

Oberflächenuntersuchungen mit Vakuum-UV-Strahlung

**Michael Kolbe*, Erik Darlatt, Rolf Fliegauf, Hendrik Kaser,
Alexander Gottwald, Mathias Richter**

Einleitung

Neue Materialien sind in vielen Bereichen der Schlüssel für technologische Entwicklungen. Dabei spielt die Quantifizierung relevanter Materialparameter wie die elektronische, chemische und morphologische Struktur sowie die elementare Zusammensetzung eine zentrale Rolle. Der Mangel an geeigneten Referenzproben für quantitative analytische Verfahren erfordert in diesem Zusammenhang jedoch oft eine messtechnische Rückführung. Daher wurden mit der Inbetriebnahme des PTB-Laboratoriums bei BESSY II im Jahre 1999 und der MLS im Jahre 2008 neben und basierend auf der Radiometrie [1–5] verschiedene Themen der Materialmetrologie mit Synchrotronstrahlung aufgegriffen, die auch umfangreiche Beteiligungen im Rahmen des Europäischen Metrologieforschungsprogramms EMRP möglich gemacht haben. Dies betrifft die Röntgenspektrometrie und die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalytik [6], die Nanometrologie, d. h. die rückführbare Bestimmung von Partikelgrößen [7], Oberflächenstrukturen [8] und Schichtdicken [5] im Nanometerbereich durch Röntgenkleinwinkelstreuung und -reflektometrie, die Mikro- und Nanospektroskopie im Infrarot- und THz-Bereich [9] sowie Oberflächenuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung im Spektralbereich des Vakuum-UV (VUV). Dazu werden im Folgenden erste Ergebnisse der Ellipsometrie in diesem Spektralbereich vorgestellt, die in einer vertraglich vereinbarten Kooperation mit dem Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften ISAS (AG Prof. N. Esser) erzielt wurden, sowie der Photoelektronenspektroskopie im Rahmen einer vertraglich vereinbarten Kooperation mit der TU Berlin (AG Prof. W. Eberhardt).

Ellipsometrie

Spektroskopische Ellipsometrie stellt eine Erweiterung der Reflektometrie [5] dar und ist ein weit verbreitetes optisches Verfahren für die Analytik von Oberflächen. Sie basiert auf der Veränderung des Polarisationszustandes der Strahlung bei Reflexion an Oberflächen und ermöglicht die rückführbare Bestimmung der optischen Konstanten und der linearen dielektrischen Antwortfunktion des untersuchten Materials sowie weiterer Parameter, beispielsweise der Schichtdicke oder der elementaren Zusammensetzung strukturierter Proben [10, 11]. Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie Methode und eignet sich sowohl für grundlegende als auch anwendungsorientierte Fragestellungen. In Kombination mit konventionellen Laborlichtquellen in kommerziellen Geräten wird spektroskopische Ellipsometrie über einen weiten Spektralbereich vom fernen Infrarot bis zur ultravioletten Strahlung routinemäßig eingesetzt, zum Beispiel auch in der Prozessüberwachung und -kontrolle. Im VUV-Spektralbereich lässt sich die Ellipsometrie für weitergehende Fragestellungen einsetzen, da man Materialien hier grundsätzlich auch im Energiebereich der Bandlücke und oberhalb davon anregen kann. Dies erfordert allerdings einen erhöhten Aufwand. Zum einen benötigt man hinreichend intensive und polarisierte VUV-Strahlung. Zum anderen müssen sich alle Komponenten in einer Ultrahochvakuum-(UHV-)Umgebung befinden, sowohl um die unerwünschte Absorption der VUV-Strahlung an Luft zu verhindern als auch um die teils speziell präparierten Probenoberflächen kontaminationsfrei zu halten, da die VUV-Ellipsometrie eine äußerst oberflächensensitive Methode ist.

* Dr. Michael Kolbe,
Arbeitsgruppe „UV-
und VUV-Radiometrie“, E-Mail: michael.kolbe@ptb.de

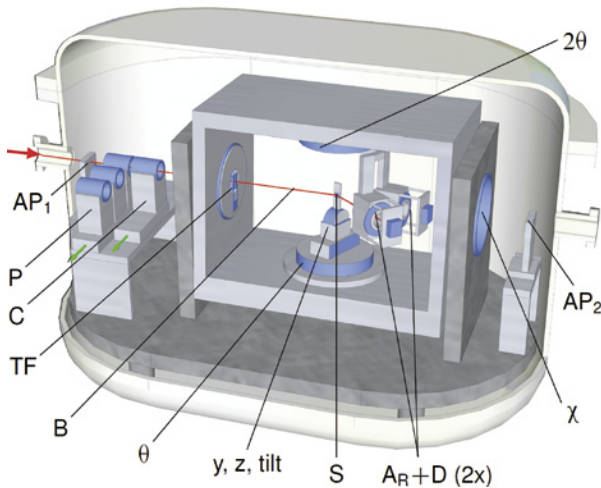


Bild 1: Schema des UHV-tauglichen Ellipsometers am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS [1, 13] (AP_{1,2}: Blende beim Strahleintritt bzw. -austritt; P: Polarisator; C: Kompensator; TF: Chopper; B: Strahlverlauf; θ : Einfallswinkel auf Probenoberfläche; y, z, tilt: Goniometerachsen zur Probenjustage; S: Probe; A_R+D: rotierender Analysator und Detektor; χ : Drehachse um den einfallenden Strahl).

Ende der 1980er-Jahre wurde das erste Ellipsometer für Synchrotronstrahlung entwickelt [12]. Es ermöglichte den Einsatz im Photonenenergiebereich oberhalb von 6 eV, welcher nicht von Laborgeräten abgedeckt wird. Darauf aufbauend wurde vom ISAS-Institut in den letzten Jahren ein neues Ellipsometer entwickelt, welches im Rahmen der Forschungsk Kooperation mit der PTB seit 2012 am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS betrieben wird [1, 13]. Dieses weltweit einzigartige Gerät ermöglicht es, unter UHV-Bedingungen nicht nur in einer feststehenden Geometrie sondern unter variablen Einfallswinkel- und Detektionswinkeln die

Änderung des Polarisationsgrades bei der Reflexion an einer Probe zu bestimmen. Bild 1 zeigt ein Schema des neuen ISAS-Ellipsometers.

An der IDB der MLS steht für die VUV-Ellipsometrie hochgradig in der Speicherringebene (horizontal) linear polarisierte Undulatorstrahlung zur Verfügung, deren Polarisationsgrad jedoch durch Streuung an den optischen Komponenten der Strahlführung abgeschwächt wird. In einer ersten Untersuchung wurde daher zunächst der Polarisationsgrad mithilfe des VUV-Ellipsometers bestimmt [13]. In Bild 2 ist das Ergebnis für den Photonenenergiebereich zwischen 3 eV und 40 eV dargestellt. Zwischen 18 eV und 20 eV wird die optische Konfiguration des Monochromators von einem Gitter mit 600 Linien pro Millimeter und senkrechtem Strahlungseinfall (*Normal Incidence*, NI) zu einem mit 1200 Linien pro Millimeter und streifendem Einfall (*Grazing Incidence*, GI) gewechselt. Während im NI-Bereich der lineare Polarisationsgrad höher als 98 % ist, sinkt dieser im GI-Bereich um einige Prozent ab, z. B. durch depolarisierende Streuung an der Gitteroberfläche. Insgesamt ist der lineare Polarisationsgrad an der Strahlführung allerdings sehr hoch und ideal für die Ellipsometrie.

Erste Beispiele für die Nutzung des Ellipsometers beziehen sich auf die Charakterisierung von epitaktisch gewachsenem ZnO [13] sowie von Dünnschicht-Energiematerialien im Rahmen eines Europäischen Metrologieprojektes gemeinsam mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) [14]. Dabei werden transparente und elektrisch leitfähige Oxide (TCOs) sowie organische Dünnschichtproben untersucht. Der an der IDB verfügbare Spektralbereich erstreckt sich vom VUV bis in den sichtbaren und sogar nahen Infrarotbereich und erlaubt somit einen spektralen Anschluss an Resultate von Messungen mit kommerziell verfügbaren Geräten bei Atmosphärendruck. Geplant sind rückgeführte Messungen dielektrischer Funktionen und optischer Konstanten für eine Reihe von technologisch relevanten optischen Standardmaterialien und Schichtsystemen wie zum Beispiel auch SiC oder SiO₂/Si, bei denen sich entsprechende Literaturwerte [15] experimentell als inkonsistent erwiesen haben.

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine weit verbreitete Methode im Bereich der Materialforschung mit Synchrotronstrahlung, insbesondere zur Charakterisierung von Festkörperoberflächen. Sie erlaubt sowohl die elektronische Struktur einer Probe zu untersuchen als auch analytische Fragestellungen zu beantworten. PES beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ zur Emission eines

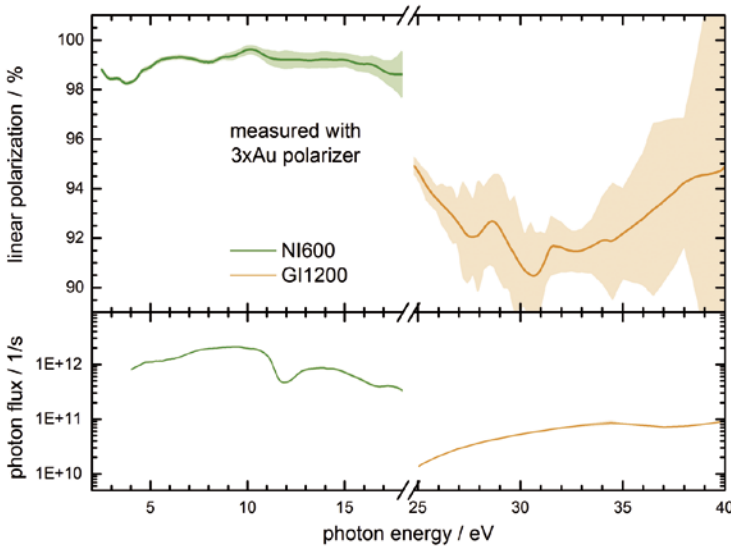


Bild 2: Linearer Polarisationsgrad und Photonenfluss am Undulator-Strahlrohr (IDB) der MLS für typische Messbedingungen und zwei Monochromator-Gitter-Konfigurationen (NI600, GI1200).

Elektrons führt, dessen kinetische Energie KE sich aus der Einsteinschen Beziehung ergibt [16]: $KE = h\nu - (BE + \Phi)$. Bei Kenntnis der Austrittsarbeit Φ lässt sich daraus die Bindungsenergie BE des Elektrons bestimmen.

Je nach Energie der anregenden Photonen werden zwei Hauptzweige der PES unterschieden, die verschiedenartige Informationen liefern: Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, UPS) werden Photonen im Spektralbereich von ca. 5 eV bis etwa 70 eV zur Anregung verwendet, um Photonen aus den äußeren, energetisch niedrigsten (Valenz)-Zuständen herauszulösen. Mit dieser Methode werden deshalb Informationen über die Bindungsenergieverteilung der Valenzelektronen gewonnen. Bei zusätzlicher Messung der Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen können die Valenzzustände selbst und Bandstrukturen bestimmt werden.

Im Fall der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) werden dagegen Elektronen aus inneren Schalen der Atome mit Photonen höherer Energie herausgelöst. Die energetische Lage dieser Rumpfniveaus ist für jede Atomsorte charakteristisch, sodass die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Da sich diese Rumpfniveaus durch die chemische Struktur einer Probe energetisch leicht verschieben, erlaubt die XPS darüber hinaus auch Aussagen über chemische Bindungszustände.

Bei der im Rahmen der Kooperation zwischen PTB und TU Berlin an der IDB genutzten Apparatur handelt es sich um einen Elektronenanalysator R4000 der Firma SCIENTA mit einer komplexen Elektronen-Voroptik und einem ortsauflösenden Detektor. Dieses Spektrometer erlaubt in verschiedenen Betriebsmoden sowohl die simultane Akzeptanz eines größeren Raumwinkelbereichs bei fester Elektronenenergie als auch eines Energiebandes bei festem Emissionswinkel.

In Bild 3 sind XPS-Spektren einer oxidierten Silizium-Oberfläche im Bereich des Si-2p-Rumpfniveaus gezeigt, die an der MLS bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien (280 eV, 130 eV) aufgenommen wurden. Durch die gezielte Einstellung der Photonenenergie kann die Austrittstiefe der Photoelektronen verändert und somit eine Variation der Informationstiefe einer XPS-Messung ermöglicht werden. Die Strukturen bei einer Bindungsenergie im Bereich von 100 eV resultieren vom Silizium-Substrat im Volumen (*Bulk*) der Probe und sind sehr gut von denen der äußeren SiO₂-Schicht bei etwa 104 eV zu unterscheiden. Im Zwischenbereich sind Si-2p-Photoemissionen von Suboxiden zu erkennen, die sich an der Grenzschicht zum Substrat ausbilden. Eine rückgeführte Quantifizierung dieser verschiedenen Anteile

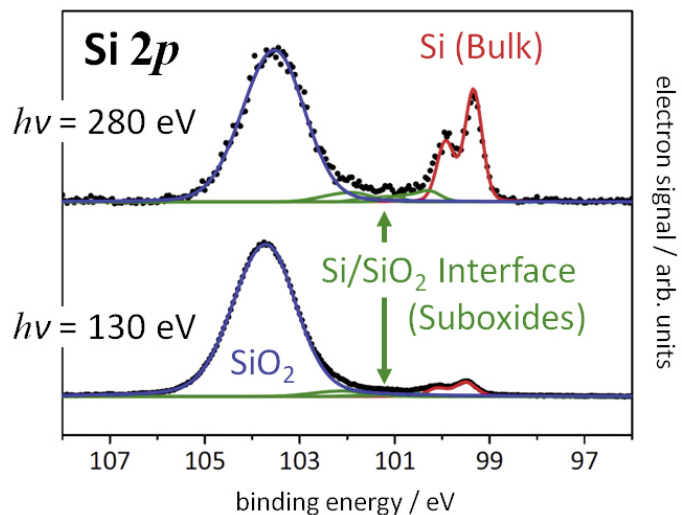


Bild 3: XPS-Spektren einer Siliziumoxid-Schicht auf Silizium aufgenommen bei verschiedenen Photonenenergien der anregenden Strahlung (280 eV, 130 eV) [17].

spielt zum Beispiel bei der Oberflächencharakterisierung von Silizium-Kugeln eine Rolle, die der Neudefinition der Einheit Kilogramm über die Bestimmung der Avogadro-Konstanten dienen sollen [5, 17,18].

Bild 4 zeigt das Ergebnis von UPS-Messungen an drei organischen Dünnschichten bestehend aus unterschiedlichen Übergangsmetall-Phthalocyanin-Komplexen, die auf ein Titan-Substrat aufgedampft wurden. Derartige Materialsysteme sind relevant für Anwendungen in organischen Solarzellen (OSCs) sowie in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Aus den Spektren lässt sich die energetische Lage besetzter Valenzzustände ablesen und auf die lichtumwandelnden bzw. lichtemittierenden Prozesse in OSCs bzw. in OLEDs

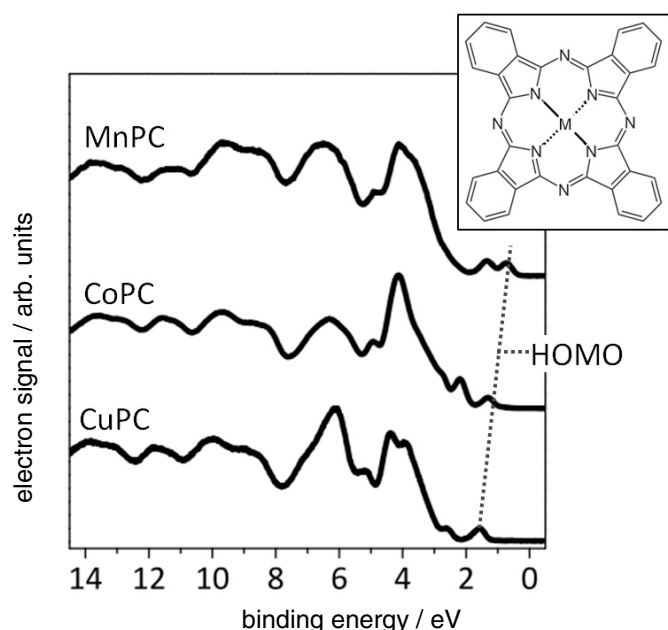


Bild 4: UPS-Spektren von 7 nm dicken Mn(II)-, Co(II)- und Cu(II)-Phthalocyanin-Dünnschichten auf Ti ($h\nu = 60$ eV).

schließen [19]. An ähnlichen Systemen wurde auch bereits der Einfluss von C_{60} -Dotierungen auf die elektronische Struktur und elektrooptische Eigenschaften untersucht [20] sowie Alterungseffekte durch quantitative UV-Bestrahlungen [21].

Die Fortsetzung dieser erst kürzlich begonnenen Arbeiten hat das Ziel, die Photoelektronenspektroskopie komplementär zur Ellipsometrie und Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung [6] als rückführbare Methode zur Untersuchung technologisch relevanter Oberflächen- und Schichtsysteme zu etablieren und in Kooperation mit externen Partnern im Rahmen von Drittmittelprojekten wie zum Beispiel dem EMRP-Vorhaben *ThinErgy* [14] anzuwenden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Richter, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 3 (2014)
- [2] R. Klein, R. Thornagel, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 7 (2014)
- [3] R. Klein, S. Kroth, W. Paustian, M. Richter, R. Thornagel: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 16 (2014)
- [4] A. Gottwald, U. Kroth, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 21 (2014)
- [5] M. Krumrey, L. Cibik, A. Fischer, A. Gottwald, U. Kroth, F. Scholze: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 3, 35 (2014)
- [6] M. Müller et al.: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 17 (2014)
- [7] M. Krumrey, R. Garcia-Diez, C. Gollwitzer, S. Langner: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 13 (2014)
- [8] F. Scholze, A. Haase, M. Krumrey, V. Soltwisch, J. Wernecke: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 8 (2014)
- [9] P. Hermann, A. Hoehl, A. Hornemann, B. Kästner, R. Müller, B. Beckhoff, G. Ulm: PTB-Mitteilungen **124**, Heft 4, 24 (2014)
- [10] D. E. Aspnes: Spectroscopic ellipsometry, in: Optical Properties of Solids: New Developments, B. O. Seraphin, (Hrsg.), North-Holland Publishing, Amsterdam (1976), pp. 799–846
- [11] M. Schubert: Annalen der Physik **518**, 480 (2006)
- [12] R. L. Johnson, J. Barth, M. Cardona, D. Fuchs, A. M. Bradshaw: Rev. Sci. Instrum. **60**, 2209 (1989)
- [13] M. D. Neumann, C. Cobet, H. Kaser, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter, N. Esser: Rev. Sci. Instrum. **85**, 055117 (2014)
- [14] <http://www.ptb.de/emrp/thinergy.html> (letzter Aufruf: 03.11.2014)
- [15] E. D. Palik (Hrsg.): Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Orlando (1985)
- [16] A. Einstein: Annalen der Physik **322**, 132 (1905)
- [17] E. Darlatt, M. Kolbe, R. Fliegau, P. Hönicke, I. Holfelder: EMRS-Spring Meeting, Lille (France), May 26 to 30 (2014)
- [18] B. Andreas et al.: Phys. Rev. Lett. **106**, 030801 (2011)
- [19] N. R. Armstrong, W. Wang, D. M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach: Macromol. Rapid Commun. **30**, 717 (2009)
- [20] F. Roth, C. Lupulescu, T. Arion, E. Darlatt, A. Gottwald, W. Eberhardt: J. Appl. Phys. **115**, 033705 (2014)
- [21] E. Darlatt, M. Kolbe, A. Gottwald, M. Richter, C. Lupulescu, F. Roth, T. Arion, W. Eberhardt: EMRS-Spring Meeting, Lille (France), May 26 to 30 (2014)