

Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS)

1 Einführung in oberflächenanalytische Verfahren

Im Zusammenhang mit oberflächenanalytischen Verfahren muß man den Begriff *Oberfläche* der Problematik entsprechend definieren. Nach geometrischer Definition einer Fläche ist die *Oberfläche* zweidimensional. Im physikalischen Sinn ist eine *Oberfläche* die *Grenzfläche* zwischen zwei Phasen auf der Seite der betrachteten Phase. Diese Aussagen erscheinen auf den ersten Blick unproblematisch und konsistent, wenn man z.B. die Oberfläche eines Festkörpers gegenüber einer Gas- oder Flüssigphase betrachtet. Man weiß aber, dass sich in der *Grenzschicht* zwischen zwei Phasen eine elektrische Doppelschicht ausbildet. Somit spielt physikalisch betrachtet auch die dritte Dimension, senkrecht zur Oberfläche, eine Rolle und es handelt sich um eine *Grenzschicht* und nicht mehr eine *Grenzfläche*. Im Falle eines Festkörpers wird sich daher eine - wenn auch sehr dünne - Schicht im Oberflächenbereich ausbilden, die sich chemisch und physikalisch von Bereichen aus dem Volumen des betrachteten Materials unterscheidet.

Der Begriff *Oberfläche* ist demnach nur rein geometrisch exakt definiert. Chemisch oder physikalisch gesehen muss man eher von *Oberflächenschichten* sprechen. Hinzu kommt, dass auch die modernen sog. oberflächenspezifischen Verfahren nicht nur die *Oberfläche* selbst erfassen, sondern immer untrennbar damit verbunden einen mehr oder weniger tiefen Schichtbereich unter der Oberfläche. Daher hat man auch experimentell keine Möglichkeit, die *Oberfläche* von einer *Oberflächenschicht* eindeutig abzugrenzen.

Auch bei der Diskussion von Oberflächeneinflüssen auf Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen bzw. Stoffen müssen neben der obersten Monolage darunterliegende Schichten berücksichtigt werden, da sie ebenso einen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben können. In diesem Zusammenhang sei z.B. an den Mechanismus der heterogenen Katalyse erinnert, wo elektronische Einflüsse ebenso eine Rolle spielen wie der Einbau von Sauerstoff in die Oberfläche(nsicht).

Vor einigen Jahrzehnten beschränkte man sich bei Untersuchungen von Festkörpern in Ermangelung geeigneter oberflächenspezifischer Verfahren in der Hauptsache auf *Volumeneffekte*. Dabei hat man häufig Oberflächeneffekte vernachlässigt. Das hat z.B. bei Diffusionsuntersuchungen in Festkörpern (z.B. H in Me) zu falschen Ergebnissen und Interpretationen geführt. Heute ist man sich der direkten *Kopplung* zwischen Oberfläche und Volumen hinsichtlich ihrer Chemie und Physik bewußt.

Oberflächenanalytik ist für die Untersuchung und für das Verständnis katalytischer Prozesse ebenso wichtig wie für das Studium der Physisorption, Chemisorption, allgemein der Adsorption und Desorption. Auch hier zeigt der mögliche Übergang von einem physisorbierten Zustand über den der Chemisorption zum absorbierten Zustand das enge Zusammenspiel von Oberflächen- und Volumenprozessen. Auf diesem Gebiet hat die Oberflächenanalytik schon immer ihre Bedeutung gehabt. Die Entwicklung neuer Verfahren hat auch das Gebiet der Festkörperphysik selbst für Oberflächenstudien geöffnet. Die Bedeutung der Oberflächenanalytik in diesem Fall ist unmittelbar einsichtig, da z.B. jede Reaktion eines Festkörpers mit der umgebenen Gasatmosphäre an der Oberfläche einsetzt. Interessante Fragestellungen in diesem Zusammenhang sind die nach Korrosion, Passivierung oder Oberflächensegregation. Diese Reaktionen starten an der Oberfläche, erst ihr Fortlauf in tiefere Materialschichten ist ein Volumenschritt. Auch dieser Teil der Reaktion ist den oberflächenanalytischen Untersuchungsmethoden zugänglich, wenn man die Reaktionszone Schicht für Schicht, z.B. durch sog. *Ionen-Sputtern* (s. Kap. 2), abträgt und gleichzeitig Struktur und Zusammensetzung der jeweiligen Oberfläche untersucht. Das *Ionen-Sputtern* ist ein wesentlicher Bestandteil vieler moderner Oberflächenanalyseverfahren. Es gestattet z.B., eine Festkörperprobe vor der Analyse von störenden Adsorptionsschichten (Schwefel, Kohlenwasserstoffe, Wasser u.a.) zu befreien. Das ist bei der z.T. außerordentlich hohen Empfindlichkeit der modernen Analyseverfahren wichtig. Durch Anwendung der *Ionen-Sputtertechnik* erlauben die oberflächenspezifischen Verfahren also auch die Untersuchung von reinen Volumeneffekten, wobei allerdings die oben erwähnte Störung durch Adsorptionsschichten berücksichtigt oder beseitigt werden muß. Die Beseitigung dieser Störung ist ein entscheidender, wenn nicht gar der entscheidende Punkt bei den neuen oberflächenspezifischen Verfahren, denn aus diesem Grunde ist die Entwicklung der hier zu diskutierenden physikalischen Oberflächenanalyseverfahren unmittelbar mit der Erzeugung von *Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen* (UHV) gekoppelt. Erst durch die Erzeugung und Erhaltung extrem niedriger Drucke im Bereich von bis zu 10^{-10} mbar kann während der Meßzeiten eine Wiederbelegung der Festkörperoberflächen aus der Restgasatmosphäre verhindert werden. Gute UHV-Anlagen gibt es ungefähr seit Mitte der sechziger Jahre.

2 Ionen-Sputter-Technik und ihre Verwendung

Jede atmosphärischen Einflüssen ausgesetzte Festkörperoberfläche ist mit einer *Kontaminationsschicht*, im wesentlichen bestehend aus adsorbierten KW, S, H₂O, bedeckt (einige Monolagen stark). Diese Bedeckung bildet sich augenblicklich in der normalen (Luft-) Atmosphäre. Unterhalb der *Kontaminationsschicht* beobachten wir bei vielen Festkörpern eine mehr oder weniger dicke *Korrosionsschicht* bzw. *oxidische Schicht*. In dieser Schicht finden wir vor allem *eingebauten* Sauerstoff, aber auch Kohlenstoff. Um eine **reine** Oberfläche zu erhalten, müssen diese Schichten beseitigt werden. Das Standardverfahren dafür ist das *Ionen-Sputtern*. Um Wiederbelegungen der gereinigten Oberfläche zu vermeiden, sind UHV-Bedingungen nötig.

Das Prinzip des *Ionen-Sputtern* beruht darauf, dass Ionen erzeugt werden, die anschließend durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf die zu reinigende oder - für Tiefenprofilanalysen - abzutragende Oberfläche beschleunigt werden und beim Auftreffen Oberflächenpartikel zerstäuben.

2.1 Ionenerzeugung

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Ionenerzeugung. In den meisten Fällen wird Gas (z.B. Ar, O₂, N₂) in eine sogenannte Ionisationskammer bei Drucken zwischen 10⁻² und 10⁻³ mbar eingelassen und durch *Gasentladung* (u.a. *Elektronenstoß*) ionisiert (Volumenionisation).

Die in der Ionisationskammer erzeugten Ionen werden mit Hilfe *elektrischer Felder* aus dem Ionenentstehungsraum *extrahiert*. Nach gegebenenfalls durchgeführter *Massen-Separation* (um nur Ionen **eines** Elements zu erhalten), wird der *Ionenstrahl* auf den gewünschten Durchmesser *fokussiert*, wobei gleichzeitig dafür gesorgt werden muß, dass eine *homogene Stromdichte* im Strahl erreicht wird. Ebenfalls durch elektrische Felder (*Ablenkungsplatten*) ist es möglich, den Strahl mit kleiner Winkelöffnung abzulenken, um die Auftreffposition auf der zu untersuchenden Probe, dem Target, verändern zu können. Das kann dazu dienen, um die Probe mit sehr feinem Strahl *rasternd* zu beschießen und dadurch ein zweidimensionales Oberflächenprofil zu erhalten.

Es ist sinnvoll, *differentiell gepumpte Ionenkanonen* zu verwenden. Da der Ionenerzeugungsteil durchlässig ist zum Vakuumsystem mit Präparations- und Analysekammer, wird trotz teilweiser Verengung in den Wegen dahin (Blenden mit kleinen Öffnungen) der Druck im Vakuumsystem selbst auch erhöht sein. Um das zu verhindern, wird unmittelbar hinter der kleinen Öffnung der Ionenerzeugungskammer über einen Pumpanschluß (UHV) abgesaugt, wobei die Ionen wegen ihrer Beschleunigung und gerichteten Geschwindigkeit nicht abgesaugt werden, wohl aber die Neutralgasteilchen. Mit dieser Anordnung ist es möglich, trotz *hoher* Drücke in der Ionenquelle selbst im Analysensystem und damit in Targetnähe bei kleinen Drucken arbeiten zu können. Der schematische Aufbau eines solchen Systems sieht folgendermaßen aus:

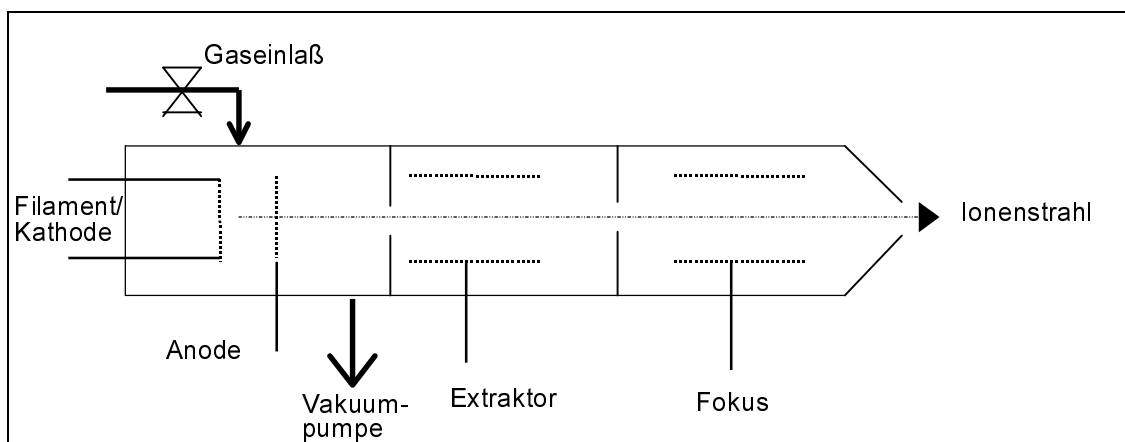


Abb. 1: schematischer Aufbau einer Ionenkanone

In der Ionisationskammer können Ionen durch **Elektronenstoß** erzeugt werden. Die Elektronen werden dabei von einem Filament emittiert. Dieses ist die sogenannte **Finkelsteinquelle**, im Prinzip ein stromdurchflossener Glühdraht, der thermisch Elektronen emittiert. Mit dieser Elektronenquelle sind Stromdichten von 10^{-6} A/cm² (teilweise sogar bis 10^{-4} A/cm²) bei Brennfleckgrößen von 0,1 cm² ohne Probleme möglich. Anderen Typen von Quellen arbeiten mit magnetischen Feldern, um große Ionenstromdichten geringer lateraler Ausdehnung zu erhalten.

Von einer Ionenquelle erwartet man:

- *hohe Strahlhomogenität mit scharfer Bündelung und Abgrenzung*
- *geringe Energiebandbreite*
- *Variationsmöglichkeit von Energie und Stromdichte*
- *gegebenenfalls Ablenkmöglichkeit*
- *eine Ionensorte (keine energetischen Neutralteilchen)*

2.2 Sputter-Prozesse und Einfluß von Einzelfaktoren

Wenn der Ionen-Strahl auf das Target beschleunigt wird, kommt es in der Regel zu einer **Zerstäubung** der Probenoberfläche. Die **Zerstäubungsrate** hängt von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, u.a. vom *Projektile* (Primärion) selbst und vom *Targetmaterial*. Im einzelnen hängt die Rate ab von der **Atomzahl** des **Projektils** Z_1 , seiner **Molmasse** M_1 , der **Energie** E , dem **Auftreffwinkel** Θ , dann aber auch von der **Target-Atomzahl** Z_2 , der **Molmasse** M_2 und der **Target-Struktur** (*amorph, polykristallin, polykristallin mit Textur, einkristallin*). Die Target-Struktur beeinflusst auch den Einfluß des Einfallwinkels und die Winkelverteilung für gesputtertes Material (durch Stoß emittierte Sekundärteilchen). Die Vielzahl der Faktoren, die die **Sputterrate** beeinflussen, läßt schon vermuten, dass eine exakt quantitative Beschreibung der **Sputterrate** nicht möglich ist.

Der Mechanismus des Ionensputtern kann direkt auf **Einzel-** (Primärionenergie im eV-Bereich, für leichte Ionen bis keV) und **Doppel-Kollisions-**Ereignissen zwischen Primärion und Festkörperoberfläche oder auf **Linear-Kollisions-Kaskaden** (keV bis MeV) bzw. **nicht linearen Spikes-Kaskaden** (> 20 keV für schwere Projektile) zurückgeführt werden.

Welche Prozesse ablaufen können, wenn ein Primärion in den Festkörper eindringt zeigt beispielhaft Abb. 2. Üblicherweise arbeitet man mit etwas *erhöhten* Primärionenenergien, so dass man eigentlich immer mit **Mehrfach-Kollision** und **Stoß-Kaskaden** rechnen muß (Ausnahme: sehr leichte Partikel (z.B. H) als Projektile).

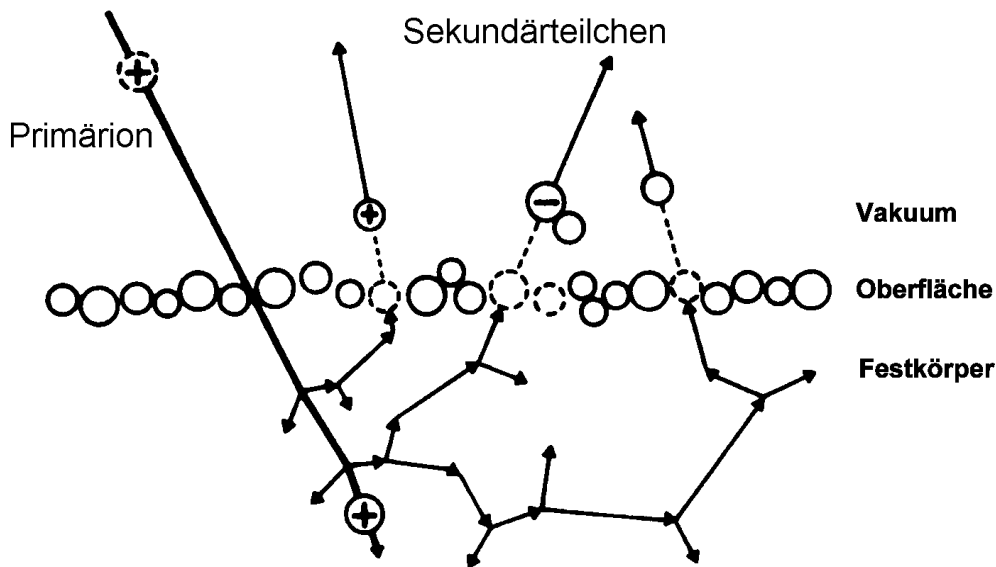


Abb. 2

In Abb. 2 sind Stoßkaskaden angedeutet, in deren Folge Sputterprodukte emittiert werden, die uns aber hinsichtlich ihrer Struktur im Augenblick noch nicht interessieren sollen. Es kommt durch den Ionenbeschuss im Oberflächenbereich zu Veränderungen, bei denen einzelne Teilchen ihren ursprünglichen Platz verlassen haben. Als Folge der Impulsübertragung der Projektile auf die Oberfläche sind alle Partikel in einem bestimmten Bereich zusätzlich zu ihren thermischen Gitterschwingungen in Bewegung. Sputtern passiert immer dann, wenn Teilchen durch Stöße eine Impuls-Komponente erhalten, die sie befähigt, die Oberfläche zu verlassen, d.h. wenn der Energieübertrag eine *Schwelle*energie $>$ *Oberflächenbindungsenergie* (letztere ist ungefähr gleich der Sublimationsenergie) übersteigt. Die Energie der emittierten Teilchen liegt in der Größenordnung einiger eV, trotz einer deutlich höherer Primärionenenergie. Die **Informationstiefe**, d.h. die Tiefe aus der die gesputterten Teilchen stammen können, ist gering. Diese Informationstiefe hängt etwas von der *Masse* und der *Energie* der *Primärionen*, mehr aber noch von der *Masse* und *Energie* der *Rückstoß-Matrix-Atome* ab. Je größer die Energie, die einem Atom übertragen wird, desto größer ist auch die entsprechende Informationstiefe. Es gibt jedoch selten einen direkten Durchmarsch eines einmal angestoßenen Teilchens durch eine größere Festkörperschicht, da immer wieder energieübertragende Zusammenstöße mit anderen Festkörperteilchen erfolgen. Ein Beweis hierfür ist die geringe mittlere Energie der gesputterten Teilchen. Man kann annehmen, dass im Mittel die gesputterten Teilchen aus einer Tiefe bis ca. 6 Å stammen. Mit steigender Größe und Masse der Sputterteilchen sinkt dieser Betrag noch. Der *Hauptanteil* der *Primärionenenergie* wird *nicht* auf die letztendlich gesputterten Teilchen übertragen, sondern vorher in den Stoßkaskaden auf viele Festkörperteilchen verteilt. Die **Sputterrate**, *S*, oder besser gesagt der **Sputterkoeffizient**, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, so z.B. vom **Einschufwinkel** der Primärteilchen. Bei ca. 60° zur Targetnormalen wird die maximale Sputterrate erreicht, sie ist um den Faktor 1,5 bis 2,5 höher als bei senkrechtem Ionenstrahleinfall. Diese Abhängigkeit ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dass streifend auftreffende Teilchen ($>80^\circ$ zur Targetnormalen) größtenteils reflektiert

werden und kaum Impuls übertragen, während senkrecht einfallende Teilchen ($\sim 0^\circ$) eher Impuls-komponenten ins Innere der Probe hervorrufen. Jeder Einfallswinkel zwischen diesen beiden Ex-tremen wird im Verlauf einer Stoßkaskade schneller und wahrscheinlicher Impuls-komponenten aus der Probenoberfläche heraus bewirken.

Mit *steigender Atomzahl* bzw. *Masse der Primärionen* steigt auch die *Sputterrate*.

Als weiterer Faktor ist noch die Abhängigkeit des **Sputterkoeffizienten** S von der *Atomzahl* des *Targets* zu betrachten. Die *Sputterrate* ist ungefähr proportional zur *reziproken Sublimationse-nergie*. Ab Atomzahl 40 aufwärts ändert sich die Sputterrate allerdings nur noch wenig.

Entscheidend für den Sputterprozeß ist der Energie- und Impulsübertrag. Damit überhaupt ge-sputtert werden kann, muß die Primärionenenergie etwa 4 mal höher sein als die Sublima-tionsenergie des Targetmaterials. Dieses ist die *Schwellenenergie*. Der Energieübertrag erfolgt über Stoßprozesse. Die entscheidende Größe bei diesem "Ankopplungsprozeß" ist der **Energie-Transfer-Faktor**.

$$\gamma = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

Bei leichten Projektilen ist die Sputterrate klein, bei größeren wächst sie schnell an. Daraus folgt, dass durch Elektronenstoß wenig abgesputtert wird, solange die Energie nicht im MeV-Bereich liegt. Aufgrund der kleinen γ -Werte bei leichten Projektilen ist die *Penetrationstiefe* (Eindringtie-fe in den Festkörper) jedoch entsprechend größer.

Die gesamte *Sputterausbeute* läßt sich über eine empirisch ermittelte Beziehung abschätzen:

$$S = 0.042 \frac{\gamma(M_2 / M_1)}{U_s} S_n(E) \left[1 - \left(\frac{E_{schw}}{E} \right)^{1/2} \right]$$

(U_s = Oberflächenbindungsenergie; $S_n(E)$ = Kerneinfangsquerschnitt; E = Projektilenergie; $E_{schw} \approx 4 U_s$)

2.3 Abtragrate

Aus den *Sputterkoeffizienten* lässt sich auch die **Zerstäubungsrate** in Monolagen oder nm pro Zeiteinheit und Strom(dichte) abschätzen:

$$\dot{z} = \frac{I_p}{A \cdot e} \cdot A' \cdot l \cdot S = \frac{j_p}{N_A \cdot e} V \cdot S = \frac{j_p}{F} \frac{M}{\rho} S$$

Dividiert man die Primärionenstromdichte I_p/A durch die Elementarladung e , so erhält man die Zahl der Ionen (einwertig!), die pro Flächeneinheit auf das Target treffen. Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Fläche einer Oberflächenpartikel A' , die emittiert wird, und dem Sputterkoeffizienten S , so ergibt sich die Zahl der abgetragenen Atomlagen, und daraus, multipliziert mit der Dicke l der Partikel, die **Zerstäubungsrate** \dot{z} .

Nimmt man folgende Werte für einen Festkörper an:

$$V = 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (M = 0,1 \text{ kg/mol}; \rho = 10^4 \text{ kg/m}^3)$$
$$S = 3$$

so erhält man:

$$\dot{z} (\text{cm/h}) \approx j_p (A/\text{cm}^2)$$

Dieses ist jedoch nur eine grobe und idealisierte Faustregel zur Abschätzung der Abtragrate.

Bei Mehrkomponenten-Proben haben die Einzelkomponenten in der Regel unterschiedliche S -Werte. Auch werden bei einigen Proben größere Partikel (Cluster) herausgesputtert, so dass jede Abschätzung nur qualitativer Natur sein kann.

2.4 Tiefenauflösung oberflächenanalytischer Verfahren

Für *Tiefenprofilanalysen* an Festkörpern wird das Messsignal einer oberflächenanalytischen Methode als Funktion der Sputterzeit aufgezeichnet. Zur Ermittlung eines korrekten Tiefenprofils muss man jedoch noch umrechnen, da weitere Faktoren die Messung beeinflussen:

Wenn eine Komponente der Probenoberfläche bevorzugt gesputtert wird, nennt man das **preferential sputtering**. Die *Oberflächenzusammensetzung* stimmt dann nach kurzer Zeit nicht mehr mit der *bulk*-(Volumen)Konzentration überein. Wenn man nun ein Verfahren zur Analyse benutzt, welches nicht die abgetragenen Teilchen, sondern die freigelegte Oberfläche analysiert,

erhält man *falsche* Konzentrationswerte. Bei der Analyse der Sputterprodukte erhält man dagegen nach einer *Einschußphase* (wenn man differentiell misst und nicht integriert) die gleiche Zusammensetzung wie im Volumen, da sich ein Gleichgewicht zwischen Verarmung der bevorzugt gesputterten Substanz in der Oberfläche und Anreicherung in der abgesputterten Phase einstellt.

Das **Ionen-Sputtern** ist für Untersuchungen von *dünnen Schichten* und *Tiefenprofilen* im Bereich von einigen Monolagen bis in den μm -Bereich hinein das beste Abtragverfahren. Mechanische und auch chemische Verfahren versagen im μm -Bereich. Die *Sputter-Technik* ist das Verfahren mit der **höchsten Tiefenauflösung**, trotz der im folgenden erwähnten Probleme, die zu einem vom Idealprofil abweichendem Tiefenprofil führen.

Die **Tiefenauflösung** (Genauigkeit des Tiefenprofils) wird allgemein durch die **Original-Rauhigkeit**, die durch **preferential sputtering** bedingte (z.T. verstärkte) **Rauhigkeit** nach Beschuß, durch **Veränderungen** und **Verschiebungen** im Stoßkaskadenbereich, durch **Diffusion** und **Vermischung** (*Amorphisierung*) entscheidend beeinflusst, wobei das messmethodenspezifische Tiefenauflösungsvermögen immer zusätzlich zu berücksichtigen ist.

Man betrachte ein *Tiefenprofil*, z.B. im einfachen Fall zunächst ein rechteckiges Realtiefenprofil, wie es durch Aufdampfen erzeugt werden kann. Das gemessene Profil ist kein Rechteckprofil, d.h. man kann nicht Schicht für Schicht über eine größere Fläche einer Probe gleichmäßig abtragen bzw. einen rechteckigen oder am Boden flachen Krater durch Ionenbeschuß erzeugen.

Durch das Sputtern wird das idealisierte Rechteckprofil zu einem Fehlerfunktionsprofil (errorfunction als Integral der Gaußkurve), das durch einen einzigen Parameter (*Varianz* bzw. *Standardabweichung* σ) beschrieben werden kann.

Im Abb. 3 ist die Definition der **Tiefenauflösung** Δz , d.h. die Unsicherheit des Tiefenprofils, als 2σ für ein rechteckförmiges Realprofil gezeigt. Nimmt man nun an, dass die Intensität (Konzentration) eine lineare Funktion des Messsignals (Intensität) ist, kann man Δz bestimmen aus den Werten von 84 bzw. 16 % der maximalen Intensität des Meßsignals.

$\Delta z/z$ entspricht bei konstanter Abtragrate dem $\Delta t/t$.

Wenn wir von einem rechteckigen Sandwich-Profil ausgehen, wird das verwendete Profil auch entsprechend zu einer Gaußkurve verbreitert. (s. Abb. 3)

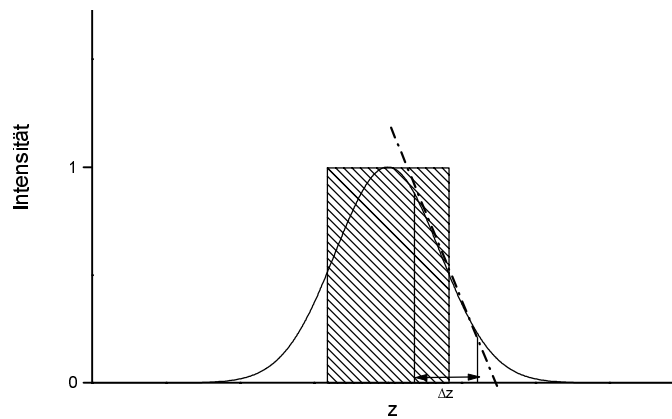


Abb. 3

Δz wird durch folgende Faktoren bestimmt, die man zur Minimierung von Δz minimieren will:

- *instrumentelle Faktoren* $\Delta z_i \sim z$
(Inhomogenität und mangelnde Justierung des Ionenstrahls)
- *ursprüngliche Oberflächenrauigkeit*
Verstärkung der ursprünglichen Rauigkeit durch
resputtering, redosition, shadowing $\Delta z_r \sim z$
- *statistische Oberflächen-Erosion und induzierte Rauigkeit*
(SLS = Sequential Layer Sputtering) $\Delta z_s \sim z^{1/2} \rightarrow const$
- *Kristallorientierung und strukturelle Defekte* $\Delta z_c \sim z$
- *Stoßkaskaden-Effekte*
(knock-on und atomic-mixing) $\Delta z_k = f(E_1, m_1, m_2) \rightarrow const$
- *preferential sputtering und chemische Zersetzung*
von Verbindungen $\Delta z_p = f(S_p, S_m) \rightarrow const$
- *Transportvorgänge* (Diffusion, Segregation) $\Delta z_t = f(D_s, D_b, \dot{z}, \dots)$
- *Messmethoden-spezifischer Δz -Anteil*

Falls sich alle Einzelbeiträge näherungsweise durch eine Gauß-Funktion beschreiben lassen und statistisch unabhängig voneinander sind, kann der resultierende Fehler im Tiefenprofil, also die gesamte Tiefenauflösung in Analogie zum Fehlerfortpflanzungsgesetz beschrieben werden durch

$$\Delta z = (\Delta z_i^2 + \Delta z_r^2 + \Delta z_c^2 + \dots)^{1/2}$$

Die angesprochenen Effekte erschweren die Auswertung von Tiefenprofilen; bei grosser Sorgfalt und Beachtung der Problematik gelingt es aber, die wahre Tiefenverteilung der Elementkonzentration in dünnen Schichten mit hoher Zuverlässigkeit und einer Tiefenauflösung bis herab zu wenigen Atomabständen zu ermitteln.

Um optimale Sputter-Profile zu erreichen, sollten i.a. möglichst folgende Punkte beachtet werden:

1. Umgebung:

- *kleine Restgasdrucke*

2. Probe:

- *polierte Oberfläche*
- *amorphe Proben, nicht kristallin, keine 2 Phasen*
- *Komponenten mit gleichem S*
- *gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit*

3. Primärionenstrahl:

- *konstante und einheitliche Stromdichte*
- *kleine Energie (< 1 keV)*
- *streifender Einfallswinkel*
- *reaktive Ionen*
- *Strahl-Rasterung (AES, XPS)*
- *Raster-Gating (SIMS, ISS)*

3 SIMS

Die ersten Experimente mit **SIMS** wurden schon 1936 bzw. '49 durchgeführt - allerdings noch nicht unter UHV-Bedingungen - als *Arnot* und 1949 *Herzog* Sputter-Ionen-Quellen für die Massenspektrometrie beschrieben. Lange standen jedoch noch Volumen-Untersuchungen im Vordergrund. Erst mit der Entwicklung der UHV-Anlagen wurde dieses Verfahren immer mehr zu einer oberflächenspezifischen Methode, wobei zunächst allerdings noch die Untersuchung dünner Filme und die von Tiefenprofilen interessiert. Mit der Einführung des **statischen SIMS**-Verfahrens gelang es dann *Benninghoven*, **SIMS** auch für die Analyse nur einiger weniger Monolagen zugänglich zu machen. Bei der **statischen SIMS** ist die Primärionenstromdichte so klein, dass die Abtragrate aufgrund von Sputterprozessen relativ zur Meßzeit so gering ist, dass man die Oberfläche als unverändert betrachten kann.

Hierzu müssen allerdings extrem saubere UHV-Bedingungen einstellbar sein, da man nun mit kleinsten Sputterraten und entsprechend kleinen Primärionenstromdichten arbeiten muß.

Einige Dinge, die im Zusammenhang mit **SIMS** beachtet und angewandt werden müssen, wurden bereits bei der Diskussion der *Ionen-Sputter-Technik* erwähnt, insbesondere die Erzeugung von Ionen. Dasselbe Verfahren und dieselbe Ionenquelle, die zum Sputtern verwendet wird, wird auch bei **SIMS** benutzt. Aus den Sputter-Produkten werden die **emittierten Ionen (Sekundär-Ionen)**

über eine *Ionenoptik* herausgefiltert und in einem *Massenseparator* entsprechend dem Verhältnis *Masse-Ladung* (Ladung in der Regel +1 oder -1) *getrennt*. Über ein *Ionennachweissystem* werden die Ionen *gezählt*, d.h. ihre Intensität gemessen. Als Ergebnis erhält man ein **Massenspektrum**, welches gewöhnlich als graphische Auftragung des Logarithmus der Intensität gegen die Masse dargestellt ist, da die Empfindlichkeitsunterschiede zwischen verschiedenen Ionen sich über Zehnerpotenzen erstrecken. Die Aufnahme solcher Spektren während des Ionenbeschusses bzw. nach stärkerem Ionenbeschuss (Sputtern) gestattet auch die Aufnahme von **Tiefenprofilen**, d.h. Sekundär-Ionen-Intensitäten als Funktion der Sputter-Tiefe (Proben-Tiefe).

Die maximale *Nachweissgrenze* ist *Element- und Matrix-abhängig*. Unterschiede von Element zu Element bzw. Matrix zu Matrix von einigen Zehnerpotenzen sind nicht unüblich. Die kleinste nachweisbare Konzentration liegt für viele Elemente zwischen 1 ppm und 1 ppb. Die Dicke von zu untersuchenden Proben sollte 100 Å (auf einem Substrat) nicht unterschreiten (schlechte Wärmeableitung beim Ionen-Sputtern). Eine besondere Probenpräparation ist nicht erforderlich, da die Probenoberfläche durch Sputtern gereinigt werden kann. Allerdings sollte man glatte, polierte Proben verwenden.

3.1 Primärteilchen

Kommen wir jetzt kurz zum theoretischen Hintergrund von **SIMS**. Einen wesentlichen Teil, den der Probenzerstäubung durch Ionenbeschuss, haben wir schon diskutiert. Damit brauchen wir uns mit der **Primärionen-Erzeugung** auch nicht mehr zu beschäftigen. Beschießt man feste Proben mit Ionen bestimmter Energie (bis zu einigen keV), so laufen im Bereich der Oberfläche bestimmte Folgeprozesse ab. Das Primärion wird, wenn es nicht direkt reflektiert wird, bis zu einer gewissen Tiefe in den Festkörper eindringen und auf diesem Wege seine Energie durch Stöße mit den Festkörperatomen abgeben. Bei *Ar⁺-Ionen* von 3 keV beträgt die *mittlere Eindringtiefe* ungefähr 5 nm. Die Energie verteilt sich bei Primärionenenergien von 1 - 3 keV durch *Sekundärstoßprozesse kaskadenartig* im Gitter (bei kleinen Energien beobachtet man nur Einzelstöße und lineare Kaskaden), wobei eine Reihe von Teilchen nacheinander bzw. bei höheren Energien gleichzeitig in Bewegung sind. Ist ein Teilchen aus der unmittelbaren Oberfläche an diesem Prozeß beteiligt, so kann der Energieübertrag auf dieses Teilchen zu seiner **Emission** führen (**Zerstäubung**). Die *Austrittstiefe (Informationstiefe)* ist für die meisten Teilchen nicht größer als 0.6 nm (s. Kap. 2), d.h. mehratomige Teilchen stammen nahezu ausschließlich aus der momentanen obersten Atomlage. Damit ist die wesentliche Anforderung der Spezifität an ein oberflächenanalytisches Verfahren erfüllt.

Die Teilchen - einatomig aber auch mehratomig - können in einem **geladenen**, einem **angeregten** oder auch **neutralen Zustand** emittiert werden. Das bedeutet, die **Ionisierung** eines emittierten

Teilchens - und wir messen mit SIMS letztendlich nur ionisierte Teilchen - kann aufgrund verschiedener Prozesse erfolgen. Es kann durch *Stoßionisation* zu einer **direkten Aufspaltung** einer *Oberflächenbindung (-verbindung)* in ionische Bruchstücke kommen, die direkt emittiert werden. *Sekundärionen* können aber auch durch eine Vielzahl von Reaktionen innerhalb einer Zone unmittelbar vor der Oberfläche (ca. 50 Å) aus Teilchen entstehen, die *ungeladen* oder in einem *angeregten* Zustand von der Festkörperoberfläche emittiert werden. D.h. aber auch, dass als Ionen emittierte Teilchen auch wieder in dieser Schicht neutralisiert werden können. Zu solchen Reaktionen zählen u.a. der **Elektroneneinfang** oder eine **Elektronenemission**, ein **Ladungswechsel**, eine **Selbstionisation** aus einem angeregten Zustand.

Es gibt **keine** *vollständige* und *einheitliche Theorie* zur Beschreibung der Ionisation. Einzelne Ansätze blieben immen nur auf ganz konkrete Probleme anwendbar. Daher soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Es ist jedoch wichtig festzuhalten, und das ist durch eine Vielzahl an Untersuchungen belegt, dass die Voraussetzung für die Emission mehratomiger Ionen die unmittelbare Nachbarschaft ihrer Komponenten schon im Festkörper ist.

3.2 Sekundärteilchen

Die **grundlegende, phänomenologische Formel für die Sekundärionenemission** ist:

$$\begin{aligned} I_s &= I_p \cdot S \cdot \beta^{+(-)} \cdot c \cdot f \\ &= I_p \cdot S^{+(-)} \cdot c \cdot f \end{aligned}$$

Diese Gleichung müssen wir kurz diskutieren. Dass der **Sekundärionenstrom** von dem *Primärionenstrom* (I_p) und vom *Sputterkoeffizienten* (S) *abhängig* ist, ist durch den Sputterprozeß erklärt (S wird in der Regel zwischen 1 und 10 liegen). Der **Sekundärionenstrom** für eine Ionensorte wird auch vom *Oberflächenanteil* dieser Spezies (c) abhängen. Der *Transmissionsfaktor* f beinhaltet im wesentlichen apparative Größen und gibt das Verhältnis der letztendlich nachgewiesenen Ionen zur insgesamt an der Probe entstehenden Ionen (gleicher Ionensorte) an. Er wird durch die *Ionenoptik* und insbesondere von der *Transmission* (Durchlässigkeit) des *Massenspektrometers* bestimmt. f hängt von der Auflösung des Massenspektrometers ab. Je höher die *Auflösung*, desto geringer ist f . Es gilt: $f \approx \frac{1}{R}$ ($R = resolution = Auflösung$). f kann auch zwischen 1 - 10^{-5} liegen, bleibt aber bei einmal gewählter Anordnung und Apparatur konstant.

Der entscheidende Faktor in der obigen Gleichung ist die *Ionisierungswahrscheinlichkeit* $\beta^{+(-)}$, die Werte zwischen ca. 1 - 10^{-5} annehmen kann, abhängig von der *Matrix*, d.h. der *chemischen Umgebung* im Festkörper. Die *Anwesenheit* von *Sauerstoff* oder anderer *elektronegativer Elemente*

bzw. *elektropositiver Elemente* bestimmt - neben der *Ionisierungsenergie* - die Größe $\beta^{+(-)}$ entscheidend.

Da I_S sehr stark von den experimentellen Bedingungen abhängig ist, gibt man häufig relative Werte an, indem man im Massenspektrum auf ein bestimmtes Ion normiert. Dadurch eliminiert man u.a. die Abhängigkeit vom *Primärstrom*, *Einfallswinkel* und auch *Transmission*, da diese Größen nahezu unabhängig vom jeweiligen Ion sind. *Sauerstoff-* und *Matrixeinfluß* z.B. bleiben aber relevant, da sie sich auf unterschiedliche Elemente unterschiedlich auswirken können.

Größen wie S^+ oder β^+ hängen entscheidend von den *experimentellen Bedingungen* ab. Eine direkter Einfluss ist die Wahl der **Primärionen**. In Frage kommen u.a. Ar^+ , O_2^+ , O^- , N_2^+ oder Cs^+ . Will man Sauerstoff bestimmen, empfiehlt es sich Ar^+ zu verwenden. Der Nachteil in diesem Fall ist, dass die Sekundärionenausbeute klein ist und darüberhinaus noch abhängig vom zu untersuchenden Element. Variationen über mehrere Größenordnungen werden beobachtet. Durch Verwendung von O_2^+ werden diese Unterschiede drastisch reduziert, und man erreicht eine bessere Reproduzierbarkeit, die nur noch kleinere Korrekturen bei quantitativer Analyse nötig macht. Auch erhöht sich die Ionenausbeute stark. Durch die Verwendung von Sauerstoff- oder Stickstoff-Ionen tritt u.a. eine *partielle Amorphisierung* der Oberflächenbereiche auf, d.h. Strukturen verschwinden teilweise. Dadurch verbessert man, die *Tiefenauflösung* bei Tiefenprofilen. Erforderlich ist vor allem, ein **reines Primärionengas** zu verwenden, um nicht ab initio Verunreinigungen in das System zu bringen. Um **hohe Sputterraten** zu erzielen, sollte die *Primärionenenergie* hoch sein, dabei treten aber *Ionenimplantationen* durch *knock-on-Effekte*, Stoß mit dem Primärionen, ein. Allerdings ist dieser Effekt bei Primärionenenergien < 5 keV zu vernachlässigen. Der günstigste Eintrittswinkel ($\sim 60^\circ$) der Projektile wurde bereits diskutiert (Kap. 2.2). Durch Steigerung der *Primärionenstromdichte* wird, wie zuvor erläutert, die *Empfindlichkeit* erhöht, aber gleichzeitig die *Abtragsrate* gesteigert. Hier muß man das Optimum finden, wobei bei der Untersuchung dünner Schichten die Abtragsrate klein gehalten werden muß, so dass man einen Empfindlichkeitsverlust hinnehmen muß. Das bedeutet auch, dass man gegebenenfalls durch **Vergrößerung** der **Oberfläche** des Analysenflecks bei **Reduktion** der **Stromdichte**, die **Empfindlichkeit** über die Nachweisgrenze heben muß. Man nimmt hierbei in Kauf, dass **laterale Inhomogenitäten** das Bild stören können.

Kommen wir nun zu den **Sekundärionen**. In der Regel werden einfach geladene Ionen detektiert. Bei *positiven Spektren* beobachtet man für bestimmte Elementen auch Mehrfachladungen, z.B. Al (Al^+ , Al^{2+} , Al^{3+}) oder Mg (Mg^+ , Mg^{2+}), Ca (Ca^+ , Ca^{2+}) und analog andere Elementen an homologer Stelle im Periodensystem. Neben den **einatomigen Ionen** findet man auch **Molekülionen**, Metall-Sauerstoff-, Metall-Metall-, Metall-Wasserstoff-Clusterionen der Form $Me_xO_y^{+(-)}$, $Me_x^{+(-)}$, $Me_xH_y^{+(-)}$, usw. Die jeweilige Intensität hängt von der Probenzusammensetzung und Struktur ab. Die Ionenausbeute ist allgemein abhängig von der Anwesenheit elektropositiver bzw. elektronegativer Elemente.

Die *Energieverteilung* der Ionen entspricht im Grunde genommen der der Neutralteilchen, die wir beim Sputterprozeß schon kennengelernt haben. Das Maximum der Verteilung liegt bei einigen eV (geringfügig höher als bei Neutralteilchen), hängt aber selbstverständlich von den experimentellen Bedingungen ab, wie *Beschußbedingungen*, *Oberflächenbindungsenergie* und von der *Art der emittierten Teilchen*, d.h. Molekülonen haben eine kleinere kinetische Energie als Atomionen.

Während es für die *chemische Analyse* wichtig ist, **Atomionen** nachzuweisen, ist es für das Studium von *chemischen Verbindungen* von großem Vorteil, **Molekülonen** zu detektieren. Man erhält von einer Verbindung ein *Fingerprint-Spektrum*. Gleiches gilt im Übrigen in der Regel für die Untersuchung von organischen Verbindungen.

3.3 Überblick über die physikalischen und chemischen Informationen aus SIMS-Untersuchungen

SIMS eignet sich für eine *Überblickoberflächenanalyse* in *qualitativer* und *halbquantitativer* Hinsicht. *Mehratomige* Ionen können auch zur Identifikation **chemischer Verbindungen** und **Strukturen** herangezogen werden. Man kann *Oberflächenverunreinigungen* und ihre *Tiefenverteilung* untersuchen.

SIMS ist ein typisches *oberflächenspezifisches Verfahren*. Man kann so langsam absputtern, dass nicht mehr als **1 Monolage** pro Stunde abgetragen wird (*statisches SIMS-Verfahren*). Auf diese Weise kann man direkt Oberflächen-Reaktionen (Katalyse, Oxidation, Reduktion) studieren. Beim *dynamischen SIMS-Verfahren* erhält man *Tiefenprofile*, wobei man innerhalb vernünftiger Meßzeiten Tiefen zwischen 50 Å und einigen µm erfassen kann. Damit sind *Diffusionsprozesse* verfolgbar, oder es können *Implantationsprofile* erfaßt werden.

Die *Tiefenauflösung* hängt vom vorgegebenen *Konzentrationsprofil* in der Probe ab, wird aber auch wesentlich beeinflusst von instrumentellen und *experimentellen Faktoren* wie *Informationstiefe* des Verfahrens selbst und dem *Sputter-Prozeß*, wie bereits zuvor diskutiert. Man hat zeigen können, dass bei wenig tiefen Profilen (≤ 200 Å) die **Oberflächentopografie** (durch Ionenbeschuß beeinflusst) und die **Informationstiefe** (ca. 0,5 nm) des Verfahrens die *Tiefenauflösung* entscheidend bestimmen, während bei größeren Tiefen andere instrumentelle Faktoren (*Strahlinhomogenitäten*) die *Tiefenauflösung* überwiegend bestimmen, die dann zu einem konstanten Wert von $\Delta z/z$ führen (ca. 1-2 %). Diese Diskussion ist nicht neu (s. Kap. 2.4), wir müssen nur die Informationstiefe als Fehlerquelle einbeziehen.

Neben den *Tiefenprofilen* gestattet die Sekundär-Massenspektrometrie auch die Messung der *lateralen Elementverteilung*. Bei der *Ionenmikrosonde* wird das Massenspektrometer auf eine

Masse eingestellt (ein Element) und ein feiner Ionenstrahl ($1 \mu\text{m}$) rastert die Oberfläche ab (*Scanning-Betrieb*). Auf einem Oszilloskop wird der *Sekundärionenstrom* der Masse M_i auf der Y-Achse dargestellt, die Zeit (X-Achse) ist mit der Scan-Geschwindigkeit synchronisiert. Die *laterale Auflösung* wird durch den Strahldurchmesser bestimmt und ist typischerweise $1\text{-}2 \mu\text{m}$. Nach zweidimensionalem Scan erhält man das gesamte Oberflächenbild, kombiniert man dieses *Mapping*-Verfahren mit der Tiefenanalyse, sind auch 3D-Darstellungen möglich. SIMS liefert auch Aussagen über *Strukturen* (statisches Verfahren, da sonst Struktur zerstört wird), z.B. die **Kristallstruktur** von Verbindungen. Man kann also die *Feinstruktur* oder Anordnung von Atomen in oberflächennahen Bereichen oder Schichten studieren, wobei der grundsätzlich mit dem Verfahren gekoppelte strukturzerstörende Einfluss deutliche Grenzen setzt.

4 Massenspektrometer

Übliche Massenanalysatoren, die in der Sekundärionen-Massenspektroskopie eingesetzt werden, sind *Sektorfeld-Massenspektrometer - einfach-fokussierend* und *doppel-fokussierend-, Quadrupol-Massenspektrometer* und *Flugzeitmassenspektrometer* (TOF).

Die Massentrennung erfolgt beim hier verwendeten Quadrupol-Massenspektrometer durch Anregung von Ionenschwingungen in einem *elektrischen Quadrupolfeld*, das durch vier Stabelektroden (hyperbolische Anordnung) erzeugt wird, die auf einem Kreis mit dem Radius r_0 angeordnet sind (Abb. 4). Die Spannung an diesen Elektroden setzt sich additiv aus einer Gleichspannung U und einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cos \omega t$ zusammen.

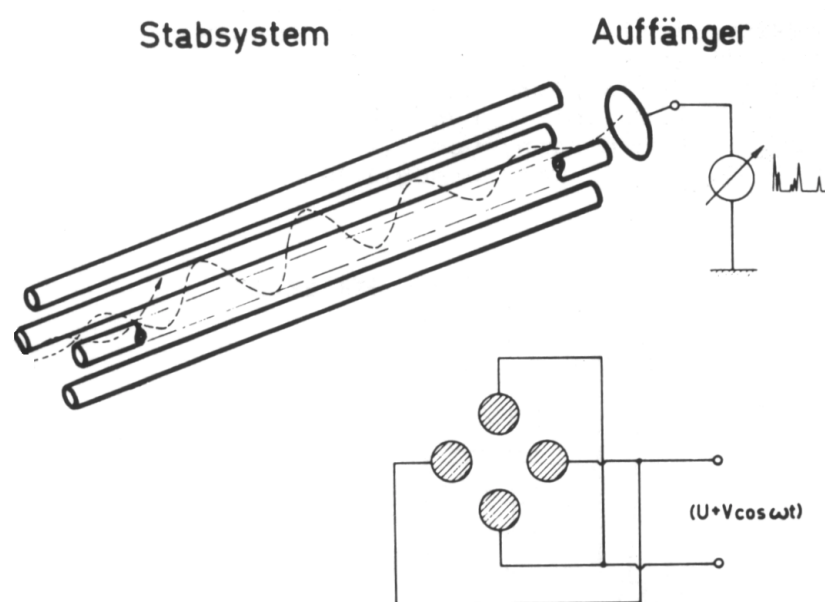


Abb. 4: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers

Die zu trennenden Ionen gelangen als feiner Strahl in Richtung der Längsachse (z-Achse) in das Feld eingeschossen. Unter dem Einfluß des hochfrequenten Wechselfeldes werden die Ionen auf ihrem Weg durch das Stabsystem zu Schwingungen senkrecht zur Längsachse angeregt. Wie eine mathematische Analyse der Bewegungsgleichungen der Ionen zeigt (Mathieusche Differentialgleichungen), ist bei vorgegebenen Feldgrößen U , V , ω und r_0 Schwingungsform und -amplitude der Ionen massenabhängig. Nur für Ionen einer bestimmten Masse bzw. eines kleinen Massenbereichs erhält man begrenzte Schwingungsamplituden, so dass nur diese Ionen das Quadrupolfeld passieren können, vorausgesetzt, die Maximalamplituden sind kleiner als der Feldradius. Die Schwingungsamplituden der übrigen Ionen wachsen zeitlich sehr rasch an, so dass diese Ionen an den Stäben bzw. der Außenwand des Systems entladen werden. Ein Massenspektrum kann durchfahren werden durch gleichzeitige, proportionale Änderung von U und V . Da zwischen diesen Spannungen und der nachgewiesenen Ionenmasse ein linearer Zusammenhang besteht, ist die Massenzuordnung der beobachteten Peaks sehr einfach. Die Masseneinstellung könnte auch durch die Änderung der Frequenz erfolgen.

Man kann eine *theoretische Massenauflösung* unter gewissen Randbedingungen und Voraussetzungen berechnen (unendlich langes Stabsystem, Amplituden immer kleiner als r_0 usw.). Es gibt eine Reihe von Faktoren, die das Erreichen einer solchen idealen Auflösung verhindern. Man kommt so real zu einer experimentellen Auflösung, die jedoch ausreicht, um einzelne Massen mit dem vorhandenen Gerät in hinreichender Genauigkeit voneinander zu trennen (bis zu $m/e = 500$).

5 Ionennachweis

Zum Nachweis der im Quadrupol getrennten Sekundärteilchen werden diese zunächst in einem weiteren elektromagnetischen Feld um 90° abgelenkt. Auf diese Weise werden Neutralteilchen und Ionen der „falschen“ Polarität effektiv vom Detektor ferngehalten und das Untergrundrauschen stark verringert. Die eigentliche Detektion der Ionen erfolgt mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV): Ein diskret auftreffendes Teilchen löst an einer Dynode eine Kaskade von Sekundärelektronen aus. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrfach, bis ein messbares Signal erhalten werden kann.

6 Aufgaben und Lernziele

6.1 Lernziele

- Primärionenerzeugung
- Ionen-Sputter-Technik
- Sekundärionenerzeugung
- Ionennachweis durch Massenspektrometrie

6.2 Aufgabenstellung

- Messung und Identifikation einer unbekanntes Metallegierung.

7 Literaturverzeichnis

[1] Grasserbauer, M., Dudek, H.-J., Edel, M. F., Angewandte Oberflächenanalyse, Berlin 1985

[2] Feldmann, L. C., Mayer, J. W., Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Amsterdam 1986.