

Die positive Sekundärionenemission von sauerstoffbedeckten Metallen

A. BENNINGHOVEN

I. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **22 a**, 841–843 [1967]; eingegangen am 3. Mai 1967)

Der eine Metalloberfläche während des Beschusses mit Ionen verlassende Sekundärionenstrom (SI-Strom) hängt hinsichtlich seiner Intensität und Zusammensetzung vom Oberflächenzustand des Metalles, d. h. wesentlich von der Stärke und Zusammensetzung der Adsorptionsschicht ab¹. Diese bestimmt sowohl die an der Oberfläche entstehenden Verbindungen² als auch die mittlere Austrittsarbeit der Fläche. Für die Intensität der emittierten Ionenströme sind beide von ausschlaggebender Bedeutung. Reproduzierbare Ergebnisse (z. B. bei Verwendung der SI zur massenspektrometrischen Festkörperanalyse) erhält man daher nur bei einem definierten Oberflächenzustand des Targets. Im allgemeinen versucht man durch hohe Stromdichten der Primärionen (PI) und einen niedrigen Druck der adsorbierbaren Restgase in der Targetumgebung³ oder durch hohe Targettemperaturen^{4, 5} eine von adsorbierten Gasen freie Oberfläche zu schaffen.

Einen solchen „definierten Oberflächenzustand“ erreicht man jedoch auch bei kleinen Stromdichten, relativ hohem Restgasdruck und ungeheiztem Target, wenn man ein Gas mit großer Haftwahrscheinlichkeit γ während des Ionenbeschusses in die Targetumgebung bringt: Nach einer durch die Flächendichte des PI-Stromes bedingten Einstellzeit ist die Oberfläche mit einer weitgehend definierten Adsorptionsschicht bedeckt. Bei den vorliegenden Messungen wurde ein solcher „definierter Oberflächenzustand“ durch einen um den Faktor 10 über dem Restgasdruck liegenden Sauerstoffpartialdruck in der Targetumgebung erreicht.

Für das Verhältnis Θ_1/Θ_2 im Gleichgewichtszustand zwischen einfallenden und wieder abgetragenen Gasteilchen ergibt die einfachste Modellvorstellung für 2 Adsorptionskomponenten (1 Sauerstoff, 2 Restgas)

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{S_2}{S_1} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{p_1}{p_2}$$

(Θ Bedeckungsgrad; p Partialdruck; M Molekulargewicht; S Zerstäubungsrate der adsorbierten Teilchen; γ Haftwahrscheinlichkeit).

Setzt man vereinfachend $M_1 = M_2$; $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ und $S_1 < S_2 = 1$ ^{6, 7} und berücksichtigt die Flächendichte der PI, dann findet man, daß bei Einlaß von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr Sauerstoff zu $2 \cdot 10^{-6}$ Torr Restgas die Metalloberflächen mit einer fast vollständigen Adsorptionsschicht bedeckt sind, die zu über 90% aus Sauerstoff besteht (Abb. 1).

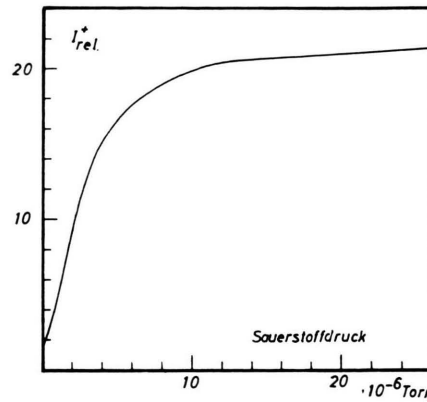


Abb. 1. Abhängigkeit des Fe^+ -Ionenstromes vom zusätzlichen Sauerstoffpartialdruck beim Beschuß eines Fe-Targets mit Argonionen.

Apparatur

Die untersuchten Metalle wurden in der Ionenquelle eines einfachfokussierenden 60° -Spektrometers mit Argon- bzw. Sauerstoffionen (10^{-4} A/cm², 1 keV) aus einer PENNING-Entladung beschossen. Der Restgasdruck lag bei $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, bei Betrieb der Entladung erhöhte sich der Druck auf Grund des jeweils eingelassenen Beschußgases auf $2 \cdot 10^{-5}$ Torr. Die von der Targetoberfläche emittierten SI wurden mit 20 V von einem Netz (30% Transmission) abgesaugt und der durchgehende Ionenstrom im Spektrometer analysiert. Die Fängerströme betrugen maximal 10^{-11} A und wurden mit einem Gleichstromverstärker (Nachweisgrenze $5 \cdot 10^{-15}$ A) registriert.

Ergebnisse

Es wurden insgesamt 24 Metalle und eine Eisenlegierung untersucht. Die vom Target emittierten Ionenströme wurden unter 2 verschiedenen Bedingungen bestimmt:

1. Beschuß mit Argonionen, Stromdichte 10^{-4} A/cm², Druck der adsorbierbaren Restgase $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.
2. Beschuß mit Sauerstoffionen, Stromdichte 10^{-4} A/cm², zusätzlicher Sauerstoffpartialdruck: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Ionenströme für die einzelnen Metalle wurden auf Grund der Messung des stärksten Isotops errechnet. Die Intensität der Oxyde wird relativ zu den gleichzeitig emittierten Metallionen angegeben. Die letzte Spalte der Tabelle gibt das Intensitätsverhältnis der Metallionenströme unter den beiden verschiedenen Beschuß-

¹ R. C. BRADLEY u. E. RUEDEL, J. Appl. Phys. **33**, 880 [1962].

² Y. M. FOGEL, Soviet Phys. — Solid State **7**, 1572 [1966].

³ H. J. LIEBL u. R. F. HERZOG, J. Appl. Phys. **34**, 2893 [1963].

⁴ J. A. McHUGH u. J. C. SHEFFIELD, J. Appl. Phys. **35**, 512 [1964].

⁵ V. I. VEKSLER, Soviet Phys. — JETP **11**, 235 [1960].

⁶ G. S. ANDERSON, J. Appl. Phys. **36**, 1558 [1965].

⁷ D. P. SMITH, 13. Nat. Vacuum Sympos., San Francisco 1966.



Metall	Argonbeschuß				Sauerstoffbeschuß O ₂ -Druck: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr				N
	M ⁺	MO ⁺	MO ₂ ⁺	(MOH ⁺) MO ₃ ⁺	M ⁺	MO ⁺	MO ₂ ⁺	(MOH ⁺) MO ₃ ⁺	
Al	2000				2000			(+)	1,0
Ti	1000	0,40	0,03	(+)	740	0,96	0,05	(+)	0,74
V	1100	0,46			1600	0,60	0,03	(+)	1,45
Cr	1800	0,16		(+)	1450	0,23	0,03	(+)	0,8
Fe	137				1620	0,33	0,06	(+)	12,0
Ni	100	0,15			615	0,80	0,02		6,2
Cu	58				200	0,10			3,5
Zn	12				250	0,48			20,8
Zr	220	1,65	0,64	(+)	90	2,70	2,10	(+)	0,4
Nb	110	1,00	0,13		110	3,30	0,73		1,0
Mo	120	0,28			480	0,80	0,14		4,0
Pd	< 1				15				> 10,0
Ag	20				155	0,09	0,01		7,8
Cd									
In	150				1100	0,03			7,3
Sn	6				75				12,5
Ta	23	6,30	5,70	1,00	8	14,00	19,50	3,00	0,4
W	11	1,20			50	2,60	1,00		4,5
Ir									
Pt									
Au									
Pb	19				58				3,0
Bi	4				14				3,5
Th	18	4,90	0,67		10	5,20	1,00		0,6
U	80	2,00	0,04		64	4,90	0,11		0,8

Tabelle: Relative SI-Ausbeuten.

bedingungen an. Alle Messungen wurden nach Einstellen konstanter Ionenströme durchgeführt.

Die bei Argonbeschuß bestimmten relativen Ausbeuten an Metallionen stimmen im wesentlichen Gang mit den Ergebnissen von BESKE⁸ überein. Es zeigt sich jedoch, daß im vorliegenden Falle bei zahlreichen Metallen auch nach Einstellen des Gleichgewichts intensive Ströme von Oxydionen die Oberfläche verlassen. Das zwingt zu der Annahme, daß auch die gleichzeitig zu beobachtenden Metallionen – jedenfalls zu einem beträchtlichen Teil – beim Aufspalten solcher Oxyde entstehen, ihre Intensität folglich von der Art der Oberflächenbedeckung abhängt.

Beim Beschuß mit Sauerstoffionen und der damit verbundenen Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes auf $2 \cdot 10^{-5}$ Torr ergeben sich teilweise erhebliche Steigerungen der Ionenausbeuten. Die untersuchten Metalle zeigen jedoch unterschiedliches Verhalten, das man stark vereinfachend durch zwei Gruppen beschreiben kann:

1. Gruppe (z. B. Fe, Zn, Sn): Beim Sauerstoffbeschuß steigt die Emission von Metall- und Oxydionen stark an. Diese Metalle werden bei dem erhöhten Sauerstoffdruck offenbar wesentlich stärker oxydiert als in der Restgasatmosphäre. Das Aufspalten dieser Oxyde führt zu einer verstärkten Metallionenemission.

2. Gruppe (z. B. Ta, Cr, U): Der Übergang zum Sauerstoffbeschuß führt zu keiner wesentlichen Steige-

rung der Ionenausbeute. Bei einzelnen Metallen wird sie sogar geringer. Diese Metalle sind offenbar schon durch die Einwirkung der aus dem Restgas adsorbierten Oberflächenschicht (H₂O, CO etc.) mit einer starken Oxydschicht bedeckt. Das zeigt sich auch unmittelbar in den intensiv auftretenden Oxyden bei fehlendem Sauerstoffzulaß und Argonbeschuß. Die teilweise zu beobachtende Erniedrigung der Metallionenemission beim Beschuß mit Sauerstoff ist auf eine geringere Gesamtzerstäubungsrate zurückzuführen. Das ergibt sich aus den Einstellvorgängen beim Übergang vom Sauerstoffionenbeschuß zum Argonionenbeschuß (Abb. 2).

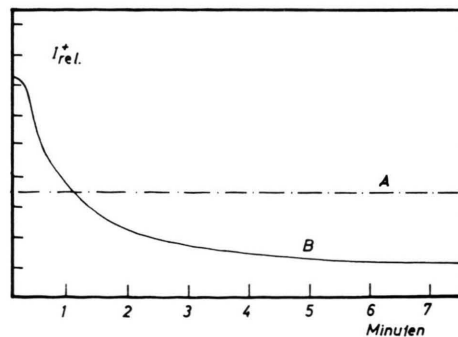


Abb. 2. Zeitliche Änderung des Pb⁺-Ionenstromes von einem Pb-Target beim Übergang vom Sauerstoffbeschuß (A) zum Argonbeschuß (B) bei gleichen PI-Stromstärken.

⁸ H. E. BESKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 1627 [1964].

Wie bereits erwähnt, wird die verstärkte SI-Emission beim Ionenbeschuss in einer Sauerstoffatmosphäre sowohl durch die Bildung von Oxyden als auch auf Grund der durch die Sauerstoffadsorption hervorgerufenen Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit bedingt. Die Wirksamkeit der Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit zeigt sich deutlich in der bei allen Metallen durchgängig gemachten Beobachtung, daß beim Beschuss in der Sauerstoffatmosphäre die Ionen aus Ober-

flächenverunreinigungen (hauptsächlich Fragmente der Kohlenwasserstoffverbindungen) — wenn auch nicht in dem Maße wie die Metallionen — wesentlich stärker als beim Argonbeschuss auftreten.

In Übereinstimmung mit früher an Tantaloberflächen durchgeführten Messungen⁹ zeigen eine Auswertung der Spektren sowie Gegenfeldmessungen, daß die Oxydionen immer mit wesentlich niedrigerer mittlerer Energie emittiert werden als die Metallionen selbst.

⁹ A. BENNINGHOVEN, Z. Physik **199**, 141 [1967].

Fermi-Niveau und Flachbandpotential von Molekulkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe

FRANK LOHMANN

Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologny/Genf, Schweiz

(Z. Naturforschg. **22 a**, 843—844 [1967]; eingegangen am 8. Mai 1967)

The sum of ionization energy and electron affinity for aromatic hydrocarbon molecules is constant and therefore the FERMI level for intrinsic aromatic hydrocarbon crystals is in first approximation independent of the nature of the hydrocarbon. This relationship leads in turn to a constant value for the flat band potential of aromatic hydrocarbon crystals in contact with an electrolyte. An estimate of this value is given.

Das elektrische Verhalten der Molekulkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe hat im Hinblick auf physikalisch-chemische und elektrochemische Fragestellungen wachsendes Interesse gefunden¹⁻³. Wie für die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes Metall/Halbleiter ist auch für die des Kontaktes zwischen einem Molekulkristall und einem anderen elektrisch leitenden System die gegenseitige Lage der FERMI-Niveaus beider Systeme vor der Berührung entscheidend^{3, 4}. Während die FERMI-Energie für Metalle, Halbleiter oder Elektrolytlösungen bestimmt oder zumindest abgeschätzt werden kann, fehlen entsprechende Daten für die Molekulkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe völlig. Im folgenden wird eine Abschätzung der Energie des FERMI-Niveaus unter der Annahme versucht, daß der Molekulkristall als Eigenhalbleiter angesehen werden kann.

Für Molekulkristalle ist die Überlappung der Orbitale benachbarter Moleküle meist gering. So erhält man für die Resonanzintegrale nächster Nachbarn im Anthracenkristall Werte von 1 bis $30 \cdot 10^{-16}$ erg⁵. Auf Grund der geringen Wechselwirkung scheint es daher

sinnvoll, mit stark gebundenen, lokalisierten elektrischen Trägern im Molekulkristall zu rechnen. Einem lokalisierten Elektron entspricht ein Radikalanion M_K^- , einem lokalisierten Defektelektron ein Radikalkation M_K^+ im Kristall. Die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Molekulkristall wie Anthracen⁶ weist darauf hin, daß wahrscheinlich durch Wechselwirkung derartiger Zustände ein Energieband geringer Breite gebildet wird^{6a}. Näherungsweise sollte also im Molekulkristall die Energie E_L des Leitfähigkeitsbandes durch die Energie der Radikalanionen und die Energie E_V des Valenzbandes durch die Energie der Radikalkationen gegeben sein. Zuerst hat LYONS⁷ derartige Abschätzungen durchgeführt. Beziehen wir den Nullpunkt der Energie auf das Elektron in unendlichem Abstand und zählen wir die Energie im Festkörper negativ, dann erhält man^{8, 9}

$$E_L = -A_K, \quad E_V = -I_K, \quad (1), (2)$$

wobei I_K die Ionisierungsenergie des Kristalles und A_K die Elektronenaffinität des Kristalles ist. Für I_K und A_K gelten die Beziehungen¹

$$I_K = I_G - P_K, \quad (3)$$

$$A_K = A_G + P_K. \quad (4)$$

I_G und A_G beziehen sich auf die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität des freien Moleküls, P_K ist die Polarisationsenergie des Kristalles. Wie oben ausgeführt, sehen wir näherungsweise den Molekulkristall als Eigenhalbleiter mit der Energie des FERMI-Niveaus $E_{F, K}$ in der Mitte des verbotenen Bandes an

$$E_{F, K} = \frac{1}{2}(E_V + E_L). \quad (5)$$

Mit (1), (2) sowie (3) und (4) ergibt sich⁹

$$E_{F, K} = -\frac{1}{2}(I_K + A_K) = -\frac{1}{2}(I_G + A_G). \quad (6)$$

¹ L. E. LYONS in D. FOX, M. M. LABES u. A. WEISSBERGER, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 1, New York 1963.

² D. R. KEARNS, Advan. Chem. Phys. **7**, 282 [1964].

³ W. MEHL u. J. M. HALE in P. DELAHAY u. C. W. TOBIAS, Advan. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 6, Interscience, erscheint 1967.

⁴ A. ROSE, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience, New York 1963, S. 129 ff.

⁵ O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. **35**, 1275 [1961].

⁶ R. G. KEPLER, Phys. Rev. **119**, 1226 [1960].

^{6a} W. HELFRICH u. P. MARK, Z. Physik **171**, 527 [1963].

⁷ L. E. LYONS, J. Chem. Soc. **1957**, 5001.

⁸ N. S. HUSH, unveröffentlicht.

⁹ F. LOHMANN u. W. MEHL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.