

DISSERTATION

Quasi-in-situ Photoelektronen-Spektroskopie an elektrochemisch hergestellten Filmen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades
eines Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von
a.o. Prof. Dr. Herbert Störi
Institut für allgemeine Physik

eingereicht an der
Technischen Universität Wien
Fakultät für Physik

vorgelegt von
Mag. Christian Jogl
Sonnbergstraße 40/13
A-2344 Ma. Enzersdorf
Matr.Nr. 9202491

Wien, im September 2005

.....

Abstract

Electrochemical deposition of thin films is used in a wide range of technical applications. For the development of novel industrial procedures the composition of the first monolayers of the deposited films are of special interest.

In the frame of this thesis an apparatus has been designed to investigate the initial stages of the formation of electrochemical layers. Besides the electrochemical cell made of glass it consists of a transfer mechanism which guarantees a controlled and well reproducible dipping of the sample into the electrolyte. To avoid contamination of the sample surface the deposition procedure is performed under an inert gas atmosphere. The apparatus is attached to a commercial XPS spectrometer via a custom designed transfer chamber. After deposition the sample is rinsed and blown dry in-situ and then transferred into the spectrometer for investigation.

As a first proof for the functionality of the system in-situ deposition of thin magnesium-di-boride films on silver substrates was investigated. Evaluation of the spectra revealed the successful deposition but contaminations by remains of the electrolyte on the sample surface made the clarification of chemical states difficult.

Deposition of white gold on copper and steel substrates resulted in clean surfaces with only marginal contaminations. The structure of the deposited layers as well as the film thicknesses as a function of deposition times were elucidated by angle resolved XPS. By comparing the peak positions with the literature it was possible to completely clarify the chemical composition of the layers.

The results of the experiments were compared with simulations performed with the software SESSA developed at our institute. The composition and structure of the sample is in good agreement with the model calculations. Furthermore a potential gradient in the sample resulting in a shift of peaks was quantified by comparing the experimental spectra with calculations.

Kurzfassung

Elektrochemische Abscheidungen finden in einem weiten Bereich technische Anwendung. Für die Entwicklung von neuen industriellen Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtsystemen ist insbesondere die Abscheidung der ersten Monolagen von Interesse.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde ein Anbau an ein bestehendes Elektronenspektrometer entwickelt um die Bildung dieser ersten Schichten zu untersuchen. Außer der eigentlichen elektrochemischen Zelle aus Glas besteht dieser aus einem Transfer-Mechanismus, welcher das Probensubstrat kontrolliert und reproduzierbar in den Elektrolyten eintaucht. Um Verschmutzung der Probenoberfläche zu verhindern, wird die Beschichtung unter Inertgas durchgeführt. Nach der Beschichtung besteht die Möglichkeit, die Elektrolytreste *in-situ* abzuwaschen und die Probe unter Schutzgas zu trocknen. Dieser Aufbau ist über ein im Zuge dieser Arbeit entwickelte Transferzelle an das Spektrometer angeschlossen.

Als erster Test der Funktionalität des Systems wurde die *in-situ*-Abscheidung von dünnen Magnesium-di-Borid-Schichten auf Silbersubstraten untersucht. Man erkennt eine erfolgreiche Abscheidung, Reste des Elektrolyten auf der Oberfläche machen eine Quantifizierung der Spektren jedoch schwierig.

Abscheidung von Weißgold auf Kupfer- und Stahlsubstraten hingegen resultierte in sauberen Schichten mit nur minimalen Verunreinigungen. Sowohl der Aufbau und die Zusammensetzung dieser Schichten als auch die Dicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit konnte durch winkelabhängige Messungen vollständig aufgeklärt werden.

Es wurden auch Simulationen durchgeführt um die experimentellen Resultate zu bestätigen. Dazu wurde das Programmpaket **SESSA**, welches in unserer Gruppe entwickelt wurde, verwendet. Man erhält eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Außerdem wurde durch den Vergleich mit den Simulationsresultaten ein aufgrund von Aufladungen gebildeter Potential-Gradient innerhalb der Probe charakterisiert.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Elektronenspektroskopie	4
2.1 Grundprinzipien	4
2.1.1 XPS-Peaks	5
2.1.2 Auger-Peaks	6
2.2 Struktur von XPS-Spektren	8
2.3 Winkelabhängige Messungen	13
2.3.1 Austrittswinkel und Emissionstiefe	13
2.3.2 Geometrische Überlegungen	16
2.4 Funktionsweise des Analysators	20
2.5 Methoden der Auswertung	22
2.5.1 Standardmessungen	22
2.5.2 Untergrund-Abzug	23
2.5.3 Bestimmung der Zusammensetzung	24
2.5.4 Bestimmung der chemischen Bindungen	25
2.5.5 Bestimmung der Schichtzusammensetzung	26
3 Grundlagen der Elektrochemie	27
3.1 Begriffe und Definitionen	27
3.1.1 Definition einer elektrochemischen Reaktion	27
3.1.2 Potentiale & Gleichgewichte	28
3.1.3 Strom/Spannungs-Charakteristik	29

3.1.4	Modelle der elektrochemischen Doppelschicht	32
3.2	Elektrochemische Methoden	34
3.2.1	Galvanostatische/Potentiostatische Abscheidung	35
3.2.2	Messung an der rotierenden Scheiben-Elektrode	36
3.2.3	Impedanzspektroskopie	36
3.2.4	Zyklovoltogramme	36
4	Elektrochemische Schichtsysteme	39
4.1	Begriffserklärung	39
4.2	Transfer in <i>quasi-in-situ</i> Systemen	41
4.3	ESCA-Untersuchungen	42
4.4	Vergleich zwischen verschiedenen quasi-in-situ Methoden	44
5	Experimenteller Aufbau	49
5.1	Transfermechanismen im UHV	50
5.1.1	Probenhalter	50
5.1.2	Transferschiene in der Präparationskammer	52
5.1.3	Funktionsweise der Transferkammer	54
5.2	Konventionelles Elektronenspektrometer	57
5.2.1	Probenschleuse	57
5.2.2	Präparationskammer	58
5.2.3	Analysenkammer	58
5.3	Elektrochemischer Aufbau	66
5.3.1	Transferkammer	67
5.3.2	Elektrochemische Zelle & angeschlossene Glasapparatur	71
5.4	Hilfssysteme	80
5.4.1	Gasversorgungssystem	80
5.4.2	Vakuumsystem	86
6	Bedienung des Elektronenspektrometers	95
6.1	Einschleusen von Proben	95
6.2	Ar ⁺ -Sputtern in der Präparationskammer	96
6.3	Elektrochemische Beschichtung	97
6.4	Das Analysen-Rack	99
6.5	Ar ⁺ -Sputtern in der Analysenkammer	101
6.6	Handhabung der Röntgenquelle	102
6.7	Aktivierung der Elektronenquelle	103
6.8	Aufzeichnung von Spektren	104

7	Durchführung von Messungen	106
7.1	Probenpräparation	106
7.2	Abscheidung von MgB_2 auf Ag	108
7.2.1	Verwendeter Elektrolyt	108
7.2.2	Spektren	110
7.3	Abscheidung von Ag/Au auf Cu	112
7.3.1	Verwendeter Elektrolyt	112
7.3.2	Überblick-Messungen	114
7.3.3	Abhängigkeit von der Beschichtungszeit	116
7.3.4	Hochaufgelöste Einzelspektren	118
7.3.5	Winkelabhängige Messungen	123
7.4	Abscheidung von Ag/Au auf Stahl	127
7.4.1	Gesamtspektren	128
7.4.2	Analyse der Einzelspektren	131
7.4.3	Winkelabhängige Messungen	137
7.4.4	Einfluss der Beschichtungszeit	144
8	Auswertung & Interpretation	146
8.1	Das Programmpaket SESSA	146
8.2	Abscheidung von Weißgold auf Kupfer	148
8.3	Abscheidung von Weißgold auf Stahl	151
8.3.1	Eisenoxid auf Eisen	152
8.3.2	Weißgold auf Eisen	154
8.3.3	Verschmutzung auf Eisen	156
8.3.4	Verschiebung von Peaks	161
9	Zusammenfassung	165
	ANHANG: SESSA Kommandodateien	168
A.1	Einstellung der Probengeometrie	168
A.2	Einstellung der Energiebereiche	170
A.3	Abfrage der Datenbanken	172
A.4	Aufladungen innerhalb der Probe	174
	Literaturverzeichnis	176
	Danksagung	186
	Lebenslauf	187

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieverhältnisse bei XPS-Experimenten	6
2.2	Energieverhältnisse des Auger-Prozesses	7
2.3	Typischer Schichtaufbau einer Probe	15
2.4	Probengeometrie für winkelabhängige Messungen	17
2.5	α und ξ als Funktion des Drehwinkels ϕ	19
2.6	Auswirkungen der Pass-Energie	22
3.1	Prinzip einer elektrochemischen Zelle	31
3.2	Doppelschicht nach Helmholtz	32
3.3	Doppelschicht nach Stern	33
3.4	Beschaltung elektrochemischer Zellen	35
3.5	Zyklovoltogramm	37
5.1	Schematischer Aufbau der XPS-Anlage	49
5.2	Verwendete Probenhalter	51
5.3	Transfer in die Analysenkammer	53
5.4	Umbau der Linearschiene	53
5.5	Konstruktionszeichnung des Transfermechanismus	54
5.6	Transfer in die elektrochemische Zelle	55
5.7	Blick in die Analysenkammer	59
5.8	Strahlenquellen	62
5.9	Kühlwasserversorgung der Röntgenröhre	63
5.10	Analysator	65
5.11	Zubau an das Elektronenspektrometer	66
5.12	Elektrische Beschaltung der pneumatischen Schieberventile . .	70
5.13	Elektrochemische Glasapparatur	72
5.14	Konstruktionszeichnung der elektrochemischen Zelle	75
5.15	Übergangsstücke zu den Bubbler	76
5.16	Bubbler und Vorratsflasche	78

5.17	Referenzelektrode	78
5.18	Gaspanel zur Versorgung der Anlage mit He und N ₂	80
5.19	Ar-Verrohrung	84
5.20	Druckluft-Verrohrung	85
5.21	Vakuumbereiche	86
5.22	Vakuumverrohrung	87
5.23	Vakuum-Rack	93
6.1	Das Analysen-Rack	99
7.1	Voltagramm der MgB ₂ -Abscheidung	108
7.2	Spektrum des gereinigten Silbersubstrats	110
7.3	Spektrum der MgB ₂ -beschichteten Probe	111
7.4	Spektrum des gereinigten Kupfersubstrats	114
7.5	Vergleich der Spektren nach 1 und 20 Sekunden Beschichtung	115
7.6	$x - t$ -Diagramm	117
7.7	Silberspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	119
7.8	Goldspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	120
7.9	Kupferspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	120
7.10	Kohlenstoffspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	121
7.11	Sauerstoff-Spektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	122
7.12	Winkelabhängigkeit der Einzelspektren	124
7.13	Relation der Peakintensitäten für Ag und Au	125
7.14	Relation der Peakintensitäten für C und O	126
7.15	Schematische Darstellung des Schichtaufbaues	126
7.16	Spektrum des gereinigten Stahlblechs	127
7.17	Spektrum einer inhomogen beschichteten Probe	128
7.18	Nicht homogen beschichtete Probe	129
7.19	Vergleich der Spektren nach 1 und 7 Sekunden Beschichtung	130
7.20	Silberspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	132
7.21	Goldspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	133
7.22	Eisenspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	134
7.23	Stickstoffspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	134
7.24	Kohlenstoffspektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	135
7.25	Sauerstoff-Spektrum nach 1 Sekunde Beschichtung	136
7.26	Winkelabhängigkeit des Silber-Spektrums	138
7.27	Winkelabhängigkeit des Gold-Spektrums	139
7.28	Winkelabhängigkeit des Eisen-Spektrums	140

7.29	Winkelabhängigkeit des Stickstoff-Spektrums	141
7.30	Winkelabhängigkeit des Kohlenstoff-Spektrums	142
7.31	Winkelabhängigkeit des Stickstoff-Spektrums	143
7.32	Schematische Darstellung des Schichtaufbaues	144
7.33	Peakintensitäten in Relation zum Substratmaterial	145
8.1	Vergleich zwischen Simulation und Experiment	149
8.2	Schematischer Aufbau des Schichtsystems	150
8.3	Logarithmus der Intensitätsverhältnisse zwischen FeO und Fe .	153
8.4	Intensitätsverhältnisse Ag/Fe und Au/Fe	155
8.5	Intensitätsverhältnisse O/FeO, N/FeO und C/FeO	157
8.6	Intensitätsverhältnis N/FeO	159
8.7	Schematischer Aufbau des Schichtsystems	160
8.8	Schematische Darstellung des Schichtaufbaues	161
8.9	Experimentelle und simulierte Peakverschiebung	162
8.10	Potentialverlauf in der Probe	163
A.1	Kommandodatei <code>winkel30.ses</code>	169
A.2	Kommandodatei <code>winkel45.ses</code>	170
A.3	Kommandodateien <code>regions.ses</code>	171
A.4	Kommandodatei <code>IMFP.ses</code>	173
A.5	Mittlere freie Weglängen $\lambda(E)$	173
A.6	Kommandodatei <code>potential.ses</code>	174

Tabellenverzeichnis

2.1	Nomenklatur für Augerprozesse	8
5.1	Freiheitsgrade der Probenbühne	61
5.2	Steuerlogik der pneumatischen Schieberventile	69
5.3	Ventile auf dem Gaspanel zu Versorgung mit N ₂	81
5.4	Ventile auf dem Gaspanel zur Versorgung mit He	82
5.5	Verwendete Drucksensoren	91
6.1	Einstellungen der Ar-Sputterquelle	97
7.1	Bezeichnungen für Schleifpapiere	107
7.2	Elektrolyt zur Abscheidung von MgB ₂	109
7.3	Energiebereiche der Einzelspektren	118
7.4	Geometrien für winkelabhängige Messungen	123
7.5	Energiebereiche der Einzelspektren	132
7.6	Geometrien für winkelabhängige Messungen	137
8.1	Schichtsystem bei der Weißgold-Abscheidung auf Kupfer . . .	150
8.2	Für die Auswertung verwendete Kenngrößen der Elemente . .	152

Kapitel 1

Einleitung

Die Aufbringung von dünnen Schichten auf metallischen Grundmaterialien ist seit Jahren ein aktiver Forschungszweig der Chemie. Mögliche Anwendungen finden sich z.B. im Korrosionsschutz, in der Entwicklung von funktionellen Schichten sowie in der Herstellung von dekorativen Beschichtungen.

Eine gängige Möglichkeit, homogene und gleichmäßige Dünnschichtsysteme herzustellen, liefert die Galvanotechnik. In diversen Arbeiten (z. B. [1], [2]) wurden bereits die Mechanismen der galvanischen Beschichtung ausführlich behandelt: Das Substrat wird dazu in einen geeigneten Elektrolyten getaucht; durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen dem als Kathode wirkenden Substrat und einer Anode erfolgt die Abscheidung.

Die eigentliche elektrochemische Reaktion läuft dabei nur an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt ab. Die Kenntnis der Struktur dieser Phasengrenze ist daher von entscheidender Bedeutung sowohl für das Verständnis der elektrochemischen Reaktion als auch für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schicht.

Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Phasengrenze – und insbesondere des Potentialverlaufs – beginnend mit den Arbeiten von HELMHOLTZ (1881) [3] ein wichtiger Schwerpunkt der elektrochemischen Forschung. In letzter Zeit hat vor allem die *ex-situ* Anwendung von oberflächen-analytischen Methoden (z.B. XPS, LEED, STM [4] [5]) eine Fülle von Informationen über den Zustand dieser Grenzschicht erbringen können. Eine Aufstellung der Methoden findet sich in Kapitel 4 sowie in [6], [7] und [8]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, eine *quasi-in-situ* Methode zur Analyse von elektrochemisch aufgetragenen Schichten zu etablieren: die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS). Dieses Un-

tersuchungsverfahren eignet sich aus verschiedenen Gründen zur Analyse von Dünnschichtsystemen:

- Die der Untersuchung zugängliche Schichtdicke ist durch die Ausdringtiefe der Elektronen aus der Probe gegeben. Da diese nur wenige Atomlagen beträgt¹, entsteht die Möglichkeit, sehr dünne Schichtdicken zu untersuchen. Diese hohe Oberflächensensibilität gilt als der Hauptvorteil der XPS.
- Durch winkelabhängige Messungen, bei denen der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator systematisch verändert wird, können zerstörungsfrei Tiefenprofile erstellt werden (vgl. auch Abschnitt 2.3).
- Hohe Energieauflösung erlaubt zusätzlich zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probe auch die Identifizierung von verschiedenen Bindungszuständen. In Verbindung mit den Tiefenprofilen kann so z.B. bestimmt werden, welche Spezies der abgeschiedenen Schicht tatsächlich an das Substrat bindet [9].
- Theoretisch sollte es auch möglich sein, den Verlauf des Potentials an der Grenzfläche zerstörungsfrei zu untersuchen und mit den gängigen theoretischen Modellen (vgl. Kapitel 3.1.4 ab Seite 32 sowie Kapitel 8 und 9 in dem von LIPKOWSKI[10] herausgegebenen Werk) zu vergleichen.

Um die Eigenschaften der Schichten nicht durch Oxidation während des Transfers zwischen elektrochemischer Behandlung und Analyse im Gerät zu zerstören, ist man bemüht, die Probe ohne Kontakt mit der Laboratmosphäre von der elektrochemischen Zelle in die Messposition zu bewegen.

Die Problemstellung bei der Verbindung zwischen Galvanotechnik und Photoelektronenspektroskopie besteht darin, dass die galvanische Behandlung der Proben bei Umgebungsdruck stattfindet, was sich aus der Anwesenheit des meist wässrigen Elektrolyten ergibt, die XPS-Analyse jedoch nur im Ultra-Hoch-Vakuum ($p \approx 10^{-10}$ mbar) funktionieren kann. Wie in Abschnitt 2 dargelegt wird, ist daher die Durchführung von *in-situ*-Messungen nicht

¹Die maximale Tiefe, aus der Elektronen die Probe verlassen können, ist durch die *mittlere freie Weglänge* – eine Materialkonstante – gegeben. Vergleiche auch Kapitel 2

möglich; stattdessen wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit ein Aufbau zur Durchführung von sogenannten *quasi-in-situ*-Messungen realisiert.

Die nachfolgenden Kapitel sind wie folgt strukturiert:

- Zunächst folgt ein kurzer theoretischer Überblick über die Grundlagen der Elektronenspektroskopie (Kapitel 2 ab Seite 4) und der Elektrochemie (Kapitel 3, Seite 27ff.).
- Einen Überblick über den momentanen Stand der Forschung sowie eine Zusammenstellung bereits publizierter Arbeiten, welche sich mit der Verbindung zwischen Elektrochemie und Spektroskopie befassen, liefert ab Seite 39 Kapitel 4.
- Ab Seite 49 wird dann in Kapitel 5 der Aufbau des verwendeten Gerätes detailliert beschrieben. Dabei wird sowohl auf das Elektronenspektrometer der Firma *VG Scientific* als auch auf den während dieser Arbeit geplanten und realisierten nasschemischen Zubau sowie auf das oben erwähnte Schleusensystem eingegangen.
- Danach folgt eine kurze Beschreibung der Bedienung des Spektrometers bei der Durchführung von Routinemessungen. (Kapitel 6, Seite 95)
- In den Kapiteln 7 und 8 werden Messungen an der fertig aufgebauten Anlage beschrieben und die entsprechenden Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen gezogen.

Kapitel 2

Grundlagen der Elektronenspektroskopie

In diesem Kapitel soll zunächst das prinzipielle Zustandekommen von Elektronenspektren erklärt werden. In einem weiteren Abschnitt wird dann genauer auf die Struktur dieser Spektren eingegangen. Die Interpretation von winkelabhängigen Spektren sowie die Auswertprozeduren, die auf die gemessenen Spektren angewandt werden, sind in weiteren Abschnitten dargestellt.

2.1 Grundprinzipien

Bestrahlt man einen Festkörper mit Photonen, so finden je nach eingestrahelter Energie verschiedene Anregungen in der Probe statt (vergl. [11] und [12]): Für Energien im Bereich weniger meV wird das Kristallgitter zu Schwingungen angeregt. Diese sogenannten *Phononen* können z.B. durch Raman- oder Infrarotspektroskopie untersucht werden [13], [14]. Steigert man die Energie auf einige eV, so beobachtet man Übergänge zwischen einzelnen Energiebändern bzw. über das Gap; noch höhere Energien regen Plasmonen (kollektive Schwingungen der freien Ladungsträger) an. Steigert man die Energie schließlich auf einige keV, so beobachtet man die Ionisation der Atome. Diese Ionisation ist von speziellem Interesse, da die Bindungsenergie der Elektronen in den einzelnen Schalen eindeutig dem jeweiligen chemischen Element zugeordnet werden kann.

Aber auch die chemische Umgebung der betroffenen Atome hat einen Einfluss auf die Bindungsenergie der Elektronen – es kommt zur sogenann-

ten *chemischen Verschiebung* der Peaks. Daher ist es möglich, durch genaue Analyse der Bindungsenergien bzw. der Peakformen nicht nur auf die vorhandenen chemischen Elemente, sondern auch auf ihren Bindungszustand zu schliessen.

2.1.1 XPS-Peaks

Der oben dargelegte Mechanismus stellt das Prinzip der röntgeninduzierten Elektronenspektroskopie dar¹: Die Probe wird von einer Röntgenquelle mit charakteristischer Röntgenstrahlung einer bestimmten Energie $h \cdot \nu$ bestrahlt. Dadurch werden Elektronen aus den äußeren Schalen der Atome herausgelöst, und verlassen die Probe. Die kinetische Energie E_{kin}^0 der Elektronen ist durch die sog. *photoelektrische Gleichung*

$$\boxed{E_{\text{kin}}^0 = h \cdot \nu - E_B - e \cdot \Phi_p} \quad (2.1)$$

gegeben ([11], [12]), wobei mit E_B die Bindungsenergie des emittierten Elektrons relativ zur Fermi-Energie und mit $e \cdot \Phi_p$ die Austrittsarbeit bezeichnet wird. Die am Detektor registrierte kinetische Energie ist jedoch nicht durch E_{kin}^0 gegeben, da auch die Potentialdifferenz Φ_{sp} zwischen Vakuum-Niveau und Spektrometer berücksichtigt werden muss. Für leitfähige Proben liegen Probe und Spektrometer am selben Potential und die Fermi-Energien sind identisch. Für die tatsächlich detektierte kinetische Energie gilt dann (vergl. Abb. 2.1 und [15]):

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= E_{\text{kin}}^0 - e \cdot (\Phi_{\text{sp}} - \Phi_p) \\ &= h \cdot \nu - E_B - e \cdot (\Phi_p + \Phi_{\text{sp}} - \Phi_p) \\ E_{\text{kin}} &= h \cdot \nu - E_B - e \cdot \Phi_{\text{sp}} \end{aligned}$$

Man erkennt, dass die gemessene kinetische Energie nicht mehr von der Materialkonstante Φ_p abhängt. Es ist daher möglich, die Bindungsenergie E_B der Elektronen aus der Messung der kinetischen Energie E_{kin} zu bestimmen:

$$\boxed{E_B = h \cdot \nu - E_{\text{kin}} - e \cdot \Phi_{\text{sp}}} \quad (2.2)$$

¹Für diese spektroskopische Methode werden zwei gleichbedeutende Abkürzungen verwendet: **XPS** ... **X-ray Photoelectron Spectroscopy** und **ESCA** ... **Electron Spectroscopy for Chemical Analysis**

Bei Φ_{sp} handelt es sich dabei um eine Gerätekonstante, die für alle Messungen den selben Wert annimmt und daher durch Eichung des Spektrometers eliminiert werden kann. Für das von uns verwendete Spektrometer konnte ein Wert von

$$e \cdot \Phi_{sp} = 4.2 \text{ eV}$$

festgelegt werden.

Die energetischen Verhältnisse der Gleichungen (2.1) und (2.2) sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt.

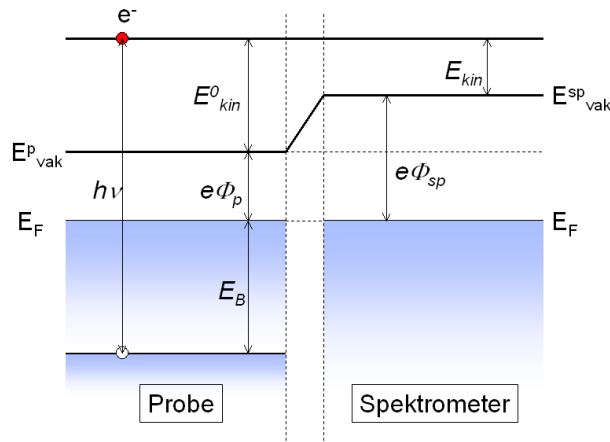


Abbildung 2.1:
Schematische Darstellung der Energieverhältnisse bei XPS-Experimenten an leitenden Proben. Die verwendeten Symbole werden im Text erklärt.

nach: [15], Seite 14

2.1.2 Auger-Peaks

Zusätzlich zu den durch Gl. (2.2) beschriebenen Photoelektronen tauchen im XPS-Spektrum auch noch weitere markante Peaks auf: Dabei handelt es sich unter anderem um *Auger-Linien*, deren Entstehung im Folgenden beschrieben wird.

Ein Auger-Prozess läuft in den folgenden drei Schritten ab (vgl. Abb. 2.2):

- a) Im ersten Schritt entsteht ein Elektronen-Loch Paar in einer bestimmten Atomschale. Im Falle der Röntgenelektronenspektroskopie entsteht dieses durch die Emission des durch die Röntgenstrahlung angeregten Photoelektrons. Die Bindungsenergie dieses Elektrons beträgt E_a .
- b) Dieses einfach ionisierte Atom relaxiert nun in einen energetisch günstigeren Zustand. Dabei kommt es zu einer Umordnung der Elektronen in

den anderen Schalen und das im ersten Schritt entstandene Loch wird von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. (Bindungsenergie dieses Elektrons E_b)

- c) Die bei dieser Umordnung freiwerdende Energie wird verwendet, um ein weiteres Elektron — gebunden mit der Energie E_c — aus dem Atomverband zu lösen, das das Atom mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}}^{\text{aug}}$ verlässt. Es bleibt also ein 2-fach ionisiertes Atom zurück.

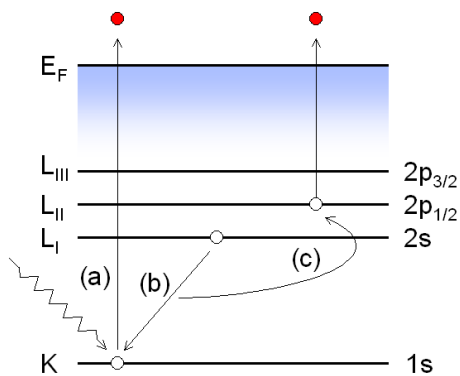


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse für Auger-Elektronen am Beispiel eines KL_1L_2 -Übergangs (vgl. Tab. 2.1). Die verwendeten Symbole entsprechen den 3 Schritten in denen ein Auger-Prozess abläuft bzw. werden im Text erklärt.

Man erkennt, dass 3 verschiedene Energieniveaus $E_a - E_c$ berücksichtigt werden müssen. Für die kinetische Energie des emittierten Auger-Elektrons gilt in erster Näherung [11]²:

$$E_{\text{kin}}^{\text{aug}} \approx E_a - E_b - E_c \quad (2.3)$$

Offensichtlich ist diese Energie nur von den verschiedenen Energieniveaus des Atoms, nicht aber von der anregenden Energie E_0 der Röntgenstrahlung abhängig. Des weiteren ist die kinetische Energie der Auger-Elektronen — sowie die Energie der Photoelektronen auch — charakteristisch für das untersuchte Material. Daher ist es auch mit Hilfe der Auger-Spektroskopie möglich, den atomaren Aufbau der Materie zu untersuchen.

Zur Bezeichnung eines Auger-Prozesses verwendet man 3 Symbole: Man spricht von einem *ABC-Auger-Prozess*, wenn in Schritt (a) ein Loch in der durch das Symbol *A* bezeichneten (Sub-)Schale erzeugt wurde; in Schritt (b) ein Elektron aus der *B*-Schale nachrückte und das Auger-Elektron aus

²Für die exakte Bestimmung der kinetischen Energie muss man die Bindungsenergien für das Ion und nicht für das neutrale Atom verwenden.

der mit C bezeichneten Schale emittiert wurde. Die Symbole entsprechen dabei der sog. *spektroskopischen Notation*, die in nachfolgender Tabelle 2.1 dargestellt wird.

n	l	j	Symbol
1	0	0	K
2	0	0	L_1
	1	1/2	L_2
	1	3/2	L_3
3	0	0	M_1
	1	1/2	M_2
	1	3/2	M_3
	2	3/2	M_4
	2	5/2	M_5
...

Tabelle 2.1: Nomenklatur für Augerprozesse. Für die Hauptquantenzahl n vergibt man die Buchstaben K, L, M, \dots , die Quantenzahlen l und j werden als durchlaufender numerischer Index angegeben. Man spricht also z. B. von einem KL_1L_2 - Prozess. (vgl. Abb. 2.2)

2.2 Struktur von XPS-Spektren

Aus den im letzten Abschnitt dargelegten Grundlagen können die Positionen der Peaks gewonnen werden. Für eine quantitative Analyse der Spektren ist es jedoch notwendig, auch die Struktur der Peaks und des Untergrundes zwischen den Peaks zu verstehen. Die in diesem Abschnitt entwickelte Theorie kann auch verwendet werden, um für die gemessenen Spektren einen sogenannten *Untergrund-Abzug* zu berechnen (vgl. auch Kapitel 2.5, ab Seite 22) [11], [16].

Das Elektron, das im Inneren der Probe von einem angeregten Atom emittiert wird, verlässt die Probe nicht unbedingt auf direktem Weg, sondern erleidet möglicher Weise eine oder mehrere der folgenden Wechselwirkungen, die durch die übertragene Energie ΔE und den Ablenkwinkel Θ charakterisiert werden. Wesentlich für die Unterscheidung ist das Verhältnis der Massen m des Elektrons und M des Reaktionspartners.

- Wechselwirkung mit dem Coulomb-Feld der Kerne:

$$m \ll M \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{l} \Delta E \text{ klein} \\ \Theta \text{ groß} \end{array}$$

In diesem Fall spricht man von *elastischer Streuung*.

- Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers:

$$m \simeq M \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{ll} \Delta E & \text{gro\ss} \\ \Theta & \text{klein} \end{array}$$

In diesem Fall spricht man von *inelastischer Streuung*.

Man erkennt, dass im Falle der elastischen Streuung der Energieübergang ΔE und im Falle der inelastischen Streuung der Ablenkwinkel Θ vernachlässigt werden kann. Daher ist es auch möglich, diese beiden Reaktionstypen zu unterscheiden und jeden Prozess genau einem der beiden Typen zuzuordnen.

Da der Energieverlust bei der elastischen Streuung vernachlässigt werden kann, ist für die Energieverteilung der Elektronen nur die Anzahl der inelastischen Stöße von Bedeutung. Die Peaks im XPS-Spektrum können als Beitrag der nicht inelastisch gestreuten Elektronen interpretiert werden. Daher kann aus den Peakpositionen gemäß Gl. (2.2) auch tatsächlich auf die Bindungsenergie der Atome geschlossen werden. Alle ein- oder mehrfach inelastisch gestreuten Elektronen liefern einen Beitrag zu einem inelastischen Untergrund, der sich von den Peaks aus zu höheren Bindungsenergien (entspricht Verlust an kinetischer Energie) erstreckt. Aus der Analyse des inelastischen Untergrundes kann man weitere Informationen über die Zusammensetzung der untersuchten Probe gewinnen [16], [17].

Für eine theoretische Analyse der so entstehenden Spektren teilt man die Elektronen nach der Anzahl der inelastischen Stöße ein [11], [16]: $N_n(E, \vec{\Omega})$ bezeichnet die Anzahl der Elektronen mit der Energie E , die nach n inelastischen Stößen in den Raumwinkel $\vec{\Omega} = (\theta, \phi)$ emittiert werden. Das gesamte Elektronensignal Y ergibt sich aus der Summe über all diese Gruppen:

$$Y(E, \vec{\Omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} N_n(E, \vec{\Omega}) \quad (2.4)$$

Da in guter Näherung Ablenkungen und Energieverluste unabhängig passieren, kann N_n als Produkt einer energieabhängigen Funktion $F_n(E)$ — eine Verteilungsfunktion, die man normiert wählen kann: $\int F_n(E) dE = 1$ — und einer winkelabhängigen Funktion $C_n(\vec{\Omega})$, die die Anzahl der n -fach gestreuten Teilchen bezeichnet, geschrieben werden:

$$N_n(E, \vec{\Omega}) = C_n(\vec{\Omega}) \cdot F_n(E)$$

$F_n(E)$ wird als *partielle Energieverteilung* und $C_n(\vec{\Omega})$ als *partielle Intensität* bezeichnet. Setzt man diese Relation in Gl. (2.4) ein, so erhält man die Darstellung eines Spektrums im sogenannten *Partial Intensity Approach – PIA*:

$$Y(E, \vec{\Omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\vec{\Omega}) \cdot F_n(E) \quad (2.5)$$

Alle in einen bestimmten Raumwinkel emittierten Elektronen erhält man durch Integration:

$$I(\vec{\Omega}) = \int Y(E, \vec{\Omega}) dE = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\vec{\Omega}), \quad \text{da} \quad \int F_n(E) dE = 1$$

Aus dieser Darstellung erklärt sich auch der Begriff der partiellen Intensität: C_0 entspricht der Anzahl der nicht inelastisch gestreuten Elektronen und gibt damit auch die Peakintensität an³.

Für eine Auswertung von Gl. (2.5) benötigt man genauere Informationen über die Energieverteilung $F_n(E)$ nach n Stößen. Dazu verwendet man, dass die Verteilung der Energieverluste $w(T)$ bei einem einzelnen Stoss vom tatsächlichen Energieverlust unabhängig ist. Man definiert den *partiellen Energieverlust* $L_n(T)$ als die Verteilung der Energieverluste nach n Stößen:

$$\begin{aligned} L_0(T) &= \delta(T) \\ L_n(T) &= \int_0^{\infty} L_{n-1}(T - T') \cdot w(T') dT' \stackrel{\text{def}}{=} L_{n-1}(T) \otimes w(T) \end{aligned}$$

also

$$L_n(T) = \bigotimes_{i=1}^n w(T) \quad (2.6)$$

Das Symbol \otimes bezeichnet dabei eine Faltung [18]. Das bedeutet, dass die Verteilung $L_n(T)$ nach n Stößen durch die Verteilung L_{n-1} gefaltet mit der Verlust-Verteilung $w(T)$ einer einzelnen weiteren Streuung – also insgesamt durch eine n -fache Selbstfaltung von $w(T)$ – gegeben ist.

Kennt man die Verlust-Verteilung $L_n(T)$ nach n Stößen, so kann man die Energieverteilung $F_n(E)$ aus der Quellverteilung $f_0(E)$ wiederum durch

³genauer: C_0 ist proportional zur Fläche unter dem Peak (vgl. Abschnitt 2.5)

eine Faltung erhalten:

$$F_n(E) = \int_0^\infty L_n(T) \cdot f_0(E + T) dT = L_n(E) \otimes f_0(E)$$

Setzt man dieses Resultat in Gl. (2.5) ein, so erhält man den Zusammenhang zwischen der Quellverteilung $f_0(E)$ und dem gemessenen Spektrum $Y(E, \vec{\Omega})$:

$$\boxed{Y(E, \vec{\Omega}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(\vec{\Omega}) \cdot L_n(E) \otimes f_0(E)} \quad (2.7)$$

Von größerem Interesse ist jedoch die Umkehrung: Misst man ein Elektronenspektrum, so möchte man auf das tatsächlich vom angeregten Atom emittierte Spektrum zurückrechnen, da dieses die physikalischen Informationen über die Bindungsenergie enthält (vergl. Abschnitt 2.1).

Zunächst formt man Gl. (2.7) um, indem man die Relation $L_0(E) = \delta(E)$ aus Gl. (2.6) verwendet. In den folgenden Gleichungen wird dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit die Abhängigkeit vom Raumwinkel $\vec{\Omega}$ nicht explizit angeschrieben.

$$\begin{aligned} Y(E) &= C_0 \cdot L_0(E) \otimes f_0(E) + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot L_n(E) \otimes f_0(E) \\ &= C_0 \cdot f_0(E) + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cdot L_n(E) \otimes f_0(E) \quad \Big| \cdot \frac{1}{C_0} \\ \frac{Y(E)}{C_0} &= f_0(E) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{C_0} \cdot L_n(E) \otimes f_0(E) \\ y(E) &= f_0(E) + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot L_n(E) \otimes f_0(E) \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde das *reduzierte Spektrum* $y(E)$ und die *reduzierten partiellen Intensitäten* c_n definiert:

$$y(E) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Y(E)}{C_0} \quad \text{und} \quad c_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_n}{C_0}$$

Um die Gleichung weiter aufzulösen, liegt es nahe, eine Laplace - Transformation durchzuführen, wobei transformierte Größen durch eine Tilde be-

zeichnet werden. Durch mehrmaliges Anwenden des Faltungstheorems⁴ erhält man

$$\frac{\tilde{y}}{\tilde{f}_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot \tilde{w}^n \quad (2.8)$$

Die rechte Seite von Gleichung Gl. (2.8) beinhaltet eine Potenzreihe in den transformierten Energie-Verlust-Verteilungen \tilde{w} . Der n -te Term dieser Summe entspricht dabei den n -fach inelastisch gestreuten Elektronen.

Um den sogenannten *Untergrund-Abzug* für ein Spektrum zu berechnen, gilt es daher, successiv die Beiträge der n -fach gestreuten Elektronen (für $n = 1, 2, \dots$) zu eliminieren. Dazu multipliziert man Gl. (2.8) mit einem geeigneten Koeffizienten und subtrahiert den Term von der ursprünglichen Gleichung sodass der jeweils führende Term verschwindet:

$$\tilde{y}_1 \stackrel{\text{def}}{=} (1 - c_1 \cdot \tilde{w}) \cdot \frac{\tilde{y}}{\tilde{f}_0} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (c_n - c_1 \cdot c_{n-1}) \cdot \tilde{w}^n$$

Multipliziert man diese Gleichung wiederum mit $1 - (c_2 - c_1 \cdot c_1) \cdot \tilde{w}^2$, so enthält das Resultat auch keine Terme mit $n = 3$. Diese Prozedur lässt sich fortführen, bis alle relevanten Streuterme eliminiert sind.

Allgemein formuliert man nach K Iterationsschritten:

$$\tilde{y}_K \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{k=1}^K (1 - q_k \cdot \tilde{w}^k) \cdot \frac{\tilde{y}}{\tilde{f}_0} = 1 + \sum_{n=K+1}^{\infty} \gamma_{n,K} \cdot \tilde{w}^n \quad (2.9)$$

wobei q_k und $\gamma_{n,K}$ Parameter sind. Man erkennt, dass das Resultat nach K Iterationen nur noch Terme mit $n > K$ enthält, also die Beiträge der bis zu K -fach gestreuten Elektronen eliminiert worden sind. Das Problem des Untergrundabzuges reduziert sich damit auf die Bestimmung der Koeffizienten q_k , die wie folgt gegeben sind:

$$\begin{aligned} q_1 &= c_1 \\ q_2 &= c_2 - q_1 q_1 \\ q_3 &= c_3 - q_1 q_2 - q_1 q_1 q_1 \\ q_4 &= c_4 - q_1 q_3 - q_2 q_2 - q_1 q_1 q_2 - q_1 q_1 q_1 q_1 \\ &\dots \end{aligned}$$

⁴Die Laplace-Transformierte einer Faltung ist das Produkt der Transformierten [18]:

$$(\mathcal{A} \otimes \mathcal{B})^\sim = \tilde{\mathcal{A}} \cdot \tilde{\mathcal{B}}$$

Die Iteration in Gleichung Gl. (2.9) kann auch durch

$$\tilde{y}_{K+1} = \tilde{y}_K \cdot (1 - q_{K+1} \cdot \tilde{w}^{K+1})$$

angeschrieben werden. Das gewünschte Resultat erhält man nun, indem man die Rücktransformation aus dem Fourier-Raum in den realen Raum durchführt:

$$\boxed{Y_{K+1}(E) = Y_K(E) - q_{K+1} \cdot [Y_K(E) \otimes L_{K+1}(E)]} \quad (2.10)$$

Durch diese Iterationsvorschrift können aus gemessenen Spektren die Beiträge der inelastischen Elektronenstöße sukzessive herausgerechnet werden. In Abschnitt 2.5 wird ab Seite 22 auf diese und andere Methoden des Untergrundabzuges eingegangen.

2.3 Winkelabhängige Messungen

In diesem Abschnitt wird zunächst als Motivation für winkelabhängige Messungen der Zusammenhang zwischen dem Austrittswinkel der Elektronen aus der Probe und der Tiefenverteilung der emittierenden Atome dargelegt. Aus diesen Ausführungen erkennt man auch, wie die Bestimmung von Schichtdicken durchgeführt wird. Ein weiteres Kapitel geht auf die geometrischen Zusammenhänge im Spektrometer ein.

2.3.1 Austrittswinkel und Emissionstiefe

Durchquert ein Teilchenstrahl ein Substrat der Dicke D , so gilt für die *mittlere Streuwahrscheinlichkeit* \mathcal{P}

$$\mathcal{P}(D) = \sigma \cdot N \cdot D$$

wobei σ den Streuquerschnitt, und N die Dichte der Streuzentren im Substrat (in Teilchen pro Volumen) bezeichnet. Die mittlere freie Weglänge λ definiert man als jene Strecke, die ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Wechselwirkungen zurücklegt. Es gilt also $1 = \sigma \cdot N \cdot \lambda$ bzw.

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \sigma}$$

Der Streuquerschnitt σ kann als effektive Fläche interpretiert werden und ist daher additiv. Es gilt:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad \text{und daher} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_e}$$

wobei mit dem Index i der inelastische und mit e der elastische Anteil der jeweiligen Grösse bezeichnet wurde.

Die mittleren freien Weglängen – insbesondere die inelastische mittlere freie Weglänge λ_i – spielen in der theoretischen Beschreibung des Elektronentransports eine wesentliche Rolle ([11], [16]). Im Allgemeinen hängt die Materialkonstante λ_i auch von der Energie der Elektronen ab. Im Folgenden wird daher die Bezeichnung $\lambda_i(E)$ verwendet, wobei E die kinetische Energie der Elektronen im Material bezeichnet.

Die Werte sind für verschiedene Materialien und verschiedene Energien z.B. in [22] tabelliert. Eine weitere Möglichkeit, diese und andere für die Auswertung wesentliche Grössen zu ermitteln, besteht in der Verwendung des Simulationsprogramms **SESSA** (vgl. Abschnitt 8 und [19]).

Betrachtet man nun einen monoenergetischen Teilchenstrahl der Energie E_0 , der auf ein Medium der infinitesimalen Dicke ds auftrifft. Unter der Annahme, dass nur inelastische Stöße zu einer Energieveränderung der Partikel führen, erhält man für die Intensität des Strahls, der die Probe mit der Energie E_0 verlässt

$$dI = -I \frac{ds}{\lambda_i(E_0)}$$

Unter der Anfangsbedingung $I(0) = I_0$ erhält man für die Lösung dieser Differentialgleichung

$$I(s) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{s}{\lambda_i(E_0)}\right)$$

Die Signalintensität $I(z)$, die aus der Tiefe z aus der Probe ausgehend den Detektor erreicht, ist zusätzlich proportional zur Verteilung $c(z)$ emittierenden Spezies sowie zum photoelektrischen Wirkungsquerschnitt σ_X :

$$I(z) \propto I_0 \cdot \sigma_X \cdot c(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda(E) \cdot \mu}\right) \quad \text{mit } \mu = \cos(\theta) \quad (2.11)$$

Der Faktor μ ergibt sich aus der tatsächlich in der Probe zurückgelegten Wegstrecke $l = \frac{z}{\mu}$.

Für die Beschreibung von realen Proben kann man ein einfaches 2-Schicht-Modell anwenden, welches in Abb. 2.3 skizziert ist und im Folgenden mathematisch beschrieben wird.

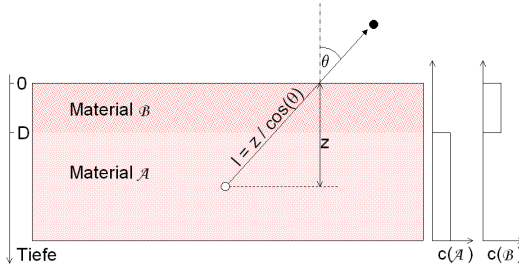


Abbildung 2.3: Typischer Schichtaufbau einer Probe im 2-Schicht-Modell. Das Elektron, das in einer Tiefe z emittiert wird, legt bis zur Oberfläche den Weg l zurück.

- Zunächst betrachtet man eine homogene Probe aus dem Material \mathcal{A} mit $c(z) \equiv c_{\mathcal{A}} \quad \forall z$ und der kinetischen Energie der Elektronen $E_{\mathcal{A}}$. Die gesamte Intensität I_p erhält man durch Integration von Gl. (2.11)

$$\begin{aligned} I_p &\propto I_0 \cdot \sigma_{X,\mathcal{A}} \cdot \int_0^\infty dz \cdot c_{\mathcal{A}}(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}}) \cdot \mu}\right) \\ &= I_0 \cdot \sigma_{X,\mathcal{A}} \cdot c_{\mathcal{A}} \cdot \lambda_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}}) \cdot \mu \end{aligned}$$

- Für die Untersuchung von Schichtsystemen betrachtet man nun auf dem Substrat (Material \mathcal{A}) eine Schicht der Dicke D (Material \mathcal{B}). Um das Signal $I_{\mathcal{A}}$ aus dem Substrat zu erhalten, muss man berücksichtigen, dass die Intensität I_p durch die Schicht abgeschwächt wird. Man erhält

$$I_{\mathcal{A}} = \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{A}}) \cdot \mu}\right) \cdot I_p$$

- Um das Signal $I_{\mathcal{B}}$ aus der Schicht zu erhalten, integriert man Gl. (2.11) über die Dicke D :

$$\begin{aligned} I_{\mathcal{B}} &\propto I_0 \cdot \sigma_{X,\mathcal{B}} \cdot \int_0^D dz \cdot c_{\mathcal{B}}(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}}) \cdot \mu}\right) \\ &= I_0 \cdot \sigma_{X,\mathcal{B}} \cdot c_{\mathcal{B}} \cdot \lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}}) \cdot \mu \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}}) \cdot \mu}\right)\right] \end{aligned}$$

- Um die Proportionalitätsfaktoren zu eliminieren betrachtet man das Verhältnis der Intensitäten:

$$\boxed{\frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}} = \frac{\sigma_{X,\mathcal{B}} \cdot c_{\mathcal{B}} \cdot \lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}})}{\sigma_{X,\mathcal{A}} \cdot c_{\mathcal{A}} \cdot \lambda_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}})} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}}) \cdot \mu}\right)}{\exp\left(-\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{A}}) \cdot \mu}\right)}} \quad (2.12)$$

Man erkennt, dass diese Gleichung vereinfacht werden kann, wenn man annimmt, dass $\lambda(E_A) \approx \lambda(E_B)$ ist. Dies ist z.B. dann der Fall wenn man eine Oxid-Schicht auf einem Metall betrachtet, da dann $E_A \approx E_B$ gilt.

Man erhält:

$$\boxed{\frac{I_B}{I_A} = \frac{\sigma_{X,B} \cdot c_B \cdot \lambda_B(E_B)}{\sigma_{X,A} \cdot c_A \cdot \lambda_A(E_A)} \cdot \left[\exp\left(\frac{D}{\lambda_B(E_B) \cdot \mu}\right) - 1 \right]} \quad (2.13)$$

und durch Auflösen der Gleichung nach der Schichtdicke D

$$\boxed{D = \lambda_B \cdot \mu \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{X,A} \cdot c_A \cdot \lambda_A}{\sigma_{X,B} \cdot c_B \cdot \lambda_B} \cdot \frac{I_B}{I_A} + 1\right)} \quad (2.14)$$

Um aus den gemessenen Spektren die Schichtdicke zu bestimmen, misst man die entsprechenden Energiebereiche für verschiedene Winkel und bestimmt jeweils die Intensitäten (vgl. Kapitel 2.5). Trägt man nun

$$\lambda_B \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{X,A} \cdot c_A \cdot \lambda_A}{\sigma_{X,B} \cdot c_B \cdot \lambda_B} \cdot \frac{I_B}{I_A} + 1\right) \quad \text{gegen} \quad \frac{1}{\mu} \quad \text{auf,}$$

so liegen die Punkte auf einer Geraden, aus deren Steigung man mit Hilfe einer linearen Regression die Schichtdicke ermitteln kann.

2.3.2 Geometrische Überlegungen

Aus den Ausführungen des vergangenen Kapitels ist offensichtlich, dass für die Auswertung der winkelabhängigen Spektren die Kenntnis des Winkels α zwischen Probennormale \vec{n} und der Richtung \vec{a} zum Analysator von Bedeutung ist. Um eine für winkelabhängige Messungen geeignete Geometrie wählen zu können, muss aber auch der Einfallswinkel χ zwischen der Probennormalen \vec{n} und der Richtung \vec{x} zur Röntgenquelle bekannt sein, da für Werte von $\chi > 90^\circ$ die Probe nicht mehr von der Röntgenstrahlung beleuchtet wird.

In diesem Abschnitt wird zunächst der geometrische Zusammenhang zwischen dem Drehwinkel ϕ der Probe und den Winkeln α und χ hergeleitet. Die hier dargestellten Berechnungen greifen dabei Abschnitt 5.2 vor, in dem ab Seite 57 der Aufbau des verwendeten Elektronenspektrometers dargestellt wird.

Zur Beschreibung führt man zunächst ein geeignetes Koordinatensystem ein: Den Ursprung wählt man in der Mitte der Probe (also auf der Drehachse), x und y -Achse entsprechen den Bewegungsrichtungen des Manipulators, die z -Achse zeigt senkrecht nach oben. Die Geometrie ist in Abb. 2.4 dargestellt, wobei die folgenden Winkel auftreten:

- Θ_p ... Winkel des Probenhalters
- ξ ... Kippwinkel um die x -Achse
- ϕ ... Drehwinkel um die z -Achse
- Θ_A ... Winkel zum Analysator (von der Senkrechten aus gemessen)
- Θ_X ... Winkel zur Röntgenquelle (von der Senkrechten aus gemessen)
- α ... Winkel zwischen Probennormale und Analysator
- χ ... Winkel zwischen Probennormale und Röntgenquelle

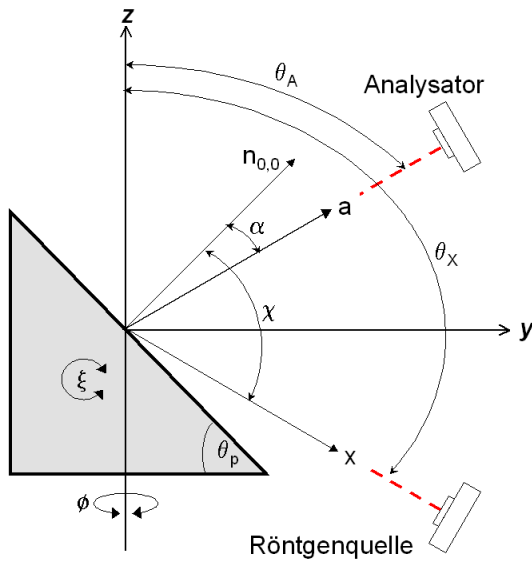


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Probengeometrie für winkelabhängige Messungen. Der Aufbau des Spektrometers gibt die Werte $\Theta_A = 60^\circ$ und $\Theta_X = 120^\circ$ vor (vergl. Kapitel 5).

Aus einfachen geometrischen Überlegungen erhält man für den unverdrehten Probennormalvektor

$$\vec{n}_{0,0} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{n}(\phi = 0, \xi = 0) = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\Theta_p) \\ \cos(\Theta_p) \end{pmatrix}$$

Die Drehmatrix \mathcal{R}_z um die z -Achse und die Drehmatrix \mathcal{R}_x um die

x -Achse sind gegeben durch

$$\mathcal{R}_z = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathcal{R}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\xi) & \sin(\xi) \\ 0 & -\sin(\xi) & \cos(\xi) \end{pmatrix}$$

Um den Normalvektor der verdrehten Probe zu erhalten, führt man zunächst eine Drehung um die um die z - Achse durch:

$$\vec{n}_z \stackrel{\text{def}}{=} \vec{n}(\phi, \xi = 0) = \mathcal{R}_z \cdot \vec{n}_{0,0} = \begin{pmatrix} \sin(\Theta_p) \sin(\phi) \\ \sin(\Theta_p) \cos(\phi) \\ \cos(\Theta_p) \end{pmatrix}$$

und danach um die x - Achse:

$$\vec{n} = \mathcal{R}_x \cdot \vec{n}_z = \begin{pmatrix} \sin(\Theta_p) \sin(\phi) \\ \cos(\xi) \sin(\Theta_p) \cos(\phi) + \sin(\xi) \cos(\Theta_p) \\ -\sin(\xi) \sin(\Theta_p) \cos(\phi) + \cos(\xi) \cos(\Theta_p) \end{pmatrix}$$

Um den Winkel zwischen der Probennormalen \vec{n} und der Analysator-Richtung \vec{a} bzw. der Richtung der Röntgenquelle \vec{x} zu bestimmen, beachtet man, dass die Richtungen durch

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\Theta_A) \\ \cos(\Theta_A) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{x} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\Theta_X) \\ \cos(\Theta_X) \end{pmatrix}$$

gegeben sind. Die Winkel werden dann durch die Bildung des inneren Produkts bestimmt:

$$\begin{aligned} \cos(\alpha) &= \vec{n} \cdot \vec{a} = \\ &= \cos(\phi) \sin(\Theta_p) [\cos(\xi) \sin(\Theta_A) - \sin(\xi) \cos(\Theta_A)] + \\ &\quad + \cos(\Theta_p) [\sin(\xi) \sin(\Theta_A) + \cos(\xi) \cos(\Theta_A)] \\ \cos(\chi) &= \vec{n} \cdot \vec{x} = \\ &= \cos(\phi) \sin(\Theta_p) [\cos(\xi) \sin(\Theta_X) - \sin(\xi) \cos(\Theta_X)] + \\ &\quad + \cos(\Theta_p) [\sin(\xi) \sin(\Theta_X) + \cos(\xi) \cos(\Theta_X)] \end{aligned}$$

Für die winkelabhängigen Messungen dieser Arbeit werden Probenhalter mit $\Theta_p = 45^\circ$ und $\Theta_p = 30^\circ$ verwendet. Die Drehung der Probe wird in zwei unterschiedlichen Positionen durchgeführt:

- "aufrechte Stellung" ohne die Probe um die x -Achse zu kippen ($\xi = 0^\circ$)
Man erhält

$$\cos(\alpha) = \cos(\Theta_p) \cos(\Theta_A) + \sin(\Theta_p) \sin(\Theta_A) \cos(\phi) \quad (2.15)$$

und

$$\cos(\chi) = \cos(\Theta_p) \cos(\Theta_X) + \sin(\Theta_p) \sin(\Theta_X) \cos(\phi) \quad (2.16)$$

- "gekippte Stellung" mit einer waagrecht liegenden Drehachse ($\xi = 90^\circ$)
Man erhält

$$\cos(\alpha) = \cos(\Theta_p) \sin(\Theta_A) - \sin(\Theta_p) \cos(\Theta_A) \cos(\phi) \quad (2.17)$$

und

$$\cos(\chi) = \cos(\Theta_p) \sin(\Theta_X) - \sin(\Theta_p) \cos(\Theta_X) \cos(\phi) \quad (2.18)$$

Die entsprechenden Winkelabhängigkeiten sind in Abb. 2.5 dargestellt.

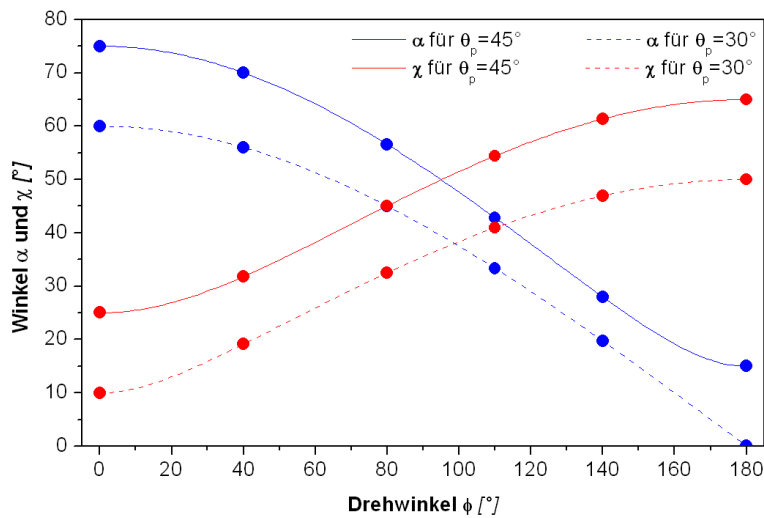


Abbildung 2.5: Winkel α zwischen Probennormale und Analysator (blau) und χ zwischen Probennormale und Röntgenquelle (rot) als Funktion des Drehwinkels ϕ . Die Punkte bezeichnen jene Drehwinkel, bei denen Messungen durchgeführt werden. (vgl. Kapitel 7)

Man erkennt, dass die Verwendung der waagrecht liegenden Drehachse von Vorteil ist. Nur so ist es möglich, durch Drehung der Probe um 180° den Austrittswinkel α über einen weiten Bereich zu variieren: Für $\Theta_p = 45^\circ$ erreicht man Werte von 15° bis 75° , für $\Theta_p = 30^\circ$ Werte von 0° bis 60° . Der Winkel χ zwischen Probennormale und Röntgenquelle befindet sich dabei ebenfalls im jeweiligen Bereich.

2.4 Funktionsweise des Analysators

In diesem Abschnitt soll die Funktionsweise des verwendeten Analysators kurz beschrieben werden. Aus dieser Darstellung ergeben sich die Auswirkungen der Einstellungen des Analysators auf das gemessene Spektrum. Die Beschreibung greift dabei Kapitel 5 vor, in dem ab Seite 64 der Aufbau des Analysators beschrieben wird.

Ein Kugelanalysator (vgl. auch Abb. 5.10) wirkt als Schmalpass-Filter, da nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie E_{pass} vom Eintrittsspalt bis zum Austrittsspalt gelangen. Diese Energie ist durch

$$E_{\text{pass}} \propto \Delta U \quad (2.19)$$

gegeben, wobei mit $\Delta U = U_+ - U_-$ die Potentialdifferenz zwischen äußerer und innerer Kugelschale bezeichnet wird.

Das am Eintrittsspalt des Analysators angelegte "Retard Potential" U_R bremst die Elektronen ab bevor sie in den Analysator eintreten. Für die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen, die den Austrittsspalt erreichen, gilt daher

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{pass}} + U_R + \Phi_{\text{sp}} \quad \Phi_{\text{sp}} \dots \text{Differenz der Austrittsarbeiten}$$

Um ein Spektrum aufzunehmen, muss die Anzahl der Elektronen, deren kinetische Energie in einem bestimmten Energiebereich liegt, bestimmt werden. Dazu bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten, in denen der Analysator betrieben werden kann:

1. **CAE-Modus:** In diesem Fall bleibt die Pass-Energie konstant (*Constant Analyser Energy*), die Variation der Energie erfolgt durch die Veränderung von U_R . Aus unten stehender Gl. (2.20) ist ersichtlich, dass in dieser Betriebsart die Auflösung über den gesamten Energiebereich konstant bleibt. Daher eignet sich der CAE-Modus besonders für die Aufzeichnung von XPS-Spektren.

2. **CRR-Modus:** In diesem Fall bleibt das Verhältnis $R = E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}}$ konstant (**C**onstant **R**etard **R**atio); die Pass-Energie E_{pass} wird durchgestimmt. Die Energieauflösung ist in diesem Modus nicht konstant sondern höher für größere kinetische Energien. Diese Betriebsart wird für Auger-Spektren verwendet.

In Gl. (2.19) wurde angenommen, dass die Auflösung des Analysators unendlich gut ist. Für ein realistisches Gerät gilt jedoch, dass auch Elektronen einer Energie $E_{\text{pass}} \pm \Delta E$ durch gelangen. Die Auflösung ΔE ist in guter Näherung durch

$$\Delta E \approx E_{\text{pass}} \cdot \left(\frac{D}{2r} + \gamma^2 \right) \quad (2.20)$$

gegeben, wobei mit D die Breite des Eingangs- und Ausgangsspalt, mit r der mittlerer Radius des Analysators und mit γ der halbe Akzeptanzwinkel der Elektronen bezeichnet wird. Diese geometrischen Parameter sind auch in Abb. 5.10 auf Seite 65 dargestellt.

Man erkennt, dass die Auflösung⁵ umso besser ist, je kleiner die Pass-Energie und je kleiner die Blenden D und γ sind. Für die Strahlintensität (experimentell durch die Fläche unter dem Peak bestimmt) gilt allerdings das umgekehrte: Sie ist proportional zur Pass-Energie und nimmt für kleinere Blenden ab. Dieser Sachverhalt ist auch in Abb. 2.6 dargestellt.

Daher muss für jede Messung ein Kompromiss eingegangen werden zwischen

- gutem Signal/Rausch-Verhältnis bei schlechter Auflösung: Dies entspricht einem großen E_{pass} und weit geöffneten Blenden. In der praktischen Durchführung werden diese Einstellungen für Überblicksspektren verwendet. Typische Einstellungen sind z.B. $E_{\text{pass}} = 100$ eV, $D = 3$ mm und $\gamma = 22^\circ$ (vergl. Kapitel 7).
- guter Auflösung bei schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis: entspricht E_{pass} klein und Blenden wenig offen. Anwendung findet diese Einstellung bei hochaufgelösten Einzelspektren mit $E_{\text{pass}} = 20$ eV, $D = 3$ mm und $\gamma = 10^\circ$.

⁵Als Auflösung definiert man jenen Abstand zweier Peaks, bei dem sie noch einzeln aufgelöst werden können. Die Auflösung ist daher umso besser, je schmaler der gemessene Peak ist.

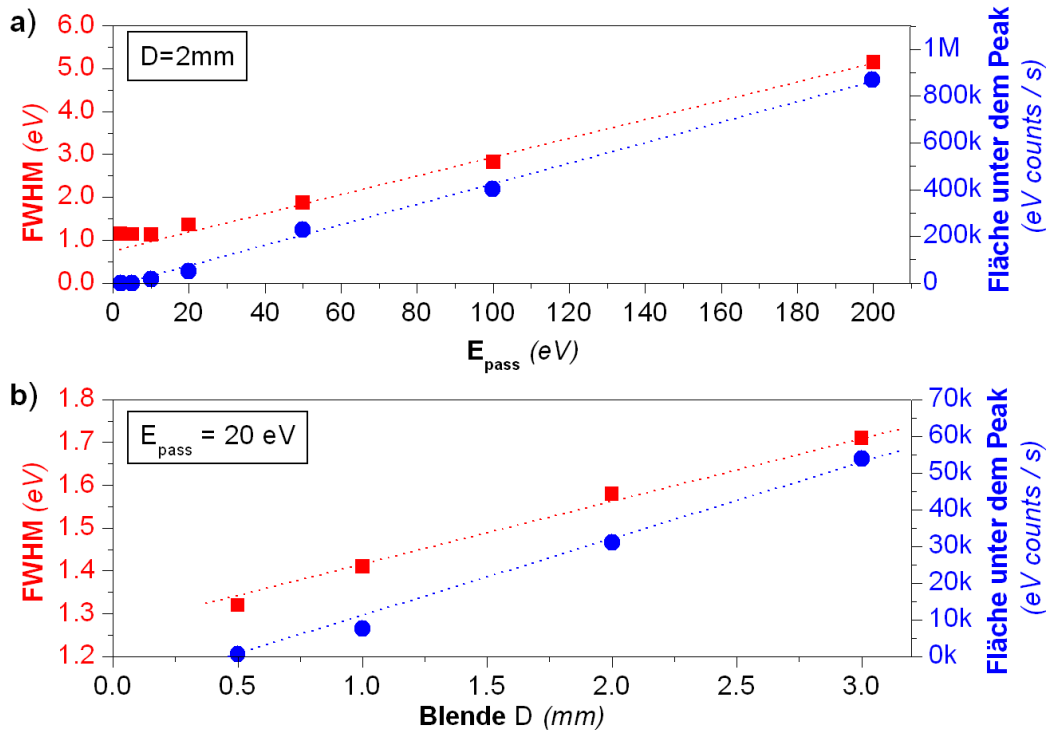


Abbildung 2.6: Einfluss von E_{pass} (a) und der Blende D (b) auf die Halbwertsbreite (FWHM) und auf die Strahlintensität. Die Werte wurden durch die Auswertung des $2p_{3/2}$ Peaks von sputter-gereinigtem Cu ermittelt. Man erkennt in beiden Fällen den linearen Zusammenhang (strichlierte Linien). Ein Abweichen der Halbwertsbreite vom linearen Verhalten für $E_{\text{pass}} \leq 5$ in Abbildung (a) kann durch die tatsächliche Breite des Peaks von etwa 1 eV erklärt werden.

2.5 Methoden der Auswertung

In diesem Abschnitt wird kurz auf die Durchführung und Auswertung von Messungen eingegangen. Das experimentelle Handling des Spektrometers und der angeschlossenen Komponenten wird in Abschnitt 6 dargelegt.

2.5.1 Standardmessungen

Um eine genaue Auswertung zu ermöglichen, bietet die Steuerung des Spektrometers die Möglichkeit, Spektren in verschiedenen Energiebereichen und mit verschiedenen Auflösungen zu messen. Es zeigt sich, dass eine sinnvolle

Aufteilung der gemessenen Spektren zunächst aus einem Gesamtspektrum mit geringer Auflösung und hoher Signalintensität besteht (typischer Weise $E_{\text{pass}} = 100 - 200 \text{ eV}$). Aus diesem Spektrum kann dann durch einen Vergleich der auftretenden Peak-Energien mit der Literatur (z.B. [22]) grob auf die vorhandenen Elemente geschlossen werden. Die weiteren Spektren werden nun in einem kleineren Energiebereich aufgenommen, wobei pro Element, dass von Interesse ist, ein Spektrum aufgenommen wird ($E_{\text{pass}} = 20 - 50 \text{ eV}$). Diese hochaufgelösten Einzelspektren werden für die weitere Auswertung herangezogen.

2.5.2 Untergrund-Abzug

Um die chemische Zusammensetzung der Probe zu ermitteln, müssen die Peakintensitäten bestimmt werden. Die einfachste Möglichkeit besteht in der Bestimmung des Maximums. Es zeigt sich jedoch, dass genauere Ergebnisse erzielt werden können, wenn man statt der Höhen der Peaks die Flächen unter den Peaks in Betracht zieht. Wie bereits im Abschnitt 2.2 dargelegt, ist jedoch auch die Signalintensität ausserhalb der Peaks ungleich 0. Eine einfache Integration der Spektren über einen entsprechenden Bereich rechnet diesen Untergrund mit und ist daher sehr fehlerbehaftet. Um dieses Problem zu umgehen, muss für das gemessene Spektrum zunächst ein Untergrund-Abzug durchgeführt werden.

- Die einfachste Möglichkeit stellt der sog. *lineare Untergrundabzug* dar. Das Spektrum wird dabei auf beiden Seiten des Peaks durch eine Gerade angenähert und diese wird vom Peak subtrahiert. Diese Methode liefert nur dann sinnvolle Ergebnisse, wenn der Untergrund auf beiden Seiten des Peaks ungefähr die selbe Intensität aufweist. Die durch die physikalischen Prozesse bedingte Form des Untergrundes wird nicht berücksichtigt.
- Untergrund-Abzug nach TOUGAARD: Bei diesem Modell handelt es sich um eine semi-empirische Näherungsformel für den inelastischen Untergrund [17], [20]. Tougaard führte eine universelle differentielle inelastische freie Weglänge ein. Der Energieverlust bei einer inelastischen Kollision aus Gl. (2.6) (Seite 10) kann unter bestimmten Umständen ([16], [17]) vereinfacht werden:

$$w(T) = \frac{T}{(C + T^2)^2} \quad \text{mit} \quad C = 1643 \text{ eV}^2$$

- Eine physikalisch einleuchtende Methode stellt der Untergrundabzug gemäß SHIRLEY dar [21]. Die zugrunde liegenden Überlegungen entsprechen dabei weitgehend den in Kapitel 2.2 dargelegten. Der inelastische Untergrund berechnet sich aus einer einzelnen Iteration aus Gl. (2.10) (Seite 13).
- Um das Resultat weiter zu verbessern iteriert man den Shirley-Untergrund so lange, bis der errechnete Untergrund konstant bleibt.

Ist der Untergrund geeignet abgezogen worden, so kann die Fläche unter dem Peak durch eine numerische Integration gewonnen werden.

2.5.3 Bestimmung der Zusammensetzung

Die so ermittelte Peakintensität (in $kcounts \cdot eV/s$) ist jedoch nicht proportional zur Intensität des entsprechenden Elements, da verschiedene Elemente auf die Röntgenanregung verschieden stark reagieren. Es ist daher notwendig, die Intensitäten durch sogenannte "Sensitivity Faktoren" zu gewichten: Man definiert

$$I_{\text{gew}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I}{S}$$

wobei mit I die Fläche unter dem Peak und mit S der Sensitivity Faktor des jeweiligen Elements bezeichnet wird. Die empirisch ermittelten Faktoren sind z.B in [22] und [23] für alle Elemente aufgelistet. Die Konzentration C eines bestimmten Elements El erhält man aus

$$C(El) = \frac{I_{\text{gew}}(El)}{\sum_X I_{\text{gew}}(X)}$$

Die Summe erstreckt sich dabei über alle detektierten Elemente der Probe.

Die empirischen Werte für S sind leider mit einer großen Unsicherheit behaftet. So gibt etwa [22] eine Genauigkeit von $\pm 15\%$ an. Eine geeignetere Methode der Auswertung besteht in der Verwendung des in unserer Gruppe entwickelten Programmpaketes **SESSA** [19], welches in Abschnitt 8.1 und Anhang A genauer dargestellt wird.

Als Ergebnis der Berechnungen dieses Programmes können ausser dem errechneten Spektrum auch verschiedene für die Rechnung verwendete Zahlenwerte abgespeichert werden, welche das Programm während der Laufzeit errechnet oder aus Datenbanken lädt. Eine dieser Zahlenwerttabellen sind

die partiellen Intensitäten. Nun wurde bereits im Abschnitt 2.2 (Gl. (2.5), Seite 10) dargelegt, dass die partielle Intensität 0-ter Ordnung C_0 proportional zur Dichte der emittierenden Spezies ist. Für die Auswertung simuliert man nun das Spektrum einer bestimmten Zusammensetzung und vergleicht das erhaltene Verhältnis der C_0 -Werte mit dem experimentell ermittelten Intensitätsverhältnis. Die in **SESSA** eingegebene Zusammensetzung wird nun so lange variiert, bis die Verhältnisse übereinstimmen.

2.5.4 Bestimmung der chemischen Bindungen

Neben der Bestimmung der auf der Probe befindlichen chemischen Elemente bietet die Elektronenspektroskopie auch die Möglichkeit, den Bindungszustand der Elemente zu analysieren und so auf die vorhandenen Verbindungen zu schliessen. Um ein Spektrum in dieser Hinsicht auszuwerten, sind zunächst die selben Schritte wie oben beschrieben auszuführen: Vom gemessenen Spektrum wird zunächst der Untergrund entfernt. Die weitere Vorgangsweise besteht darin, die genaue Position der Peaks bzw. die Aufspaltung von einzelnen Peaks in mehrere Sub-Peaks zu analysieren. Dafür erweist es sich als zielführend, einen Fit an die Messkurven durchzuführen. [24] gibt einen guten Überblick über mögliche Peakformen. Ein Programm dieser Firma wird auch zur Auswertung der Spektren verwendet (siehe Abschnitt 7.4.2). Es zeigt sich, dass die gemessenen Spektren am besten unter der Verwendung einer Gauss-Lorenz-Kurve angenähert werden können. Gl. (2.21) zeigt die mathematische Darstellung (mit $0 < M < 1$... Aufteilung zwischen Gauss- und Lorenz-Anteil, E ... Peakenergie, F ... Halbwertsbreite.):

$$\mathcal{GL}(x) = \frac{\exp\left(-4 \ln 2(1 - M) \frac{(x-E)^2}{F^2}\right)}{\left(1 + 4M \frac{(x-E)^2}{F^2}\right)} \quad (2.21)$$

Die Positionen der Peaks können so sehr genau bestimmt werden. Aber auch das Verhältnis der einzelnen Peakintensitäten im Falle einer Peak-Aufspaltung kann so bestimmt werden. Da es sich bei allen Strukturen innerhalb eines Peaks um das selbe Element handelt, kann aus dem Verhältnis der Flächen unter den Fit-Kurven direkt auf das Verhältnis der entsprechenden chemischen Zusammensetzung geschlossen werden. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den Elementen und Verbindungen erfolgt durch einen Vergleich mit Literaturwerten. ([22], [23])

Zusätzlich zur chemischen Verschiebung der Peaks kann es auch zu einer Verschiebung durch elektrische Aufladung der Probe kommen. Durch eine umfassende Analyse aller Peakpositionen und einen Vergleich der Verschiebung von XPS- und Augerpeaks kann dieser Effekt aus den Spektren herausgerechnet werden.

2.5.5 Bestimmung der Schichtzusammensetzung

Um die Zusammensetzung von Schichtsystemen zu untersuchen, führt man winkelabhängige Messungen durch. Dazu werden für jeden eingestellten Winkel alle Spektren wie in den obigen Abschnitten beschrieben gemessen und ausgewertet. Dabei gilt, dass der Ursprung des Spektrums umso tiefer in der Probe liegt, je kleiner der Austrittswinkel der Elektronen (bezogen auf die Probennormale) ist. Zusätzliche Information über die Schichtdicke ergibt sich aus der Anwendung von Gl. (2.15) und Gl. (2.17).

Kapitel 3

Grundlagen der Elektrochemie

Wie bereits in der Einleitung dargestellt wurde, ist im Laufe der vorliegenden Arbeit eine Verbindung zwischen dem Gebiet der Elektronenspektroskopie (vgl. Kapitel 2) und der Elektrochemie hergestellt worden. Dieses Kapitel stellt die dazu benötigten chemischen Grundlagen kurz dar. Für ein besseres Verständnis ist es auch notwendig, sich einige Definitionen und Begriffe der Elektrochemie zu vergegenwärtigen [25], [26], [27].

3.1 Begriffe und Definitionen

Der erste Teil dieses Kapitels bringt die grundlegenden Begriffe der Elektrochemie. Weitere Abschnitte befassen sich dann mit dem Verhalten einer stromdurchflossenen Zelle, mit der Spannungsreihe der Elemente und mit der elektrochemischen Doppelschicht.

3.1.1 Definition einer elektrochemischen Reaktion

Im Unterschied zu allgemeinen chemischen Abläufen werden die elektrochemischen Reaktionen durch eine räumliche Trennung in zwei Teilreaktionen definiert, zwischen denen sich ein Elektrolyt befindet (vgl. Abb. 3.1, Seite 31).

- *anodische Reaktion*: Dabei handelt es sich um eine Oxidation. Das bedeutet, dass in diesem Reaktionsabschnitt Elektronen von der Elektrode in den Elektrolyten übergehen:



S_{red} bezeichnet dabei die reduzierte, S_{ox} die oxidierte Spezies. Mit n wurde die Wertigkeit der Elektronenreaktion bezeichnet. Ein Beispiel für diese Teilreaktion stellt die Metallauflösung $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ dar.

- *kathodische Reaktion* ist die Umkehrreaktion der Oxidation - eine Reduktion. Folglich bedeutet das, dass Elektronen vom Elektrolyten auf die Elektrode übergehen:



Ein Beispiel für diese Teilreaktion stellt die Metallabscheidung gemäß $Me^{z+} + ze^- \rightarrow Me$ dar.

Man erkennt, dass die für alle chemischen Vorgänge geltenden Erhaltungssätze (wie zum Beispiel die Erhaltung der Ladung) nicht für die einzelnen Teilreaktionen sondern nur für die Gesamtreaktion, die sich aus der Summe der kathodischen und der anodischen Reaktion ergibt, angewandt werden können.

3.1.2 Potentiale & Gleichgewichte

Befindet sich ein Ion in Lösung, so bildet sich in seiner Umgebung eine "Ionenwolke" aus entgegengesetzt geladenen Ionen aus. Bevor das Ion mit der Elektrodenoberfläche reagieren kann, muss es sich von dieser Wolke befreien. Da dieser Vorgang Energie benötigt, ist das Ion weniger reaktiv als ein isoliert vorliegendes. Der Verlust an Reaktivität steigt mit der Dichte der Ionenwolke und damit mit der Konzentration. Man definiert die *Aktivität* a_i der i -ten Komponente einer Mischphase ist als die "wirksame Konzentration":

$$a_i \stackrel{\text{def}}{=} f_i c_i \quad (3.3)$$

wobei es sich bei dem *Aktivitätskoeffizienten* f_i um eine tabellierte Materialkonstante handelt. Das *chemische Potential* ist durch

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.4)$$

definiert und entspricht jener Energie, die man aufwenden muss, um ein Mol der i -ten Komponente in das Innere der betrachteten Mischphase zu bringen. *Chemisches Gleichgewicht* herrscht, wenn die Bedingung

$$\mu_i(\text{Elektrode}) = \mu_i(\text{Elektrolyt}) \quad \forall i \quad (3.5)$$

erfüllt ist. Herrscht Ungleichgewicht, so läuft eine Ausgleichsreaktion ab, die zu einer Potentialdifferenz $\Delta\phi$ zwischen Elektrode und Elektrolyt führt (sogenannte *Galvani-Spannung*). Um ein Mol einer z_i -fach geladenen Komponente i in das Innere einer Mischphase zu bringen, welche auf dem Potential ϕ liegt, muss zusätzlich zur in Gl. (3.4) gegebenen Arbeit noch die Arbeit $zF\phi$ geleistet werden. Man bezeichnet den Term

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \phi \quad (3.6)$$

als *elektrochemisches Potential*; analog zu Gl. (3.5) spricht man von einem *elektrochemischen Gleichgewicht*, wenn

$$\mu_i^*(\text{Elektrode}) = \mu_i^*(\text{Elektrolyt}) \quad \forall i \quad (3.7)$$

erfüllt ist.

Liegt keine äussere Spannung an, so kann die Galvanispannung aus der Gleichgewichtsbedingung (Gl. (3.7)) gewonnen werden:

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_E^* - \mu_L^* = \mu_E^0 + RT \ln a_E - (\mu_L^0 + RT \ln a_L) \\ \Delta\phi &\stackrel{\text{def}}{=} \phi_E - \phi_L = \frac{\mu_E^0 - \mu_L^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_E}{a_L} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dabei wurde mit dem Index L der Elektrolyt und mit E die Elektrode bezeichnet. Führt man die Bezeichnung $\Delta\phi_0 \stackrel{\text{def}}{=} (\mu_E^0 - \mu_L^0)/zF$ ein, so erhält man

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_E}{a_L} \quad (3.9)$$

Bezieht man das Potential der Elektrode nicht auf den Elektrolyten sondern auf einen willkürlichen Nullpunkt, so erhält man die *Nernst'sche Gleichung*:

$$\boxed{\phi = \phi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_E}{a_L}} \quad (3.10)$$

ϕ_0 bezeichnet dabei das *Normalpotential*.

3.1.3 Strom/Spannungs-Charakteristik

Legt man nun eine Spannung zwischen Anode und Kathode an, so verschieben sich die Potentiale. Sie sind nun von der Stromstärke I abhängig und können als

$$\phi(I) = \phi_0 + \eta(I) \quad (3.11)$$

geschrieben werden, wobei man mit η die sogenannte *Überspannung* bezeichnet. Durch diese Verschiebung der Potentiale wird entweder der kathodische oder der anodische Reaktionsschritt begünstigt, es kommt zu einer Schichtabscheidung bzw. zu einer Auflösung des Elektrodenmaterials.

Folgende Effekte, die auch als "*Hemmungen*" bezeichnet werden, können das Auftreten einer Überspannung beeinflussen:

- (a) Die Ladungen können die Phasengrenze zwischen Elektronen- und Ionenleiter nur mit endlicher Geschwindigkeit passieren. Diese Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von den verwendeten Elektroden als auch von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies ab. Man spricht in diesem Fall von *Durchtrittshemmung* bzw. von *Durchtritts-Überspannung*.
- (b) Eine weitere Hemmung des elektrochemischen Ablaufes kann durch einen zu langsamen Stofftransport im Elektrolyten auftreten. (*Diffusionshemmung, Diffusions-Überspannung*)
- (c) Ein zu langsamer Ablauf gekoppelter Reaktionsschritte stellt eine weitere Hemmung dar (*Reaktionshemmung, Reaktions-Überspannung*). Als Beispiel für gekoppelte Reaktionen kann z.B. die im Zuge dieser Arbeit untersuchte Abscheidung von Silber aus cyanidischer Lösung dienen, welche in Kapitel 7.3.1 ab Seite 112 dargestellt wird.
- (d) *Kristallations-Hemmungen* treten auf, wenn feste Metalle abgeschieden werden.
- (e) Auch der aus dem Ohm'schen Widerstand der Zelle resultierende Spannungsabfall $\Delta U = iR$ kann als Hemmung aufgefasst werden. (*Widerstandshemmung, Widerstands-Überspannung*)

Mit Ausnahme der Durchtrittshemmung (a), welche stets auftritt und nicht direkt beeinflusst werden kann, ist man bemüht, die Überspannungen so gering wie möglich zu halten. Dies kann z.B. durch Rühren des Elektrolyten (b) oder durch Verwendung möglichst kleiner Zellen (e) bewerkstelligt werden. Des Weiteren sind in der Galvanotechnik verschiedene Bad-Zusätze üblich, um den Ablauf gewisser chemischer Prozesse im Bad zu beschleunigen (c), oder um die Keim- und Dentrit-Bildung zu steuern (d) ([25], [28]).

Als *Passivierung* eines Metalls bezeichnet man die Ausbildung einer Deckschicht (z.B. durch Oxidation), deren Auflösung kinetisch gehemmt ist, d.h.

der Durchtritt von Kationen von der Schicht in den Elektrolyten ist durchtrittsgehemmt.

Welche Substanzen prinzipiell abgeschieden werden können, hängt von der sog. *Spannungsreihe der Elemente* ab: Eine Substanz wird umso eher abgeschieden, je höher ihr Standard-Potential ist. Um verschiedene Substanzen vergleichen zu können, benötigt man einen gemeinsamen Nullpunkt des Potentials – man wählt üblicher Weise das Potential der Standard-Wasserstoff-Elektrode (*SHE*)[25]: $\phi(SHE) \stackrel{\text{def}}{=} 0$. Daraus folgt, dass die Abscheidung von Metallen mit $\phi_{\text{SHE}} < 0$ aus wässrigen Lösungen nicht möglich ist, da es zu einer Abspaltung des Wasserstoffs aus dem Elektrolyten kommt (definitionsgemäß gilt ja $\phi_{\text{SHE}}(H) = 0$). Die Werte des Standardpotentials für verschiedene Elemente und Verbindungen sind z.B. in [25] und [29] tabelliert.

Während man im stromlosen Fall die Ruhe-Potentiale leicht durch Messung der Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode bestimmen kann, ist dies im Falle der stromdurchflossenen Zelle nicht möglich, da sowohl an der Anode als auch an der Kathode Überspannungen auftreten. Es fehlt damit ein Potential-Bezugspunkt. Um die Strom/Spannung-Charakteristik $\phi(i)$ bzw. $\eta(i)$ zu bestimmen, muss daher eine sogenannte *Referenz-Elektrode* als dritte Elektrode in den Elektrolyten gebracht werden, auf die die Messungen bezogen werden. Ein weiteres Problem stellt der Ohm'sche Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen Kathode und Bezugselektrode dar, der das Messresultat verfälscht. Zur Verminderung dieses Spannungsabfalles ist es üblich, die Messelektrode durch eine Elektrolytbrücke an die restliche elektrochemische Zelle anzukoppeln, welche erst knapp vor der Kathode endet (sog. *Haber-Lugin-Kapillare*). Man gelangt so zu dem in Abb. 3.1 dargestellten schematischen Aufbau einer elektrochemischen Zelle.

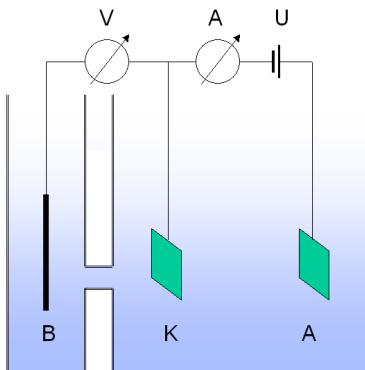


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle.

K ... Kathode (entspricht der Probe)

A ... Anode (Pt-Kontakt)

B ... Bezugselektrode (Pt-Kontakt)

Vergleiche auch die Realisierung der Zelle (Abb. 5.14 auf Seite 75)

Zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten, die zur Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit gehört, verwendet man die Kathode als Messelektrode und die Anode als Gegen-Elektrode. Im Abschnitt 5 ab Seite 49 wird dargelegt, dass die Probe als Messelektrode fungiert, die Gegen- und die Bezugs-Elektrode durch einen in das Glasgefäß eingeschmolzenen Platin-Stift realisiert wurden.

3.1.4 Modelle der elektrochemischen Doppelschicht

Taucht man eine Metall-Elektrode in einen Elektrolyten, so bildet sich die sogenannte *elektrochemische Doppelschicht* aus, in der der gesamte Prozess der elektrochemischen Abscheidung stattfindet. Zur Beschreibung dieser Doppelschicht wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen [30],[25]:

Doppelschicht-Modell von HELMHOLTZ

HELMHOLTZ entwickelte 1879 das einfachste Modell der elektrochemischen Doppelschicht, die in Abb. 3.2 gemeinsam mit dem Potentialverlauf dargestellt ist.

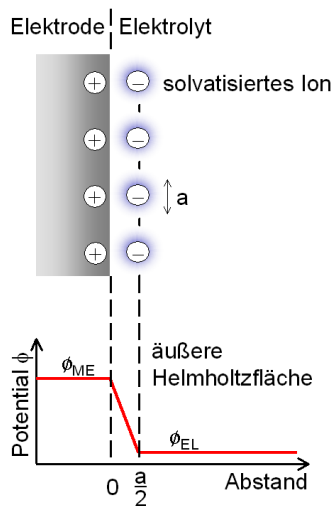


Abbildung 3.2: Doppelschicht nach Helmholtz und Verlauf des Potentials.

ϕ_{ME} ... Potential der Metall-Elektrode

ϕ_{EL} ... Potential im Inneren des Elektrolyten

a ... Durchmesser der solvatisierten Ionen

Die "äußere Helmholtzfläche" wird durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Ionen gebildet.

(nach [25])

HELMHOLTZ geht von einer starren, hydratisierten Gegenionenschicht an der Elektrodenoberfläche aus. Der Schichtabstand der Ladungsschwerpunkte in der Doppelschicht entspricht dem halben Durchmesser $\frac{a}{2}$ der solvatisierten

Überschußionen der Lösung. Die durch die Ladungsschwerpunkte der Überschußionen gebildete Ebene wird "äußere Helmholtz-Fläche" genannt. Die als "starre Doppelschicht" bezeichnete Doppelschicht ist mit einem geladenen Plattenkondensator mit dem Plattenabstand $\frac{a}{2}$ vergleichbar. Betrachtet man die in der äußeren Helmholtz-Fläche befindlichen Überschußladungen der Ionen als punktförmig, so liegt zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche ein linearer Potentialverlauf vor.

Doppelschicht-Modell von GOUY und CHAPMAN

Ein konträres Modell wurde 1910 bzw. 1913 von GOUY und CHAPMAN vorgeschlagen [31], [32]. Sie postulierten eine "diffuse Doppelschicht" anstelle der starren Helmholtz-Schicht. Die Doppelschicht wird durch die Wärmebewegung und den osmotischen Druck "aufgewirbelt". Der entstehende Potentialverlauf ist exponentiell.

Doppelschicht-Modell von STERN

Das Modell nach STERN (1924) der elektrolytischen Doppelschicht stellt eine Kombination des Helmholtz- und des Gouy-Chapman-Modells dar und kommt damit den wirklichen Verhältnissen wesentlich näher.

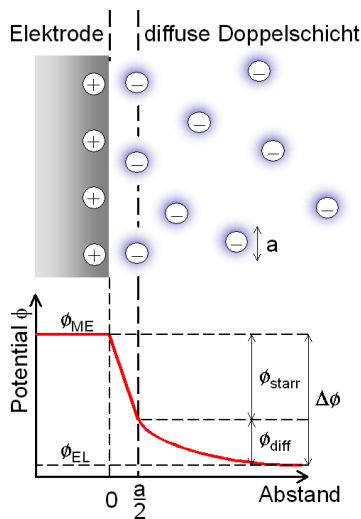


Abbildung 3.3: Doppelschicht nach Stern und Verlauf des Potentials.

ϕ_{ME} ... Potential der Metall-Elektrode

ϕ_{EL} ... Potential im Inneren des Elektrolyten

a ... Durchmesser der solvatisierten Ionen

Ausserhalb der "starren Doppelschicht" nach Helmholtz befindet sich eine diffuse Doppelschicht, in der das Potential exponentiell abfällt (vgl. Text)

(nach [25])

Stern nahm an, dass die erste an die Elektrode angrenzende Schicht eine starre Doppelschicht nach HELMHOLTZ, eine zweite jedoch eine diffuse Dop-

pelschicht nach GOUY-CHAPMAN ist. Daraus folgt, dass auch der Potentialunterschied $\Delta\phi$ zwischen Elektrode und Elektrolyt aus zwei Teilen besteht:

$$\Delta\phi = \phi_{\text{starr}} + \phi_{\text{diff}} = (\phi_{\text{Elektrode}} - \phi_{\text{a.H.}}) + (\phi_{\text{a.H.}} - \phi_{\text{Elektrolyt}}) \quad (3.12)$$

Die Potentialdifferenz zwischen äusserer Helmholtzfläche und dem Inneren des Elektrolyten wird auch als *Zeta-Potential* ζ bezeichnet: $\zeta = \phi_{\text{a.H.}} - \phi_{\text{Elektrolyt}}$. Daher gilt

$$\Delta\phi = (\phi_{\text{Elektrode}} - \phi_{\text{a.H.}}) + \zeta \quad (3.13)$$

Doppelschicht-Modell von GRAHAME

Eine Verfeinerung des Modells nach STERN brachte GRAHAME (1947) [33]: Ionen, Lösungsmitteldipole oder neutrale Moleküle mit und ohne Dipolcharakter können an einer Metalloberfläche durch van-der-Waals-Kräfte (Physisorption) oder Coulombsche Wechselwirkungen adsorbiert werden. Die Adsorption wird vom Potential der Elektrode je nach Vorzeichen unterstützt, geschwächt oder aufgehoben. Anionen können auch bei negativer Aufladung der Elektrode adsorbiert werden. Die starre Doppelschicht muss durch die Adsorption in Unterschichten unterteilt werden. Grahame spricht in diesem Zusammenhang von einer "inneren" und einer "äußeren" Helmholtz-Schicht. Die Ebene durch die Schwerpunkte adsorbierter Ladungen wird als "*innere Helmholtz-Fläche*" bezeichnet.

Weiterführende theoretische Abhandlungen über die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode finden sich in [34].

3.2 Elektrochemische Methoden

In diesem Abschnitt soll auf elektrochemische Methoden eingegangen werden. Zunächst werden die verschiedenen elektrochemischen Abscheidungsverfahren dargestellt. Weitere Abschnitte gehen auf elektrochemische Untersuchungsmethoden ein, die auch verwendet werden können, um die während einer elektrochemischen Reaktion ablaufenden Prozesse zu charakterisieren. Diese Methoden wurden jedoch nicht an unserem Institut angewandt, sondern von den Auftraggebern dieser Arbeit in den Labors des *ECHEM – Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie*. Resultate, welche mit diesen Methoden erzielt werden können, finden sich z.B in Abschnitt 4.

3.2.1 Galvanostatische/Potentiostatische Abscheidung

Um Messungen mit dem in Abb. 3.1 dargestellten Aufbau durchzuführen, bestehen grundsätzlich zwei verschiedene Vorgangsweisen: Es kann entweder die in das System eingeprägte Spannung oder der resultierende Strom konstant gehalten werden. Abb. 3.4 zeigt einen Vergleich der entsprechenden Beschaltungen.

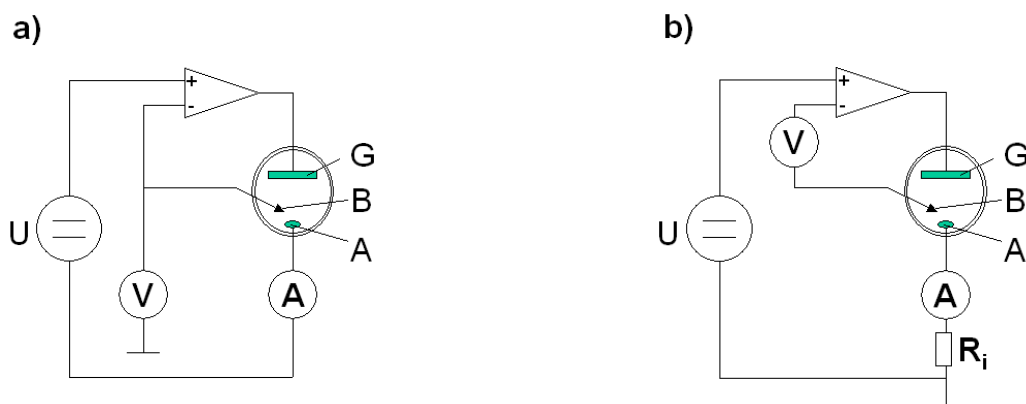


Abbildung 3.4: Vergleich der Beschaltung elektrochemischer Zellen:

(a) potentiostatische und (b) galvanostatische Betriebsart.

G ... Gegenelektrode, B ... Bezugs- (Referenz-)elektrode, A ... Arbeitselektrode (=Probe),
 R_i ... Innenwiderstand.)

- **Potentiostatische Messung:** Der Zelle wird eine konstante Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Bezugs- (Referenz-)elektrode aufgeprägt. Dies erfolgt durch eine Regelschaltung innerhalb des Potentiostaten (vgl. Abb. 3.4a). Während die Gesamtpolarisation der Elektrode mit der Zeit konstant bleibt, ist die Stromdichte zu Beginn meist sehr groß und nimmt mit der Zeit ab bis sie einen mehr oder weniger stationären Wert annimmt.

Vorteil: Bei flachen Strom-/Potentialkurven, also gehemmten Reaktionen.

- **Galvanostatische Messung:** Der Zelle wird ein konstanter Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aufgeprägt. Mit geringen Änderungen kann die gleiche Regelschaltung wie im potentiostatischen Betrieb verwendet werden (vgl. Abb. 3.4b). Wenn der Strom eingeprägt

ist, kann das Potential der Elektrode mit einem guten Voltmeter mit hoher Auflösung gemessen werden. Auch hier muss einige Zeit abgewartet werden bis sich ein stationäres Potential einstellt (z.B. durch Konzentrationsänderungen an der Elektrodenoberfläche).

Vorteil: Bei sehr steilen Strom-, Potentialkurven, wo geringste Schwankungen des Potentials sehr große Stromänderungen bewirken würden.

3.2.2 Messung an der rotierenden Scheiben-Elektrode

Zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen wird oft eine rotierende Scheibenelektrode oder eine rotierende Ringelektrode eingesetzt. Durch die Rotation der Arbeitselektrode wird eine genau definierte Konvektion mit laminarer Strömung erzwungen, die zu einer konstanten Diffusionsschichtdicke führt. [35], [36]

3.2.3 Impedanzspektroskopie

Ein Beispiel für eine potentialdynamische Methode stellt die *Impedanzspektroskopie* (siehe z.B. [37], [27]) dar. Dabei wird wie bei den in Abschnitt 3.2.1 definierten potentiostatischen Methoden ein bekanntes Potential angelegt; im Unterschied dazu handelt es sich jedoch um ein Wechselfeld.

Die Darstellung des nichtstationären elektrischen Verhaltens eines elektrochemischen Systems kann durch ein Netzwerk von einfachen Schaltelementen (Widerstand, Kondensator, Induktivität, ...) erfolgen. Diese Elemente können dann einzelnen elementaren elektrochemischen Prozessen zugeordnet werden. So entspricht z.B. der Elektrolytwiderstand einem Ohm'scher Widerstand, eine starre Doppelschicht einem Kondensator, die Adsorption von Monoschichten einem Kondensator, Diffusion einer Impedanz usw. Die Phaseninformation zwischen eingepprägter Spannung (meist sinusförmiger Verlauf) und dem resultierenden Strom kann zur Identifikation der beteiligten Prozesse herangezogen werden. Genauere Beschreibungen und die zu Grunde liegenden Gleichungen finden sich z.B. in [27] und darin referenzierten Publikationen.

3.2.4 Zyklovoltogramme

Um ein sogenanntes *Zyklovoltogramm* (auch als "elektrochemisches Spektrum" bezeichnet) aufzunehmen, gibt man einen dreieckförmigen Potential-

Zeit–Verlauf an der Arbeitselektrode vor und registriert das resultierende Strom–Potential Verhalten. Bei Zyklovoltogrammen handelt es sich also gemäß Abschnitt 3.2.1 um eine potentiostatische Methode. Abb. 3.5 zeigt ein typisches Zyklovoltogramm.

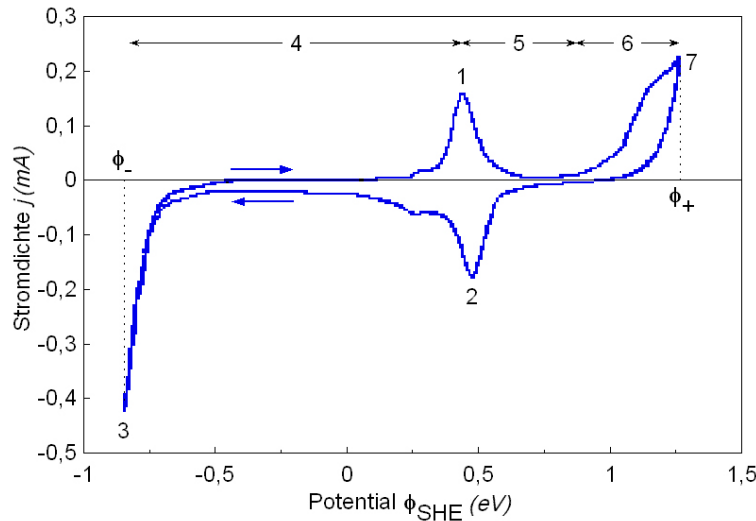
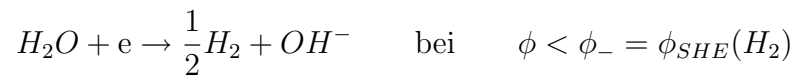


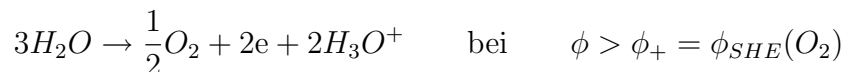
Abbildung 3.5: Typisches Zyklovoltogramm. Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf des Potentials an. Die Potentiale ϕ_- und ϕ_+ bezeichnen die Umkehrpotentiale, die Zahlen entsprechen den im Text beschriebenen Bereichen.

Die Grenzwerte ϕ_- und ϕ_+ des Potentials (auch als "Umkehrpotentiale" bezeichnet) werden im Allgemeinen so gewählt, dass der gesamte stabile Potentialbereich des Elektrolyten abgescannt wird. Dieser ist durch die elektrochemische Auflösung des Elektrolyten gegeben¹:

- Zersetzung des Elektrolyten durch Abspaltung von Wasserstoff (man spricht auch von Wasserstoff-Entwicklung):



- Zersetzung des Elektrolyten durch Abspaltung von Sauerstoff (Sauerstoff-Entwicklung)



¹Folgende Grenzwerte gelten nur für wässrige Elektrolyten. Für nicht-wässrige können jedoch ähnliche Werte definiert werden.

Außerdem erkennt man in Abb. 3.5 die folgenden Merkmale:

1. Peaks oberhalb der $j = 0$ -Achse können als Oxidation (gemäß Gl. (3.1)) interpretiert werden. Ist man an einem Prozess interessiert, der eine Oxidation darstellt, (z.B. Abscheidung einer Schicht) so wählt man geeigneter Weise jenes Potential, bei dem das Zyklovoltogramm den entsprechenden Oxidationspeak aufweist.
2. Peaks mit $j < 0$ entsprechen Reduktions-Reaktionen (Gl. (3.2)). Um einen Reduktionsprozess effektiv durchführen zu können, wählt man den Potentialbereich eines solchen Reduktionspeaks.
3. Für Potentiale $\phi < \phi_-$ kommt es aufgrund der Wasserstoffentwicklung zur Ausbildung eines deutlichen Reduktionspeaks.
4. Den Bereich vor einem Oxidationspeak wird als "aktiv" bezeichnet.
5. Der Potentialbereich nach einem Oxidationspeak, in dem kein nennenswerter Strom fließt, wird als "passiv" bezeichnet. Dieser Bereich zeichnet sich durch das Vorhandensein einer Passivschicht aus.
6. Steigt die Stromdichte für weiter steigendes Potential schließlich wieder an, so spricht man von einem "trans-passiven" Bereich.
7. Für Potentiale $\phi > \phi_+$ kommt es schließlich aufgrund der Sauerstoffentwicklung zur Ausbildung eines deutlichen Oxidationspeaks.

Kapitel 4

Elektrochemische Schichtsysteme

Dieses Kapitel versteht sich als kurzer Überblick über bisher publizierte *in-situ* und *quasi-in-situ* Untersuchungen an elektrochemischen Schichtsystemen. Im ersten Abschnitt sollen zunächst die Begriffe "*in-situ*" und "*quasi-in-situ*" erklärt werden. Es wird auch dargelegt, warum gewisse Messverfahren nur *quasi-in-situ* angewendet werden können.

4.1 Begriffserklärung

Wie bereits in der Einleitung dargelegt wurde, ist bei der Analyse von Dünnschichtsystemen – insbesondere bei der Anwendung von sehr oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden – darauf zu achten, jegliche Verunreinigung bzw. Oxidation der Schicht nach der Herstellung zu vermeiden. Um das zu bewerkstelligen, verwendet man sogenannte "*in-situ*"-Methoden. Dabei wird die Analyse der Schicht direkt im Elektrolyten während des Aufwachsens durchgeführt. Verwendet man zeitaufgelöste Messmethoden, so kann das Schichtwachstum und gegebenenfalls die Schichtzusammensetzung während des Abscheidungsprozesses beobachtet werden.

Beispiele für *in-situ* Methoden stellen die elektrochemischen Untersuchungsmethoden dar. In diesem Zusammenhang sind die folgenden Messverfahren von besonderer Bedeutung, deren Grundlagen bereits in Abschnitt 3.2 ab Seite 34 dargestellt sind. Auf Ergebnisse, die mit Hilfe der hier angeführten Methoden erzielt wurden, wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

- Aufzeichnung von Zyklovoltogrammen. Diese Methode liefert jene Potential Einstellungen, bei denen eine elektrochemische Abscheidung optimal funktioniert. Da den einzelnen Peaks eines Zyklovoltogrammes die Abscheidung von verschiedenen Spezies zugeschrieben werden kann, liefert die Methode den Zusammenhang zwischen angelegtem Potential und der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht.
- Impedanzmessungen liefern hingegen Informationen über die Kapazität der Elektroden und über die kinetischen Parameter an der Elektrodenoberfläche.
- Messungen an der *rotierenden Ring-Elektrode* ermöglichen die Auswertung der Schichtabscheidung mit einer Zeitauflösung von weniger als einer Sekunde.

Die Durchführung von in-situ-Messungen ist jedoch nicht immer möglich. Probleme treten dann auf, wenn die Messmethode spezielle Ansprüche an den Druck stellt, die mit dem Elektrolyten nicht vereinbar sind. Dies ist zum Beispiel bei der im Zuge dieser Arbeit verwendeten Elektronenspektroskopie der Fall: Während sich der Elektrolyt unter Umgebungsdruck befinden muss, ist die Spektroskopie nur im UHV-Bereich ($p < 10^{-9}$ mbar, vgl. Kapitel 5) durchführbar. Der Grund für diese Einschränkungen besteht einerseits im Dampfdruck des verwendeten Elektrolyten und andererseits in der freien Weglänge der Elektronen (vgl. Kapitel 2).

Die Lösung für diese Unvereinbarkeit stellt die Durchführung von sogenannten "*quasi-in-situ*"-Messungen dar. Wie bei den in-situ-Methoden wird auch in diesem Fall die Verunreinigung und Oxidation der Probe verhindert. Allerdings kann die Untersuchung aus den oben genannten Gründen nicht direkt im Elektrolyten durchgeführt werden. Vielmehr scheidet man zunächst das Schichtsystem unter Schutzgas aus dem Elektrolyten ab und transferiert die Probe dann ebenfalls unter Schutzgas in den UHV-Bereich des Spektrometers. Aus diesem Prinzip ergibt sich automatisch ein Nachteil der quasi-in-situ-Spektroskopie: Zeitaufgelöste Messungen des Schichtwachstums sind nicht möglich, da die Transferzeiten beachtet werden müssen. Auch für die Untersuchung der Dynamik der Schicht kurz nach der Abscheidung erweisen sich die quasi-in-situ-Methoden daher als ungeeignet.

4.2 Transfer in *quasi-in-situ* Systemen

Der Transfer der Proben in *quasi-in-situ* Systemen stellt eine nicht-triviale Aufgabenstellung dar, die verschiedene Gruppen zu lösen versuchten: Die unterschiedlichen Ansätze sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die Gerätebeschreibungen beschränken sich dabei auf XPS-Spektrometer, eine Adaptierung an andere UHV-Geräte erscheint jedoch möglich.

- Die älteste Methode stellt die elektrochemische Abscheidung außerhalb des Spektrometers dar. Um Verunreinigungen der Probe zu verhindern, führt man die Beschichtung in einer Glove-Box durch. Die beschichtete Probe wird dann unter Schutzgas in das Spektrometer transferiert. Entweder erfolgt der Transfer in einem speziellen Transportgefäß, welches in das Spektrometer eingeschleust wird. Erst dort wird das Gefäß geöffnet und die Probe wird entnommen. Eine alternative Methode, die von YAEGGER [38] vorgeschlagen wurde, besteht aus einer mobilen Transferkammer, welche sowohl an die Glove-Box als auch an das Spektrometer angeflanscht werden kann. Die Probe wird nach der Beschichtung zunächst in diese Kammer und von dort in den UHV-Bereich transferiert. Eine weitere Modifikation stellt der in [39] beschriebene Aufbau dar: Die Glove-Box wurde direkt an das Spektrometer angebaut. Der offensichtliche Vorteil dieses Aufbaus besteht in der vielseitigen Verwendbarkeit.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sämtliche Verunreinigungen durch den Elektrolyten vom Spektrometer ferngehalten werden; der Nachteil liegt im aufwendigen und langwierigen Transfer.

- Eine Verbesserung des Aufbaues stellen geschlossene Systeme dar (z.B. [40], [41], [42]). Diese bestehen aus einer speziellen, an das Spektrometer montierten elektrochemischen Zelle. Der Elektrolyt wird durch Flüssigkeitsdurchführungen in das UHV-System eingebracht und die Probe wird durch einen Transfermechanismus in die Flüssigkeit getaucht und beschichtet. Die für die Durchführung der elektrochemischen Versuche notwendigen elektrischen Kontakte (Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode, vgl. Kapitel 3) müssen ebenfalls in die Zelle eingeleitet werden. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Proben nach der Beschichtung in geeignetem Lösungsmittel gewaschen werden müssen, um anhaftende Elektrolytreste zu entfernen. Daher ist auch für das

Lösungsmittel eine Zuleitung vorzusehen. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der Einfachheit und Geschwindigkeit des Transfers ([40] erwähnt etwa als Transferzeit 2 Minuten). Des weiteren besteht die Möglichkeit, die Probe vor der Beschichtung durch Ar-Ion-Sputtern zu reinigen und die Reinheit durch ein Leer-Spektrum zu überprüfen.

- Im Zuge dieser Arbeit realisierte Aufbau entspricht im wesentlichen dem, der von Herrn HAUPT ([43], [44]) im Zuge seiner Dissertation an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf aufgebaut wurde. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaues befindet sich z.B. in [45].

Am Beginn meiner Dissertation unternahm ich eine Dienstreise nach Düsseldorf um das dortige Gerät kennen zu lernen und mir Anregungen für unseren Aufbau zu holen. Daher war es auch möglich, den Aufbau für unser Gerät weiter zu optimieren: Im Unterschied zum 1-Kammern-System in Düsseldorf besteht unser Aufbau aus zwei Teilen: Einer Transferzelle aus Stahl die auch als Schleuse funktioniert und der extern an diese montierten elektrochemischen Zelle aus Glas. Der Vorteil dieser modularen Bauweise besteht in der leichten Reinigung der elektrochemischen Zelle sowie in der Möglichkeit, diese einfach an spezielle Anforderungen anzupassen. Der Aufbau sowie weitere Vorteile werden in Abschnitt 5.3.2 ab Seite 71 dargestellt.

4.3 ESCA-Untersuchungen

In diesem Abschnitt soll zunächst auf bereits publizierte Arbeiten im Bereich der in-situ XPS-Spektroskopie eingegangen werden. Die hier zitierten Werke wurden zum größten Teil an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Prof. STREHBLOW durchgeführt, deren Hauptinteresse in der Untersuchung von Passiv- und Oxid-Schichten auf Metallen besteht. (vgl. auch [41]).

Ein interessantes System stellen z.B. die Eisen/Aluminium-Legierungen dar, die sich einerseits durch die besonderen Werkstoffeigenschaften und andererseits durch die starke Neigung zur Ausbildung von Deckschichten auszeichnen ([46], [47]). Im Zuge der Untersuchungen an diesem System wurde die elektrochemische und oberflächenanalytische Charakterisierung an eisenreichen Fe/Al-Legierungen (maximal 22 at% Al) durchgeführt. Die eingesetzten Messmethoden XPS und Ionenstreu-spektroskopie (ISS) liefern auf-

schlussreiche Fakten zum Aufbau der präparierten Passivschichten: Durch winkelabhängige Messungen (vgl. Kapitel 2) und Tiefenprofilierungen durch Sputtern konnte gezeigt werden, dass es zu einer Al-Anreicherung in der Mitte der Passiv-Schicht kommt. Diese kann durch die unterschiedlichen Bildungsenthalpien für Eisen- und Aluminiumoxid erklärt werden: Zunächst oxidiert das unedlere Al. Da es sich jedoch um Al-arme Legierungen handelt, reicht diese Oxidschicht nicht aus, um die Oberfläche homogen zu bedecken; es kommt zu einer Oxidation des darunterliegenden Eisens. In einem weiteren Schritt bildet sich sowohl oberhalb als auch unterhalb der Al_2O_3 -Schicht Eisenoxid aus (vgl. Modell aus [46], Seite 107ff).

Des Weiteren sind auch diverse Ni-Legierungen von großem technischen Interesse, da sie zum Beispiel in der Stahlerzeugung Anwendung finden ([45], [48]). In den hier zitierten Arbeiten wurde die Bildung von Oxid-Filmen auf verschiedenen Eisen/Nickel-Legierungen in verschiedenen Elektrolyten sowie unter Einwirkung verschiedener Potentiale unter Verwendung von XPS untersucht. Auch für diese Systeme konnte die Zusammensetzung der Passivschicht geklärt werden: Passiviert man Ni in 1 M NaOH so bildet sich eine Duplex-Schicht aus, die im Inneren aus NiO und außen aus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ besteht. Die NiO-Schicht wächst im Passivbereich linear mit dem Potential, während die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Schicht sich als potentialunabhängig erweist. Einen ähnlichen Schichtaufbau erhält man auch bei der Passivierung von Fe/Ni-Legierung mit etwa 50 at% Ni, wobei in beiden Schichten auch Fe_2O_3 nachgewiesen werden konnte. Auch Passivierungen im sauren Elektrolyten ergeben einen analogen, wenngleich deutlich dünneren Schichtaufbau.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch an Fe-Si-Legierungen durchgeführt. ([49], [50]). Auch bei diesen Untersuchungen konnte der Aufbau der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht analysiert werden.

Auch die Gruppe um P. SHERWOOD an der *Kansas State University* beschäftigt sich mit der quasi-in-situ Untersuchung des Oxidationsvorganges mit Hilfe von XPS-Spektroskopie. Der in dieser Gruppe verwendete Aufbau wird in [42] dargestellt. Obwohl auch dieser die Durchführung von elektrochemischen Versuchen erlaubt, wurde in den hier zitierten Arbeiten von dieser Möglichkeit kein Gebrauch gemacht. Es handelt sich nicht um elektrochemische Schichten sondern um die Oxidation in wohldefinierter Atmosphäre. Man erkennt, dass ein quasi-in-situ Aufbau zur Durchführung von elektrochemischen Versuchen auch für andere interessante Fragestellungen herangezogen werden kann.

[51] beschreibt die Oxidation von Aluminium in verschiedenen reaktiven

Medien: sauber-gesputtertes Aluminium wird mit dem durch unsauberes Inertgas, durch Wasserdampf und durch Eintauchen in Wasser oxidierten Aluminium verglichen. Durch winkelabhängige Messungen können die Schichtdicken sowie deren Aufbau bestimmt werden. Man kann den Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) in den obersten Lagen der Abscheidung vom Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) im Rest der Schicht unterscheiden.

Studien an Eisen, bei denen die Peaks des Oxids Fe_2O_3 und des Hydroxids FeOOH aufgelöst werden konnten, wurden in der selben Gruppe durchgeführt [52].

4.4 Vergleich zwischen verschiedenen quasi-in-situ Methoden

Zur Untersuchung von elektrochemisch hergestellten dünnen Schichten sind auch andere Methoden von Bedeutung. Da im Zuge der vorliegenden Arbeit jedoch keine dieser Methoden tatsächlich angewandt wurde, beschränkt sich die folgende Beschreibung auf eine exemplarische Auflistung einiger Funktionsweisen sowie auf die Herausarbeitung der Unterschiede bzw. der Vor- und Nachteile gegenüber der XPS-Spektroskopie. Zu diesem Zweck werden zunächst auch die charakteristischen Merkmale der XPS- und Auger-Spektroskopie, welche in Kapitel 2 ausführlich behandelt werden, noch einmal kurz zusammengestellt.

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy

Die Anregung der Probe erfolgt durch monoenergetische Röntgenstrahlung (z.B. $E_0(\text{Al}_{K\alpha}) = 1486.6 \text{ eV}$). Detektiert werden die Photoelektronen, die durch diese Bestrahlung aus der Probe herausgelöst werden. Aus der Analyse der Elektronenenergien kann auf die chemische Zusammensetzung und auf den Bindungs- bzw. Oxidationszustand der Schicht geschlossen werden. Aus diesem Prinzip ergibt sich ein wesentlicher Vorteil der XPS: Die Schichtdicke, die untersucht werden kann, ist durch die freie Weglänge der Elektronen gegeben und liegt im Bereich weniger nm – die Elektronenspektroskopie ist daher extrem oberflächensensibel. Da die Anregung durch Röntgenstrahlung erfolgt, ist eine Fokussierung nur in Verbindung mit einem Monochromator möglich, welcher im Falle des von uns verwendeten Gerätes nicht zur Verfügung steht. Die Ortsauflösung ohne Fokussierung liegt etwa im Bereich von Millimetern.

AES Auger Electron Spectroscopy

Die Probe wird von Elektronen angeregt, detektiert werden die Auger-Elektronen. Die Tiefenauflösung liegt im Bereich der XPS-Spektroskopie, die Ortsauflösung beträgt durch die bessere Fokussierbarkeit der Elektronen etwa 20 nm. Durch diese bessere Fokussierung besteht auch die Möglichkeit, den Elektronenstrahl über die Probe zu "rastern". In diesem Fall spricht man von *Scanning AES*. Die Ergebnisse der Auger-Spektroskopie liefern die Zusammensetzung der Schicht mit hoher Ortsauflösung, die auch die Untersuchung an einzelnen Störstellen in der Schicht erlaubt. Die Bindungs- und Oxidationszustände können im Allgemeinen jedoch nicht aufgelöst werden.

UPS UV Photoelectron Spectroscopy

Das Funktionsprinzip dieser spektroskopischen Methode ist ähnlich dem der XPS. Der Unterschied besteht nur darin, dass die Anregungsenergie geringer ist (z.B. $E_0(\text{He II}) = 42 \text{ eV}$). Verwendung findet diese Methode in der Untersuchung der Valenzbandstruktur und in der Bestimmung von Austrittsarbeiten. Die Tiefenauflösung ist zwar ebenfalls gut (Bereich von wenigen nm), die Ortsauflösung jedoch $> 1 \text{ nm}$. [53]

Da sowohl bei XPS als auch bei AES und UPS Elektronen angeregt werden, liegt es nahe, diese Methoden zusammenzufassen. Man spricht in diesem Zusammenhang von **Photo Electron Spectroscopy** (kurz **PES**). Da in all diesen Methoden das selbe Detektionssystem verwendet werden kann, können die Methoden auch in ein Gerät integriert werden. Das in der Arbeitsgruppe um Prof. STREHBLOW (vergl. Abschnitt 4.3) verwendete Spektrometer kombiniert XPS, AES und UPS. (vergl. z.B. [44], [50], [54]).

SIMS Secondary Ion Mass Spectroscopy

Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Schicht von der Probe abgesputtert. Die Bruchstücke werden dann in einem Massenspektrometer analysiert. Einsatz findet diese Methode hauptsächlich bei der Erstellung von Tiefenprofilen. Probleme können durch die unterschiedlichen Sputterraten für verschiedene Materialien auftreten.

Untersuchungen an elektrochemischen Systemen sind z.B. in [55] publiziert: Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Veränderung der Zusammensetzung von Nickel/Titan-Legierungen durch elektrochemisches po-

lieren. Man erhält eine wenige nm dicke TiO_2 -Schicht an der Oberfläche der behandelten Probe verbunden mit einer Verarmung an Ni.

ISS *Ion Scattering Spectroscopy* und

RBS *Rutherford Back-Scattering*

Die Rückstreuung der Ionen eines Edelgases von der Probenoberfläche liefert ebenfalls Informationen über die Zusammensetzung der Schicht bzw. über die Tiefenverteilung der Elemente. Benutzt man Anregungsenergien im Bereich einiger keV so spricht man von *ISS*, für Energien von einigen MeV von *RBS*. Im Falle der *ISS* erreicht man eine sehr gute Tiefenaufösung (≈ 0.3 nm), da nur jene Ionen detektiert werden, die an den ersten Monolagen der Schicht rückgestreut wurden; die Ortsauflösung liegt bei etwa 20 nm. [56]

Im Falle der *RBS* dringen die Ionen etwa $1 \mu\text{m}$ in die Probe ein und werden dort gestreut. Die Tiefenaufösung dieser Methode ist mit etwa 5 nm relativ schlecht, die Ortsauflösung beträgt 0.1 mm

In [57] sind *RBS*-Untersuchungen an elektrochemisch abgeschiedenen Sm/Ni-Legierungen publiziert. Es wurde sowohl die Zusammensetzung als auch die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit untersucht.

XAS *X-Ray Absorbption Spectroscopy* und

XAFS *X-Ray Absorbption Fine Structure*

Die Anregung der Probe erfolgt durch Röntgenstrahlung aus einem Synchrotron, detektiert wird jedoch die Abschwächung. Die mit Hilfe von *XAS* ermittelte Absorption, aus der auf die in der Probe vorhandenen Elemente geschlossen werden kann, weist eine Feinstruktur auf, die in der *XAFS* aufgelöst werden kann. Diese entsteht durch Wechselwirkung des absorbierenden Atoms mit seinen nächsten Nachbarn, wodurch sich Informationen über die vorherrschenden Bindungen ermitteln lassen.

XAS und *XAFS* können verwendet werden, um die lokale Struktur der Probe zu untersuchen. [58] beschreibt den experimentellen Aufbau zur Durchführung von elektrochemischen *in-situ* Experimenten, weitere Resultate finden sich in [59].

SEM Scanning Electron Spectroscopy

Diese Methode liefert zum Unterschied zu den oben genannten ein zweidimensionales Abbild der Probe mit einer Ortsauflösung von wenigen Nanometern, die Tiefenauflösung entspricht der der Auger-Spektroskopie. Dazu wird ein Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Koppelt man das SEM mit Auger-Messungen (siehe oben) so erhält man zusätzlich Informationen über die chemische Zusammensetzung.

Alle bisher aufgelisteten Methoden werden *quasi-in-situ* durchgeführt. Im Gegensatz dazu sind auch zwei *in-situ*-Methoden von großer Bedeutung zur Untersuchung der ersten Monolagen einer abgeschiedenen elektrochemischen Schicht:

STM Scanning Tunneling Microscope

Legt man zwischen einer Metallspitze und einer leitenden Oberfläche (Abstand ≈ 1 nm) eine Potentialdifferenz an, so beginnt ein Tunnelstrom zu fließen. Bewegt man nun die Spitze parallel zur Oberfläche indem man die Höhe so variiert, dass der Tunnelstrom konstant bleibt, so erhält man ein Abbild der Topologie der Oberfläche mit atomarer Auflösung. Dieser Aufbau kann auch in eine Flüssigkeitszelle integriert werden wodurch eine direkte Beobachtung von elektrochemischen Abscheidungsprozessen möglich wird. Man spricht in diesem Zusammenhang von *ESTM* (**E**lectrochemical **STM**).

Verschiedene elektrochemische Prozesse wie Ätzung [60], Korrosion [61] und Schichtabscheidung [62], [63] wurden mit Hilfe von *ESTM* untersucht. Man erhält Informationen über die strukturelle Änderung während der elektrochemischen Behandlung.

AFM Atomic Force Microscope

Das physikalische Prinzip ist dem des *STM* ähnlich. Allerdings detektiert man im Falle des *AFM* nicht den Tunnelstrom sondern die auf die Spitze wirkende Kraft. Die Methode benutzt einen Federbalken mit scharfer Spitze (*Cantilever* genannt), der zu Schwingungen mit konstanter Amplitude angeregt wird. Die wirkenden Kräfte zwischen der Spitze und der Oberfläche ändern die Frequenz. Variiert man den mittleren Abstand zwischen Spitze und Probe so, dass die Frequenz konstant bleibt, so erhält man analog zum *STM* ein Bild mit atomarer Auflösung. Auch *AFM* kann in eine Flüssigkeitszelle integriert werden.

Anwendung findet *AFM* einerseits in der Struktur-Untersuchung der ersten Monolagen der abgeschiedenen Schicht. In [64]) sind z.B. Untersuchungen der Kupfer-Abscheidung auf Gold publiziert. Je nach verwendetem elektrochemischen Potential erkennt man unterschiedliche Strukturen der abgeschiedenen Schicht.

Andererseits können auch die Oberflächenladungen und andere Wechselwirkungen an der Oberfläche untersucht werden. [65]. Auf diese Weise konnte z.B. die Ladungsverteilung in der diffusen Doppelschicht gemessen werden. [66], [67].

Eine gute Zusammenstellung der hier nur kurz aufgelisteten Methoden mit einigen interessanten Anwendungsbeispielen befindet sich z.B. in den Übersichtsartikeln von STREHBLOW [41] und SORIAGA [68]. Das Buch von BARD und FAULKNER [70] geht auf eine große Anzahl von physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden von elektrochemischen Dünnschichtsystemen ein. KUZMANY [69] beschreibt die theoretischen Grundlagen dieser und anderer Untersuchungsmethoden.

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird auf den Aufbau des XPS-Spektrometers eingegangen. Eine schematische Darstellung zeigt Abb. 5.1.

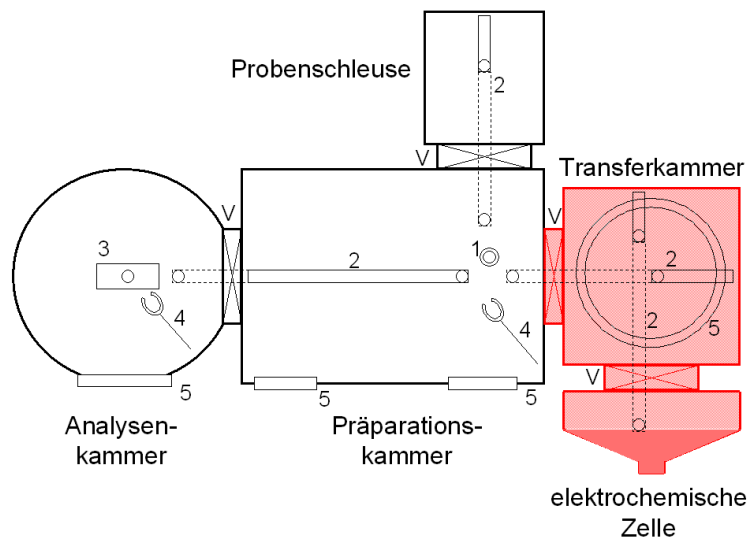


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der XPS-Anlage.

- 1 ... Sputterposition der Präparationskammer
- 2 ... Transferschienen (Probenpositionen markiert.)
- 3 ... 3-Achsen-Probentisch
- 4 ... Wobble-Stick
- 5 ... Sichtfenster
- V ... Schieberventile zwischen den Kammern.

Man erkennt, dass sich die Anlage grob in 2 Teile gliedern lässt:

- Das eigentliche Elektronenspektrometer, das von der englischen Firma **VG Scientific** unter der Typenbezeichnung *Microlab MKII* vertrieben wurde, besteht aus 3 Kammern, die durch Ventile getrennt sind: Probenschleuse, Präparationskammer und Analysenkammer. Dieser Teil ist in der Abbildung schwarz dargestellt. In Kapitel 5.2 wird auf den Aufbau sowie auf die Funktion der einzelnen Kammern eingegangen.
- Der elektrochemische Zubau besteht aus der Transferkammer und der eigentlichen elektrochemischen Zelle, die ebenfalls durch Ventile getrennt sind. Dieser Teil – in der Abbildung rot dargestellt – wurde zur Übersichtlichkeit von vorne dargestellt. Die elektrochemische Zelle hängt also unten an der Transferzelle. Im Kapitel 5.3 soll dieser Zubau besonders ausführlich beschrieben werden, da sowohl die Planung als auch der Aufbau dieses Teiles zu den wesentlichen Aufgabenstellungen der vorliegenden Arbeit gehörte.

Im folgenden Kapitel wird zunächst auf den Transfer der Proben durch das UHV-System eingegangen. Abschnitt 5.4 beschreibt die für den Betrieb des Spektrometers notwendigen Hilfssysteme: Die Gasversorgung sowie das Vakuumsystem.

5.1 Transfermechanismen im UHV

Die Handhabung von Proben innerhalb des UHV-Systems stellt eine nicht-triviale Aufgabenstellung dar. Besonders für die Durchführung von *quasi-in-situ* elektrochemischen Beschichtungen benötigt man einen speziell geplanten Transfermechanismus. In diesem Kapitel werden einerseits die den Transfer betreffenden Problemstellungen und andererseits die gewählten Lösungswege dargestellt.

5.1.1 Probenhalter

Um die Proben, die für die Aufgabenstellungen dieser Arbeit stets aus dünnen Plättchen bestehen (etwa $10 \times 10 \times 1$ mm), innerhalb des UHV-Systems handhaben zu können, werden diese auf Probenhalter aufgeklebt. Dazu verwendet man einen 2-Komponenten-Epoxydharz-Kleber, der nach einigen Stunden UHV-tauglich aushärtet, also nicht mehr ausgast.

Zur Durchführung von winkelabhängigen Messungen benötigt man außer den geraden Probenhaltern auch um 45° bzw. 30° abgeschrägte. Abb. 5.2 zeigt schematische Darstellungen mit der notwendigen Bemaßung:

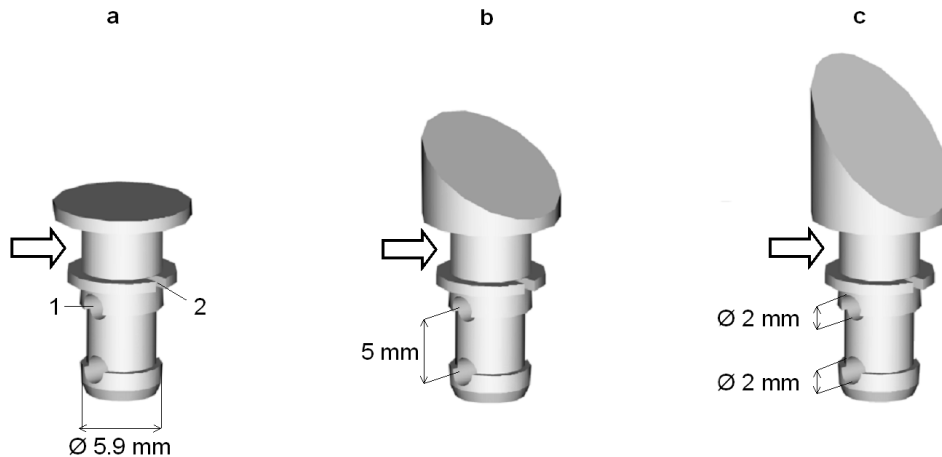


Abbildung 5.2: Verwendete Probenhalter:

(a) gerade, (b) 30° abgeschrägt, (c) 45° abgeschrägt

(1)...Löcher zur Handhabung der Probe in der Transferkammer (vgl. Abb. 5.5).

(2)...Nut zur verdrehungsstabilen Positionierung des Probenhalters.

Die Pfeile zeigen die Position an, an der der Probenhalter mit dem Wobble-Stick gefasst wird. Es wurden nur diejenigen Dimensionen bemaßt, welche für die Funktion des Transfers genau eingehalten werden müssen.

Um die Probe durch die Präparations- und die Analysenkammer zu transferieren, wird der Probenhalter mit einem sogenannten "Wobble-Stick" an der in der Abbildung gekennzeichneten Stelle gefasst.

Dieser Manipulator besteht aus einer faltenbalg-gedichteten Durchführung an deren Ende sich eine Gabel befindet. Die Öffnung dieser Gabel ist so dimensioniert, dass die Probenhalter gefasst werden können (Durchmesser 6 mm). Zur Sicherung befindet sich in der Gabel eine Feder, in die der Probenhalter, sobald er ergriffen wird, einrastet. So kann die Probe aus einer Probenposition gehoben und in eine andere abgesetzt werden. Die Bewegungsfreiheit ist dabei durch die Geometrie der Durchführung eingeschränkt und beträgt etwa 60°.

Für die Durchführung von elektrochemischen Versuchen mussten noch zusätzliche Manipulationsmöglichkeiten geschaffen werden (vgl. Kapitel 5.3.1): In der Transferkammer werden die Probenhalter nicht von einem Wobble-

Stick erfasst, sondern von 2 Zapfen am Transfermechanismus "aufgespießt". Dafür wurden in die Probenhalter zwei Löcher (Durchmesser 2 mm, Abstand 5 mm) gebohrt, deren Achsen normal zur Achse des Probenhalters verlaufen (vgl. Abb. 5.2).

5.1.2 Transferschiene in der Präparationskammer

Von der Sputterposition (bzw. – falls die Probe nicht gesputtert werden soll – direkt von der Probenschleuse aus) kann die Probe mit Hilfe eines Wobble-Sticks auf eine Linearschiene transferiert werden.

Aufgrund der eingeschränkten Reichweite des Wobble-Sticks kam es immer wieder zu Problemen beim Transfer der Proben, da die Übergabeposition auf die Linearschiene sowohl von der Präparationskammer als auch von der Analysenkammer aus nur knapp erreicht werden konnte. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit¹ die Linearschiene so umgebaut, dass die Übergabepositionen an beiden Enden näher an die jeweiligen Wobble-Sticks heranreichen. Dadurch konnte der Probentransfer erheblich erleichtert werden. Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die konstruktiven Details dieses Transfermechanismus eingegangen.

Um die Änderungen an der Präparationskammer (und damit die Stehzeit des Spektrometers) möglichst minimal zu halten, sollte nur das Schiffchen, nicht jedoch die gesamte Schiene umgebaut werden. Abb. 5.3 zeigt zunächst den schematischen Aufbau der Transferschiene vor dem Umbau.

Über eine Drehdurchführung bewegt man ein Zahnrad, welches auf eine Zahnstange auf der Unterseite der Schiene eingreift. Die Bewegung der Schiene wird durch ein Stahlseil auf ein einfaches Schiffchen übertragen. Daraus ergibt sich, dass die Reichweite des Transfers stets kleiner als die Länge der Schiene ist, da durch einen Endanschlag verhindert werden muss, dass das Schiffchen aus der Führung kippt. Da sich aus konstruktiven Gründen die Probenposition etwa in der Mitte des Schiffchens befindet, verliert man auf jeder Seite etwa 1 cm zwischen dem Ende der Transferschiene und der Übergabeposition.

¹unter Mitwirkung von Hr. Robert KLEINER, der sich im Zuge einer Projektarbeit mit der Planung und dem Aufbau der Transferschiene beschäftigte.

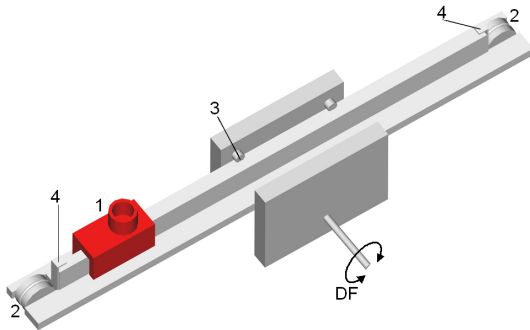


Abbildung 5.3: Linearschiene zum Transfer in die Analysenkammer.

- 1 ... Schiffchen mit Probenposition
- 2 ... Umlenkrolle für das Stahlseil
- 3 ... Führungsrollen
- 4 ... Endanschlag der Schiene
- DF ... Drehdurchführung

Die Idee für die Behebung dieses Problems besteht darin, die Probenposition nicht fix auf dem Schiffchen anzubringen, sondern vielmehr am Ende eines drehbaren Arms. Der Aufbau ist in Abb. 5.4 dargestellt.

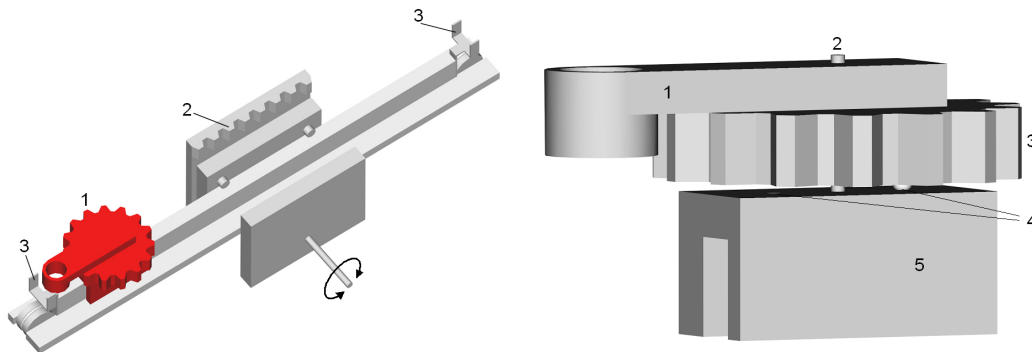


Abbildung 5.4: Umbau der Linearschiene:

- | | |
|---|--|
| links: Drehmechanismus | rechts: Detailansicht des Schiffchens |
| 1 ... Schiffchen mit drehbarer Probenposition | 1 ... Probenarm mit Probenposition |
| 2 ... Zahnstange | 2 ... Drehachse des Probenarms |
| 3 ... Endanschlag mit Führung | 3 ... Zahnrad |
| | 4 ... Positionen der Kugelraste |
| | 5 ... Schiffchen |

Die Drehung des Arms wird durch eine parallel zur Linearschiene montierte Zahnstange bewerkstelligt, die in ein Zahnrad auf dem Schiffchen eingreift. Die Länge der Zahnstange ist dabei so bemessen, dass der Arm jedes mal, wenn das Schiffchen vorbeibewegt wird, um 180° gedreht wird. Dadurch erreicht man, dass die Probenposition sich an beiden Enden der Schiene näher

am jeweiligen Wobble-Stick befindet als das Ende der Schiene. Um ein "Ausweichen" der Probe beim Hantieren mit dem Wobble-Stick zu vermeiden, wurde der Endanschlag der Schiene zu einer Führung am Ende der Schiene erweitert, die in diesem Bereich ein Verdrehen der Probe verhindert. Außerdem verhindert eine Kugelraste unter dem Zahnrad, die den Dreharm in den beiden Endpositionen fixiert, eine ungewollte Drehung während des Transfers.

5.1.3 Funktionsweise der Transferkammer

In Abschnitt 5.3.1 (Seite 67) werden die Anforderungen an den Transfer von der Präparationskammer in die elektrochemische Zelle aufgelistet. Um ein leicht zu bedienendes System zu erhalten, wurde auf einen zusätzlichen Wobble-Stick verzichtet, der Mechanismus besteht stattdessen aus einer waagrecht und einer senkrechten Linearschiene, die zusätzlich zur transversalen Bewegungsrichtung auch eine Drehung um die Längsachse erlauben. Dieser Freiheitsgrad wird ausgenutzt, um die Drehung der Probe von der aufrechten in die entsprechend verdrehte Position (Drehwinkel je nach verwendetem Probenhalter 180° , 150° oder 135°) zu bewerkstelligen. Dazu wurde sowohl für die waagrechte als auch für die senkrechte Schiene ein Aufsatz konstruiert, der am Ende der Schiene befestigt wird.

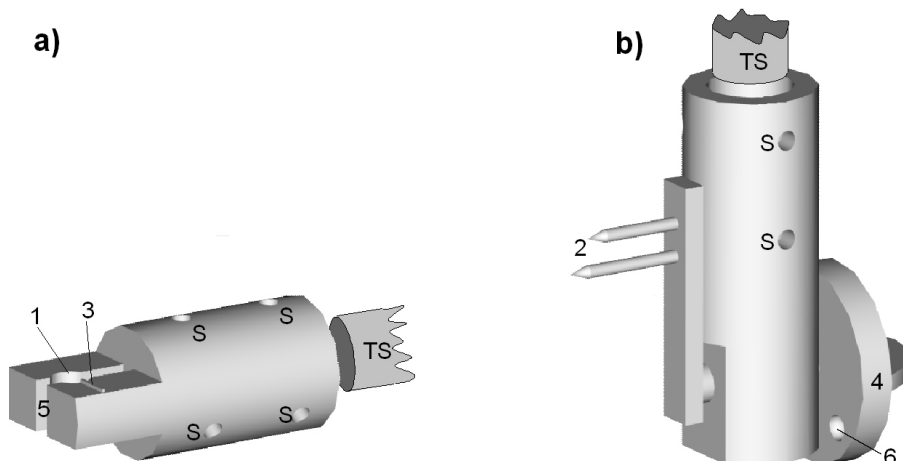


Abbildung 5.5: Aufsatz der waagrecht (a) und der senkrechten Schiene (b)
Die Befestigung auf den Transferschienen (TS) erfolgt mit Hilfe von jeweils 6 M3-Schrauben (Bohrungen (S)). Die Zahlen beziehen sich auf die Erklärungen im Text.

Der Transfer der Probe von der Präparationskammer in die elektrochemische Zelle ist in Abb. 5.6 dargestellt.

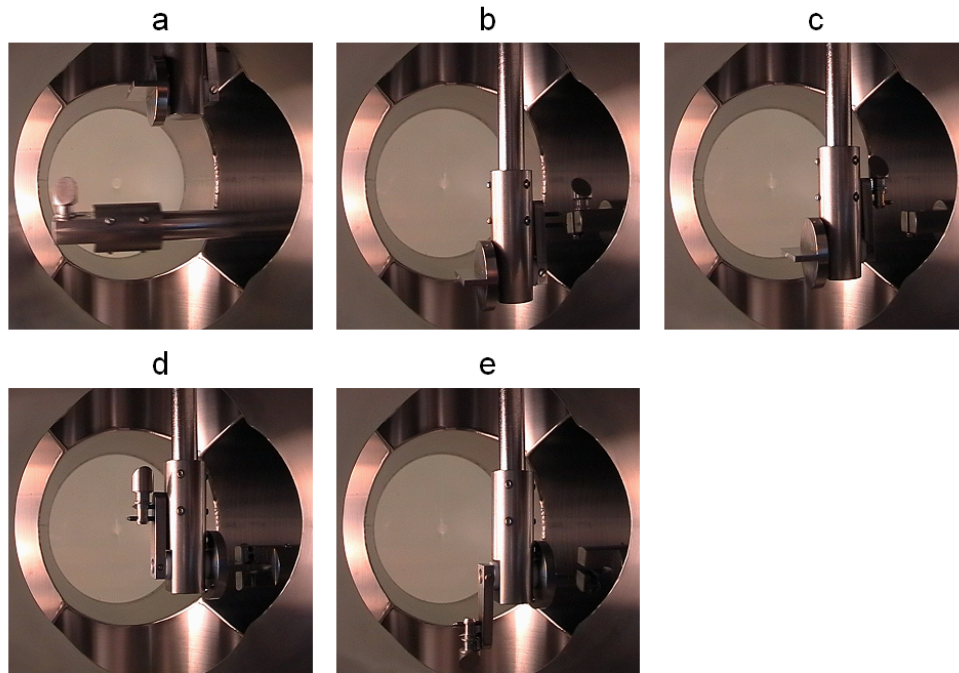


Abbildung 5.6: Ablauf des Transfers von der Präparationskammer in die elektrochemische Zelle

- (a) Die Probe kommt auf der 1. Linearführung aus der Präparationskammer.
- (b) Die zweite Linearführung wird abgesenkt ...
- (c) ... und die Probe wird "aufgespießt".
- (d) Nach der Drehung der 2. Linearführung rastet die 1. Linearführung ein ...
- (e) ... und dreht die Probe um.

Man erkennt, dass der Transfer und die Drehung der Probe in folgenden Schritten abläuft: Die Zahlen beziehen sich auf die in Abb. 5.5 dargestellten konstruktiven Details der Transfermechanismen, die Buchstaben auf Abb. 5.6.

- In der Präparationskammer wird der Probenhalter zunächst mit Hilfe des Wobble-Sticks in die Probenposition (1) auf der waagrecht Linearführung gesetzt und dann in die Transferkammer geholt. Die zweite

Linearschiene befindet sich dabei in der obersten Position ("Ruhestellung") **(a)**.

- Nun schiebt man die erste Schiene ganz nach rechts und senkt die zweite soweit ab ("Übergabeposition"), dass die beiden Zapfen (2) in die entsprechenden Löcher im Probenhalter passen **(b)**. Dazu darf die Probe allerdings nicht verdreht sein. Um das zu verhindern, wurde ein schmaler Steg (3) in den Transfermechanismus eingearbeitet, der in eine Nut des Probenhalters eingreift (vgl. Abb. 5.2). Beim Einsetzen der Probe in den Transfermechanismus ist daher auch darauf zu achten, dass diese entsprechend einrastet. Die Probe kann nun durch leichte Verschiebung und Verdrehung beider Schienen "aufgespießt" und so auf die senkrechte Schiene transferiert werden **(c)**.
- Dreht man die senkrechte Schiene um 180° , so zeigt das Rad (4), das fix mit den Zapfen verbunden ist, in Richtung der waagrechten Schiene **(d)**.
- Hebt man die Schiene nun wieder ein wenig an ("Drehposition"), so passt ein Schlitz (5) im Aufsatz der waagrechten Schiene auf den Steg, der sich auf dem Rad befindet. Dadurch ist es möglich, das Rad – und die damit verbundene Probenposition – um die waagrechte Achse zu drehen **(e)**.
- Um eine exakte Einstellung der entsprechenden Winkel zu ermöglichen, ist das Rad mit einer Kuglraste (6) ausgestattet, welche die Drehposition bei den folgenden Winkeln fixiert:

0°	aufrechte Position
180°	"Tauchposition" für geraden Probenhalter
150°	"Tauchposition" für 30° Probenhalter
135°	"Tauchposition" für 45° Probenhalter

Damit stellt sich für alle verwendeten Probenhalter die Oberfläche der Probe quasi automatisch in die exakt waagrechte Position ein.

- Nun kann die Probe durch ein Schieberventil bis in die elektrochemische Zelle abgesenkt werden ("Beschichtungsposition"). Um ein exaktes Eintauchen der Oberfläche zu ermöglichen, ohne den Probenhalter

einzutauhen, ist diese Position durch eine feingängige Schraube einjustierbar: Man bewegt die Probe zunächst bis in die Nähe der Elektrolytoberfläche und dreht sie dann langsam weiter hinunter bis sie eintaucht. Um zu verhindern, dass die Elektrolytflüssigkeit auf die Rückseite der Probe "kriecht", zieht man die Probe durch etwa eine Umdrehung der Stellschraube wieder aus der Flüssigkeit heraus. Dadurch bildet sich aufgrund der Oberflächenspannung ein Meniskus aus, der die Flüssigkeit zur Probe hochzieht.

- Um den Transfer weiter zu vereinfachen, befinden sich an der senkrechten Schiene Rastpositionen, die die oben genannten Positionen fixieren:

"Ruhestellung" (a)	oberes Ende der Transferschiene,
"Übergabeposition" (b),(c)	8 cm unterhalb der Ruhestellung
"Drehposition" (d)	7 cm unterhalb der Ruhestellung
"Beschichtungsposition"	≈ 35 cm unterhalb der Ruhestellung, Feinverstellung $\pm \approx 2$ cm
- Nach erfolgter Beschichtung hebt man die Probe aus dem Elektrolyten. Um unerwünschte Tropfenbildung auf der Probenoberfläche zu verhindern, besteht die Möglichkeit, die Probe mit Schutzgas abzublasen. Dazu hebt man die Probe zunächst um etwa 1 cm über die Elektrolytoberfläche an und schwenkt sie dann durch Drehung der senkrechten Linearschiene vor der entsprechenden Glasdüse, die in das Elektrolytbecken eingeschmolzen ist (vgl. Kapitel 5.3.2).

5.2 Konventionelles Elektronenspektrometer

In diesem Kapitel wird das konventionelle Spektrometer beschrieben. Es besteht aus 3 Zellen die durch Schieberventile von einander getrennt sind (vgl. auch Abb. 5.1 auf Seite 49, sowie die entsprechende Beschreibung im Text).

5.2.1 Probenschleuse

Durch diese werden Proben in das UHV-System eingeschleust. Um die Pumpzeiten zu minimieren, ist diese Kammer so klein wie möglich ausgeführt. Die Probenposition befindet sich am Ende einer Linearschiene, die an der

Schleusentür montiert ist². Damit ist es möglich, nachdem das Vakuum nach dem Einschleusen wieder hinreichend hergestellt wurde ($p < \approx 10^{-7}$ mbar), die Probe in die Präparationskammer zu transferieren. Vor dem Beginn des Schleusens ist es notwendig, den Druck in der Schleusenkammer auf Umgebungsdruck zu erhöhen. Dazu besteht die Möglichkeit, die Kammer mit reinem Stickstoff zu fluten. Der Vorteil bei der Verwendung dieses Inertgases besteht darin, dass N_2 im Unterschied zum Luftsauerstoff nicht so sehr an den Innenwänden adsorbiert und daher das Abpumpen schneller von statten geht.

Gepumpt wird die Probenschleuse zunächst über die Vorvakuumpumpe (Umgebungsdruck bis ca. 10^{-3} mbar) und dann über die Turbomolekularpumpe (bis ca. 10^{-7} mbar) (vergleiche auch Abschnitt 5.4.2). Für spezielle Anwendungen (z.B. während des Sputterns in der Präparationskammer oder während des Ausheizprozesses) kann auch die Präparationskammer über die Schleuse von der Turbopumpe gepumpt werden.

5.2.2 Präparationskammer

Durch ein Schieberventil erreicht man aus der Schleuse die Präparationskammer. Direkt vor der Schleuse befindet sich die Sputterposition³. Links daneben schließt die Transferschiene an, mit deren Hilfe die Probe in die Analysenkammer bewegt werden kann (siehe Abschnitt 5.1.2). Auf der rechten Seite befindet sich ein pneumatisch gesteuertes Schieberventil, welches die Verbindung zur Transferkammer darstellt. Bei geöffnetem Ventil kann aus der Transferkammer eine weitere Lineardurchführung in die Präparationskammer geschoben werden (vgl. Abschnitt 5.1.3). Ein Wobble-Stick (vgl. Kapitel 5.1) in diesem Bereich der Kammer ermöglicht es, die Probe je nach Bedarf auf die jeweilige Probenposition zu setzen.

5.2.3 Analysenkammer

Die Analysenkammer stellt das Herzstück des Elektronenspektrometers dar. Im Folgenden soll zunächst auf den Aufbau der Kammer, dann auf die einzelnen Komponenten eingegangen werden. Die Bedienung wird im Abschnitt 6 ab Seite 101 besprochen. Die Details des Aufbaues sind in [71] publiziert.

²Bei Bedarf kann auf diese Probenhalterung auch ein Probenteller mit 6 Probenpositionen aufgesteckt werden, um mehrere Proben gleichzeitig einschleusen zu können.

³Die Beschreibung des Sputterns befindet sich in Abschnitt 6.2 auf Seite 96

Geometrie der Analysenkammer

Abb. 5.7 zeigt einen Blick durch das Sichtfenster in die Analysenkammer.

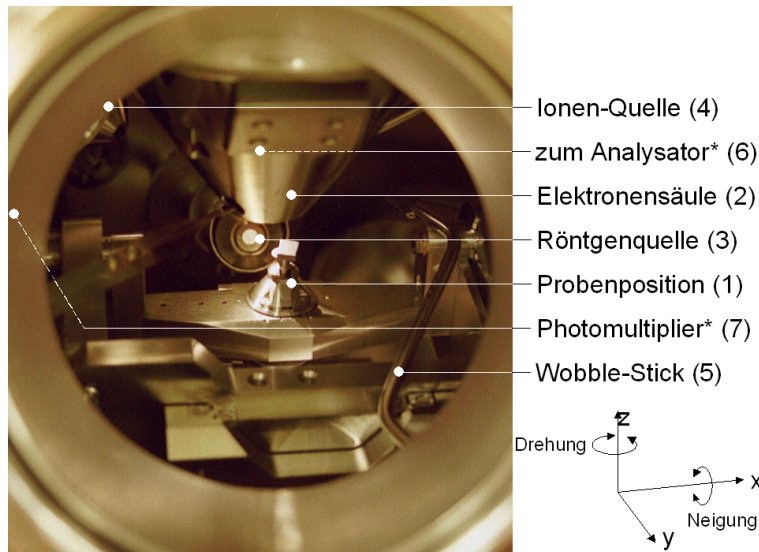


Abbildung 5.7: Blick durch das Sichtfenster in die Analysenkammer.

Die Nummern entsprechen den im Text erwähnten Komponenten

(* ... verdeckt und daher im Bild nicht sichtbar).

Das Koordinatensystem zeigt die Bewegungsrichtungen der Probenbühne.

Man erkennt:

1. Im Zentrum der Kammer befindet sich die Probenposition. Diese ist auf einer Bühne montiert, die das Einjustieren der Probe ermöglicht.
2. Von oben mündet kegelförmig die Elektronenquelle in die Analysenkammer ein. Man erkennt auch die Durchführung zu den Blenden, die am unteren Ende der Elektronensäule angebracht sind.
3. Im Hintergrund erkennt man das glänzende Aluminium-Fenster der Röntgenquelle.
4. Links oberhalb der Röntgenquelle erkennt man die Ionen-Quelle, die zum Ar^+ -sputtern verwendet wird.

5. Rechts neben dem Fenster erkennt man den gekrümmten Wobble-Stick, mit dessen Hilfe die Probe aus der Präparationskammer (rechts außerhalb des Bildes) in die Messposition transferiert werden kann.
6. Verdeckt von der Elektronensäule oberhalb der Röntgenquelle befindet sich die Irisblende, die den Strahlengang zum Analysator freigibt.
7. Links außerhalb des Blickbereiches befindet sich schließlich der Photomultiplier, welcher zur Aufzeichnung von Elektronen- oder Ionen-Bildern herangezogen wird.

Da für die Durchführung von winkelabhängigen XPS-Messungen der Winkel α zwischen Probennormale und Analysator bzw. der Winkel ξ zwischen Probennormale und Röntgenquelle entscheidend ist, zeigt Abb. 2.4 auf Seite 17 die entsprechenden Winkel. Die Blickrichtung entspricht dabei in Abb. 5.7 von rechts nach links.

In den folgenden Abschnitten soll detailliert auf die hier erwähnten Komponenten eingegangen werden. Die Bedienung der Komponenten sowie die Durchführung von Routinemessungen wird im Kapitel 6 ab Seite 95 beschrieben.

Probenbühne

Die Probenbühne erlaubt Bewegungen um 5 Achsen: Neben der Positionierung der Probe entlang der x -, y - und z -Achse besteht auch die Möglichkeit, die Probe nach hinten zu kippen oder um die Achse des Probenhalters zu drehen (vgl. Abb. 5.7 und Abb. 2.4). Die Übertragung der Bewegung erfolgt durch Drehdurchführungen, die am linken Ende der Analysenkammer (in der Sicht von Abb. 5.7) angebracht sind. Die Bewegungsfreiheiten der Bühne sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Um die Handhabung der Probenbewegung zu vereinfachen, wurden im Zuge dieser Arbeit⁴ an 3 der 5 Drehdurchführungen Elektromotoren montiert, die eine motorgesteuerte Bewegung der x -, und der y -Achse sowie der Probendrehung zulassen; nur die Höhe und die Neigung muss händisch eingestellt werden.

⁴unter Mitwirkung von Hr. Robert KLEINER (vgl. Fußnote auf Seite 52), der im Zuge seiner zweiten Projektarbeit die Motoren für das Spektrometer adaptierte und in der Steuersoftware die Parameter geeignet einstellte.

Achse	Nr	max. Bewegung (Bühne)	Umdrehungen (Durchführung)	Nullstellung*
x	(1)	± 7 mm	70	rechts
y	(2)	± 7 mm	70	hinten
z		0 ... 12 mm	17	unten
Rotation	(3)		17 / Umdr.	Halterung vorne
Neigung		0 - 90°	2	0°

Tabelle 5.1: Freiheitsgrade der Probenbühne.

Die Motoren werden von der Software unter der angegebenen Nummer angesprochen. * ... siehe Text weiter unten.

Angesteuert werden diese Motoren vom Steuerrechner der Anlage durch das Programm *Motor Control* (kurz MCO). Dieses erlaubt prinzipiell 2 Modi:

- *Jog Mode*: In dieser Betriebsart wird der jeweilige Motor von einem kleinen Handgerät gesteuert. Man kann so die Probe verschieben während man die Bewegung beobachtet. Verwendet wird dies um die Probenposition zu optimieren.
- *Computer Mode*: In diesem Fall wird die Bewegung direkt vom Computer aus programmiert. Es stehen sowohl Befehle für Bewegungen auf Absolutpositionen als auch solche für Relativbewegungen zur Verfügung. Der Vorteil besteht darin, dass mehrere dieser Befehle in einer sogenannten Kommando-Datei zusammengefasst werden können.

Um die Motoren reproduzierbar steuern zu können, muss für die x - und für die y -Achse ein Nullpunkt festgelegt werden. Zur Kalibrierung der Motoren fährt man diesen Punkt im *Jog-Mode* an (rechts/hinten, vgl. Tab. 5.1) und setzt diese Position dann Null.

Die Probenbühne verfügt über einen Haltemechanismus, der verhindert, dass die Probe aus der Halterung rutscht sobald die Bühne geneigt wird. Dieser Mechanismus wird automatisch geöffnet, sobald sich sowohl die z - als auch die Drehachse in Nullstellung befinden. Die Nullstellung der Drehung erkennt man dabei daran, dass die Haltenase nach vorne zeigt. Diese Position ist auch durch eine entsprechende Markierung auf der Probenbühne gekennzeichnet und in Abb. 5.7 zu erkennen.

Verwendete Quellen

Die Anregung der Probe erfolgt – wie in Kapitel 2 beschrieben – entweder durch Röntgenstrahlung oder durch Elektronen. Daher stehen im Spektrometer auch sowohl eine Röntgen- als auch eine Elektronenquelle zur Verfügung, die in diesem Abschnitt beschrieben werden sollen. Abb. 5.8 zeigt zunächst den schematischen Aufbau.

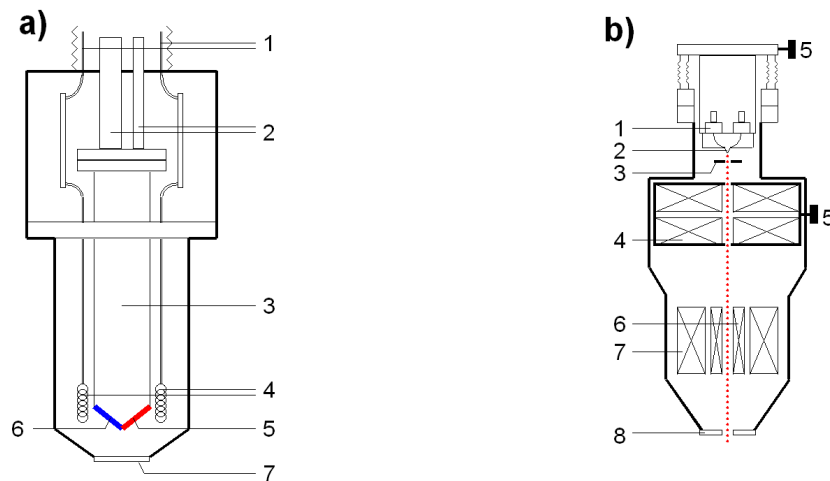


Abbildung 5.8: Schematischer Aufbau

- | | | | |
|-----------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|
| a) | der Röntgenröhre mit Twin-Anode | b) | der Elektronenquelle |
| 1 | Elektrische Anschlüsse | 1 | Elektrische Anschlüsse |
| 2 | Anschlüsse für Kühlwasser | 2 | Filament |
| 3 | Anode | 3 | Extraktor-Blende |
| 4 | Filament | 4 | Condenser-Linsen |
| 5 | Aluminium-Anode | 5 | Stellschrauben zum Einjustieren |
| 6 | Magnesium-Anode | 6 | Scan-Spulen |
| 7 | Al-Fenster | 7 | Objektiv-Linsen |
| | | 8 | Einstellbare Blenden |

Abb. 5.8(a) zeigt die Funktionsweise der Röntgenröhre. Das Rohr, in dem die Röntgenquelle eingebaut ist, schließt von hinten unten an die Analysenkammer an ($\angle = 30^\circ$ zur Waagrechten, vgl. Abb. 2.4 auf Seite 17). Um den Probentransfer nicht zu behindern und trotzdem die maximale Strahlintensität zu erhalten, kann die Röntgenröhre in die Analysenkammer hineinge-

schoben bzw. herausgezogen werden. Der Hub dieser Bewegung beträgt etwa 7 cm.

Das jeweilige Filament wird mit $I_{\text{fil}} = 5 \text{ A}$ beheizt und emittiert Elektronen. Das Filament liegt dabei auf Erdpotential. Da die Anode in der Mitte der Röhre auf positiver Hochspannung liegt ($U_a = +15 \text{ kV}$) werden diese Elektronen auf die Anode beschleunigt und führen dort zur Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung mit der Energie E_0 . Je nachdem, welches Filament beheizt wird, treffen die Elektronen entweder auf die Aluminium-Anode ($E_0(\text{Al}) = 1486.6 \text{ eV}$) oder auf die Magnesium-Anode ($E_0(\text{Mg}) = 1253.6 \text{ eV}$). Um den störenden Hintergrund aus Bremsstrahlung auszufiltern, ist die Röntgenröhre durch eine dünne Aluminium-Folie von der Analysenkammer getrennt.

Der Strahlstrom I_e kann am Kontrollgerät eingestellt werden und wird dann durch einen Regelkreis konstant gehalten. Mögliche Einstellungen sind: $I_e = 5, 10, 20, 34, 40, 53$ und 66 mA , wobei für die Aluminium-Anode maximal 40 mA und für die Magnesium-Anode maximal 20 mA eingestellt werden dürfen. Die maximale Strahlleistung erhält man aus $P = U_a \cdot I_e$ zu $P_{\text{Al}} = 600 \text{ W}$, und $P_{\text{Mg}} = 300 \text{ W}$. Um die dadurch entstehende Abwärme abzuführen, ist es notwendig, die Anode zu kühlen.

Der Kühlwasserkreislauf besteht aus einem 2-Kreis-System, das in Abb. 5.9 dargestellt ist.

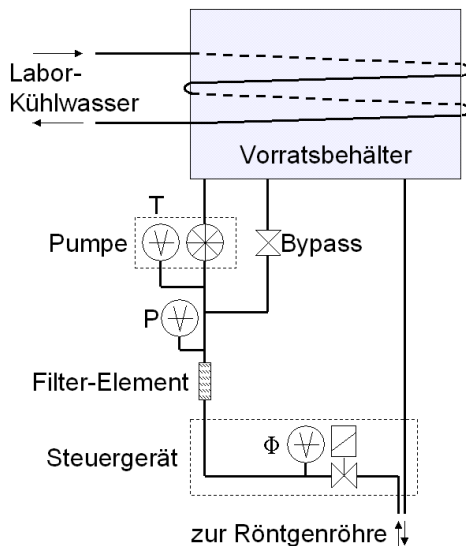


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Kühlwasserversorgung für die Röntgenröhre.

Der gewünschte Druck $P \approx 4 \text{ bar}$ wird eingestellt, indem das Bypass-Ventil entsprechend geöffnet wird. Gemessen werden außerdem die Temperatur T sowie der Durchfluß Φ :

Kenngrösse	Grenzwert
Durchfluß	$\Phi > 9 \text{ L/min}$
Druck	$P > 3.5 \text{ bar}$
Temperatur	$T < \approx 40^\circ \text{ C}$

Die hausinterne Kühlwasserversorgung kühlt einen 30 L Vorratsbehälter. Die darin enthaltene Kühlflüssigkeit wird von einer Wasserpumpe durch die Anode gepumpt. Um Verschmutzungen durch organische Prozesse zu vermeiden, wurde als Kühlflüssigkeit destilliertes Wasser versetzt mit Isopropanol verwendet. Außerdem befinden sich Filter vor den kritischen Stellen der Verrohrung.

Die Messung des Durchflusses ist direkt an die Versorgung der Röntgenquelle gekoppelt. Wird der notwendige Wert (siehe Abb. 5.9) unterschritten, so schaltet sich die Röntgenquelle aus. Die Temperaturkontrolle schaltet die Wasserpumpe aus, was in weiterer Folge den Durchfluß stoppt und damit ebenfalls die Röntgenquelle deaktiviert. Weitere Sicherheitssperren sind in der Tür zur Hochspannungsversorgung sowie im Deckel der Röntgenquelle integriert. Nur wenn beide geschlossen sind, kann die Röntgenquelle in Betrieb genommen werden.

Abb. 5.8(b) zeigt den Aufbau der Elektronensäule, welche senkrecht von oben in die Analysenkammer zeigt. Zur Einjustierung des Elektronenstrahls kann einerseits die Position der Quelle selbst durch die oberen Stellschrauben verändert werden. Andererseits können durch die unteren Stellschrauben die elektromagnetischen Spulen, welche den Elektronenstrahl in die Analysenkammer auf die Probe fokussieren, positioniert werden. Am unteren Ende der Elektronensäule befinden sich Blenden, die je nach benötigter Auflösung und Strahlintensität durch eine Schiebedurchführung gewechselt werden können.

Analysator & Detektor

Abb. 5.10 stellt den Aufbau des Detektionssystems dar. Man erkennt die folgenden Komponenten:

- Die von der Probe emittierten Elektronen erreichen zunächst eine Irisblende. Diese stellt den Öffnungs-Halb-Winkel γ des Analysators ein.
- Eine elektrostatische Linse (Spannung U_L) fokussiert die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators. Das dort angelegte "Retard Potential" U_R bremst die Elektronen ab bevor sie in den Analysator eintreten.
- Im Kugelanalysator können nur Elektronen mit einer bestimmten Energie $E_{\text{pass}} \propto U_+ - U_-$ vom Eintrittsspalt bis zum Austrittsspalt gelangen. Der Zusammenhang zwischen den Spannungen U_+ , U_- , U_R und dem gemessenen Spektrum werden in Kapitel 2.4 (ab Seite 20) hergeleitet.

- Das Elektronensignal, das den Analysator verlässt wird durch Channeltrons verstärkt. Diese bestehen aus kleinen, spiralförmigen Glasröhrchen, an denen eine Spannungsdifferenz angelegt wird. Tritt ein Elektron in das Channeltron ein, so wird es entlang des Röhrchen beschleunigt und erzeugt sekundäre Elektronen (Verstärkungsfaktor ca. 10^7). Die entstehenden Spannungspulse werden zur Detektion der Elektronen herangezogen. Im hier beschriebenen Gerät wird ein Detektor-Array aus 5 Channeltrons eingesetzt.

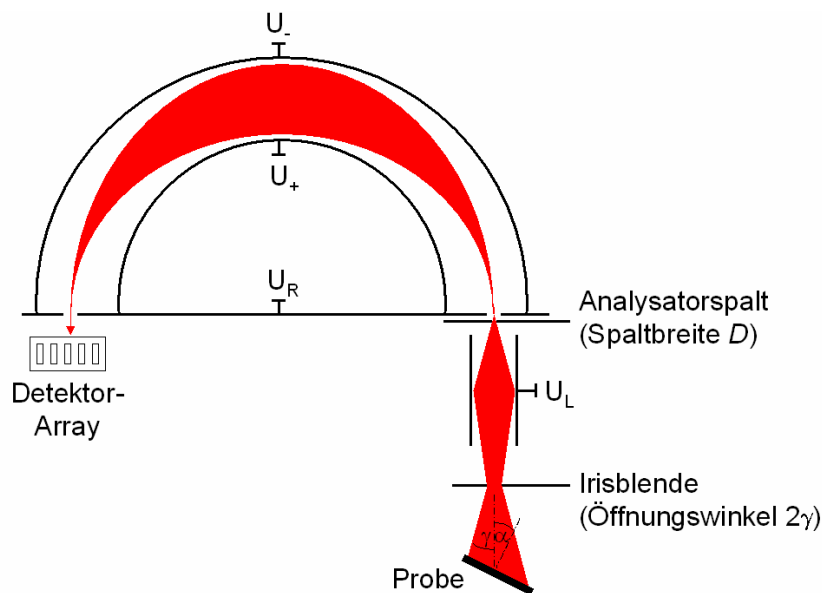


Abbildung 5.10: Funktionsweise des Analysators. Die Spannungen U_+ , U_- , U_L und U_R werden im Text erklärt, die Bezeichnungen D und γ beziehen sich auf geometrische Dimensionen (vgl. auch Gl. (2.20) auf Seite 21, α bezeichnet den Austrittswinkel der Elektronen).

Für die Durchführung von Messungen erlaubt das Spektrometer die folgenden Einstellungen:

- Öffnungswinkel $\gamma = 0 \dots 22^\circ$.
- Pass-Energie (im *CAE*-Modus) $E_{\text{pass}} = 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200\text{eV}$
Retard-Ratio (im *CRR*-Modus) $R = E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}} = 1, 2, 4, 10, 20, 40, 100$
- Eintrittsspalt des Analysators (mit Bezeichnungen am Spektrometer)
 $D = 20\text{ mm (A1), 3 mm (A3), 2 mm (B1), 1 mm (B3), 0.5 mm (C1)}$

Aus Abb. 5.10 ist zu erkennen, dass die Energien, welche von den einzelnen Channeltrons detektiert werden, geringfügig verschoben sind und daher geeicht werden müssen.

5.3 Elektrochemischer Aufbau

Der im Zuge dieser Arbeit an das in Abschnitt 5.2 dargestellte Gerät angebaute Zubau besteht aus zwei Kammern: An die Präparationskammer schließt zunächst seitlich eine Transferkammer an. Unterhalb der Transferkammer ist die elektrochemische Glasapparatur montiert. Abb. 5.11 zeigt die beiden Zellen.

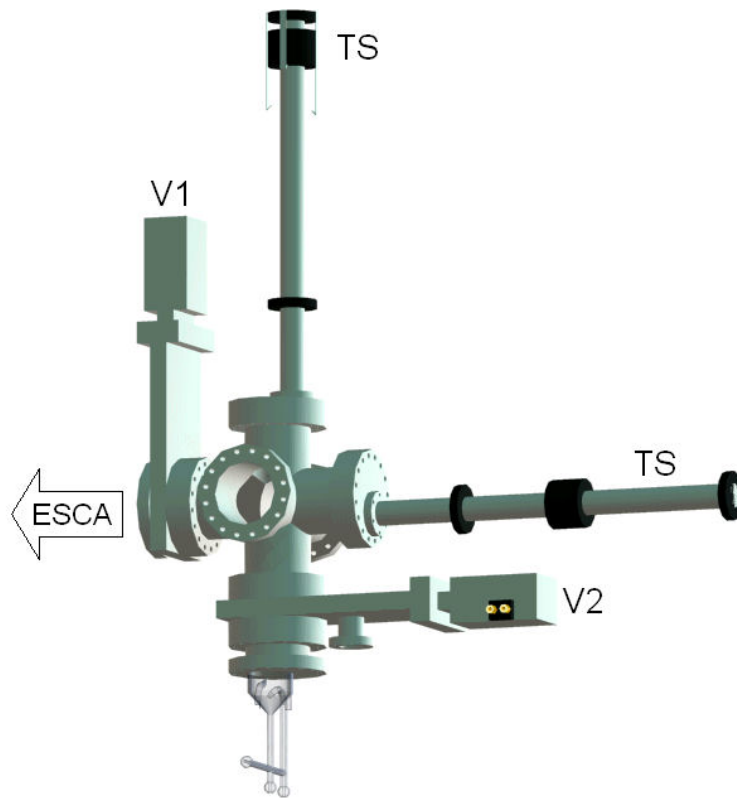


Abbildung 5.11: Zubau an das Elektronenspektrometer. Man erkennt die Transferkammer aus Stahl (oben), die elektrochemische Zelle aus Glas (unten) sowie die Schieberventile ($V1$, $V2$) und die beiden Linearschienen (TS).

5.3.1 Transferkammer

Da die Planung und der Aufbau dieses Teils mit eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit war, soll zunächst die Problemstellung für den Bau der Transferzelle dargestellt werden. Es zeigt sich, dass durch eine wohlüberlegte Konstruktion alle hier dargestellten Problemstellungen gelöst bzw. vermieden werden können. Weitere Abschnitte befassen sich dann mit der Planung und dem Aufbau der Transferkammer.

Problemstellungen

1. In der gesamten in den Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.3 dargestellten Anlage wird die Probe stets mit der Oberfläche nach oben transferiert. Auch die Messung in der Analysenkammer erfolgt in aufrechter Position. Für das Eintauchen in den Elektrolyten ist jedoch eine nach unten gerichtete Probenoberfläche von Nöten.
2. Zur Durchführung von winkelabhängigen Messungen verwendet man schräge Probenhalter ($\angle = 30^\circ$ und $\angle = 45^\circ$). Für diese ist entsprechend eine Drehung um 150° bzw. 135° notwendig, um die Probenoberfläche parallel zur Elektrolytoberfläche einzustellen.
3. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu erzielen, benötigt man eine wohl definierte, verdrehungssichere Probenposition. Die Probenfläche exakt waagrecht einzustellen soll möglichst automatisch – ohne aufwändiges Feinjustieren – funktionieren.
4. Für ein brauchbares Resultat der Beschichtung muss man darauf achten, dass nur die Probenoberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten tritt. Würde der Elektrolyt auch die Probenrückseite erreichen, so wäre er einerseits in Kontakt mit dem Kleber, mit dem die Probe befestigt ist (vgl. Kapitel 5.1), und andererseits auch mit dem Probenhalter. Damit wären die Voraussetzungen für die elektrolytische Beschichtung nicht wohldefiniert.
5. Besonders bei der Verwendung von zähflüssigen Elektrolyten bleibt nach dem Eintauchen ein Tropfen auf der Probe hängen, der beim Trocknen eine störende Salzkruste hinterlässt. Die elektrochemische Schicht, die eigentlich untersucht werden soll, ist damit unter einer dicken, störenden Schicht begraben.

6. Der Transfer von der Präparationskammer bis in die chemische Zelle soll direkt, wenn möglich ohne zusätzlichen Wobble-Stick erfolgen. Dadurch wird einerseits der Transfer vereinfacht und beschleunigt, andererseits sinkt die Gefahr, eine Probe fallenzulassen.
7. Um das Aufsteigen von Dämpfen aus dem Elektrolyten in den UHV-Bereich zu verhindern, wird ein permanenter Gasstrom eingestellt, der die Transferzelle durchströmt und durch die elektrochemische Zelle abströmt (vgl. Kapitel 5.3). Optimal erweist sich in diesem Zusammenhang ein leichtes Schutzgas (in diesem Fall bietet sich He an) um eine laminare Strömung durch die elektrochemische Zelle zu erhalten.
8. Wie auch die Schleusenkammer fungiert auch die Transferkammer als Schleuse. Daher muss auch für diese Kammer einerseits die Möglichkeit mit Hilfe der Vorvakuum- und Turbomolekularpumpe zu evakuieren und andererseits die Möglichkeit zum Fluten mit Schutzgas (ebenfalls He) gegeben sein. Um die Transferzeiten zu minimieren soll das Volumen der Transferzelle nicht zu groß sein. Außerdem ist auf eine hinreichende Pumpleistung (bei gegebenem Pumpsystem durch Wahl einer Verrohrung mit möglichst großem Durchmesser) zu achten.
9. Schließlich sollen alle obigen Punkte in ein einfach zu bedienendes System integriert werden. Die Handhabung des Probentransfers soll möglichst einfach – mit wenigen Möglichkeiten zur Fehlbedienung – funktionieren, damit routinemäßige Untersuchungen möglich werden.

Aufbau

Alle hier dargestellten Problemstellungen lassen sich durch Details der Konstruktion lösen. Diese sollen nun dargestellt werden:

- Der wesentliche Teil der Planung besteht sicherlich in der in Punkt 1 und 2 beschriebenen Drehung der Probe. Diese wird durch den Transfermechanismus von der Präparationskammer in die elektrochemische Zelle bewerkstelligt, der bereits im Abschnitt 5.1.3 auf Seite 54 genau beschrieben wurde. Im wesentlichen besteht dieser aus einer waagrechten (Präparationskammer → Transferkammer) und einer senkrechten Linearschiene (Transferkammer → elektrochemische Zelle).

- Da in der elektrochemischen Zelle, die unterhalb der Transferzelle angeschlossen ist, Umgebungsdruck herrscht und in der Präparationskammer, an die die Transferzelle seitlich anschließt, Ultrahochvakuum, muss die Transferzelle auch als Schleuse fungieren. Dazu wurde sowohl zwischen Präparationskammer und Transferkammer als auch zwischen Transferkammer und elektrochemischer Zelle pneumatische Schieberventile (Firma VAT, Nennweite 100) angebracht. Die Ansteuerung der Ventile erfolgt durch einen elektrischen Impuls. Durch die Wahl dieser Ventile wurde es auch möglich eine Steuerlogik zu realisieren, die eine Fehlbedienung weitgehend ausschließt (vgl. Abb. 5.12):

Zunächst muss verhindert werden, dass eines der Ventile öffnet, solange die Druckdifferenz zu groß ist. Dazu wird der Druck P in der Transferkammer mit drei verschiedenen Messzellen aufgezeichnet. (vgl. Kapitel 5.4.2). Das Steuergerät der Drucksensoren (**MaxiGauge** der Firma Pfeiffer Vakuum) schaltet in Abhängigkeit von diesem Druck die Relais (in Abb. 5.12 mit *ATM* und *VAK* bezeichnet). Führt man die elektrischen Signalleitungen, die die Ventile betätigen, über diese Relais, so kann ein ungewolltes Öffnen der Ventile verhindert werden. Mit Hilfe eines Schalters an der Rückseite des Spektrometers (geschtrichelt dargestellt) lässt sich diese Logik auch deaktivieren, um z.B. während des Ausheizens die beiden Ventile öffnen zu können.

Die Grenzwerte für den Druck in der Transferkammer, ab denen ein Öffnen möglich ist, sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Ventil	Schließen	Öffnen
1	Reedkontakt 1 geschlossen (LED 1)	$P < 1 \cdot 10^{-5}$ mbar Relais <i>VAK</i> (LED 2)
2	Reedkontakt 2 geschlossen (LED 3)	$P > 1000$ mbar Relais <i>ATM</i> (LED 4)

Tabelle 5.2: Steuerlogik der pneumatischen Schieberventile.
Die Bezeichnungen der LEDs entsprechen den Erklärungen im Text.

Eine weitere Möglichkeit zur Fehlbedienung besteht darin, eines der Ventile zu schließen, während die jeweilige Transferstange sich noch im Ventil befindet. Auch dieses Problem lässt sich lösen, indem man die für eine Betätigung verwendeten elektrischen Signale über Relais laufen

lässt. In diesem Fall wurden diese durch Reed-Kontakte realisiert. Dazu wurden – um Effekte der Verdrehung der Durchführung zu vermeiden – in beide Endanschlüsse der Linearschienen 3 parallel geschaltete Reed-Kontakte integriert, die nur dann schließen, wenn der Magnet, der die Durchführung betätigt, am oberen bzw. linken Anschlag steht (vergleiche Tab. 5.2).

Die Bedienung der beiden Ventile erfolgt über eine Kabelfernbedienung, in die neben den beiden Kippschaltern zum Öffnen und Schließen auch 4 LEDs integriert wurden (Tab. 5.2), die den Schaltzustand der Relais angeben. Abb. 5.12 zeigt die Verkabelung.

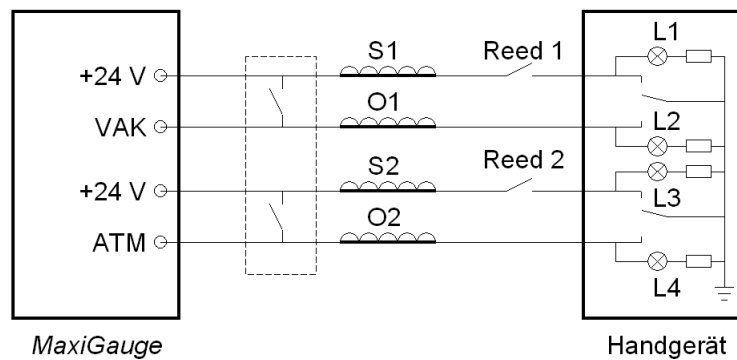


Abbildung 5.12: Elektrische Beschaltung der pneumatischen Schieberventile
 Die Versorgung erfolgt durch das *MaxiGauge*-Steuergerät. Wenn Strom durch die Spulen *S1*, *S2*, *O1*, *O2* fließt, so werden die Ventile betätigt:
S ... Schliessen, *O* ... Öffnen, *L1* – *L4* LEDs (Tab. 5.2)
 1 ... Ventil 1 zwischen Präparationskammer und Transferkammer,
 2 ... Ventil 2 zwischen Transferkammer und elektrochemischer Zelle,
 Die die druckgesteuerten Relais *ATM* und *VAK* liefern eine Spannung von 24 V.

- Wie bereits im vorigen Abschnitt dargelegt, funktioniert die Transferkammer auch als Schleuse. Daher besteht die Notwendigkeit, die Kammer einerseits mit Schutzgas zu fluten und andererseits auch von Umgebungsdruck an zu evakuieren. Im Punkt 7 der Problemstellungen (Seite 68) wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich als Schutzgas am besten He eignet. Das Schutzgas erfüllt zweierlei Aufgaben:

Einerseits flutet man damit die Transferkammer vor der elektrochemischen Behandlung. Der Druck muss zumindest 1000 mbar betragen, um

ein Öffnen des Schieberventils zur elektrochemischen Zelle überhaupt zu ermöglichen (vgl. Kapitel 5.3.1). In der Praxis zeigt sich jedoch, dass ein leicht erhöhter Druck (≈ 1010 mbar) von Vorteil sein kann, um die Gase, die sich eventuell in der Glasverrohrung der elektrochemischen Apparatur befinden, auszuspülen.

Andererseits besteht die Möglichkeit – speziell bei Verwendung von besonders leicht flüchtigen oder besonders empfindlichen Elektrolyten – während der Beschichtung einen stetigen Gasfluss durch die Transferkammer in die elektrochemische Zelle einzustellen. Dadurch kann man verhindern, dass die Dämpfe, die sich an der Elektrolytoberfläche bilden, in die Transferkammer aufsteigen und erreicht so, dass die Transferkammer stets "sauber" im Sinne der Vakuumtechnik bleibt.

5.3.2 Elektrochemische Zelle & angeschlossene Glasapparatur

Der zentrale Teil des im Zuge dieser Arbeit konstruierten Zubaus stellt die elektrochemische Zelle dar, in der die eigentliche Beschichtung stattfindet. Im Unterschied zu andern, von der Funktionalität her ähnlichen Aufbauten (vgl. z.B. [73] und [74] und Abschnitt 4) ist unser Aufbau modular konstruiert. Das bedeutet, dass der hier beschriebene Glasaufbau ohne Umbau der restlichen Anlage jederzeit modifiziert werden kann, ohne den restlichen Aufbau (z.B. die Transferkammer oder den Mechanismus der Probenhandhabung) zu verändern. Man kann also – je nach Anforderung des verwendeten Elektrolyten – verschiedene elektrochemische Zellen an die Transferzelle montieren. Möglichkeiten stellen z.B. eine Zelle mit möglichst geringem Volumen für die Verwendung von teuren Elektrolyten oder eine Zelle mit Temperaturregelung zur Durchführung von elektrochemischen Versuchen bei erhöhter Temperatur dar. Die hier vorgestellte Apparatur stellt eine Standardzelle zur Untersuchung von weniger anspruchsvollen Elektrolyten bei Raumtemperatur dar, mit deren Hilfe sowohl galvanostatische als auch potentiostatische Versuche durchgeführt werden können.

Ein weiterer Vorteil der modularen Konstruktion besteht darin, dass der Aufbau bei Bedarf leicht gereinigt werden kann. Im Unterschied zu fix in die Vakuumkammer integrierten Zellen, die beim Wechseln des Elektrolyten nur mit einem geeigneten Lösungsmittel gespült werden können, ist es bei diesem Aufbau möglich, die gesamte Glasapparatur – ohne das Vakuum zu

brechen – von der Vakuumzelle abzumontieren, in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen und einzeln (evtl. im Ultraschallbad) zu reinigen. Diese Prozedur wurde jedes Mal durchgeführt, wenn der verwendete Elektrolyt gewechselt wurde.

Um die Montage und Demontage der Zelle an die Transferkammer einfach zu gestalten, wurde der gesamte chemische Aufbau auf einer 40×40 cm großen Al-Platte realisiert. Diese steht auf einem höhenverstellbaren (253 - 629 cm) und fahrbaren Laborständer (Typ BOY 122R). Damit gestaltet sich die Demontage der chemischen Apparatur einfach: Übergangsflansch zur Transferzelle öffnen, gesamten Aufbau absenken und wegschieben.

Abb. 5.13 zeigt die schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle sowie der angeschlossenen Glasapparatur.

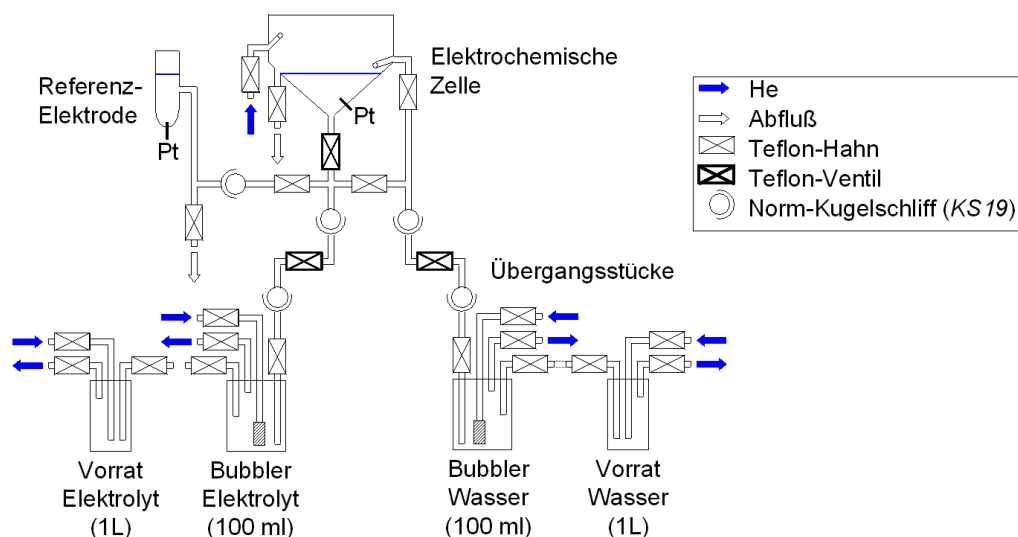


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der elektrochemischen Glasapparatur. Der Aufbau besteht aus der elektrochemischen Zelle, der Referenzelektrode (beide mit einem eingeschmolzenen Platin-Kontakt Pt), 2 Übergangsstücken, 2 Bubbler sowie 2 Vorratsbehältern.

Die Bewegung der Flüssigkeiten zwischen diesen Einzelkomponenten erfolgt – wie im nachfolgenden Text beschrieben – durch den Überdruck des Schutzgases He (blaue Pfeile)

Vorgangsweise bei elektrochemischen Versuchen

1. Der verwendete Elektrolyt wird in einer 1-Liter-Glasflasche gelagert⁵. Vor der Verwendung besteht die Möglichkeit, störende gelöste Gase aus dem Elektrolyten zu entfernen. Dazu bewegt man die benötigte Menge (etwa 50 - 80 ml) in den sogenannten *Bubbler*. Dabei handelt es sich um ein 100 ml fassendes Glasgefäß, in das durch eine Fritte Schutzgas eingeleitet werden kann. Dieses entweicht in vielen kleinen Blasen durch die Flüssigkeit und schwemmt so eventuell gelöste Gase aus dem Elektrolyten. Nach dem Durchspülen im Bubbler bewegt man den Elektrolyten weiter in die elektrochemische Zelle und beginnt mit der Beschichtung.
2. Als Arbeitselektrode fungiert dabei die Probe, die über den Transfermechanismus und den Probenhalter kontaktiert ist (vgl. Abschnitt 5.1.3). In die elektrochemische Zelle ist direkt unter der Eintauchposition der Probe ein Platinkontakt integriert, der als Gegenelektrode fungiert. Legt man zwischen diesen beiden Kontakten eine Spannung an, so beginnt Strom zu fließen, sobald die Probe in den Elektrolyten eintaucht. Zur Durchführung von potentiostatischen Messungen verfügt die Apparatur zusätzlich über eine Referenzelektrode, die über ein dünnes Glasrohr mit der eigentlichen Zelle verbunden ist. Ist das gesamte Rohr mit Elektrolyt gefüllt – es ist darauf zu achten, dass sich keine Gasblasen ansammeln – so kann über diese Elektrode stromfrei das anliegende Potential bestimmt werden. Sowohl das Potential U als der fließende Strom I werden von einem Potentiostaten eingestellt und konstant gehalten.
3. Um die hergestellten Schichten von störenden Elektrolytresten zu befreien, schwemmt man sie nach erfolgter elektrochemischer Behandlung mit einem geeigneten Lösungsmittel ab. Dieses kann analog zum Elektrolyten auch in einem eigenen Bubbler gereinigt werden. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurden als Lösungsmittel Aceton, Petrolether sowie destilliertes Wasser verwendet. Zum Reinigen der Probe lässt man den Elektrolyten zunächst abfließen und füllt die elektrochemische Zelle dann mit dem Lösungsmittel. Die Probe wird mehrmals dar-

⁵Stehen nur kleine Mengen an Elektrolyt zur Verfügung, so kann diese Flasche durch einen Trichter ersetzt werden. Damit wird nur die benötigte Menge in das System eingebracht.

in getunkt und dazwischen immer wieder mit Schutzgas abgeblasen. Eventuell ist es auch notwendig, das Lösungsmittel während dieser Prozedur zu wechseln. Nach abgeschlossener Reinigung wird die Probe im Schutzgas getrocknet.

Durch diese Vorgehensweise kann verhindert werden, dass die Reste des Elektrolyten oder des Lösungsmittels beim Trocknen auf der Probenoberfläche störende Tropfen hinterlassen, die eine Analyse der hergestellten Schicht im Elektronenspektrometer unmöglich machen würde.

Die Bewegung des Elektrolyten und des Lösungsmittels vom jeweiligen Vorratsbehälter zum Bubbler und weiter in die elektrochemische Zelle erfolgt durch den Überdruck der Schutzgases: Alle Behälter sind sowohl mit einem Gas-Zulauf als auch mit einem Gas-Ablass versehen. Dreht man bei geöffnetem Zulauf den Abgashahn zu, so steigt der Druck im Gefäß an und die entsprechende Flüssigkeit steigt in das nächste Gefäß. Um das Schutzgas zu verteilen, wurde ein Gasrechen verwendet, welcher den Eingangsdruck von 0.1 mbar auf maximal 5 Ausgänge verteilt, die mit Silikonschläuchen mit den entsprechenden Gefäßen verbunden sind (vgl. Abb. 5.13).

Da die elektrochemische Zelle den höchsten Punkt der chemischen Apparatur darstellt, erfolgt die Leerung einfach durch Öffnen des entsprechenden Hahns zum Abfluss. Um auch die letzten Flüssigkeitsreste aus den Rohren zu entfernen, bläst man in die elektrochemische Zelle Schutzgas ein und lässt es durch die entsprechende Leitung abfließen.

In den folgenden Abschnitten soll detailliert auf den Aufbau der einzelnen hier erwähnten Komponenten eingegangen werden:

Elektrochemische Zelle

Die elektrochemische Zelle ist aus Glas gefertigt und besteht aus einem nach unten hin konisch zusammenlaufenden Gefäß, das am oberen Ende einen Durchmesser von 70 mm und eine Wandstärke von etwa 5 mm aufweist. Die Füllhöhe, bis zu der der Elektrolyt maximal ansteigt, ist durch die Position des Auslaufes gegeben, der in Abb. 5.14 im Vordergrund abgebildet ist. Damit ist sichergestellt, dass die Elektrolytoberfläche bei jedem Versuch in der selben Höhe liegt und die Feineinstellung des Transfermechanismus (vgl. Kapitel 5.1.3) entsprechend justiert werden kann. Es ergibt sich eine Füllhöhe von etwa 25 mm was einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 23 ml entspricht. Abb. 5.14 zeigt die Konstruktionszeichnung der Zelle.

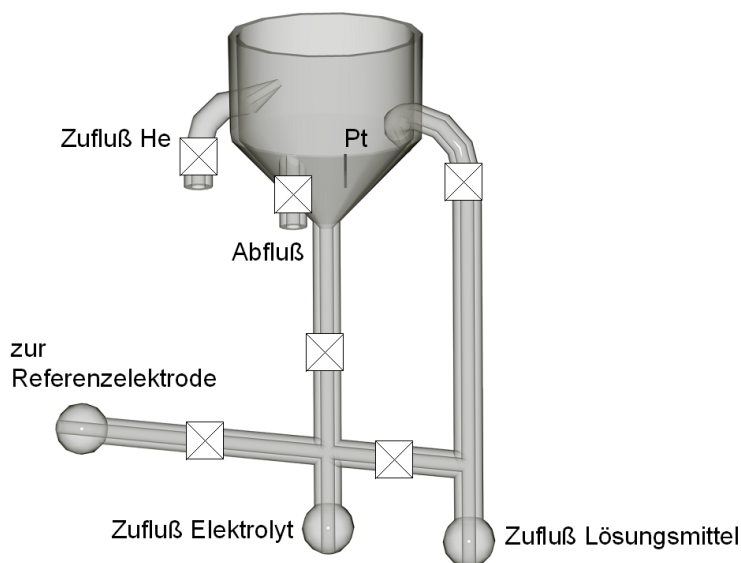


Abbildung 5.14: Konstruktionszeichnung der elektrochemischen Zelle

Oberhalb des Auslaufstutzens (und damit außerhalb der Flüssigkeit) befindet sich auf der rechten Seite der Zulauf für das Lösungsmittel. Das Ende dieses Rohres ist gekrümmt, damit die einströmende Flüssigkeit nicht auf dem kürzesten Weg in den Abfluss rinnt, sondern vielmehr das gesamte Elektrolytbecken ausspült. Dieser Zulauf ist außerhalb der eigentlichen Zelle fix verrohrt.

Auf der linken Seite, gegenüber dem Zulauf für das Lösungsmittel, befindet sich die Zuleitung für das Schutzgas zum Abblasen der Probe und zum Fluten der Zelle. Diese ragt in die Zelle hinein und weist an ihrem Ende eine Verengung auf, wodurch eine Düsenwirkung und damit eine höhere Strömungsgeschwindigkeit erzielt wird. Der Glasfortsatz ist so ausgerichtet, dass sich die Probe optimal im Gasstrom befindet. Das Schutzgas wird durch einen Teflonschlauch an den entsprechenden Rohrstutzen angeschlossen. Gespeist wird dieses nicht durch den Gasrechen, da für das Abblasen der Probe ein separat regelbarer Druck wünschenswert ist (vgl. auch Abschnitt 5.4.1 ab Seite 80).

Alle oben genannten Zu- und Abläufe verfügen über Teflon-Hähne direkt an der Zelle, mit denen die Leitungen geschlossen werden können, die sich jedoch nur bedingt für eine Feinregelung eignen. Wird eine solche benötigt, so ist diesen Hähnen ein feingängiges Ventil vorzuschalten (s. unten).

Auf der hinteren Seite des Elektrolytgefäßes befindet sich unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche ein in das Glas eingeschmolzener Platin-Kontakt. Dieser wird bei den elektrochemischen Versuchen als Gegenelektrode verwendet. Für den elektrischen Widerstand der Zelle ist unter anderem der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode entscheidend. Dieser beträgt etwa 10 mm.

Am unteren Ende des Gefäßes befindet sich der Abfluss. Durch diesen wird auch der Elektrolyt eingeleitet. Diese Rohrleitung ist mit einem feingängigen Teflon-Ventil ausgestattet, um den Elektrolyten kontrolliert in die Zelle einzuleiten und auf die entsprechende Füllhöhe zu justieren. Der Ablauf ist durch eine fixe Verrohrung mit dem Zulauf für das Lösungsmittel verbunden. Ein weiterer Teflon-Hahn verhindert eine Vermischung von Elektrolyt und Lösungsmittel.

Diese Verrohrung endet in drei Normkugelschliffen KS 19, an die einerseits die beiden Bubbler (über die Verbindungsstücke) und andererseits auch die Referenzelektrode an das System angeschlossen werden. Der Vorteil dieser flexiblen Verbindungen besteht darin, dass Verspannungen innerhalb des Glasaufbaues vermieden werden. Außerdem trägt diese Konstruktion weiter zum modularen Gesamtkonzept des Aufbaus bei.

Übergangsstück & Bubbler

An zwei der oben beschriebenen Normkugelschliffe schließt zunächst je ein Übergangsstück an. Dabei handelt es sich um ein Teflon-Ventil, das an beiden Seiten über einen weiteren Normkugelschliff verfügt. Die Details kann man aus nachstehender Abb. 5.15 entnehmen.

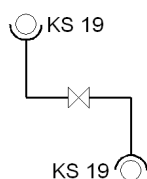


Abbildung 5.15: Um den Aufbau flexibler zu gestalten, wurden die Übergangsstücke nicht gerade sondern mit zwei rechtwinkligen Biegungen geplant. Dadurch wird es möglich, die angeschlossenen Bubbler entlang des sich daraus ergebenden Radius frei zu positionieren.

An die andere Seite des Übergangstückes schließt der jeweilige Bubbler an. Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten dargelegt wurde, dient dieser dazu, gelöste Gase aus der jeweiligen Flüssigkeit herauszuspülen. Die Konstruktion besteht aus einem handelsüblichen 100 ml Glas mit einem speziell angefertigten Schraubaufsatz. Dieser verfügt über die folgenden Anschlüsse:

- Gaszufluss: Dieser Anschluss endet in einer Fritte, die das einströmende Gas in feine Blasen zerlegt. Dadurch kann die reinigende Wirkung des Vorganges erzielt werden. Mit Schutzgas versorgt werden die Bubbler durch den Gasrechen (s. unten)
- Gasabfluss: Dieser Schraubanschluss wird an einen sogenannten Blasenähler (s. unten) geschraubt. Durch ihn entweicht das beim Bubbeln in die Flüssigkeit eingeblasene Gas.
- Nachfüll-Anschluss: Dieser ist durch einen Teflonschlauch mit der Vorratsflasche verbunden. Durch Überdruck des Schutzgases im Vorratsbehälter wird die Flüssigkeit durch diesen Anschluss in den Bubbler gefüllt. Um einen Überdruck zu verhindern, muss bei diesem Vorgang das Gasablassventil geöffnet sein.
- Normschliff zur elektrochemischen Zelle: Schließt man bei geöffnetem Zufluss den Abfluss, so bildet sich im Bubbler-Gefäß ein Überdruck, der die Flüssigkeit durch diese Steigleitung in die elektrochemische Zelle befördert. Um möglichst wenig der tlw. teuren Flüssigkeiten zu verschwenden endet dieses Rohr knapp über dem Boden des Bubbler-Gefäßes.

Mit Ausnahme des Normschliffes können alle Anschlüsse durch Teflonhähne verschlossen werden. Abb. 5.16(a) zeigt den Aufbau des Bubbler.

Vorratsbehälter

Der Aufbau der Vorratsflaschen ist analog zu dem der Bubbler. Auch hier wird eine handelsübliche Flasche (in diesem Fall mit einem Volumen von 1L) mit einem speziellen Aufsatz verwendet. Dies hat außerdem den Vorteil, dass die verwendete Elektrolytflüssigkeit bzw. das Lösungsmittel nicht umgeschüttet werden muss. Abb. 5.16(b) zeigt den Aufbau des Schraubaufsatzes für eine Standard-1L-Laborflasche.

Das Schutzgas aus dem Gasrechen wird durch einen Teflonschlauch in das Vorratsgefäß eingeleitet (Anschluss (1) in Abb. 5.16(b)). Ist der Abgas-Anschluss (2) geschlossen so baut sich ein Überdruck auf, der die Flüssigkeit über einen weiteren Teflonschlauch in den entsprechenden Bubbler drückt (Anschluss (3)). Alle drei Anschlüsse können durch Teflonhähne verschlossen werden. Wie auch bei den Bublern ist der Gas-Abfluss mit einem aufgeschraubten Blasenähler versehen.

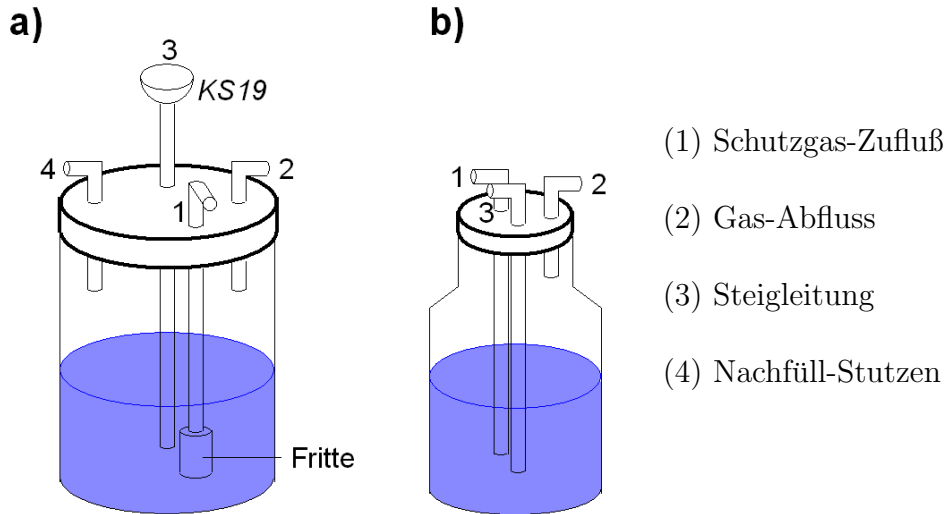


Abbildung 5.16: Schematischer Aufbau a) des Bubblers und b) des Schraubaufsatzes für eine 1L-Laborflasche

Referenzelektrode

Die Referenzelektrode wird durch ein etwa 10 cm langes Glasrohr mit der elektrochemischen Zelle verbunden. Der Anschluss erfolgt über den in Abb. 5.14 bereits erwähnten Normschliff. Die Konstruktion bedingt, dass auch der Abfluss aus der elektrochemischen Zelle durch diese Rohrleitung geführt wird. Der Aufbau der Halterung für die Referenzelektrode ist in Abb. 5.17 dargestellt:

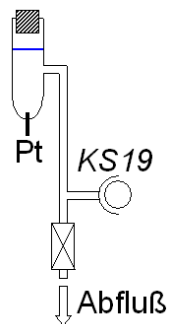


Abbildung 5.17: Aufbau der Referenzelektrode. Wenn die entsprechenden Hähne der Apparatur geöffnet sind, so steigt der Elektrolytspiegel in der Verrohrung zur Referenzelektrode gleichzeitig mit dem Flüssigkeitsspiegel in der elektrochemischen Zelle an.

Bei Erreichen der für Beschichtungsversuche verwendeten Füllhöhe ist auch das Volumen der Referenzelektrode gefüllt und mit der eigentlichen elektrochemischen Zelle über den Elektrolyten verbunden. Bei der Befüllung

ist darauf zu achten, den Verschluss der Referenzelektrode zu entfernen, da der sich aufbauende Druck ansonsten ein Ansteigen des Elektrolyten verhindert.

In den Boden der Referenzelektrode ist ein Platinkontakt in das Glas eingeblasen, über den die Zelle elektrisch kontaktiert werden kann. Alternativ dazu kann auch von oben durch einen weiteren Schliff eine geeignete Elektrode eingeführt werden. Für Versuche dieser Arbeit wurde eine Elektrode aus sogenanntem "glassy carbon" verwendet.

Um den Elektrolyt (oder das Lösungsmittel) aus dem gesamten System abzulassen öffnet man den am unteren Ende der Referenzelektrode befindlichen Teflonhahn. Der Anschluss ist mit einem Teflonschlauch versehen, der die Flüssigkeit in ein bereitgestelltes Becherglas leitet. Aus konstruktiven Gründen kann das Volumen innerhalb der Referenzelektrode auf diese Weise nicht entleert werden. Dafür ist es vielmehr nötig, diesen Teil vom restlichen Aufbau abzumontieren (beim Kugelschliff) und auszuleeren. Wird die Referenzelektrode nicht verwendet (z.B. in der galvanostatischen Messanordnung) so erfolgt die Entleerung durch Öffnen des Kugelschliffes unterhalb des Übergangstückes.

Sonstige Glasapparatur

Wie bereits in den vorangehenden Abschnitten mehrfach erwähnt, sind noch weitere Glaselemente in den Aufbau inkludiert: Der Gasrechen dient zur Verteilung des Schutzgases. Es handelt sich dabei einfach um eine Glasröhre (Länge ≈ 30 cm, Durchmesser ≈ 2 cm) mit einem Zu- und 5 Abgängen, die jeweils über einen Teflonhahn verfügen. Die Abgänge sind durch Silikonschläuche mit den beiden Bubbler und mit den beiden Vorratflaschen verbunden; ein Abgang bleibt frei. Der Zugang ist über zwei in Serie geschaltene Ventile (ein Grobventil zum sicheren Absperren und ein Nadelventil für die feine Durchflußkontrolle) mit der Gaszuleitung verbunden (vgl. Abschnitt 5.4.1).

An allen Stellen, an denen Abgase das System verlassen, wurde ein Blaszähler vorgesehen. Dieser hat die Aufgabe, Rückdiffusion von Gasen in die elektrochemische Apparatur zu verhindern. Außerdem ermöglicht er auf einfache Weise festzustellen, durch welchem der Gasablässe im Moment Gas strömt. Dadurch wird – besonders in der Einarbeitungsphase – die Bedienung der elektrochemischen Apparatur erleichtert.

5.4 Hilfssysteme

Aus den bisherigen Kapiteln wird klar, dass ein Betrieb der gesamten Anlage und im speziellen des elektrochemischen Zubaus nur in Verbindung mit einem Gasversorgungs- und Vakuumsystem funktionieren kann. Daher soll zunächst auf die verwendeten Gase und die entsprechenden Verrohrungen eingegangen werden. In einem weiteren Abschnitt werden dann die Vakuumsverrohrung sowie die eingesetzten Pumpen und Drucksensoren dargestellt.

5.4.1 Gasversorgungssystem

Abb. 5.18 zeigt das Gaspanel zur Versorgung der Anlage mit Stickstoff und Helium.

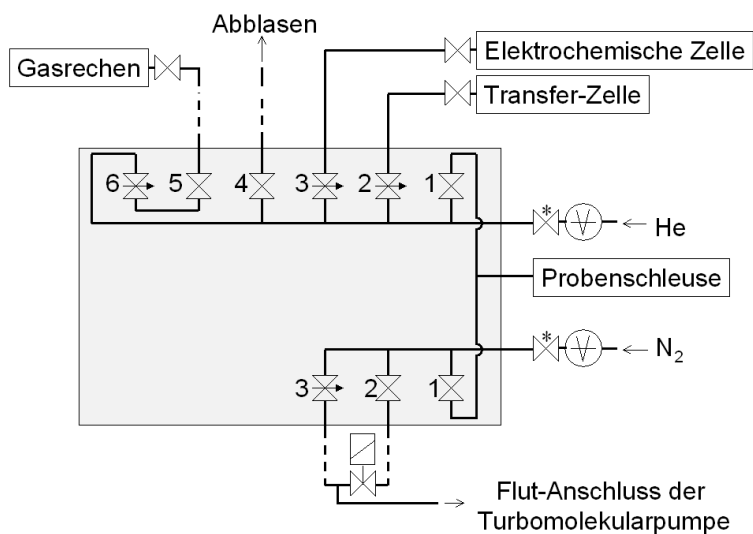


Abbildung 5.18: Panel zur Versorgung der Anlage mit He (oben) und N₂ (unten). Die Nummern beziehen sich auf die Erklärungen im Text; durchgezogene Linien symbolisieren Cu-Verrohrungen, strichlierte Linien Verbindungen durch Teflonschlauch.

(*)... Hauptventil und Druckminderer zum Einstellen des gewünschten Gasdruckes bzw. zum Absperren der Versorgung.

Während die Inertgase Stickstoff und Helium für eine routinemäßige Bedienung permanent erforderlich sind, wird Argon nur für den Betrieb der

Sputterquellen und Druckluft nur für die Bedienung der pneumatischen Ventile verwendet. Daher war es naheliegend, die notwendigen Ventile für die Handhabung des Stickstoffs und des Heliums in ein eigenes Panel zu integrieren, um die Übersichtlichkeit und damit auch die Bedienbarkeit zu verbessern. Die Ventile zur Handhabung von Argon und Druckluft sind hingegen an geeigneter Stelle direkt an der entsprechenden Verrohrung angebracht.

Um zu großen Gasverlust im Falle eines Lecks im Bereich des Gaspanels oder der Apparatur zu verhindern, wurde nach Gebrauch das jeweilige Hauptventil (in Abb. 5.18 mit einem Stern gekennzeichnet) geschlossen.

Stickstoff

Das für den Betrieb des XPS-Spektrometers am häufigsten benötigte Gas stellt N_2 dar. Es wird zum Fluten der Schleusenkammer und zum Belüften der Turbomolekularpumpe verwendet. Die Versorgung erfolgt aus dem Gas-system des Instituts mit der Reinheitsqualitätsklasse 5.0. Diese Bezeichnung bedeutet, dass das Gas mindestens zu 99.9990% aus reinem Stickstoff besteht. Über einen Druckminderer, der den Leitungsdruck von etwa 10 bar auf 1.4 bar reduziert, gelangt das Gas durch eine 6mm-Cu-Verrohrung in das Panel. Die Ventile der Stickstoffleitung auf dem Panel sind in Tab. 5.3 gemeinsam mit ihrer Bezeichnung, ihrer Nummer gemäß Abb. 5.18 und der Ventilart zusammengestellt:

Nr	Bezeichnung	Art des Ventils
1	Load Lock (N_2)	Absperrventil
2	Turbo Vent (grob)	Absperrventil
3	Turbo Vent (Gasballast)	Feindosierventil

Tabelle 5.3: Ventile auf dem Gaspanel zur Versorgung mit N_2

1. **Load Lock (N_2)**. Dieses Absperrventil ist durch ein Cu-Rohr direkt mit der Vorvakuumverrohrung der Schleusenkammer verbunden. Um Stickstoff in die Schleusenkammer einzulassen, muss daher auch das entsprechende Ventil zwischen Schleuse und Vorvakuum-Bereich (vgl. Abb. 5.22, Seite 87) geöffnet werden.
2. **Turbo Vent (grob)**. In Abschnitt 5.4.2 wird dargelegt, dass die Turbomolekularpumpe beim Ausschalten geflutet wird. Das in diesem Falle

von der Steuerelektronik geöffnete Magnet-Ventil ist durch einen Teflonschlauch mit dem Absperrventil am Panel verbunden.

3. **Turbo Vent (Gasballast)**. Um die Pumpleistung der Turbomolekularpumpe für He zu verbessern, besteht die Möglichkeit, zusätzlich zum gepumpten Gas einen geringen Gasballast durch die Pumpe strömen zu lassen (vgl. Abschnitt 5.4.2). Dieser wird durch das Feindosierventil eingestellt. Ein Teflonschlauch verbindet das Ventil mit dem T-Stück, das auf dem Flut-Stutzen der Turbomolekularpumpe sitzt.

Helium

Als Schutzgas im Bereich der Elektrochemie wird Helium verwendet. Da dieser Aufbau den einzigen Verbraucher darstellt, existiert keine institutsweite Versorgung mit He. Das Gas wird daher direkt aus einer 200 bar, 50L Flasche, die direkt im Labor in Reichweite des Spektrometers aufgestellt wurde, bezogen. Um jegliche Verunreinigung empfindlicher Elektrolyten zu verhindern, wurde auf entsprechende Qualität des Gases geachtet, und 6.0-Qualität verwendet. Analog zur oben beschriebenen Reinheit des Stickstoffs bedeutet dies eine Reinheit von mindestens 99.99990%. Der Flaschendruck wird durch den Flaschendruckminderer auf 0.1 bar reduziert und durch eine 6mm-Cu-Rohrleitung an das Panel weitergeleitet. Zur Verteilung des Heliums werden dort die folgenden Gasventile verwendet (vgl. Abb. 5.18):

Nr	Bezeichnung	Art des Ventils
1	Load Lock (He)	Absperrventil
2	Fluten Transfer Zelle	Nadelventil
3	Fluten ECH-Zelle	Nadelventil
4	Abblasen	Absperrventil
5	Gasrechen (grob)	Absperrventil
6	Gasrechen (fein)	Nadelventil

Tabelle 5.4: Ventile auf dem Gaspanel zur Versorgung mit He

1. **”Load Lock (He)”**. Analog zur in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Verrohrung kann die Schleusenkammer auch mit Helium geflutet werden. Diese Möglichkeit wurde jedoch nie benutzt, da das Fluten mit N₂

aus Kostengründen vorzuziehen ist. Das Absperrventil ist durch Cu-Verrohrung direkt an den Vorvakuumbereich der Schleusenverrohrung angeschlossen. Über diesen Anschluss besteht auch die Möglichkeit, die gesamte He-Verrohrung mit Hilfe der Vorvakuumpumpe zu evakuieren.

2. "**Fluten Transfer Zelle**". Dieses Nadelventil ist mit einem Absperrventil verbunden, das direkt an der Transferzelle sitzt (vgl. Abb. 5.22). Um die Transferzelle vor dem Beginn der elektrochemischen Untersuchung zu fluten, öffnet man das Absperrventil, wobei das Nadelventil ganz offen ist. Um das Aufsteigen der Elektrolytdämpfe in die Transferzelle zu verhindern, besteht die Möglichkeit einen Gasstrom durch die Transferzelle in die elektrochemische Zelle einzustellen. Dieser lässt sich mit Hilfe des Nadelventils fein regulieren (bei ganz geöffneten Absperrventil).
3. "**Fluten ECH-Zelle**". Die Verrohrung dieses Ventils ist analog zu der soeben beschriebenen. Auch dieses Nadelventil ist in Serie mit einem Absperrventil, das direkt an der Kammer sitzt. Als Zuleitung für diesen Anschluss zur elektrochemischen Zelle dient die Bypass-Leitung des Schieberventils (vgl. Abb. 5.22). Auch durch diese Leitung flutet während der Beschichtung He in die elektrochemische Zelle um das Aufsteigen der Dämpfe in das Ventil zu verhindern.
4. "**Abblasen**". Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 dargelegt, besteht die Notwendigkeit, überflüssigen Elektrolyten nach der elektrochemischen Behandlung von der Oberfläche der Probe abzublasen. Um den Druck bei diesem Vorgang besser unter Kontrolle zu haben, wurde der Abblasstutzen nicht durch den Gasrechen sondern durch ein eigenes Absperrventil versorgt. Dieses ist durch einen Teflonschlauch mit dem Glasaufbau verbunden.
5. "**Gasrechen (grob)**" sowie
6. "**Gasrechen (fein)**". Diese beiden in Serie verrohrten Ventile versorgen den Gasrechen. Der Durchfluß, der durch die Bubbler und die Vorratflaschen geleitet wird, kann durch das Nadelventil einjustiert werden. Das Absperrventil schließt die Versorgung der Glas-Apparatur.

Bei längerem Stillstand des elektrochemischen Zubaus ist darauf zu achten, dass die Absperrventile Nr. 4 und 5 geschlossen sind, da die Nadelventile

sowie die Hähne der Glasapparatur auch im vollständig geschlossenem Zustand nicht völlig dicht halten. Des weiteren wurde in solchen Fällen auch das Flaschenventil der He-Flasche geschlossen (entspricht dem Hauptventil, Abb. 5.18(*)).

Argon

Das Edelgas Ar wird ausschließlich zum Sputtern in der Präparationskammer sowie in der Analysenkammer verwendet. Da für diese Anwendung nur minimale Gasmengen benötigt werden, reicht eine 1 L Flasche, welche unter dem Spektrometer-Tisch angebracht ist. Abb. 5.19 zeigt die Ar-Verrohrung:

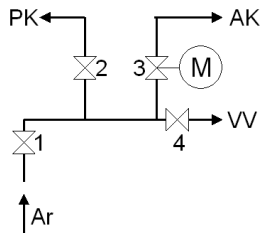


Abbildung 5.19: Ar-Verrohrung

VV ... zur Vorvakuum-Verrohrung (s. Abb. 5.22)

PK ... zur Sputterquelle der Präparationskammer

AK ... zur Sputterquelle der Analysenkammer

Die Zahlen beziehen sich auf die Erklärungen im Text.

Um die Ar-Leitung zu befüllen schließt man zunächst Ventil 1 und öffnet das Flaschenventil. Der Druck der Flasche erstreckt sich damit bis unter das Ventil 1. Danach schließt man das Flaschenventil und befüllt den Rest der Leitung durch Öffnen von Ventil 1. Während des Sputterns ist es keineswegs erforderlich, dass das Ventil der Flasche stets geöffnet ist. Vielmehr reicht der Druck in der Leitung zum Sputtern aus.

Wie viel Ar in die jeweilige Sputterquelle eingelassen wird, regeln – je nach Sputterquelle – das händisch zu bedienende Ventil 2 oder das durch einen PID-Regler kontrollierte Magnetventil (Nr. 3). In jedem Fall wählt man die Ventilstellung so, dass der am Kopf der Turbopumpe gemessene Druck $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ mbar beträgt. (vgl. Kapitel 6.2)

Um die Reinheit des Gases, welches in die Sputterquellen gelangt, garantieren zu können, besteht die Möglichkeit, die Ar-Leitung durch die Vorvakuum-pumpe zu evakuieren (Ventil 4). Nachdem die Leitung belüftet worden ist, stellt man Messbedingungen wieder her, indem man die Leitung mehrmals pumpt und wieder mit Ar befüllt.

Druckluft

Der Aufbau des Spektrometers bietet auch die Möglichkeit, Luftfedern an den 4 Ecken des Spektrometers in Betrieb zu nehmen um mechanische Schwingungen, die hochauflösende Messungen störend beeinflussen können, zu dämpfen. Da diese im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht benutzt wurden, soll auch nicht weiter auf diese Möglichkeit eingegangen werden. Die Verwendung der Druckluft beschränkt sich daher auf die Betätigung der pneumatischen Schieberventile.

Es ist anzumerken, dass diese Ventile von sich aus über keinen Mechanismus zu Öffnen bzw. Schliessen verfügen, sondern nur über je einen Druckluftstutzen für die beiden Bewegungen. Die Steuerung erfolgt dadurch, dass in der jeweiligen Leitung ein entsprechender Druck anliegt.

Das Druckluftpanel, auf dem auch die Schaltlogik für die Schieberventile realisiert ist (siehe Abschnitt 5.3.1, Seite 69), wird von Druckluft aus der hausinternen Druckluftleitung versorgt. Die impulsgesteuerten Magnetventile öffnen bzw. schliessen die Schieberventile. Der Absperrhahn in der Versorgungsleitung schließt die Leitung nicht nur ab, sondern entlüftet sie auch. Dadurch ist sichergestellt, dass es durch den Restdruck in der Leitung zu keiner Bewegung der Ventile kommt. Abb. 5.20 zeigt die Verrohrung:

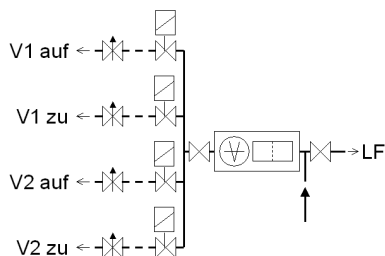


Abbildung 5.20: Druckluft-Verrohrung
 V1, V2 ... Schieberventile der Transferkammer
 LF ... zu den Luftfedern (nicht verwendet)

Der Druck wird von einem handelsüblicher Druckminderer mit eingebauten Manometer auf 6 bar eingestellt. Ein integrierter Schmutzfilter entfernt zusätzlich eventuelle Ölrückstände aus der Versorgungsleitung.

Die Magnetventile sind durch herkömmliche Druckluftschläuche mit den Dosierventilen verbunden. Diese werden so eingestellt, dass einerseits der Druck ausreicht, um die Schieberventile zu Öffnen und andererseits der Überdruck nicht zu hoch wird um ein zu heftiges Schliessen zu verhindern. Die Schieberventile sind durch Cu-Verrohrungen direkt mit diesen Dosierventilen verbunden.

5.4.2 Vakuumsystem

Vakuum wird üblicher Weise in verschiedene Qualitätsklassen eingeteilt: Im Bereich von 1000 bis 10^{-3} mbar spricht man von *Vor-Vakuum (VV)*, das in *Grob-Vakuum* (> 1 mbar) und in *Fein-Vakuum* (< 1 mbar) unterteilt werden kann. Den Druckbereich von 10^{-3} bis 10^{-8} mbar bezeichnet man als *Hoch-Vakuum (HV)*, den Bereich von 10^{-8} bis 10^{-12} mbar als *Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)* (nach [75]).

In Abb. 5.21 sind diejenigen Druckbereiche gemeinsam mit den jeweiligen Pumpen sowie mit den Druckmesszellen zusammengestellt, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind ([76], [77], [75]).

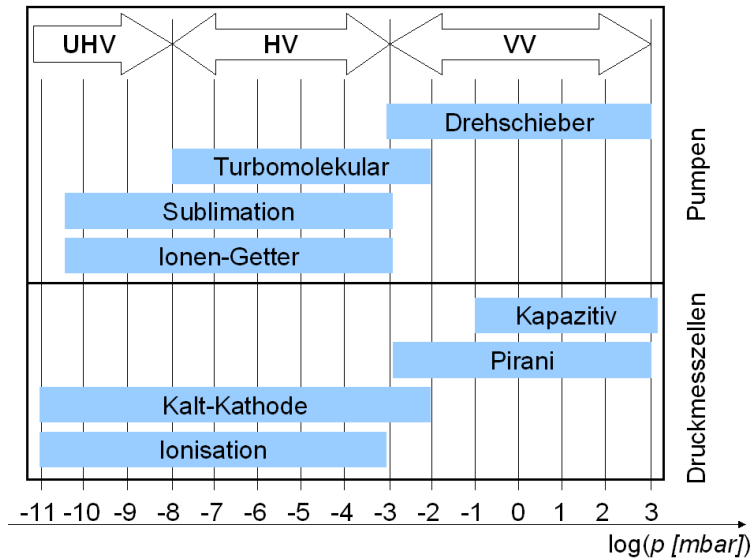


Abbildung 5.21: Druckbereiche, die für diese Arbeit von Bedeutung sind.

Man erkennt: Um den für die Durchführung der Messungen erforderlichen Druck ($p \approx 1 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Analysenkammer) aufrechtzuerhalten, ist der Einsatz von verschiedenen Pumpsystemen notwendig. In den folgenden Abschnitten soll zunächst die Funktionsweise und die Bedienung der verwendeten Pumpen sowie die entsprechende Verrohrung dargelegt werden. Weiters werden die verwendeten Drucksensoren und die Handhabung des Vakuumsystems bei der Durchführung von routinemäßigen Messungen beschrieben.

Im Buch von CHAMBERS [75] sind neben allgemeinen Informationen über Vakuum auch detaillierte Beschreibungen von Pumpen und Messzellen zu-

sammengestellt. Ein Anhang beschäftigt sich mit den für Vakuum-Elemente gebräuchlichen graphischen Symbolen (gemäß DIN 28 401). Die in den folgenden Abschnitten verwendeten Symbole richten sich nach diesen Vorgaben.

Verrohrung

Abb. 5.22 zeigt eine schematische Darstellung der Verrohrung.

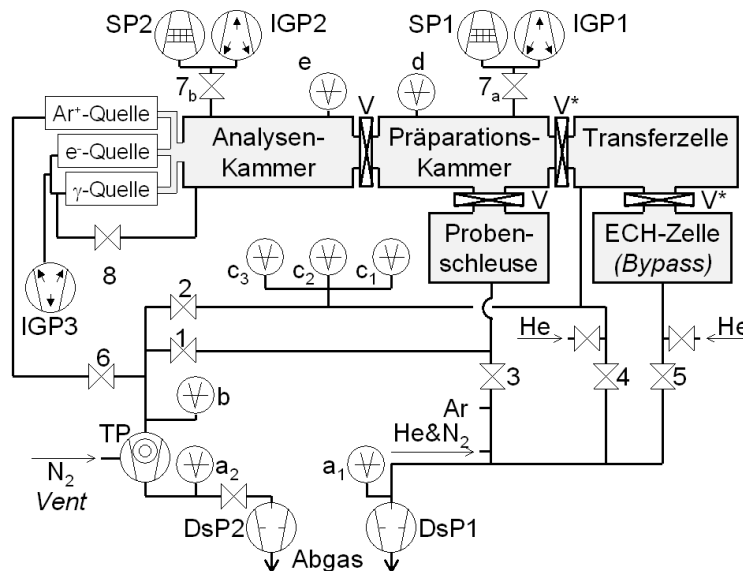


Abbildung 5.22: Vakuumverrohrung: Die Nummern beziehen sich auf Ventile, die Buchstaben auf Messröhren (Beschreibung im Text)

DsP ... Drehschieberpumpen, TP ... Turbomolekularpumpe,

IGP ... Ionen-Getter-Pumpen, SP ... Sublimationspumpen,

V ... Schieberventile zwischen den Kammern (* pneumatische Ansteuerung)

Die schematischen Symbole wurden aus [75] entnommen.

Man erkennt die folgenden Komponenten:

- Der Vorvakuumbereich wird von der Vorvakuumpumpe DsP1 evakuiert, den entsprechenden Druck zeigt Sensor a_1 . Um die Proben-schleuse mit Helium bzw. mit Stickstoff zu fluten, wird das entsprechende Gas vom Gasversorgungspanel (Abb. 5.18, Ventil 1) in den Vorvakuumbereich eingelassen. Öffnet man Ventil 3, so gelangt das Gas in die Proben-schleuse.

- Der oberhalb des "He&N₂" - Anschlusses befindliche Ar-Anschluss dient nicht zum Fluten der Vorvakuum-Verrohrung sondern umgekehrt zum evakuieren der Ar-Verrohrung. Durch Öffnen des entsprechenden Ventils (Abb. 5.19, Ventil 4), pumpt die Vorvakuumpumpe (bzw. nach Öffnen von Ventil 1 die Turbomolekularpumpe) die Ar-Verrohrung. Diese Vorgangsweise wird verwendet, um – speziell nach Servicearbeiten an der Ar-Flasche oder der Verrohrung – die Leitung von unerwünschten Gasresten zu befreien und so die Reinheit des Sputtergases sicher zu stellen.
- Auch die Anschlüsse zum Fluten der Transfer- und der elektrochemischen Zelle mit Helium (vgl. Abb. 5.18, Ventile 2 und 3) münden in die Vorvakuumverrohrung. Der Anschluss der entsprechenden Cu-Rohre erfolgte dabei unmittelbar oberhalb der Ventile 4 und 5, über die das Gas wieder abgepumpt wird.
- Ein Großteil der hier beschriebenen Verrohrung kann auch durch die Turbomolekularpumpe (TP) evakuiert werden (Sensoren *b* bzw. $c_1 - c_3$) und stellt dann einen Hoch-Vakuum-Bereich dar. Dabei ist zu beachten, dass ein Rohrstück nur entweder mit der Drehschieber- oder mit der Turbomolekularpumpe verbunden ist. Das bedeutet, dass Ventile 1 und 3 sowie 2 und 4 nicht gleichzeitig geöffnet sind. Ein gleichzeitiges Pumpen würde nämlich bewirken, dass das Öl aus der Vorvakuumpumpe in die HV-Verrohrung zurückdiffundiert und diese verschmutzt.
- Durch Öffnen von Ventil 6 wird eine Verbindung zwischen der Analysenkammer und der Turbomolekularpumpe hergestellt. Diese Leitung wird nur während der Ar-Sputterns in der Analysenkammer verwendet und bleibt ansonsten geschlossen.
- Die Drucksensoren $c_1 - c_3$ messen den Druck in verschiedenen Messbereichen und befinden sich an einer Rohrleitung, welche vom eigentlichen Spektrometer wegragt. Dadurch wird verhindert, dass die Sensoren während des Ausheizprozesses überhitzt werden.
- Die Evakuierung des Ultra-Hochvakuumbereiches erfolgt mit Hilfe der Ionen-Getterpumpen IGP1 und IGP2, die mit den Sublimationspumpen (SP1 bzw. SP2) parallel geschaltet sind; die Druckmessung erfolgt über die Messzellen *d* und *e*. Die Pumpen werden durch Öffnen der Ventile 7*a* bzw. 7*b* an das System angeschlossen.

Sowohl die Elektronenquelle als auch die Röntgenquelle werden zusätzlich über eine kleine Getter-Pumpe IGP3 differentiell gepumpt. Damit kann das Vakuum innerhalb der Quellen auch dann in einem sehr guten Bereich gehalten werden, wenn der Druck in der Analysenkammer geringfügig ansteigt (z.B. durch Ausgasen von Proben oder während des Sputterns). Die differentiell gepumpte Röntgenquelle ist durch Ventil (8) mit der Analysenkammer verbunden. Durch Öffnen dieses Ventils kann vermieden werden, dass ein Druckgefälle entsteht, welches die dünne Al-Folie (vgl. Kapitel 5.2.3) zwischen Röntgenquelle und Analysenkammer zerstört.

Verwendete Pumpen

Im Bereich des Vor- und Hochvakuums stehen eine Drehschieber- sowie eine Turbomolekularpumpe zur Verfügung.

Der Druck im UHV-Bereich wird von Sublimationspumpen und Ionen-Getter-Pumpen aufrechtgehalten. Im Unterschied zu den bisher aufgeführten Pumpen befördern diese jedoch kein Gas aus der Anlage sondern halten es vielmehr im Pumpenkörper zurück. Da diese Pumpentypen sich durch Edelgase (z.B. das zum Sputtern verwendete Ar), oder durch zu hohen Druck in der Anlage leicht belegen und dadurch an Pumpleistung verlieren, sind beim Sputtern in der Präparationskammer oder bei zu hohem Druck (etwa im Zuge des Ausheizens) die Ventile 7_a und 7_b zu den Pumpen (vgl. Abb. 5.22) zu schliessen.

Die Druckbereiche der hier vorgestellten Pumpen sind auch auf Seite 86 in Abb. 5.21 dargestellt; die Arbeitsweisen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

- **Drehschieberpumpe:** Sowohl die Probenschleuse als auch die Transferkammer befinden sich bei routinemäßiger Bedienung regelmäßig unter Umgebungsdruck. Um in diesem Druckbereich zu pumpen, steht eine Öl-Drehschieberpumpe zur Verfügung. Das Arbeitsprinzip dieser Pumpe besteht darin, dass sich ein exzentrisch montierter Rotor in einem zylindrischen Stator dreht. Zur Abdichtung ist der Stator mit Öl gefüllt. Daraus erkennt man, dass der minimale Arbeitsdruck dieser Pumpe beim Dampfdruck des verwendeten Öls liegt. Sie können typischer Weise bis etwa 10^{-3} mbar verwendet werden. Die Pumpzeit um von Umgebungsdruck an bis auf diesen Druck abzupumpen beträgt etwa 2 bis 3 Minuten.

In Abb. 5.22 sind die beiden verwendeten Drehschieberpumpen mit **DsP1** bzw. mit **DsP2** bezeichnet. Man erkennt, dass die Vorvakuumpumpen zweierlei Funktionen erfüllen: eine der Beiden (**DsP1**) dient als sogenannte "Roughing pump", welche die entsprechenden Vakuummkammer von Umgebungsdruck an evakuiert. Die mit **DsP2** bezeichnete Vorvakuumpumpe arbeitet hingegen als Vorpumpe zur Turbomolekularpumpe.

- **Turbomolekularpumpe:** Ist die Grenze von etwa 10^{-2} mbar erreicht, wird der jeweilige Rezepient durch die Turbomolekularpumpe weiter gepumpt. Die Funktionsweise dieses Pumpentyps besteht darin, dass das Gas durch mehrere schnell drehende Rotoren aus dem Hochvakuumbereich abgesaugt wird. Das so komprimierte Gas wird durch eine der Turbopumpe vorgeschaltene Vorvakuumpumpe (**DsP2**) abgesaugt.

Das Gas Helium bereitet aufgrund seines geringen Molekulargewichtes beim Pumpen Schwierigkeiten, da es nur schlecht komprimiert werden kann. Um die Pumpleistung zu erhöhen, wurde daher ein permanenter Stickstoff-Gasballast vorgesehen, der die Turbopumpe durchströmt. Das Feindosierventil (siehe Abb. 5.18(3), Seite 80) wird so eingestellt, dass der Vorvakuumdruck (gemessen am Sensor a_2) im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar liegt.

Die Turbomolekularpumpe dient jedoch nicht nur zum Evakuieren der Schleusen- und der Transferkammer. Sie wird auch während des Sputterns eingesetzt, um die Transferkammer bzw. die Ionenquelle der Analysenkammer zu evakuieren. Sind die entsprechenden Ventile zur Turbopumpe geöffnet (vgl. Abb. 5.22), so lässt man zum Sputtern so viel Ar in die Anlage ein, bis der Druck am Kopf der Turbopumpe den gewünschten Wert erreicht (vgl. Tab. 6.1 auf Seite 97).

Die Logik der Steuerung für die Turbomolekularpumpe sieht vor, dass diese bei jeder Abschaltung mit Schutzgas belüftet wird. Dabei wird ein Magnetventil von der Steuereinheit geöffnet (vgl. Abschnitt 5.4.1).

- **Sublimationspumpe:** Diese Pumpe besteht aus einer Zelle, in deren Zentrum sich ein Titan/Molybden Filament befindet. Wird dieses angeheizt, so entsteht Ti-Dampf, der sich an den Wänden der Zelle niederschlägt. Diese hochreaktive Schicht reagiert mit dem Restgas des Systems und bildet stabile Verbindungen (z.B. Titanoxid). Aus diesem

Funktions-Prinzip erkennt man, dass die Sublimationspumpe gesättigt ist, sobald das gesamte vorhandene Titan gebunden ist. Ist dies der Fall, so kann durch Heizen des Filaments eine neue Titanschicht aufgebracht und die Pumpe regeneriert werden. Die Bezeichnung der Sublimationspumpen in Abb. 5.22 lautet **SP**.

- **Ionen-Getter-Pumpe:** Zusätzlich zum Effekt der Sublimation benutzt die Ionen-Getter-Pumpe die Beschleunigung von geladenen Teilchen in einem Magnetfeld: Das Restgas wird zunächst ionisiert und die Ionenrümpfe werden dann auf die Getter-Oberflächen aus Titan beschleunigt. Die Pumpleistung resultiert aus zwei Effekten: einerseits werden die Ionen tief in diesen Oberflächen begraben und andererseits wird durch das Ionen-Bombardment Titan von diesen Oberflächen abgesputtert und bedeckt bereits adsorbierte Gasteilchen. Die Ionen-Getter-Pumpen sind in Abb. 5.22 mit **IGP** bezeichnet.

Druckmessung

Je nach Druckbereich werden für die Druckmessung verschiedene physikalische Phänomene ausgenutzt. Tab. 5.5 fasst die verwendeten Drucksensoren gemeinsam mit den jeweiligen Messprinzipien zusammen.

Position	Symbol	Messprinzip	Messbereich
Vorvakuum-Pumpe DsP1	(a ₁)	Pirani	10 ⁻³ – 1000 mbar
Vorvakuum-Pumpe DsP2	(a ₂)	Pirani	10 ⁻³ – 1000 mbar
Turboheader*	(b)	Ionisation	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻³ mbar
HV-Verrohrung	(c ₁)	Kapazität	0.1 – 1100 mbar
HV-Verrohrung	(c ₂)	Pirani	10 ⁻³ – 1000 mbar
HV-Verrohrung	(c ₃)	Kalt-Kathode	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻² mbar
Präparationskammer*	(d)	Ionisation	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻³ mbar
Analysenkammer	(e)	Ionisation	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻³ mbar

Tabelle 5.5: Verwendete Drucksensoren.

Die verwendeten Symbole wurden im vergangenen Kapitel eingeführt (Abb. 5.22).

* ... Die Messungen in (b) und (d) erfolgen mit der selben Messzelle, die an die jeweilige Vakuumkammer umgesteckt werden muss.

Im Folgenden sollen die Messprinzipien kurz dargelegt werden (nach [76] und [77]).

- **Pirani-Messzelle:** Innerhalb gewisser Grenzen ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen druckabhängig. Diese physikalische Erscheinung stellt das Messprinzip der Pirani-Messröhre dar. Man verwendet dafür ein mit konstantem elektrischen Strom beheiztes Filament mit großem Temperaturkoeffizienten. Ändert sich der Druck, so führt dies zu einer Änderung der Temperatur und damit zu einer Änderung des gemessenen Widerstandes. Das Filament stellt einen Zweig einer Wheatstoneschen Brücke dar, die bei Drücken $< 10^{-4}$ abgeglichen wurde. Steigt der Druck, so wird die Brückenschaltung verstimmt und Ausgangssignal kann abgenommen werden. Es steht in logarithmischen Zusammenhang mit dem Druck.
- **Ionisations-Messzelle:** Die von einer Glühkathode emittierten Elektronen ionisieren vorhandene Gasmoleküle. Ein Magnetfeld zwingt die Elektronen, sich auf Spiralbahnen von der Kathode zur Anode zu bewegen. Dadurch wird sichergestellt, dass auch bei geringer Gasdichte eine genügende Anzahl von ionisierenden Stößen die Entladung aufrechterhalten. Die entstehenden positiv geladenen Ionen liefern das Messsignal. Wird der Emissionsstrom I_e der Elektronen durch eine Regelschaltung konstant gehalten, so steht der Ionenstrom I_+ in linearen Zusammenhang mit dem Druck.
- **Kapazitive Messzelle:** Diese einfach aufgebaute und sehr robuste Messzelle verwendet die druckbedingte Deformation einer Membran. Eine integrierte Elektronik wandelt die Änderung der Kapazität in ein Gleichspannungssignal um. Aus diesem Aufbau ergibt sich, dass das Messsignal linear mit dem zu messenden Druck zusammenhängt.
- **Messzelle mit Kalt-Kathode:** Das Messprinzip dieses Typs gleicht dem der Ionisationsmesszelle. Die Elektronen werden jedoch durch eine Gasentladung ausgelöst, welche durch das Anlegen einer Hochspannung erzeugt wird. Da dieser Zellentyp kein heißes Filament aufweist, welches durchbrennen könnte, gelten Kalt-Kathoden-Messröhren als sehr robust und widerstandsfähig.

Vakuum-Rack

Die Steuereinheiten aller in den vergangenen Abschnitten beschriebenen Pumpen und Messzellen sind im Vakuum-Rack zusammengefasst, das in diesem

Abschnitt dargestellt wird. Abb. 5.23 zeigt eine schematische Darstellung.

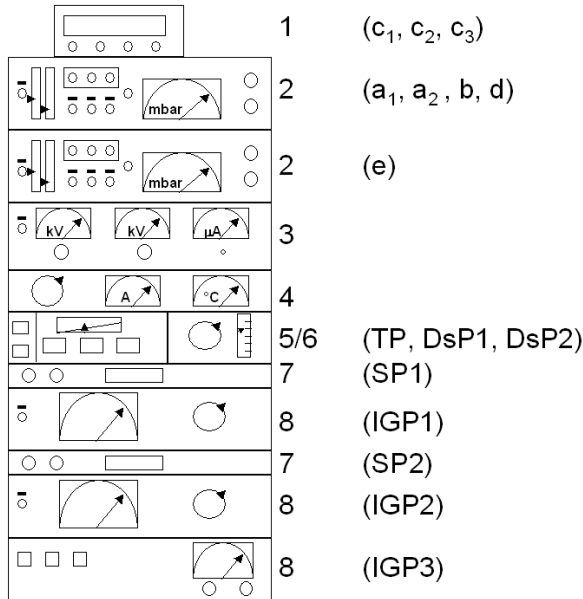


Abbildung 5.23: Das Vakuum-Rack beinhaltet neben den Anzeigen aller Drucksensoren auch die Ansteuerung der Pumpen. Die verwendeten Abkürzungen und Symbole entsprechen Abb. 5.22 (Seite 87); die Zahlen den Erklärungen im Text.

1. Das Messgerät *MaxiGauge* der Firma *Pfeiffer Vakuum* steuert die Messzellen $c_1 - c_3$ im Hoch-Vakuum-Bereich der Anlage. Wie bereits in Tab. 5.5 dargestellt wurde, sind die einzelnen Messzellen für verschiedene Druckbereiche ausgelegt; eine Druckanzeige außerhalb dieses Bereiches macht keinen Sinn bzw. kann die betroffene Messzelle auch beschädigen. Das Steuergerät kann so eingestellt werden, dass einzelne Messzellen nur dann eingeschaltet werden, wenn der Druck, gemessen an einer anderen Messzelle, in einem definierbaren Bereich liegt. In unserem Fall wurde der Schalterpunkt für die Kalt-Kathoden-Messröhre c_3 bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, gemessen am Sensor c_2 , eingestellt. Ein weiteres Charakteristikum des *MaxiGauge* besteht darin, dass Schalterpunkte definiert werden können, bei denen ein Relais im Gerät geöffnet bzw. geschlossen wird. Insgesamt stehen 6 Relais zur Verfügung. Diese wurden dafür verwendet, die pneumatischen Schieberventile zu sperren, falls der Druckunterschied zu groß ist. (vgl. Tab. 5.2, Seite 69).
2. Das Steuergerät für die Ionisations-Messzellen in der Präparationskammer und in der Analysenkammer (b, d und e) verfügt außer der analogen

Anzeige des Drucks im Bereich $10^{-3} - 10^{-11}$ mbar auch die Möglichkeit, den emittierten Elektronenstrom zwischen den Einstellungen 0.1 mA, 1 mA oder 10 mA zu variieren. Je niedriger der zu messende Druck ist, desto höher wählt man den Strom. Außerdem verfügen die Steuergeräte ebenfalls über die Möglichkeit, Schaltpunkte zu definieren. Diese werden dazu benutzt, um die Röntgenquelle im Falle eines zu hohen Druckes in der Analysenkammer zu deaktivieren ($P_{\text{schalt}} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Weiters befinden sich auch die Anzeigen für den Vorvakuum-Druck (Sensoren *a* und *b*) auf diesem Steuergerät.

3. Das Kontrollgerät für die Sputterquelle der Präparationskammer verfügt neben den Reglern für die Beschleunigungsspannung und die Fokussierung der Ionen analoge Anzeigen für die diese beiden Größen (jeweils 0 – 10 kV) sowie für den Probenstrom (0 – 500 μA bzw. 0 – 100 μA).
4. Die Ansteuerung für den heizbaren Probenhalter wurde im Zuge dieser Arbeit nicht verwendet
5. Das Steuergerät der Turbomolekularpumpe zeigt die Drehzahl der Pumpe an. Die Knöpfe dienen dem Starten der Pumpe.
6. An Ausheiz-Steuerung kann man die Heizzeit sowie die Heiztemperatur einstellen. Um das Ausheizen effektiv zu gestalten, regelt die Steuereinheit die Heiztemperatur sowohl nach der herrschenden Temperatur im Ausheizkasten als auch nach dem herrschenden Druck am Sensor *b*. Übersteigt dieser Druck den Wert von 10^{-5} mbar, so wird die Heizung vorübergehend deaktiviert.
7. An der Ansteuerung für die Sublimationspumpen kann man die Sublimationsdauer (typisch 2 min) sowie eines von drei Filamenten auswählen.
8. Die Ansteuerung für die Ionen-Getter-Pumpen zeigt auf einer multifunktionalen analogen Anzeige wahlweise den Druck in der Pumpe, die anliegende Spannung oder den Strom an. Diese Pumpen sind gegen Überlast dadurch geschützt, dass sie sich bei einem gewissen Strom automatisch ausschalten. Diese Sicherung muss beim Start der Pumpe deaktiviert werden, da in den ersten Sekunden des Betriebs ein verhältnismäßig hoher Strom fließt.

Kapitel 6

Bedienung des Elektronenspektrometers

Die Bedienung des Elektronenspektrometers soll im Folgenden anhand exemplarischer Routinetätigkeiten beschrieben werden. Die Reihenfolge entspricht dabei der Reihenfolge, in der die Tätigkeiten normalerweise durchgeführt werden. Alle Bezeichnungen von Ventilen, Pumpen und Drucksensoren beziehen sich auf Abschnitt 5.4.2; Abb. 5.22 auf Seite 87 liefert einen Überblick.

6.1 Einschleusen von Proben

Um Proben in das System einzuschleusen geht man wie folgt vor:

1. Zunächst schließt man Ventil (1) zur Turbopumpe und deaktiviert die Vorvakuumpumpe $DsP1$. Dadurch erreicht man, dass die Schleuse mit keiner Pumpe in Verbindung steht.
2. Um die Schleuse zu fluten öffnet man zunächst Ventil (3). Nun kann mit Hilfe des entsprechenden Flut-Ventils am Gaspanel (Ventil 1 in Abb. 5.18, Seite 80) Stickstoff oder Helium in die Schleuse eingelassen werden.
3. Erreicht der Druck in der Probenschleuse Umgebungsdruck (Messzelle a_1), so kann die Schleusentür geöffnet und die Probe eingesetzt werden. Danach schließt und verriegelt man die Schleusentür. Die Stickstoffzufuhr wird am Gaspanel deaktiviert.

4. Nach dem Einschalten der Vorvakuumpumpe DsP1 beginnt der Pumpprozess.
5. Erreicht der Druck die Größenordnung von 10^{-2} mbar, so schließt man Ventil (3) und öffnet vorsichtig Ventil (1), wobei man sich vergewissert, dass Ventil (2) zur Transferkammer geschlossen ist. Die Schleuse wird nun von der Turbomolekularpumpe evakuiert.
6. Erreicht der Druck etwa 10^{-7} mbar (gemessen am Sensor *b*) so kann das Schieberventil zur Präparationskammer geöffnet und die Probe eingeschleust werden. Nach erfolgtem Schleusen schließt man das Schieberventil.

6.2 Ar⁺-Sputtern in der Präparationskammer

Diese wird – im Unterschied zur Sputterquelle in der Analysenkammer – nicht zur Tiefenprofilierung verwendet, sondern ausschließlich zur Vorreinigung von Proben (z.B. vor der elektrochemischen Beschichtung). Dementsprechend kann mit dieser Quelle auch ein höherer Strom und damit ein stärkerer Materialabtrag erzielt werden.

Das Prinzip des Ar-Sputterns besteht darin, dass das Gas zunächst ionisiert wird und die Ionen dann durch ein elektrisches Feld auf die Probe beschleunigt werden. Dazu muss zunächst Ar-Gas in die Sputterquelle – und damit in die Präparationskammer – gefüllt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Ionen-Getter-Pumpen durch Edelgase wie z.B. Argon sehr leicht belegt werden und die Pumpleistung dadurch nachhaltig beeinträchtigt wird (vgl. Abschnitt 5.4.2). Daher wird vor dem Beginn des Sputterns das Ventil (7a) zur Getter-Pumpe der Präparationskammer geschlossen und die Kammer ausschließlich über die Turbomolekularpumpe durch die Schleusenkammer gepumpt. Das bedeutet, dass sowohl das Ventil (1) zwischen Turbomolekularpumpe und Schleuse als auch das Schleusenventil geöffnet ist. Um die Pumpleistung zu erhöhen, schließt man die Ventile (2) und (6).

Hat man den gewünschten Ar-Druck eingestellt (gemessen am Sensor *b*) so regelt man zunächst die Beschleunigungsspannung $U_{\text{Beschleunigung}}$ auf einen geeigneten Wert. Um den Materialabtrag zu optimieren, wählt man schließlich die Fokussierungsspannung U_{Fokus} so, dass der Sputterstrom I_{P} maximal wird. Tab. 6.1 liefert eine Zusammenstellung der typischen Einstellungen für den Betrieb der Sputterquelle.

Ar-Druck	in der Größenordnung von 10^{-6} mbar (gemessen am Kopf der Turbomolekularpumpe, Sensor <i>b</i>)
$U_{\text{Beschleunigung}}$	≈ 4 bis 5 kV
U_{Fokus}	so, dass der $I_{\text{P}} \rightarrow \text{MAX}$ (typischer Wert: $U_{\text{Fokus}} \approx U_{\text{Beschleunigung}} - 1$ kV)
I_{P}	≈ 10 bis $50 \mu\text{eV}$, je nach eingestelltem Ar-Druck

Tabelle 6.1: Typische Einstellungen für den Betrieb der Ar-Sputterquelle in der Präparationskammer.

6.3 Elektrochemische Beschichtung

Um die Probe aus der Präparationskammer in die elektrochemische Zelle und zurück zu transferieren geht man wie folgt vor:

1. Zunächst muss die Transferzelle durch Öffnen von Ventil (2) mit Hilfe der Turbopumpe evakuiert werden. Erst wenn ein Druck – gemessen mit Messzelle c_3 – kleiner als 10^{-5} mbar erreicht ist, kann das pneumatische Schieberventil zwischen Präparations- und Transferkammer geöffnet werden¹. Mit Hilfe des Wobble-Sticks stellt man die Probe nun auf die horizontale Transferschiene.
2. Die Transferschiene wird nun in die Transferkammer zurückgezogen und die Probe wird an die senkrechte Schiene übergeben. (vgl. Kapitel 5.1 ab Seite 50).
3. Nun schließt man sowohl das Schieberventil zwischen Transfer- und Präparationskammer als auch Ventil (2) und flutet die Transferzelle mit He durch Öffnen des entsprechenden Ventils am Gaspanel. (Abb. 5.18, Ventil 2)
4. Übersteigt der Druck in der Transferzelle 1000 mbar (Messzelle c_1), so kann das untere Schieberventil geöffnet werden¹. Die Probe wird in die elektrochemische Zelle geschoben und dort beschichtet. Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, wird ein Gasstrom durch die elektrochemische

¹ Dieser Grenzwert für den Druck ist auch in den Öffnungsmechanismus des Ventils implementiert: Solange der Soll-Druck nicht erreicht ist, ist das Ventil blockiert (vgl. auch Kapitel 5.3.1 ab Seite 67 und Tabelle 5.2 (Seite 69)).

Zelle geführt um das Aufsteigen diverser Verunreinigungen zu verhindern. Das geschieht über sowohl den Bypass des Schieberventils als auch durch die Transferzelle. (Abb. 5.18, Ventile 2 und 3).

Die elektrochemische Beschichtung kann entweder im potentiostatischen oder im galvanostatischen Modus erfolgen. In Kapitel 7 wird genauer auf die verwendeten elektrochemischen Parameter eingegangen.

5. Nach der Beschichtung werden die Reste des Elektrolyten von der Probe entfernt. Dazu wird zunächst die restliche Flüssigkeit abgeblasen. In einem weiteren Schritt wird der Elektrolyt abgelassen und ein geeignetes Lösungsmittel in die Zelle eingefüllt (vgl. Abschnitt 5.3.2). In dieses wird die Probenoberfläche mehrmals eingetunkt und wieder abgeblasen. Sind die Elektrolytreste besonders hartnäckig, so kann es sich als notwendig erweisen, das Lösungsmittel zu wechseln und weitere Spülungen vorzunehmen. Es besteht auch die Möglichkeit, die Probe direkt in den Strahl zu bewegen und so abzuspülen. Nach der Reinigung muss die Probe durch weiteres Abblasen getrocknet werden.
6. Nach dem elektrochemischen Prozess hebt man die Probe zurück in die Transferzelle und schließt das Schieberventil. Wie in Kapitel 5.3.1 dargestellt, ist auch für das Schließen der Ventile ein Sicherungsmechanismus implementiert: Die beiden Schieberventile können nur dann geschlossen werden, wenn die entsprechende Lineardurchführung sich am rechten bzw. oberen Anschlag befindet.
7. Durch Öffnen von Ventil 4 beginnt die Evakuierung der Transferzelle mit der Vorvakuumpumpe.
8. Erreicht der Druck an der Messzelle c_2 10^{-2} mbar, so kann Ventil 4 geschlossen und Ventil 2 geöffnet werden. Es erfolgt die Evakuierung mit Hilfe der Turbomolekularpumpe.
9. Das Schieberventil zur Präparationskammer lässt sich ab einem Druck von 10^{-5} mbar (gemessen an Sensor c_3) öffnen. Die Probe kann nun in die Präparationskammer und von dort weiter in die Analysenkammer transferiert werden. Nach dem Transfer schließt man das Schieberventil wieder.

6.4 Das Analysen-Rack

In diesem Abschnitt wird das Rack, in dem die Steuereinheiten für alle Komponenten der Analysenkammer untergebracht sind, dargestellt. Die Bedienung der einzelnen Einschübe wird dann in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Das Analysen-Rack ist in Abb. 6.1 dargestellt.

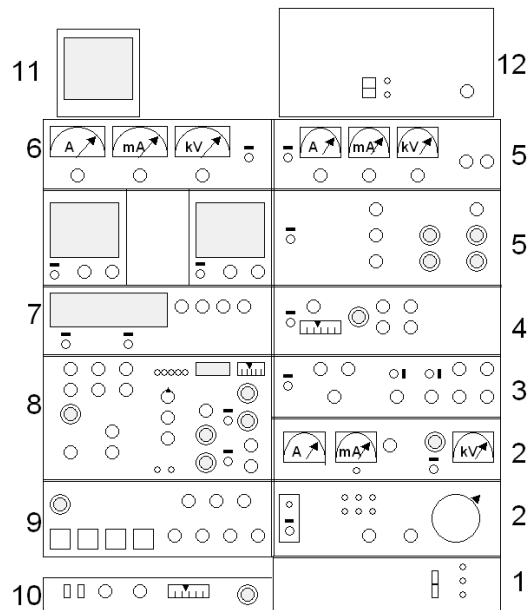


Abbildung 6.1: Das Analysen-Rack. Die Nummern beziehen sich auf die Erklärungen im Text.

Man erkennt die folgenden Komponenten:

1. **Hochspannungs-Versorgung** für den Betrieb der elektromagnetischen Linsen der Elektronen-Säule.
2. **Versorgung der Röntgenquelle:** Neben dem Hauptschalter der Versorgung und den Sicherungen sind hier auch die Anzeigen für den Filamentstrom I_{fil} (in A), für den Emissionsstrom I_e (in mA) und für die Anodenspannung U_a (in kV) eingebaut. U_a kann durch einen stufenlosen Regler im Bereich 0 – 15kV eingestellt werden, für I_e stehen die Einstellungen $I_e = 5, 10, 20, 34, 40$ und 63 mA zur Verfügung, die jeweils konstant gehalten werden. Ein Feinregler ermöglicht auch Einstellungen zwischen diesen Werten. Außerdem befindet sich in diesem

Einschub auch der Wasserwächter, der die Röntgenquelle im Falle mangelnder Kühlwasserversorgung abschaltet (vgl. Abschnitt 5.2.3).

3. **Kontrollgerät für die Spektrometerspannungen** Von den zahlreichen Einstellungen wurde im Laufe dieser Arbeit nur die Linsenspannung U_L (siehe Abb. 5.10 auf Seite 65) verändert.
4. **Kontrollgerät der Channeltrons** Die hier eingestellten Werte für die Spannungen an den Channeltrons müssen für Routinemessungen nicht verändert werden.
5. **Steuergeräte der Ionen Quelle** Die Versorgungseinheit beinhaltet die Einstellmöglichkeiten sowie die Anzeigen für den Filament-Strom $I_{\text{fil}}^{\text{ion}}$ im Bereich 0 bis 5 A, für den Emissionsstrom I_e^{ion} (0 bis 10mA) sowie für die angelegte Spannung U^{ion} (0 bis 5 kV). Über weitere Regelknöpfe kann die Fokussierung sowie der Durchmesser des Strahls verändert werden.

Die Raster-Kontrolle beinhaltet Regler zur Einstellung der Vergrößerung sowie der Verschiebung des Ionen-Bildes.
6. **Steuergerät der Elektronenquelle** Wie bei den anderen in den Punkten (2) und (5) dargelegten Quellen des Systems kann auch hier der Filamentstrom $I_{\text{fil}}^{\text{el}}$, der Emissionsstrom I_e^{el} und die anliegende Spannung U^{el} eingestellt werden.
7. **Steuergerät für den Photomultiplier** Auf einer multifunktionalen digitalen Anzeige kann außer der Spannung am Photomultiplier auch der Probenstrom und die momentane Spektrometer-Spannung abgelesen werden.
8. Die **Scan-Kontrolle** steuert die Rasterung der Probe durch den Ionen- bzw. Elektronenstrahl.
9. **Ansteuerung für die magnetischen Linsen** Einzustellen sind hier der Fokus sowie die Stigmation des Elektronenstrahls. Um ein Elektronenbild zu erhalten, ist die Spannung wie am Steuergerät der Elektronenquelle (Pkt. 6) einzustellen.
10. **PID-Regler** für die Ansteuerung des Magnetoventils zur Versorgung der Ionenquelle mit Ar. Die PID - Einstellungen wurden für eine maximale Stabilität bei minimalem Überschwingen optimiert und müssen

daher nicht mehr verändert werden. Der Sollwert für den Druck wird mit Hilfe eines Potentiometers eingestellt.

11. **Monitor:** An diesem können Elektronen- bzw. Ionenbilder betrachtet werden. Die Ansteuerung erfolgt durch die Scan-Kontrolle (Pkt. 8)
12. **Motor Kontrolle:** Dieses Steuergerät versorgt die Schrittmotoren, mit denen die Probenposition in der Analysenkammer bewegt werden kann. (vergl. Kapitel 5.2.3)

6.5 Ar⁺-Sputtern in der Analysenkammer

Zusätzlich zur Sputterquelle in der Präparationskammer, die hauptsächlich zur Reinigung der Proben verwendet wird, steht eine weitere Ar⁺-Ionen-Quelle in der Analysenkammer zur Verfügung, mit deren Hilfe Tiefenprofile aufgenommen werden können. Die Bedienelemente sind in das Analysen-Rack (Abb. 6.1) integriert. Um die Sputterquelle in Betrieb zu nehmen, geht man wie folgt vor:

1. Zunächst muss sichergestellt werden, dass die Ionen-Quelle von der Turbomolekularprobe gepumpt wird. Das erreicht man durch Öffnen von Ventils (6).
2. Im Unterschied zur Sputterquelle in der Präparationskammer wird der Ar-Fluss nicht von Hand, sondern durch ein Magnetoventil, das durch einen PID-Regler angesteuert wird, geregelt. Dadurch ist es möglich, auch über längere Zeiten konstante Sputterraten zu erzielen. Um Ar einzulassen, schaltet man den PID-Regler ein (Nr. 10 am Rack). Dieser vergleicht nun den Druck am Sensor (*b*) mit einem Sollwert und regelt die Stellung des Ventils entsprechend nach. Ein typischer Wert für den Ar-Druck ist $P = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

3. Nun werden die notwendigen Einstellungen am Steuergerät (Nr.5 am Rack) vorgenommen: Man wählt die folgenden Einstellungen:

$$U^{\text{ion}} \approx 4 \text{ kV} \quad I_{\text{fil}}^{\text{ion}} \approx 3 \text{ A} \quad I_{\text{e}}^{\text{ion}} \approx 5 \text{ mA}$$

4. Sobald man die Extraktionsspannung auf 100% stellt, erscheint ein Ionen-Bild der Probe auf dem Bildschirm.

5. Der Fokus und für der Strahldurchmesser werden jetzt so eingestellt, dass das Bild der Probe scharf erscheint.
6. Am Raster-Kontrollgerät wählt man die Vergrößerung und die Feinjustierung der Strahlposition nun so, dass die gesamte Probe am Bild zu sehen ist und das Bild möglichst vollständig ausfüllt. Dafür kann es sich u.U. als notwendig erweisen, die Probe geeignet zu drehen.
7. Um den Sputterabtrag zu optimieren, feinjustiert man die Einstellung des Fokus und des Strahldurchmessers so, dass das Signal (gemessen auf der Multifunktionsanzeige (7)) maximal wird. Ein sinnvoller Wert für den Probenstrom beträgt etwa $1 \mu\text{A}$.

6.6 Handhabung der Röntgenquelle

Die Röntgenquelle ist auf mehrere Arten geschützt: Ein Starten ist nur dann möglich, wenn

- ... ein hinreichender Kühlwasserdurchfluss durch das System (vgl. Kapitel 5.2.3) gegeben ist und der Durchfluss-Sensor aktiviert ist;
- ... der Druck in der Analysenkammer unterhalb von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar liegt;
- ... das Tor zum Analysen-Rack geschlossen ist;
- ... der Drehknopf zur Regelung der Anodenspannung am linken Anschlag steht;
- ... sich der Wahlschalter zur Einstellung des Emissionsstroms in der Stellung "START" befindet. Nur in dieser Einstellung wird I_e nicht konstant gehalten.

Sind all diese Bedingungen erfüllt, so kann die Quelle gestartet werden. Man beobachtet zunächst ein Ansteigen des Filament-Stroms I_e . Erreicht dieser den vorgegebenen Wert von 5 A, so erhöht man zunächst die Anodenspannung U_a langsam auf etwa 5 kV. Man beobachtet ein gleichzeitiges Ansteigen der Emission. (Die Feinregelung des Emissionsstroms befindet sich in der Minimal-Stellung.) Hat sich I_e stabilisiert, so kann der Wahlschalter um eine Position – auf $I_e = 5 \text{ mA}$ – weitergedreht werden. Nun erhöht man die Anodenspannung auf ihren Sollwert von 15 kV. Danach dreht man den

Emissionsstrom auf den gewünschten Wert sowie die Feinregelung auf Maximum. Es wird nun der eingestellte Emissionsstrom von der Steuerelektronik konstant gehalten. Für die Messungen dieser Arbeit wurde bei der Verwendung der Al K_α -Anregung ein Emissionsstrom von 40 mA gewählt; für die Mg K_α -Anregung 18 mA.

Beim Herunterfahren der Röntgenröhre geht man in der umgekehrten Reihenfolge vor: Zunächst reduziert man I_e durch Drehen an der Fein- und der Grobregelung auf etwa 5 mA, dann dreht man die Anodenspannung so lange zurück, bis der Filament-Strom leicht ansteigt. Nun kann man den Wahlschalter des Emissionsstroms in die Startposition stellen und dann die Anodenspannung auf Null reduzieren. Durch Betätigung eines Kipp-Schalters wird die Anlage schliesslich ausgeschaltet.

6.7 Aktivierung der Elektronenquelle

Um Elektronenspektren aufzunehmen muss im ersten Schritt die Quelle aktiviert werden. Dazu wählt man auf der Ansteuerung der Elektronenquelle (6) eine Spannung von 10 kV. Um das LaB₆-Filament nicht unnützlich zu belasten, dreht man den Filamentstrom nur sehr langsam auf. Sollte – bei völlig zurückgedrehtem Regler – ein Emissionsstrom auftreten, so handelt es sich um einen Überheizungs-Effekt des Filaments. Man dreht den Filamentstrom dann zurück und wartet, bis die Emission abklingt. So steigert man den Filamentstrom bis auf 1.8 A. Ist das Filament im Gleichgewicht, so sollte kein Emissionsstrom detektierbar sein, solange der entsprechende Regler auf "0" steht. Ist dieser Zustand erreicht, so kann der Emissionsstrom auf etwa 0.2 mA einjustiert werden.

In einem weiteren Schritt aktiviert man das Linsen-System (9). Hier muss zunächst die Spannung ebenfalls auf 10 kV eingestellt werden. Sobald man die Linsen der Elektronensäule aktiviert, sollte am Monitor ein Bild erscheinen. Dieses kann fokussiert und geeignet vergrößert werden. Die Helligkeit des Bildes wird dabei durch die Spannung am Photomultiplier vorgegeben (typischer Wert: 600 V). Um den Photomultiplier nicht zu überlasten, ist darauf zu achten, das Sichtfenster der Analysenkammer zu verdecken.

6.8 Aufzeichnung von Spektren

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Messungen mit Hilfe eines von der Firma *VG Scientific* vertriebenen Programms, welches auf einer PDP 11 lief, ausgeführt. Im Zuge dieser Arbeit erfolgte jedoch die Umstellung auf eine modernere Software auf Windows-Basis. Bei beiden Systemen ist die prinzipielle Vorgangsweise bei der Aufzeichnung von Spektren die selbe und soll kurz dargestellt werden:

Vor jeder Messserie empfiehlt es sich zunächst, das Spektrometer auf maximale Intensität zu optimieren. Dazu aktiviert man zunächst den sogenannten *Bar Graph*. Dieser Modus, der zur Kalibrierung des Spektrometers dient, zeigt für eine einstellbare konstante Energie das an den Channeltrons anliegende Elektronensignal an. Man bringt die Probe in die Messposition und verstellt die Position der Probe und die Linsenspannung so lange, bis das Signal ein Maximum annimmt.

Nach dieser Optimierung kann die eigentliche Messung eingestellt werden. Dies erfolgt in zwei Schritten:

- In den **Experiment Einstellungen** definiert man zunächst die Art der Röntgenanregung (Al K_α oder Mg K_α) und die Anzahl der *Level*, die angibt, wie oft das gesamte Messprogramm ausgeführt wird sowie die Wartezeit zwischen den Levels. Die Messung mehrerer Levels wurde insbesondere für die Durchführung von winkelabhängigen Messungen verwendet, wobei für jedes Level ein anderer Winkel eingestellt wurde. (vergl. Kapitel 7, Tab. 7.4 und Tab. 7.6)
- In den **Regionen Einstellungen** wird das Messprogramm definiert: Es besteht aus mehreren Energiebereichen (*Regions*), die jeweils mit einer bestimmten Schrittweite E_{st} und einer bestimmten Pass-Energie E_{pass} gemessen werden. Für jeden aufgenommenen Energiewert wird dabei die *Dwell Time* T_{dwell} lange gemessen. Eine weitere Einstellmöglichkeit stellt die Anzahl der *Scanns* S dar, die angibt, wie oft ein einzelnes Spektrum gemessen wird. Durch Aufsummieren der einzelnen Scanns verbessert sich das Signal-Rauschverhältnis. Die Zeitdauer die für eine Region benötigt wird, kann durch $T_{Reg} \approx S \cdot T_{dwell} \cdot E_{st} \cdot \Delta E$ abgeschätzt werden, wobei mit ΔE die Größe des Energiebereiches bezeichnet wurde.

Das Messprogramm besteht üblicher Weise zunächst aus einem Überblicksspektrum. Dieses dient dazu, die in der Probe vorkommenden Elemente zu

bestimmen. Folgende Einstellungen sind typisch für ein Überblicksspektrum:

$$S = 1, \quad T_{\text{dwell}} = 100\text{ms}, \quad E_{st} = 1\text{eV}, \quad E_{\text{pass}} = 100\text{eV},$$
$$\Delta E = \begin{cases} 0 \dots 1400\text{eV} & \text{für Al } K_{\alpha}\text{-Anregung} \\ 0 \dots 1200\text{eV} & \text{für Mg } K_{\alpha}\text{-Anregung} \end{cases}$$

Aus diesem Überblicksspektrum können die Energiebereiche bestimmt werden, in denen die interessierenden Peaks liegen. Diese werden nun mit höherer Auflösung gemessen. Typische Einstellungen sind etwa

$$S = 10, \quad T_{\text{dwell}} = 500\text{ms}, \quad E_{st} = 0.1\text{eV}, \quad E_{\text{pass}} = 20\text{eV}, \quad \Delta E \approx 10\text{eV}$$

Bei der Wahl der Einstellungen ist darauf zu achten, dass sich nicht nur der gesamte Peak im Energiefenster befinden muss, sondern auch ein hinreichend großes Stück des inelastischen Untergrundes. Nur dann ist es möglich, einen realistischen Untergrundabzug und in der Folge eine realistische Peakfläche für die weitere Auswertung zu errechnen (vgl. Abschnitt 2.5).

Kapitel 7

Durchführung von Messungen

In diesem Kapitel wird auf die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen im Detail eingegangen. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Vorbereitung der Proben vor der elektrochemischen Beschichtung. In weiteren Kapiteln werden die Ergebnisse, welche für die verschiedenen untersuchten Schichtsysteme erzielt wurden, dargelegt.

7.1 Probenpräparation

Die Vorbereitung der Proben erfolgt in den folgenden Schritten:

- **Montieren:** Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 auf Seite 50 dargelegt wurde, handelt es sich bei den für die Messungen dieser Arbeit verwendeten Proben-Substraten um etwa $10 \times 10 \times 1$ mm große Metallplättchen, welche mit Hilfe eines UHV-tauglichen 2-Komponenten-Epoxydharz-Klebers auf den Probenhalter aufgeklebt werden.
- **Kontaktieren:** Da für die Durchführung von elektrochemischen Versuchen der elektrische Kontakt zwischen dem Probenhalter und der Probe entscheidend ist, wird die Probe routinemäßig nach dem Aufkleben und Trocknen zusätzlich mit Silberlack kontaktiert und zur Überprüfung wird der Übergangswiderstand bestimmt.
- **Schleifen & Polieren:** Um die für die Beschichtung benötigte glatte und saubere Oberfläche zu erhalten, bearbeitet man die Probe zunächst

auf einer **Struers** LaboPol-4 Schleifmaschine. Dazu werden SiC-Schleifpapiere mit Körnungen von 500 bis 4000 mesh verwendet. Die Mesh-Zahl M bezeichnet die Anzahl von Maschen pro inch in einem Sieb, durch das das Korngemisch der Schleifstoffe auf das Papier aufgebracht wird. Je größer M ist, desto feiner das Schleifpapier. In der folgenden Tabelle sind die Mesh-Zahlen gemeinsam mit den resultierenden mittleren Korngrößen D zusammengestellt.

$M[1/\text{in}]$	$D[\mu\text{m}]$
500	31
1000	18
1200	15
2400	10
4000	5

Tabelle 7.1: Bezeichnungen der verwendeten Schleifpapiere. Die Angabe der Mesh-Zahl M zur Bezeichnung von Schleifpapieren entspricht dem *FEPA*-Standard (*Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs*). (aus [78])

Nach dem Schleifen werden die Substrate in einem weiteren Arbeitsschritt auf der selben Maschine poliert. Dazu kommen MD-Dac Fließe zum Einsatz, welche mit DP-Spray, der polykristalline Diamantsplitter mit einer Korngröße von $1\mu\text{m}$ enthält, behandelt worden sind.

- **Ar-Sputtern:** Nach dem Schleifen und Polieren werden die Substrate mit Wasser und Aceton abgespült und in das Spektrometer transferiert. Dort entfernt man die restlichen Verunreinigungen der Oberfläche, wie z.B. adsorbiertes Wasser und organische Verbindungen, durch Sputtern mit Argon-Ionen. Je nach verwendetem Substrat und Grad der Verunreinigung ergeben sich mit den in Abschnitt 6.2, Seite 96 sowie Tab. 6.1 dargestellten Einstellungen Sputter-Zeiten von 2 bis 10 Minuten.

Die Reinheit der Proben wird anschließend durch Aufzeichnung von Leer-Spektren überprüft, wobei besonderes Augenmerk auf die Regionen des Sauerstoffs ($O1s \approx 531$ eV Bindungsenergie) und des Kohlenstoffs ($C1s \approx 286$ eV Bindungsenergie) gelegt wird. Gegebenenfalls wiederholt man die Sputter-Reinigung so lange, bis keinerlei Verunreinigungen detektiert werden können.

7.2 Abscheidung von MgB_2 auf Ag

Als erste Versuchsreihe, welche mit dem neu aufgebauten elektrochemischen Zubau durchgeführt wurde, wurde die Abscheidung von Magnesium-di-Borid untersucht. Motiviert wird diese Abscheidung durch die Verwendung von MgB_2 als Supraleiter, dessen Sprungtemperatur ($T_c \approx 39\text{K}$) nicht nur höher als für andere intermetallische Verbindungen (z.B. Nb_3Ge , $T_c \approx 23\text{K}$) liegt, sondern auch die Voraussagen der gängigen Theorie zur Beschreibung der Supraleitung (*BCS*-Theorie) übersteigt [79].

7.2.1 Verwendeter Elektrolyt

Folgende Abb. 7.1 zeigt die beiden Voltagramme für die Abscheidung von Magnesiumborid aus wässrigem und aus nicht-wässrigen Elektrolyten:

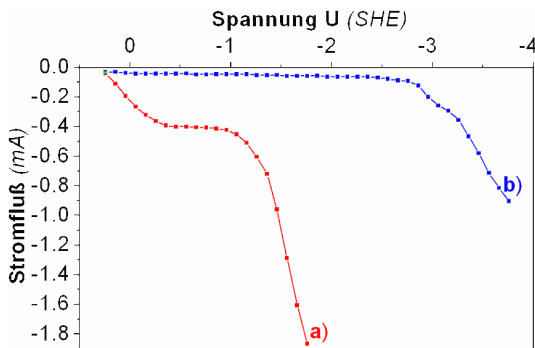
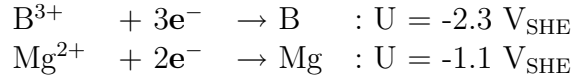


Abbildung 7.1: Voltogramm der MgB_2 -Abscheidung (aus [79]):
a) aus wässrigen Elektrolyten
b) aus nicht-wässrigem Elektrolyten auf DMSO-Basis.

Man erkennt, dass im Falle der Abscheidung aus dem wässrigen Elektrolyten (a) der Strom bei $U \approx -1.5 \text{ V}_{\text{SHE}}$ stark ansteigt. Gleichzeitig kommt es zu einer kräftigen Gasentwicklung an der Elektrode. Dieses Verhalten kann der Zersetzung des Wassers zugeschrieben werden (vergl. Abschnitt 3). Es ist nicht möglich, die Elemente Magnesium und Bor aus wässriger Lösung abzuscheiden, da es zu einer Zersetzung des Elektrolyten kommt (vgl. Spannungsreihe in Kapitel 3 und [80]). In [79] wird jedoch die elektrochemische Abscheidung von Magnesiumborid aus einem komplexen, wässrigen Elektrolyten beschrieben.

Eine Alternative stellt die Verwendung von wasserfreien Elektrolyten z.B. auf der Basis von *Di-Methyl-Sulph-Oxid* (kurz *DMSO*) dar. In diesem Fall findet die elektrochemische Reaktion bei $U \approx -3.4 \text{ V}_{\text{SHE}}$ statt, eine Zersetzung des Elektrolyten kann nicht beobachtet werden (vergl. Voltogramm

(b)). Für die Abscheidung ist jedoch zu beachten, dass für die beiden Metalle unterschiedliche Abscheidungspotentiale gelten:



Es ist daher nicht möglich, MgB_2 direkt aus einem einfachen Elektrolyten abzuscheiden. Zur Abscheidung bestehen 3 Möglichkeiten:

- Interkallation von Bor in abgeschiedene Magnesiumfilme
- Gleichzeitige Co-Deposition von Bor und Magnesium
- Formation eines Magnesium/Bor-Komplexes ($\text{Mg}^{2+} + \text{B}^{3+}$) und elektrochemische Abscheidung aus diesem Komplex.

Im Zuge dieser Versuchsreihe wurde die Abscheidung aus dem Komplex studiert, auf die sich auch das in Abb. 7.1b) gezeigte Voltagramm bezieht. Auch von [79] wurde dieses System sowohl für wässrige als auch für nicht-wässrige Elektrolyten untersucht. In Abschnitt 7.3.1 wird genauer auf die Grundlagen der Abscheidung aus Komplex-Elektrolyten eingegangen.

In folgender Zusammenstellung ist die Zubereitung des Elektrolyten beschrieben. *PT/1* bezeichnet dabei die komplexbildende Substanz *Tetra-Buthyl-Amonium-Bor-Tetrafluorid* ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$).

500 mg	MgCl_2	(Pulver)
320 mg	H_3BO_3	(Pulver)
1630 mg	PT/1	(Pulver)
100 mL	DMSO	(flüssig)
$\Rightarrow c \approx 50 \text{ mM}$		

Tabelle 7.2: Herstellung des Elektrolyten zur Abscheidung von MgB_2 . *PT/1* bezeichnet einen Komplexbildner. Die drei weißlichen Pulver werden durch ca. 1 Stunde Rühren im Ultraschallbad im Lösungsmittel aufgelöst.

Nachdem die drei pulverförmigen Substanzen im DMSO gelöst sind, erhält man einen etwas zähflüssigen, leicht gelblichen Elektrolyten. Die Abscheidungen werden im galvanostatischen Modus durchgeführt, wobei ein Strom von $I=160 \mu\text{A}$ verwendet wird. Die Beschichtungszeit beträgt 3 Minuten.

Nach der elektrochemischen Beschichtung folgt die *in-situ* Abwaschung zunächst mit DMSO. Das Reinigen der Probe gestaltet sich jedoch schwierig, da Reste des zähflüssigen Lösungsmittels auf der Probe zurückbleiben. Diese werden in einem weiteren *in-situ*-Reinigungsschritt mit Aceton (Reinheit *p.a.*) abgewaschen.

7.2.2 Spektren

Für die Abscheidung der MgB_2 -Schichten wird als Substrat ein Silber-Plättchen mit einer Fläche von etwa 10×10 mm verwendet. Der Vorteil bei der Verwendung von Silber liegt neben der leichten Reinigung des Substrates auch in der Tatsache, dass sich die Silber-Linien nicht mit den Linien der abgeschiedenen Schicht überlagern. Folgende Abb. 7.2 zeigt das Spektrum einer gereinigten Silber-Probe.

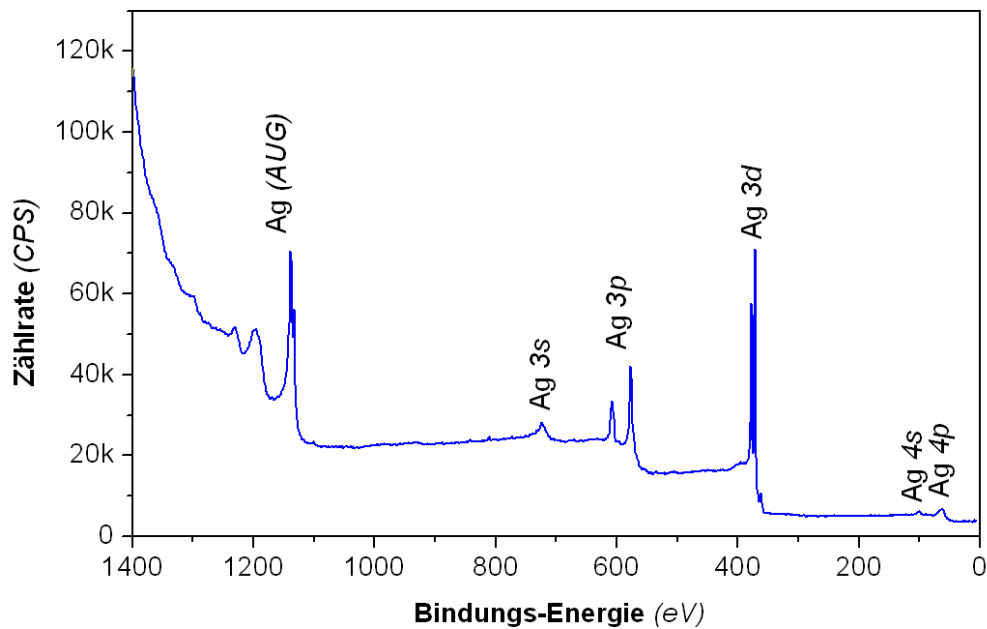


Abbildung 7.2: Spektrum des gereinigten Silber-Substrats. Die verwendeten Symbole wurden in Kapitel 2.1 eingeführt.

($E_p = 200$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 5 \times 100$ ms, Blende: 15° , $I = 40$ mA Al K_α)

Man erkennt keinerlei Verunreinigungen. Nach dem elektrochemischen Versuch findet man auf der Probe eine weiße inhomogene Kruste. Diese kann auch durch kräftiges Abwaschen mit DMSO und/oder Aceton nicht entfernt werden. Da man für MgB_2 eine schwarze Schicht erwartet [79], kann man daraus schließen, dass es sich nicht um die gewünschte Schicht sondern um oxidiertes Magnesium handelt. Dieser Verdacht wird auch durch die Spektren bestätigt. Abb. 7.3 zeigt das Überblickspektrum direkt nach der Beschichtung sowie nach 5 Min Sputtern. Man erkennt außer Magnesium und Bor auch noch die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Fluor auf der Pro-

be. Bei all diesen Verunreinigungen handelt es sich um Rückstände aus dem Elektrolyten.

Vergleicht man die Probe vor und nach dem Sputtern, so erkennt man, dass der Mg-Peak deutlich an Intensität gewinnt, während besonders das Kohlenstoff- sowie das Sauerstoff-Signal schwächer werden. Das bedeutet, dass sich die Verunreinigungen auf der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht befinden. Auf der gesputterten Probe zeigt sich außerdem das Silbersignal des Substrats.

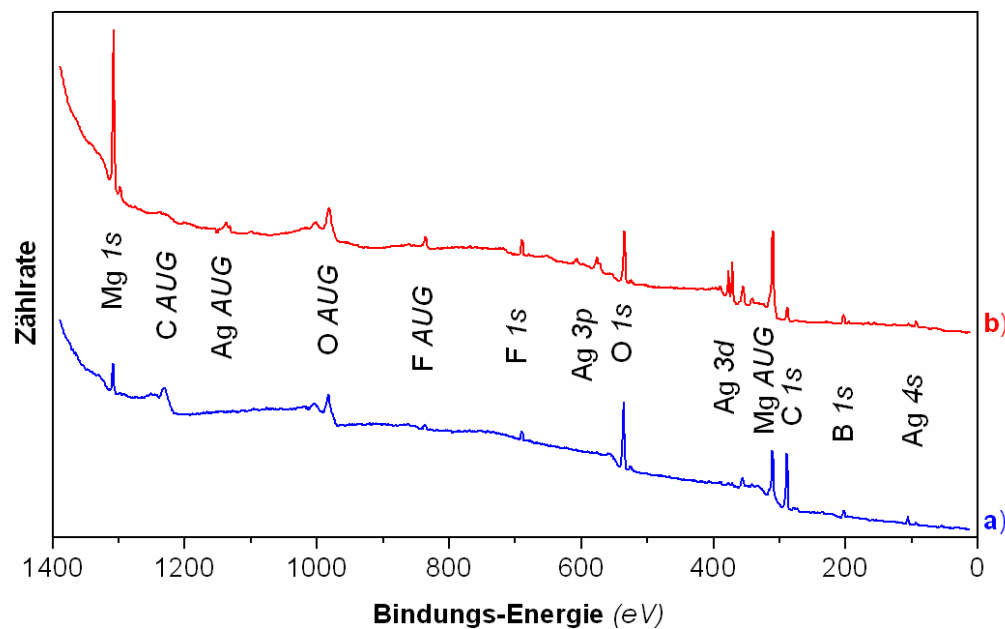


Abbildung 7.3: Spektrum der MgB₂-beschichteten Probe direkt nach der Beschichtung (a) sowie nach 5 Minuten sputtern (b). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben.

($E_p = 100$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 10 \times 100$ ms, Blende: 15° , $I = 40$ mA Al K_α)

Die Schlussfolgerung aus den Spektren in Abb. 7.3 besteht darin, dass MgB₂ zwar abgeschieden werden kann, die Reste des Elektrolyten, welche genauere Analysen des Schichtaufbaus und der Zusammensetzung der Schicht behindern, jedoch durch die Wasch-Prozedur nicht hinreichend entfernt werden. Die starke Oxidation der Oberfläche der Schicht lässt weiters darauf schließen, dass entweder die verwendeten Chemikalien nicht die benötigte Reinheit aufweisen oder bei der elektrochemischen Beschichtung selbst die Schutzgasatmosphäre zu viele Verunreinigungen enthält.

Betrachtet man die Peakpositionen in Abb. 7.3 so erkennt man eine Verschiebung in Folge von elektrischen Aufladungen. So findet man für den Mg 1s-Peak einen Energiewert von 1308 eV, welcher mit den Werten aus der Literatur (1303 eV für reines Mg [81], 1303.9 eV für MgO [82] und 1304 eV für MgB₂ [79]) zu vergleichen ist. Die Aufladung beträgt also etwa 4 eV, wodurch eine genauere Aussage über die chemischen Bindungszustände sowie die Approximation der einzelnen Spektren unmöglich wird.

7.3 Abscheidung von Ag/Au auf Cu

Nach den wenig erfolgreichen Versuchen, welche in Abschnitt 7.2 beschrieben sind, bestand der Bedarf nach einem einfacher handhabbaren Abscheidungs-system. Es wurde in weiteren Versuchsreihen die elektrochemische Abscheidung von Weißgold aus einem Elektrolyten auf cyanidischer Basis untersucht. Diese ist, im Unterschied zu den im vergangenen Abschnitt dargestellten Systemen, wohl bekannt und wird auch in Industrie und Technik routinemäßig angewandt z.B. um dekorative oder funktionelle Schichten herzustellen [83]. Trotz mehrjähriger Erfahrung ist der exakte Mechanismus der Abscheidung sowie der Aufbau der ersten Monolagen nicht vollständig erforscht. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Fragestellungen durch die Durchführung von XPS-Studien zu klären.

Die Beschichtungen werden ausschließlich galvanostatisch durchgeführt, wobei sich ein Strom von $I=10$ mA als optimal herausstellt. Als Substrat wird zunächst ein Kupfer-Plättchen, in weiteren Versuchsreihen (Abschnitt 7.4 ab Seite 127) Stahlblech verwendet.

7.3.1 Verwendeter Elektrolyt

Der für die Weißgold-Abscheidung verwendete cyanidische Elektrolyt wurde von den Auftraggebern dieser Arbeit bereitgestellt und wie folgt hergestellt:



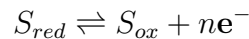
wobei die Konzentrationen im Bereich $c_{\text{Ag}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ M, $c_{\text{Au}} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ M und $c_{\text{CN}} \approx 0.2$ M gewählt werden.

Liegen Silber- oder Goldionen in einer Lösung mit Cyanid-Ionen im Überschuss vor, so bilden sich Komplexe entsprechend der Gleichgewichtskonzentrationen aus (Abschnitt 3.1 in [84]):

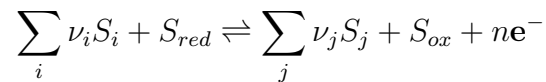


Für die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Bedingungen zeigt sich, dass die $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ und $\text{Au}(\text{CN})_3^{2-}$ - Komplexe in höchster Konzentration vorliegen, die Konzentration der Metallionen jedoch sehr gering ist. Die elektrochemische Abscheidung kann daher nicht durch Reduktion von Ag^+ und Au^+ -Ionen erfolgen, sondern muss über den entsprechenden Komplex funktionieren. Der chemische Mechanismus wird im Folgenden dargelegt.

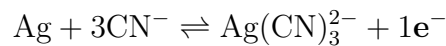
Wie bereits in Kapitel 3 (Gl. (3.1), Gl. (3.2)) dargelegt wurde kann eine elektrochemische Reaktion als



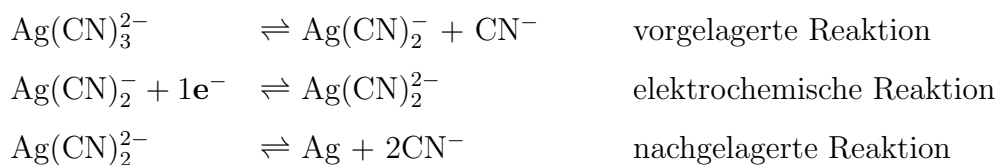
angeschrieben werden. Im Allgemeinen sind jedoch nicht nur die elektrochemisch aktiven Spezies S_{red} und S_{ox} beteiligt, sondern auch andere Stoffe S_i , die ihrerseits in vor- oder nachgelagerten Reaktionen umgesetzt werden (vgl. Abschnitt 1.2.5 in [84]). Obige Gleichung verallgemeinert sich so zu



wobei mit ν_i die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten bezeichnet werden. Mit Hilfe dieser Relation kann die im Falle der Silberabscheidung geltende Gesamtreaktion ¹



in drei Teilreaktionen zerlegt werden:



¹für die Abscheidung aus dem Gold-Komplex gilt ein ähnlicher Reaktionsablauf

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist durch die langsamste Einzelreaktion gegeben. Es handelt sich um eine typische Reaktionshemmung wie sie bereits in Abschnitt 3 auf Seite 30 dargestellt worden ist.

Ein weiterer Vorteil dieses Elektrolyten neben der mittlerweile routinemäßigen Verwendung besteht in der Tatsache, dass als Lösungsmittel zur Reinigung der Proben nach der Beschichtung destilliertes Wasser verwendet werden kann. So können Reste des Elektrolyten effektiver entfernt werden als mit dem zähflüssigen DMSO (vgl. Abschnitt 7.2.1).

7.3.2 Überblick-Messungen

Abb. 7.4 zeigt das Leerspektrum des Kupfer-Bleches nach der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Reinigung.

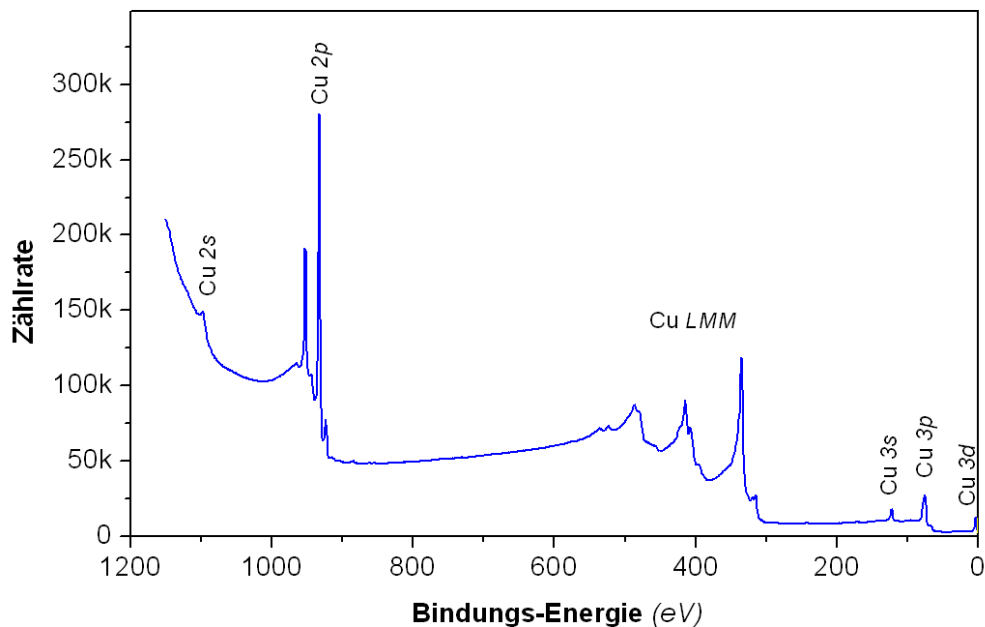


Abbildung 7.4: Spektrum des gereinigten Kupfer-Blechs.

($E_p = 200$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 1 \times 100$ ms, Blende: 15° , $I = 18$ mA Mg K_α)

Man erkennt, dass bereits nach kurzer Reinigung durch Ar-sputtern ($T \approx 5$ Minuten, $I_{sputter} \approx 30 \mu A$) keinerlei Verunreinigungen auf der Probe detektiert werden können.

Auf einem solchen Substrat kann die elektrochemische Beschichtung durchgeführt werden. Es zeigt sich bereits nach sehr kurzen Beschichtungszeiten

ein optisch gut sichtbarer, matt silbriger Niederschlag auf dem Substrat.

Anhand dieses optischen Eindrucks kann man feststellen, dass es sich um eine homogene Schicht ohne erkennbare Flecken oder Verschmutzungen handelt. Vergleicht man Proben nach verschiedenen langen Beschichtungszeiten ($\tau = 1$ bis 20 Sekunden) so erkennt man keinen quantitativen Unterschied. Offensichtlich findet die Abscheidung der Schicht so rasch statt, dass sich bereits nach einer Sekunde (der kürzesten untersuchten Beschichtungszeit) eine geschlossene Schicht ausbilden kann. Abschnitt 7.3.3 geht auf die Abhängigkeit der Spektren von der Beschichtungszeit genauer ein.

Abb. 7.5 zeigt die Gesamtspektren nach 1 und 20 Sekunden Beschichtungszeit.

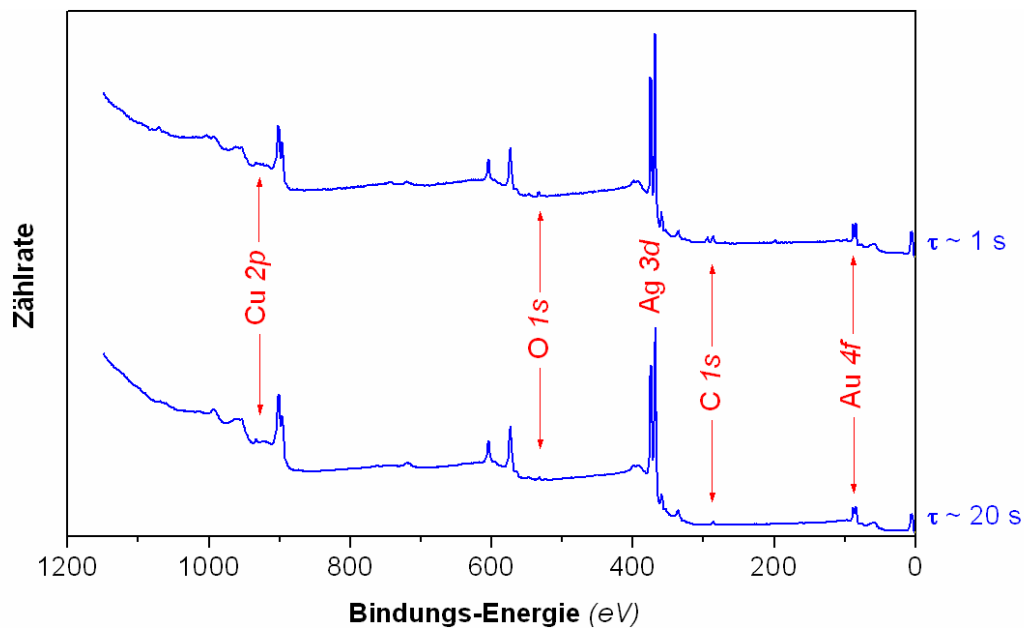


Abbildung 7.5: Überblicksspektrum nach 1 Sekunde (oben) und 20 Sekunden (unten) Abscheidung ($I=10\text{mA}$). Jene Energiebereiche, welche zur weiteren Auswertung herangezogen wurden, sind hervorgehoben.

($E_p = 100$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 10 \times 100$ ms, Blende: 22° , $I = 18$ mA Mg K_α)

Man erkennt die folgenden Elemente auf der Probe:

- Deutlich dominiert wird das Spektrum von den Peaks des Silbers. Der für die weitere Auswertung herangezogene Energiebereich ist der des 3d-Peaks, bei dem es sich um den stärksten Silberpeak handelt.
- Das zweite durch die elektrochemische Beschichtung aufgebrauchte Element ist Gold. Man erkennt, dass es im Vergleich zu Silber nur ein schwaches Signal liefert. Der für die weitere Auswertung herangezogene Energiebereich ist der des 4f-Peaks.
- Das Signal des Kupfer-Substrats, welches für die Auswertung des Schichtaufbaues von Bedeutung ist, ist auch für kurze Beschichtungszeiten nur schwach vorhanden. Der genauer ausgewertete Energiebereich ist der des 2p-Übergangs, bei dem es sich um den stärksten Peak des Kupfers handelt.
- Die Verschmutzung der Schicht durch Sauerstoff und Kohlenstoff kann als minimal angesehen werden. Es gelingt also, durch die *in-situ* durchgeführte Abwaschung in der elektrochemischen Zelle (vergl. Kapitel 5.3.2 ab Seite 71) die abgeschiedene Schicht von den Resten des Elektrolyten zu reinigen. Der ausgewertete Energiebereich ist der jeweilige 1s-Peak.

Vergleicht man die beiden in Abb. 7.5 dargestellten Spektren miteinander, so erkennt man trotz der unterschiedlichen Beschichtungszeiten keinen qualitativen Unterschied. Im Speziellen scheint das Verhältnis zwischen Silber- und Kupfersignal unverändert zu bleiben. Folgender Abschnitt geht genauer auf die Abhängigkeit der Spektren von der Beschichtungszeit ein.

7.3.3 Abhängigkeit von der Beschichtungszeit

Wie man in Abb. 7.5 erkennen kann, zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der Beschichtungszeit und der Struktur der Spektren. Um diesen unerwarteten Effekt genauer zu ergründen, werden mehrere Messungen mit sinkender Beschichtungszeit durchgeführt, wobei genau darauf geachtet wird, die restlichen Messbedingungen für alle Experimente konstant zu halten. Um die entsprechenden Zeiten genauer bestimmen zu können, wird ein $x - t$ -Schreiber eingesetzt, welcher den durch die Zelle fließenden Strom aufzeichnet. Abb. 7.6

zeigt das $x - t$ -Diagramm einer etwa 7-sekundigen Beschichtung. Man erkennt, dass der Strom durch die Zelle nach einem raschen Anstieg in guter Näherung über die gesamte Zeit der Beschichtung konstant bleibt.

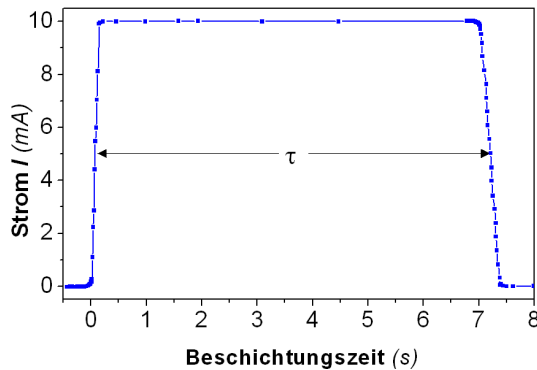


Abbildung 7.6: $x - t$ -Diagramm: Man kann die Beschichtungszeit $\tau \approx 7.2\text{s}$ sowie den durch die Zelle fließenden Strom $I = 10\text{mA}$ ablesen.

Dieser Messaufbau wird für alle weiteren Messungen (vgl. auch Abschnitt 7.4) verwendet. Das Ergebnis der oben beschriebenen Messreihen besteht darin, dass die Spektren für alle untersuchten Beschichtungszeiten die gleiche Struktur zeigt, welche bereits in Abb. 7.5 dargestellt ist. Die logische Folge besteht darin, die Probe im Zuge eines weiteren Experiments nur in den Elektrolyten einzutauchen ohne Spannung anzulegen. Es zeigt sich, dass man auch in diesem Fall das selbe Spektrum erhält. Auch ein *ex-situ* durchgeführter Versuch reproduziert dieses Ergebnis: taucht man eine Cu-Probe in den Elektrolyten, so beginnt sich sofort eine silbrige Schicht abzuscheiden.

Bei diesem Effekt handelt es sich um die sogenannte "elektrochemische Zementation"^{[83]²}: Das Substrat ist elektrochemisch so unedel, dass es sich auch ohne angelegte Spannung im Elektrolyten auflöst und der elektrochemische Prozeß beginnt. Um den Effekt der Zementierung zu minimieren, wird bei allen weiteren Versuchsreihen die Probe "unter Potentialkontrolle" in den Elektrolyten eingetaucht. Das bedeutet, dass man im Unterschied zu den bisherigen Messungen zunächst Spannung zwischen der Probe und der Gegenelektrode in der elektrochemischen Zelle anlegt und erst dann den Kontakt Probe / Elektrolyt herstellt. Beendet wird die Beschichtung durch das Herausziehen der Probe aus der Flüssigkeit. So kann sichergestellt werden,

²Unter Zementation im elektrochemischen Sinne versteht man die stromlose Abscheidung eines Metalls aus Lösung durch Zusatz eines unedleren Metalls, das in der elektrochemischen Spannungsreihe vor dem auszufällenden Metall steht und anstelle des edleren in Lösung geht. (Definition gemäß [85])

dass die Beschichtung tatsächlich nur während der vorgesehenen Zeitspanne stattfindet. Eine gewisse Ungenauigkeit der Beschichtungszeit entsteht jedoch durch die unvermeidliche Ausbildung von Tröpfchen auf der beschichteten Probe, welche auch noch nach dem Herausziehen der Probe die elektrochemische Reaktion durch Zementierung aufrecht erhalten. Auch wenn man die Probe nach der Beschichtung so rasch wie möglich abbläst, können keine exakten Aussagen über die Beschichtungszeiten gemacht werden.

Es ist daher nicht möglich, verschiedene Schichtdicken miteinander zu vergleichen. Eine Aussage, die aus diesem Abscheidungssystem jedoch noch gewonnen werden kann, ist der Aufbau der abgeschiedenen Schicht. Dieser wird mit hochaufgelösten winkelabhängigen Messungen untersucht, welche in den folgenden Abschnitten dargestellt werden.

7.3.4 Hochaufgelöste Einzelspektren

Um die Bindungszustände der einzelnen Elemente zu analysieren, werden hochaufgelöste Einzelspektren aufgenommen. Im Unterschied zu den im vorherigen Abschnitt dargestellten Gesamtspektren werden diese mit kleiner Pass-Energie E_{pass} und kleinerer Schrittweite E_{st} gemessen. Das sich daraus ergebende schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis wird durch Verlängerung der Messzeit T kompensiert. Die verwendeten Energiebereiche wurden bereits in Abb. 7.5 dargestellt; folgende Tab. 7.3 fasst alle verwendeten Einstellungen zusammen:

Element	Energiebereich
Ag $3d_{5/2}$	371 - 366 eV
Au $4f_{7/2}$	87 - 82 eV
Cu $2p_{3/2}$	938 - 930 eV
C $1s$	292 - 282 eV
O $1s$	537 - 529 eV

Tabelle 7.3: Energiebereiche der Einzelspektren für die Untersuchung der Schichtabscheidung aus dem Ag/Au-Elektrolyten auf Cu. $E_p = 20$ eV, $E_{st} = 0.1$ eV, $T = 10 \times 500$ ms, Irisblende: offen (Halbwinkel = 22°)

In Abb. 7.7 bis Abb. 7.11 sind die gemäß Tab. 7.3 aufgenommenen Einzelspektren dargestellt. Zusätzlich befinden sich in den Darstellungen auch der jeweils berechnete Untergrund nach SHIRLEY (vgl. Abschnitt 2.5.2, Seite 23) sowie die Approximation, welche mit Hilfe eines speziell für die Auswertung von XPS-Spektren konzipierten Programms [86] durchgeführt wurde. Dieses bietet die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Peakformen auszuwählen. Es zeigt sich, dass optimale Ergebnisse erzielt werden, wenn man

eine Gauss-Lorenz-Form (Gl. (2.21), Seite 25) der Peaks annimmt. In den Abbildungen sind die folgenden Fitparameter angegeben: E ... Peakposition, F ... Halbwertsbreite des Peaks, G/L ... Verhältnis zwischen Gauss- und Lorenz-Anteil, A ... Fläche unter dem Peak.

Aus der Struktur der Spektren kann man Informationen über die Bindungszustände der jeweiligen Elemente gewinnen. Die im Folgenden zitierten Literaturstellen sind aus der Online-Datenbank des *National Institute of Standards and Technology* NIST [87] entnommen.

a) Silber:

Abb. 7.7 zeigt das Einzelspektrum von Silber.

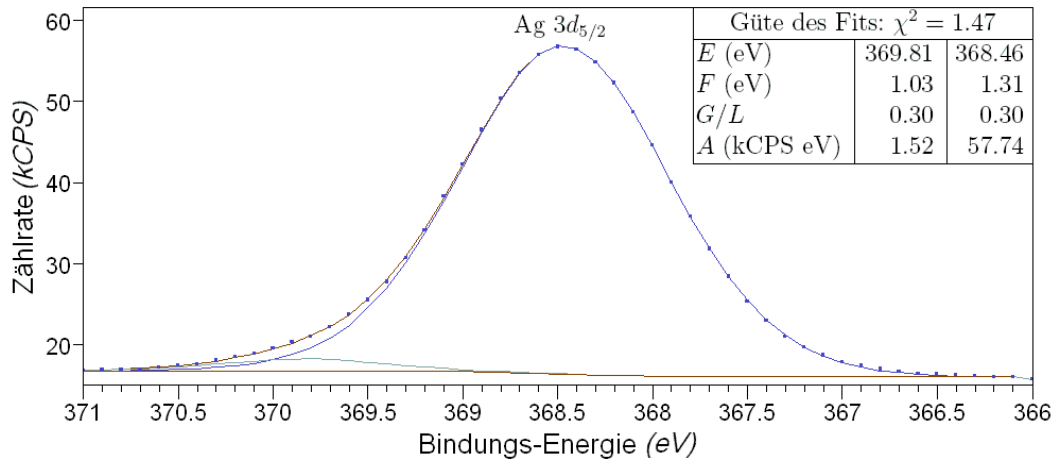


Abbildung 7.7: Einzelspektrum von Silber nach 1 Sekunde Beschichtung. Punkte entsprechen Messwerten, Linien den Komponenten des Fits. Die Tabelle stellt die Fitparameter zusammen.

Das experimentelle Spektrum kann durch zwei Peaks angenähert werden. Der kleinere bei 369.81 eV ist allerdings nicht als $Ag\ 3d_{5/2}$ -Komponente zu interpretieren, es handelt sich vielmehr um einen "Sateliten-Peak" (vergleiche Kapitel 2 und [88]) der $Ag\ 3d_{3/2}$ -Linie. Dieser Peak kann daher für die weitere Auswertung außer Acht gelassen werden.

Vergleicht man die Peakposition von 368.46 eV mit Literaturwerten (z.B. 368.4 eV in [89]), so erkennt man, dass keinerlei chemische Verschiebung vorliegt, es sich also um metallisches Silber handelt.

b) Gold:

Dieses Spektrum (Abb. 7.8) kann durch eine einzelne Gauss-Lorenz-Kurve angenähert werden. Die ermittelte Peakposition von 84.29 eV stimmt mit dem Literaturwert (84.2 eV [90]) gut überein. Das bedeutet, dass es sich um metallisches Gold handelt.

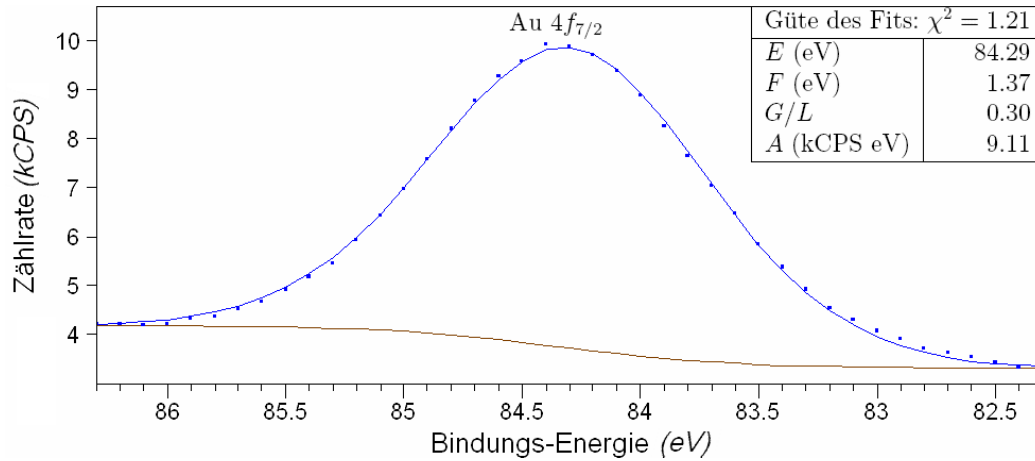


Abbildung 7.8: Einzelspektrum von Gold nach 1 Sekunde Beschichtung.

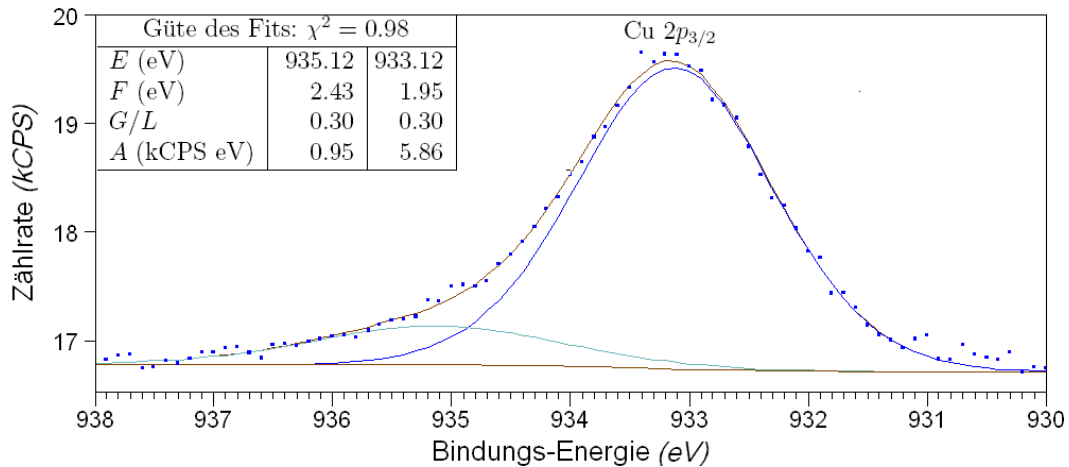
c) Kupfer:

Abbildung 7.9: Einzelspektrum von Kupfer nach 1 Sekunde Beschichtung.

Abb. 7.9 zeigt das Kupfer-Spektrum. Man erkennt eine akzeptable Approximation durch zwei Peaks, deren Positionen zu 933.12 eV und 935.12 eV bestimmt wurden. Der Größere kann dabei metallischem Kupfer (Literaturwert: 933.1 eV [91]) zugeordnet werden, der kleinere entspricht $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (vgl. 935.1 eV in [92]) das sich im Zuge der elektrochemischen Behandlung gebildet hat. Der breite Peak im Falle des Hydroxides lässt allerdings darauf schließen, dass es sich nicht um einen einzelnen Peak sondern um die Überlagerung verschiedener, leicht verschobener Peaks handelt.

d) Kohlenstoff:

An das Kohlenstoff-Spektrum wurden 3 Peaks angenähert.

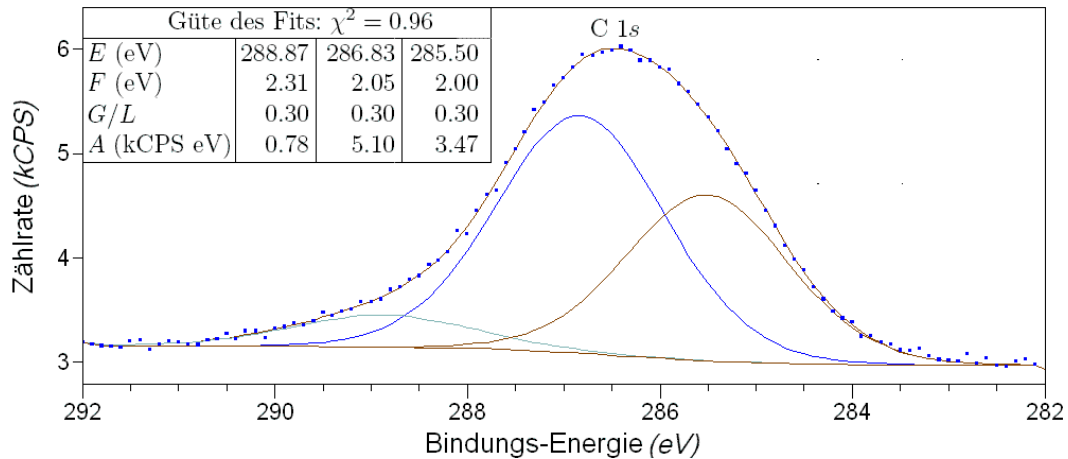


Abbildung 7.10: Einzelspektrum von Kohlenstoff nach 1 Sekunde Beschichtung.

Der stärkste Peak bei 286.83 eV kann einer Verunreinigung in Verbindung mit Sauerstoff interpretiert werden. In [93] ist für CO ein Wert von 287.0 eV angegeben. Der zweite starke Peak liegt bei 285.50 eV, er kann Resten des cyanid-haltigen Elektrolyten zugeschrieben werden. In [94] ist der Energiewert für das Cyanid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ mit 285.6 eV angegeben. Der kleine Peak bei 288.87 eV kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich hierbei ebenfalls um kohlenstoffhaltige Verschmutzung aus dem Elektrolyten handelt.

Die Halbwertsbreite aller Kohlenstoff-Peaks deutet darauf hin, dass es sich jeweils um die Überlagerung verschiedener Signale handelt, die nicht aufgelöst werden konnten.

e) Sauerstoff:

Abb. 7.11 zeigt das Sauerstoffspektrum:

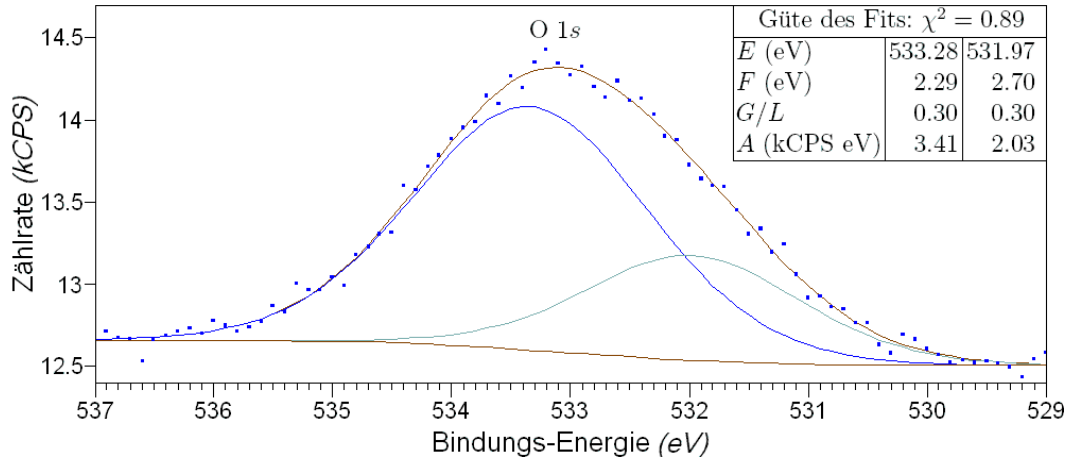


Abbildung 7.11: Einzelspektrum von Sauerstoff nach 1 Sekunde Beschichtung.

Der stärkere Peak bei 533.28 eV kann Wasserresten, welche nach dem Abwaschen auf der Probe geblieben sind, zugeschrieben werden (Literaturwert: 533.3 eV [95]).

Den Peak bei 531.97 eV kann man als eine Verschmutzung der Probe durch Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff interpretieren. In [93] ist für CO ein Wert von 532.0 eV angegeben.

Auch in diesem Spektrum deutet die große Halbwertsbreite der Peaks darauf hin, dass es sich nicht um eine einzige Spezies handelt, sondern dass die Peak durch eine Überlagerung mehrerer, nicht aufgelöster Komponenten entstehen.

Aus dieser Zusammenstellung wird offensichtlich, dass alle aus dem Experiment bestimmten Peakpositionen mit den entsprechenden Literaturwerten gut übereinstimmen. Der Fehler bei der Zuordnung beträgt maximal ± 0.2 eV. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass auch die Literaturwerte mit Fehlern behaftet sind. So findet man in der NIST-Datenbank [87], aus der die oben zitierten Literaturstellen entnommen sind, für die selbe Verbindung oft unterschiedliche Werte.

7.3.5 Winkelabhängige Messungen

Aus den im vergangenen Abschnitt dargelegten Messergebnissen kann der chemische Aufbau der abgeschiedenen Schicht bestimmt werden. Um die Tiefenverteilung der einzelnen Elemente innerhalb der Schicht zu erhalten, werden winkelabhängige Messungen durchgeführt.

In den Kapiteln 6.8 und 2 wurde bereits auf die Durchführung solcher Messungen eingegangen: Man nimmt dazu mehrere Level auf, wobei für jedes eine andere Geometrie eingestellt wird. Die Variation erfolgt dabei durch Verdrehen der Probe um einen Winkel ϕ , wobei für alle Messungen die "gekippte" Messposition verwendet wird (vgl. Kapitel 2.3). Aus Formel 2.17 und Abb. 2.5 (ab Seite 19) erhält man den Zusammenhang zwischen dem Drehwinkel ϕ und dem für die Interpretation von winkelabhängigen Messungen entscheidenden Winkel α zwischen der Probenormalen und dem Analysator. Nachfolgende Tab. 7.4 fasst jene Geometrien zusammen, für die routinemäßig Messungen durchgeführt werden.



Level	ϕ	α
0 	0°	75°
1	40°	70°
2	80°	61°
3	110°	48°
4	140°	28°
5 	180°	15°

Tabelle 7.4: Routinemäßig verwendete Geometrien für winkelabhängige Messungen mit 45°-Probenhalter. (vgl. Gl. (2.17) und Abb. 2.5 für $\chi = 90^\circ$).
 ϕ ... Drehwinkel, α ... Austrittswinkel (gerundet)

Führt man die in Abschnitt 7.3.4 vorgestellten Messungen für die in Tab. 7.4 aufgelisteten Winkel durch, so erkennt man, dass sich die Struktur der Spektren nicht nennenswert ändert (Abb. 7.12).

Bereits in Abschnitt 2 wurde dargelegt, dass aus dem Verhältnis I_A/I_B der Intensitäten zweier Elemente A und B auf die Tiefenverteilung geschlossen werden kann: Steigt das Verhältnis mit steigendem Austrittswinkel α an, so bedeutet dies, dass Element A in der Schicht oberhalb von Element B liegt. Insbesondere ist das Verhältnis zwischen den Elementen der abgeschiedenen Schicht und dem Substratmaterial von Interesse. Simuliert man solche Kurven durch theoretisch berechnete Modelle [96], so kann man daraus auf die Schichtdicken schließen. Auf diese Auswertung wird in Abschnitt 8 genauer eingegangen.

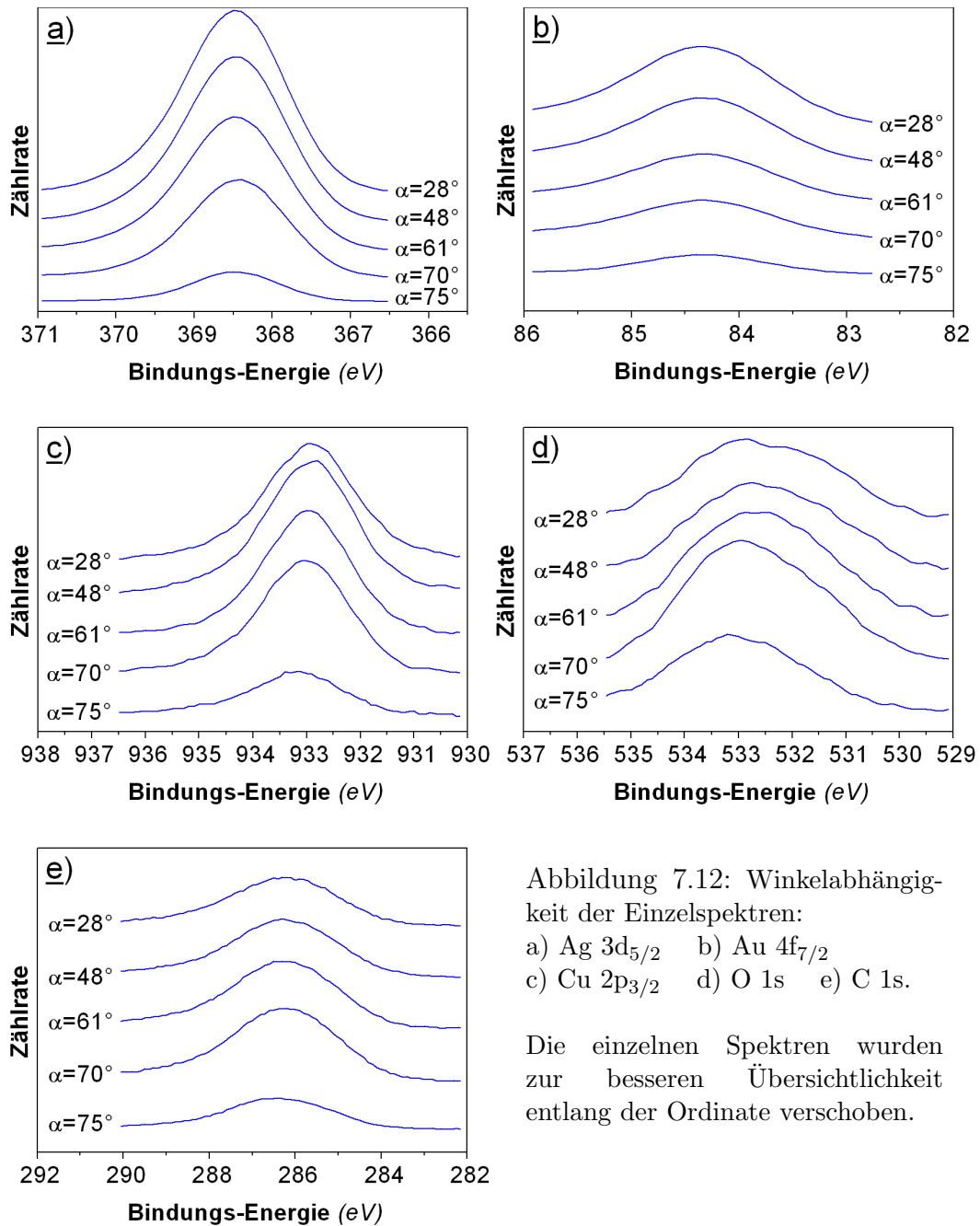


Abbildung 7.12: Winkelabhängigkeit der Einzelspektren:
 a) Ag $3d_{5/2}$ b) Au $4f_{7/2}$
 c) Cu $2p_{3/2}$ d) O $1s$ e) C $1s$.

Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der Ordinate verschoben.

In Abb. 7.13 ist für Silber und Gold, die wesentlichen Bestandteile der Schicht, das Verhältnis zum Substratmaterial Kupfer in Abhängigkeit vom Austrittswinkel α dargestellt.

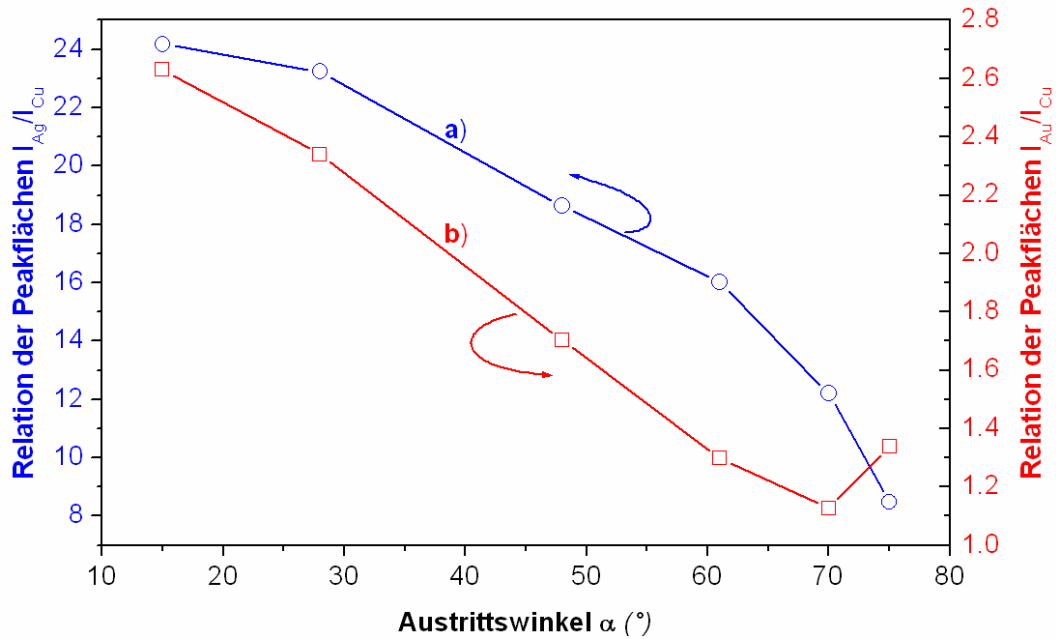


Abbildung 7.13: Peakintensitäten für Ag (a) und Au (b) in Relation zu Kupfer

Man erkennt: Sowohl die Intensität des Silber- als auch die des Gold-Peaks nimmt im Vergleich zum Kupfersignal mit steigendem Austrittswinkel deutlich ab. Das bedeutet, dass die beiden elektrochemisch abgeschiedenen Elemente *unterhalb* von Kupfer registriert werden. Da ein Eindringen von Gold und Silber in das Substrat ausgeschlossen werden kann, ergibt sich nur eine mögliche Erklärung: Das elektrochemisch unedle Metall Kupfer geht im Elektrolyten in Lösung (vgl. auch die Diskussion der Zementation in Abschnitt 7.3.3). In der Umgebung der Probe befindet sich damit eine gewisse Kupferkonzentration im Elektrolyten. Nach erfolgter elektrochemischer Abscheidung bleiben Reste des Elektrolyten und damit auch eine nachweisbare Menge Kupfer auf der Oberfläche der Probe haften. Aus der deutlichen Abnahme in Abb. 7.13 schliesst man, dass es zu keiner Vermischung von Kupfer und Silber bzw. Kupfer und Gold kommt sondern diese Elemente in getrennten Schichten vorliegen. Das bedeutet, dass während der elektrochemischen Weißgold-Abscheidung kein Kupfer auf die Probe gelangt.

Vergleicht man jedoch das winkelabhängige Verhalten von Silber mit dem von Gold so erkennt man qualitativ den selben Verlauf (Signalverhältnis zwischen $\alpha = 15^\circ$ und 75° für Silber 2.7 : 1 und für Gold 2.4 : 1). Das bedeutet, dass die beiden Elemente in einer gemeinsamen Schicht vorliegen und in dieser gleichmäßig verteilt sind.

Abb. 7.14 zeigt das Verhältnis der Peakintensitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff relativ zum Kupfersignal.

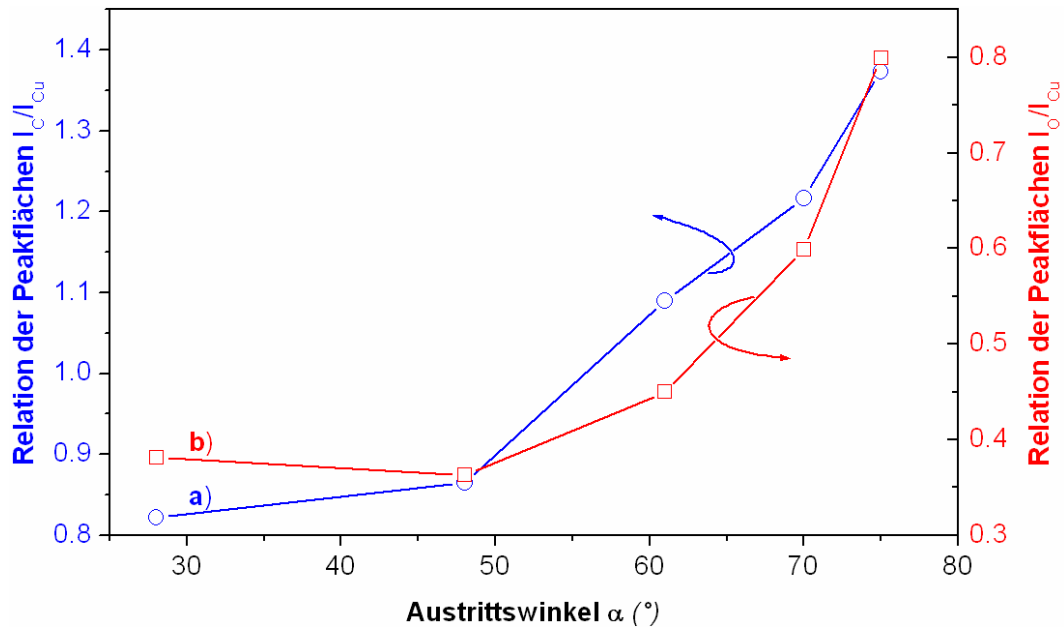


Abbildung 7.14: Peakintensitäten für C (a) und O (b) in Relation zu Kupfer

Man erkennt jeweils einen deutlichen Anstieg (Faktor bzw. 2.1 für Sauerstoff und für 1.7 für Kohlenstoff). Das bedeutet, dass die Verunreinigungen oberhalb des Kupfers und damit auch oberhalb der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht liegen.

C & O
Cu
Ag & Au
Cu (Substrat)

Abbildung 7.15: Schematischer Aufbau der Schicht, wie er aus Abb. 7.13 und Abb. 7.14 folgt. Eine genauere Analyse und die Bestimmung der Schichtdicken erfolgt in Abschnitt 8 durch Vergleich mit Simulationsergebnissen.

7.4 Abscheidung von Ag/Au auf Stahl

Wie in Abschnitt 7.3 dargelegt wurde, können bei der Beschichtung von Cu mit Weißgold keine Aussagen über die ersten abgeschiedenen Monolagen getroffen werden. Daher wird in weiteren Versuchsreihen die Beschichtung von Stahlblech (unter Verwendung des selben Elektrolyten) untersucht. Abb. 7.16 zeigt das Leerspektrum des gesäuberten Substrates.

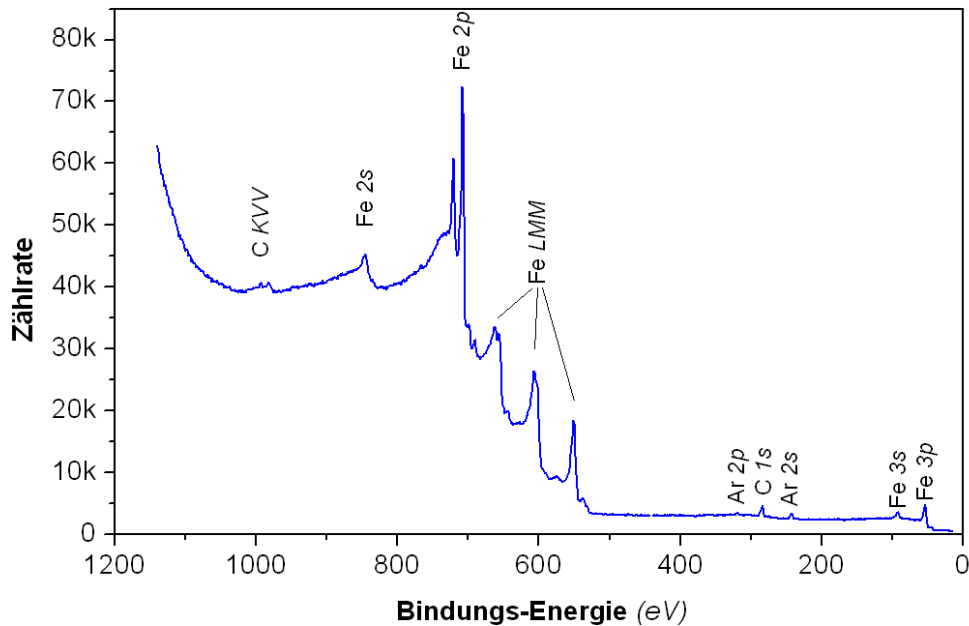


Abbildung 7.16: Spektrum des gereinigten Stahlblechs.

($E_p = 100$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 1 \times 100$ ms, Blende: 15° , $I = 18$ mA Mg K_α)

Im Spektrum kann man die folgenden Elemente identifizieren:

- Dominiert wird das Spektrum durch die Peaks des Eisens. In den weiteren Untersuchungen wird zur Quantifizierung der $2p_{3/2}$ -Peak, bei dem es sich um den stärksten Eisen-Peak handelt, verwendet.
- Ein weiteres Element, welches auf dem sauberen Substrat nachgewiesen werden kann, ist Kohlenstoff. Da dieser auch durch langes Sputtern nicht entfernt werden kann, handelt es sich um den im Stahl befindlichen Kohlenstoff. Der zur weiteren Analyse verwendete Energiebereich ist der des $1s$ -Peaks.

- Durch den Prozess der Sputterreinigung wird zusätzlich Argon in das Probenmaterial implantiert.

7.4.1 Gesamtspektren

Führt man auf einem solchen gesäuberten Stahlblech einen elektrochemischen Beschichtungsversuch unter Verwendung des cyanidischen Weißgold-Elektrolyten (vgl. Kapitel 7.3) durch, so erhält man einen silbrig glänzenden Niederschlag. Abb. 7.17 zeigt das Spektrum nach 2 Sekunden Beschichtung.

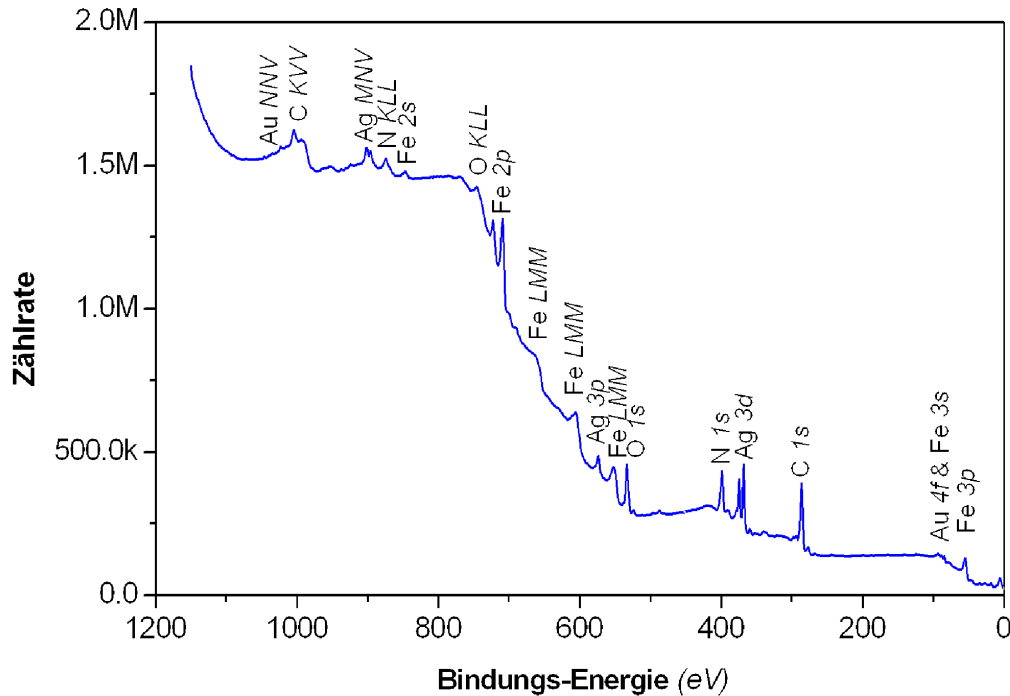


Abbildung 7.17: Überblicksspektrum nach 2 Sekunden Beschichtung (10mA Probenstrom). Bei Verwendung des 45° -Probenhalters kommt es zu einer inhomogenen Beschichtung und relativ starker Verschmutzung durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

($E_p = 100$ eV, $E_{st} = 1$ eV, $T = 10 \times 100$ ms, Blende: 22° , $I = 18$ mA Mg K_α)

Man erkennt eine relative starke Verschmutzung der Probe und kein sehr deutliches Signal aus der Schicht. Dies ist auf die folgenden Probleme zurückzuführen:

- Es gelingt nicht, eine homogene Feldverteilung im Elektrolyten zu erreichen; das Resultat ist eine fleckige Beschichtung, wie sie in Abb. 7.18 dargestellt ist. Da bei dem für diese Arbeit verwendeten Röntgenspektrometer eine Fokussierung nur sehr bedingt möglich ist (vergl. Abschnitt 5, Seiten 64ff), erfolgt bei der Messung solcher inhomogener Proben stets eine Mittelung über die verschieden dick beschichteten Bereiche. Daher kann aus den Spektren solcher Schichten keine Information über den Schichtaufbau gewonnen werden.

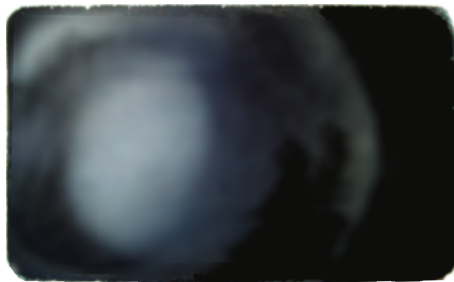


Abbildung 7.18: Aufnahme einer nicht homogen beschichteten Stahl-Probe. 45° Probenhalter, $I = 10\text{mA}$, Beschichtungszeit: 2 Sekunden

- Außerdem erkennt man in Abb. 7.17, dass außer den elektrochemisch abgeschiedenen Elementen Silber und Gold auch eine relativ starke Verschmutzung der Schicht durch die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zu beobachten ist. Der Grund dafür liegt in einer mangelhaften Reinigung der Probe nach der Beschichtung.

Die Lösung dieser beiden Probleme stellt die Verwendung von 30° anstatt von 45° geneigten Probenhaltern dar (Abb. 5.2, Seite 51). Diese brauchen im umgedrehten Zustand weniger Platz und können daher im Glasgefäß leichter bewegt werden. So gelingt es, die Probe so zu drehen, dass ein gleichmäßiger Abstand zur Gegenelektrode und damit eine in guter Näherung homogene Feldverteilung gegeben ist.

Der größere Bewegungsspielraum bei der Verwendung des 30°-Halters hat einen weiteren Vorteil: das Abwaschen und Abblasen der Probe (vgl. die Beschreibung der Vorgangsweise in Abschnitt 6.3) nach der Beschichtung ist einfacher und effizienter möglich. So kann die Probe nicht nur in das Lösungsmittel eingetaucht werden sondern man kann sie direkt vor den Zufluss platzieren und so abwaschen. Im Idealfall erhält man so eine homogene, silbrig glänzende Schicht mit nur minimalen Verunreinigungen. Abb. 7.19 zeigt einen Vergleich der Überblick-Spektren nach verschiedenen langen Beschichtungszeiten.

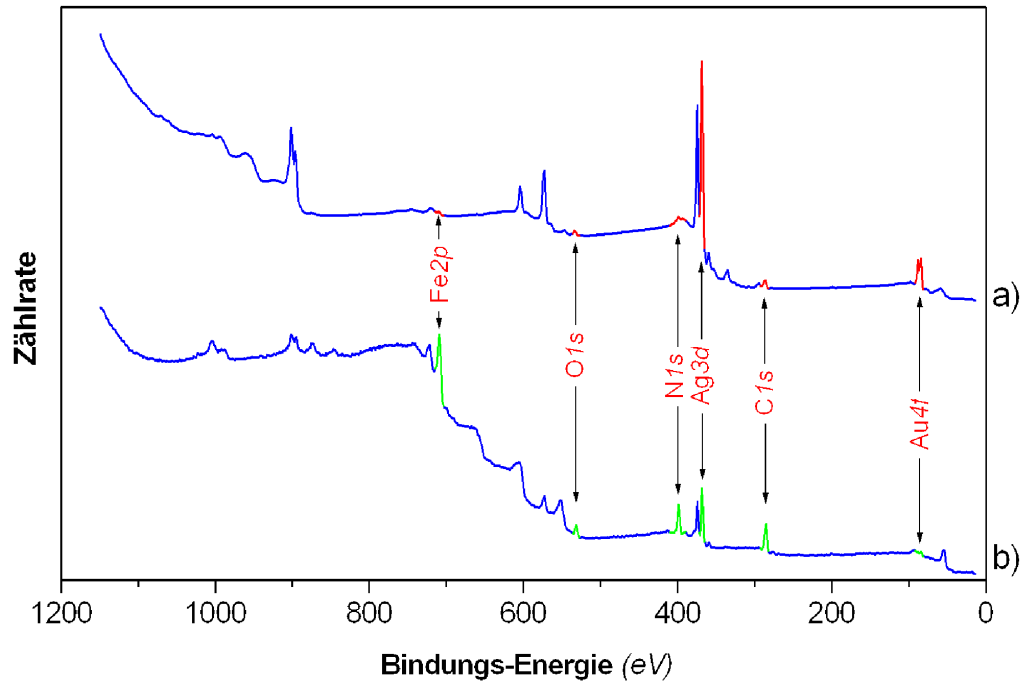


Abbildung 7.19: Überblicksspektrum nach 7 Sekunden (a) und 1 Sekunde (b) Abscheidung ($I=10\text{mA}$) bei Verwendung von 30° abgeschrägten Probenhaltern. Jene Energiebereiche, welche zur weiteren Auswertung herangezogen wurden, sind hervorgehoben.

($E_p = 100\text{ eV}$, $E_{st} = 1\text{ eV}$, $T = 10 \times 100\text{ ms}$, Blende: 22° , $I = 18\text{ mA Mg } K_\alpha$)

Man erkennt:

- Das stärkste Signal des Spektrums ist durch das bei der Beschichtung aufgebraute Silber gegeben. Für die Auswertung wird in den Einzelspektren der Bereich der 3d-Übergänge aufgenommen, da es sich dabei um die stärksten Peaks des Silbers handelt.
- Das zweite abgeschiedene Element Gold ist im Vergleich zu Silber nur in geringeren Mengen vorhanden. In Kapitel 8 wird genauer auf das Verhältnis der Peakintensitäten sowie auf das sich daraus ergebende Verhältnis von Silber zu Gold eingegangen. Der für weitere Messungen herangezogene Spektralbereich ist der des 4f-Übergangs.
- Da es sich bei den in Abb. 7.19 dargestellten Spektren um relativ dünne

Schichten handelt, kann man auch noch das Eisen-Substrat erkennen. Im Falle der 7-Sekunden-Beschichtung (Abb. a)) ist das Signal nur schwach sichtbar, da es sich im Vergleich zur Abb. b) um eine dickere Schicht handelt. Die Auswertung des Signals aus dem Substrat im Vergleich zu den Signalen der aufgetragenen Schicht erlaubt Aussagen über den Aufbau und die Dicke der Schicht (vgl. Abschnitt 7.4.3). Einzelmessungen des Elements Eisen werden im Bereich des $2p$ -Überganges gemessen.

Zusätzlich zu diesen "erwünschten" Peaks kommt es auch bei der Verwendung des 30° -Halters und bei sorgfältiger Reinigung nach der Beschichtung zu einer Verunreinigung der Schicht. Diese ist im Vergleich zu Abb. 7.17 jedoch gering. Betrachtet man die beiden Spektren in Abb. 7.19, so erkennt man, dass die Verunreinigung der dickeren Schicht (Abb. a)) geringer ist als jene der dünnen Schicht. Dieser Effekt kann direkt durch den Aufbau der Schicht erklärt werden, der anhand von winkelabhängigen Messungen, welche in Abschnitt 7.4.3 dargestellt sind, untersucht wird.

- Obwohl es sich um einen nicht-wässrigen Elektrolyten handelt kommt es durch das Abspülen der Probe mit destilliertem Wasser zu einer Oxidation des Substrats und somit ist das Vorhandensein von Sauerstoff auf der Probe nicht zu verhindern. Der im Weiteren untersuchte Energiebereich ist der des $1s$ -Übergangs.
- Kohlenstoff und Stickstoff auf der Probe entstehen durch Reste aus dem Elektrolyten, welche auch durch intensives Abwaschen nicht vollständig entfernt werden können. Die Energiebereiche sind die der jeweiligen $1s$ -Übergänge.

7.4.2 Analyse der Einzelspektren

Die winkelabhängigen Messungen werden an hochaufgelösten Einzelspektren, welche in Abb. 7.7 bis Abb. 7.11 dargestellt sind, durchgeführt. Zusätzlich befinden sich in den Darstellungen auch der jeweils berechnete SHIRLEY-Untergrund sowie die Approximation an die jeweilige Messkurve. Die Peakposition E , die Halbwertsbreite F , das Verhältnis zwischen Gauss- und Lorenz-Anteil (G/L) sowie die Fläche A unter dem Peak sind angegeben. Tab. 7.5 fasst die Energiebereiche der Einzelspektren gemeinsam mit den restlichen Einstellungen zusammen.

Element	Energiebereich
Ag $3d_{5/2}$	371 - 365 eV
Au $4f_{7/2}$	87 - 82 eV
Fe $2p_{3/2}$	714 - 704 eV
N $1s$	405 - 395 eV
C $1s$	291 - 282 eV
O $1s$	536 - 528 eV

Tabelle 7.5: Energiebereiche der Einzelspektren für die Untersuchung der Schichtabscheidung aus dem Ag/Au-Elektrolyten.

$E_p = 20$ eV, $E_{st} = 0.1$ eV, $T = 10 \times 500$ ms, Irisblende: offen (Halbwinkel = 22°)

Vergleicht man die Spektren nach verschiedenen langen Beschichtungen (z.B. in Abb. 7.19) so erkennt man deutliche Unterschiede. Diese beziehen sich jedoch nicht auf die Struktur der Peaks, sondern nur auf das Verhältnis der Intensitäten. Daher soll in diesem Kapitel nur auf eine Messreihe, bei der eine Sekunde lange beschichtet wurde, eingegangen werden. Die Analyse des Aufbaus und der Zusammensetzung der Schicht für verschiedene Beschichtungszeiten wird in Abschnitt 7.4.3 diskutiert.

Aus der Struktur der Spektren kann man Informationen über die Bindungszustände der jeweiligen Elemente gewinnen. Die im Folgenden zitierten Literaturstellen wurden aus der Online-Datenbank des NIST [87] entnommen.

a) Silber:

Abb. 7.20 zeigt das Einzelspektrum von Silber.

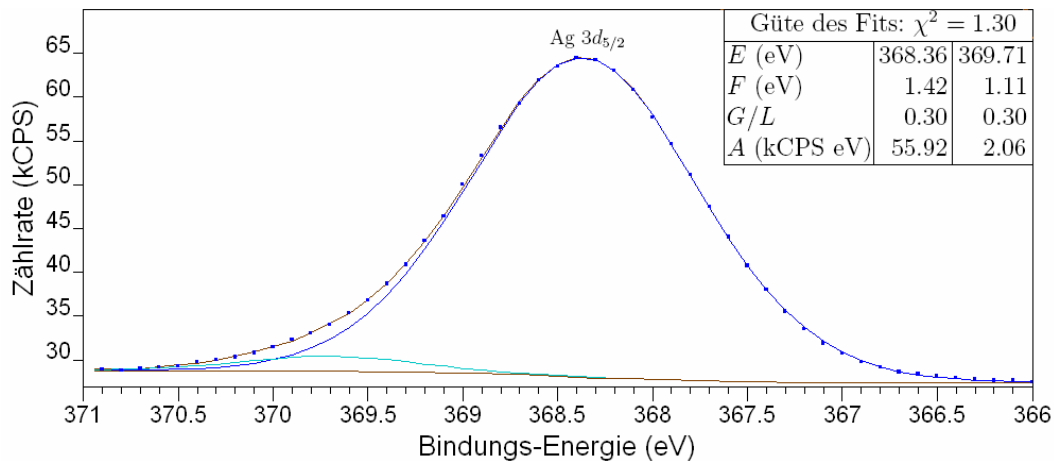


Abbildung 7.20: Einzelspektrum von Silber nach 1 Sekunde Beschichtung. Punkte entsprechen den Messwerten, Linien den Komponenten des Fits.

Das experimentelle Spektrum kann durch zwei Peaks angenähert werden. Der kleinere bei 369.71 eV ist allerdings nicht als Ag $3d_{5/2}$ - Komponente zu interpretieren, es handelt sich vielmehr um einen sogenannten "Sateliten-Peak" [88] der Ag $3d_{3/2}$ -Linie. Dieser Peak kann daher für die weitere Auswertung außer Acht gelassen werden.

Vergleicht man die Peakposition von 368.36 eV mit Literaturwerten (z.B. 368.4 eV in [89]), so erkennt man, dass keinerlei chemische Verschiebung vorliegt, es sich also um metallisches Silber handelt.

b) Gold:

Dieses Spektrum (Abb. 7.21) kann in guter Näherung durch eine einzige Gauss-Lorenz-Kurve angenähert werden.

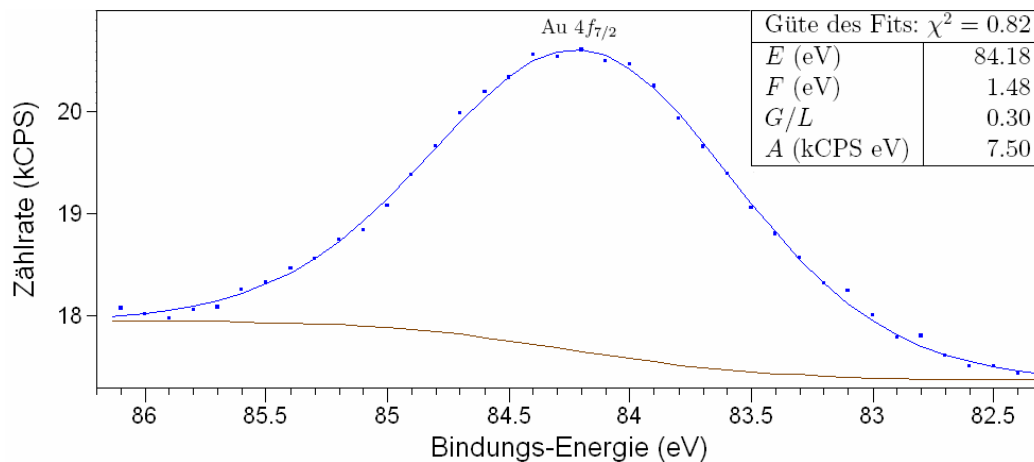


Abbildung 7.21: Einzelspektrum von Gold nach 1 Sekunde Beschichtung.

Für die Peakposition erhält man einen Wert von 84.18 eV, der mit dem Literaturwert von 84.2 eV [90] zu vergleichen ist. Aus der guten Übereinstimmung erkennt man, dass es sich um metallisches Gold handelt.

c) Eisen:

Das Eisen-Spektrum in Abb. 7.22 zeigt eine kompliziertere Struktur. Es handelt sich nicht um einen einzelnen dominanten Peak, sondern um eine Überlagerung von 3 Komponenten: Der laut Literatur [97] bei 707.1 eV erwartete Reineisen-Peak kann bei 707.16 eV detektiert werden. Der Peak bei 709.12 eV

entspricht FeO (vergleiche den Literaturwert von 709.3 eV in [98]). Den Peak bei 711.18 eV kann man Fe₂O₃ zuordnen (711.1 eV in [99]), eine genauere Analyse in Abschnitt 8 ab Seite 161 zeigt jedoch, dass es sich ebenfalls um FeO handelt.

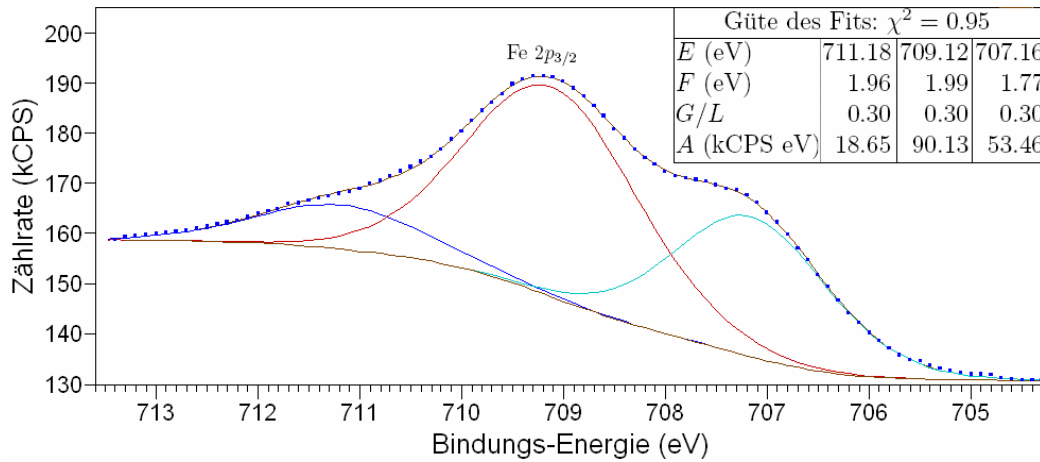


Abbildung 7.22: Einzelspektrum von Eisen nach 1 Sekunde Beschichtung.

d) Stickstoff:

Abb. 7.23 zeigt das Stickstoff-Spektrum.

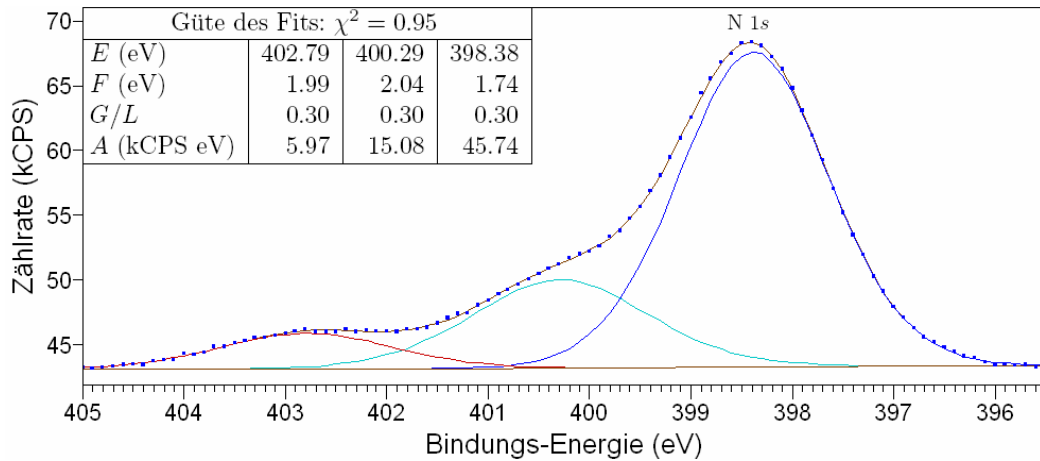


Abbildung 7.23: Einzelspektrum von Stickstoff nach 1 Sekunde Beschichtung.

Die beiden stärksten Peaks im Stickstoff-Spektrum bei 398.38 eV bzw. 400.29 eV können als Verunreinigung der Schicht durch Cyanid-Reste aus dem Elektrolyten interpretiert werden [88]. In [94] ist für C_6H_5CN ein Wert von 399.6 eV angegeben.

Der schwächste Peak bei 402.79 eV entspricht Stickstoff in Verbindung mit Sauerstoff (vgl. 402.9 eV in [100]).

e) Kohlenstoff:

Um das Kohlenstoff-Spektrum akzeptabel nachzubilden, muss dieses durch 4 Peaks beschrieben werden.

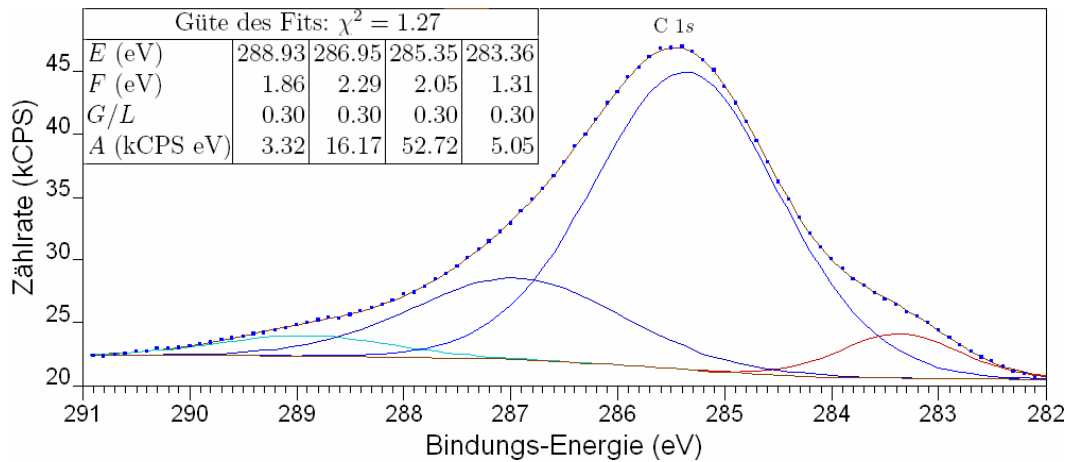


Abbildung 7.24: Einzelspektrum von Kohlenstoff nach 1 Sekunde Beschichtung

Der stärkste Peak liegt bei 285.35 eV, er kann Resten des cyanid-haltigen Elektrolyten zugeschrieben werden. In [94] ist der entsprechende Energiewert mit 285.3 eV angegeben.

Der zweite starke Peak bei 286.95 eV kann einer Verunreinigung in Verbindung mit Sauerstoff interpretiert werden. In [93] ist für CO ein Wert von 287.0 eV angegeben. Die Halbwertsbreite dieser beiden Peaks deutet darauf hin, dass es sich jeweils um die Überlagerung verschiedener Signale handelt, die nicht aufgelöst werden konnten.

Die beiden kleinen Peaks bei 288.93 eV und 283.36 eV können nicht eindeutig zugeordnet werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich hierbei um weitere Reste des Elektrolyten handelt.

f) Sauerstoff:

Der Hauptanteil des Sauerstoff-Spektrums in Abb. 7.25 besteht aus dem Peak bei 531.94 eV. Durch einen Vergleich mit der Literatur kann man diesen als eine Verschmutzung der Probe durch Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff interpretieren. In [93] ist für CO ein Wert von 532.0 eV angegeben. Die große Halbwertsbreite des Peaks lässt jedoch darauf schließen, dass es sich nicht um eine einzige Spezies handelt, sondern dass der Peak durch eine Überlagerung mehrerer, nicht aufgelöster Komponenten entsteht.

Der kleinere Peak, für den eine Energie von 530.03 eV bestimmt wird, kann Eisenoxiden mit verschiedenen Stöchiometrien zugeschrieben werden: In [95] wird für Fe_2O_3 ein Wert von 530.1 eV angegeben, in [92] 529.8 eV für FeO.

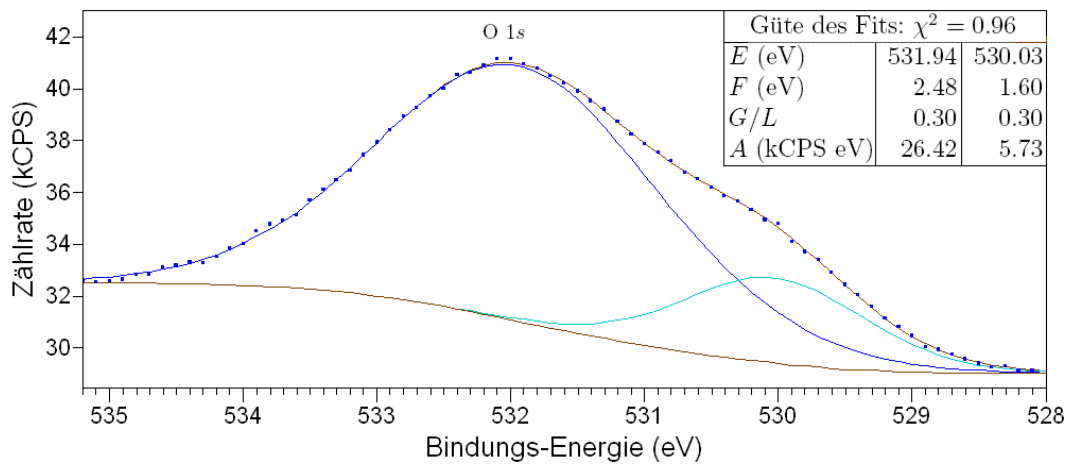


Abbildung 7.25: Einzelspektrum von Sauerstoff nach 1 Sekunde Beschichtung

Aus dieser Zusammenstellung wird offensichtlich, dass alle aus dem Experiment bestimmten Peakpositionen mit den entsprechenden Literaturwerten gut übereinstimmen. Der Fehler bei der Zuordnung betrug maximal ± 0.3 eV. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass auch die Literaturwerte mit Fehlern behaftet sind. So findet man in der NIST-Datenbank [87], aus der die oben zitierten Literaturstellen entnommen wurden, für die selbe Verbindung oft unterschiedliche Werte.

7.4.3 Winkelabhängige Messungen

Für saubere und homogene Schichten, wie sie in den vorherigen Abschnitten dargestellt wurden, kann der Aufbau der Schicht durch Durchführung von winkelabhängigen Messungen aufgeklärt werden. Tab. 7.6 fasst jene Geometrien zusammen, für die routinemäßig Messungen durchgeführt wurden. Der Unterschied zu Tab. 7.4 auf Seite 123 besteht in der Verwendung des 30° abgeschrägten Probenhalters.



Level	ϕ	α
0 	0°	60°*
1	40°	56°
2	80°	45°
3	110°	33°
4	140°	20°
5 	180°	0°

Tabelle 7.6: Routinemäßig verwendete Geometrien für winkelabhängige Messungen mit 30° Probenhalter (vgl. Gl. (2.17) und Abb. 2.5 für $\chi = 90^\circ$). ϕ ... Drehwinkel, α ... Austrittswinkel (gerundet)

* Es zeigt sich, dass für große Austrittswinkel geometrische Artefakte eine Auswertung erschweren. Der Winkel $\alpha=60^\circ$ wird dann nicht berücksichtigt.

Die Energiebereiche, in denen die Einzelspektren der winkelabhängigen Messreihen aufgenommen werden, entsprechen denen in Abschnitt 7.4.2 (vergl. Tab. 7.3). Im Unterschied zu diesen wird jedoch der Öffnungshalbwinkel der Blende auf 10° reduziert. Nur dadurch erhält man einen wohldefinierten Austrittswinkel α und damit auswertbare Ergebnisse.

Im Folgenden werden die Winkelabhängigkeiten der einzelnen Spektren dargestellt. Abschnitt 7.4.4 befasst sich dann mit der Relation der Peakintensitäten zueinander.

a) Silber:

In Abb. 7.26a) sind die Einzelspektren von Silber für verschiedene Winkel α dargestellt. Man erkennt, dass sowohl die Form als auch die Position des Spektrums für alle Winkel unverändert bleibt. Das bedeutet, dass in der gesamten untersuchten Schichtdicke Silber im selben Bindungszustand – gemäß Abschnitt 7.4.2 metallisches Silber – vorliegt.

Abbildungen b) zeigt die Entwicklung der Peakflächen, welche aus den Approximationen an die Spektren gewonnen werden. Es ist zu erkennen, dass das Silber-Signal umso stärker wird, je flacher man auf die Probe blickt. Vergleicht man dieses Verhalten mit den theoretischen Überlegungen aus

Abschnitt 2.3.1 so folgt daraus, dass Silber in den oberen Lagen der abgetrennten Schicht anzutreffen ist. Genauere Aussagen erhält man, indem man das Silbersignal auf das Substratsignal bezieht (vergl. Abschnitt 7.4.4).

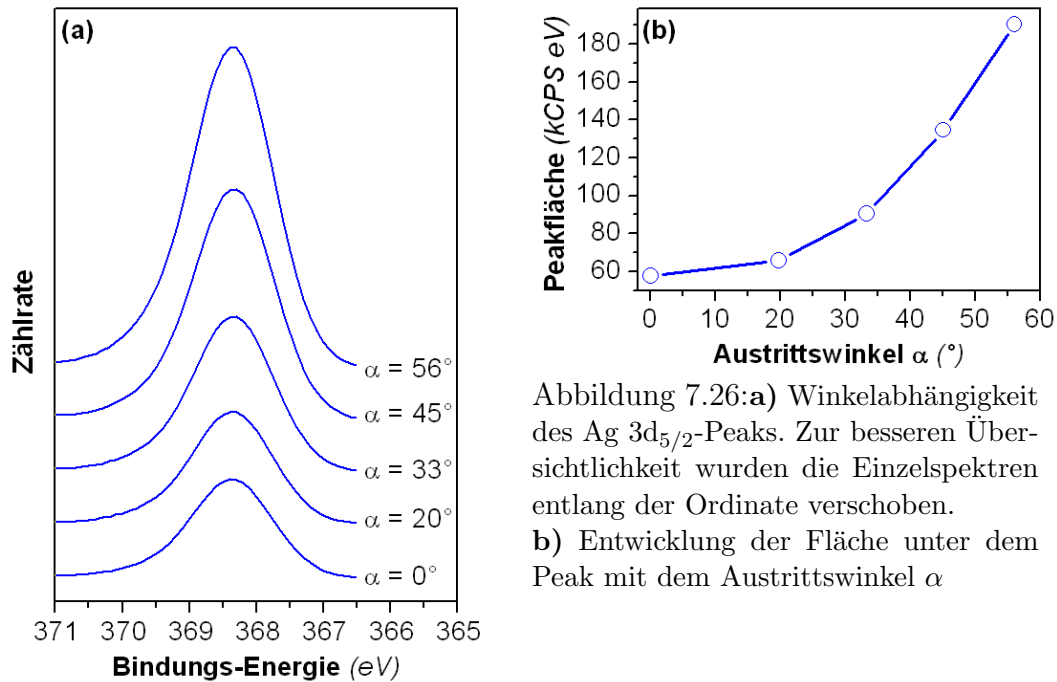


Abbildung 7.26:a) Winkelabhängigkeit des Ag 3d_{5/2}-Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben.

b) Entwicklung der Fläche unter dem Peak mit dem Austrittswinkel α

b) Gold:

Die Winkelabhängigkeit von Gold ist in Abb. 7.27 dargestellt. Teilbild a) zeigt die Spektren für verschiedene Austrittswinkel α . Auch für dieses Spektrum erkennt man keine relevante Verschiebung oder Verbreiterung des Peaks. Analog zu Silber folgt daraus, dass im gesamten untersuchten Probenvolumen metallisches Gold vorliegt.

Teilbild b) stellt die Fläche unter dem Peak dar und zeigt qualitativ das selbe Verhalten wie es in Abb. 7.26b) für Silber gezeigt ist. Aus dem starken Anstieg des Goldsignals für wachsende Austrittswinkel α folgert man, dass sich Gold in den oberen Lagen der Schicht befindet. Da die Spektren für Silber und Gold auch quantitativ ähnlich sind, liegen die beiden Elemente in der annähernd den selben Tiefen der Schicht vor. Der Aufbau der Schicht wird in Abschnitt 7.4.4 genauer ausgewertet.

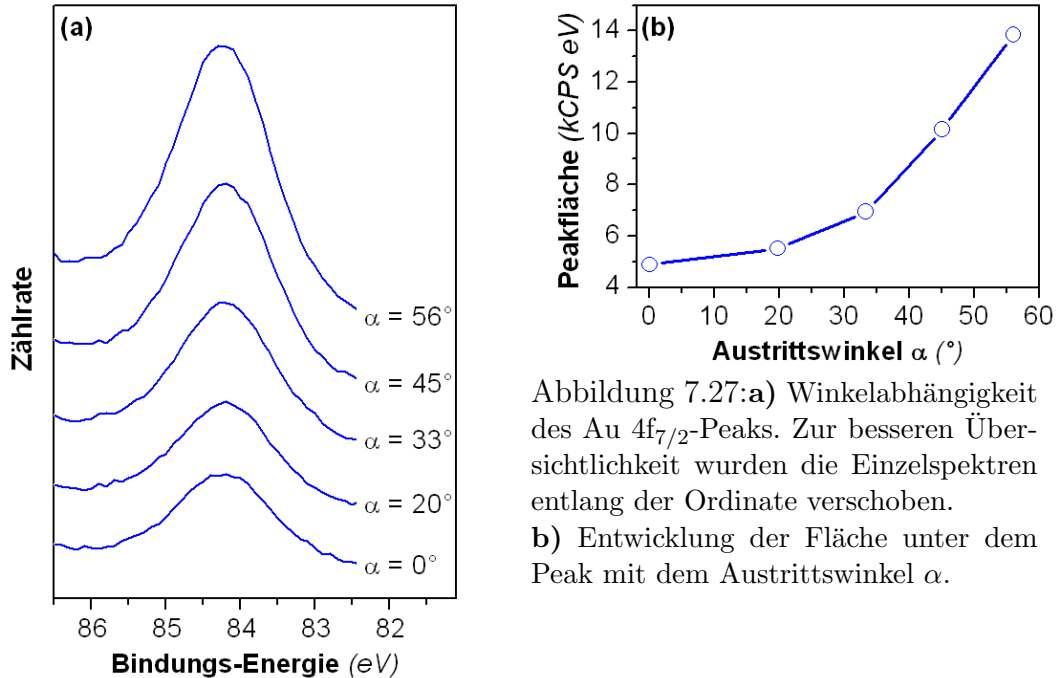


Abbildung 7.27:**a)** Winkelabhängigkeit des Au $4f_{7/2}$ -Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben.

b) Entwicklung der Fläche unter dem Peak mit dem Austrittswinkel α .

c) Eisen:

Abb. 7.28 zeigt die Winkelabhängigkeit von Eisen: Man erkennt in Abbildung a) und c), dass die einzelnen Komponenten des Peaks ein unterschiedliches Verhalten zeigen: Je größer der Austrittswinkel α wird, desto schwächer wird das Signal des elementaren Eisens (3). Die Signale des Eisen-Oxids (1) und (2) nehmen hingegen an Stärke zu. Dieses Verhalten entspricht der Tatsache, dass die Eisenoxide auf dem Reineisen liegen. Vergleicht man die Spektren mit den Ergebnissen entsprechender Simulationen so kann man auch die Dicke der Oxidschicht bestimmen. Auf diese Auswertung wird in Abschnitt 8 eingegangen.

Außerdem erkennt man in Abbildung a) eine leichte Verschiebung der Peaks (1) und (2) um 0,2 eV. Diese kann auf eine elektrische Aufladung der Schicht in der Nähe des Substrat/Schicht-Überganges zurückgeführt werden. Eine Diskussion dieses Effekts befindet sich ebenfalls in Abschnitt 8.

Abbildung b) zeigt ein starkes Abfallen der Eisen-Signals für ansteigende Austrittswinkel α . Die Interpretation dieses Resultats besteht darin, dass Eisen unter den restlichen Elementen der Schicht liegt.

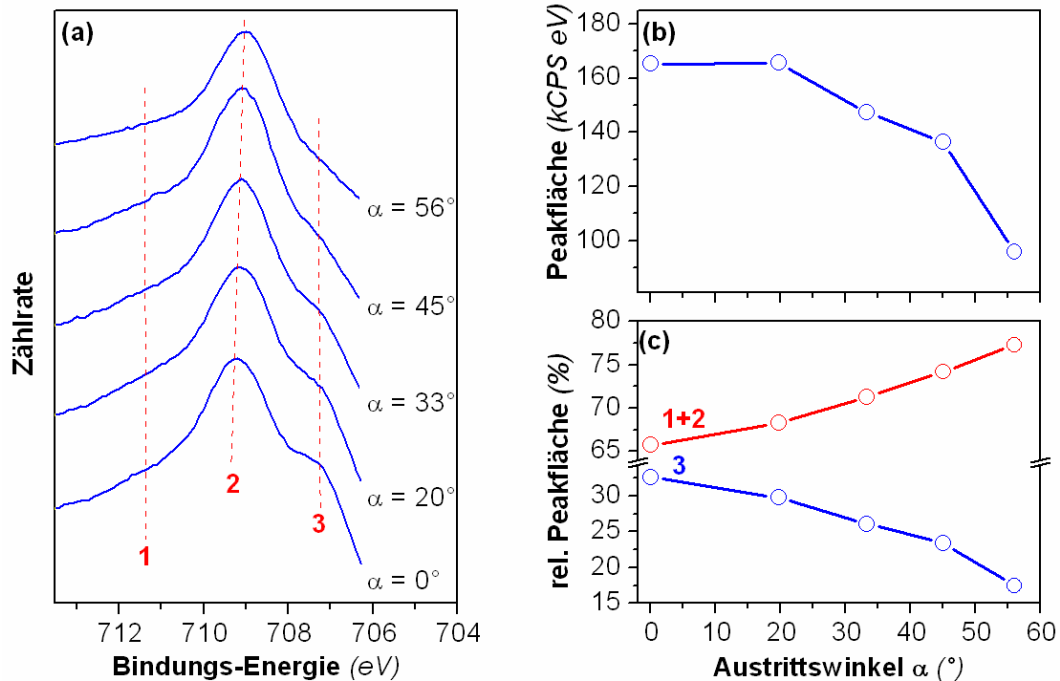


Abbildung 7.28: **a)** Winkelabhängigkeit des Fe 2p_{3/2}-Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben. Die Nummern bezeichnen die einzelnen Subpeaks und sind in Abbildung c) einzeln dargestellt. (Zuordnung wie in Abschnitt 7.4.2)

b) Entwicklung der Fläche unter dem Gesamtpeak mit dem Austrittswinkel α

c) Anteil der einzelnen Komponenten am Gesamtpeak.

d) Stickstoff:

Abb. 7.29 zeigt die Winkelabhängigkeit von Stickstoff. Man erkennt in a), dass der größte Peak des Stickstoff-Spektrums (3) ein anderes Verhalten zeigt als die beiden kleineren (1),(2): Für große Austrittswinkel α steigt der relative Anteil von (3) an, während die Summe der beiden anderen Peaks abnimmt. Verwendet man die Zuordnung der Peaks gemäß Abschnitt 7.4.2 so erkennt man, dass die cyanidischen Reste des Elektrolyten (Peak (3)) oberhalb der Verunreinigung durch N/O (Peaks (1) und (2)) liegen.

Betrachtet man Abbildung b) so erkennt man, dass der Stickstoff-Gesamtpeak mit steigendem α zwar zunimmt jedoch nicht so stark wie dies für Silber und Gold der Fall ist (vergl. Abb. 7.32 sowie die Diskussion der Peakverhältnisse am Ende dieses Abschnittes). Dieses Verhalten lässt darauf schließen,

dass Stickstoff zwar oberhalb des Eisens aber unter der Silber/Gold Beschichtung liegt.

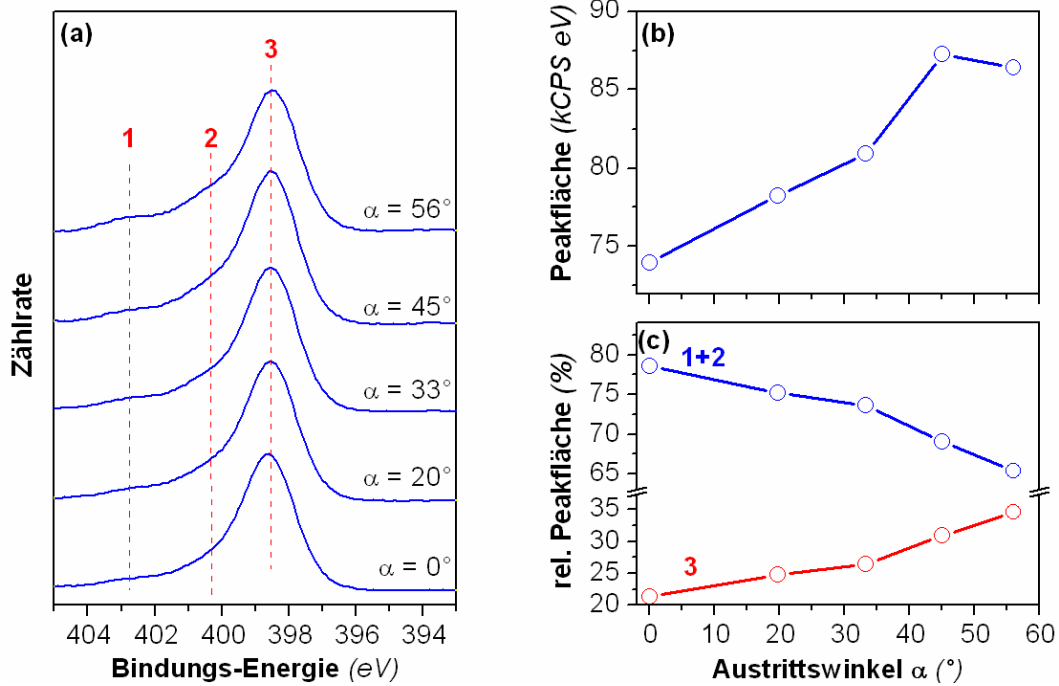


Abbildung 7.29: **a)** Winkelabhängigkeit des N 1s-Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben. Die Nummern bezeichnen die einzelnen Subpeaks und sind in Abbildung c) einzeln dargestellt: (1)&(2) ... N mit O, (3) ... CN. (Zuordnung wie in Abschnitt 7.4.2)
b) Entwicklung der Fläche unter dem Gesamtpeak mit dem Austrittswinkel α
c) Anteil der einzelnen Komponenten am Gesamtpeak.

e) Kohlenstoff:

Die Winkelabhängigkeit von Kohlenstoff ist in Abb. 7.30 dargestellt. Man erkennt, dass Peak (2), der einer Verbindung von C mit O zugeordnet wurde, ein anderes winkelabhängiges Verhalten zeigt als der mit Nummer (3) bezeichnete, der Rückständen des cyanidischen Elektrolyten entspricht (vergl. Abschnitt 7.4.2): für größere Austrittswinkel α nimmt Peak (3) ab, während Peak (2) zunimmt. Dieses Verhalten kann durch einen Schichtaufbau erklärt

werden, bei dem der cyanidische Kohlenstoff unterhalb des an Sauerstoff gebundenen liegt.

Aus Abbildung (b) erhält man ein qualitativ ähnliches Verhalten, wie es in Abb. 7.29b) für Stickstoff dargestellt ist. Stickstoff und Kohlenstoff liegen damit in etwa in der selben Tiefe in der Schicht. Genauere Auswertungen des Schichtaufbaues werden in Abschnitt 8 durchgeführt.

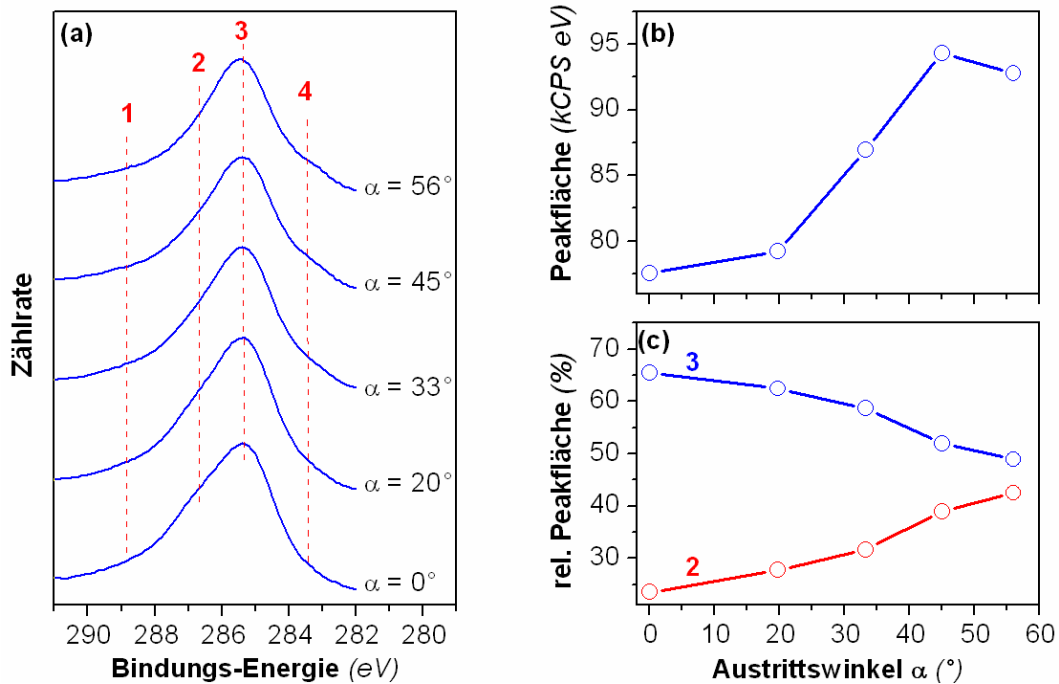


Abbildung 7.30: **a)** Winkelabhängigkeit des C 1s-Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben. Die Nummern bezeichnen die einzelnen Subpeaks und sind in Abbildung c) einzeln dargestellt: (2)... C/O, (3)... CN, (1),(4)... sonstige Kohlenstoff-Verschmutzungen (Zuordnung wie in Abschnitt 7.4.2).

b) Entwicklung der Fläche unter dem Gesamtpeak mit dem Austrittswinkel α

c) Anteil einzelner Komponenten am Gesamtpeak. Die Peaks (1) und (4) zeigen keine relevante Winkelabhängigkeit.

f) Sauerstoff:

Das Sauerstoffspektrum in Abb. 7.31 zeigt das erwartete Verhalten: Für flachere Austrittswinkel α steigt die der Verbindung von Sauerstoff mit Koh-

lenstoff zugeordnete Komponente (1) an, während der den verschiedenen Eisenoxiden entsprechende Peak (2) abnimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass Eisenoxid unterhalb liegt.

Das Verlauf der Fläche unter dem Gesamtpeak (Abbildung b)) deutet darauf hin, dass Sauerstoff die selbe Tiefenverteilung aufweist wie Kohlenstoff und Stickstoff.

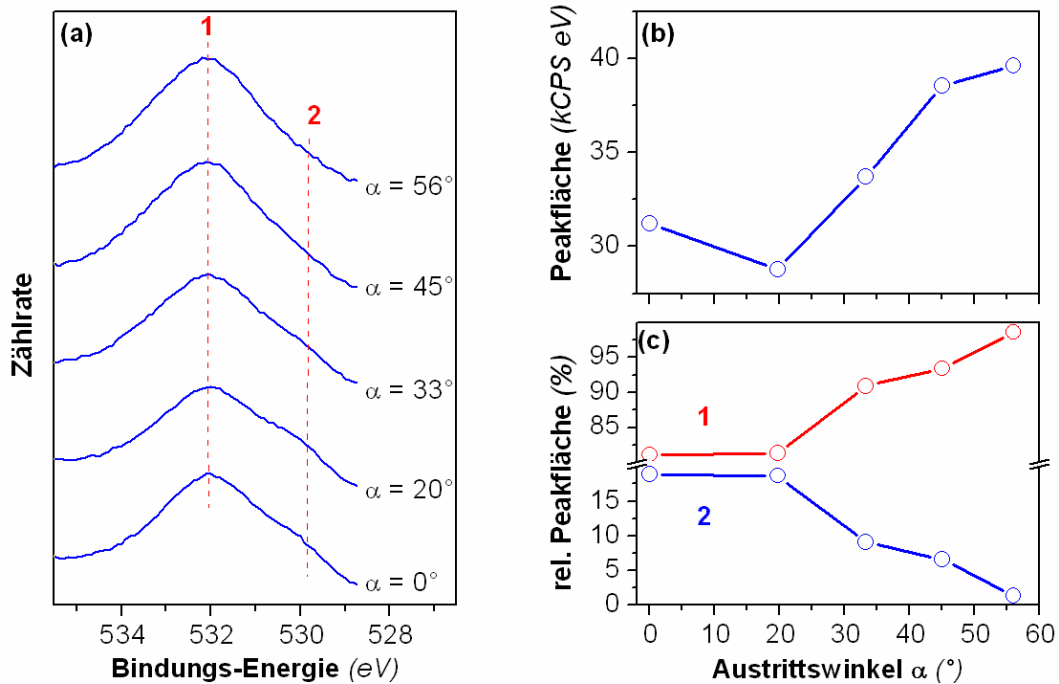


Abbildung 7.31: **a)** Winkelabhängigkeit des O 1s-Peaks. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Einzelspektren entlang der Ordinate verschoben. Die Nummern bezeichnen die einzelnen Subpeaks und sind in Abbildung c) einzeln dargestellt: (1)... C/O, (2)... Eisen Oxide (Zuordnung wie in Abschnitt 7.4.2).

b) Entwicklung der Fläche unter dem Gesamtpeak mit dem Austrittswinkel α

c) Anteil der einzelnen Komponenten am Gesamtpeak.

Vergleicht man die Veränderungen der Peakflächen aus den Abbildungen 7.26 bis 7.31, so kann auf den Aufbau der Schicht geschlossen werden. Je größer das Verhältnis

$$k \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I(\alpha = 56^\circ)}{I(\alpha = 0^\circ)}$$

der Intensitäten ist, desto weiter oben liegt das entsprechende Element in der Schicht. In folgender Abb. 7.32 ist der Aufbau der Schicht schematisch dargestellt. Eine genauere Diskussion der Schichtdicken befindet sich in den Abschnitten 7.4.4 und 8.

Ag & Au
N & C & O
Fe

Abbildung 7.32: Schematische Darstellung des Schichtaufbaues. Die Zusammensetzung der Schicht ergibt sich aus den aus den Fits ermittelten Intensitätsverhältnissen k .

7.4.4 Einfluss der Beschichtungszeit

Alternativ zu den Überlegungen in vergangenen Abschnitt kann die Tiefenverteilung der Elemente auch analog zu Abschnitt 7.3.5 über die Relation zwischen Schicht- und Substratsignal bestimmt werden. Diese Vorgangsweise hat den Vorteil, dass sie leichter mit der Simulation verglichen werden kann. Aus diesem Vergleich kann auch auf die tatsächlichen Schichtdicken geschlossen werden (siehe Abschnitt 8).

Durch diese Methode der Auswertung können auch die Schichtdicken nach unterschiedlich langen Beschichtungszeiten verglichen werden. Man erkennt in Abb. 7.33 dass für alle Elemente die Kurve ansteigt und zwar umso stärker, je länger die Beschichtungszeit ist. Wie bereits am Ende des vergangenen Abschnittes dargelegt worden ist, kann aus diesem Anstieg auf die Schichtdicke geschlossen werden. Man erkennt also: Durch Verlängerung der Beschichtungszeit kommt es nicht nur zu einem Anwachsen der eigentlichen elektrochemischen Schicht (bestehend aus den Elementen Silber und Gold) sondern auch zu einem Anwachsen der "Verschmutzungen" durch Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sowie der Eisen-Oxid Schicht.

Die genauere Analyse der in Abb. 7.33 dargestellten Spektren erfolgt in Abschnitt 8 durch einen Vergleich mit Simulationsergebnissen.

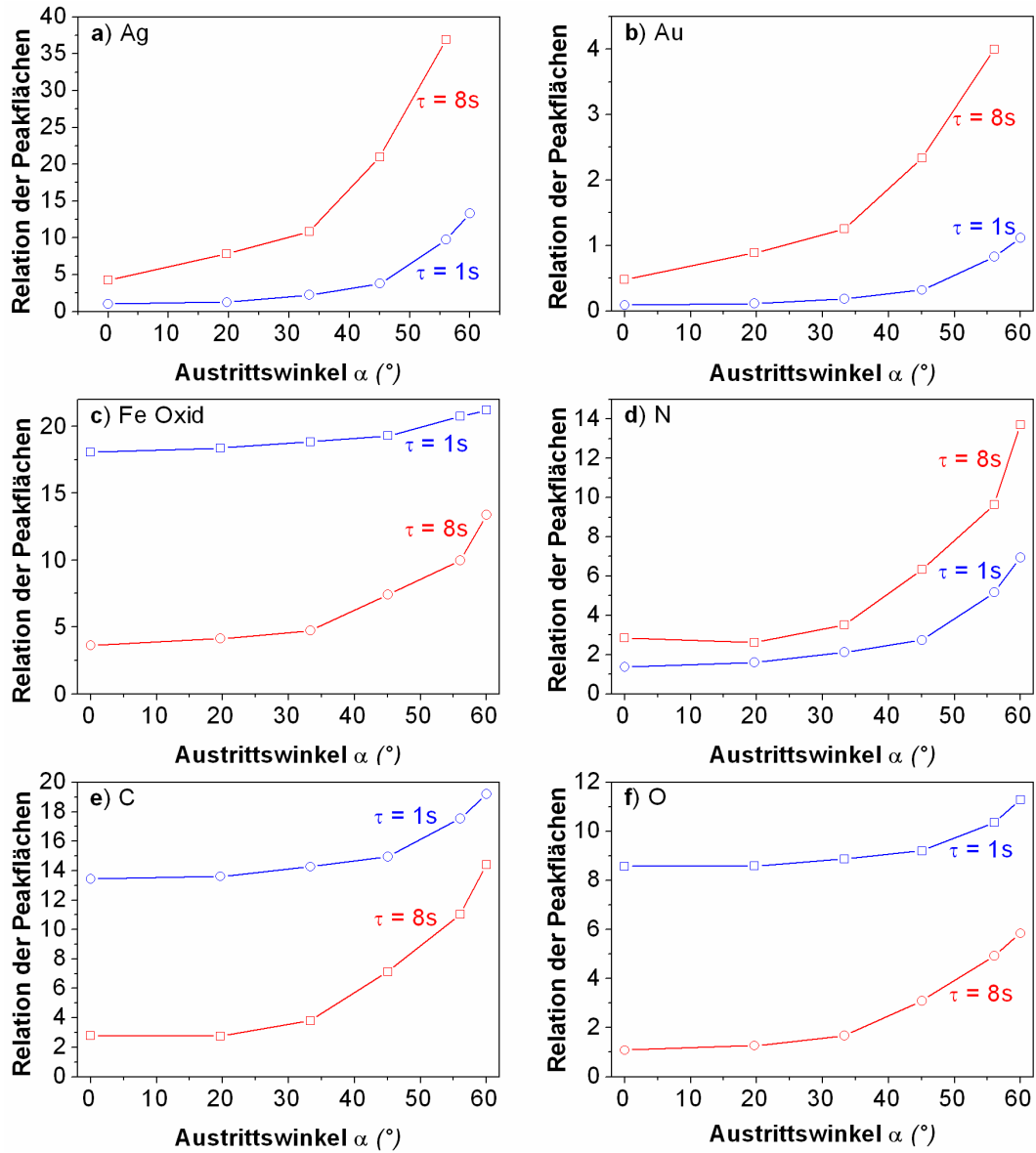


Abbildung 7.33: Peakintensitäten in Relation zum Substratmaterial Eisen für die Beschichtungszeiten $\tau = 1$ Sekunde und $\tau = 8$ Sekunden.
 a) Silber, b) Gold, c) Eisen-Oxid, d) Stickstoff, e) Kohlenstoff, f) Sauerstoff.

Kapitel 8

Auswertung & Interpretation

Für die Auswertung der in Abschnitt 7 dargestellten Messergebnisse bestehen prinzipiell zwei verschiedene Zugänge, welche in diesem Abschnitt dargelegt werden sollen:

- "Klassische" Auswertung über das Verhältnis der Intensitäten: Betrachtet man das Verhältnis zwischen den Peak-Intensitäten der Schicht und des Substrats, so kann man daraus nicht nur den Schichtaufbau (siehe Kapitel 7), sondern auch die entsprechenden Schichtdicken bestimmen. In Abschnitt 8.3 werden die Ergebnisse, welche mit dieser Methode erzielt werden, dargestellt.
- Vergleich mit den Ergebnissen von Simulationen: Dafür wird das in unserer Gruppe von W.S.M. Werner gemeinsam mit dem NIST [102] entwickelte Programmpaket **SESSA** verwendet. Kapitel 8.1 stellt das Programm kurz vor, in Abschnitt 8.2 werden die erzielten Resultate dargelegt. Der Vergleich mit der Simulation eignet sich insbesondere dafür, komplexe Schichtaufbauten zu analysieren.

8.1 Das Programmpaket SESSA

Bei dem Programmpaket **SESSA** (*Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis*) [103] handelt es sich um ein Simulationsprogramm, welches Elektronenspektren auf Grund der zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten (vergl. Kapitel 2) nachbildet. Es können XPS-Spektren von beliebigen

Elementen und Elementzusammensetzungen sowie von Schichtsystemen errechnet werden.

Um eine realistische Simulation eines gemessenen Spektrums zu erhalten, benötigt das Programm die folgenden Eingaben:

- Der Aufbau der Probe kann aus mehreren Schichten bestehen, deren Dicken und Zusammensetzungen beliebig festgesetzt werden können. Ist in der Datenbank für die gewählte Zusammensetzung einer Schicht kein Wert für die Dichte verzeichnet, so muss dieser ebenfalls händisch eingegeben werden.
- Analog zur Aktivierung einer Messung am Spektrometer besteht auch in **SESSA** die Möglichkeit, die anregende Strahlung (für die Simulationen dieser Arbeit Al K_α mit 1486.6 eV oder Mg K_α mit 1253.6 eV) sowie die verschiedenen Energiebereiche der Simulation einzustellen (entsprechend den "regions" im Spektrometer).
- Die Nachbildung realistischer Messbedingungen beinhaltet auch die Möglichkeit, verschiedene Geometrien einzustellen. Die Lage der Quelle und des Analysators relativ zur Probennormalen können beliebig variiert werden. Außerdem können die einzelnen Spektren für verschiedene Geometrien berechnet werden (entsprechend den verschiedenen "levels" des Experiments).

Die Eingaben erfolgen entweder über das grafische Interface des Programms oder über den in das Programm integrierten Kommandozeileninterpreter (vgl. [104]). Es ist auch möglich, eine Abfolge von Kommandos in einer Textdatei abzuspeichern und diese durch Laden der entsprechenden Kommandodatei auszuführen. In Anhang A sind jene Dateien aufgelistet, welche für die Simulationen im Zuge der vorliegenden Arbeit herangezogen werden.

Ein direkter Vergleich zwischen den simulierten und den gemessenen Spektren erweist sich oft als schwierig, da in **SESSA** für alle XPS-Peaks eine Halbwertsbreite von 1.4 eV angenommen wird, die Strukturen im Experiment jedoch unterschiedliche Breiten aufweisen. Außerdem kann die verwendete Version von **SESSA** die durch Auger-Prozesse entstandenen Strukturen nur sehr grob nachbilden. Diese werden in der Auswertung daher nicht berücksichtigt.

Neben den simulierten Spektren kann **SESSA** auch diverse aus den Datenbanken geladene oder berechnete Zahlenwerte, wie zum Beispiel die mittleren freien Weglängen oder die partiellen Intensitäten, für die jeweiligen

Elemente der Probe ausgeben, welche auch für die "klassische" Auswertung in Abschnitt 8.3 benötigt werden.

8.2 Abscheidung von Weißgold auf Kupfer

Bereits in Kapitel 7.3 wurde auf den Aufbau der Weißgold-Schicht auf Kupfer eingegangen: Auf Grund der elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer ist dieses nicht nur als Probensubstrat sondern auch als eine dünne Deckschicht auf der abgeschiedenen Weißgoldschicht nachweisbar. Da das Substrat von der Deckschicht chemisch nicht unterscheidbar ist, kann zur Auswertung der Vergleich der Signalintensitäten nicht herangezogen werden. Es liegt daher nahe, die experimentellen Daten mit den Ergebnissen der Simulation zu vergleichen.

Wie bereits in Gl. (2.5) auf Seite 10 und in Kapitel 2.5.3 dargelegt wurde, ist die partielle Intensität 0-ter Ordnung C_0 proportional zum Anteil der emittierenden Spezies an der gesamten Probe [105]. Statt eines direkten Vergleiches erweist es sich als vorteilhafter, das Verhältnis der C_0 -Werte den experimentellen Intensitätsverhältnissen gegenüberzustellen. Führt man diesen Vergleich auch für winkelabhängige Simulationen durch, so kann daraus auch die Schichtzusammensetzung sowie die Dicke der einzelnen Schichten ermittelt werden.

Ein Problem dieser Methode der Auswertung besteht darin, dass die Signalstärken aller Elemente der Probe voneinander abhängen. So reicht es nicht, eine Schichtdicke nach der anderen zu optimieren, sondern es müssen alle Parameter gleichzeitig variiert werden. Auch kann der Aufbau der einzelnen Schichten nicht direkt aus dem Intensitätsverhältnis der Elemente abgeleitet werden, da die Signale, abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, unterschiedlich stark geschwächt werden. In Abschnitt 8.3 wird auf die theoretische Beschreibung genauer eingegangen. Im Falle des bereits in Abb. 7.15 auf Seite 126 dargestellten Schichtaufbaus bedeutet dies eine gleichzeitige Optimierung von 3 Schichtdicken und 3 Schichtzusammensetzungen.

Abb. 8.1 vergleicht die experimentellen Intensitätsverhältnisse mit den Ergebnissen der Simulation. Dabei bezeichnen die Kreise die aus den experimentellen Daten gewonnenen Intensitätsverhältnisse, die durchgezogenen Linien die aus der Simulation gewonnenen Verhältnisse der partiellen Intensitäten C_0 .

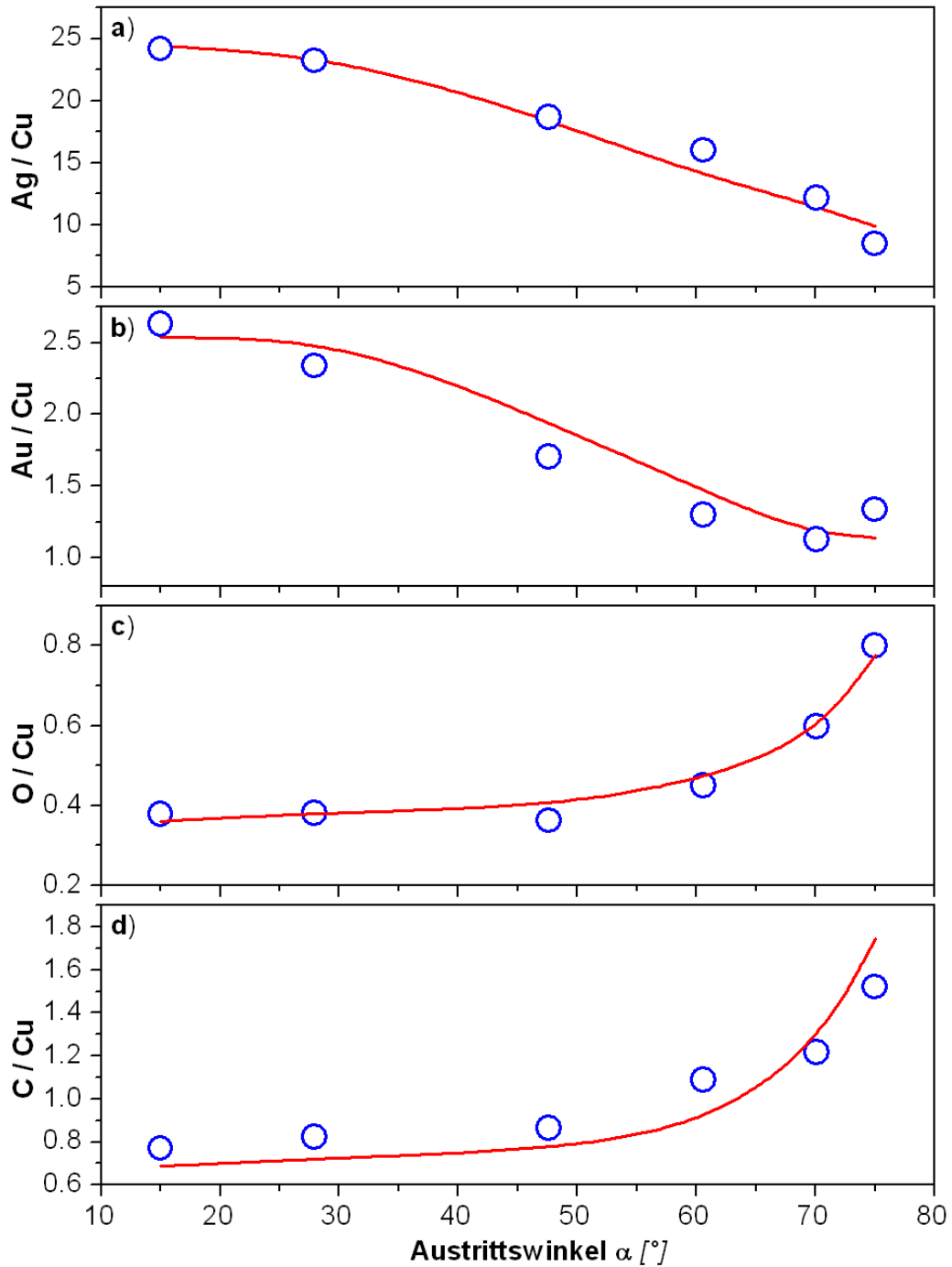


Abbildung 8.1: Verhältnis von a) Ag $3d_{5/2}$, b) Au $4f_{7/2}$, c) O $1s$ und d) C $1s$ zu Cu $2p_{3/2}$. Kreise: Experiment; Linien: Simulation.

Tab. 8.1 fasst den Aufbau der einzelnen Schichten, für welchen sich eine optimale Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt, zusammen.

Schicht	Schichtaufbau	Experiment	Dicke
3	80% C + 20% O	C : O = 1.7 : 1	$D_3 = 3 \text{ \AA}$
2	75% Cu + 25% O	Cu : Cu(OH) ₂ = 6.2 : 1	$D_2 = 4 \text{ \AA}$
1	93% Ag + 7% Au 100% Cu	Ag : Au = 12.3 : 1 Cu	$D_1 = 30 \text{ \AA}$

Tabelle 8.1: Schichtsystem bei der Weißgold-Abscheidung auf Kupfer.

Die experimentelle Zusammensetzung der Kupfer-Schicht (Nummer 2) wird aus der Aufspaltung des Kupfer-Peaks (Abb. 7.9 Seite 120) bestimmt. Da der Sauerstoff aus Schicht 2 (Bindung Cu(OH)₂) von dem in Schicht 3 (C/O und H₂O) nicht unterschieden werden kann, muss für den Vergleich zwischen Experiment und Simulation die Summe aus Schicht 2 und 3 betrachtet werden.

Man erhält: Experiment: 32% C + 30% O + 38% Cu
 Simulation: 40% C + 23% O + 37% Cu

Das abgeschiedene Schichtsystem kann also durch den Vergleich mit der Simulation vollständig charakterisiert werden. Wie bereits in Kapitel 7 dargelegt wurde, besteht kein messbarer Einfluss der Beschichtungszeit τ auf die Zusammensetzung der Schicht. Die obigen Überlegungen beschreiben daher in gleicher Weise alle Versuchsreihen der Beschichtung auf Kupfer. Abb. 8.2 stellt den Aufbau nochmals schematisch dar.

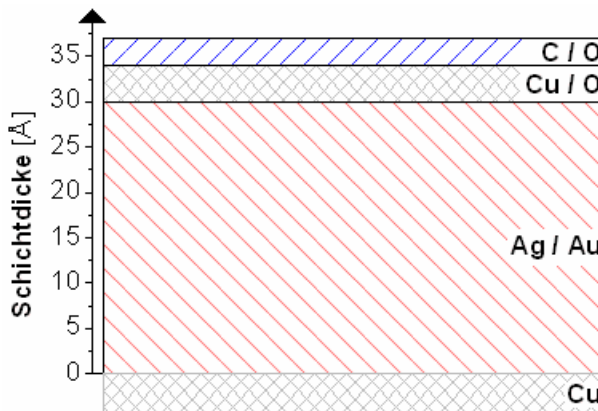


Abbildung 8.2:
Schematischer Aufbau des Schichtsystems bei der Beschichtung von Kupfer mit Weißgold.

8.3 Abscheidung von Weißgold auf Stahl

Bereits in Abschnitt 2 (Gl. (2.14), Seite 16) wurden die Gleichungen zur Ermittlung der Schichtdicken aus den Intensitätsverhältnissen hergeleitet. Für ein Material \mathcal{B} der Dicke D auf einem Substrat \mathcal{A} erhält man mit

$$f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sigma_{\mathcal{X},\mathcal{B}} \cdot c_{\mathcal{B}} \cdot \lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}})}{\sigma_{\mathcal{X},\mathcal{A}} \cdot c_{\mathcal{A}} \cdot \lambda_{\mathcal{A}}(E_{\mathcal{A}})}$$

$$\boxed{\frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}} = f \left[1 - \exp\left(\frac{-D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{B}}) \cos(\alpha)}\right) \right] \cdot \left[\exp\left(\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}}(E_{\mathcal{A}}) \cos(\alpha)}\right) \right]} \quad (8.1)$$

Nimmt man an, dass die kinetische Energie der Elektronen in \mathcal{A} ungefähr der in \mathcal{B} entspricht, wie dies z.B. für die Oxidschicht auf einem Metall der Fall ist, so vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\boxed{\frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}} \approx f \left[\exp\left(\frac{D}{\lambda_{\mathcal{B}} \cos(\alpha)}\right) - 1 \right]} \Rightarrow \boxed{D \approx \lambda_{\mathcal{B}} \cos(\alpha) \ln\left(\frac{1}{f} \cdot \frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}} + 1\right)} \quad (8.2)$$

Um den Aufbau der gesamten Schicht zu untersuchen, betrachtet man die Intensitätsverhältnisse zwischen dem Substratmaterial Eisen und den Elementen der Schicht:

Schichtsystem		ermittelte Größe
1.	Eisenoxid / Eisen	$\rightarrow D_{\text{Oxid}}$
2.	Weißgold / Eisen	$\rightarrow D_{\text{Weißgold}}$
3.	N, O, C / Eisen	$\rightarrow D_{\text{Verschmutzung}}$

Man erkennt in Gl. (8.1) und Gl. (8.2), dass für die Auswertung die folgenden Kenngrößen benötigt werden:

- Die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte $\sigma_{\mathcal{X},\mathcal{A}}$ und $\sigma_{\mathcal{X},\mathcal{B}}$;
- die Dichten der jeweiligen Materialien $c_{\mathcal{A}}$ und $c_{\mathcal{B}}$ sowie
- die mittleren freien Weglängen $\lambda_{\mathcal{A}}$ und $\lambda_{\mathcal{B}}$

Diese können entweder aufwendig aus Tabellen in der Literatur gesucht werden, oder man verwendet die in das Simulationsprogramm **SESSA** [103] eingebauten Datenbanken. Dabei ist zu beachten, dass die mittleren freien Weglängen λ_A und λ_B von der kinetischen Energie der Elektronen abhängen. Für die in folgender Tab. 8.2 angegebenen Werte wird daher auch die entsprechende Energie aus der Datenbank angegeben. In Anhang A.3 wird auf die Abfrage der **SESSA** -Datenbanken genauer eingegangen.

Element	E_{kin} (eV)	σ (10^{-3} \AA^2)	c ($10^{22}/\text{cm}^3$)	$\lambda(E)$ (\AA)
Fe 2p _{3/2}	779.8	1.480	8.48	13.50 für $E = E_{\text{Fe}}$
Fe (Oxid) 2p _{3/2}	779.8	1.480	9.55	15.83 für $E = E_{\text{Fe}}$
Ag 3d _{5/2}	1118.3	1.484	5.86	15.88 für $E = E_{\text{Ag}}$ 12.31 für $E = E_{\text{Fe}}$
Au 4f _{7/2}	1402.7	1.435	5.90	16.97 für $E = E_{\text{Au}}$ 11.21 für $E = E_{\text{Fe}}$
C 1s	1202.4	0.137	11.0	31.44 für $E = E_{\text{C}}$ 29.72 für $E = E_{\text{Fe}}$
N *	1076.7	0.245	5.36	28.83 für $E = E_{\text{N}}$ 29.72 für $E = E_{\text{Fe}}$
O *	955.5	0.400	5.56	26.65 für $E = E_{\text{O}}$ 30.17 für $E = E_{\text{Fe}}$

Tabelle 8.2: Für die Auswertung verwendete Kenngrößen der Elemente.

E_{kin} ... Energie der Elektronen, σ ... photoelektrischer Wirkungsquerschnitt, c ... Dichte, $\lambda = \lambda(E)$... mittlere freie Weglänge. Die Energien, für welche die λ -Werte gelten, sind angegeben (vergl. Abb. A.5 in Anhang A.3). Bei den mit * gekennzeichneten Elementen handelt es sich um Gase, die entsprechenden Werte sind daher mit größeren Fehlern behaftet.

8.3.1 Eisenoxid auf Eisen

Zunächst wird die Dicke der Oxidschicht auf dem Eisen-Substrat bestimmt. Im Gegensatz zu den im Abschnitt 7 dargestellten Komponenten des Eisenpeaks (vergl. Abb. 7.22 auf Seite 134) wird für die Zusammensetzung reines FeO angenommen, die etwa um einen Faktor 5 schwächere Fe₂O₃-Komponente wird vernachlässigt. Diese Vorgangsweise erscheint gerechtfertigt, da in Abb. 7.28 bereits gezeigt wurde, dass beide Oxide die selbe Win-

kelabhängigkeit zeigen, also in der selben Schicht vorliegen. Eine stärkere Argumentation für die Vernachlässigung des Fe_2O_3 -Anteils wird in Abschnitt 8.3.4 geboten.

Zur Auswertung trägt man nun gemäß Gl. (8.2)

$$Y(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \lambda_{\text{Fe}[\text{ox}]} \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{Fe}} \cdot \lambda_{\text{Fe}}}{\sigma_{\text{Fe}[\text{ox}]} \cdot c_{\text{Fe}[\text{ox}]} \cdot \lambda_{\text{Fe}[\text{ox}]}} \cdot \frac{I_{\text{Fe}[\text{ox}]}}{I_{\text{Fe}}} + 1 \right) \text{ gegen } \frac{1}{\cos(\alpha)} \quad (8.3)$$

auf. Die Punkte liegen auf einer Geraden durch den Ursprung, aus deren Steigung man mit Hilfe einer linearen Regression die Schichtdicke ermitteln kann. Als weiterer freier Parameter wird ein Offset y_0 zugelassen, da dies zu einem besseren Konvergenzverhalten führt. Abb. 8.3 zeigt die entsprechenden Darstellungen für zwei verschiedene Beschichtungszeiten.

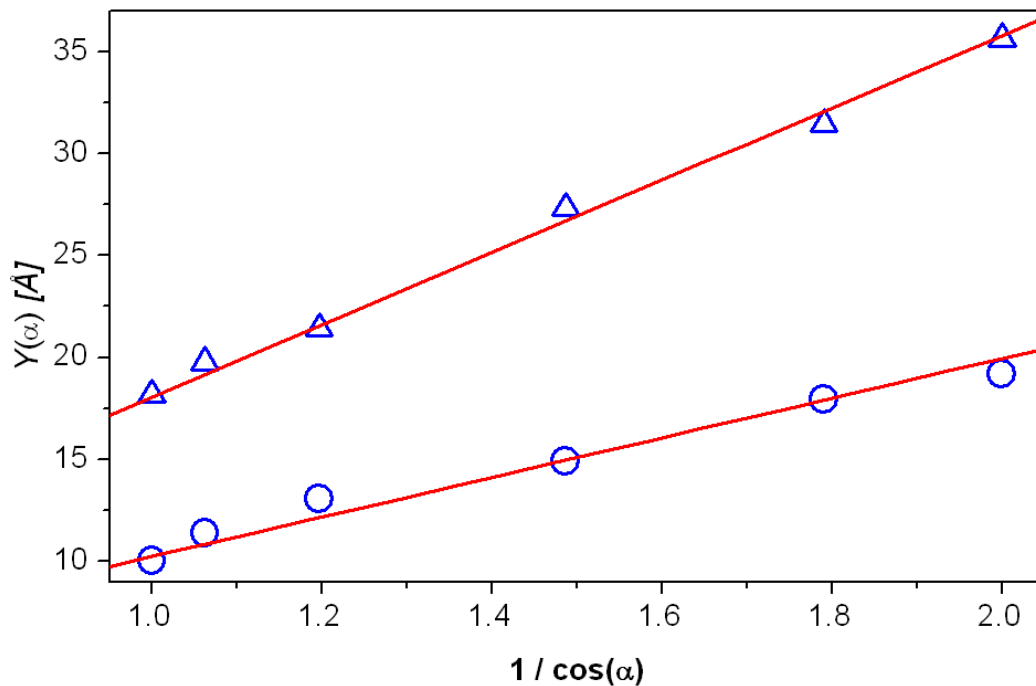


Abbildung 8.3: Logarithmus der Intensitätsverhältnisse zwischen FeO und Fe. Experimentelle Werte nach Gl. (8.3): Kreise ... $\tau=4\text{s}$; Dreiecke ... $\tau=8\text{s}$; Linie: lineare Regression $y = y_0 + D \cdot x$

Die Approximation ergibt $y_0 = 0.52 \pm 0.53 \text{ \AA}$ für $\tau=4\text{s}$ bzw. $y_0 = 0.34 \pm 0.45 \text{ \AA}$ für $\tau=8\text{s}$; die Regressionsgeraden gehen also – wie gemäß Gl. (8.3)

zu erwarten – in beiden Fällen in guter Näherung durch den Ursprung. Für den Anstieg erhält man

$$\text{für } \tau = 4\text{s: } \boxed{D_{\text{Oxid}} = 9.7 \pm 0.4 \text{ \AA}} \quad \text{und für } \tau=8\text{s: } \boxed{D_{\text{Oxid}} = 17.7 \pm 0.3 \text{ \AA}}$$

8.3.2 Weißgold auf Eisen

Bei der Auswertung der Dicke der Weißgold-Schicht muss zunächst das Verhältnis $V_{\text{Ag}/\text{Au}}$ von Silber zu Gold in der Schicht berücksichtigt werden. Dazu betrachtet man das Verhältnis der Intensitäten für senkrechten Austritt aus der Probe. Es gilt (vergl. Gl. (8.1)):

$$\frac{I_{\text{Ag}}}{I_{\text{Au}}} = \frac{\sigma_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Ag}} \cdot \lambda_{\text{Ag}}(E_{\text{Ag}})}{\sigma_{\text{Au}} \cdot c_{\text{Au}} \cdot \lambda_{\text{Au}}(E_{\text{Au}})} \cdot V_{\text{Ag}/\text{Au}} \quad (8.4)$$

Setzt man aus Kapitel 7, Abb. 7.20 und Abb. 7.21 das experimentell bestimmte Verhältnis der Intensitäten von $I_{\text{Ag}}/I_{\text{Au}} = 7.5$ ein, so erhält man $V_{\text{Ag}/\text{Au}} = 7.15$ und für die Zusammensetzung der Schicht:

$$\boxed{88\% \text{ Ag} \quad + \quad 12\% \text{ Au}}$$

Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Beschichtungszeiten zeigt, dass die Zusammensetzung der Schicht von dieser nicht beeinflusst wird. Bei dieser Abschätzung wird die unterschiedlich starke Schwächung der Signale beim Durchdringen der Verunreinigungsschicht vernachlässigt.

Für die Auswertung gemäß Gl. (8.1) verwendet man die entsprechend korrigierten Werte

$$c_{\text{Ag}}^* \stackrel{\text{def}}{=} 0.88 \cdot c_{\text{Ag}} \quad \text{und} \quad c_{\text{Au}}^* \stackrel{\text{def}}{=} 0.12 \cdot c_{\text{Au}}$$

Die Kurvenverläufe sind in Abb. 8.4 für Silber und Gold und für 2 unterschiedliche Beschichtungszeiten dargestellt. Man erkennt in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit der theoretischen Kurve. Aus dem freien Parameter der Approximation erhält man die Schichtdicken:

$$\boxed{\begin{array}{l} \tau = 4\text{s: } D_{\text{Ag}} = 20.8 \pm 0.2 \text{ \AA} \quad D_{\text{Au}} = 16.6 \pm 0.2 \text{ \AA} \\ \tau = 8\text{s: } D_{\text{Ag}} = 29.0 \pm 0.3 \text{ \AA} \quad D_{\text{Au}} = 25.4 \pm 0.3 \text{ \AA} \end{array}}$$

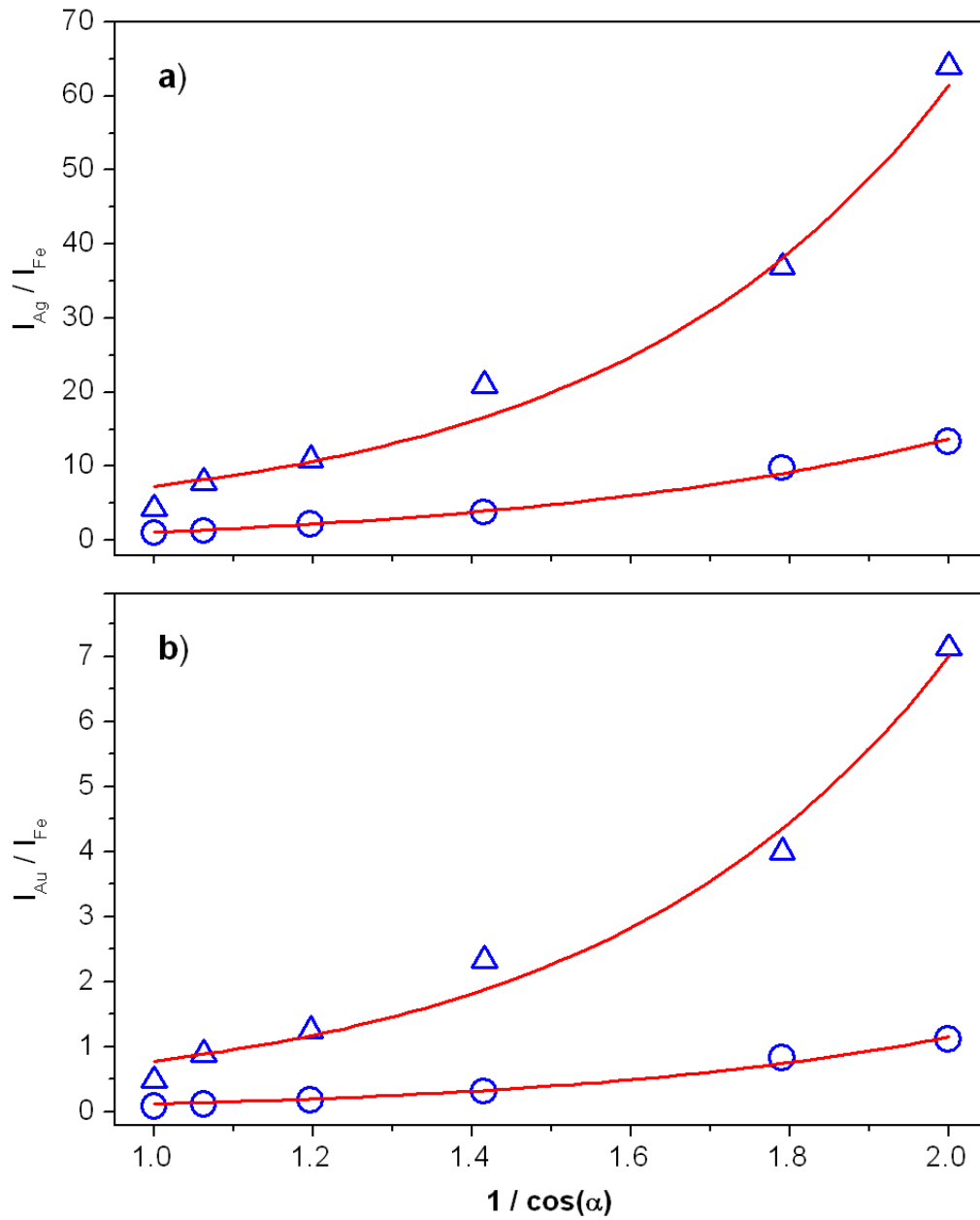


Abbildung 8.4: Intensitätsverhältnisse: Ag/Fe (a) und Au/Fe (b)
Kreise: Intensitätsverhältnisse nach 4 Sekunden Beschichtung;
Dreiecke: Intensitätsverhältnisse nach 8 Sekunden Beschichtung;
Linie: Approximation gemäß Gl. (8.1)

Die für die Goldschicht ermittelte Dicke ist also für beide Beschichtungszeiten etwa um 4 \AA kleiner als die der Silberschicht. Es bestehen zwei mögliche Erklärungen für diesen Effekt:

- Ein Gradient der Schichtzusammensetzung. Der experimentelle Befund kann durch eine Anreicherung von Silber an der Oberfläche der Schicht (und damit einer Abreicherung an Gold) erklärt werden. Dieser Konzentrationsunterschied führt zu einer Verstärkung des Silbersignals und einer Schwächung des Goldsignals, wodurch unterschiedliche Dicken ermittelt werden. Das Verhältnis der Intensitäten (Abschnitt 7.4.3) bestätigt diese Annahme.
- Ungenauigkeiten bei der Verwendung der Materialkonstanten. Für die Auswertung werden die in Tab. 8.2 aufgelisteten Konstanten der Reinelemente verwendet. Für eine realistischere Auswertung müssten die entsprechenden Werte für Weißgold der oben ermittelten Zusammensetzung verwendet werden. Diese stehen jedoch nicht zur Verfügung.

Lässt man die Zusammensetzung der Schicht außer Acht, so kann die Dicke der Weißgoldschicht in erster Näherung durch die Bildung des Mittelwertes bestimmt werden:

$$D_{\text{Weißgold}}(\tau = 4s) = 19 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad D_{\text{Weißgold}}(\tau = 8s) = 27 \text{ \AA}$$

8.3.3 Verschmutzung auf Eisen

Analog zu den Überlegungen im vergangenen Abschnitt muss auch für die Schicht aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff zunächst die exakte Zusammensetzung bestimmt werden. Aus den Spektren erhält man mit Hilfe von Tab. 8.2 analog zu Gl. (8.4)

$$I_{\text{O}} : I_{\text{N}} : I_{\text{C}} = 32 : 67 : 77 = 1 : 2 : 2.4 \quad \Rightarrow \quad \text{O} : \text{N} : \text{C} = 1 : 3.2 : 3$$

Daraus kann die Zusammensetzung der Schicht bestimmt werden:

$$14\% \text{ O} \quad + \quad 44\% \text{ N} \quad + \quad 42\% \text{ C}$$

Für die weitere Auswertung mit Hilfe von Gl. (8.1) verwendet man die entsprechenden korrigierten Dichte-Werte:

$$c_{\text{O}}^* \stackrel{\text{def}}{=} 0.14 \cdot c_{\text{O}}, \quad c_{\text{N}}^* \stackrel{\text{def}}{=} 0.44 \cdot c_{\text{N}} \quad \text{und} \quad c_{\text{C}}^* \stackrel{\text{def}}{=} 0.42 \cdot c_{\text{C}}$$

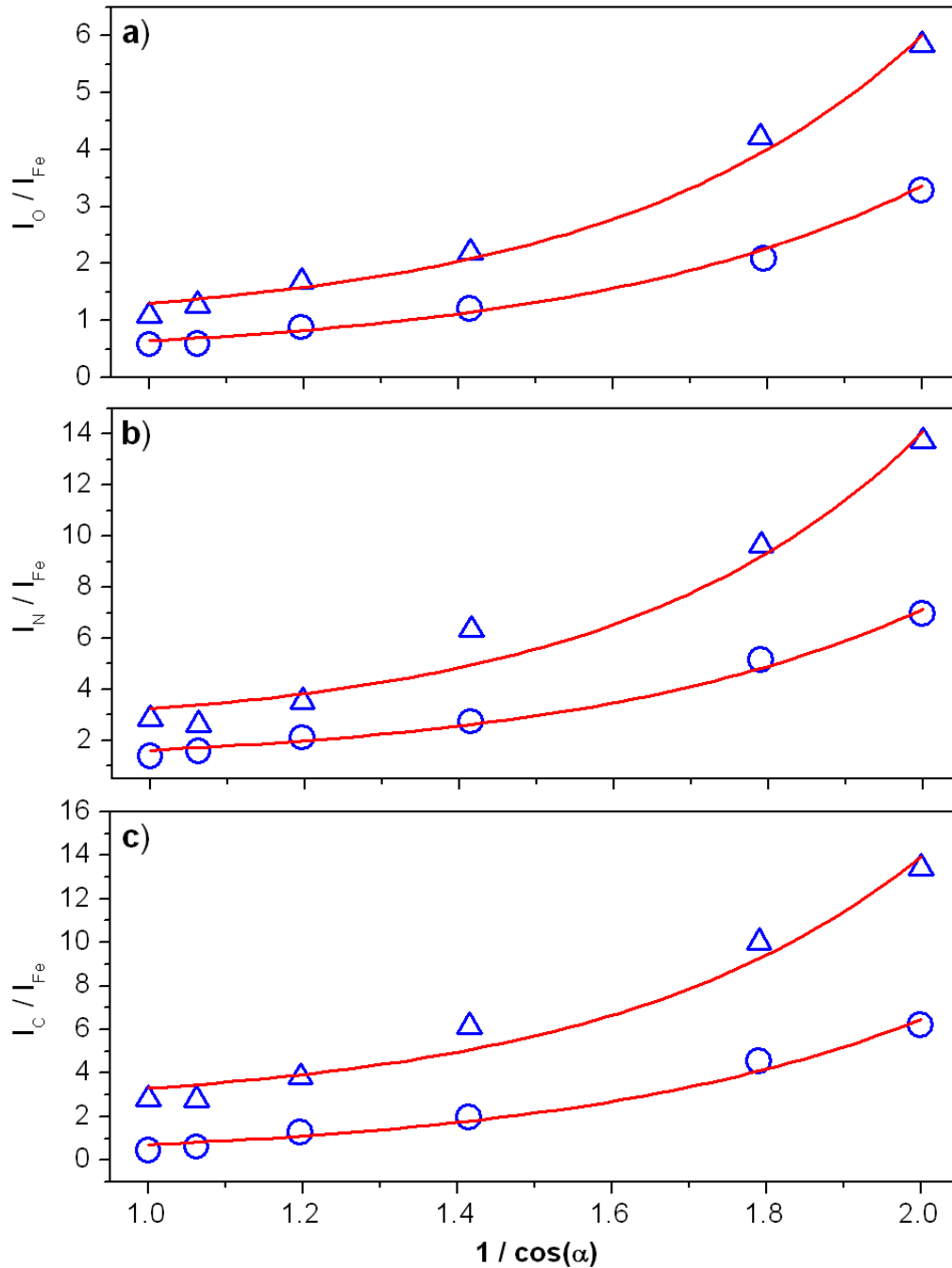


Abbildung 8.5: Intensitätsverhältnisse: a) O/Fe, b) N/Fe und c) C/Fe Intensitätsverhältnisse nach 4 Sekunden (Kreise) und 8 Sekunden (Dreiecke) Beschichtung; Linie: Approximation gemäß Gl. (8.1)

In Abb. 8.5 erkennt man eine gute Übereinstimmung zwischen den Messpunkten und der Approximation gemäß Gl. (8.1). Die aus den Fitparametern erhaltenen Dicken stimmen für alle Elemente innerhalb der angegebenen Fehlerschranken überein. Die Dicke der Schicht aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff kann daher als Mittelwert der einzelnen Dicken bestimmt werden:

	D_{O}	D_{N}	D_{C}	Mittelwert
$\tau = 4\text{s}$:	$50.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$	$49.9 \pm 0.5 \text{ \AA}$	$52.0 \pm 1.0 \text{ \AA}$	$50.8 \pm 0.6 \text{ \AA}$
$\tau = 8\text{s}$:	$56.3 \pm 0.6 \text{ \AA}$	$57.0 \pm 0.9 \text{ \AA}$	$59.0 \pm 1.0 \text{ \AA}$	$57.4 \pm 0.8 \text{ \AA}$

Bei den bisherigen Auswertungen der Schichtdicke in diesem Abschnitt wurde zur Vereinfachung der Approximation jeweils von einem 2-Schicht Modell ausgegangen, indem alle Schichten auf Eisen bezogen wurden. Eine physikalisch exaktere Vorgangsweise besteht darin, alle Schichten der Probe gleichzeitig zu berücksichtigen. So kommt es für die Signale aus tieferen Schichten zu Abschwächungen durch die oberen Lagen. Ein solches Modell ist jedoch auf Grund der größeren Anzahl an freien Parametern in der Approximation schwieriger an die Messresultate anzupassen. Im Folgenden soll diese Vorgangsweise auf die Stickstoff-Schicht angewandt werden. Durch einen Vergleich mit den bisher dargestellten Ergebnissen kann auf die Gültigkeit und Anwendbarkeit des 2-Schicht-Modells geschlossen werden.

Für die mathematischen Überlegungen geht man davon aus, dass auf dem 2-Schicht-System (vgl. Gl. (8.1)) noch eine weitere Lage aus dem Material \mathcal{C} liegt. Durch dieses kommt es sowohl für das Signal $I_{\mathcal{A}}$ aus dem Substrat als auch für das Signal $I_{\mathcal{B}}$ aus der Schicht zu einer exponentiellen Abschwächung:

$$I_{\mathcal{A}}^* \stackrel{\text{def}}{=} I_{\mathcal{A}} \cdot \exp\left(\frac{-D_{\mathcal{C}}}{\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{A}}) \cos(\alpha)}\right) \quad \text{und} \quad I_{\mathcal{B}}^* \stackrel{\text{def}}{=} I_{\mathcal{B}} \cdot \exp\left(\frac{-D_{\mathcal{C}}}{\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{B}}) \cos(\alpha)}\right)$$

Für das Verhältnis der Intensitäten erhält man damit einen zusätzlichen Korrekturterm zu Gl. (8.1):

$$\boxed{\frac{I_{\mathcal{B}}^*}{I_{\mathcal{A}}^*} = \frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}} \cdot \exp\left[\frac{D_{\mathcal{C}}}{\cos(\alpha)} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{A}})} - \frac{1}{\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{B}})}\right)\right]} \quad (8.5)$$

wobei für $\frac{I_{\mathcal{B}}}{I_{\mathcal{A}}}$ die in Gl. (8.1) dargestellte Gleichung der Intensitätsverhältnisse (ohne die zusätzliche Schicht \mathcal{C}) verwendet wird. Außer den Kenngrößen $\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{B}})$ und $\lambda_{\mathcal{C}}(E_{\mathcal{A}})$ der zusätzlichen Schicht geht also auch deren Dicke $D_{\mathcal{C}}$

als weiterer Parameter ein. In Gl. (8.5) setzt man nun die Elemente der Probe ein:

Schicht $\mathcal{A} \dots \text{FeO}$ Schicht $\mathcal{B} \dots \text{N}$ und Schicht $\mathcal{C} \dots \text{Ag}$

und erhält so alle auftretenden Dicken durch eine einzige Approximation, welche in Abb. 8.6 dargestellt ist:

$D_{\text{N}} = 52.0 \pm 7.9 \text{ \AA}$	$D_{\text{Ag}} = 20.3 \pm 2.8 \text{ \AA}$	$(\tau = 4\text{s})$
$D_{\text{N}} = 58.2 \pm 8.3 \text{ \AA}$	$D_{\text{Ag}} = 24.0 \pm 3.8 \text{ \AA}$	$(\tau = 8\text{s})$

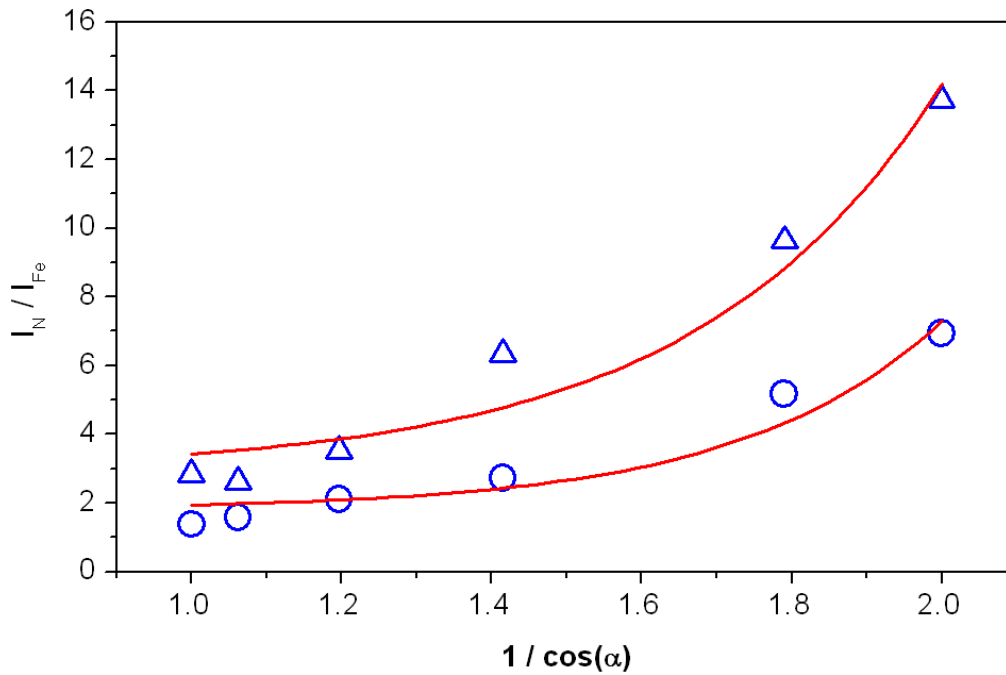


Abbildung 8.6: Intensitätsverhältnis N/FeO

Kreise: Intensitätsverhältnisse nach 4 Sekunden Beschichtung; Dreiecke: Intensitätsverhältnisse nach 8 Sekunden Beschichtung; Linie: Approximation gemäß Gl. (8.5)

Man erkennt, dass die gemäß Gl. (8.5) ermittelten Werte innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den Resultaten des 2-Schicht-Modells (Gl. (8.1)) übereinstimmen. Daraus kann geschlossen werden, dass das mathematisch einfachere Modell die Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit beschreiben kann.

Da bei der Berücksichtigung aller Schichten mehr freie Parameter in die Approximation eingehen, sind diese auch mit einem größeren Fehler behaftet.

Das Schichtsystem, welches man bei der Beschichtung von Stahl erhält, kann also durch die "klassische" Auswertung vollständig charakterisiert werden. Der folgende Abschnitt 8.3.4 geht auf die detektierte Peakverschiebung des Eisenoxides ein. Die Ergebnisse für die Bestimmung der Schichtdicken in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit τ sind in Abb. 8.7 zusammengefasst.

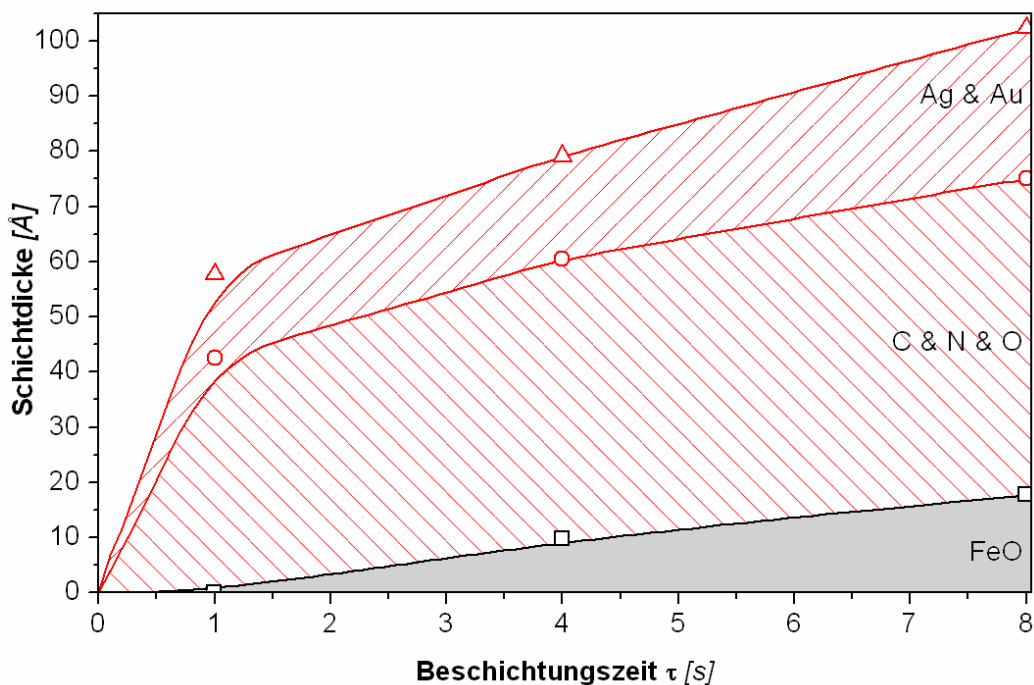


Abbildung 8.7: Schematischer Aufbau des Schichtsystems bei der Beschichtung von Stahl mit Weißgold.

Zusätzlich zu den in diesem Abschnitt angegebenen Fehlern ist zu beachten, dass die Dichte der einzelnen Schichten, welche in die Berechnung der Dicken eingeht, nur grob abgeschätzt werden kann, wodurch sich die Fehler vergrößern.

8.3.4 Verschiebung von Peaks

Bereits in Abschnitt 7 wurde dargelegt, dass man bei der Durchführung von winkelabhängigen Messungen an Weißgold-Beschichtungen auf Stahl eine Verschiebung der Peaks der ersten Lagen über dem Substrat im Bereich einiger Zehntel eV beobachtet. Die Interpretation dieser Verschiebung besteht darin, dass es innerhalb der Probe an der Grenzschicht zwischen Eisen und Eisenoxid zu Aufladungen und damit zu einer Potentialdifferenz kommt. Um den Potentialverlauf innerhalb der Probe zu untersuchen, werden die Messdaten mit einem vereinfachten Modell der Probe verglichen.

SESSA bietet die Möglichkeit das Potential in der Probe zu simulieren, indem jeder Schicht ein Potentialwert zugeordnet wird. Da jedoch nicht von einem in der gesamten Oxidschicht homogenen Potential ausgegangen werden kann, wird ein realistischer Potentialverlauf nur dadurch erreicht, dass die Schicht in einzelne, sehr dünne Lagen gleicher Zusammensetzung zerlegt wird. Diesen wird dann jeweils ein anderer Wert für das Potential zugewiesen.

Bereits in Abschnitt 8.3.1 wurde die Dicke der Oxidschicht zu 10 Å bestimmt. Da in Kapitel 7 gezeigt wurde, dass alle nachgewiesenen Oxide die selbe Verschiebung der Peaks aufweisen, kann das verwendete Modell stark vereinfacht werden: Es besteht aus einem Substrat aus Eisen und darauf aus 5 je 2 Å dicken Lagen aus FeO. Abb. 8.8 zeigt die schematische Darstellung dieses Modells, im Anhang A.4 werden die entsprechenden Eingaben in SESSA dargestellt.

FeO	↑ 2 Å	→ Potential $U = U_1$
FeO	↑ 2 Å	→ Potential $U = U_2$
FeO	↑ 2 Å	→ Potential $U = U_3$
FeO	↑ 2 Å	→ Potential $U = U_4$
FeO	↑ 2 Å	→ Potential $U = U_5$
Fe	Substrat	

Abbildung 8.8: Schematische Darstellung des Schichtaufbaues zur Simulation des Potentialverlaufs innerhalb der Probe. Die 10 Å dicke Oxidschicht wird in 5 Teilschichten zu je 2 Å geteilt (vergl. auch Abb. 8.10).

Die Potentiale U_1 bis U_5 der einzelnen Schichten werden nun so lange variiert, bis die optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht ist. Diese ist in Abb. 8.9 dargestellt.

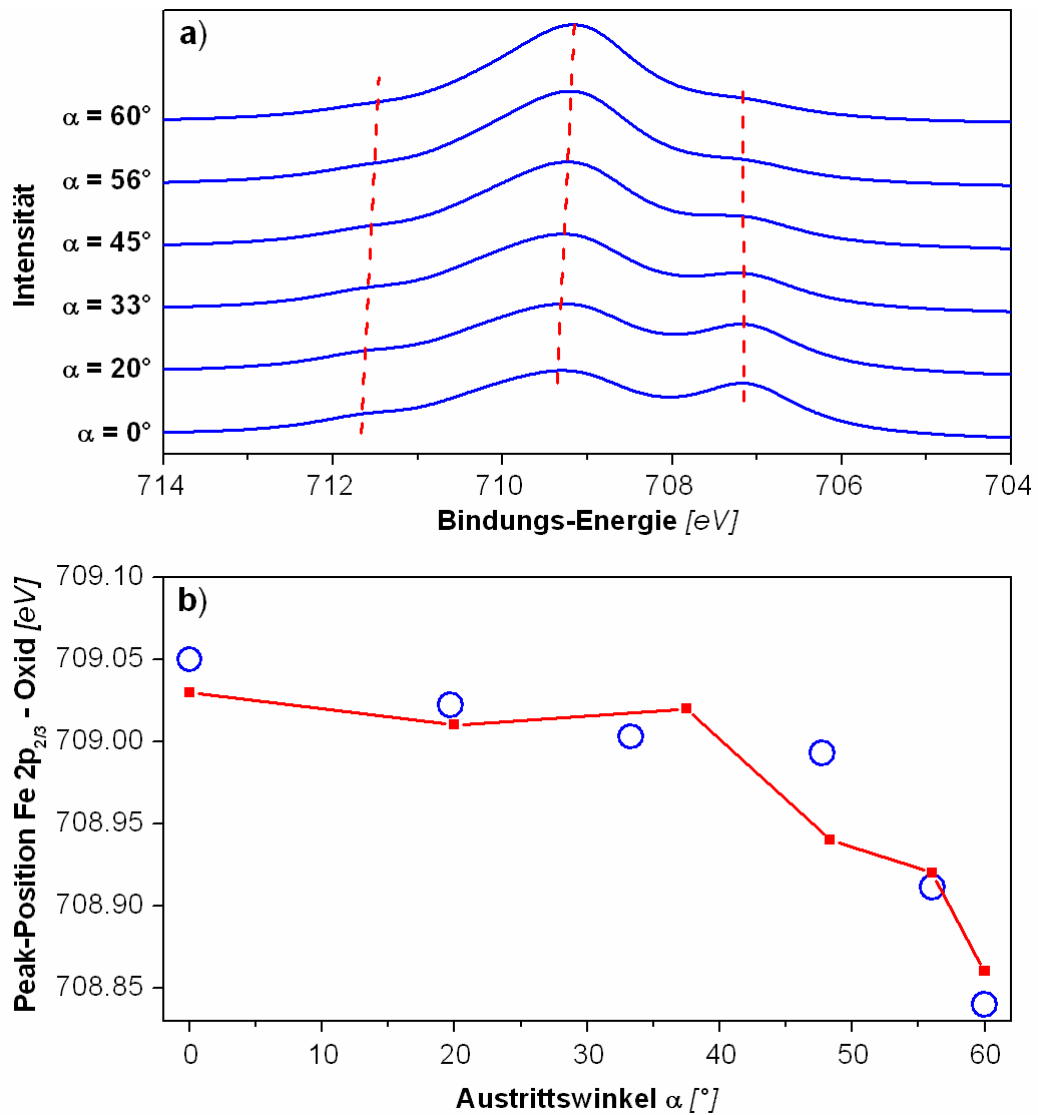


Abbildung 8.9: **a)** Simulierte Spektren des Eisen $2p_{3/2}$ -Peaks. Die strichlierten Linien verbinden die Peakmaxima. (verg. auch Abb. 7.28 auf Seite 140)
b) Vergleich zwischen experimenteller (Kreise) und simulierter Peakverschiebung (Linie).

Abb. 8.9(a) zeigt die simulierten Spektren, in Abb. (b) ist der Vergleich zwischen der experimentellen und der simulierten Peakverschiebung dargestellt. Ein gewisser Fehler in der Bestimmung der Peakverschiebung ergibt

sich daraus, dass die experimentellen Daten aus Approximationen gewonnen wurden (vergl. Abschnitt 7), die Positionen der simulierten Peaks jedoch nur aus den Maxima der jeweiligen Spektren. Der Fehler, den man bei der Bestimmung des Maximums macht, kann mit ± 0.05 eV abgeschätzt werden.

Trägt man die der Simulation in Abb. 8.9 zugrunde liegenden Potentiale $U(z)$ gegen die Tiefe z der Schicht auf, so kann der Verlauf durch einen exponentiellen Abfall $U(z) = U_0 \cdot \exp(-z/\Lambda)$ angenähert werden. Abb. 8.10 zeigt den entsprechenden Kurvenverlauf.

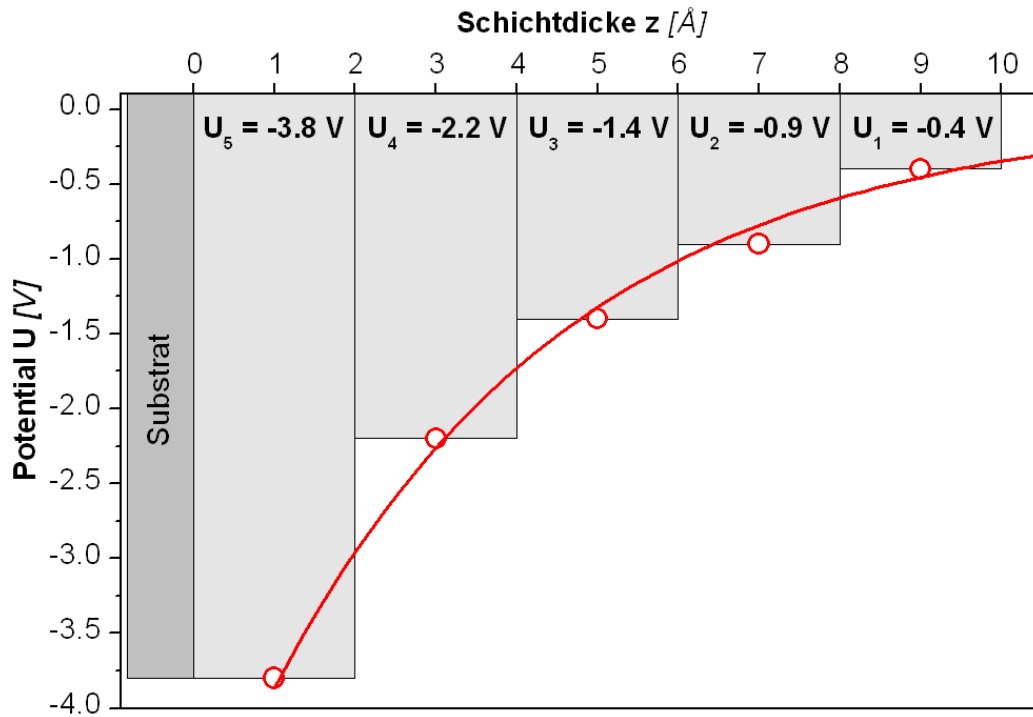


Abbildung 8.10: Potentialverlauf zur Simulation der Verschiebungen in Abb. 8.9. Kreise und Balken: Potentialverlauf in der Schicht, Linie: exponentieller Fit.

Für die Fitparameter erhält man

$$U_0 = -5.0 \pm 0.5 \text{ V} \quad \text{und} \quad \Lambda = 3.6 \pm 0.5 \text{ \AA}$$

Das exponentielle Verhalten ist für die elektrische Aufladung der Oxidschicht charakteristisch. Auf Grund der Größe des Potentials ($U_0 = -5$ V) kann man jedoch davon ausgehen, dass es sich nicht um die Aufladung der

elektrochemischen Schicht handeln kann, da für diese Potentiale im Bereich von einigen hundert Millivolt erwartet werden (vergl. Abschnitt 3 sowie [106], Seite 160). Vielmehr kann die Aufladung als ein Effekt der Grenzschicht zwischen dem leitenden Substrat und der isolierenden Oxidschicht interpretiert werden, welche einen **Schottky**-Übergang bilden (vergl. z.B. [107], Seite 151ff).

Die Zuweisung der Peaks in Abb. 8.9(a) entspricht Kapitel 7. Es ist jedoch zu beachten, dass für das hier verwendete Modell ausschließlich reines Eisen und FeO verwendet wurde. Trotzdem beobachtet man einen schwachen Peak bei etwa 711.2 eV. Die Interpretation besteht darin, dass dieser Peak jenen Elektronen entspricht, welche mehrfach durch die aufgeladenen Schichten gestreut werden [109]. In Abb. 7.22 entspricht der Peak bei 711.18 eV daher nicht reinem Fe₂O₃, sondern einer Mischung mit der verschobenen FeO-Komponente. Damit wird auch die Vernachlässigung des Fe₂O₃-Anteils in Abschnitt 8.3 gerechtfertigt.

9. Zusammenfassung

Das hauptsächliche Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen Anbau an das bestehende Elektronenspektrometer zu planen, zu realisieren und in Betrieb zu nehmen.

Dieser besteht im wesentlichen aus einer Transferzelle aus Edelstahl und einer aus Glas gefertigten elektrochemischen Zelle. Der Funktionsweise dieses Aufbaus besteht darin, dass die Proben nach der elektrochemischen Beschichtung unter Schutzgas – und daher ohne Verunreinigung durch die Laboratmosphäre – in das Spektrometer transferiert werden können. Dadurch ist es möglich, *quasi-in-situ*-XPS-Messungen an den ersten Monolagen der abgeschiedenen Schicht durchzuführen.

Der Aufbau des Transfermechanismus ist so konzipiert, dass ein reproduzierbares und exaktes Eintauchen der Probe in den Elektrolyten gewährleistet ist. Der modulare Aufbau (vgl. Abb. 5.11 auf Seite 66) ermöglicht neben der einfachen Handhabung und Instandhaltung des Zubaus auch die Durchführung anderer *quasi-in-situ*-Experimente wie z.B. die Untersuchung von tribologischen Beschichtungen [108].

Nach der Reinigung der Proben durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen wurden die elektrochemischen Abscheidungsversuche im galvanostatischen Modus durchgeführt. Nach der Beschichtung erfolgt die Entfernung der Überreste des Elektrolyten ebenfalls *in-situ* und anschliessend der Transfer in das Spektrometer. Die ersten Messergebnisse bestätigen die Funktionalität des Aufbaus:

- **Beschichtung von MgB_2 auf Silber:** Es gelingt, in dem *in-situ*-Aufbau eine dünne Schicht elektrochemisch abzuscheiden. Es zeigt sich jedoch, dass das Abwaschen der zähflüssigen Elektrolytreste nach der Beschichtung ein großes Problem darstellt. Da diese auch durch Spülen mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht vollständig entfernt werden können, kann keine Analyse der ersten Monolagen der abgeschiedenen Schicht durchgeführt werden.

- **Beschichtung von Weißgold auf Kupfer:** Auch bei der Untersuchung dieses Systems gelingt es, eine Schicht aus wenigen Monolagen auf der Probe abzuscheiden. Eine genauere Auswertung (siehe Kapitel 7.3 und 8.2) zeigt jedoch, dass das abgeschiedene Weißgold nicht die oberste Schicht bildet. Vielmehr kommt es zu einer Ausbildung einer dünnen Kupfer-Deckschicht, da das elektrochemisch unedle Kupfer in dem Elektrolyten in Lösung geht und sich zuletzt auf der Probe niederschlägt. Trotzdem kann der Schichtaufbau sowie die auftretenden Schichtdicken ausgewertet werden (Abb. 8.2 auf Seite 150):

Auf dem Substrat befindet sich zunächst die Weißgoldschicht, deren Dicke jedoch keinen detektierbaren Zusammenhang mit der Beschichtungszeit zeigt. Darauf scheidet sich eine wenige Monolagen dicke Cu-Deckschicht und eine ebenfalls nur sehr dünne Verschmutzung ab. Die Reste des Elektrolyten können in diesem Fall nach der abgeschlossenen elektrochemischen Behandlung also gut von der Probe entfernt werden; es gelingt eine saubere, elektrochemische Schicht herzustellen.

- **Beschichtung von Weißgold auf Stahl:** Die Analyse der Abscheidung von Weißgold auf Stahl liefert eine einfachere Interpretation: In diesem Fall liegt die elektrochemisch abgeschiedene Schicht auf dem Substratmaterial, die Dicke weist eine Abhängigkeit von der Beschichtungszeit auf.

Für dieses System konnte das Abwaschen der Probe nach der Beschichtung noch optimiert werden: So kann auf der Weißgoldschicht keinerlei Verunreinigung detektiert werden, Reste des Elektrolyten befinden sich nur zwischen dieser und dem Substrat.

Durch die Auswertung von Peakverschiebungen innerhalb der Eisenoxidschicht konnte eine in der Probe auftretende Potentialdifferenz nachgewiesen werden. Durch einen Vergleich mit der Literatur konnte diese einer Aufladung des Metall/Isolator-Übergangs zugeordnet werden.

Da bei der Abscheidung von Weißgold saubere Schichten sowohl auf Kupfer als auch auf Stahl erzielt werden konnten, gelang es auch, hochaufgelöste Spektren aller Elemente aufzuzeichnen. Alle erhaltenen Peakpositionen konnten eindeutig Werten aus der Literatur zugeordnet und so die chemische Zusammensetzung der Schichtsysteme vollständig geklärt werden.

ANHANG

A. SESSA Kommandodateien

Wie bereits im Abschnitt 8 dargelegt wurde, bietet **SESSA** die Möglichkeit, eine Liste von Befehlen in einer Textdatei zusammenzufassen. Der Vorteil besteht darin, dass immer gleichbleibende Einstellungen der Simulation einfach durch Laden der entsprechenden Datei vorgenommen werden können. Dieser Anhang stellt die verwendeten **SESSA** Kommandodateien sowie die allgemeine Syntax der Kommandosprache kurz dar. Für eine genauere Beschreibung wird auf die sehr ausführliche **SESSA** Hilfe [110] verwiesen.

A.1 Einstellung der Probengeometrie (winkel30.ses und winkel45.ses)

Um die geometrischen Verhältnisse der Messungen auch in der Simulation zu berücksichtigen, wurde die in Abb. A.1 und Abb. A.2 dargestellten Folgen von Befehlen verwendet.

Die Kommandosprache besitzt einen hierarchischen Aufbau. Zu Beginn der Kommandodateien wird zunächst angegeben, auf welches Modul sich die folgenden Befehle beziehen (also im Falle von `winkel30.ses` und `winkel45.ses` auf `"EXPERIMENT GEOMETRIE"`) (vergleiche Abb. A.1 und Abb. A.2). Alternativ könnten die folgenden Befehle auch absolut angegeben werden (also z.B. als `"\EXPERIMENT GEOMETRY SET SOURCE ..."`).

Die Zeilen `"SET SOURCE ..."` und `"SET ANALYZER ..."` bestimmen zunächst Azimutwinkel (THETA) und den Polwinkel (PHI) der Quelle und des Analysators. `"SET ANALYZER APERTURE ..."` stellt den maximalen (UTHETA, UPHI) und minimalen (LTHETA, LPHI) Akzeptanzwinkel des Analysators für die erste Geometrie ein. Diese Einstellungen werden dann in insgesamt 6 Geometrien kopiert. Die folgenden Anweisungen `"SET SAMPLE THETA ..."` bzw. `"SET SAMPLE PHI ..."` bestimmen THETA und PHI der Probennorma-

len für die verschiedenen Geometrien. Die angegebenen Werte entsprechen dabei den Überlegungen in Abschnitt 2.

```

Datei winkel30.ses

\EXPERIMENT GEOMETRY
SET SOURCE THETA 110.000 GEOMETRY 1
SET SOURCE PHI 0.000 GEOMETRY 1

SET ANALYZER THETA 60.000 GEOMETRY 1
SET ANALYZER PHI 0.000 GEOMETRY 1

SET ANALYSER APERTURE LTHETA 0.000 GEOMETRY 1
SET ANALYSER APERTURE UTHETA 10.000 GEOMETRY 1
SET ANALYSER APERTURE LPHI 0.000 GEOMETRY 1
SET ANALYSER APERTURE UPHI 360.000 GEOMETRY 1

ADD GEOMETRY COPY 1
ADD GEOMETRY COPY 1
ADD GEOMETRY COPY 1
ADD GEOMETRY COPY 1
ADD GEOMETRY COPY 1

SET SAMPLE THETA 60.000 GEOMETRY 1
SET SAMPLE THETA 67.475 GEOMETRY 2
SET SAMPLE THETA 85.012 GEOMETRY 3
SET SAMPLE THETA 99.841 GEOMETRY 4
SET SAMPLE THETA 112.520 GEOMETRY 5
SET SAMPLE THETA 120.000 GEOMETRY 6

SET SAMPLE PHI 0.000 GEOMETRY 1
SET SAMPLE PHI 339.634 GEOMETRY 2
SET SAMPLE PHI 330.371 GEOMETRY 3
SET SAMPLE PHI 331.511 GEOMETRY 4
SET SAMPLE PHI 339.643 GEOMETRY 5
SET SAMPLE PHI 0.000 GEOMETRY 6
```

Abbildung A.1: Kommandodatei `winkel30.ses` zur Einstellung der Geometrien bei der Verwendung des 30° Probenhalters.

```

Datei winkel45.ses

...
...      (wie winkel30.ses)
...

SET SAMPLE THETA 45.000 GEOMETRY 1
SET SAMPLE THETA 57.110 GEOMETRY 2
SET SAMPLE THETA 82.930 GEOMETRY 3
SET SAMPLE THETA 104.032 GEOMETRY 4
SET SAMPLE THETA 122.892 GEOMETRY 5
SET SAMPLE THETA 135.000 GEOMETRY 6

SET SAMPLE PHI 0.000 GEOMETRY 1
SET SAMPLE PHI 327.275 GEOMETRY 2
SET SAMPLE PHI 315.440 GEOMETRY 3
SET SAMPLE PHI 316.782 GEOMETRY 4
SET SAMPLE PHI 327.271 GEOMETRY 5
SET SAMPLE PHI 0.000 GEOMETRY 6

```

Abbildung A.2: Kommandodatei `winkel45.ses` zur Einstellung der Geometrien bei der Verwendung des 45° Probenhalters. Die Parameter der Quelle und des Analysators entsprechen denen in `winkel30.ses` (vergl. Abb. A.1)

A.2 Einstellung der Energiebereiche (`regions_Cu.ses` und `regions_Fe.ses`)

Analog zur Bedienung des Spektrometers (vergl. Kapitel 6) erweist es sich auch für die Simulation als vorteilhaft, nicht das Gesamtspektrum zu berechnen, sondern nur jene Energiebereiche, in denen sich die ausgewerteten Peaks befinden (entsprechend den "regions" am Spektrometer). Die Vorgangsweise besteht also darin, zunächst für jedes Element die Position des stärksten Peaks aus der Literatur [111][112] herauszusuchen. Die Simulation wird in einem kleinen Energiebereich um diesen Energiewert durchgeführt (vergl. auch Abschnitt 7 und insbesondere Tab. 7.3 auf Seite 118 bzw. Tab. 7.5 auf Seite 132). Abb. A.3 zeigt die Einstellungen.

a)	Datei regions_Cu.ses
	<pre> \EXPERIMENT SOURCE SET MGKA \PREFERENCES SET ENERGY_SCALE BINDING \EXPERIMENT SPECTROMETER ADD REGION RANGE -373.0 : -363.0 (→ Ag 3d_{5/2}) ADD REGION RANGE -89.0 : -79.0 (→ Au 4f_{7/2}) ADD REGION RANGE -938.0 : -928.0 (→ Cu 2p_{3/2}) ADD REGION RANGE -415.0 : -395.0 (→ N 1s) ADD REGION RANGE -290.0 : -280.0 (→ C 1s) ADD REGION RANGE -550.0 : -525.0 (→ O 1s) \PEAKS ELECTRONS SET POSITION -398.3 PEAK N/1s SUBPEAK 1 SET POSITION -533.3 PEAK O/1s SUBPEAK 1 </pre>
b)	Datei regions_Fe.ses
	<pre> \EXPERIMENT SOURCE SET MGKA \PREFERENCES SET ENERGY_SCALE BINDING \EXPERIMENT SPECTROMETER ADD REGION RANGE -373.0 : -363.0 (→ Ag 3d_{5/2}) ADD REGION RANGE -89.0 : -79.0 (→ Au 4f_{7/2}) ADD REGION RANGE -717.0 : -702.0 (→ Fe 2p_{3/2}) ADD REGION RANGE -415.0 : -395.0 (→ N 1s) ADD REGION RANGE -290.0 : -280.0 (→ C 1s) ADD REGION RANGE -550.0 : -525.0 (→ O 1s) \PEAKS ELECTRONS SET POSITION -709.1 PEAK Fe[ox]/2p3 SUBPEAK 1 SET POSITION -398.3 PEAK N/1s SUBPEAK 1 SET POSITION -533.3 PEAK O/1s SUBPEAK 1 </pre>

Abbildung A.3: Kommandodateien zur Einstellung der SESSA Energiebereiche: Weißgold-Beschichtung auf Kupfer (a) und auf Stahl (b).

Die den Energiebereichen entsprechenden Elemente sind angegeben.

Zunächst wird als anregende Strahlung die Mg K_α -Quelle (mit einer Energie $E_0 = 1253.6$ eV) festgelegt und die Energieskala auf Bindungsenergie eingestellt. Die folgenden Anweisungen beziehen sich auf das Modul "\EXPERIMENT SPECTROMETER":

Mit den Befehlen "ADD REGION RANGE ..." wird jeweils ein neuer Energiebereich eingestellt. Dabei ist zu beachten, dass SESSA Bindungsenergien stets als negativ betrachtet. Nach der Eingabe der Energiebereiche lädt SESSA automatisch die Informationen über die entsprechenden Elemente aus der Datenbank. Die Energiewerte der Übergänge entsprechen dabei allerdings immer den Reinelementen; die chemische Verschiebung muss gegebenenfalls händisch eingegeben werden (Modul \PEAKS ELECTRONS). Da aber die genauen Peakpositionen der Simulation nicht ausgewertet werden, wird die chemische Verschiebung nur für Stickstoff und Sauerstoff korrigiert, da die Werte der Datenbank für diese Elemente starke Abweichung zeigen (entsprechend reinem Sauerstoff bzw. reinem Stickstoff). Um die Dicke der FeO bestimmen zu können, muss außerdem die chemische Verschiebung des oxidierten Eisens berücksichtigt werden.

Einzelne Peaks der Simulation werden in der Syntax der SESSA Kommandosprache durch 2 durch einen Schrägstrich getrennte Zeichenketten bezeichnet. Die erste bezieht sich auf das Element, eventuell mit Kennzeichnung des chemischen Bindungszustandes in eckigen Klammern (z.B. "Fe[ox]"), die zweite auf den Übergang (z.B. "2p3") [110].

A.3 Abfrage der Datenbanken

In Tab. 8.2 wurden die für die Auswertung relevanten Materialkonstanten c , σ_X und $\lambda(E)$ zusammengestellt. Abb. A.4 zeigt am Beispiel Silber die benötigten Eingaben um die energieabhängigen λ -Werte aus der SESSA - Datenbank abzufragen. Die energieunabhängigen Größen c und σ_X werden automatisch nach der Eingabe der entsprechenden Elemente angezeigt.

Im Modul \DATABASE IMFP wird zunächst die Ordnungszahl des gewünschten Elements angegeben. Da die Möglichkeit besteht, gleichzeitig mehrere Materialien abzufragen, besteht die Syntax aus drei Werten, welche durch Doppelpunkte getrennt sind: einem Startwert, einem Endwert und einer Schrittweite. Der Energiebereich, in dem die λ -Werte bestimmt werden, wird ebenfalls durch Start- und Endwert sowie die Schrittweite angegeben. Abb. A.5 zeigt als Resultat der Abfragen die entsprechenden Kurvenverläufe.

Datei IMFP.ses
<pre> \DATABASE IMFP SET MATERIAL 47:47:0 RANGE 1 SET ENERGY 50:2000:1.0 RANGE 1 </pre>

Abbildung A.4: Kommandodatei IMFP.ses zur Abfrage der mittleren freien Weglängen aus der SESSA -Datenbank am Beispiel Silber.

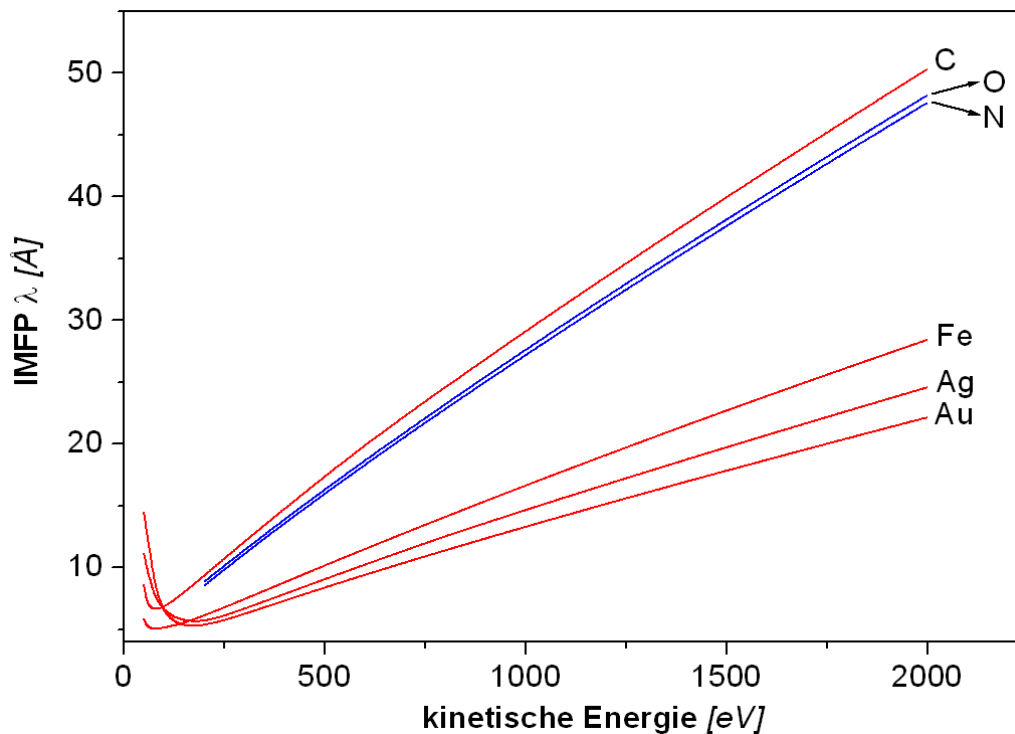


Abbildung A.5: Mittlere freie Weglängen $\lambda(E)$ für alle Elemente in der Probe rot: Werte aus optischen Daten ermittelt; blau Werte gemäß der TPP-2M-Formel.

Zur Bestimmung der λ -Werte bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten [113]:

- Unter Verwendung einer quadratischen Dispersionsrelation [114], können die optischen Daten (aus [115]) in mittlere freie Weglängen umgerechnet werden. Der Wertebereich in der Datenbank umfasst 5 eV bis 30 keV. Diese Datenbank wurde für die Elemente Silber, Gold, Eisen sowie

Kohlenstoff verwendet. (rot in Abb. A.5)

- Berechnungen mit Hilfe der sogenannten TPP-2M-Formel [116]. Die entsprechenden Werte aus der Datenbank sind in einem Bereich von 200 eV bis 30 keV verfügbar und wurden für die Elemente Sauerstoff und Stickstoff sowie für Eisenoxid verwendet. (blau in Abb. A.5)

A.4 Aufladung des Substats (`potential.ses`)

Abb. A.6 zeigt die Kommandodatei zur Simulation der Aufladungen innerhalb der Probe (vergl. Abschnitt 8.3.4).

Datei <code>potential.ses</code>
<pre> \SAMPLE COMPOSITION LAYER SET MATERIAL /Fe/ ADD LAYER /Fe[OX]/0/ THICKNESS 2 LAYER SET DENSITY 9.556E+22 LAYER SET POTENTIAL -3.80 ADD LAYER /Fe[OX]/0/ THICKNESS 2 LAYER SET DENSITY 9.556E+22 LAYER SET POTENTIAL -2.20 ADD LAYER /Fe[OX]/0/ THICKNESS 2 LAYER SET DENSITY 9.556E+22 LAYER SET POTENTIAL -1.40 ADD LAYER /Fe[OX]/0/ THICKNESS 2 LAYER SET DENSITY 9.556E+22 LAYER SET POTENTIAL -0.90 ADD LAYER /Fe[OX]/0/ THICKNESS 2 LAYER SET DENSITY 9.556E+22 LAYER SET POTENTIAL -0.40 \PEAKS ELECTRONS SET POSITION -709.12 PEAK Fe[ox]/2p3 SUBPEAK 1 </pre>

Abbildung A.6: Kommandodatei `potential.ses` zur Simulation des Potentialverlaufes innerhalb der Oxidschicht. Die Potentialwerte entsprechen Abb. 8.10.

Bereits in Abschnitt 8 wurde dargelegt, dass die Simulation des Potentialverlaufes in der Probe durch Unterteilung der Oxidschicht erfolgt. Im Modul `SAMPLE COMPOSITION` wird zunächst für das Substratmaterial Eisen eingestellt. Die folgenden 5 Blöcke generieren je eine neue Schicht aus Eisenoxid mit einer Dicke von 2 Å und der Dichte von $9.556 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$. Die Potentialwerte dieser Schichten werden so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht ist. Die hier gezeigten Werte entsprechen der besten Übereinstimmung (vergl. Abb. 8.10). Die Position der (unverschobenen) FeO-Komponenten wird schließlich auf die experimentell beobachteten Wert von -709.12 eV eingestellt.

Literaturverzeichnis

zu Abschnitt 1:

- [1] D. HECHT, H.H. STREHBLOW,
Electrochimica Acta **43**, S 2957-2968, (1998).
- [2] V. REYES-CRUZ, C. PONCE-DE-LEÓN, I. GONZÁLEZ, M.T. OROPEZA,
Hydrometallurgy **65**, S 187-203, (2002).
- [3] H. v. HELMHOLTZ,
Monatsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **11**,
S 198-220, (1881).
- [4] V. MAURICE, S. CADOT, P. MARCUS,
Surface Science **458**, S 195-215, (2000).
- [5] I. MILOŠEV, M. METIKOŠ-HUKOČIĆ, H.H. STREHBLOW,
Biomaterials **21**, S 2103-2113, (2000).
- [6] H.H. STREHBLOW,
Advances in Electrochemical Science and Engineering **7**, S 271-374, (2002).
- [7] H. KUZMANY,
"Solid State Spectroscopy", Springer-Verlag, (1998).
- [8] J.C. RIVIÉRE,
"Surface Analytical Techniques", Oxford Science Publications, (1990).
- [9] H. STÖRI, R. KLEINER, W.S.M. WERNER, R. KOLM, I.C. GEBESHUBER,
C. JOGL,
"Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology", **3**,
S 1663-1666, Technische Akademie Esslingen, (2004)

- [10] J. LIPKOWSKI, P.N. ROSS (Hrsg.)
"Structure of Electrified Interfaces", VCH Publications, (1993).

zu Abschnitt 2:

- [11] W.S.M. WERNER,
"Electron Transport in Solids", (im Druck).
- [12] H. KUZMANY,
"Solid State Spectroscopy", Springer-Verlag, (1998).
- [13] C. JOGL,
Diplomarbeit an der Universität Wien, (1999).
- [14] C. JOGL, H. KUZMANY, M. KRAUSE, W. PLANK, O. DUBAY,
N. TAGMATARCHIS, K. PRASSIDES,
AIP Conference Proceeding **486**, S 501-506, (1999).
- [15] C.S. FADLEY in C.R. BRUNDLE, A.D. BAKER (Hrsg.) ,
"Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Application",
Academic Press, (1978).
- [16] W.S.M. WERNER,
Surface and Interface Analysis **31**, S 141-176, (2001).
- [17] S. TOUGAARD,
Surface and Interface Analysis **25**, S 137-154, (1997).
- [18] I.N. BRONSTEIN, K.A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL, H. MÜHLIG,
"Taschenbuch der Mathematik", 3. Auflage, Harri Deutsch Verlag, (1997).
- [19] W.S.M. WERNER, W. SMEKAL, C.J. POWELL,
"Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis" (SESSA-V1.0),
National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD,
(2004).
- [20] S. TANUMA, C.J. POWELL, D.R. PENN,
Surface and Interface Analysis **35**, S 268-275, (2003).
- [21] D. A. SHIRLEY,
Physical Review B **5**, S 4709-4714, (1972).

- [22] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN,
"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy",
Physical Electronics Inc., (1995)
- [23] XPS Search Menu auf der Homepage des *National Institute of Standards and Technology* (NIST),
<http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm>
- [24] *Computer Aided Surface Analysis for XPS (CASAXPS)*
<http://www.casaxps.com/LineShapes.htm>

zu Abschnitt 3:

- [25] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH,
"Elektrochemie 1" (2.Auflage), VCH Verlagsgesellschaft, (1984).
- [26] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH,
"Elektrochemie 2" , VCH Verlagsgesellschaft, (1981).
- [27] H. KRONBERGER, G. FAFILEK,
Vorlesungs- und Praktikumsunterlagen: "Elektrochemie",
Technische Universität Wien, (2001).
- [28] C. FABJAN,
Vorlesungsunterlagen: "Technische Elektrochemie",
Technische Universität Wien, (2001).
- [29] R.C. WEAST, M.J. ASTLE (Hrsg.) ,
"CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press Inc., (1980).
- [30] A. DREXLER,
Diplomarbeit an der Universität Düsseldorf, (2000).
- [31] G. GOUY,
Journal of Physics **9**, S 457-462, (1910).
- [32] D.L. CHAPMAN,
Philosophical Magazine **25**, S 475-490, (1913).
- [33] D.C. GRAHAME,
Zeitschrift für Elektrochemie **59**, S 740-746, (1955).

- [34] J. LIPKOWSKI, P.N. ROSS (Hrsg.)
"Structure of Electrified Interfaces", VCH Publications, (1993).
- [35] V. REYES-CRUZ, C. PONCE-DE-LEÓN, I. GONZÁLES,
M.T. OROPEZA,
Hydrometallurgy **65**, S 187-203, (2002).
- [36] S. HAUPT, H.H. STREHBLOW,
Corrosion Science **37**, S 43-54, (1995).
- [37] F. PRUCKNER, J. THEINER, J. ERI, G.E. NAUER,
Electrochimica Acta **42**, S 1233-1238, (1996).

zu Abschnitt 4:

- [38] E.B. YEAGER,
Journal of the Electrochemical Society **125**, S 346-355, (1978).
- [39] D.Y. ZEMLYANOV, E. SAVINOVA, A. SCHEYBAL, K. DOBLHOFER,
R. SCHLÖGL,
Surface Science **418**, S 441-456, (1998).
- [40] H. NEFF, W. FODITSCH, R. KÖTZ,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **33**, S 171-174,
(1984).
- [41] H.H. STREHBLOW,
Advances in Electrochemical Science and Engineering **8**, S 271-374, (2002).
- [42] Y. LIANG, D.K. PAUL, P.M.A. SHERWOOD,
Analytical Chemistry **65**, S 2276-2281, (1993).
- [43] S. HAUPT, C. CALINSKI, U. COLLISI, H.W. HOPPE,
H.D. SPECKMANN, H.H. STREHBLOW,
Surface and Interface Analysis **9**, S 357-365, (1986).
- [44] S. HAUPT, H.H. STREHBLOW,
Journal of Electroanalytical Chemistry **228**, S 365-392, (1987).
- [45] H.W. HOPPE,
Dissertation an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf, (1990).

- [46] D. SCHAEPEERS,
Dissertation an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf, (1997).
- [47] D. SCHAEPEERS,
Surface and Interface Analysis **21**, S 342, (1994).
- [48] H.W. HOPPE, H.H. STREHBLOW,
Surface and Interface Analysis **16**, S 271, (1990).
- [49] C. SCHMIDT,
Dissertation an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf, (1999).
- [50] C. SCHMIDT, H.-H. STREHBLOW,
Surface and Interface Analysis **27**, S 984-992, (1999).
- [51] J.A. ROTOLE, P.M.A. SHERWOOD,
Fresenius Journal of Analytical Chemistry **369**, S 342-350, (2001).
- [52] I.D. WELSH, P.M.A. SHERWOOD,
Physical Review B **40**, S 6386-6392, (1989).
- [53] S. ZAFEIRATOS, F.E. PALOUKIS, S.G. NEOPHYTIDES,
Journal of Physical Chemistry B **108**, S 1371-1379, (2004).
- [54] H.H. STREHBLOW, V. MAURICE, P. MARCUS
Electrochimica Acta **46**, S 3755-3766, (2001).
- [55] S. BARISONA, S.CATTARINA, S. DAOLIOA, M. MUSIANIA, A. TUISSIB,
Electrochimica Acta **50**, S 11-18, (2004).
- [56] S.F. WASEEM, S.D. GARDNER, G. HE, W. JIANG, U. PITTMAN JR,
Journal of Material Science **33**, S 3151-3162, (1998).
- [57] T. IIDA, T. NOHIRA, Y. ITO,
Journal of Alloys and Compounds **386**, S 207-210, (2005).
- [58] A. DEB, U. BERGMANN, S.P. CRAMER E.J. CAIRNS,
Journal of Applied Physics **97**, S 113523-113534, (2005).
- [59] Y.W. TSAI, B.J. HWANG, G. CEDER, H.S. SHEU, D.G. LIU, J.F. LEE
Chemical Matter **17**, S 3191-3199, (2005).
- [60] D.W. SUGS, A.J. BARD,
Journal of the American Chemical Society **116**, S 10725-10736, (1994).

- [61] W. ZAHN, A. ZÖSCH, H.D. SCHNABEL,
Analytical and Bioanalytical Chemistry **375**, S 871-874, (2003).
- [62] D. BORISSOV, C.L. ARAVINDA W. FREYLAND,
Journal of Physical Chemistry B **109**, S 11606-11615, (2005).
- [63] S.G. GARCÍA, D.R. SALINAS, G. STAIKOV,
Surface Science **576**, S 9-18, (2005).
- [64] S. MANNE, P.K. HANSMA, J. MASSIE, V.B. ELINGS, A.A. GEWIRTH,
Science **251**, S 183-185, (1991).
- [65] J. ISRAELACHVILI,
"Intermolecular and Surface Forces", Academic, New York, (1992).
- [66] W.A. DUCKER, T.J. SNEDEN, R.M. PASHLEY,
Langmuir **8**, S 1831-1835, (1992).
- [67] A.C. HILLIER, S. KIM, A.J. BARD,
Journal of Physical Chemistry B **100**, S 18808-18816, (1996).
- [68] M.P. SORIAGA,
Modern Aspect of Electrochemistry **28**, S 1-59, (1995).
- [69] H. KUZMANY,
"Solid State Spectroscopy", Springer-Verlag, (1998).
- [70] A.J. BARD, L.R. FAULKNER,
"Electrochemical Methods", John Wiley Inc., (2000).

zu Abschnitt 5:

- [71] Unterlagen und Handbücher der Firma *Vacuum Gernerators Ltd.*,
die zum Spektrometer mitgeliefert wurden.
- [72] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN,
"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy",
Physical Electronics Inc., (1995)
- [73] S. HAUPT, C. CALINSKI, U. COLLISI, H.W. HOPPE,
H.-D. SPECKMANN, H.H. STREHBLow,
Surface and Interface Analysis **9**, S 357-365, (1986).

- [74] S. HAUPT, U. COLLISI, H.-D. SPECKMANN, H.H. STREHBLOW,
Journal of Electroanalytical Chemistry **194**, S 179-190, (1985).
- [75] A. CHAMBERS, R.K. FITCH, B.S. HALLIDAY,
"Basic Vacuum Technology" (2. Auflage),
Institute of Physics Publishing Ltd., (1998)
- [76] "Komponenten für die Vakuumtechnik",
Produktkatalog der Fa. BALZERS, Ausgabe 1989/90.
- [77] Manuals der Messröhren *CMR 261*, *IKR 270*, und *TPR 265* sowie des Steuergerätes *MaxiGauge* der Firma PFEIFFER Vacuum

zu Abschnitt 7:

- [78] G. PETZOW, V. CARLE,
"Metallographic Etching", ASM International Publishing, (1999).
- [79] S.H. PAWAR, A.B. JADHAV, P.M. SHIRAGE, D.D. SHIVAGAN, Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter, S 1-15, (2002).
- [80] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH,
"Elektrochemie 1" (2.Auflage), VCH Verlagsgesellschaft, (1984).
- [81] J.C. FUGGLE,
Surface Science **69**, S 581, (1977). (zitiert in [87])
- [82] H. SEYAMA, M. SOMA
Journal of the American Chemical Society **80**, S 237, (1984). (zitiert in [87])
- [83] M. FRÖBA, W. SCHELD, F. HOFFMANN,
"Optimierte Oberflächen" in: Chemie unserer Zeit **38**, S 162-171, (2004).
- [84] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH,
"Elektrochemie 2" (2.Auflage), VCH Verlagsgesellschaft, (1984).
- [85] J. FALBE, M. REGITZ, (Hrsg.)
"Römp Chemie Lexikon" , 9. Auflage, Thieme, Stuttgart, (1991).
- [86] *Computer Aided Surface Analysis for XPS (CASAXPS)*
Version 2.2.98 ©1999-2004 N. FAIRLEY
<http://www.casaxps.com/>

- [87] XPS Search Menu auf der Homepage des *National Institute of Standards and Technology* (NIST),
<http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm>
- [88] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN,
"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy",
Physical Electronics Inc., (1995)
- [89] R. ROMAND, M. ROUBIN, J.P. DELOUME,
Journal of Solid State Chemistry **25**, S 59, (1978). (zitiert in [87])
- [90] N.H. TURNER, A.M. SINGLE,
Surface and Interface Analysis **15**, S 215, (1990). (zitiert in [87])
- [91] J. HABER, T. MACHEJ, L. UNGIER, J. ZIOLKOWSKI,
Journal of Solid State Chemistry **25**, S 207, (1978). (zitiert in [87])
- [92] N.S. MCINTYRE, D.G. ZETARUK,
Analytical Chemistry **49**, S 1521, (1977). (zitiert in [87])
- [93] M.C.WU, S.Z. DONG, A.R. ZHU,
Surface Science **216**, S 420, (1989). (zitiert in [87])
- [94] T. NAKAYAMA, K. INAMURA, Y. INOUE, S. IKEDA, K. KISHI,
Surface Science **179**, S 47, (1987). (zitiert in [87])
- [95] C.D. WAGNER, D.A. ZATKO, R.H. RAYMOND,
Analytical Chemistry **52**, S 1445, (1980). (zitiert in [87])
- [96] W.S.M. WERNER, W. SMEKAL, C.J. POWELL,
"Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis" (SESSA-V1.0),
National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD,
(2004).
- [97] H.J. MATHIEU, D. LANDOLT,
Corrosion Science **26**, S 547, (1986). (zitiert in [87])
- [98] D. BRION,
Applied Surface Science **5**, S 133, (1980). (zitiert in [87])
- [99] H. SEYAMA, M. SOMA,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **42**, S 97, (1987).
(zitiert in [87])

[100] A. PASHUTSKI, M. FOLMAN,
Surface Science **216**, S 395, (1989). (zitiert in [87])

[101] S: AKHTER, J.M. WHITE,
Surface Science **180**, S 19, (1987). (zitiert in [87])

zu Abschnitt 8:

[102] *National Institute of Standards and Technology* (NIST),
<http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm>

[103] W.S.M. WERNER, W. SMEKAL, C.J. POWELL,
"Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis" (SESSA-V1.0),
National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD,
(2004).

[104] Umfangreiche online-Dokumentation des Programmpaketes SESSA [103]

[105] W.S.M. WERNER,
Surface and Interface Analysis **31**, S 141-176, (2001).

[106] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH,
"Elektrochemie I" (2.Auflage), VCH Verlagsgesellschaft, (1984).

[107] K. SEEGER "Semiconductor Physics" (1.Auflage), Springer-Verlag, (1973).

[108] H. STÖRI, R. KLEINER, W.S.M. WERNER, R. KOLM, I.C. GEBESHUBER,
C. JOGL,
"Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology", **3**,
S 1663-1666, Technische Akademie Esslingen, (2004)

[109] Diskussion mit W.S.M. WERNER.

zu Anhang A:

[110] Umfangreiche online-Dokumentation des Programmpaketes SESSA

[111] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN,
"Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy",
Physical Electronics Inc., (1995)

- [112] *XPS Search Menu* auf der Homepage des *National Institute of Standards and Technology* (NIST),
<http://srdata.nist.gov/xps/spectrum.htm>
- [113] C. TOMASTIK,
Diplomarbeit an der Technische Universität Wien, (2004).
- [114] D.R. PENN,
Physical Review B **35**, S 482, (1985).
- [115] E.D. PALIK (editor),
”*Handbook of Optical Constants of Solids I,II,III*”, Academic Press, New York, (1985,1992,1998)
- [116] S. TANUMA, C. J. POWELL, D.R. PENN,
Surface and Interface Analysis **21**, S 165, (1994).

Ich bedanke mich herzlich . . .

- ... beim ECHEM Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie. Dieses Kompetenzzentrum war der Auftraggeber der vorliegenden Arbeit und ermöglichte sie auch finanziell.
- ... bei DR. HERBERT STÖRI, der die Durchführung der Arbeit betreute. Ich bedanke mich auch für die zahlreichen konstruktiven Ideen und Vorschläge, die sich sowohl für den experimentellen Aufbau als auch für die Interpretation der Messergebnisse als sehr hilfreich erwiesen.
- ... bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Oberflächen - und Plasmatechnik am Institut für allgemeine Physik der Technischen Universität Wien. Sie alle sorgten für ein angenehmes Arbeitsklima und boten oft hilfreiche Unterstützung an. Hier sind insbesondere folgende Kollegen hervorzuheben: WOLFGANG S.M. WERNER und WERNER SMEKAL entwickelten das Softwarepaket **SESSA** , welches für die Auswertungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Alle Probleme, die ich mit diesem Programm hatte, konnten durch die gute Kooperation schnell gelöst werden. RALPH KOLM und CHRISTIAN FORSICH boten oft hilfreiche elektrochemische und chemische Tipps sowie Unterstützung bei allgemeinen Computerproblemen. CHRISTIAN TOMASTIK und GERHARD HAMMERSCHMIDT verdanke ich die Einschulung auf das Elektronenspektrometer. Gerhard half mir auch sehr bei der Erstellung der 3-dimensionalen Darstellungen.

Mein größter Dank aber gilt meiner Familie. Meine Eltern, meine Großmutter und meine Freundin Petra haben auch in schwierigen Zeiten stets zu mir gehalten und waren mir immer eine große Hilfe. Nur dadurch wurde mein Studium und in weiterer Folge die Dissertation möglich.

Danke euch allen!

Lebenslauf

Name: Mag. Christian Jogl
Adresse: Sonnbergstrasse 40 / 13
2344 Maria Enzersdorf
geboren am: 15.02.1973
Geburtsort: Mödling
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig



Ausbildung & bisherige Laufbahn

15. Feb. 1973: Als Sohn von Josef & Johanna Jogl geboren.

1979-1983: Volksschule Sta. Christiana, Willergasse 55, 1230 Wien

1983-1988: Unterstufe im Gymnasium Kollegium Kalksburg,
Promenadeweg 3, 1230 Wien

1988-1992: Oberstufe im naturwissenschaftlich-technischen Zweig
des Bundesoberstufenrealgymnasiums BORG23,
Anton Kriegergasse 25, 1230 Wien

Jun. 1992: Matura

Sep. 1992: Inskription an der Universität Wien.
Fächer: Physik Diplom und Mathematik Diplom

Okt. 1994: Beendigung des ersten Studienabschnittes in beiden Fächern

Okt. 1996: Beginn der experimentellen Arbeiten zur Diplomarbeit am
Institut für Materialphysik der Universität Wien.

Thema: "Untersuchung des Photodoping-Effektes an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und der
Stabilität von C_{60} mit Hilfe von Infrarot- und Ramanspektroskopie".

Dez. 1999: Abschluss der Diplomarbeit und Erlangung des akademischen
Grades "Magisters der Naturwissenschaften".

Jan. - Aug. 2000: Ableisten des 8-monatigen Wehrdienstes beim österreichischen Bundesheer.

Dez. 2000: Abschluss eines Werkvertrages mit dem ECHEM - Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie Ges.m.b.H., Viktor-Kaplan Straße 2, 2700 Wiener Neustadt.

April 2001: Verlängerung des Vertrages mit dem ECHEM in Form eines freien Dienstvertrages

Dez. 2003: Ablauf des zeitlich begrenzten freien Dienstvertrages.

Feb. 2004: Anstellung als Forschungsassistent am Institut für allgemeine Physik der technischen Universität Wien.

Wissenschaftliche Publikationen

- H. KUZMANY, M. MILNERA, M. HULMAN, C. JOGL, J. KURTI, *Ferroelectrics* 249(1-2), S 125-134, (2001)
- C. JOGL, H. KUZMANY, M. KRAUSE, W. PLANK, *AIP Conference Proceedings* 486, S 501-506, (1999)
- H. NEUGEBAUER, H. SITTE, C. JOGL, H. KUZMANY, *AIP Conference Proceedings* 486, S 16-19, (1999)
- H. KUZMANY, C. JOGL, N. TAGMATARICHIS, K. PRASSIDES, *218th ACS National Meeting Abstracts*, New Orleans, Aug. 1999
- H. STORI, R. KLEINER, W.S.M. WERNER, R. KOLM, C. JOGL, I.C. GEBESHUBER, *Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology*, S 1663-1666, Technische Akademie Esslingen, (2004)

Wien, im September 2005


.....