

Feldverdampfung von Platin bei hohen Temperaturen im Ultrahochvakuum und in Gegenwart von Sauerstoff: massenspektrometrische Analyse der Oberflächenkomplexe *

R. VANSELOW und W. A. SCHMIDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 21 a, 1690—1696 [1966]; eingegangen am 2. Juli 1966)

Bei der Feldverdampfung von spektralreinem Platin im UHV ($p \leq 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) wurden bei Temperaturen bis zu 1200 °C die Ionen Pt^+ , Pt^{2+} und Pt_3^{2+} nachgewiesen; durch Verunreinigungen (Beigleitmetalle, gelöste Gase und Restgase) bedingt, wurden daneben PtFeO^{2+} , PtCuO^{2+} , $\text{Pt}_2\text{FeO}^{2+}$, $\text{Pt}_2\text{CuO}^{2+}$, PtC^+ , PtO^+ , Pt_2O^+ , Pt_2O^{2+} , Pt_3O^{2+} und Pt_4O^{2+} gefunden.

Wurde die Feldverdampfung von Platin in Gegenwart von Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr) im Temperaturbereich 600—1150 °C durchgeführt, so traten sauerstoffreichere Molekülionen auf, z. B. wurden die Ionen PtO^+ , PtO^{2+} , $\text{Pt}_3\text{O}_4^{3+}$, $\text{Pt}_2\text{O}_3^{2+}$, PtO_2^+ und PtO_3^+ nachgewiesen.

Die Methode eignet sich zur Spurenanalyse, besonders wenn eine flächenspezifische Anreicherung auf der Oberfläche der Probe erfolgt und dient als Hilfsmittel, bei Oberflächenreaktionen gebildete Komplexe zu bestimmen.

Erzeugt man im Feldionenmikroskop nach MÜLLER an der nadelförmigen Festkörperanode eine elektrische Feldstärke von einigen 10^8 V/cm, so werden die Oberflächenbausteine unter dem Einfluß des Feldes als Ionen abgetrennt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Feldverdampfung.

Arbeitet man in der Nähe der Zimmertemperatur oder im Tieftemperaturbereich, so wird von den Kristallflächen Netzebene für Netzebene vom Rand her abgetragen. Die Höhe der an den atomar glatten Kristallflächen auftretenden Stufen liegt in der Größenordnung eines Atomdurchmessers¹.

Wählt man dagegen die Temperatur so hoch, daß eine Oberflächenwanderung der Gitterbausteine möglich wird, dann bilden sich auf weniger dicht gepackten Oberflächenbereichen, die nicht über 2-dimensionale Keime wachsen, Vergrößerungen. Diese Vergrößerungen sowie die an den Rändern der weiterhin glatten Gleichgewichtsformflächen — für Pt: {111} und {001} — auftretenden Stufen können Höhen bis zu 100 Å erreichen². Die Feldverdampfung erfolgt von den Gipfeln der Vergrößerungen und den Kanten der erwähnten Stufen (vgl. ⁶).

Verwendet man die nadelförmige Festkörperanode, z. B. eine Metallspitze mit einem Radius von etwa 1000 Å, als Ionenquelle in einem Massenspektro-

meter, dann können die von der Oberfläche abgetrennten Bausteine analysiert werden. MÜLLER gelang es, bei der Feldverdampfung von Wolfram bei Zimmertemperatur in einem zur massenspektrometrischen Analyse modifizierten Feldionenmikroskop als Feldverdampfungsprodukte doppelt geladene positive Wolframionen nachzuweisen¹. Mit dem hier verwendeten, weiter unten beschriebenen Massenspektrometer konnte in orientierenden Versuchen für Platin gezeigt werden, daß bei erhöhter Temperatur einfach und doppelt geladene Pt-Ionen nebeneinander auftreten³. Darüber hinaus konnten erstmals feldverdampfte Oberflächenkomplexe analysiert werden wie sie in Gegenwart von Wasserdampf an Wolfram⁴ und von Ammoniak an Eisen, Platin und Gold⁵ bei Zimmertemperatur entstehen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die bei der Feldverdampfung von Platin bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Ionen sowohl unter UHV-Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff zu bestimmen. Damit werden einerseits Beiträge zur Klärung von Feldverdampfungsmechanismen geliefert, andererseits gewinnt man nach diesem Verfahren eine Analyse des untersuchten Festkörpers, besonders hinsichtlich gebildeter Reaktionsprodukte auf seiner Oberfläche.

* Teil der Dissertation von R. VANSELOW.

¹ E. W. MÜLLER, in Adv. in Electron. Electron Phys., Academic Press, Inc., New York 13, 87 [1960].

² Unveröffentlichte Messungen mit dem Übermikroskop an Ta-Spitzen. Vgl. auch M. DRECHSLER u. R. VANSELOW, Bull. Am. Phys. Soc. 3, 265 [1958].

³ R. VANSELOW u. W. A. SCHMIDT, in R. VANSELOW, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, April 1962.

⁴ W. A. SCHMIDT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1962 und Z. Naturforsch. 19 a, 318 [1964].

⁵ W. A. SCHMIDT, 11th Field Emission Symposium, Cambridge, England 1964.



Apparatur

Es wurde ein einfach richtungsfokussierendes 60°-Sektorfeld-Massenspektrometer mit 20 cm Bahnradius in Kombination mit einer besonderen Feldemissionsspitzenquelle verwendet, vgl. ⁴. Die Feldemissionsspitzen wurden aus spektralreinem Platindraht ($\varnothing = 0,1$ mm) durch elektrolytisches Ätzen in wäßriger KCN-Lösung hergestellt. Die Spitzen von etwa 1 mm Länge waren an einem genormten Heizbügel aus gleichem Material befestigt und konnten durch Stromwärme auf die gewünschte Temperatur erhitzt werden. Für Normheizbügel wurde durch pyrometrische und Widerstandsmessungen eine Temperatur-Strom-Eichkurve aufgenommen, so daß bei vorgegebenem Heizstrom die Spitzen temperatur bestimmt werden konnte. Die Spitzen wurden durch kurzzeitiges Glühen im UHV auf 1550 °C gereinigt und dabei leicht verrundet. Ihr Oberflächenzustand ließ sich bei Polung eines Teiles der Ionenquelle als Feld-elektronenmikroskop (FEM) auf einem in den Strahlengang klappbaren Leuchtschirm beobachten.

Zur Vakuumerzeugung dienten sowohl Hg-Diffusionspumpen als auch eine Iongetterpumpe. Nach Ausheizen der wesentlichen Teile auf etwa 300 °C wurden mit einem BAYARD-ALPERT-Ionisationsmanometer Restgasdrücke $p \leq 2 \cdot 10^{-8}$ Torr gemessen.

Sauerstoff wurde durch ein elektrisch beheiztes Silberröhrchen oder aus Vorratsbehältern (K n a p s a c k - Griesheim AG; Verunreinigungen $< 0,0002\%$) über eine Gasschleuse eingeschlossen. Beim Experimentieren mit diesem Gas mußten sowohl Ionengitterpumpe als auch Ionisationsmanometer ausgeschaltet werden, um eine Fremdgaserzeugung (CO, CO₂ usw.) zu vermeiden. Der O₂-Partialdruck wurde nach vorheriger Eichung mit dem Feldionenmassenspektrometer (FIMS) kontrolliert.

Als Ionendetektor diente ein Sekundärelektronenvervielfacher. Nach Verstärkung durch einen Gleichstromverstärker wurden die Ströme mit einem Kompen-sationsschreiber aufgezeichnet. In den nachfolgenden Tabellen werden sie der Einfachheit halber in Skalenteilen [Skt] angegeben.

Die Gesamttransmission des FIMS betrug $7,7 \cdot 10^{-4}$, das Auflösungsvermögen ($M/\Delta M$) 1% — bestimmt bei der Ionisierung von Gasen — lag bei 135. Der auswertbare Massenbereich betrug bei 3 keV Ionenergie 1 — 540 ME.

Meßergebnisse

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt:

Versuchsreihe 1: Feldverdampfung von Platin im UHV bei $p = 5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Die Spitze zeigte bei FEM-Kontrollbeobachtungen während des Versuchs und danach [001]-Orientierung. Die FEM-Bilder

wiesen nach Feldverdampfung die typischen Feldvergrößerungen ⁶ auf.

Erste Pt⁺-Ionen wurden bei 550 °C und 6 kV Abbauspannung gemessen. Auf die Angabe von Feldstärkewerten muß wegen der Unsicherheit infolge Oberflächenvergrößerung verzichtet werden ^{6a}. Bei Steigerung von Spitzentemperatur und Abbauspannung konnten Ionen gefunden werden, denen die in Tab. 1 angegebene Zusammensetzung zugeschrieben wurde.

Infolge zu geringer Auflösung im Bereich hoher Massen traten im Massenspektrum Liniengruppen auf. Zeitweilig auch auftretende Einzelpeaks haben ihre Ursache in den weiter unten eingehend behandelten Schwankungen des Feldverdampfungsprozesses. Die Liniengruppe höchster Intensität im Massenbereich 194 — 198 wurde einfach geladenen Isotopen des Platins, ¹⁹⁴Pt⁺ bis ¹⁹⁸Pt⁺, die bei hohen Temperaturen zweitstärkste Gruppe doppelt geladenen Pt-Ionen zugeordnet. Aus dem periodischen Auftreten weiterer Gruppen in bestimmten Abständen konnte z. B. auf Verbindungen des Platins geschlossen werden. Betrug die Differenz zwischen der Gruppe der Pt⁺-Ionen und benachbarten Gruppen 16 Masseneinheiten (bzw. Vielfache oder Bruchteile davon), so wurden Sauerstoffverbindungen des Platins angenommen. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Zuordnung konnte die Intensitätssteigerung dieser

Gefundene Ionenarten	Abbauspannung und Spitzentemperatur			
	11 kV 1050 °C	12,5 kV 1100 °C	14—16 kV 1150 °C	17—18 kV 1200 °C
Pt ⁺⁺	—	—	2,2	6,5
(PtFeO) ⁺⁺	0,7	—	—	1
(PtCuO) ⁺⁺	0,4	—	—	—
Pt ⁺	32	34	8000	8000
Pt ₂ O ⁺⁺	0,5	—	6,5	5
PtC ⁺	—	0,5	1	3,2
PtO ⁺	1	—	1,2	—
(Pt ₂ FeO) ⁺⁺	10	1,5	—	—
(Pt ₂ CuO) ⁺⁺	0,6	0,5	—	—
Pt ₃ ⁺⁺	—	—	6,5	10
Pt ₃ O ⁺⁺	—	—	—	0,2
Pt ₄ O ⁺⁺	—	0,25	0,3	—
Pt ₂ O ⁺	—	—	—	0,2

Tab. 1. Die bei der Feldverdampfung von spektralreinen [001]-orientierten Platinspitzen im UHV ($p \leq 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) gefundenen Ionenarten und ihre Intensitäten bei verschiedenen Abbauspannungen und Temperaturen.

^{6a} Zu Beginn dieser und auch der Versuchsreihe 2 betrug die Scheitelfeldstärke an den getemperten, auf Zimmertemperatur befindlichen Emissionsspitzen $F_{\text{plan}} \approx 120$ MV/cm.

⁶ R. VANSELOW, Phys. Status Solidi 4, 697 [1964].

Gruppen bei Zugabe von Sauerstoff gewertet werden. Weitere Zuordnungsmöglichkeiten ergaben sich bei Berücksichtigung von Reaktionen des Platins mit Restgaskomponenten und durch Anwesenheit von Begleitmetallen⁷ im Platin.

Versuchsreihe 2: Feldverdampfung von Platin in Gegenwart von $7 \cdot 10^{-4}$ Torr Sauerstoff. Als wesentliche gasförmige Verunreinigung wurde H_2O mit 2% der O_2^+ -Intensität nachgewiesen. Die Spitze zeigte [111]-Orientierung.

Erste Ionen von Oberflächenkomplexen traten bei 600 °C und 17 kV Abbauspannung auf. Die entsprechend dem Gasdruck durch Feldionisation erzeugte O_2^+ -Intensität betrug unter diesen Bedingungen nur noch etwa 6% derjenigen bei Zimmertemperatur.

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Originalspektrum bei 600 °C/17 kV mit dem Massenbereich 185 bis 255. Auffallend ist der starke Untergrund im Gebiet des Platins und seiner benachbarten Verbindungen, der bei höheren Temperaturen noch etwas zunahm.

Die bei schrittweiser Steigerung der Spitzen-temperatur und in geringem Maße auch der Abbauspannung gefundenen Ionenarten sind in Tab. 2 zusammen mit ihren Intensitätswerten aufgeführt. Die geschweiften Klammern fassen verschiedene Deutungsmöglichkeiten für denselben Massenbereich zusammen.

Wurde das Massenspektrometer fest auf eine Ionenart eingestellt, so konnte über eine längere Zeit eine fast periodische Schwankung der Intensität zw.

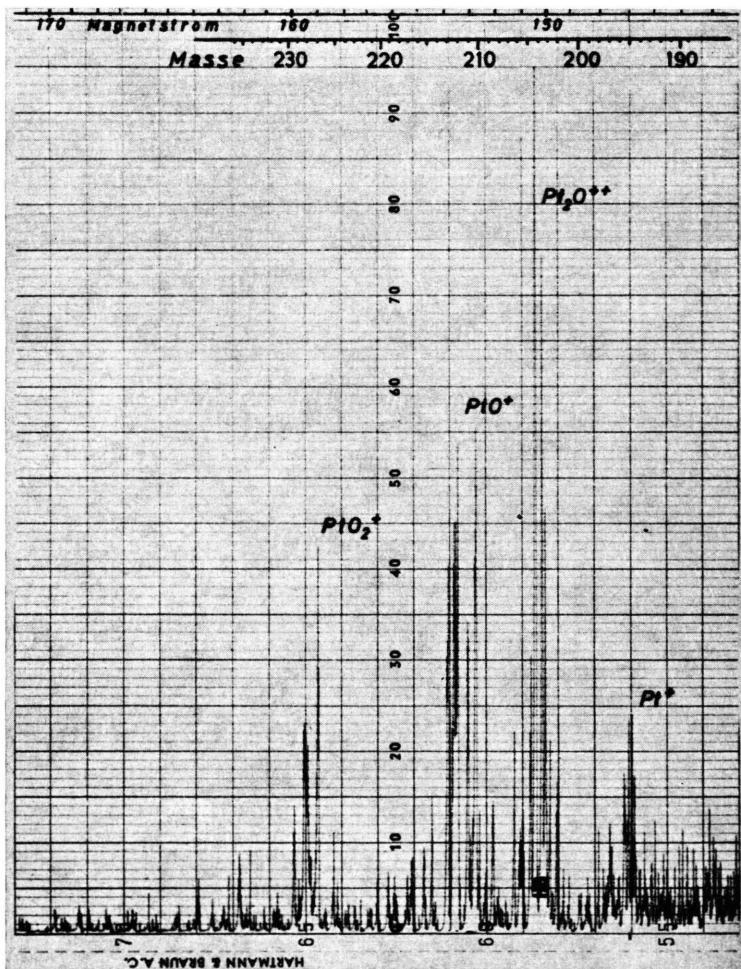


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Originalspektrum bei 600 °C/17 kV (s. Tab. 2) mit dem Massenbereich 185—255. Die Intensitätsverteilung innerhalb der gemessenen Liniengruppen entspricht den Schwankungen bei der Feldverdampfung und nicht der natürlichen Isotopenverteilung.

⁷ Als stärkste Verunreinigung wird von allen Firmen Fe angegeben. Degussa, phys. reines Pt: 0,01% Fe; Koch-Light Lab., 99,999% Pt: 1 ppm Fe.

schen einem Maximalwert und Null beobachtet werden. Abb. 2 gibt die zeitliche Intensitätsänderung von $^{195}\text{Pt}^+$ bei 670°C für einen Zeitraum von 5 min wieder. Der in der Abb. 2 eingezeichnete Maßstab P gibt die Zeit an, die bei der Aufnahme eines Spektrums zum Durchlaufen des Massenbereichs der Pt-Isotope benötigt wird.

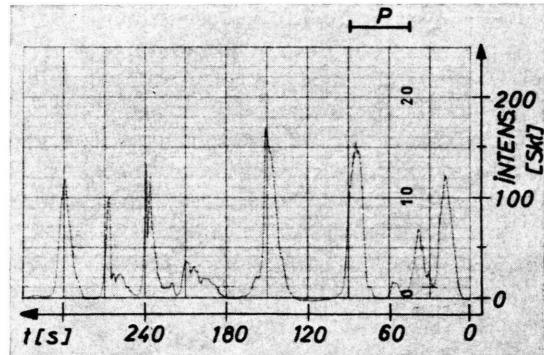


Abb. 2. Intensitätschwankungen von $^{195}\text{Pt}^+$. Das Massenspektrometer war fest auf diese Masse eingestellt, Temperatur und Spannung wurden konstant gehalten. Der eingezeichnete Maßstab P gibt die Zeit an, die bei der Aufnahme eines Spektrums zum Durchlaufen des Massenbereichs der Pt-Isotope benötigt wird.

In der Versuchsreihe $700^\circ\text{C}/18\text{ kV}$ (vgl. Tab. 2) wurden für mehrere Ionenarten die Intensitätschwankungen über einige Minuten registriert. Folgende Maximalwerte wurden gemessen: Für Pt^{2+} 1,5 (Skt); PtO^{2+} 1,0; Pt_2O^{2+} 40; PtO^+ 35 und für PtO_2^{+} 5. In allen Fällen lagen diese Maximalwerte über den im Spektrum gemessenen Werten.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Ionenstromschwankungen

Wie in der Einleitung bereits angedeutet, entstehen die Ionen bei der hier durchgeführten Art der Feldverdampfung im Bereich der Vergröberungen und der bis zu 100 \AA hohen Stufen. Im Wechselspiel von Abbau und Anlagerung nach Oberflächendiffusion läuft der Feldverdampfungsprozeß ab.

Bereits früher konnte ein solcher Vorgang an Wolfram in seinem zeitlichen Ablauf durch Anwendung einer hohen Wechselspannung verfolgt und kinematographisch festgehalten werden⁸. Es wurde beobachtet, daß sich besonders um die dichtgepackten Gleichgewichtsformflächen ein oder zwei stark emit-

Gefundene Ionenarten	Abbauspannung und Spitzentemperatur					
	17 kV 600 °C	18 kV 700 °C	18 kV 850 °C	18 kV 900 °C	18 kV 1050 °C	18 kV 1150 °C
Pt^{++}	—	0,8	0,8	1	1,7	10
PtO^{++}	—	0,8	0,5	—	—	0,5
Pt^+	2	10	7	10	10	500
Pt_2O^{++}	9,3	10	4,5	2	6	10
PtO^+	5,3	10	10	4	3,7	10
$\text{Pt}_3\text{O}_4^{+++}$	—	—	—	—	—	7,5
$\text{Pt}_2\text{O}_3^{++}$	—	—	—	—	—	5
$\text{Pt}_3\text{O}_5^{+++}$	—	—	—	—	—	3
PtCO^+	4	3,2	1,2	—	—	7
PtO_2^+						
$\text{Pt}_3\text{O}_7^{+++}$	—	—	—	—	—	2
$(\text{Pt}_2\text{FeO})^{++}$	—	—	—	—	—	—
$\text{Pt}_2\text{O}_5^{++}$	—	—	—	—	—	2,5
$(\text{Pt}_2\text{CuO})^{++}$	—	—	—	—	—	—
PtO_3^+	—	—	—	—	—	3,8
$\text{Pt}_3\text{O}_{10}^{+++}$	—	—	—	—	—	2,2
$(\text{Pt}_2\text{FeO}_3)^{++}$	—	—	—	—	—	—
Pt_3O^{++}	—	—	—	—	—	10
Pt_4O^{++}	—	—	—	—	—	1,4
Pt_2O^+	—	—	—	—	—	1
Pt_2O_2^+	—	—	—	—	—	1
$\text{Pt}_4\text{O}_5^{++}$	—	—	—	—	—	0,8
$\text{Pt}_5\text{O}_3^{++}$	—	—	—	—	—	2
$\text{Pt}_5\text{O}_5^{++}$	—	—	—	—	—	0,6

Tab. 2. Die bei Feldverdampfung von spektralreinen [111]-orientierten Platin spitzen in Gegenwart von $7 \cdot 10^{-4}$ Torr Sauerstoff gefundenen Ionenarten und ihre Intensitäten bei verschiedenen Abbauspannungen und Temperaturen.

⁸ M. DRECHSLER, G. PANKOW u. R. VANSELOW, Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, D 761 [1958].

tierende Ringe ausbildeten, die sich zunächst langsam und dann schneller zusammenzogen, zuletzt nur noch punktförmig erschienen und schließlich verschwanden. Bis zur Neubildung eines Ringes trat eine kurze Pause ein, dann lief der oben beschriebene Vorgang erneut ab, vgl. auch ⁹.

Ein solcher Ring markiert die Kante einer bis zu 100 Å hohen Stufe, die durch das lokal außerordentlich stark erhöhte Feld zur Quelle feldverdampfender Kristallbausteine wird. Da wegen der bisher noch zu geringen Transmission des verwendeten FIMS nur ein zentraler Spitzbereich mit der Gleichgewichtsformfläche {001} bzw. {111} zur Analyse erfaßt werden konnte, spiegeln die gemessenen starken Ionenstromschwankungen die im FEM auf Gleichgewichtsformflächen sichtbar gemachten Verdampfungsperioden wieder. — Der Vorteil der geringen Transmission ist die Flächenspezifität der Oberflächenanalyse.

Wie stark sich die Schwankungen in einem Spektrum bemerkbar machen können, wird deutlich, wenn man in der Intensitätsaufzeichnung Abb. 2 den Maßstab P der zu erwartenden Breite der Pt-Isotope willkürlich verschiebt. Innerhalb des Zeitraumes P können Intensitätsverteilungen erfaßt werden, die zum Auftreten nur eines einzelnen Isotops führen. Aber selbst bei optimaler Lage von P tritt in den Spektren noch eine durch die Abbaupeaks verfälschte Isotopenverteilung auf: Die Intensitätsverteilung z. B. der Pt₂O²⁺-Isotope (Abb. 1) entspricht der Verteilung innerhalb einer Abbauperiode (Abb. 2) und nicht der natürlichen Isotopenverteilung. Es ist auch möglich, daß eine Ionenart nicht gefunden wird, nur weil die Feldverdampfung beim Durchlaufen des betreffenden Massenbereichs gerade ruht. Ein Strich in Tab. 1 oder 2 bedeutet also nicht mit Sicherheit, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen diese Ionenart nicht auftritt.

Die hier benutzte Art der Ionenstromaufzeichnung ist daher in der Hauptsache nur für eine qualitative Analyse der Oberfläche zu verwenden. Es ist jedoch möglich, die Genauigkeit des Analysenverfahrens z. B. durch eine integrierende Ionenstrommessung zu steigern.

⁹ M. DRECHSLER, G. PANKOW u. R. VANSELOW, Z. Phys. Chem. Frankfurt **4**, 249 [1955].

¹⁰ D. G. BRANDON, Surface Sci. **3**, 1 [1964].

¹¹ R. VANSELOW, Dissertation, Technische Universität Berlin 1965.

¹² R. VANSELOW, Phys. Status Solidi, im Druck.

Versuchsreihe 1

In der Versuchsreihe 1 tritt als häufigste Ionenart Pt⁺ auf. Ihre Intensität, die bei 1150 °C sprungartig ansteigt (vgl. auch Versuchsreihe 2), ist im oberen Temperaturbereich etwa 1500-mal größer als die des Pt²⁺.

Bei der Feldverdampfung von Wolfram bei Zimmertemperatur fand MÜLLER ausschließlich W²⁺-Ionen. Er nahm jedoch an, daß mit steigender Temperatur infolge der dann verringerten Feldverdampfungsfeldstärke in zunehmendem Maße W⁺ auftreten müßte ¹. Nach neueren Berechnungen von BRANDON sollte bei 0 °K sowohl Wolfram als auch Platin in Form doppelt geladener Ionen feldverdampfen ¹⁰.

Neben den Platinionen Pt⁺ und Pt²⁺ wurde nur noch ein zweifach geladener Komplex aus 3 Gitterbausteinen gefunden.

Überraschend ist die hohe Intensität der gemessenen Fe- und Cu-Verbindungen. Bei Analysen von 99,999% Pt wird Fe mit 1 ppm und eine Cu-Konzentration von < 1 ppm angegeben. Es ist möglich, daß sich die Analyse auf nichtgezogenes Material bezieht und daß beim Ziehprozeß eine erneute Kontaminierung erfolgte. Diese Erklärung allein reicht jedoch nicht zur Deutung der hohen Intensitäten aus. Berücksichtigt man aber, daß nach FEM-Beobachtungen bis ca. 1400 °C eine Fremdstoffanlagerung u. a. an den Netzebenenrändern von {001} erfolgt ^{11, 12} und ein solcher Flächenbereich in der hier diskutierten Meßreihe analysiert wurde, so erscheinen die hohen Intensitäten der Fe- und Cu-Verbindungen durchaus möglich ¹³. Es ist weiterhin zu beachten, daß infolge der vom Spitzenschaft zum Spitzen Scheitel ansteigenden Feldstärke unter diesen Oberflächenwanderungsbedingungen ständig Material zur Kalotte hin transportiert wird ⁶.

Abgesehen von PtC⁺ enthalten alle weiteren Ionen Sauerstoff. Das Auftreten dieser Sauerstoffverbindungen erscheint nicht überraschend. Bereits FEM-Untersuchungen am gleichen Platindraht ließen vermuten, daß Sauerstoff wesentlich an den Kontaminierungserscheinungen der Oberfläche — Auftreten stark emittierender Berandungen um {001} — beteiligt ist ⁶. Ergebnisse von MELMED ¹⁴ bestätigen diese An-

¹³ A. P. KOMAR und V. P. SAVCHENKO (Fiz. Tverd. Tela **4**, 1346 [1962]) konnten durch FEM-Untersuchungen den Nachweis erbringen, daß beim Tempern von Pt-Spitzen gelöstes Eisen nach Diffusion an der Oberfläche angelagert wird.

¹⁴ A. MELMED, J. Appl. Phys. **36**, 3691 [1965].

nahme. Er fand, daß reines Platin nach Glühen in reinem Sauerstoff ($p \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr, $T \approx 1000$ °C, Glühdauer > 1 min) sich durch Erhitzen im Vakuum von den genannten {001}-Berandungen nicht mehr befreien ließ. Stickstoff zeigte keinen Einfluß. Durch Reduktion mit CO bzw. H₂ konnte die Oberfläche kurzzeitig von Sauerstoff befreit werden. Beim Erhitzen diffundierte jedoch sofort wieder der im Platin gelöste Sauerstoff an die Oberfläche.

Neben den Oberflächenkomplexen, die nach Volumendiffusion der Verunreinigungen gebildet werden, ist auch mit Verbindungen zu rechnen, die bei Reaktionen zwischen Platin und Restgasen (besonders Wasserdampf) entstehen.

Von den nachgewiesenen Oxidionen PtO⁺, Pt₂O⁺, Pt₂O²⁺, Pt₃O²⁺ und Pt₄O²⁺ deutet das PtO⁺ auf das in der Oberflächenchemie und auch in der Makrochemie bekannte PtO hin. Viel häufiger als PtO⁺ trat hier jedoch Pt₂O²⁺ (Pt₂O⁺) mit etwa 80% der Gesamtintensität der Oxidionen auf. Das Pt₂O wird neben dem PtO als ein weiterer möglicher Chemisorptionskomplex diskutiert¹⁵. Ob auch die sauerstoffärmsten Oxidionen Pt₃O²⁺ und Pt₄O²⁺ auf Chemisorptionskomplexe hinweisen, entsprechend einer Adsorption des Sauerstoffatoms in Muldenlagen der {001}-Fläche mit vier bzw. am Rande drei benachbarten Pt-Atomen in der obersten Netzebene, oder ob sie sich erst vor der Feldverdampfung durch Umlagerung bilden, kann hier nicht entschieden werden. Auffallend ist jedoch, daß die nachgewiesenen Ionen maximal 4 Platinatome pro Sauerstoffatom enthalten.

Versuchsreihe 2

In der Versuchsreihe 2 konnten sich infolge des hohen Sauerstoffdruckes sauerstoffreichere Platin-oxidkomplexe bilden. Von den nachgewiesenen Molekülionen wurde das PtO₃ bereits durch BRADLEY bei der massenspektrometrischen Analyse von Sekundärionen gefunden¹⁶. Diese Sekundärionen wurden von einer Platinoberfläche durch Beschuß mit Edelgasionen bei einem Druck $p \leq 10^{-8}$ Torr abgelöst.

Mit Sicherheit tritt unter den Versuchsbedingungen dieser Meßreihe kein PtC⁺ auf. Das ist nicht überraschend, denn nach RIEKERT kann Kohlenstoff

von einer Platinoberfläche durch die Reaktion $C + O_2 \rightarrow CO_2$ entfernt werden¹⁷.

Bei der höchsten Temperatur, 1150 °C, tritt das ionenreichste Spektrum auf. Offensichtlich ermöglichen hohe Spitzentemperaturen die Feldverdampfung größerer Molekülkoplexe. Ferner muß mit einem Entgasen der Spitzenzuführungen, d. h. mit einem verstärkten Auftreten von CO gerechnet werden. Da nicht alles CO, wie „flash-filament“-Untersuchungen zeigen¹¹, an der Platinoberfläche zu CO₂ oxydiert wird, erscheint die Bildung von PtCO⁺ durchaus möglich. Es konnte jedoch nicht das von BRADLEY¹⁸ angegebene Molekül Pt(CO)₂ gefunden werden.

Der starke Untergrund im Massenbereich des Platin und seiner Verbindungen (vgl. Abb. 1) kann durch statistischen Zerfall thermisch angeregter Molekülionen in Bereichen vor der Spitze gedeutet werden. Infolge geringerer Energie erscheinen die Bruchstücke im Spektrum bei kleineren Massenzahlen als entsprechende, an der Oberfläche gebildete Molekülionen. Es ist auch mit stoßinduzierten Ionisationsprozessen in der Umgebung der Spitze zu rechnen.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß während der Aufnahme der Spektren in der Versuchsreihe 2 zeitweilig auch [001]-orientierte Kalotten auftraten. Daher sind auch hier Fe- bzw. Cu-Verbindungen oder sauerstoffreichere Abkömmlinge davon – z. B. (Pt₂FeO₃)²⁺ – in Betracht gezogen. Einige Ionengruppen werden dadurch doppeldeutig, abgesehen von einem Fall, in dem es sich um eine Störung durch eine Restgaskomponente handelt.

Wie in Versuchsreihe 1 treten auch hier die größeren Molekülkoplexe Pt₃O²⁺ und Pt₄O²⁺ auf. Jedoch vermag der letztere noch Sauerstoff anzulagern: Pt₄O₂²⁺, Pt₄O₄²⁺ und Pt₄O₅²⁺. Im Gegensatz zur ersten Meßreihe wurden noch zwei höhere Komplexe Pt₅O₃²⁺ und Pt₅O₅²⁺ gefunden.

Entsprechend den Untersuchungen von MELMED¹⁴ muß angenommen werden, daß unter den Bedingungen der Versuchsreihe 2 Sauerstoff in großer Menge ins Platingitter diffundiert. Dabei kann es im Bereich der Oberfläche zur Ausbildung eines PtO-Gitters kommen. In diesem Gitter ist ein Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Platinatomen umgeben, ein Platinatom hingegen bindet in quadratisch pla-

¹⁵ N. I. KOBSEW u. W. L. ANOCHIN, Z. Phys. Chem. B 13, 46 [1931].

¹⁶ R. C. BRADLEY, J. Appl. Phys. 30, 1 [1959].

¹⁷ L. RIEKERT, Z. Elektrochem. 66, 207 [1962].

¹⁸ R. C. BRADLEY, A. ARKING u. D. S. BEERS, J. Chem. Phys. 33, 764 [1960].

ner Anordnung vier Sauerstoffatome. Aus der Zusammensetzung der gefundenen Ionen geht hervor, daß die genannten Koordinationszahlen erreicht, aber in keinem Fall überschritten werden: Pt_4O^{2+} ist das sauerstoffärmste, PtO_3^{2+} das platinärmste Oxidion. Da weiterhin das Platin-Sauerstoff-Verhältnis bei Berücksichtigung aller im Versuch $1150^\circ\text{C}/18\text{ kV}$ gefundenen Oxide (der Einfluß der Intensitätsschwankungen ist hier am geringsten) $\text{Pt}:\text{O} = 1:1,1$ beträgt, erscheint es berechtigt, die nachgewiesenen

Komplexe als Bruchstücke eines PtO -Gitters zu deuten.

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI, sowie Herrn Prof. Dr. R. BRILL danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse. Weiterhin dankt R. VANSELOW Herrn Prof. Dr. G. BORRMANN und Herrn Dr. M. DRECHSLER für anregende Diskussionen. Den ERP-Dienststellen der Stadt Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Mittel, die die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben.

Die Abtragung von Silicium im System Si-Cl-H

HARTMUT SEITER und ERHARD SIRTL

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforsch. 21 a, 1696—1702 [1966]; eingegangen am 2. Juli 1966)

Die verschiedenen Möglichkeiten der Anätzung von Silicium mit Hilfe chlor- und wasserstoffhaltiger Gasgemische lassen sich an Hand von Gleichgewichtsberechnungen diskutieren. Es werden dabei die Reaktionen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Zugabe eines Chlorsilans sowie Transportreaktionen im Temperaturgefälle behandelt. Für den letzteren Fall wird eine einfache apparative Anordnung beschrieben, in der der Übergang von Transport zu Pyrolyse in einem Gasgemisch von gleichbleibender Zusammensetzung technisch genutzt werden kann.

Soll die Qualität einer orientierten Aufwachsschicht der des verwendeten Keimes entsprechen, müssen hohe Anforderungen an die Reinheit der Kristalloberfläche gestellt werden. Neben der Entfernung von Deckschichten (Oxide) oder Staubpartikeln ist auch die Abtragung oder Ausheilung mechanischer gestörter Bereiche von Wichtigkeit. Außerdem will man meist eine stärkere Anhäufung von Fehlstellen oder Fremdelementen im Bereich der Grenzfläche vermeiden. So ist — zumindest auf dem Halbleitergebiet — schon frühzeitig nach Wegen gesucht worden, die eine Abtragung der Kristalloberfläche möglichst kontinuierlich mit dem anschließenden Wachstumsprozeß verbinden. Soweit Gastransportreaktionen für die epitaktische Beschichtung Verwendung fanden, war von Anfang an die Keimvorbehandlung „*in situ*“ ein wichtiger Verfahrensschritt. Eine Umkehrung des Temperaturgradienten unter

Beibehaltung des gleichen Gasgemisches führte im Falle des Germaniums schon bei MARINACE¹ zum gewünschten Erfolg. Bei Reaktionen vom Typ der Pyrolyse konnten dieselben Effekte durch Veränderung der Konzentration der Ausgangsverbindung²⁻⁹ oder durch Zugabe eines Reaktionsendproduktes¹⁰ erzielt werden. Sie wurden in den letzten Jahren, hauptsächlich im Falle des Siliciums und Germaniums, durch die alleinige Verwendung stark verdünnten Halogenwasserstoffs ergänzt¹¹⁻¹³. In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren zur gleichmäßigen Abtragung von Silicium mit Hilfe einer Transportreaktion beschrieben. Dabei wird allein durch apparative Veränderungen ein Übergang von der Gasätzung zur Siliciumabscheidung erreicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränken sich unsere Untersuchungen auf das System Si-Cl-H.

¹ J. C. MARINACE, IBM J. Res. Develop. **4**, 248 [1960].

² K. REUSCHEL, US-Patent 3 171 755 und Deutsche Patent-Anmeldung 1 187 098.

³ H. C. THEUERER, J. Electrochem. Soc. **108**, 649 [1961].

⁴ E. G. BYLANDER, J. Electrochem. Soc. **109**, 1171 [1962].

⁵ W. STEINMAIER, Philips Res. Rep. **18**, 75 [1963].

⁶ E. SIRTL u. K. REUSCHEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 113 [1964].

⁷ K. J. MILLER u. M. J. GRIECO, J. Electrochem. Soc. **111**, 1099 [1964].

⁸ N. N. SHEFTAL u. E. I. GIVARGIZOV, Soviet Phys.—Cryst. **9**, 576 [1965].

⁹ SH. IIDA, Y. SUGITA u. M. NOMURA, J. Appl. Phys. Japan **3**, 61 [1964].

¹⁰ E. SIRTL, DB-Patent 1 124 028.

¹¹ J. A. AMICK, E. A. ROTH u. H. GOSSENBERGER, RCA Rev. **24**, 473 [1963].

¹² G. A. LANG u. T. STAVISH, RCA Rev. **24**, 488 [1963].

¹³ L. V. GREGOR, P. BALK u. F. J. CAMPAGNA, IBM J. Res. Develop. **9**, 327 [1965].