

MASTER

Het verkrijgen van informatie uit diepere atoomlagen met lage-energie ionenverstrooiing

Buijs, L.G.C.

Award date:
1991

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

BB 364945

Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit der Technische Natuurkunde
Vakgroep Vaste Stof

Het verkrijgen van informatie
uit diepere atoomlagen met
lage-energie ionenverstrooiing

L.G.C. Buijs juni 1991

Verslag van een afstudeeronderzoek verricht in
de onderzoeksgroep Fysica van Oppervlakken en Grenslagen
Begeleider: ir. C.A. Severijns

Samenvatting

Met lage-energie ionenverstrooiing (LEIS) is onderzoek gedaan in het kader van een drietal onderwerpen: Raney-nikkel, metaalsilicides en waterstof-verstrooiing.

Raney-nikkel is een Ni-Al-O verbinding die als katalysator gebruikt wordt bij de ontleding van N_2O . Met de MiniMobis is de oppervlakte-samenstelling hiervan onderzocht. Problemen hierbij waren de losse poedervorm, de brandgevaarlijkheid en de gevoeligheid voor sputterschade van het preparaat. Er is een methode ontwikkeld om in een dergelijk geval toch de DISC-ijkmethode te kunnen gebruiken. Het oppervlak bevat weinig Ni, het Al is in de vorm van Al_2O_3 aanwezig. De reductie-procedure die is gebruikt om het oppervlak zuurstofvrij te maken is onvoldoende effectief gebleken.

Bij onderzoek aan metaalsilicides was het doel om na te gaan of met LEIS informatie uit diepere atoomlagen te verkrijgen is. Dit blijkt zo te zijn, en hangt samen met de reïonisatie aan het oppervlak van geneutraliseerde ionen. Het oppervlak van $CoSi_2$ bestaat uit drie lagen Si, terwijl het oppervlak van $NiSi_2$ maar uit één laag Si bestaat. Dit is bepaald door het maken van diepteprofielen en het meten van de *stopping cross section*. Experimentele uitkomsten en computer-simulaties komen goed overeen. De drie lagen Si op $CoSi_2$ zijn een gevolg van het specifieke aanmaakproces van de preparaten.

Tenslotte is onderzoek gedaan naar LEIS met waterstof. Er blijkt bij de verstrooiing ook H^- te ontstaan. Uit de spectra kan weinig kwantitatieve informatie gehaald worden. Bij metingen aan Cu en Si blijkt dat de ionfracties niet alleen door het oppervlak bepaald worden, maar dat diepere lagen ook invloed hebben. De verhouding P^+/P^- is echter onafhankelijk van de primaire energie. Bij bepaling van diepteprofielen van $SiO_2/Pt/Si$ blijkt dat de positieve ionfractie wél, maar de negatieve ionfractie niet afhankelijk is van de oppervlakte-samenstelling. H^- -ionen worden blijkbaar volgens een ander mechanisme aangemaakt. Bovendien is aandacht besteed aan de mogelijkheid tot verwijdering van zuurstof van snel vervuilende oppervlakken door beschieting met waterstof.

Inhoud

Samenvatting	1
1 Inleiding	3
2 Theorie	6
2.1 Grondbeginselen van LEIS	6
2.2 Neutralisatie en reïonisatie	9
2.3 Quantificatie van een LEIS-spectrum	11
2.4 Informatie uit diepere lagen	15
2.5 LEIS met waterstof	18
2.5.1 De positieve ionfractie P^+	18
2.5.2 De negatieve ionfractie P^-	20
3 Experimentele opstelling	23
3.1 De MiniMobis	23
3.2 Het maken van de ionenbundel	25
3.3 De analyse en detectie van verstrooide ionen	26
3.4 De signaal- en dataverwerking	28
3.5 Het sputterkanon en de transferruimte	28
4 Experimenten en resultaten	30
4.1 Onderzoek aan Raney-nikkel	30
4.2 Onderzoek aan metaalsilicides: CoSi_2 , NiSi_2 en PtSi	33
4.3 LEIS met waterstof	39
4.3.1 Spectra bij verschillende primaire energieën	41
4.3.2 Diepteprofielen van $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$	44
5 Conclusies en aanbevelingen	48
Referenties	50
Dankwoord	52

Hoofdstuk 1

Inleiding

In de afgelopen decennia is de omvang van het onderzoek aan oppervlakken en grenslagen van vaste stoffen en de bijbehorende technieken sterk toegenomen. Deze aandacht komt voort uit het besef dat voor vele belangrijke, technologisch en wetenschappelijk interessante processen begrip van de buitenste atoomlaag van de vaste stof noodzakelijk is.

Veel van de kennis van de vaste stof is gebaseerd op het gegeven dat de atomen veelal periodiek in drie dimensies gerangschikt zijn. Aan het oppervlak wordt deze periodiciteit in één richting doorbroken. Hierdoor kunnen de structuur, de samenstelling en, hieruit voortvloeiend, allerlei fysische en chemische eigenschappen van een oppervlak sterk verschillen van die van de bulk. Dit wordt duidelijk als men de gevolgen van het maken van een oppervlak (bijvoorbeeld door klieven) beschouwt. De bindingen tussen de atomen in het klievlak worden verbroken, en het evenwicht van krachten wordt verstoord. Dit breken van bindingen kost energie. Het nieuwe oppervlak bevat dan ook veel extra energie: de oppervlakte-energie. Het oppervlak zal streven naar vermindering van oppervlakte-energie en daarbij kan zowel de structuur als de samenstelling ervan veranderen. Dit kan volgens drie mechanismen gebeuren: relaxatie, reconstructie en segregatie.

Bij oppervlakte-relaxatie wordt de oppervlakte-energie verlaagd door een verandering van de roosterafstand tussen de buitenste atoomlagen. Een voorbeeld hiervan is te vinden bij NiPt-legeringen, waar de afstand tussen de buitenste en de tweede atoomlaag 19% kleiner is dan de afstand tussen twee lagen in de bulk [1].

Verder is het mogelijk dat in de buitenste atoomlagen de posities van de atomen veranderen; dit wordt oppervlakte-reconstructie genoemd. Een bekend voorbeeld is het Si(111)-oppervlak: een dergelijk nieuw oppervlak reconstrueert tot een superrooster met een periodiciteit die zeven maal groter is dan die van de bulk. De oppervlakte-energie vermindert hierbij van 4 tot 0.4 J/m².

Tenslotte kan de samenstelling van een oppervlak afwijken van die van de bulk door oppervlakte-segregatie. Segregatie ontstaat als het voor één component van een materiaal energetisch gunstiger is om aan het oppervlak te zitten dan voor een andere. Die component zal dan (mits de mobiliteit in het rooster groot genoeg is) naar het oppervlak diffunderen, zodat dit van samenstelling verandert. Oppervlakte-segregatie komt voor bij vele metaallegeringen. Een voorbeeld is CuNi: zelfs bij een bulksamenstelling van 50% Cu en 50% Ni blijkt het oppervlak bij 400°C voor 97% uit Cu-atomen te bestaan [2].

Er is nog een vierde mechanisme dat de samenstelling van een oppervlak kan beïnvloeden,

namelijk adsorptie van atomen en moleculen uit het omringende gas. Vaak is dit een ongewenste beïnvloeding, want voor een betrouwbare bepaling van een oppervlakte-samenstelling is het nodig dat het onderzochte oppervlak schoon en welgedefinieerd is. Daarom worden verreweg de meeste analyses van oppervlakken uitgevoerd in ultra-hoog vacuüm (UHV). Bij voldoende lage drukken ($\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} mbar) kan de vervuiling van oppervlakken tot een acceptabele waarde beperkt blijven (enkele % van een monolaag tijdens de duur van een experiment). Deze voorwaarde is één van de redenen waarom het onderzoek aan oppervlakken pas in het begin van de jaren zestig op gang kwam.

Natuurlijk blijft het noodzakelijk oppervlakken schoon te maken, dat wil zeggen *in situ* te ontdoen van ongewenst geadsorbeerde atomen. De belangrijkste methoden die hiervoor gebruikt worden zijn:

- klieven, waarbij een 'vers' oppervlak ontstaat.
- verwarmen, waardoor de desorptiesnelheid wordt vergroot.
- sputteren, oftewel beschieten met (Ar^+ -) ionen.
- chemisch voorbehandelen, bijvoorbeeld het reduceren van een metaaloppervlak met H_2 , of het etsen met HF.

Zoals gezegd is kennis van oppervlakken belangrijk voor een aantal praktische toepassingen. Drie belangrijke worden hieronder genoemd:

- onderzoek aan heterogene katalyse. Bij heterogene katalyse is sprake van een actieve component die op een drager is aangebracht. De katalytische werking hangt zeer nauw samen met de samenstelling en de structuur van het oppervlak van de actieve component. Hoewel praktische gebruiksomstandigheden vaak zeer verschillen van laboratorium-condities (zoals UHV, lage temperaturen en éénkristallijne oppervlakken), kan onderzoek aan (eenvoudige) katalysatoren zeker bijdragen tot de ontwikkeling van efficiëntere en goedkopere katalytische processen.
- onderzoek aan corrosie. Bij voldoende mobiliteit in het rooster is het mogelijk dat (eventueel bewust toegevoegde) verontreinigingen in een vaste stof naar het oppervlak van het materiaal segregeren, of naar interne oppervlakken (korrelgrenzen). Dit kan breuk van het materiaal bevorderen, maar ook slijtage of corrosie tegengaan.
- de productie van halfgeleiders. Bij de hedendaagse verregaande miniaturisatie van chips en dergelijke werkt men met verbindingbanen van slechts enkele honderden atomen breed en met 'begraven' lagen. Vooral bij de fabricage van dergelijke componenten (bijvoorbeeld door groeien in een MBE-apparaat) is het van het grootste belang de samenstelling van een oppervlak te kennen, omdat de structuur daar sterk van kan afhangen.

Om oppervlakken te kunnen onderzoeken zijn diverse analyse-technieken ontwikkeld. Ieder van deze methoden heeft zijn voor- en nadelen, en levert een bepaald soort informatie. In het algemeen kan een oppervlak dan ook pas gekarakteriseerd worden door het gebruik van een combinatie van dergelijke technieken. Bij de meeste van deze technieken wordt een oppervlak beschoten met deeltjes of fotonen, waarna de energie en/of de richting van de verstrooide, gesputterde dan wel geëmitteerde deeltjes of fotonen gemeten wordt. Het meest gebruikt zijn technieken als ESCA, AES, LEED en LEIS.

Een belangrijke parameter bij oppervlakte-onderzoek is de informatie-diepte van een techniek. Voor een betrouwbare bepaling van samenstelling en structuur van een oppervlak is het immers noodzakelijk dat de informatie-diepte beperkt blijft tot hoogstens enkele atoomlagen.

Bij ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) en AES (Auger Electron Spectroscopy) wordt een oppervlak met röntgenfotonen respectievelijk elektronen beschoten, waarna aan de hand van de energie van geëmitteerde secundaire elektronen de betreffende overgangen bepaald kunnen worden, die voor ieder materiaal specifiek zijn. De informatie-diepte is tenminste twee atoomlagen. Met deze technieken kan wel de samenstelling, maar niet de structuur van een oppervlak onderzocht worden.

Bij LEED (Low Energy Electron Diffraction) worden laagenergetische elektronen ($E \approx 150$ eV) elastisch verstrooid aan de oppervlakte-atomen. Dit geeft een diffractie-patroon waar de structuur van het oppervlak uit bepaald kan worden. Het is echter niet mogelijk om ook de samenstelling van een oppervlak met LEED te achterhalen.

Een techniek waarbij het wel mogelijk is om zowel de structuur als de samenstelling van de allerbuitenste atoomlaag te onderzoeken is LEIS (Low Energy Ion Scattering). Het oppervlak wordt hierbij beschoten met een bundel laagenergetische ionen ($E < 10$ keV), en de energie- (en eventueel hoek-)verdeling van de verstrooide ionen wordt gemeten. Met LEIS kan een oppervlak zowel kwalitatief als kwantitatief onderzocht worden. De informatie-diepte bij LEIS is één à twee atoomlagen (bij het gebruik van edelgassen als ion). Een nadeel is echter dat LEIS destructief is: de ionenbundel beschadigt het oppervlak.

Volledigheidshalve zij nog vermeld dat technieken als STM (Scanning Tunneling Microscopy) en AFM (Atomic Force Microscopy) eveneens zeer oppervlakte-gevoelig zijn. Deze werken echter volgens een totaal verschillend principe.

In de onderzoeksgroep *Fysica van Oppervlakken en Grenslagen* wordt veel aandacht besteed aan LEIS. FOG beschikt hiertoe over drie verschillende ionenverstrooiings-opstellingen. Het in dit verslag beschreven afstudeeronderzoek is uitgevoerd met behulp van één van die opstellingen, de MiniMobis. Het behelst drie onderdelen:

- onderzoek aan Raney-nikkel. Er is speciale aandacht besteed aan het gebruik van de DISC-methode bij oppervlakken die zeer gevoelig zijn voor sputterschade.
- onderzoek aan metaalsilicides: CoSi_2 , NiSi_2 en PtSi . Dit heeft zich toegespitst op de mogelijkheid om met LEIS toch informatie uit dieper gelegen lagen te verkrijgen.
- onderzoek aan LEIS met waterstof. Ook hierbij is vooral naar informatie uit diepere lagen gezocht.

In het volgende hoofdstuk zal worden ingegaan op de principes van LEIS. Vervolgens wordt een beschrijving gegeven van de MiniMobis. In hoofdstuk 4 komen de uitgevoerde experimenten en hun resultaten aan bod. In het laatste hoofdstuk volgen de conclusies, een discussie en enkele aanbevelingen.

Hoofdstuk 2

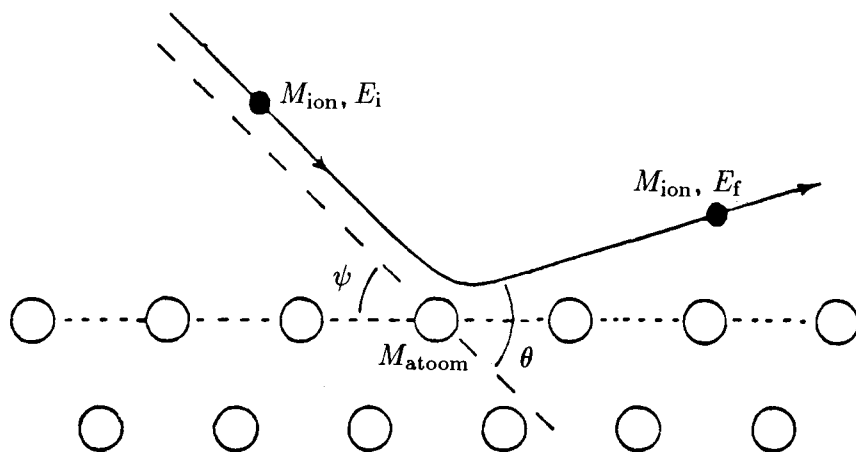
Theorie

LEIS (Low Energy Ion Scattering) is een techniek waarmee de samenstelling en structuur van vaste en vloeibare oppervlakken onderzocht kunnen worden. Deze informatie wordt (in principe) verkregen uit een meting van het energieverlies van aan een oppervlak verstrooide ionen. LEIS-experimenten worden soms uitgevoerd met waterstof- of alkali-ionen, maar meestal met edelgas-ionen. In dit laatste geval hebben de grote differentiële werkzame doorsnede en de grote neutralisatiekans bij verstrooiing tot gevolg dat LEIS een zeer oppervlakte-gevoelige techniek is: de informatie-diepte blijft beperkt tot de buitenste atoomlaag. Bovendien is quantificatie van de oppervlakte-samenstelling dan relatief eenvoudig.

2.1 Grondbeginselen van LEIS

Bij ionenverstrooiingsexperimenten wordt een bundel ionen op een oppervlak geschoten. De ionen in de bundel kunnen dan verstrooid worden aan de atomen in het oppervlak, en vervolgens gedetecteerd worden. Deze verstrooiing kan beschreven worden aan de hand van klassieke elastische botsingen met stilstaande oppervlakte-atomen. Hiervoor worden enkele aannamen gemaakt:

- de de Broglie-golflengte van de ionen moet veel kleiner zijn dan de afstand tussen de atomen aan het oppervlak, zodat diffractie-effecten verwaarloosd mogen worden en er over een klassieke botsing gesproken kan worden. (Voor een ^4He -ion met een voor LEIS gebruikelijke energie (0.1 – 10 keV) ligt de de Broglie-golflengte tussen 0.01 en 0.1 Å, en aangezien de afstand tussen twee oppervlakte-atomen enkele Å is, is deze aanname gerechtvaardigd.)
- de verstrooiing moet een gevolg zijn van ionkern-atoomkern afstoting, zodat over elastische botsingen gesproken mag worden.
- de invloed van buuratomen moet verwaarloosd kunnen worden, zodat een verstrooiingsbotsing plaatsvindt met slechts één atoom. Aangezien de afstand van dichtste nadering tussen ion en oppervlakte-atoom rond 0.1 Å bedraagt, en de afstand tussen twee buuratomen aan het oppervlak in de orde van enkele Å is, is ook deze aanname gerechtvaardigd. De interactie-potentiaal van de repulsie neemt immers zeer sterk met de afstand af.



Figuur 2.1: Schematische weergave van de verstrooiing van een ion aan een oppervlakte-atoom.

- de interactietijd van de botsing moet veel kleiner zijn dan de vibratietijd van de oppervlakte-atomen. Omdat de eerstgenoemde tijd in de orde van 10^{-14} s ligt, en de vibratietijd in de orde van 10^{-12} s, is ook deze aanname gerechtvaardigd en mogen de oppervlakte-atomen als stilstaand worden beschouwd.

Uit vele onderzoeken is gebleken dat bij omstandigheden zoals hier beschreven aan bovengenoemde aannamen voldaan is (zie bijvoorbeeld [3,4]). Er kan nu een eenvoudig model voor de ionenverstrooiing opgesteld worden: het *enkele-botsing model*.

In figuur 2.1 is de verstrooiing van een ion schematisch weergegeven. Een ion met massa M_{ion} en een kinetische energie E_i valt in onder een hoek ψ met het oppervlak en wordt verstrooid aan een atoom met massa M_{atoom} over een hoek θ , waarna het een kinetische energie E_f bezit. Uit de wetten van behoud van energie en impuls volgt dan dat voor de energie E_f geldt:

$$E_f = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{r^2 - \sin^2 \theta}}{1 + r} \right)^2 \cdot E_i = \alpha \cdot E_i \quad (2.1)$$

met

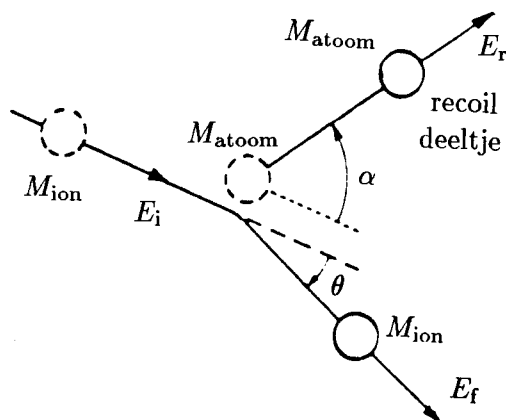
$$r = \frac{M_{\text{atoom}}}{M_{\text{ion}}} \quad (2.2)$$

In vergelijking 2.1 geldt het plusteken als $r > 1$, terwijl als $r < 1$ beide tekens geldig zijn. De factor α wordt de kinematische factor genoemd.

Het is ook mogelijk dat een atoom bij de botsing uit het oppervlak gestoten wordt. Men spreekt dan van *recoil* deeltjes met een kinetische energie E_r (zie figuur 2.2). Voor deze deeltjes volgt uit de behoudswetten:

$$E_r = \left(\frac{2\sqrt{r} \cos \alpha}{1 + r} \right)^2 \cdot E_i \quad (2.3)$$

De hoek α wordt in figuur 2.2 gedefinieerd.

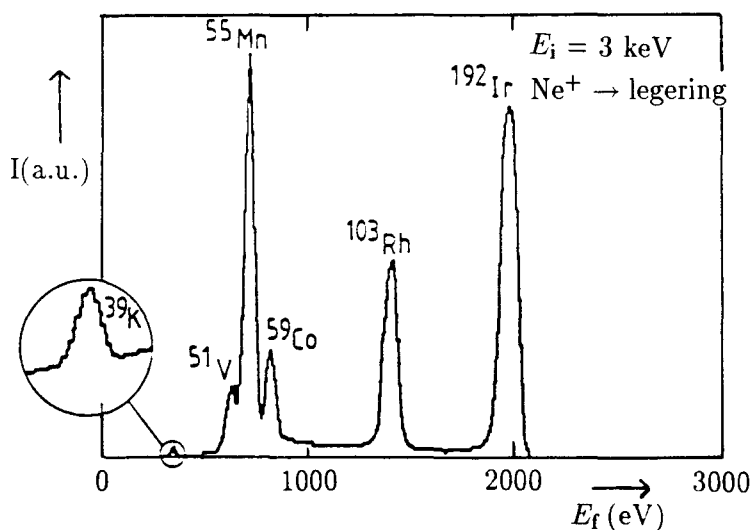


Figuur 2.2: Een atoom wordt bij een botsing uit het oppervlak gestoten.

Bij LEIS-experimenten wordt bij een bekende E_i , M_{ion} en θ de energieverdeling van verstrooide ionen gemeten. Meestal worden bij de verstrooiing geneutraliseerde ionen niet gedetecteerd. In figuur 2.3 wordt een voorbeeld van een LEIS-spectrum gegeven. Dit spectrum is opgemeten bij verstrooiing van Ne^+ -ionen aan een metaallegering. Uit de plaats van de pieken ($= E_f$) kan met behulp van de vergelijkingen 2.1 en 2.2 berekend worden wat de massa van de verstrooiende atomen is. De hoogte van een piek (of de oppervlakte eronder) is een maat voor de relatieve hoeveelheid van die soort atomen aan het oppervlak. Hierbij dient men wel te bedenken dat factoren als de differentiële werkzame doorsnede en de neutralisatiekans bij verstrooiing voor iedere element verschillend zijn, zodat gemeten piekhoogtes of oppervlakten niet direct met elkaar vergeleken mogen worden. In §2.3 wordt meer aandacht aan dit probleem besteed, waarbij zal blijken dat ondanks deze moeilijkheid een LEIS-spectrum niet alleen kwalitatieve, maar ook kwantitatieve informatie over een oppervlak kan leveren.

De piekverbreding vindt zijn oorzaak zowel in onvolmaaktheden van de opstelling als in processen die inherent zijn aan de verstrooiing. In de eerste categorie horen factoren als spreiding in de primaire energie E_i en in de strooihoek θ . Dit zijn symmetrische verbredingen. Onder de tweede noemer vallen processen als thermische vibratie van oppervlakte-atomen. Ook dit zorgt voor een symmetrische verbreding, evenredig met $\sqrt{E_i \cdot E_{\text{vib}}}$. Een asymmetrische piekverbreding komt voort uit ionen die inelastisch verstrooid zijn, bijvoorbeeld ten gevolge van elektronische excitatie van een atoom, of door inelastische ladingsuitwisseling. Aangezien bij dergelijke processen kinetische energie alleen verloren kan gaan, kan aan de lage-energie-kant van een piek sprake zijn van een zogenaamde *inelastische staart*.

In het voorgaande is er stilzwijgend van uitgegaan dat de gedetecteerde ionen slechts aan het oppervlak verstrooid waren. Dit geldt alleen als de neutralisatiekans bij een ion-atoom botsing zeer groot is, zodat de kans dat een ion dat aan een diepere laag verstrooid wordt en dus langere tijd in de bulk verblijft, nog als ion uit het oppervlak kan komen zeer klein is. Bij edelgassen, die immers een hoge ionisatie-energie hebben, is dit het geval. Als dan alleen ionen gedetecteerd worden, is de oppervlakte-gevoeligheid van LEIS gewaarborgd. Overigens kunnen ionen die als neutraal deeltje verstrooid zijn (eventueel aan diepere lagen) in sommige



Figuur 2.3: Voorbeeld van een LEIS-spectrum: $\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}\text{Co}_{15}\text{Rh}_{10}\text{Ir}_{10}$, verontreinigd met K.

gevallen alsnog gereïoniseerd worden. Dergelijke ionen zorgen eveneens voor een inelastische staart. Op de processen van neutralisatie en reïonisatie zal in de volgende paragraaf dieper worden ingegaan.

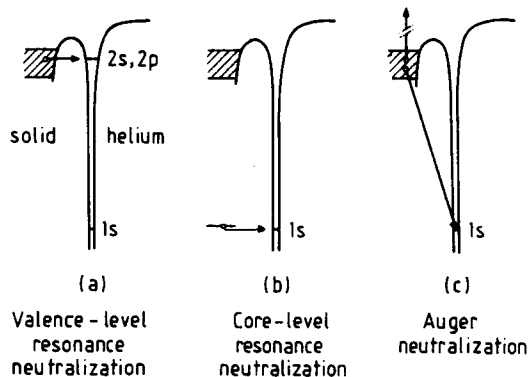
2.2 Neutralisatie en reïonisatie

In het voorgaande werd reeds opgemerkt dat de oppervlakte-gevoeligheid en de quantificatie van LEIS afhangen van de differentiële werkzame doorsnede en de neutralisatie bij de verstrooiing. Door het kiezen van een geschikte interactie-potentiaal kan men de grootte van de differentiële werkzame doorsnede goed berekenen. Het blijkt echter veel moeilijker om de effecten van (inelastische) ladingsuitwisseling bij de verstrooiings-botsing te doorgronden, hoewel daar de afgelopen jaren veel onderzoek naar gedaan is (zie bijvoorbeeld [4,5]).

Het meest fundamentele proces dat hierbij van toepassing is, is neutralisatie van het ion. Belangrijke parameters zijn de combinatie ion-atoom en de energie van het ion. Voor edelgasen geldt algemeen dat ze een hoge ionisatie-energie hebben en dus een hoge neutralisatie-kans.

Er zijn verschillende processen mogelijk waarbij een ion aan een oppervlak geneutraliseerd wordt. Welk proces plaatsvindt hangt onder andere af van de grootte van de *work function* W . Dit is de energie die nodig is om een elektron uit het betreffende materiaal los te maken. In het geval van LEIS is de zogenaamde Auger-neutralisatie dominant wanneer de work function van het oppervlak meer dan ongeveer 4 eV is. Bij materialen met een lagere work function ($< 2 \text{ eV}$) vindt vooral resonante neutralisatie plaats. Beide processen worden schematisch weergegeven in figuur 2.4.

Bij Auger-neutralisatie wordt de lege plaats in het He-1s energie-niveau gevuld door een elektron uit een hoger liggend energie-niveau van het oppervlakte-atoom. De hierbij vrijkomende energie wordt gebruikt voor de emissie van een tweede elektron uit het oppervlak.



Figuur 2.4: *Auger-neutralisatie en resonante neutralisatie.*

De overdracht kan plaats vinden vanaf ongeveer 2 \AA van het oppervlakte-atoom, dus in feite voordat (of nadat) de verstrooiingsbotsing plaatsvindt (afstand dichtste nadering $\sim 0.1 \text{ \AA}$).

Bij resonante neutralisatie wordt een elektron zonder energie-verlies uitgewisseld wanneer een atoom in het oppervlak een elektron in hetzelfde energie-niveau heeft als het ion een lege plaats. De ladingsoverdracht vindt plaats binnen ongeveer 5 \AA van het atoom. Dit treedt bijvoorbeeld op bij de verstrooiing van He aan Pb en Bi.

De ionfractie P^+ wordt gedefinieerd als de relatieve hoeveelheid ionen die de verstrooiing als ion overleven. In het geval van Auger-neutralisatie geldt voor de ionfractie:

$$P^+ = e^{-\frac{a}{v_f}}. \quad (2.4)$$

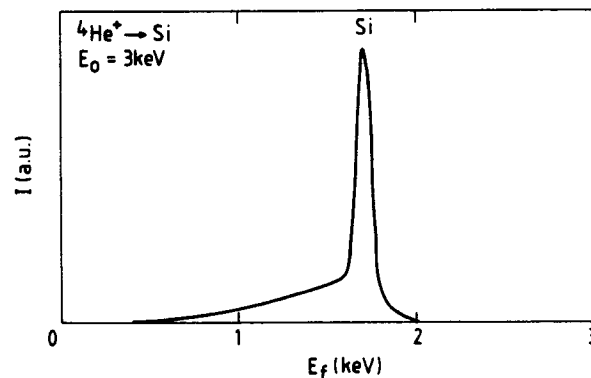
In deze vergelijking is v_f de snelheid van het verstrooide ion. De grootte a is een karakteristieke snelheid die afhangt van de energie-niveaus van het verstrooiende atoom en het ion. Er is rekening gehouden met het feit dat neutralisatie zowel op het ingaande als uitgaande traject van het ion kan plaats vinden [6]. De vergelijking laat zien dat de kans op neutralisatie van een ion afhangt van de snelheid na verstrooiing, oftewel van de verblijftijd bij het oppervlak. Overigens geldt een dergelijke relatie ook voor resonante neutralisatie.

Er bestaat geen algemene theorie die de waarde van a kan voorspellen. Deze grootte moet dan ook experimenteel bepaald worden. Het is gebleken dat hierbij geen afhankelijkheid van de chemische bindingstoestand van het atoom optreedt. Dit wordt het ontbreken van matrix-effecten genoemd. Kennelijk zijn de meer naar binnen gelegen elektronen betrokken bij het neutralisatie-proces.

De afgelopen jaren is duidelijk geworden dat naast (elastische) neutralisatie ook reïonisatie van geneutraliseerde ionen invloed heeft op de grootte van de ionfractie P^+ . Dit proces treedt op als de atomen in het oppervlak een voldoende aantal lege valentie-niveaus hebben, zodat een He-1s elektron kan overgaan naar het atoom. Reïonisatie kan alleen voorkomen in een klein gebied ($\leq 0.5 \text{ \AA}$) rond de atoomkern en blijkt een inelastisch proces te zijn: er gaat een energieverlies van $\pm 20 \text{ eV}$ mee gepaard (de ionisatie-energie van He is 24.6 eV). Omdat het geneutraliseerde ion de atoomkern zeer dicht moet naderen, geldt voor reïonisatie een drempelwaarde voor de energie. In tabel 2.1 staat voor een aantal elementen deze minimumenergie

Tabel 2.1: De minimumenergie voor reïonisatie, de ionisatie-energie en de work function van verschillende elementen.

element	minimumenergie reïonisatie (eV)	ionisatie-energie (eV)	work function (eV)
Si	300	8.15	4.85
Cu	> 2000	7.73	4.65
Cs	–	3.89	2.19
Pt	–	9.0	5.65



Figuur 2.5: Een LEIS-spectrum van Si met een inelastische staart, veroorzaakt door geneutraliseerde en gereïoniseerde ionen.

aangegeven. Hoe lager de minimumenergie is des te groter is de kans op reïonisatie.

Het is duidelijk dat het optreden van reïonisatie de interpretatie van LEIS-spectra bemoeilijkt. De gedetecteerde ionen kunnen dan immers ook geneutraliseerd en weer gereïoniseerd zijn. Dit betekent dat ook ionen die als neutraal deeltje in diepere lagen zijn doorgedrongen, als ion naar buiten kunnen treden, mits ze het oppervlak bereiken met voldoende energie. Op deze manier kunnen atomen die tot enkele tientallen lagen diep zitten nog bijdragen aan de ionfractie, en dus aan het uiteindelijke signaal. Enerzijds is dit een beperking van de oppervlakte-gevoeligheid van LEIS, anderzijds kan op deze manier informatie uit dieper gelegen lagen verkregen worden. De reïonisatie en het doordringen tot die lagen kost immers extra energie, zodat dergelijke ionen een lagere energie hebben dan aan het oppervlak verstrooide, niet geneutraliseerde ionen. Het signaal afkomstig van gereïoniseerde ionen vormt een inelastische staart van ± 20 eV beneden de oppervlakte-piek tot aan de minimumenergie voor reïonisatie (zie figuur 2.5).

2.3 Quantificatie van een LEIS-spectrum

Bij LEIS-experimenten wordt de energieverdeling van aan een oppervlak verstrooide ionen gemeten. Dit energiespectrum kan met behulp van vergelijking 2.1 eenvoudig in een massaspectrum worden omgezet. Op deze manier kan kwalitatief onderzocht worden welke elementen

zich aan het oppervlak bevinden.

Wil men echter kwantitatieve uitspraken doen dan vereist dit enige nadere beschouwing. Voor het signaal S_A , afkomstig van aan element A verstrooide ionen, geldt:

$$S_A = I^+ \cdot P_A^+ \cdot d\sigma_A \cdot F \cdot N_A \quad (2.5)$$

waarbij geldt:

I^+ = de ionenstroom op het oppervlak,

P_A^+ = de ionfractie van aan element A verstrooide ionen,

$d\sigma_A$ = de differentiële werkzame doorsnede voor verstrooiing aan element A,

F = een experimentele factor,

N_A = de atomaire dichtheid van element A aan het oppervlak.

De factor F wordt ingevoerd om rekening te houden met experimentele factoren als bijvoorbeeld de doelmatigheid van de analysator. In het geval van de MiniMobis kan F geschreven worden als $\beta \cdot E_f$, waarbij E_f de energie van de verstrooide ionen is. E_f kan weer geschreven worden als $\alpha_A \cdot E_i$, met α_A de kinematische factor (zie vergelijking 2.1). Er geldt dus:

$$S_A = I^+ \cdot P_A^+ \cdot d\sigma_A \cdot \beta \cdot \alpha_A \cdot E_i \cdot N_A \quad (2.6)$$

De grootheden $d\sigma_A$ en α_A kunnen worden berekend, S_A , E_i en I^+ kunnen worden gemeten. Indien men N_A wil kennen, moeten dus P_A^+ en β bekend zijn. In de vorige paragraaf is al aangegeven dat er voor de ionfractie P_A^+ nog geen algemeen geldende theorie bestaat, zodat het relateren van de hoeveelheid signaal S_A en de oppervlakte-samenstelling op deze manier niet mogelijk is. In het bijzonder geldt dit als ook reïonisatie-processen aan P_A^+ bijdragen.

Voor kwantitatieve bepaling van de oppervlakte-samenstelling is het daarom onvermijdbaar om ijkmetingen uit te voeren. Hiertoe zijn twee methoden ontwikkeld, namelijk de ijkpreparaat-methode en de DISC-methode.

- de ijkpreparaat-methode.

Bij deze methode wordt gebruik gemaakt van één of meer preparaten, die alle uit dezelfde componenten als het te onderzoeken oppervlak bestaan maar een verschillende (desnoods onbekende) samenstelling hebben. Ook kunnen preparaten van de zuivere componenten gebruikt worden. Eventueel kan men met één preparaat volstaan, namelijk wanneer dit meer oppervlakte-samenstellingen kent, bijvoorbeeld bij verschillende temperaturen. Van al deze preparaten wordt een LEIS-spectrum gemaakt. Er wordt aangenomen dat al het signaal afkomstig is van ionen die aan de buitenste atoomlaag verstrooid zijn en dat er geen matrix-effecten optreden.

Bij wijze van voorbeeld gaan we uit van een oppervlak dat uit twee componenten, A en B, bestaat. In dat geval geldt voor het signaal S_A :

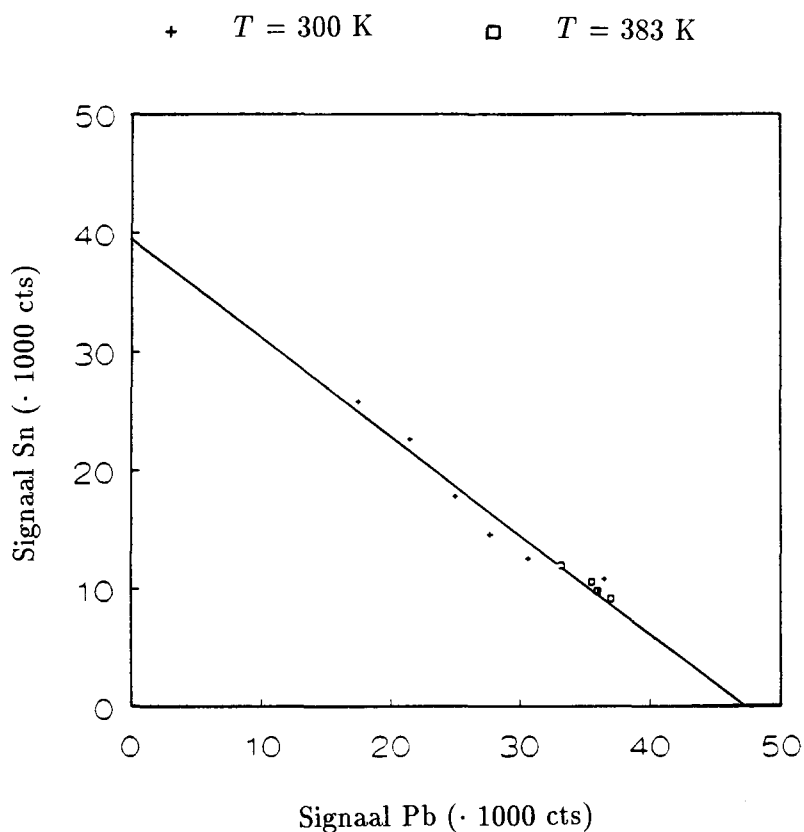
$$S_A = \lambda_A \cdot \theta_A, \quad (2.7)$$

waarbij λ_A de gevoeligheidsfactor voor element A is, en θ_A de bedekkingsgraad van A (de fractie van het oppervlak dat uit atomen A bestaat). Evenzo geldt voor element B:

$$S_B = \lambda_B \cdot \theta_B. \quad (2.8)$$

Als het oppervlak alleen uit de elementen A en B bestaat, geldt:

$$\theta_A + \theta_B = 1, \quad (2.9)$$



Figuur 2.6: Voorbeeld van een ijkgrafiek van Pb en Sn [18].

oftewel

$$S_B = \lambda_B - \frac{\lambda_B}{\lambda_A} S_A. \quad (2.10)$$

Door bij de bovengenoemde verschillende preparaten S_A en S_B te bepalen, en deze tegen elkaar uit te zetten in een ijkgrafiek, verkrijgt men een ijklijn. Een voorbeeld staat gegeven in figuur 2.6. Ieder oppervlak dat enkel uit de componenten A en B bestaat, levert een punt op de ijklijn. Met behulp van deze ijkgrafiek kan de oppervlakte-samenstelling van een onbekend preparaat achterhaald worden. Natuurlijk dient men er rekening mee te houden dat op deze wijze oppervlakte-*bedekkingsgraden* en geen oppervlakte-*samenstellingen* bepaald worden. Het feit dat de ijklijn recht is, vormt een bewijs voor het ontbreken van een matrix-effect. In feite wordt de bedekkingsgraad van A bepaald door de verhouding van S_A tot het signaal van puur A. Deze methode is ook bruikbaar voor oppervlakken die uit meer dan twee componenten bestaan.

Het spreekt vanzelf dat een dergelijke ijkgrafiek alleen geldig is bij één bepaalde primaire energie en één soort ion, maar onafhankelijk is van de temperatuur. Deze methode heeft als voordeel dat de verkregen ijking zeer nauwkeurig is, zodat de samenstelling van een oppervlak tot op enkele % nauwkeurig bepaald kan worden. Er zijn echter ook nadelen. De belangrijkste daarvan is het gegeven dat voor iedere component die aan het oppervlak aanwezig is een ijking moet worden gedaan. Dat geldt dus ook voor eventuele 'vervuiling' zoals zuurstof of koolstof, omdat in hun aanwezigheid $\theta_A + \theta_B = 1$ niet meer geldt, en punten beneden de werkelijke

ijklijn liggen. (Eventueel kan van de nood een deugd worden gemaakt door de hoeveelheid vervuiling op een oppervlak te schatten aan de hand van de afwijking van een punt tot de ijklijn.) Bovendien zullen de benodigde ijkpreparaten niet altijd aanwezig zijn, of ongeschikt zijn voor een meting (te klein, niet geleidend), of in de verkeerde vorm zijn (als kristal in plaats van poeder).

- de **DISC (Dual-Isotope Surface Composition) methode.**

Deze methode, ontwikkeld door Ackermans *et al.* [7], maakt gebruik van de isotopen ^3He en ^4He om de neutralisatie van verstrooide ionen te bepalen. Bij verschillende primaire energieën wordt met beide isotopen een energiespectrum van de verstrooide ionen gemeten. Met behulp van vergelijking 2.6 volgt dan:

$$\frac{{}^3S_A}{{}^4S_A} = \frac{{}^3I^+}{{}^4I^+} \cdot \frac{{}^3P_A^+}{{}^4P_A^+} \cdot \frac{{}^3d\sigma_A}{{}^4d\sigma_A} \cdot \frac{{}^3\alpha_A}{{}^4\alpha_A}. \quad (2.11)$$

Het is immers zo dat β , N_A en E_i voor ^3He en ^4He hetzelfde zijn, mits de metingen onder exact dezelfde omstandigheden plaatsvinden. Eventueel kan een mengsel van ^3He en ^4He als primaire ionenbundel gebruikt worden. In vergelijking 2.11 zijn ${}^3P_A^+$ en ${}^4P_A^+$ de enige onbekenden. Wanneer men ervan uitgaat dat P_A^+ bepaald wordt door Auger-neutralisatie, geldt de eerder genoemde relatie

$$P_A^+ = e^{-\frac{a}{v_f}}. \quad (2.12)$$

De karakteristieke snelheid a hangt af van de elektronische niveaus van ion en atoom, en is dus voor ^3He en ^4He hetzelfde. Aangezien v_f voor ^3He en ^4He eenvoudig berekend kan worden (vergelijking 2.1), blijft a als enige onbekende over. Deze kan op de volgende wijze bepaald worden. Uit vergelijking 2.11 volgt:

$$\frac{{}^3P_A^+}{{}^4P_A^+} = \frac{{}^3S_A}{{}^4S_A} \cdot \frac{{}^4I^+}{{}^3I^+} \cdot \frac{{}^4d\sigma_A}{{}^3d\sigma_A} \cdot \frac{{}^4\alpha_A}{{}^3\alpha_A}. \quad (2.13)$$

Met vergelijking 2.12 wordt dit:

$$\frac{e^{-\frac{a}{3v_f}}}{e^{-\frac{a}{4v_f}}} = \frac{{}^3S_A}{{}^4S_A} \cdot \frac{{}^4I^+}{{}^3I^+} \cdot \frac{{}^4d\sigma_A}{{}^3d\sigma_A} \cdot \frac{{}^4\alpha_A}{{}^3\alpha_A}, \quad (2.14)$$

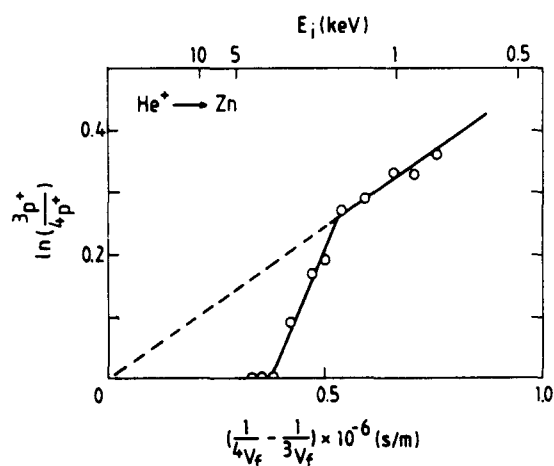
oftewel

$$a \left(\frac{1}{4v_f} - \frac{1}{3v_f} \right) = \ln \left(\frac{{}^3S_A}{{}^4S_A} \cdot \frac{{}^4I^+}{{}^3I^+} \cdot \frac{{}^4d\sigma_A}{{}^3d\sigma_A} \cdot \frac{{}^4\alpha_A}{{}^3\alpha_A} \right). \quad (2.15)$$

Wanneer dus de rechterzijde van vergelijking 2.15 uitgezet wordt tegen $\left(\frac{1}{4v_f} - \frac{1}{3v_f} \right)$, levert dat een rechte lijn op waarvan de richtingscoëfficiënt gelijk is aan a . In principe kan volstaan worden met een meting bij één primaire energie, want de theoretische waarde ${}^3P_A^+ = {}^4P_A^+ = 1$ is bekend voor $E_i \rightarrow \infty$. Als a eenmaal bekend is kunnen ${}^3P_A^+$ en ${}^4P_A^+$ berekend worden. Op dezelfde manier kunnen ${}^3P_B^+$ en ${}^4P_B^+$ gevonden worden. Nu kan

$$\frac{{}^4N_A}{{}^4N_B} = \frac{{}^4S_A}{{}^4S_B} \cdot \frac{{}^4P_B^+}{{}^4P_A^+} \cdot \frac{{}^4d\sigma_B}{{}^4d\sigma_A} \cdot \frac{{}^4\alpha_B}{{}^4\alpha_A} \quad (2.16)$$

berekend worden. Op deze wijze kan de samenstelling van een oppervlak achterhaald worden.



Figuur 2.7: Voorbeeld van een bij de DISC-methode gebruikte grafiek. De richtingscoëfficiënt van de lijnstukken is gelijk aan de karakteristieke snelheid a [4].

Het gebruik van deze methode blijft mogelijk, maar wordt gecompliceerder wanneer P^+ behalve door Auger-neutralisatie ook door resonante neutralisatie of reïonisatie bepaald wordt. In zo'n geval is vergelijking 2.15 niet langer geldig, zodat de bovengenoemde grafiek niet langer een rechte lijn oplevert, maar bijvoorbeeld een knik vertoont (zie figuur 2.7). Dit verschilt van element tot element. Ook uit een dergelijke grafiek kan een waarde voor a berekend worden, maar die is dan slechts geldig in een bepaald energie-gebied. Het is dus van groot belang om bij meer primaire energieën te meten, zodat een eventuele energie-afhankelijkheid van a aan het licht komt.

Dergelijke moeilijkheden vormen een belangrijk nadeel van de DISC-methode. Een ander nadeel is dat door de omslachtige procedure een experiment geruime tijd in beslag neemt, zodat het oppervlak door sputteren beschadigd wordt. In sommige gevallen is dit onacceptabel, daar de samenstelling van het oppervlak dan verandert (bijvoorbeeld door preferentieel sputteren). In hoofdstuk 4 zal een methode worden aangegeven waarmee dit probleem te omzeilen valt. Groot voordeel van de DISC-methode is natuurlijk dat er geen ijkpreparaten nodig zijn. De ijking en de meting geschieden aan hetzelfde preparaat, zodat matrix-effecten zeker niet van invloed zijn.

2.4 Informatie uit diepere lagen

In het voorgaande is steeds de nadruk gelegd op de oppervlakte-gevoeligheid van LEIS. De informatie-diepte blijft beperkt tot één à twee atoomlagen. Bij het optreden van reïonisatie

is dit echter anders: ionen die als neutraal deeltje de bulk zijn ingegaan, daar meermalen verstrooid zijn, en vervolgens het oppervlak bereiken, kunnen bij het verlaten van het oppervlak weer geïoniseerd worden. Op deze manier is toch informatie uit diepere lagen te verkrijgen met een LEIS-experiment. Terecht kan dus gesteld worden dat reïonisatie een nieuwe dimensie aan LEIS toevoegd.

Aangezien de reïonisatie aan het oppervlak plaatsvindt, is de reïonisatie-kans afhankelijk van de samenstelling van het oppervlak en bovendien van het soort ion en van de resterende energie die het geneutraliseerde ion nog heeft als het aan het oppervlak komt. Omdat er in de bulk zeer veel mogelijkheden zijn voor een deeltje om verstrooid te worden en het oppervlak te bereiken, zal het optreden van reïonisatie in het LEIS-spectrum te zien zijn als een inelastische staart. Een voorbeeld wordt gegeven in figuur 2.5, een LEIS-spectrum van zuiver silicium.

Het feit dat informatie uit diepere lagen in een staart zit, en niet in een piek, maakt het doen van kwantitatieve uitspraken over de samenstelling vrijwel onmogelijk. Het is echter wel mogelijk om een model te geven voor het energie-verlies van een (geneutraliseerd) ion bij het doordringen tot een diepere laag.

Een deeltje dat zich door de bulk voortbeweegt, verliest energie. Dit is een gevolg enerzijds van elastische botsingen met atoomkernen, anderzijds van inelastische botsingen, waarbij elektronische excitatie of ionisatie optreedt. Ook wordt nog onderscheid gemaakt tussen lokale en niet-locale (continue) inelastische energie-verliezen. In het algemeen wordt aangenomen dat elastische en inelastische verliezen onafhankelijk van elkaar zijn.

De belangrijkste parameters bij deze processen zijn de zogenaamde *stopping power* en de *stopping cross section*. De stopping power is gedefinieerd als het energie-verlies van een deeltje gedeeld door de afgelegde weg ($\frac{dE}{dx}$). De stopping cross section S van een atoom kan hieraan gerelateerd worden met de volgende vergelijking:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{M_{\text{atoom}}} \cdot S = N' \cdot S, \quad (2.17)$$

met

ρ = de dichtheid van de bulk,

N' = de atomaire dichtheid in de bulk.

Er zijn verschillende theorieën in gebruik om S te berekenen. Eén van die theorieën is de LSS-theorie (Lindhard-Scharff-Schiøtt). Allereerst wordt onderscheid gemaakt tussen de stopping cross section voor een elastische botsing S_n en voor een inelastische botsing S_e (de subscripts staan voor *nuclear* respectievelijk *electronic*):

$$S = S_n + S_e. \quad (2.18)$$

De berekening van S_n is gebaseerd op de volgende vergelijking:

$$S_n = \int_0^{T_{\text{max}}} T_n d\sigma, \quad (2.19)$$

met

T_n = de energie-overdracht bij een elastische botsing tussen ion en atoomkern,

$d\sigma$ = de differentiële werkzame doorsnede voor verstrooiing.

Vergelijking 2.2 kan herschreven worden als

$$T_n = \left(\frac{2\sqrt{r} \cos \alpha}{1+r} \right)^2 \cdot E_i = \frac{4M_{\text{ion}}M_{\text{atoom}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atoom}})^2} \cdot E_i \cdot \cos^2 \alpha, \quad (2.20)$$

waaruit volgt dat

$$T_{\max} = \frac{4M_{\text{ion}}M_{\text{atoom}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{atoom}})^2} \cdot E_i \quad (2.21)$$

Om $d\sigma$ te bepalen, is het nodig om de interatomaire interactie-potentiaal te kennen. Om de vergelijkingen overzichtelijk te houden, vervangen we hier de subscripts 'ion' en 'atoom' door '1' respectievelijk '2'. Door Lindhard *et al.* [8] wordt een potentiaal

$$V = \xi_n \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{8\pi \epsilon_0 r^2} \quad (2.22)$$

als benadering voor de afgeschermd Coulomb-potentiaal gekozen, met

$$a = 0.8853 a_0 \cdot \frac{1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (2.23)$$

de zogenaamde Lindhard screening length. De Bohr-straal a_0 wordt gegeven door:

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m.} \quad (2.24)$$

Met deze potentiaal kan $d\sigma$ berekend worden. Dit levert uiteindelijk de stopping cross section voor elastische botsingen:

$$S_n = \xi_n \cdot \frac{\pi}{8\epsilon_0} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2 a M_1}{(M_1 + M_2)}. \quad (2.25)$$

Aan de factor ξ_n wordt door Lindhard de constante waarde

$$\xi_n = \frac{2}{2 \cdot \left(\frac{3\pi}{32}\right)^{2/3} \cdot e} = \frac{2}{0.8853 \cdot 2.718} \quad (2.26)$$

gegeven. S_n hangt dan dus niet van de energie E af. Door andere auteurs worden verschillende analytische formules gegeven, die semi-empirisch onderbouwd worden, waarbij ξ_n wel van E , dus van de snelheid van het deeltje, afhangt [9,10].

De berekening van de stopping cross section voor inelastische botsingen is het doel van verschillende theorieën, waarvan hier alleen het resultaat gegeven zal worden. Eerst worden de *niet-locale* verliezen behandeld. In het geval dat de snelheid van het deeltje lager is dan de zogenaamde Bohr-snelheid $v_B = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}$ blijkt dat $S_e \sim \sqrt{E}$, oftewel $S_e \sim v$. Volgens de LSS-theorie geldt:

$$S_e = \xi_e \cdot \frac{2e^2 a_0 Z_1 Z_2}{\epsilon_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v}{v_B}, \quad (2.27)$$

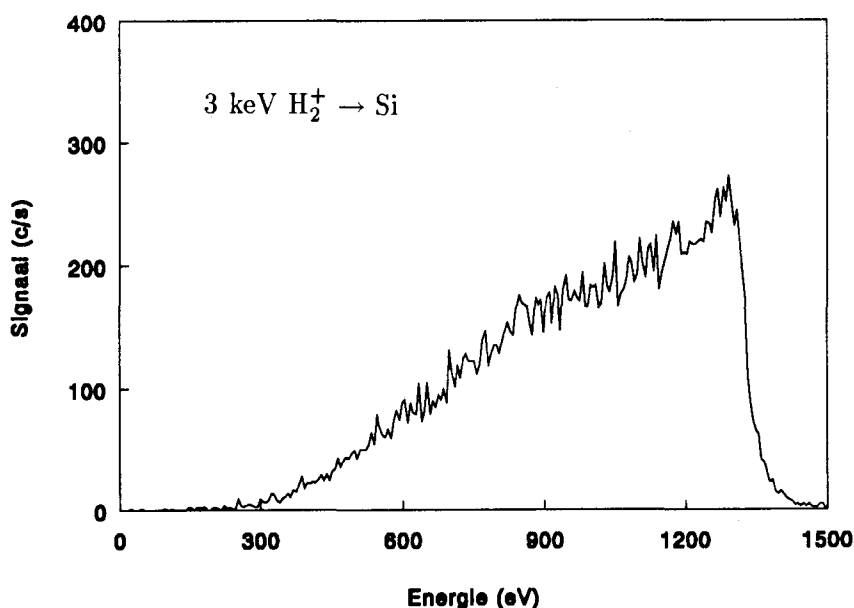
waarbij $\xi_e \approx Z_1^{1/6}$. Ook voor ξ_e zijn diverse analytische formules ontwikkeld, gebaseerd op empirische kennis, die onder andere het gedrag van S_e als functie van Z_1 nauwkeuriger beschrijven [11,12]. We beperken ons hier tot de LSS-theorie.

Voor de *locale* verliezen Q is door Firsov de volgende vergelijking opgesteld [13]:

$$Q = \frac{0.35(Z_1 + Z_2)^{5/3} \hbar / a_0}{[1 + 0.16(Z_1 + Z_2)^{1/3} r_{\min} / a_0]^5} \cdot v \quad (2.28)$$

(per botsing). In deze vergelijking is r_{\min} de dichtste nadering tussen de botsingspartners.

Er is een opmerkelijk verschil tussen S_n en S_e , berekend volgens de LSS-theorie. S_n hangt niet van E af, terwijl S_e dat wel doet. Het blijkt dat bij voor LEIS gebruikelijke energieën ($E < 10$ keV), zowel elastische als inelastische energie-verliezen van belang zijn.



Figuur 2.8: Voorbeeld van een met waterstof gemaakt LEIS-spectrum ($3 \text{ keV H}_2^+ \rightarrow \text{Si}$).

2.5 LEIS met waterstof

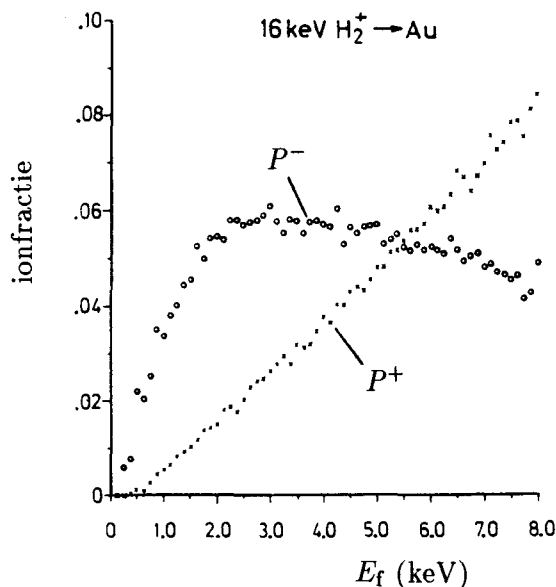
In het algemeen wordt LEIS-onderzoek bedreven met edelgas-ionen. Het is echter ook mogelijk om andere gassen, zoals waterstof, hiervoor te gebruiken. Een met waterstof gemaakt LEIS-spectrum ziet er anders uit dan een met helium gemaakt spectrum. Eén van de grootste verschillen is wel het ontbreken van een oppervlakte-piek in waterstof-spectra. Vrijwel alle gedetecteerde ionen komen vanuit de bulk. Opmerkelijk is dat bij de verstrooiing van waterstof ook H^- -ionen kunnen ontstaan.

Zowel gezien vanuit fundamenteel als praktisch oogpunt is het van belang om een theorie te kennen die de ladingstoestand van verstrooide deeltjes beschrijft. Een dergelijke theorie is op dit ogenblik nog niet voorhanden. Desalniettemin is het mogelijk om een eerste aanzet hiervoor te geven.

2.5.1 De positieve ionfractie P^+

Een LEIS-spectrum dat met waterstof gemaakt is, ziet er totaal anders uit dan een met He gemaakt spectrum (vergelijk figuur 2.8 met figuur 2.5). Het ontbreken van een oppervlakte-piek valt direct op, alsmede het bestaan van een grote inelastische 'bult'. Dit laatste ligt voor de hand, omdat voor waterstof-ionen (H^+) zowel de differentiële werkzame doorsnede als de neutralisatie-kans kleiner zijn. H -ionen kunnen dus diep de bulk binnendringen en toch als ion uittreden. Bovendien speelt reïonisatie van geneutraliseerde ionen een belangrijke rol. De voorgaande quantificatie-modellen gaan in dit geval dan ook niet op zodat alleen kwalitatieve informatie over de samenstelling mogelijk is.

Uit experimenten van Bhattacharya *et al.* [14–16] blijkt dat de positieve ionfractie P^+



Figuur 2.9: Positieve en negatieve ionfractie van aan Au verstrooide waterstof [15].

niet van de primaire energie E_i afhangt, maar wel van de energie van de verstrooide ionen E_f . Zoals uit figuur 2.9 blijkt, stijgt P^+ bij toenemende E_f . Nog steeds wordt het grootste deel van de verstrooide ionen geneutraliseerd.

Ter verklaring wordt door Eckstein [17] een aantal mechanismen besproken. De ladingsoverdrachtsprocessen worden in drie categorieën verdeeld.

1. Ladingsverdeling van deeltjes die uit de bulk komen.

Deeltjes die zich door de bulk voortbewegen kunnen een elektron invangen of verliezen bij een botsing met een atoom. Na een aantal botsingen wordt een evenwichtstoestand tussen het aantal geladen en neutrale deeltjes bereikt. Een dergelijke beschrijving van ladingsuitwisseling is echter niet van toepassing wanneer de snelheid van de ionen lager dan de Fermi-snelheid van de elektronen is. In dat geval worden de ionen namelijk geheel afgeschermd door geleidingselektronen zodat het onmogelijk wordt om een elektron te binden.

Men kan ook aannemen dat de ladingstoestand van een verstrooid deeltje bepaald wordt aan het oppervlak. Hier treden de eerder genoemde processen Auger-neutralisatie, resonante neutralisatie en ook resonante ionisatie op. Experimenteel blijkt dat een dergelijk model voor He-verstrooiing redelijk van toepassing is, maar niet voor H-verstrooiing. Ook modellen waarbij de twee voorgaande processen gecombineerd worden, geven geen bevredigende overeenkomst met de experimentele realiteit.

Een derde theorie is afkomstig van Zwiegel en Kleber [17]. Zij gaan ervan uit dat een H- of He-ion dat zich in de bulk voortbeweegt, volledig afgeschermd wordt door een elektronenwolk. Het bewegende deeltje 'ziet' een elektronenstroom in de tegengestelde richting. Deze negatieve stroom wordt adiabatisch onderbroken als het ion het oppervlak bereikt. Alleen de elektronen uit de wolk die de juiste snelheid hebben kunnen het ion volgen. Uit een quantummechanische berekening volgt dan een zeer ingewikkelde formule voor P^+ , die inderdaad in

sommige gevallen goed met experimentele uitkomsten overeenkomt. Voor lage energieën geldt de volgende benadering:

$$P^+ = 1.82 \cdot 10^{-3} r_s \cdot \frac{E_f}{M_{\text{ion}}} \quad (2.29)$$

Hierin is r_s de *Wigner-Seitz straal*, de straal van een bol waarin zich één elektron van het elektrongas bevindt.

2. Ladingsverdeling van deeltjes die aan het oppervlak verstrooid zijn.

Uit het voorkomen van een oppervlakte-piek in een met He gemaakt LEIS-spectrum blijkt dat verstrooiingsbotsingen met oppervlakte-atomen een grote rol spelen. Het verschil tussen H- en He-spectra kan dan ook voortkomen uit verschillen bij zo'n botsing (verschillen in $d\sigma$, in elektronische structuur van het ion, in interactie met de elektronen van het atoom). Gezien het voorgaande is het erg waarschijnlijk dat ladingsuitwisseling *tijdens* een verstrooiingsbotsing van groot belang is voor de grootte van de ionfractie P^+ . Volgens de zogenaamde '*adiabatic maximum rule*' is de differentiële werkzame doorsnede voor ladingsoverdracht maximaal als de botsingstijd ongeveer gelijk is aan de ladingsoverdrachtstijd. De energie van het ion is in dat geval:

$$E_{\text{max}} = \frac{1}{2} M_{\text{ion}} \left(\frac{\lambda \Delta E}{h} \right)^2, \quad (2.30)$$

waarbij ΔE het verschil in ionisatie-energie is, en λ een constante van atomaire grootte ($\lambda \approx 7\text{\AA}$)[19]. Hieruit volgt dat voor H-verstrooiing aan een metaal-oppervlak E_{max} enkele keV is, terwijl dat voor He enkele honderden keV is. Dit kan verklaren waarom bij He-verstrooiing wél en bij H-verstrooiing niet een oppervlakte-piek optreedt.

Een ander model beschrijft de ladingsverdeling met behulp van een rij van processen. Een invallend ion wordt eerst Auger-geneutraliseerd, dan treedt een ioniserende of neutraliserende botsing op, en daarna kan weer Auger-neutralisatie optreden. Er geldt dus:

$$P^+ = f_2[f_1(1 - P_n - P_i) + P_i], \quad (2.31)$$

waarbij

P_i = de ionisatiekans van een neutraal deeltje bij een botsing,

P_n = de neutralisatiekans van een ion bij een botsing,

f_1 = de kans dat een ion niet geneutraliseerd wordt op het inkomende traject,

f_2 = de kans dat een ion niet geneutraliseerd wordt op het uitgaande traject.

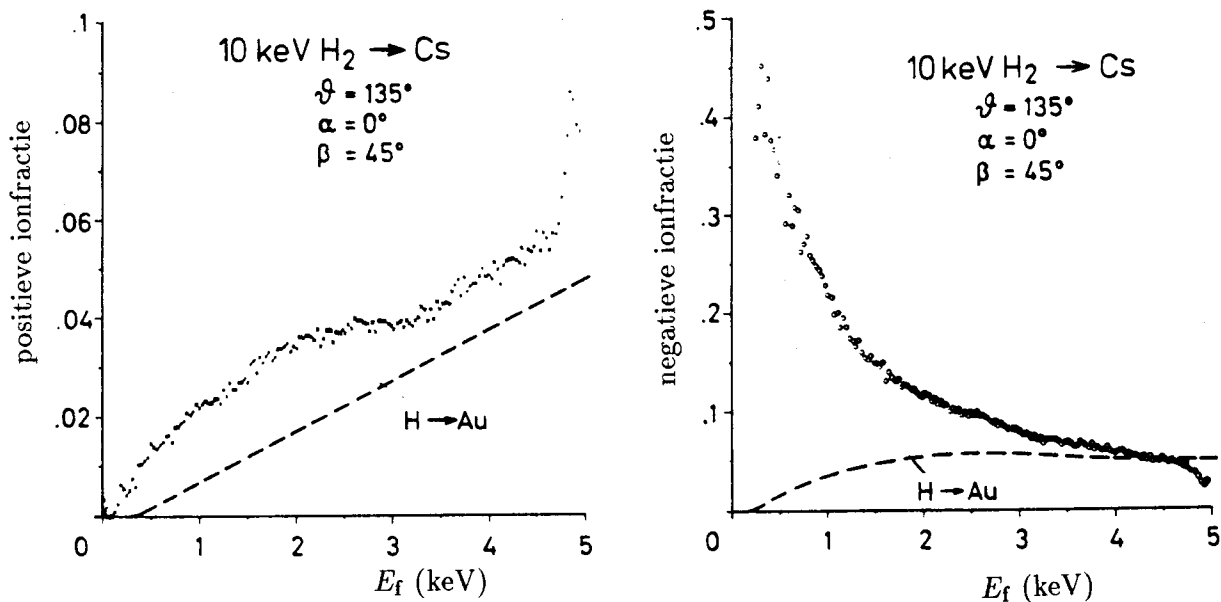
Uitgaande van een vergelijking als 2.12 kan dan door meting van het aantal verstrooide ionen de karakteristieke snelheid a berekend worden.

3. Ladingsverdeling van meervoudig geïoniseerde ionen.

Meervoudig geladen ionen kunnen ook een bijdrage leveren aan de ionfractie. Bij energieën lager dan 10 keV komen ze echter niet in voldoende mate voor om een rol van enig belang te spelen.

2.5.2 De negatieve ionfractie P^-

Bij verstrooiing met waterstof blijken ook negatieve ionen geproduceerd te worden. In sommige gevallen is de negatieve ionfractie P^- zelfs groter dan de positieve ionfractie P^+ . Ook P^- blijkt onafhankelijk van de primaire energie te zijn maar wel af te hangen van de energie van de verstrooide ionen. De grootte van de negatieve ionfractie kent, anders dan de positieve, een



Figuur 2.10: De positieve en negatieve ionfracties bij verstrooiing van H₂⁺ aan Cs [16].

zeker maximum (zie figuur 2.9). Dit hangt samen met het feit dat bij het ontstaan van een H⁻ twee processen in het spel zijn: een aanmaakproces met een zekere waarschijnlijkheid die afneemt bij hogere energieën, en een overlevingsproces met een toenemende waarschijnlijkheid bij een hogere energie. Over de details van deze processen is weinig bekend. De hoogte van het maximum lijkt gerelateerd te zijn aan de work function W van het oppervlak en neemt toe bij lagere W .

Volgens een model van Hiskes [15] kan een ion dat uit de bulk komt eerst geneutraliseerd worden waarna het een negatief ion kan worden (wat eventueel weer geneutraliseerd wordt). Ervan uitgaande dat de productie en het verdwijnen van negatieve ionen in verschillende gebieden plaatsvinden, komt men tot de volgende vergelijking:

$$P^- \approx [1 - e^{-\frac{\alpha}{v_i}}] e^{-\frac{\beta}{v_i}}. \quad (2.32)$$

De grootheden α en β moeten weer experimenteel bepaald worden en hangen van de work function af.

Tenslotte nog een praktijkvoorbeeld van verstrooiing met waterstof. Zoals eerder opgemerkt wordt de negatieve ionfractie P^- groter naarmate de work function W kleiner wordt. Een oppervlakte-piek treedt op bij een relatief groot verschil in ionisatie-energie tussen de botsingspartners. Een metaal met een extreem lage W en bovendien een lage ionisatie-energie, is Cs ($W = 2.14$ eV, $E_{\text{ionisatie}} = 3.9$ eV). Bij verstrooiing van waterstof aan Cs zien we niet alleen een grote negatieve ionfractie maar zelfs een oppervlakte-piek in de positieve ionfractie (zie figuur 2.10). In de negatieve ionfractie blijkt bij dezelfde energie een dip te zitten. Blijkbaar worden de voor de oppervlakte-piek benodigde positieve ionen rechtstreeks bij de negatieve ionfractie vandaan gehaald, in plaats van bij de neutrale deeltjes! Dit wordt niet voorspeld door het model van Hiskes, want volgens dit model zijn de negatieve ionen ontstaan uit geneutraliseerde ionen. Aangezien vrijwel alle ionen tot deze laatste categorie behoren, zou een iets groter aantal positieve ionen geen invloed mogen hebben op het aantal negatieve ionen.

Met dit voorbeeld wordt nogmaals duidelijk dat de bepaling van de ladingsverdeling van verstrooide deeltjes zeker geen eenvoudige zaak is. Een theorie die deze processen beschrijft en waarvan de resultaten overeenstemmen met de experimentele werkelijkheid is (nog) niet voorhanden, en wordt node gemist.

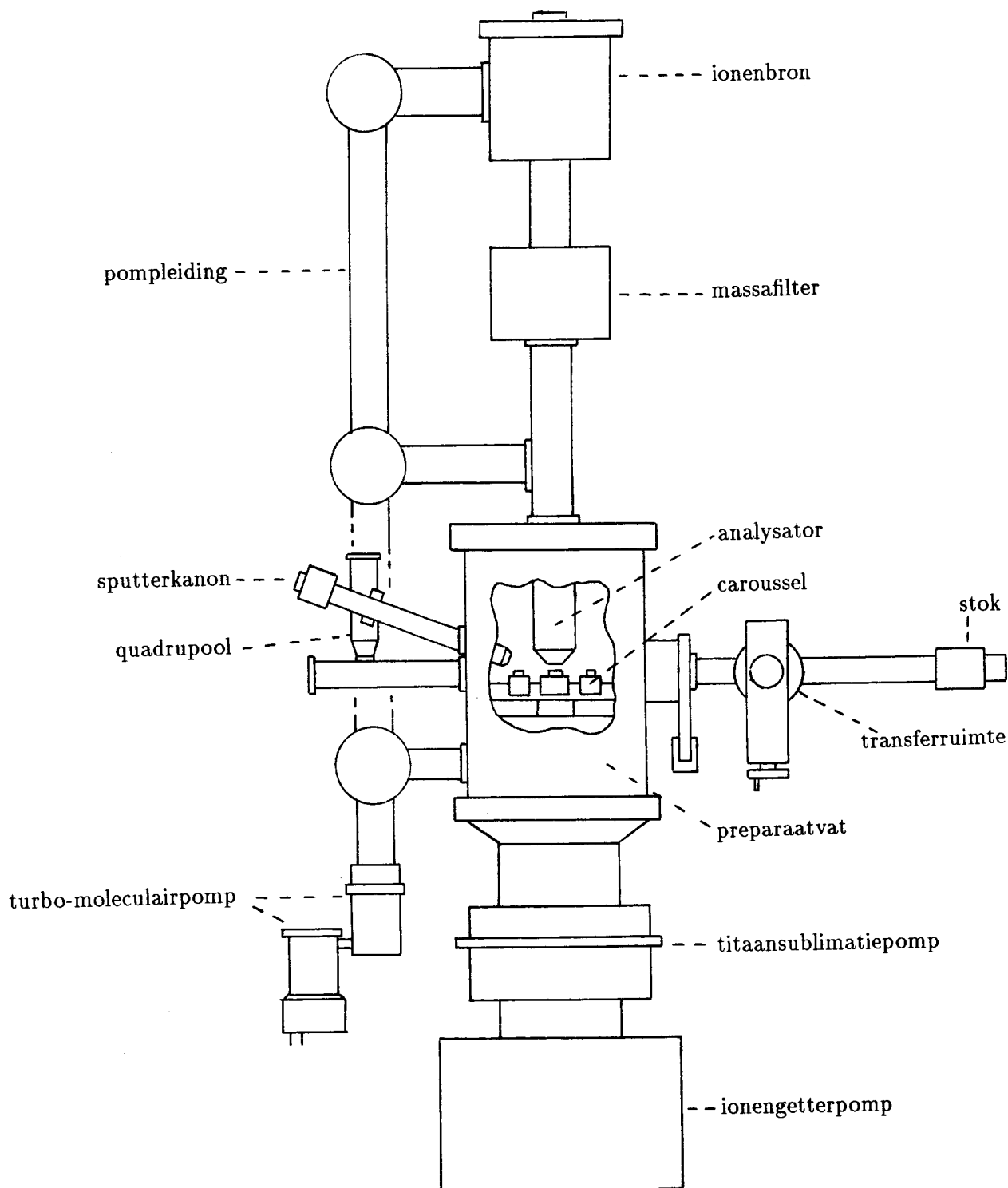
Hoofdstuk 3

Experimentele opstelling

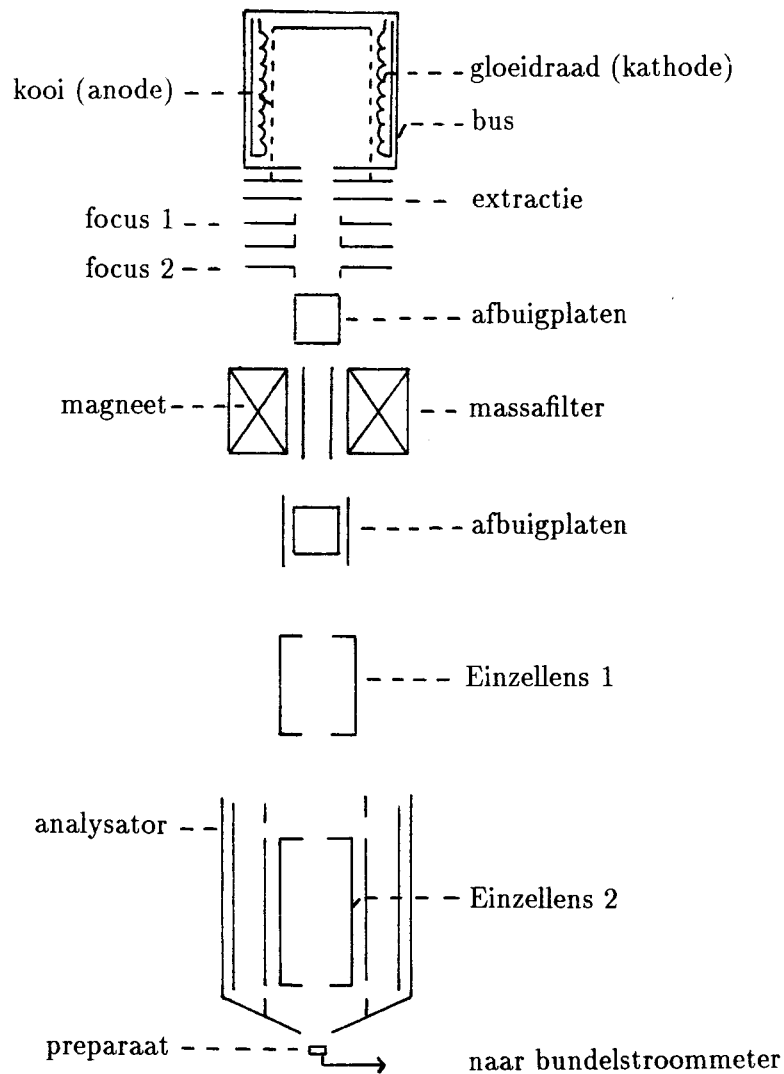
Bij LEIS-experimenten wordt een bundel ionen op een oppervlak geschoten, waarna de energie en/of richting van de verstrooide ionen gemeten wordt. In de onderzoeksgroep FOG is een aantal hiertoe geschikte opstellingen aanwezig. De in dit verslag gepresenteerde experimenten zijn uitgevoerd met behulp van de MiniMobis (*Mobis* staat voor MODular Backscattered Ion Spectrometer). In dit hoofdstuk staat een beschrijving van de MiniMobis, zowel wat betreft de mechanische als de elektronische opbouw. Bijzondere aandacht zal worden besteed aan het maken van de ionenbundel, de analyse en detectie van verstrooide ionen, de signaal- en dataverwerking en tenslotte het sputterkanon en de transferruimte.

3.1 De MiniMobis

De MiniMobis is schematisch weergegeven in figuur 3.1. Geheel bovenaan bevindt zich de ionenbron die met behulp van een aantal afbuigplaten en lenzen een bundel ionen op een preparaat schiet. De ionen worden verstrooid, vervolgens naar energie geselecteerd en gedetecteerd. Centraal in de opstelling staat het preparaatvat. Hierin bevindt zich een carroussel met daarop tien preparaatposities. Met behulp hiervan is het mogelijk om snel van preparaat te wisselen. Preparaten kunnen in of uit het vat gebracht worden via de transferruimte. Dit is een ruimte die onafhankelijk van het vat belucht en weer leeg gepompt kan worden. Met behulp van een stok met een grijpertje kunnen preparaten van de transferruimte naar het vat en vice versa gebracht worden. Op deze manier kan een preparaat in- of uitgesluisd worden zonder dat het vat belucht hoeft te worden. Dit laatste dient immers zoveel mogelijk vermeden te worden omdat voor het verrichten van LEIS-experimenten ultra-hoog vacuüm een eerste vereiste is. Om de gewenste lage drukken te bereiken is de opstelling uitgerust met twee turbo-moleculairpompen in serie, een ionengetterpomp en twee titaansublimatiepompen die met vloeibare stikstof worden gekoeld. Voor de transferruimte is er nog een aparte turbo-moleculairpomp. De nominale waarde van de druk in de bron is $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar en $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ mbar in het preparaatvat. Tijdens metingen loopt de druk in het vat op tot $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ mbar, hetgeen wordt veroorzaakt door instroom vanuit de ionenbron. Deze drukverhoging wordt zoveel mogelijk beperkt door diafragma's tussen bron en vat, en door een differentiële pompleiding. De samenstelling van het restgas in het vat kan bepaald worden met behulp van een massaspectrometer. Het blijkt dat dit voornamelijk uit water en waterstof bestaat.



Figuur 3.1: Schematische weergave van de MiniMobis. Het preparaatvat is opengewerkt, zodat de analysator en de carroussel zichtbaar zijn. Voor de duidelijkheid is een aantal minder relevante onderdelen weggelaten.



Figuur 3.2: Schematische weergave van de ionenbron van de MiniMobis.

3.2 Het maken van de ionenbundel

In figuur 3.2 is de ionenbron van de MiniMobis schematisch weergegeven¹. Geheel boven wordt het gewenste gas (H_2 , $^3He^+$, $^4He^+$, Ne of Ar) ingelaten tot een druk in de bron van ongeveer $7 \cdot 10^{-6}$ mbar. In de bron bevindt zich een gloeidraad (kathode) die bij verhitting elektronen uitzendt. Deze elektronen worden aangetrokken door een (anode)kooi van gaas. De elektronen kunnen door de kooi heenvliegen, en worden dan afgestoten door een elektronenscherm (bus), weer terug de kooi in. Op deze manier kunnen ze verscheidene malen de bron doorkruisen voordat ze uiteindelijk op de anodekooi vallen. Bij een botsing van zo'n elektron met een gasatoom kan deze laatste geïoniseerd worden, zodat positieve ionen ontstaan. Deze worden met behulp van een extractiespanning uit de kooi getrokken en gefocuseerd. De ionen worden dan tot de gewenste primaire energie versneld door middel van een elektrisch veld tussen twee

¹Na afloop van het hier beschreven onderzoek is de opstelling ingrijpend veranderd. Er is een nieuwe ionenbron, massafilter alsmede nieuwe voedingen hiervoor gemonteerd [20].

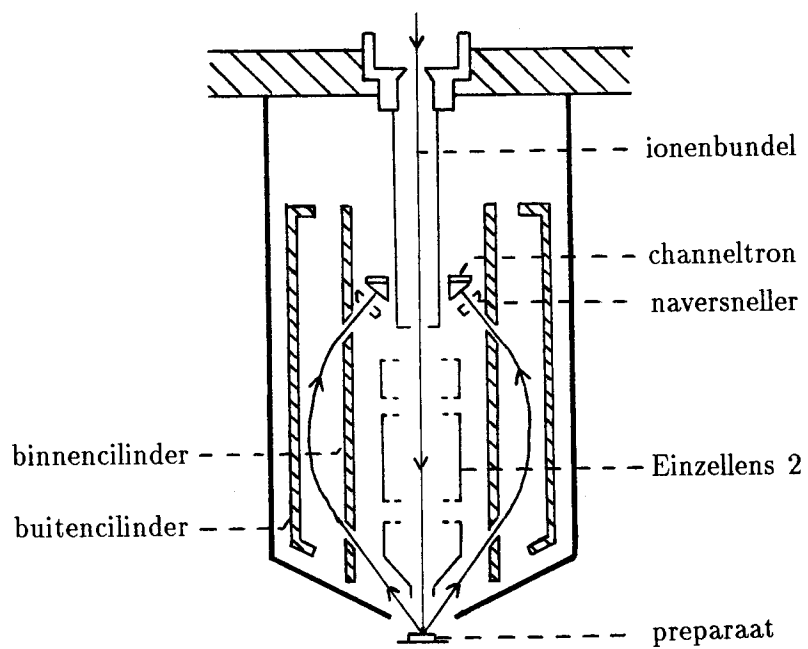
platen. Daarna vindt nogmaals een focussing plaats. Vervolgens passeren de ionen een Wien massfilter bestaande uit een elektromagneet en een tweetal afbuigplaten. Door de spanning over de afbuigplaten en/of de stroom door de magneet te variëren, kunnen ionen met de gewenste snelheid (dus de gewenste massa) geselecteerd worden. De bundel doorloopt tenslotte een tweede set afbuigplaten en een Einzellens, waarmee deze op het preparaat gericht kan worden. Met een laatste Einzellens, vlak voor het preparaat, kan de focussing van de bundel op het oppervlak geregeld worden. De bundeldiameter kan worden ingesteld van één tot enkele millimeters. De ionenbron kan bundels leveren met een energie tussen 0.5 en 6 keV, waarbij zeer stabiele bundelstromen tot ± 300 nA mogelijk zijn (bij $^4\text{He}^+$ als primair ion). Het meten van de bundelstroom gebeurt als volgt. Bij LEIS met edelgassen wordt het overgrote deel van de op het oppervlak invallende ionen geneutraliseerd. De hiervoor benodigde elektronen worden via een draadje naar het preparaat toegevoerd. Deze stroom is dus nagenoeg gelijk aan de bundelstroom en kan worden gemeten met behulp van een nano-ampèremeter. Dit werkt natuurlijk alleen bij geleidende preparaten. Een isolerend oppervlak zal door de invallende ionen worden opgeladen, en door het daardoor ontstane elektrische veld zullen de ionen van hun baan worden afgebogen. Dit maakt het onmogelijk om LEIS-experimenten uit te voeren. De MiniMobis is niet voorzien van een neutralisator, zodat er alleen aan geleidende materialen gemeten kan worden.

3.3 De analyse en detectie van verstrooide ionen

De ionenbundel valt loodrecht in op het preparaat en wordt verstrooid. Het bepalen van de energie van de verstrooide ionen gebeurt met behulp van een zogenaamde Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) (zie figuur 3.3), die alleen ionen accepteert die over een hoek van 144° verstrooid zijn. Een CMA bestaat uit een binnen- en een buitencilinder waartussen een spanningsverschil staat. Bij een bepaald spanningsverschil kunnen slechts ionen met één bepaalde energie door een tweetal spleten komen en vervolgens een detector bereiken. Door het spanningsverschil tussen beide cilinders te variëren, kan een energiespectrum van de verstrooide ionen verkregen worden. De resolutie $\Delta E/E$ blijft hierbij constant. Het aansturen van de voeding van de analysator gebeurt met behulp van een MicroGiant 68000 met Eurobus-systeem, verbonden met een Atari 1040 ST terminal. Door het computerprogramma *scan2* zijn de begin- en eindenergie, de meetsnelheid, het aantal metingen etcetera in te stellen. Het gekozen energie-interval wordt verdeeld in 512 kanalen, en voor ieder kanaal wordt de grootte van het signaal (het aantal gedetecteerde ionen per seconde (cts/s)) bepaald.

De MiniMobis is uitgerust met acht channeltrondetectoren, die cilindrisch symmetrisch opgesteld zijn. Een channeltron bestaat uit een gekromd glazen buisje met aan de binnenkant een materiaal met een hoge emissiviteit van secundaire elektronen. Tussen de uiteinden van het buisje staat een hoge spanning (3200 V). Een invallend ion maakt secundaire elektronen los uit de wand van het channeltron. Deze elektronen worden vervolgens versneld door het elektrische veld in het buisje en maken op hun beurt bij een botsing met de wand nieuwe elektronen vrij, die ook weer versneld worden. Door dit lawine-effect fungeert een channeltron als ladingsversterker waarbij één invallend ion een meetbaar stroompje veroorzaakt.

Tussen de analysator en de channeltrons is een naversneller gemonteerd. Dit is een ring die een licht negatieve potentiaal (-100 V) heeft ten opzichte van de voorkant van de channeltrons.



Figuur 3.3: Schematische weergave van de Cylindrical Mirror Analyzer (CMA) van de MiniMobis.

Hiermee wordt voorkomen dat secundaire elektronen aan de voorzijde uit de channeltrons ontsnappen en wordt aan laag-energetische positieve ionen een zetje in de rug gegeven. Op deze manier wordt de signaal-opbrengst verhoogd.

De cilindersymmetrie van het geheel heeft als voordeel dat de ionen die over een bepaalde hoek verstrooid zijn efficiënt gedetecteerd worden, zodat de duur van een experiment beperkt kan blijven. De energie-resolutie van het geheel is ongeveer 1%.

3.4 De signaal- en dataverwerking

De ladingspulsjes van de channeltrons worden versterkt door een voorversterker en een versterker. Het is lastig gebleken om de versterkers een ruisvrij signaal aan te bieden. Dit vindt zijn oorzaak in een niet-optimale aarding, alsmede het spontaan signaal afgeven van één of meer channeltrons. Voor een maximale signaal/ruis-verhouding blijken deze storingen zoveel mogelijk onderdrukt te moeten worden (door een drempelwaarde voor de grootte van de pulsjes in te stellen), maar dit beperkt natuurlijk ook de hoeveelheid signaal. Een karakteristieke waarde voor het signaal bij 3 keV ^4He op Cu is 4000 cts/s in de Cu-piek, met een achtergrond van 1 à 2 cts/s. Door de drempel te verlagen of de versterking te vergroten kan meer signaal verkregen worden, maar de signaal/ruis-verhouding daalt dan (bijvoorbeeld tot 500 bij een piek van 20000 cts/s in hetzelfde geval).

Het versterkte signaal wordt vervolgens naar een rate-meter, een counter en de meetcomputer gestuurd. Deze laatste bestaat uit dezelfde MicroGiant die ook de analysator aanstuurt. Het meten van een energiespectrum van verstrooide ionen is hiermee volledig geautomatiseerd. De data kunnen vervolgens naar de (dan zelfstandig werkende) Atari computer gezonden worden, waarna het spectrum bekeken en bewerkt kan worden. Dit gebeurt met het programma *MOBIS.PRG*. Dit programma heeft een aantal opties, waaronder:

- het weergeven van één of meer spectra op het scherm of op de printer.
- het uitvergroten van een spectrum.
- het optellen of aftrekken van twee spectra.
- het bepalen van het oppervlak onder een piek in het spectrum.
- het gladstijken (*smoothing*) van een spectrum.
- het berekenen van de massa van de verstrooiende atomen.

3.5 Het sputterkanon en de transferruimte

Zoals reeds in hoofdstuk 1 is opgemerkt, is het van groot belang te beschikken over een schoon preparaatoppervlak, dat wil zeggen een oppervlak zonder atomen die uit het restgas geadsorbeerd zijn. Aangezien zelfs onder UHV condities een oppervlak 'vuil' raakt, beschikt de MiniMobis over een drietal mogelijkheden om geadsorbeerde atomen te verwijderen.

De eerste is het verwijderen van adsorbaten door middel van verwarmen. Onder zeven van de tien carousselposities is een oventje aangebracht, waarmee een preparaat tot maximaal 800 °C verwarmd kan worden. Vaak helpt dit echter niet voldoende of is dit zelfs onmogelijk in verband met een lage smelttemperatuur of hoge dampdruk van een preparaat.

Daarom is aan het preparaatvat een sputterkanon gemonteerd dat een ionenbundel (meestal 3 keV Ar^+) onder scherende invalshoek ($\pm 20^\circ$) op het preparaat schiet. Een vuil oppervlak kan zo snel en eenvoudig worden schoongesputterd. Door de scherende inval is de sputteropbrengst groter dan bij loodrechte inval. Het is mogelijk om tegelijkertijd te sputteren en (met de primaire bundel) te meten, maar men moet dan wel rekening houden met extra pieken die in het spectrum van verstrooide ionen verschijnen. Deze van de sputterbundel afkomstige pieken mogen natuurlijk niet bij een voor het experiment interessante energie liggen, zodat het noodzakelijk kan zijn om de energie van de sputterionen aan te passen. Het sputterkanon is een Leybold IQE 12/38 waarmee hoge bundelstromen bereikt kunnen worden (~ 900 nA). Bij dergelijke hoge bundelstromen blijken overigens ook dubbelgeïoniseerde ionen voor te komen.

De derde mogelijkheid is het chemisch voorbehandelen van een oppervlak, bijvoorbeeld door reduceren met waterstof. Dit houdt in dat een preparaat in waterstofatmosfeer verwarmd wordt. Verontreinigingen als zuurstof reageren dan met het waterstof tot water wat vervolgens desorbeert. Een volledig waterstof-geadsorbeerd oppervlak blijft over, hetgeen zonder moeite door de meetbundel schoongesputterd wordt. Vanzelfsprekend gebeurt dit reduceren niet in het preparaatvat maar in de transferruimte, zodat een gereduceerd preparaat zonder nieuwe verontreinigingen direct onderzocht kan worden. De transferruimte is voorzien van een aansluiting met inlekventiel voor een gasfles en van een oven. De temperatuur van het ovenblok kan worden gemeten met behulp van een thermokoppel. Ook is het mogelijk aan de transferruimte een zogenaamde vacuümkoelkast aan te sluiten, zodat de voorbehandeling van een preparaat ook elders kan geschieden.

Hoofdstuk 4

Experimenten en resultaten

In dit hoofdstuk komen de diverse experimenten en hun resultaten aan bod. Het bestaat uit drie afzonderlijke delen. In het eerste deel wordt het onderzoek beschreven aan Raney-nikkel, een katalysator. Primair doel van de metingen was om de oppervlakte-samenstelling hiervan te bepalen. Hierbij is speciale aandacht besteed aan het gebruik van de DISC-methode (als ijking). Het tweede deel behelst het onderzoek aan metaalsilicides. Dit heeft zich toegespitst op de mogelijkheid om met LEIS toch informatie uit diepere lagen te verkrijgen. Tenslotte wordt aandacht besteed aan LEIS-experimenten waarbij waterstof als primair ion gebruikt is.

4.1 Onderzoek aan Raney-nikkel

Raney-nikkel is een katalysator, die onder andere gebruikt wordt bij de ontledingsreactie van N_2O in N_2 en H_2O . Het is een zeer poreuze verbinding van nikkel, aluminium en zuurstof. De katalytische werking hangt nauw samen met oppervlakte-samenstelling, daar de chemische reacties aan het oppervlak plaatsvinden. Kennis van die samenstelling kan dan ook het inzicht in de reactiemechanismen vergroten.

Bij DSM te Geleen bestaat interesse in de bovengenoemde ontledingsreactie. Op grond van eerdere metingen werd verondersteld dat bij de ontleding van N_2O met een Raney-nikkel katalysator alleen het nikkel in de buitenste atoomlaag wordt geoxideerd. Door de afdeling Industrial Catalysis van DSM Research is geprobeerd dit aan te tonen door middel van ESCA-metingen [21]. Omdat het met ESCA moeilijk is een monolaag geoxideerd nikkel nauwkeurig te kwantificeren (vanwege storing door uit de bulk afkomstig signaal), werd gepoogd de zuurstofconcentratie te meten. Er mogen dan echter geen andere zuurstofhoudende componenten zoals Al_2O_3 aanwezig zijn. Om deze te verwijderen wordt de katalysator gereduceerd met H_2 . Het bleek echter niet mogelijk om de oppervlakte-samenstelling van het Raney-nikkel nauwkeurig vast te stellen. Uit de metingen volgde dat het aluminium voor een groot deel geoxideerd was. Verder werd een redelijke hoeveelheid natrium gedetecteerd, waarschijnlijk in de vorm van natriumhydroxide. De aanwezigheid van aluminiumoxide en natriumhydroxide maakt de kans dat alle zuurstof door het reduceren te verwijderen is minimaal. Het was hierdoor niet mogelijk om de hoeveelheid geoxideerd nikkel aan het oppervlak te bepalen.

Er is daarom geprobeerd om de oppervlakte-samenstelling van Raney-nikkel te bepalen met LEIS. Aangezien het een geleidend materiaal is, is de MiniMobis voor dergelijke experi-

menten geschikt. Bij het onderzoek kwamen twee moeilijkheden naar voren: het Raney-nikkel is pyrofoor, oftewel gaat in lucht spontaan tot ontbranding over, en het oppervlak bleek zeer gevoelig te zijn voor sputterschade.

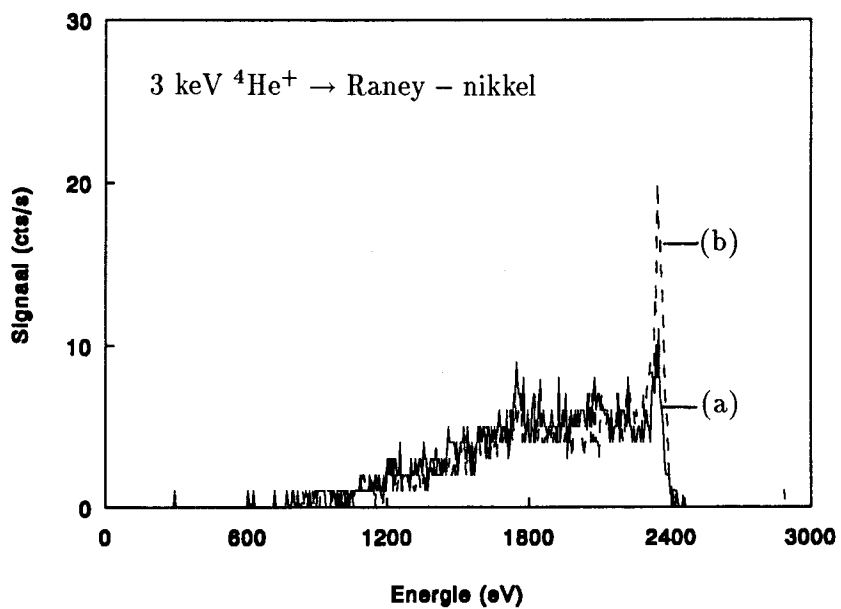
Het gebruikte monster Raney-nikkel werd in poedervorm geleverd (Raney-nikkel Actimet S. Deduco). Het heeft een zeer poreuze structuur, en de grote hoeveelheid oppervlak heeft tot gevolg dat de reactie met zuurstof uit de lucht zo snel gaat dat het Raney-nikkel spontaan tot ontbranding kan overgaan. Het monster is dan ook onder zuurstofarm water bewaard. Bijkomend probleem is dat het niet mogelijk is om het poeder, zoals te doen gebruikelijk, tot een tabletje te persen om de macroscopische poreusiteit te verkleinen.

Het spreekt vanzelf dat een dergelijk poedervormig, brandbaar preparaat met grote omzichtigheid in de transferruimte van de MiniMobis ingelaten moet worden. Door wat poeder en water in een bakje te scheppen en dit ogenblikkelijk in de transferruimte te zetten, is blootstelling aan lucht zo goed mogelijk voorkomen. In de transferruimte is het water door afpompen verwijderd. Om te voorkomen dat door een te plotselinge drukverlaging het poeder zou 'wegwaaien' is de transferruimte niet meteen door de turbo-moleculairepomp leeg gepompt, maar eerst via een aparte voorvacuümpomp en een naaldventiel. Op deze manier werd het preparaat in ongeveer een uur gedroogd. Het bleek dat het poeder enigszins samenklonterde, zodat het verdere manipuleren zonder problemen verliep.

Om zuurstof van het oppervlak te verwijderen is het preparaat gedurende 2.5 uur gereduceerd volgens de voorschriften van DSM. Hiertoe werd H_2 door de transferruimte gespoeld, met een druk van 800 mbar. Het preparaat werd tot $\pm 200^\circ C$ verwarmd met behulp van de oven in de transferruimte. Vervolgens werd het preparaat in het vat gebracht, waarna de experimenten direct begonnen.

Het tweede probleem het feit dat het signaal van een poedervormig preparaat veel zwakker is dan dat van een kristallijn materiaal. Dit ligt aan de microscopische en macroscopische ruwheid van het oppervlak. Een gevolg hiervan is dat een ijking zou moeten geschieden met poeders met dezelfde structuur als het Raney-nikkel. Deze poeders waren niet voorhanden zodat voor de ijking persé de DISC-methode gebruikt moest worden. Bovendien is alleen met die methode een ijking van het zuurstof-signaal mogelijk. Het bleek echter dat het oppervlak zeer gevoelig was voor sputterschade: al na enkele minuten begon de samenstelling als gevolg hiervan te veranderen (zie figuur 4.1). Aangezien voor de DISC-methode vele metingen nodig zijn, kan deze methode hier niet zonder meer worden toegepast.

Dit probleem werd als volgt opgelost. Allereerst werd bij een 'vers' Raney-nikkel preparaat een spectrum gemaakt. De meettijd bleef beperkt tot ongeveer 5 minuten, zodat we ervan uitgaan mogen dat dit een werkelijk *oppervlakte*-spectrum is. Vervolgens werd het preparaat net zo lang gesputterd totdat de oppervlakte-samenstelling niet meer veranderde. Pas daarna werd bij zes verschillende energieën tussen 2.5 en 4 keV spectra gemaakt met $^3He^+$ en $^4He^+$ als primaire ionen. Uit deze metingen werd op de manier die in §2.3 beschreven staat de karakteristieke snelheid a bepaald voor de in de bulk aanwezige elementen: nikkel, aluminium en zuurstof. Deze bleken onafhankelijk van de primaire energie te zijn. De resultaten van de 'bulkmeting' staan in tabel 4.1 Door de kleine hoeveelheid signaal is de relatieve onnauwkeurigheid vrij groot. Met behulp van deze ijking is de grootte van de piek in het spectrum gerelateerd aan de atomaire dichtheid. Met deze ijking kan nu uit het allereerste gemeten spectrum de aanvankelijke oppervlakte-samenstelling bepaald worden. Ook deze staat



Figuur 4.1: LEIS-spectra van Raney-nikkel. (a) direct na aanvang van het experiment, (b) na 10 minuten.

Tabel 4.1: De samenstelling van het Raney-nikkel.

element	'bulk' (at.%)	oppervlak (at.%)	
		LEIS	ESCA [21]
Ni	57 ± 10	11 ± 3	16.5 ± 0.5
Al	15 ± 5	26 ± 10	30 ± 0.5
O	28 ± 10	50 ± 15	30.5 ± 0.5
overig	-	13 ± 5	23 ± 0.5

aangegeven in tabel 4.1. Aan het oppervlak zit veel minder nikkel dan in de bulk, en iets meer aluminium. Vanwege de lagere oppervlakte-energie verwachten we dat het oppervlak aluminium-verrijkt is. Het aluminium kan echter afgeschermd worden door zuurstof, dat in grote hoeveelheid aan het oppervlak aanwezig is. Verder zijn er een aantal andere elementen aangetoond, voornamelijk Ca en Na/Mg.

Het is interessant deze resultaten te vergelijken met de uitkomsten van het ESCA-experiment. Uit de gegevens in tabel 4.1 blijkt dat de beide metingen verschillende uitkomsten geven. Gedeeltelijk kan dit verschil verklaard worden met de grotere informatie-diepte van ESCA (1–5 nm). De grote hoeveelheid zuurstof op het oppervlak doet echter vermoeden dat het reductie-proces niet voldoende gewerkt heeft. De instructies voor het reduceren zijn nauwgezet uitgevoerd, en uit een controle-meting met een ongereduceerd preparaat is gebleken dat daar helemaal geen nikkel aan het oppervlak aanwezig is. De reductie is dus blijkbaar wél effectief geweest voor de verwijdering van aan nikkel geadsorbeerde zuurstof-atomen.

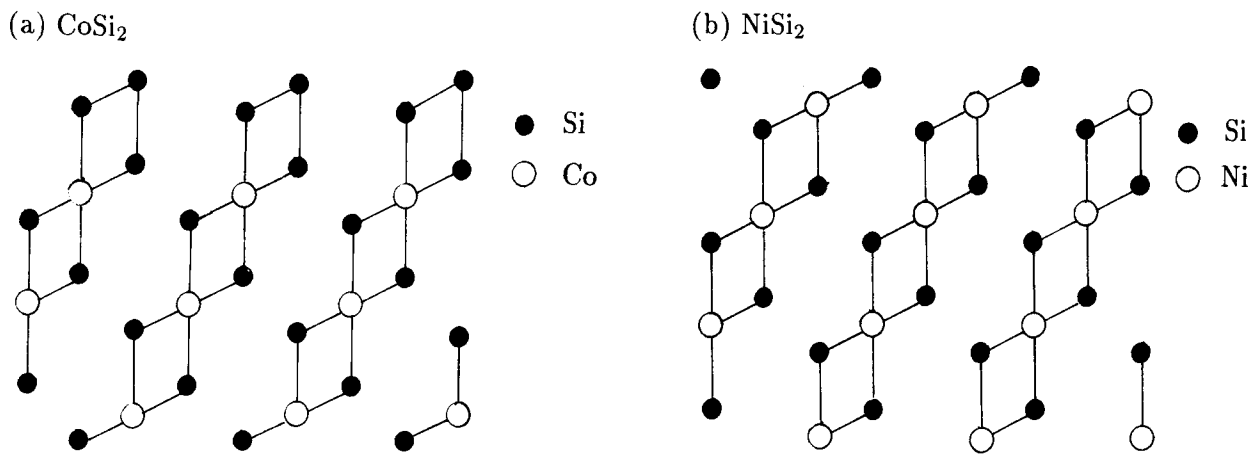
Wanneer we ervan uitgaan dat elementen als Ca en Mg geoxideerd zijn tot CaO en MgO, en dat het nikkel door het reduceren geadsorbeerde zuurstof-atomen is kwijtgeraakt, wordt de aluminium/zuurstof verhouding $\frac{26}{50-13} \approx \frac{2}{3}$. Het aluminium aan het oppervlak is blijkbaar in de vorm van Al₂O₃ aanwezig. Met de gebruikte reductie-procedure is het niet mogelijk om het oppervlak volledig vrij van zuurstof te krijgen: de Al–O binding is hiervoor te sterk. Voor het onderzoek van geoxideerd nikkel aan het oppervlak zal het Raney-nikkel dus op een andere manier van vervuiling moeten worden ontdaan.

4.2 Onderzoek aan metaalsilicides: CoSi₂, NiSi₂ en PtSi

Gedurende de afgelopen jaren is de belangstelling voor silicides aanmerkelijk gegroeid. Dit is grotendeels te danken aan hun gunstige eigenschappen wat betreft de verwerking in elektronische componenten (chips). Genoemd kunnen worden: hun lage soortelijke weerstand, hoog smeltpunt, chemische stabiliteit en de eenvoudige etsbaarheid. Bovendien is de roosterafstand in metaalsilicides als NiSi₂ en CoSi₂ bijna gelijk aan die in Si zodat deze silicides op Si kunnen groeien met een bijna perfect aansluitend rooster. Ze zijn daarom bij uitstek geschikt om in VLSI (Very Large Scale Integration) chips toegepast te worden.

Ook vanuit LEIS-standpunt vormen de metaalsilicides een interessant onderwerp van studie. De minimum-energie voor reïonisatie van Si is immers vrij laag ($\sim 300\text{eV}$), zodat het met dergelijke preparaten mogelijk zou moeten zijn informatie uit diepere atoomlagen te verkrijgen.

De preparaten waaraan gemeten is, bestonden uit Si-plakken (wafers) waarop een enkele tientallen nm dikke laag polykristallijn CoSi₂, NiSi₂ respectievelijk PtSi aangebracht was. De productie van dergelijke preparaten gebeurt als volgt: eerst wordt op een schone plak Si een dunne laag zuiver metaal (Co, Ni, Pt) opgedampt. Het preparaat wordt vervolgens verwarmd. Aan het interface ontstaat dan een bepaalde metaal-silicium verbinding. De samenstelling hiervan hangt af van de temperatuur en de dikte van de opgedampte laag. Dit proces gaat door totdat al het opgedampte metaal tot metaalsilicide geworden is. Voor de aanmaak van CoSi₂ is een temperatuur van 620–680 °C nodig, voor NiSi₂ is dit 730–830 °C [22–24]. Het is mogelijk om op deze manier éénkristallijne silicides te maken, hetgeen in ons



Figuur 4.2: De structuur van het oppervlak van CoSi_2 en NiSi_2 , zoals gevonden door Vrijmoeth *et al.* [22]: zijaanzicht van het $1\bar{1}0$ -vlak.

geval overigens niet het geval was.

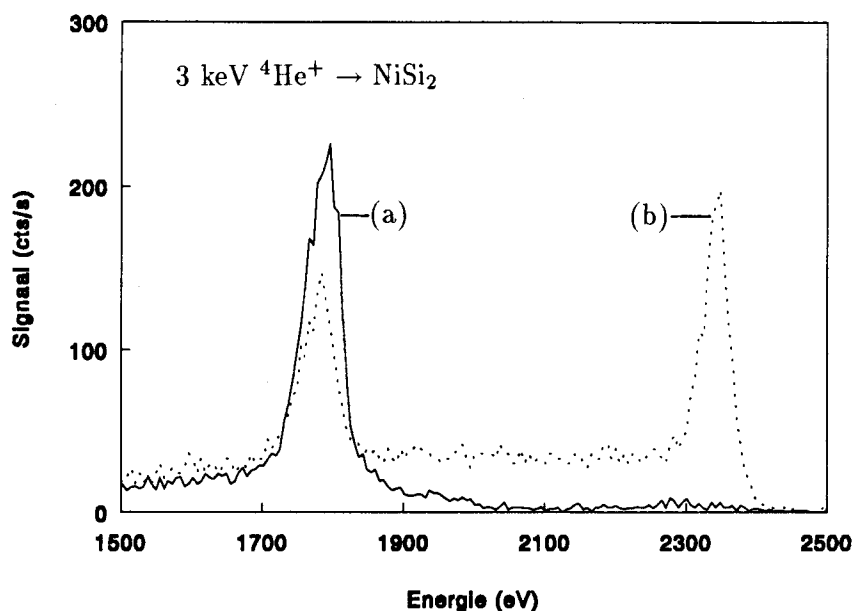
Enige tijd geleden is door Vrijmoeth *et al.* [22] onderzoek gedaan met MEIS (Medium Energy Ion Scattering) aan dergelijke preparaten. Hierbij wordt het oppervlak beschoten met waterstof-ionen met een energie van 100 keV. Deze auteurs richtten hun aandacht vooral op de structuur van het oppervlak en van de interface tussen Si en silicide. Uit hun experimenten komen ze tot een structuur voor CoSi_2 en NiSi_2 zoals aangegeven in figuur 4.2. In deze figuur is duidelijk te zien dat beide silicides opgebouwd zijn uit beurtelings een laag metaal-atomen en twee lagen silicium-atomen. Er is een opvallend verschil tussen beide oppervlakken. Op grond van de segregatietheorie verwachten we dat het element met de laagste oppervlakte-energie naar het oppervlak diffundeert. In dit geval zou dat Si zijn. Inderdaad zien we in figuur 4.2 dat bij NiSi_2 de buitenste atoomlaag geheel uit Si-atomen bestaat. Bij CoSi_2 echter bestaan maar liefst de eerste drie monolagen uit Si! Een verklaring hiervoor is niet eenvoudig, dit is slechts mogelijk met een quantum-chemische beschouwing.

Met de hier beschreven experimenten is nagegaan of het mogelijk is om met LEIS een dergelijk verschil aan te tonen. Dit is op twee manieren gebeurd: er zijn diepteprofielen van de metaalsilicides gemaakt, en door meting van het energieverlies van ionen die in diepere lagen verstrooid zijn, en bij het verlaten van het oppervlak weer gereïoniseerd zijn. In beide gevallen werd een vergelijking gemaakt met een computersimulatie.

1. Diepteprofielen.

Door gedurende langere tijd spectra van een preparaat te maken krijgt men informatie over de samenstelling als functie van de diepte. De ionenbundel sputtert immers atomen uit de bovenste atoomlaag weg, zodat de daaronder gelegen atomen aan het oppervlak komen.

Uit de bepaling van diepteprofielen van NiSi_2 blijkt dat onmiddellijk na het begin van de meting alleen Si zich aan het oppervlak bevindt. Vrijwel direct wordt echter een piek ten gevolge van aan Ni verstrooide ionen zichtbaar, die vervolgens aan hoogte wint, en na ongeveer anderhalf uur de uiteindelijke grootte bereikt. De silicium-piek zakt overeenkomstig in, en na verloop van tijd wordt de gemeten Ni/Si verhouding ongeveer 1:2, de bulkverhouding. De



Figuur 4.3: LEIS-spectra van NiSi₂. (a) Direct na het begin van het experiment. (b) Na 90 minuten (evenwichtstoestand).

hoeveelheid Si is dan iets kleiner dan verwacht, dit betekent dat het silicium preferentieel gesputterd wordt. In figuur 4.3 is duidelijk te zien dat het Ni-sigitaal aanvankelijk afwezig is, maar daarna opkomt.

Vervolgens is hetzelfde experiment uitgevoerd met een CoSi₂-preparaat. Ook hier bevindt zich aanvankelijk alleen Si aan het oppervlak. Het duurt enkele minuten voordat zich een Co-piek in het spectrum gaat vormen. Deze groeit vervolgens in ongeveer drie uur naar de uiteindelijke waarde. Het feit dat het oppervlak gedurende enige tijd 100% Si blijft bevatten, is een aanwijzing dat er méér dan een monolaag Si aan het oppervlak zit.

Om de nauwkeurigheid van deze metingen te verhogen zijn dezelfde experimenten nogmaals uitgevoerd, waarbij het Ni- respectievelijk Co-sigitaal continu gevolgd werd met behulp van een X-T-schrijver. Het resultaat is weergegeven in figuur 4.4. Duidelijk is te zien dat het Ni-sigitaal vanaf het begin aanwezig is en na 90 minuten de evenwichtswaarde bereikt. Het Co-sigitaal komt echter pas na acht minuten op en bereikt na ongeveer 190 minuten de uiteindelijke grootte. Dat er in dit laatste geval meer lagen Si aan het oppervlak zitten is dus duidelijk waar te nemen.

Het aantal monolagen Si op CoSi₂ kan ruwweg geschat worden door de sputtersnelheid van de gebruikte ionen (3 keV ⁴He⁺) op Si te berekenen. Deze wordt gegeven door:

$$\frac{dN_{\text{Si}}}{dt} = \frac{4YI^+}{\pi d^2 e} \quad (4.1)$$

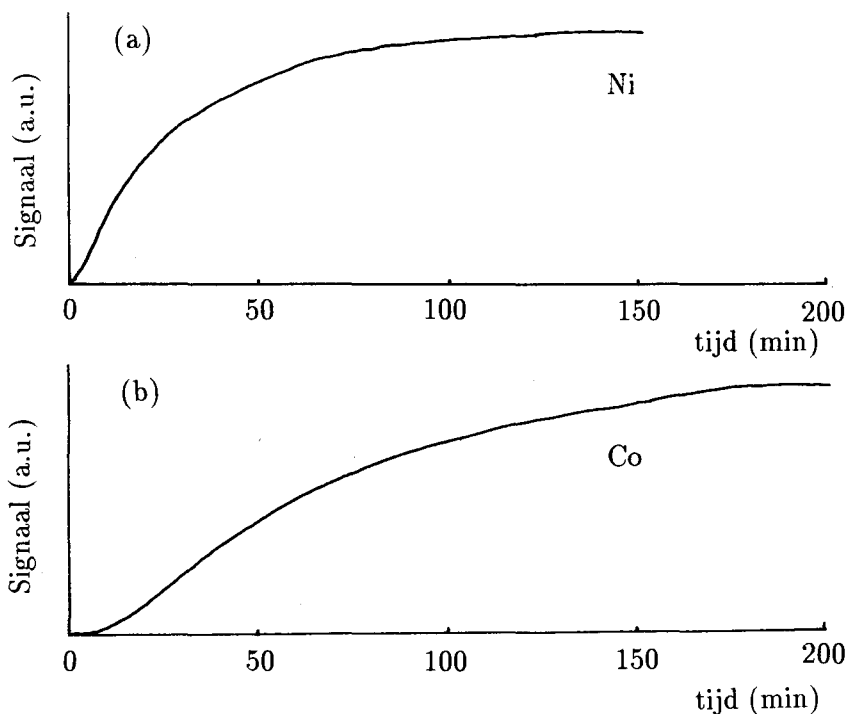
met

$\frac{dN_{\text{Si}}}{dt}$ = de sputtersnelheid in atomen per seconde per vierkante meter,

Y = de sputteropbrengst, oftewel het aantal losgesputterde atomen per invallend ion,

d = de diameter van de ionenbundel.

Voor 3 keV ⁴He⁺ → Si geldt dat de sputteropbrengst gelijk is aan $8 \cdot 10^{-2}$ [25]. De gebruikte bundelstroom was 200 nA. De bundeldiameter kan bepaald worden aan de hand van het 'vlekje' dat na de meting op het preparaat te zien is. Deze was 1.4 mm. De sputtersnelheid

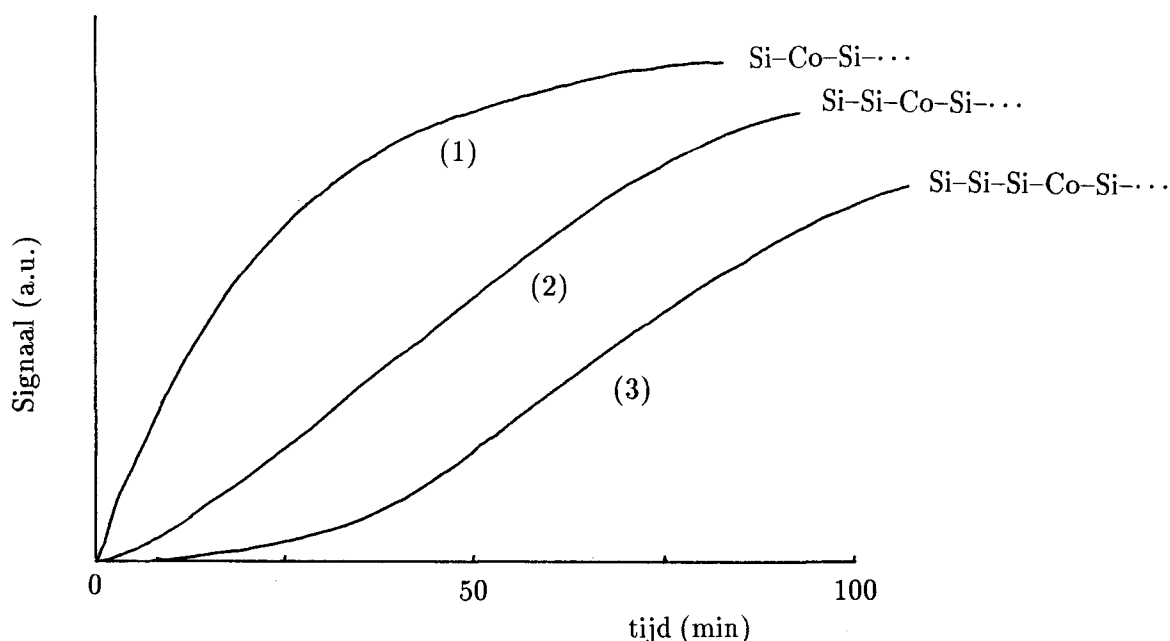


Figuur 4.4: (a) Het Ni-sigitaal als functie van de tijd. (b) Het Co-sigitaal als functie van de tijd.

is dan gelijk aan $6.5 \cdot 10^{16} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dit betekent dat een monolaag Si in ongeveer 215 s wordt weggesputterd. Volgens deze schatting worden in acht minuten 2.2 monolagen Si weggesputterd. Dit komt redelijk overeen met de verwachting: wanneer twee lagen Si weggesputterd zijn, betekent het verdwijnen van nóg een Si-atoom dat het onderliggende Co zichtbaar wordt. Deze uitkomst mag niet al te serieus genomen worden, want in werkelijkheid worden de atomen niet per monolaag weggesputterd. Om een nauwkeuriger schatting te maken is gebruik gemaakt van een computersimulatie. Hiertoe is een eenvoudig programma geschreven dat het sputteren van een laagsgewijs opgebouwd preparaat simuleert. Het programma haalt *random* gekozen atomen uit een oppervlak, waarna het in de volgende laag liggende atoom 'zichtbaar' wordt. Gedurende dit proces wordt de samenstelling van de bovenste atoomlaag bepaald. Er wordt geen rekening gehouden met preferentieel sputteren, en de tijdschaal is willekeurig. In figuur 4.5 zijn de resultaten van een drietal simulaties weergegeven. In curve 1 is het sputterproces van een preparaat aangegeven van een preparaat dat opgebouwd is uit om-en-om lagen Si en Co (Si-Co-Si-...). In curve 2 is er een extra laag Si op het oppervlak aanwezig (Si-Si-Co-Si-...), en in curve 3 nóg een laag (Si-Si-Si-Co-Si-...). De schaling langs de tijdas is zodanig dat in de derde gesimuleerde curve na ongeveer drie uur de evenwichtstoestand wordt bereikt. De figuren 4.4 en 4.5 zijn dus op dezelfde schaal. Uit vergelijking van de curves in beide figuren blijkt dat de simulatie van het oppervlak met drie Si-lagen het beste overeenkomt met het gemeten Co-sigitaal: bij minder extra Si stijgt het gesimuleerde sigitaal te langzaam, bij meer extra Si te langzaam. Dit is een duidelijke, kwantitatieve aanwijzing dat het hier gaat om een oppervlak met drie monolagen Si bovenop.

2. Ionen uit diepere lagen.

Er is nog een totaal verschillende manier om het aantal monolagen Si op het oppervlak van CoSi_2 te berekenen. Het blijkt dat in de spectra die onmiddellijk na het begin van het sputteren gemaakt zijn, geen Co-piek aanwezig is, maar wel een inelastische staart (zie figuur



Figuur 4.5: Het Co-signaal als functie van de tijd bij simulatie van sputteren.

4.6). Deze staart is afkomstig van ionen die als neutraal deeltje verstrooid zijn aan het Co in diepere lagen, en vervolgens aan het oppervlak gereïoniseerd zijn. Daar bevindt zich immers veel Si, dat een lage minimum-energie voor reïonisatie heeft. In figuur 4.6 is duidelijk te zien dat deze inelastische staart bij een lagere energie begint dan de oppervlakte-piek van Co. Het energieverval is ongeveer 100 eV. Dit verschil valt eenvoudig te verklaren: de aan diepere lagen verstrooide ionen hebben extra energie verloren bij de reïonisatie en bij het doordringen in de bulk. Uit het energieverval kan de afstand berekend worden die de aan Co verstrooide ionen door het bovenliggende Si afgelegd hebben. We gaan er daarbij van uit dat ionen die aan het begin van de inelastische staart zitten alleen een elastische botsing met een atoom ondergaan hebben, zodat voor hen het locale inelastische verlies Q gelijk is aan nul. Uit figuur 4.6 blijkt dat het grootste energieverlies van een invallend ion te wijten is aan de eigenlijke verstrooiing: ongeveer 600 eV tegen een extra verlies van 100 eV voor het begin van de inelastische staart. Wanneer we aannemen dat S_n en S_e niet te sterk van E afhangen, is het toegestaan om deze grootheden op de heenweg en de terugweg constant te veronderstellen. Voor het energieverlies dat een ion dat aan een diepere laag verstrooid is, lijdt op de heenweg en de terugweg door bovenliggende lagen gelden de vergelijkingen 2.17 en 2.18, die herschreven kunnen worden als:

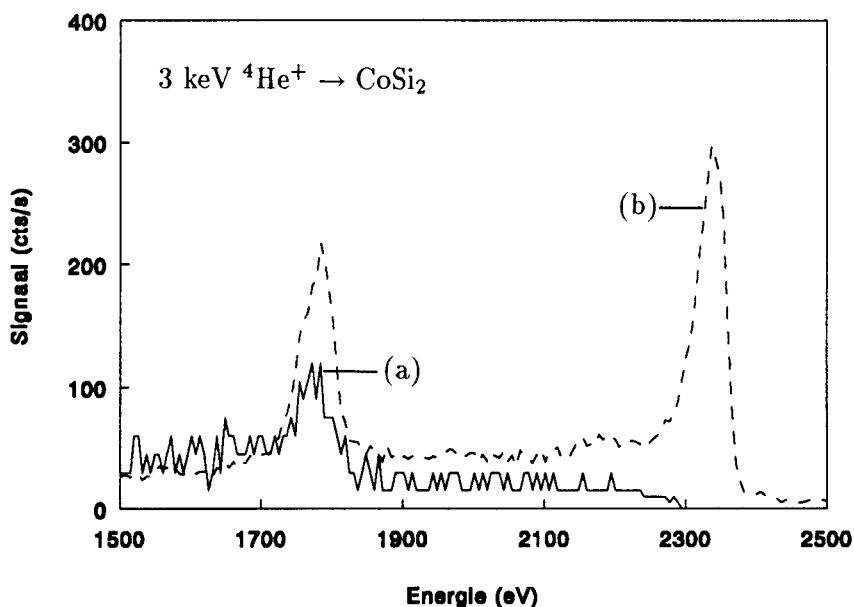
$$\Delta E_{\text{tot}} = N' \cdot (S_n + S_e)_{\text{heenweg}} \cdot \Delta x + N' \cdot (S_n + S_e)_{\text{terugweg}} \cdot \Delta x + Q + E_{\text{reïonisatie}} \quad (4.2)$$

Δx is hier dus de dikte van de laag Si aan het oppervlak van het CoSi_2 . Met behulp van vergelijking 2.25 en 2.27 kunnen S_n en S_e berekend worden. Uit het eenvoudig substitueren van de benodigde waarden volgt (voor 3 keV $^4\text{He}^+ \rightarrow \text{Si}$):

$$S_{n,\text{heen,terug}} = 5.7 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2$$

$$S_{e,\text{heen}} = 8.2 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2$$

$$S_{e,\text{terug}} = 7.2 \cdot 10^{-38} \text{Jm}^2$$



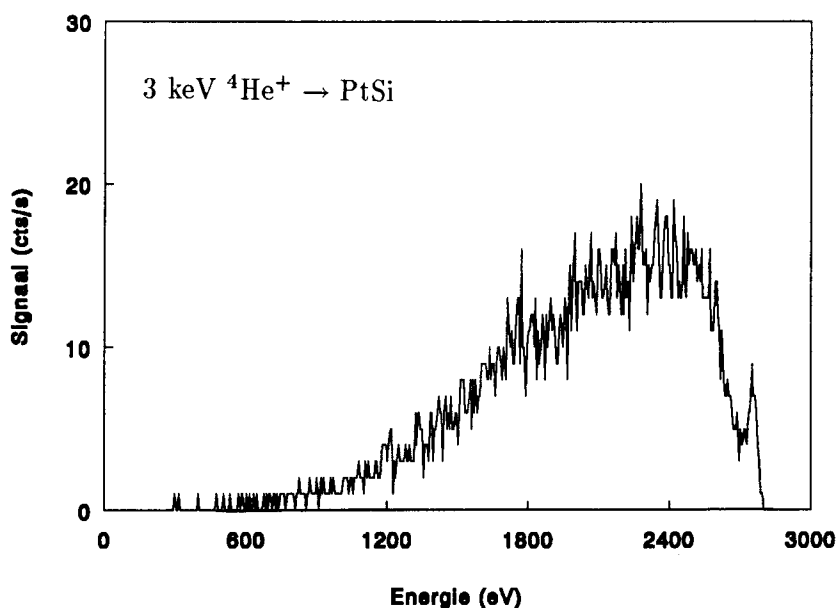
Figuur 4.6: LEIS-spectra van CoSi_2 . (a) direct na het begin van het experiment. (b) Na 200 min (evenwichtstoestand).

Uit vergelijking 4.2 volgt dan $\Delta x = 1.0$ nm. Aangezien de afstand tussen twee lagen Si 0.3 nm is, komt dit overeen met ongeveer drie lagen Si.

In de voorgaande berekening worden S_n en S_e voor en na de verstrooiing constant verondersteld. Dit geldt alleen wanneer ze niet te sterk van E afhangen. Dit is nagegaan met het TRIM-programma, waarmee onder andere stopping cross sections berekend kunnen worden (zie bijvoorbeeld [3]). Uit deze berekening bleek dat het inderdaad toegestaan is om in het bovenstaande geval S_n en S_e constant te veronderstellen. De resultaten van de TRIM-simulatie komen goed overeen met de bovengenoemde waarden.

Uit het voorgaande kan geconcludeerd worden dat er zich inderdaad drie monolagen Si op het CoSi_2 -oppervlak bevinden, en maar één laag op het NiSi_2 . De resultaten van Vrijmoeth *et al.* zijn hiermee bevestigd.

Bij verwarming van de gesputterde preparaten wordt het oppervlak weer geheel bedekt met Si. Door de temperatuurverhoging neemt de mobiliteit in het rooster toe, zodat Si-atomen naar het oppervlak kunnen segregeren. Reeds na ongeveer tien minuten bij 200°C is dit proces voltooid. Opmerkelijk is dat zowel bij NiSi_2 als CoSi_2 één monolaag het oppervlak bedekt. Bij verschillende temperaturen ($300^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$) is geprobeerd om weer drie monolagen Si op het CoSi_2 terug te krijgen. Steeds ontstaat er één monolaag, ook na zeer lange verwarmingsperioden (36 uur). Uitvoerig is onderzocht of dit effect geen gevolg is van op het oppervlak aanwezige vervuiling. Dit blijkt niet zo te zijn. De conclusie die hieruit getrokken mag worden is dat het ontstaan van drie lagen Si op het CoSi_2 -oppervlak te danken is aan het specifieke aanmaakproces van de preparaten. Dit is verder een nog onbegrepen fenomeen. Het zou zeker interessant zijn om dergelijke experimenten te doen aan CoSi_2 preparaten die op een andere manier gemaakt zijn.



Figuur 4.7: LEIS-spectrum van 'vers' PtSi.

In het voorgaande hebben we gezien dat geneutraliseerde ionen relatief gemakkelijk reïoniseren bij een botsing met een Si-atoom. Dit kan nogmaals geïllustreerd worden met experimenten met PtSi. Dit silicide heeft dezelfde kenmerken als NiSi₂: het oppervlak bestaat uit één laag Si, die na sputteren weer snel terugkeert bij verwarming.

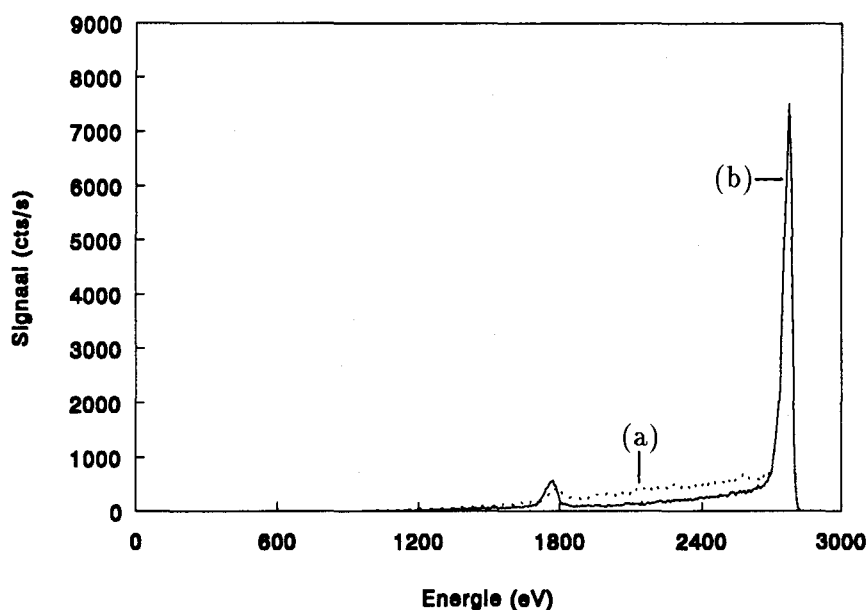
In figuur 4.7 is een spectrum te zien van een 'vers' PtSi preparaat. Opvallend is de grote inelastische 'bult', die na enkele minuten sputteren verdwijnt. Dit wijst erop dat de reïonisatie hier niet door Si veroorzaakt is maar door vervuiling, waarschijnlijk zuurstof. Blijkbaar was het preparaat zeer vuil.

Het effect van reïonisatie door Si is goed te zien in figuur 4.8. In deze figuur wordt een spectrum van PtSi vergeleken met een sommspectrum van zuiver Pt en Si. De inelastische staart van Pt is groter in het PtSi spectrum, hetgeen aangeeft dat de reïonisatie inderdaad aan Si atomen plaatsvindt. Uit verdere experimenten bleek dat de hoeveelheid gereïoniseerde ionen afhankelijk is van de oppervlakte-samenstelling, met name van de hoeveelheid Si. In het geval van verstrooiing van edelgassen wordt de positieve ionfractie geheel bepaald door het oppervlak.

4.3 LEIS met waterstof

In het algemeen wordt LEIS bedreven met edelgas-ionen. Bij de hier beschreven experimenten is echter waterstof als primair ion gebruikt¹. De ionenbundel blijkt uit H₂⁺-ionen te bestaan. Bij de botsing met een oppervlakte-atoom vallen deze uiteen in twee H⁺-ionen. Het overblijvende elektron verdwijnt in het preparaat. De energie die nodig is voor het opbreken van een H₂⁺-ion is enkele eV, en mag verwaarloosd worden. Uit eerder onderzoek door Heiland *et*

¹De in deze paragraaf beschreven experimenten zijn uitgevoerd samen met dr. Peter Bauer van de Universiteit van Linz (Oostenrijk) en ir. Jean-Paul Jacobs.

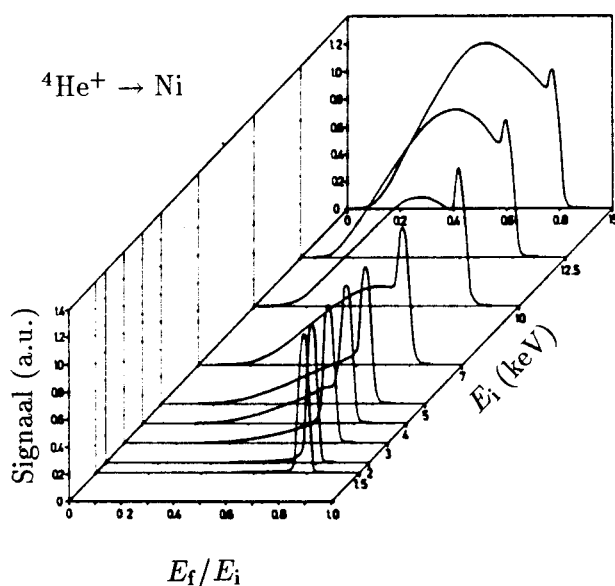


Figuur 4.8: (a) LEIS-spectrum van PtSi. (b) sompectrum van zuiver Pt en Si (gedeeld door twee).

al. [26] is gebleken dat het gebruik van H_2^+ of H^+ geen verschil oplevert in het uiteindelijke verstrooiingsproces, en dat de energie van het H_2^+ -ion gelijk over de twee H^+ -ionen wordt verdeeld. Effectief wordt dus verstrooid met H^+ -ionen met de halve primaire energie.

Opmerkelijk is dat bij deze verstrooiing van H^+ ook H^- -ionen ontstaan. Ten behoeve van de detectie hiervan zijn er enkele modificaties aangebracht aan de MiniMobis. Allereerst moet in dat geval de spanning tussen de cilinders van de CMA omgepold worden. De voeding van de analyser is vervangen door een programmeerbare FUG 35-3500 HV-voeding, die gemakkelijk ompoolbaar is. Het spreekt vanzelf dat de naversneller uitgeschakeld dient te worden. Wanneer men spectra van positieve en negatieve ionen wil vergelijken, moet de gevoeligheid van de detector in beide gevallen hetzelfde zijn. Daarom moet bij het uitschakelen van de naversneller de spanning op de voor- en achterkant van de channeltrons aangepast worden, zodanig dat het spanningsverschil tussen preparaat en de voorkant van de channeltrons, alsmede het spanningsverschil tussen voor- en achterkant van de channeltrons gelijk blijft.

Zoals verwacht is in de met waterstof gemaakte spectra geen oppervlakte-piek te zien. Dit betekent dat het vrijwel onmogelijk is om kwantitatieve informatie uit deze spectra te verkrijgen wat betreft de samenstelling van het preparaat. Aangezien geen neutrale deeltjes gedetecteerd worden is het totale aantal over een bepaalde hoek verstrooide deeltjes onbekend. Bovendien is het signaal S wel evenredig met de ionfractie, maar de evenredigheidsfactor is afhankelijk van de energie van de verstrooide ionen, dus indirect ook van de primaire energie. Daarom mogen absolute signalen van onder verschillende omstandigheden gemaakte spectra niet met elkaar vergeleken worden, maar mag alleen uit de vorm van de spectra conclusies getrokken worden. Het is wel toegestaan om spectra van positieve en negatieve ionen, die onder dezelfde omstandigheden zijn gemaakt, rechtstreeks met elkaar te vergelijken. Door dergelijke spectra op elkaar te delen kan $\frac{P^+}{P^-}$ kwantitatief bepaald worden.



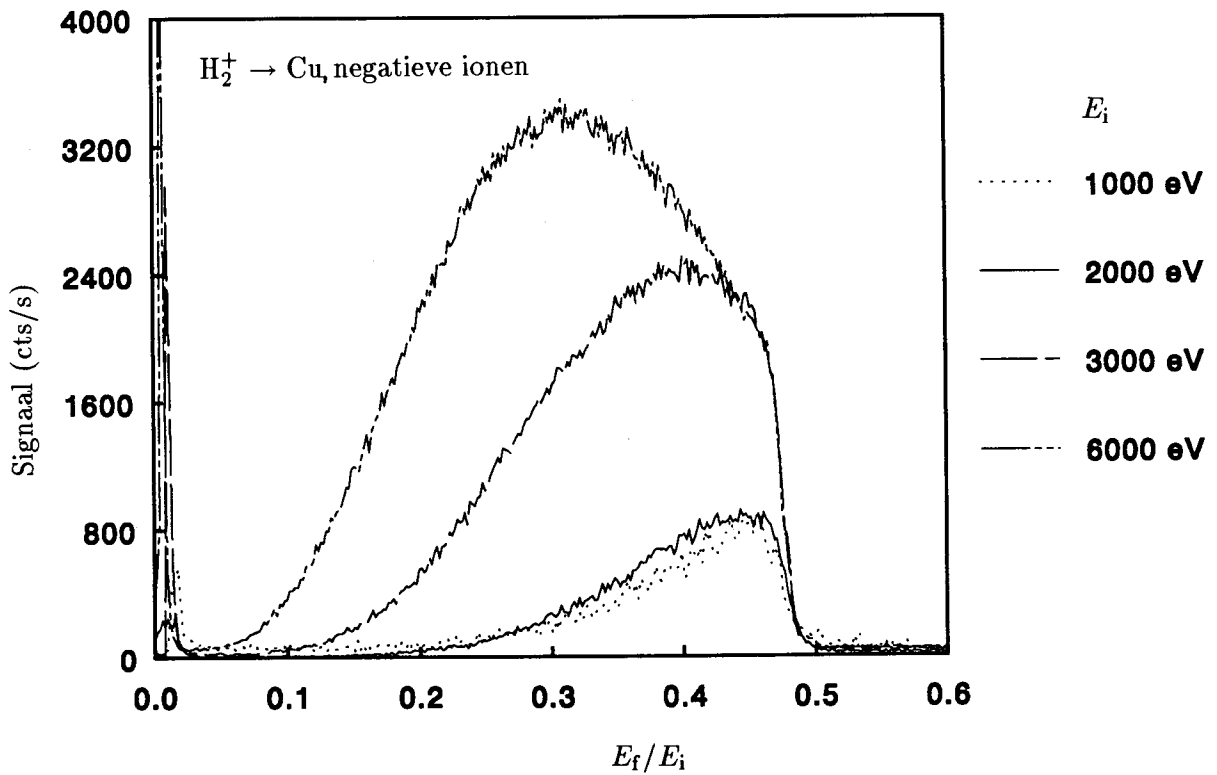
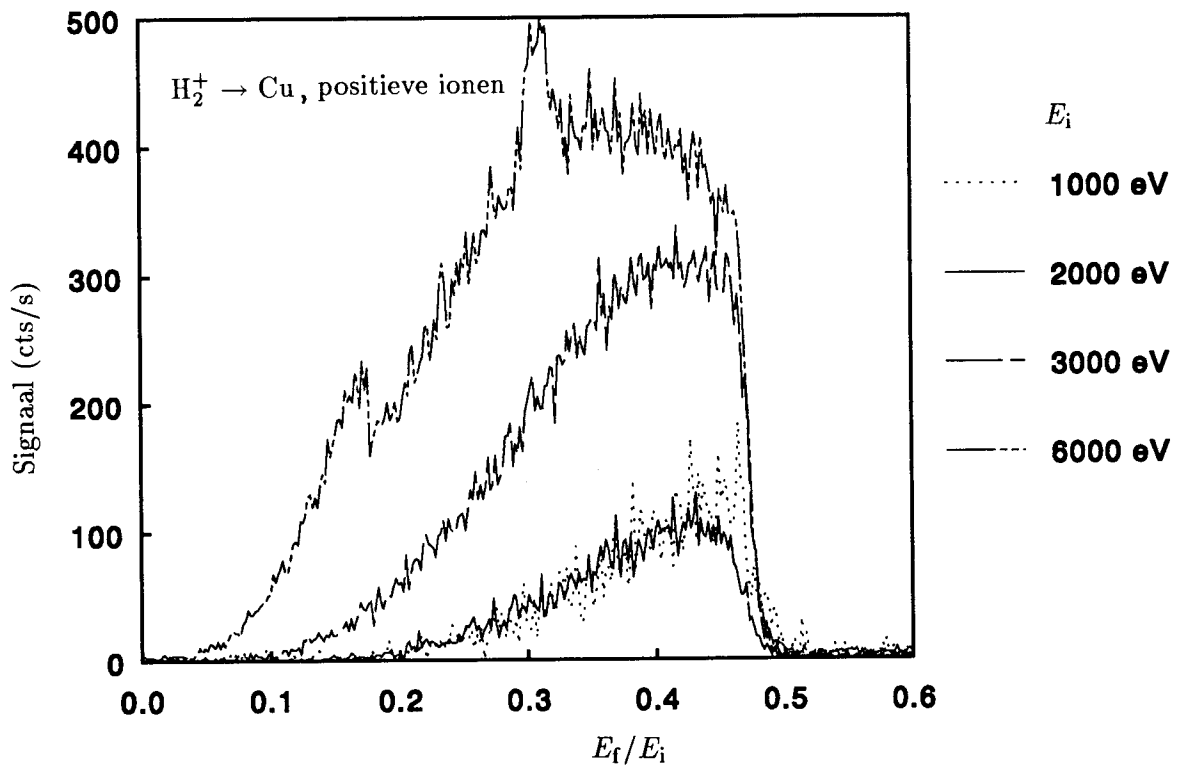
Figuur 4.9: LEIS-spectra van He \rightarrow Ni bij verschillende E_i .

Tijdens de hier beschreven experimenten is de afhankelijkheid van de verstrooiing van de primaire energie onderzocht. Hiervoor zijn Cu- en Si-preparaten gebruikt. Verder zijn diepteprofielen van een SiO₂/Pt/Si preparaat gemaakt.

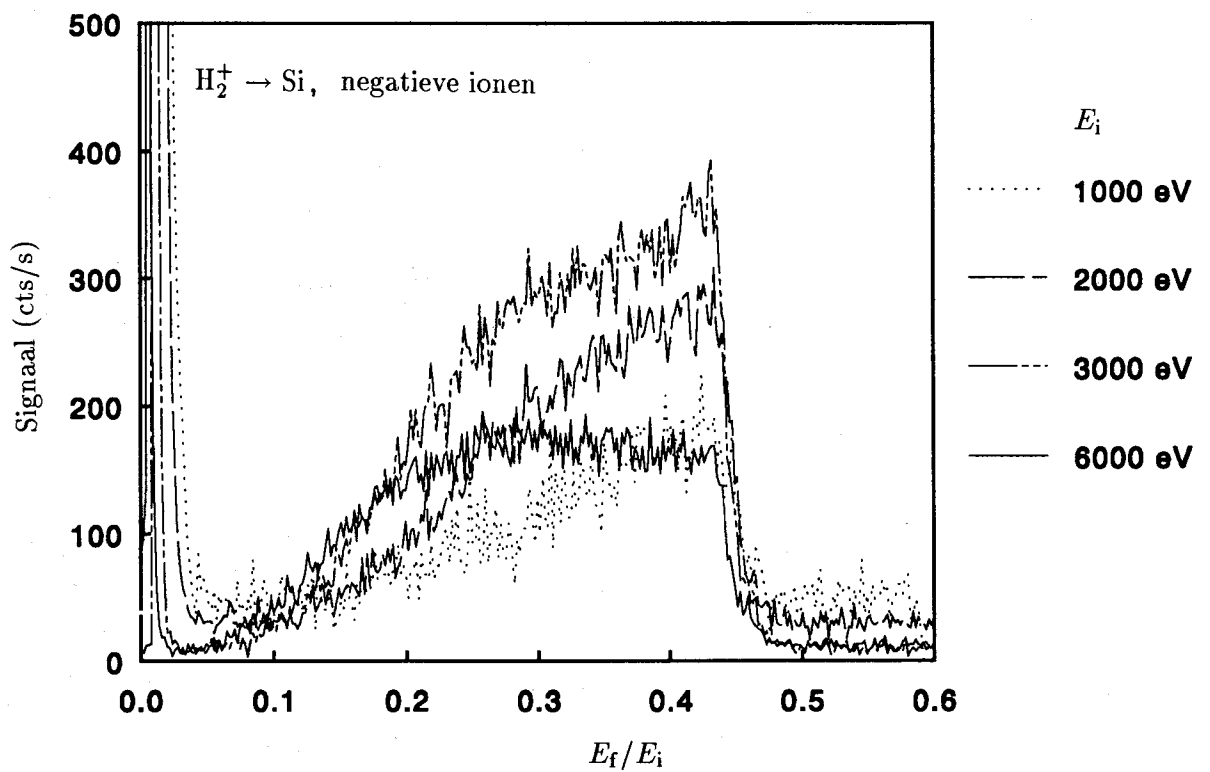
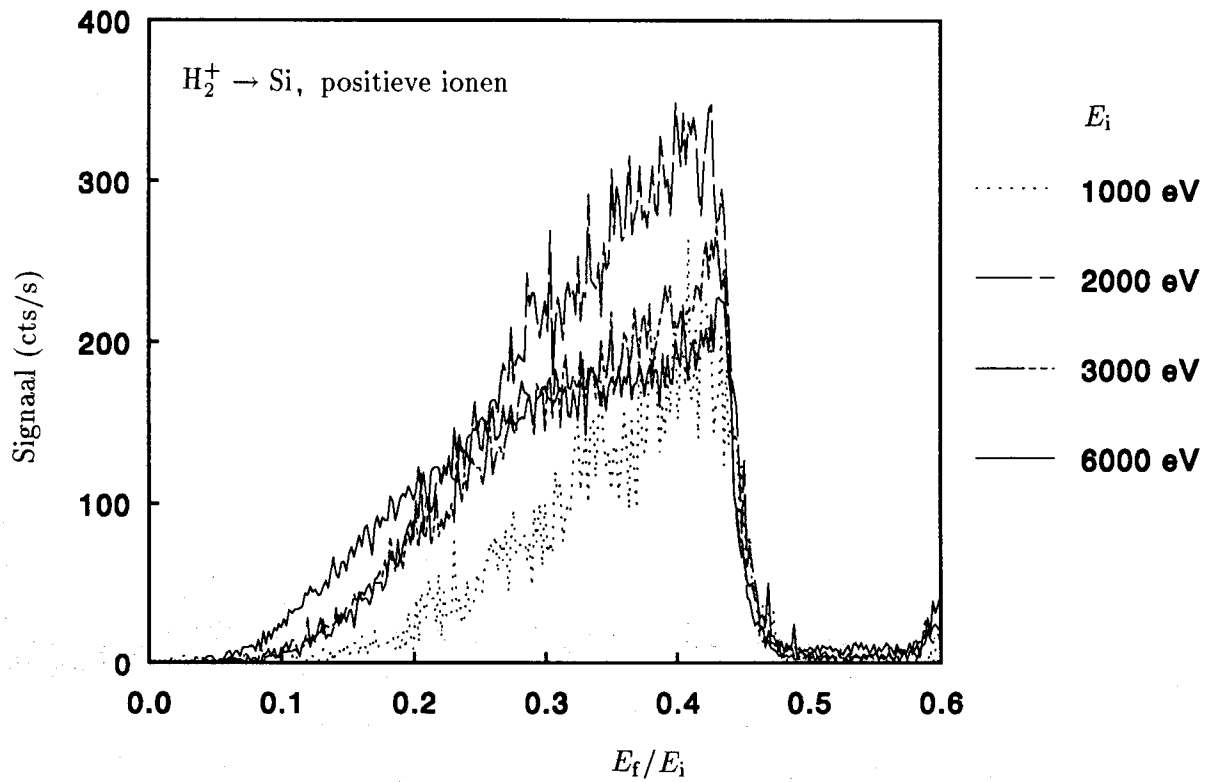
4.3.1 Spectra bij verschillende primaire energieën

Bij verstrooiing met edelgassen is de vorm van het LEIS-spectrum afhankelijk van de primaire energie van de ionen. Bij enkele keV is er alleen een oppervlakte-piek zichtbaar, terwijl bij hogere energieën een inelastische staart opkomt (zie figuur 4.9). In het geval van waterstofverstrooiing is een dergelijke afhankelijkheid ook aanwezig. Om deze te onderzoeken is er bij een aantal primaire energieën een spectrum gemaakt van zowel positieve als negatieve ionen. De gebruikte preparaten waren Cu en Si. In figuur 4.10 staan de resultaten van deze metingen weergegeven. Om de spectra van verschillende primaire energie goed met elkaar te kunnen vergelijken is het signaal uitgezet tegen de relatieve energie E/E_i . Nogmaals zij gezegd dat alleen de vorm van de spectra vergeleken mag worden, maar niet de absolute grootte van het signaal.

Zoals verwacht is in geen van de gevallen een duidelijke oppervlakte-piek te zien. De spectra bestaan uit een brede 'bult' met aan de hoge-energie kant een steile afval. Uit de energie waarbij deze afval optreedt kan met vergelijking 2.1 berekend worden wat het zwaarste aanwezige element is. Alleen bij 3 en 6 keV H₂⁺ \rightarrow Si lijkt in het spectrum van positieve ionen een kleine oppervlakte-piek aanwezig te zijn. Het optreden van deze pieken is totaal onverwacht: de ionisatie-energie van Si is immers hoog (8.15 eV). Waarschijnlijk hebben we hier te maken met een ander effect. In de ionenbron was namelijk nog een beetje ⁴He van een voorgaande meting aanwezig. Het is mogelijk dat de pieken afkomstig zijn van aan zuurstofvervuiling verstrooide He-ionen. De metingen met $E_i = 3$ resp. 6 keV zijn als eerste uitgevoerd en de andere pas enige tijd later. In de tussentijd kan de vervuiling weggesputterd zijn. Deze laatste verklaring is zeker plausibeler dan het aannemen van een oppervlakte-piek ten gevolge van waterstof-verstrooiing, maar in het geval van een grote zuurstof-vervuiling



Figuur 4.10: LEIS-spectra van $H_2^+ \rightarrow Cu$ bij verschillende E_i .



Figuur 4.10: (vervolg) LEIS-spectra van $H_2^+ \rightarrow Si$ bij verschillende E_i .

zouden we een veel groter signaal verwachten (vergelijk figuur 4.7 en 4.12). Verder onderzoek zal hierover uitsluitsel moeten geven.

In hoofdstuk 2 is aangegeven dat er bij LEIS alleen een oppervlakte-piek te verwachten is als de energie waarbij de neutralisatie maximaal is (E_{\max}) veel groter is dan de energie van de primaire ionen. In het geval van waterstof is E_{\max} enkele keV. Bij zeer lage primaire energie zou misschien wel een piek in het spectrum zichtbaar worden. Dit is nagegaan door bij een primaire energie van 500 eV een Si-spectrum te maken. Het zeer geringe signaal maakte hierbij een zeer lange meettijd noodzakelijk. Het verkregen spectrum had echter dezelfde vorm als de spectra bij hogere energie.

In het 6 keV $H_2^+ \rightarrow Cu$ spectrum van positieve ionen zijn twee duidelijke pieken te zien. Een verklaring hiervoor is moeilijk te geven. Onder andere is gedacht aan het ontstaan van meervoudig geïoniseerde ionen. De pieken liggen echter niet op de juiste plaats daarvoor. Een poging om dit experiment te herhalen mislukte vanwege een doorslag in de ionenbron.

Geheel links in de spectra van negatieve ionen zijn pieken te zien ten gevolge van secundaire elektronen. Dit zijn elektronen die bij de verstrooiingsbotsingen uit het oppervlak losgemaakt zijn. Deze lading wordt weer aangevuld via de bundelstroommeter (zie figuur 3.2), zodat een te hoge bundelstroom gemeten wordt. Dit kan enkele tientallen nA schelen. Volgens deze metingen hebben de elektronen een maximale energie van 30 eV. De bundelstroommeting kan betrouwbaarder gemaakt worden door het preparaat op een spanning van +30 V te zetten, zodat de secundaire elektronen niet meer kunnen ontsnappen.

Een opmerkelijk verschil tussen de Cu- en Si-spectra, zowel bij de positieve als de negatieve ionen, is dat de 'bult' bij Cu veel ronder van vorm is dan bij Si.

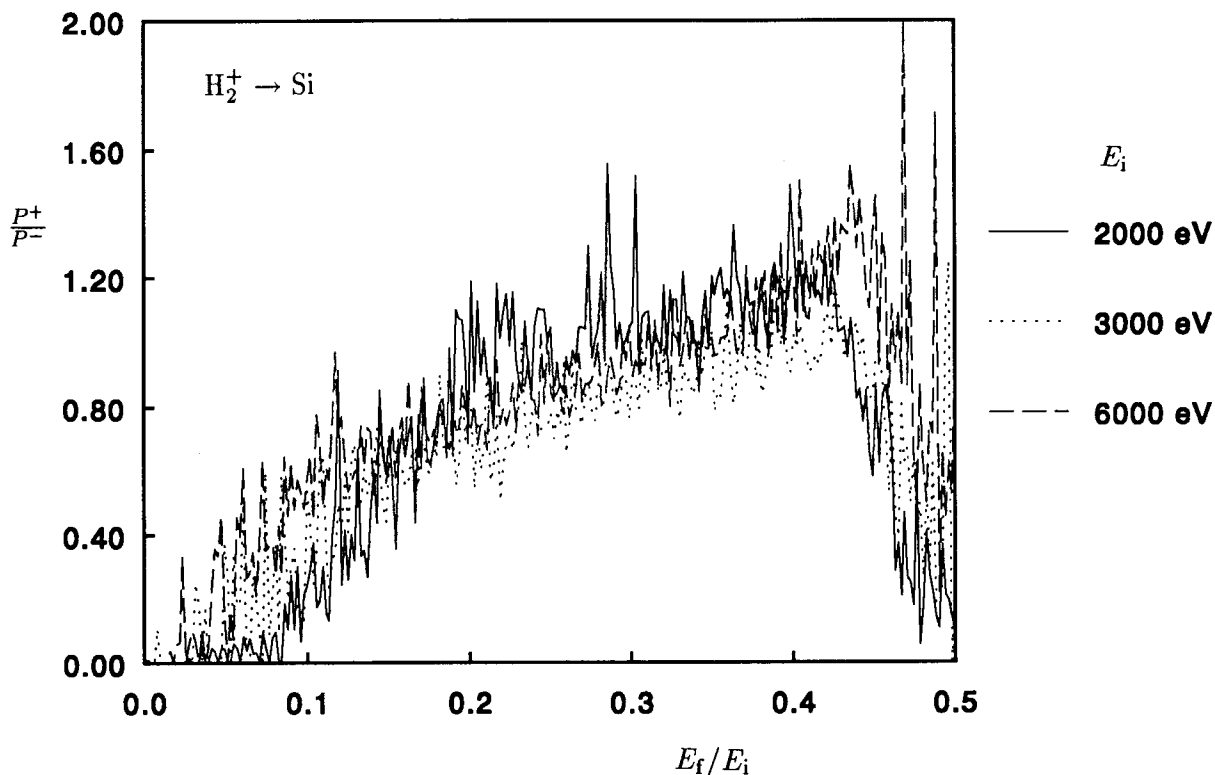
Een spectrum dat duidelijk van vorm afwijkt is het 6 keV $H_2^+ \rightarrow Si$ spectrum. Hier is een plateau te zien, dat van ongeveer 1500 tot 2700 eV loopt. Het ontstaan van dit plateau is niet eenvoudig te verklaren, maar er kan wel uit afgeleid worden dat de ladingsverdeling niet geheel door het oppervlak bepaald wordt, maar dat ook diepere lagen hun invloed daarop hebben.

Het valt op dat bij Cu er veel meer negatieve dan positieve ionen zijn: $P^- > P^+$, terwijl bij Si geldt $P^- \approx P^+$. Ook dit is niet eenvoudig te verklaren. De work function van Cu is weliswaar kleiner dan die van Si, maar het verschil is niet significant. Blijkbaar zijn er nog een of meer andere factoren in het spel die de grootte van de positieve en negatieve ionfractie bepalen.

In §2.5 is aangegeven dat volgens eerdere experimenten ([14–16]) en ook volgens de theorie van Zwiegel en Kleber de positieve en negatieve ionfracties onafhankelijk zijn van de primaire energie E_i . Dit is nagegaan voor de hier beschreven experimenten, waarbij bij iedere energie het positieve door het negatieve spectrum gedeeld werd. Dit levert dan $\frac{P^+}{P^-}$ als functie van de energie. De resultaten zijn weergegeven in figuur 4.11. Het blijkt dat voor Si $\frac{P^+}{P^-}$ inderdaad onafhankelijk van E_i is. Een dergelijke grafiek geldt ook voor Cu.

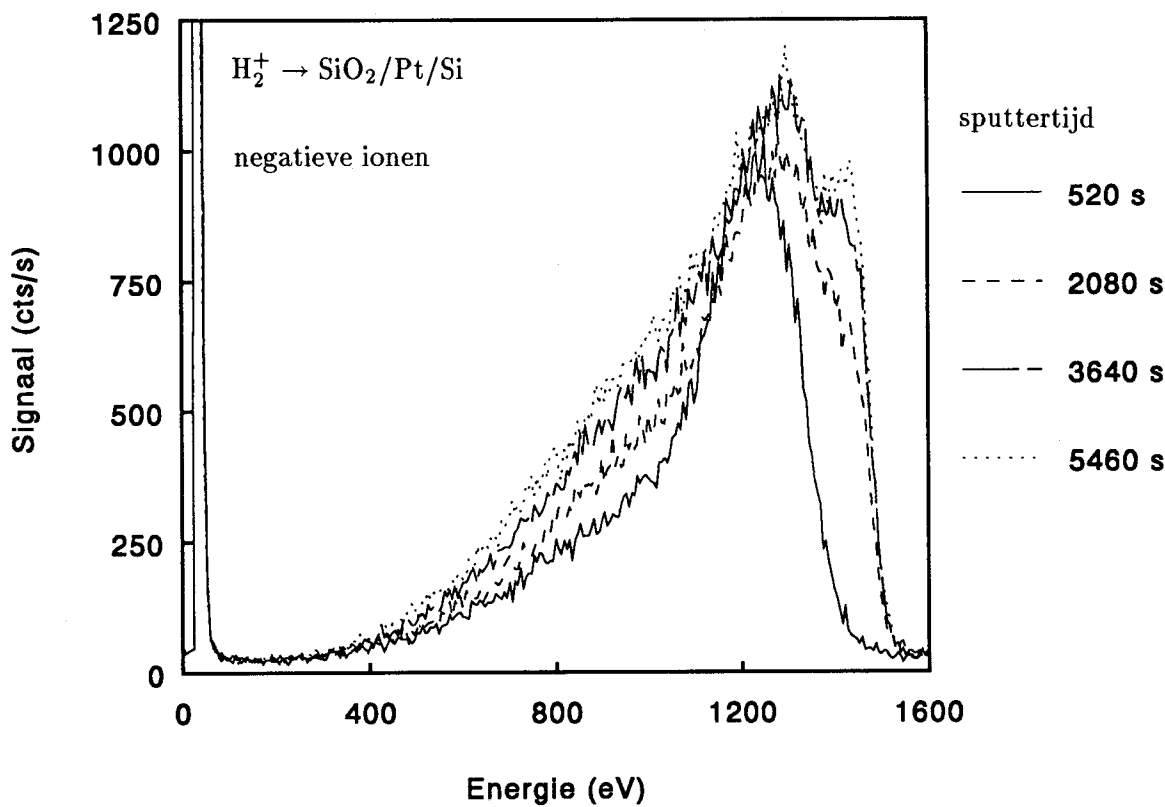
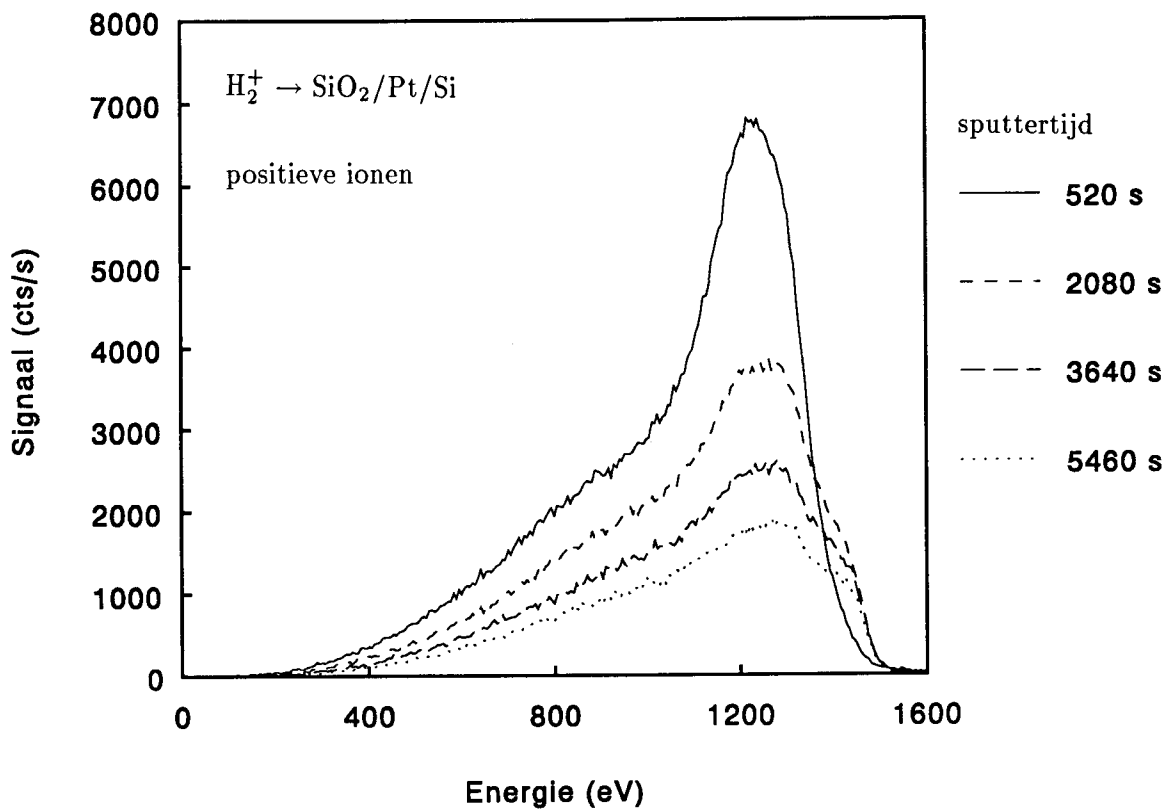
4.3.2 Diepteprofielen van $SiO_2/Pt/Si$

Ook met waterstof als primair ion is het mogelijk om diepteprofielen van een preparaat te maken. Bij het gebruik van edelgassen houdt dit in dat tijdens het sputteren de samenstelling van het oppervlak als functie van de tijd bepaald wordt. Het spreekt vanzelf dat met waterstof de interpretatie van de spectra moeilijker wordt.



Figuur 4.11: De positieve ionfractie gedeeld door de negatieve ionfractie bij verschillende E_i , bij $H_2^+ \rightarrow Si$.

Om de mogelijkheid hiertoe te onderzoeken is een diepteprofiel gemaakt van een $SiO_2/Pt/Si$ preparaat. Gedurende ongeveer anderhalf uur is op regelmatige tijden een spectrum gemaakt van het oppervlak, waarbij positieve ionen gedetecteerd werden. De primaire bundel bestond uit H_2^+ en $^3He^+$. Dit laatste was toegevoegd om daarmee de oppervlakte-samenstelling te kunnen nagaan en om de sputtersnelheid te verhogen. Vervolgens is dezelfde meetreeks herhaald op een andere plek van hetzelfde preparaat, waarbij de negatieve ionen gedetecteerd werden. Met behulp van een He-spectrum is voor en na deze metingen gecontroleerd of de oppervlakte-samenstelling gelijk was aan die bij de vorige reeks. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in figuur 4.12. In deze figuur staan zowel voor de positieve als de negatieve ionen het spectrum op vier verschillende tijdstippen weergegeven. Er zijn twee opvallende kenmerken in deze diepteprofielen. Ten eerste valt op dat de steile afval bij de eerst genomen spectra bij een lagere energie ligt. Dit is eenvoudig te verklaren want naarmate er langer gesputterd wordt kan het Pt aan het oppervlak komen. Ten tweede is zeer duidelijk te zien dat na verloop van tijd het totale positieve signaal minder wordt, terwijl het totale negatieve signaal ongeveer gelijk blijft. De verklaring hiervoor is als volgt: Aan het begin van een meetreeks is er nog veel Si en O aan het oppervlak. Deze elementen hebben beide een lage minimumenergie voor reïonisatie. Het hoge positieve signaal is te danken aan gereïoniseerde deeltjes. Naarmate er meer Pt aan het oppervlak komt wordt de kans op reïonisatie kleiner en zakt het positieve signaal in totdat het ongeveer gelijk is aan het negatieve signaal. De negatieve ionfractie is blijkbaar onafhankelijk van de oppervlakte-samenstelling. Dit geeft nogmaals duidelijk aan dat, anders dan in het geval van edelgassen, bij waterstofverstrooiing de ionfracties ook bepaald worden door de samenstelling van de bulk. Op grond van dergelijke metingen is het wellicht voorstelbaar dat H^- -ionen al in de bulk als negatief deeltje aanwezig



Figuur 4.12: Diepteprofielen van $SiO_2/Pt/Si$, positieve en negatieve ionen.

zijn. Het gebruik van preparaten waarvan de laagdikten bekend zijn, zou hier een interessant vervolgonderzoek kunnen opleveren.

Het is mogelijk om te bepalen welk element de grootste bijdrage levert aan de reïonisatie: Si of O. Uit vergelijking met figuur 4.6 volgt dat in het geval van zuivere Si de positieve en negatieve ionfractie ongeveer even groot zijn. Hieruit kan worden afgeleid dat de reïonisatie die voor het aanvankelijke signaal zorgde aan O plaatsvindt.

Het afnemen van het positieve signaal staat dus in verband met het verdwijnen van de O uit het preparaat. Op deze indirecte manier kan men dus toch iets zeggen over de samenstelling van het oppervlak. Het verdwijnen kan op twee manieren gebeuren: O-atomen kunnen (preferentieel) weggesputterd worden, maar ook reageren met de waterstof-ionen tot H_2O , wat vervolgens van het oppervlak kan desorberen. Dit zou een effectieve manier kunnen zijn om oppervlakken te reinigen van geadsorbeerde O-atomen, die anders zeer moeilijk te verwijderen zijn. Men kan hierbij bijvoorbeeld denken aan Ti-oppervlakken die met sputteren met Ar^+ en verwarmen niet schoon te krijgen zijn. Een beschieting met waterstof kan de zuurstof van een dergelijk oppervlak wellicht wel doen verdwijnen. Een probleem hierbij zou kunnen zijn dat zich hydrides (zoals TiH_2) gaan vormen, die van het oppervlak kunnen verdampen. In dat geval is waterstof-sputteren geen redmiddel. Een vervolgonderzoek zal hierover uitsluitsel moeten geven.

Hoofdstuk 5

Conclusies en aanbevelingen

In dit hoofdstuk zullen de conclusies die uit het verrichte onderzoek naar voren zijn gekomen vermeld worden. De driedeling die in het vorige hoofdstuk gold, is ook hierbij van toepassing.

Uit de metingen aan het Raney-nikkel volgt dat, mits de nodige voorzorgsmaatregelen getroffen worden, het mogelijk is om met behulp van de MiniMobis aan losse en zelfs brandgevaarlijke poeders te meten. De geringe hoeveelheid signaal doet de meetnauwkeurigheid echter sterk dalen. De oppervlakte-samenstelling van Raney-nikkel is zeer gevoelig voor sputterschade, zodat maar korte tijd gemeten mag worden. Het is daarom noodzakelijk de ijking volgens de DISC-methode uit te voeren met behulp van een 'bulkmeting'. Aan het oppervlak bevindt zich naar verhouding weinig nikkel, en de hoeveelheid zuurstof is veel groter dan verwacht. Ook is er een grote hoeveelheid verontreiniging (10%), voornamelijk Na/Mg en Ca. Aluminium in het oppervlak blijkt in de vorm van Al_2O_3 aanwezig te zijn. Gebleken is verder dat de voorgeschreven reductie-procedure onvoldoende effectief is wat betreft het verwijderen van alle zuurstof van het oppervlak. Met behulp van een betere reductie kan de oppervlakte-samenstelling nauwkeuriger worden bepaald.

Uit de experimenten met metaalsiliciden kan het volgende geconcludeerd worden. Het is mogelijk om met LEIS informatie uit diepere atoomlagen te verkrijgen ondanks de kleine informatie-diepte die gewoonlijk geldt. Dit hangt samen met de reïonisatie aan het oppervlak van in de bulk geneutraliseerde ionen. Bij elementen met een lage minimumenergie voor reïonisatie zoals Si, kan een inelastische staart van in de bulk verstrooide ionen goed meetbaar zijn en kwantitatieve informatie bevatten. Uit de in het voorgaande beschreven experimenten met CoSi_2 en NiSi_2 blijkt dat aan het oppervlak van CoSi_2 zich drie monolagen Si bevinden, maar aan het oppervlak van NiSi_2 maar één. Dit bevestigt het model dat door Vrijmoeth *et al.* [22] opgesteld is. Na het wegsputteren van de drie lagen Si op CoSi_2 is het niet mogelijk gebleken deze door verwarmen weer terug te krijgen. Dit is geen gevolg van eventuele vervuiling van het oppervlak. Het vermoeden bestaat dat het ontstaan van de drie lagen een gevolg is van het specifieke aanmaakproces van de CoSi_2 -preparaten. Het zou daarom interessant zijn om deze experimenten te herhalen met preparaten die op een andere manier vervaardigd zijn. De rol van de oppervlakte-samenstelling bij de reïonisatie wordt nogmaals geïllustreerd met enkele experimenten aan PtSi. Het LEIS-spectrum van een 'vers' PtSi-preparaat vertoont een grote bult van aan zuurstof gereïoniseerde ionen. Wanneer de zuurstof weggesputterd wordt, verdwijnt de bult. Een inelastische staart van in diepere lagen aan Pt verstrooide ionen blijft echter aanwezig, en neemt toe naarmate de hoeveelheid Si aan het oppervlak toeneemt.

Bij verstrooiing met edelgassen wordt de positieve ionfractie enkel bepaald door de atomen aan het oppervlak. Bij waterstof-verstrooiing spelen ook atomen in diepere lagen een rol. Dit is aangetoond met experimenten waarbij een bundel H_2^+ -ionen gebruikt werd. Deze ionen breken aan het oppervlak op in twee H^+ -ionen met ieder de halve primaire energie. Opmerkelijk is dat bij een dergelijke verstrooiing ook H^- -ionen ontstaan. De MiniMobis heeft enkele modificaties ondergaan om deze te kunnen detecteren. De met waterstof gemaakte LEIS-spectra zien er geheel anders uit dan de met edelgassen gemaakte. Er is geen oppervlakte-piek, maar een bult van inelastisch verstrooide ionen met aan de hoge-energie kant een steile afval. Uit dergelijke spectra valt kwantitatief weinig informatie te verkrijgen. Bij verschillende primaire energieën zijn experimenten uitgevoerd aan Cu en Si, waaruit bleek dat de positieve en negatieve ionfractie niet alleen van de oppervlakte-samenstelling afhangen. De verhouding P^+/P^- is echter onafhankelijk van de primaire energie. Dit is in overeenstemming met eerdere experimenten en theorieën [14-17]. Bij het bepalen van diepteprofielen van $SiO_2/Pt/Si$ bleek dat de positieve ionfractie wél, maar de negatieve ionfractie niet van de samenstelling van het oppervlak afhangt. Reïonisatie tot negatief ion treedt niet op. De H^- -ionen ontstaan blijkbaar volgens een ander mechanisme en zijn wellicht al in de bulk als negatief ion aanwezig. Een laatste conclusie geldt het schoonmaken van preparaten door beschieting met waterstof. Door deze metingen wordt bevestigd dat door een dergelijke beschieting zuurstof effectief uit een oppervlak verwijderd kan worden. Dit zou een mogelijkheid kunnen zijn om zeer snel vervuilende oppervlakken zoals Ti, schoon te maken en te houden. Verder onderzoek naar dit proces is dan interessant en nuttig. Tenslotte verdient het aanbeveling om het preparaat op een spanning van ongeveer +30 V te brengen. Dit voorkomt het ontsnappen van secundaire elektronen uit het oppervlak, zodat de meting van de bundelstroom betrouwbaarder wordt.

Referenties

- [1] M. Lundberg, Phys. Rev. **B36** (1987) 4692.
- [2] H.H. Brongersma en T.M. Buck, Surf. Sci. **53** (1975) 649.
- [3] P.A.J. Ackermans, proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, 1990.
- [4] G.C. van Leerdam, proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, 1991.
- [5] M. Aono en R. Souda, Nucl. Instr. and Meth. **B27** (1987) 55.
- [6] H.H. Brongersma en T.M. Buck, Nucl. Instr. and Meth. **132** (1976) 559.
- [7] P.A.J. Ackermans, M.A.P. Creuwels, H.H. Brongersma en P.J. Scanlon, Surf. Sci. **227** (1990) 361.
- [8] J. Lindhard en M. Scharff, Phys. Rev. **124** (1961) 128.
- [9] K. Shimizu en H. Kawakatsui, Japan. J. Appl. Phys. **13** (1974) 1161.
- [10] J. Martan, Nucl. Instr. and Meth. **B2** (1984) 202.
- [11] S.C. Roy en R.E. Apfel, Nucl. Instr. and Meth. **B4** (1984) 20.
- [12] Y. Xia en C. Tan, Nucl. Instr. and Meth. **B13** (1986) 100.
- [13] E.S. Mashkova en V.A. Molchanov, *Medium energy ion reflection from solids*, North Holland, Amsterdam, 1985.
- [14] R.S. Bhattacharya, W. Eckstein en H. Verbeek, Surf. Sci. **93** (1980) 563.
- [15] H. Verbeek, W. Eckstein en R.S. Bhattacharya, Surf. Sci. **95** (1980) 380.
- [16] W. Eckstein, H. Verbeek en R.S. Bhattacharya, Surf. Sci. **99** (1980) 356.
- [17] W. Eckstein, "Charge fractions of reflected particles", in: *Inelastic particle-surface collisions*, E. Taglauer en W. Heiland (eds.), Springer Series in Chemical Physics 17, Springer-Verlag, Berlijn, 1981.
- [18] E. van den Heuvel, afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven, 1991.
- [19] J.B. Hasted, *Physics of atomic collisions*, Butterworth, Londen, 1964.

- [20] A.M. Dirks, afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven, 1991, in voorbereiding.
- [21] M.J. Luys, DSM Research intern rapport.
- [22] J. Vrijmoeth, A.G. Schins en J.F. van der Veen, Phys. Rev. **B40** (1989) 3121.
- [23] E.J. van Loenen, A.E.M.J. Fischer, J.F. van der Veen en F. Legoues, Surf. Sci. **154** (1985) 52.
- [24] S.P. Murarka, *Silicides for VLSI applications*, Academic Press, New York, 1983.
- [25] N. Matsunami, At. Data and Nucl. Data Tables **31** (1984) 1.
- [26] W. Heiland, U. Beitat en E. Taglauer, Phys. Rev. **B19** (1979) 1677.

Dankwoord

Na bijna een jaar in de onderzoeksgroep FOG gewerkt te hebben, is een woord van dank bij het afstuderen zeker op zijn plaats. Graag wil ik prof. Hidde Brongersma bedanken voor zijn stimulerende aanwijzingen en discussies tijdens het onderzoek. Camiel Severijns, mijn begeleider, is steeds bereid geweest om zijn tijd en aandacht te besteden aan mijn experimentele ionenverstrooiing. Voor de experimenten met waterstof ben ik veel dank verschuldigd aan Peter Bauer van de Universiteit van Linz en aan Jean-Paul Jacobs. Aangezien tussen droom en daad niet alleen wetten in de weg staan, maar ook praktische bezwaren, zou al het onderzoek reeds in de kiem gesmoord zijn zonder de technische hulp van Gerard Wijers, Wijnand Dijkstra en Eddy van Egmond. Tenslotte wil ik alle medewerkers en studenten van de groep FOG bedanken voor de prettige werksfeer.