

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung  
stoß- und segregationsbestimmter Systeme  
beim Beschuß von Festkörpern mit  
niederenergetischen Ionen

Investigation of the Surface Composition of  
Collision and of Segregation Dominated  
Systems for the Bombardment of Solids  
with low-energy Ions

Brigitte Baretzky

IPP 9/76

Februar 1990

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

Februar 1990

Zusammenfassung

Der Beschuß von Legierungen und Verbindungen mit energiereichen Teilchen führt in der Regel zu einer Änderung der Oberflächenzusammensetzung. In der Absicht, die zugrundeliegenden Mechanismen besser zu verstehen, wurde in dieser Arbeit die Oberflächenzusammensetzung eines stoßbestimmten ( $Ta_2O_5$ ) und eines segregationsbestimmten Systems (verschiedene Cu-Li-Legierungen) beim Beschuß mit niederenergetischen Ionen (1.5 keV bzw. 1 keV  $He^+$  und 1 keV  $Ar^+$ ) untersucht, mit Hilfe von AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) und ISS (Streuung niederenergetischer Heliumionen) analysiert und mit dem Rechenprogramm TRIDYN simuliert. Dabei sollte geklärt werden, welchen Einfluß Stoßkaskaden und diffusionsbestimmte Segregation haben und inwieweit die Ergebnisse durch einfache Modelle verstanden werden können.

Für  $Ta_2O_5$  zeigen alle experimentellen Daten, wie z.B. die Zusammensetzung der Oberfläche im stationären Zustand, die charakteristische Fluenz und die transienten Effekte eine starke Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Die Übereinstimmung der beiden Analysemethoden sowohl untereinander als auch mit Rechnungen nach dem Zweierstoßmodell (TRIDYN) bestätigt, daß in diesem Massen- und Energiebereich die Änderung der Oberflächenzusammensetzung im wesentlichen durch Stoßprozesse bestimmt wird. Deshalb können die wichtigsten experimentellen Befunde im Rahmen eines einfachen Zerstäubungsmodells sowohl qualitativ wie auch quantitativ erklärt werden. Für die verschiedenen CuLi-Legierungen mit 6 at% Li und 24 at% Li findet bereits bei Raumtemperatur eine konzentrationsabhängige Segregation von Lithium statt, die nicht auf die oberste Lage beschränkt bleibt. Beim Ionenbeschuß wird diese Segregationsschicht abgetragen, wobei die stationäre Oberflächenzusammensetzung durch ein Gleichgewicht zwischen dem Zerstäubungsatom und dem Nachlieferungsstrom bestimmt wird. Der Nachlieferungsstrom wird neben der Gibbschen Segregation noch durch strahlungsangeregte Diffusionsprozesse verstärkt.

---

\*Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im Juli 1989 bei der Ludwig-Maximilians-Universität München eingereicht wurde.

February 1990

Abstract

The bombardment of alloys and components with energetic particles usually results in a change of the surface composition. In order to understand relevant mechanisms in the present work the surface composition of a collision dominated ( $Ta_2O_5$ ) and a segregation dominated (various CuLi-alloys) system was investigated under low energy ion bombardment (1.5 keV (1 keV)  $He^+$  and 1 keV  $Ar^+$ ) analysed with AES (Auger Electron Spectroscopy) and ISS (Ion Scattering Spectroscopy) and simulated using the binary collision code TRIDYN. The aim was to study the role of collision cascades and of segregation processes and to find out whether the experimental results can be explained by simple models.

All experimental data for  $Ta_2O_5$ , e.g. the surface composition in steady state, the characteristic fluence to reach steady state and the transient effects depend on the angle of incidence. The good agreement of these results from the two different experimental techniques of AES and ISS as well as with the computer simulation confirms, that in this mass and energy range the change of the surface composition is dominated by collision processes. Therefore the experimental results can be explained qualitatively and also quantitatively in the frame of a simple sputtering model.

For the CuLi-alloys with 6 at% and 24 at% Lithium segregation to the surface occurs already at room temperature. The segregation depends on the bulk concentration of Lithium and is not limited to the first layer. Ion bombardment results in a partial removal of the segregation layer. The steady state surface composition is determined by the balance between the sputtering and the diffusion flux. The diffusion flux is governed not only by Gibbsian segregation but also by radiation induced diffusion processes.

---

\*This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Ludwig-Maximilians-Universität München in July 1989

Der Weg zur Erkenntnis führt  
über die Leiter des Irrtums!

MEINEN KINDERN

INHALT

0. ZUSAMMENFASSUNG.....	6
1. EINFÜHRUNG.....	9
2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG.....	12
2.1. Zerstäubung.....	12
2.1.1. Physikalische Zerstäubung.....	12
2.1.2. Theorie der linearen Stoßkaskade.....	18
2.1.2.1. Zerstäubungsausbeute.....	18
2.1.2.2. Grenzen der Gültigkeit.....	23
2.2. Änderung der Oberflächenzusammensetzung.....	24
2.2.1. Präferentielle Zerstäubung.....	25
2.2.1.1. Ursachen der präferentiellen Zerstäubung....	29
2.2.1.2. Stand der Forschung.....	32
2.2.2. Segregation.....	37
2.2.2.1. Einfluß der Segregation und Zerstäubung auf die Zusammensetzung der Oberfläche.....	45
2.2.2.2. Bisherige Untersuchungen an Cu-Li- Legierungen.....	47
3. NACHWEISMETHODEN.....	56
3.1. Grundlagen der Ionenstreuung.....	56
3.1.1. Kinematik der Ionenstreuung.....	56
3.1.2. Oberflächenempfindlichkeit.....	60
3.1.2.1. Wirkungsquerschnitt.....	60
3.1.2.2. Neutralisation.....	63
3.1.3. Streuintensität als Meßgröße und Auswahl der Parameter.....	64

3.2. Grundlagen der Augerelektronenspektroskopie.....	66
3.2.1. Mechanismus des Augerprozesses.....	66
3.2.2. Oberflächenempfindlichkeit.....	69
3.2.3. Intensität des Augersignals.....	72
3.3. Beschreibung des Computersimulationsprogrammes TRIDYN.....	75
3.3.1. Statischer Computercode TRIM.....	76
3.3.2. Dynamischer Computercode TRIDYN.....	79
4. EXPERIMENT.....	82
4.1. Apparatur.....	82
4.1.1. Vakuumsystem.....	82
4.1.2. Meßeinheit.....	85
4.2. Proben.....	89
4.2.1. Tantaloxid.....	89
4.2.2. Kupfer-Lithium-Legierungen.....	90
4.3. Messung und Auswertung der Daten.....	91
4.3.1. Messung.....	91
4.3.2. Auswertung der Daten.....	96
5. ERGEBNISSE.....	98
5.1. Tantaloxid.....	98
5.1.1. Abhängigkeit der Meßergebnisse vom Einfallswinkel....	99
5.1.1.1. Oberflächenzusammensetzung im	
stationären Zustand.....	99
5.1.1.2. Charakteristische Fluenz.....	101
5.1.1.3. Tiefenprofile.....	104
5.1.1.4. Zerstäubungsausbeuten.....	108
5.1.2. Transiente Effekte.....	110
5.1.3. Heliumimplantation.....	113
5.1.4. Spezielle Ergebnisse aus der TRIDYN-Simulation.....	117

5.2. Kupfer-Lithium.....	118
5.2.1. Zusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierung im Volumen.....	118
5.2.2. Segregation.....	121
5.2.3. Zerstäubung.....	124
5.2.4. Einfluß von Sauerstoff auf die Segregation.....	128
6. DISKUSSION.....	131
6.1. Stoßbestimmtes System.....	131
6.1.1. Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe der Zerstäubungsprozesse.....	131
6.1.1.1. Zerstäubungsprozesse.....	131
6.1.1.2. Oberflächenzusammensetzung.....	134
6.1.2. Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe des erweiterten Zerstäubungsmodells.....	136
6.1.2.1. Erweitertes Zerstäubungsmodell.....	137
6.1.2.2. Charakteristische Fluenz.....	140
6.1.2.3. Transiente Effekte.....	142
6.1.3. Tiefenprofil der deponierten Energie.....	143
6.2. Segregationsbestimmtes System.....	145
6.2.1. Diskussion der Ergebnisse.....	145
6.2.1.1. Zusammenfassung und Vergleich mit bisherigen Messungen.....	145
6.2.1.2. Tiefenprofile.....	146
6.2.2. Interpretation der Ergebnisse.....	152
6.2.2.1. Segregation.....	152
6.2.2.2. Zerstäubung.....	154
6.2.2.2.1. Gibbssche Segregation.....	155
6.2.2.2.2. Strahlungsangeregte Diffusionsprozesse...	157
6.2.3. Diskussion über den Einfluß von Sauerstoff.....	159
7. LITERATURVERZEICHNIS.....	163
DANKSAGUNG.....	180
LEBENS LAUF.....	183



## 0. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage, durch welche Prozesse die Zusammensetzung der Oberfläche von mehrkomponentigen Festkörpern bei der Zerstäubung bestimmt wird. Dazu werden Tantaloxid und verschiedene Kupfer-Lithium-Legierungen, ein stoß- und ein segregationsbestimmtes System, mit niederenergetischen Ionen (1 keV bzw. 1.5 keV  $\text{He}^+$  und  $\text{Ar}^+$ ) beschossen. Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung dieser Proben wird mit Hilfe der beiden oberflächenempfindlichen Analysemethoden der Ionenstreu-spektroskopie (ISS) und der Augerelektronenspektroskopie (AES), die sich in ihren Informationstiefen unterscheiden, quasisimultan untersucht. Außerdem werden die Experimente mit dem Rechenprogramm TRIDYN, das eine dynamische Version des TRIM-Codes darstellt und auf der Zweierstoßapproximation beruht, simuliert.

Der Beschuß von Tantaloxid mit 1.5 keV Heliumionen führt zu einer Anreicherung von Sauerstoff und entsprechend dazu zu einer Anreicherung von Tantal in der Oberfläche. Mit zunehmendem Einfallswinkel, der auf die Oberfläche bezogen ist, erhöhen sich die Tantal-konzentration im stationären Zustand, die charakteristische Fluenz, die benötigt wird, diesen Zustand zu erreichen und die Tiefe des Konzentrationsprofils der entmischten Schicht, das beim Beschuß mit 1 keV Argonionen aufgenommen wird. Die Zerstäubungsausbeuten erniedrigen sich hingegen mit steilerem Beschußwinkel. Außerdem treten beim Wechsel der Versuchsparameter, wie z.B. des Einfallswinkels transiente Effekte auf, bei denen sich die Tantal-konzentration zuerst weiter erhöht bzw. erniedrigt, bevor sie dem neuen Wert, entsprechend den geänderten Versuchsparametern, zustrebt.

Bei den Messungen der Oberflächenzusammensetzung zeigen die Ionenstreu-spektroskopie und die Augerelektronenspektroskopie eine generelle Übereinstimmung, was bedeutet, daß die Konzentrationen in den obersten Atomlagen keine starken Unterschiede aufweisen. Außerdem lassen sich alle Ergebnisse sehr gut mit dem Rechenprogramm TRIDYN

simulieren. Dies bestätigt, daß in diesem Massen- und Energiebereich die Änderung der Oberflächenzusammensetzung von Tantaloxid hauptsächlich von Stoßprozessen bestimmt ist: Damit kann die Zusammensetzung der Oberfläche im stationären Zustand mit Hilfe eines einfachen Zerstäubungsmodells beschrieben werden. Die TRIDYN-Rechnungen zeigen, daß ihre Winkelabhängigkeit nur von einem einzigen Stoßprozeß bestimmt wird, bei dem das primäre Rückstoßatom auf dem einlaufenden Weg des Projektils zerstäubt wird. Die starke Winkelabhängigkeit der charakteristischen Fluenz und die transienten Effekte können im Rahmen eines erweiterten Zerstäubungsmodells, das die jeweiligen Flüsse der abgetragenen und nachgelieferten Atome mit in Betracht zieht, quantitativ und qualitativ verstanden werden. Wie die TRIDYN-Rechnungen zeigen, wird die Tiefe der entmischten Schicht vom Tiefenprofil der von den Projektilen deponierten Energie bestimmt.

Die Messungen an Kupfer-Lithium weisen bereits bei Raumtemperatur die Segregation von Lithium an die Oberfläche nach. Mit zunehmender Lithiumkonzentration im Volumen steigt dabei die Sättigungskonzentration von Lithium, wohingegen sich die charakteristische Zeitkonstante verkürzt. Außerdem erhöht sich die Sättigungskonzentration bzw. die Dicke der segregierten Schicht mit steigender Temperatur. Die Segregation von Lithium kann außerdem durch die Anwesenheit von Sauerstoff in den oberflächennahen Volumenschichten verstärkt werden.

Der Beschuß der Kupfer-Lithium-Legierungen mit 1 keV Helium- und 1 keV Argonionen führt generell zu einer Erniedrigung der Lithiumkonzentration, wobei die Zerstäubung mit Argon eine sehr viel effektivere Abtragung der Lithiumschicht bewirkt, wie dies aus den Zerstäubungsausbeuten zu erwarten ist. Außerdem erniedrigt sich die Lithiumkonzentration im stationären Zustand mit der Lithiumkonzentration im Volumen.

Da es sich bei der Zerstäubung von Kupfer-Lithium um ein segregationsbestimmtes System handelt, können die Ergebnisse nicht mit dem TRIDYN-Programm simuliert werden.

Unter Verwendung der unterschiedlichen Informationstiefen von ISS und AES werden die Tiefenprofile der segregierten und zerstäubten Lithiumschicht für die verschiedenen Kupfer-Lithium-Legierungen erstellt: Das Segregationsprofil kann dadurch beschrieben werden, daß die Segregationsenergie als Funktion der Tiefe angesetzt wird, wodurch die Segregation nicht mehr auf die oberste Lage beschränkt bleibt. Dabei zeigt sich eine starke Erhöhung der Segregationsenergie mit zunehmender Lithiumkonzentration im Volumen. Das stationäre Tiefenprofil kann durch ein Modell beschrieben werden, das von einem Gleichgewicht zwischen dem Zerstäubungsstrom und dem Nachlieferungsstrom, der durch die Segregation bzw. Diffusion bestimmt ist, ausgeht. Eine quantitative Abschätzung zeigt, daß die Ergebnisse nicht allein durch Gibbssche Segregation erklärt werden können: Der Nachlieferungsstrom wird noch durch zusätzliche strahlungsangeregte Diffusionsprozesse verstärkt.

## 1. EINFÜHRUNG

Der Beschuß eines Festkörpers mit energiereichen Teilchen, wie z.B. Ionen oder Elektronen, führt neben anderen Effekten zu einer Abtragung von Oberflächenatomen bzw. -molekülen /1,2/. Dieser Prozeß der Zerstäubung wurde bereits vor ungefähr 130 Jahren erstmals bei Gasentladungsexperimenten beobachtet /3-5/. Die genauere Untersuchung des Phänomens der Zerstäubung begann jedoch erst vor ca. 25 Jahren mit der Entwicklung der Ultrahoch-Vakuumtechnologie und oberflächen-spezifischer Meßmethoden. Dabei beschränkte man sich zunächst auf die Zerstäubung einkomponentiger Systeme, die mit der Entwicklung einer umfassenden Theorie /6/ in weiten Teilen verstanden ist und mit ihr beschrieben werden kann.

Anders ist dies bei der Zerstäubung mehrkomponentiger, im einfachsten Fall zweikomponentiger Systeme, bei der eine zusätzliche Größe, nämlich die Oberflächenzusammensetzung, mit in die Betrachtung hineingezogen werden muß: der Beschuß einer Legierung oder Verbindung führt in der Regel zu einer Änderung der Oberflächenzusammensetzung, wobei die Oberfläche bereits im Anfangszustand, z.B. aufgrund von Segregationsprozessen, anders zusammengesetzt sein kann als das Volumen /7-10/.

Die beschußinduzierte Änderung der Oberflächenzusammensetzung ist, gerade in den letzten Jahren, mit großem Interesse untersucht worden. Zum einen geschieht dies in der Absicht die zugrundeliegenden Prozesse besser zu verstehen, zum anderen gewinnt dieser Effekt gerade für die Materialforschung immer mehr an Bedeutung, wie z.B. auf dem Gebiet der Halbleiter- und Dünnschichttechnologie, wo die Zusammensetzung der Schicht oft über eine Analyse der Oberfläche bestimmt wird und Tiefenprofilmessungen zur routinemäßigen Anwendung gehören.

Außerdem lassen sich durch gezielte Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung, wie z.B. durch Implantation von Teilchen, Materialien fertigen, die z.B. sehr hart, extrem verschleißarm oder äußerst korrosionsbeständig sind oder über eine hohe katalytische Wirkung verfügen /11-15/. Eine weitere wichtige Anwendung findet sich in der Plasmatechnologie und in der Fusionsforschung. Mit der Verwendung von Materialien niedriger Ordnungszahl  $Z$  in den Limiter- und Wandoberflächen versucht man die Strahlungsverluste durch zerstäubte Teilchen im Plasma zu reduzieren /16-18/.

Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung kann aber auch durch andere Prozesse, wie z.B. der präferentiellen Zerstäubung, der Segregation, der Diffusion oder der Verlagerungsmischung hervorgerufen werden: Die präferentielle Zerstäubung rührt von den unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten der einzelnen Komponenten her, was zu einer ungleichmäßigen Abtragung der Oberfläche führt. Sie hat ihre Ursache im großen Unterschied der Massen /19,20/ oder der Bindungsenergien /21/ der einzelnen Komponenten. Die strahlungsverstärkte Diffusion /22-26/ ebenso wie die strahlungsinduzierte Segregation /27-29/ basiert auf der Produktion von Zwischengitterplätzen und Fehlstellen beim Beschuß des Festkörpers, während die Verlagerungsmischung dadurch entsteht, daß die in Bewegung versetzten Targetatome unterschiedlich im Festkörper verteilt werden /30/. Die thermisch aktivierte Gibbssche Segregation tritt dagegen auch ohne Beschuß des Festkörpers auf, da mit der Anreicherung einer Komponente an der Oberfläche die freie Enthalpie des Systems verringert werden kann /31,32/. Dieser Prozeß kann jedoch unter Umständen durch Bestrahlung beschleunigt werden. Welcher der oben angeführten Prozesse der dominierende ist, hängt von dem jeweiligen untersuchten System ab.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem zwei Prozesse näher betrachtet, nämlich die präferentielle Zerstäubung und die Segregation. Dabei wurde der Einfluß der präferentiellen Zerstäubung auf die Zusammensetzung der Oberfläche und der oberflächennahen Schichten aufgrund großer Massenunterschiede an Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ) und der Einfluß der Segregation auf die Zerstäubung von Kupfer-Lithium-Legierungen unter-

sucht. Die Beschäftigung mit Kupfer-Lithium wurde außerdem dadurch motiviert, daß diese Legierung gerade in jüngster Zeit als Beschichtungsmaterial für die erste Wand eines Fusionsreaktors zur Diskussion steht /33,34/.

Beide Systeme wurden mit niederenergetischen (1000-1500 eV) Helium- und Argon-Ionen beschossen. Da sie von verschiedenen Mechanismen bestimmt werden, erwartet man unterschiedliche Ergebnisse, die ihrerseits wieder Rückschlüsse auf die bestimmenden Mechanismen ermöglichen. Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung wurde mit Hilfe der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) und der Streuung niederenergetischer Ionen (ISS) - beides Oberflächenanalysemethoden, jedoch mit unterschiedlicher Informationstiefe - gemessen und mit dem Rechenprogramm TRIDYN simuliert.

## 2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG

### 2.1 Zerstäubung

Wegen der verschiedenen Erosionsmechanismen unterscheidet man grundsätzlich zwischen physikalischer und chemischer Zerstäubung. Bei der chemischen Zerstäubung findet eine chemische Reaktion zwischen den einfallenden Ionen, die nicht zu den Edelgasen gehören, und den Targetatomen statt, wobei ein flüchtiges Molekül aus Projektil- und Targetatomen gebildet wird, das eine so niedrige Bindungsenergie besitzt, daß es schon bei relativ niedriger Festkörpertemperatur desorbieren kann /35/. Deshalb ist der chemische Zerstäubungsprozeß im Gegensatz zur physikalischen Zerstäubung stark temperaturabhängig. Als Standardbeispiel für die chemische Zerstäubung gilt der Beschuß von Graphit mit Wasserstoff- bzw. Sauerstoffionen, wobei Verbindungen wie Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlenmonoxid (CO) bzw. Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) gebildet werden /36/. Nicht unter den Begriff der Zerstäubung fällt der Erosionsprozeß via thermischer Desorption /37/.

Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit der physikalischen Zerstäubung beschäftigt, findet weder die chemische Zerstäubung noch die thermische Desorption weitere Beachtung.

#### 2.1.1 Physikalische Zerstäubung

Die physikalische Zerstäubung erfolgt über eine Stoßkaskade, die von den Projektilen beim Eindringen in den Festkörper ausgelöst wird. Dabei geben die Projektile ihre Energie an die Targetatome ab, wodurch diese aus ihren Gleichgewichtsplätzen entfernt werden können. Die in Bewegung versetzten Atome werden entweder den Festkörper durch die Oberfläche verlassen, also zerstäubt, oder finden an einer anderen Stelle im Festkörper einen neuen Platz /38/. Nach dieser Vorstellung fällt die Erosion des Festkörpers mittels makroskopischer Heizung der Probenoberfläche durch intensiven Teilchenbeschuß und mittels Bläschenbildung durch die Anreicherung von Beschußteilchen in der

Probenoberfläche nicht unter den Begriff der physikalischen Zerstäubung /39/.

Die Energie wird von den Projektilen oder energiereichen Rückstoßatomen entweder elektronisch in Anregungs- bzw. Ionisationsprozessen oder mechanisch in Stoßprozessen auf die Targetatome übertragen. Dem entsprechend unterscheidet man zwischen nuklearer und elektronischer Abbremsung der energiereichen Teilchen, die in der nuklearen bzw. elektronischen Bremskraft quantifiziert wird (s. Abb. 2.1), und in Folge dessen zwischen nuklearer und elektronischer Zerstäubung.

Die elektronische Zerstäubung ist seit langem beim Beschuß von Alkali-Halogeniden mit Photonen im UV-Bereich und mit niederenergetischen Elektronen (5 eV - 100 eV) bekannt /40,41/, wobei der Energieübertrag durch Stoßprozesse offensichtlich vernachlässigt werden kann. Heute sind diese Effekte auch an einer großen Anzahl von Isolatoren und Halbleitern bei Ionenbeschuß beobachtet worden /40/.

Die nukleare Zerstäubung erfolgt über Zweierstöße, wobei näherungsweise angenommen wird, daß die Energie elastisch zwischen den Atomkernen, als dem jeweiligen Schwerpunkt der Stoßpartner, ausgetauscht wird (s. Abschnitt 3.1.1). Sie steht in Konkurrenz mit der elektronischen, entsprechend den nuklearen und elektronischen (Lindhard & Scharff und Bethe) Abbremsprozessen (s. Abb. 2.1), die von der Energie des Projektils ( $E_p$ ) abhängen. Eine schematische Darstellung der Bremskraft ( $dE/dx$ ), die das Projektil auf seinem Weg durch den Festkörper erfährt, ist in Abhängigkeit der Energie  $E$  in der folgenden Abbildung dargestellt:



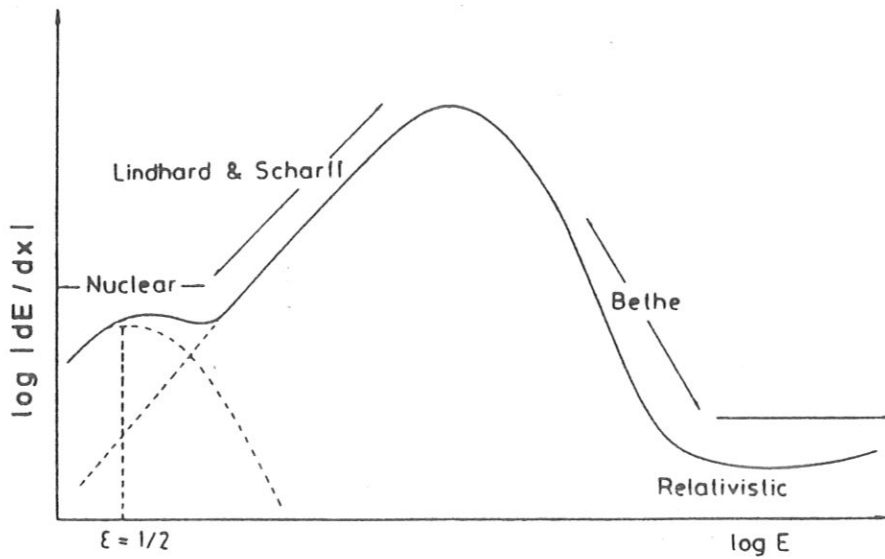


Abb. 2.1: Schematisch Darstellung der Bremskraft als Funktion der Energie  $E$  [42].

Beträgt die reduzierte Energie  $\epsilon$ ,  $\epsilon \approx 1/2$ , werden die Projektile hauptsächlich über nukleare Stöße abgebremst. Die reduzierte Energie ist dabei proportional zu  $E_p$  und berechnet sich wie folgt:

$$\epsilon = \frac{M_T}{M_T + M_P} \frac{a}{Z_T Z_P e^2} E_P \quad (2.1)$$

aus der Abschirmlänge  $a$ , den Kernladungszahlen von Projektil  $Z_p$  und Targetatomen  $Z_T$ , ihren entsprechenden Massen  $M_p$  und  $M_T$  und der Elementarladung  $e$ .

Die Zerstäubung über nukleare Abbremsung wiederum kann, je nach Masse und Energie der Beschußteilchen, in drei Bereiche unterteilt werden: das Regime der Einzelstöße, das Regime der linearen Stoßkaskaden und das Regime der nichtlinearen Hochdichte-Kaskaden. Zur Veranschaulichung sind die drei Bereiche in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

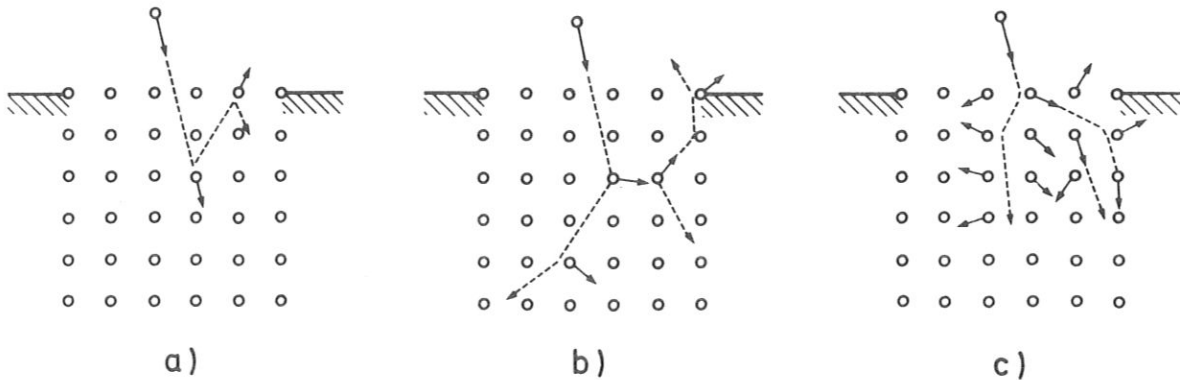


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der drei Regime der elastischen Stoßprozesse: a) Einzelstöße, b) lineare Stoßkaskaden, c) nichtlineare Hochdichte-Kaskaden /42/.

Von einer Stoßkaskade spricht man dann, wenn den Rückstoßatomen vom Beschußteilchen genügend Energie übertragen wird, ihrerseits wieder Rückstoßatome zweiter und höherer Ordnung in Bewegung zu setzen. Damit die Bedingung der Linearität erfüllt bleibt, darf die Dichte der Rückstoßatome dabei nicht zu hoch werden, so daß die bewegten Teilchen im Mittel immer wieder auf ruhende Stoßpartner treffen. Diese Bedingung wird von mittelschweren Beschußteilchen mit Energien im keV- und MeV-Bereich erfüllt.

Zur gezielten Untersuchung der linearen Stoßkaskaden wurden deshalb die meisten bisherigen Zerstäubungsexperimente an Metallproben mit mittelschweren Edelgasionen (z.B.  $\text{Ar}^+$ ) mittlerer Energie (1 keV - 1 MeV) durchgeführt. Die analytische Beschreibung der linearen Stoßkaskade entwickelte P. Sigmund /6/ in seiner linearen Kaskadentheorie, deren wichtigste Ergebnisse im Abschnitt 2.1.2 dargestellt werden.

Für die Einteilung der verschiedenen Beschußsysteme in die einzelnen Zerstäubungsregime gibt es keine eindeutigen Kriterien. Dies gilt vor allem für das nichtlineare Hochdichte-Kaskadenregime. Näherungsweise kann man sagen, daß der Beschuß von schweren Proben mit schweren Ionen in das nichtlineare Hochdichte-Kaskadenregime fällt. Als typisches Beispiel gilt der Beschuß von Gold mit 180 keV  $\text{Te}^+$ -Ionen /43/.

Die Zerstäubung mit sehr leichten bzw. mit niederenergetischen Beschußteilchen läßt sich im Rahmen des Einzelstoßregimes beschreiben: Hier erfolgt die Zerstäubung in der Regel über die Beschußteilchen bzw. über Rückstoßatome niedriger Ordnung, da nur diese Teilchen genügend Energie auf das Oberflächenatom zur Überwindung seiner Bindungsenergie übertragen können. Sinkt die Projektilenergie unter einen bestimmten Schwellenwert (s. Gl.2.15), so sinkt auch die Zerstäubungsausbeute gegen Null (s. auch Abb. 2.3).

Sowohl für das nichtlineare Hochdichte-Kaskaden- als auch für das Einzelstoßregime gibt es bis jetzt noch keine vollständig zufriedenstellende theoretische Beschreibung.

Eine wichtige Meßgröße zur Beschreibung der Zerstäubungsprozesse ist die Zerstäubungsausbeute  $Y$ . Für die physikalische Zerstäubung ist dies die mittlere Anzahl der emittierten Probenatome pro einfallendem Beschußteilchen:

$$Y = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Probenatome}}{\text{Anzahl der einfallenden Beschußteilchen}}$$

Die Zerstäubungsausbeute wird sowohl vom Beschußteilchen, speziell von seiner Masse ( $M_p$ ), seiner Energie ( $E_p$ ) und dem Einfallswinkel ( $\psi$ ), als auch von der Probe, d.h. von der Masse ( $M_T$ ) und der Oberflächenbindungsenergie ( $E_B$ ) der Probenatome, aber auch von der Struktur der Probenoberfläche bestimmt. Gemessene Werte der Zerstäubungsausbeuten liegen für das Einzelstoßregime im Bereich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$ , für das lineare Kaskadenregime im Bereich zwischen  $10^{-2}$  und  $10^2$  und für das nichtlineare Hochdichte-Kaskadenregime im Bereich zwischen  $10^2$  und  $10^3$ .

Ein allgemeines Verhalten der Zerstäubungsausbeuten in Abhängigkeit der Projektilenergie wurde von Roth und Mitarb. /44/ in einer universellen Kurve der normalisierten Zerstäubungsausbeuten, die in Abb. 2.3 dargestellt ist, gezeigt: Nahe der Schwellenenergie ( $E_{th}$ ) sinkt

die Zerstäubungsausbeute gegen Null ab. Mit zunehmender Energie steigt sie wegen des ansteigenden Energiebetrages, der auf die Probenatome in der Nähe der Oberfläche übertragen wird an. Bei noch höheren Energien erreicht die Zerstäubungsausbeute wegen der nun zunehmenden Eindringtiefe der einfallenden Ionen ein Plateau, bzw. fällt dann leicht ab.

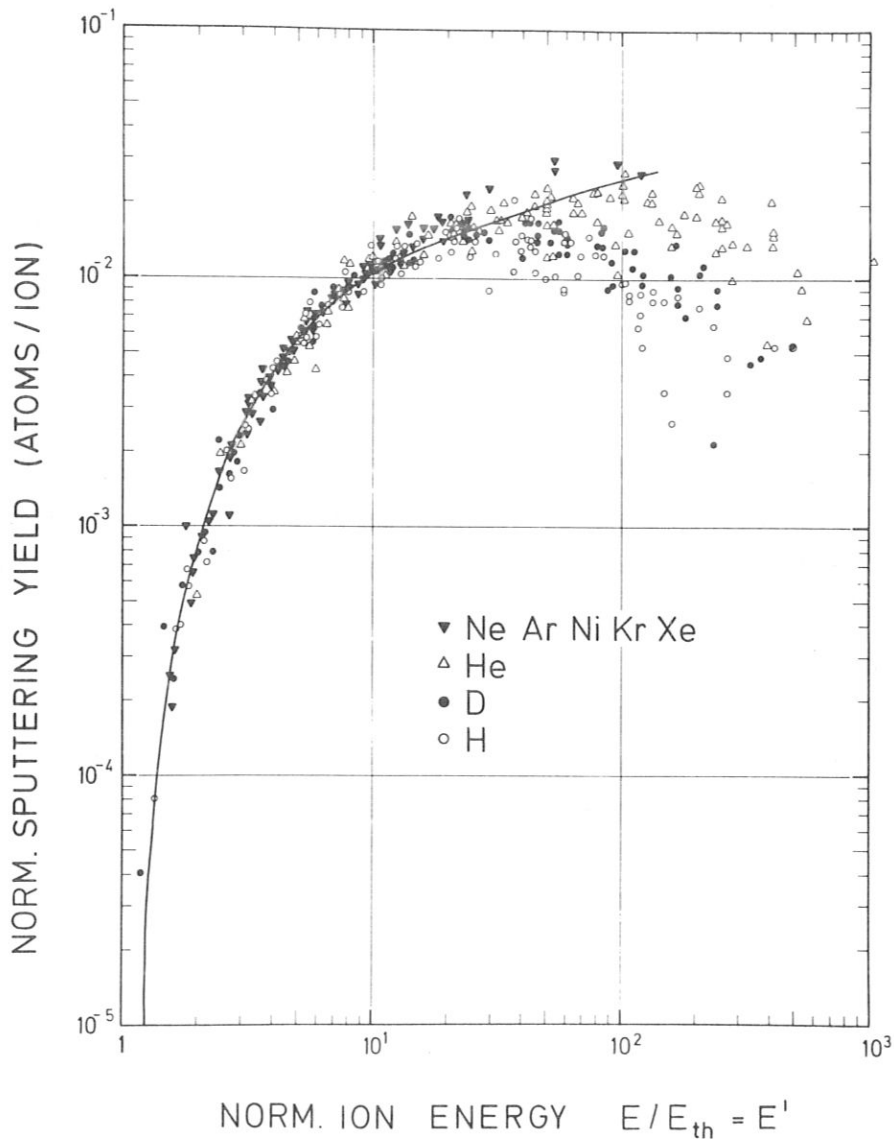


Abb. 2.3: Universelle Darstellung der normalisierten Zerstäubungsausbeute. Die Kurve gibt die empirische Formel für die Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute wieder /44/.

Vergleicht man dieses Verhalten mit der von J. Lindhard u. Mitarb. /45/ berechneten nuklearen Bremskraft  $(dE/dx)_n$  (s. Abb. 2.1 bzw. Fig. 2 in /38/), so stellt man der Form nach Übereinstimmung fest. Daraus kann eine grobe Abschätzung für die Zerstäubungsausbeute  $Y$  abgeleitet werden:

$$Y = \frac{x_1}{W_0} \left( \frac{dE_P}{dx} \right)_n \quad (2.2)$$

Die Energie  $W_0$  ist eine typische Energie der zerstäubten Probenatome und  $x_1$  eine effektive Dicke der zerstäubten Schicht /38/. Mit Hilfe der Theorie der linearen Stoßkaskade können diese beiden Größen quantifiziert werden.

### 2.1.2 Theorie der linearen Stoßkaskade

Die Theorie der linearen Stoßkaskade geht von einer nuklearen Abbremsung der Beschußionen bzw. der in Bewegung versetzten Probenatome in einer Folge von elastischen Stößen mit noch ruhenden Probenatomen aus. Dabei werden jedoch nicht die einzelnen Zweierstoßereignisse registriert, wie dies in einem Simulationsprogramm wie TRIM (s. Abschnitt 3.3.1) möglich und auch der Fall ist; vielmehr wird die vom Projektil ausgelöste Kaskade im Rahmen der Transporttheorie mit Hilfe der Boltzmann-Gleichungen /46/ beschrieben.

#### 2.1.2.1. Zerstäubungsausbeute

Eine detaillierte Darstellung der Ableitung der Zerstäubungsausbeute findet sich in den Literaturzitate /38/ und /42/. In der Stoßkaskade erhalten die Rückstoßatome im Mittel eine Energie  $E_T$  die größer bzw. gleich einer bestimmten Energie  $E_0$  ist, die wie  $W_0$  in Gl. 2.2 in der Größenordnung von ein paar eV liegt und so mit der Energie, bei der die meisten Targetatome zerstäubt werden, vergleichbar ist. Die Anzahl der in Bewegung versetzten Targetatome kann höchstens  $\nu(E_p)/E_0$  betragen, wobei unter  $\nu(E_p)$  derjenige Anteil der deponierten Energie

verstanden wird, der nicht über elektronische Anregungsprozesse auf den Festkörper übertragen worden ist. Die Energie  $\nu(E_p)$  ist das Integral über die Verteilung der im Festkörper deponierten Energie  $F_D(\vec{r}, \vec{v})$  mit einer Mittelung über die Dichte der deponierten Energie im Abstand  $\vec{r}$  vom Ursprung der Primärteilchen und mit einer Geschwindigkeit  $\vec{v}$ . Für die Rechnung ist jedoch nur die zur Oberfläche vertikale Verteilung von Bedeutung, so daß

$$\nu(E_P) = \int F_D(x, \vec{v}) dx \quad (2.3)$$

Falls die Kaskade aus einer großen Anzahl von Rückstoßatomen höherer Ordnung besteht, ist  $E_0 \ll E_p$ . In diesem Fall ist die Annahme einer isotropen Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßatome exakt gültig, was ein wesentliches Ergebnis der von P. Sigmund entwickelten Transporttheorie /6/ ist. Damit erhält man unter Verwendung eines Potenzpotentials nach einer Mittelung über viele Kaskaden für die gesamte Anzahl von Rückstoßatomen folgende Gleichung:

$$N(E_P, E_0) \simeq \Gamma_m \frac{\nu(E_P)}{E_0} \quad (2.4)$$

wobei für niedrige Energien  $m \simeq 0$  und  $\Gamma_0 \simeq 6/\pi^2$  ist.

Ein konstanter Projektilstrom  $I_p$  erzeugt einen stationären Strom von Rückstoßatomen, der sich mit der Energie  $(E_0, dE_0)$  in den Raumwinkel  $d\Omega_0$  hinein bewegt.

$$I_P N(E_P, E_0) \frac{d\Omega_0}{4\pi} dt_0 = I_P \frac{6}{\pi^2} \frac{\nu(E_P)}{E_0} \frac{d\Omega_0}{4\pi} \frac{dE_0}{|dE_0/dt|} \quad (2.5)$$

Da die Energie  $E_p$  nur über  $\nu(E_p)$  in die Gleichung 2.5 einfließt, ist es berechtigt, bzw. plausibel anzunehmen, daß die Teilchen in der Tiefe  $x$  wie  $F_D(\vec{x}, \vec{v})$  verteilt sind.

In das bislang unendliche Medium wird nun die Probenoberfläche in der Ebene  $x=0$  eingeführt. Den Strom der Teilchen durch diese Fläche erhält man aus  $F_D(x=0, \vec{v})$  und aus der Anzahl der Rückstoßatome, die sich in der Tiefe  $dx = |v_{0x}| dt$  befinden, wobei  $|v_{0x}| = v_0 \cos \theta_0$  ist. Mit  $\theta_0$  wird der Winkel der Targetatome relativ zur Oberflächennormalen bezeichnet. Mit der Division durch den Projektilstrom wird der Strom auf die Anzahl der Projektile bezogen und man erhält mit dem Ersatz von  $dE/dt$  durch  $v_0 dE_0/dx$  folgenden Ausdruck

$$Y(\vec{v}, E_0, \cos \theta_0) dE_0 d\Omega_0 = \frac{3}{2\pi^3} F_D(0, \vec{v}) \frac{dE_0}{E_0 |dE_0/dx|} \cos \theta_0 d\Omega_0 \quad (2.6)$$

Der Einfluß der Oberflächenbindung wird mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsfunktion ausgedrückt, die die Entkommwahrscheinlichkeit eines Probenatoms beschreibt. Im einfachsten Fall ist sie eine Stufenfunktion, wobei nur die Teilchen "entkommen", deren Energie in vertikaler Richtung größer als das planare Oberflächenpotential  $U_0$  ist.

Die Zerstäubungsausbeute ergibt sich nun aus der Integration des Stroms der Rückstoßatome (s. Gl. 2.6), die die Oberflächenbarriere  $U_0$  überwinden, über die Richtung  $d\Omega_0$  und die Energie  $dE_0$ :

$$Y = \int Y(\vec{v}, E_0, \cos \theta_0) P(E_0, \theta_0) dE_0 d\Omega_0 = \Lambda F_D(0, \vec{v}) \quad (2.7)$$

Vergleicht man Gl. 2.7 mit Gl. 2.2, so findet man folgenden Zusammenhang für die deponierte Energie  $F_D$ :

$$F_D = \alpha \left( \frac{dE_P}{dx} \right)_n = \alpha N S_n(E_P) \quad (2.8)$$

Damit berechnet sich  $F_D$  aus einer dimensionslosen Funktion

$\alpha = (A, \theta, E_p)$ , die vom Verhältnis  $A = M_T/M_p$ , dem Einfallswinkel relativ zur Probennormalen und  $E_p$  abhängt, aus der Targetatomdichte  $N$  und dem nuklearen Bremsquerschnitt  $S_n(E_p)$ , der einer universellen Funktion  $S_n(\epsilon)$  proportional ist:

$$S_n(E_p) = 4\pi a Z_T Z_P e^2 \frac{M_P}{M_T + M_P} s_n(\epsilon) \quad (2.9)$$

Der dimensionslose Faktor  $\alpha$  hängt nur sehr wenig von der Projektilenergie  $E_p$  ab. Er steigt jedoch mit zunehmendem Einfallswinkel  $\theta$  (s. Abb. 2.4 b) wegen der zunehmenden Energiedichte, die in der Nähe der Oberflächenebene  $x = 0$  deponiert wird. Bei streifendem Beschuß verliert die lineare Kaskadentheorie ihre volle Gültigkeit, was im nächsten Abschnitt 2.1.2.2 noch diskutiert wird. Außerdem steigt  $\alpha$  ebenfalls mit zunehmendem Massenverhältnis  $M_T/M_p$  (s. Abb. 2.4 a)), was in der Zunahme von Streueignissen begründet ist, bei denen die Projektile mit abnehmender Masse  $M_p$  eine Großwinkelstreuung erfahren.

In die Größe  $F_D$  gehen bis auf  $M_T$ ,  $Z_T$  und  $N$  nur Projektilparameter ein, während der Faktor  $\Lambda$  (s. Gl. 2.7) offensichtlich nur vom Probenmaterial abhängt.

Die Materialkonstante  $\Lambda$ , die wie folgt berechnet wird

$$\Lambda = \frac{\Gamma_m}{8(1-2m)} \frac{1}{N C_m U_0^{1-2m}} \quad (2.10)$$

enthält das planare Oberflächenpotential  $U_0$ , die Probendichte  $N$ , die Parameter  $C_m$  und  $m$  des Wirkungsquerschnittes und die dimensionslose Größe  $\Gamma_m$ , die nur von  $m$  abhängt. Die Größe  $m$  nimmt je nach Energie der Beschußteilchen Werte zwischen  $m = 0$  (niedrige Energien) und  $m = 1$  (hohe Energien) an.

Für den Fall niedriger Energie ( $m = 0$ ) vereinfacht sich  $\Lambda$  zu



$$\Lambda = \frac{3}{4\pi^2} \frac{1}{N C_0 U_0} \quad (2.11)$$

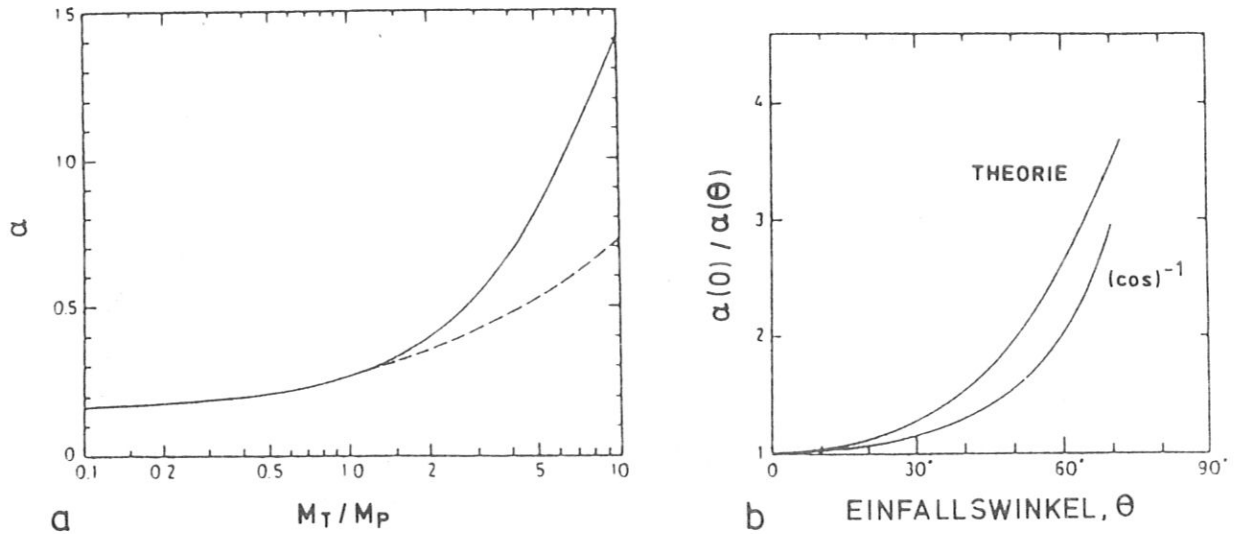


Abb. 2.4: Die Abhängigkeit der Funktion  $\alpha$  vom Massenverhältnis  $M_T/M_P$  (a) und vom Beschußwinkel  $\theta$  (b), bezogen auf die Probennormale /42/.

a) Durchgezogene Linie: Nach /6/ berechnete theoretische Kurve, in die nur elastische Stöße eingehen, ohne den Einfluß der Oberfläche in Rechnung zu stellen. Gestrichelte Linie: Interpoliert aus experimentell bestimmten Zerstäubungsausbeuten. Der Unterschied rührt hauptsächlich von der Vernachlässigung einer Oberflächenkorrektur bei großen Massenverhältnissen her.

b) In die theoretische Kurve, die nach /6/ für den Beschuß von Cu mit  $Ar^+$ -Ionen berechnet wurde, geht die Oberflächenkorrektur bereits ein.

### 2.1.2.2 Grenzen der Gültigkeit

In die Berechnung der Zerstäubungsausbeute  $Y$  nach Gl. 2.7 gehen mehrere wichtige Annahmen ein, wobei zwei davon in diesem Abschnitt näher diskutiert werden sollen:

Die eine ist die Isotropie des Flusses der niederenergetischen Rückstoßatome, die eine ausreichend hohe Anzahl von Rückstoßatomen voraussetzt, so daß  $E_0 \ll E_p$  gilt. Diese Annahme ist jedoch bei sehr niedrigen Projektilenergien ( $E_p \lesssim 1$  keV) und bei großen Unterschieden in den Ionen- und Probenatommassen ( $M_p \ll M_T$  bzw.  $M_p \gg M_T$ ) sogar im mittleren Energiebereich nicht mehr erfüllt. Die Zerstäubung findet dann im Einzelstoßregime statt. Die andere betrifft die Anwesenheit einer Targetoberfläche, da die Entwicklung einer Stoßkaskade durch die Zerstäubung von Targetatomen gestört werden kann. Dies gilt vor allem für extrem flachen Einschubwinkel und für den Beschuß von schweren Targetatomen mit relativ leichten Projektilen. Die Zerstäubungsausbeute  $Y$  modifiziert sich für senkrechten Beschuß im Einzelstoßbereich in der Nähe der Schwellenenergie  $E_{th}$  für schwere Ionen nach P. Sigmund /42/ zu

$$Y \simeq \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{\gamma E_P}{U_0}; U_0 \ll E_P \quad (2.12)$$

mit dem Energieübertragungskoeffizienten

$$\gamma = \frac{4M_P M_T}{(M_P + M_T)^2} \quad (2.13)$$

In diesem Fall bestimmt der nukleare Bremsquerschnitt nicht mehr das Zerstäubungsereignis.

Falls  $E_p < E_{th}$  findet überhaupt keine Zerstäubung mehr statt. Die Schwellenenergie  $E_{th}$  wird nach D.E. Harrison und Mitarb. /47/ für leichte Projektile wie folgt bestimmt: Das Projektil mit der Energie

$E_p$  wird an einem Targetatom zentral rückgestreut und gibt in einem zweiten zentralen Stoß die Energie  $E_T$ , die, damit ein Zerstäubungsereignis stattfinden kann, mindestens der Oberflächenbindungsenergie entsprechen muß, an ein Oberflächenatom ab.

$$E_T = U_0 = \gamma(1 - \gamma)E_P \quad (2.14)$$

Daraus bestimmt sich die Schwellenenergie  $E_{th}$

$$E_{th} = \frac{U_0}{\gamma(1 - \gamma)} \quad (2.15)$$

## 2.2 Änderung der Oberflächenzusammensetzung

Die Zerstäubung von Legierungen und Verbindungen gehört neben der elektronischen Zerstäubung und der Zerstäubung von Molekülen und "Clustern" zu den Problemkreisen, die erst in den letzten 10 Jahren Beachtung fanden und in denen auch heute noch viele Fragen offen sind /48/. Der Beschuß von mehrkomponentigen Systemen führt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, in der Regel zu einer Änderung der Oberflächenzusammensetzung. Dieser Effekt wurde erstmals von W. Crookes /49/ im Jahre 1891 in einer Entladungsröhre an der aus einer Gold-Aluminium-Legierung bestehenden Kathode beobachtet. Zur systematischen Untersuchung dieses Phänomens benötigte man jedoch zuerst die Entwicklung oberflächenspezifischer Meßmethoden, wie z.B. der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) /50/ und der Ionenstreuung (ISS) /51-53/ zusammen mit der Entwicklung der Ultra-Hochvakuumtechnologie.

Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung kann von verschiedenen Mechanismen verursacht werden, wobei der bestimmende jeweils vom untersuchten System abhängt. Als mögliche Ursachen kommen dabei prä-

ferentielle Zerstäubung, Segregation und Implantation von Rückstoßatomen bzw. Kaskadenmischung, die unter den Begriff der Verlagerungsmischung fallen, in Frage.

Beim Beschuß mehrkomponentiger Systeme wird eine sogenannte "entmischte" Schicht aufgebaut. Die Tiefe dieser entmischten Schicht entspricht in der Regel der Eindringtiefe der Beschußteilchen /54,55/ und wird nicht von der Austrittstiefe der zerstäubten Targetteilchen bestimmt, die nur zwei bis drei Atomlagen beträgt /56-58/.

Für die Begriffsbestimmung ist es wichtig zu erwähnen, daß die Änderung der Oberflächenzusammensetzung bei Ionenbeschuß in dieser Arbeit nicht mit dem Begriff der präferentiellen Zerstäubung gleichgesetzt wird, wie dies von einigen Autoren gemacht wurde /7,8,59/.

### 2.2.1 Präferentielle Zerstäubung

Nach der Definition von H.H. Andersen /60/ versteht man unter der präferentiellen Zerstäubung von Legierungen und Verbindungen die unterschiedliche Abtragung der Oberflächenatome: "Preferential sputtering will be said to occur whenever the composition of the flux of sputtered particles (averaged over all emittance directions) differs from that of the outermost layers of the target" /60/. Als oberste Atomlagen werden dabei diejenigen Schichten bezeichnet, die noch zur Zerstäubung beitragen. Demnach wird ein mehrkomponentiges System dann präferentiell zerstäubt, wenn für eine Komponente  $i$  folgende Ungleichung gilt:

$$Y_i \neq c_i^S K \quad (2.16)$$

wobei mit  $Y_i$  die partielle Zerstäubungsausbeute der Komponente  $i$  bezeichnet wird:

$$Y_i = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Probenatome } i}{\text{Anzahl der einfallenden Beschußteilchen}}$$

und mit  $c_i^S$  die relative Konzentration der Komponente  $i$  der obersten Atomlagen. Dafür gilt folgender Zusammenhang:

$$\sum_i c_i^S = 1$$

Unter  $K$  versteht man einen Proportionalitätsfaktor, der für alle Komponenten des Systems gleich ist und mit dem Beschuß konstant bleibt.

Die partiellen Zerstäubungsausbeuten hingegen ändern sich mit der Konzentration an der Oberfläche. Die totale Zerstäubungsausbeute ergibt sich aus der Summation über die partiellen Zerstäubungsausbeuten.

$$Y = \sum_i Y_i$$

Diese Definition der präferentiellen Zerstäubung, die sich auf die Zusammensetzung der Oberfläche bezieht, hat sich heute allgemein gegenüber der Definition von J.W. Coburn /61/ durchgesetzt, die sich auf die Zusammensetzung im Volumen stützt. Das Problem der Letzteren liegt darin, daß mit Erreichen des stationären Zustands die Zerstäubung nicht mehr als präferentiell bezeichnet wird, da dann die Zusammensetzung des Flusses der zerstäubten Teilchen der des Volumens entspricht (s. Gl. 2.22).

Die Definition von H.H. Andersen wiederum setzt voraus, daß zwischen den obersten Atomlagen kein großer Konzentrationsgradient existiert, was jedoch z.B. bei der Segregation nicht der Fall ist. Deshalb hat P. Sigmund /62/ folgende Definition vorgeschlagen:

Die partielle Zerstäubungsausbeute

$$Y_i = \int_0^{\infty} N_i(x) \sigma_i(x) dx \quad (2.17)$$

wird bestimmt durch die Dichte der Teilchen  $i$  in der Tiefe  $x$ :  $N_i(x)$  und durch einen "Zerstäubungsquerschnitt" (sputter cross section)  $\sigma_i(x)$ . Die Zerstäubung mehrkomponentiger Systeme ist nur dann nicht präferentiell, wenn für alle  $i, j$  und  $x$  gilt:

$$\sigma_i(x) = \sigma_j(x) \quad (2.18)$$

Bei geringem Konzentrationsgradienten kann man die Teilchendichte  $N_i(x)$  innerhalb der Austrittstiefe der zerstäubten Atome  $\Delta x$  als konstant betrachten. Damit vereinfacht sich die Definition 2.17 zu

$$Y_i = N_i(x=0) \int_0^{\infty} \sigma_i(x) dx \quad (2.19)$$

Nur in diesem Fall ist es sinnvoll, von einer sogenannten Komponentenzerstäubungsausbeute  $Y_i^c$  // zu sprechen

$$Y_i^c = N \int_0^{\infty} \sigma_i(x) dx \quad \text{mit} \quad N = \sum_i N_i \quad (2.20)$$

Die Verbindung beider Definitionen 2.19 und 2.20 entkoppelt die partielle Zerstäubungsausbeute von der Konzentration  $c_i^S = N_i(x=0)/N$  an der Oberfläche:

$$Y_i = c_i^S Y_i^c \quad (2.21)$$

Mit der Änderung der Oberflächenzusammensetzung im Verlauf des Beschlusses ändert sich nach Gl. 2.21 auch die partielle Zerstäubungsausbeute, während die Komponentenzerstäubungsausbeute in diesem ver-

einfachen Bild eine Konstante ist; sie entspricht bei konstantem  $N$  der Zerstäubungsausbeute des reinen Materials der Komponente  $i$  /63/. Dieser einfache Zusammenhang ist jedoch dann nicht mehr gegeben, wenn der Zerstäubungsquerschnitt  $\sigma_i(x)$  von der Konzentration, d.h. von der chemischen Umgebung abhängt.

Nach längerem Beschuß wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem sich die Oberflächenszusammensetzung nicht mehr ändert; die entmischte Schicht schiebt sich nur mehr ins Volumen hinein, so daß aufgrund der Massenerhaltung der Strom der zerstäubten Teilchen wie das Volumen zusammengesetzt ist, d.h. für alle Komponenten des Systems gilt:

$$Y_{i,\infty} = c_i^B K \quad (2.22)$$

wobei mit dem Index  $\infty$  der stationäre Zustand bezeichnet wird. Die Konzentration der  $i$ -ten Komponente im Volumen ist hier mit  $c_i^B$  bezeichnet.

Daraus läßt sich unter Zuhilfenahme von Gl. 2.21 die Konstante  $K$  berechnen:

$$K = \frac{c_{i,\infty}^S}{c_i^B} Y_i^c \quad (2.23)$$

Da die Gleichung 2.23 für alle Komponenten des Systems gilt, erhält man folgenden Ausdruck für die Konzentration der Komponente  $i$  an der Oberfläche im stationären Zustand:

$$c_{i,\infty}^S = \frac{K c_i^B}{Y_i^c} = \frac{c_i^B}{c_j^B} \frac{Y_j^c}{Y_i^c} c_{j,\infty}^S \quad (2.23a)$$

Für den Fall, daß die Komponentenzerstäubungsausbeuten den Zerstäubungsausbeuten der reinen Metalle entspricht, kann damit die Konzentration der Komponente  $i$  im stationären Zustand ermittelt werden /64/.

### 2.2.1.1 Ursachen der präferentiellen Zerstäubung

Die präferentielle Zerstäubung von Verbindungen wird, wie bereits gesagt, von zwei Eigenschaften - unterschiedliche Bindungsenergie und verschiedene Massen der Targetkomponenten - verursacht. Dies ist auch aus den Gleichungen 2.10 bzw. 2.11 abzulesen, in denen die Zerstäubungsausbeute der Bindungsenergie umgekehrt proportional ist. Dies führt zur präferentiellen Zerstäubung der weniger stark gebundenen Targetkomponente und infolgedessen zu einer Anreicherung der stärker gebundenen. Der Masseneffekt folgt aus der unterschiedlichen Impuls- und Energieverteilung auf die verschiedenen Targetatome. Nach der Theorie der linearen Stoßkaskade wird in einem zweikomponentigen System das leichtere der beiden Targetatome präferentiell zerstäubt, was in der folgenden Gleichung von P. Sigmund /42/ zum Ausdruck kommt.

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A^S}{c_B^S} \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \left( \frac{U_{0B}}{U_{0A}} \right)^{1-2m} \quad (2.24)$$

Daraus gilt mit Gl. 2.21 folgende Beziehung für das Verhältnis der Komponentenzerstäubungsausbeuten:

$$\frac{Y_A^c}{Y_B^c} = \left( \frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \left( \frac{U_{0B}}{U_{0A}} \right)^{1-2m} \quad (2.25)$$

Bei annähernd gleichen Massen und für niedrige Energien ( $m \approx 0$ ) bestimmt im Regime der linearen Stoßkaskade der Bindungsenergieeffekt die präferentielle Zerstäubung, während bei annähernd gleicher Bindungsenergie und hohen Energien ( $m \rightarrow 1$ ) der Masseneffekt überwiegt.



Das Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten ist nach dieser Theorie unabhängig vom Typ, von der Energie und vom Einfallswinkel der Beschußionen. Diese Abhängigkeit ist jedoch in vielen Fällen zu schwach und beschreibt gerade bei niedrigen Energien und sehr leichten Projektilen (z.B. 1 keV  $\text{He}^+$ ) nicht die präferentielle Zerstäubung: Hier wird sie vom Verhältnis der Projektilmasse zur Targetatommasse bestimmt. Deshalb findet eine Abreicherung derjenigen Komponente statt, die den höheren Energietransferfaktor  $\chi$  (siehe Gl. 2.12 und 2.13) besitzt /64-66/. Damit ist die oben erwähnte Unabhängigkeit der präferentiellen Zerstäubung vom Projektil nicht mehr gegeben /20,64,67/. Offensichtlich wird dies für Ionenenergien, die in der Nähe der Schwellenenergie  $E_{th}$  (siehe Gl. 2.15) einer Probenkomponente liegen.

Nähert sich die Projektilenergie der Schwellenenergie der einen Komponente an, so nimmt die Anreicherung dieser Komponente in der Oberfläche drastisch zu, wie dies an TaC /64/ experimentell nachgewiesen wurde:

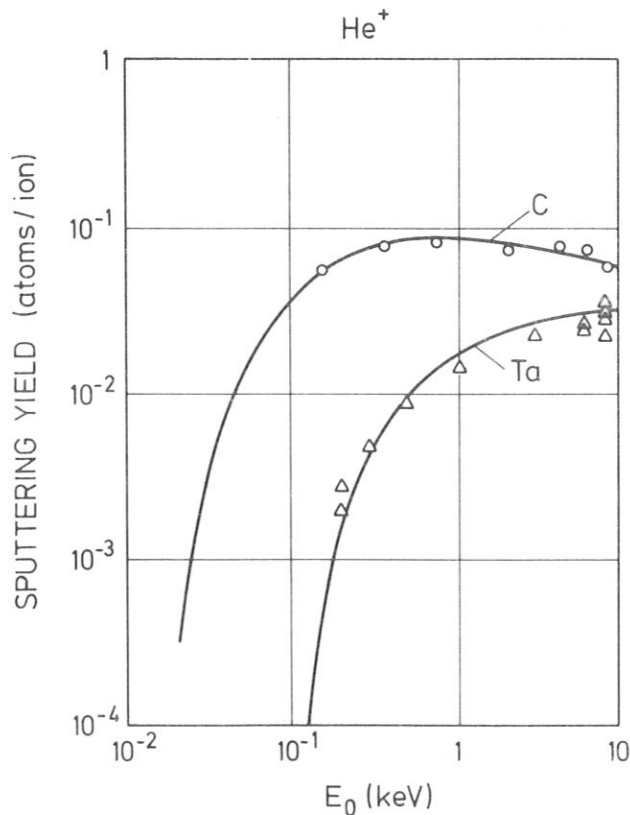


Abb. 2.5: Zerstäubungsausbeuten von Tantal und Kohlenstoff beim Beschuß mit Heliumionen in Abhängigkeit der Ionenenergie /44/.

Die Messungen von J. Roth und Mitarb. /44/ zeigen für Tantal eine höhere Schwellenenergie als für Kohlenstoff.

Dementsprechend führt der Beschuß von TaC und analog dazu von WC mit Heliumionen /64/ zu einer drastischen Erhöhung der Konzentration von Tantal bzw. Wolfram mit abnehmender Projektilenergie.

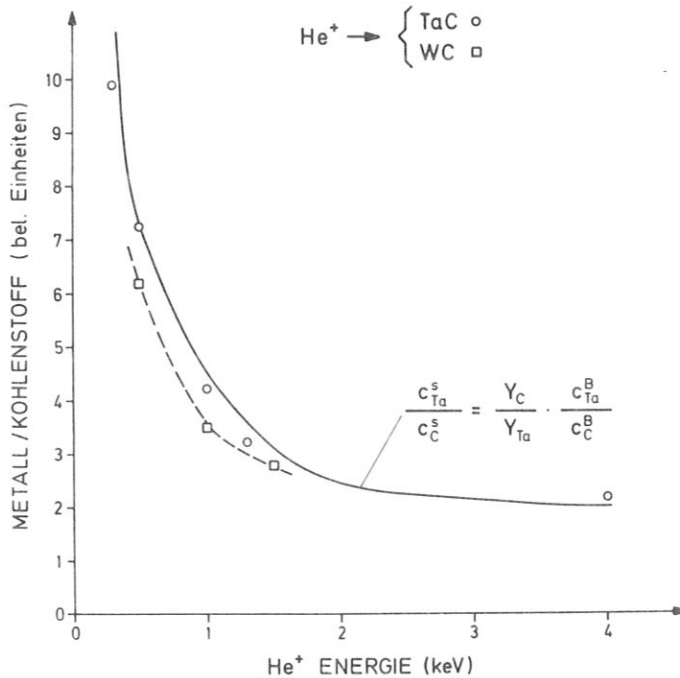


Abb. 2.6: Oberflächenkonzentration von TaC und WC im stationären Zustand als Funktion der He<sup>+</sup>-Energie. Die durchgezogene Linie erhält man aus Gl. 2.23 a. Die Oberflächenkonzentration ist in willkürlichen Einheiten als Verhältnis der Intensität der entsprechenden Augersignale (s. Abschnitt 3.2.3) aufgetragen /64/.

Die präferentielle Zerstäubung wird um so effektiver je unterschiedlicher der Energietransferfaktor  $\chi$  und die Wahrscheinlichkeit für die Großwinkelstreuung der beiden Probenatome ist. Damit erklärt sich die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration im stationären Zustand von der Projektilmasse, die im folgenden Bild dargestellt ist:

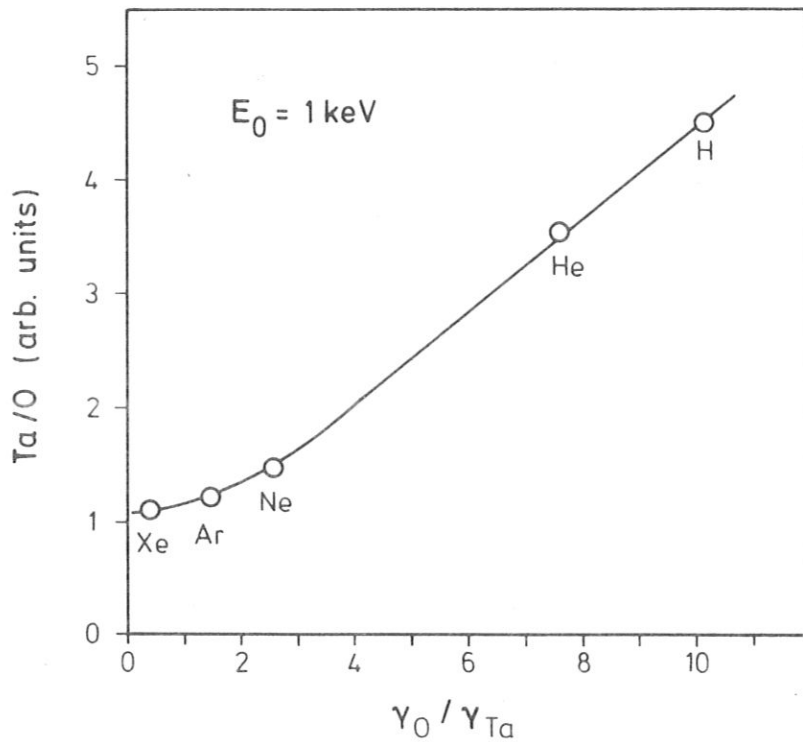


Abb. 2.7: Oberflächenkonzentration Ta/O (s. Abb. 2.6) von Tantaloxid beim Beschuß mit verschiedenen Ionen aber gleicher Energie (1 keV) im stationären Zustand. Ta/O ist als Funktion von  $\gamma_0 / \gamma_{Ta}$  aufgetragen [20/].

### 2.2.1.2 Stand der Forschung

Wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben, läßt sich im Einzelstoßregime die Abhängigkeit der präferentiellen Zerstäubung von der Masse und Energie der Beschußteilchen im Rahmen eines einfachen Modells das auf dem Stoßkonzept basiert, erklären. So sind die Schwellenenergie  $E_{th}$  für die Energieabhängigkeit und der Energietransferfaktor  $\chi$  für die Massenabhängigkeit verantwortlich. Die von B. Baretzky und

Mitarb. /67,68/ gemessene Winkelabhängigkeit läßt sich dagegen im Rahmen dieses einfachen Modells nicht mehr erklären. Beim Beschuß von Tantaloxid mit 1.5 keV Heliumionen nimmt im stationären Zustand die Oberflächenzusammensetzung Ta/O (s. Abb. 2.6) beim Wechsel von flachem ( $\psi = 10^\circ$ ) zu senkrechtem Beschuß ( $\psi = 90^\circ$ ) um den Faktor 3 zu:

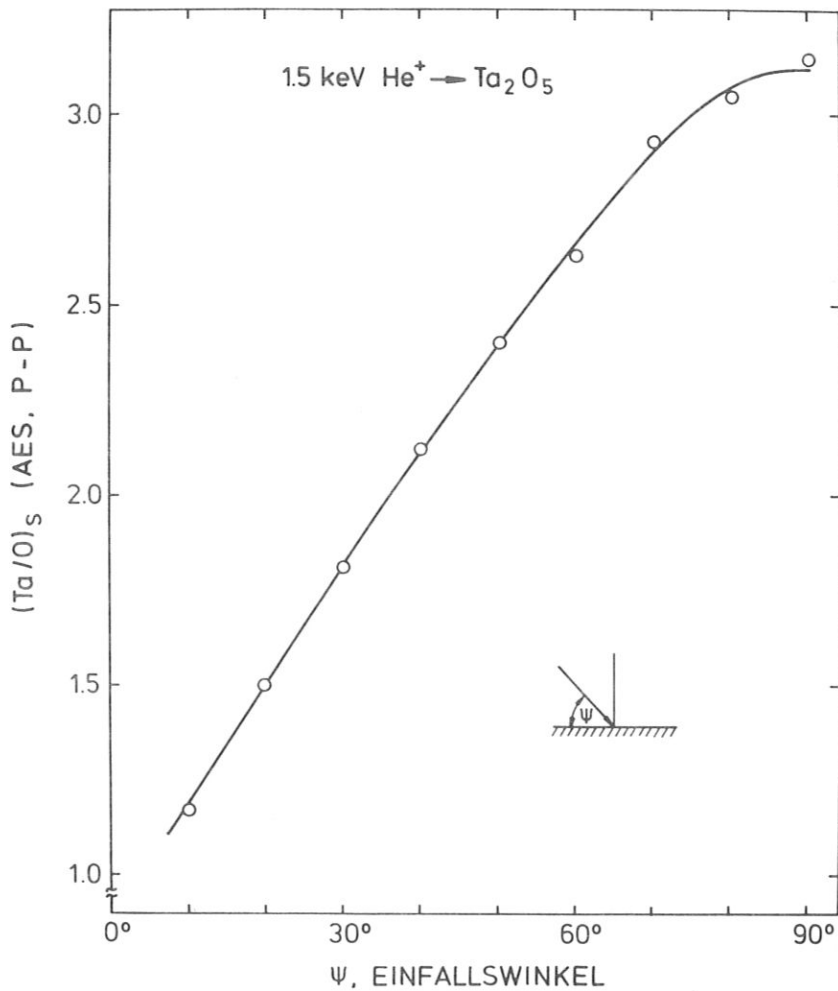


Abb. 2.8: Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung Ta/O von Tantaloxid im stationären Zustand vom Einfallswinkel /67/.

Die Oberfläche wurde dabei mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) (siehe dazu Abschnitt 3.2) analysiert. Die Zerstäubungsausbeute im Regime der linearen Stoßkaskade (s. Gl. 2.7) hängt über (s. Gl. 2.8) vom Einfallswinkel ab (s. Abb. 2.4 b), wie wir in Abschnitt 2.1.2.1 gesehen haben. Dasselbe gilt auch für das Einzelstoßregime, in dem die direkten "knock-off"-Prozesse dominieren (s. Gl. 2.12) /69/. Damit kann jedoch die beobachtete Abhängigkeit der Präferentialität vom Einfallswinkel nicht erklärt werden /68/.

Deshalb wurde der Vorschlag gemacht /67,68/, den Fluß der reflektierten Projektile für die quantitative Beschreibung der Winkelabhängigkeit der präferentiellen Zerstäubung zu Hilfe zu nehmen. Die Bedeutung dieser reflektierten Teilchen für die Zerstäubung mit leichten Ionen wurde bereits von R. Behrisch und Mitarb. /65/ gezeigt. Mit flacher werdendem Beschuß nehmen sowohl die Anzahl der reflektierten Projektile als auch ihre Energie zu, womit die Wahrscheinlichkeit für die Zerstäubung von Tantal durch die höhere mittlere Energie der reflektierten Teilchen ebenfalls ansteigt /67, 68/. Dieses qualitative Bild wird durch Computer-Simulationsrechnungen von O.S. Oen und Mitarb. /70/ an einem vergleichbaren System, nämlich 1 keV He<sup>+</sup> auf Cu, unterstützt.

Für die drastische Änderung der charakteristischen Fluenz (s. auch Abschnitt 5.1.1.2.), die ein Maß für die Fluenz ist, die zum Erreichen des stationären Zustandes notwendig ist, gibt es überhaupt keine zufriedenstellende quantitative Erklärung /67/.

Für die Tiefenprofilmessungen wurde die Probe, um die präferentielle Zerstäubung so weit wie möglich einzuschränken, mit Argonionen unter flachem Winkel ( $\psi = 30^{\circ}$ ) beschossen und schichtenweise mit AES analysiert. Dieses Verfahren ist bereits von P. Varga und Mitarb. /54/ erfolgreich angewendet worden. Die so durchgeführten Messungen zeigen eine winkelabhängige Tiefe der entmischten Schicht /67,68/. Zu ähnlichen Ergebnissen führen die Messungen von N. Saeki und Mitarb. /71/ an einer Cu-Ni-Legierung, die mit zwei verschiedenen Einfallswinkeln durchgeführt wurden.

Beim Wechsel der Beschußparameter, wie z.B. der Energie oder des Winkels zeigen sich, wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist, transiente Effekte: Beim Übergang von einer starken Tantal-anreicherung beim Beschuß unter  $\psi = 90^\circ$  zu einer schwächeren Tantal-anreicherung bei flachem Einfallswinkel ( $\psi = 20^\circ$ ) steigt die Tantal-konzentration zuerst noch einmal stark an, bevor sie dem niedrigeren Sättigungswert zustrebt.

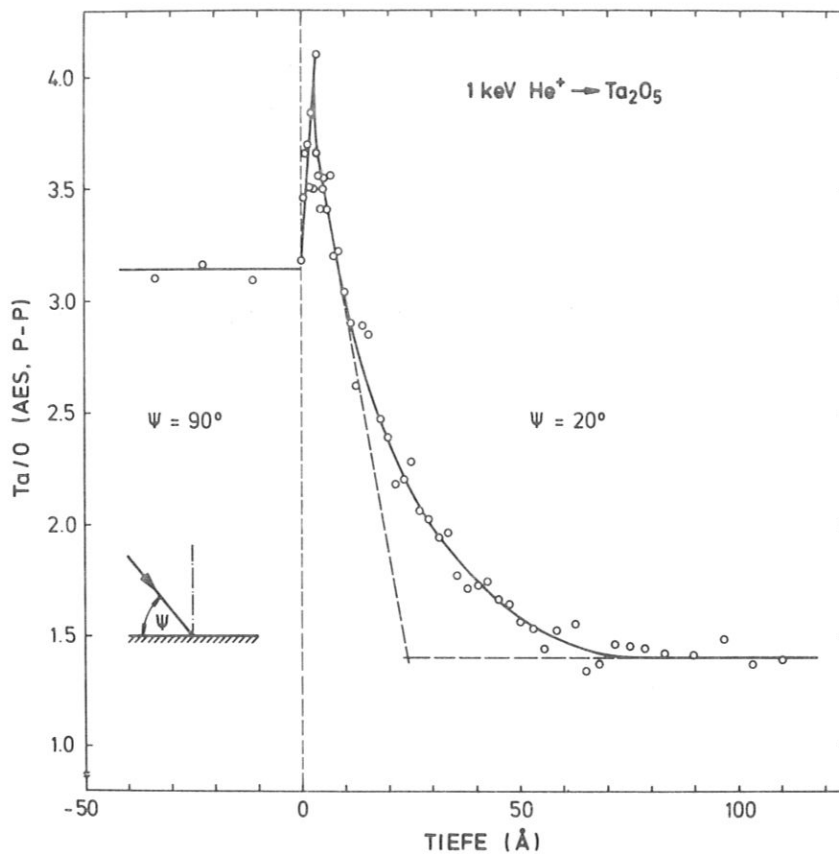


Abb. 2.9: Änderung der Oberflächenzusammensetzung von Tantaloxid beim Übergang von senkrechtem Beschuß ( $\psi = 90^\circ$ ) zu flachem Einfallswinkel ( $\psi = 20^\circ$ ) als Funktion der zerstäubten Schichtdicke (d.h. Tiefe) [72].

Es scheint noch schwieriger zu sein, diese transienten Effekte im Rahmen eines einfachen Stoßmodells zu erklären. Sie sind nicht nur an Tantaloxid /68,72/, sondern auch an verschiedenen Metall-Legierungen /73,74/ beobachtet worden. Sie können jedoch nur qualitativ nach dem Modell von Betz und Mitarb. /73/ als Überlagerung von Tiefen- und Anreicherungsprofil interpretiert werden. Dennoch bleibt die Frage unbeantwortet, inwieweit strahlungsangeregte Diffusion bzw. Gibbssche Segregation, wie R. Kelly /75/ vermutet, für die transienten Effekte verantwortlich sind oder ob sie allein als kinematischer Effekt zu verstehen sind.

Zur Klärung der Frage, inwieweit all die oben aufgeführten Phänomene im Rahmen des Zweierstoßmodells zu beschreiben sind, wurden die Experimente mit dem dynamischen Rechenprogramm TRIDYN (näheres dazu s. Kap. 3.3) simuliert. Dies gilt vor allem für die Tiefe der entmischten Schicht, die charakteristische Fluenz und die transienten Effekte, für die nach G. Betz und Mitarb. /73/ und P.S. Ho /76/ noch zusätzliche Diffusionsprozesse verantwortlich sein sollen.

Motiviert wurden wir durch die erfolgversprechenden TRIM-Rechnungen /77/ (s. auch Kap. 3.3.1) an TaC, die bei winkelabhängigem Beschuß mit 1 keV Helium eine Änderung der Oberflächenzusammensetzung zeigen, wie sie in Abb. 2.8 für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dargestellt ist. Außerdem erhält man für die charakteristische Fluenz  $F_0$  bei der Simulation der Zerstäubung von TaC mit dem Rechenprogramm TRIDYN (s. auch Kap. 3.3.2) ähnliche Werte wie bei den Messungen an Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /78/.

Eine weitere Fragestellung betrifft die Zerstäubung von Oxiden, bei der das Zweierstoßmodell oft seine Gültigkeit verliert: In einer Sauerstoff-Metall-Verbindung sollte der Sauerstoff präferentiell abgetragen werden, da er meist leichter als die Metallkomponente ist. Nun gibt es aber Beispiele, die genau das Gegenteil, nämlich die bevorzugte Anreicherung von Sauerstoff zeigen /79/. Zur Erklärung dieser scheinbar widersprüchlichen Beobachtungen wurde von R. Kelly /59/ die Einführung eines anderen Mechanismus vorgeschlagen: Demnach wird die Oberflächenzusammensetzung durch die Gibbssche Segregation

(siehe auch Abschnitt 2.2.2.) der weniger stark gebundenen Komponente bestimmt. Im Fall von Oxiden ist dies in der Regel der Sauerstoff. Deshalb äußerte H.H. Andersen /8/ Zweifel an der Erklärung der Meßergebnisse von Taglauer und Mitarb. /19,80/, die die Änderung der Oberflächenzusammensetzung beim Beschuß von Tantaloxid ohne die Hinzunahme von Segregation im Rahmen eines Stoßmodells (gemäß Abschnitt 2.2.1.1) beschrieben haben. Ähnliche Ergebnisse wurden aber auch von anderen Autoren an  $Ta_2O_5$  gemessen /81,82/. R. Kelly /75/ interpretierte außerdem gemäß seinem Modell den transienten Effekt in den Tiefenprofilmessungen an  $Ta_2O_5$  von P. Varga und Mitarb. /54/ als Hinweis auf eine Segregation von Sauerstoff in der obersten Atomlage und eine Verarmung von Sauerstoff in den darunterliegenden Atomlagen /59/.

Da die Segregation ein Effekt der obersten Atomlage ist /83/, ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) mit der vergleichsweise großen Informationstiefe keine ideale Meßmethode zur Untersuchung von eventuellen Segregationsprozessen. Deshalb wird als zusätzliche Meßmethode die Ionenstreuung (s. Kap. 3.1) angewendet, da sie die einzige Analysemethode ist, mit der die Massenverteilung der obersten Atomlage untersucht werden kann. Die ISS-Messungen von Taglauer und Mitarb. /84/ an Tantaloxid zeigen wie die AES-Messungen ebenfalls eine Anreicherung von Tantal bei gleichzeitiger Abnahme von Sauerstoff, so daß in diesem System keine entgegengesetzten Meßergebnisse von AES und ISS, wie dies z.B. bei CuNi- und AgAu-Legierungen der Fall ist /85,86/, zu erwarten sind. Analog zu den Messungen der Diplomarbeit /68/ wurde die Oberfläche mit 1.5 keV  $He^+$  unter verschiedenen Einfallswinkeln beschossen, und mit AES und ISS quasi-simultan untersucht. Die Tiefenprofile wurden unter 1 keV Argonbeschuß bei einem festen Winkel von  $\psi = 30^\circ$  aufgenommen und die transienten Effekte beim Wechsel der Winkel von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$  und von  $\psi = 20^\circ$  auf  $\psi = 60^\circ$  untersucht.

### 2.2.2 Segregation

Unter Segregation versteht man die Ausscheidung einer oder mehrerer Komponenten einer Legierung an Grenzflächen (Oberfläche oder Korn-



grenzen). Ein bekanntes Beispiel ist die Segregation bzw. Anreicherung von Kupfer in einer Cu-Ni-Legierung an der Oberfläche /87/, die dazu führt, daß bereits geringe Mengen von Kupfer-Verunreinigungen die katalytische Wirkung von Nickel einschränken bzw. verhindern können /88/. Voraussetzung für die Segregation ist jedoch die Diffusion von Targetatomen, die von verschiedenen Kräften verursacht werden kann. Sind dies Kräfte der Gleichgewichtsthermodynamik, so spricht man von Gibbsscher Segregation, die bereits vor hundert Jahren von J.W. Gibbs /31/ postuliert worden ist. Diese Segregation kann bei Teilchenbeschuß durch "quasi-thermische" Diffusionsprozesse beschleunigt werden /10/. Um strahlungsinduzierte Segregation handelt es sich, wenn die Diffusionsprozesse durch das Ausheilen von Fehlstellen, die beim Beschuß des Festkörpers erzeugt werden, bei ausreichend hohen Temperaturen thermisch aktiviert werden /10/.

Durch die Gibbssche Segregation versucht das System im thermodynamischen Gleichgewicht in den Zustand niedrigster freier Enthalpie zu gelangen. In Mehrstoffsystemen wird dies dadurch erreicht, daß die Komponente mit der niedrigeren Bindungsenergie Plätze mit verminderter Koordinationszahl einnimmt, also an Grenzflächen wie der Oberfläche oder Korngrenzen angelagert wird. Phänomenologisch wird diese Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  /89/ durch den Ausdruck

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.26)$$

beschrieben, wobei man unter  $\Delta H$  die Enthalpie- und unter  $\Delta S$  Entropieänderung versteht.

Für die Berechnung der Oberflächenzusammensetzung im Zustand geringster freier Enthalpie gehen J. du Plessis und Mitarb. /90/ vom mikroskopischen Standpunkt aus: Die Gibbssche freie Enthalpie des gesamten Systems wird mit Hilfe der chemischen Potentiale der Teilchenart  $i$  im Volumen  $\mu_i^B$  und in der Oberfläche  $\mu_i^S$  angegeben

$$G = G_B + \sum_{i=1}^m n_i^S (\mu_i^S - \mu_i^B) \quad (2.27)$$

Mit  $G_B$ , einer konstanten Größe, ist die freie Enthalpie des Volumens bezeichnet, die vor dem Stattfinden des Segregationsprozesses die des gesamten Systems ist, und mit  $n_i^S$  die Anzahl der Mole der Atomsorte  $i$  in der Oberfläche.

Unter der Voraussetzung, daß die Temperatur und der Druck sowohl in der Oberfläche als auch in der Volumenphase gleich und konstant sind, beschränkt sich die Änderung der freien Enthalpie, wie bereits oben erwähnt, auf die Änderung der Anzahl der Mole der Atomsorte  $i$  in der Oberfläche bzw. im Volumen. Befindet sich das System im Gleichgewicht, also im Zustand niedrigster freier Enthalpie, so gilt:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i^S} = 0 \quad \text{wobei} \quad \sum_{i=1}^m n_i^S = \text{const} \quad (2.28)$$

Daraus erhält man für ein zweikomponentiges System nach Ableitung von Gl. 2.27 für die chemischen Potentiale folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_A^B - \mu_A^S - (\mu_B^B - \mu_B^S) = 0 \quad (2.29)$$

Mit Hilfe des Modells der regulären Lösung /91/ erhält man einen Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und der Oberflächen- bzw. der Volumenzusammensetzung:

$$\mu_A^\nu = \mu_A^{0\nu} + \Omega_{AB} (c_B^\nu)^2 + RT \ln c_A^\nu \quad (2.30a)$$

$$\mu_B^V = \mu_B^{0V} + \Omega_{AB} (c_A^V)^2 + RT \ln c_B^V \quad (2.30b)$$

wobei  $V$  sowohl für den Index  $S$ , der die Oberfläche, als auch für den Index  $B$ , der das Volumen bezeichnet, steht. Der Index  $0$  kennzeichnet die chemischen Potentiale vor dem Einsetzen der Segregation.

Der Wechselwirkungsparameter  $\Omega_{AB}$  gibt den Enthalpiegewinn bzw. -verlust beim Austausch zweier Atome der Atomsorte  $A$  und  $B$  an:

$$H_{AB} = \Omega_{AB} + \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) \quad (2.31)$$

In einer idealen Lösung ist der Wechselwirkungsparameter  $\Omega_{AB} = 0$ , d.h. der Austausch der Atome ändert die Bindungsenthalpie des Gesamtsystems nicht. Ist  $\Omega_{AB} > 0$ , so spricht man von einer endothermen Lösung; eine Entmischung des Systems ist energetisch günstiger, was zu einer stärkeren Segregation als im idealen Fall führt. In einer exothermen Lösung  $\Omega_{AB} < 0$  hingegen ist eine Mischung des Systems energetisch günstiger, was zu einer Schwächung der Segregation führt.

Setzt man die Gleichungen 2.30a und b in die Gleichgewichtsbedingung 2.29 ein, so erhält man nach einigen einfachen mathematischen Umformungen einen Ausdruck für die Oberflächenzusammensetzung:

$$\frac{c_A^S}{1 - c_A^S} = \frac{c_A^B}{1 - c_A^B} \exp \left[ \frac{\Delta G + 2\Omega_{AB} (c_A^S - c_A^B)}{RT} \right] \quad (2.32)$$

wobei  $c_B^S = 1 - c_A^S$ ,  $c_B^B = 1 - c_A^B$  und

$$\Delta G = \mu_A^{0B} - \mu_A^{0S} - (\mu_B^{0B} - \mu_B^{0S})$$

Dieser nach J. du Plessis und Mitarb. /90/ hergeleitete Ausdruck für die Oberflächenzusammensetzung entspricht der bekannten Bragg-Williams Formel /92/. Für ideale Lösungen mit  $\Omega_{AB} = 0$  reduziert sich Gl. 2.32 zur Langmuir-McLean Gleichung /32,93,94/. In diesem Fall wird  $\Delta G$  auch als Segregationsenergie bezeichnet. Mit Hilfe des Miedema-Modells /95,96/ kann die Segregationsenergie und damit die Konzentration an der Oberfläche berechnet werden. Nach Gl. 2.32 nimmt die Oberflächenkonzentration der segregierenden Komponente mit der Temperatur ab, wie dies im folgenden Bild dargestellt ist:

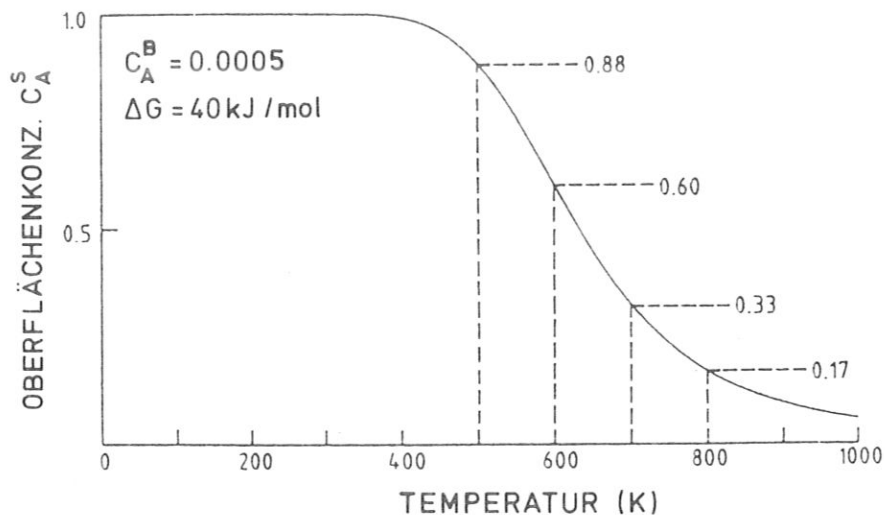


Abb. 2.10: Oberflächenkonzentration  $c_A^S$  in Abhängigkeit der Temperatur ( $c_A^B = 0.0005$ ,  $\Delta G = 40$  kJ/mol und  $\Omega_{AB} = 0$ ) /90/.

Experimentell wurde diese Temperaturabhängigkeit anhand von zahlreichen Legierungen bestätigt. Als Beispiel dafür dient die Messung an einer Nickel-Kupfer- und einer Nickel-Gold-Legierung, die in Abbildung 2.11 gezeigt wird.

Qualitativ läßt sich diese Temperaturabhängigkeit auch aus Gl. 2.26 verstehen: Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Entropieterm  $T\Delta S$ , der der Segregation, d.h. der Entmischung des Systems, entgegenläuft.

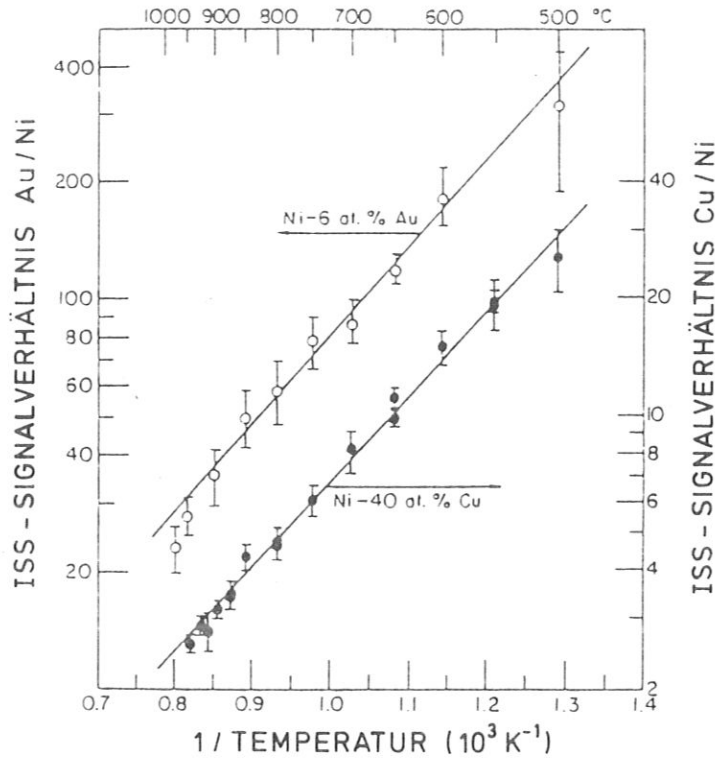


Abb. 2.11: Temperaturabhängigkeit der ISS-Intensitätsverhältnisse, die an Ni-40 at% Cu- und an Ni-6 at% Au-Legierungen im thermischen Gleichgewicht gemessen worden sind /10/.

Außerdem kann die Segregation nach T.M. Buck /97/ auch durch den sogenannten Größeneffekt beeinflusst werden. Sehr große bzw. sehr kleine Fremdatome führen zu Gitterverzerrungen im Volumen. Deshalb werden sie wegen des Gewinns an elastischer Energie hauptsächlich an den Oberflächen angelagert.

Nach Gl. 2.32 ist die Konzentration der segregierenden Komponente an der Oberfläche bei niedrigen Temperaturen am größten. Die Zeit, die benötigt wird, um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen, wird jedoch so groß, daß die Gleichgewichtszusammensetzung der Oberfläche experimentell nicht mehr bestimmt werden kann. D.h. vom experimentellen Standpunkt aus gesehen hängt die Oberflächenzusammensetzung auch noch von der Segregationsrate ab. Zur Beschreibung des zeitlichen Verhaltens gehen die meisten Autoren von einem Diffusionsmodell aus /98-101/, das auf der Annahme basiert, daß der Konzentrationsgradient gemäß dem ersten Fickschen Gesetz, die treibende Kraft für die Segregation ist:

Der Fluß der Atome der Sorte  $i$ , ( $J_i$ ) durch eine Referenzebene  $x = b$  ist gegeben durch:

$$J_i = -D \left[ \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]_{x=b} \quad (2.33)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Konzentration  $c_i$  der Atomsorte  $i$ . Durch die Integration des zweiten Fickschen Gesetzes:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.34)$$

mit geeigneten Randbedingungen erhält man die zeitabhängige Oberflächenkonzentration  $c^S(t)$ . Die einfachste Lösung ergibt sich für den halb-unendlichen Festkörper /99/:

$$c_i^S = c_i^B \left( 1 + \frac{2}{d} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right) \quad (2.35)$$

mit dem mittleren Atomabstand  $d$ .

Die Problematik dieser Beschreibung liegt jedoch in der Tatsache, daß die Segregation eine sogenannte "bergauf"-Diffusion darstellt, also den Konzentrationsgradienten erhöht, anstatt ihn, wie dies im Diffusionsprozeß der Fall ist, zu erniedrigen bzw. ganz auszugleichen. Deshalb wurde von J. du Plessis und Mitarb. /102/ eine Kinetik der Segregation entwickelt, die auf der Idee von L.S. Darken /103/ basiert, wonach im Gegensatz zu oben die treibende Kraft für den Diffusionsprozeß nun der Gradient des chemischen Potentials ist, den es auszugleichen gilt. Eine phänomenologische Gleichung von P.G. Shewmon /104/ beschreibt den Segregationsstrom der Atomsorte A mit Hilfe des chemischen Potentials:

$$J_A = -M_A c_A^B \left[ \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right]_{x=b} \quad (2.36)$$

wobei mit  $M_A$  die Mobilität der Komponente A eingeführt wird.

Für ideale und stark verdünnte Lösungen existiert ein einfacher Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante  $D_A$  und der Mobilität  $M_A$  /102/:

$$D_A = M_A R T \quad (2.37)$$

Das chemische Potential wird im allgemeinen durch Verunreinigungen an der Oberfläche geändert. Damit wird jedoch auch das Segregationsverhalten beeinflusst, was von mehreren Autoren experimentell bestätigt werden konnte: So wird in einer Cu-Ni-Legierung die Segregation von Nickel durch die Adsorption von Wasserstoff verstärkt /87,105/; chemische Effekte können jedoch das Segregationsverhalten auch umkehren: Bei Adsorption von Sauerstoff segregiert Nickel anstelle von Palladium in einer Ni<sub>5</sub>Pd-Legierung an die Oberfläche /106/. Ebenso kann die Segregation durch die Adsorption von Sauerstoff erst hervorgerufen werden, wie dies an einer Cu-Zn-Legierung von F. Lovey und Mitarb. /107/ und von J. Ferron und Mitarb. /74/ gezeigt worden ist.

Wie bereits oben erwähnt, sind für die strahlungsinduzierte Segregation durch Bestrahlung im Festkörper erzeugte Fehlstellen, d.h. Leerstellen oder Zwischengitterplätze, verantwortlich, die bei ausreichend hohen Temperaturen (im allgemeinen zwischen 0.2 und 0.6 der Schmelztemperatur (K) der Legierung) beweglich werden. Diese Fehlstellen heilen, abgesehen von zufälligen Rekombinationen, durch Diffusion in entferntere Senken aus. Der Fluß der Fehlstellen ist jedoch immer mit einem Fluß von Atomen gekoppelt. Die bevorzugte Kopplung einer Atomspezies einer Legierung an die Fehlstellendiffusion kann auch in einem anfänglich homogenen Material zu einem Konzentrationsgradienten führen. Die stärkste Entmischung in einer Zweikomponentenlegierung wird dadurch erreicht, daß z.B. die A-Atome ausschließlich an Zwischengitterplätze und die B-Atome ausschließlich an Leerstellen gebunden sind, weil die beiden Atomflüsse entgegengesetzte Richtungen haben /10,27/. Ein Modell für die strahlungsinduzierte Segregation wurde von H. Wiedersich und Mitarb. /108/ für konzentrierte Lösungen

und von R.A. Johnson und Mitarb. /109/ für verdünnte Lösungen entwickelt.

#### 2.2.2.1 Einfluß der Segregation und Zerstäubung auf die Zusammensetzung der Oberfläche

Zwei Beobachtungen veranlaßten R. Kelly /9,59,75,110/, den Effekt der Segregation für die Beschreibung der Oberflächenzusammensetzung bei Ionenbeschuß hinzuzunehmen: Zum einen zeigen die AES- und ISS-Messungen bei der Zerstäubung von Ag-Au- und Cu-Ni-Legierungen zum Teil sich widersprechende Ergebnisse /85,86/ und zum anderen kann die Zusammensetzung der Oberfläche zwar qualitativ, in den meisten Fällen jedoch nicht quantitativ beschrieben werden, wenn man nur die Unterschiede in der Masse und der Bindungsenergie zugrunde legt.

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, zeigen die meisten Legierungen die Gibbssche Segregation einer Komponente in der obersten Atomlage. Der Beschuß solcher Proben führt im wesentlichen zur Zerstäubung dieser segregierten Schicht, da die zerstäubten Atome hauptsächlich aus den obersten Schichten stammen /56-58/. Die Gibbssche Segregation versucht nun diesen Verlust wieder auszugleichen, was zu einer Verarmung der segregierenden Komponente in den unter der Oberfläche liegenden Schichten führt. Im Gleichgewichtszustand erhält man dann nach den Vorstellungen von R. Kelly /59,75/ ein charakteristisches Tiefenprofil mit einer erhöhten Konzentration des segregierenden Elements in der äußersten Atomlage und seiner Abreicherung in den darunterliegenden Schichten (s. auch Abb. 2.12). Diese Abreicherung schwächt sich in der Tiefe immer mehr ab, bis die ungestörte Zusammensetzung des Festkörpers erreicht ist.

Die Zusammensetzung der obersten Atomlage hängt von der Dicke der segregierten Schicht und von der Austrittstiefe der zerstäubten Atome ab /48/. Die Abhängigkeit ist schematisch in Abbildung 2.12 gezeigt. Liegt die Austrittstiefe innerhalb der segregierten Schicht, so entspricht die Oberflächenzusammensetzung im Gleichgewichtszustand



nach Gl. 2.22 der Zusammensetzung im Volumen. Ist die Tiefe der zerstäubten Atome größer als die Dicke der segregierten Schicht, so muß die Zusammensetzung der segregierten Schicht eine Anreicherung des segregierenden Elements, bezogen auf das Volumen, zeigen, damit die Bedingung 2.22 erfüllt bleibt.

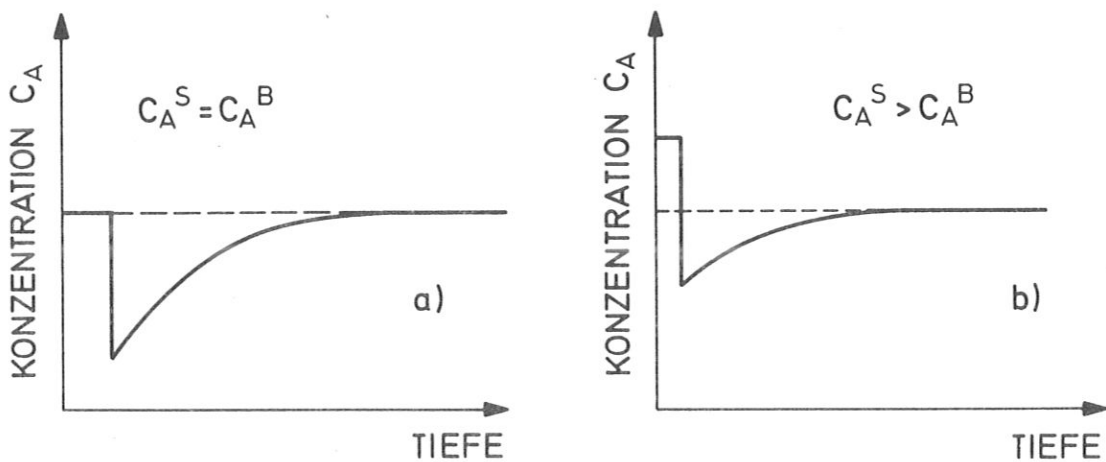


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Oberflächenzusammensetzung und des Tiefenprofils einer homogenen AB-Legierung (Segregation von A) im Gleichgewichtszustand, wobei die Austrittstiefe der zerstäubten Atome im Fall a) noch innerhalb und im Fall b) außerhalb der segregierten Schicht liegt.

Im Gegensatz zur Diskussion von R. Kelly /59/ benötigt man nach P. Sigmund /48/ die präferentielle Zerstäubung nicht, um das in Abbildung 2.12 gezeigte Tiefenprofil aufzubauen. Die in Abb. 2.12b gezeigte Abweichung der Oberflächenzusammensetzung von der im Volumen kann also sowohl von der größeren Austrittstiefe der zerstäubten Atome, bezogen auf die Dicke der segregierten Schicht, als auch von einer Überlagerung der Segregation mit der präferentiellen Zerstäubung herrühren.

#### 2.2.2.2 Bisherige Untersuchungen an Cu-Li-Legierungen

Eines der wesentlichen Probleme der Fusionsforschung ist der Energieverlust im Plasma durch die Strahlung von Plasmaverunreinigungen. Diese Strahlungsverluste steigen enorm mit der Ordnungszahl  $Z$  der Verunreinigungen, die über Erosionsprozesse von Wänden und Limitern ins Plasma gelangen /16/. So liegt es nahe, das leichteste der festen Elemente, nämlich Lithium, als Wandmaterial zu benutzen. Leider zeigt es jedoch andere für die Fusion unerwünschte Eigenschaften, wie niedriger Schmelzpunkt ( $180^{\circ}\text{C}$ ) und geringe mechanische Stabilität. Deshalb wurde von D.M. Gruen und Mitarb. /111,112/ der Vorschlag gemacht, in einer Kupfer-Lithium-Legierung die positiven Eigenschaften von Kupfer, hohe thermische Leitfähigkeit und geringe induzierte Radioaktivität /113/ mit denen von Lithium zu verbinden: Auf Grund des im vorigen Abschnitt beschriebenen Segregationsprozesses erhofften sie sich eine schützende Lithiumschicht an der Oberfläche, die zu einer Verringerung der unerwünschten Kupferzerstäubungsausbeute gegenüber dem reinen Metall führen sollte.

In diesem Zusammenhang waren deshalb drei wesentliche Fragen zu beantworten: erstens die nach der Segregation von Lithium, zweitens die nach der Reduzierung der Kupferzerstäubungsausbeute bei Lithiumbedeckung und drittens die nach den Bedingungen zur Erhaltung der Segregationsschicht, bzw. zum Aufbau einer Lithiumschicht durch Wiederbedeckung mit zerstäubten Lithiumionen unter Plasmabeschuß.

Nach dem Miedema-Modell /95,96/ zeigt eine Kupfer-Lithium-Legierung die Segregation von Lithium in der ersten Schicht /114,115/. Die Oberflächenkonzentration von Lithium nimmt gemäß Gl. 2.32 mit steigender Temperatur und mit fallender Konzentration von Lithium im Volumen ab, wie dies in der Abbildung 2.13 veranschaulicht ist.

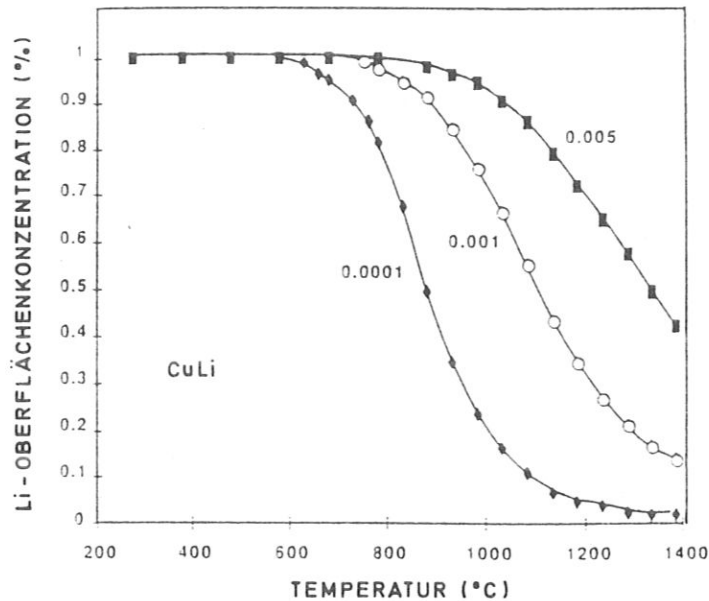


Abb. 2.13: Die Abhängigkeit der Lithiumkonzentration in der obersten Lage von der Temperatur und der Lithiumkonzentration im Volumen. Die Werte des thermischen Gleichgewichts sind nach Gleichung 2.32 unter Verwendung des Miedema-Modells von A.R. Krauss und Mitarb. /115/ berechnet worden.

Die Segregation von Lithium konnte mit Hilfe verschiedener Meßmethoden experimentell nachgewiesen werden /33,114-117/. Über die Temperaturabhängigkeit gibt es jedoch von derselben Autorengruppe widersprüchliche Messungen. Einmal wird der Anstieg der Lithiumoberflächenkonzentration mit zunehmender Temperatur sowohl mit Hilfe der zerstäubten Sekundärionen /114,116/ als auch mit Hilfe der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) /116/ gemessen. Andererseits wird an derselben Kupfer-Lithium-Legierung (2.6 at% Lithium) ebenfalls mit AES eine Abnahme, bestenfalls ein Gleichbleiben der Konzentration von Lithium an der Oberfläche gemessen /33/.

Für die Fusionsforschung wichtiger ist die Frage nach der Erhaltung der Lithiumbedeckung unter Beschußbedingungen. Die Konzentration von Lithium an der Oberfläche wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen dem Verlust von Lithium durch den Zerstäubungsprozeß und dem Nachlieferungsprozeß durch die Gibbssche bzw. strahlungsinduzierte Segregation, durch evtl. Wiederbedeckungsprozesse und durch das Zurückweichen der Oberfläche in das Volumen hinein /33,116-118/. Dementsprechend hängt die Oberflächenzusammensetzung neben anderen Parametern von der Stromdichte und der Temperatur ab /33,116-118/. Eine ausführlichere Darstellung dieser Zusammenhänge findet sich im Rahmen der Diskussion der Meßergebnisse dieser Arbeit (s. Abschnitt 6.2.2.1).

Nach den Messungen von A.R. Krauss und Mitarb. /33/ sinkt bei Ionenbeschuß die Konzentration von Lithium an der Oberfläche. Dieser Abreicherung bei Argonbeschuß kann durch Erhöhung der Temperatur entgegengewirkt werden, da mit der Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der Nachlieferungsprozeß von Lithium (s. Gl. 2.33 und 2.35) beschleunigt wird. Überhalb einer kritischen Temperatur ( $290^{\circ}\text{C}$ ) kann die Lithiumkonzentration für Beschuß sogar noch erhöht werden. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration und Temperatur unter Argonbeschuß ist im folgenden Bild dargestellt:

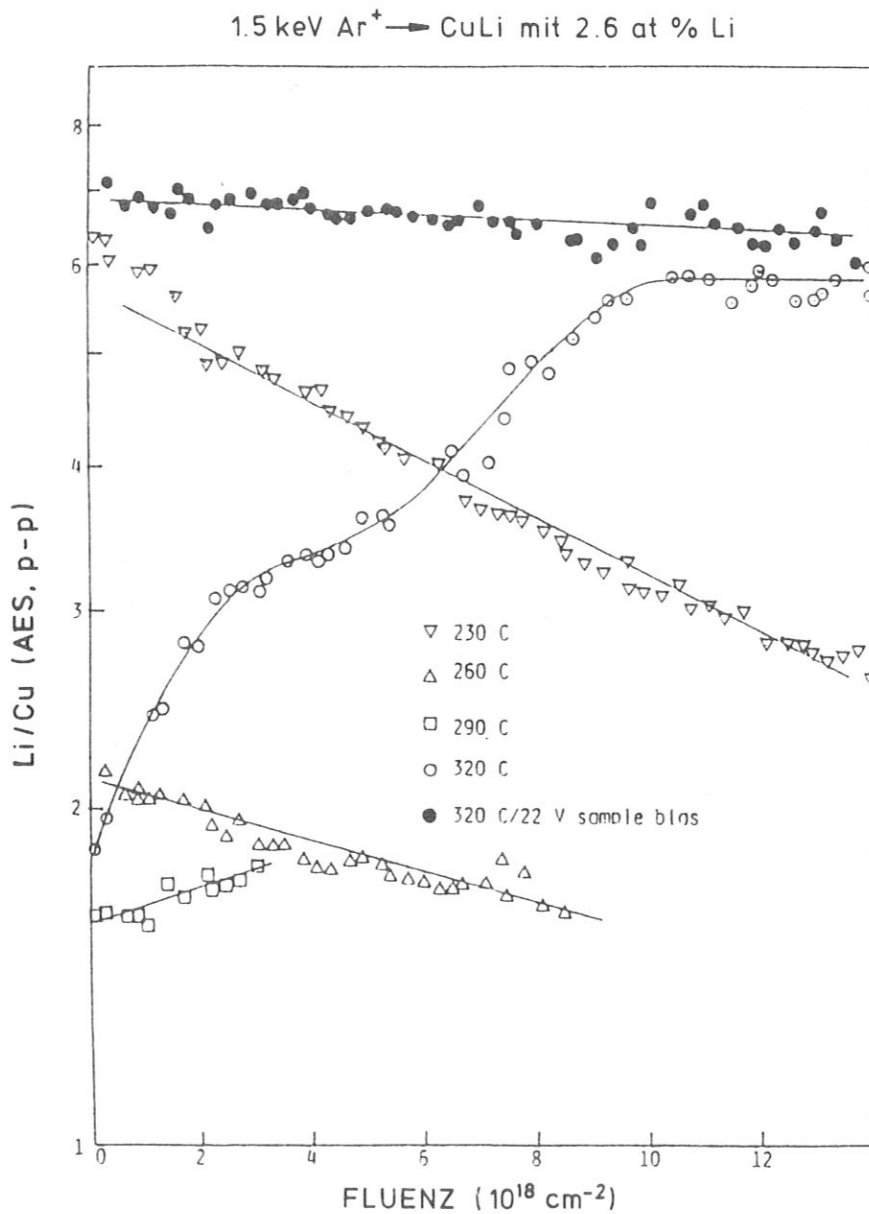


Abb. 2.14: Die Oberflächenszusammensetzung Li/Cu (s. Abb. 2.6) als Funktion der Argon-Fluenz mit der Temperatur als Parameter /33/.

Beim Beschuß der Probe mit Heliumionen kann jedoch keine Erhöhung der Oberflächenkonzentration von Lithium bei  $290^{\circ}\text{C}$  festgestellt werden /115,119/. Sie sinkt noch unterhalb des Wertes für das ungeheizte und unbeschossene Target. Wie in der nachstehenden Abbildung zu sehen ist, steigt mit dem Einschalten der Probenheizung, das durch einen Pfeil markiert ist, das Verhältnis der beiden Augersignale von Lithium und Kupfer, um dann nach Erreichen eines Maximums unterhalb des Ausgangswertes zu sinken.

Dieses, dem Argonbeschuß entgegengesetzte Verhalten wird von den Autoren /119/ mit der präferentiellen Zerstäubung zu erklären versucht, wonach die leichtere der beiden Komponenten, in diesem Fall Lithium, bevorzugt abgetragen wird.

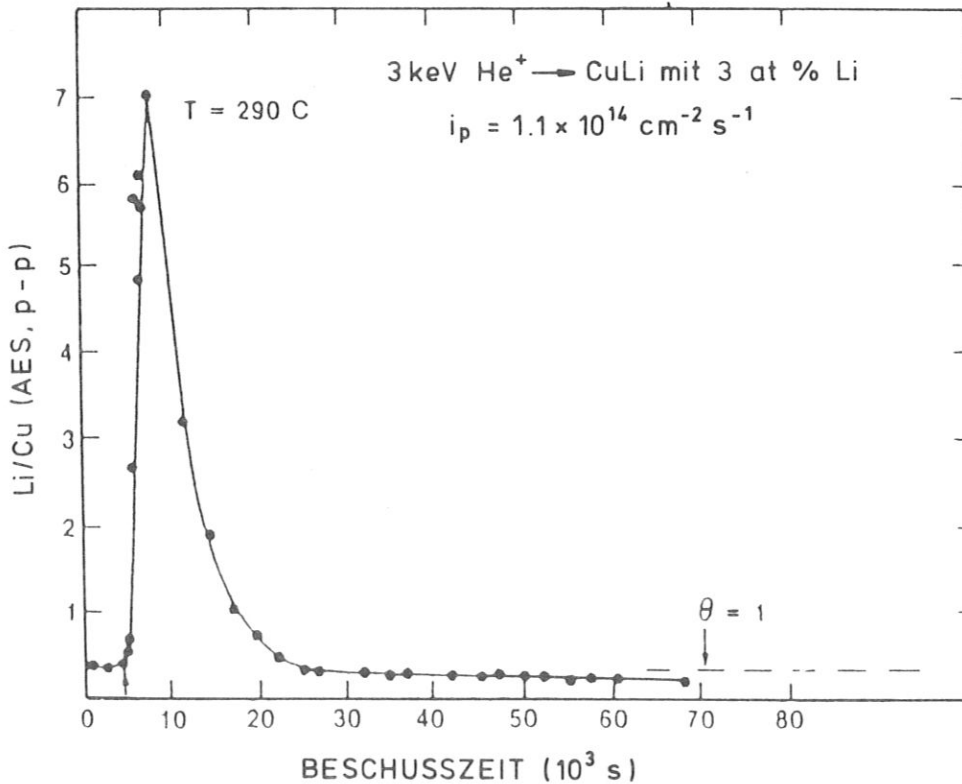


Abb. 2.15: Oberflächenzusammensetzung Li/Cu (s. Abb. 2.6) als Funktion der Beschusszeit mit 3 keV He<sup>+</sup>. Die gestrichelte Linie stellt das erwartete Verhältnis für eine Monolagenbedeckung von Lithium dar. Der Pfeil markiert das Einschalten der Probenheizung /119/.

In einer späteren Veröffentlichung /115/ schränken die Autoren diese Vermutung jedoch mit der Begründung ein, daß die Zeiten, die benötigt werden, um in den Gleichgewichtszustand zu gelangen, für einen einfachen präferentiellen Zerstäubungseffekt zu hoch sind. Da die AES-Daten einen Mittelwert über die Zusammensetzung der ersten 2-3 Atomlagen liefern, kann man unter Zugrundelegung eines entsprechenden Tiefenprofils die Daten korrigieren, so daß man auf eine Lithiumbedeckung zwischen 20% - 60% einer Monolage kommt /115/.

Nach den Messungen von A.R. Krauss und Mitarb. /33,115,117,119/ bleibt die Lithiumbedeckung durch das Anlegen einer negativen Probenpotentialspannung unter Ionenbeschuß erhalten. Als Ursache dafür sehen die Autoren die Rückkehr der zumeist positiv geladenen zerstäubten Lithiumatome zur negativ geladenen Probenoberfläche. Bei der Untersuchung der Ladungszustände der zerstäubten Lithiumatome erhalten H.J. Barth und Mitarb. /120/ ein ganz anderes Ergebnis: In dem für die Fusionsmaschinen interessanten Temperaturbereich wird Lithium hauptsächlich im neutralen Ladungszustand zerstäubt. Außerdem scheint sich auch das Energiespektrum der positiv geladenen zerstäubten Lithiumatome durch das Anlegen einer mit den Messungen von A.R. Krauss und Mitarb. /115/ vergleichbaren Spannung nicht zu ändern. Dies wird durch die relativ zur angelegten Spannung hohe Energie der Lithiumionen erklärt.

Für die Fusionsforschung wesentlich ist jedoch letztlich die erhoffte Reduzierung der Zerstäubungsausbeuten von Kupfer durch die schützende Lithiumschicht. Computersimulationsrechnungen, denen verschiedene modifizierte Versionen des TRIM Computer Codes /121/ zugrundegelegt wurden, zeigen eine Erniedrigung der Kupferzerstäubungsausbeuten mit zunehmender Lithiumschichtdicke auf einem reinen Kupfersubstrat /114,122-124/.

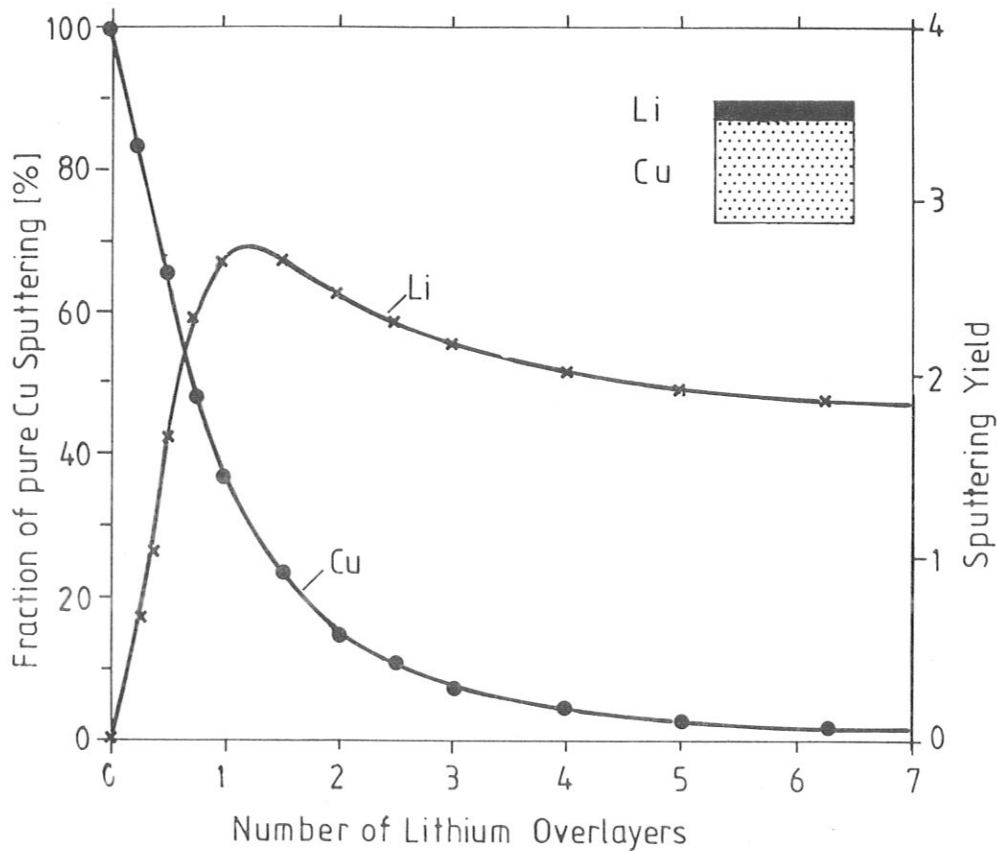


Abb. 2.16: TRIDYN Modellrechnungen für eine dünne Lithiumschicht auf einem reinen Kupfersubstrat bei Beschuß mit 6 keV Argon. Die partiellen Zerstäubungsausbeuten von Kupfer und Lithium, die sowohl auf die Zerstäubungsausbeute des reinen Kupfer normiert als auch absolut aufgetragen sind, sind als Funktion der Lithiumschichtdicke dargestellt /124/.

Die Untersuchung von Kupfer-Lithium-Legierungen ergibt eine gegenüber dem reinen Kupfer erniedrigte Zerstäubungsausbeute /114,115,120,125/. Die Messungen über ihre Abhängigkeit von der Lithiumbedeckung bzw. von der Temperatur führen jedoch zu widersprüchlichen Ergebnissen: A.R. Krauss und Mitarb. /114/ sehen in der Abnahme der zerstäubten positiv geladenen Kupferatome mit zunehmender Lithiumschichtdicke eine Bestätigung der Simulationsrechnung. Nach den Messungen von H.J. Barth und Mitarb. /120/ sinkt zwar der Anteil der neutralen und



positiv geladenen Kupferatome mit zunehmender Temperatur und daraus abgeleiteter zunehmender Lithiumbedeckung, dafür steigt jedoch der Anteil der negativ geladenen Teilchen, so daß die Gesamtzerstäubungsausbeute unabhängig von der Lithiumbedeckung ist und so über einen weiten Temperaturbereich hinweg nahezu konstant bleibt. Dies konnte auch von J. Bohdanský und Mitarb. /125/ mit Hilfe von Auffängerfolien bei der Zerstäubung mit Deuteriumionen nachgewiesen werden.

Motivation und Ziel dieser Arbeit sind es, einerseits einen Beitrag für die Klärung der Interpretation der Meßergebnisse zu liefern. Mit der Anwendung der Ionenstreuung, der einzigen verfügbaren Methode zur Untersuchung der Massenverteilung der obersten Atomlage, die bereits in diesem Zusammenhang vorgeschlagen /115/ und bei der Messung von Segregationsprozessen erfolgreich angewendet wurde /97/, erhoffte man sich eine Antwort auf die Frage nach der Segregation und ihrer Temperaturabhängigkeit, ebenso wie auf die Frage nach dem unterschiedlichen Verhalten der Oberfläche bei Helium- und Argonbeschuß. Andererseits stellt die Kupfer-Lithium-Legierung eine geeignete Probe für die Untersuchung des Modells von R. Kelly /59/ dar, da sie bereits bei Raumtemperatur die Segregation von Lithium zeigt /116/. Deshalb wurden verschiedene Kupfer-Lithium-Legierungen mit 1 keV Helium- und 1 keV Argonionen jeweils unter  $\psi = 60^\circ$  bzw.  $\psi = 30^\circ$  bei Raumtemperatur beschossen und ihr Segregationsverhalten bei Raum- und erhöhter Temperatur gemessen. Mit den Messungen bei Raumtemperatur beabsichtigten wir den Ausschluß von zusätzlichen Temperatureffekten. Außerdem erhoffte man sich eine experimentelle Überprüfung der Aussagen von A.R. Krauss und Mitarb. /126/ die unter Hinzunahme von präferentieller Zerstäubung, Kaskadenmischung, strahlungsverstärkte Diffusion und strahlungsinduzierte Segregation nach dem von N.Q. Lam und Mitarb. /127,128/ entwickelten Modell zu einem ganz anderen Tiefenprofil gelangten als R. Kelly /59/. Wie in der folgenden Abbildung dargestellt, zeigt sich bis zu einer Tiefe von 10 nm - 20 nm eine Lithiumanreicherung, die nur knapp unterhalb der Oberfläche einen starken Einbruch erfährt.

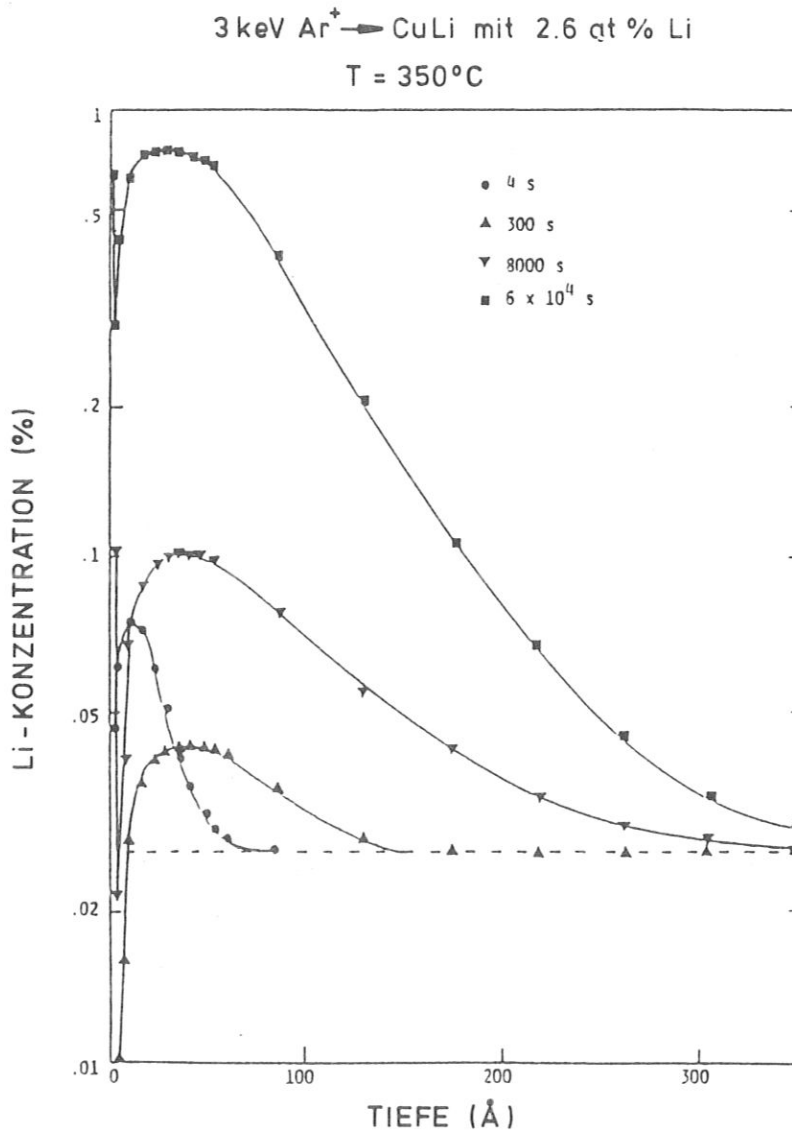


Abb. 2.17: Berechnetes Konzentrationsprofil als Funktion der Zeit bei dem Beschuß einer Kupfer-Lithium-Legierung mit 2.6% Lithium mit 3 keV Argon /126/.

Der Vergleich von Oberflächenmeßmethoden mit unterschiedlichen Informationstiefen, wie diese bei der Ionenstreuung und der Auger-Elektronen-Spektroskopie mit verschiedenen Energien gegeben ist, stellt eine Möglichkeit zur Rekonstruktion von Tiefenprofilen dar.

### 3. NACHWEISMETHODEN

#### 3.1. Grundlagen der Ionenstreuung

Die Streuung niederenergetischer Ionen, kurz LEIS (Low Energy Ion Scattering) oder ISS (Ion Scattering Spectroscopy) genannt, ist ein hervorragendes Instrument, um die Zusammensetzung der Oberfläche und bei geordneten Festkörpern deren Struktur zu bestimmen. Sie ist, mit der Auswahl geeigneter Parameter, die beste verfügbare Meßmethode, die so oberflächenempfindlich ist, daß sich damit die oberste Atomlage untersuchen läßt /51-53/. Im folgenden Abschnitt soll nun die Methode näher erläutert und ihre Oberflächenempfindlichkeit diskutiert werden.

##### 3.1.1. Kinematik der Ionenstreuung

Die Wechselwirkung eines niederenergetischen Ions (die Energien liegen dabei zwischen 100 eV und 5 keV) mit einer Festkörperoberfläche läßt sich gut im Rahmen eines Zweierstoßmodells beschreiben. In diesem Modell "sieht" das Ion jeweils nur ein einziges Probenatom, an welchem es wie an einem freien Massenpunkt gestreut wird. Diese Annahme ist deshalb gerechtfertigt, da die typischen Zeiten für diese Ion-Atom-Wechselwirkung (ca.  $10^{-15}$  s) sehr kurz im Vergleich zu denen für Gitterschwingungen (ca.  $10^{-13}$  s) und die typischen Stoßparameter in diesem Parameterbereich von  $p = 0.01$  nm (s. Abschnitt 3.1.2) klein gegenüber dem Gitterabstand sind. Außerdem kann die Streuung mit Hilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden, da die quantenmechanischen Effekte wegen der geringen de Broglie-Wellenlänge vernachlässigt werden können.

Aus dem Impuls- und Energiesatz /129/ erhält man für die Energie des Ions der Masse  $M_p$  nach dem elastischen Stoß mit einem ruhenden Probenatom der Masse  $M_T$  folgende Beziehung:

$$E_{P,1} = K^2(\vartheta, A) E_{P,0} \quad (3.1)$$

Die Energie des Ions nach dem Stoß ( $E_{p,1}$ ) ist der Energie des Ions vor dem Stoß ( $E_{p,0}$ ), der sogenannten Primärenergie, proportional, wobei der kinematische Faktor  $K$  nur vom Streuwinkel  $\vartheta$  und vom Massenverhältnis  $A = M_T/M_p$  abhängt:

$$K = \frac{\cos \vartheta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \vartheta}}{1 + A} \quad (3.2)$$

Das positive Vorzeichen gilt für  $A > 1$ , beide Vorzeichen für  $A < 1$ .

Auf das Targetatom wird die Energie

$$E_T = \gamma \cos^2 \vartheta E_{P,0} \quad (3.3)$$

übertragen (siehe dazu Gl. 2.13) und kann als sogenanntes Rückstoßteilchen ebenfalls ein Streusignal auslösen.

Zur Veranschaulichung ist die Streugeometrie schematisch im folgenden Bild dargestellt:

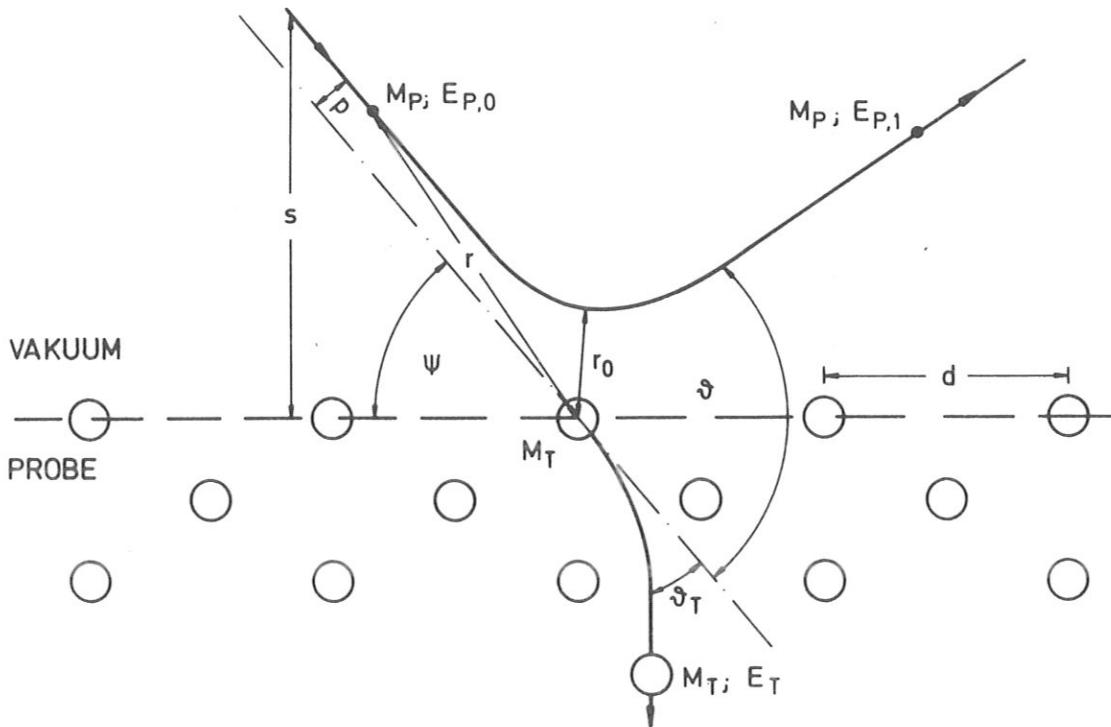


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Streuung eines Ions an einem Oberflächenatom.

Das Energiespektrum der gestreuten Ionen gibt nun bei fester Primärenergie und festgehaltenem Streuwinkel  $\vartheta$  Auskunft über die an der Oberfläche vorhandenen Probenatome, da ihre Energie nach den Gl. (3.1) und (3.2) nur noch vom Massenverhältnis der beiden Stoßpartner abhängt.

Als Beispiel dafür ist in der nächsten Abbildung 3.2 die Streuung von 0.5 bzw. 1 keV Heliumionen unter einem Einfallswinkel von  $\psi = 70^\circ$  und einem Streuwinkel von  $\vartheta = 140^\circ$  an Tantaloxid und an Kupfer-Lithium gezeigt. Das Spektrum für Tantaloxid ist bei einer starken Tantalanganreicherung und das Spektrum für Kupfer-Lithium bei einer starken Lithiumanreicherung in der Oberfläche aufgenommen.

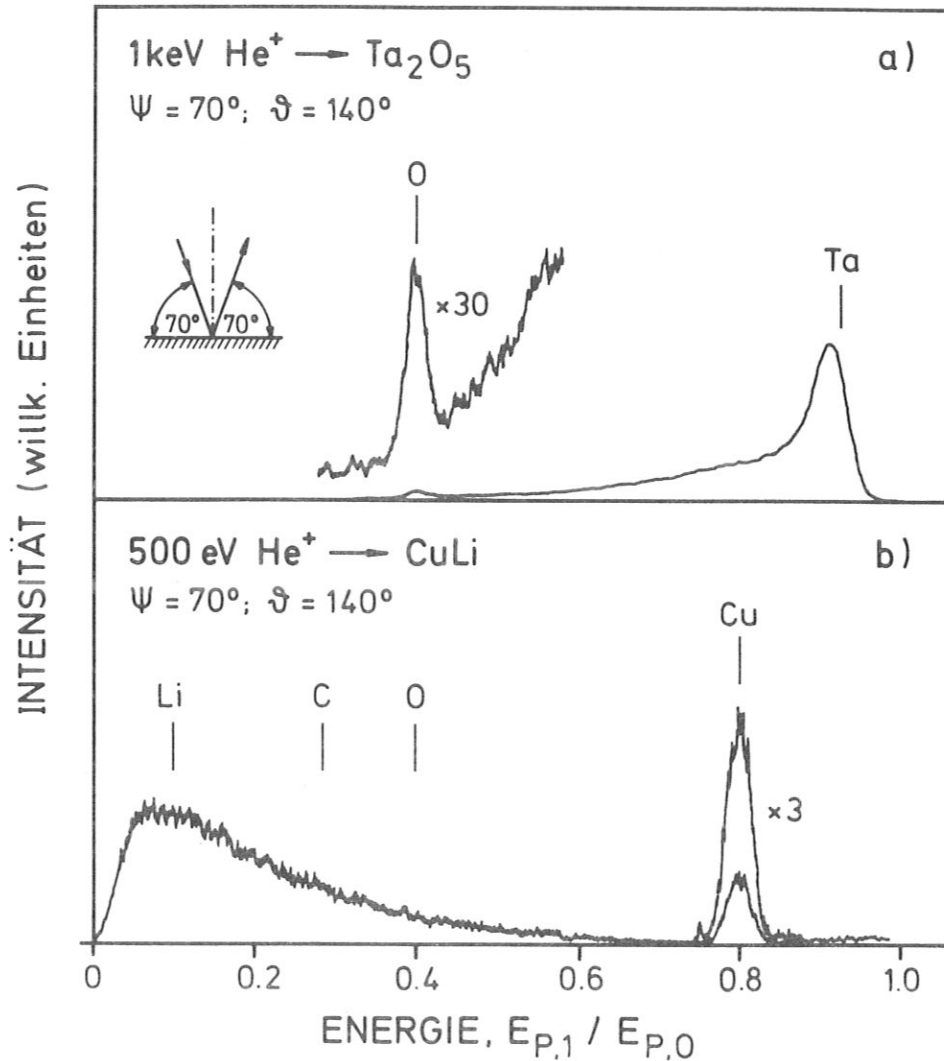


Abb. 3.2: Streuung von a) 1 keV He<sup>+</sup>-Ionen an Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und von b) 500 eV He<sup>+</sup>-Ionen an CuLi: Die Streuintensität ist in Abhängigkeit der relativen Energie  $E_{p,1}/E_{p,0}$  aufgetragen. Der Einfallswinkel beträgt  $\Psi = 70^\circ$  relativ zur Oberfläche und der Streuwinkel  $\vartheta = 140^\circ$ . Die senkrechten Striche kennzeichnen die nach Gl. 3.1 und Gl. 3.2 berechnete Energielage der jeweiligen Elemente.

Wie an Abb. 3.2. zu sehen ist, beschreibt die Gleichung 3.1 die charakteristischen Streumaxima ziemlich gut. Die Gültigkeit des Modells für die Einfachstreuung ist von anderen Autoren bereits mehrfach bestätigt worden /51-53,130,131/.

Das Modell stößt an die Grenzen seiner Gültigkeit, sobald der kürzeste Abstand der beiden Stoßpartner ( $r_0$ ) ungefähr gleich dem Abstand  $d$  der Oberflächenatome ist (s. dazu auch Abb. 3.1.). Dies ist vor allem bei sehr flachem Einfallswinkel ( $\simeq 1^\circ$ ) gegeben /132/. Nun kann das Ion nicht mehr das einzelne Atom an der Oberfläche auflösen, da die Ion-Atomwechselwirkung immer mehr von den weitreichenden abgeschirmten Coulombpotentialen bestimmt wird /133/.

### 3.1.2. Oberflächenempfindlichkeit

Die Oberflächenempfindlichkeit von ISS beruht zum einen auf dem Wirkungsquerschnitt und zum anderen auf der Neutralisation der Ionen beim Eindringen in den Festkörper.

#### 3.1.2.1. Wirkungsquerschnitt

Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma / d\Omega$  hängt von der Primärenergie, dem Streuwinkel und den Kernladungszahlen der beiden Stoßpartner ab.

$d\sigma / d\Omega (E_{p,0}, \vartheta, Z_T, Z_p)$  berechnet sich aus dem Stoßparameter  $p$  (siehe Abb. 3.1.) /134/:

$$\frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} = \frac{p}{\sin \vartheta} \left| \frac{dp}{d\vartheta} \right| \quad (3.4)$$

mit dem Raumwinkel  $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$

Für die Auswertung des Wirkungsquerschnittes ist es notwendig, eine Beziehung zwischen dem Streuwinkel  $\vartheta$  und dem Stoßparameter  $p$  herzustellen. Der Einfachheit halber geht man nun vom Laborsystem ins Schwerpunktsystem über. Die Beziehung zwischen dem Streuwinkel im Schwerpunktsystem  $\vartheta_{ss}$  und dem Stoßparameter  $p$  ist über das sogenannte Streuintegral gegeben /129/

$$\vartheta_{SS} = \pi - 2p \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E_{SS}}}} \quad (3.5)$$

mit dem minimalen Abstand  $r_0$  zwischen Projektil und Targetatom, dem zentralen Wechselwirkungspotential  $V(r)$  und der Energie des Projektils im Schwerpunktsystem  $E_{SS}$ :

$$E_{SS} = \frac{A}{1+A} E_{P,0} \quad (3.6)$$

(Eine ausführliche Beschreibung findet der Leser im Literaturzitat /134/.)

In das Streuintegral (Gl. 3.5) fließt als wesentliche Größe das Zentralpotential  $V(r)$  ein, das die Ion-Atomwechselwirkung beschreibt. Dafür verwendet man in dem interessierenden Energiebereich ein abgeschirmtes Coulombpotential:

$$V(r) = \frac{Z_T Z_P e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.7)$$

mit der Abschirmfunktion  $\phi(r/a)$ , wobei mit  $r$  der Abstand der beiden Atomkerne und mit  $a$  die Abschirmlänge bezeichnet wird. Legt man das Thomas-Fermi-Modell zugrunde, das auf der Vorstellung der Abschirmung der Kernladungen durch die umgebenden Elektronen beruht, so erhält man unter Verwendung der Näherung von Molière /135/ das Thomas-Fermi-Molière Potential,

$$\phi_{TFM}(x) = 0.35 e^{-0.3x} + 0.55 e^{-1.2x} + 0.10 e^{-6.0x}; \quad x = \frac{r}{a} \quad (3.8)$$

mit der nach Firsov /136/ berechneten Abschirmlänge



$$a_F = \frac{0.4685 \text{ \AA}}{(\sqrt{Z_T} + \sqrt{Z_P})^{\frac{2}{3}}} \quad (3.9)$$

das sich bereits in zahlreichen Arbeiten bewährt hat /137,138/. Ein Vergleich mit der Leistungsfähigkeit anderer Potentialansätze wie z.B. der Ziegler-Biersack-Littmark Funktion /139/ zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine wesentlichen Unterschiede /140/.

Der nun so aus dem Thomas-Fermi-Molière Potential berechnete differentielle Wirkungsquerschnitt ist von der Größenordnung von  $10^{-22} \text{ m}^2/\text{sr}$  (siehe dazu die Abbildungen 6. und 7. in /53/). Dies ist der Grund für die extreme Oberflächenempfindlichkeit der niederenergetischen Ionenstreuung, da nur sehr wenig Ionen in den Festkörper eindringen können, ohne gestreut zu werden. Wie im nächsten Abschnitt zu lesen ist, werden die eindringenden Ionen, die die Information aus tieferen Lagen erhalten, wegen ihrer hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit vom Ionennachweis ausgeschlossen und tragen deshalb nicht mehr zum Streusignal bei.

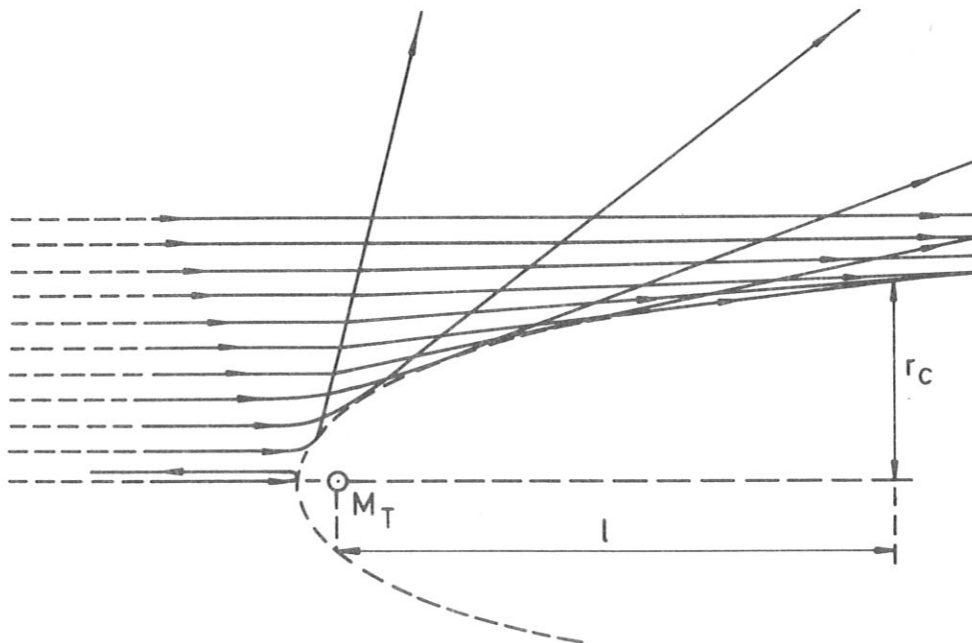


Abb. 3.3: Entstehung des Schattenkegels aus der Streuung von Ionen mit verschiedenen Stoßparametern /131/.

Ein anschaulicheres Bild der sogenannten Abschattung der unteren Atomlagen durch die oberste liefert das Konzept des Schattenkegels /131/. Wie in Abbildung 3.3. zu sehen ist, entsteht durch das abstoßende Potential bei der Streuung der Ionen mit unterschiedlichen Stoßparametern ein kegelförmiger Raum hinter dem streuenden Atom, in den kein Ion eindringen kann. Damit sind alle in diesem ionenfreien Raum befindlichen Targetatome für die Ionen unsichtbar. Sehr hilfreich ist dieses Konzept für die Oberflächenstrukturanalyse für Streuwinkel in der Nähe von  $180^\circ$ , d.h. für sehr kleine Stoßparameter  $p \simeq 0$  /141/.

#### 3.1.2.2. Neutralisation

Neben der nuklearen gibt es noch die elektronische Wechselwirkung /142/ zwischen Ion und Probenatom, die zum einen inelastische Energieverluste (s. auch Abschnitte 2.1.2 und 3.3.1) /143/ verursacht und die zum anderen Ladungsaustauschprozesse, speziell die Neutralisation, bewirkt. Entsprechend den Vorschlägen von H.D. Hagstrum /144/ unterscheidet man entsprechend der Ionisationsenergie hauptsächlich zwischen zwei Neutralisationsmechanismen, nämlich der Augerneutralisation, die in der Regel für Edelgasione, und der Resonanzneutralisation, die in der Regel für Alkaliionen gilt.

Bei der Augerneutralisation wird der weit unterhalb der Fermienergie liegende Grundzustand des Projektils durch ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalls aufgefüllt. Ist die effektive Ionisationsenergie, die bei der Neutralisation frei wird, größer als die Austrittsarbeit  $\phi$ , so kann die beim Ionisationsprozeß gewonnene Energie an ein sogenanntes Augerelektron (mehr darüber s. Abschnitt 3.2.) abgegeben werden, das den Festkörper verläßt. Die Bedingung für den Augerübergang erfüllen nun die Edelgasione, da ihr Grundzustand genügend tief

unterhalb der Fermienergie liegt. Ähnlich wie bei der Resonanzneutralisation können auch bei der Augerneutralisation zusätzliche Reionisationsprozesse stattfinden /145-148/.

Befinden sich nun leere Ionenniveaus im Bereich der Leitungsbandelektronen, so können diese Niveaus durch Tunneln der Elektronen aufgefüllt werden. Da der umgekehrte Prozeß ebenfalls möglich ist, spricht man hier von Resonanzneutralisation bzw. Resonanzionisation. Entsprechend ihrer niedrigen Ionisationsenergie ist dies für Alkaliionen der Fall.

Die unterschiedlichen Neutralisationsmechanismen bedingen den großen Unterschied in der Überlebenwahrscheinlichkeit, die für Edelgasionen je nach Streukonfiguration, Primärenergie und Stoßpartner zwischen 1% und 10% und für Alkaliionen zwischen 60% und 100% beträgt /53,133/.

Obwohl sehr viel experimentelle /149-152/ und theoretische Arbeiten /153-156/ über die Neutralisation durchgeführt worden sind, liegt bis heute noch keine umfassende Theorie vor, die eine quantitative Analyse der Oberfläche ermöglichen würde (s. auch Abschnitt 3.1.3.). Eine zusätzliche Schwierigkeit in der Interpretation der Streusignale tritt durch die Reionisation der zuvor neutralisierten Projektilionen auf, die erst seit kurzem Gegenstand von Untersuchungen geworden ist /140,146-148/.

### 3.1.3. Streuintensität als Meßgröße und Auswahl der Meßparameter

Die eigentliche Meßgröße bei ISS ist die winkel- und energieaufgelöste Streuintensität. Die Zählrate  $I_i$  (Ionen/s), der an der Atomsorte  $i$  gestreuten Ionen, im maximalen Streusignal ist proportional dem Strom der Projektile  $I_p$ , der Flächendichte der Probenatome  $N_i$ , dem differentiellen Wirkungsquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_i$  (s. Abschnitt 3.1.2.1.) und der Überlebenswahrscheinlichkeit  $P_i$ . Die Proportionalitätskonstante ist bestimmt durch Apparategrößen, wie dem erfaßten Raumwinkel  $\Delta\Omega$ , der effektiven Transmission des Energiespektrometers

$T(E_{p,1})$  mit der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors und dem winkelabhängigen Bruchteil  $F(\psi, \vartheta)$  des Strahlflecks auf der Probe, der die Probe erreicht und der vom Spektrometer gesehen werden kann:

$$I_i = F(\psi, \vartheta) T(E_{P,1}) I_P N_i \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i (E_{P,0}, \vartheta) \Delta\Omega P_i(E_{P,0}, \psi, \vartheta) \quad (3.10)$$

Da die meisten dieser Größen nicht genau quantifiziert werden können, beschränkt man sich auf eine semi-quantitative Interpretation der Streuintensität  $I_i$ .

Der Faktor  $F(\psi, \vartheta)$  kann dann gleich eins gesetzt werden, wenn das Spektrometer eine größere Fläche auf der Probe "sieht" als vom Primärstrahl getroffen wird, was in der Regel der Fall ist (eine detaillierte Diskussion findet im Abschnitt 4.1.2 statt). Das bedeutet, daß die Analyse in Grenzen unabhängig vom Strahlprofil des Primärstrahls gemacht werden kann.

Für elektrostatische Analysatoren ist das "Energiefenster"  $\Delta E$  proportional zur Durchgangsenergie  $E_{p,1}$ , d.h.  $\Delta E/E_{p,1} = \text{const}$ . Die gemessene Streuintensität (s. Gl. 3.10) ergibt sich nun aus der Faltung der physikalischen Energieverteilung, die durch die Energieunschärfe des Primärstrahls und durch die Unschärfe des Energieverlustes bei der Streuung  $E_{p,1}$  ( $\Delta\vartheta$ ) hervorgerufen wird, mit der apparativen Unschärfe  $\Delta E(E_{p,1})$  des Spektrometers.

Da bei der verwendeten apparativen Anordnung die physikalische Energieverteilung ebenso wie die Spektrometerunschärfe proportional mit der Energie  $E_{p,1}$  bzw.  $E_{p,0}$  wächst, ist das Maximum der Streuintensität ein gutes Maß für die wahren Streuintensitäten. Ein Integral über die gemessenen Intensitätsverteilung müßte in diesem Fall nachträglich durch die Division von  $\Delta E$  korrigiert werden /133/.

Als ISS-Meßgröße wird deshalb in dieser Arbeit das Maximum der Streuintensität genommen, das entweder auf den Primärstrom  $I_p$  normiert

(evtl. zum Vergleich mit einem Standard) oder durch die Division mit dem Streusignal einer anderen Atomsorte von den apparativen Größen unabhängig gemacht wird.

Die Auswahl der Meßparameter ist ein Kompromiß zwischen verschiedenen wichtigen experimentellen Gesichtspunkten: Die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit der Edelgase bestimmt mit dem Wirkungsquerschnitt, der mit abnehmender Energie zunimmt, die geringe Informationstiefe von ISS. Die Auflösbarkeit der einzelnen Streumaxima und das Auftreten der in diesen Messungen unerwünschten Streusignale durch Rückstoßteilchen ist geprägt vom Massenverhältnis  $A$  und vom Streuwinkel  $\theta$ . Zur Vermeidung des Einflusses von Kratereffekten auf das Meßergebnis sind große Einfallswinkel und Ausfallswinkel, relativ zur Oberfläche notwendig. Deshalb wurden unter Berücksichtigung all dieser Aspekte als Projektil Heliumionen mit einer Energie von 500 eV für die Analyse von Kupfer-Lithium bzw. 1000 eV für die von Tantaloxid, um präferentiellen Zerstäubungseffekte zu vermeiden, gewählt. Sie werden mit  $\psi = 70^\circ$  und  $\vartheta = 140^\circ$  an der Oberfläche gestreut (s. auch Abb. 3.2).

### 3.2. Grundlagen der Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie gehört zu den am weitesten verbreiteten Oberflächenanalysemethoden. Eine ausführliche Diskussion findet sich bei G. Ertl und Mitarb. /50/. Die Oberflächenempfindlichkeit oder besser Informationstiefe der Augerelektronenspektroskopie wird durch die Energie der detektierten Augerelektronen bestimmt und liegt im besten Fall bei 1 - 2 Monolagen (s.a. Abschnitt 3.2.2).

#### 3.2.1. Mechanismus des Augerprozesses

Der Augereffekt, nach seinem Entdecker P. Auger /157/ benannt, wird durch die Ionisation eines Atoms, die in der Regel durch den Beschuß mit Photonen oder Elektronen verursacht wird, ausgelöst. Wie im fol-

genden Bild dargestellt (Abb. 3.4), kann der Übergang in ein niedrigeres Energieniveau auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Ein Elektron aus einer äußeren Schale füllt das Loch in einer inneren Schale auf. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie wird entweder im Röntgenprozeß an ein Photon oder im Augerprozeß an ein anderes Elektron, dem sogenannten Augerelektron abgegeben, welches den Atomverband verläßt.

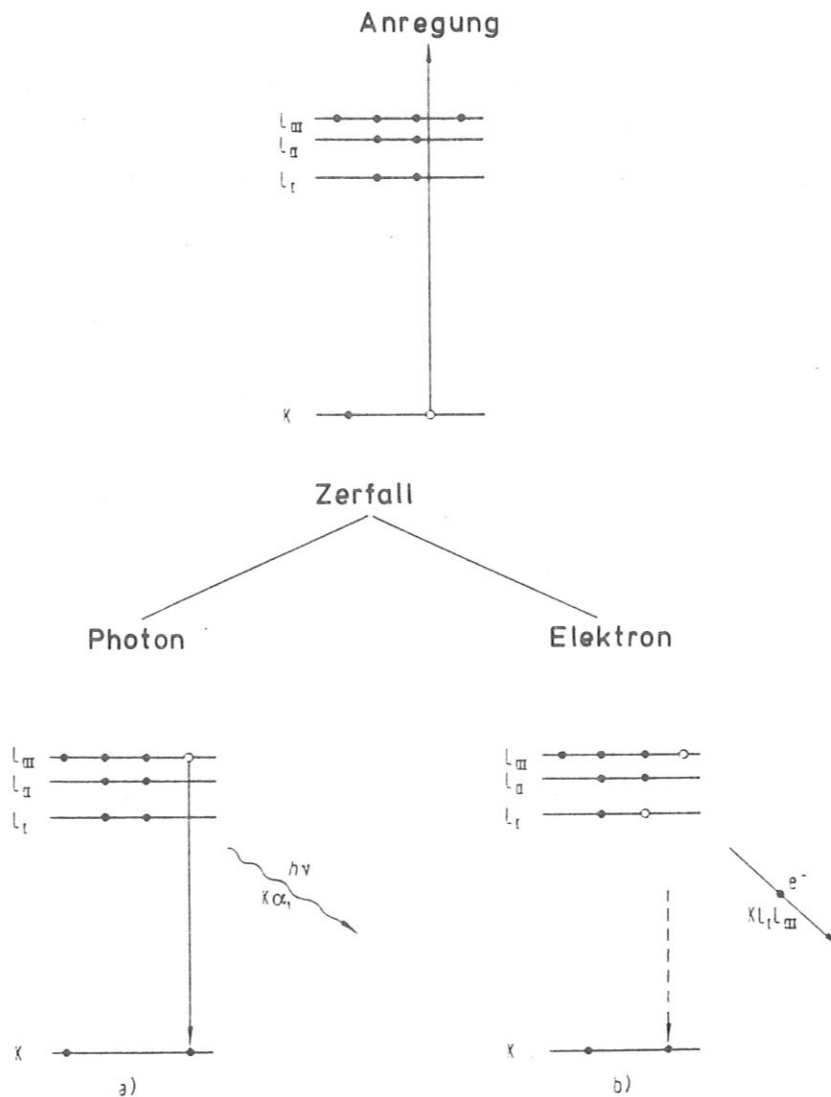


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Übergangs von einem angeregten Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie durch die Emission eines a) Photons oder b) Elektrons /50/.

Das Augerelektron  $X Y Z$  wird nach den drei am Emissionsprozeß beteiligten Energieniveaus benannt: Das Augerelektron aus der  $Z$ -Schale erhält seine Energie beim Auffüllen des Lochs in der  $X$ -Schale durch ein Elektron aus der  $Y$ -Schale. Seine Energie ist demnach durch folgende Energiedifferenzen gegeben

$$E(X,Y,Z) = E(X) - E(Y) - E(Z,Y) \quad (3.11)$$

$E(X)$  und  $E(Y)$  sind die Bindungsenergien des jeweiligen Zustandes  $X$  bzw.  $Y$  und  $E(Z,Y)$  die Bindungsenergie eines Elektrons im Zustand  $Z$ , das sich jedoch in einem höheren Potential durch die erhöhte positive Ladung wegen des fehlenden Elektrons im  $Y$ -Zustand, befindet /50/.

Eine besondere Beachtung verdienen die sogenannten Coster-Kronig-Übergänge /158/, bei denen die Energie in Energieniveaus mit gleicher Hauptquantenzahl ausgetauscht wird ( $Y Y Z$ ). Diese Übergänge sind so schnell, daß dies, wie aus der Heisenbergschen Unschärferelation abzulesen ist, zu einer beträchtlichen Energieverbreiterung des Augerübergangs führt.

Streng genommen gilt Gl. 3.11 nur für das freie Atom. Sind am Augerprozeß jedoch nur Rumpfelektronen beteiligt, so können die Atome im Festkörper näherungsweise als frei angenommen werden, da die chemischen Bindungen nur die Valenzelektronen stark beeinflussen. Trotzdem können sie zu einer Verschiebung des Intensitätsmaximums der Augerelektronen aus den Rumpfniveaus beitragen. Dies wird z.B. für die Analyse der Oxidationsstufen ausgenützt /159/.

Im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie ist die Energiebreite des Primärstrahls für AES unbedeutend, da das Atom keine "Erinnerung" an seinen Anregungsprozeß behält. Dies liegt an der, im Vergleich zur Lebensdauer des Lochs kurzen Ionisationszeit von  $10^{-16}$  Sekunden.

### 3.2.2. Oberflächenempfindlichkeit

Wie aus Gl. 3.11 ersichtlich, ist die Energie des Augerelektrons unabhängig von der Energie der zur Anregung benützten Elektronen oder Photonen. Nach Gl. 3.11 kann jedes Element nun anhand der Energie der emittierten Augerelektronen, entsprechend seiner charakteristischen Energieniveaus, identifiziert werden, vorausgesetzt, daß beim Weg durch den Festkörper keine Information durch Energieverluste verloren geht. Deshalb bestimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen die Oberflächenempfindlichkeit, d.h. die Informationstiefe der Augerelektronenspektroskopie. Wie in der folgenden Abbildung dargestellt, ist sie nahezu materialunabhängig eine Funktion der Energie.

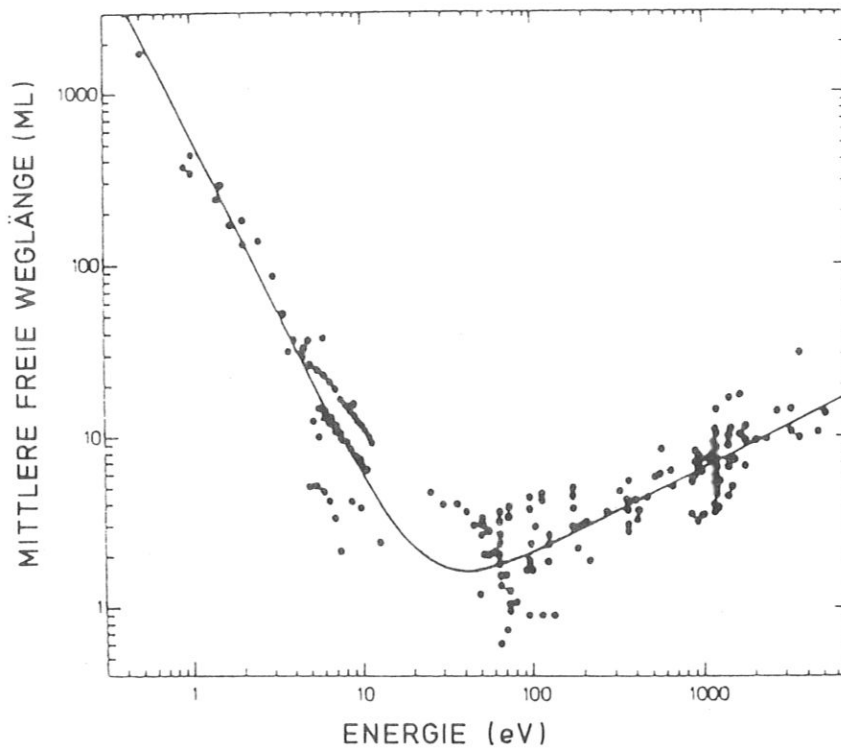


Abb. 3.5: Mittlere freie Weglänge in Monolagen der Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer Energie /50/.



Wie im nächsten Abschnitt 3.2.3. (Gl. 3.15) diskutiert wird, ist die Intensität des Augersignals proportional einer Integration über den Konzentrationsgradienten an der Oberfläche, wobei die Integrationsgrenzen in erster Näherung durch die Austrittstiefe der ungestörten Augerelektronen bestimmt sind.

Wegen ihrer relativ geringen freien Weglänge eignen sich Augerelektronen mit einer Energie zwischen 10 eV und 1000 eV besonders gut für die Untersuchung der Oberfläche. Außerdem zeichnen sie sich in diesem Energiebereich durch ihre hohe Augerelektronenausbeute ( $Y_a$ ) aus, die sowohl vom Ionisationsquerschnitt  $Q_i$  als auch von der Wahrscheinlichkeit eines Augerübergangs  $P_a$  im "Zerfallsprozeß" bestimmt ist:

$$Y_a \propto Q_i P_a \quad (3.12)$$

Der Ionisationsquerschnitt  $Q_i$  ist in einer groben Abschätzung von J.C. Tracy /160/ durch folgende Beziehung gegeben:

$$Q_i \propto \frac{f(E_p/E_i)}{E_i^2} \quad (3.13)$$

Die Funktion  $f(E_p/E_i)$  enthält die Abhängigkeit des Ionisationsquerschnittes  $Q_i$  von der Energie der BeschüBelektronen ( $E_p$ ), wobei ihr Maximum bei  $E_p \simeq 3E_i$  ( $E_i$  ist die Ionisationsenergie des Elektrons) liegt (siehe auch Bild 2.19 in /50/). Die für die Anwendung von AES wichtige Konsequenz aus obiger Relation (3.13) ist die schnelle Abnahme von  $Q_i$  mit wachsendem  $E_i$ .

Die zweite wichtige Größe für die Augerelektronenausbeute ist die Wahrscheinlichkeit des Augerprozesses ( $P_a$ ) beim Übergang des angeregten Atoms in einen Zustand niedriger Energie, der mit dem Röntgenprozeß konkurriert. Die Augerübergangswahrscheinlichkeit  $P_a$  liegt ungefähr bei eins, wenn sich die Wellenfunktion des Elektrons in der X-Schale ähnlich wie die des Elektrons in einem Wasserstoffatom beschreiben läßt. In diesem Fall ist  $P_a$  auch unabhängig von  $Z$  /161/. Für den K-Übergang wurde von E.H.S. Burhop /162/ eine halbempirische Formel aufgestellt, die in Abbildung 3.6 graphisch dargestellt ist:

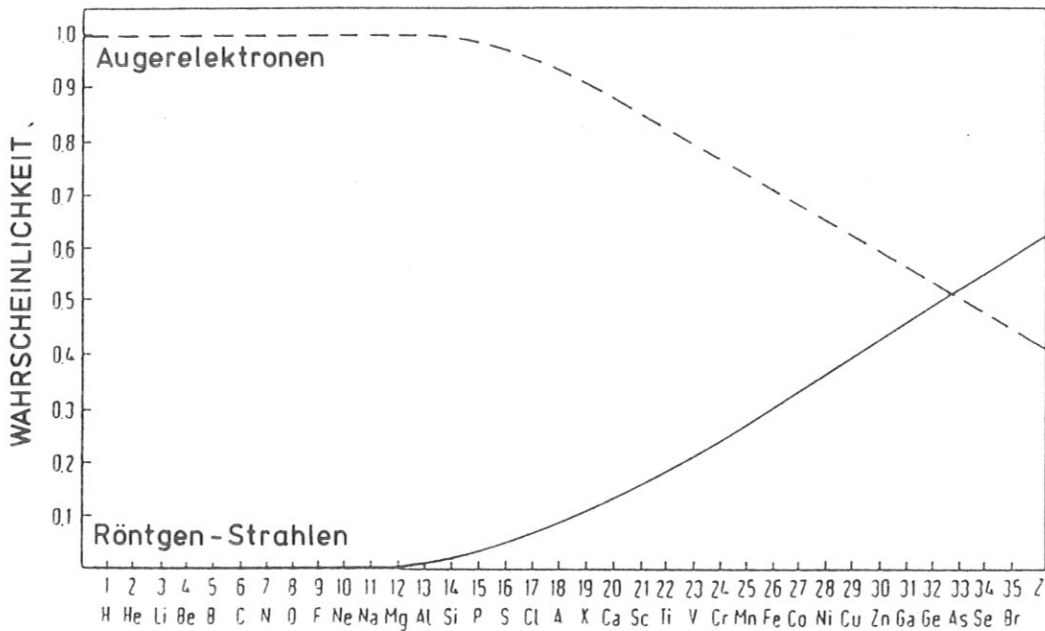


Abb. 3.6: Wahrscheinlichkeiten für den Auger- und Röntgenübergang beim Auffüllen eines Lochs in der K-Schale in Abhängigkeit der Kernladungszahl  $Z$  /163/.

Im allgemeinen kann daraus geschlossen werden, daß die Röntgenübergänge für Energien kleiner als ca. 500 eV zu vernachlässigen sind und ihre Wahrscheinlichkeit im Energiebereich um 2000 eV mit  $P_a$  vergleichbar sind. Deshalb geht man bei höheren Ordnungszahlen  $Z$  ( $Z > 11$ ) zum Nachweis von Augerelektronen über, die durch Ionisation der L-Schale ( $11 < Z < 35$ ) der M-Schale ( $19 < Z < 70$ ) bzw. N-Schale ( $39 < Z < 94$ ) initiiert worden sind.

### 3.2.3. Intensität des Augersignals

Die Intensität des Augersignals ist bestimmt durch den Strom der Augerelektronen, der proportional dem Primärelektronenstrom  $I_p$ , der Konzentration  $c_i(x)$  der Atomsorte  $i$  in der Tiefe  $x$  und der dazugehörigen Augerelektronenausbeute  $Y_{a,i}(E_p)$  ist. Auf seinem Weg durch den Festkörper erfährt der Augerelektronenstrom eine Schwächung  $k(E_a, \theta_a, x)$ , die von der Richtung, ausgedrückt im Emissionswinkel  $\theta_a$ , relativ zur Oberflächennormalen, und von der Tiefe  $x$ , in der der Augerprozeß stattfindet, abhängt. Die Augeremission kann außerdem durch rückgestreute Primärelektronen beträchtlich verstärkt werden, wie dies von M.L. Tarng und G.K. Wehner /164/ an Arbeiten mit Molybdänadsorbat auf einem Wolframsubstrat nachgewiesen worden ist. Der Strom der rückgestreuten Primärelektronen ( $I_s$ ) kann in erster Näherung proportional zu  $I_p$  angenommen werden:

$$I_S = I_P r_M(E_{a,i}, \psi) \quad (3.14)$$

Die Proportionalitätskonstante  $r_M$  ist abhängig vom betrachteten Augerübergang der Komponente  $i$  ( $E_{a,i}$ ) in der Matrix  $M$  und vom Einfallswinkel der Primärelektronen  $\psi$ .

Der totale Augerelektronenstrom  $I_{a,i}$  ist demnach durch folgenden Ausdruck gegeben /165/:

$$I_{a,i} = I_P [1 + r_M(E_{a,i}, x)] Y_{a,i}(E_P) \int_0^{\infty} c_i(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_M(E_{a,i}) \cos \theta}\right) dx \quad (3.15)$$

Für die Schwächung  $k$  wird ein exponentieller Abfall angenommen, der auf die Augerelektronen der Energie  $E_{a,i}$  in der Matrix  $M$  mit der Abfalllänge  $\lambda_M(E_{a,i})$  wirkt. Die Größen  $r_M$  und  $\lambda_M$  hängen dabei im besonderen Maße von der chemischen Umgebung ab. Die apparativen Parameter, wie die Transmission des Spektrometers und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors, sind in Gl. 3.15 gleich eingesetzt.

Wie aus Gl. 3.15 zu sehen ist, ist der Emissionsstrom proportional der Konzentration  $c_i$  der Komponente  $i$ . In der Augerelektronenspektroskopie nimmt man jedoch wegen des relativ hohen Untergrundes den Höhenunterschied zwischen dem Maximum und Minimum des differenzierten Augerspektrums ( $dN(E)/dE$ ) als Maß für die Konzentration einer Atomspezie an der Oberfläche. Diese sogenannten "peak-to-peak"-Höhen (AES, p-p) sind dann proportional zu  $c_i$ , wenn eine Gaussverteilung der Augerintensität vorliegt /166/. Als Beispiel für ein solches differenziertes Spektrum dient die Emission der Augerelektronen von einer Kupfer-Lithium-Legierung in Abbildung 3.7.

In einem zweikomponentigen System erhält man bei der Bildung der Höhenverhältnisse der beiden Komponenten eine relative Meßgröße, die unabhängig vom Primärelektronenstrom und den apparativen Parametern ist.

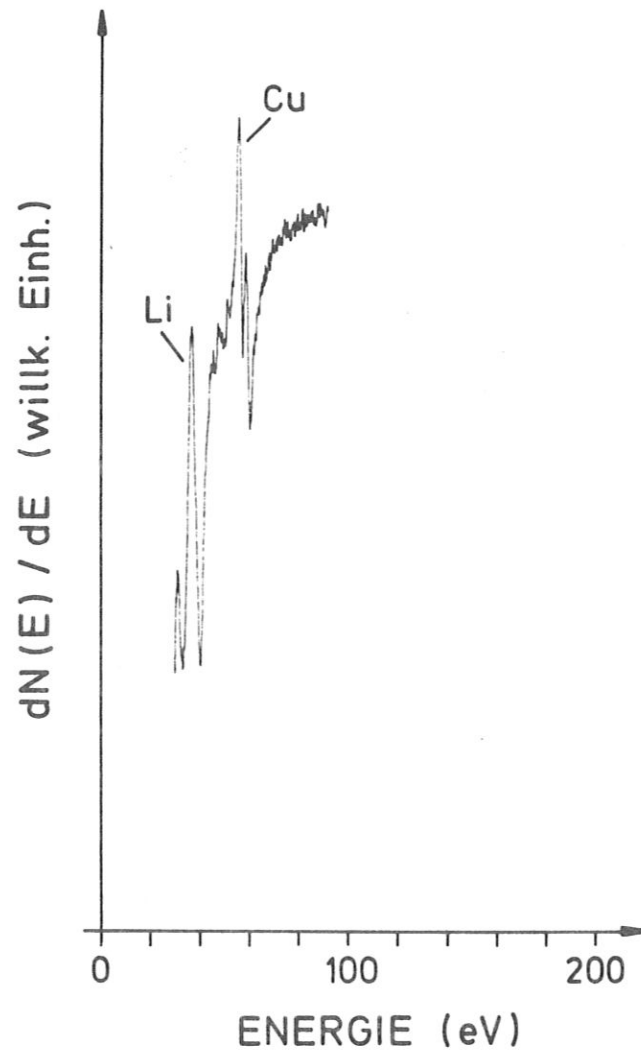


Abb. 3.7: Augerelektronenspektrum an einer Kupfer-Lithium-Legierung.

Wie aus Gl. 3.15 zu sehen ist, ist die absolute Bestimmung der Oberflächenkonzentration zu kompliziert. Deshalb ist der Vergleich der Peakhöhen mit einem Standard eine praktikable Lösung, vorausgesetzt, daß die chemische Umgebung die Augeremission nicht beeinflusst, was, wie oben dargestellt, nicht uneingeschränkt gültig ist.

Die Auswahl der Augerübergänge ist bestimmt von dem Wunsch nach geringer Informationstiefe, also hoher Oberflächenempfindlichkeit und hoher Augerelektronenausbeute. Für die Messungen an Tantaloxid wurde der KLL-Übergang von Sauerstoff bei ca. 510 eV und der Übergang von Tantal bei ca. 171 eV spektroskopiert. Bei der Analyse von Kupfer-Lithium beinhaltet der Vergleich der niederenergetischen Kupferlinie (ca. 60 eV) mit der hochenergetischen (ca. 920 eV) eine zusätzliche Information über das Konzentrationsprofil. Für Lithium gibt es nur KLL-Übergänge bei ca. 45 eV.

### 3.3. Beschreibung des Computersimulationsprogrammes TRIDYN

Die Simulationsrechnungen wurden alle von W. Möller durchgeführt, der auch das Programm TRIDYN, eine dynamische Version des TRIM-Programms, entwickelt hat /167,168/. (Eine ausführliche Beschreibung findet der Leser im Literaturzitat /169,213/).

Es gibt zwei verschiedene Grundideen, auf denen die Computerprogramme basieren, mit denen die Projektil-Target-Wechselwirkung simuliert wird: die der Molekulardynamik (MD) und die der Zweierstoßapproximation (BCA: Binary Collision Approximation). Beide wurden vor etwa 30 Jahren entwickelt, wenn auch mit unterschiedlicher Zielsetzung /170,171/ und gehören auch heute noch zu den wichtigsten Hilfsmitteln in der Computersimulation atomarer Stöße.

In der MD-Simulation werden die Bewegungsgleichungen für alle Teilchen eines vorgegebenen "Modellclusters" simultan gelöst, während in der Zweierstoßapproximation nur die Bewegung des Projektils und seiner Stoßpartner verfolgt wird. Die MD-Simulation ist dabei unerlässlich für die Beschreibung der Wechselwirkung bei Projektilenergien unterhalb von etwa 1 eV, wo die BCA-Simulation versagt, während die

MD-Simulation, z.B. der hier beschriebenen Zerstäubungsprozesse, die Rechenkapazitäten moderner Computer übersteigen würde /169/.

Unter den vielen Computercoden, die auf der BCA basieren, hat sich der TRIM-Code, der ursprünglich von J.P. Biersack und L.G. Haggmark /121/ entwickelt wurde, als leistungsstark und schnell erwiesen und ist heute der am weitesten verbreitete. Der statische Teil von TRIDYN besteht aus einer modifizierten Fassung von TRIM /77/, die im folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden soll.

### 3.3.1. Statischer Computercode TRIM

In der Zweierstoßapproximation wird der Weg eines Teilchens - sei es Projektil oder Rückstoßatom - in einem amorphen, also ungeordneten Material, durch eine Folge von Geraden beschrieben, die die asymptotischen Flugbahnen zwischen den Stößen darstellen. Jeder Stoß ist dabei durch die freie Weglänge  $s$ , den Streuwinkel  $\vartheta$  und den Azimutwinkel  $\varphi$  bestimmt (s. Abb. 3.8). Im TRIM Modell wird für eine amorphe Substanz die freie Weglänge  $s$  festgelegt. Die Größen  $\vartheta$  und  $\varphi$  werden vom Computer nach dem Zufallsprinzip ausgewählt, d.h. gewürfelt. (Daher spricht man auch von einem Monte Carlo Simulationsprogramm). Dabei wird jedoch anstelle des Streuwinkels  $\vartheta$  der Stoßparameter  $p$  verwendet. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2.1. erwähnt, berechnet sich dann der Streuwinkel  $\vartheta_{SS}$  im Schwerpunktsystem aus dem Stoßparameter über das Streuintegral (Gl. 3.5). Für die Berechnung des Streuintegrals benötigt man einen Ausdruck für das Zentralpotential. In dieser Version des TRIM-Codes wurde das abgeschirmte Coulombpotential (s. Gl. 3.7) mit der sogenannten Kr-C-Abschirmfunktion /172/ verwendet:

$$\phi_{Kr-C}(x) = 0.191 e^{-0.279x} + 0.474 e^{-0.637x} + 0.335 e^{-1.919x} \quad (3.16)$$

mit der nach Firsov /136/ berechneten Abschirmlänge (s. Gl. 3.9).

Neuere, durch empirische Mittelung gewonnene Potentialansätze wie den von Ziegler-Biersack-Littmark /139,173/ müssen nicht notwendigerweise zu besseren Ergebnissen führen /169,173,174/. Da die Berechnung des Streuintegrals die meiste Rechenzeit kostet, wurde im TRIM-Code eine sogenannte "Magische Formel" entwickelt, mit deren Hilfe sich die Auswertung des Integrals beschleunigen läßt /173,174/. Mit dem aus dem Streuintegral berechneten Streuwinkel  $\vartheta$  wird sowohl die auf das Rückstoßatom übertragene Energie (s. Gl. 3.3) festgelegt, als auch seine Anfangsrichtung. Damit läßt sich nun der Weg jedes individuellen Teilchens verfolgen (s. Abb. 3.8).

Auf dem Weg durch den Festkörper erfahren die Teilchen auch inelastische Energieverluste (s. auch Abschnitt 2.1.2.) aus der elektronischen Wechselwirkung mit den Targetelektronen. Die Teilchen können diesen Energieverlust entweder "nicht-lokal" auf dem geraden Teilstück ihres Weges erfahren ( $\Delta E_{nl}$ ) oder "lokal" bei dem einzelnen Streueignis.  $\Delta E_{nl}$  ist dabei durch die Atomdichte  $N$  im Festkörper und dem elektronischen Bremsquerschnitt  $S_e$ , der von der Energie  $E$  der Teilchen abhängt, gegeben:

$$\Delta E_{nl} = N S_e(E) \quad (3.17)$$

In dieser Arbeit wurde für  $S_e$  die Formel nach J. Lindhard und M. Scharff /175/ ( $S_L$ ) verwendet. Außerdem wurde angenommen, daß für die Projektile die inelastischen Energieverluste "nicht-lokal" sind.

Der lokale inelastische Energieverlust wurde gemäß der Formel nach O.S. Oen und M.T. Robinson /70/ berechnet:

$$\Delta E_{OR} = \frac{0.045}{\pi a^2} \exp(-0.3r_0/a) S_L \quad (3.18)$$





Wesentlich für die Berechnung der Zerstäubungsausbeuten aus der Computersimulation ist die Definition der Bindung der Teilchen an die Oberfläche: Wie in der Theorie der linearen Stoßkaskade (s. Abschnitt 2.1.2.) geht man von einem planaren Potentialmodell aus, wobei die verwendeten Größen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

### 3.3.2. Dynamischer Computercode TRIDYN

Die zeitliche Veränderung der Oberflächenzusammensetzung bzw. der Zerstäubungsausbeuten beim Beschuß mehrkomponentiger Systeme kann durch den dynamischen Computercode TRIDYN /167-169,176,213/ simuliert werden.

Der Festkörper wird dabei in dünne Scheiben mit einer Dicke von 0.2 nm - 0.5 nm unterteilt und mit sogenannten "Pseudoprojektilen" beschossen, die ein Intervall der Ionenfluenz (in der Größenordnung von  $10^{11}$  Ionen/cm<sup>2</sup>) darstellen.

Nach Beendigung der vom Pseudoprojektil und von den zugehörigen Kaskaden hervorgerufenen Veränderungen wird die Dichte innerhalb der Scheiben der jeweiligen neuen lokalen Zusammensetzung durch Variation der Scheibendicke angepaßt. Die Dichte ist eine Funktion der Zusammensetzung gemäß dem Atomvolumen der einzelnen Komponenten. Beim Beschuß von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist das Atomvolumen so angepaßt, daß man die korrekten Massendichten für Ta und die stöchiometrische Zusammensetzung erhält /176,177/. Zur Illustration ist das Prinzip der dynamischen Simulation in der folgenden Abbildung 3.9 dargestellt:

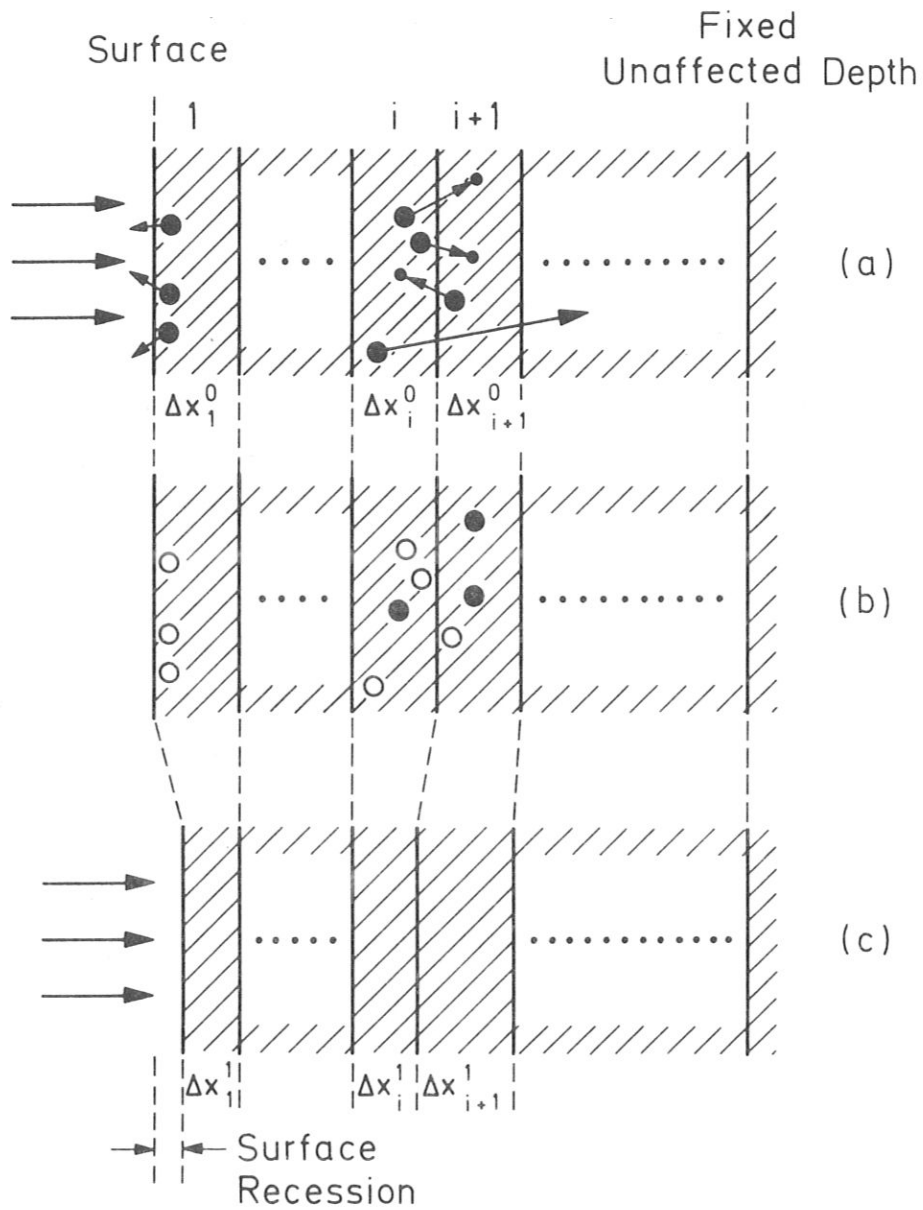


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des Prinzips der dynamischen Veränderung der Zusammensetzung in den Oberflächenscheiben: Der Teilchenbeschuss löst entweder die Zerstäubung oder Umgruppierung der Targetatome (a) aus, was zu einer Produktion von Leerstellen bzw. zusätzlichen Atomen in den einzelnen Scheiben führt (b). Im letzten Schritt (c) wird die Dichte innerhalb der Scheiben der neuen Zusammensetzung durch Veränderung der Schichtdicke  $\Delta x$  angepaßt.

Bei dieser Simulation kann auch die Einlagerung, d.h. Implantation der Projektile, mit in Betracht gezogen werden.

Die Wahl der Oberflächenbindungsenergie  $U_0$  ist für ein mehrkomponentiges System wegen der möglichen Abhängigkeit von der Zusammensetzung nicht ganz unproblematisch. In der TRIDYN-Simulation wurde im Fall von Metalloxiden für die Oberflächenbindungsenergie des Metalls die Sublimationsenergie und für die des Oxids die Bindungsenthalpie, also die Energie, die frei wird, wenn der Sauerstoff mit dem Metall die Verbindung eingeht, gewählt.

Damit wurde die Oberflächenbindungsenergie für die Tantalatome auf  $U_{0,Ta} = 8.1$  eV und für die Sauerstoffatome auf  $U_{0,O} = 6.7$  eV festgelegt /177/.

Eine ausreichend geringe Abschneideenergie  $E_{CO}$  ist auch notwendig für die korrekte Simulation der Zerstäubungsprozesse:  $E_{CO}$  wurde für das individuelle Teilchen als das minimale Verhältnis zwischen der Oberflächenbindungsenergie  $U_{0,i}$  und dem Energietransferfaktor  $\gamma_i$  der einzelnen Komponenten  $i$  festgelegt /176/:

$$E_{CO} = \left( \frac{U_{0,i}}{\gamma_i} \right)_{min} \quad (3.20)$$

und liegt für Tantaloxid bei  $E_{CO} \simeq 10$  eV.

Die Simulation wurde mit 40000 - 90000 Pseudoprojektilen durchgeführt, womit 10000 Teilchen zerstäubt wurden. Für die statischen Simulationsrechnungen benötigt man entsprechend weniger, nämlich 4500 - 20000 Teilchen. Die Rechenzeit betrug zwischen ca. 10 Min. und 2 Std. auf einem CRAY XMP Computer /177/.

## 4. EXPERIMENT

### 4.1. Apparatur

Die Messungen wurden an der Apparatur "ALI" durchgeführt, die gegenüber dem von B. Baretzky /178/ beschriebenen Stand einige Veränderungen bzw. Erweiterungen beim Anbau der ISS-Einheit erfahren hat.

#### 4.1.1. Vakuumsystem

Eine schematische Darstellung des Vakuumsystems findet sich in der Abbildung 4.1. Wie daraus zu entnehmen ist, teilt sich das Vakuumsystem in drei Einheiten, den Rezipienten, die ISS-Ionenquelle mit dem Ablenkmagneten und die Gaszuleitungen. Jede Einheit ist mit einer Turbo- und Vorvakuumpumpe und einem Druckmeßgerät ausgestattet. Die Saugleistung ist dem abzupumpenden Volumen und die Empfindlichkeit der Meßröhre dem zu messenden Druck angepaßt.

Im Rezipienten wird der Druck zusätzlich durch eine Ionenzerstäuberpumpe und eine Titansublimtionspumpe weiter verringert /178/. Nach dem Ausheizen der Apparatur und der Kühlung mit flüssigem Stickstoff (ca. 77 K) wird ein minimaler Enddruck von  $3 \times 10^{-11}$  hPa erreicht. Bei diesem Restgasdruck kann die Belegung der Probenoberfläche durch Teilchen aus dem Restgas während einer Meßperiode vernachlässigt werden, da für die Adsorption einer Monolage ca. 10 Stunden benötigt würden /178/. Zur Überprüfung der Zusammensetzung des Restgases steht noch ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) zur Verfügung.

Zur Reduzierung des Arbeitsdrucks im Rezipienten besteht an der ISS-Ionenquelle die Möglichkeit zum differentiellen Pumpen, wovon jedoch während der Messung kein Gebrauch gemacht wurde. Außerdem kann durch die spezielle Anordnung des Gaseinlaßsystems die Zerstäubung der Probe mit einem anderen Gas - in unserem Fall Argon - erfolgen als die Oberflächenanalyse mittels Heliumionenstreuung.

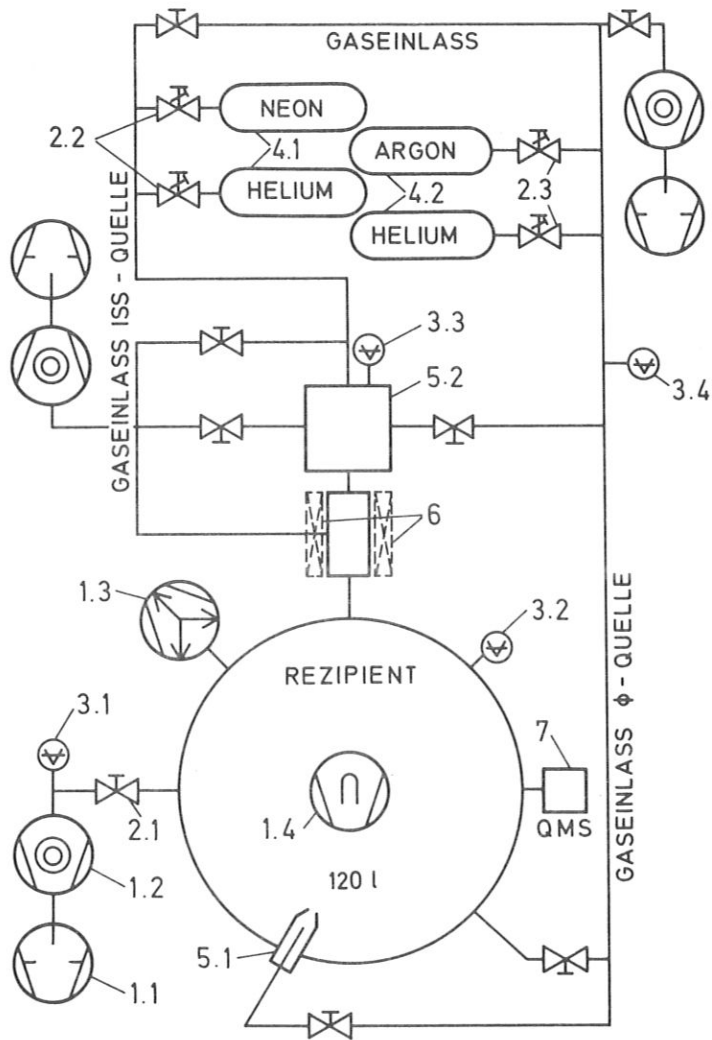


Abb. 4.1.: Schematischer Aufbau des Vakuumsystems von "ALI" /179/.

1. Pumpen

- 1.1. Drehschiebervakuumpumpe
- 1.2. Turbomolekularpumpe
- 1.3. Ionenzerstäuberpumpe
- 1.4. Titansublimationspumpe

2. Absperrventile

- 2.1. Absperrventil von Hand betrieben
- 2.2. automatisch regelbares Dosierventil für den Gaseinlaß zur ISS-Ionenquelle
- 2.3. Dosierventil für den Gaseinlaß zur Ø-Ionenquelle

3. Ionisationsmanometer für
  - 3.1. die Druckkontrolle beim Ausheizen der Apparatur
  - 3.2. den Druckbereich von  $10^{-3}$  hPa bis  $10^{-11}$  hPa  
(Fa. Leybold-Hereaus IE 511) zur Messung des Drucks im Rezipienten ( $p_T$ )
  - 3.3. für den Druckbereich von  $10^{-3}$  hPa -  $10^{-9}$  hPa  
(Fa. Balzers IMR 125) zur Druckmessung im Vakuumgefäß der ISS-Ionenquelle ( $p_{ISS}$ )
  - 3.4. für den Druckbereich von 1 hPa -  $10^{-6}$  hPa  
(Fa. Balzers IMR 112) zur Druckmessung im Gaseinlaß der  $\emptyset$ -Ionenquelle ( $p_{GE/\emptyset}$ )
4. Gasflaschen gefüllt mit hochreinen Edelgasen für die Gaszufuhr der
  - 4.1. ISS-Ionenquelle
  - 4.2.  $\emptyset$ -Ionenquelle
5. Ionenquelle für die
  - 5.1. Zerstäubung ( $\emptyset$ -Ionenquelle)  
(Fa. Physical Electronics Industrie, INC.  
PHI-Model 04-161)
  - 5.2. Ionenstreupektroskopie (ISS-Ionenquelle)
6. Ablenkmagnet
7. Quadrupol-Massenspektrometer für die Partialdruckmessung (Fa. Balzers QMG 211)

Der bei diesen Messungen mit Argon gefüllte Rezipient erfährt durch das Zuschalten der mit Helium gefluteten ISS-Quelle einen Druckanstieg um den Faktor 1.3. Da die Zerstäubungsausbeute von Argon ungefähr um einen Faktor 10 höher liegt als von Helium, kann der durch den Druckanstieg bedingte Zerstäubungseffekt vernachlässigt werden. Die Fluenzmessung, die über den Targetstrom erfolgt (s. Abschnitt 4.3.1.), muß hingegen korrigiert werden.

Die Gaszufuhr der ISS-Ionenquelle ist mit automatischen Dosierventilen ausgestattet, die für einen gleichbleibenden Druck im ISS-Gefäß sorgen, damit der Ionenstrom über den Zeitraum einer Meßperiode (ca. 10 Stunden) konstant gehalten wird.

#### 4.1.2. Meßeinheit

Die Meßeinheit der Apparatur "ALI" setzt sich aus folgenden vier Komponenten zusammen, 1.) dem drehbaren Probenhalter mit integriertem Faradaybecher /178/, der 2.)  $\Phi$ -Ionenquelle zum Zerstäuben der Probe, 3.) dem Augerelektronenspektrometer bestehend aus einer Elektronenquelle für die Anregung und einem Gegenfeldanalysator für die Energieanalyse der Augerelektronen und 4.) dem Ionenexperiment bestehend aus einer massenseparierten Ionenquelle und einem schwenkbaren Energieanalysator. Die Anordnung der einzelnen Komponenten ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.

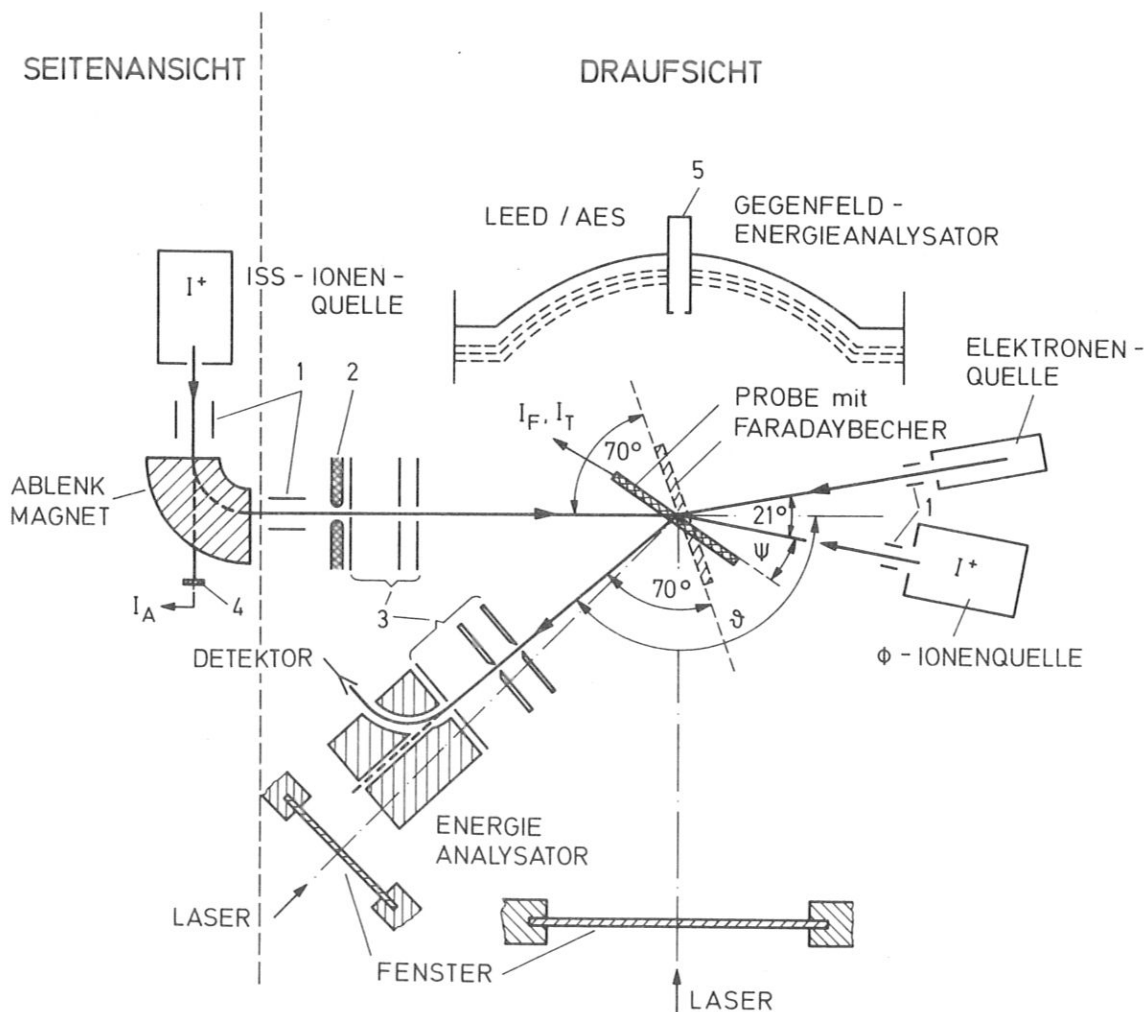


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Meßeinheit von "ALI".

1. Ablenkplatten; 2. Linse; 3. Blendensystem; 4. Aufwähler; 5. Integrierte Elektronenquelle für LEED-Aufnahmen.



Die Probe wird auf dem Probenhalter so befestigt, daß die Drehachse in der Probenoberfläche liegt. Der Probenhalter wurde zur besseren Reproduzierbarkeit der Raumkoordinaten und der Winkelkoordinate ( $\pm 0.1^\circ$ ) mit digitalen Sensoren ausgestattet. Die Probe ist in bezug auf die Apparatur isoliert, was eine direkte Fluenzmessung über den Probenstrom  $I_T$  ermöglicht. Der integrierte und speziell isolierte Faradaybecher mit einer Eingangsblende von 0.5 mm Durchmesser dient für die Justierung der Elektronen- bzw. Ionenstrahlen. Aus dem Strom im Faradaybecher ( $I_F$ ) wird die Stromdichte ( $i_p$ ) der Ionenstrahlen berechnet (s.a. Abschnitt 4.3.1.). Die Ionenquelle zum Zerstäuben der Probe und das Augerelektronenspektrometer sind an anderer Stelle /178/ ausführlich beschrieben worden.

Das Prinzip der für die Ionenstreuung eingesetzten Ionenquelle geht auf M. Grundner und Mitarb. /180/ zurück und ist in modifizierter Form schon in einer anderen Apparatur /181/ erprobt worden. Dabei werden die Edelgasatome mittels Elektronenstöße ionisiert, über einen Extraktor aus der Ionisationskammer gesaugt, über ein Linsensystem fokussiert und mit Hilfe von Ablenkplatten zwischen die Polschuhe eines  $90^\circ$ -Ablenkmagneten geführt.

Der Ionenstrahl kann entweder zum Zwecke der Justierung direkt auf einen Auffänger geschossen und daran abgemessen ( $I_A$ ) (s. Abb. 4.2) oder vom Magneten um  $90^\circ$  abgelenkt in die Streukammer geführt werden. Der Umlenkmagnet dient zur Trennung der Massen: Damit erreichen die Probe nur Ionen einer bestimmten Masse aber auch einer bestimmten Energie mit einer Energiebreite von ca. 3%. Die Energie der Ionen wird durch die angelegte Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$  festgelegt. Wie bereits von anderen Autoren /133,182/ festgestellt, ist die Primärenergie der Ionen ( $E_{p,0}$ ) um einen energieunabhängigen Betrag  $\Delta U_{HV}$  gegenüber  $U_{HV}$  verringert. Dies liegt offenbar daran, daß die Ionen an einem Ort mit entsprechend niedrigerem Potential entstehen /133/.

Da an der Apparatur "ALI" die direkte Ionenenergiemessung mit dem Energieanalysator nicht möglich ist (s. Abb. 4.2.) wird  $\Delta U_{HV}$  indirekt über die Streuung von Heliumionen unterschiedlicher Energie

an Eisen in verschiedene Streuwinkel ermittelt. Trägt man, wie in Abbildung 4.3. dargestellt, die Energie der gestreuten Ionen ( $E_{p,1}$ ) gegen die angelegte Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$  auf, so erhält man nach Gl. 3.1 Geraden für verschiedene Streuwinkel  $\vartheta$ , die sich in einem Punkt auf der Abszisse schneiden:

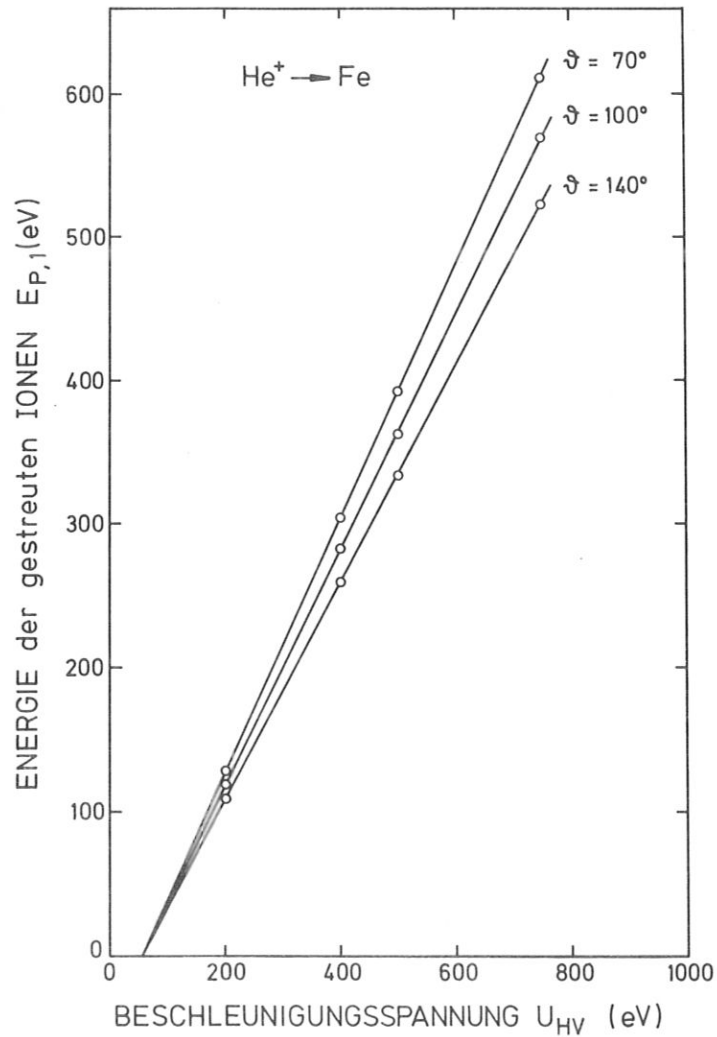


Abb. 4.3.: Energie der an Eisen gestreuten Heliumionen in Abhängigkeit der angelegten Beschleunigungsspannung.

Der Schnittpunkt auf der Abszisse entspricht  $\Delta U_{HV}$ . Dieser wurde durch lineare Regression zu  $\Delta U_{HV} = 58.51 \text{ eV} \pm 2 \text{ eV}$  ermittelt. Bei der Angabe der Projektilenergie wird diese Energiereduzierung vernachlässigt. Das an den Magneten anschließende Strahlführungssystem, bestehend aus Ablenkplatten, einer Linse und verschiedenen Kollimatorblenden, ermöglicht eine Optimierung des Strahls bezüglich seines Profils und Ziels. Die Halbwertsbreite des Ionenstrahls aus 1 keV Heliumionen beträgt bei einer Stromstärke von 3 nA ungefähr 0.6 mm und liegt damit um einen Faktor von ca. 2 niedriger als die der  $\emptyset$ -Ionenquelle bei für die Zerstäubung typischen Stromstärken (s. auch Abschnitt 4.3.).

Die von der Probenoberfläche gestreuten Ionen werden im schwenkbaren Energieanalysator nachgewiesen. Mit dem auf einem Drehteller montierten Energieanalysator können Streuwinkel zwischen  $50^\circ$  und  $150^\circ$  gewählt werden. Die Energieanalyse erfolgt über einen ebenfalls von M. Grundner und Mitarb. /180/ erprobten  $90^\circ$ -Kugelkondensator; die angelegten Spannungen sind so aufgeteilt, daß die Mittelbahn auf Erdpotential liegt. In diesem Fall ist die Verzerrung des Strahls am geringsten und somit die Transmission am höchsten /183/. Die transmittierten Ionen werden in einem sogenannten "Spiraltron" (Fa. Galileo) über die Erzeugung und Vervielfachung von Sekundärelektronen nachgewiesen. Die Signale des Spiraltrons werden nach Durchlaufen eines Vor- und Linearverstärkers in einem Einkanaldiskriminator in Normpulse verwandelt, die in einem "Ratemeter" gezählt und an einem X-Y-Schreiber in Abhängigkeit der Energie aufgetragen werden.

Die Justierung der einzelnen Komponenten der Meßeinheit aufeinander ist eine wesentliche Voraussetzung für die Messung der Änderung der Oberflächenzusammensetzung bei Teilchenbeschuß. Damit wird sichergestellt, daß der Beschußfleck und nur dieser analysiert wird. Bei der mechanischen Justierung wird mit Hilfe zweier Laser über deren Autokollimation im Zentrum der beiden Fensterflansche die Meßebene und ihr Mittelpunkt festgelegt (s. Abb. 4.2.). Der Energieanalysator wird mit dem Drehteller dabei so ausgerichtet, daß ihn die beiden Laserstrahlen ungehindert passieren können. Damit "schaut" der

Energieanalysator immer auf den Schnittpunkt der beiden Laserstrahlen, dem Zentrum der Meßebene, worauf die beiden Ionenquellen und die Elektronenquelle mit Hilfe von Metallspitzen justiert werden. Da der Probenhalter am Deckel des Rezipienten befestigt ist, wird die Position und der Winkel des Targets bei geschlossenem Rezipienten festgelegt. Dazu wird das Loch der Eingangsblende zum Faradaybecher, dem Ursprung der Manipulatorkoordinaten, sinnvollerweise ins Zentrum der Meßebene gelegt. Der Winkel wird über die Autokollimation eines Laserstrahls am Probenhalter bestimmt. Dreht man nun den Energieanalysator in den Laserstrahl, so "schaut" er senkrecht auf die Probenoberfläche. Dabei wurde ein Öffnungswinkel der Randstrahlen durch das Blendensystem des Energieanalysators von ca.  $3^{\circ}$  festgestellt, was die Genauigkeit der Laserjustierung begrenzt. Daher wird eine Feinjustierung, die sich am Energieanalysator orientiert, notwendig, da seine Akzeptanz weder mechanisch noch elektronisch verändert werden kann. Die Nachkorrektur erfolgt iterativ: Der Ionenstrahl wird mit Hilfe der elektronischen Justiermöglichkeiten so eingestellt, daß das Signal der am Probenhalter gestreuten Ionen im Energieanalysator maximal ist. Dann wird mit dem Faradaybecher das Ionenstrommaximum gesucht, das den neuen Nullpunkt festlegt. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis das Streusignal nicht weiter optimiert werden kann. Richtet man nun die Elektronenquelle und die Zerstäubungsionenquelle am Faradaybecher aus, so ist sichergestellt, daß dieselbe Stelle der Probe analysiert wird, die vorher beschossen wurde.

## 4.2. Proben

### 4.2.1. Tantaloxid

Aus einem hochreinen zonengeschmolzenen Tantalblech mit einer Reinheit von 99,9% und einer Dicke von 1 mm wurden passende Metallstreifen herausgeschnitten. Die Proben wurden zuerst mit einem Schleifpapier auf harter Unterlage zum Vermeiden der Bildung von Poren unter Zusatz von Wasser geschliffen, wobei die Körnung des Schleifpapiers

sukzessive verfeinert wurde. Für die Endpolitur wurden Diamantsprays verwendet, deren Korngrößen im letzten Arbeitsgang nur mehr  $1 \mu\text{m}$  betrug. Dann wurde die Probe mit einer 1:1 Lösung aus 55% Flußsäure und 65% Salpetersäure geätzt und anschließend in einer 1/10 molaren Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anodisch oxidiert. Die Spannung zwischen der Platinkathode und der Tantalanode stieg dabei von 0 V auf 210 V, wobei sich mit dem Anstieg der Spannung die Farbe der Oxidschicht entsprechend ihrer Dicke änderte. Die Dicke der letztlich grünen Oxidschicht wird bei v. Seefeld /184/ mit  $0.35 \mu\text{m}$  angegeben.

#### 4.2.2. Kupfer-Lithium-Legierungen

Die Kupfer-Lithium-Legierungen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt von nominell 6%, 12,5% und 16,4% wurden am Argonne National Laboratory (USA) in einem speziellen Gießverfahren hergestellt. Eine genaue Beschreibung des Herstellungsprozesses und der metallurgischen Eigenschaften findet sich bei M.H. Mendelsohn und Mitarb. /185/. Da Lithium wegen seiner speziellen Elektronenkonfiguration chemisch hochaktiv ist, kann beim Polieren der Proben nicht wie bei Tantaloxid verfahren werden. Das beim Schleifen verwendete und im Diamantspray gelöste Wasser würde sofort mit Lithium an der Oberfläche reagieren und jede Politur unmöglich machen. Wie die Erfahrung beim Umgang mit Kupfer-Lithium-Legierungen zeigte, hängt das Meßergebnis anscheinend von der Probenpräparation ab /186/. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit der aus verschiedenen Meßmethoden gewonnenen Ergebnisse wurden die Proben nach einem einheitlichen Verfahren am Institut für Plasma-physik der Kernforschungsanlage in Jülich bearbeitet: Die Proben wurden mit einem SiC-NaBSchleifpapier mit einer Körnung von 1000 unter Beigabe von Methanol als Schmiermittel vorpoliert. Die Endpolitur erfolgte mit einer Diamantpaste, deren Korngröße im letzten Arbeitsgang  $6 \mu\text{m}$  betrug. Sowohl die Diamantpaste als auch das verwendete Lösemittel sind nicht auf Wasser - sondern auf Ölbasis hergestellt.

### 4.3. Messung und Auswertung der Daten

#### 4.3.1. Messung

Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung von Tantaloxid und den Kupfer-Lithium-Legierungen ist quasisimultan gemessen worden: Nach dem Beschuß der Probe mit einer bestimmten Fluenz (F) wurde die Oberfläche zuerst mit AES und dann nach einem relativ kurzen eventuellen "Reinigungsbeschuß" mit ISS analysiert. Dabei wurden die Meßparameter den jeweiligen experimentellen Gegebenheiten angepaßt. Diese sollen nun im folgenden vorgestellt werden.

Auf den Messungen der Diplomarbeit /68/ aufbauend wurde Tantaloxid mit 1.5 keV Heliumionen unter verschiedenen Einfallswinkeln  $\psi$  zerstäubt. Die entmischte Schicht wurde anschließend bei ihrem schichtweisen Abbau durch den Beschuß mit Argonionen analysiert (für eine ausführlichere Begründung s. Literaturzitat /68/). Außerdem wurden die transienten Effekte bei der Änderung des Einfallswinkels von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$  und von  $\psi = 40^\circ$  auf  $\psi = 60^\circ$  vermessen.

Wie bereits im vorigen Abschnitt 4.1.2. diskutiert, muß die Halbwertsbreite des Strahlprofils der Zerstäubungsquelle ausreichend groß gegenüber der der Analysequelle sein. Deshalb wurde ein Helium-Strahlprofil bei typischen Meßparametern mit Hilfe des Faradaybeckers aufgenommen, das in der Abbildung 4.4 dargestellt ist.

Die Halbwertsbreite (HWB) beträgt 1.34 mm bei einem maximalen Strom im Faradaybecher von  $I_{F,max} = 7.5 \times 10^{-8}$  A und einem Gesamtstrom von  $I_T = 4.9 \times 10^{-6}$  A. Die Stromdichte (Ionen/cm<sup>2</sup> s) berechnet sich aus dem Querschnitt der Eingangslochblende zum Faradaybecher  $A = \pi r^2 = 2 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>:

$$i_p = \frac{I_{F,max}}{1.6 \cdot 10^{-19} A} \quad (4.1)$$

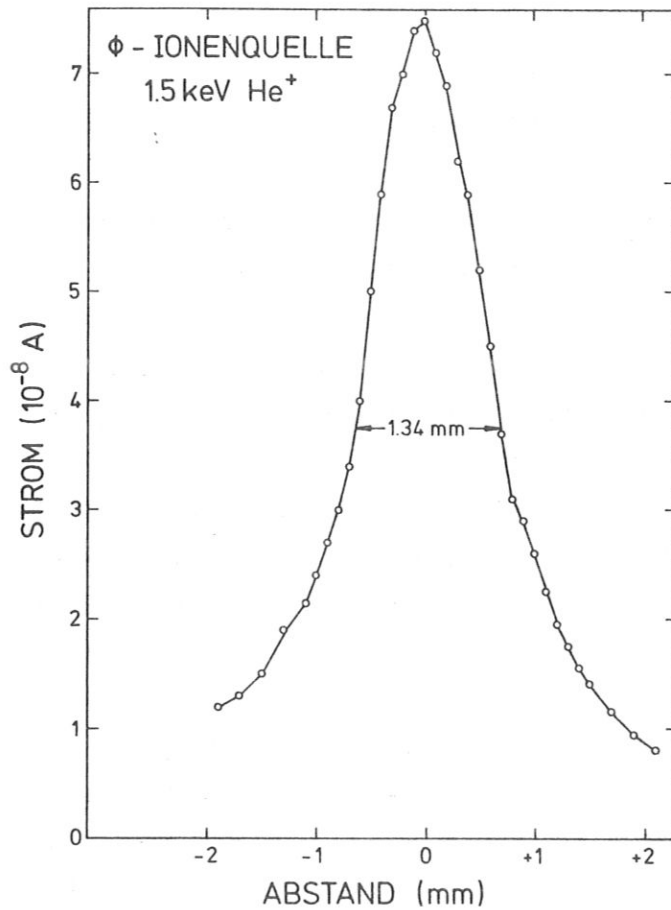


Abb. 4.4: Helium-Strahlprofil der  $\phi$ -Ionenquelle für den Zerstäubungsbeschuß der Probe mit einer Halbwertsbreite von 1.34 mm. ( $U_{HV} = 1.5$  kV,  $p_T = 1.2 \times 10^{-5}$  hPa,  $p_{GE}/\phi = 4.3 \times 10^{-3}$  hPa,  $I_T = 4.9 \times 10^{-6}$  A,  $I_{F,max} = 7.5 \times 10^{-8}$  A)

Die verwendeten Meßparameter für Tantaloxid sind der Übersicht halber in der Tabelle 4.1. aufgeführt. Für den Beschuß der Kupfer-Lithium-Legierungen sind sie in der Tabelle 4.2. aufgereiht.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Messung:	Zerstäubung	Tiefenprofil	Transiente Effekte
Projektile	He	Ar	He
E <sub>p,o</sub> (10 <sup>3</sup> eV)	1.5	1	1.5
ψ	20°-90°	30°	90° 20°
i <sub>p</sub> (10 <sup>14</sup> /cm <sup>2</sup> s)	1.9 - 3.75	0.38; 0.49	40° 60°
I <sub>F</sub> (10 <sup>-8</sup> A)	5.5 - 1.25	1.2; 1.58	1.1
p <sub>T</sub> (10 <sup>-5</sup> hPa)	4 - 7	-	3.5
p <sub>GE/Ø</sub> (10 <sup>-3</sup> hPa)	-	4.7; 7.6	5

Tab. 4.1.: Verwendete Parameter für den Beschuß von Tantaloxid mit der Ø-Ionenquelle.

CuLi

Projektile	He	Ar
E <sub>p,o</sub> (eV)	1000	1000
ψ	60°	30°
I <sub>F</sub> (10 <sup>-8</sup> A)	4.0 - 4.8	1.35 - 2.8
i <sub>p</sub> (10 <sup>13</sup> /cm <sup>2</sup> s)	12.5 - 15	4.0 - 8.8
p <sub>T</sub> (10 <sup>-5</sup> hPa)	ca. 6	-
p <sub>GE/Ø</sub> (10 <sup>-3</sup> hPa)	-	ca. 2

Tab. 4.2.: Verwendete Parameter für den Beschuß der Kupfer-Lithium-Legierungen mit der Ø-Ionenquelle.



Da sich die Oberflächenzusammensetzung (s. Abschnitt 5) mit dem Ionenbeschub ändert, wird die Fluenz  $F$  (Ionen/cm<sup>2</sup>), als eine wichtige Meßgröße, wie folgt ermittelt: Sie wird aus der gesamten Ladung  $D_T$ , die auf die Probe fällt und mit Hilfe eines Stromintegrators gemessen wird, durch Multiplikation mit der Stromdichte  $i_p$  (Gl. 4.1.) berechnet. Dieser Betrag muß jedoch, da man nur an der Fluenz im Zentrum des Strahles interessiert ist, durch  $I_T$  dividiert und bei nichtsenkrechtem Beschub durch Multiplikation von  $\sin \psi$  korrigiert werden:

$$F = i_p \sin \psi D_T I_T^{-1} \quad (4.2)$$

Wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert, soll die Probe an der Stelle analysiert werden, wo sie zuvor beschossen wurde. Um die laterale Mittelung über das Konzentrationsprofil an der Oberfläche so gering wie möglich zu machen, ist die vom Analysestrahl getroffene Fläche so klein wie möglich zu halten. Die Analysefläche hängt sowohl vom Strahlprofil als auch vom Einfallswinkel ab. Deshalb wurde die Ionenquelle nicht, wie sonst üblich, auf maximale Signalintensität optimiert, da in diesem Fall die HWB des Ionenstrahls der ISS-Ionenquelle ca. 5 mm beträgt, was viel zu groß gegenüber der HWB der  $\emptyset$ -Ionenquelle wäre. Bei einer Optimierung auf maximalen Strom  $I_F$  erreicht man eine HWB von ca. 0.6 mm. Ein solches Strahlprofil mit den, bei der Analyse üblichen Meßparametern ist in Abbildung 4.5. gezeigt.

Der Arbeitsdruck im Vakuumgefäß der ISS-Quelle liegt in der Regel bei  $P_{ISS} = 4 \times 10^{-6}$  hPa. Für die Analyse von Tantaloxid wird bei diesem Druck ein Strom von 1 keV Heliumionen erzeugt, der in seinem Intensitätsmaximum ca.  $I_F \simeq 5 \times 10^{-9}$  A beträgt. Da, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, bei gleichbleibendem Arbeitsdruck der maximale Strom  $I_F$  mit abnehmender Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$  sinkt, reduziert sich der Strom der 500 eV Heliumionen auf  $I_F \simeq 2 \times 10^{-9}$  A bei der Analyse der Kupfer-Lithium-Legierungen. Die Arbeitsgrenze der ISS-Ionenquelle wird, wie aus Abb. 4.6. ersichtlich, erreicht, wenn eine niedrigere Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$  als 130 V angelegt wird.

Abb. 4.5:

Helium-Strahlprofil der ISS-Ionenquelle mit einer Halbwertsbreite von 0.6 mm ( $U_{HV} = 1$  kV,  $p_{ISS} = 2 \times 10^{-6}$  hPa,  $I_F = 2.8 \times 10^{-9}$  A,  $I_T = 1.55 \times 10^{-8}$  A)

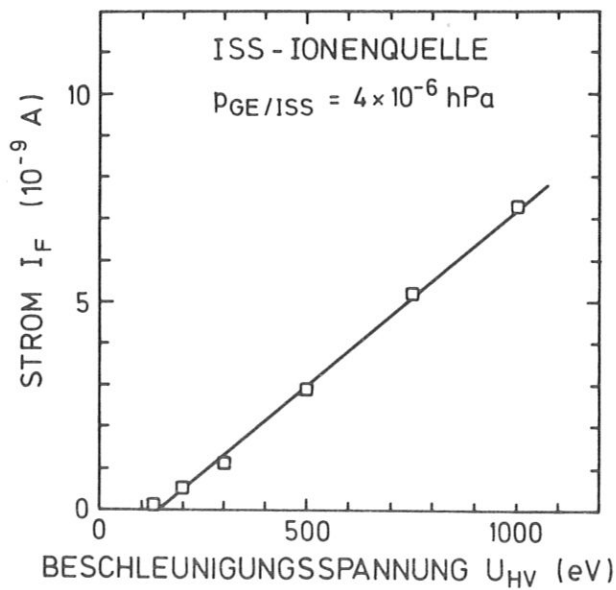
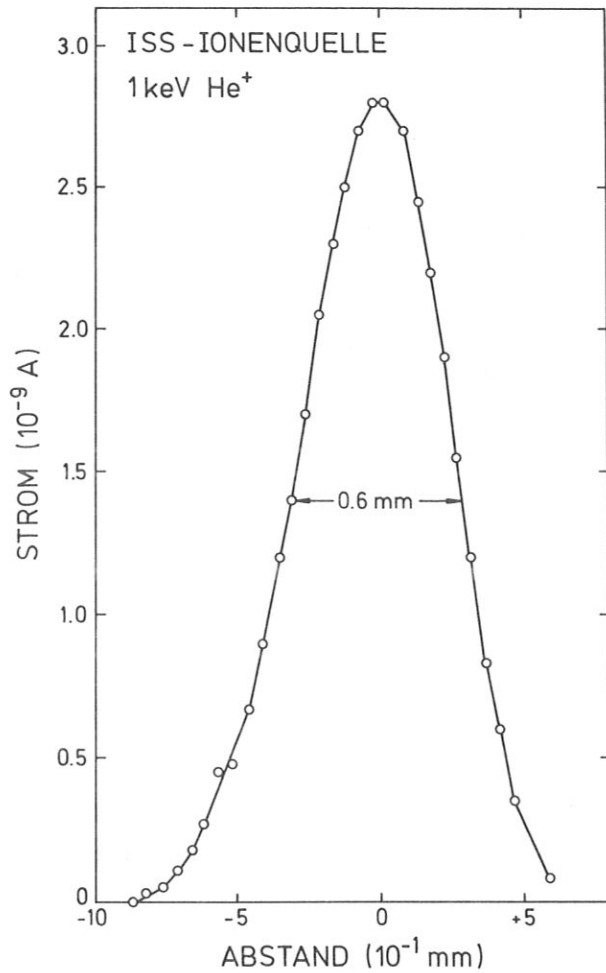


Abb. 4.6:

Abhängigkeit des maximalen Stroms im Faradaybecher  $I_F$  von der angelegten Beschleunigungsspannung  $U_{HV}$ .

Zur weiteren Begrenzung der Analysefläche wurde bei allen Messungen ein steiler Einfallswinkel von  $\psi = 70^\circ$  mit einem Streuwinkel von  $\vartheta = 140^\circ$  gewählt (s.a. Abb. 4.2).

Das Strahlprofil der Elektronenkanonen ist so schmal, daß es mit der Eingangsblende des Faradaybeckers nicht mehr vermessen werden kann. Da die Sekundärelektronenausbeute mit flacherem Einfallswinkel zunimmt, ist man geneigt, kleine Einfallswinkel zu wählen, was aber die laterale Auflösung verringert. Deshalb stellt der Einfallswinkel  $\psi = 51^\circ$  einen guten Kompromiß für die Messung an Tantaloxid dar. Für die Messung der Kupfer- und Lithium-Augersignale wurde aus Intensitätsgründen - gerade beim Nachweis der niederenergetischen Augerelektronen - ein flacherer Einschubwinkel von  $\psi = 30^\circ$  gewählt. Die Anregungsenergie blieb bei beiden Materialien auf  $E_p = 2 \text{ keV}$  begrenzt. Damit erzielte man einen Strom von  $30 \mu\text{A}$  im Faradaybecher. Da die Energieauflösung des Gegenfeldanalysators  $\Delta E/E$  von der angelegten Modulationsspannung  $U_M$  abhängt (näheres dazu s. /50,68/), wurden für die niederenergetischen Lithium- und Kupfer-Augerlinien  $U_M = 1 \text{ V}$  und für die höherenergetischen Tantal-, Sauerstoff- und Kupfer-Augerlinien  $U_M = 5 \text{ V}$  gewählt.

#### 4.3.2. Auswertung der Daten

Die Auswertung der Daten wurde an das jeweilige Meßziel angepaßt. Für die Messung der relativen Änderung der Konzentrationsverhältnisse genügt die Bildung des Verhältnisses der Meßsignale der einzelnen Komponenten. Bei den Augermessungen wurde ein Verhältnis aus den Minima-Maxima-Abständen gebildet (s.a. Abschnitt 3.2.3.). Bei den Ionenstreuenspektren wurden, nach dem graphischen Untergrundabzug unter Berücksichtigung der Verstärkungsfaktoren, die Verhältnisse der Intensitätshöhen im Maximum gebildet (s.a. Abschnitt 3.1.3.). Will man einen absoluten Vergleich mit anderen, unter gleichen Meßbedingungen gewonnenen Signalintensitäten haben, so muß das Meßsignal auf den Primärstrom  $I_p$  gemäß Gl. 3.10 und Gl. 3.15 geeicht werden. Bei gleichbleibendem Strahlprofil ist  $I_p$  proportional dem Strommaximum im

Faradaybecher  $I_F$ , so daß der Einfachheit halber die Signale auf  $I_F$  normiert werden. Einen absoluten Wert für die jeweilige Oberflächenkonzentration einer Komponente erhält man aus dem Vergleich mit dem Signal des jeweiligen reinen Materials, das als Standard dient. Diese Methode wurde beim Erstellen eines Konzentrationsprofils der Kupfer-Lithium-Legierungen, unter Ausnützung der verschiedenen Informationstiefen der beiden Meßtechniken, erfolgreich angewendet.

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1. Tantaloxid

Der Beschuß von Tantaloxid mit Heliumionen führt zu einer Anreicherung von Tantal und dazu komplementär zu einer Verarmung von Sauerstoff an der Oberfläche. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl in den ISS- als auch in den AES-Messungen sowie in den TRIDYN-Rechnungen. Als Beispiel dafür dient der Beschuß mit 1.5 keV  $\text{He}^+$  unter  $\psi = 20^\circ$ , relativ zur Probenoberfläche, dessen Ergebnis in Abb. 5.1 dargestellt ist. Die Oberflächenzusammensetzung ist für TRIDYN als Verhältnis der Konzentrationen  $c_{\text{TA}}/c_{\text{O}} = \text{Ta}/\text{O}$  und für die Messung als Verhältnis der jeweiligen Signalintensitäten aufgetragen (s.a. Gl. 3.10 und 3.15), die ihrerseits wiederum auf die TRIDYN-Ergebnisse normiert worden sind.

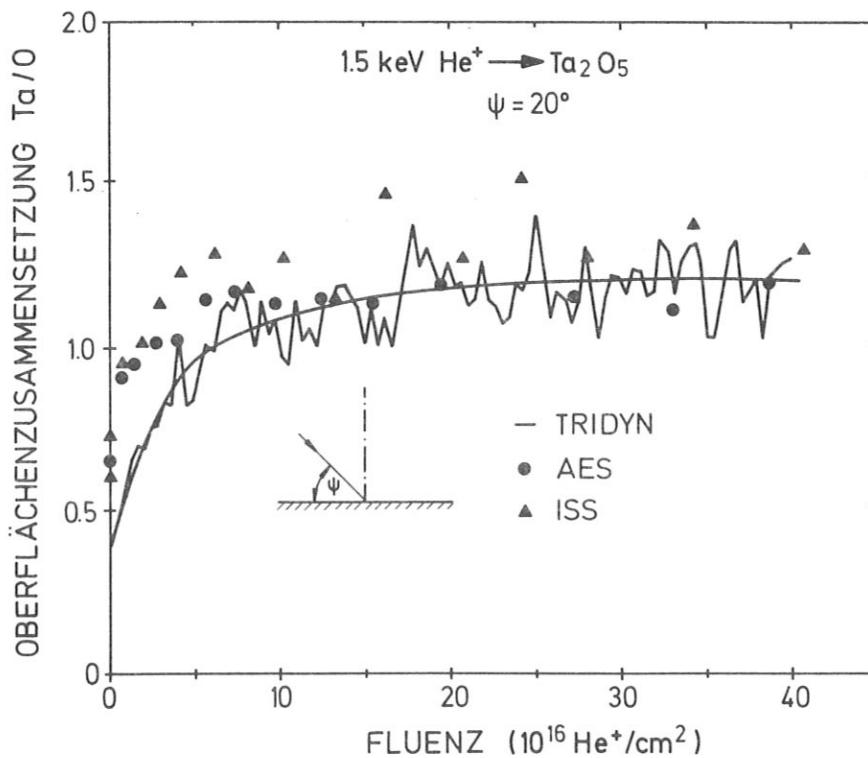


Abb. 5.1: Oberflächenzusammensetzung Ta/O von Tantaloxid als Funktion der Fluenz der 1.5 keV Heliumionen. Die durchgezogene Linie ist eine Mittelung über die Konzentrationsschwankungen der TRIDYN-Rechnung, um das Auge zu führen.

Die Zusammensetzung der Oberfläche ändert sich exponentiell mit der Fluenz, wie bereits in früheren Messungen /20,67,68/ gezeigt wurde. Für ausreichend hohe Fluenzen wird ein stationärer Zustand erreicht, dessen Wert mit  $(Ta/O)_{\infty}$  bezeichnet wird. Der anfängliche Unterschied zwischen Messung und Rechnung beruht auf einer möglichen Verunreinigung der Probenoberfläche z.B. durch Kohlenwasserstoffe.

#### 5.1.1. Abhängigkeit der Meßergebnisse vom Einfallswinkel

##### 5.1.1.1. Oberflächenzusammensetzung im stationären Zustand

In der nachstehenden Abbildung 5.2 ist die Oberflächenzusammensetzung im stationären Zustand  $(Ta/O)_{\infty}$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel aufgetragen. Auch in diesem Bild sind die ISS- und AES-Ergebnisse an die TRIDYN-Rechnung angepaßt. Hier wurde, natürlich winkelunabhängig, immer derselbe Faktor verwendet.

Mit zunehmendem Einfallswinkel steigt die Tantal-anreicherung an und erreicht ihren maximalen Wert bei senkrechtem Beschuß, wobei das Verhältnis der Tantal- zur Sauerstoffkonzentration um den Faktor 2.6 gegenüber flachem Beschuß ( $\psi = 10^0$ ) gestiegen ist. Bei letzterem liegt der Wert aber immer noch weit über dem der Zusammensetzung im Volumen, wie aus obiger Abbildung zu entnehmen ist.

Diese winkelabhängige Messung bzw. TRIDYN-Rechnung bestätigt erneut eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse, sowohl der beiden Meßmethoden ISS und AES untereinander als auch mit den TRIDYN-Rechnungen.

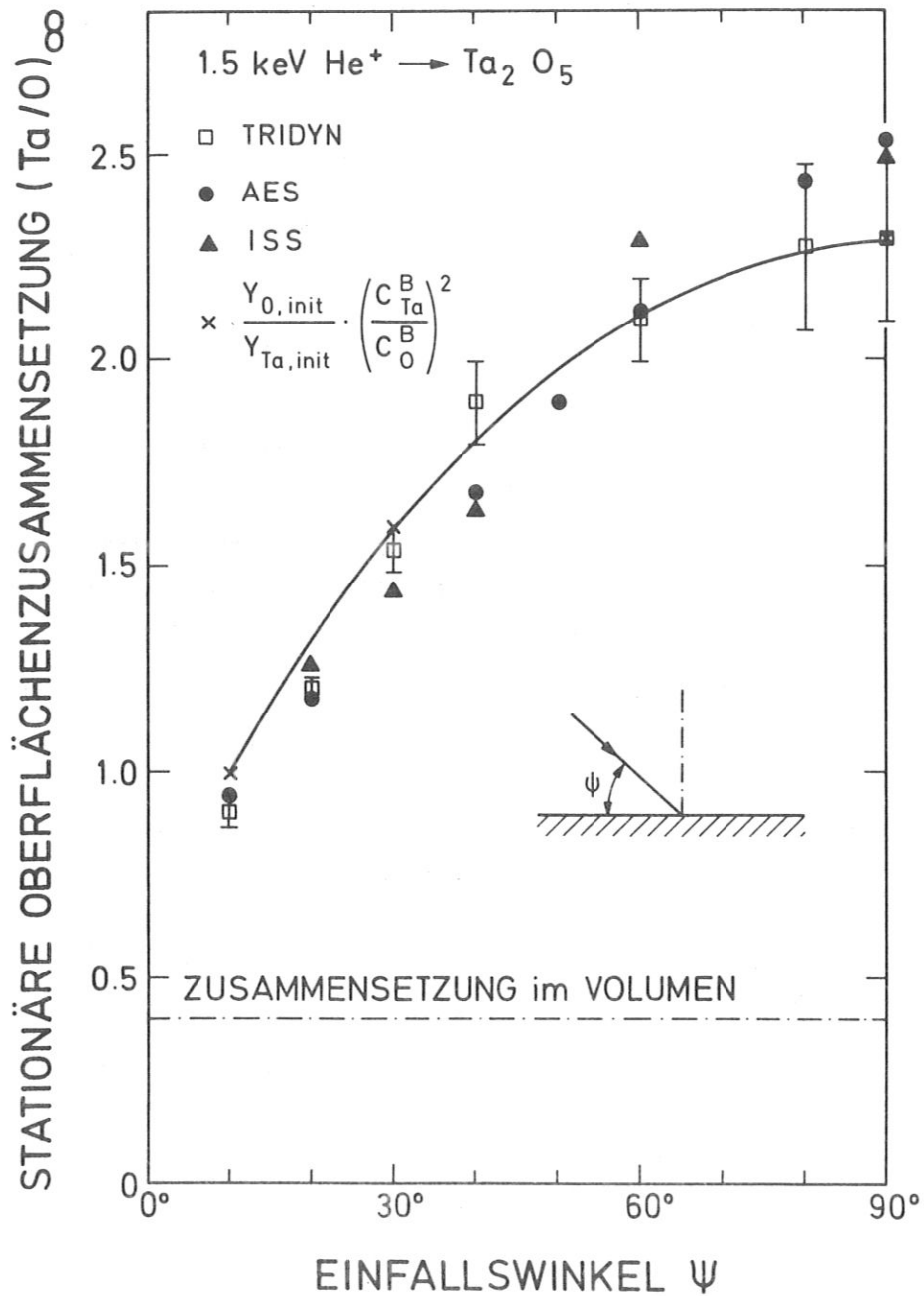


Abb. 5.2: Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung im stationären Zustand  $(Ta/O)_{\infty}$  vom Einfallswinkel  $\psi$  der 1.5 keV Heliumionen. Die durchgezogene Linie verbindet die Punkte, welche aus der Formel, die im Abschnitt 6.1.1. diskutiert wird, ermittelt wurden.

### 5.1.1.2. Charakteristische Fluenz

Die charakteristische Fluenz  $F_0$  ist ein Maß für die Fluenz, die benötigt wird, um das System in den stationären Zustand zu bringen.

Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen /67, 68, 177/ wird die charakteristische Fluenz  $F_0$  aus dem Anstieg der Tantalkonzentration ermittelt:

$$c_{Ta}(F) = (c_{Ta,0} - c_{Ta,\infty}) e^{-F/F_0} + c_{Ta,\infty} \quad (5.1)$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigt zwar das Verhältnis der Konzentrationen bzw. das der Meßsignale von Tantal und Sauerstoff eine exponentielle Abhängigkeit (s. Abb. 5.1 und Abb. 4.4 in /68/), der daraus ermittelte Wert für die charakteristische Fluenz weicht aber bei höheren Einfallswinkeln um einen Faktor von 1.5 - 2 von dem nach obiger Formel bestimmten Wert ab. Damit wird aber ein Vergleich mit dem erweiterten Zerstäubungsmodell (s. Abschnitt 6.1.2.) unmöglich.

Da während der Messung nicht sichergestellt werden konnte, daß der Analysestrom  $I_p$ , dem die Meßsignale proportional sind (s. Gl. 3.10 und Gl. 3.15), über den gesamten Meßverlauf konstant blieb, muß das Tantalsignal (Ta) auf die Summe der Meßsignale (Ta+O) normiert werden:

$$\frac{Ta(F)}{Ta(F) + O(F)} = \quad (5.2)$$
$$\frac{(Ta_0 - Ta_\infty) e^{-F/F_0} + Ta_\infty}{[(Ta_0 + O_0) - (Ta_\infty + O_\infty)] e^{-F/F_0} + (Ta_\infty + O_\infty)}$$



Unter  $Ta_0$  bzw.  $O_0$  versteht man den Anfangswert des Tantal- bzw. Sauerstoffmeßsignals, unter  $Ta_\infty$  bzw.  $O_\infty$  den gemittelten Wert der Tantal- bzw. Sauerstoffmeßsignale im stationären Zustand.

Aus dieser Gleichung (5.2) ergibt sich nun folgender Ausdruck für die charakteristische Fluenz  $F_0$ :

$$-\frac{F}{F_0} = \ln \left[ \frac{Ta(F) O_\infty - O(F) Ta_\infty}{O(F) (Ta_0 - Ta_\infty) - Ta(F) (O_0 - O_\infty)} \right] \quad (5.3)$$

Mit Hilfe dieser Auftragsart wird die Bestimmung der charakteristischen Fluenz von den Schwankungen des Analysestroms entkoppelt.

In der folgenden Abbildung ist die nach Gl. 5.3 für die ISS- und AES-Messungen, bzw. nach Gl. 5.1 für die TRIDYN-Rechnungen ermittelte charakteristische Fluenz in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\psi$  dargestellt.

Die charakteristische Fluenz  $F_0$  nimmt mit steigendem Einfallswinkel drastisch zu, wobei der Unterschied zwischen flachem und senkrechtem Beschuß mehr als eine Größenordnung beträgt (er liegt ungefähr bei einem Faktor von 40).

Auch in Bezug auf die charakteristische Fluenz zeigen die ISS- und AES-Messungen eine gute Übereinstimmung. Ihre ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Werten aus der TRIDYN-Simulation gewinnt noch zusätzlich an Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die charakteristische Fluenz ohne jeglichen Anpassungsfaktor aufgetragen wurde. Das erweiterte Zerstäubungsmodell, das der Berechnung der charakteristischen Fluenz zugrunde liegt, wird im nächsten Abschnitt 6.1.2.1. im Detail diskutiert.

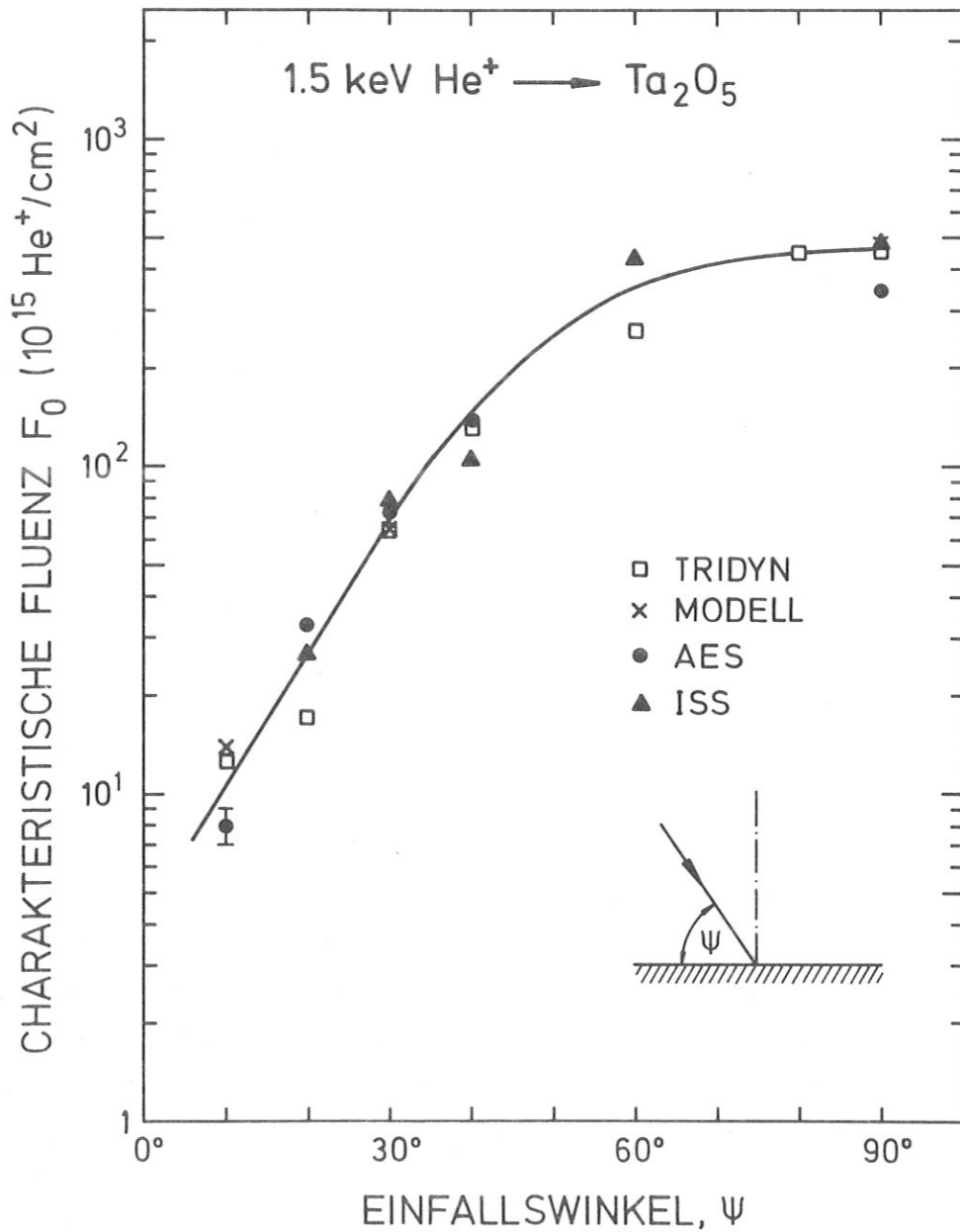


Abb. 5.3: Charakteristische Fluenz  $F_0$  als Funktion des Einfallswinkels  $\psi$ . Die durchgezogene Linie ist eine Mittelung, um das Auge zu führen. Das Modell, das den Rechenpunkten zugrunde liegt, wird in Abschnitt 6.1.2.1. bzw. 6.1.2.2. diskutiert.

### 5.1.1.3. Tiefenprofil

In der Absicht, das Tiefenprofil der unter 1.5 keV He<sup>+</sup>-Beschluß entstandenen entmischten Schicht aufzunehmen, wurde, wie bereits in Abschnitt 2.2.1.2. erwähnt, die Oberfläche mit 1 keV Argonionen unter  $\psi = 30^\circ$  beschossen.

In der nachstehenden Abbildung 5.4 sind dafür zwei Beispiele gezeigt, die sich im Einfallswinkel der Heliumionen ( $\psi = 20^\circ$  bzw.  $\psi = 90^\circ$ ) unterscheiden. Die Zusammensetzung Ta/O ist gegen die Argonfluenz aufgetragen. Das Ta/O-Verhältnis der ISS- und AES-Messungen ist, wie in den vorigen Abbildungen (Abb. 5.1 und 5.2) auf die TRIDYN-Rechnung mit denselben Anpassungsfaktoren normiert worden.

Abb. 5.4: Die Zusammensetzung der Oberfläche von Tantaloxid Ta/O in Abhängigkeit der Fluenz aus 1 keV Argonionen, die unter einem festen Winkel  $\psi = 30^\circ$  auf die Probe geschossen wurden. Die Probe ist jedoch zuvor mit 1.5 keV Heliumionen und einem Einfallswinkel von a)  $\psi = 20^\circ$  bzw. b)  $\psi = 90^\circ$  bis zum Erreichen des stationären Zustandes vorbehandelt worden. Der Beschuß mit Argon führt zu einer Abtragung des Probenmaterials, was einem Zurückweichen der Oberfläche, ausgedrückt durch die Tiefe x, entspricht. Die durchgezogene Linie stellt die TRIDYN-Simulation der Messung dar. Die strichpunktierte Linie gibt den TRIDYN-Wert im stationären Zustand für Argonbeschuß ohne Vorbehandlung an. Die gestrichelte Linie zeigt die aus der TRIDYN-Simulation gewonenen Tiefenverteilung der Ta/O-Konzentration der entmischten Schicht im stationären Zustand der Zerstäubung mit Helium.

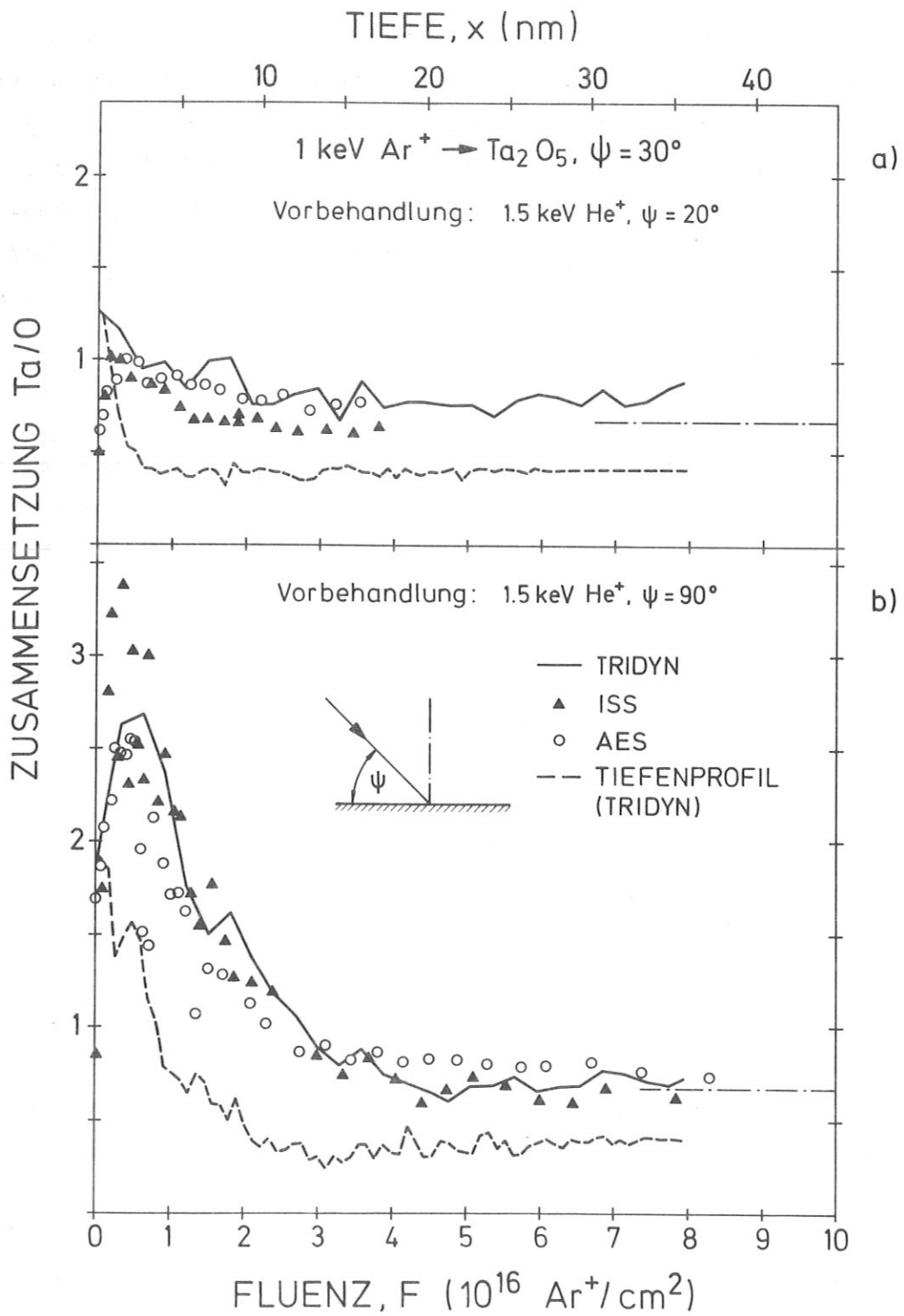


Abbildung 5.4

Die Tiefe  $x$  der entmischten Schicht berechnet sich aus der Fluenz, der Molekülzerstäubungsausbeute und der Dichte der Probenatome an der Oberfläche. Entsprechend den Angaben von P. Varga und Mitarb. /54/ besteht eine Monolage Tantaloxid aus  $5 \times 10^{14}$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Molekülen/ $\text{cm}^2$ , die eine Schichtdicke von 0.45 nm einnimmt. Für die Molekülzerstäubungsausbeuten von Tantaloxid ermittelten die gleichen Autoren /54/ bei senkrechtem Beschuß und einer Energie von 1 keV  $\text{Ar}^+$  den Wert von

$$Y_{\text{Ta}_2\text{O}_5}(90^\circ) = 0.25 \text{ Ta}_2\text{O}_5\text{-Moleküle/Argonion}$$

aus den Messungen von A.J. Bevolo /187/ mit 2 keV  $\text{Ar}^+$ . Wie noch im nächsten Abschnitt 5.1.1.4. erläutert wird, ist die Annahme einer Sinus-Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeuten vom Einfallswinkel berechtigt:

$$Y(\psi) = \frac{Y(90^\circ)}{\sin \psi} \quad (5.4)$$

so daß sich für  $\psi = 30^\circ$  eine Molekülzerstäubungsausbeute von

$$Y_{\text{Ta}_2\text{O}_5}(30^\circ) = 0.5 \text{ Ta}_2\text{O}_5\text{-Moleküle/Argonion}$$

ergibt.

Damit erhält man folgende Beziehung zwischen der Fluenz und der abgetragenen Schichtdicke, sprich Tiefe  $x$  der entmischten Schicht:

$$x = F Y_{\text{Ta}_2\text{O}_5}(\psi) \frac{0.45}{5 \cdot 10^{14}} [\text{nm}] \quad (5.5)$$

Die Zusammensetzung der Oberfläche zu Beginn des Argonbeschusses entspricht, wegen adsorbierter Verunreinigungen aus dem Restgas, nicht dem stationären Wert der Vorbehandlung. Dies spiegelt sich vor allem in den oberflächenempfindlichen ISS-Messungen deutlich wider. Diese

Verunreinigungen werden mit dem Beschuß zerstäubt, wodurch das Verhältnis Ta/O zuerst ansteigt. Es übersteigt jedoch den stationären Wert (s. Abb. 5.4 b) der Zerstäubung mit Helium, um anschließend auf den Wert zu sinken, der dem stationären Zustand für den Argonbeschuß entspricht. Dieser erhöhte Anstieg, der gerade bei der ISS-Messung für  $\psi = 90^\circ$  sehr deutlich auftritt, wo das maximale Ta/O-Verhältnis bei  $(\text{Ta/O})_{\text{max}} = 3.4$  und damit weit über dem stationären Wert für Heliumbeschuß,  $(\text{Ta/O})_{\infty} = 2.5$ , liegt, kann nicht mehr ausschließlich auf den Reinigungsprozeß zurückgeführt werden. Dies bestätigt sich auch in den Simulationsrechnungen, die das gleiche Verhalten zeigen. Im Gegensatz zu den Messungen beginnt hier die Rechnung innerhalb der Fehlergrenzen im stationären Zustand der Vorbehandlung.

Die Probe, die mit dem Beschußwinkel  $\psi = 20^\circ$  (s. Abb. 5.4 a) vorbehandelt wurde, wird ebenfalls zuerst von den Adsorbaten gereinigt. Hier wird jedoch der Wert des stationären Zustandes nicht mehr erreicht, geschweige denn überschritten. Auch dies stimmt mit der TRIDYN-Rechnung überein, die in diesem Fall keinen Überschwinger zeigt.

Unabhängig von der Vorbehandlung wird für den Argonbeschuß bei den einzelnen Nachweismethoden derselbe stationäre Wert erreicht, und entspricht im Rahmen der Meß- bzw. Rechengenauigkeit dem Wert ohne Vorbehandlung (s. strichpunktierte Linie in Abb. 5.4 für die TRIDYN-Rechnung).

Der Einfluß der Vorbehandlung auf die Zusammensetzung der jeweiligen freigelegten Oberfläche ist eine Bestätigung der Annahme, daß mit Hilfe des Argonbeschusses eine Art Tiefenprofil aufgenommen wird. Wie bereits bei früheren Messungen /68, 177/ gezeigt, ist die Tiefe der entmischen Schicht bei flachem Beschuß niedriger als bei senkrechtem. Dies kommt mit der ISS-Methode noch deutlicher zum Ausdruck als mit der AES-Methode.

Inwieweit die so aufgenommenen Meßdaten ein Tiefenprofil widerspiegeln, versucht man durch einen Vergleich mit dem aus dem TRIDYN-

Simulationsprogramm gewonnenen Tiefenprofil zu ermitteln. Die gestrichelte Linie gibt die Tiefenverteilung der Ta/O-Konzentration im stationären Zustand des Heliumbeschusses wieder. Die Tiefenskala wurde an die aus Gl. 5.5 errechneten abgetragenen Schichtdicke angepaßt. Für  $\psi = 20^\circ$  stimmt das Tiefenprofil mit dem aus der Argonzerstäubung gewonnenen Konzentrationsverlauf noch recht gut überein. Das, vor allem im stationären Bereich, unterschiedliche Verhalten rührt von der Tatsache her, daß das Argonprofil auf den Wert des stationären Zustandes sinkt, während das Tiefenprofil die Zusammensetzung im Volumen erreicht. Eine gute Übereinstimmung des Argonprofils mit dem TRIDYN-Tiefenprofil ist bis zu einem Einfallswinkel von  $\psi = 70^\circ$  gegeben (s. Fig. 3 in /177/). Sie verschlechtert sich erst mit dem stärkeren Hervortreten des transienten Effekts bei senkrechtem Beschuß. Trotzdem sind die experimentell und rechnerisch bestimmten Tiefen von derselben Größenordnung und können durch die Korrektur von ca. 2 nm um den Anstieg des Überschwingers zur Deckung gebracht werden.

#### 5.1.1.4. Zerstäubungsausbeute

Im Rahmen der Theorie der linearen Stoßkaskade (s. Abschnitt 2.1.2.1.) wird die Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute (s. Gl. 2.7 und Gl. 2.8) über den Faktor  $\alpha$  (s. Abb. 2.4) beschrieben, der näherungsweise eine  $1/\cos\theta$ -Abhängigkeit zeigt. Dieses Verhalten ist auch im Einzelstoßregime beobachtet worden /44/ und wurde erneut an Tantaloxid sowohl anhand von Messungen als auch durch die TRIDYN-Rechnungen bestätigt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 5.5 dargestellt, in der die totale Zerstäubungsausbeute im stationären Zustand als Funktion des Einfallswinkels  $\psi$  aufgetragen ist. Die Messungen wurden mit 2 keV Heliumionen von J. Roth und W. Ottenberger /188/ an der in /189/ beschriebenen Apparatur durchgeführt, wobei über den Gewichtsverlust ( $\Delta m$ ), den die Probe durch das zerstäubte Material erfahren hat, die totale Zerstäubungsausbeute (s. Gl. 2.17) wie folgt berechnet werden kann /44/:

$$Y_{Ta+O} = 7 \left( \frac{\Delta m N}{(5M_0 + 2M_{Ta})N_P} \right) \quad (5.6)$$

wobei mit  $N_A$  die Avogadro-Konstante und mit  $N_P$  die Anzahl der einfallenden Projektile bezeichnet wird. Die Änderung der Zerstäubungsausbeuten zu Beginn des Beschusses bis zum Erreichen des stationären Zustandes kann wegen der hohen Fluenzen vernachlässigt werden.

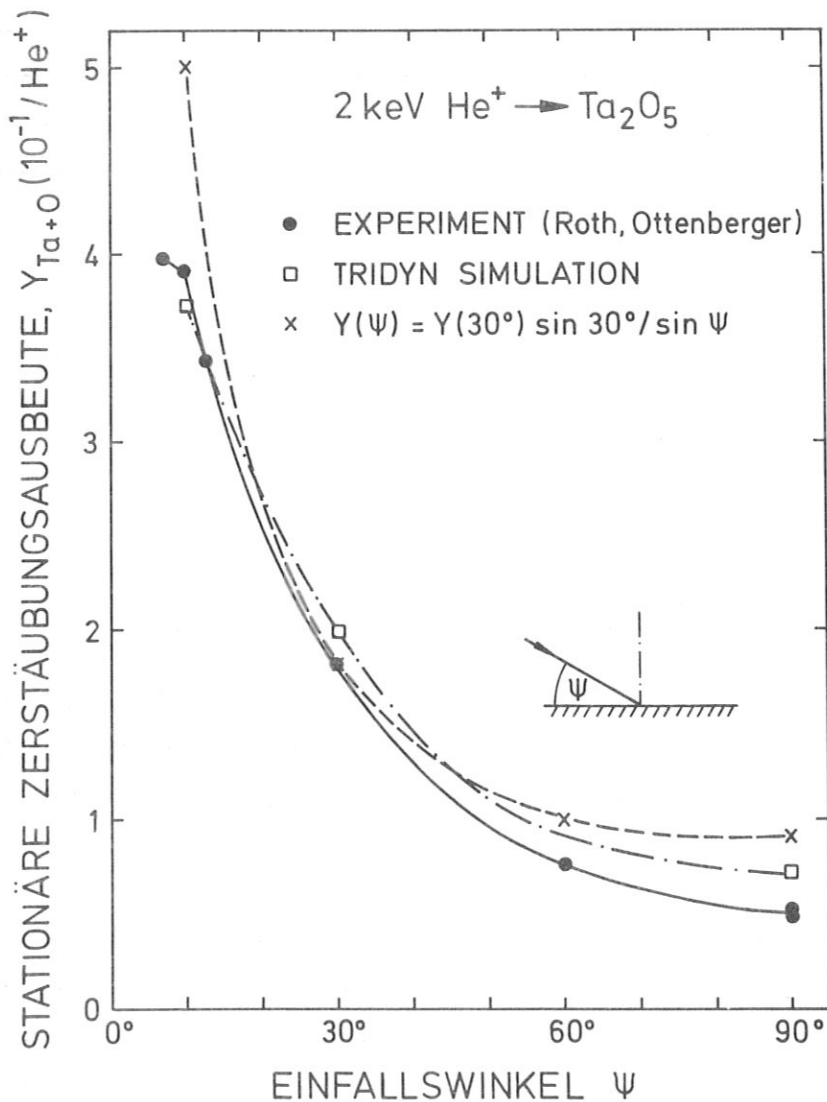


Abb. 5.5: Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeute im stationären Zustand vom Beschußwinkel. Die experimentellen Daten wurden von J. Roth und W. Ottenberger /188/ gemessen.



Die Simulationsrechnung wurde für den Beschuß mit 1.5 keV Heliumionen durchgeführt. Die totalen Zerstäubungsausbeuten erhält man aus der Summation über die partiellen Zerstäubungsausbeuten im stationären Zustand, die im Detail noch in Abb. 6.1 dargestellt werden. Die Abhängigkeit der Zerstäubungsausbeuten von der Projektilenergie liegt in diesem Energiebereich ( $E_p \gg E_{th}$ ) noch innerhalb der Meßgenauigkeit /44/; deshalb können die bei verschiedenen Energien gemessenen und berechneten Zerstäubungsausbeuten miteinander verglichen werden.

Wie aus obiger Abbildung zu entnehmen ist, gibt die TRIDYN-Simulationsrechnung, auch im Fall der Zerstäubungsausbeuten, die Meßergebnisse sehr gut wieder. Die Annahme der oben genannten Cosinus-Verteilung, die entsprechend der Definition des Einfallswinkels nun in eine Sinusverteilung übergeht, ist für nicht zu flache Winkel näherungsweise erfüllt.

Die berechneten Argonzerstäubungsausbeuten stimmen ebenfalls mit den gemessenen /187/ sehr gut überein, wenn man die Sinus-Abhängigkeit vom Einfallswinkel zugrunde legt.

### 5.1.2. Transiente Effekte

Transiente Effekte treten bei der Änderung einzelner Versuchsparameter wie z.B. der Energie, des Winkels aber auch der Beschußionen auf. Im folgenden werden die transienten Effekte bei der Änderung des Einfallswinkels näher untersucht.

Im nächsten Bild (Abb. 5.6) ist der Übergang von steilem ( $\psi = 90^\circ$ ) zu flachem Beschußwinkel ( $\psi = 20^\circ$ ) dargestellt: Wieder ist die Zusammensetzung der Oberfläche Ta/O in Abhängigkeit der Fluenz der 1.5 keV Heliumionen aufgetragen. Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden in diesem und im nächsten Beispiel die Messungen mit einem neuen Anpassungsfaktor an die Rechnungen angeglichen (vgl. die Diskrepanz zwischen den Meßwerten und den Rechnungen für  $\psi = 90^\circ$  in Abb. 5.2).

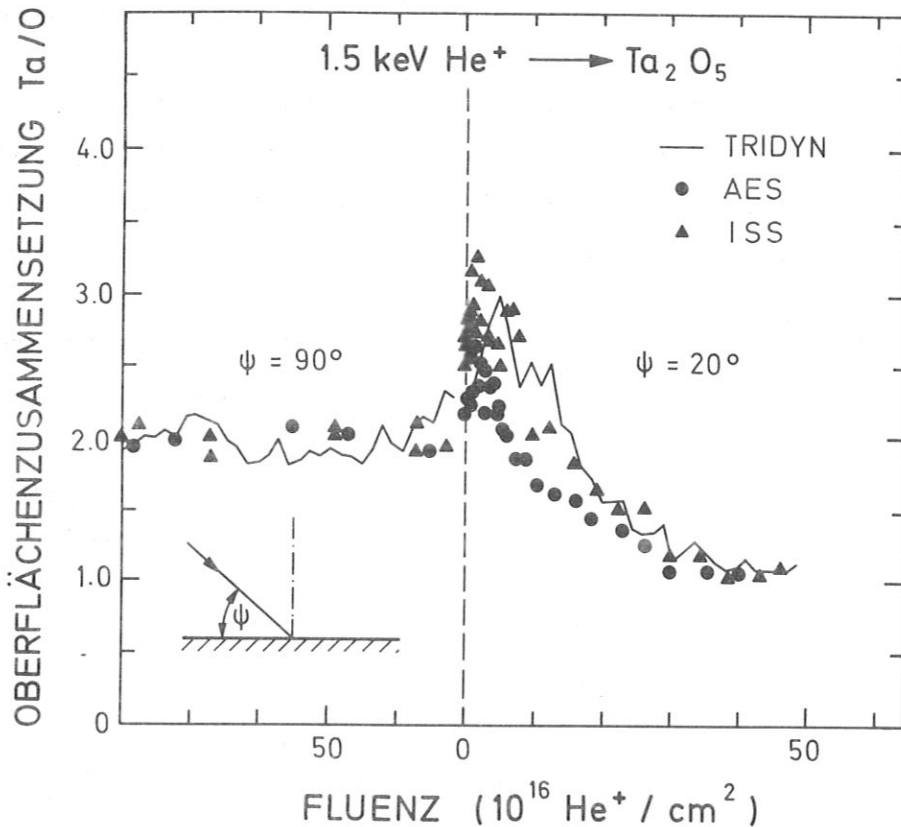


Abb. 5.6: Änderung der Oberflächensammensetzung Ta/O beim Übergang vom stationären Zustand bei senkrechtem Beschuß ( $\psi = 90^\circ$ ) zu flachem Einfallswinkel der 1.5 keV Heliumionen. Die Messung der Fluenz beginnt mit dem Beschuß bei  $\psi = 20^\circ$ .

Wie bereits bei früheren Messungen /72/ beobachtet wurde, findet beim Wechsel zu niedrigeren Beschußwinkeln eine weitere Tantal-anreicherung statt, bevor die Konzentration auf den zugehörigen stationären Wert sinkt. Wieder zeigen die Ergebnisse aus den drei Nachweismethoden eine deutliche Übereinstimmung. Entsprechend der Informationstiefe von ISS ist hier die Überhöhung sehr viel ausgeprägter als bei AES und stimmt, was die Fluenz betrifft, auch besser mit den TRIDYN-Messungen überein. Beide Messungen (ISS und AES) benötigen einen geringeren Fluenzbetrag, um das Maximum der Tantal-konzentration zu erreichen, als den, den man aus der TRIDYN-Simulation erhält.

Im anderen Beispiel wird von einem flachen Beschußwinkel zu einem steilen übergewechselt (s. Abb. 5.7). Die ISS- und AES-Signalverhältnisse wurden ebenfalls an die TRIDYN-Rechnungen angepaßt. Die Messung beginnt im stationären Zustand bei flachem Einschubwinkel ( $\psi = 20^\circ$ ), während mit der Zählung der Fluenz erst beim Wechsel auf  $\psi = 60^\circ$  begonnen wird, wodurch die fluenzabhängige Änderung der Oberflächenzusammensetzung Ta/O aufgenommen werden konnte.

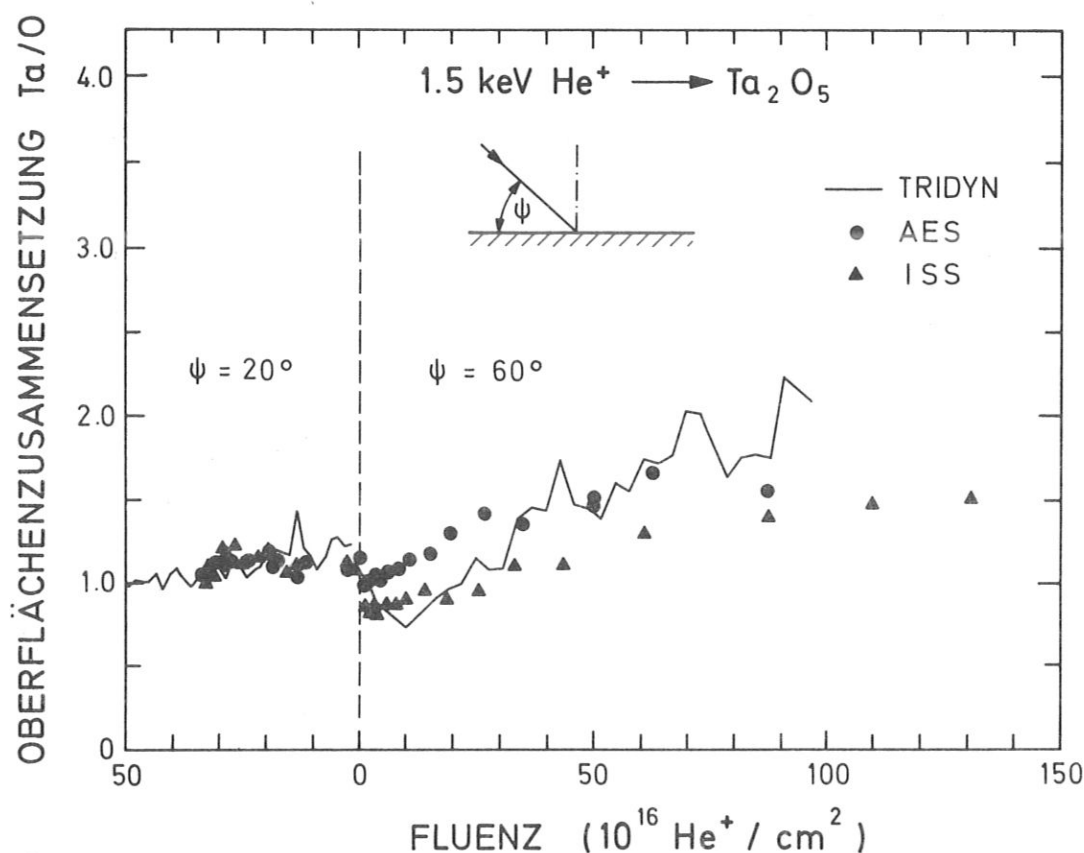


Abb. 5.7: Änderung der Oberflächenzusammensetzung Ta/O als Funktion der Fluenz, nachdem vom stationären Zustand bei flachem Beschuß ( $\psi = 20^\circ$ ) zu steilerem Einfallswinkel ( $\psi = 60^\circ$ ) der 1.5 keV Heliumionen gewechselt wurde. Die Messung der Fluenz beginnt mit dem Beschuß bei  $\psi = 60^\circ$ .

Im Gegensatz zum vorangehenden Beispiel erniedrigt sich nun die Tantal-konzentration an der Oberfläche beim Übergang zu steilerem Beschußwinkel, bevor sie auf den entsprechend höheren stationären Wert (s. Abb. 5.2) ansteigt. Auch in diesem Fall zeigen die ISS-Messungen den transienten Effekt ausgeprägter als die AES-Messungen, was wegen der entsprechend geringen Informationstiefe auf einen Prozeß in den obersten Lagen, wenn nicht gar der obersten Atomlage schließen läßt. Gerade im Übergangsbereich stimmen die ISS-Messungen mit den TRIDYN-Rechnungen besser überein als die AES-Messungen, obwohl beide Messungen das Minimum der Tantal-konzentration wieder mit einer niedrigeren Fluenz erreichen als die Simulationsrechnung.

### 5.1.3. Heliumimplantation

Beim Beschuß der Probe wird ein Teil der Projektile im Material implantiert. Messungen an verschiedenen Metallen zeigen, daß die Anzahl der implantierten Heliumatome pro Metallatom bei einer bestimmten Fluenz (ca.  $10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>) einen Sättigungswert von 0.2 bis 0.6 erreicht /190/. Um ein Tiefenprofil der implantierten Heliumionen aufnehmen zu können, wurde eine Tantaloxidprobe mit leichten Heliumionen (<sup>3</sup>He<sup>+</sup>) und einer Energie von 20 keV beschossen /191/. Dabei zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei den Metallproben:

Wie in der nachstehenden Abbildung 5.8 zu sehen ist, entwickelt sich auch für Tantaloxid ein für Metalle charakteristisches Implantationsprofil, wobei bei einer Gesamtfluenz von  $2.6 \times 10^{18}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> ein Rechteckprofil mit einem Sättigungswert von ca. 0.15 Heliumatome pro Targetatom entsteht. Die implantierte Heliumflächendichte erreicht bei dieser Fluenz einen Sättigungswert von  $2.6 \times 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>.

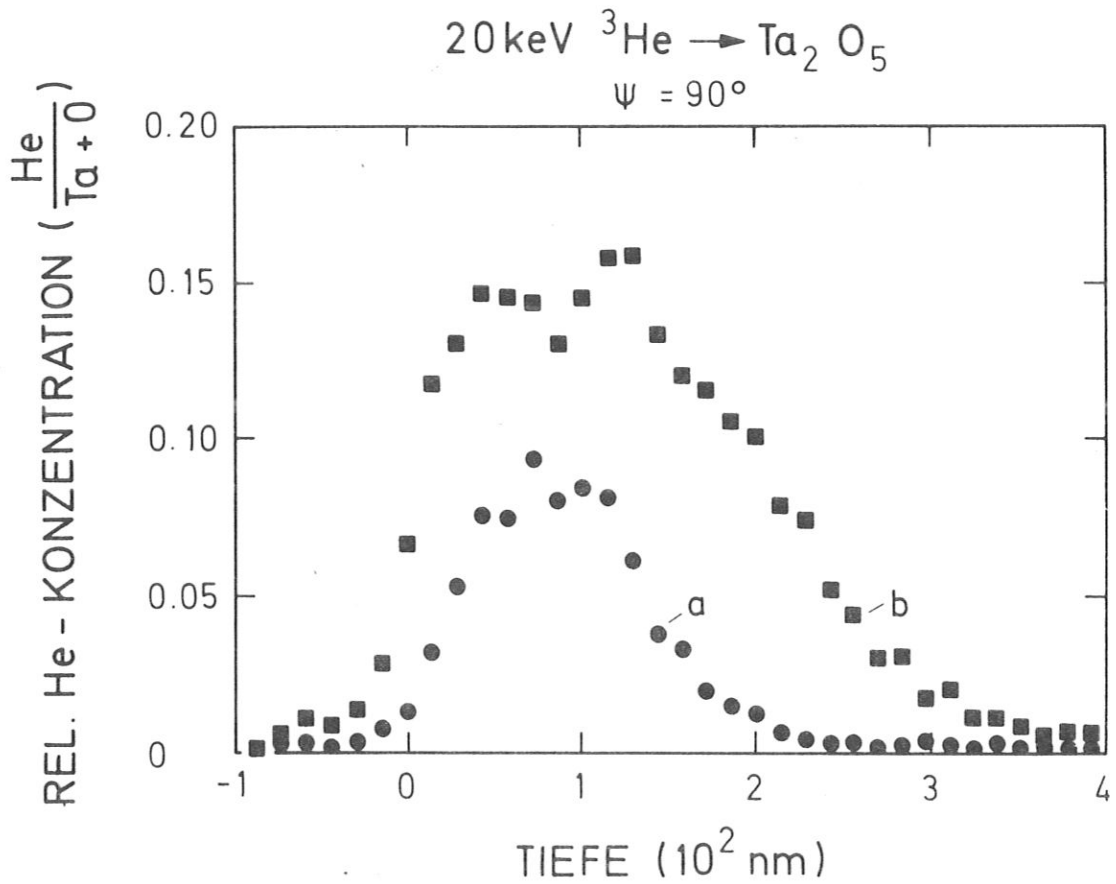


Abb. 5.8: Tiefenprofil der mit 20 keV in Tantaloxid implantierten  $^3\text{He}$ -Ionen bei einer Gesamtfluenz von a)  $1 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und b)  $2.6 \times 10^{18} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Die implantierte Heliumflächendichte beträgt a)  $9.2 \times 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  und b)  $2.6 \times 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Die Messungen wurden von W. Möller /191/ durchgeführt.

Das Tiefenprofil der implantierten Heliumatome wurde mit Hilfe der Kernreaktionsanalysemethode (NRA) gemessen /192,193,214/.

Dabei wird die  ${}^3\text{He}(d, \alpha)\text{H}$  Kernreaktion verwendet /194,195/. Man beschießt die Probe mit 500 keV  $\text{D}^+$ , die mit den  ${}^3\text{He}$ -Kernen reagieren, wobei ein  $\alpha$ -Teilchen und ein Wasserstoffatom entsteht. Aus der Anzahl und der Energie der unter einem Winkel von  $10^\circ$  zur Oberfläche analysierten  $\alpha$ -Teilchen läßt sich ein Tiefenprofil der implantierten  ${}^3\text{He}$ -Atome rekonstruieren /193/.

Entsprechend zu diesen Messungen wurde der Einfluß der implantierten Heliumprojekteile auf die TRIDYN-Simulationsergebnisse untersucht. Gemäß den obigen Ergebnissen wurde die maximale relative Heliumkonzentration auf 0.15 Heliumatome pro Targetatom begrenzt. Dabei geht man davon aus, daß die maximale implantierte Heliumkonzentration unabhängig von der Energie der Heliumprojekteile ist. Eventuelle Anschwelleffekte des Probenmaterials blieben dagegen unberücksichtigt.

In der folgenden Abbildung 5.9 ist gezeigt, wie sich das Konzentrationsprofil der mit 1.5 keV unter einem Winkel von  $\psi = 30^\circ$  implantierten Heliumatome analog zu den Messungen aufbaut: Die Tiefe der implantierten Projekteile liegt bereits schon bei relativ geringen Fluenzen ( $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ ) fest, während sich die Konzentration langsam erhöht und mit  $4 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$  den vorgegebenen Wert von 0.15 erreicht. Mit weiter steigender Fluenz ( $4 \times 10^{17} \text{ He/cm}^2$ ) prägt sich das Rechteckprofil entsprechend den Programmvorgaben immer mehr aus.

Ebenso wie beim Implantationsprofil liegt die Tiefe der entmischten Schicht schon bei sehr geringen Fluenzen fest. Mit zunehmender Fluenz steigt im wesentlichen nur die Tantalkonzentration, d.h. die Entmischung der Probe nimmt zu, nicht jedoch die Dicke der Schicht.

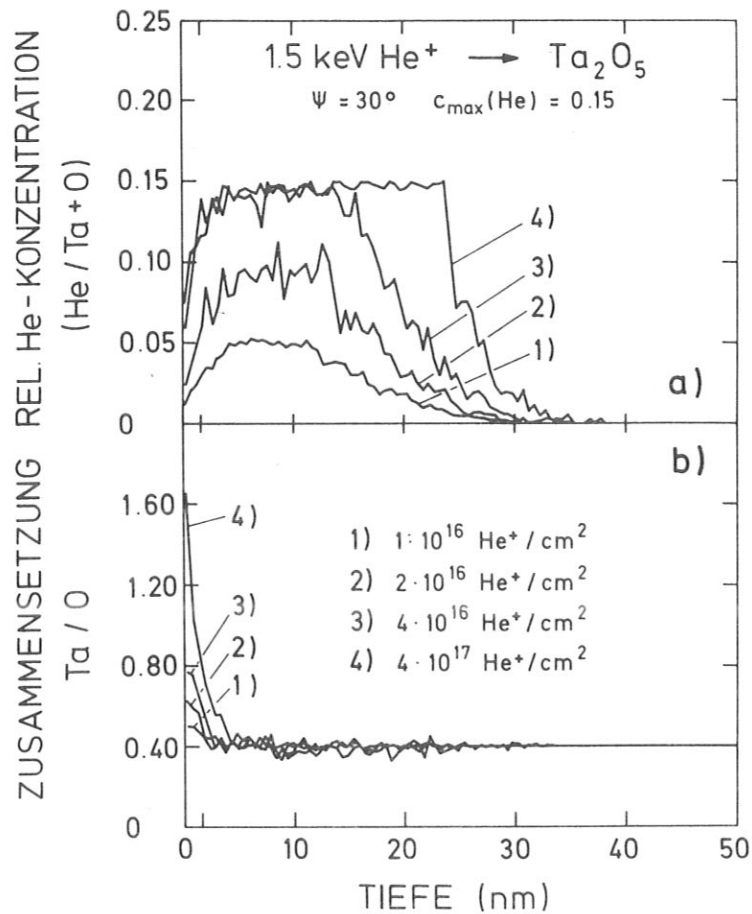


Abb. 5.9: a) TRIDYN-Tiefenprofil der implantierten 1.5 keV Heliumatome ( $\psi = 30^\circ$ ) für verschiedene Fluenzen. Die maximale relative Heliumkonzentration (He/Ta+O) wurde auf 0.15 beschränkt.

b) Zusammensetzung Ta/O der entmischten Schicht aus der TRIDYN-Simulation bei verschiedenen Fluenzen unter Berücksichtigung der Heliumplantation.

Im Gegensatz zu bisherigen Überlegungen /54,72/ scheint die Eindringtiefe der Heliumatome, ausgedrückt in der Tiefe des Implantationsprofils, mit ca. 30 nm um den Faktor von 6 höher zu sein als die Tiefe der entmischten Schicht, die bei ca. 5 nm liegt. Das Profil der entmischten Schicht (s. Abb. 5.9 b) weist jedoch gewisse Fluktuationen um den Wert der Konzentration im Volumen bis in eine Tiefe, die der maximalen Eindringtiefe der Projektile entspricht, auf.

Ein Vergleich der Tiefenprofile der entmischten Schicht mit und ohne Berücksichtigung der Heliumplantation zeigt im Rahmen der Rechengenauigkeit keinen Unterschied. Dies gilt auch für die Oberflächenkonzentration im stationären Zustand und für die charakteristischen Fluenzen. Entsprechend der Zunahme der Teilchen pro Volumeneinheit ist die leichte Abnahme der Zerstäubungsausbeuten von Tantal und Sauerstoff verständlich. Diese Ergebnisse berechtigen die Vernachlässigung der Heliumimplantation in den weiteren TRIDYN-Simulationen.

#### 5.1.4. Spezielle Ergebnisse aus der TRIDYN-Simulation

Der Wert der Oberflächenzusammensetzung im stationären Zustand, den man aus den TRIDYN-Rechnungen erhält, hängt analog zum Meßprozeß, wegen des Konzentrationsgradienten in der entmischten Schicht, von der Wahl der Schichtdicke an der Oberfläche ( $\Delta x_s$ ) ab (s. Abschnitt 3.3.2. bzw. Abb. 3.9). Deshalb erniedrigt sich der Sättigungswert mit zunehmendem  $\Delta x_s$ . Eine bessere Übereinstimmung der Ergebnisse aus der TRIDYN-Simulation mit den experimentell gefundenen Werten konnte deshalb mit der Verwendung von  $\Delta x_s = 5 \text{ \AA}$  (s. Abb. 5.2) im Gegensatz von  $\Delta x_s = 10 \text{ \AA}$  (s. Fig. 1 in /177/) erzielt werden.

In der Absicht, den Einfluß des Transportes von Probenatomen innerhalb des Festkörpers durch Stoßprozesse festzustellen, wurden mehrere Programmläufe durchgeführt, bei denen die Versetzung der Probenatome unterdrückt wurde. D.h. alle Probenatome, die innerhalb einer Stoßkaskade in Bewegung versetzt und nicht zerstäubt worden sind, wurden an ihren Ursprungsort zurückgebracht, nachdem sie zur Ruhe gekommen waren. Erwartungsgemäß führt dies zu einer Verschmälerung des Konzentrationsprofils der entmischten Schicht auf eine Tiefe von 0.1 - 0.15 nm, die der Austrittstiefe der zerstäubten Atome von zwei bis drei Atomlagen entspricht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Rechnungen bzw. Messungen anderer Autoren gut überein /56, 57, 58/. Wegen des nun erhöhten Konzentrationsgradienten reagiert der Wert der Oberflächenzusammensetzung noch stärker auf die Schichtdicke  $\Delta x_s$ , innerhalb derer das Ergebnis gemittelt wird. Außerdem erhöht sich noch der Effekt der präferentiellen Zerstäubung, vor allem zu steileren Einfallswinkeln hin.



Die charakteristische Fluenz hingegen erniedrigt sich bei der Unterdrückung der Versetzung der Targetatome, und zwar bei senkrechtem Beschuß um einen Faktor von ca. 0.25. Dieser Faktor steigt mit flacher werdendem Beschußwinkel an und erhöht sich bei  $\psi = 30^{\circ}$  auf 0.5. Die charakteristische Fluenz steigt jedoch absolut gesehen immer noch mit dem Einfallswinkel  $\psi$  an.

## 5.2. Kupfer-Lithium

Die Messungen wurden an drei verschiedenen Kupfer-Lithium-Legierungen durchgeführt, die laut Angaben des Herstellers (Argonne National Laboratory, USA) einen nominellen Lithiumgehalt von 6 at%, 12.5 at% und 16.4 at% aufweisen. Für die richtige Interpretation der Meßergebnisse ist es jedoch wichtig, die tatsächliche Zusammensetzung der Probe im Volumen zu kennen, die aufgrund des Herstellungsprozesses von der nominellen abweichen kann.

### 5.2.1. Zusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierungen im Volumen

Die Zusammensetzung der Proben wurde von W. Möller /215/ mit Hilfe der Kernreaktionsanalysemethode (NRA) gemessen (s. Abschnitt 5.1.3.). Der Lithiumgehalt wird dabei unter Verwendung der  ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ -Kernreaktion bei einer Energie von 2.4 MeV bestimmt. Die analysierte Oberflächenschichtdicke beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$ . Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 5.1 für die drei verschiedenen Proben aufgeführt: Nur die Probe 1 zeigt eine Übereinstimmung zwischen dem nominellen und dem gemessenen Lithiumgehalt von 6 at%, wohingegen die Proben 2 und 3 starke Abweichungen aufweisen: Beide Proben haben den gleichen Lithiumanteil von 24 at%, der damit sehr viel höher als der nominelle von 12.5 at% bzw. 16.4 at% liegt. Die Anteile der Lithiumisotope  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  in den Legierungen entsprechen dabei nicht der natürlichen Häufigkeit; in der Probe 1 findet man überhaupt kein  ${}^6\text{Li}$  vor und in den Proben 2 und 3 liegt sein Anteil bei 2%.

In der folgenden Abbildung 5.10 sind die  $^7\text{Li}$ -Tiefenprofile der Proben 2 und 3 dargestellt. Im Volumen, d.h. in einer Tiefe von ca. 2  $\mu\text{m}$ , erreicht die Lithiumkonzentration ( $^7\text{Li}$ ) bei beiden Proben ungefähr 24 at%. Ein unterschiedliches Verhalten zeigt sich in den oberen Schichten: Zur besseren Tiefenauflösung im oberflächennahen Bereich wurde der Protoneneinfallswinkel vom senkrechten ( $\psi = 90^\circ$ ) auf sehr flachen ( $\psi = 15^\circ$ ) Beschuß geändert. Unter diesen Meßbedingungen zeigt die Probe 2 (s. Abb. 5.10a) im Gegensatz zur Probe 3 (s. Abb. 5.10b) eine starke Lithiumanreicherung in einer Oberflächenschicht von ca. 400 nm Dicke.

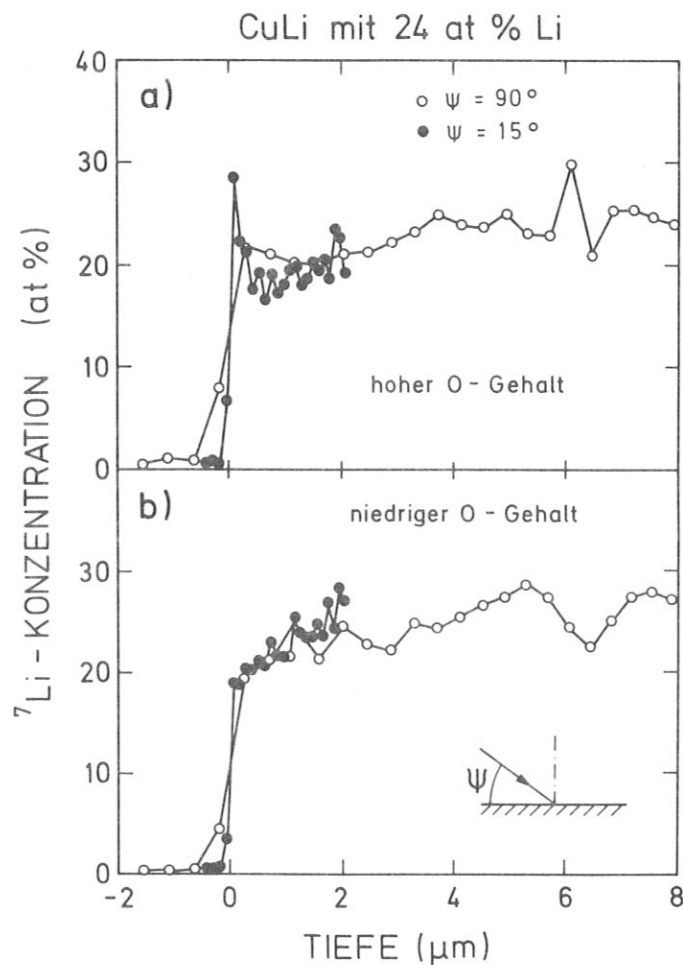


Abb. 5.10:  $^7\text{Li}$ -Tiefenprofil der Proben 2 (5.10.a) und 3 (5.10.b). Das Profil wurde bei verschiedenen Protoneneinfallswinkeln  $\psi = 90^\circ$  (o) und  $\psi = 15^\circ$  (●) aufgenommen.

Mit dem Lithiumgehalt wurde auch der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben in der oberflächennahen Region (ca. 200 nm) mit Hilfe der NRA untersucht. Dabei wurde die  $^{16}\text{O} (d, \alpha) ^{14}\text{N}$ -Kernreaktion bei einer Energie von 0.9 MeV verwendet. Wie aus der folgenden Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, steigt der Sauerstoffgehalt, ausgedrückt in einer Flächendichte (Atome/cm<sup>2</sup>) vor allem für die Probe 2 drastisch an.

Proben Nummer	Nomineller Li-Anteil (%)	gemessener Li-Anteil (%)	Sauerstoff Flächen- dichte (cm <sup>-2</sup> )
1	6	6	$5 \times 10^{16}$
2	12	24	$1.2 \times 10^{18}$
3	16	24	$2 \times 10^{17}$

Tab. 5.1: Li-Anteil der verschiedenen Cu-Li-Legierungen: Nominelle Werte aus dem Herstellungsprozess und Ergebnisse aus der Kernreaktionsanalyse, sowie die Flächendichte von Sauerstoff aus NRA-Messungen.

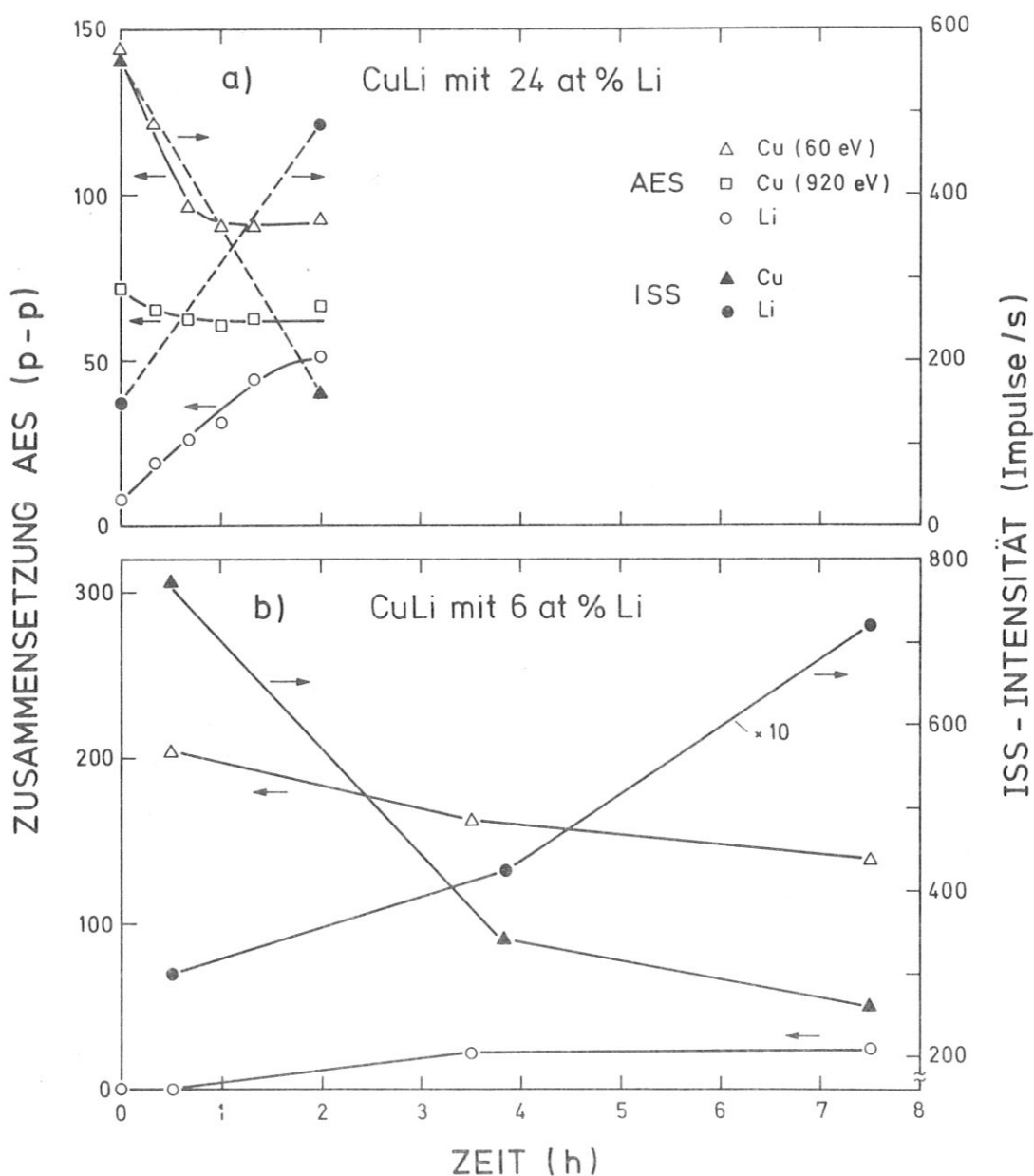
Die obigen Messungen legen die Vermutung nahe, daß der hohe Sauerstoffgehalt der Probe 2 die Ursache für die starke Lithiumanreicherung in der Oberfläche (s. Abb. 5.10a) ist. Da die Proben 1 und 2 die gleiche Form des Li-Tiefenprofils aufweisen, also keine Lithiumanreicherung zeigen, kann man annehmen, daß hier der Sauerstoff, trotz unterschiedlicher Flächendichte keinen meßbaren Einfluß hat. An Hand der Proben 1 und 3 kann das Segregations- und Zerstäubungsverhalten bei unterschiedlichem Lithiumgehalt gemessen werden (s. Abschnitt 5.2.2. und 5.2.3.). Der Einfluß von Sauerstoff kann umgekehrt bei gleicher Lithiumkonzentration an Hand der Proben 2 und 3 untersucht werden (s. Abschnitt 5.2.4.).

### 5.2.2. Segregation

Zur Beobachtung der Segregation von Lithium an die Oberfläche wurden die Proben zuerst durch den Beschuß mit Argon- bzw. Heliumionen gereinigt. Dabei wird angenommen, daß das Segregationsverhalten nicht durch den Vorbeschuß beeinflusst wird, d.h. daß die Segregation durch den thermisch aktivierten Massentransport und nicht durch das Ausheilen von Punktdefekten hervorgerufen wird. Anschließend wurde die Zusammensetzung der Probenoberfläche in Abhängigkeit der Zeit mit AES bzw. ISS gemessen. In der folgenden Abbildung 5.11 ist die Segregation von Lithium an den Proben 1 und 3 bei Raumtemperatur aufgezeigt:

Wie darin zu sehen ist, steigt sowohl das ISS-Signal als auch das AES-Signal für Lithium an. Im Gegenzug sinkt das Kupfersignal bei ISS und AES. Da das ISS-Signal aus den obersten Schichten stammt, ist die Änderung der Signalintensitäten hier viel ausgeprägter als bei AES, die entsprechend der Energie der Augerelektronen eine viel höhere Informationstiefe besitzt: So sinkt das ISS-Kupfer-Signal in der Probe 3 (Abb. 5.11a) auf 21 % seiner Anfangsintensität ab, wohingegen das AES-Kupfer-Signal noch 64 % seiner Anfangsintensität behält. Noch geringer wird der Unterschied zwischen Sättigungs- und Anfangswert bei der höherenergetischen Auger-Kupferlinie: Das Absinken auf nur mehr 87 % zeigt, daß hauptsächlich die ersten Atomlagen in den Segregationsprozessen involviert sind. Legt man dem Segregationsprozeß ein exponentielles Zeitverhalten zugrunde, d.h.  $\exp. (-t/\tau)$ , so erhält man eine charakteristische Zeitkonstante  $\tau$ , die eine Aussage über den Segregationsfluß erlaubt. Für die Probe 1 beträgt  $\tau \approx 2$  Stunden und für Probe 3  $\tau \approx 1$  Stunde.

Ein Vergleich der beiden Bilder 5.11a und 5.11b zeigt, daß der Segregationseffekt mit steigender Volumenkonzentration von Lithium zunimmt: So ist die Lithiumanreicherung in der Probe 3 mit 24 at% Lithium im Volumen sehr viel höher als in der Probe 1 mit nur 6 at% Lithium im Volumen.



**Abb. 5.11:** Segregation von Lithium in den Kupfer-Lithium-Proben bei Raumtemperatur ( $\sim 300$  K). Die Analyse der Oberfläche erfolgte mit AES und ISS, wobei die jeweiligen Signalintensitäten (p-p) bzw. (Pulse/s) aufgetragen sind.

a) Oberflächenzusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 24 at% Li im Volumen als Funktion der Zeit nach dem Reinigungsbeschuß.

b) Oberflächenzusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 6 at% Li im Volumen als Funktion der Zeit nach dem Reinigungsbeschuß.

Dieses konzentrationsabhängige Segregationsverhalten bleibt auch bei höheren Temperaturen erhalten: Nach dem Reinigungsbeschuß mit Argonionen werden die Proben auf etwa 500 K aufgeheizt und gleichzeitig mit AES analysiert. In der folgenden Abbildung 5.12 ist nun das Segregationsverhalten der beiden Proben 1 und 3 bei etwa 500 K dargestellt.

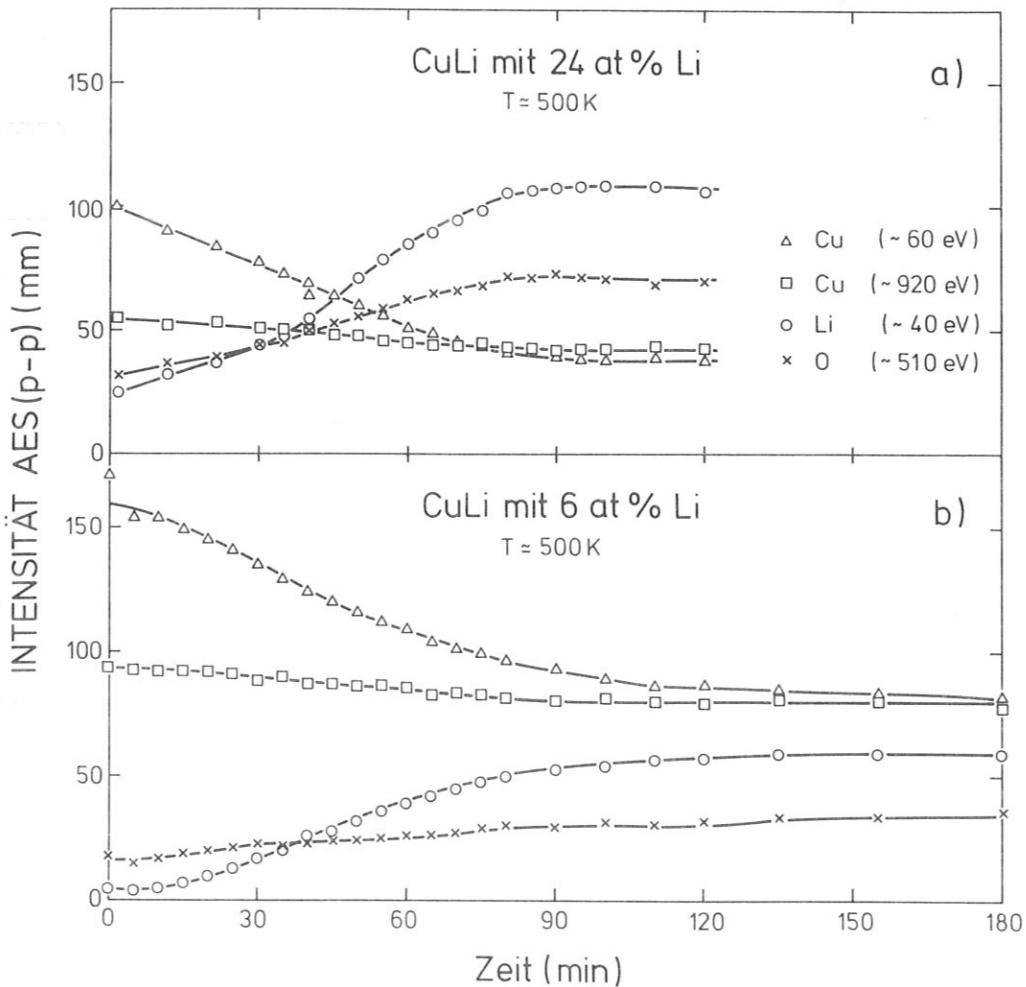


Abb.5.12: Segregation von Lithium in den Kupfer-Lithium-Proben bei ca. 500 K. Die Analyse erfolgte mit AES, wobei die Signalhöhe (p-p) als Funktion der Zeit nach dem Reinigungsbeschuß aufgetragen wurde: a) Oberflächenszusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen. b) Oberflächenszusammensetzung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 6 at% Lithium im Volumen.

Die Absolutwerte der beiden Abbildungen 5.11 und 5.12 können nicht miteinander verglichen werden, da die Messungen bei erhöhter Temperatur an einer anderen Apparatur /196/ durchgeführt worden sind. Deshalb ist es sinnvoller, relative Größen, wie z.B. das Verhältnis Li/Cu miteinander zu vergleichen.

Wieder zeigt sich in den beiden obigen Bildern ein Anstieg der Lithiumkonzentration und im Gegenzug dazu ein Abfall der Kupferkonzentration, der für die niederenergetische Kupferlinie sehr viel stärker ausgeprägt ist als für die höherenergetische. Dies kann wieder durch die unterschiedlichen Informationstiefen erklärt werden und bestätigt, daß auch bei höheren Temperaturen der Segregations-effekt nur die obersten Atomlagen betrifft. Außerdem ist ein Anstieg der Sauerstoffintensität zu beobachten, sowohl in der Legierung mit 6 at% Lithium als auch in der mit 24 at% Lithium. Das Verhältnis für Li/O liegt in beiden Proben etwa gleich bei 1.7 bzw. 1.6. Der etwas flache Anstieg der Lithiumintensität zu Beginn der Messung kann durch die Aufheizphase der Probe erklärt werden.

Vergleicht man das Verhältnis Li/Cu, so kann ein Anstieg des Segregationseffekts mit der Temperatur beobachtet werden: In beiden Legierungen steigt das Verhältnis um etwa einen Faktor von 5 bei dem Temperaturanstieg von 300 K auf 500 K. Im einzelnen erhöht sich das Verhältnis Li/Cu in der Probe 1 von 0.14 auf 0.75 und in der Probe 3 von 0.56 auf 2.75. Demgegenüber ist jedoch keine entsprechende Verkürzung der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau$  zu beobachten: Sie beträgt bei beiden Temperaturen etwa 1 Stunde für die Probe 3 und liegt für die Probe 1 etwas höher.

### 5.2.3. Zerstäubung

Bei den Zerstäubungsmessungen wurden die Proben zuerst durch den Beschuß mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen gereinigt. Anschließend wurde mehrere Stunden gewartet, damit sich eine Lithium-Segregationsschicht aufbauen konnte. Erst dann wurden die Kupfer-Lithium-Legierungen mit Helium-

bzw. Argonionen zerstäubt: Dies führt zu einer Abtragung der segregierenden Komponente Lithium und demzufolge zu einer Anreicherung von Kupfer. Dies ist in den folgenden Bildern für die Proben 1 und 3 dargestellt.

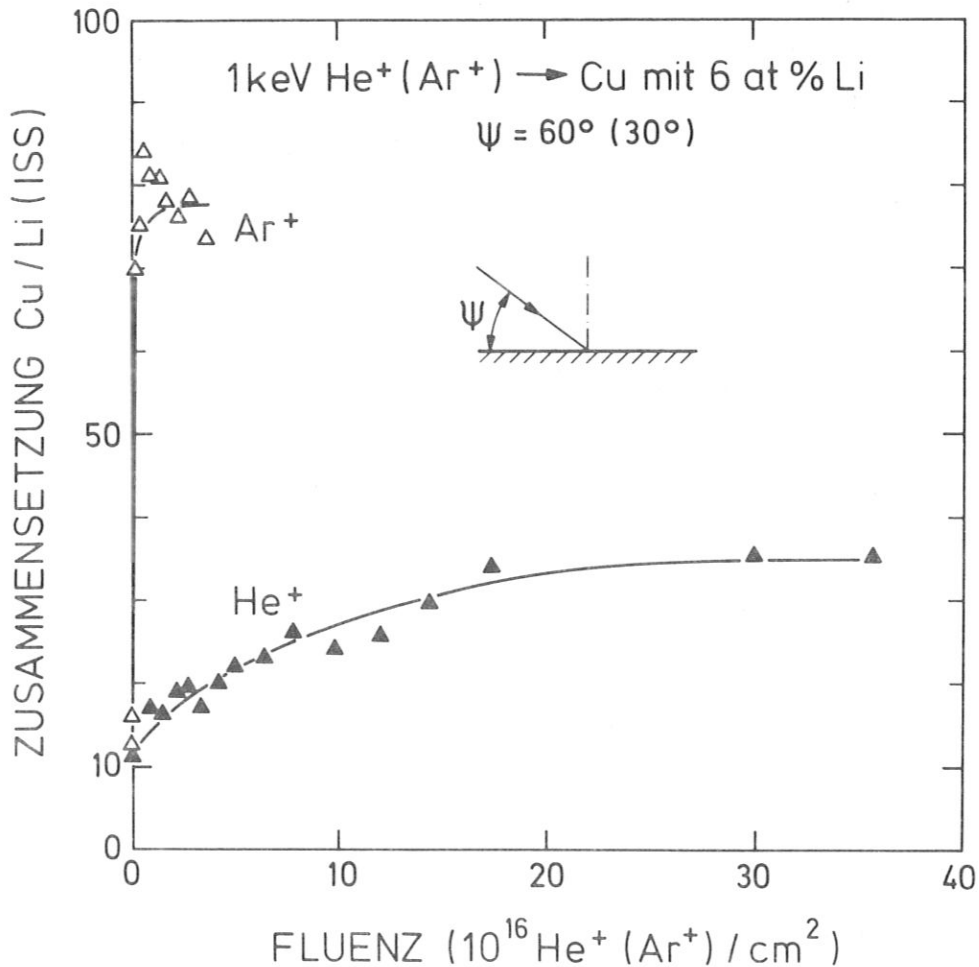


Abb 5.13: Änderung der Oberflächenzusammensetzung Cu/Li der CuLi-Legierung mit 6 at % Lithium im Volumen (Probe 1) als Funktion der Fluenz von 1 keV He ( $\psi = 60^\circ$ ) und 1 keV Ar ( $\psi = 30^\circ$ ). Die Oberfläche wurde mit ISS analysiert.

Die Zerstäubung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 6 at % Lithium im Volumen resultiert in einer Erhöhung des Kupfer-Lithium-Verhältnisses aus den ISS-Meßsignalen, das einem stationären Wert zustrebt. Im Gegensatz zur Zerstäubung von Tantaloxid liegt der stationäre Wert



des Verhältnisses Cu/Li für den Beschuß mit 1 keV Argon unter  $\psi = 30^\circ$  relativ der Oberfläche weit über dem für den Beschuß mit 1 keV Helium unter  $\psi = 60^\circ$ , und zwar um etwa einen Faktor von 2. Außerdem wird der stationäre Zustand für den Argonbeschuß mit sehr viel weniger Fluenz erreicht als für den Heliumbeschuß.

Die Zerstäubung der Kupfer-Lithium-Legierung mit 24 at % Lithium im Volumen zeigt qualitativ das gleiche Verhalten, wie man aus der folgenden Abbildung 5.14 ablesen kann. Die Oberfläche wurde dabei zusätzlich noch mit Hilfe von AES analysiert. Beide Analysemethoden (ISS und AES) führen zu den qualitativ gleichen Ergebnissen:

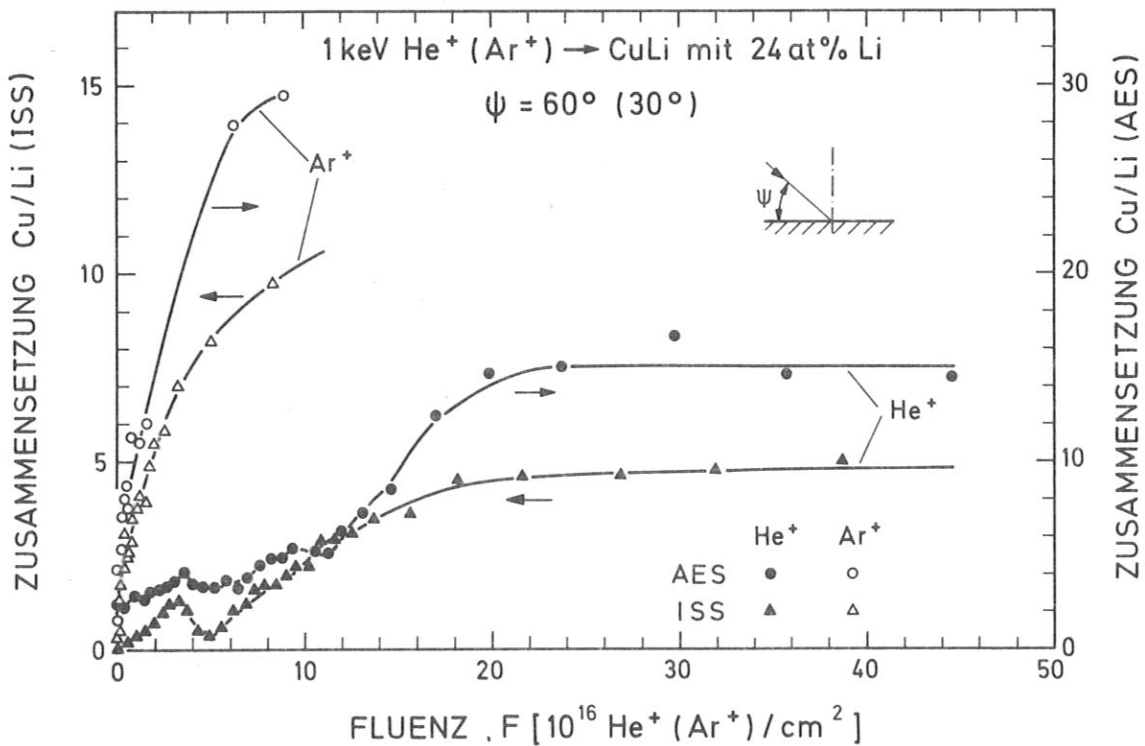


Abb. 5.14: Änderung der Oberflächenzusammensetzung Cu/Li der CuLi-Legierung mit 24 at % Lithium im Volumen (Probe 3) in Abhängigkeit der Fluenz der 1 keV He<sup>+</sup>-Ionen bzw. der 1 keV Ar<sup>+</sup>-Ionen. Die Oberfläche wurde sowohl mit ISS als auch mit AES analysiert.

Wieder führt der Beschuß mit 1 keV Helium unter einem Einfallswinkel von  $\psi = 60^\circ$  relativ zur Oberfläche zu einem Anstieg des Cu/Li-Verhältnisses. Dies wird sowohl von den ISS- als auch von den AES-Messungen wiedergegeben. Die Cu/Li-Signalverhältnisse können jedoch aus bekannten Gründen nicht ohne weiteres quantitativ miteinander verglichen werden. Vergleicht man jedoch die ISS-Messungen der beiden Legierungen (Probe 1 und Probe 3), so liegt das Konzentrationsverhältnis im stationären Zustand bei der Probe 3 um einen Faktor von 7 niedriger als bei der Probe 1, was zeigt, daß die Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen eine höhere Lithiumkonzentration in diesem Zustand besitzt.

Dasselbe gilt auch für den Beschuß mit 1 keV Argon unter einem Beschußwinkel von  $\psi = 30^\circ$  relativ zur Oberfläche: Auch in der Probe mit der höheren Lithiumkonzentration im Volumen führt der Beschuß mit Argon zu einer Erhöhung des Cu/Li-Verhältnisses, wie dies sowohl von den ISS - als auch von den AES-Messungen gezeigt wird. Dies bedeutet eine weitere Abnahme der Lithiumkonzentration an der Oberfläche, die jedoch nicht so stark ist, wie bei der Kupfer-Lithium-Legierung mit 6 at % Lithium im Volumen. Vergleicht man wieder die ISS-Ergebnisse aus den beiden Proben 1 und 3, so liegt das Cu/Li-Verhältnis für die Probe 3 um einen Faktor 7 niedriger als in der Probe 1 (6 at % Lithium). Damit steigt das Konzentrationsverhältnis durch den Beschuß von Argonionen um einen Faktor von 2 gegenüber dem Beschuß mit Heliumionen, wie dies auch in der Probe 1 der Fall war.

#### 5.2.4. Einfluß von Sauerstoff auf die Segregation

Wie aus der Tabelle 5.1 abzulesen ist, unterscheiden sich die Probe 2 und Probe 3 nur in der Sauerstoffkonzentration und nicht in der Lithiumkonzentration im Volumen. Aus den NRA-Tiefenprofilmessungen wird ersichtlich, daß dabei die Sauerstoffkonzentration der Probe 2 einen starken Einfluß auf die Lithiumkonzentration an der Oberfläche ausübt (s. Abb. 5.10a). Dies bestätigt sich auch in den Segregationsmessungen, die in analoger Weise zu den in Abschnitt 5.2.2. beschriebenen, durchgeführt worden sind.

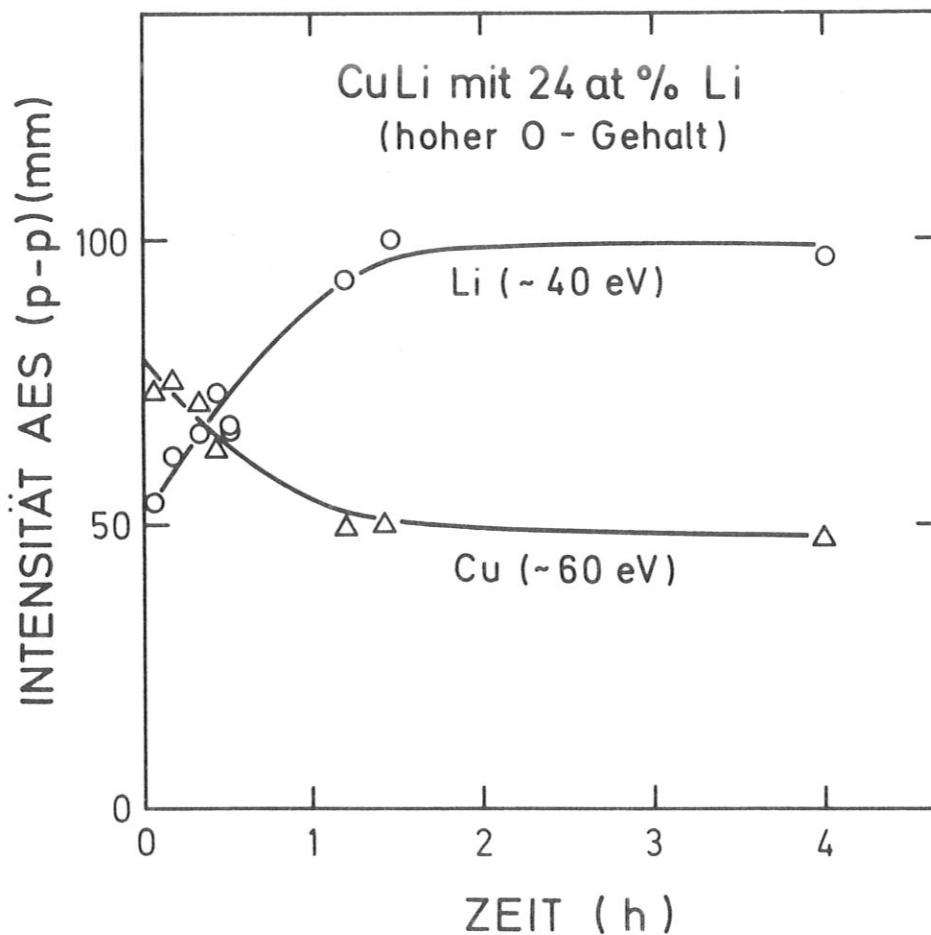


Abb. 5.15: Segregation von Lithium in der Probe 2 mit 24 at% Lithium im Volumen und einem hohen Sauerstoffanteil in der Oberfläche. Die Segregation bei Raumtemperatur ist als Funktion der Zeit nach dem Reinigungsbeschuß aufgetragen. Die Oberfläche wurde mit AES analysiert.

Wie aus obiger Abbildung zu sehen ist, steigt das Lithium-AES-Signal an, während entsprechend dazu das Kupfer-AES-Signal absinkt. Vergleicht man wieder die Signalverhältnisse, so liegt das Li/Cu-Verhältnis in der Probe 2 um etwa einen Faktor 4 höher als in Probe 3. Das bedeutet, daß die Lithiumkonzentration in der mit AES analysierten Tiefe bei der Probe 2 mit einem hohen Sauerstoffgehalt sehr viel ist höher als in der Probe 3 mit niedrigem Sauerstoffgehalt. Die charakteristischen Zeitkonstanten  $\tau$  hingegen sind in beiden Proben etwa von der gleichen Größenordnung, nämlich  $\tau \approx 1$  h.

Vergleicht man die Änderung der Oberflächenzusammensetzung in beiden Proben bei der Zerstäubung mit z.B. 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen, so stellt sich bei der Probe 2 eine sehr viel höhere stationäre Lithiumkonzentration ein als bei der Probe 3. Dieses unterschiedliche Verhalten ist in der folgenden Abbildung 5.16 dargestellt: Die Oberflächenzusammensetzung wird durch das Cu/Li-Signalverhältnis aus den ISS- und AES-Messungen beschrieben. Der Beschußwinkel der 1 keV  $\text{He}^+$ -Ionen beträgt wieder  $\psi = 60^\circ$ , relativ zur Oberfläche.

Auch in der Probe 2 mit dem hohen Sauerstoffgehalt steigt das Cu/Li-Verhältnis mit dem Heliumbeschuß an und erreicht einen stationären Wert, der jedoch für die ISS-Messungen um etwa einen Faktor 8 und für die AES-Messungen um etwa einen Faktor 15 unterhalb des stationären Wertes der Probe 3 mit wenig Sauerstoffgehalt liegt. Beide Messungen bestätigen, daß die Lithiumkonzentration im stationären Zustand in der Probe 2 sehr viel höher ist als in der Probe 3. Der unterschiedliche Faktor aus der ISS- und AES-Messung deutet darauf hin, daß sich die Lithiumkonzentration der beiden Proben in der von AES analysierten Tiefe noch stärker unterscheidet als an der Oberfläche.

Ein qualitativ analoges Verhalten, wie das in Abb. 5.16 dargestellte, zeigt die Zerstäubung mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Auch hier ist die Lithiumkonzentration der Probe 2 im stationären Zustand höher als in der Probe 3.

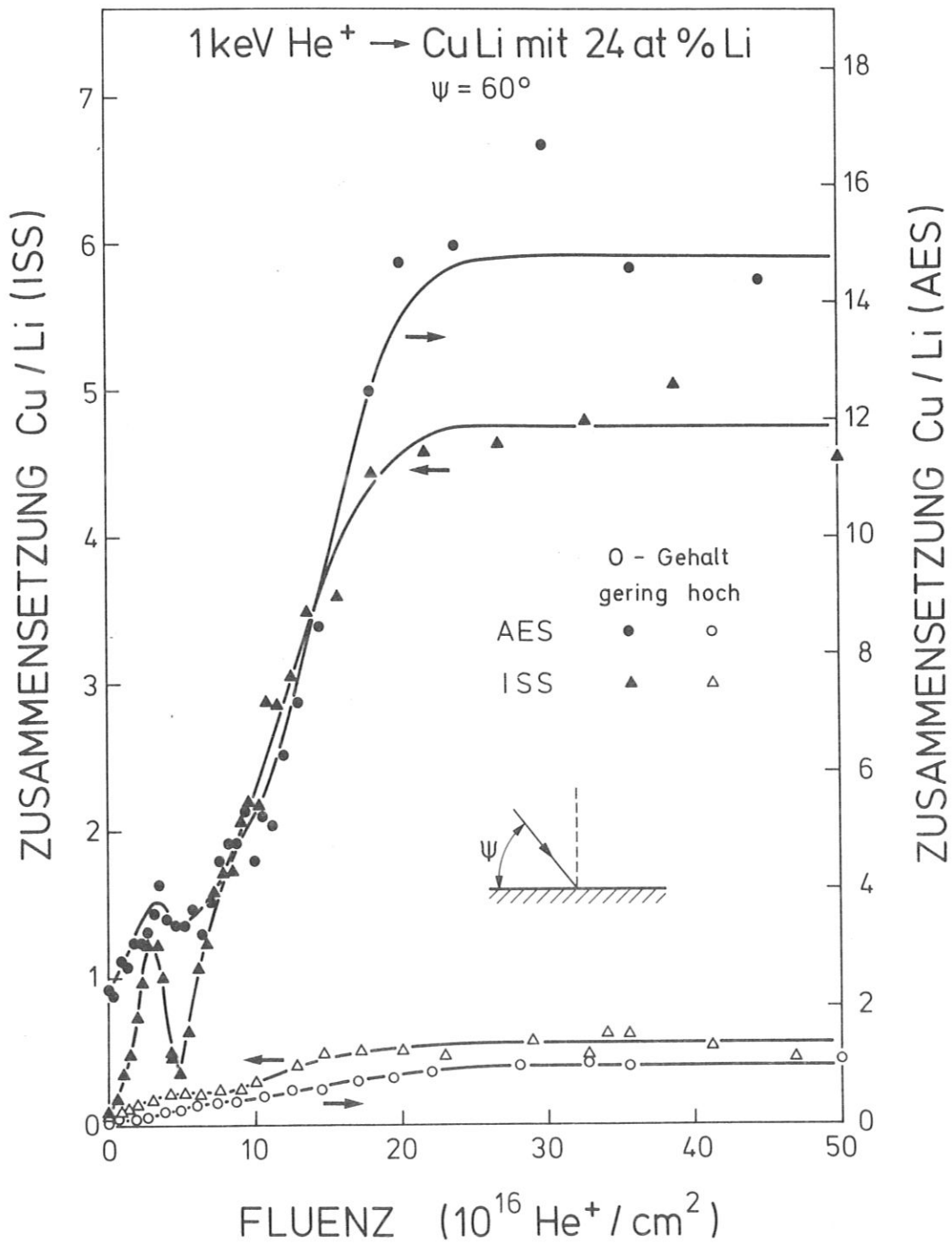


Abb. 5.16: Oberflächenzusammensetzung, ausgedrückt in ISS and AES Cu/Li-Signalverhältnissen der beiden Proben 2 und 3 als Funktion der Fluenz der He<sup>+</sup>-Ionen. Die beiden Proben unterscheiden sich in ihrem Sauerstoffgehalt.

## 6. DISKUSSION

### 6.1. Stoßbestimmtes System

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, stimmen die ISS-Messungen generell mit den AES-Messungen überein. Das bedeutet, daß die oberste Atomlage nicht wesentlich anders zusammengesetzt ist, als die darunterliegenden Schichten. Für die Interpretation der verschiedenen Effekte genügt es deshalb, ausschließlich die präferentielle Zerstäubung heranzuziehen und nicht noch zusätzlich Mechanismen, wie die Gibbssche bzw. strahlungsinduzierte Segregation, die von R. Kelly /59,75/ im Fall unterschiedlicher Ergebnisse von ISS und AES vorgeschlagen worden sind (s. Abschnitt 2.2.1.2.). Weiter darf aus der Tatsache, daß alle wesentlichen Phänomene mit dem TRIDYN-Programm simuliert werden können, gefolgert werden, daß es sich bei der Zerstäubung von Tantaloxid um ein stoßbestimmtes System handelt, das durch Diffusions- oder Segregationseffekte nicht wesentlich beeinflusst wird. Dies gilt insbesondere für die transienten Effekte, die einmal als Segregationseffekt interpretiert wurden /75/ und deren Ursache man ein anderes Mal in Diffusionsprozessen /73/ vermutete.

Die Interpretation der Meß- und Simulationsergebnisse soll nun im folgenden Kapitel auf der Basis der Stoßbestimmtheit detaillierter ausgeführt und die in /68/ bzw. /178/ gemachten qualitativen Erklärungen überprüft werden.

#### 6.1.1. Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe der Zerstäubungsprozesse

##### 6.1.1.1. Zerstäubungsprozesse

Aus der statischen TRIDYN-Simulation können die partiellen Zerstäubungsausbeuten für den Anfangs- und für den stationären Zustand ermittelt werden. Sie sind für drei verschiedene Winkel ( $\psi = 10^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$  und  $90^{\circ}$ ) in der letzten Spalte der folgenden Abbildung 6.1 darge-

stellt. In beiden Zuständen nehmen die partiellen Zerstäubungsausbeuten mit steiler werdendem Einfallswinkel ab. Ihr Verhältnis  $Y_0/Y_{Ta}$  hingegen steigt im Anfangszustand mit zunehmendem Einfallswinkel von  $Y_0/Y_{Ta} = 6.5$  bei  $\psi = 10^\circ$  auf  $Y_0/Y_{Ta} = 14$  bei  $\psi = 90^\circ$ , wohingegen es im stationären Zustand unabhängig vom Winkel dem Konzentrationsverhältnis im Volumen entspricht,  $Y_0/Y_{Ta} = 2.5$ . Damit erfüllt die TRIDYN-Simulation die in Gl. 2.22 gemachte Annahme der Massenerhaltung.

Um einen detaillierten Aufschluß über die bestimmenden Zerstäubungsprozesse zu erhalten, wurden diese in 4 Gruppen mit Hilfe zweier Kriterien eingeteilt:

- (i) Das primäre Rückstoßatom wird entweder auf der einlaufenden (Gruppe 1 und 2) oder auf der auslaufenden (Gruppe 3 und 4) Trajektorie des Projektils zerstäubt.
- (ii) Das emittierte Probenatom wird entweder vom Projektil (Gruppe 1 und 3) oder von einem Rückstoßatom (Gruppe 2 und 4) in Bewegung versetzt.

Über die Stoßereignisse, die die Teilchen anschließend auf ihrem Weg ins Vakuum erfahren, wird in diesem Bild keine Aussage gemacht. Die Existenz solcher Stoßereignisse erklärt die Tatsache, daß der Prozeß 1 bei senkrechtem Beschuß noch einen Beitrag zur Zerstäubungsausbeute liefert.

Abb. 6.1: Zerstäubungsausbeuten für Tantal und Sauerstoff im Anfangs- und stationären Zustand für drei verschiedene Einfallswinkel,  $\psi = 10^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $90^\circ$ . Die Zerstäubungsprozesse unterteilen sich in vier Gruppen: (1) Projektil hinein, primäres Rückstoßatom heraus; (2) Projektil hinein, sekundäres Rückstoßatom heraus; (3) Projektil hinaus, primäres Rückstoßatom heraus; (4) Projektil hinaus, sekundäres Rückstoßatom heraus. In der letzten Spalte ( $\Sigma$ ) sind die Zerstäubungsausbeuten aller vier Prozesse aufsummiert. Diese Größe entspricht der jeweiligen partiellen Zerstäubungsausbeute.

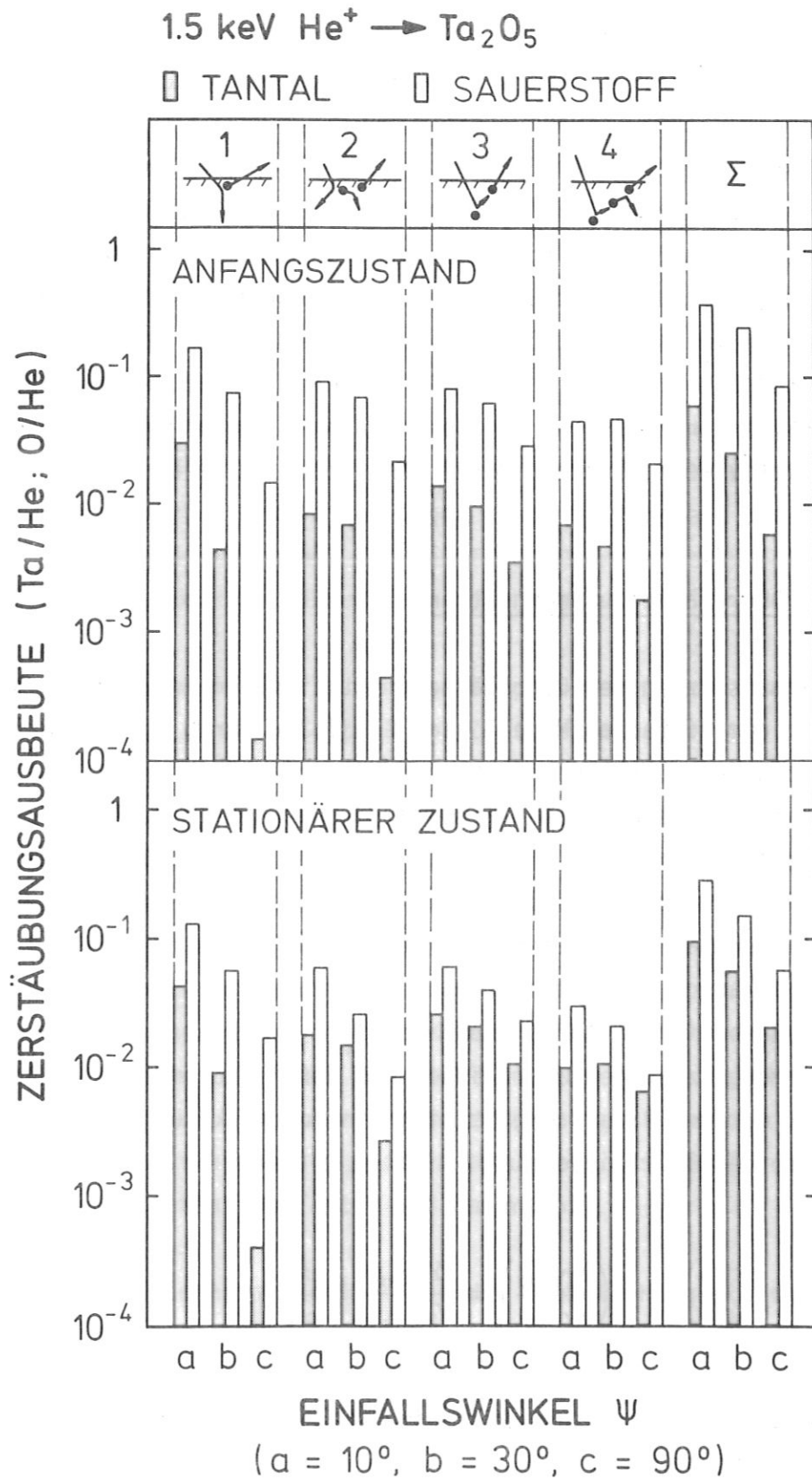


Abb. 6.1



Wie aus der obigen Abbildung 6.1 abzulesen ist, wird die Winkelabhängigkeit der partiellen Zerstäubungsausbeuten im Anfangs- wie im stationären Zustand von allen vier Prozessen bestimmt. Dies gilt sowohl für Tantal als auch für Sauerstoff. Die stärkste Winkelabhängigkeit zeigt der Prozeß 1 bei der Zerstäubung von Tantal, der zudem noch für flachen Beschuß ( $\psi = 10^\circ$ ) fast zur Hälfte an der gesamten Zerstäubungsausbeute beiträgt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die primären Tantalrückstoßatome im Gegensatz zu den primären Sauerstoffrückstoßatomen eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit haben, ein Streueignis zu erfahren, bei dem sie ihre Richtung stark ändern und dabei relativ wenig Energie verlieren.

#### 6.1.1.2. Oberflächenzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Oberfläche im stationären Zustand  $(Ta/O)_\infty$  wird in einem einfachen Modell nach Gl. 2.23a durch das Verhältnis der Komponentenerstäubungsausbeute und der Zusammensetzung im Volumen bestimmt. Demnach müßte sich die Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung vom Einfallswinkel in einem winkelabhängigen Verhältnis der Komponentenerstäubungsausbeuten widerspiegeln. Die Komponentenerstäubungsausbeute kann unter Verwendung der Gl. 2.21 aus der TRIDYN-Simulation gewonnen werden. Sie kann aus den partiellen Zerstäubungsausbeuten im Anfangszustand ( $Y_{Ta,init}$  bzw.  $Y_{O,init}$ ), in dem die Zusammensetzung der Oberfläche noch der im Volumen entspricht, ermittelt werden. Daraus ergibt sich ein Ausdruck für die Zusammensetzung in der Oberfläche:

$$\left(\frac{Ta}{O}\right)_\infty = \left(\frac{c_{Ta,\infty}}{c_{O,\infty}}\right) = \frac{Y_{O,init}}{Y_{Ta,init}} \left(\frac{c_{Ta}^B}{c_O^B}\right)^2 \quad (6.1)$$

Die Anfangszerstäubungsausbeuten werden aus der statischen TRIDYN-Simulation abgelesen (s. Abb. 6.1).

Die so berechnete Oberflächenzusammensetzung im stationären Zustand ist zum Vergleich in Abbildung 5.2 eingezeichnet. Sie stimmt recht gut mit den Ergebnissen aus den ISS- und AES-Messungen und noch besser mit denen aus der Simulationsrechnung überein. Damit zeigt sich, daß das einfache Modell, das die Zerstäubungsausbeuten von der Oberflächenkonzentration entkoppelt, die Befunde aus Experiment und Simulation erstaunlich gut beschreibt. Voraussetzung ist jedoch, daß die TRIDYN-Simulation eine zutreffende Aussage über die Komponentenzerstäubungsausbeute liefert. Unter der Annahme, daß die Komponentenzerstäubungsausbeute der Zerstäubungsausbeute des reinen Materials entspricht, kann dies bestätigt werden: Der von J. Roth und Mitarb. /44/ gemessene Wert liegt bei gleichen Beschußparametern bei  $Y_{Ta} \approx 2 \times 10^{-2}$  und stimmt mit dem aus TRIDYN berechneten Wert  $Y_{Ta} = 2.1 \times 10^{-2}$  sehr gut überein.

Die Winkelabhängigkeit der Zusammensetzung an der Oberfläche wird also gemäß Gl. 6.1 vom Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten im Anfangszustand bestimmt. Entsprechend der in Abb. 6.1 getroffenen Unterteilung in verschiedene Zerstäubungsprozesse ist nun derjenige Prozeß für die Winkelabhängigkeit der Zusammensetzung der Oberfläche verantwortlich, der das unterschiedlichste Verhalten zwischen der Zerstäubung von Sauerstoff und von Tantal zeigt. Dazu sind in der obigen Abb. 6.1 die Zerstäubungsausbeuten für die verschiedenen Prozesse im Anfangszustand bei verschiedenen Beschußwinkeln dargestellt. Auch hier zeigt der Prozeß 1 (Projektil hinein, primäres Rückstoßatom heraus) die stärkste Winkelabhängigkeit sowohl in bezug auf die Tantalzerstäubung als auch in bezug auf das Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten von Tantal und Sauerstoff.

Daß der Prozeß 1 auch tatsächlich für die Winkelabhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung verantwortlich ist, zeigt sich dadurch, daß das Verhältnis der Zerstäubungsausbeute in einen winkelabhängigen (Prozeß 1) und einen winkelunabhängigen Teil (Prozesse 2, 3 und 4) zerlegt werden kann.

$$\frac{Y_{Ta,init}}{Y_{O,init}} = \frac{Y_{Ta,init}^1}{Y_{O,init}} + \frac{\sum_{i=2}^4 Y_{Ta,init}^i}{Y_{O,init}} \quad (6.2)$$

Dies ist in der folgenden Tabelle 6.1, in der die Werte für verschiedene Winkel aufgelistet sind, belegt:

$\psi$	$\frac{Y_{Ta,init}^1}{Y_{O,init}}$	$\frac{\sum_{i=2}^4 Y_{Ta,init}^i}{Y_{O,init}}$
10°	7.61	7.68
30°	1.8	8.55
90°	0.17	6.78

Tab. 6.1: Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten im Anfangszustand (s. Abb. 6.1) für verschiedene Beschußwinkel ( $\psi = 10^\circ, 30^\circ$  und  $90^\circ$ ).

Diese extreme Winkelabhängigkeit des Prozesses 1, gerade für die Zerstäubung von Tantal, liegt an der, im Vergleich zum Sauerstoff, äußerst geringen Wahrscheinlichkeit, daß die primären Tantalrückstoßatome elastische bzw. fast elastische Streuereignisse erfahren. Denn diese Streuereignisse tragen mit steilerem Einfallswinkel immer mehr und bei senkrechtem Beschuß ausschließlich zur Zerstäubung bei.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die in /68/ bzw. /178/ gemachte qualitative Erklärung, wonach die reflektierten Teilchen die Zusammensetzung der Oberfläche im stationären Zustand bestimmen (d.h. Prozeß 3 und 4) durch die TRIDYN-Rechnungen nicht bestätigt werden konnte.

#### 6.1.2. Diskussion der Ergebnisse mit Hilfe des erweiterten Zerstäubungsmodells

Für die Interpretation der charakteristischen Fluenz und der transienten Effekte genügt es nicht mehr, nur die Zerstäubungsausbeuten heranzuziehen. Dies zeigt sich aus der TRIDYN-Simulation, bei der die

Unterdrückung der Versetzung der Targetatome zu niedrigeren charakteristischen Fluenzen aber gleichbleibender Zerstäubungsausbeute führt. Für das Auftreten transienter Effekte scheint außerdem die Existenz einer bereits entmischten Schicht notwendig zu sein.

#### 6.1.2.1. Erweitertes Zerstäubungsmodell

Mit Hilfe des erweiterten Zerstäubungsmodells, das von P.S. Ho und Mitarb. /197/ entwickelt und von H. Wiedersich und Mitarb. /198/ detaillierter ausgeführt wurde, läßt sich die Änderung der Zusammensetzung der Oberfläche in Abhängigkeit der Beschußzeit bzw. der Fluenz beschreiben. Beide Gruppen gehen ebenfalls von einem linearen Zusammenhang zwischen der Zerstäubungsausbeute und der Konzentration an der Oberfläche aus, wie er in Gl. 2.21 gegeben ist. Bei den Autoren /197/ finden noch zusätzliche Matrixeffekte Beachtung, die jedoch im folgenden vernachlässigt werden.

Die Änderung der Konzentration in der Oberfläche hat ihre Ursache im Ungleichgewicht zwischen dem Strom der zerstäubten Probenatome ( $I_Z$ ) und dem Strom der Teilchen, die durch das Zurückweichen der Oberfläche nachgeliefert wird ( $I_N$ ). Eine schematische Darstellung des Zerstäubungsmodells findet sich in Abbildung 6.2. In einem zweikomponentigen System kann man sich auf die Betrachtung einer Komponente, in unserem Fall Tantal, beschränken.

Der Beschuß der Oberfläche mit dem Projektilstrom  $I_p$  (Ionen/s) ruft einen Zerstäubungsstrom hervor, der ein Zurückweichen der Oberfläche bewirkt, die bei gegebener Fluenz in der Tiefe  $x_0$  liegt. Da in unserem Fall der Nachlieferungsstrom der Tantalatome  $I_N$  aus dem Volumen größer ist als der anfängliche Tantalzerstäubungsstrom  $I_Z$ , führt der Beschuß zu einer Anreicherung der Tantalatome in der Oberfläche ( $c_{Ta}^S$ ) gegenüber der Konzentration im Volumen ( $c_{Ta}^B$ ). Der Einfachheit halber nimmt man an, daß die Oberfläche gleichmäßig bis in eine Tiefe  $x_\sigma$  angereichert ist.

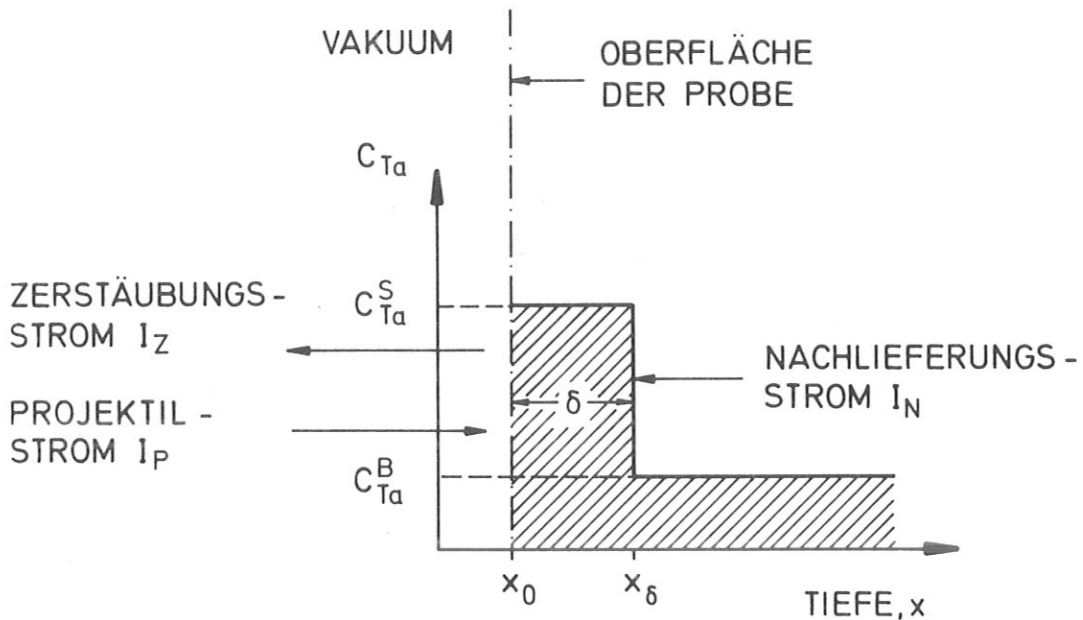


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des erweiterten Zerstäubungsmodells

Die Stromdichte (Atome/cm<sup>2</sup> · s) der zerstäubten Tantalatome  $j_Z$  wird von der Tantalzerstäubungsausbeute  $Y_{Ta}$  und von der Projektilstromdichte  $j_P$  bestimmt, die unter Verwendung von Gl. 2.21 durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$j_Z = j_P Y_{Ta}^c c_{Ta}^S \quad (6.3)$$

Die Stromdichte der aus dem Volumen nachgelieferten Tantalatome  $j_N$  ergibt sich aus der Stromdichte aller zerstäubten Teilchen und dem Anteil der im Volumen zur Verfügung stehenden Tantalatome, nämlich  $c_{Ta}^B$ :

$$j_N = j_P [Y_{Ta}^c c_{Ta}^S + Y_O^c (1 - c_{Ta}^S)] c_{Ta}^B \quad (6.4)$$

$$\text{mit } c_{Ta}^S + c_{Ta}^B = 1$$

Die Differenz der beiden Ströme führt zu einem Anwachsen der Tantal-konzentration in der Oberfläche  $c_{Ta}^S$ , die von der Anzahl der neu zu besetzenden Plätze abhängt:

$$j_N - j_Z = \frac{d}{dt}(c_{Ta}^S \delta N) \quad (6.5)$$

Dabei ist mit  $\delta$  die Tiefe der entmischten Schicht (s. Abb. 6.2) und mit  $N(\text{cm}^{-3})$  die Dichte der gesamten Probenatome bezeichnet.

Für die Berechnung der Oberflächenkonzentration wird die Änderung der Atomdichte  $N$  mit der Konzentration vernachlässigt. Außerdem geht man davon aus, daß die Tiefe der entmischten Schicht bereits zu Beginn des Beschusses festliegt, was auch aus der TRIDYN-Simulation (s. Abschnitt 5.1.3. Abb. 5.9 b) gerechtfertigt erscheint. Damit hängt nur noch  $c_{Ta}^S$  von der Zeit ab, wodurch sich die Gl. 6.5 zu

$$\frac{d}{dt}c_{Ta}^S = \frac{1}{\delta N}(j_N - j_Z) \quad (6.6)$$

vereinfacht.

Mit dem Einsetzen der Gl. 6.3 und Gl. 6.4 in Gl. 6.6 erhält man eine Differentialgleichung, die jedoch sinnvollerweise als Funktion der Fluenz angegeben wird:

$$\frac{d c_{Ta}^S}{dF} = -\frac{c_{Ta}^S}{F_0} + \frac{c_{Ta,\infty}^S}{F_0} \quad (6.7a)$$

mit

$$F_0 = \frac{\delta N}{Y_{Ta}^c c_O^B + Y_O^c c_{Ta}^B} \quad (6.7b)$$

und

$$c_{Ta,\infty}^S = \frac{Y_O^c c_{Ta}^B}{Y_{Ta}^c c_O^B + Y_O^c c_{Ta}^B} \quad (6.7c)$$

Wie bereits im vorigen Kapitel wird mit  $F_0$  die charakteristische Fluenz und mit  $c_{Ta,\infty}^S$  der Wert der Tantalkonzentration an der Oberfläche im stationären Zustand bezeichnet. Die Beziehung (6.7c) läßt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (Gl. 2.23a) herleiten.

Die Lösung der obigen Differentialgleichung gibt nun die Tantalkonzentration an der Oberfläche in Abhängigkeit der Fluenz an:

$$c_{Ta}^S(F) = (c_{Ta,0}^S - c_{Ta,\infty}^S) e^{-F/F_0} + c_{Ta,\infty}^S \quad (6.8)$$

wobei mit  $c_{Ta,0}^S$  der Wert der Oberflächenkonzentration von Tantal zu Beginn des Beschusses bezeichnet wird, was bei einem jungfräulichen Material der Konzentration im Volumen entspricht.

Mit der Gl. 6.8 wurde aus dem erweiterten Zerstäubungsmodell eine Gleichung hergeleitet, die der empirisch gefundenen Gl. 5.1 entspricht. Eine Überprüfung des Modells geschieht über einen Vergleich der charakteristischen Fluenzen aus Experiment, Simulation und Modell.

#### 6.1.2.2. Charakteristische Fluenz

Für die Bestimmung der charakteristischen Fluenz nach Gl. 6.7b müssen die Tiefe der entmischten Schicht  $d$  und die Komponentenerstäubungsausbeuten  $Y_{Ta}^C$  und  $Y_O^C$  aus TRIDYN ermittelt werden.

Da das Modell von einem Rechteckprofil ausgeht, ist die Tiefe der entmischten Schicht so festgelegt worden, daß die Fläche des Rechteckprofils der Fläche des TRIDYN-Tiefenprofils entspricht. Die Komponentenerstäubungsausbeuten erhält man wieder über die Gl. 2.21 aus den Zerstäubungsausbeuten im Anfangszustand.

Da die Targetatomdichte von der Konzentration abhängt, wird bei der Bestimmung der Targetatomdichte  $N$  näherungsweise von einer mittleren Tantalkonzentration von 0.5 ausgegangen und die Konzentrationsabhängigkeit im weiteren vernachlässigt. Dies entspricht, wenn man die in der TRIDYN-Simulation zugrunde gelegten Werte für die "reinen" Materialien ( $N_{Ta} = 5.54 \times 10^{22} \text{ Ta/cm}^3$  und  $N_O = 8.09 \times 10^{22} \text{ O/cm}^3$ ) verwendet, einer Targetatomdichte von  $N = 6.82 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ .

Daraus kann nun die charakteristische Fluenz nach der Gl. 6.7b berechnet werden. Ihre Werte sind für die drei Winkel ( $\psi = 10^\circ, 30^\circ$  und  $90^\circ$ ) in Abb. 5.3 eingezeichnet. Sie stimmen sowohl für die Rechnung als auch für die Messung sehr gut überein. Dies zeigt, daß das vereinfachende Modell die präferentielle Zerstäubung des stoßbestimmten Systems recht gut beschreibt. Voraussetzung ist jedoch, daß die Aussagen der TRIDYN-Simulation über Tiefenprofil und Komponentenzerstäubungsausbeuten zutreffend sind.

Nach Gl. 6.7b hängt die charakteristische Fluenz von der Tiefe der entmischten Schicht  $\delta$  und von der Targetatomdichte  $N$  ab; sie erhöht sich verständlicherweise mit zunehmender Flächendichte.

Die Abhängigkeit der charakteristischen Fluenz von den Komponentenzerstäubungsausbeuten wird plausibler, wenn Gl. 6.7b mit Hilfe von Gl. 6.7c wie folgt umgeformt wird:

$$F_0 = \frac{\delta N c_{Ta,\infty}^S}{Y_O^c c_{Ta}^B} \quad (6.9)$$

Danach steigt die charakteristische Fluenz auch mit zunehmender Konzentration im stationären Zustand, weil in der vorgegebenen Oberflächenschicht mehr Sauerstoffatome gegen Tantalatome ausgetauscht werden müssen. Sie sinkt jedoch mit der Zunahme einer sogenannten Austauschfrequenz  $Y_O^c \cdot c_{Ta}^B$ , die durch die Zerstäubung der Sauerstoffatome und durch die Nachlieferung der Tantalatome aus dem Volumen ( $c_{Ta}^B$ ) bestimmt wird. Damit erklärt sich nun auch die drastische Änderung der charakteristischen Fluenz mit dem Beschußwinkel.



### 6.1.2.3. Transiente Effekte

Die im vorigen Abschnitt dargestellten transienten Effekte lassen sich auch mit Hilfe des erweiterten Zerstäubungsmodells diskutieren. Ein Überschwinger, wie er in Abb. 5.6 dargestellt ist, tritt in der Regel dann auf, wenn die Tiefe der bereits entmischten Schicht größer ist als die Tiefe der neu zu entmischenden Schicht. Dies ist beim Wechsel der Versuchsparameter von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$  ( $\sigma_{900} > \sigma_{200}$ ) genauso der Fall wie beim Wechsel von Heliumbeschuß unter  $\psi = 90^\circ$  auf Argonbeschuß unter  $\psi = 30^\circ$  (s. Abb. 5.4b). Damit wird der Tantalnachlieferungsstrom  $j_N$  zunächst nicht mehr von der Tantalkonzentration im Volumen, sondern von der hohen Sättigungskonzentration der Vorbehandlung bestimmt. Dies führt, trotz der erhöhten Tantalzerstäubung, zuerst zu einer weiteren Tantal-anreicherung in der Oberfläche und zwar solange, bis die Oberfläche durch die Zerstäubung so weit ins Volumen hineingeschoben worden ist, daß der Nachlieferungsstrom wieder von der Zusammensetzung im Volumen bestimmt wird. Erst dann sinkt die Tantal-konzentration in der Oberfläche entsprechend der erhöhten Tantalzerstäubung auf den neuen Sättigungswert.

Eine ähnliche Argumentationsweise kann das Auftreten des Unterschwin-gers bei einem Wechsel von niedrigem ( $\psi = 20^\circ$ ) zu hohem ( $\psi = 60^\circ$ ) Einfallswinkel plausibel machen (s. Abb. 5.7). Hier ist die Tiefe der entmischten Schicht geringer als die Tiefe der neu zu entmischenden Schicht ( $\sigma_{200} < \sigma_{600}$ ). Der Beschuß unter  $\psi = 60^\circ$  führt zu einem Ausgleich der Tantal-konzentration in der nun breiteren Schicht, was zu einer momentanen Erniedrigung der Tantal-konzentration in dieser Oberflächenschicht führt. Erst wenn die Konzentration über die ganze Tiefe der zu entmischenden Schicht ausgeglichen ist, beginnt die Tantal-konzentration entsprechend den neuen Beschußparametern wieder zu steigen und erreicht dann nach einer bestimmten Fluenz den dazu-gehörigen Sättigungswert.

Wie wir bereits aus den TRIDYN-Rechnungen erfahren haben, können diese Phänomene ausschließlich im Rahmen des Zweierstoßmodells

erklärt werden, worauf auch das erweiterte Zerstäubungsmodell basiert. Es ist daher nicht notwendig, zusätzliche Phänomene wie Diffusion oder Segregation mit in die Argumentation hineinzuziehen.

### 6.1.3. Tiefenprofil der deponierten Energie

Wie die Ergebnisse im Abschnitt 5.1.3. gezeigt haben, dringen die Projektile sehr viel tiefer ins Material ein, als die oberflächennahen Schichten eine Entmischung erfährt. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Projektile eine höhere Energie benötigen, Targetatome aus ihren Gleichgewichtsplätzen zu versetzen, als sich im Material fortzubewegen. Dies steht im Gegensatz zu den im Abschnitt 2.2. diskutierten Vorstellungen /54,55,72/.

Die Winkelabhängigkeit der entmischten Schicht, die in Abbildung 5.4 dargestellt ist, scheint deshalb von der, von den Projektilen im Target deponierten Energie bestimmt zu sein: Aus den TRIDYN-Simulationsrechnungen läßt sich nun die Tiefenverteilung der von den Projektilen deponierten Energie im Target ermitteln. Entsprechend dem Rechenprogramm findet dabei nur die Energie Beachtung, die über nukleare Stöße an die Probenatome übertragen worden ist.

Das Ergebnis ist in der Abbildung 6.3 für verschiedene Einfallswinkel ( $\psi = 10^\circ, 30^\circ$  und  $90^\circ$ ) relativ zur Oberfläche dargestellt.

Daraus erkennt man eine starke Winkelabhängigkeit der deponierten Energie: Bei flachem Beschuß ( $\psi = 10^\circ$ ) wird die meiste Energie im oberflächennahen Bereich auf die Targetatome übertragen, wobei die Energie, die maximal in einer oberflächennahen Schicht deponiert wird, bei flachem Beschuß um einen Faktor 4 höher ist als bei senkrechtem Beschuß. Mit steiler werdendem Einfallswinkel verbreitert sich das Tiefenprofil immer mehr, wobei auch die maximale Energie immer niedriger und immer tiefer im Material deponiert wird. So verschiebt sich das Energiemaximum von 36 eV in 1 nm Tiefe bei  $\psi = 30^\circ$  auf 26 eV in 4 nm Tiefe bei  $\psi = 90^\circ$ . Zum Vergleich sind die entsprechenden Tiefenprofile der entmischten Schicht in Abb. 6.3 b dargestellt.

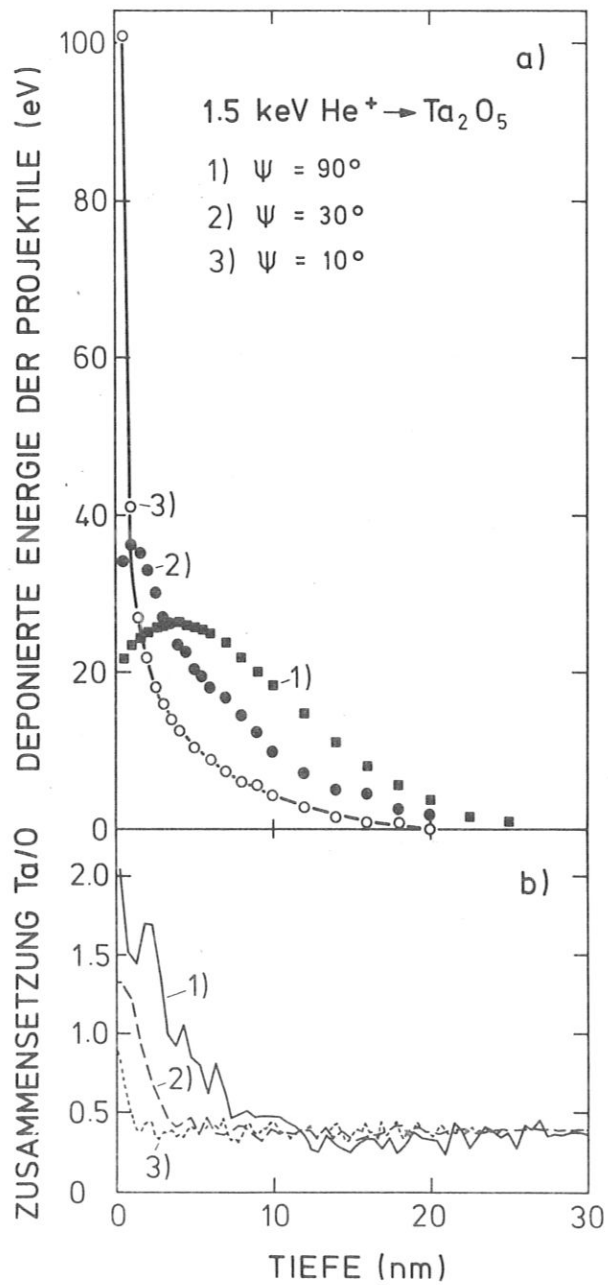


Abb. 6.3: Tiefenprofil der pro Projektil in nuklearen Stößen im Mittel deponierten Energie (a) und Tiefenprofil der entmischten Schicht (b) für verschiedene Einfallswinkel  $\psi = 10^\circ, 30^\circ$  und  $90^\circ$  relativ zur Oberfläche.

Die Tiefe der entmischten Schicht wird dabei von der deponierten Energie bestimmt: Sinkt der Wert, der pro Projektil deponierten Energie unterhalb von 10 eV - 20 eV, so werden keine Targetatome mehr verlagert. Da diese Grenzenergie für steigende Einschubwinkel in größeren Tiefen liegt, nimmt auch die Breite der Tiefenprofile zu, wie dies in Abb. 6.3 zu sehen ist. Damit bestätigen die TRIDYN-Simulationsrechnungen, daß das Verlagerungsprofil der Targetatome vom Tiefenprofil der deponierten Energie und nicht vom Implantationsprofil der Projektile bestimmt wird.

## 6.2. Segregationsbestimmtes System

Wie im folgenden noch zu diskutieren sein wird, handelt es sich bei der Zerstäubung der Kupfer-Lithium-Legierungen um ein segregationsbestimmtes System.

### 6.2.1. Diskussion der Ergebnisse

#### 6.2.1.1. Zusammenfassung und Vergleich mit bisherigen Messungen

Die Segregation von Lithium an die Oberfläche der verschiedenen Kupfer-Lithium-Proben wurde mit Hilfe von ISS und AES bestätigt. Dies wurde ebenfalls von anderen Autoren mit anderen Meßmethoden beobachtet /31,114-117/. Dabei erhöht sich die Segregation von Lithium, ausgedrückt in der Sättigungskonzentration  $c_{Li}^S$  und in der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau$ , mit zunehmender Lithiumkonzentration im Volumen. Außerdem führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung der Lithiumkonzentration an der Oberfläche bzw. zu einer Verdickung der segregierten Lithiumschicht. Dies resultiert aus der Zunahme des Auger-Signals, das aus einer Tiefe von etwa 2 Monolagen stammt. Entsprechend den weiter unten dargestellten Tiefenprofilen der Probe 1 mit 6 at% Lithium im Volumen und der Probe 3 mit 24 at% Lithium im Volumen führt eine Erhöhung der Lithiumkonzentration an

der Oberfläche (Probe 1) bzw. eine Verdickung der Lithiumschicht (Probe 3) zu einer Zunahme des AES-Lithiumsignals. Diese temperaturabhängige Verdickung der segregierten Lithiumschicht konnte auch mit anderen Meßmethoden wie z.B. der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) /199/ oder mit Hilfe der Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen /106,200,201/ festgestellt werden /124/. Die Zerstäubung der CuLi-Legierung führt bei Raumtemperatur zur Abtragung der segregierten Lithiumschicht. Dabei bewirkt der Beschuß mit Argon eine stärkere Abnahme der Lithiumkonzentration an der Oberfläche als der Beschuß mit Helium. Messungen, die mit Hilfe der LIF durchgeführt worden sind, bestätigen den Abbau der segregierten Lithiumschicht beim Beschuß mit Argonionen /124/. Ein analoges Verhalten zeigt auch die Zerstäubung des Dreikomponentensystems  $Ti_{60} - (Cu_4Li)_{40}$  /202/. Das gleiche Verhalten setzt sich für höhere Temperaturen fort /124/. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen von A.R. Krauss und Mitarb. /33,115,119/, die bei höheren Temperaturen eine Anreicherung der Lithiumschicht bei Argonbeschuß beobachtet haben (s. Abb. 2.14). Außerdem wurde in diesem erhöhten Temperaturbereich eine Abreicherung der Lithiumschicht bei Heliumbeschuß beobachtet (s. Abb. 2.15).

#### 6.2.1.2. Tiefenprofile

Um ein besseres Verständnis für die Zerstäubung von Kupfer-Lithium, das im Gegensatz zur Zerstäubung von Tantaloxid steht, zu erhalten, wird unter Verwendung der unterschiedlichen Informationstiefen der beiden Nachweismethoden ISS und AES ein Tiefenprofil, sowohl der segregierten als auch der zerstäubten Lithiumschicht erstellt. Einen absoluten Wert für die Oberflächenkonzentration erhält man durch einen Vergleich der ISS- und AES-Signalintensitäten mit denen eines reinen Kupfer-Standards.

Dabei wird ein linearer Zusammenhang zwischen der konzentrationsabhängigen Signalintensität  $I$  und der Signalintensität des reinen Standards  $I_S$  angenommen:

$$I = c_{Cu} I_S \quad (6.10)$$

Damit werden eventuelle Rückstreueneffekte der Augerelektronen /203-205,/ vernachlässigt, da in der analysierten Tiefe die Lithiumkonzentration meist so gering ist, daß von einer reinen Kupferumgebung ausgegangen werden kann /204/.

In der folgenden Abbildung 6.4 sind die verschiedenen Tiefenprofile der Kupfer-Lithiumlegierung mit 6 at% Lithium dargestellt. Die berechneten Tiefenprofile werden in Abschnitt 6.2.2.2. diskutiert. Darin sind die normalisierten Kupfersignale aus den ISS- und AES-Messungen für die segregierte und für die mit 1 keV He<sup>+</sup> und 1 keV Ar<sup>+</sup> zerstäubte Lithiumschicht aufgetragen.

Aus den ISS-Messungen erhält man die Zusammensetzung der obersten Lage, während die AES-Messungen je nach Energie der Augerelektronen Auskunft über die gemittelte Zusammensetzung in den ersten zwei bzw. sechs Atomlagen geben. Für die willkürlich gewählte zwanzigste Lage nimmt man an, daß sie weder von der Segregation noch von der Zerstäubung beeinflußt wird, so daß die Konzentration unabhängig von der Vorbehandlung aus den NRA-Messungen abgelesen werden kann. In dieser Tiefe liegt die Konzentration bei etwa 6% Lithium.

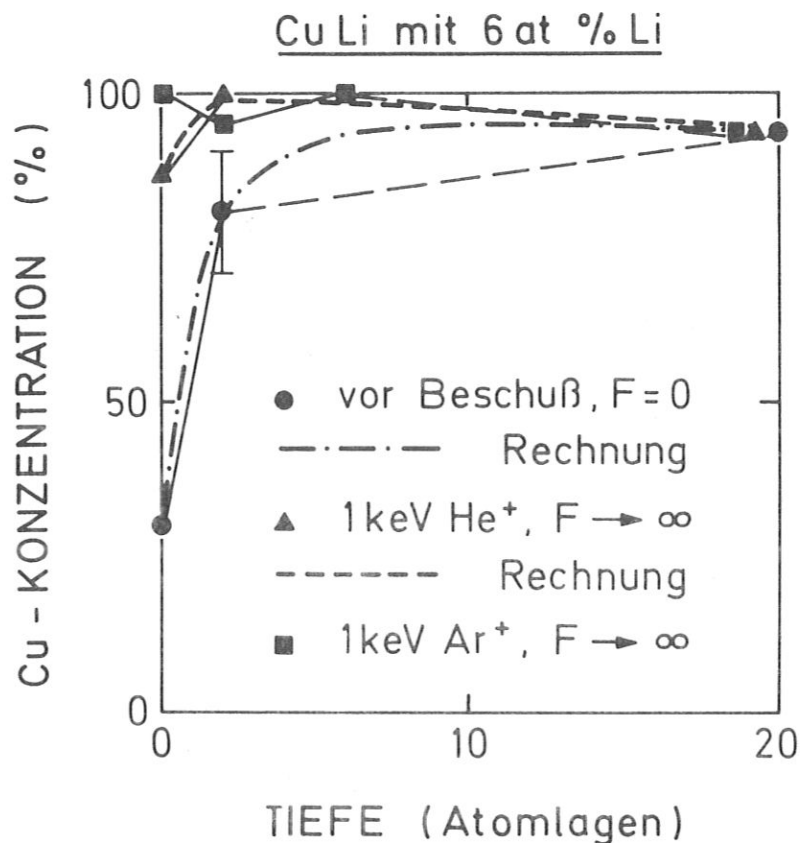


Abb. 6.4: Tiefenprofile der CuLi-Legierung mit 6 at% Lithium im Volumen. Die jeweilige Kupferkonzentration erhält man aus den Signalintensitäten, die aus verschiedenen Informationstiefen stammen: ISS (oberste Lage), niederenergetisches AES (2 Lagen) und höherenergetisches AES (6 Lagen). Die 20. Lage, die willkürlich gewählt wurde, repräsentiert die von Segregation und Zerstäubung unbeeinflusste Konzentration, die aus den NRA-Messungen ermittelt wurde. Die verschiedenen Tiefenprofile sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet: Segregation bei Raumtemperatur: gemessen (●) und gerechnet (-.-), Beschuss mit 1 keV Helium: gemessen (▲) und gerechnet (---) und 1 keV Argon (■). Unter F versteht man die Fluenz, die vor Beschuss den Wert  $F = 0$  annimmt. Der stationäre Zustand wird mit  $F \rightarrow \infty$  bezeichnet.

Der Beschuß mit 1 keV  $\text{He}^+$  führt zu einer Abtragung der segregierten Lithiumschicht und entsprechend zu einer Erhöhung der Kupferkonzentration in der obersten Lage (von 30% auf 87%) wie in den tieferen Lagen (von 81% auf 100%).

Die Zerstäubung mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen führt zu einer weiteren Verarmung der Lithiumkonzentration: So steigt das Kupfersignal in der obersten Atomlage auf 100% bzw. auf 95% in der zweiten Atomlage und wieder 100% in der sechsten Atomlage. Dies bedeutet, daß mit dem Argon-Beschuß die gesamte segregierte Lithiumschicht abgetragen und die Oberfläche im stationären Zustand gleichmäßig bzw. leicht präferentiell zerstäubt wird. Im Rahmen der Meßgenauigkeit, die bei etwa + 10% liegt, kann nicht entschieden werden, ob die Oberfläche gleichmäßig oder präferentiell abgetragen wird.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Kupfer-Lithium-Legierung mit 24 at% Lithium: Für diese Probe sind die verschiedenen Tiefenprofile in der Abbildung 6.5 dargestellt. Wieder sind die normalisierten Kupfersignale aus den ISS- und AES-Messungen für die segregierte und für die mit 1 keV  $\text{He}^+$  und 1 keV  $\text{Ar}^+$  zerstäubte Lithiumschicht aufgetragen.

Aus den ISS-Messungen kann die Kupferkonzentration der obersten Lage und aus den AES-Messungen die der tieferen Lagen ermittelt werden (s.o.). Wie aus der Abb. 5.10 ersichtlich ist, liegt die Konzentration der Probe 3 in der zwanzigsten Lage bei etwa 20 at% Lithium.



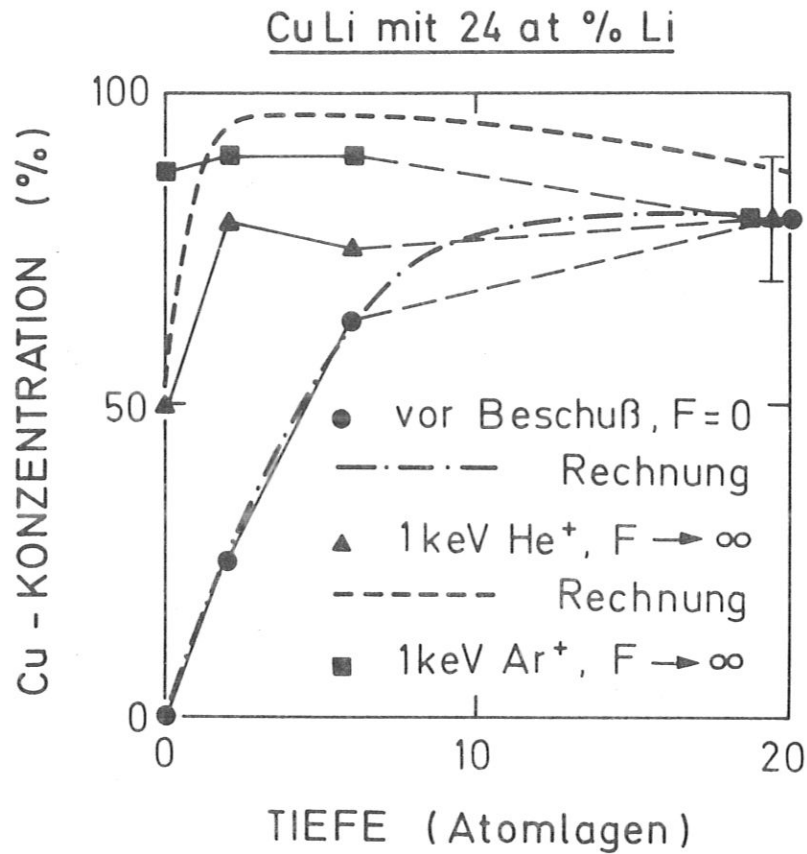


Abb. 6.5: Tiefenprofile der CuLi-Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen. Die jeweilige Kupferkonzentration erhält man aus den Signalintensitäten, die aus verschiedenen Informationstiefen stammen: ISS (oberste Lage), niederenergetische AES (2 Lagen) und höherenergetische AES (6 Lagen). Die 20. Lage, die willkürlich gewählt wurde, repräsentiert die von Segregation und Zerstäubung unbeeinflusste Konzentration, die aus den NRA-Messungen ermittelt wurde. Die verschiedenen Tiefenprofile sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet: Segregation bei Raumtemperatur: gemessen (●) und gerechnet (-.-), Beschuss mit 1 keV Helium: gemessen (▲) und gerechnet (---) und 1 keV Argon (■). Unter F versteht man die Fluenz, die vor Beschuss den Wert  $F = 0$  hat. Der stationäre Zustand wird mit  $F \rightarrow \infty$  bezeichnet.

Die Segregation der Lithiumoberflächenschicht ist in dieser Legierung noch ausgeprägter als in der Legierung mit weniger Lithium im Volumen. Die Konzentration von Lithium in der Oberfläche ist höher (nahezu 100% in der obersten Lage und immer noch 75% in der zweiten Lage) und die segregierte Schicht dicker. Damit wird die bereits in Kap. 5.2.2. geäußerte Vermutung bestätigt, daß die Lithiumanreicherung in der Legierung mit dem höheren Lithiumanteil im Volumen stärker ist als in der Legierung mit niedrigerem Lithiumanteil. Der Beschuß mit 1 keV  $\text{He}^+$  führt zu einer Reduzierung der Segregationsschicht und erhöht die Kupferkonzentration an der Oberfläche auf 50%. Mit der Zerstäubung durch 1 keV  $\text{Ar}^+$  wird die gesamte segregierte Lithiumschicht abgetragen, wodurch die Kupferkonzentration auf annähernd 90% steigt und damit höher als im Volumen liegt. Dies deutet wieder auf eine mögliche zusätzliche präferentielle Zerstäubung von Lithium hin, die sich auch in den TRIDYN-Simulationsrechnungen an CuLi /206/ zeigt.

Die in den beiden Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellten Tiefenprofile haben eine ganz andere Form und Tiefenskala als die von A.R. Krauss und Mitarb. /126/ berechneten, die in Abbildung 2.17 dargestellt wurden. Der einzige wesentlich verschiedene Parameter ist die Temperatur ( $T = 350^\circ\text{C}$  im Gegensatz zu Raumtemperatur), der die Form des Tiefenprofils noch stark beeinflussen könnte. Dies ist aber angesichts der Messungen von R.P. Schorn und Mitarb. /124/ relativ unwahrscheinlich, da sie bei höheren Temperaturen ( $450^\circ\text{C}$ ) ebenfalls eine Abnahme der segregierten Lithiumschicht mit dem Beschuß beobachten. Die oben gezeigten Tiefenprofile stimmen eher mit den von R. Kelly /59/ vorhergesagten überein. Nach den Vorstellungen von P. Sigmund liegt dabei die Austrittstiefe der zerstäubten Atome noch innerhalb der segregierten Schicht, wie dies in Abb. 2.12a) dargestellt ist. Die Verarmung der Lithiumkonzentration in den unterhalb der Oberfläche gelegenen Schichten läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht eindeutig feststellen. Einen möglichen Hinweis liefert das Tiefenprofil der CuLi-Legierung mit 6 at% Li beim Beschuß mit 1 keV  $\text{He}^+$ .

## 6.2.2 Interpretation der Ergebnisse

### 6.2.2.1. Segregation

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2. diskutiert wurde, kann die Konzentration des segregierenden Elements in der Oberfläche mit Hilfe der Gleichung 2.32 berechnet werden. Diese Gleichung beschreibt jedoch nur die Situation, in der die Segregation auf die oberste Lage beschränkt ist, wie dies z.B. für ideale Lösungen der Fall ist. Dies ist jedoch für die in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellten Segregationsprofile ( $F=0$ ) nicht gegeben. Dies bedeutet, daß es sich bei CuLi um eine reguläre Lösung ( $\Omega_{\text{CuLi}} \neq 0$ ) handelt. Wie die Modellrechnungen von F.L. Williams und D. Nason /105/ zeigen, werden in diesem Fall mehrere Oberflächenschichten von der Segregation beeinflusst und es bilden sich dabei ähnliche Segregationsprofile, wie die in den Abbildungen 6.4 und 6.5 gezeigten aus.

Für die Beschreibung der Segregationsprofile wird die Segregationsenergie  $\Delta E_S$ , die für die Segregation verantwortlich ist, der Einfachheit halber als Funktion der Tiefe angesetzt

$$\Delta E_S(x) = \Delta E_S^0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (6.11)$$

wobei  $\Delta E_S$  analog zu Gleichung 2.32 durch folgenden Ausdruck definiert ist:

$$\frac{c_A^S(x)}{1 - c_A^S(x)} = \frac{c_A^B}{1 - c_A^B} \exp\left(\frac{\Delta E_S(x)}{RT}\right) \quad (6.12)$$

Mit  $\Delta E_S^0$  wird die Segregationsenergie der obersten Lage ( $x=0$ ) bezeichnet.  $\lambda$  ist ein Maß für die Tiefe der segregierten Schicht. Damit läßt sich nun eine theoretische Kurve an die experimentellen Werte angleichen. Das Ergebnis, der von J. du Plessis /207/ durchgeführten Rechnungen ist ebenfalls in den Abbildungen 6.4 und 6.5 für die beiden CuLi-Legierungen mit 6 at% Lithium und 24 at% Lithium im Volumen dargestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, stimmt diese Anpassungskurve sehr gut mit den Messungen überein. Daraus erhält man nun die beiden Anpassungsparameter, nämlich die Segregationsenergie  $\Delta E_S^0$  und die charakteristische Tiefe  $\lambda$  der segregierten Schicht. Sie sind in der folgenden Tabelle 6.2 zusammengefaßt:

CuLi mit	$\Delta E_S^0$ (KJ/mol)	$\lambda$ (Lagen)	D(m <sup>2</sup> /s)
6 at% Li	8.98	2.08	$6 \times 10^{-20}$
24 at% Li	18.25	2.78	$5.1 \times 10^{-20}$

Tab. 6.2: Segregationsenergie  $\Delta E_S^0$ , charakteristische Tiefe der segregierten Lithiumschicht  $\lambda$  und Diffusionskoeffizient D (s. Abschnitt 6.2.2.2.2.) der CuLi-Legierungen mit 6 at% und 24 at% Li im Volumen.

Daraus ist zu entnehmen, daß die beiden Legierungen gerade für die Segregationsenergie sehr unterschiedliche Werte aufweisen. Wie aber aus der Gl. 2.32 abzulesen ist und wie die Rechnungen von F.L. Williams und Mitarb. /105/ zeigen, hängt die Konzentration an der Oberfläche bzw. das Segregationsprofil von der Konzentration im Volumen ab. Damit erklärt sich der Unterschied in der Segregationsenergie der beiden Legierungen und dementsprechend im Konzentrationsprofil an der Oberfläche. Außerdem befindet sich die Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen in der Nähe einer Phasengrenze, bei der die  $\alpha$ -Phase in eine Mischphase übergeht /208/. Auch dies kann die Differenz in den Segregationsenergien bewirken.

D.M. Gruen und Mitarb. /116/ haben aus dem Miedema-Modell /95/ die Segregationsenergie für Lithium in Kupfer mit 0.63 eV berechnet, was einem Wert von 60.76 KJ/mol entspricht. Dieser Wert liegt um den Faktor 3 höher als der Wert der Segregationsenergie für Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen. Als Ursache dafür kommen die im Miedema-Modell gemachten Näherungen in Betracht: Das Miedema-Modell geht von einer stark verdünnten Lösung aus, weshalb die Segregationsenergie unabhängig von der Konzentration bestimmt wird. Außerdem wird ein idealer Metallgitterkristall angenommen. In die Berechnung der Segregationsenergie fließen im wesentlichen nur die Oberflächenenthalpien der beiden Komponenten und deren Größenunterschied ein. Die chemischen Potentiale sowie der Wechselwirkungsparameter finden in diesem Modell keine Beachtung. Außerdem wird in diesem Modell die Segregation auf die oberste Lage beschränkt.

#### 6.2.2.2. Zerstäubung

Die Oberflächenkonzentration von Lithium in stationärem Zustand wird durch ein Gleichgewicht zwischen dem Zerstäubungsatom  $j_Z$  auf der einen Seite und dem Nachlieferungsstrom auf der anderen Seite bestimmt. Der Nachlieferungsstrom setzt sich aus dem Segregationsstrom  $j_S$  und dem Lithiumstrom  $j_N$ , der durch das Zurückweichen der Oberfläche gegeben ist (s. Abschnitt 6.1.2.), zusammen. Dabei kann der Segregationsstrom  $j_S$  ausschließlich durch die thermische also Gibbssche Segregation hervorgerufen werden, oder noch durch zusätzliche Diffusionsprozesse, wie den "quasi-thermischen" oder strahlungsinduzierten, beim Beschuß verstärkt werden (s. Abschnitt 2.2.2.).

Im Rahmen des obigen Bildes lassen sich die in Abb. 6.4 und 6.5 dargestellten Ergebnisse qualitativ verstehen. Ist der Zerstäubungsstrom  $j_Z$ , der analog zu Gleichung 6.3 für die Zerstäubung von Lithium definiert werden kann:

$$j_Z = j_P Y_{Li}^c c_{Li}^S \quad (6.13)$$

höher als der Nachlieferungsstrom, so führt dies zu einer Erniedrigung der Konzentration von Lithium an der Oberfläche, solange bis die beiden Ströme ins Gleichgewicht kommen. Da der Segregationsprozeß die zerstäubten Lithiumatome nicht schnell genug nachliefern kann, führt der Beschuß mit Ionen generell zu einer Abtragung der Lithiumschicht. Wie die Messungen von R.P. Schorn und Mitarbeiter /124/ zeigen, nehmen die partiellen Zerstäubungsausbeuten von Kupfer und Lithium mit der Masse der Beschußionen zu. Dementsprechend führt, bei gleichbleibendem Nachlieferungsstrom, eine erhöhte Zerstäubungsausbeute zu einer vermehrten Abreicherung der Lithiumoberflächenschicht. So kann der Verlust an Lithium bei der Zerstäubung mit 1 keV He<sup>+</sup> durch die starke Segregation in der Legierung mit 24 at % Li im Volumen noch recht gut ausgeglichen werden (s. Abb. 6.5). Bei der Zerstäubung mit 1 keV Ar<sup>+</sup> ist der Nachlieferungsprozeß von Lithium zu gering, so daß er den Verlust an Lithium durch den Zerstäubungsprozess nicht ausgleichen kann. Deshalb sinkt die Lithiumkonzentration an der Oberfläche im stationären Zustand beim Beschuß mit 1 keV Ar<sup>+</sup> unter den Wert bei Beschuß mit 1 keV He<sup>+</sup>.

#### 6.2.2.2.1. Gibbssche Segregation

Im folgenden soll nun eine quantitative Abschätzung gemacht werden, um die Frage zu klären, ob die Gibbssche Segregation alleine für den Segregationsprozeß verantwortlich ist, oder ob noch zusätzliche Effekte wie die "quasi-thermische" Diffusion oder die strahlungsinduzierte Segregation für die Interpretation der Meßergebnisse herangezogen werden müssen. Der Nachlieferungsstrom von Lithium durch das Zurückweichen der Oberfläche wird ebenfalls analog zur Gleichung 6.4 definiert.

$$j_N = j_P [Y_{Li}^c c_{Li}^S + Y_{Cu}^c (1 - c_{Li}^S)] c_{Li}^B \quad (6.14)$$

Der Einfachheit halber nimmt man an, daß die Komponentenzerstäubungsausbeuten von Kupfer und Lithium annähernd gleich sind, also keine zusätzliche präferentielle Zerstäubung auftritt. Damit vereinfacht sich obiger Ausdruck (Gl. 6.14) zu

$$j_N = j_P Y_{Li}^c c_{Li}^B \quad (6.15)$$

Der Segregationsstrom, bei dem man eine exponentielle Abhängigkeit von der Konzentration an der Oberfläche annimmt, ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$j_S = \frac{n_{Li}}{\tau} (c_{Li}^\infty - c_{Li}^S) \quad (6.16)$$

wobei man unter  $n_{Li}$  die Oberflächendichte von Lithium, unter  $\tau$  die charakteristische Zeitkonstante (s. Abschnitt 5.2.2) und unter  $c_{Li}^\infty$  die Sättigungskonzentration bei der Segregation versteht. Beide Oberflächenkonzentrationen  $c_{Li}^S$  und  $c_{Li}^\infty$  beziehen sich auf die Messungen von ISS.

Im stationären Zustand befinden sich der Zerstäubungsstrom und die Summe der nachliefernden Ströme im Gleichgewicht:

$$j_Z = j_N + j_S \quad (6.17)$$

Daraus läßt sich nun die Konzentration von Lithium an der Oberfläche berechnen:

$$c_{Li}^S = c_{Li}^B \left( 1 + \frac{n_{Li}}{\tau Y_{Li}^c j_P} \right)^{-1} + c_{Li}^\infty \left( 1 + \frac{\tau Y_{Li}^c j_P}{n_{Li}} \right)^{-1} \quad (6.18)$$

Mit der geschätzten Oberflächendichte von Lithium  $n_{Li} = 1 \times 10^{15}$  Li/cm<sup>2</sup> und einer aus dem LIF-Messungen /124/ bzw. TRIDYN-Rechnungen /206/ abgeschätzten Komponentenerstäubungsausbeute erhält man aus den gemessenen Zeitkonstanten  $\tau$  und Stromdichten  $j_p$  die Oberflächenkonzentration im stationären Zustand. Die aus den in Abb. 5.11 dargestellten Messungen ermittelten Zeitkonstanten  $\tau$  sind jedoch so hoch, daß der Ausdruck  $n_{Li} / Y_{Li}^C \cdot j_p$  sehr klein und entsprechend dazu der inverse Ausdruck sehr groß wird; damit wird die Oberflächenkonzentration von Lithium durch den Nachlieferungsstrom aus der zurückweichenden Oberfläche bestimmt, wodurch ihr Wert den der Konzentration im Volumen annimmt. Da dies offensichtlich für die Zerstäubung der Legierung mit 24 at % Lithium mit 1 keV Helium nicht der Fall ist, scheint der Nachlieferungsprozeß noch zusätzlich durch andere Effekte bestimmt zu sein, was im Gegensatz zu der in /216/ geäußerten Vermutung steht.

#### 6.2.2.2.2. Strahlungsangeregte Diffusionsprozesse

Wie in Abschnitt 2.2.2. diskutiert, kann die Gibbssche Segregation beim Beschuß noch durch zusätzliche Diffusionsprozesse, die entweder "quasi-thermisch" sind, oder auf der Produktion von Fehlstellen beruhen, verstärkt werden /10/. Deshalb wird in dem Segregationsmodell von Swartzfager und Mitarb. /209/ für die Beschreibung des beschußinduzierten Konzentrationsprofils im stationären Zustand (Zerstäubungsprofil) der thermische Segregationsstrom  $j_s$  in Gl. 6.17 durch einen Diffusionsstrom  $j_D$  ersetzt. Dabei müßte der beschußinduzierte Diffusionskoeffizient  $D$  weit über dem thermischen liegen. Der Diffusionsstrom wird durch die Sprungwahrscheinlichkeiten /100/, die proportional dem Diffusionskoeffizienten  $D$  sind, bestimmt:

$$j_D = n_{Li} [P(2,1) c_{Li}(2) - P(1,2) c_{Li}(1)] \text{ mit } P = D/Z^2 \quad (6.19)$$

Mit  $P(2,1)$  wird die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, mit der die Atome von der zweiten in die erste Lage springen und mit  $P(1,2)$  die Wahr-



scheinlichkeit des Sprungs in die umgekehrte Richtung. Der Diffusionsstrom hängt zusätzlich noch von der Konzentration der segregierenden Atome in der obersten ( $c_{Li}(1)$ ) und in der zweiten Lage ( $c_{Li}(2)$ ) ab. Mit  $Z$  wird der Abstand der Atomlagen im Kristall bezeichnet.

Damit läßt sich nun das Konzentrationsprofil im stationären Zustand ( $F \rightarrow \infty$ ) für den Beschuß mit 1 keV  $He^+$  berechnen. Dabei wird angenommen, daß die Zerstäubungsausbeuten von Kupfer und Lithium gleich sind. Aus den TRIDYN-Rechnungen /206/ ergibt sich dafür ein Wert von  $Y^C = 0.3$  beim Beschuß mit 1 keV  $He^+$  unter  $\psi = 30^\circ$  relativ zur Oberfläche. Daraus kann nun mit der Stromdichte der Projektile und der Segregationsenergie das Zerstäubungsprofil für die beiden Legierungen ermittelt werden /207/, die ebenfalls in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellt sind.

Für die Legierung mit 6 at % Lithium im Volumen stimmt das gerechnete mit dem gemessenen Zerstäubungsprofil sehr gut überein. Weniger gut ist die Übereinstimmung bei der Legierung mit 24 at% Lithium im Volumen. Hier zeigt das Zerstäubungsprofil eine starke Lithiumverarmung in den Schichten unterhalb der Oberfläche, die durch die Messung nicht wiedergegeben wird. Dagegen stimmt der Trend der Rechnung mit dem der Messung überein. Auf Grund der niedrigen Segregationsenergie wird die Legierung mit dem geringeren Lithiumanteil im Volumen beim Beschuß mit Helium stärker verarmt als die Legierung mit dem höheren Lithiumanteil im Volumen. Die Konzentration an der Oberfläche stimmt in beiden Legierungen mit der Rechnung sehr gut überein.

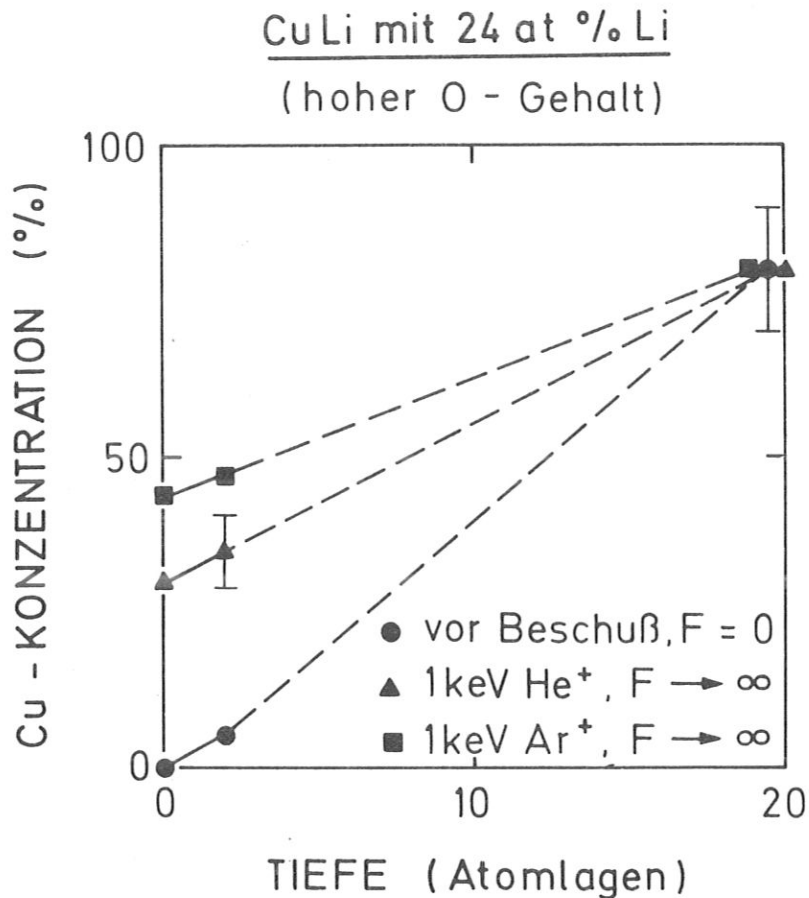
Wie in Gleichung 6.19 dargelegt wurde, hängt der Nachlieferungsprozeß der Lithiumteilchen vom Diffusionskoeffizienten ab. Da die Zerstäubung, die für die verstärkte Diffusion verantwortlich ist, unabhängig von der Konzentration dieselben Effekte bewirkt, ist zu erwarten, daß die Diffusionskoeffizienten in beiden Proben annähernd gleich sind. Daß dies tatsächlich der Fall ist, ist ein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Diffusionskoeffizienten sind ebenfalls in Tabelle 6.2 aufgeführt und liegen bei  $6 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  für die Legierung mit 6 at% Li und bei  $5.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  für die Legierung mit 24 at % im Volumen.

Bei einem Vergleich dieser Diffusionskoeffizienten mit den thermischen stellt man tatsächlich eine beschußinduzierte Erhöhung um mehrere Größenordnungen fest: Aus den Messungen von L.P. Costas /210/ an Aluminium-Lithium, die oberhalb von 400°C durchgeführt worden sind, erhält man durch Extrapolation den thermischen Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur von  $D = 2.4 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ . Etwas höher liegen neuere Ergebnisse von J.C. Wen /211/:  $D = 2.6 \times 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s}$ . Damit wird bestätigt, daß die Gibbssche Segregation durch zusätzliche Diffusionsprozesse während des Beschusses verstärkt wird. Die Messungen liefern jedoch keine Antwort auf die Frage, ob die Verstärkung durch "quasi-thermische" Prozesse oder durch die Produktion von Fehlstellen verursacht wird. Da jedoch, entsprechend den Überlegungen von N.Q. Lam und H. Wiedersich /10/, die Fehlstellen erst bei höheren Temperaturen mobil werden, ist diese Ursache eher unwahrscheinlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die in Abschnitt 6.2.2.2 gemachten qualitativen Aussagen durch die Rechnungen bestätigt werden konnten. Für die quantitative Interpretation der Ergebnisse ist es jedoch notwendig, zusätzliche strahlungsinduzierte Segregation einzuführen. Diese Diffusionsprozesse können den Verlust der segregierten Atome beim Beschuß mit 1 keV  $\text{He}^+$  noch ausgleichen. Dies ist jedoch für den Beschuß mit 1 keV  $\text{Ar}^+$  durch die hohe Zerstäubungsausbeute nicht mehr möglich.

### 6.2.3. Diskussion über den Einfluß von Sauerstoff

Das Segregationsverhalten von Lithium wird durch die verstärkte Anwesenheit von Sauerstoff in oberflächennahen Volumenschichten (ca. 400 nm) der Kupfer-Lithium-Legierung nachhaltig beeinflusst /215/. Am deutlichsten wird dies durch einen Vergleich der Tiefenprofile bei Segregation und Zerstäubung der beiden Legierungen mit dem gleichen Lithiumanteil im Volumen, aber unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Die Tiefenprofile der CuLi-Legierung mit dem hohen Sauerstoffgehalt sind in der folgenden Abbildung 6.6 dargestellt.



**Abb. 6.6:** Tiefenprofile der CuLi-Legierung mit 24 at % Li im Volumen und einem hohen Sauerstoffgehalt in den oberflächennahen Volumenschichten. Die jeweiligen Kupferkonzentrationen erhält man aus den an einem Kupferstandard normierten Signalintensitäten, die aus verschiedenen Informationstiefen stammen: ISS (oberste Lage) und niederenergetisches AES (2 Lagen). Die 20. Lage, die willkürlich gewählt wurde, repräsentiert die von Segregation und Zerstäubung unbeeinflusste Konzentration, die aus den NRA-Messungen ermittelt wurde. Die verschiedenen Tiefenprofile sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet: Segregation bei Raumtemperatur ( $\bullet$ ), Beschuß mit 1 keV Helium ( $\blacktriangle$ ) und 1 keV Argon ( $\blacksquare$ ). Unter F versteht man die Fluenz, die vor Beschuß den Wert  $F = 0$  annimmt. Der stationäre Zustand wird mit  $F \rightarrow \infty$  bezeichnet.

Aus den ISS-Messungen, die kein Sauerstoffsignal zeigen (s. a. Abb. 3.2.b), kann der Schluß gezogen werden, daß sich der Sauerstoff nicht als Adsorbat auf der Oberfläche, sondern als Absorbat in den oberflächennahen Schichten befindet. Diese Messungen stehen im Gegensatz zu der Vermutung von A.B. DeWald /202/, der ebenfalls die Koexistenz von Sauerstoff und Lithium an dreikomponentigen Systemen wie z.B. Ti-Cu-Li beobachtet hat.

Das Segregationsprofil ( $F = 0$ ) zeigt eine offensichtlich sehr viel dickere Lithiumschicht als bei der Legierung mit geringem Sauerstoffgehalt. Dies weist auf eine sehr viel höhere Segregationsenergie hin, die durch die Anwesenheit von Sauerstoff verursacht wird. Diese erhöhte Segregationsenergie bewirkt auch, bei gleichgebliebenen Beschußbedingungen, einen erhöhten Nachlieferungsprozeß durch den Segregationsstrom  $j_S$ . So führt die Zerstäubung sowohl mit 1 keV  $\text{He}^+$  als auch mit 1 keV  $\text{Ar}^+$ , zu einem schwächeren Abbau der segregierten Lithiumschicht: die Konzentration an der Oberfläche im stationären Zustand liegt noch bei 80 % Lithium im Gegensatz zu 50 % Li in der Legierung mit dem niedrigen Sauerstoffgehalt. Noch extremer wird die Situation beim Beschuß mit 1 keV Ar: Hier liegt die stationäre Oberflächenkonzentration in der Probe mit dem hohen Sauerstoffanteil bei 56 at% Li und liegt damit um einen Faktor von ungefähr 4 höher als in der Legierung mit wenig Sauerstoff.

Im Falle einer Chemisorption lagert sich nach den Berechnungen von F.L. Williams und Mitarb. /105/ diejenige Komponente der Legierung an das Adsorbat an, die damit eine stärkere Bindung eingeht, weil dies zur Erniedrigung der freien Gibbsschen Enthalpie führt. Da in unserem Fall jedoch der Sauerstoff nicht adsorbiert ist, wie die ISS- und auch die NRA-Messungen zeigen, handelt es sich genau genommen um ein dreikomponentiges System, dessen Berechnung nicht gerade trivial ist. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Bindung von Lithium an den Sauerstoff sehr viel stärker ist als die Bindung von Lithium an Kupfer. Außerdem ist die Oberflächenenthalpie von Lithium immer noch am geringsten. Ersteres führt zu einer verstärkten Diffusion von Lithium in die oberflächennahen Bereiche, wo der Sauerstoff vermehrt

vorhanden ist. Letzteres führt dann zur Segregation von Lithium in die obersten Schichten. Ähnlich wie bei Beryllium /212/ könnte sich dabei die dickere Segregationsschicht in Form einer Lithium-Sauerstoff-Schicht aufbauen, durch die, entsprechend den ISS-Messungen, das Lithium durchdiffundiert, um sich direkt an die Oberfläche zu setzen.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ R. Behrisch: Sputtering by Particle Bombardment I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- /2/ R. Behrisch: Sputtering by Particle Bombardment II, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- /3/ W.R. Grove, Philos. Mag. 5 (1853) 203.
- /4/ J.P. Gassiot, Philos. Trans. Roy. Soc. London 148 (1858) 1;  
K.P. Gassiot, Proc. R. Soc. London 9 (1858) 146.
- /5/ J. Plücker, Ann. Phys. Leipzig 103 (1858) 88.
- /6/ P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383;  
P. Sigmund, Phys. Rev. 187 (1969) 768.
- /7/ G. Betz, G.K. Wehner, in: /2/, S. 11.
- /8/ H.H. Andersen, in: Ion Implantation and Beam Processing,  
Hrsg. J.S. Williams und J.M. Poate (Academic Press, Sydney,  
1984), S. 128.
- /9/ R. Kelly, in: Chemistry and Physics of Solid Surface V,  
Hrsg. R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, 1984) S. 159.
- /10/ N.Q. Lam, H. Wiedersich, Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Research  
B18 (1987), 471.
- /11/ Materials Modification by High-Fluence Ion Beams,  
Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series  
E: Applied Science Vol. 155 (Kluwer Academic Publishers,  
Dordrecht, Boston, London, 1989).

- /12/ P. Mazzoldi in: Materials Modification by High-Fluence Ion Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series E: Applied Science Vol. 155 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989) S. 339.
- /13/ J.C. Dran in: Materials Modification by High-Fluence Ion Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series E: Applied Science Vol. 155 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989) S. 357.
- /14/ J.C. Pivin in: Materials Modification by High-Fluence Ion Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series E: Applied Science Vol. 155 (Kluwe Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989) S. 509.
- /15/ K. Kobs, H. Dimingen, R. Leutenecker, H. Ryssel, in: Materials Modification by High-fluence Ion Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series E: Applied Science Vol. 155 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989) S. 535.
- /16/ F. Engelmann, in: Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion, Hrsg.: D.E. Post, R. Behrisch, (Plenum Publ. Corp. 1986), S. 15.
- /17/ B.M.U. Scherzer, in: Induced Defects in Insulators, Hrsg.: P. Mazzoldi (les Editions de Physique, Les Ulis (1984), S. 27.
- /18/ F. Brossa, J. Bohdansky, J. Roth, A.P. Martinelli, J. Nucl. Mat. 93&94 (1980) 474.
- /19/ E. Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 950.
- /20/ E. Taglauer, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 80.
- /21/ H.H. Andersen, H.L. Bay, Radiat. Eff. 13 (1972) 67.

- /22/ Y. Adda, M. Beyeler, G. Brebec, *Thin Solid Films* 25 (1975) 107.
- /23/ N.Q. Lam, S.J. Rothmann, in: *Radiation Damage in Metals*, eds. N.L. Peterson, S.D. Harkness (American Society of Metals, Metals Park, OH, 1976) S. 125.
- /24/ R. Sizmann, *J. Nucl. Mater.* 69/70 (1978) 386.
- /25/ S.J. Rothmann, in: *Phase Transformation during Irradiation*, Hrsg. F.V. Nolfi Jr (Appl. Science Publishers, London, 1983), S. 189.
- /26/ R. Bastasz, J. Bohdanský, in: *Proc. Int. Symp. on Sputtering*, Hrsg. P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck (Inst. Allg. Physik, TU Wien, 1980) S. 430.
- /27/ H. Wiedersich, N.Q. Lam, in: *Phase Transformation during Irradiation*, Hrsg. F.V. Nolfi Jr (Applied Science Publishers, London, 1983) S. 1.
- /28/ L.E. Rehn, P.R. Okamoto, in: *Phase Transformations during Irradiation*, ed. F.V. Nolfi Jr (Applied Science Publishers, London, 1983) S. 247.
- /29/ H. Wiedersich, in: *Physics of Radiation Effects in Crystals*, Hrsg.: R.A. Johnson, A.N. Orlov (Elsevier, London, 1985) S. 225.
- /30/ R.S. Averback, *Nucl. Instr. and Meth.* B15 (1986) 675.
- /31/ J.W. Gibbs, *Trans. Connecticut. Acad. Sci.* 3 (1875-76) 108.
- /32/ P. Wynblatt, R.C. Ku, in: *Interfacial Segregation*, Hrsg.: W.C. Johnson, J.M. Blakely (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1979) S. 115.



- /33/ A.R. Krauss, D.M. Gruen, N.Q. Lam, A.D. DeWald,  
J. Nucl. Mater. 128&129 (1984) 570.
- /34/ R.P. Schorn, H.L. Bay, E. Hintz, B. Schweer, Appl. Phys. A 43  
(1987) 147.
- /35/ J. Roth, in: /2/, Sputtering by Particle Bombardment II,  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. S. 91.
- /36/ J. Roth, in: Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled  
Fusion, Hrsg.: D.E. Post, R. Behrisch (Plenum Press, New York,  
London 1986) S. 389.
- /37/ D. Menzel, in: Interaction on Metal Surfaces, Hrsg.: R. Gomer  
(Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975) S. 102;  
D. Menzel, in: Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV,  
Hrsg.: R. Vanselow, R. Howe (Springer-Verlag, Berlin,  
Heidelberg, New York 1982) S. 389.
- /38/ P. Sigmund, in /142/ S. 121.
- /39/ B.M.U. Scherzer, in /2/, S. 271.
- /40/ P.D. Townsend, in /2/, S. 147.
- /41/ P.D. Townsend, D.J. Elliot in "Atomic Collision Phenomena in  
Solids", Hrsg.: D.J. Palmer und Mitarb., North Holland Publ.  
Co., Amsterdam, Netherlands, 1970, S. 328.
- /42/ P. Sigmund, in: /1/ S. 9.
- /43/ H.H. Andersen, H.L. Bay, J. Appl. Phys. 45 (1974) 953.  
H.H. Andersen, H.L. Bay, J. Appl. Phys. 46 (1975) 2416.
- /44/ J. Roth, J. Bohdansky, W. Ottenberger, IPP-Report des Max-  
Planck-Institutes für Plasmaphysik, 9/26 (1979).

- Dan. Vid. Selsk. 36 no. 10 (1968).
- /46/ L. Boltzmann: Sitzungsbericht d. Wiener Akad. Wiss. 66 (1872) 27.
- /47/ D.E. Harrison, G.D. Magnuson, Phys. Rev. 122 (1961) 1421.
- /48/ P. Sigmund, Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Research B27 (1987) 1.
- /49/ W. Crookes, Proc. Roy. Soc. 12 (1891) 88.
- /50/ G. Ertl, H. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985.
- /51/ D.P. Smith, Appl. Phys. 18 (1967) 340 & Surf. Sci. 25 (1971) 171.
- /52/ E. Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys. 9 (1976) 261.
- /53/ E. Taglauer, Appl. Phys. 38 (1985) 161.
- /54/ P. Varga, E. Taglauer, Nucl. Instr. & Meth. B2 (1984) 4.
- /55/ Z.L. Liou, J.W. Mayer, W.L. Brown, J.M. Poate, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5295.  
Z.L. Liou, W.L. Brown, R. Homer, J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 626.
- /56/ N.Q. Lam, H.A. Hoff, H. Wiedersich, L.E. Rehn, Surf. Sci. 149 (1985) 517.
- /57/ G. Falcone, P. Sigmund, Appl. Phys. 25 (1981) 307.
- /58/ R. Kelly, A. Oliva, Nucl. Instr. & Meth. B13 (1986) 283.
- /59/ R. Kelly, Surf. Interf. Anal. 7 (1985) 1.

- /60/ H.H. Andersen, J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 770.
- /61/ J.W. Coburn, Thin Solid Films 64 (1979) 371.
- /62/ P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, Nucl. Instr. & Meth. 194  
(1982) 541; B9 (1985) 345.
- /63/ G. Betz, Surf. Sci. 92 (1980) 283.
- /64/ E. Taglauer, W. Heiland, in: Proc. Int. Symp. on Sputtering,  
Hrsg.: P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck, Inst. Allg. Phys. TU  
Wien, 1980, S. 423.
- /65/ R. Behrisch, G. Maderlechner, B.M.U. Scherzer, M.T. Robinson,  
Appl. Phys. 18 (1979) 391.
- /66/ J. Roth, J. Bohdansky, A.P. Martinelli, Radiat. Eff. 48 (1980)  
213.
- /67/ B. Baretzky, E. Taglauer, Surf. Sci. 162 (1985) 996.
- /68/ B. Baretzky, Diplomarbeit an der Universität München (1985).
- /69/ Y. Yamamura, Nucl. Instr. & Meth. 230 (1984) 578
- /70/ O.S. Oen, M.T. Robinson, Nucl. Instr. & Meth. 132 (1976) 647.
- /71/ N. Saeki, R. Shimizu, Surf. Sci. 71 (1978) 479.
- /72/ B. Baretzky, E. Taglauer, in: Erosion and Growth of Solids  
Stimulated by Atom and Ion Beams, Hrsg.: G. Kiriakidis, G.  
Carter, J.L. Whitton, NATO ASI Series, Series E: Applied  
Science, Vol. 112, (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht,  
Boston, Lancaster, 1986) S. 146

- /73/ G. Betz, M. Opitz, P. Braun, Nucl. Instr. & Meth. 182/183 (1981) 63.
- /74/ J. Ferron, L.S. de Bernardez, E.C. Goldberg, R.H. Buitrago, Appl. Surf. Sci. 17 (1983) 241.
- /75/ R. Kelly, A. Oliva, in: Erosion and Growth of Solids Stimulated by Atom and Ion Beams, Hrsg.: G. Kiriakidis, G. Carter, J.L. Whitton, NATO ASI Series, Series E: Applied Science, Vol. 112, (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston, Lancaster, 1986) S. 41.
- /76/ P.S. Ho, Surf. Sci. 72 (1978) 253.
- /77/ W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys. A37 (1985) 95.
- /78/ W. Eckstein, W. Möller, Nucl. Instr. & Meth. B7/8 (1985) 727.
- /79/ S. Hofmann, J.M. Sanz, J. Trace, Microprobe Techn. 1 (1982/83) 213.
- /80/ E. Taglauer, W. Heiland, R.J. MacDonald, Surf. Sci. 90 (1979) 50.
- /81/ H. v. Seefeld, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer, Ph. Staib, H. Schmidl, in: Proc. VII Intern. Conf. Atomic Coll. in Solids, Moscow (1977), (Moscow State University Publishing House 1980) Vol. 2, S. 327.
- /82/ P.H. Holloway, G.S. Nelson, J. Vac. Sci. Techn. 16 (1979) 793.
- /83/ M.J. Sparnaay, Surf. Sci. Reports 4 (1984) 101.
- /84/ E. Taglauer, W. Heiland, in: Applied Surface Analysis, ASTM STP 699, Hrsg.: T.L. Barr, L.E. Davis, American Society for Testing and Materials (1980), S. 111.

- /85/ T. Okutani, M. Shikata, R. Schimizu, Surf. Sci. 99 (1980)  
L 410 - L 418.
- /86/ M. Yahumoto, H. Kakibayashi, M. Mohri, K. Watanabe,  
T. Yamashina, Thin Solid Films, 63 (1979) 263.
- /87/ H.H. Brongersma, M.J. Sparnay, T.M. Buck, Surf. Sci. 71 (1978)  
657.
- /88/ V. Ponec, W.M.H. Sachtler, J. Catalysis 24 (1972) 250.
- /89/ H.B. Callen, in: Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (New  
York, London, 1963).
- /90/ J. du Plessis, G.N. van Wyk, J. Physics Chem. Solids, Vol.49,  
No.12 (1988) 1441.
- /91/ C.J. McMahon, Jr., L. Mardent, J. Vacuum Sci. Techn. 15 (1978)  
450.
- /92/ J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely, Surf. Sci. 43 (1974)  
493.
- /93/ P. Wynblatt, R.C. Ku, Surf. Sci. 65 (1977) 511.
- /94/ G. Tauber, H.J. Grabke, Ber. Bunsenges., Phys. Chem. 82 (1978)  
298.
- /95/ A.R. Miedema, Z. Metallkunde 69 (1978) 455.
- /96/ A.R. Miedema, J.W.F. Dorleijn, Surf. Sci. 95 (1980) 447.
- /97/ T.M. Buck, in: Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV,  
Hrsg.: R. Vanselow, R. Howe (Springer-Verlag, Berlin,  
Heidelberg, New York 1982) S. 435.
- /98/ C. Lea, M.P. Seah, Phil. Mag. 35 (1977) 213.

- /99/ C.A. Shell, J.C. Riviere, Surf. Sci. 40 (1973) 149.
- /100/ D. McLean, Grain Boundaries in Metals, Clarendon, Oxford 1957.
- /101/ S. Hofmann, J. Erlewein, Surf. Sci. 77 (1978) 591.
- /102/ J. du Plessis, G.N. van Wyk, J. Phys. Chem. Solids, to be published.
- /103/ L.S. Darken, Trans. AIME 180 (1949) 430.
- /104/ P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill 1963.
- /105/ F.L. Williams, D. Nason, Surf. Sci. 45 (1974) 377.
- /106/ H.H. Andersen, B. Stenum, T. Sørensen, H.J. Whitlow, Nucl. Instr. & Meth. 209/210 (1983) 487;
- /107/ F. Lovey, J. Ferron, L.S. de Bernardez, M. Ahlers, Scripta Met. 17 (1983) 501.
- /108/ H. Wiedersich, P.R. Okamoto, N.Q. Lam, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 98.
- /109/ R.A. Johnson, N.Q. Lam, J. Nucl. Mater. 69&70 (1978) 424.
- /110/ R. Kelly, in: Proc. Symp. on Sputtering, Hrsg. P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck, (Inst. Allg. Phys. TU Wien, 1980), S. 390.
- /111/ D.M. Gruen, A.R. Krauss, M.H. Mendelsohn, S. Susman, J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 831.
- /112/ A.B. DeWald, J.N. Davidson, A.R. Krauss, D.M. Gruen, J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 448.

- /113/ O.K. Harling, G.P. Yu, J.E. Meyer, N.J. Grant, Proc. Second Top. Conf. Fusion Reactor Materials, Seattle, 1981.
- /114/ A.R. Krauss, D.M. Gruen, A.B. DeWald, J. Nucl. Mater. 121 (1984) 398.
- /115/ A.R. Krauss, O. Auciello, A. Uritani, M. Valentine, M. Mendelsohn, D.M. Gruen, Nucl. Instr. & Meth. B27 (1987) 209.
- /116/ D.M. Gruen, A.R. Krauss, S. Susman, M. Venngopalan, M. Ron, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 1, No. 2 (1983) 924.
- /117/ A.R. Krauss, D.M. Gruen, M. Venngopalan, J. Nucl. Mat. 122&123 (1984) 1425.
- /118/ A.R. Krauss und Mitarb., J. Nucl. Mat. 145-147 (1987) 401.
- /119/ A.R. Krauss, D.M. Gruen, J.N. Brooks, M.H. Mendelsohn, R.F. Mattas, A.B. DeWald, Fusion Technology Vol. 8 (1985) 1269.
- /120/ H.J. Barth, E. Mühling, W. Eckstein, Report of the Max-Planck-Institut für Plasmaphysik 9/58 (1986).
- /121/ J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instr. & Meth. 174 (1980) 257.
- /122/ D.M. Gruen, A.R. Krauss, M.J. Pellin, Rad. Effects 89 (1985) 113.
- /123/ A.R. Krauss und Mitarb., Nucl. Instr. & Meth. B23 (1987) 511.
- /124/ R.P. Schorn, E. Hintz, B. Baretzky, J. Bohdansky, W. Eckstein, J. Roth, E. Taglauer, J. Nucl. Mater. 162-164 (1989) 924.
- /125/ J. Bohdansky, J. Roth, Nucl. Instr. & Meth. B23 (1987) 518.

- /126/ A.R. Krauss, A.B. DeWald, D.M. Gruen, N.Q. Lam, Rad. Effects 89 (1985) 129.
- /127/ N.Q. Lam, H. Wiedersich, J. Nucl. Mater. 103&104 (1981) 433.
- /128/ N.Q. Lam, H. Wiedersich, Rad. Eff. Lett. 67 (1982) 107.
- /129/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Theoretische Physik, Bd 1  
Mechanik, (Akademie-Verlag, Berlin, 1970).
- /130/ W. Heiland, H.G. Schäffler, E. Taglauer, Atomic Collision in  
Solids, Vol. 2, Hrsg. S. Datz, B.R. Appleton und Mitarb.,  
Plenum Press,  
New York (1979) S. 599.
- /131/ A.G.J. deWit, R.P.N. Bronchers, J.M. Fluit, Surf. Sci. 82  
(1979) 177.
- /132/ E. Taglauer, W. Heiland, Surf. Sci. 33 (1972) 27.
- /133/ G. Engelmann, Diss. Techn. Univ. München, 1986.
- /134/ J.A. van den Berg, D.G. Armow, Vacuum 31/6 (1981) 259.
- /135/ G. Molière, Z. Naturf. 2A (1947) 133.
- /136/ O.B. Firsov, Zh. Experm. Teor. Fys. 33 (1951) 696;  
Sov. Phys. JETP, 6 (1958) 534.
- /137/ W. Heiland, E. Taglauer, M.T. Robinson, Nucl. Instr. & Meth.  
132 (1976) 655.
- /138/ D.P. Jackson, W. Heiland, E. Taglauer, Phys. Rev. B24 (1981)  
4198.



- /139/ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, ORNL Report Nr. CONF-820131 (unveröffentlicht);  
J.P. Biersack, J.F. Ziegler, Springer Series in Electrophysics, Springer-Verlag, Berlin, Bd. 10 (1982) p. 122.
- /140/ Th. Fauster, Vacuum, 38/2 (1988)
- /141/ M. Aono, Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B2 (1984) 374.
- /142/ Inelastic Ion-Surface Collisions, Hrsg. N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland, C.W. White, Academic Press, New York, 1977.
- /143/ M. Aono, R. Souda, Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B27 (1987) 55.
- /144/ H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 96 (1954) 336;  
H.D. Hagstrum, in /142/.
- /145/ S.B. Luitjens, A.J. Algra, E.P.Th.M. Sourmeijer, A.L. Boers, Surf. Sci. 99 (1980) 631.
- /146/ R. Souda, M. Aono, C. Oshima, S. Otani, Y. Ishizawa, Surf. Sci. 150 (1985) L59.
- /147/ R. Souda, M. Aono, Nucl. Instr. & Meth. B15 (1986) 114.
- /148/ R. Tsuneyuki, M. Tsukada, Phys. Rev. B. 34/8 (1986) 5758.
- /149/ C.C. Chang, L.A. DeLouise, N. Winogard, B.J. Garrison, Surf. Sci. 154 (1985) 22.
- /150/ J.M. van Zoest, C.E. van der Mey, J.M. Fluit, A. Niehaus, Surf. Sci. 152 (1985) 106.
- /151/ G. Engelmann, E. Taglauer, D.P. Jackson, Nucl. Instr. & Meth. B13 (1986) 240.

- /152/ G. Engelmann, W. Englert, S. Kato, E. Taglauer, D.P. Jackson,  
Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B26 (1987) 522.
- /153/ Z. Stroubek, G. Falcone, Surf. Sci. 166 (1986) L139.
- /154/ K. Orvek, H.F. Helbig, A.W. Czanderna, K.H. Thygesen, Surf. Sci.  
159 (1985) 35.
- /156/ H.W. Lee, T.F. George, Surf. Sci. 172 (1986) 211.
- /157/ P. Auger, J. Phys. Radium. 6 (1925) 205.
- /158/ D. Coster, R.L. Kronig, Physica 2 (1935) 13.
- /159/ C.D. Wagner, P. Biloen, Surf. Sci. 35 (1973) 82.
- /160/ J.C. Tracy, in: Electron Emission Spectroscopy, Hrsg.: W.  
Dekeyser und Mitarb., Reidel Publ. Comp., Dordrecht (1973).
- /161/ L.D. Landau, E.M. Litschitz: Quantenmechanik, Akademie-Verlag,  
Leipzig (1965).
- /162/ E.H.S. Burhop, J. Phys. Radium. 10 (1955) 625.
- /163/ K. Siegbahn und Mitarb. in: ESCA Applied to Free Molecules,  
North Holland, Amsterdam (1969).
- /164/ M.L. Tarng, G.K. Wehner, Proc. Physical Electr. Conf.  
Albuquerque, New Mexico (1972).
- /165/ D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.): Practical Surface Analysis by  
Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York,  
1983.
- /166/ P.B. Needham, T.J. Driscoll, N.G. Rao, Appl. Phys. Lett. 21  
(1972) 502.

- /167/ W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B2  
(1984) 814.
- /168/ W. Möller, W. Eckstein, Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B7/8  
(1985) 645.
- /169/ W. Möller, in: Materials Modification by High-Fluence Ion  
Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series,  
Series E: Applied Science Vol.155 (Kluwer Academic  
Publications, Dordrecht, Boston, London, 1989) S. 151.
- /170/ D.T. Goldmann, D.E. Harrison, Jr., R.r. Coveyeau, ORNL 2729  
(1959).
- /171/ J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vinegard,  
Phys. Rev. 120 (1960) 1229.
- /172/ W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J.P. Biersack, Phys. Rev. B15  
(1977) 2458.
- /173/ J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, in: Stopping Power  
and Ranges of Ions in Mater, Bd 1, Hrsg. J.F. Ziegler, Pergamon  
Press, New York, 1985.
- /174/ J.P. Biersack, Nucl. Instr. & Meth. B27 (1987) 21.
- /175/ J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev. 124 (1961) 128.
- /176/ W. Möller, B. Baretzky, Tagungsbericht des Internationalen  
Symposiums on the Physics of Ionized Gases 1988 in Sarajewo,  
Jugoslawien.
- /177/ B. Baretzky, W. Möller, E. Taglauer, Nucl. Instr. & Meth. Phy.  
Res. B18 (1987) 496.

- /178/ B. Baretzky, IPP-Report des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, 9/53 (1985).
- /179/ Gezeichnet unter Berücksichtigung der Bildzeichen für Vakuumtechnik DIN 28401.
- /180/ M. Grundner, W. Heiland, E. Taglauer, IPP-Report des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik 9/8 (1973).
- /181/ E. Taglauer, W. Melchior, F. Schuster, W. Heiland, J. Phys. E8 (1975) 768.
- /182/ W. Englert, Dissertation TU München (1983).
- /183/ H. Ewald, H. Liebl, Z. Naturforsch. 10a (1955) 872.
- /184/ H. v. Seefeld, Dissertation, IPP-Report des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, 9/25 (1978).
- /185/ M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.R. Krauss, J. Nucl. Mat. 141-143 (1986) 184.
- /186/ Private Mitteilung von J. Roth und J. Bohdansky.
- /187/ A.J. Bevolo, Surf. and Interf. Anal. 3 (1981) 240.
- /188/ J. Roth and W. Ottenberger, private Mitteilungen.
- /189/ R. Behrisch, J. Bohdansky, G.H. Oetjen, J. Roth, G. Schilling, H. Verbeek, J. Nucl. Mat. 60 (1976) 321.
- /190/ J. Ehrenberg, R. Behrisch, B.M.U. Scherzer, Nucl. Instr. & Meth. 194 (1982) 501.
- /191/ W. Möller, private Mitteilungen
- /192/ L.C. Feldman, S.T. Picraux, in:

Ion Beam Handbook for Materials Analysis,  
Hrsg.: J.W. Mayer und E. Rimini (Academic Press,  
New York, 1977) S. 112.

- /193/ J. Ehrenberg, Dissertation LMU München (1982).
- /194/ R.A. Langley, "Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors", Hrsg.: J. Watson, F.W. Wiffen, Oak Ridge (1976) S. 158.
- /195/ B.M.U. Scherzer, H.L. Bay, R. Behrisch, P. Børgesen, J. Roth, Nucl. Instr. & Meth. 157 (1978) 75.
- /196/ R. Margraf, Dissertation, Universität München, 1989
- /197/ P.S. Ho, J.E. Lewis, H.S. Wildmann, J.K. Howard, Surf. Sci. 57 (1976) 393.
- /198/ H. Wiedersich, P.R. Okamoto, in: Interfacial Segregation, Hrsg.: W.C. Johnson, J.M. Blakely (Amerikan Society for Metals, Metals Park, OH, 1979), S. 405.
- /199/ H.L. Bay, Nucl. Instr. & Meth. B18 (1987) 430.
- /200/ P. Sigmund, A. Oliva, G. Falcone, Nucl. Instr. & Meth. 194 (1982) 541.
- /201/ H.H. Andersen und Mitarb., Surf. Sci. 123 (1982) 39.
- /202/ A.B. DeWald und Mitarb., vorgestellt auf der 8. Intern. Konf. über "Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices" in Jülich, Mai 1988.
- /203/ S. Ichimura, R. Shimizu, Surf. Sci. 112 (1981) 386.
- /204/ P.M. Hall, J.M. Morabito, Surf. Sci. 83 (1979) 391.

- /205/ M.P. Seah in: Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, 1983, S. 181.
- /206/ W. Möller, private Mitteilungen.
- /207/ J. du Plessis, private Mitteilungen.
- /208/ Binary alloy phase diagrams, Hrsg.: T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Bahr, American Society for Metals (1986), S. 930
- /209/ D.G. Swartzfager, S.B. Ziemecki, M.J. Kelley, J. Vac. Sci. Technol. 19(2), (1981) 185.
- /210/ L.P. Costas: The diffusion of Lithium in Aluminium USAEC-Report Nr. DP-813 (1963) TID 16676.
- /211/ C.J. Wen, Dissertation an der Stanford University (1980).
- /212/ E.A. Gulbransen, K.R. Andrew, Trans. electrochem. Soc., 97 (1950) 383.
- /213/ W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack, Comp. Phys. Comm. 51 (1988) 355.
- /214/ W.-K. Chu, J.M. Mayer, M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, INC (1978)
- /215/ B. Baretzky, E. Taglauer, W. Möller, R.P. Schorn, J. Nucl. Mat. 162-164 (1989) 920.
- /216/ B. Baretzky, in: Materials Modification by High-Fluence Ion Beams, Hrsg.: R. Kelly, M. Fernanda da Silva, NATO ASI Series, Series E: Applied Science, Fol. 155 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989), S. 329.

### DANKSAGUNG

Die Voraussetzung zum Entstehen dieser Arbeit schuf Herr Prof. Dr. R. Sizmann durch seine spontane Bereitschaft, die akademische Betreuung zu übernehmen. Dafür und für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit möchte ich ihm meinen herzlichsten Dank aussprechen.

In Herrn Dr. E. Taglauer habe ich einen Betreuer gefunden, der es zum einen verstand, Freiräume zu schaffen, in denen die Freude am selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten wuchs. Zum anderen lieferte er in vielerlei Hinsicht wesentliche Impulse und bereicherte die Arbeit durch seine konstruktive Kritik und stete Diskussionsbereitschaft. Außerdem ermöglichte er mir, durch das Beschreiten unkonventioneller Wege, die Dissertation auch nach der Geburt meines Sohnes Fabian fortzuführen. Für seine vielseitige Förderung und Unterstützung möchte ich ihm besonders und aufrichtig danken.

Herrn Dr. W. Möller danke ich für die Durchführung der TRIDYN-Rechnungen und für die intensive und fruchtbare Zusammenarbeit. All dies hat wesentlich zum Verständnis der physikalischen Phänomene beigetragen.

Zu Dank bin ich auch Herrn Prof. Dr. V. Dose verpflichtet, der mich in seine Abteilung aufnahm und die Arbeit durch die Bereitstellung von Institutsmitteln unterstützte.

Des weiteren möchte ich all jenen danken, die ebenfalls zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Tatkräftige Hilfe erfuhr ich von Herrn Dr. W. Englert beim Aufbau und bei der Inbetriebnahme des Ionenspektrometers. Er ließ mich an seinem reichen Erfahrungsschatz teilhaben und zusammen mit Herrn Dr. G. Engelmann ermöglichte er mir eine rasche Einarbeitung in die Geheimnisse der Ionenstreuung.

Herr Dr. J. Bohdansky stellte mir bereitwillig die verschiedenen Kupfer-Lithium Proben zur Verfügung und hatte immer ein offenes Ohr für meine Fragen, gerade auf dem Gebiet der Segregation. Ein reger Gedanken- und Informationsaustausch fand mit Herrn R.P. Schorn von der KFA Jülich statt, der unser beiderseitiges Wissen bereicherte und zu wesentlichen Erkenntnissen führte, was die Zerstäubung von Kupfer-Lithium betraf.

Vielseitige Hilfe fand ich bei den Diplomanden und Doktoranden unserer Gruppe: Herr D. Mehl unterstützte mich bei der intensiven, mehrere Tage und Nächte währenden Meßphase. Frau R. Margraf half mir durch diverse Leihgaben und durch die Möglichkeit der Durchführung wichtiger Zusatzmessungen am "Desperado". Herrn M. Beckschulte danke ich für verschiedene Hilfeleistungen.

Dem technischen Geschick und der vielseitigen manuellen Hilfe von Herrn F. Schuster und Herrn K. Gehringer verdanke ich den zügigen und reibungslosen Aufbau der Apparatur "ALI" bzw. ihre Erweiterung. Ihre täglichen Unterstützungen auf der experimentellen Ebene waren in jeder Hinsicht eine wirkliche Entlastung.

Außerdem sei allen Mitarbeitern der Abteilung für die gute und kollegiale Zusammenarbeit gedankt.

All denen, die an der äußeren Gestaltung der Dissertation mitgewirkt haben, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet: Frau I. Zeising und Frau G. Daube brachten die Arbeit in eine leserliche Form. Frau Sombach und Frau M.-L. Hirschinger nahmen sich meiner Zeichnungen an, die dann die Damen der Photostelle auf Hochglanz brachten.

Vor allem aber gebührt denen mein besonderer Dank, ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit nie beendet worden wäre: Mein Sohn Fabian war von Anfang an das "pflegeleichte" Kind, wie man es sich nur wünschen kann; so war es mir überhaupt möglich, die Ergebnisse zusammenzuschreiben. Mein Bruder Peter und Frau B. Cammerer haben in den "heißen" Phasen meinen Sohn mütter- und väterlich ver-



sorgt und mir dadurch den Rücken immer wieder freigehalten. Nicht zuletzt danke ich meinem Mann dafür, daß er die fast drei Jahre währende Trennung auf sich und die vielen dadurch bedingten, auf der Autobahn verbrachten Kilometer in Kauf genommen hat.