

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik
Garching bei München

**Untersuchung der
chemischen Wechselwirkung
von
Titan und Kohlenstoff
mittels
Röntgen-Photoelektronen-
Spektroskopie**

Investigation of the chemical interaction
between titanium and carbon by means of
X-ray-Photoelectron-Spectroscopy

Stephan Miller

IPP 9/116

Oktober 1997

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Wechselwirkung zwischen Titan und Kohlenstoff untersucht. Hierzu wurde eine spezielle Präparationskammer aufgebaut, welche über eine Schleuse mit einem Röntgen-Photoelektronen-Spektroskop (XPS) verbunden war. In der Präparationskammer wurden Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten aufgebracht und die so hergestellten Proben bis auf etwa 1500 °C erhitzt. Auf diese Weise ergaben sich stabile TiC_x -Schichten unterschiedlichster Stöchiometrie. Die Präparation fand im Ultrahochvakuum oder unter definierter Sauerstoffatmosphäre statt. Die Probenoberflächen wurden im XPS analysiert, wobei die Schleuse eine Übergabe der Proben zwischen Behandlungs- und Analysegefäß ohne Vakuumbruch erlaubte. Tiefenprofile mittels Oberflächenzerstäubung mit Argonionen ergänzten die XPS-Analyse. Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte ex-situ mit Rutherford-Rückstreuung (RBS).

Unter Verwendung der Bayeschen Wahrscheinlichkeitstheorie wurde sowohl die Apparatfunktion des Spektrometers ermittelt, als auch die Auflösung der Photoelektronenspektren deutlich verbessert.

Insgesamt ergab sich folgendes Bild für die Titan-Kohlenstoff Wechselwirkung: Oberhalb Raumtemperatur beginnt der Kohlenstoff entlang der Korngrenzen des Metalls unter Bildung von $TiC_{0.56}$ zu diffundieren. Diese $TiC_{0.56}$ -Schicht ummantelt den immer noch metallischen Titankern des Kornes. Nur weitere Temperaturerhöhung läßt den Kohlenstoff tiefer in das Korn eindringen, bis schließlich bei 430 °C das gesamte Korn aus $TiC_{0.56}$ besteht. Im Temperaturbereich zwischen 430 °C und 900 °C füllen sich mit steigender Temperatur die Kohlenstoffleerstellen auf, bis die Schicht bei 900 °C aus TiC besteht. Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer Anreicherung an ungebundenem Kohlenstoff in der TiC-Schicht, dessen Konzentration bei 1400 °C etwa 20 at. % erreicht.

Abschließend wurden TiC_x -Schichten und Titan dotierter Kohlenstoff bezüglich ihrer chemischen Erosion an einer Hochstromquelle untersucht. Durch Titandotierung läßt sich die Reaktivität von Kohlenstoff deutlich herabsetzen. Die TiC_x -Schichten erwiesen sich gegenüber der Erosion mit Wasserstoff als noch deutlich stabiler.

* Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juli 1997 von der Universität Bayreuth genehmigt wurde.

Abstract

This work represents the investigation of the chemical interaction of thin titanium films evaporated onto carbon substrates. A preparation chamber had been especially constructed and built up for production and treatment of the samples. After evaporation, stable carbidic TiC_x -layers were obtained by annealing the samples at temperatures up to $1500\text{ }^{\circ}C$. The preparation was done under UHV-conditions. It was also possible to treat the samples in a defined oxygen atmosphere. The chamber was connected to the X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) which was used for investigation. This way samples' surfaces could be checked without leaving UHV. Depth profiles were produced using the argon sputtering technique. Film thickness was determined ex-situ by Rutherford Back Scattering (RBS).

It was possible to enhance the resolution of the spectrometer by applying Bayesian probability theory. The apparatus function of the spectrometer was discovered and deconvoluted from core level spectra.

This way the experiments demonstrated the following image of the titanium-carbon interaction: Above room temperature carbon diffuses along titanium-grain boundaries to form a carbidic $TiC_{0.56}$ layer encapsulating a titanium core which was still metallic. This carbidic layer forms a diffusion barrier which may only be overcome by increasing the temperature, until, at $430\text{ }^{\circ}C$, the whole grain consists of $TiC_{0.56}$. Between $430\text{ }^{\circ}C$ and $900\text{ }^{\circ}C$ the carbon interstitials are filled up. A linear dependence between the concentration ratio of carbidic carbon and titanium is obtained in this temperature range. Above $900\text{ }^{\circ}C$ carburization takes place leading to about 20 at. % free carbon in the carbidic layer.

Finally, a high current ion-beam source was used to perform erosion experiments. It could be shown that the reactivity between carbon and hydrogen could be drastically reduced by doping carbon with titanium or even better by annealing titanium films on carbon substrates.

* This report is identical to a thesis of the same title which was accepted by the Universität Bayreuth in July 1997.

Inhaltsverzeichnis

KAPITEL 1: EINFÜHRUNG UND MOTIVATION	3
KAPITEL 2: RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE	8
2.1 Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	8
2.2 Interpretation der Elektronenspektren	10
2.2.1 Theorie der Photoemission	10
2.2.2 Die chemische Verschiebung	13
2.2.3 Struktur der Spektren	13
2.3 Quantitative Analyse	18
2.3.1 Untergrundsubtraktion	18
2.3.2 Konzentrationsbestimmung	21
2.3.3 Dünne und monoatomare Schichten	22
2.4 Nichtlineare Kurvenanpassung	23
2.4.1 Grundlagen	23
2.4.2 Fitfunktionen	24
2.5 Oberflächenzerstäubung	25
KAPITEL 3: APPARATIVER AUFBAU	27
3.1 Aufbau des Spektrometers	27
3.1.1 Vakuumkammer und Probenmanipulation	27
3.1.2 Röntgenquellen	29
3.1.3 Energieanalysator	31
3.1.4 Auflösungsvermögen des Spektrometers	32
3.1.5 Ionenquelle und Elektronendusche	33
3.1.7 Datenerfassung und -analyse	33
3.2 Die Präparationskammer	34
3.2.1 Problemstellung	34
3.2.2 Aufbau der Präparationskammer	36

KAPITEL 4: DATENANALYSE UNTER VERWENDUNG DER BAYES'SCHEN WAHRSCHEINLICHKEITSTHEORIE	39
4.1 Grundlagen	40
4.2 Anwendung auf Silber-XPS-Spektren	45
4.2.1 Bestimmung der XPS-Apparatefunktion	45
4.2.2 Entfaltung der Silber 3d _{5/2} -Linie	49
KAPITEL 5: TITANSCHICHT AUF KOHLENSTOFFSUBSTRAT	51
5.1 Das Ti-C-Phasendiagramm	51
5.2 Titan auf Graphitsubstrat	53
5.2.1 Präparation der Carbidschichten	53
5.2.2 Temperaturabhängigkeit der Carbidisierung	55
5.2.3 Zeitabhängigkeit der Carbidisierung	66
5.3 Titan auf Diamantsubstrat	68
5.3.1 Probenpräparation	69
5.2.2 Ti 2p-Spektren	71
5.2.3 Zusammensetzung der Titanschicht	78
5.4 Gesamtbild der Carbidisierung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten	81
5.5 TiC _x -Schichten und ihr Verhalten bezüglich chemischer Erosion	83
KAPITEL 6: ZUSAMMENFASSUNG	86
LITERATURVERZEICHNIS	88

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Diese Arbeit befaßt sich mit Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten. Untersucht wird die Dynamik der Carbidbildung zwischen Titan und Diamant bzw. Graphit. Thermische und elektrische Leitfähigkeit, Hitzebeständigkeit und Erosionswiderstand zeigen eine starke Abhängigkeit von der Interdiffusion der Materialien und vom Vermögen des Titans zu carbidisieren.

Titancarbid sind schon seit langem aus der Hochtechnologie nicht mehr wegzudenken. Wegen ihrer extremen Strapazierfähigkeit und Härte sind sie z.B. in der Tribologie nicht zu ersetzen [Bertoncello et al. 1992]. Carbidbeschichtungen haben eine enorm hohe thermische und chemische Stabilität, auch unter rauen Bedingungen und bei hohen Temperaturen [May et al. 1967, Kieffer et al. 1971]. Sie sind trotzdem elektrisch leitfähig.

Diamant besitzt aufgrund seiner einzigartigen physikalischen Eigenschaften ein hohes Entwicklungspotential als elektro-optisches Hochleistungs- und Hochtemperaturbauelement. Er ist mechanisch stabil, thermisch hoch leitfähig, strahlungsunempfindlich, optisch in einem großen Frequenzbereich durchlässig, die Elektronen- und Lochbeweglichkeiten sind hoch und durch die große Bandlücke von 5,5 eV ist er im ultravioletten Spektralbereich sensitiv [Field 1979, Bazhenov et al 1985, Trigg 1993]. Zur Kontaktierung von Diamant und Peripherie eignen sich besonders die Carbidphasen von Tantal [Chen et al. 1993], Niob [Guarnieri et al. 1991] und Titan [Tachibana und Williams 1992a, Tachibana und Williams 1992b, Viljoen et al. 1994, Moazed et al. 1988, Moazed et al. 1990, Gildenblat et al. 1990]. Unerwünschte Oxidation kann die Carbidbildung unterdrücken. Dieses Problem läßt sich aber durch Erhitzen der Proben auf 400 °C bis 1000 °C umgehen [Hewett und Zeidler 1993, Geis et al. 1989, Roser et al. 1993]. Der Kontaktwiderstand zwischen Metall und Diamant hängt stark von der Bildung nichtstöchiometrischer Carbidphasen ab, wie an TaC_x-Schichten gezeigt werden konnte [Chen et al. 1993]. Gerade bezüglich Titan fehlen hier eingehendere Untersuchungen der Phasenbildung unterstöchiometrischer Carbide.

Auch für die Fusionsforschung sind Titancarbid von großem Interesse. Ein Schwerpunkt liegt in der Entwicklung neuer Materialien zur Verkleidung der Innenwände von Fusionsreaktoren. Es werden Materialien gesucht, die den thermischen und chemischen Anforderungen im Reaktor genügen. In nahezu allen derzeit betriebenen Experimenten werden Graphit oder faserverstärkter Kohlenstoff als Wandmaterialien eingesetzt. Einige Maschinen arbeiteten bzw. arbeiten mit unterschiedlichen Beschichtungen von Kohlenstoffsubstraten. Aussichtsreich sind amorpher und borierter Kohlenstoff [Winter 1990], SiC-beschichteter pyrolythischer Kohlenstoff [Hopkins et al. 1984], B₄C [Ando et al. 1993] und TiC [Takatsu et al. 1988]. Es hat sich gezeigt, daß sich TiC-Kacheln in Bereichen, die dem Plasma nicht direkt ausgesetzt sind, als

Wandverkleidung eignen [Bolt 1993]. Hierbei sind zwei Gesichtspunkte besonders hervorzuheben:

1. Kohlenstoff und Carbidverbindungen sind nach heutigem Kenntnisstand die einzigen Materialien, die der enormen Hitzebelastung standhalten, welchen zum Plasma gerichtete Wandmaterialien ausgesetzt sind. Im ITER-Experiment müssen die Gefäßwände, Limiter und/oder Divertoren einer Dauerbelastung von 15 MW/m^2 Stand halten [Behrisch 1991, Schneider et al. 1992]. Hohe Wärmeleitfähigkeit ist daher eine Grundvoraussetzung an das Wandmaterial. Abbildung 1.1 zeigt die thermischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Materialien. Für pyrolytischen Graphit ist sie stark anisotrop. In Richtung der Basalebenen liegt die thermische Leitfähigkeit um mehr als einen Faktor 100 höher als senkrecht zu den Basalebenen [Behrisch und Venus 1993]. Pyrolytischer Graphit ist außerdem mechanisch wenig belastbar. Eine Steigerung der chemischen und mechanischen Stabilität läßt sich mittels Dotierung erreichen. Die thermischen Leitfähigkeiten der dotierten Kohlenstoffe liegen sämtlich im Bereich zwischen den pyrolytischen Graphiten unterschiedlicher Orientierung (in Abbildung 1.1 grau untermalt). Sie sind hierbei für bordotierte Kohlenstoffe (GB120y) am niedrigsten und steigen über die polykristallinen Siliciumcarbid (SiC) zum einkristallinen Siliciumcarbid hin an. Als titandotierter Kohlenstoff ist in Abbildung 1.1 RG-Ti angegeben, ein mit 1,7 at. % Titan dotierter Graphit. Seine thermische Leitfähigkeit liegt über den gesamten gemessenen Temperaturbereich

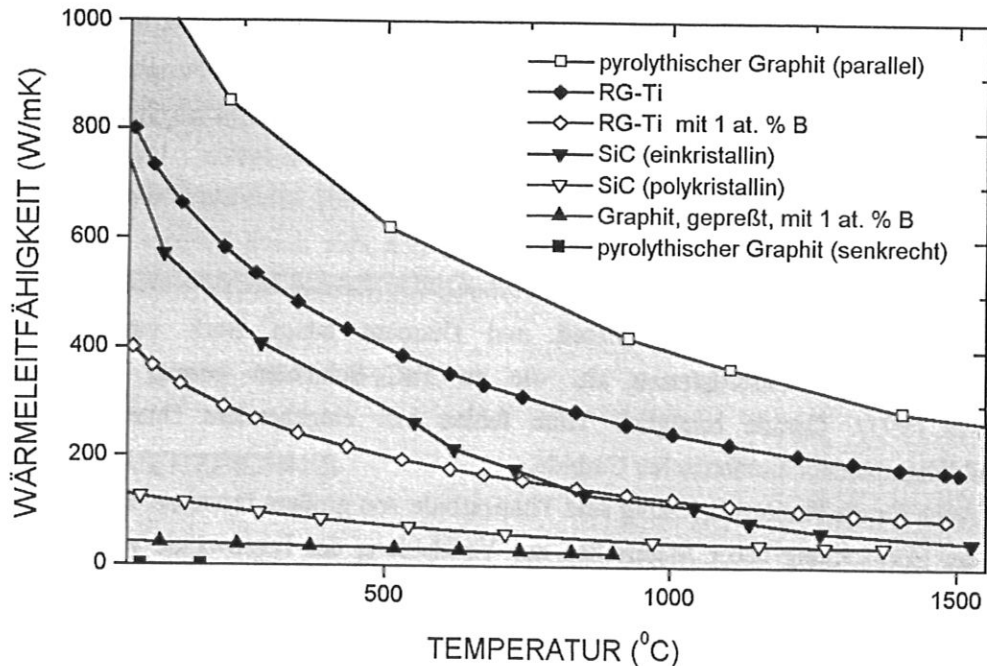


Abbildung 1.1: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit folgender Materialien: Pyrolytischer Graphit (parallel zu den Basalebenen), RG-Ti ohne Bordotierung, RG-Ti mit 1 at. % Bordotierung, einkristallines Siliciumcarbid, polykristallines Siliciumcarbid, S2508 (bordotierter Kohlenstoff), GB120y (bordotierter Graphit) und pyrolytischer Graphit (senkrecht zu den Basalebenen)) (nach [Behrisch und Venus 1993]).

unter den dotierten Graphiten am höchsten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß Titan-carbidbeschichtungen auf Kohlenstoffsubstraten wiederholten Hitzebelastungen im MJ/m²-Bereich über etliche Millisekunden standhalten [Brossa et al. 1988, Groot et al. 1991].

2. Die aus dem Plasma transportierten Teilchen strömen im Wandbereich des Plasmas zu Divertorplatten bzw. Limitern. Die Teilchenflüsse auf den Oberflächen erreichen dabei Werte bis zu 3×10^{23} D- oder T-Ionen / m²s [Roth 1990]. An Wandelementen im Bereich der Plasmaein-schlußzone treffen darüber hinaus neutrale Plasmaatome auf, die durch Ladungsaustausch-prozesse in tieferen Plasmabereichen entstehen und deshalb Energien bis zu einigen keV besitzen können. Die typischen Flüsse sind hier etwa um 3 Zehnerpotenzen kleiner, als die Ionenflüsse zu den Divertorplatten, liegen allerdings immer noch um 10^{20} Teilchen / m²s [Roth 1990]. Die Oberflächentemperaturen der Innenwände bewegen sich im Bereich zwischen Raumtemperatur und etwa 900 °C. Physikalische Zerstäubung und - für Kohlenstoffwandmaterial - chemische Erosion haben deutliche Oberflächenmodifikationen der Innenwände zur Folge. Die thermischen Wasserstoffionen und/oder energetischen Wasserstoffatome aus dem Plasma treten mit dem Kohlenstofftarget in Wechselwirkung, die Oberfläche wird physikalisch zerstäubt und chemisch erodiert. Unter physikalischer Zerstäubung versteht man Erosionsprozesse, die durch den Impulsübertrag zwischen Beschußteilchen und Targetatom hervorgerufen werden [Behrisch 1981]. Die chemische Erosion führt zu einer Oberflächenumwandlung unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die verursachte Verunreinigung des Plasmas wird bei weitem von der

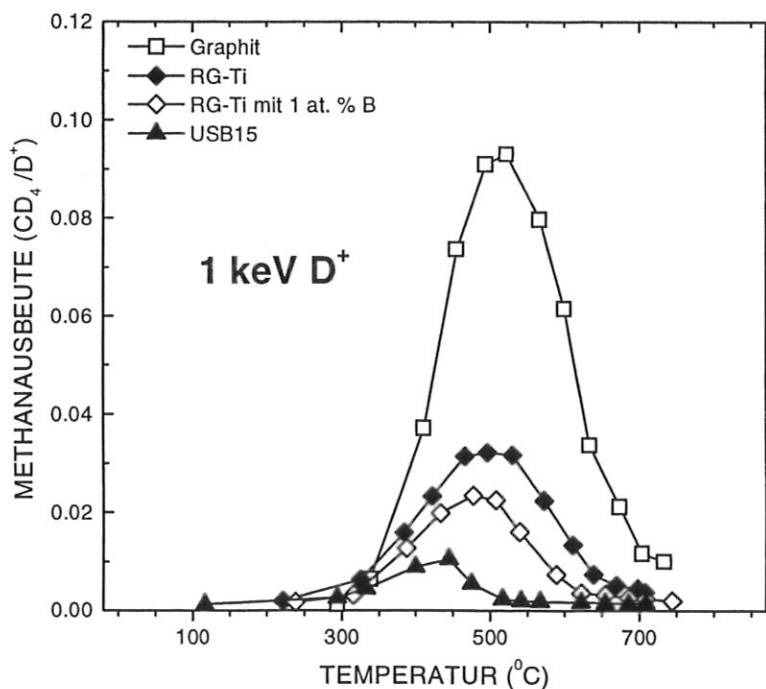


Abbildung 1.2: Temperaturabhängigkeit der CD₄-Ausbeute während 1 keV D⁺-Beschluß von pyrolytischem Graphit, RG-Ti ohne Bordotierung, RG-Ti mit 1 at. % Bordotierung und USB15 (aus [García-Rosales et al. 1994]).

chemischen Erosion dominiert, insbesondere im großflächigen Bereich der Innenwand, wo die Flußdichte niedrig ist [Roth 1991]. In Abbildung 1.2 ist als Maß für die chemische Erosion die temperaturabhängige Methanausbeute pro eingeschossenem D^+ -Ion für unterschiedlich modifizierten Graphit dargestellt. Pyrolytischer Graphit zeigt, unabhängig von der Orientierung, einen starken Anstieg der Methanausbeute mit steigender Temperatur bis zur maximalen CD_4 -Produktionsrate bei etwa $550^\circ C$ und dem nachfolgenden starken Abfall. Der mit 1,7 at. % Titan dotierte Graphit (RG-Ti) besitzt ein deutlich herabgesetztes Erosionsverhalten, um einen Faktor 3 im Maximum. Durch zusätzliche 1 at. % Bordotierung kann die Methanausbeute von RG-Ti nochmals reduziert werden. Die Reduktion der Methanausbeute von USB15 (Graphit mit 15 at. % Bor dotiert) um einen Faktor 5 [Garcia-Rosales und Roth 1992] wird aber von den titandotierten Carbiden nicht erreicht. Bei der Beurteilung der Materialien ist jedoch die geringe thermische Leitfähigkeit als Folge der Bordotierung zu berücksichtigen (siehe Abbildung 1.1). Zusammenfassend werden Ti-C-Gemische als aussichtsreiche Wandmaterialien eingestuft, wobei die Struktur der Gemische und deren chemische Zustände noch weiterer Aufklärung bedürfen.

Roth et al. [1996] untersuchten die chemische Wechselwirkung von Si, Ti und Mo auf Graphit mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). Dabei wurden sowohl Kohlenstoffsubstrate mit Metall bedampft, als auch Metall in Kohlenstoff implantiert. Da die Präparation vor der Untersuchung ex situ durchgeführt wurde, war eine Oxidation der Probenoberflächen nicht zu vermeiden. Dementsprechend carbidierten die bedampften Metallschichten erst nach der Reduktion des Oberflächenoxids, also bei hohen Temperaturen im Ultrahochvakuum (UHV). Die implantierten Titanschichten wiesen schon bei Raumtemperatur neben den gebildeten Oxiden eine leichte Carbidsierung auf. Metallisches Ti wurde nicht beobachtet. Aufgrund der Oxidation, war es nicht möglich, die eigentlichen Carbidsierungsvorgänge zu charakterisieren, da in den Photoelektronenspektren die Oxid- und Carbidphasen nicht voneinander getrennt werden konnten.

Carbide von Übergangsmetallen werden schon seit langem mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Ramqvist et al. [1969], Ihara et al. [1973] und Johansson et al. [1977] beschreiben Verschiebungen der Bindungsenergien in den Spektren der Ti 2p-Elektronen für verschiedene, unterstöchiometrische Carbidverbindungen von TiC_x ($0,59 < x < 0,97$). Bei allen untersuchten Proben handelte es sich um massive Carbide. Sie wurden entweder im Pulver-Druck-Verfahren oder durch präferentielles Zerstäuben von Kohlenstoff aus TiC hergestellt. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverhältnis von carbidischem Kohlenstoff zu Titan und der chemischen Verschiebung der Ti 2p-Bindungsenergien. Gruzalski und Zehner [1990] haben ähnliche Studien an dünnen HfC_x - und TaC_x -Schichten durchgeführt und Verschiebungen in den Bindungsenergiespektren von Hf und Ta festgestellt. Sie konnten für die Carbide beider Metalle zeigen, daß die Ladungsdichte um die Metallionen mit steigendem Konzentrationsverhältnis x zunimmt, während sie um die Kohlenstoffionen abnimmt. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die Metallatome, je nach Konzentrationsverhältnis x , von einer unterschiedlichen Anzahl Kohlenstoffatome umgeben sind.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die kontrollierte Herstellung und die Charakterisierung der Carbidbildung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten. Zur Herstellung der

Titanschichten wurde dazu eine Vakuumkammer aufgebaut, die ermöglichen soll, metallisches Ti auf Kohlenstoffsubstrate im Ultrahochvakuum aufzudampfen, die präparierten Proben zu erhitzen und die Oberflächen der behandelten Proben in vacuo mit XPS zu untersuchen. Für Temperaturen oberhalb 400 °C kann auf diese Weise eine eindeutige Identifizierung der Carbidphasen durchgeführt werden. Unterhalb 400 °C führten lange Temperzeiten zur Oxidation der Probenoberflächen. Die unterschiedlichen Phasen im Ti 2p-Spektrum konnten nicht mehr getrennt werden. Es galt, als Substrat eine Kohlenstoffmodifikation zu finden, die eine schnellere Carbidi-sierung gewährleistet und damit die Oxidation unterdrückt, nämlich Diamant. Außerdem waren durch die geringen Veränderungen in den Bindungsenergien der unterschiedlichen Titanzustände die Grenzen des Auflösungsvermögens des Spektrometers erreicht. Zur quantitativen Analyse der Spektren mußte deshalb die Apparatefunktion des Spektrometers bestimmt werden. Durch Entfaltung der Apparatefunktion aus den Spektren der Bindungselektronen sind auch für den Temperaturbereich unterhalb 400 °C eindeutige Aussagen über die Zusammensetzung der Titanschichten möglich. Zur Entfaltung wird die Maximum Entropie-Methode verwendet, die auf der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie beruht.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 behandelt die physikalischen Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, in Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Kapitel 4 geht auf die Bayes'sche Methode zur Auswertung der Elektronen-Bindungsenergiespektren ein. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Rekonstruktion der Apparatefunktion des verwendeten Spektrometers und, als Testanwendung, auf die Entfaltung des Ag 3d_{5/2}-Spektrums gelegt. Kapitel 5 behandelt die Charakterisierung der temperaturabhängigen Carbidbildung der untersuchten Titanschichten auf Graphit- und Diamantsubstraten. Außerdem wird auf das Verhalten von TiC_x-Schichten hinsichtlich ihrer chemischen Erosion unter Deuteriumbeschuß eingegangen. In Kapitel 6 werden die Messungen und Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.

Kapitel 2

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

2.1 Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Bestätigung der Maxwell-Gleichungen war das Ziel von Heinrich Hertz, als er 1887 den photoelektrischen Effekt entdeckte [Hertz 1887]. Der Nachweis von Photoelektronen bewirkte jedoch genau das Gegenteil und zeigte die Unvollkommenheit der damaligen Strahlungstheorie. Es dauerte 18 Jahre, bis Albert Einstein schließlich 1905 unter Verwendung des neuen Quantenkonzepts von Max Planck [1900] beschreiben konnte, wie elektromagnetische Strahlung niedriger Intensität und hoher Frequenz, Elektronen aus Metalloberflächen heraus schlagen kann.

Wie in Abbildung 2.1a) dargestellt, kann ein Lichtquant seine Energie $h\nu$ vollständig an ein gebundenes Elektron abgeben. h ist hierbei die Planck'sche Konstante und ν ist die Frequenz des einfallenden Lichtquants, das später von Lewis [1926] als Photon bezeichnet wurde. Das Elektron wird mit der kinetischen Energie E_{kin} aus dem Atom herausgeschlagen. Ist das Elektron

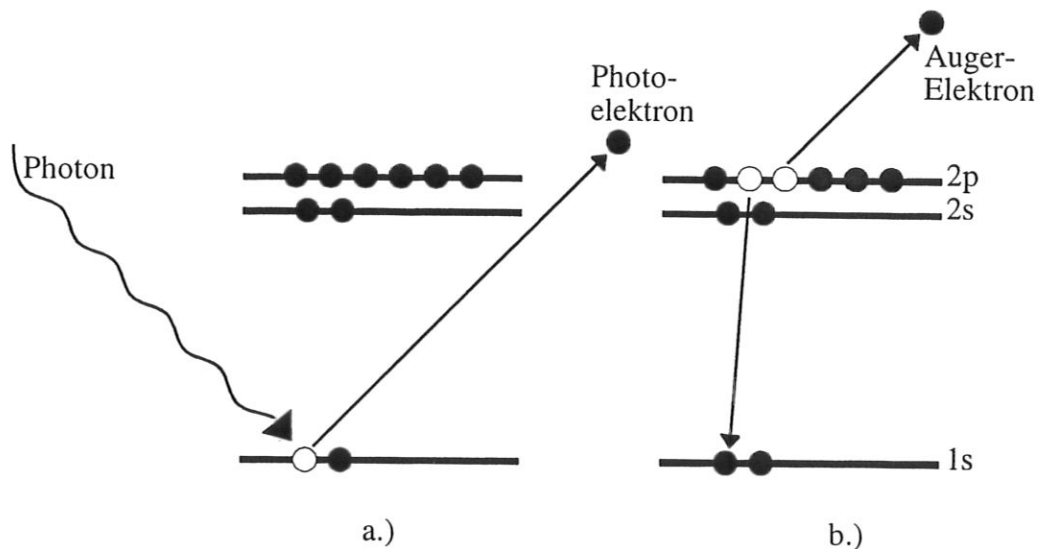


Abbildung 2.1: a) Die Erzeugung eines Photoelektrons an einem Modellatom. Durch ein einfallendes Photon wird ein Elektron herausgeschlagen. b) Das Loch in der inneren Schale kann im Relaxationsprozeß zur Erzeugung eines Auger-Elektrons führen, hier der KLL-Übergang

vorher mit der Energie E_b bezüglich Vakuumpotential an das Atom gebunden, so ergibt sich seine kinetische Energie nach Verlassen des Atoms zu [Einstein 1905]

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (2.1).$$

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie ist das Energiediagramm etwas zu modifizieren, wie in Abbildung 2.2 veranschaulicht. Ein Röntgenquant aus der Photonenquelle trifft im Festkörper auf ein gebundenes Elektron einer inneren Schale und gibt seine gesamte Energie $h\nu$ ab. Das vormals mit der Energie E_b gebundene Elektron wird über das Vakuumniveau W_P des Festkörpers gehoben und verläßt den Festkörper. Im Detektor wird das Elektron schließlich registriert und seine kinetische Energie E_{kin} gemessen. Es soll sich um eine leitende Probe handeln, d.h. die Fermienergie E_F von Probe und Spektrometer sind gleich. W_s ist die Austrittsarbeit des Spektrometers. Somit ergibt sich die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper durch Modifikation von Gleichung (2.1) zu

$$h\nu = E_{kin} + E_b + W_s, \quad (2.2).$$

E_b wird jetzt also bezüglich des Fermienergie bestimmt.

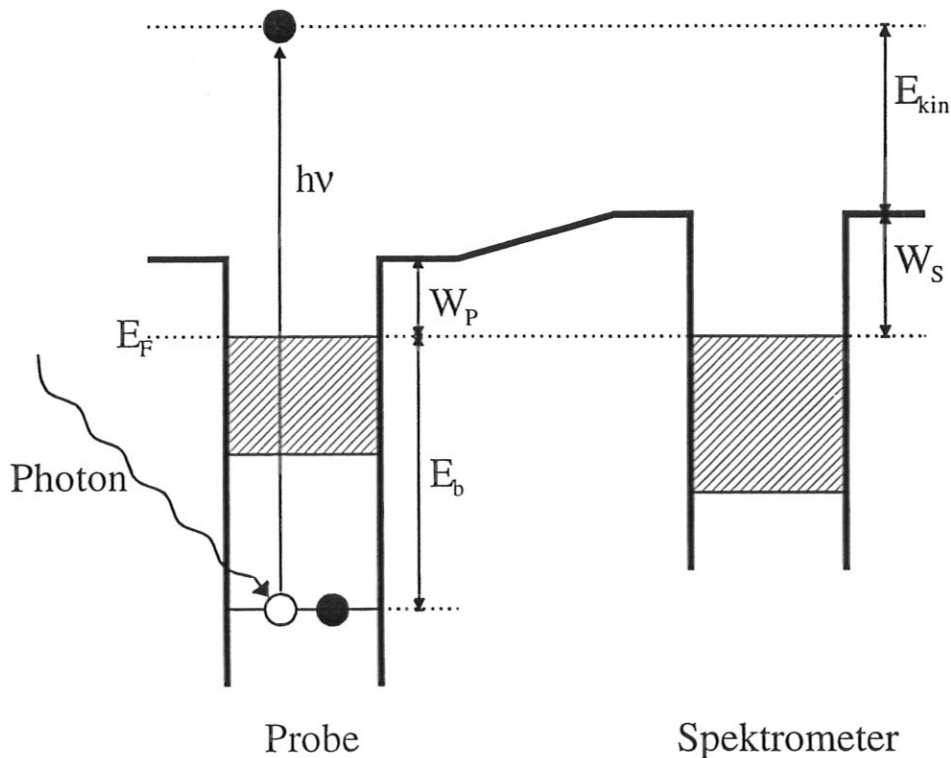


Abbildung 2.2: Lichtquanten der Energie $h\nu$ erzeugen durch den photoelektrischen Effekt Photoelektronen. Die kinetische Energie der Photoelektronen im Spektrometer, E_{kin} , wird nach der durchlaufenen Potentialdifferenz der Austrittsarbeit W_s gemessen, woraus sich die Bindungsenergie E_b direkt berechnen läßt.

Die Eindeutigkeit der Bindungsenergien der Elektronen jedes Elements ermöglicht eine elementspezifische Charakterisierung der Probe. Intra- und extraatomare Umordnungen können

jedoch eine Verschiebung der Bindungsenergie E_b der Elektronen zur Folge haben. Robinson und Young haben 1930 als erste in der Linienverschiebung von Photoelektronen-Spektren eine Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen erkannt [Robinson und Young 1930]. Diese 'Core-Level Shifts' bzw. 'Chemical Shifts' haben maßgeblich zum Durchbruch der Photoelektronen-Spektroskopie beigetragen. Sie erlauben die Messung der Bindungszustände der Atome in einer Probe [Siegbahn 1982, Engelhoff 1987].

Im Bindungsenergiespektrum verbirgt sich noch mehr Information. Die Lebensdauer eines Zustandes führt zur Lorentzform der Elektronenspektren. Die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen kann sich energievermindernd auswirken; Abschirmeffekte des Elektronengases bei Metallen führen zu Asymmetrien im Spektrum. Einflüsse wie Gitterrelaxationen im Atomverbund, Plasmonenanregungen und Phononen sind im Bindungsenergiespektrum zu beobachten. Außerdem kann es bei der Relaxation der zurückgebliebenen Ionen zur Aussendung von Auger-Elektronen kommen, siehe Abbildung 2.1b). Beim Auger-Prozeß fällt ein Elektron aus einer äußeren Schale in das durch Photoionisation entstandene Loch der inneren Schale. Die dabei freiwerdende Energie kann strahlungslos an ein weiteres Elektron übertragen werden, das als Auger-Elektron emittiert wird.

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist oberflächenempfindlich. Bei XPS wird eine Probe mit weichem Röntgenlicht von etwa 1,5 keV bestrahlt. Die mittlere freie Weglänge der mit den entsprechenden Energien freigesetzten Photoelektronen beträgt nur wenige Atomlagen, typisch 10 - 40 Å [Tanuma et al. 1991]. Damit wird deutlich, daß die nachgewiesenen Photoelektronen primär Information aus dem Oberflächenbereich tragen, trotz etwa 100 bis 1000-fach höherer mittlerer Eindringtiefe der Photonen.

2.2 Interpretation der Elektronenspektren

2.2.1 Theorie der Photoemission

Nach Absorption eines Photons verläßt das Elektron das Atom mit der kinetischen Energie $E_{kin} = E_f - E_i$. Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{if} beim Übergang vom Anfangszustand Ψ_i mit Energie E_i zum ionisierten Endzustand Ψ_f mit Energie E_f , $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$, läßt sich quantenmechanisch mit *Fermis Goldener Regel* darstellen [Schwabl 1990]:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \kappa \left| \langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.3).$$

Der Vorfaktor κ beschreibt die Dichte der Endzustände, ω ist die Frequenz der zeitlich periodischen, äußeren Störung H' . H' erhält man durch Lösung der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} H\Psi &= E\Psi \\ H &= H_0 + H' \end{aligned} \quad (2.4).$$

Der Hamilton-Operator H setzt sich zusammen, aus den Termen H_0 und H' . H_0 repräsentiert das ungestörte System der Teilchen ohne externes Feld. H' beschreibt den Hamilton-Operator für

die Wechselwirkung von Elektronen mit elektromagnetischer Strahlung und läßt sich in folgender Form angeben [Messiah 1979]:

$$H' = -\frac{e}{2mc}(\hat{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}|A|^2 - e\Phi \quad (2.5).$$

c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. e ist die Elementarladung und m die Masse eines Elektrons. $\vec{A} = \vec{A}(\vec{r}, t)$ beschreibt das Vektorpotential und Φ das skalare Potential des elektromagnetischen Feldes. Die Potentiale sind über die Maxwell-Gleichungen mit der elektrischen und magnetischen Feldstärke \vec{E} und \vec{H} verknüpft zu

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{A} - \vec{\nabla}\Phi \quad (2.6).$$

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ist die Summe aller Impulsoperatoren der j Elektronen

$$\vec{\nabla} = \sum_j \vec{\nabla}_j \quad (2.7).$$

Man betrachtet ein schwaches elektromagnetisches Feld, d.h. $|A|^2 \rightarrow 0$. In einem räumlich konstanten Vektorpotential läßt sich dann H' durch Anwendung der Coulombbeziehung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, $\Phi = 0$, wesentlich vereinfachen:

$$H' = -\frac{i\hbar e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (2.8).$$

Das Vektorpotential kann in der Form einer ebenen Welle mit Wellenvektor k , Frequenz ω und Amplitude A_0 dargestellt werden,

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{e} \cdot A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2.9),$$

wobei \vec{e} der Einheitsvektor in Richtung des elektrischen Feldvektors ist. Die ebene Welle hat eine Intensität von

$$I = \frac{\omega^2}{2\pi c} A_0^2 \quad (2.10).$$

Setzt man (2.8), (2.9) und (2.10) in (2.3) ein, ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit w_{if} zu

$$w_{if} = \frac{4\pi^2 \hbar e^2 I \kappa}{m^2 c \omega^2} \left| \vec{e} \cdot \langle \Psi_f | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\nabla} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.11).$$

Bei der Reihenentwicklung des Exponentialterms

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (2.12)$$

wird in der Dipolnäherung nur dessen erstes Glied berücksichtigt. Diese Annahme setzt voraus, daß $\vec{k}\vec{r} \ll 1$ ist. Die verwendete $K\alpha$ -Strahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 2\pi/k \approx 8 \text{ \AA}$, Atomradien liegen im \AA -Bereich, d.h. $\vec{k}\vec{r} \leq 1$. Da der Impuls des Photons proportional zu k ist,

entspricht die Dipolnäherung einer Vernachlässigung des Photonenimpulses. Die Dipolnäherung läßt sich bei XPS erfolgreich anwenden [Barr 1994]. Gleichung (2.11) liefert:

$$w_{if} = \frac{4\pi^2 \hbar e^2 I \kappa}{m^2 c \omega^2} \left| \vec{e} \cdot \langle \Psi_f | \vec{\nabla} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.13).$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{if} ist meistens in einer etwas anderen Form angegeben, als differentieller Wirkungsquerschnitt. Der Wirkungsquerschnitt σ_{fi} stellt den Quotienten aus Übergangswahrscheinlichkeit und Photonenfluß j_0 dar, $\sigma_{fi} = w_{fi} / j_0$ [Liebsch 1978]. Für die Aussendung von Elektronen in einem kleinen Raumwinkelelement $d\Omega$ ergibt sich nach Summation über sämtliche Anfangszustände (2.7) der differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{\partial^2 \sigma_{fi}}{\partial \Omega \partial E} = \frac{\pi \hbar^2 \kappa}{m^2 c \omega} \left| \vec{e} \cdot \langle \Psi_f | \sum_{i=1}^N \nabla_i | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.14).$$

Berechnete Wirkungsquerschnitte bei Al $K\alpha$ -Bestrahlung sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die erhaltenen Wirkungsquerschnitte zeigen keinen signifikanten Unterschied zu Berechnungen anderer Gruppen [Seah 1986]. Man beobachtet, daß der Wirkungsquerschnitt mit zu-

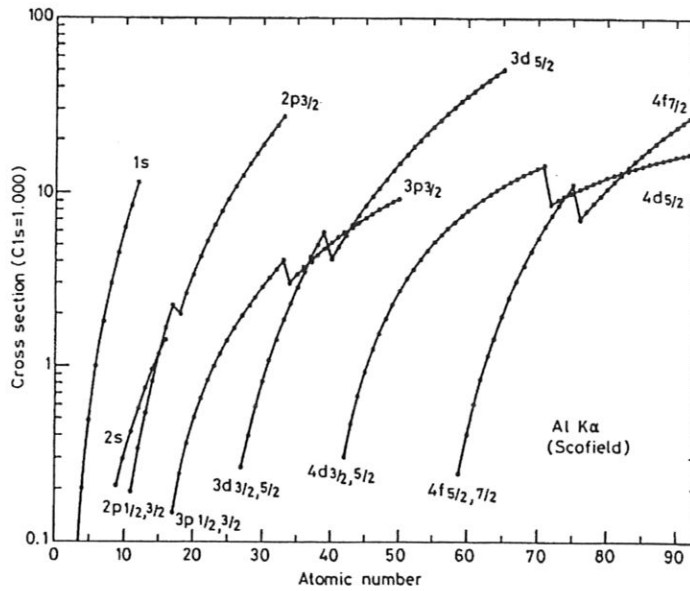


Abbildung 2.3: Berechnete relative Wirkungsquerschnitte bei Al $K\alpha$ -Bestrahlung [Scofield 1976]. Der Wirkungsquerschnitt der C 1s-Bindungsenergie ist auf 1,0 gesetzt (aus Seah [1990a]).

nehmender Schalenfullung steigt und bei Füllung einer neuen Schale springt. Die Wirkungsquerschnitte von H und He sind zu klein, um sie in dieser Abbildung noch einzutragen.

2.2.2 Die chemische Verschiebung

Die Maxima des Bindungsenergiespektrums erlauben eine elementspezifische Identifikation der Festkörperzusammensetzung. Darüber hinaus gibt die Verschiebung ΔE_b eines Bindungsenergiemaximums Aufschluß über die chemische Bindung des zugehörigen Elements. Die physikalische Grundlage der chemischen Verschiebung bildet das Ladungspotential-Modell [Siegbahn et al. 1969, Siegbahn 1982], das die Bindungsenergie E_b des Atoms i eines Elementes mit der Ladung q_i des Atoms i korreliert:

$$E_b = E_b^0 + Kq_i + V_i \quad (2.15).$$

E_b^0 ist die Bindungsenergie des Elektrons im reinen Element. Die Wechselwirkungskonstante K entspricht der Coulombwechselwirkung zwischen Valenzband und Schalenelektronen. Außerdem wechselwirkt das ionisierte Atom mit dem gesamten Festkörper, dargestellt durch das interatomare Potential V_i .

Aus Gleichung (2.15) ergibt sich für unterschiedliche Verbindungen A und B eines Atoms die Bindungsenergie-Differenz in einer inneren Schale zu

$$\Delta E_b = K(q_{i,A} - q_{i,B}) + (V_{i,A} - V_{i,B}) \quad (2.16).$$

Das Ladungspotential-Modell wird erfolgreich angewandt [Gruzalski und Zehner 1990]. Aufladungseffekte lassen sich durch erweiterte Modelle teilweise berücksichtigen [Szabo und Ostland 1982, Barr 1989].

2.2.3 Struktur der Spektren

Neben den Photoemissions- und Auger-Linien weisen die Spektren der Bindungselektronen noch weitere Strukturen auf, die nicht von der chemischen Verschiebung herrühren. Abbildung 2.4a) zeigt das synthetische Spektrum einer inneren Schale. Durch Kopplung der Drehimpulse der Schalenelektronen spaltet das Spektrum in ein Multiplett auf, in diesem Fall in ein Doublett. Nach Abzug des Untergrundes lassen sich die Sekundäreffekte trennen. Neben der lorentzförmigen Lebensdauer-Verbreiterung zu den jeweiligen Bindungsenergien, siehe Abbildung 2.4b), kann man eine asymmetrische Kurvenform beobachten. Phononen bewirken eine zusätzliche Verbreiterung des Spektrums. In Abbildung 2.4c) sind zusätzlich äquidistante Plasmonenanregungen sowie Shake-Up-Linien aufgelöst.

Die oben genannten sekundären Effekte werden im folgenden erklärt. Vorher wird kurz auf Satellitenstrukturen und 'Ghost-Lines' eingegangen, wie sie bei Verwendung nicht-monochromatisierter Röntgenquellen auftreten.

Satelliten und 'Ghost-Lines'

Das Röntgenspektrum einer Al-Röntgenquelle besteht im wesentlichen aus dem $Al K\alpha_{1,2}$ -Doublett und einem breiten, kontinuierlichen Anteil, der Bremsstrahlung. Es werden darüber hinaus jedoch auch Linien unterhalb $K\alpha_{1,2}$ mit schwächeren Intensitäten emittiert. Hierbei handelt es sich um weniger wahrscheinliche Übergänge, wie z.B. $K\beta \rightarrow$ Valenzband $\rightarrow 1s$ und um Übergänge in mehrfach ionisierten Atomen, z.B. $K\alpha_{3,4}$ [Carlson 1976]. Diese Röntgenlinien führen

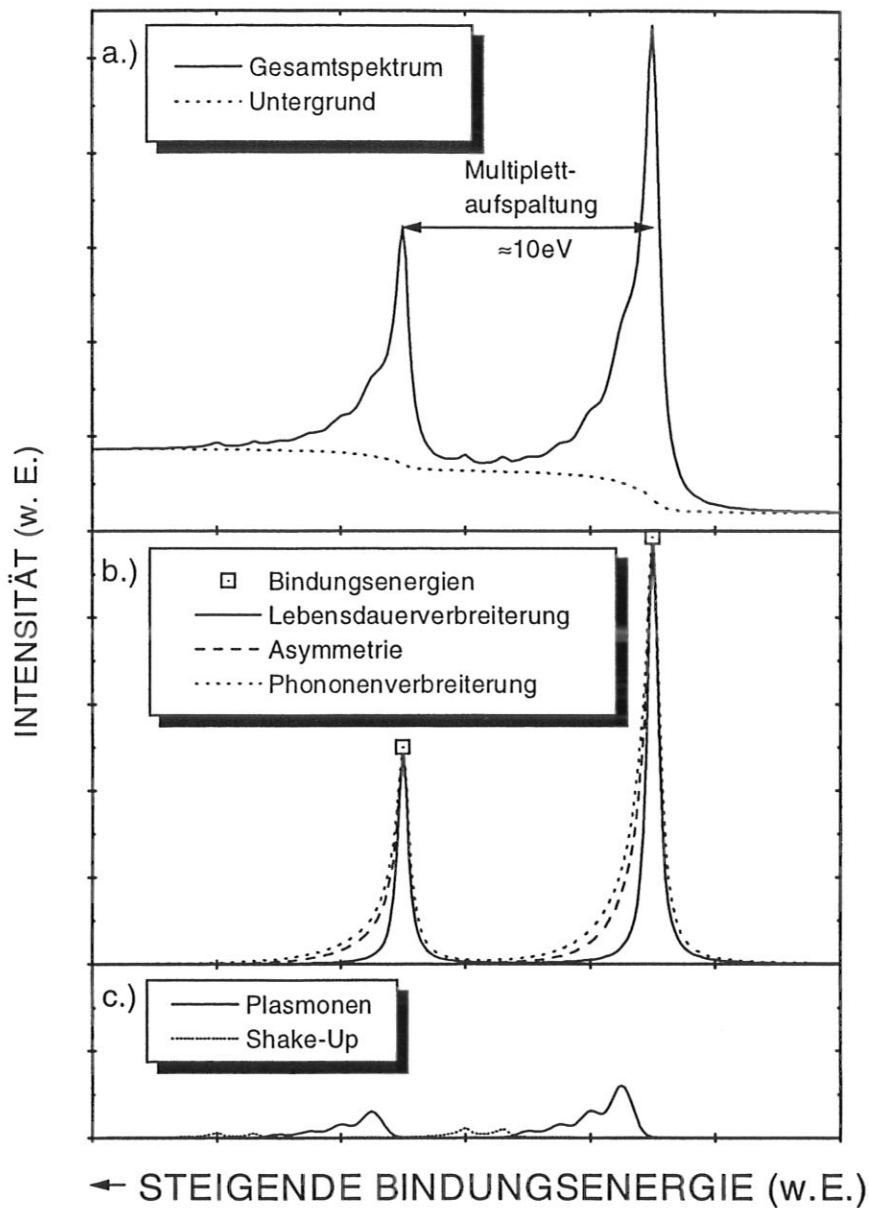


Abbildung 2.4: Synthetisches Spektrum zur qualitativen Interpretation von Photoelektronenspektren der inneren Schalenelektronen.

ebenfalls zur Photoionisation in der Probe, im Spektrum der Photoelektronen treten charakteristische Satelliten auf.

Außerdem verursachen Verunreinigungen der Röntgenquelle zusätzliche sogenannte 'Ghost-Lines'. Betreibt man etwa neben einer Al-Quelle auch eine Mg-Quelle, so können Mg-Verunreinigungen des Aluminium-Anodenmaterials zu weiteren Linien führen, die sich dem Magnesium zuordnen lassen [Briggs 1990].

Um Satelliten und 'Ghost-Lines' auszuschließen, wird in dieser Arbeit nur mit monochromatisierter Al $K\alpha$ -Strahlung gearbeitet.

Multiplett-Aufspaltung (Abbildung 2.4a))

Hat der Anfangszustand eines Systems einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls J , z.B. aufgrund von ungepaarten Elektronen im Valenzband, so kann das durch Photoemission entstandene Loch mit dem Gesamtdrehimpuls des Elektronensystems auf verschiedene Weise koppeln. Es ergeben sich unterschiedliche Endzustände des Systems. Dieses Verhalten läßt sich sehr gut mit der Spin-Spin-Kopplung veranschaulichen. Die Multiplett-Aufspaltung sei deshalb anhand des Einelektronen-Modells am Übergangsmetall Mn^{++} erklärt, siehe dazu Abbildung 2.5.

Im 6S -Grundzustand sind alle fünf 3d-Elektronen im Mn^{++} ungepaart und besitzen parallelen Spin. Wird ein 3s-Elektron emittiert, erhält man ein weiteres, ungepaartes Elektron. Nur wenn der Spin dieses Elektrons parallel zu den Spins der 3d-Elektronen gerichtet ist, erreicht das System den energetisch niedrigeren Endzustand 7S . Ist der Spin des 3s-Elektrons antiparallel zu den Spins der 3d-Elektronen gerichtet, führt das zum 5S -Endzustand. Die *Spin-Spin-Kopplung*

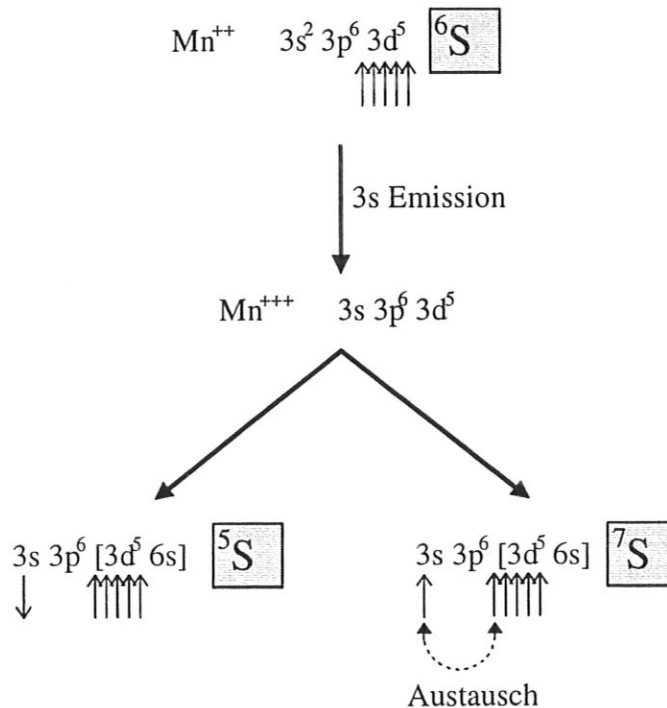


Abbildung 2.5: Die 3s-Photoemission eines Mn^{++} -Ions mit den beiden unterschiedlichen Endzuständen 5S und 7S .

erzeugt eine Energiedifferenz ΔE zwischen 7S - und 5S -Zustand. ΔE läßt sich nach der Multiplett-Theorie bestimmen, zu [Slater 1960]

$$\Delta E = (2S + 1)K_{3s3d} \quad (2.17),$$

wobei $S = 5/2$ den Gesamtspin der Valenzelektronen und K_{3s3d} das 3s-3d-Austauschintegral darstellt. Das Intensitätsverhältnis ist hier gegeben durch [Gelius 1974]

$$\frac{I(S + \frac{1}{2})}{I(S - \frac{1}{2})} = \frac{S + 1}{S} \quad (2.18).$$

Man erhält aus (2.17) und (2.18) für die Spektren der beiden Mn^{++} -Zustände ein Intensitätsverhältnis von 6:5. Die Maxima der beiden Linien sollten 7,8 eV voneinander getrennt sein. Relaxationen des Systems und Wechselwirkungseffekte werden durch das Modell jedoch nicht erfaßt [Fadley 1978]. Experimentell erhaltene Werte an MnF_2 zeigen ein Intensitätsverhältnis von $(6,5 \pm 1):5$ und eine Energieaufspaltung von 6,6 eV [Kowalczyk et al. 1973].

Die Multipllett-Aufspaltung der in dieser Arbeit betrachteten Ti 2p-Niveaus impliziert einen weiteren Wechselwirkungseffekt, die *Spin-Bahn-Kopplung* [Briggs 1990]. Sie kann bei s-Elektronen nicht auftreten (Bahndrehimpuls $L = 0$). Die kinetische Energie eines Elektrons hängt somit auch davon ab, ob es mit der günstigeren oder ungünstigeren Kopplung emittiert wird, entsprechend dem Gesamtdrehimpuls $J = L - S$ oder $J = L + S$. Theoretisch ergibt sich daraus eine Energieseparation zwischen den Titan $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Niveaus von 7,0 eV [Shirley 1977] mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. Diese Werte konnten in dieser Arbeit mit $\Delta E = 6,0$ eV und einem Intensitätsverhältnis von 2,5:1 nahezu reproduziert werden.

‘Shake-Up’ und ‘Shake-Off’ Linien (Abbildung 2.4c)

Während der Photoionisation ändert sich die Atomladung durch den Verlust eines inneren Elektrons. Das elektrostatische Zentralpotential steigt an. Die damit verbundene Störung führt zu

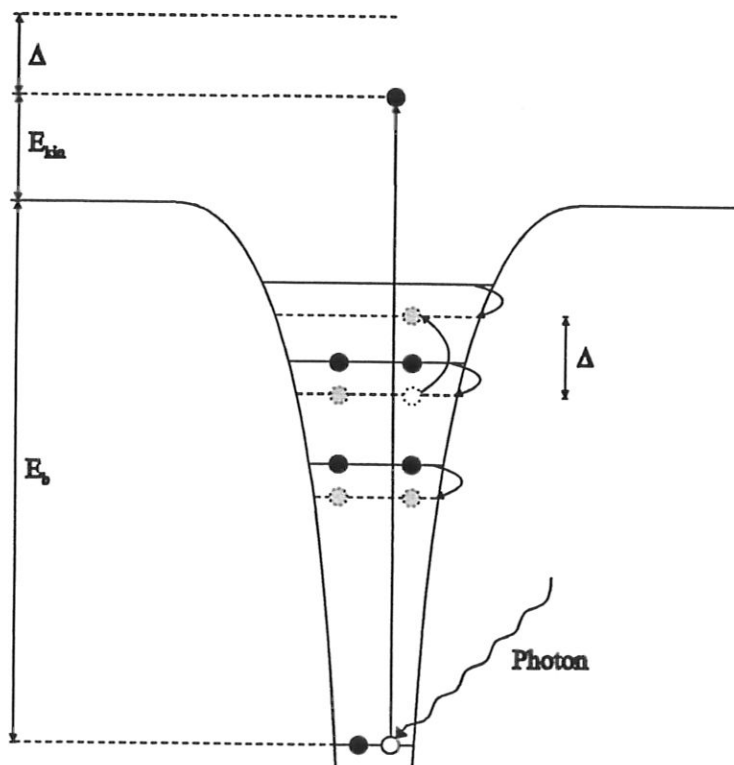


Abbildung 2.6: Shake-Up Prozeß bei der dynamischen Abschirmung. Die Valenzbänder relaxieren (schwarz ausgefüllte gehen in gepunktete Kreise über). Ein Valenzelektron nimmt die Energie Δ auf, um in einen höheren, freien Zustand zu springen. Die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons wird um Δ erniedrigt.

einer Neuordnung der Valenzelektronen. Während der Relaxation kann ein weiteres Elektron in eine höhere, ungefüllte Schale springen oder sogar in den ungebundenen Kontinuumszustand gehoben werden. Den ersten Vorgang bezeichnet man als 'Shake-Up'- (siehe Abbildung 2.6), den zweiten als 'Shake-Off'-Prozeß. Beide Vorgänge benötigen Energie. Dadurch erniedrigt sich die kinetische Energie des Photoelektrons, was im Spektrum als Erhöhung der Bindungsenergie erscheint. Shake-Up und Shake-Off sind Vielteilcheneffekte, da es während des Photoemissionsprozesses zur Anregung von mindestens zwei Elektronen kommt [Barr 1994].

Im C 1s-Spektrum des Graphits detektiert man eine Shake-Up Struktur bei einer gegenüber dem Hauptmaximum um etwa 8 eV erhöhten Bindungsenergie. Die kinetische Energie wird den Elektronen beim Übergang vom Grundzustand π in einen angeregten Zustand π^* entzogen [Barr 1994]. Systematische Untersuchungen zeigen, daß der Shake-Up Prozeß in Kohlenstoffverbindungen mit Graphitstruktur am stärksten ausgeprägt ist. Es konnten aber bisher keine Korrelationen zwischen der sp^2 -Bindungsstärke und dem Shake-Up Prozeß gefunden werden [Barr 1994]. Die zweifach ionisierende Shake-Off Emission führt in Photoelektronen-Spektren von Metallen zur Bildung kaum nachweisbarer, breiter Schultern [Briggs 1990]. Die Wahrscheinlichkeit des Shake-Off von Ti 2p-Photoelektronen liegt unterhalb 0,5 % [Carlson et al. 1968].

Asymmetrische Linienformen bei leitenden Festkörpern (Abbildung 2.4b))

In jedem Leiter existiert eine kontinuierliche Verteilung von elektronischen Zuständen oberhalb des Fermi-niveaus. Shake-Up Prozesse führen daher nicht zu den diskreten Zuständen aus Abbildung 2.6. Vielmehr bildet sich durch die Anregung der Elektronen über das Fermi-niveau anstatt einer diskreten Satellitenstruktur eine breite Asymmetrie des Peaks hin zu höheren Bindungsenergien. Je größer die Zustandsdichte am Fermi-niveau, desto stärker ist diese Asymmetrie ausgeprägt. Mit abnehmender Anregungsenergie steigt die Wahrscheinlichkeit für eine Elektron-Loch-Anregung. Es kommt zu einer Schwellensingularität an der Fermikante [Mahan 1967, Nozières und DeDominicis 1969]. Der resultierende Wirkungsquerschnitt des Absorptions-/Emissionsvorgangs von Röntgenstrahlung wurde zuerst von Nozières und DeDominicis exakt abgeleitet [Nozières und DeDominicis 1969]. Donjach und Šunjić berechneten schließlich aus der Faltung von Singularität und Lebensdauer-verbretterung die asymmetrische Linienform der XPS-Spektren von leitenden Festkörpern [Donjach und Šunjić 1970, Gadzuk und Šunjić 1975]. Für die Auswertung der Spektren wird in dieser Arbeit eine Näherung der Donjach-Šunjić-Linienform verwendet, die in der Auswertesoftware implementiert ist. Im Rahmen der Datenauswertung wird die Linienform in Kapitel 2.4 näher betrachtet.

Phononen (Abbildung 2.4b))

Der Emissionsprozeß eines Photoelektrons hinterläßt ein Ion, welches eine gravierende Störung des Atomverbundes bewirkt [Wertheim und Citrin 1978]. Das Gitter in der Umgebung des Ions befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht. Die Relaxation der Atome in die neue Gleichgewichtslage führt zu Gitterschwingungen, das Spektrum wird gaußförmig verbreitert. Der Verbreiterungseffekt ist gering ($< 0,1$ eV [Hüfner 1995]) und temperaturabhängig [Citrin et al. 1974].

Plasmonen (Abbildung 2.4c))

Bei vielen Leitern kann man im Energieverlustspektrum äquidistante Energiemaxima beobachten. Es handelt sich hierbei um die Anregung kollektiver Schwingungen des freien Elektronengases. Diese Plasmonen entstehen, wenn das emittierte Elektron Energie mit der charakteristischen Schwingungsfrequenz ω_p der Plasmonen an das Reservoir freier Elektronen abgibt. Mehrfachanregungen führen im Verlustspektrum zu den äquidistanten Energiemaxima schrittweise verminderter Intensität, die zueinander um Vielfache der Plasmonenenergie $\hbar\omega_p$ verschoben sind [Steiner et al. 1978].

2.3 Quantitative Analyse

2.3.1 Untergrundsubtraktion

Bei der Messung von Photoelektronen-Spektren tritt ein Untergrund von Elektronen auf, die durch inelastische Effekte Energie verloren haben (siehe Abbildung 2.7). Eine detaillierte Behandlung des Untergrundes ist zur weiteren Interpretation und besonders zur quantitativen Analyse von XPS-Spektren unabdingbar.

Geht man davon aus, daß Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche überwiegend in Vorwärtsrichtung gestreut werden, so läßt sich das gemessene Elektronenspektrum $P(E)$ in zwei Terme separieren [Wolff 1954]:

$$P(E) = \lambda_{tot}(E)F(E) + \int_{E' > E} g(E', E)P(E')dE' \quad (2.19),$$

λ_{tot} ist die totale Austrittslänge der Elektronen, $F(E)$ das ursprüngliche Spektrum am Anregungsort und $g(E', E)$ die Energieverlustfunktion. Der erste Term beschreibt das Primärspektrum, also die Hauptlinie inklusive intrinsischer Anregungen. Im zweiten Term sind die sekundären Effekte zusammengefaßt. Er beinhaltet die inelastischen Ereignisse, nachdem das Photoelektron den Anregungsort verlassen hat, also den Untergrund.

Elektronen in Leitern werden auf dem Weg zur Oberfläche vor allem an Plasmonen gestreut, Energieverluste durch Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Ion-Streuung können vernachlässigt werden [Raether 1980]. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron der Geschwindigkeit $v(E')$ von E' nach E gestreut wird, sei $S(E', E)$. Mit der Stufenfunktion $\Theta(E'-E)$ gilt für die Energieverlustfunktion $g(E', E)$:

$$g(E', E) = \Theta(E'-E)\lambda_{tot}(E)\frac{S(E, E')}{v(E')} \quad (2.20).$$

Stellt man (2.19) nach $F(E)$ um und setzt (2.20) in (2.19) ein, erhält man für das ursprüngliche Spektrum $F(E)$:

$$F(E) = \frac{1}{\lambda_{tot}(E)} \left\{ P(E) - \int_{E' > E} \left(\frac{\lambda_{tot}(E)}{v(E')} \Theta(E'-E) S(E, E') P(E') \right) dE' \right\} \quad (2.21).$$

$F(E)$ beschreibt das ursprüngliche Spektrum pro Einheitsvolumen. Normalerweise betrachtet man das ursprüngliche Spektrum pro Einheitsfläche $\overline{F}(E) = F(E)\lambda_{\text{tot}}(E)$. Die Stufenfunktion hat vernachlässigbar kleinen Einfluß. Die geschwindigkeitsabhängige Streufunktion ist gegeben durch $\overline{S}(E, E') = S(E, E') / v(E')$. Damit erhält man die von Tougaard abgeleitete Form des gesuchten Photoelektronen-Spektrums ohne Untergrund $\overline{F}(E)$ [Tougaard und Jorgensen 1984, Tougaard 1988]:

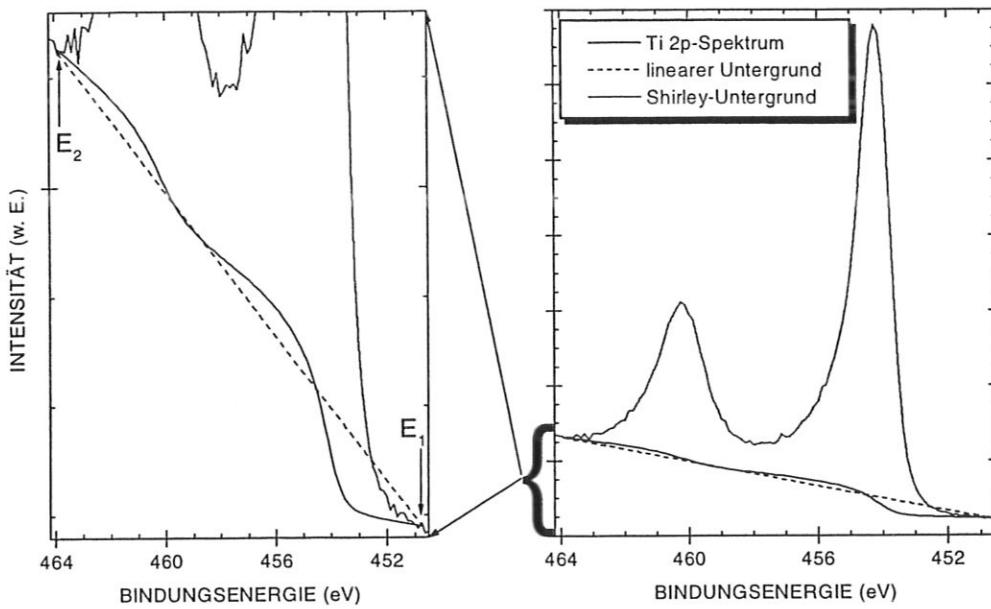


Abbildung 2.7: Spektrum der Ti 2p-Bindungselektronen. Zur Untergrundbehandlung kann ein, linearer bzw. ein Shirley-Untergrund angepaßt werden.

$$\begin{aligned} \overline{F}(E) &= P(E) - \int_{E' > E} (\lambda_{\text{tot}}(E) \overline{S}(E, E') P(E')) dE' = \\ &= P(E) - B(E) \end{aligned} \quad (2.22).$$

Es setzt sich aus dem gemessenen Spektrum $P(E)$ und dem Untergrundterm $B(E)$ zusammen.

Linearer Untergrund

Die lineare Approximation des Untergrundterms aus (2.22) stellt eine zwar einfache, aber nur grobe Näherung für den Untergrund dar:

$$B(E) \approx m \cdot E + t;$$

$$m = \frac{P(E_1) - P(E_2)}{E_1 - E_2}; \quad t = P(E_1) - m \cdot E_1 \quad (2.23).$$

Man legt eine Gerade zwischen zwei geeignet gewählte Energiewerte E_1 und E_2 des Spektrums, wie in Abbildung 2.7 gezeigt. Es werden die gemessenen Intensitäten unterhalb dieser Geraden vom gemessenen Spektrum abgezogen. Das Verfahren setzt voraus, daß der Untergrund konstant ansteigt und nur kleine Änderungen im gemessenen Spektralbereich zu erwarten sind. Außerdem ist ein linearer Untergrund abhängig vom Energieintervall $[E_1, E_2]$, das für den Untergrundabzug gewählt wird [Seah 1990a]. Die lineare Approximation für den Untergrund von Photoelektronen-Spektren wird in dieser Arbeit nicht benutzt¹.

Shirley-Untergrund

Unter der Annahme, daß die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen unabhängig vom Energieübertrag $E' - E$ ist, läßt sich Gleichung (2.22) umschreiben in die Form

$$\bar{F}(E) = P(E) - \lambda_{tot}(E) \bar{S}(E) \int_{E' > E} P(E') dE' \quad (2.24).$$

$$\bar{S}(E) = \bar{S}(E, E')$$

Shirley hat im Untergrundterm $B(E)$ aus Gleichung (2.22) bzw. (2.24) die Streufunktion als energieunabhängig angenommen, $\bar{S}(E) = \bar{S} = const..$ Es wird vorausgesetzt, daß sich die totalen Austrittslängen im betrachteten Energieintervall kaum voneinander unterscheiden, $\lambda_{tot}(E) = \bar{\lambda}_{tot} = const..$ Damit erhält man den Vorfaktor von $B(E)$ zu $A = \bar{\lambda}_{tot} \cdot \bar{S}$. Außerdem wird der Untergrund für Bindungsenergien unterhalb E_1 konstant gesetzt, da er in die Untergrundbetrachtung nicht eingeht, d.h. $P(E' < E_1) = P_0$. E_1 ist die niedrigste Bindungsenergie des Spektralbereichs, in welchem der Untergrund abgezogen wird, siehe Abbildung 2.7. Daraus ergibt sich der Shirley-Untergrund [Shirley 1972]

$$B(E) = A \int_{E' > E_1} [P(E') - P_0] dE' \quad (2.25).$$

Diese Untergrund-Approximation wird im weiteren zur Analyse der XPS-Spektren verwendet. Der Shirley-Untergrund erweist sich dabei als äußerst leistungsfähig.

Tougaard-Untergrund

In Gleichung (2.22) wird wiederum $S(E, E') = \bar{S}(E, E') \cdot v(E')$ eingesetzt:

$$\bar{F}(E) = P(E) - \int_{E' > E} \frac{\lambda_{tot}(E) \cdot S(E, E')}{v(E')} dE' \quad (2.26).$$

¹ In Kapitel 4.2.2 wird zur Demonstration der Maximum-Entropie-Methode an der Silber-Fermikante ein konstanter Untergrund subtrahiert. Dieser Untergrund kommt jedoch durch die Dunkelzählrate des Spektrometers zustande.

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben Tougaard und seine Mitarbeiter die Verlustprozesse untersucht. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei Tougaard [1988]. Auf Basis einer Vielzahl Energieverlustspektren von Metallen entwickelten sie eine 'universelle' empirische Form der Streufunktion [Tougaard 1987]

$$\frac{\lambda_{\text{tot}}(E) \cdot S(E, E')}{v(E')} = \frac{B_T(E - E')}{[C_T + (E' - E)^2]^2} \quad (2.27).$$

$B_T \approx 2866 \text{ eV}^2$ und $C_T \approx 1643 \text{ eV}^2$ ergeben sich aus Mittelung von Meßergebnissen an Gold, Silber und Kupfer. Außerdem lassen sich in B_T auch noch elastische Streuvorgänge berücksichtigen [Dwyer und Matthew 1988]. B_T wird deshalb häufig als Fitparameter freigehalten. Für Metalle zeigen sich kaum Unterschiede zwischen Shirley- und Tougaard-Untergrundabzug [Seah 1990a, Hüfner 1995].

Eine weitere, deutlich bessere Berücksichtigung des Untergrunds ist möglich, wenn die Energieverlust-Funktion direkt gemessen werden kann, z.B. mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Diese wird dann anstatt der 'universellen' Streufunktion in (2.26) eingesetzt [Hüfner 1995].

2.3.2 Konzentrationsbestimmung

Die Intensität I , die bei einer Bindungsenergie gemessen wird, läßt sich quantitativ berechnen [Seah 1990a]. Bei einer homogenen Probe wird für Photoelektronen aus der inneren Schale X mit kinetischer Energie E_{AX} des Elements A in der Festkörperstruktur M ein Photostrom I_{AX} im Elektronen-Emissionswinkel θ zur Oberflächennormalen gemessen, von

$$I_{AX} = \sigma_{AX}(h\nu) D(E_{AX}) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_{AX}(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{w=-\infty}^{\infty} J_0(w\gamma) T(w\gamma\phi E_{AX}) \cdot \int_{z=0}^{\infty} N_{AX}(wyz) e^{-z/\lambda_M(E_{AX})\cos\theta} dz dw dy d\phi d\gamma \quad (2.28).$$

$\sigma_{AX}(h\nu)$ ist der quantenmechanische Wirkungsquerschnitt für die Emission von Photoelektronen aus dem Niveau X eines Atoms des Elements A nach Aufnahme eines Photons mit der Energie $h\nu$ (siehe Abbildung 2.3). $D(E_{AX})$ ist die Ausbeute des Spektrometers pro übertragenem Photoelektron mit kinetischer Energie E_{AX} . $L_{AX}(\gamma)$ ist die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Photoemission eines Atoms [Feilman et al. 1976]. $J_0(w\gamma)$ ist der Fluß der charakteristischen Röntgenlinie pro Probeneinheitsfläche. Die Apparatefunktion des Spektrometers wird durch $T(w\gamma\phi E_{AX})$ wiedergegeben. Die Anzahl der Atome des Elements A im Volumenelement (wyz) beschreibt deren Dichte $N_{AX}(wyz)$. $\lambda_M(E_{AX})$ ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen mit Energie E_{AX} aus der Festkörperstruktur M .

Für eine homogene Probe ergibt sich das Integral über die Tiefe z für Element A zu

$$\int_{z=0}^{\infty} N_{AX}(wyz) e^{-z/\lambda_M(E_{AX})\cos\theta} dz = N_{AX} \lambda_M(E_{AX}) \cos\theta \quad (2.29).$$

In dieser Arbeit werden die relativen Elementkonzentrationen in einer Probe bestimmt. Die spektrometerspezifischen Größen lassen sich deshalb im element- und energieabhängigen Empfindlichkeitsfaktor S zusammenfassen [Wagner et al. 1981]:

$$I_{AX} = N_{AX} \cdot S_{AX} \quad (2.30).$$

Das relative Konzentrationsverhältnis zweier Elemente A und B in einer homogenen Probe, deren Intensitäten I_{AX} bzw. I_{BY} der Photoelektronen aus den inneren Schalen X bzw. Y gemessen werden, ergibt sich damit zu:

$$N_{AX}/N_{BY} = \frac{I_{AX}/S_{AX}}{I_{BY}/S_{BY}} \quad (2.31).$$

Weglängen λ und Wirkungsquerschnitte σ der Elektronen variieren je nach verwendetem Material. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Verhältnisse der beiden Größen σ_A/σ_B und λ_A/λ_B nahezu konstant bleiben [Wagner et al. 1981, Moulder et al. 1992, Barr 1994].

Die Gesamtkonzentration C aller Elemente i in der Probe ist $\sum_i C_i = 1$. Die relative Konzentration C_A des Elements A in der Probe berechnet damit sich zu:

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (2.32),$$

wobei über sämtliche Elemente i summiert wird.

Aus den Intensitäten der gemessenen Spektralbereiche werden die relativen, atomaren Konzentrationen der Elemente in der untersuchten Probe gewonnen. Dazu werden die Peakflächen in den jeweiligen Spektralbereichen bestimmt und mit den jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren S gewichtet.

2.3.3 Dünne und monoatomare Schichten

Siegbahn und Mitarbeiter haben als erste durch Variation des Winkels θ zwischen Probenoberflächennormaler und Detektor Oberflächen tiefenaufgelöst charakterisiert [Siegbahn et al. 1970a,b]. Eine vollständige Beschreibung der Meßmethode und der Analyse der Spektren findet sich bei Wheeler und Pepper [1987] sowie bei Verpoort et al. [1996].

Ein Photoelektron wird in der Tiefe $z = \lambda_A \cdot \cos\theta$ erzeugt. λ_A ist die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons. Photoelektronen, die aus einer Oberflächenschicht A der Dicke d_A unter einem Winkel θ zur Oberflächennormalen austreten, werden im Detektor mit der Intensität I_A registriert. Schicht A befinde sich auf Substrat B . Daraus folgt für die gemessenen Intensitäten I_A bzw. I_B [Seah 1990a]:

$$I_A = I_A^0 \left(1 - e^{-\frac{d_A}{\lambda_{A,A} \cos\theta}}\right)$$

$$I_B = I_B^0 \cdot e^{-\frac{d_A}{\lambda_{B,A} \cos\theta}}$$
(2.33),

I_A^0 ist die Intensität des reinen Substrats und I_B^0 die Intensität der reinen Schicht. $\lambda_{A,A}$ und $\lambda_{B,A}$ sind die mittleren freien Weglängen der Elektronen der Elemente A und B in Schicht A.

Handelt es sich um eine teilweise Bedeckung des Substrats B mit Element A, so ergeben sich die Intensitäten der beiden Elementensignale bei einer relativen Bedeckung Λ_A zu:

$$I_A = \Lambda_A \cdot I_A^0 \left(1 - e^{-\frac{d_A}{\lambda_{A,A} \cos\theta}}\right)$$

$$I_B = I_B^0 \left(1 - \Lambda_A + \Lambda_A \cdot e^{-\frac{d_A}{\lambda_{B,A} \cos\theta}}\right)$$
(2.34).

Schließlich kann die relative Bedeckung Λ_A berechnet werden, wenn man das Intensitätsverhältnis I_A / I_B nach Λ_A umstellt:

$$\Lambda_A = \frac{I_A \cdot I_B^0}{I_B \cdot I_A^0 + I_A \cdot I_B^0} \left(1 - e^{-\frac{d_A}{\lambda_{B,A} \cos\theta}}\right)$$
(2.35).

2.4 Nichtlineare Kurvenanpassung

Ein Element geht oft gleichzeitig unterschiedliche chemische Bindungen ein, was sich im zugehörigen Spektralbereich in einer Überlagerung der Spektren zu den jeweiligen Bindungstypen bemerkbar macht. So lassen sich z.B. im vorliegenden C 1s-Photoelektronen-Spektrum dem Kohlenstoff in Abbildung 2.8 drei unterschiedliche Bindungszustände zuordnen.

In diesem Unterkapitel wird die verwendete Routine erläutert, mit welcher die Kurvenformen den unterschiedlichen Bindungszuständen angeglichen werden. Sie beruht auf Arbeiten von Jennrich und Sampson [1968] sowie von Bevington [1969].

2.4.1 Grundlagen

Experimentell wird für ein bestimmtes Energieintervall ein Datensatz (X_i, Y_i) , $i = 1, \dots, n$, mit den Intensitäten Y_i an den Stützstellen X_i aufgenommen. Die Funktion $F(X_i, \bar{P})$ soll an diese Daten angepasst werden. Die Parameter P_j ($j = 1, \dots, m$) definieren die synthetisch erstellte Struktur. Ziel ist, jene synthetische Struktur zu gewinnen, welche die Daten 'am besten' repräsentiert, d.h. in diesem Fall, welche den mittleren quadratischen Fehler (EMS, 'Error Mean Square') minimiert:

$$EMS = \frac{1}{(n-m)} \sum_{i=1}^n \left\{ W_i [F(X_i, \bar{P}) - Y_i]^2 \right\}$$
(2.36).

$W_i = Y_i^{-1}$ ist hierbei ein Gewichtungsfaktor. Konkret ergibt sich $F(X_i, P_j)$ als Summe der zu den n_b Bindungszuständen verwendeten Kurven $B(X_i, Q)$, wobei Q jene Parameter sind, welche B charakterisieren:

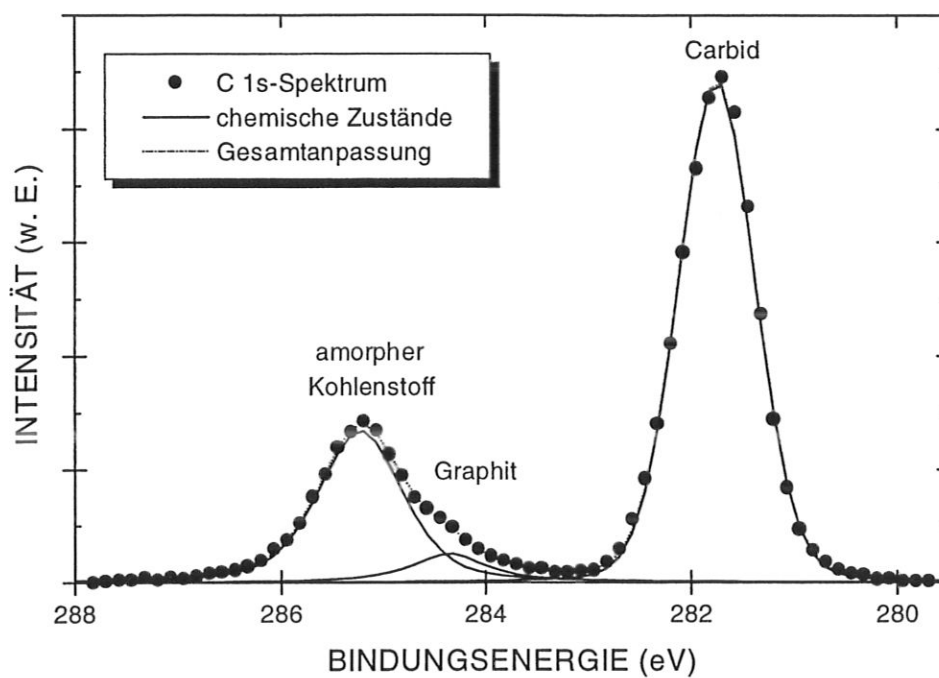


Abbildung 2.8: C 1s-Spektralbereich einer mit elementaren Kohlenstoff angereicherten Titancarbidsschicht, die einen weiteren Kohlenstoffzustand aufweist (später als amorpher Kohlenstoff identifiziert).

$$F(X_i, \bar{P}) = \sum_{k=1}^{n_b} B_k(X_i, Q) \quad (2.37).$$

EMS wird mit einer modifizierten Gauß-Newton-Routine zur nichtlinearen Kurvenanpassung minimiert.

2.4.2 Fitfunktionen

Die Spektren der Photoelektronen werden durch die in guter Näherung gaußförmige Apparaturfunktion des Spektrometers verbreitert.

Gauß'sche Approximation

$$B(X_i, Q) = H \cdot e^{-\ln 2 \cdot \left[\frac{2(x_i - PP)}{FWHM} \right]^2} \quad (2.38).$$

$B(X_i, Q)$ ist der Funktionswert bei der Bindungsenergie X_i , H die Peakhöhe, PP die Bindungsenergie im Schwerpunkt und $FWHM$ die Halbwertsbreite des Peaks.

Gauß-Lorentz-Approximation (verbreitertes intrinsisches Spektrum)

$$B(X_i, Q) = H \left\{ PG \cdot e^{-\ln 2 \cdot \left[\frac{2(x_i - PP)}{FWHM} \right]^2} + \frac{1 - PG}{\left[1 + \frac{2(X_i - PP)}{FWHM} \right]^2} \right\} \quad (2.39).$$

Der erste Term in der Klammer repräsentiert die Gaußkurve, deren Anteil an der gesamten Kurve PG beträgt. Der Gaußanteil PG kann zwischen 0 und 1 variieren. Der zweite Term repräsentiert das intrinsische Spektrum der Photoelektronen in Form einer Lorentzkurve. Ihr Anteil an der gesamten Kurvenform wird durch den Lorentzanteil $(1 - PG)$ gewichtet. Die Halbwertsbreite (FWHM) wird dem dominierenden Term zugeordnet.

Asymmetrische Gauß-Lorentz-Approximation für Leiter

$$B(X_i, Q) = H \left\{ PG \cdot e^{-\ln 2 \cdot \left[\frac{2(x_i - PP)}{FWHM} \right]^2} + \frac{1 - PG}{\left[1 + \frac{2(X_i - PP)}{FWHM} \right]^2} + TAIL \right\} \quad (2.40).$$

Die ersten beiden Terme in der Klammer sind die aus Gleichung (2.39) übernommenen Gauß- und Lorentzfunktionen.

$$TAIL = \begin{cases} TS \left(1 - e^{-\ln 2 \cdot \left[\frac{2(x_i - PP)}{FWHM} \right]^2} \right) e^{-\frac{6.9}{TL} \cdot \frac{2(X_i - PP)}{FWHM}}, & \text{für } x > PP \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.41).$$

$TAIL$ repräsentiert den asymmetrischen Anteil des Spektrums. Er ist gegeben durch die Parameter TL , entsprechend der $TAIL$ -Länge in Halbwertsbreiten und TS , entsprechend des $TAIL$ -Anteils an der gesamten Peakform (zwischen 0 und 1).

2.5 Oberflächenzerstäubung

Typische mittlere freie Weglängen von Photoelektronen mit 1 keV kinetischer Energie liegen im Festkörper um 15 Å, entsprechend etwa vier Atomlagen. Durch Messung von winkelabhängigen Spektren ist es damit möglich, die Konzentrationsverteilung in einem Tiefenbereich zwischen etwa einer bis hin zu ungefähr zwanzig Atomlagen zu bestimmen (siehe Kapitel 2.3.3). Darunter sind zerstörungsfreie Verfahren zur Charakterisierung der Probe wegen der mit steigender Tiefe exponentiell abfallenden Signalintensität nicht mehr anwendbar. Andererseits können durch Oberflächenzerstäubung und XPS auch die tieferen Lagen einer Probe untersucht werden. Die verwendete XPS-Apparatur ist dazu mit einer Ar^+ -Ionenkanone ausgestattet.

Das Maß für die Effektivität des Zerstäubungsvorgangs ist die Zerstäubungsausbeute, definiert als der Quotient aus der Anzahl der zerstäubten Teilchen zur Anzahl der einfallenden

Ursachen für begrenzte Tiefenauflösung Δz	Korrelation mit der Sputtertiefe z	Literatur
Austrittstiefe der Photoelektronen	$\Delta z_{\lambda} \approx 10-40 \text{ \AA}$	[Tanuma et al. 1991]
statistischer Zerstäubungsprozeß	$\Delta z_S \propto \sqrt{z}$	[Hofmann 1985]
Ausbildung von Oberflächenstrukturen (Kegel, Facetten)	$\Delta z_C \propto z$	[Hofer und Liebl 1975], [Hofer und Martin 1978]
Ion Mixing, Knock-In Effekt	$\Delta z_K = \text{const.}$	[Petrakian und Renucci 1988]
ionenstrahlinduzierte Diffusion	$\Delta z_D \approx \sqrt{z}$	[Hofmann und Sanz 1984]

Tabelle 2.1: Ursachen der begrenzten Tiefenauflösung Δz und deren Korrelation mit der Tiefe z .

Teilchen. Die Zerstäubungsausbeute ist abhängig von Beschußwinkel und Beschußenergie. Sie bestimmt die Abtragungsrate und damit die Umwandlung von einer Zeit- in eine Tiefenskala [Hofmann 1994]. Bei der Zerstäubung von mehrkomponentigen Systemen weichen die Zerstäubungsausbeuten der einzelnen Komponenten durch präferentielle Zerstäubung gewöhnlich voneinander ab [Eckstein et al. 1993]. Oberflächen- und Volumenzusammensetzung sind unterschiedlich. In dieser Arbeit werden Tiefenprofile bei Raumtemperatur an Titan-Kohlenstoffgemischen durchgeführt. Die Argonionen werden dazu auf 3 keV beschleunigt. Die Zerstäubungsausbeute bei 3 keV Ar⁺-Beschuß und Raumtemperatur liegt für metallisches Titan um etwa einen Faktor zwei höher als für Graphit [Yamamura et al. 1983, Yamamura und Tawara 1995]. An TiC wurde bei Raumtemperatur keine präferentielle Zerstäubung einer Komponente bei Beschuß mit 3 keV-Ar⁺-Ionen beobachtet; nach H⁺- und He⁺-Beschuß reicherte sich allerdings Titan an der Oberfläche an [Fukuda et al. 1982, Kang et al. 1983]. Für 0,5 keV-Ar⁺-Beschuß zeigte sich dasselbe Bild, was darauf schließen läßt, daß bei Titancarbid für die präferentielle Zerstäubung mit Ag⁺-Ionen die Bindungsenergie gegenüber dem Masseneffekt dominiert [Varga und Taglauer 1981]. Die mittlere Stromdichte bei 2x2 mm² zerstäubter Oberfläche beträgt etwa 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, womit Abtragungsrate in der Größenordnung von 0,1 $\text{\AA}/\text{s}$ erreicht werden. Die Abtragungsrate ist direkt proportional zum Ionenfluß und umgekehrt proportional zur Dichte der beschossenen Probe.

In Tabelle 2.1 sind die Einflüsse auf die Oberflächentopographie aufgelistet, welche bei der Messung von Tiefenprofilen auftreten. Näherungsweise läßt sich für die Tiefenauflosungsfunktion eine Gauß-Verteilung annehmen, deren Halbwertsbreite $\sigma = \Delta z/2$ ein Maß für die Tiefenauflosung ist [Hofmann 1985, Hofmann 1990].

Kapitel 3

Apparativer Aufbau

3.1 Aufbau des Spektrometers

Sämtliche XPS-Messungen dieser Arbeit wurden an einer kommerziellen XPS-Apparatur durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein 'Multiple Technique Small Area ESCA Electron Spectrometer PHI Model 5600 ESCA' der Firma Physical Electronics GmbH. Die Apparatur ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt und wird im folgenden näher erläutert [Perkin Elmer 1992a].

3.1.1 Vakuumkammer und Probenmanipulation

Pumpsystem des Rezipienten

Im Rezipienten {1} sorgt eine Ionenzerstäuberpumpe {2} mit der Pumpleistung 220 l/s für einen Basisdruck von unter 1×10^{-9} mbar und für stabiles Ultrahochvakuum (UHV) während der Oberflächenzerstäubung. Sie wird von einer Titansublimationspumpe {3} unterstützt. Bei der Titansublimationspumpe beruht die Pumpleistung auf der Absorption von Gasen. Die Titanstäbe der Sublimationspumpe werden wöchentlich mindestens einmal fünf Minuten zugeschaltet, um eine stabil getternde Ti-Oberflächenbedeckung im Pumpenbereich zu garantieren. Die Zerstäuberpumpe erzeugt die aktive Oberfläche durch Kathodenzerstäubung; das Restgas wird ionisiert und entlang der Magnetfeldlinien in den Festkörper eingeschossen [Wutz et al. 1985]. Durch eine Kühlfalle {4} läßt sich der Basisdruck weiter herabsetzen.

Druckmeßsystem des Rezipienten

Der Druck im Rezipienten wird mit einem Glühkathoden-Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert) {5} gemessen. Das Druckmeßgerät erfaßt einen Bereich von $1,3 \times 10^{-3}$ mbar bis $1,3 \times 10^{-11}$ mbar.

Probentransfersystem

Das Probentransfersystem ist so konzipiert, daß während der Probenübergabe das UHV erhalten bleibt. In der Schleusenkammer wird die auf einem Halter befestigte Probe in den Transferstab {6} eingesetzt. Der Transferstab aus Edelstahl ist durch eine Teflondichtung druckisoliert. Eine Turbomolekularpumpe {7} (60 l/s) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe {8} evakuiert die Schleusenkammer {9} bis auf einen Druck unterhalb 1×10^{-7} mbar. Nach Öffnen der Schleuse {10} zwischen Vorkammer und Rezipienten wird die Probe mit dem Transferstab an den Manipulator {11} übergeben.

Das Transfersystem Spektrometer-Präparationskammer wird in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

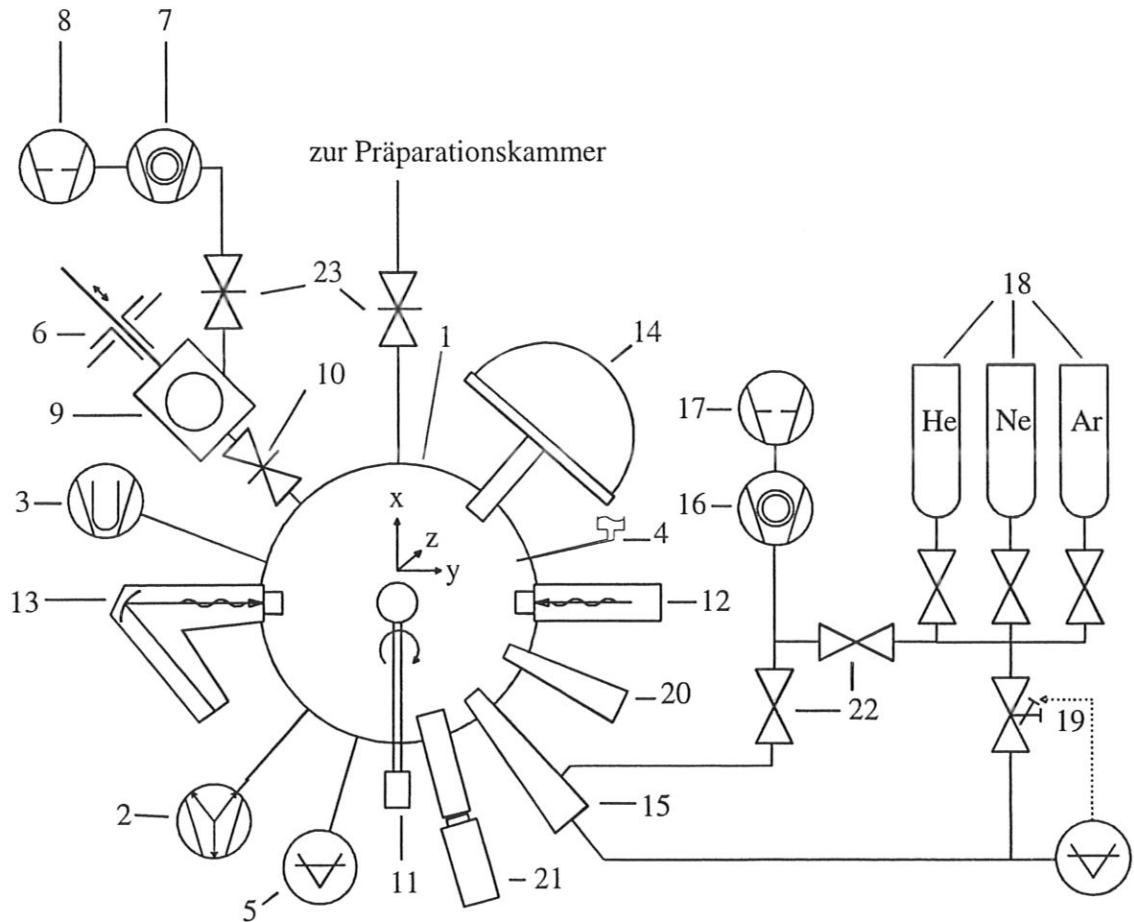


Abbildung 3.1: Aufbau der XPS-Apparatur

- | | |
|-------------------------------|---|
| { 1 } Rezipient | { 13 } Al-Röntgenquelle mit Monochromator |
| { 2 } Ionengetterpumpe | { 14 } Halbkugelanalytator |
| { 3 } Titansublimationspumpe | { 15 } differentiell gepumpte Ionenquelle |
| { 4 } Kühlfalle | { 16 } Turbomolekularpumpe |
| { 5 } Ionisationsmanometer | { 17 } Drehschiebervakuumpumpe |
| { 6 } Probentransfersystem | { 18 } Gaspatronen zur Ionenquelle |
| { 7 } Turbomolekularpumpe | { 19 } regelbares Dosierventil |
| { 8 } Drehschiebervakuumpumpe | { 20 } Elektronendusche |
| { 9 } Schleusensystem | { 21 } Videokamera |
| { 10 } Absperrschieber | { 22 } Absperrventile |
| { 11 } Probenmanipulator | { 23 } Absperrschieber |
| { 12 } Standardröntgenquelle | |

Manipulator des Rezipienten

Am Manipulator des Rezipienten {11} ist die Probe in allen drei Raumrichtungen beweglich. Sie läßt sich um jene Probenlängsachse drehen, die den Winkel zwischen Probenoberflächennormalen und Analysator definiert. Durch das Kühlmodul am Manipulator ist es möglich, die Probe auf Temperaturen bis etwa $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu kühlen. Kühlfalle und Manipulator sind dazu mit einem Kupferband gekoppelt. Das Heizmodul erlaubt Proben bis etwa $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erhitzen. Die Strahlungsheizung erfolgt von der Rückseite des Probenhalters über ein Tantalfilament, welches sich auf einem Bornitrid-Isolator befindet. Ein NiCr/Ni-Thermoelement mißt nahe der Probe am Probenhalter die Probentemperatur.

Videokamera

Mit einer Videokamera {21} kann die Probe 7- bis 45-fach vergrößert auf einem Bildschirm beobachtet werden. Die Tiefenschärfe bei höchster Vergrößerung beträgt $230\text{ }\mu\text{m}$. Damit wird die Justage der Probe auf die Fokusebene des Spektrometers erleichtert.

3.1.2 Röntgenquellen

Standardröntgenquelle

Die wassergekühlte Doppelanode der Standardröntgenquelle {12} ist örtlich getrennt mit Al bzw. Mg beschichtet. Je nach Betriebsart wird durch das jeweilige Filament die gewünschte Röntgenstrahlung emittiert. Die Halbwertsbreiten der charakteristischen Röntgenstrahlung betragen $0,85\text{ eV}$ für die Al $K\alpha_{1,2}$ -Linie bei $1486,6\text{ eV}$ und $0,74\text{ eV}$ für die Mg $K\alpha_{1,2}$ -Linie bei $1253,6\text{ eV}$ [Schweppe et al. 1994]. Es lassen sich auf jede Anode 400 W Maximalleistung einspeisen. Die Anoden werden mit einer Dauerleistung von 300 W (20 mA , 15 kV) betrieben, was einen Kompromiß zwischen Strahlungsintensität und Lebensdauer darstellt. Ein dünnes Aluminiumaustrittsfenster verhindert sowohl die Kontamination der Anoden z.B. während der Tiefenprofilanalyse, als auch die Erwärmung der Probe durch das Filament. Außerdem wird durch die Al-Folie ein Großteil des Bremsstrahlungsuntergrundes absorbiert.

Al-Röntgenquelle mit Monochromator

Der Monochromator wird von einer Al-Röntgenquelle bestrahlt {13}. Die Al-Anode ist, wie die Standardquelle, wassergekühlt. Ein 2 mm - und ein 7 mm - Wolframfilament erlauben eine fokussierte bzw. diffuse Beleuchtung der zu untersuchenden Oberfläche. Die Al-Quelle kann mit einer Maximalleistung von 350 W (2 mm -Filament) bzw. 600 W (7 mm -Filament) betrieben werden.

Der Monochromator besteht aus einer toroidal gekrümmten (100)-orientierten Quarzkristalloberfläche, die mit der Röntgenquelle und der Probe einen Rowlandkreis von 500 mm Durchmesser bildet (siehe Abbildung 3.2). Durch das starke Streuverhalten des Quarzes und die Wahl der geometrischen Parameter nach dem Bragg'schen Gesetz werden die Aluminium $K\alpha_{3,4}$ -, $K\alpha_{5,6}$ - und $K\beta$ -Röntgenlinien sowie das Al-Bremsspektrum eliminiert.

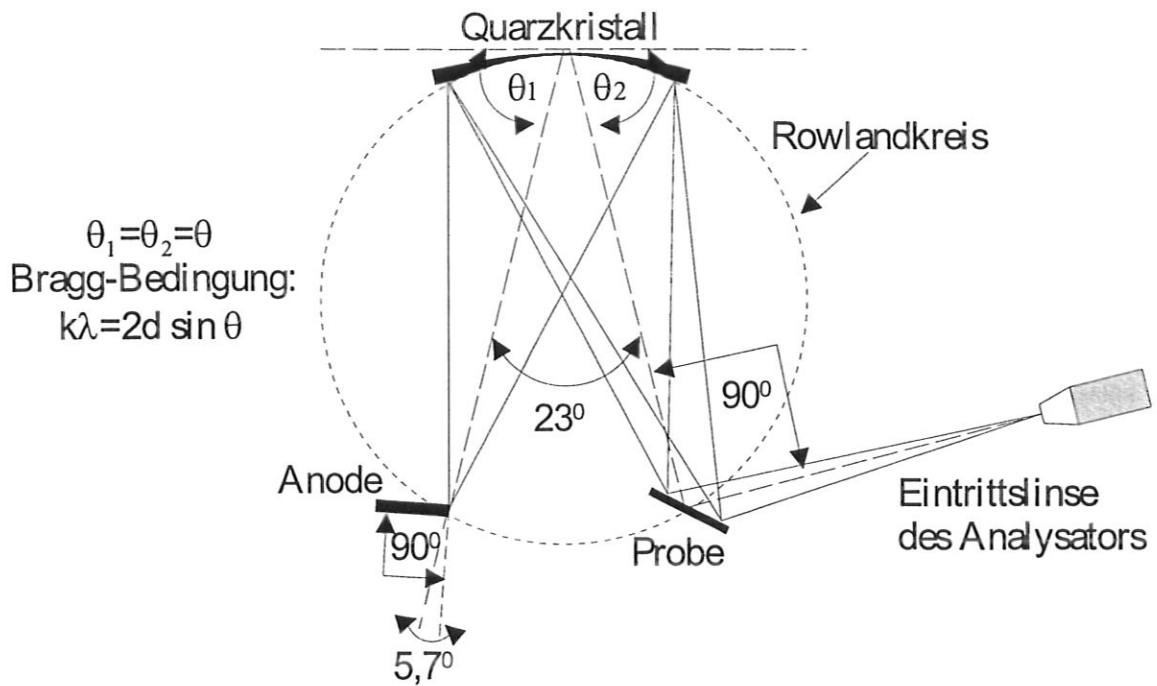


Abbildung 3.2: Strahlengang unter Verwendung des Al K α -Monochromators. Anode, Monochromatorkristall und Probe sind so auf einem Rowlandkreis mit 500 mm Durchmesser angeordnet, daß die Bragg-Bedingung erfüllt wird. Der Monochromator sieht die Anode in einem streifenden Winkel von 5,7°.

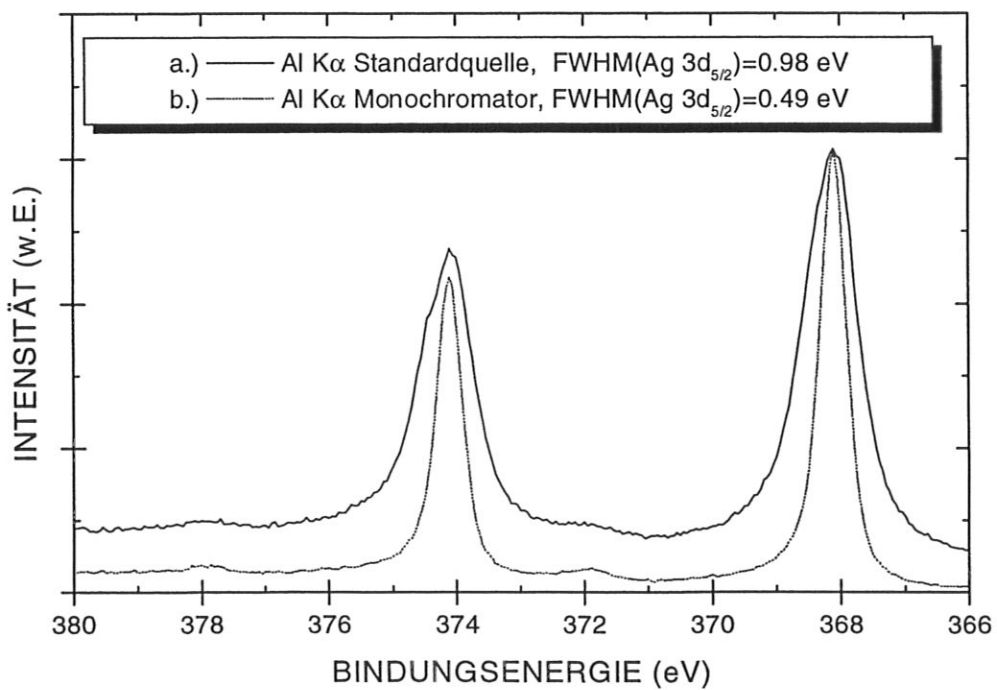


Abbildung 3.3: Spektren des 3d-Bereichs einer reinen Silberprobe, aufgenommen mit a.) der Al-Standardquelle und b.) der monochromatisierten Al K $\alpha_{1,2}$ -Linie. Durch Verwendung des Monochromators ergeben sich deutlich schmalere Peaks. (5,85 eV Pass Energie, 50 meV Schrittweite, Apertur 4)

In dieser Arbeit wird die Röntgenstrahlung mit dem 2 mm-Filament erzeugt. Die Anode befindet sich in einem Winkel von $5,7^{\circ}$ zum Monochromator: Al $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung wird von einem Anodenfleck mit effektiv 0,20 mm Durchmesser emittiert. Probe und Anode bilden mit dem Monochromator einen Winkel von 23° . Damit ist die Bragg-Bedingung $k\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$ erfüllt. Für das Maximum erster Ordnung, $k=1$, der Al $K\alpha_1$ -Wellenlänge λ von $8,34 \text{ \AA}$ und einem Netzebenenabstand von $4,255 \text{ \AA}$ beträgt der Bragg-Winkel $\Theta = 78,5^{\circ}$. Der Eintrittsspalt des Analysators liegt im 90° -Winkel zum auf die Probe einfallenden Röntgenstrahl.

In Abbildung 3.3 sind mit Standardquelle und Monochromator aufgenommene Bindungsenergiespektren der Ag 3d-Photoelektronen dargestellt. Bei identischer Einstellung des Spektrometers ist eine deutliche Steigerung des Auflösungsvermögens mit Monochromator zu beobachten. Die Halbwertsbreite der Ag $3d_{5/2}$ -Linie verringert sich von 0,98 eV auf 0,49 eV.

3.1.3 Energieanalysator

Der Halbkugelanalysator {14} ist im wesentlichen aus drei Teilen aufgebaut: Eintrittslinse, elektrostatischer Kugelanalysator und Detektor.

Die Eintrittslinse des Analysators bildet mit der einfallenden, monochromatischen Röntgenstrahlung einen Winkel von 90° . Die Linse arbeitet in zwei Schritten. Der erste Schritt definiert die analysierte Probenoberfläche zwischen $150 \mu\text{m}$ Durchmesser und $1 \text{ mm} \times 3,5 \text{ mm}$ durch die Wahl der gewünschten Apertur. Im zweiten Schritt erfolgt die Fokussierung der Elektronen auf die Eintrittsebene des Halbkugelanalysators.

Der Analysator wird im FAT-Modus betrieben ('Fixed Analyzer Transmission'). Die Elektronen werden durch Anlegen eines Abbrems- bzw. Beschleunigungspotentials auf die gewünschte Pass Energie E gebracht. Die Pass Energie, also die Energie, bei welcher die Elektronen den Analysator durchlaufen können, wird konstant gehalten. Somit erreicht man eine konstante Auflösung ΔE des Analysators, die durch die geometrischen Abmessungen des Analysators, die Öffnungsweite des Eintrittsspalt w und den Eintrittswinkel α_{\max} gegeben ist [Sevier 1972]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w}{a+b} + \frac{\alpha_{\max}^2}{4} \quad (3.1),$$

a ist der innere, b ist der äußere Radius des Analysators. Speziell für den verwendeten Analysator ergibt die Energieauflösung in Abhängigkeit von der Pass Energie E :

$$\Delta E = 0,015 \cdot E \quad (3.2).$$

Die Auflösung nimmt daher mit abnehmender Pass Energie zu. Im FAT-Modus ist die Transmission des Spektrometers proportional zum Quadrat der Passenergie und indirekt proportional zur kinetischen Energie der Elektronen. Es gilt, je nach Problemstellung einen Mittelweg zwischen Transmission und Auflösung des Analysators zu finden.

Zum Nachweis der Elektronen dient ein Elektronenvervielfacher, der dem Halbkugelanalysator nachgeschaltet ist.

3.1.4 Auflösungsvermögen des Spektrometers

Die verwendeten Pass Energien des Analysators bei hoher Auflösung betragen 2,95 eV, 5,85 eV und 11,75 eV, was einer Auflösung des Analysators von respektive 0,04 eV, 0,09 eV und

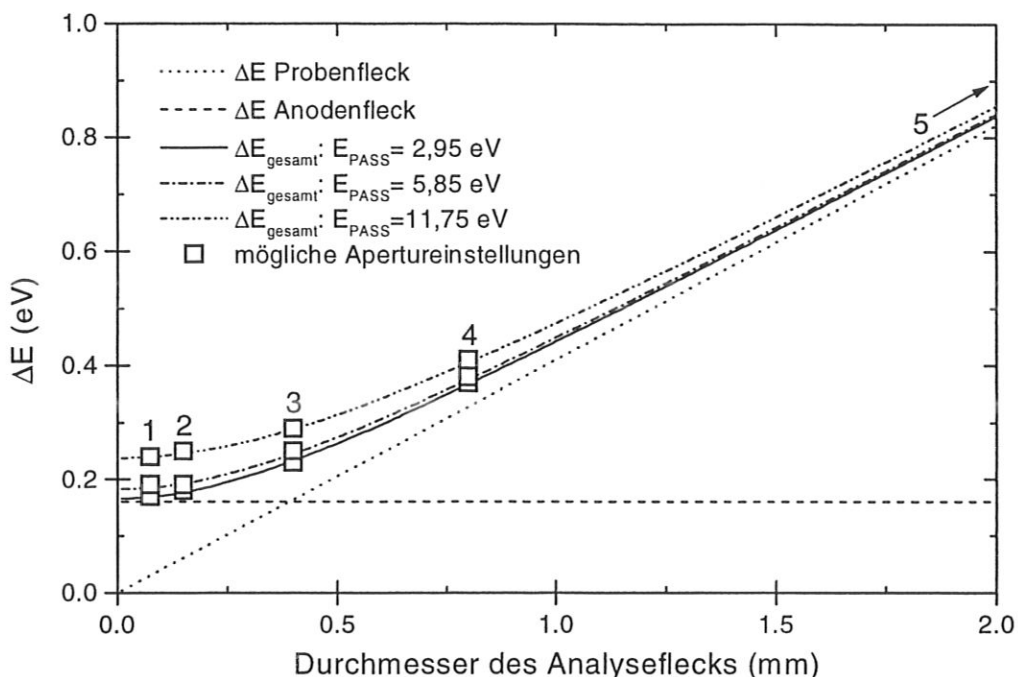


Abbildung 3.4: Theoretisches Auflösungsvermögen des Spektrometers unter Verwendung des Monochromators mit Al-Anode und 2 mm-Filament. Mit steigender Apertur (1 bis 5) erhöht sich der Durchmesser der analysierten Oberfläche. Die Energieauflösung bei Apertur 1 ist hauptsächlich durch die Anodenfleckgröße und die Pass Energie begrenzt. Für größere Aperturen nähert sich das Auflösungsvermögen der durch die analysierte Probenoberfläche gegebenen Energiedispersion. Das Auflösungsvermögen bei Wahl von Apertur 5, entsprechend einem Analysefleck von 1 mm x 3,5 mm liegt über 2 eV und somit außerhalb des Bereichs dieser Darstellung.

0,18 eV entspricht. Die resultierende Energiedispersion ΔE des Spektrometers ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei Apertur 1 ist die Auflösung nahezu nur von der Energiedispersion des Anodenflecks, 0,15 eV, und der Analysatordispersion bestimmt. Die Energieauflösung des Monochromators ist laut Hersteller auf 0,2 eV begrenzt [Perkin Elmer 1992b]. Eine höhere Apertur, entsprechend einer größeren Analysefläche, vermindert das Auflösungsvermögen. Allerdings erhöht sich die Zählrate proportional zum Zuwachs der analysierten Fläche, also mit größerer Apertur.

3.1.5 Ionenquelle und Elektronendusche

Ionenquelle

Eine differentiell gepumpte Ionenkanone {15}, {16}, {17} dient zur Oberflächenzerstäubung mit Edelgasionen {18}. Im Tiefenprofil-Modus alternieren Oberflächenzerstäubung und XPS-Oberflächenanalyse in gewählten Zeitintervallen. Mit den erhaltenen Tiefenprofilen ermittelt man die Zusammensetzung tieferliegender Schichten der Probe. Ein Thermoventil {19} regelt den Gas-einlaß zur Ionenquelle. Der Durchmesser des Argonstrahls beträgt 0,2 mm. Die Elektronik erlaubt die Zerstäubung von Probenoberflächen bis zu 10 mm x 10 mm durch Rastern des Ionenstrahls über die Probenoberfläche.

Elektronendusche

Wird ein Isolator als Probe verwendet, so lädt sich seine Oberfläche aufgrund der Elektronen-emission positiv auf, was eine virtuelle Verschiebung der Bindungsenergien im Photoelektronenspektrum bewirkt. Die Elektronendusche {20} flutet den Isolator mit niederenergetischen Elektronen. Damit wird annähernd eine Neutralisation der positiven Aufladung von Probenoberflächen erreicht. In dieser Arbeit mußte die Dusche nicht eingesetzt werden.

3.1.7 Datenerfassung und -analyse

Zur Datenerfassung und -analyse dient eine 'Apollo-HP 425' Workstation. Das installierte 'PHI-ACCESS'-Softwarepaket steuert die gesamte Hardware, speichert die Photoelektronenspektren und beinhaltet die Auswerteroutinen zur Analyse der Spektren. Außerdem steht ein spezielles Softwarepaket ('PHIMAT') zur Auswertung der Spektren am Personal Computer zur Verfügung.

3.2 Die Präparationskammer

3.2.1 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die kontrollierte Herstellung und Charakterisierung der Carbidbildung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten mittels XPS. Da Titan chemisch sehr reaktiv ist, mußte die gesamte Präparation im Ultrahochvakuum (UHV) stattfinden. Die Kammer ist zur Behandlung von Proben vorgesehen, die auch mit XPS analysiert werden. Ein Probentransfer soll daher nur vom Spektrometer aus erfolgen. Eine direkte Einschleusung der Proben von außen war nicht vorgesehen.

Das Kernstück der Präparationskammer besteht aus einem Metallverdampfer und dem Heizmodul. Die aufgedampften Schichten sollen dick genug sein, um einen Einfluß des Substrats im Photoelektronen-Spektrum völlig auszuschließen. Andererseits bedeutet eine Herstellung dicker Schichten einen raschen Verbrauch des Verdampfergutes. Das Metall müßte häufig gewechselt werden, das Vakuum der Präparationskammer würde oft gebrochen. Eine in-situ-Schichtdickenmessung während der Schichtherstellung war nicht vorgesehen. Die Schichtdicke des aufgedampften Titans wurde nach Durchführung des Experiments ex-situ mittels RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ermittelt¹. Die Substrate wurden bei

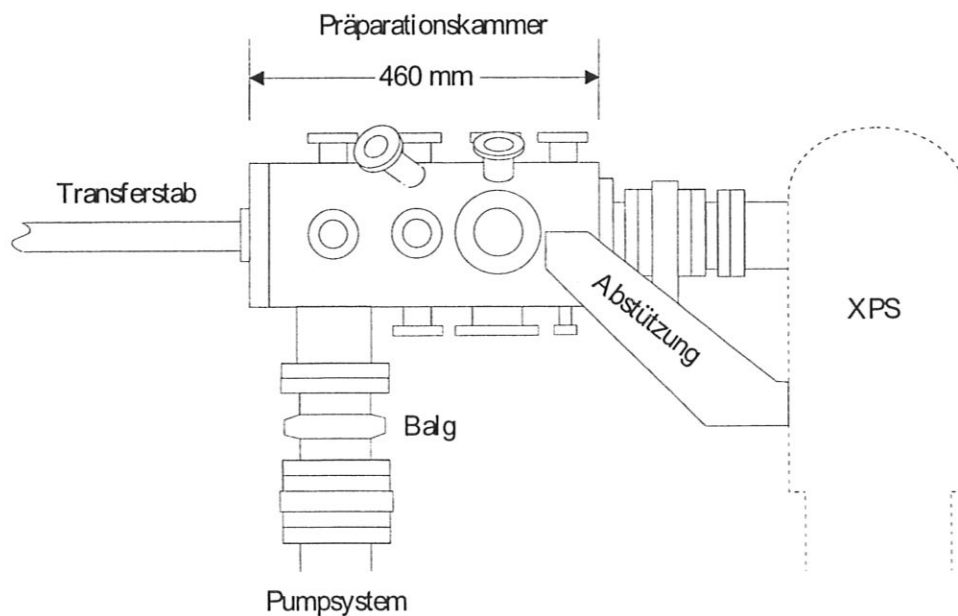


Abbildung 3.5: Skizze der Präparationskammer. Die Kammer ist von links an das Spektrometer angeflanscht.

¹Man mißt im Rückstreupektrum von ${}^4\text{He}^{++}$ die Flächendichte der Titanatome. Mit Hilfe der Dichte des reinen Titans ($2,1 \text{ g/cm}^3$ entsprechend $5,7 \times 10^{22} \text{ Teilchen/cm}^3$) läßt sich daraus die aufgedampfte Schichtdicke berechnen.

Raumtemperatur bedampft. Laut Phasendiagramm [Massalski 1990, (Abbildung 5.1)] setzt eine vollständige Carbidsierung erst bei rund 1600 °C ein. Die Heizung und auch die Temperaturmessung müssen daher diesen Temperaturbereich abdecken können. Zur Partialdruckmessung - z.B. zum Aufdampfen in O₂-Atmosphäre oder zur Erleichterung der Lecksuche - sollte ein Massenspektrometer vorhanden sein. Für weiterführende Arbeiten waren zusätzliche Gaseinlässe vorgesehen.

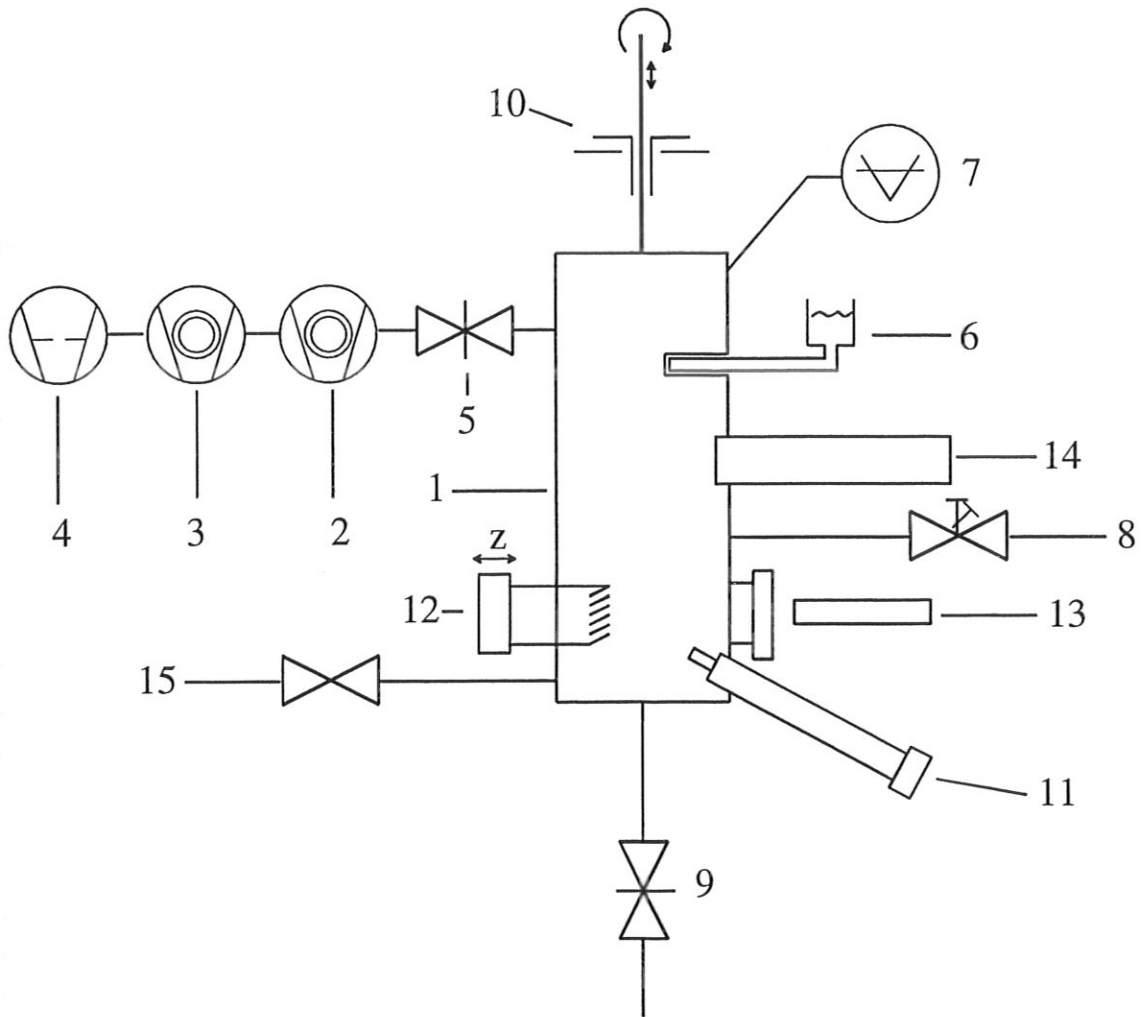


Abbildung 3.6: Aufbau der Präparationskammer

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| { 1 } Vakuumgefäß | { 9 } Transferschleuse |
| { 2 } Turbomolekularpumpe 1 | { 10 } Transfersystem |
| { 3 } Turbomolekularpumpe 2 | { 11 } wassergekühlter Verdampfer |
| { 4 } Drehschiebervakuumpumpe | { 12 } heizbarer Probenhalter |
| { 5 } Absperrschieber | { 13 } Infrarotpyrometer |
| { 6 } Kühlfalle | { 14 } Quadrupolmassenspektrometer |
| { 7 } Ionisationsmanometer | { 15 } Belüftungsventil |
| { 8 } regelbares Dosierventil | |

Nach diesen Anforderungen wurde die Kammer in Zusammenarbeit mit unserem Techniker Franz Schuster konzipiert und die im weiteren beschriebenen Geräte und Module aus-
gesucht.

3.2.2 Aufbau der Präparationskammer

Das Edelstahlgehäuse der Präparationskammer ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Skizze des im folgenden beschriebenen Aufbaus der Präparationskammer^{II}.

Pumpsystem

Der niedrige Basisdruck von unter 1×10^{-9} mbar in der Präparationskammer {1} wird mittels Turbomolekularpumpe (145 l/s) {2}, nachgeschalteter zweiter Turbopumpe {3} (30 l/s) und Drehschieberpumpe {4} erreicht. Der Basisdruck wird von H_2 bestimmt. Die zweite Turbomolekularpumpe steigert das H_2 -Kompressionsvermögen. H_2 wird während der Heizschritte bei hohen Temperaturen aus dem Kohlenstoffsubstrat getrieben. Unter Verwendung der LN_2 -Kühlfalle {6} sinkt der Basisdruck in der Kammer auf unter 5×10^{-10} mbar. Die Kühlfalle bindet vor allem Wasser, Kohlenmonoxid und Methan, die während der Heizschritte aus der Probe und durch die hohe Wärmeentwicklung aus den Edelstahlwänden der Präparationskammer entweichen können.

Druckmeßsystem

Ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert) {7} dient zur Druckmessung in der Kammer. Der Meßbereich liegt zwischen 1×10^{-2} mbar und 2×10^{-10} mbar. Durch automatischen Abgleich des Emissionsstroms in Abhängigkeit vom Kammerdruck arbeitet die Meßröhre immer im linearen Bereich. Am Steuergerät kann eine zum Druck lineare oder logarithmische Ausgangsspannung abgegriffen werden. Dieser Steuerausgang wird zur Druckregelung des Gaseinlasses {8} verwendet.

Probentransfersystem

Die Probenübergabe kann nur vom bzw. in das UHV-System des Spektrometers erfolgen. Präparationskammer und Spektrometer sind durch eine Schleuse mit integriertem UHV-Schieber-Ventil {9} miteinander verbunden. Der Schieber erlaubt die separate Belüftung beider Systeme. Der Transferstab {10} läßt sich in Richtung des Stabes bewegen, sowie um die Stablängsachse drehen.

Omicron-Verdampferquelle

Zur Herstellung der Titanschichten ist ein Omicron EFM-3 UHV-Verdampfer {11} eingebaut. Als Verdampfungsgut dient ein Titandraht (Reinheit 99,9 %) von 2 mm Durchmesser. Elektronen werden von einem Wolframfilament auf die Drahtspitze des Titandrahts beschleunigt. Der Titandraht fungiert als hochgelegte Anode mit Spannungen zwischen 0,7 kV und 1,0 kV. Der Elektronenbeschuß erhitzt die Titanspitze, Titan verdampft. Ein Teil des verdampften Materials wird durch die Austrittsöffnung der Verdampferquelle von 4 mm Durchmesser auf der Probe abge-

^{II} Die Komponenten werden im Text mit der jeweiligen Beschriftung aus Abbildung 3.6 versehen

schieden. Das Substrat liegt senkrecht zum Aufdampfkegel. Je nach eingestelltem Elektronenemissionsstrom und angelegter Anodenspannung, ergeben sich Aufdampfraten zwischen $2 \text{ \AA}/\text{min}$ und $10 \text{ \AA}/\text{min}$. Die aufgedampfte Fläche auf dem Substrat hat einen Durchmesser von 8 mm. Der Arbeitsabstand zwischen Verdampfer und Substrat beträgt 60 mm.

Heizbarer Probenhalter

Die Heizung der Probe {12} erfolgt durch Elektronenbeschuß der Probenrückseite. Die Gesamtoberfläche der verwendeten Graphitsubstrate beträgt 3 cm^2 . Der Strahlungsverlust ($\propto T^4$) führt bei hohen Temperaturen zu einer starken Wärmebelastung von Probenhalter und Präparationskammer. Ein möglichst schwacher Wärmekontakt zwischen Probe und Probenhalter wird durch spezielle Probenhalter gewährleistet. Alle hohen Hitzebelastungen ausgesetzten, leitenden Bauteile werden aus Tantal gefertigt. Tantal läßt sich ähnlich wie Stahl verarbeiten, besitzt einen hohen Schmelzpunkt ($2850 \text{ }^\circ\text{C}$) und ist gegenüber chemischen Einflüssen äußerst widerstandsfähig [Holleman und Wiberg 1985]. Als Isoliermaterial wird 'Stenan' gewählt. Stenan ist ein Aluminiumsilikat. Es nimmt nach dem Dichtbrand bei $1320 \text{ }^\circ\text{C}$ kein Wasser mehr auf und gibt im UHV kein Gas ab. Es ist wärmeleitfähig ($2,73 \text{ W/mK}$), hat einen spezifischen Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur von 10^{12} bis $10^{13} \text{ } \Omega\text{cm}$ und eine Durchschlagsfestigkeit von 150 kV/cm [Ceramtec 1994].

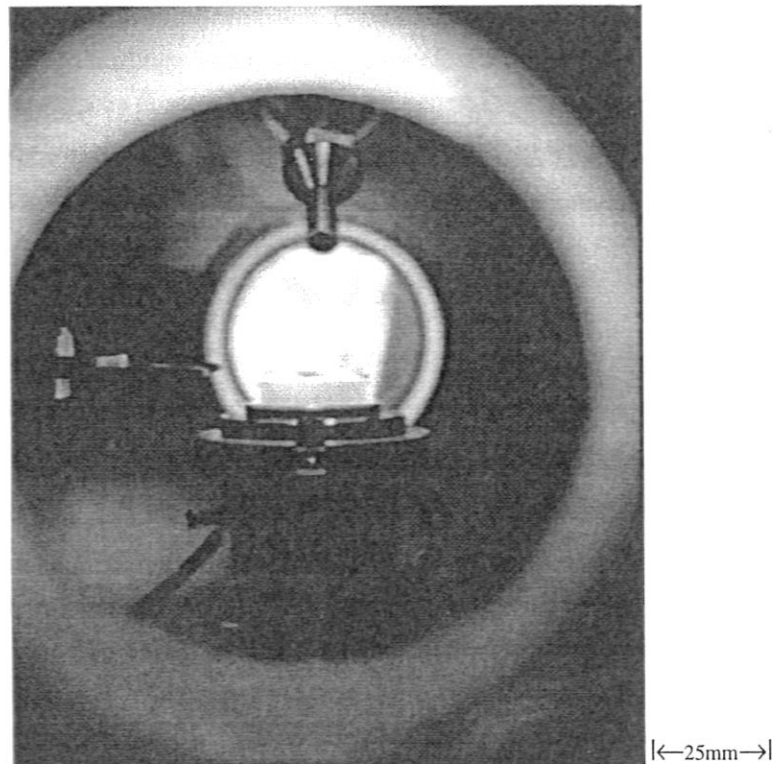


Abbildung 3.7: Blick in die Präparationskammer: Ein Graphitsubstrat wird gerade auf dem Probenhalter ausgeheizt. Der glühende Probenhalter (Bildmitte) liegt auf dem Heizmodul. Links ist der Transferstab zu sehen, von oben ragt die Omicron-Verdampferquelle in das Bild.

Das verwendete Filament, die Wendel einer Halogenlampe, wird bei $9,0 \text{ V}$ und $3,5 \text{ A}$ betrieben. Zur Kollimation des Elektronenstrahls dient ein Wehnelt-Zylinder, der auf einem posi-

tiven Potential zwischen 300 V und 1000 V liegt und 60 mA Strom ziehen kann. Die Probe selbst wird auf bis zu 3,0 kV hochgelegt. Dabei fließen annähernd 70 mA Strom, entsprechend einer an die Probe abgegebenen Leistung von knapp 200 W und einer Proben temperatur von 1500 °C.

Für Abbildung 3.7 wurde ein Graphitsubstrat während des Ausheizschritts photographiert. Es ist deutlich die starke Wärmeentwicklung am glühenden Tantal-Probenhalter zu sehen, der sich auf dem Heizmodul befindet. Seine Temperatur beträgt etwa 950 °C.

Infrarotpyrometer

Zur Temperaturmessung wird ein Infrarot-Pyrometer (IR-Pyrometer) {13} gewählt. Damit läßt sich durch ein MgF₂-Fenster von außen kontaktlos zur Probe die Temperatur zwischen 300 °C und 1600 °C messen. Das IR-Pyrometer ist durch einen Lichtleiter mit seinem Ausgabegerät verbunden. Bei Temperaturen oberhalb 800 °C kann die Eichung des IR-Pyrometers durch Temperaturabgleich mit einem Fadenstrahl-Pyrometer vorgenommen werden. Der Emissionsfaktor der Probenoberfläche läßt sich so am IR-Pyrometer der jeweiligen Probenoberfläche angleichen.

Quadrupolmassenspektrometer

Das Restgas wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer {14} analysiert. Es arbeitet im Vakuumbereich bis 1×10^{-8} mbar. Zusätzlich dient das Massenspektrometer als Sucher bei eventuell auftretenden Lecks.

Gaseinlässe

Die Präparationskammer läßt sich über einen Stickstoffeinlaß {15} belüften. Ein weiteres, steuerbares Ventil {8} ermöglicht eine gezielte Zugabe von Gasen (derzeit von Sauerstoff). Die Steuereinheit dieses Thermoventils bildet mit dem Drucksteuergerät einen Regelkreis.

Kapitel 4

Datenanalyse unter Verwendung der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verfälschen vor allem zwei Effekte das Meßergebnis:

1. die gemessenen Spektren der Photoelektronen weisen statistische Schwankungen auf,
2. die gemessenen Spektren der Photoelektronen sind durch die Apparatefunktion des Spektrometers verbreitert.

Um die Auswirkung von Punkt 1 zu vermindern, werden die Photoelektronen-Spektren mit hoher Intensität aufgenommen. Setzt man in Punkt 2 die Apparatefunktion des Spektrometers als bekannt voraus, so kann ihr Einfluß aus den Photoelektronen-Spektren entfaltet werden. Zusätzlich erlaubt Punkt 2 allerdings auch, die Apparatefunktion des Spektrometers zu rekonstruieren, wenn die theoretische Kurvenform des gemessenen Spektralbereichs bekannt ist.

Mathematisch führt der Meßprozeß 'XPS' zu einer Abbildung der Form

$$\begin{aligned} D &\stackrel{\text{'XPS'}}{\leftarrow} \vec{f} \\ D &= \vec{A} * \vec{f} \end{aligned} \tag{4.1}$$

Mittels einer Abbildungsfunktion \vec{A} wird die physikalische Größe \vec{f} auf die Daten D abgebildet. Ist die durch die Abbildungsfunktion \vec{A} gegebene Abbildungsmatrix \vec{A} schlecht konditioniert, d.h., variieren die Eigenwerte der Abbildungsmatrix über mehrere Zehnerpotenzen, liefert die direkte Inversion $\vec{f} = \vec{A}^{-1} \cdot D$ kein sinnvolles Ergebnis. Klassische Methoden [Carley und Joyner 1979] sind dann zum Scheitern verurteilt.

In diesen Fällen kann das Konzept der Maximalen Entropie (ME) nützlich sein. ME ist ein vielfach verwendetes Werkzeug in den verschiedensten Gebieten der Physik [Skilling und Gull 1985]. ME dient zur Bildrekonstruktion [Gull und Daniell 1978, Burch et al. 1983, Gull und Skilling 1985], zur Analyse astronomischer Daten [Gregory und Loredo 1992], zur Interpretation von hochaufgelösten Elektronen-Energieverlust-Spektren [Linden et al. 1997] oder zur Entfaltung von Ionenspektren [Fischer et al. 1995], um nur einige Beispiele zu nennen. Livesley und Smith [Livesey und Smith 1994] veröffentlichten einen Übersichtsartikel über die ME-Rekonstruktion von winkelaufgelösten XPS-Spektren zur Tiefenanalyse von oberflächennahen Schichten.

In Kapitel 4.1 soll ein kurzer Abriß über die Grundlagen der ME-Methode gegeben werden, welcher auf Übersichtsartikeln von W. von der Linden [1995] und S. F. Gull [1989] beruht. Zum besseren Verständnis wird - soweit möglich - ein Bezug zur Rekonstruktion der Apparatefunktion des Spektrometers hergestellt. Man sucht hier als physikalische Größe die Apparatefunktion \vec{f} . D wird in einem Spektralbereich gemessen, in welchem die Abbildungsfunktion \vec{A} als bekannt vorausgesetzt werden kann. Die Apparatefunktion \vec{f} kann somit entfaltet werden. Das ME-Verfahren wird dann in Kapitel 4.2 mit der Entfaltung von Silber-XPS-Spektren veranschaulicht.

4.1 Grundlagen

Für eine gegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung wurde der Informationsgehalt, respektive 'das Maß der Unordnung', von Shannon [1948] definiert durch

$$S = -\sum_i p_i \log(p_i), \quad \sum_i p_i = 1, \quad S \geq 0 \quad (4.2).$$

p_i sei eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die auf 1 normiert ist. In der Datenanalyse bestimmt die Entropie S den Informationsgehalt einer Rekonstruktion. Sie kann durchaus mit der Entropie S eines kanonischen Systems in der Thermodynamik verglichen werden. Das Maß S beschreibt in beiden Fällen die Unsicherheit eines Zustands wenn sämtlich bekannte Information über den Zustand genutzt wird. Spricht man thermodynamisch von einer hohen Unordnung, so ist in der Datenanalyse von einem hohen Informationsgehalt die Rede.

Das erste Ziel ist, die Apparatefunktion des Spektrometers zu bestimmen. Dazu wird die Fermikante einer Silberprobe gemessen. Die theoretische Fermikante setzt sich aus bekannten physikalischen Größen zusammen, d.h. dem Produkt aus der Zustandsdichte von Silber und der temperaturabhängigen Fermifunktion. Diese theoretische Fermikante wird durch die Apparatefunktion \vec{f} verschmiert. Die Apparatefunktion kann man folglich aus dem gemessenen Spektrum entfalten. Die Abbildungsmatrix \vec{A} wird aus der theoretischen Silber-Fermikante aufgebaut.

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen, liefert die direkte Inversion ein Ergebnis von \vec{f} , welches keine physikalisch interpretierbare Struktur erkennen läßt. Das Resultat streut zwischen 1×10^7 und -1×10^7 , während man für die Apparatefunktion nur positive Werte in der Größenordnung 1 erwartet. Die Eigenwerte der Abbildungsmatrix \vec{A} variieren über mehr als 10 Zehnerpotenzen. Die direkte Inversion der Apparatefunktion ist folglich ein sehr schlecht konditioniertes Problem. Um unphysikalische Strukturen bzw. sogar negative Werte, wie sie in Abbildung 4.1 zu sehen sind, in der Rekonstruktion zu verhindern, muß sowohl die Statistik der gemessenen Daten berücksichtigt als auch der Lösungsbereich eingeschränkt werden.

Das vorgestellte Verfahren baut auf der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie auf. Man sucht die Wahrscheinlichkeit $P(X|I)$, daß ein bestimmten Ereignis X eintritt, vorausgesetzt die Präposition I ist wahr. Grundlage zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit sind die Summen- und Produktregel der allgemeinen Wahrscheinlichkeitstheorie:

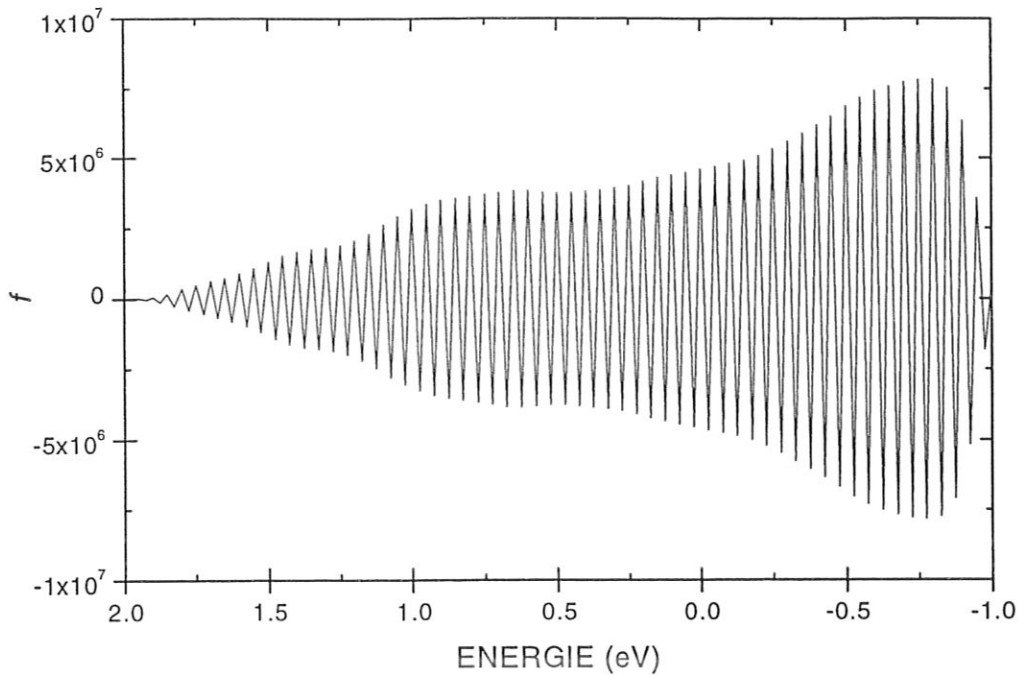


Abbildung 4.1: Direkte Lösung des Inversionsproblems $\vec{f} = \vec{A}^{-1} D$. \vec{f} ist die gesuchte Apparatefunktion. Die Abbildungsmatrix \vec{A} wird aus dem Produkt der Silber-Zustandsdichte und der Fermifunktion gebildet. D sind die gemessenen Daten, in diesem Fall die gemessene Fermikante. Der Stützstellenabstand beträgt 25 meV entsprechend der halben Oszillationsperiode.

$$\text{Summenregel: } P(X|I) + P(\tilde{X}|I) = 1 \quad (4.3),$$

$$\text{Produktregel: } P(X, Y|I) = P(X|Y, I) \cdot P(Y|I) = P(Y|X, I) \cdot P(X|I) \quad (4.4).$$

\tilde{X} bedeutet, daß X nicht eintritt. Y stellt ein weiteres Ereignis dar.

In dieser Arbeit sei \vec{f} die Apparatefunktion, D seien die gemessenen Daten. $P(\vec{f}|I)$ und $P(D|I)$ sind die bedingten Wahrscheinlichkeiten, daß \vec{f} bzw. D unter der Präposition I eintreten. $\tilde{\vec{f}}$ und \tilde{D} bedeuten nicht \vec{f} bzw. nicht D . Es gilt:

$$\text{Summenregel: } P(\vec{f}|I) + P(\tilde{\vec{f}}|I) = 1$$

bzw. (4.5),

$$P(D|I) + P(\tilde{D}|I) = 1$$

$$\text{Produktregel: } P(\vec{f}, D|I) = P(\vec{f}|D, I) \cdot P(D|I) = P(D|\vec{f}, I) \cdot P(\vec{f}|I) \quad (4.6).$$

Im folgenden wird zur Vereinfachung der Gleichungen auf die Präposition I verzichtet. Für eine bestimmte Lösung von \vec{f} ergibt sich aus Gleichung (4.6) die Posterior-Wahrschein-

lichkeit $P(\vec{f}|D)$, d.h. die Wahrscheinlichkeit für eine Apparatefunktion \vec{f} , wenn die Daten D gegeben sind, zu:

$$P(\vec{f}|D) = \frac{P(D|\vec{f})P(\vec{f})}{P(D)} \quad (4.7).$$

(4.7) wird als Bayes'sches Theorem bezeichnet. Die Posterior-Verteilung $P(\vec{f}|D)$ setzt sich aus drei Wahrscheinlichkeiten zusammen, der 'Likelihood'-Verteilung $P(D|\vec{f})$, dem 'Prior' $P(\vec{f})$ und der 'Evidenz' der Daten $P(D)$. Mittels Maximierung der Wahrscheinlichkeit $P(\vec{f}|D)$ erhält man somit die wahrscheinlichste Lösung von \vec{f} .

Die Fehlerstatistik des Experiments wird durch die Likelihood-Verteilung $P(D|\vec{f})$ beschrieben. Die Messung der Fermikante stellt ein Zählexperiment hoher Zählrate dar. Die Poisson-Verteilung läßt sich demnach durch eine Gauß-Verteilung approximieren:

$$\begin{aligned} P(D|\vec{f}) &= \frac{1}{\prod_i \sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} X^2\right) = \\ &= \frac{1}{\prod_i \sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{D_i - F_i}{\sigma_i}\right)^2\right), \quad \sigma_i^2 = D_i \end{aligned} \quad (4.8).$$

F_i berechnet sich aus der Faltung von theoretischer Fermikante und kalkulierter Apparatefunktion \vec{f} . σ ist der Fehler der gemessenen Daten.

Die gemessenen Daten liegen in Form eines Elektronenspektrums vor. Die Apparatefunktion \vec{f} ist eine positive und additive Verteilung. Die objektivste Annahme für die Prior-Verteilung $P(\vec{f})$ der Apparatefunktion, ist daher der entropische Prior [Skilling 1991]

$$P(\vec{f}) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{N/2} \frac{1}{\sqrt{\prod_i (f_i)}} \cdot e^{\alpha S} \quad (4.9).$$

S bezeichnet die Skilling-Jaynes-Entropie [Burch et al. 1983], eine modifizierte Shannon-Entropie, welche das Maß m_i enthält,

$$S = \sum_i \left(f_i - m_i - f_i \log \frac{f_i}{m_i} \right) \quad (4.10).$$

f_i stellt einen Wert der Apparatefunktion bei einer bestimmten Energie i ($i=1, \dots, N$) dar, das Maß m_i beinhaltet das Vorwissen ('Default Model') zur Apparatefunktion bei der jeweiligen Energie. Bisher können keine Aussagen über die Form der Apparatefunktion getroffen werden. Ein konstantes m_i über den betrachteten Energiebereich repräsentiert diese Tatsache. Der Lagrange-Faktor α ist ein Regularisierungsparameter. $P(D)$, ein konstanter Normierungsfaktor, wird als die Wahrscheinlichkeit interpretiert, die Daten überhaupt gemessen zu haben.

Kombination von Gleichung (4.7), (4.8) und (4.9) liefert folgenden Ausdruck für die Posterior-Wahrscheinlichkeit:

$$P(\vec{f}|D) \propto e^{\alpha S - \frac{1}{2}X^2} \quad (4.11).$$

Statt die Posterior-Wahrscheinlichkeit zu maximieren, wird der Exponentialterm

$$\Phi = \alpha S - \frac{X^2}{2} \quad (4.12)$$

maximiert.

\hat{f} sei die Lösung zu einem gegebenen α . Welchen Einfluß hat der Regularisierungsparameter α auf Φ ? Für $\alpha \rightarrow \infty$ wird der X^2 -Term unterdrückt, nur der Entropieterm ist dann ausschlaggebend. Die Daten enthalten keine Information. Die Lösung wird vom Default Model bestimmt, $\hat{f} \rightarrow m$. Für $\alpha \rightarrow 0$ erfüllt \hat{f} die Daten ideal. Der Entropieterm hat keinen Einfluß auf die Lösung, X^2 ist minimal. Der Regularisierungsparameter α stellt also das Gleichgewicht zwischen den konkurrierenden S - und X^2 -Termen her.

Genaugenommen ist der Prior $P(\vec{f})$ eine von α abhängige Wahrscheinlichkeit $P(\vec{f}|\alpha)$, wie z.B. in Gleichung (4.9) zu sehen. Die Posterior-Wahrscheinlichkeit $P(\vec{f}|D)$ (Gleichung (4.7) und (4.11)) soll hingegen unabhängig von α sein. Um das zu erreichen, kann man $P(\vec{f})$ durch Marginalisierung, d.h. Ausintegration, von α mittels

$$P(\vec{f}) = \int_0^{\infty} d\alpha P(\vec{f}|\alpha) P(\alpha) \quad (4.13)$$

erhalten [Fischer et al. 1996]. In der verwendeten Prozedur wird die α -Marginalisierung durch eine 'selbstkonsistente Evidenzanalyse' ersetzt. Es wird die maximale Posterior-Wahrscheinlichkeit $P(\vec{f}|\hat{\alpha}, D)$ gesucht, wobei $\hat{\alpha}$ wiederum das Maximum der Verteilung $P(\alpha|D)$ ist [Gull 1989a, Gull 1989b]. Daraus ergibt sich selbstkonsistent die wahrscheinlichste Lösung \vec{f} zum wahrscheinlichsten α bei gegebenen Daten D . In der klassischen MaxEnt-Routine (QME; Quantified Maximum Entropy) wird dazu die 'Steepest Descent'-Approximation (SD) eingeführt, da es sich in allen praktischen Anwendungen gezeigt hat, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte des Regularisierungsparameters α ein scharfes Maximum bei $\hat{\alpha}$ aufweist [Skilling 1989]. Der Exponentialterm Φ aus Gleichung (4.12) wird um dieses Maximum bis zur zweiten Ordnung über das maximale \vec{f} entwickelt, woraus Gauß'sche Integrale resultieren [Gull 1989a, Gull 1989b]. W. von der Linden et al. [1996] konnten zeigen, daß diese Evidenzanalyse fehlerbehaftet ist. Sie haben deshalb Korrekturterme für die Integrale in der Evidenzanalyse implementiert.

Ein Vorteil des Maximum Entropie-Formalismus liegt in der formfreien Rekonstruktion. Es existieren keinerlei Korrelationen zwischen den rekonstruierten Punkten. Allgemein ist diese Annahme jedoch zu strikt. So sind z.B. in einer Photographie die Hell-Dunkel-Übergänge nicht abrupt. Die Helligkeit eines Bildpunktes wird von den benachbarten Bildpunkten beeinflusst [Skilling 1991]. In einem Photoelektronenspektrum treten ebenfalls keine diskreten Stufen auf.

Dieser Tatsache wird durch den 'Preblur' genüge getan. Die Rekonstruktion \vec{f} wird mittels einer Gaußkurve \vec{c} 'vor-verschmiert' (engl. pre-blurred),

$$\vec{f} = \vec{c} * \vec{h} \quad (4.14).$$

Den wahrscheinlichsten Wert für die Breite der Verschmierung \vec{c} ermittelt eine selbstkonsistente Evidenzanalyse analog zur Bestimmung von $\hat{\alpha}$. \vec{h} bezeichnet man als das 'versteckte Bild' ('Hidden Image'), das Interesse liegt schließlich nicht auf \vec{h} sondern auf \vec{f} . Die Positivität in \vec{f} ist gewährleistet, da man Positivität in \vec{h} erzwingt; die Entropie wird nicht mehr über \vec{f} sondern über \vec{h} gebildet:

$$S = \sum_i \left(h_i - m_i - h_i \log \frac{h_i}{m_i} \right) \quad (4.15).$$

Das Kernprogramm von W. von der Linden berechnet \hat{f} mit einem Newton-Verfahren. Die gesamte bisher erwähnte Maximum Entropie-Thematik ist in diesem Programm implementiert.

Das Programm soll zur Auswertung von Photoelektronen-Spektren dienen und zwar - je nach Aufgabenstellung - zur Rekonstruktion der Apparatefunktion des Spektrometers oder zur Rekonstruktion von Spektren. Es wurde in dieser Arbeit dementsprechend angepaßt und erweitert.

4.2 Anwendung auf Silber-XPS-Spektren

In diesem Unterkapitel wird die Bayes'sche Wahrscheinlichkeitstheorie auf XPS-Spektren angewendet. Zuerst werden die Apparatefunktionen für unterschiedliche Einstellungen des Spektrometers bestimmt und die Ergebnisse verglichen, und anschließend die Apparatefunktion aus der schärfsten bekannten Linie des Bindungsenergiespektrums, der Ag $3d_{5/2}$ -Linie, entfaltet.

Für die folgenden Messungen wird Apertur 3 gewählt. Das entspricht in Abbildung 3.2 einer analysierten Fläche von 0,4 mm Durchmesser mit einer theoretischen Energieauflösung von 0,23 eV bis 0,29 eV, je nach gewählter Pass Energie. Die Oberflächennormale der Probe befindet sich unter 45° zum Eintrittsspalt des Analysators. Bei einer Pass Energie von 2,95 eV und einer Schrittweite von 25 mV beträgt die Zählrate des Signals 3 Ereignisse/s auf einer Dunkelzählrate der Meßanordnung von 2 Ereignissen/s. Um ein Signal- zu Rausch-Verhältnis von besser 1:100 zu erhalten wird über drei Tage das Spektrum der Fermikante aufgenommen. Bei erhöhter Pass Energie verkürzt sich die Meßzeit entsprechend der höheren Zählrate. Mit Apertur 3 erhält man ein Verhältnis von Auflösung zu Meßaufwand, welches experimentell noch umsetzbar ist.

4.2.1 Bestimmung der XPS-Apparatefunktion

Um die Apparatefunktion des Spektrometers zu bestimmen, wird die Fermikante einer Silberprobe zwischen -1 eV und 2eV gemessen. Die Temperatur der Probe beträgt während der gesamten Meßzeit $34 \pm 1^\circ\text{C}$. Die Silberoberfläche wird, durch Zerstäubung mit Argonionen, vor der Aufnahme der Spektren von Verunreinigungen befreit, hauptsächlich von Kohlenstoff und Sauerstoff. Während der gesamten Meßperiode lagern sich auf der Silberoberfläche etwa 20 at. % Kohlenstoff und weniger als 2 at. % Sauerstoff ab. Im Silberspektrum ist keine Oxidation zu erkennen.

Anhand von Abbildung 4.2 soll erläutert werden, wie man bei der Entfaltung vorgeht. Zuerst wird ein konstanter Untergrund von der gemessenen Fermikante abgezogen. Der Untergrund ist über jenen Bereich des Spektrums gemittelt, in welchem die Fermikante keinen signifikanten Einfluß mehr auf das Spektrum hat, typisch zwischen -0,8 eV und -1,0 eV. Die resultierende Kurve besteht aus einer Faltung der Apparatefunktion des Spektrometers mit der Zustandsdichte (DOS, Density of States) der Silberprobe bei 34°C . Zur Approximation der theoretischen Fermikante wird die Fermifunktion mit einer quadratischen Funktion multipliziert. Die quadratische Funktion wird im Bereich zwischen +1 eV und +2 eV an die Fermikante angepaßt. Die quadratische Näherung, die theoretische Fermikante und die rekonstruierte Fermikante sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Die rekonstruierte Fermikante ergibt sich aus der Faltung der rekonstruierten Apparatefunktion mit der theoretischen Fermikante. Sie gibt die gemessenen Daten (nach Untergrundabzug) sehr gut wieder (siehe Abbildung 4.2).

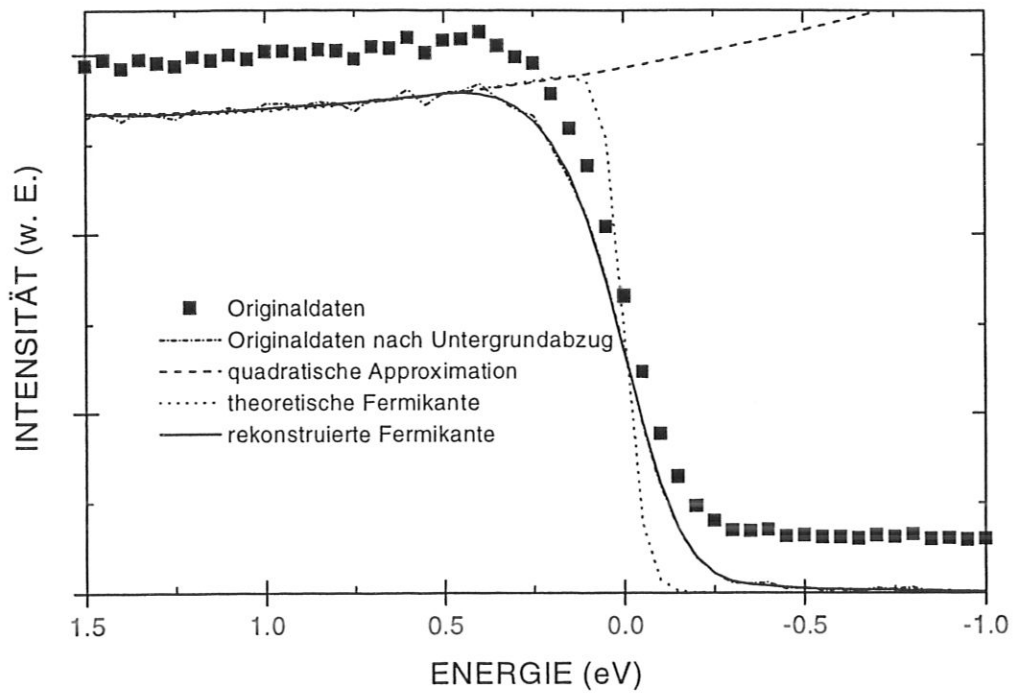


Abbildung 4.2: XPS Spektrum der Fermikante vor und nach Abzug des Untergrundes. Außerdem eingezeichnet sind die quadratische Approximation, die daraus resultierende theoretische Fermikante und die rekonstruierte Fermikante.

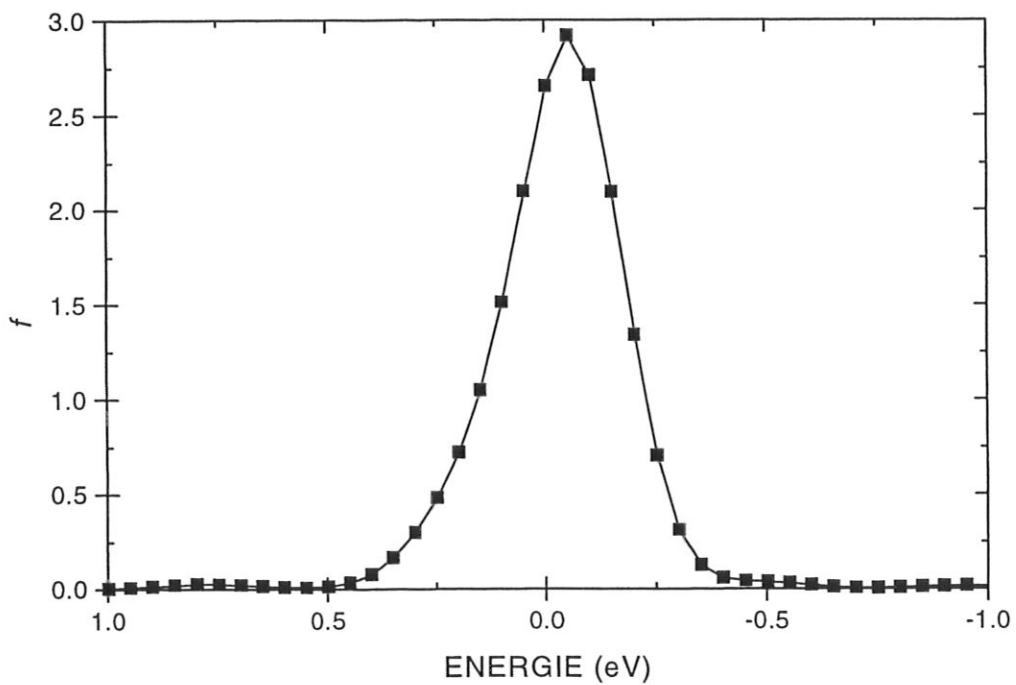


Abbildung 4.3: Entfaltete Apparatefunktion des Photoelektronen-Spektrometers im Bereich zwischen -1 eV und 1 eV Bindungsenergie. Die Fläche unter der Kurve ist auf 1 normiert. Der Schwerpunkt der Apparatefunktion wird in den Energienullpunkt verschoben.

Die Entfaltung der Apparatefunktion erfolgt mit dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Maximum-Entropie-Verfahren. Für jede der gewählten Einstellungen wird die Apparatefunktion entfaltet. Abbildung 4.3 zeigt als Beispiel die Apparatefunktion bei einer Pass Energie von 5,85 eV. Der Schwerpunkt der Apparatefunktion wird auf die Ordinatenachse (Bindungsenergie = 0 eV) geschoben.

Allen Apparatefunktionen ist ihr nahezu gaußförmiger Verlauf gemeinsam. Man kann aber in sämtlichen Kurven eine leicht ausgeprägte Asymmetrie erkennen, wie sie schon 1975 von Hüfner und Wertheim vorausgesagt [Hüfner und Wertheim 1975], aber bisher noch nicht beobachtet werden konnte. Der Ursprung dieser Asymmetrie liegt offenbar am Beitrag der Al $K\alpha_2$ -Linie, die nicht vollständig von der Al $K\alpha_1$ -Linie getrennt werden kann; beide Linien sind 0,41 eV voneinander separiert [Bearden 1967, Schweppe et al. 1994]. Gemessene Halbwertsbreiten der Einzellinien liegen bei $(0,4 \pm 0,1)$ eV [Schweppe et al. 1994], theoretisch berechnete man 0,43 eV [Krause und Oliver 1979]. Unchromatisiert hat die Al $K\alpha_{1,2}$ -Linie eine Halbwertsbreite von 0,85 eV [Schweppe et al. 1994, Felner-Feldegg et al. 1974]. Hier ist ein weiterer Vorteil der formfreien Rekonstruktionsmethode zu erkennen. Es wird nicht, wie bei anderen Approximationsmethoden, eine Kurvenform vorgegeben, etwa Gauß'scher, Lorentz'scher oder anderer Art. Entsprechendes Vorwissen kann aber im Maß m implementiert werden, z.B. eine Kurvenform.

Pass Energien, Halbwertsbreiten und theoretisches Auflösungsvermögen sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Bei der gewählten Apertureinstellung ist für 5,75 eV Pass Energie die untere Grenze des Auflösungsvermögens erreicht. Die Halbwertsbreite der Apparatefunktion beträgt 0,29 eV. Eine niedrigere Pass Energie kann das Auflösungsvermögen nicht mehr beein-

Pass Energie (eV)	FWHM(f) (eV)	ΔE (eV)
2,95	0,29	0,23
5,85	0,29	0,26
11,75	0,32	0,29

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmtes Auflösungsvermögen FWHM(f) und theoretisches Auflösungsvermögen ΔE (siehe Kapitel 3.1.4) des Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers bei den jeweiligen Pass Energien und Apertur 3.

flussen. Bei 11,75 eV Pass Energie ergibt sich eine Halbwertsbreite von 0,32 eV. Die gewählten Schrittweiten beeinflussen das Auflösungsvermögen nicht. Das theoretische Auflösungsvermögen kann für 2,95 eV Pass Energie nicht erreicht werden (siehe Tabelle 4.1). Die Breiten der rekonstruierten Apparatefunktionen für 5,85 eV und 11,75 eV Pass Energie liegen knapp über den theoretisch vorhergesagten Energieauflösungen der Apparatur. Dafür ist neben dem Einfluß der Al $K\alpha_2$ -Linie auch die Langzeitstabilität der Potentiale des Spektrometers verantwortlich.

Bisher wurde die Apparatefunktion nach Verschiebung ihres Schwerpunkts auf die Ordinatenachse betrachtet. Aus dieser Verschiebung läßt sich die Langzeitstabilität des Spektrometers bezüglich der Energiekalibrierung bestimmen. In Abbildung 4.4 sind die relativen Schwerpunktsverschiebungen der entfalteten Apparatefunktionen während einer Meßreihe aufgetragen. Im

Laufe der Zeit verlagern sich die Schwerpunkte der Apparatefunktionen. Die Schwerpunktsverschiebung betrug in 7 Tagen 0,24 eV und zeigt über längere Zeiträume ein oszillierendes Verhalten.

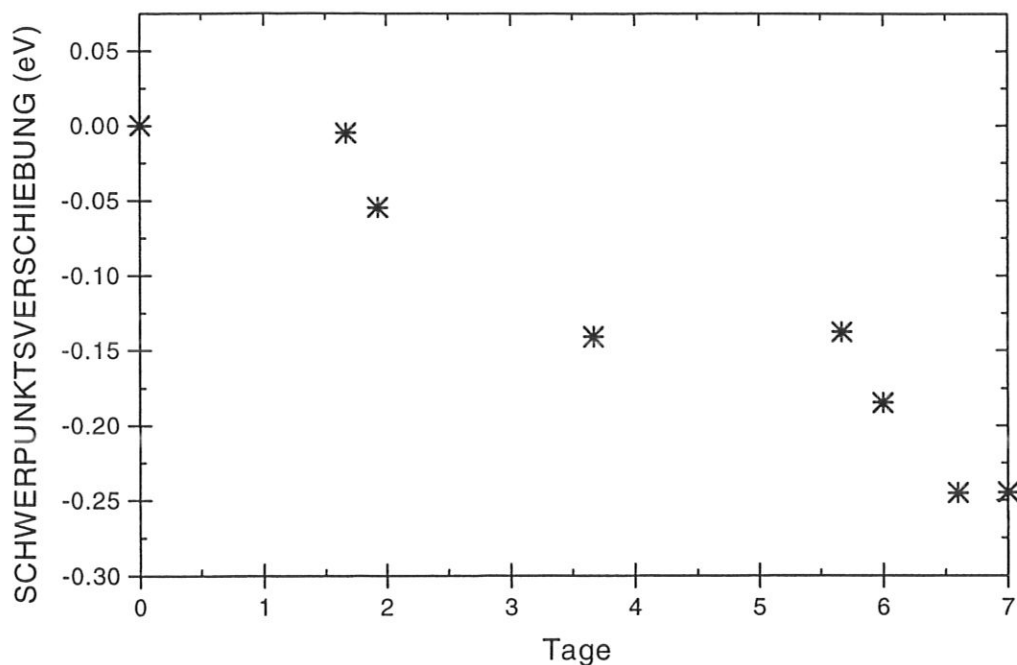


Abbildung 4.4: Zeitabhängigkeit der Austrittsarbeit des Spektrometers, dargestellt anhand der Schwerpunktsverschiebungen der rekonstruierten Apparatefunktionen des Spektrometers.

Vom Hersteller wird eine Langzeitstabilität der Spannungsquellen von 0,1 V pro Tag und 0,1 V pro $^{\circ}\text{C}$ für maximales Potential garantiert. Bei einer Pass Energie von 2,95 eV werden Elektronen nahe der Fermikante von einem Potential mit etwa 1487 V abgebremst. Die absolute Auflösung liegt unterhalb 0,3 eV, also bei zirka 2 ‰. Die Langzeitstabilität der Hochspannungsquellen beträgt pro Tag etwa 0,7 ‰ der Maximalspannung. Dies sei im Zusammenhang mit 1994 veröffentlichten, hochauflösenden UPS-Spektren erwähnt [Mårtensson et al. 1994]. Dabei wird mit einer Pass Energie von 2 eV eine Auflösung von 2,7 meV erzielt. Die Elektronen werden von einem maximal 13 eV-Potential auf 2 eV abgebremst, entsprechend einer Auflösung von ebenfalls etwa 2 ‰. Das in dieser Arbeit verwendete Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer hat damit dieselbe relative Auflösung wie 'hochauflösende' UPS-Apparaturen.

Die Spannungsversorgungen der Apparatur sind somit für die Potentialschwankungen verantwortlich. Gerade bei kleinen Pass Energien führen diese zeitlichen Schwankungen der Potentiale aufgrund der langen Meßzeiten zur Verbreiterung der Apparatefunktionen. Damit sind die Abweichungen zwischen gemessenem und theoretischem Auflösungsvermögen zu erklären. Die Potentialschwankungen werden vor jeder Messung mittels Reskalierung der Austrittsarbeit aus-

geglichen, können jedoch während eines Meßintervalls nicht kompensiert werden. Zur Skalierung wird das $4f_{7/2}$ -Spektrum einer reinen Goldprobe verwendet, dessen Maximum bei 81,0 eV liegt.

4.2.2 Entfaltung der Silber $3d_{5/2}$ -Linie

Im nächsten Schritt wird die erhaltene Apparatefunktion aus dem Ag $3d_{5/2}$ -Spektrum entfaltet. Die Rekonstruktion des intrinsischen Silberspektrums erfolgt, analog zur Entfaltung der Apparatefunktion, mittels Maximum-Entropie-Verfahren. Jetzt beschreibt \vec{f} in Gleichung (4.7) eine bestimmte Lösung des rekonstruierten Spektrums, D sind die gemessenen Daten nach Shirley-Untergrundabzug. Es wird wie bei der Entfaltung der Apparatefunktion angenommen, kein Vorwissen zu besitzen. Deshalb wird m_i als der über den betrachteten Energiebereich gebildete Mittelwert von D angesetzt. Schließlich stellt F_i aus Gleichung (4.8) die Faltung des rekonstruierten Spektrums mit der entsprechenden, bekannten Apparatefunktion dar.

Abbildung 4.5 zeigt das gemessene Ag $3d_{5/2}$ -Spektrum nach Shirley-Untergrundabzug im Bereich zwischen 365 eV und 371 eV Bindungsenergie, dessen Rekonstruktion sowie die angepaßte asymmetrische Lorentzkurve ohne Gaußverbreiterung bei einer Pass Energie von 5,85 eV. Das Maximum der Rekonstruktion liegt bei 368,3 eV entsprechend reinem Silber mit einer Halbwertsbreite von 0,26 eV. Für die Ag $3d_{5/2}$ -Linie wurde eine Halbwertsbreite von 0,31 eV berechnet [McGuire 1972]. Hochauflösende, winkelabhängige Messungen lieferten Halbwerts-

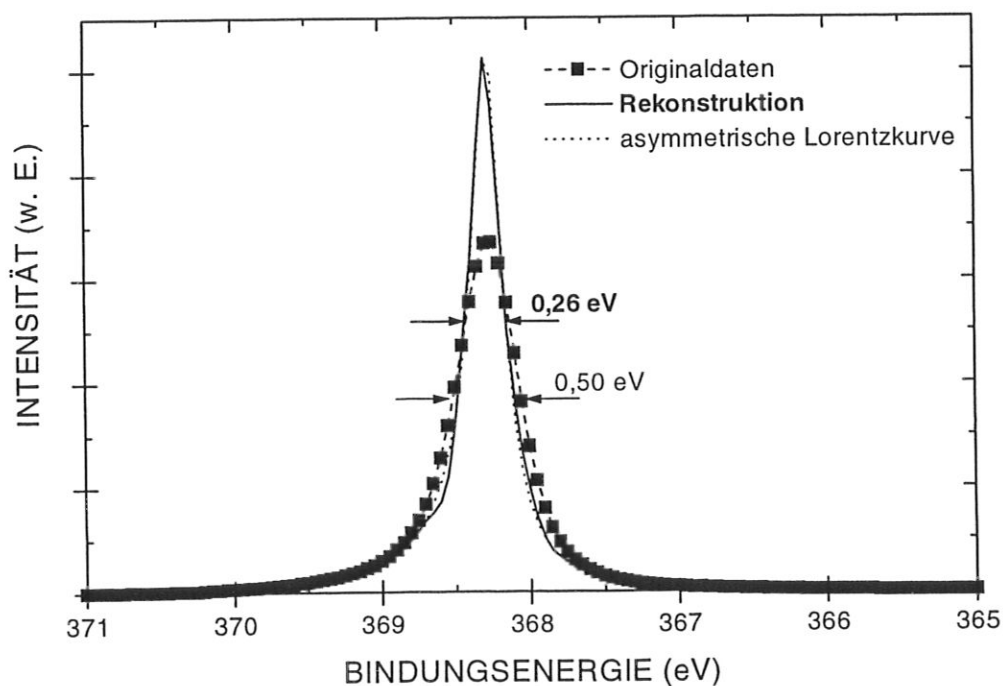


Abbildung 4.5: Gemessenes und rekonstruiertes Spektrum der Ag $3d_{5/2}$ -Bindungselektronen im Energiebereich zwischen 365 eV und 371 eV. Von den Meßwerten wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen. Es ist eine asymmetrische Lorentz-Kurve angepaßt. Das Spektrum und die dazugehörige Apparatefunktion wurden mit einer Pass Energie von 5,85 eV aufgenommen. Es ergibt sich eine Halbwertsbreite von 0,26 eV in der Rekonstruktion der Ag $3d_{5/2}$ -Linie.

breiten für die Ag $3d_{5/2}$ -Linie zwischen 0,23 eV an der Oberfläche und 0,28 eV im Volumen [Citrin und Wertheim 1983]. Es zeigt sich, daß, durch Entfaltung der Apparatefunktion des Spektrometers aus den Spektren der Bindungselektronen, eine deutliche Erhöhung des Auflösungsvermögens des Spektrometers erreicht wird. Für die Ag $3d_{5/2}$ -Linie läßt sich die Halbwertsbreite des rekonstruierten Spektrums von etwa 0,5 eV auf die natürliche Linienbreite von 0,26 eV reduzieren.

Kapitel 5

Titanschicht auf Kohlenstoffsubstrat

5.1 Das Ti-C-Phasendiagramm

Als Grundlage für die Analyse der Carbidbildung zwischen Titan und Kohlenstoff dient das Ti-C-Phasendiagramm für Volumenmaterial nach Abbildung 5.1. Im für diese Untersuchungen relevanten Temperaturbereich bis 1500 °C läßt sich das im folgenden beschriebene Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration und der Temperatur ableiten.

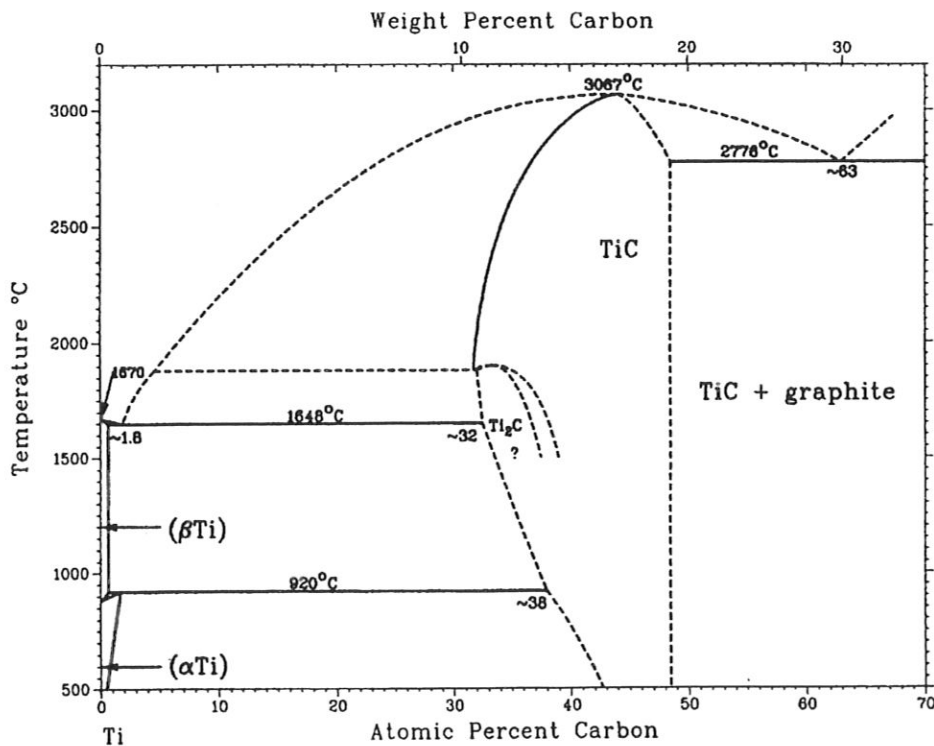


Abbildung 5.1: Phasendiagramm von Titan und Kohlenstoff (aus [Massalski 1990]).

Für geringe Kohlenstoffkonzentrationen bis etwa 1,8 at. % C kommt Kohlenstoff in α Ti bzw. β Ti elementar vor. α Ti ist die stabile Niedertemperaturphase des elementaren Titans in hcp-Struktur (Gitterkonstanten 2,9 Å und 4,7 Å). Bei Temperaturen um 920 °C geht α Ti in β Ti über. β Ti besitzt bcc-Struktur (Gitterkonstante 3,3 Å) und existiert nur im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1650°C. Steigt der Kohlenstoffanteil über etwa 1,8 at. % bilden sich stabile unterstöchiometrische Carbidphasen. Sie existieren neben metallischem Titan. TiC ist vom NaCl-

Typ (Gitterkonstante 4,33 Å), d.h. es besteht aus zwei ineinandergeschachtelten fcc-Gittern die von Ti und C aufgebaut werden. Auch die unterstöchiometrischen Titanphasen sind vom NaCl-Typ, die Kohlenstoffgitterplätze bleiben hier teilweise unbesetzt. Die Kohlenstoffatome sind gleichmäßig auf den Gitterplätzen verteilt [Gorbunov 1961]. Mit sinkendem Kohlenstoffanteil sinkt auch die Gitterkonstante bis auf 4,32 Å bei $\text{TiC}_{0,6}$ [Goto 1990]. Guemmaz et al. sind der Meinung mittels Röntgenstreuung sogar $\text{TiC}_{0,26}$ in NaCl-Struktur und einer Gitterkonstanten von 4,29 Å nachgewiesen zu haben [Guemmaz et al. 1996]. Die Defekte im Gitter führen zu einer sehr komplexen Kristallchemie. Die geringste zur Bildung unterstöchiometrischen Titancarbid nötige Kohlenstoffkonzentration ist temperaturabhängig und nur sehr ungenau bekannt. Als Minimalkonzentration an carbidischem Kohlenstoff wurden genannt: 21 at. % C [Ehrlich 1949, Guemmaz et al. 1996], 32 at. % C [Moisy-Maurice et al. 1982] bzw. 38 at. % C [Cadoff und Nielsen 1953]. In Abbildung 5.1 liegt sie bei 32 at. % C für 1650 °C und steigt mit sinkender Temperatur weiter an. Auch Ti_2C wurde beobachtet [Goretzki 1967]. Titan und Kohlenstoff verbinden sich nicht im Verhältnis Ti:C = 1:1. Vielmehr bilden elementarer Kohlenstoff und Carbid ein Gemisch, wenn die Kohlenstoffkonzentration 48,8 at. % überschreitet.

Als Maß der Carbidezusammensetzung gilt der sogenannte x-Wert einer TiC_x -Phase. Die Definition des x-Werts ist nicht einheitlich. Der x-Wert wird angegeben, als:

- der Quotient aus den Gesamtkonzentrationen an Kohlenstoff und Titan, oder
- das Verhältnis der Konzentration an carbidischem Kohlenstoff zur Gesamtkonzentration an Titan, oder
- das Verhältnis der Konzentration an carbidischem Kohlenstoff zur Konzentration an carbidischem Titan.

In dieser Arbeit beschreibt der x-Wert das Verhältnis der carbidischen Konzentrationen von Kohlenstoff und Titan, um eindeutige Zuordnungen der gebildeten Carbidphasen zu ermöglichen. Mit dieser Festlegung sollte der x-Wert für Volumencarbide nach Guemmaz et al. [1996] 0,26 überschreiten. Nach Goto et al. [1990] sind nur x-Werte oberhalb $x = 0,60$ zu erwarten.

5.2 Titan auf Graphitsubstrat

5.2.1 Präparation der Carbidschichten

Die Substrate (8 mm x 6 mm x 0.5 mm) werden entlang der Basalebene aus Blöcken pyrolytischen Graphits herausgeschnitten und in einem Alkohol-Ultraschallbad gereinigt. Vor der Titanbedampfung erfolgt ein Ausheizschritt im Ultrahochvakuum (UHV) (siehe Abbildung 3.7). Das Substrat wird mindestens 15 min auf 1000 °C erhitzt, um eventuelle Oberflächenkontaminationen, z.B. Sauerstoff, zu entfernen.

Das Übersichtsspektrum der Oberfläche eines so gereinigten Graphitsubstrats ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Neben dem dominierenden Signal der C 1s-Elektronen bei etwa 284 eV Bindungsenergie und dessen Energieverluststruktur oberhalb 284 eV [Ugolini et al. 1992]

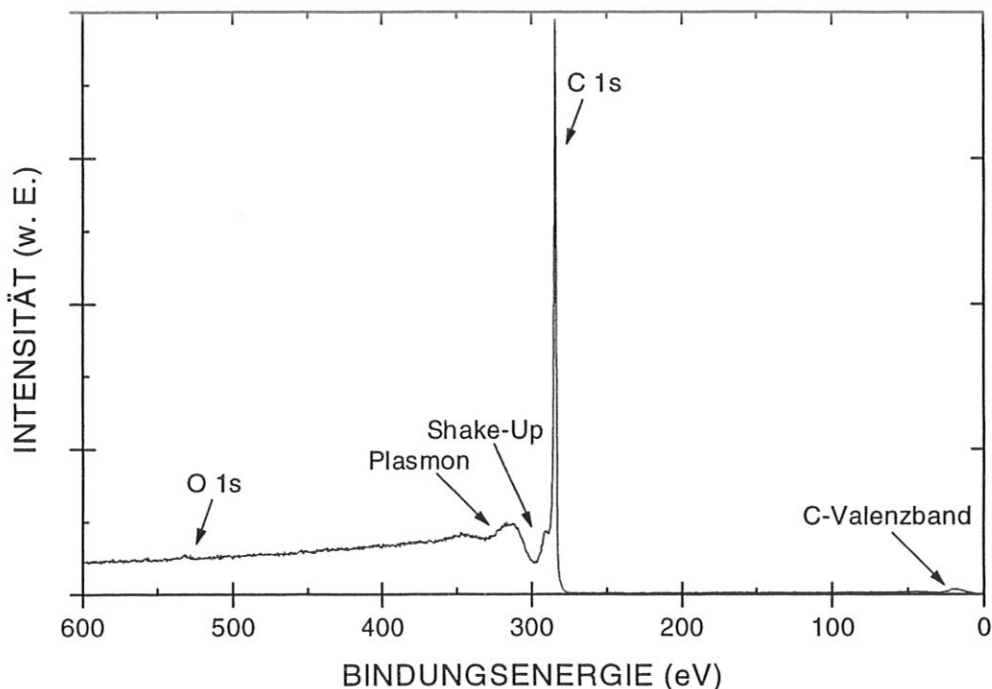


Abbildung 5.2: XPS-Übersichtsspektrum eines gereinigten und ausgeheizten Graphitsubstrats.

erkennt man unterhalb 30 eV ein breites Intensitätsmaximum, welches von den Elektronen des Kohlenstoff-Valenzbandes erzeugt wird. Als einzige Oberflächenverunreinigung läßt sich Sauerstoff anhand der O 1s-Elektronen bei etwa 531 eV Bindungsenergie nachweisen. Das O 1s-Signal entspricht einer Konzentration von weniger als 1 at. % Sauerstoff.

Der Basisdruck in der Präparationskammer liegt unterhalb von $1,5 \times 10^{-9}$ mbar und steigt während des Aufdampfschrittes auf höchstens $1,6 \times 10^{-9}$ mbar. Titanschichten zwischen 200 Å und

300 Å Dicke werden bei Aufdampfzeiten zwischen 1 Å/min und 10 Å/min abgeschieden. Die Dicke der aufgedampften Schichten wird nachträglich ex situ mit RBS festgestellt.

Eine Schleuse ermöglicht den Transfer der Probe zwischen Präparationskammer und Spektrometer, ohne das UHV zu verlassen (siehe Kapitel 3.2.2). Der Basisdruck im Spektrometer ist besser als 8×10^{-10} mbar. Die Probe wird mit monochromatisierter Al K α -Strahlung beleuchtet. Der Analysefleck hat einen Durchmesser von 0,8 mm (Apertur 4). Übersichtsspektren werden mit einer Pass Energie von 93,9 eV und einer Auflösung von 1,4 eV erfasst, detaillierte Spektren mit 29,4 eV Pass Energie entsprechend 0,55 eV Auflösungsvermögen.

Das Übersichtsspektrum der Titanschicht auf dem Graphitsubstrat nach dem Bedampfungsschritt zeigt Abbildung 5.3. Es entspricht der elektronischen Struktur von metallischem

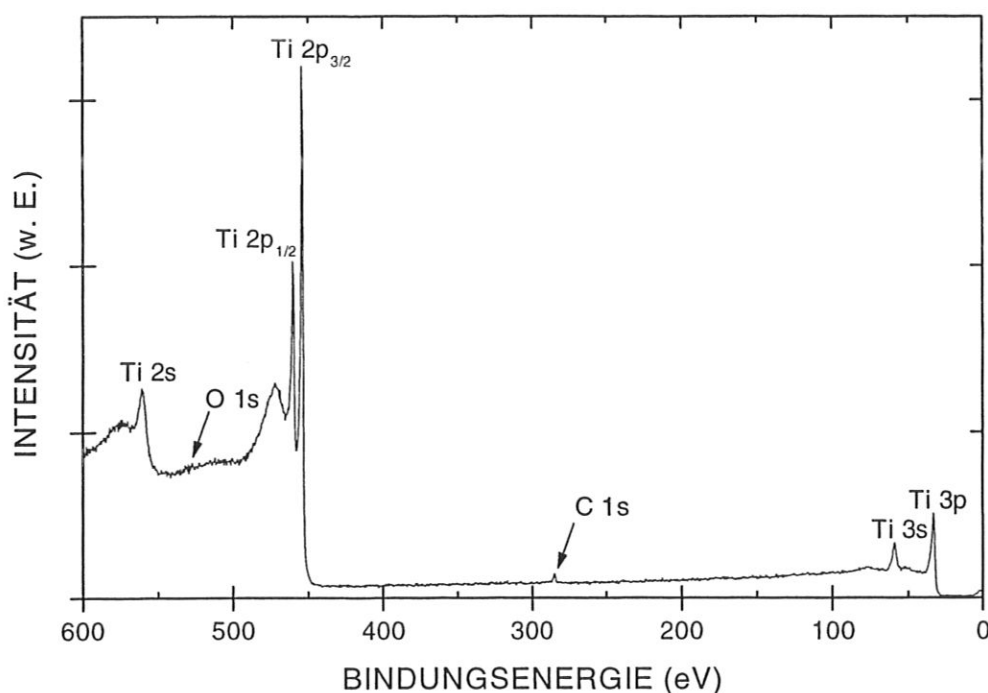


Abbildung 5.3: XPS-Übersichtsspektrum eines mit 200 Å Titan bedampften Graphitsubstrats.

Titan, mit dem intensiven Peak der Ti 2p-Elektronen oberhalb 454 eV, sowie den weniger ausgeprägten Peaks der Ti 2s-, 3s- und 3p-Orbitale. Das O 1s-Signal um 531 eV ist kaum zu sehen. Die Sauerstoffkontamination liegt bei sämtlichen Proben nach dem Bedampfungsschritt unterhalb 2 at. %. Das C 1s-Signal wird, wie im folgenden Kapitel 5.1.2 gezeigt, von einer graphitischen Kohlenstoffbedeckung verursacht.

Per Elektronenstrahlheizung kann eine Probe bis auf 1200 °C erhitzt werden. Während der Heizschritte bleibt der Druck in der Präparationskammer unterhalb 8×10^{-8} mbar. Tempern der aufgedampften Titanschicht führt zu einer Reaktion zwischen Titan und Kohlenstoffsubstrat. Es bildet sich Titancarbid. Diese Reaktion ist temperatur- und zeitabhängig. Die Dauer der Heizschritte ist so gewählt, daß sich mit XPS keine signifikante zeitliche Steigerung des carbidischen Kohlenstoffsignals mehr beobachten läßt.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit der Carbidisierung

Oberflächenanalyse

Detaillierte XPS-Spektren der C 1s-Bereiche von frisch bedampften (bei Raumtemperatur) und bei verschiedenen Temperaturen getemperten Oberflächen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Der Winkel zwischen Oberflächennormaler der Probe und Achse der Eintrittslinse beträgt 15° , 45° und 75° (Austrittswinkel der detektierten Elektronen). Zur Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala dient das Maximum der Au $4f_{7/2}$ -Linie bei 84,0 eV Bindungsenergie [Moulder et al. 1992]. Aufgrund der hohen Temperaturen ist es nicht immer möglich, Gold am Probenhalter zu integrieren und mit Gold zu kalibrieren. In diesen Fällen werden die konstanten Peakpositionen der C 1s-Linien von graphitischem Kohlenstoff bei 284,4 eV und von carbidischem Kohlenstoff bei 281,7 eV zur Eichung der Bindungsenergien verwendet. In Tabelle 5.1 sind Bindungsenergien der Ti $2p_{3/2}$ - und C 1s-Peakmaxima für metallisches Titan, Titancarbid und Graphit aufgelistet.

chemischer Zustand	Maximum im Photoelektronenspektrum	
	Ti $2p_{3/2}$ (eV)	C 1s (eV)
Ti	453,6 [diese Arbeit] 453,8 [Ramqvist et al. 1969] 453,8 [Johansson et al. 1977] 454,1 [Moulder et al. 1992] 453,8 [Ihara et al. 1973]	
TiC	454,9 [diese Arbeit] 455,1 [Ramqvist et al. 1969] 454,8 [Johansson et al. 1977] 454,8 [Ihara et al. 1973]	281,7 [diese Arbeit] 281,6 [Ramqvist et al. 1969] 281,4 [Johansson et al. 1977] 281,6 [Ihara et al. 1973]
Graphit		284,4 [diese Arbeit] 284,5 [Moulder et al. 1992] 284,3 [Johansson et al. 1977]

Tabelle 5.1: Bindungsenergien der Ti $2p_{3/2}$ - und C 1s-Elektronen für metallisches Titan, Titancarbid und Graphit

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Bindungsenergien zeigen gute Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen. So beträgt die Differenz der gemessenen Bindungsenergien zwischen dem metallischen und dem carbidischen Ti $2p_{3/2}$ -Zustand in dieser Arbeit 1,3 eV, ebenso wie bei Ramqvist et al. [1969]. Andere Autoren messen Energiedifferenzen von 1,0 eV [Ihara et al. 1973, Johansson et al. 1977]. Die C 1s-Bindungsenergie in Titancarbid liegt 2,7 eV unterhalb der Bindungsenergie für reines Graphit. Johansson et al. [1977] erhielten 2,9 eV Energiedifferenz.

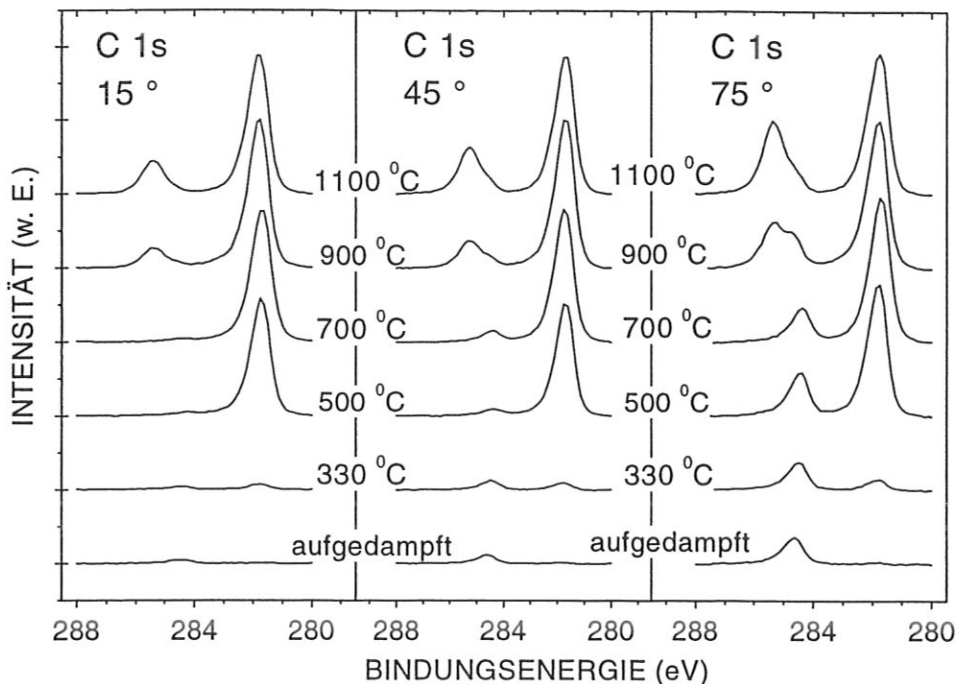


Abbildung 5.4: C 1s-Photoelektronenspektren einer Ti-Schicht auf Graphitsubstrat, sowohl frisch mit Titan bedampft, als auch bei den angegebenen Temperaturen getempert. Die Oberfläche wird unter verschiedenen Elektronenemissionswinkeln analysiert (Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und der Achse der Eintrittslinse des Analysators).

Um die unterschiedlichen Emissionswinkel miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 5.4 die Höhe des C 1s-Signals bei 281,7 eV und 1100 °C normiert. Vorher wird von den Spektren ein Shirley-Untergrund abgezogen (vgl. Kapitel 2.3.1).

Zuerst soll anhand von Abbildung 5.4 auf die Carbidisierung eingegangen werden. Auf der frisch aufgedampften Titanschicht sind nur geringe Mengen Kohlenstoff bei einer Bindungsenergie von 284,4 eV zu sehen. Erst nach dem ersten Ausheizschritt bei 330 °C bildet sich bei 281,7 eV Bindungsenergie ein Peak aus. Wie aus Tabelle 5.1 zu entnehmen, entspricht dies genau der Peakposition von C 1s in einer reinen TiC-Probe. Carbide bildet sich durch Interdiffusion von Kohlenstoff und Titan. Bis 330 °C ist der Carbidgehalt an der Probenoberfläche sehr gering. Zwischen 330 °C und 500 °C wächst der Carbidgehalt stark an. Von 500 °C bis 900 °C ist ein geringerer weiterer Anstieg des Carbidgehalts zu beobachten, oberhalb von 900 °C bleibt dessen Intensität nahezu konstant. Wie aus Abbildung 5.4 ersichtlich, ist die Intensität des Carbidgehalts bei sämtlichen betrachteten Temperaturen so gut wie unabhängig vom Emissionswinkel der Photoelektronen. Die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen mit etwa 1200 eV kinetischer Energie - dies entspricht der kinetischen Energie von C 1s Elektronen bei Anregung mit Al K α -Strahlung - liegt bei 26,8 Å [Tanuma et al. 1991]. Die Schicht ist im erfassbaren Tiefenbereich, begrenzt durch die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen, gleichmäßig carbidisiert. Die Position des carbidischen C 1s-Peaks ist temperaturunabhängig. Sie wird daher nicht durch die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse von

carbidge Kohlenstoff zu Titan beeinflusst. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den früheren Untersuchungen der Tabelle 5.1. Auch hier blieb die energetische Lage des carbidge C 1s-Peaks konstant, unabhängig vom Konzentrationsverhältnis zwischen carbidge Kohlenstoff und Titan.

Eine Analyse der Spektren in Abbildung 5.4 zeigt weiterhin, daß die Intensität des C 1s-Peaks bei 284,4 eV ebenfalls temperaturunabhängig ist. Dieser Zustand wird, aufgrund seiner energetischen Position, als 'graphitischer' Kohlenstoff bezeichnet (siehe Tabelle 5.1). Die Dicke der Titanschicht von 200 Å schließt aus, daß das Graphitsignal des Substrats detektiert wird. Die Intensität des Graphitsignals steigt mit der Erhöhung des Austrittswinkels der Elektronen stark an. Der graphitische Kohlenstoff befindet sich somit an der Oberfläche der Schicht (siehe Kapitel 2.3.3). Diesem Peak wurde bisher immer als 'Restgaskontamination' durch Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxyd keinerlei weitere Beachtung geschenkt [Ramqvist et al. 1969, Johansson et al. 1977]. Um auszuschließen, daß eine Restgaskontamination der Probenoberfläche die Kohlenstoffbedeckung verursacht, werden ergänzend Siliziumsubstrate mit Titan bedampft. Auf diesen Schichten läßt sich weder vor noch nach Tempern Kohlenstoff detektieren. Die Bedeckung graphitischen Kohlenstoffs auf der frisch aufgedampften Titanschicht muß also aus dem Substrat stammen. Die Oberflächenenergie von Graphit ist stark anisotrop mit $0,1 \text{ J/m}^2$ entlang der Basalebene und 5 J/m^2 zwischen den Basalebenen [Pierson 1993]. Für Titan beträgt sie 2 J/m^2 [Miedema 1978]. Die Oberflächenenergie wird minimiert; an der Graphitoberfläche schwach gebundener Kohlenstoff segregiert während der Herstellung der Titanschicht an die Titanoberfläche. Unter Bezugnahme auf Kapitel 2.3.3 läßt sich mit Hilfe der winkelaufgelösten Messungen eine quantitative Angabe der Oberflächenbedeckung angeben: sie liegt zwischen 10 % und 30 % einer Monolage graphitischen Kohlenstoffs.

Erhitzt man die Proben über 900°C , so wächst im C 1s-Spektrum (Abbildung 5.4) ein weiterer Kohlenstoffpeak bei 285,2 eV heraus. Er zeigt eine starke Winkelabhängigkeit und nimmt mit steigendem Austrittswinkel der Elektronen an Intensität zu. Es handelt sich daher um eine Oberflächenbedeckung der Schichten, die erst bei hohen Temperaturen gebildet wird. Um diese Kohlenstoffphase zu untersuchen, werden winkelabhängige Messungen des C 1s-Verlustspektrums durchgeführt. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5.5 die Energieverlustspektren dargestellt, von graphitischem Kohlenstoff ①, Titancarbid ②, Titancarbid mit graphitischer Kohlenstoffbedeckung ③ und Titancarbid bedeckt mit einer weiteren Kohlenstoffphase ④. Normierung und Untergrundabzug werden analog zu Abbildung 5.4 durchgeführt. Um möglichst oberflächensensitiv zu messen sind die Spektren ①, ③ und ④ unter einem Emissionswinkel der Photoelektronen von 75° zur Oberflächennormalen aufgenommen. Spektrum ② soll das Verlustspektrum des Carbids repräsentieren. Um tief in die Schicht vorzudringen und einen Einfluß der graphitischen Oberflächenbedeckung zu vermindern, wird dazu ein Elektronenemissionswinkel von 15° gewählt.

Graphit besitzt von allen Kohlenstoffmodifikationen den größten π -Bindungscharakter. Durch den Bindungstyp bildet sich ein ineinander verschachteltes Elektronennetz. Daraus resultiert ein freies Elektronengas. Der Plasmonpeak ist maximal gegenüber dem C 1s-Peak verschoben, $\Delta E \approx 30 \text{ eV}$ [Barr 1994]. Dieses Verhalten zeigt die nach dem Ti-Bedampfungsschritt

auftretende Oberflächenbedeckung (Abbildung 5.5: ①). Der Plasmonpeak liegt bei etwa 314 eV (Abbildung 5.5: Ausschnitt). Die Identifikation der graphitischen Kohlenstoffphase ist damit bestätigt.

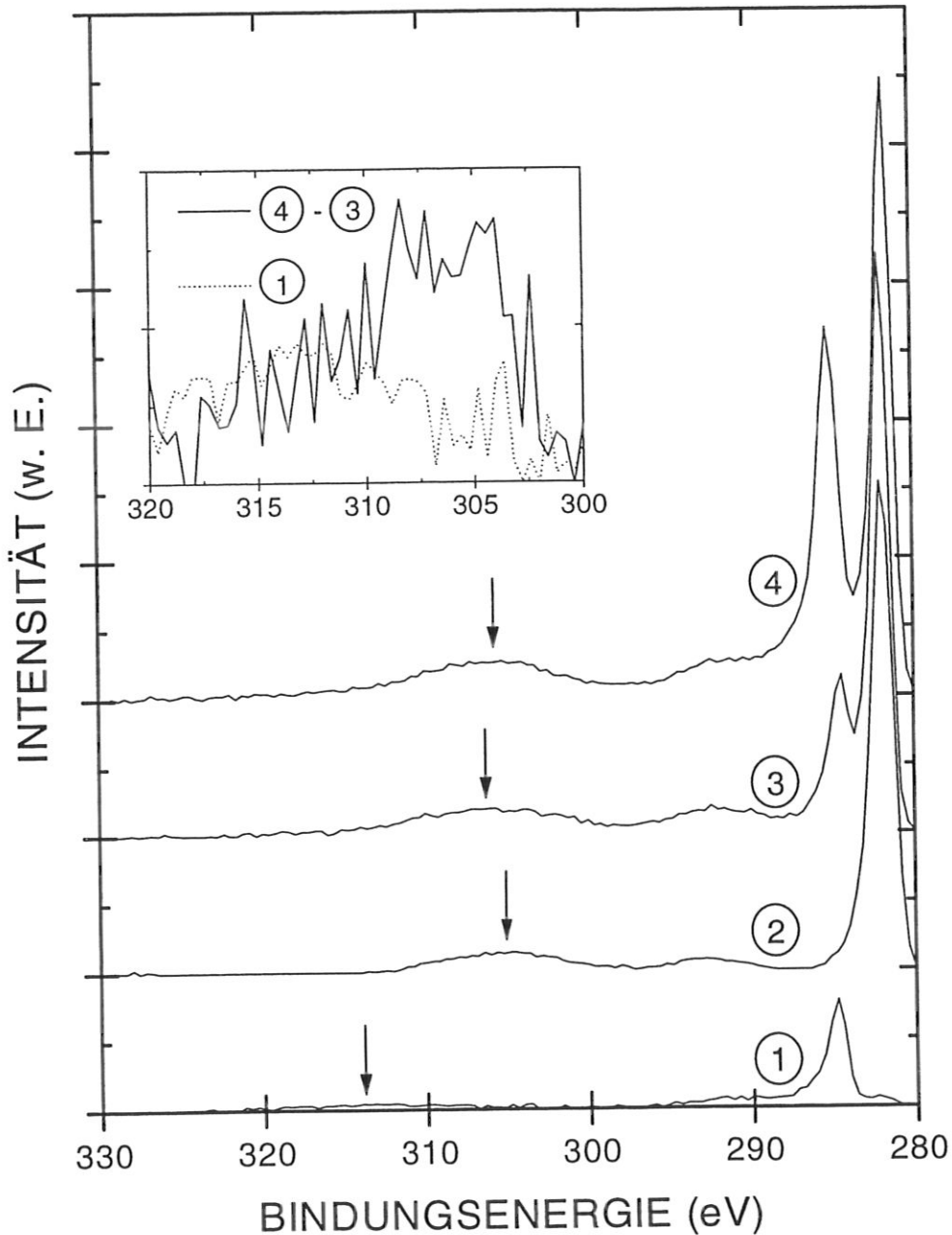


Abbildung 5.5: Energieverlustspektrum des C 1s-Bereichs einer frisch mit Titan bedampften Graphitprobe ① im Vergleich zu einer auf 870 °C ③ und 1100 °C ④ erhitzten Probe unter einem Emissionswinkel der Photoelektronen von 75° zur Oberflächennormalen. Um den carbidischen Charakter des C 1s-Verlustspektrums zu verdeutlichen, wird bei 870 °C außerdem mit 15° Elektronenemissionswinkel gemessen ② und so der Einfluß der Oberflächenbedeckungen minimiert. Im Bildausschnitt ist der graphitische Plasmonpeak und der Plasmonpeak der neuen Kohlenstoffphase zwischen 300 eV und 320 eV Bindungsenergie vergrößert dargestellt.

Je schlechter das π -Netz ausgeprägt ist, desto geringer wird die Dichte des freien Elektronengases. Die Bildung von Ionenbindungen und von sp^3 -Bindungen führt damit zu einer Verschiebung des Plasmonenmaximums hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Wird die Schicht bei 870°C getempert, läßt sich unter einem Elektronenemissionswinkel von 15° das Verlustspektrum der reinen Carbidgephase beobachten (siehe Abbildung 5.5, ②). Auch in der Carbidgephase sind noch π -Bindungen vorhanden [Pflügler et al. 1982]. Der Plasmonpeak liegt bei etwa 305 eV, er ist gegenüber dem carbidischen C 1s-Peak um 23 eV verschoben. Betrachtet man die Probenoberfläche nach dem gleichen Temperschnitt unter einem Emissionswinkel von 75° , so sind zwei C 1s-Peaks zu beobachten, die carbidische und die graphitische Kohlenstoffphase (siehe Abbildung 5.5, ③). Der graphitische Kohlenstoffanteil führt zu einer leichten Verbreiterung des Carbidgeverlustspektrums, entsprechend einer Überlagerung von ① und ②.

Für 1100°C und 75° Austrittswinkel setzt sich das Verlustspektrum aus den Anteilen von carbidischem, graphitischem und der neu gewonnenen Phase zusammen (siehe Abbildung 5.4: ④). Das Verlustspektrum der neuen Kohlenstoffphase wird durch Subtraktion des 900°C -Spektrums vom 1100°C -Spektrum ermittelt. Dieses ist im Bildausschnitt von Abbildung 5.5 dargestellt. Die neue Kohlenstoffphase hat ihr Energiemaximum des Verlustpeaks bei etwa 307 eV, entsprechend einer Energieverschiebung um 22 eV. Sie zeigt also nur geringen π -Bindungscharakter. Seah bezeichnet Kohlenstoffphasen, mit dem um etwa 8 eV gegenüber Graphit zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenen Verlustpeak als 'adventitious carbons (AC)', also als 'zufällig festsitzenden' Kohlenstoff [Seah 1990b]. Demnach bewirken Pumpenöle und andere Verunreinigungen eine Restgaskontamination, die sich kaum vermeiden und sehr schlecht entfernen läßt. Genauere Untersuchungen führen die Oberflächenkontamination auf C-C- und C-H-Bindungen zurück, sämtlich mit dem Charakter von Polypropylenspektren, $\Delta E \approx 22 \text{ eV}$ [Barr und Yin 1992]. In dieser Arbeit ist jedoch nicht davon auszugehen, daß es sich um eine derartige Kontamination handelt, da:

- sich die Kohlenstoffphase definiert in Abhängigkeit von der Temperatur herstellen läßt,
- die Kohlenstoffphase nur bei Temperaturen oberhalb 900°C auftritt,
- sich eine stabile Konzentration der neuen Kohlenstoffphase, unabhängig von der Dauer der Messung einstellt, und
- auf Siliciumsubstraten auch bei Tempere über 900°C keine Kohlenstoffphase beobachtet werden kann.

Vielmehr hat sich eine weitere Kohlenstoffmodifikation an der Probenoberfläche gebildet, bei der es sich um amorphen Kohlenstoff handeln könnte. McFeely et al. [1974] beobachten eine ähnliche Energieverluststruktur für mikrokristallinen Graphit. Ley et al. deuten in den Spektren unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen die Füllung des Tales zwischen Shake-Up und erstem Plasmon als Amorphisierung [Ley et al. 1972, Ley et al. 1973]. Diese Aussage wird auch vom Tiefenprofil der bei 1100°C getemperten Schicht nahegelegt (siehe Kapitel 5.1.3).

Der Carbidgeisierungsvorgang läßt sich auch im Ti 2p-Spektralbereich beobachten. Detaillierte Spektren des C 1s- und Ti 2p-Bereichs bei verschiedenen Ausheiztemperaturen und einem Elektronenemissionswinkel von 45° zeigt Abbildung 5.6.

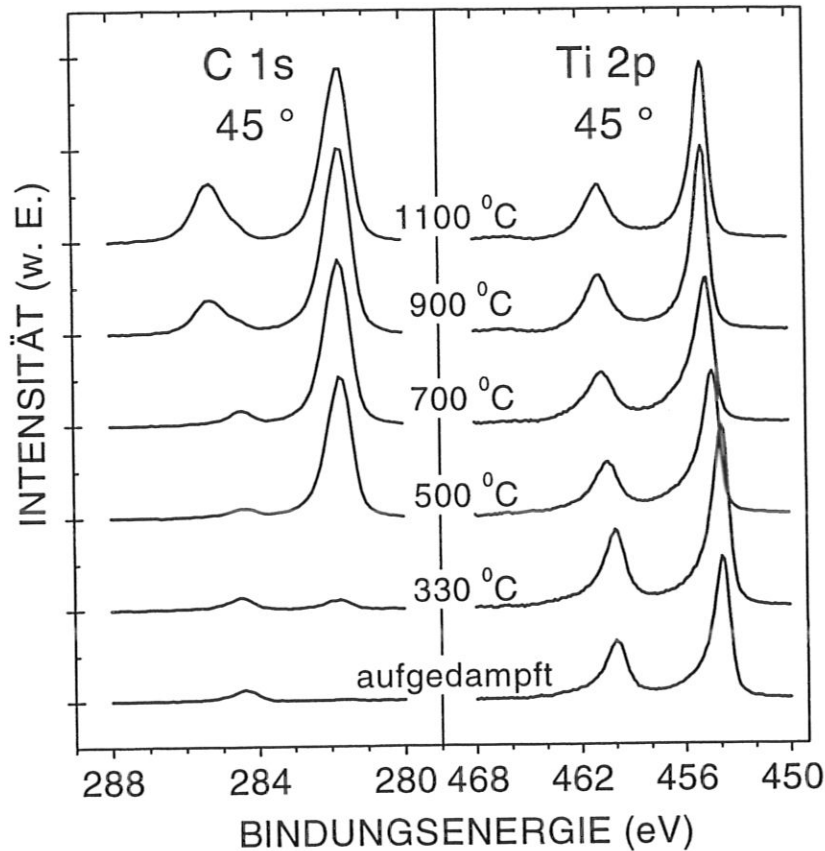


Abbildung 5.6: C 1s- und Ti 2p-Photoelektronenspektren bei Raumtemperatur bzw. nach Tempern der Proben bei den angegebenen Temperaturen.

Bei Raumtemperatur liegt der Ti 2p_{3/2}-Peak bei 456,6 eV, was der Bindungsenergie in einer metallischen Titanprobe entspricht (siehe Tabelle 5.1). Die Halbwertsbreite (FWHM) des Ti 2p_{3/2}-Spektrums beträgt 1,1 eV. Die Schicht besteht aus metallischem Titan. Diese Aussage steht im Einklang mit dem C 1s-Spektrum bei Raumtemperatur, das keine Anzeichen für carbidischen Kohlenstoff aufweist. Im Temperaturbereich unter 400 °C carbidisiert die Titanschicht kaum (siehe Abbildung 5.10). Im C 1s-Spektrum von 330 °C zeigt sich ein schwacher Carbidgebiet bei 281,7 eV. Im Gegensatz dazu läßt sich im Ti 2p-Spektralbereich kein Carbidgebiet auflösen. Das Maximum des Ti 2p_{3/2}-Peaks verschiebt sich jedoch ein wenig zu höheren Bindungsenergien, die Halbwertsbreite des Ti 2p_{3/2}-Peaks steigt auf 1,3 eV. Oberhalb 400 °C setzt eine starke Carbidgebiet ein. Gleichzeitig zum mit der Temperatur wachsenden Carbidgebiet im C 1s-Spektralbereich kommt es zu einem starken Shift der Bindungsenergie des Ti 2p_{3/2}-Peaks, dessen Halbwertsbreite bis auf 1,5 eV ansteigt (vgl. Abbildung 5.6). Bei 900 °C und höheren Temperaturen bleibt die Ti 2p_{3/2}-Peakposition konstant bei 454,9 eV, der Carbidgebiet im C 1s-Bereich ändert seine Intensität nicht weiter. Die Ti 2p_{3/2}-Halbwertsbreite geht auf 1,1 eV zurück. Die Carbidgebiet ist bei 900 °C abgeschlossen. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß es, ausgehend von der metallischen Titanphase bei Raumtemperatur, zu einem Übergang mit unter-

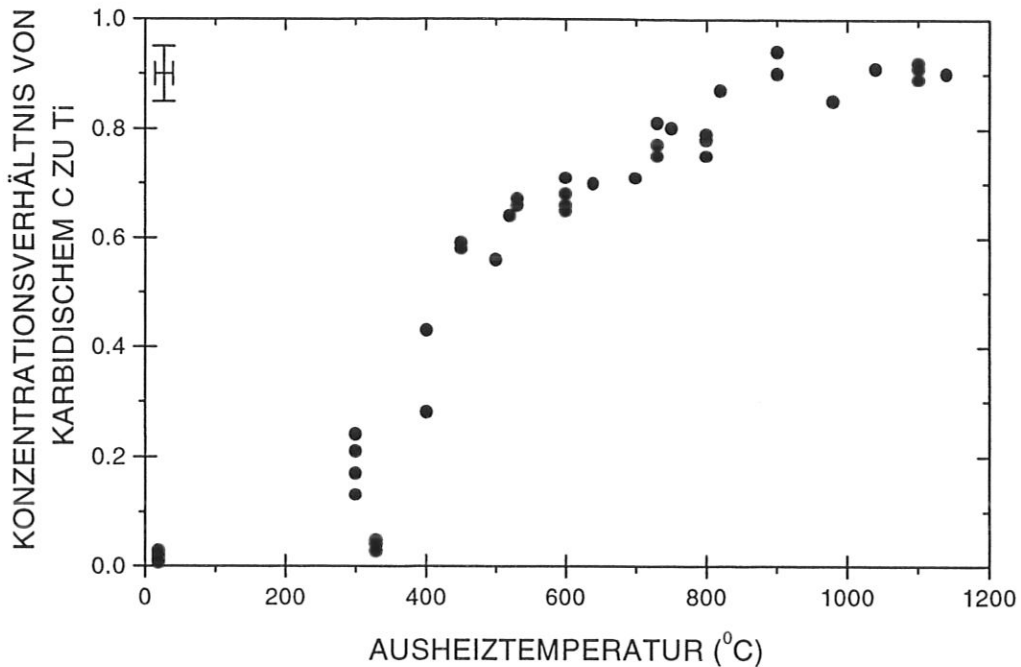


Abbildung 5.7: Temperaturverhalten des Konzentrationsverhältnisses von carbidischem Kohlenstoff zu Titan. Bildung unterstöchiometrischer TiC_x -Phasen, $x < 1$.

stöchiometrischen Carbiden bei mittleren Temperaturen kommt, bis sich bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ das $TiC_{0,95}$ -Carbid gebildet hat.

Die Bildung unterstöchiometrischer Phasen läßt sich am Temperaturverhalten des Konzentrationsverhältnisses von carbidischem Kohlenstoff zu Titan verdeutlichen, siehe Abbildung 5.7. Man beachte, daß dieses Konzentrationsverhältnis nicht unbedingt dem x -Wert bezüglich Kapitel 5.1 entspricht sondern auch Mischphasen einschließt. Da sich für Titan auf Graphit im Ti 2p-Spektralbereich die Peaks zu den carbidischen und metallischen Titanphasen nicht trennen lassen, wird immer von der Titangesamtkonzentration ausgegangen. Bei Raumtemperatur liegt eine metallische Schicht vor. Bis $400\text{ }^\circ\text{C}$ läßt sich kein einheitliches Bild der Carbidisierung erzielen. Das Konzentrationsverhältnis schwankt bei diesen Temperaturen stark und bewegt sich etwa zwischen 0 und 0,5. Eine stabile Carbidkonzentration erfordert unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ ein Tempern der Schichten über große Zeiträume (siehe Abbildung 5.10). Es kommt zu einer zunehmenden Probenkontamination durch Sauerstoff, die Spektren sind in Bezug auf das Bildungsverhalten der unterstöchiometrischen Carbidphasen nicht konsistent. Oberhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man einen nahezu linearen Anstieg des Konzentrationsverhältnisses mit der Temperatur. Das Konzentrationsverhältnis steigt von knapp unterhalb 0,6 bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa 0,93 bei $900\text{ }^\circ\text{C}$. Für höhere Temperaturen als $900\text{ }^\circ\text{C}$ bleibt das Konzentrationsverhältnis konstant bei 0,93. Oberhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Kohlenstoffanteil in der Schicht über 33 at. %, laut Phasendiagramm liegt nur mehr carbidisches Titan vor. Das Konzentrationsverhältnis und der x -Wert sind damit für den Temperaturbereich über $400\text{ }^\circ\text{C}$ identisch.

Entsprechend dem Temperaturverhalten des Konzentrationsverhältnisses läßt sich zwischen 400 °C bis 900 °C ein linearer Verlauf der Verschiebung des Ti 2p_{3/2}-Peaks und dem Konzentrationsquotienten für x-Werte oberhalb 0,6 angeben (siehe Abbildung 5.8). Zum Vergleich sind in Abbildung 5.8 die Ergebnisse der Untersuchungen von Ramqvist et al. [1967] und Johansson et al. [1977] aufgeführt. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Schichten studierten Ramqvist und Johansson massive TiC_x-Proben. Dazu wurde hochreines Titan mit reinem Kohlenstoff gemischt und anschließend bei hohen Temperaturen gepreßt, womit man in den Volumenmaterialien x-Werte zwischen 0,59 und 0,97 erreichte. Wie Abbildung 5.8

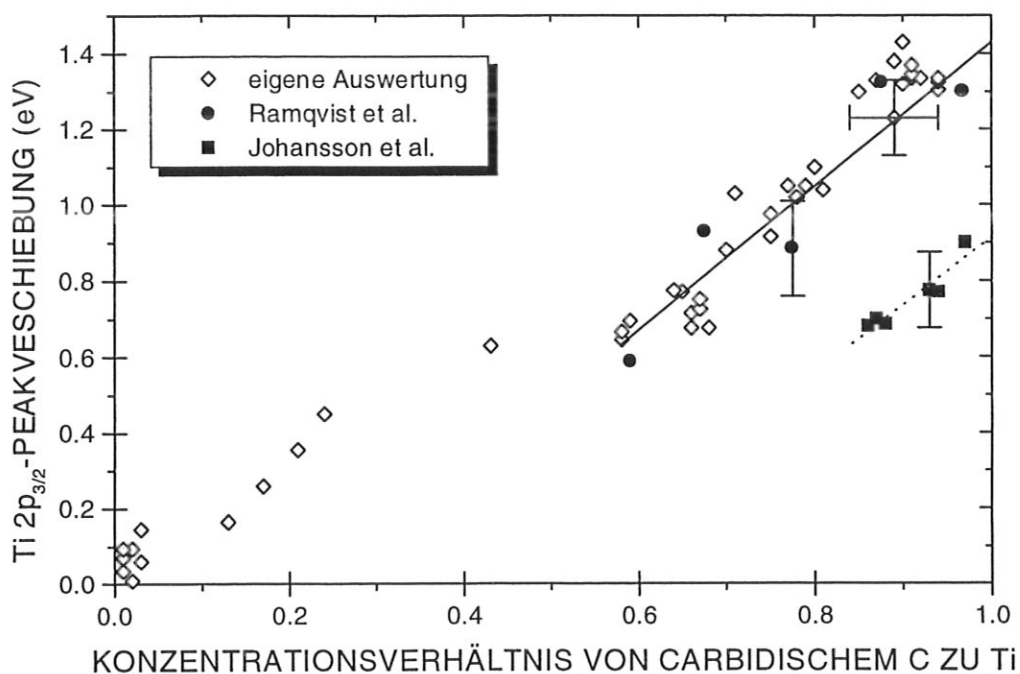


Abbildung 5.8: Energieverschiebung des Ti 2p_{3/2}-Peaks als Funktion des Konzentrationsverhältnisses von carbidischem Kohlenstoff zu Titan. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Untersuchungen an TiC_x-Volumenmaterial von Ramqvist et al. [1967] und Johansson et al. [1977] angegeben.

zeigt, stimmen die Verschiebungen der Bindungsenergien als Funktion der x-Werte für Titanschichten sehr gut mit den Ergebnissen von Ramqvist et al. überein. Gegenüber den Werten sowohl von Ramqvist et al. als auch dieser Arbeit ist die erhaltene Gerade von Johansson et al. bei gleicher Steigung parallelverschoben. Der metallische Titanpeak wird bei Johansson mit einer Titanschicht bestimmt, die bei 10⁻⁸ mbar aufgedampft wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls Titanschichten im Ultrahochvakuum unter Sauerstoffzugabe mit einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻⁸ mbar auf Graphitsubstrate gedampft. An der Graphitoberfläche lagert sich neben metallischem Titan etwa 14 % TiO und 3 % TiO₂ ab. Betrachtet man den Ti 2p_{3/2}-Peak bei Johansson et al. genauer, so läßt sich eine TiO-Kontamination der Titanoberfläche beobachten. Johansson achtet nur auf den TiO₂-Peak bei einer Bindungsenergie von 458,7 eV, die sich ein-

deutig von Ti bzw. TiC trennen läßt. Die Bindungsenergie des TiO-Peaks liegt bei 454,8 eV, was bei gegebener Auflösung eine virtuelle Peakverschiebung des metallischen Ti-Spektrums hin zu höheren Bindungsenergien zur Folge hat. Es ist möglich, daß dadurch der Unterschied in den Bindungsenergien zwischen dem metallischem Titan und den unterstöchiometrischen Titancarbiden bei Johansson geringer erscheint.

Ähnliche Verschiebungen in den Bindungsenergien der den metallischen Carbidgephasen zugeordneten Peaks in Abhängigkeit von der Stöchiometrie des Carbides konnten schon bei etlichen Übergangsmetallen beobachtet werden, z.B. von Gruzalski und Zehner mit HfC_x und TaC_x [Gruzalski und Zehner 1990]. Dieses Verhalten der Volumencarbide wurde intensiv untersucht und ist für Titancarbide verstanden [Johansson et al. 1977, Ivanovskii und Gubanov 1979, Klima 1979, Ries und Winter 1979, Pflüger et al. 1982]. Folgende Effekte werden dabei berücksichtigt:

- im Gegensatz zum Ti 2p-Spektrum kommt es in Abhängigkeit vom x-Wert weder zu einer Verschiebung noch zu einer Verbreiterung des carbidischen C 1s-Peaks,
- die Lage des Fermi-niveaus der Titancarbide ist nahezu unabhängig von der Stöchiometrie, d.h., die Energieverschiebung des Ti $2p_{3/2}$ -Peaks geht nicht einher mit einer Verschiebung des Fermi-niveaus, und
- die Atomvolumina der unterstöchiometrischen Carbide variieren kaum, sowohl untereinander als auch gegenüber elementarem Titan und Graphit; Raumladungsänderungen spielen damit eine untergeordnete Rolle.

Bei der Bildung von Titancarbid kommt es zum Ladungsaustausch zwischen Titan und Kohlenstoffatomen. Mit steigender Stöchiometrie müssen die Titanatome mehr Ladung an mehr Kohlenstoffatome abgeben. Die jeweiligen Ladungspotentiale führen zu einer Verschiebung des Ti 2p-Niveaus. Die carbidischen Kohlenstoffatome tragen hingegen unabhängig von der Stöchiometrie des Carbids immer die gleiche Ladung; ihre Bindungsenergie bleibt konstant.

Analyse der Tiefenprofile

In den bisherigen Untersuchungen ist die Tiefenauflösung auf die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen begrenzt. In diesem Bereich sind die Schichten gleichmäßig carbidiert, wie in Abbildung 5.4 zu sehen. Um die Carbidiertung über die gesamte Schichtdicke zu verfolgen, wird abwechselnd die Oberfläche analysiert und zerstäubt. Zur Tiefenprofilierung werden die Proben mit 3 keV Ar^+ beschossen. Der Ionenstrahl rastert eine Probenfläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ab. Während der Zerstäubung beträgt der Probenstrom 1 bis 3 μA , der Kammerdruck im Spektrometer steigt nicht über 8×10^{-9} mbar. Die Tiefenprofilierung der Proben wird nach dem Aufdampfen von Titan und nach den Temperschritten durchgeführt. Typische Konzentrationsprofile zeigt Abbildung 5.9. Unterschiedliche Schichtdicken der jeweiligen Proben erklären die verschiedenen Lagen der Schicht/Substrat-Grenzen.

Aus Abbildung 5.6 ist ersichtlich, daß sich die carbidische von der graphitischen Kohlenstoffphase in den C 1s-Spektren trennen läßt. Daraus kann man die jeweiligen Einzelkonzentration der verschiedenen Kohlenstoffphasen bestimmen. Die Einzelkonzentrationen sind in den Tiefenprofilen der Abbildung 5.9 angegeben. Im Gegensatz dazu lassen sich die Titanphasen

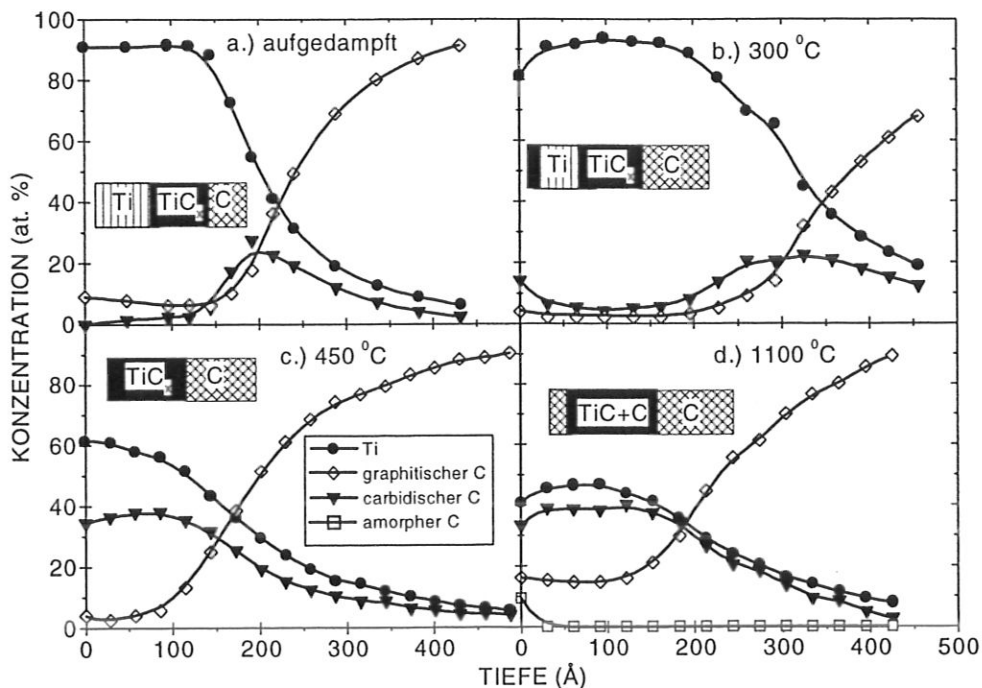


Abbildung 5.9: Tiefenprofile a) einer frisch mit Titan beschichteten Probe und von Schichten, die bei b) 300 °C, c) 450 °C und d) 1100 °C getempert wurden.

im Ti 2p-Spektralbereich nicht eindeutig trennen (siehe Abbildung 5.6). Deswegen repräsentieren die in Abbildung 5.9 angegebenen Titankonzentrationen die Gesamtkonzentration an Titan, unabhängig von dessen chemischem Zustand.

Das Tiefenprofil einer frisch titanbedampften Probe (siehe Abbildung 5.9a)), weist Oberflächenkonzentrationen von 8 at. % graphitischen Kohlenstoff auf, über 90 at. % Titan, sowie eine kleine Menge carbidischen Kohlenstoff (unter 2 at. %). Der graphitische Kohlenstoffanteil nimmt bis auf 5 at. % in etwa 150 Å Tiefe ab, er ist jedoch höher, als laut Phasendiagramm tolerierbar. Elementares Titan wird präferentiell zerstäubt (siehe Kapitel 2.5), die Graphitbedeckung bleibt teilweise erhalten. Zur Schicht/Substrat-Grenzfläche hin nimmt die Konzentration an carbidischem Kohlenstoff bis auf knapp 30 at. % zu, hält sich aber unterhalb der Titankonzentration, was sich auch mit sinkendem Titananteil in das Substrat hinein nicht ändert. Nach neueren Untersuchungen ist davon auszugehen, daß Titancarbid bei Raumtemperatur in erster Linie durch den Ionenbeschuß von elementarem Titan und Graphit gebildet wird [Plank und Eckstein 1996]. In der Schicht zeigen Ti 2p_{3/2}-Spektren nur metallisches Titan bei 453,6 eV. An der Grenzfläche werden zwei Titanpeaks bei etwa 453,6 eV und 454,2 eV beobachtet, die metallischem und carbidischem Titan zuzuordnen sind. Weiter in das Substrat hinein liegt Titan nur als Carbid vor, es existiert kein metallisches Titan mehr. An der Grenzfläche wird der maximale x-Wert des TiC_x-Zustands erreicht. Er beträgt 0,6 und ändert sich in Richtung Substrat nicht.

In Abbildung 5.9b) ist das Tiefenprofil einer bei 300 °C getemperten Probe gezeigt. Die carbidische Kohlenstoffkonzentration nimmt von etwa 15 at. % an der Oberfläche auf minimal

5 at. % in der Schicht ab. An der Schicht/Substrat-Grenze wird die maximale carbidische Kohlenstoffkonzentration von 22 at. % erreicht, was einem x -Wert von 0,6 entspricht. Ein Vergleich der graphitischen Kohlenstoffkonzentrationen der Abbildungen a) und b) ergibt, daß die getemperte Schicht weniger graphitischen Kohlenstoff enthält. Die Gesamtkonzentration an Kohlenstoff in der Schicht (carbidisch und graphitisch) ist in beiden Fällen etwa gleich. Ein Teil des graphitischen Kohlenstoffs der frisch beschichteten Probe geht bei 300 °C eine Bindung mit Titan ein.

Die Carbidisierung setzt nicht nur von der Schicht/Substrat-Grenzfläche ein, sondern erfolgt zugleich von der Oberfläche her, wenn auch weniger stark als von der Grenzfläche. Die Temperatur ist jedoch für ein signifikantes Carbidwachstum noch zu niedrig. Die XPS-Spektren weisen ansonsten die gleichen Charakteristika wie die frisch beschichtete Probe auf.

Das Tiefenprofil der bei 450 °C geheizten Probe zeigt eine Konzentration an carbidischem Kohlenstoff von etwa 40 at. % in der gesamten Schicht. Die graphitische Kohlenstoffkonzentration liegt in der Schicht unterhalb 5 at. %. Die zugehörigen Photoelektronenspektren zeigen anhand der Ti 2p_{3/2}-Peakposition, daß das gesamte Titan mit dem Kohlenstoff an der Oberfläche und in der Schicht zu TiC_{0,6} reagiert hat.

Eine weitere Temperatursteigerung führt zu einem gleichmäßigen Anstieg der carbidischen Kohlenstoffkonzentration in der gesamten Schicht, bis schließlich oberhalb 900 °C ein x -Wert von etwa 0,93 erreicht wird. Mit fortgesetzter Temperaturerhöhung reichert sich ungebundener Kohlenstoff in der Carbidschicht an. Die auf 1100 °C erhitzte Probe, deren Tiefenprofil Abbildung 5.9d) zeigt, enthält in der Carbidschicht konstant 18 at. % ungebundenen Kohlenstoff. Die TiC_x-Zustand bleibt trotz Überangebot an nicht reagiertem Kohlenstoff unterstöchiometrisch mit $x \approx 0,93$. Entsprechend dem Phasendiagramm beträgt die maximale Konzentration an carbidischem Kohlenstoff in Titancarbid 48,8 at. %, was einem x -Wert von 0,95 entspricht.

In Abbildung 5.4 ist ein weiterer Kohlenstoffzustand bei hohen Temperaturen zu sehen. Er wurde als amorpher Kohlenstoff bezeichnet. Winkelabhängige Messungen haben gezeigt, daß sich dieser Kohlenstoff an der Oberfläche der carbidierten Schicht befindet. Er ist auch im Tiefenprofil bei 1100 °C zu beobachten (siehe Abbildung 5.9d)). Die hohe Temperatur führt zu einer Übersättigung der Schicht mit graphitischem Kohlenstoff. Einige dieser Kohlenstoffatome bilden eine amorphe Kohlenstoffbedeckung der Oberfläche. Diese Bedeckung ist nach dem ersten Beschußintervall vollkommen zerstäubt.

Die Auswertung der Tiefenprofile bestätigt die Ergebnisse der Oberflächenanalyse. Bei Raumtemperatur ist die Schicht metallisch. Oberhalb 400 °C carbidiert die Schicht gleichmäßig. Bei 900 °C hat der x -Wert sein Maximum erreicht. Fortschreitende Temperaturerhöhung führt zur Anreicherung von elementarem Kohlenstoff in der Schicht, die sich mit amorphem Kohlenstoff bedeckt. Die x -Werte der Tiefenprofile stimmen mit den x -Werten der Oberflächenmessungen überein.

5.2.3 Zeitabhängigkeit der Carbidisierung

Als Maß für die Zeitabhängigkeit des Carbidisierungsvorgangs ist in Abbildung 5.10 die Konzentration an carbidischem Kohlenstoff in der Titanschicht bei Proben Temperaturen von 150 °C, 300 °C, 370 °C, 400 °C und 500 °C in Abhängigkeit von der Dauer des Temperschritts aufgetragen. Die Langzeitmessung bei 150 °C demonstriert, daß nach einer Temperdauer von über 20

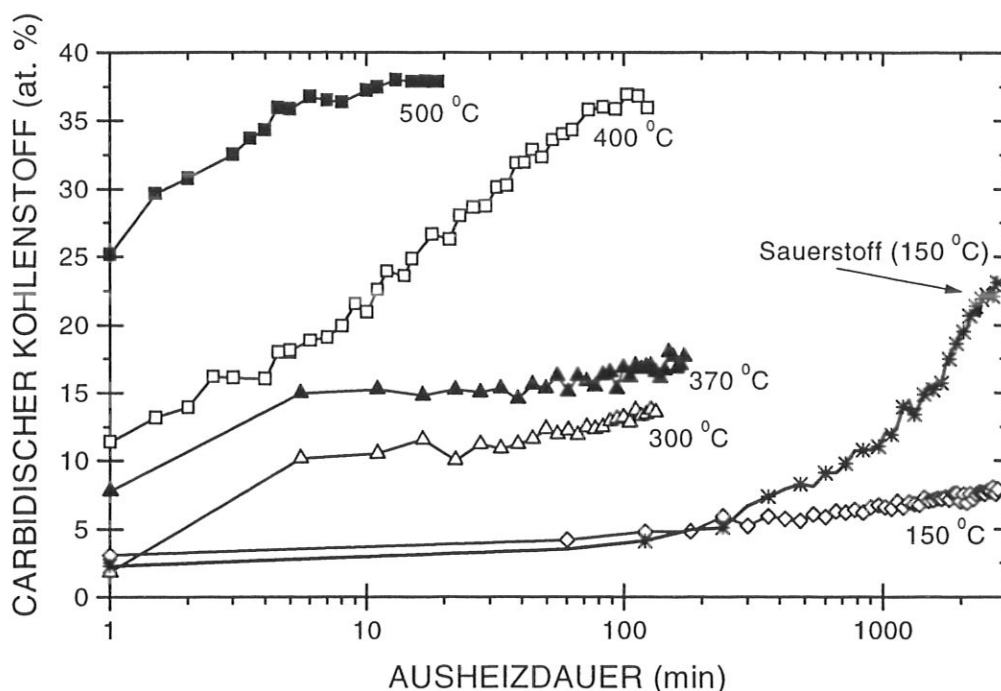


Abbildung 5.10: Zeitabhängigkeit der Oberflächenkonzentration von carbidischem Kohlenstoff für Proben Temperaturen von 150 °C, 300 °C, 370 °C, 400 °C und 500 °C.

Stunden noch keine stabile Oberflächenkonzentration an carbidischem Kohlenstoff erreicht ist. Der Sauerstoffanteil steigt schon nach zwei Stunden deutlich an. Es befinden sich nach 20 Stunden mehr als 20 at. % Sauerstoff auf der Probenoberfläche. Für 300 °C und 370 °C zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch nach zwei Stunden kann noch nicht von einem Konzentrationsgleichgewicht ausgegangen werden. Nach zwei Stunden lagen über 7 at. % Sauerstoff vor, der hauptsächlich als TiO an Titan bindet. Für diese Temperaturen unterhalb 400 °C ist keine eindeutige Darstellung des Zeit-/Temperaturverhaltens der Oberflächenkonzentration an Carbid möglich. Es ist davon auszugehen, daß die Carbidbildung durch Anlagerung von Sauerstoff gehemmt wird.

Bei 400 °C muß man die Probe weniger als 90 min heizen, um eine zeitlich stabile Oberflächenkonzentration an carbidischem Kohlenstoff zu erhalten. Nach dieser Zeit bleibt das Verhältnis von carbidischem Kohlenstoff zu Titan konstant. Wird die Probe bei 500 °C geheizt, so

bildet sich das Konzentrationsgleichgewicht schon nach weniger als 15 min. Für höhere Temperaturen sinkt die Zeit, bis das Gleichgewicht erreicht ist, weiter.

In Neutronenbeugungsexperimenten wurde festgestellt, daß für massives TiC_x unterhalb $800\text{ }^\circ\text{C}$ keine stabilen Carbidphasen mit x -Werten kleiner 0,6 gebildet werden [Zhao et al. 1994]. Ém et al. [1975] begrenzen den Temperaturbereich zur Bildung massiver unterstöchiometrischer Carbide auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ bis $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die Gitterstruktur bleibt kubisch. Zur Bildung einer langreichweitigen Kristallordnung muß Titancarbid mehr als 350 Stunden getempert werden [Ém et al. 1975, Moisy-Maurice et al. 1982].

Durch Tempern dünner Titanschichten auf Kohlenstoff lassen sich in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur stabile, unterstöchiometrische TiC_x -Phasen mit x -Werten zwischen etwa 0,6 und 0,9 erzeugen. Dieses Verhalten der Schichten steht im Einklang mit Abbildung 5.1, dem Phasendiagramm für Volumenmaterial. Der erhaltene x -Bereich für dünne Schichten entspricht dem bekannten Gebiet stabiler unterstöchiometrischer Titancarbide für Volumenmaterial. Im Phasendiagramm werden Carbide mit einem Konzentrationsverhältnis kleiner 0,6 nicht ausgeschlossen. Leider ist es aufgrund der schlechten zeitlichen Auflösung mit XPS nicht möglich quantitative Aussagen aus dem zeitlichen Carbidisierungsverhalten einer Titanschicht auf Graphitsubstrat zu ziehen. In dieser Arbeit beobachtete Konzentrationsverhältnisse von carbidischem Kohlenstoff zu Titan kleiner 0,6 (siehe Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8) lassen die Frage aufkommen, ob es sich bei den ermittelten Zuständen tatsächlich um reine, unterstöchiometrische Phasen oder um Mischungen metallischen Titans mit unterstöchiometrischen Carbiden handelt.

Titan bildet während der Abscheidung dünner Schichten Körner [Raaijmakers 1988, Bertoncello et al. 1992]. Entlang der Korngrenzen kann Kohlenstoff schon bei niedrigen Temperaturen diffundieren. Die Spektren aus Abbildung 5.4 deuten darauf hin, daß dieser Vorgang während des Aufdampfprozesses auftritt. Damit wird die Graphitbedeckung erklärt, die schon bei Raumtemperatur vorhanden ist. Eine Festkörperreaktion an den Korngrenzen mit Bildung einer stabilen $\text{TiC}_{0,6}$ -Phase kann unterhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ ein Phasengemisch aus metallischem Titan und $\text{TiC}_{0,6}$ in den Korngrenzen bilden und damit die Verbreiterung des $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Peaks erklären. Oberhalb $400\text{ }^\circ\text{C}$ ist das gesamte Korn schließlich zu $\text{TiC}_{0,6}$ carbidisiert. Es stellt sich dann, je nach gewählter Temperatur ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen carbidischem Titan und Kohlenstoff ein, bis bei etwa $900\text{ }^\circ\text{C}$ die gesamte Schicht zu $\text{TiC}_{0,93}$ umgewandelt ist. Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer Anreicherung an elementarem Kohlenstoff in der Schicht.

5.3 Titan auf Diamantsubstrat

Die bisherigen Untersuchungen von Titanschichten auf Graphitsubstraten liefern keine eindeutigen Aussagen über die Zusammensetzung und die Carbidsierung der Schichten unterhalb

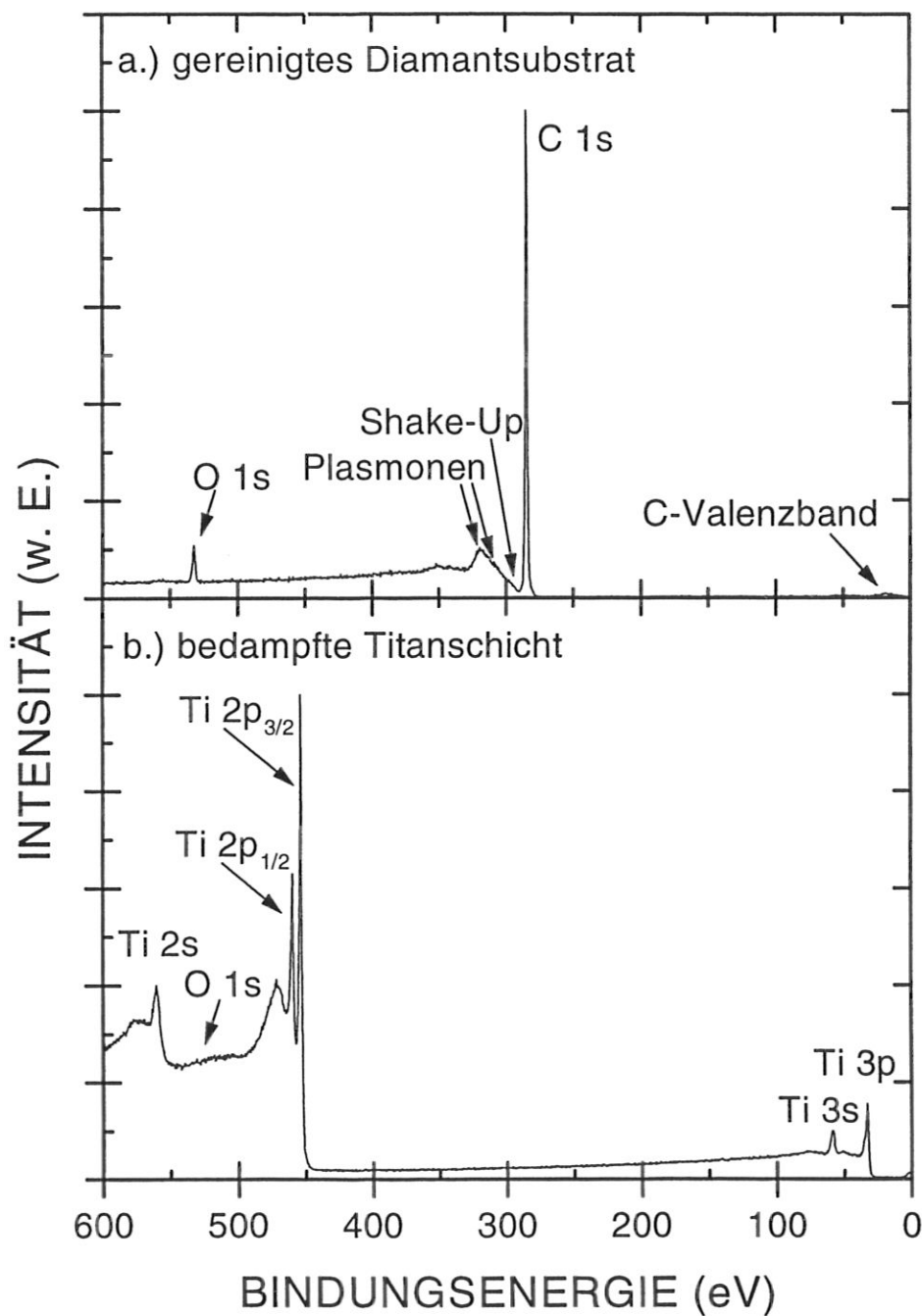


Abbildung 5.11: Übersichtsspektren eines Diamantsubstrats: a) nach Reinigung der Oberfläche und b) nach Aufdampfen der Titanschicht bei Raumtemperatur.

400 °C. Die langen Temperzeiten und die damit verbundene Sauerstoffkontamination führen im Ti 2p-Spektralbereich zu einer Überlagerung der Carbid- und Oxidphasen des Titans. Darüber hinaus behindert die Anlagerung von Sauerstoff die Carbidisierung. Es zeigte sich, daß wegen kürzerer Carbidisierungszeiten und damit verbundener geringer Sauerstoffkontamination vergleichbare Messungen auf Diamant mit besserer Auflösung durchzuführen sind.

5.3.1 Probenpräparation

Zur Analyse stehen zwei natürliche Diamanten mit einer polierten (1 2 1)-Oberfläche zur Verfügung. Die Diamanten werden 15 Minuten in der Präparationskammer bei 1000 °C geheizt, um Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Die Diamantoberfläche enthält danach weniger als 4 at. % Sauerstoff und keine anderen meßbaren Kontaminationen, wie in Abbildung 5.11a) zu sehen. Um Aufladungseffekte auszugleichen, ist der C 1s-Peak auf 284,4 eV reskaliert.

Unterschiede in den Spektren von Diamant und Graphit lassen sich durch Vergleich von Abbildung 5.2 mit Abbildung 5.11a) verdeutlichen. Im Diamantspektrum ist die Valenzbandkante (< 30 eV Bindungsenergie) nur sehr schwach ausgeprägt. Außerdem fehlt Diamant der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Shake Up, Interbandübergänge führen zu einem schwachen Peak bei 294 eV. Diamant weist von allen Kohlenstoffmodifikationen die am stärksten ausgeprägte kovalente Bindung auf. Dennoch verhält sich Diamant anders als nach Abbildung 5.5 im Energieverlustspektrum zu erwarten wäre. Bei den Kohlenwasserstoffen handelt es sich um sp^3 -Bindungen, die wiederholt wasserstoffterminiert sind. Amorpher Kohlenstoff ist kurzreichweitig geordnet. Demgegenüber besitzt Diamant ein langreichweitiges, dreidimensionales sp^3 -System, das nur aus Kohlenstoff aufgebaut ist, mit einigen delokalisierten Elektronen im Gitter. Die Delokalisierung ist nicht so stark wie im zweidimensionalen π -Gitter des Graphits, zieht sich jedoch über das gesamte dreidimensionale Netz. Das Energieverlustmaximum der Plasmonenanregungen oberhalb 300 eV besitzt deshalb zwei Maxima. Das schwach ausgeprägte Maximum ist gegenüber dem C 1s-Peak um etwa 23 eV verschoben und entspricht den 'lokalisierten Elektronen' analog den 'adventitious carbons' (siehe Kapitel 5.2.2, Beschreibung zu Abbildung 5.5). Das Maximum der 'delokalisierten Elektronen' ist gegenüber der C 1s-Linie um 33 eV verschoben. Insgesamt entspricht das Spektrum aus Abbildung 5.11a) früheren XPS-Untersuchungen an Diamant [Taft und Phillip 1965, McFeeley et al. 1974].

Titan wird auf die (1 2 1)-Oberfläche des Diamanten aufgedampft. Präparationskammer und Spektrometer haben einen Basisdruck unter 5×10^{-10} mbar. Während der Bedampfung steigt der Druck in der Präparationskammer nicht über 8×10^{-10} mbar. Im Spektrum der Probe kann nach dem Titanbedampfungsschritt keine Verunreinigung detektiert werden. Es handelt sich um eine rein metallische Titanschicht (siehe Abbildung 5.11b)) analog zu Abbildung 5.3. Die Schichtdicke, hier 150 Å, wird nachträglich ex situ mit RBS bestimmt. Alle Temperschritte zur Carbidisierung werden im Spektrometer durchgeführt. Die Proben können in situ bis auf 700 °C geheizt und gleichzeitig analysiert werden. Hierfür steht im Spektrometermanipulator eine Strahlungsheizung zur Verfügung. Das Vakuum im Spektrometer liegt während der Heizschritte unter 2×10^{-9} mbar. Abbildung 5.12 vergleicht die C 1s-, O 1s- und Ti 2p-Spektralbereiche zweier Titanschichten auf Graphit bzw. Diamant, die jeweils bei 150 °C getempert wurden. Die

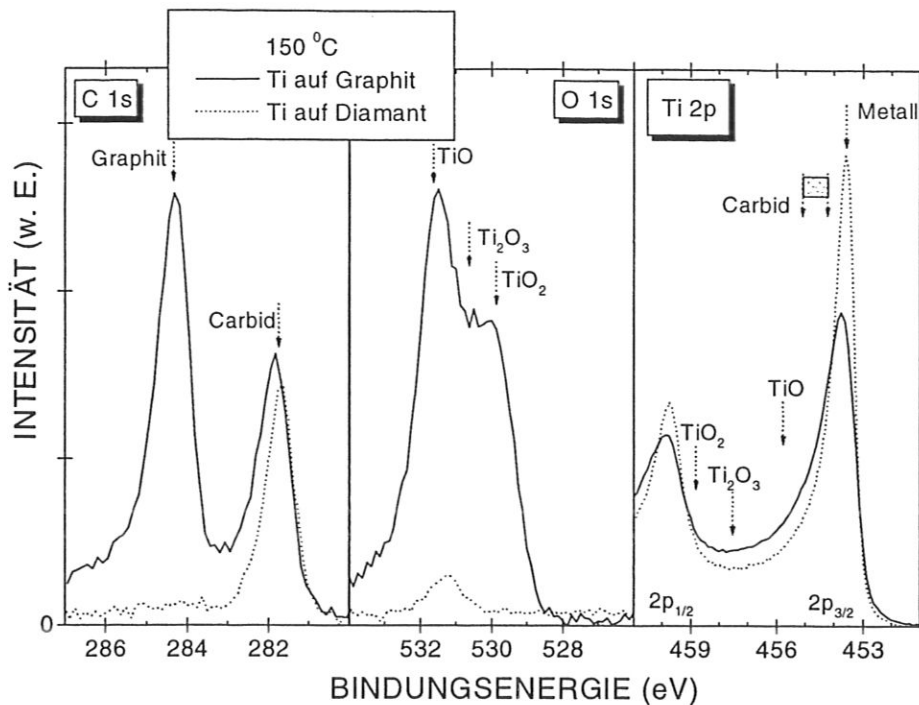


Abbildung 5.12: C 1s-, O 1s- und Ti 2p-Spektren einer Titanschicht auf Graphit- bzw. Diamantsubstrat. Die Proben werden bei 150 °C so lange geheizt, bis sich stabile Oberflächenkonzentrationen eingestellt haben.

Peakverhältnisse in den einzelnen Bereichen spiegeln die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse zwischen den beiden Proben wieder. Im C 1s-Fenster der Titanschicht auf Graphitsubstrat findet man 5 at. % Carbid und eine graphitische Kohlenstoffbedeckung von etwa 15 % (siehe Kapitel 5.1). Die Titanschicht mußte dazu 20 Stunden geheizt werden. Durch das lange Tempern verunreinigt nahezu 26 at. % Sauerstoff die Schicht, wie im O 1s-Bereich zu sehen ist. Ein Vergleich der energetischen Lage der O 1s-Peaks zeigt, daß Sauerstoff hauptsächlich als TiO (532,0 eV) und TiO₂ (529,9 eV) an Titan gebunden ist. Die Sauerstoffverunreinigungen äußern sich im Ti 2p_{3/2}-Bereich durch eine starke Verbreiterung des Peaks. Wie im Ti 2p_{3/2}-Bereich zu sehen, ist davon auszugehen, daß außerdem Ti₂O₃, dessen energetische Lage sich im O 1s-Spektralbereich zwischen TiO und TiO₂ befindet, aber nicht genau bekannt ist, als Oxidationsprodukt gebildet wird. Im Gegensatz dazu zeigt die Schicht auf dem Diamantsubstrat bei 150 °C schon nach weniger als einer halben Stunde eine stabile carbidische Oberflächenkonzentration von 5 at. %. Im C 1s-Spektralbereich ist nur carbidischer Kohlenstoff vorhanden. Es ist keine Oberflächenbedeckung mit graphitischem Kohlenstoff festzustellen. Die Sauerstoffkonzentration liegt unter 2 at. %. Im Ti 2p_{3/2}-Spektrum sind nur Metall- und Carbidphasen, jedoch keine Oxide zu sehen. Diamantsubstrate eignen sich also im Temperaturbereich unter 400 °C für detaillierte Untersuchungen der temperaturabhängigen Carbidbildung an dünnen Titanschichten.

Analog zu Kapitel 5.1 wird die Probe immer so lange getempert, bis sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen carbidischem Kohlenstoff und Titan an der Probenoberfläche einstellt. Die Sauerstoffverunreinigung auf der Probenoberfläche bleibt während der Messungen unter 5 at. %.

5.3.2 Ti 2p-Spektren

Durch Verwendung des Diamantsubstrats wird die Sauerstoffkontamination in der Titanschicht stark reduziert (siehe Abbildung 5.12). Im C 1s-Bereich der Titanschicht ist nur carbidischer Kohlenstoff zu finden. Um den x-Wert der TiC_x -Phase zu bestimmen ist es nötig, neben dem

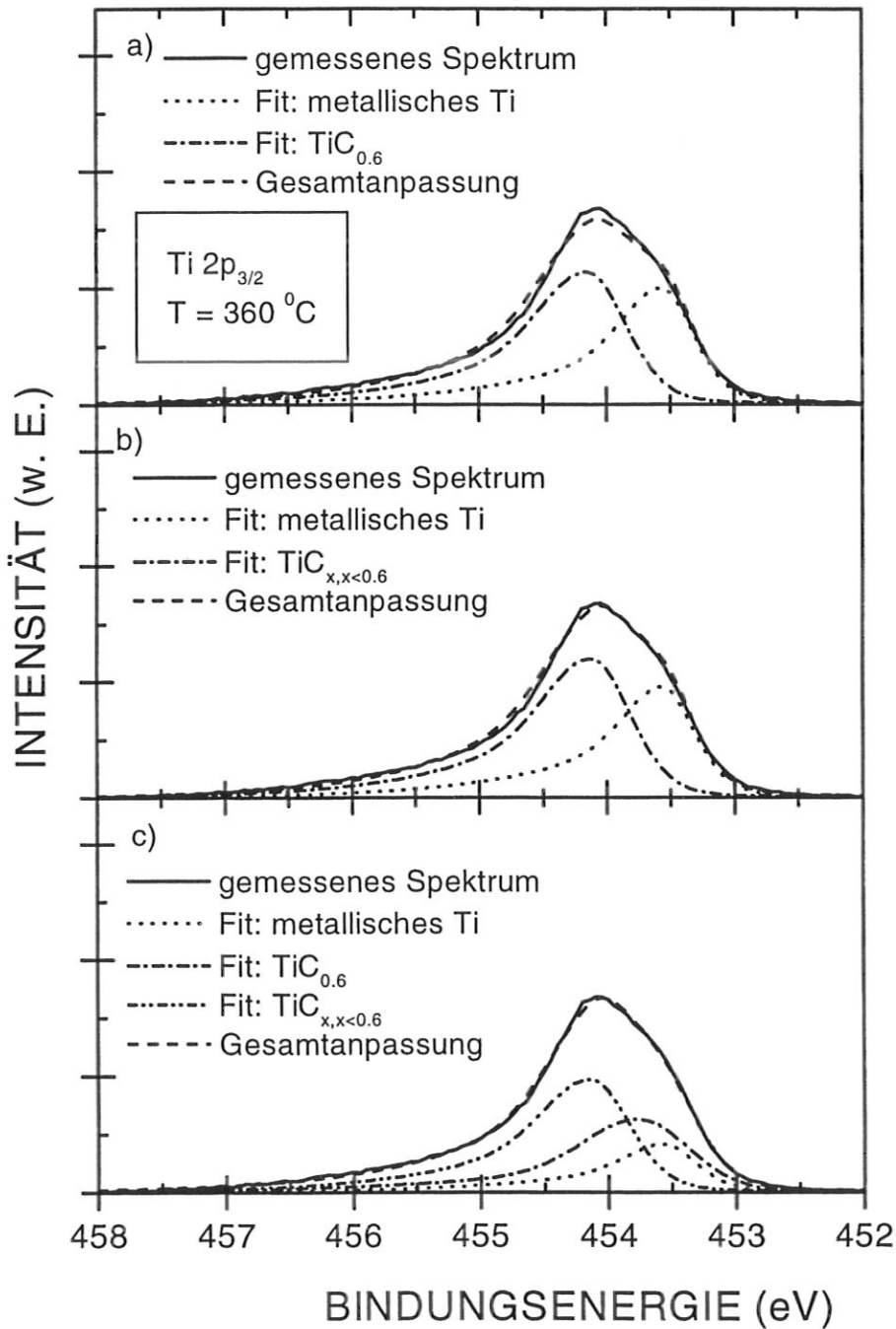


Abbildung 5.13: Gemessenes Spektrum der Ti 2p_{3/2}-Elektronen nach Shirley-Untergrundabzug. Die Probe wurde bei 360 °C getempert. Abgebildet sind verschiedene Möglichkeiten der Kurvenanpassung unter Verwendung der elementaren Kurvenformen von metallischem und carbidischem Titan.

Anteil an carbidischem Kohlenstoff, der sich aus dem C 1s-Spektrum einfach bestimmen läßt, auch die Einzelkonzentrationen von carbidischem und metallischem Titan zu kennen. Erst dadurch kann aus dem Verhältnis zwischen carbidischem Kohlenstoff und carbidischem Titan eine Aussage über den x -Wert, d.h. über die Stöchiometrie der TiC_x -Phase getroffen werden. Sämtliche Spektren sind mit dem Monochromator aufgenommen. Es wird, nach den Ergebnissen von Kapitel 4, mit einer Pass Energie von 5,85 eV und einer Schrittweite von 50 meV gearbeitet. Um die Kontamination der Probenoberfläche zu verhindern, muß die Meßzeit möglichst kurz sein. Daher wird Apertur 4 gewählt, entsprechend einem theoretischen Auflösungsvermögen von 0,34 eV (vgl. mit Kapitel 3.1.4 und Abbildung 3.4).

Abbildung 5.13 zeigt repräsentativ den Ti $2p_{3/2}$ -Spektralbereich einer bei 360 °C geheizten Probe nach Shirley-Untergrundabzug. Aus der Breite des Ti $2p_{3/2}$ -Spektrums wird deutlich, daß zur Anpassung des Ti $2p_{3/2}$ -Bereichs mindestens zwei Peaks entsprechend zwei Titanphasen nötig sind. Offensichtlich liegt ein Phasengemisch mit metallischem Anteil in der Schulter um 453,5 eV und carbidischem Anteil oberhalb 454 eV vor. Es existieren allerdings mehrere Möglichkeiten solch ein Spektrum anzupassen.

In Abbildung 5.13a) und b) wird das Spektrum mit Hilfe zweier fest eingestellter Phasen angeglichen. Die asymmetrischen Kurvenformen entsprechen dem metallischen und einem carbidischen Zustand. Die metallische Kurvenform ist an das Titanspektrum angepaßt, das nach dem Aufdampfen aufgenommen wurde. Es handelt sich um einen rein metallischen Peak. Er besitzt sein Maximum bei 453,55 eV Bindungsenergie. Die Linie hat eine Halbwertsbreite von 0,60 eV. Der carbidische Peak entspricht dem Spektrum nach Tempern der Probe bei 600 °C. Es wurde in Kapitel 5.1 bereits festgestellt, daß es sich hierbei um eine voll carbidische, aber unterstöchiometrischen $TiC_{0,65}$ -Phase handelt. Die Halbwertsbreite des Titanspektrums auf Diamant bleibt oberhalb von 450 °C konstant. Das Maximum des Ti $2p_{3/2}$ -Peaks liegt bei 454,56 eV, die Halbwertsbreite beträgt 0,71 eV. Die Ti $2p_{3/2}$ -Peakposition wandert durch die Carbidisierung zu höheren Bindungsenergien (siehe Abbildung 5.6). Abbildung 5.13a) repräsentiert die beste Kurvenanpassung für den Fall, daß nur die Peakhöhen der beiden Phasen geändert werden. Der carbidische Zustand repräsentiert den $TiC_{0,6}$ -Zustand, laut Phasendiagramm das Titancarbid mit dem niedrigsten Kohlenstoffanteil. Die energetische Position des Ti $2p_{3/2}$ -Peaks in $TiC_{0,6}$ liegt 0,6 eV oberhalb des metallischen Peaks, also bei 454,15 eV (siehe Abbildung 5.8). In Abbildung 5.13b) kann die Position des carbidischen Peaks als weiterer Freiheitsgrad im Bereich um $453,9 \pm 0,3$ eV variiert werden. Damit läßt man zu, daß die unterstöchiometrische Carbidphase einen x -Wert um 0,6 besitzt. Die Carbidposition verschiebt sich dadurch auf 454,11 eV. In Abbildung 5.13c) ist wiederum nur eine Höhenvariation der beiden bisherigen Peaks wie in Abbildung 5.13a) möglich. Es wird jedoch zusätzlich eine dritte Phase zugelassen, deren Peak in Position und Höhe variabel ist und deren Peakposition zwischen Ti und $TiC_{0,6}$ liegt ($x < 0,6$). Damit wird die Möglichkeit berücksichtigt, daß sich in der Schicht eine dritte Phase ausgebildet haben kann.

Es ist offensichtlich, daß mit der Anzahl freier Parameter auch die Güte der angepaßten Kurve besser wird. Man ist jedoch nicht in der Lage, die Anzahl und die Positionen der gebildeten Titanphasen in der Schicht aus dem gemessenen Spektrum eindeutig zu bestimmen. Daher ist es

auch nicht möglich, genaue Aussagen über die Zusammensetzung der getemperten Schicht und die erhaltenen Phasengemische zu machen.

Ein verbessertes Auflösungsvermögen der Spektren erlaubt die Zuordnung der unterschiedlichen Phasengemische. Ist die Apparatefunktion des Spektrometers bekannt, so kann man diese analog zu Kapitel 4.2 aus den gemessenen Spektren falten. Zur Ermittlung der Apparatefunktion entsprechend Kapitel 4.2.2 wird eine Silberprobe verwendet. Nachdem alle Messungen am beschichteten Diamanten durchgeführt sind, wird die Fermikante der Silberprobe zwischen -2 eV und 2 eV gemessen, parallel dazu auch die Ag $3d_{5/2}$ -Linie.

Die MaxEnt-Entfaltung der theoretischen Fermikante aus der gemessenen Fermikante liefert die rekonstruierte Apparatefunktion des Spektrometers nach Abbildung 5.14. Wie in Ka-

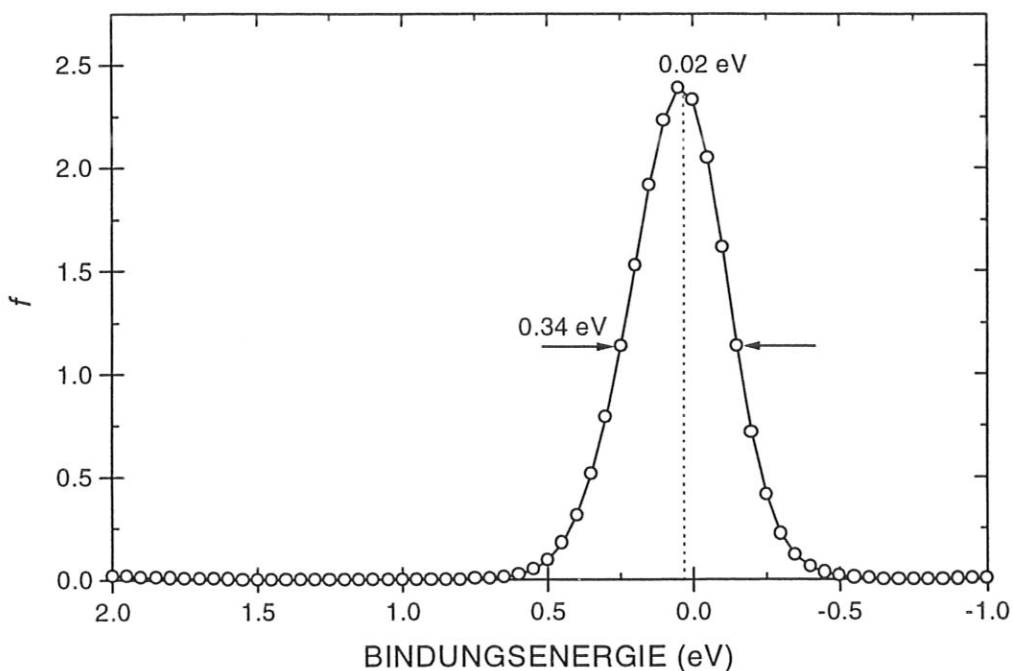


Abbildung 5.14: Entfaltete Apparatefunktion des Spektrometers bei Apertur 4, $5,85$ eV Pass Energie und 50 meV Schrittweite.

pitel 4.2 wird eine leichte Asymmetrie in der Kurvenform beobachtet. Die Asymmetrie ist jedoch, aufgrund der hier größer gewählten Apertur und dem damit verbundenen schlechteren Auflösungsvermögen, weniger stark ausgeprägt. Der Schwerpunkt der Apparatefunktion liegt bei 20 meV. Die gemessenen Elektronenspektren werden damit bei ihrer Rekonstruktion um 20 meV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die Halbwertsbreite der Apparatefunktion von $0,34$ eV entspricht dem erwarteten Auflösungsvermögen des Spektrometers für Apertureinstellung 4 (siehe Kapitel 4.2.2 und Abbildung 4.2). Die Ag $3d_{5/2}$ -Linie wird durch Entfaltung der erhaltenen Apparatefunktion aus dem gemessenen Ag $3d_{5/2}$ -Spektrum rekonstruiert. Die Halbwertsbreite der Ag $3d_{5/2}$ -Linie verringert sich von $0,51$ eV des gemessenen

Spektrums auf 0,26 eV in der Rekonstruktion. Die Linienbreite repräsentiert damit die intrinsische Lebensdauererweiterung (vgl. Kapitel 4.2).

Im nächsten Schritt wird die Apparatefunktion aus den gemessenen Ti 2p_{3/2}-Spektren gefaltet. Repräsentativ zeigt Abbildung 5.15 gemessene und rekonstruierte Ti 2p_{3/2}-Spektren der Titanschicht auf Diamantsubstrat bei 185 °C, 300 °C, 350 °C, 375 °C und 400 °C. In den gemess-

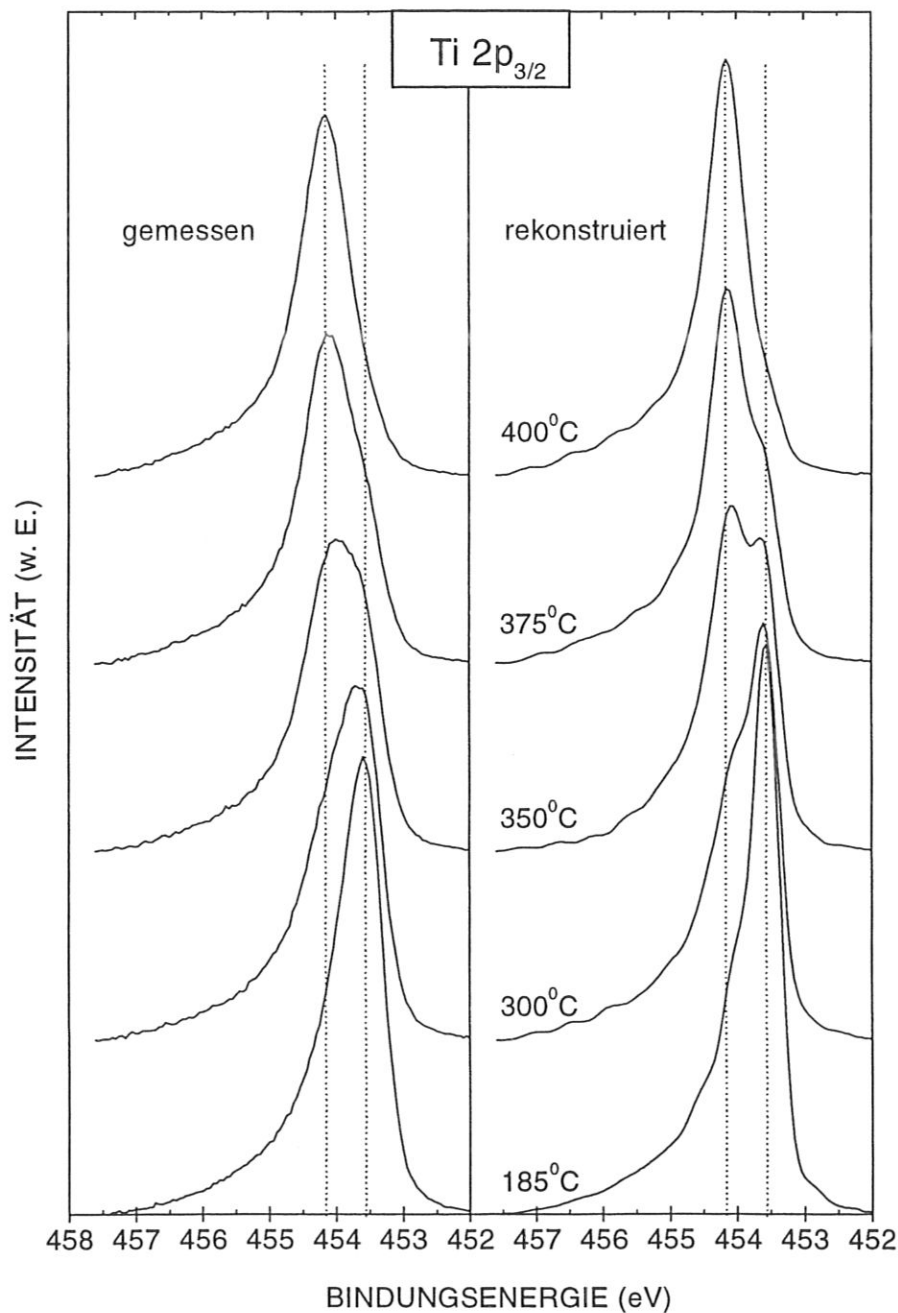


Abbildung 5.15: Gemessene und rekonstruierte Ti 2p_{3/2}-Spektren einer Titanschicht auf Diamantsubstrat bei 185 °C, 300 °C, 350 °C, 375 °C und 400 °C. Die punktierten Linien stellen jeweils die energetische Lage des Ti 2p_{3/2}-Peaks für metallisches Titan bei 453,55 eV und der unterstöchiometrischen Carbidgephase bei 454,12 eV dar.

senen Spektren kann man eine deutliche Verbreiterung des Peaks beim Übergang vom Metall zum unterstöchiometrischen Carbid feststellen. Das Peakmaximum verschiebt sich von etwa 453,6 eV bei 185 °C auf etwa 454,1 eV bei 400 °C. Das Phasengemisch läßt sich nicht eindeutig auflösen.

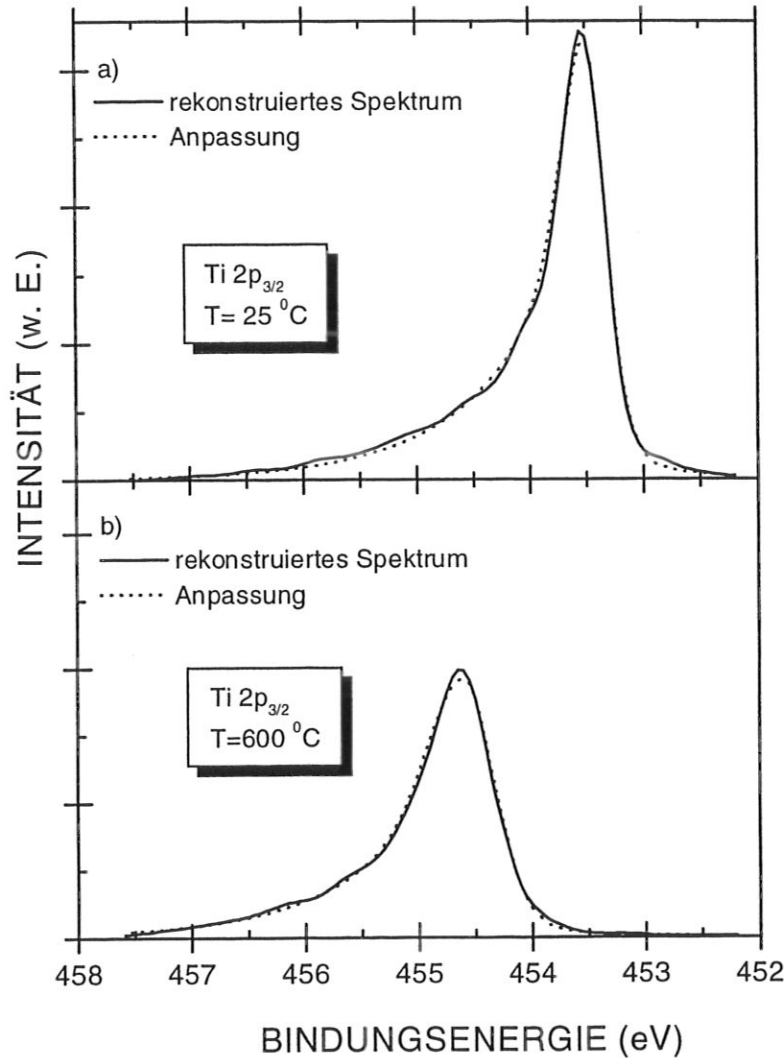


Abbildung 5.16: Ti $2p_{3/2}$ -Referenzspektren zur Kurvenanpassung an rekonstruierte Spektren. a) Rekonstruktion des Ti $2p_{3/2}$ -Spektrums einer frisch aufgedampften Titanschicht bei Raumtemperatur, sowie deren Anpassung; b) Rekonstruktion des Ti $2p_{3/2}$ -Spektrums einer bei 600 °C getemperten Titanschicht, sowie deren Anpassung.

In den Rekonstruktionen sind im Vergleich zur Messung zwei Maxima bei 453,55 eV und 454,12 eV zu beobachten, entsprechend metallischem und carbidischem Titan. Nach Abbildung 5.8 entspricht die Peakposition der carbidischen Phase einem x-Wert knapp unterhalb 0,6. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des metallischen Peaks ab, die Intensität des carbidischen Peaks nimmt zu. Bei 400 °C hat sich eine definierte carbidische $TiC_{x,x<0,6}$ -Phase gebildet.

Analog zu Abbildung 5.13 benötigt man elementare Kurvenformen des metallischen und des carbidischen Peaks, um sie den entfalteten Ti $2p_{3/2}$ -Spektren anzupassen. Wie bei der An-

passung an die Originaldaten, verwendet man dazu die Kurvenformen der Rekonstruktionen des rein metallischen Zustands bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 5.16a)) und des rein carbidgeischen Zustands bei 600 °C (siehe Abbildung 5.16b)).

In Abbildung 5.16a) ist das rekonstruierte Ti 2p_{3/2}-Spektrum der frisch bedampften Titanschicht dargestellt. Das Maximum des Spektrums liegt bei etwa 453,6 eV. Eine Auswertung des C 1s-Spektralbereichs ergibt, daß kein Kohlenstoff vorhanden ist. Es handelt sich um eine rein metallische Titanschicht. Die Anpassung an die metallische Rekonstruktion hat ihr Maximum bei 453,55 eV. Die Halbwertsbreite vermindert sich gegenüber dem Originalspektrum von 0,60 eV auf 0,49 eV.

Abbildung 5.16b) zeigt das rekonstruierte Ti 2p_{3/2}-Spektrum einer bei 600 °C getemperten Schicht mit dem Maximum bei etwa 454,5 eV. Im zugehörigen C 1s-Spektrum ist lediglich carbidgeischer Kohlenstoff zu finden. Aus dem Konzentrationsverhältnis von carbidgeischem Kohlenstoff zu Titan berechnet sich die unterstöchiometrische TiC_{0,65}-Phase. Konzentrationsverhältnis und Peakposition stimmen mit den bisherigen Untersuchungen von Titanschichten auf Graphitsubstraten überein (siehe Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8). Die Halbwertsbreite des Titanpeaks ändert sich für Temperaturen über 450 °C nicht mehr. Man muß also davon ausgehen, daß bei 600 °C nur eine einzige Carbidgephase vorliegt, nämlich TiC_{0,65}. Die Anpassung an den carbidgeische Peak dieser Rekonstruktion (siehe Abbildung 5.16b)) hat ihr Maximum bei 454,51 eV und 0,60 eV Halbwertsbreite gegenüber 0,71 eV im Originalspektrum. Nach Abbildung 5.15 erscheint es sinnvoll, vorerst nur diese beiden beschriebenen Titanphasen zur Kurvenanpassung zuzulassen. Alle rekonstruierten Ti 2p_{3/2}-Spektren werden mit den zu diesen beiden Phasen gehörigen Kurvenformen angepaßt.

In Abbildung 5.17 sind die rekonstruierten Spektren und die beiden ihnen angepaßten Peaks für 300 °C, 360 °C und 400 °C gezeigt. Das entspricht jenem Temperaturbereich, welcher für Titanschichten auf Graphitsubstrat nicht zur Charakterisierung des Carbidgeierungsvorgangs geeignet ist (vgl. Kapitel 5.1) und für den die gemessenen Spektren der Titanschichten auf Diamantsubstrat keine eindeutigen Aussagen zulassen. Die Ti 2p_{3/2}-Spektren aller untersuchten Temperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen der Anpassung und der Rekonstruktion. Nur die Peakhöhen können variieren, alle weiteren Parameter werden konstant gehalten. Die Peakpositionen liegen bei 453,55 eV für das Metall bzw. bei 454,12 eV für das Carbidge. Die nachträgliche Variation weiterer Freiheitsgrade, wie z.B. der Peakposition, hat keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse der Anpassung. Läßt man wie in Abbildung 5.13c) eine dritte Phase um 453,9 ± 0,2 eV zu, wird sie von den beiden anderen Phasen unterdrückt. Wie in Abbildung 5.17a)-c) zu sehen, nimmt mit steigender Temperatur die Intensität des metallischen Peaks ab, der carbidgeische Peak wächst an. Unterhalb 400 °C können die Ti 2p_{3/2}-Spektren sehr gut durch die beiden Kurvenformen beschrieben werden, welche die metallische und die carbidgeische TiC_{x,x<0,6}-Phase repräsentieren. Man muß daher annehmen, daß die Titanschicht in diesem Temperaturbereich aus einem Gemisch der beiden Titanphasen besteht.

Wie bei den Untersuchungen der Titanschichten auf Graphitsubstraten gezeigt wurde, nimmt die Bindungsenergie des carbidischen Peaks oberhalb 400 °C mit steigender Temperatur zu. Entgegen den Anpassungen aus Abbildung 5.17 ist deshalb in Abbildung 5.18 die Position des carbidischen Peaks als weiterer Freiheitsgrad variabel. Abbildung 5.18 zeigt die Peakpositionen der metallischen und carbidischen Peaks als Funktion der Temperatur für

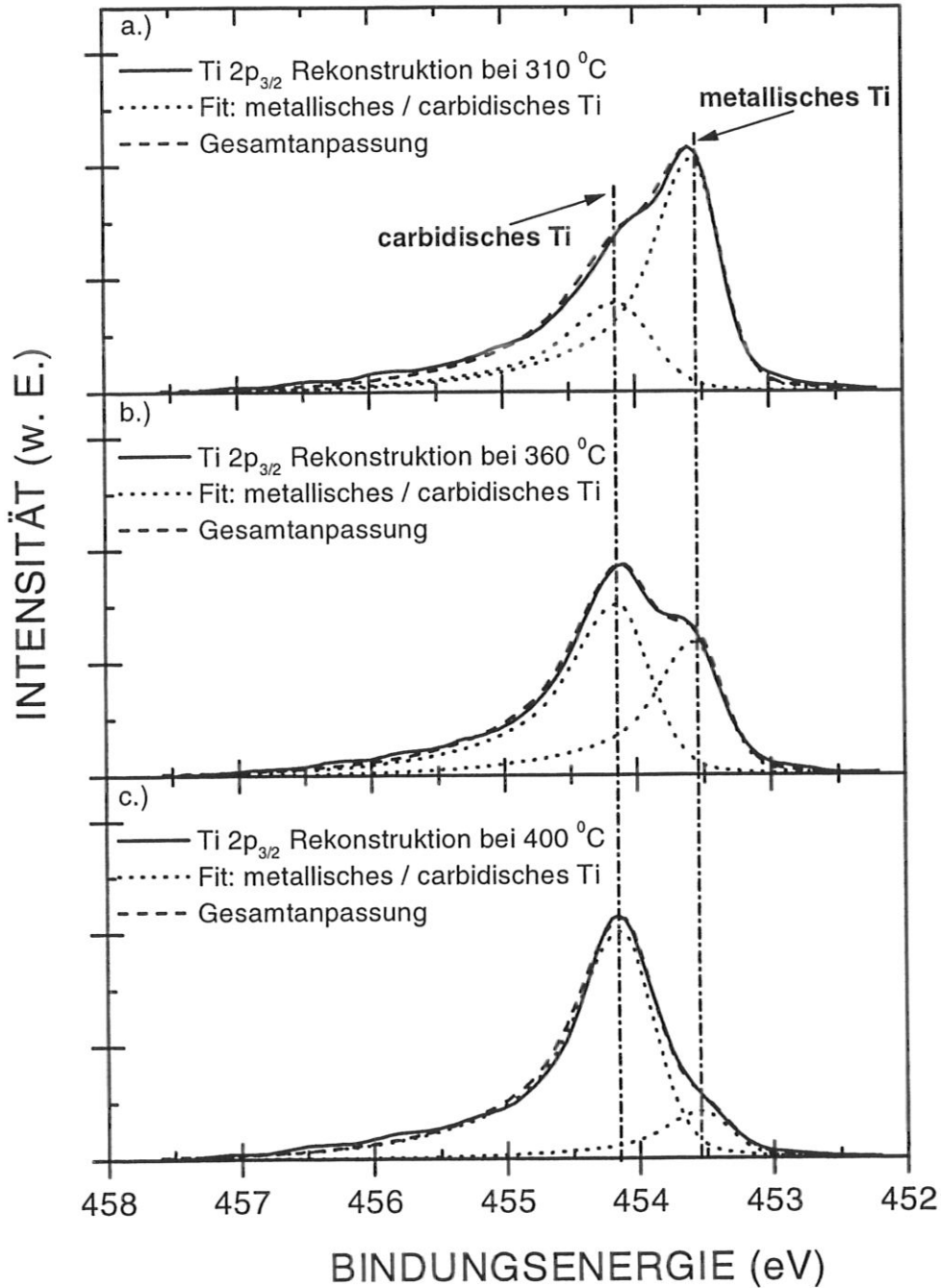


Abbildung 5.17: Rekonstruktionen der Ti 2p_{3/2} Spektren für a) 310 °C, b) 360 °C und c) 400 °C. Es werden an jedes Spektrum der metallische und der carbidische Peak aus Abbildung 5.17 angepaßt. Nur die Peakhöhen sind variabel. Die Peakpositionen werden bei 453,55 eV (metallisch) und 454,12 eV (carbidisch) festgehalten.

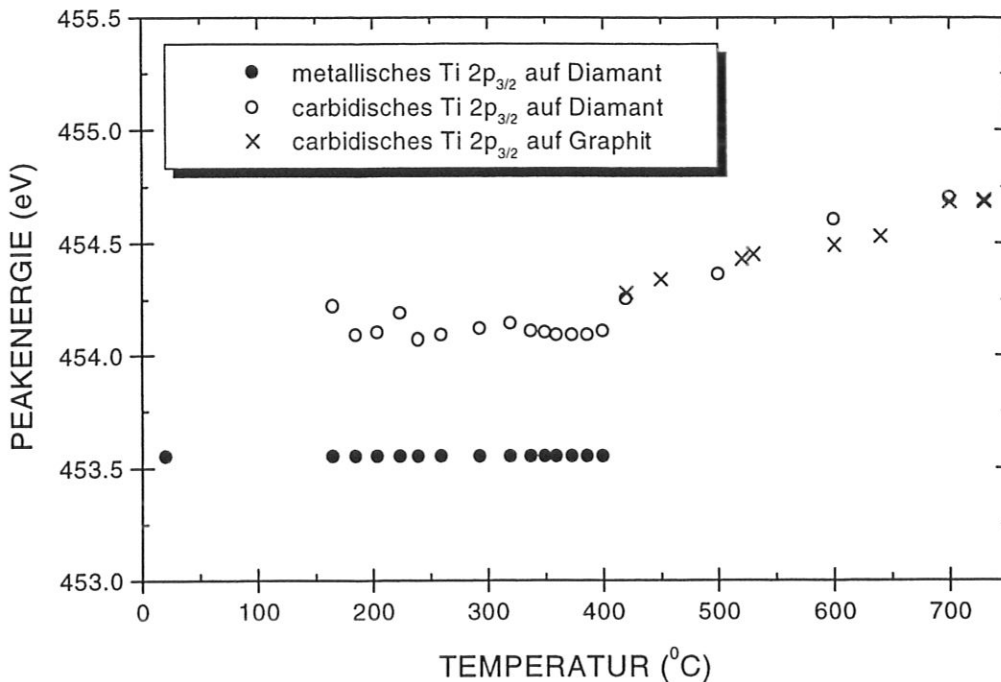


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen der angepassten Peaks im Ti 2p_{3/2}-Spektralbereich. Zum Vergleich sind die bekannten Peakpositionen der Untersuchungen von Titanschichten auf Graphitsubstraten aufgetragen.

sämtliche untersuchte Temperschritte der Schicht auf Diamant. Bei Raumtemperatur existiert lediglich metallisches Ti. Die Intensität des Metalls nimmt mit steigender Temperatur ab (siehe Abbildung 5.17). Oberhalb 430 °C ist die gesamte vormals metallische Schicht carbidisiert. Folglich verschwindet der Peak der Metallphase. Unterhalb 430 °C, also solange der metallische Zustand existiert, liegt die Position des carbidischen Peaks bei $454,12 \pm 0,04$ eV. Für höhere Temperaturen steigt die Bindungsenergie etwa linear mit der Temperatur an. Zum Vergleich der Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 die Ti 2p_{3/2}-Peakpositionen der Untersuchungen von Titanschichten auf Graphitsubstraten aufgetragen. Diese Daten sind nur oberhalb 400 °C aussagekräftig. Die Peakpositionen der Carbidzustände von Titanschichten auf Graphit- und Diamantsubstraten zeigen in diesem Temperaturbereich das gleiche Verhalten.

5.3.3 Zusammensetzung der Titanschicht

Aus der Fläche der Peaks in den Spektralbereichen erhält man, unter Verwendung der jeweiligen Empfindlichkeitsfaktoren, direkt die Gesamtkonzentration an Titan, $C_{Ti, tot}$, sowie die Konzentration an carbidischem Kohlenstoff, $C_{C, carb}$. Im C 1s-Spektralbereich findet man lediglich carbidischen Kohlenstoff dessen Signal mit der Temperatur an Intensität zunimmt, während die Peakposition bei 281,7 eV konstant bleibt. Im Ti 2p_{3/2}-Spektralbereich kann man abhängig von der Temperatur den carbidischen und den metallischen Peak finden (siehe Abbildung 5.13). Die

carbidge Titankonzentration $C_{Ti,carb}$ der Schicht lässt sich aus den Flächen unter den angepaßten Peaks berechnen:

$$C_{Ti,carb} = C_{Ti,tot} \frac{A_{Ti,carb}}{A_{Ti,carb} + A_{Ti,met}} \quad (5.1).$$

$A_{Ti,carb}$ ist die Fläche unter dem carbidgeischen, $A_{Ti,met}$ die Fläche unter dem metallischen Titanpeak.

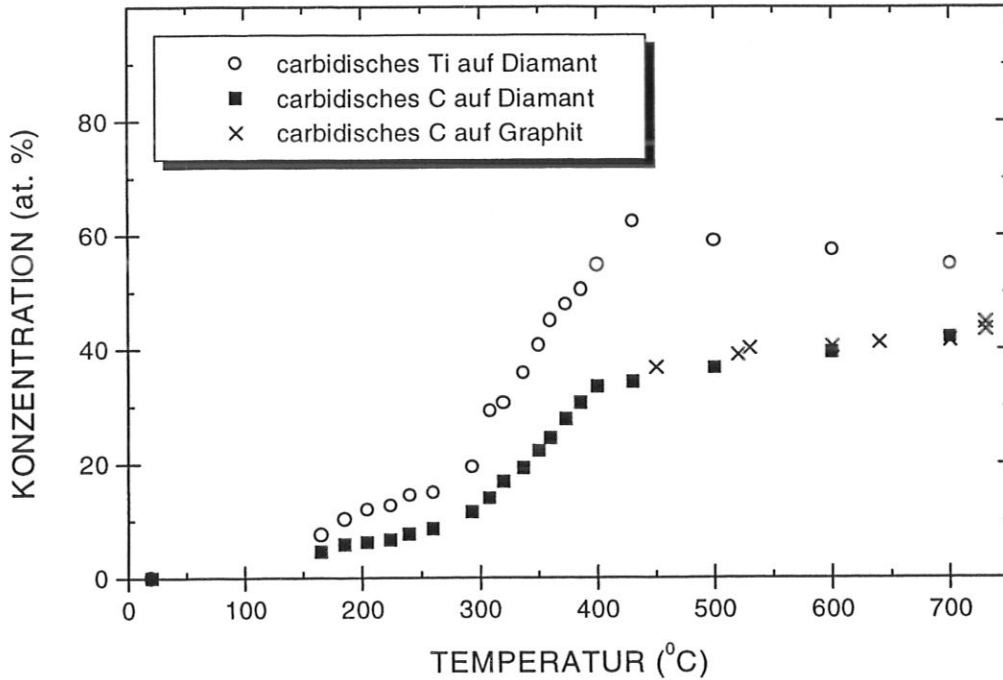


Abbildung 5.19: Vergleich der temperaturabhängigen Carbidgekonzentrationen von Ti und C. Angegeben sind ausserdem die carbidgeischen Kohlenstoffkonzentrationen von Titanschichten auf Graphit für Temperaturen über 400 °C.

In Abbildung 5.19 werden die Konzentrationen von carbidgeischem Ti und carbidgeischem C in Abhängigkeit von der Temperatur miteinander verglichen. Die Konzentrationen an carbidgeischem Kohlenstoff der Schichten auf Graphit sind ebenfalls angegeben. Zwischen 150 °C und 400 °C steigt die Konzentration des carbidgeischen Kohlenstoffs in den Schichten auf Diamant stark nichtlinear an, ab 430 °C ist der Anstieg linear mit steigender Temperatur. Die Carbidgekonzentrationen der Schichten auf Graphit zeigen im zugänglichen Temperaturbereich über 400 °C analoges Verhalten. Unter 400 °C lassen sich die Flächen $A_{Ti,carb}$ und $A_{Ti,met}$ für Titanschichten auf Graphitsubstraten nicht bestimmen. Auch die carbidgeische Titankonzentration steigt bis 430 °C stark an, wo sie ein Maximum erreicht und sinkt dann langsam mit weiter steigender Temperatur. Das Konzentrationsverhältnis x der TiC_x -Phase,

$$x = \frac{C_{C,carb}}{C_{Ti,carb}} \quad (5.2),$$

bleibt jedoch unterhalb 430 °C konstant bei $0,56 \pm 0,04$. Oberhalb 430 °C steigt der x -Wert linear mit der Temperatur. Nach dem Phasendiagramm von Massalski [Massalski 1990] liegt der niedrigste x -Wert für TiC_x -Volumenmaterial bei etwa 0,58. Zurakovskij gibt das Konzentrationsverhältnis mit $x \geq 0,54$ an, weitere Angaben zu x -Werten finden sich in Kapitel 5.1. Diese Untersuchung hat gezeigt, daß zwischen Raumtemperatur und 430 °C nur zwei Titanzustände in der Titanschicht existieren, metallisches Ti und $TiC_{0,56}$. Für diesen stabilen Carbidezustand spricht außerdem die konstante Position des Ti $2p_{3/2}$ -Bindungsenergiemaximums unterhalb 430 °C. Bei 430 °C ist die gesamte metallische Phase in $TiC_{0,56}$ übergegangen.

5.4 Gesamtbild der Carbidisierung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten

Verbindet man die Ergebnisse der Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Carbidisierung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten das in Abbildung 5.20 dargestellte Gesamtbild. Die linke Ordinatenachse bezeichnet den x-Wert der

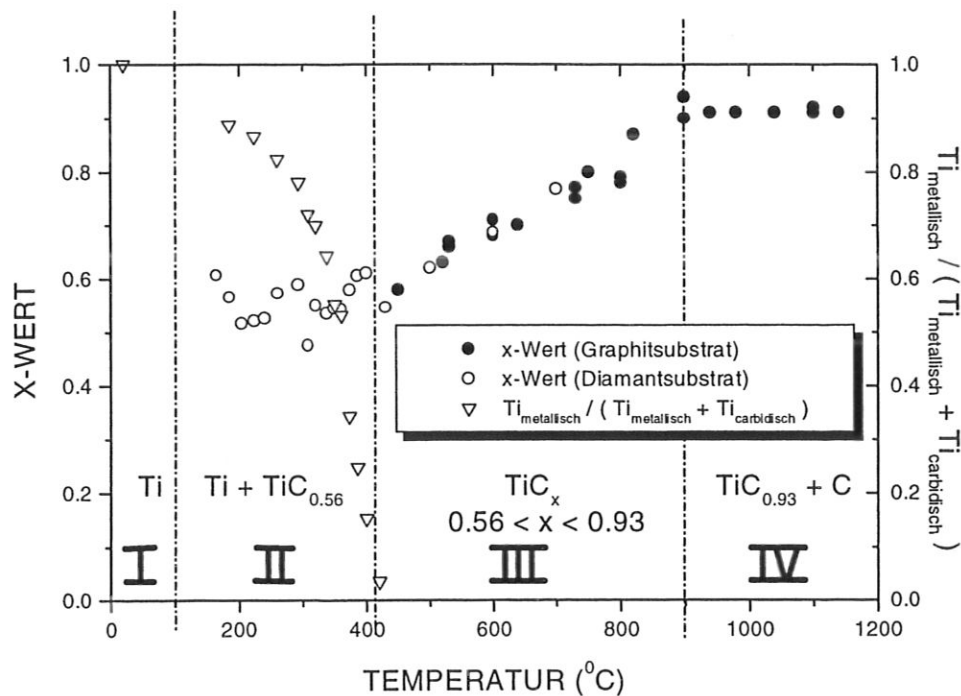


Abbildung 5.20: Temperaturverhalten des Konzentrationsverhältnisses x in TiC_x für Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten (linke Ordinate). Die rechte Ordinate bezeichnet den temperaturabhängigen Anteil metallischen Titans im Gesamttitangehalt der Schichten.

entstehenden TiC_x -Schichten. Die rechte Ordinatenachse gibt den Anteil an metallischem Titan im Bezug auf den gesamten Titangehalt der Schicht an. In Abbildung 5.20 lassen sich vier Temperaturbereiche voneinander trennen:

- Temperaturbereich I; es liegt nur metallisches Titan vor,
- Temperaturbereich II; neben metallischem Titan tritt $TiC_{0,56}$ auf. Die Metallkonzentration sinkt mit steigender Temperatur,
- Temperaturbereich III; der x-Wert der gebildeten TiC_x -Phase steigt linear mit der Temperatur an,
- Temperaturbereich IV; der x-Wert bleibt konstant bei etwa 0,93.

Nach dem Bedampfen des Substrats mit Titan wird nur metallisches Titan beobachtet (Temperaturbereich I). Das Titan befindet sich im polykristallinen Zustand [Raaijmakers 1988]. Mit steigender Temperatur diffundiert Kohlenstoff entlang der Korngrenzen in die gesamte Titanschicht. Der Gehalt an $\text{TiC}_{0,56}$ nimmt zu, metallisches Ti wird entsprechend weniger. In diesem Temperaturbereich (II) von etwa $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat der zur carbidischen Phase gehörende $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Peak eine konstante Bindungsenergie bei $454,12\text{ eV}$. Es liegt ein Phasengemisch aus metallischem Titan und $\text{TiC}_{0,56}$ vor. Die metallischen Titankörner beginnen bei der sogenannten Nukleation von außen nach innen zu carbidisieren. Die gebildete Carbidhaut aus $\text{TiC}_{0,56}$ stellt eine Diffusionsbarriere für weitere Kohlenstoffatome dar und verlangsamt die weitere Carbidbildung. Die Wachstumsphase kann nicht einsetzen. Energiezufuhr durch Temperaturerhöhung erlaubt der Carbidschicht weiter in das im Innern immer noch metallische Korn vorzudringen. Die Diffusionsbarriere wird dicker. Nur durch weitere Temperaturerhöhung kann die Carbidhaut tiefer in den metallischen Titankern eindringen, bis schließlich bei $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ das gesamte metallische Ti zu $\text{TiC}_{0,56}$ umgewandelt ist. In dünnen Titanschichten existiert folglich kein Titanzustand mit einem Konzentrationsverhältnis x von carbidischem Kohlenstoff zu carbidischem Ti kleiner $0,56$. Im Temperaturbereich III zwischen $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigt der x -Wert von knapp $0,6$ auf über $0,9$ etwa linear mit der Temperatur. Lineares Verhalten zeigt der x -Wert außerdem in Bezug auf die Verschiebung der Bindungsenergie des carbidischen $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Peaks. Je nach gewählter Temperatur stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen carbidischem Kohlenstoff und Titan ein. Der carbidische Kohlenstoff verteilt sich dabei gleichmäßig auf den Gitterplätzen. Die Schicht besteht somit nur aus einer einzigen TiC_x ; $0,6 < x < 0,9$ -Phase. Für Temperaturen oberhalb $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Temperaturbereich IV) bleibt der x -Wert konstant bei etwa $0,93$, die Bindungsenergie des $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Peaks bleibt konstant bei $454,9\text{ eV}$. Laut Phasendiagramm (siehe Abbildung 5.1) liegt die maximale Konzentration an gebundenem Kohlenstoff in Titancarbid bei $48,8\text{ at. } \%$ entsprechend einem x -Wert von $0,95$. Es bildet sich kein absolut stöchiometrisches TiC . Vielmehr kommt es oberhalb $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Anreicherung an Kohlenstoff in der Carbidschicht. Die Schicht besteht schließlich aus einem Gemisch von $\text{TiC}_{0,93}$ und C .

5.5 TiC_x-Schichten und ihr Verhalten bezüglich chemischer Erosion

Abschließend wird als wesentliches Ziel der Titanbeschichtung die Reduktion der chemischen Erosion von Graphit am Beispiel der Wechselwirkung mit Deuteriumionen überprüft.

Verschiedene TiC_x-Schichten mit unterschiedlichem Carbidgehalt, sowie TiC-Schichten mit unterschiedlichem Gehalt an reinem Kohlenstoff wurden dazu mit Deuteriumionen beschossen. Um zu vermeiden, daß die Reichweite der Ionen größer als die Schichtdicke ist, wurden in einer externen Aufdampfanlage 5000 Å Titan auf Graphitsubstrate aufgebracht. Diese Schichtdicken sind in der Präparationskammer aufgrund des begrenzten Vorrats an Titan nicht herstellbar. Das Tempern der Proben fand in der Präparationskammer statt. Die Temperaturen wurden nach den Ergebnissen von Kapitel 5.3 (Abbildung 5.20) so gewählt, daß sich die gewünschten x-Werte einstellen bzw. sich Kohlenstoff in den Carbidschichten anreichert. Die Konzentrationsverhältnisse der Schichten wurden mit XPS überprüft. Die Phasenbildung der 5000 Å-Ti-Schichten stimmt mit den in Kapitel 5.3 erhaltenen Ergebnissen für dünne Titanschichten überein.

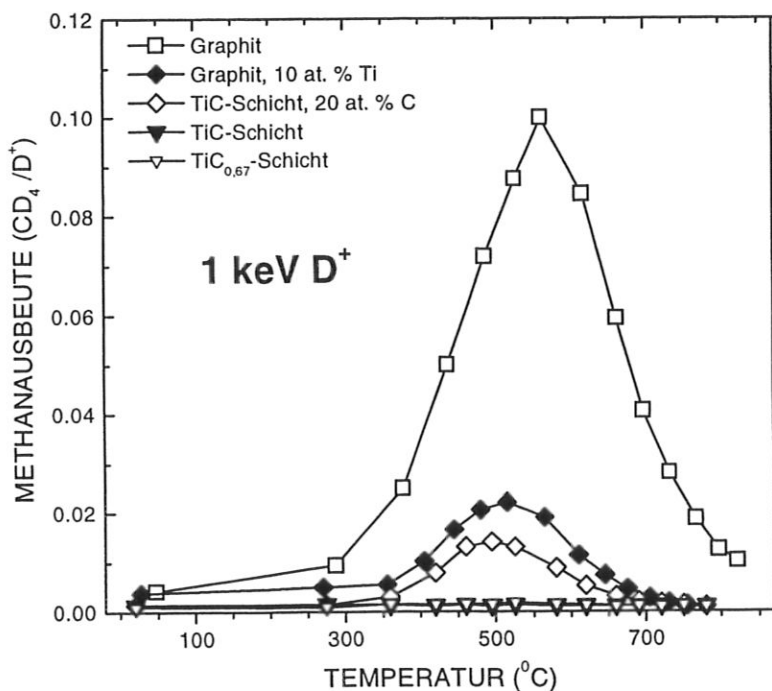


Abbildung 5.21: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Methanausbeute bei Beschuß mit 1 keV D^+ von pyrolytischem Graphit, Graphit mit 10 at. % Titandotierung, einer Titancarbidsschicht mit 20 at. % Kohlenstoffüberschuß, einer reinen Titancarbidsschicht und einer unterstöchiometrischen $TiC_{0,67}$ -Schicht.

Eine Beschreibung der Hochstromquelle findet sich bei W. Eckstein et al. [1993]. Die Hochstromquelle soll hier nur kurz skizziert werden. Die Ionenquelle erzeugt einen monoenergetischen Ionenstrahl, der anschließend mittels eines Magneten nach D_3^+ -Ionenmassen aufgespalten wird. Für 3 keV D_3^+ fließt ein Ionenstrom von 50 μA , was bei einer Größe des Beschußflecks von etwa $0,3 \text{ cm}^2$ einem äquivalenten Fluß von $3 \times 10^{15} D^+ / \text{cm}^2 \text{ s}$ mit einer Energie von 1 keV entspricht. Als Maß für die chemische Erosion wird während des D^+ -Beschusses das CD_4 -Massensignal mit einem Quadrupol-Massenspektrometer im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Zur Kalibrierung der Methanausbeute dient eine Referenzmessung an pyrolytischem Graphit. Dessen maximale Methanausbeute bei Beschuß mit 1 keV D^+ und einer Targettemperatur von $570 \text{ }^\circ\text{C}$ ist aus der Literatur bekannt und liegt bei $CD_4/D^+ = 0,1$ [Garcia-Rosales et al. 1992].

Die Temperaturabhängigkeit der Methanausbeute (CD_4/D^+) im Bereich zwischen Raumtemperatur und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Referenzmessung an pyrolytischem Graphit wird mit folgenden Proben verglichen: Graphit mit 10 at. % Titan dotiert (LT10) [Plank et al. 1996, Roth et al. 1996], eine TiC-Schicht mit 20 at. % Kohlenstoffüberschuß, eine reine TiC-Schicht sowie eine unterstöchiometrische $TiC_{0,67}$ -Schicht (siehe Tabelle 5.2).

Befindet sich kein ungebundener Kohlenstoff in den Schichten, wie in der reinen TiC-

Schicht	at. % C	at. % Ti
Graphit	100	0
LT 10	90	10
TiC + C	60	40
TiC	48	52
$TiC_{0,67}$	40	60

Tabelle 5.2: Bei den Erosionsmessungen verwendete Proben und ihre jeweiligen Konzentrationen an Kohlenstoff und Titan.

Schicht bzw. in der $TiC_{0,67}$ -Schicht, so liegt die CD_4 -Ausbeute unterhalb der Nachweisgrenze für Methan. Dies steht im Einklang mit Erosionsmessungen an massiven Titancarbid [Planck et al. 1996]. Die Carbiddbildung passiviert die Schichten gegenüber chemischer Erosion. Werden diese Schichten über $900 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert, reichert sich Kohlenstoff in den Schichten an.

Liegt schließlich ungebundener Kohlenstoff in den Schichten vor, so setzt eine deutliche Methanproduktion ein. Man beobachtet z.B. bei der Titanschicht, die 20 at. % Kohlenstoffüberschuß aufweist, ein deutliches CD_4 -Signal. Die maximale Methanausbeute verringert sich jedoch gegenüber Graphit um etwa einen Faktor 7. Die chemische Erosion kann auf das Maß von

USB15 [Schwörer 1994] reduziert werden (siehe Kapitel 1). Es ist demnach für Titancarbid - bei weitaus höherer Wärmeleitfähigkeit - eine ähnlich niedrige chemische Erosion wie für mit Bor dotierte Graphite zu erwarten.

Das Erosionsverhalten von LT10 liegt zwischen Graphit und der (TiC+C)-Schicht. Der zehnprozentige Titananteil ist als TiC gebunden, d.h. LT10 besteht zu 80 at. % aus Graphit. Die Methanausbeute sinkt jedoch gegenüber 0,1 für pyrolythischen Graphit nicht auf 0,08 sondern auf 0,02. Eine ähnliche Reaktion auf Titan wurde auch schon für RG-Ti, einem rekristallisierten Graphit mit 1,7 at. % Titangehalt, beobachtet (siehe Kapitel 1).

Die gemessenen Methanausbeuten lassen den Schluß zu, daß nur ungebundener Kohlenstoff erodiert wird. Solange der Kohlenstoff nur in gebundenem Zustand vorliegt kann keine Methanbildung beobachtet werden. Schließlich wird schon bei LT10 die chemischen Erosion um den Faktor 5 verringert. Das Carbid stabilisiert den gesamten Festkörper.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Titancarbid werden in der Fusionsforschung schon seit langem auf ihre Einsatzmöglichkeiten als Wandmaterial untersucht. Titan kann mit Kohlenstoff stabile unterstöchiometrische Carbide bilden. Außerdem können sich Titancarbid mit ungebundenen Kohlenstoff anreichern. Dieser Arbeit lag die Frage nach den Auswirkungen der gebildeten Carbidphasen auf die chemische Erosion zugrunde.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Carbidisierung von Titanschichten auf Kohlenstoffsubstraten war zunächst eine Präparationskammer aufzubauen, welche die Herstellung und Behandlung dünner Schichten ermöglichte. Damit konnten Substrate im Ultrahochvakuum bedampft und getempert und die erzeugten Schichten in vacuo elektronenspektroskopisch untersucht werden.

An Titanschichten auf Graphitsubstraten konnte gezeigt werden, daß sich im Temperaturbereich zwischen 400 °C und 900 °C stabile unterstöchiometrische TiC_x -Carbide ($0,6 < x < 1$) bilden. Der x -Wert zeigt in diesem Bereich einen linearen Anstieg mit der Temperatur. Desweiteren ist mittels XPS mit steigendem x -Wert eine lineare Verschiebung der Bindungsenergien der Ti $2p_{3/2}$ -Elektronen zu höheren Werten zu beobachten. Die Bindungsenergie des carbidischen Kohlenstoffs im C 1s-Bereich bei 281,7 eV erweist sich als temperaturunabhängig. Wird die Temperatur über 900 °C gesteigert, so kommt es zu einer Anreicherung der TiC-Schicht mit ungebundenem Kohlenstoff. Die Konzentration an ungebundenem Kohlenstoff beträgt bei 1400 °C, der höchsten untersuchten Temperatur, 20 at. %.

Der Temperaturbereich unterhalb 400 °C läßt bei Verwendung von Graphitsubstraten keine schlüssigen Ergebnisse über das Carbidisierungsverhalten der Titanschichten zu. Lange Temperzeiten der Schichten verhinderten eindeutige Aussagen zur Carbidisierung, da durch Kontamination mit Sauerstoff die Schichten oxidierten. Dagegen konnte für Titanschichten auf Diamantsubstraten die Carbidisierung unterhalb 400 °C charakterisiert werden. Titanschichten auf Diamant carbidisieren deutlich schneller. Temperschnitte benötigen weitaus weniger Zeit. Es lagert sich deshalb kaum Sauerstoff an.

Die Anwendung der Maximum Entropie-Methode erbrachte eine entscheidende Verbesserung der Auflösung in Ti $2p_{3/2}$ -Spektren. Die Apparatefunktion des Spektrometers wurde für die gegebenen Apparatereinstellungen bestimmt. Herkömmliche Verfahren zur Entfaltung der Apparatefunktion aus einem bekannten Spektralbereich, hier der Fermikante einer reinen Silberprobe, schlugen fehl. Erst mit Hilfe der Bayes'schen Statistik ist es gelungen, die unterschiedlichen Apparatefunktionen zu den jeweiligen Einstellungen des Spektrometers anzugeben. Das verwendete Verfahren arbeitet mit der Maximum Entropie-Methode. Durch Entfaltung der Apparatefunktion aus dem Ag $3d_{5/2}$ -Spektrum ist es gelungen, die Linienbreite der

Ag $3d_{5/2}$ -Linie auf ihre intrinsische Halbwertsbreite zu drücken, d.h. von vormals etwa 0,5 eV auf 0,26 eV. Aus dem Ti $2p_{3/2}$ -Spektralbereich gefaltet, konnten die unterschiedlichen Titanphasen im Ti $2p_{3/2}$ -Spektralbereich aufgelöst werden.

Es hat sich erwiesen, daß es zwischen Raumtemperatur und $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht zur temperaturabhängigen Bildung unterschiedlicher Carbidgezustände mit x -Werten $0 < x < 0,6$ kommt. Statt dessen stellt sich - je nach gewählter Temperatur - ein Phasengemisch aus metallischem Titan und einer definierten TiC_x -Stöchiometrie ein. Das Konzentrationsverhältnis zwischen carbidischem Kohlenstoff und carbidischem Titan ist in diesem unterstöchiometrischen Carbidge $x = 0,56$. Mit steigender Temperatur nimmt der metallische Anteil im Phasengemisch ab, der $\text{TiC}_{0,56}$ -Anteil wächst an. Bei $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ besteht die gesamte Schicht aus $\text{TiC}_{0,56}$. Oberhalb $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen die Schichten auf Diamant und Graphit gleiches Verhalten.

Die Carbidgebildung läßt sich folgendermaßen erklären: schon bei niedrigen Temperaturen kann Kohlenstoff schnell entlang der Korngrenzen diffundieren. Es bildet sich im Randbereich der metallischen Titankörner $\text{TiC}_{0,56}$ und stellt dort eine Diffusionsbarriere für weiteren Kohlenstoff dar. Erst durch Temperaturerhöhung schreitet die Carbidgeisierung voran; gleichzeitig wächst jedoch auch die Barriere. Sind $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht, ist das gesamte Korn zu $\text{TiC}_{0,56}$ carbidgeisiert. Weitere Temperaturerhöhung führt zu einer gleichmäßigen Erhöhung der carbidgeischen Kohlenstoffkonzentration. Kohlenstoff diffundiert aus dem Substrat in das unterstöchiometrische Carbidge, wo er sich an die freien Kohlenstoffgitterplätze setzt, bis schließlich bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Carbidgeisierung abgeschlossen ist.

Um die Eignung dieser Carbidge-schichten als Wandmaterial in zukünftigen Fusionsreaktoren zu beurteilen, wurde die chemische Erosion von Schichten mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt bei Beschuß mit Deuterium untersucht. Ein Vergleich mit pyrolytischem Graphit ergibt, daß bereits ein geringer Ti-Gehalt eine Reduktion der chemischen Erosion um einen Faktor 5 bewirkt. Die mit Kohlenstoff angereicherten TiC -Schichten zeigen eine Verringerung der chemischen Erosion gegenüber Graphit um einen Faktor 7. Eine Methan-ausbeute unter Deuteriumbeschuß ist jedoch nur nachweisbar, wenn sich elementarer Kohlenstoff in den Schichten befindet. Reine TiC_x -Schichten zeigen keine chemische Erosion.

Literaturverzeichnis

- [Ando et al. 1993] T. Ando, M. Yamamoto, T. Arai, A. Kaminaga, T. Sasajima, M. Saidoh, R. Jimbou, K. Kodama, M. Shimizu, M. Akiba, K. Nakamura, M. Araki, S. Suzuki, M. Dairaku, K. Jokoyama, K. Fukaya, H. Bolt, J. Linke, Proc. SOFT-17, Rome, 1992 (Elsevier, Amsterdam, 1993) 161
- [Barr 1989] T. L. Barr, J. Vac. Sci. Techn. A, 7 (1989) 1677
- [Barr 1994] T. L. Barr, Modern ESCA, CRC Press, 1994
- [Barr und Yin 1992] T. L. Barr und M. P. Yin, J. Vac. Sci. Tech. A, 10 (1992) 2788
- [Bazhenov et al. 1985] V. K. Bazhenov, I. M. Vikulin, A. G. Gonar, Sov. Phys. Semicond., 19 (1985) 829
- [Bearden 1967] K. A. Bearden, Rev. Mod. Phys., 39 (1967) 78
- [Behrisch 1981] R. Behrisch (Hrsg.), Sputtering by Particle Bombardment I, Springer-Verlag, Berlin, 1981
- [Behrisch 1991] R. Behrisch, Suppl. Nucl. Fusion, 1 (1991) 3
- [Behrisch und Venus 1993] R. Behrisch, G. Venus, J. Nucl. Mat., 202 (1993) 1
- [Bertoncello et al. 1992] R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengi, E. Tondello, Surf. Int. Anal., 18 (1992) 525
- [Bertoncello et al. 1992] R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzon, L. Mirengi, E. Tondello, Surf. Interf. Anal., 18 (1992) 525
- [Bevington 1969] P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969, S. 268-270
- [Bolt 1993] H. Bolt, Fusion Engineering and Design, 22 (1993) 85
- [Briggs 1990] D. Briggs, J. C. Rivière, Spectral Interpretation, Hrsg.: D. Briggs und M. P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1990) S. 128ff
- [Brossa et al. 1988] F. Brossa, G. Rigon, B. Looman, J. Nucl. Mater., 155-157 (1988) 267
- [Burch et al. 1983] M. Burch, S. F. Gull und J. Skilling, Computer Vision, Graphics and Image Processing, 23 (1983) 113
- [Cadoff und Nielsen 1953] I. Cadoff und J. P. Nielsen, Trans. Amer. Inst. min. Engrs, 188 (1953) 248
- [Carley und Joyner 1979] A. F. Carley, R. W. Joyner, J. Electr. Spec., 16 (1979) 1
- [Carlson 1976] T. A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum, New York (1976)
- [Carlson et al. 1968] T. A. Carlson, C. W. Nestor, Jr., T. C. Tucker, F. B. Malik, Phys. Rev., 169 (1968) 27
- [Ceramtec 1994] Datenblatt: Stenan, Hoechst Ceramtec AG, Lauf, 1994
- [Chen et al. 1993] J. S. Chen, E. Kolada, M. A. Nicolet, F. S. Pool, Thin Solid Films 236 (1993) 72
- [Citrin et al. 1974] P. H. Citrin, P. Eisenberger, D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett., 33 (1974) 965
- [Citrin und Wertheim 1983] P. H. Citrin und G. K. Wertheim, Y. Baer, Phys. Rev. B, 27 (1983) 3160
- [Doniach und Šunjić 1970] S. Doniach und M. Šunjić, J. Phys. C, 3 (1970) 285
- [Dwyer und Matthew 1988] V. M. Dwyer und J. A. D. Matthew, Surf. Sci., 193 (1988) 549
- [Eckstein et al. 1993] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth und W. Ottenberger, Sputtering Data, IPP Report 9/82, 1993 (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching-München)
- [Ehrlich 1949] P. Ehrlich, Z. anorg. Chem., 259 (1949) 1
- [Einstein 1905] A. Einstein, Ann. Phys., 17 (1905) 132

- [Ém et al. 1975] V. T. Ém, I. Karimov, V. F. Petrunin, I. Khidirov, I. S. Latergaus, A. G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya, V. K. Prokudina, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 20 (1975) 198
- [Engelhoff 1987] W. F. Engelhoff, Jr., *Surface Science Reports*, 6 (1987) 253
- [Fadley 1978] C. S. Fadley, in 'Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications' (Hrsg. C. R. Brundle und A. D. Baker), Vol. 2, Academic Press, London (1978)
- [Feilman et al. 1976] R. F. Feilman, A. Msezane, S. T. Manson, *J. Electr. Spec.*, 8 (1976) 389
- [Felner-Feldegg et al. 1974] H. Felner-Feldegg, U. Gelius, S. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, K. Siegbahn, *J. Electr. Spec.*, 5 (1974) 643
- [Field 1979] J. E. Field (Hrsg.), *The Properties of Diamond*, Academic Press, San Diego, 1979
- [Fischer et al. 1995] Fischer, W. von der Linden und V. Dose, *Surf. Sci.*, 337 (1995) 243
- [Fischer et al. 1996] R. Fischer, W. von der Linden und V. Dose, On the Importance of α Marginalization in Maximum Entropy, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, K. M. Hanson und R. N. Silver (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, 1996, S. 229ff.
- [Fukuda et al. 1982] S. Fukuda, S. Kato, M. Mohri, T. Yamashina, *J. Nucl. Mat.*, 111 & 112 (1982) 839
- [Gadzuk und Šunjić 1975] J. W. Gadzuk und M. Šunjić, *Phys. Rev. B*, 12 (1975) 524
- [García-Rosales et al. 1994] C. García-Rosales, J. Roth, R. Behrisch, *J. Nucl. Mat.*, 212-215 (1994) 1211
- [García-Rosales und Roth 1992] C. Garcia-Rosales, J. Roth, *J. Nucl. Mat.*, 196-198 (1992) 573
- [García-Rosales et al. 1992] C. Garcia-Rosales, E. Gauthier, J. Roth, R. Schwörer und W. Eckstein, *J. Nucl. Mater.*, 189 (1992) 1
- [Geis et al. 1989] M. W. Geis, M. Rothschild, R. R. Kunz, R. L. Aggarwal, C. D. Parker, K. A. McIntosh, N. N. Efremow, J. J. Zayhowski, D. J. Ehrlich, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 2295
- [Gelius 1974] U. Gelius, *Phys. Scr.*, 23 (1974) 133
- [Gildenblat et al. 1990] G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, A. R. Badzian, und T. Badzian, *IEEE Electron Device Lett.* 11, (1990) 371
- [Gorbunov 1961] N. S. Gorbunov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 11 (1961) 2093
- [Goretzki 1967] H. Goretzki, *Phys. Status Solidi*, 20 (1967) K141
- [Goto et al. 1990] T. Goto, C. Jiang, T. Hirai, *J. Less Common Mat.*, 159 (1990) 231
- [Gregory und Loredó 1992] R P. C. Gregory und T. J. Loredó, *The Astrophysical Journal*, 398 (1992) 146
- [Groot et al. 1991] P. Groot, J. G. v. d. Laan, M. Mack, M. Dvorak, P. Huber, *J. Nucl. Mater.*, 179-181 (1991) 370
- [Gruzalski und Zehner 1990] G. R. Gruzalski, D. M. Zehner, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 2768
- [Guarnieri et al. 1991] C. R. Guarnieri, F. M. d'Heurle, J. J. Cuomo, S. J. Whitehair, *Appl. Surf. Sci.*, 53 (1991) 115
- [Guemmaz et al. 1996] M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J. J. Grob, D. Raiser, J. C. Sens, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, 111(1996) 263
- [Gull 1989a] S. F. Gull, *Developments in Maximum Entropy Data Analysis*, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, J. Skilling (Hrsg.), 1989 53ff
- [Gull 1989b] S. F. Gull, *Quantified Maximum Entropy*, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, P. F. Fougère (Hrsg.), Kluwer Academic, Dordrecht, 1989, S. 341ff.
- [Gull und Daniell 1978] S. F. Gull und D. J. Daniell, *Nature*, 272 (1978) 686
- [Gull und Skilling 1985] S. F. Gull und J. Skilling, *The Entropy of an Image*, in *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*, C. R. Smith und W. T. Grandy (Hrsg.), (1985) 287ff.
- [Hertz 1887] H. Hertz, *Wiedemannsche Ann. Phys.*, 31 (1887) 982
- [Hewett und Zeidler 1993] C. A. Hewett, J. R. Zeidler, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1993) 1319
- [Hofer und Liebl 1975] W. O. Hofer, H. Liebl, *Appl. Phys.*, 8 (1975) 359

- [Hofer und Martin 1978] W. O. Hofer und P. J. Martin, Appl. Phys., 16 (1978) 27
- [Hofmann 1985] S. Hofmann, Surf. Int. Anal., 9 (1985) 3
- [Hofmann 1990] S. Hofmann, Depth Profiling in AES and XPS, in Practical Surface Analysis, Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah, John Wiley and Sons, Inc. Chichester, England, 1990
- [Hofmann 1994] S. Hofmann, Surf. Int. Anal., 21 (1994) 673
- [Hofmann und Sanz 1984] S. Hofmann und J. M. Sanz, Depth Resolution and Quantitative Evaluation of AES Sputtering Profiles, in Thin Film and Depth Profile Analysis, Topics in Current Physics Vol. 37, H. Oechsner (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin 1984
- [Holleman und Wiberg 1985] A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, de Gruiter, Berlin, New York, 1985
- [Hopkins et al. 1984] G. R. Hopkins, P. W. Trestler, J. L. Kaae, J. Nucl. Mater., 129 (1984) 802
- [Hüfner 1995] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag 1995
- [Hüfner und Wertheim 1975] S. Hüfner und G. K. Wertheim, Phys. Rev. B, 11 (1975) 678
- [Ihara et al. 1973] H. Ihara, Y. Kumashiro, A. Itoh, K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 1462
- [Ivanovskii und Gubanov 1979] A. L. Ivanovskii und V. A. Gubanov, J. Electr. Spec. Relat. Phen, 16 (1979) 415
- [Jennrich und Sampson 1968] R. I. Jennrich und P. F. Sampson, Technometrics, 10 (1968) 1
- [Johansson et al. 1977] L. I. Johansson, A. L. Hagström, B. E. Jacobson, S. B. Hagström, J. Electr. Spec., 10 (1977) 259
- [Kang et al. 1983] H. J. Kang, Y. Matsuda, R. Shimizu, Surf. Sci., 134 (1983) L500
- [Kieffer et al. 1971] R. Kieffer, G. Jangg, P. Etmayer, Sondermetalle, Springer-Verlag, Wien, 1971
- [Klima 1979] J. Klima, J. Phys. C, 12 (1979) 3691
- [Kowalczyk et al. 1973] S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, M. R. McFeely und D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 7 (1973) 4009
- [Krause und Oliver 1979] M. O. Krause und J. A. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data., 8 (1979) 329
- [Lewis 1926] G. N. Lewis, Nature, 18 (1926) 874
- [Ley et al. 1972] L. Ley., S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 8 (1973) 641
- [Ley et al. 1973] L. Ley., R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett., 29 (1972) 1088
- [Liebsch 1978] A. Liebsch, Angle-Resolved Photoemission from Adsorbates, Hrsg.: B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis, Wiley, Chincester, 1978
- [Linden 1995] W. von der Linden, Appl. Phys. A, 60 (1995) 155
- [Linden et al. 1996] W. von der Linden, R. Fischer und V. Dose, Evidence Integrals, in Maximum Entropy and Bayesian Methods, K. M. Hanson and R. N. Silver (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, 1996, S. 443ff.
- [Linden et al. 1997] W. von der Linden, V. Dose, R. Matzdorf, A. Pantförder, G. Meister, A. Goldmann, J. Electr. Spec., 83 (1997) 1
- [Livesey und Smith 1994] A. K. Livesey und G. C. Smith, J. Electr. Spec., 67 (1994) 439
- [Mahan 1967] G. D. Mahan, Phys. Rev., 163 (1967) 612
- [Mårtensson et al. 1994] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, J. Electr. Spec., 70 (1994) 117
- [Massalski 1990] T. B. Massalski (Hrsg.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, ASM 1990
- [May et al. 1968] M. May, P. Paskaleff, M. Zouhar, in 'Eigenschaften und Anwendung hochschmelzender und reaktiver Metalle', Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle Freiberg/Sa. (Hrsg.), VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968

- [McFeeley et al. 1974] F. R. McFeeley, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. C. Cavell, R. A. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 9 (1974) 5268
- [McGuire 1972] Eugene J. McGuire, Phys. Rev. A, 5 (1972) 1052
- [Messiah 1979] A. Messiah, Quantenmechanik, Band 1 und 2, de Gruiter, Berlin 1979
- [Miedema 1978] A. R. Miedema, Z. Metallkunde, 69 (1978) 287
- [Miller et al. 1997a] S. Miller, G. L. P. Berning, H. Plank, J. Roth, J. Vac. Sci. Techn. A (1997) 2029
- [Miller et al. 1997b] S. Miller, R. Fischer, H. Plank, J. Roth, V. Dose, akzeptiert zur Veröffentlichung in J. Appl. Phys, Oktober 1997
- [Moazed et al. 1988] K. L. Moazed, R. Nguyen, J. R. Zeidler, IEEE Electron Device Letter, 9 (1988) 350
- [Moazed et al. 1990] K. L. Moazed, J. R. Zeidler, M. J. Taylor, J. Appl. Phys., 68 (1990) 2246
- [Moisy-Maurice et al. 1982] N. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C. H. de Novion, P. Convert, Acta metall, 30 (1982) 1769
- [Moulder et al. 1992] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain, Perkin-Elmer Corp., Minnesota (1992)
- [Moulder et al. 1992] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelektron Spectroscopy, edited by J. Chastain (Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1992)
- [Nofke 1995] Jürgen Nofke, persönliche Mitteilung
- [Nozières und DeDominicis 1969] P.Nozières und C. T. DeDominicis, Phys. Rev., 178 (1969) 1097
- [Papaconstantopoulos 1986] D. A. Papaconstantopoulos, Handbook of the band structure of elemental solids, Plenum Press, New York, 1986, S. 164
- [Perkin Elmer 1992a] Die Gerätebeschreibungen basieren auf den Arbeitshandbüchern von Physical Electronics: 'Perkin Elmer, MultiTechnique ESCA Operator's Reference Manual/Instructions' und der Softwarebeschreibung 'Perkin Elmer, MultiTechnique ESCA Operator's Reference Manual/Instructions Version 5.2, Part. No. 625411 Rev. C'
- [Perkin Elmer 1992b] Perkin Elmer, MultiTechnique ESCA Operator's Reference Manual/Instuitions Model 10-420 Toroidal Monochromator, Part. No. 625316 Rev. B, S. 15
- [Petrakian und Renucci 1988] J. P. Petrakian und P. Renucci, Surf. Sci.,195 (1988) 151
- [Pflügler et al. 1982] J. Pflügler, J. Fink, G. Crecelius, K. P. Bohnen, H. Winter, Solid State Com., 44 (1982) 489
- [Pierson 1993] H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge, 1993
- [Planck 1900] M. Planck, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 2 (1900) 202
- [Plank et al. 1996] H. Plank, R. Schwörer, J. Roth, Surf. Int. Coat. Techn., 83 (1996) 93
- [Plank und Eckstein 1996] W. Eckstein und H. Plank, persönliche Mitteilung
- [Raaijmakers 1988] I. J. M. M. Raaijmakers, Dissertation, Eindhoven (Niederlande), 1988
- [Raether 1980] H. Raether, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 88 (Springer, Berlin, Heidelberg, 1980)
- [Ramqvist et al. 1969] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1835
- [Ries und Winter 1979] G. Ries und H. Winter, J. Phys. F, 10 (1979) 1
- [Robinson und Young 1930] H. R. Robinson, C. L. Young, Phil. Mag., 10 (1930) 71
- [Roser et al. 1993] M. Roser, C. A. Hewett, K. L. Moazed, R. J. Zeidler, J. Electrochem. Soc., 139 (1993) 2001
- [Roth et al. 1996] J. Roth, H. Graupner, S. P. Withrow, D. Zehner, R. A. Zuhr, J. App. Phys., 79 (1996) 7695
- [Roth 1990] J. Roth, J. Nucl. Mater., 176 & 177 (1990) 132
- [Roth 1991] J. Roth, in Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion (Suppl. to Nucl. Fusion), Vol. 1, IAEA, Vienna (1991) 63

- [Roth et al. 1996] J. Roth, H. Plank, R. Schwörer, *Physica Scripta*, T64 (1996) 67
- [Schneider et al. 1992] R. Schneider, D. Reiter, H. P. Zehrfeld, B. Braams, M. Baelmans, J. Geiger, H. Kastelewicz, J. Neuhauser, R. Wunderlich, *J. Nucl. Mat.*, 196-198 (1992) 810
- [Schwabl 1990] F. Schwabl, *Quantenmechanik, zweite Auflage*, Springer 1990
- [Schweppe et al. 1994] J. Schweppe, R. D. Deslattes, T. Mooney, C. J. Powell, *J. Electr. Spec.*, 67 (1994) 463
- [Schwörer 1994] R. Schwörer, Doktorarbeit, IPP Report 9/102, 1994 (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching-München)
- [Scofield 1976] J. H. Scofield, *J. Elec. Spec.*, 8 (1976) 129
- [Seah 1986] M. P. Seah, *Surf. Int. Anal.*, 9 (1986) 85
- [Seah 1990a] M. P. Seah, Charge Referencing Techniques for Insulators, in D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1990) p. 541ff
- [Seah 1990b] M. P. Seah, Quantification of AES and XPS, Hrsg.: D. Briggs und M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, 2nd Edition, Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1990) S. 201ff
- [Sevier 1972] K. D. Sevier, *Low Energy Electron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [Shannon 1948] C. E. Shannon, *Bell System Techn. J.*, 27 (1948) 379
- [Shirley 1972] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709
- [Shirley 1977] D. A. Shirley, R. L. Martin, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, L. Ley, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 544
- [Siegbahn 1982] K. Siegbahn, *Reviews of Modern Physics*, 54 (1982) 709
- [Siegbahn et al. 1969] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne und Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland, Amsterdam (1969)
- [Siegbahn et al. 1970a] K Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn und E. Olson, *Physics Letters*, 32A (1970) 221
- [Siegbahn et al. 1970b] K Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn und E. Olson, *Physica Scripta*, 1 (1970) 272
- [Skilling 1989] J. Skilling, *Classic Maximum Entropy*, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, J. Skilling (Hrsg.), 1989, S. 19ff
- [Skilling 1991] J. Skilling, *Fundamentals of Maxent in Data Analysis*, in *Maximum Entropy in Action*, B. Buck und V. A. Macaulay (Hrsg.), Calderon Press, Oxford, 1991
- [Skilling und Gull 1985] J. Skilling und S. F. Gull, *Algorithms and Applications*, in *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*, C. R. Smith und W. T. Grandy (Hrsg.), (1985) 83ff.
- [Slater 1960] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, Vols. I und II*, McGraw-Hill, New York, 1960
- [Steiner et al. 1978] P.Steiner, H. Höchst, S. Hüfner, *Z. Physik B*, 30 (1978) 129
- [Szabo und Ostland 1982] A. Szabo und N. S. Ostland, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, MacMillan, New York, 1982, Kapitel 3
- [Tachibana und Williams 1992a] T. Tachibana, B. E. Williams, J. T. Glass, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 11968
- [Tachibana und Williams 1992b] T. Tachibana, B. E. Williams, J. T. Glass, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 11975
- [Taft und Phillipp 1965] E. A. Taft und H. R. Phillipp, *Phys. Rev.*, 138 (1965) A197
- [Takatsu et al. 1988] H. Takatsu, T. Ando, M. Yamamoto, T. Arai, K. Kodama, M. Ohkubo, M. Shimizu and the JT-60 Team, *J. Nucl. Mater.*, 155-157 (1988) 27
- [Tanuma et al. 1991] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Surf. Int. Anal.* ,17 (1991) 911
- [Tougaard 1987] S. Tougaard, *Solid State Commun.*, 61 (1987) 547
- [Tougaard 1988] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, 11 (1988) 453
- [Tougaard und Jorgensen 1984] S. Tougaard und B. Jorgensen, *Surf. Sci.*, 124 (1984) 482

- [Trigg 1993] G. L. Trigg (Hrsg.), Encyclopedia of Applied Physics, VCH Publishers, Inc., 1993
- [Ugolini et al. 1992] D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen, Appl. Phys. A, 54 (1992) 57
- [Varga und Taglauer 1981] P. Varga und E. Taglauer, J. Nucl. Mat., 111 & 112 (1981) 726
- [Verpoort et al. 1996] F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck, J. Elec. Spec., 82 (1996) 151
- [Viljoen et al. 1994] P. E. Viljoen, E. S. Lambers, P. H. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1994) 2997
- [Wagner et al. 1981] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond und L. H. Gale, Surf. Int. Anal., 3 (1981) 211
- [Wertheim und Citrin 1978] G. K. Wertheim und P. H. Citrin, Fermi Surface Excitations in X-Ray Photoemission Line Shapes from Metals, in Photoemission in Solids I: Case Studies, Hrsg.: L. Ley und M. Cardona, Springer 1978
- [Wheeler und Pepper 1987] D. R. Wheeler und S. V. Pepper, Surf. Int. Anal., 10 (1987) 153
- [Winter 1990] J. Winter, J. Nucl. Mater., 176 & 177 (1990) 14
- [Wolff 1954] P. A. Wolff, Phys. Rev., 95 (1954) 56
- [Wutz et al. 1985] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, 3. Auflage, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1985
- [Yamamura et al. 1983] Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, IPP-Report, IPPJ-AM-26, 1983
- [Yamamura und Tawara 1995] Y. Yamamura und H. Tawara, NIFS-DATA-23, Mar. 1995
- [Zhao et al. 1994] Q. H. Zhao, J. Wu, A. K. Chaddah, H. S. Chen, J. D. Parsons, D. Downham, J. Mater. Res., 9 (1994) 2096
- [Zurakovskij 1969] E. A. Zurakovskij, Über die energetische Struktur des Titancarbids, Trudy Tallinskij politechn. inst. Sov. A, 271 (1969) 100

Danke

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich im Bemühen um diese Arbeit unterstützt haben:

- Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Vergabe dieses interessanten Themas und für zahlreiche Hinweise, Anregungen und fruchtbare Diskussionen gerade auf dem Gebiet der Datenanalyse.
- Meinem Betreuer Herrn Dr. Joachim Roth. Seine freundschaftliche Hilfe und stetige Bereitschaft zu persönlichen Gesprächen haben mich immer wieder motiviert. Die Zusammenarbeit mit ihm hat mir die Gelegenheit gegeben, vieles von ihm zu lernen.
- Herrn Dr. Harald Plank mein spezieller Dank. Er war immer bereit mit mir über (komplizierte) Sachverhalte zu diskutieren und hat mit seiner unerschütterlichen Ruhe sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Zusätzlich seien noch seine Bemühungen hinsichtlich der Korrektur der Veröffentlichungen und der Dissertation dankend anerkannt.
- Herrn Dr. Rainer Fischer für seine Unterstützung auf dem Gebiet der Bayes'schen Wahrscheinlichkeitstheorie. Ohne seine Ratschläge wäre so mancher physikalische Lichtblick im Dunkeln verblieben.
- Herrn Franz Schuster, der bei allen technischen Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.
- Meinem Mitstreiter Michael Küstner und Dr. Martin Balden für ihre hervorragende Zusammenarbeit und Hilfe in vielerlei Hinsicht.
- Herrn Dr. Christian Linsmeier sei besonders erwähnt für die kritische Durchsicht des Manuskripts.
- Allen übrigen Mitarbeitern der Abteilung Oberflächenphysik für ihre Unterstützung während dieser Arbeit. Die angenehme Atmosphäre in der Abteilung hat wesentlich dazu beigetragen, daß ich die Zeit in guter Erinnerung behalten werde.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Familie, die mir den nötigen Rückhalt gab; meinen Eltern, meinen Brüdern Ralph und Bernd und meiner Lebensgefährtin Rita für ihre unbeschreibliche Geduld und Unterstützung während des Studiums, der Diplomarbeit und der Promotion sowie für ihr stetes Interesse am Werdegang dieser Arbeit.