

## Zur Methodik der Abtragung dünnster Oberflächenschichten von Festkörpern durch niederenergetische Kathodenzerstäubung

Von H. HEINEN, H. LUTZ und R. SIZMANN

Laboratorium für Technische Physik  
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 19 a, 1131—1132 [1964]; eingegangen am 3. Juli 1964)

In vorangegangenen Arbeiten<sup>1,2</sup> wurde von uns die Konzentrationsverteilung von radioaktiv indizierten Atomen in Festkörpern durch schrittweises Abtragen mittels Kathodenzerstäubung bestimmt. Die Methode wurde insbesondere dazu benutzt, das Reichweiteprofil von eingeschossenen schnellen Krypton-Ionen in Kupfer-Einkristallen zu bestimmen, das sich meist nur über wenige hundert Ångström erstreckt. Monoenergetische Ionen des  $\beta$ -aktiven Isotops Kr 85 wurden mit Energien bis zu 150 keV senkrecht zu den drei Hauptebenen (111), (110) und (100) in den Kristall eingeschossen. Anschließend wurden in diesen Richtungen durch Kathodenzerstäubung mit inaktiven, niederenergetischen (2,9 keV)-Krypton-Ionen dünne Schichten (10 Å und mehr) abgetragen und jeweils die Restaktivität des Kristalls bestimmt. Aus der Aktivitätsabnahme mit der abgetragenen Schichtdicke ergibt sich unmittelbar der Konzentrationsverlauf der Kr 85-Atome im Kristall.

Das Kupfer war vor dem Beschuss mit schnellen radioaktiven Ionen chemisch geätzt<sup>3</sup> und einem Bombardement von 2,9 keV inaktiven Krypton-Ionen ausgesetzt worden. Die Dosis war je nach Zerstäubungsgrad der betreffenden Kristallebene 3 bis  $6 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> bei einer Flußdichte von rd.  $10^{14}$  Ionen/cm<sup>2</sup> sec. Eine möglicherweise vorhandene Ätzstruktur sollte dadurch eingeebnet und die Oberfläche so auf die spätere schrittweise Abtragung vorbereitet werden. Die schrittweise Abtragung muß gleichmäßig parallel zur Kristalloberfläche erfolgen. Das Oberflächenrelief darf sich nicht ändern, da das eine Verfälschung der Reichweiteverteilung zur Folge hätte.

Diese Voraussetzung konnte nunmehr experimentell geprüft werden. Von einem wie üblich geätzten Kupfer-Einkristall (110-Ebene) wurden im Abdruckverfahren elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht (Abb. 1 a\*). Die starke Ätzstruktur ist deutlich zu erkennen. Die Oberfläche wurde dann mit Krypton-Ionen von 2,9 keV Energie beschossen (Dosis  $9 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup>; die Dicke der abgetragenen Schicht wäre bei ebener Oberfläche rd. 4000 Å gewesen). Anschließend wurden wieder Aufnahmen angefertigt (Abb. 1 b). Die Strukturierung der Oberfläche hatte sich so stark vermindert, daß es trotz Zielpräparation nicht mehr zweifelsfrei gelang, dieselbe Oberflächenstelle in der Aufnahme zu finden. (Für die Methodik siehe<sup>4</sup>.) Die ursprünglich vorhandene Ätzstruktur ist nahezu vollständig eingeebnet. Durch weiteren Beschuss mit  $1,06 \cdot 10^{17}$  Krypton-

Ionen (2,9 keV)/cm<sup>2</sup> wurden zusätzlich 500 Å abgetragen (das entspricht dem 2- bis 3-fachen der mittleren Eindringtiefe von schnellen Kr 85-Ionen bei den Reichweiteuntersuchungen in Kupfer<sup>1,2</sup>). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ließen keine Änderung des Oberflächenbildes mehr erkennen; die Abtragung war völlig gleichmäßig.

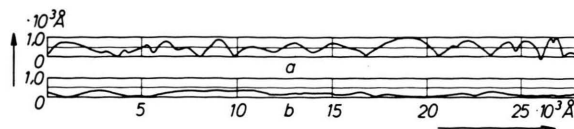


Abb. 2. Aus Stereoaufnahmen ermittelte Höhenreliefs der Oberflächen entlang den eingezeichneten Strecken der Abb. 1 a, b. — a) Ursprüngliche Ätzstruktur, b) Struktur nach der Kathodenzerstäubung mit  $9 \cdot 10^{17}$  Krypton-Ionen/cm<sup>2</sup>.

In den Abb. 2 a, b ist das aus Stereoaufnahmen ermittelte Querschnittsrelief der Oberflächen von den Abb. 1 a, b wiedergegeben. Der Einebnungseffekt ist damit sogar quantitativ erfassbar. Die spitzen Strukturen sind völlig verschwunden; nur noch geringfügige, langgestreckte Erhebungen sind vorhanden, welche die Ausmessung der Reichweite nicht mehr stören können.

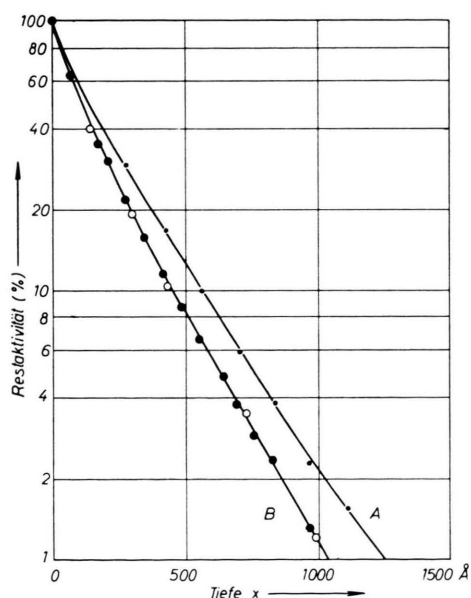


Abb. 3. Reichweiteverteilung von 25 keV Krypton 85-Ionen in einem Kupfer-Einkristall, 110-Richtung. Kurve A: Die Oberfläche wurde vor dem Beschuss mit Kr 85-Ionen nur geätzt. Die erhaltenen Meßpunkte sind nicht reproduzierbar. Kurve B: Die Oberfläche wurde vor dem Beschuss mit Kr 85-Ionen durch Kathodenzerstäubung mit 2,9 keV Krypton-Ionen geglättet. ● Meßpunkte der Reichweiteverteilung von 25 keV Kr 85-Ionen nach vorheriger Abtragung von rd. 7700 Å; ○ Meßpunkte nach vorheriger Abtragung von rd. 9000 Å.

\* Abb. 1 a und 1 b auf Tafel S. 1130 b.

<sup>1</sup> H. LUTZ u. R. SIZMANN, Phys. Letters 5, 113 [1963].

<sup>2</sup> H. LUTZ u. R. SIZMANN, Z. Naturforschg. 19 a, 1079 [1964].

<sup>3</sup> Die Zusammensetzung der Ätzflüssigkeit ist konz. Salpetersäure : konz. Orthophosphorsäure : Eisessig = 1 : 1 : 1. Geätzt wird bei erhöhter Temperatur (bis 70 °C).

<sup>4</sup> H. HEINEN u. R. SIZMANN, Z. Angew. Phys. 16, 356 [1964].



Die elektronenmikroskopischen Befunde stimmen gut mit den experimentellen Erfahrungen bei der Reichweitebestimmung überein. Mißt man nämlich die Reichweiteverteilung von 25 keV Krypton 85-Ionen in einem Kupfer-Einkristall, dessen Oberfläche nach dem Ätzen keinem oder einem zu kurzen Beschuß mit 2,9 keV Krypton-Ionen ausgesetzt war, so ist die erhaltene Kurve nicht reproduzierbar. Die Reichweiteverteilung erscheint dann, wie als Beispiel die Kurve A in der Abb. 3 zeigt, nach zu großen Tiefen hin verschoben. Nach Ausmessen der Kurve A (abgetragene Schichtdicke rd. 1200 Å)

wurden von der Oberfläche weitere 6500 Å durch Zerstäubung mit 2,9 keV-Ionen abgetragen. Beschießt man jetzt die Oberfläche erneut mit 25 keV Krypton 85-Ionen und mißt deren Reichweiteverteilung, so ergibt sich die Kurve B der Abb. 3, die bei wiederholter Messung völlig reproduzierbar ist.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danken wir für die Förderung der Arbeit. Herr Dr. L. ALBERT, Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Karlsruhe, gab uns die Gelegenheit, die elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzustellen. Wir sind ihm hierfür sehr zu Dank verpflichtet.

### Wasserstoffbrückenbildungstendenz, Ionisationsenergie und Elektronendonatorstärke des Benzols und seiner Methyllderivate

VON H. FRITZSCHE

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena,  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1132—1133 [1964]; eingegangen am 29. Juni 1964)

Bei der Untersuchung einer Reihe von Wasserstoffbrückenkomplexen des Phenols mit verschiedenen Protonenacceptoren<sup>1</sup> spielten die Benzolderivate insofern eine besondere Rolle, als bei ihnen nicht ein lokalisiertes freies Elektronenpaar als Protonenacceptor fungiert, sondern das gesamte delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des Benzolkerns. Es ist bekannt, daß Methylsubstitution am Kern die  $\pi$ -Elektronendichte im Ring erhöht. Interessant war die Frage, ob die Ionisationsenergie  $I$  der Methylbenzole, die vom Benzol zum Hexamethylbenzol abnimmt, eine physikalische Größe zur Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbildungstendenz darstellt.

Nr.	Protonenacceptor	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ cm <sup>-1</sup>
1	Benzol	$48 \pm 3$
2	Toluol	54
3	o-Xylol	65
4	m-Xylol	65
5	p-Xylol	65
6	Mesitylen	77 <sup>3</sup>
7	Durol	83
8	Hexamethylbenzol	102

Tab. 1. Wellenzahlverschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  der OH-Valenzschwingung des Phenols bei Bildung der Wasserstoffbrückenkomplexe mit Benzol und seinen Methylderivaten (in CCl<sub>4</sub> bei 20 °C).

Bei den Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol konnte allgemein gezeigt werden, daß die dabei auftretende Wellenzahlverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  der OH-Valenzschwingungsbande des Phenols nur für Serien von Protonenacceptoren mit gleicher Protonenacceptorgruppe als Maß für die Wasserstoffbrückenbindungsenergie verwendet werden kann<sup>1,2</sup>. Benzol und seine Methyllderivate stellen eine derartige Protonenacceptorserie dar.

Zwischen  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  der Phenol-Polymethylbenzol-Komplexe (Tab. 1) und der Ionisationsenergie  $I$  der Polymethylbenzole<sup>4</sup> besteht recht gute Linearität (Abb. 1). Damit ist in  $I$  eine Molekülkonstante gefunden worden, die als Maßzahl der Wasserstoffbrückenbildungstendenz angesehen werden kann.

Andererseits sind nach McCONNELL, HAM und PLATT<sup>5</sup> bei ähnlichen Serien von „charge transfer“ (CT)-Komplexen mit konstantem Elektronenacceptor Ionisationsenergie  $I$  der Elektronendonatoren und CT-Energie

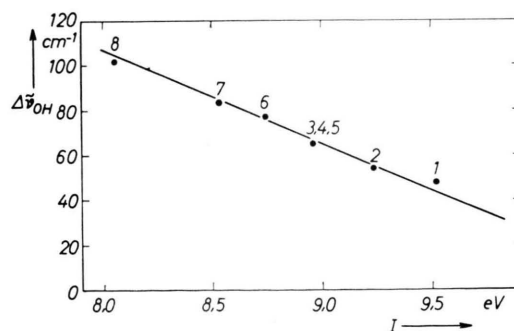


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Ionisationsenergie  $I$  von Benzol und seinen Methylderivaten und der Wellenzahlverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$  bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol. Numerierung wie in Tab. 1.

<sup>1</sup> H. FRITZSCHE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck; Vortrag auf dem VII th European Congr. on Molecular Spectroscopy, Budapest 1963.

<sup>2</sup> T. GRAMSTAD, Acta Chem. Scand. **15**, 1337 [1961].

<sup>3</sup> Messung von N. FUSON, P. PINEAU u. M.-L. JOSIEN, J. Chim. Physique **55**, 454 [1958].

<sup>4</sup> J. L. FRANKLIN, J. Chem. Phys. **22**, 1304 [1954]. — J. D. MORRISON u. A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. **20**, 1021 [1952].

<sup>5</sup> H. McCONNELL, J. S. HAM u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **21**, 66 [1953].