

OBERFLÄCHENANREICHERUNG BEIM ZERSTÄUBEN MIT VERSCHIEDENEN IONENENERGIEN

Von

M. OPITZ, G. BETZ und P. BRAUN

INSTITUT FÜR ALLGEMEINE PHYSIK, TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN, WIEN, ÖSTERREICH

Unter Verwendung der Augerelektronen-Spektrometrie wurde an Hand binärer Legierungen durch Ionenbombardment induzierte Oberflächenanreicherung nachgewiesen. Wenn die Massenzahlen der Komponenten nicht sehr unterschiedlich sind, wird im allgemeinen die Komponente mit dem niedrigeren Zerstäubungskoeffizienten an der Oberfläche angereichert. Dies konnte an 13 verschiedenen binären Legierungssystemen demonstriert werden. Die verwendeten Ionen sind Ne^+ , Ar^+ und Xe^+ mit 0.5, 2 und 5 keV Energie. Es konnte bei allen Legierungen gezeigt werden, dass mit steigender Ionenenergie die leichtere Komponente verstärkt an der Oberfläche angereichert wird. Dieser Effekt ist unabhängig von der verwendeten Ionenart und ist im Energiebereich von 0.5 bis 2 keV stärker ausgeprägt als zwischen 2 und 5 keV.

I. Problemstellung

Bei allen Methoden zur Analyse von Festkörperoberflächen spielt der Zerstäubungsprozess eine wichtige Rolle. Einerseits werden die zerstäubten Teilchen selbst zur Analyse der Oberfläche herangezogen wie in der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), andererseits wird das Zerstäuben in der Augerelektronen-Spektrometrie (AES), Ionenstreuung (ISS), und in der Photoelektronen-Spektrometrie (XPS, UPS) als wichtiges Hilfsmittel zur Probenreinigung, zum Entfernen von Kontaminationsschichten und im allgemeinen zum definierten Abtragen von Schichten zur Messung der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Tiefe bei dünnen Schichten verwendet.

Im allgemeinen ist zu erwarten, dass beim Zerstäuben von Legierungen und Verbindungen eine oder mehrere Komponenten an der Oberfläche angereichert werden. Auf Grund der verschiedenen partiellen Zerstäubungsausbeuten der einzelnen Komponenten wird eine Oberfläche geänderter Zusammensetzung entstehen.

Beim Zerstäuben von Mehrstoffsystemen betrachtet man den Gleichgewichtszustand, in dem die Zusammensetzung des abgetragenen Materials gleich der Zusammensetzung des Festkörpers ist. Bei einphasigen Legierungen oder Verbindungen stellt sich nach Abtragen einer Schicht, deren Dicke vergleichbar mit der Eindringtiefe der Primärionen ist, die neue Gleichgewichtsoberflächenzusammensetzung ein. Danach bleibt bei weiterem Abtragen die Oberfläche mit ungeänderter Zusammensetzung erhalten [1]. Bei mehr-

phasigen Legierungen, in denen die Komponenten in Form einzelner Kristallite vorliegen, kann die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts wesentlich länger sein, da topographische Änderungen an der Oberfläche wichtig werden [1]. So können zum Beispiel Kristallite mit hohem Zerstäubungskoeffizient rascher abgetragen und ihre Konzentration an der Oberfläche so lange verringert werden, bis die Atome im selben Verhältnis die Oberfläche verlassen, in dem sie im Festkörper vorliegen.

2. Experimentelles

Die Messungen der Oberflächenanreicherung wurden in einem mit einem Zylinderanalysator ausgestatteten kommerziellen Augerelektronen Spektrometer von Physical Electronics durchgeführt. Die Primärenergie der Elektronen lag bei 2 keV bzw. bei 3 keV — je nach untersuchtem Legierungssystem. Der Strahlstrom wurde auf 30 μA konstant gehalten. Der Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe betrug etwa 200 μm . Die Modulationsamplitude betrug für alle Messungen 4 eV_{SS}, die Durchlaufgeschwindigkeit 2 eV/s bei einer Zeitkonstanten von 100 ms. Der Restgasdruck war besser als $6 \cdot 10^{-8}$ Pa. Beim Zerstäuben betrug der Edelgaspartialdruck $7 \cdot 10^{-3}$ Pa. Die Probenoberflächen wurden jeweils mit Neon, Argon und Xenon bei senkrechtem Einfall zerstäubt. Die verwendeten Ionenenergien betragen 0.5, 2 und 5 keV, die Ionenstromdichte an der Probenoberfläche lag bei etwa 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Der Durchmesser des Ionenstrahls auf der Probe war etwa 4 mm. Der Ionenstrahl wurde mittels eines Faradaykäfigs so justiert, dass die simultan analysierte Probenstelle in der Mitte des Zerstäubungskraters lag.

3. Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurden die in Tab. I angeführten Proben untersucht. Dabei wurde das Signalverhältnis zweier charakteristischer Augerübergänge während des Zerstäubens aufgenommen. Das Verhältnis der für die jeweiligen Elemente charakteristischen Augerübergänge ist ein Mass für die Oberflächenzusammensetzung der untersuchten Legierung. Zerstäubt wurde mit Neon, Argon und Xenon bei Energien von 0.5, 2 und 5 keV.

Es erwies sich, dass bei allen untersuchten Legierungssystemen mit steigender Ionenenergie entweder keine Änderung erfolgte oder eine geringe Vermehrung der leichteren Komponente an der Oberfläche erfolgte. Dieser Effekt konnte mit allen verwendeten Ionenarten festgestellt werden und ist unabhängig davon, welche Komponente beim selektiven Zerstäuben angerei-

Tabelle I
Daten der Proben

System A - B	Probennummer	at% A	at% B	Anzahl der Phasen	Herstellung
Ag—Au	3	20.0	80.0	1	ÖGUSSA
	4	41.0	59.0	1	ÖGUSSA
	6	78.0	12.0	1	ÖGUSSA
Au—Cu	3	56.3	43.7	1	ÖGUSSA
	5	40.0	60.0	1	ÖGUSSA
	6	20.0	80.0	1	ÖGUSSA
Ag—Pd	3	20.0	80.0	1	ÖGUSSA
	4	35.0	65.0	1	ÖGUSSA
	5	50.0	50.0	1	ÖGUSSA
	6	65.0	35.0	1	ÖGUSSA
	7	80.0	20.0	1	ÖGUSSA
Cu—Pd	3	20.0	80.0	1	ÖGUSSA
	5	35.0	65.0	1	ÖGUSSA
	7	60.0	40.0	1	ÖGUSSA
	9	90.0	10.0	1	ÖGUSSA
Au—Pd	3	75.6	24.4	1	ÖGUSSA
	5	55.7	44.3	1	ÖGUSSA
	6	44.8	55.2	1	ÖGUSSA
	7	35.1	64.9	1	ÖGUSSA
Pt—Ni	2	33.8	66.2	1	ÖGUSSA
	4	87.8	12.2	1	ÖGUSSA
Pt—Cu	2	24.6	75.4	1	ÖGUSSA
	4	74.6	25.4	1	ÖGUSSA
Fe—Cr	1	95.0	5.0	1	VEW
	2	84.1	15.9	1	VEW
	3	67.8	32.2	1	VEW
	4	52.4	47.6	1	VEW
	5	22.1	77.9	1	VEW
	6	6.5	93.5	1	VEW
Fe—Ni	1	95.2	4.8	1?	HF-Ofen
	2	90.9	9.1	2	HF-Ofen
	3	80.3	19.7	2	HF-Ofen
	4	70.0	30.0	2	HF-Ofen
	5	62.1	37.9	2	HF-Ofen
	6	52.2	47.8	2	HF-Ofen
	7	38.1	61.9	2	HF-Ofen
	8	25.0	75.0	2?	HF-Ofen
	9	9.8	90.2	2?	HF-Ofen
	10	5.2	94.8	2?	HF-Ofen
Al—Au	1	50.0	50.0	?	HF-Ofen
	2	33.3	66.7	?	HF-Ofen
Al—Ni	AlNi	25.0	75.0	1	HF-Ofen
Al—Fe	AlFe	50.0	50.0	1	HF-Ofen
Al—Cr	AlCr	33.3	66.7	1	HF-Ofen

chert wird. Ebenso konnte keine Abhängigkeit dieses Effektes von der Konzentration der Legierungskomponente gefunden werden. Ausserdem konnte festgestellt werden, dass die Änderungen in der Oberflächenszusammensetzung zwischen 0.5 und 2 keV Ionenenergie wesentlich stärker ausgeprägt waren als zwischen 2 keV und 5 keV Ionenenergie.

In den Abb. 1 und 2 ist der Verlauf der Augerpeakhöhenverhältnisse in Abhängigkeit von der Ionenenergie anhand einiger typischer Proben dargestellt. Der auf der Ordinate mit einem Dreieck (\blacktriangle) markierte Wert entspricht der Volumenzusammensetzung des Festkörpers.

Wie erwähnt, ist das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten S_L/S_S für eine Ionenenergie von 500 eV grösser als für 2 keV, wobei L die leichtere Komponente ist. Dies konnte bei allen untersuchten Legierungssystemen und — mit Ausnahme zweier Proben — mit allen verwendeten Gasen (Ne, Ar und Xe) verifiziert werden. In Abb. 3 ist über dem Massenverhältnis der leichteren zur schwereren Komponente $0 \leq M_L/M_S \leq 1$ das Verhältnis von S_L/S_S bei 500 eV zu dem bei 2 keV aufgetragen; Abb. 4 und 5 stellen die entsprechenden Diagramme für Argon bzw. Xenon dar. Bei denjenigen Elementen, bei denen zwei Augerübergänge ausgewertet wurden, wurde jeweils der Mittelwert zur Bildung der Verhältnisse S_L/S_S herangezogen. Durch die lineare Regression ergaben sich die in den Abb. 3–5 eingezeichneten

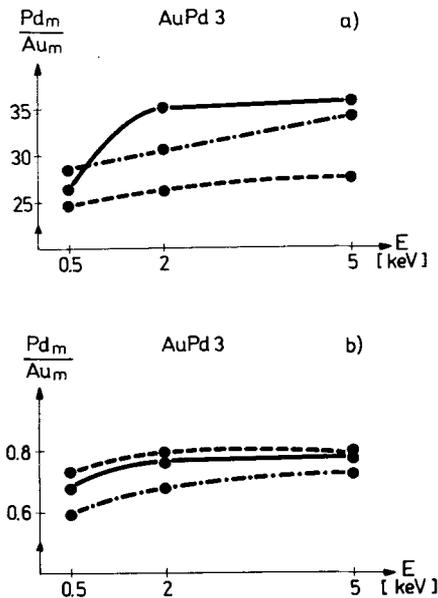


Abb. 1. Verhältnis der gemessenen Augersignale Pd_m (326/330 eV)/ Au_m (2024 eV) (a) und Pd_m (326/330 eV)/ Au_m (69 eV) (b) als Funktion der Primärionenenergie für Neon (---), Argon (- · - · -) und Xenon (—)

neten Geraden. Wie die Analyse zeigt, erfolgt die vermehrte Anreicherung der leichteren Komponente mit steigender Ionenenergie nahezu unabhängig von der Konzentration der Komponenten in der Legierung.

Eine der Ursachen für die Anreicherung ist offenbar der Knock-in-Effekt, der bei höheren Ionenenergien gegenüber niedrigeren stärker ausgeprägt sein dürfte. Dabei werden durch den Beschuss mit Ionen mit Energien

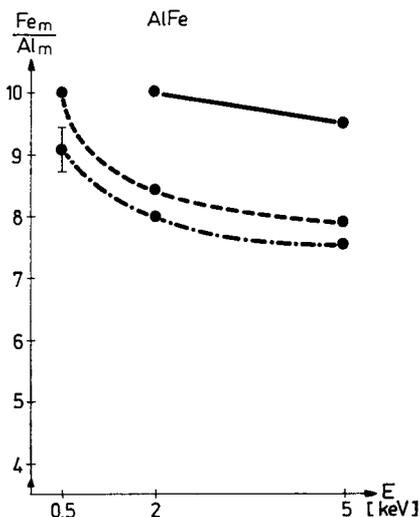


Abb. 2. Verhältnis der gemessenen Augersignale Fe_m (703 eV)/ Al_m (1396 eV) als Funktion der Primärionenenergie für Neon (---), Argon (- · - · -) und Xenon (—)

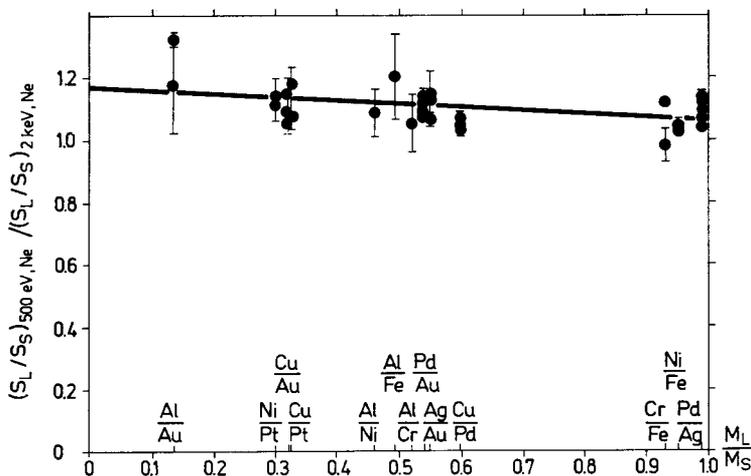


Abb. 3. Änderung des Verhältnisses der partiellen Zerstäubungskoeffizienten S_L/S_S bei Beschuss mit Neonionen von 500 eV und 2k eV in Abhängigkeit vom Massenverhältnis der Legierungspartner

von mehreren keV die schwereren Atome bevorzugt in den Festkörper bis in eine Tiefe eingeschossen, die grösser als die Austrittstiefe der Augerelektronen sein kann [1]. Dabei ist es von untergeordneter Bedeutung, in welcher Konzentration die schwereren Atome vorliegen. Eine weitere Ursache für die Änderung der Oberflächenanreicherung liegt im unterschiedlichen Konzentrationsverlauf in der geänderten Oberflächenschicht als Folge der unterschiedlichen Stoskaskaden bei verschiedenen Primärionenenergien.

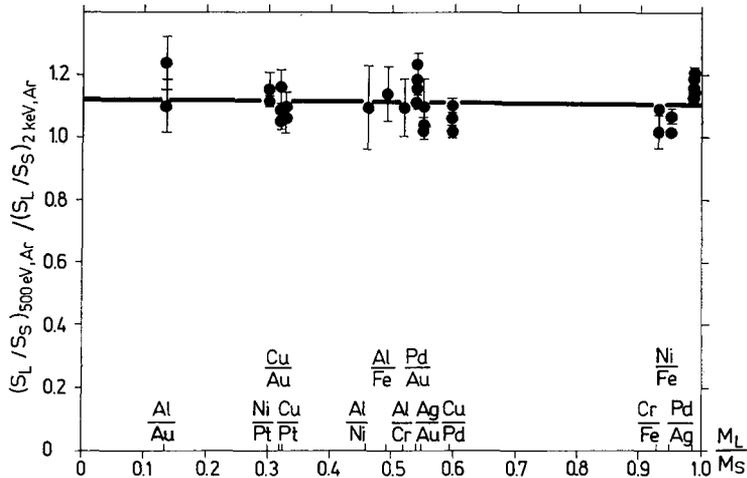


Abb. 4. Änderung des Verhältnisses der partiellen Zerstäubungskoeffizienten S_L/S_S bei Beschuss mit Argonionen von 500 eV und 2 keV in Abhängigkeit vom Massenverhältnis der Legierungspartner

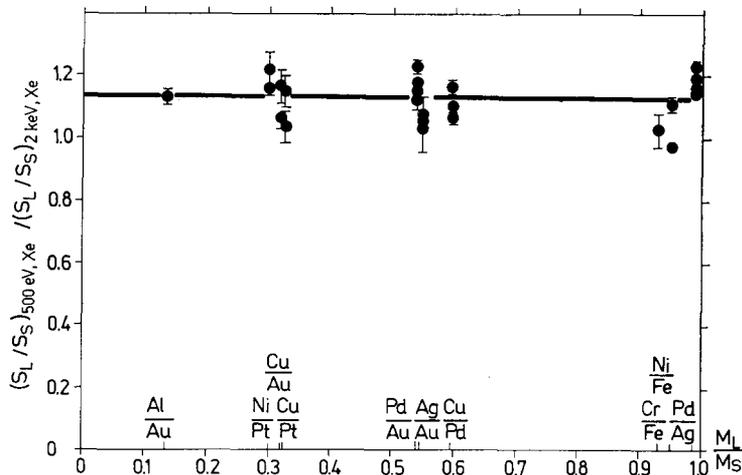


Abb. 5. Änderung des Verhältnisses der partiellen Zerstäubungskoeffizienten S_L/S_S bei Beschuss mit Xenonionen von 500 eV und 2 keV in Abhängigkeit vom Massenverhältnis der Legierungspartner

Tabelle II
Experimentelle Ergebnisse

System A—B	Anreicherung an der Oberfläche von	S_A/S_B (bei 2 keV Ar)	Mit steigender Ionenenergie Zunahme an der Oberfläche von
Ag—Au	Au	1.7 [2]	Ag
Au—Cu	—	1.0 [2]	Cu
Ag—Pd	Pd	2.2—2.7 [3]	Pd
Cu—Pd	Pd	1.5 [3]	Cu
Au—Pd	Pd	1.0—1.4 [3]	Pd
Cu—Pt	Pt	1.6—3.0 [4]	Cu
Ni—Pt	Pt	1.5—1.9 [4]	Ni
Fe—Cr	(Cr)	1.0—1.3 [5]	Cr
Fe—Ni	—	1.0 [5]	Fe
Al—Au	Au	(5.3) [5]	Al
Al—Ni	Ni	1.4 [5]	Al
Al—Fe	Fe	2.2 [5]	Al
Al—Cr	Cr	3.2 [5]	Al

4. Zusammenfassung

Die Oberflächenanreicherung beim Zerstäuben von Zweistoffsystemen in Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Masse der Primärionen war Gegenstand von Untersuchungen an Proben aus 13 verschiedenen Binärsystemen. Obwohl im Bereich der verwendeten Ionenenergien von 0.5 bis 5 keV die Änderungen der Oberflächenanreicherung bei Beschuss mit dem Primärionen Ne, Ar und Xe relativ gering sind und oft innerhalb der Messgenauigkeit der Augeranalyse liegen, kann doch generell eine Anreicherung der leichteren Komponente mit steigender Ionenenergie festgestellt werden. Dieser Effekt hängt nicht von der Zusammensetzung der Legierung ab und ist auch von der Grösse des Massenunterschiedes der Legierungspartner unabhängig.

LITERATUR

1. G. K. WEHNER in *Methods of Surface Analysis*, Ed.: A. W. Czanderna; Elsevier, New York, 1975.
2. W. FÄRBER, Dissertation, Wien, 1975.
3. G. BETZ, J. MARTON and P. BRAUN, *Nucl. Instr. Meth.*, **168**, 541, 1980.
4. G. BETZ, *Surf. Sci.*, **92**, 283, 1980.
5. M. OPITZ, Dissertation, Wien, 1979.