

### **3 Charakterisierung von Oberflächen**

#### **3.1 Morphologie**

##### **3.1.1 Lichtmikroskopie**

##### **3.1.2 Elektronenmikroskopie**

Transmissionselektronenmikroskopie

Tunnelmikroskopie

Feldionenmikroskopie

#### **3.2 Eigenschaften**

##### **3.2.1 Messung der Reflexion**

##### **3.2.2 Härtemessung**

##### **3.2.3 Grundlagen der Schichthaftung - Ritztest**

##### **3.2.4 Messung von Eigenspannungen**

#### **3.3 Chemische Zusammensetzung**

##### **3.3.1 Glimmentladungs- Spektroskopie (GDOS )**

##### **3.3.2 wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse (WDX)**

##### **3.3.3 energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)**

##### **3.3.4 Augerelektronenspektroskopie (AES)**

##### **3.3.5 Photoelektronenspektroskopie (XPS/ ESCA, UPS)**

##### **3.3.6 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)**

##### **3.3.7 Infrarotspektroskopie (IR- )**

# Wechselwirkung mit Teilchen und Strahlung

## Abbildende und analysierende Methoden

- Lichtmikroskopie  
Auflösungsvermögen

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

$\lambda$  = Wellenlänge des Lichtes

$n$  = Brechungsindex des Mediums  
zwischen Objekt und Objektiv

$\alpha$  = halber Öffnungswinkel der  
Frontlinse max  $72^\circ$

$$\lambda_{\text{blau}} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

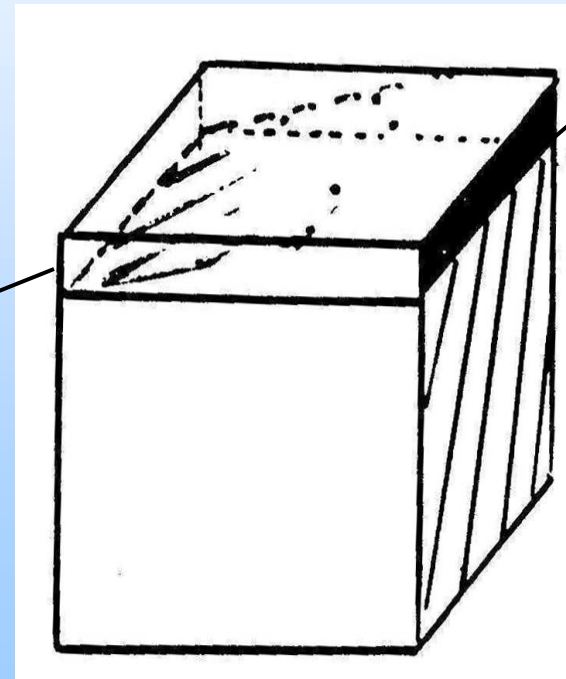
$$\lambda_{\text{rot}} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

$$n_{\text{Luft}} = 1$$

$$n_{\text{Öl}} \approx 1,5$$

$$\sin 72^\circ = 0,95 \rightarrow d \approx \lambda$$

Keilschliff

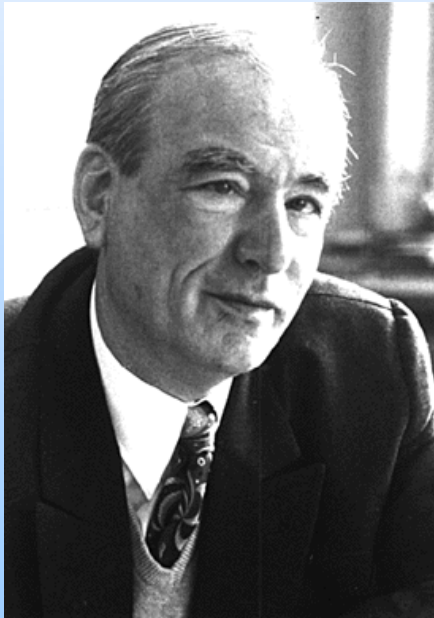


Querschliff

Probenvorbereitung:

# Brief historic overview

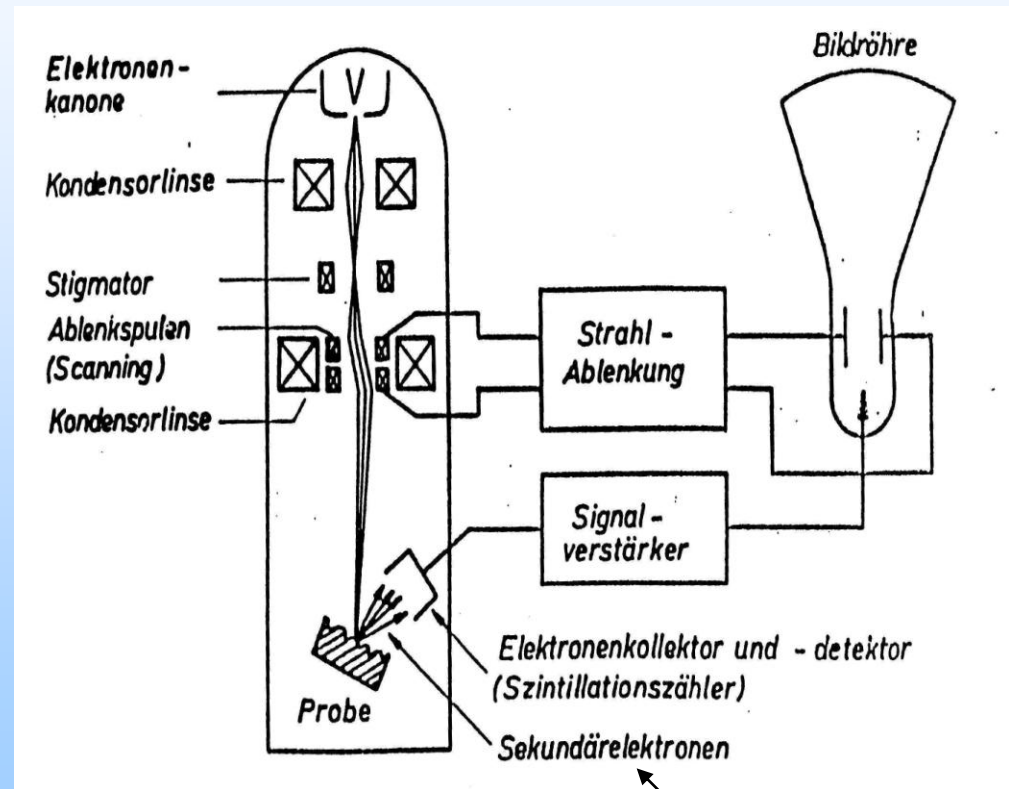
- **TEM:** 1931 by  
Ernst Ruska (1906-1988)  
Nobel prize 1986
- **SEM:** 1937-39 by  
Manfred Baron von Ardenne  
(1907-1997)



# Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops

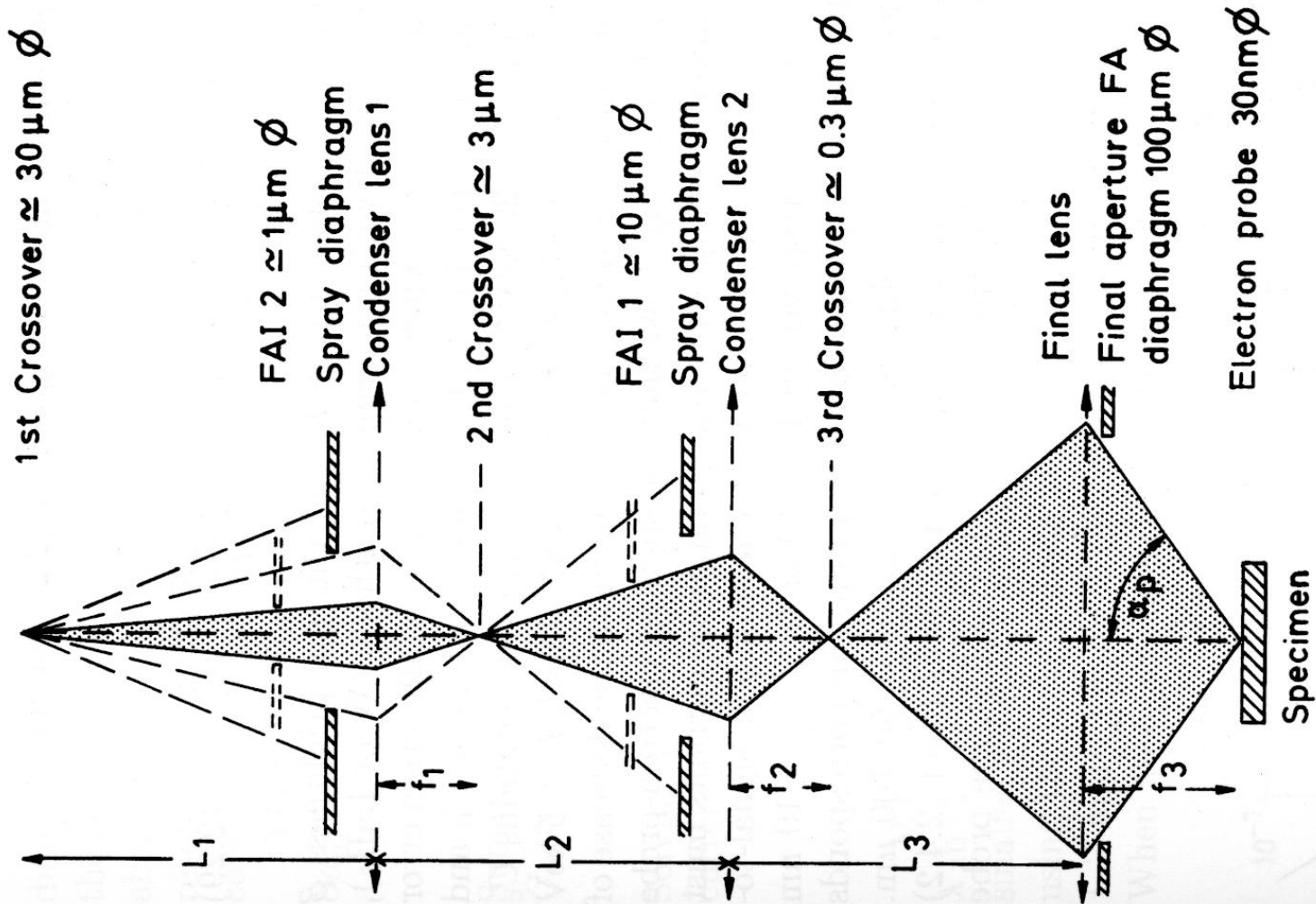
## Fokussierung des E-Strahls auf 3nm

nicht leitende Proben  
müssen leitend  
bedämpft werden  
(Gold, Kohlenstoff)



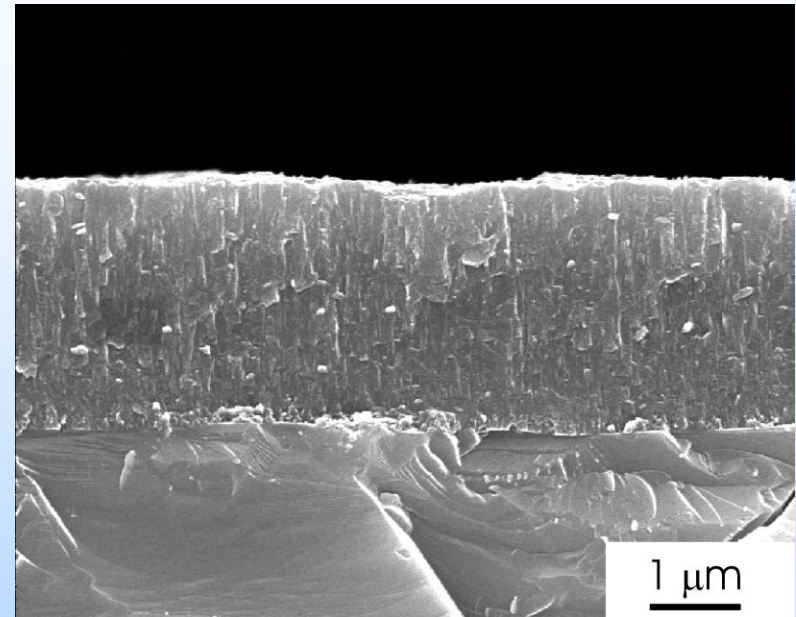
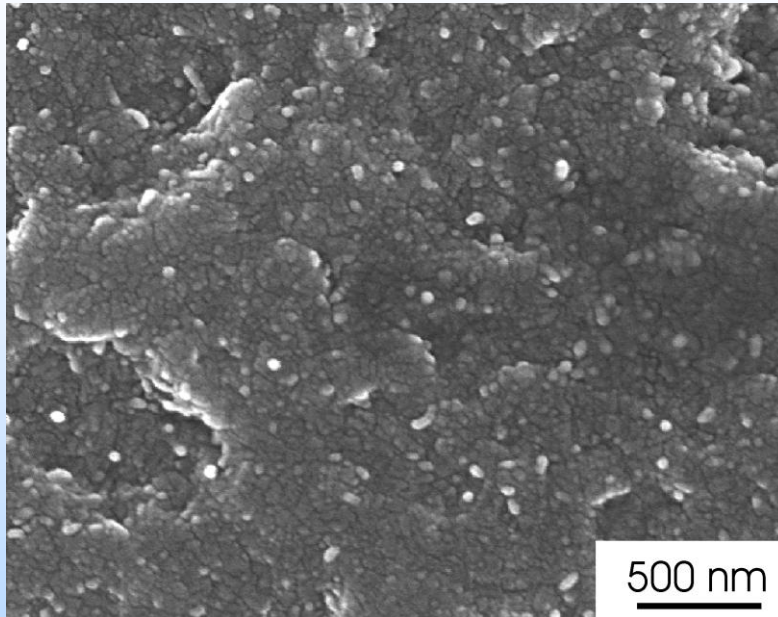
(abbildende Elektronen)

# Elektromagnetisches lensensystem



sketch

## SEM plain and cross-sectional images of the cBN film

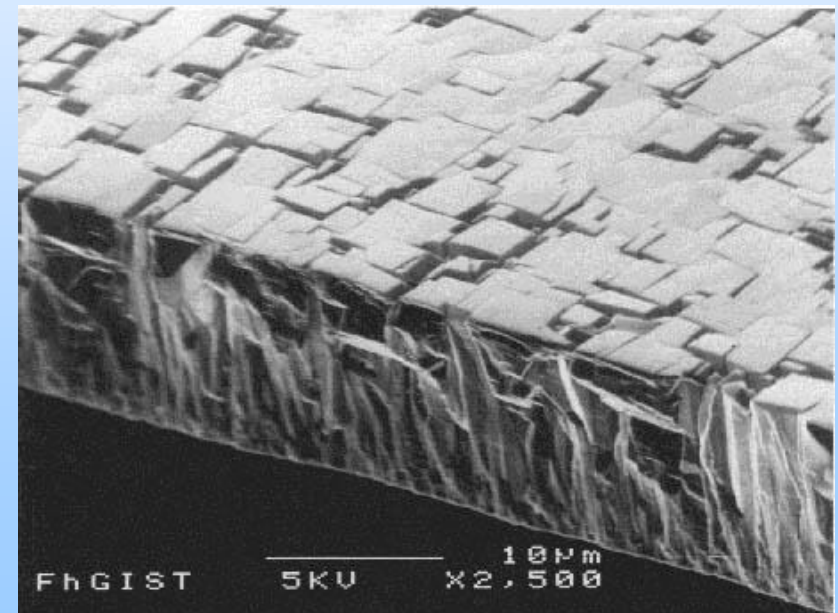
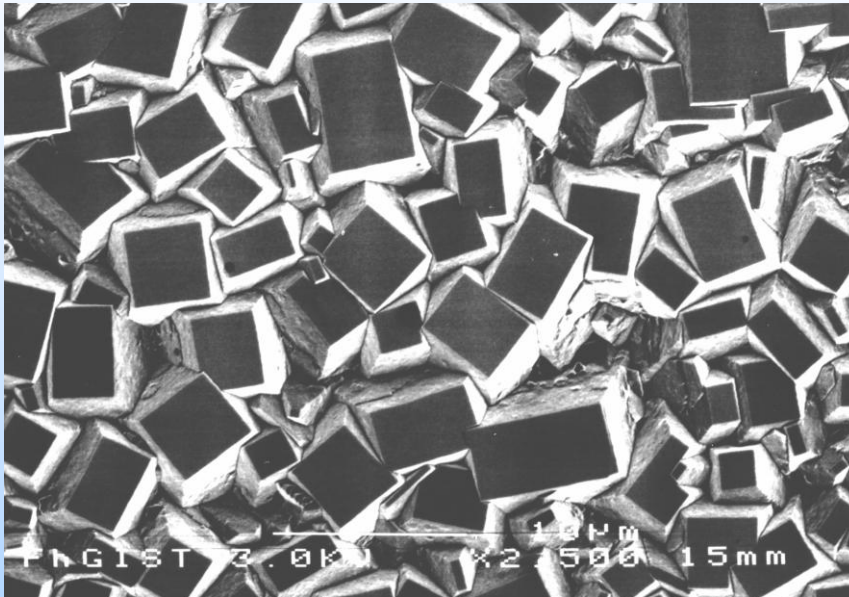


**Deposition time: 10 min. A continuous film with rough surface was observed. The thickness of the films was measured to be about 3  $\mu\text{m}$ , and the growth rate was calculated to be 0.3  $\mu\text{m}/\text{min}$ .**

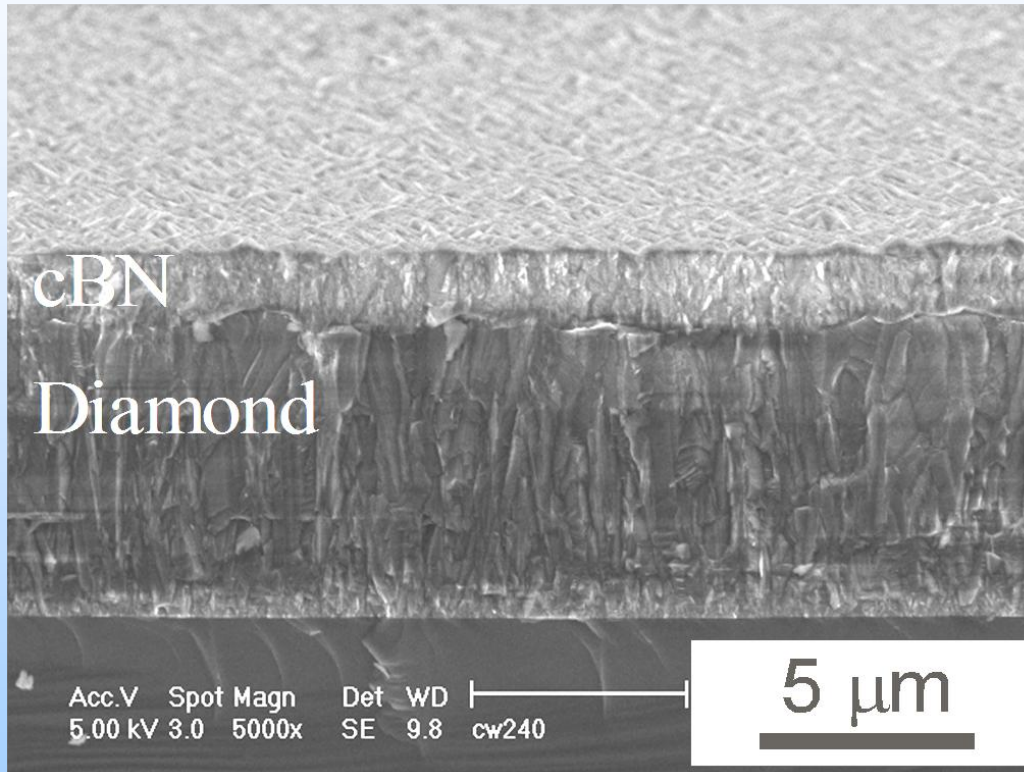
S. Matsumoto and W.J. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L442.



## SEM micrograph of a [001] diamond film showing the film surface and the columnar film structure



# Thick cBN/diamond multilayers



**2  $\mu\text{m}$  cBN/7.5 $\mu\text{m}$  diamond composite  
film on silicon substrate**



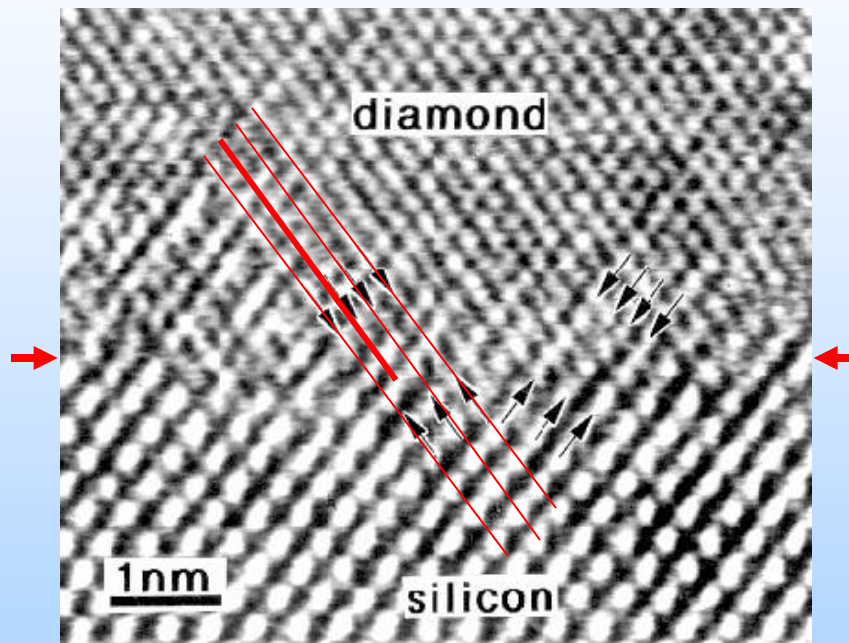
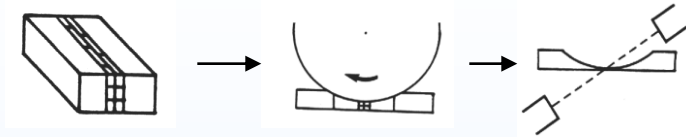
## Transmissionselektronenmikroskopie

### Auflösungsvermögen:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda \approx 0,005 \text{ nm} \\ \alpha \approx 0,5^\circ \end{array} \right\} \rightarrow 0,2 \text{ nm Auflösung}$$

### Probenvorbereitung:

- Dünnschnitte mit Ultramikrotom (Diamantmesser)
- Ionendünnung
- Elektrolytische Dünnung
- Abdruckverfahren



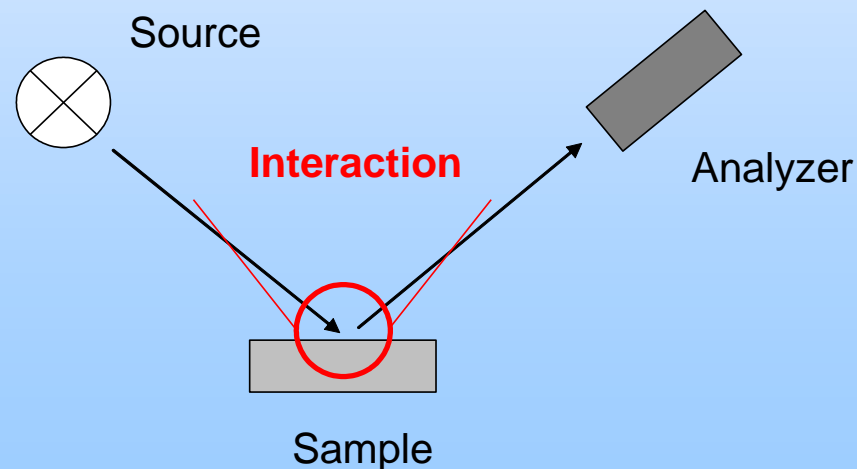
A lattice image of the interface between diamond and silicon. The micrograph is taken in the [110]-zone axis of diamond and silicon crystals

[110] TEM micrograph showing the columnar film structure and the change of the grain boundary orientations in the boron-doped top layer



# Basic concept

- Source – What kind of „probe“ is used?
- How does the probe reach the sample?
- **Interaction** between probe and sample
- How does the signal of interest reach the analyzer?
- Characteristics of the analyzer



# Analysis Techniques (principle)

Probe	Signal					
	Electrons	Ions	Neutrons	Photons	Heat	A field
	Electrons					
	Ions					
	Neutrons					
	Photons					
	Heat					
	A field					

## Wechselwirkung von Elektronen mit Materie

( $E_{\text{Kin}} \approx 10 - 40 \text{ KeV}$ )

1. Erzeugung von Sekundärelektronen
2. Entstehung von Röntgenquanten
3. Rückstreuung eines Teils der auftreffenden Primärelektronen
4. Erzeugung von Auger-Elektronen
5. Absorption eines Teils der einfallenden Elektronen
6. Entstehung von Lichtquanten (Kathodolumineszenz)
7. Desorption von Ionen und Neutralteilchen

Wechselwirkungen zwischen  
Elektronen und Materie

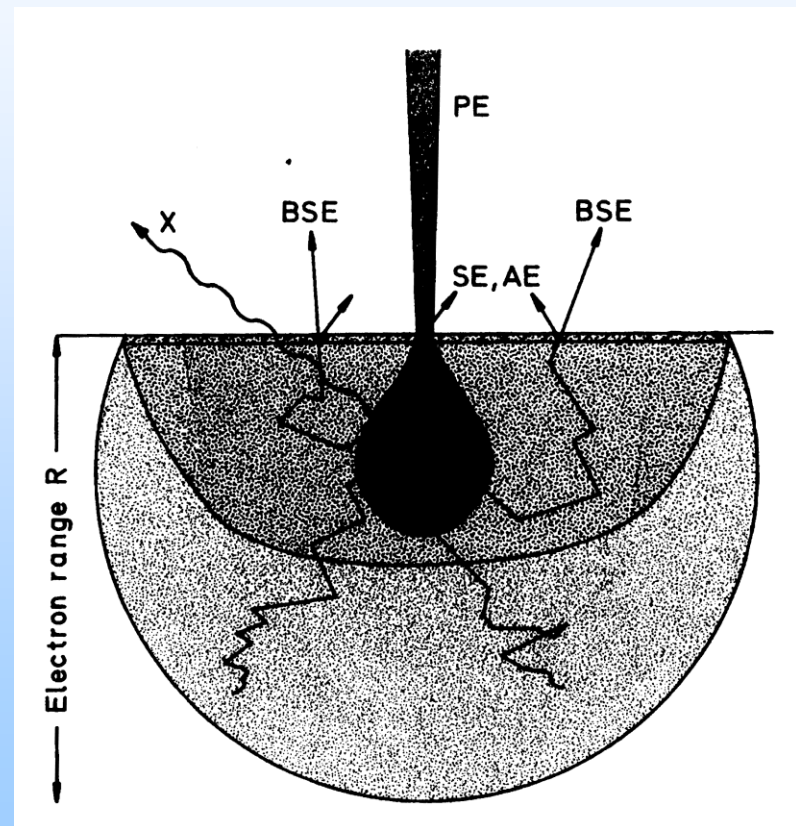
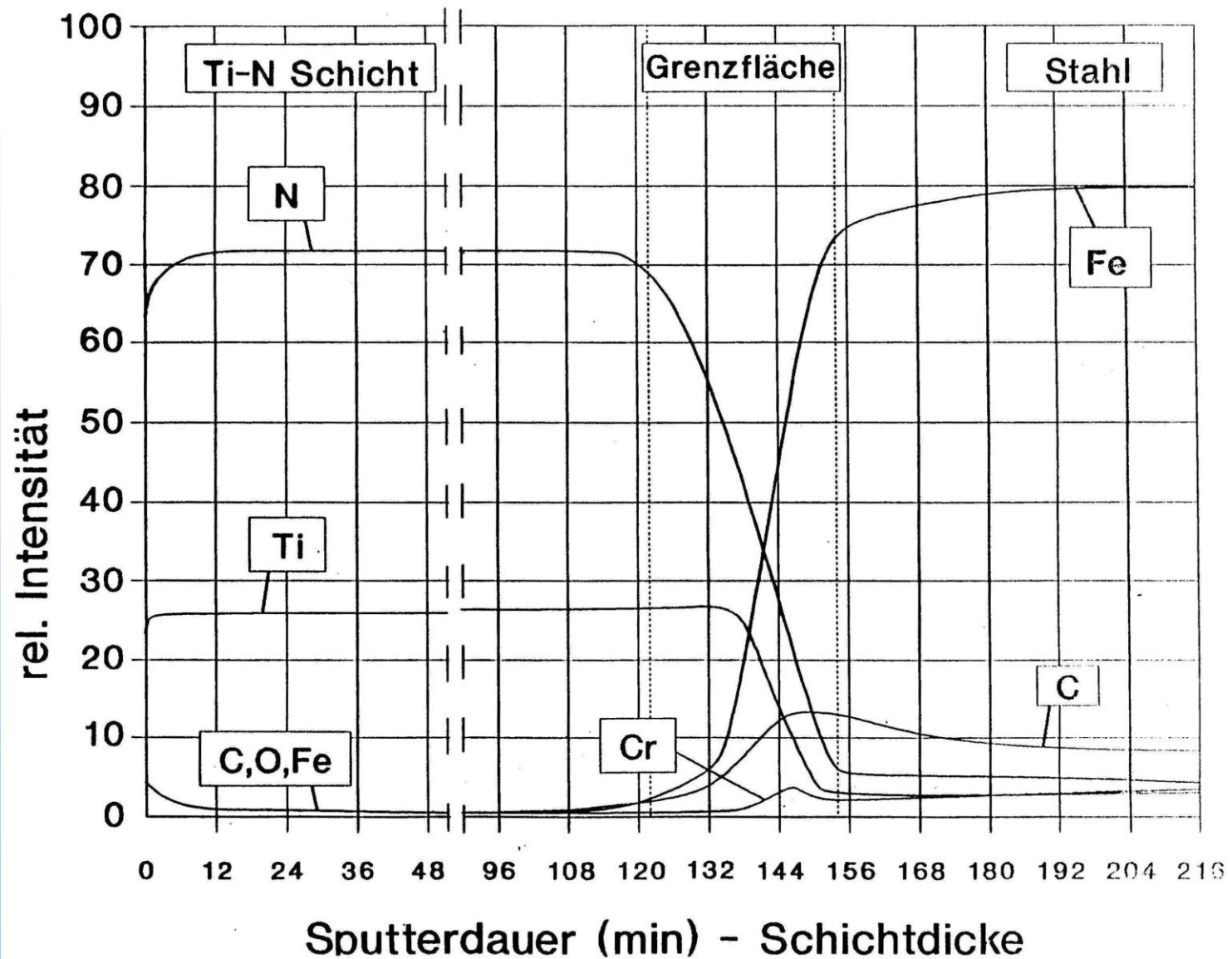


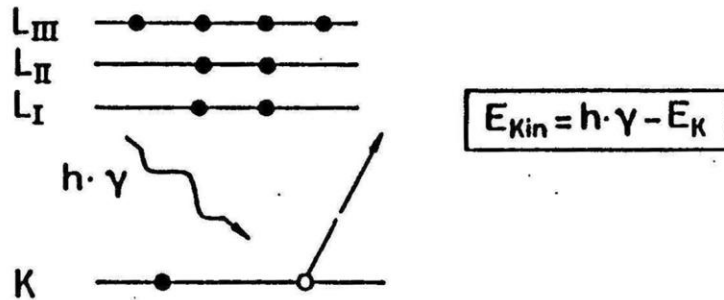
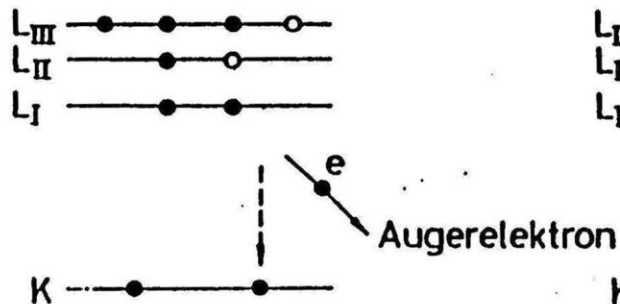
Abbildung Mikrobereichsanalyse



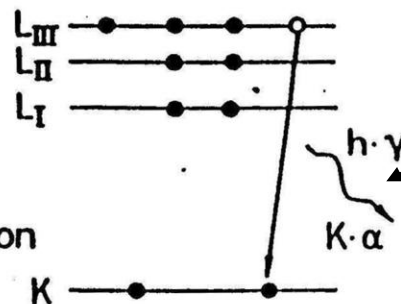
## Energiedispersiver und wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse

	Rastermikroskopie mit energiedispersivem Analysatorsystem	Mikrosonde mit Kristallspektrometer
Spektrale Auflösung	niedrig (ca. 150 eV)	hoch (ca. 10 eV)
Signal-Rauschverhältnis	niedrig	hoch
Zählrate bzw.	hoch	niedrig
Probenstrom (Präparatbelastung)	niedrig (ca. $10^{-10}$ A)	hoch (ca. $10^{-7}$ A)
Geometrie der Probe	beliebig rauh	polierte Schliffe
Präparatbewegungsmöglichkeiten	6 – 7	3
Spektrum erhältlich	simultan	sequentiell
Analysenzeit	kurz	lang
Spektrendarstellung	Bildschirm, x- y – Schreiber	x – t – Schreiber
analytischer Elementebereich	$9^{\text{F}} - 92^{\text{U}}$	$4^{\text{Be}} - 92^{\text{U}}$
erfasster Raumwinkel	groß	klein
Abnahmewinkel	variabel	fest
quantitative Analyse	nur bedingt möglich $\pm 6\%$	ja $\pm 2\%$



**1. Anregung****Strahlung, Elektronen****2. Relaxation****Augereffekt**

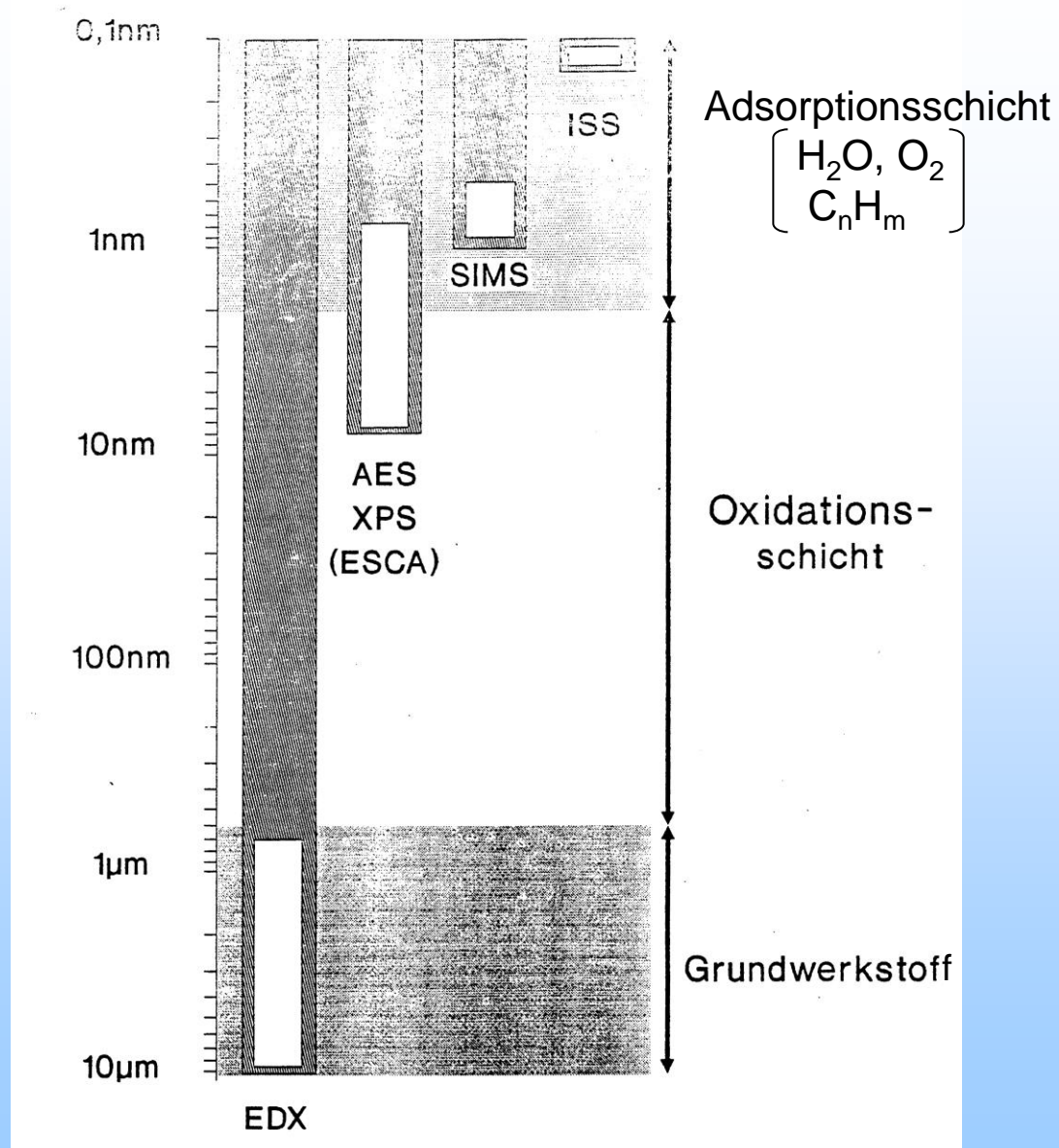
$$E_{Kin} \approx E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}}$$

**Röntgenfluoreszenz**



$$h \cdot \gamma = E_K - E_{L_{III}}$$

Schemata:  
Photoeffekt, Augereffekt  
und Röntgenfluoreszenz

Charakteristisch für chem.  
Element (Ordnungszahl Z)  
Mosley'sches Gesetz



# Wechselwirkungen mit Oberflächen und deren Charakterisierung

	Topographie	Reflektivität	Oberflächenenergie	Gefüge	Eigenspannungen	Zusammensetzung	Fehler
							
Tastepitze	Rauheit			Tunnel- mikrosk.			
Gase	BET						
Flüssigkeiten			Randwinkel				
Ionen						SIMS GDOS, ISS	
Elektronen	Abbildung REM, TEM					EDX, WDX AES	
Photonen	Abbildung Holographie	Glanz, Farbe IR-Spektrum		Röntgen- beugung	Röntgenbeugung	XPS, UPS Röntgenfluoreszenz	
Ultraschall							Reflektion US- Mikroskopie
							
Elektronen				Abbildung REM, TEM		EDX, WDX	
Photonen				Abbildung Röntgen- beugung		Röntgenfluoreszenz	

BET Brummer, Emmet, Teller  
 REM Rasterelektronenmikroskopie  
 IR Infrarotspektroskopie  
 SIMS Sekundärionen-Massenspektroskopie  
 ISS Ionenrückstreuungsspektroskopie  
 GDOS Glimmentladungsspektroskopie

EDX Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie  
 WDX Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie  
 AES Augerelektronen-Spektroskopie  
 XPS Photoelektronenspektroskopie  
 UPS UV Photoelektronenspektroskopie

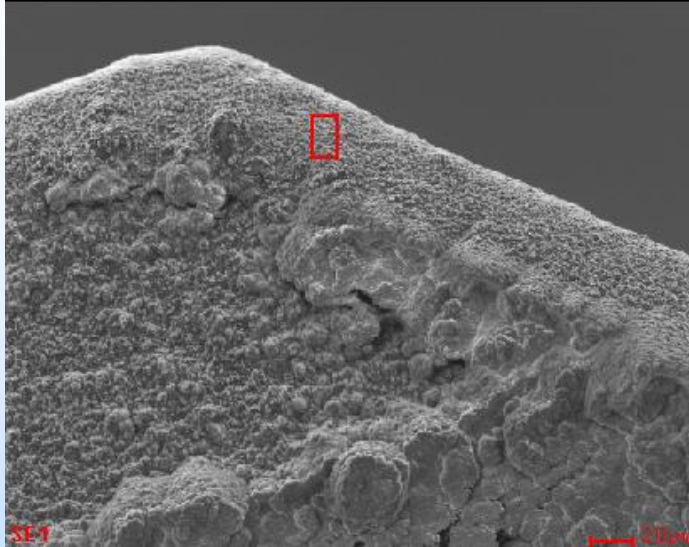


## Rasterelektronenmikroskops (REM)

Energiedispersiven Röntgenspektroskopie EDS (EDX)

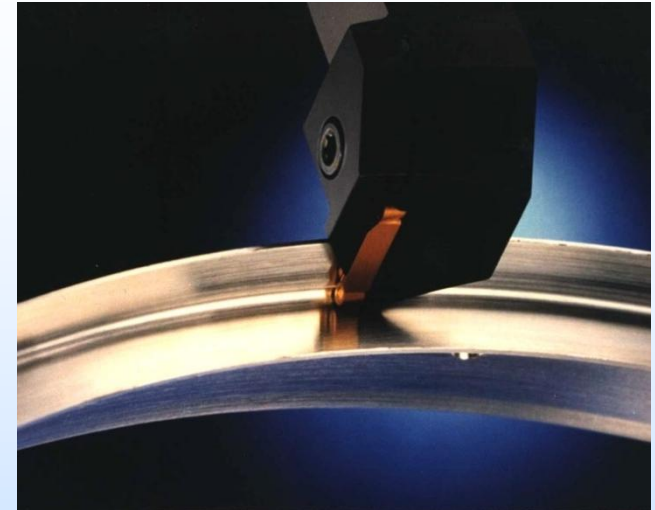
Wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie WDS (WDX)

# Typische Fragen

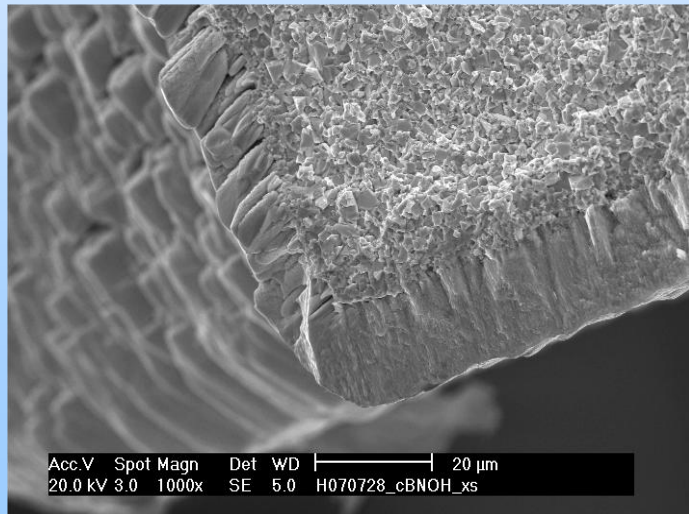


## Oberfläche

Schichthomogenität  
Morphologie  
Chemische  
Zusammensetzung

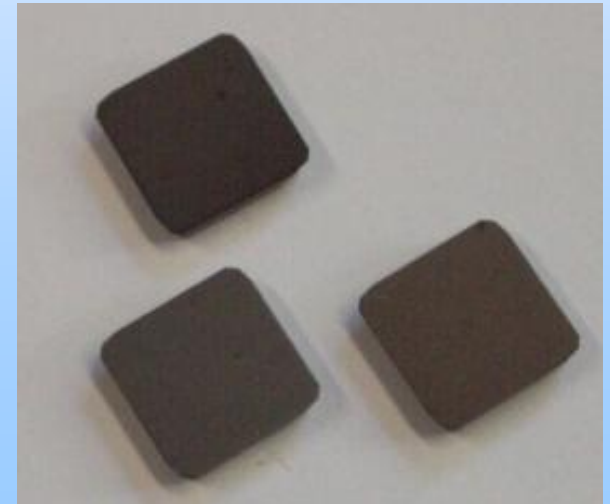


Beschichtete Wendschneidplatte



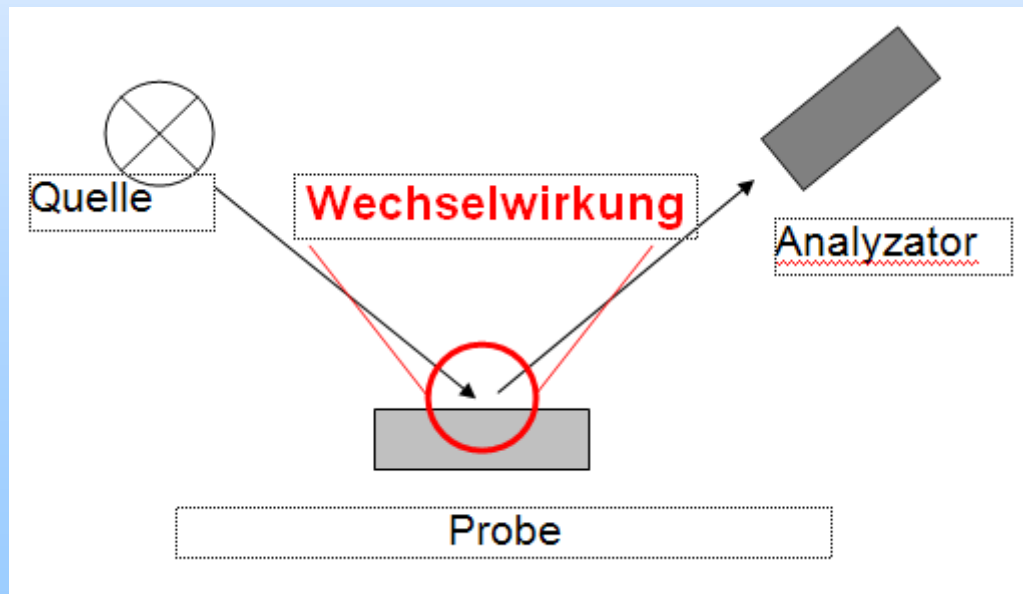
## Querschnitt

Bruchkante  
Kontinuität  
Haftung  
Chemische-  
zusammensetzung



# • Grund- Konzept

- Quelle – Welche Art von "Sonde" verwendet wird?
- Wie erreicht die „Sonde“ den Probe?
- welche Art von **Wechselwirkung** findet zwischen die Sonde und der Probe statt?
- Wie wird das produzierte Signal detektiert?
- Was sind die Merkmale des Detektors?



- Welche Art von "Sonde" verwendet wird?
- Jeder Analysen-Technik ist auf der Interaktion zwischen einer Sonde und Probe basiert. Die folgenden Sonden sind in der Regel zur Verfügung:
  - Elektronen                      - Heiß Kathode, Field-emission
  - Ionen                              - Plasma, Flüssigemetall spitzen
  - Neutronen                        - Kernreaktionen
  - Photonen                        - Laser or Synchrotron-Röntgen Strahlung
  - Elektromagnetische  
    Strahlung                      - mit verschiedenen Energien  
    (Wellenlängen) und auch Elektrisch,  
    Magnetisch Felde

- Was ist die maximale Auflösung für eine Analysemethode?
- Die Auflösung hängt - neben anderen Faktoren - auf die Energie der Sonde, die Art der Sonde, Interaktion Mechanismus, die Vorbereitung der Probe, instrumental Einstellungen ab.
  - Die Analogie zur optischen Mikroskopie, die Lösung aller Technik, die auf die Welle-Charakter der Sonde basiert sind, ist proportional zur Wellenlänge der Sonde (im Falle von Teilchen verwendet wird die Wellenlänge ist nach de Broglie):

$$\begin{aligned}
 \lambda_{db} = \frac{h}{p} & \xRightarrow{\text{nicht-relativistisch}} \frac{h}{\sqrt{2 m_0 E_{kin}}} \\
 & \xRightarrow{\text{relativistisch}} \frac{h c}{\sqrt{E_{kin} (2 E_0 + E_{kin})}}
 \end{aligned}$$

$$h = \text{Plancks Konstant} = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

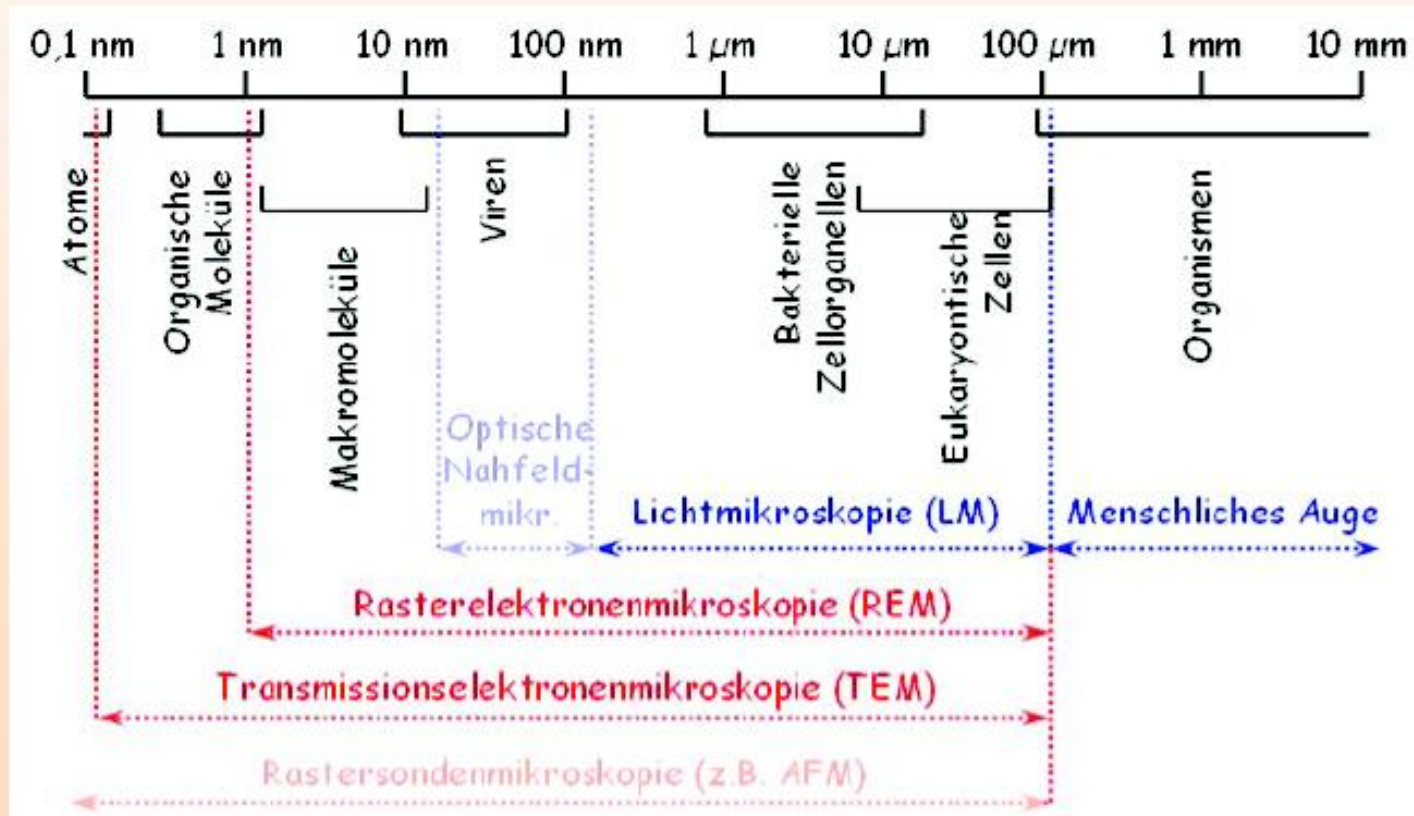


# Tabelle (Überblick) – Wellenlänge

<i><b>U in V</b></i>	<i><b>Elektronen</b></i>		<i><b>Protonen</b></i>	
	<i><b><math>v/c</math></b></i>	<i><b><math>\lambda_{db}</math> in <math>10^{-10}m</math></b></i>	<i><b><math>v/c</math></b></i>	<i><b><math>\lambda_{db}</math> in <math>10^{-10}m</math></b></i>
<i><b>0,1</b></i>	$6,3 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^1$	$1,4 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-1}$
<i><b>1</b></i>	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^1$	$4,6 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-1}$
<i><b>10</b></i>	$6,3 \times 10^{-3}$	3,9	$1,4 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-2}$
<i><b>100</b></i>	$2,0 \times 10^{-2}$	1,2	$4,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-2}$
<i><b>1000</b></i>	$6,3 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$
<i><b>10000</b></i>	0,19*	$1,2 \times 10^{-1*}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
<i><b>100000</b></i>	0,55*	$3,7 \times 10^{-2*}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-4}$

\* Relativistisch Berechnung

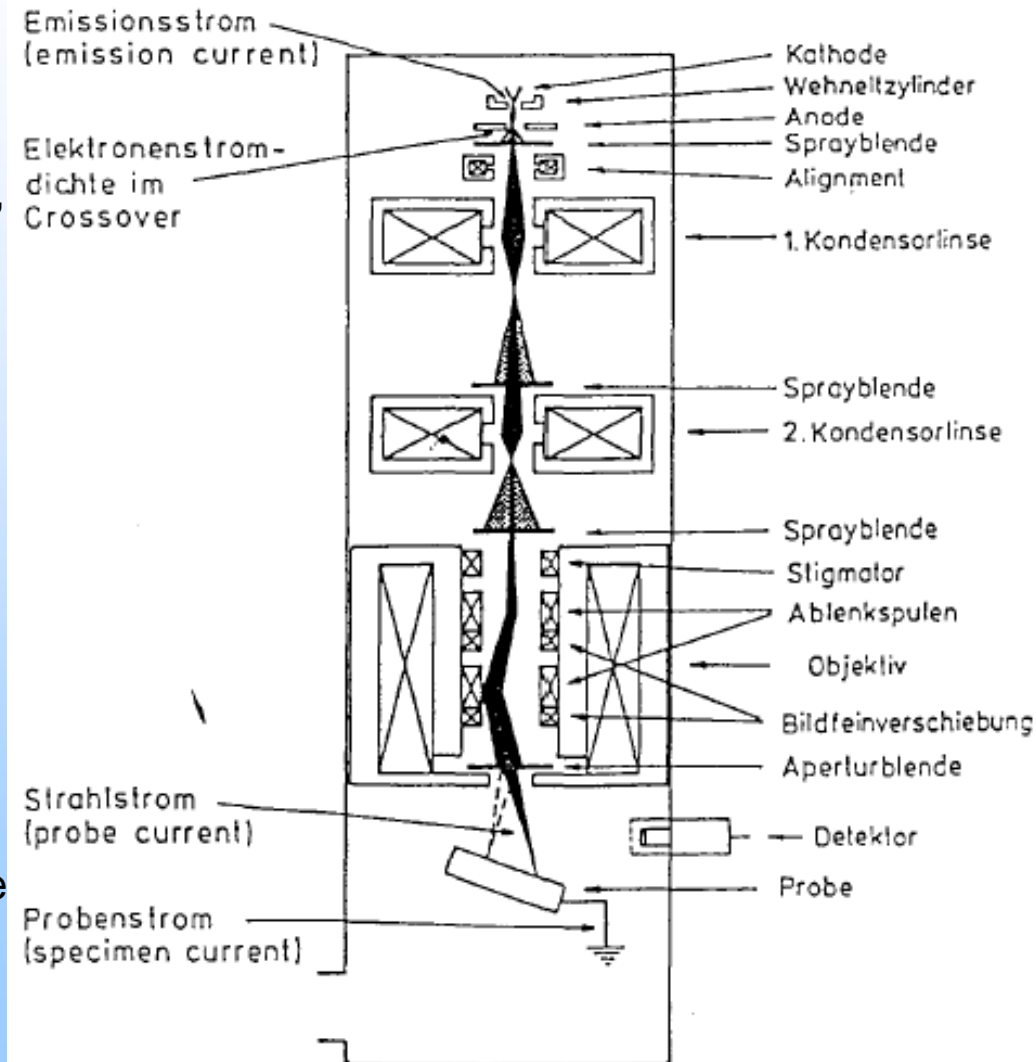
# Auflösungsvermögen im Vergleich



# Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops

## Fokussierung des E-Strahls auf 3nm

- das erhöhte Auflösungsvermögen,
- die hohe Schärfentiefe,
- der relativ geringe präparative Aufwand,
- die leichte Interpretation der erzeugten Bilder infolge des dreidimensionalen Eindrucks,
- die Nutzung verschiedener Kontrastmechanismen für die Bilderzeugung sowie
- die relativ einfache Adaption und Ansteuerung von zusätzlichen Messgeräten für die Mikrobereichsanalyse
- nicht leitende Proben müssen leitend bedämpft werden Gold, Kohlenstoff



## Vergleich Licht- & Elektronenmikroskopie

### LICHT

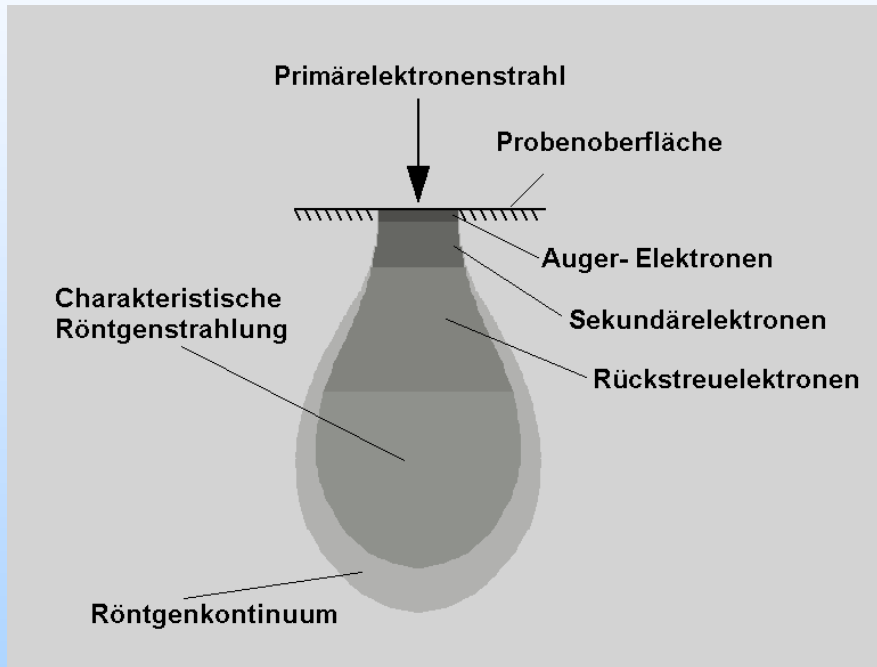
- $\lambda = 400-700 \text{ nm}$
- Auflösung bis 200 nm
- Vergrößerung bis 1 000 x
- Durchlicht & Auflicht-LM
- Proben sind wasserhaltig

### ELEKTRONEN

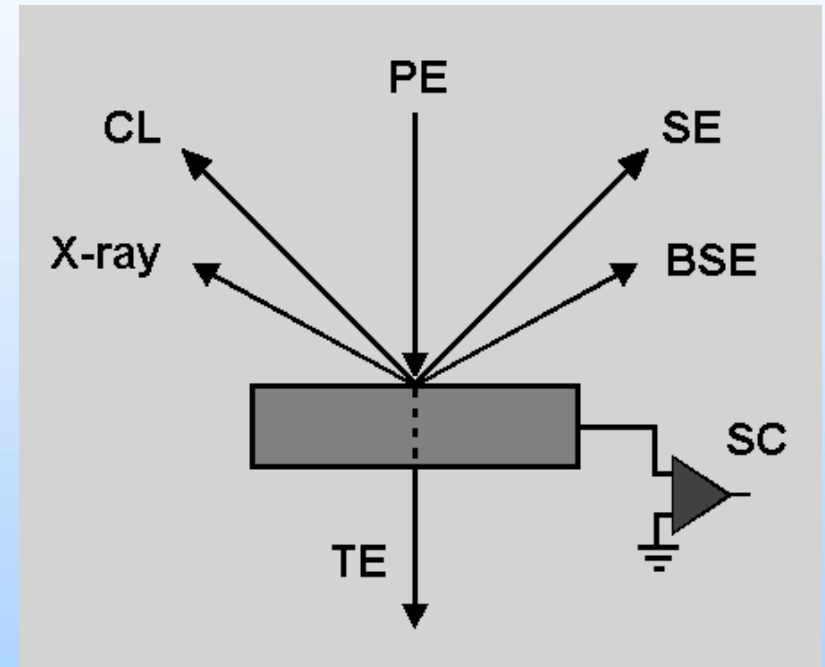
- $\lambda = 0,04-0,004 \text{ nm (1-100 kV)}$
- Auflösung bis 0,1 nm
- Vergrößerung bis 1 000 000 x
- TEM & SEM
- Hochvakuum

# Wechselwirkung

## Elektronen ↔ Materie



**Probe Interaktionsvolumen**



PE: Primärelektronen (Strahl)  
SE: Sekundärelektronen  
BSE: Rückstreuelektronen  
CL: Kathodoluminisenz  
Auger-Elektronen  
Wärme



# Wechselwirkung von Elektronen mit Materie

( $E_{\text{kin}} \approx 10 - 40 \text{ KeV}$ )

1. Erzeugung von Sekundärelektronen
2. Entstehung von Röntgenquanten
3. Rückstreuung eines Teils der auftreffenden Primärelektronen
4. Erzeugung von Auger-Elektronen
5. Absorption eines Teils der einfallenden Elektronen
6. Entstehung von Lichtquanten (Kathodolumineszenz)
7. Desorption von Ionen und Neutralteilchen

Abb. 1. Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie

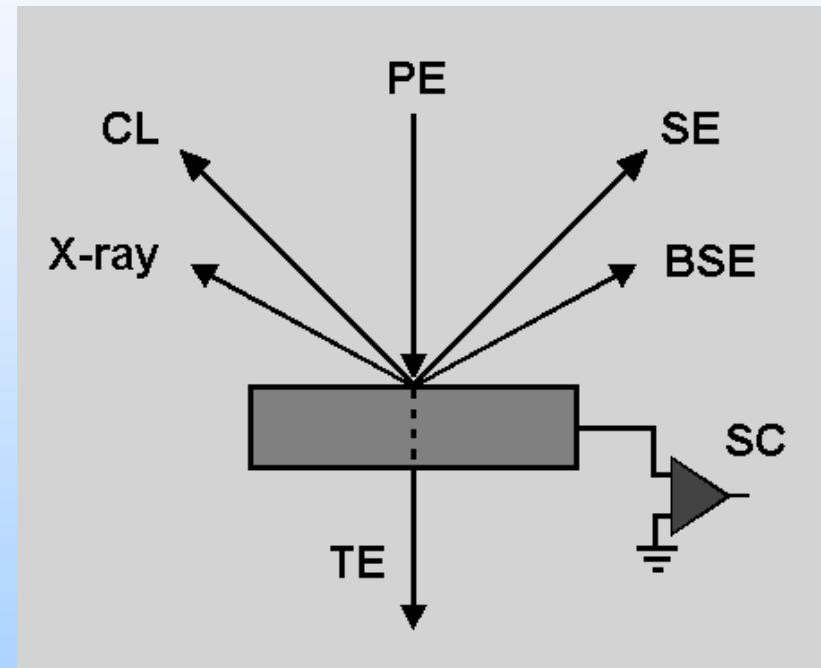
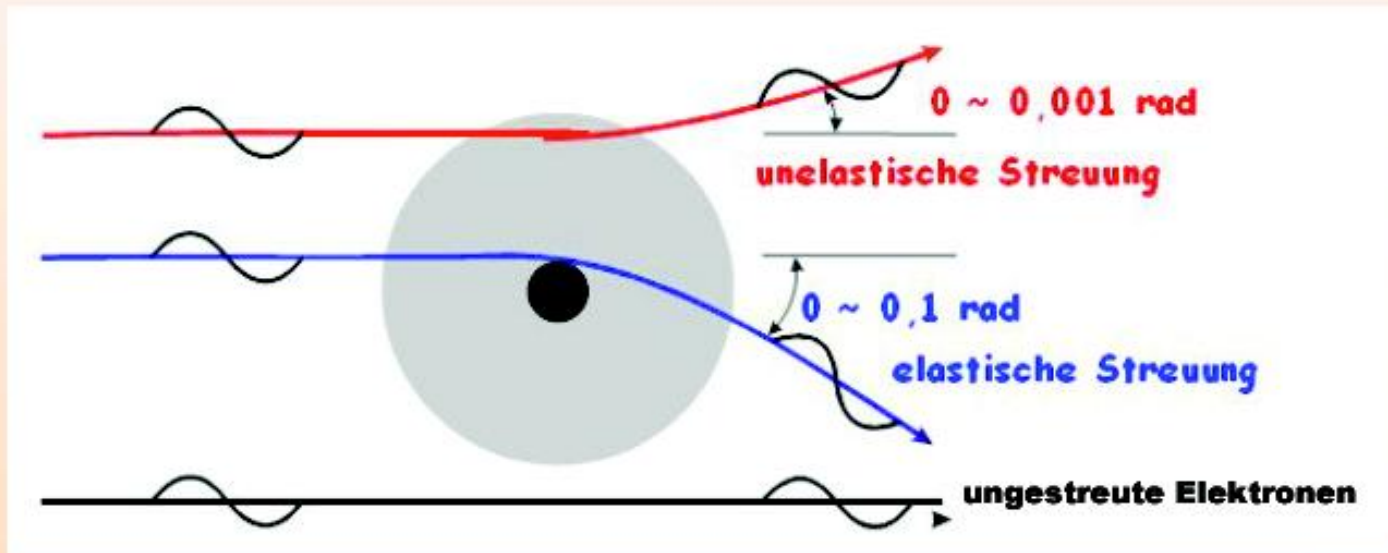


Abbildung  
Mikrobereichsanalyse

# Wechselwirkung Elektron ↔ Materie

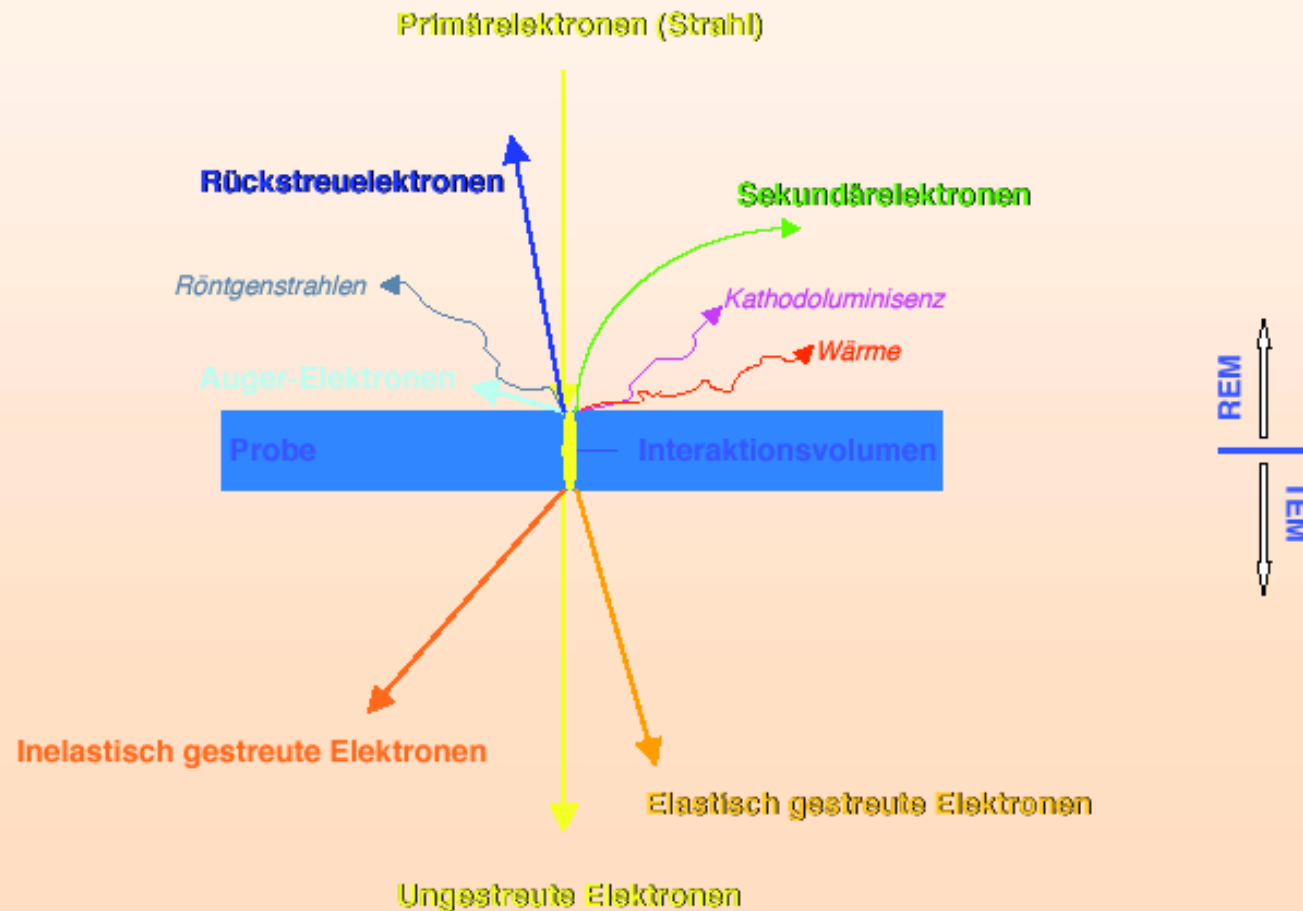


**elastische Streuung** - geänderte Bewegungsrichtung, gleichbleibende Energie ( $E^0$ )

**inelastische Streuung** - geänderte Bewegungsrichtung, verminderte Energie ( $E^0 - \Delta E$ )

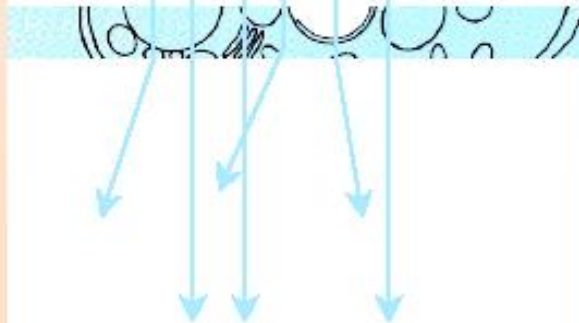
**ungestreute Elektronen** bleiben in Richtung und Energie unverändert ( $E^0$ )

# Signale durch Elektronenbeschuss



## TEM

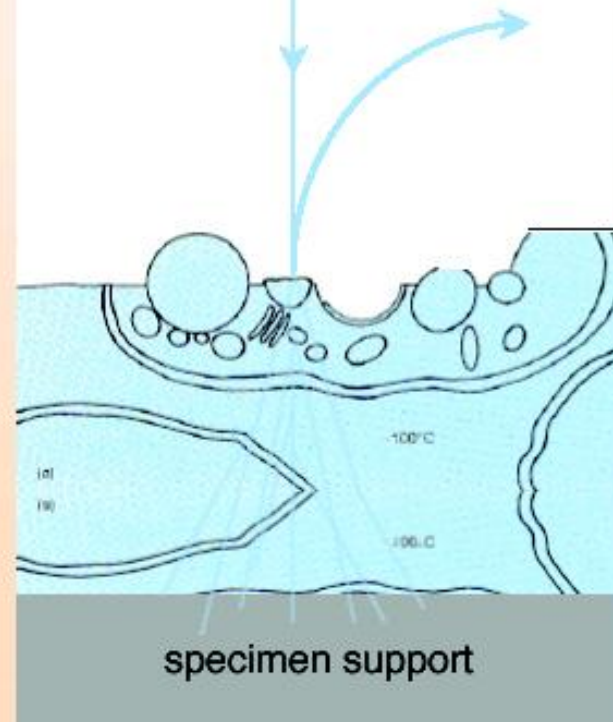
vacuum



vacuum

## REM

vacuum



specimen support

# Transmissionselektronenmikroskopie

## Auflösungsvermögen:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda \approx 0,005\text{nm} \\ \alpha \approx 0,5^\circ \end{array} \right\} \rightarrow 0,5\text{nm Auflösung}$$

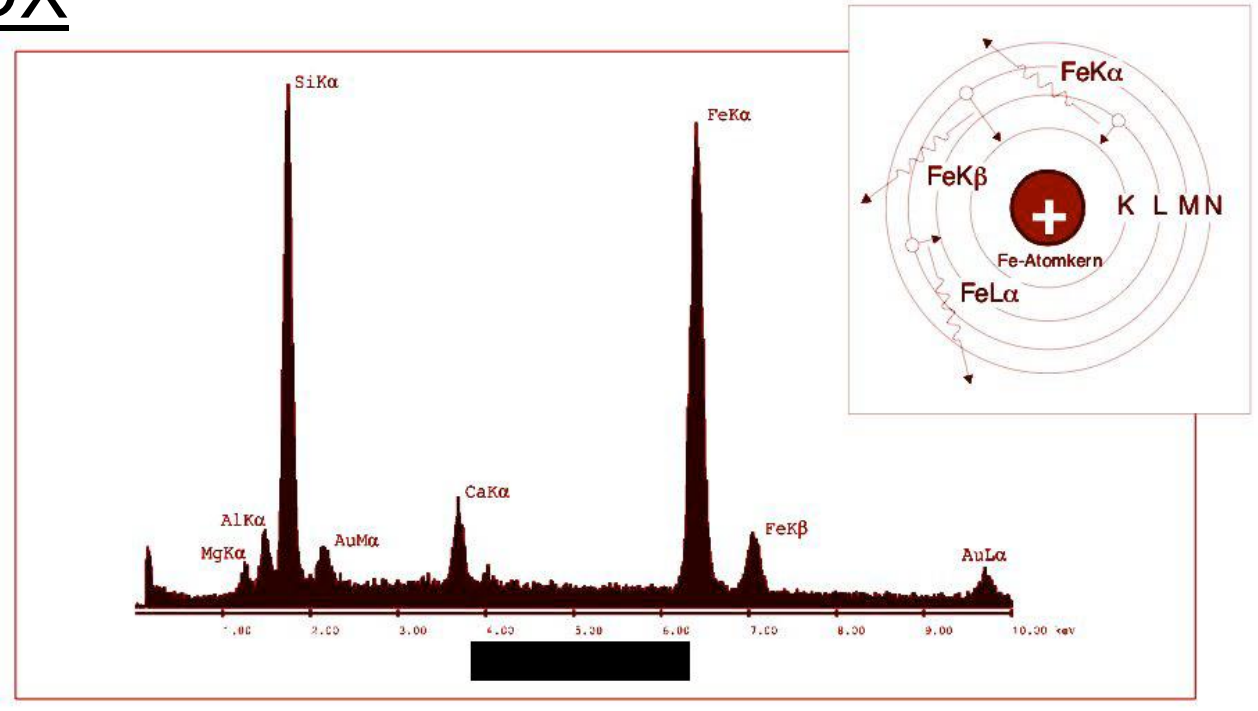
## Probenvorbereitung:

- Dünnschnitte mit Ultramikrotom (Diamantmesser)
- Ionendünnung
- Elektrolytische Dünnung
- Abdruckverfahren

# • EDX und WDX

EDX : Energiedispersiven  
Röntgenspektroskopie

WDX:  
Wellenlängendispersiven  
Röntgenspektroskopie

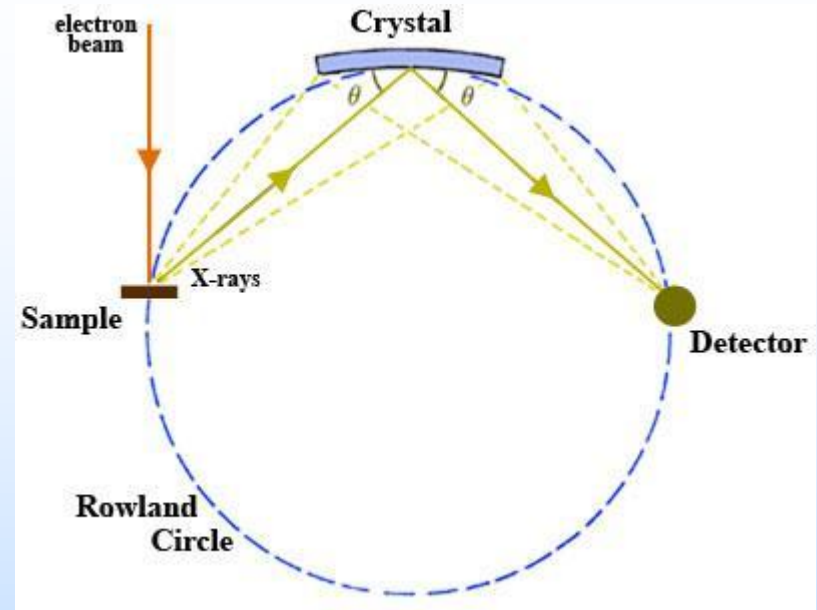


1. Die Strahlungsintensität im Röntgenspektrum kann entweder in Abhängigkeit der Energie oder der Wellenlänge gemessen und auch aufgetragen werden.
2. Deshalb wird zwischen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, EDS) und der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WOX, WDS) unterschieden.
3. Anhand des gemessenen Röntgenspektrums einer Materialprobe lässt sich in den meisten Fällen eine qualitative Analyse erstellen, indem die vorhandenen Elemente durch Lage ihrer Peaks identifiziert werden



## • WDX

1. Kristallspektrometer wird die emittierte Röntgenstrahlung anhand ihrer Wellenlänge an einem Kristall zerlegt.
  2. Wesentliche Komponenten dieses Spektrometers sind der Kristall, der Detektor (Proportionalzählrohr) und die Messelektronik.
  3. Von der aus der Probe austretenden Röntgenstrahlung trifft ein Teil durch einen Kollimator unter dem Winkel  $\nu$  auf den Kristall.
  4. Aus dem Spektrum gelangt nur der Anteil zum Detektor, dessen Wellenlänge die Braggsche Gleichung  $n\lambda = 2d \sin\theta$  erfüllt.
  5. Der Netzebenenabstand  $d$  ist durch die Wahl des Kristalls vorgegeben.
  6. Durch Drehen des Kristalls wird der Auftreffwinkel verändert und damit jeweils eine andere Wellenlänge reflektiert.
- Analyse der Röntgenstrahlung der Elemente im Ordnungszahlbereich  ${}^5\text{B} - {}^{92}\text{U}$  sind mehrere Kristalle (4) mit unterschiedlichen Netzebenenabständen, die auf einem Kristallwechsler angeordnet oder jeweils in einem eigenen Spektrometer untergebracht sind.
  - Als Kristalle werden Lithiumfluorid, Thalliumphthalat, Pentaerythrid oder Multschichtsysteme verwendet.



	Rastermikroskopie mit energiedispersivem Analysatorsystem	Mikrosonde mit Kristallspektrometer
Spektrale Auflösung	niedrig (ca. 150 eV)	hoch (ca. 10 eV)
Signal-Rauschverhältnis	niedrig	hoch
Zählrate bzw.	hoch	niedrig
Probenstrom (Präparatbelastung)	niedrig (ca. $10^{-10}$ A)	hoch (ca. $10^{-7}$ A)
Geometrie der Probe	beliebig rau	polierte Schliffe
Präparatbewegungsmöglichkeiten	6 – 7	3
Spektrum erhältlich	simultan	sequentiell
Analysenzeit	kurz	lang
Spektrendarstellung	Bildschirm, x- y – Schreiber	x – t – Schreiber
analytischer Elementebereich	$9^{\text{F}}$ – $92^{\text{U}}$	$4^{\text{Be}}$ – $92^{\text{U}}$
erfasster Raumwinkel	groß	klein
Abnahmewinkel	variabel	fest
quantitative Analyse	nur bedingt möglich $\pm 6\%$	ja $\pm 2\%$

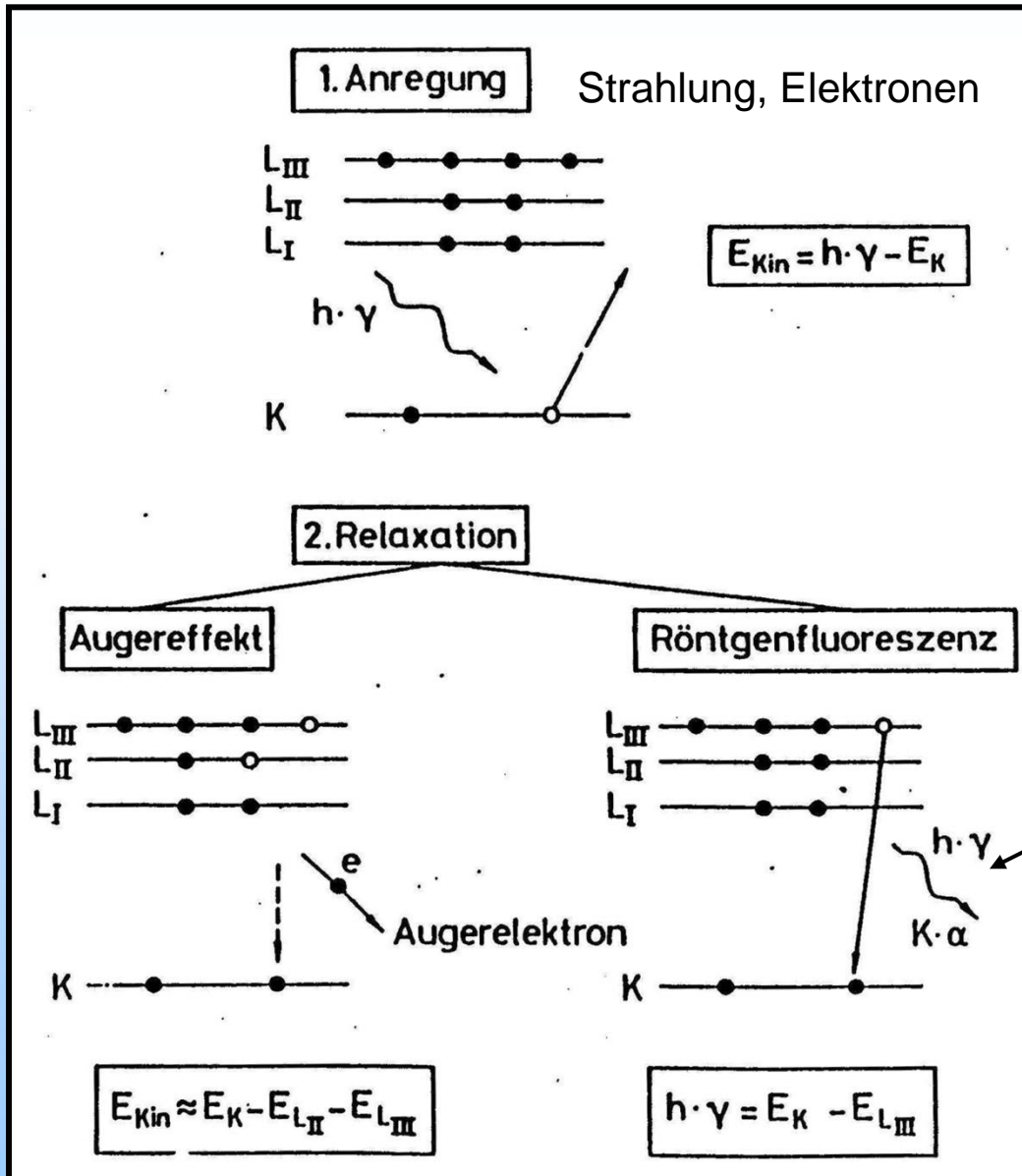
Tabelle 1. Vergleich zwischen energiedispersiver und wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse

## IFAM

Schemata:  
Photoeffekt, Augereffekt  
und Röntgenfluoreszenz

Charakteristisch für chem.  
Element (Ordnungszahl  $Z$ )  
Mosley'sches Gesetz

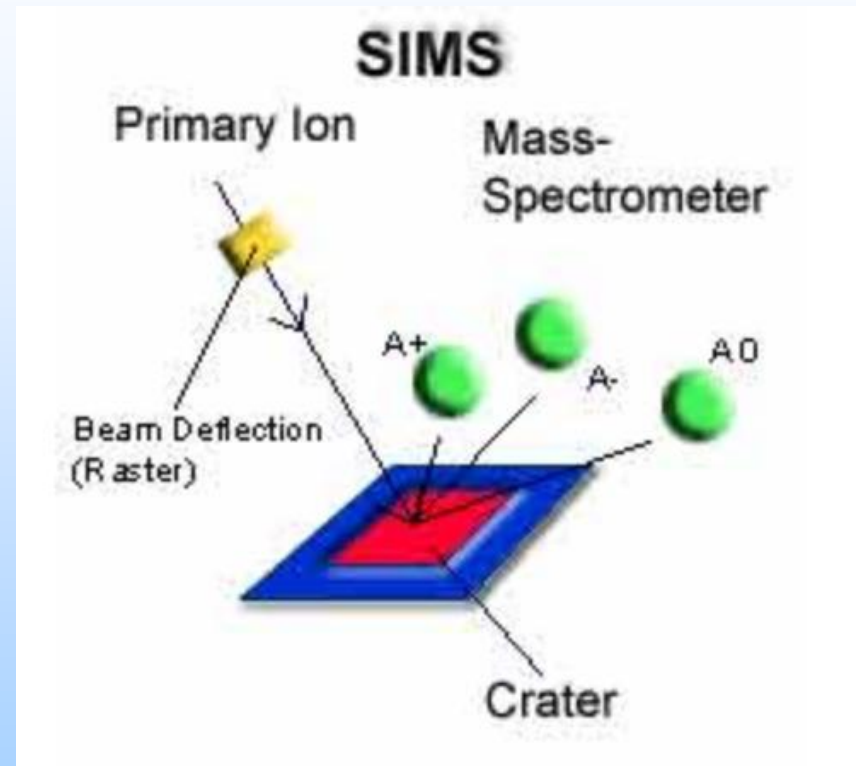
OT 5302



# Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

# Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

1. Oberflächensensitive Methode zur Tiefenprofil- und Mikrobereichsanalyse an Schichtsystemen und Bulkmaterialien (leitenden, halbleitenden und isolierenden)
2. Mittels eines Ionenstrahls wird Probenmaterial zerstäubt (gesputtert)
3. Ein Teil des zerstäubten Materials besteht aus positiven oder negativen Ionen
4. Diese **Sekundärionen** werden in einem Massenspektrometer nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis ( $m/e$ ) getrennt und ermöglichen so die Identifizierung aller vorliegenden chemischen Elemente.

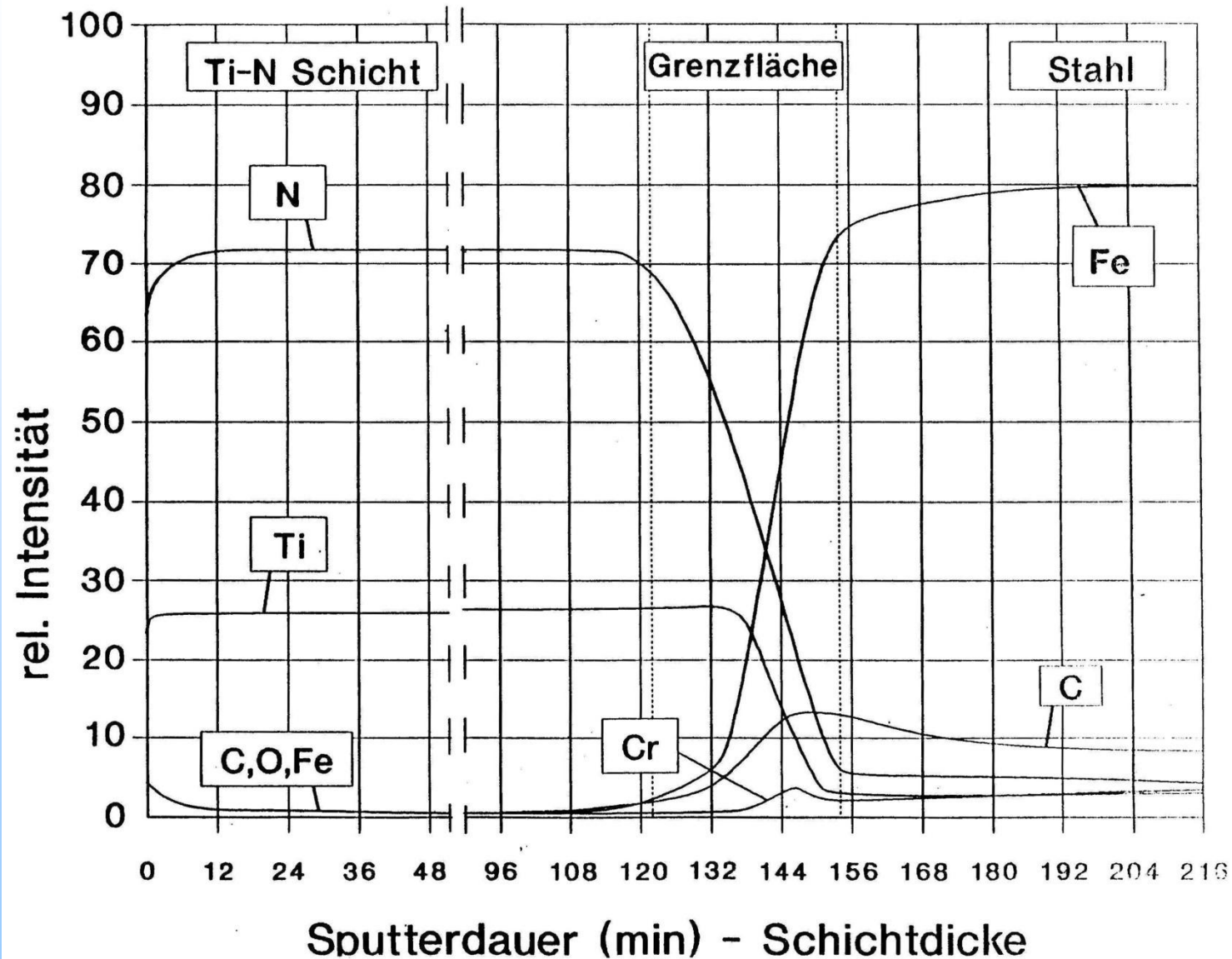


# Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

1. **Laterale Elementverteilungen:** 0.1 - 3  $\mu\text{m}$  mit ein sehr fein fokussierter, gepulster Ionenstrahl zur Analyse verwendet wird., deren Funktion nur darin besteht, in der Wartezeit Probenmaterial abzutragen, ergibt sich die Fähigkeit zu
2. **Tiefenprofilanalysen**  
Durch Verwendung einer zweiten Ionenquelle ( $\text{O}_2^+$ )  
Bestimmung von gehenden Konzentrationsgradienten in die Tiefe , da durch den Abtrag von Probenmaterial der zeitliche Verlauf einer Messung einer **Tiefenverteilung** (Tiefenauflösungsvermögen einige nm) zugeordnet werden kann.
3. **Isotopenhäufigkeitsanalysen** sind mit hoher Präzision durchführbar.
4. **Bulk- und Spurenelementanalyse** geeignet (z.B. an Halbleitermaterialien) wegen ihrer i.allg. niedrigen Nachweisgrenzen im ppb-Bereich eingesetzt.
5. **Quantifizierung** der Elementkonzentrationen erfolgt über Standards mit bekannter Konzentration der relevanten Elemente. Die Nachweisgrenzen reichen von ppm bis ppb, wobei gleichzeitig eine Tiefenzuordnung auf wenige nm genau möglich ist.



## Als Beispiel: TiN schicht auf Stahl



# Glimmentladungs- Spektroskopie (GDOS ) oder Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)

# Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)

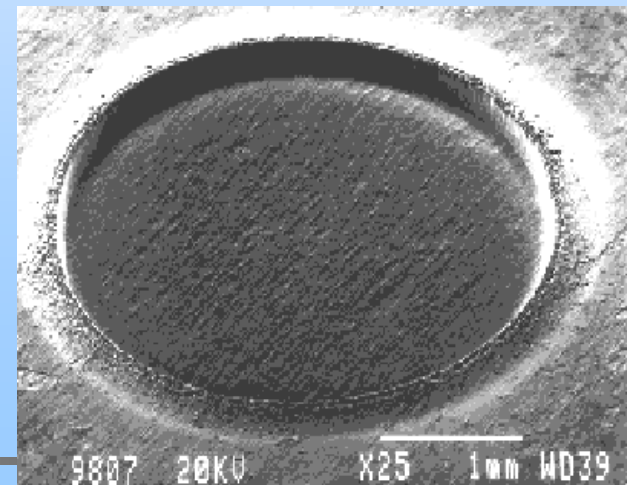
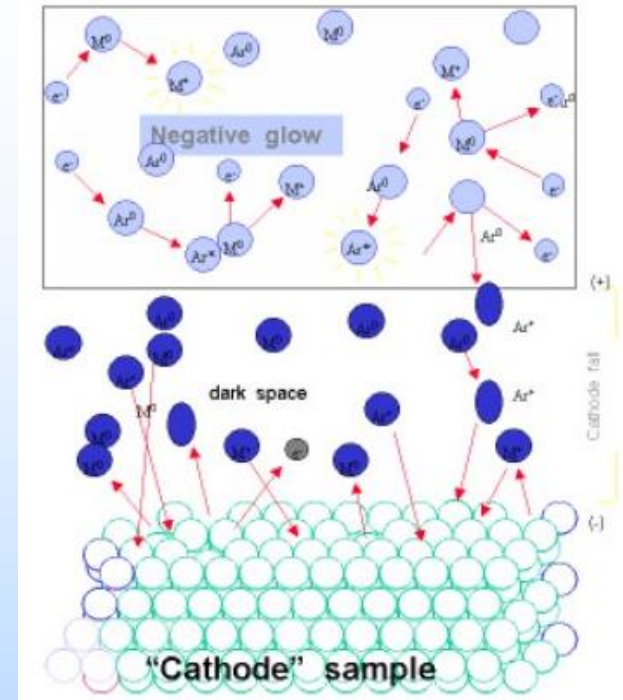
## Prinzip:

Plasma wird durch Anlegen von elektrischer Energie (DC/RF) in einer Hohlkathode erzeugt.

Dabei entstehende  $\text{Ar}^+$  Ionen werden auf die Probenoberfläche beschleunigt, die dann auf atomarer Ebene zerstäubt wird.

Die Probenteilchen diffundieren ins Plasma und emittieren, angeregt durch Stoßprozesse, Licht.

Dieses Licht wird in einem optischen Spektrometer analysiert und dadurch die Zusammensetzung des Schichtsystems bestimmt.

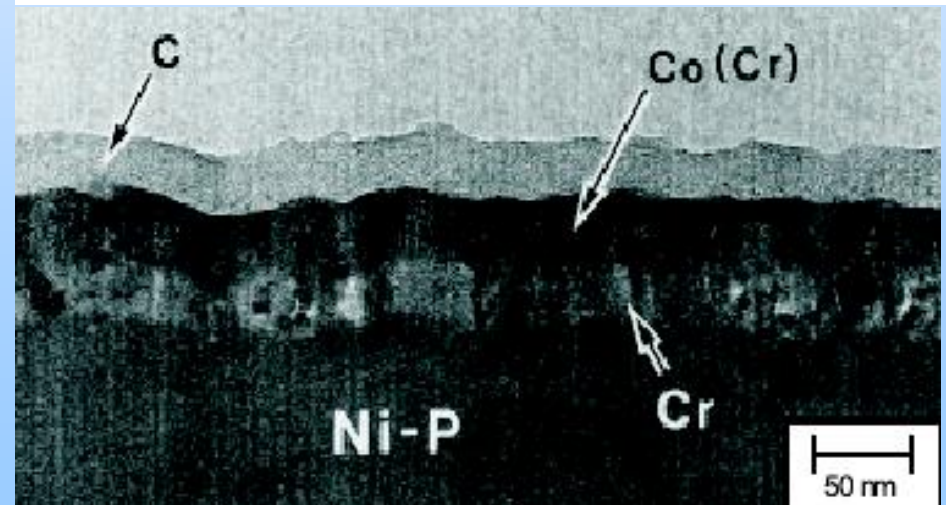
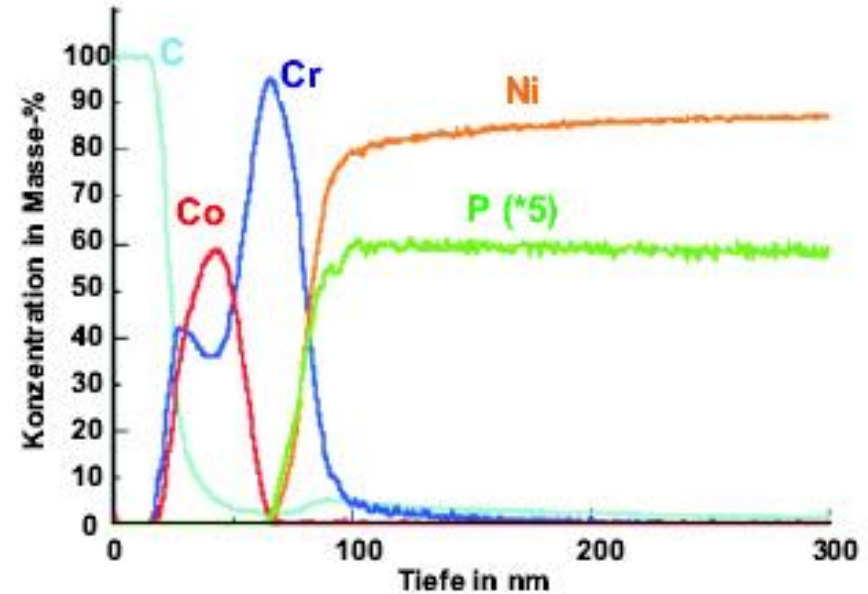


Analysestelle : Aufnahme mit  
dem Rasterelektronenmikroskop

## Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)

Anwendbar auf die direkte Analyse von Feststoffen

- 2 verschiedene Verfahren der Analyse möglich Bulk (integrierte Intensität/ Konzentration) Tiefenprofil (Zeit/ Tiefe gegen Intensität/ Konzentration)
- Alle Elemente des Periodensystems detektierbar im Bereich von 0,1ppm
- 100% bei einer Tiefe von <10nm - >100µm



TEM – Aufnahme des analysierten Schichtaufbaus einer Festplatte

# Auger Elektron- Spektroskopie (AES)

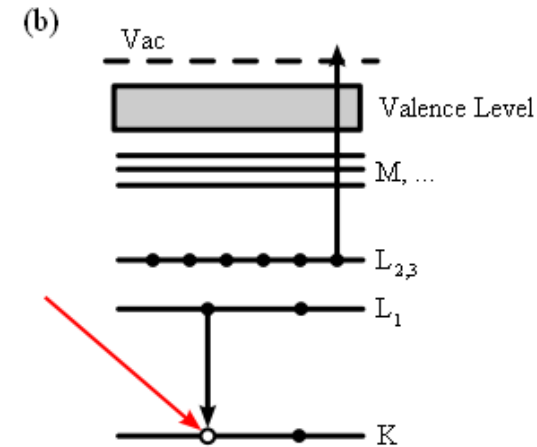
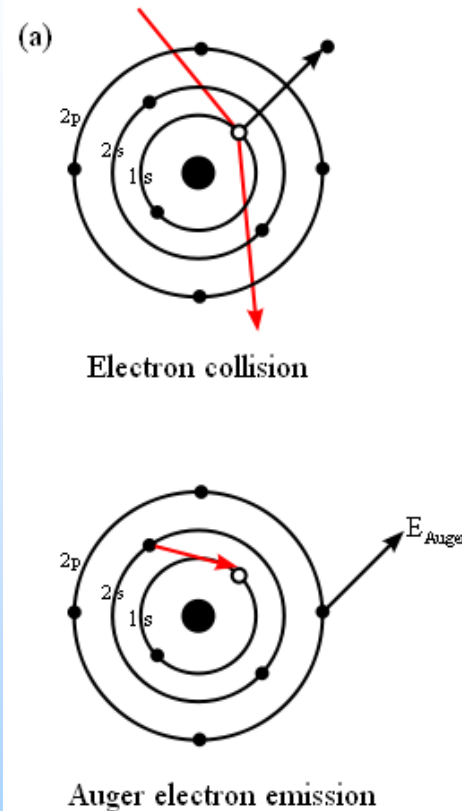
# Auger Elektron- Spektroskopie (AES)

Ausgeprägt ~ o-jay

## Prinzip:

Werden Oberflächenatome mit Elektronen beschossen, können Elektronen aus tiefliegenden Elektronenniveaus herausgeschlagen werden. Die beim Abregungsprozess freiwerdenden Energien können dann entweder in Form von Röntgenquanten oder strahlungslos in Form von Augerelektronen abgegeben werden.

Da diskrete Energieniveaus beteiligt sind, haben Augerelektronen eine ganz bestimmte, für das Atom charakteristische Energie.



$$E_{kin} = E_{core\ state} - E_B - E'_C$$



## Auger Elektron- Spektroskopie (AES)

Principal Auger electron energies as a function of the atomic number  $Z$ .

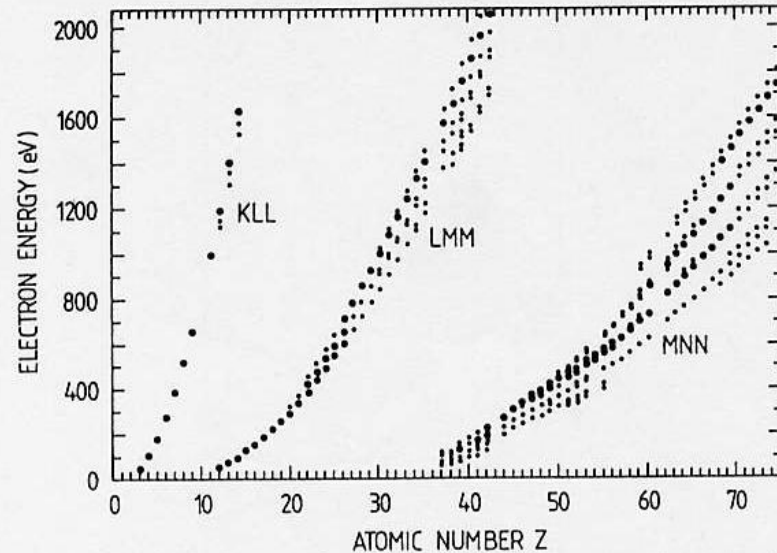


Fig.III.2. Principal Auger electron energies as a function of the atomic number  $Z$ . The strongest transitions of each element are indicated by bold points [III.2]

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{core state}} - E_B - E'_C$$

# Auger Elektron- Spektroskopie (AES)

Warum ist Augerelektronenspektroskopie (oder allg. Elektronenspektroskopie) oberflächenempfindlich?

- Die kinetische Energie der Augerelektronen liegt im Bereich von 10 eV bis 2 keV.
- Die mittlere freie Weglänge (Ausdringtiefe) solcher Elektronen ist im Bereich von wenigen Atomlagen.

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0,41 a^{1,5} E^{0,5}$$

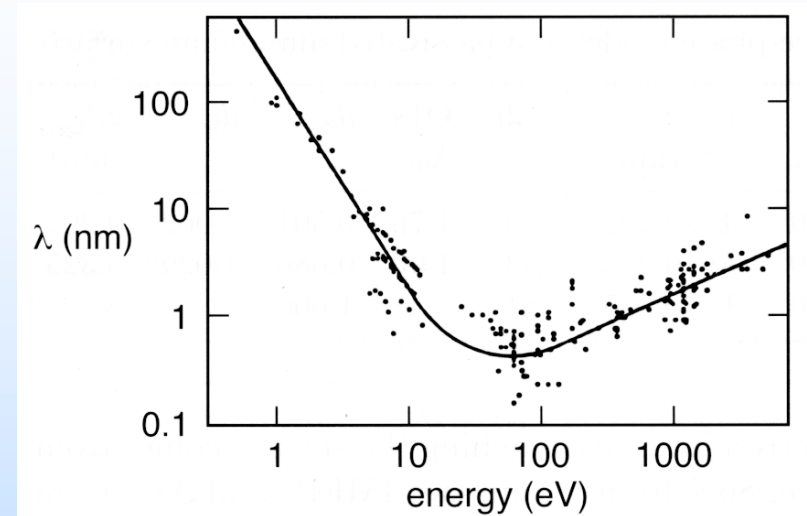
$$a = \left( \frac{A}{\rho n N_A} \right)^{1/3} \times 10^8 \text{ nm}$$

A: Mole weight

$\rho$ : Density

n: Number of atoms in a molecule

$N_A$ : Avogadro's number



**Figure 6.** 'Universal curve' of inelastic mean free paths of electrons in solid elements, calculated after the empirical formula [equation (17)] from Seah and Dench<sup>79</sup>. The data points are experimental values from various sources. From Seah and Dench<sup>79</sup>.

# Auger Elektron Spektroskopie (AES)

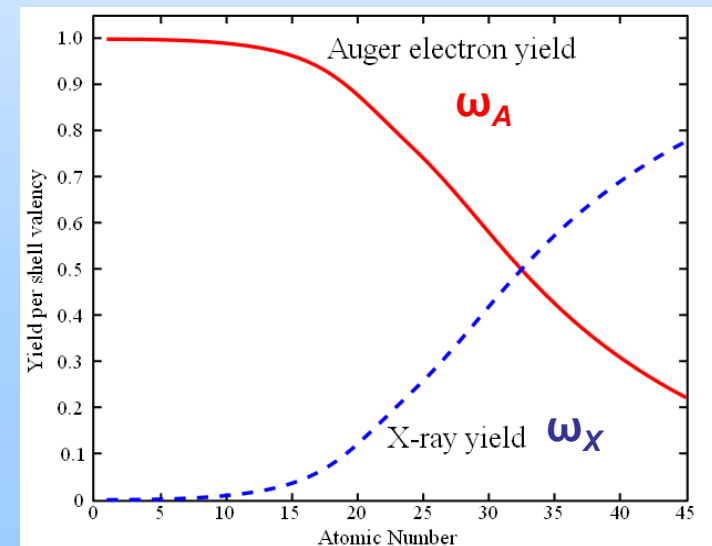
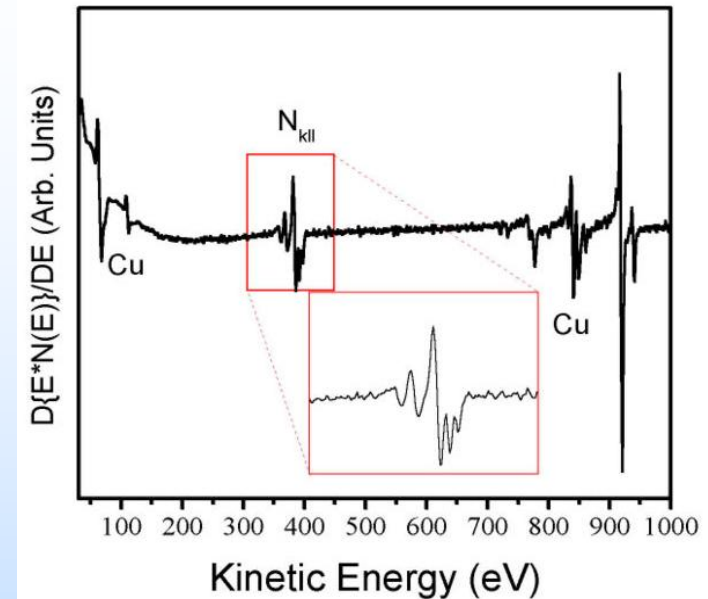
## Quantitative Analyse:

Die Zusammensetzung und der chemischen Analysen einer Probe hängt von die Messung der Produktionsrate von Auger-Elektronen während einer Messung ab.

Elektronen- Produktionsrate ist abhängig von:

- Elektron-impact cross-section and fluorescence rate.
- Wettbewerb zwischen den Strahlungs-und Strahlunglos Zerfall
- Die Totale Übergangsrate,  $\omega =$  Strahlunglos (Auger) + Strahlung (photon emission) Prozesse .

$$\omega_A = 1 - \omega_X = 1 - \frac{W_X}{W_X + W_A}$$



# Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

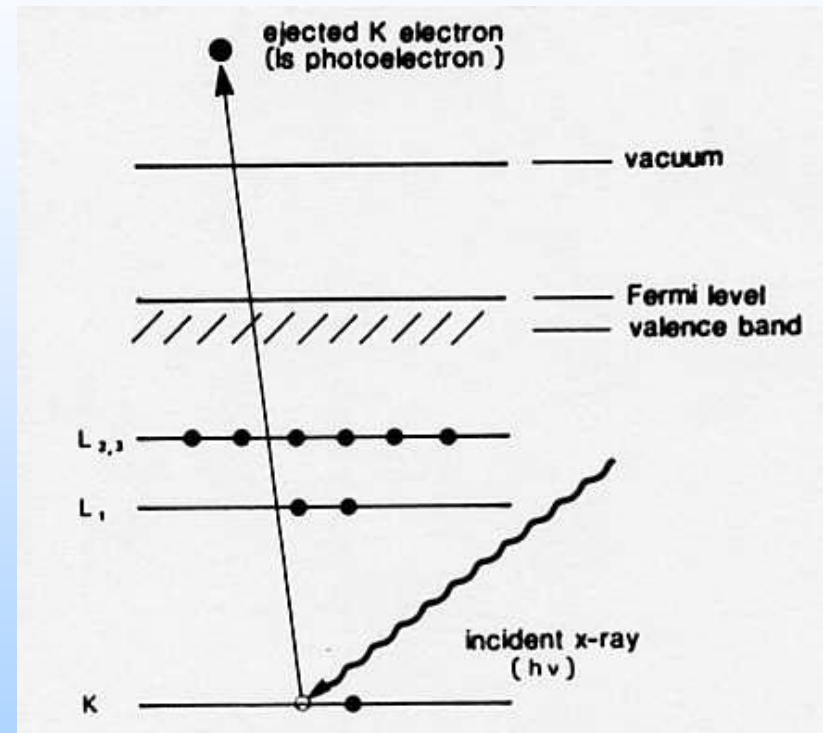
(XPS, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis))

## Zweck:

- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen und des oberflächennahen Bereichs (<50 Å).
- Methode ist nicht nur elementspezifisch, auch Bindungszustände nachweisbar (chemische Information).

## Prinzip:

- Wechselwirkung eines Röntgenquants mit Oberflächenatom (Absorption) führt zur Emission eines Photoelektrons.
- Messung der kinetischen Energie des Photoelektrons ermöglicht die Bestimmung der Bindungsenergie und damit die Identifizierung des emittierenden Atoms.



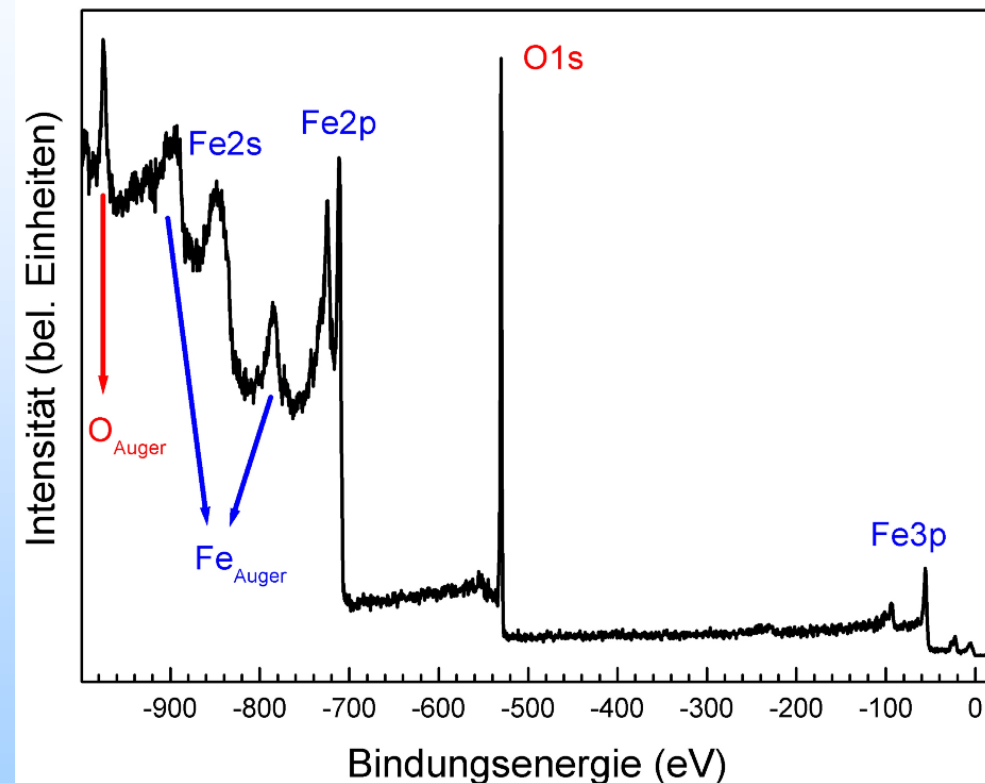
$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi$$

# Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

(XPS, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis))

## XPS is used to measure:

- Elemental composition of the surface (1–10 nm usually)
- Empirical formula of pure materials
- Elements that contaminate a surface
- Chemical or electronic state of each element in the surface
- Uniformity of elemental composition across the top surface (aka, line profiling or mapping)
- Uniformity of elemental composition as a function of ion beam etching (depth profiling)

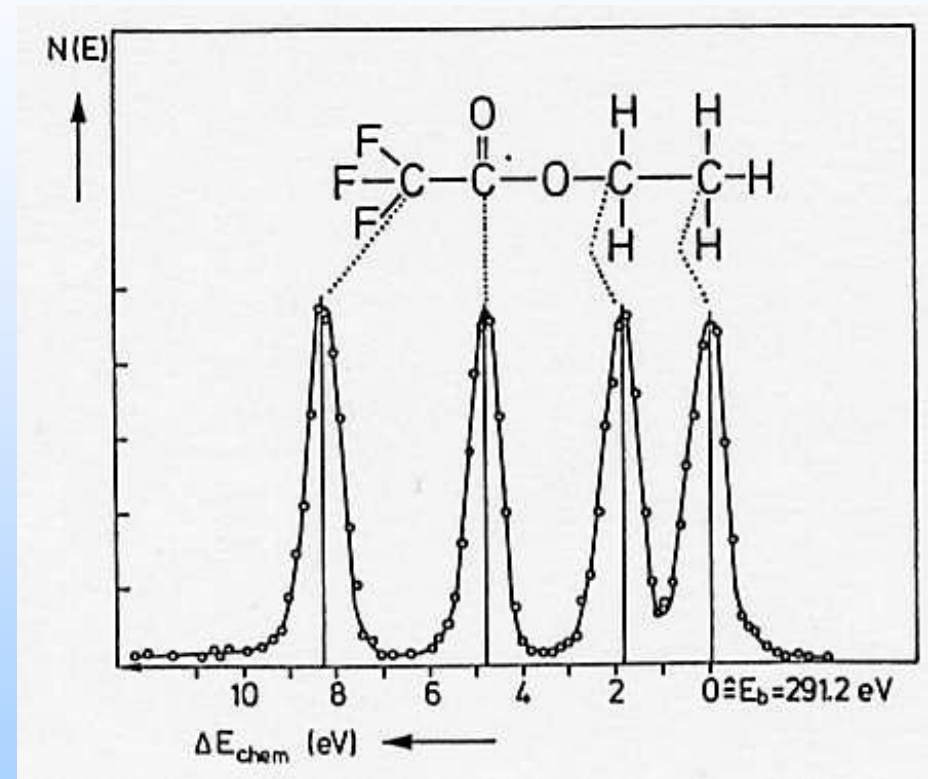


XPS-Spektrum von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

# Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

(XPS, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis))

- PE-Energien hängen nur von *einem* Energieniveau ab, im Gegensatz zur AES.
- Elektronenniveaus (auch von core-levels) hängen von der chemischen Umgebung ab (chemical shift).
- Lage der PE-Energie sagt daher etwas über die Chemie aus:
- Beispiel: Emission aus Kohlenstoffatomen im Ethylfluoroacetat





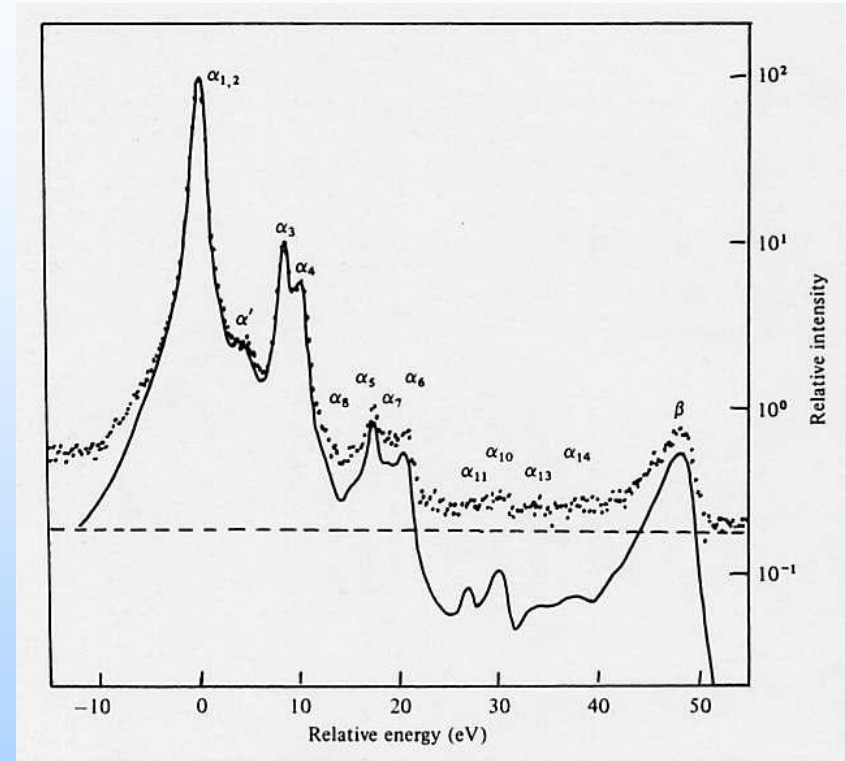
# Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

(XPS, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis))

## Meßtechnik:

### a) Röntgenquelle

- Ausreichende X-ray Energie, um auch tiefliegende Elektronenniveaus anzuregen  
Ausreichend geringe Halbwertsbreite für gute Auflösung
- Hauptsächlich werden Mg und Al Anoden verwendet. Beschuß der Anoden mit etwa 10 keV Elektronen.
- Röntgenröhre muß gekühlt werden, zur Vermeidung von Ausgaseffekten.
- Röhre meist mit Al oder Be Fenster verschlossen, zur Vermeidung des Austritts von Sekundärelektronen und Ausgasen auf die Probe.



Typisches Spektrum von Mg-K $\alpha$ :

Mg-K $\alpha$ :	$E = 1253.6 \text{ eV},$	$\Delta E = 0.7 \text{ eV}$
Al-K $\alpha$ :	$E = 1486.6 \text{ eV},$	$\Delta E = 0.85 \text{ eV}$
Cr-K $\alpha$ :	$E = 5417.0 \text{ eV},$	$\Delta E = 2.1 \text{ eV}$

## Ultraviolett- Photoelektronen Spektroskopie (UPS)

### **Zweck:**

Dient zur Bestimmung der Valenzbandstruktur von Festkörpern, Oberflächen und Adsorbaten. Liefert Informationen über die chemischen Verhältnisse an Oberflächen.

### **Prinzip:**

vergleichbar mit XPS. Als Anregungsquelle wird aber UV-Licht aus einer He-Entladungslampe oder von einem Synchrotron mit vergleichbarer Energie (10-100 eV) verwendet.

Dadurch können nur Elektronen aus dem Valenzband emittiert werden. Da aber die Linienbreite des UV-Lichtes viel kleiner ist als bei XPS, kann die Feinstruktur des Valenzbandes bestimmt werden.

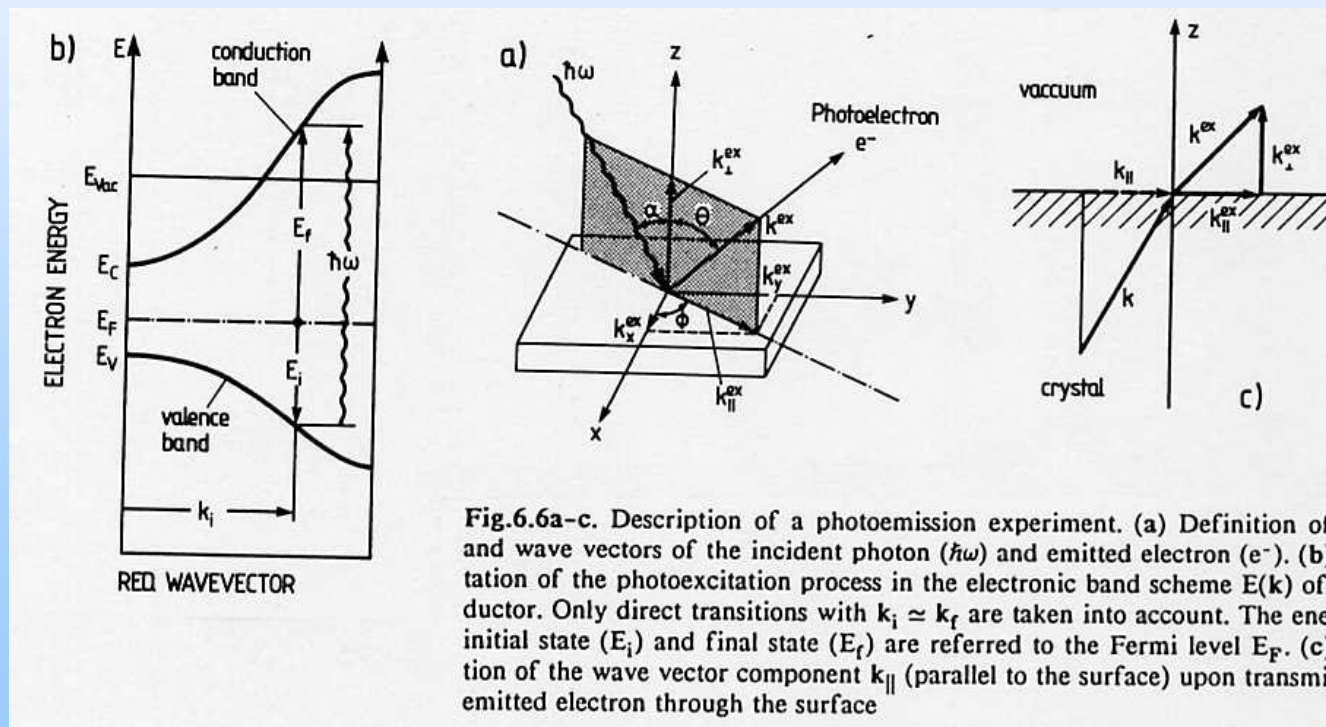
Prinzipiell kann mit der winkelaufgelösten UPS die Bandsstruktur des Festkörpers bestimmt werden, mit der gewöhnlichen (winkelintegrierenden) UPS wird über alle (oder viele) k-Werte integriert und damit die Zustandsdichte der besetzten Elektronenniveaus bestimmt (density of states, DOS).

für die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie werden Strahlungsquellen für den Energiebereich von 10 bis 100 eV benötigt:

## Ultraviolett- Photoelektronen Spektroskopie (UPS)

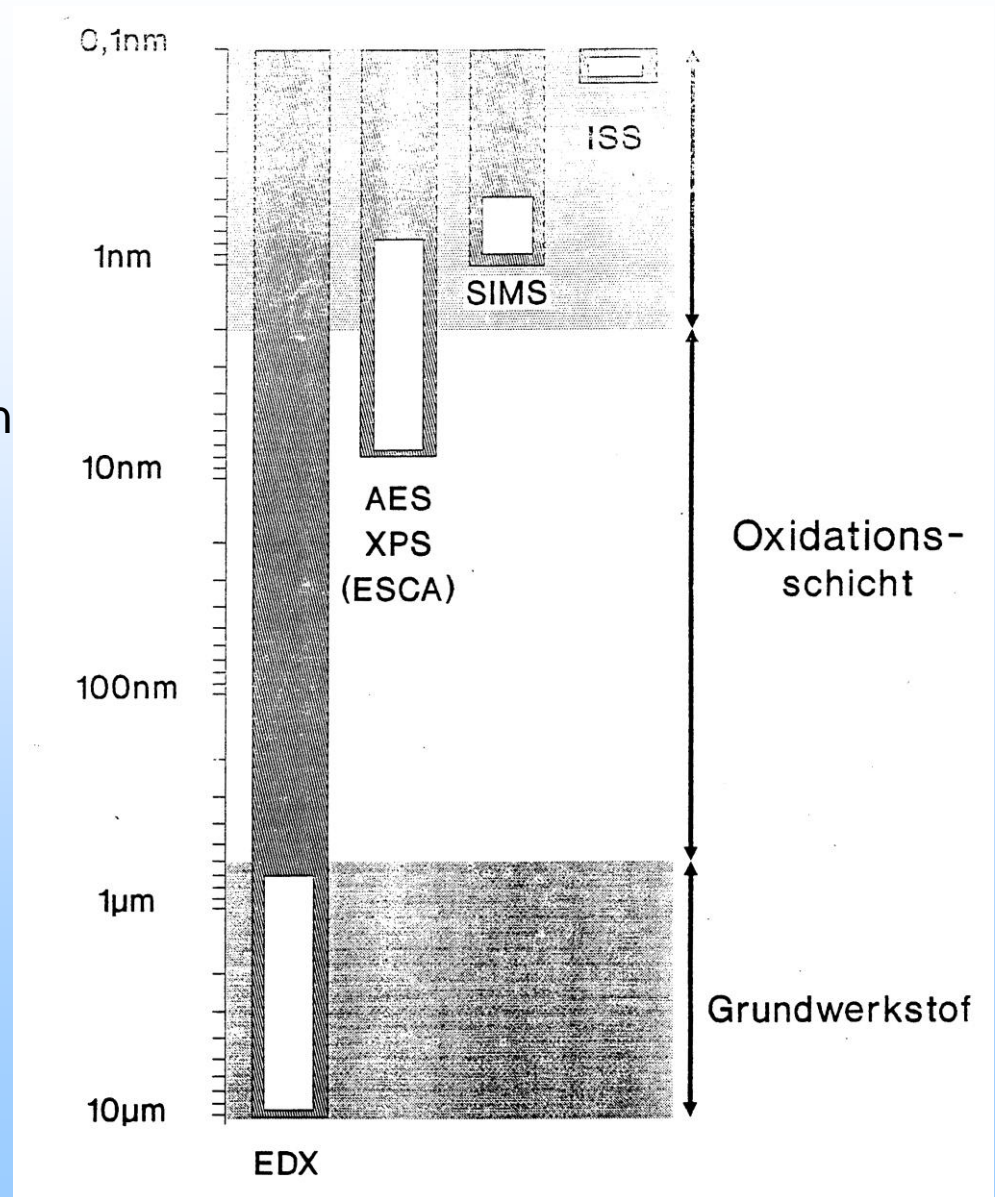
Den Photoemissionsprozeß kann man in drei Teilschritte zerlegen:

- Optische Anregung eines Elektrons von einem Ausgangszustand (initial state) in einen Endzustand (final state) im Atom.
- Ausbreitung des erzeugten Elektrons zur Oberfläche
- Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche und Emission






# Überblick

- Welche Analysemethode zur Auswahl zur Beantwortung einer konkreten Frage?
- Jedes Verfahren hat seine eigenen Grenzen. (physikalische Gründe)
- Es gibt keine universelle Analytischemethode und Oft eine Kombination von Methoden erforderlich ist.



## Wechselwirkungen mit Oberflächen und deren Charakterisierung

	Topographie	Reflektivität	Oberflächenenergie	Gefüge	Eigenspannungen	Zusammensetzung	Fehler
							
Tastspitze	Rauheit			Tunnel- mikrosk.			
Gasa	BET						
Flüssigkollern			Randwinkel				
Ionen						SIMS GDOS, ISS	
Elektronen	Abbildung REM, TEM					EDX, WDX AES	
Photonen	Abbildung Holographie	Glanz, Farbe IR-Spektrum		Röntgen- beugung	Röntgenbeugung	XPS, UPS Röntgenfluoreszenz	
Ultraschall							Reflektion US- Mikroskopie
	 						
Elektronen				Abbildung REM, TEM		EDX, WDX	
Photonen				Abbildung Röntgen- beugung		Röntgenfluoreszenz	

## Legende:

BET Brummer, Emmet, Teller

REM Rasterelektronenmikroskopie

IR Infrarotspektroskopie

SIMS Sekundärionen-Massenspektroskopie

ISS Ionenrückstreuungsspektroskopie

GDOS Glimmentladungsspektroskopie

EDX Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie

WDX Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

AES Augerelektronen-Spektroskopie

XPS Photoelektronenspektroskopie

UPS UV Photoelektronenspektroskopie

# Vibrational Spectroscopy



## Basic Infrared (IR) Spectroscopy

The infrared region of the electromagnetic spectrum extends from  $14,000\text{ cm}^{-1}$  to  $10\text{ cm}^{-1}$ . The region of most interest for chemical analysis is the

Mid-infrared ( $4,000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ ) → Chemical Analysis ( Changes in vibrational energies within molecules)

Far-infrared ( $400\text{ cm}^{-1}$  -  $10\text{ cm}^{-1}$ ) → inorganic compounds (heavy atoms) requires rather specialised experimental techniques.

	Near IR	Mid IR	Far IR
Wavenumber	$13,000\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$	$4,000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$	$200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$
Wavelength	$0.78\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$	$2.5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$	$50\text{--}1,000\text{ }\mu\text{m}$

$$\text{Wavenumber} = \frac{1}{\text{Wavelength } (\lambda)^*}$$

$$\text{Velocity of light (C)} = \frac{\text{Frequency (v)}}{\text{Wavelength } (\lambda)}$$

$$\bar{\nu} \text{ (in cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (in }\mu\text{m)}} \times 10^4$$

Units	
Wavenumber	$\text{cm}^{-1}$
Wavelength	m
Frequency	Hz
Velocity of light	$\text{ms}^{-1}$



## Molecular Vibrations

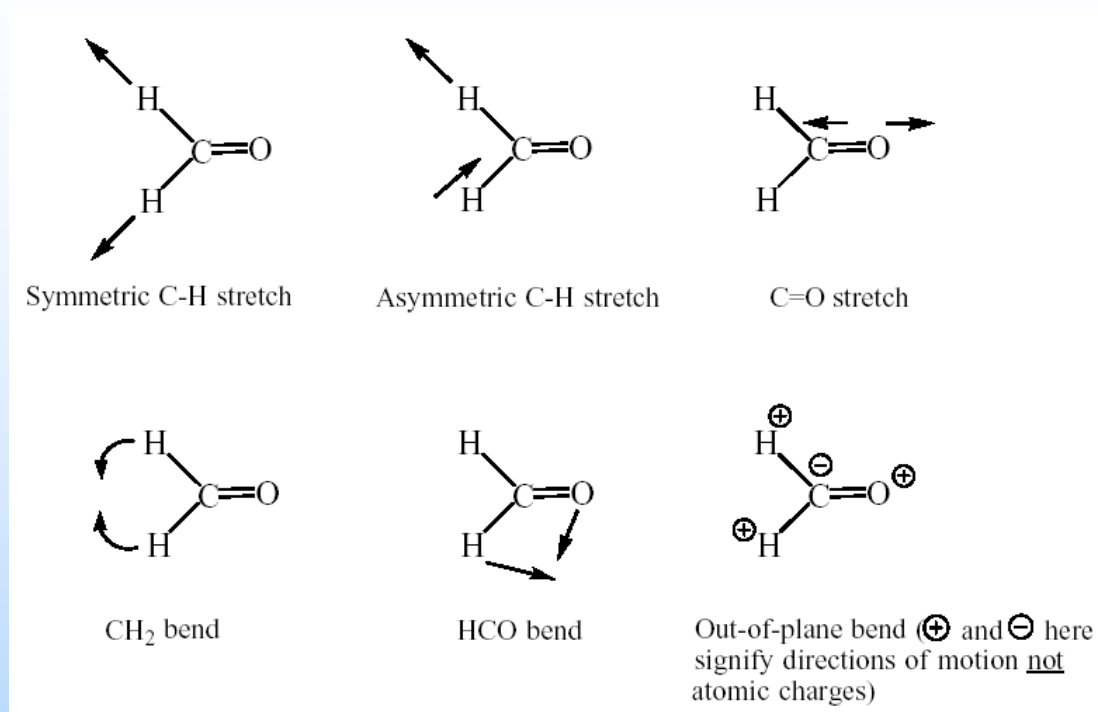
All molecules vibrate, even at a temperature of absolute zero.

For a polyatomic molecule with  $N$  atoms:

The number of distinct vibrations  
=  $3N - 6$

Each of these vibrations has an associated set of quantum states and in IR spectroscopy the IR radiation induces a jump from the ground (lowest) to the first excited quantum state.

Although approximate, each vibration in a molecule can be associated with motion in a particular group.

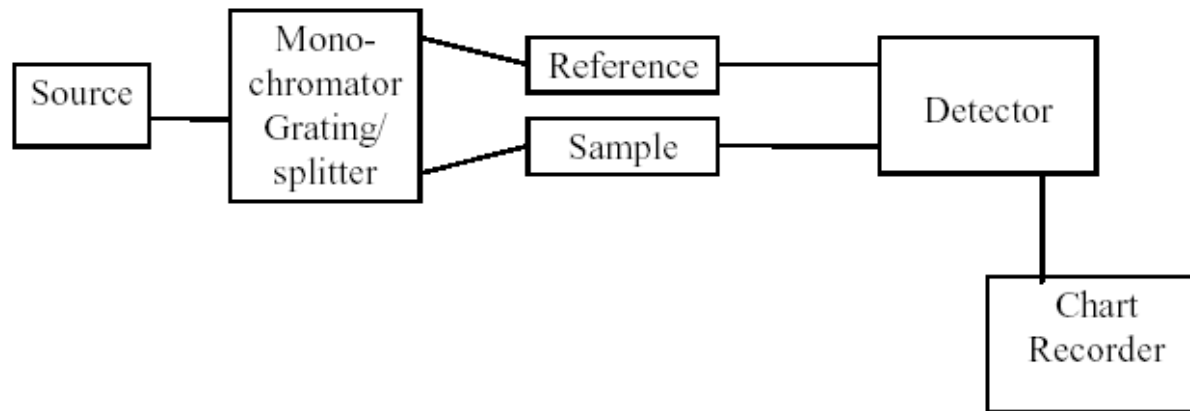


Methanal CH<sub>2</sub>O with its 6 vibrations

## Schematic Diagram of an Infrared Spectrometer

IR spectra are obtained by detecting changes in transmittance (or absorption) intensity as a function of frequency.

Most commercial instruments separate and measure IR radiation using dispersive spectrometers or Fourier transform spectrometers.



## Example:

CVD synthesised boron nitride films  
(BN)

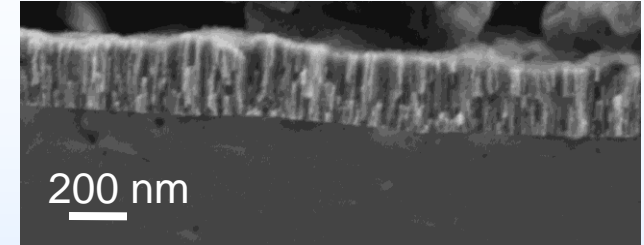
BN is usually deposited in two  
modifications:

Cubic (hard)

Hexagonal ( soft)

FTIR can help us distinguish both

Kubische Bornitride Schicht auf Silizium



FTIR Absorption spektrum

