

Bei SIMS wird ein **Primärionenstrahl**, bestehend z.B. aus  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit typischen Energien zwischen 1 und 10 keV auf die Oberfläche einer Probe gelenkt. Aufgrund der übertragenen Stoßenergie werden dort neutrale Ionen, Moleküle und Ionen – sogenannte „**Sekundärionen**“ von der Oberfläche emittiert.

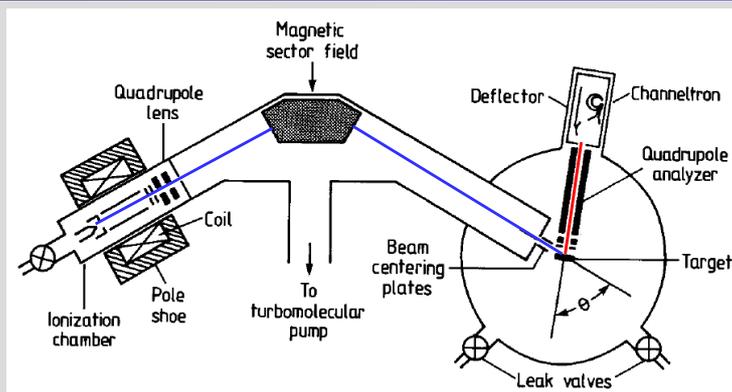
Die Sekundärionen werden dann mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert und analysiert. Das gemessene Massenspektrum liefert Informationen über die **chemische Zusammensetzung** der Oberfläche.

Es gibt zwei Betriebsarten:

- statisches SIMS** (geringe Primärionenströme  $< 10^9 \text{ A/cm}^2$  - Studium der obersten Atomlage oder Eigenschaft von adsorbierten Schichten)
- dynamisches SIMS** (höhere Primärionenströme  $\sim 10^4\text{-}10^6 \text{ A/cm}^2$  – Materialabtrag – Tiefenprofile)

Beim dynamischen SIMS zerstäuben die auftreffenden Primärionen einen merkbaren Anteil des zu untersuchenden Materials. Während dieses Abtragprozesses werden ständig die Sekundärionen analysiert und massenspektrometrisch aufgenommen. Auf diese Art können Informationen über die chemischen Elemente des abgetragenen Materials erhalten werden und so Lage für Lage untersucht werden, d.h. es können Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung, der Dotierung bzw. der Verunreinigung untersucht werden.

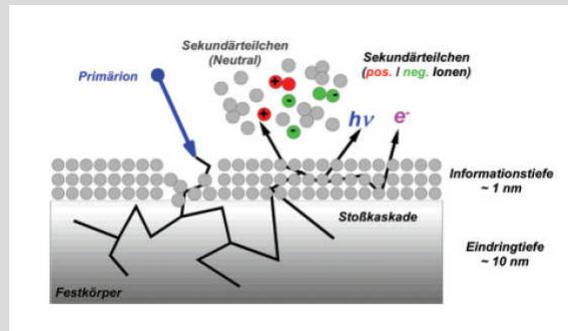
apl.Prof. Dr. D.J. As



Hauptkomponenten:

- UHV Kammer
- Ionenquelle (Entladungsquelle)
- Primärionen (1-10 keV)** werden in magnetischer Separator mit Magnetfeld getrennt.
- Primärstrahl soll **homogene Stromdichte** über einen Querschnitt (typisch  $\sim 0.1 \text{ cm}^2$ ) haben und soll einen weiten Bereich **zwischen  $10^4\text{-}10^{10} \text{ A/cm}^2$  kontrollierbar** sein.
- Die Sekundärionen die von der OF emittieren, werden durch eine äußere Spannung beschleunigt bevor sie in das QMS eintreten.
- Um neutrale Teilchen nicht ebenfalls am Detektor zu haben (großes Untergrundsignal) wird der **Detektor aus der direkten Sicht** des Strahls **herauspositioniert**.
- Um Kratereffekte zu eliminieren wird **nur der zentrale Bereich** für die Analyse verwendet.

apl.Prof. Dr. D.J. As



Hauptsächlich verwendete Primärstrahlspesies für SIMS:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ga}^+$

Primärstrahlenenergien: 1- 30 keV

Primärionen werden implantiert und mischen sich mit Probenatome bis zu einer Tiefe von ca. 1 – 10 nm

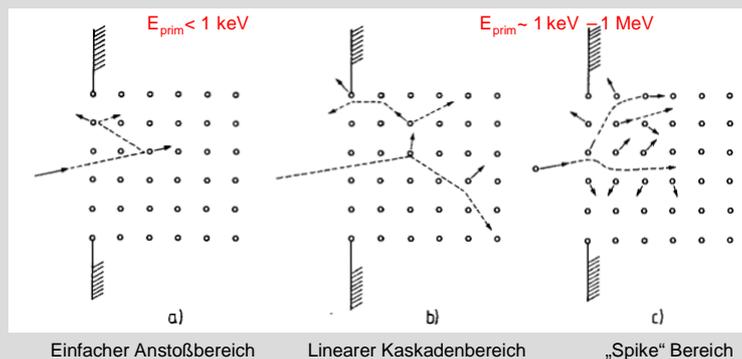
Typische Sputterraten variieren zwischen 0.5 und 5 nm/s.

Die Sputterrate hängt ab

- Primärenergie
- Probenmaterial
- Kristallorientierung

Die Sputterausbeute ist typischer Weise zwischen 5 und 15 Atomen pro einfallendes Ion

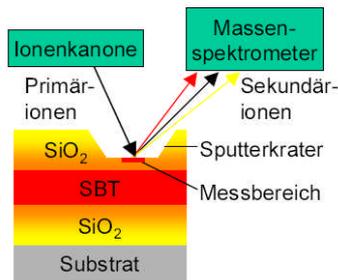
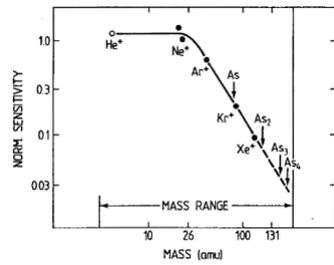
apl.Prof. Dr. D.J. As



Beschreibung am besten durch das Stoßkaskadenmodell

- Einfacher Anstoßbereich (single knock-on regime) - dabei werden Atome von der Oberfläche entfernt haben im Inneren des Kristalls keine Nachfolgekaskade zur Folge.
- Linearer Kaskadenbereich – die rückgestreuten oder angestoßenen Atome erhalten so viel Energie, dass sie selbst einen weiteren Stoßprozess initiieren und damit eine Kaskade auslösen. Die Dichte der angestoßenen Atome ist jedoch noch so gering, dass Anstoßkollisionen dominieren und Stoßprozesse zwischen sich bewegenden Atomen vernachlässigt werden können.
- Spike Regime – für schwere Primärionen mit ausreichender Energie kommt es zu dem „Spike“-Bereich, wo die Dichte der angestoßenen Atome schon so groß ist, dass ein ganzes Volumen in Bewegung ist.

apl.Prof. Dr. D.J. As



Zur quantitativen Analyse des Massenspektrums muss berücksichtigt werden, dass die Transmittanz eines QMS massenabhängig ist.

Es ist deshalb notwendig das Messsignal über eine wohl definierte Referenzprobe zu kalibrieren.

- a) Inerte Gasmischung
- b) Ionen-implantationsstandards

Die Ionisationskammer vor dem QMS bewirkt zusätzlich eine teilweise Zerlegung der ankommenden Moleküle („cracking“). Die Dissoziationsprodukte werden in wohl-definierten Verhältnissen den sogenannten „Cracking pattern“ detektiert. Diese müssen für eine detaillierte massenspektrometrische Analyse gut bekannt sein.

Der Primärionenstrahl sputtert einen Bereich von ca. 25x25 µm<sup>2</sup> - 500x500 µm<sup>2</sup>. Davon wird zur Analyse nur der innere Bereich herangezogen um eine gute Tiefenauflösung zu erhalten.

Sputtern führt zusätzlich zu einer Aufrauung der Oberfläche im Krater -> Einfluss auf Tiefenprofilmessung

apl.Prof. Dr. D.J. As

Der grundlegende Parameter für eine quantitative Beschreibung eines Sputterprozesses ist die Sputterausbeute Y (# der abgetragene Oberflächenatome pro einfallendes Teilchen).

Mit dem Primärionenstromdichte  $j_{PI}$

$$j_{PI} = e\nu \quad \nu \dots \text{Primärionenflußdichte}$$

Ist die Anzahl der abgetragenen Teilchen während der Zeit dt

$$- dN = NY\nu A dt \quad \begin{matrix} A \dots \text{vom Strahl getroffene Fläche} \\ N \dots \text{Dichte der Oberflächenatome} \end{matrix}$$

Für Adsorbatschichten die abgetragen wird ist die Bedeckung  $\Theta(t)$  durch das Verhältnis  $N(t)/N_{max}$  gegeben. Obige Gleichung hat als Lösung:

$$N(t) = N_{max} \exp\left\{-\frac{Yj_{PI}}{eN_{max}} t\right\}$$

d.h. die Abtrageeffizienz kann durch eine mittlere Lebensdauer  $\bar{\tau}$  beschrieben werden.

$$\bar{\tau} = \frac{eN_{max}}{Yj_{PI}}$$

Die Oberflächenzerstörung hängt empfindlich von der Primärionenstromdichte ab:

für 10 <sup>-4</sup> A/cm <sup>2</sup> ->	$\bar{\tau} \sim 0.3$ s	$\sim 3$ ML/s	dynamisches SIMS
für 10 <sup>-9</sup> A/cm <sup>2</sup> ->	$\bar{\tau} \sim 9$ h	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$ ML/s	statisches SIMS

apl.Prof. Dr. D.J. As

Ein anderer Faktor welcher die Stärke des SIMS Signals bestimmt, ist der Grad der Ionization  $\alpha$ , da Sekundärionen hauptsächlich als neutrale Teilchen herausgeschlagen werden. Für eine reine Metaloberfläche z.B. sind nur 5% der Sekundärteilchen ionisiert.

Mit der statischen SIMS werden vorwiegend untersucht:

- oberste Atomlagen sowie Zusammensetzung der Oberfläche (Stoichiometrie)
- Adsorptionsprozesse
- chemische Oberflächenreaktionen

Die niedrige Primärionenstromdichte resultiert in sehr kleinen Sekundärionenstromdichten ( $< 10^{-16} \text{ A/cm}^2$ ) welche sehr empfindliche Detektionsausrüstung (z.B. Pulszähler) erfordert.

Unter Verwendung von empirischen Daten für die Sputterausbeute  $Y$  und dem Ionisationsgrad  $\alpha$  ist sogar eine quantitative Bestimmung der Adsorbatbedeckung  $\Theta_M$  der Masse  $M$  möglich.

Für kleine Abtragraten erhält man für den Sekundärionenstrom  $I_{SI}(M)$  bei der Masse  $M$

$$I_{SI}(M) = I_{PI} Y \alpha \eta \theta_M$$

Wobei  $\eta$  die Transmissivität des QMS ist (typisch  $\eta \sim 0.01$ )

SIMS um Größenordnung empfindlicher als AES, UPS, XPS

apl.Prof. Dr. D.J. As

Empirische Werte für positive Ionenausbeute  $S^+$  von einer reinen Metaloberfläche  $S^+_{\text{clean}}$  und der entsprechenden Metalloxydoberfläche  $S^+_{\text{oxid}}$  unter Verwendung von  $\text{Ar}^+$  Ionen als Primärstrahl. Der Ionisationsgrad  $\alpha = S^+/S$  wurde unter der Annahme gleicher Sputterausbeute für das Metall und dessen Oxid berechnet.

Element	$S^+_{\text{clean}}$	$\alpha$	$S^+_{\text{oxide}}$	$\alpha$	$S^+_{\text{oxide}}/S^+_{\text{clean}}$	$\bar{Y}$
Mg	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-2}$	20	2.1
Al	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	2	1	100	2
V	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	1.2	$6 \cdot 10^{-1}$	$10^3$	1.9
Cr	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	1.2	$6 \cdot 10^{-1}$	200	1.8
Fe	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	380	2
Ni	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	70	1.7
Cu	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	30	2.4
Sr	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	700	1.3

Bem.: Durch vorheriges Oxidieren der Oberfläche kann die Nachweisgrenze erhöht werden.

apl.Prof. Dr. D.J. As

Die Nachweisgrenze der einzelnen Elemente ist abhängig:

- Masse des nachzuweisenden Elements
- Masse des Primärionenstrahls
- Halbleiter- oder Metall-materials
- ...

Table 1. SIMS Detection Limits in atoms/cm<sup>3</sup>

	GaAs	AlGaAs	InGaAs	InGaP	InP
H	1E17	1E17	1E17	1E17	1E17
C	3E15	3E15	3E15	3E15	3E15
O	3E15	1E16	3E15	3E15	3E15
Si	6E13	1E15	6E13	6E13	6E13
Te	1E13	1E13	1E13	1E13	1E13
Se	1E13	1E13	1E13	1E13	1E13
S	6E13	6E13	6E13	1E15	1E15
Br	1E14	1E14	1E14	1E14	1E14

SIMS um Größenordnung empfindlicher als AES, UPS, XPS  
(typischerweise im Prozent oder Promil-bereich)

Quantitative SIMS Analyse benutzt auch oft einen relativen Empfindlichkeitsfaktor (RSF) der folgendermaßen definiert ist:

$$\frac{I_R}{C_R} = RSF_E \cdot \frac{I_E}{C_E}$$

RSF<sub>E</sub> ... Relative Sensivity Factor für das Element E  
I<sub>E</sub> ..... Sekundärionenintensität für Element E  
I<sub>R</sub> ..... Sekundärionenintensität für Referenzelement R  
C<sub>E</sub> ..... Konzentration des Elements E  
C<sub>R</sub> ..... Konzentration des Elements R

Das Haupt- (oder Matrix) Element wird dabei meistens als Referenzelement verwendet (R -> M).

$$C_E = RSF_E \cdot \frac{I_E \cdot C_M}{I_M}$$

Für Spurenelementanalyse wird angenommen, dass die Matrixelementkonzentration erhalten bleibt

$$RSF = C_M \cdot RSF_E$$

Diese RSF ist jetzt eine Funktion des gesuchten Elements und der Probenmatrix

$$C_E = RSF \cdot \frac{I_E}{I_M}$$

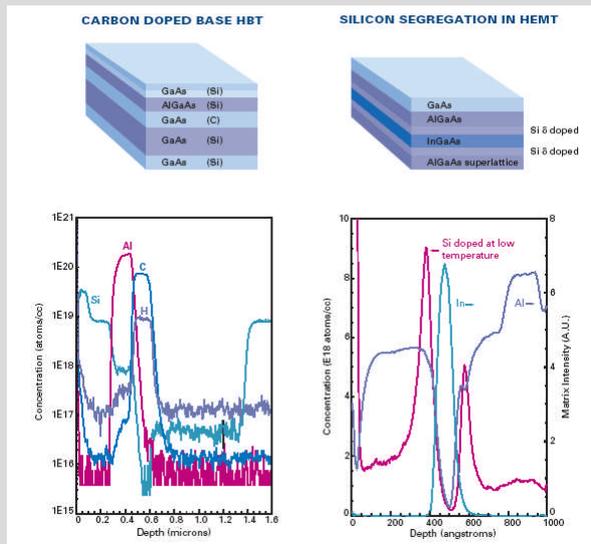
Folgende RSFs wurden für die verschiedenen Elemente für O-Primärionen, positive Sekundärionen und einer Silizium Matrix gemessen. Niedrige RSFs bedeutet hohe Empfindlichkeit.

**RSF Ranges (atom/cc)**

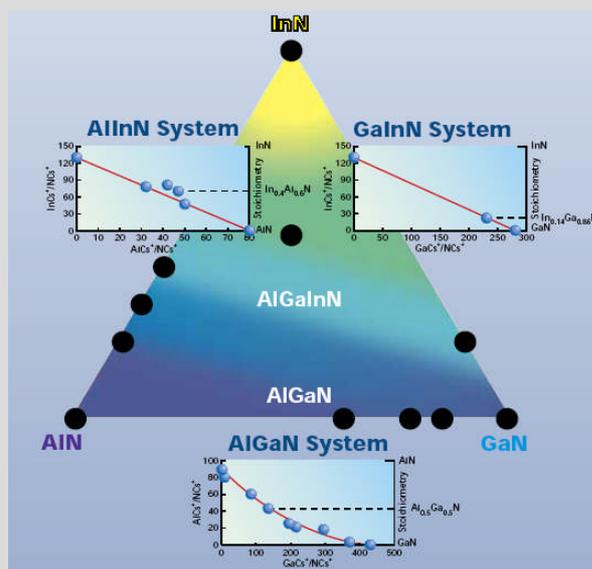
H																	He
E24																	E27
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
E20	E22											E22	E24	E25	E25	E23	E27
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
E20	E21											E21	E22	E24	E24	E24	E26
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
E20	E21	E21	E21	E21	E21	E22	E22	E22	E22	E22	E24	E21	E23	E24	E24	E24	E25
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
E20	E21	E21	E21	E22	E22		E22	E22	E23	E22	E23	E21	E22	E23	E24	E24	E25
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
E20	E21	E21	E22	E22	E23	E24	E23	E23	E24	E24	E24	E21	E22	E23			
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			E21	E21	E21		E21										
			Th	Pa	U												
			E22		E21												

<http://www.eaglabs.com/en-US/references/tutorial/simstheor/sfstable.html>

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As



Zur genauen Bestimmung der Stoichiometrie von ternären und quaternären Verbindungshalbleitern wird z.B. SIMS mit der MCs<sup>+</sup> Technik verwendet. Durch die Aufnahme der GaCs<sup>+</sup>, AlCs<sup>+</sup>, InCs<sup>+</sup> und NCs<sup>+</sup> und Berechnung des Verhältnisses von AlCs<sup>+</sup>/NCs<sup>+</sup> kann die genaue Zusammensetzung des AlGaIn Systems ermittelt werden.

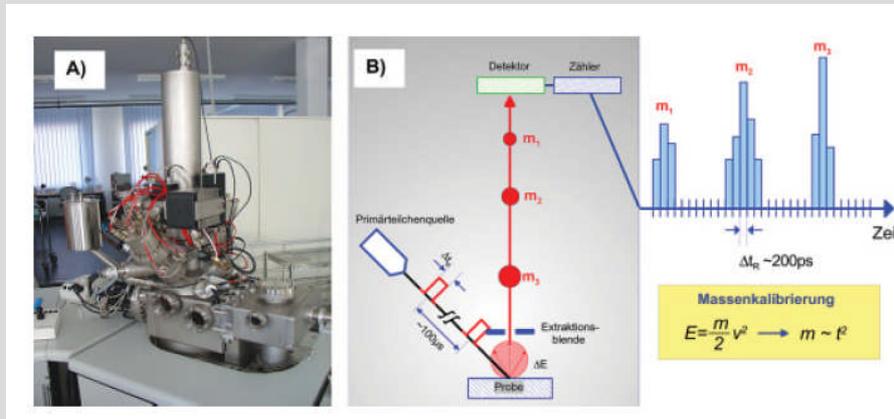
apl.Prof. Dr. D.J. As

O <sub>2</sub> /SIMS Positive Secondary Ion Detection		Cs /SIMS Negative Secondary Ion Detection		Cs /SIMS Positive Secondary Ion Detection (CsM <sup>+</sup> )	
Element	DL (atoms/cm <sup>3</sup> )	Element	DL (atoms/cm <sup>3</sup> )	Element	DL (atoms/cm <sup>3</sup> )
Be	1E+14	H <sup>+</sup>	8E+16 - 2E+17	Mg	5E+15
Li	1E+14	C <sup>+</sup>	5E+15 - 2E+16	Zn	1E+16
B	1E+15	O <sup>+</sup>	1E+16 - 3E+16		
Na	5E+14	Si	3E+15		
Mg	5E+14	As	5E+15		
Al	1E+15				

\*Varies with vacuum conditions

apl.Prof. Dr. D.J. As

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy ToF-SIMS) ist eine spezielle Variante der SIMS, wo die in dem Sekundärionensignal enthaltene Information fast ausschließlich aus den ersten beiden Monolagen stammt (Informationstiefe ca. 1 nm).



$$qU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \frac{L^2}{t^2}$$

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

(M. Von Gradowski et al. Vakuum in Forschung und Praxis 17 (2), 73 (2005))

apl.Prof. Dr. D.J. As

Die durch den Primärionenbeschuss emittierten Sekundärionen mit der Ladung  $q$  und der Masse  $m$  werden für die Flugzeit-Massenanalyse in einem elektrischen Extraktionsfeld zunächst auf eine bestimmte kinetische Energie  $E = qU$  (2 keV) beschleunigt, durchlaufen anschließend mit der Geschwindigkeit  $v$  eine feldfreie Driftstrecke der Länge  $L$  und erreichen das Nachweissystem nach der Driftzeit  $t$ .

$$qU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \frac{L^2}{t^2}$$

$$t = L\sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

Da die Driftzeit proportional zur Wurzel der Teilchenmasse ist, erreichen leichtere Atome oder Fragmente den Detektor früher als solche mit höheren Massen.

Die Massenanalyse mit einem Flugzeitspektrometer setzt voraus, dass die analysierten Ionen zeitgleich oder mindestens innerhalb eines möglichst kurzen Zeitintervalls in die Driftstrecke eintreten. Deshalb erfolgt der Primärionenbeschuss mit möglichst kurzen Pulsen ( $\Delta t$  ca. 1 – 20ns)

Nach dem Durchlaufen der Driftstrecke werden die Sekundärteilchen mittels eines Detektors, der aus einem Multi-Channel-Plate, einem Szintillator und einem Photomultiplier besteht, zeitaufgelöst im Einzelteilchen-Zählverfahren nachgewiesen. Das so erhaltene Flugzeitspektrum kann mit obiger Gleichung in ein entsprechendes Massenspektrum umgerechnet werden.

Während bei einem Massenfilter, z.B. einem Quadrupol, jeweils immer nur eine eingestellte Sollmasse durchgelassen wird, erreichen in einem Flugzeit-Massenspektrometer – im Prinzip – immer alle emittierten Sekundärionen den Detektor, nur eben zu unterschiedlichen Zeiten (Paralldetektion). Es ist dieser "sparsame" Umgang mit der "kostbaren" Information, die im Fluß der zerstäubten Sekundärionen enthalten ist und die erzielbare hohe Massenauflösung,  $m/\Delta m > 5000$ , welche die Flugzeit-Massenspektrometrie für die Oberflächenanalytik so attraktiv macht.

apl.Prof. Dr. D.J. As

Ernest Rutherford, 1st Baron Rutherford of Nelson



30. August 1871 – 19 Oktober 1937

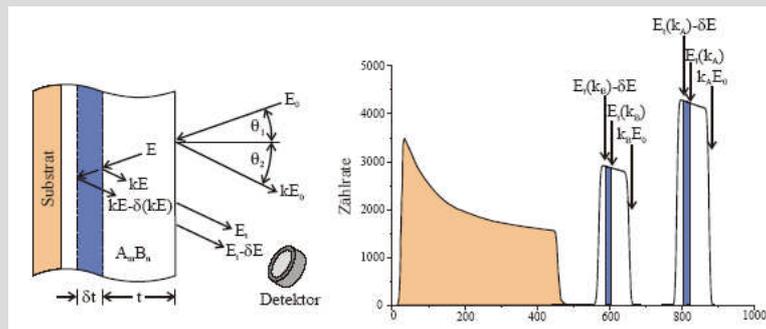
1908 Nobelpreis für Chemie

Rutherford-Rückstreuung:

Dabei werden die Projektionen (z.B.  $^4\text{He}$ ) elastisch an den Probenatomen gestreut und erleiden einen charakteristischen Energieverlust, der durch den Energie- und Impulsübertrag auf den Stoßpartner entsteht und dessen Größe durch den kinematischen Faktor des Streuprozesses gegeben ist. Weiterhin verlieren die Ionen auf ihrem Weg durch die Probe sowohl vor als auch nach der Streuung durch die elektronische Abbremsung an Energie.

apl.Prof. Dr. D.J. As

Streugeometrie und zugehöriges Energiespektrum:



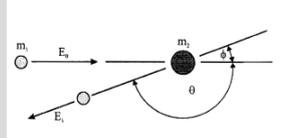
Bekannte Größen: Energieübertrag      Element- und Massenanalyse  
 Energieverlust      Tiefenanalyse  
 Wirkungsquerschnitt      Konzentrationsanalyse

Tiefenauflösung: 2-10 nm je nach Atommasse des Elements  
 Nachweisgrenze: 0.01 at.-% bei schweren  
 5 at.-% bei leichten Elementen

Anwendungsgebiete: Schichtdickenbestimmung  
 Bestimmung von Zusammensetzung und Stöchiometrie von Schichten  
 Suche nach Verunreinigungen, besonders nach schweren Elementen

apl.Prof. Dr. D.J. As

Elastische Streuung eines Projektils mit Masse  $m_1$  und kinetischer Energie  $E_0$  an einem Atom der Masse  $m_2$



Allgemein ist die maximale Energie  $E_1$  für ein Projektilion, das an der Oberfläche an einem Element  $Z$  gestreut wird, limitiert durch  $E_1 = k_2(m_1, m_2, \theta) \cdot E_0$ .

Aus der Energie und Impulserhaltung können  $\theta$  und  $\phi$  eliminiert werden

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 v_0^2 &= \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \\ m_1 v_0 &= m_1 v_1 \cos \theta + m_2 v_2 \cos \phi \\ 0 &= m_1 v_1 \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi \end{aligned}$$

und für den kinematischen Faktor  $k_2$  im Laborsystem folgt:

$$k_2(m_1, m_2, \theta) = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta} + m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right]^2$$

Um Materialien nicht nur an der Oberfläche untersuchen zu können, macht man sich zu nutze, dass Ionen auf ihrem Weg durch Materie Energie verlieren. Vor allem die Wechselwirkungen zwischen Ion und Elektronen, die in angeregte Zustände gehoben oder ganz aus dem Atomorbital herausgeschlagen werden können, bestimmen den Abbremsprozess, der auch mit Stopping bezeichnet wird. Aufgrund der viel kleineren Kernradien im Vergleich zu den Atomradien sind nukleare Streuprozesse gegenüber der Kleinwinkelstreuung an Elektronen selten und spielen deshalb für den Abbremsprozess nur eine untergeordnete Rolle.

Um nun eine Tiefenskala für ein RBS-Spektrum zu erstellen, vergleicht man den Energieverlust eines an der Oberfläche gestreuten Ions mit dem eines Ions, das in der Tiefe  $t$  zurückgestreut wurde. Beide Ionen treffen mit einer Einschussenergie  $E_0$  unter einem Winkel  $\theta_1$  zur Oberflächennormalen auf die Probe und werden unter einem Winkel  $\theta_2$  detektiert. Das an der Oberfläche gestreute Ion verliert nur durch den Energieübertrag auf den Stoßpartner Energie, die mit Hilfe des kinematischen Faktors zu

$$\Delta E_0 = E_0 - k E_0$$

berechnet werden kann. Das in der Tiefe  $t$  gestreute Ion verliert auf dem Weg durch die Probe schon Energie, die vor dem Stoß

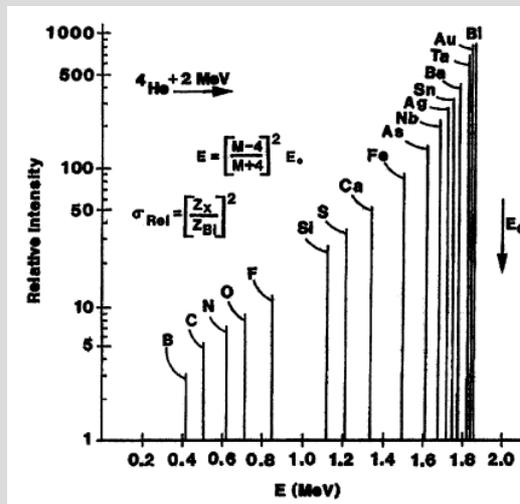
$$E(t) = E_0 - \int_0^{\frac{t}{\cos \theta_1}} \frac{dE(x)}{dx} dx$$

$dE/dx$  ... Energieverlustfunktion elektrisches Stopping

ist. Beim Stoß und auf dem Rückweg verliert das Ion wiederum Energie, sodass der gesamte Energieverlust

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left( \left[ \frac{k}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \right]_{E_{in}} + \left[ \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \right]_{E_{out}} \right) \cdot t \\ &= S[E] \cdot t, \end{aligned}$$

$S[E]$  ... Energieverlustfaktor



Relative Ausbeute der He Rückstreuung an ausgewählten Elementen für einen einfallenden <sup>4</sup>He Strahl mit der Energie 2 MeV. Aus der Energie kann das Element eindeutig identifiziert werden.

apl.Prof. Dr. D.J. As

Die Anzahl von Atomen pro Einheitsfläche kann aus der Wahrscheinlichkeit eines Stoßprozesses zwischen einfallendem Ion und Probenatom, die durch das Verhältnis aus detektierten, zurückgestreuten Ionen und der Anzahl eingeschossener Ionen gemessen werden kann, berechnet werden. Für eine dünne Probe der Dicke t und der Dichte N ist der differentielle Streuquerschnitt dσ/dΩ gegeben durch

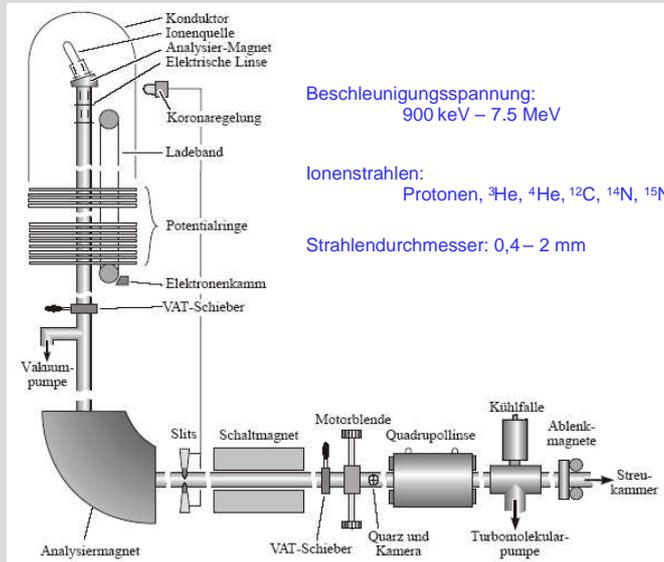
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left( \cos \theta + \sqrt{1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2}}$$

Mit dem Wirkungsquerschnitt des Streueignisses σ(E), dem elektronischen Stopping dE/dx sowie dem Energieverlustfaktor S[E] kann die Anzahl der Ereignisse Y in einem Energiekanal E<sub>i</sub> des Spektrums, der einer Tiefe t entspricht, bei einer Energiekanalbreite δE berechnet werden zu

$$Y(E_t) = Q \sigma(E, \theta_2) \Omega N \frac{\delta E}{S[E] \cos \theta_1} \frac{\left[ \frac{dE}{dx} \right]_{kE}}{\left[ \frac{dE}{dx} \right]_{E_t}}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

(Freiburger Van de Graff-Generator:  $^4\text{He}$ -Strahl, Energie 2 MeV, Detektionswinkel  $165^\circ$ )

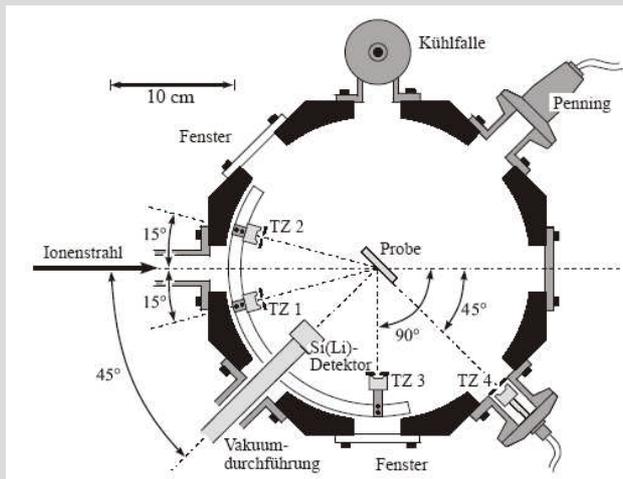


Beschleunigungsspannung:  
900 keV – 7.5 MeV

Ionenstrahlen:  
Protonen,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{20}\text{Ne}$

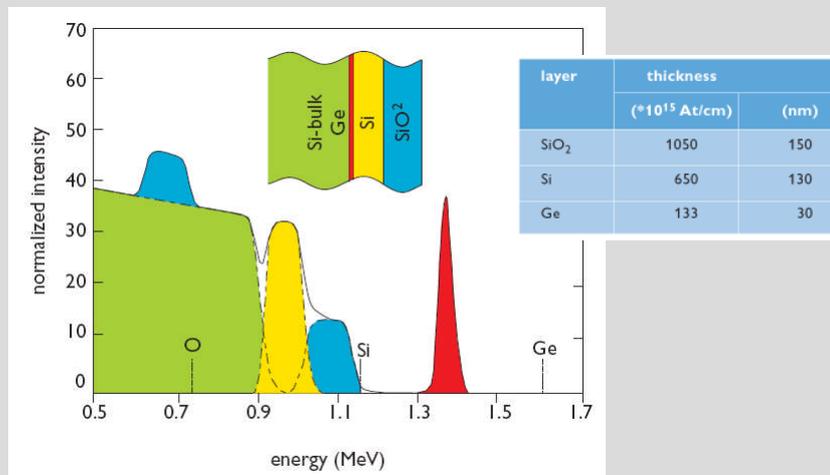
Strahlendurchmesser: 0,4 – 2 mm

apl.Prof. Dr. D.J. As



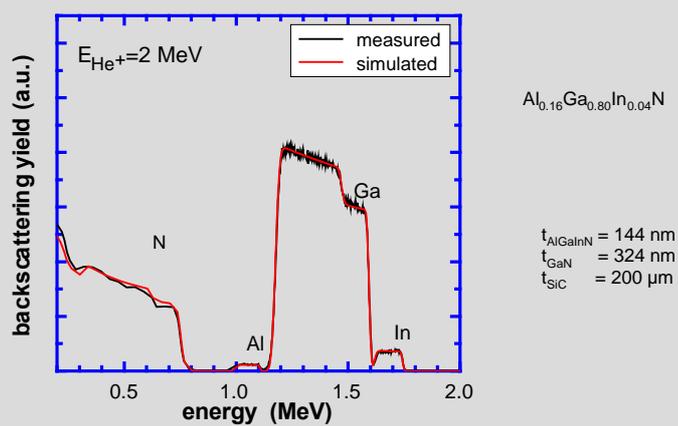
- Streugeometrien:
- a) RBS (Teilchenzähler 1 unter  $165^\circ$  zum Ionenstrahl)
  - b) NRA (Teilchenzähler 2 unter  $80^\circ$  und  $170^\circ$ )
  - c) PIXE (Si(Li)-Detektor unter  $135^\circ$ )
  - d) ERD (Teilchenstrahl 3 unter  $45^\circ$ )

apl.Prof. Dr. D.J. As



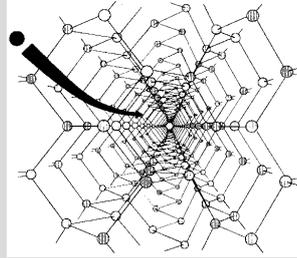
Zur detaillierten Analyse der Zusammensetzung und dicken von Mehrschichtstrukturen sind aufwendige Analyseprogramme notwendig.

apl.Prof. Dr. D.J. As



Modellierung und Kurvenanpassung erfolgte mit dem Computercode XRUMP.

apl.Prof. Dr. D.J. As



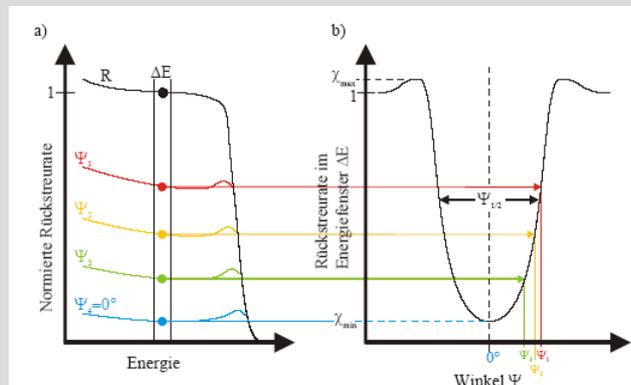
Orientiert man den einlaufenden Ionenstrahl entlang einer niederindizierten Kristallachse, so erhält man axiales Channeling. Dabei werden die Ionen durch Kleinwinkelstreuung entlang der Atomreihen geführt und dringen, da die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung durch Streuungen oder Kernreaktionen vermindert ist, oft sehr tief in den Kristall ein. Diejenigen Ionen, die unter großem Winkel an den Atomreihen gestreut werden, bewegen sich anschließend ohne bevorzugte Richtung im Kristall und bilden den Randomanteil an Ionen, der nachgewiesen werden kann.

Den gleichen Effekt kann man beobachten, wenn man den Ionenstrahl entlang einer niederindizierten Kristallebene auftreten lässt. Hierbei werden die Ionen dann entlang von Ebenen bestehend aus den Atomen geführt. Der Randomanteil ist hierbei wesentlich schwächer, wodurch der planare Channeling-Effekt weniger deutlich ausfällt als der axiale.

→ Dieser Channeling-Effekt kann ausgenutzt werden, um Defekt- oder Gitterplatzanalysen an kristallinen Festkörpern durchzuführen.

apl.Prof. Dr. D.J. As

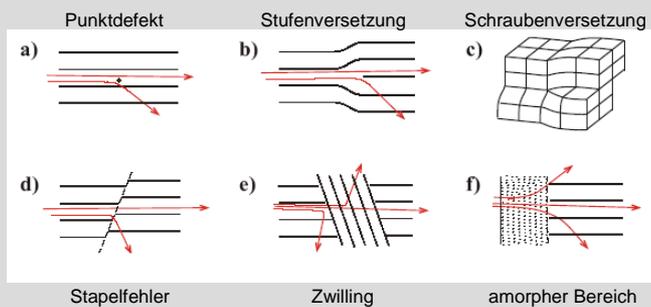
Aus RBS Messungen unter unterschiedlichen Einstrahlwinkeln erhält man einen Winkelscan wie in unserem Bild, bei dem für  $\Psi = 0$  der Einfallswinkel mit der Kristallachse übereinstimmt. Die Zählrate wird dabei in Randomrichtung auf 1 normiert. Dabei bezeichnet man als Randomrichtung eine Richtung, die bezüglich des Kristalls keinerlei Ausrichtung auf eine niederindizierte Kristallachse besitzt. Man kann somit die minimale Rückstreureate  $\chi_{\text{min}}$  die Winkelhalbwidthbreite  $\Psi_{1/2}$  und die maximale Rückstreureate  $\chi_{\text{max}}$  bestimmen. Mit diesen Werten kann man Angaben über die Defektrate und -typen im Kristallgitter machen.



apl.Prof. Dr. D.J. As

Für viele Eigenschaften von Festkörpern sind Defekte im Kristallgitter verantwortlich. Um elektrische, optische oder mechanische Eigenschaften bestimmen zu können, ist es deshalb wichtig die Defektbildung schon während der Herstellung zu kontrollieren.

Der Channeling-Effekt reagiert sehr empfindlich auf strukturelle Defekte im Kristallgitter. Jeder dieser Defekte, wie zum Beispiel Fremdatome im Kanal oder versetzte Atome, hat einen typischen Einfluß auf die Trajektorie eines Ions im Kanal. Er wird mit einem Dechannelingfaktor  $\sigma_D$  beschrieben, der das Verhältnis der herausgestreuten Teilchen zu den Ionen im Kanal angibt. Dieser Faktor ermöglicht es, die Anzahl der Defekte und ihre tiefenabhängige Verteilung zu ermitteln.



Die Wahrscheinlichkeit  $dP_D/dz$  des Dechannelings ist gegeben als Produkt aus dem Dechannelingfaktor  $\sigma_D$  und der Defektdichte  $n_D$  in Abhängigkeit von der Tiefe:

$$\frac{dP_D}{dz} = \sigma_D n_D(z).$$

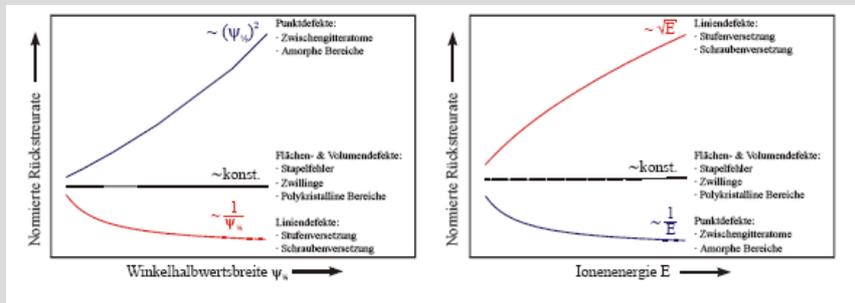
Der Dechannelingfaktor  $\sigma_D$  weist je nach Defektyp unterschiedliche Einheiten auf, ebenso wie die Defektdichte  $n_D$ . Die Einheit von  $\sigma_D n_D$  ist dagegen immer durch  $\text{cm}^{-1}$  gegeben.

Abhängigkeiten der Einheiten vom Defektyp:

Defektyp	Einheit von $\sigma_D$	Einheit von $n_D$
Punktdefekt	Fläche ( $\text{cm}^2$ )	Anzahl Einheitsvolumen ( $\text{cm}^{-3}$ )
Liniendefekt	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Defektlänge}}$ ( $\text{cm}$ )	$\frac{\text{Defektlänge}}{\text{Einheitsvolumen}}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
Ebenendefekte	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Defektgebiet}}$ (-)	$\frac{\text{Defektgebiet}}{\text{Einheitsvolumen}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Volumendefekte	$\frac{\text{Fläche}}{\text{Defektvolumen}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\frac{\text{Defektvolumen}}{\text{Einheitsvolumen}}$ (-)

Für die verschiedenen Defektypen findet man verschiedene Energieabhängigkeiten und damit auch die zugehörigen Proportionalitäten zur Halbwertsbreite  $\Psi_{1/2} \sim \Psi_e \sim \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{E}}$ :

- Punktdefekte mit  $\sigma_D \sim \frac{1}{E} \sim \Psi_{1/2}^2$
- Flächen- und Volumendefekte mit der Eigenschaft, daß  $\sigma$  energieunabhängig ist
- Liniendefekte mit  $\sigma \sim \sqrt{E} \sim (\Psi_{1/2})^{-1}$

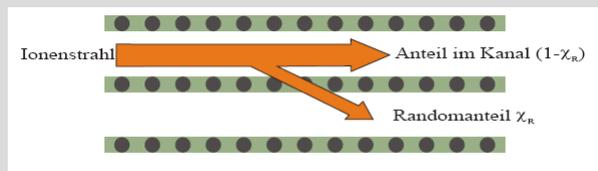


Die normierte Rückstreureate zeigt für verschieden Defektypen eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Ionenenergie E und von der Winkelhalbweitsbreite des Channelingdips  $\psi_{1/2}$ .

→ Identifikation von Punkt-, Linien- und Flächen bzw. Volumendefekten

apl.Prof. Dr. D.J. As

Um die Defekte im Kristall tiefenabhängig analysieren zu können, wird der eindringende Ionenstrahl in zwei Teile zerlegt: In einen Anteil  $\chi_R$ , der als Randomanteil bezeichnet wird, und einen Anteil  $(1 - \chi_R)$ , der den Ionenstrahl, der im Kanal geführt wird, beschreibt. Durch Defekte wird dabei der Randomanteil  $\chi_R$  erhöht.



Die totale Defektrückstreureate  $\chi_D$  ist dann:

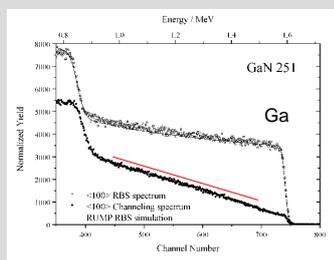
$$\chi_D(z) = \chi_R(z) + [1 - \chi_R(z)] \frac{f n_D(z)}{N}$$

N ... Anzahl der Atome pro Einheitszelle  
f ... Wahrscheinlichkeit der direkten Rückstreuung

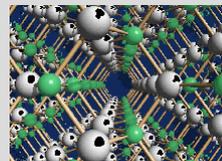
Durch Kenntnis des Randomanteils  $\chi_R$  kann der Faktor  $f \cdot n_D$  durch Messung der Defektrückstreureate  $\chi_D$  berechnet werden. Da der Anteil  $\chi_R$  aber nicht direkt meßbar ist, muß er aus der Rückstreuung  $\chi_V$  für einen defektfreien Kristall berechnet werden. Dies erfolgt meistens mit dem Kontinuumsmodell von Lindhard. Damit erhält man für die Defektdichte folgenden Ausdruck:

$$n(z) = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{dz} \left\{ \ln \left( \frac{1 - \chi_V(z)}{1 - \chi_D(z)} \right) \right\}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

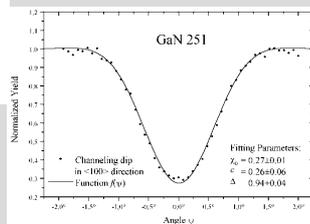


Dicke  $t_{\text{GaN}} = 820 \text{ nm}$



Aus  $\chi_{\text{min}}$  kann Defektdichte bestimmt werden

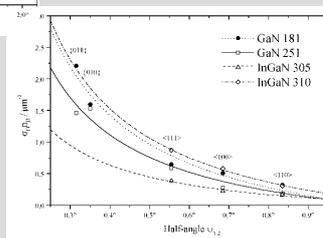
$$n_D = 7.10^{10} \text{ cm}^{-2}$$



Dechannelingfaktor

$$\sigma_D \sim 1/\Psi_{1/2}$$

Dislokationen sind der Defekttyp der vorwiegend zum Dechanneling beiträgt



J. Portmann et al.: NIMB 155, 489 (1999)

apl.Prof. Dr. D.J. As

Nukleare Reaktionen wurden seit 1930 studiert, und schon damals wurde klar, daß sehr reine Proben mit getrennten Isotopen benötigt werden, um nukleare Reaktionen ungestört voneinander beobachten zu können. Deshalb begann man erst ab 1960 mit der Verwendung dieser Reaktionen zur Materialanalyse. Die Vorteile dieser Methode sind:

- genaue Nachweismöglichkeit einzelner Isotope
- niedrige Nachweisgrenze für viele Nuklide, die durch andere Meßmethoden nur schwer nachweisbar sind
- Möglichkeit der Tiefenprofilierung ohne Zerstörung der Probe
- quantitativer absoluter Nachweis vieler Isotope

Dies führte zur Verwendung der NRA bei vielen Materialien und zur systematischen Erforschung der beteiligten Kernreaktionen, deren Daten in zahlreichen Veröffentlichungen tabelliert sind.

Kernreaktionsarten

Bei der NRA werden Informationen aus einer elastischen oder inelastischen Streuung gewonnen. Dabei gibt es unterschiedliche Typen für die Streuung eines Projektils a am Target A:

$$A + a \Rightarrow \begin{cases} A + a & \text{elastische Streuung} \\ A^* + a' & \text{inelastische Streuung (A^* angeregt)} \\ B_1 + b_1 & \text{elastische Kernreaktion, b kann ein oder mehrere Teilchen} \\ B_2 + b_2 & \text{repräsentieren oder auch ein } \gamma\text{-Quant sein} \\ \vdots & \end{cases}$$

apl.Prof. Dr. D.J. As

Grundsätzlich schreibt man solche Reaktionen, bei denen ein Teilchen a auf einen Targetkern A fällt, in der Form

$$A(a,b)B.$$

Dabei bezeichnet B den Kern nach der Reaktion, und b das Teilchen oder auch  $\gamma$ -Quant, das das Target verläßt. Ein Beispiel ist die Wasserstoffnachweisreaktion mit Stickstoff  $1H(15N, \alpha\gamma)12C$ . Dabei gibt es neben der elastischen Streuung noch weitere Reaktionstypen. Das Teilchen kann so gestreut werden, daß es einen Teil seiner Energie auf ein Nukleon im Target überträgt und sich mit verminderter Energie weiterbewegt. Das Energiespektrum der gestreuten Teilchen spiegelt dann das Anregungsspektrum des Targetkerns wider. Der Energieübertrag an den Targetkern kann auch so erfolgen, daß Rotations- oder Vibrationszustände angeregt werden. Oder das Projektil wird eingefangen und überträgt seine Energie auf ein anderes Teilchen, das den Kern verläßt. Diese Reaktionsprozesse laufen in einem Zeitrahmen von etwa  $10^{-22}$  s ab.

Helium Ionen mit Energien geringer als 2.2 MeV machen mit den meisten Elementen einen elastischen Rückstoß, ähnlich kollidierender Billiardkugeln. Bei höheren Energien können zusätzlich inelastische Prozesse auftreten, d.h. der Streuquerschnitt kann bei bestimmten resonanten Energien viel höher werden. In diesem Fall scheint das He-Ion absorbiert und reemittiert zu werden, wozu zur Beschreibung Quantum Mechanik notwendig ist.

Ein Beispiel dafür ist der Resonanzeffekt bei 3.045 MeV bei der Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an  $^{16}O$ . Bei manchen Resonanzenergien wird das Primäron absorbiert und ein anderes Teilchen (Proton, Neutron,  $\alpha$ , oder  $\gamma$ -Teilchen) emittiert.

Für leichte Elemente gibt es mehrere nützliche Reaktionen wie  $^{19}F(p, \alpha)^{16}O$ . In diesem Fall wird von einem  $^{19}F$  Kern ein 1.25 MeV Proton absorbiert und ein 8.114 MeV  $\alpha$ -Teilchen emittiert. Die Energie des  $\alpha$ -Teilchens gibt auch Aufschluss über die Tiefe bei der die Reaktion auftrat.

apl.Prof. Dr. D.J. As

#### (Ionen-induzierte Röntgenemission)

Geladene  $He^{++}$  Teilchen oder Protonen  $H^+$  erzeugen Röntgenstrahlung die spektral aufgelöst gemessen wird und als PIXE Spectroskopie bezeichnet wird. PIXE (Particle induced X-Ray Emission) ist eine Methode, die vor allen Dingen bei dünnen Schichten zur Multielementanalyse eingesetzt werden kann. Sie kann in RBS vor allem schwere Elemente gut identifizieren. Ihre Vorteile sind dabei die Zerstörungsfreiheit der Proben und die kurzen Meßzeiten, die normalerweise im Minutenbereich liegen. Die meisten Elemente, die schwerer als Sauerstoff sind, können nachgewiesen werden, wobei die Nachweisgrenze teilweise im ppm-Bereich liegt. Die Identifikation gelingt dabei durch die charakteristische Röntgenstrahlung jedes Elements, deren Energie durch den Übergang eines Elektrons in einem Atom i von einem Zustand l in einen Zustand m festgelegt ist und deren Intensität proportional zur Konzentration dieses Elements im Material ist. Für die Zahl der detektierbaren Röntgenquanten  $Y_{lm}^i$  in einer dünnen Schicht der Dicke d gilt dann:

$$Y_{lm}^i = N_i N_t \Omega \epsilon(E_{lm}^i) T(E_{lm}^i) \sigma_{lm}^i(E) \frac{d}{\cos(\alpha)}$$

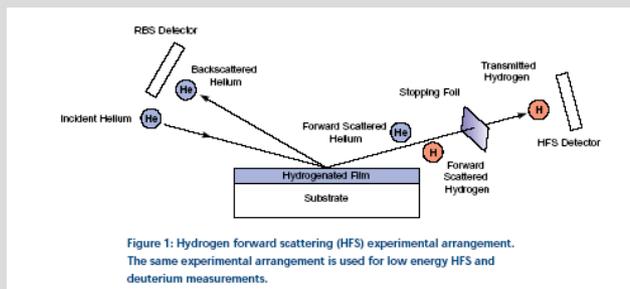
Dabei wird mit  $N_i$  die atomare Dichte des Elements i, mit  $\Omega$  der Öffnungswinkel des Röntgendetektors, mit  $\epsilon(E_{lm}^i)$  die Effizienz des Detektors bezeichnet.  $T(E_{lm}^i)$  berücksichtigt dabei die Verluste durch einen Absorber bei der Röntgenquantenenergie von  $E_{lm}^i$ . Mit  $\sigma_{lm}^i$  wird der Röntgenproduktionsquerschnitt, also das Produkt von Ionisationswirkungsquerschnitt und Quantenausbeute des Übergangs l nach m bei einer Projektilenergie E bezeichnet, und  $\alpha$  ist der Winkel zwischen Oberflächennormale und dem Ionenstrahl.

#### PIXE hat mehrere Vorteile als Analysetechnik:

- ähnliche Signallevele aber besseres Signal-Rauschverhältnis.
- keine Bremsstrahlung wie bei XPS oder UPS hat several advantages as an analytic
- PIXE kann mit isolierenden Substraten arbeiten (gegenüber e<sup>-</sup>-induzierte Spektroskopie)
- Protonenstrahl kann durch dünne Fenster und einige cm in Luft durchdringen.
- PIXE hat Anwendungen in Geologie, Archäologie und Konservierung von Kunstwerken.

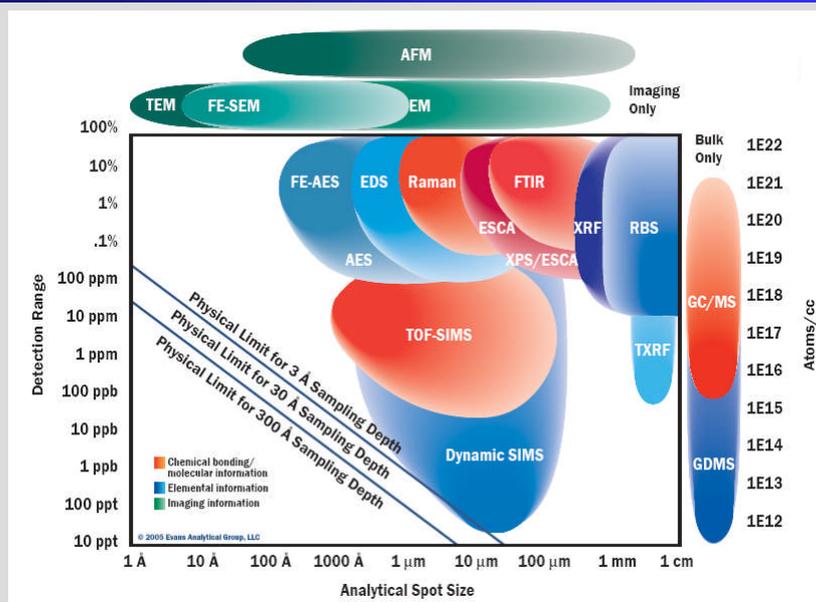
apl.Prof. Dr. D.J. As

Die bekannteste Variante der Elastisch gestreuten Teilchendetektion (ERD) ist die Wasserstoff Vorwärtsstreu-Spektroskopie (Hydrogen Forward Scattering (HFS) – Spektroskopie). Ein hochenergetischer He<sup>++</sup>-Strahl fällt dabei unter gleitendem Einfall (75° zur Oberflächennormalen) auf das Target. Wasserstoffatome werden dabei von den He Atomen aus der Probe vorwärts gestreut. Die He Atome werden an leichteren Atomen ebenfalls vorwärts gestreut. Die H Atome werden in einem Festkörperdetektor gesammelt, während die He Atome durch eine Folie gestoppt werden. Die Anzahl der H Atome liefert Information über die H-Konzentration in der Probe und die Energie gibt Auskunft über die Tiefenverteilung.



Kohlenstoff, Mylar und Aluminium ca. 8 µm dicke werden für die He Unterdrückung verwendet. Obwohl diese Folien auch das H Signal reduzieren und die Tiefeninformation auf ~ 50 nm reduzieren, kann die H (oder Deuterium) Menge an der Oberfläche mit einer Detektionsgrenze von 5% bis hinunter zu 0.01% quantifiziert werden.

apl.Prof. Dr. D.J. As



apl.Prof. Dr. D.J. As