bezeichnet). In der vorliegenden Arbeit wird beispielsweise das Probenpotential moduliert. Das Ausgangssignal des Experiments wird einem Lock-in-Verstärker zugeführt, der außerdem noch die angelegte Modulation als Referenz-Signal erhält. Der Lock-in-Verstärker filtert aus dem Signal den Anteil heraus, der sich mit gleicher Frequenz und Phase ändert wie die Modulation an der Probe. Für kleine Modulationsamplituden ist der so erhaltene Lock-in-Ausschlag proportional zur Ableitung des Signals nach dem Probenpotential (Quellen hierzu: siehe [Ho 72]).

Für die Rauschunterdrückung im Lock-in-Signal ist die Zeitkonstante des Tiefpasses (Integrationsglied) vor dem Ausgang des Lock-in-Verstärkers der entscheidende Parameter. Wenn eine große Zeitkonstante eingestellt ist, findet eine Glättung statt, weil der Lock-in-Verstärker schnellen Schwankungen nicht folgen kann. Dementsprechend muß aber auch das Spektrum so langsam durchfahren werden, daß der Lock-in-Verstärker den Ausschlägen des Spektrums folgen kann.

### 2.2 Gegenfeld-Spektrometer

Wie in den meisten DAPS-Untersuchungen wird auch in dieser Arbeit ein Gegenfeld-Spektrometer verwendet, weil Gegenfeld-Spektrometer für DAPS besonders gut geeignet sind [Ki 77]. Die aus [Schm 83] entnommene Abb. 2.1 zeigt ein typisches Gegenfeld-Spektrometer, das mit der abgebildeten Schaltung in [Schm 83] zur Messung des Rückstreupekoeffizienten der elastisch reflektierten Elektronen verwendet wurde. Davon abweichend werden Gegenfeld-Spektrometer für die meisten Anwendungen und auch für DAPS in Verbindung mit der Lock-in-Technik verwendet.

Abb 2.1: Gegenfeld-Spektrometer mit einem Winkelbereich von  $6^\circ$ - $52^\circ$  [Schm 83]. Zwischen dem inneren Netz und dem darauffolgenden Netz liegt das Gegenfeld an.

Dabei wird das Stromsignal  $I_c$  der Kollektorelektrode einem Lock-in-Verstärker zugeführt.

## 2.3 Energieverteilung der emittierten Elektronen

Die Primärelektronen treffen auf die Probe und werden dort elastisch und inelastisch gestreut. Die von der Probe emittierten Elektronen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, wie die aus [Bo 78] entnommene Abb. 2.2 zeigt: Erstens diejenigen Primärelektronen, die die Probe nach ihren Streuprozessen und dem möglicherweise damit verbundenen Energieverlust wieder verlassen haben. Sie sind in Abb. 2.2 mit „loss“ bezeichnet und tragen das DAPS-Signal, wie in Kap. 3.2 ausgeführt wird. Zweitens werden bei den Streuprozessen in der Probe Elektronen erzeugt, die die Probe verlassen. Sie sind mit „emission“ bezeichnet und tragen das AEAPS-Signal (siehe Kap. 3.2). Die Summe beider Anteile ergibt das Spektrum, wie es im allgemeinen in der Literatur zu finden ist. Als markante Peaks enthält es den Peak der Sekundärelektronen bei niedrigen Energien und den Peak der elastisch reflektierten Elektronen bei der Primärenergie.

Die Spektren in Abb. 2.2 sind mit einem Gegenfeld-Spektrometer (RFA) und mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers aufgenommen. Durch Änderung der an die RFA-Netze angelegten Gegenspannung wird das Spektrum durchfahren. Das „loss“-Spektrum kommt zustande, indem das Kathodenpotential moduliert wird. Dies ergibt eine Modulation der übriggebliebenen Energie der Elektronen, die einen bestimmten (gleichen) Energie-

Abb. 2.2: Energieverteilung der von einer Titanprobe emittierten Elektronen bei senkrechter Einfallsrichtung und 450 eV Primärenergie [Bo 78]. In der Probe umgelenkte Primärelektronen („loss“-Kurve) und in der Probe „erzeugte“ Elektronen („emission“-Kurve) sind getrennt dargestellt. Die Fläche (Anzahl der Elektronen) unter dem Peak der niederenergetischen Sekundärelektronen bis 50 eV ist etwa um den Faktor 100 größer als die Fläche unter dem Peak der elastisch reflektierten Elektronen.

verlust erfahren haben. Dementsprechend ergibt sich auch eine Modulation der Anzahl der vom RFA durchgelassenen Elektronen und des Kollektorstromes. Diese Modulation des Kollektorstromes wird vom Lock-in-Verstärker herausgefiltert. Das so erhaltene Lock-in-Signal als Funktion der Gegenspannung stellt das Energieverlustspektrum dar. Das „emission“-Spektrum kommt zustande, wenn das Probenpotential moduliert wird. Hierdurch wird gegenüber dem Potential der RFA-Netze die Energie der Elektronen moduliert, die in der Probe erzeugt werden. Dementsprechend führen sie zu einer Modulation des Kollektorstromes, die vom Lock-in-Verstärker herausgefiltert wird. Normalerweise wird die Summe beider Spektren aufgenommen, indem das Potential der RFA-Netze moduliert wird.

## 2.4 Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen

Die aus [Schm 83] entnommene Abb. 2.3 zeigt Meßergebnisse für den Rückstreu-koeffizienten der elastisch reflektierten Elektronen bei Primärenergien zwischen 50 eV

Abb. 2.3: Rückstreuukoeffizienten  $\eta_E^{(s)}$  der elastisch reflektierten Elektronen für verschiedene Elemente als Funktion der Primärenergie  $E$  [Schm 83]. Die Messungen wurden bei senkrechtem Einfall mit dem RFA aus Abb. 2.1 durchgeführt, der Elektronen im Winkelbereich  $6^\circ$ - $52^\circ$  detektiert. Die dabei verwendete Durchlaßenergie des RFA kann aus Abb. 2.4 abgelesen werden.

Abb. 2.4: Durchlaßenergie des RFA [Schm 83]. Für die in Abb. 2.3 detektierten Elektronen ist angegeben, um wieviel Volt die RFA-Netze gegenüber der Probe positiv sind.

und 2,5 keV. Die Messungen wurden mit dem Aufbau aus Abb. 2.1 durchgeführt. Die Netze des RFA, an denen das Gegenpotential anliegt, sind dabei um einige Volt positiv gegenüber dem Kathodenpotential, so daß neben den rein elastisch reflektierten Elektronen auch Elektronen mit kleinen Energieverlusten durchgelassen werden. Zukünftig sollen in dieser Arbeit unter „elastisch reflektierten Elektronen“ alle vom RFA durchgelassenen Elektronen verstanden werden. Die Größe des bei der Signalentstehung zugelassenen Energieverlustes als Funktion der Primärenergie ist in Abb. 2.4 aus

[Schm 83] dargestellt. Die Messungen erfolgten bei senkrechtem Einfall der Primär-

Abb. 2.5: Berechnete Streuwinkelverteilung  $N_e(\theta)$  der elastisch reflektierten Elektronen für verschiedene Elemente [Ge 86]. Die Berechnungen wurden für senkrechten Einfall und 1 keV Primärenergie mit den Mott-Faktoren von Reimer und Lödding durchgeführt. Die Kurven für Molybdän, Eisen und Gold sind in ihrer Höhe gestaucht.

elektronen in einem RFA mit einer Energieauflösung von 0,2%. Die Streuwinkel (Umlenkinkel) der vom RFA erfaßten Elektronen betrugen  $174^\circ$  bis  $128^\circ$ . In [Bro 76] wurde der Rückstreuoeffizient der elastisch reflektierten Elektronen für einen Streuwinkel von  $155^\circ$  gemessen. Die dort erhaltenen Kurvenverläufe für Al, Cu und Ag sind den in Abb. 2.3 gezeigten Kurven sehr ähnlich.

Die aus [Ge 86] entnommene Abb. 2.5 zeigt die berechnete Streuwinkelverteilung der elastisch reflektierten Elektronen für senkrechten Einfall bei 1 keV Primärenergie. Der Streuwinkel  $\Theta$  der elastisch reflektierten Elektronen ist als Abszisse und die Anzahl der mit diesem Streuwinkel elastisch reflektierten Elektronen als Ordinate aufgetragen. Der Streuwinkel von  $180^\circ$  entspricht senkrechter Rückstreuung. Die Anzahl der elastisch rückgestreuten Elektronen  $\sim d\sigma/d\Theta$  ist hierfür null, weil  $d\Omega/d\Theta = 2\pi\sin\Theta$  null ist (und der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  endlich ist).

Der vom RFA aus Abb. 2.1 akzeptierte Streuwinkel-Bereich ( $128^\circ$ - $174^\circ$ ) ist in Abb. 2.5 mit eingezeichnet. Die unterschiedliche Streuwinkelverteilung für die verschiedenen Elemente macht klar, daß der akzeptierte Streuwinkel-Bereich einen starken Einfluß auf alle Meßergebnisse hat, die mit elastisch reflektierten Elektronen gewonnen werden (z.B. DAPS). Insbesondere kann die Verwendung eines „Cylindrical Mirror Analyzers“ (CMA), dessen Achse mit der optischen Achse ausgerichtet ist, wegen seines kleinen Winkelbereiches von nur wenigen Grad bei der Beobachtung schwerer Elemente ungünstig sein, wie Abb. 2.5 für das Beispiel Gold erkennen läßt. Dies gilt noch stärker für geringere Primärenergien als 1 keV, wie die Messungen aus [Bro 76] zeigen.

## 2.5 Sekundärelektronenausbeute

Die aus [Re 93] entnommene Abb. 2.6 zeigt die Sekundärelektronenausbeute  $\delta(E)$  als Funktion der Primärenergie für Gold, Kupfer und Kohlenstoff. Die Meßwerte sind als Symbole dargestellt. Als durchgezogene Linie ist der theoretisch erwartete Verlauf für  $\delta(E)$  hinzugefügt. Dieser wurde im Bereich hoher Primärenergien an die Meßwerte angefittet. Obwohl im Bereich kleiner Primärenergien die Übereinstimmung zwischen theoretischem Verlauf und den Meßwerten unbefriedigend ist, zeigen die Kurven für den theoretischen Verlauf doch qualitativ, was man für noch kleinere Primärenergien als Meßwerte zu erwarten hätte.

Abb. 2.6: Sekundärelektronenausbeute  $\delta(E)$  für Gold, Kupfer und Kohlenstoff [Re 93]; Meßwerte sind als Symbole dargestellt; als durchgezogene Linie ist jeweils der theoretische Verlauf

dargestellt, der im Bereich hoher Primärenergien an die Meßwerte angefittet ist.

## 2.6 Inelastische mittlere freie Weglänge

Die Informationstiefe in der Elektronenspektroskopie wird durch die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen bestimmt. Die aus [As 79] entnommene Abb. 2.7 zeigt am Beispiel Aluminium die inelastische mittlere freie Weglänge als Funktion der auf das Fermi-Niveau bezogenen Elektronenenergie. Die Symbole stellen Meßwerte verschiedener Autoren dar. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Berechnung von Ashley und seinen Mitautoren.

Für die vorliegende Arbeit ist die inelastische mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Sekundärelektronen interessant. Deshalb wurde zusätzlich bei 4,2 eV die Austrittsarbeit für Aluminium eingezeichnet. Hierdurch ist die obere Grenze der inelastischen mittleren freien Weglänge für niederenergetische Sekundärelektronen festgelegt. Sie ist deutlich größer als für Elektronen mit einer Energie von 1 keV. Der rechte Zweig des Diagrammes zeigt, wie bei abnehmender Primärenergie (bis ca. 50 eV) die inelastische mittlere freie Weglänge abnimmt.

Abb. 2.7: Inelastische mittlere freie Weglänge in Aluminium [As 79]. Meßwerte sind als Symbole dargestellt. Bei 4,2 eV ist die Austrittsarbeit für Aluminium eingezeichnet.

## 2.7 Ionisierung in Nähe der Anregungsschwelle

Bei der Schwellenspektroskopie nutzt man den Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit als Funktion der Primärenergie aus. Für die meisten Elemente erhält man laut [Ki 83] den Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit im Bereich der Anregungsschwelle aus dem Ein-Elektron-Modell, das in den Abbildungen 2.8 und 2.9 aus [Pa 72] vorgestellt wird. Ausnahmen sind insbesondere die Seltenen Erden. Abb. 2.8 zeigt ein schematisches Energiediagramm für die Anregung einer inneren Schale. Hierin ist für die vorliegende Arbeit  $E_O$  das Fermi-Niveau der Feldemissionskathode,  $E_F$  das Fermi-Niveau der Probe und  $E_B$  das Energieniveau der inneren Schale. Die Schraffuren zeigen die Bereiche besetzter Zustände.

Abb. 2.8: Schematisches Energiediagramm [Pa 72] zur Anregung einer inneren Schale nahe oberhalb der Anregungsschwelle. Nach der Anregung besetzen das Primärelektron und das Inner-Schalen-Elektron freie Zustände nahe oberhalb des Fermi-Niveaus.

Aus dem Energiediagramm ist ersichtlich, ab wann die Anregung einer inneren Schale möglich ist: Bei zunehmender Primärelektronenenergie wird die Anregungsschwelle erreicht, sobald die Primärelektronenenergie ( $E_O - E_F$ ) den gleichen Wert erreicht wie die Bindungsenergie ( $E_F - E_B$ ) der inneren Schale. Das Primärelektron kann seine Energie dann auf ein Elektron der inneren Schale übertragen und anschließend besetzen beide Elektronen die niedrigsten freien Zustände direkt oberhalb des Fermi-Niveaus der Probe.

Wenn die Primärenergie oberhalb der Anregungsschwelle liegt, ist ein überschüssiger Energiebetrag  $\Delta E$  vorhanden, der beliebig auf die beiden Elektronen in ihrem Endzustand aufgeteilt sein kann:

$$E = E_O - E_F = E_F - E_B + \Delta E \quad , \quad \Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad (2.1)$$

Für jede Aufteilung  $\Delta E_1, \Delta E_2$  ist die Übergangs-Wahrscheinlichkeit für das Inner-Schalen-Elektron proportional zur freien Zustandsdichte an der entsprechenden Stelle  $\Delta E_1$  oberhalb des Fermi-Niveaus ( $E_F = 0$ ). Die Übergangs-Wahrscheinlichkeit für das Primärelektron ist proportional zur freien Zustandsdichte an der zugehörigen anderen Stelle  $\Delta E_2$ .

Die Integration über das Produkt der beiden Übergangs-Wahrscheinlichkeiten für alle möglichen Aufteilungen des überschüssigen Energiebetrages ergibt die Anregungswahrscheinlichkeit für die innere Schale. Da es sich für beide Elektronen um dieselbe verfügbare freie Zustandsdichte  $n$  handelt, erhält man als Integral die Selbstfaltung der freien Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus [Pa 72], die also proportional zur Anregungswahrscheinlichkeit  $p$  der inneren Schale ist:

$$p(E) \sim \int_0^{\Delta E} n(\Delta E_1) \cdot n(\Delta E - \Delta E_1) \cdot dE_1 \quad (2.2)$$

In Abb. 2.9 ist als Kurve (a) für ein 3d-Übergangsmetall eine schematische Darstellung der Zustandsdichte gezeigt. Dem langgestreckten parabelförmigen 4s-Band ist ein schmales 3d-Band überlagert. Die besetzten Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus sind schraffiert gezeichnet, oberhalb davon ist der Bereich der freien Zustandsdichte  $n(E)$ .

Abb. 2.9: [Pa 72]

- (a) Vereinfachte schematische Darstellung der besetzten Zustandsdichte (schraffiert) und der freien Zustandsdichte  $n(E)$  (ohne Schraffur) für ein 3d-Übergangsmetall.
  - (b) Selbstfaltung der freien Zustandsdichte.
  - (c) Ableitung der Selbstfaltung der freien Zustandsdichte.
- Darunter ist Abb. 2.8 hinzugefügt: Kurve (a) zeigt die freie Zustandsdichte, die in Abb. 2.8 für jedes der beiden Elektronen zur Verfügung steht.

Als gepunktete Linie (b) ist in Abb. 2.9 die Selbstfaltung der freien Zustandsdichte als Funktion der Primärenergie eingezeichnet. Wie oben festgestellt, ist sie proportional zur Anregungswahrscheinlichkeit der inneren Schale. Die Ableitung der Anregungswahrscheinlichkeit nach der Primärenergie ist in Abb. 2.9 als gestrichelte Linie (c) eingezeichnet. Auf sie kommt es in der vorliegenden Arbeit an. Sie entspricht nämlich dem Kurvenverlauf der Schwellenspektroskopie-Spektren, da bei der Schwellenspektroskopie die Primärenergie moduliert und mit Lock-in-Technik die Ableitung nach der Primärenergie gebildet wird (siehe Kap. 2.1).

Mit zunehmender Ordnungszahl der Übergangsmetalle wird das 3d-Band von Titan bis Nickel immer weiter aufgefüllt. Für Kupfer, das nächste Element im Periodensystem, ist das 3d-Band vollständig aufgefüllt. Dies ist in der aus [Ki 83] entnommenen Abb. 2.10 dargestellt. Wie in Abb. 2.9 sind jeweils die freie Zustandsdichte (DOS), ihre Selbstfaltung und die Ableitung der Selbstfaltung gezeigt. Wie bereits erwähnt, entspricht letztere dem Kurvenverlauf der Schwellenspektroskopie-Spektren. Der Kurvenverlauf

Abb. 2.10: Zunehmende Auffüllung des 3d-Bandes von Titan (a) über Nickel (b) bis Kupfer (c) [Ki 83]. Dargestellt sind jeweils die besetzte (Schraffur) und die freie Zustandsdichte „DOS“, ihre Selbstfaltung „self-convolution“ und die Ableitung der Selbstfaltung „differential“.

ist bei Titan und Nickel von unterschiedlicher, aber jeweils markanter Form. Für Kupfer ist die Anregungsschwelle im Kurvenverlauf des Spektrums hingegen nur sehr schwach zu bemerken. Hierdurch kommen die starken Unterschiede in der Empfindlichkeit der Schwellenspektroskopie gegenüber den verschiedenen Elementen zustande. Außerdem ist die Empfindlichkeit für ein Element auch vom Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der jeweiligen Schale abhängig [Ki 83].

In den bisherigen Betrachtungen wurde von einer deltaförmigen Energieverteilung der Primärelektronen, von einer diskreten Bindungsenergie und von einer beliebig kleinen Modulation der Primärenergie ausgegangen. Eine Berücksichtigung der tatsächlich vorhandenen Breite der Primärenergieverteilung und der Bindungsenergieverteilung würde zwei weitere Faltungen erfordern [Ki 83]. Die Breite der Bindungsenergieverteilung ist durch die Lebensdauer der angeregten Inner-Schalen-Zustände festgelegt als  $\hbar/\tau$  [Pa 72]. Die Werte sind beispielsweise in [Fug 92] tabelliert. Der Einfluß der Modula-

tion ist in [Ho 72] ausführlich behandelt und wird in einer ganzen Reihe von Veröffentlichungen durch nachträgliche Entfaltung eliminiert [Fu 77, Schl 83, Do 84].

Das vorgestellte Ein-Elektron-Modell von Houston und Park ist nicht mehr gültig, wenn eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen auftritt. Bei den Seltenen Erden können die 3d- und 4d-Elektronen an einem „resonanten Streu-Mechanismus“ teilnehmen, bei dem sowohl das einfallende Elektron als auch das d-Elektron in leere 4f-Zustände gestreut werden [Ri 90].

Der Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit als Funktion der Primärenergie wird bei den verschiedenen Arten der Schwellenspektroskopie auf unterschiedliche Weise sichtbar gemacht. Auf direkte Weise macht die „Disapperance Potential Spectroscopy“ (DAPS) den Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit sichtbar, indem die Anzahl der elastisch reflektierten Elektronen gemessen wird. Sie nimmt ab, wenn die Ionisierungswahrscheinlichkeit der inneren Schale zunimmt. Die anderen Arten der Schwellenspektroskopie nutzen die Folgeprozesse der Ionisierung aus: die Emission von charakteristischen Röntgenquanten, Augerelektronen und niederenergetischen

Sekundär-  
elektronen.

Die Messung der charakteristischen Röntgenquanten ergibt die „Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy“ (SXAPS), wobei die Fluoreszenzausbeute bei den interessierenden niedrigen Bindungsenergien allerdings typischerweise nur 1% oder weniger

beträgt [Wo 86]. Die Verwendung von Augerelektronen zur Schwellenspektroskopie ist nicht sehr verbreitet. Die Messung der Sekundärelektronen oder des Probenstromes ergibt die „Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy“ (AEAPS).

## 2.8 Disappearance Potential Spectroscopy (DAPS)

DAPS wurde erstmals von Kirschner und Staib in [Ki 73] durchgeführt. Den Namen „Disappearance“ gaben sie der Methode deshalb, weil die Anzahl der reflektierten Elektronen abnimmt, wenn die Anregungsschwelle einer Schale erreicht wird und dadurch ein neuer inelastischer Streukanal geöffnet wird. Dies kann direkt bei der Messung des Stromes der elastisch reflektierten Elektronen beobachtet werden, wie die aus [Ki 75] entnommene Abb. 2.11A zeigt. Es handelt sich dabei um ein DAPS-Spektrum von Vanadium, das ohne Lock-in-Verstärker mit einem RFA aufgenommen wurde.

Abb. 2.11: Mit einem RFA aufgenommene DAPS-Spektren für Vanadium [Ki 75], aufgenommen mit einer Primärstrahlstromstärke von etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  A.

Das Kathodenpotential ist als Abszisse aufgetragen; die Probe ist geerdet.

- A: Gemessene Stromstärke der elastisch reflektierten Elektronen an der Kollektorelektrode
- B: DAPS-Spektrum bei Verwendung eines Lock-in-Verstärkers und einer Modulation von  $2,8 \text{ V}_{\text{pp}}$

Das Potential der RFA-Netze liegt wenige Volt unterhalb des Kathodenpotentials, so daß nur die elastisch reflektierten Elektronen hindurchkommen können. Bei geerdeter Probe wird mit dem Kathodenpotential (Abszisse) das Spektrum durchfahren und die Stromstärke an der Kollektorelektrode (Ordinate) gemessen. Der „Disappearance“-Effekt führt zu der Welligkeit im Verlauf der gemessenen Stromstärke. Die Abweichung vom gestrichelt gezeichneten, glatten Kurvenverlauf hat eine Tiefe von ca.  $10^{-3}$  des gemessenen Stromes. Um das DAPS-Signal besser zu erkennen, wäre ein Abzug des Untergrundes (gestrichelte Linie) erforderlich.

In Abb. 2.11B ist das Ergebnis der Verwendung von Lock-in-Technik dargestellt, was ungefähr einer Ableitung der oberen Kurve entspricht. Hier ist das DAPS-Signal gut erkennbar. In vielen Veröffentlichungen und auch in dieser Arbeit werden diese „differenzierten“ DAPS-Spektren mit umgekehrtem Vorzeichen dargestellt, damit sie besser mit SXAPS- und AEAPS-Spektren vergleichbar sind.

## 2.9 Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy (AEAPS)

AEAPS wurde von Gerlach in [Ger 71] begründet. Bei AEAPS wird die Anzahl der Sekundärelektronen als Funktion der Primärenergie gemessen. Dafür sind zwei verschiedene Arten üblich: entweder werden mit einer Kollektorelektrode die Sekundärelektronen von der Probe abgesaugt, und es wird der Strom an der Kollektorelektrode gemessen, oder es wird eine Probenstrom-Messung gemacht. Das AEAPS-Signal als relative Änderung in der Sekundärelektronenausbeute ist noch sehr viel kleiner als das DAPS-Signal in Abb. 2.11A. Dies liegt daran, daß der von den Sekundärelektronen gebildete Untergrund sehr viel größer ist als der von den elastisch reflektierten

Elektronen gebildete Untergrund (siehe Abb. 2.2). Die absolute Größe des AEAPS-Signals ist allerdings deutlich größer als die des DAPS-Signals (vgl. Abb. 3.5).

Zunächst erscheint nicht klar, warum an einer Anregungsschwelle überhaupt eine Erhöhung der Sekundärelektronenausbeute stattfindet. Dies hat zwei Ursachen, die beide in Zusammenhang mit den erzeugten Augerelektronen stehen:

- Nach der Emission eines Augerelektrons bleiben zwei unbesetzte Zustände übrig. Diese werden normalerweise durch weitere Auger-Prozesse unter Aussendung weiterer Augerelektronen gefüllt. Das passiert solange, bis die erzeugten Löcher im Valenzband liegen und dort direkt aufgefüllt werden können. Auf diese Weise kann die Emission eines Augerelektrons mit der Emission mehrerer niederenergetischer Augerelektronen verbunden sein [Hi 87].

- In der Richtungsverteilung, mit der die Augerelektronen emittiert werden, liegt der zweite Grund dafür, daß infolge der Ionisierung einer inneren Schale mehr Sekundärelektronen erzeugt werden als das Primärelektron sonst auf seinem Weg durch die Probe erzeugt hätte. Das Primärelektron wird durch Streuprozesse im allgemeinen nur um kleine Winkel abgelenkt. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, daß es auf eine oberflächennahe Bahn gebracht wird. Die bei der Ionisierung einer inneren Schale erzeugten Augerelektronen werden hingegen isotrop in alle Richtungen emittiert. Dadurch ist eine oberflächennahe Bahn für die Augerelektronen sehr viel wahrscheinlicher als für die Primärelektronen. Von den Sekundärelektronen, die von den oberflächennahen Augerelektronen erzeugt werden, können sehr viele die Probe verlassen [Ger 71]. Daher auch der Name „Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy“.

Durch diese beiden Beiträge kommt das AEAPS-Signal als Zunahme der Sekundärelektronenausbeute zustande, wenn die Primärenergie die Bindungsenergie einer inneren Schale erreicht.

## 2.10 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

Bei AES verwendet man eine feste Primärenergie, während die Durchlaßenergie des Spektrometers das Spektrum durchfährt. Die Primärenergie wird dabei normalerweise mindestens doppelt so hoch gewählt wie die größte Bindungsenergie, für die man die

zugehörigen Augerelektronen noch beobachten will. Der Grund hierfür liegt im Verlauf der Ionisierungswahrscheinlichkeit als Funktion des Überspannungsverhältnisses  $E/E_K$ . ( $E/E_K$  ist der Quotient aus der Primärenergie und der K-Schalen-Ionisierungsenergie.) Dieser Verlauf wird in der aus [Wo 86] entnommenen Abb. 2.12 am Beispiel der K-Schalen-Ionisierung für verschiedene Elemente gezeigt. Es ist zu erkennen, daß für Überspannungsverhältnisse  $< 2$  die Ionisierungswahrscheinlichkeit drastisch abnimmt.

Abb. 2.12: Verlauf der K-Schalen-Ionisierungswahrscheinlichkeit für verschiedene Elemente in Abhängigkeit vom Überspannungsverhältnis  $E/E_K$  [Wo 86]. Meßwerte sind als Symbole dargestellt, wobei das Maximum der Meßkurven auf eins normiert ist. Die Linien entsprechen Berechnungen verschiedener Autoren.

Für einige Anwendungsfälle ist es vorteilhaft, daß die Primärenergie in der Schwellenspektroskopie maximal halb so groß ist wie in der Augerelektronen-Spektroskopie, da durch die geringere Reichweite der Primärelektronen in der Schwellenspektroskopie die durch den Elektronenstrahl hervorgerufene Strahlenschädigung auf eine dünne Oberflächenschicht begrenzt ist. Beispielsweise kann es bei der Oberflächenanalyse der Passivierungsschicht von Halbleiterproben wichtig sein, daß die Reichweite der Primär-elektronen nicht größer ist als die Schichtdicke der Passivierungsschicht.

Für tieferliegende Probenschichten findet Strahlenschädigung nur noch indirekt durch die Röntgenquanten statt, die in der Oberflächenschicht durch den Elektronenstrahl

erzeugt werden. Wegen der geringen Primärenergie werden bei Schwellenspektroskopie im allgemeinen auch weniger Röntgenquanten erzeugt als bei AES.

Soweit AEAPS bzw. DAPS für die untersuchten Elemente eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit haben, könnten sie also im Hinblick auf die Strahlenschädigung tieferliegender Schichten interessante Alternativen zu AES darstellen. Dies ist jedoch erst möglich, wenn AEAPS und DAPS weiterentwickelt werden, so daß sie als ortsaufgelöste Untersuchungsmethoden bei geringen Strahlstromstärken durchgeführt werden können.

Bei AES ergibt für Strahlstromstärken im nA-Bereich Einzel-Puls-Zählung das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis [Se 88]. Die aus [Bi 84] entnommene Abb. 2.13 zeigt AES-Spektren für verschiedene Materialien, die alle unter denselben Bedingungen mit Einzel-Puls-Zählung aufgenommen wurden. Die Abszissenachse ist dabei der gemeinsame Nullpunkt der Spektren. Die Spektren zeigen, daß die Signalstärke bei AES in nicht differenzierten Spektren von derselben Größenordnung ist wie der Untergrund. Weiterhin wird deutlich, daß die Empfindlichkeit von AES (Signalhöhe / mittlere Schwankungen im Spektrum) für verschiedene Elemente die gleiche Größenordnung hat.

Abb. 2.13: Augerelektronen-Spektren für verschiedene Elemente [Bi 84]. Die Spektren wurden mit 10 keV Primärenergie,  $45^\circ$  Einfallswinkel und einer Strahlstromstärke von 10 nA aufgenommen. Der starke Auger-Peak für Gold knapp oberhalb von 2000 eV ist gerade nicht mehr zu sehen. Die als Abszisse aufgetragene Energie  $E$  bezeichnet in dieser Abbildung ausnahmsweise nicht die Primärenergie, sondern die Energie der emittierten Elektronen. Als Ordinate ist das Produkt aus dieser Energie mit der Anzahl der emittierten Elektronen aufgetragen.

### 3 Stand der Technik bei AEAPS und DAPS und Vergleich der Empfindlichkeit

Zusätzlich zum Stand der Technik für AEAPS- und DAPS-Versuchsaufbauten sollen in diesem Kapitel auch Beispiele für Untersuchungsergebnisse vorgestellt werden. Ausgehend von den in Kap. 3.2 vorgestellten Untersuchungsergebnissen wird anschließend für das Beispiel der Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung ein Vergleich zwischen AEAPS und DAPS angestellt.

Wie eine gründliche Literaturrecherche ergab, wird der Stand der Technik für AEAPS und DAPS durch die „klassischen“ Versuchsaufbauten dargestellt, die hier beschrieben werden sollen. Eine Ausnahme vom „klassischen“ Versuchsaufbau stellt der 1975 von Kirschner und Staib in [Ki 75] verwendete AEAPS-Aufbau dar. Hier wurden selektiv nur die niederenergetischen Sekundärelektronen verwendet, und es wurde ein Elektronenvervielfacher („venetian-blind type“) benutzt. Dieser Aufbau scheint sich jedoch nicht durchgesetzt zu haben. Es sind keine weiteren Veröffentlichungen über AEAPS mit diesem oder einem ähnlichen Aufbau bekannt geworden.

Eine andere Neuerung stellt der Versuchsaufbau aus [Pav 85] dar, mit dem eine gleichzeitige Aufnahme von AEAPS- und DAPS-Spektren möglich ist. Die einzelnen Spektroskopien ergeben dabei jedoch keinesfalls bessere Ergebnisse als mit den herkömmlichen Versuchsaufbauten.

#### 3.1 Stand der Technik bei AEAPS

Als Beispiel für eine typische AEAPS-Untersuchung sollen der Versuchsaufbau und die damit erhaltenen AEAPS-Spektren aus [Fu 78] vorgestellt werden. Dort wurden AEAPS-Spektren von polykristallinem Titan bei Adsorption verschiedener Gase aufgenommen. Dazu wird AEAPS als Probenstrommessung mit dem in Abb. 3.1 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt.

Auffällig in Abb. 3.1 sind die Einfachheit des AEAPS-Versuchsaufbaus und die Tatsache, daß für diese Spektroskopie kein Spektrometer benötigt wird. Von der beheizten Wolfram-Kathode werden Elektronen emittiert, von denen ein Teil durch das Loch der Anode auf die Probe trifft. Die Anode ist dabei nicht nur gegenüber der Kathode auf positivem Potential, sondern auch gegenüber der Probe, so daß die erzeugten Sekundär-

Abb. 3.1: Typischer Versuchsaufbau für AEAPS [Fu 78]

elektronen abgesaugt werden. Der Probenstrom wird einem Lock-in-Verstärker zugeführt. Mit der Spannung  $U_P$  zwischen Kathode und Probe wird das Spektrum durchfahren. Die an der Kathode anliegende Modulation wird mit  $0,17 \text{ V}_{\text{pp}}$  sehr klein gewählt, um eine gute Energieauflösung zu erhalten. Die Strahlstromstärke beträgt  $60 \mu\text{A}$ .

Als ein Ergebnis der Untersuchung zeigen die Kurven (a)-(d) in Abb. 3.2 den AEAPS-Peak der  $\text{Ti-L}_3$ -Anregung. Kurve (a) wurde an einer frisch gesäuberten Titanoberfläche aufgenommen, die Kurven (b)-(d) nach der Adsorption von Sauerstoff. Auffällig ist das Verschwinden der Schulter auf der linken Seite des  $\text{L}_3$ -Peaks mit zunehmender Sauerstoffdosis und das Erscheinen einer Schulter auf der rechten Seite bei hoher Sauerstoffdosis. Dieselben Ergebnisse für die Oxidation von Titan wurden auch in anderen Arbeiten [Jo 81, Ni 84] erhalten. Die Interpretation erfolgt im Kontext der freien Zustandsdichte oberhalb des Fermi-Niveaus.

Abb. 3.2: AEAPS-Spektren der  $\text{Ti-L}_3$ -Anregung [Fu 78].  
a: Spektrum der sauberen Ti-Probe

b-d: Spektren nach Sauerstoff-Exposition ( $1L=1 \cdot 10^{-6}$  Torr·s)

### 3.2 Stand der Technik bei DAPS und Vergleich mit AEAPS

Beispielhaft für einen typischen DAPS-Versuchsaufbau soll der Aufbau aus [Bo 78] vorgestellt werden. Als Beispiel für eine DAPS-Untersuchung ist [Bo 78] außerdem besonders interessant, weil hier in demselben Apparat DAPS und AEAPS durchgeführt werden. Die Spektren werden bei [Bo 78] in der zweiten Ableitung aufgenommen, indem der Lock-in-Verstärker nicht die einfache, sondern die doppelte Modulationsfrequenz als Referenzsignal verwendet. Hierdurch werden die Grundlinien-Steigung und der Einfluß des  $1/f$ -Rauschens auf das Spektrum verringert [Pa 75], aber gleichzeitig wird auch die Empfindlichkeit herabgesetzt [Ki 77].

Abb. 3.3: Versuchsaufbau [Bo 78] in der Schalterstellung für DAPS. Das Kathodenpotential  $U_P$  ist regelbar; mit ihm wird das Spektrum durchfahren. Ein Frequenzverdoppler am Referenz-Eingang des Lock-in-Verstärkers führt dazu, daß der Lock-in-Verstärker aus dem Signal die Komponente mit der doppelten Modulationsfrequenz herausfiltert.

Abb. 3.3 aus [Bo 78] zeigt den Versuchsaufbau in der Schalterstellung für die DAPS-Messung. Mit dem Kathodenpotential  $U_P$  wird das Spektrum durchfahren. Die Primärenergie (Landeenergie) wird über das Probenpotential moduliert. Das Gegenpotential der mittleren beiden Netze des RFA ist für DAPS-Messungen um  $\Delta U=5$  V positiv gegenüber dem Kathodenpotential. Hinter den RFA-Netzen liegt die Kollektorelektrode, deren Strom als Eingangssignal für den Lock-in-Verstärker dient.

Mit seinem großen Raumwinkelbereich von  $2\pi$  ist der in [Bo 78] verwendete RFA für DAPS-Messungen besonders gut geeignet [Ki 73]. Für den AEAPS-Betrieb sind die beiden mittleren Netze des Gegenfeld-Spektrometers geerdet und am inneren Netz liegt eine positive Saugspannung von einigen Volt an, die Raumladungsprobleme verhindern soll. Das Vakuum bei den Messungen ist besser als  $10^{-10}$  Torr.

Abb. 3.4: AEAPS- und DAPS-Spektrum für  $\text{Ti-L}_{2,3}$ -Anregung [Bo 78]. Als Referenzsignal für den Lock-in-Verstärker wurde die doppelte Modulationsfrequenz verwendet. Die Modulationsamplitude betrug  $0,3 \text{ V}_{\text{pp}}$ .

Abb. 3.4 zeigt die mit dem Aufbau erhaltenen AEAPS- und DAPS-Spektren für die  $\text{L}_{2,3}$ -Anregung von Titan. Sie entsprechen der zweiten Ableitung des Kollektorelektronen-Stromes als Funktion der Primärenergie. Bis auf das umgekehrte Vorzeichen ist der Kurvenverlauf für AEAPS und DAPS ähnlich. (Unterschiede ergeben sich dadurch, daß bei DAPS aufgrund der geringeren Informationstiefe Oberflächenzustände stärker zum Signal beitragen, wie die einfach differenzierten Spektren in [Jo 81] zeigen.) Das AEAPS-Spektrum aus Abb. 3.4 stellt die Ableitung des Spektrums aus Abb. 3.2a dar. Das einfach differenzierte Spektrum in Abb. 3.2a ist leichter zu interpretieren als das doppelt differenzierte Spektrum in Abb. 3.4.

Mit der Signalstärke als Funktion des erlaubten Energieverlustes befaßt sich Abb. 3.5, die aus [Bo 78] entnommen wurde. Hier ist die Signalstärke des Titan- $\text{L}_{2,3}$ -Peaks für unterschiedliche Potentiale an den RFA-Netzen aufgetragen. Bei 0 V (geerdete RFA-Netze) ist es die Signalstärke des AEAPS-Peaks aus Abb. 3.4. Für ein RFA-Potential, das 5 V unterhalb des Kathodenpotentials liegt, ist es die Signalstärke des DAPS-Peaks (siehe Markierung in Abb. 3.5).

Im folgenden soll der Kurvenverlauf in Abb. 3.5 von rechts nach links erläutert werden. Wenn man bei DAPS Elektronen mit größeren Energieverlusten als 5 eV zur Messung beitragen läßt, steigt die Signalstärke weiter an, weil die hinzugenommenen Elektronen

Abb. 3.5: Signalstärke des Ti-L<sub>2,3</sub>-Peaks als Funktion des an die RFA-Netze angelegten Gegenpotentials [Bo 78]. Alle Elektronen, deren Energie größer ist als die Durchlaßenergie tragen zum Signal bei. Die Doppelpfeile wurden nachträglich hinzugefügt. Sie stellen einen Vergleich der AEAPS-Signalstärke des SE-Peaks mit der DAPS-Signalstärke des Peaks der elastisch reflektierten Elektronen dar.

fast ausschließlich „loss“-Elektronen sind (siehe Abb. 2.2). Bei den Augerelektronen-Energien von 418 eV und 387 eV [nach Pal 72] finden hingegen Einbrüche des DAPS-Signals statt. Denn die Inner-Schalen-Anregung bewirkt nicht nur eine Verringerung der Anzahl elastisch reflektierter Elektronen, sondern es werden hierbei auch Augerelektronen erzeugt, die das DAPS-Signal teilweise kompensieren, wenn sie mit zum Signal beitragen. Wenn Elektronen mit noch höheren Energieverlusten vom RFA durchgelassen werden, nimmt die DAPS-Signalstärke weiter ab, weil zusätzliche Augerelektronen, die Energieverluste in der Probe erfahren haben, mit zum Signal beitragen. Unterhalb von 50 V Gegenspannung trägt auch der SE-Peak mit zum Signal bei, und es entsteht das positive AEAPS-Signal, wie in Kap. 2.9 erläutert wurde.

Abb. 3.5 könnte vermuten lassen, daß sich für die Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung die besten DAPS-Spektren ergeben, wenn Elektronen mit Energieverlusten bis 60 eV zur Signalentstehung zugelassen werden. Wie in Kap. 7.6.2 gezeigt wird, können sich

hierfür jedoch Probleme bei der Interpretation der Spektren ergeben, weil die Augerelektronen zusätzliche Peaks in den DAPS-Spektren erzeugen.

### **Vergleich von AEAPS und DAPS für die Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung:**

Der Vergleich der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse von AEAPS und DAPS fällt - je nach verwendetem Element und Anregungsschwelle - unterschiedlich aus. Denn sowohl die Auger-Prozesse und die damit verbundene Sekundärelektronenemission (vgl. Kap. 2.9) als auch der Rückstreuoeffizient der elastisch reflektierten Elektronen (vgl. Abb. 2.3) sind abhängig vom Element und von der verwendeten Anregungsschwelle. Ein Vergleich ist deshalb nur für das jeweils betrachtete Beispiel aussagekräftig. Basierend auf Abb. 3.5 und der ebenfalls aus [Bo 78] stammenden Abb. 2.2 soll auf den folgenden eineinhalb Seiten der vorliegenden Arbeit ein Vergleich der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse von AEAPS und DAPS für die Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung angestellt werden:

In Abb. 3.5 sind mit „AEAPS“ und „DAPS“ die AEAPS- und DAPS-Signalstärke der Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung markiert. Das Verhältnis beträgt 1,7:1, wie auch in Abb. 3.4 zu sehen ist. Idealerweise sollten für AEAPS nur die niederenergetischen Sekundärelektronen verwendet werden [Ki 75, Bo 78]. Bei Verwendung der Sekundärelektronen bis 50 eV wäre die AEAPS-Signalstärke in Abb. 3.5 genau um den Faktor 2 größer als die DAPS-Signalstärke, wie die vom Verfasser nachträglich eingefügten Doppelpfeile erkennen lassen.

In der zu Abb. 3.5 gehörenden Abb. 2.2 beträgt die Fläche unter dem elastischen Peak 1% der Fläche unter dem Peak der Sekundärelektronen bis 50 eV. D.h. zum Untergrundrauschen des AEAPS-Signals tragen etwa 100 mal mehr Elektronen bei als beim DAPS-Signal. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis des Kollektorstromes ist also bei der Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung für DAPS etwa um den Faktor 50 günstiger als für AEAPS, selbst wenn AEAPS nur mit den Sekundärelektronen bis 50 eV betrieben wird.

Weil für AEAPS der RFA nicht benötigt wird, müssen für den Vergleich der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse von AEAPS und DAPS der Faktor 2 der Signalstärke und der Faktor 100 des Untergrundes noch mit dem Kehrwert der RFA-Transmission multipliziert werden. Unter Annahme einer Transmission von 46% (=Transmission des 4-Netz-RFA aus [Schm 83]) erhält man damit für die Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung, daß das ohne RFA aufgenommene AEAPS-Spektrum die 4,3-fache Signalstärke und den 217-fachen

Kollektorstrom des DAPS-Spektrums hätte (wenn nur die Sekundärelektronen bis 50 eV zum Spektrum beitragen würden).

Damit lassen sich die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse von DAPS und AEAPS für den Fall, daß sie durch Schrotrauschen begrenzt sind, miteinander vergleichen: Bei AEAPS ist das Signal um den Faktor 4,3 und das Rauschen um den Faktor  $\sqrt{217} = 14,7$  stärker als bei DAPS. Insgesamt wird für AEAPS im Vergleich zu DAPS bei der Titan-L<sub>2,3</sub>-Anregung also nur das 0,3-fache Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht. Das Ergebnis des hier angestellten Vergleiches ist überraschend, weil AEAPS im allgemeinen ein um den Faktor 3-10 [Ki 83, Wo 86] besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zugeschrieben wird als DAPS.

## 4 Eigenschaften von DAPS, AEAPS und AES

Es sollen hier nur diejenigen Eigenschaften besprochen werden, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von Interesse sind. Insbesondere die Bestimmung Nächster-Nachbar-Abstände mit Hilfe der kantenfernen Feinstruktur (entsprechend EXAFS und EXELFS) in AEAPS- und DAPS-Spektren, zu der es eine Reihe von Arbeiten (siehe [Ei 83]) gibt, soll hier nicht besprochen werden. Stattdessen ist das Interesse vor allem auf die Elementanalyse gerichtet.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Empfindlichkeit für verschiedene Elemente (siehe Kap. 2.7) ist es ausgeschlossen, daß die Schwellenspektroskopie die Augerelektronenspektroskopie ersetzen kann. Es stellt sich aber die Frage, wo sie der Augerelektronenspektroskopie überlegen ist und damit eine sinnvolle Ergänzung darstellen kann. Zur Beantwortung dieser Frage ist es nötig, die Eigenschaften von AEAPS und DAPS bei Strahlstromstärken im nA-Bereich zu untersuchen. Hierzu soll die vorliegende Arbeit für den Aspekt der Elementanalyse beitragen.

Ein anderes Thema, das eingehender Untersuchung bedarf, weil es bei der Durchführung von AEAPS und DAPS ernsthafte Probleme bereiten kann, sind Beugungseffekte, die beim Durchfahren des Spektrums auftreten können. Bei Messungen mit hoher Ortsauflösung sind Beugungseffekte verstärkt zu erwarten, weil nicht mehr über viele verschiedene Kristallite einer polykristallinen Probe gemittelt würde und weil der verwendete Aperturwinkel wegen der sphärischen Aberration kleiner zu wählen wäre als bei bisher veröffentlichten Arbeiten. Letzteres bedeutet, daß nur noch über einen kleinen Einfallswinkelbereich für die Primärelektronen gemittelt wird und dementsprechend Beugungseffekte klarer zutage treten. Da in der vorliegenden Arbeit ohne Aperturblende gearbeitet wird, sind Beugungseffekte hier weniger kritisch.

### 4.1 Eignung für Elementanalyse

Bei quantitativer Elementanalyse mit hoher Ortsauflösung stellt Strahlenschädigung häufig ein großes Problem dar. Beispielsweise ist es für AES bei 10 kV Primärenergie und 1 nA Strahlstromstärke schon im Jahr 1984 für viele Proben gar nicht sinnvoll gewesen, die verfügbare Ortsauflösung von damals einigen 10 nm auszuschöpfen. Denn die durch Strahlenschädigung hervorgerufene Veränderung der

Oberflächenzusammensetzung beschränkt die sinnvolle Aufnahmedauer der Spektren und damit auch ihre Nachweisempfindlichkeit [Gr 84]. Für einen Vergleich verschiedener Methoden ist es deshalb sinnvoll, die durch den Elektronenstrahl in die Probe eingebrachte Leistung gleich groß zu wählen.

Zur Elementanalyse mit Schwellenspektroskopie gibt es nur wenig Untersuchungen. Die Mehrheit davon [Gra 74, Pa 75, Haa 78] verwenden Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy (SXAPS), obwohl deren Empfindlichkeit um ein [Ri 90] bis vier Größenordnungen [Wo 86] geringer ist als die von AEAPS und DAPS. Der Grund für die Verwendung von SXAPS sind die - im Vergleich zu AEAPS und DAPS - sehr viel geringeren Beugungseffekte bei SXAPS [Ri 90]. Einen Überblick über die bis 1974 mit SXAPS untersuchten Elemente gibt [Pa 74]. Einen Vergleich der SXAPS-Signalstärke der

3d-Übergangsmetalle liefert [Ec 88].

Die aus [Ki 77a] entnommene Abb. 4.1 zeigt für einen rostfreien Edelstahl das AES-Spektrum in einfach differenzierter Form und zum Vergleich das DAPS-Spektrum in einfach und doppelt differenzierter Form. Es fällt auf, daß das AES-Spektrum sehr viel mehr Peaks enthält, von denen viele „überlappen“. Zu seiner Auswertung sind deshalb Subtraktionsmethoden nötig. Außerdem kann man erkennen, daß die AES-Peaks im Vergleich zu den DAPS-Peaks eine größere Breite haben.

In der Arbeit [Ki 75] wird in einem Gegenfeld-Spektrometer ein Vergleich der

Abb. 4.1: DAPS-Spektren und AES-Spektren von rostfreiem Edelstahl [Ki 77a].

- a: doppelt differenziertes DAPS-Spektrum.  
(70  $\mu$ A Strahlstromstärke, 7 V<sub>pp</sub> Modulation, 1 s Zeitkonstante)
- b: einfach differenziertes DAPS-Spektrum.  
(70  $\mu$ A Strahlstromstärke, 2 V<sub>pp</sub> Modulation, 0,3 s Zeitkonstante)

c: einfach differenziertes AES-Spektrum.

Empfindlichkeit von DAPS und AES für das 3d-Übergangsmetall Titan durchgeführt. Für beide Methoden werden mit „Potential Modulation Differentiation“ einfach differenzierte Spektren aufgenommen. Die Modulationsamplitude und die durch den Elektronenstrahl in die Probe eingebrachte Leistung werden für beide Methoden gleich groß gewählt. (Bei AES war die Primärenergie um den Faktor 4 größer, dementsprechend war die Strahlstromstärke bei DAPS um den Faktor 4 größer.)

Unter diesen Bedingungen zeigt DAPS eine höhere Empfindlichkeit für Titan als AES. Für AES wäre es allerdings wegen der großen Breite der Peaks möglich gewesen, durch eine größere Modulation die Empfindlichkeit zu erhöhen und dabei eine schlechtere Energieauflösung in Kauf zu nehmen. Dasselbe wäre bei DAPS wegen der schmäleren Peaks nur eingeschränkt möglich gewesen.

In der Arbeit [Ki 77] wird die Empfindlichkeit von AEAPS und AES verglichen. AEAPS wird dabei als Probenstrommessung durchgeführt. Für AES werden in einem „Cylindrical Mirror Analyzer“ mit Hilfe von „Potential Modulation Differentiation“ einfach differenzierte Spektren aufgenommen. Um bei AEAPS ähnliche Kurvenformen zu erhalten wie bei AES, wurden doppelt differenzierte AEAPS-Spektren verwendet, obwohl dies für AEAPS einen beachtlichen Verlust im Signal-zu-Rausch-Verhältnis bedeutet [Ki 77]. Soweit die unterschiedlichen Methoden dies erlauben, wird wieder versucht, gleiche Bedingungen für beide Methoden zu schaffen: Es werden gleich große Modulationsamplituden und gleich große in die Probe eingebrachte Leistung verwendet. Unter diesen Bedingungen hat AEAPS im Vergleich zu AES für Titan die 2-fache, für Lanthan die 30-fache und für Sauerstoff die 0,02-fache Empfindlichkeit.

Eine Wiederholung derselben Untersuchungen bei Strahlstromstärken im nA-Bereich und beim heutigen Stand der Technik würde den Vergleich stärker zugunsten von AES ausfallen lassen. Denn in den 20 Jahren, die seit obigen Veröffentlichungen vergangen sind, hat im Bereich der AES eine starke Weiterentwicklung stattgefunden, die zu einer wesentlich besseren Empfindlichkeit der Methode bei kleinen Strahlstromstärken geführt hat. Abgesehen von der Verwendung eines Elektronen-Vervielfachers („venetian-blind type“) für AEAPS in [Ki 75] sind dem Verfasser hingegen bei seiner umfangreichen Literaturrecherche keine Arbeiten bekannt geworden, die für AEAPS oder DAPS eine Verbesserung der Empfindlichkeit bei geringen Strahlstromstärken beinhaltet hätten. (Auch in [Ki 75] wurden keine Messungen bei kleinen Strahlstrom-

stärken durch-  
geföhrt.) Hier besteht noch Entwicklungsbedarf. Insbesondere die Verwendung besserer

Abb. 4.2: Signal-zu-Rausch-Verhältnisse für verschiedene Betriebsarten von AES [Se 88]. Aufgetragen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für einen Cu-Peak bei Aufnahme mit einem bestimmten Spektrometer unter den in [Se 88] beschriebenen Bedingungen. Die Kurve für „Current Amplification“ wird erhalten, wenn die Zählraten für Einzel-Puls-Zählung zu hoch sind und der Kanalplattenvervielfacher („channel plate“) deshalb im Analogbetrieb arbeitet.

Detektionsweisen sollte erprobt werden. Die vorliegende Arbeit soll dazu ein Beitrag sein.

Für AES zeigt die aus [Se 88] entnommene Abb. 4.2 die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, die durch Verwendung von Einzel-Puls-Zählung anstelle von „Potential Modulation Differentiation“ erreicht werden kann. Als Abszisse ist die Strahlstromstärke aufgetragen und als Ordinate das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines Kupfer-Peaks im AES-Spektrum bei Aufnahme unter festgelegten Bedingungen. Die „5eV modulated differential“-Kurve entspricht dabei schon einer etwas größeren Modulationsamplitude als man sie für AEAPS und DAPS üblicherweise verwenden würde.

## 4.2 Informationstiefe

Bei den verschiedenen Arten der Schwellenspektroskopie kann ein Primärelektron, das einen Energieverlust im eV-Bereich erfahren hat, keinen Beitrag mehr zum Signal an der Anregungsschwelle liefern, weil es nicht mehr genug Energie für die Ionisierung

hat. Für die Schwellenspektroskopie-Peaks, die nahe oberhalb der Anregungsschwellen sind, ist die Informationstiefe deshalb durch die Eindringtiefe der Primärelektronen bis zu ihrem ersten Energieverlust begrenzt, d.h. durch ihre inelastische mittlere freie Weglänge.

In Abb. 2.7 ist am Beispiel Aluminium zu sehen, daß niederenergetische Sekundärelektronen eine größere inelastische mittlere freie Weglänge haben als Primärelektronen bis 2 keV, wie sie für Schwellenspektroskopie verwendet werden. Für AEAPS ist damit die Informationstiefe hauptsächlich durch die inelastische mittlere freie Weglänge der Primärelektronen bestimmt.

Bei AES tragen hingegen auch Primärelektronen zum Signal bei, die Energie verloren haben, und die Informationstiefe ist durch die inelastische mittlere freie Weglänge der austretenden Augerelektronen bestimmt. Da die üblicherweise verwendeten Augerelektronenenergien ähnlich groß sind wie die Bindungsenergie (bis auf 10-20%) ist

die Informationstiefe von AES und AEAPS ähnlich groß [Ki 77]. Beim experimentellen Vergleich der Informationstiefen [Ec 88a] wird dies bestätigt.

Für DAPS ist die Informationstiefe hingegen etwa halb so groß, da die elastisch reflektierten Elektronen weder auf dem Hinweg noch auf dem Rückweg Energie verlieren dürfen [Ki 75]. Wenn allerdings Elektronen mit größerem Energieverlust bei DAPS mitgemessen werden, so kann die Informationstiefe bis beinahe zur Informationstiefe von AEAPS ansteigen [Jo 81]. Außerdem sind die Informationstiefen stark

vom Einfalls- und Ausfallswinkel, die im Versuchsaufbau verwendet werden, abhängig. Beim experimentellen Vergleich in [Ni 80] war die Informationstiefe für DAPS etwa  $\frac{2}{3}$  so groß wie für AES.

Die geringen Informationstiefen von AES, AEAPS und DAPS ermöglichen die Aufnahme von Tiefenprofilen mit guter Tiefenauflösung, indem jeweils abwechselnd ein Spektrum aufgenommen wird und einige Monolagen des Materials durch Sputtern abgetragen werden.

### 4.3 Chemische Information

Die aus [Ki 84] entnommene Abb. 4.3 zeigt AEAPS-Spektren von reinem Nickel und oxidiertem Nickel im Vergleich. Beim oxidierten Nickel ist für das Nickelatom die statische und dynamische Abschirmung des Atomkerns durch die Anwesenheit des stärker elektronegativen Sauerstoffatoms verringert. Dementsprechend ist eine erhöhte Bindungsenergie für oxidiertes Nickel zu erwarten. In Abb. 4.3 kann man dies als eine

Abb. 4.3: AEAPS-Spektren von Nickel und Nickeloxid [Ki 84].

Verschiebung des  $L_2$ -Peaks und des  $L_3$ -Peaks um ca. 1,1 eV zu höherer Energie hin beobachten. Außerdem ist ein veränderter Kurvenverlauf zu erkennen. Insbesondere entsteht der mit einem Pfeil markierte zusätzliche Peak. Dies ist auf die Änderung der freien Zustandsdichte durch die zusätzliche Anwesenheit leerer Sauerstofforbitale zurückzuführen [Ki 84]. Als weiteres Beispiel für die in AEAPS-Spektren enthaltene chemische Information wurden in Kap. 3.1 bereits die AEAPS-Spektren von Titan und Titanoxid aus Abb. 3.2 besprochen.

Als Beispiel für die in DAPS-Spektren enthaltene chemische Information zeigt die aus [Lu 95] entnommene Abb. 4.4 DAPS-Spektren von Lanthan in verschiedenen Oxidationszuständen. Die in [Lu 95] ausgemessene Verschiebung  $\delta D$  des  $M_5$ -Peaks gegenüber dem  $M_5$ -Peak von reinem Lanthan wurde neben die Spektren geschrieben.

Abb. 4.4: DAPS-Spektren von Lanthan nach Sauerstoffexposition [Lu95]. Die Spektren sind in einem CMA mit 0,6% Energieauflösung bei 2 V<sub>pp</sub> Modulation und 1  $\mu$ A Strahlstromstärke aufgenommen.

Die Beispiele zeigen die beachtliche chemische Information, die mit Schwellenspektroskopie erhalten werden kann.

#### 4.4 Untersuchung der elektronischen Struktur

Die Untersuchung der elektronischen Struktur, für die die in Kap. 3.1 vorgestellte Arbeit über verschiedene Oxidationsstufen von Titan ein Beispiel ist, ist die häufigste Anwendung von Schwellenspektroskopie. Zur Untersuchung magnetischer Materialien wird sogar spin-abhängige Schwellenspektroskopie durchgeführt [Ki 84a, Rei 97]. Im Zusammenhang mit Ortsauflösung und kleinen Strahlstromstärken erscheint die Untersuchung der elektronischen Struktur jedoch weniger interessant, da hier nicht der dringende Bedarf nach Ortsauflösung zu erkennen ist wie bei der chemischen Information oder der Elementanalyse.

## 5 Versuchsaufbau

Bei der Entwicklung des Versuchsaufbaus wurde in folgenden Schritten vorgegangen:

1. Genaue Planung des AEAPS-Versuchsaufbaus (Kap. 5.2 und 5.3)
2. Schrittweise Konstruktion und Erprobung des AEAPS-Versuchsaufbaus (Kap. 5.4 und 5.5)
3. Erweiterung des AEAPS-Versuchsaufbaus für DAPS (Kap. 5.6)

### 5.1 Besonderheiten des Versuchsaufbaus bei Schwellen-spektroskopie im Rasterelektronenmikroskop

In dieser Arbeit werden AEAPS und DAPS im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt; unter Voraussetzungen (Strahlstromstärke, Elektronenoptik) also, die auch zur Durchführung von AEAPS und DAPS mit guter Ortsauflösung nötig wären. Der Versuchsaufbau unterscheidet sich dabei stark vom üblichen Versuchsaufbau für AEAPS und DAPS. Beim üblichen AEAPS-Versuchsaufbau wird das Kathodenpotential durchfahren und die Messung findet als Strommessung an einer Kollektorelektrode oder an der Probe statt (siehe Abb. 3.1).

Abb. 5.1 zeigt hingegen eine Prinzipskizze für AEAPS im Rasterelektronenmikroskop mit seitlichem Sekundärelektronen-Detektor. Die Sekundärelektronen (SE) werden durch ein Saugfeld zum Szintillator gelenkt, mit 10 kV nachbeschleunigt und detektiert. Um für die Primärelektronen das Energiespektrum zu durchfahren, kann man entweder das Kathodenpotential oder das Probenpotential durchfahren, wobei das Durchfahren des Probenpotentials wesentlich leichter zu realisieren ist. Im Zusammenhang mit dem geerdeten Polschuh und der geerdeten Probenkammer kann es zwar schwerwiegende Probleme geben (siehe Kap. 5.2), im vorliegenden Fall sind aber das Durchfahren des Probenpotentials und auch seine Modulation problemlos möglich, weil durch die Objektraumkühlung ein Metallkasten als Objektraum vorhanden ist, der mit auf das Probenpotential gelegt werden kann. Da die Verhältnisse in der Mikroskopsäule beim Durchfahren eines Spektrums unverändert bleiben, bleibt auch die Strahlstromstärke konstant, was bei den üblichen Versuchsaufbauten nur mit zusätzlichem Aufwand

Abb. 5.1: Prinzipskizze für AEAPS im Rasterelektronenmikroskop mit seitlichem Sekundär-elektronen-Detektor.

erreichbar ist. Lediglich bei sehr langsam aufgenommenen Spektren nimmt die Strahlstromstärke wegen der Adsorption von Restgas an der kalten Feldemissions-Kathode langsam ab.

In den folgenden Unterkapiteln werden die wichtigsten Unterschiede zu üblichen AEAPS- und DAPS-Aufbauten besprochen: das Vakuum, der Detektor, die Strahlerzeugung und die Strahlstromstärke.

### 5.1.1 Vakuum

Das verwendete Rasterelektronenmikroskop (Hitachi S-4000) besitzt eine Öldiffusionspumpe zum Evakuieren der Probenkammer. Das erreichbare Vakuum liegt laut Betriebsanleitung bei  $7 \cdot 10^{-6}$  mbar. Dies ist um vier bis fünf Größenordnungen schlechter als das üblicherweise für AEAPS und DAPS verwendete Ultrahochvakuum. Die damit verbundene Gefahr der Probenkontamination muß sehr ernst genommen werden, denn die AEAPS-Informationstiefe für die Lanthan-M<sub>5</sub>-Anregung beträgt nur ca. 1,2 nm [Lu 95]. Für die Eisen- und Vanadium-L<sub>3</sub>-Anregung ist sie noch geringer. Die DAPS-Informationstiefen sind noch kleiner. Aus diesem Grund wird der Strahl defokussiert, so daß der Spot-Durchmesser auf der Probe etwa 1 mm beträgt und dadurch die Strahlstromdichte auf der Probe um mehrere Größenordnungen reduziert wird.

Es gibt Untersuchungen über die Durchführbarkeit von Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) unter schlechten Vakuumbedingungen: In [Br 75] wird, unter denselben Vakuumbedingungen wie im vorliegenden Mikroskop, die allmähliche Intensitätsabnahme verschiedener Auger-Linien gemessen. Trotzdem läßt sich hieraus für die vorliegenden Versuchsbedingungen keine Abschätzung des Kontaminationswachstums ableiten, denn die in [Br 75] verwendeten Strahlstromdichten sind um mehrere Größenordnungen höher als die in der vorliegenden Arbeit verwendete Strahlstromdichte von  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Für einen Vergleich wäre deshalb die Kenntnis der Sättigungsstrahlstromdichte des Kontaminationswachstums [Ku 67] bei den vorliegenden Vakuumbedingungen nötig.

Immerhin läßt sich wegen der kleinen Strahlstromdichte sagen, daß die Kontamination im vorliegenden Fall geringer sein wird als in [Br 75]. Trotz der geringen Informationstiefe sollte man AEAPS-Signale also zumindest wenige Minuten lang beobachten können. Diese kurze Zeit für das gesamte Spektrum stellt aber eine starke Einschränkung für die Integrationskonstante des Lock-in-Verstärkers dar. Deshalb ist die Verringerung der Kontamination ein vordringliches Ziel des Versuchsaufbaus. Dies wird durch Objekt- und Objektraumkühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht.

Ideal wäre es, hierdurch Bedingungen zu schaffen, unter denen für einen defokussierten Strahl die elektronenstrahlstimulierte Desorption mindestens genauso groß ist wie die Adsorption. Ob dies gelungen ist, läßt sich schwer beurteilen. Jedenfalls ist bei aufeinanderfolgenden DAPS-Spektren an derselben Probenstelle sowohl bei Lanthan als

auch bei Vanadium eine gleichbleibende Signalstärke zu beobachten. Die Kontamination stellt im gekühlten Versuchsaufbau also keine Einschränkung mehr für die Meßergebnisse dar!

### 5.1.2 Detektor

Das verwendete Mikroskop besitzt einen seitlich in die Probenkammer hineinragenden Sekundärelektronen-Detektor. Er besteht aus einem Szintillator, an dem ein Potential von +10 kV anliegt. Dahinter befindet sich ein Lichtleiter als Vakuum-Durchführung, der die erzeugten Photonen zum Photomultiplier leitet, wo das Signal vorverstärkt wird. Diese Szintillator-Photomultiplier-Kombination ist der Strommessung, die üblicherweise für AEAPS verwendet wird, in mehrfacher Hinsicht weit überlegen:

- die Vorverstärkung des Signals durch den Photomultiplier ist sehr rauscharm im Vergleich zur Strommessung!
- die hohe Bandbreite bis zu 10 MHz [Re 93] für Szintillator-Photomultiplier-Kombinationen ist um zwei bis drei Größenordnungen höher, als bei üblichen AEAPS-Versuchsaufbauten mit Strommessung. Für Strommessungen mit den hier verwendeten kleinen Strahlstromstärken wäre die Bandbreite noch viel geringer. Die dadurch erzwungenen sehr niedrigen Modulationsfrequenzen ergäben ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Spektren, wie Versuche gezeigt haben.

Als Besonderheit des hier verwendeten Mikroskopes (Hitachi S-4000) hat der Sekundärelektronen-Detektor kein Saugnetz. Stattdessen wirken die an dem relativ großflächigen Szintillator (15,5 mm Durchmesser) anliegenden +10 kV selbst als Saugspannung. Das Szintillatorfeld ist dabei durch das geerdete Detektor-Gehäuse teilweise abgeschirmt. Dieser spezielle Sekundärelektronen-Detektor verhält sich aber sehr ähnlich wie die üblichen mit Saugnetz.

### 5.1.3 Strahlerzeugung

Das verwendete Mikroskop benutzt kalte Feldemission zur Strahlerzeugung. Diese erscheint einerseits wegen ihrer geringen Energiebreite von 0,2-0,4 eV [Re 93] für AEAPS und DAPS sehr geeignet. Andererseits ist unklar, wie gut sie in Verbindung mit dem Lock-in-Verstärker geeignet ist.

In der Arbeit [Ki 83], in der Kirschner vorschlägt, AEAPS im Rasterelektronenmikroskop zu erproben, rät er von der Verwendung von Feldemission ab. Auch in [Fu 77] erwies sich die Verwendung von Feldemission für AEAPS als schwierig. Wegen des geringeren Rauschens und der höheren Strahlstromstärke wäre ein Schottky-Emitter für die vorliegende Aufgabenstellung sicherlich besser geeignet.

Eine Aussage über die erreichbare Verbesserung durch Verwendung eines Schottky-Emitters statt der kalten Feldemission ist in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht möglich, da keine Vergleichsmöglichkeit besteht und auch in der Literatur kein Vergleich zu finden ist. Thermische Emission ist weniger interessant, weil mit ihr bei den für Schwellenspektroskopie verwendeten geringen Primärenergien keine gute Ortsauflösung möglich ist.

Bei Feldemission, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, werden die Elektronen nach dem Durchtunneln eines Potentialberges von der ersten Anode mit der Extraktionsspannung von der Kathode abgesaugt und beschleunigt. Von einer zweiten Anode, die geerdet ist, werden sie auf die eingestellte Energie abgebremst. Durch das negative Probenpotential werden sie weiter abgebremst, bevor sie die Probe erreichen. Die Energie, mit der die Primärelektronen auf der Probe auftreffen, wird in dieser Arbeit als Primärenergie bezeichnet. In der Elektronenmikroskopie wird sie häufig als Landeenergie bezeichnet.

#### 5.1.4 Strahlstromstärke

Bei den Messungen werden Strahlstromstärken zwischen 1,2 und 2,9 nA verwendet. Dies ist um drei bis vier Größenordnungen geringer als bei den üblichen Versuchsaufbauten! Trotz der besseren Detektion kann der hierdurch entstehende Nachteil im

Signal-zu-Rausch-Verhältnis nur teilweise ausgeglichen werden.

Im verwendeten Mikroskop kann das Kathodenpotential ab -0,5 kV in 100-eV-Schritten eingestellt werden. Die oben genannten Strahlstromstärken sind dabei erst ab -0,8 kV unter Verwendung der größten Kondensorblende und ohne Aperturblende zu erreichen. Bei Verwendung eines Schottky-Emitters könnte man unter denselben Bedingungen größere Strahlstromstärken erhalten. Für Schwellenspektroskopie mit guter

Ortsauflösung wäre aber die Verwendung einer Aperturlinse nötig, so daß dann eher kleinere Strahlstromstärken von ca. 0,5 nA zur Verfügung stehen würden.

## 5.2 Einfacher Versuchsaufbau für AEAPS im Raster-elektronenmikroskop

Wenn man AEAPS im Rasterelektronenmikroskop anwenden will, so wäre es am naheliegendsten, den Versuchsaufbau, der in Abb. 5.1 dargestellt ist, zu verwenden. Dies kann jedoch aus zwei Gründen nicht gut funktionieren:

1. Da das Spektrum mit dem Probenpotential durchfahren wird, liegt zwischen der Probe und dem geerdeten Polschuh ein elektrisches Feld an, das es dem Detektor nahezu unmöglich macht, die SE1 abzusaugen, die das AEAPS-Signal tragen. Bei positivem Probenpotential kehren die SE1 zur Probe zurück und sind für die Messung verloren. Bei negativem Probenpotential werden die SE1 in Abb. 5.1 vom Polschuh abgesaugt und erzeugen dort in Konkurrenz mit den Rückstreu elektronen SE3. Bei stark negativem Probenpotential wäre diese „Konverterplatten-Strategie“ zur Erzeugung von SE3, die das AEAPS-Signal tragen, durchaus effektiv (siehe  $\delta(E)$  in Abb. 2.6). Die so am Polschuh erzeugten SE3 könnten wegen des elektrischen Feldes zwischen dem stark negativen Probenpotential und dem geerdeten Polschuh jedoch nicht abgesaugt werden, sondern würden zum Polschuh zurückkehren.
2. Die „Collection Efficiency“ des Detektors hängt in hohem Maße von der Feldstärke des Feldes zwischen Probe und Polschuh ab. Schon eine leichte Veränderung dieser Feldstärke ergibt eine veränderte „Collection Efficiency“. Bei der Modulation des Probenpotentials wird diese Feldstärke und damit auch die „Collection Efficiency“ moduliert. Dies ergibt einen sehr großen Untergrund des Lock-in-Signals! Gegenüber dem Rauschen dieses Untergrundes ist das AEAPS-Signal dann wesentlich kleiner und deshalb nicht mehr erkennbar.

Abhilfe für beide Probleme könnte am einfachsten ein geerdetes Netz um die Probe schaffen, das das Probenpotential abschirmt. Bei hohen negativen Probenpotentialen würde man durch das nahe, geerdete Netz außerdem ein starkes Saugfeld an der Probe erhalten. Dies scheint nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit vorteilhaft zu sein.

Für ein Rasterelektronenmikroskop mit Ultrahochvakuum und seitlichem Sekundärelektronen-Detektor wäre also ein sehr einfacher AEAPS-Aufbau möglich: Das Probenpotential wird moduliert und durchfährt das Spektrum. Außerdem ist die Probe von

einem geerdeten Netz umgeben. Zusätzlich werden Konverterplatten angebracht oder es wird der Polschuh zur Erzeugung von SE3 verwendet.

In Kombination mit der Objektraumkühlung wird in dieser Arbeit jedoch auf andere Weise dafür gesorgt, daß im Inneren des Objektraumkastens nur das Detektor-Saugfeld spürbar ist: um Probe und Detektor wird ein Objektraum geschaffen, der auf Probenpotential liegt.

### 5.3 Anforderungen an den AEAPS-Versuchsaufbau

Es war zuerst eine genaue Planung erforderlich, bei der alle Anforderungen an die einzelnen Teile des erdachten AEAPS-Versuchsaufbaus erfaßt werden sollten, um die Teile funktionstauglich konstruieren zu können. Die Planung und das Durchkonstruieren der Teile stellte einen wesentlichen Teil der Arbeit dar.

In diesem Kapitel sollen kurz die wichtigsten Erfordernisse des Aufbaus dargestellt werden, so daß erkennbar ist, welche Teile überhaupt nötig sind. Die Anforderungen an die einzelnen Teile lassen sich, soweit es überhaupt erforderlich ist, besser bei der Besprechung des konstruierten Versuchsaufbaus darstellen.

- **Objektraumkühlung:** Zur Verbesserung des Vakuums ist eine Objektraumkühlung erforderlich, an der die im Restgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe ausfrieren können. Für die Objektraumkühlung wird ein Metallkasten als gut wärmeleitender Objektraum und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Wärmetauscher benötigt. Über der Probe braucht der Objektraum eine Eintrittsöffnung für den Elektronenstrahl, die im folgenden als Strahleintrittsöffnung bezeichnet wird. Sie darf nicht zu groß sein, weil sie einen ungekühlten Raumwinkelbereich darstellt. Es bietet sich an, die Rohre für die Zufuhr und Abfuhr des Stickstoffs gleichzeitig als Halterung für den gekühlten Objektraum zu verwenden. Hierdurch werden zusätzliche Kälteverluste über die Halterung vermieden.
- **Absaugen der Sekundärelektronen:** Nach den in Kap. 5.2 ausgeführten Überlegungen sollen im Objektraum außer dem Detektor-Saugfeld keine starken

Felder sein. Dies wird erreicht, indem der Objektraum mit auf Probenpotential liegt. Das Absaugen der Sekundärelektronen von der Proben-Oberfläche findet dann unter genau denselben Bedingungen statt wie im Normalbetrieb des Elektronenmikroskopes. Es werden hierbei bevorzugt die langsamen niederenergetischen Sekundärelektronen abgesaugt, die das AEAPS-Signal tragen. Abgesehen davon, daß im Objektraum nur das Detektor-Saugfeld spürbar sein darf, ist für das Absaugen der Sekundärelektronen auch die Form des Objektraumes entscheidend. Der Objektraum muß so weiträumig wie möglich sein, damit das Detektor-Saugfeld einen guten Felddurchgriff bis zur Probe hat (d.h. damit möglichst viele der vom Szintillator ausgehenden Feldlinien die Probe erreichen).

- **Zentrierung der Strahleintrittsöffnung:** Die Strahleintrittsöffnung über der Probe ist klein und wirkt außerdem auch als elektrostatische Linse. Deshalb ist eine genaue Zentrierung auf die optische Achse des Mikroskopes nötig. Die Zentrierung kann wegen der Wärmeausdehnung der Apparatur erst im Betrieb vorgenommen werden. Da die Rohre für die Stickstoffzufuhr als Halterung des Objektraumes dienen, müssen sie über eine Zentriervorrichtung an einer Flanschöffnung der Probenkammer befestigt werden. Dies wird im folgenden als „Zentrierflansch“ bezeichnet.
- **Elektrisch isolierter Wärmetauscher:** Um den Objektraum für AEAPS auf Probenpotential und für DAPS auf Kathodenpotential (siehe Kap. 6.2) legen zu können, muß er gegenüber den Metallrohren der Stickstoffzufuhr elektrisch isoliert sein. Zur Kühlung des Objektraumes ist dementsprechend ein elektrisch isolierter Wärmetauscher nötig.
- **Probenhalter:** Der Probenhalter soll gekühlt sein und muß elektrisch isoliert sein. Wegen der geringen Informationstiefe von wenigen Monolagen war unklar, wie lange eine Probe mit dem Elektronenstrahl bestrahlt werden kann, bis nur noch die Kontaminationsschicht abgebildet wird. Deshalb soll der Probenwechsel über die Schleuse möglich sein. Die Bauhöhe des Probenhalters soll möglichst gering sein, um viel Platz für einen weiträumigen Objektraum zu lassen.

## 5.4 Provisorischer Versuchsaufbau

Die Forderungen nach Kühlung, genauer Zentrierung und einem gekühlten ausschleusbaren Probenhalter haben einen Konstruktions- und Herstellungsaufwand

zur Folge. Deshalb wurde zuerst ein provisorischer Versuchsaufbau ohne Kühlung geplant. Hiermit sollte schon vorab die Funktionsfähigkeit des Objektraumes und die Notwendigkeit der Kühlung überprüft werden.

Der Objektraum stützt sich beim provisorischen Versuchsaufbau auf der einen Seite elektrisch isoliert auf dem Detektorgehäuse ab, ist aber noch verschiebbar. Die eigentliche Führung des Objektraumes erfolgt auf der gegenüberliegenden Seite. Dort liegt der Objektraum auf einem einfachen isolierten Probenhalter auf. Eine dazu passende

Ausfräsum im provisorischen Boden des Objektraumes dient als Führung, so daß der Objektraum den Bewegungen des Probentisches folgt. Durch eine Bohrung im provisorischen Boden ragt die Probe in den Objektraum hinein. Bei diesem Aufbau wird beim Anfahren einer neuen Probenstelle gleichzeitig auch die Zentrierung der Strahleintrittsöffnung verschlechtert. Aus diesem Grund steht nur ein begrenzter Bereich auf

der

Probe zur Verfügung.

In den einzelnen AEAPS-Spektren für Vanadium, die mit diesem Versuchsaufbau aufgenommen werden, sind die AEAPS-Peaks nicht erkennbar. Bei Addition mehrerer Spektren werden jedoch für Vanadium erkennbare AEAPS-Peaks erhalten. Das prinzipielle Funktionieren der Methode mit dem geplanten Versuchsaufbau ist also sichergestellt.

Außerdem ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in Sekundärelektronenbildern, die mit diesem Aufbau aufgenommen wurden, kaum schlechter als im Normalbetrieb des Rasterelektronenmikroskopes. Das Detektor-Saugfeld hat also einen guten Felddurchgriff bis zur Probe und die Gestaltung des Objektraumes hat sich bewährt. Eine Verbesserung des Vakuums erwies sich hingegen als notwendig. Mit diesen Ergebnissen konnte der vollständige AEAPS-Aufbau in Angriff genommen werden.

## 5.5 AEAPS-Versuchsaufbau

In den folgenden Unterkapiteln werden der Gesamtaufbau und die einzelnen Teile des AEAPS-Versuchsaufbaus vorgestellt.

### 5.5.1 Gesamtaufbau für AEAPS

Der Gesamtaufbau soll anhand von Abb. 5.2 von links nach rechts erläutert werden. Der flüssige Stickstoff fließt durch die beiden dünnen Edelstahlrohre, die in das größere Edelstahlrohr (28 mm Durchmesser) auf der linken Seite vakuumdicht eingeschweißt sind. Dieses evakuierte, größere Edelstahlrohr dient als Wärmeisolierung. Mit seiner dünnen Wandstärke von 0,6 mm und der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl sorgt es dafür, daß nur geringe Kälteverluste am Mikroskopflansch stattfinden.

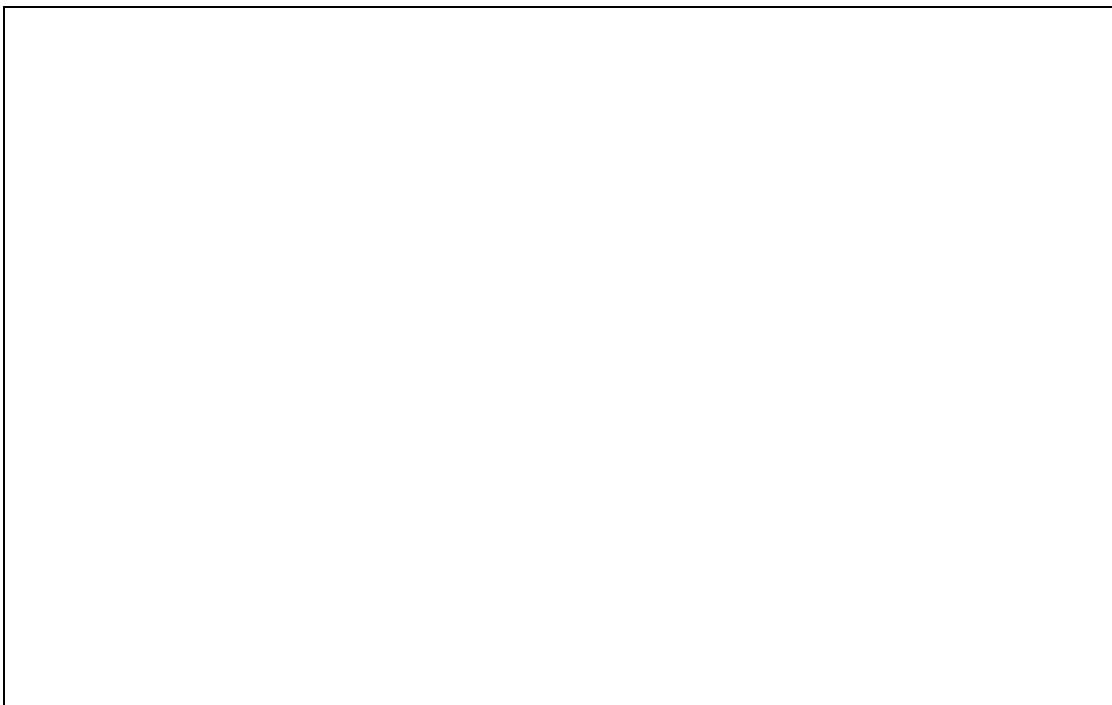


Abb. 5.2: Gesamtaufbau für AEAPS : Mit Ausnahme der Steckerleiste sind alle für den AEAPS-Aufbau konstruierten Teile abgebildet. Der im Vordergrund abgebildete Probenhalter liegt im Betrieb von unten am Objektraumkasten an.

Das Edelstahlrohr ist mit einer Edelstahlscheibe von 106 mm Durchmesser verschweißt. Rechts davon erkennt man die geschwärzten Messingteile, mit denen die Edelstahlscheibe über drei Stellschrauben und Federn verbunden ist. Hiermit wird im Betrieb des Mikroskopes die Zentrierung des Objektraumes vorgenommen.

Am rechten Rand des geschwärzten Messingteils sieht man den O-Ring und die Schrauben, mit denen die ganze Apparatur am Mikroskopflansch festgeschraubt wird. Die Teile rechts davon befinden sich also im Vakuum.

An den dünnen Edelstahlrohren ist ein Kupferblock festgelötet, der von dem hindurchfließenden Stickstoff gekühlt wird. Mit seinen nach unten herausragenden Kupferplatten bildet er die eine Hälfte des Wärmetauschers.

Rechts daneben sieht man den aus Aluminium und Edelstahl gefertigten Objektraumkasten, der mit dem Wärmetauscher verschraubt ist. Man erkennt die Strahleintrittsöffnung, die durch zusätzliche Hülsen noch verkleinert werden kann.

Im Betrieb ragt von rechts der Sekundärelektronen-Detektor durch das Messingrohr in den Objektraum hinein, ohne es zu berühren. Der ganze Aufbau wird nur von den Edelstahlrohren gehalten, deren Lage mit dem Zentrierflansch manipuliert werden kann. Die Gesamtlänge des Aufbaus in Abb. 5.2 beträgt 43 cm.

### 5.5.2 Probenhalter und Steckerleiste

Abb. 5.3 zeigt den Probenhalter von schräg oben, Abb. 5.4 zeigt ihn von der Seite. Für den AEAPS-Aufbau wurde eine einfache Kupferplatte, statt der abgebildeten, zweiteiligen Messingplatte verwendet. In der Mitte der Metallplatte ist mit Leitsilber die Probe aufgebracht. Im Betrieb ragt sie, durch ein Loch im Boden des Objektraumes, in den Objektraum hinein.

Die Metallplatte wird mit einer Feder gegen den gekühlten Aluminiumboden des Objektraumes gedrückt. Diese indirekte Probenkühlung über den Objektraum ergibt bei minimalem Herstellungsaufwand die ideale Temperaturverteilung. Durch unvermeidbare Kälteverluste über den Probenhalter ist die Probe immer etwas wärmer als der Objektraum. Das Restgas im Objektraum friert deshalb bevorzugt an den Objektraumwänden aus und nicht auf der Probe. Eine solche indirekte Probenkühlung wurde auch schon erfolgreich in [Pü 93] verwendet.

Abb. 5.4 lässt den Aufbau des Probenhalters erkennen: Unter der Metallplatte liegt ein U-förmiger Kupferblock, in dem ein Thermoelement zur Messung der Probentemperatur und eine Heizung integriert sind.

**Thermoelement:** Als Thermoelement sind ein Eisendraht und ein Konstantandraht an einem Ende zusammengeschweißt. Durch ein Keramikrörchen elektrisch gegenüber

dem Kupferblock isoliert, verlaufen die Drähte mehrfach in dem Kupferblock hin und her. Dies schafft eine gute thermische Verbindung zum Kupferblock, so daß die Schweißstelle ungefähr dieselbe Temperatur hat wie der Kupferblock, der Probenteller und die Probe.

Die freien Enden der Drähte sind an den beiden äußeren Steckern des Probenhalters festgeschweißt (siehe Abb. 5.4). Da der gesamte Probenhalter mit der Steckerleiste langsam abkühlt, ist es sinnvoll, als Bezugstemperatur für das Thermoelement nicht die Steckertemperatur, sondern besser Raumtemperatur zu verwenden. Dies wurde erreicht, indem von der Steckerleiste aus ein langer dünner Eisen- bzw. Konstantandraht zu dem Flansch führt, an dem die Thermospannung gemessen wird. Dieser Flansch liegt auf Raumtemperatur.

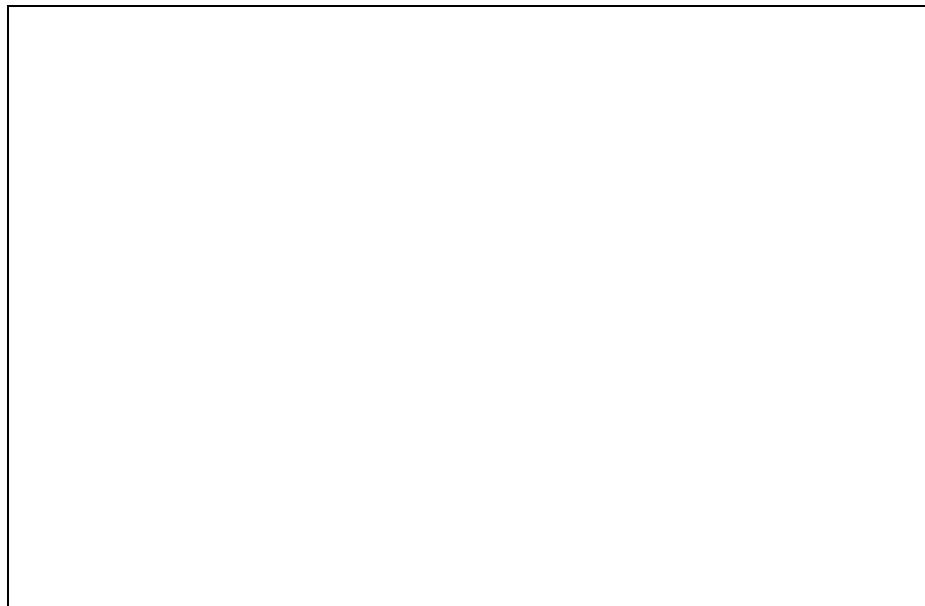


Abb. 5.3: Probenhalter mit bedampftem Wafer als Probe. Für DAPS wird die abgebildete zweiteilige Messingplatte mit 48 mm Durchmesser verwendet. Für den AEAPS-Aufbau wird stattdessen eine einteilige Kupferplatte verwendet (siehe Abb. 5.2).

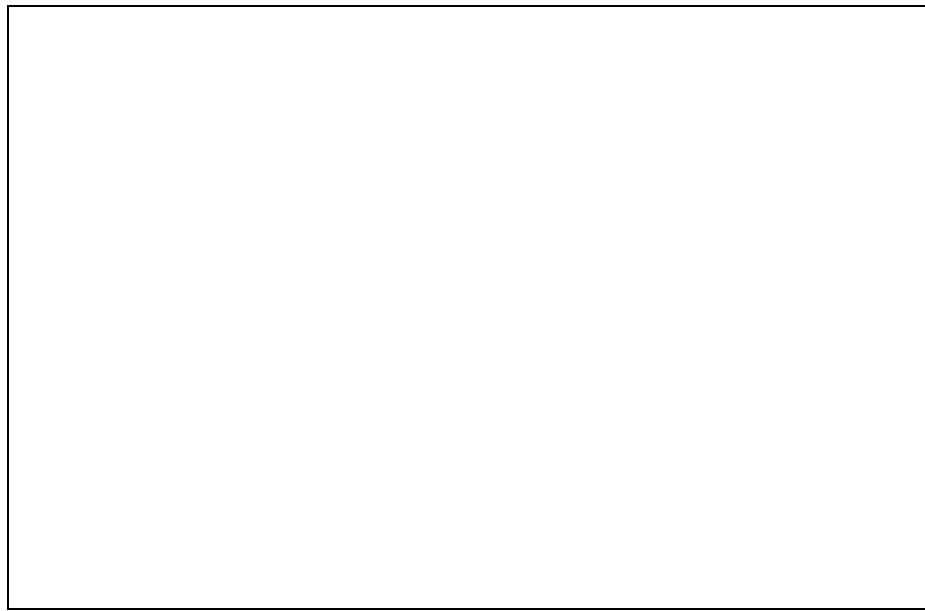


Abb. 5.4: Seitenansicht des Probenhalters: Die Platte wird federnd an den gekühlten Aluminium-Boden des Objektraumkastens gedrückt. Im U-förmigen Kupferblock unter der Platte befinden sich Heizdrähte zum Wiedererwärmen der Probe. Ihre Schweißstelle dient als Thermoelement.

**Gemessene Temperaturen des Thermoelementes:** Wegen der Wärmeleitung über seine Drähte ist das Thermoelement immer um einige Grad wärmer als die Probe. Bei 20° C als Bezugstemperatur liefert ein Eisen-Konstanten-Thermoelement nach DIN IEC584 folgende Thermospannungen: -5,82 mV bei -100° C und -9,22 mV bei -200° C. Mit der Näherung eines linearen Verlaufes der Thermospannung zwischen -100°C und -200°C und unter der Annahme, daß der verwendete Konstantdraht eine Zusammensetzung nach DIN IEC584 hat, wurden hieraus die Temperaturen  $\vartheta$  (in Grad Celsius) berechnet:

$$\vartheta = -100^\circ \text{C} - (U_T + 5,82 \text{ mV}) \cdot 100 \text{ K} / 3,40 \text{ mV} \quad (5.1)$$

Bei der Aufnahme der Spektren lag die Temperatur des Thermoelementes zwischen -120 und -140° C.

**Heizung:** Um den Vorteil des ausschleusbaren Probenhalters nutzen zu können, wird eine schwache Heizung benötigt, die die Probe vor dem Ausschleusen auf Raumtemperatur bringt. Als Heizdraht wird das Thermoelement des Probenhalters benutzt ( $R = 1,7 \Omega$ ). Als Zuführung zur Steckerleiste werden dabei nicht die Drähte der Thermospannungsmessung verwendet, sondern es werden von einem anderen Flansch aus zusätzliche, dickere Kabel benutzt. Trotzdem darf der verwendete Heizstrom nicht zu stark sein, weil sonst die Thermodrähte zwischen dem Kupferteil und dem

Messingstecker glühen. Mit 0,9 A Heizstrom dauert das Aufheizen von  $-135^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur 30 Minuten. Demgegenüber dauert es einen halben Tag, wenn man wartet, bis die Probe ohne zusätzliche Heizung etwa auf Raumtemperatur kommt.

**Faradaybecher:** Nach unten ist der U-förmige Kupferblock verlängert durch einen Faradaybecher, der Strahlstromstärkemessungen erlaubt. Die Kupferplatte des AEAPS-Probenhalters hat an dieser Stelle eine Ansenkung von unten und ist mit einem 0,1-mm-Loch durchbohrt.

**Steckerleiste:** Um den Probenhalter ausschleusen zu können, ist für seine elektrischen Kontakte eine Steckerleiste nötig, die auf dem Probentisch montiert ist. Entsprechend dem maximal möglichen Probenpotential ist ihre Isolation für 500 V ausgelegt.

### 5.5.3 Zentrierflansch

Ein Faltenbalg sorgt als vakuumdichter Abschluß für die Beweglichkeit des Zentrierflansches beim Verstellen über die drei Stellschrauben. Neben der Verstellmöglichkeit über die Stellschrauben ist für den Zentrierflansch auch noch eine Verdrehung um seine Achse um bis zu  $\pm 5^{\circ}$  möglich, ohne die eine exakte Justierung des Objektraumkastens nicht möglich wäre. Hierfür enthält der Zentrierflansch eine zusätzliche, innere O-Ring-Dichtung.

### 5.5.4 Montage in der Probenkammer

Abb. 5.5 zeigt in einer Ansicht von unten die Montage in der Probenkammer. Der Wärmetauscher und der Objektraumboden werden durch eines der Flansch-Löcher (48 mm Durchmesser) in die Probenkammer eingeführt. In der Probenkammer werden der Objektraumkasten und der Objektraumboden zusammengesteckt und miteinander verschraubt.

Dies ist in Abb. 5.6 zu sehen. Für die beiden langen Messingschrauben ist dabei die in Verlängerung der mittleren Aluminiumplatte sichtbare Titanhülse nötig, die mit ihrem geringen Längenausdehnungskoeffizienten den Ausgleich dafür schafft, daß Aluminium einen wesentlich größeren Längenausdehnungskoeffizienten hat als Messing. Ohne die Titanhülse würde sich die Messingschraube beim Abkühlen auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur um mehr als 0,05 mm lockern und damit den guten Wärmeübergang zwischen Objektraumkasten und Wärmetauscher unmöglich machen.

### 5.5.5 Wärmetauscher

Da gute Wärmeleiter gleichzeitig auch gute elektrische Leiter sind, ist die Forderung nach einem elektrisch isolierten Wärmetauscher nur durch eine große Kontaktfläche zwischen den beiden Wärmetauscherhälften zu erreichen. Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen den Aufbau des Wärmetauschers. Die Kupferplatten der einen Hälfte und die Aluminiumplatten der anderen Hälfte greifen ineinander und sind durch 1 mm dicke Teflonscheiben gegeneinander isoliert. Durch die beiden großen Sechskant-Schrauben werden die Platten beider Hälften zusammengepreßt.

Der mittlere Längenausdehnungskoeffizient für Teflon bei  $-173^{\circ}\text{C}$  bis  $+25^{\circ}\text{C}$  beträgt  $93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Hau 67]. Dies ist fünfmal größer als der Längenausdehnungskoeffizient der Sechskant-Bronze-Schrauben. Um dies zu kompensieren, wird für die eine Sechskantschraube ein Stapel von Bronze-Tellerfedern verwendet. Für die andere wird die in Abb. 5.6 sichtbare lange Titanhülse verwendet.

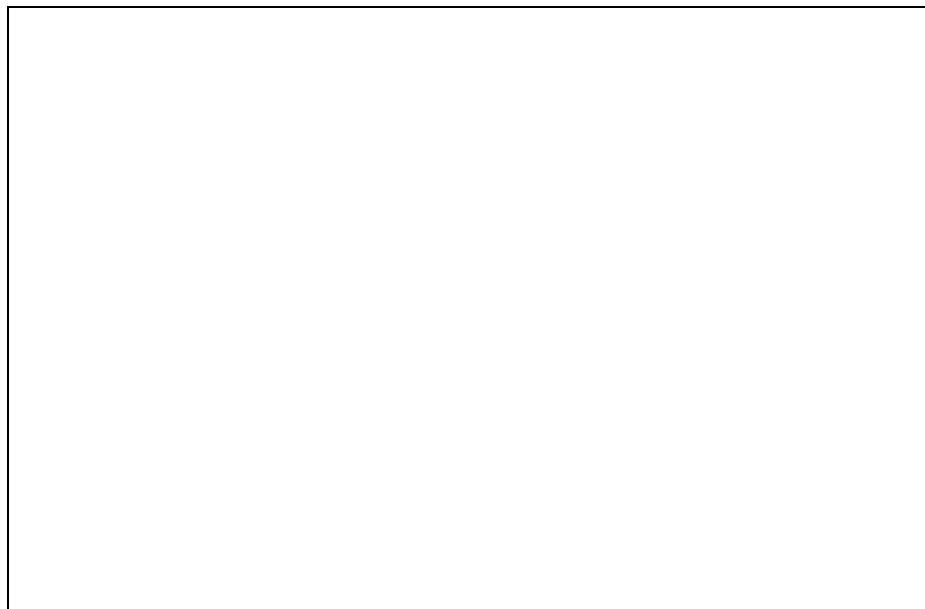


Abb. 5.5: Ansicht von unten bei der Montage in der Probenkammer. Der durch das Flansch-Loch eingebrachte Wärmetauscher wird im Mikroskop mit dem Blechkasten zusammengesteckt und verschraubt. Die beiden Hälften des Wärmetauschers sind durch Teflonplatten elektrisch voneinander isoliert.

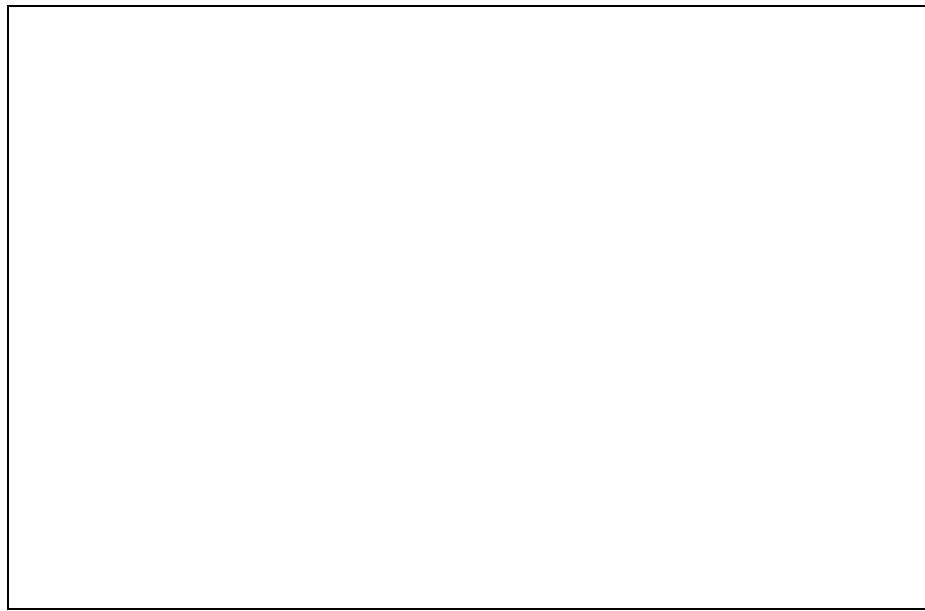


Abb. 5.6: Ansicht von unten: Verschraubung des Wärmetauschers mit dem Objektraumkasten. Die Titanhülsen T dienen zum Ausgleich der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schrauben und zusammen-geschraubtem Material. Durch die Öffnung im Aluminiumboden ragt die Probe in den Objektraum hinein.

Der Wärmetauscher ist so dimensioniert, daß der Wärmewiderstand der Teflon-Scheiben wegen ihrer kurzen Länge (1 mm) und ihrer großen Querschnittsfläche geringer ist als der Wärmewiderstand der schmalen langen Metallplatten. Der Wärmewiderstand der nachfolgenden Wärmeleitwege im Aluminium des Objektraumkastens ist noch größer als der Wärmewiderstand der Metallplatten des Wärmetauschers.

Die Flüssig-Stickstoff-Zufuhr erfolgt über ein Steigrohr und einen Teflon-Schlauch aus einem Dewargefäß, dem über einen Druckminderer Druckluft zugeführt wird.

### 5.5.6 Objektraum

Abb. 5.7 zeigt den Objektraum in einer Querschnittsskizze im Maßstab 1:1. Auffällig in Abb. 5.7 ist die Abschirmung des Detektor-Gehäuses, mit der zwei Ziele verfolgt werden: Sie schafft einen langen schmalen Spalt zum Detektor-Gehäuse, so daß aus dem eintretenden Restgas auf einer langen Strecke die Kohlenwasserstoffe und der Wasserdampf durch Ausfrieren abgeschieden werden können. Außerdem schirmt sie das

Abb. 5.7: Querschnittsskizze des Objektraumes beim AEAPS-Aufbau im Maßstab 1:1.  
(Die breitere Strichstärke entspricht Aluminium mit 3 mm Wandstärke.)

geerdete Detektor-Gehäuse gegenüber dem Objektraum weitgehend ab, so daß möglichst kein moduliertes Feld im Objektraum entsteht.

Die Strahleintrittsöffnung und die Öffnung für die Probe sind in Abb. 5.6 zu erkennen.

Um gut abzukühlen, sollte der Objektraumkasten eine gute Wärmeleitfähigkeit und geringe Wärmekapazität haben. Für die feinmechanische Werkstatt war ein abgeschlossener Kasten hingegen am einfachsten aus Edelstahl herzustellen. Dies hat den Nachteil einer geringen Wärmeleitfähigkeit. In diesem Edelstahlkasten sind deshalb Aluminium-Einsätze eingebaut die über einen Wärmetauscher gekühlt werden. Durch sie wird erreicht, daß die für die Probe sichtbaren Wände gekühlt sind.

Der seitliche Aluminium-Einschub ist in Abb. 5.8 in herausgezogener Stellung zu erkennen. Er wird über fünf Schrauben mit der Seitenwand des vorderen 3 mm starken Aluminium-Einsatzes verschraubt. In Abb. 5.9 ist der vordere Aluminium-Einsatz in herausgezogener Stellung sichtbar. Diese beiden Aluminium-Einsätze stellen die gekühlten Wände und die Wärmeleitungswege des Objektraumes dar. In Abb. 5.8 ist auch die Abschirmung des Detektor-Gehäuses (aus Messing) sichtbar.

## 5.6 Der DAPS-Versuchsaufbau

Die Kühlung und die Zentrierung sind bei beiden Versuchsaufbauten (DAPS und AEAPS) identisch. Der Objektraumkasten liegt aber beim DAPS-Aufbau nicht mehr auf dem Probenpotential, so daß der in Abb. 5.3 gezeigte Probenhalter mit zweiteiliger Platte nötig ist, um das Probenpotential und das Objektraumpotential voneinander zu isolieren. Der äußere Teil der Platte liegt dabei am Objektraumboden an, wo er gekühlt wird. Der restliche Teil der Platte ist demgegenüber durch 0,5 mm Teflon elektrisch isoliert.

Abb. 5.10 zeigt eine Querschnittsskizze des Objektraumes des DAPS-Versuchsaufbaus im Maßstab 1:1. Gegenüber dem AEAPS-Versuchsaufbau gibt es drei Neuerungen:

- Es sind die drei schwarz gezeichneten halbkugelförmigen Netze hinzugekommen, aus denen der Gegenfeldanalysator (RFA) aufgebaut ist. Das innere Netz liegt dabei normalerweise auf Probenpotential, während an den beiden äußeren Netzen das Gegenfeld anliegt. Für eine spätere Version des DAPS-Versuchsaufbaus wurde das grün gezeichnete, vierte Netz hinzugefügt. Es liegt auf Objektraumpotential und schirmt das RFA-Potential gegenüber dem Objektraum ab.

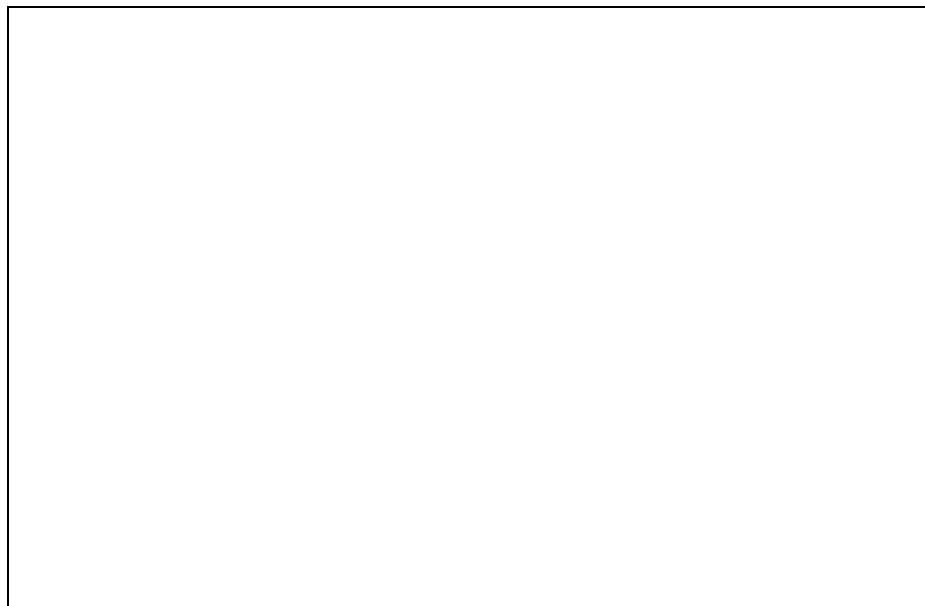


Abb. 5.8: Objektraumkasten für den AEAPS-Aufbau mit zur Seite herausgezogenem Aluminium-Einschub. Durch die Messinghülse schaut der (nicht mit abgebildete) Detektor in den Blechkasten hinein. Die Strahleintrittsöffnung ist durch eine eingelegte Blende verkleinert.

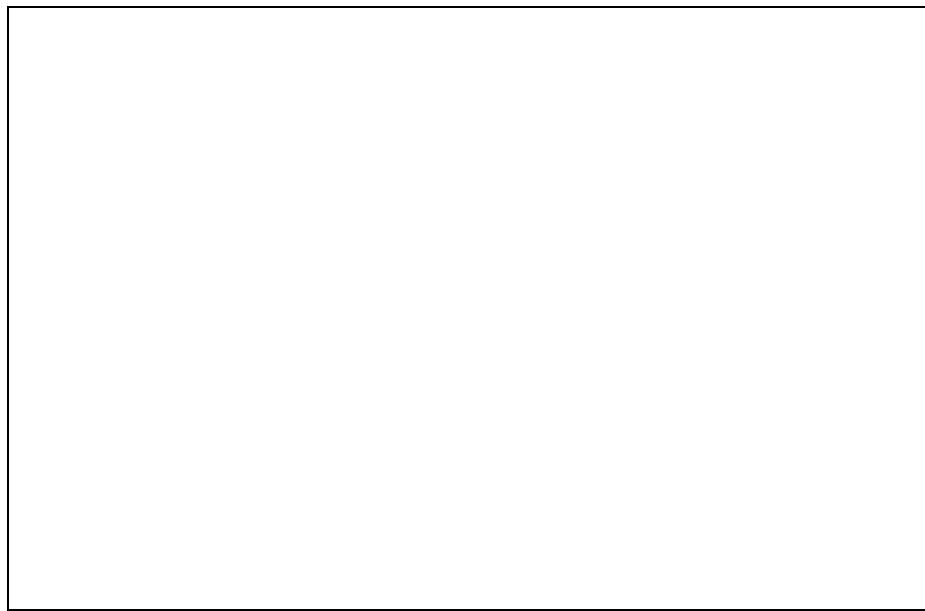


Abb. 5.9: Objektraumkasten für den DAPS-Aufbau. Der seitliche Aluminium-Einschub ist schräg nach rechts herausgezogen. In seinem Inneren ist der Messingkasten mit dem Detektorsaugnetz sichtbar. Der vordere Aluminium-Einsatz ist ein Stück weit schräg nach links herausgezogen.

Abb. 5.10: Querschnittsskizze des Objektraumes beim DAPS-Aufbau im Maßstab 1:1. In einer späteren Version des DAPS-Aufbaus wurde das grün gezeichnete, vierte Netz des RFA hinzugefügt. Die Spektren dieser Arbeit wurden jedoch größten

teils noch mit der älteren Version ohne viertes Netz aufgenommen.

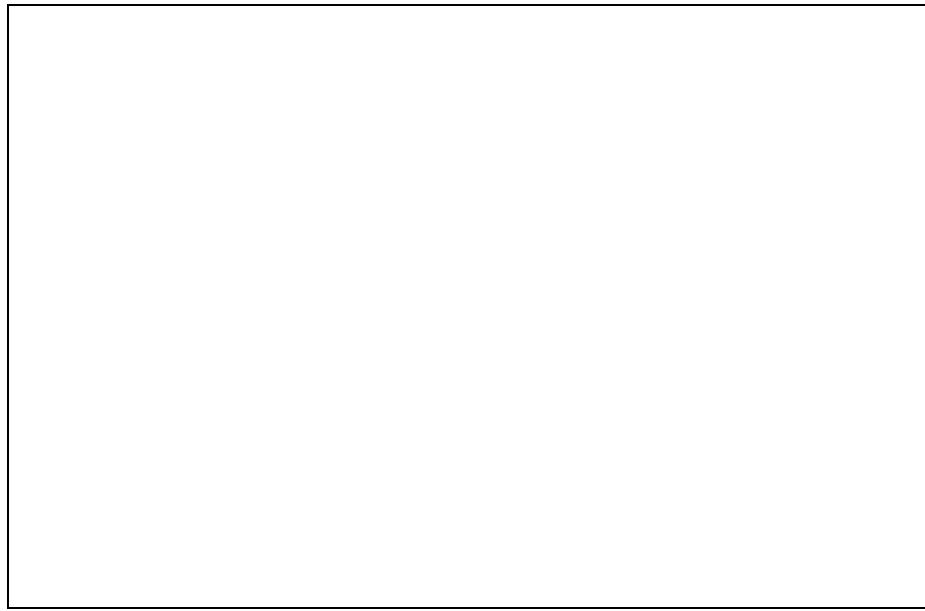


Abb. 5.11: Montierter DAPS-Aufbau aus Richtung des Detektor-Saugnetzes gesehen. Der in Abb. 5.10 dünn gezeichnete Objektraumkasten ist weggelassen. Statt der in Abb. 5.10 gezeigten konusförmigen Liner-Hülsen ist hier noch die erste Version mit den dünnen Liner-Hülsen und ohne viertes Netz abgebildet.

- Von oben ragen zwei Liner in die Netze hinein. Der äußere Liner liegt dabei immer auf Objektraumkastenpotential, und der innere Liner liegt auf demselben Potential wie das innere Netz.
- Im Gegensatz zum AEAPS-Aufbau ist die Detektorgehäuse-Abschirmung jetzt gegenüber dem Objektraumkasten elektrisch isoliert. An ihr befestigt ist der Messingkasten mit dem Detektor-Saugnetz, der in Abb. 5.9 zu sehen ist. An ihm lässt sich eine beliebige Saugspannung anlegen.

Mit dem Potential der RFA-Netze wird die Durchlaßenergie des RFA eingestellt. Die Potentiale von Objektraumkasten und Detektor-Saugnetz sind die beiden Parameter zur Optimierung der „Collection Efficiency“.

Abb. 5.11 zeigt die RFA-Netze des DAPS-Versuchsaufbaus. Sie sind auf einem Einsatz montiert, der einen Bajonett-Verschluß hat, und werden von unten eingebaut. Wenn an die RFA-Netze keine Spannung oder eine positive Spannung angelegt wird, kann mit dem DAPS-Aufbau auch eine normale Sekundärelektronenabbildung durchgeführt werden. Die „Collection Efficiency“ ist dabei sogar besser als im Normalbetrieb des

Rasterelektronenmikroskopes, wie das geringe Rauschen von Bildern zeigt, die mit kleinster Aperturblende aufgenommen wurden.

## 6 Schaltungen

### 6.1 Schaltung für den AEAPS-Versuchsaufbau

Abb. 6.1 zeigt den Schaltplan des AEAPS-Versuchsaufbaus. Mit Hilfe eines Computers wird über ein steuerbares Hochspannungsnetzgerät das Probenpotential in 0,12-eV-Schritten durchfahren. Zusätzlich wird dem Probenpotential über den Trenntrafo eine sinusförmige Modulation überlagert.

Abb. 6.1: Schaltplan für den AEAPS-Versuchsaufbau.

Die Probe ragt von unten durch eine Öffnung in den Objektraumkasten hinein, der mit auf Probenpotential liegt. Das AEAPS-Signal wird von den niederenergetischen SE1 getragen, die in der Probe erzeugt werden. Sie werden durch das Saugfeld des Szintillators direkt von der Probe abgesaugt, wie es der durchgezogene Pfeil in Abb. 6.1 darstellt. Als unerwünschter Nebeneffekt werden auch die von den elastisch reflektierten Elektronen erzeugten SE3 detektiert (als gestrichelte Pfeile in Abb. 6.1 dargestellt), die das zum AEAPS-Signal entgegengesetzte DAPS-Signal tragen.

Nach einer Vorverstärkung durch den Photomultiplier und einen Operationsverstärker wird das Detektor-Signal vor dem Videoverstärker des Rasterelektronenmikroskopes ausgekoppelt und dem Lock-in-Verstärker zugeführt. Das Ausgangssignal des Lock-in-Verstärkers wird über einen Analog-Digital-Wandler vom Computer aufgenommen.

Eine Verbesserungsmöglichkeit für einen solchen AEAPS-Aufbau im Rasterelektronenmikroskop wäre die Unterdrückung der SE3, die im Objektraum von den elastisch reflektierten Elektronen erzeugt werden. Eine weitgehende Unterdrückung der SE3 würde man erhalten, wenn man die betreffende Wand durch ein Drahtnetz ersetzen würde und dahinter eine Wand anbringt, die gegenüber dem Drahtnetz auf mindestens +50 V liegt. Im vorliegenden Versuchsaufbau ist dies jedoch konstruktionsbedingt nicht realisierbar.

### **Lock-in-Verstärker**

Als Lock-in-Verstärker wurde das Modell 393 der Firma Ithaco verwendet, das mit einem Frequenzmischverfahren arbeitet. Der „Rolloff“ des Lock-in-Verstärkers beträgt 12 dB/Okt. Es wäre ein interessanter Vergleich, ob modernere Geräte mit 24 dB/Okt noch bessere Ergebnisse liefern würden.

Am Ausgang von Hochspannungs-Netzgeräten können durch innere Entladungen plötzliche kleine Schwankungen auftreten, die eine Schwankung der Signalstärke des Photomultipliers zur Folge haben. Da plötzliche Schwankungen Komponenten mit allen Frequenzen beinhalten, reagiert der Lock-in-Verstärker hierauf mit einem Ausschlag. Um dies zu vermeiden, wurde hinter dem Ausgang des Hochspannungs-Netzgerätes ein Tiefpaß eingebaut, auf dessen Darstellung in Abb. 6.1 verzichtet wurde. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind auch die Thermospannungsmessung und die Probenheizung nicht dargestellt.

## 6.2 Schaltung für den DAPS-Versuchsaufbau

Abb. 6.2 zeigt den Schaltplan für den DAPS-Versuchsaufbau. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde auch in Abb. 6.2 auf die Darstellung der Thermospannungsmessung,

Abb. 6.2: Schaltplan für den DAPS-Versuchsaufbau. In einer späteren Version des DAPS-Versuchsaufbaus wurde das grün gezeichnete, vierte Netz des RFA hinzugefügt. Die Spektren dieser Arbeit wurden jedoch größtenteils noch mit der älteren Version ohne viertes Netz aufgenommen. (Bei Abbildung mit elastisch reflektierten Elektronen werden Trenntrafo, Modulation, Lock-in-Verstärker, DAC, ADC und Computer nicht benötigt.)

der Probenheizung und der Tiefpässe hinter den Hochspannungsnetzgeräten verzichtet. Genau wie beim AEAPS-Aufbau wird durch Änderung des Probenpotentials das Spektrum durchfahren. Die Modulation liegt an der Probe an und das innere Netz des RFA liegt mit auf dem Probenpotential. An den beiden anderen schwarz gezeichneten Netzen des RFA liegt ein Gegenpotential an, das so hoch ist, daß nur die elastisch reflektierten Elektronen und die Low-Loss-Elektronen durch die Netze hindurchkommen.

Die vom RFA durchgelassenen Elektronen (in Abb. 6.2 mit „ERE“ markiert) werden vom Detektorsaugnetz mit seiner einstellbaren Saugspannung abgesaugt bzw. indirekt über die von ihnen erzeugten SE3 nachgewiesen. Die „Collection Efficiency“ ist in beiden Fällen stark davon abhängig, auf welchem Potential der Objektraumkasten liegt. Ursprünglich war geplant, den Objektraumkasten auf Kathodenpotential zu legen, so daß die elastisch reflektierten Elektronen nach dem Passieren der RFA-Netze weiter abgebremst werden und abgesaugt werden können. Dies ist durch den unteren „ERE“-Pfeil in Abb. 6.2 dargestellt. Als Saugspannung (Detektorsaugnetzpotential minus RFA-Potential) stehen dabei +1500 V zur Verfügung, die wegen des nahegelegenen Detektorsaugnetzes ein sehr starkes Saugfeld ergeben. Für diesen Betrieb wäre das bei einem späteren Versuchsaufbau hinzugefügte vierte Netz (grün gezeichnet) auf Objektraumpotential (=Kathodenpotential) sehr störend gewesen.

Im Betrieb der Apparatur mit den drei RFA-Netzen stellte sich jedoch heraus, daß es statt des Absaugens der elastisch reflektierten Elektronen wesentlich effektiver ist, die Decke des Objektraumes als Konverterplatte zu benutzen, an der die elastisch reflektierten Elektronen SE3 erzeugen. Die SE3 werden dann vom Detektorsaugfeld abgesaugt, wie es der obere Pfeil in Abb. 6.2 darstellt.

Damit die Objektraumdecke als Konverterplatte für die elastisch reflektierten Elektronen einen guten Wirkungsgrad hat, sollte das Objektraumpotential gegenüber dem

Kathodenpotential mindestens um 100 V positiv sein (siehe Abb. 2.6). Falls die Netze des RFA in Abb. 6.2 gegenüber dem Objektraum auf stark negativem Potential liegen, wird allerdings ein Großteil der an der Objektraumdecke erzeugten SE3 nicht mehr abgesaugt, sondern von den RFA-Netzen zur Decke zurück gedrückt. Für den ursprünglichen Versuchsaufbau ohne das grün gezeichnete vierte Netz ist es deshalb aus der Sicht des Konverterplatten-Betriebes wünschenswert, daß das Potential der RFA-Netze

ungefähr auf Objektraumpotential liegt und stark positiv gegenüber dem Kathodenpotential ist. Dies erklärt, warum bei den Lanthan-Spektren für die detektierten Elektronen

Energieverluste von bis zu 220 eV zugelassen werden. (Allerdings findet dabei eine Überbetonung der elastisch reflektierten Elektronen statt, weil sie mehr SE3 erzeugen als die Elektronen mit größerem Energieverlust.)

Um Elektronen mit großen Energieverlusten von der Messung ausschließen zu können und trotzdem einen guten Wirkungsgrad bei der Erzeugung der SE3 zu erhalten, wurde in einer späteren Abwandlung des Versuchsaufbaus das grün gezeichnete, vierte Netz hinzugefügt. Es liegt auf Objektraumpotential und schirmt das RFA-Potential nach außen ab. Damit kann eine hohe Ausbeute an SE3 erzielt werden, indem das Objektraumpotential einige hundert Volt positiv gegenüber dem RFA-Potential gewählt wird, ohne daß das Absaugen der erzeugten SE3 gestört wird.

Mit diesem Versuchsaufbau konnten zwar erst die letzten drei Vanadiumspektren dieser Arbeit aufgenommen werden, aber für die vorher aufgenommenen Lanthanspektren wäre die hiermit erreichbare Verbesserung vermutlich nur gering gewesen. Denn bei Lanthan beginnen die Auger-Linien erst 83 eV unterhalb der  $M_5$ -Bindungsenergie, so daß auch bei großem zugelassenem Energieverlust gute Spektren erhalten werden, wie in Kap. 7.6 erläutert wird. Für die meisten anderen Materialien, deren Auger-Linien näher unterhalb der Bindungsenergie liegen, sind für den Versuchsaufbau mit dem vierten Netz hingegen starke Verbesserungen gegenüber dem Versuchsaufbau mit den drei RFA-Netzen zu erwarten! Hinzu kommt, daß der Objektraum bei dem Versuchsaufbau mit viertem Netz mit Gold besputtert wurde, wodurch die Ausbeute an SE3 erhöht wird (vgl. Abb. 2.6).

### **vereinfachter DAPS-Versuchsaufbau:**

Insbesondere für den DAPS-Versuchsaufbau mit dem grün gezeichneten vierten Netz sind einige Vereinfachungen möglich, ohne die Funktionstüchtigkeit zu beeinträchtigen:

- Für das Detektorsaugnetz wird kein einstellbares Potential benötigt, sondern es werden auch mit geerdetem Detektorsaugnetz gute Ergebnisse erzielt. Als Saugspannung wirkt dann die Potentialdifferenz zum Objektraum, der auf negativem Potential liegt. Möglicherweise genügt bei dem Versuchsaufbau mit dem vierten Netz auch das wesentlich schwächere Saugfeld des Szintillators um die SE3 abzusaugen. Dann

kann auf das Detektorsaugnetz ganz verzichtet werden, wie es auch beim AEAPS-Versuchsaufbau geschehen ist. Nur für den ursprünglich geplanten Betrieb des DAPS-Versuchsaufbaus mit dem Objektraum auf Kathodenpotential war ein besonders starkes Detektorsaugfeld erforderlich.

- Für den DAPS-Versuchsaufbau mit dem vierten Netz kann auf den inneren Liner, der auf Probenpotential liegt, verzichtet werden.
- Wenn leichte Einbußen bei der Erzeugung der SE3 in Kauf genommen werden (vgl. Abb. 2.6), kann der Objektraum geerdet werden. Dies bedeutet eine starke Vereinfachung des Versuchsaufbaus weil der Wärmetauscher dann nicht mehr elektrisch isoliert sein muß, wie es für den ursprünglich geplanten Betrieb erforderlich war um den Objektraum auf Kathodenpotential legen zu können.
- Wenn auf die Normierung der Spektren verzichtet wird, ist es nicht mehr nötig das Signal vor dem Videoverstärker des Mikroskopes auszukoppeln. Stattdessen kann das an einer BNC-Buchse zur Verfügung stehende Ausgangssignal des Videoverstärkers verwendet werden. Für einen Vergleich der beiden Signale wurden bei einer Modulationsfrequenz von 20 kHz mit zwei baugleichen Lock-in-Verstärkern simultan DAPS-Spektren aufgenommen. Die beiden DAPS-Spektren stimmen nicht nur im Signal-zu-Rausch-Verhältnis, sondern auch in jeder kleinen Schwankung genau überein.
- Eine Vereinfachung und Verbesserung des DAPS-Versuchsaufbaus wäre es, wenn das RFA-Potential mit Hilfe von Batterien aus dem Kathodenpotential erhalten würde. Hierdurch könnten Schwankungen des RFA-Potentials gegenüber dem Kathodenpotential mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Dies ist wichtig, wenn nur die Elektronen mit Energieverlusten von wenigen Elektronenvolt und die elastisch reflektierten Elektronen für die Messungen verwendet werden sollen.

Mit diesen Vereinfachungen ist für ein Rasterelektronenmikroskop mit Ultrahochvakuum folgender einfacher DAPS-Versuchsaufbau möglich: Das Probenpotential wird moduliert und durchfährt das Spektrum. Die Probe wird von einem Gegenfeldanalysator umgeben, dessen Netze zum Elektronenstrahl hin durch einen Liner abgeschirmt sind. Der Gegenfeldanalysator kann relativ klein sein, da keine gute Energieauflösung benötigt wird. Am Polschuh oder an zusätzlich angebrachten Konverterplatten werden SE3 erzeugt, die vom Detektor abgesaugt und detektiert werden.

**Abbildung mit elastisch reflektierten Elektronen :**

Mit dem DAPS-Aufbau ist es auch möglich, Abbildung mit elastisch reflektierten Elektronen und Low-Loss-Elektronen durchzuführen. Dies ist in Abb. 6.3 am Beispiel einer Lanthan-Probe unter Verwendung der Elektronen mit Energieverlusten bis 30 eV gezeigt.

Interessante Anwendungen der Abbildung mit elastisch reflektierten Elektronen und Low-Loss-Elektronen sind insbesondere der damit erreichbare starke Materialkontrast im Low-Voltage-Bereich der Rasterelektronenmikroskopie (siehe Abb. 2.3) und der Kristallorientierungskontrast. (Letzterer erfordert allerdings wegen der kleinen Kristallitgröße für die meisten Materialien eine sehr gute Ortsauflösung!)

Im vorliegenden Versuchsaufbau ist die sinnvoll erreichbare Ortsauflösung für die Abbildung mit elastisch reflektierten Elektronen durch die Kontamination begrenzt, die mit der Strahlstromdichte zunimmt. Denn wenn die elastisch reflektierten Elektronen nur noch aus der Kontaminationsschicht stammen, enthalten sie keine Information mehr über das Material und die Kristallorientierung der Probe.

Abb. 6.3: Mit dem DAPS-Aufbau (mit 4. Netz) aufgenommene Verunreinigung auf einer Lanthan-Probe. Für die Abbildung wurden nur die Elektronen mit Energieverlusten  $\leq 30$  eV verwendet. (Kathodenpotential: -900 V; Probenpotential: -100 V; 100- $\mu$ m-Aperturblende; Strahlstromstärke: 0,13 nA; Aufnahmedauer: 160 s; Balkenlänge: 15  $\mu$ m)

# 7 Versuchsdurchführung, Meßergebnisse und Auswertung

## 7.1 Versuchsdurchführung

Die Strahlstromstärke der Primärelektronen beträgt bei allen Messungen zwischen 1,2 nA und 2,9 nA.

Obwohl durch die Addition von gleichartigen Spektren eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erreichbar ist, wird darauf normalerweise verzichtet. Denn zur Beurteilung der Qualität des Versuchsaufbaus und des Analyseverfahrens ist es wichtig, daß die in Einzelspektren enthaltenen Untergrund-Schwankungen erkannt werden können.

Zunächst werden mit dem Lock-in-Verstärker Fourierspektren aufgenommen, indem mit der Modulationsfrequenz des Sinusgenerators computergesteuert das Frequenzspektrum durchfahren wird. Hierdurch sollt herausgefunden werden, in welchen Frequenzbereichen große Störungen vorhanden sind, um diese Frequenzbereiche bei den Messungen zu meiden. Die erhaltenen Fourierspektren sind jedoch nicht reproduzierbar, sondern bei allen Frequenzen treten unregelmäßige Störungen auf.

Für die Aufnahme der Spektren wird die Modulationsfrequenz so hoch gewählt, wie der Lock-in-Verstärker dies erlaubt, weil die Spektren dabei das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigen. Der beim AEAPS-Aufbau verwendete Lock-in-Verstärker erlaubt eine Modulationsfrequenz von 20 kHz. Für den DAPS-Aufbau wird ein baugleicher Lock-in-Verstärker mit anderem Kartensatz für höhere Frequenzen verwendet, der 200 kHz erlaubt. Hier kommt auch der Trenntrafo mit seinem Blechkern an seine Grenze: Bei 186 kHz Modulationsfrequenz beträgt die größtmögliche Modulation an der Probe nur noch 4 V<sub>pp</sub> (bei 40 V<sub>pp</sub> auf der Eingangsseite des Trenntrafos).

Diese hohen Frequenzen liegen bereits im Rundfunk-Langwellen-Bereich, wodurch es in den abgeschirmten Kellerräumen möglich ist, Veränderungen im Versuchsaufbau mit Hilfe eines Radios auszutesten. Durch das Radio ist es (als Rauschen) sofort bemerkbar, wenn der Versuchsaufbau unerwünschte „eigenständige“ Aktivität zeigt und als Sender tätig ist. So wurde auch die Notwendigkeit einer besseren Erdung der Abschirmung der Mikroskop-internen Signalleitung bemerkt. Diese Maßnahme bringt eine wesentliche

Verbesserung der Spektren. Sie gilt für alle mit 186 kHz aufgenommenen Spektren, d.h. ab Abb. 7.8.

## 7.2 Allgemeines zu den Messungen und zur Auswertung

### 7.2.1 Eichung der Primärenergie

Für die Spektren, die in der vorliegenden Arbeit aufgenommen wurden, ist als Abszisse die Primärenergie aufgetragen, mit der die Primärelektronen die Probe erreichen. Die Primärenergie ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Probe. Das Probenpotential wird dabei genau gemessen. Als Kathodenpotential wird hingegen der am Mikroskop eingestellte Wert eingesetzt. Dieser kann um einige eV vom tatsächlichen Kathodenpotential abweichen, wie in Kap. 7.5 gezeigt wird.

In den Spektren sind für die betrachteten Schalen die Bindungsenergien bis zum Fermi-Niveau als gestrichelte Linien eingezeichnet (siehe Abb. 7.1). Es werden die Werte nach Bearden und Burr von 1967 [Be 67] verwendet, da ihre Meßbedingungen besser mit den vorliegenden Bedingungen vergleichbar sind als die UHV-Bedingungen, unter denen neuere Literaturwerte ermittelt wurden.

### 7.2.2 Normierung der Ordinate

Üblicherweise wird die Ordinate bei AEAPS- und DAPS-Messungen nicht normiert, sondern es werden willkürliche Einheiten verwendet. Um eine Vergleichsmöglichkeit der Spektren innerhalb dieser Arbeit zu erzielen, erschien eine Normierung aber wünschenswert.

Als Ordinate ist in den Spektren bis auf eine Normierung der Ausschlag des Lock-in-Verstärkers aufgetragen. Der Nullpunkt bezeichnet dabei den Nullausschlag, den man bei offenem Signaleingang erhält. Der Ausschlag des Lock-in-Verstärkers gibt an, welchen Effektivwert (in  $\mu$ V) ein Sinussignal als Eingangssignal des Lock-in-Verstärkers haben müßte, um denselben Ausschlag zu erzeugen.

Als Eingangssignal für den Lock-in-Verstärker wird das mit einem konstanten Faktor vorverstärkte Photomultipliersignal verwendet (siehe Schaltpläne in Abb. 6.1 und 6.2). Im Gegensatz zum Videoverstärker-Signal hat es seinen Nullpunkt wirklich bei 0 V. Die Vorverstärkung durch den Photomultiplier ist unbekannt und für die verschiedenen

Spektren unterschiedlich groß. Um eine Normierung für die Ordinate zu erhalten, wird deshalb der Lock-in-Ausschlag (in  $\mu\text{V}$ ) durch den Gleichspannungswert des Photomultipliersignals (in V) geteilt. Die Einheiten auf der Ordinatenachse geben also eine relative Signalstärke an. Die relative Signalstärke ist dimensionslos. Der Faktor  $10^{-6}$  (entsprechend  $\mu\text{V}/\text{V}$ ) wird in den Spektren immer weggelassen.

Die Beschriftung „ $dI/dE$ “ der Ordinatenachse ist üblich für Schwellenspektroskopie-Spektren, die mit „Potential Modulation Differentiation“ aufgenommen wurden. Sie soll daran erinnern, daß bei kleiner Modulationsamplitude der Ausschlag des Lock-in-Verstärkers proportional zur ersten Ableitung der Meßgröße ist. (Die Meßgröße ist  $\sigma(E)$  bei AEAPS bzw.  $\eta_E(E)$  bei DAPS.)

### 7.3 AEAPS-Spektren des provisorischen Versuchsaufbaus

Mit dem in Kapitel 5.4 beschriebenen provisorischen Versuchsaufbau ohne Kühlung wurden AEAPS-Spektren von Vanadium aufgenommen. Abb. 7.1 zeigt ein solches typisches Vanadium-AEAPS-Spektrum. Die Untergrund-Schwankungen des mit 12,5 s Integrationszeit aufgenommenen AEAPS-Spektrums sind zu groß, um die AEAPS-Peaks zu erkennen. Die Verwendung einer größeren Zeitkonstante ist wegen der Kontamination bei diesem Versuchsaufbau ohne Kühlung nicht möglich. Denn aufeinanderfolgende Spektren, die an derselben Probenstelle aufgenommen wurden, zeigen eine deutliche Abnahme der AEAPS-Peaks.

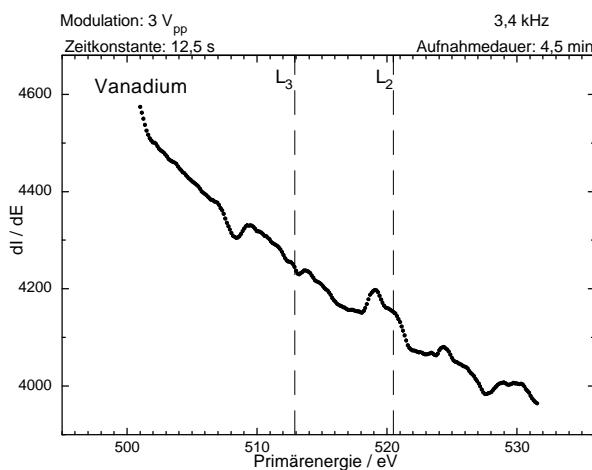


Abb. 7.1: AEAPS für Vanadium (EinzelSpektrum) mit provisorischem Versuchsaufbau

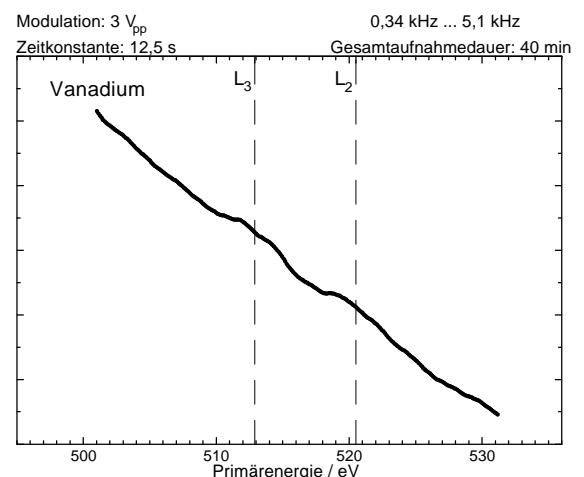


Abb. 7.2: Summe aus 9 Vanadium-AEAPS-Spektren mit provisorischem Versuchsaufbau

Eine wirkungsvolle Abhilfe gegen die Untergrund-Schwankungen ist die Mittelung über mehrere Spektren. Wie in Kap. 7.5 erläutert wird, müssen hierfür allerdings alle Spektren dieselbe Energie-Eichung haben, d.h. zwischen den Spektren darf nicht die „Adjust-Taste“ des Mikroskopes gedrückt werden. Gleichzeitig wird durch die Mittelung über Spektren von verschiedenen Probenstellen auch das Problem der Kontamination entschärft Abb.7.2 zeigt die Summe von 9 Spektren, die an drei verschiedenen Probenstellen aufgenommen wurden. Die AEAPS-Ausschläge sind jetzt klar erkennbar. Sie beginnen jeweils ca. 2,5 eV vor der gestrichelten Markierung, die die Bindungsenergie der entsprechenden Schale darstellt.

Daß die AEAPS-Peaks 2,5 eV vor der Markierung beginnen, liegt erstens an der Modulation von  $3 V_{pp}$  durch die ein Teil der Primärelektronen eine zusätzliche Energie von 1,5 eV erhält. Zweitens spielt auch die ungenaue Eichung der Energieskala der eingezeichneten Bindungsenergien eine Rolle (siehe Kap. 7.5). Drittens ist die Bindungsenergie vom Oxidationszustand der Vanadiumprobe abhängig, der hier nicht bekannt ist. Außerdem werden mit Schwellenspektroskopie für viele Elemente, aber nicht für die  $L_3$ -Anregung von Vanadium, prinzipiell niedrigere Bindungsenergien erhalten als mit anderen Methoden [An 82].

## 7.4 AEAPS-Spektren von Lanthan

Abb. 7.3 zeigt ein typisches Lanthan-AEAPS-Spektrum, das mit dem in Kapitel 5.5 beschriebenen AEAPS-Versuchsaufbau mit Kühlung aufgenommen ist. Die Modulationsamplitude wird dabei so hoch gewählt, daß sich ein möglichst gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt. Der Kurvenverlauf ist zwar unerwartet, wie der Vergleich mit dem aus [Hi 87] entnommenen  $\text{LaB}_6$ -Probenstrom-AEAPS-Spektrum in Abb. 7.4 zeigt, aber die negativen Peaks sind sehr klar ausgeprägt und haben bezüglich der Primärenergie die richtige Lage und den richtigen Abstand voneinander. Elementanalyse für Lanthan ist mit dem AEAPS-Versuchsaufbau also gut möglich.

Wie oben bereits erwähnt, wurde bei Beginn der Messungen mit dem DAPS-Aufbau durch Tiefpässe bzw. durch die verbesserte Erdung der Abschirmung der Mikroskop-internen Signalleitung eine wesentliche Verbesserung für die DAPS-Spektren erreicht. Vermutlich hätten diese Maßnahmen auch für die Spektren des AEAPS-Aufbaus eine

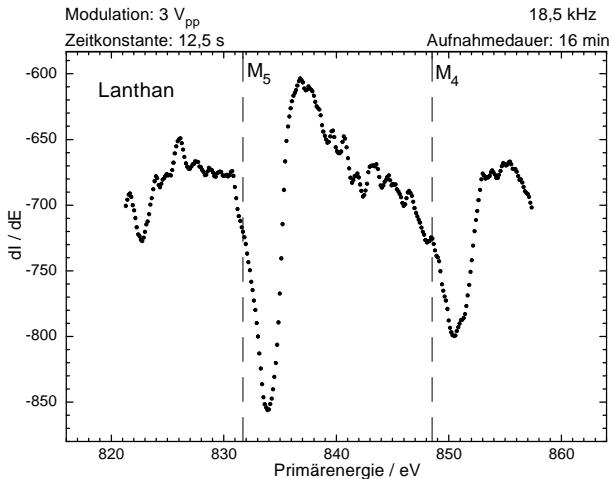


Abb. 7.3: AEAPS für Lanthan mit AEAPS-Aufbau

Abb. 7.4: Probenstrom-AEAPS für LaB<sub>6</sub> [Hi 87]

Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zur Folge gehabt. Auf den Kurvenverlauf der AEAPS-Spektren können sie hingegen keinen Einfluß haben.

## 7.5 DAPS-Spektren von Lanthan

Wie in Kap. 6.2 bereits beschrieben wurde, werden beim DAPS-Versuchsaufbau nur die elastisch reflektierten Elektronen und die Low-Loss-Elektronen vom Gegenfeldanalysator durchgelassen. Ihre anschließende Detektion erfolgt indirekt über die Erzeugung von SE3 an der Objektraumdecke. Um hierbei eine möglichst gute Effektivität zu erzielen, werden bei den DAPS-Messungen die Potentiale des Objektraumes und des Detektorsaugnetzes so eingestellt, daß sich ein möglichst starkes Photomultiplier-Signal ergibt.

Abb. 7.5 zeigt ein Lanthan-DAPS-Spektrum, das mit geringerer Zeitkonstante und kleinerer Modulation aufgenommen wurde als das AEAPS-Spektrum aus Abb. 7.3. Für das DAPS-Spektrum wurden alle Elektronen mit Energieverlusten bis 150 eV verwendet. Das DAPS-Spektrum ist auf Grund der kleineren Zeitkonstante zwar stärker verrauscht als das AEAPS-Spektrum, aber die langsameren Schwankungen sind in beiden Spektren, bezogen auf die Signalgröße, ungefähr gleich groß.

Simultan zu dem DAPS-Spektrum aus Abb. 7.5 wurde mit einem zweiten baugleichen Lock-in-Verstärker das in Abb. 7.6 gezeigte Spektrum aufgenommen. Als einziger

Unterschied bei der Aufnahme der beiden Spektren ist bei der Aufnahme von Abb. 7.6 ein

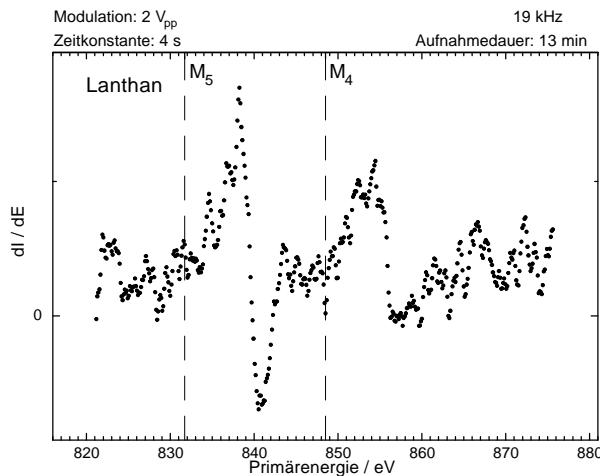


Abb. 7.5: DAPS bis 150 eV Energieverlust für Lanthan bei 2 V<sub>pp</sub> als Modulation; Messung bei 19 kHz ohne vorgesetzten Tiefpaß

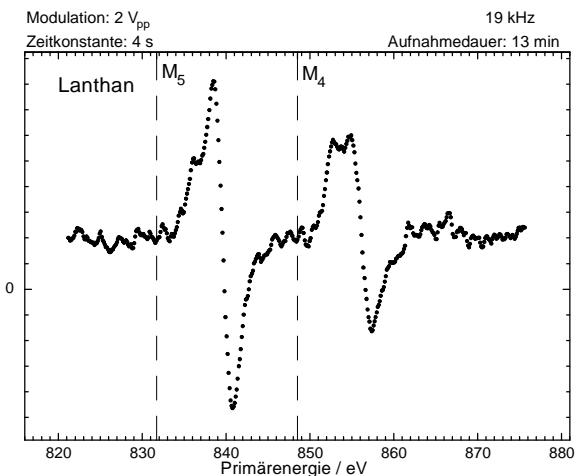


Abb. 7.6: DAPS bis 150 eV Energieverlust für Lanthan bei 2 V<sub>pp</sub> als Modulation; Messung bei 19 kHz mit vorgesetztem Tiefpaß

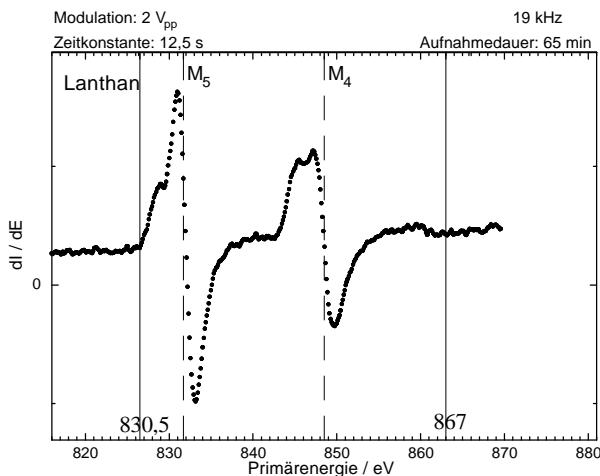


Abb. 7.7: DAPS bis 150 eV Energieverlust für Lanthan bei 2 V<sub>pp</sub> als Modulation; Messung bei 19 kHz mit vorgesetztem Tiefpaß. Die Zahlen oberhalb der Abszissenachse beziehen sich auf die durchgezogenen Linien und verwenden eine um 4 eV korrigierte Energie-Eichung.

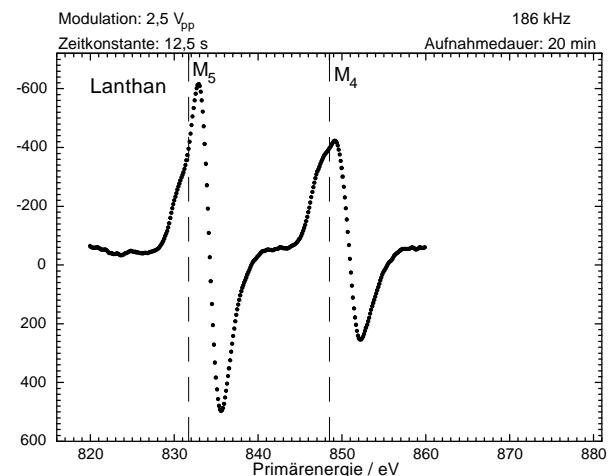


Abb. 7.8: DAPS bis 220 eV Energieverlust für Lanthan mit 2,5 V<sub>pp</sub> als Modulation

1-MΩ-Widerstand direkt vor dem Eingang des Lock-in-Verstärkers eingefügt, der zusammen mit der Eingangskapazität (40 pF) des Lock-in-Verstärkers einen Tiefpaß bildet. Die starke Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch den Tiefpaß deutet darauf hin, daß ein sehr starkes hochfrequentes Rauschen als Störsignal vorhanden ist. Weil der Tiefpaß bei der Modulationsfrequenz von 19 kHz schon eine

starke Dämpfung bewirkt, ist bei den damit aufgenommenen Spektren nur der Nullpunkt der Ordinatenachse angegeben.

Abb. 7.7 zeigt als Vergleich zu Abb. 7.6 ein Spektrum, das unter ansonsten ähnlichen Bedingungen mit 12,5 s statt 4 s Zeitkonstante aufgenommen wurde. Neben dem verbesserten Signal-zu-Rausch-Verhältnis fällt beim Vergleich der  $M_5$ -Peaks mit den gestrichelt eingezeichneten Bindungsenergien auch die um 7,5 eV unterschiedliche Energie-Eichung der Spektren auf, die dadurch zustande kommt, daß vom Mikroskop unterschiedliche Kathodenpotentiale eingestellt wurden. Kein Unterschied in der Energie-Eichung ist hingegen festzustellen, wenn zwischen der Aufnahme zweier Spektren nicht die „Adjust-Taste“ des Mikroskopes gedrückt wird, die durch Veränderung der Extraktionsspannung an der Feldemissionskathode die Wiederherstellung der nominellen Strahlstromstärke bewirkt.

Dieses Verhalten bei der Genauigkeit, mit der das Kathodenpotential eingestellt werden kann, und bei der Stabilität des Kathodenpotentials spiegelt die Bedürfnisse in der Elektronenmikroskopie wieder: Zur Aufnahme von Bildern im Rasterelektronenmikroskop ist es völlig ausreichend, die Primärenergie auf einige Elektronenvolt genau einzustellen, aber während der Aufnahme eines Bildes muß sie konstant bleiben, damit die Fokussierung nicht verändert wird.

Um eine bessere Energie-Eichung für Abb. 7.7 zu erhalten, wurde die  $M_5$ -Anregungsschwelle verwendet, die als durchgezogene Linie eingezeichnet ist. Die  $M_5$ -Anregungsschwelle des Spektrums wurde zu 830,5 eV abgeschätzt, indem von der  $M_5$ -Bindungsenergie von 831,7 eV ausgehend, die Verbreiterung der Kurve durch die Modulation von 2  $V_{pp}$  und durch die Energieverteilung der Primärelektronen berücksichtigt wurde. Die mit der  $M_5$ -Anregungsschwelle bei 830,5 eV erhaltene neue Energie-Eichung für Abb. 7.7 ist gegenüber der ursprünglichen Energie-Eichung um 4 eV verschoben. Die zweite durchgezogene Linie in Abb. 7.7, die nach der neuen Energie-Eichung bei 867 eV liegt, wird in Kap. 7.6.2 näher erläutert. Sie markiert die Stelle, bei der im Spektrum eine durch Augerelektronen hervorgerufene Struktur zu sehen sein sollte.

Wie bereits in Kap. 7.1 beschrieben, konnte durch eine bessere Erdung der Abschirmung der Mikroskop-internen Signalleitung für alle Spektren ab Abb. 7.8 eine weitere Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses gegenüber Abb. 7.7 erreicht

werden. Unabhängig von der verwendeten Frequenz bringt nach Einführung dieser besseren

Erdung ein Tiefpaß vor dem Lock-in-Eingang keine Vorteile mehr. Selbst ein vorgeschalteter aktiver Bandpaß ( $f=186$  kHz, Gütefaktor  $>50$ ) bringt keine Vorteile. Als weiterer Unterschied sind ab Abb. 7.8 bis auf das Eisen-Spektrum alle Spektren mit einer Modulationsfrequenz von 186 kHz aufgenommen, statt der bisher verwendeten 19 kHz.

Abb. 7.8 zeigt ein DAPS-Spektrum von Lanthan bei einer Modulation von 2,5 V<sub>pp</sub>. Es demonstriert die gute Empfindlichkeit der Methode für Lanthan bei der Elementanalyse. Zur Darstellung der Feinstruktur der Spektren und zum Vergleich mit Literaturspektren zeigt Abb. 7.9 ein DAPS-Spektrum von Lanthan bei einer Modulation von 1,0 V<sub>pp</sub>. In Abb. 7.10, die einen Ausschnitt aus Abb. 7.9 darstellt, wird beim Ausmessen der Halbwertsbreite eines M<sub>5</sub>-Peaks 1,4 eV erhalten. Um diese Energieauflösung zu erreichen, mußte zuerst der Digital-Analog-Wandler verbessert werden. Er hatte vorher über das steuerbare Hochspannungsnetzteil eine zusätzliche Welligkeit des Probenpotentials von 1 V<sub>pp</sub> erzeugt.

DAPS-Literaturspektren für reines Lanthan und Lanthanoxid stehen nur mit 2 eV Energieauflösung zur Verfügung (Abb. 4.4). Stattdessen zeigt Abb. 7.11 aus [Hi 89] ein DAPS-Spektrum von LaB<sub>6</sub>. Trotz der unterschiedlichen chemischen Umgebung besteht sehr gute Übereinstimmung mit dem DAPS-Spektrum aus Abb. 7.9.

## 7.6 Einfluß der Energiefensterbreite bei DAPS

Die Energiefensterbreite wird durch die Mindestenergie der vom Gegenfeldanalysator (RFA) durchgelassenen Elektronen festgelegt, die mit dem Potential der RFA-Netze eingestellt wird. (Die maximal mögliche Energie ist die Primärenergie.) Das verwendete RFA-Potential beeinflußt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis und die Interpretation der Spektren.

### 7.6.1 Einfluß auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der DAPS-Spektren

Bis auf die letzten drei Vanadium-Spektren wurden alle Spektren dieser Arbeit mit dem ursprünglichen DAPS-Versuchsaufbau ohne das vierte Netz aufgenommen. Hierfür

wurde in Kap. 6.2 bereits erklärt, warum bei vielen Lanthan-Spektren auch Elektronen mit bis zu 220 eV Energieverlust mit zur Signalentstehung zugelassen werden.

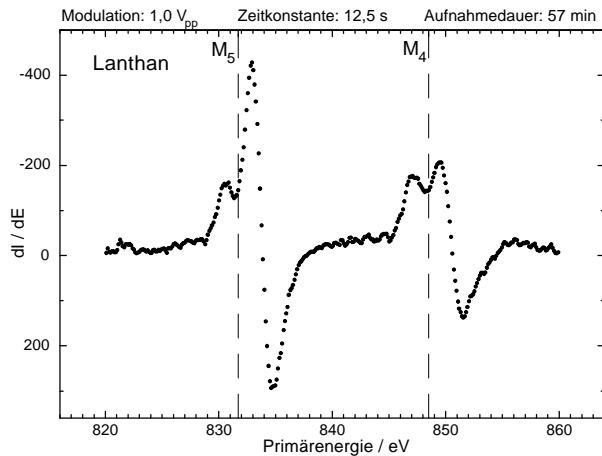


Abb. 7.9: DAPS bis 220 eV Energieverlust für Lanthan mit 1,0 V<sub>pp</sub> als Modulation

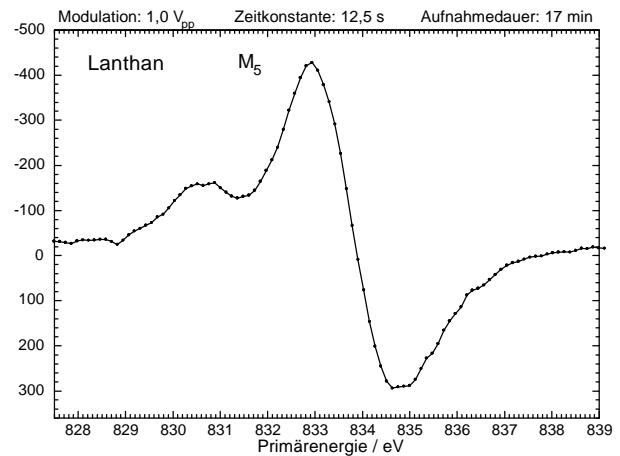


Abb. 7.10: Ausschnitt aus Abb. 7.9; die eingezeichnete Halbwertsbreite des  $M_5$ -Peaks beträgt 1,4 eV

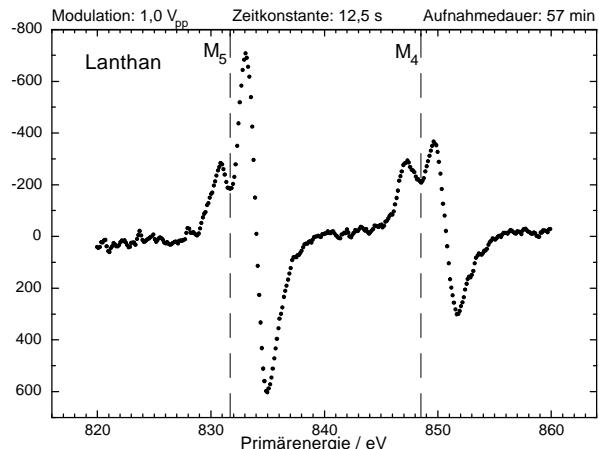


Abb. 7.11: DAPS bis 5 eV Energieverlust für LaB<sub>6</sub> [Hi 89]

Abb. 7.12: DAPS bis 70 eV Energieverlust für Lanthan bei 1,0 V<sub>pp</sub> als Modulation

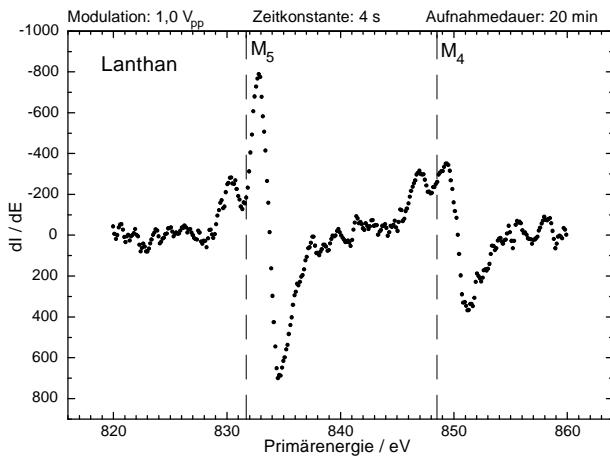


Abb. 7.13: DAPS bis 30 eV Energieverlust für Lanthan bei 1,0 V<sub>pp</sub> als Modulation und 4 s als Zeitkonstante

Abb. 7.9, 7.12 und 7.13 zeigen DAPS-Spektren, bei denen Elektronen mit Energieverlusten bis 220 eV, 70 eV, bzw. 30 eV zum DAPS-Signal beitragen. Die als Ordinate aufgetragene relative Signalstärke nimmt ab, wenn Elektronen mit größeren Energieverlusten mit zum Spektrum beitragen, da diese weniger DAPS-Information tragen als die Elektronen mit kleineren Energieverlusten und die elastisch reflektierten Elektronen. Für Lanthan-DAPS-Spektren mit 70 eV und 220 eV erlaubtem Energieverlust erhält man ungefähr gleich gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse, wie der Vergleich von Abb. 7.9 und 7.12 zeigt. Bei 30 eV als zugelassenem Energieverlust erhält man demgegenüber ein mindestens um den Faktor 1,5 schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, wie der Vergleich von Abb. 7.13 mit anderen Spektren, die mit derselben Zeitkonstante aufgenommen wurden, zeigt. Bei noch kleineren zugelassenen Energieverlusten erhält man noch wesentlich schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse. Die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in den Spektren bei zunehmendem zugelassenen Energieverlust (bis ca. 70 eV) hat zwei Ursachen:

- Die zusätzlich durchgelassenen Elektronen verstärken das DAPS-Signal (siehe Abb. 3.5). Sie ergeben ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, wenn die durch sie bewirkte prozentuale Vergrößerung des DAPS-Signals größer ist als die prozentuale Vergrößerung des Schrotrauschens ( $\sim \sqrt{N}$ ) der detektierten Elektronen.
- Weil beim DAPS-Aufbau mit drei Netzen ein höherer zugelassener Energieverlust auch einen besseren Wirkungsgrad bei der Erzeugung von SE3 bedeutet, erhält man eine bessere Zählstatistik und damit ein weniger verrausches Signal.

Augerelektronen verringern das DAPS-Signal, weil sie genau dann vermehrt entstehen, wenn weniger Elektronen elastisch reflektiert werden. Deshalb ist es wünschenswert, starke Auger-Linien nicht mit zum DAPS-Signal beitragen zu lassen, wie die Abnahme des DAPS-Signals unterhalb der Augerelektronen-Energie von 387 eV in Abb. 3.5 zeigt. Wie in Kap. 6.2 bereits erwähnt, ist es für Lanthan unkritisch, daß bei dem Versuchsaufbau mit den drei RFA-Netzen Elektronen mit großen Energieverlusten zur Signalentstehung zugelassen werden müssen, um gute Spektren zu erhalten. Denn bei Lanthan beginnen die Auger-Linien erst 83 eV unterhalb der  $M_5$ -Bindungsenergie. Für die meisten anderen Elemente, deren Auger-Linien näher unterhalb der Bindungsenergien liegen, sollten hingegen nur Elektronen mit kleineren Energieverlusten zur Signalentstehung zugelassen werden.

### 7.6.2 Interpretation von Spektren für große zugelassene Energieverluste

Abgesehen von einer möglichen Schwächung des DAPS-Signals durch den Beitrag von Augerelektronen stellt sich auch die Frage, ob die Auger-Peaks im Spektrum zu sehen sind. Wie Auger-Peaks bei großen zugelassenen Energieverlusten in den DAPS-Spektren sichtbar sein können, soll anhand von Abb. 7.7 und Abb. 7.14 erklärt werden. Die tatsächliche Energie der Primärelektronen ist nach der neuen Eichung in Abb. 7.7 um 4 eV höher als in der unteren Energieskala dargestellt ist. Dementsprechend beträgt das Kathodenpotential -1104 V statt der eingestellten -1100 V, und der zugelassene Energieverlust am RFA beträgt 154 eV statt 150 eV.

Abb. 7.14 zeigt das zugehörige Energiediagramm. Es sind die energetischen Lagen eines Elektrons auf Kathodenpotential, RFA-Potential und Probenpotential eingezeichnet. Als Differenzen hiervon ergeben sich die Primärenergie der Elektronen und die Durchlaßenergie des RFA. Letztere ist die kinetische Energie, die ein Elektron mindestens haben muß, um den RFA passieren zu können.

Der gewünschte Bereich des Probenpotentials wird mit einem steuerbaren Hochspannungs-Netzgerät durchfahren. Die Abnahme des Probenpotentials entspricht dabei einer Zunahme der Primärenergie und einer Zunahme der Durchlaß-Energie. Außerdem wird über einen Trenntrafo die Modulation des Probenpotentials von  $2 V_{pp}$  erzeugt. Dies ist in Abb. 7.14 durch den Doppelpfeil und die zusätzlichen gestrichelt eingezeichneten Lagen des Probenpotentials dargestellt.

Von der Probe emittierte Augerelektronen haben bezüglich des RFA dieselbe Modulation wie das Probenpotential. Wenn die Durchlaß-Energie des RFA die Augerelektronen-Energie erreicht, wie es in Abb. 7.14 dargestellt ist, führen die Augerelektronen zu einer Modulation des vom RFA durchgelassenen Elektronenstromes und ergeben somit einen Ausschlag am Lock-in-Verstärker. Wenn die Durchlaß-Energie über einen Auger-Peak hinweg fährt, erhält man auf diese Weise ein Bild des Auger-Peaks im DAPS-Spektrum. Im Gegensatz zu den DAPS-Peaks ergibt sich dabei eine Verbreiterung der Auger-Peaks durch die begrenzte Energieauflösung des RFA. Bei der Aufnahme von DAPS-Spektren, bei denen Elektronen mit großen Energieverlusten zum Signal beitragen, ist es deshalb vorteilhaft, Spektrometer mit nicht zu großer Energieauflösung zu verwenden.

Die steilen, hochenergetischen Flanken der Auger-Peaks sollten am besten zu sehen sein. Die Lanthan-Auger-Peaks haben ihre Flanke bei 625 eV, 713 eV, 729 eV und 748 eV [Pal 72]. Die energetische Lage im Lanthan-DAPS-Spektrum ist in Abb. 7.14

Abb. 7.14: Energiediagramm zu Abb. 7.7, d.h. für DAPS bis 154 eV (nominell 150 eV) Energieverlust. bei 867 eV Primärenergie haben die Augerelektronen dieselbe energetische Lage wie der RFA. Dies ergibt eine Modulation der Anzahl der vom RFA durchgelassenen Elektronen.

Abb. 7.15: Elektronenenergieverlustspektrum für eine oxidierte Lanthanprobe [Re 92]; aufgenommen im Transmissionselektronenmikroskop

für die Auger-Peak-Flanke bei 713 eV dargestellt. Die Flanke sollte demnach bei 867 eV Primärenergie im Spektrum zu sehen sein. Eine Zunahme der Primärenergie bewirkt eine Abnahme der Energie, die die Augerelektronen bezüglich des RFA haben. Für die durch Augerelektronen hervorgerufene Modulation des Signals geht deshalb ein positiver Ausschlag am Lock-in-Verstärker gerade in die Richtung, in die für das DAPS-Signal ein negativer Ausschlag geht.

Das Verschwinden der Augerelektronen bei 867 eV Primärenergie sollte also als negative Steigung in Abb. 7.7 zu sehen sein. Tatsächlich ist direkt vor der 867 eV-Markierung eine kleine negative Steigung zu sehen. Aber mit 2 eV ist sie zu kurz für die Flanke

eines Auger-Peaks, insbesondere wenn man die schlechte Energieauflösung des RFA bedenkt. Stattdessen kommt der DAPS-Peak durch eine kantennahe Struktur der freien Zustandsdichte von Lanthan zustande, die auch in dem aus [Re 92] entnommenen Elektronenenergieverlustspektrum (EELS) in Abb. 7.15 sichtbar ist.

Da Lanthan, verglichen mit seinem AES-Signal, ein sehr starkes DAPS-Signal hat, sind für andere Elemente wesentlich größere Störungen durch Auger-Peaks in den DAPS-Spektrien zu erwarten als für Lanthan. Auch von diesem Standpunkt aus gesehen stellt der Aufbau mit dem zusätzlichen vierten Netz eine wesentliche Verbesserung dar, weil damit auch gute Spektren erhalten werden, wenn die Elektronen mit großen Energieverlusten nicht mit zum Signal beitragen.

## 7.7 DAPS-Spektren von Vanadium und Eisen

Bei den Vanadium-Spektrien wird eine Interpretation des Kurvenverlaufes oberhalb des L<sub>2</sub>-Peaks durch den großen zugelassenen Energieverlust schwierig. Neben dem komplizierten DAPS-Signal der Sauerstoff-K-Schale könnten hier auch Auger-Peaks

von

Vanadium und Sauerstoff sichtbar sein. In den Spektren auf der folgenden Seite, die mit dem DAPS-Versuchsaufbau ohne viertes Netz aufgenommen wurden, konnte jedoch nichts davon identifiziert werden.

Abb. 7.16 zeigt ein Vanadium-Übersichts-Spektrum. Der  $L_3$ -Peak ist klar zu erkennen, während der  $L_2$ -Peak schwächer ausgebildet ist. (Verglichen mit dem aus [Ki 83] entnommenem Spektrum in Abb. 7.17 haben aus ungeklärter Ursache alle in dieser Arbeit aufgenommenen Vanadium-DAPS-Spektren schwache  $L_2$ -Peaks.) Der negative Untergrund der Vanadium-DAPS-Spektren steht in Übereinstimmung mit Abb. 2.3, in der die negative Steigung des Rückstreu koef fizienten der elastisch reflektierten Elektronen bei 500 eV sichtbar ist.

Abb. 7.18a,b,c zeigt drei aufeinanderfolgende Spektren, die alle unter denselben Bedingungen an derselben Probenstelle aufgenommen wurden. Die Größe des  $L_3$ -Peaks ist dabei im ersten und im dritten Spektrum genau gleich groß. Es ist also keine Zunahme

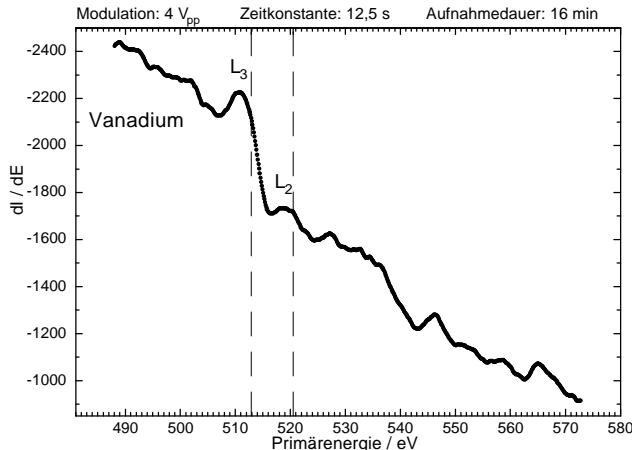


Abb. 7.16: DAPS bis 66 eV Energieverlust für Vanadium; Übersichtsspektrum

Abb. 7.17: DAPS-Spektrum für Vanadium [Ki 83]  
(Die Energieskala muß noch um die Aus trittsarbeit der Kathode korrigiert werden.)

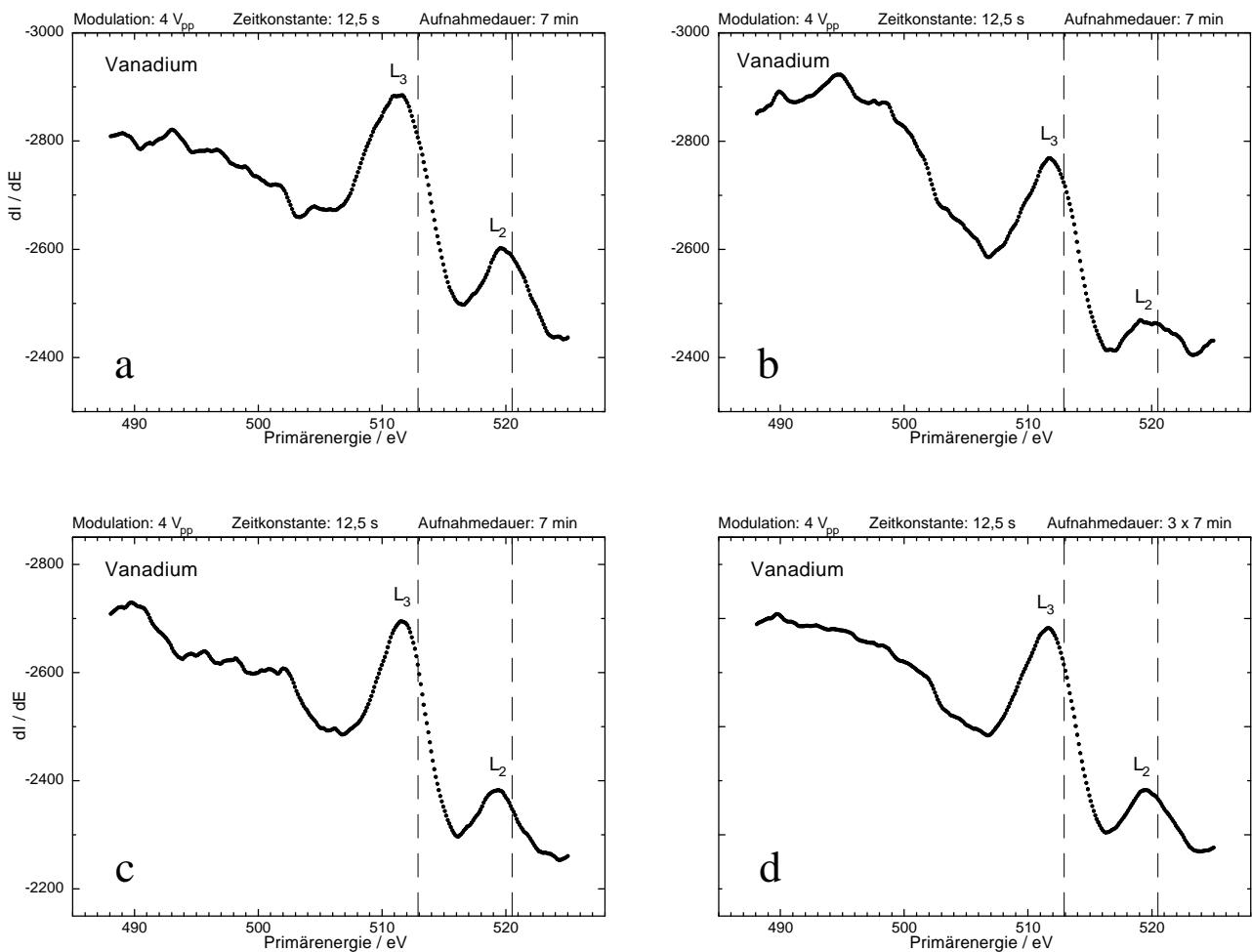


Abb. 7.18.a-c: Drei hintereinander an derselben Probenstelle aufgenommene DAPS-Spektren bis 66 eV  
Energieverlust für Vanadium  
d: Ergebnis der Mittelung über die drei Vanadium-DAPS-Spektren a-c

der Kontamination der Probe während ihrer Bestrahlung bemerkbar. Das unterschiedliche Aussehen der drei Spektren ist Ausdruck der immer noch vorhandenen Untergrundschwankungen. Während Abb. 7.18a und Abb. 7.18c sich nur durch kleine, schnelle Schwankungen unterscheiden, ist in Abb. 7.18b in der ersten Hälfte des Spektrums auch ein großer, langsamer Ausschlag sichtbar, dessen Ursache ungeklärt ist. Abb. 7.18d entstand durch Mittelwertbildung aus diesen drei Spektren und zeigt die dadurch erreichbare Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses. Bei Mittelung über eine größere Anzahl von Spektren werden noch wesentlich bessere Ergebnisse erzielt.

Abb. 7.19 zeigt ein Eisen-DAPS-Spektrum, das an einer Edelstahlprobe aufgenommen wurde. Die Modulation ist mit 6,6 V<sub>pp</sub> sehr groß. Dies trägt auch zu der Verschiebung des Spektrums gegenüber der eingezeichneten Bindungsenergie nach [Be 67] bei, die

ihrerseits aber auch um 2,3 eV höher liegt als die in [An 82] mit Schwellenspektroskopie bestimmte Bindungsenergie. Eine zusätzliche Energie-Verschiebung kann durch die Mikroskop-interne ungenaue Einstellung des Kathodenpotentials zustande kommen. Da in der Literatur kein Eisen-DAPS-Spektrum zu finden ist, zeigt die aus [Pap 80] entnommene Abb. 7.20 als Literaturspektrum ein Eisen-AEAPS-Spektrum.

Das Eisen-DAPS-Spektrum in Abb. 7.19 enthält vergleichsweise geringe Untergrundschwankungen, wie der Vergleich der als Ordinate aufgetragenen relativen Signalstärke mit anderen Spektren zeigt.

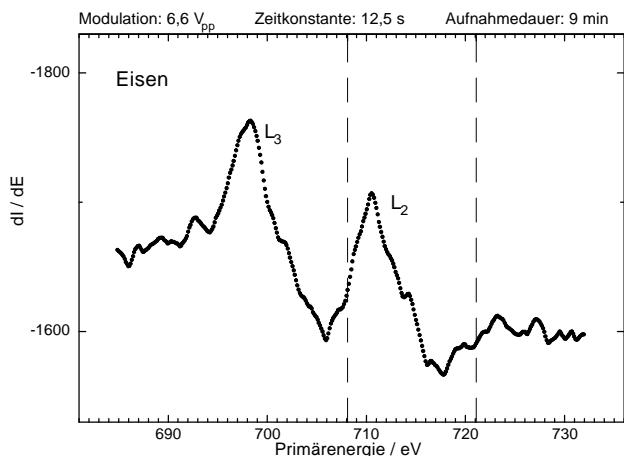


Abb. 7.19: DAPS bis 100 eV Energieverlust für Eisen bei 128 kHz und 6,6 V<sub>pp</sub> als Modulation

Abb. 7.20: AEAPS-Spektrum für Eisen [Pap 80]

### Ergebnisse mit dem verbesserten DAPS-Versuchsaufbau:

Für die Erprobung des DAPS-Versuchsaufbaus mit dem vierten Netz an Lanthan- und Vanadiumproben stand nur sehr wenig Zeit zur Verfügung. Da während dieser Zeit starke Störeinflüsse vorhanden waren, die bei den vorherigen Messungen nicht zu beobachten waren, sind die erhaltenen Spektren nicht direkt mit den vorherigen vergleichbar. Die während der Messungen durch äußere Störeinflüsse in den Spektren hervorge-

rufenen Schwankungen waren auch mit der besseren Erdung der Abschirmung der Mikroskop-internen Signalleitung unvermindert vorhanden. Mit einem Vorwiderstand

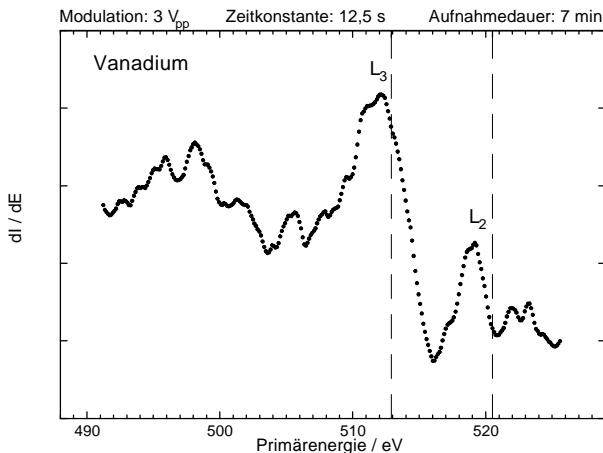


Abb. 7.21: DAPS bis 15 eV Energieverlust für Vanadium; aufgenommen mit vorgeschaltetem Tiefpaß und DAPS-Aufbau mit 4. Netz bei 12,5 s Zeitkonstante

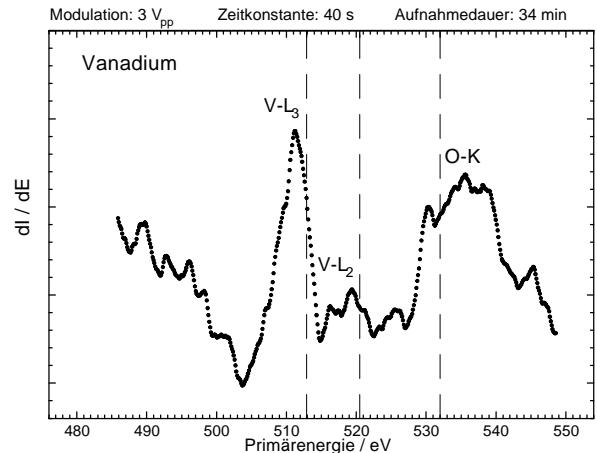


Abb. 7.22: DAPS bis 15 eV Energieverlust für Vanadium; aufgenommen mit vorgeschaltetem Tiefpaß und DAPS-Aufbau mit 4. Netz bei 40 s Zeitkonstante; neben Vanadium ist auch der breite Sauerstoff-DAPS-Peak erkennbar

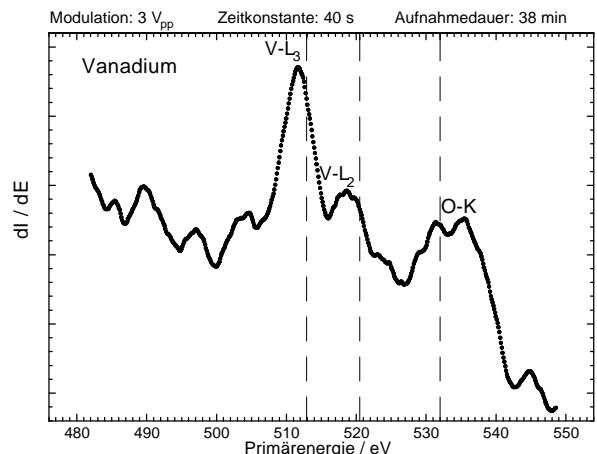


Abb. 7.23: DAPS bis 66 eV Energieverlust für Vanadium; aufgenommen mit vorgeschaltetem Tiefpaß und DAPS-Aufbau mit 4. Netz bei 40 s Zeitkonstante; neben Vanadium ist auch der breite Sauerstoff-DAPS-Peak erkennbar

10 k $\Omega$  vor dem Eingang des Lock-in-Verstärkers konnte jedoch eine deutliche Verbesserung der Spektren erreicht werden.

In Abb. 7.21 bis 7.23 sind drei DAPS-Vanadium-Spektren zu sehen, die mit dem verbesserten DAPS-Versuchsaufbau nacheinander an derselben Probenstelle und mit derselben Energie-Eichung aufgenommen wurden. Mit dem bisherigen DAPS-Aufbau konnten bei 15 eV als zugelassenem Energieverlust nur stark verrauschte Spektren aufgenommen werden. Im Gegensatz dazu zeigt das in Abb. 7.21 dargestellte DAPS-

Spektrum, daß mit dem DAPS-Aufbau mit viertem Netz auch bei diesem geringen Wert von nur 15 eV als zugelassenem Energieverlust gute Spektren erhalten werden.

Mit einer etwas größeren Zeitkonstante als in Abb.7.21 sind die Spektren in Abb.7.22 und 7.23 aufgenommen. Wie das Spektrum in Abb. 7.21 ist auch das Spektrum in Abb. 7.22 nur mit Elektronen bis 15 eV Energieverlust aufgenommen worden. Es zeigt jedoch einen größeren Energiebereich, so daß erfreulicherweise auch der Sauerstoff-K-Peak klar zu erkennen ist. In der Literatur konnten zwar keine an Vanadiumoxid aufgenommenen Sauerstoff-Schwellenspektroskopie-Spektren gefunden werden, aber immerhin wurden mit „Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy“ (SXAPS) die Sauerstoffspektren von anderen Übergangsmetalloxiden untersucht [Hi81, He95]. In Abb. 7.22 und 7.23 zeigt der Sauerstoff-K-Peak einen Verlauf, wie ihn die, allerdings nur bedingt vergleichbaren, SXAPS-Spektren der anderen Übergangsmetalloxide erwarten lassen. Das Spektrum in Abb. 7.23 wurde mit Elektronen bis 66 eV Energieverlust unter ansonsten gleichen Bedingungen wie Abb. 7.22 aufgenommen. Auch hier ist der Sauerstoff-K-Peak klar zu erkennen und liegt genau bei derselben Primärenergie wie in der darüberliegenden Abb. 7.22. Anders als beim DAPS-Versuchsaufbau mit drei RFA-Netzen, erhält man beim verbesserten DAPS-Versuchsaufbau bei Verwendung der Elektronen bis 15 eV Energieverlust anscheinend sogar ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als mit den Elektronen bis 66 eV Energieverlust.

Der Vergleich von Abb. 7.22 mit Abb. 7.18a-c, bei der ebenfalls Elektronen bis 66 eV Energieverlust für die Messung verwendet wurden, zeigt die Beeinträchtigung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Vanadium-Spektren der vorherigen Seite durch die Störung. Trotz ihrer geringeren Zeitkonstante besitzen die unter besseren Aufnahmebedingungen erhaltenen Spektren aus Abb. 7.18 ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als Abb. 7.22. Unter ungestörten Aufnahmebedingungen können also mit dem DAPS-Versuchsaufbau mit viertem Netz noch wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden für Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy (AEAPS) und Disappearance Potential Spectroscopy (DAPS) geeignete Versuchsaufbauten entwickelt, um damit Elementanalyse im Rasterelektronenmikroskop bei einer Strahlstromstärke von 2 nA durchzuführen. Mit der verwendeten kalten Feldemissions-kathode wurde diese Strahlstromstärke zwar nur durch Verzicht auf die Aperturblende erreicht, aber bei der ohnehin empfehlenswerten Verwendung eines Schottky-Emitters würden zumindest 0,5 nA auch mit Aperturblende zur Verfügung stehen.

Im normalen Betrieb des verwendeten Rasterelektronenmikroskopes (Hitachi S-4000) liegt das Vakuum in der Probenkammer bei ca.  $10^{-5}$  mbar. Vorversuche ergaben, daß auch bei Verzicht auf Ortsauflösung zur Durchführung von AEAPS und DAPS eine Verbesserung des Vakuums nötig ist, um der Kontamination entgegenzuwirken. Zur Verringerung der Kontamination wurden deshalb für AEAPS und DAPS Versuchsaufbauten mit einem gekühlten Probenhalter (-120 bis -140° C) und gekühltem Objekt-raum (kälter als der Probenhalter) entwickelt und erfolgreich verwendet. Die elektrischen Potentiale von Objektraum und Probenhalter mußten dabei gegeneinander und gegenüber Masse isoliert werden. Für die Kühlung wurde dementsprechend ein elektrisch isolierter Wärmetauscher konstruiert. Die Versuchsaufbauten können im Betrieb auf die optische Achse des Mikroskopes zentriert werden, um durch die Kühlung hervorgerufene Längenkontraktionen exakt auszugleichen.

Bei AEAPS und DAPS ist es erforderlich, die Primärenergie zu variieren. Während dies bei den üblichen AEAPS- und DAPS-Versuchsaufbauten durch Veränderung des Kathodenpotentials geschieht, erfolgt es im vorliegenden Fall durch Veränderung des Probenpotentials. Neben der einfachen Handhabbarkeit ist dadurch auch eine konstante Strahlstromstärke beim Durchfahren des Spektrums garantiert.

Sowohl für AEAPS als auch für DAPS wurde der Sekundärelektronen-Detektor des Rasterelektronenmikroskopes benutzt, der aus einem Szintillator mit nachfolgendem Photomultiplier besteht. Für DAPS gelingt dabei die Detektion der vom Gegenfeld-Spektrometer durchgelassenen Elektronen am besten auf indirekte Weise über den Nachweis der von ihnen an der Decke des Objektraumes erzeugten Sekundärelektronen (SE3).

Mit diesen Versuchsaufbauten wurden Messungen an Vanadium, Eisen und Lanthan vorgenommen. Bei AEAPS ist mit dem vorliegenden Versuchsaufbau ein Nachweis von Lanthan sehr gut möglich. Die Form der Peaks an den Ionisierungsschwellen entspricht zwar nicht dem aus der Literatur bekannten Verlauf, aber die Peaks sind sehr klar ausgeprägt und haben bezüglich der Primärenergie die richtige Lage und den richtigen Abstand voneinander. Im Vergleich dazu sind die nach Durchführung schaltungstechnischer Verbesserungen aufgenommenen DAPS-Spektren von Lanthan im Signal-zu-Rausch-Verhältnis noch um mehr als eine Größenordnung besser. Die Form der Peaks steht hierbei in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturspektren.

In den DAPS-Spektren von Vanadium und Eisen ist erwartungsgemäß das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht so gut wie bei Lanthan, die Elemente lassen sich jedoch trotzdem eindeutig nachweisen. Auch Sauerstoff konnte auf Vanadiumproben nachgewiesen werden. Darüber hinaus lassen sich noch wesentliche Verbesserungen erzielen, indem über mehrere Spektren, die an derselben Probenstelle aufgenommen wurden, gemittelt wird. Hierdurch werden zufällige Schwankungen in den Spektren weitgehend eliminiert.

Bei den DAPS-Lanthan-Spektren mit ihrem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis kann die für den Lock-in-Verstärker benötigte Modulation der Primärenergie so klein gewählt werden ( $1 \text{ V}_{\text{pp}}$ ), daß mit einer Energieauflösung von 1,4 eV die Feinstruktur der Spektren gut aufgelöst werden kann.

Obwohl die Vakuumbedingungen des Rasterelektronenmikroskopes für AEAPS und DAPS nicht befriedigend sind, konnte mit dem geschaffenen Versuchsaufbau gezeigt werden, daß insbesondere mit DAPS die Durchführung von Elementanalyse im Rasterelektronenmikroskop bei einer Strahlstromstärke von 2 nA möglich ist. Um hiermit bei zukünftigen Versuchsaufbauten eine gute Ortsauflösung zu erreichen, wird Ultrahochvakuum benötigt sowie eine Korrektur für die Defokussierung, die durch zwei verschiedene Effekte bei der Aufnahme der Spektren entsteht. Die beim Durchfahren des Spektrums mit der Primärenergie entstehende Defokussierung kann über die Linsenanregung korrigiert werden, wie es auch für andere Zwecke („Dynamic Focus“) erfolgt. Die durch die Modulation erzeugte Defokussierung ist nur gering und kann deshalb ohne Beeinträchtigung der Ortsauflösung über eine elektrostatische Linse korrigiert werden. Damit sollte in einem Raster-Augen-Mikroskop (SAM) Elementanalyse mit AEAPS und DAPS bei guter Ortsauflösung erreichbar sein.

## Literaturverzeichnis

**An 82:** Anderson C R, Lee R N (1982) „Comparison of APS and FRESCA core level binding energy measurements“. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 617-621

**As 79:** Ashley J, Tung C J, Ritchie RH (1979) „Electron inelastic mean free paths and energy losses in solids“. *Surf. Sci.* **81**, 409-426

**Be 67:** Bearden J A, Burr A F (1967) „Reevaluation of x-ray atomic energy levels“. *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125-142

**Bi 84:** Bishop H E (1984) „The role of the background in Auger electron spectroscopy“. *Proceedings of the 1st Pfefferkorn Conference, Scanning Electron Microscopy 1984*, 259-269

**Bo 78:** den Boer M L, Cohen P I, Park R L (1978) „Elastic and inelastic contributions to the Auger electron appearance potential spectrum of titanium“. *Surf. Sci.* **70**, 643-653

**Br 75:** Brandis E K (1975) „High spatial resolution Auger electron spectroscopy in an ordinary diffusion pumped SEM“. *Scanning Electron Microscopy 1975/I*, 141-148

**Bro 76:** Bronshtein I M, Pronin V P (1976) „Elastic reflection of moderate-energy electrons from solids“. *Sov. Phys. Solid State* **17**, No. 7, 1363-1364

**Do 84:** Dose V, Reusing G, Güntherodt H J (1984) „Appearance potential spectroscopy of CuZr and CuTi metallic glasses“. *Solid State Commun.* **49**, 1081-1083

**Ec 88:** Eckertova L (1988) „Recent development in the appearance potential spectroscopy“. *Surf. Sci.* **200**, 490-503

**Ec 88a:** Eckertova L, Jericek T, Pavluch J (1988) „On the information depth of Auger electron appearance potential spectroscopy“. *Surf. Sci.* **200**, 514-518

**Ei 83:** Einstein T L, Mehl M J, Morar F J, Park R L „Extended fine structure in APS“ in: Bianconi A, Incoccia L, Stipcich S (Editors) (1983) „EXAFS and near edge structures. Proceedings of the international conference“. Springer-Verlag, 391-393

**Fu 77:** Fukuda Y, Elam W T, Park R L (1977) „Absolute 2 p<sub>3/2</sub> core binding energies and work functions of 3d transition-metal surfaces“. *Phys. Rev. B* **16**, 3322-3329

**Fu 78:** Fukuda Y, Elam W T, Park R L (1978) „Nitrogen, oxygen, and carbon monoxide chemisorption on polycrystalline titanium surfaces“. *Appl. Surf. Sci.* **1**, 278-287

**Fug 92:** Fuggle J C (Editor) (1992) „Unoccupied electronic states“. Springer-Verlag, Topics in Applied Physics, Vol. 69

**Ge 86:** Gergely G (1986) „Elastic peak electron spectroscopy“. *Scanning* **8**, 203-214

**Ger 71:** Gerlach R L (1971) „Electron binding energies of Ba from the secondary electron yield spectrum“. *Surf. Sci.* **28**, 648-650

**Gra 74:** Grant J T, Haas T W, Houston J E (1974) „Quantitative comparison of Ti and TiO surfaces using Auger electron and soft x-ray appearance potential spectroscopies“. *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 227-230

**Gr 84:** Le Gressus C (1984) „Microscopic study of surfaces by Auger type emission“. *Journal de Physique* **45**, Colloque C2, 323-328

**Haa 78:** Haas T W, Grant J T, Hooker M P (1978) „AES and APS studies of the detection of Mn in low alloy steel“. *Appl. Surf. Sci.* **2**, 433-438

**Hau 67:** Hausen H (Herausgeber) (1967) „Landolt-Börnstein“, Band IV „Technik“, Teil 4a „Wärmetechnische Meßverfahren, Thermodynamische Eigenschaften homogener Stoffe“. Springer Verlag

**He 95:** Henig Ch, Untiet C, Merz H (1995) „Electron correlation in MnO(100): a comparison of SXAPS and CEELS spectra“. *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **76**, 547-551

**Hi 81:** Hinkers H (1981) „Bau und Erprobung eines Systems für Schwellenenergiespektroskopie“. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Hi 87:** Hinkers H (1987) „Untersuchung der elektronischen Struktur von 4f-Systemen mit Schwellenenergie-, Energieverlust- und Augerspektroskopie“. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Hi 89:** Hinkers H, Stiller R, Merz H (1989) „Near-threshold excitation in light rare-earth compounds: a new interpretation of 3d appearance-potential spectra“. *Phys. Rev. B* **40**, 10594-10603

**Ho 72:** Houston J E, Park R L (1972) „Instrument response functions for potential modulation differentiation“. *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 1437-1443

**Jo 81:** Jonker B T, Morar J F, Park R L (1981) „Surface states and oxygen chemisorption on Ti (0001)“. *Phys. Rev. B* **24**, 2951-2957

**Ki 73:** Kirschner J, Staib P (1973) „A novel electron spectroscopy for surface studies“. *Phys. Lett.* **42**, 335-336

**Ki 75:** Kirschner J, Staib P (1975) „Disappearance potential spectroscopy“. *Applied Physics* **6**, 99-109

**Ki 77:** Kirschner J, Losch W (1977) „Comparison of Auger electron spectroscopy, Auger electron appearance potential spectroscopy and disappearance potential spectroscopy in a cylindrical mirror analyzer system“. *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1173-1179

**Ki 77a:** Kirschner J „Electron-excited core level spectroscopies“ in: Ibach H (Editor) (1977) „Electron spectroscopy for surface analysis“. Topics in Current Physics Vol. 4, Springer Verlag

**Ki 83:** Kirschner J (1983) „Threshold spectroscopies and prospects for their application in the scanning electron microscope“. Scanning Electron Microscopy 1983/IV, 1665-1674

**Ki 84:** Kirschner J (1984) „Threshold spectroscopies and their prospects for micro-analysis“. Journal de Physique **45**, Colloque C 2, 341-344

**Ki 84a:** Kirschner J (1984) „Spin-dependent core level excitations in iron observed by spin-polarized appearance potential spectroscopy“. Solid State Commun. **49**, 39-42

**Ku 67:** Kunze D, Peters O, Sauerbrey G (1967) „Polymerisation adsorbierter Kohlenwasserstoffe bei Elektronenbeschuß“. Z. angew. Phys. **22**, 69-75

**Lu 95:** Lu M, Zhang Q, Hua Z (1995) „Observations of Coulomb correlation effects during oxidation processes of La, Ce, Cr and Ti by ILS and DAPS“. Surf. Sci. **341**, 182-189

**Ni 80:** Nishimori K, Tokutka H, Takoshima K (1980) „Comparison of escape depths between Auger electron and disappearance potential spectroscopy“. Surf. Sci. **100**, 665-677

**Ni 84:** Nishimori K, Tokutka H, Kohno M, Ishihara N (1984) „Direct comparison of fine structure on Ti L<sub>3</sub> threshold by disappearance potential and Auger electron and soft x-ray appearance potential spectroscopies“. Jap. J. Appl. Phys. **23/II**, L366-L368

**Pal 72:** Palmberg P W, Riach G E, Weber R E, Mac Donald N C (1972) „Handbook of Auger electron spectroscopy“. Physical Electronics Industries Inc., Edina, Minn.

**Pap 80:** Papagno L, Scarmozzino R (1980) „A modified Auger system for Auger electron appearance potential spectroscopy“. Thin Solid Films **70**, 249-252

**Pa 72:** Park R L, Houston J E (1972) „L-shell soft x-ray appearance potential spectra of the 3d transition metals“. Phys. Rev. B **6**, 1073-1081

**Pa 74:** Park R L, Houston J E (1974) „Soft x-ray appearance potential spectroscopy“. J. Vac. Sci. Technol. **11**, 1-18

**Pa 75:** Park R L (1975) „Recent developments in appearance potential spectroscopy“. Surf. Sci. **48**, 80-98

**Pav 85:** Pavluch J, Eckertova L (1985) „On the deexcitation mechanism in Auger electron appearance potential spectroscopy“. Surf. Sci. **162**, 896-902

**Pü 93:** Püttmann M (1993) „Kontamination in einem Rasterelektronenmikroskop“. Staatsexamensarbeit Sekundarstufe II, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

**Re 92:** Reimer L, Zepke U, Moesch J, Schulze-Hillert St, Ross-Messemmer M, Probst W, Weimer E (1992) „EEL Spectroscopy, a reference handbook of standard data for identification and interpretation of electron loss spectra and for generations of electron spectroscopic images“. Carl Zeiss, Oberkochen

**Re 93:** Reimer L (1993) „Image formation in low-voltage scanning electron microscopy“. SPIE Optical Engineering Press

**Rei 97:** Reinmuth J, Donath M, Popescu V, Ebert H (1997) „Magnetische Eigenschaften von FeNi<sub>3</sub>: Untersuchungen mit spinaufgelöster Appearance Potential Spectroscopy“. Beitrag O 34.11 zur DPG-Frühjahrstagung Münster 1997- Verhandl. DPG (VI) **32**, 926

**Ri 90:** Riviere J C (1990) „Surface analytical techniques“. Oxford University Press

**Schl 83:** Schleicher K, Schulz S W, Gmeiner R, Chun H (1983) „A computational method for the evaluation of highly resolved DOS functions from APS measurements.“ J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **31**, 33-56

**Schm 83:** Schmid R, Gaukler K H, Seiler H (1983) „Measurement of elastically reflected electrons (E ≤ 2.5 keV) for imaging of surfaces in a simple ultra high vacuum scanning electron microscope“. Scanning Electron Microscopy 1983/II, 501-509

**Se 88:** Seah M P, Hurt C P (1988) „Auger electron spectroscopy: Method for the accurate measurement of signal and noise and a figure of merit for the performance of AES instrument sensitivity“. Rev. Sci. Instrum. **59**, 217-227

**Wo 86:** Woodruff D P, Delchar T A (1986) „Modern techniques of surface science“. Cambridge University Press

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Kohl danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für das große Interesse, mit dem er meine Arbeit begleitet hat und für die hilfreichen Diskussionen, mit denen er sie unterstützt hat.

Herrn Prof. Dr. L. Reimer gilt mein besonderer Dank für die Anregung zur Aufgabenstellung der Arbeit und für weitere wertvolle Diskussionen und Anregungen. Für die Übernahme des Korreferates, für ihr stetes Interesse an meiner Diplomarbeit und besonders für eine ausführliche Besprechung, die mir sehr geholfen hat, danke ich Frau Prof. Dr. D. Gerthsen sehr herzlich.

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter hat Herr B. Schindler meine Diplomarbeit betreut. Im Rahmen seiner Dissertation hat er die Hochspannungstechnik aufgebaut, die später für meine Arbeit unentbehrlich war. Auch das Programm zur Aufnahme der Spektren, das mir beste Dienste geleistet hat, hat Herr Schindler im Rahmen seiner Dissertation geschaffen. Hierfür und für die Unterstützung meiner Arbeit möchte ich ihm sehr danken. Das überaus angenehme Arbeitsklima in der ganzen Arbeitsgruppe hat mir die Arbeit sehr erleichtert. Für die allseitige Hilfsbereitschaft, die ich erfahren habe, möchte ich der ganzen Arbeitsgruppe und insbesondere Herrn R. Knippelmeyer herzlich danken. Herrn M. Silder danke ich darüber hinaus für die professionelle Aufnahme der Fotos von den Versuchsaufbauten. Herrn Dipl.-Ing. W. Mai danke ich insbesondere für die Diskussion der Schaltpläne des SEM und für die Herstellung des Trenntrafos und des Bandpasses. Für die Herstellung der Versuchsaufbauten möchte ich mich bei der feinmechanischen Werkstatt bedanken. Ihren beiden Leitern, Herrn David und Herrn Spiekermann, danke ich herzlich für ihre hilfreichen Ratschläge zur Herstellbarkeit der Teile und für die Diskussion meiner Konstruktionszeichnungen. Für die präzise Ausführung der Teile bin ich insbesondere den Herren Spaleck und Zeder zu großem Dank verpflichtet. Für die sorgfältigen Schreibarbeiten bedanke ich mich bei Frau B. Vagedes.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die liebevolle Unterstützung und das Vertrauen, das sie mir entgegenbringen. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

## Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.