

5 Charakterisierungsmethoden

Zur Untersuchung der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften wurde eine Reihe verschiedener Methoden angewendet. Dieses Kapitel beschreibt für die verschiedenen Charakterisierungsmethoden jeweils kurz den verwendeten Aufbau und Verwendungszweck.

5.1 Röntgendiffraktometrie

Die kristallographischen Eigenschaften der polykristallinen Schichten wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Verwendet wurden kommerzielle Röntgendiffraktometer (Siemens D500, Bruker Analytic D8 Advanced) in Bragg-Brentano-Geometrie. Die Röntgenröhre wurde mit einer Kupfer-Anode bei 45 kV und 30 mA betrieben. Gemessen wurde mit den CuK_α -Linien ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$), die CuK_β -Linie wurde mit einem Graphit-Sekundärmonochromator unterdrückt.

Die Messungen wurden überwiegend im Θ - 2Θ -Modus durchgeführt. Das bedeutet, der Probenträger und der Detektor werden so bewegt, daß für die detektierte Reflexionsstrahlung immer Einfallswinkel = Ausfallswinkel = Θ gilt. Die Bestimmung der Reflexlagen und der relativen Intensitäten wurden entweder mit dem Programm EVA von Diffrac^{Plus} oder mit dem Programm Igor von WaveMetrics durchgeführt.

Aus den erhaltenen Spektren können Informationen über die kristalline Phasenzusammensetzung, Korngrößen, Gitterkonstanten und Textureffekte gewonnen werden.

Die kristallinen Phasen wurden aus Position und Intensität der einzelnen Beugungsreflexe bestimmt. Als Vergleich dienten die Daten der „Powder Diffraction Files“ (JCPDS). Die Röntgenstrahlung hat eine endliche Eindringtiefe in die Schicht, die durch den Absorptionskoeffizienten μ beschrieben wird. Für Schichten, deren Dicke d kleiner als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist, verringert sich die reflektierte Intensität abhängig vom Beugungswinkel Θ gemäß:

$$\frac{I(d)}{I_0(\infty)} = 1 - e^{-\frac{2d\mu}{\sin(\Theta)}} \quad (5.1)$$

Für Pyrit beträgt der Absorptionskoeffizient für die CuK_α -Strahlung $\mu = 955 \text{ cm}^{-1}$ [29].

Die Lagen der Reflexe können von den Daten der JCPDS-Datei abweichen. Als Ursache kommen alle Effekte in Frage, die die Gitterkonstanten beeinflussen, wie z. B. Einbau von zusätzlichen Atomen oder Fehlstellen in das Kristallgitter oder auch Verspannungen der Schicht. Für homogene Mischkristalle vom Typ $A_xB_{1-x}C$ liegen die Beugungsreflexe zwischen den Beugungsreflexen der beiden binären Verbindungen. Nach der Vegardschen Regel verläuft der Gitterabstand linear mit x . Aus dem Beugungswinkel kann direkt der Netzebenenabstand der (hkl)-Ebenen mittels der Bragg'schen Gleichung

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (5.2)$$

ermittelt und daraus mittels der Vegardschen Regel auf die Zusammensetzung geschlossen werden, wenn die Gitterkonstanten der am Rande liegenden Verbindungen AC und BC bekannt sind.

Für die Bestimmung der Peakposition ist die wichtigste Fehlerquelle der Präparathöhenfehler z . Für ihn gilt [74]:

$$\Delta(2\Theta) = -\frac{2z \cos \Theta}{R} \quad (5.3)$$

Mit dem Abstand Probe-Detektor $R = 200.5$ mm (Siemens D500) ergibt sich für eine Fehljustage von $z = 0.1$ mm bei $2\Theta = 33^\circ$ bereits ein Fehler von 0.05° . Weitere Peakverschiebungen ergeben sich z. B. durch Fehler in der mechanischen $2\Theta/\Theta$ -Kopplung und im mechanischen Nullpunkt der Winkelskala. Nullpunktverschiebungen können durch gleichzeitige Messung eines bekannten Standards korrigiert werden.

In polykristallinen Pulvern sind die Orientierungen der Kristallite statistisch verteilt. Bei Schichten dagegen können, je nach Abscheidebedingungen und Substraten, die Kristallite eine Vorzugsrichtung aufweisen. Die Auswertung der relativen Intensitäten der einzelnen Beugungsreflexe einer kristallinen Phase mit den JCPDS-Daten ermöglicht Aussagen über solche Textureffekte.

Die Bestimmung der mittleren Korngröße beruht auf dem Effekt der Verbreiterung der Beugungsreflexe mit abnehmender Korngröße. Mittels der Scherrer-Formel [75]

$$\delta = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{FWHM_{meas}^2 - FWHM_{ref}^2} \cos \Theta} \quad (5.4)$$

ergibt sich die mittlere Korngröße δ aus der Halbwertsbreite des Beugungsreflexes der Probe $FWHM_{meas}$ und der Halbwertsbreite $FWHM_{ref}$ eines Referenzmaterials (jeweils in Bogenmaß) für den Beugungswinkel Θ . λ ist die verwendete Wellenlänge. Die Halbwertsbreite eines Referenzmaterials, bestehend aus einem im Mörser zerkleinerten synthetischen Pyritkristall, ergab: $FWHM_{ref} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ rad für den (200)-Reflex.

5.2 Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie nutzt die elastische Streuung hochenergetischer Ionen an Atomen des Kristallgitters. Sie erlaubt Aussagen über Schichtdicken und tiefenabhängige Zusammensetzung der untersuchten Probe. Hierzu wird das Energieverteilungsspektrum der Ionen gemessen, die unter einem festen Ausfallwinkel bei konstantem Einfallswinkel rückgestreut werden. Die Rückstreu-spektren lassen sich durch drei physikalische Phänomene erklären:

- Energieverlust der Sondenionen beim Durchlaufen des Targetmaterials (Hin- und Rückweg)
- Abhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit von der Masse des Targetkerns (Streuquerschnitt)
- Energieverlust der Ionen bei elastischer Reflexion an Kristallgitteratomen (kinematischer Faktor)

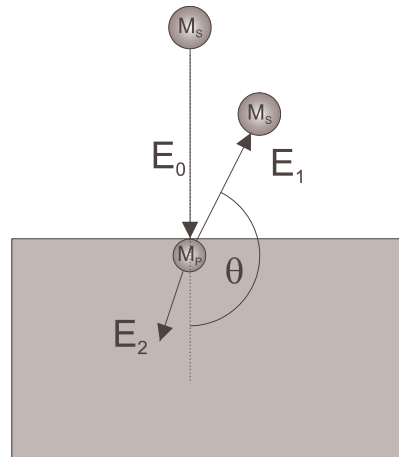


Fig. 5.1 Meßprinzip der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS): Der einfallende Ionenstrahl der Energie E_0 streut an Probenatomen. Es wird die Energieverteilung der unter einem festen Streuwinkel θ rückgestreuten Sondenionen analysiert.

Die Flächendichte der Probenatome N/A läßt sich aus der Anzahl der rückgestreuten Sondenionen Q' berechnen nach:

$$\frac{N}{A} = \frac{Q'}{\sigma_{RBS} \Delta\Omega Q_0} \quad (5.5)$$

Der Streuquerschnitt σ_{RBS} läßt sich mit Hilfe der Rutherford'schen Streuformel

$$\frac{d\sigma_{RBS}}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_S e^2}{2E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - (M_S / M_P \sin \theta)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - (M_S / M_P \sin \theta)^2}} \quad (5.6)$$

für jede Probenatomsorte mit Kernladungszahl Z_P und Kernmasse M_P und den entsprechenden Daten für die Sondenionen sowie den durch die Apparatur vorgegebenen Öffnungswinkel Ω und den Streuwinkel θ berechnen.

Der Energieverlust der Sondenionen beim elastischen Stoß läßt sich mit dem kinematischen Faktor berechnen, der das Verhältnis der Energie nach dem Stoß zur Energie vor dem Stoß angibt. Für ihn gilt:

$$k_r = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{M_P^2 - M_S^2 \sin^2 \theta} + M_S \cos \theta}{M_S + M_P} \right]^2 \quad (5.7)$$

Der Energieverlust der Sondenionen ist somit für an schweren Elementen gestreute Ionen kleiner als für an leichten Elementen gestreute. Dieser Effekt ermöglicht die quantitative

Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe, da für jede Atomsorte durch Gl. 5.7 die maximale Energie von rückgestreuten Sondenionen festgelegt ist.

Sondenionen, die nicht von direkt an der Oberfläche gelegenen Probenatomen rückgestreut werden, verlieren auf ihrem Weg durch die Probe eine in erster Näherung zur Weglänge proportionale Energie durch Anregung von Gitterschwingungen und elektronischen Zuständen. Der Energieverlust pro Strecke hängt vom Ion, der Ionenenergie und dem Probenmaterial ab und kann aus entsprechenden Tabellen entnommen werden. Sondenionen, die in verschiedenen Probentiefen reflektiert werden, erscheinen dadurch im Energiespektrum bei verschiedenen Energien und ermöglichen für jedes Element eine tiefenabhängige Bestimmung der Flächendichte. Bei dünnen Schichten kann aus der Energiedifferenz zwischen den an der Oberfläche und den am Ende Schicht reflektierten Ionen die Schichtdicke bestimmt werden. Für dickere Schichten bzw. bei Proben mit nahe beieinander liegenden Atommassen überlappen die einzelnen Elementpeaks. Zur Interpretation wird dann das Meßspektrum mit einem aus dem angenommenen Probenaufbau berechneten Spektrum verglichen.

Für die RBS-Messungen im Ionen-Strahl-Labor des HMI an Co-dotierten Proben wurden ^{14}N -Ionen mit einer Energie von 15 MeV bei senkrechtem Einfall verwendet und die unter einem Winkel von 165° rückgestreuten Ionen gemessen.

5.3 *Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)*

Ähnlich wie bei der RBS wird auch bei ERDA-Messungen die Probe mit hochenergetischen Ionen beschossen. Der Einfallswinkel wird jedoch klein gehalten, und es werden die elastisch unter einem Winkel ϕ vorwärts gestreuten Probenatome untersucht, deren Energie E und Flugzeit TOF (*Time of Flight*) über eine feste Flugstrecke gleichzeitig gemessen werden. Vorwärts gestreute Teilchen mit gleicher Energie haben bei unterschiedlicher Masse gemäß $v = \sqrt{2E/M}$ unterschiedliche Geschwindigkeiten und können dadurch in einer Darstellung $TOF = f(E)$ identifiziert und separiert werden.

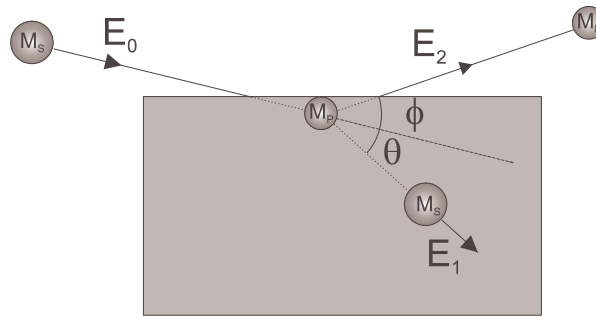


Fig. 5.2: Meßprinzip der ERDA-Messungen: Der einfallende Ionenstrahl mit der Energie E_0 streut an Probenatomen. Die unter dem Winkel ϕ aus der Probe gestreuten Atome mit der Energie E_2 werden analysiert.

Die Flächendichte einer bestimmten Atomsorte N_p/A läßt sich aus der Anzahl der vorwärtsgestreuten Probenatome Q_p' berechnen nach:

$$\frac{N_p}{A} = \frac{Q_p'}{\sigma_p \Delta\Omega Q_0} \quad (5.8)$$

Dabei ist der Detektorraumwinkel $\Delta\Omega$ für den Meßaufbau bekannt und die Anzahl der Projektilionen Q_0 wird berührunglos über die Restgasionisation bestimmt. Der Rutherfordstreuquerschnitt σ_p für Probenatome mit der Ordnungszahl Z_p wird dabei berechnet mit:

$$\frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \left(\frac{Z_p Z_S e^2}{2E_0} \right)^2 \left(\frac{M_p + M_S}{M_p} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \phi} \quad (5.9)$$

Die maximale Energie für vorwärtsgestreute Probenatome berechnet sich aus dem kinematischen Faktor k_r nach:

$$k_r = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_p M_S \cos^2 \phi}{(M_p + M_S)^2} \quad .$$

Analog zur RBS erfährt ein Sondenion, das erst in der Tiefe der Schicht gestreut wird, auf dem Weg dorthin einen Energieverlust proportional zur in der Probe zurückgelegten Wegstrecke. Das Gleiche gilt für die aus der Probe herausgestreuten Probenatome. Die dadurch verursachte Energieverschiebung ermöglicht wie bei RBS die Tiefenauflösung.

Die Messungen wurden im Ionen-Strahl-Labor des HMI mit 120 MeV ^{86}Kr durchgeführt. Der genaue Aufbau der ERDA-Apparatur ist in [76] beschrieben. Der Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl betrug 20° . Die vorwärtsgestreuten Probenatome

wurden unter einem Winkel von $\phi = 40^\circ$ detektiert. Die Flugstrecke für die TOF-Messung betrug 123 cm. Die Start- und Stop-Signale wurden mittels an Anfang und Ende der Flugbahn befindlichen Channel-Plate-Detektoren erzeugt. Die Energiemessung erfolgte 2 cm hinter dem Ende der TOF-Flugstrecke mit einem rechteckigen Neutronen-dotierten Si-Detektor mit einem Öffnungsraumwinkel von 1.57 msr. Die erreichbare Winkelauflösung betrug $\Delta\phi = \pm 0.06^\circ$.

5.4 Elektronenmikroskopie

Für die Untersuchung der Schichtmorphologie wurden von einigen Proben Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen angefertigt. Im Rasterelektronenmikroskop (LEO 440) wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 bis 50 keV auf die Probe fokussiert. Zwei über eine Sägezahnspannung gesteuerte Ablenkeinheiten in x- und y-Richtung rastern die Probe ab. Die vom Detektor registrierte Intensität der beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche entstehenden Sekundärelektronen hängt hauptsächlich von der lokalen Topologie der Probe ab und wird rechnergesteuert dem aktuellen Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf der Probe als Grauwert zugeordnet. Bei Verwendung nichtleitender Glassubstrate wird zur Vermeidung von Aufladungen die Probenoberfläche durch Metallklammern mit dem Probenträger verbunden.

5.5 Elektrische Messungen

Seebeck-Koeffizient

An einer Verbindungsstelle aus zwei verschiedenen elektrischen Leitern gehen wegen der unterschiedlichen Austrittsarbeit Elektronen von einem Leiter in den anderen über. Es entsteht eine Kontaktspannung, die entgegengesetzt gleich der Differenz der Fermi-Energie-Niveaus ist. In einem Stromkreis aus zwei verschiedenen Leitern mißt man an den Klemmen keine Spannung, da die Kontaktspannungen an den beiden Leiterübergängen entgegengesetzt gleich sind, solange die Kontaktstellen die gleiche Temperatur haben. Besteht jedoch ein Temperaturunterschied zwischen den beiden Kontaktstellen bildet sich eine Thermospannung U_{th} heraus, die außer von den Eigenschaften der Materialien nur von der Temperatur abhängt. Die Thermospannung wird positiv gezählt, wenn am Kontaktpunkt mit der höheren Temperatur Elektronen in das Bezugsmetall hineinfließen. Den Quotienten

$$S = \frac{\Delta U_{th}}{\Delta T} \quad (5.10)$$

bezeichnet man als Seebeck-Koeffizienten. Sein Vorzeichen ist abhängig vom Typ der Majoritätsladungsträger positiv bei Löcherleitung und negativ bei Elektronenleitung.

Die Messungen des Seebeck-Koeffizienten wurden an einem am HMI gefertigten Meßaufbau durchgeführt. Die Thermospannung wurde dabei bei einer mittleren Temperatur von 45 °C und einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 10$ K durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeit ρ bzw. der dazu reziproke spezifische Widerstand σ sind definiert durch:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (5.11)$$

Die Messung von ρ bei Raumtemperatur geschah mittels eines Vierspitzenmeßgerätes (VSM 100, VEB Halbleiterwerk Frankfurt/O.). Der Meßkopf dieses Gerätes besteht aus vier auf einer Reihe äquidistant im Abstand S angeordneten Meßspitzen. Durch die beiden äußeren Spitzen fließt ein konstanter Strom. Über die beiden inneren Spitzen wird die abfallende Spannung gemessen. Aus dem Quotienten aus Strom und Spannung ergibt sich der Flächenwiderstand R_S gemäß

$$R_S = \frac{U}{I} C_F \quad (5.12)$$

mit dem geometrieabhängigen Korrekturfaktor C_F . Für den Grenzfall großer Probendurchmesser d ($d \gg S$) gilt:

$$C_F = \pi / \ln 2 \approx 4.54 \quad (5.13)$$

Durch Multiplikation des Flächenwiderstandes R_S mit der Schichtdicke erhält man den spezifischen Widerstand ρ .

Für temperaturabhängige Messungen $\rho(T)$ wurden die Proben auf einen Kupferträger mit Wärmeleitpaste aufgeklebt und in van der Pauw-Geometrie [77] kontaktiert [Fig. 5.3]. Die Kontaktdrähte wurden mittels eines kleinen Tropfen Leitsilbers auf der Probe an den Ecken

befestigt. Der Meßplatz bestand aus einer Stromquelle (Keithley 220), Voltmeter (Keithley 196) und Meßstellen-Schalter (Keithley 705). Die Steuerung der Geräte geschah über einen IEEE-Bus von einem in Igor geschriebenen Meßprogramm. In einem He-Kryostaten konnten temperaturabhängige Messungen im Bereich von 30 K bis 300 K durchgeführt werden. Die Steuerung des Temperatur des Kryostaten erfolgte ebenfalls mit dem Igor-Meßprogramm.

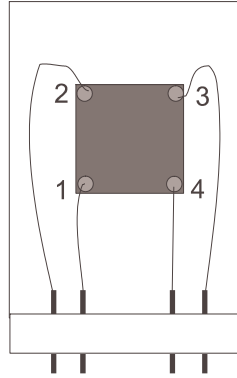


Fig. 5.3: Probenhalter mit kontaktierter Probe für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen und Messung des Hallkoeffizienten.

Der spezifische Widerstand ergibt sich bei der van der Pauw–Geometrie durch:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} \left(\frac{U_{12}}{I_{34}} - \frac{U_{23}}{I_{14}} \right) f \quad (5.14)$$

U_{ij} bzw. I_{ij} sind dabei Spannungen über bzw. Ströme durch die Kontakte i,j . d ist die Dicke der Schicht und f ist ein Korrekturfaktor, der Asymmetrien der Probenkontaktierung berücksichtigt und implizit gegeben ist durch [78]:

$$\cosh \left(\frac{U_{12}/I_{34} - 1 \ln 2}{U_{23}/I_{14} + 1 f} \right) = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \quad (5.15)$$

Zur genaueren Messung werden von dem Meß- und Steuerprogramm die Kontaktpaarungen zyklisch permutiert und aus den erhaltenen Einzelwerten der Mittelwert gebildet.

Hallmessungen

Für die Messung des Hallkoeffizienten wurde der gleiche Aufbau wie für die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung verwendet. Zur Messung befindet sich der Kryostat mit dem Probenträger zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten

(Probenoberfläche senkrecht zum Magnetfeld), welcher eine maximale magnetische Flußdichte von ca. 0.9 Tesla erzeugt. Der Hallkoeffizient ist dann gegeben durch

$$R_H = \frac{d U_{13}}{B I_{24}} \quad (5.1)$$

mit der magnetischen Flußdichte B . Wie bei Seebeckkoeffizienten spiegelt das Vorzeichen des Hallkoeffizienten den Typ des Majoritätsladungsträgers wider. Das Meßprogramm bildet wieder den Mittelwert aus den durch zyklische Permutation der Kontaktpaarungen und Umpolung der Magnetfeldrichtung erhaltenen Einzelwerten.

Für Proben mit überwiegend Elektronenleitung bzw. überwiegend Löcherleitung gibt der Quotient R_H/ρ die Beweglichkeit μ der Majoritätsladungsträger an. Mit dem verwendeten Aufbau konnten Beweglichkeiten bis minimal $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen werden.

Strom-Spannungskennlinien

Das Herzstück des Meßplatzes für die Strom-Spannungs-Kennlinien war eine Source Measure Unit 236 von Keithley. Diese wurde über den IEEE-Bus von einem Igor-Meßprogramm von einem Computer gesteuert. Die Messungen können als Zweispitzen- oder Vierspitzenmessung durchgeführt werden. Die Probenkontaktierung geschieht über Meßspitzen, die auf der Probe aufgesetzt werden.

5.6 Zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit

Durch Messung der zeitaufgelösten Mikrowellenleitfähigkeit (TRMC, time resolved microwave conductivity) läßt sich das Verhalten des Halbleiters unter Belichtung charakterisieren. Das Verfahren ist kontaktlos, und macht sich die Eigenschaft zunutze, daß eingestrahlte Mikrowellen abhängig von der Leitfähigkeit der Probe reflektiert werden. Bei Erhöhung der Leitfähigkeit σ durch optisch angeregte Ladungsträger um $\Delta\sigma$ erhöht sich die reflektierte Mikrowellenleistung P um ΔP . Die relative Änderung der reflektierten Leistung ist proportional der Leitfähigkeitsänderung [79, 80]:

$$\frac{\Delta P}{P} = A\Delta\sigma = Ae(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (5.2)$$

mit dem Sensitivitätsfaktor A , den optisch angeregten Überschubladungsträgerkonzentrationen Δn , Δp und den zugehörigen Beweglichkeiten μ_n , μ_p . Die Anregung der Elektronen erfolgt aus dem Valenzband über die Energielücke hinweg. Dadurch gilt $\Delta n = \Delta p$ und das Mikrowellensignal ist proportional der Summe der Beweglichkeiten. Nach der Anregung mit kurzen Pulsen gehen die angeregten Ladungsträger wieder in ihre Dunkelgleichgewichtslage. Das Abklingverhalten des Mikrowellensignals spiegelt das Abklingverhalten der Leitfähigkeit wider. Auf diese Weise können Rückschlüsse auf die Ladungsträgerkinetik gewonnen werden. Die Verwendung verschiedener Anregungswellenlängen erlaubt die getrennte Untersuchung der Ladungsträgerkinetik an Oberfläche und Volumen.

Die Messungen wurden an einem kommerziellen Gerät der Firma Phoenicon durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einem Nd-YLF-Laser mit den Wellenlängen 1047 nm und 523 nm als Anregungsquelle. Bei Anregung mit 1047 nm (ca. 1.2 eV) wird die Strahlung über eine größere Tiefe absorbiert als bei der oberflächennahen Anregung mit 523 nm ($E = 2.4$ eV). Die Anregungsdichte beträgt etwa $1 \cdot 10^{16}$ Photonen/cm² bei einem Meßfleckdurchmesser von ca. 0.1 mm. Die Zeitdauer des Anregungspulses betrug etwa 15 ns. Für orts aufgelöste Messungen kann der Meßfleck computergesteuert über ein vorgegebenes Rechteck gerastert werden. Das reflektierte Mikrowellen-Signal wird mit einem Transientenrecorder, getriggert mit dem Laserpuls, aufgezeichnet. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit kann über beliebig viele Transienten gemittelt werden.

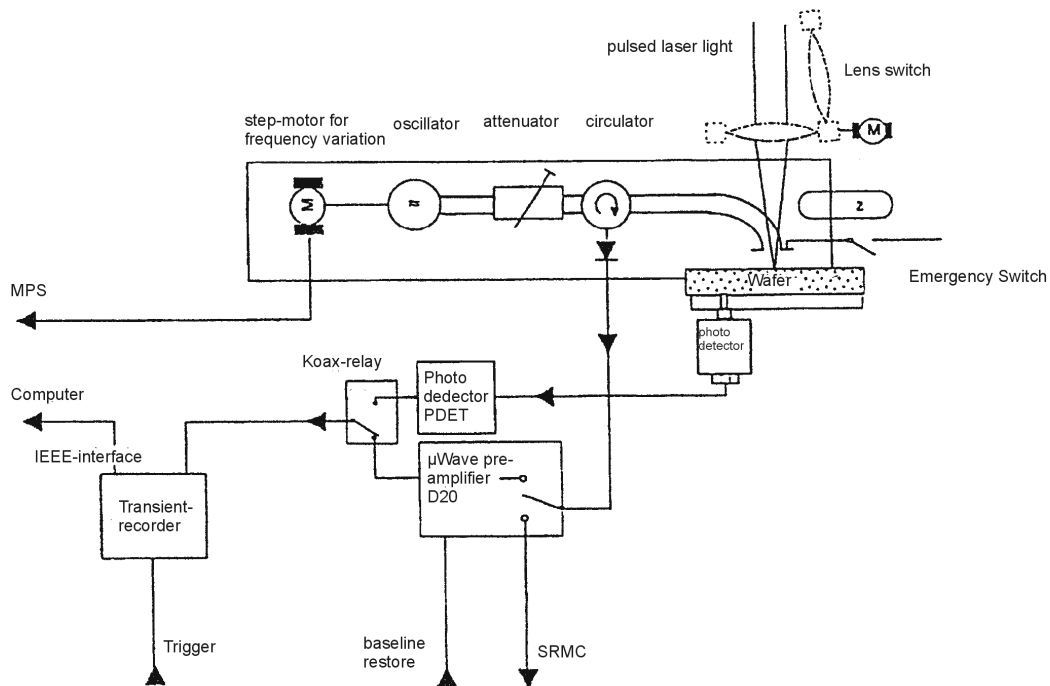


Fig. 5.4: Signalflußdiagramm für die Messung der Mikrowellenleitfähigkeit.

5.7 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Bindungsenergien im Bereich der Oberfläche. Die Probe wird im Vakuum mit Photonen einer definierten Energie bestrahlt. Je nach Anregungsenergie unterscheidet man zwischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bei Photonenenergien größer ca. 1000 eV und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) bei Photonenenergien bis ca. 50 eV. Wird ein Photon von einem Elektron im Festkörper absorbiert und ist die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie, so erhält das Elektron eine kinetische Energie, die der Differenz zwischen Photonenenergie und der auf das Vakuum bezogenen Bindungsenergie des Elektrons entspricht. Liegt der Impuls des Elektrons in Richtung Oberfläche und erreicht dieses ohne inelastische Stöße die Oberfläche, kann es den Festkörper verlassen und mit einem energiedispersiven Analysator detektiert werden. Dieser befindet sich mit der Probe in elektrischem Kontakt, so daß sich die Fermi-Niveaus von Probe und Detektor angleichen. Auf dieses Niveau werden die Bindungsenergien bezogen und sind somit unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Die Bindungsenergie ergibt sich dann als:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{Spec} \quad (5.16)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Spec} wird durch Kalibrierung bestimmt.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie wird mit Hilfe der mittleren freien Wegstrecke λ zwischen inelastischen Stößen (Inelastic Mean Free Path, IMFP) der Photoelektronen im Probenmaterial beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit W , daß ein in der Tiefe z angeregtes Elektron den Festkörper ohne vorherige elastische Stöße verlassen kann, nimmt exponentiell mit der Tiefe ab:

$$W = e^{-\frac{z}{\lambda}} \quad (5.17)$$

λ kann mit der TPP2-Gleichung (nach den Autoren Tanuma, Powell und Penn), einer modifizierten Form der Bethe-Gleichung, beschrieben werden [81]:

$$\lambda = E / \left\{ E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2 \right] \right\} \quad (5.18)$$

λ ist die inelastische freie Wegstrecke in Å, E die Elektronenenergie in eV, $E_p = 28.8 (N_V \rho / M)^{\frac{1}{2}}$ die Plasmonenenergie der freien Elektronen in eV, ρ die Dichte in g/cm³, N_V die Anzahl der Valenzelektronen pro Molekül und M das Molekulargewicht. β , γ , C und D sind Parameter, die für die Anpassung von Gl. 5.18 an experimentell ermittelte IMFP-Werte benutzt werden. Für sie gilt nach [82]:

$$\beta = -0.10 + 0.944 / (E_p^2 + E_g^2)^{\frac{1}{2}} + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.5}$$

$$C = 1.97 - 0.91 U$$

$$D = 53.4 - 20.8 U$$

$$U = E_p^2 / 829.4$$

E_g ist die Energie der Bandlücke in eV. Fig. 5.5 zeigt die so berechneten Weglängen für FeS₂ und zum Vergleich von GaAs und Al₂O₃.

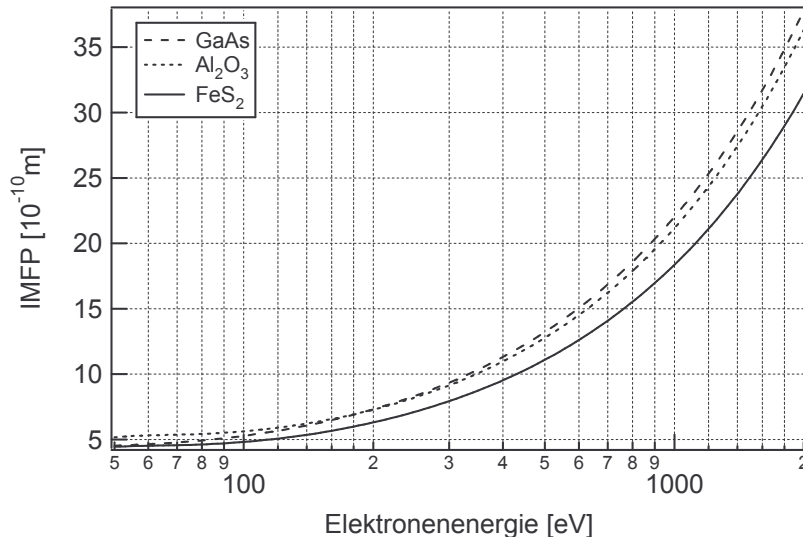


Fig. 5.5: Mit Gl. 5.18 berechnete mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen inelastischen Stößen in Abhängigkeit von der Energie

Die XPS/UPS-Messungen wurden an einem Leybold-Spektrometer (LHS 10) durchgeführt. Für die XPS-Messungen wurde mit der Mg $K\alpha$ - Linie angeregt ($h\nu = 1253.6$ eV), für die UPS-Messungen mit der He-I-Linie ($h\nu = 21.22$ eV).