

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

Abhängigkeit der präferentiellen Zerstäubung

vom Beschußwinkel

Messungen an Tantaloxid

Brigitte Baretzky

IPP 9/53

August 1985

*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.*

August 1985

Abstract

In order to investigate the processes which determine preferential sputtering of compounds, changes of surface composition of  $Ta_2O_5$  due to bombardment with 1.5 keV  $He^+$  ions were studied as a function of the angle of incidence. Preferential sputtering was characterized by the equilibrium surface composition, measured by Auger electron spectroscopy, the characteristic fluence to reach equilibrium and the depth of the altered layer.

For more grazing incidence of the ion beam a significant decrease of the preferential sputtering effect was observed. Changing the angle of incidence from 90 to 10 degrees relative to the surface changes the equilibrium Ta/O ratio by a factor of 3 and the characteristic fluence to reach equilibrium by a factor of 200. These results can be explained by the assumption that the sputtering is dominated by reflected particles, whose number and mean energy increase with decreasing angle of incidence. In the same angular range the depth of the altered layer decreases approximately by a factor of  $\sin\psi$ .

Measurements of helium reemission support the assumption that the depth of the altered layer corresponds to the damage profile of the bombarding ions.

Dynamical changes of the surface composition can be explained by the superposition of the depletion curve and an equilibrium depth profile.

## INHALT

1.	EINLEITUNG.....	5
2.	GRUNDLEGENDES ÜBER DAS ZERSTÄUBEN VON VERBINDUNGEN.....	7
2.1	Zerstäubung.....	7
2.1.1	Überblick.....	7
2.1.2	Qualitative Beschreibung der physikalischen Zerstäubung.....	8
2.2	Präferentielle Zerstäubung.....	14
2.2.1	Historischer Überblick und Definition.....	15
2.2.2	Änderung der Zusammensetzung der Oberfläche...17	
2.2.3	Ursachen der präferentiellen Zerstäubung.....	19
2.2.4	Auswahl der experimentellen Parameter.....	20
2.3	AES zur Untersuchung der obersten Atomlagen.....	24
2.3.1	Mechanismus des Augerprozesses.....	24
2.3.2	Anwendung des Augerprozesses für die Oberflächenanalyse.....	26
3.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	29
3.1	Vakuumsystem.....	29
3.1.1	Einzelne Komponenten des Vakuumsystems.....	30
3.1.2	Druckmessung.....	34
3.1.3	Ausheizen der Apparatur.....	35

3.2	Experiment zum Beschuß und zur Analyse der Probe.....	36
3.2.1	Probenhalter mit Faradaybecher.....	37
3.2.1.1	Aufbau.....	37
3.2.1.2	Strommessung.....	39
3.2.1.3	Justierung.....	40
3.2.2	Ionenkanone.....	42
3.2.2.1	Prinzipieller Aufbau der Ionenquelle.....	42
3.2.2.2	Ablenkeinheit.....	42
3.2.2.3	Strahlprofil.....	44
3.2.3	Auger-Elektronen-Spektrometer.....	46
3.2.3.1	Aufbau.....	46
3.2.3.2	Elektronenquelle.....	52
3.2.4	Analyse der Oberfläche mit dem Auger-Elektronen-Spektrometer.....	52
3.2.4.1	Messung und Datenerfassung.....	52
3.2.4.2	Auswertung der Augerelektronen- spektren.....	54
3.3	Probenvorbereitung.....	55
3.3.1	Polieren.....	56
3.3.2	Oxidieren.....	56
3.4	Durchgeführte Messungen.....	56
3.4.1	Allgemeine Bemerkungen.....	56
3.4.2	Beschuß mit anschließendem Tiefenprofil.....	58
3.4.3	Mehrerer Beschüsse an der gleichen Probenstelle.....	59

4.	ERGEBNISSE.....	60
4.1	Änderung der Oberflächenzusammensetzung mit dem Einfallswinkel.....	60
4.1.1	Sättigungsanreicherung.....	60
4.1.2	Oberflächenzusammensetzung in der Sättigung...	63
4.2	Abhängigkeit der charakteristischen Fluenz und des charakteristischen abgetragenen Materials vom Einfallswinkel.....	64
4.3	Verhalten der Oberflächenzusammensetzung bei.....	68
4.3.1	Änderung der Beschußenergie.....	68
4.3.2	Änderung des Einfallswinkels von $\psi = 20^\circ$ auf $\psi = 40^\circ$ .....	69
4.3.3	Änderung des Einfallswinkels von $\psi = 90^\circ$ auf $\psi = 20^\circ$ .....	70
4.4	Tiefenprofil der entmischten Schicht.....	71
4.5	Reemissionsmessungen.....	73
5.	DISKUSSION.....	76
5.1	Überblick.....	76
5.2	Zerstäuben durch direkten Einzelstoß.....	77
5.3	Erklärung der Änderung der Oberflächenzusammensetzung und der Zerstäubungsausbeute mit Hilfe der reflektierten Ionen.....	82
5.4	Diskussion über die charakteristische Fluenz und das charakteristische abgetragene Material.....	85

5.5	Aufbau der entmischten Schicht im Bereich der Eindringtiefe der Beschußteilchen.....	86
5.6	Dynamische Änderung der Oberflächenzusammensetzung...	86
5.7	Ausblick.....	89
6.	ZUSAMMENFASSUNG.....	90
7	LITERATUR.....	92

## 1. EINLEITUNG

Unter dem Begriff der Zerstäubung versteht man das Herausschlagen von Atomen bzw. Molekülen aus einer Festkörperoberfläche durch den Beschuß mit energiereichen Ionen. Obwohl dieser Vorgang schon seit langem bekannt ist - er wurde zum ersten Mal in der Mitte des vorigen Jahrhunderts bei Gasentladungen beobachtet /1, 2, 3/ - ist er auch heute noch, wegen der vielen offenen Fragen, gerade in bezug auf mehrkomponentige Systeme, von besonderem Interesse.

Die meisten Untersuchungen wurden bisher an einkomponentigen Proben, speziell jedoch an Metallen unter Edelgas- bzw. Wasserstoffionenbeschuß durchgeführt. Dieses Sammeln von experimentell unter wohldefinierten Versuchsbedingungen gewonnenen Daten in den letzten 25 Jahren ermöglichte die Entwicklung von theoretischen Modellen, die auf der Betrachtung von Stoßkaskaden basieren /4/ und die die zu Beginn dieses Jahrhunderts gemachten qualitativen Aussagen /5, 6/ durch quantitative ersetzen konnten. Diese Theorie beschreibt bis jetzt jedoch nur die Zerstäubung von einkomponentigen Materialien zufriedenstellend.

Beim Beschuß von Legierungen und Verbindungen zeigt sich eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung gegenüber dem unbearbeiteten Material. Dieser Effekt der sogenannten präferentiellen Zerstäubung liegt dann vor, wenn sich die Zusammensetzung des Flusses der zerstäubten Teilchen von der Zusammensetzung der obersten Atomlage unterscheidet.

Die Untersuchung der präferentiellen Zerstäubung ist sowohl von grundsätzlichem als auch von praktischem Interesse: Im Gegensatz zur Zerstäubung von Elementen ist die Zerstäubung von Verbindungen theoretisch noch nicht geklärt. Deshalb sollen mit Hilfe weiterer Experimente die physikalischen Prozesse, welche die präferentielle Zerstäubung bestimmen, erforscht werden.

Wichtige Anwendungsgebiete der präferentiellen Zerstäubung liegen heute einerseits in der Oberflächenphysik, Halbleiter- und Dünnschichttechnologie. Andererseits hat sie einen entscheidenden Einfluß auf Experimente zur kontrollierten Kernfusion: Aus dem Plasma, welches in ein äußeres Magnetfeld eingeschlossen ist, können unter anderen die durch Ladungsaustausch erzeugten neutralen Teilchen, meist Wasserstoff, Deuterium oder Tritium, entweichen, die dann aus verschiedenen Richtungen auf die erste Wand prallen, wo sie aufgrund ihrer hohen Energie - sie kann bis zu einigen keV betragen - Wandatome herausschlagen, welche ihrerseits das Plasma umso mehr abkühlen, je höher ihre Ordnungszahl  $Z$  ist. Die Verunreinigung des Plasmas soll durch eine geeignete Beschichtung der ersten Wand so weit wie möglich reduziert werden, wenn es schon nicht gelingt, sie ganz zu verhindern. Als mögliche Kandidaten werden heute Metallkarbide bzw. Metalloxide in Betracht gezogen, da sie sich durch eine relativ hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Auf ihre Zerstäubungseigenschaften hingegen müssen sie noch näher untersucht werden /7-13/.

Meine Aufgabe war es, die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung eines Metalloxids, nämlich Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ), beim Beschuß mit Heliumionen in Abhängigkeit des Einschußwinkels zu messen. Die anschließende Abtragung der entmischten Schicht mit Argonionen gab Aufschluß über deren Tiefenverteilung. Für die Durchführung dieser Untersuchungen baute ich im Rahmen dieser Arbeit eine neue Apparatur, namens "ALI" auf.



## 2. GRUNDLEGENDES ÜBER DAS ZERSTÄUBEN VON VERBINDUNGEN

In diesem Abschnitt wird detaillierter auf die Zerstäubung im allgemeinen und die präferentielle Zerstäubung im einzelnen eingegangen. Darauf aufbauend können dann diejenigen Gründe dargelegt werden, die zur Auswahl der verwendeten experimentellen Parameter, wie z.B. der Projektilenergie oder der Oberflächenanalysemethode, geführt haben.

### 2.1 Zerstäubung

Beim Beschuß eines Festkörpers mit Teilchen können neben dem Prozeß der Zerstäubung noch andere Effekte wie Rückstreuung, Teilchenimplantation, Strahlenschäden und Strukturveränderungen /14/ beobachtet werden /15, 16/. Außerdem werden Oberflächen nicht nur durch Zerstäubung, sondern auch durch stoßinduzierte Desorption /17/ oder Verdampfung /18/ abgetragen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem Effekt der Zerstäubung und nur insoweit mit anderen Prozessen, als diese für die Zerstäubung und ihre Erklärung von Bedeutung sind.

#### 2.1.1 Überblick

Zerstäubungsprozesse treten sowohl im Labor als auch in der Natur immer dann auf, wenn energiereiche Teilchen, seien es Ionen, Neutronen, Elektronen oder Photonen mit einem Festkörper wechselwirken /19-22/. Dabei unterscheiden sich die im folgenden beschriebenen Zerstäubungsmechanismen für Ionen und Neutronen von denen für Elektronen und Photonen.

Eine wichtige Größe zur Beschreibung von Zerstäubungsprozessen ist die Zerstäubungsausbeute  $Y$ , die die Anzahl der abgetragenen Atome einer Probenoberfläche pro einfallendem Beschußteilchen angibt:

$$Y = \frac{\text{wegfliegende Probenatome}}{\text{einfallende Teilchen}}$$

Def. 2.1

Sie wird im wesentlichen bestimmt von der Masse, der Energie und dem Einfallswinkel der Teilchen sowie von der Masse und Bindungsenergie der Probenatome und der Struktur der Probe. Die Werte der gemessenen Zerstäubungsausbeuten  $Y$  liegen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^3$  zerstäubter Atome pro einfallendem Teilchen.

Grundsätzlich unterscheidet man auf Grund unterschiedlicher Prozesse, die zur Zerstäubung führen, zwischen physikalischer und chemischer Zerstäubung, wobei eine scharfe Grenzziehung nicht immer möglich ist /23/.

Beim Beschuß eines Festkörpers mit unedlen Gasen kann es zu einer chemischen Reaktion zwischen einfallendem Ion und Oberflächenatom kommen, indem beide eine flüchtige Verbindung eingehen und desorbieren. Als Beispiel dient der Beschuß von Graphit oder Karbiden mit Wasserstoff, wo sich Kohlen- und Wasserstoff zu Methan, also  $\text{CH}_4$ , vereinigen. Um diesen Prozeß der chemischen Zerstäubung auszuschließen, wurde in den folgenden Experimenten mit Edelgasen, in unserem Fall Helium und Argon, geschossen. So lassen sich alle beobachteten Effekte der physikalischen Zerstäubung zuordnen. Sie beruht auf der Übertragung von ausreichender kinetischer Energie von den einfallenden Ionen auf die Festkörperatome, die so in die Lage versetzt werden, den Festkörper durch Überwindung des Oberflächenpotentials zu verlassen.

### 2.1.2 Qualitative Beschreibung der physikalischen Zerstäubung

Diese kinetische Energie wird im einfachsten Fall über elastische Stoßprozesse und etwas schwieriger über elektronische Prozesse ausgetauscht. Welcher der beiden Prozesse für den Energieverlust des Primärteilchens verantwortlich ist, hängt von der reduzierten Energie ab, die die Stoßpartner, das Projektil mit der Masse  $M_1$  und der Ladung  $eZ_1$  und die Probenatome der Masse  $M_2$  und der Ladung  $eZ_2$ , die Abschirmlänge  $a = 0.885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ .

und schließlich die Primärenergie der Beschußionen  $E_1$  in Rechnung stellt:

us Gl. 2.1

$$\epsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \cdot E_1$$

Aus Abb. 2.1 wird ersichtlich, daß bei niedrigen  $\epsilon$ -Werten ( $\epsilon \approx 1$ ) die elastischen Streuprozesse überwiegen und die Projektile durch Zusammenstoß mit den Kernen (Nuclear stopping power) gebremst werden /24, 25/.

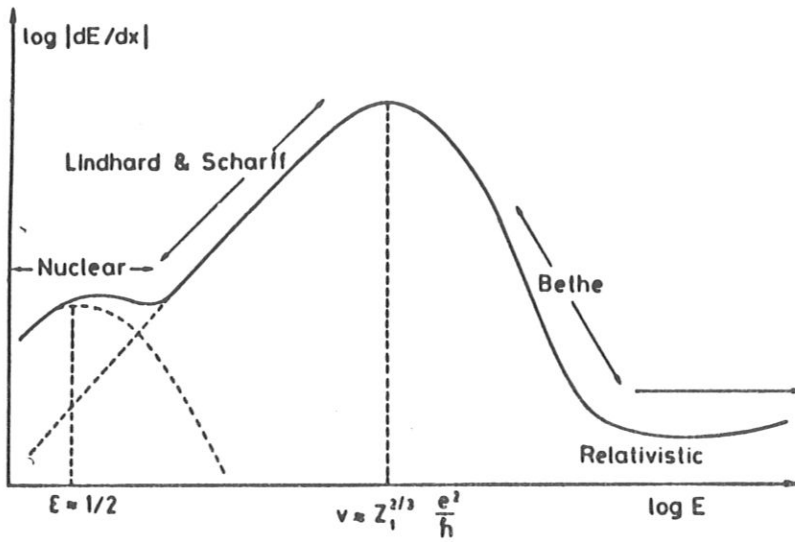


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Bremskraft des Beschußions als Funktion der Energie /24/.

Für den Beschuß von Tantaloxid mit Helium der Energie von 1.5 keV läßt sich die reduzierte Energie  $\epsilon$  wie folgt abschätzen:  
Setzt man für  $a_0$  den Bohrschen Atomradius  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ , für das Quadrat der Elementarladung  $e^2 = 14.4 \text{ \AA V}$  und die Energie in Einheiten von Kiloelektronenvolt (keV), ergibt sich die reduzierte Energie zu

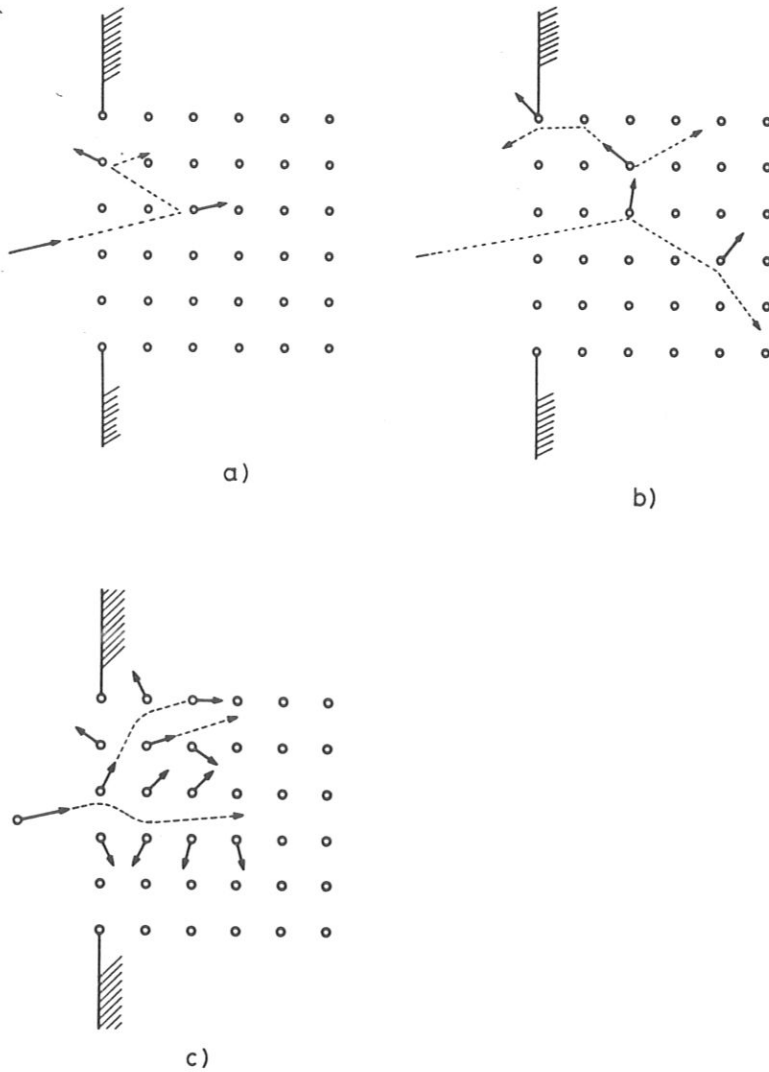
$$\epsilon = 32.55 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{1}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \cdot E_1$$

Mit  $M_1 = M_{\text{He}} = 4$ ,  $Z_{\text{He}} = 2$  und  $E_1 = 1.5 \text{ keV}$   
 $M_2 = M_{\text{Ta}} = 181$ ,  $Z_{\text{Ta}} = 73$   
 $M_2 = M_0 = 16$ ,  $Z_0 = 8$  folgt

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{He} \rightarrow \text{Ta}} &\approx 0.05 E_1 = 0.07 \\ \epsilon_{\text{He} \rightarrow 0} &\approx 0.69 E_1 = 1.04 \end{aligned}$$

Dies zeigt, daß sich unser System mit Hilfe der elastischen Streutheorie beschreiben läßt.

Die physikalische Zerstäubung durch elastische Streuprozesse kann wiederum, je nach Masse und Energie der Beschußteilchen, in drei Bereiche unterteilt werden, dem Regime der Einzelstöße, dem Regime der linearen Stoßkaskaden und dem Regime der Hochdichtekaskaden, den sogenannten "Spikes". Zur Verdeutlichung findet sich in Abb. 2.2 eine schematische Darstellung der einzelnen Bereiche.



**Abb.2.2:** Die drei Zerstäubungsregime der elastischen Streuprozesse  
a) Einzelstöße, b) lineare Stoßkaskaden, c) nicht lineare  
Hochdichtekaskaden /24/.

Lineare Stoßkaskaden werden dann ausgelöst, wenn den Rückstoßatomen genügend Energie übertragen wird, um ihrerseits Rückstoßatome zweiter und höherer Ordnung erzeugen zu können, von denen einige die Probenoberfläche mit ausreichender Energie  $E > E_p$  erreichen, um die Potentialschwelle an der Oberfläche überwinden zu können. Die Dichte der sich bewegenden Rückstoßatome ist in diesem Fall so gering, daß die Rückstoßatome immer auf ruhende Stoßpartner treffen. Diese Bedingung wird von mittelschweren Ionen mit Energien im keV- bis MeV-Bereich erfüllt. Sehr schwere Projektile fallen unter das Hochdichtekaskaden-Regime, in dem beide Stoßpartner, wegen der hohen Dichte der Rückstoßatome, in Bewegung sind.

Bei linearen Stoßkaskaden ist die Zerstäubungsausbeute nach der Formel von P. Sigmund proportional der in der Oberfläche deponierten Energie  $F_D$  und umgekehrt proportional der Oberflächenbindungsenergie  $E_B$ :

$$Y \propto F_D/E_B \qquad \text{Gl. 2.2}$$

Wenn die Energie der Beschußteilchen sehr niedrig ist, d.h. im unteren und mittleren eV-Bereich liegt oder der Energieübertrag von sehr leichten Projektilen im unteren keV-Bereich auf relativ schwere Probenatome sehr gering ist, können Oberflächenatome nicht mehr über Rückstoßatome, sondern nur mehr vom Projektil selbst genügend Energie bekommen, um die Potentialbarriere an der Oberfläche zu überwinden. Dies ist im Einzelstoßregime der Fall. Liegt die Projektilenergie unterhalb einer bestimmten Schwellenenergie  $E_1 < E_{th}$ , kann die Oberfläche überhaupt nicht mehr abgetragen werden.

Die Berechnung der Schwellenenergie  $E_{th}$  basiert auf folgender Annahme: Das leichte Projektil kehrt durch einen zentralen Stoß an einem unterhalb der Oberfläche liegenden schweren Probenatom seine Richtung um und zerstäubt ein an der Oberfläche sitzendes Probenatom mit maximalem Energieübertrag.

Aus der elastischen Streutheorie /26/ weiß man, daß das Beschußion die Energie

$$E_2 = \gamma E_1 \cos^2 \vartheta_2 \quad \text{Gl. 2.3}$$

auf das Probenatom, das unter einem Winkel  $\vartheta_2$  gestreut wird, überträgt. Bei zentralem Stoß vereinfacht sich die Formel mit  $\cos^2 \vartheta_2 = 1$  zu

$$E_2 = \gamma E_1 \quad \text{Gl. 2.4}$$

wobei  $\gamma$  den Faktor des Energieübertrags

$$\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad \text{Gl. 2.5}$$

beschreibt. Beim zweiten zentralen Stoß muß das wegfliegende Probenatom mindestens die Oberflächenbindungsenergie  $E_B$  erhalten, um die Oberfläche verlassen zu können

$$E_B = \gamma (1 - \gamma) E_1$$

Damit haben wir die Bedingungen für die Schwellenenergie

$$E_{th} = \frac{E_B}{\gamma (1 - \gamma)} \quad \text{Gl. 2.6}$$

erhalten, unterhalb derer keine Zerstäubung mehr möglich ist /27/. Dies hat zur Folge, daß auch die Zerstäubungsausbeuten, wie in Abb. 2.3 zu sehen ist, gegen Null gehen.

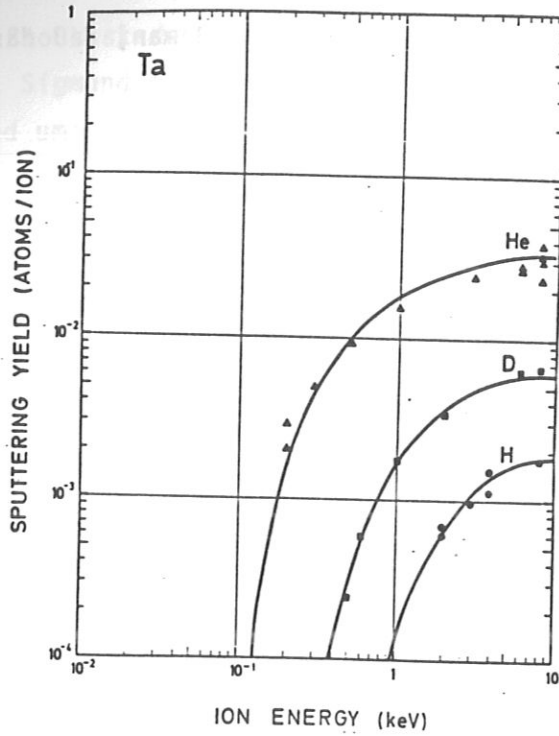


Abb. 2.3: Zerstäubungsausbeuten für den Beschuß von Ta mit He<sup>+</sup>, D<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> /28/.

## 2.2 Präferentielle Zerstäubung

Das Hauptziel der Forschung bis in die frühen sechziger Jahre lag darin, die Zerstäubungsausbeuten der reinen Elemente zu bestimmen, in der Hoffnung, die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse zu verstehen.

Beschießt man jedoch ein vorher einkomponentiges Material mit Ionen, so wird ein Teil davon implantiert und in der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Schichten gefangen gehalten, so daß nach einiger Zeit ein zweikomponentiges Material zerstäubt wird. Dies führt in der Regel zur Änderung der Zerstäubungsausbeuten /29, 30, 31/. Aus diesem und den oben angeführten Gründen konzentrierte sich die Forschung in den letzten Jahren immer mehr auf die Untersuchung von Legierungen und Verbindungen.



### 2.2.1 Historischer Überblick und Definition

Schon in den ersten Untersuchungen zur Zerstäubung von mehrkomponentigen Materialien wurde eine Änderung der Oberflächenzusammensetzung sowie der Zerstäubungsausbeute bei Ionenbeschuß festgestellt /32, 33/. Die Hauptschwierigkeit lag damals im Fehlen einer zuverlässigen Methode, die Zusammensetzung von Oberflächen zu messen. So ist es verständlich, daß die weitere Erforschung im wesentlichen von der Entwicklung oberflächensensitiver Methoden, wie z.B. der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), der Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS), und der Ionen-Rückstreu-Spektroskopie (ISS) abhing /34/. Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung wurden nicht nur bei den meisten untersuchten mehrkomponentigen Materialien beobachtet, sondern auch beim Mondgestein, das dem Sonnenwind ausgesetzt war /35/.

Für die Beschreibung der präferentiellen Zerstäubung bei mehrkomponentigen Materialien ist es notwendig, folgende Definitionen einzuführen:

- Die totale Zerstäubungsausbeute  $Y$ , die die mittlere Anzahl der zerstäubten Probenatome, unabhängig von ihrer Masse, pro einfallendes Teilchen angibt.

$$Y = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Atome } i}{\text{Anzahl der einfallenden Teilchen } j} = \frac{\sum_i n_i}{n_j} \quad \text{Def. 2.2}$$

- Die partielle Zerstäubungsausbeute  $Y_i$  hingegen zählt nur die mittlere Anzahl der zerstäubten Probenatome der Komponente  $i$  pro Beschußteilchen.

$$Y_i = n_i/n_j \quad \text{Def. 2.3}$$

Eine einfache Relation verbindet beide Definitionen

$$Y = \sum_i Y_i \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die partielle Zerstäubungsausbeute ist eng mit der Konzentration der betreffenden Komponente an der Oberfläche verbunden.

- Durch die Festlegung der Komponentenzerstäubungsausbeute  $Y_i$  wird die partielle Zerstäubungsausbeute von der Konzentration an der Oberfläche  $c_i^S$  entkoppelt.

$$Y_i^c = \frac{Y_i}{c_i^S}$$

Def. 2.4

Erst diese Größe kann mit der Zerstäubungsausbeute des reinen Elements  $i$  verglichen werden (siehe auch Gl. 2.9).

In der Regel ändern sich sowohl die partielle als auch die Komponentenzerstäubungsausbeute im Verlauf des Beschusses mit der Oberflächenzusammensetzung, die bei Vernachlässigung von Diffusionsprozessen einem Gleichgewichtszustand zustrebt. Wegen der Massenerhaltung entspricht dann das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten der Komponentenzusammensetzung im Volumen  $c_i^V$  was durch die Gleichung

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A^V}{c_B^V} \quad \text{Gl. 2.8}$$

für ein 2-komponentiges System mit den jeweiligen Elementen A und B ausgedrückt wird. Nach Def. 2.4 und Gl. 2.8 ergibt sich für das Oberflächenkonzentrationsverhältnis  $c_A^S/c_B^S$  folgender Zusammenhang:

$$\frac{c_A^S}{c_B^S} = \frac{Y_B^c}{Y_A^c} \cdot \frac{c_A^V}{c_B^V} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die Messungen von Taglauer /36/ betätigten eine Übereinstimmung der Komponentenzerstäubungsausbeuten mit den Elementenzerstäubungsausbeuten aus Def. 2.1.

Zur Beschreibung des Begriffs der präferentiellen Zerstäubung wird das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten  $Y_A/Y_B$  herangezogen.

Einige Autoren /37/ sehen die präferentielle Zerstäubung dann als gegeben an, wenn das Verhältnis  $Y_A/Y_B$  von der Volumenzusammensetzung  $c_A^V/c_B^V$  des beschossenen Materials abweicht. Diese Bedingung ist jedoch wie oben beschrieben im Gleichgewichtszustand nicht mehr erfüllt.

Wegen dieser Schwierigkeiten schließe ich mich der Definition von H.H. Andersen /38, 39/ an:

"Präferentielle Zerstäubung ist dann gegeben, wenn sich die Zusammensetzung des Flusses der zerstäubten Teilchen (gemittelt über alle Emissionsrichtungen) von der Zusammensetzung der obersten Atomlage der Probe unterscheidet:

$$Y_A/Y_B \neq c_A^S/c_B^S$$

Als oberste Atomlage werden diejenigen Schichten bezeichnet, die noch zur Zerstäubung beitragen. In der Regel sind dies die ersten zwei oder drei Atomlagen, die der Austrittstiefe der zerstäubten Atome entsprechen".

### 2.2.2 Änderung der Zusammensetzung der Oberfläche

Da die Energie der eingeschossenen Ionen höher ist als die der zerstäubten Atome, legen erstere eine viel längere Wegstrecke im Material zurück. Dies bedeutet, daß die Eindringtiefe der Projektile, die von der Primärenergie abhängt, sehr viel größer ist als die Austrittstiefe der zerstäubten Teilchen. Auf ihrem Weg durch die Probe erzeugen die Beschußteilchen Strahlungsschäden, die durch eine Verlagerung von Atomen entstehen. So baut sich eine sogenannte "entmischte" Schicht auf, die sich in bezug auf Zusammensetzung, Struktur u.ä. vom Volumen unterscheidet / 40/.

Die Zusammensetzung der entmischten Schicht wird mit Hilfe eines "Tiefenprofils" aufgenommen. Dabei wird die Oberfläche meist mit schweren Ionen, in unserem Fall Argon oder Xenon, die hohe Zerstäubungsausbeuten und niedrige Eindringtiefen besitzen, gezielt zerstäubt und Schicht für Schicht die Oberflächenzusammensetzung gemessen. Diese Methode des definierten Abtragens der Oberfläche zur Aufnahme eines Tiefenprofils wurde bereits von H.Lutz et al. /41/ zur Messung der Reichweite von implantierten Kryptonionen verwendet.

Ein Hinweis darauf, daß die Dicke der entmischten Schicht der Eindringtiefe der Heliumionen entspricht, ist aus den in Abb. 2.4 dargestellten Messungen von Varga et al. /42/ an Tantaloxid zu sehen.

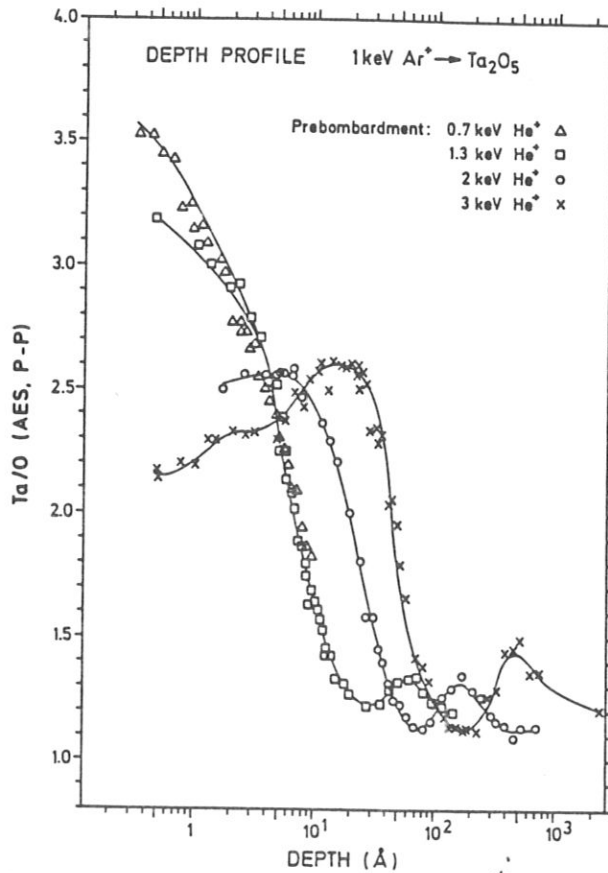


Abb. 2.4: Tiefenprofil von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das mit Ar<sup>+</sup> zerstäubt und mit Heliumionen unterschiedlicher Energie vorbehandelt wurde /42/.

Außerdem wurde gezeigt, daß die Tiefe der entmischten Schicht mit der von Ziegler /43/ berechneten projizierten Reichweite der Heliumionen in Tantal übereinstimmt /42/.

Eine weitere Umlagerung kann durch Transportprozesse, wie thermischer oder strahlungsangeregter Diffusion, Segregation und Rückstoßimplantation erfolgen, die unter Umständen die partielle Zerstäubung beeinflussen können /40/. Bei den von mir verwendeten Versuchsparametern sind diese Effekte wegen der niedrigen Energie und Dichte der implantierten Heliumionen und wegen der auf Umgebungstemperatur gehaltenen Probe zu vernachlässigen.

### 2.2.3 Ursache der präferentiellen Zerstäubung

Wie bereits erwähnt, zerstäuben mehrkomponentige Materialien - im folgenden beschränke ich mich auf zweikomponentige - nicht gemäß ihrer Zusammensetzung an der Oberfläche. Experimentelle Ergebnisse für viele Legierungen und Verbindungen zeigen erwartungsgemäß die Abreicherung derjenigen Komponente, die auch als reines Element die höhere Zerstäubungsausbeute besitzt. Anders stellt sich die Situation bei der Zerstäubung von Verbindungen dar, die sich durch einen großen Massenunterschied zwischen den beiden Konstituenten auszeichnen. Hier findet in der Regel die Anreicherung des schwereren Elements statt, unabhängig von der Zerstäubungsausbeute der reinen Elemente /44, 45, 46/.

Diese beiden Beobachtungen lassen sich auf zwei manchmal gegenläufige Effekte zurückführen: einen Effekt der Oberflächenbindungsenergie, wie er in Gl. 2.2 beschrieben ist, und einen Masseneffekt, der bestimmt ist durch den Koeffizienten  $\delta^*$  aus Gl. 2.5. Ersterer führt zu einer Anreicherung der in der Oberfläche stärker gebundenen Atomart und somit zu einer bevorzugten Zerstäubung der schwächer gebundenen. Beim letzteren mündet der massenabhängige Impuls- und Energieübertrag in eine ebenso massenabhängige Entkommwahrscheinlichkeit, die eine präferentielle Zerstäubung einer, in den meisten Fällen der leichteren, Komponente bedingt.

Beim Zerstäubungsprozeß spielen in der Regel beide Effekte eine Rolle. Welcher der beiden dominiert, hängt im wesentlichen von der Wahl der Versuchsparameter ab: Haben beide Konstituenten der

jeweiligen Legierung bzw. Verbindung vergleichbare Massen, so tritt der Bindungseffekt in den Vordergrund. Ist der Massenunterschied dagegen groß, spielt der Masseneffekt die Hauptrolle /40/. Dies gilt vor allem für die Zerstäubung in der Nähe der Schwellenenergie, wo bei Beschuß mit leichten Ionen, beispielsweise Helium auf Tantalkarbid, die Beschußenergie  $E_1$  bereits in der Nähe der Schwellenenergie für Tantal  $E_1 \approx E_{th,Ta}$ , aber noch weit weg von der Schwellenenergie für Kohlenstoff  $E_1 \gg E_{th,C}$  liegt (s. Gl. 2.6), was eine bevorzugte Abreicherung von Kohlenstoff zur Folge hat. Abbildung 2.5 zeigt die experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Betrachtungen.

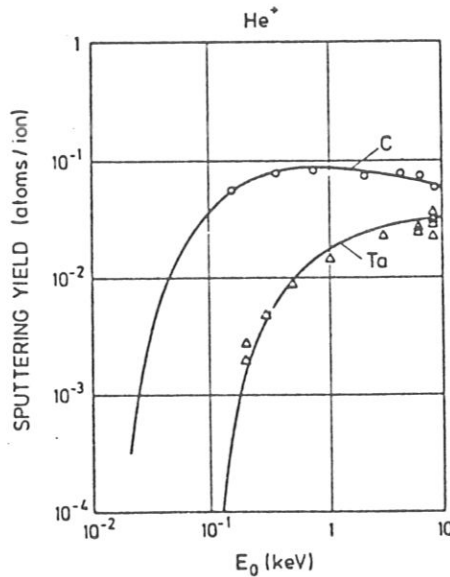


Abb. 2.5: Zerstäubungsausbeuten beim Beschuß von Ta und C mit Heliumionen /28/.

#### 2.2.4 Auswahl der experimentellen Parameter

Wie die Zerstäubung der reinen Elemente, so wird auch die präferentielle Zerstäubung von der Masse und Bindungsenergie der Probenatome sowie von der Masse, der Energie und dem Einfallswinkel der Beschußteilchen bestimmt. Für die Untersuchung der Änderung der Sättigungskonzentration mit dem Einschußwinkel ist es notwendig, ein System von Versuchsparametern zu wählen, das eine ausgeprägte Konzentrationsverschiebung aufweist.

Wie bereits oben erwähnt, wird die präferentielle Zerstäubung bei Verbindungen, bestehend aus Elementen sehr unterschiedlicher Massen, durch den Masseneffekt bestimmt, der durch den Koeffizienten  $\chi$  aus Gl. 2.5 beschrieben wird. Demnach verschiebt sich das Konzentrationsverhältnis an der Oberfläche immer mehr zugunsten vom schwereren Atom beim Beschuß mit immer leichteren Ionen, was mit der in Abb. 2.6 dargestellten Messung an Tantaloxid von Taglauer /36/ übereinstimmt.

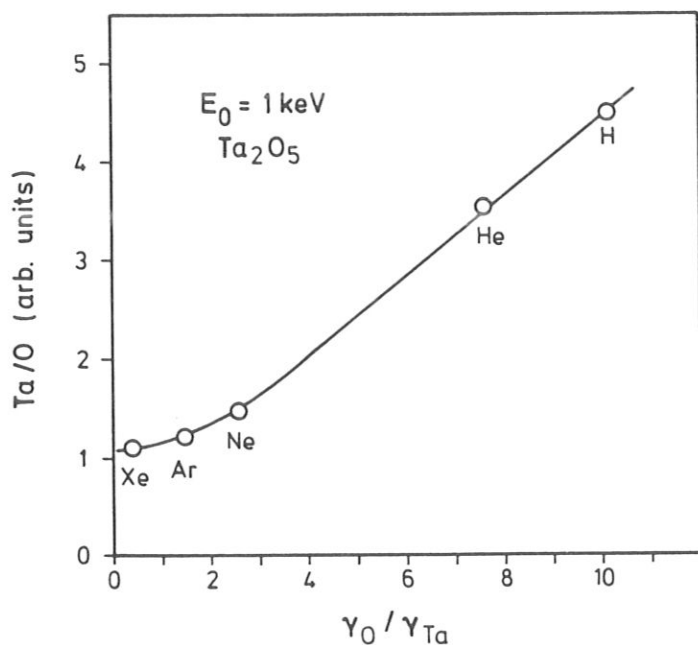


Abb. 2.6: Gleichgewichtskonzentrationsverhältnis  $Ta/O$  von Tantaloxid als Funktion der Verhältnisse der Faktoren der Energieübertragung  $\chi_0/\chi_{Ta}$  beim Beschuß mit verschiedenen Ionen /36/.

### Die Probe

Die Wahl der Probe fiel, neben anderen möglichen Kandidaten wie Wolframkarbid (WC) oder Tantalkarbid (TaC), die ebenfalls einen ausgeprägten Massenunterschied besitzen, auf Tantaloxid, da es sich zusätzlich durch eine wohldefinierte Stöchiometrie, leichte Probenpräparation und gute Reproduzierbarkeit auszeichnet. Letzteres ermöglicht den Vergleich von Meßwerten mit Literaturwerten. Außerdem handelt es sich wegen der Herstellung durch anodische Oxidation um ein bereits amorphes Material, das bei Ionenbeschuß keine Plasmaumwandlung vom kristallinen in den amorphen Zustand mehr erfahren kann /47/.

### Die Beschüßionen

In der Regel werden für die Zerstäubung Edelgase bevorzugt, weil sie leichter zu handhaben sind und die chemische Zerstäubung vernachlässigt werden kann /23/. Die Verwendung eines bestimmten Edelgases hängt vom Ziel der Untersuchung ab: Wie wir oben gesehen haben, eignet sich besonders Helium für präferentielle Zerstäubungsmessungen. Aus den Messungen von Taglauer et al. /48/, die in Abb. 2.6 aufgetragen sind, lernen wir eine Zunahme der Anreicherung von Tantal gegenüber Sauerstoff mit Erniedrigung der Beschußenergie. In bezug auf die präferentielle Zerstäubung wäre die Energie von 500 eV geeigneter, jedoch im Hinblick auf die anschließende Tiefenprofilmessung liegt der Kompromiß bei der Wahl der Energie von 1.5 keV, da die entmischte Schicht mit der Energie der Beschüßionen wächst (siehe Abb. 2.4) /42/.



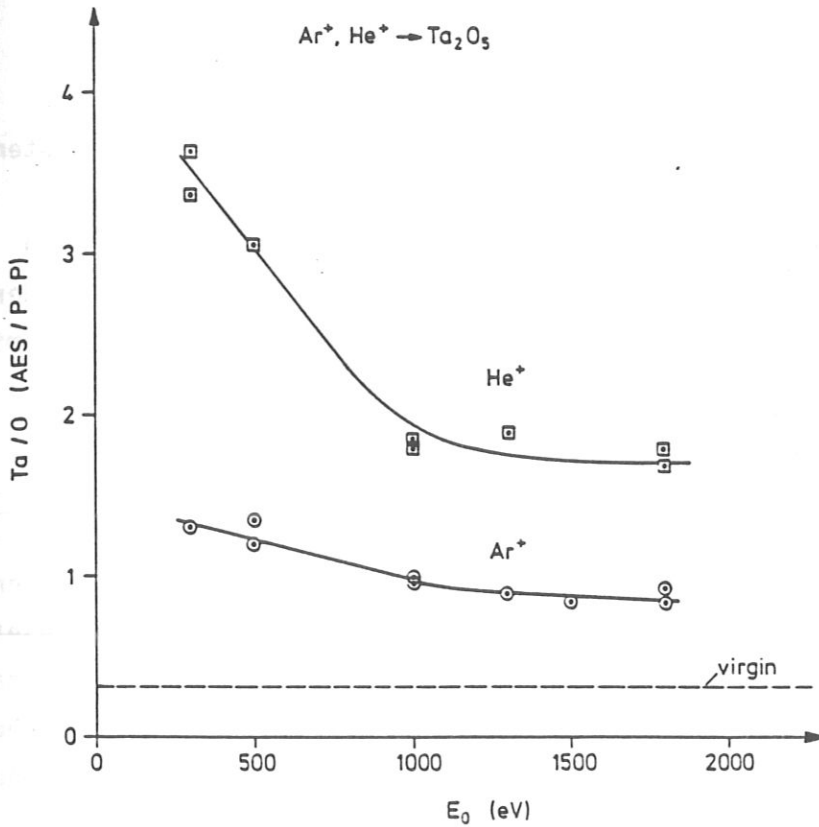


Abb. 2.7: Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration Ta/O (AES, p-p) von Tantaloxid in Abhängigkeit der Projektilenergie und -masse /48/.

Für die Tiefenprofilmessungen der veränderten Schicht bietet sich Argon oder Xenon an, da sie die Oberfläche nur geringfügig präferentiell zerstäuben (siehe auch Abb. 2.5 und 2.6). Der Effekt der präferentiellen Zerstäubung kann durch den flachen Einschubwinkel von  $\gamma = 30^\circ$  gegen die Oberfläche weiter reduziert werden, da durch die erhöhte Zerstäubungsausbeute und erniedrigte Eindringtiefe die mit Heliumionen entmischte Schicht so schnell abgetragen wird, daß sich in der Zwischenzeit keine Argon- bzw. Xenon-entmischte Schicht aufbauen kann. Die Wahl fiel letztlich wegen der besseren Abpumpeigenschaft auf 1 keV Argon.

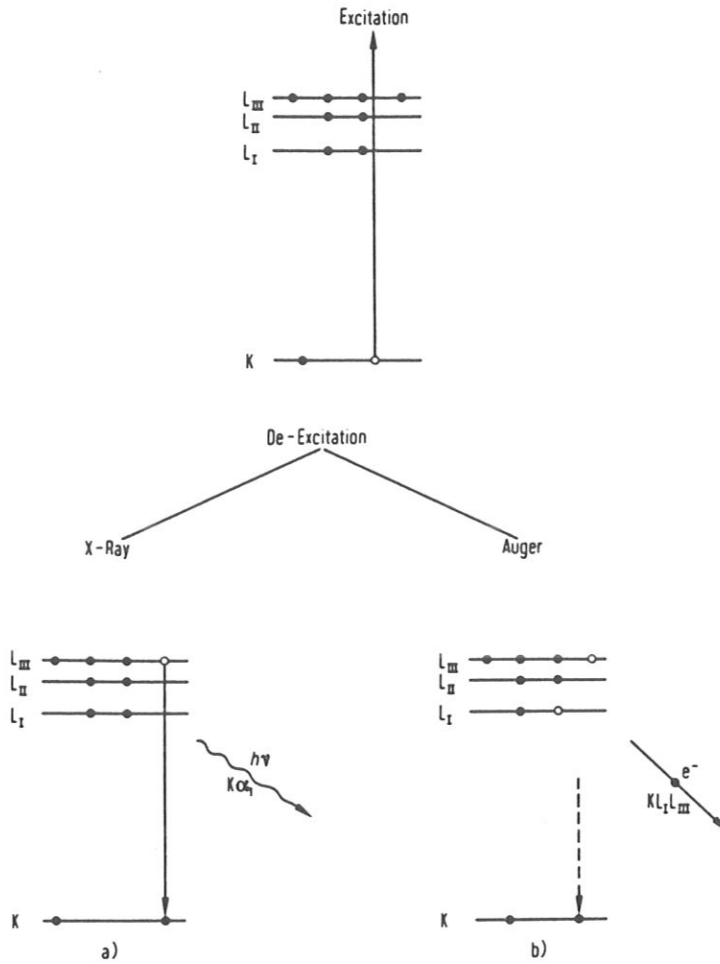
### 2.3 AES zur Untersuchung der obersten Atomlagen

Zur Untersuchung der Konzentration der Elemente in den obersten zwei bis drei Atomlagen verwenden wir die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES). Die auf die Probenoberfläche geschossenen Elektronen regen die Oberflächenatome an, die ihrerseits wieder Elektronen mit einer charakteristischen Energie, welche hier mit Hilfe der Gegenfeldmethode gemessen wird, aussenden.

#### 2.3.1 Mechanismus des Augerprozesses

Im Jahre 1925 entdeckte P. Auger /49/ die Spuren von Elektronen auf einer Photoplatte, die energiereicher Röntgenstrahlung ausgesetzt war. Er erklärte die Herkunft der Elektronen, die nach ihm benannt worden sind, als einen strahlungslosen Übergang im Atom, welcher durch die primäre Röntgenstrahlung angeregt wird. Fast 30 Jahre später machte Lander /50/ aufgrund seiner Studien zur Energieverteilung von Sekundärelektronen den Vorschlag, Augerelektronen wegen ihrer charakteristischen Energie für die Analyse von Oberflächen zu verwenden, aber es dauerte weitere 15 Jahre, bis er aufgenommen wurde /51/. Inzwischen gehört die Auger-Elektronen-Spektroskopie nach Verbesserung der Energieanalysatoren zu den wichtigsten Oberflächenanalysemethoden, weil die Informationsträger, nämlich besagte Augerelektronen, gerade aus den zu untersuchenden obersten Atomlagen emittiert werden. Wegen ihrer Bedeutung in der Oberflächenanalyse ist sie auch weiterhin Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen /52-56/.

Der Mechanismus des Augereffektes wird durch nachstehende Abb. 2.8 verdeutlicht: Mit der Emission eines Elektrons aus einer inneren Schale, ausgelöst durch ein energiereiches Teilchen, sei es - wie in den meisten Fällen - ein Elektron oder Photon, wird ein Atom ionisiert und somit elektronsich angeregt. Das Atom kann auf zwei verschiedene Arten ein niedrigeres Energieniveau annehmen: Ein Elektron aus einem höheren Niveau fällt in das Loch und das Atom verliert dabei die freiwerdende Bindungsenergie entweder in Form eines Photons oder eines sogenannten Augerelektrons.



**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung des Übergangs von einem angeregten Zustand auf ein niedrigeres Energieniveau  
 a) durch Aussenden von Röntgenstrahlung,  
 b) durch Aussenden eines Augerelektrons /52/.

Welcher der beiden Prozesse stattfindet, hängt von der Stärke der Bindung ab: Je niedriger die Bindungsenergie, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit eines Augerübergangs. Dies wird aus Abb. 2.9 ersichtlich, wo die Augerprozesse beim Auffüllen des Loches in der K-Schale bei Elementen niedriger Ordnungszahl  $Z$  und damit niedriger Bindungsenergie wahrscheinlicher sind als bei Elementen höherer Ordnungszahl.

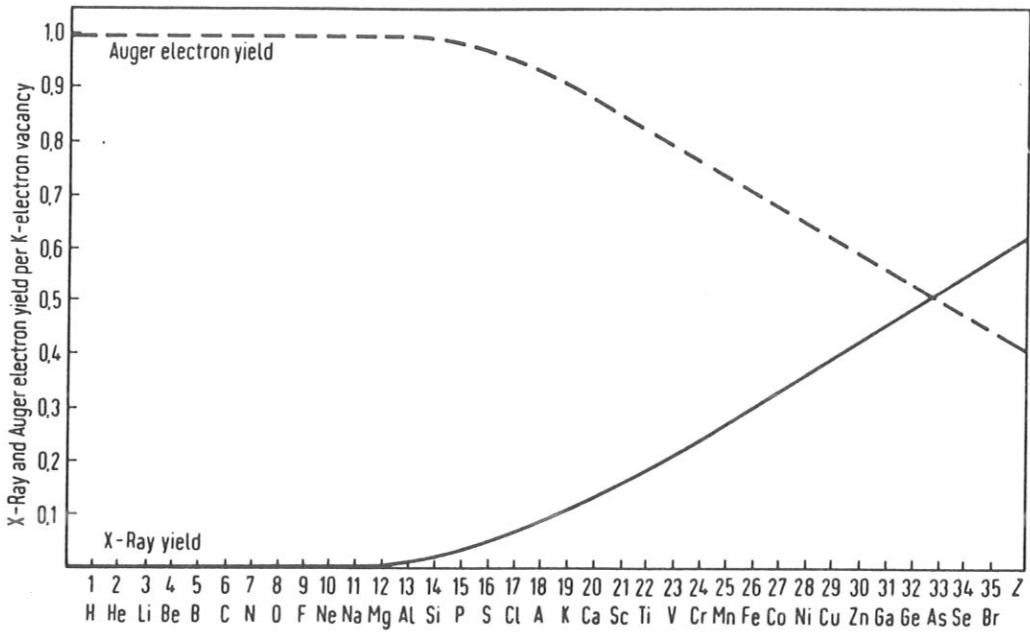


Abb. 2.9: Wahrscheinlichkeit eines Auger- bzw. Röntgenübergangs beim Auffüllen eines Lochs in der K-Schale als Funktion der Ordnungszahl Z /52/.

Die Augerelektronen werden nach den Energieniveaus  $X_p Y_q Z_R$ , die am Emissionsprozeß beteiligt waren, charakterisiert. Das Elektron aus der  $Y_q$ -Schale füllt das Loch in der  $X_p$ -Schale, das durch Ionisation des Atoms entstanden ist, auf und emittiert dabei das Augerelektron, welches aus der  $Z_R$ -Schale stammt. Am häufigsten ereignen sich  $X_p Y_q Y_R$ -Übergänge, wo herunterfallendes und ausgesandtes Elektron aus einem Niveau gleicher Hauptquantenzahl, aber unterschiedlicher Nebenquantenzahlen kommen.

### 2.3.2 Anwendung des Auger-Prozesses für die Oberflächenanalyse

Jedes Element besitzt charakteristische elektronische Energieniveaus, so daß bei den Übergängen ganz bestimmte Energiebeträge umgesetzt werden. So kann jedes Element anhand seiner Augerlinien identifiziert werden. Vorausgesetzt, daß beim Transport durch das Material keine Energie und somit keine Information verlorengeht, können die

Augerübergänge zur Materialanalyse verwendet werden. Die Tiefe, aus der die Information über die Materialzusammensetzung stammt, ist also durch die mittlere freie Weglänge für inelastische Stöße gegeben. In Abb. 2.10 ist die mittlere freie Weglänge, die der Austrittstiefe bzw. Informationstiefe entspricht, gegen die Energie der Elektronen aufgetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß sich Elektronen mit einer Energie zwischen 10 eV und 1000 eV besonders gut für die Untersuchung der obersten Atomlagen eignen.

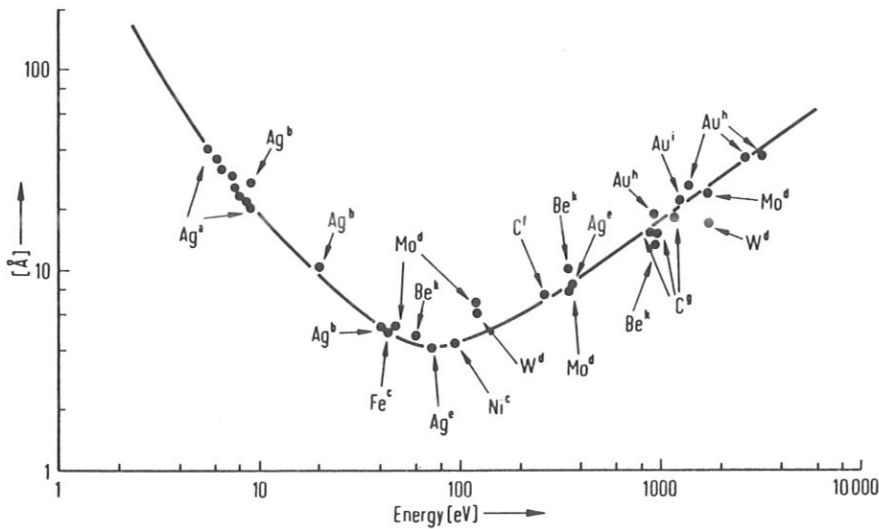


Abb. 2.10 Mittlere freie Weglänge von Elektronen in metallischen Festkörpern als Funktion ihrer Energie /52/.

Die Auswahl der Augerlinien aus den verschiedenen möglichen Übergängen eines Elements für die Oberflächenanalyse erfolgt nach dem Gesichtspunkt einer hohen Oberflächenempfindlichkeit und einer großen Ereigniswahrscheinlichkeit, welche eine hohe Intensität des Signals bewirkt: Dies ist für die Augerlinien des  $KL_1L_{2,3}$ -Übergangs von Sauerstoff mit der Energie von ca. 501 eV und der  $N_3N_5O_{4,5}$ -,  $N_4O_2N_{6,7}$ -,  $M_3M_4N_5$ -Übergänge von Tantal mit der Energie von ca. 171 eV erfüllt /57, 58/. Damit erhalten wir ein gemittelttes Signal über die Zusammensetzung der obersten 2 oder 3 Atomlagen, die einer Austrittstiefe von ungefähr  $10 \text{ \AA}$  entsprechen (Abb. 2.10), wenn man außer acht läßt, daß die "Informationstiefe" von Tantal wegen der niedrigeren Energie geringer ist als die von Sauerstoff.

Zum Erzeugen der Augerelektronen verwenden wir eine Quelle, die Elektronen mit einer Primärenergie von 2 keV und einem Strom von ca. 25  $\mu$ A liefert. Bei dieser Energie und Stromdichte konnte noch keine Änderung der Oberflächenzusammensetzung durch Elektronenbeschuss festgestellt werden /48/. Ein Einschubwinkel von 51° gegen die Probenoberfläche erhöhte die beiden Augersignale, da die Anregung von Augerelektronen in Oberflächennähe mit flacherem Einfallswinkel zunimmt. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Auger-Elektronen-Spektroskopie können schon geringe Mengen von adsorbiertem Sauerstoff die Messungen verfälschen. Eine schnelle Analyse nach dem Ionenbeschuss und ein ausreichend gutes Vakuum sind deshalb unabdingbare Voraussetzungen für aussagekräftige und reproduzierbare Messungen.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

Dieser Abschnitt umfaßt den experimentellen Teil der Arbeit, vom Aufbau der aus verschiedenen Einheiten zusammengesetzten Versuchsapparatur, über die Justierung einzelner Komponenten, bis hin zu den das eigentliche Experiment vorbereitenden und begleitenden Messungen, um schließlich zum Ablauf der Untersuchungen zur präferentiellen Zerstäubung zu gelangen.

#### 3.1 Vakuumsystem

Wie ich bereits oben angedeutet habe, ist ein gutes Vakuum, also ein niedriger Restgasdruck, für die Untersuchung von Tantaloxid von entscheidender Bedeutung, da gerade wegen der Adsorption von Sauerstoff das Ergebnis, wie in /59/ geschehen, verfälscht und somit keine verbindliche Aussage getroffen werden kann. Mit nachstehender Rechnung soll die Belegung der Probenoberfläche mit Restgasatomen bzw. -molekülen abgeschätzt werden.

Die Stromdichte  $j$  der Restgasteilchen auf eine Wand ist proportional der Teilchendichte  $n = N/V$  im Rezipienten und der mittleren Teilchengeschwindigkeit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k N_A T}{\pi M}}$$

$$j = 1/4 n \bar{v}$$

Unter Zuhilfenahme der gaskinetischen Gleichung ergibt sich mit  $V = p/kT$  und mit der Annahme von  $M = 28 \text{ kg/kmol}$  und  $T = 300 \text{ K}$  für die Stromdichte

$$j \approx 2.87 \times 10^{24} p \left[ \frac{\text{Moleküle}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right]$$

wobei der Druck  $p$  in Einheiten von (hPa) einzusetzen ist. Die Zeit  $\tau$ , die benötigt wird, um eine Monolage von ungefähr  $1 \text{ ML} = 3 \times 10^{18}$  Stück/cm<sup>2</sup> bei einem Haftkoeffizienten von 1 zu adsorbieren, ist der Stromdichte indirekt proportional:

$$\tau = \frac{1 \text{ ML}}{j} \approx \frac{10^{-6}}{p} [\text{s}]$$

Bei einem Druck von  $p_{\text{tot}} = 3 \times 10^{-10} \text{ hPa}$  wird eine Monolage in etwa einer Stunde aufgebaut.

Die Empfindlichkeit der Augerelektronenspektroskopie liegt für Sauerstoff bei ca.  $10^{-2} \text{ ML}$ , was bedeutet, daß spätestens nach ungefähr 2 min die Oberfläche untersucht werden muß, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch adsorbierte Restgasteilchen zu vermeiden.

### 3.1.1 Einzelne Komponenten des Vakuumsystems

Das Vakuumsystem teilt sich, wie aus Abb. 3.1 ersichtlich wird, in drei Pumpkomponenten:

- Den Rezipienten mit einem Volumen von 120 l,
- den Gaseinlaß für die beiden Ionenquellen, und
- die Pumpeinheit für die Ionenquelle mit Massenseparator, der sogenannten JUSO-Quelle.



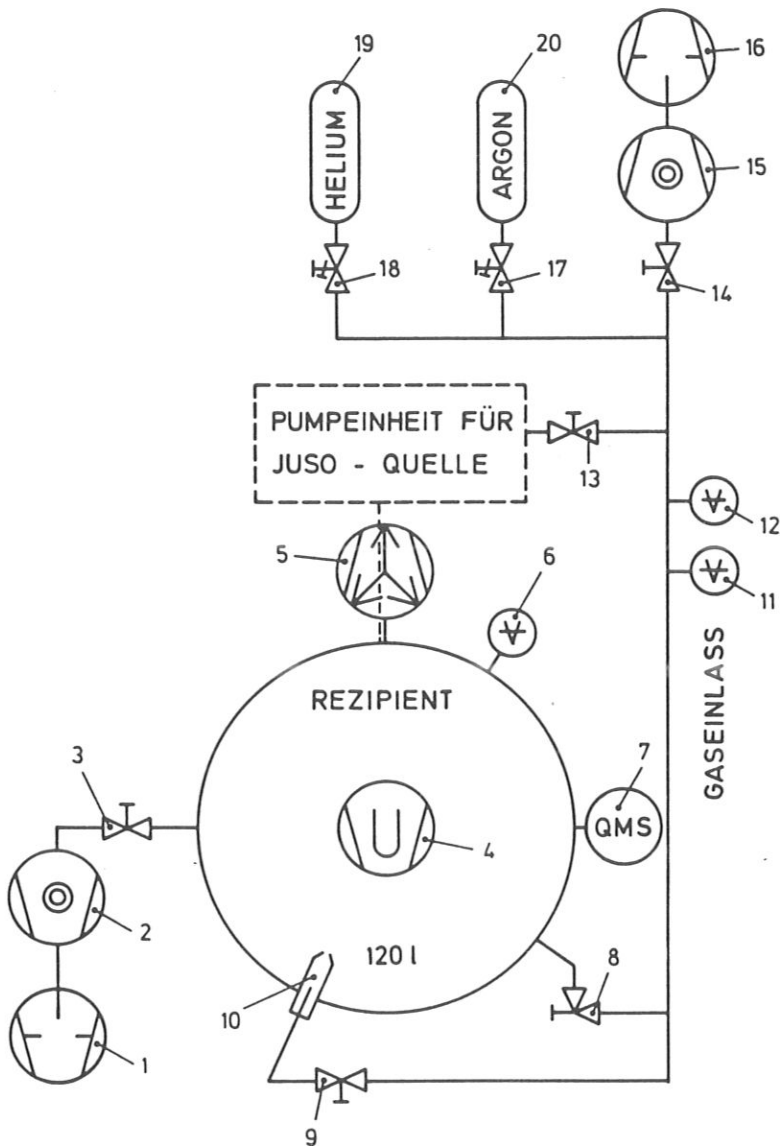


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des Vakuumsystems /60/ von "ALI"

- |           |   |
|-----------|---|
| 1,16      | Drehschiebervakuumpumpe   |
| 2,15      | Turbomolekularpumpe   |
| 3,9,13,14 | Absperrventil, manueller Antrieb  |
| 4         | Titansublimationspumpe  |
| 5         | Ionenerstäuberpumpe   |
| 6         | Ionisationsmanometer für den Druckbereich von $10^{-3}$ hPa bis $10^{-11}$ hPa (Fa. Leybold-Heraeus IE 511) |
| 7         | Quadrupol-Massenspektrometer für die Partialdruckmessung (QMG 511 der Fa. Balzers)                          |
| 8         | Eckventil, manueller Antrieb  |
| 10        | Ionenquelle (PHI-Modell 04-161 der Fa. Physical Electronics Industries, INC.)                               |
| 11        | Ionisationsmanometer für den Druckbereich von 1 hPa bis $10^{-6}$ hPa (IMR 112 der Fa. Balzers)             |
| 12        | Ionisationsmanometer für den Druckbereich von $10^{-3}$ hPa bis $10^{-9}$ hPa (IMR 125 der Fa. Balzers)     |
| 17,18     | Dosierventil für Gaseinlaß  |
| 19        | Heliumgasflasche  |
| 20        | Argongasflasche.  |

Eine Kombination von verschiedenen Pumpen, nämlich der Turbomolekularpumpe mit einer in Reihe geschalteten Drehschieberpumpe als Vorpumpe, einer Ionenzerstäuberpumpe, die im unteren des aus zwei Teilen bestehenden Topfes angeflanscht ist und einer Titansublimationspumpe, deren Titanheizstäbe mit dazugehöriger Kühlfalle den unteren Raum ganz ausfüllt, evakuieren den Rezipienten und halten ihn im Ultrahochvakuum von mindestens  $1 \times 10^{10}$  hPa.

Die Notwendigkeit ihres Zusammenspiels zum Erzeugen niedriger Drücke läßt sich aus ihren charakteristischen Pumpeigenschaften ablesen. Während die Turbomolekularpumpe am besten die schweren Anteile des Restgases nach draußen befördert, bindet die Titansublimationspumpe vor allem reaktive Gase wie Wasserstoff an die mit flüssigem Stickstoff von ca. 77 K gekühlte und mit Titan bedampfte Fläche /61/ (siehe auch Abb. 3.2. b) und c)).

Die Pumpwirkung der Ionenzerstäuberpumpe beruht zum einen auf der Adsorption, wobei die aktive Oberfläche nicht durch Verdampfen, wie bei der Titansublimationspumpe, sondern durch Kathodenzerstäubung gebildet wird, und zum anderen auf dem Ioneneinschuß in den Festkörper, der für alle Arten von Gasionen, seien es Atom- oder Molekülonen von Edel- oder anderen Gasen gültig ist, ausgenommen sehr große Molekülonen wie Kohlenwasserstoffe /61/.

Der Nachteil dieser Pumpen liegt in ihrem "Erinnerungsvermögen" /62, 63, 64/, das für Edelgase besonders gut ist: Gerade diese Gase werden durch Erwärmung oder Zerstäubung des Festkörpers, in dem sie implantiert wurden, wieder freigesetzt. - Dies erklärt auch den relativ hohen Argonanteil im Massenspektrum des Restgases vor dem Ausheizen der Apparatur und Pumpe (siehe Abb. 3.2.a).

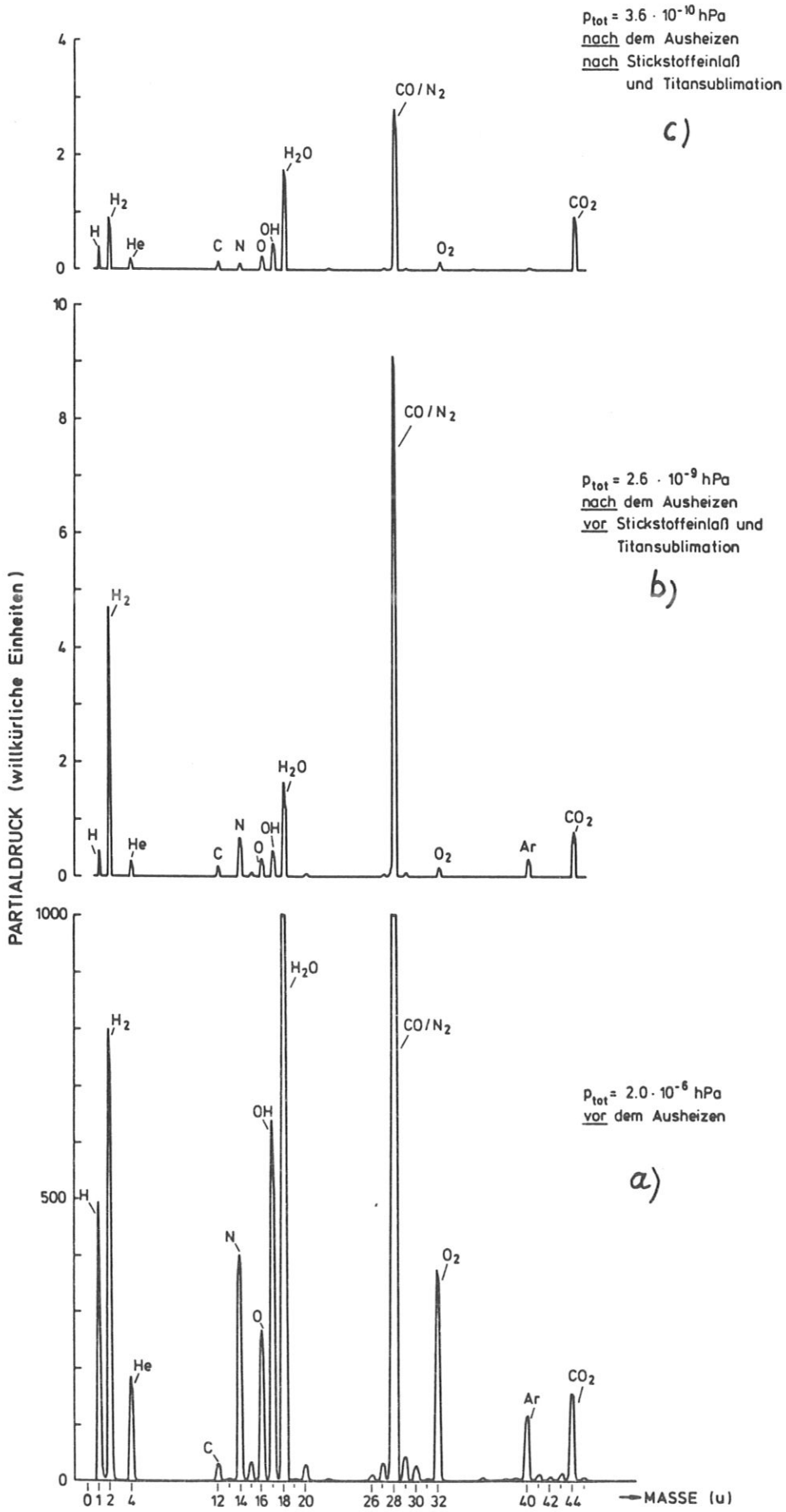


Abb. 3.2: Massenspektren des Restgases im Rezipienten

- a) vor dem Ausheizen der Apparatur
- b) vor der Titansublimation
- nach dem Ausheizen der Apparatur
- c) nach der Titansublimation
- nach dem Ausheizen der Apparatur.

Über den Gaseinlaß werden die jeweiligen Beschußgase, Argon und Helium, in die von mir verwendete Ionenquelle und in die für spätere Ionenstreuexperimente vorgesehene JUSO-Quelle geleitet. Eine Turbomolekularpumpe, die wie alle anderen auch an eine Drehschieberpumpe angeschlossen ist, sorgt für die Evakuierung der langen Rohrleitung und erreicht, hauptsächlich wegen der niedrigen Rohrquerschnitte, einen Druckabfall auf ca.  $10^{-8}$  hPa.

Wie Druck- und Massenspektrometermessungen gezeigt haben, liegt der Anteil der Verschmutzung des Beschußgases nur bei ca. 0.001 %. Dies rechtfertigt die Annahme, daß die Zerstäubung wirklich von dem jeweils gewählten Beschußgas herrührt. Die Situation stellt sich noch besser dar, wenn man bedenkt, daß die im Restgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu Argon und Helium wegen ihrer niedrigen Zerstäubungsausbeuten nur wenig zur Zerstäubung beitragen. Für das Experiment ist es deshalb besonders wichtig, das gebrauchte Beschußgas gut abzupumpen. Dies konnte durch zusätzliches Pumpen über den Rezipienten bei geöffnetem Eckventil erzielt werden.

### 3.1.2 Druckmessung

Mit den vorhandenen Einrichtungen können sowohl der Totaldruck als auch die Partialdrücke des Restgases überwacht werden.

Zur Messung des Druckes im Rezipienten wird ein sogenanntes Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter BA (Bayard-Alpert), das einen Druckbereich von  $10^{-3}$  hPa bis  $10^{-11}$  hPa abdeckt, verwendet. Zum Dosieren des Edelgasdruckes bedarf es dagegen eines Manometers, das zwar auch nach dem Prinzip der Glühkathodenemission der Elektronen, die auf ihrem Weg zur Anode die vorhandenen Gasmoleküle ionisieren, funktioniert, aber wegen seiner Bauart auch bei höheren Drücken eingesetzt werden kann. Durch die Kombination einer solchen HP (high pressure)-Röhre mit einer BA-Röhre kann einem Druck von 1 hPa bis  $10^{-9}$  hPa kontrolliert werden.

Oft ist es auch wichtig, die Zusammensetzung des Restgases im Rezipienten oder die Entwicklung des Partialdruckes eines bestimmten Gases, wie z.B. von Helium bei der Lecksuche, zu kennen. Zu diesem Zweck steht ein sogenanntes Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung. Ein typisches Restgasspektrum unter Versuchsbedingungen zeigt uns Abb. 3.2c).

### 3.1.3 Ausheizen der Apparatur

Ohne Ausheizen läßt sich der Druck in der Apparatur nur mehr über einen sehr langen Zeitraum unter ein bestimmtes Niveau bringen, da durch die Desorption des an den Wänden adsorbierten Gases immer wieder Teilchen nachgeliefert werden.

Mit dem Ausheizen der Pumpen, der Heizfäden und der Vakuumparatur als solche bis maximal  $220^{\circ}\text{C}$  - die Grenze wird von den, in der Apparatur verwendeten Materialien gezogen - beschleunigt man diesen ansonsten sehr langwierigen Desorptionsprozeß durch die Zufuhr von thermischer Energie. Die so freiwerdenden Teilchen, die einen vorübergehenden Druckanstieg bedingen, werden über die Turbomolekularpumpen nach außen transportiert.

Die unterschiedlichen Adsorptions- und Absorptionseigenschaften der einzelnen Restgaskomponenten zeigen sich in einem Vergleich der Restgasmassenspektren vor und nach dem Entgasen in Abb. 3.2 a) und b): Da Stickstoff wegen der starken  $\text{N}_2$ -Molekül-Bindung ein chemisch inertes Gas ist - mit Stickstoff werden die Vakuumbehälter belüftet - adsorbiert es weder an den Wänden noch wird es von diesen absorbiert. Bei Sauerstoff liegt die Situation anders, was aber zum selben Ergebnis im Restgasspektrum, nämlich dem Verschwinden des Stickstoff-(N) und des Sauerstoff( $\text{O}_2$ )-Peaks, führt: Sauerstoff adsorbiert leicht an den Metallwänden und bildet dort eine Oxidschicht; so desorbiert er nach dem Ausheizen nicht als reiner Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), sondern nur in Verbindung, meist mit Wasserstoff, der zu genüge in den Metallwänden eingebaut ist und über Diffusionsprozesse an die Oberfläche wandert.

### 3.2 Das Experiment zum Beschuß und zur Analyse der Probe

Das Experiment zur Untersuchung der winkelabhängigen präferentiellen Zerstäubung ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt.

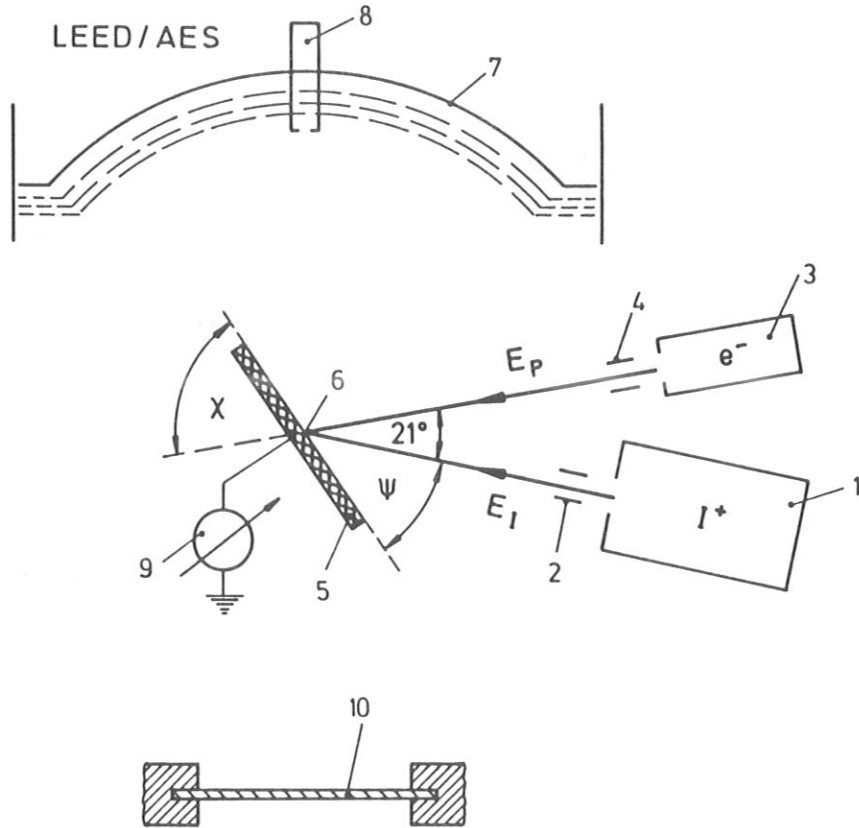


Abb. 3.3: Schematischer Versuchsaufbau zum Beschuß und zur Analyse der Probe:

- 1 Ionenquelle, gespeist mit Helium- oder Argongas
- 2 Ablenkeinheit für den Ionenstrahl
- 3 Elektronenkanone (Fa. Varian, Model 981-2454)
- 4 Ablenkeinheit für den Elektronenstrahl
- 5 Tantaloxidprobe
- 6 Brennfleck des Ionen- und Elektronenstrahls, die in der Drehachse der Probe liegen
- 7 LEED/AES-Schirm ( Fa. Varian, Modell 981-0127)
- 8 Elektronenkanone für LEED (nicht im Gebrauch)
- 9 Strommeßgerät (Fa. Keithley Instruments, 602) mit Stromintegrator (Fa. Ortec, 439) und Zähler (Fa. Ortec, 771)

$E_1$ : Energie der Ionen  
 $\psi_1$ : Einfallswinkel des Ionenstrahls  
 $E_p$ : Primärenergie der Elektronen  
 $\chi^p$ : Einfallswinkel des Elektronenstrahls

Die zu untersuchende Tantaloxidprobe ist auf einem drehbaren Halter montiert, mit dem der Einfallswinkel der Beschußionen geändert werden kann. Die Ionenstoßquelle liefert nach Einspeisung der jeweiligen Gasart die gewünschten Ionen mit einer Energie, die in diskreten Sprüngen von 500 eV zwischen 500 eV und 2 keV gewählt werden kann. Die Oberflächenanalyse erfolgt, wie bereits oben erwähnt, mit Auger-Elektronen-Spektroskopie. Die Augerelektronen werden mit Hilfe der, von der Elektronenkananoe gelieferten Elektronen angeregt und ihre Energie im LEED-Schirm, der als Gegenfeldanalysator verwendet wird, gemessen.

Damit die Versuche erfolgreich durchgeführt werden konnten, mußten zuvor noch drei wichtige experimentelle Schwierigkeiten behoben werden:

- Messung bzw. Justierung der Einfallswinkel  $\psi$  und  $\chi$
- Genaue Strommessung mit dem Faradaybecher
- Justierung des Elektronenstrahls und des Ionenstrahls in ein und denselben "Brennfleck" auf die Probenoberfläche

Die Lösung dieser drei Probleme erforderte die Konstruktion eines geeigneten Probenhalters.

### 3.2.1 Probenhalter mit Faradaybecher

#### 3.2.1.1 Aufbau

Der Probenhalter mit integriertem Faradaybecher kann über einen Hochpräzisionsmanipulator, an dessen Achse er befestigt ist, im Rezipienten in der X-Y-Ebene mit Mikrometerschrauben, in der Höhe mit einer Millimeterschraube verfahren und mit einem "Drehknopf", der mit einer Winkelskala versehen ist, gedreht werden. Die Einfallswinkel  $\psi$  und  $\chi$  können nur dann leicht gemessen werden, wenn die Drehachse des Manipulators in der Targetoberfläche liegt, da nur so der an der Skala abzulesende, relative Drehwinkel mit dem der Probenoberfläche übereinstimmt. Die Zuordnung des abgelesenen Winkels

zum wirklichen Einfallswinkel  $\psi$  und  $\chi$  muß über eine eigene Messung, von der später (Abschnitt 3.2.1.3) die Rede sein wird, erfolgen. Der Hub des Manipulators in der Höhe und die Ausmaße des Faradaybeckers legten die Länge der Tantaloxidprobe fest, die aus Zeitgründen - zum Wechseln der Probe muß die Apparatur belüftet werden - so groß wie nur möglich gewählt wurde. So gelang es, alle Experimente an einer einzigen Tantaloxidprobe durchzuführen.

Der Faradaybecher hat zwei Aufgaben zu erfüllen: Zum einen soll damit der Ionen- und Elektronenstrom gemessen und zum anderen der Elektronen- und Ionenstrahl aufeinander justiert werden. Die Übertragung der Meßdaten und der Justierung auf die Probe ist wiederum nur dann zulässig, wenn Probenoberfläche und Eintrittsöffnung des Faradaybeckers in einer Ebene liegen. Durch eine geschickte Konstruktion ist diese Bedingung beim Zusammenbau des Probenhalters und Faradaybeckers immer erfüllt, auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Tantalblech mit dem Polieren dünner wird.

Wie die experimentelle Erfahrung zeigt, ist die Strommessung gerade bei Elektronen sehr schwierig, da diese bei ungenügender Abschirmung nicht nur die Eintrittsöffnung zum Faradaybecher passieren, sondern von überall her auf den Faradaybecher und die Stromleitung treffen und so das Ergebnis verfälschen können. Deshalb mußte sowohl um den Faradaybecher selbst, als auch um die Stromleitung bis zur Durchführung hin ein den Anforderungen genügender "Schutzmantel" gelegt werden.

Wenn bei senkrechtem Beschuß der Eintrittsöffnung des Faradaybeckers, die einen Lochdurchmesser von 0.5 mm hat, der Strom einen Wert von 30  $\mu$ A annimmt, so sinkt er beim Herausdrehen der Eintrittsöffnung aus dem Elektronenstrahl auf 0.5 nA. Wird der Elektronenstrahl in der Quelle ganz abgeschaltet, kann kein Strom mehr gemessen werden. Dies zeigt einen Fehler von ca. 0.002 % durch die Abschirmung des Faradaybeckers.



### 3.2.1.2 Strommessung

Target und Faradaybecher sind voneinander und in bezug auf die Apparatur isoliert. Mit einem hochempfindlichen erdfreien Strommeßgerät kann sowohl der Strom auf die Probe und die Abdeckung des Faradaybeckers sowie im Faradaybecher selbst voneinander getrennt gemessen werden. Diese Möglichkeit muß gegeben sein, weil so aus der elektronischen Dosismessung am Target - dies ist der Strom multipliziert mit der Zeit - und der Stromdichte  $I/A$  im Faradaybecher eine wichtige Größe der Zerstäubung, nämlich die Fluenz in Einheiten von  $(\text{Ionen}/\text{cm}^2)$  berechnet werden kann.

Die Messung der Dosis erfolgt über einen Stromintegrator, dessen Signal von einem Zähler festgehalten wird. Der Probenstrom und damit die Dosis werden bestimmt durch alle ankommenden und wegfliegenden Ladungsträger, wie Sekundärelektronen und reflektierte Ionen, wodurch es zu Ungenauigkeiten in der Messung kommen kann.

Da man sich für die Fluenz im Zentrum des Strahls interessiert, wird das Maximum des Stroms im Faradaybecher für die Berechnungen herangezogen. Auch im Faradaybecher können Sekundärelektronen die Strommessung verfälschen, was aber durch konstruktive Maßnahmen, wie die schon erwähnte Abschirmung und die recht kleine Eintrittsöffnung von  $r^2 \pi = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , so weit als möglich verhindert wurde.

### 3.2.1.3 Justierung

Beim Festschrauben des Probenhalters mit dem darunter befestigten Faradaybecher an die Manipulatorachse konnte die Probenoberfläche in die Drehachse mit Hilfe von Langlöchern gelegt werden, was mit einem "mechanischen" Strahl, der bei Drehung des Manipulators bei richtiger Justierung immer in die Eintrittsöffnung des Faradaybeckers zeigt, überprüft wurde. Dies setzt aber voraus, daß die Achse des Manipulators selbst relativ spielfrei und damit auch konzentrisch läuft.

Die Mindestanforderung für Genauigkeit der Gesamtjustierung wird durch das Strahlprofil der Ionenquelle (siehe Abschnitt 3.2.2.3) und den maximalen Drehwinkel von ca.  $60^{\circ}$  bestimmt, da mit dem Elektronenstrahl die Beschußstelle analysiert werden soll (bei senkrechtem Beschuß ist die AES-Analyseposition um  $60^{\circ}$  gedreht). Bei einer Strahlbreite von ca. 0.5 mm, innerhalb derer die Intensität auf ungefähr 90 % fällt, darf die Eintrittsöffnung des Faradaybeckers bei einer Drehung um  $60^{\circ}$  höchstens um 0.2 mm wandern. Das Bild vom Faradaybecher am Monitor, das mit Hilfe des gerasterten Elektronenstrahls gezeichnet wird, bestätigte eine noch bessere Gesamtjustierung.

Um einen bestimmten Einschubwinkel der am Manipulator abzulesenden Winkelposition zuordnen zu können, ist es erforderlich, wenigstens einen Einfallswinkel zu messen. Die schematische Darstellung in Abb. 3.4 zeigt, daß der Einfallswinkel  $\psi = 79^{\circ}$  einem streifenden Einschub des verwendeten Lasers durch das Fenster im Rezipienten entspricht.

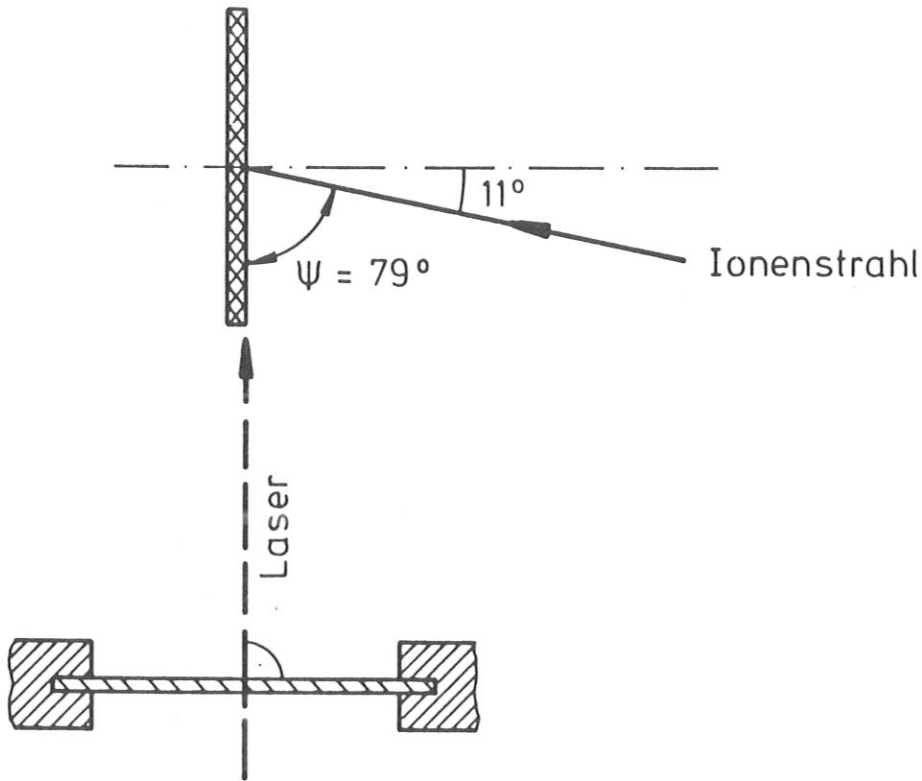


Abb.3.4: Messung des Einfallswinkels  $\psi = 79^\circ$  mit dem Laser.

Zuerst wurde der Laser unter Zuhilfenahme der Autokollimation senkrecht auf die Fenstermitte, die mit einem Fadenkreuz gekennzeichnet war, gerichtet. Somit liegt der Laser in der horizontalen Beschüßebene, die mit dem Einbau der Ionen- und Elektronenkanone festgelegt wurde. Der Targethalter mit dem Faradaybecher wurde dann mit Hilfe der Verstellmöglichkeiten am Manipulator in die Position gefahren, so daß der Laserstrahl bei schrägem Einfall in die Öffnung des Faradaybechers zielt und sich bei ganz flachem Winkel von dieser Öffnung zu beiden Seiten hin verbreitert, bis er bei streifendem Einschub über die ganze Breite der Abdeckfront des Faradaybechers läuft. Der nun am Manipulator angezeigte Wert entspricht dann einem Einschubwinkel der Ionen von  $79^\circ + 1^\circ$

Vor jeder Messung müssen der Ionenstrahl und der Elektronenstrahl neu aufeinander justiert werden, denn nur so ist gewährleistet, daß auch wirklich die beschossene Stelle analysiert wird. Deshalb wird mit beiden Strahlen jeweils senkrecht in die Öffnung des Faradaybeckers gezielt und sowohl Richtung als auch Brennweite des jeweiligen Strahls so lange geändert, bis der Strom seinen maximalen Wert erreicht. Zum Beschuß und zur Analyse des Targets braucht der Manipulator nur mehr nach unten in eine bestimmte Höhe gefahren werden.

### 3.2.2 Die Ionenkanone

#### 3.2.2.1 Prinzipieller Aufbau der Ionenquelle

Die Ionenkanone arbeitet nach dem Prinzip einer Elektronenstoß-Quelle: Die Ionisierung der jeweiligen in der Ionenkanone befindlichen Gasart erfolgt über den Zusammenstoß mit Elektronen, die von einem Heizfaden auf Kathodenpotential gegen ein Gitter, das auf Anodenpotential liegt, hin beschleunigt und danach an einem Schirm reflektiert werden. Über einen Extraktor werden die Ionen aus der Ionsiationskammer gezogen und anschließend mit Hilfe eines elektronischen Linsensystems fokussiert.

#### 3.2.2.2 Die Ablenkeinheit

Wie vorhin erwähnt, müssen Ionenstrahl und Elektronenstrahl aufeinander eingestellt werden. Die im Handel erhältliche Ionenstoßquelle wurde aus diesem Grund mit je zwei hintereinander angebrachten horizontalen und vertikalen Ablenkplatten bestückt, die zumindest eine begrenzte Richtungsänderung des Ionenstrahls ermöglichen. Die Ablenkspannungen liefern zwei erdfreie Batterien. Zur Regulierung der Spannung dienen zwei Doppelpotentiometer, die so geschaltet sind, daß an den jeweils gegenüberliegenden Ablenkplatten die halbe positive bzw. negative Ablenkspannung liegt. Diese Art der Schaltung hat den Vorteil, daß in der Mitte zwischen den Platten die Spannung Null ist und so der Ionenstrahl nicht unnötig verzerrt wird.

Da die maximale Spannung von 200 V durch die Batterien vorgegeben ist, hängt die maximale Ablenkstrecke am Target bzw. am Faradaybecher von der Beschleunigungsspannung der Ionen ab. Je höher ihre Energie und damit ihre Geschwindigkeit ist, umso kleiner wird die größtmögliche Ablenkstrecke. Der Zusammenhang zwischen Ablenkspannung und Ablenkstrecke ist in Abb. 3.5 für eine Beschleunigungsspannung der Heliumionen von 1 kV wiedergegeben.

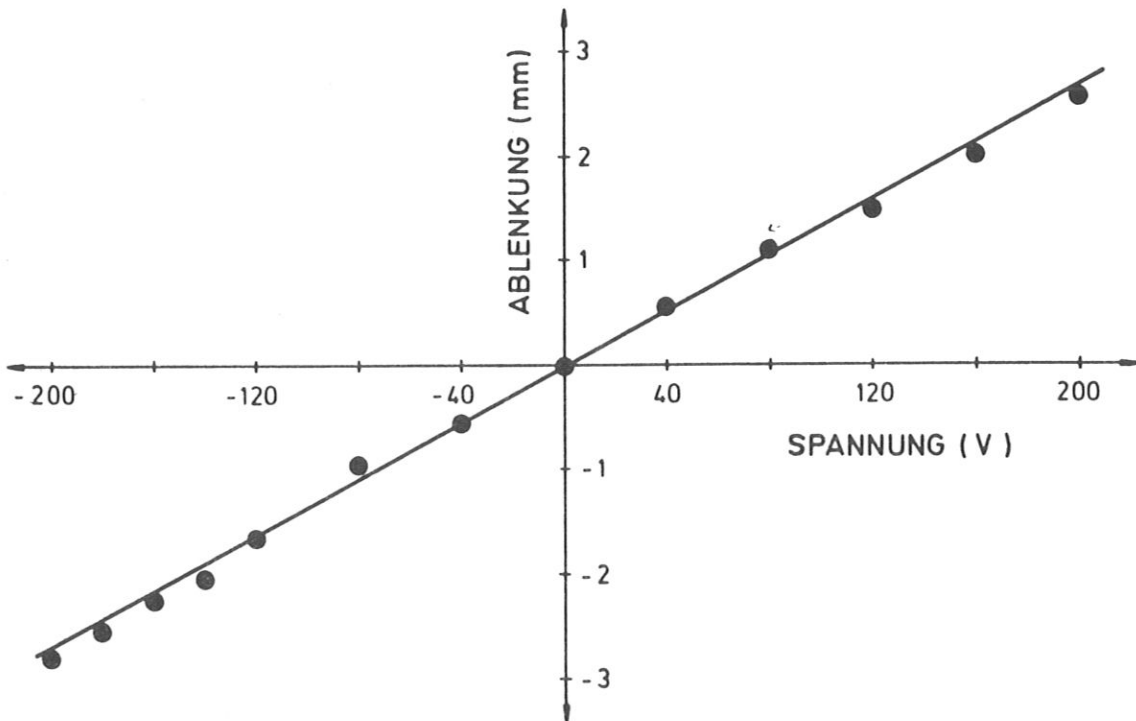


Abb. 3.5: Ablenkung des Ionenstrahls mit den Ablenkplatten.

### 3.2.2.3 Das Strahlprofil

Bei der winkelabhängigen Zerstäubungsmessung soll die Probe so lange beschossen werden, bis die Oberflächenkonzentration einen stationären Gleichgewichtszustand erreicht. Die Dauer dieses Prozesses, die in einem vertretbaren Rahmen liegen soll, hängt unter anderem von der Fluenz ab. Diese wird ihrerseits bestimmt von der Intensität der Ionenquelle, die in einem für die Ionenquelle charakteristischen Strahlprofil, welches wiederum vom Abstand zwischen Probe und Ionenquelle beeinflusst wird, zum Ausdruck kommt: Je niedriger der Halbwertsbreite des Strahlprofils ist, desto höher liegen die gewünschten Maximalwerte.

Das Strahlprofil in Abb. 3.6 ist bei einem Heliumdruck von  $P_T = 5 \times 10^{-7}$  hPa im Rezipienten, einem Heliumdruck von  $P_{GE} = 2.6 \times 10^{-3}$  hPa im Gaseinlaß und einer Beschleunigungsspannung von 1kV und einem Emissionsstrom von 30 mA aufgenommen worden.

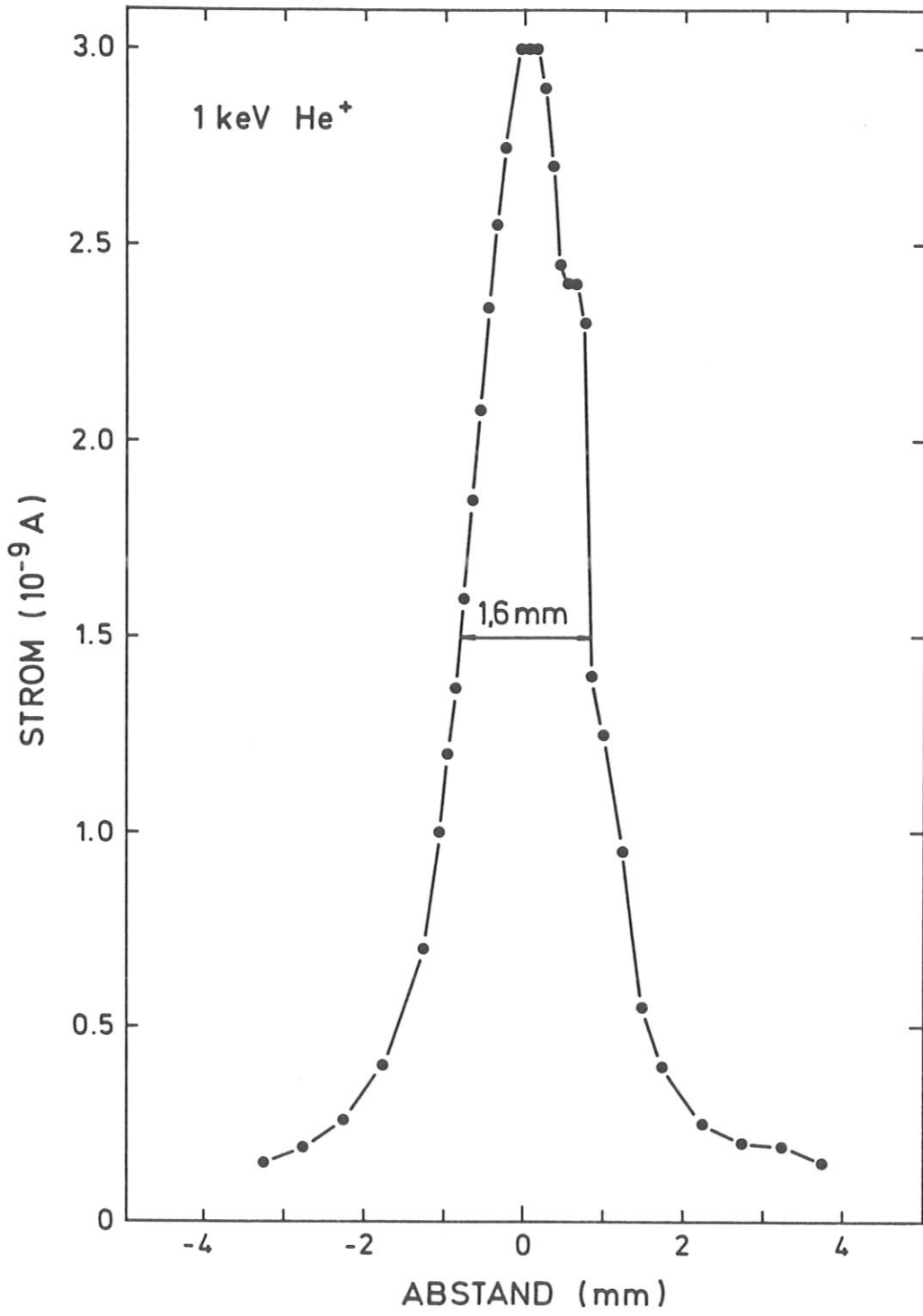


Abb. 3.6: Strahlprofil der Ionenquelle bei 1 keV He<sup>+</sup>.

### 3.2.3 Der Auger-Elektronen-Spektrometer

In diesem Experiment wird, wie bereits erwähnt, die Gegenfeldmethode für die Energiemessung der Augerelektronen verwandt, da die dazugehörige LEED-Optik mit Versorgungseinheiten am Institut bereits vorhanden waren. In diesem Kapitel soll ihr Aufbau und Einsatz beschrieben werden.

#### 3.2.3.1 Aufbau

Bei Betrachtung der schematischen Energieverteilung der rückgestreuten Primär- und emittierten Sekundärelektronen in Abb. 3.7 kann man drei Bereiche unterscheiden:

1. Die sogenannten "echten" Sekundärelektronen entstehen bei inelastischen Stößen mit geringem Energieübertrag zwischen den im Festkörper gebundenen Elektronen und den Primärelektronen. So kann ein einziges Primärelektron mehrere dieser energiearmen Sekundärelektronen erzeugen.
2. Der Bereich der Primärelektronen, die ohne nennenswerten Energieverlust elastisch zurückgestreut werden.
3. Im mittleren Energiebereich sind dem relativ glatten Untergrund charakteristische Spitzen überlagert, die zum Teil von emittierten Augerelektronen, deren Energie gemessen werden soll, herrühren /52/.



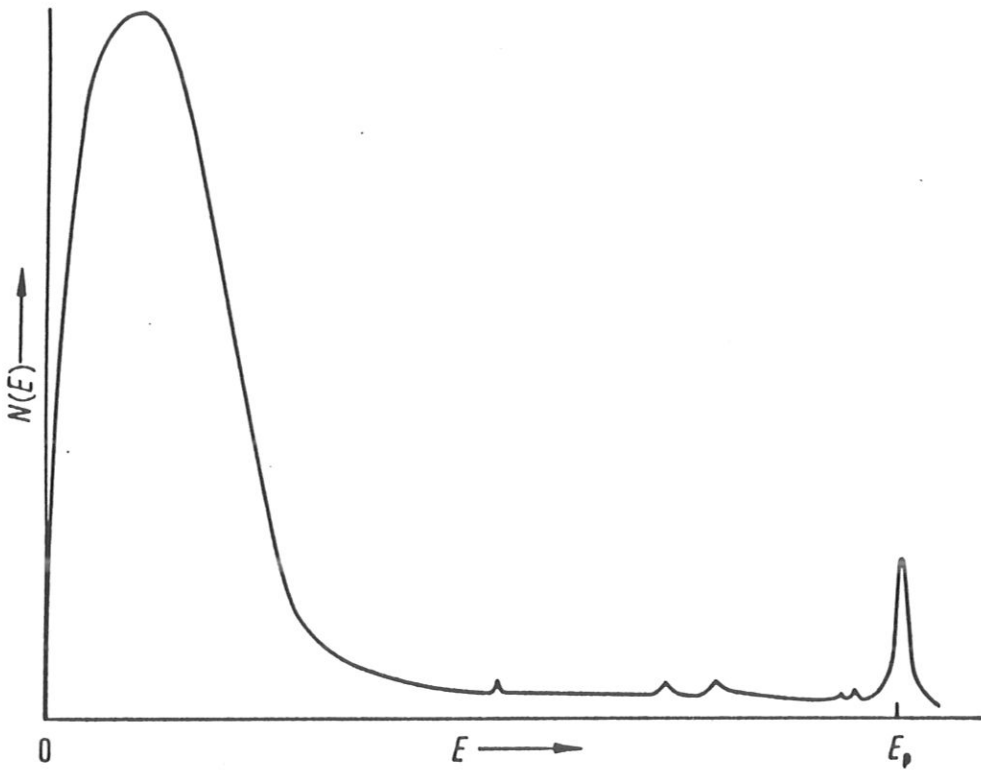


Abb. 3.7: Energieverteilung  $N(E)$  der Sekundärelektronen als Funktion ihrer Energie  $E$ . Die Energie der Primärelektronen wird mit  $E_p$  bezeichnet /52/.

Mit Hilfe der Gegenfeldmethode kann die Intensität  $I(U_G)$ , integriert über einen Raumwinkelbereich, in Abhängigkeit der angelegten Gegenfeldspannung gemessen werden. Der verwendete Energieanalysator, der nach diesem Prinzip arbeitet, ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

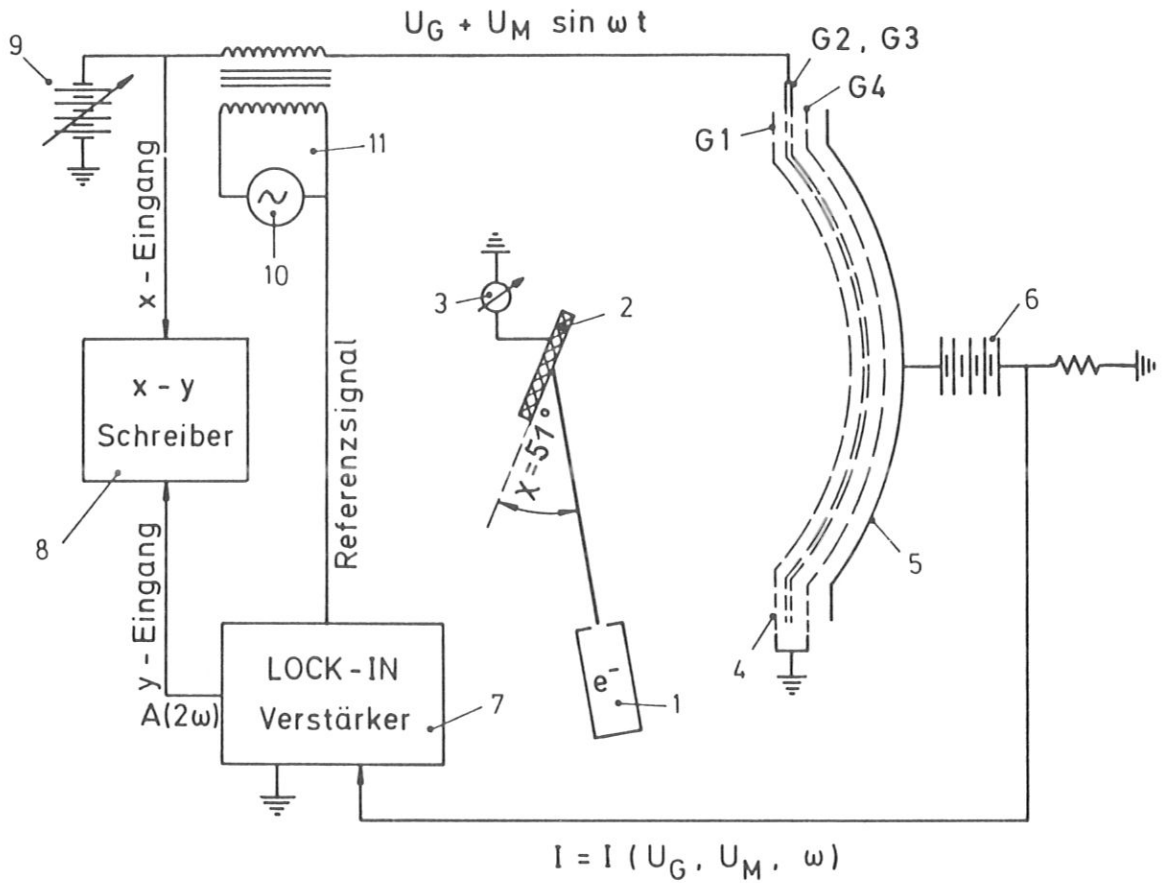


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau eines Gegenfeldanalysators

- 1 Elektronenquelle mit flachem Einschubwinkel
- 2 Tantaloxidprobe
- 4 4-Gitter Leed-Schirm, wobei die Gitter G1 und G4 geerdet sind und am Gitter G2 und G3 eine modulierte Gegenspannung  $U_G + U_M \sin \omega t$  anliegt.
- 5 Auffängerschirm bzw. Kollektor
- 6 positive Hochspannungsbatterie,  $U \approx 250 \text{ V}$
- 7 phasensensitiver Verstärker (Precision Lock-in Amplifier der Fa. Ortec Brookdeal 9503)
- 8 X-Y-Schreiber zur Aufnahme der Augerlinien (Fa. Hewlett-Packard, 7044B)
- 9 durchstimmbare Gegenspannung von 0V-2 kV
- 10 Sinusgenerator mit  $\omega \approx 1 \text{ kHz}$  (Oszillator 5012 F der Fa. Ortec Brookdeal im Lock-in-Verstärker integriert)
- 11 niederenergetisches Modulationssignal mit der Amplitude  $U_M = 5 \text{ V}$ .

Im einfachsten Fall besteht der Gegenfeldanalysator aus einem hochdurchlässigen Gitter, an dem eine durchstimmbare Gegenspannung  $U_G = E_G/e$  angelegt ist und einem Auffängerschirm, der diejenigen Elektronen sammelt, die mit ihrer Energie  $E > eU_G$  das Gitter passieren konnten. Der Kollektorstrom wird also durch die angelegte Gegenspannung  $-U_{\max} < U_G < 0$  bestimmt und ist proportional zu

$$I(U_G) \propto \int_{E_G}^{\infty} N(E) dE$$

Die Energieverteilung erhält man aus der ersten Ableitung des Kollektorstroms nach der Gegenspannung:

$$N(E) \propto \frac{dI(U_G)}{dU_G}$$

Zur Verbesserung dieser Methode sind für die praktische Anwendung noch weitere Gitter eingebaut (siehe Abb. 3.8). Um die Emission der Sekundärelektronen nicht zu stören, wurde das Gitter G1 eingefügt, das auf Proben -, in der Regel Erdpotential liegt und den Raum zwischen Probe und Analysator feldfrei hält. Mit den beiden hochdurchlässigen Gittern G2 und G2 - die Transparenz beträgt 81 % pro Gitter - werden die Inhomogenitäten des Feldes, die durch die endliche Maschengröße des Gitternetzes entstehen, vermindert. Das Gitter G4 hingegen verhindert eine kapazitive Kopplung vom Auffängerschirm mit den die Elektronen abstoßenden Gittern, sowie einen Felddurchgriff vom Kollektor. Das Hochlegen des Kollektors auf mehrere hundert Volt hilft sowohl beim Aufsammeln der Elektronen, die die Potentialhürde genommen haben, als auch beim Zurückhalten der direkt am Schirm erzeugten Sekundärelektronen.

Wie bereits oben erwähnt, sind die niedrigen, aber relativ scharfen Agerlinien einem Untergrund überlagert, der sich nur sehr langsam ändert. Mit der nochmaligen Differentiation des Kollektorstroms, was der ersten Ableitung der Energieverteilung gleichkommt, kann dieser Untergrund abgezogen werden. Diese beiden Operationen lassen sich auf

elektronischem Wege durchführen, indem die sich langsam ändernde Gegenspannung  $U_G$  von 0V bis  $U_{\max}$  durch eine schnelle variierende Wechselspannung  $U_M \sin \omega t$  mit einer kleinen Amplitude von  $U_M = 5 \text{ V}$  moduliert wird.

Für  $U_M \ll U_G$  darf der Kollektorstrom in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$I(U_G, U_M, \omega) = I(U_G) + U_M \sin \omega t I'(U_G) + \frac{1}{2} U_M^2 \sin^2 \omega t I''(U_G) + \dots$$

mit  $\sin^2 t = 1/2 (1 - \cos 2t)$  ist die Amplitude der Glieder, die die doppelte Frequenz enthalten, gegeben durch:

$$A(2\omega) = U_M^2 I''(U_G) + \frac{U_M^4}{48} I^{(4)}(U_G) + \dots$$

Bei Vernachlässigung der höheren Glieder, was bei  $U_M \ll U_G$  erlaubt ist, reduziert sich die Amplitude auf:

$$A(2\omega) = U_M^2 I''(U_G)$$

Das Signal der doppelten Frequenz ist also proportional der gesuchten zweiten Ableitung:

$$A(2\omega) \propto I''(U_G)$$

Analog gilt für die Amplitude der Glieder der einfachen Frequenz:

$$A(\omega) = U_M I'(U_G)$$

Mit einem sensitiven Detektor, der aus dem Kollektorstrom die Signale der doppelten Modulationsfrequenz herausfiltert, kann die experimentell gewonnene zweite Ableitung am X-Y-Schreiber aufgezeichnet und somit ausgewertet werden. Dies setzt voraus, daß

das notwendige Referenzsignal erstens dem Lock-in-Verstärker, der als phasensensitiver Detektor arbeitet, eingespeist wird und zweitens dem Kollektorsignal  $A(2\omega)$ , welches durch kapazitive und induktive Widerstände in der Phase verschoben wurde, wieder der Phase nach angeglichen wird.

Die Energieauflösung  $\Delta E/E$  ist bestimmt von der Transmissionseigenschaft der Gitter G2 und G3, die keine scharfe Abbruchkante aufweist, sondern um eine Konstante  $\Delta E$  verschmiert ist. Die Wahl der Amplitude der Modulations-Wechselspannung wird bestimmt durch gute Energieauflösung einerseits und ausreichend hohe Empfindlichkeit, die mit  $U_M$  steigt, andererseits. Für diese Energiemeßeinrichtung konnte ein Wert von  $U_M = 5 \text{ V}$  für die Modulationsspannung experimentell ermittelt werden, der einen guten Kompromiß zwischen ausreichend hoher Empfindlichkeit und einem annehmbaren Verhältnis des Signals zum Rauschen darstellt. Als Referenzfrequenz wurde  $\omega = 1000 \text{ Hz}$  genommen, weil mit der im Verhältnis dazu schmalen Bandbreite von  $\Delta\omega \approx 0.8 \text{ Hz}$  das Rauschen des Verstärkers ausreichend verringert werden konnte, ohne dabei eine zu lange Zeitkonstante  $T.C. = 1/4B$  in Kauf nehmen zu müssen, die die Zeit der Aufnahme eines Augerspektrums in unvertretbarer Weise erhöhen würde.

Die im Experiment üblicherweise verwendete Zeitkonstante war  $T.C. = 300 \text{ ms}$  und die damit festgelegte Zeit zum Durchfahren der Gegenspannung von 100 V bis 1100 V betrug:  $T/\text{Durchgang} = 15 \text{ min.}$  Aus dem in Abb. 3.9 gezeigten Augerspektrum, kann man die Spannungsdifferenz von 5 V ablesen, in welcher der maximale Hub der Sauerstofflinie abgefahren wird und wofür der Schreiber eine Zeit von 4.5 Sekunden braucht, die verglichen mit der Einschwingzeit des Systems von 300 ms ausreichend lang ist, um wesentliche Verzerrungen zu vermeiden.

Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß der Kollektor alle Sekundärelektronen, die eine bestimmte Energie überschreiten, aufgesammelt und somit das Angebot der Primärelektronen sehr hoch sein muß, um noch eine ausreichend hohe Anzahl von Augerelektronen zu erhalten.

### 3.2.3.2 Die Elektronenquelle

Die Elektronenquelle liefert die Primärelektronen, deren Energie kontinuierlich von 0 eV bis 3 keV durchstimmbare ist. Zur Analyse wurden sie mit einer Energie von 2 keV und unter einem Winkel  $\chi$  von  $51^\circ$  gegen die Oberfläche auf das geerdete Target geschossen. Der im Faradaybecher mit einem Strommeßgerät gemessene Strom betrug in der Regel  $30 \mu\text{A}$ , der ein genügend hohes Augersignal gewährleistete. Außerdem ist die Elektronenquelle mit Ablenkplatten, die abhängig von der gewählten Primärenergie der Elektronen mit entsprechender Spannung versorgt werden, ausgerüstet, die eine, wie oben beschriebene Justierung ermöglichen.

Mit Hilfe einer zusätzlichen Rastereinheit kann der Elektronenstrahl den Targethalter mit Faradaybecher abtasten und wegen der unterschiedlichen Sekundärelektronenemission an den verschiedenen Flächen ein Bild des Targethalters und des Faradaybechers am Monitor erzeugen. Damit läßt sich die Justierung des Ionen- und Elektronenstrahls überprüfen und gegebenenfalls während des Experiments nachjustieren. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß der Beschußfleck eine andere Sekundärelektronenemission als die unbearbeitete Umgebung besitzt, und so am Monitor gesehen werden kann.

Das Elektronenstrahlprofil hat eine so niedrige Halbwertsbreite, daß sie unterhalb des Auflösungsvermögens des Faradaybechers, welches vom Durchmesser der Eintrittsöffnung bestimmt wird, liegt.

### 3.2.4 Analyse der Oberfläche mit dem Augerelektronenspektrometer

#### 3.2.4.1 Messung und Datenerfassung

Wie in Abb.3.8 zu sehen ist, werden die Daten von einem X-Y-Schreiber erfaßt: Als Eingangssignal der Y-Achse erhält er vom Lock-in-Verstärker einen Wert, also eine bestimmte Spannung, die proportional der Änderung der Anzahl der Sekundärelektronen mit ihrer Energie ist.

Die am Gitter G2 und G3 des LEED-Schirms angelegte Spannung ist dieser Energie über die Beziehung  $E = eU_G$  proportional und wird um einen konstanten Faktor vermindert der X-Achse des Schreibers eingegeben. Ein typisches, vom X-Y-Schreiber aufgenommenes Augerelektronenspektrum, worin die Änderung der Anzahl der Sekundärelektronen mit der Energie über die Energie aufgetragen ist, wird in Abb. 3.9 vorgestellt.

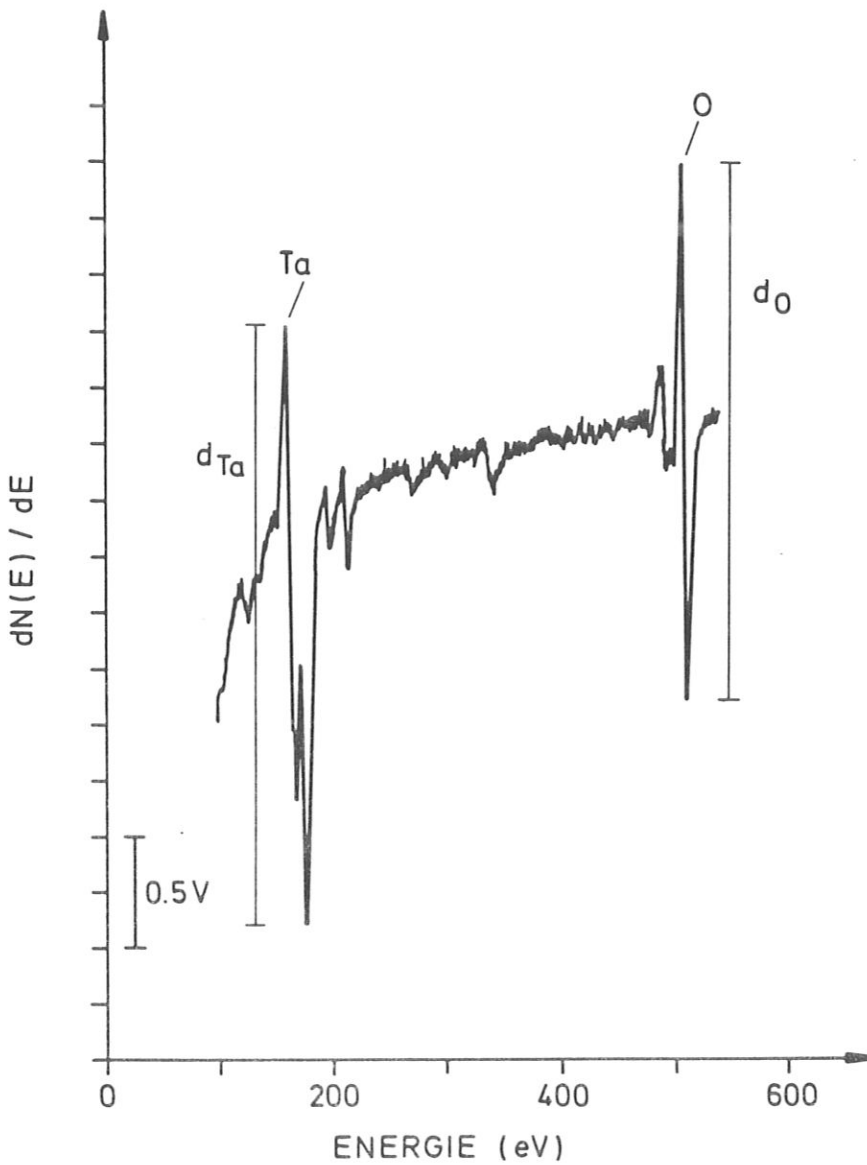


Abb. 3.9: Typisches Augerelektronenspektrum an der verwendeten Versuchsanordnung "ALI"

### 3.2.4.2 Auswertung der Augerelektronenspektren

Bei der Auger-Elektronenspektroskopie handelt es sich um eine halbquantitative Methode, mit deren Hilfe man zwar nicht die absoluten Beträge eines Elements - die Proportionalitätsfaktoren sind für jedes Element und jede Linie verschieden - jedoch die relativen Konzentrationsänderungen an der Oberfläche messen kann: Die Anzahl der Augerelektronen ist bei konstant gehaltenen Versuchsparametern in erster Näherung proportional der Zahl der angeregten Atome  $n_i$ , deren Anzahl wiederum proportional der Konzentration des betreffenden Elementes  $i$  an der Festkörperoberfläche, die untersucht wird, ist.

Bei genauerer Betrachtung hingegen hängt der Augerelektronenstrom über den Reflexionskoeffizienten der rückgestreuten Anregungselektronen vom jeweiligen Analysematerial und damit auch von der Zusammensetzung des Analysematerials ab /65/, die in unserem Fall im Laufe des Ionenbeschusses verändert wird. Diese Abhängigkeit soll jedoch in unserem Fall vernachlässigt werden.

Unter der Annahme, daß die Anzahl der Augerelektronen um die Energie des jeweiligen Augerübergangs eine Gaussverteilung annehmen, ist auch der Abstand  $d_i$  zwischen dem Maximum und Minimum der differenzierten Augerlinie, also  $dN/dE$  über die Energie  $E$ , proportional der Anzahl der angeregten Atome /66/. Zur Verdeutlichung sind diese Abstände  $d_{Ta}$  und  $d_0$  in Abb. 3.9 eingezeichnet worden. Da bei den anstehenden Messungen nur die Änderung der Konzentrationsverhältnisse untersucht werden soll, genügt es, bei der Auswertung der Augerspektren das Verhältnis  $d_{Ta}/d_0$  als Funktion der Beschußfluenz zu bilden.

Als Beispiel für die Änderung des Konzentrationsverhältnisses dient Abb. 3.10, in der sich eine starke Abnahme der Sauerstofflinie zeigt.



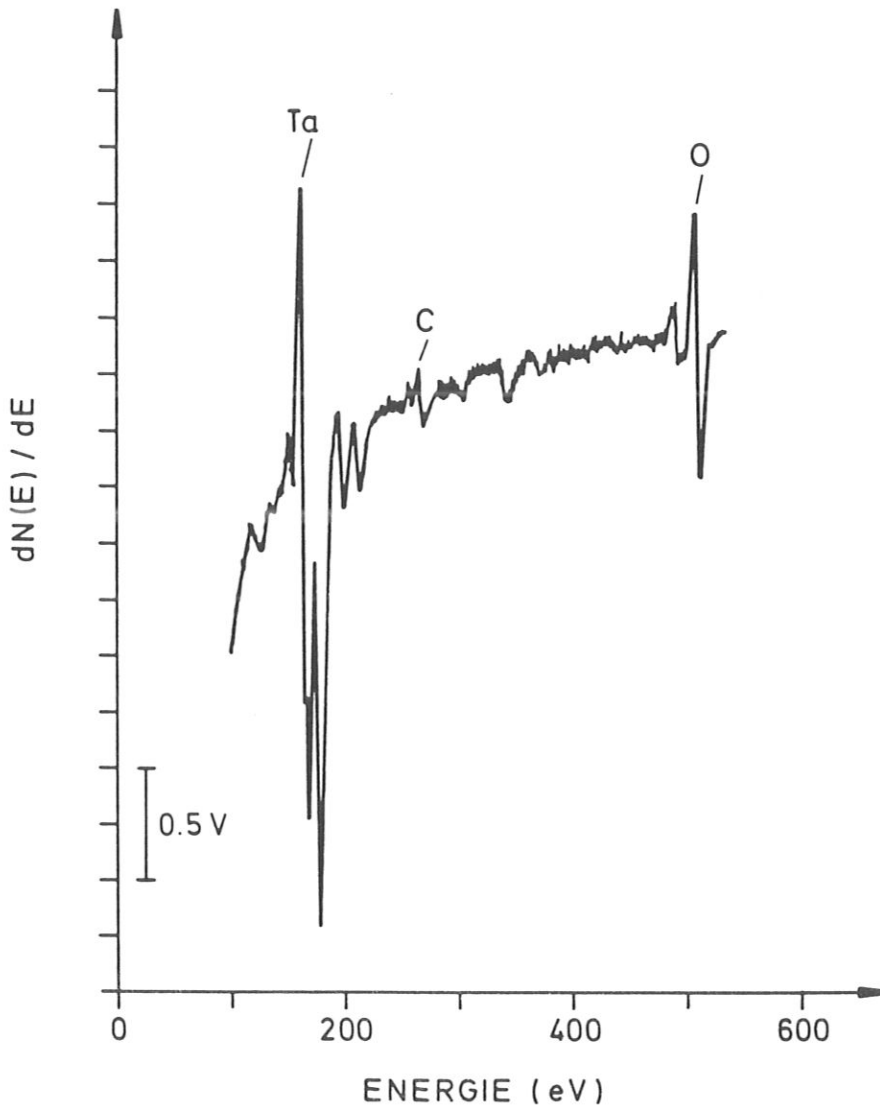


Abb. 3.10: Augerelektronenspektrum nach der Anreicherung von Tantal durch den Beschuss mit Heliumionen

### 3.3. Probenvorbereitung

Aus einem hochreinen zonengeschmolzenen 99,9 % Tantalblech mit einer Wandstärke von 1 mm wurden Streifen mit der für den Probenhalter entsprechenden Größe herausgeschnitten, der anschließend poliert und oxidiert wurden.

### 3.3.1 Polieren

Die verschiedenen Blechstreifen klebten an einem eigens für das Polieren vorgesehenen Halter. Mit einer Poliermaschine wurden die Proben zuerst mit Schleifpapier, dessen Körnungen sukzessive verfeinert wurden, und später mit einem Diamantspray, dessen Korngröße zuletzt nur mehr  $1 \mu\text{m}$  betrug, bearbeitet.

### 3.3.2 Oxidieren

Vor der Oxidation wurden die Proben mit einer 1:1 Lösung von 55 % Flußsäure und 65 % Salpetersäure ausgeätzt und mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Tantalbleche oxidierten anodisch in einer  $1/10$  molaren Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegen ein Platinkathode, wobei die Spannung zwischen Kathode und Anode von 0V auf 210 V anstieg und mit der Dicke die Farben der Oxidschicht wechselten. Die Dicke der letztlich grünen Oxidschicht wird bei v. Seefeld /59/ mit  $D = 3500 \text{ \AA} (= 0.35 \mu\text{m})$  angegeben.

## 3.4 Durchgeführte Messungen

### 3.4.1 Allgemeine Bemerkungen

Ohne den reinigenden Beschuß von Ionen zeigt die Augerelektronenspektroskopie eine starke Verschmutzung der Tantaloxidoberfläche mit Kohlenstoff, wodurch, wie dies in Abb. 3.11 zu sehen ist, die Augersignale besonders von Tantal gedämpft werden. Deshalb sind wir nicht in der Lage, eine sogenannte jungfräuliche Oberfläche, deren Zusammensetzung der des Volumenmaterials entspricht, zu untersuchen, da jede Reinigung mit Helium- oder besser noch mit Argonionen die Konzentration an der Oberfläche durch präferentielles Zerstäuben mehr oder weniger verändert.

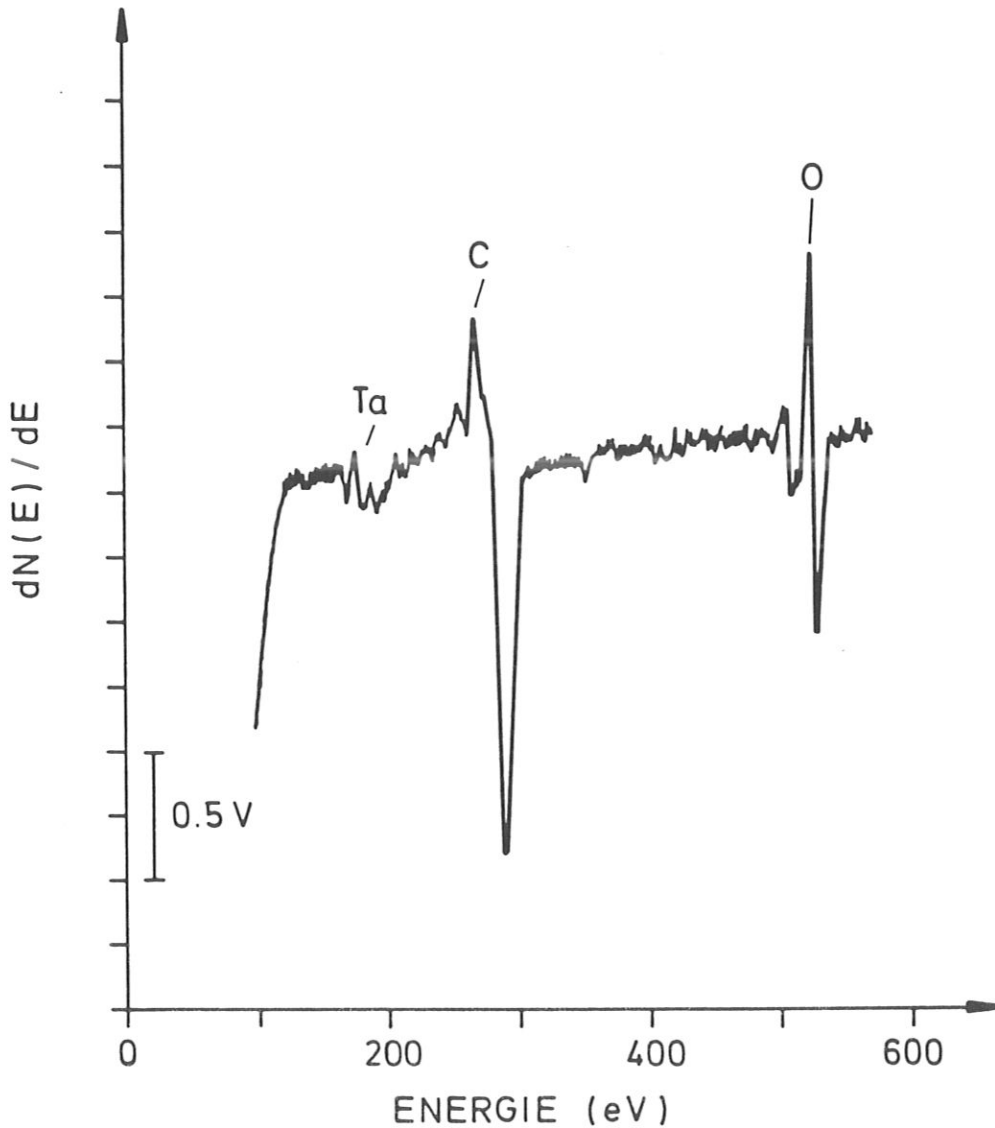


Abb. 3.11: Augerelektronenspektrum vor dem Ionenbeschuß

Da aus Platzgründen die einzelnen Beschußflächen so eng wie möglich übereinander liegen sollen - die Abstände der Beschußzentren sind ungefähr 3 mm voneinander entfernt - gelangen die Ionen am Strahlprofilrand in die nächste Beschußzone und zerstäuben, wenn auch nur geringfügig, diesen Teil der Probe präferentiell. Auch aus diesem

Grund variieren die Anfangskonzentrationen bei der Messung der Tantal-anreicherung.

Wie frühere Messungen von Taglauer et al. /48/ zeigen, ist die Änderung der Oberflächenzusammensetzung reversibel, so daß die Anfangskonzentration keinen Einfluß auf die Sättigungskonzentration bewirkt. Diesen Umstand macht man sich bei den unter 3.4.3 beschriebenen Messungen zu Nutze.

Eine Beschußreihe dauert immer so lange, bis sich eine Sättigung der Oberflächenkonzentration einstellt. Dabei wird die Entwicklung der Verhältnisse der Höhe der Augerlinien  $d_{Ta}/d_0$  bis zum Erreichen eines Gleichgewichtswertes im ständigen Wechsel zwischen Ionenbeschuß und Analyse der jeweiligen Oberflächenzusammensetzung verfolgt. Für die Auswertung der Ergebnisse werden die Verhältnisse  $d_{Ta}/d_0$  dann gegen die Fluenz aufgetragen.

#### 3.4.2 Beschuß mit anschließendem Tiefenprofil

Diese Untersuchungen zeichnen sich dadurch aus, daß nach jedem Heliumionenbeschuß aus verschiedenen Richtungen ( $\gamma = 70^\circ, 50^\circ, 30^\circ$  und  $10^\circ$ ) ein Tiefenprofil mit Argonionen ( $\gamma = 30^\circ$ ) aufgenommen wurde. Jede Untersuchung, also Sättigungsanreicherung mit anschließendem Tiefenprofil, fand an einer anderen Stelle der Probe statt. Für die Durchführung einer solchen Messung benötigten wir jeweils zwei aufeinanderfolgende Tage, weil dadurch genügend Zeit blieb, das Heliumgas soweit wie möglich abzupumpen, so daß es weder den Beschuß mit Argonionen noch die Heliumpartialdruckmessung beim Tiefenprofil beeinflussen konnte.

Die Reemissionsmessungen /67,41/ wurden von der Vorstellung getragen, daß mit dem Abtragen der veränderten Tantaloxidoberfläche durch den Beschuß mit Argonionen die vorher implantierten Heliumionen wieder befreit werden können. Der plötzliche Anstieg des Heliumpartialdrucks beim Hereindreihen der Probe in den Argonstrahl bestätigen diese Annahme.

### 3.4.3 Mehrere Beschüsse an der gleichen Probenstelle

Verschiedene Gründe führten dazu, die selbe Stelle der Probe mit Heliumionen zu beschießen, wobei jeweils ein Versuchsparameter geändert wurde.

#### - Sukzessive Erhöhung des Einschußwinkels

Bei dieser Art der Versuche wurde aus Platzgründen - das Auswechseln der Probe würde sehr viel Zeit in Anspruch nehmen - immer der gleiche Ort der Probe mit steigendem Einfallswinkel von  $\psi = 20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $80^\circ$  bearbeitet. Wie bereits gesagt, ist der Sättigungswert der Konzentration unabhängig vom Ausgangswert. Dasselbe wird auch für die charakteristische Fluenz  $F_0$  angenommen.

#### - Starke Änderung der Beschußrichtung

Hier wollte man das dynamische Verhalten der Oberflächenkonzentration beim Übergang von einem sehr steilen Einfallswinkel ( $\psi=90^\circ$ ) in einen recht flachen ( $\psi=20^\circ$ ) beobachten.

#### - Starke Änderung der Einschußenergie

Die Beobachtungen von Taglauer et al. /48/ sollten noch einmal überprüft werden, wobei besonders auf Über- bzw. Unterschwingen in der Übergangsphase geachtet werden sollte. Beim Beschuß derselben Stelle mit Heliumionen der Energie von zuerst 2 keV, dann 500 eV und schließlich wieder 2 keV konnten die Ergebnisse von Taglauer et al. /48/ teilweise bestätigt werden.

#### 4. ERGEBNISSE

In diesem Abschnitt sollen sowohl die gewonnenen Meßergebnisse als auch die dazugehörigen Auswerteverfahren sowie die Fehlerbetrachtung dargestellt werden.

##### 4.1 Änderung der Oberflächenzusammensetzung mit dem Einfallswinkel

###### 4.1.1 Sättigungsanreicherung

Anhand zweier Beispiele, die in Abb. 4.1 und 4.2 gezeigt werden, kann die Tantal-anreicherung und komplementär dazu die Sauerstoffabreicherung für zwei verschiedene Beschußwinkel,  $\psi = 20^\circ$  und  $\psi = 80^\circ$  diskutiert werden.

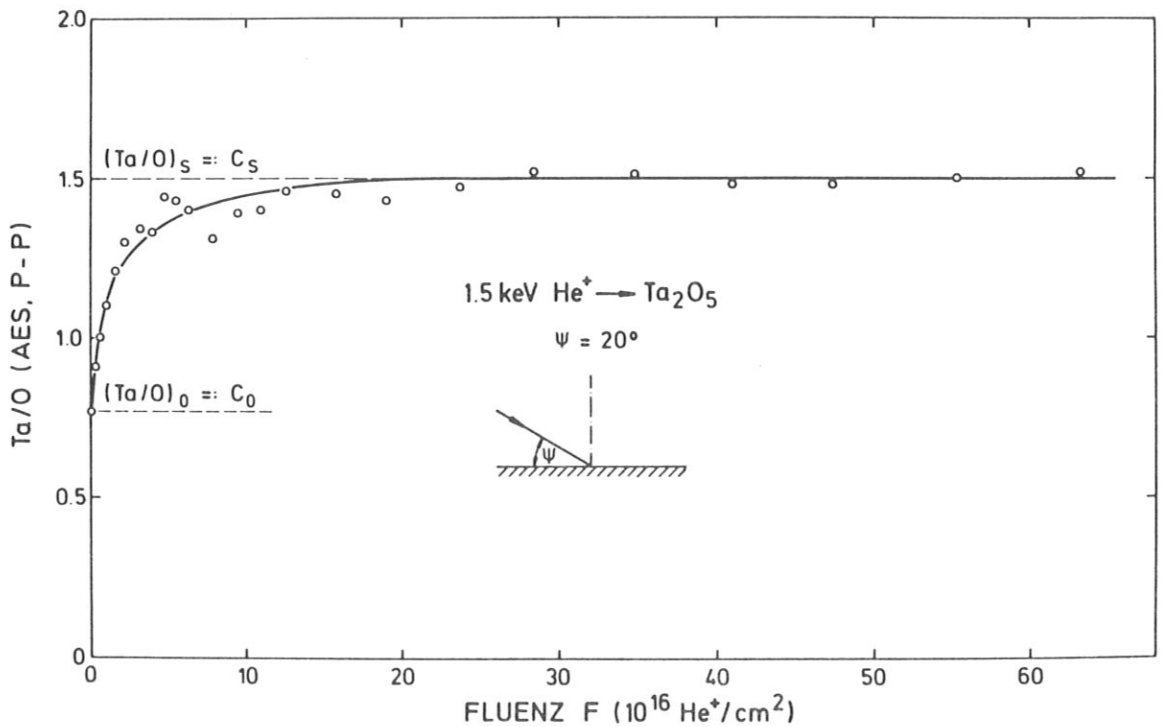


Abb. 4.1: Das Verhältnis der Ta- und O- Auger- Signale als Funktion der Helium-Fluenz zeigt die Anreicherung von Tantal bis zur Sättigung bei einem Helium-Beschußwinkel von  $\psi = 20^\circ$ .

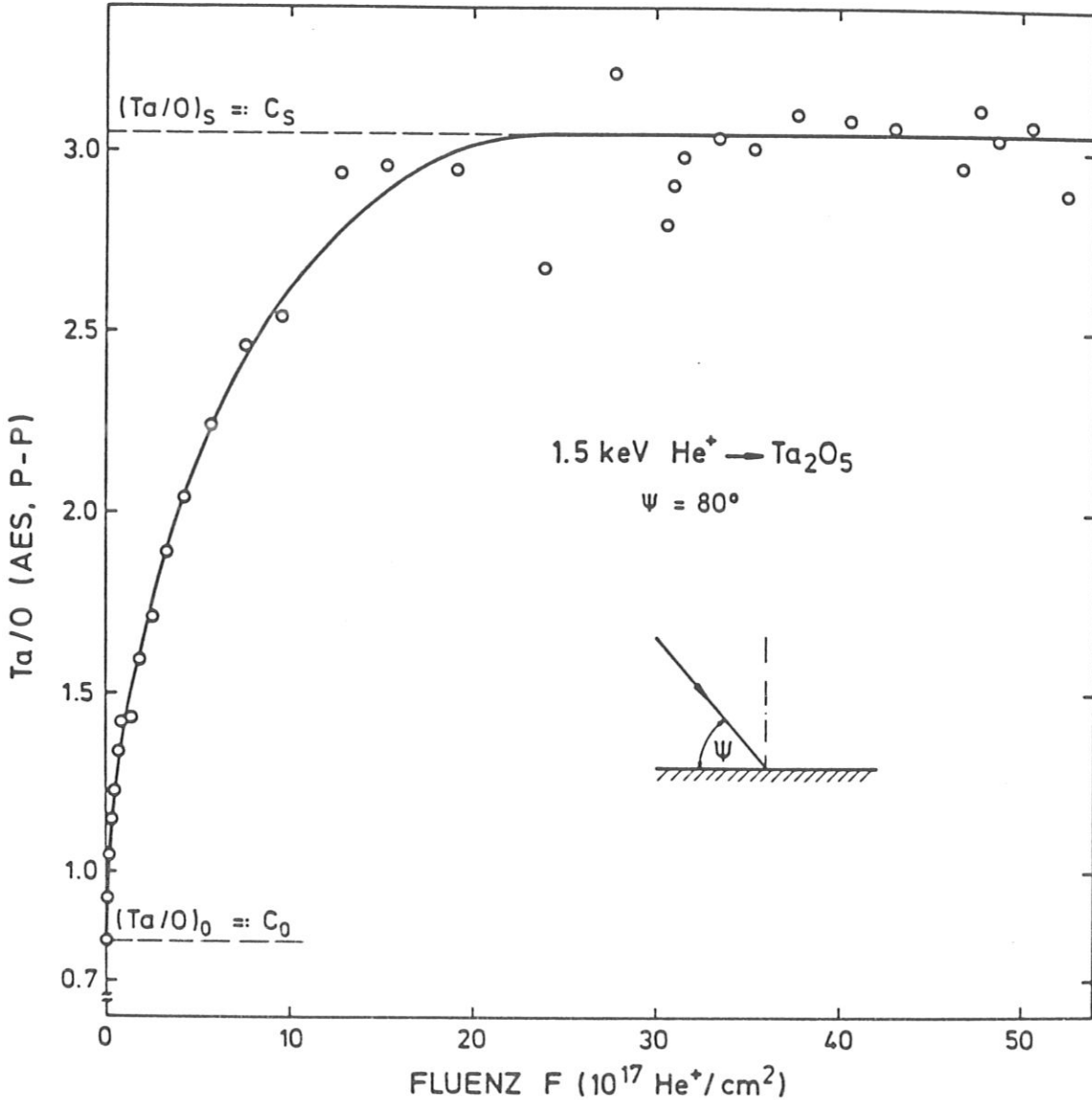


Abb. 4.2: Das Verhältnis der Ta- und O- Auger- Signale als Funktion der Helium-Fluenz zeigt die Anreicherung von Tantal bis zur Sättigung bei einem Beschußwinkel von  $\gamma = 80^\circ$ .

Wie in Abschnitt 3.2.4.2 bereits besprochen wurde, genügt es, für die Beschreibung der Änderung der Oberflächenzusammensetzung die Verhältnisse  $d_{\text{Ta}}/d_0$ , die im weiteren vereinfacht als Ta/O (AES, p-p) bezeichnet werden, als Abzisse aufzutragen. Beginnend vom

unbeschossenen Zustand  $(\text{Ta/O})_0$  (AES, p-p) strebt die Tantal-Sauerstoff-Konzentration mit der Fluenz, das ist die Anzahl der auftreffenden Ionen pro  $\text{cm}^2$ .

$$F = \text{Anzahl der Ionen}/\text{cm}^2$$

im Beschußzentrum, einem bestimmten Sättigungswert  $(\text{Ta/O})_s$  (AES, p-p)  $=: c_s$  zu. Aus der gemessenen Dosis  $D_T$  in Einheiten von ( $\mu\text{As}$ ), der Eintrittsöffnung des Faradaybechers  $A_F$  in Einheiten von ( $\text{cm}^2$ ), dem Verhältnis von Probenstrom  $I_T$  und Strom im Faradaybecher  $I_F$ , beide in Einheiten von (A) und dem Einschubwinkel der Beschußionen wird die Fluenz wie folgt ermittelt:

$$F = \frac{I_F}{I_T} \cdot \frac{\sin \psi}{A_F} \cdot 6.3 \times 10^{12} D_T \left[ \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2} \right]$$

Somit läßt sich das Verhältnis der Oberflächenzusammensetzung als Funktion der Fluenz wie in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 auftragen. Der Anstieg des Tantal-Sauerstoff-Verhältnisses kann durch die exponentielle Gleichung, die z.B. die Aufladung eines Kondensators beschreibt, wiedergegeben werden, wobei

$$\text{Ta/O (AES, p-p)} =: c$$

definiert ist:

$$c(F) - c_0 = (c_s - c_0)(1 - \exp(-F/F_0)) \quad \text{Gl. 4.1}$$

Diese exponentielle Abhängigkeit wurde auch von Liau et al. /68/, Betz et al. /69/ und Taglauer /36/ gefunden.



#### 4.1.2 Oberflächenzusammensetzung in der Sättigung

Wie in Abb.4.3 dargestellt ist, steigt die Anreicherung von Tantal bzw. die Abreicherung von Sauerstoff in der Sättigung  $(Ta/O)_s$  mit zunehmendem Einfallswinkel  $\psi$ , ausgehend von  $\psi = 10^\circ$  bis zum senkrechten Beschuß an. Dabei ändert sich das Ta/O-Verhältnis im Gleichgewichtszustand um den Faktor 3. Bei flachem Einschubwinkel wird also gleichmäßiger, d.h. weniger präferentiell zerstäubt, während bei steilerem Beschußwinkel die Probe immer ungleichmäßiger, also präferentieller abgetragen wird. Das heißt auch, daß die Selektivität der Heliumionen zwischen Tantal und Sauerstoff beim Zerstäubungsprozeß mit steilerem Einfallswinkel wächst.

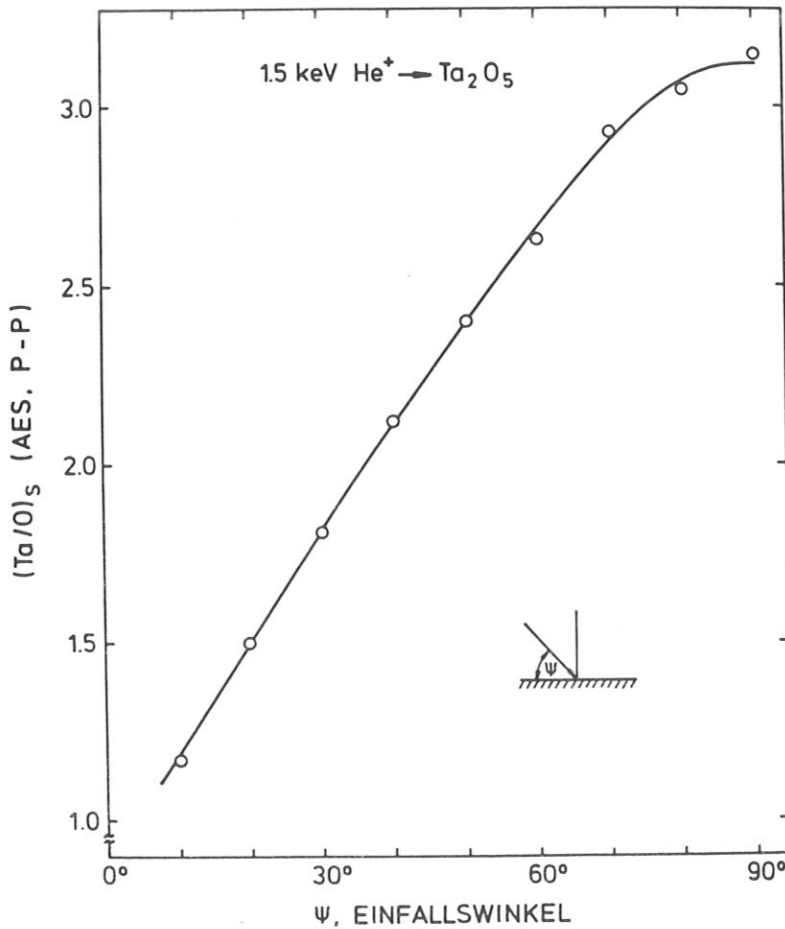


Abb. 4.3: Die Sättigungskonzentration  $(Ta/O)_s$  (AES, p-p) als Funktion des Einfallswinkels  $\psi$ .

#### 4.2. Abhängigkeit der charakteristischen Fluenz und des charakteristischen abgetragenen Materials vom Einfallswinkel

Aus der Gleichung 4.1 stellt sich für die charakteristische Fluenz  $F_0$  folgender Zusammenhang dar:

$$\ln \left[ (c_s - c(F)) / k \right] = -F / F_0 \quad \text{Gl. 4.2}$$

Bei der logarithmischen Auftragung des Faktors  $c_s - c(F) / k$  als Funktion der Fluenz  $F$  ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die charakteristische Fluenz ermittelt werden kann. Die Geraden in Abb. 4.4 zeigen zum einen, daß die Annahme eines exponentiellen Anstiegs gerechtfertigt ist und zum anderen die Abhängigkeit der charakteristischen Fluenz  $F_0$  vom Beschußwinkel  $\psi$ .

Die Normierung der Geradenursprünge auf eins vereinfacht den Vergleich der verschiedenen Steigungen der Geraden. Dazu wurde der Faktor  $k = c_s - c_0$  durch einen Faktor  $K(\psi)$  ersetzt, der die Normierungsbedingung für die jeweilige Gerade erfüllt.

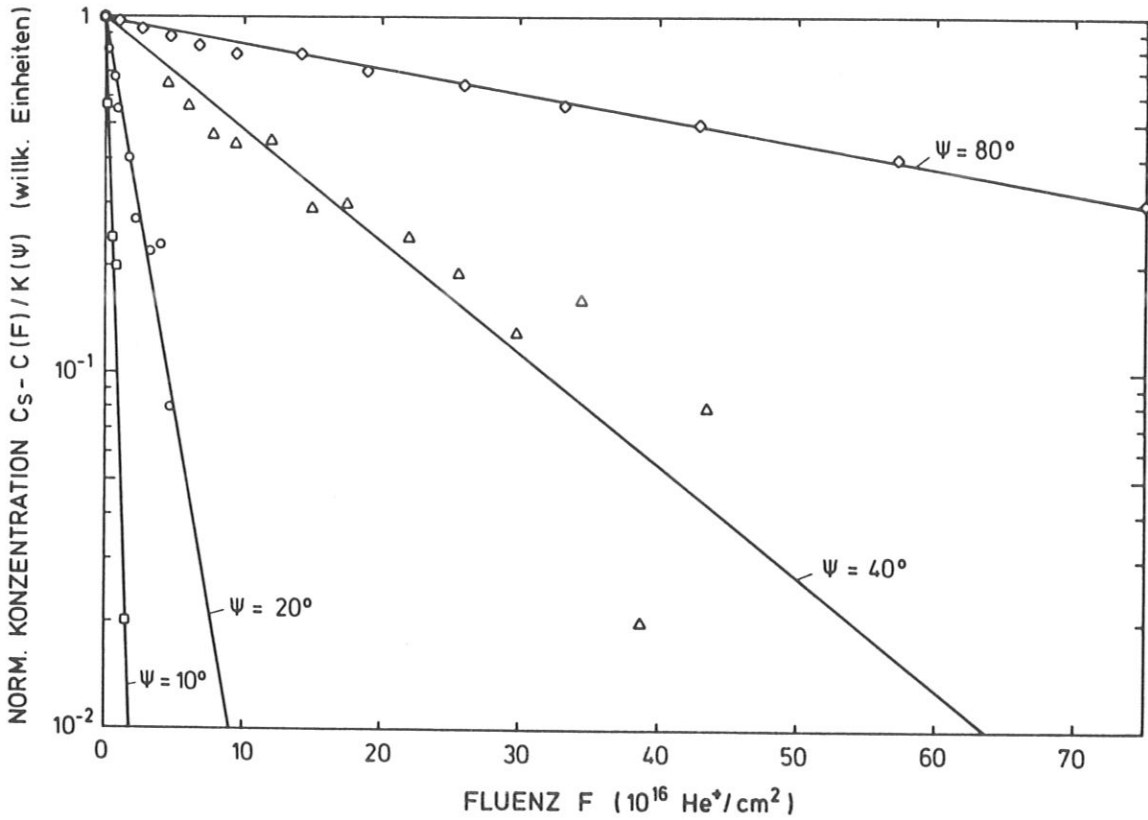


Abb. 4.4: Linearer Zusammenhang nach Gl. 4.2 zwischen der normierten Konzentration  $\ln(c_s - c(F)/K(\psi))$  und der Fluenz  $F$ .

In Abb. 4.5 ist die charakteristische Fluenz  $F_0$ , die man aus den Steigungen der durch Gl. 4.2 bestimmten Geraden erhält, als Funktion des Einfallswinkels aufgetragen. Die charakteristische Fluenz, die ein Maß für die Fluenz ist, die gebraucht wird, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, ändert ihren Wert zwischen den Beschuwinkeln von  $10^0$  und  $80^0$  um einen Faktor 200. Geht man dabei

von der Annahme aus, daß für den Aufbau der entmischten Schicht eine bestimmte Menge an Material abgetragen werden muß, ist es notwendig, die verschiedenen winkelabhängigen Zerstäubungsausbeuten  $Y(\psi)$  in den Vergleich einzubeziehen.

Für die Berechnung der winkelabhängigen Zerstäubungsausbeuten setzen wir voraus, daß sich das System Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ) ähnlich verhält wie Tantalcarbide ( $TaC$ ) und wir die für  $TaC$  gewonnenen Ergebnisse auf  $Ta_2O_5$  übertragen dürfen.

Nach den Messungen von Roth et al. /28/ zeigt sich für die Zerstäubungsausbeuten von  $TaC$  folgender einfacher Zusammenhang

$$Y(\psi) = Y(90^\circ) / \sin \psi \quad \text{Gl. 4.3}$$

Für 1.5 keV Helium ergibt sich bei senkrechtem Beschuß ein Wert von

$$Y(90^\circ) = 6.5 \times 10^{-2} \text{ Probenatome/cm}^2$$

und daraus eine "Molekül"-Zerstäubungsausbeute von

$$Y_{Ta_2O_5}(90^\circ) = 9.3 \times 10^{-3} \text{ Ta}_2\text{O}_5\text{-"Moleküle"/cm}^2$$

Aus Gleichung 4.3 berechnet sich mit der charakteristischen Fluenz  $F_0$  und der winkelabhängigen Zerstäubungsausbeute  $Y(\psi)$  das charakteristische zerstäubte Material  $N_0$  nach folgender Gleichung:

$$N_0 = F_0 Y(\psi) \quad \text{Gl. 4.4}$$

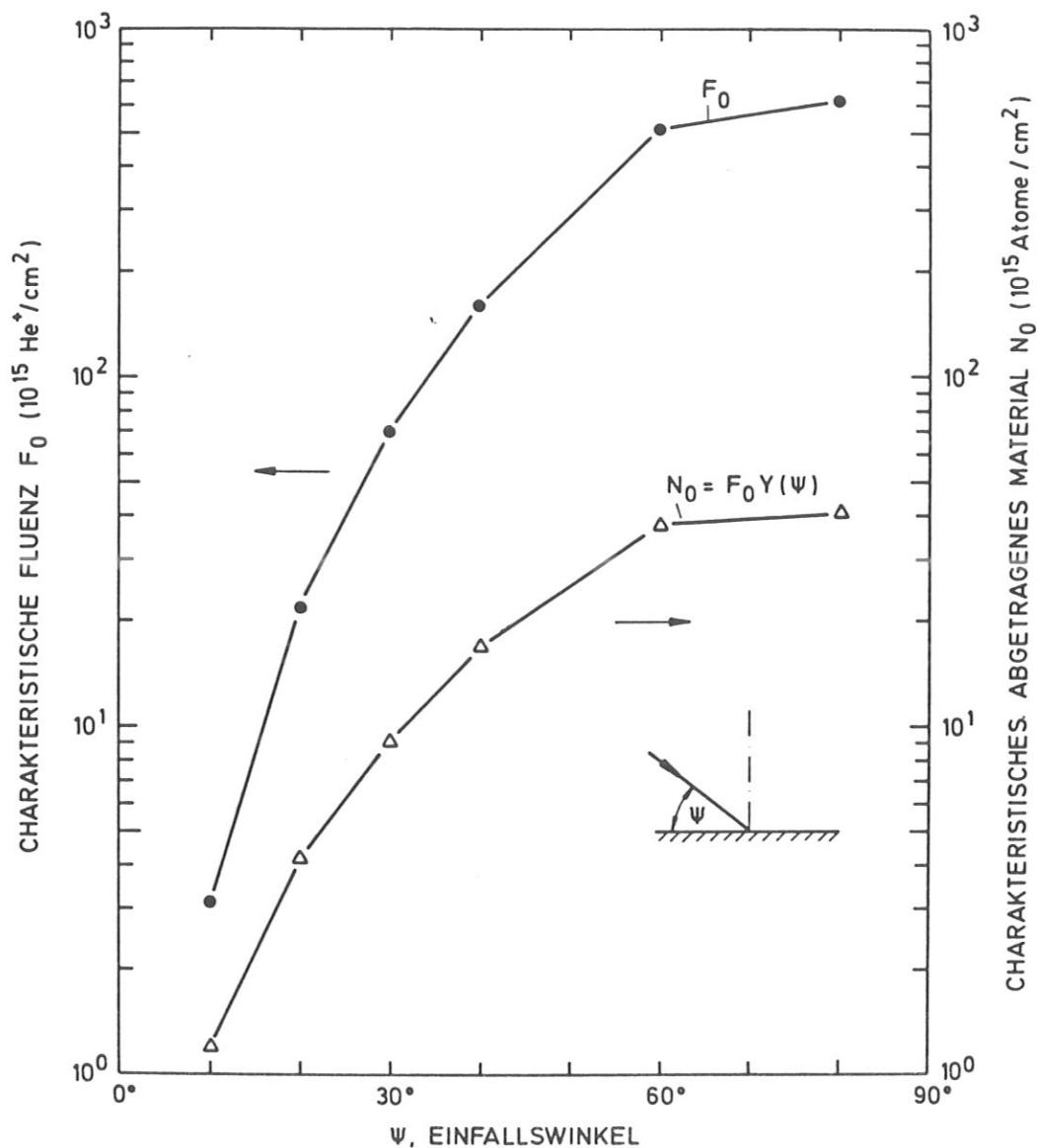


Abb. 4.5: Die charakteristische Fluenz  $F_0$  und das charakteristische abgetragene Material  $N_0$  als Funktion des Einfallswinkels.

Ebenfalls aus Abb. 4.5 sehen wir, daß bei steilem Einschubwinkel ungefähr 40 mal mehr Material  $N_0$  abgetragen werden muß als bei flachem Einschubwinkel, um in die Sättigung zu kommen.

Die Größe  $N_0$  ist im Gegensatz zu  $F_0$  durch Multiplikation mit der winkelabhängigen Zerstäubungsausbeute mit einem weiteren schwer abschätzbaren Fehler behaftet, so daß sie nur zu qualitativen Aussagen herangezogen werden soll.

### 4,3 Verhalten der Oberflächenzusammensetzung

#### 4.3.1 Bei Änderung der Beschußenergie

Die Messungen, die in Abb. 4.6 aufgetragen sind, zeigen bei dem Übergang vom Beschuß mit 2 keV Helium auf 500 eV Helium einen sofortigen Anstieg des Ta/O-Verhältnisses, das nach einem leichten Überschwinger einem Sättigungswert zustrebt. Bei nochmaliger Änderung der Beschußenergien zurück auf 2 keV Helium sinkt das Ta/O-Verhältnis ohne Über- bzw. Unterschwinger auf den Ausgangswert zurück. Ein Beschußwinkel von  $\psi = 60^\circ$  wurde für alle drei Messungen beibehalten.

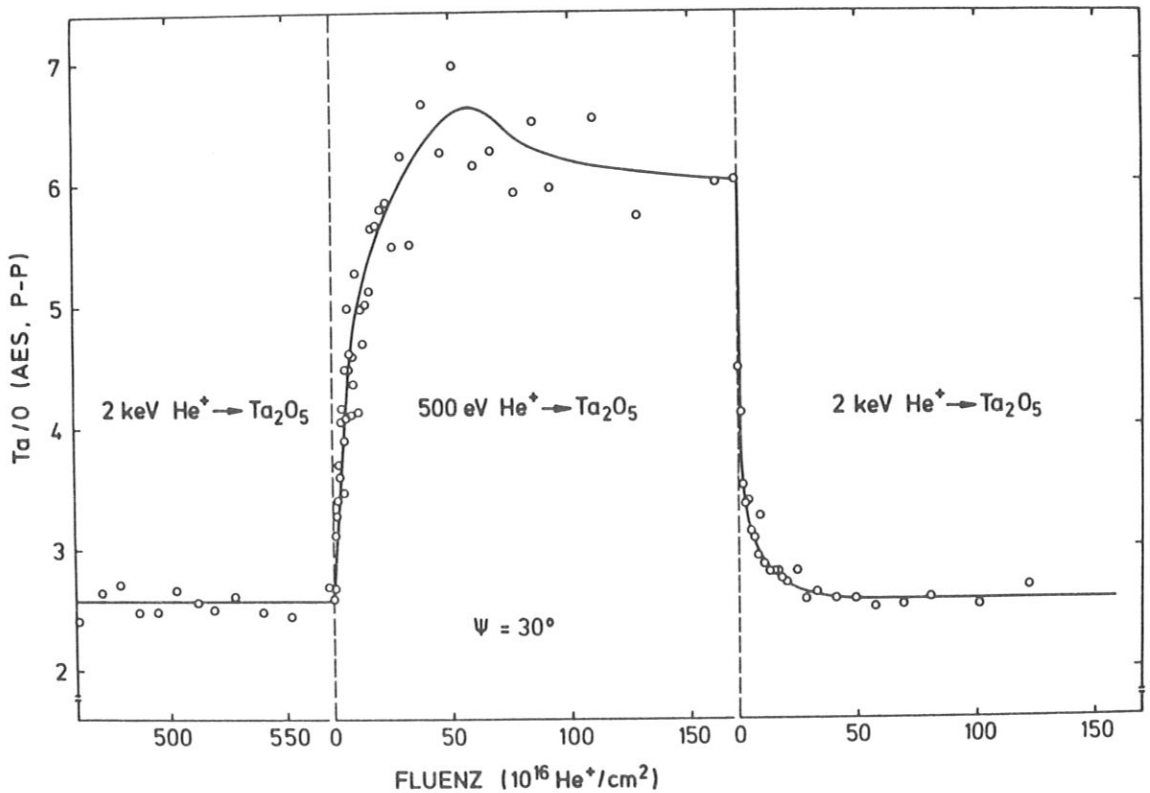


Abb. 4.6: Änderung des Ta/O-Verhältnisses mit der Beschußenergie als Funktion der Fluenz.

4.3.2 Bei Änderung des Einfallswinkels von  $\psi = 20^\circ$  auf  $\psi = 40^\circ$

Bei der Änderung des Einschubwinkels von  $\psi = 20^\circ$  auf  $\psi = 40^\circ$  konnte ein kleiner Unterschwinger, wie er in Abb. 4.7 dargestellt ist, beobachtet werden: Hier sieht man vor dem Anstieg des Verhältnisses Ta/O (AES, p-p) ein leichtes Abfallen.

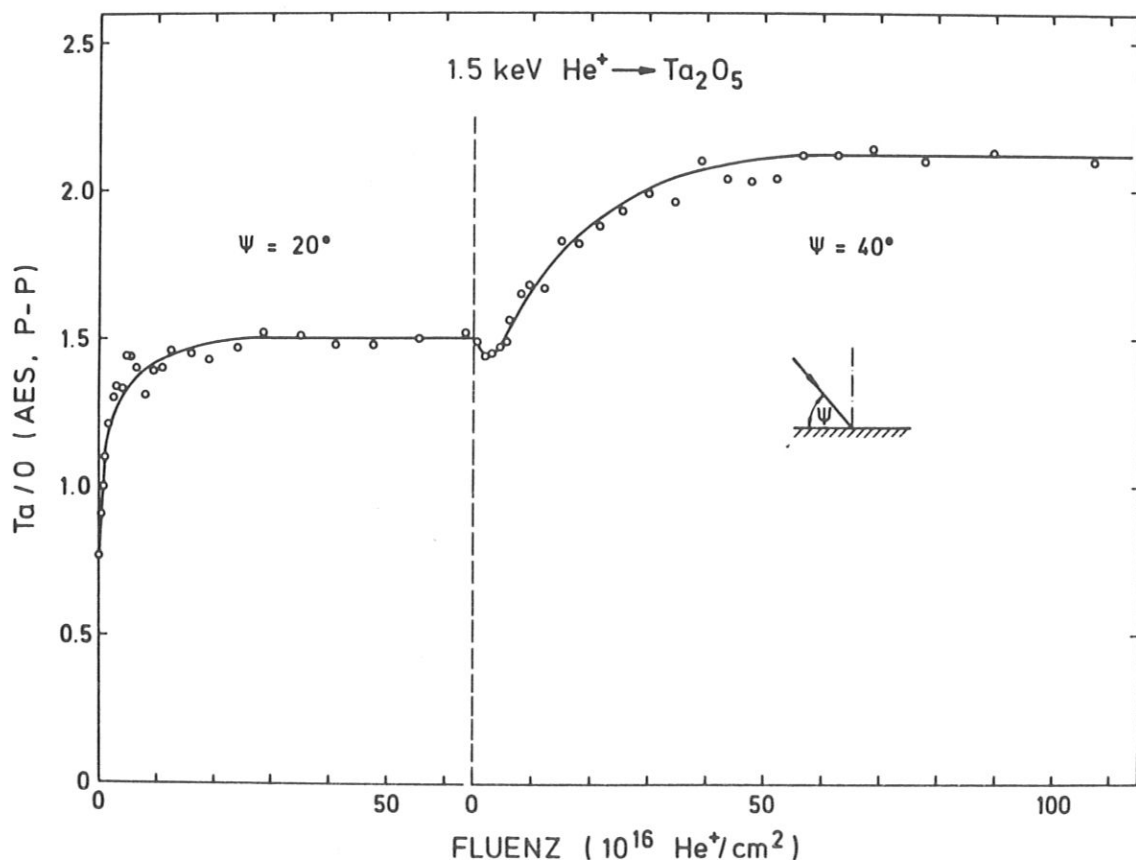


Abb. 4.7: Änderung des Ta/O-Verhältnisses mit dem Wechsel des Einfallswinkels von  $\psi = 20^\circ$  auf  $\psi = 40^\circ$  als Funktion der Fluenz.

### 4.3.3 Änderung des Einfallswinkels von $\psi = 90^\circ$ auf $\psi = 20^\circ$

In diesem Fall wechselte man vom senkrechten Beschuß ( $\psi = 90^\circ$ ) zu einem flachen Einschußwinkel ( $\psi = 20^\circ$ ). Dabei wird zuerst ein Anstieg des Verhältnisses Ta/O (AES, p-p), wie in Abb. 4.8 gezeigt, beobachtet, bevor das Oberflächenkonzentrationsverhältnis Ta/O wie erwartet abfällt. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Bildern ist hier das Verhältnis Ta/O (AES, p-p) als Funktion der abgetragenen Schichtdicke bzw. der Tiefe in Einheiten von Å aufgetragen. Unter der Annahme, daß bei flachem Beschußwinkel die Oberfläche relativ gleichmäßig abgetragen wird, kann die gewonnene Kurve als Tiefenprofil angesehen werden. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Tiefenprofilmessung müßte mit noch oberflächensensitiveren Methoden, wie z.B. ISS, nachgeprüft werden. Damit könnte auch die Frage geklärt werden, ob die stärkste Entmischung wirklich knapp unterhalb der Oberfläche ausgebildet wird, oder ob es sich um einen Überschwinger handelt, der mit Hilfe des Modells von Betz et al. /69/ erklärt werden kann.

Zur Berechnung der abgetragenen Schichtdicke, welche einer bestimmten Tiefe entspricht, nimmt man an, daß eine Monolage Tantaloxid aus  $5 \times 10^{14}$  Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- "Molekülen", die eine Schicht von 4.5 Å Dicke einnehmen, besteht /42/. Für die Tiefe d gilt dann, unter Verwendung der in Abschnitt 4.2 angegebenen "Molekül"-Zerstäubungsausbeuten folgender Zusammenhang:

$$d = FY_{\text{Ta}_2\text{O}_5}(\psi) \frac{4.5}{5 \times 10^{14}} [\text{Å}] \quad \text{Gl. 4.5}$$



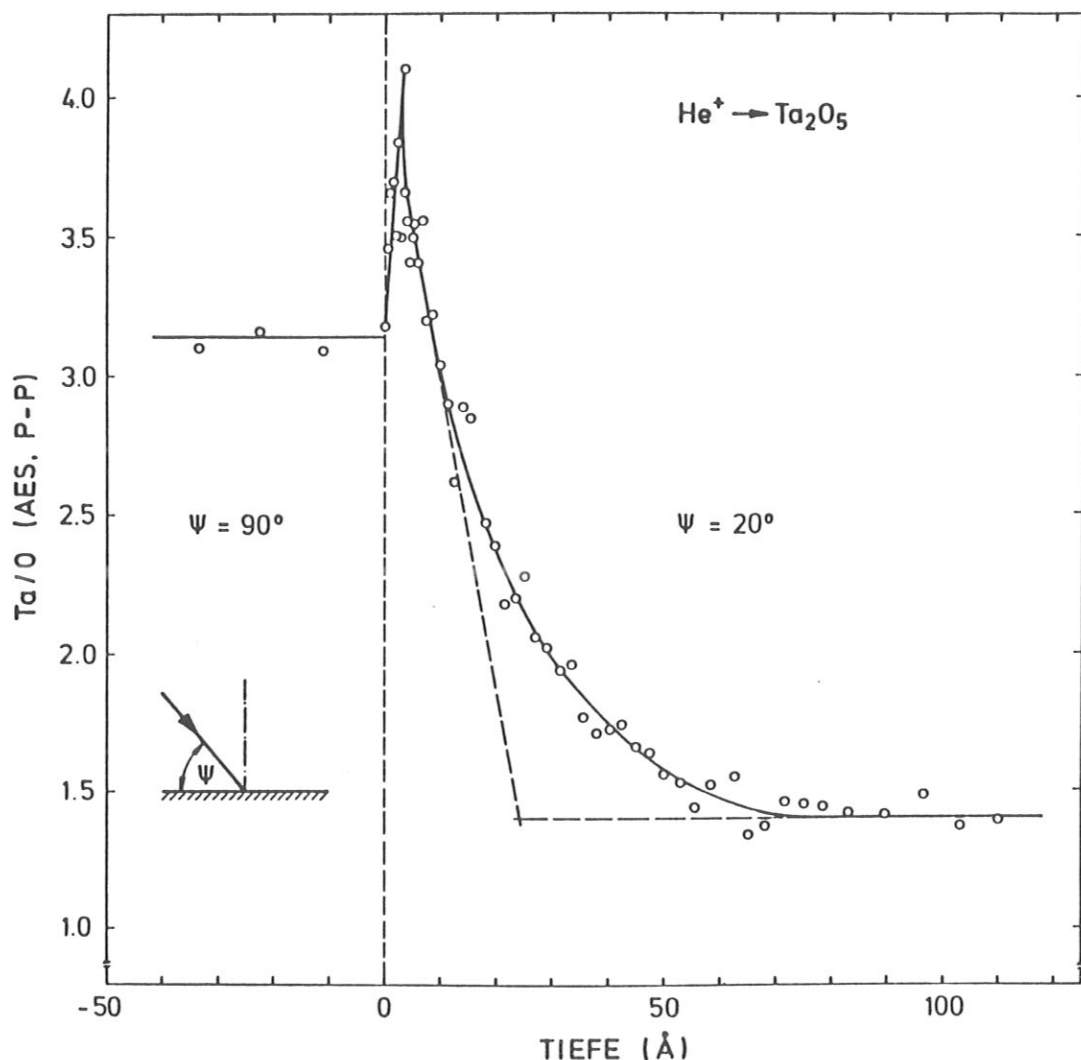


Abb. 4.8: Änderung des Verhältnisses Ta/O (AES, p-p) mit dem Wechsel des Einfallswinkels von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$  als Funktion der Tiefe ( $E_1 = 1,5 \text{ keV He}^+$ ).

#### 4.4 Tiefenprofil der entmischten Schicht

Die Tiefenprofilmessungen wurden nach der von Varga et al. /42/ verwendeten Methode durchgeführt: Die zuvor jeweils unter verschiedenen Einschubwinkeln aufgebaute entmischte Schicht wird mit 1 keV Argonionen unter einem Beschubwinkel von  $\psi = 30^\circ$  gleichmäßig abgetragen. Aus Abb. 4.9, in welcher die Tiefenprofile für die jeweiligen Heliumbeschubwinkel aufgetragen sind, ist ersichtlich, daß

die Tiefe der entmischten Schicht mit steilerem Einfallswinkel wächst, was durch die zunehmende Eindringtiefe der Heliumionen erklärt werden kann.

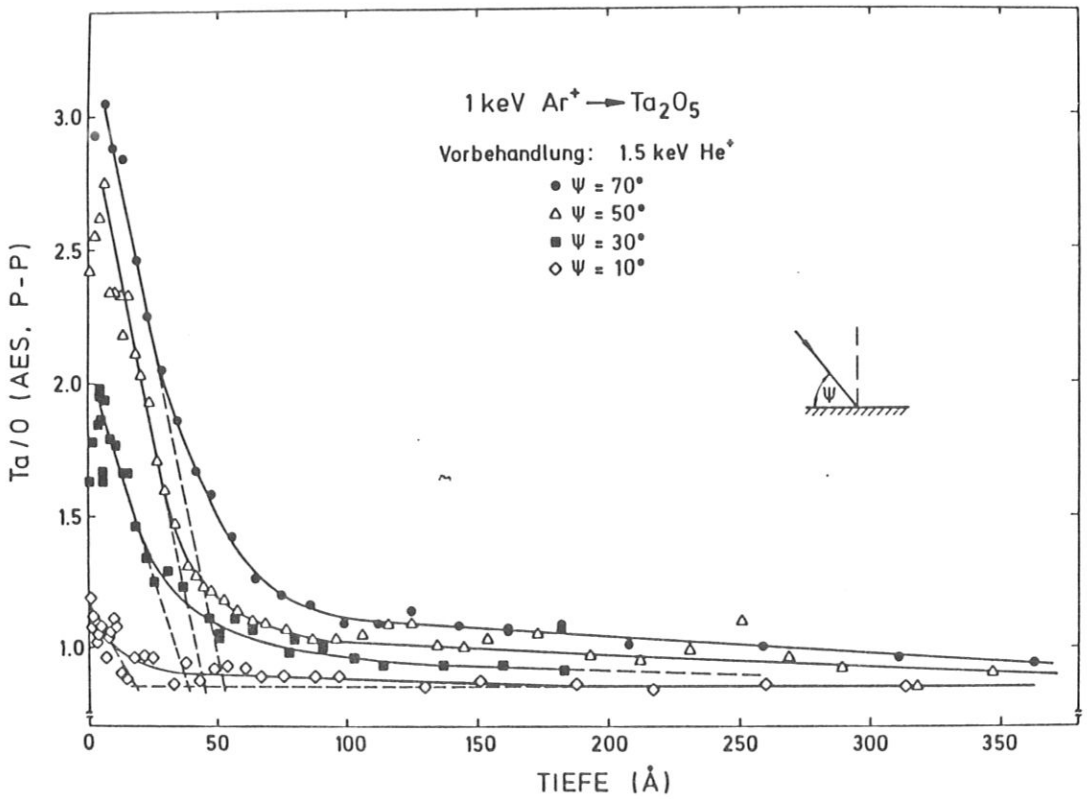


Abb. 4.9: Tiefenprofil der unter verschiedenen Einschubwinkeln mit 1.5 keV He<sup>+</sup> vorbehandelten Probe.

Für die Berechnung der zerstäubten Tiefe aus der Fluenz  $F$  bzw. der Dosis  $D_T$  am Target, wurden die von Varga et al. /42/ verwendeten "Molekül"-Zerstäubungsausbeuten für 1 keV  $Ar^+$  übernommen:

$$Y_{Ta_2O_5}(90^\circ) = 0.25 Ta_2O_5\text{-"Moleküle"}/Ar^+$$

So kann mit Hilfe der Gleichung 4.5 die abgetragene Schicht und damit die Tiefe bestimmt werden.

Bei der Messung ist zu beachten, daß zwischen der Vorbehandlung und der Tiefenanalyse jeweils eine Nacht liegt, in der das Helium so weit als möglich aus dem Rezipienten und dem Gaseinlaß abgepumpt wurde. Der in den Kurven von Abb. 4.9 zu sehende anfängliche Anstieg der Tantalkonzentration kann also auf einem Säuberungseffekt beruhen, der nach der Zerstäubung der vom Restgas über Nacht "verschmutzten" Tantaloxidoberfläche die saubere Oberfläche mit den realen Oberflächenverhältnissen freilegt.

#### 4.5 Reemissionsmessungen

Mit Hilfe der Reemissionsmessungen von Helium sollte die Vermutung erhärtet werden, daß die entmischte Schicht als "damage profile" der eindringenden Heliumionen aufgebaut wird. Dazu wurde der Anstieg des Helium-Partialdruckes beim Hereindreuen der Tantaloxidprobe in den Argon-Ionenstrahl mit dem Massenspektrometer gemessen. Dieser Anstieg des Helium-Partialdruckes unterstützt die Vorstellung, daß die implantierten Heliumatome durch das Abtragen der Schicht mit Argonionen wieder befreit, also reemittiert werden.

Zwischen dem Argonbeschuß und der AES-Oberflächenanalyse blieb genügend Zeit, das Heliumgas mit Hilfe der Turbomolekularpumpe wieder aus dem Rezipienten zu entfernen. Diese Methode ist jedoch für eine absolute Partialdruckmessung zu ungenau. Deshalb ist der Druck auf den Anfangswert des Helium-Partialdruckes  $\Delta p_0$  normiert worden.

Für den besseren Vergleich wurde sowohl der Helium-Partialdruck als Funktion der Tiefe, die in logarithmischen Einheiten aufgetragen ist, als auch das dazugehörige Tiefenprofil, welches durch die Vorbehandlung mit 1.5 keV Helium und einem Einfallswinkel von  $\psi = 70^\circ$  aufgebaut worden ist, in Abb. 4.10 dargestellt.

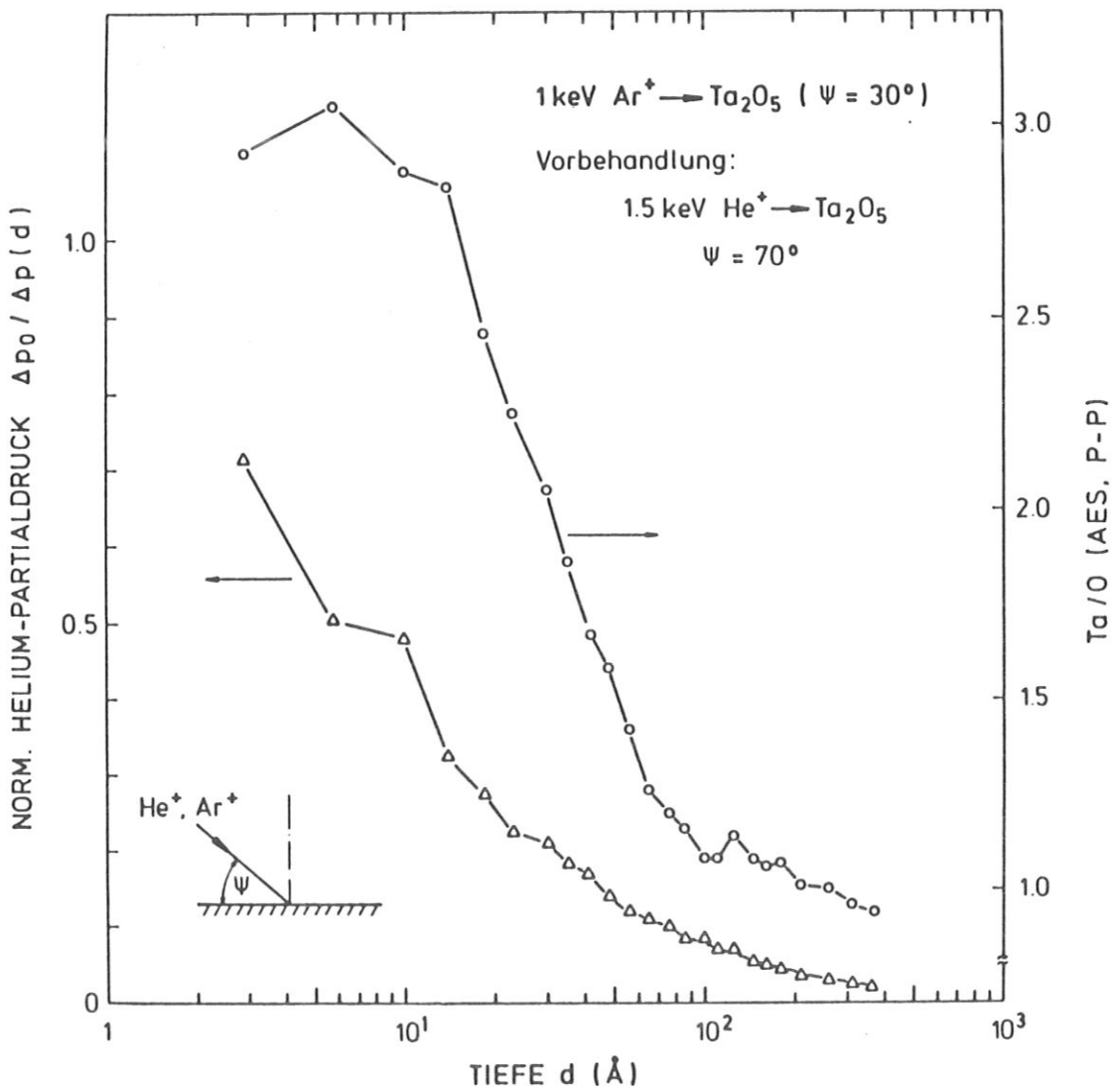


Abb. 4.10: Normierter Helium-Partialdruck mit dazugehörigem Tiefenprofil als Funktion der Tiefe.

Der Helium-Partialdruck fällt ebenso wie das Verhältnis der Oberflächenkonzentration  $Ta/O$  mit zunehmender Tiefe, was die oben angeführte Vermutung qualitativ bestätigt. Ungeklärt bleibt hier jedoch die Frage, ob die Tiefe der entmischten Schicht gleich der Eindringtiefe der Heliumionen ist, da über eine eventuelle Diffusion von Helium zur Oberfläche in diesem Stadium der Untersuchungen nichts ausgesagt werden kann. Die Tatsache, daß der größte Heliumteilchen-Ausstoß zu Beginn des Argonbeschusses zu beobachten ist, unabhängig von den über Nacht an der Oberfläche adsorbierten Teilchen, kann als Hinweis für solche Diffusionsprozesse gewertet werden.

## 5. DISKUSSION

Das Experiment hat gezeigt, daß das Verhältnis der Sättigungskonzentration  $(Ta/O)_s$ , die charakteristische Fluenz  $F_0$  und das charakteristische abgetragene Material  $N_0$ , und die Tiefe der entmischten Schicht mit wachsendem Einfallswinkel relativ zur Oberfläche zunehmen. Außerdem haben wir ein dynamisches Verhalten der Oberflächenzusammensetzung bei der Änderung von wichtigen Parametern beobachtet. Diese experimentellen Befunde sollen im folgenden Kapitel diskutiert und soweit wie möglich theoretisch begründet werden.

### 5.1 Überblick

Obwohl bereits seit längerem bekannt ist, daß die Zerstäubungsausbeuten und damit der Zerstäubungsprozeß selbst unter anderem vom Einfallswinkel bestimmt werden /24, 38, 70/, gibt es bis heute nur wenig entsprechende Messungen /28, 71/ und fast gar keine theoretischen Erklärungen darüber /72/. In bezug auf die präferentielle Zerstäubung konnte von A. Christie et al. /73/ bei Messungen an metallischen Gläsern, sowie von W. Eckstein /74/ durch Computersimulationsrechnungen an Tantalcarbid (TaC) eine Abhängigkeit vom Einschubwinkel festgestellt werden.

Die in dieser Arbeit nachgewiesene Abhängigkeit der präferentiellen Zerstäubung von Tantaloxid vom Einfallswinkel der 1.5 keV Heliumionen ist ein weiterer Hinweis darauf, daß bei dem hier untersuchten System der unterschiedliche Impulsübertrag, also der Masseneffekt, und nicht die unterschiedliche Bindungsenergie an der Oberfläche für den präferentiellen Zerstäubungseffekt verantwortlich zu machen ist. Der Bindungseffekt wurde von einigen Autoren /75, 76, 77/ für andere Systeme gefunden.

Für unsere experimentellen Bedingungen fällt der Zerstäubungsprozeß, wie in Abschnitt 2.1.2. dargestellt, in das Einzelstoßregime, in welchem die Zerstäubung durch den Fluß der Primärteilchen bestimmt wird.

Die bisherigen Messungen /28, 71/ legten die Vermutung nahe, die auch teilweise /71/ bestätigt wurden, daß der Zerstäubungsprozeß und somit auch die präferentielle Zerstäubung durch das Modell des direkten Einzelstoßes erklärt werden können. In diesem Modell geht man davon aus, daß bei schrägem Ioneneinschuß ein beachtlicher Teil der zerstäubten Atome durch Einzelstöße zwischen den einfallenden Ionen und den Oberflächenatomen direkt erzeugt wird.

## 5.2 Zerstäuben durch direkten Einzelstoß

Über den Impuls- und Energieerhaltungssatz berechnet sich der Energieübertrag vom Projektil auf das Oberflächenatom nach Gleichung (2.3), die die Energie  $E_2$  des Probenatoms nach dem Streuprozeß mit

$$E_2 = \gamma E_1 \cos^2 \vartheta_2$$

angibt.

Mit den in Abb. 5.1 definierten Winkeln gilt für den Streuwinkel des Probenatoms  $\vartheta_2$  folgender Zusammenhang:

$$\cos \vartheta_2 = \cos \eta \cos \varphi \cos \psi - \sin \psi \sin \eta \quad \text{Gl. 5.1}$$

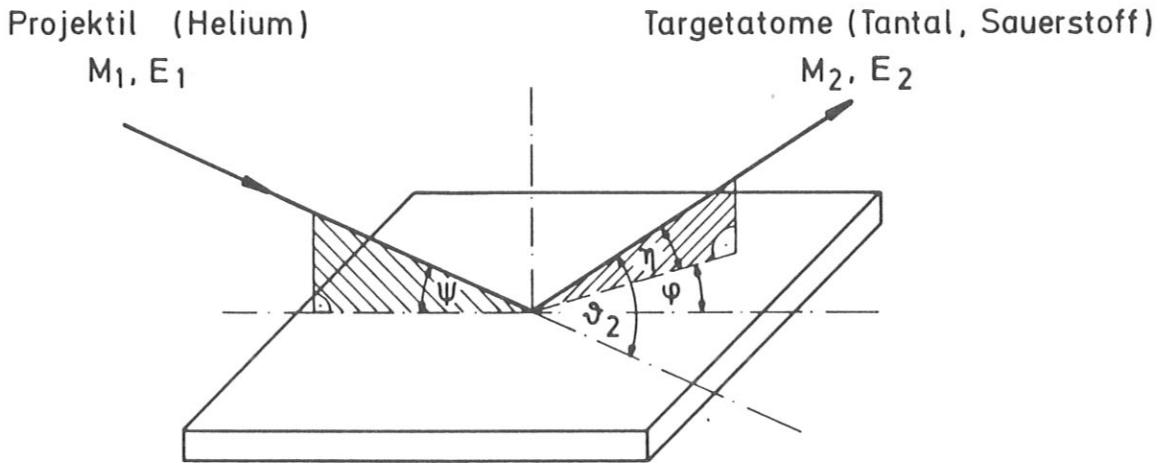


Abb. 5.1: Definition der Winkel beim Stoßprozess

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, muß die Energie des Probenatoms größer als seine Oberflächenbindungsenergie  $E_B$  sein, also  $E_2 > E_B$ , um emittiert werden zu können. Nach P. Sigmund /4/ läßt sich die Bindungsenergie an der Oberfläche entweder als planares Oberflächenpotential oder als sphärisch-symmetrische Potentialbarriere beschreiben. Im folgenden nehmen wir ein planares Oberflächenpotential  $U_B$  an. Zur Überwindung desselben muß der Energiebetrag senkrecht zur Oberfläche  $E_{2,\perp}$  des Probenatoms, der sich aus Abb. 5.1 wie folgt ergibt

$$E_{2,\perp} = E_2 \sin^2 \eta \quad \text{Gl. 5.2}$$

größer als  $U_B$  sein, also  $E_{2,\perp} > U_B$ .

In Abb. 5.2 ist der Streukegel eines gestreuten Oberflächenatoms gezeichnet, der mit der Oberfläche je nach Einfallswinkel aber auch



Ausfallswinkel der Beschußionen geschnitten wird. Anhand der so dargestellten Streugeometrie sehen wir, daß der von den einfallenden Ionen übertragene Energiebetrag senkrecht zur Oberfläche für einen bestimmten Azimutwinkel  $\varphi$  stets kleiner ist, als der von den reflektierten Ionen. Er wird für beide maximal, wenn die Einfalls- bzw. Ausfallsrichtung der Projektile und die Emissionsrichtung der Probenatome in einer Ebene liegen, also der Azimutwinkel  $\varphi = 0$  ist.

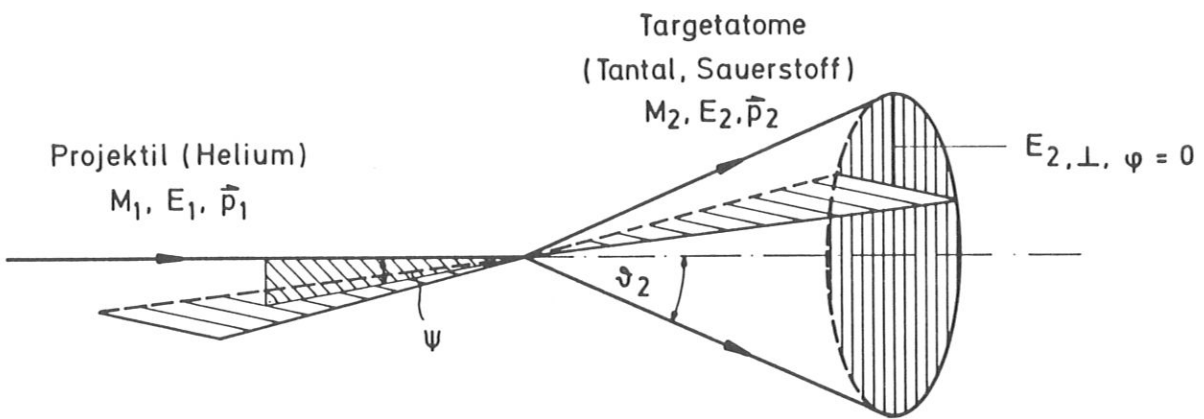


Abb. 5.2: Streukegel eines gestreuten Oberflächenatoms in bezug auf eine Oberfläche.

Nach Einsetzen dieser Bedingung  $\varphi = 0$  in die Gleichungen (5.1) und (5.2) erhalten wir für den Energiebetrag  $E_{2,\perp,\varphi=0}$  folgende Beziehung:

$$E_{2,\perp,\varphi=0} = \delta E_1 \cos^2 \vartheta_2 \sin^2 (\vartheta_2 - \psi) \quad \text{Gl. 5.3}$$

wobei mit

$$\vartheta_2 = \psi + \eta, \quad 0 \leq \vartheta_2 \leq 90^\circ$$

$E_{2,\perp,\varphi=0}$  eine Funktion des Streuwinkels  $\vartheta_2$  mit dem Einfallswinkel als Parameter ist. Für den jeweiligen Einschubwinkel  $\psi$  existiert wiederum ein bestimmter Streuwinkel  $\vartheta_2$ , bei welchem dem Probenatom eine Energie übertragen wird, deren Betrag senkrecht zur Oberfläche maximal ist.

In Abb. 5.3 ist die maximale Energie senkrecht zur Oberfläche  $E_{2,\perp,\max}$ , die mit Hilfe eines Computerprogramms /78/ ermittelt wurde für Tantal und Sauerstoff sowohl als Funktion des Einfallswinkels  $\psi$ , als auch als Funktion des damit festgelegten Streuwinkels  $\vartheta_2$  aufgetragen.

Liegt dieser Energiebetrag  $E_{2,\perp,\max}$  unterhalb des planaren Oberflächenpotentials  $U_B$ , also  $E_{2,\perp,\max} < U_B$ , so findet theoretisch keine Zerstäubung mehr statt.

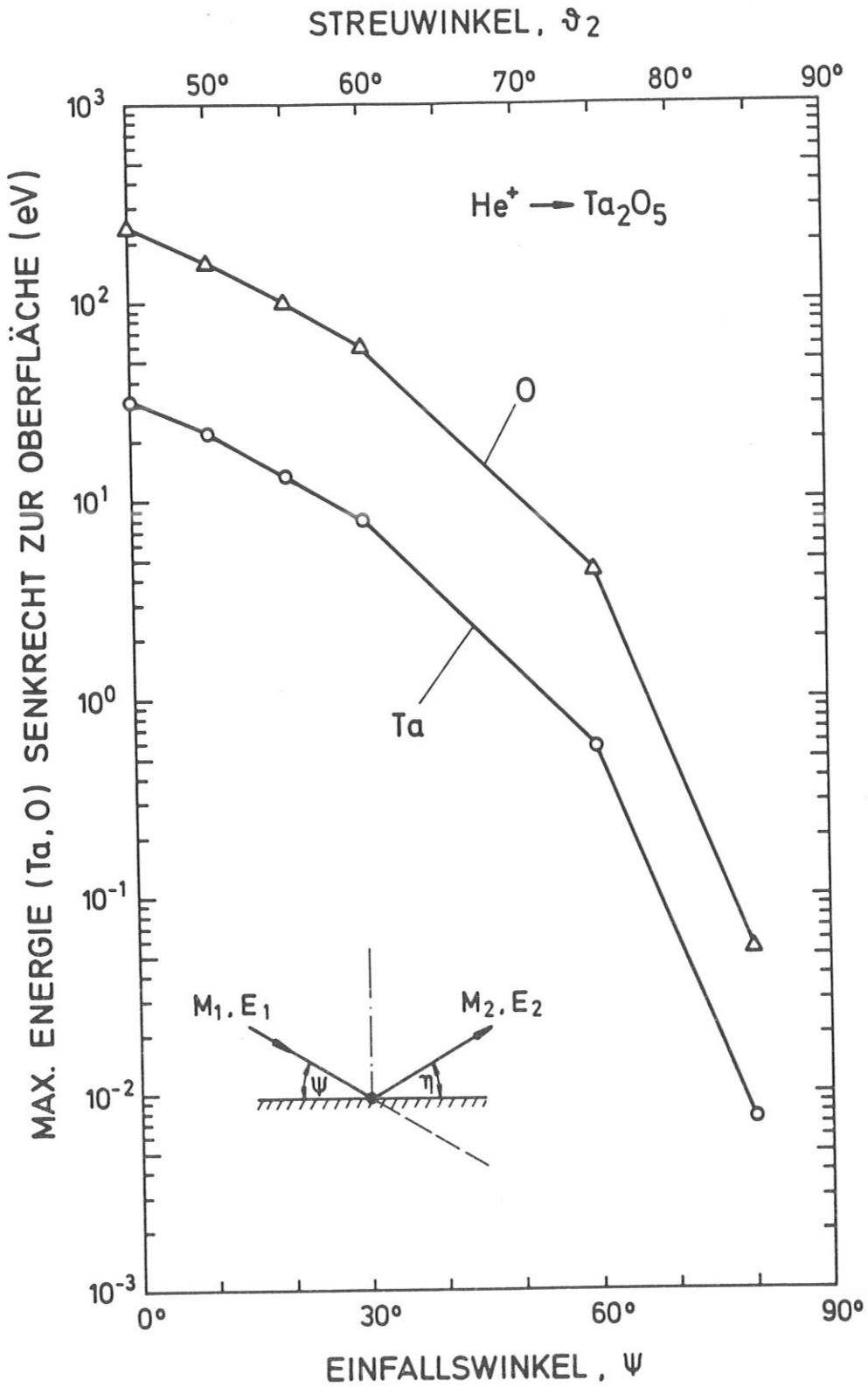


Abb. 5.3: Maximaler Energiebetrag von Tantal und Sauerstoff senkrecht zur Oberfläche, als Funktion des Einschubwinkels  $\psi$  und des damit festgelegten Streuwinkels  $\vartheta_2$ .

Nehmen wir eine realistische Oberflächenbindungsenergie von  $U_B \approx 5$  eV an, so ist nach diesem Modell für Sauerstoff bei steileren Einfallswinkeln  $\psi \geq 60^\circ$  und für Tantal bei  $\psi \geq 35^\circ$  der Energiebetrag,  $E_{2,\perp,\max} < 5$  eV. Damit ist für höhere Einfallswinkel, also  $\psi > 60^\circ$  überhaupt keine Zerstäubung, weder für Tantal noch für Sauerstoff möglich. Für Winkel zwischen  $\psi = 60^\circ$  und  $\psi = 35^\circ$ , also  $35^\circ < \psi < 60^\circ$ , wird ausschließlich Sauerstoff und erst für niedrigere Winkel  $\psi < 35^\circ$  auch Tantal zerstäubt. So geht dieses Modell zwar in die richtige Richtung, nämlich die Abnahme der präferentiellen Zerstäubung mit flacherem Winkel; mit Hilfe des direkten Einzelstoßes alleine läßt sich die kontinuierliche Abnahme des Tantal- zu Sauerstoff-Verhältnisses an der Oberfläche bzw. der Selektivität des Zerstäubungsprozesses jedoch nicht erklären.

### 5.3 Erklärung der Änderung der Oberflächenzusammensetzung und der Zerstäubungsausbeute mit Hilfe der reflektierten Ionen

Hier geht man von der Idee aus, daß die präferentielle Zerstäubung von der Selektivität der Helium-Beschußionen in bezug auf die Oberflächenatome Tantal und Sauerstoff bestimmt ist. Je höher das Energieangebot der Heliumionen, desto geringer ist die Selektivität zwischen Tantal und Sauerstoff, da dann die Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Oberflächenpotentialschwelle in einem Stoß, also die Entkommwahrscheinlichkeit, für beide Elemente unabhängig vom unterschiedlichen Energietransferfaktor  $\delta$  gegen eins geht. Daraus folgt, daß die Oberfläche immer gleichmäßiger, also weniger präferentiell, abgetragen wird.

Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Energie der reflektierten Heliumionen mit wachsendem Einfallswinkel abnimmt. Dieses Verhalten führte zu der Annahme, daß der Zerstäubungsprozeß vom reflektierten Teil der leichten Primärionen bestimmt wird.

Mit wachsendem Beschußwinkel fällt die Reflexionswahrscheinlichkeit, da die Richtung der Beschußteilchen immer stärker geändert werden muß (bei senkrechtem Beschuß um mindestens  $90^\circ$ ). Dies führt zu einem

Anstieg der Weglänge  $x(N_R)$  innerhalb der Probe. Unter der Annahme eines bestimmten Energieverlustes pro Wegeinheit verliert das Ion umso mehr Energie, je länger der Weg in der Probe ist:

$$\Delta E = \int_0^{x(N_R)} \left( \frac{dE}{dx} \right) dx$$

Das Energieangebot bei der "Rückkehr" an die Oberfläche, wo die reflektierten Ionen die Oberflächenatome zerstäuben, wird mit wachsendem Einfallswinkel immer geringer, was zu einer erhöhten Selektivität zwischen Tantal und Sauerstoff führt.

Computersimulationsrechnungen ergaben eine qualitative Übereinstimmung mit der oben angeführten Überlegung. So wurde von Oen et al. /79/ beim Beschuß von Kupfer mit 1 keV Helium eine starke Zunahme des Reflexionskoeffizienten von  $R_E = 0.15$  bei senkrechtem Beschuß auf  $R_E = 0.99$  bei  $\psi = 5^\circ$  berechnet. Der Energiereflexionskoeffizient ist definiert als Gesamtenergie der reflektierten Teilchen dividiert durch die Gesamtenergie der einfallenden Teilchen

$$R_E = \frac{\sum_{R=1}^{N_R} E_R}{N_1 E_1} \quad ; \quad N_1 = N_R + N_A$$

mit  $N_A$  als die Anzahl der absorbierten Teilchen,  $N_R$  als die Anzahl der reflektierten Teilchen und  $E_R$  die Energie der reflektierten Teilchen.

Die Berechnungen zur Energieverteilung der reflektierten Ionen beim Beschuß von Nickel mit 300 eV Deuterium von Eckstein et al. /80/ zeigen bei flachem Einschubwinkel sowohl eine Zunahme der Anzahl der reflektierten Teilchen, als auch eine Verschiebung der Energie zu höheren Werten. Die Energieverteilung ist für vier verschiedene Winkel in Abb. 5.4 dargestellt.

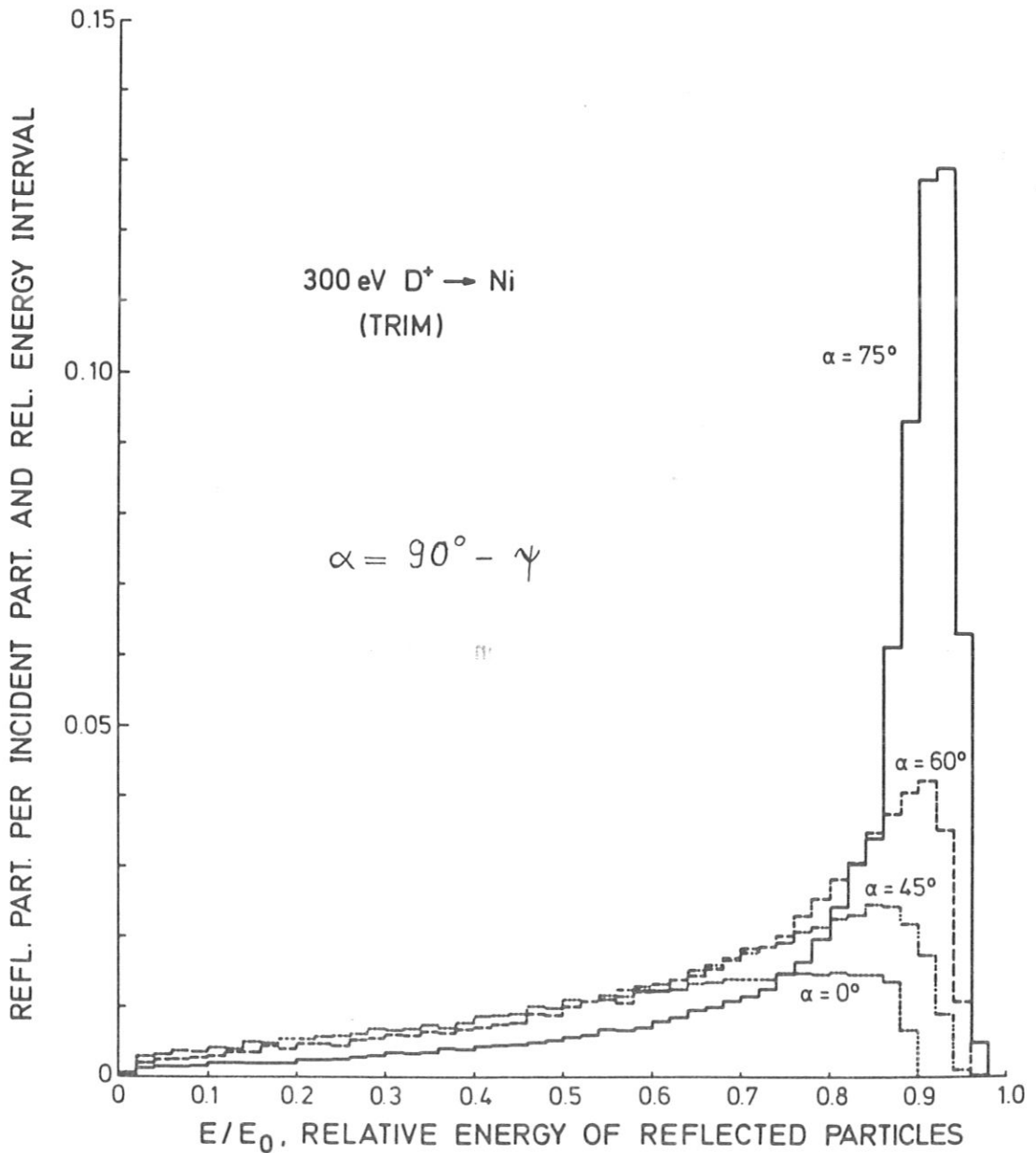


Abb. 5.4: Energieverteilung von Deuterium, das von Nickel bei einer Energie  $E_1 = 300$  eV und vier verschiedenen Einfallswinkeln reflektiert wurde (Computersimulationsrechnungen mit dem TRIM-Programm) /80/

Zur genaueren quantitativen Analyse der Meßergebnisse fehlen jedoch in der Literatur die Rechnungen zu dem von mir untersuchten System. So läßt sich die Änderung der Oberflächenzusammensetzung und der Zerstäubungsausbeute mit Hilfe dieses "Reflexionsmodells" nur qualitativ erklären.

#### 5.4 Diskussion über die charakteristische Fluenz und das charakteristische abgetragene Material

Frühere Messungen /36/ haben gezeigt, daß beim Beschuß von Tantaloxid mit Argonionen unterschiedlicher Energien immer dieselbe Menge an Material abgetragen werden muß, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Im Hinblick darauf ist die Abhängigkeit der charakteristischen Fluenz, aber mehr noch die Abhängigkeit des charakteristischen abgetragenen Materials vom Winkel ein äußerst überraschendes Ergebnis. Immerhin erhöht sich das charakteristische abgetragene Material - in dieser Größe ist die Zunahme der Zerstäubungsausbeute mit flacherem Einschußwinkel bereits berücksichtigt - von  $N_0$  ( $\psi = 10^\circ$ ) auf  $N_0$  ( $\psi = 80^\circ$ ) um einen Faktor 40. Lassen wir in unsere Überlegungen die Annahme von Betz et al. /40/ einfließen, die besagt, daß zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration eine Schicht abgetragen werden muß, deren Dicke der Eindringtiefe der Beschußionen entspricht.

Für die Eindringtiefe  $d$  der Beschußionen gilt folgende grobe Abschätzung als Funktion des Einschußwinkels:

$$d(\psi) = d(90^\circ) \sin \psi$$

Daraus ergibt sich eine ungefähr fünffach dickere Schicht für den fast senkrechten Beschuß  $\psi = 80^\circ$  als für flachen Einschußwinkel  $\psi = 10^\circ$ , die bis zur Sättigung abgetragen werden muß.

Die Berechnung jedoch  
Beschleunigung  
zeigt  
re

teren Reduzierung des Multiplikators auf den  
sich die interessante Frage, welcher  
diese winkelabhängige charakteristische  
Werte sind. Diese Frage kann auf Grund der  
vorliegenden Daten bis jetzt nicht beantwortet  
werden. Überführnder klärender Untersuchungen.

#### Die Dicke der entmischten Schicht im Bereich der Eindringtiefe der Beschußteilchen

Wie bereits gesagt, hängt die Dicke der entmischten Schicht von der  
Eindringtiefe der Beschußionen ab, wie dies sowohl von  
Varga et al. /42/ als auch durch die Reemissionsmessungen gefunden  
wurde. Vom physikalischen Verständnis heraus ist es einsehbar, daß  
die Eindringtiefe und damit die Dicke der entmischten Schicht mit  
steilerem Einfallswinkel zunimmt und für senkrechten Beschuß einen  
Maximalwert erreicht. Dies ist wiederum von Computersimulations-  
rechnungen bestätigt worden /81/. Die durchgeführten Messungen sind  
in diesem Rahmen qualitativ zu verstehen. Auf eine quantitative  
Abschätzung der Dicke der entmischten Schicht muß wegen der  
Schwierigkeit der Definition einer Dicke auf Grund des exponentiellen  
Auslaufens des Tiefenprofils verzichtet werden.

#### 5.6 Dynamische Änderung der Oberflächenzusammensetzung

Die dynamische Änderung der Oberflächenzusammensetzung ist bereits  
von G. Betz et al. /69/ an Silber-Paladium-, Kupfer-Platin- und  
Silber-Gold-Legierungen beobachtet worden. Die Über- bzw.  
Unterschwinger erklärt er durch die Überlagerung des Tiefenprofils  
der durch die jeweilige Vorbehandlung entstandenen entmischten  
Schicht mit der in Gleichung (4.1) wiedergegebenen exponentiellen  
Anreicherung bei der ein bestimmter Parameter, wie die Energie oder  
der Einschußwinkel, geändert worden ist.



Als Beispiel und Illustration dient folgende Abbildung, in welcher das dynamische Verhalten des Oberflächenkonzentrationsverhältnisses, also der Überschwinger, bei der Änderung des Winkels von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$  schematisch erklärt wird.

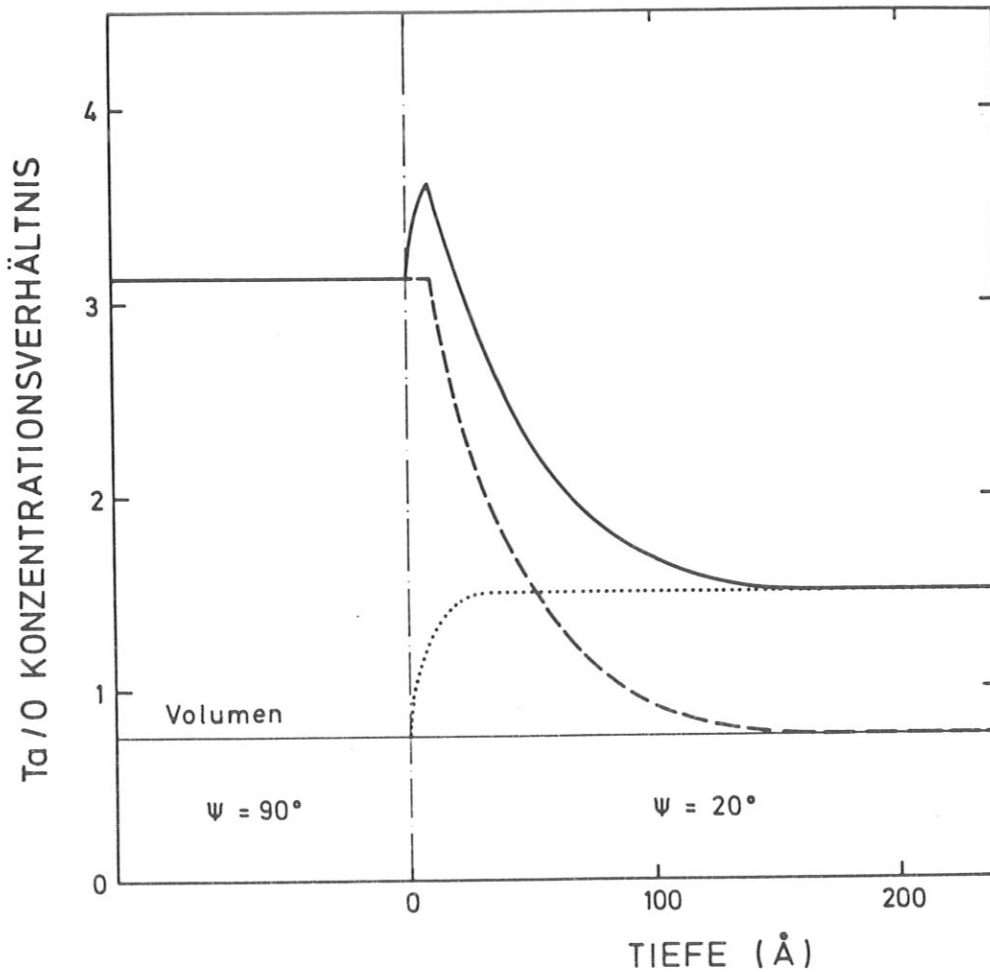


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Verhaltens des Konzentrationsverhältnisses  $Ta/O$  an der Oberfläche (durchgezogene Linie) bei Änderung des Winkels von  $\psi = 90^\circ$  auf  $\psi = 20^\circ$

Die punktierte Linie in Abb. 5.5 zeigt die schematische Anreicherung des Verhältnisses  $Ta/O$  als Funktion der abgetragenen Schichtdicke, also Tiefe, die aus der Fluenz (Abb. 4.1) nach der Gleichung (4.5) errechnet wurde. Die gestrichelte Linie stellt schematisch das Tiefenprofil der bei einem Einfallswinkel von  $\psi = 90^\circ$  entmischten Schicht. Als Vorlage für dieses Profil diente das Tiefenprofil für  $\psi = 70^\circ$  (Abb. 4.9), um wenigstens eine annähernd quantitativ richtige Aussage zu erhalten.

Die Überlagerung der beiden Kurven ergibt nur dann einen ausgeprägten, relativ spitzen Überschwinger, wenn angenommen wird, daß die maximale Anreicherung eine bestimmte Strecke ins Material hineinreicht. Dabei bietet sich die Tiefe von  $10 \text{ \AA}$  als realistische Größe an, die auch mit dem verwendeten Tiefenprofil zu vereinbaren ist.

Wegen des fehlenden Tiefenprofils für senkrechten Beschuß kann diese schematische Darstellung nicht quantitativ überprüft werden. Damit bleibt auch die Frage unbeantwortet, ob der Überschwinger nicht zusätzlich durch eine erhöhte Anreicherung knapp unterhalb der Oberfläche verstärkt wird. Diese bereits in Abschnitt 4.3.3 geäußerte Vermutung ließe sich zudem mit Hilfe von späteren ISS-Messungen, zur Analyse der allerobersten Schicht, bestätigen oder widerlegen.

In dieses oben dargestellte Schema fügt sich auch das dynamische Verhalten bei der Änderung der Beschußenergie (Abschnitt 4.3.1) wie des Einfallswinkels von  $\psi = 20^\circ$  auf  $\psi = 40^\circ$  (Abschnitt 4.3.2) ein. Bei der Änderung der Heliumenergie von 500 eV auf 2 keV zeigt sich kein Überschwinger, weil sich hier ein relativ schmales Tiefenprofil mit hoher Tantalkonzentration einer Sättigungskurve mit niedriger Tantal-anreicherung derart überlagert, daß es zu keinem Über- bzw. Unterschwinger kommt.

## 5.7 Ausblick

Zur Erklärung und Absicherung des "Reflexionsmodells" bedarf es einer quantitativen Unterstützung durch Computersimulationsrechnungen, da die winkelabhängige präferentielle Zerstäubung, wie es sich gezeigt hat, nicht alleine durch das einfache physikalische Modell des direkten Einzelstoßes beschreibbar ist. Mit weiteren winkelabhängigen Messungen in einem niedrigerem Energiebereich, z.B. bei 500 eV, in dem die präferentielle Zerstäubung noch mehr betont ist, könnte das "Reflexionsmodell" genauer überprüft werden.

In bezug auf die Tiefenprofile hätten diese Messungen den Vorteil eines ausgeprägten Unterschieds zwischen der Helium-Sättigungskonzentration und der Argon-Sättigungskonzentration. Damit bietet sich die Möglichkeit an, unter Zuhilfenahme der Rückstreuспекtrometrie (ISS) als Mittel zur Untersuchung der aller obersten Schicht, die Tiefe der entmischten Schicht quantitativ zu beschreiben. Der Vergleich der AES-Messungen mit späteren ISS-Messungen trägt vielleicht auch zur Klärung der Frage bei, wo die stärkste Entmischung der Oberfläche bei Ionenbeschuß stattfindet, direkt an der Oberfläche oder knapp darunter.

Die

Untersuchung der Prozesse, welche die präferentielle Zerstäubung bestimmen, wurde die Änderung der Oberflächenzusammensetzung als Funktion des Einschubwinkels untersucht. Die Messungen führten an einer Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ )-Probe durch, die mit 1.5 keV Heliumionen beschossen und deren Oberfläche mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie analysiert wurde. Dafür wurde eine neue geeignete Versuchsanordnung, namens "ALI" aufgebaut.

Zur Charakterisierung der präferentiellen Zerstäubung dient der Sättigungswert der Oberflächenzusammensetzung, die charakteristische Fluenz, die benötigt wird, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen (bzw. die entsprechende Menge des abgetragenen Materials), sowie die Tiefe der entmischten Schicht.

Die Messungen (Kap. 4) ergaben eine starke Zunahme des Effekts der präferentiellen Zerstäubung mit wachsendem Einfallswinkel: Beim Wechsel des Winkels von  $10^\circ$  auf  $90^\circ$  (bzw.  $80^\circ$  und  $70^\circ$ ) in bezug auf die Oberfläche erhöhten sich

- der Sättigungswert der Oberflächenkonzentration  $(Ta/O)_s$  (AES, p-p) um einen Faktor 3;
- die charakteristische Fluenz  $F_0$  um einen Faktor 200;
- das charakteristische abgetragene Material  $N_0$  um einen Faktor 40;
- die Tiefe der entmischten Schicht um einen Faktor 3.

Diese Ergebnisse können unter der Annahme, daß der präferentielle Zerstäubungsprozeß durch die reflektierten Heliumatome bestimmt wird, erklärt werden, da die Energie und die Anzahl der reflektierten Teilchen mit wachsendem Einfallswinkel abnehmen.

Diese Annahme führt einerseits zu einer Erhöhung der Selektivität zwischen Tantal und Sauerstoff, die sich wiederum in einer Anreicherung von Tantal und einer Abreicherung von Sauerstoff an der Oberfläche äußert und andererseits zu einer Erniedrigung der Zerstäubungsausbeuten. Die starke Zunahme der Größe der charakteristischen Fluenz bzw. der Größe des abgetragenen Materials kann nicht allein durch die Änderung der Zerstäubungsausbeuten und Eindringtiefen erklärt werden.

Die Reemissionsmessungen unterstützen die Vermutung, daß die entmischte Schicht als "damage profile" der eindringenden Beschußionen zu werten ist.

Weiter ließ sich die dynamische Änderung der Zusammensetzung der Oberfläche mit der Vorstellung vereinbaren, daß die Über- bzw. Unterschwinger als Überlagerung einer Anreicherungskurve mit einem Tiefenprofil entstehen.

## 7. LITERATUR

- /1/ W.R. Grove, Philos. Mag. 5 (1853) 203.
- /2/ J.P. Gassiot, Philos. Trans. Roy. Soc. London 148 (1858) 1,  
Proc. R. Soc. London, 9 (1858) 146.
- /3/ J. Plücker, Ann. Phys. Leipzig, 103 (1858) 88.
- /4/ P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383.
- /5/ V. Kohlschütter, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 4 (1902) 228 & 237.  
Jahrb. Radioakt. Elektron. 9 (1912) 335.
- /6/ J. Stark, G. Wendt, Ann. Phys. 38 (1912) 921 & 941.
- /7/ F. Brossa, J. Bohdansky, J. Roth, A.P. Martinelli, J. Nucl.  
Mat. 93 & 94 (1980) 474.
- /8/ J. Bohdansky, H.L. Bay, W. Ottenberg, J. Nucl. Mat. 76 & 77  
(1978) 163.
- /9/ J. Bohdansky, J. Roth, F. Brossa, J. Nucl. Mat. 85 & 86  
(1979) 1145.
- /10/ B.M.U. Scherzer in: Induced Defects in Insulators,  
Herausg. P. Mazzoldi, Les Editions de Physique, Les Ulis  
(1984).
- /11/ J. Roth, Phys. of Plasma Wall Interact. in Contr. Fusion,  
NATO Advanced Institute, Val-Morin, Canada, Aug. 1984.
- /12/ P. Varga, E. Taglauer, J. of Nucl. Mat. 111 & 112 (1982) 726.
- /13/ Proc. Vith Int. Conf. Plasma Surf. Interact., Nagoya,  
Japan, 1984, J. Nucl. Mat. 128 & 129 (1984).
- /14/ G. Carter, B. Navinsek, J.L. Whitton, in Sputtering by  
Particle Bombardment II, Herausg. R. Behrisch, Springer  
Verlag, Berlin, 1983, p. 231,  
B.M.U. Scherzer in Sputtering by Particle Bombardment II,  
Herausg. R. Behrisch, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 271.
- /15/ R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment I, Topics in  
Appl. Phys., 47, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- /16/ R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment II,  
Topics in Appl. Phys. 52, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- /17/ E. Taglauer, W. Heiland, J. Nucl. Mat. 76 & 77 (1978) 328.
- /18/ R. A. Langley, Nucl. Fus., Special Issue, 1984.

- /19/ E. Goldstein, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 4 (1902) 228 & 237.
- /20/ G.K. Wehner, C.E. KenKnight, D. Rosenberg, Planet. Space. Sci. 11 (1963) 1257.
- /21/ R. Sizmann, Phys. Verh. 12 (1961) 78.
- /22/ R. Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment III, Topics in Applied Physics, Bd. 47, Springer Verlag, Berlin noch nicht veröffentlicht.
- /23/ J. Roth in Sputtering by Particle Bombardment II, Herausg. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 91.
- /24/ P. Sigmund in Sputtering by Particle Bombardment I, Herausg. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p. 9.
- /25/ P. Sigmund, Inelastic Ion Surface Collisions, Herausg. N.H. Tolk, J. C. Tully, W. Heiland, C.W. White, Academic Press, 1977.
- /26/ J. B. Marion, Classical Dynamics of Particles and Systems Acad. Press, (1970).
- /27/ D.E. Harrison, G.D. Magnuson, Phys. Rev. 122 (1961) 1421.
- /28/ J. Roth, J. Bohdansky, W. Ottenberger, Data on Low Energy Light Ion Sputtering, IPP-Rep. 9/26.
- /29/ O. Almen, G. Bruce, Nucl. Instr. & Meth. 11 (1961).
- /30/ H.H. Andersen, H.L. Bay, Radiat. Eff. 13 (1972) 67.
- /31/ H.H. Andersen, H.L. Bay, Radiat. Eff. 19 (1973) 139.
- /32/ T. Asada, K. Qasebarth, Z. Phys. Chem. A143 (1929) 435.
- /33/ E. Gillman, J. Phys. Chem. Sol. 11 (1959) 55.
- /34/ G.K. Wehner in Metals of Surface Analysis, Herausg. A. W. C. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, Oxford New York, 1975, p. 5.
- /35/ C.T. Pillinger, L.R. Gardiner, A.J.T. In11, Earth Planet. Sci. Lett. 33 (1976) 289.
- /36/ E. Taglauer, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 80.
- /37/ J. W. Coburn, Thin Solid Films, 64 (1979) 371.
- /38/ H.H. Andersen in Ion Implantation and Beam Processing, Herausg. J.S. Williams, J.M. Poat, Acad. Press 1984.
- /39/ H.H. Andersen, J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 770.

- /40/ G. Betz, D.K. Wehner in Sputtering of Particle Bombardment II, Herausg. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 11.
- /41/ H. O. Lutz, R. Sizmann, Phys. Lett. 5 (1963) 113.
- /42/ P. Varga, E. Taglauer, Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B2 (1984) 4.
- /43/ J.F. Ziegler, The stopping ranges of ions in matter, Bd. 3 & 4, Pergamon Press, New York, 1977.
- /44/ E. Taglauer, W. Heiland in Proc. Symp. on Sputtering, Herausg. P. Varga, G. Betz, F.P. Viehböck, Perchtoldsdorf b. Wien, 1980, p. 423
- /45/ Z.L. Liao, W.L. Brown, R. Homer, J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 626.
- /46/ M. Opitz, G. Betz, P. Brown, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 49 (1980) 119.
- /47/ D.K. Murti, R. Kelly, Z.L. Liao, J. M. Poate, Surf. Sci. 81 (1979) 571.
- /48/ E. Taglauer, W. Heiland, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 950.
- /49/ P. Auger, J. Phys. Radium. 6 (1925) 205.
- /50/ J.J. Lander, Phys. Rev. 91 (1953) 1383.
- /51/ L.N. Tharp, E.J. Scheibner, J. Appl. Phys. 38 (1967) 4355.
- /52/ G. Ertl, H. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, 1974
- /53/ L.A. Harris, J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419 & 1428.
- /54/ R.E. Weber, W.T. Peria, J. Appl. Phys. 38 (1967) 4355.
- /55/ P.W. Palmberg, G.K. Bohn, J. C. Tracy, Appl. Phys. Lett. 15(1969) 254.
- /56/ J. Cazaux, Surf. Sci. 140 (1984) 85.
- /57/ P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industry, Inc., 1972.
- /58/ M.E. Parker, J.M. Wilson, Auger Transition, The Institute of Physics, 1971.
- /59/ H. v. Seefeld, Dissertation, IPP-Report 9/25, August 1978.
- /60/ Unter Berücksichtigung der Bildzeichen für Vakuumtechnik  
DIN 28401



- /61/ M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1982, 2. Auflage.
- /62/ U.R. Bance, R.D. Craig, Vakuum (1966) 647.
- /63/ H. Henning, Vak. Techn. 24 (1975).
- /64/ R.L. Jepsen, Proc. of the 4th Internat. Vac. Congr., Manchester, U.K., Inst. of Phys., Conf. series No. 5, London, 1968, p. 317.
- /65/ R. Weissmann, K. Müller, Surf. Sci. Rep. 105 (1981) 251.
- /66/ P.B. Needham, T.J. Driscoll, N.G. Rao, Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 501.
- /67/ T. Kirsten, P. Horn, J. Kiko,  $^{39}\text{Ar}^+$ - $^{40}\text{Ar}$  Dating and Rare Gas Analysis of Apollo 16 Rocks and Soils, Proc. on Lunar. Sci. Conf. 4th 1973, p. 1757.
- /68/ Z.L. Liao, J.W. Mayer, W.L. Brown, J.N. Poate, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5295./69/G.Betz, M. Opitz, P. Braun, Nucl. Instr. & Meth. 182&183 (1981) 63.
- /70/ R.Behrisch, Sputtering by Particle Bombardment II, Herausg. R. Behrisch, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 1.
- /71/ R. Becerra-Acevedo, Dissertation, IPP-Rep.9/51 November 1984
- /72/ P. Sigmund, A. Olivia, G. Falcone, Nucl. Instr. & Meth. 194 (1982) 541.
- /73/ A. B. Christie, I. Sutherland, J.M. Walls, Vac. 34 (1984) 659
- /74/ W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys. 37 (1985) 1
- /75/ R. Kelly, Chemistry and Physics of Solid Surface V, Herausg. R. Vanselow, R. Howe, Springer-Verlag, Berlin, 1984 p. 159.
- /76/ G. Betz, M. Arias, P. Braun, Nucl. Instr. & Meth. 170 (1980) 347.
- /77/ G. Betz, J. Dudonis, P. Braun, Surf. Sci. 104 (1981) L 185.
- /78/ W. Englert, persönliche Mitteilungen.
- /79/ O.S. Oen, M.T. Robinson, Nucl. Instr. & Meth. 1321 (1976) 647.
- /80/ W. Eckstein, H. Verbeek, Nuclear Fusion, Special Issue, 1984.
- /81/ W. Eckstein, IPP-Report 9/43, 1983.

### DANKSAGUNG

Den Grundstein zum Entstehen dieser Arbeit legte Herr Prof. Dr. Sizmann mit seinem besonderen Interesse an der darin behandelten Thematik. Dafür möchte ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Herr Dr. Taglauer schuf in seiner Gruppe ein Klima, in dem nicht nur diese Arbeit hervorragend gedieh, sondern auch die heißen Diskussionen über die Physik und andere, manchmal viel wichtigeren Fragen des Lebens. Für Ihre vielseitige Förderung und Unterstützung gebührt Ihnen mein besonderer Dank.

Aufmunternde Gesprächspartner fand ich in Herrn Dr. Varga, der auch nach seiner Abreise den Fortgang der Arbeit aus der Ferne beobachtete, und in Herrn Dr. Englert, der mir den Weg durchs Dickicht der Elektronik wies, stets bereit war meinen Gedanken kritisch zu folgen und wenn nötig, mehr Klarheit durch ein kleines Rechenprogramm zu schaffen.

Der technischen Erfahrung von Herrn Schuster und dem feinmechanischen Geschick von Herrn Gehringer, die sich sowohl am Reißbrett als auch im Umgang mit "ALI" bewährten, verdanke ich den zügigen Aufbau der Apparatur und muß rückblickend die Engelsgeduld bewundern, mit der sie meinen Hang zum Perfektionismus ertrugen.

Tatkräftige Hilfe für das Zustandekommen der Diplomarbeit kam von vielen Seiten: von den zentralen Werkstätten, die nicht nur Deckel und Flansche fertigten, von unserer Werkstatt, besonders aber von Herrn Heilmeier, der nie zögerte, mich mit den gerade dringend notwendigen Kleinteilen zu versorgen und eilige Handgriffe an Drehbank und Poliermaschine durchzuführen. Die Herren Dr. Ertl und W. Ottenberger wurden es nicht müde, den kontinuierlichen Fortlauf der Arbeit mit guten Ratschlägen und diversen Leihgaben aus ihrem Gerätefundus zu garantieren.

Denen, die die Ergebnisse dieser Arbeit in einer leserlicher Form gebracht haben, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet:

Frau Hirschinger nahm sich meiner Zeichnungen geduldig an, die die Photostelle auf Hochglanz brachte und Frau Daube ließ es sich aus Solidarität nicht nehmen, für den Endspurt sogar ihre Freizeit zu opfern, um die Arbeit fertig zu tippen.

Schließlich sei den Doktoranden unserer Gruppe und allen Mitarbeitern der Abteilung für ihre ständige Bereitschaft gedankt, mich an ihrem breiten Wissen teilhaben zu lassen und mir beim Lösen so mancher Probleme zu helfen.

Herrn Dr. Behrisch schlußendlich danke ich für die Aufnahme in seine Gruppe.

Denen, die die Ergebnisse dieser Arbeit in einer leserlicher Form gebracht haben, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet:

Frau Hirschinger nahm sich meiner Zeichnungen geduldig an, die die Photostelle auf Hochglanz brachte und Frau Daube ließ es sich aus Solidarität nicht nehmen, für den Endspurt sogar ihre Freizeit zu opfern, um die Arbeit fertig zu tippen.

Schließlich sei den Doktoranden unserer Gruppe und allen Mitarbeitern der Abteilung für ihre ständige Bereitschaft gedankt, mich an ihrem breiten Wissen teilhaben zu lassen und mir beim Lösen so mancher Probleme zu helfen.

Herrn Dr. Behrisch schlußendlich danke ich für die Aufnahme in seine Gruppe.