

ERNST MORITZ ARNDT  
UNIVERSITÄT GREIFSWALD



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät  
Institut für Physik

# **Oberflächenanalytik mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Protokoll zum Fortgeschrittenenpraktikum

---

vorgelegt von:	Raphael Rataj
und	Florian Simke
E-Mail:	rr154064@uni-greifswald.de
Matrikelnummer:	150618
eingereicht am:	07. Januar 2016
Versuchsbetreuer:	Dr. Robin John

# 1 Einleitung

Seit der Beschreibung des Photoeffekts Anfang des 20. Jahrhunderts konnte über den Austritt von Elektronen aus der Festkörperoberfläche durch Photonen eine große Fülle von Informationen über die Eigenschaften von Festkörpern erlangt werden. Eine Methode die sich aus diesem Effekt ableitet ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Seit der Entwicklung dieses Verfahrens können Festkörperoberflächen mit relativ geringem Aufwand auf ihrer Zusammensetzung und ihre chemischen Eigenschaften untersucht werden.

## 2 Grundlagen

Für die chemische und physikalische Analyse von sauberen Oberflächen stellt die Photoelektronenspektroskopie (PES) eine exzellente Messmethode dar. Dabei werden die Proben im Ultrahochvakuum mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet und die austretenden Elektronen mit einer Analysatoranordnung energieselektiv analysiert.

Dies beruht auf dem im späten 19. Jahrhundert entdeckten photoelektrischen Effekt. Er wurde von A. EINSTEIN zu Beginn des 20. Jahrhunderts dadurch erklärt, dass elektromagnetische Strahlung ihre Energie in spezifischen Portionen an Elektronen der Materie abgeben kann und diese aus dem Material herausgelöst werden können. Dieser Prozess kann mit der lichtelektrischen Gleichung

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \Phi \quad (2.1)$$

formuliert werden. Es wird die Anregung eines Elektrons, das mit der Energie  $E_{Bin}$  an den Festkörper gebunden ist, durch Strahlung mit der Frequenz  $\nu$  beschrieben. Beim Austritt aus der Probe muss es dabei zusätzlich ein Potential, das als Austrittsarbeit  $\Phi$  bezeichnet wird, überwinden.

Um Elektronen auszulösen, muss die verwendete Strahlung mindestens die Energie  $h\nu = E_{Bin}$  besitzen. Je nach physikalischem Zusammenhang, der von Interesse ist, wird dabei typischerweise auf Röntgenstrahlung ( $h\nu > 1000\text{eV}$ ) oder ultraviolette Strahlung ( $h\nu$  zwischen 5 und  $100\text{eV}$ ) zurückgegriffen. Diese Methoden werden entsprechend Röntgenelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray photoelectron spectroscopy, kurz XPS) und Ultraviolettelektronenspektroskopie (engl.: UV photoelectron spectroscopy, kurz UPS) genannt.

Nach der Absorption der Strahlung durch die Elektronen besitzen sie einen materialspezifische Energie und werden vom Festkörper emittiert. Dieser Prozess kann vereinfacht durch ein Drei-Stufen-Model beschrieben werden, in dem jede Stufe unabhängig von den anderen betrachtet wird<sup>[2], [4]</sup>. Die drei Stufen sind:

1. Absorption eines Photons und Anregung eines Elektrons
2. Transport des Elektrons durch den Festkörper inklusive eventueller Streuprozesse

### 3. Austritt des Photoelektrons aus der Probe

Die erste Stufe ist abhängig von der Energie des Photons, dem Material und dem Energieniveau des Elektrons. Beschrieben werden kann dieser Schritt über den Wechselwirkungsquerschnitt der Photon-Elektron-Interaktion. Somit gibt er vor, wie hoch der Photoelektronenstrom in Abhängigkeit der Photonenergie und der Anregungsenergie der Elektronen maximal sein kann <sup>[2], [4]</sup>.

In der zweiten Stufe kann das Elektron, welches die volle Information seines Ursprungs enthält, mit dem Festkörper interagieren. Infolgedessen kann die Intensität der austretenden Elektronen durch eine Superposition der Intensität der ungestreuten Elektronen  $I_P(E_{kin}, h\nu)$  und der Intensität der Sekundärelektronen  $I_S(E_{kin}, h\nu)$ , die auf dem Weg durch den Festkörper mindestens einmal gestreut wurden, beschrieben werden. Die Sekundärelektronen können beispielsweise mit den Atomen des Mediums selbst interagieren, aber auch an Phononen und Plasmonen gestreut werden. Somit sind im gemessenen Spektrum auch Informationen über diese Gitter- und Elektronengaszustände enthalten. Allgemein tragen die Sekundärelektronen jedoch nur zu einem Untergrundrauschen bei, welches mit steigender kinetischer Energie der Elektronen immer mehr abnimmt.

In dieser Stufe kann begründet werden, warum diese Messmethode sehr gut zur Oberflächenanalyse geeignet ist. Die Abhängigkeit der Intensität ungestreuter Elektronen  $I_P(z)$  von dem Weg  $z$ , den diese im Festkörper zurücklegen müssen, kann ähnlich dem Lambert-Beerschen-Gesetz aus der Optik durch

$$I_P(z) = I_{P,0} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_m}} \quad (2.2)$$

formuliert werden <sup>[3]</sup>. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in metallischen Materialien  $\lambda_m$  in nm ergibt sich dabei nach SEAH und DENCH <sup>[1]</sup> aus

$$\lambda_m = \frac{538 \cdot a}{E_{kin}^2} + 0,41 \cdot a^{3/2} \sqrt{E_{kin}} \quad (2.3)$$

wobei  $E_{kin}$  in Einheiten von  $eV$  und die Dicke einer Monolage  $a$  in  $nm$  gegeben sein muss. Die Gleichung 2.3 ist das Ergebnis eines Fits vieler experimentell bestimmter Weglängen und gibt einen universellen Zusammenhang wieder <sup>[1], [2], [4]</sup>. Die Informationstiefe für XPS und UPS Messungen liegt somit im Bereich weniger nm.

Beim Austreten der Elektronen durch die Oberfläche der Probe in der dritten Stufe können sie erneut an Oberflächenzuständen wie Oberflächenplasmonen gestreut werden. Zusätzlich müssen die Elektronen die Austrittsarbeit  $\Phi$  aufbringen und verlieren somit weiter an Energie.

## 2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei dieser Art der Photoelektronenspektroskopie werden Röntgenstrahlen zum Anregen der Oberfläche genutzt. Typischerweise werden diese in einer Röntgenröhre erzeugt. Dabei werden hochenergetische Elektronen mit Energien im keV-Bereich auf eine Metallanode beschleunigt, wo diese in einer Art inversem photoelektrischen Effekt die für das Material spezifische Strahlung erzeugen. Dabei regt ein eintreffendes Elektron in einem Atom der Anode ein anderes Elektron an, welches das Atom verlässt<sup>[2], [4]</sup>. Die entstehende Lücke in einem kernnahem Niveau wird durch ein Elektron eines höheren Energiezustands gefüllt, wobei dieses Energie abstrahlt. Es entstehen in Abhängigkeit von der Energiedifferenz der beiden Elektronen charakteristische Linien. Diese werden wie folgt bezeichnet:  $A n \Delta n$ .  $A$  entspricht dabei der Abkürzung des Elements, das bestrahlt wird,  $n$  dem Kernniveau der Lücke und  $\Delta n$  der Differenz zwischen Kernniveau und dem Niveau des füllenden Elektrons. Dabei wird für  $n$  die Schalenbezeichnung K,L,M usw. und für  $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$  entsprechend  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  genutzt. Je nach Energie der eingestrahnten Elektronen werden Elektronen unterschiedlicher Kernniveaus mit unterschiedlich hoher Wahrscheinlichkeit angeregt. So kann in einem gewissen Rahmen eingestellt werden, welche Energie die emittierte Röntgenstrahlung besitzt. Zusätzlich zu den Hauptlinien entsteht bei dieser Methode der Strahlenerzeugung auch Röntgenbremsstrahlung, welche einen kontinuierlichen Strahlungsuntergrund bewirkt. Typische Anodenmaterialien für die XPS-Untersuchungen sind Aluminium (Al), Magnesium (Mg) und Yttrium (Y)<sup>[1], [2], [4]</sup>.

Um die Auflösung der Messungen zu verbessern, gibt es die Möglichkeit, die Röntgenstrahlung zu monochromatisieren. Eine beliebte Methode hierfür ist es, die Strahlen auf einen Kristall zu lenken. Durch Bragg'sche Reflexion an dem Kristall kann die Strahlung durch konstruktive Interferenz monochromatisiert werden, wenn sie im richtigen Winkel auf die Oberfläche fällt<sup>[1]</sup>.

Die so gewonnene Strahlung trifft danach in der Vakuumanlage auf die Probe. Aufgrund der hohen Energien der Röntgenstrahlung im Bereich von keV können mit ihr auch tieferliegende Energieniveaus der Elemente beobachtet werden. Die Intensität der emittierten Elektronen des  $i$ -ten Levels mit der Energie  $E_i$  des Elements  $X$  unter dem Analysatorwinkel  $\theta$  kann mit der Formel

$$I(E_i, X_i) = I_{h\nu} T(E_A) A_\theta \int_{\Omega=0}^{\Omega_0} \frac{\partial \sigma_X}{\partial \Omega} d\Omega \int_0^d D_X(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_m(E_i) \sin \theta}\right) dz \quad (2.4)$$

beschrieben werden<sup>[1]</sup>. Hierbei sind mit  $I_{h\nu}$  die Intensität der einfallenden Strahlung, mit  $T(E_A)$  das Produkt der Transmissionsfunktionen des Analysators, mit  $A_\theta$  der untersuchte

Bereich auf der Probe, mit  $\partial\sigma_X/\partial\Omega$  der differenzielle Wirkungsquerschnitt, mit  $D_X(z)$  die Dichte des Elements X in der Tiefe z und mit  $\lambda_m(E_i)$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der Energie  $E_i$  (siehe oben) bezeichnet. In Abb. 2.1 sind diese Größen schematisch visualisiert.

Mit Hilfe dieser Formel können zum Beispiel Bedeckungen der Oberfläche und die Ele-

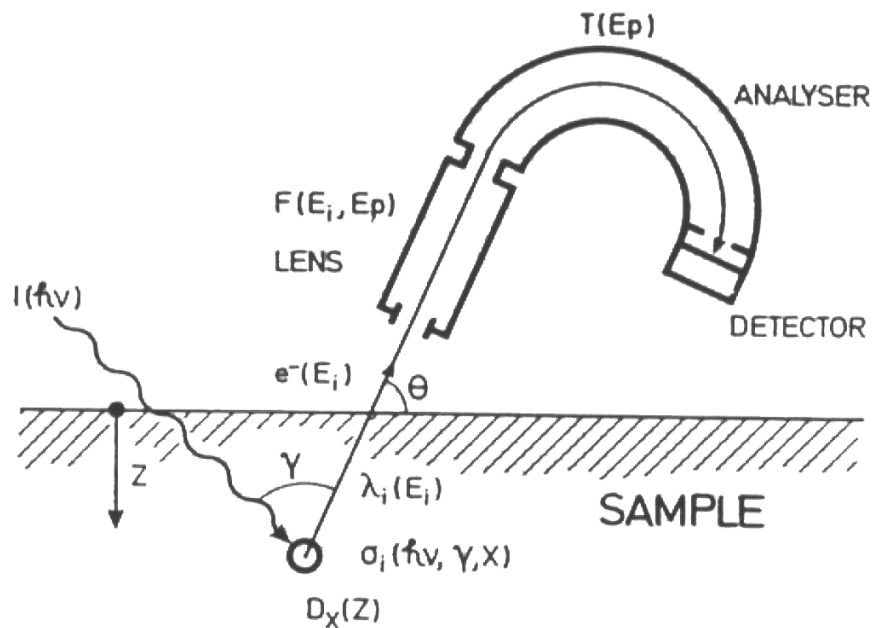


Abbildung 2.1: Darstellung der benutzten Größen bei der Intensitätsbestimmung der primären Elektronen <sup>[1]</sup>

mentzusammensetzungen der Probe abgeschätzt werden.

Eine weitere Stärke der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist ihre Sensitivität auf chemische Verschiebungen in einer Probe. So sind die Aufspaltung von Kernniveaus und Verschiebungen im Spektrum analysierbar. Dabei können schon kleinste Veränderungen in den Bindungsverhältnissen detektiert und somit chemische Bindungen untersucht werden <sup>[1], [4]</sup>.

Neben den sogenannten Hauptlinien der Elemente treten in den XPS-Spektren zusätzliche Strukturen auf. Ein Phänomen sind Streuprozesse an Plasmonen. Sie treten in Richtung höherer Bindungsenergien neben intensiven Hauptlinien auf und werden als mehrere kleinere Peaks, die mit gleichem Abstand und abnehmender Intensität auftreten, detektiert. Diese Linien entstehen durch Streuung von Elektronen an Volumen- und Oberflächenplasmonen <sup>[1]</sup>, was nur in gequantelten Energien möglich ist.

Als weitere zusätzliche Struktur sollen die Augerlinien genannt werden. Ihr Ursprung

liegt im Auger-Effekt, bei dem ein Elektron eines tiefen Energieniveaus aus dem Atom angeregt wird, ein Elektron eines Zwischenniveaus auf dessen Platz wechselt und Energie durch ein Photon verliert. Dieses Photon wechselwirkt wieder mit einem Elektron eines höheren Energieniveaus, welches aus der Probe austreten und detektiert werden kann. Das Auger-Elektron besitzt eine kleinere kinetische Energie, was sich in einer hohen Bindungsenergie bemerkbar macht. Die Strukturen werden mit den Buchstaben der drei beteiligten Schalen bezeichnet. Die KLL-Augerlinien entstehen beispielsweise bei Anregung eines K-Elektrons, welches durch ein L-Elektron ersetzt wird, während ein L-Elektron durch die entstehende Strahlung aus dem Atom gelöst wird <sup>[1], [2], [4]</sup>. Es gibt weitere Satelliten-Strukturen, auf welche im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen werden soll.

### 3 Experimenteller Aufbau und Umsetzung

Die genutzte XPS-Anlage besteht aus einer Vakuumkammer, in der ein Basisdruck von ungefähr  $10^{-8}$  mbar herrscht, und einer Röntgenkanone, welche mit Hilfe einer mit Magnesium beschichteten Anode nicht-monochromatisierte Strahlung mit einer Hauptlinie bei 1253,6 eV erzeugt. Mit dieser wird die Probe beleuchtet und Elektronen ausgelöst. Diese werden von einer Elektronenoptik aufgesammelt und zum Analysator geleitet. Dieser wird mit einer Passenergie von  $E_P = 50$  eV betrieben und damit ausreichend Intensität bei genügender Genauigkeit bietet. Die Energieskala der Messung kann nicht auf das Niveau des Kohlenstoff-1s-Niveaus kalibriert werden, da es sich bei der Probe um ein Stück eines Si-Wafers handelt und somit der Kohlenstoff nur als Adsorbat auf dem Si bzw.  $\text{SiO}_2$  vorliegt. Eine quantitative Auswertung der Konzentrationen kann jedoch trotzdem vorgenommen werden.



## 4 Messergebnisse und Diskussion

In einem Bereich von 100 – 1253 eV kinetischer Energie wurde ein Übersichtsspektrum der Probe in Schritten von 0,5 eV erstellt, wobei das Signal über fünfzehn Wiederholungen integriert wurde, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) zu vergrößern.

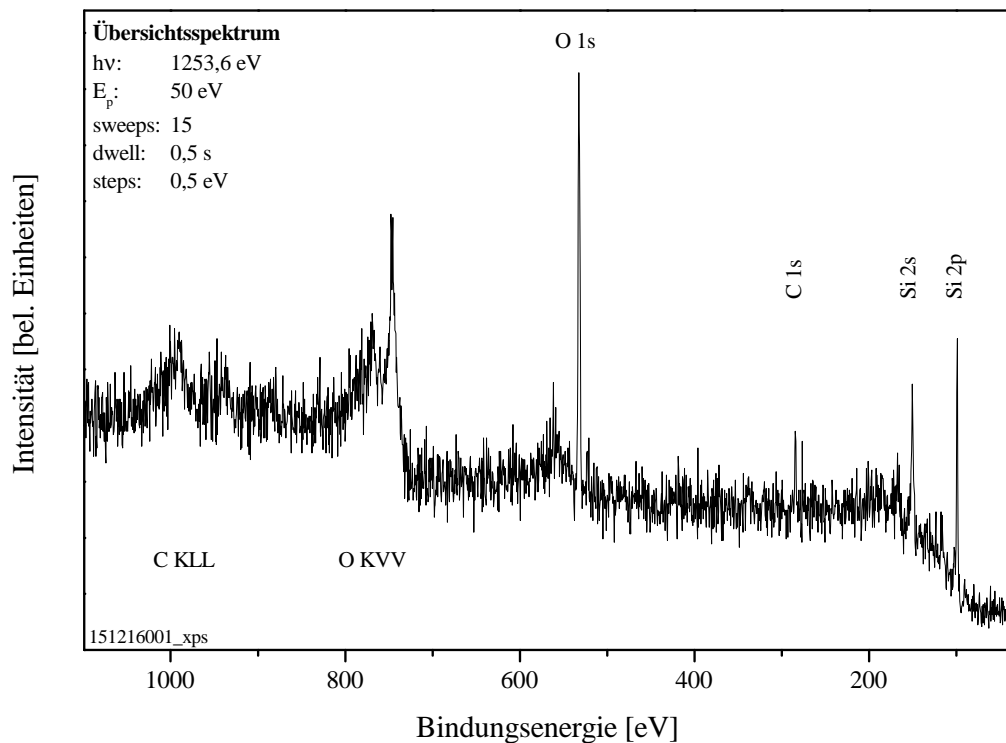


Abbildung 4.1: Übersichtsspektrum der Silizium-Probe

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 4.1 zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass die Kernniveaus von Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium ein Signal geben, wobei auch die KLL-Auger-Linien von Kohlenstoff und die KVV-Linien des Sauerstoffs zu sehen sind. Im Bereich der mit der mit  $\text{MgK}\alpha$ -Strahlung zu untersuchenden Energien sind die Silizium-Auger-Linien nicht enthalten und die höheren Niveaus von Sauerstoff ( $\text{O}2s$ ) und Silizium ( $3s$ ,  $3p$ ) sind nicht zu erkennen. Insgesamt ist das Spektrum stark verrauscht, weshalb vermutlich nicht alle Signale zu erkennen sind.

Um die oben aufgeführten Linien für eine detailliertere Charakterisierung aufzunehmen, wurden alle Niveaus in kleineren Energiebereichen in 0,05-eV-Schritten aufgenommen und diese zusätzlich über 30 Messungen integriert. Die Ergebnisse für Sauerstoff und Kohlenstoff sind in Abb. 4.2 dargestellt.

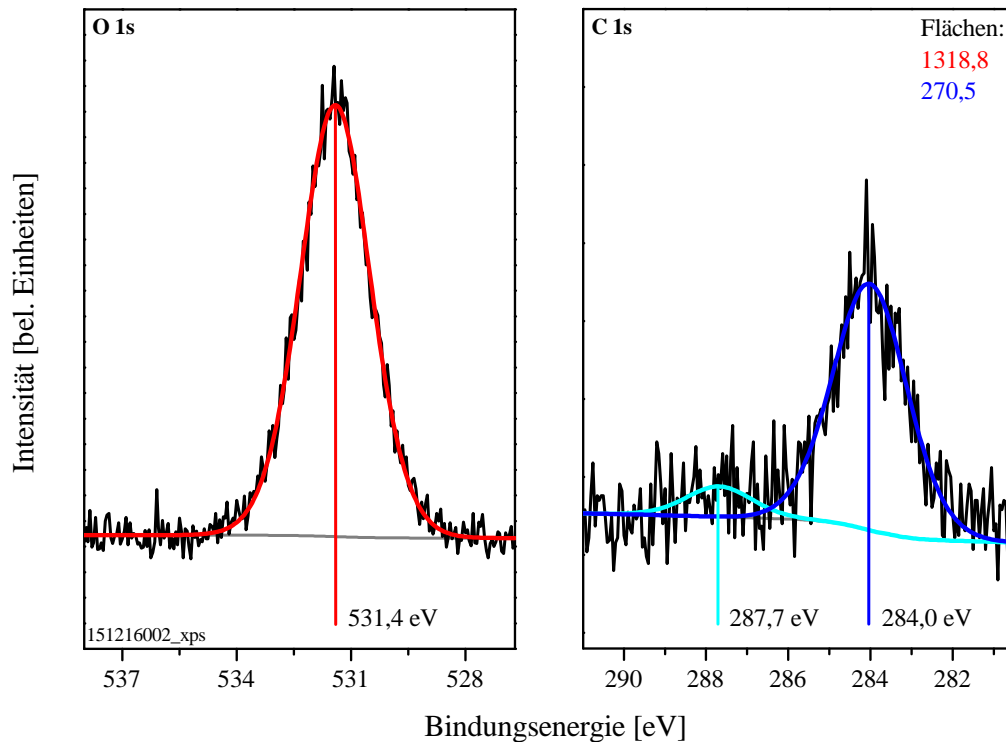


Abbildung 4.2: Detailmessung der 1s-Niveaus mit den gefitteten Kurven von Sauerstoff (rot) und Kohlenstoff (blau)

Im linken Teil der Abbildung ist das Signal des Sauerstoff 1s-Niveaus gezeigt. Der Untergrund des gemessenen Signals wurde nach SHIRLEY abgezogen (in Grau dargestellt) und danach mit einer Voigt-Funktion [Verhältnis: 30 (0=Gauß, 100=Lorentz)] approximiert. Die erhaltene Kurve wurde in Rot eingezeichnet und mit sehr guter Übereinstimmung das Sauerstoff-Signal mit einem Maximum bei 531,4 eV und einer Peakfläche von 1318,8 Flächeneinheiten (FE).

Für das Kohlenstoff-Signal wurde analog vorgegangen. Neben einem Hauptsignal bei 284,0 eV kann im Rauschen jedoch noch ein zweites Niveau bei 287,7 eV vermutet werden. Da Kohlenstoff als Adsorbat an der Waferoberfläche vorliegt und nicht in den Kristall eingebaut ist, ist eine Kalibrierung der Messreihe auf den Kohlenstoff-Peak kompliziert. Dies liegt daran, dass der Kohlenstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht nur in elementarer Kombination vorliegt, sondern in großen Teilen in Verbindung mit O-H-Gruppen und

mit einer O-Doppelbindung vorkommen kann. Der Shift einer O-H-Gruppe am Kohlenstoff liegt bei 1,5 eV und für die O-Doppelbindung kommt es zu einer Verschiebung von 3,0 eV<sup>[5]</sup>. Zusätzlich werden die Signale durch den Silizium- und Siliziumoxid-Untergrund und eine eventuelle Aufladung der Oberfläche, da Silizium und sein Oxid schlechte Leiter sind, weiter verschoben. Da kein Referenzpunkt aus reinem Kohlenstoff, Silber oder Gold auf dem Wafer aufgebracht wurde, ist eine Kalibrierung zunächst nicht möglich. Trotzdem können relative Abstände zwischen den Signalen bestimmt werden. Für den Kohlenstoff-Peak bietet sich bei diesem Abstand die Hauptlinie eine Mischung der Signale aus elementarem Kohlenstoff, C-CH<sub>3</sub>- und C-O-H-Verbindungen an<sup>[5]</sup>. Das zweite Signal bei 287,7 eV würde dann auf Kohlenstoff mit einer Doppelbindung zu Sauerstoff hindeuten. Da das Spektrum jedoch so stark verrauscht ist, kann dies nur qualitativ angenommen werden. Für das gesamte Signal ergibt sich eine Fläche von 270,5 FE. Zuletzt wurde das Signal des Silizium 2p-Niveaus untersucht. In Abb. 4.3 ist die Messung gezeigt. Das Signal weist eine Doppelstruktur auf, die ein kleines Maximum bei 101,8

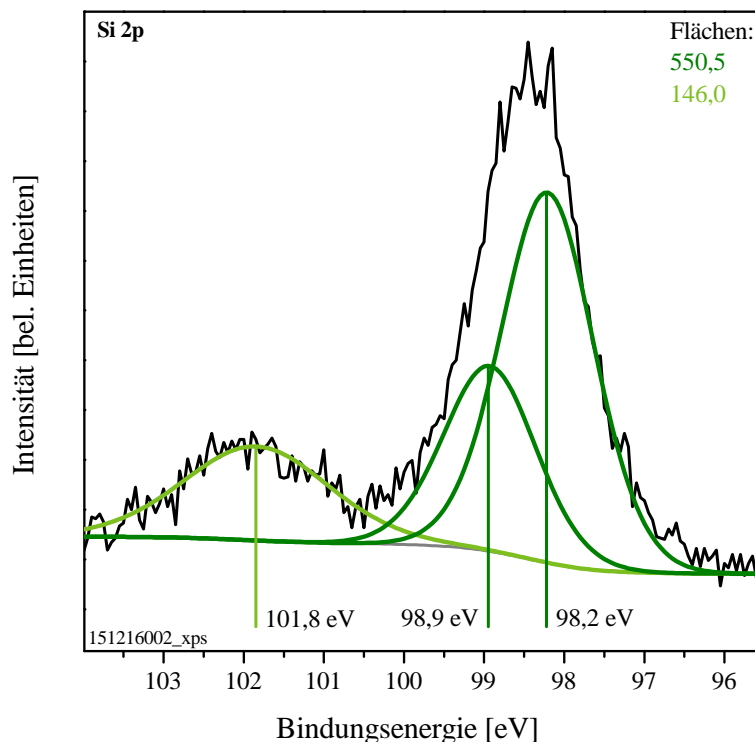


Abbildung 4.3: Detailspektrum der Silizium-Signale in Verbindung mit Sauerstoff (hellgrün) und des reinen Silizium-2p-Niveaus (grün)

eV und ein größeres bei 98,5 eV besitzt. Es ist anzunehmen, dass im kleineren Maximum das Signal von Siliziumoxid enthalten ist und im größeren die Doppelstruktur des

Silizium-2p-Niveaus. Um die 2p-Linie anzunähern, wurden zwei Voigt-Kurven mit gleichem FWHM und einem Flächenverhältnis von 1:2 genutzt. Daraus folgte eine Separation um 0,7 eV, was mit der Literatur übereinstimmt. Das Oxid-Signal wurde mit einer Kurve angenähert. Es konnte für das reine Silizium eine Fläche von 550,5 FE und für das Oxid von 146,0 FE bestimmt werden.

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Probenoberfläche werden die bestimmten Daten noch einmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Element	Fläche	ASF	Fläche/ASF	Konzentration
O	1318,000	0,711	1853,73	0,38
C	270,500	0,296	913,85	0,19
Si	550,500	0,339	1623,89	0,34
SiO	146,000	0,339	430,68	0,09

Tabelle 4.1: Aus den Spektren erhaltene Daten

Die Konzentration der Komponente  $j$  wurde über die Formel

$$C_j = \frac{\frac{A_j}{ASF_j}}{\sum_i \frac{A_i}{ASF_i}} \quad (4.1)$$

mit der Peakfläche  $A_j$  und dem Sensitivitätsfaktor  $ASF_j$ .

Nimmt man an, dass alle Kohlenstoffe mit einem Sauerstoff in Verbindung vorkommen, so folgt, dass 31% des gemessenen Signals von den Kohlenstoff-Sauerstoff Verbindungen an der Oberfläche, 55% vom elementarem Silizium und 14% vom Siliziumoxid der Oberfläche kommt. Daher liegt es nahe anzunehmen, dass sich auf dem sauberen Siliziumwafer eine dünne Schicht Siliziumoxid gebildet hat, wobei diese Oberfläche mit Kohlenstoffverbindungen bedeckt ist, die vermutlich aus der Umgebungsluft vor dem Einschleusen in das Vakuumsystem auf die Probe gelangt sind.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Bruhne, R. Hellborg, H. J. Whitlow, and O. Hunderi. *Surface Characterization: A User's Sourcebook*. Wiley-VCH Verlag, 1997.
- [2] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1978.
- [3] M. Himmerlich. Photoelectron Emission Microscopy and Photoelectron Spectroscopy of Ge on Si, InN and InP. *Diplomarbeit*, 1999.
- [4] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [5] U. Gelius, P. F. HedCn, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Marine, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA. *Physica Scripta*. Vol. 2, 1970.