

## MASTER

### Bepaling van de verhouding van B-isotopen in natuurlijk boor met behulp van LEIS : effecten van preferentieel sputteren

Creuwels, Martijn A.P.

*Award date:*  
1989

[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

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Bepaling van de verhouding van  
B-isotopen in natuurlijk boor  
met behulp van LEIS;  
effekten van preferentieel sputteren

M.A.P. Creuwels

April 1989

Verslag van een afstudeeronderzoek, verricht in  
de groep Fysica van Oppervlakken en Grenslagen van  
de vakgroep Vaste Stof van de Technische Universiteit Eindhoven,  
onder begeleiding van prof. dr. H.H. Brongersma  
en drs. G.C. van Leerdam

## Samenvatting

Met Low Energy Ion Scattering (LEIS) is het mogelijk om zowel kwalitatief als kwantitatief de oppervlaktesamenstelling van een vaste stof te bepalen. In dit afstudeeronderzoek is met LEIS nagegaan hoe de oppervlaktesamenstelling van natuurlijk boor verandert ten gevolge van preferentieel sputteren.

Om met LEIS kwantitatieve uitspraken te kunnen doen over de oppervlaktesamenstelling moet de ionenfractie bekend zijn. Deze is bepaald uit LEIS-experimenten, waarbij met  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen op een boorpreparaat, dat voor 93% uit  $^{10}\text{B}$  bestaat, geschoten werd bij een aantal verschillende primaire energieën.

Uit LEIS-experimenten aan natuurlijk boor, dat voor circa 20% uit  $^{10}\text{B}$  en voor circa 80% uit  $^{11}\text{B}$  bestaat, volgt dat het  $^{10}\text{B}$ -isotoop preferentieel uit het oppervlak gesputterd wordt.

Door de experimenten bij verschillende primaire energieën uit te voeren, is de energie-afhankelijkheid van het preferentieel sputteren onderzocht. Uit de experimenten volgt dat het oppervlak steeds minder  $^{10}\text{B}$  bevat naarmate de primaire energie lager wordt.

Bovendien blijkt uit de LEIS-experimenten dat het preferentieel sputteren bij een beschieting met  $^3\text{He}^+$ -ionen groter is dan  $^4\text{He}^+$ -ionen.

## Dankwoord

Op deze plaats wil graag iedereen bedanken die mij bij de totstandkoming van dit afstudeeronderzoek geholpen hebben. In het bijzonder gaat mijn dank uit naar mijn begeleiders Kees van Leerdam en Hidde Brongersma. Verder wil ik Paul Ackermans en Huub van Daal bedanken voor hun bijdrage in het eindstadium van het onderzoek en Gerard Wijers voor zijn technische ondersteuning.

Uiteraard ben ik zeer veel dank verschuldigd aan Pat Scanlon, hoogleraar aan de Queen's University, Kingston, Canada. Door de samenwerking met hem was het onder andere mogelijk om LEIS-metingen te verrichten aan het  $^{10}\text{B}$ -preparaat.

Tenslotte wil alle medewerkers en studenten van de groep FOG bedanken voor de prettige werksfeer tijdens de afgelopen periode, waaraan ik met veel plezier zal terugdenken.

Martijn Creuwels

Eindhoven, april 1989

## **Inhoudsopgave**

1. Inleiding	5
2. Oppervlaktegevoelige analysetechnieken	7
2.1. Inleiding	7
2.2. Enkele analysetechnieken voor oppervlakteonderzoek	7
2.3. LEIS	9
2.3.1. Theorie	9
2.3.2. Interpretatie van een LEIS-spektrum	14
3. Neutralisatie en ionenfraktie	18
3.1. Inleiding	18
3.2. Theorie	18
4. Preferentieel sputteren	23
4.1. Inleiding	23
4.2. Preferentieel sputteren van isotopen	25
4.3. Recoil implantatie	30
5. Experimentele opzet	32
5.1. Inleiding	32
5.2. NODUS	32
5.3. Dataverwerking	34
6. LEIS-experimenten aan boor	36
6.1. Inleiding	36
6.2. Meetmethode	36
6.3. Meetkondities	38
6.4. Bepaling van de ionenfrakties	43
6.5. Preferentieel sputteren van boor-isotopen	48
6.6. Bepaling van de verhouding $^3\text{He}^+$ - en $^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel	54
7. Discussie	58
7.1. Theorie	58
7.2. LEIS-experimenten	59

8. Konklusies en aanbevelingen 63

9. Referenties 65

Appendices

A. Afleiding van de relatie  $E_f/E_0$

B. Tabellen met veel gebruikte grootheden

C. Ionenfrakties van  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen verstrooid  
aan  $^{10}\text{B}$  en  $^{11}\text{B}$

## 1. Inleiding

Het onderzoek naar het oppervlak van vaste stoffen vormt een belangrijke discipline binnen de vaste stoffysica. De samenstelling, de structuur en andere grootheden van de buitenste atoomlagen zullen in het algemeen verschillen van die van de bulk. Dit kan men eenvoudig inzien door het feit dat een atoom in de bulk aan alle kanten omringd wordt door buuratomen. Bij atomen in de buitenste laag ontbreekt een deel van de buuratomen, hetgeen energetisch ongunstig is. Door herordening van de atomen en/of segregatie wordt de oppervlakte-energie verlaagd. Bij het herordenen vormen de atomen aan het oppervlak een nieuwe structuur, die energetisch gunstiger is dan de bulkstructuur. Bij segregatie zullen atomen met een lage oppervlakte-energie naar het oppervlak diffunderen, terwijl atomen met een hoge oppervlakte-energie juist van het oppervlak naar de bulk zullen diffunderen. Omdat bij veel chemische en fysische processen, zoals katalyse, corrosie, kristalgroei en wrijving juist de eigenschappen van een oppervlak van belang zijn, is oppervlakteonderzoek uitermate belangrijk.

Preferentieel sputteren is het verschijnsel dat, ten gevolge van ionenbeschieting van een oppervlak, één van de aanwezige elementen bij voorkeur uit het oppervlak verwijderd wordt. Voor een goede beschrijving van het preferentieel sputteren lijkt het zinvol om experimenten uit te voeren aan een preparaat, waarbij geen storende neveneffekten, zoals segregatie en preferentiële adsorptie, optreden. De keuze voor een preparaat, dat uit één element met twee isotopen bestaat, ligt dan voor de hand, omdat isotopen chemisch gezien identiek zijn. Omdat boor twee isotopen bezit ( $^{10}\text{B}$  en  $^{11}\text{B}$ ) en het massaverschil hiertussen relatief groot is, zijn de experimenten uitgevoerd aan een natuurlijk boor-preparaat. Natuurlijk boor bestaat voor circa 20% uit  $^{10}\text{B}$  en voor circa 80% uit  $^{11}\text{B}$ .

Als analysetechniek is gebruik gemaakt van Low Energy Ion Scattering (LEIS), vanwege zijn grote oppervlaktegevoeligheid. Met deze techniek kan zowel kwalitatief als kwantitatief de oppervlakte-samenstelling bepaald worden. In de groep Fysica van Oppervlakken en

Grenslagen (FOG) staan enkele LEIS-apparaten opgesteld. Tijdens dit afstudeeronderzoek is met een van deze apparaten, namelijk de NODUS, onderzocht hoe de samenstelling van een natuurlijk boor-preparaat verandert als gevolg van preferentieel sputteren.

In dit verslag zullen eerst enkele, veel toegepaste, analyse-technieken voor oppervlakteonderzoek, zoals AES, XPS (ESCA), LEED en SIMS, kort besproken worden. De oppervlaktegevoelige analysetechniek LEIS zal uitgebreider aan bod komen. In hoofdstuk 3 wordt de neutralisatie van de invallende ionen op een preparaat behandeld. In hoofdstuk 4 wordt het sputteren en in het bijzonder het preferentieel sputteren van isotopen behandeld. Vervolgens worden in hoofdstuk 5 de NODUS en in hoofdstuk 6 de experimenten beschreven. In hoofdstuk 7 worden de resultaten vergeleken met de theorie en een tweetal SIMS-experimenten. In hoofdstuk 8 tenslotte, staan de conclusies en aanbevelingen voor eventueel verder onderzoek.



## 2. Oppervlaktegevoelige analysetechnieken

### 2.1. Inleiding

In de loop der jaren zijn er ten behoeve van het oppervlakteonderzoek een groot aantal analysetechnieken ontwikkeld. Bij vrijwel alle technieken worden deeltjes (bijvoorbeeld ionen, atomen of elektronen) of fotonen (röntgenquanten) op een oppervlak geschoten. Deze deeltjes worden vervolgens door het preparaat verstrooid of geabsorbeerd of maken in het oppervlak nieuwe deeltjes vrij. Vanwege de enorme uitgebreidheid aan oppervlaktegevoelige analysetechnieken, is het onmogelijk om ze alle afzonderlijk te behandelen. In de volgende paragraaf komen uitsluitend die technieken aan bod, die het meest worden toegepast bij oppervlakteonderzoek. Bovendien zullen de technieken slechts summier besproken worden. Voor meer gedetailleerde informatie zie [BR074] en [OOS84]. In figuur 2.1 is de informatiediepte van een aantal analysetechnieken weergegeven.

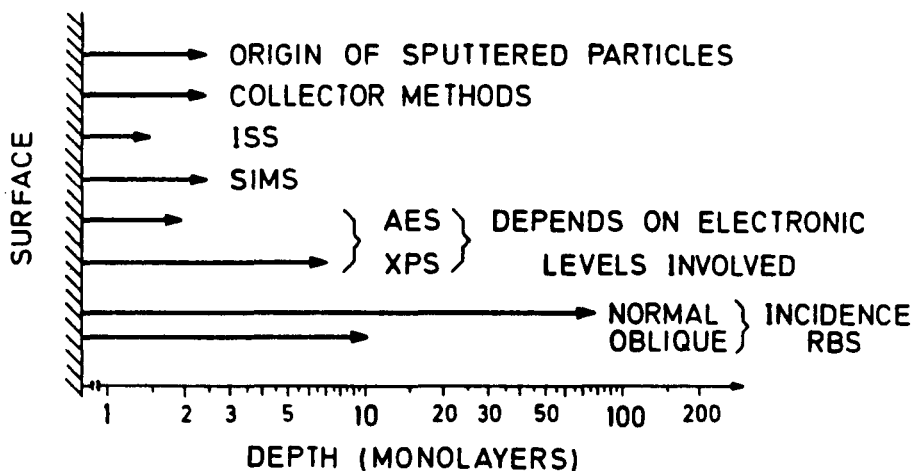


Fig. 2.1. De informatiediepte van een aantal oppervlaktegevoelige analysetechnieken [BEH83].

### 2.2. Enkele analysetechnieken voor oppervlakteonderzoek

Een veel gebruikte, oppervlaktegevoelige analysetechniek is Auger Electron Spectroscopy (AES). Bij AES worden elektronen met een energie van maximaal 5 keV op het preparaat geschoten. Deze

elektronen kunnen een oppervlakteatoom ioniseren door een elektron, dat in een dicht bij de kern gelegen schil bevindt, weg te schieten. Als gevolg van deëxcitatie van het atoom zal een elektron uit een hogere schil de vakature opvullen. De energie die bij deze overgang vrijkomt, wordt vervolgens overgedragen aan een ander elektron. De kinetische energie van dit laatste (Auger-) elektron is kenmerkend voor elk element. Zo kan de samenstelling van het oppervlak bepaald worden.

Een vergelijkbare techniek is X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), ook wel Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) genoemd. Bij deze techniek worden geen elektronen maar röntgen-quanten gebruikt, om Auger-elektronen vrij te maken. De energie van deze elektronen is, zoals bij AES, karakteristiek voor elk element.

De structuur van een (kristallijn) oppervlak kan met behulp van Low Energy Electron Diffraction (LEED) bepaald worden. Elektronen met een energie van 10 tot 500 eV worden door de oppervlakteatomen elastisch verstrooid. Deze elektronen hebben een De Broglie-golf-lengte, die in dezelfde grootte-orde ligt, als de interatomaire afstanden in de vaste stof, zodat duidelijke diffraktiepatronen kunnen ontstaan. Uit deze patronen kan men de structuur van het oppervlak afleiden.

Een techniek, die uitsluitend informatie verschaft over de samenstelling van de buitenste atoomlagen is Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS). Hierbij maken in het algemeen energetische ionen (bijvoorbeeld 100 keV  $\text{Ar}^+$ -ionen) ionen of geïoniseerde groepen atomen uit het oppervlak vrij, die dan met behulp van een massaspektrometer geanalyseerd kunnen worden. SIMS-experimenten worden vaak gebruikt om sputter-effekten te onderzoeken. Deze destructieve techniek is ook geschikt voor het aantonen van lichte elementen, zoals waterstof, in een oppervlak. De technieken, waarbij gebruik gemaakt wordt van elektronenbundels, zijn hiervoor veel minder gevoelig. Kwantitatieve metingen met SIMS zijn nauwelijks mogelijk, omdat verontreinigingen (met name zuurstof) de signalen sterk beïnvloeden.

Analysetechnieken, waarmee zowel de samenstelling als de structuur van een oppervlak bepaald kunnen worden zijn Low Energy Ion Scattering (LEIS), Medium Energy Ion Scattering (MEIS) en High Energy Ion Scattering (HEIS). Deze laatste techniek wordt ook wel Rutherford Back Scattering (RBS) genoemd. Bij deze technieken worden de ionen aan de oppervlakteatomen verstrooid. Door de intensiteit van de verstrooide ionen als functie van de azimut-hoek te meten, kan men de oppervlaktestructuur bepalen. Uit het energiespektrum van de verstrooide ionen, kan men de oppervlaktesamenstelling bepalen. De primaire energie van de ionen ligt bij LEIS tussen 0.1 en 10 keV, bij MEIS tussen 10 en 100 keV en HEIS bedraagt de energie van de ionen meer dan 500 keV.

## 2.3. LEIS

### 2.3.1. Theorie

Een analysetechniek, waarmee de samenstelling en structuur van de buitenste atoomlaag onderzocht kan worden, is Low Energy Ion Scattering (LEIS) ook wel Ion Scattering Spectroscopy (ISS) genoemd. Bij deze techniek worden edelgasionen met een primaire energie van 0.1 tot 10 keV op een preparaat geschoten en vervolgens door de oppervlakteatomen verstrooid. Uit het energiespektrum van de verstrooide ionen kan men afleiden aan welke atomen de ionen zijn verstrooid en hoe groot de oppervlakteconcentratie van deze atomen is. Informatie over met name de buitenste atoomlaag wordt verkregen, indien men edelgasionen gebruikt, die een primaire energie van maximaal 5 keV hebben, omdat deze ionen een grote neutralisatiekans bezitten (zie hoofdstuk 3).

Voor een juiste beschrijving van de verstrooiing van ionen aan een oppervlak moet men gebruik maken van de quantummechanica. Het ionen-verstrooiingsproces kan echter ook beschreven worden met het klassieke model voor een binaire botsing, op grond van de volgende beschouwingen:

- De Broglie-golflengte  $\lambda_B$  van de ionen is veel kleiner dan de interatomaire afstand. Voor een  ${}^4\text{He}^+$ -ion met een energie van 3 keV is  $\lambda_B = \frac{h}{mv} \simeq 0.003 \text{ \AA}$ . Een interatomaire afstand ligt in de grootte-orde van 2 à 3  $\text{\AA}$ . Daarom mag men de klassieke botsingsmechanica toepassen.
- De effectieve lengte van de interactiepotentiaal is veel kleiner dan de interatomaire afstand. De botsingen zijn dus binair, omdat de invloeden van buuratomen verwaarloosd mogen worden.
- De interactietijd van de botsing ( $\approx 10^{-14} \text{ s}$ ) is veel korter dan de vibratietijd van de atomen ( $\approx 10^{-12} \text{ s}$ ). De oppervlakteatomen mogen dus als stilstaande deeltjes beschouwd worden.

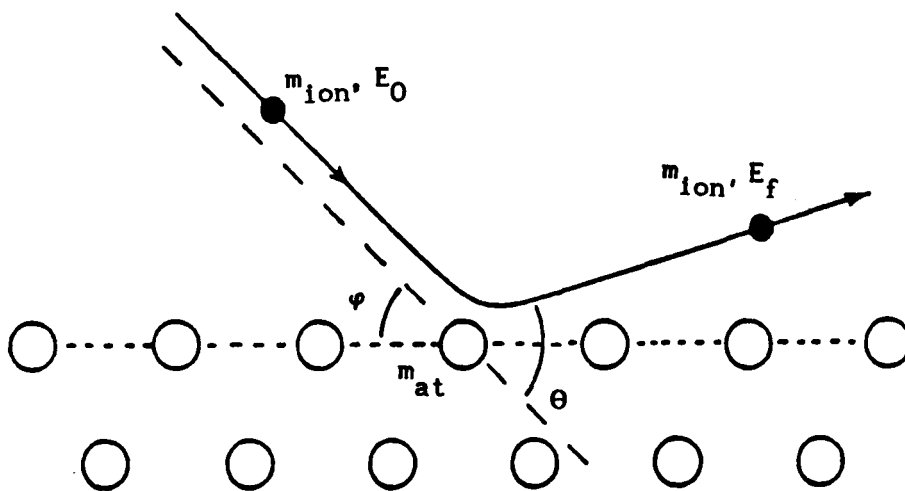


Fig. 2.2. Schematische weergave van de verstrooiing van een ion aan een oppervlakteatoom.

De wisselwerking tussen een ion en een oppervlakteatoom kan nu met behulp van het klassieke botsingsmodel beschreven worden. Een ion met massa  $m_{ion}$  en een kinetische energie  $E_0$  valt onder een hoek  $\varphi$  op het oppervlak. Als gevolg van de elastische botsing met een atoom met massa  $m_{at}$  wordt het ion onder een hoek  $\theta$  verstrooid en bezit het een energie  $E_f$  (zie figuur 2.2). De verhouding  $E_f/E_0$  is gelijk aan de kinematische factor  $\alpha$ . Hiervoor kan men, met behulp van de wetten van behoud van energie en impuls, schrijven (zie appendix A):

$$\frac{E_f}{E_0} = \alpha = \left[ \frac{\cos\theta \pm [A^2 - \sin^2\theta]^{1/2}}{1 + A} \right]^2 \quad (2-1)$$

met:

$$A = m_{at}/m_{ion}$$

Als nu  $m_{ion}$ ,  $E_0$  en  $\theta$  bekend zijn en de energie  $E_f$  van het ion na verstrooiing gemeten wordt, dan volgt uit relatie (2-1) de massa van het oppervlakteatoom waarmee het edelgasion gebotst heeft. Het energiespektrum van de verstrooide ionen kan dus ook als een massaspektrum van het onderzochte oppervlak geïnterpreteerd worden.

Uit het energiespektrum kan men direkt, kwalitatief, de samenstelling van het oppervlak afleiden, mits de verhouding  $m_{at}/m_{ion}$  niet te groot wordt. Een kwantitatieve bepaling van de oppervlakte-samenstelling is minder eenvoudig. Voor het aantal verstrooide ionen, de scatter-yield  $S_1$ , dat gedetekteerd wordt, kan de volgende relatie opgesteld worden:

$$S_1 = I_0 N_1 P_1^+ \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_1 \beta \alpha E_0 A_1 C \quad (2-2)$$

met:

$I_0$ : het aantal invallende ionen per tijdseenheid [A]

$N_1$ : de concentratie atomen  $i$  aan het oppervlak per oppervlakte eenheid [ $m^{-2}$ ]

$P_1^+$ : de ionenfractie

$\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_1$ : de differentiële werkzame doorsnede voor de verstrooiing van een ion aan atoom  $i$  [ $m^2 sr^{-1}$ ]

$\beta$ : de analysatorconstante

$\alpha$ : de kinematische faktor

$E_0$ : de primaire energie

$A_1$ : de schaduwfaktor

$C$ : de apparaatconstante

Men moet oppassen als men een waarde voor de oppervlakteconcentratie  $N_1$  geeft. Een atoom kan namelijk afgeschermd worden door een ander atoom en dus niet meedoen aan het verstrooiingsproces [GROSS]. De

schaduwfactor  $A_i$  is dus afhankelijk van de oppervlaktestructuur. De ionenfractie  $P_i^+$  is de fractie van de invallende ionen die de verstrooiing aan atoom  $i$  als ion overleeft. Deze term komt in het volgende hoofdstuk nog uitgebreid aan bod.

De factor  $\beta$  is een correctie voor het feit, dat een Cylindrical Mirror Analyser (CMA) (zie hoofdstuk 5) bij hogere energieën een groter signaal geeft.

De differentiële werkzame doorsnede  $\left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right]$  hangt zowel van de botsingsparameter  $b$  als van de strooihoek  $\theta$  af volgens de relatie:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right] = \frac{b}{\sin \theta} \left|\frac{db}{d\theta}\right| \quad (2-3)$$

Het is gebruikelijk dat de relatie tussen de strooihoek en de botsingsparameter uitgedrukt wordt in massamiddelpuntskoördinaten. Het verband tussen de strooihoeken in het laboratoriumstelsel (subscript "lab") en het massamiddelpuntstelsel (centre of mass, subscript "cm") wordt gegeven door (zie [GRO88]):

$$\tan \theta_{lab} = \frac{\sin \theta_{cm}}{A^{-1} + \cos \theta_{cm}} \quad (2-4)$$

Voor de strooihoek in het massamiddelpuntstelsel kan men schrijven (zie [HEL86]):

$$\theta_{cm} = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \left[ 1 - \left[\frac{b}{r}\right]^2 - \frac{V(r)}{E_r} \right]^{1/2}} \quad (2-5)$$

met:

$$E_r = \frac{A}{1+A} E_0$$

In (2-5) is  $r_0$  is de afstand van dichtste nadering tussen ion en atoom. Deze moet aan de volgende vergelijking voldoen:

$$1 - \left[\frac{b}{r_0}\right]^2 - \frac{V(r_0)}{E_r} = 0 \quad (2-6)$$

Voor hoog energetische ionen (RBS of HEIS) is de interactie-potentiaal  $V(r)$  gelijk aan de Coulomb-potentiaal:

$$V_C(r) = \frac{Z_{ion} Z_{at} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-7)$$

met:

- $Z_{ion}$ : het atoomnummer van het ion
- $Z_{at}$ : het atoomnummer van het atoom
- $e$ : de eenheidslading
- $r$ : de afstand tussen het ion en het atoom

Voor relatief grote afstanden of voor botsingen met een grote botsingsparameter en/of kleine strooihoeken wordt vaak de Born-Mayer-potentiaal gebruikt:

$$V_{BM}(r) = A \exp\left[-\frac{r}{a}\right] \quad (2-8)$$

met:

- $A, a$ : konstanten

Echter, voor LEIS-experimenten blijkt een afgeschermd Coulomb-potentiaal, namelijk de Molière-potentiaal, het beste te voldoen:

$$V_M(r) = \frac{Z_{ion} Z_{at} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2-9)$$

Uit de Thomas-Fermi-benaderingen [HEL86] volgt voor de afscherm-lengte  $a$ :

$$a = 0.468 \cdot C \cdot \left[ Z_{ion}^{2/3} + Z_{at}^{2/3} \right]^{-1/2} \text{ \AA} \quad (2-10)$$

$$0.6 \leq C \leq 0.8$$

en de afschermfunctie  $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$ :

$$\phi\left(\frac{r}{a}\right) = \phi(x) = 0.1 \cdot e^{-6x} + 0.55 \cdot e^{-1.2x} + 0.35 \cdot e^{-0.3x} \quad (2-11)$$

In figuur 2.3 is de differentiële werkzame doorsnede voor  ${}^4\text{He}^+$ -ionen voor een aantal energieën weergegeven als functie van de massa van het oppervlakteatoom. Hierbij is uitgegaan van de Molièrepotentiala.

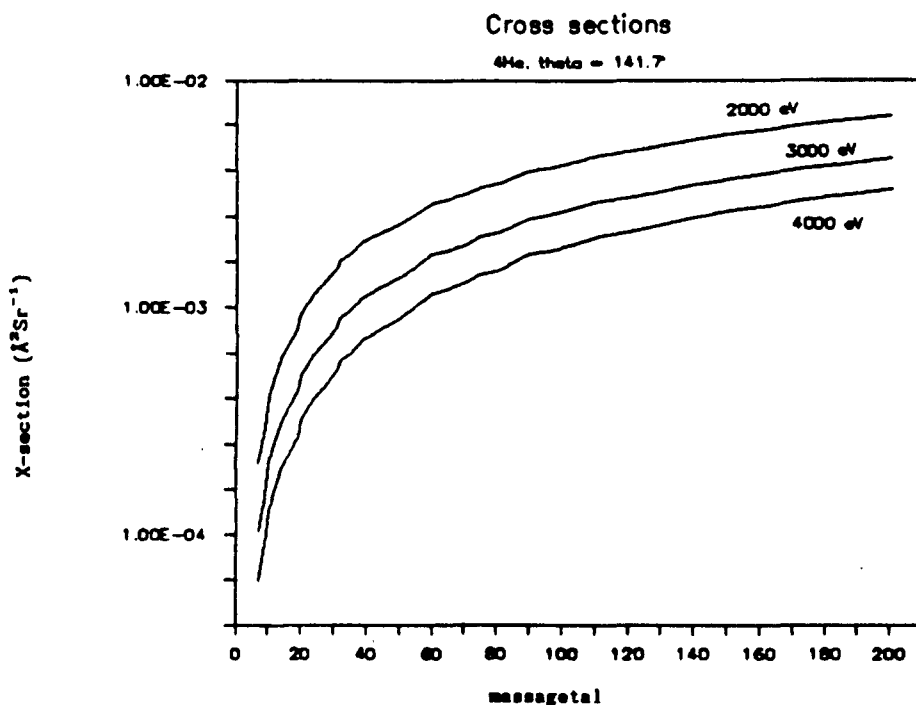


Fig. 2.3. Differentiële werkzame doorsnede voor de verstrooiing van  ${}^4\text{He}^+$ -ionen als functie van de massa van de oppervlakteatomen (uitgaande van de Molière-potentiaal) [GROSS].

### 2.3.2. Interpretatie van een LEIS-spektrum

De effecten die kunnen bijdragen tot de volledig vorm van een LEIS-spektrum zijn weergegeven in figuur 2.4. Voor de duidelijkheid wordt verondersteld dat er zich slechts één (willekeurig) element aan het oppervlak bevindt.

Voor de symmetrische piekverbreding van de terugstrooipiek (geval A in figuur 2.4) zijn een aantal oorzaken aan te geven. Allereerst is er een bijdrage aan de verbreding, die het gevolg is van het feit dat de oppervlakteatomen niet stilstaan, maar trillen om een even-



wichtsstand. Verder is er een bijdrage aan de piekverbreding, die afhangt van de eigenschappen van de opstelling. Hierbij moet men denken aan onder andere de spreiding in de energie van de primaire ionen en de spreiding in de invalshoek van de ionen. Omdat de openingshoek van de analysator niet oneindig klein is, zal de analysator een zekere spreiding in de strooihoek van de ionen toestaan. Een spreiding in de strooihoek geeft volgens de relatie (2-1) een spreiding in de energie. Daarnaast kunnen pieken van isotopen of van elementen met een klein massaverschil elkaar overlappen. De massaresolutie kan verbeterd worden door met een ander, zwaarder primair ion te schieten, mits dit ion lichter is dan het oppervlakteatoom (zie figuur 2.5).

Dubbele botsingen geven een schouder aan de hoge energiekant van een piek (geval B). Het energieverlies van een verstrooid ion neemt af als deze over een kleinere hoek verstrooid is. Als de som van de afzonderlijke strooihoeken bij een dubbele botsing gelijk is aan de strooihoek bij een enkelvoudige botsing, dan zal het energieverlies van het verstrooide ion in het eerste geval kleiner zijn.

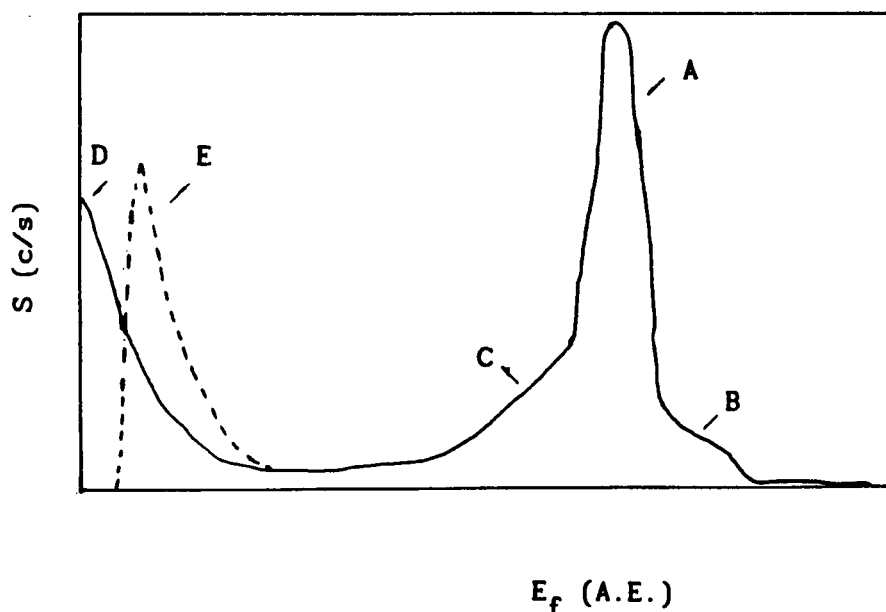


Fig. 2.4. Een kunstmatig LEIS-spectrum. (De effecten A t/m E worden in de tekst toegelicht.)

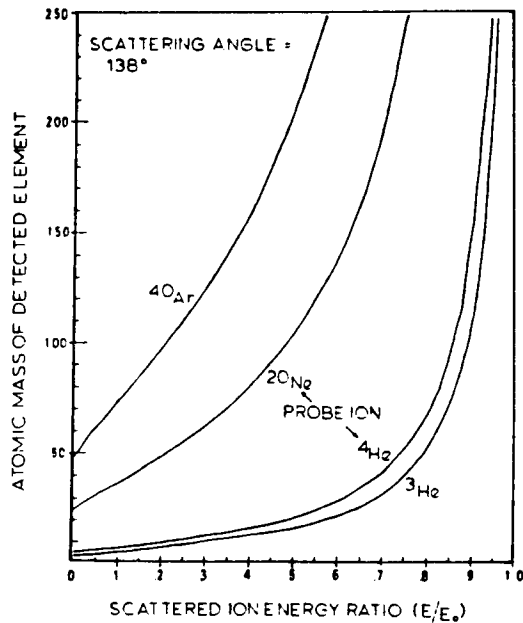


Fig. 2.5. De relatie tussen de energieverhouding  $E_f/E_0$  en de atoommassa voor vier verschillende edelgastonen [BAU77].

Aan de lage energiekant van een piek kan een zogenoemde staart (low-energy-tail) ontstaan als gevolg van inelastische effecten, zoals de excitatie van de oppervlakteatomen tijdens de botsing (geval C). Een andere belangrijke bijdrage tot de staart geven de ionen die verstrooid zijn aan diepere lagen. Dit laatste effect is met name van belang, indien men voor de scatter-yield het oppervlak onder een piek neemt in plaats van de piekhoogte. De asymmetrische verbreding aan de lage energiekant neemt toe met de primaire energie.

De piek bij lage energieën (geval D) wordt veroorzaakt door ionen, die van het oppervlak gesputterd zijn. De gesputterde deeltjes zijn vaak verontreinigingen, die aan het oppervlak geadsorbeerd waren. Bij een schoon oppervlak zal in dat geval de sputterpiek zo goed als verdwenen zijn. Bevat het preparaat echter atomen, die gemakkelijk geïoniseerd kunnen worden zoals bijv. natrium, dan zal ook bij een schoon oppervlak nog een grote sputterpiek aanwezig zijn.

Bij LEIS-experimenten zullen de meeste ionen die op het preparaat vallen geneutraliseerd worden. Ten gevolge van de ladingsoverdracht van het preparaat naar de ionen, zal een preparaat opgeladen worden (geval E). Een geleidend preparaat kan eenvoudig ontladen worden door het preparaat te aarden. Bij een isolerend preparaat kan deze methode niet gebruikt worden. Het opladingseffekt kan dan wel volledig te niet gedaan worden door het oppervlak met laag-energetische elektronen te besproeien [GRO88]. De oplading van een isolerend preparaat zorgt er voor, dat de verstrooide ionen en de gesputterde oppervlakteatomen een extra-energie krijgen. In het spektrum zal beneden een bepaalde energie geen enkel ion voorkomen, terwijl de pieken naar een iets hogere energie verschuiven.

### 3. Neutralisatie en ionenfractie

#### 3.1. Inleiding

Als een ion de vaste stof binnendringt dan bestaat er een kans dat dit ion geneutraliseerd wordt door de elektronen in de vaste stof. De neutralisatiekans hangt onder andere af van de energie (snelheid) van het ion. Een ion met een lage energie heeft een grotere kans geneutraliseerd te worden dan een ion met een hoge energie. De neutralisatiekans van edelgasionen is zo groot (> 95%), dat vrijwel alle ionen die aan diepere lagen verstrooid zijn, geneutraliseerd worden. Men kan daarom stellen dat, bij lage energieën (< 3 keV), vrijwel alleen edelgasionen, die aan de buitenste atoomlaag verstrooid zijn, een kans hebben om het oppervlak als ion te verlaten. Mede hieraan dankt LEIS zijn grote oppervlakgevoeligheid. Een nadeel is echter dat hierdoor slechts een fractie van het aantal ionen, dat op een preparaat valt, gedetekteerd wordt. De fysische processen waaraan neutralisatie kan worden toegeschreven, zullen in de volgende paragraaf behandeld worden.

#### 3.2. Theorie

De twee belangrijkste mechanismen voor de neutralisatie van ionen, namelijk resonantie- en Auger-neutralisatie, zijn in figuur 3.1 weergegeven. Bij resonante neutralisatie 'tunnelt' een elektron uit de geleidingsband van het metaal door de potentiaalberg naar een leeg energieniveau van het invallende ion. Het ion is nu een atoom in aangeslagen toestand geworden. Het elektron kan op soortgelijke wijze weer teruggaan naar een leeg niveau in de geleidingsband van het metaal (resonantie). Het aangeslagen atoom kan ook terugvallen naar de grondtoestand. Bij Auger-neutralisatie tunnelt het elektron rechtstreeks door de potentiaalberg, naar de grondtoestand van het ion/atoom, zonder de tussenstap van een aangeslagen niveau. De energie, die in beide gevallen vrijkomt, kan gebruikt worden om een ander elektron uit de geleidingsband van het metaal te verwijderen.

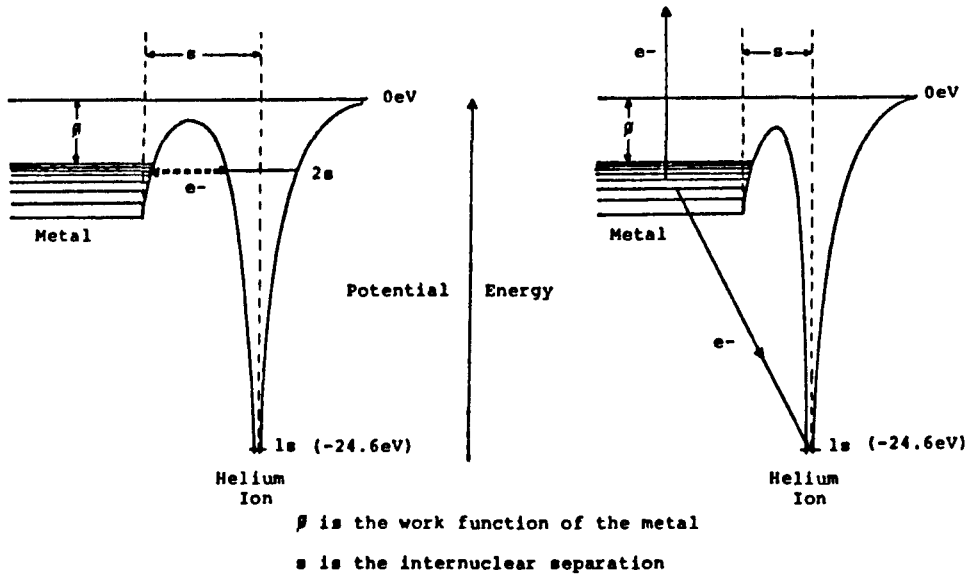


Fig. 3.1. Schematische weergave van de neutralisatie van een (helium-) ion aan een metaaloppervlak. Rechts in beide plaatjes zijn enkele energieniveaus van het ion weergegeven en links de geleidingsband van het metaal. (a: resonante neutralisatie, b: Auger neutralisatie.)

Hagstrum komt op basis van het model voor Auger-neutralisatie tot de volgende uitdrukking voor de kans op neutralisatie van een edelgas-ion aan een metaaloppervlak [HAG54]:

$$P_N \sim 1 - \exp(-a \cdot v_{\perp}^{-1}) \quad (3-1)$$

met:

- $P_N$ : de neutralisatiekans
- $a$ : de karakteristieke snelheid voor Auger-neutralisatie
- $v_{\perp}$ : de snelheidskomponent van het ion loodrecht op het oppervlak

De konstante  $a$  wordt ook wel neutralisatiekonstante genoemd en is voor iedere ion-atoom-kombinatie verschillend. In het model van Hagstrum is de vaste stof een metaal. De elektronen in een metaal zijn niet gelokaliseerd, waardoor er een "gladde" elektronenverdeling aan het oppervlak ontstaat, met een elektronendichtheid

die alleen afhangt van de loodrechte afstand tot het oppervlak. Uit [GOD81] volgt dat deze aanname bij een isolator niet meer geldig is, omdat de elektronen in dat geval wel gelokaliseerd zijn. Men moet in dat geval  $v_{\perp}$  vervangen door  $v$ , de momentane snelheid van het ion. In figuur 3.2 is schematisch het verschil tussen beide modellen aangegeven.

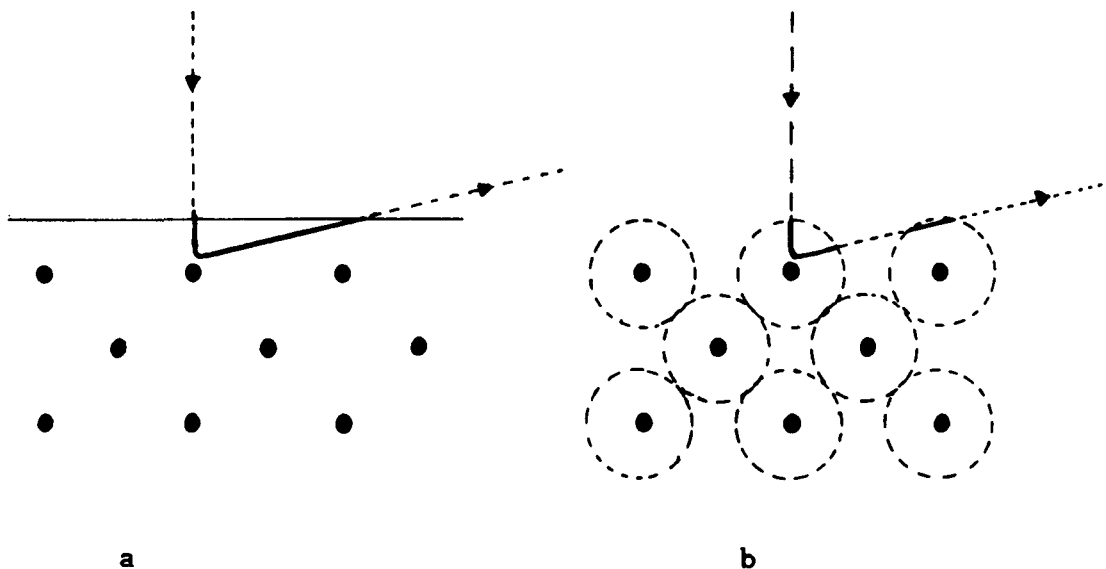


Fig. 3.2. Schematische weergave van de neutralisatiekans van een ion bij verstrooiing aan a: een metaaloppervlak en b: een isolator. De stippellijn geeft de baan van het ion weer en de doorgetrokken lijnstukken de delen van de baan waar het ion geneutraliseerd kan worden.

De baan van het ion wordt meestal in drie gebieden verdeeld, namelijk het inkomend traject, de harde botsing en het uitgaande traject. Verder wordt voor de beschrijving van het neutralisatieproces verondersteld dat tijdens het inkomende en uitgaande traject alleen neutralisatie plaats kan vinden, terwijl tijdens de harde botsing zowel neutralisatie als ionisatie kan optreden. Dan is eenvoudig in te zien, dat men voor de ionenfractie (zie paragraaf 2.3.1) kan schrijven:

$$P_i^+ \sim f_{in}(1-P_{neutr})f_{uit} + (1-f_{in})P_{ion}f_{uit} \quad (3-2)$$

met:

- $P_i^+$ : de ionenfraktie  
 $f_{in}, f_{uit}$ : de fraktie van de ionen die tijdens het inkomende  
 respektievelijk uitgaande traject een ion blijft  
 $P_{neutr}$ : de neutralisatiekans tijdens de harde botsing  
 $P_{ion}$ : de ionisatiekans tijdens de harde botsing

De relatie (3-2) wordt aanzienlijk vereenvoudigd, als men aanneemt dat zowel  $P_{neutr}$  als  $P_{ion}$  te verwaarlozen zijn. De ionenfraktie bij de verstrooiing aan een isolator, wordt dan (met  $f = 1 - P_N$ ) (zie relatie (3-1)):

$$P_i^+ \sim \exp(-a \cdot (v_0^{-1} + v_f^{-1})) \quad (3-3)$$

met:

- $v_0$ : de snelheid van het ion tijdens het inkomende traject  
 $v_f$ : de snelheid van het ion tijdens het uitgaande traject

Vaak wordt de neutralisatiekans op het inkomende traject verwaarloosd, vanwege de hoge snelheid van de ionen, ten opzichte van het uitgaande traject. Dit is echter niet altijd gerechtvaardigd. In de meeste gevallen is men echter alleen geïnteresseerd hoe de ionenfraktie van de snelheid afhangt en niet in de exakte, numerieke waarde van  $a$ . Tussen  $v_0$  en  $v_f$  bestaat een lineair verband. De verwaarlozing van  $v_0$  in relatie (3-3) heeft tot gevolg dat de numerieke waarde voor  $a$  niet meer korrekt is, maar, en dat is het belangrijkste, de snelheidsafhankelijkheid blijft hetzelfde. De ionenfraktie wordt dan:

$$P_i^+ \sim \exp(-a \cdot v_f^{-1}) \quad (3-4)$$

Voor de verstrooiing aan verschillende isotopen wordt verondersteld dat het neutralisatieproces identiek is. Het enige verschil is dat de snelheid van het ion na verstrooiing aan de isotopen verschillend is, en derhalve ook de ionenfraktie. Door nu de ionenfraktie als

funktie van de energie te meten kan de neutralisatiekonstante  $a$  bepaald worden. Deze methode kan zonder meer toegepast worden, indien het oppervlak uit slechts één isotoop of element bestaat. Bestaat daarentegen het oppervlak uit meer dan één isotoop of element, dan dient men rekening te houden met het feit dat de oppervlaktesamenstelling zal veranderen door preferentieel sputteren (zie hoofdstuk 4) en/of segregatie.



## 4. Preferentieel sputteren

### 4.1. Inleiding

Een groot aantal oppervlaktegevoelige analysetechnieken maakt gebruik van energetische deeltjes zoals atomen, ionen of elektronen. Door deze deeltjes op een preparaat te schieten kunnen atomen uit het oppervlak verwijderd worden. Dit verschijnsel wordt sputteren genoemd. Het gemiddelde aantal atomen dat per invallend ion uit het oppervlak verwijderd wordt de totale sputter-opbrengst  $Y$  genoemd. Bij de partiële sputter-opbrengst  $Y_i$ , worden alleen de gesputterde atomen van component  $i$  meegeteld. Uiteraard geldt dat  $Y = \sum_i Y_i$ . Hoewel de sputter-opbrengsten per ion-atoom-kombinatie sterk kunnen verschillen, kan men duidelijke tendensen aangeven. Een zwaarder ion zal in het algemeen harder sputteren dan een lichter ion. De sputter-opbrengst blijkt omgekeerd evenredig te zijn met de sublimatie-energie van de oppervlakteatomen [ZAL88]. De grootste waarden voor  $Y$  worden meestal gevonden bij een invalshoek van  $60^\circ$  tot  $70^\circ$  met de normaal op het oppervlak. Tenslotte, de sputter-opbrengst is sterk energieafhankelijk, zoals te zien is in figuur 4.1 voor helium-ionenbeschieting van boor.

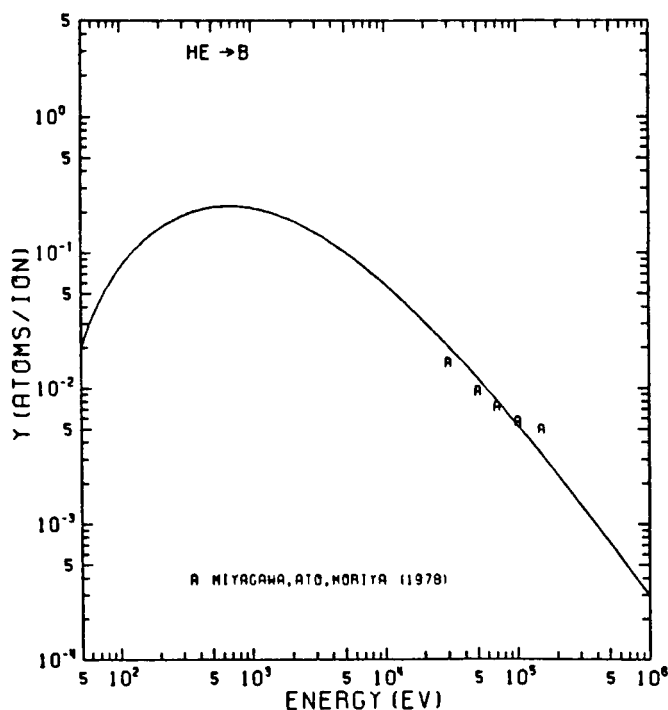


Fig. 4.1. De sputter-opbrengst van boor [MAT84].

Vaak wordt het sputter-proces in drie verschillende gebieden verdeeld (zie figuur 4.2):

- 1. The single knock-on regime (or few collision regime)
- 2. The linear cascade-regime
- 3. The spike regime

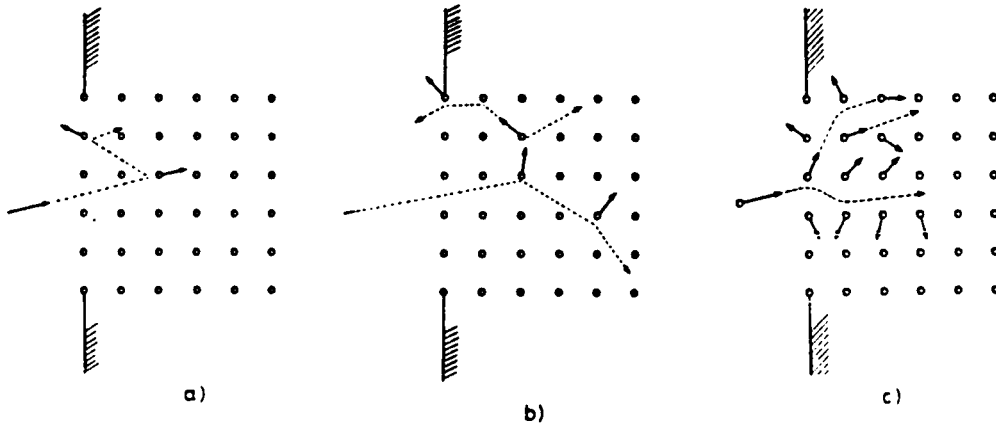


Fig. 4.2. Drie gebieden, waarin men de sputterverschijnselen kan verdelen. (a: the single knock-on regime, b: the linear cascade regime en c: the spike regime.)

De meeste sputter-experimenten vinden in het lineaire cascade gebied plaats. In dat geval botsen invallende ionen met de oppervlakte-atomen en dragen hierbij voldoende energie over, zodat deze atomen op hun beurt met andere, stilstaande atomen kunnen botsen. Het aantal in beweging gebrachte atomen is echter zo laag, dat de kans dat twee bewegende atomen met elkaar botsen te verwaarlozen is. Neemt de energie en/of massa van de ionen toe, dan zullen binnen een bepaald volume rond de ionenbundel, (vrijwel) alle atomen in beweging zijn gebracht door de talrijke botsingen (spike regime). De ionen in het single knock-on regime hebben daarentegen meestal een kleine massa en/of lage energie. De ionen hebben nog net voldoende energie om een atoom uit het oppervlak te sputteren, maar te weinig om een cascade op gang te brengen.

Een uitgebreid overzicht van de sputter-verschijnselen wordt gegeven in [ZAL88]. Meer kwantitatieve beschouwingen staan in [BEH81] en [BEH83] en voor het specifieke geval van het sputteren tijdens LEIS-experimenten wordt verwezen naar [GRO88] en [KRU88].

Als het preparaat uit verschillende elementen bestaat dan zal de samenstelling van de sputter-opbrengst vaak verschillen van die van de buitenste atoomlagen. In dat geval is er sprake van preferentieel sputteren. Bij dit effect spelen de verschillen in bindingsenergie en massa van de oppervlakteatomen een belangrijke rol. In het eerste geval zal het element met de laagste bindingsenergie bij voorkeur gesputterd worden. In het tweede geval zal het element met de kleinste massa preferentieel gesputterd worden. Na verloop van tijd zal er een evenwichtssituatie ontstaan, waarbij de samenstelling van de sputter-opbrengst korrespondeert met de bulksamenstelling.

#### 4.2. Preferentieel sputteren van isotopen

De afgelopen twintig jaar is er zowel theoretisch als experimenteel onderzoek gedaan naar het verschijnsel preferentieel sputteren. Met name P. Sigmund heeft geprobeerd een consistente theorie voor het preferentieel sputteren te ontwikkelen ([SIC69], [SIC87] en [SIC87a]). Het experimentele onderzoek aan oppervlakken, die uit meer dan één element bestaan, wordt bemoeilijkt door bijvoorbeeld diffusie- en segregatie-verschijnselen [KRU88]. Deze storende effecten, die het gevolg zijn van verschillen in de chemische eigenschappen, zoals de interatomaire potentialen en de bindingsenergieën, van de elementen, treden niet op, indien het oppervlak uitsluitend uit isotopen van één enkel element bestaat. Uit de theorie van Sigmund [SIC87] volgt dat het preferentieel sputteren van isotopen voornamelijk afhangt van het massaverschil tussen de isotopen. Secundaire effecten, die het gevolg zijn van (langdurige) ionenbeschietingen, zoals diffusie, segregatie en ionen-implantatie worden, in eerste instantie, buiten beschouwing gelaten. De theorie is gebaseerd op verschillen in de werkzame doorsnede voor binaire, elastische botsingen tussen de isotopen.

De werkzame doorsnede voor een botsing tussen een bewegend atoom  $i$  en een stilstaand atoom  $j$  kan als volgt geschreven worden [SIC87]:

$$d\sigma(E,T) = \begin{cases} C_{ij} E^{-m} T^{-1-m} & , 0 \leq T \leq \gamma_{ij}E \\ 0 & , T \geq \gamma_{ij}E \end{cases} \quad (4-1)$$

met:

E: de kinetische energie van atoom i voor de botsing

T: de kinetische energie van atoom j na de botsing

m: een konstante, die afhangt van de interactiepotentiaal  
( $0 \leq m \leq 1$ )

$\gamma_{ij}$ : de maximale energieoverdrachts-faktor

en

$$C_{ij} = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \lambda_m a_{ij}^2 \left[ \frac{M_i}{M_j} \right]^m \left[ \frac{2Z_i Z_j e^2}{a_{ij}} \right]^{2m} & , m \geq \frac{1}{2} \\ \frac{\pi}{2} \lambda_m a'_{ij} \left[ \frac{M_i}{M_j} \right]^m \left[ 2A'_{ij} \right]^{2m} & , m \leq \frac{1}{2} \end{cases} \quad (4-2a)$$

$$(4-2b)$$

met:

$$a_{ij} = 0.468 \cdot [Z_i^{2/3} + Z_j^{2/3}]^{-1/2} \text{ \AA} \quad (Z: \text{ het atoomnummer})$$

$$a'_{ij} = 0.219 \text{ \AA}$$

$$A'_{ij} = 52 \cdot (Z_i \cdot Z_j)^{3/4} \text{ eV}$$

$\lambda_m$  is een parameter die alleen van m afhangt.

In relatie (4-1) is  $\gamma_{ij}E$  gelijk aan de maximale energie, die een atoom i, tijdens een botsing aan atoom j kan overdragen. De konstante m volgt uit de gekozen interactiepotentiaal, die benaderd kan worden door  $V(r) \sim r^{-1/m}$  (r is de afstand tussen de twee atoomkernen). De meest geschikte benadering verschilt per ion-atoomkombinatie (zie [WIN74]). Enkele typische waarden voor m zijn:

Rutherford-verstrooiing:  $m = 1$

Thomas-Fermi-interactie:  $m = 0.5$  of  $0.333$

Born-Mayer-interactie:  $m = 0.055$  of  $0$

Omdat  $C_{ij}$  van  $m$  afhangt en daardoor ook van de gekozen interactie-potentiaal, is relatie (4-2) opgesplitst in twee gebieden; voor (4-2a) zijn de waarden aangepast aan een Thomas-Fermi-benadering, terwijl voor (4-2b) een Born-Mayer-benadering geldt (zie paragraaf 2.3.1).

De uiteindelijke uitdrukking voor de werkzame doorsnede wordt aanzienlijk vereenvoudigd, indien het massaverschil tussen de isotopen relatief klein is. Stel  $M$  is de gemiddelde massa van de isotopen:

$$M = \sum_x N_x M_x \quad (4-3)$$

met:

- $N_x$ : de concentratie van isotoop  $x$
- $M_x$ : de massa van isotoop  $x$

dan kan de massa van een willekeurig isotoop geschreven worden als een kleine afwijking van de gemiddelde massa:

$$M_x = M + \Delta M_x, \quad (\Delta M_x \ll M) \quad (4-4)$$

Hieruit volgt voor  $\gamma_{ij}$  (zie (4-1)):

$$\gamma_{ij} = \frac{4M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \approx 1 - \left[ \frac{\Delta M_i - \Delta M_j}{2M} \right] \approx 1 \quad (4-5)$$

Met andere woorden, de maximale energie-overdracht tijdens de botsing hangt niet van de massa van de isotopen af (in een eerste orde benadering). Het oppervlak gedraagt zich in dit geval als een oppervlak dat uit slechts één isotoop met massa  $M$  bestaat.

De massa-afhankelijkheid van de werkzame doorsnede voor de botsing tussen twee isotopen  $i$  en  $j$ , kan nu met behulp van de relaties (4-1) en (4-2) geschreven worden als:

$$d\sigma_{ij} \sim \left[ \frac{M_i}{M_j} \right]^m \quad (4-6)$$

Uit de bovenstaande relatie volgen nu twee belangrijke resultaten (isotoop i is het bewegende isotoop en isotoop j staat stil):

1. Als isotoop j een licht isotoop is, dan heeft deze een grotere kans om geraakt te worden door een willekeurig isotoop, dan wanneer isotoop j een zwaar isotoop is.
2. Als isotoop i een licht isotoop is, dan heeft deze een kleinere kans om met een willekeurig isotoop te botsen, dan wanneer isotoop i een zwaar isotoop is.

Dus het aantal lichte isotopen dat in beweging is gezet, is groter dan het aantal zware isotopen. Bovendien zullen lichte isotopen een grotere afstand afleggen dan zware isotopen. Hieruit volgt dat het lichtste isotoop bij voorkeur gesputterd worden.

In [SIG87] wordt afgeleid welke gevolgen het preferentieel sputteren van de isotopen A en B heeft voor de verhouding van de sputter-opbrengsten. Voor het model, waarbij de gesputterde atomen uit zowel de buitenste atoomlaag als uit diepere lagen afkomstig zijn (het zogenaamde "Random Medium"-model), wordt de verhouding sputter-opbrengsten:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{N_A}{N_B} \left[ \frac{M_B}{M_A} \right]^{2m} \quad (4-7)$$

Hetzelfde resultaat wordt gevonden indien men de lineaire Boltzmann-transportvergelijken oplost voor het lineaire cascade gebied [AND74].

Als gevolg van het preferentieel sputteren zal de samenstelling van de sputter-opbrengst verschillen van de bulksamenstelling. Bij een sputter-experiment verandert de samenstelling van de sputter-opbrengst als functie van het aantal ionen, dat op het preparaat valt. Nadat een groot aantal (typisch een paar honderd, dit is

afhankelijk van onder andere het ionsoort en de primaire energie van de ionen) atoomlagen weggesputterd zijn, zal er een evenwichts-situatie ontstaan, die de bulksamenstelling weergeeft. De relatieve verandering van de samenstelling van de sputter-opbrengst wordt in het engels fractionation  $\delta$ , genoemd en is gelijk aan:

$$\delta = \frac{Y(^{10}\text{B}^+)/Y(^{11}\text{B}^+)_i}{Y(^{10}\text{B}^+)/Y(^{11}\text{B}^+)_f} - 1 \quad (4-8)$$

met:

$Y(^{10}\text{B}^+)$ : de sputter-opbrengst van  $^{10}\text{B}$

$Y(^{11}\text{B}^+)$ : de sputter-opbrengst van  $^{11}\text{B}$

$i$ : de verhouding op  $t = 0$  s

$f$ : de verhouding op  $t = \infty$  s

Uit de bovenstaande theorie volgt dat men voor de fractionation kan schrijven:

$$\delta = \left( \frac{M_H}{M_L} \right)^{2m} - 1 \quad (4-9)$$

met:

$M_H$ : de massa van het zwaarste isotoop

$M_L$ : de massa van het lichtste isotoop

Uit relatie (4-9) volgt dat de fractionation alleen afhangt van de massa's van de isotopen en de interactiepotentiaal. Volgens Sigmund hangt de fractionation voor isotopen dus niet af van de invalshoek van de ionen, de primaire energie van de ionen en de massa van de ionen. De theorie is in principe alleen geldig voor het lineaire cascade gebied (zie paragraaf 4.1).

Om de LEIS-experimenten, die tijdens dit afstudeeronderzoek zijn uitgevoerd, te kunnen vergelijken met de SIMS-experimenten en de theorie, is het noodzakelijk om de fractionation anders te definiëren. De nieuwe definitie gaat uit van de relatieve sputter- of (scatter-) yields in plaats van de partiële sputter-yields. Nu is

eenvoudig in te zien dat met de nieuwe definitie de fractionation voor de SIMS- en LEIS-experimenten even groot moeten, zij het met een ander teken. Hierbij wordt er van uit gegaan dat met SIMS gekeken wordt naar wat van het oppervlak gesputterd wordt, terwijl met LEIS onderzocht wordt wat aan het oppervlak overblijft (zie ook hoofdstuk 7). De nieuwe definitie wordt:

$$\delta' = \frac{\left[ \frac{I_{10}}{I_{10} + I_{11}} \right]_p}{\left[ \frac{I_{10}}{I_{10} + I_{11}} \right]_b} - 1 \quad (4-10)$$

met:

I : de sputter- (of scatter-) yield

Met index "b" in de bovenstaande relatie wordt de bulksamenstelling bedoeld, terwijl met index "p" de situatie wordt bedoeld, waarbij de oppervlaktesamenstelling is veranderd als gevolg van preferentieel sputteren.

#### 4.3. Recoil implantatie

Het is duidelijk dat het ionenbombardement, dat aanleiding geeft tot het sputteren van atomen, ook ervoor kan zorgen dat de oppervlakte-atomen in het preparaat geïmplantieerd worden. Dit effect wordt recoil implantatie genoemd. Als de samenstelling van het oppervlak hierdoor verandert, dan is er sprake van preferentiële recoil implantatie.

De theorie voor recoil implantatie is nog niet zover ontwikkeld, als die voor het sputteren. Onlangs heeft Sigmund [SIG88] hiertoe een nieuwe aanzet gegeven. Het uitgangspunt is gelijk aan dat voor het preferentieel sputteren (zie paragraaf 4.2), namelijk het verschil in de werkzame doorsnede voor een elastische botsing tussen twee isotopen. Het gevolg van preferentiële recoil implantatie voor een preparaat dat uit twee isotopen bestaat is, dat in de buitenste atoomlagen een verrijking van het ene isotoop heerst, terwijl in diepere lagen een verrijking van het andere isotoop heerst. In nog diepere lagen zal uiteraard weer de bulksamenstelling gevonden



worden. De verwachting is dat het lichtste isotoop het diepst in het preparaat geïmplantéerd wordt. Uit [SIC88] blijkt echter, wanneer men ook rekening houdt met de verstrooiing van de recoil atomen aan diepere lagen, dat dan niet in alle gevallen (bijvoorbeeld bij lage energieën) de lichtste atomen bij voorkeur geïmplantéerd wordt. De verrijking (of verarming) van het lichtste isotoop aan het oppervlak als gevolg van preferentiële recoil implantatie, hangt onder andere af van:

- de energie van het invallende ion
- de interactiepoténciaal tussen het atoom en het ion en tussen de atomen onderling
- de verhouding van de massa's van het ion en het atoom.

## 5. Experimentele opzet

### 5.1. Inleiding

Alle LEIS-metingen, die gedurende dit afstudeeronderzoek zijn verricht, zijn met behulp van het ionenverstrooiingsapparaat "NODUS" uitgevoerd. De energiespektra zijn gemeten met een M68000-komputer, die via een Eurobussysteem aan de NODUS gekoppeld is. De spektra zijn vervolgens met een dataverwerkingsprogramma, dat voor een ATARI 1040ST-komputer is geschreven, uitgewerkt. In dit hoofdstuk komen zowel de opstelling, als het meten en uitwerken van de spektra aan bod.

### 5.2. De NODUS

In de groep FOC staan enkele (lage energie) ionenverstrooiingsapparaten opgesteld, waarvan de "NODUS" [BR078] er één is. De naam NODUS staat voor Non Destructive Ultra Sensitive Single Atomic Layer Spectrometer. De NODUS is in figuur 5.1 schematisch weergegeven. Het apparaat kan in drie delen opgesplitst worden, namelijk de ionenbron, het massafilter en de analysator.

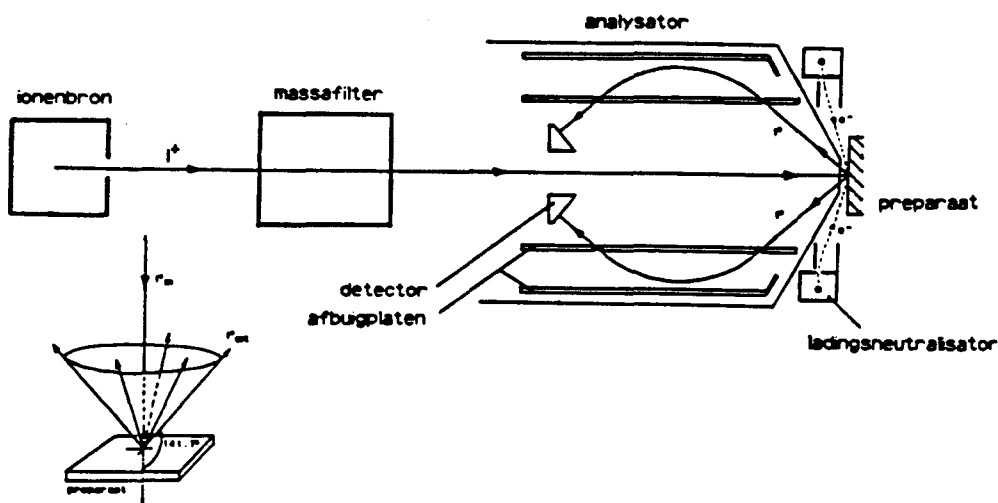


Fig. 5.1. Een schematische weergave van het NODUS-apparaat.

Via een gasinlaatsysteem heeft men de beschikking over de edelgassen helium-3, helium-4, neon en argon. Men kan snel van het ene op het andere gas overschakelen. Via een reduceerventiel komt het edelgas in de ionenbron. Deze bron levert een stabiele ionenbundel bij een werkdruk van maximaal  $1.2 \cdot 10^{-4}$  mbar. De primaire energie kan tussen 500 en 5000 eV gevarieerd worden. De bundelstroom op het preparaat kan gevarieerd worden tussen 0 en circa 300 nA.

De ionen worden vervolgens op hun massa geselecteerd in het massa-filter. Hierdoor heeft men de beschikking over een hele zuivere ionenbundel. Tijdens de tweede helft van het onderzoek is het massa-filter verwijderd. Door het weghalen van het filter en doordat de afstand tussen de ionenbron en het preparaat kleiner is geworden, nam de bundelstroom met een faktor drie toe. Helaas namen hierdoor de onzuiverheden in de ionenbundel ook toe.

Via een focusseerlens, waarmee de bundeldiameter tussen 0.4 en 5 mm geregeld kan worden [GROSS], vallen de ionen loodrecht op het preparaat, dat zich in de analysekamer bevindt. De ionen, die over  $141.7^\circ$  verstrooid worden, komen vervolgens in een soort Cylindrical Mirror Analyser (CMA). De analysator laat, afhankelijk van de spanningen op de afbuigplaten, uitsluitend ionen met een bepaalde energie door, die vervolgens op een detector vallen (zie figuur 5.1). De detector bestaat uit acht channeltrons, die cilindrisch achter de CMA zijn geplaatst. Als een ion een channeltron treft dan maakt dit ion, via een cascadeproces, een groot aantal elektronen vrij. De elektronen zorgen na versterking voor een puls, die door de komputer verwerkt kan worden. Door de cilindrische symmetrie van de analysator en de detector worden de verstrooide ionen tegelijkertijd over alle azimut-hoeken gemeten. Het nadeel is dat men met deze configuratie geen metingen aan de oppervlaktestructuur van een preparaat kan verrichten. Hier staat tegenover dat de signaal-opbrengst groter is. Het grote voordeel hiervan is dat men de sputter-schade aan het oppervlak kan beperken door een veel kortere meettijd.

In de analysekamer bevindt zich een carrousel, waarin maximaal twaalf preparaten geplaatst kunnen worden. Hierdoor kan men met dezelfde bundel op verschillende preparaten meten zonder het Ultra

Hoog Vakuum (UHV) te verbreken. Via een sluisstelsel kan men de preparaten van buiten de NODUS in de carousel zetten zonder dat het UHV in de analysekamer ernstig verstoord wordt.

Door de plaatsing van de ionenbron buiten de analysekamer is het mogelijk om in de analysekamer de UHV-kondities te handhaven, terwijl de ionenbron bij een veel hogere druk werkt. Dit grote drukverschil wordt gehandhaafd door tussen de ionenbron en de analysekamer enkele diafragma's te plaatsen. Aanvankelijk was bij het oude massafilter een oliediffusiepomp geplaatst. Deze pomp is samen met het massafilter verwijderd. Hierdoor neemt nu de werkdruk in de analysekamer toe van circa  $5 \cdot 10^{-10}$  tot  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Achter het massafilter bevindt zich een turbopomp en aan de analysekamer wordt door een ionengetterpomp gepompt. Bovendien bevindt zich onderin de analysekamer ook nog een kryoscherm en een titaansublimatiepomp om met name het water en waterstof te verwijderen.

### 5.3. Dataverwerking

De software voor zowel het meetprogramma als voor het verwerkingsprogramma is binnen de groep FOG zelf ontwikkeld. De energiespectra van de verstrooide ionen worden met behulp van een M68000-komputer opgenomen. Deze komputer is, door middel van een Eurobussysteem aan de opstelling gekoppeld.

De begin- en eindenergie van het spektrum zijn vrij te kiezen. Het spektrum wordt in 512 kanalen verdeeld. Het is mogelijk om het spektrum in een aantal intervallen te verdelen, die elk een verschillende meettijd hebben. Hierdoor kan men voor bepaalde delen van het spektrum de signaal/ruis-verhouding verbeteren door tijdens deze intervallen langer te meten. Desgewenst kunnen bepaalde gedeelten ook overgeslagen worden. Na een meting wordt het spektrum via een lokaal netwerk in een achtergrondgeheugen opgeslagen.

Een gemeten spektrum kan vervolgens met behulp van een gewijzigde versie van het programma NODUPLOT [GEU88] verwerkt worden. De wijzigingen betreffen onder andere een correctie in de bepaling van het oppervlak onder een piek. De optie "printen spektrum" is

vervangen door de optie "curve-fitting". Het maken van een afdruk van een spektrum is in deze versie nog steeds mogelijk, namelijk door het maken van een screen-dump met behulp van het commando [ALTERNATE][HELP]. De optie "curve-fitting" maakt gebruik van het programma pakket "Least Squares", dat ontwikkeld is door Verster [VER87]. Deze optie is toegevoegd om in het geval dat twee pieken elkaar overlappen, de oppervlakken van de afzonderlijke pieken te kunnen bepalen. Het model voor de curve-fitting bestaat uit twee onafhankelijke Gauss-krommen, voor elke piek één. Een Gauss-kromme hangt af van drie parameters, te weten: de hoogte, de positie en de breedte. Het is mogelijk een of meer parameters vast te zetten op de gegeven beginwaarden (fix-waarde = 1 betekent dat de parameter wordt vastgezet en fix-waarde = 0 betekent dat de parameter niet vastgezet wordt). Bij de Gauss-krommen kan eventueel ook een achtergrond worden opgeteld. De achtergrond wordt benaderd door een rechte lijn. Verder is nu mogelijk om rechtstreeks vanaf het achtergrondgeheugen een spektrum op te halen.

Het programma is geschreven voor een ATARI 1040ST-komputer en bevat onder andere de volgende mogelijkheden:

- het tekenen van een of twee spektra
- het weergeven van de energie en de massa behorende bij een punt dat is aangeklikt met behulp van een muis
- het bepalen van de hoogte van een piek
- het bepalen van het oppervlak (met of zonder achtergrond) onder een piek
- het gladstrijken van het spektrum
- het uitvergroten van een deel van het spektrum
- het afdrukken van het spektrum op een printer (screen-dump)
- het korrigeren voor opladingsverschijnselen
- een mogelijkheid tot curve-fitting met behulp van de kleinste kwadraten methode.

## 6. LEIS-experimenten aan boor

### 6.1. Inleiding

Tijdens het afstudeeronderzoek is met LEIS nagegaan hoe de oppervlaktesamenstelling van een natuurlijk boor-preparaat verandert als gevolg van een ionenbeschieting. In dit hoofdstuk komen eerst de meetmethode (paragraaf 6.2) en de meetkondities (paragraaf 6.3) aan bod. Het was aanvankelijk de bedoeling om met een gemengde ionenbundel, bestaande uit  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen, op een  $^{10}\text{B}$ -preparaat te schieten, om de ionenfrakties van de helium-ionen te bepalen. Zoals uit paragraaf 6.3 zal blijken, konden deze metingen, als gevolg van een stikstofverontreiniging, niet gebruikt worden om de ionenfrakties te bepalen. Door afwisselend met zuiver  $^3\text{He}^+$ - en zuiver  $^4\text{He}^+$ -ionen op het  $^{10}\text{B}$ -preparaat te schieten zijn uiteindelijk de ionenfrakties bepaald (paragraaf 6.4). Vervolgens is onderzocht hoe het preferentieel sputteren van boor-isotopen afhangt van de ionenmassa en/of de primaire energie van de ionen (paragraaf 6.5). Tenslotte is de verhouding van  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel bepaald (paragraaf 6.6).

### 6.2. Meetmethode

Zoals uit paragraaf 2.3 blijkt is het mogelijk om met LEIS-metingen kwantitatieve uitspraken te doen over de oppervlaktesamenstelling van een preparaat. Hiertoe moet onder andere (zie relatie (2-2)) de ionenfractie bekend zijn. De ionenfractie is bepaald door met  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen op een verrijkt boor-preparaat, dat voor 93% uit  $^{10}\text{B}$  bestaat, te schieten. Deze metingen zijn bij verschillende primaire energieën uitgevoerd. Het voordeel van het gebruik van de edelgas-isotopen is dat, wanneer de scatter-yields van de  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen op elkaar gedeeld worden, een aantal moeilijk af te schatten parameters zoals bijvoorbeeld de apparaat- en analysatorconstante, tegen elkaar wegvallen. Dit mag alleen indien de metingen met de verschillende helium-isotopen direkt na elkaar zijn uitgevoerd, waarbij de instellingen van de NODUS niet worden veranderd. Voor het

$^{10}\text{B}$ -preparaat is gekozen, omdat dan de piek van  $^{10}\text{B}$  niet overlapt wordt door de piek van  $^{11}\text{B}$ , zoals dat het geval is bij een natuurlijk boor-preparaat (zie figuur 6.8). Hierdoor kan het oppervlak van de piek nauwkeuriger bepaald worden. Bovendien kunnen de metingen aan een preparaat, dat uit slechts één element bestaat, niet beïnvloed worden door verschijnselen zoals het preferentieel sputteren en segregatie. Voor de verhouding van de ionenfrakties van  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen kan geschreven worden (zie relatie (2-2)):

$$\frac{P_3^+}{P_4^+} = \frac{S_3}{S_4} \frac{I_4}{I_3} \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_4}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_3} \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (6-1)$$

In paragraaf 3.2 is uitgelegd hoe de ionenfractie van de snelheid van de ionen afhangt. Door de snelheid uit te drukken in de primaire energie kunnen de metingen met  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen met elkaar vergeleken worden. Voor de verhouding van de ionenfrakties van  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen kan men ook schrijven (zie relatie (3-4)):

$$\begin{aligned} \frac{P_3^+}{P_4^+} &= \exp \left[ -a \cdot \left( \left( \frac{m_3}{2\alpha_3} \right)^{1/2} - \left( \frac{m_4}{2\alpha_4} \right)^{1/2} \right) \cdot E_0^{-1/2} \right] \\ &= \exp(-a \cdot E_0^{-1/2} \cdot 8.9687 \cdot 10^{-6}) \quad (E_0 \text{ in eV}) \end{aligned} \quad (6-2)$$

met:

$m_3, m_4$ : de massa van een  $^3\text{He}^+$ -ion respektievelijk  $^4\text{He}^+$ -ion  
 $\alpha_3, \alpha_4$ : de kinematische faktor voor de verstrooiing van  $^3\text{He}^+$ - respektievelijk  $^4\text{He}^+$ -ionen aan  $^{10}\text{B}$

Hierbij is gebruik gemaakt van de volgende relatie:

$$\frac{1}{2}mv_f^2 = E_f = \alpha E_0$$

Zet men de verhouding van de ionenfrakties logaritmisch uit tegen de omgekeerde wortel uit de primaire energie, dan volgt uit de helling van deze lijn de neutralisatiekonstante  $a$ . Met behulp van relatie (3-4) kunnen nu direkt de ionenfrakties van  $^3\text{He}^+$ - respektievelijk  $^4\text{He}^+$ -ionen bepaald worden.

Met de zojuist bepaalde ionenfractie kan het preferentieel sputteren van natuurlijk boor ten gevolge van ionenbeschieting onderzocht worden. Hiertoe worden  ${}^4\text{He}^+$ -ionen op het preparaat geschoten. Door de piek-oppervlakken van beide boor-isotopen op elkaar te delen, vallen wederom enkele moeilijk af te schatten parameters tegen elkaar weg. Uitgaande van relatie (2-2) kan men voor de verhoudingen van de oppervlakteconcentraties van de boor-isotopen schrijven:

$$\frac{N_{10}}{N_{11}} = \frac{S_{10}}{S_{11}} \frac{\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{11}}{\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{10}} \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{10}} \frac{P_{11}^+}{P_{10}^+} \quad (6-3)$$

Om een eventuele energie-afhankelijkheid van het preferentieel sputteren te kunnen onderzoeken zijn de experimenten voor een aantal verschillende primaire energieën van de helium-ionen uitgevoerd. Ook is onderzocht of het preferentieel sputteren afhangt van de ionmassa door de experimenten opnieuw uit te voeren, maar nu met  ${}^3\text{He}^+$ -ionen in plaats van  ${}^4\text{He}^+$ -ionen.

In alle metingen met een gemengde ionenbundel, bestaande uit  ${}^3\text{He}^+$ - en  ${}^4\text{He}^+$ -ionen, aan het  ${}^{10}\text{B}$ -preparaat zijn ook de oppervlakken van de zuurstofpieken bepaald. Op dezelfde wijze, waarop de ionenfrakties van helium-ionen verstrooid aan boor zijn afgeleid, kunnen ook de ionenfrakties van helium-ionen verstrooid aan zuurstof bepaald worden. Uit relatie (6-3) volgt direkt de verhouding voor het aantal  ${}^3\text{He}^+$ - en  ${}^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel:

$$\frac{I_3}{I_4} = \frac{S_3}{S_4} \frac{P_4^+}{P_3^+} \frac{\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_4}{\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_3} \frac{\alpha_4}{\alpha_3} \quad (6-4)$$

### 6.3. Meetkondities

De preparaten waren ernstig verontreinigd op het moment dat zij in de analysekamer werden gebracht. Boor oxideert zeer snel en de preparaten waren daarvoor een lange tijd aan de lucht blootgesteld



geweest. Een druk van circa  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar is voor de meeste gassen bij kamertemperatuur reeds voldoende om binnen 1 seconde een monolaag op een preparaat te vormen. Figuur 6.1.a is een spektrum van een erg vervuild natuurlijk boor-preparaat. Hierin zijn een forse sputterpiek en een zuurstofpiek te zien, terwijl de boorpieken te verwaarlozen zijn. Figuur 6.1.b is een spektrum van een relatief schoon oppervlak met duidelijk zichtbare boor-pieken. (N.B. De bundelstroom is in figuur 6.1.b. circa  $1^{3/4}$  maal zo groot als in figuur 6.1.a.)

Een  ${}^4\text{He}^+$ -ionenbundel was in de meeste gevallen niet geschikt om het vuile preparaat snel schoon te sputteren, ook niet als deze bundel sterk gefocuseerd was en/of de ionen een hoge primaire energie (4-5 keV) hadden. Omdat een zwaarder ion beter zal sputteren is een  $\text{Ne}^+$ -ionenbundel (van 3 keV) gebruikt om de preparaten schoon te sputteren. Door met een gedefocuseerde  $\text{Ne}^+$ -ionenbundel te sputteren kan, in één keer, een relatief groot preparaatoppervlak schoongesputterd worden. Een nadeel is echter, dat  $\text{Ne}^+$ -ionen te zwaar zijn om (door terugstrooiing) boor aan te kunnen tonen. Er moest telkens van gas gewisseld worden om na te kunnen gaan of de boorpieken inmiddels duidelijk zichtbaar waren. Het sputteren met  $\text{Ne}^+$ -ionen werd gestopt op het moment, dat de boorpieken niet meer groter werden. Ook na langdurig sputteren met 3 keV  $\text{Ne}^+$ -ionen werd er nog zuurstof aan het boor-oppervlak gemeten. Aangenomen wordt dat deze verontreiniging bij LEIS-experimenten geen invloed heeft op de uiteindelijke resultaten.

Voor een LEIS-experiment geldt, dat de scatter-yield onder andere evenredig is met de differentiële werkzame doorsnede (zie paragraaf 2.3.1). Zoals uit figuur 2.3 blijkt neemt de differentiële werkzame doorsnede af als de atoommassa kleiner wordt. Kwantitatieve metingen aan een boor-preparaat worden dus danig bemoeilijkt door de kleine pieken van boor. Vanwege de slechte signaal/ruis-verhouding zijn relatief lange meettijden noodzakelijk.

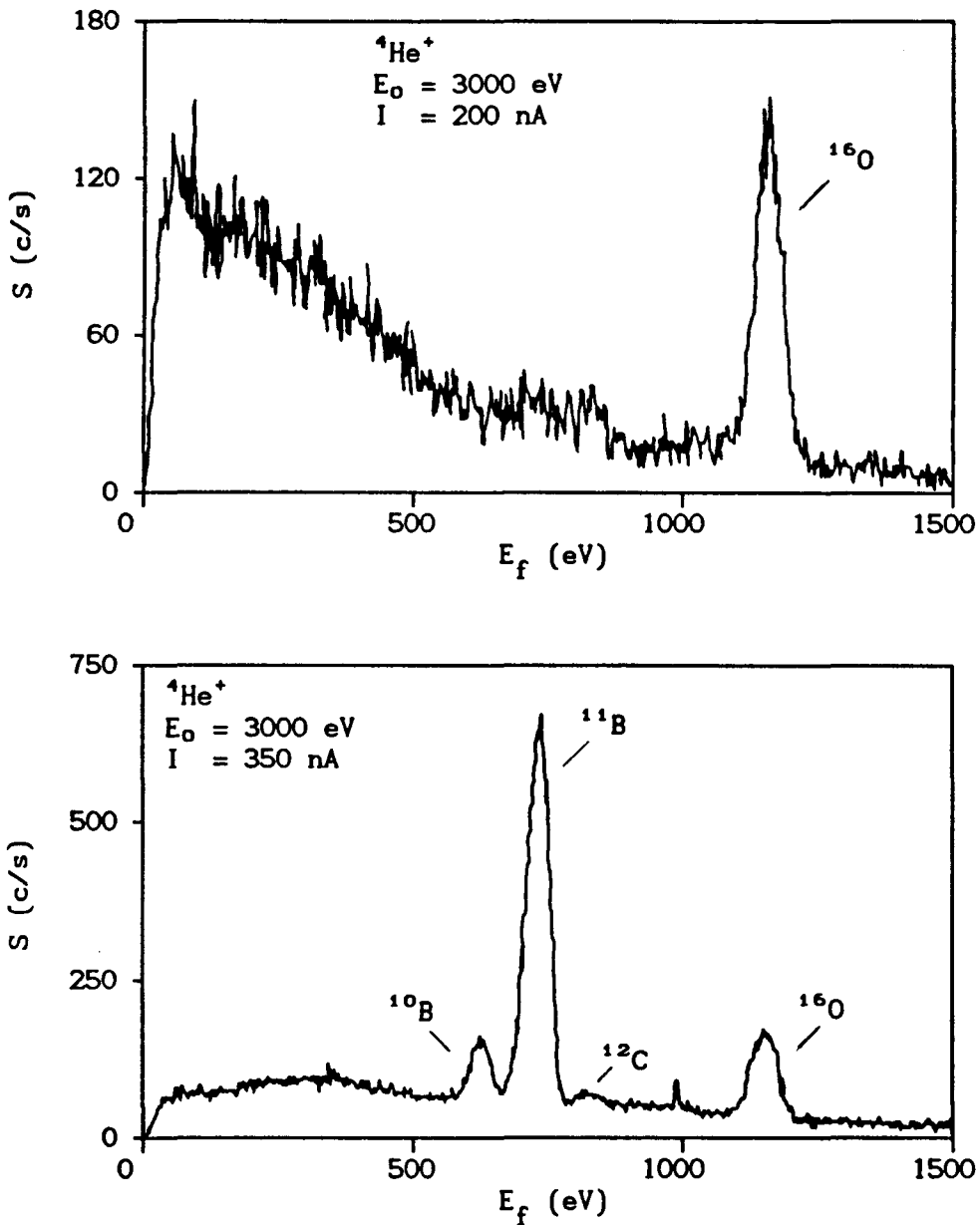


Fig. 6.1. LEIS-spektra van een a: vervuild en b: schoon oppervlak van een natuurlijk boor-preparaat.

Alle experimenten zijn bij kamertemperatuur uitgevoerd. Tijdens de metingen aan het begin van het afstudeeronderzoek liep de druk in de analysekamer tijdens een meting op tot circa  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar. Nadat het massafilter en de oliediffusiepomp verwijderd waren, liep de druk op tot circa  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar, afhankelijk van het edelgas, dat werd gebruikt. Nadat het massafilter was verwijderd nam de achtergrond in

de LEIS-spektra toe. Bovendien nam tijdens een meting de stikstofverontreiniging toe (zie figuur 6.2). Dit wijst er op, dat er mogelijk een lek zat in het gasleidingsysteem en/of dat er lucht in het gasleidingsysteem was gekomen tijdens het verwisselen van een gascilinder. De resultaten, die volgen uit de experimenten voor en nadat het massafilter was verwijderd, blijken niet significant van elkaar te verschillen.

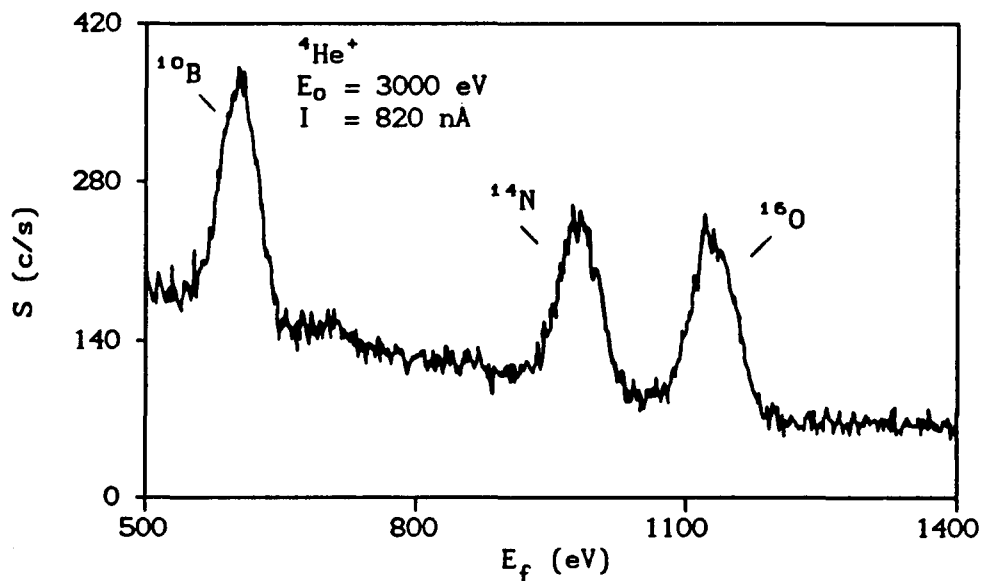


Fig. 6.2. Een LEIS-spektrum van het  $^{10}\text{B}$ -preparaat, waarin een duidelijke stikstofverontreiniging te zien is (zie tekst).

De experimenten om de ionenfractie te bepalen met behulp van een gemengde ionenbundel van  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen zijn mislukt. Deze experimenten zijn alleen mogelijk als er geen massafilter is. Echter, bij deze configuratie was er sprake van een grote stikstofverontreiniging op het oppervlak, zoals hierboven reeds beschreven is. Uit figuur 6.3 blijkt dat de piek van de verstrooiing van  $^3\text{He}^+$ -ionen aan  $^{10}\text{B}$  voor een deel samenvalt met de piek van de verstrooiing van  $^4\text{He}^+$ -ionen aan  $^{14}\text{N}$ . Een tweede probleem bij deze metingen, zoals uit paragraaf 6.6 zal blijken, is dat de verhouding van de  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen niet eenduidig bekend is.

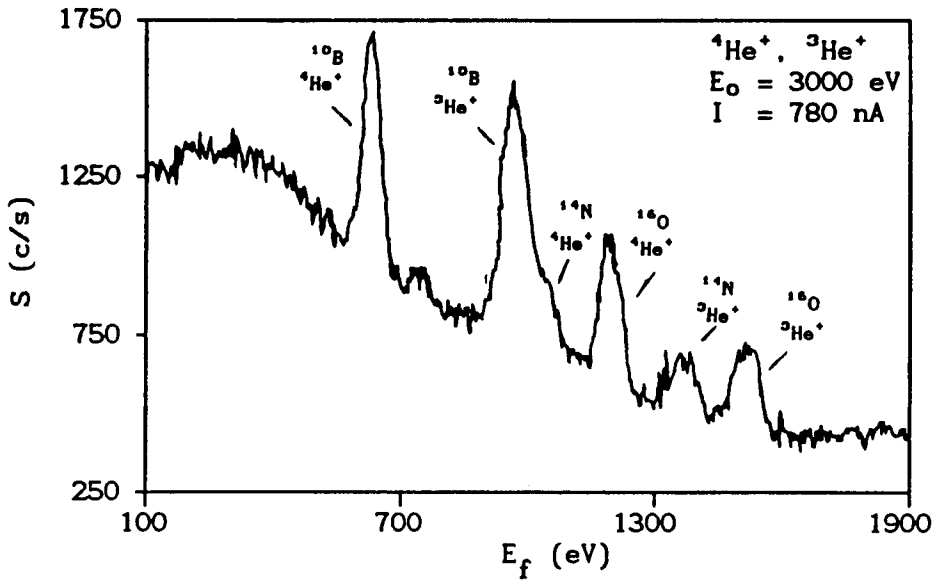


Fig. 6.3. Een LEIS-spektrum van het  $^{10}\text{B}$ -preparaat met een gemengde  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionenbundel.

Omdat de experimenten met een gemengde  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionenbundel niet erg zinvol bleken, zijn de experimenten met afwisselend zuiver  $^3\text{He}^+$ -ionen en zuiver  $^4\text{He}^+$ -ionen uitgevoerd. Na elk experiment moest daarom het gasinlaatsysteem eerst leeggepompt en vervolgens met het andere gas weer gevuld worden. De gasdruk in de ionenbron werd zo afgeregeld, dat de bundelstroom gelijk was aan die in het voorgaande experiment. Dit was nauwkeuriger dan het afregelen op de gasdruk zelf. Alle metingen zijn uitgevoerd bij een aantal verschillende primaire energieën. Wordt de primaire energie veranderd, dan moeten diverse instellingen van de NODUS veranderd worden, zoals de spanningen op de focusseerlens en de afbuigplaten. Daarom zijn eerst de LEIS-metingen met een zuivere  $^3\text{He}^+$ - en een zuivere  $^4\text{He}^+$ -ionenbundel uitgevoerd, alvorens een andere primaire energie werd gekozen.

#### 6.4. Bepaling van de ionenfractie

De ionenfractie van heliumionen verstrooid aan boor is bepaald door middel van LEIS-metingen aan het boor-preparaat, dat voor 93% uit  $^{10}\text{B}$  bestaat. In een aantal spektra is rechts van de  $^{10}\text{B}$ -piek een klein piekje te zien. Dit is waarschijnlijk de  $^{11}\text{B}$ -piek (zie bijvoorbeeld figuur 6.2). Het zou eventueel de "dubbele botsingen"-piek (zie paragraaf 2.3.2) kunnen zijn van  $^{10}\text{B}$ , maar de kans hierop is te verwaarlozen. In paragraaf 6.3 is reeds de aanwezigheid van de stikstof- en zuurstofpieken besproken. De grootte van de stikstofpiek varieert nogal sterk. In figuur 6.4.a is geen stikstofpiek te zien, terwijl in figuur 6.4.b wel een duidelijke piek aanwezig is. De variaties hangen waarschijnlijk af van:

- a. de meettijd. Als de ionenbron lang aanstaat wordt de piek groter. Dit zou er op kunnen wijzen dat de stikstofverontreiniging via het gasinlaatsysteem en de ionenbron binnenkomt.
- b. de gevoeligheid. Uit tabel 6.1 volgt dat de (genormeerde) scatter-yield toeneemt met de energie.

In de spektra in figuur 6.4 spelen beide effecten een rol. Spektrum b is na spektrum a gemeten. (Hiervoor is de ionenbron een lange tijd uit geweest.) In spektrum b is de primaire energie hoger, dus mag men ook een grotere piek verwachten dan in spektrum a.

In tabel 6.1 is de genormeerde scatter-yield  $S'$  voor  $^3\text{He}^+$ -ionen, verstrooid aan  $^{10}\text{B}$ , uitgezet als functie van de energie.  $S'$  is het produkt van de factoren uit relatie (2-2), die van de energie afhangen, te weten de differentiële werkzame doorsnede, de ionenfractie en de primaire energie zelf. De energieafhankelijkheid van de schaduwfactor is niet bekend, maar de verwachting is dat de afscherming bij hogere energieën kleiner is, dus dat dan de scattter-yields groter zullen zijn (zie ook [OEN83]). In tabel 6.1 is reeds gebruik gemaakt van de ionenfractie, die pas later in deze paragraaf bepaald wordt.

$E_0$ (eV)	$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega}\right]$ ( $10^{-3} \text{Å}^2 \text{sr}^{-1}$ )	$P_1^+$ (-)	$S'$ (A.E.)
2000	0.3712	0.047	3.49
3000	0.1883	0.082	4.63
4000	0.1152	0.115	5.30
5000	0.0780	0.144	5.62

Tabel 6.1. De genormeerde scatter-yield  $S'$  voor  $^3\text{He}^+$ -ionen verstrooid aan  $^{10}\text{B}$  als functie van de energie (zie tekst).

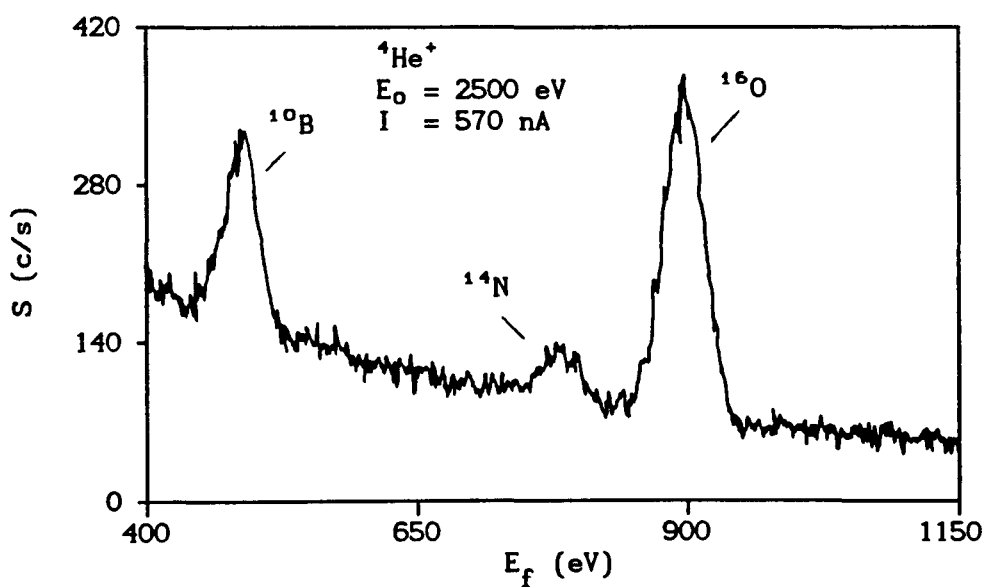
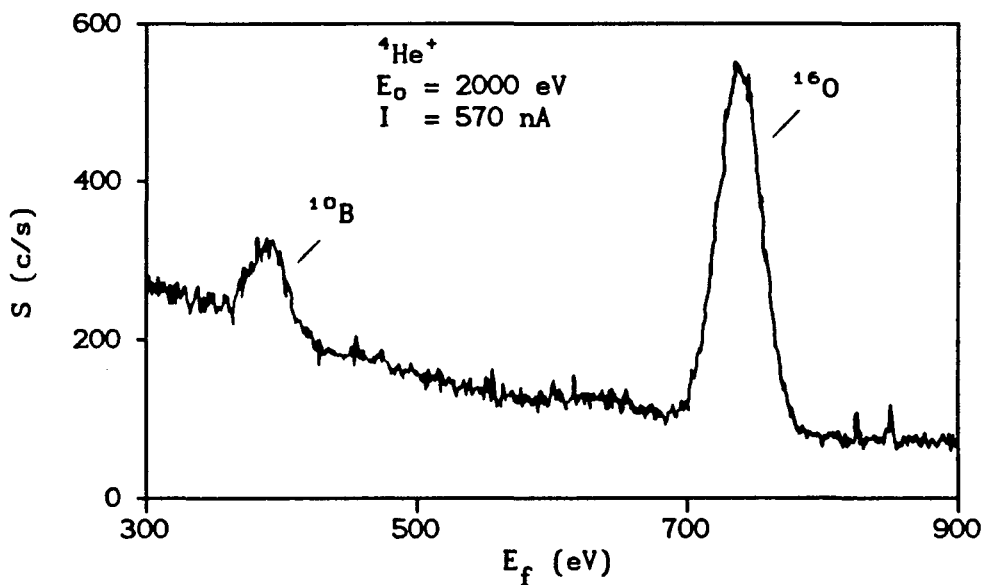


Fig. 6.4. Een spectrum (a) zonder en (b) met een stikstofpiek (zie tekst)

In tabel 6.2 zijn de scatter-yields weergegeven, die uit de LEIS-experimenten volgen, waarbij met  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen op het  $^{10}\text{B}$ -preparaat geschoten is. De metingen, die met een \*) gemerkt zijn, waren experimenten aan een relatief vuil preparaat. Deze metingen hebben daarom een grotere onnauwkeurigheid dan de overige metingen. Met behulp van relatie (6-1) zijn de verhoudingen van de ionenfrakties bepaald (zie ook de tabellen in appendix B). In figuur 6.5 zijn de verhoudingen van de ionenfrakties logaritmisch weergegeven. De kromme moet door de oorsprong ( $E_0 \rightarrow \infty$ ) gaan op basis van relatie (6-2). Uit de helling van de lijn in figuur 6.5 volgt dat  $a = (6.3 \pm 0.3) \cdot 10^5$  m/s.

$E_0$ (eV)	$^3\text{He}^+$		$^4\text{He}^+$		$\ln(P_3^+/P_4^+)$ (-)	
	S (c/s)	I (nA)	S (c/s)	I (nA)		
5000	56634	1060	17326	1060	0.8905	
3500	163747	940	45936	920	0.9466	
3000	40606	830	10155	825	1.0719	*)
2500	85075	650	20973	640	1.0750	
2500	26000	600	6816	570	0.9777	*)
2000	14321	535	3335	565	1.1932	*)

Tabel 6.2. Resultaten van de LEIS-metingen aan het  $^{10}\text{B}$ -preparaat.

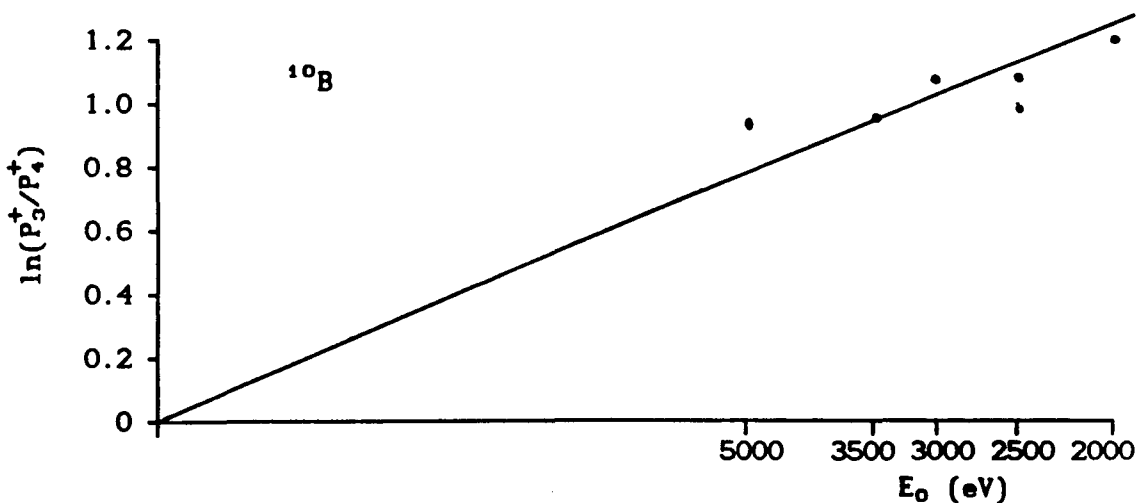


Fig. 6.5. De verhouding van de ionenfrakties logaritmisch uitgezet als functie van de primaire energie.

Met de zojuist bepaalde neutralisatieconstante  $a$  kunnen nu de ionenfrakties van de beide helium-isotopen, met behulp van relatie (3-4), bepaald worden. In figuur 6.6. zijn de ionenfrakties weer-gegeven als functie van de primaire energie.

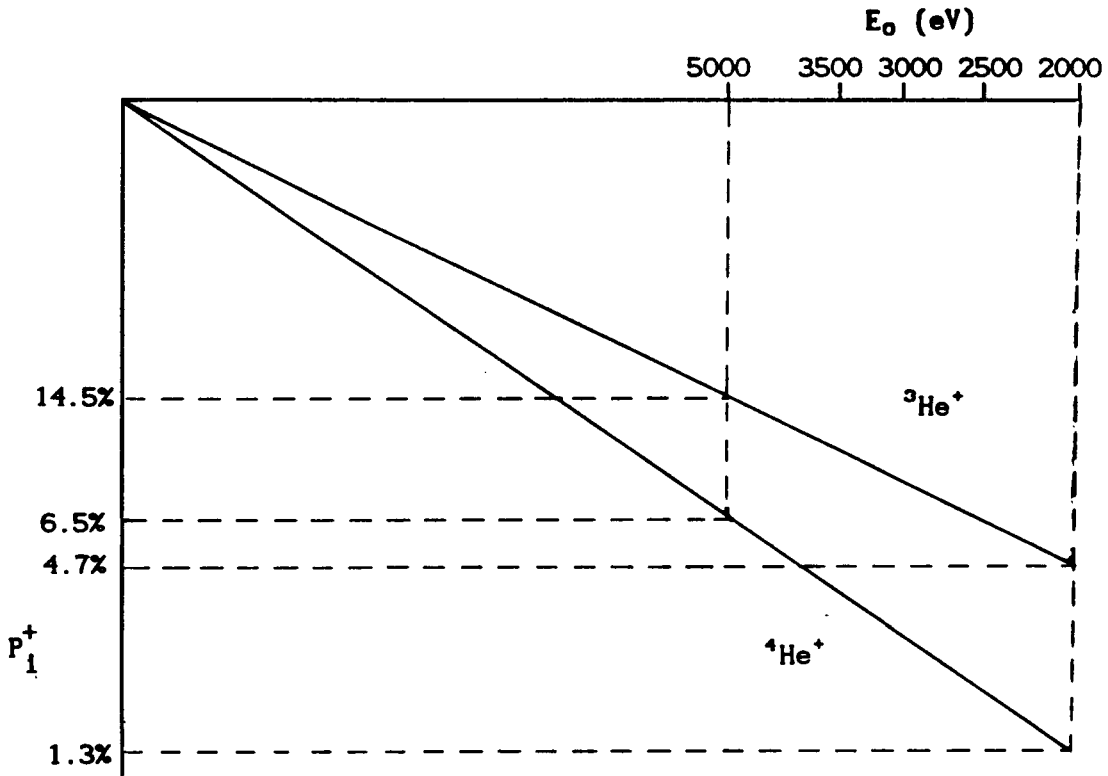


Fig. 6.6. De ionenfrakties van  ${}^3\text{He}^+$ - en  ${}^4\text{He}^+$ -ionen, verstrooid aan  ${}^{10}\text{B}$ .

De ionenfractie voor  ${}^4\text{He}^+$ -ionen bedraagt bij een primaire energie van 5000 eV, circa 6.5%. Voor  ${}^3\text{He}^+$ -ionen is de ionenfractie, vanwege de hogere snelheid van deze ionen, veel groter, namelijk 14.4%. Daarom mag men de kans, dat een  ${}^3\text{He}^+$ -ion verstrooid wordt aan diepere lagen en vervolgens weer als ion eruit komt, bij zo'n hoge primaire energie niet meer verwaarlozen. Voor  ${}^4\text{He}^+$ -ionen is deze kans wel nog te verwaarlozen. Hierdoor is relatie (6-1) niet meer geldig, want in (6-1) is aangenomen, dat de  ${}^3\text{He}^+$ - en  ${}^4\text{He}^+$ -ionen aan dezelfde concentraties van boor-atomen verstrooid worden. Dit is de



reden, dat in figuur 6.5 het punt bij  $E_0 = 5000$  eV boven de lijn ligt. De experimenten lijken de verstrooiing van  $^3\text{He}^+$ -ionen aan diepere lagen, te bevestigen. In figuur 6.7.a is een duidelijke staart aan de lage energiekant van de  $^{10}\text{B}$ -piek (zie paragraaf 2.3.2) te zien, terwijl voor  $^4\text{He}^+$ -ionen deze staart niet aanwezig is (zie figuur 6.7.b).

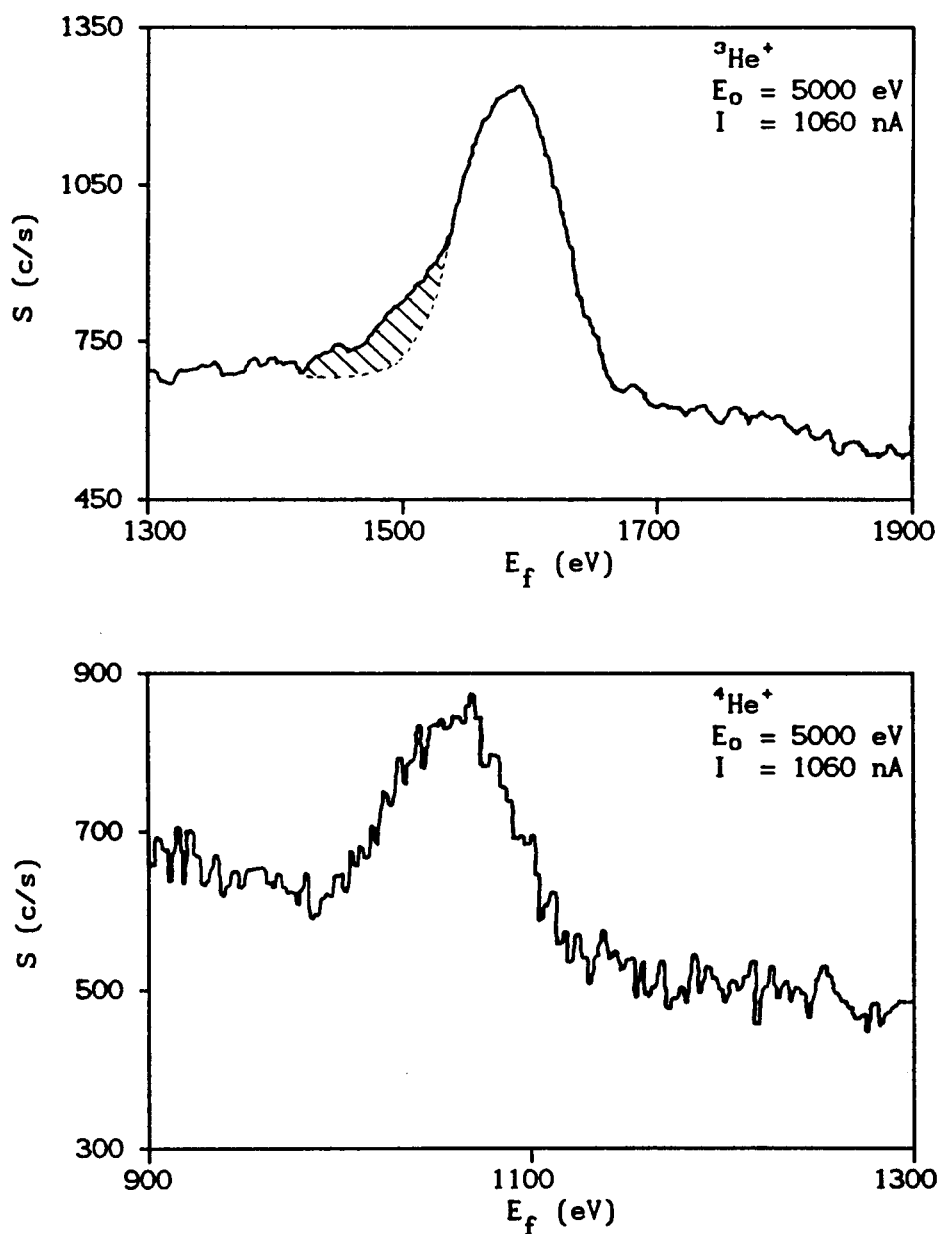


Fig. 6.7. Twee LEIS-spektra van het  $^{10}\text{B}$ -preparaat van a:  $^3\text{He}^+$ -tonen en b:  $^4\text{He}^+$ -tonen met een primaire energie van 5000 eV.

### 6.5. Preferentieel sputteren van boor-isotopen

In figuur 6.8 is een LEIS-spektrum weergegeven, waarbij  ${}^4\text{He}^+$ -ionen aan het natuurlijk boor-preparaat verstrooid zijn. Uit dit spektrum blijkt dat het oppervlak (onder andere) licht met  ${}^{12}\text{C}$  verontreinigd is. De zuurstofpiek is in dit spektrum niet te zien, omdat die bij een hogere energie ( $E_f = 1350$  eV) ligt.

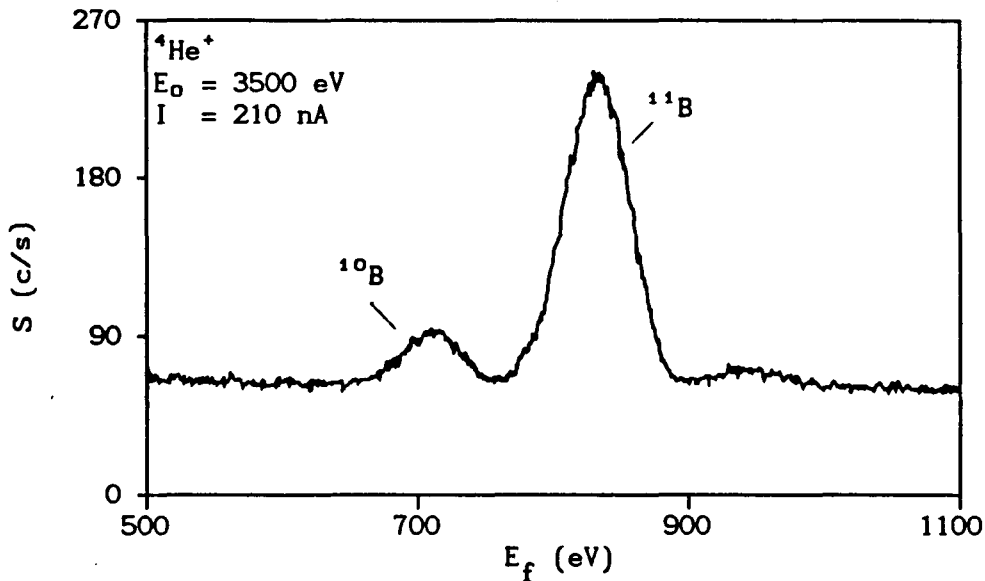


Fig. 6.8. Een LEIS-spektrum van  ${}^4\text{He}^+$ -ionen, verstrooid aan het natuurlijke boor-preparaat.

Bij LEIS-experimenten met  ${}^3\text{He}^+$ -ionen is de scheiding van de  ${}^{10}\text{B}$ - en  ${}^{11}\text{B}$ -isotopen slechter dan met  ${}^4\text{He}^+$ -ionen als gevolg van de grotere massaverhouding  $m_{\text{at}}/m_{\text{ion}}$  (zie paragraaf 2.3.2). Als voor beide ionsoorten de primaire energie verlaagd wordt, dan zullen de scatter-yields kleiner worden (zie paragraaf 6.4). De onnauwkeurigheid van de metingen zal dus bij een lagere primaire energie toenemen. Bovendien, zoals uit figuur 6.9 blijkt, is door het overlappen van de  ${}^{10}\text{B}$ -piek door de  ${}^{11}\text{B}$ -piek, een nauwkeurige bepaling van het oppervlak van de  ${}^{10}\text{B}$ -piek onmogelijk. De resultaten, die uit de LEIS-metingen bij een primaire energie van 2000 eV volgden, waren voor verdere uitwerking niet meer geschikt.

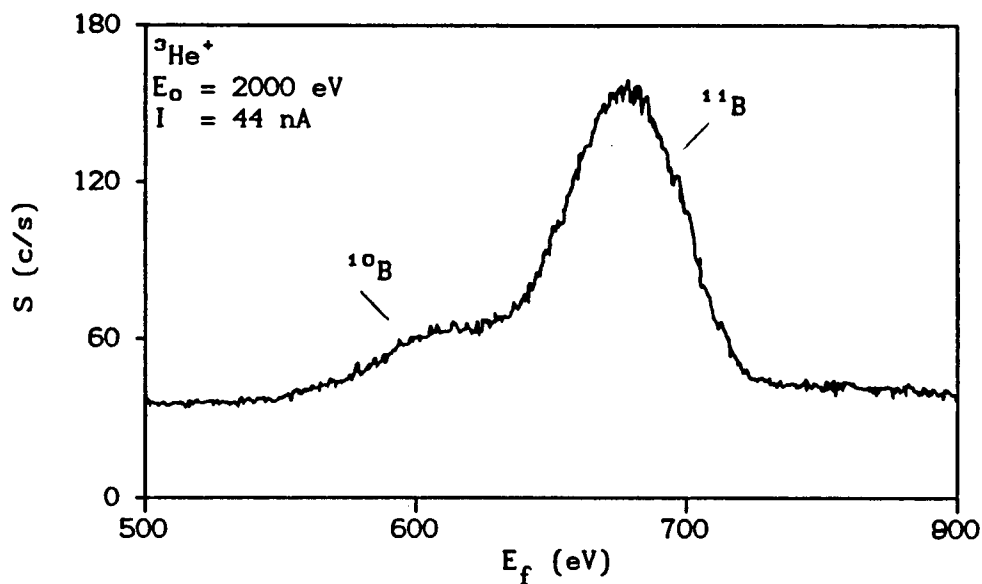


Fig. 6.9. Een LEIS-spektrum van  ${}^3\text{He}^+$ -ionen met een primaire energie van 2000 eV verstrooid aan het natuurlijk boor-preparaat.

Omdat de scatter-yields toenemen met de energie (zie tabel 6.1), zou men bij hoge energieën (3 tot 5 keV), grote signalen verwachten. Hoewel de NODUS ontworpen is voor primaire energieën tot 5 keV [BR078], kan deze in de huidige configuratie, boven de 3 keV niet optimaal afgeregeld worden, omdat een aantal hoogspanningsvoedingen niet hoger ingesteld kunnen worden. Hierdoor kan bijvoorbeeld de focussing van de ionenbundel niet optimaal worden afgeregeld. Het gevolg is dat de signalen niet toe- maar juist afnemen bij hoge energieën.

De bepaling van de oppervlakken onder de pieken wordt bemoeilijkt door de soms slechte signaal/ruis-verhouding en het overlappen van de boor-pieken. Om beide problemen tegelijkertijd aan te kunnen pakken is aanvankelijk gebruik gemaakt van een curve-fittings-programma. Dit programma is gebaseerd op de kleine kwadraten methode. De piekvormen werden gesimuleerd door Gauss-krommen en de achtergrond door een schuine lijn. Dit model had dus acht para-

meters, te weten tweemaal een piekhoogte, tweemaal een piekpositie, tweemaal een piekbreedte en twee parameters voor de achtergrond. Aanvankelijk werkte het programma niet goed, omdat er over slechts gemiddeld 20 meetpunten (met veel ruis) gesimuleerd moest worden. Het simuleren ging beter, nadat het aantal meetpunten werd verhoogd en het aantal te fitten parameters werd verlaagd door de volgende extra kondities:

- De verhouding van de piekposities is konstant. Deze is gelijk aan de verhouding van de kinematische factoren. Voor  ${}^4\text{He}^+$ -ionen is deze  $\alpha_{11}/\alpha_{10} = 1.166$  en voor  ${}^3\text{He}^+$ -ionen  $\alpha_{11}/\alpha_{10} = 1.113$ .
- De breedten voor beide pieken zijn gelijk.
- De achtergrond ligt vast.

Met het curve-fittingsprogramma werden wisselende resultaten behaald. In  ${}^4\text{He}^+$ -ionenverstrooiingsspektra met een primaire energie van 4000 of 4500 eV gingen de simulatiemodellen vaak netjes door de meetpunten. Echter, bij de primaire energieën  $E_0 < 4000$  eV, lagen de simulaties tussen de beide boorpieken meestal onder de meetpunten (zie figuur 6.10), maar soms ook daarboven. De veronderstelling is, dat inelastische effecten uitsluitend invloed hebben op de lage energiekant van een piek. De inelastische effecten die het gevolg zijn van verstrooiing aan diepere lagen nemen toe met de primaire energie (zie paragraaf 2.3.2). Daarom is het opmerkelijk dat de simulaties bij energieën boven de 4000 eV beter waren dan die bij een lage energie. In een aantal gevallen gingen de simulaties echter ook aan de hoge energiekant van een strooipiek niet goed door de meetpunten. Voor alle simulaties gold, indien men de beginwaarden van de parameters iets varieerde, dat dan ook de eindresultaten varieerden. Met name kleine veranderingen van de achtergrondparameters hadden duidelijk invloed op de bepaling van de piekoppervlakken. Men moet hierbij rekening houden met het feit, dat voor primaire energieën boven de 4000 eV of onder de 2500 eV het  ${}^{10}\text{B}$ -signaal vaak minder dan  $1/3$  deel van de totale piek bedraagt, vanwege de hoge achtergrond.

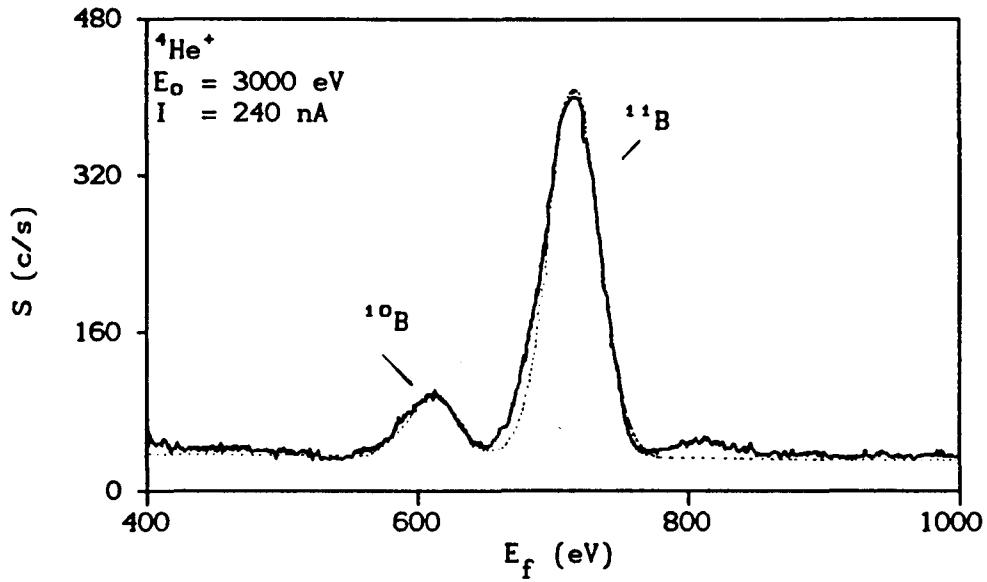


Fig. 6.10. Een LEIS-spektrum van  ${}^4\text{He}^+$ -ionen met gestippeld een simulatie op basis van de kleinste kwadraten methode.

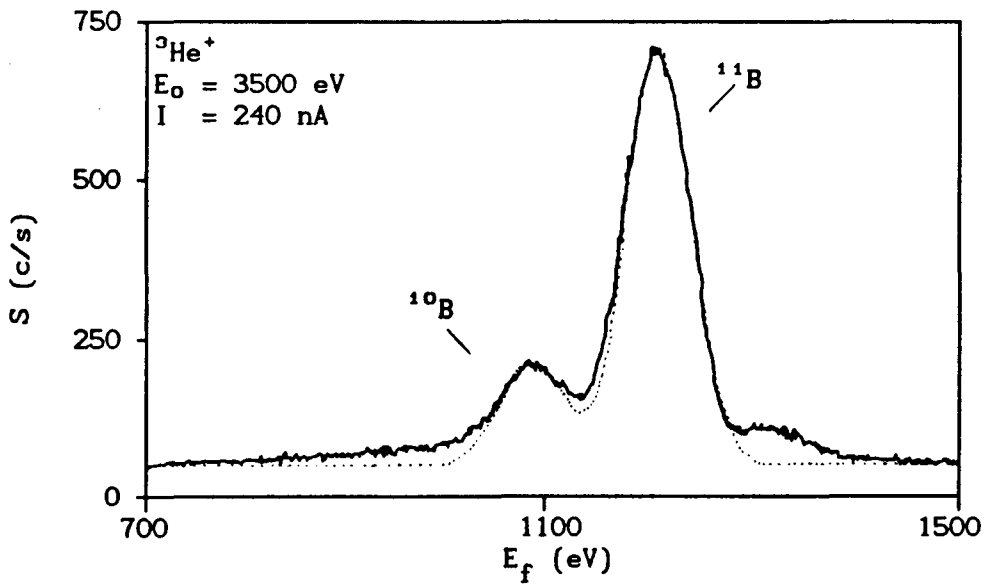


Fig. 6.11. Een LEIS-spektrum van  ${}^3\text{He}^+$ -ionen met gestippeld een simulatie op basis van de kleinste kwadraten methode.

Voor  ${}^3\text{He}^+$ -ionen ging het simuleren veel minder goed. Dit werd onder andere veroorzaakt door de achtergrond. Deze lijkt op een berg, die aan de lage energiekant wat vlakker loopt dan aan de hoge energiekant (zie figuur 6.11). Het verleggen van de achtergrond tot boven de top van deze berg leidde niet tot betere resultaten. Het fitten met meer parameters (bijvoorbeeld een polynoom) heeft geen zin, omdat de vorm en de positie van de top niet bekend zijn.

De resultaten, die uit de simulaties volgden, verschilden niet wezenlijk met de resultaten, die uit de rechtstreekse bepaling van de oppervlakken volgden. De curve-fittings-methode is uiteindelijk niet meer gebruikt, omdat dus de simulaties niet altijd even goed en eenduidig waren, de spreiding van de resultaten maar weinig beter was en omdat deze methode zeer tijdrovend is.

In figuur 6.12 is precies aangegeven hoe de piekoppervlakken zijn bepaald. Door het overlappen van de boor-pieken ontstaan fouten in de bepaling van de piekoppervlakken. Vooral bij lage energieën (zie figuur 6.9) worden hierdoor de resultaten steeds onnauwkeuriger.

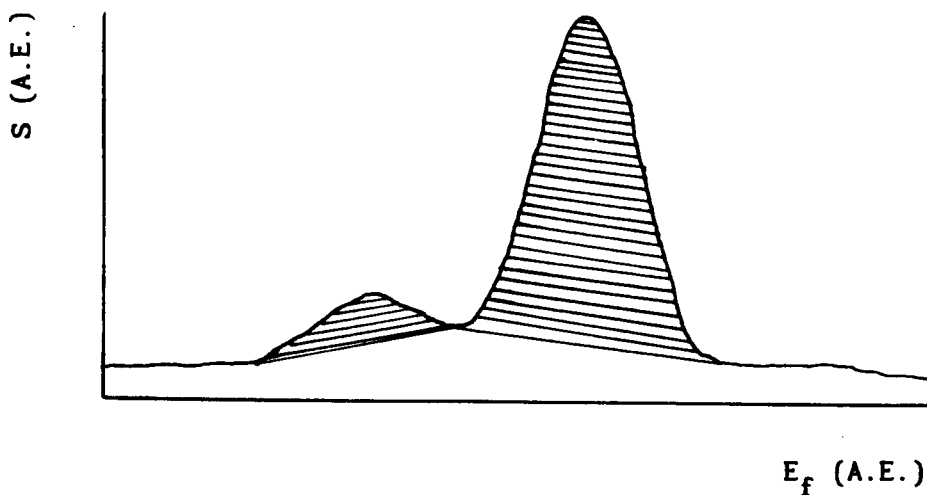


Fig. 6.12. Een spectrum, waarin de oppervlakken gearceerd zijn weergegeven.

Met behulp van relatie (6-3) en de in paragraaf 6.4 bepaalde ionenfractie kan nu de oppervlaktesamenstelling van het natuurlijk boorpreparaat afgeleid worden (zie ook tabel C.1 in appendix C). In figuur 6.13 is  $\ln(N_{10}/N_{11})$  uitgezet tegen de primaire energie. In deze figuur staan rechts de resultaten die uit LEIS-experimenten met  $^4\text{He}^+$ -ionen volgen en links die voor  $^3\text{He}^+$ -ionen. De rechter verticale schaal geeft de concentratie van het  $^{10}\text{B}$ -isotoop aan het oppervlak weer.

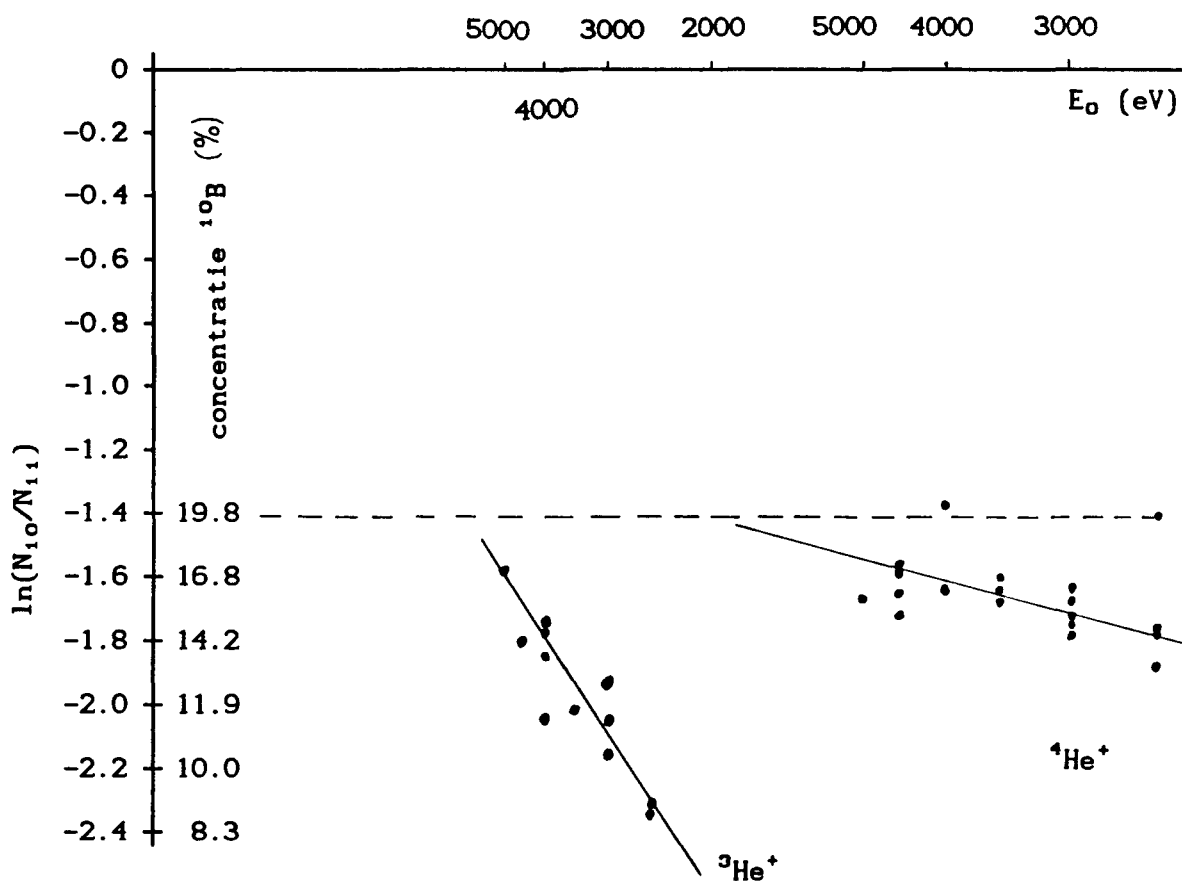


Fig. 6.13. De oppervlakteconcentratie van  $^{10}\text{B}$  uitgezet als functie van de primaire energie als gevolg van het preferentieel sputteren door  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen.

In figuur 6.13 vallen twee dingen op. Ten eerste, de oppervlaktesamenstelling verandert als functie van de primaire energie. Ten tweede, het effect is groter voor  $^3\text{He}^+$ -ionen dan voor  $^4\text{He}^+$ -ionen.

Daarnaast valt, zoals op grond van de slechte signaal/ruisverhouding reeds te verwachten was, de grote spreiding van de meetpunten op. De algemene tendens is dat het oppervlak minder  $^{10}\text{B}$  bevat dan de natuurlijke verhouding (19.8%) en dat dit effect toeneemt als de primaire energie van de ionen verlaagd wordt.

### 6.6. Bepaling van de verhouding $^3\text{He}^+$ - en $^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel

Op een dezelfde wijze, waarmee de ionenfractie van boor afgeleid is, kan de ionenfractie van zuurstof bepaald worden. In tabel 6.3 (zie ook de tabellen in appendix B) en figuur 6.14 zijn de resultaten weergegeven. Uit de helling van de lijn in figuur 6.14 volgt voor de neutralisatieconstante van  $\text{He}^+$ -ionen verstrooid aan zuurstof, dat deze gelijk is aan  $a = (5.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ . Met behulp van relatie (6-4) kan nu direkt de samenstelling van de ionenbundel worden bepaald.

$E_0$ (eV)	$^3\text{He}^+$		$^4\text{He}^+$		$\ln(P_3^+/P_4^+)$ (-)	
	S (c/s)	I (nA)	S (c/s)	I (nA)		
5000	181620	1060	97744	1060	0.4637	
3500	154613	940	77932	920	0.5017	
3000	18965	830	9282	825	0.5392	*)
2500	85084	650	48636	640	0.3730	
2500	28834	600	13397	570	0.5444	*)
2000	38350	535	18182	565	0.6282	*)

Tabel 6.3. Resultaten van LEIS-metingen aan het  $^{10}\text{B}$ -preparaat voor de zuurstofpleken (zie ook tabel 6.1 met bijbehorende tekst).



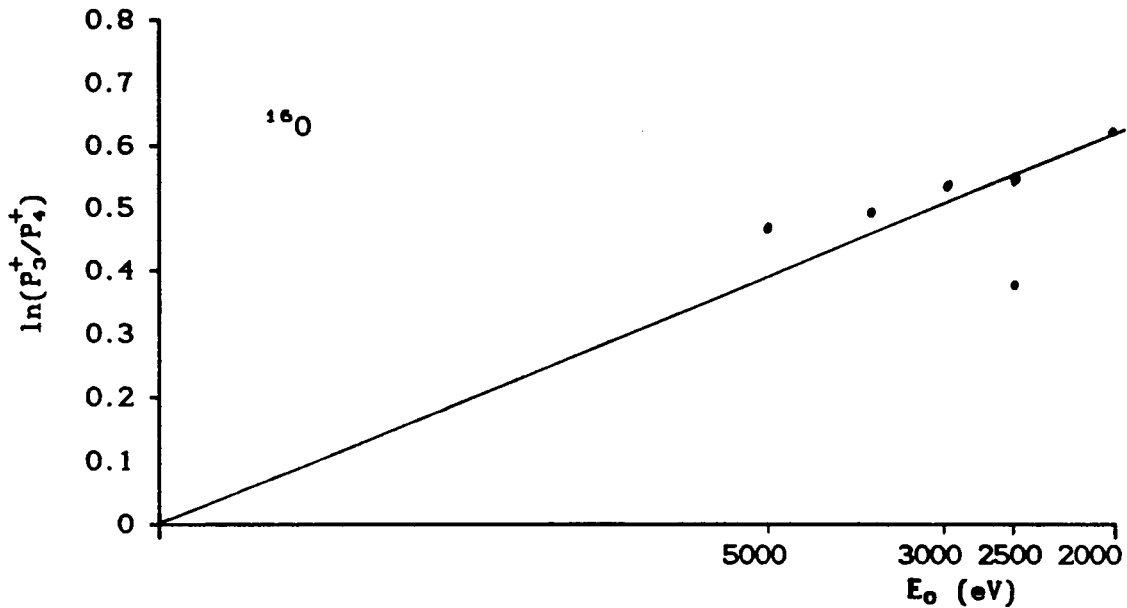


Fig. 6.14. De verhouding van de ionenfrakties logaritmsch uitgezet als functie van de primaire energie.

Voor en na elk ionenverstrooiingsexperiment zijn ook massaspektrogrammen van het restgas in de analysekamer gemaakt. Figuur 6.15 is een voorbeeld van zo'n massaspektrogram, waarbij de gevoeligheid van de massaspektrometer zo is ingesteld, dat deze onafhankelijk van de massa van de gasmolekules is. Horizontaal is de massa van de gasmolekules uitgezet. Het kleine piekje behoort bij een massa  $M = 2$  ( $H_2$ ), de tweede piek  $M = 3$  ( $^3He$ ) en de laatste piek  $M = 4$  ( $^4He$ ).

Getracht is om de  $^3He$ - en  $^4He$ -gassen zo nauwkeurig mogelijk 1:1 te mengen. Daartoe werd het gasinlaatsysteem eerst gevuld met  $^3He$  tot een druk van  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Vervolgens werd met  $^4He$  de druk verhoogd tot  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar.

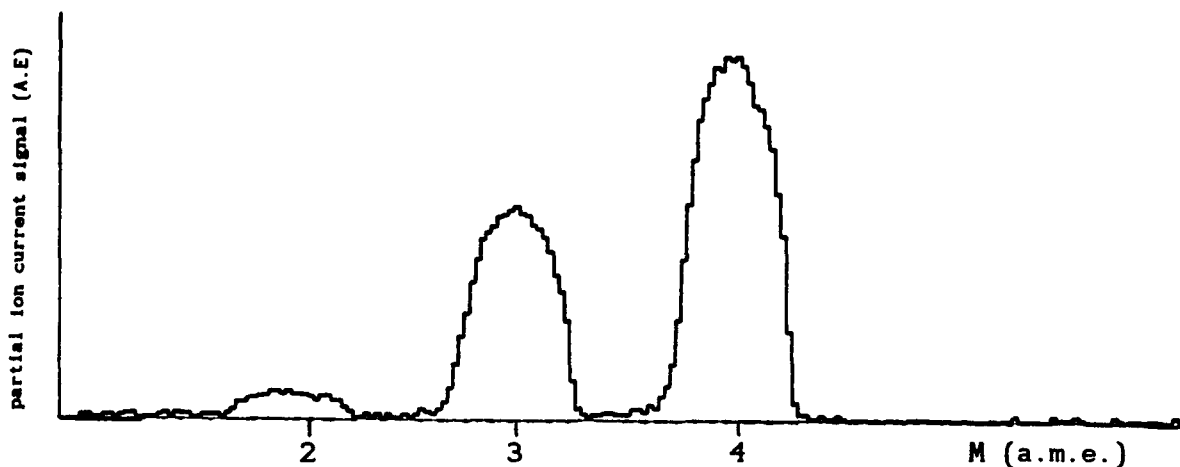


Fig. 6.15. Een deel van een massaspektrogram van het restgas in de analysekamer, tijdens een LEIS-experiment met een gemengde  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionenbundel.

In tabel 6.4 staan de resultaten, die uit zowel de massaspektrogrammen, als uit de LEIS-experimenten volgen. In het laatste geval variëren de waarden veel meer dan in het eerste geval. Bij de laatste LEIS-meting was er sprake van een ernstige stikstofverontreiniging, waardoor de zuurstofpiek voor een deel overlapt werd door de stikstofpiek.

$E_0$ (eV)	massaspektrogram		LEIS
	voor	na	
3500	0.59	0.57	0.41
2500	0.59	0.58	0.32
3000	0.59	0.57	0.36
3500	0.58	0.57	0.34
4000	0.59	0.57	0.38
4500	0.56	-	0.32
4500	-	-	0.31
5000	0.53	-	0.36
4000	0.51	-	0.24

Tabel 6.4. De verhouding van de concentraties  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel volgend uit de massaspektrogrammen voor en na een LEIS-experiment en uit het LEIS-experiment zelf.

Uit de bovenstaande tabel blijkt dat beide soorten experimenten een verhouding voor de concentraties  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen oplevert, die duidelijk van 1.0 verschilt en bovendien onderling verschillen. Voor het eerste geval ligt de verklaring voor de hand, namelijk de gassen zijn niet 1:1 gemengd. In paragraaf 6.2 is reeds vermeld, dat het afregelen op de bundelstroom nauwkeuriger is dan het afregelen op de druk in het gasinlaatsysteem. Bij het mengen van gassen kan deze methode echter niet gebruikt worden, omdat een tweemaal zo grote bundelstroom niet betekent dat de gasdruk ook tweemaal zo groot is. Voor de onderlinge verschillen tussen beide soorten experimenten, is de verklaring minder eenvoudig. Allereerst hoeft het restgas niet exakt dezelfde samenstelling te hebben als de ionenbundel. Aan het restgas wordt door zowel een turbo- als een iongetterpomp gepompt. De kompressieverhouding voor  $^4\text{He}$  is weliswaar groter, namelijk  $(4/3)^{1/2} \approx 1.15$ , dan voor  $^3\text{He}$ , maar beide pompen pompen het heliumgas slecht af. Daarnaast hebben de resultaten, die uit de LEIS-metingen volgen, een grote foutenmarge van circa 15%. Beide effecten zijn echter niet groot genoeg om de onderlinge verschillen te kunnen verklaren. De konklusies, die uit deze experimenten getrokken kunnen worden, zijn:

- De metingen met de massaspektrometer geven redelijk konstante waarden.
- De metingen met LEIS zijn vrij onnauwkeurig.
- De exakte verhouding van de concentraties  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen in een gemengde ionenbundel kon niet bepaald worden. Maar zeer waarschijnlijk bevatte de ionenbundel meer  $^4\text{He}^+$ -ionen dan  $^3\text{He}^+$ -ionen, ondanks de poging de gassen 1:1 te mengen.

## 7. Discussie

### 7.1. Theorie

Sigmund gaat er vanuit dat de interatomaire potentiaal tussen de botsende atomen benaderd kan worden door de Born-Mayer-potentiaal. Een bijbehorende  $m$ -waarde van 0.055 komt volgens Sigmund goed overeen met reeds bestaande, experimentele resultaten. In dat geval wordt de fractionation voor boor  $\delta = 1.1\%$  ( $\delta' = 0.8\%$ ) (zie paragraaf 4.2). Deze waarden voor de fractionation zijn echter veel kleiner dan de waarden, die volgen uit nieuwe SIMS-experimenten en zeker in vergelijking tot de LEIS-experimenten, die tijdens dit afstudeeronderzoek zijn uitgevoerd, zoals uit paragraaf 7.2 zal blijken.

Uit de nieuwe SIMS-experimenten [BAU88] en [CNA88], waarbij veel lagere bundelstromen gebruikt worden en uit simulaties [ECK85] en [SHA88] volgen grotere waarden voor  $m$ , namelijk tussen de 0.2 en 0.45. Dit wijst er op dat of de Born-Mayer-benadering niet geldig is of de  $m$ -waarde voor de Born-Mayer-benadering niet juist is. In [SIC87a] wordt aangetoond, dat voor lage energieën de Born-Mayer-benadering beter met de experimenten overeenkomen dan de Thomas-Fermi-benadering. Uit hoofdstuk 4 blijkt dat de  $m$ -waarde voor een Thomas-Fermi-benadering groter is dan voor de Born-Mayer-benadering. In dezelfde publikatie staat echter ook figuur 7.1, waarin duidelijk te zien is, dat voor het sputteren met  $Kr^+$ -ionen op een koperpreparaat met energieën groter dan 1 keV, de Born-Mayer-benadering absoluut niet meer met de experimenten overeenkomt, terwijl een Thomas-Fermi-benadering (een veel gebruikte benadering bij LEIS-experimenten) bij hogere energieën steeds beter wordt. Uit een recente publikatie [VIC89] volgt dat 0.055 voor de  $m$ -waarde bij een Born-Mayer-benadering aan de lage kant is. Een  $m$ -waarde van circa 0.1 zou tot betere resultaten leiden.

Zoals uit paragraaf 7.2 zal blijken, worden bij een aantal experimenten en simulaties een energie- en een massa-afhankelijkheid van het preferentieel sputteren gevonden. Deze afhankelijkheden kunnen echter niet met de theorie van Sigmund verklaard worden.

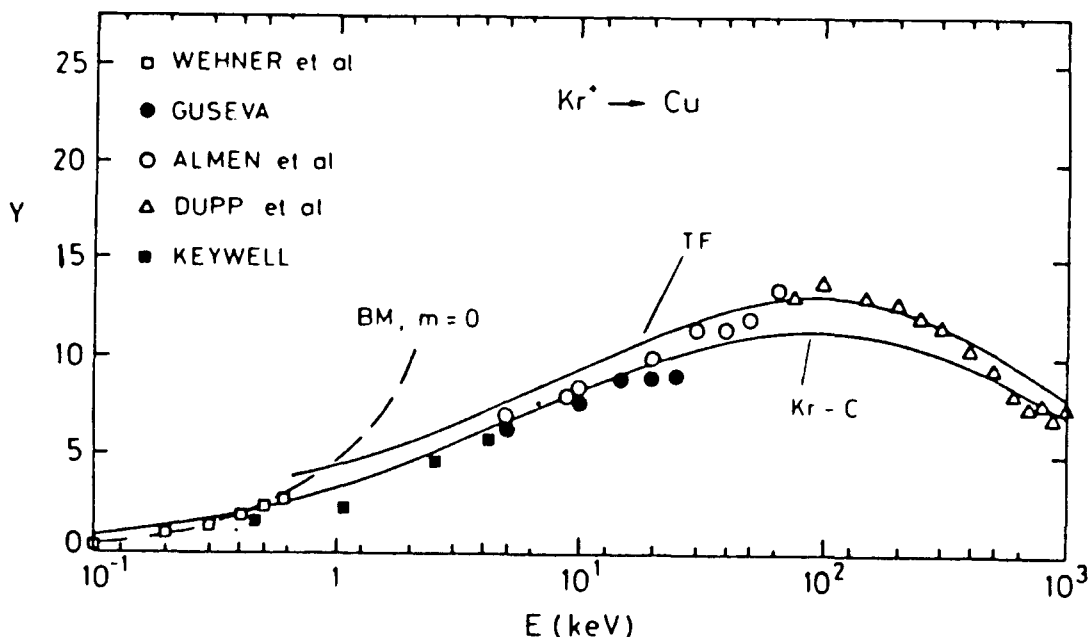


Fig. 7.1. De experimentele en theoretische sputter-opbrengsten van koper (zie tekst).

## 7.2. LEIS-experimenten

Uit de LEIS-experimenten volgt voor de 3 keV  $^4\text{He}^+$ -ionen een  $\delta'$  van -22.2% en voor 3 keV  $^3\text{He}^+$ -ionen is  $\delta'$  gelijk aan -46.0%. Deze waarden voor de fractionation volgen direct uit figuur 6.13. Een negatieve fractionation bij LEIS-experimenten betekent, dat het oppervlak minder  $^{10}\text{B}$  bevat dan de bulksamenstelling. Wat opvalt zijn de grote waarden voor  $\delta'$  in vergelijking tot de resultaten, die uit de theorie volgen. Daarnaast valt in figuur 6.13 de sterke energieafhankelijkheid op. Hoewel uit onder andere de simulatie van Eckstein en Biersack [ECK85] ook een energieafhankelijkheid volgt, kan deze niet met behulp van de theorie van Sigmund verklaard worden. Hetzelfde geldt voor de ionenafhankelijkheid van het preferentieel sputteren van natuurlijk boor, die zowel uit de LEIS-metingen als uit de TRIM-simulaties volgt.

Recoil-implantatie (zie paragraaf 4.3) zal er toe bijdragen, dat het oppervlak verder verarmd wordt in  $^{10}\text{B}$ , maar het effect is niet groot genoeg om de grote  $\delta'$ -waarden van de LEIS-experimenten (met name die met  $^3\text{He}^+$ -ionen) te kunnen verklaren.

De theorie van Sigmund is eigenlijk ontwikkeld voor het lineaire cascade gebied, dat wil zeggen voor middelzware ionen met een energie tussen ruwweg 10 en 100 keV. Het nog maar de vraag of men deze theorie zonder meer mag toepassen op de LEIS-metingen. Anderzijds is een aantal uitgangspunten van de theorie afgeleid voor de gereduceerde energie, waarbij de energie geschaald wordt met de ionmassa. De LEIS-experimenten, die tijdens dit afstudeeronderzoek zijn uitgevoerd, voldoen niet aan de eisen die voor het lineaire cascade gebied gelden, omdat de ionmassa te klein en de energie van de ionen te laag zijn voor het lineaire cascade gebied (zie hoofdstuk 4). Maar de LEIS-experimenten voldoen wel aan de eisen, die gesteld worden aan de gereduceerde energie. Hierbij moet men wel rekening houden met het feit, dat men dan twee limietgevallen op elkaar deelt. Het eerste limietgeval betreft de primaire energie; bij LEIS ligt deze tussen de 2 en 5 keV in plaats van 10 tot 100 keV. Het tweede limietgeval betreft de ionmassa; bij de LEIS-experimenten zijn  $^3\text{He}^+$ - en  $^4\text{He}^+$ -ionen gebruikt, terwijl de sputtertheorie is afgeleid voor middelzware ionen bijvoorbeeld  $\text{Ne}^+$  of  $\text{Ar}^+$ -ionen.

Op de LEIS-experimenten zelf valt ook het nodige aan te merken. In dit verslag is reeds een aantal keren de matige signaal/ruis-verhouding genoemd, ondanks de relatief lange meettijden. Verder wordt de exakte bepaling van de piekoppervlakken bemoeilijkt door het overlappen van de boor-pieken. Met de in paragraaf 6.5 beschreven methode voor de bepaling van oppervlakken wordt hierdoor meestal een te lage waarde voor de oppervlakken berekend. Dit heeft relatief de grootste gevolgen voor de kleinste piek oftewel de  $^{10}\text{B}$ -piek. Dit leidt weer tot een grotere  $\delta'$ -waarde. Een oplossing hiervoor zou curve-fitting kunnen zijn. Echter, curve-fitting bij de LEIS-metingen leidde niet tot een beter resultaat. De simulaties bleken te veel van de beginschattingen voor de parameters af te hangen. Bovendien bleken de simulaties vaak te slecht door de meetpunten te gaan, met name als er een grote overlap van de pieken was. Voor  $^3\text{He}^+$ -ionen met een hoge primaire energie, ontstond een extra probleem bij het bepalen van de piekoppervlakken, namelijk de

verstrooiing aan diepere lagen. Er is nog geen theoretisch model voor handen, waarmee de bijdrage van de verstrooiing aan diepere lagen gescheiden kan worden van de verstrooiing aan de buitenste atoomlaag. Dit alles leidt tot een vrij onnauwkeurige bepaling van de piekoppervlakken en daardoor tot een grote foutenmarge in de bepaling van de fractionation. Men kan stellen dat uit de LEIS-experimenten een duidelijke tendens volgt, waarbij het  $^{10}\text{B}$  preferentieel gesputterd wordt, maar hoe groot dit effect exakt is valt niet te zeggen.

De enige twee gepubliceerde experimenten met betrekking tot het preferentieel sputteren van natuurlijk boor, betreffen een experimenteel en een gesimuleerd SIMS-experiment.

In het eerste SIMS-experiment [BAU88] wordt voor 100 keV  $\text{Ne}^+$  een fractionation van  $\delta = 4.61\%$  ( $\delta' = 3.7\%$ ) en voor 100 keV  $\text{Ar}^+$ -ionen  $\delta = 5.18\%$  ( $\delta' = 4.1\%$ ) gevonden. Een positieve waarde voor de fractionation bij SIMS-experimenten betekent dat de sputteropbrengst verrijkt is  $^{10}\text{B}$ , oftewel dat aan het oppervlak minder  $^{10}\text{B}$  zit dan in de bulk. Deze waarden komen goed met de theorie overeen, indien men een m-waarde van circa 0.25 kiest.

Het tweede SIMS-experiment betreft een simulatie met behulp van TRIM (TRansport of Ions in Mater) [ECK85]. Uit de simulaties volgt voor 2 keV  $^4\text{He}^+$ -ionen dat de fractionation gelijk is aan  $\delta = 6.3\%$  ( $\delta' = 5.0\%$ ). In deze Monte Carlo-berekening, worden de volgende effecten zoals, spikes, diffusie, segregatie, recoil implantatie en cascade mixing niet meegenomen. De belangrijkste resultaten, die uit deze simulatie voor het preferentieel sputteren van een natuurlijk boor-preparaat volgen, zijn: ten eerste, de relatieve sputteropbrengsten hangen (nagenoeg) niet van de hoek van inval af. De beste statistiek (de hoogste opbrengsten) wordt verkregen bij een invalshoek van  $60^\circ$  met de normaal op het oppervlak. Indien de ionen een energie van 1 keV hebben, dan neemt de verrijking van het  $^{10}\text{B}$  in de sputter-opbrengsten af bij een toenemende ionmassa. Hebben de ionen een energie van 0.1 keV, dan gaat de verrijking van het  $^{10}\text{B}$  over in een verrijking van  $^{11}\text{B}$  bij hogere ionmassa's.

Men kan zich afvragen of LEIS- en SIMS-experimenten wel met elkaar vergeleken mogen worden. Uit onder andere [GRU74] blijkt dat SIMS- en ISS-experimenten niet altijd tot dezelfde resultaten leiden. Bij SIMS-experimenten bedraagt de informatiediepte enkele atoomlagen, als gevolg van een zwaardere ionmassa en/of hogere energie van de ionen, terwijl uit LEIS-metingen informatie over de met name de buitenste atoomlaag volgt (zie figuur 2.1). De gevolgen van het preferentieel sputteren zullen naar de bulk toe, afnemen. Dit betekent dat aan het oppervlak de effecten het grootst zullen zijn. Dus met LEIS kijkt men naar een extreme situatie, terwijl bij SIMS het effect over een atoomlagen wordt gemiddeld.



## 8. Konklusies en aanbevelingen

Het onderzoek naar de verandering van de samenstelling van de boor-isotopen aan het oppervlak van een natuurlijk boor-preparaat, als gevolg van het preferentieel sputteren tijdens LEIS-experimenten, heeft de volgende resultaten opgeleverd:

1. Er zijn duidelijk aanwijzingen dat het preferentieel sputteren van boor-isotopen afhankelijk is van de energie van de invallende ionen. Naarmate de energie van de ionen lager wordt, neemt het effect toe.
2. Het preferentieel sputteren van boor-isotopen hangt af van de massa van de invallende ionen. Voor  $^3\text{He}^+$ -ionen is het effect groter dan voor  $^4\text{He}^+$ -ionen.
3. Hoewel de bovenstaande energie- en massa-afhankelijkheden ook gevonden worden bij SIMS-experimenten en simulaties, kunnen deze effecten niet verklaard worden met behulp van de theorie van Sigmund voor het preferentieel sputteren van isotopen.
4. Een nauwkeurige kwantitatieve interpretatie van de LEIS-metingen aan boor is niet mogelijk door:
  - het overlappen van de strooipieken van de boor-isotopen, vooral bij een lage primaire energie ( $E_0 < 2.5 \text{ keV}$ ).
  - de verstrooiing van met name  $^3\text{He}^+$ -ionen aan diepere lagen bij een hoge primaire energie ( $E_0 > 3.5 \text{ keV}$ ).
  - een slechte signaal/ruisverhouding, die het gevolg is van de kleine differentiële werkzame doorsnede voor de verstrooiing van  $\text{He}^+$ -ionen aan boor.
5. Het is mogelijk, mits het massafilter verwijderd is, om met een ionenbundel, bestaande uit twee verschillende edelgas-isotopen, op een preparaat te schieten. In dat geval kan men op een eenvoudige wijze de ionenfractie van de edelgasionen bepalen, omdat een aantal moeilijk af te schatten parameters dan tegen elkaar wegvallen.

6. Door het weghalen van het massafilter nemen echter de onzuiverheden in de ionenbundel toe.

Er moet meer onderzoek verricht worden om de bovenstaande tendensen (punten 1 en 2) met betrekking tot het preferentieel sputteren tijdens LEIS-experimenten, om te kunnen zetten in harde kwantitatieve resultaten. Men zou hierbij aan de volgende punten kunnen denken:

1. Een verbetering van het model voor de terugstrooipiek, zodat men met behulp van een curve-fittingsprogramma, op een meer verantwoorde wijze het overlappen van de pieken te lijf kan gaan. Een ander belangrijk punt, waar men hierbij op moet letten, is de verstrooiing van ionen aan diepere lagen.
2. LEIS-experimenten uitvoeren aan preparaten, die uit zwaardere elementen bestaan dan boor. Als gevolg van de grotere differentiële werkzame doorsnede zullen de scatter-yields dan toenemen. Hierbij moet men rekening houden met het massaverschil en de concentraties van de isotopen.

## 9. Referenties

- AND74 N. Andersen, P. Sigmund, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd 39(3) (1974)
- BAU77 W.L. Baun, Appl. of Surf. Sci. 1 (1977), 81
- BAU88 L.M. Baumel, M.R. Weller, R.A. Weller, T.A. Tombrello, Nucl. Instrum. Meth. B34 (1988), 427
- BEH81 "Sputtering by particle bombardment I", ed. R. Behrisch, Springer Verlag Berlin, (1981), Topics in Applied Physics 47
- BEH83 "Sputtering by particle bombardment II", ed. R. Behrisch, Springer Verlag Berlin, (1983), Topics in Applied Physics 52
- BRO78 H.H. Brongersma, N. Hazewindus, J.M. van Nieuwland, A.M.M. Otten, A.J. Smets, Rev. Sci. Instrum. 49 (1978), 707
- ECK85 W. Eckstein, J.P. Biersack, Appl. Phys. A37 (1985), 95
- GEU88 S.H.M. Geurten, C.F.P. van Swol, "NODUPLLOT-dataverwerkingsprogramma voor de ATARI 1040ST", stageverslag TUE, maart 1988
- GNA88 H. Gnaser, I.D. Hutcheon, Surf. Sci. 195 (1988), 499
- GOD81 D.J. Godfrey, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 105 (1981), 438
- GRO88 P. Groenen, "Onderzoek naar de toepasbaarheid van LEIS bij de karakterisering van gedragen katalysatoren", afstudeerverslag TUE, juli 1988
- GRU74 M. Grundner, W. Heiland, E. Taglauer, Appl. Phys. 4 (1974), 243
- HAC54 H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 94 (1954), 336
- HEL86 G.J.A. Hellings, "Energy and Angle Resolved Ion Scattering Spectroscopy", proefschrift THE, maart 1986
- KRU88 C.G.R. Krutzen, "Oppervlaktesegregatie en preferentieel sputteren bij CuPd legeringen", afstudeerverslag TUE, december 1988
- MAT84 N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, M. Tawara, At. Data and Nucl. Data Tables 31 (1984), 1
- OEN83 O.S. Oen, Surf. Sci. 131 (1983), L407
- SHA88 M.H. Shapiro, T.A. Tombrello, D.E. Harrison Jr. Nucl. Instrum. Meth. B30 (1988), 152
- SIG69 P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969), 383
- SIG87 P. Sigmund, Nucl. Instrum. Meth. B18 (1987), 375

- SIG87a P. Sigmund, Nucl. Instrum. Meth. B27 (1987), 1
- SIG88 P. Sigmund, Nucl. Instrum. Meth. B34 (1988), 15
- SL083 C. Slodzian, Phys. Scripta I6 (1983), 54
- VER87 N.F. Verster (1987), "LSQEXPL.TXT" dit is een toelichting op  
het programma pakket "Least Squares"
- VIC89 M. Vicanek, J.J. Jimenez Rodriguez, P. Sigmund, Nucl.  
Instrum. Meth. B36 (1989), 124
- WIN74 H.F. Winters, P. Sigmund, J. Appl. Phys. 45 (1974), 4760
- ZAL88 P.C. Zalm, Surf. and Interf. Anal. 11 (1988), 1

## APPENDIX A: Afleiding van de relatie van $E_f/E_0$

De afleiding van  $E_f/E_0$  is gebaseerd op het klassieke model voor een elastische botsing tussen twee biljartballen. Hiervoor gelden de wetten van behoud van energie en impuls. In figuur 2.2 is het botsingsproces schematisch weergegeven. Hierin zijn ook de relevante parameters aangegeven.

De wet van behoud van energie geeft:

$$E_{ion,0} = E_{ion,f} + E_{at,f} \quad (A-1)$$

Uit de wet van behoud van impuls volgt:

$$m_{ion} v_{ion,0} = m_{ion} v_{ion,f} \cos\theta + m_{at} v_{at,f} \cos\alpha \quad (x\text{-richt.}) \quad (A-2a)$$

$$0 = m_{ion} v_{ion,f} \sin\theta + m_{at} v_{at,f} \sin\alpha \quad (y\text{-richt.}) \quad (A-2b)$$

(A-2) herschrijven en kwadrateren geeft:

$$m_{ion}^2 v_{ion,0}^2 + m_{ion}^2 v_{ion,f}^2 \cos^2\theta - 2m_{ion}^2 v_{ion,0} v_{ion,f} \cos\theta = m_{at}^2 v_{at,f}^2 \cos^2\alpha \quad (A-3a)$$

$$m_{ion}^2 v_{ion,f}^2 \sin^2\theta = m_{at}^2 v_{at,f}^2 \sin^2\alpha \quad (A-3b)$$

Optellen van (A-3a) en (A-3b) geeft:

$$m_{ion}^2 v_{ion,0}^2 + m_{ion}^2 v_{ion,f}^2 - 2m_{ion}^2 v_{ion,0} v_{ion,f} \cos\theta = m_{at}^2 v_{at,f}^2 \quad (A-4)$$

Hieruit volgt met  $E = \frac{1}{2}mv^2$  en  $E_{at,f} = E_{ion,0} - E_{ion,f}$ :

$$2m_{ion}E_{ion,0} + 2m_{ion}E_{ion,f} - 4m_{ion}E_{ion,0}^{1/2}E_{ion,f}^{1/2}\cos\theta = 2m_{at}(E_{ion,0} - E_{ion,f}) \quad (A-5)$$

(A-5) delen door  $E_{ion,0}$  ( $\neq 0$ ) geeft:

$$(2m_{ion} + 2m_{at}) \left[ \frac{E_{ion,0}}{E_{ion,f}} \right] - 4m_{ion}\cos\theta \left[ \frac{E_{ion,0}}{E_{ion,f}} \right]^{1/2} + (2m_{ion} - 2m_{at}) = 0 \quad (A-6)$$

Met behulp van de wortel formule volgt uit (A-6):

$$\begin{aligned} \left[ \frac{E_{ion,0}}{E_{ion,f}} \right]^{1/2} &= \frac{4m_{ion}\cos\theta \pm [16m_{ion}^2\cos^2\theta - 16(m_{ion}^2 - m_{at}^2)]^{1/2}}{4(m_{ion} + m_{at})} \\ &= \frac{m_{ion}\cos\theta \pm [m_{at}^2 - m_{ion}^2\sin^2\theta]^{1/2}}{m_{ion} + m_{at}} \end{aligned} \quad (A-7)$$

Met  $A = \frac{m_{at}}{m_{ion}}$  wordt dit:

$$\left[ \frac{E_{ion,0}}{E_{ion,f}} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\cos\theta \pm [A^2 - \sin^2\theta]^{1/2}}{1 + A} \right] \quad (A-8)$$

Omdat een negatieve snelheid fysisch niet reëel is, kan (A-8) in twee gebieden opgesplitst worden:

- $A \geq 1$ : alleen de oplossing met het plusteken voor de wortel is geldig
- $A < 1$ : beide oplossingen zijn geldig, mits  $A^2 > \sin^2\theta$ .

Appendix B: Tabellen met veel gebruikte grootheden

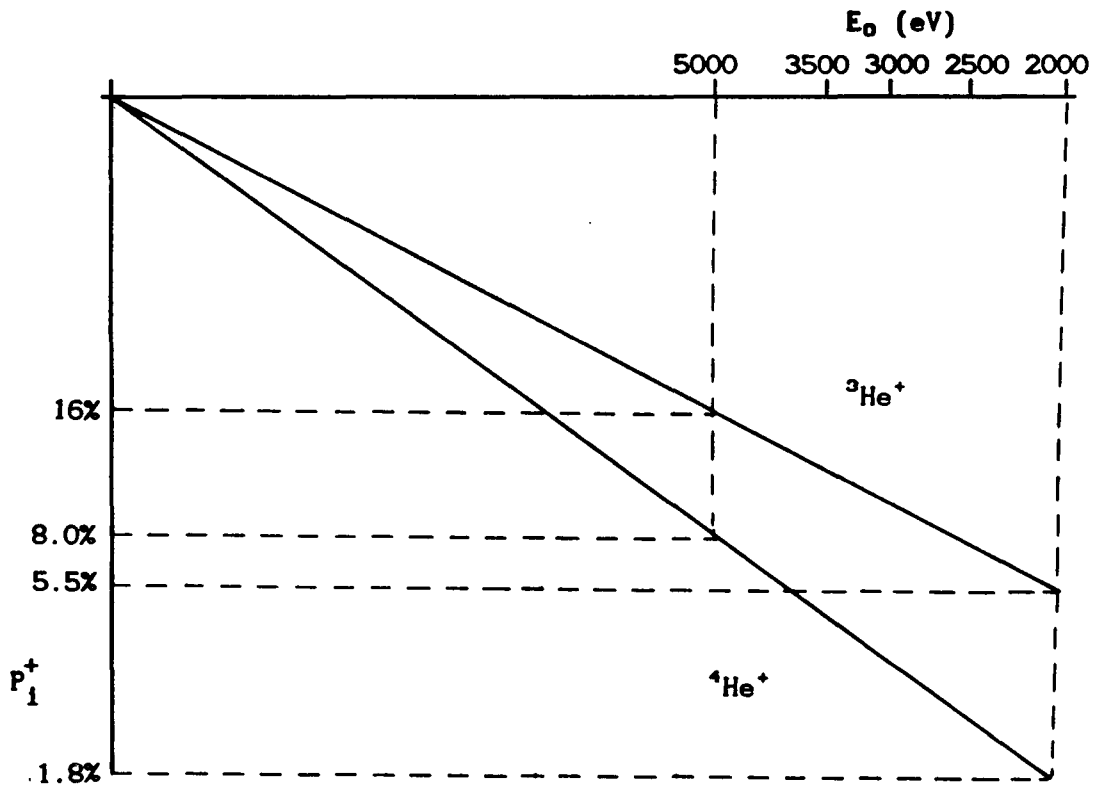
$\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]$ $(10^{-3} \text{Å}^2 \text{Sr}^{-1})$						
E <sub>0</sub> (eV)	<sup>3</sup> He <sup>+</sup>			<sup>4</sup> He <sup>+</sup>		
	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>16</sup> O	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>16</sup> O
2000	0.3712	0.3614	0.6757	0.4077	0.3943	0.7172
2500	0.2564	0.2494	0.4761	0.2823	0.2728	0.5063
3000	0.1883	0.1830	0.3552	0.2077	0.2006	0.3783
3500	0.1448	0.1409	0.2759	0.1597	0.1542	0.2943
4000	0.1152	0.1120	0.2209	0.1273	0.1229	0.2359
4500	0.0939	0.0912	0.1812	0.1039	0.1002	0.1936
5000	0.0780	0.0757	0.1514	0.0864	0.0833	0.1619

Tabel B.1. De differentiële werkzame doorsnede voor de verstrooiing van <sup>3</sup>He<sup>+</sup>- en <sup>4</sup>He<sup>+</sup>-ionen aan <sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B en <sup>16</sup>O als functie van de primaire energie van de ionen.

	<sup>3</sup> He <sup>+</sup>			<sup>4</sup> He <sup>+</sup>		
	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>16</sup> O	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B	<sup>16</sup> O
α	0.3287	0.3658	0.5056	0.2190	0.2552	0.4008

Tabel B.2. De kinematische factoren α voor de verstrooiing van <sup>3</sup>He<sup>+</sup>- en <sup>4</sup>He<sup>+</sup>-ionen aan <sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B en <sup>16</sup>O.

Appendix C:



Tabel C.1. De tonenfrakties van  ${}^3\text{He}^+$ - en  ${}^4\text{He}^+$ -tonen verstrooid aan  ${}^{11}\text{B}$ .