

# Die Analyse monomolekularer Festkörperoberflächenschichten mit Hilfe der Sekundärionenemission

A. BENNINGHOVEN

I. Physikalisches Institut der Universität Köln

Eingegangen am 12. Juli 1969

## *The Analysis of Monomolecular Layers of Solids by Secondary Ion Emission*

The use of extremely low primary ion current densities ( $10^{-9}$  A cm $^{-2}$ ) increases the sputtering time of the original first monolayer of a solid to such a degree ( $> 10^4$  s), that the analysis of this layer by secondary ion spectroscopy can be realized. Changes in its composition (caused by surface reactions, particle bombardment etc.) can be observed for a long period before a considerable fraction of the surface has interacted with the weak ion beam.

The capacity of the method is demonstrated by analysis results of Ag and Mo surfaces. Many kinds of ions follow exactly the time dependence  $N(t) = N(0) e^{-t/T}$ , characteristic exclusively for ions originating from components present only in the first monolayer. The detection limit for several complex anions is below 1 ppm of a monolayer ( $< 10^{-15}$  g).

This method of monolayer analysis shows some advantages compared with electron probe x-ray analysis or Auger electron spectroscopy: Isotope separation, detection of changes of concentration within the first few monolayers, and especially the detection of chemical compounds.

### A. Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche werden von ihren ersten Monoschichten bestimmt. Die genaue Kenntnis ihrer Zusammensetzung ist daher von großer Bedeutung. Da die Oberflächenzusammensetzung von der Volumenzusammensetzung häufig völlig abweicht, sollte eine brauchbare Analysenmethode nur die obersten Monolagen erfassen.

Zahlreiche bewährte Methoden der Festkörperanalyse, wie z. B. die Massenspektrometrie mit einer Funkenionenquelle oder die Neutronenaktivierungsanalyse, scheiden daher aus, ebenso die Elektronenmikrosonde, da sich die von ihr gelieferten „Oberflächeninformationen“ noch über einen Bereich von etwa 1000 Atomlagen erstrecken.

Eine sehr erfolgversprechende Methode ist dagegen die in den letzten Jahren entwickelte Auger-Elektronen-Spektroskopie, die nur die ersten Monolagen des Festkörpers erfaßt<sup>1-5</sup>. Dieses Verfahren informiert jedoch nur über die vorhandenen Elemente, nicht aber darüber, in welcher Verbindung sie vorliegen, und welche Isotopenzusammensetzung sie besitzen.

Seit den grundlegenden Arbeiten von Herzog, Viehböck, Honig u. a.<sup>6-8</sup> findet die Sekundärionenemission Anwendung zur Festkörperanalyse, genauer zur Bestimmung der im Festkörpervolumen vorhandenen Elemente. Um Störungen durch die aus dem Restgas entstehenden Oberflächenschichten klein zu halten, verwendet man Primärionenstromdichten zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1}$  A cm<sup>-2</sup>, die Abbaugeschwindigkeiten zwischen 10 und 1000 Atomlagen/s entsprechen (Gl. (3)). Ähnliche Stromdichten benutzen die abbildenden Methoden<sup>9-11</sup>. Zum Nachweis bzw. zur Isotopenanalyse sehr kleiner Substanzmengen verwendet McHugh<sup>12,13</sup> wesentlich niedrigere Primärstromdichten. Seine Untersuchungen beschränken sich jedoch ausschließlich auf den Nachweis jeweils eines, vorher auf das Target aufgebrauchten Elements. Fogel' u. Mitarb.<sup>14,15</sup> verwenden bei der Untersuchung verschiedener Oberflächenreaktionen Primärstromdichten, die Abbauprozesse von 1 Monolage/s entsprechen. Reaktionen der Oberfläche mit Komponenten der Gasphase führen jedoch zu einem kontinuierlichen Regenerieren der ersten Monoschicht, die so trotz hoher Abbaugeschwindigkeit der Analyse über längere Zeit zugänglich ist. Die analysierte Schicht ist hier aber nicht mehr die „ursprünglich erste Monoschicht“ des Festkörpers, sondern das Ergebnis einer komplizierten Reaktion zwischen der durch den Ionenbeschuß veränderten Festkörperoberfläche, der Gasphase und dem relativ intensiven Primärionenstrahl.

- 
- 1 Weber, R. R., Peria, W. T.: J. Appl. Phys. **38**, 4355 (1967).
  - 2 Harris, L. A.: J. Appl. Phys. **39**, 1419 (1968).
  - 3 Palmberg, P. W., Rhodin, T. N.: J. Appl. Phys. **39**, 2425 (1968).
  - 4 Palmberg, P. W.: Appl. Phys. Letters **12**, 347 (1968).
  - 5 Weber, R. E., Johnson, A. C.: J. Appl. Phys. **40**, 314 (1969).
  - 6 Herzog, R. F. K., Viehboeck, R. P.: Phys. Rev. **76**, 855 (1949).
  - 7 Honig, R. E.: J. Appl. Phys. **29**, 549 (1958).
  - 8 Liebl, H. J., Herzog, R. F. K.: J. Appl. Phys. **34**, 2893 (1963).
  - 9 Castaing, R., Jouffrey, R., Slodzian, G.: Compt. Rend. **251**, 1010 (1960).
  - 10 Slodzian, G.: Ann. Phys. **9**, 591 (1964).
  - 11 Liebl, H.: J. Appl. Phys. **38**, 5277 (1967).
  - 12 McHugh, J. A., Sheffield, J. C.: J. Appl. Phys. **35**, 512 (1964).
  - 13 McHugh, J. A., Sheffield, J. C.: Annal. Chem. **39**, 377 (1967).
  - 14 Shvachko, V. I., Nadykto, B. T., Fogel', Ya. M., Vasyutinskii, B. M., Kartmazov, G. N.: Soviet Phys. Solid State **7**, 1572 (1966).
  - 15 Shvachko, V. I., Fogel', Ya. M., Kolot, V. Ya.: Kinetika i Kataliz **7**, 834 (1966).

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, daß es bei Verwendung extrem kleiner Flächendichten der Primärionen möglich ist:

a) Geringe Konzentrationen von Elementen und Verbindungen in der ursprünglich ersten Monoschicht eines Festkörpers nachzuweisen und experimentell zu entscheiden, ob sie nur in dieser ursprünglich ersten Monoschicht vorhanden sind.

b) Allgemein Untersuchungen an Festkörperoberflächen durchzuführen (z.B. Beobachtung der durch Oberflächenreaktionen, Teilchenbeschuß oder Diffusionsvorgänge verursachten Änderungen der Oberflächenzusammensetzung), ohne dabei eine unkontrollierte Veränderung dieser Oberfläche durch den Ionenbeschuß selbst vorzunehmen.

Die Arbeit besteht aus drei Teilen: Der Erläuterung der Methode, der kurzen Beschreibung der Apparatur und der Mitteilung und Diskussion einiger Meßergebnisse an Silber und Molybdän. Diese Meßergebnisse sollen lediglich der Erläuterung der Methode dienen und ihre Leistungsfähigkeit zeigen.

## B. Methode

### 1. Allgemeine Grundlagen

Eine Festkörperoberfläche emittiert beim Ionenbeschuß positive und negative Sekundärionen. Bei Primärionenenergien von einigen keV liegen die Energien der Sekundärteilchen bei einigen eV<sup>16-18</sup>. Sie können daher nicht aus tieferen Bereichen des Festkörpers emittiert werden, sondern stammen überwiegend von der Festkörperoberfläche.

Die Zusammensetzung der Sekundärionenströme ist charakteristisch für die an der Oberfläche vorhandenen Elemente bzw. Verbindungen<sup>7,17</sup>. So findet man bei der Zerstäubung von Salzen mit komplexen Anionen in allen Fällen im negativen Sekundärionenspektrum für die jeweils vorliegende Verbindung charakteristische Komplexe, von wenigen Ausnahmen abgesehen auch immer den unzerfallenen Anionenkomplex<sup>19</sup>.

Die Sekundärionenemission erfüllt somit grundsätzlich die wichtigsten Forderungen, die an eine Methode zur Oberflächenanalyse zu stellen sind: Sie erfaßt nur die erste Monoschicht des Festkörpers (genauer: den Bereich der Emissionstiefe der Sekundärionen) und sie informiert nicht nur über die an der Oberfläche vorhandenen Elemente, sondern

---

16 Benninghoven, A.: Ann. Physik **15**, 113 (1965).

17 Benninghoven, A.: Z. Physik **199**, 141 (1967).

18 Stuart, R. V., Wehner, G. K., Anderson, G. S.: J. Appl. Phys. **40**, 803 (1969).

19 Benninghoven, A.: Z. Naturforsch. **24a**, 859 (1969).

auch über die Verbindungen, in denen diese Elemente vorliegen. Es gibt jedoch einige grundsätzliche Probleme, die bei der Analyse der ursprünglich ersten Monoschicht eines Festkörpers auftreten:

Die Sekundärionen-Massenspektroskopie ist eine destruktive Analysenmethode: Die Oberflächenschichten werden abgebaut. Aufgrund des Ionenbeschusses kommt es außerdem zu weiteren Veränderungen der Oberfläche, insbesondere der dort vorhandenen Verbindungen. Diese unerwünschten Einflüsse kann man durch Herabsetzen der Flächendichte des Primärionenstroms verringern. Da hierbei auch die Sekundärionenemission entsprechend kleiner wird, ergibt sich eine durch die Empfindlichkeit des Ionennachweises gegebene untere Grenze, unter die die Primärstromdichte nicht gesenkt werden kann. Bei der von uns im allgemeinen verwendeten Stromdichte von  $1 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$  liegt die Abbauzeit für eine Monoschicht des Festkörpers bei mehreren Stunden.

Bei Abbauzeiten von einigen Stunden kommt es auch unter UHV-Bedingungen zum Aufbau einer im allgemeinen monomolekularen Adsorptionsschicht über der hiervon zu unterscheidenden eigentlichen „obersten Monoschicht des Festkörpers“. Es taucht daher die Frage auf, inwieweit eine solche Adsorptionsschicht die Analyse der darunterliegenden ersten Monoschicht des Festkörpers selbst behindert. Unsere bisherigen Erfahrungen zeigen, daß bei kohlenwasserstofffreiem Vakuum eine solche Adsorptionsschicht zwar Anlaß für das Auftreten zusätzlicher Linien im Massenspektrum ist, die Analyse der eigentlichen Festkörperoberfläche, insbesondere den Nachweis der auf ihr vorhandenen Verbindungen mit dem Metall, nicht behindert.

Bei fast allen Metallverbindungen liegt eine Bindung mit ausgesprochen heteropolarem Charakter zwischen positivem Metallatom und negativem Verbindungspartner vor. Das gilt auch für die Oberflächenverbindungen. Beim Ionenbeschuß der Oberfläche werden daher die Verbindungspartner des Metalles bzw. entsprechende Fragmente als negative Ionen emittiert werden (Stoßdissoziation<sup>20</sup>). Unsere bisherigen Untersuchungen an Metalloberflächen befassen sich daher bevorzugt mit dem negativen Sekundärionenspektrum.

Die größte Schwierigkeit bei der Durchführung von Oberflächenanalysen liegt in der Tatsache, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Elemente und Verbindungen unterschiedlich ist. Man wird daher erst dann absolut quantitative Analysen durchführen können, wenn man durch entsprechende Eichmessungen diese Ionisierungswahrscheinlichkeiten einzeln bestimmt hat.

---

20 Benninghoven, A.: Z. Physik **220**, 159 (1969).

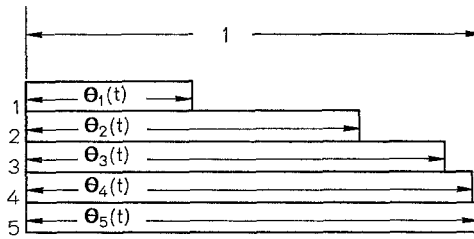


Fig. 1. Modell des Schichtabbaus. Der dargestellte Abbauzustand entspricht einer Zeit  $t = T$  (Gl. (3))

### 2. Modell des Schichtabbaus

Eine einfache Beschreibung der Abbauvorgänge bei der Zerstäubung erhält man, wenn man von folgendem idealen Modell ausgeht: Man nimmt an, daß in der Nähe der Festkörperoberfläche unterscheidbare Monoschichten vorliegen, die man in Richtung zunehmender Tiefe durchnummeriert (Fig. 1). Es wird weiterhin vereinfachend vorausgesetzt, daß alle Schichtkomponenten, unabhängig davon, in welcher Schicht sie sich befinden, eine einheitliche Zerstäubungsrate  $\gamma$  besitzen.

Nach einer gewissen Abbauzeit  $t$  werden die einzelnen Schichten unterschiedlich stark abgetragen worden sein. Wir bezeichnen mit  $\theta_n(t)$  den zur Zeit  $t$  noch vorhandenen relativen Anteil der Schicht  $n$  (Bedeckungsgrad). Davon soll nur der Anteil  $\theta'_n(t)$  am weiteren Abbau teilnehmen, der nicht von darüberliegenden Schichten bedeckt ist. Für die Änderung von  $\theta_1(t)$  im Zeitintervall  $dt$  gilt:

$$d\theta_1(t) = \frac{\gamma n^p}{N_0} \theta_1(t) dt \tag{1}$$

( $n^p$  = Zahl der in 1 s auf 1 cm<sup>2</sup> der Oberfläche auftreffenden Primärionen,  $N_0$  = Zahl der Teilchen in einer geschlossenen Monoschicht). Vereinfachend wird angenommen, daß die von einem Teilchen in einer Monoschicht beanspruchte Fläche für alle Teilchenarten gleich ist. Mit der Bedingung  $\theta_1(0) = 1$  führt das auf die zeitliche Änderung von  $\theta_1(t)$ :

$$\theta_1(t) = e^{-t/T}, \tag{2}$$

mit der „Abbauzeit“  $T$ :

$$T = \frac{N_0}{\gamma n^p}. \tag{3}$$

Durch den Abbau der Schicht werden Teile der unmittelbar darunterliegenden Schicht freigelegt. Die Zunahme des freiliegenden Anteils einer Schicht in einem Zeitintervall  $dt'$  um  $t'$  ist bis auf das Vorzeichen

gleich der Abnahme der unmittelbar darüber liegenden Schicht:

$$d\theta'_2(t') = -\frac{d}{dt'} \theta'_1(t') dt' \quad (4)$$

und mit (2):

$$d\theta'_2(t') = \frac{1}{T} e^{-t'/T} dt'. \quad (5)$$

Dieser hinzugekommene Anteil unterliegt ab  $t=t'$  dem Abbau nach Gl. (2). Ein bei  $t=t'$  hinzugekommenes Flächenstück  $d\theta'_2(t')$  ist zur Zeit  $t$  abgefallen auf:

$$d\theta'_2(t') e^{-\frac{t-t'}{T}} = \frac{1}{T} e^{-t/T} dt'. \quad (6)$$

Den Wert von  $\theta'_2(t)$  erhält man durch Aufsummieren der Anteile (6) von  $t'=0$  bis  $t'=t$ :

$$\theta'_2(t) = \int_0^t \frac{1}{T} e^{-t'/T} dt' = \frac{t}{T} e^{-t/T}. \quad (7)$$

Entsprechende Überlegungen ergeben für den noch vorhandenen, freiliegenden Anteil der Schicht  $n$  zur Zeit  $t$ :

$$\theta'_n(t) = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{T}\right)^{n-1} e^{-t/T}. \quad (8)$$

Die Schicht  $n$  enthalte eine Komponente  $m$ . Ihre Konzentration werde durch  $c_{mn}$ , den relativen zahlenmäßigen Anteil der Teilchen  $m$  an der Monoschicht  $n$ , beschrieben ( $0 \leq c_{mn} \leq 1$ ). Wegen des für alle Komponenten konstant angenommenen Wertes  $\gamma$  ändert sich  $c_{mn}$  während des Abbaus einer Schicht nicht.

Die Emission einer bestimmten Ionenart  $m$  ist gleich der Summe der Emissionen aus den freiliegenden, nicht abgebauten Anteilen der einzelnen Schichten. Für die Zahl der Sekundärionen der Art  $m$ , die zur Zeit  $t$  von einem  $\text{cm}^2$  der Oberfläche in einer  $s$  emittiert werden, folgt aus Gl. (8):

$$n_m^s(t) = n^p \gamma \beta_m \sum_n c_{mn} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{T}\right)^{n-1} e^{-t/T} \quad (9)$$

mit einem Ionisierungskoeffizienten  $\beta_m$  der, abhängig von der Teilchenart  $m$ , für die verschiedenen Schichten konstant angenommen wird.

Berücksichtigt man die Größe der beschossenen Targetfläche  $F$  und die Transmission des Spektrometers  $Tr$ , dann ergibt sich für die Zahl der Ionen der Art  $m$ , die zur Zeit  $t$  durch den Austrittsspalt des Spektro-

meters tritt und registriert wird:

$$N_m(t) = N_m(0) \sum_n c_{mn} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{T}\right)^{n-1} e^{-t/T} \quad (10)$$

mit

$$N_m(0) = Tr F n^p \gamma \beta_m. \quad (11)$$

Bei dem hier angenommenen Modell kann man also bereits aufgrund der Art der Funktion  $N_m(t)$  entscheiden, ob eine Komponente  $m$  nur in der ersten Monoschicht vorhanden ist, oder – mit vergleichbarer Konzentration – auch in tieferen Schichten (vgl. Fig. 3). Eine weitere Kontrollmöglichkeit bietet der Vergleich des gemessenen  $T$ -Wertes mit dem nach Gl. (2) errechneten Wert.

### C. Apparatur

Die Targetkammer des zur Sekundärionenanalyse verwendeten Massenspektrometers wird von zwei in Reihe geschalteten Quecksilberdiffusionspumpen über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle evakuiert. Die ganz aus Edelstahl bestehende, mit Golddichtungen versehene Apparatur kann bis 450 °C ausgeheizt werden. Der typische Restgasdruck bei der Durchführung der Messungen lag unter  $10^{-8}$  Torr (Hauptkomponente  $H_2$ , Partialdruck des  $O_2$  unter  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr). An die Targetkammer angeschlossen ist ein ebenfalls ausheizbares Gaseinlaßventil.

Die Primärionen ( $Ar^+$ ) werden in einer Finkelstein-Ionenquelle<sup>21</sup> erzeugt und auf einer Blende vor dem Target auf einen Brennfleck von 1 cm  $\varnothing$  fokussiert. Um auf dem Target selbst eine möglichst konstante Flächendichte der Primärionen sicherzustellen, wird aus diesem Strahl ein Bündel von ca. 2 mm  $\varnothing$  ausgeblendet, welches das Target unter einem Winkel von 70° gegen die Flächennormale mit einer Energie von 3 keV trifft. Die bestrahlte Targetfläche beträgt 0,1 cm<sup>2</sup>. Durch Änderung der Heizstromstärke in der Finkelstein-Ionenquelle kann die Stromdichte auf dem Target zwischen 0 und  $3 \cdot 10^{-4}$  A cm<sup>-2</sup> verändert werden. Die vom Target emittierten Sekundärionen werden nach der Analyse in einem magnetischen 60°-Sektorfeld mit einem im Impulsbetrieb arbeitenden Multiplier nachgewiesen.

### D. Meßergebnisse und Diskussion

#### 1. Analyse von Monoschichten

Die Untersuchungen verschiedener Metalle ergaben in allen Fällen eine Zusammensetzung der obersten Monoschicht des Festkörpers, die von seiner Zusammensetzung im Volumen völlig verschieden war. Diese

<sup>21</sup> Finkelstein, A. T.: Rev. Sci. Instr. **11**, 95 (1940).

Unterschiede zeigten sich im positiven wie im negativen Sekundärionenspektrum. Aufgrund der in B.1 durchgeführten Überlegungen konzentrierten sich unsere bisherigen Untersuchungen auf die negativen Sekundärionen, d. h. auf die Bestimmung der vorliegenden Metallverbindungen.

In einer der Versuchsreihen wurden verschiedene Silberoberflächen analysiert. Es handelte sich dabei um unterschiedlich vorbehandelte und gelagerte polykristalline Proben, u. a. um technische Silberkatalysatoren. In allen Fällen konnten in der ersten Monoschicht zahlreiche Verbindungen nachgewiesen werden. Ihre Art und Konzentration hing ab von der Art der Vorbehandlung der Probe (z. B. von den bei der Oberflächenbehandlung verwendeten Säuren und Lösungsmitteln), sowie der Dauer und Bedingung der Lagerung, bei der Oberflächenreaktionen mit Komponenten der umgebenden Atmosphäre stattfinden können.

Fig. 2 zeigt Ausschnitte aus verschiedenen negativen Sekundärionenspektren eines technischen Silberkatalysators, der hier als Beispiel gewählt wurde, da er besonders zahlreiche Verbindungen in der ersten Monoschicht enthielt. Das Spektrum *a* entspricht der ursprünglich ersten Monoschicht. Es wurde in 400 s mit einem Primärstrom von  $10^{-9}$  A  $\text{cm}^{-2}$  aufgenommen, der nach Gl. (3) einer Abbauzeit *T* von etwa  $4 \cdot 10^4$  s für eine Monoschicht entspricht ( $\gamma$  mit 5 angenommen). In der zur Aufnahme des Spektrums erforderlichen Zeit wurden 1% der Monoschicht abgebaut (Gl. (2)).

Die meisten Linien des Spektrums können eindeutig bestimmten Ionenarten und diese wiederum bestimmten Verbindungen zugeordnet werden. Die Zuordnung geschieht einmal aufgrund der bekannten natürlichen Isotopenverhältnisse, wie etwa beim Chlor. In anderen Fällen kann man auf die für eine Reihe von Verbindungen durch besondere Messungen bestimmten Sekundärionenspektren<sup>19</sup> zurückgreifen. So lassen sich z. B. die Massen 96, 80 und 64 den Ionen  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  und  $\text{SO}_2^-$  zuordnen, die aus Sulfaten ( $\text{SO}_3^-$  und  $\text{SO}_2^-$  möglicherweise auch aus Sulfiten) gebildet wurden. Im vorliegenden Falle kann die Zuordnung durch Kontrolle der dem Schwefelisotop  $^{34}\text{S}$  entsprechenden Linien zusätzlich gesichert werden. Nach diesem Verfahren lassen sich die in das Spektrum *a* der Fig. 2 eingetragenen Zuordnungen durchführen und damit Hydroxyde, Cyanide, Chloride, Rhodanide, Nitrate, Sulfate und die Verbindungen verschiedener Karbonsäuren in der ersten Monoschicht nachweisen.

Das Spektrum *b* wurde aufgenommen, nachdem die Oberfläche mit einer gesamten Ionendosis von  $10^{-3}$  A s  $\text{cm}^{-2}$  beschossen worden war, d. h. rund 20 Monoschichten seit Beginn des Beschusses abgetragen wurden. Dieses Spektrum informiert also über die Zusammensetzung tiefer liegender Schichten (sofern Oberflächenreaktionen mit Komponenten der Gasphase ausgeschlossen werden können). Die meisten der



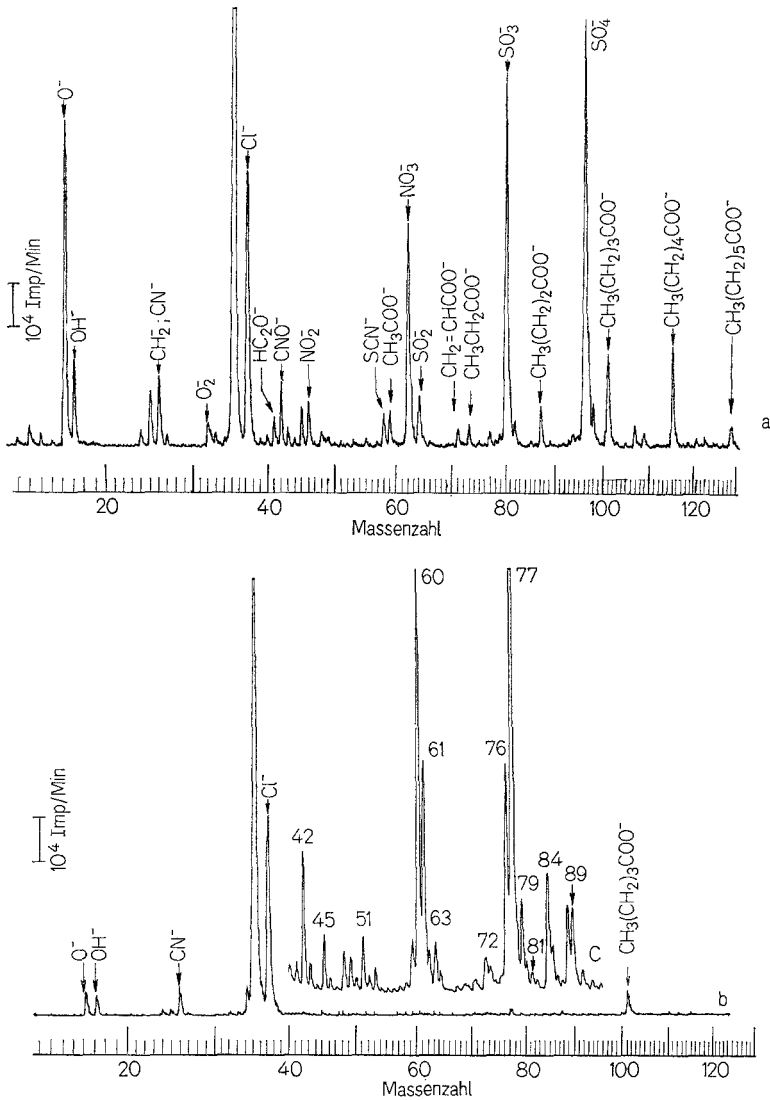


Fig. 2. Ausschnitte aus dem negativen Sekundärionenspektrum einer Silberoberfläche. a Ursprünglich erste Monoschicht, Primärstrom:  $10^{-9}$  A  $\text{cm}^{-2}$ , b Nach einer Ionendosis von  $10^{-3}$  A s  $\text{cm}^{-2}$ , d.h. Abbau von 20 Monoschichten, Primärstrom:  $10^{-9}$  A  $\text{cm}^{-2}$ . c wie b, Primärstrom:  $10^{-6}$  A  $\text{cm}^{-2}$

im Spektrum *a* auftretenden Sekundärionen sind völlig verschwunden. Die diesen Ionen entsprechenden Komponenten sind in den tieferliegenden Schichten des Silbers offensichtlich nicht mehr vorhanden. Wenig

geändert haben sich die  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Mit schwächerer Intensität registriert werden noch die Massen 16 ( $\text{O}^-$ ), 17 ( $\text{OH}^-$ ), 26 ( $\text{CN}^-$ ) und 101 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$ ). Dieses Spektrum ändert sich nicht, wenn die neu gebildete Oberfläche längere Zeit (z.B. 24 Std) dem Restgas in der Apparatur ausgesetzt ist. Die noch emittierten Ionen stammen daher aus solchen Verbindungen, die in der nun freiliegenden Schicht ursprünglich vorhanden waren und nicht etwa bei Reaktionen der freigelegten Oberfläche mit Komponenten des Restgases nachträglich entstanden sind.

Das Spektrum *c* wurde mit einer um den Faktor  $10^3$  gesteigerten Primärstromdichte aufgenommen ( $T=40$  s). Bei dieser erhöhten Empfindlichkeit erscheinen zahlreiche Massenslinien in einem beim Spektrum *b* von Linien freien Bereich. Bemerkenswert ist, daß dieses Spektrum in seiner relativen Zusammensetzung von dem Spektrum der ursprünglich ersten Monoschicht (*a*) völlig abweicht. So erscheint z.B. die Masse 80 im Spektrum *c* mit weniger als 2% ihrer Höhe in *a*. Berücksichtigt man die um den Faktor  $10^3$  gesteigerte Empfindlichkeit, so folgt, daß die für diese Linie verantwortlichen Verbindungen (Sulfate, eventuell Sulfite) in der freigelegten Schicht mit weniger als  $2 \cdot 10^{-5}$  der Konzentration vertreten sind, die in der ursprünglich ersten Monoschicht vorlag. Andererseits folgt daraus für den Sulfatkomplex eine Nachweisgrenze von  $<1$  ppm einer Monoschicht bzw.  $<10^{-15}$  g ( $F=0,1$  cm<sup>2</sup>). Nachweisgrenzen in der gleichen Größenordnung gelten für die übrigen im Spektrum *a* nachgewiesene Verbindungen.

Wie bei der Entwicklung des Modelles des Schichtabbaus gezeigt wurde, ist es möglich, aus dem zeitlichen Verlauf der Intensität einer bestimmten Ionenart zu erkennen, ob die für ihr Auftreten verantwortliche Komponente nur in der ursprünglich ersten Monolage des Festkörpers vorhanden ist, oder aber – mit vergleichbarer Konzentration – auch in tieferen Lagen. Nur im ersten Falle wird die zeitliche Änderung der Intensität dem einfachen Exponentialgesetz

$$N_m(t) = N_m(0) e^{-t/T} \quad (12)$$

folgen (Gl. (10) für  $n=1$ ).

In Fig. 3 sind die Ergebnisse einer solchen Messung für  $\text{NO}_3^-$ -Ionen bei einem Primärstrom von  $2 \cdot 10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup> wiedergegeben. Zusätzlich zu den für  $t=0$  auf 1 normierten Meßwerten sind die Funktionen

$$e^{-t/T_1}, \quad \left(1 + \frac{t}{T_2}\right) e^{-t/T_2}, \quad \text{und} \quad \left(1 + \frac{t}{T_3} + \frac{1}{2} \left(\frac{t}{T_3}\right)^2\right) e^{-t/T_3}$$

eingezeichnet. Die Werte  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  wurden so gewählt, daß alle drei Funktionen bei  $t=1350$  s, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, den Wert  $1/e$  besitzen. Unter den bei der Ableitung

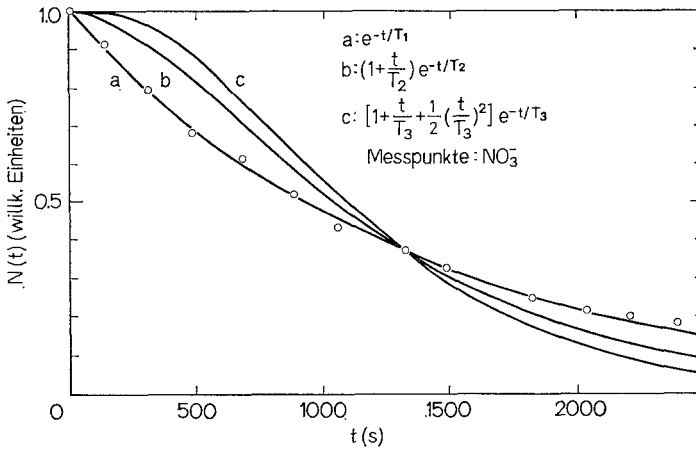


Fig. 3. Zeitliche Änderung der Intensität der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen. Silbertarget, Primärstrom:  $2 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ . Die eingezeichneten Kurven entsprechen dem zu erwartenden zeitlichen Verlauf, wenn das Nitrat nur in 1, 2 oder 3 Monoschichten (mit konstanter Konzentration) vorhanden ist (Gl. (10))

der Gl. (10) gemachten Voraussetzungen stellen diese Kurven den zu erwartenden zeitlichen Verlauf der Sekundärionenintensität für den Fall dar, daß die für die Bildung dieser Ionenart verantwortliche Komponente nur in der ersten, den ersten 2 bzw. den ersten 3 Monoschichten – in diesen aber mit konstanter Konzentration – vorhanden ist. Die Meßwerte für die  $\text{NO}_3^-$ -Ionen liegen über einer Größenordnung sehr gut auf der Kurve  $e^{-t/T_1}$ . Das bedeutet, daß das für ihre Emission verantwortliche Nitrat ausschließlich in der ersten Monoschicht vorliegt. Tiefer liegende Schichten können es allenfalls noch mit einer wesentlich niedrigeren Konzentration enthalten (vgl. jedoch Fig. 2c).

Mit  $N_0 = 10^{15}$  und  $\gamma = 5$  folgt aus Gl. (3) für die Abbauzeit  $T$  ein Wert von 1600 s in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 1350 s. Diese Übereinstimmung liefert einen zusätzlichen Beweis dafür, daß die Nitrate nur in der ersten Monoschicht vorhanden sind.

Fig. 4 zeigt für  $\text{NO}_3^-$  und einige weitere Ionen des Spektrums  $a$  den zeitlichen Verlauf ihrer Intensität in logarithmischer Darstellung. Für einige dieser Ionen liegen die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit genau auf Geraden mit nur wenig voneinander abweichenden Steigungen: Diese Ionen folgen der Gl. (12) mit nicht sehr unterschiedlichen  $T$ -Werten; die für sie verantwortlichen Komponenten (z. B. Rhodanide, Nitrate, Sulfate) sind alle nur in der ursprünglich ersten Monoschicht des Festkörpers vorhanden.

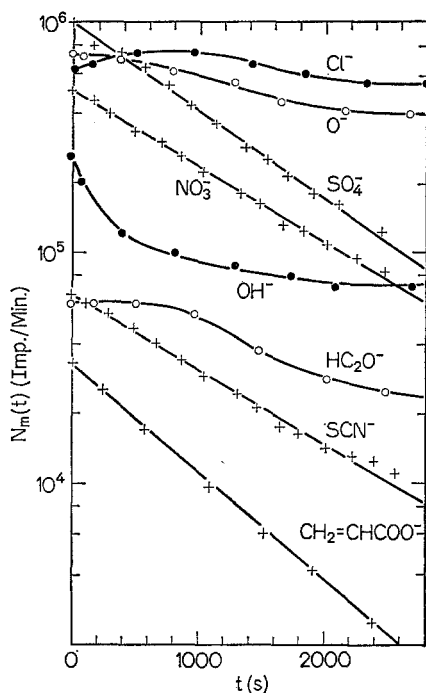


Fig. 4. Zeitliche Änderung der Intensität verschiedener Primärionenarten, die von einer Silberoberfläche emittiert werden. Primärstrom:  $2 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$

Völlig anderes zeitliches Verhalten zeigen dagegen die übrigen Sekundärionen in Fig. 4. So nimmt z.B. die Intensität der  $Cl^-$ -Ionen in dem dargestellten Zeitintervall kaum ab: Chlor ist demnach in den ersten Monolagen – und wie die Beobachtung des weiteren zeitlichen Verlaufs zeigte, im ganzen Volumen – mit annähernd konstanter Konzentration vorhanden. Der Verlauf der übrigen Linien weist auf eine sich im Bereich der ersten Monolagen ändernde Konzentration der für sie verantwortlichen Komponenten hin.

Die wichtigsten, der Ableitung von Gl. (12) zugrunde liegenden Voraussetzungen, waren die folgenden:

1. Die für die Emission der betrachteten Ionenart verantwortliche Komponente ist nur in der ersten Monoschicht vorhanden.
2. Der Ionisierungskoeffizient  $\beta_m$  ist konstant.

Setzt man nun die erste Voraussetzung für die Ionenart als gegeben voraus, deren zeitliche Änderung sehr genau durch Gl. (12) beschrieben wird (dazu ist man auch aufgrund der guten Übereinstimmung der

errechneten mit den gemessenen  $T$ -Werten berechtigt), dann folgt andererseits aus der Genauigkeit, mit der sie dieser Beziehung gehorchen, daß  $\beta_m^-$  für diese negativen Sekundärionen konstant ist, d.h. nicht von der sich besonders in der Anfangsphase des Schichtabbaus schnell ändernden Zusammensetzung der oberen Schicht des Festkörpers abhängt<sup>20</sup>. Auch die sich in diesem Zeitintervall mit Sicherheit schnell ändernde Gasbedeckung der Oberfläche scheint offenbar keinen Einfluß weder auf  $\beta_m^-$  noch auf die Zerstäubungsrate  $\gamma$  zu haben<sup>22</sup>.

## 2. Beobachtung von Änderungen in der Zusammensetzung der obersten Monoschicht

Die Verwendung extrem niedriger Primärstromdichten ermöglicht es nicht nur, die ursprünglich erste Monoschicht eines Festkörpers mit großer Empfindlichkeit zu analysieren. Man kann mit dieser Technik auch Veränderungen der ursprünglich ersten Monoschicht beobachten, ohne sie dabei in nicht kontrollierbarer Weise durch den Ionenbeschuß selbst zu verändern.

Bei solchen Untersuchungen wird man im allgemeinen nicht das ganze Spektrum aufnehmen, sondern die Beobachtungen auf eine bestimmte Sekundärionenart beschränken. Es ist dann weiterhin nicht erforderlich, die Oberfläche kontinuierlich dem Ionenbeschuß auszusetzen. Es genügt, punktförmige Messungen durchzuführen. Ein Beispiel für die Anwendung dieses Meßprinzips sind die in Fig. 5 dargestellten Ergebnisse einer Beobachtung des Aufbaus der Oxydschicht auf einer Molybdänoberfläche bei Raumtemperatur.

Vor Beginn der Adsorptions- und Oxydationsprozesse wurde die Molybdänoberfläche durch Beschuß mit einer Ionendosis von  $10^{-2}$  A s cm<sup>-2</sup> gereinigt. Dabei nahm die Intensität der Oxydionen MoO<sup>±</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>±</sup>, MoO<sub>3</sub><sup>±</sup> und MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> um mehr als 4 Zehnerpotenzen ab. Nach dieser Reinigung wurde die Fläche einem Sauerstoffpartialdruck von  $4 \cdot 10^{-8}$  Torr ausgesetzt. Durch jeweils weniger als 10 s dauernde Messungen bei einem Primärstrom von  $10^{-9}$  A cm<sup>-2</sup> wurde die Oxydation der Oberfläche verfolgt. Je eine Meßreihe für MoO<sup>+</sup>- und MoO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Emission von Oxydionen setzt erst nach 5 min ein und erreicht ihren Endwert nach ca. 30 min. Die Bestimmung von 10 Meßpunkten reichte zur Festlegung des Kurvenverlaufs aus. Die gesamte Flächenbelastung betrug dabei etwa  $10^{-7}$  A s cm<sup>-2</sup>, d.h. weniger als 0,05% der obersten Monoschicht wurde bei der Messung abgetragen ( $\gamma_{\text{Mo}}=2,5$ ).

Handelt es sich, wie im vorliegenden Fall, um einen beliebig oft wiederholbaren Prozeß, dann kann man eine solche Meßkurve auch in der Weise erhalten, daß man in jeden Zyklus nur einen Meßpunkt

22 Benninghoven, A.: Z. Angew. Phys. 27, 51 (1969).

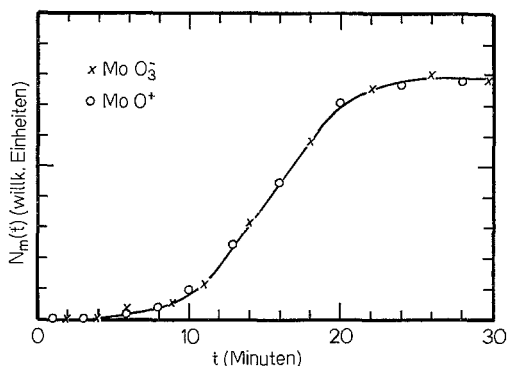


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf der  $\text{MoO}^+$ - und  $\text{MoO}_3^-$ -Emission von Molybdän bei Raumtemperatur nach Reinigung der Oberfläche durch Beschuß mit  $10^{-2} \text{ A s cm}^{-2}$   $\text{Ar}^+$ -Ionen (3 keV). Sauerstoffdruck:  $4 \cdot 10^{-8}$  Torr. Ionendosis je Meßpunkt:  $< 10^{-8} \text{ A s cm}^{-2}$

legt. Die die Oberfläche verändernde Ionendosis wird so nochmals um eine Zehnerpotenz auf  $10^{-8} \text{ A s cm}^{-2}$  gesenkt. Der bei der Analyse verbrauchte Anteil der ersten Monoschicht sinkt auf weniger als 0,005%. Die nach diesem Verfahren für die Molybdänoxydation erhaltenen Meßwerte stimmen mit den Werten in Fig. 5 überein.

Die beobachtete verzögerte Oxydation des Molybdäns stimmt überein mit ähnlichen Beobachtungen am Wolfram, über die Fogel' u. Mitarb. in einer kürzlich erschienenen Arbeit berichten<sup>23</sup>. Bei diesen Untersuchungen wurde, im Unterschied zu den hier beschriebenen Messungen, die Oberfläche durch Erhitzen gereinigt. Die Primärionendosis der die Wolframoberfläche bei der Durchführung der Messungen ausgesetzt war, lag um 6 Zehnerpotenzen über der hier bei der Einzelpunktmessung am Molybdän erforderlichen Flächenbelastung.

Nach dem Verfahren der Einzelpunktmessung können beliebige Änderungen der Oberflächenzusammensetzung (hervorgerufen etwa durch Teilchenbeschuß, Temperaturänderung etc.) verfolgt werden, ohne daß dabei ein nennenswerter Abbau der Oberfläche durch den Analysenvorgang selbst erfolgt. Das Verhältnis der abgebauten zu den noch vorhandenen Teilchen der ursprünglich obersten Monoschicht beträgt bei einer solchen Messung etwa  $1:10^4$ . Da jedoch die Zahl der Oberflächenteilchen, die mit den Primärionen indirekt in Wechselwirkung treten, erheblich größer ist als die Zahl der zerstäubten Festkörperteilchen<sup>24,25</sup>, ist anzustreben, die Flächenbelastung noch weiter

23 Rybalko, V. F., Kolot, V. Ya., Fogel', Ya. M.: Soviet Phys. Solid State **10**, 2518 (1969).

24 Jacobson, R. L., Wehner, G. K.: J. Appl. Phys. **36**, 2674 (1965).

25 Farnsworth, H. E., Hayek, K.: Surface Sci. **8**, 35 (1967).

zu senken. Das kann u. a. durch eine Erhöhung der bei den vorliegenden Messungen relativ schlechten Transmission des Spektrometers geschehen.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß bei Messungen mit niedrigster Flächenbelastung keine besonderen Anforderungen an die Reinheit des Primärionenstrahls zu stellen sind, insbesondere auf eine Massentrennung der Primärionen verzichtet werden kann. Die Primärionen treffen statistisch verteilt auf die Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Emissionsprozeß an einer Stelle erfolgt, die bereits vorher von einem dort dann eingebautem „Verunreinigungsion“ des Primärstrahls getroffen wurde, ist vernachlässigbar klein. Diese Überlegung gilt natürlich nicht mehr, wenn bei der Analyse ein größerer Teil einer Monolage abgetragen wird.

### E. Zusammenfassung

1. Durch Verwendung extrem niedriger Primärionenflächendichten ( $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ ) kann die Abbauzeit  $T$  für die ursprünglich erste Monoschicht eines Festkörpers so erhöht werden ( $> 10^4 \text{ s}$ ), daß ihre Analyse auf der Grundlage der Sekundärionen-Massenspektrometrie möglich wird. Wie die Messungen zeigen, wird diese Analyse durch eventuell vorhandene monomolekulare Adsorptionsschichten nicht behindert.

2. Die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Intensität einer bestimmten Ionenart ermöglicht es, eindeutig zu entscheiden, ob die sie verursachende Komponente nur in der ersten, oder auch in tieferen Monoschichten des Festkörpers vorhanden ist.

3. Die Nachweisgrenze zahlreicher Anionenkomplexe liegt unter 1 ppm einer Monoschicht.

4. Auf kurze Zeitintervalle begrenzte Einzelpunktmessungen ermöglichen es, bei einer Primärionen-Flächenbelastung von  $10^{-8} \text{ A s cm}^{-2}$  (Abbau von weniger als 0,01 % einer Monolage), Änderungen der Zusammensetzung der Oberfläche (verursacht etwa durch Oberflächenreaktionen oder Diffusionsvorgänge) zu verfolgen.

5. Gegenüber der Auger-Elektronen-Spektroskopie zeigt die auf der Sekundärionen-Spektroskopie beruhende Methode der Monoschichtanalyse einige bedeutende Vorteile: Neben dem besseren Auflösungsvermögen, der Isotopentrennung und der Möglichkeit, Konzentrationsänderungen im Bereich einer einzelnen Monolage zu erfassen, vor allem die Fähigkeit, chemische Verbindungen als solche mit großer Empfindlichkeit nachzuweisen.

Priv.-Doz. Dr. A. Benninghoven  
I. Physikalisches Institut  
der Universität Köln  
5000 Köln, Universitätsstraße 14