
Präparation und Untersuchung von SiO_2 Ultradünnschichten als Clusterträgermaterial

Preparation and study of SiO_2 ultra-thin films as cluster support material

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Genehmigte Dissertation von Torben Schmidt aus Offenbach am Main

Tag der Einreichung: 29. August 2023, Tag der Prüfung: 16. Oktober 2023

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer

2. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Eduard-Zintl-Institut

Physikalische

Festkörperchemie

Präparation und Untersuchung von SiO₂ Ultradünnschichten als Clusterträgermaterial
Preparation and study of SiO₂ ultra-thin films as cluster support material

Genehmigte Dissertation von Torben Schmidt

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

Tag der Einreichung: 29. August 2023

Tag der Prüfung: 16. Oktober 2023

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-247181

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24718>

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 29. August 2023

T. Schmidt

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ultrahochvakuum-Hochtemperatur-Reaktor entwickelt, umgesetzt und die Funktionsweise bei der Synthese von Siliciumdioxidultradünnschichten demonstriert. Das Reaktordesign basiert auf einem pyrolytischem Bornitrid-Heizelement, dessen Wärmestrahlung unter der Zuhilfenahme von Laser-gesinterten Niobstrahlungsschildern auf eine Probe gerichtet wird. Die Strahlungsschilder wurden in Zusammenarbeit mit der Heraeus Additive Manufacturing GmbH hergestellt. Somit ist es möglich, Temperaturen von bis zu 1500 K zu erreichen und daher nahezu alle Metalloberflächen UHV-kompatibel zu präparieren. Weiterhin kann durch das Einleiten von Gasen eine Reaktion mit der Oberfläche gestartet werden.

Durch das Zudosieren von Sauerstoff über einer Siliciumoberfläche kann die Oxidschichtdicke eingestellt werden. Diese Reaktion wurde mittels AES und XPS kinetisch untersucht. Die experimentellen Daten werden mithilfe des Schichtwachstumsmodells des homogenen elektrischen Feldes beschrieben. Anschließend wurden die bei verschiedenen Drücken präparierten Oberflächen topographisch mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Topographie wird dabei durch die Rauheit und die laterale Strukturgröße beschrieben, die durch statistische Auswertung der AFM Aufnahmen erhalten wurden. Außerdem wurde die Valenzbandstruktur der SiO₂-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke mittels UPS vermessen. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Messungen mit der Literatur festgestellt werden.

Abschließend wurden Versuche unternommen, die Acidität der Oberfläche durch Ammoniak-TPD zu quantifizieren. Dazu wurde ein theoretisches Modell von Zeolithen auf Oberflächen übertragen, Auswerteroutinen entwickelt und erste Versuche am Testsystem Pt(111) unternommen.

Danksagung

Für die Gelegenheit, eine Doktorarbeit anzufertigen, und außergewöhnliche Betreuung, die fachliche und persönliche Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Dr. Schäfer danken. Insbesondere gilt Ihnen mein Dank für das große Vertrauen, dass Sie mir entgegengebracht haben, welches mir eine freie Arbeitsweise erlaubte.

Weiterhin gilt mein Dank Julian Baranyai und Florian Neuberger für die exzellente Zusammenarbeit im Rahmen der Clusterkatalyse und darüber hinaus. Natürlich bin ich ebenfalls meinen ehemaligen Kollegen und den aktuellen Kollegen sehr dankbar für die vertrauensvolle, kollegiale Arbeitsatmosphäre, namentlich: Thomas Fuchs und Alexander Macion, Andreas Lehr und Filip Rivić sowie David Büchner und David Schlander. Darüber hinaus gilt mein Dank Alexander Schießer.

Zudem möchte ich mich bei Martin Schwarz und Matthias Guse als Stellvertreter für die mechanische und elektronische Werkstatt bedanken. Ohne deren Hilfe wäre diese Arbeit unmöglich gewesen, insbesondere da Herr Schwarz den Kontakt zu Jakob Fischer und Vera Jüchter von der Heraeus Additive Manufacturing GmbH hergestellt hat. Den beiden letztgenannten gilt mein besonderer Dank für die mehrfache Fertigung der Strahlungsschilde.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. Reinhard Stock stellvertretend für die finanzielle und ideelle Unterstützung durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt und Christine Busch für ihre hervorragende und freundliche Hilfestellung bei Verwaltungsfragen.

Meiner Familie bin ich sehr dankbar für die Unterstützung, die sie mir in den Höhen und Tiefen einer Promotionsarbeit haben zukommen lassen. Abschließend gilt mein Dank meiner Frau Greta Ruppert-Schmidt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Wärmetransport	3
2.1.1	Wärmeleitung	4
2.1.2	Wärmekonvektion	7
2.1.3	Wärmestrahlung	8
2.1.4	Relevanz der verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen .	10
2.1.5	Wärmeleitungsgleichung	12
2.2	Molekulare Strömung	13
2.2.1	Strömungsverhalten	13
2.2.2	Fluidströmung in Analogie zum elektrischen Fluss	13
2.3	Röntgenelektronenspektroskopie	14
2.3.1	Photoelektronen	16
2.3.2	Augerelektronen	17
2.4	Kinetik des Metalloxidschichtwachstums	19
2.5	Topographische Beschreibung einer Oberfläche	24
2.5.1	Grundbegriffe und Definitionen	24
2.5.2	Messverfahren	27
2.5.3	Praktische Überlegungen	28
2.6	Das System Si/SiO ₂	28
3	Experimenteller Aufbau	33
3.1	Übersicht	33
3.2	Präparationskammer	36
3.3	Analysekammer	37
3.4	Probenträgersystem	38
3.5	Rasterkraftmikroskopie	39

4	Konstruktion und Aufbau einer Ultrahochvakuum Strahlungsheizung	41
4.1	Heizungsspezifikationen	41
4.2	Heizkonzepte im Ultrahochvakuum	41
4.3	Vorüberlegungen zum Aufbau einer thermischen Strahlungsheizung . .	43
4.4	Simulation des Hochtemperaturheizers	44
4.5	Experimentelle Umsetzung	47
4.5.1	Fertigung der Strahlungsheizung	47
4.5.2	Maximaltemperatur	48
4.5.3	Probentemperatur	49
4.5.4	Probenreinheit	51
4.5.5	Druckverteilung in der Vakuumkammer	54
5	Untersuchung von SiO₂ Ultradünnschichten	57
5.1	Bestimmungen der Schichtdicke	57
5.1.1	Probenvorbereitung	60
5.1.2	Thermische Reduktion von SiO ₂	61
5.1.3	Wachstumskinetik der Oxidation von Silicium(111)	62
5.2	Topographie in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks	70
5.3	Schichtdickenabhängige Entwicklung der Valenzbandstruktur	72
5.4	Thermisches Siliciumdioxid als Clusterträgermaterial	77
6	Ausblick	79
	Literaturverzeichnis	82
7	Anhang	93
7.1	Temperatur-programmierte Desorption	93
7.2	Brønsted- und Lewis-Acidität	95
7.3	Ammoniak TPD Messungen an Pt(111)	97
7.4	Tabellen und Abbildungen	100

1 Einleitung

Ein zentrales Thema des 21. Jahrhunderts ist der Umbau der chemischen Industrie zur größeren Ressourcen- und Energieeffizienz. Dieses Ziel kann nicht ohne Katalyse erreicht werden. Katalyse bietet die Möglichkeit, Reaktionen gerichtet und Energie-sparend durchzuführen. Der Schlüssel dazu ist in jedem Fall ein geeigneter Katalysator, der möglichst unter ambienten Bedingungen Edukte mit größter Atomeffizienz in Produkte überführt.^{1,2}

Bereits seit geraumer Zeit finden Katalysatoren Anwendung in der chemischen Industrie.^{3,4} Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang sicherlich die ersten Eisenkatalysatoren im Haber-Bosch-Verfahren oder die Platinkatalysatoren im Ostwald-Verfahren. In den Jahren seit der ersten Verwendung dieser Katalysatoren gab es jedoch zwei parallelverlaufende Weiterentwicklungen. Zum einen wurde der Massenanteil der katalytisch aktiven Spezies immer geringer und zum anderen wurden die Katalysatoren immer spezifischer für eine Reaktion.⁴ Diese Entwicklungen könnten in der Einführung von Clustern als Katalysatoren münden. Cluster sind Ansammlungen von wenigen Atomen oder Molekülen bis zu ca. 10^5 Stück. Insbesondere kleine Cluster vereinen die beiden Trends in sich, da alle Atome des Verbands an der Oberfläche des Clusters sitzen und somit potentiell katalytisch aktiv sind. Weiterhin weisen sie komplexe Struktur motive auf, die sich durch das Hinzufügen oder Entfernen eines Atoms vollständig verändern können.⁵ Damit ist denkbar, dass ein Katalysator, basierend auf einem Cluster, für eine spezielle Reaktion maßgeschneidert werden kann.

Die meisten Prozesse der chemischen Industrie laufen heterogen-katalytisch ab.^{3,4} Das bedeutet, dass sich der Katalysator nicht in der gleichen Phase wie Edukt und Produkt befindet. In der Vergangenheit hat sich in der Arbeitsgruppe Schäfer ein grobes Verständnis für die Synthese von immobilisierten Metallclustern auf Oberflächen in groben Zügen entwickelt, wodurch eine routinemäßige Synthese durchgeführt werden konnte.⁶⁻⁸ Bisher mangelte es jedoch an geeigneten Clusterträgermaterialien, die für die katalytischen Forschung notwendig sind. Dies kann zum Beispiel eine monokristalline Metalloberfläche sein, die aufgrund ihres regelmäßigen Aufbaus ein sehr kontrolliertes System darstellt oder es können oxidische Oberflächen sein. Dabei sind besonders Trägermaterialien aus Titan- und Siliciumdioxid erwähnenswert, da das erste

Material den Abschluss einer Solarzelle darstellt und das zweite in breiten Bereichen von Photovoltaik- bis zu Mikroprozessormaterialien anzutreffen ist.⁹⁻¹³

In einem ersten Schritt beschäftigt sich diese Arbeit daher mit der kontrollierten Präparation von Metall- und Metalloxidoberflächen. Dazu wird ein Ultrahochvakuum (UHV) Hochtemperaturreaktor aufgebaut und erprobt. Anschließend wird die Wachstumskinetik von ultradünnen Siliciumdioxidschichten bestimmt und dieses Material im Hinblick auf die Eignung als Clusterträgermaterial topographisch und elektronisch charakterisiert. Weiterhin wird eine Methode vorgestellt, um die Säurestärke von oxidierten Oberflächen zu bestimmen, da entscheidend für den Verlauf von Oxidationsreaktionen ist und im UHV bisher jedoch keine Quantifizierung der Acidität vorgenommen wurde.¹⁴

2 Theoretische Grundlagen

Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Abhandlung über Wärmeübertragungsmechanismen mit Fokus auf das Vakuum, da deren Verständnis für die Konstruktion einer UHV Heizung unerlässlich ist. Dies mündet in der Wärmeleitungsgleichung, welche in dieser Arbeit mithilfe von COMSOL Multiphysics® für das Problem der UHV Heizung numerisch gelöst wurde. Anschließend werden Konzepte zur Berechnung von Druckverteilungen in Vakuumanlagen vorgestellt, die ebenfalls bei der Auslegung der Heizung Anwendung finden.

Weiterhin werden die theoretischen und apparativen Grundlagen von der Temperaturprogrammierte Desorption und von Elektronenspektroskopien gelegt, da die Untersuchung der Proben damit durchgeführt wird. Ebenfalls wird ein Konzept zur Quantifizierung der Säurestärke von Oberflächen im UHV vorgestellt. Im Anschluss daran werden verschiedene Mechanismen des Schichtdickenwachstums und deren Anwendungsgültigkeit aufgeführt. Abschließend wird das System aus Silicium und Siliciumdioxid vorgestellt.

2.1 Wärmetransport

Der makroskopische Wärmetransport erfolgt über drei Mechanismen: Leitung, Konvektion und Strahlung.¹⁵ Im Folgenden werden die einzelnen Beiträge mathematisch beschrieben und für den Wärmetransport zwischen zwei Festkörpern quantifiziert. Diese sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die beiden Festkörper in Kontakt sollen dabei die unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 besitzen. Die Wärmeleitung mit dem Fluss \dot{Q}_L findet innerhalb der Festkörper statt und sie vermittelt den Wärmeübergang an der rechts gezeigten, mikroskopischen Grenzfläche. An dieser Grenzfläche findet ebenfalls aufgrund der Temperaturdifferenz ein netto Wärmestrahlungsfluss \dot{Q}_S statt. Das umgebende Gas vermittelt ebenfalls Wärme durch Konvektion zwischen den beiden Festkörpern mit dem Wärmefluss \dot{Q}_K .

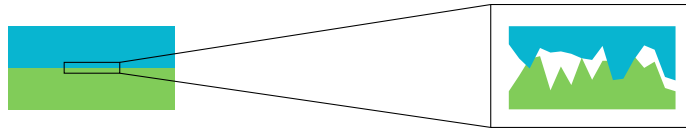


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Grenzfläche zweier Festkörper. Rechts zeigt der mikroskopische Blick, dass die Kontaktfläche zwischen den beiden Festkörpern geringer ist als ihre nominelle Kontaktfläche.

2.1.1 Wärmeleitung

Der Wärmeleitungsfluss \dot{Q}_L wird durch das Fouriergesetz beschrieben. Demnach ergibt sich der Fluss als Gradient der Temperatur multipliziert mit der Wärmeleitfähigkeit λ , die eine intrinsische Stoffeigenschaft darstellt, und der durchflossenen Fläche A .¹⁵

$$\dot{Q}_L = -\lambda A \nabla T \quad (2.1)$$

Im allgemeinen Fall handelt es sich bei der Wärmeleitfähigkeit um einen Tensor. Daraus folgt direkt, dass es sich bei der Wärmeleitfähigkeit um eine anisotrope Eigenschaft handeln kann. Dies muss zum Beispiel bei Schichtmaterialien wie BN oder Fasermaterialien wie Holz beachtet werden, da der Wärmefluss innerhalb einer Schicht bzw. Faser größer ist als senkrecht dazu. Die meisten Materialien und alle Metalle verhalten sich hingegen isotrop.¹⁵

Die stationäre, makroskopische Wärmeleitung innerhalb eines Materials ist damit vollständig beschrieben. Bisher unberücksichtigt ist es jedoch, wenn zwei Materialien über eine Grenzfläche verbunden sind, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Wärmeübergang von Festkörper zu Festkörper ist nach Gleichung 2.1 von der Kontaktfläche abhängig. Wenn jedoch die nominelle Oberfläche eines Festkörpers als Kontaktfläche angesetzt wird, wird die allgegenwärtige Rauheit von technischen Oberflächen vernachlässigt. Im rechten Teil der Abbildung ist schematisch eine Vergrößerung der Grenzfläche gezeigt. Dabei wird deutlich, dass aufgrund der Rauheit die Kontaktfläche A_R kleiner ist als die nominelle Fläche des Festkörpers A .

Cooper, Mikic und Yovanovich haben das CMY Modell entwickelt, um den Wärmeübergang quantitativ zu beschreiben.¹⁶ Dabei gehen sie zunächst von zwei Kegelstümpfen aus, die sich an der abgeflachten Spitze berühren. Der Radius der Kontaktfläche sei c und der Radius der Basis b . In Abbildung 2.2 ist das Temperaturprofil eines solchen Aufbaus als durchgezogene Kurve gezeigt. In größerer Entfernung zur Kontaktstelle nimmt die Temperatur linear mit der Entfernung zu bzw. ab. Die Steigung im linearen Verlauf hängt von den Materialeigenschaften der Festkörper ab. Um die Kontaktstelle

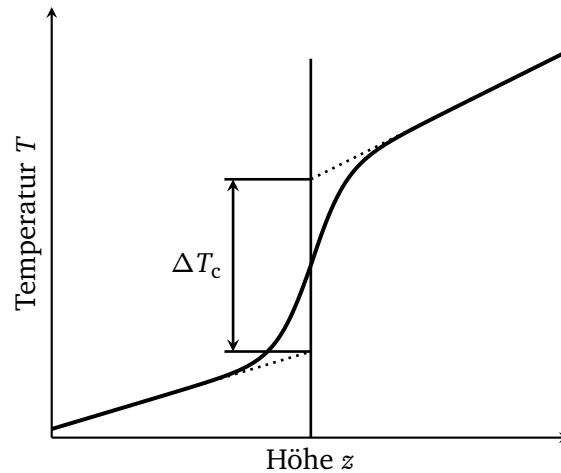


Abbildung 2.2: Temperaturprofil entlang der Symmetrieachse der Kegel. Der annähernd lineare Temperaturverlauf in den zwei Festkörpern in geringer Entfernung zur Kontaktstelle wird auf die Kontaktstelle extrapoliert, um die Kontakttemperaturdifferenz ΔT_c zu definieren. Nach Cooper et al. ¹⁶.

herum kommt es zu einem nichtlinearen Verlauf, der erhalten wird, wenn die Wärme-gleichung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen gelöst wird. Im CMY Modell wird der lineare Temperaturverlauf auf die Kontaktstelle extrapoliert. Die sich dabei ergebende Kontakttemperaturdifferenz ΔT_c wird anschließend benutzt, um den Grenzflächenkontaktleitwert $h'_c = \frac{\dot{Q}_L}{A\Delta T_c}$ zu definieren, der im Folgenden einfach als Kontaktleitwert bezeichnet wird. ¹⁶

Diese Definition wird mit der Lösung der stationären Wärme-gleichung $\nabla^2 T = 0$ für dieses Problem verglichen. In zylindrischen Koordinaten werden für diese Differential-gleichung vier Randbedingungen benötigt. Es wird angenommen, dass die Temperatur an der Kontaktfläche konstant ist und keine Wärme abseits der Kontaktfläche in axialer Richtung fließen kann. In unendlicher Entfernung zur Kontaktfläche ist der Fluss konstant und es kann keine Wärme in radialer Richtung über den Radius der Basis hinaus fließen. Da es sich bei den ersten beiden Randbedingungen um gemischte handelt, bereitet das analytische Lösen der Differentialgleichung einige Schwierigkeiten. Aus diesem Grund wird im Rahmen des CMY Modells die Homogenität der Temperatur an

der Kontaktfläche durch die Neumann-Randbedingungen

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dot{Q}_L}{2\pi c \sqrt{c^2 - r^2}}, \quad 0 < r < c, \quad z = 0 \quad (2.2)$$

ersetzt, wobei r die Radiusvariable und z die Höhenvariable ist. Bei λ handelt es sich um das harmonische Mittel der Wärmeleitfähigkeiten der beiden beteiligten Festkörper. Durch die Einführung dieser Randbedingung ist eine analytische Lösung der Differentialgleichung möglich, wobei sich ein nahezu konstantes Temperaturprofil in radialer Richtung an der Kontaktfläche ergibt. Dieser Ansatz führt zu

$$\Delta T_c = \frac{\dot{Q}_L}{2\lambda c \phi(c/b)} \quad \text{mit} \quad \phi\left(\frac{c}{b}\right) = \frac{8}{\pi} \frac{b}{c} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\alpha_n c) J_1(\alpha_n c)}{(\alpha_n b)^3 J_0^2(\alpha_n b)}, \quad (2.3)$$

wobei J_0 und J_1 Bessel-Funktionen erster Ordnung sind und α_n durch $J_1(\alpha_n b) = 0$ bestimmt wird. Dieser komplexe Ausdruck wird durch $\phi \approx \left(1 - \frac{c}{b}\right)^{3/2}$ gut approximiert. Somit wird nun für den Kontaktleitwert

$$h'_c = \frac{2\lambda c}{A\phi(c/b)} = \frac{2\lambda c}{A\phi(\sqrt{A_R/A})} \quad (2.4)$$

erhalten. Im letzten Schritt werden die Radien des Kegels durch die entsprechenden Fläche ersetzt. Die Basisfläche entspricht der nominellen Kontaktfläche und der kleine Radius gehört zur tatsächlichen Kontaktfläche. Wird nun angenommen, dass alle Mikrokontakte die gleiche Fläche besitzen und die gleiche Wärmemenge durch sie fließt, ergibt sich der Kontaktleitwert von zwei Oberflächen mit N Kontaktstellen zu $h_c = N h'_c$.¹⁶

Für Flächen, deren Höhenprofil durch eine Gaußverteilung beschrieben wird, können die geometrischen Parameter der mikroskopischen Oberfläche im CMY Modell auf die Rauheit σ , die mittlere Steigung m und den reduzierten Abstand der Mittelflächen $\delta = d/\sigma$ zurückgeführt werden:

$$\frac{A_R}{A} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{\sqrt{2}}\right) \quad \frac{N}{A} = \frac{1}{16} \left(\frac{m}{\sigma}\right)^2 \frac{\exp(-\delta^2)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{\sqrt{2}}\right)} \quad (2.5)$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{\sigma}{m} \exp\left(\frac{\delta^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{\sqrt{2}}\right) \quad (2.6)$$

Werden diese Beziehungen zusammen mit der Vereinfachung von ϕ in Gleichung 2.4

eingesetzt, ergibt sich

$$\frac{h_c \sigma}{\lambda m} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\exp\left(-\frac{\delta^2}{2}\right)}{\left[1 - \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{\sqrt{2}}\right)\right]^{3/2}}. \quad (2.7)$$

Da der Abstand der Mittelflächen schwer a priori zu bestimmen ist, kann eine alternative Formulierung über das Kräftegleichgewicht der Kontaktflächen verwendet werden. Der Anpressdruck p multipliziert mit der nominellen Fläche A entspricht der Mikrohärtigkeit H_c multipliziert mit der tatsächlichen Kontaktfläche. Dabei wird die Mikrohärtigkeit des weicheren Materials verwendet, da dieses sich verformt. Daraus ergibt sich $A_R/A = p/H_c$. Der komplizierte Ausdruck in Gleichung 2.7 kann somit im Fall von $p \ll H_c$ als

$$\frac{h_c \sigma}{\lambda m} = a_1 \left(\frac{p}{H_c}\right)^{b_1} \quad (2.8)$$

angenähert werden, wobei a_1 und b_1 materialabhängige Konstanten sind. Gleichung 2.8 kann anschaulich interpretiert werden. Je geringer die Rauheit ist, desto größer ist die limitierende Kontaktfläche für den Wärmeübergang. Diese kann ebenfalls vergrößert werden, indem das weichere Material der Grenzfläche plastisch verformt wird.¹⁶

2.1.2 Wärmekonvektion

In einem molekularen Bild erfolgt konvektiver Wärmeaustausch durch Stöße von beispielsweise Gasteilchen bei einer Temperatur T_G mit einer Oberfläche der Temperatur T_O . Der Stoßvorgang kann dabei in drei Teilschritte zerlegt werden: das Gasteilchen adsorbiert auf der Oberfläche, das thermische Gleichgewicht wird erreicht und anschließend desorbiert das Gasteilchen wieder. Ein Gasteilchen mit der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p nimmt also die Wärmemenge $Q = C_p(T_O - T_G)$ auf. Die gesamte, auf diese Weise ausgetauschte Wärmemenge ist das Produkt aus Oberfläche A , der Teilchenstromdichte auf die Oberfläche J und der ausgetauschten Energie Q . Die Teilchenstromdichte ist aus der kinetischen Gastheorie bekannt als $J = n\bar{v}/4$, wobei n die Teilchenzahldichte und \bar{v} die mittlere Teilchengeschwindigkeit beschreibt. Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes ergibt sich für den Wärmestrom durch Konvektion

$$\dot{Q}_K = \frac{1}{4}An\bar{v}C_p(T_O - T_G) = \frac{1}{4}A\frac{p}{k_B T_G}\bar{v}C_p(T_O - T_G), \quad (2.9)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet.

Der gleiche Vorgang kann ebenfalls durch das Fouriergesetz beschrieben werden. Da der Energieaustausch hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche stattfindet, kann dafür die eindimensionale Form verwendet werden. Weiterhin wird der Gradient in dieser Richtung als Differenzenquotient approximiert. Damit ergibt sich $\dot{Q}_K = A\lambda\Delta T/\delta$. Hier ist δ eine charakteristische Länge für das Temperaturprofil. Durch Koeffizientenvergleich mit Gleichung 2.9 wird

$$\lambda = \frac{1}{4} \frac{\bar{v} C_p \delta}{k_B T_G} p \quad (2.10)$$

erhalten, das heißt der Wärmeaustausch zwischen einer Oberfläche und dem umgebenden Gas vom Druck abhängt und insbesondere im Vakuum vernachlässigbar klein wird.

Jedoch sagt Gleichung 2.10 auch voraus, dass die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Druck immer weiter zunimmt. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass das ideale Gasgesetz verwendet wird und zum anderen, dass sämtliche Strömungseffekte von viskosen Fluiden unberücksichtigt sind. Nach Kaganer¹⁵ kann die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Druckes durch

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + 2\beta \text{Kn}} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{2k}{\kappa + 1} \frac{2 - \alpha}{\alpha} \quad (2.11)$$

beschrieben werden. Dabei ist $\text{Kn} = l/\delta$ die Knudsenzahl, die das Verhältnis der mittleren freien Weglänge l und einer charakteristischen, geometrischen Länge δ des Systems bildet. λ_0 bezeichnet die Wärmeleitfähigkeit bei einem Druck von 1 bar. β ist abhängig von dem Adiabatenkoeffizienten κ , der Akkomodationswahrscheinlichkeit α und dem Korrekturwert k für die Wärmekapazität. Da die Knudsenzahl invers proportional zum Druck ist, sagt auch Gleichung 2.11 analog zur 2.10 für kleine Drücke einen linearen Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Druck voraus. Im Hochdruckbereich geht der Wert der Knudsenzahl jedoch gegen 0 und die Wärmeleitfähigkeit wird unabhängig vom Druck.¹⁵

2.1.3 Wärmestrahlung

Reale Materialien besitzen ein komplexes Emissionsspektrum, das letztlich von deren einzigartigen vibronischen Struktur abhängig ist. Der graue Strahler stellt approximiert diesen Sachverhalt und kommt mit nur einer Materialkonstante aus. Die Basis des grauen Strahlers ist der schwarze Strahler. Der schwarze Strahler ist ein Objekt, das sämtliche

Energie in Form von Wärmestrahlung emittiert. Dessen spektrale flächenspezifische Ausstrahlung wurde von Max Planck als

$$M_{\lambda}^S(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right)} \quad (2.12)$$

erkannt, wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und λ die Wellenlänge bezeichnen. Wird Gleichung 2.12 über alle Wellenlängen integriert, dann wird das Stefan-Boltzmann-Gesetz $M^S(T) = \sigma T^4$ mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten $\sigma \approx 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ erhalten.¹⁵

Der schwarze Strahler stellt einen Grenzfall dar, der in der Realität nicht vorkommt. Die thermische Strahlung realer Oberflächen lässt sich durch die spektrale Strahldichte $L_{\lambda}(T, \Omega)$ beschreiben. Sie gibt die Änderung des Wärmestroms \dot{Q} mit der Fläche A , dem Raumwinkel Ω und der Wellenlänge an. Die Integration über alle Raumwinkel ergibt nun wieder die spektrale flächenspezifische Ausstrahlung $M_{\lambda}(T)$. Diese bildet die Grundlage zur Definition des Emissionsgrades ε . Der Emissionsgrad fasst die komplizierte Wellenlängen- und Temperatur-abhängige Abstrahlung in einer Materialkonstante zusammen, indem die spektrale Strahldichte bzw. spektrale flächenspezifische Ausstrahlung ins Verhältnis zur entsprechenden Größe des schwarzen Strahlers gesetzt wird. Mithilfe von $L(\lambda)$ und $M(\lambda)$ lassen sich eine gerichtete Klasse von Emissionsgraden $\varepsilon(\lambda)$ und eine ungerichtete, sogenannte hemisphärische Klasse definieren. Weiterhin kann der Emissionsgrad Wellenlängen-abhängig, also spektral zerlegt, angegeben werden. Dies führt zu den folgenden vier Definitionen:¹⁵

gerichteter spektraler Emissionsgrad hemisphärischer spektraler Emissionsgrad

$$\varepsilon'_{\lambda} = \frac{L_{\lambda}(T, \Omega)}{L_{\lambda}^S(T)}$$

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{M_{\lambda}(T)}{M_{\lambda}^S(T)}$$

gerichteter Gesamtemissionsgrad

Emissionsgrad

$$\varepsilon' = \frac{L(T, \Omega)}{L^S(T)}$$

$$\varepsilon = \frac{M(T)}{M^S(T)}$$

In der Literatur kommt ebenfalls häufig der normale Emissionsgrad vor. Dies ist ein gerichteter Emissionsgrad, der normal zur Oberfläche bestimmt wurde. Somit ergibt sich für den grauer Strahler der abgegebene Wärmestrom zu $\dot{Q} = \varepsilon \sigma A T^4$. Aufgrund der starken Vereinfachung reicht ein Wert des Emissionsgrades nicht für alle Temperaturen aus. Wird der Emissionsgrad jedoch als Temperatur-abhängig angenommen, ergibt sich eine ausreichend genaue Beschreibung der Wärmestrahlung.¹⁵

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich lediglich auf punktförmige Strahlungsquellen. Bei einem ausgedehnten Körper muss zusätzlich noch über dessen Oberfläche

integriert werden, wobei jedes Flächenelement als Punktstrahler betrachtet werden kann. Dies kann mithilfe der Einstrahlzahl ϕ_{ij} geschehen. Diese quantifiziert, wieviel Strahlung von einem Flächenelement einer Oberfläche i auf eine weitere Oberfläche j treffen kann. Sie ist definiert als

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\pi A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos \beta_i \cos \beta_j}{s^2} dA_j dA_i ,$$

wobei A_k mit $k = \{i, j\}$ die Oberfläche und s die Euklidische Norm des Vektors \mathbf{s} zwischen den Flächenelementen dA_i sowie dA_j beschreibt. β_k ist der Winkel zwischen der Flächenelementnormalen und \mathbf{s} . Der Wärmefluss zwischen den Oberflächen i und j ergibt sich damit zu $\dot{Q}_{ij} = \phi_{ij} \varepsilon_i A_i T_i^4 - \phi_{ji} \varepsilon_j A_j T_j^4$.¹⁵

Für zwei sehr große, parallele Platten mit gleichem Emissionsgrad vereinfacht sich die Gleichung zu $\dot{Q}_{12} = \varepsilon \sigma A (T_1^4 - T_2^4)$. Unter zweifacher Anwendung der dritten binomischen Formel lässt sich die Gleichung umformulieren zu $\dot{Q}_{12} = \dot{Q}_S = \varepsilon \sigma A (T_1^2 + T_2^2)(T_1 + T_2)(T_1 - T_2) = \sigma A C_\varepsilon (T_1, T_2)(T_1 - T_2)$. Da der Emissionsgrad im Allgemeinen temperaturabhängig ist, wird an den Abhängigkeiten der Gleichung nichts verändert. Jedoch besitzt sie nun die gleiche Form wie das Fourier-Gesetz. Weiterhin kann so der Wärmeleitwert der Strahlung $h_S = \frac{\dot{Q}_S}{A \Delta T} = \sigma C_\varepsilon (T_1, T_2)$ abgelesen werden.¹⁵

2.1.4 Relevanz der verschiedenen Wärmeübertragungsmechanismen

Für die drei vorgestellten Wärmetransportmechanismen lauten die drei Wärmeleitwerte

$$h_L \left(\frac{p}{H_c} \right) = \frac{\lambda m}{\sigma} a_1 \left(\frac{p}{H_c} \right)^{b_1} \quad h_K(p) = \frac{\lambda_0 / l}{1 + 2\beta \text{Kn}(p)} \quad h_S(T_1) = \sigma \varepsilon (T_1^2 + T_2^2)(T_1 + T_2) .$$

Sie sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Wärmeleitwert ist beispielhaft für eine Silicium-Tantal-Kontaktstelle aufgetragen. Der Wärmeleitwert der Wärmeleitung hängt dabei maßgeblich vom Anpressdruck ab und nicht vom Umgebungsdruck. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit nur schwach ausgeprägt, da die Wärmeleitfähigkeit selbst nur schwach temperaturabhängig ist, sofern keine Phasenübergänge auftreten. Somit hängt der Wärmeleitwert der Konvektion ebenfalls nicht von der Temperatur, sondern nur vom umgebenden Gasdruck ab. Im Falle der Konvektion wird angenommen, dass der Kristall von Stickstoff umgeben ist. Die Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff bei 1 bar ist $0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die mittlere freie Weglänge $l = \frac{c_1/p}{1+c_2/T}$ wird mit den Konstanten $c_1 = 8113 \text{ Pa } \mu\text{m}$ und $c_2 = 112 \text{ K}$ berechnet und ist im relevanten Temperaturbereich von 100 K bis 1500 K nur schwach temperaturabhängig. Der Korrekturfaktor β wird

nach 2.11 berechnet. Dabei wird der Adiabatenkoeffizient zu 1,4, die Akkomodationswahrscheinlichkeit zu 1, und der Korrekturwert k zu 1,95 angenommen.¹⁵ In der verwendeten Definition des Wärmeleitwerts der Wärmestrahlung tauchen die Temperatur des Siliciumkristalls und die der Umgebung auf. In Abbildung 2.3 ist h_S gegen die Temperatur des Siliciumkristalls aufgetragen, während die Umgebungstemperatur konstant 300 K sein soll. Es wurde ein Temperatur-unabhängiger Emissionsgrad von 0,5 angenommen.

Bei der Berechnung von h_L wird von einer Gaußschen Oberfläche ausgegangen, deren Rauheit $1 \mu\text{m}$ beträgt, was ein typischer Wert für ein gewalztes Blech ist. Die mittlere Steigung beträgt $0,5 \text{ m m}^{-1}$ in Abbildung 2.3 und die geometrisch gemittelte Wärmeleitfähigkeit $83 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Bei Tantal handelt es sich um das weichere Material, weshalb dessen Vickers-Härte von 200 MPa verwendet wird. Die Konstanten a_1 und b_1 betragen 1,25 und 0,95, respektive.¹⁶

Der Anpressdruck von einem Siliciumkristall muss kleiner als dessen Bruchspannung sein, da sonst der Kristall beschädigt wird.

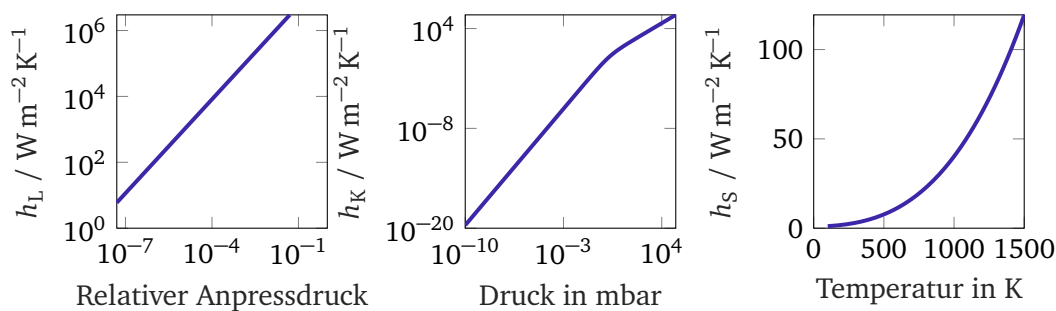


Abbildung 2.3: Wärmeleitwerte für Wärmeleitung, -konvektion und strahlung in Abhängigkeit des Anpressdrucks bezogen auf die Materialhärte, des Gasdrucks und der Oberflächentemperatur, respektive.

In der doppeltlogarithmischen Auftragung von h_L wird deutlich, dass bei geringen Anpressdrücken der Wärmeleitwert mit ca. $10\text{-}100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ klein ist, wenn berücksichtigt wird, dass die nominelle Kontaktfläche in der Regel nur 1 cm^2 beträgt. Wenn jedoch der relative Anpressdruck in den Bereich von 10^{-4} kommt, steigt der Leitwert um zwei bis drei Größenordnungen.

Der Wärmeleitwert der Konvektion ist stark Gasdruck-abhängig. Bei Drücken um 1000 mbar werden sehr große Leitwerte von bis $10^4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ erreicht. Jedoch sollte bedacht werden, dass die Herleitung des Leitwerts streng genommen nicht für viskose Strömungen gültig ist und somit der Fehler bei Drücken über 1 mbar immer weiter

zunimmt. Unterhalb von 1 mbar nimmt der Wärmeleitwert jedoch besonders schnell ab, da die Knudsenzahl große Werte annimmt, und bei durchaus üblichen Drücken von 10^{-5} mbar ist dieser mit $10^{-5} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bereits vernachlässigbar klein. Der Wärmeleitwert der Wärmestrahlung ist stark Temperatur-abhängig und ist besonders bei hohen Temperaturen im Vakuum der dominante Austauschmechanismus. Obwohl der Leitwert nur ca. $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei ca. 1200 K beträgt, muss beachtet werden, dass dieser nicht auf die Probenoberfläche, sondern auf die Oberfläche des Strahlers bezogen ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Raumtemperatur und -druck die Konvektion der dominante Wärmeaustauschmechanismus ist. Dieser fällt jedoch bereits unterhalb des Vorvakuums vollständig weg. Ob die Wärmeleitung durch eine Fest-Fest-Kontaktstelle ausreichend ist für den Wärmeaustausch, hängt von der Bruchfestigkeit der beteiligten Materialien ab. Wärmestrahlung spielt nur bei höheren Temperaturen eine signifikante Rolle.

2.1.5 Wärmeleitungsgleichung

Die Wärmebilanz eines Volumenelements lautet

$$\frac{\partial q_V}{\partial t} + \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}} = 0 ,$$

wobei $q_V = \rho C_w T$ die Volumen-bezogene Wärmemenge vom Stoff der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität C_w ist und $\dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{Q}}/A$ die Wärmestromdichte bezeichnet. Wird die Volumen-bezogene Wärmemenge in die Wärmebilanz eingesetzt, wird

$$\rho C_w \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \dot{\mathbf{q}} = 0 \tag{2.13}$$

erhalten. Mit dieser Gleichung kann unter Berücksichtigung der Randbedingungen das Temperaturprofil eines Systems gefunden werden. Bei Gleichung 2.13 handelt es sich um eine lineare parabolische partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. In einigen einfachen, speziellen Fällen kann diese Gleichung analytisch mithilfe einer Fourierreihe gelöst werden. Von praktischer Bedeutung ist jedoch die diskretisierte Wärmeleitungsgleichung, die beispielsweise mit dem Crank-Nicolson-Verfahren aufgestellt werden kann.¹⁷ Damit vereinfacht sich das Lösen der partiellen Differentialgleichung auf ein lineares Gleichungssystem, das mit Standardverfahren zur Matrixinversion wie dem Gaußalgorithmus gelöst wird.¹⁸

2.2 Molekulare Strömung

2.2.1 Strömungsverhalten

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits die Knudsenzahl $Kn = l/\delta$ eingeführt, berechnet aus mit der mittleren freien Weglänge l und der charakteristischen, geometrischen Länge δ des Systems, und soll nun genauer behandelt werden. Die Knudsenzahl kann anschaulich interpretiert werden als die inverse Häufigkeit der molekularen Stöße auf einer gegebenen Strecke. Unter atmosphärischen Bedingungen führen Gasteilchen ständig Stöße untereinander aus, sodass die Knudsenzahl sehr gering und das Strömungsverhalten von diesen Stößen dominiert wird. Dieser Bereich kann durch die Navier-Stokes-Gleichung beschrieben werden und ist für eine Vielzahl an Zuständen gut verstanden, auch wenn das Verhalten komplex ist.¹⁹

Bei sehr geringen Drücken hingegen ist die mittlere freie Weglänge groß, sodass die Stöße mit der Wand das Strömungsverhalten dominieren. Die Teilchen bewegen sich dann zwischen den Stößen geradlinig-gleichförmig. Dieser Bereich ist durch die kinetische Gastheorie ebenfalls sehr gut verstanden.²⁰

Der Übergangsbereich zwischen den beiden Extremfällen wird Knudsenbereich genannt. In diesem wird das Strömungsverhalten von Gas-Gas- und Gas-Wand-Stößen gleichermaßen beeinflusst und durch die Boltzmann-Gleichung beschrieben.²⁰

2.2.2 Fluidströmung in Analogie zum elektrischen Fluss

Ähnlich wie eine Differenz des elektrischen Potentials einen elektrischen Strom über einen Widerstand treibt, kann die Druckdifferenz Δp als Antrieb des Stromes Q interpretiert werden. In Analogie zum Ohmschen Gesetz wird $Q = C\Delta p$ mit dem Strömungsleitwert C verwendet. Bei dem Leitwert handelt es sich um den reziproken Wert des Strömungswiderstands. Der Fluss kann in Abhängigkeit einer Vielzahl von Größen wie Volumen, Stoffmenge oder Masse ausgedrückt werden. Unter Vernachlässigung des Einströmverhaltens von viskosen Fluiden können Rohre bzw. Bauteile in einem fluidischen System als Komponenten einer Reihen- oder Parallelschaltung angesehen werden. Der reziproke Gesamtleitwert einer Reihenschaltung berechnet sich als Summe der reziproken Einzelleitwerte, der Gesamtleitwert einer Parallelschaltung als Summe der Einzelleitwerte. Innerhalb dieser Näherung ist das Problem nun auf die Berechnung der Leitwerte für grundlegende Bauteile verlagert.²¹

Für den molekularen Fall, der im Hochvakuum sehr gut erfüllt ist, werden die Leitwerte aus dem Teilchenstrom $Q'_N = 1/4N\bar{v}A$, der auf eine Fläche A eintrifft, und einer Durchtrittswahrscheinlichkeit P als $Q_N = Q'_N P$ berechnet mit der Teilchenzahl N und \bar{v}

der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Die Wahrscheinlichkeit wird vor allem durch Wandstöße herabgesetzt, da die Teilchen von der Wand in der Regel mit einer Cosinusverteilung emittiert werden und sich somit auch wieder in ihre Ausgangsrichtung bewegen können.²¹ Für den Grenzfall einer unendlich dünnen Scheibe muss $P = 1$ sein, da keine Wandstöße vorkommen. Für alle anderen Geometrien ist die Wahrscheinlichkeit geringer und hängt in der Regel vom Durchmesser und der Länge des Bauteils ab. Für einige hochsymmetrische Rohrverbindungen können analytische Ausdrücke abgeleitet werden, die nur einen geringen Fehler besitzen. Für hintereinander geschaltete Bauelemente mit verschiedenen Querschnitten A_i und Durchtrittswahrscheinlichkeiten P_i kann das folgende Additionstheorem erhalten werden

$$\frac{1}{A_1} \left(\frac{1}{P_{1n}} - 1 \right) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{A_i} \left(\frac{1}{P_i} - 1 \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{1}{A_{i+1}} - \frac{1}{A_i} \right) \delta_{i,i+1}$$

mit $\delta_{i,i+1} = \begin{cases} 1 & A_{i+1} < A_i \\ 0 & A_{i+1} \geq A_i \end{cases}$.

Bei dieser Gleichung wird jedoch wieder das Einströmungsverhalten von Fluiden vernachlässigt und die Durchtrittswahrscheinlichkeiten sind nur für hochsymmetrische Bauelemente bekannt, zum Teil auch nur mit Fehlern im einstelligen Prozentbereich.²¹

Aufgrund der ständig steigenden Rechengeschwindigkeit von Computern hat sich mittlerweile für praktische Anwendungen die Testteilchen-Monte-Carlo-Methode (engl. test particle Monte Carlo, kurz: TPMC) durchgesetzt.²² Sie gilt streng genommen nur für den Hochvakuumbereich, in dem die Knudsenzahl sehr viel größer als 1 ist, da sie ausschließlich Gas-Wand-Stöße berücksichtigt. Mithilfe der numerischen Methode können für beliebige Geometrien zum Beispiel Druckverteilungen in kurzer Zeit berechnet werden. Ein bekannter TPMC-Code, der mittlerweile vom CERN entwickelt wird und als Goldstandard gilt, ist MolFlow+. Dieses Programm wird ebenfalls in dieser Arbeit verwendet.²³

2.3 Röntgenelektronenspektroskopie

Bei der Spektroskopie im Volumen, in der makroskopische Proben vermessen werden, beträgt die Probenmenge in der Regel größenordnungsmäßig 1 mol oder ca. 10^{23} Teilchen. Auf einer Oberfläche mit 1 cm^2 befinden sich jedoch nur ca. 10^{15} Teilchen. Dies entspricht lediglich 10 ppb der ausgedehnten Probe. Entsprechend hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit werden durch Oberflächen-spektroskopische Methoden gestellt. Freie Elektronen besitzen im Festkörper eine inelastische, mittlere freie Weglänge von

unter 10 nm bei einer kinetischen Energie unter 1000 eV. Damit eignen sich diese Elektronen sehr gut zur zielgenauen Charakterisierung von Oberflächen, da das Messvolumen nur aus der Oberfläche und höchstens einigen darunter liegenden Schichten besteht. Da jedoch auch in Gasen die inelastische, mittlere freie Weglänge von Elektronen sehr gering ist, bedürfen all diese Methoden (Ultra-)Hochvakuum, um die immer noch geringen Intensitäten an abgelösten Elektronen möglichst verlustfrei zum Detektor zu bringen. In dieser Arbeit wurden im wesentlichen Photoelektronenspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie verwendet, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden. Abbildung 2.4 veranschaulicht die beiden Prozesse. In den folgenden Unterkapiteln werden sie näher beschrieben.²⁴

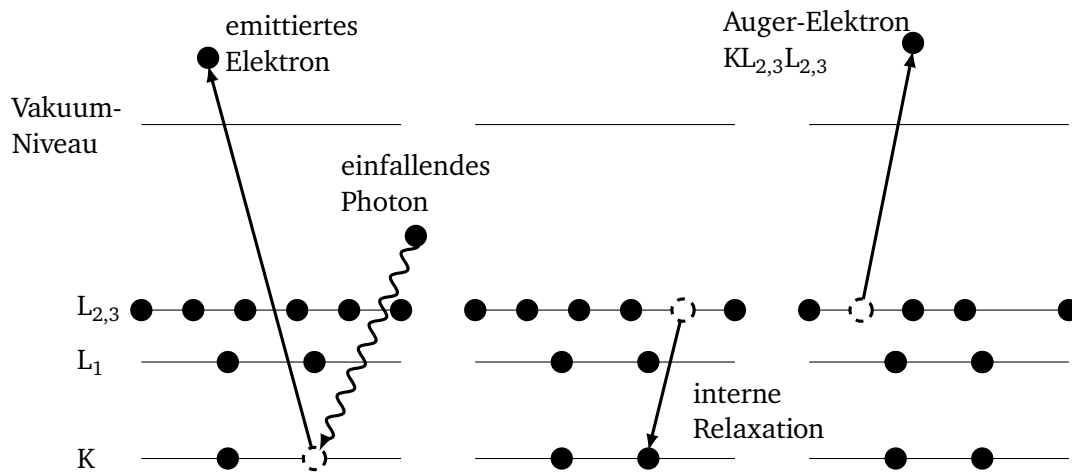


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Photoelektrischen und des Auger-Effekts für einen $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergang. Ein Photon mit hoher Energie kann genutzt werden, um ein Loch in einer kernnahen Schale zu erzeugen, wobei das entsprechende Elektron emittiert wird. Kommt es zu einer internen Relaxation eines weiteren Elektrons, kann die dabei freiwerdende Energie genutzt werden, um ein drittes Elektron, das Auger-Elektron, zu emittieren. Nach Schlender²⁵.

2.3.1 Photoelektronen

Ist die Energie $h\nu$ eines Photons größer als die Summe der Bindungsenergie E_B eines Elektrons in einem Festkörper und dessen Austrittsarbeit ϕ , kann das Elektron als Photoelektron emittiert werden. Etwaige überschüssige Energie wird dabei in die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons umgewandelt. Aus der Energieerhaltung folgt somit $h\nu = E_B + E_{\text{kin}} + \phi$. Die Energie der eingestrahlten Photonen ist bekannt und die Bindungsenergie des Elektrons soll bestimmt werden. Somit müssen die kinetische Energie der Photoelektronen und die Austrittsarbeit bekannt sein. Die kinetische Energie wird in einem Energieanalysator gemessen. Allerdings ist bei unbekanntem Material die Austrittsarbeit nicht immer bekannt. Deshalb wird die Probe elektrisch leitend mit dem Energieanalysator verbunden, wodurch die Fermienergien der Probe und des Analysators angeglichen werden. Daher spielt der Wert der Austrittsarbeit in der praktischen Messung keine Rolle mehr.²⁴

Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau eines Photoelektronenspektrometers. Üblicherweise wird zur Photoelektronenspektroskopie entweder eine Röntgenkathode oder eine He-Lampe als Strahlungsquelle verwendet. Im ersten Fall wird dann von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photo electron spectroscopy, kurz: XPS) und im zweiten Fall von UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gesprochen. Diese Strahlungsquellen erzeugen in der Regel ein breites Spektrum, das zunächst über einen Monochromator geleitet wird, sodass die Halbwertsbreite wenige zehn Millielektronenvolt beträgt.

Der Röntgenstrahl dringt anschließend tief in die Probe ein und erzeugt dort Photoelektronen. Elektronen haben Material- und Energieabhängig jedoch nur eine mittlere freie Weglänge in Festkörpern von einigen Nanometern. Somit erreichen nur Photoelektronen aus diesen Tiefen das Vakuum und können anschließend zum Energieanalysator gelangen, wodurch die Methode Oberflächen-sensitiv wird. Über einen Schlitz treten die Photoelektronen in die Elektronenoptik ein, um deren kinetische Energie zu messen. Typischerweise werden hierfür Hemisphärenanalysatoren verwendet. Das Signal des Detektors wird erfasst und an einen Computer geleitet zur Aufzeichnung der Messdaten.²⁴

Da die Ausbreitungsrichtung der Photonen nicht mit der Emissionsrichtung der Photoelektronen korreliert, bewegen sich die Elektronen in alle Richtungen weg. Ein Elektron, das dabei nicht den direkten Weg zur Oberfläche entlang der Flächennormalen nimmt, wird entsprechend des Lambert-Beerschen-Gesetzes stärker gedämpft. Diese Dämpfung kann benutzt werden, um Schichtdicken zu bestimmen. Dies kann auf zwei Arten geschehen. Wenn Messungen des reinen Substrats und des reinen Trägers, also der unterliegenden Schicht, nachgewiesen werden, können diese als Referenz verwendet

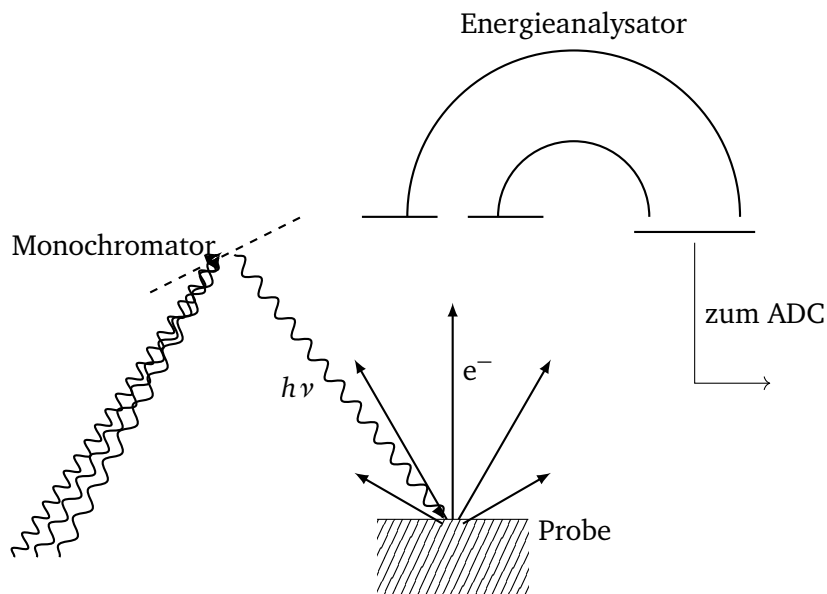


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers. Polychromatische Strahlung wird über ein Gitter gefiltert und auf eine Probe geleitet. Dort werden Photoelektronen in unterschiedlichsten Richtungen erzeugt. Typischerweise kann die Position der Probe relativ zum Energieanalysator variiert werden, um die verschiedenen Raumwinkel abzufahren. Der Energieanalysator misst die kinetische Energie der Elektronen und das analoge, elektrische Signal wird von einem Analog-Digital-Wandler (engl. analog digital converter, kurz: ADC) an einen Computer weitergeleitet.

werden. Ansonsten kann aus einer Winkel-abhängigen Messung die Schichtdicke bestimmt werden.²⁶⁻³⁰

2.3.2 Augerelektronen

Der Auger-Effekt ist ebenfalls in Abbildung 2.4 dargestellt. Wenn durch die Absorption eines Photons ein Kern-nahes Loch erzeugt wird, kann ein Elektron aus einer höherenergetischen Schale unter Energieabgabe relaxieren. Wird diese Energie von einem ebenfalls höher liegenden Elektron aufgenommen, kann die Ionisationsschwelle überschritten und das entsprechende Elektron emittiert werden. In diesem Fall wird

von einem Auger-Elektron gesprochen. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist charakteristisch für die drei beteiligten Zustände, sodass Materialien damit qualitativ untersucht werden können.³¹

Der Aufbau des Experiments ist analog zu Abbildung 2.5, jedoch wird das Kern-nahe Loch in der Regel durch Stoßionisation mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl erzeugt und nicht durch ein Photon. Als Energieanalysatoren werden Bremsfeldanalysatoren (engl. retarding field analyser, kurz: RFA), zylindrische Spiegelanalysatoren (engl. cylindrical mirror analyser, kurz: CMA) oder Hemisphärenanalysatoren verwendet. Die Auflösung und Sensitivität steigt in der genannten Reihenfolge, jedoch auch die Komplexität des Versuchsaufbaus.³¹

Da das Auger-Elektronensignal auch immer von einem Untergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen überlagert wird, wird typischerweise ein Trägerfrequenzverstärker genutzt. Bei einem RFA wird die Verzögerungsspannung des Detektors mit einer hochfrequenten Wechselspannung moduliert. Diese hochfrequente Wechselspannung dient auch als Referenz bei der Signalverarbeitung. Das Messsignal wird mit der Referenzspannung multipliziert und durch einen Tiefpassfilter zeitlich integriert. Mathematisch kann die Elektronenenergie, bei der gemessen wird, als $E(t) = \bar{E} + A \sin(\Omega t)$ ausgedrückt werden, wobei bei der Energie \bar{E} gemessen wird, und die Energie mit einer Sinusschwingung der Frequenz Ω und der Amplitude A moduliert wird. Die Messgröße ist eine Spannung $V = V(E(t))$. Wenn die Amplitude nicht zu groß ist, kann die unbekannte Funktion V als Taylorreihe approximiert werden.

$$V(t) \approx V(\bar{E}) + \left. \frac{dV}{dE} \right|_{\bar{E}} A \sin(\Omega t) + \mathcal{O}(A^2)$$

Da der Gleichspannungsanteil $V(\bar{E})$ den Tiefpassfilter nicht passieren kann, wird der Trägerfrequenzverstärker die fundamentale Frequenz auswählen. Somit lautet das Ausgangssignal ungefähr $\frac{A}{\sqrt{2}} \left. \frac{dV}{dE} \right|_{\bar{E}}$ und die gemessene Größe ist nicht proportional zur Anzahl der Auger-Elektronen bei einer gewissen Energie, sondern zu deren Ableitung. Die Intensität eines Signals entspricht in diesem Spektrum dann der Höhe des Signals.

Ähnlich der Photoelektronenspektroskopie kann auch die Auger-Elektronenspektroskopie zur Schichtdickenbestimmung genutzt werden. Der Unterschied besteht jedoch daraus, dass die inelastische mittlere freie Weglänge bei den geringen Auger-Elektronenenergien geringer ist als beim XPS und somit die Messung auf Schichtdicken von wenigen Nanometern begrenzt ist.

2.4 Kinetik des Metalloxidschichtwachstums

Die meisten Metalle werden an atmosphärischer Luft oxidiert, da Oxide die energetisch favorisierte Form sind. Generell sind Oxidschichten auf metallischen Oberflächen dünn im Vergleich zur Dicke von Metallen in typischen technischen Anwendungen, denn das Oxidwachstum ist oftmals ein selbsthemmender Prozess. Zur Bildung von Metalloxid muss entweder ein Oxidion oder ein Metallion durch die sich bildende Oxidschicht diffundieren. Somit begrenzt sich das Oxidwachstum selbst und unter ambienten Bedingungen werden oft nur sehr dünne Schichten erreicht. Abbildung 2.6 veranschaulicht diesen Prozess mit der Ionenstromdichte J_I und der elektrischen Stromdichte J_e bei einem Oxid der Dicke L .³²

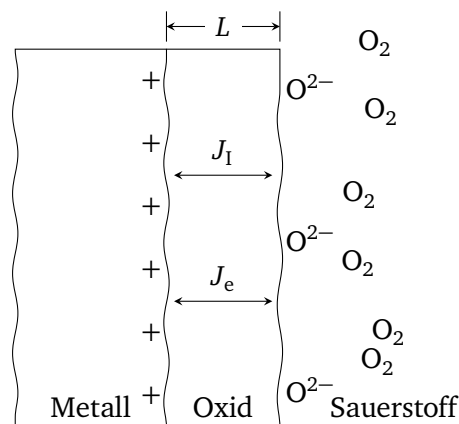


Abbildung 2.6: Oxidwachstum auf einem Metall. Während des Oxidwachstums entsteht ein Teilchenstrom J_I . Ein weiterer, entgegen gerichteter elektrische Strom J_e gewährleistet die Ladungsneutralität. Die Ströme im Oxid mit der Dicke L sind begleitet von einem elektrischen Feld, das die Reaktionsrate beeinflussen kann. Nach Fromhold³².

Die Wachstumsrate der Oxidschicht $\frac{dL}{dt}$ ergibt sich als Produkt aus der Teilchenstromdichte und dem Volumen R , das pro Teilchen gebildet wird. Nach dem ersten Fickschen Gesetz berechnet sich die Teilchenstromdichte durch einfache Diffusion zu

$$J_I = -D \frac{dc}{dL}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D und der Konzentration c . Wird der Differentialquotient als Differenzenquotient genähert und in die Wachstumsrate eingesetzt, ergibt

sich

$$\frac{dL}{dt} = RD \frac{c(0) - c(L)}{L},$$

wobei $c(0)$ der Teilchenkonzentration an der Metall-Metalloxid-Grenzfläche und $c(L)$ der Teilchenkonzentration an der Metalloxid-Sauerstoff-Grenzfläche entsprechen. Werden alle Größen als konstant angesehen, kann die Differentialgleichung zu dem Parabelgesetz $L^2 - L(0)^2 = 2kt$ mit $k = RD(c(0) - c(L))$ integriert werden. Im Falle der Diffusion neutraler Teilchen wird dabei vom Pilling-Bedworth-Gesetz gesprochen. Das Gesetz behält jedoch auch in der gleichen Form seine Gültigkeit für das Schichtwachstum, das durch Ionenströme getrieben wird. Dann wird allerdings vom Cabrera-Mott-Modell gesprochen. Wie Abbildung 2.7 zeigt, gilt das abgeleitete Modell lediglich für Schichtdicken größer als ca. 10 nm.³²

Falls sich die Ionenmobilität der beteiligten Teilchen unterscheiden, bildet sich ein elektrisches Feld innerhalb der Oxidschicht aufgrund der positiven Ladungsanreicherung an der Metall-Metalloxid-Grenzschicht und der negativen Ladungsanreicherung an der Metalloxid-Sauerstoff-Grenzschicht (vgl. Abbildung 2.6). Unter der Annahme, dass Raumladungen im Oxid vernachlässigt werden können, ist das elektrische Feld im Oxid homogen. Die Ionenstromdichte J_E , die daraus resultiert, wird aus der Ionenmobilität μ , dem konstanten elektrischen Feld E_0 und der Ionenkonzentration c zu $J_E = \mu E_0 c$ berechnet. Die Gesamtionenstromdichte ist nun die Summe aus der Diffusionsstromdichte J_D und der Feldstromdichte. Falls innerhalb der Oxidschicht weder Ionenstromquellen noch -senken existieren, muss die Gesamtionenstromdichte über das Oxid konstant sein. Somit ergibt sich

$$J = J_D + J_E = -D \frac{dc}{dL} + \mu E_0 c = J_0. \quad (2.14)$$

Bei Gleichung 2.14 handelt es sich um eine gewöhnliche lineare inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung. Ihre Lösung lautet

$$c(L) = c(0) \exp\left(\frac{\mu E_0 L}{D}\right) + \frac{J_0}{\mu E_0} \left[1 - \exp\left(\frac{\mu E_0 L}{D}\right)\right]. \quad (2.15)$$

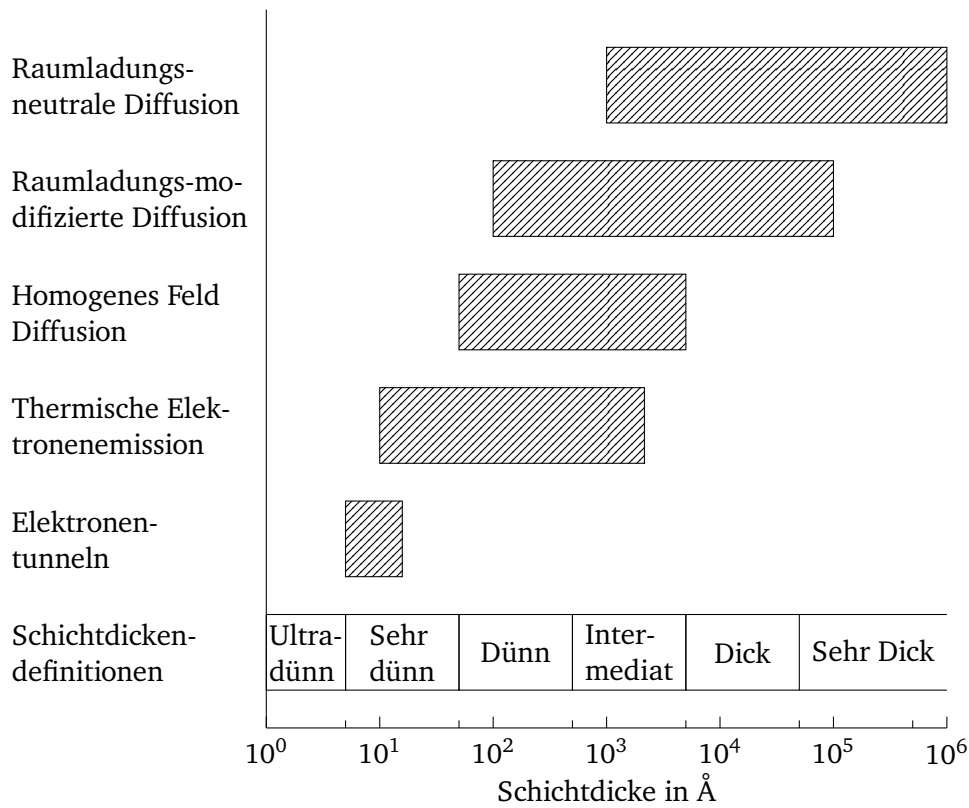


Abbildung 2.7: Schichtdickenwachstumsmodelle und deren Gültigkeitsbereiche sowie Schichtdickendefinitionen. Nach Fromhold³².

Damit kann umgekehrt die Gesamtionenstromdichte J_0 in der Abhängigkeit der Schichtdicke ausgerechnet werden. Anschließend wird Gleichung 2.15 nach J_0 aufgelöst, um

$$\frac{dL}{dt} = R\mu E_0 \frac{c(L) - c(0) \exp\left(\frac{\mu E_0 L}{D}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\mu E_0 L}{D}\right)} \quad (2.16)$$

zu erhalten. Obwohl es sich bei Gleichung 2.16 um eine nichtlineare inhomogene Differentialgleichung 1. Ordnung handelt, kann diese verhältnismäßig einfach mit der Substitution $\gamma = \exp\left(\frac{\mu E_0 L}{D}\right)$, anschließenden Trennung der Variablen und einer Integraltafel gelöst werden. Die resultierende exakte Lösung ist jedoch sehr unhandlich, weshalb Näherungen verwendet werden.³²

Dazu werden vier Fälle unterschieden. Wenn $c(0) \gg c(L)$ kommt es zur Diffusion von Kationen, was mit einer positiven Ionenmobilität beschrieben wird. Im umgekehrten Fall diffundieren entsprechend die Anionen und die Ionenmobilität ist negativ. Dies ist jedoch überlagert mit der Tatsache, dass die Metall-Metalloxid-Grenzschicht positiv oder negativ geladen sein kann. Eine negative Metall-Metalloxid-Grenzflächenladung begünstigt die Diffusion von Kationen und entsprechend verzögert eine positive Metall-Metalloxid-Grenzflächenladung den Diffusionsfluss. Die Richtung des elektrischen Feldes ist per Konvention festgelegt und für eine negative Grenzflächenladung ebenfalls negativ. Gleichung 2.16 wird exemplarisch für den Fall $c(0) \gg c(L)$ und ein negatives elektrisches Feld vereinfacht. Dafür werden die Abkürzungen $\alpha = -\mu E_0/D$ und $\beta = \alpha R\mu E_0 c_{\max}$ eingeführt. c_{\max} entspricht dabei immer der größeren von beiden Grenzflächenkonzentrationen. Gleichung 2.16 ergibt sich somit zu

$$\frac{dL}{dt} = R\mu E_0 \frac{c(L) - c(0) \exp(-\alpha L)}{1 - \exp(-\alpha L)} \quad (2.17)$$

$$= R\mu E_0 \frac{c(L) \exp(\alpha L) - c(0)}{\exp(\alpha L) - 1}. \quad (2.18)$$

Wird nun $c(0) \gg c(L)$ ausgenutzt, kann der erste Term im Zähler vernachlässigt werden, um

$$(\exp(\alpha L) - 1) dL = -R\mu E_0 c(0) dt \quad (2.19)$$

zu erhalten, das in den Grenzen $L(t=0) = 0$ und $L(t)$ integriert wird. Dadurch wird $\exp(\alpha L) - \alpha L = 1 + \beta t$ erhalten. Obwohl es sich dabei um eine transzendente Gleichung handelt, kann sie mithilfe von numerischen Methoden leicht an Messdaten angepasst werden. Die Ergebnisse der anderen drei Fälle werden analog erhalten und unterscheiden sich nur in der Vorzeichenkombination des Faktors αL im Exponenten der Exponentialfunktion und im zweiten Term der linken Seite des Ergebnisses. Abbildung 2.8 zeigt vergleichend die exakte und genäherte Lösungen des Modells der Diffusion im homogenen elektrischen Feld. Es wird ersichtlich, dass die Abweichungen erst bei sehr großen Zeiten erkennbar sind. Nach 300 Zeiteinheiten ist die relative Abweichung ca. 2,5%.³² Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen entsprechen 300 Zeiteinheiten ca. einer Stunde Reaktionszeit. Nach dieser Zeit konnte keine Zunahme der Schichtdicke mehr festgestellt werden, weshalb der Fehler von 2,5% in Kauf genommen wird, um die stark vereinfachte Auswertung durchführen zu können.

Im Vergleich mit Abbildung 2.7 fällt auf, dass die Beschreibung des Oxidwachstums mit dem Diffusionsmodell nur für Schichtdicken größer zehn Ångström möglich ist. Für sehr dünne und ultradünne Schichten wird ein gekoppelte Ströme Ansatz gewählt: der

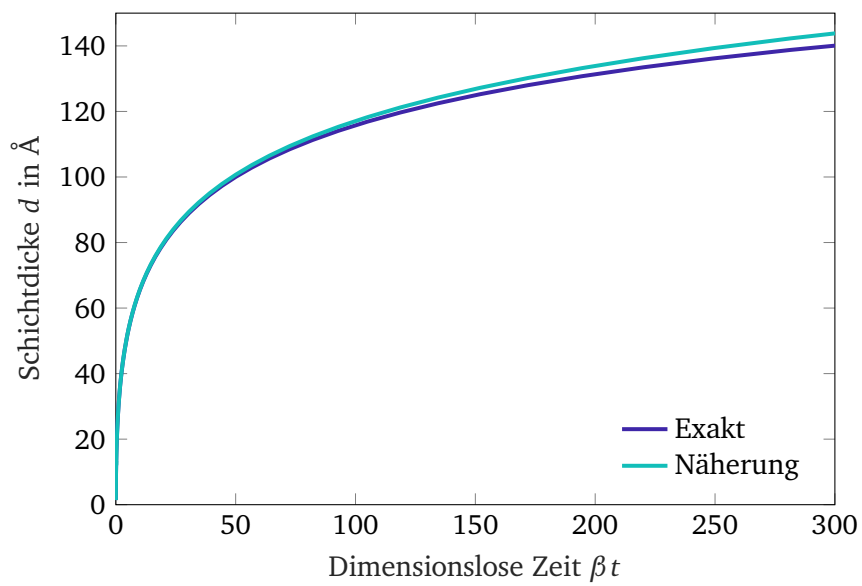


Abbildung 2.8: Vergleich der exakten mit der genäherten Lösung des homogenen Feld Diffusionsmodells für $\alpha = -0,04 \text{ \AA}^{-1}$ und $\beta = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Ionenstrom wird mit Elektronenstrom durch Tunneln überlagert. Dabei wird von der Ionenstromdichte J_I mit der Ladungszahl z_I und der elektrischen Stromdichte J_e mit der Ladungszahl $z_e = -1$ ausgegangen. Im stationären Fall muss die Summe über die mit der Ladungszahl gewichteten Stromdichten gleich null sein, das heißt $z_I J_I - J_e = 0$. Dies wird als kinetische Bedingung beschrieben. Für die Ionenstromdichte wird

$$J_I = 4a\nu \exp(-W/k_B T) \sinh(zeE_0 a/k_B T) \frac{c(L) - c(0) \exp(zeE_0 L/k_B T)}{1 - \exp(zeE_0 L/k_B T)} \quad (2.20)$$

verwendet, welche den Ionenstrom in einem kristallinen Gitter mit der Gitterlänge a beschreibt, der Diffusionshürde W und dem Frequenzfaktor ν sowie der Elementarladung e . Die Tunnelstromdichte der Elektronen wird durch

$$J_e = \frac{1}{8\pi^2 \hbar L^2} \left\{ (2\chi_0 - eV_K) \exp\left(-\frac{2L\sqrt{m_e(2\chi_0 - eV_K)}}{\hbar}\right) - (2\chi_L + eV_K) \exp\left(-\frac{2L\sqrt{m_e(2\chi_L + eV_K)}}{\hbar}\right) \right\} \quad (2.21)$$

beschrieben, wobei \hbar und m_e ihre Standardbedeutung besitzen. χ_0 ist die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband des Metalls und dem Leitungsband des Oxids und χ_L ist der Energieunterschied zwischen dem Energieniveau des adsorbierten O^- und dem Leitungsband des Oxids. V_K bezeichnet das kinetische Potential, welches das elektrische Feld E_0 erzeugt. Da das kinetische Potential a priori nicht bekannt ist, wird die kinetische Bedingung genutzt, um für alle relevanten Schichtdicken L das kinetische Potential zu berechnen. Da es sich bei der kinetischen Bedingung um eine transzendente Gleichung handelt, müssen zum Lösen numerische Methoden wie das Newton-Verfahren verwendet werden. Wenn das kinetische Potential gefunden wurde, kann über den Standardwachstumskinetikansatz und die Ionenstromdichte das Schichtdickenwachstum bestimmt werden.³²

2.5 Topographische Beschreibung einer Oberfläche

2.5.1 Grundbegriffe und Definitionen

Wie bereits in Abbildung 2.1 dargestellt, besitzt die mikroskopische Oberfläche einer augenscheinlich glatten makroskopischen Fläche in der Regel mikroskopische Abweichungen zu der nominal glatten Oberfläche. In der Technik wird die Gestaltabweichung einer Oberfläche in mehrere Ordnungen unterteilt. Nach DIN 4760 (1982-06) setzt sich

die tatsächliche Oberfläche aus der Formabweichung, Welligkeit und Rauheit zusammen.³³ Diese verschiedenen Ordnungen werden durch die Zerlegung der Oberfläche durch Anwendung von Filter mit verschiedenen Grenzwellenlängen erreicht. Die Bestimmung der Grenzwellenlängen ist stark abhängig vom Messobjekt. Somit können keine allgemein gültigen Werte für die Grenzwellenlängen angegeben werden.³⁴

In Abbildung 2.9 sind beispielhaft zwei Profile gezeigt. Dabei wird die Profilhöhe z gegen die Profillänge x aufgetragen. Bei der oberen Kurve handelt es sich um eine gemeinsame Darstellung des Welligkeitsprofils und des Rauheitsprofils. Die untere Kurve hingegen zeigt das isolierte Rauheitsprofil. Die horizontalen Linien deuten die nach den Gleichungen 2.22 bis 2.25 berechneten Kenngrößen an. Es ist zu sehen, dass die Kenngrößen von einander abweichen. Zur Unterscheidung der Kenngrößen, die auf Basis verschiedener Profilordnungen bestimmt werden, werden üblicherweise verschiedene Formelzeichen verwendet. Die aus dem Primärprofil bestimmten Kenngrößen erhalten als Formelzeichen ein P , aus dem Welligkeitsprofil ein W und aus dem Rauheitsprofil ein R .³⁴

Da die Definitionen der verschiedenen Kenngrößen unabhängig von der Wahl des Profils sind, wird das Formelzeichen X in der allgemeinen Definition verwendet. Gängige Kenngrößen sind die quadratische Abweichung X_q , die arithmetische Abweichung X_a , sowie der Maximal- und Minimalwert X_{\max} und X_{\min} .

$$X_q = \frac{1}{L} \sqrt{\int_0^L (z(x) - z_m)^2 dx} \quad (2.22)$$

$$X_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x) - z_m| dx \quad \text{mit} \quad z_m = \frac{1}{L} \int_0^L z(x) dx \quad (2.23)$$

$$X_{\max} = \max(z(x)) \quad (2.24)$$

$$X_{\min} = \min(z(x)) \quad (2.25)$$

Hierbei steht L für die Messstrecke des Profils. DIN EN ISO 21920-2 definiert noch eine Vielzahl weiterer Kenngrößen, die sich im wesentlichen auf den Gradienten sowie die Krümmung, Schiefe und Kurtosis beziehen. Diese Größen werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet, da sie wenig zur Beschreibung der lateralen und vertikalen Ausdehnung eines Körpers beitragen. Unter Verwendung der Kenngrößen aus den Gleichungen 2.22 bis 2.25 ist der vertikale Teil des Höhenprofils ausreichend beschrieben. Das Höhenprofil enthält jedoch ebenfalls laterale Informationen. In der neusten Fassung der DIN EN ISO 21920-2 vom Dezember 2022 wird die Autokorrelationsfunktion herangezogen, um laterale Informationen aus den Höhenprofilen zu extrahieren. In

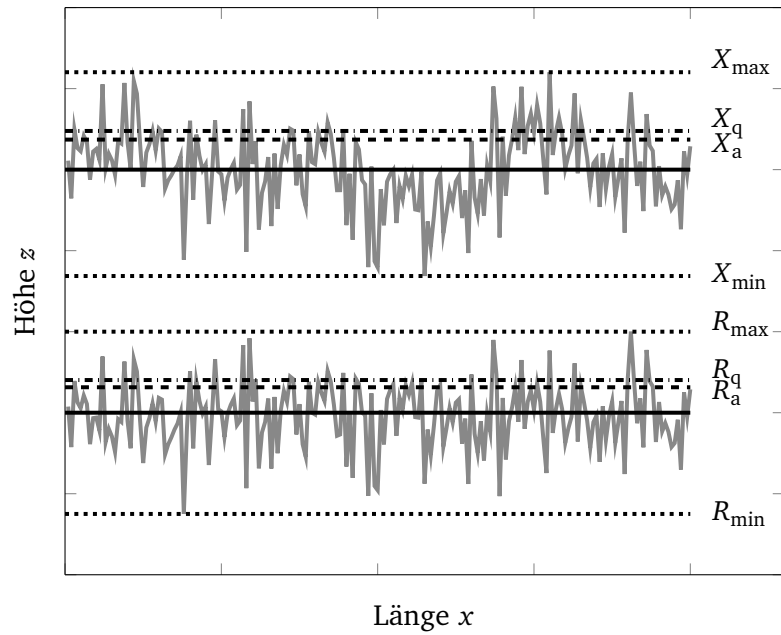


Abbildung 2.9: Oben synthetisches Primärprofil (Welligkeit und Rauheit), unten extrahiertes Rauheitsprofil. Für beide Profile sind die berechneten Oberflächenkenngrößen quadratisches Mittel, arithmetisches Mittel, sowie Minimal- und Maximalwert berechnet und dargestellt als Linien. Die Kenngrößen sind abhängig von der Wahl des Profils.

dieser Arbeit werden die Methoden von Nečas und Klepetek verwendet.³⁵ Sie basieren ebenfalls auf der Verwendung der Autokorrelationsfunktion. Darüber hinaus werden jedoch auch die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion und die Leistungsspektraldichte aus den Profilen bestimmt. Anschließend wird angenommen, dass die Höhenkoordinate eines Profils Gauss-verteilt ist. Für eine Gaussverteilung können die statistischen Funktionen analytisch berechnet werden. Dadurch kann die Autokorrelationslänge T aus einer numerischen Regression der verarbeiteten Profildaten gewonnen werden. Die statistischen Funktionen werden in dieser Arbeit nach der folgenden Definition verwendet:

Autokorrelationsfunktion

$$G(\tau) = \frac{1}{L} \int_0^L z(x)z(x + \tau) dx \quad G_{\text{Gauss}}(\tau) = X_q^2 \exp(-\tau^2/T^2) \quad (2.26)$$

Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

$$H(\tau) = \frac{1}{L} \int_0^L (z(x) - z(x + \tau))^2 dx \quad H_{\text{Gauss}}(\tau) = 2X_q^2 [(1 - \exp(-\tau^2/T^2))] \quad (2.27)$$

Leistungsspektraldichte

$$W(K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-iK\tau) d\tau \quad W_{\text{Gauss}}(K) = \frac{2X_q^2 T}{2\sqrt{\pi}} \exp(-K^2 T^2/4) \quad (2.28)$$

2.5.2 Messverfahren

Das Höhenprofil einer Oberfläche wird üblicherweise im Tastschnittverfahren bestimmt.³⁶ Dabei wird die Höheninformation mithilfe eines Stylus gemessen, der kontrolliert über eine Oberfläche bewegt wird. Die Auslenkung des Stylus wird aufgezeichnet, sodass eine Messkurve erhalten wird. Die Messkurve beschreibt allerdings nicht die tatsächliche Oberfläche, sondern eine Faltung der Stylusgeometrie mit der tatsächlichen Oberfläche. Dieser Effekt kann umso besser vernachlässigt werden, je kleiner die Spitze im Vergleich zur Oberflächenbeschaffenheit ist. Aus diesem Grund wurden im 20. Jahrhundert immer feinere mechanische Messverfahren entwickelt.³⁶

Das vorläufige Ende dieser Entwicklung markiert die Erfindung des Rasterkraftmikroskops.³⁷ Dabei wird idealerweise eine atomarfeine Spitze an eine Oberfläche angenähert, bis die physikalischen Kräfte zwischen der Spitze und der Oberfläche zu einer Auslenkung des Balkens führen, an dem die Spitze befestigt ist. Die Auslenkung des Balkens wird mithilfe eines Lasers, der auf die Rückseite des Balkens fokussiert ist, auf eine Photodiode übertragen, sodass eine starke Vergrößerung erreicht wird. Dadurch ist es

möglich, Höhengauslenkungen im Subnanometerbereich zu messen. Die laterale Auflösung des Mikroskops ist abhängig von der Art der Translation der Spitze über die Oberfläche.³⁷ Wenn Piezokristalle verwendet werden, kann die Auflösung ebenso im Subnanometerbereich liegen. Werden Tauchspulen verwendet, ist eine Auflösung von einigen 10 nm mit geringem Aufwand erreichbar.

Parallel zur Entwicklung der Tastschnittverfahren konnten sich ebenfalls elektromagnetische Verfahren etablieren. Diese Verfahren können die tatsächliche Oberfläche direkt vermessen, sind jedoch durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt. Beispielhaft dazu zu nennen, ist die Konfokalmikroskopie.

2.5.3 Praktische Überlegungen

Insbesondere die technische Literatur zur Oberflächencharakterisierung und damit einhergehend der Rauheitsbestimmung zielt auf die Qualitätskontrolle während der mechanischen Fertigung von Bauteilen ab.^{33,34,36,38–40} Die Einteilung des Primärprofils in verschiedene Ordnungen hat den Sinn, die Ordnungen mit unterschiedlichen Aspekten der Fertigung zu verbinden und dabei auftretende Fehler zuordnen zu können. Ein stumpfes Spanwerkzeug wird beispielsweise die Welligkeit beeinflussen, während die Rauheit stärker durch die Spanablösungsfähigkeit des entsprechenden Materials und von Schleif- und Polierprozessen beeinflusst wird. Wohingegen eine Formabweichung durch falsch kalibrierte Maschinen oder unzureichend geschultes Personal verursacht werden kann.

In dieser Arbeit sollen jedoch Metall(oxid)oberflächen auf Längenskalen von einigen zehn Nanometern bis wenigen Mikrometern untersucht werden. Aufgrund der Wahl des Messbereichs ist die Formabweichung nicht anwendbar, da sie erst auf größeren Skalen auftritt. Weiterhin werden in dieser Arbeit Siliciumeinkristalle als Proben verwendet. Die Einkristalle haben bereits bei dem Bezug eine atomar glatte Oberfläche. Alle Abweichungen davon, die während der Probenpräparation auftreten können, sollen als solche erfasst werden. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, das Primärprofil in seine Ordnungen zu zerlegen.

2.6 Das System Si/SiO₂

Silicium ist der am häufigsten vorkommende Halbleiter im für den Menschen zugänglichen Teil der Erdkruste. Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität kommt es praktisch nicht gediegen in der Natur vor. Elementar wird Silicium durch Reduktion von Quarz, also Siliciumdioxid, mit Kohle bis zu einer Reinheit von 99,7% gewonnen. Durch das ma-

gnetische Czochralski-Verfahren werden ca. 95% des technisch hergestellten Siliciums zum Reinstsilicium aufgearbeitet. Mit einem typischen Unreinheitenanteil von wenigen ppm eignet es sich sehr gut zur Herstellung von Halbleitern. Diese wiederum finden in vielen modernen Produkten von der Solarzelle bis zum Mikrochip Anwendungen.⁴¹

Als dünne Trennschicht zwischen verschiedenen dotierten Siliciumschichten kommt wieder Siliciumdioxid eingesetzt und ist somit technisch sehr relevant.^{13,41} Gleichzeitig ist es jedoch auch aus chemischer Sicht aufgrund seines amphoteren Charakters interessant.⁴¹ Siliciumdioxid kann in einer Vielzahl von Modifikationen vorkommen. Abbildung 2.10 zeigt das Phasendiagramm in einem Druckbereich von 0 bis 10 kbar und 800 bis 2200 K und Tabelle 2.1 führt deren kristallographische Eigenschaften und die Dichten der Modifikationen aus dem Phasendiagramm auf. Bei geringen Drücken ist

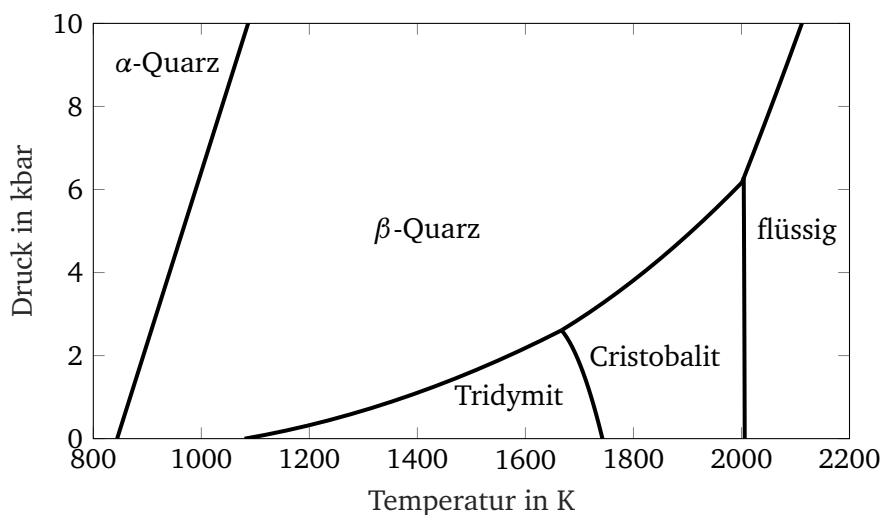


Abbildung 2.10: Phasendiagramm von Siliciumdioxid.⁴²

zunächst bis ca. 850 K der α -Quarz die stabilste Siliciumdioxid-Modifikation. Zwischen ca. 850 K und 1100 K ist die hexagonale β -Quarz am stabilsten. Anschließend wird die β -Tridymit-Modifikation bis ca. 1750 K eingenommen. Bevor das Siliciumdioxid bei ungefähr 2000 K schmilzt, ist die kubische β -Cristobalitphase am stabilsten. Im Hochvakuum läuft die Synproportionierungsreaktion von Si mit SiO₂ zu SiO schon bei Temperaturen von unter 1000 K spontan ab. Dies kann genutzt werden, um durch bloßes Aufheizen einer Siliciumprobe die native Oxidschicht zu entfernen, da SiO als Gas die Oberfläche verlässt. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.11 zeigt den Sau-

Tabelle 2.1: Kristallographische Eigenschaften und Dichten der verschiedenen Siliciumdioxidmodifikationen. Wenn zwei Gitterlängen angegeben sind, ist die erste Länge entlang der kristallographischen Achse a und die zweite Länge entlang der c -Achse.⁴¹

Eigenschaft	amorph	α -Quarz	β -Quarz	β -Tridymit	β -Cristobalit
Kristallsystem	–	trigonal	hexagonal	hexagonal	kubisch
Gitterlänge in Å	–	4,91 5,41	5,00 5,46	5,05 8,26	7,14
Dichte in g cm ⁻³	2,19	2,65	2,65	2,27	2,33

erstoffdampfdruck in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur.⁴³ Dabei können vier Bereiche unterschieden werden. Die erste Kurve oben links ist der Dampfdruck von Siliciummonoxid über Silicium und Siliciumdioxid. Für eine quantitative Synproportionierung muss der Druck unterhalb dieser Linie sein. Die dicke graue Linie markiert den Wechsel von der oxidierten Oberfläche zur elementaren. Wenn die Temperatur weiter steigt, wird der Dampfdruck von elementarem Silicium erreicht. Dann beginnt Silicium zu sublimieren.

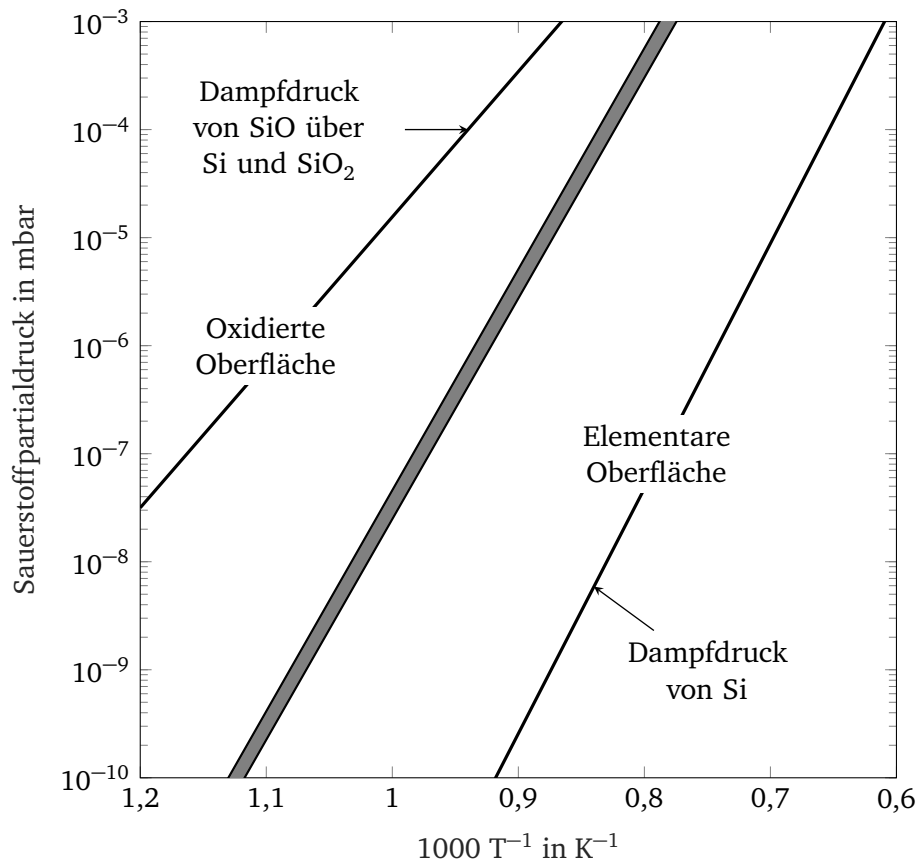


Abbildung 2.11: Phasendiagramm von Silicium, Siliciummonoxid und Siliciumdioxid. Die inverse Temperatur an der Abszisse ist absteigend aufgetragen, sodass die Temperatur nach rechts hin zunimmt. Nach Lander and Morrison⁴³.

3 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine integrierte (U)HV Anlage zur Synthese und Deposition von Clustern, zur Präparation von Oberflächen und zur Charakterisierung des Gesamtsystems bestehend aus Cluster und Träger optimiert bzw. aufgebaut, deren Komponenten im Folgenden beschrieben werden.

3.1 Übersicht

Abbildung 3.1 zeigt ein Schema der Apparatur aus der Vogelperspektive. Die Apparatur lässt sich in die vier Teilbereiche Clustersynthese und -deposition, Oberflächenpräparation, Oberflächenanalyse und Probenlager bzw. Vakuumschleuse einteilen. Da die Clustersynthese nicht Teil dieser Arbeit ist, wird darüber nur kurz beschrieben: in einer Magnetron-Sputter-Quelle wird durch den Beschuss eines Metallzylinders mit Argonionen ein Metallplasma gebildet. Dieses Plasma wird mit einem Gasgemisch aus kryogenem Helium und Argon gekühlt, wodurch Cluster kondensieren. Anschließend wird das Gas-Cluster-Gemisch durch eine effusive Expansion in einen Molekularstrahl überführt. Der Molekularstrahl wird über einen Quadrupolmassfilter und Quadrupolionendeflektor auf eine einzige Clusterspezies reduziert. Dies kann mithilfe eines Flugzeugmassenspektrometers überprüft werden. Abschließend wird der monodisperse Molekularstrahl auf eine zuvor präparierte Oberfläche geleitet. Dies alles findet in einem differentiellgepumpten Vakuumsystem statt, sodass die Deposition bei einem Arbeitsdruck von ca. 10^{-7} mbar durchgeführt werden kann.

Die zentrale Kammer mit einem Basisdruck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar dient als Lager für bis zu 24 Omicronprobenträger. Die Apparatur kann mit neuen Proben über die Vakuumschleuse bestückt werden. Damit die Auspumpzeiten möglichst kurz sind, wird diese Kammer mit trockenem Stickstoff geflutet, wenn sie atmosphärischen Druck erreichen soll. Weiterhin steht dem Arbeitskreis eine mobile Vakuumkammer zur Verfügung. Diese Kammer wird mit der NEXTorr Z 100 von SAES, einer Kombination aus passivem Gettermaterial und einer aktiven Ionengerterpumpe, auf einen Basisdruck von ca. 10^{-10} mbar gebracht. Dadurch ist ein Probentransport unter UHV-Bedingungen

zum Photoelektronenspektrometer der Jaegermann/Hofmann-Gruppe im Fachbereich
Materialwissenschaften möglich.

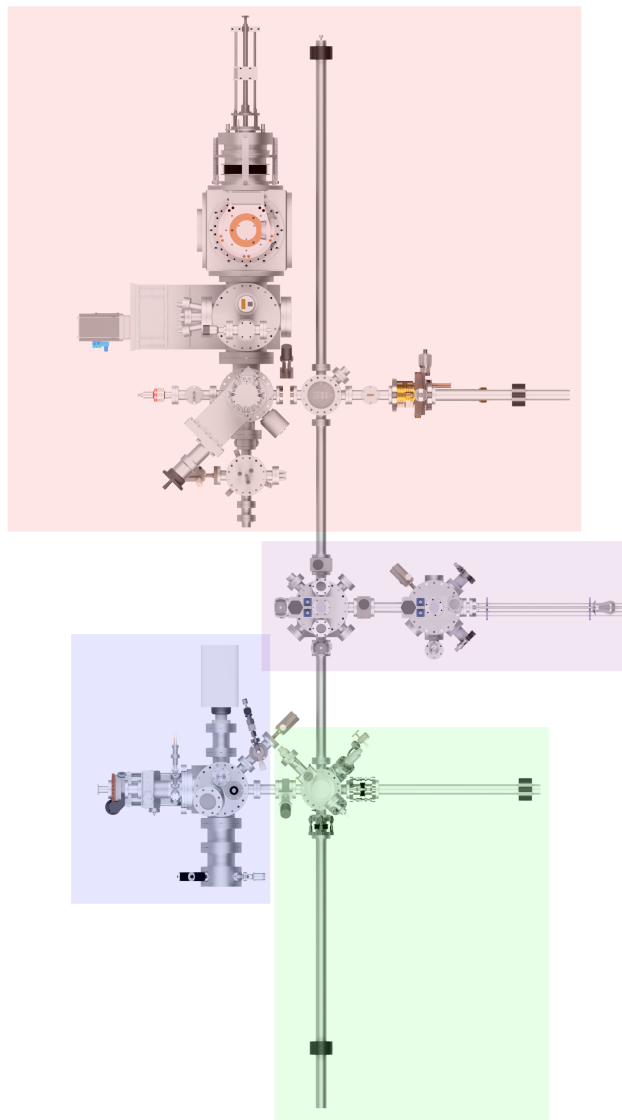


Abbildung 3.1: Übersicht der integrierten (Ultra-)Hochvakuumanlage. Die Clustersynthese und -deposition sind in rot hinterlegt und die Oberflächenpräparation grün, die Charakterisierung der Proben ist in blau und die zentrale Kammer sowie die Probenschleuse sind violett. Die Apparatur hat ungefähr die Dimensionen 5 m × 2 m.

3.2 Präparationskammer

Die Präparationskammer dient zur Herstellung und Reinigung von Oberflächen. Um die Reinheit einer Oberfläche zu gewährleisten, wird die Kammer durch die Turbomolekularpumpe Pfeiffer-Balzars TPU 240 mit einer Saugleistung von 230 L s^{-1} in Verbindung mit der Drehschieberpumpe Varian DS 102 mit einer Saugleistung von $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ evakuiert. Zwischen den zwei Stufen der Vakuumerzeugung befindet sich eine Dampfsperre, die verhindert, dass Öl aus der Drehschieber- in die Turbomolekularpumpe gelangt. So wird ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht. Wie in Abbildung 3.2 gezeigt, können über Membranventile Argon oder Sauerstoff in eine Mischbatterie geleitet werden. Die Mischbatterie ist ebenfalls über ein Membranventil mit einer Vakuumleitung verbunden. Der Inhalt der Mischbatterie kann anschließend über ein Feindosierventil in die Vakuumkammer geleitet werden.

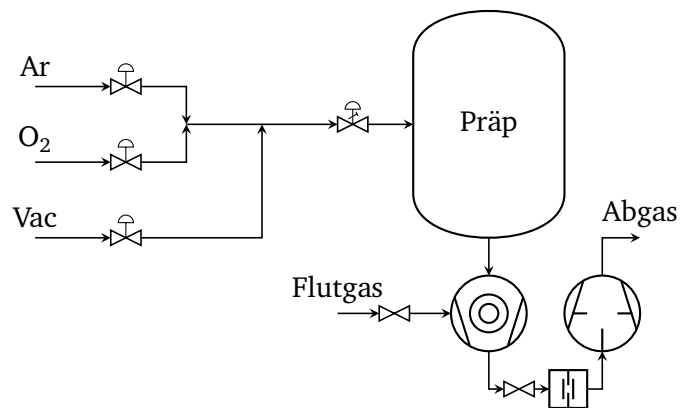


Abbildung 3.2: Flussschema der Gasversorgung und Pumpen der Präparationskammer (Präp). Argon und Sauerstoff können über Membranventile in eine Mischbatterie gefüllt werden, die ebenfalls mit einer weiteren Leitung evakuiert werden kann. Nach dem die Mischbatterie mit Gas gefüllt ist, kann ein Feindosierventil zur Präparationskammer geöffnet werden, um dort einen Druck zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ und 10^{-4} mbar einzustellen. Das Vakuum wird von einer Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe erzeugt. Damit kein Öl von der Drehschieberpumpe in die Turbomolekularpumpe gelangt befindet sich eine Dampfsperre zwischen den beiden Pumpen.

Zur Probenpräparation ist die Kammer mit der Zerstäuberkanone IQE 11/35 mit

dem Netzteil PU-IQE 11/35 - 5kV der Firma Specs ausgestattet. Weiterhin befindet sich in der Kammer ein Ultrahochvakuum-Hochtemperaturreaktor zur Aufreinigung von Metalloberflächen und der gezielten Präparation von Oxiden. Der Reaktor stellt einen essentiellen Teil dieser Arbeit dar und wird deshalb im Detail in Kapitel 4 beschrieben. Prinzipiell wird ein BN-Strahlungsheizer in einem Niob-Strahlungsschild verwendet, um Proben direkt durch thermische Strahlung zu heizen. So können Temperaturen bis zu 1500 K mit Heizraten von bis zu 10 K s^{-1} erreicht werden.

Zum Transfer sind zwei Vakuumtranslatoren der Firmen Hositrad bzw. Huntington in der Kammer integriert, die mit einem Bajonettverschluss oder einem Probenwagen ausgestattet sind, um Omicronprobenträger zu transportieren.

3.3 Analysekammer

In der Analysekammer finden die niederenergetische Elektronenbeugung (engl. low energy electron diffraction, kurz: LEED), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) statt. Die hohen Druckanforderungen der drei Methoden werden durch ein dreistufiges Pumpsystem sichergestellt. Die Drehschieberpumpe Duo 16 B aus dem Hause Pfeiffer evakuiert mit einer Saugleistung von $16 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ die Turbomolekularpumpe Pfeiffer-Balzars TPH 035, die selbst eine Saugleistung von 30 L s^{-1} besitzt. Die Turbomolekularpumpe wiederum ist die Vorpumpe für die Leybold TW 700 Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 680 L s^{-1} . Die Verwendung von zwei Turbomolekularpumpen auf der (Ultra-)Hochvakuumseite reduziert die Auspumpzeiten signifikant. Bei einer Ausheiztemperatur von ca. 130°C erreicht die Kammer ihren Enddruck von $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ innerhalb von zwei Tagen.

Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, ist das Kernstück der Kammer die heiz- und kühlbare Probenstation aus Sauerstoff-freiem Kupfer bzw. Kupferberyllium. Wenn die Kupferstation gekühlt wird, befindet sie sich in direktem Kontakt mit flüssigem Stickstoff, sodass im Betrieb die Basistemperatur 85 K beträgt. Mithilfe des Bornitridheizers als Wärmequelle kann die Temperatur der Station auf bis zu 600 K mit Hilfe des Temperaturreglers Eurotherm 3216 von Schneider electric geregelt werden. Der thermische Kontakt zwischen der Kupferstation und dem Probenträger wird dabei durch Schraubendruckfedern aus der Nickelbasis-Legierung Alloy X-750 sichergestellt, die über den kompletten Temperaturbereich ihre Elastizität beibehalten. Der flüssige Stickstoff wird durch das Rohr rechts der Kupferstation geleitet und ist an einem vierachsigen UHV Manipulator angebracht. Die Bewegung der Probenstation in den drei Raumrichtungen und um seine Achse ermöglicht es, die Probe wahlweise in Position für den Restgasanalysator Prisma 200 von Pfeiffer oder für die LEED/AES-Kombination BDL600IR-LMX-ISH der

Firma OCI Vacuum Microengineering zu positionieren. Über das Feindosierventil, das sich unten links in der Abbildung befindet, können Gase im Druckbereich von $3 \cdot 10^{-10}$ bis 10^{-6} mbar in die Kammer dosiert werden. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Kammer befindet sich in der Dissertation von Florian Neuberger.⁴⁴

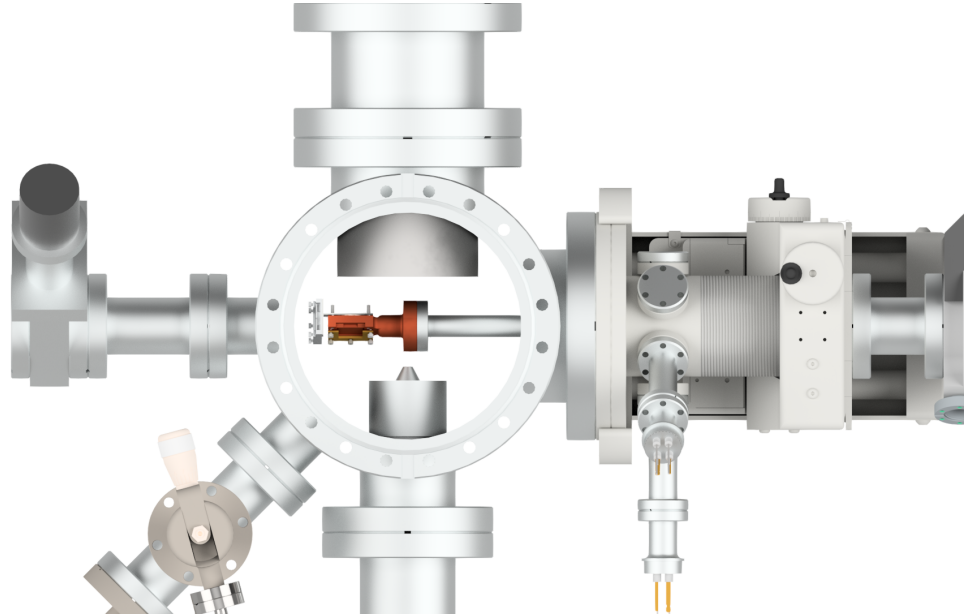


Abbildung 3.3: Detailansicht der Analyse- und Probenkammer. Im Zentrum der Kammer befindet sich eine Probenstation aus Sauerstoff-freiem Kupfer bzw. Kupferberyllium. Die Probenstation kann durch einen vierachsigen Manipulator in den drei Raumrichtungen bewegt und um die eigene Achse gedreht werden. Dadurch ist es möglich, die Probe wahlweise an die Elektronenoptik oben im Bild oder an den Restgasanalysator unten im Bild zu bewegen. Über das Feindosierventil unten links können Gasdrücke zwischen $3 \cdot 10^{-10}$ und 10^{-6} mbar eingestellt werden.

3.4 Probenträgersystem

Die Apparatur ist auf Probenträger der Firma Scienta Omicron ausgelegt, die in Abbildung 3.4 dargestellt sind. Die Probenträger zeichnen sich durch ihre ca. $4 \times 4 \text{ mm}^2$

großen Fahnen aus. Die Fahnen ermöglichen das einfache Greifen des Probenträgers mithilfe eines Bajonettverschlusses oder eines sogenannten Wobble-Sticks. Das Fähnchen ist an einer ca. 15 mm hohen und 18 mm breiten Fläche befestigt. An dieser Fläche können Proben auf verschiedene Arten angebracht werden. In der Arbeitsgruppe Schäfer werden überwiegend gefräste Vertiefungen mit den Maßen $10,1 \times 10,1 \times 0,4 \text{ mm}^3$ verwendet. In den Vertiefungen werden quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 10 mm gelegt und anschließend über zwei M1,6 Schrauben mit dem Probenträger fest verbunden.

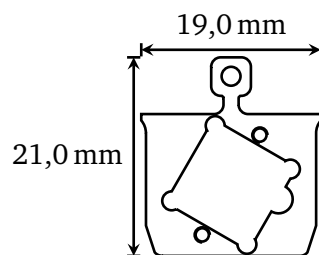


Abbildung 3.4: Der Probenträger der Frima Scientia Omicron hat Abmaße von 19 mm und 21 mm. Charakteristisch ist seine Fahne mit Loch. Diese Fahne kann von Bajonettgreifer und sogenannten Wobble Sticks gegriffen werden. Daran angeschlossen ist eine ca. 19 mm auf 15 mm große Fläche. In der Arbeitsgruppe Schäfer befindet sich auf dieser Fläche eine $10,1 \times 10,1 \text{ mm}^2$ große Vertiefung und zwei M1,6 Gewindelöcher.

3.5 Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen (engl. atomic force microscopy, kurz: AFM) Aufnahmen werden mit dem kommerziellen Bench-top Gerät Easyscan 2 aus dem Hause nanosurf durchgeführt. Die Messungen finden im Tappingmodus an Luft mit der NCLR Spitze bei einer Anregungsfrequenz von 150 kHz statt. Die Messdaten werden teilweise mit dem Open Source Programm Gwyddion⁴⁵ sowie mit selbst entwickelten MATLAB Skripten ausgewertet.

Da sich das Mikroskop ca. 2 m von der UHV-Anlage entfernt befindet, ist in den AFM Aufnahmen ein periodisches Rauschen bei 50 Hz wahrnehmbar. Um dieses Rauschen zu minimieren, wurde ein Schwingungsgedämpfter Tisch entwickelt. Der Tisch besteht aus drei Luftfedern Faebi 50 BR-7 der Firma Bilz, auf denen quadratische Stahlplatten mit einer Kantenlänge von ca. 330 mm und einer Dicke von 5 mm aufgestapelt sind. Die

kombinierten Stahlplatten haben ein Gewicht von ca. 150 kg. Der Aufbau dämpft das Rauschen bei 50 Hz ca. um den Faktor 30 (vgl. Abbildung 7.3).

Zur lateralen und Vertikalen Kalibrierung des AFMs wurde ein Testraster mit bekannten Strukturen verwendet. An jedem Messtag wurde somit zunächst das Testraster vermessen, um in der folgenden Auswertung, die Kalibrierfaktoren einfließen lassen zu können. Der laterale Messbereich beträgt ca. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, der vertikale Messbereich ist auf ca. 600 nm begrenzt. Dabei wird eine laterale Auflösung von 10 nm und eine vertikale Auflösung von bis zu 40 pm laut Hersteller erreicht.

4 Konstruktion und Aufbau einer Ultrahochvakuum Strahlungsheizung

4.1 Heizungsspezifikationen

Die Heizung soll insbesondere für die Präparation von Silicium- und Siliciumdioxidoberflächen eingesetzt werden. Nach Abbildung 2.11 sind dafür Temperaturen im Bereich von 1000 K bis 1500 K notwendig. Gleichzeitig erlaubt eine entsprechende Heizung auch die Präparation der meisten metallischen Oberflächen.⁴⁶ Da die Heizung im UHV eingesetzt werden soll, müssen die Dampfdrücke der verwendeten Materialien bei 1500 K geringer als 10^{-8} mbar sein. Weiterhin soll der Aufbau in eine zylindrische Kammer mit DN 100 CF Basisflanschen passen, womit der Durchmesser auf maximal 100 mm begrenzt ist. Eine Höhenbegrenzung von 35 mm ergibt sich aus den Platzanforderungen der bereits existierende UHV Translatoren in der Präparationskammer. Außerdem muss der Transfer von Omicronprobenträger in die Heizung gewährleistet sein.

4.2 Heizkonzepte im Ultrahochvakuum

Typischerweise werden metallische Oberflächen gereinigt, indem Adsorbate zunächst durch Argonionenbeschuss abgetragen werden. Dabei wird zeitgleich auch immer die Oberfläche beschädigt. Zum Regenerieren einer kristallinen Oberfläche sind hohe Temperaturen notwendig, da der Selbstdiffusionskoeffizient in Festkörpern bei Raumtemperatur sehr gering ist. Aus diesem Grund werden die meisten Metalle auf über 1000 °C erhitzt. Durch kontrolliertes, langsames Abkühlen werden energetisch bevorzugte, kristalline Oberflächenrelaxationen erreicht.⁴⁶

Nun existieren mehrere Möglichkeiten, Probenkristalle im Ultrahochvakuum auf über 1000 °C zu erhitzen. Die naheliegendste ist, einen hochschmelzenden Metalldraht an der Probe zu befestigen und diesen als Widerstandsheizung zu benutzen. In einer Glühbirne werden auf diese Art Temperaturen bis zu 3000 °C erreicht. Insbesondere im Bereich der TPD ist dies eine gängige Art, Probenkristalle zu heizen.⁴⁷⁻⁴⁹ Zum einen werden

hohe Temperaturen erreicht, zum anderen können ebenfalls Heizraten in einem großen Bereich gefahren werden. Allerdings ist in diesem Design die Probe unbeweglich an dem Draht fixiert. Dadurch muss bei jedem Probenwechsel das Vakuumsystem belüftet werden und es werden lange Wartezeiten zwischen einzelnen Messungen in Kauf genommen, um den Enddruck der Kammer wieder zu erreichen.

Eine Widerstandsheizung basiert auf der Wärmeübertragung durch Leitung und kann selbstverständlich auch so konstruiert sein, Probenträger aufzunehmen. In Kapitel 2.1 wurde allerdings gezeigt (siehe Abbildung 2.3), dass die Wärmeleitung empfindlich vom Anpressdruck der beiden Festkörper abhängt. Soll die Probe jedoch reproduzierbar in die Heizvorrichtung einführbar sein, darf der Anpressdruck nicht zu groß sein. Somit sind die Endtemperatur und Heizrate im Vergleich zur fixierten Widerstandsheizung stark limitiert.

Da Wärmetransport durch Konvektion im Vakuum nicht möglich ist, bleibt nur noch der Wärmetransport durch Strahlung. Ein Strahlungsheizer hat darüber hinaus den Vorteil, dass der Wärmefluss direkt durch die Oberfläche der Probe fließt, statt durch die Rückseite des Probenträgers zur Probe hin. Dabei lassen sich prinzipiell drei Strahlerarten unterscheiden: Elektronen, Laser und thermische Strahler. Elektronenstrahlheizungen sind ebenfalls etabliert in der Oberflächenforschung und können kommerziell erworben werden. Sie erreichen Temperaturen von über 3000 °C.⁵⁰ Allerdings sind Elektronenstrahlheizer teuer in der Anschaffung, komplex in der Bedienung und auf leitende Proben begrenzt. Eine Laserstrahlheizung ist bisher noch nicht so weit verbreitet, allerdings sind ebenfalls kommerzielle Geräte erhältlich.⁵¹ Auf die Laserstrahlheizung treffen alle Vor- und Nachteile des Elektronenstrahlheizers zu, mit der Ausnahme, dass sie nicht auf leitende Proben begrenzt ist und die Maximaltemperatur bei etwa 1500 °C liegt.

Ein thermischer Emitter erreicht Temperaturen von ca. 1500 °C bis 2000 °C, da er sich bei höheren Temperaturen zersetzt oder der Dampfdruck der verwendeten Materialien zu groß wird. Gleichzeitig ist die Wärmestromdichte geringer als bei einem Elektronen- oder Laserstrahl. Dafür sind die Anschaffungskosten deutlich geringer und der Betrieb ist ähnlich einfach wie bei einer Widerstandsheizung.

Tabelle 4.1 fasst die Vor- und Nachteile der verschiedenen Heizungsmöglichkeiten nochmals zusammen.

Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile von verschiedenen UHV-Heizkonzepten. Die Angaben zu Endtemperaturen und Heizraten sind Datenblättern entnommen bzw. wissenschaftlichen Veröffentlichungen.

Art	Temperatur	Heizraten	Flexibilität	Effizienz	Kosten
Widerstand, direkt ^{47,48}	2500 K	100 K s ⁻¹	gering	hoch	gering
Widerstand, indirekt ⁴⁹	1300 K	10 K s ⁻¹	mittel	mittel	gering
Elektronen ^{48,50}	>3000 K	100 K s ⁻¹	mittel	hoch	hoch
Laser ⁵¹	1800 K	<10 K s ⁻¹	mittel	hoch	hoch
Thermischer Emitter	1500 K	10 K s ⁻¹	hoch	mittel	gering

4.3 Vorüberlegungen zum Aufbau einer thermischen Strahlungsheizung

Alle Konzepte der in Kapitel 4.2 vorgestellten Heizungen erfüllen die Temperaturanforderungen des geplanten Aufbaus. Daher wurde sich aufgrund der Flexibilität und der Kosten für eine Heizung auf Basis eines thermischen Emitters entschieden. Für einen thermischen Emitter kommen die Refraktärmetalle aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte und Keramiken in Frage.⁴¹ Die tatsächliche Eignung eines Metalls wird jedoch vom Dampfdruck bei der zu erreichenden Endtemperatur des Metalls bestimmt. Dafür wird eine typische Heizleistung von 250 W angenommen, eine Oberfläche von 2,5 cm², was in etwa der Wendel einer Glühbirne entspricht, und das Modell des grauen Strahlers (vgl. Kapitel 2.1.3). Da Wolfram den höchsten Schmelzpunkt der Refraktärmetalle besitzt, wird von diesem Material ausgegangen. Es besitzt im Bereich von 1400 K bis 2800 K einen temperaturabhängigen Emissionsgrad von $\epsilon(T) = -\frac{3,02 \cdot 10^{-8}}{\text{K}^{-2}} T^2 + \frac{2,28 \cdot 10^{-4}}{\text{K}} T - 0,131$.⁵² Mit den gegebenen Werten ergibt sich aus $\dot{Q} = \epsilon(T) \sigma A T^4$ eine Gleichgewichtstemperatur von ca. 2800 K. Bei dieser Temperatur besitzt Wolfram bereits einen Dampfdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und erfüllt somit nicht die Vakuumanforderungen der Heizung.⁵³

Bornitrid wird ebenfalls häufig für UHV-Heizungen eingesetzt, da es keinen nennenswerten Dampfdruck besitzt und erst bei Temperaturen über 1800 K beginnt, sich in die Elemente zu zersetzen.⁵⁴ Weiterhin besitzt es mit 0,70 bis 0,75 einen vergleichsweise hohen Emissionsgrad, sodass es hervorragend für eine Strahlungsheizung geeignet ist.⁵² Aus diesem Grund wurde der Bornitrid-Heizer HTR-1001 der Firma tectra GmbH Physikalische Instrumente gewählt. Mit seinen Maßen von ungefähr 35 mm × 25 mm × 1,5 mm, ist davon auszugehen, dass er mühelos die Platzanforderungen der Vakuumkammer erfüllt.

Bei einem thermischen Emitter wie Bornitrid handelt es sich jedoch um einen ungerichteten Strahler. Die Menge der thermischen Strahlung, welche die Probe erreicht, ist durch den Sichtfaktor aus Kapitel 2.1.3 bestimmt. Für den HTR-1001 und eine $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ große Probe, die sich in einem Abstand von 10 mm zu dem Strahler befindet, erreichen lediglich 5% der emittierten Strahlung auch tatsächlich die Probe. Um den Strahlungsanteil zu vergrößern ist ein Strahlungsschild notwendig, der einen Großteil der Wärmestrahlung auf die Probe reflektiert. Der Nutzen eines Strahlungsschilds kann am Modell von zwei parallelen Platten verdeutlicht werden. Die zwei Platten befinden sich bei den Temperaturen T_1 und T_2 und werden durch die Emissionsgrade ε_1 und ε_2 charakterisiert. Werden N Strahlungsschilde mit einem Emissionsgrad von ε_s zwischen die Platten gestellt, so ergibt sich die Wärmestromdichte zu¹⁵

$$\dot{q}(N) = \frac{\sigma (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 + N \left(\frac{2}{\varepsilon_s} - 1 \right)}.$$

Wenn der Emitter einen Emissionsgrad von 0,7 und der Absorber einen von 0,16 besitzt, wie sie für BN und Edelstahl üblich sind, und ein Strahlungsschild mit einem Emissionsgrad von 0,4 in den Aufbau gebracht wird, absorbiert dieser Schild bereits 37,5% der emittierten Strahlung. Zwei Strahlungsschilde absorbieren sogar 65% der Strahlung. Daraus kann zum einen abgeleitet werden, dass der Strahlungsschild ebenfalls aus einem sehr Temperatur-beständigen Material gefertigt werden muss und zum anderen, dass die größtmögliche Anzahl an Strahlungsschilden verwendet werden sollte, um die Proben temperatur zu maximieren. Aus den geometrischen Anforderungen resultieren maximal zwei Strahlungsschilde. Diese sollten möglichst aus einem Metall bestehen, da Metalle in der Regel höhere Reflektivitäten als Keramiken aufweisen und leichter bearbeitbar sind. Somit kommen wieder nur die Refraktärmetalle Nb, Mo, Ta, W und Re in Frage, da deren Schmelzpunkte über 2500 K liegen.⁵³ Rhenium ist sehr teuer und Tantal sowie Wolfram lassen sich nur sehr schlecht spanen. Da Niob einen geringeren Dampfdruck als Molybdän besitzt, werden die Strahlungsschilde schließlich aus Niob gefertigt. Zur Probenaufnahme benötigen die Strahlungsschilde allerdings ein Fenster von ca. 15 mm Breite und 10 mm Höhe.

4.4 Simulation des Hochtemperaturheizers

Ausgehend von den bisherigen Überlegungen wurde ein Entwurf der Heizung mit Strahlungsschilden konzipiert, welcher in COMSOL Multiphysics® Simulationen überprüft wird. Der Entwurf ist in Abbildung 4.1 abgebildet. Der Heizer aus pyrolytischem Bornitrid (PBN, 11 in Abbildung 4.1) befindet sich in zwei Hitzeschildern aus Niob (6).

Der Abstand zwischen den Hitzeschilden und dem Heizer wird durch Korundröhrchen (5) und der Abstand zwischen der Basisplatte (2) aus Edelstahl und dem äußeren Hitzeschild durch BN Abstandshaltern (4) sichergestellt. Die BN Abstandshalter liegen dabei in der Basisplatte. Der gesamte Aufbau wird auf Molybdängewindestangen (3) aufgefädelt und durch Molybdänmutter (7) an deren Enden fixiert. Da über die Thermoelemente selbst auch Energie abfließen kann, werden sie zusammen mit der Korundisolierung in der Simulation berücksichtigt. Ebenfalls wurde die Vakuumkammer in der Simulation erfasst. Sie ist aus Gründen der Übersicht jedoch nicht in Abbildung 4.1 dargestellt. Tabelle 7.1 im Anhang führt die Materialien der verschiedenen Bauteile mit ihren Eigenschaften in der Simulation auf. Wenn die Materialkonstanten nicht in COMSOL Multiphysics® verfügbar waren, wurden diese der Literatur entnommen.

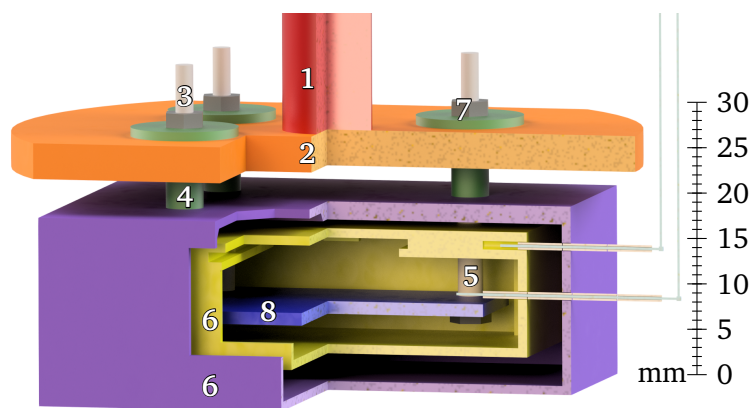


Abbildung 4.1: Drei-Viertel-Schnittansicht des Aufbaus und des COMSOL Multiphysics® Modells. Der dunkelblaue PBN Heizer (8) ist von dem gelben inneren und dem violetten äußeren Strahlungsschilden (6) umgeben. Als Abstandshalter zwischen den drei Bauteilen werden Korundhülsen (5) verwendet, welche die Teile thermisch und elektrisch isolieren. Zwischen dem äußeren Hitzeschild und der Basisplatte (2) befinden sich BN Abstandshalter (4). Der gesamte Aufbau ist auf den vier Molybdängewindestangen (3) aufgehängt und wird von den Molybdänmutter (7) in Position gehalten. Über die rote Welle (1) ist die Heizung mit der UHV Kammer verbunden. Die Typ K Thermoelemente sind in hellgrün dargestellt und werden von Korundröhrchen isoliert.

Der PBN Heizer wurde in der Simulation als Wärmequelle betrachtet, dem eine definierte Leistung zugeführt wird. Alle Bauteile in der Simulation können Wärme-

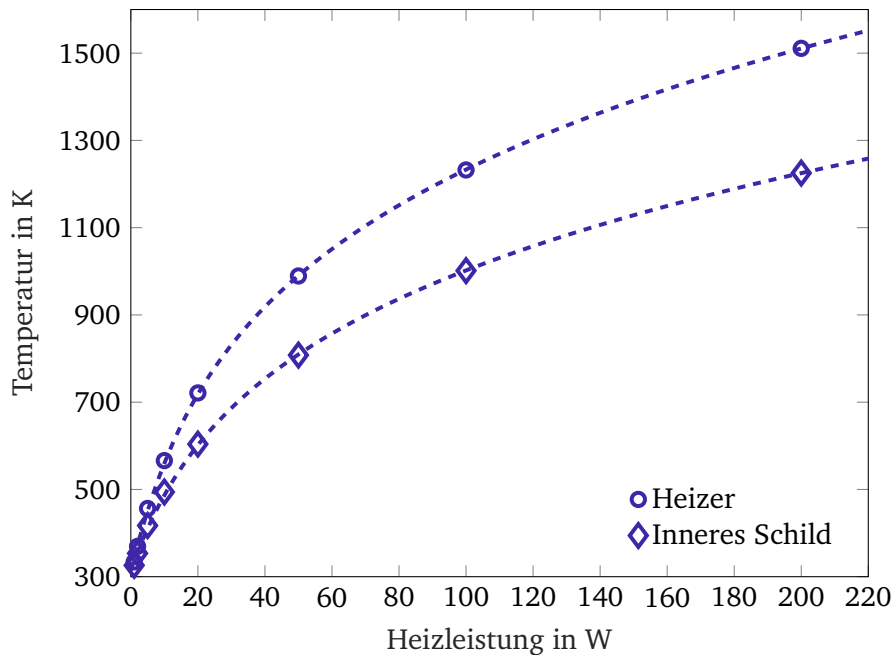


Abbildung 4.2: Temperatur des Heizers und des inneren Schildes in Abhängigkeit von der Heizleistung. Die Kreise und Rauten sind die Ergebnisse der numerischen Berechnung und die gestrichelten Linien sind das an die Datenpunkte angepasste, eindimensionale Modell mit $\varepsilon_{\text{eff}} = 0,290 \pm 0,004$, $\gamma_1 = 0,029 \pm 0,002$ und $\gamma_2 = -9,6 \pm 0,9$ für den Heizer und $\varepsilon_{\text{eff}} = 0,67 \pm 0,01$, $\gamma_1 = 0,039 \pm 0,003$ und $\gamma_2 = -13,1 \pm 1,7$ für das innere Schild.

strahlung aufnehmen und entsprechend ihrer Temperatur abgeben. Die Temperatur der Außenwand der Vakuumkammer stellt sich durch natürliche Konvektion bei einer Umgebungstemperatur von 298,15 K ein. Dabei wurde ein Übergangskoeffizient von $15 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ verwendet.¹⁵ Die so erhaltenen Temperaturprofile für den PBN Heizer und das innere Strahlungsschild wurden über die kompletten Bauteile gemittelt und sind in Abbildung 4.2 gegen die Heizleistung P aufgetragen.

An die Datenpunkte wird ein eindimensionales Modell gemäß $P = \varepsilon_{\text{eff}} \sigma A T^4 + \gamma_1 T - \gamma_2$ angepasst. Bei dem ersten Term handelt es sich um den Strahlungsterm mit dem effektiven Emissionsgrad ε_{eff} und der Oberfläche A des PBN Heizers. Bei dem zweiten Term handelt es sich um einen Leitungsterm in linearer Näherung, wobei γ_1 dem Produkt aus einer thermischen Leitfähigkeit mit einer fiktiven Querschnittsfläche, durch die der

eindimensionale Wärmestrom fließt, dividiert durch eine Länge, innerhalb deren der Temperaturgradient konstant ist, entspricht. Da mindestens über die geometrischen Größen im eindimensionalen Modell keine Aussagen getroffen werden können, da der dreidimensionale, anschauliche Vorgang auf eine Dimension projiziert wird, werden die Leitfähigkeit, Querschnittsfläche und Länge als Regressionsparameter zusammengefasst. Mit γ_2 wird ein Wärmebad repräsentiert, das sich in Kontakt mit dem Heizer befindet und eine konstante Temperatur aufweist. ε_{eff} , γ_1 und γ_2 dienen als Regressionsparameter. Die in Abbildung 4.2 dargestellten Linien entsprechen dem angepassten Modell. Aufgrund der exzellenten Übereinstimmung wird das eindimensionale Modell verwendet, um zwischen den simulierten Punkten zu interpolieren.

Die Simulationsergebnisse des ersten Aufbaus sind vielversprechend, da bei 90% der möglichen Heizleistung eine Heizertemperatur von 1560 K berechnet wird. Somit befindet sich der Aufbau innerhalb der geforderten Spezifikationen und wurde praktisch umgesetzt.

4.5 Experimentelle Umsetzung

4.5.1 Fertigung der Strahlungsheizung

Abbildung 4.3 zeigt auf der linken Seite einen Halbschnitt der fertigen Strahlungsheizung mit einem blauen Probenträger. Auf der rechten Seite der Abbildung ist eine Explosionsansicht gezeigt, die sämtliche Teile aufführt. Die Teile sind ebenfalls zusammen mit den Materialien, Lieferanten und Herstellern in Tabelle 7.2 im Anhang beschrieben. Die beiden Strahlungsschilde wurden jeweils aus einem Topf und einem Deckel gefertigt. Da Nb im Vergleich mit Edelstahl immer noch wesentlich schlechter spanbar und zudem verhältnismäßig teuer ist, wurden die Strahlungsschilder in Zusammenarbeit mit der Heraeus Additive Manufacturing GmbH in einem Lasersinterprozess in 3D gedruckt. Da die Maßtreue beim Lasersintern weit geringer ist als beim Zerspanen, wurden die Bauteile mit 1 mm Übermaß gedruckt und anschließend in einer CNC Fräse auf Maß gebracht. Die beiden Teile der Strahlungsschilde werden mit M2 Schrauben aus Niob zusammengefügt. Im Deckel des inneren Schildes befinden sich zwei Nuten und ein Anschlag an deren Ende. In die beiden Nuten wird der Probenträger mit einem Bajonettverschluss eingeführt. Da die Nuten immer orthogonal zur Schwerkraft und ca. 10 mm tiefer als der Probenträger ausgeführt sind, sitzt der Probenträger während aller Prozesse fest und sicher. Der elektrische Kontakt mit der Heizung wird über zwei der vier Mo Gewindestangen hergestellt, weshalb an den entsprechenden Stellen zwei Mo Muttern zum Verkontern der Kontaktkabel eingesetzt werden.

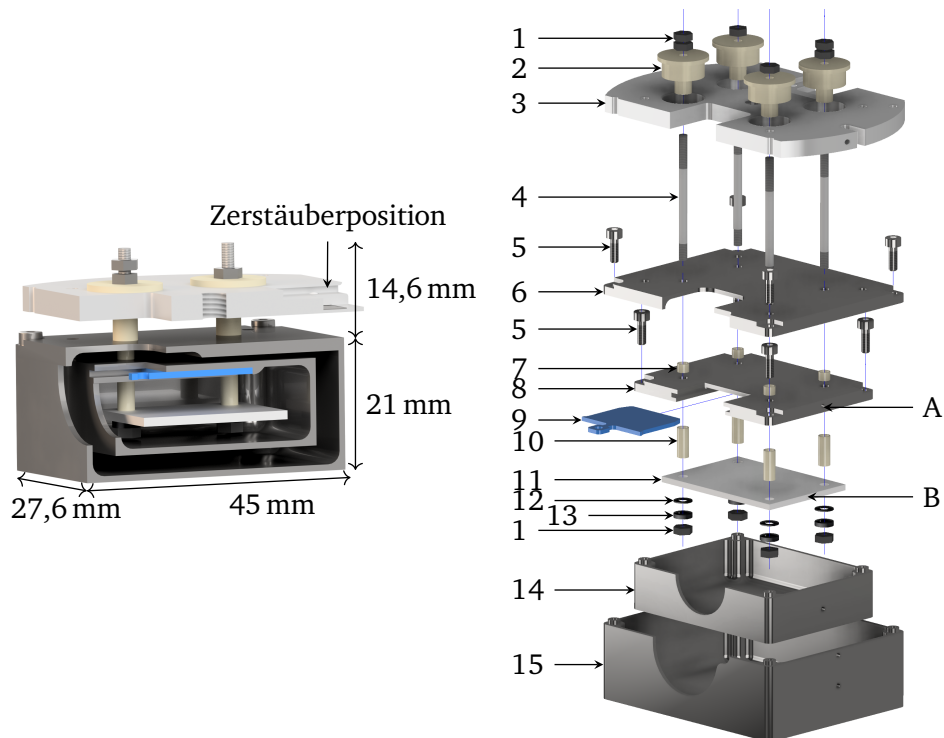


Abbildung 4.3: Links ist der zusammengebaute Heizer im Halbschnitt gezeigt und die Position des Probenträgers zur Ionenzerstäubung gezeigt. Auf der rechten Seite ist eine Explosionsansicht des Aufbaus zu sehen mit einem blauen Probenträger (9). Die Buchstaben A und B markieren die beiden Möglichkeiten zur Temperaturmessung. Die Nummerierung wird ebenfalls in Tabelle 7.2 im Anhang aufgegriffen, in der sämtliche Teile detailliert beschrieben.²⁵

4.5.2 Maximaltemperatur

Mit dem Labornetzteil Voltcraft DPPS-60-8 wird die Heizung mit elektrischer Leistung versorgt. Zu Beginn der Inbetriebnahme wurde der simulierte Temperatur-Leistung-Verlauf experimentell bis zu einer Leistung von 130 W reproduziert. Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 4.4 vergleichend mit den Ergebnissen der Simulation dargestellt. An beide Datenreihen wurde das 1D Regressionsmodell aus Abschnitt 4.4 angepasst. Zunächst fällt die qualitativ gute Übereinstimmung zwischen den beiden

Kurvenpaaren auf. Die des inneren Strahlungschildes zeigt eine quadratisch gemittelte Abweichung von etwa 10 K. Die Kurven des Heizers besitzen bei Leistungen unterhalb von 50 W keine signifikante Abweichung in der Temperatur. Bei höheren Temperaturen laufen die Kurven des Heizers jedoch auseinander, sodass bei 200 W die Abweichung ca. 90 K beträgt. Die Abweichung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Typ K Thermoelement nicht in den PBN Heizer eingeführt werden konnte, sondern sich maximal 1 mm über der Oberfläche befindet. Bei hohen Temperaturen kann das Thermoelement an der Kontaktstelle somit Wärme durch Strahlung an die Umgebung verlieren, weshalb die Temperatur geringer ist als in der Simulation erwartet. Die vorausgesagte Temperatur von 1460 K bei 200 W Heizleistung entsprechen jedoch ausreichend der zuvor festgelegten Spezifikation von 1500 K bei maximaler Leistung.

4.5.3 Probertemperatur

Um eine vorgegebene Temperatur zu erreichen, muss die Heizleistung eingestellt werden. Aus diesem Grund wird für die Temperaturregelung ein Eurotherm 3216 aus dem Hause Schneider Electric verwendet. Das Gerät liest über ein Typ K Thermoelement die aktuelle Temperatur des Heizers in Position B (vgl. Abbildung 4.3) aus und ein Proportional-Integral-Differential-Regler (kurz: PID-Regler) erzeugt das Regelsignal für das Labornetzteil. Die optimalen Regelparameter wurden nach dem Ziegler-Nichols-Algorithmus bestimmt und sind Tabelle 4.2 aufgeführt.⁵⁵ Die Ansteuerung geschieht über das eigens geschriebenes Matlab Programm „EuroCon“ mit graphischer Oberfläche. Exemplarische Antwortkurven für Sprungeingangsfunktionen sind in Abbildung 7.4 im Anhang aufgeführt. Bei hundertfacher Vergrößerung des eingeregelter Teils der Kurve fallen periodische Schwankungen mit einer Amplitude von ca. 0,4 K auf. Diese sind auf den diskreten Heizstrom der Stromquelle zurückzuführen. Da die Schwankungen lediglich maximal 0,5% des Temperatursollwerts ausmachen, sind sie vernachlässigbar.

Tabelle 4.2: Optimale PID-Regelparameter des Eurotherm 3216.

P-Band in °C	170	Obere Kürzung in °C	0
Integralzeit in s	35	Oberes Leistungslimit	85%
Differentialzeit in s	9	Unteres Leistungslimit	0%
Untere Kürzung in °C	150		

Da es nicht möglich ist, alle Probenräger mit einem Thermoelement auszustatten, muss die Temperatur der Probe kalibriert werden. Dazu wurde ein mit einem Thermoelement präparierter Probenräger in Position gebracht. Anschließend wurden in

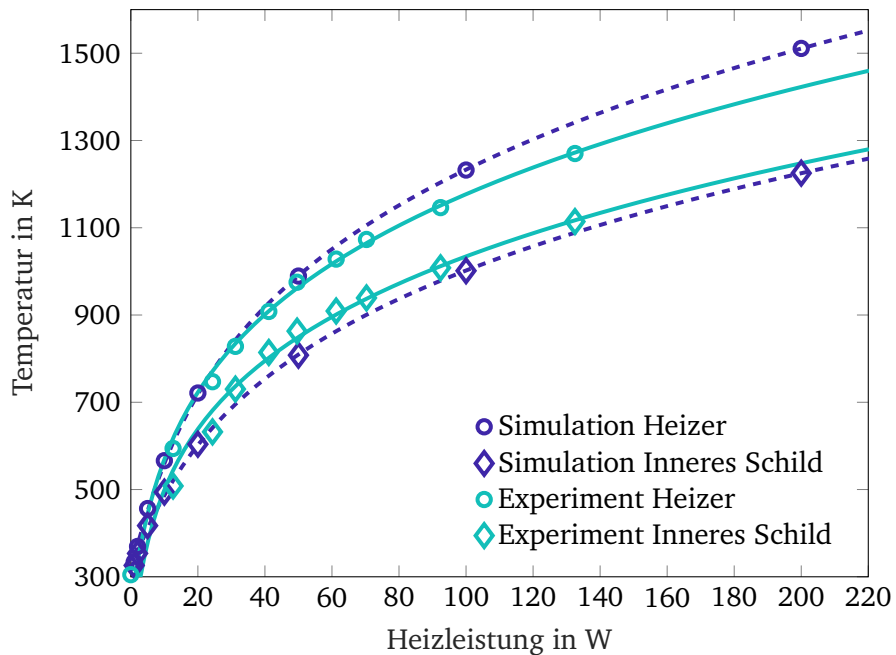


Abbildung 4.4: Vergleich zwischen Experiment (türkise Symbole und durchgezogene Linie) mit der Simulation (violette Symbole und gestrichelte Linie). Während Theorie und Experiment im Falle der Temperatur des inneren Strahlungsschildes gut zusammenpassen, liegt die Abweichung zwischen Experiment und Theorie im Fall des Heizers bei 200 W bei ca. 100 K. Der Temperaturbereich von 300 K bis 900 K zeigt jedoch eine exzellente Übereinstimmung. Die Regressionsparameter für das Experiment lauten $\epsilon_{\text{eff}} = 0,40 \pm 0,04$, $\gamma_1 = 0,017 \pm 0,011$ und $\gamma_2 = 4,2 \pm 6,9$ für den Heizer und $\epsilon_{\text{eff}} = 0,69 \pm 0,1$, $\gamma_1 = 0,015 \pm 0,022$ und $\gamma_2 = -2,3 \pm 11,8$ für das innere Schild.

50 K Schritten Temperaturen zwischen 400 und 1300 K angefahren. Die dazugehörigen Daten sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Danach ist die Proben­temperatur im Mittel $74\text{ K} \pm 16\text{ K}$ höher als die Temperatur im Heizer. Dies ist zunächst verwunderlich, da aus Gründen der Energieerhaltung die Proben­temperatur nicht größer als die Temperatur der Heizers sein sollte. Im vorherigen Kapitel wurde jedoch bereits auf die möglicherweise fehlerhafte Messung der Heizertemperatur hingewiesen. Die Kalibrierung ist daher im Einklang mit der vorher angebrachten Erklärung der Wärmeabgabe durch Strahlung an der Kontaktstelle der Thermoelementdrähte. Die Proben­temperatur ist ebenfalls in Abhängigkeit der Heizleistung bekannt. Aus diesem Grund ist die Veränderung der Position des Heizerthermoelements, zum Beispiel im Zuge von Wartungsarbeiten, nicht problematisch, da die Kalibrierung jederzeit neu berechnet werden kann. Im Regelungsprogramm „EuroCon“ ist für die konstante Temperaturabweichung ein Kalibrierungsfeld vorgesehen, das entsprechend leicht angepasst werden kann.

4.5.4 Probenreinheit

Um zu überprüfen, ob die Heizung die Reinheit der Proben beeinflusst, wurde ein Silicium(111) Einkristall zunächst in der Heizung für 20 min bei 1100 K und einem Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar erhitzt.⁴³ Dabei wurde die native Oxidschicht des Kristalls abgetragen. Anschließend wurde ein AE-Spektrum der Probe aufgenommen, welches in Abbildung 4.6 als durchgezogene Linie dargestellt ist. Das differentielle Spektrum zeigt bei 91 eV sehr prominent den Si LVV Übergang und bei ca. 270 eV ebenfalls den KVV Übergang von C. Das Siliciumsignal ist abgeflacht, da die Intensität den Detektor sättigte. Zwischen den beiden Signalen sind Oszillationen im Spektrum wahrnehmbar, die auf inelastisch gestreute Elektronen zurückzuführen sind, die bei der hohen Anregungsenergie von 3000 eV vermehrt entstehen. Ansonsten sind keine weiteren Signale wahrnehmbar. Tabelle 4.3 führt mögliche AES Übergänge und deren Position im Spektrum auf.

Anschließend wird die Probe für weitere 20 min in der Strahlungsheizung bei 1100 K ausgeheizt. Das daraufhin aufgenommene AE-Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 4.6 als gestrichelte Linie gezeigt. Auch nach abermaligen Heizen sind keine Fremdsignale wahrnehmbar. Lediglich bei Energien kleiner 90 eV sind Veränderungen im Spektrum erkennbar, die allerdings auf Struktureffekte zurückgeführt werden können. Das abermalige Heizen und Abkühlen hat die Kristallinität der Probe erhöht und somit sind die Signale im AES schärfer ausgeprägt. Deshalb kann gefolgert werden, dass die Strahlungsheizung bei Temperaturen von 1100 K keine Verunreinigungen in der Probe erzeugt.

Der Test wurde nicht bei der Maximaltemperatur der Heizung durchgeführt, da Silicium bei 1500 K im UHV einen zu großen Dampfdruck besitzt. Allerdings kann

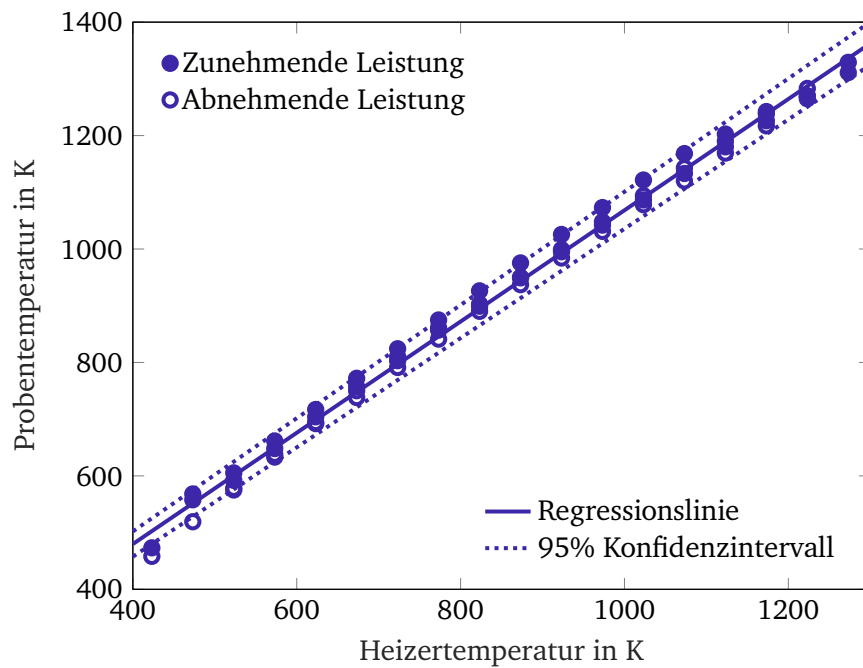


Abbildung 4.5: Mittels Typ K Thermoelement gemessene Proben-temperatur aufgetragen gegen die Heizertemperatur. Die Proben-temperatur wurde zunächst bei zunehmender Heizleistung zwischen 400 K und 1300 K in Schritten von 50 K gemessen (ausgefüllte Kreise). Anschließend wurde die Messung bei abnehmenden Heizleistung wiederholt (offene Kreise).

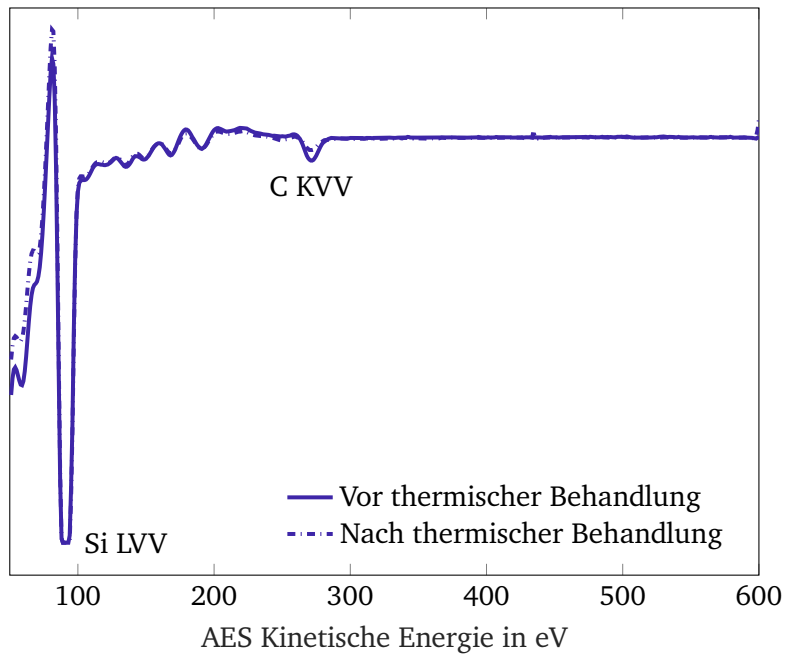


Abbildung 4.6: Auger-Elektronenspektrum von Silicium(111) vor und nach thermischer Behandlung bei 1100 K. Das Si LVV Signal bei 91 eV ist abgeflacht, da der Detektor gesättigt wurde. Die Spektren zeigen keine quantitativen Unterschiede. Die Kohlenstoffverunreinigung verändert sich durch den Präparationsprozess nicht.

Tabelle 4.3: Mögliche Verunreinigungen und deren zugehörige AES kinetische Energie.⁵⁶ Für N und O sind Bereiche angegeben, da die exakte Position von der chemischen Umgebung abhängt.

Element	AES Übergang	AES Kinetische Energie in eV
Al	L _{2,3} VV	67
Nb	M _{4,5} N _{2,3} V	168
Ta	N ₅ N _{6,7} N _{6,7}	168
B	KVV	177
Mo	M _{4,5} N _{2,3} V	187
Mo	M ₅ VV	223
C	KVV	267
N	KVV	380–400
O	KVV	500–510

angenommen werden, dass auch bei Temperaturen von 1500 K die Probe frei von Verunreinigungen bleibt, da die Dampfdrücke von allen verwendeten Materialien bei dieser Temperatur geringer als 10^{-10} mbar sind.⁵³

4.5.5 Druckverteilung in der Vakuumkammer

Wenn die Strahlungsheizung als Reaktor genutzt werden soll, muss die Möglichkeit bestehen, Reaktanden zuzuführen. Dazu steht ein Feindosierventil in der Kammer (vgl. Kapitel 3.2) zur Verfügung. Dazu muss sichergestellt werden, dass der gemessene Druck in der Kammer mit dem Gasdruck innerhalb des Reaktors übereinstimmt. Da die experimentelle Messung des Drucks innerhalb des Reaktors mit großem Aufwand verbunden ist, wird eine Simulation mit dem Programm MolFlow+ angestellt.²³ Dabei wird die Präparationskammer als Zylinder mit einer Höhe von 200 mm und einem Durchmesser von 100 mm angenähert. Die Heizung wird als Quader mit den Seitenlängen 45,2 mm, 35,2 mm und 13,7 mm angenähert. Der Quader besitzt auf der Vorder- und Oberseite Öffnungen mit den Abmessungen 15 mm × 9 mm und 15 mm × 11 mm. Die Heizung ist in radialer Richtung mittig in der Kammer platziert und in axialer Richtung befindet sich der Mittelpunkt der Heizung 10 mm über der Zylindermitte. Das Gas strömt in die Kammer mit einer konstanter Leckrate über eine 100 mm² große Öffnung, deren Mittelpunkt sich 25 mm unterhalb des Deckels befindet. Die Kammer wird mit einer Saugleistung von 230 L s⁻¹ über den Boden evakuiert.

Abbildung 4.7 zeigt die Druckverteilung in der yz -Ebene in der Vakuumkammer bei einer Leckrate von $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar L s}^{-1}$, sodass sich ein Gleichgewichtsdruck von 10^{-5} mbar einstellt. Im rechten Teil der Abbildung ist der Reaktor vergrößert dargestellt. Der PBN Heizer kann als dunkelblauer Balken ausgemacht werden. Innerhalb des Reaktors ist der simulierte Druck im stationären Zustand um ca. eine Größenordnung höher als in der restlichen Vakuumkammer. Das muss beim Aufwachsen von Siliciumdioxidschichten unbedingt beachten werden.

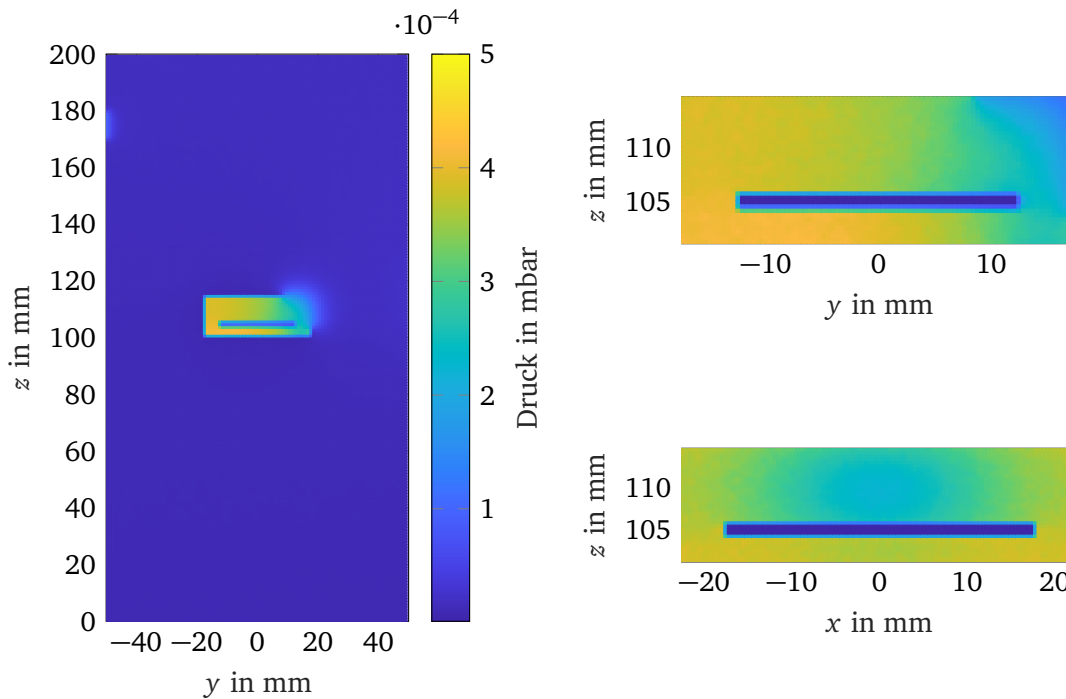


Abbildung 4.7: Links: Querschnitt der simulierten Druckverteilung in der Präparationskammer bei einer Leckrate von $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar L s}^{-1}$. Dabei stellt sich ein Druck von 10^{-5} mbar in der Kammer ein. Rechts: Vergrößerung der Druckverteilung in dem Reaktor. Der obere Graph zeigt einen Ausschnitt aus dem linken Bild. Der untere Graph steht senkrecht zum oberen. Innerhalb des Reaktors ist der Druck im Mittel bis ein bis zwei Größenordnungen höher. Der dunkelblaue Balken entspricht der Position des Heizers.

5 Untersuchung von SiO₂ Ultradünnschichten

5.1 Bestimmungen der Schichtdicke

Die Oxidschichtdicken werden mittels AES und XPS bestimmt. Die Messung mittels AES besitzt den Vorteil, dass sie unmittelbar nach der Präparation in der benachbarten Analysekammer durchgeführt werden kann, während die XPS Messungen in den Laboren von Prof. Jaegermann/Prof. Hofmann im Fachbereich Materialwissenschaften durchgeführt werden. Um die Oxidschicht nicht durch atmosphärische Luft zu beeinflussen, werden die Proben mittels mobiler Ultrahochvakuumkammer zum Photoelektronenspektrometer gebracht. Dies ist jedoch mit ca. 24 Stunden Wartezeit verbunden, da die mobile Vakuumkammer erst mit dem Photoelektronenspektrometer verbunden werden kann, wenn die Schleuse wieder einen Druck im UHV Bereich erreicht hat. Aus diesem Grund wurden verschiedene Proben unterschiedlich lange oxidiert, um die Schichtdickenmessungen für die Oxidationskinetik in einer Messreihe am XPS durchführen zu können. Dabei ist es zum einen möglich, dass die Proben durch Restgase im UHV ihre Schichtdicke verändern, da die angezielten Schichtdicken alle im Subnanometerbereich liegen. Zum anderen könnten die verschiedenen Proben sich beispielsweise im thermischen Kontakt zum Probenträger unterscheiden, wodurch die Oxidationsbedingungen variieren können. Auf der anderen Seite besitzt das XPS mit einem Hemisphärenanalysatoren den besseren Detektor und die Methode ist verlässlicher als die Verwendung der AES mittels RFA.

In Abbildung 5.1 ist links eine Schar von AE-Spektren des Si LVV Signals gezeigt. Die Messungen unterscheiden sich in der Dicke der Siliciumoxidschicht oberhalb des Siliciums. Da die Augerelektronen des elementaren Siliciums auf dem Weg zum Detektor die SiO₂-Schicht passieren müssen, nimmt das Signal mit zunehmender Schichtdicke d_{SiO_2} ab. Diese Abnahme kann durch den Lambert-Beer-Ansatz

$$I_{\text{Si LVV}}(d_{\text{SiO}_2}) = I_{\text{Si LVV},0} \exp\left(-\frac{d_{\text{SiO}_2}}{L \cos \theta}\right) \quad (5.1)$$

beschrieben werden, wobei $I_{\text{Si LVV}}$ die Intensität des Si LVV Signals ist. Die Intensität wird konventionsgemäß aus den differentiellen AE-Spektren als Maximum-Minimum-Höhe des Signals extrahiert (vgl. Abb. 5.1).^{57,58} Die Dämpfung des Elektronensignals beim Durchqueren der Schichtdicke d_{SiO_2} wird durch die inelastische mittlere freie Weglänge L beschrieben.⁵⁹ Der Winkel zwischen Analysator und dem Lot der Probe wird dabei durch θ berücksichtigt. Gleichung 5.1 kann zwar leicht invertiert werden, allerdings hängt die inelastische mittlere freie Weglänge ebenfalls von der Dicke der Schicht ab.⁵⁹ Aus diesem Grund muss Gleichung 5.1 iterativ gelöst werden. Zunächst wird mithilfe der „NIST Electron Effective-Absorption-Length“-Datenbank die inelastische mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit der Schichtdicke extrahiert.⁶⁰ Dazu wird die TPP-2M Gleichung (kurz für Tanuma, Penn, Powell 2 Methode) verwendet, die aus der kinetischen Energie des Augerelektrons, der Zusammensetzung der Schicht, der Anzahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit, der Bandlücke und Dichte der Schicht, die inelastische mittlere freie Weglänge berechnet.⁶¹ Tabelle 5.1 fasst die verwendeten Parameter zusammen. Diese Kurve wird anschließend durch ein Polynom 11. Grades interpoliert, sodass eine Funktionsauswertung an jeder Stelle möglich ist. Damit ist es nun möglich, Gleichung 5.1 iterativ zu lösen.

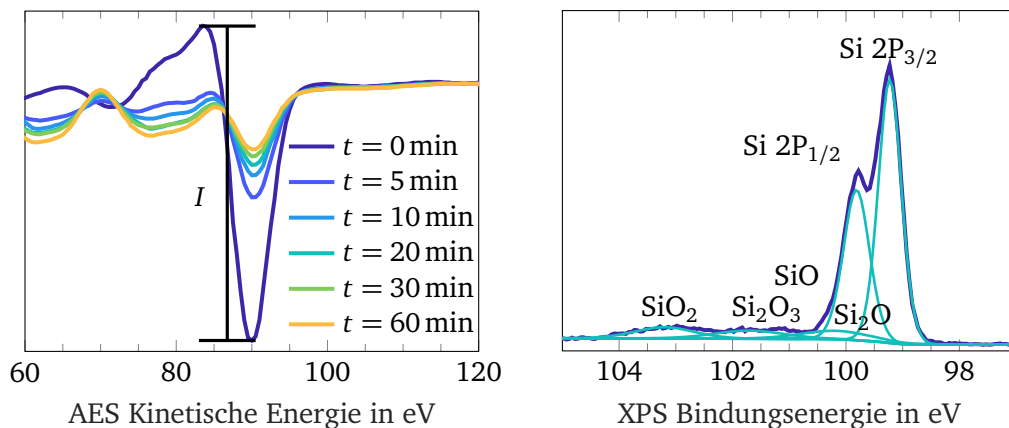


Abbildung 5.1: Links: Typische AE-Spektren des Si LVV Signals in Abhängigkeit der Reaktionszeit t . Mit steigender Oxidschichtdicke nimmt die Intensität des Signals ab. Rechts ist die Si2P Linie im XPS exemplarisch gezeigt. Da die Schichtdicke sehr gering ist, liegen neben dem SiO_2 auch Suboxide vor, in denen die Dämpfung der Photoelektronen sich anders verhält als in der Dioxidschicht. Dies muss bei der Bestimmung der Schichtdicke der Ultradünnschichten berücksichtigt werden.

Tabelle 5.1: Parameter für das TPP-2M Modell.⁶¹

AES Kinetische Energie	Bandlücke ⁶²	Dichte	Anzahl Valenzelektronen
91 eV	8,9 eV	2,65 g cm ⁻³	16

Die Schichtdickenbestimmung mittels XPS folgt der Gleichung

$$d_{\text{SiO}_2} = L \cos \theta \ln \left(1 + \frac{R_{\text{exp}}}{R_0} \right), \quad (5.2)$$

wobei R_{exp} das experimentell bestimmte Verhältnis der Photoelektronenintensität des Oxid- zum Siliciumsignals und R_0 das Verhältnis dieser Intensitäten für Materialien ist, bei denen im XPS keine weiteren Linien beim betrachteten Signal festgestellt werden. Gleichung 5.2 geht davon aus, dass sich auf einem Siliciumsubstrat eine reine Siliciumdioxidschicht befindet.²⁶⁻²⁹ Dies ist sicherlich eine gute Näherung für große Schichtdicken. Bei ultradünnen Schichten muss jedoch die Bildung von Suboxiden an der Grenzschicht berücksichtigt werden, da sie einen verhältnismäßig großen Anteil der Gesamtdicke ausmachen. Aus diesem Grund wird Gleichung 5.2 durch die folgenden fünf Gleichungen ersetzt.²⁹

$$d_{\text{SiO}_2} = L_{\text{SiO}_2} \cos \theta \ln \left(1 + \frac{\frac{I_{\text{SiO}_2}}{R_{\text{SiO}_2}}}{\frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3}} + \frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}}} + \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}}} + I_{\text{Si}}} \right) \quad (5.3)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}_3} = L_{\text{Si}_2\text{O}_3} \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3} I_{\text{Si}}} \right) \quad (5.4)$$

$$d_{\text{SiO}} = L_{\text{SiO}} \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}} I_{\text{Si}}} \right) \quad (5.5)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}} = L_{\text{Si}_2\text{O}} \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}} I_{\text{Si}}} \right) \quad (5.6)$$

$$d_{\text{Oxid}} = d_{\text{SiO}_2} + \frac{3}{4} d_{\text{Si}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2} d_{\text{SiO}} + \frac{1}{4} d_{\text{Si}_2\text{O}} \quad (5.7)$$

Dabei behalten alle Größen ihre Bedeutung und die Indizes spezifizieren das System. Die Intensität I entspricht der Fläche des jeweiligen XPS Signals. Die Koeffizienten in Gleichung 5.7 entsprechen dem Sauerstoffanteil in der jeweiligen Verbindung bezogen auf den Sauerstoffanteil im SiO_2 . Der Wert für R_{SiO_2} ist aus der Literatur bekannt als $0,93 \pm 0,02$ und R_{Si} muss definitionsgemäß 1 entsprechen. Für die verwendete Al $K\alpha$

Strahlung beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge der Si2P Elektronen in Siliciumdioxid 34,48 Å und in Silicium 28,23 Å nach dem TPP-2M Modell. Die inelastischen mittleren freien Weglängen und Intensitätsverhältnisse R werden für die Suboxide zwischen diesen beiden Werten linear interpoliert. Dieses Modell besitzt eine Gültigkeit im Bereich von 3 Å bis 80 Å und resultiert dabei in einen mittleren Fehler in der Schichtdicke von $\pm 0,25$ Å.²⁹

Abbildung 5.1 zeigt rechts das Si2P Signal mit Spin-Bahn-Aufspaltung in die 1/2- und 3/2-Komponenten. Zu höheren Bindungsenergien verschoben sind die Signale der Siliciumoxide erkennbar. Die Intensitäten der einzelnen Signale müssen per Entfaltung aus dem Gesamtsignal gewonnen werden. Dazu wird das Voigt-Profil

$$V(E; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\epsilon) L(E - \epsilon) d\epsilon \quad (5.8)$$

verwendet, das eine Faltung einer Gausskurve G mit der Standardabweichung σ und einer Lorentzkurve mit der Breite 2γ ist. Jedes Voigt-Profil hat somit vier Freiheitsgrade: die Fläche bzw. Intensität, die Bindungsenergie, Gaussbreite und Lorentzbreite. Bei den insgesamt sechs Signalen ergeben sich somit 24 Regressionsparameter. Da mit dieser Anzahl an Parametern die Kurvenanpassung nicht eindeutig ist, werden die Parameter nach der Konvention von Hollinger, und Himpsel und Keister eingeschränkt. Diese Konvention fixiert die Bindungsenergie der Signale relativ zum Si2p_{3/2} bei 0,95 eV für Si₂O, 1,75 eV für SiO, 2,48 eV für Si₂O₃ und 3,96 eV bis 4,36 eV für SiO₂. Die Breite auf halber Höhe (engl. full width half maximum, FWHM) aller Peaks wurde auf 0,7 eV bis 1,5 eV begrenzt.²⁹ Vor der Entfaltung wird jeweils ein Shirley-Untergrund der Signalgruppe berechnet und vom gemessenen Spektrum abgezogen.⁶³

5.1.1 Probenvorbereitung

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden an Si(111) Einkristallen durchgeführt. Die Einkristalle wurden von der Firma silchem bezogen, welche die 150 mm großen Wafer mit einer Dicke von 508 µm in jeweils 10 mm × 10 mm Stücke geschnitten hat. Dabei handelt es sich um p-dotiertes Si, das mit Bor bis zu einem spezifischen Widerstand von 7,5 Ω cm dotiert wurde.

Da die Si(111) Kristalle an Luft gelagert werden, besitzen sie zum einen eine native Oxidschicht und zum anderen ist diese Schicht mit Adsorbaten aus der Umgebungsluft und Staubpartikeln bedeckt. Aus diesem Grund wurden die Proben vor dem Einschleusen in das UHV-System in verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Jeder Reinigungsschritt erfolgte für 10 min in dem jeweiligen Lösungsmittel in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur. Zunächst wurden die Proben in n-Hexan gereinigt, anschließend in einer

Mischung aus gleichen Volumenteilen Ethanol und Isopropanol, danach in Aceton und abschließend in destilliertem Wasser. Dadurch sollen zunächst organische Verunreinigungen entfernt werden, um anschließend durch die Verwendung von Lösungsmitteln mit steigendem polaren Charakter auch möglicherweise adsorbiertes Lösungsmittel von der Oberfläche zu waschen. Nach der Reinigung mit Wasser wurden die Proben für 10 min im Trockenschrank bei 80 °C gelagert.

Die gereinigten Proben wurden anschließend auf entsprechend gereinigte Probenträger aus einer Legierung aus Tantal mit 2,5 % Wolfram geschraubt. Es wird diese Legierung verwendet, da sie auch bei über 2000 °C einen Dampfdruck unter 10^{-10} mbar besitzt und mechanisch belastbarer ist als reines Tantal.^{53,64} Die Probenträger besitzen eine quadratische Tasche mit einer Seitenlänge von 10,2 mm und einer Tiefe von 0,4 mm (siehe Abbildung 3.4). Die Proben werden mit zwei sich gegenüberliegenden M2 Schrauben und Unterlegscheiben, die ebenfalls aus der TaW2,5 Legierung bestehen, mit dem Drehmomentschraubendreher 1430 ESD aus dem Hause Wera mit 2,25 N cm festgezogen. Bei größeren Drehmomenten können bereits kleinste Spitzen bzw. Unebenheiten in der ausgefrästen Tasche zum Bruch des Si-Kristalls führen.

5.1.2 Thermische Reduktion von SiO_2

In der Halbleiterindustrie, und in der Vergangenheit auch in der AG Schäfer, wurde die native Oxidschicht von Siliciumkristallen chemisch über die Reaktion mit Flusssäure entfernt.⁴¹ Dies besitzt jedoch den Nachteil, dass mit hochtoxischen Substanzen gearbeitet werden muss, aufgrund der Toxizität und den Vorsichtsmaßnahmen immer zwei Personen benötigt werden und die Arbeiten in einem eigens dafür vorgesehenen Labor durchgeführt werden müssen. Insbesondere der letzte Punkt ist fehleranfällig, da die frisch reduzierte, reaktive, reine Siliciumoberfläche an atmosphärischer Luft das Labor und Gebäude wechseln muss, um zur integrierten UHV Anlage für die weiteren Untersuchungen zu gelangen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Synproportionierungsreaktion von Si mit SiO_2 zu SiO ausgenutzt, die in Kapitel 2.6 beschrieben ist, um oxidfreie Siliciumoberflächen zu präparieren. Wenn der Sauerstoffpartialdruck kleiner als ca. 10^{-8} mbar ist, kann nach Abbildung 2.11 bei Temperaturen von ca. 700 °C die SiO_2 -Oberfläche thermisch reduziert werden. Mithilfe des in Kapitel 4 beschriebenen UHV-Hochtemperaturreaktors sind solche Bedingungen mühelos erreichbar.

Die theoretischen Vorhersagen wurden in zwei Versuchen überprüft. Zunächst wurde eine Si(111) Probe für 5 min bei 800 °C gehalten, um Adsorbate zu entfernen, welche die Schichtdickenbestimmung mittels AES beeinflussen können. Anschließend wurde die Probe abwechselnd auf 800 °C erhitzt, die Temperatur für eine bestimmte Zeit gehalten und nach dem Abkühlen auf ca. 300 °C zur Aufzeichnung von AE-Spektren im

Bereich der Si LVV Linie und der O KVV Linie in die Analysenkammer transferiert. Die Spektren wurden bei einer Primärenergie von 3000 eV und einer Ionenstromstärke von 20 μ A aufgenommen. Die Sensitivitätseinstellung des Detektors betrug 500 mV und die Modulationsspannung 9 V. Die Spektren befinden sich im Anhang in Abbildung 7.5. Der Prozess wurde ebenfalls für eine Proben­temperatur von 850 °C wiederholt. Die Schicht­dicke wurde, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, bestimmt. Dazu war es notwendig, eine AE-Messung an einer reinen Si-Oberfläche durchzuführen, um einen Bezugspunkt für die Oxidschicht­dicke zu erhalten. Dies wurde an der O KVV Linie festgemacht, die auch bei Sensitivitäten von 5 mV des Trägerfrequenzverstärkers, nicht mehr erkennbar war. Weiterhin wurden Elektronendiffraktogramme aufgenommen, welche in Abbildung 5.2 abgebildet sind. Da die native Oxidschicht amorph ist, kann sie keine gerichtete Elektronenstreuung verursachen und Reste der amorphen Oxidschicht wären bei einer sonst kristallinen Probe als Rauschen sichtbar. In Abbildung 5.2 ist das Beugungsmuster der Si(111) Oberfläche scharf zu erkennen. Für die höhere Reaktionstemperatur wird klar die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche erhalten. Dies ist vermutlich auf die hohe Abkühlrate zurückzuführen, da die (7×7) Rekonstruktion thermodynamisch stabiler ist. Das Beugungsmuster der Probe, die bei 800 °C Reaktionstemperatur behandelt wurde, zeigt eine Überlagerung aus (7×7) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion. Da die anfängliche Abkühlrate mit der Maximaltemperatur zunimmt, kann das als eine Bestätigung der Hypothese, dass die Abkühlrate die Oberflächenrelaxation beeinflusst, betrachtet werden. In beiden Fällen handelt es sich um eine (111)-Terminierung der Oberfläche.^{65,66}

Aus den AE-Spektren wurden die Schicht­dicken bestimmt und in Abbildung 5.3 aufgetragen. Es fällt auf, dass die Reduktion bei 850 °C nach 40 min bereits vollständig abgeschlossen ist. Bei 800 °C dauert dieser Prozess etwa doppelt so lang. Somit konnte gezeigt werden, dass die native Oxidschicht von Si auch vor Ort im integrierten UHV System entfernt werden kann. Dabei kann vollständig auf die Verwendung von stark toxischen Chemikalien verzichtet werden und die Probe befindet sich die gesamte Zeit über im UHV, sodass der Eintrag von Verunreinigungen minimiert wird. Bei der thermischen Reduktion muss lediglich darauf geachtet werden, nicht zu hohe Temperaturen zu wählen, da sonst das Silicium verdampft, was die Oberfläche ebenfalls verändern kann.

5.1.3 Wachstumskinetik der Oxidation von Silicium(111)

Zur Untersuchung der Oxidationskinetik wurden die Si(111) Proben zunächst vor jeder Messung für 40 min bei 850 °C von dem nativen Oxid befreit. Anschließend wurde über das Feindosierventil der Kammer der Druck zwischen 10^{-6} mbar und 10^{-4} mbar

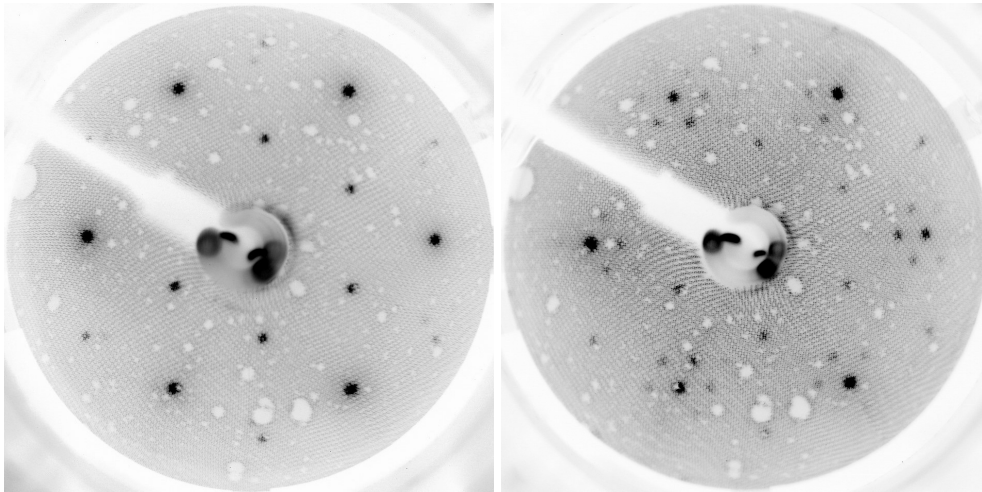


Abbildung 5.2: LEED Aufnahmen der gereinigten Kristalle. Je nach Maximaltemperatur und Abkühlrate können verschiedene Rekonstruktionen der (111) Oberfläche erhalten werden. Links abgebildet ist Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ bei einer Strahlenergie von 57,8 eV nach der Erwärmung auf 850 °C und rechts ist es eine Mischung von Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ mit Si(111) (7×7) bei 53,1 eV und einer Reaktionstemperatur von 800 °C. Zur besseren Übersicht wurden die Graustufen der Bilder invertiert.

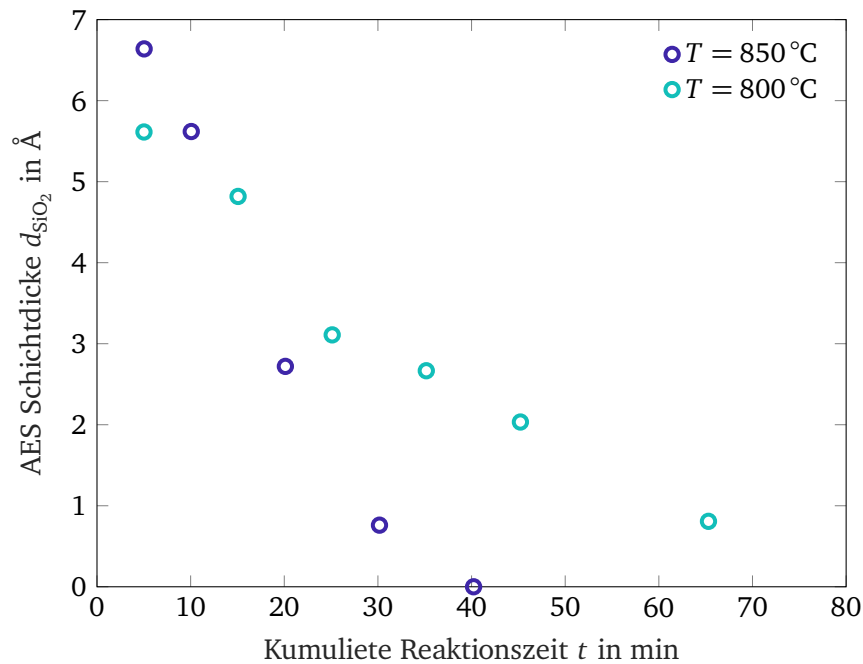


Abbildung 5.3: Schichtdickenverlauf in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der Reduktion von SiO_2 zu Si für 800°C und 850°C Solltemperatur.

eingestellt. Bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Kammer entspricht dies dem Sauerstoffpartialdruck mit einem Fehler kleiner als 0,5 %. Der verwendete Sauerstoff stammt von Westfalen und besitzt eine Reinheit von 99,995 %. In Analogie zu den Reduktionsmessungen wurde die Solltemperatur für einige Minuten gehalten. Anschließend wurde die Probe in der Sauerstoffatmosphäre auf ca. 300°C abgekühlt und danach ein AE-Spektrum aufgezeichnet, um den Reaktionsfortschritt zu dokumentieren. Dies wurde wiederholt bis eine kumulierte Reaktionszeit von 60 min erreicht wurde. Abbildung 5.4 zeigt die so erhaltenen Messdaten für einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-6} mbar, 10^{-5} mbar und 10^{-4} mbar. Das genäherte Modell der Diffusion durch ein homogenes Feld wurde an die Daten angepasst und ist ebenfalls in der Auftragung als durchgezogene Linie zu erkennen.

Gemäß Abbildung 2.7 ist das Modell der Diffusion durch ein homogenes Feld zur Beschreibung des Wachstums von ultradünnen Schichten nicht geeignet, da das Tunneln der Elektronen nicht berücksichtigt wird. Das zuerst genannte Modell kommt jedoch mit lediglich zwei Regressionsparametern aus, während das Tunnelmodell sieben Parameter

benötigt. Da es unmöglich ist, sieben Parameter mit der Regression von sechs Datenpunkten zu evaluieren, muss ein anderer Weg gefunden werden, die Wachstumskinetik zu beschreiben. Mehr Messdaten aufzunehmen, ist im aktuellen Aufbau schwierig, da der für die Modellunterscheidung ausschlaggebende Teil der Kurve bei Reaktionszeiten von unter 5 min liegt. Das Aufheizen des Reaktors dauert jedoch bereits ca. 1–2 min, sodass eine höhere Zeitauflösung als 5 min nicht gegeben ist. Die Kurve ist somit zwischen 5 min und 60 min ausreichend abgetastet, sodass keine signifikante Mehrinformation erhalten werden kann und die relativen Fehler einer Regression nicht sinken, wenn in diesem Bereich mehr Messdaten generiert werden. Die Aufnahme von Messdaten nach mehr als 60 min Reaktionszeit sind ebenfalls wenig hilfreich, da die Kurven bereits sichtbar gegen einen Grenzwert laufen. Zudem ist es nicht sinnvoll, einige Parameter zu schätzen, da dies den Fehler der verbliebenen Parameter steigert, sodass eine entsprechende Modellanpassung nicht mehr nützlich ist. Aus diesen Gründen wird die Auswertung mit dem Modell der Diffusion im homogenen elektrischen Feld durchgeführt.

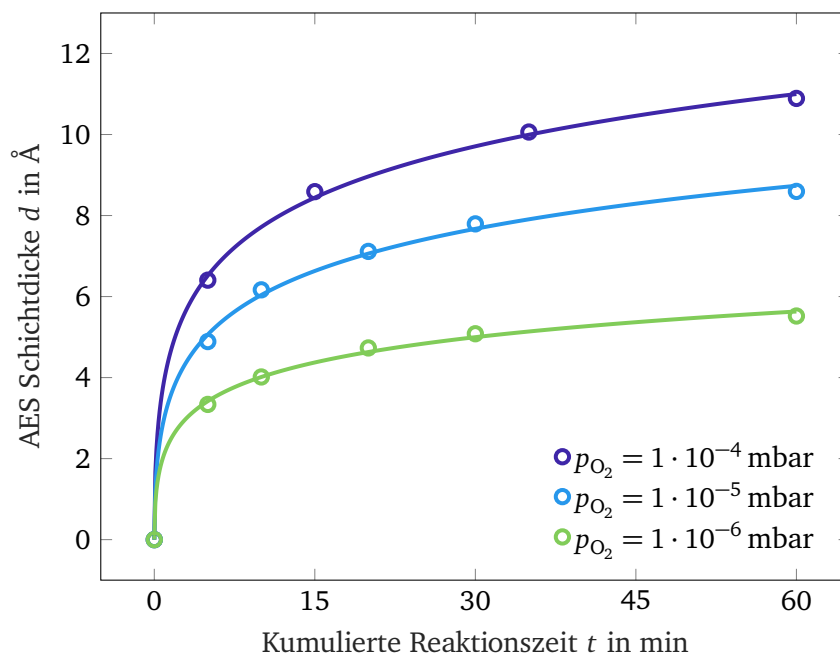


Abbildung 5.4: Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Sauerstoffdrücke bei 600 °C. Die Kreise entsprechen den Messpunkten, während die Linien das durch Regression angepasste Modell beschreiben.

Das Modell beschreibt die Messdaten für die gesamte kumulierte Reaktionszeit sehr gut, wie Abbildung 5.4 zu entnehmen ist. Daher scheint der Tunneleffekt eine untergeordnete Rolle bei den eingestellten Oxiddicken einzunehmen. Allerdings liegt, wie bereits beschrieben, die Zeitauflösung bei ca. 5 min. Messpunkte bei kleineren Zeiten sind wünschenswert, da dort die verschiedenen Wachstumskinetiken die deutlicheren Unterschiede zeigen. Aus der Abbildung geht ebenfalls hervor, dass der Grenzwert der Schichtdicke vom Sauerstoffdruck abhängig ist und mit steigendem Druck zunimmt. Der Kurvenverlauf wird durch die beiden Parameter α und β beschrieben. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, kann β als Zeitkonstante der Reaktion interpretiert werden, während α die ionische Wanderungsgeschwindigkeit, bezogen auf den Diffusionskoeffizienten ist. Durch die Regression der Kinetikverläufe bei verschiedenen Drücken, können die beiden Parameter druckabhängig erhalten werden und sind in Abbildung 5.5 gegen den Sauerstoffpartialdruck halblogarithmisch aufgetragen. Demnach ist α bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar zunächst größer als 1 und somit die ionische Wanderungsgeschwindigkeit dominierend. Bereits bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar ist α jedoch geringer als 1 und somit die Diffusion schneller als der Ladungstransport. Dieser Trend setzt sich bei größeren Drücken von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar fort.

Bei β ist dieser Trend nicht so eindeutig. Bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar scheint ein Minimum zu existieren. Das kann jedoch nicht sinnvoll physikalisch interpretiert werden und weiterhin sind die Fehler in β zu groß, um belastbare Aussagen zu treffen. Eine praktische Interpretation von β kann näherungsweise erhalten werden, wenn die kinetische Gleichung $\exp(\alpha L) - \alpha L = 1 + \beta t$ durch eine Taylorreihe bis zum quadratischen Term vereinfacht wird. So ergibt sich $L \approx \sqrt{\beta t} / \alpha$. Somit kann der Quotient aus $\sqrt{\beta}$ und α als Rate der Oxidation interpretiert und genutzt werden für erste Abschätzungen.

Obwohl noch einige Fragen offen sind, wie zum Beispiel der Einfluss des Tunneleffekts bei Reaktionszeiten kleiner 5 min, ist das Schichtwachstum qualitativ verstanden und es ist möglich, definierte Oxidschichten zu präparieren.

Um die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe des AES zu überprüfen, wurde die Schichtdicke während der Oxidation ebenfalls mit XPS bestimmt. Dabei wurde so vorgegangen, wie in Kapitel 5.1 beschrieben. Abbildung 5.6 zeigt die zeitabhängige Schichtdicke inklusive der Regressionsfehler. Zunächst fällt auf, dass sich der Verlauf grundsätzlich von der AES Schichtdickenbestimmung unterscheidet. Lediglich der Wert nach 60 min hat eine gute Übereinstimmung mit den AES Ergebnissen. Auf der eigentlich reinen Si Probe wird eine Schichtdicke von unter einem Ångström gemessen und zwischen 0 und 60 min liegt die Schichtdicke annähernd konstant bei ca. 2 Å. Um diesen Verlauf zu verstehen, muss das Modell aus Gleichung 5.2 betrachtet werden. Für Schichtdicken unter 3 Å ist es damit nicht möglich, akkurate Werte zu erhalten, da die Regression der Suboxidsignale zunehmend fehleranfälliger wird.^{29,57} Es kann mit großer Sicherheit davon ausgegan-

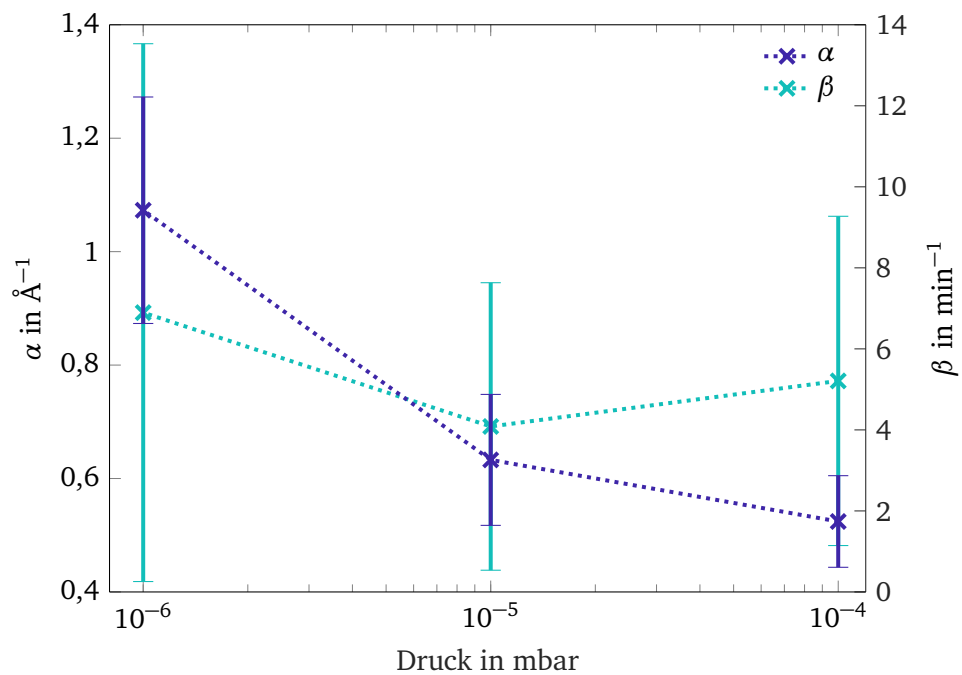


Abbildung 5.5: Verlauf der Regressionsparameter α und β des Modells der Diffusion im homogenen Feld in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes. Mit steigendem Druck wird die Diffusion wichtiger als die Feld-getriebene ionische Wanderung. Aus β lassen sich aufgrund der großen Fehler kein Trend bezüglich der Druckabhängigkeit ableiten.

gen werden, dass die Schichtdicken bei den fünf Messpunkten geringer als 3 Å sind. Eine mögliche Erklärung könnte die lange Lagerzeit zwischen Präparation und Messung sein. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, können die Proben erst am Folgetag, also mindestens zwölf Stunden nach der Präparation, vermessen werden, da der Schleusevorgang von dem integrierten Vakuumsystem der AG Schäfer in das Vakuumsystem der Arbeitsgruppe Jaegermann/Hofmann diese Zeit benötigt, um UHV Bedingungen einzuhalten. Jedoch auch bei einem Druck von 10^{-10} mbar ist bereits nach ca. drei Stunden die Oberfläche des Kristalls mit einer Monolage an Verunreinigungen belegt, wenn jedes Molekül auf der Oberfläche haftet. Insofern könnte die Schichtdicke entweder durch die von dieser Schicht ausgehende Dämpfung reduziert worden sein, oder ist es möglich, dass die Probe zu heiß in die mobile Vakuumkammer mit einem Basisdruck von 10^{-10} mbar gebracht wurde, sodass nach der Oxidation der Probe die Synproportionierungsreaktion die Schichtdicke verringert hat. Dies könnte bei der dickeren Probe weniger ausgeprägt sein, da sich dort bereits vermehrt das stabile Siliciumdioxid gebildet hat und nicht mehr die weniger stabilen Suboxide die Grenzfläche zum Vakuum bilden.

Die XPS Messungen bestätigen jedoch zumindest die Schichtdicke nach 60 min und können somit als Indiz für die Genauigkeit der AES Messungen herangezogen werden.

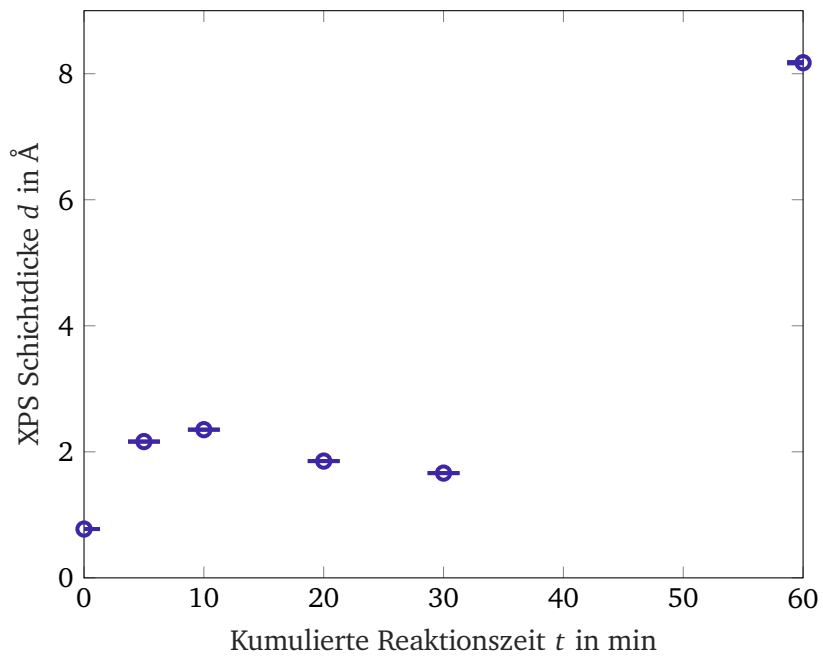


Abbildung 5.6: Schichtdickenbestimmung mittels XPS bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff und $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die horizontalen Linien geben den Fehler der nichtlinearen Regression an.

5.2 Topographie in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Abbildung 5.7 zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der SiO₂-Oberflächen, die bei Partialdrücken von 10⁻⁶ mbar, 10⁻⁵ mbar und 10⁻⁴ mbar für 60 min gehalten wurden. Die Aufnahmeparameter sind in Tabelle 7.3 im Anhang beschrieben. Die Proben- topographie wird durch die Rauheit in vertikaler Richtung und die charakteristische Länge der Oberflächenformen in lateraler Richtung charakterisiert. Diese Werte werden nach den Formeln und Vorgehen aus Kapitel 2.5 bestimmt. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 5.8 aufgetragen.

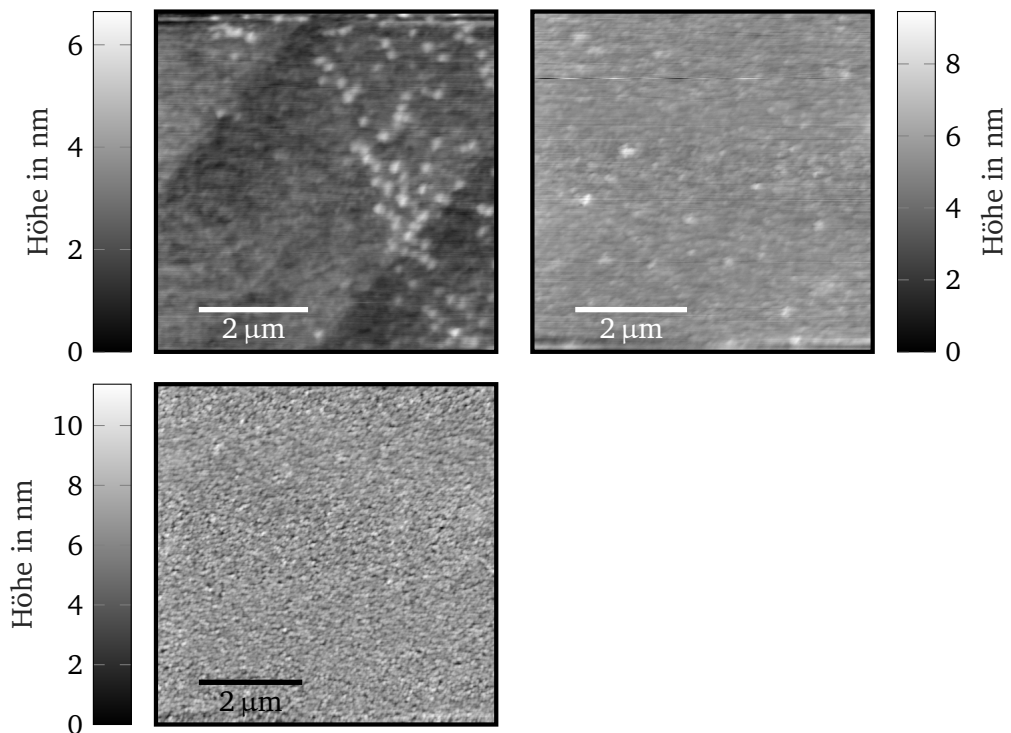


Abbildung 5.7: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen im Tappingmodus von SiO₂ Oberflächen, die bei 1·10⁻⁶ mbar (unten), 1·10⁻⁵ mbar (oben rechts) und 1·10⁻⁴ mbar (oben links) präpariert wurden.

Dabei ist zu erkennen, dass die Rauheit mit dem Druck von ca. 1 nm bei 10⁻⁶ mbar auf 0,65 nm bei 10⁻⁴ mbar abnimmt. Wie in Abbildung 5.7 zu erkennen ist, sind die Oberflächen nicht mehr atomar glatt wie bei einer reinen Si Oberfläche, besitzen aber

dennoch lediglich sehr geringe Rauheiten. Bei 10^{-5} mbar Sauerstoffdruck besitzt die Rauheit ein scheinbares Minimum von ca. 0,5 nm. Dies sollte jedoch nicht überbewertet werden, da zum einen nur drei Messpunkte vorliegen und zum anderen die Rauheit als statistisches Maß bestimmt wird. Dieses Maß verliert bei multimodalen Verteilungen mehr und mehr an physikalischer Bedeutung. Weiterhin beträgt die vertikale Auflösung des verwendeten AFMs im besten Falle 0,2 nm, sodass Rauheiten unterhalb von einem Nanometer vorsichtig interpretiert werden müssen. Nichtsdestotrotz lässt sich feststellen, dass mit steigendem Sauerstoffdruck die Rauheit abnimmt. Bei der Probe, die bei 10^{-4} mbar oxidiert wurde, ist zudem die Korrelationslänge bzw. Korngröße am größten. Die Oberflächenstrukturen sind also flach und groß. Die Korngröße nimmt mit steigendem Druck zu.

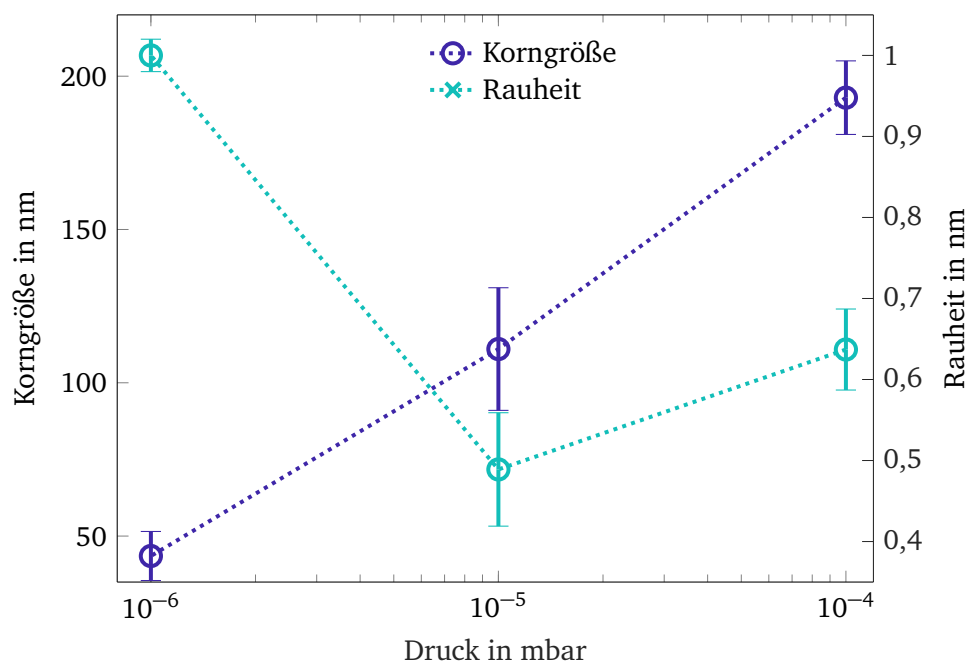


Abbildung 5.8: Korngröße und Rauheit in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks während der Oxidation von Si zu SiO₂. Die Rauheit wird als Standardabweichung der Höhenverteilung bestimmt. Die Korngröße wird durch Regression einer geeigneten statistischen Funktion mittels des Modells einer Gauß- bzw. exponentiellen Oberfläche bestimmt.

Bei der thermischen Präparation von Siliciumdioxid-Ultradünnschichten muss be-

rücksichtigt werden, dass Schichten im Bereich weniger Ångström mit einer größeren Rauheit einhergehen können.

5.3 Schichtdickenabhängige Entwicklung der Valenzbandstruktur

Mittels UPS wurde die Valenzbandstruktur von Siliciumdioxid-Ultradünnschichten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bestimmt. Dazu wurde die He-II-Linie bei 40,8138 eV als Photonenquelle genutzt. Dies ermöglicht, die Aufnahme von UP-Spektren von 0 bis 20 eV Bindungsenergie ohne starke Überlagerung mit der Sekundärelektronenkante. Abbildung 5.9 zeigt die so erhaltenen Spektren. Nach Nekrashevich and Gritsenko⁶⁷ werden die drei erkennbaren Signale durch Si3P- bei 14 eV, Si3S- bei 11 eV und O2P- Zustände bei 7 eV erzeugt.

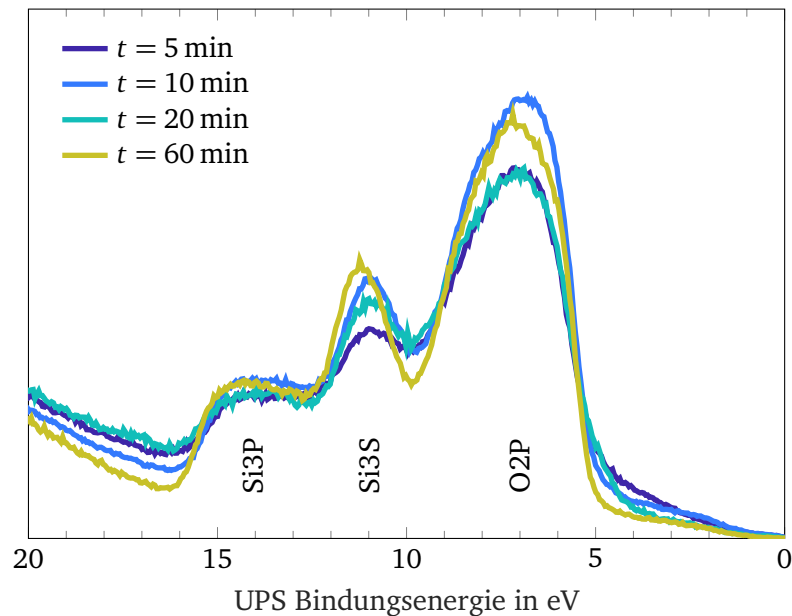


Abbildung 5.9: Ultraviolett-Photoelektronenspektren von Siliciumdioxid-Ultradünnschichten in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. Die Photoelektronen wurden mit der He-II-Linie bei 40,8138 eV erzeugt. Zu erkennen sind drei Bänder, die nach Alay and Hirose⁶⁸ und Nekrashevich and Gritsenko⁶⁷ zugeordnet wurden.

Aus der Literatur ist der Abstand des Valenzbandes zur Fermi Energie von SiO_2 bekannt im Bereich zwischen 4,7 eV und 5,2 eV.⁶⁸⁻⁷⁰ Insofern ist zu erwarten, dass zwischen dieser Energie und 0 eV keine Zustände sichtbar sind. In Abbildung 5.9 können dort jedoch Signale gut erkannt werden. Die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 50 eV, was ungefähr der Photonenenergie entspricht, in Siliciumdioxid liegt nach dem TPP-2M Modell bei ca. 7 Å. Die präparierten Schichtdicken befinden sich ebenfalls in dieser Größenordnung, was darin resultiert, dass Photoelektronen aus der unterliegenden Siliciumschicht ebenfalls den Analysator erreichen können. Insofern wird das Signal zwischen 5 eV und 0 eV dem Siliciumträger zugeordnet.

Durch die Siliciumsignale ist es möglich, den Abstand der Valenzbandkanten von SiO_2 zu Si zu bestimmen. Diese sind in Abbildung 5.10 aufgetragen gegen die Oxidschichtstärke. Die ebenfalls aufgetragen Fehler ergeben sich durch die Regression der Valenzbandkante und ermöglichen die Einteilung der Messpunkte in zwei Bereiche entlang der Schichtdicke. Die Messpunkte unterhalb von ca. 8 Å besitzen im Mittel einen Valenzbandkantenabstand zu Si von ca. 4,21 eV mit einer mittleren Abweichung von ca. 0,15 eV, wohingegen die Messung bei einer Schichtdicke von 8,6 Å einen Valenzbandkantenabstand von $4,54 \pm 0,15$ eV ergeben hat. Unter Berücksichtigung der Messfehler unterscheiden sich die beiden Bereiche somit deutlich.

Dieser Umstand wurde bereits von Alay and Hirose⁶⁸ und Nohira et al.⁷⁰ beobachtet und wird mit der strukturellen Änderungen innerhalb der SiO_2 Schicht erklärt. Sugita et al.⁷¹ stellen durch Röntgenreflektivitätsmessungen fest, dass bei ca. 10 Å eine Übergangsschicht in SiO_2 existiert. Der Wert von 10 Å ist in guter Übereinstimmung mit der hier festgestellten Grenze zwischen 7,1 Å und 8,6 Å. Weiterhin deuten die UPS Daten daraufhin, dass die ausgebildete SiO_2 Schicht relaxiert ist im Vergleich zur Übergangsschicht, da das Valenzband der ausgebildeten Schicht bei einer um 0,2 eV bis 0,4 eV niedrigeren Energie endet. Der gemessene Energieunterschied ist ebenfalls in sehr gutem Einklang mit den Ergebnissen von Nohira et al.⁷⁰. Das Auftreten einer Spannung in den Bindungen in der Übergangsschicht wurde ebenfalls infrarotspektroskopisch durch FTIR-ATR (Fourier Transform Infrarot Spektroskopie, Attenuated Total Reflection, deutsch: gedämpfte vollständige Reflektion) Messungen bestätigt. In diesen Messungen wurde festgestellt, dass die longitudinale optische Phononenmode eine Rotverschiebung aufweist, wenn die Schichtdicke unterhalb von 30 Å liegt.⁷² Somit existiert in der Übergangsschicht eine mechanische Spannung in den Si-O-Si Bindungen.

Aus den Messungen mit der He-I-Linie bei 21,2182 eV sowie der Röntgenphotoelektronenspektren der Si2P-Linie können Banddiagramme in Abhängigkeit der Schichtdicke konstruiert werden. Die He-I-Linie besitzt gegenüber der He-II-Linie den Vorteil, dass sie nach oberflächensensitiver ist, eine ca. viermal höhere Intensität besitzt und zumin-

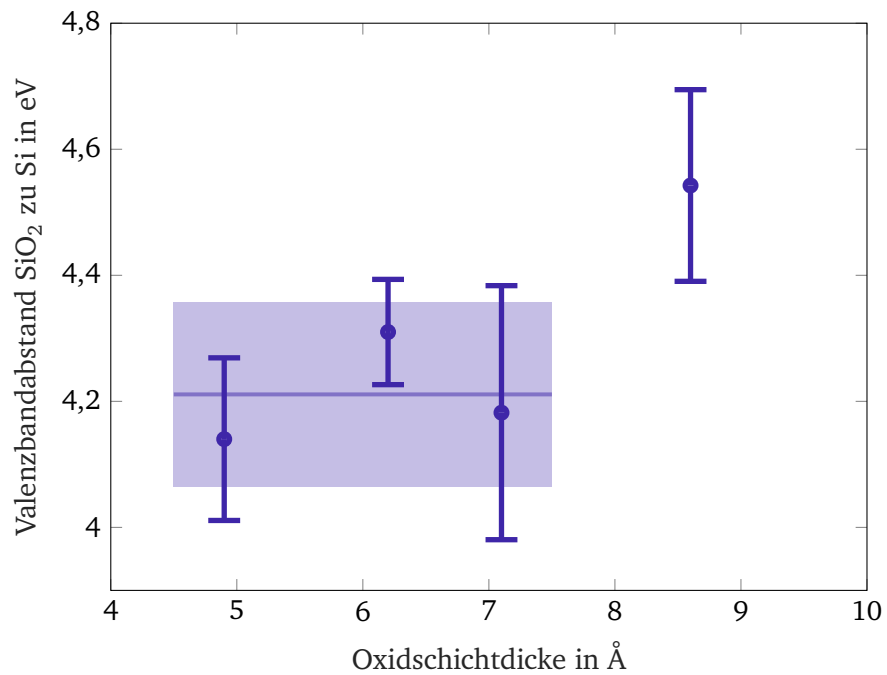


Abbildung 5.10: Abstand der Valenzbandkanten von SiO₂ und Si gegen die SiO₂ Schichtdicke. Die Fehler ergeben sich aus der Regression der Valenzbandkanten im UPS und die transparente violette Fläche steht für die Mittelwert der Valenzbandkantenabstände unterhalb von 8 Å sowie dem Fehler des Mittelwerts. Bei ca. 8 Å ist ein sprunghafter Anstieg des Valenzbandkantenabstands zu beobachten, der auf die relaxierte Struktur von ausgebildeten SiO₂ zurückgeführt wird.⁷⁰

dest theoretisch die Auflösung des Primärstrahls größer ist.⁷³ Wie im Anhang in den Abbildungen 7.7, 7.8 und 7.9 werden aus Röntgen- und Ultraviolettphotoelektronenspektren das Bandbiegen der Siliciumzustände im Silicium, sowie die Austrittsarbeit aus Siliciumoxid und der Abstand zum Fermi-Niveau des Valenzbandes im Siliciumoxid bestimmt. Während die Austrittsarbeit des Siliciums ϕ von 4,3 eV sowie die Bandlücke E_G von 1,12 eV der Literatur entnommen werden,^{74,75} werden die Positionen der Valenz- und Leitungsbänder relativ zur Fermi-Energie E_F unter Zuhilfenahme der SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International, deutsch: Halbleiter Ausrüstung und Material International) Norm MF723-0307E berechnet.⁷⁶ Für einen spezifischen Widerstand von 7,5 Ω cm ergibt sich die Donatordichte des dotierten Siliciums N_D zu ca. $1,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Unter Verwendung der Boltzmann-Gleichung

$$N_D = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

wird aus der Zustandsdichte der Abstand des Valenzbandes zur Fermi-Energie $E_F - E_V$ bestimmt bei einer Temperatur von 293 K. Die Zustandsdichte des Valenzbandes $N_V = 2,65 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ wird dabei ebenfalls der Literatur entnommen.⁷⁵ Somit ergibt sich ein Abstand von ca. 0,24 eV. Mit der bekannten Bandlücke kann somit der Abstand des Leitungsbandes zur Fermi-Energie zu ca. 0,88 eV bestimmt werden. Diese Werte werden genutzt, um die Banddiagramme in Abbildung 5.11 des Systems Silicium/Siliciumoxid zu konstruieren.

Die Bandlücke des Siliciumoxids lässt sich durch Addition der Austrittsarbeit und des Abstands zur Fermi-Energie abschätzen. Sie liegt im Bereich von 8,9 eV bis 10 eV ist passt damit gut zum Literaturwert von 8,9 eV.⁶² Die Bandbiegung nimmt mit steigender Schichtdicke von ca. 0,26 eV bei 4,9 eV auf 0,56 eV bei 8,6 eV zu. Dieser Trend spricht für eine stärkere Akkumulation von positiven Ladungen an der Grenzfläche zwischen Siliciumoxid und Silicium mit zunehmender Schichtdicke von Siliciumdioxid.

Das Si2P Signal des Festkörpersiliciums kann ebenfalls eine Verschiebung aufweisen, die durch die unterschiedliche chemische Umgebung hervorgerufen wird. Allerdings ist die inelastische mittlere freie Weglänge von Si2P Elektronen in Silicium bei ca. 30 Å. Somit können Elektronen aus dem Silicium bis zu einer Tiefe von ca. zwei bis drei Mal, der inelastischen mittleren freien Weglänge, also 60 Å bis 90 Å, an die Oberfläche und damit zum Detektor gelangen. Das abgefragte Volumen von Silicium besteht somit zum Großteil aus Atomen, die von der chemischen Umgebung der Oberfläche unbeeinflusst sind und darauffolgend die chemische Umgebung von ca. 90% der Siliciumatome im Abfragevolumen unbeeinflusst von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Oberfläche sind. Deshalb wird die Verschiebung des Signals dem Bandbiegen aufgrund

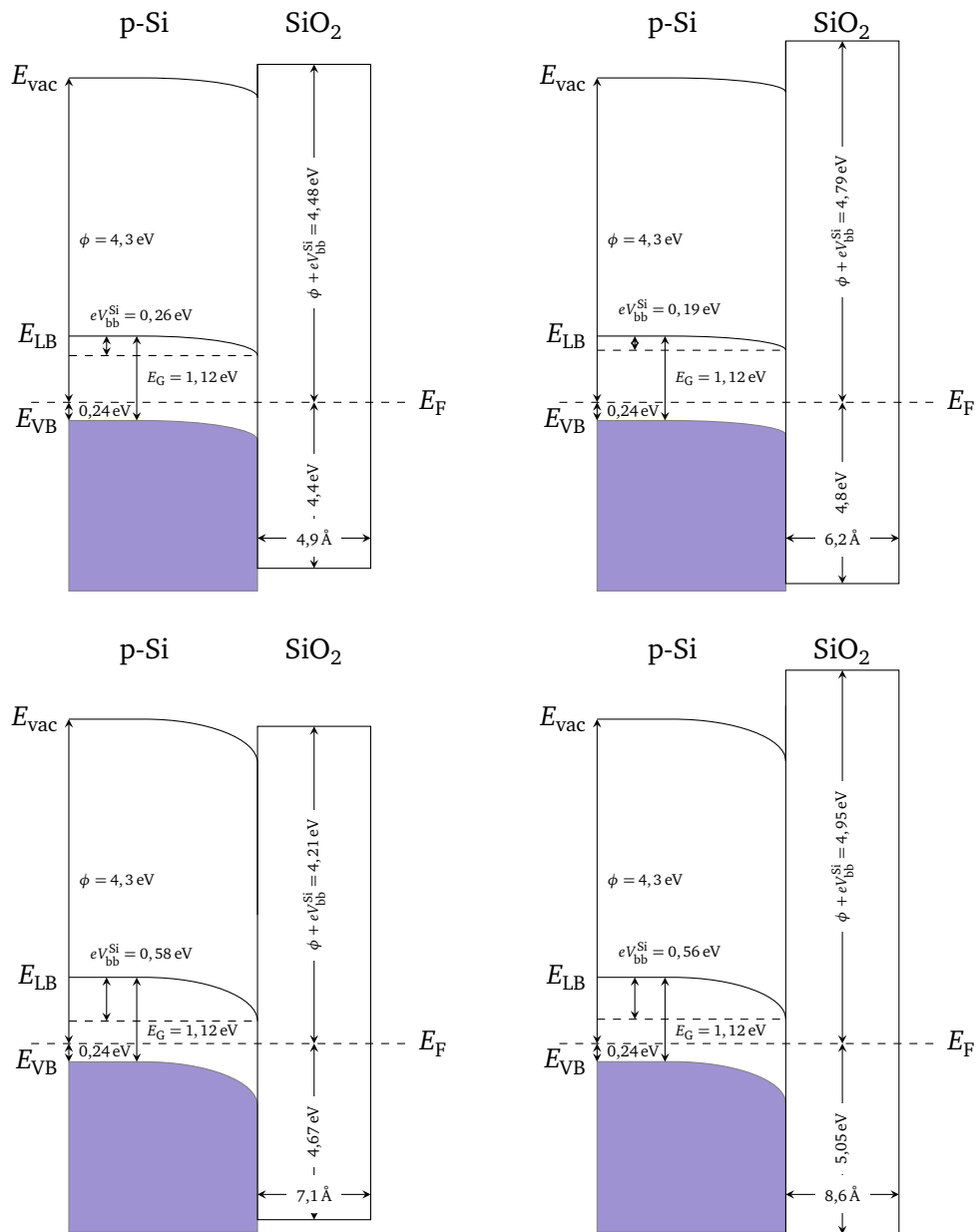


Abbildung 5.11: Banddiagramme des Systems Silicium/Siliciumoxid für zunehmende Schichtdicken im Bereich von 4,9 Å bis 8,6 Å. In dem Banddiagrammen werden drei Zustände für Silicium dargestellt: das Valenz- und Leitungsband sowie der Vakuumzustand. Für Siliciumdioxid sind das Valenzband und das Leitungsband dargestellt.

von Ladungsakkumulation in der Grenzregion zwischen Silicium und Siliciumdioxid zugeordnet.

Abschließend ist eine gute Übereinstimmung der aus der Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Daten mit der Literatur festzustellen. Bemerkenswert ist dabei, dass der hier vorgestellte Präparationsprozess vollständig unter UHV Bedingungen in der beschriebenen integrierten Anlage durchgeführt werden kann. Dies eliminiert eine signifikante Schwachstelle des vorherigen Präparationsprozesses, welcher auf der Verwendung von Flusssäure basiert. Aufgrund der Stoffeigenschaften von Flusssäure müssen die Arbeiten mit ihr an einem speziellen Arbeitsplatz verrichtet werden. Dieser befindet sich in einem weiteren Labor neben der Clusteranlage und dem Photoelektronenspektrometer. Der Transport der Proben zwischen den drei Laboren geschah in der Vergangenheit in Umgebungsluft oder überlagert mit einem Inertgas. In beiden Fällen konnten Kontaminationen auf dem Weg allerdings nicht ausgeschlossen werden. Neben der Zeitersparnis und der geringen Logistik innerhalb einer Anlage, können nun Kontaminationen auf dem Transport ausgeschlossen werden, da die Proben aus dem Clusterlabor per mobiler UHV Kammer in das PES-Labor gebracht werden.

5.4 Thermisches Siliciumdioxid als Clusterträgermaterial

Da nur geladene Cluster monodispersiv auf einer Oberfläche abgeschieden werden können, muss das Trägermaterial eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen, um die eintreffende Ladung abzuführen. Aus diesem Grund können keine zu dicken Schichten von Siliciumdioxid verwendet werden, da es sich bei dem Stoff um einen ausgezeichneten Isolator handelt. Da bereits Cluster auf Siliciumdioxidultradünnschichten abgeschieden wurden, die nach dem Verfahren aus dieser Arbeit hergestellt wurden, ist Siliciumdioxid als Clusterträgermaterial geeignet. In der Promotionsarbeit von Florian Neuberger⁴⁴ wurden bereits routiniert die hier entwickelt Präparationsvorschriften angewandt und die so hergestellten Oberflächen mit einer Vielzahl von Platinclustern beschichtet.

Weiterhin muss die Oberfläche gut verstanden sein, da sonst Effekte übersehen werden könnten oder nicht richtig zugeordnet werden können. Im Falle einer Oberfläche werden deshalb idealerweise monokristalline Oberflächen von einfachster Topographie verwendet. Die hier hergestellten Ultradünnschichten sind amorph, aber mit einer Rauheit im Subnanometerbereich sehr glatt.

Die elektronische Untersuchung der Silicium/Siliciumdioxid-Oberflächen zeigt ebenfalls, dass bereits ultradünne Schichten die gleiche Bandlücke aufweisen wie entsprechende Festkörper. Somit wird angenommen, dass die elektronische Struktur keine signifikanten Abweichungen enthält. Aufgrund der großen Bandlücke von ca. 8,9 eV

befinden sich im Siliciumdioxid keine elektronischen Zustände in dem für die Katalyse interessanten Bereich von ± 1 eV um die Fermienergie herum. Metallische Cluster, die in diesem Bereich über elektronische Zustände verfügen können somit nahezu isoliert vom Siliciumdioxid betrachtet werden.

Weiterhin lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Träger ebenfalls leicht von der Schichtdicke beeinflussen, wie im vorherigen Kapitel gezeigt. Schichtdicken größer als $8,6 \text{ \AA}$ zeigen dabei jedoch schon die vollen Eigenschaften des ausgedehnten Festkörpers bei gleichzeitiger ausreichender elektrischer Leitfähigkeit, um die Deposition geladener Cluster zu ermöglichen und elektrische Ladungsakkumulation im Photoelektronenspektrometer zu vermeiden.

Allerdings wurde Bandbiegen im Silicium beobachtet. Die elektronische Wechselwirkung zwischen deponierten Clustern und den elektronischen Zuständen von Silicium durch ultradünne Siliciumdioxidschichten kann ebenfalls ein interessantes Forschungsthema für die Clusterkatalyse sein.

6 Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Reaktorsystem entwickelt, das es ermöglicht, jede Art von Festkörperoberfläche unter Ultrahochvakuumbedingungen auf ca. 1500 K zu heizen und mit Hilfe von Reaktionsgasen chemisch zu modifizieren. Damit ist es möglich, ca. 80% der Metalle UHV-kompatibel zu reinigen und kristalline Oberfläche zu regenerieren.

Zusätzlich konnte mithilfe dieses Systems gezeigt werden, dass definierte ultradünne Schichten von Siliciumdioxid hergestellt werden können. Die Schichtdicken wurden mittels AES und XPS zeitaufgelöst vermessen. Die Kinetik des Schichtwachstums kann mit dem Modell des homogenen elektrischen Feldes erklärt werden. Nach diesem Modell wird der Ionenstrom durch die Oxidschicht bei geringen Schichtdicken hauptsächlich durch ein homogenes elektrisches Feld getrieben. Bei größeren Schichtdicken ist jedoch der Ionenstrom durch Diffusion größer.

Die Topographiemessungen mittels AFM zeigen, dass bei größeren Drücken größere und glattere Schichten erzielt werden können. Dabei entsteht jedoch ein Zielkonflikt. Idealerweise ist die Oberfläche atomar glatt und kristallin und gleichzeitig elektrisch leitfähig. Mit zunehmender Schichtdicke verliert die Oxidschicht jedoch ihre elektrische Leitfähigkeit. Ob dies wirklich ein Problem wird, muss noch erprobt werden, da in dieser Arbeit nur bis zu Drücken von 10^{-4} mbar gearbeitet wurde. Theoretisch könnte die von Julian Baranyai parallel zu dieser Arbeit an der gleichen Apparatur entwickelte Hochdruckzelle verwendet werden, um Silicium bei Drücken von bis zu 2 bar zu oxidieren. Wahlweise ist es ebenfalls möglich, ultradünne, kristalline Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie herzustellen. Prinzipiell sollten alle Komponenten dafür im Arbeitskreis Schäfer vorhanden sein. Der korrekte Aufbau benötigt jedoch sicherlich den Umfang einer Doktorarbeit, weshalb abgewogen werden sollte, ob es nicht lohnender ist, auf eine kommerzielle Lösung zurückzugreifen, falls dieser Weg weiter verfolgt wird.

Die Vermessung der elektronischen Struktur durch UPS und XPS zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den entsprechenden Literaturdaten. So konnte gezeigt werden, dass Schichten mit einer Dicke von kleiner als $8,6 \text{ \AA}$ unter mechanischer Spannung stehen und somit die Valenzbandkante um $0,2 \text{ eV}$ bis $0,4 \text{ eV}$ höher liegt als in den relaxierten, dickeren Schichten. Dies sollte bei zukünftigen Verwendungen als Clusterträgermaterial

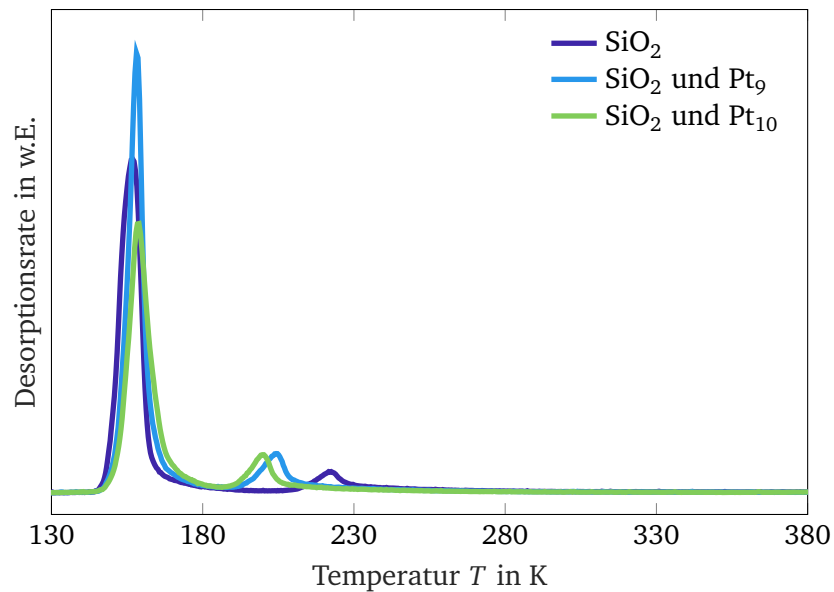


Abbildung 6.1: Temperatur-programmierte Desorptionsmessungen von Siliciumdioxid und Pt_9 und Pt_{10} Clustern auf Siliciumdioxid mit jeweils 0,45 L D_2O und einer Heizrate von $0,5 \text{ K s}^{-1}$. Die Daten werden dankenswerter Weise von Florian Neuberger bereitgestellt.

bedacht werden.

Die in dieser Arbeit entwickelten Präparationsvorschriften wurden bereits von Florian Neuberger genutzt, um definierte Siliciumoxidschichten herzustellen. Diese Schichten wurden zusammen mit schwerem Wasser einerseits mit Hilfe der temperatur-programmierten Desorption (TPD) vermessen und andererseits mit Platin-Clustern beschichtet. Eine beispielhafte Messung ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Dabei wurden eine reine Siliciumdioxid-Schicht und eine mit Pt_9 bzw. Pt_{10} Cluster beschichtete Oberfläche mit 0,45 L D_2O beladen. Anschließend wurde im Temperaturbereich von ca. 130 K bis 380 K eine Heizrampe mit $0,5 \text{ K s}^{-1}$ gefahren, während die Gasatmosphäre durch ein Restgasanalysator überwacht wurde.

Die TPD Messung zeigt jeweils zwei Signale. Das Signal bei ca. 155 K wird durch die Anwesenheit von Platinclustern zu leicht höheren Temperatur verschoben während das Signal bei 220 K bei niedrigeren Temperaturen von ca. 205 K (Pt_9) bzw. ca. 200 K (Pt_{10}) beobachtet wird. Somit scheint nicht nur die Anwesenheit eines Clusters die Messung zu beeinflussen, sondern auch die Größe des Clusters. Eine detaillierte Auswertung und

Interpretation befinden sich in der Dissertation von Florian Neuberger⁴⁴

Da, wie eingangs in dieser Arbeit erwähnt, die Acidität zum einen eine für Chemiker sehr bekannte Größe ist und sie zum anderen bei einer Vielzahl von Reaktionen eine signifikante Rolle spielt, ist ein nächstes spannendes TPD Experiment die Bestimmung der Acidität von Oberflächen. Eine mathematische Grundlage dafür haben bereits Niwa and Katada⁷⁷ geschaffen. In Kapitel 7.2 im Anhang befindet sich eine praktische Zusammenfassung ihrer Ergebnisse. In Rahmen dieser Arbeit wurden dazu ebenfalls erste Versuche gemacht, die Acidität einer Oberfläche im UHV mittels Ammoniak-TPD zu vermessen. Als Testsystem wurde dafür Pt(111) verwendet, da dazu bereits viel Literatur^{49,78} existiert und der Arbeitskreis die Synthese sehr gut beherrscht. Bei den TPD Messungen wurde Ammoniak als Hintergrundgas in die entsprechende Kammer eingeführt. Die so aufgenommenen TPD Spektren erinnern nur sehr schwach an die Literaturdaten, da der Haftkoeffizient von Ammoniak auf Pt(111) sehr gering ist und bei dieser Art der Gasdosierung Ammoniak nicht quantitativ auf der Oberfläche adsorbiert (siehe ebenfalls Kapitel 7.3). Aus diesem Grund verwenden andere Gruppen eine Anordnung von Mikrokanalplatten, die das Gas direkt auf die Probe dosieren. Der Bau einer solchen Vorrichtung könnte das TPD-Experiment des Arbeitskreises signifikant verbessern, da somit eine größere Anzahl an Systemen zugänglich wird.

Damit ist es möglich, die Acidität von Oberflächen zu quantifizieren. Dies kann bei der Interpretation von Messdaten von großem Vorteil sein, da die chemische Intuition mit einem sehr vertrauten Konzept genutzt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Paul T. Anastas and Mary M. Kirchhoff. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †. *Accounts of Chemical Research*, 35(9):686–694, 2002. ISSN 0001-4842. doi: 10.1021/ar010065m.
- [2] Paul T. Anastas and Nicolas Eghbali. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society reviews*, 39(1):301–312, 2010. doi: 10.1039/b918763b.
- [3] Hans-Jürgen Arpe. *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. Wiley-VCH, Weinheim, 6., vollst. überarb. aufl. edition, 2007. ISBN 9783527315406.
- [4] Claudia Ley. *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 6 edition, 2003. ISBN 9783527303854. doi: 10.1002/14356007.
- [5] Mei-Qi Zhang, Yan-Xia Zhao, Qing-Yu Liu, Xiao-Na Li, and Sheng-Gui He. Does Each Atom Count in the Reactivity of Vanadia Nanoclusters? *Journal of the American Chemical Society*, 139(1):342–347, 2017. doi: 10.1021/jacs.6b10839.
- [6] Stephan Krähling. *Aufbau einer Apparatur zur Herstellung massenselektierter Nanopartikel: Inbetriebnahme und erste Anwendungen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2016.
- [7] Benjamin Elger. *Größenabhängige katalytische Aktivität geträgerter Metallcluster kombiniert mit elektrostatischen Molekularstrahlsimulationen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2017.
- [8] Benjamin Elger, T. Schmidt, Stephan Krähling, F. Neuberger, and Rolf Schäfer. Electrostatic simulation of a complete cluster deposition apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 88(6):063303, 2017. ISSN 0034-6748. doi: 10.1063/1.4984968.
- [9] Jie Cui, Tom Allen, Yimao Wan, Josephine Mckeon, Christian Samundsett, Di Yan, Xinyu Zhang, Yanfeng Cui, Yifeng Chen, Pierre Verlinden, and Andres Cuevas.

-
- Titanium oxide: A re-emerging optical and passivating material for silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 158:115–121, 2016. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.006.
- [10] Eric C. Tyo and Stefan Vajda. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nature Nanotechnology*, 10(7):577–588, 2015. doi: 10.1038/nnano.2015.140.
- [11] Yoshihide Watanabe. Atomically precise cluster catalysis towards quantum controlled catalysts. *Science and technology of advanced materials*, 15(6):063501, 2014. ISSN 1468-6996. doi: 10.1088/1468-6996/15/6/063501.
- [12] Yucheng Lan, Yalin Lu, and Zhifeng Ren. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5):1031–1045, 2013. ISSN 22112855. doi: 10.1016/j.nanoen.2013.04.002.
- [13] Evgeni P. Gusev, C. Cabral, Matthew Copel, C. D’Emic, and Michael Gribelyuk. Ultrathin HfO₂ films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications. *Microelectronic Engineering*, 69(2-4):145–151, 2003. ISSN 01679317. doi: 10.1016/S0167-9317(03)00291-0.
- [14] Andrew S. Crampton, Marian D. Rötzer, Uzi Landman, and Ueli Heiz. Can Support Acidity Predict Sub-Nanometer Catalyst Activity Trends? *ACS Catalysis*, 7(10): 6738–6744, 2017. ISSN 2155-5435. doi: 10.1021/acscatal.7b01844.
- [15] *VDI-Wärmeatlas*. VDI-Buch. Springer Vieweg, Berlin, 11., bearb. und erw. Aufl. edition, 2013. ISBN 9783642199813. doi: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [16] M. G. Cooper, B. B. Mikic, and M. Michael Yovanovich. Thermal Contact Conductance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 12:279–300, 1969.
- [17] J. Crank and P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Advances in Computational Mathematics*, 6(1):207–226, 1996. ISSN 1572-9044. doi: 10.1007/BF02127704. URL <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02127704>.
- [18] William H. Press, editor. *Numerical recipes: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 3. ed. edition, 2007. ISBN 9780521880688.
- [19] T. E. Faber. *Fluid dynamics for physicists*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995. ISBN 9780511806735. doi: 10.1017/CBO9780511806735.

-
- [20] G. A. Bird. *The DSMC method*. CreateSpace Independent Publishing Platform and Amazon Distribution GmbH, North Charleston, South Carolina and Leipzig and Leipzig, version 1.2, 2013 edition, 2013. ISBN 9781492112907.
- [21] Karl Jousten, editor. *Handbuch Vakuumtechnik*. Springer Reference Technik. Springer Vieweg, Wiesbaden, 12., neu bearbeitete auflage edition, 2018. ISBN 9783658133863. doi: 10.1007/978-3-658-13386-3.
- [22] Thomas W. Tuer and George S. Springer. A test particle Monte Carlo method. *Computer & Fluids*, 1(4):399–417, 1973.
- [23] M. Ady and R. Kersevan. Recent developments of Monte-Carlo codes MolFlow+ and SynRad+. In *10th Int. Particle Accelerator Conf.* 2019. URL doi : 10.18429/JACoW-IPAC2019-TUPMP037.
- [24] Rolf Schäfer and Peter C. Schmidt, editors. *Methods in Physical Chemistry*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2 edition, 2012. ISBN 9783527327454.
- [25] David Schlander. *Aufbau und Erprobung einer Strahlungsheizung zur Präparation von reinen und oxidischen Silicium-Oberflächen im Ultrahochvakuum*. Bachelor-Thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2020.
- [26] M. P. Seah and S. J. Spencer. Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness. *Surface and Interface Analysis*, 33(8):640–652, 2002. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.1433.
- [27] M. P. Seah and S. J. Spencer. Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity. *Surface and Interface Analysis*, 35(6): 515–524, 2003. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.1565.
- [28] M. P. Seah and S. J. Spencer. Ultrathin SiO₂ on Si. VII. Angular accuracy in XPS and an accurate attenuation length. *Surface and Interface Analysis*, 37(9):731–736, 2005. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.2070.
- [29] M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinländer, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D. W. Moon, H. J. Lee, Hyun Mo Cho, H. Y. Chen, A. T. S. Wee, T. Osipowicz, J. S. Pan, W. A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N. V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, J. R. Ehrstein, D. Muller, and J. A. Dura. Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO₂ on Si Part V:

-
- Results of a CCQM pilot study. *Surface and Interface Analysis*, 36(9):1269–1303, 2004. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.1909.
- [30] M. P. Seah, W. E. S. Unger, Hai Wang, W. Jordaan, Th. Gross, J. A. Dura, Dae Won Moon, P. Totarong, M. Krumrey, R. Hauert, and Mo Zhiqiang. Ultra-thin SiO₂ on Si IX: absolute measurements of the amount of silicon oxide as a thickness of SiO₂ on Si. *Surface and Interface Analysis*, 41(5):430–439, 2009. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.3045.
- [31] Kurt W. Kolasinski. *Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience*. Wiley, Hoboken NJ USA, 4 edition, 2020. ISBN 9781119546634.
- [32] Albert T. Fromhold. *Theory of Metal Oxidation: Volume I - Fundamentals*, volume 9 of *Defects in Crystalline Solids*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1 edition, 1976. ISBN 0720417597.
- [33] Deutsches Institut für Normung. Gestaltabweichung: Begriffe Ordnungssystem, Juni 1982.
- [34] Deutsches Institut für Normung. Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Profile - Teil 2: Begriffe und Kenngrößen für die Oberflächenbeschaffenheit, Dezember 2022.
- [35] D. Nečas and P. Klapetek. One-dimensional autocorrelation and power spectrum density functions of irregular regions. *Ultramicroscopy*, 124:13–19, 2013. ISSN 0304-3991. doi: 10.1016/j.ultramic.2012.08.002.
- [36] Deutsches Institut für Normung. Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren, Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten, April 1998.
- [37] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930, 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [38] Deutsches Institut für Normung. Oberflächenrauheit: Begriffe, Oberfläche und ihre Kenngrößen, Januar 1989.
- [39] Deutsches Institut für Normung. Ermittlung der Rauheitskenngrößen Ra, Rz, Rmax mit elektrischen Tastschnittgeräten: Begriffe, Messbedingungen, Mai 1990.
- [40] Deutsches Institut für Normung. Profilfilter zur Anwendung in elektrischen Tastschnittgeräten: Phasenkorrekte Filter, Mai 1990.

-
- [41] Arnold F. Hollemann and Nils Wiberg. *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*. De Gruyter, 2016. doi: 10.1515/9783110495850.
- [42] V. Swamy, Surendra K. Saxena, Bo Sundman, and J. Zhang. A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical Research*, 99(B6): 11787–11794, 1994.
- [43] J. J. Lander and J. Morrison. Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and Reduction of Silicon. *Journal of Applied Physics*, 33(6):2089–2092, 1962. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1728901.
- [44] Florian Neuberger. *In Erstellung*. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, 2023.
- [45] David Nečas and P. Klapetek. Gwyddion: an open-source software for spm data analysis. *Central European Journal of Physics*, 10:181–188, 2012.
- [46] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus. Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review. *Applications of Surface Science*, 10(2):143–207, 1982. ISSN 03785963. doi: 10.1016/0378-5963(82)90142-8.
- [47] M. Abu Haija, S. Guimond, Y. Romanyshyn, Alexander Uhl, H. Kuhlenbeck, T. K. Todorova, Quan Gan, J. Döbler, Joachim Sauer, and Hans-Joachim Freund. Low temperature adsorption of oxygen on reduced V₂O₃(0001) surfaces. *Surface Science*, 600(7):1497–1503, 2006. ISSN 00396028. doi: 10.1016/j.susc.2006.02.003.
- [48] Matthew D. Kane, F. Sloan Roberts, and Scott L. Anderson. Reprint of “Mass-selected supported cluster catalysts: Size effects on CO oxidation activity, electronic structure, and thermal stability of Pd /alumina ($n \leq 30$) model catalysts”. *International Journal of Mass Spectrometry*, 377:263–277, 2015. ISSN 13873806. doi: 10.1016/j.ijms.2014.07.044.
- [49] John L. Gland. Molecular and atomic adsorption of oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111) × (111) surfaces. *Surface Science*, 93(2-3):487–514, 1980. ISSN 00396028. doi: 10.1016/0039-6028(80)90278-2.
- [50] Prevac. EBV 40A1: Electron Beam Evaporator. URL <https://www.prevac.eu/en/2,offer/37,instruments/125,electron-beam-evaporator-ebv-40a1.html>.

-
- [51] henniker scientific. Laser Heating for UHV and HP applications. URL <https://www.henniker-scientific.com/component/edocman/?task=document.viewdoc&id=79&Itemid=>.
- [52] Y. S. Touloukian and D. P. DeWitt. Thermal Radiative Properties: Metallic Elements and alloys. In *Thermophysical Properties of Matter*, volume 7, pages 1–1599. .
- [53] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press and Taylor & Francis, Boca Raton, 96 edition, 2016. ISBN 9781498754286.
- [54] D. L. Hildenbrand and W. F. Hall. The Vaporization Behaviour of Boron Nitride and Aluminium Nitride. *Journal of Physical Chemistry*, 67(4):888–893, 1963. doi: 10.1021/j100798a041.
- [55] Ziegler, J. G., Nichols, N. B. Optimum Settings for Automatic Controllers. Committee on Industrial Instruments and the Regulators of the Process Industries Division Annual Meeting, 1942.
- [56] National Institute of Standards and Technology. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: NIST Standard Reference Database Number 20. 03.11.2020.
- [57] D. A. Cole, J. R. Shallenberger, S. W. Novak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Hitzman, J. F. Kirchhoff, E. Principe, W. Nieveen, F. K. Huang, S. Biswas, R. J. Bleiler, and K. Jones. SiO₂ thickness determination by x-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(1): 440, 2000. ISSN 0734211X. doi: 10.1116/1.591208.
- [58] M. P. Seah, I. S. Gilmore, H. E. Bishop, and G. Lorang. Quantitative AES: V. Practical analysis of intensities with detailed examples of metals and their oxides. *Surface and Interface Analysis*, 26:701–722, 1998.
- [59] A. Jablonski and C. J. Powell. The electron attenuation length revisited. *Surface Science Reports*, 47(2):33–91, 2002. ISSN 01675729. doi: 10.1016/S0167-5729(02)00031-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902000316>.
- [60] C. J. Powell and A. Jablonski. The NIST Electron Effective-Absorption-Length Database. *Journal of Surface Analysis*, 9(3):322–325, 2002. ISSN 1347-8400. doi: 10.1384/jsa.9.322. URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsa/9/3/9_3_322/_pdf.

-
- [61] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surface and Interface Analysis*, 35(3):268–275, 2003. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.1526.
- [62] Philip M. Schneider and W. Beall Fowler. Band Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide. *Physical Review Letters*, 36(8):425, 1976. doi: 10.1103/PhysRevLett.36.425.
- [63] János Végh. The Shirley background revised. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(3):159–164, 2006. ISSN 03682048. doi: 10.1016/j.elspec.2005.12.002.
- [64] B10 Committee. Specification for Tantalum and Tantalum Alloy Plate, Sheet, and Strip.
- [65] M. D. Pashley, K. W. Haberern, and W. Friday. The effect of cooling rate on the surface reconstruction of annealed silicon(111) studied by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 6(2):488–492, 1988. ISSN 0734-2101. doi: 10.1116/1.575365.
- [66] J. M. Charig and D. K. Skinner. Carbon contamination of Si (111) surfaces. *Surface Science*, 15(2):277–285, 1969. ISSN 00396028. doi: 10.1016/0039-6028(69)90151-4. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602869901514>.
- [67] S. S. Nekrashevich and V. A. Gritsenko. Electronic structure of silicon dioxide (a review). *Phys. Solid State*, 56(2):207–222, 2014. doi: 10.1134/S106378341402022X.
- [68] J. L. Alay and M. Hirose. The valence band alignment at ultrathin SiO₂ /Si interfaces. *Journal of Applied Physics*, 81(3):1606–1608, 1997. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.363895.
- [69] Akio Ohta, Takuya Imagawa, Noriyuku Taoka, Mitsuhsa Ikeda, Katsunori Makiha-
ra, and Seiichi Miyazaki. Energy band diagram for SiO₂ /Si system as evaluated
from UPS analysis under vacuum ultraviolet with variable incident photon energy.
Japanese Journal of Applied Physics, 60(SAAC02):1–6, 2021.
- [70] H. Nohira, A. Omura, M. Katayama, and T. Hattori. Valence band edge of ultra-thin
silicon oxide near the interface. *Applied Surface Science*, 123/124:546–549, 1998.
ISSN 0169-4332.

-
- [71] Y. Sugita, S. Watanabe, N. Awaji, and S. Komiya. Structural fluctuation of SiO₂ network at the interface with Si. *Applied Surface Science*, 100-101:268–271, 1996. ISSN 0169-4332. doi: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00302-9).
- [72] T. Yamazaki, S. Miyazaki, C. H. Bjorkman, M. Fukuda, and M. Hirose. Infrared spectra of ultra-thin sio₂ grown on si surfaces. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 318:419–424, 1993. doi: 10.1557/PROC-318-419.
- [73] Hans Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy*. Springer, Heidelberg, 2. aufl. edition, 2009. ISBN 9783642014789.
- [74] Joachim Klett. *Interface and Catalyst Investigation for Solar Water Splitting*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2016.
- [75] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 9780470068328. doi: 10.1002/0470068329.
- [76] Semiconductor Equipment and Materials International. Practice for Conversion Between Resistivity and Dopant or Carrier Density for Boron-doped, Phosphorous-doped, and Arsenic-doped Silicon, Dezember 2022.
- [77] Miki Niwa and Naonobu Katada. New Method for the Temperature– Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review. *The Chemical Record*, 13(5):432–455, 2013. ISSN 1528-0691. doi: 10.1002/tcr.201300009.
- [78] J. M. Gohndrone, C. W. Olsen, A. L. Backman, T. R. Gow, E. Yagasaki, and R. I. Masel. Ammonia adsorption and decomposition on several faces of platinum. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 7(3): 1986–1990, 1989. ISSN 0734-2101. doi: 10.1116/1.575998.
- [79] Gadi Rothenberg. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Wiley-VCH, s.l., 1. aufl. edition, 2015. ISBN 3527318240. URL <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=4403852>.
- [80] Louis P. Hammett and Alden J. Deyrup. A series of simple basic indicators: I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. *Journal of the American Chemical Society*, 54:2721–2739, 1932.
- [81] Louis P. Hammett and Alden J. Deyrup. A series of simple basic indicators: II. Some applications to solutions in formic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 54:4239–4247, 1932.

-
- [82] Y. S. Touloukian and D. P. DeWitt. Thermal Radiative Properties: Nonmetallic Solids. In *Thermophysical Properties of Matter*, volume 8, pages 1–1878. .
- [83] A. W. Moore. Characterization of pyrolytic boron nitride for semiconductor materials processing. *Journal of Crystal Growth*, 106:6–15, 1990.
- [84] Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG. : ISATHERM MINUS: Data sheet. URL https://www.isabellenhuette.de/fileadmin/Daten/Praezisionslegierungen/Datenblaetter_Thermo/ISATHERM_MINUS.pdf.

7 Anhang

7.1 Temperatur-programmierte Desorption

Für die heterogene Katalyse ist die Bindungsenergie eines Moleküls an einer Oberfläche eine wichtige Kenngröße, wie das Sabatierprinzip beschreibt.⁷⁹ Die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) bietet zum einen die Möglichkeit, diese Bindungsenergie und zum anderen die Kinetik der Desorption zu messen. Ein typischer Aufbau dazu ist in Abbildung 3.3 in Kapitel 3.3 gezeigt. Zur Messung wird die Oberfläche von Interesse zunächst mit Molekülen einer Sorte belegt. Anschließend wird eine konstante Heizrampe gefahren und parallel dazu werden die desorbierenden Teilchen mit einem Restgasanalysator vermessen. Im so erhaltenen TPD-Spektrum wird das Signal des Restgasanalysators gegen die Temperatur aufgetragen. Abbildung 7.1 zeigt ein Beispielspektrum mit zwei Desorptionsmaxima.³¹

Der Prozess kann mathematisch durch einen formal-kinetischen Ansatz, in der Desorptionsrate r_{des} in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades θ betrachtet wird.

$$r_{\text{des}} = k(T)\theta^n \quad (7.1)$$

Dabei ist $k(T)$ die Temperatur-abhängige Geschwindigkeitskonstante und n die Reaktionsordnung. Für Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird ein Arrheniusansatz gewählt und berücksichtigt, dass die Desorptionsrate der zeitlichen Änderung des Bedeckungsgrades entspricht

$$-\frac{d\theta}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \theta^n . \quad (7.2)$$

Hierbei ist A der Frequenzfaktor und E_{des} die Desorptionsenergie. Mithilfe der Kettenregel lässt sich das Differential umformen in

$$-\frac{d\theta}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{d\theta}{dT} \beta = A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \theta^n , \quad (7.3)$$

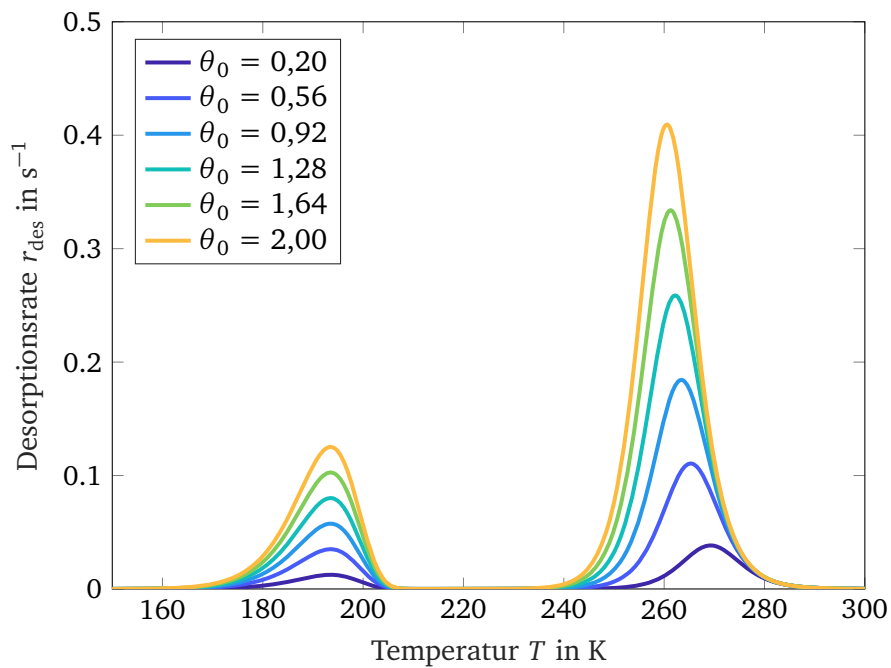


Abbildung 7.1: Berechnetes TPD-Spektrum für variierende Anfangsbedeckungen θ_0 . Bei dem linken Signal handelt es sich um Desorption 1. Ordnung mit einer Bindungsenergie von 50 kJ mol^{-1} und einem Frequenzfaktor von 10^{13} s^{-1} . Beim rechten Signal erfolgt die Desorption nach 2. Ordnung, was am wandernden Maximum mit veränderter Anfangsbedeckung erkennbar ist. Die Desorptionsenergie beträgt 75 kJ mol^{-1} und der Frequenzfaktor $10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Heizrate beträgt 2 K s^{-1} .

wobei die konstante Heizrate β eingeführt wird. Gleichung 7.3 wird als Polanyi-Wigner-Gleichung bezeichnet und stellt die theoretische Grundlage für die Analyse von TPD-Spektren dar. Anhand der Gleichung 7.3 lassen sich TPD-Signale nach der Desorptionsordnung klassifizieren. Dazu wird die Temperatur der maximalen Desorptionsrate T_p bestimmt. Es ergibt sich für $n > 0$

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_p} = \ln\left(\frac{An\theta_p^{n-1}}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT_p^2}\right). \quad (7.4)$$

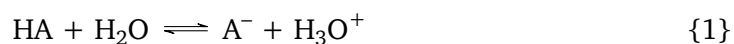
Ein typisches Desorptionssignal 0. Ordnung ergibt sich bei der Multilagensdesorption. Solch ein Signal besitzt nach der Polanyi-Wigner-Gleichung kein Desorptionsmaximum. Faktisch beginnt die Messung jedoch bei einer endlichen Temperatur und bei dieser Anfangstemperatur dann liegt auch das Maximum des Signals 0. Ordnung. Ein Desorptionssignal 1. Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Position des Desorptionsmaximums nicht von der Anfangsbedeckung abhängig ist und entsprechend bei mehreren Messungen mit verschiedenen Anfangsbedeckungen als solches erkannt werden kann. Nach Gleichung 7.4 ist das Maximum eines Signals 2. Ordnung vom anfänglichen Bedeckungsgrad abhängig. Ein Desorptionsvorgang 2. Ordnung kann beispielsweise entstehen, wenn zwei Atome erst zu einem Molekül rekombinieren müssen, um desorbieren zu können. Diese Ordnung wird gelegentlich beobachtet, während höhere Ordnungen faktisch nicht vorkommen.³¹

Die Bestimmung der Desorptionsenergie ist im häufigen Fall einer Desorptionskinetik 1. Ordnung also einfach aus dem Desorptionsmaximum möglich, wenn der Frequenzfaktor A bekannt ist. Dieser kann üblicherweise als Frequenz der Schwingungsmode, mit der das Adsorbens gegen das Adsorbat schwingt, abgeschätzt werden. Für komplexe TPD-Spektren mit überlappenden Signalen kann die Polanyi-Wigner-Differentialgleichung numerisch gelöst und an die Messdaten angepasst werden.

7.2 Brønsted- und Lewis-Acidität

Die Acidität ist ein wichtiges Konzept für die Vorhersage von Reaktionen in der Chemie. Dies liegt mitunter daran, dass die Acidität die komplexe elektronische Struktur auf eine Zahl abbildet, die leicht interpretiert werden kann hinsichtlich des Ausgangs einer Reaktion.⁴¹

Die Brønsted-Acidität wird über die Reaktion



definiert. Die Reaktion ist mit der Säurekonstanten K_S verbunden, die über die Aktivitäten a der Reaktanden definiert ist als

$$K_S = \frac{a_{A^-} a_{H_3O^+}}{a_{HA}}$$

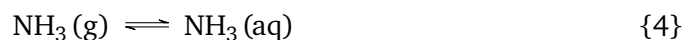
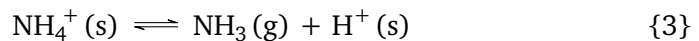
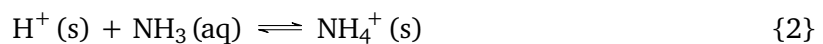
und somit ist die Säurestärke quantifizierbar. Die Definition hängt jedoch von der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ab und ist damit nur für Säuren und Basen in wässriger Lösung geeignet. Die Reaktion einer sauren oder basischen Oberfläche mit einem Molekül kann so nicht beschrieben werden.⁴¹

Ähnlich verhält es sich mit der Quantifizierung der Lewis-Acidität. Das Konzept interpretiert eine Säure als Elektronenpaarakzeptor und entsprechend einen Elektronenpaardonator als Base. Nach dem HSAB-Prinip (engl. hard and soft acids and bases, deutsch: harte und weiche Säuren und Basen) können die Lewis-Säuren und -Basen in eine lose Reihenfolge der Härte angeordnet werden, die sich über das Molekülorbitalbild ergibt. Dieses Konzept beruht jedoch auch auf dem Vergleich von jeweils zwei Stoffen, der nicht zwingend transitiv ist. Das HSAB-Prinzip lässt sich ebenfalls auf Oberflächen anwenden, wenn einzelne Funktionen der Oberfläche isoliert betrachtet und mit dem entsprechenden Molekül verglichen werden.⁴¹

Beide Aciditäten lassen sich unter der Verwendung der Hammett-Acidität verallgemeinern und für Oberflächen quantifizieren. Diese Definition ist bisher überwiegend von Supersäuren bekannt, die sich dadurch auszeichnen, dass bei hohen Säurekonzentrationen die Oxoniumkonzentration stagniert, obwohl die Säurekonzentration erhöht wird. Hammett hat dafür einen schwach bis sehr schwach basischen Indikator als Vergleichswert herangezogen, um die Hammettsche Aciditätsfunktion^{80,81}

$$H_0 = pK_{S,In} + \log \frac{a_{In}}{a_{InH^+}} \quad (7.5)$$

über den $pK_{S,In}$ Wert des Indikators und den Aktivitäten a in unprotonierter und protonierter Form zu definieren. Dieses Konzept lässt sich auf Oberflächen übertragen, in dem der Indikator durch ein Sondenmolekül wie Ammoniak oder Kohlenstoffmonoxid ersetzt wird. Die Aktivitäten des Sondenmoleküls stehen im Zusammenhang mit der Bindungsenthalpie, die aus der mittels TPD gemessenen Desorptionsenergie bestimmt werden kann, sodass für verschiedene Adsorptionsplätze die Säurestärke quantifiziert werden kann. Dafür dient der folgende Born-Habersche-Kreisprozess:



Da es sich um einen Kreisprozess handelt, gilt $\Delta_R G_2^\ominus + \Delta_R G_3^\ominus + \Delta_R G_4^\ominus = 0$. Die Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_2^\ominus$ hängt ebenfalls mit der Gleichgewichtskonstanten K_2 bzw. den Aktivitäten über

$$\ln K_2 = \ln \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+(s)}}{a_{\text{NH}_3(\text{aq})} a_{\text{H}^+(s)}} \right) = - \frac{\Delta_R G_2^\ominus}{RT}$$

zusammen. Über die Bilanz kann die Freie Standardreaktionsenthalpie ersetzt werden, und wenn angenommen wird, dass die adsorbierte Menge an Ammoniak gering ist, ist die Protonenaktivität konstant bei 1.⁷⁷ So wird

$$\ln \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+(s)}}{a_{\text{NH}_3(\text{aq})}} \right) = \frac{\Delta_R G_3^\ominus + \Delta_R G_4^\ominus}{RT} \quad (7.6)$$

erhalten, wobei $\Delta_R G_3^\ominus$ über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung als $\Delta_R G_3^\ominus = \Delta_R H_3^\ominus - T \Delta_R S_3^\ominus$ geschrieben wird und bei $\Delta_R G_4^\ominus$ es sich lediglich um die tabellierte Freie Solvatationsenthalpie $\Delta_{\text{sol}} G_{\text{NH}_3}^\ominus$ von Ammoniak handelt. Somit wird der folgende Ausdruck

$$\ln \left(\frac{a_{\text{NH}_4^+(s)}}{a_{\text{NH}_3(\text{aq})}} \right) = \frac{\Delta_R H_3^\ominus}{RT} - \frac{\Delta_R S_3^\ominus}{R} + \frac{\Delta_{\text{sol}} G_{\text{NH}_3}^\ominus}{RT} \quad (7.7)$$

erhalten, der anschließend in die Definition der Hammett-Acidität eingesetzt wird.

$$H_0 = \text{p}K_{\text{S,NH}_4^+} + \log \frac{a_{\text{NH}_3(\text{aq})}}{a_{\text{NH}_4^+(s)}} \quad (7.8)$$

$$= \text{p}K_{\text{S,NH}_4^+} + \frac{1}{\log e} \left(\frac{\Delta_R H_3^\ominus}{RT} - \frac{\Delta_R S_3^\ominus}{R} + \frac{\Delta_{\text{sol}} G_{\text{NH}_3}^\ominus}{RT} \right) \quad (7.9)$$

Der Faktor $1/\log e$ entsteht durch den Wechsel vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus. Bei $\Delta_R H_3^\ominus$ handelt es sich um die gesuchte Bindungsenthalpie von Ammoniak $\Delta_b H_{\text{NH}_3}^\ominus$ an der betreffenden Oberfläche, während es sich bei $\Delta_R S_3^\ominus$ um die korrespondierende Bindungsentropie handelt.⁷⁷ Die Entropie wird als unabhängig von der Oberfläche angenommen und hat damit einen Wert von $95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für Ammoniak.⁷⁷ Mit Gleichung 7.9 ist es somit möglich, die Hammett-Acidität einer Oberfläche durch ein TPD-Experiment mit Ammoniak als Sondenmolekül zu quantifizieren.⁷⁷

7.3 Ammoniak TPD Messungen an Pt(111)

Um ein erstes Verständnis für das Ammoniak TPD experimentiert zu generieren, wurde Pt(111) als Testsystem verwendet, da es bereits in der Literatur gut beschrieben ist.^{49,78}

Probenvorbereitung und Experimentdurchführung Zur Vorbereitung des Experiments wurde ein Platineinkristall gereinigt, indem er bei 1000 °C für 20 min in der Heizung erhitzt wurde. Die Kristallinität der Oberfläche wurde durch LEED-Messungen bestätigt. Parallel dazu wurde der TPD-Arm mit flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von ca. 90 K gekühlt. Der Kammerbasisdruck befand sich bei $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Anschließend wurde der präparierte Kristall mit einem UHV Manipulator in die Messposition überführt. Es wurde einige Minuten gewartet, bis die Temperaturüberwachung wieder einen konstanten Wert anzeigte. Danach wurde über ein Feindosierventil Ammoniak in die Kammer gelassen, sodass sich ein Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar einstellte. Der Druck wurde für 100 s auf diesem Wert gehalten, bevor das Feindosierventile wieder geschlossen wurde. Somit ergab sich eine theoretische Dosis von 1 Langmuir. In einem weiteren Experiment wurde der Druck auf $1 \cdot 10^{-6}$ mbar eingestellt und ebenfalls für 100 s gehalten, sodass sich eine theoretische Dosis von 100 Langmuir ergab. Zu Beginn des TPD Experiments wurde die Probe bis auf ca. 0,5 mm an die Eintrittsöffnung des Pfeiffer Vacuum Prisma 200 Restgasanalysators gefahren. Während des TPD Experiments wurde mit einer Heizrate von 1 K s^{-1} die Probe geheizt und mit dem Restgasanalysator die Gasatmosphäre überwacht. Durch die Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers ergibt sich so eine hohe Sensitivität für desorbierende Moleküle. Um den Einfluss der anderen Teile der Vakuumkammer auf die finale Messung zu minimieren, wird ebenfalls immer ein TPD-Spektrum aufgenommen, das nach der gleichen Prozedur vorbereitet wird, allerdings ohne dass sich ein Probe in der Probenposition befindet.

Messdaten und Schlussfolgerungen Abbildung 7.2 zeigt die so erhaltenen TPD Spektren von NH₃ auf Pt(111). Im dargestellten Bereich von 80 K bis 380 K kann bei der 1 Langmuir Messung ein schwaches Signal bei ca. 120 K festgestellt werden. Weiterhin zeigt der Hintergrund bei dieser Messung bei ca. 85 K und bei 140 K ein ebenso intensives Signal.

Bei der Messung mit den theoretisch zudosierten 100 Langmuir sind zwei Signalgruppen zwischen 80 K und 180 K bzw. zwischen 200 K und 350 K zu erkennen. Die Signalgruppe bei den niedrigen Temperaturen besteht wahrscheinlich aus zwei Signalen mit Maxima bei ca. 105 K und 130 K. Bei der zweiten Signalgruppe ist aufgrund des Rauschens in der Messung nicht ganz eindeutig, aus wie vielen Signalen sie besteht. Mit recht großer Zuversicht können Signale bei 215 K, 235 K und 260 K ausgemacht werden. Weiterhin wird ein Signal in der Schulter des 260 K-Signals vermutet, welches sich bei ca. 300 K befinden könnte.

Gohndrone et al.⁷⁸ haben ebenfalls Ammoniak/Pt(111) TPD Spektren im Bereich von 0,33 Langmuir bis 16 Langmuir aufgenommen. Das TPD-Spektrum mit vermeintlich

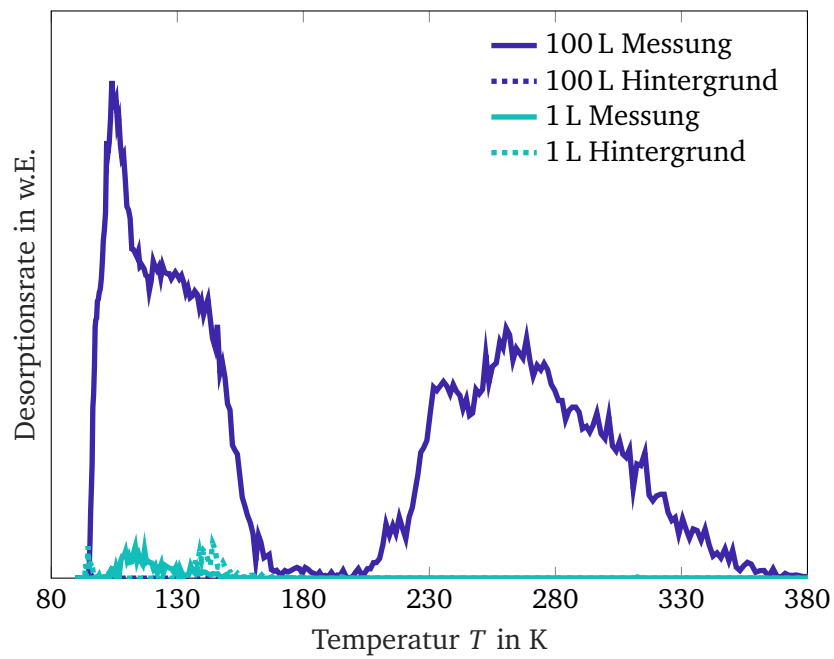


Abbildung 7.2: TPD Spektren mit Referenzhintergrund von NH₃ auf Pt(111) bei 1 Langmuir und 100 Langmuir.

100 Langmuir ähnelt dem Literaturspektren mit 0,33 Langmuir. Die Signale bei 105 K und bei 130 K können dem Literaturspektrum zugeordnet werden. Ebenso ist die Signalgruppe zwischen ca. 200 K und 380 K zu vernehmen. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den Signalen bzw. Signalgruppen können so jedoch nicht reproduziert werden. Dieser Umstand zusammen mit den um den Faktor 300 unterschiedlichen theoretischen Beladungen zeigt, dass noch konstruktive Arbeit in die Anlage fließen muss, um mit Ammoniak TPD Messungen durchzuführen zu können. Gland⁴⁹, Gohndrone et al.⁷⁸ berichten, dass Ammoniak auf Platin, aber auch auf anderen Oberflächen einen geringen Haftkoeffizienten aufweist bei indirekter Zudosierung. Dies erklärt insbesondere den Faktor 300 zwischen den theoretischen Beladungen. Aus diesem Grund schlägt die Literatur die Verwendung einer Mikrokanalplatte zur Dosierung vor. Dabei wird der Gasstrom durch feine Kanäle geleitet und aus kurzer Distanz auf die Zieloberfläche geleitet, während in dieser Arbeit eine Hintergrundgasatmosphäre geschaffen wurde, aus der das Sondengas auf der Oberfläche abgeschieden werden sollte.

Zur Erweiterung der Versuchsanlage auf Systeme mit geringem Haftkoeffizienten wird somit die Konstruktion einer Mikrokanaldosiereinheit vorgeschlagen.

7.4 Tabellen und Abbildungen

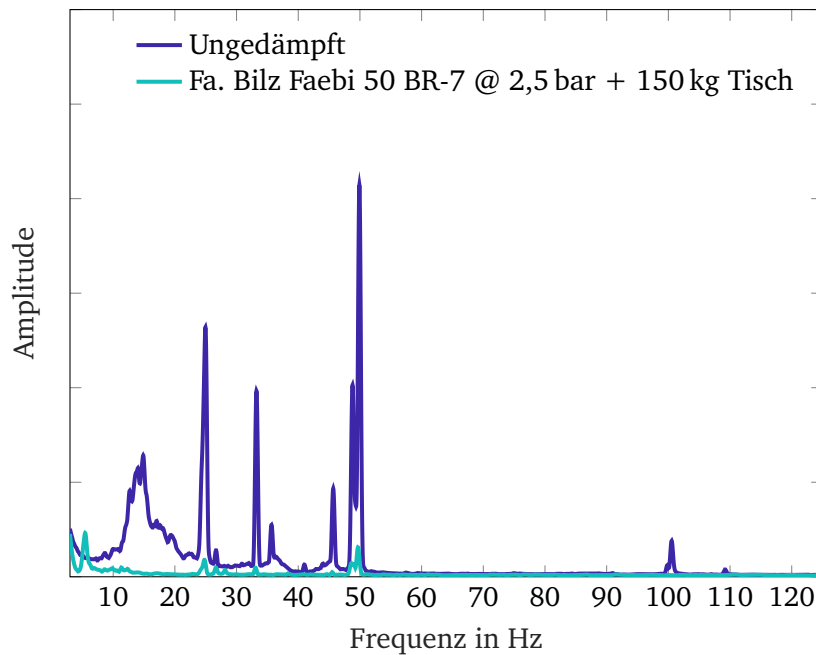


Abbildung 7.3: Vergleich der Schwingungsspektren des AFMs ungedämpft und mit einer Kombination aus Fa. Bilz Faebi 50 BR-7 Luftfedern und Stahlplatten mit einer Masse von ca. 150 kg. Die Federn werden bei ca. 2,5 bar betrieben. In dem ungedämpften Spektrum sind die Pumpen bei 50 Hz sowie 100 Hz sichtbar. Unterhalb von 50 Hz wird das Spektrum von Gebäudeschwingungen dominiert. Wird der AFM-Messkopf auf dem Dämpfungsaufbau betrieben, reduzieren sich die Schwingungsamplituden um bis zu einen Faktor 30. Bei 5 Hz kommt es jedoch zu einer Verstärkung der bestehenden Schwingungen um ca. den Faktor 2, da es sich dabei um die Eigenfrequenz der Luftfedern handelt. In der Praxis hat sich erwiesen, dass diese Schwingungen keine merkliche Auswirkungen auf die Bildqualität haben. Die Spektren wurden aufgenommen, indem die Rasterzeit pro Zeile auf den Maximalwert von 5 s und die Abtastrate auf 2048 Punkte pro Zeile eingestellt wurden. Anschließend wurde eine Aufnahme von einem atomar glatten Siliciumeinkristall durchgeführt. Das Spektrum wird durch Fouriertransformation der einzelnen Zeilen erhalten. Zur Verbesserung der Messgenauigkeit wurden ca. 50 aufeinander folgende Zeilen gemittelt.

Tabelle 7.1: Liste der Materialien, die in der numerischen Simulation des Aufbaus genutzt wurden. „Standard“ bedeutet, dass die in COMSOL Multiphysics® hinterlegte Materialgröße verwendet wurde. Unter und oberhalb des angegebenen Temperaturbereichs wurden die Größen als konstant angenommen. Alle Emissionsgrade sind aus Touloukian and DeWitt⁵² und Touloukian and DeWitt⁸². Die thermische Leitfähigkeit von BN ist aus Moore⁸³ entnommen und die von Alumel aus seinem Datenblatt⁸⁴.

Material	Thermische Leitfähigkeit	Emissionsgrad
303 (UNNS S30300) [solid]	standard	standard
304 (UNNS S30400) [solid,polished]	standard	standard
Niobium [solid,polycrystalline]	standard	0,38
Molybdenum [solid,polycrystalline]	standard	0,18
Al ₂ O ₃ (alpha) [solid,8.5 micron grain size]	standard	0,9972 – 6,041 · 10 ⁻⁴ T + 1,356 · 10 ⁻⁷ T ²
BN (hexagonal) [solid,polycrystalline]	63 W m ⁻¹ K ⁻¹	0,72
Alumel	30 W m ⁻¹ K ⁻¹	0,25
Material	Temperaturbereich	
303 (UNNS S30300) [solid]	standard	
304 (UNNS S30400) [solid,polished]	standard	
Niobium [solid,polycrystalline]	300 K – 2000 K	
Molybdenum [solid,polycrystalline]	300 K – 2000 K	
Al ₂ O ₃ (alpha) [solid,8.5 micron grain size]	360 K – 1800 K	
BN (hexagonal) [solid,polycrystalline]	300 K – 2000 K	
Alumel	300 K – 2000 K	

Tabelle 7.2: Teilleiste des gesamten Aufbaus des UHV Hochtemperaturreaktors zusammen mit Lieferanten und Herstellern. Die Nummerierung bezieht sich auf Abbildung 4.3.

#	Bauteil	Anzahl	Material	Lieferant
1	M2 Muttern	10	Mo	tetra GmbH
2	BN Abstandshalter	4	HeBoSint® D100	Henze Boron Nitride Products AG
3	Basisplatte	1	1.4305	–
4	M2 Gewindestange	4	Mo 99.95 %	Metallbearbeitung Maier
5	M2 Schrauben	8	Nb 99.9 %	HMW Hauner GmbH & Co. KG
6,8, 14,15	Strahlungsschild	2	Nb	Heraeus Additive Manufacturing GmbH
7,10	Korund Abstandshalter	8	DEGUSSIT AL23	KYOCERA Fineceramics Solutions GmbH
11	Heizer	1	PBN	tetra GmbH
12	Grafoil Unterlegscheiben	4	Graphit	tetra GmbH
13	PG Unterlegscheiben	4	Pyrolyt. Graphit	tetra GmbH
#	Bauteil			Hersteller
1	M2 Muttern			–
2	BN Abstandshalter			mechanische Werkstatt
3	Basisplatte			mechanische Werkstatt
4	M2 Gewindestange			mechanische Werkstatt
5	M2 Schrauben			mechanische Werkstatt
6,8, 14,15	Strahlungsschild			Heraeus Additive Manufacturing GmbH
7,10	Korund Abstandshalter			KYOCERA Fineceramics Solutions GmbH
11	Heizer			Momentive Performance Materials GmbH
12	Grafoil Unterlegscheiben			–
13	PG Unterlegscheiben			–

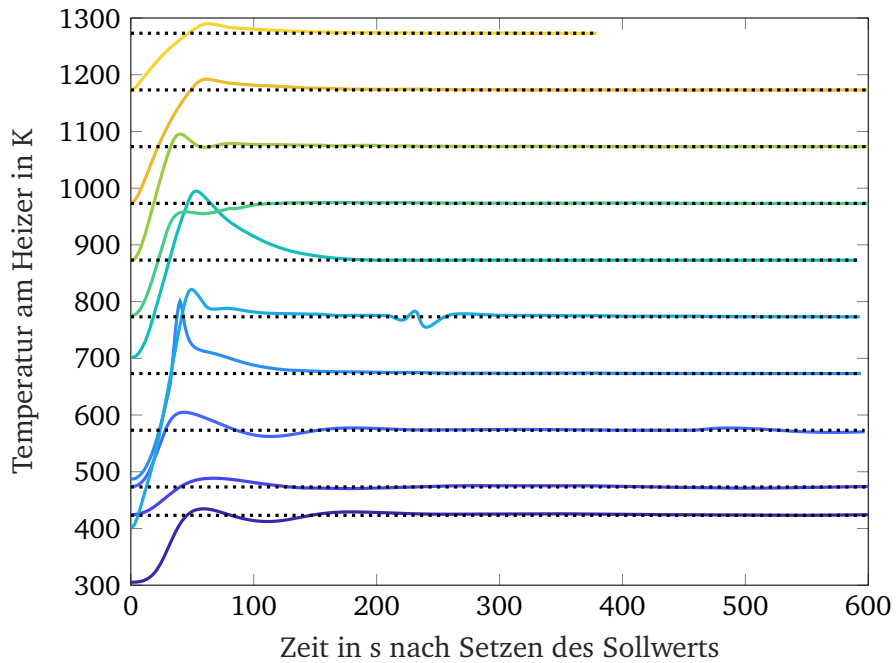


Abbildung 7.4: Exemplarische Antwortkurven des Heizers auf Sprungfunktionen.

Tabelle 7.3: Messparameter der AFM Aufnahmen. Alle Aufnahmen wurden mit einem NCLR Biegebalken im Tappingmodus aufgenommen. Die Rasterzeit pro Zeile betrug 998 ms und es wurden je 512 Punkte pro Zeile aufgenommen.

p_{O_2} / mbar	Setpoint	P	I	D	Frequenz / kHz	Amplitude / mV
$1 \cdot 10^{-6}$	65%	600	1700	0	151,428	160
$1 \cdot 10^{-5}$	61%	1200	800	0	151,45	180
$1 \cdot 10^{-4}$	70%	1000	1000	0	151,425	369

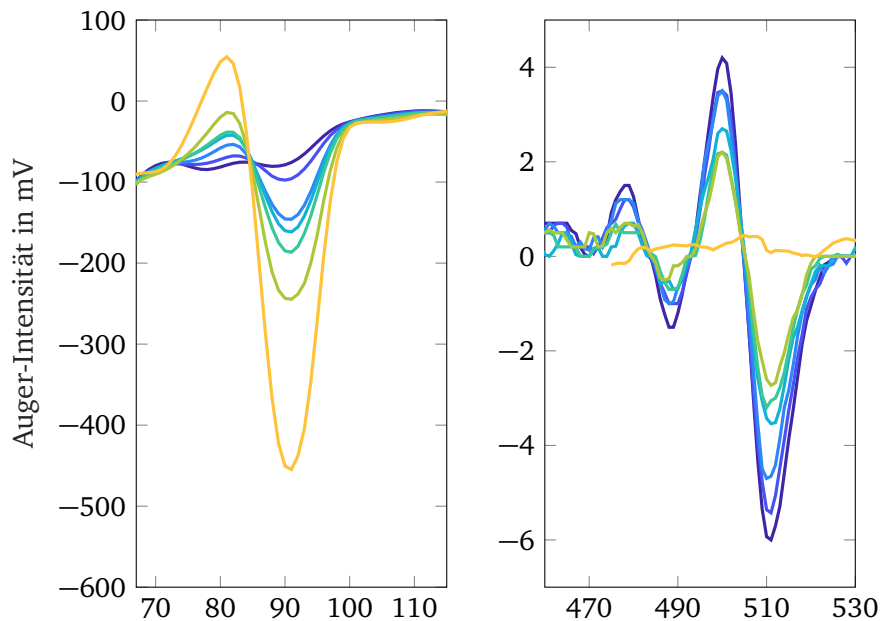


Abbildung 7.5: AE-Spektren des Si LVV Signals bei 91 eV aus elementarem Si und bei 78 eV aus SiO_2 und des O KVV Signals bei ca. 510 eV. Nach ca. 40 min, bei 850 °C ist das Si Signal bei 91 eV voll ausgeprägt und das O Signal bei 510 eV nicht mehr erkennbar. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von 3000 eV und einem Strahlstrom von 20 μA gemessen. Die Sensitivität des Detektors betrug 500 mV im Fall der Si Linie und 5 mV für Sauerstoff. Die Modulationsspannung war auf 9 V eingestellt.

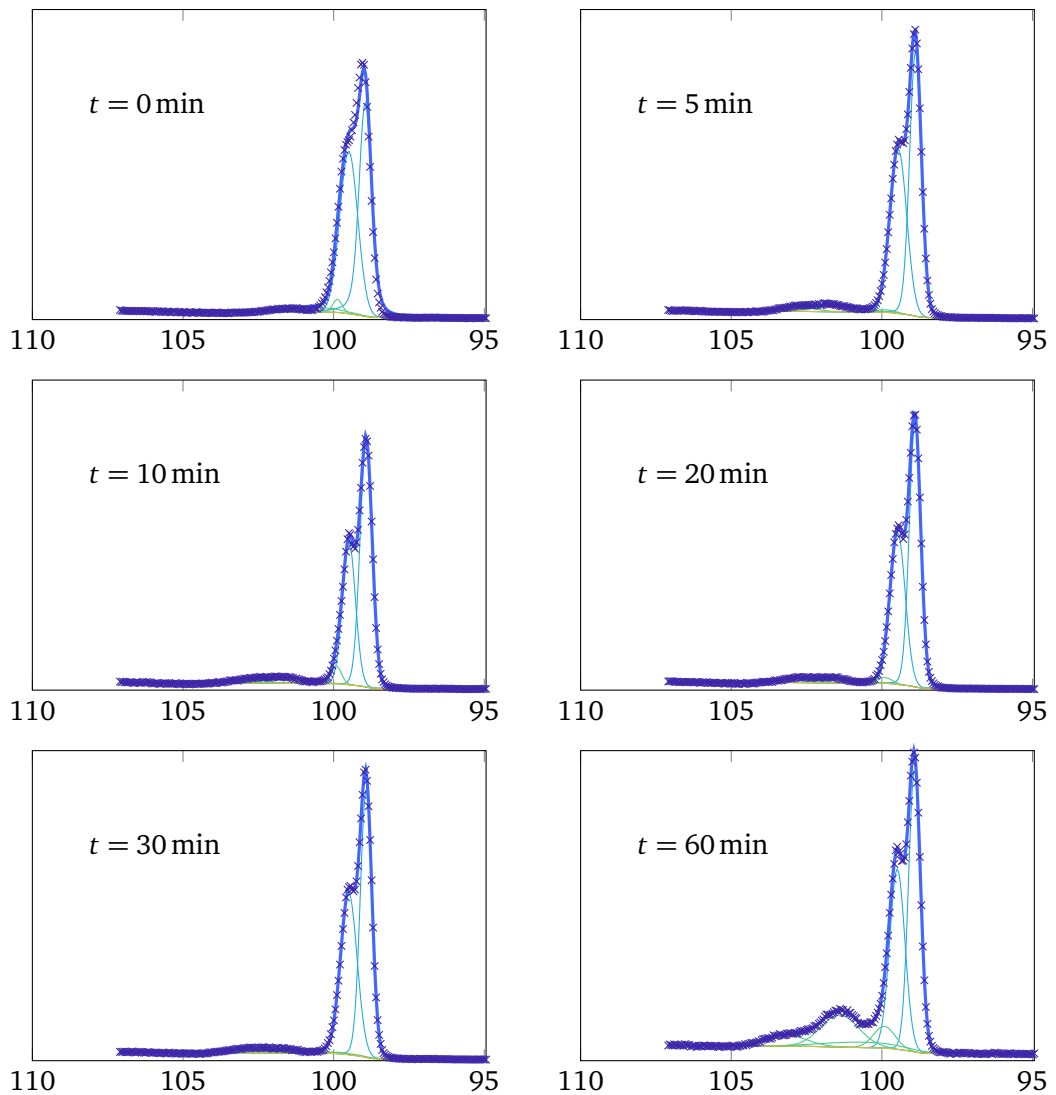


Abbildung 7.6: Photoelektronenspektren der Si₂P-Linie für verschieden lange oxidierte Proben. Die transmissionskorrigierten Messdaten sind als violette Kreuze dargestellt. Von dem Signal wurde der gelbe Shirley-Untergrund berechnet und für die Entfaltung abgezogen. Durch Entfaltung mit Voigt-Profilen wurden die sechs Subsignale extrahiert, die der Spin-Bahn aufgespalteten Si₂P Linie und den vier (Sub-)Oxiden zugeordnet werden. Die Summe der entfalteten Signale ist als durchgezogene Linie dargestellt.

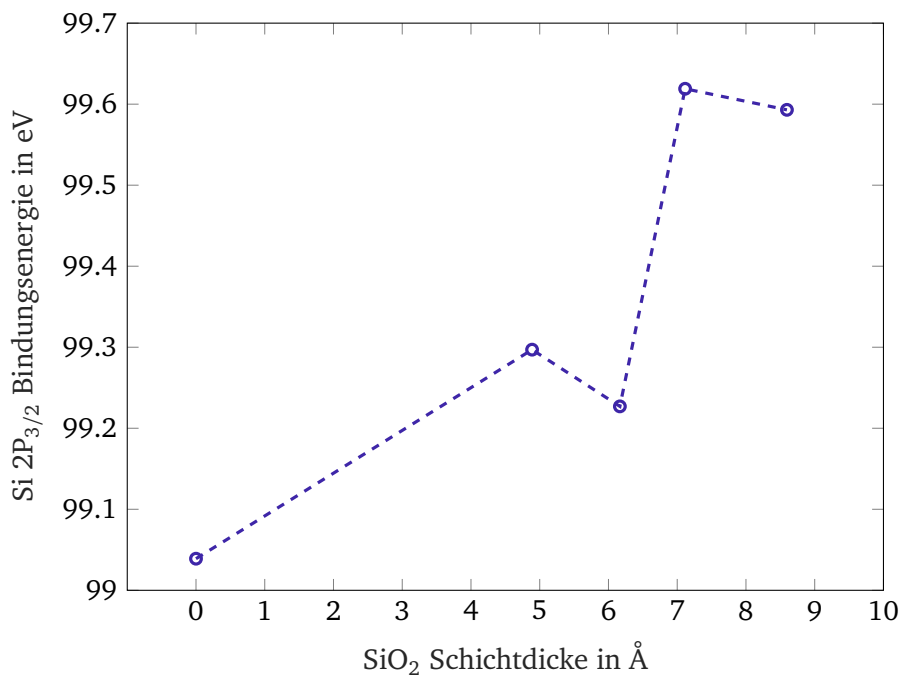


Abbildung 7.7: Si 2P_{3/2} Bindungsenergie gegen die SiO₂ Schichtdicke. Die Siliciumoxidschicht wurde bei 600 °C und einem Sauerstoffdruck von 10⁻⁵ mbar hergestellt. Das Signal resultiert vom elementaren, p-dotiertem Silicium. Durch das Aufwachsen der Siliciumoxidschicht verändern sich die elektronischen Zustände in der Nähe der Oberfläche und es kommt zum sogenannten „band-bending“ (deutsch: Bandbiegen). Röntgenphotoelektronenspektroskopie gibt allerdings nur Indizien über die elektronische Struktur, da die virtuellen Zustände nicht mitabgefragt werden. Der Trend in den Messdaten ist allerdings aussagekräftig: mit zunehmender Schichtdicke wird die Bindungsenergie der Si 2P_{3/2} Elektronen größer.

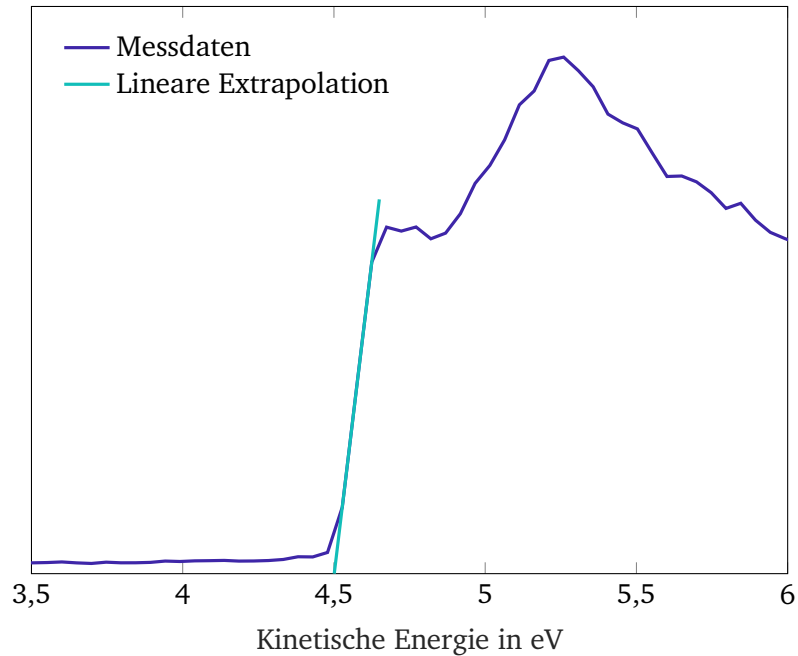


Abbildung 7.8: Bestimmung der Austrittsarbeit. Transmissionskorrigierte Elektronenintensität gegen kinetische Energie der Elektronen im Ultraviolettphotoelektronenspektrometer. Unter Verwendung der He-I-Linie bei 21,2182 eV wird die Sekundärelektronenkante einer Silicium/Siliciumdioxid-Probe vermessen. Die Sekundärelektronenkante ist das erste Auftreten eines Elektronensignals beim Aussetzen intensiver Strahlung. Nach der Energieerhaltung haben die ersten Elektronen, die aus dem Festkörper emittiert werden, keine kinetische Energie. Aus diesem Grund wurde eine Spannung von -3 V an die Probe angelegt, sodass die Elektronen zum Energieanalysator beschleunigt werden. In dieser Auftragung sind die 3 V von der kinetischen Energie abgezogen worden. Die Austrittsarbeit der Elektronen wird bestimmt, indem der erste Anstieg des Messsignals extrapoliert wird. Beim Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Nulllinie, liegt die Austrittsarbeit.

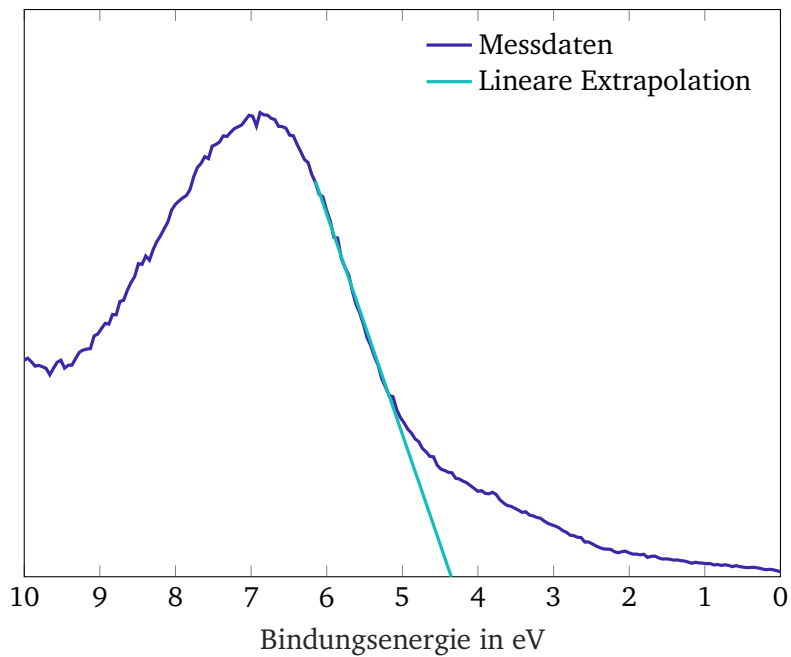


Abbildung 7.9: Bestimmung der Fermikante. Auftragung der transmissionskorrigierten Elektronenintensität gegen Bindungsenergie der Elektronen. Die Fermikante wird bestimmt, indem eine lineare Extrapolation des fallendes Teils des Signals mit der niedrigsten Bindungsenergie durchgeführt wird. Im Falle von Siliciumoxid ist die das Band, das durch die O2P Elektronen gebildet wird. Die Extrapolation zum Schnittpunkt mit der Energieachse ergibt die Fermikante inklusive der Bandverbiegung im Silicium.