

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

ZERSTÄUBUNG VON TANTALOXYD
MIT LEICHTEN IONEN

Hermann von Seefeld

IPP 9/25

August 1978

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.

Abstract

Thin layers of tantalum oxide grown by anodic oxidation were sputtered with light ions (H, D, He, Ne) in the energy range from 1 to 20 keV.

The specimens were analysed by backscattering spectroscopy (RBS) and by Auger-spectroscopy (AES).

Sputtering yields, stoichiometric changes and ion implantation profiles were measured in detail.

An oxygen depletion due to selective sputtering has been observed. This effect depends in a characteristic way on the dose, the mass and the energy of the bombarding ion.

The most pronounced depletion effect was found for hydrogen sputtering at lowest energies.

The oxygen depletion approaches a saturation profile with increasing ion dose, ranging up to the mean penetration depth. For comparison calculated range profiles have been used.

The Auger analysis confirmed the oxygen depletion in a qualitative way. An exact determination of the surface composition was inhibited by an insufficient vacuum, i. e. by the absorption of hydrocarbonic compounds.

Stable implantation profiles were observed for the helium bombardment only. The determination of the implanted amount was realized by different methods, RBS- and a nuclear microanalysis technique. The results differ by as much as 200 percent.

Further experiments are proposed to investigate this discrepancy.

Effects of chemical sputtering could not be observed for sputtering with reactive gases like hydrogen and deuterium.

Zusammenfassung

Tantaloxidfilmte wurden mit leichten Ionen, i. b. H, D, He und Ne im Energiebereich zwischen 1 und 20 keV zerstäubt und zum Nachweis von Zerstäubungseffekten mittels Rückstreuanalyse (RBS) und Auger-Elektronenspektroskopie analysiert.

Es wurden Zerstäubungsausbeuten, Implantationsprofile und stöchiometrische Änderungen der Probenoberfläche gemessen.

Der Ionenbeschuß verursacht im untersuchten Massen- und Energiebereich eine Sauerstoffverarmung der Oberfläche durch selektive Zerstäubung, die charakteristisch von der Dosis, der Energie und der Masse der zerstäubenden Ionen abhängt.

Mit der Rückstreuanalyse wurde gezeigt, daß die Tiefenverteilung der Sauerstoffkonzentration mit wachsender Beschußdosis einem Sättigungsprofil zustrebt, das bis zur mittleren Eindringtiefe der Ionen reicht. Als Maß für die Energieabhängigkeit der Eindringtiefe wurden rechner-simulierte Implantationsprofile verwendet.

Die höchsten Werte der Sauerstoffverarmung wurden überraschend für kleine Ionenmassen und niedrige Beschußenergien gefunden.

Die Auger-Analyse der beschossenen Proben bestätigte qualitativ den bevorzugten Sauerstoffverlust der Oberfläche; qualitative Aussagen wurden durch ein unzulängliches Vakuum, i. b. durch eine Kohlenstoffablagerung erschwert.

Stabile Implantationsprofile der Beschußgase konnte nur für Helium nachgewiesen werden. Konzentrationbestimmungen, die mit verschiedenen Verfahren ausgeführt wurden (RBS und einer Kernreaktionsanalyse) ergaben Heliumkonzentrationen, die erheblich voneinander abweichen. Zur Klärung dieser Diskrepanz werden weitere Experimente vorgeschlagen.

Effekte chemischer Zerstäubung konnten beim Beschuß mit Wasserstoffionen nicht nachgewiesen werden.

ZERSTÄUBUNG VON TANTALOXYD MIT LEICHTEN IONEN

1.	EINLEITUNG	1
2.	GRUNDLAGEN DER MESSUNG	
2.1	Übersicht.	6
2.2	Prinzip der RBS-Analyse	7
2.3	RBS-Spektrum Ta/Ta ₂ O ₅	11
2.4	Nachweis von Zerstäubungseffekten	12
3.	VERSUCHSANORDNUNG	
3.1	Meßapparatur	15
3.2	Strom- und Dosismessung	17
3.3	Probenvorbereitung	19
4.	MESSERGEBNISSE DER RBS-ANALYSE	
4.1	Vorbemerkungen	20
4.2	Zerstäubungsausbeuten	21
4.3	Selektive Sauerstoffzerstäubung	
4.3.1	Stöchiometrisches Tiefenprofil	25
4.3.2	Dosisabhängigkeit	29
4.3.3	Energieabhängigkeit	32
4.3.4	Massenabhängigkeit	34
4.3.5	Verarmungstiefe und Ionenreichweite	36
4.4	Heliumbeschuß und Gasimplantation	37
5.	AUGER-ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE	
5.1	Auger-Effekt	42
5.2	Auger-Analyse	43
5.3	Meßergebnisse	46
6.	DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE	
6.1	Zerstäubungsausbeuten	50
6.2	Selektive Sauerstoffzerstäubung	52
6.3	Heliumbeschuß und Gasimplantation	58
6.4	Auger-Analyse	
	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	62
	LITERATURANGABEN	64

1. E I N L E I T U N G

Festkörperzerstäubung - das Abtragen einer Oberfläche durch energiereiche Partikelstrahlung - wurde zuerst bei Gasentladungsexperimenten in Form einer Erosion der Kathodenoberfläche bemerkt und folgerichtig dem Auftreffen von Ionen des Entladungsplasmas zugeschrieben.

Zerstäubungseffekte sind seitdem eingehend untersucht worden. Sie betreffen im weitesten Sinn jede Änderung der mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften einer Oberfläche, die auf das Abtragen von Oberflächenatomen durch energiereiche Partikelstrahlung zurückgeführt werden können.

Experimentelle und theoretische Arbeiten zur Zerstäubung haben ein umfangreiches Material geliefert, das in Übersichten gesammelt und diskutiert vorliegt¹⁻⁵.

Zerstäubungsausbeute

Die grundlegende Frage zur Zerstäubung gilt der mechanischen Resistenz eines Materials gegen Ionenbeschuß. Diese Widerstandsfähigkeit wird exakt durch die Zerstäubungsausbeute angegeben; sie ist definiert als die mittlere Zahl der pro einfallendem Ion abgetragenen Festkörperatome.

Die Zerstäubungsausbeute wird bestimmt vom Massenverhältnis der Ion-Target-Kombination, von der Energie und vom Einschußwinkel der Ionen¹⁻⁵.

Ferner besteht eine Abhängigkeit von der Sublimationswärme des Materials, von seiner kristallinen Struktur und bei Einkristallen von der Orientierung der Probe zum zerstäubenden Strahl¹⁻⁵.

Ein entscheidender Einfluß des Oberflächenzustandes ist experimentell ebenfalls gesichert. In diesem Zusammenhang werden darunter Rauigkeit, chemisch gebundene Fremdatome und adsorbierte Oberflächenschichten verstanden.

Die Temperatur der Probe hat auf die Zerstäubungsausbeute nur geringen Einfluß, soweit sie ca. $0.8 T_m$ (Schmelztemperatur) nicht übersteigt⁶⁻⁷.

Bei der Interpretation einer gemessenen Zerstäubungsausbeute ist unter Umständen die sogenannte chemische Zerstäubung zu berücksichtigen, d.h. die chemische Bindung eines reaktiven Beschußgases an das Targetmaterial, gegebenenfalls unter der Bildung von flüchtigen Produkten⁸.

Zerstäubungsmechanismus

Ein Teil der kinetischen Energie der einfallenden Ionen verteilt sich in einem begrenzten Volumen auf die Gitteratome durch eine Folge quasi-elastischer Zweierstöße, entweder zwischen Ionen und Atomen oder zwischen Atomen untereinander⁹⁻¹⁰.

Ein Bruchteil der energetischen Rückstoßatome wird während der Entwicklung dieser Stoßkaskade zur Oberfläche zurückgestreut. Diese Atome können das Gitter verlassen, wenn ihre Energie die Oberflächenbindung übersteigt. Ihre Zahl stellt, auf das einfallende Ion bezogen, die Zerstäubungsausbeute dar. Die übrige Ionenenergie wird an die Targetelektronen abgegeben. Sie trägt bei Metallen und Halbleitern nicht zur Zerstäubung bei, kann aber bei Nichtleitern von Einfluß sein¹¹. Insbesondere kann in Verbindungen das Aufbrechen chemischer Bindungen erwartet werden.

Zerstäubungstheorie

Mathematische Ansätze zur Behandlung der Zerstäubung unterscheiden sich in ihren Annahmen bezüglich des Umfangs, in dem die Atome eines Bereichs deponierter Ionenenergie am Energietransport teilnehmen.

Die Sigmund'sche Theorie¹² ist die bisher erfolgreichste Behandlung des Problems. Sie setzt eine Stoßkaskade geringer

Dichte voraus, d.h. es wird angenommen, daß stoßende Atome jeweils ruhende Partner treffen. In diesem Fall kann die Energieverteilung durch eine lineare Boltzmann'sche Transportgleichung beschrieben werden¹³⁻¹⁴.

Es wird der Bruchteil $F(E,x)dx$ der Ionenenergie E bestimmt, der im Mittel über viele Kaskaden im Tiefenintervall dx in der Tiefe x deponiert wird.

Es zeigt sich, daß die Zerstäubungsausbeute der Dichte der in der Oberfläche deponierten Energie proportional ist:
 $S = \Lambda \cdot F(E, x = 0)$, wobei Λ eine abgeleitete Größe ist, die nur vom Targetmaterial abhängt.

Spikes, thermische Spikes

Die Annahme einer Kaskade geringer Dichte ist nicht immer gerechtfertigt. Im Fall hoher Ionenenergie sowie schwerer Ionen und Targetatome ist mit der Ausbildung eines 'Spikes' zu rechnen¹⁵, d.h. mit einer dichten Kaskade, zu deren Behandlung die lineare Transporttheorie nicht mehr ausreicht, weil der Energietransport sich über bewegte Atome fortsetzt, d.h. stoßende Atome sind mehrfach an der Energieverteilung beteiligt. In einem Spike muß jedoch keine thermische Verteilung (Maxwell'sche Verteilung) herrschen.

Zerstäubungsexperimente mit Molekülionen lassen auf die Berechtigung dieser Modellvorstellung schließen¹⁶.

Eine hypothetische 'Kaskade', in deren Volumen alle Atome am Energietransport beteiligt sind derart, daß Gleichverteilung erreicht wird, wird als ein 'thermischer Spike' bezeichnet. Ein thermischer Spike kann als eine lokale Schmelze angesehen werden, aus der Atome abdampfen.

Zerstäubung polyatomarer Materialien

In experimentellen und theoretischen Untersuchungen sind hauptsächlich monoatomare Materialien behandelt worden. Das Interesse am Zerstäubungsverhalten von Festkörpern, die verschiedene Atome enthalten, hat einerseits wegen der technischen Verwendung von Legierungen und Verbindungen praktische Bedeutung, andererseits stellt die Frage nach dem Zerstäubungsmechanismus polyatomarer Systeme¹⁷ eine direkte Erweiterung der Ansätze für einfache Materialien dar.

Zerstäubungsmessungen an Legierungen und Verbindungen¹⁸⁻²⁹ haben ergeben, daß der Ionenbeschuß die Zusammensetzung der Oberfläche verändert. Dieser Effekt wird unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten der Targetkomponenten zugeschrieben und als differenzielle oder selektive Zerstäubung bezeichnet.

Die Ergebnisse sind uneinheitlich. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß die leichteren Komponenten die größere Zerstäubungsausbeute zeigen²⁷. Es sind aber auch gegenteilige Ergebnisse bekannt, i.b. an binären Legierungen von Edelmetallen. Es wird nicht bezweifelt, daß der selektiven Zerstäubung ebenfalls ein Stoßkaskadenmechanismus zugrunde liegt, jedoch ist weiteres zu berücksichtigen. So wird vermutet, daß eine laufende Umordnung des Materials durch strahlungsinduzierte Diffusion stattfindet²⁷, ein Effekt, der für monoatomare Materialien belanglos ist, in Legierungen und Verbindungen aber Einfluß auf die Zerstäubungsausbeute einer Komponente nehmen kann.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Zerstäubungsmessungen an nichtmetallischen Materialien³⁰ zeigt, daß kein grundsätzlicher Unterschied zum Zerstäubungsverhalten von Metalllegierungen besteht.

Insbesondere geht aus den Arbeiten von Kelly et al.³⁰⁻³³ hervor, daß bei Oxyden die bevorzugte Zerstäubung der leichten Komponente Sauerstoff die Regel ist und zu strukturellen und stöchiometrischen Veränderungen der Oberfläche führt.

Kellys Untersuchungsmethoden zielten auf makroskopische Effekte wie Farbänderungen, Gewichtsverlust und Änderung der Leitfähigkeit der Probe. Kristalline und stöchiometrische Effekte wurden mittels Elektronenstreuung nachgewiesen. Rückschlüsse auf die Tiefe stöchiometrischer Änderungen waren mit diesen Verfahren nicht möglich.

A U F G A B E N S T E L L U N G

In der vorliegenden Arbeit sollte die Zerstäubung von Tantaloxyd mit leichten Ionen näher untersucht werden. Die Auswahl des Systems Ta_2O_5 geht auf das Interesse an der Zerstäubung von Oxydschichten auf Metallen und von Metalloxyd-isolatoren in Plasmaapparaturen zurück. Tantaloxyd ist zudem ein repräsentatives Beispiel für eine binäre Verbindung, die ein ausgeprägtes Massenverhältnis der Komponenten und eine definierte Stöchiometrie aufweist.

Die Messungen sollten insbesondere quantitative Angaben zur selektiven Zerstäubung des Sauerstoffs liefern und eine Aussage ermöglichen, inwiefern beim Beschuß mit reaktiven Gasen chemische Zerstäubung auftritt.

Zwei spektroskopische Verfahren waren zur Untersuchung der zerstäubten Oberfläche vorgesehen: Rutherford-Rückstreuung (RBS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES). Es sollte versucht werden, die komplementären Tiefeninformationen dieser Methoden zur Beschreibung der Zerstäubungseffekte zu verbinden.

2. GRUNDLAGEN DER MESSUNG

2.1 Übersicht

Ein Oberflächenoxydfilm (ca. 3500 Å Ta_2O_5) wird auf einer definierten Fläche mit 1 - 20 keV Ionen kleiner Massen (H, D, He, Ne) zerstäubt. Mittels Analysen der Probenoberfläche vor und nach dem Beschuß werden Zerstäubungseffekte nachgewiesen und quantitativ erfaßt.

Im einzelnen werden gemessen: Zerstäubungsausbeuten, stöchiometrische Änderungen der Oberfläche und Implantationsprofile des Beschußgases.

Zur Charakterisierung der Oberfläche werden verwendet: die Rückstreuanalyse hochenergetischer Ionen (RBS), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und ein Kernreaktionsverfahren.

Aus einem RBS-Spektrum folgen die Dicke der Oberflächenoxydschicht und das elektronische Bremsvermögen des Materials. Die Abnahme der Schichtdicke mit wachsender Zerstäubungsdosis liefert die Zerstäubungsausbeute, während stöchiometrische Änderungen aus dem elektronischen Bremsvermögen abgeleitet werden.

Tiefenprofile von implantiertem Helium werden unabhängig von der Rückstreuanalyse mit dem Kernreaktionsverfahren gemessen.

Die Auger-Analyse der beschossenen Oberflächen liefert ergänzende Informationen zur Zusammensetzung der Probe, insbesondere ihrer äußeren Atomlagen.

Zum Vergleich der Tiefe stöchiometrischer Änderungen mit den Reichweiten der zerstäubenden Ionen werden rechnerisierte Implantationsprofile verwendet.

Im folgenden werden das Prinzip der Rutherford-Rückstreuanalyse und ihre Anwendung zur Bestimmung von Zerstäubungseffekten behandelt (2.2 - 2.4). Die Verwendung des Kernreaktionsverfahrens und der Auger-Spektroskopie sind in den Abschnitten 4.4 bzw. 5.2 zu finden.

2.2 R B S - Rückstreuanalyse

Ein Festkörper ist auf mikroskopischer Skala für hochenergetische leichte Ionen weitgehend transparent. Eingeschossene Ionen werden nur mit geringer Wahrscheinlichkeit durch zentrale Stöße mit den Gitteratomen um große Winkel gestreut^{37, 38}.

Die Energieanalyse rückgestreuter Ionen liefert Informationen über die Tiefe der Streuung und über die Zusammensetzung des Materials in einfacher Weise, wenn die folgenden Annahmen gemacht werden^{39, 40}:

1. Das Ion wird in einem Stoß mit dem Targetatom elastisch gestreut.
2. Es gilt der Rutherford-Wirkungsquerschnitt.
3. Die Ionenbahnen im Festkörper sind Geraden. Das Ion verliert längs dieser Bahnen kontinuierlich Energie an die Targetelektronen.

Im einzelnen gilt:

- (1) Die elastische Streuung wird durch den kinematischen Faktor k^2 beschrieben: $E_{\text{nach}} = k^2 E_{\text{vor}}$,

$$k^2 = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} + \left[\left(\frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right]^{1/2} \right\}^2$$

mit M_1 der Ionenmasse, M_2 der Masse des Targetatoms und θ dem Streuwinkel im Laborsystem.

- (2) Der Rutherford-Wirkungsquerschnitt ist im Laborsystem

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{z_1^2 z_2^2 e_0^4}{16 E^2} f(\theta),$$

mit z_1, z_2 den Kernladungszahlen von Ion bzw. Targetatom, $e_0 = 14.4 \text{ eV \AA}$ und $f(\theta)$ einem Winkelfaktor

$$f(\theta) = \frac{4 \{ \cos \theta + [1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} \}^2}{\sin^4 \theta [1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}}.$$

(3) Der Energieverlust an die Targetelektronen wird durch das elektronische Bremsvermögen S_e ($\text{eV } \text{\AA}^2$) des Materials beschrieben. Im speziellen wird angesetzt

$$S_e = A \cdot E^\nu / N_V,$$

mit $-1 \leq \nu \leq 1/2$ je nach dem betrachteten Energieintervall³⁹. N_V ist die Atomdichte des Materials.

In dieser Arbeit wurden die Rückstreuanalysen ausschließlich mit 1 MeV Heliumionen ausgeführt. Die Wahl dieser Primärenergie wird durch das Probenmaterial festgelegt, insofern als 3500 \AA Tantaloxyd Rückstreuenergien ergeben, die in einen Bereich fallen, in dem das elektronische Bremsvermögen ein breites Maximum durchläuft^{41, 42}. Man ist daher zu der vereinfachenden Annahme berechtigt, das elektronische Bremsvermögen energieunabhängig anzusetzen, d.h. $\nu = 0$.

Die Gültigkeit dieser Voraussetzung wird quantitativ aus der Änderung abgeschätzt, die das elektronische Bremsvermögen von Heliumionen zwischen den Grenzen $E_0 = 1 \text{ MeV}$ und $E_1(\text{min})$, der kleinsten Rückstreuenergie, erfährt. Tantaloxidschichten von ca. 3500 \AA Dicke ergeben eine minimale Rückstreuenergie von etwa 0.59 MeV (vergl. Abb. 2).

Aus tabellierten Werten des elektronischen Bremsvermögens^{41, 41} ergibt sich ein Mittelwert für $\text{TaO}_{2.5}$ zwischen 600 und 1000 keV von $S_e = (2420 \pm 120) \text{ eV } \text{\AA}^2$. Das elektronische Bremsvermögen ist demnach innerhalb eines Fehlers von $\pm 5 \%$ als energieunabhängig anzusehen.

Rückstreugeometrie

In Abb. 1 ist die Geometrie der Rückstreuung dargestellt. In dieser Anordnung liegt die Rotationsachse der Probe in der Targetoberfläche; die gestreuten Ionen werden in der Ebene registriert, die durch die Rotationsachse und die Einfallsrichtung der Ionen definiert ist. Damit liegen für jeden Einfallswinkel die Ein- und Austrittspunkte der Ionen auf der Rotationsachse, und die geometrischen Zusammenhänge sind einfach zu beschreiben.

Ionen der Primärenergie E_0 treffen unter dem Winkel α zur Normalen auf die Probe und durchlaufen im Material die Strecke $d/\cos\alpha$. Die in der Tiefe d elastische gestreuten Ionen laufen über die Distanz $d/\cos\alpha \cos(\pi - \theta)$ zur Oberfläche zurück und werden mit der Energie E_1 im Detektor nachgewiesen. Ionen, die an Oberflächenatomen gestreut werden, erleiden nur einen elastischen Energieverlust und werden mit der Energie $k^2 E_0$ registriert.

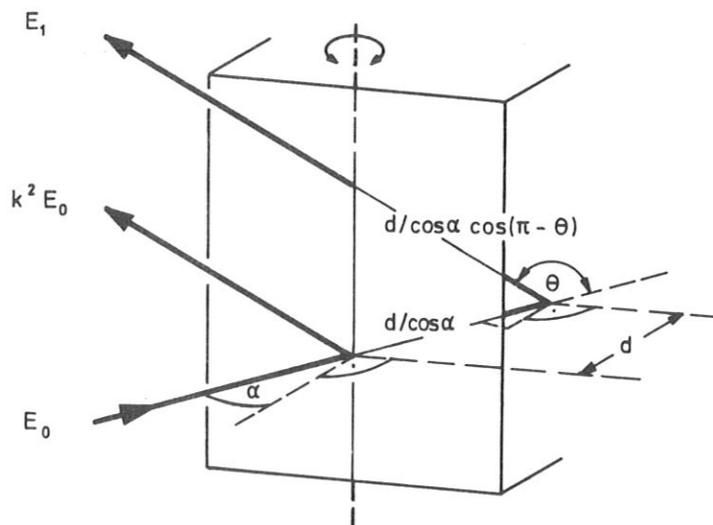


Abb. 1 Geometrie der Rückstreuanalyse

Rückstretiefe

Die Rückstreuenergie E_1 ist für einen festen Einfallswinkel und Streuwinkel nur von der Stretiefe d abhängig, wenn ein konstantes S_e vorausgesetzt wird. Im einzelnen gilt der Zusammenhang

$$k^2 E_0 - E_1 = d N_v S_e (k^2(\theta) - 1/\cos\theta) / \cos\alpha \quad (1)$$

Diese Beziehung verbindet die Rückstretiefe d mit der Rückstreuenergie E_1 ; sie wird im folgenden zur Umwandlung der Energieskala eines Spektrums in Tiefen- bzw. Längeneinheiten verwendet.

Rückstreuintensität

Die Rückstreuintensität ΔN_{back} gibt die Zahl der Ionen an, die aus einer Primärdosis N_D in das Raumwinkelelement $\Delta\Omega$ um θ in das Energieintervall (E_1, dE_1) gestreut werden. Für senkrechten Einfall ($\alpha = 0^\circ$) gilt mit $\beta = \bar{w} - \theta$:

$$\Delta N_{\text{back}} = \frac{N_D z_1^2 z_2^2 e^4 f(\theta)}{16 S_e} \frac{k^2 + 1/\cos\beta}{(E_1 + E_0/\cos\beta)^2} dE_1 \Delta\Omega \quad (2)$$

Die Integration von (2) über dE_1 zwischen $k^2 E_0$ und E_1 liefert die gesamte Rückstreuintensität aus der Oberflächenschicht der Dicke $d = d(E_1)$:

$$N_{\text{back}} = N_D (N_v d) \frac{z_1^2 z_2^2 e^4 f(\theta)}{16 E_0 E'} \quad (3)$$

$$E' = \frac{E_0 + E_1 \cos\beta}{1 + k^2 \cos\beta} \quad .$$

Diese Beziehung erlaubt die Bestimmung der Flächendichte ($N_v d$) ohne die explizite Kenntnis des elektronischen Bremsvermögens durchzuführen.

2.3 RBS-Spektrum einer Ta₂O₅ - Probe

In Abb. 2 ist das Spektrum einer Tantalprobe dargestellt, die eine Oberflächenoxydschicht trägt. Das Spektrum des reinen Metalls ist zum Vergleich eingetragen.

Die Streuzentren sind auch im Fall des Oxyds die Tantalatome. Sauerstoff kann neben Tantal durch direkte Rückstreuung von 1 MeV He⁺-Ionen nicht nachgewiesen werden.

Entsprechend der Zusammensetzung der Probe aus Trägermetall und Oxydfilm werden im Spektrum zwei Energiebereiche unterschieden: $E_1 < E'_1$ (Metall) und $E_1 > E'_1$ (Oxyd), wobei die Energie E'_1 der Streuung aus der Übergangskante Oxyd/Metall entspricht. Sie ist ein Maß für die Dicke der Oxydschicht.

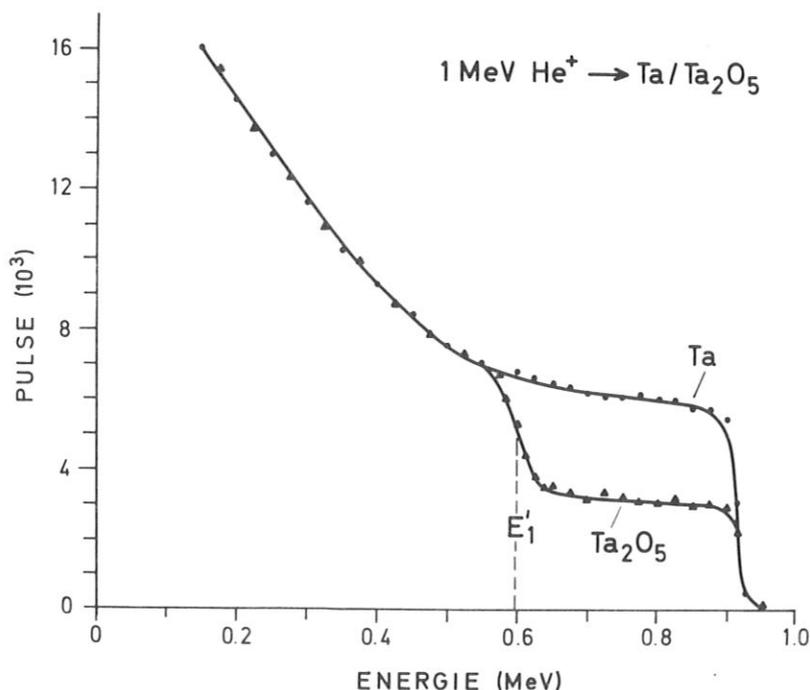


Abb. 2 RBS-Spektren reinen Tantals (Ta) und einer Oxydschicht (Ta₂O₅) auf Tantal

Die höchste Rückstreuenergie $k^2 E_O$ ist für das Oxyd- und das Vergleichsspektrum des reinen Metalls identisch, da sie nur durch den kinematischen Faktor, im speziellen durch die Masse der rückstreuenden Tantalatome bestimmt wird.

Die im Vergleich zum reinen Metall reduzierten Intensitäten des Oxydspektrums zwischen $k^2 E_O$ und E_1' werden durch das Tantal/Sauerstoffverhältnis bestimmt, und zwar über die Erhöhung des Bremsvermögens durch die Sauerstoffatome im Oxyd.

Bragg'sche Regel

Nach der Bragg'schen Regel⁴³ setzt sich das elektronische Bremsvermögen einer homogenen Mischung additiv aus den partiellen Werten der Komponenten zusammen. Im speziellen ist das Bremsvermögen pro Tantalatom im Oxyd um das stöchiometrische Vielfache des Sauerstoffs erhöht.

Es gilt demnach

$$S_e(\text{TaO}_{2,5}) = S_e(\text{Ta}) + 2.5 \cdot S_e(\text{O}).$$

Aus Formel (2) folgt bei Verwendung des erhöhten Bremsvermögens unmittelbar die Reduktion der Intensität, wenn die übrigen Parameter der Rückstreuung ungeändert bleiben.

2.4 Nachweis von Zerstäubungseffekten

Abb. 3 zeigt ein weiteres Beispiel für die umgekehrte Proportionalität zwischen der Rückstreuintensität und dem elektronischen Bremsvermögen. Das dargestellte Spektrum wurde nach der Zerstäubung des Oxyds mit Wasserstoffionen aufgenommen. An der Oberfläche liegt ein ausgeprägter Peak der Intensität. Der Vergleich mit den Spektren der Abb. 2 zeigt, daß sich die Stöchiometrie zugunsten des Metalls verschoben hat.

Eine quantitative Aussage über den Grad der Sauerstoffverarmung folgt aus Formel (2). Dem Spektrum wird für eine spezielle Rückstreuenergie E_1 die zugeordnete Rückstreuintensität $N_{\text{back}}(E_1)$ entnommen. Aus Formel (2) erhält man $S_e(E_1)$. Nach der Bragg'schen Regel wird dann angesetzt

$$S(E_1) = S_e(\text{Ta}) + x \cdot S_e(\text{O}) ,$$

und nach x , der unbekanntem Sauerstoffkonzentration pro Tantalatom, aufgelöst. Die partiellen Werte $S_e(\text{Ta})$ und $S_e(\text{O})$ sind als bekannt vorauszusetzen. Hinreichend zuverlässige Werte für Heliumionen sind tabelliert⁴¹.

In Abb. 4 ist der Einfluß von implantiertem Gas auf die Form eines Rückstreuspektrums dargestellt. Dieses Spektrum wurde nach dem Beschuß einer Tantaloxyprobe mit einer kleinen Heliumdosis aufgenommen.

Man erkennt im Oberflächenbereich eine Zone reduzierter Intensität. Eine Interpretation dieses Effekts ist nicht eindeutig möglich, weil ein gleiches Spektrum sowohl durch eine Sauerstoffanreicherung als auch durch eine Tantalabreicherung erhalten werden würde.

Setzt man voraus - zur Begründung dieser Annahme wird auf 4.4 verwiesen - , daß bei der geringen geschossenen Dosis keine Änderung der Stöchiometrie durch bevorzugte Zerstäubung eingetreten ist, dann kann das überhöhte Bremsvermögen dem implantierten Gas zugeordnet werden. Um dessen Konzentration abzuschätzen, wird gemäß der Bragg'schen Regel das Bremsvermögen wie folgt angesetzt

$$S_e(E_1) = S_e(\text{TaO}_{2.5}) + y S_e(\text{He})$$

und nach y , der unbekanntem Gaskonzentration pro Tantalatom aufgelöst.

Die RBS-Analyse ist also geeignet, stöchiometrische Änderungen im Oxyd zu erfassen. Zusätzlich liefert sie die Schichtdickenabnahme durch Zerstäubung, wie in den Abb. 3 und 4 in der Verschiebung der Oxydübergangskante zu erkennen ist.

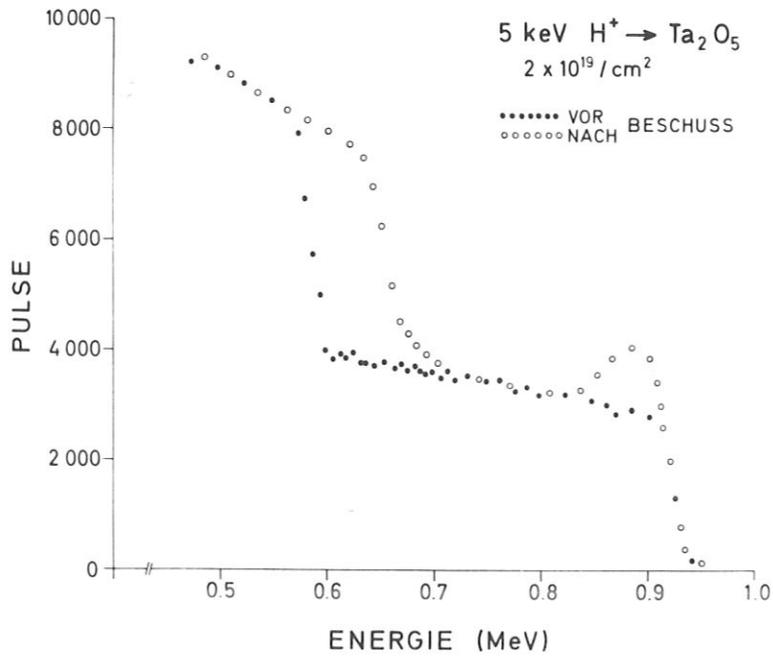


Abb. 3 RBS-Spektren, Nachweis von Zerstäubungseffekten: Schichtdickenabnahme und Sauerstoffverarmung

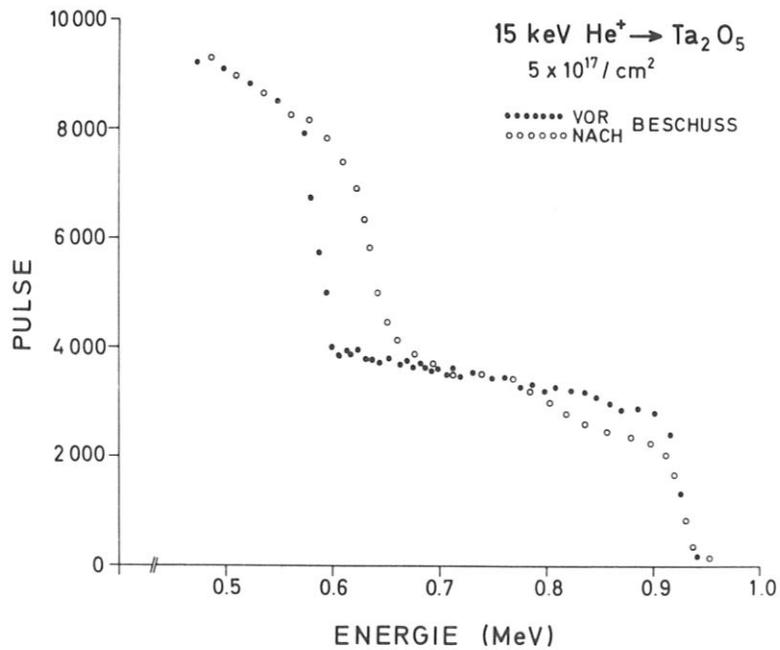


Abb. 4 RBS-Spektren, Nachweis von Zerstäubungseffekten: Schichtdickenabnahme und Gasimplantation

3. V E R S U C H S A N O R D N U N G

3.1 M e ß a p p a r a t u r

Die Versuchsanordnung ist eine Abwandlung der in Ref. 45 beschriebenen Apparatur. Zerstäubung, Rückstreuanalyse und Auger-Spektroskopie der Probe können in situ durchgeführt werden.

Abb. 5 zeigt eine schematische Darstellung.

Die Probe 'T' ist in der Mitte der Meßkammer auf einen Manipulator montiert, der erlaubt, den Beschußwinkel beliebig zu wählen und die Probe senkrecht zur Einschußrichtung zu versetzen.

Die Blenden B_1 und B_2 legen den Strahlengang fest und definieren den Durchmesser der beschossenen Fläche. Als Öffnung der Blende B_2 können 2 mm \varnothing oder 0.5 mm \varnothing eingestellt werden. Der Wechsel ist im Vakuum und somit während der Messung möglich. Die Zerstäubung wurde mit dem großen, die Rückstreuanalyse mit dem kleinen Durchmesser ausgeführt.

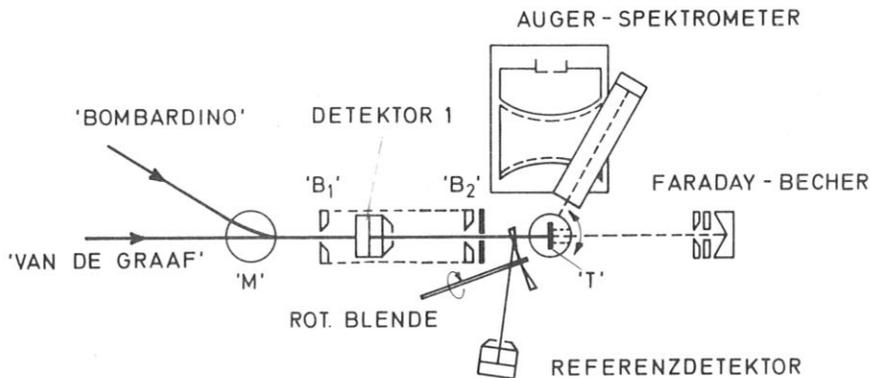


Abb. 5 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Das Auger-Spektrometer⁴⁷ ist seitlich des Probenhalters derart montiert, daß ein Drehen des Manipulators um 90° den Beschußfleck in den Fokus des Analysators stellt.

Der Zerstäubungsbeschuß erfolgt mit dem Niederenergiebeschleuniger 'Bombardino'⁴⁵, die Rückstreuanalyse mit einem 2.5 MeV Van de Graaf (High Voltage). Die Strahlen beider Beschleuniger werden nach Wahl über ein magnetisches Sektorfeld 'M' in die Meßanordnung gelenkt.

Abb. 6 zeigt die Rückstreugeometrie. Die verwendeten Detektoren stehen in der Ebene, die durch die Strahlrichtung und die Rotationsachse der Probe definiert wird. Es werden gekühlte Sperrschichtzähler verwendet, deren Energieauflösung für 1 MeV He^+ -Ionen etwa 12 - 15 keV beträgt.

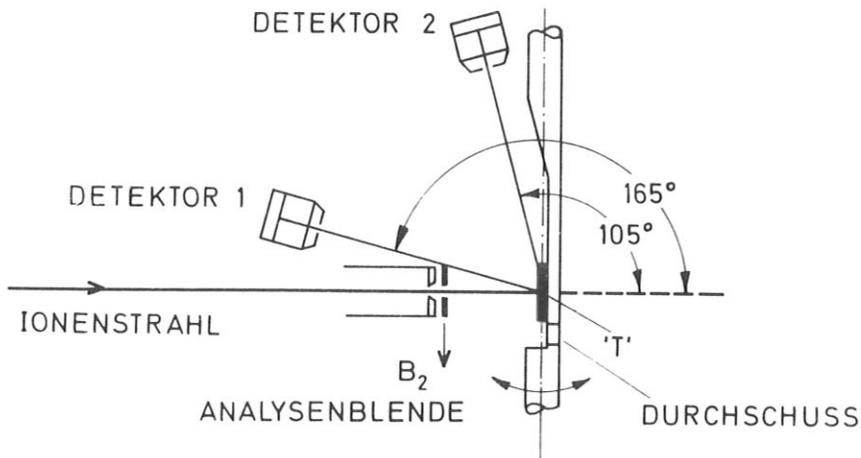


Abb. 6 Schema der Detektoranordnung

3.2 Strom- und Dosismessung

Die Elemente der Versuchsanordnung zur Strom- und Dosismessung sind in Abb. 5 dargestellt: Faraday-Becher, rotierende Blende und Referenzzähler.

Der Ionenstrom kann in einer geeigneten Stellung des Targethalters (Durchschußposition, Abb. 6) im Faraday-Becher gemessen und integriert werden. Die Dosis folgt aus der Ladungsmenge durch Division mit der Elementarladung. Da dieses Verfahren aber nicht erlaubt, die Dosis während des Beschusses der Probe zu bestimmen, wurde wie folgt verfahren.

1) Die Zerstäubungsdosis wird durch Integration des Targetstroms erhalten, verbunden mit einer Korrektur für die Emission von Sekundärelektronen.

Bei der Wasserstoff- bzw. Deuteriumzerstäubung wurde mit Molekülionen der doppelten Energie gearbeitet. Diese Notwendigkeit wird durch die Ergiebigkeit der Ionenquelle nahegelegt; sie beeinflusst das Prinzip der Bestimmung nicht. In diesem Fall ist lediglich die Dosis zu verdoppeln.

Die Sekundärelektronenemission wird mit einem empirischen Korrekturfaktor berücksichtigt. Es wird das gemessene Verhältnis von Faraday- zu Targetstrom verwendet. Es wird vermutet, daß Abweichungen bis zu 50 % möglich sind, insbesondere, weil sich die Oberflächenzusammensetzung der Probe während des Ionenbeschusses verändert.

2) Die Analysendosis wird mittels der Pulse eines Referenzdetektors bestimmt. Das zwischen der Blende B_2 und der Probe laufende Flügelrad streut einen Bruchteil des Ionenstroms in den Referenzzähler. Die Zahl der registrierten Pulse ist der geschossenen Ionendosis proportional.

Die Eichung der Referenzpulszahlen auf absolute Ladungsmenge erfolgt entweder mit Hilfe des Faraday-Bechers oder gegen eine Standardprobe.

Im ersten Fall wird für eine beliebige konstante Zahl von Referenzpulsen aus dem integrierten Faradaystrom die zugeordnete Dosis berechnet. Bei der Analyse der Probe ist dann die Referenzpulszahl ein Maß für die geschossene Dosis. In den Formeln (2) - (4) ist bei diesem Verfahren für das Raumwinkelelement $\Delta\Omega$ der geometrische Wert einzusetzen.

Bei Verwendung einer Standardprobe, d.h. eines Targets mit bekannter Flächenbelegung ($N_{v,d}$), kann das Dosis-Raumwinkelprodukt $N_D \Delta\Omega$ eliminiert werden⁴⁵, falls sichergestellt ist, daß Standard- und Problemprobe mit der gleichen Dosis analysiert werden. Hierbei ist im Experiment lediglich auf gleiche Referenzpulszahlen zu achten. Eine Eichung ist überflüssig.

Im speziellen wurde ein Standard verwendet, das aus einem Aluminiumträger mit einer bekannten Oberflächenbelegung an Platin besteht. $(N_{v,d})_{Pt}$ wird vom Hersteller mit $1.72 \text{ Atome/\AA}^2 \pm 10 \%$ angegeben.

Im allgemeinen wurde auf eine Eichung verzichtet, weil die Auswertung der Tantaloxyspektren eine Normierung einschließt, die von der Beschußdosis unabhängig macht. Die Referenzpulszahlen dienen in diesem Fall nur zur Kontrolle, daß gleiche Analysendosen geschossen wurden.

Normierung

In 2.4 wurde dargestellt, wie die Rückstreuintensität pro Energieintervall ΔN_{back} der Sauerstoffkonzentration pro Tantalatom x zugeordnet werden kann. Eine unbeschossene Probe liefert über den Bereich der Oxydschicht x -Werte, die um einen Mittelwert \bar{x} schwanken. Die Normierung besteht darin, das gesamte Spektrum um $\Delta x = \bar{x} - 2.5$ zu korrigieren, falls \bar{x} von 2.5 abweicht. Zur Auswertung nach diesem Verfahren wird ein Rechnerprogramm verwendet, das der Intensität pro Energieintervall ΔN_{back} die Sauerstoffkonzentration pro Tantalatom zuordnet.

Diese Normierung setzt die Stöchiometrie Ta_2O_5 der Probe, die Gültigkeit der Bragg'schen Regel und die Kenntnis der partiellen Energieverluste voraus. Die Korrektur betrifft dann nur das Dosis-Raumwinkelprodukt $N_D \Delta\Omega$, das aber erfahrungsgemäß die größte experimentelle Unsicherheit einbringt.

3.3 Probenvorbereitung

Die Proben bestehen aus anodisch oxydiertem Tantalblech (Ta: 99.996). Mechanisch und elektrolytisch poliertes Material wurde in 1/10 m H_2SO_4 gegen eine Platinkathode oxydiert⁴⁸. Die Endspannung lag im allgemeinen bei 210 V, die Stromdichte um 10 mA/cm^2 .

Das Oxyd wurde zur Reinigung der Oberfläche 3 bis 5 mal mit HF/NH_4F (sat.) abgetragen und erneut bis zur Nennspannung oxydiert.

Die Dicke der Oxydschicht kann mit einem von Kelly³⁰ angegebenen Faktor abgeschätzt werden: $d = 16.7 \times \text{Volt} (\text{Å})$. Es folgt $d = 3500 \text{ Å}$, ein Wert, den die Rückstreuanalyse innerhalb von 10 % bestätigt.

4. M E S S E R G E B N I S S E

4.1 Vorbemerkungen

Mit der Rückstreuanalyse zerstäubter Tantaloxidoberflächen werden drei Effekte des Zerstäubungsbeschusses untersucht:

- (1) die Abnahme der Schichtdicke des Oxydfilms,
- (2) die Sauerstoffverarmung im Oxyd,
- (3) die Implantation des Beschußgases.

In den Abb. 3) und 4) wurden bereits Spektren gezeigt, die diese Effekte veranschaulichen.

Die Schichtdickenabnahme läßt sich im allgemeinen von der Sauerstoffverarmung bzw. von der Gasimplantation trennen, vorausgesetzt, die Schichtdicke wurde durch die Zerstäubung nicht so weit reduziert, daß der Oberflächenbereich und die Übergangskante Oxyd/Metall im Spektrum überlappen.

Gasimplantation und Sauerstoffverarmung treten in vergleichbaren Tiefen auf, sodaß eine Trennung der Effekte allein mit der Rückstreuanalyse nur bedingt möglich ist.

Im folgenden wird die Bestimmung der Zerstäubungsausbeute aus der gemessenen Schichtdickenabnahme dargestellt (4.2). Anschließend werden Beispiele zur selektiven Sauerstoffzerstäubung gegeben, insbesondere ihrer Abhängigkeit von der Dosis, der Energie und der Masse der Beschußionen (4.3). Es werden vorwiegend Messungen zur Wasserstoffzerstäubung dargestellt, weil die geringe Zerstäubungsausbeute dieser Ionen übersichtliche Spektren garantiert, d.h. der Einfluß implantierten Gases auf die Rückstreuintensität ist gering, und die Schichtdickenabnahme ist von einer stöchiometrischen Änderung der Oberfläche klar zu unterscheiden.

Die Messungen zur Heliumzerstäubung (4.4) betreffen neben den Zerstäubungseffekten auch die Bestimmung des Implantationsprofils des Beschußgases.

4.2 Zerstäubungsausbeuten

Die Probe wird auf einer bekannten Fläche F zerstäubt und in regelmäßigen Intervallen mittels RBS-Rückstreuung analysiert.

Abb. 7 veranschaulicht mit einer Serie von Rückstreuspektren die Schichtdickenabnahme des Oxydfilms mit wachsender Zerstäubungsdosis.

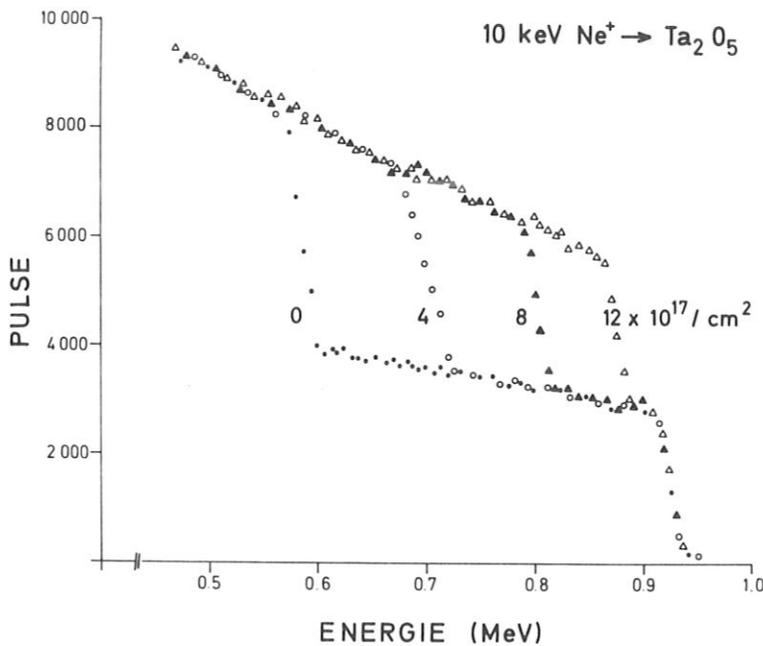


Abb. 7 RBS-Spektren: Schichtdickenabnahme durch Zerstäubung

Ein Rückstreuspektrum liefert die Flächendichte $N_V \cdot d$, d.h. die Zahl der Streuzentren pro Flächeneinheit. Wird die Zerstäubungsdosis ebenfalls auf die Flächeneinheit bezogen (Dosis/ F), dann folgt die Ausbeute aus der Differenz der Flächendichten vor und nach dem Beschuß:

$$S = \Delta(N_V \cdot d) / \text{Dosis}/F \quad (\text{Atome/Ion}).$$

Die der Bestimmung zugrundeliegende Flächendichte $N_V \cdot d$ gibt die Zahl der Tantalatome pro Flächeneinheit an. Die Zerstäubungsausbeute wird also in Tantalatomen pro Ion erhalten und stellt demnach eine partielle Ausbeute dar.

In Formel (3) ist der Zusammenhang zwischen $N_V \cdot d$ und den Meßgrößen N_{back} und E_1' gegeben:

$$(N_V \cdot d) = \frac{N_{\text{back}} \cdot 16 E_o E'}{N_D z_1^2 z_2^2 e_o^4 f(\theta) \Delta \Omega} \quad (3')$$

$$E' = \frac{E_o + E_1' \cos \beta}{1 + k^2 \cos \beta}$$

N_{back} , die Rückstreuintensität der gesamten Oxydschicht und E_1' , die Energie der Übergangskante Oxyd/Metall, werden für jede Zerstäubungsdosis dem Rückstrespektrum entnommen.

Ein zweites, unabhängiges Verfahren, die Flächendichte der Oxydschicht zu bestimmen, beruht auf Formel (1) in der Darstellung

$$N_V \cdot d = (k^2 E_o - E_1') \cos \alpha / S_e (k^2 - 1/\cos \theta) \cdot \quad (1')$$

Hierin ist $S = A/N_V$ das elektronische Bremsvermögen; es wird für Helium in Tantaloxyd als bekannt vorausgesetzt. Man erhält es aus Literaturwerten⁴¹ für $S(\text{Ta})$ und $S(\text{O})$ unter Annahme der Gültigkeit der Bragg'schen Regel, sowie der Stöchiometrie Ta_2O_5 des Oxyds.

Die Ergebnisse beider Berechnungen stimmen innerhalb von $\pm 10\%$ überein. In Abb. 8 sind die Mittelwerte der Atome pro Flächeneinheit in der Oxydschicht als Funktion der Zerstäubungsdosis für die Spektren der Abb. 7 aufgetragen. Man erhält eine lineare Abhängigkeit; die Steigung der Geraden gibt die Zerstäubungsausbeute an.

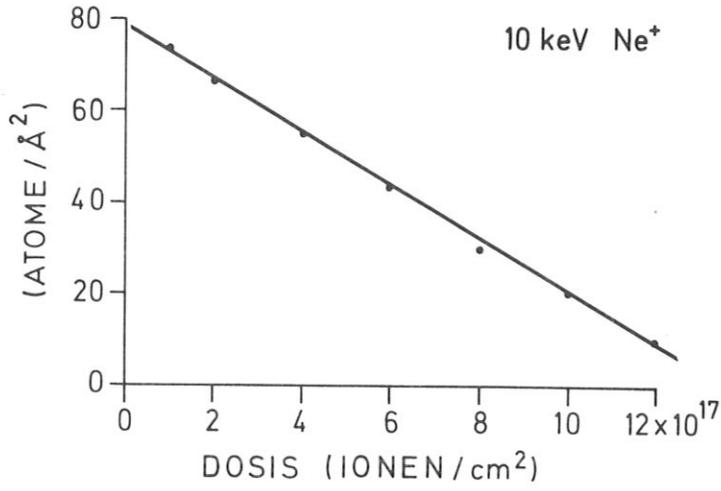


Abb. 8 Flächendichte des Oxyds (Ta-Atome/cm²) als Funktion der Zerstäubungsdosis

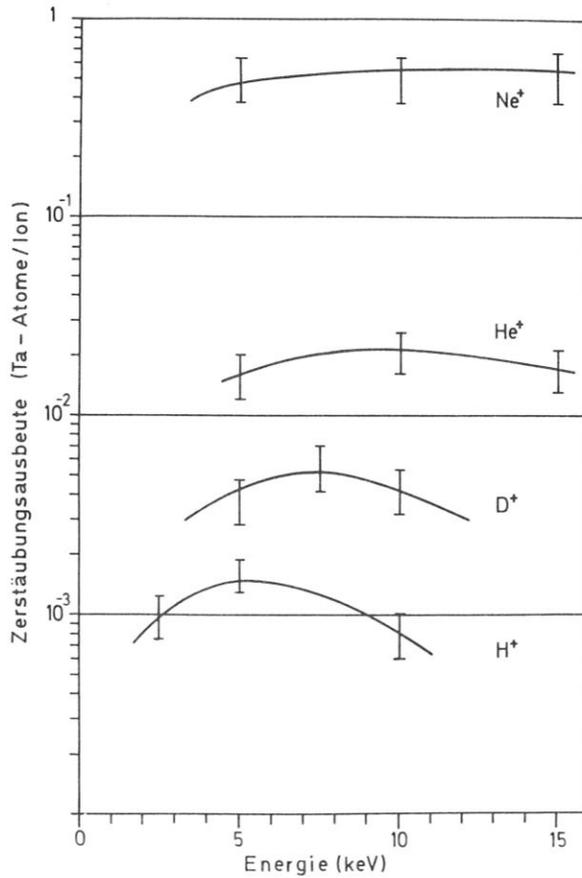


Abb. 9 Zerstäubungsausbeuten von Tantaloxyd für leichte Ionen

In Abb. 9 sind Zerstäubungsausbeuten zusammengestellt, die auf diese Weise für den behandelten Massen- und Energiebereich der Beschußionen gemessen wurden.

Fehlergrenzen

Entsprechend der Bestimmung der Zerstäubungsausbeute aus der Flächenbelegung des Oxydfilms und der Fluenz der zerstäubenden Ionen sind die Fehler der Rückstreuanalyse, der Dosisbestimmung und der beschossenen Fläche zu diskutieren, um die Genauigkeit der Ergebnisse abzuschätzen.

Schichtdickenmessungen mit der Rutherford-Rückstreuung weisen eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit auf, die sich etwa mit dem Fehler deckt, mit dem der elektronische Energieverlust behaftet ist, also $\pm 5\%$. Bei absoluten Schichtdickenbestimmungen muß die größte Unsicherheit dem Dosis-Raumwinkelprodukt zugeschrieben werden. Wird zu seiner Elimination eine Standardprobe verwendet, dann ist die Ungenauigkeit der Schichtdickenmessung der Toleranz gleichzusetzen, die für die Flächenbelegung des Standards angegeben wird, das sind $\pm 10\%$.

Die Dosis der zerstäubenden Ionen ist, da sie aus dem integrierten Targetstrom bestimmt wurde, sowohl durch die Emission von Sekundärelektronen, als auch durch einen eventuellen Neutralanteil des Strahls verfälscht. Auf die durchgeführte Korrektur der Elektronenemission wurde bereits hingewiesen (3.2).

Die Bestimmung der Fluenz setzt eine gleichmäßige Erosion des Beschußflecks voraus. Zerstäubte Flächen zeigten im allgemeinen konzentrische farbige Ringe, und damit einen anschaulichen Hinweis auf unterschiedliche Schichtdicken bzw. auf ein inhomogenes Strahlprofil. Ein Aufweiten des Strahls nach der begrenzenden Blende B_2 wurde ebenfalls nachgewiesen. Im allgemeinen wurde ein um 10% größerer Durchmesser gefunden. Zur Berechnung der Fluenz wurde jedoch ausschließlich der Blenden-

durchmesser herangezogen, da die ausgemessene Fläche offensichtlich nicht gleichmäßig bestrahlt wurde.

Eine globale Abschätzung dieser Einflüsse ist der Reproduzierbarkeit der Zerstäubungsausbeuten zu entnehmen. Sie läßt den Schluß zu, daß ein Fehler von $\pm 50\%$ die Unsicherheit der Absolutwerte beschreibt.

4.3 Selektive Sauerstoffzerstäubung

4.3.1 Stöchiometrisches Tiefenprofil

In Abb. 3 wurde ein Rückstreupektrum gezeigt, das den Effekt der selektiven Sauerstoffzerstäubung veranschaulicht. Die Rückstreuintensität kann nach dem in 2.4 angegebenen Verfahren in Sauerstoffkonzentration pro Tantalatom $n_{\text{O}}/n_{\text{Ta}}$ umgeschrieben werden. Außerdem ist zweckmäßig, die Rückstreuenergie $E_1 = E_1(d)$ unter Verwendung von Formel (1) in Längeneinheiten umzuwandeln. Damit gewinnt man die in Abb. 10 gezeigte Darstellung. Sie wird als ein Tiefenprofil der Sauerstoffkonzentration oder als stöchiometrisches Tiefenprofil bezeichnet.

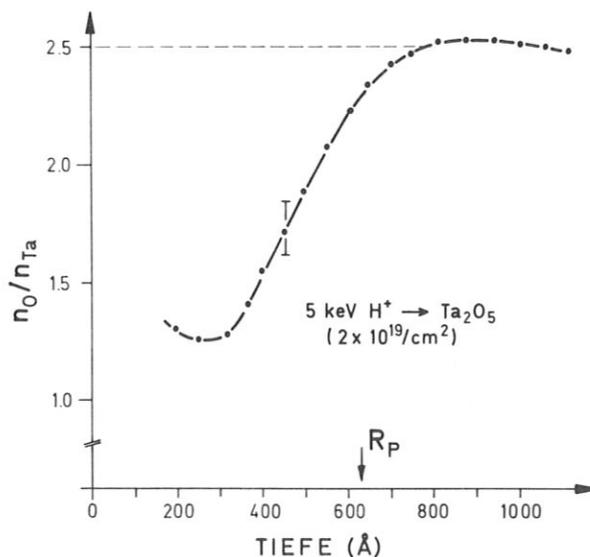


Abb. 10 Stöchiometrisches Tiefenprofil

Die Umwandlung der Energieskala in Längeneinheiten setzt die Kenntnis der Dichte des Materials voraus. Für Tantaloxyd wurde $\rho = 7.5 \text{ g/cm}^3$ verwendet. Eine Änderung der Stöchiometrie durch den Ionenbeschuss bedingt im allgemeinen eine Änderung der Dichte und damit der Tiefenzuordnung der Energie. Die Auswirkung einer lokalen Schwankung der Dichte auf die Tiefenskalierung ist jedoch gering und kann in diesem Fall vernachlässigt werden. (Vergl. Diskussion).

Die Messungen zur Sauerstoffverarmung des Tantaloxys zeigen eine komplexe Abhängigkeit des Effekts von der Dosis, der Energie und der Masse der Beschussionen. Für die Interpretation eines Spektrums ist ferner die Tiefenauflösung der Rückstreugeometrie zu beachten, um einen Vergleich mit anderen Messungen zuzulassen.

Energieeichung, Tiefenskalierung, Tiefenauflösung

Unter der Tiefenauflösung der Rückstreugeometrie wird die kleinste noch unterscheidbare Tiefe verstanden. Da Rückstretiefe und Rückstreuenergie gemäß Formel (1) zusammenhängen

$$k^2 E_0 - E_1 = d N_V S_e (k^2(\theta) - 1/\cos\theta) / \cos\alpha \quad (1)$$

ist die kleinste Rückstretiefe d_{\min} durch die Energieauflösung des Detektors ΔE_{\min} und die Geometrie (θ, α) festgelegt.

Rückstremessungen wurden im allgemeinen mit $\theta = 165^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$ ausgeführt. Für eine Oxydschicht von $d = 3500 \text{ \AA}$ ergibt sich mit $E_0 = 1 \text{ MeV}$ (He^+) die Energiedifferenz $\Delta E = 0.327 \text{ MeV}$, entsprechend 71 Kanälen im Analysator. Damit folgt für die Energieeichung: $0.327 \text{ MeV}/71 = 4.6 \text{ keV/Kanal}$ und für die Tiefenskalierung: $3500 \text{ \AA}/71 = 50 \text{ \AA/Kanal}$.

Die Detektorauflösung beträgt für 1 MeV Heliumionen etwa 12 - 15 keV. Das schließt eine Unsicherheit der Energiebestimmung von 2 - 3 Kanälen ein und begrenzt die Tiefenauflösung für diese Geometrie auf 100 - 150 Å.

Für einen kleineren Streuwinkel ($\theta = 105^\circ$) bzw. für schrägen Einschub ($\alpha = 60^\circ$) kann die Tiefenauflösung gesteigert werden. Mit $\theta = 105^\circ$ und $\alpha = 60^\circ$ beträgt sie etwa 30 - 50 Å.

Beispiel: Tiefenprofil und Rückstreugeometrie

In den folgenden Abbildungen sind drei Tiefenprofile des gleichen Beschußflecks dargestellt, die unter verschiedenen Streugeometrien gemessen wurden. Die gemessenen Maxima liegen jeweils in einer Tiefe, die mit dem Auflösungsvermögen zusammenfällt, demnach ist die angegebene Sauerstoffverarmung allenfalls ein relatives Maß für die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse. Änderungen der Sauerstoffkonzentration sind also streng nur vergleichbar, wenn sie mit gleicher Tiefenauflösung bestimmt wurden. Dieses Kriterium konnte wegen der erheblich unterschiedlichen Tiefen, die zu analysieren waren, nicht immer eingehalten werden.

Die Probe wurde mit 20 keV Ne^+ -Ionen zerstäubt. Die Spektren der unbeschossenen Oberfläche sind jeweils mit 'O' bezeichnet.

Abb. 11a). Eine Tiefenauflösung von ca. 150 Å zeigt keine Änderung der Zusammensetzung. Der Anstieg oberhalb 200 Å ist dem unterliegenden Tantalträger zuzuschreiben, da die Oxydschicht bis auf wenige hundert Å abgetragen wurde.

Abb. 11b). Bei doppelter Tiefenauflösung durch schrägen Einschub wird ein ausgeprägter Verarmungseffekt erkennbar.

Abb. 11c). Weitere Steigerung der Auflösung (2.5 x) zeigt ein Anwachsen der Sauerstoffverarmung um 50 %. Außerdem wird eine Zone sichtbar, in der die Sauerstoffkonzentration den stöchiometrischen Normalwert übersteigt. Dieser Effekt muß entweder implantiertem Neon oder vorwärts-implantiertem Sauerstoff zugeschrieben werden.

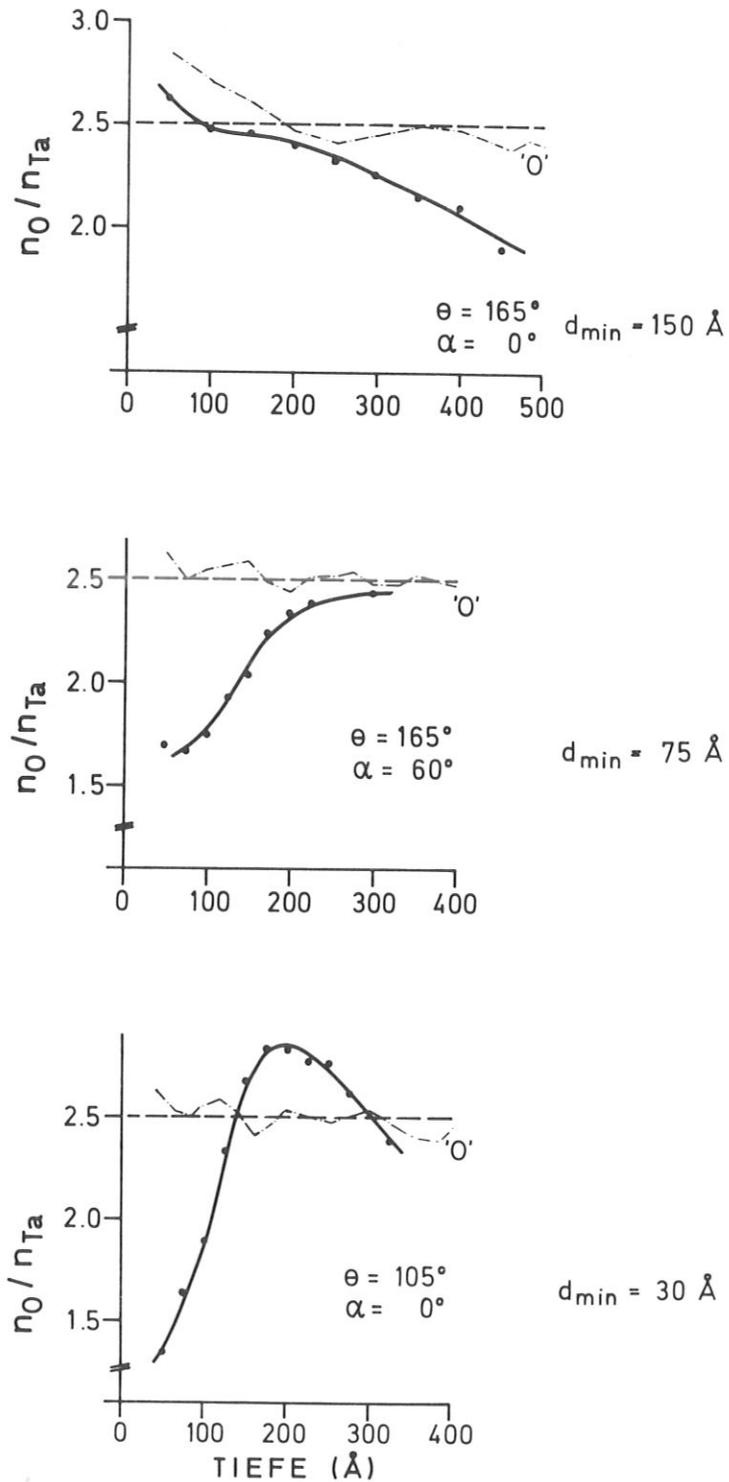


Abb. 11 Abhängigkeit der nachweisbaren Sauerstoffverarmung vom Auflösungsvermögen der Rückstreugeometrie

Stöchiometrische Tiefenprofile: Fehlergrenzen

Die Messungen zur Sauerstoffkonzentration sind relative Bestimmungen. Das verwendete Verfahren zur Normierung auf die Normalstöchiometrie senkt den experimentellen Fehler auf die Genauigkeit, mit der der elektronische Energieverlust bekannt ist. Demnach ist eine Schwankung der angegebenen Werte um $\pm 10\%$ möglich. Absolute Angaben sind nur in dem Maß zuverlässig, in dem die Bragg'sche Regel für Tantaloxyd Gültigkeit besitzt.

In den gemessenen Spektren werden die Grenzen der Reproduzierbarkeit ($\pm 5\%$) als Fehlerbalken angegeben, um den relativen Charakter der Ergebnisse zu betonen.

4.3.2 Dosisabhängigkeit

In Abb. 12 sind Tiefenprofile der Sauerstoffkonzentration für 1 keV Wasserstoffzerstäubung dargestellt. Die Tiefe der betroffenen Oberflächenzone und ihre Sauerstoffverarmung streben mit wachsender Zerstäubungsdosis zu Sättigungswerten.

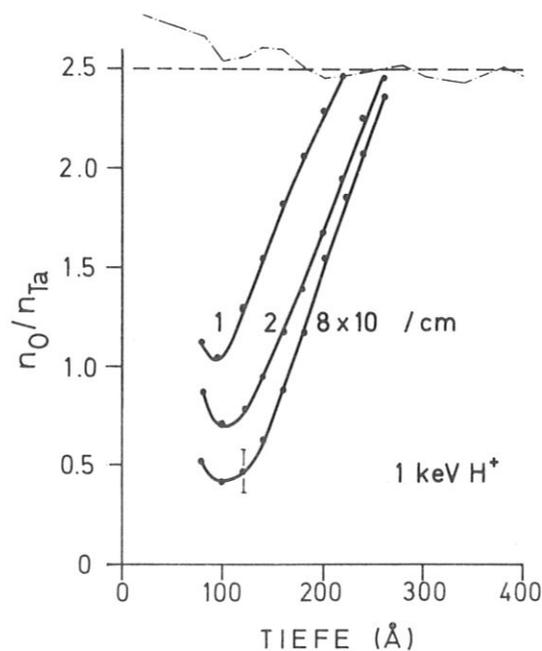


Abb. 12 Abhängigkeit der Sauerstoffverarmung von der Zerstäubungsdosis

In Abb. 13 sind die Minima des Konzentrationsverlaufs (Abb. 12) über der Zerstäubungsdosis aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, daß die Sauerstoffkonzentration bereits bei kleiner Beschußdosis abnimmt, und fortgesetzte Zerstäubung nur noch geringe Änderungen bewirkt.

Ein Verarmungsprofil, das zu einer Dosis des waagerechten Astes der Kurve gehört, wird als ein Sättigungsprofil bezeichnet, d.h. als ein Profil, das von der Beschußdosis unabhängig ist.

Im folgenden werden Sättigungsprofile stets dann verglichen, wenn andere Zerstäubungsparameter variiert werden.

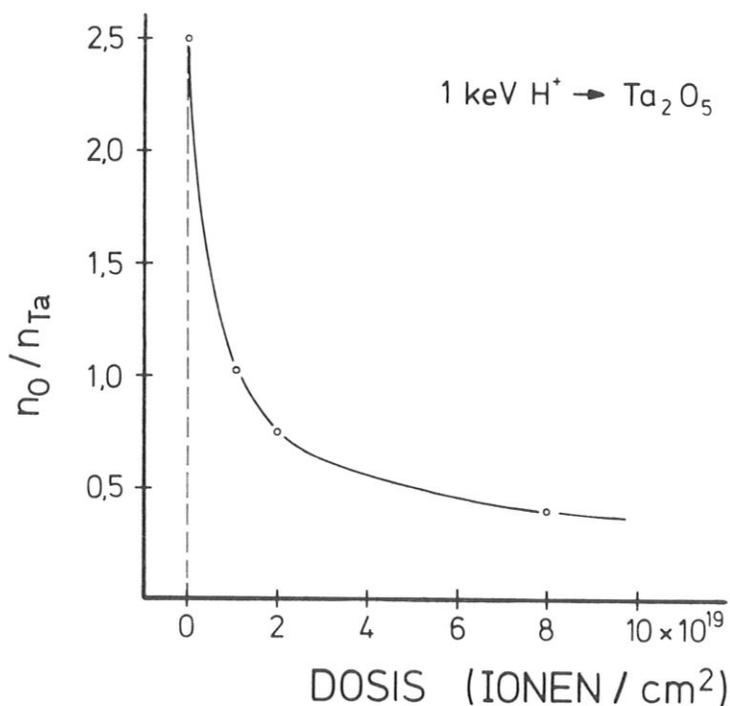


Abb. 13 Maximale Sauerstoffverarmung als Funktion der Ionendosis

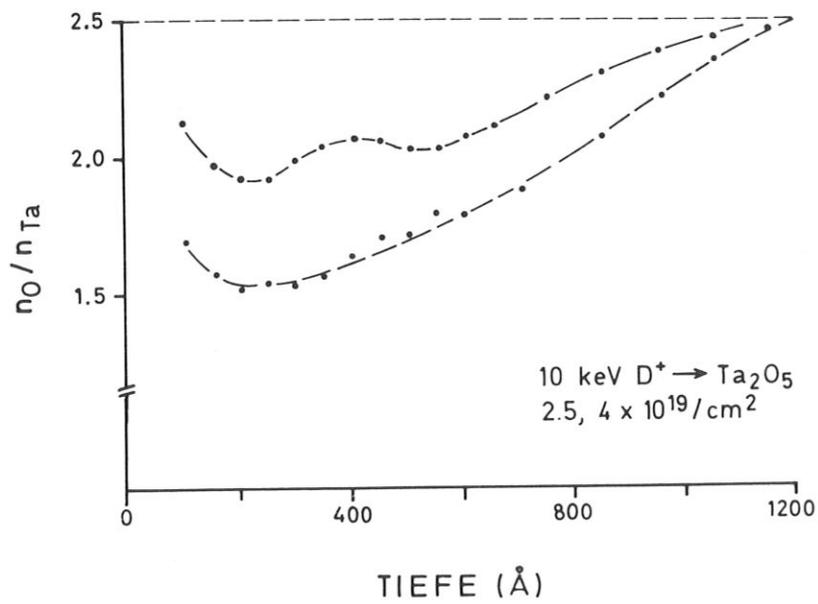
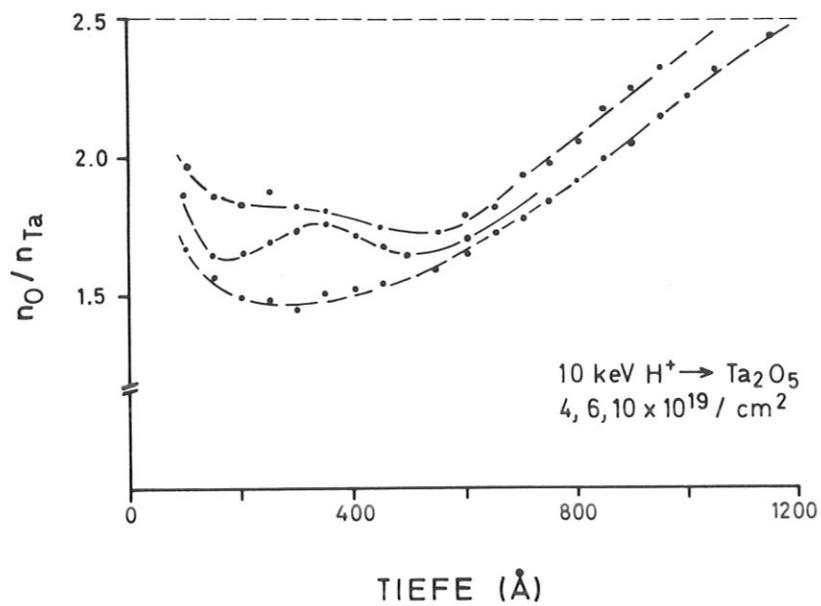


Abb. 14 Entwicklung der stöchiometrischen Profile für den 10 keV Wasserstoff- und Deuteriumbeschuss

Eine ähnliche Dosisabhängigkeit wurde für jeden Zerstäubungsbeschuß gefunden, unabhängig von der Masse und der Energie des Ions. Die Größe der Dosis, die zur Sättigung führt, schwankt allerdings erheblich - entsprechend den zugeordneten Zerstäubungsausbeuten.

Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Stöchiometrie einer Oberflächenzone sich bereits bei verhältnismäßig geringen Zerstäubungsdosen auf einen geänderten, aber stabilen Wert einstellt, der während der fortschreitenden Abtragung des Oxyds erhalten bleibt.

Unter einer geringen Dosis soll hier eine Dosis verstanden sein, die eine stöchiometrische Änderung bewirkt, die mittels Rutherford-Rückstreuung sicher nachgewiesen werden kann.

In Abb. 14 ist die Entwicklung von zwei stöchiometrischen Tiefenprofilen dargestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß in den gezeigten Beispielen die Sauerstoffverarmung vor Erreichen der Sättigung eine Struktur aufweist. Eine Interpretation dieses Effekts wird in der Diskussion gegeben.

4.3.3 Energieabhängigkeit

In Abb. 15 sind Sättigungsprofile der Sauerstoffkonzentration bei Zerstäubung mit Wasserstoffionen verschiedener Energien zusammengestellt.

Wegen der erheblichen Tiefenunterschiede der Verarmung wurden diese Spektren mit unterschiedlichen Tiefenauflösungen gemessen, und zwar mit $d_{\min} = 50 \text{ \AA}$ für 1 und 2 keV H^+ , bzw. mit $d_{\min} = 150 \text{ \AA}$ für 5 und 10 keV H^+ .

Kleine Energien ergeben Zonen geringer Tiefe mit hoher Verarmung. Insbesondere wurde für 1 keV H^+ -Ionen ein Sauerstoff/Tantal-Verhältnis von kleiner als 0.5 nachgewiesen.

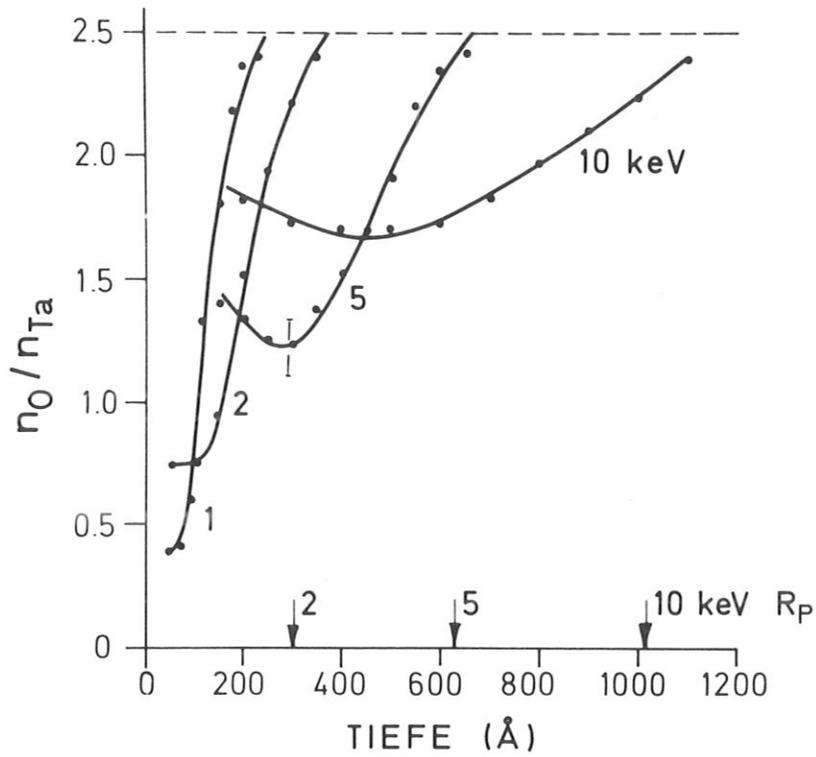


Abb. 15 Abhängigkeit der Sauerstoffverarmung von der Ionenenergie

Mit wachsender Energie steigt die Tiefe der betroffenen Schicht, während ihr Verarmungsgrad abnimmt.

Die Ergebnisse der Deuteriumzerstäubung bestätigen diese Tendenz.

4.3.4 Massenabhängigkeit

Abb. 16 zeigt vier Tiefenprofile, die bei konstanter Zerstäubungsenergie für verschiedene Ionen, d.h. unterschiedliche Massen aufgenommen wurden. Die Beschußdosen sind in jedem Fall Sättigungswerte.

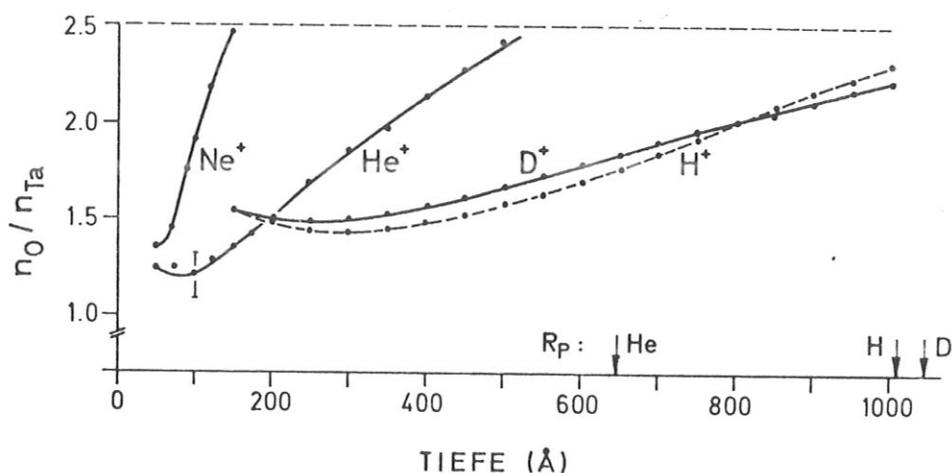


Abb. 16 Abhängigkeit der Sauerstoffverarmung von der Ionenmasse

Die Tiefen der verarmten Zonen bestätigen das Ergebnis des vorigen Abschnitts, insbesondere den Zusammenhang von Eindringtiefe und Sauerstoffverarmung. An der Oberfläche, genauer: an den Grenzen der Tiefenauflösung, ist die nachgewiesene Sauerstoffverarmung von der Ionenmasse weitgehend unabhängig.

In den folgenden Abbildungen (17a), b) sind stöchiometrische Profile nach dem Kriterium gleicher Verarmungstiefe zusammengestellt.

In Abb. 17a) sind zwei Sättigungsprofile gezeigt: für 2.5 keV H^+ bzw. für 10 keV He^+ . In Abb. 17b) werden 2 keV H^+ , 3 keV D^+ und 5 keV He^+ verglichen.

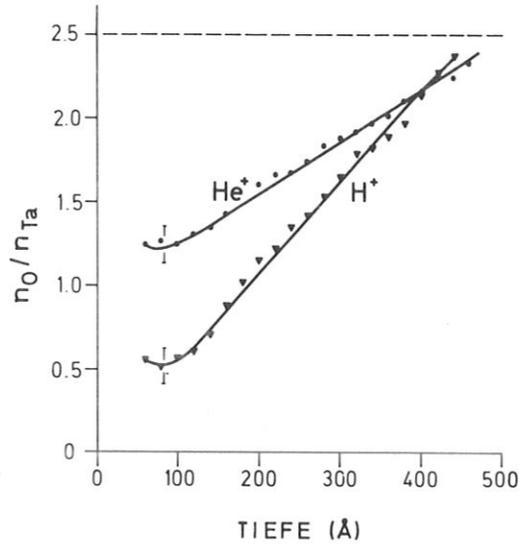


Abb. 17a Stöchiometrische Profile gleicher Verarmungstiefe: 2.5 keV H^+ und 10 keV He^+

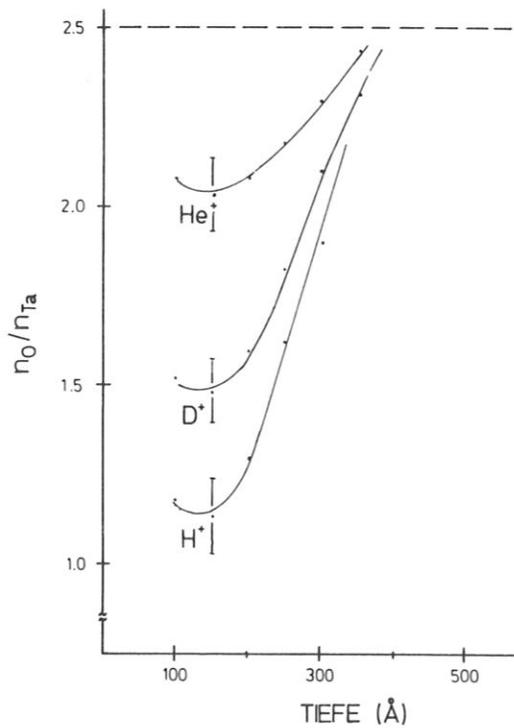


Abb. 17b Stöchiometrische Profile gleicher Verarmungstiefe: 2 keV H^+ , 3 keV D^+ und 5 keV He^+

Quantitative Aussagen sind schwierig zu formulieren, da die Tiefenauflösung bei diesen Messungen unterschiedlich einget. Offensichtlich ist aber die Tendenz zu einer effektiveren Verarmung durch die jeweils leichtere Masse, wenn für die verschiedenen Projektile Bedingungen verglichen werden, die gleiche Reichweiten ergeben.

4.3.5 Verarmungstiefe und Ionenreichweite

Abbildung 18 zeigt das Ergebnis einer Reichweitensimulation, die mit dem Rechnerprogramm MARLOWE^{35, 36} ausgeführt wurde, am Beispiel von 5 keV Deuteriumionen. Zum Vergleich ist die Rückstreuintensität eines RBS-Spektrums eingetragen, das nach der Zerstäubung der Probe mit 5 keV D⁺ aufgenommen wurde.

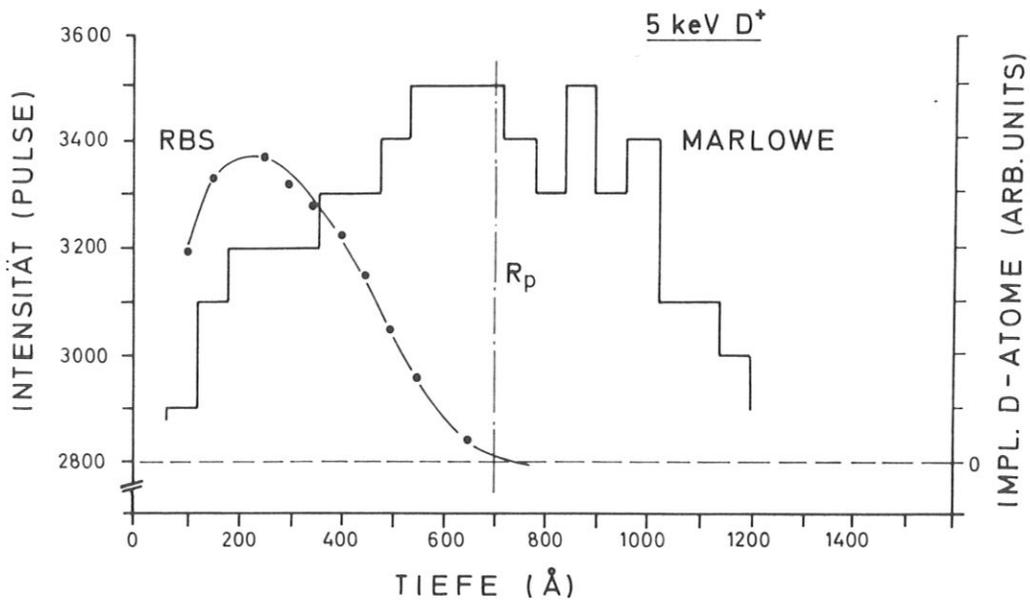


Abb. 18 Vergleich des RBS-Spektrums einer zerstäubten Oberfläche mit einem rechner-simulierten Implantationsprofil

Ein Vergleich dieser Profile ist nur bedingt möglich, denn Implantationsprofile der berechneten Form sind nur für vergleichsweise geringe Ionendosen zu erwarten. Eine Zerstäubungsdosis, die zu einem stationären Verarmungsprofil führt, liegt um mehr als eine Größenordnung über der Sättigung des Materials mit dem Beschußgas. Es wird deshalb nur die Reichweite der implantierten Ionen mit der Tiefe der nachweisbaren Sauerstoffverarmung verglichen.

Das Ergebnis des Vergleichs für 5 keV Deuterium, die Identität der Verarmungstiefe mit der mittleren Reichweite der Beschußionen, wurde für sämtliche untersuchten Kombinationen der Ionenmasse und -energie gefunden. Die in Abb. 15 und 16 eingetragenen Werte der mittleren Reichweite R_p sind jeweils Ergebnisse der Rechnersimulation.

4.4 Heliumbeschuß: Zerstäubung und Gasimplantation

Tiefenprofile, die nach der Zerstäubung mit Helium aufgenommen wurden, zeigen neben der Sauerstoffverarmung einen Effekt, der implantiertem Beschußgas zuzuschreiben ist.

In Abb. 19 sind Profile für drei verschiedene Zerstäubungsenergien dargestellt. Zur Skalierung der Ordinate wurden Ein-

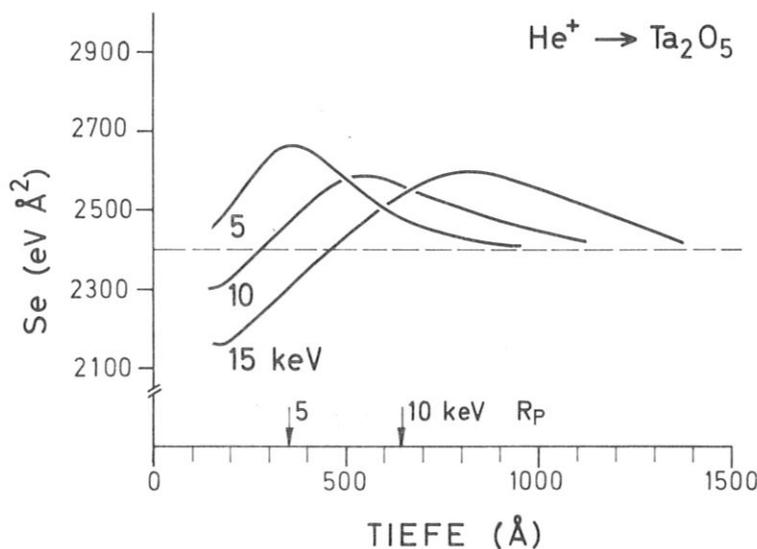


Abb. 19 Heliumbeschuß: kombinierte Sauerstoffverarmung und Gasimplantation

heiten des elektronischen Bremsvermögens gewählt, da wegen des implantierten Gases ein System von drei Komponenten vorliegt und damit eine eindeutige Angabe der Sauerstoffkonzentration ($n_{\text{O}}/n_{\text{Ta}}$) nicht möglich ist. Die gebrochene Linie entspricht $S_e = 2420 \text{ \AA}^2$, dem stöchiometrischen Normalwert.

Die Tiefenprofile zeigen ein Minimum des Bremsvermögens an der Oberfläche, entsprechend der erwarteten Sauerstoffverarmung. Mit wachsender Tiefe steigt S_e auf überstöchiometrische Werte und kehrt dann auf den Normalwert zurück. In Abb. 19 sind ebenfalls berechnete mittlere Reichweiten der Beschüßionen eingetragen. Sie fallen mit den Extremwerten des Bremsvermögens zusammen und bestätigen die Vermutung, daß diese Maxima implantiertem Helium zuzuschreiben sind.

Abbildung 20 zeigt Tiefenprofile für eine geringe Beschüßdosis, $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$. Dieser Wert beträgt etwa 1/10 der Zerstäubungsdosis, bei der eine Änderung des Tantal/Sauerstoffverhältnisses sicher nachgewiesen werden kann. Es handelt sich demnach um Implantationsprofile des Beschüßgases.

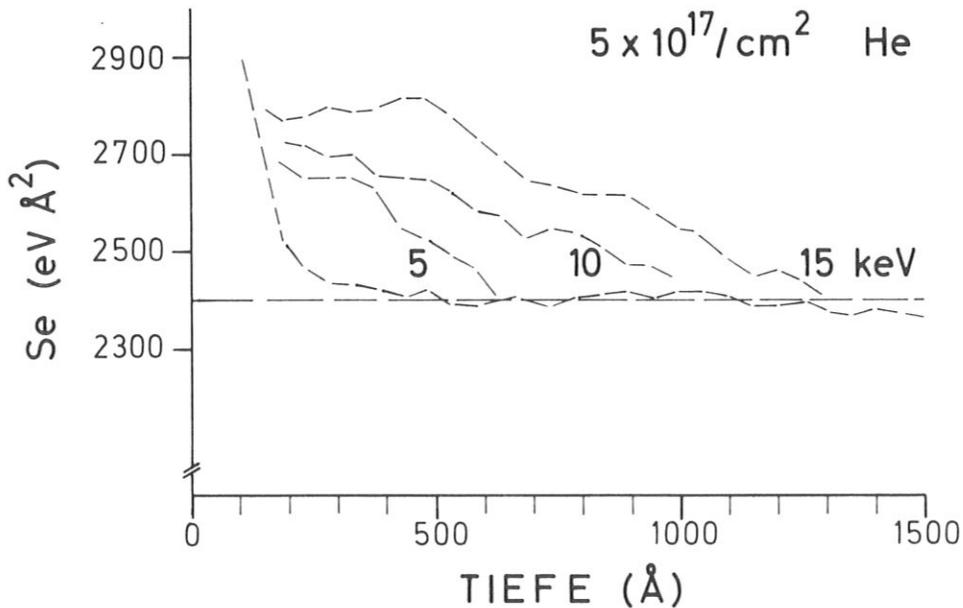


Abb. 20 Heliumimplantationsprofile

Die Entwicklung eines Tiefenprofils mit steigender Beschußdosis ist in Abb. 21 dargestellt. Bis zu einer Dosis von $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ herrscht die Heliumimplantation vor; im folgenden bildet sich an der Oberfläche eine Zone wachsender Sauerstoffverarmung.

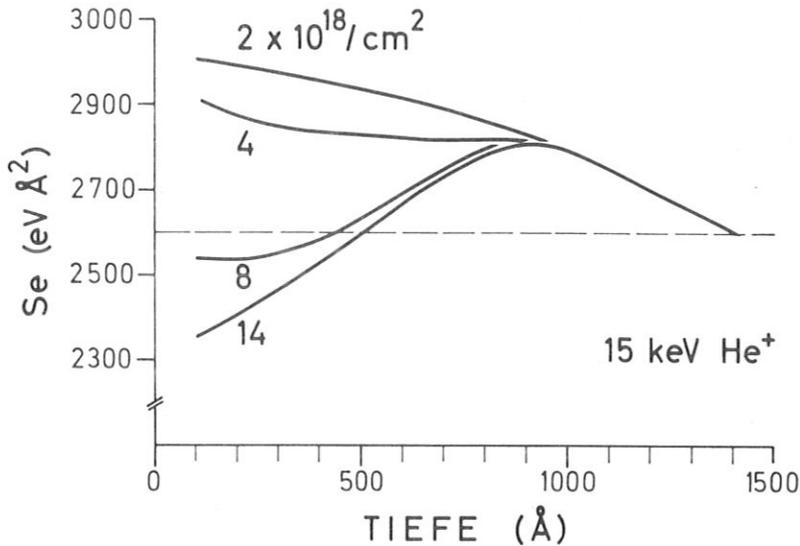


Abb. 21 Entwicklung der Sauerstoffverarmung über implantiertem Helium

Die absoluten Minima der Sauerstoffkonzentration liegen für sämtliche Heliumenergien erheblich unter den Werten, die bei Wasserstoff- und Deuteriumzerstäubung gemessen wurden. Diese Differenzen werden offenbar durch das implantierte Gas hervorgerufen, jedoch ist eine quantitative Aussage schwierig zu erhalten, weil die Gaskonzentration im Material unbekannt ist.

In Abb. 21 ist zu erkennen, daß der Bereich zwischen 800 und 1000 Å von der Sauerstoffverarmung nicht berührt wird. Aus der Differenz des Bremsvermögens zum stöchiometrischen Normalwert kann die Heliumkonzentration abgeschätzt werden. Es folgt eine Konzentration von einem Heliumatom pro Tantalatom.

Zur Bestätigung dieser Referenz wurden Heliumimplantationsprofile mit einem unabhängigen Verfahren, der Kernreaktionsanalyse, gemessen. In dieser Methode wird implantiertes ^3He mit Deuterium nachgewiesen⁶¹⁻⁶³. Die Reaktion $^3\text{He}(\text{D}, \alpha)\text{p}$ liefert ein α -Teilchen von ca. 3 MeV, das je nach der Tiefe und der Konzentration des implantierten Heliums mit unterschiedlicher Energie und Intensität nachgewiesen wird.

Zum Vergleich dieses Verfahrens mit der Rückstreuanalyse wurde eine Dosis von $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ ^3He implantiert. Anschließend wurde ein Rückstreuspektrum (RBS, 1 MeV He^+) sowie ein Kernreaktionsspektrum (500 keV D^+) des gleichen Beschußflecks aufgenommen.

Die Kernreaktionsanalyse liefert im niederenergetischen Teil des Spektrums ein zweites Rückstreuspektrum der Probe, d.h. ein RBS-Spektrum mit 500 keV D^+ , in dem das implantierte Helium ebenfalls nachgewiesen werden kann.

In Abb. 22 sind die drei resultierenden Konzentrationsprofile zusammengestellt.

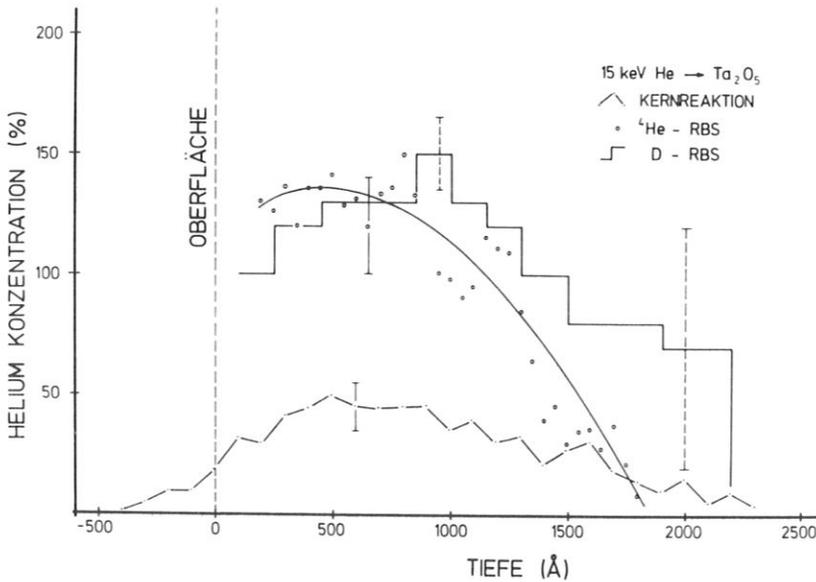


Abb. 22 Nachweis des Implantationsprofils von ^3He mit verschiedenen Analysenverfahren

Die Tiefe der Implantation stimmt innerhalb der Fehlergrenzen jeder Methode überein, die nachgewiesenen Heliumkonzentrationen sind jedoch nur für die Rückstreuanalysen identisch und ergeben ein maximales Verhältnis von 1.5 Heliumatomen pro Tantalatom. Die Kernreaktionsanalyse liefert eine maximale Konzentration von 50 %, d.h. von 1/2 He pro Tantalatom.

Eine zweite Messung mit 10 keV ^3He und einer Dosis von $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ ergab die gleiche Diskrepanz. Die nach verschiedenen Methoden ermittelten Heliumkonzentrationen sind um einen Faktor 2 - 3 verschieden.

5. AUGER - ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Die Messungen der Sauerstoffverarmung mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung schneller Ionen leiden zwangsläufig unter der Begrenzung der Tiefenauflösung dieses Verfahrens. Berücksichtigt man, daß sich der Zerstäubungsprozeß in den äußeren Atomlagen abspielt⁹, dann ist die Anwendung eines Analysenverfahrens naheliegend, eben der Auger-Elektronenspektroskopie, dessen Empfindlichkeit für diesen Tiefenbereich ergänzende Aussagen gestattet.

Es wurden deshalb Messungen mit der Auger-Spektroskopie an beschossenen Tantaloxypföben durchgeföhrt, um eine quantitative Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung nach der Zerstäubung zu erhalten.

5.1 Auger-Effekt

Ein in einer inneren Schale ionisiertes Atom geht durch Elektronenübergang aus einer äußeren Schale in einen Zustand niederer Energie über. Alternativ zur Emission eines Energiequantums kann dieser Übergang auch strahlungsfrei verlaufen. In diesem Fall wird ein zweites Elektron der äußeren Schalen mit dem Energieüberschuß emittiert⁴⁹.

Dieser Prozeß wird als innere Umwandlung (internal conversion) oder als Auger-Übergang bezeichnet.

Die symbolische Schreibweise $X_a Y_b Z_c$ kennzeichnet die am Prozeß beteiligten Schalen, Indices bezeichnen Unterschalen. Ein KLM-Übergang bedeutet das Auffüllen einer Vakanz in der K-Schale durch ein Elektron der L-Schale unter Aussendung eines M-Elektrons.

Die Energien der Auger-Elektronen sind durch Differenzen atomarer Niveaus und durch Ionisationsenergien festgelegt; sie sind daher charakteristische Größen für das betrachtete Element. Auger-Energien können in speziellen Fällen berechnet werden, im allgemeinen sind empirische Werte tabelliert.

5.2 Auger-Analyse

Die Energieanalyse von Auger-Elektronen erlaubt die Identifizierung eines Elements und die Bestimmung seiner relativen Konzentration. Schlüsse auf den chemischen Bindungszustand sind manchmal ebenfalls möglich.

Die gemessene Energie eines speziellen Auger-Übergangs wird wesentlich durch die Emissionstiefe mitbestimmt⁵⁰⁻⁵². Sie ist auf wenige Atomlagen beschränkt, da Elektronen, die aus größerer Tiefe auslaufen, einen Energieverlust erleiden, der ihre Zuordnung verhindert. Die Auger-Spektroskopie ist somit ein äußerst oberflächenempfindliches Analysenverfahren.

In den vorliegenden Experimenten wird die Probe zur Ionisation der Targetatome mit einem gebündelten Elektronenstrahl beschossen (2 keV, 3 μ A/1 mm \emptyset). Die Probe steht zur Analyse im Brennpunkt eines energiedispersiven Gegenfeldanalysators⁴⁷, der je nach der angelegten Gegenspannung die Zahl der in einen festgelegten Raumwinkelbereich emittierten Elektronen registriert.

Die experimentell gewonnenen Spektren bestehen aus einem hohen, strukturlosen Untergrund von Sekundärelektronen, dem charakteristische Auger-Linien überlagert sind⁵⁰⁻⁵². Die Analyse eines Spektrums zielt auf die Separation dieser diskreten Intensitäten vom Untergrund und ihre Zuordnung zu den Targetelementen.

Im speziellen ergibt das Experiment eine differenzierte Darstellung des Sekundärelektronenspektrums: dN/dE vs. E , aus der durch Integration die Abhängigkeit der Zählraten von der Energie erhalten wird: $N(E)$ vs. E .

In Abb. 23 sind die Funktionen dN/dE und $N(E)$ dargestellt. Im ersten Fall sind die Auger-Linien als scharfe Oszillationen zu erkennen, im zweiten als Abweichungen in der monoton fallenden Intensität.

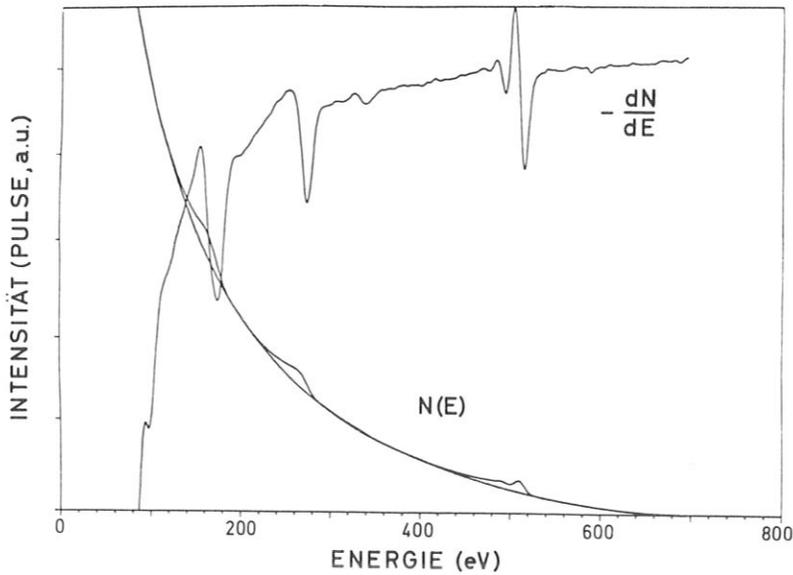


Abb. 23 Auger-Spektren einer zerstäubten Oberfläche in differenzierter $-\frac{dN}{dE}$ und in integrierter Form $N(E)$

Reduktion des Untergrundes

Die Form des Sekundärelektronenuntergrundes ist unbekannt. Er wird mit einem mathematischen Verfahren approximiert, dem Spline-Polynomial-Fitting⁵², das auf minimalen Annahmen beruht, die an die Untergrundfunktion $f(E)$ gestellt werden müssen.

Es wird von $f(E)$ dreifache Differenzierbarkeit sowie die Stetigkeit der Funktion und ihrer ersten zwei Ableitungen gefordert. Ferner müssen die empirischen Intensitäten $N(E)$ in Bereichen des Spektrums, die mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht zu einer Auger-Linie gehören, mit der Approximation $f(E)$ übereinstimmen.

Der berechnete Untergrund ist ebenfalls in Abb. 23 eingetragen. Er kann nur in Bereichen der Auger-Linien vom gemessenen Spektrum unterschieden werden und ist global als eine gleichmäßig einhüllende Funktion anzusehen.

Die Differenz zum gemessenen Spektrum ist in Abb. 24 dargestellt.

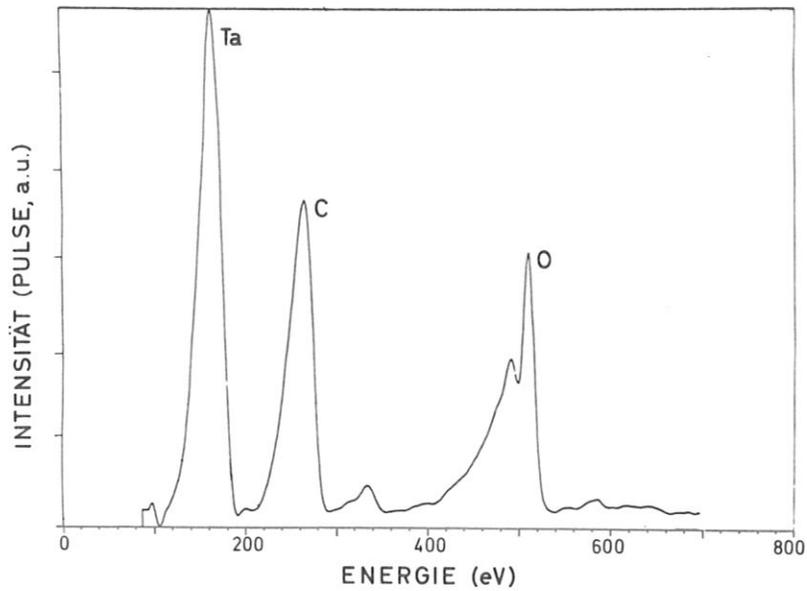


Abb. 24 Auger-Intensitäten nach Abzug des Untergrundes

Die integrierte Intensität einer Linie I_A ist dem Wirkungsquerschnitt für die Ionisation des Atoms σ , der Atomkonzentration N_V und der mittleren Emissionstiefe \bar{d} proportional⁵⁰⁻⁵²:

$$I_A \sim \sigma \cdot N_V \cdot \bar{d}$$

Mit bekannten Werten für σ und \bar{d} ist die relative Intensität

$$I_{rel} = I_a / \sigma \cdot \bar{d}$$

ein Maß für die Atomkonzentration:

$$N_V \sim I_{rel} = I_A / \sigma \cdot \bar{d} \quad .$$

Unter der Annahme, daß die gesamte Auger-Emission über i Linien verteilt ist, folgt

$$N_v^i = I_{\text{rel}}^i / \sum_{\lambda} I_{\text{rel}}^{\lambda} \quad \text{in Atomprozenten.}$$

Die Wirkungsquerschnitte wurden mit einer in Ref. 53 angegebenen Formel berechnet. Als Emissionstiefen wurden empirische Werte verwendet⁵⁴.

5.3 Meßergebnisse

Die Auger-Spektren beschossener Proben zeigen neben den Tantal- und Sauerstoffsignalen Kohlenstoff mit einer Intensität, die den Targetelementen vergleichbar ist.

Die Auswertung der spezifischen Intensitäten ergibt für das Beispiel der Abb. 24 die relativen Atomkonzentrationen

Ta: 7 % C: 27 % O: 66 %.

Dieses Ergebnis steht in keinem Zusammenhang mit den Konzentrationsverhältnissen von 29 % Ta zu 71 % O, das für reines, unbeschossenes Tantaloxyd zu erwarten ist.

Dieses Beispiel deutet auf eine grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit, die einer quantitativen Auswertung der Auger-Messungen entgegensteht. Das Spektrum einer unbeschossenen Probe zeigt im wesentlichen das Kohlenstoffsignal und Tantal bzw. Sauerstoff nur in sehr geringer Intensität. Der Kohlenstoff wird während des Ionenbeschusses abgetragen; es ist jedoch mit einer fortlaufenden Ablagerung aus dem Restgas zu rechnen. Wird die Analyse nach dem Beschuß willkürlich verzögert, kann das Anwachsen des Kohlenstoffsignals verfolgt werden. Eine Unterbrechung der Messung für mehrere Stunden führt zum Spektrum der unbeschossenen Probe zurück, d.h. es wird ausschließlich Kohlenstoff nachgewiesen.

Die Auger-Analyse des Tantaloxys muß sich deshalb auf die Unterscheidung von drei Oberflächenkomponenten ausrichten.

In Abb. 25 ist die Abhängigkeit der Kohlenstoffbelegung von der Beschußdosis aufgetragen für die Zerstäubung mit 10 keV Neon, Helium und Wasserstoff. Für jede Ionenart wird ein steiler Abfall beobachtet, der sich bei ca. 5 % Kohlenstoff stabilisiert.

Die Änderung der Tantal- und Sauerstoffintensitäten mit der Dosis ist für den 10 keV Helium-Beschuß in der Abb. 26 dargestellt.

Die Tantalkonzentration wächst gleichmäßig mit der Beschußdosis, während Sauerstoff im Bereich fallender Kohlenstoffbelegung einen steilen Anstieg zeigt und erst beim Erreichen einer Schwelle (ca. $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) mit wachsender Dosis abfällt.

Dieses Verhalten wird für jede Ionenart beobachtet. Man schließt hieraus, daß die Sauerstoff- und Kohlenstoffsignale nicht voneinander unabhängig sind und schreibt den folgenden Dosen,

$$\text{Ne: } 1 \times 10^{17} \quad \text{He: } 5 \times 10^{17} \quad \text{H: } 5 \times 10^{18}/\text{cm}^2,$$

die ein maximales Sauerstoffsignal liefern, das Erreichen der Kohlenstoffrestbelegung zu.

Abb. 27 zeigt das Verhältnis $n_{\text{Ta}}/n_{\text{O}}$ als Funktion der Zerstäubungsdosis für den 10 keV Neon-, Helium- und Wasserstoffbeschuß. Es ist nur die Abhängigkeit oberhalb der Schwelle eingetragen, sodaß der Einfluß des Kohlenstoffs, falls er nennenswert ist, als konstant angenommen werden darf. Maximale Beschußdosen sind jeweils mit Prozenten abgetragener Schichtdicke markiert. Insbesondere wurde der Neon-Beschuß über die Dosis $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ hinaus fortgesetzt, die zum Abtragen der gesamten Oxydschicht erforderlich ist. Man erkennt in der Abbildung, daß auch bei doppelter Dosis die Sauerstoffkonzentration der Oberfläche mehr als das Doppelte der Tantalkonzentration beträgt.

Für jede Ionenart wird die Tendenz zu einer steigenden Tantal-konzentration der Oberfläche bestätigt. Die bevorzugte Zerstäubung des Sauerstoffs aus den äußeren Atomlagen gilt durch die Auger-Messungen als gesichert, während sich die Konzentrationsverhältnisse in direkter Weise nicht erklären lassen.

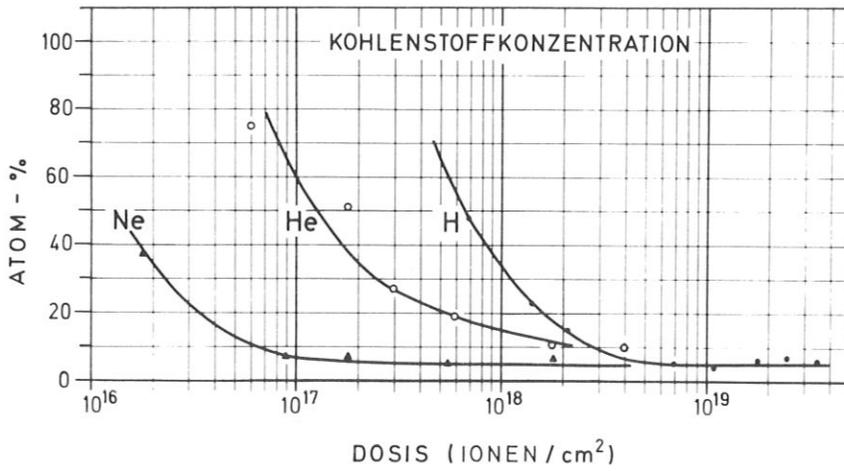


Abb. 25 Kohlenstoffbelegung der Oberfläche als Funktion der Zerstäubungsdosis

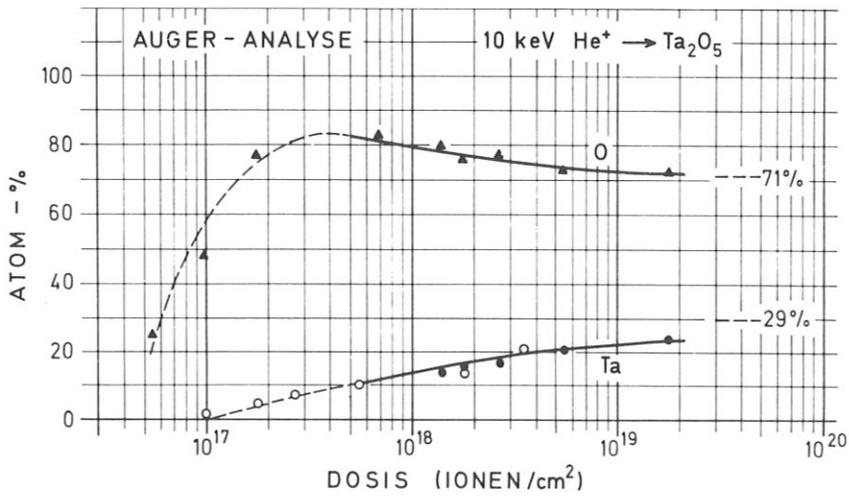


Abb. 26 Tantal- und Sauerstoffgehalt der Oberfläche als Funktion der Zerstäubungsdosis

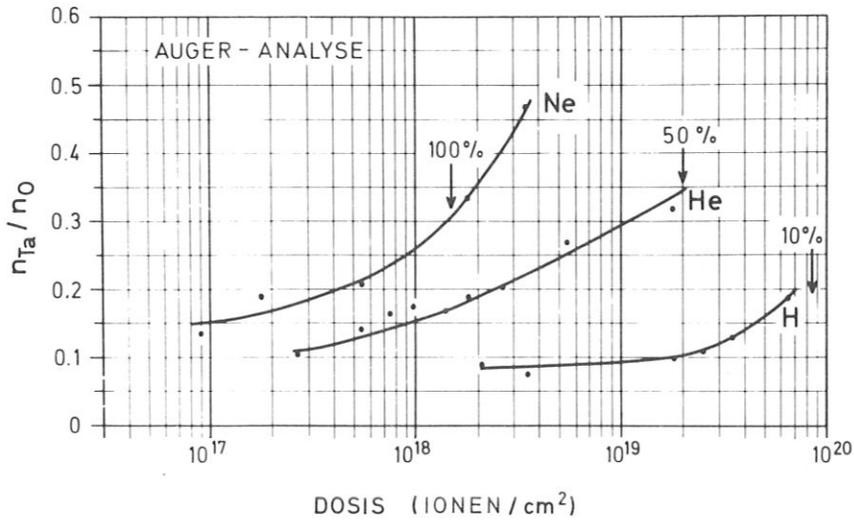


Abb. 27 Relative Zusammensetzung der Oberfläche als Funktion der Zerstäubungsdosis

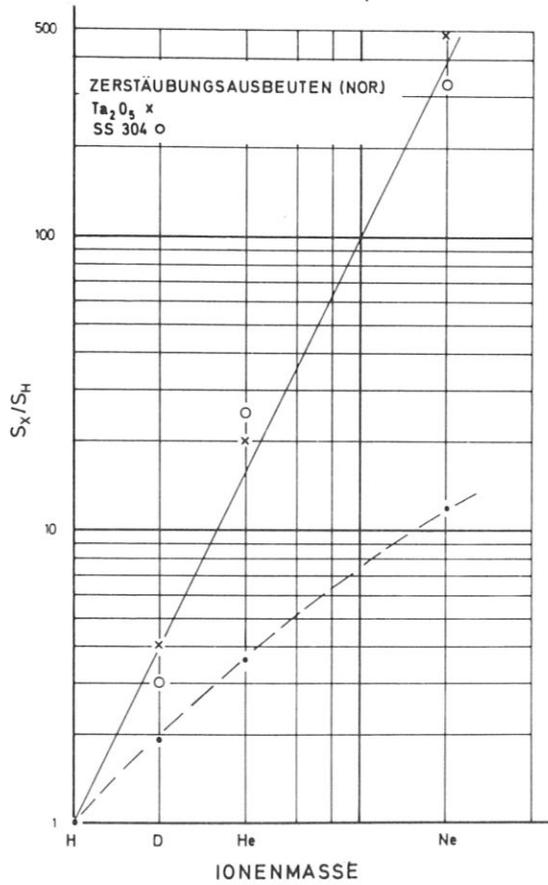


Abb. 28 Normierte 10 keV-Zerstäubungsausbeuten für Tantal-oxyd und Edelstahl als Funktion der Ionenmasse

6. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

6.1 Zerstäubungsausbeuten

Arbeiten über Zerstäubungsmessungen an Tantaloxyd behandeln vorwiegend den Beschuß mit schweren Edelgasionen³⁰⁻³⁴. Zerstäubungsausbeuten für leichte Ionen sind nicht bekannt, sodaß ein Vergleich der vorliegenden Ergebnisse entfällt.

In einer früheren Arbeit wurden mit der gleichen Apparatur Zerstäubungsausbeuten für Edelstahl bestimmt⁴⁵. Bezieht man die Ergebnisse einer festen Ionenenergie (10 keV), sowohl für Tantaloxyd als auch für Edelstahl, auf die zugeordnete Zerstäubungsausbeute des Wasserstoffs, dann zeigt sich eine systematische Abhängigkeit von der Masse der Beschußionen.

In Abb. 28 sind die normierten Resultate S/S_H zusammengestellt. Zusätzlich wird der maximale Energieübertragungsfaktor $k_{\max}^2 = 4m_1m_2/(m_1 + m_2)^2$ für eine mittlere Targetmasse $m_2 = \bar{m} = 60$ angegeben. Da $\bar{m}(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 63$ und $\bar{m}(\text{SS}) = 56$ ist, scheint diese Wahl gerechtfertigt.

Der Vergleich zeigt, daß für beide Proben die Zerstäubungsausbeute etwa dem Quadrat der Ionenmasse proportional ist. Offensichtlich wird die Massenabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute zweier Materialien, die sich wie Tantaloxyd und Edelstahl grundlegend unterscheiden, allein durch das Verhältnis \bar{m}/m_{Ion} bestimmt.

Andererseits zeigt diese Identität, daß chemische Effekte, die beim Beschuß von Tantaloxyd mit reaktiven Gasen auftreten könnten, keinen erkennbaren Einfluß haben.

Da Adsorbate einen Einfluß auf die Zerstäubungsausbeute eines Materials haben können, bleibt abzuschätzen, welche Bedeutung der Oberflächenbelegung mit Kohlenstoff, die mit der Auger-Analyse nachgewiesen wurde, zukommt. Als Beispiel wird der Beschuß mit 10 keV Helium betrachtet.

Abb. 25 ist zu entnehmen, daß die Kohlenstoffrestbelegung bei einer Dosis von ca. $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ erreicht wird, entsprechend der Zerstäubung von etwa 100 Monolagen des Oxyds. Da die Rückstreuanalyse ein Minimum von 50 abgetragenen Monolagen erfordert, um eine nachweisbare Schichtdickenänderung zu sichern, darf angenommen werden, daß der überwiegende Teil der Zerstäubung an reinem Tantaloxyd stattgefunden hat.

Eine modifizierte Ausbeute während der ersten Phase der Zerstäubung ist jedoch nicht auszuschließen.

6.2 Selektive Sauerstoffzerstäubung

Die Analysen von zerstäubtem Tantaloxyd ergeben eine Sauerstoffverarmung der Probenoberfläche. Demnach muß dem Sauerstoff im Vergleich zum Tantal eine Zerstäubungsausbeute zugeordnet werden, die größer ist als das stöchiometrische Vielfache von 2.5.

Die Annahme einer erhöhten Zerstäubungsausbeute für den Sauerstoff erklärt jedoch nur die Verarmung einer Schicht sehr geringer Tiefe, da theoretische Abschätzungen zeigen, daß abgetragene Atome aus den äußeren Lagen der Oberfläche stammen⁹.

Die Sauerstoffverarmung wird dagegen bis zu Tiefen beobachtet, die mit den Reichweiten der zerstäubenden Ionen vergleichbar sind, in jedem Fall die Tiefe der relevanten Zerstäubungsschicht erheblich übersteigen.

Neben die Frage nach dem Mechanismus der bevorzugten Zerstäubung des Sauerstoffs tritt das Problem des Sauerstofftransports aus der Tiefe in die Oberflächenschicht.

Es wird vermutet, daß strahlungsinduzierte Diffusion den Transportmechanismus darstellt^{25, 33}.

Die bevorzugte Zerstäubung des Sauerstoffs aus den äußeren Atomlagen erzeugt ein Konzentrationsgefälle des Sauerstoffs zur Oberfläche. Die in der Tiefe auf die Gitteratome verteilte Ionenenergie ist für die Beweglichkeit der Atome, für das Aufbrechen chemischer Bindungen und für das Entstehen von Leerstellen verantwortlich. Diese Effekte machen die Diffusion des Sauerstoffs aus Tiefen, die mit der Ionenreichweite vergleichbar sind, verständlich. Die im allgemeinen angegebene Verarmung bis zur mittleren Reichweite beruht auf Vergleichen mit rechnerisch simulierten Implantationsprofilen und ist nur insofern gültig, wie die Simulationsrechnungen realistisch heißen dürfen.

Zur bevorzugten Sauerstoffzerstäubung können drei Argumente angeführt werden, die diesen Effekt plausibel machen:

1) Energieübertragung im Zweierstoß

Die im elastischen Zweierstoß übertragene Energie ist für Sauerstoff stets größer als für Tantal, unabhängig von der Masse der stoßenden Partikel. Diese Überlegung gilt für den Einzelprozeß. Der elastische Zweierstoß stellt zwar das Element der Energieübertragung dar, dagegen wird der Energietransport durch eine Kaskade beschrieben, an der verschiedene Massen in unterschiedlichen Konzentrationen teilnehmen. Die für den Einzelprozeß plausible Erklärung, dem Sauerstoff wegen seiner geringen Masse einen höheren Energieanteil zuzuschreiben, kann demnach nur bedingt auf die Kaskade verallgemeinert werden.

2) Energieverteilung in binären Kaskaden

Sigmund und Andersen¹⁷ haben in einer Behandlung von Stoßkaskaden in einem mehratomaren System die Verteilung der Energie auf die Komponenten untersucht. Diese Autoren berechnen u.a. die 'slowing-down-density', das ist die mittlere Zahl der niederenergetischen Rückstoßatome in einem Energieintervall, für jede Komponente. Diese Größe ist zur Beschreibung der Energieverteilung geeignet. Aus der Berechnung der Zerstäubungsausbeute eines monoatomaren Materials ist bekannt, daß die in niederenergetischen Rückstoßatomen deponierte Energie der Zerstäubungsausbeute proportional ist.

Für ein binäres System folgt, daß die 'slowing-down densities' nicht im direkten Verhältnis der Komponentenkonzentrationen stehen, d.h. die Energie wird nicht notwendigerweise im stöchiometrischen Verhältnis auf die Targetkomponenten verteilt. Insbesondere folgt, daß leichtere Komponenten mehr Energie übernehmen als ihren relativen Konzentrationen entspricht.

3) Reichweiten, inelastischer Energieverlust

In einer weiteren Arbeit über die Zerstäubung von binären Systemen (Haff⁵⁵) wird die Anreicherung der schweren Komponente in der Oberfläche wie folgt abgeschätzt.

In der Stoßkaskade wird eine Gleichverteilung der Energie über die beteiligten Targetkomponenten vorausgesetzt. Während der Dauer der Kaskade wird die Bewegung der Atome als ein 'random-walk-Prozeß' betrachtet. Aus der Energiegleichverteilung folgt die Beziehung $L_1/L_2 = (m_2/m_1)^{1/4}$ zwischen den mittleren Verschiebungen L_1 und L_2 der Targetkomponenten und ihren Massen. Wird jeder Atomart eine Zerstäubungswahrscheinlichkeit $p_i = L_i/L_1 + L_2$ ($i = 1, 2$) zugeschrieben, dann folgt aus der größeren Verschiebung der leichteren Komponente zwangsläufig eine größere Zerstäubungswahrscheinlichkeit und damit eine Anreicherung der schweren Komponente. Dieses Modell liefert für Tantaloxyd eine Abschätzung, die mit experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt, insbesondere: $TaO_{2.5} \rightarrow TaO_{1.2}$.

Zu dieser Behandlung des Problems ist anzumerken, daß in einer Stoßkaskade, die durch leichte Ionen in schweren Materialien ausgelöst wird, die Gleichverteilung der Energie - und damit eine wichtige Voraussetzung - nicht erfüllt ist. Außerdem ist die Definition der Zerstäubungswahrscheinlichkeit durch ein Reichweitenkriterium nicht realistisch, weil bekannt ist, daß die Oberflächenbindung entscheidend in die Zerstäubungsausbeute eingeht⁹.

Die Gleichheit der Oberflächenbindung für Tantal und Sauerstoff vorauszusetzen, wäre eine ungerechtfertigte Einschränkung. Eine Berücksichtigung der Oberflächenbindung in der Definition der Zerstäubungswahrscheinlichkeit wäre wünschenswert.

Das überraschend gute Ergebnis weist allerdings darauf hin, daß trotz der fraglichen Annahmen das Modell eine Berechtigung hat.

Dieser Widerspruch ist einzusehen, wenn man die Voraussetzungen neu interpretiert. Sigmund und Andersen¹⁷ haben gezeigt, daß die leichtere Komponente mehr Energie übernimmt. Demnach wäre dem Sauerstoff eine höhere mittlere kinetische Energie zuzuschreiben. Wenn auch eine Energiegleichverteilung im Sinne eines thermischen Gleichgewichts unrealistisch ist, steht dieser Schluß mit den Folgerungen nicht im Widerspruch. Andererseits - und entscheidender für das Kriterium größerer Reichweite - ist der inelastische (elektronische) Energieverlust, der in Ref. 55 vernachlässigt wird, für Sauerstoff wesentlich geringer als für Tantal.

Es kann daher geschlossen werden, daß die Reichweite bewegter Targetatome ebenfalls ein Parameter ist, der die partielle Zerstäubungsausbeute einer Komponente mitbestimmt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die oben angegebenen Argumente das Entstehen eines Verarmungsprofiles des Sauerstoffs erklären, wenn

- eine bevorzugte Sauerstoffverarmung der äußeren Atomlagen und
- ein effektiver Diffusionsmechanismus

postuliert werden. Aus dieser Modellvorstellung folgt direkt die Entwicklung eines Sättigungsprofils, wie sie in Abb. 12 dargestellt wurde.

Die Einzelheiten der experimentellen Ergebnisse, insbesondere die in Abb. 14 gezeigte Dosisabhängigkeit und der Vergleich von Profilen für verschiedene Ionenenergien (Abb.15) und Ionenmassen (Abb. 16, 17), sind aber allein aus diesen Annahmen nicht zu verstehen.

Zu ihrer Interpretation wird auf weitere theoretische Untersuchungen zurückgegriffen, insbesondere auf die Verteilung des eingebrachten Ionenimpulses. Berechnungen zur Verteilung des Ionenimpulses sind von Littmark und Sigmund⁵⁶ durchgeführt worden. Als ein Ergebnis ist herauszustellen, daß die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche p_x eine Inversion erfährt, d.h. bis zu einer Tiefe, die etwa 1/2 bis

1/3 der Ionenreichweite beträgt, negativ ist. Das bedeutet, daß der Impuls in dieser Region vorwiegend durch Ionen und Rückstoßatome deponiert wird, die aus tieferen Targetschichten reflektiert werden. In geringer Tiefe wird demnach die Zerstäubung, in größerer Tiefe die Implantation bevorzugt. Die Tiefe der Inversion hängt vom Massenverhältnis $m_{\text{Atom}}/m_{\text{Ion}}$ ab. Der Effekt ist um so ausgeprägter, je kleiner das Massenverhältnis ist. In diesem Zusammenhang wird auf eine Beobachtung hingewiesen, die bei der Zerstäubung mit 10 keV Wasserstoff- und Deuteriumionen gemacht wurde. In Abb. 14 ist die Entwicklung stöchiometrischer Tiefenprofile in Abhängigkeit von der Zerstäubungsdosis dargestellt. Man bemerkt vor dem Erreichen der Sättigung eine Unregelmäßigkeit des Profils, die als eine verzögerte Sauerstoffverarmung bezeichnet werden kann.

Es ist naheliegend, diesen Effekt im Zusammenhang mit der Impulsdeponierung zu sehen. Läßt man die Tantalatome des Oxydgitters wegen ihrer vergleichsweise großen Masse außerhalb der Betrachtung und erachtet nur die Impulsverteilung über die Sauerstoffatome als wesentlich, dann kann die Existenz einer Zone mit verschwindender Komponente p_x für einen lokal verzögerten Sauerstofftransport zur Oberfläche verantwortlich sein und diese Beobachtung erklären.

Es wird betont, daß dieser Effekt an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt. Er wurde außer in den dargestellten Beispielen bei 7.5 KeV Deuteriumbeschuß und, noch geringer ausgeprägt, bei der Zerstäubung mit 10 und 15 keV Heliumionen beobachtet.

Als weitere Beispiele für den Einfluß der Impulsverteilung auf die selektive Zerstäubung des Sauerstoffs werden die Abhängigkeiten von der Ionenenergie (Abb. 15) und von der Ionenmasse (Abb. 17) angesehen.

Daß die Tiefe der Verarmung jeweils von der Ionenreichweite abhängt, genauer: mit der mittleren Eindringtiefe iden-

tisch ist, ist eine einsichtige Konsequenz der für die Zerstäubung maßgebenden Energiedeponierung.

Das überraschende Ergebnis dieser Messungen ist, daß kleinere Energien und leichtere Massen (bei gleicher Reichweite, Abb. 17) eine höhere Sauerstoffverarmung erzeugen.

Zur Interpretation dieses Effekts wird auf die Arbeiten von Behrisch, Weissmann und Sigmund⁵⁷⁻⁵⁹ hingewiesen. Es wurde gezeigt, daß die Zerstäubungsausbeute einer dünnen Schicht (Cu), die auf unterschiedlichen Trägern aufgedampft wurde, mit der Masse des Trägermaterials wächst, d.h. die Trägermasse hat auf die Zerstäubungsausbeute einen Einfluß, wenn die Schichtdicke des zerstäubten Materials kleiner als die Ionenreichweite ist.

Es wird angenommen, daß sich die Zerstäubungsausbeute aus zwei Komponenten zusammensetzt $S = S_I + S_{II}$, wobei mit S_I der prozentuale Anteil der Atome bezeichnet wird, die durch Kaskaden abgestäubt werden, die das einlaufende Ion auslöst, während S_{II} den Anteil beschreibt, der den reflektierten Ionen und Rückstoßatomen zukommt. Die Definition von S_{II} ist dem Littmark'schen Ergebnis negativer Impulscomponenten äquivalent.

Im Fall der vorliegenden Ergebnisse (Abb. 15 und 17) schreibt man die Rolle des reflektierenden Trägers den Tantalatomen im Oxyd zu, insofern als sie bei zentralen Stößen im wesentlichen eine Umkehr des Ionenimpulses unter geringem elastischen Energieverlust bewirken. Damit wird eine konzentrierte Energiedeponierung an der Oberfläche plausibel.

Diese Interpretation ist für den Einzelprozeß berechtigt, sie unterliegt aber der gleichen, oben erwähnten Begrenzung, sie auf die Kaskadenentwicklung zu verallgemeinern. In jedem Fall ist ein Hinweis darauf gegeben, wie die außerordentlich große Sauerstoffverarmung zu verstehen ist, die von leichten Ionen kleiner Energien hervorgerufen wird.

6.3 Heliumbeschuss und Gasimplantation

Die Ergebnisse der Heliumzerstäubung lassen sich qualitativ wie folgt beschreiben: im Gegensatz zum Wasserstoff- und Deuteriumbeschuss bilden sich stabile und nachweisbare Implantationsprofile des Beschussgases (Abb. 20), die bei steigender Dosis von der Sauerstoffverarmung überlagert werden (Abb. 21) und Sättigungsprofilen zustreben, wie sie in Abb. 19 für drei verschiedene Energien gezeigt werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen des Wasserstoff- und Deuteriumbeschusses ist formal möglich, wenn man den Bezug auf den stöchiometrischen Normalwert $S_e = 2420 \text{ eV } \text{\AA}^2$ fallen läßt und statt dessen vom jeweiligen Maximum, das etwa bei $2600 \text{ eV } \text{\AA}^2$ liegt, ausgeht. Diese Verschiebung wäre durch implantiertes Helium zu erklären. In diesem Fall stimmen die Verarmungstiefen ebenfalls mit den berechneten mittleren Reichweiten überein.

Eine quantitative Auswertung der Sauerstoffverarmung nach dem Ansatz

$$S_e = S_e(\text{Ta}) + x S_e(\text{O}) + y S_e(\text{He})$$

setzte die Kenntnis der Konzentration y des implantierten Gases voraus und erscheint wenig sinnvoll, weil - wie in Abb. 22 dargestellt wurde - unabhängige Konzentrationsbestimmungen erheblich voneinander abweichen.

Es bleibt die Frage nach der Ursache dieser Diskrepanz zu stellen.

Vergleichende Messungen des Implantationsprofils von Helium in Niob mit der Kernreaktionsanalyse und resonanter Rückstreuung von Protonen⁶² haben innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung ergeben. Die Zuverlässigkeit der Kernreaktionsanalyse wird damit unterstrichen, und der Widerspruch zu den RBS-Messungen an Tantaloxyd ist entweder in

einer begrenzten Gültigkeit der Bragg'schen Regel für implantiertes Helium zu suchen, oder die verwendeten Energieverluste⁴¹ (Gaswerte!) sind in Frage zu stellen.

Ein Hinweis auf die letzte Interpretation ist in einer Arbeit von Davis⁶⁴ zu finden, die den Energieverlust von Helium in festen Edelgasen behandelt. Es zeigen sich erhebliche Abweichungen von den Gaswerten, und zwar ausnahmslos zu höheren Werten.

Damit ist eine Tendenz, die zur Erklärung des vorliegenden Ergebnisses führen könnte, angedeutet. Die Forderung, das Bremsvermögen von implantiertem Helium um einen Faktor von mindestens 2 gegenüber den Gaswerten zu erhöhen, ist sehr weitgehend und sollte auf Grund dieser Messungen nicht erhoben werden. Es wird vorgeschlagen, die Untersuchungen zunächst an einem reinen Metall fortzusetzen, um unter vereinfachten Bedingungen ein vollständiges Bild dieses Effekts zu erhalten.

Die vergleichenden Messungen der Heliumimplantation (Abb. 22) zeigen trotz der abweichenden Resultate der Konzentration weitgehende Übereinstimmung der Implantationstiefe. Damit wird ein Vergleich von berechneten und gemessenen Werten möglich. Für 5 bzw. 10 keV Helium ergibt die Rechnung 900 bzw. 1300 Å. In Abb. 19, in der Sättigungsprofile dargestellt sind, ist zu erkennen, daß in diesen Tiefen der stöchiometrische Normalwert wieder erreicht wird. Die Rechnersimulationen können demnach als zuverlässig angesehen werden.

Wie bereits erwähnt, herrscht für sämtliche gemessenen Profile der Sauerstoffverarmung Übereinstimmung mit den berechneten mittleren Reichweiten. In diesem Zusammenhang ist auf eine Arbeit von Kelly et al.³³ hinzuweisen, die die Zerstäubung von Tantaloxyd mit schweren Edelgasen behandelt (20 - 80 keV; Ar, Kr). Es wird von ähnlichen Verarmungseffekten berichtet, jedoch geben die Autoren als Verarmungs-

tiefe die volle Ionenreichweite an. Tiefenbestimmungen werden einerseits aus dem Experiment gewonnen, da implantierte schwere Gase durch Rückstreuung direkt nachweisbar sind, andererseits werden Rechnungen nach der Winterborn'schen Formel⁶⁰ zum Vergleich herangezogen.

Um die offensichtliche Diskrepanz zu den Kelly'schen Ausführungen zu klären, wurden die verwendeten Tiefenskalierungen unserer Arbeit auch kritisch dahingehend untersucht, inwiefern eine Änderung der Dichte durch die Sauerstoffverarmung der Oberfläche eine lokale Modifizierung der Skala rechtfertigt.

Der Einfluß dünner Schichten - und nennenswerte Verarmungen sind auf Tiefen von 100 - 200 Å beschränkt - hat sich als unwesentlich für die Tiefenskalierung erwiesen. Außerdem läuft die Korrektur in unerwarteter Richtung, d.h. die Verarmungsprofile würden nach dieser Tendenz noch geringere Tiefen überdecken.

6.4 Auger-Analyse

Ein gesichertes Ergebnis der Auger-Analyse ist die qualitative Bestätigung der bevorzugten Zerstäubung des Sauerstoffs aus der Oberfläche. Qualitativ insofern, als mit steigender Zerstäubungsdosis eine stetige Abnahme der Sauerstoffkonzentration nachgewiesen wird.

Die Bewertung der quantitativen Ergebnisse ist fraglich. Beschußdosen, für die das RBS-Verfahren bereits Sättigungsprofile zeigt, liefern einerseits kein konstantes Tantal/Sauerstoffverhältnis der Oberfläche und andererseits eine Sauerstoffkonzentration, die über dem stöchiometrischen Normalwert liegt. Außerdem ist in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, daß beim Neon-Beschuß, der über die doppelte

Dosis hinaus fortgesetzt wurde, die zum Abtragen des Oxydfilms erforderlich ist, weiterhin eine Belegung von zwei Sauerstoffatomen pro Tantalatom gefunden wurde.

Dieses Beispiel deutet auf ein ungenügendes Vakuum. Die Auger-Analysen wurden unter günstigsten Bedingungen bei Drucken von $7 - 8 \times 10^{-9}$ Torr durchgeführt. Das Restgasspektrum zeigt überwiegende Partialdrucke der Wassergruppe, des Sauerstoffs, sowie höherer Kohlenwasserstoffe.

Es ist deshalb anzunehmen, daß die Adsorption von Restgaskomponenten die Zusammensetzung der Oberfläche verfälscht, die nach Unterbrechung der Zerstäubung vorlag. Da wesentliche Bestandteile des Restgases Sauerstoff enthalten, ist das Ergebnis der Analyse nicht überraschend. Allerdings wäre einzuwenden, daß eine fortgesetzte Zerstäubung keine konstante Sauerstoffkonzentration ergibt, die zu erwarten wäre, falls die gemessene Belegung ausschließlich Adsorbaten zugeschrieben werden sollte.

Es wird vermutet, daß die Zerstäubung eine dünne Oberflächenschicht hoher Sauerstoffverarmung ergibt, die sich sowohl durch Diffusion des Oxydsauerstoffs, als auch durch Adsorption aus dem Restgas füllt. Da die Analyse frühestens 10 Minuten nach Abbruch der Zerstäubung vorgenommen werden konnte, ist der überraschend hohe Sauerstoffgehalt verständlich.

Die Bedeutung der Adsorption wurde nachgewiesen. Die Kohlenstoffbelegung, die durch Zerstäubung auf einen Restwert von ca. 5 Atom-% gesenkt werden konnte, stieg bei wiederholten Analysen stetig an und erreicht schließlich den vor Beginn der Zerstäubung registrierten Wert.

Der Versuch, die Adsorption von Sauerstoffverbindungen zeitlich zu verfolgen, ist ergebnislos verlaufen. Eine Tantalprobe wurde durch Neon-Beschuß vom Kohlenstoff gereinigt und anschließend in regelmäßigen Intervallen analysiert. Ein Sauerstoffsignal wurde zwar nachgewiesen, jedoch mit verschwindend geringer Intensität gegen die schnell wachsende Kohlenstoffablagerung.

Zusammenfassende Diskussion

Tantaloxydfilme wurden mit leichten Ionen im Bereich kleiner keV-Energien zerstäubt. Die Analyse der beschossenen Proben mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung schneller Ionen ergab in allen untersuchten Fällen eine Sauerstoffverarmung der Probenoberfläche. Dieser Effekt zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Dosis, der Energie und der Masse der zerstäubenden Ionen.

Die Dosisabhängigkeit wird durch das Anstreben eines Sättigungsprofils charakterisiert, d.h. die Tiefenverteilung der Sauerstoffverarmung wird mit steigender Iondosis stationär.

Man erklärt diese Erscheinung durch eine bevorzugte Zerstäubung des Sauerstoffs aus den äußeren Atomlagen, in Verbindung mit einem Sauerstofftransport aus der Tiefe des Materials durch strahlungsinduzierte Diffusion.

Für die Abhängigkeit von Ionenmasse und -energie ist typisch, daß die Tiefe des Verarmungsprofils mit der mittleren Reichweite der Beschußionen identisch ist. Als Bezug wurden im allgemeinen rechnerisch simulierte Implantationsprofile verwendet. Im Fall der Heliumimplantation, die im Gegensatz zum Wasserstoff- und Deuteriumbeschuß stabile Profile bildet, konnte auf gemessene Eindringtiefen zurückgegriffen werden.

Das überraschende Ergebnis einer detaillierten Untersuchung der Energie- und Massenabhängigkeit war die Tatsache, daß geringere Energien und leichtere Massen die jeweils größere Sauerstoffverarmung der Oberfläche bewirken.

Man erklärt diesen Effekt durch eine bevorzugte Deposition des Ionenimpulses in der Oberfläche und schreibt insbesondere den Tantalatomen des Oxyds beim Beschuß mit leichten Ionen kleiner Energie die Rolle eines Reflektors zu, insofern als sie geeignet sind, Ionen unter geringem Energieverlust zur Oberfläche zurückzustreuen.

Die Analyse der zerstäubten Oberflächen mit der Auger-Spektroskopie bestätigte die bevorzugte Sauerstoffzerstäubung aus den äußeren Lagen, jedoch nicht in dem Maße, wie für die Bildung eines effektiven Konzentrationsgradienten erwartet wurde.

Es wird angenommen, daß die Adsorption sauerstoffhaltiger Restgaskomponenten die Zusammensetzung der Oberfläche nach Abbruch des Zerstäubungsbeschusses verfälscht. Ein gleicher Hinweis auf ein ungenügendes Vakuum ist in der beobachteten Kohlenstoffablagerung gegeben, die nachweislich nur direkt nach der Zerstäubung unter 10 % (Atomprozent) gesenkt werden konnte, und die eine quantitative Interpretation der Resultate erheblich erschwerte.

Während der Zerstäubung mit Heliumionen bildete sich ein stabiles Implantationsprofil, das bei wachsender Beschußdosis von der Sauerstoffverarmung überlagert wurde. Da diese Effekte sich im RBS-Spektrum teilweise kompensieren, wurde eine unabhängige Konzentrationsbestimmung des implantierten Gases mit einem Kernreaktionsverfahren durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung weicht vom Resultat der Rückstreuanalyse erheblich ab.

Es kann keine verbindliche Erklärung dieses Ergebnisses angegeben werden. Man vermutet, daß implantierten Edelgasen ein elektronisches Bremsvermögen zukommt, das wesentlich von den tabellierten Gaswerten verschieden ist. Weitere Experimente zur Klärung dieser Frage werden vorgeschlagen.

LITERATURANGABEN

1. R.Behrisch, Ergebnisse der exakt. Naturwissenschaften 35 (1964) 295
2. M.Kaminsky, Atomic and Ionic Impact Phenomena, Springer Berlin (1965)
3. N.V.Pleshivtsev, Cathode Sputtering, Atomizdat, Moscow (1968)
4. G. McCracken, Report on Progress in Physics 38 (1975) 241
5. P.D.Townsend, J.C.Kelly, N.W.Hartley, Ion Implantation, Sputtering and Applications, Academic Press 1976
6. O. Almén, Nucl.Instr.Meth. 11 (1961) 257
7. R.S.Nelson, Phil.Mag. 7 (1962) 1385
8. B.M.U.Scherzer, R.Behrisch, J.Roth, Proc. Int.Symp., Jülich 1977, 353
9. P.Sigmund, Phys.Rev. 184 (1969) 383
10. J.B.Sanders, Can.Jour.Phys. 46 (1968) 455
11. J.P. Biersack, E.Santner, Nucl.Instr.Meth. 132 (1976), 229
12. P.Sigmund, Rev.Roum.Phys. 17 (1972) 823, 969, 1079
13. J.Lindhard, U.Scharff, H.Schiøtt, Math.Fys.Medd.Dan.Vid. 33 (1963) 14
14. J.Lindhard, V.Nielsen, U.Scharff, Math.Fys.Medd.Dan.Vid. 36 (1968) 10
15. P. Sigmund, Collision Cascades and Spikes, Ørsted Institute, Copenhagen
16. H.H.Andersen, H.L.Bay, J.Appl.Phys. 45 (1974) 953
17. N. Andersen P. Sigmund, Mat. Fys. Medd. 39 (1974) No. 3
18. E.Gillam, J.Phys.Chem.Solids 11 (1959) 55
19. G.S.Anderson, J.Appl.Phys. 40 (1968) 2884
20. W.T.Ogar, N.T.Olson, H.P.Smith, J.Appl.Phys. 40 (1969) 4997
21. M.L.Tarng, G.K.Weher, J.Appl.Phys. 42 (1971) 2449
22. M.Ono, Y.Takasu, K.Nakayama, Surf.Science 26 (1971) 313
23. S.D.Dahlgreen, E.D. McClanahan, J.Appl.Phys. 43 (1972) 1514
24. A.Turos, W.F. v.d.Weg, J.W.Mayer, J.Appl.Phys. 45 (1974)
25. J.M.Poate, W.L.Brown, R.Homer, Nucl.Instr.Meth. 132 (1976) 345
26. W.Färber, G.Betz, P.Braun, Nucl.Instr.Meth. 132 (1976) 351
27. Z.Liau, W.L.Brown, R.Homer, J.Poate, Appl.Phys.Lett. 30 (1977) 626
28. G.K.Weher, Proc. of 7th Int.Congr.Vac.Tech., Vienna 1977
29. A. D. Marwick R.C.Piller, Int. Conf. Atomic Collisions, Moscow, Sep. 1977
30. L. Nghi, J.C.Kelly, Can.J.Phys. 48 (1970) 137
31. J.Parker, J.C. Kelly, J.Phys.Chem.Soc. 36 (1975) 377
32. H.Naguib, J.C.Kelly, Rad.Eff. 25 (1975) 1
33. F.Murti, Z.Liau, J.C.Kelly, J.M.Poate, Surf.Science, to be published
34. H.Oechsner, Proc. 7th Int.Congr.Vac.Tech., Vienna 1977
35. G.Maderlechner, IPP-Report 9/20 (1976)
36. M.T.Robinson, I.M.Torrens, Phys.Rev. B9 (1974) 5008
37. E. Rutherford. Phil. Mag. 21 (1911), 669
38. C.Rubin, Nucl.Instr.Meth. 5 (1959) 177
39. R.Behrisch, B.M.U.Scherzer, Thin Solid Films 19 (1973) 247
40. R.Behrisch, B.M.U.Scherzer, P.Staib, Thin Solid Films 19 (1973) 57
41. J.K.Ziegler, W.K.Chu, Solid State Physics (1973), IBM-Report
42. L.C.Northcliffe, R.F.Schilling, Nucl. Data Tables A 7 (1970) 233
43. W.H.Bragg, Studies in Radioactivity, Macmillan Publ., London 1912
44. P.Børjesen, M.A.Nicolet, Nucl.Instr.Meth. 140 (1977) 541
45. H.v.Seefeld, H.Schmidl, R.Behrisch, J.Nucl.Mat. 63 (1976) 215
46. W.Eckstein, H.Verbeek, Rad.Eff. 18 (1973) 135

47. R.Hesse, U.Littmark, P.Staib, Appl.Phys. 11 (1976) 233
48. J.Pringle, J.Electr.Chem.Soc. 121 (1974) 45
49. P.W.Palmberg, Handbook of Auger-Electron-Spectroscopy, Phys.Electr.Ind., Edina Minnesota, 1972
50. P.Staib, Rad.Eff. 18 (1973) 217
51. P.Staib, J.Kirschner, Appl.Phys. 3 (1974) 421
52. P.Staib, G.Staudenmaier, Proc. Vienna 1977
53. H.W.Drawin, Z. Physik 164 (1961) 513
54. J.C.Tracy, Lecture Notes, Nato Summer School, Gent 1972
55. P.K.Haff, Appl.Phys.Lett. Vol. 31 (1977) No. 4
56. U. Littmark. PhD thesis. University of Copenhagen
57. R.Weissmann, P.Sigmund, Rad.Eff. 19 (1973) 7
58. P.Sigmund, Can.J.Phys. 46 (1968) 731
59. R.Weissmann, R.Behrisch, Rad.Eff. 19 (1973) 69
60. K.B.Winterborn, Ion Implantation Ranges, vol. 2, Plenum Press London 1975
61. J.A.Borders, S.T.Picraux, Proc. IEEE (1974)
62. R.A.Langley, Sandia-Report, SAND 75, 5437 (1975)
63. B.Terrault, J.G.Martel, J.Vac.Sci.Techn. 14 (1977) 492
64. M. Braun, J.A. Davies, He⁺ Stopping Power in Solid Ar, Kr, Xe, unpublished

Herrn Prof. Dr. Menzel möchte ich an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank für die Förderung dieser Arbeit aussprechen.

An ihrer Ausführung haben mit wechselnder Geduld, aber mit steter Zu-
neigung viele Mitarbeiter teilgenommen, die in meinen Dank eingeschlos-
sen sind, auch wenn sie hier nicht erscheinen.

Auf jeden Fall ist Frau Polster für beredete Unterhaltung und für eine aku-
rate Feder zu danken. Ein Kurzschluß lag niemals so verborgen, daß ihn
Herr Wiederer nicht gefunden hätte, wie er auch stets mit Sicherungen,
Zigaretten und Kaffee zur Hand war.

Herr Schmidl sorgte zuverlässig für Erleuchtung, wenn im Dunkel der Elek-
tronik Verwirrung um sich griff, und Peter Børgesen wußte den Rechner zu
beschwören - wie Herr Vernickel die Verwaltung - kurz, Hilfe kam von je-
der Seite.

Herr Wacker fand selbst dann noch Zeit, ein Ding zu drehen, wenn er glaub-
würdig keine hatte.

Die Physik lag eh in besten Händen. Daß der Teufel im Detail steckt, war
mir bekannt, aber die Einsicht, daß im Halbschatten der Blende noch Wahr-
heit schlummert, verdanke ich Herrn Scherzer.

Und schließlich nun Herr Behrisch. Seinem Enthusiasmus, dem auch meine
Trägheit nicht gewachsen war, gilt der ausgewogene Dank, mit dem das Or-
chester einen guten Dirigenten würdigt: Sie haben nicht weiter gestört!