



KfK 5017
April 1992

Tiefenauflösende Verbindungsanalyse von Salzen

M. Fichtner
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 5017

TIEFENAUFLÖSENDE VERBINDUNGSANALYSE
VON SALZEN

Maximilian Fichtner

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

TIEFENAUFLÖSENDE VERBINDUNGSANALYSE VON SALZEN

Zusammenfassung

Zur Beurteilung der Reaktivität und toxischen Wirkung von umweltrelevanten, salzartigen Aerosolpartikeln sind Analysemethoden erforderlich, die in einem Vielstoffgemisch *Verbindungen* nachweisen können. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Analyse der Tiefenverteilung von Komponenten in den Partikeln, da sie Aufschluß über Art und Ausmaß heterogener Wechselwirkungen mit Atmosphärenbestandteilen liefern kann.

Für die Untersuchungen wurden deshalb die oberflächenanalytischen Methoden SIMS (*Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie*) und XPS (*röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie*) in Verbindung mit einem materialabtragenden Ionenstrahl eingesetzt. Wie gezeigt wurde, eignet sich SIMS für eine Verbindungsanalyse besonders, da bei der Anregung eines Festkörpers mit einem Ionenstrahl molekulare Sekundärionen emittiert werden, die die gesamte stöchiometrische Einheit der Verbindung enthalten. Die unvermeidliche Schädigung der Festkörperoberfläche durch den Ionenstrahl und die damit verbundene Veränderung der Oberflächenzusammensetzung führt vor allem bei den chemisch empfindlichen Nitraten und Sulfaten zu einer starken Beeinträchtigung des Verbindungsnachweises. Durch systematische Variation der verschiedenen Beschußparameter (Projektilmasse, Beschußenergie, Ionenstromdichte, Ionendosis, Probertemperatur) und anschließender XPS-Analyse der veränderten Probenoberfläche konnten jedoch Beschußbedingungen gefunden werden, bei denen die Oberflächendestruktion entscheidend vermindert ist: durch die Anwendung großer, relativ energiearmer Projektile ist eine Verbindungsidentifikation auch von Alkalinitraten und -nitriten möglich.

Für die Anwendung des entwickelten Analyseverfahrens auf ein mit NO_2 behandeltes NaCl -Pulver wurde die Sputterausbeute von Natriumnitrat-Pulver zu 4.5 Atomen/Projektil beim Beschuß mit Xenonionen der Energie 1 keV bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß auch dünnste Nitratschichten auf Pulvern mit einer Tiefenauflösung von 1 nm nachgewiesen werden können. Die Analyse der Meeressalzfraktion eines Außenluftaerosols ergab, daß ursprünglich vorhandenes Natriumchlorid vollständig zu Natriumnitrat umgesetzt war. Weitere Reaktionsprodukte des Chlorids mit SO_2 oder CO_2 zu Natriumsulfat oder -carbonat wurden nicht nachgewiesen. In der Probe vorhandenes Sulfat wurde als Ammoniumsulfat identifiziert.

DEPTH RESOLVED ANALYSIS OF SALTS

Abstract

For the assessment of reactivity and toxicity of salt containing aerosol particles an analysis is required, that is able to recognize *compounds* even in a mixture with other species. Moreover, the depth distribution of compounds within the particles is of special importance because it characterizes type and extend of heterogeneous interactions in the atmosphere. Therefore, the surface-analytical methods SIMS (*Secondary-Ion-Mass-Spectrometry*) and XPS (*X-ray-Photoelectron-Spectroscopy*) in combination with an eroding beam of noble gas ions were used for to achieve a depth resolved chemical analysis.

As will be shown, compound specification can be done best by SIMS. The bombardment of a solid surface leads to the emission of molecular secondary ions containing the whole stoichiometric unit of the compound. Although sputtering causes inevitable damage to the surface and results in a considerable change in the surface composition of nitrates and sulfates bombardment conditions were found which allow compound recognition based on molecular secondary ions containing the whole stoichiometric unit of the salts. Variation of the sputter parameters like mass and energy of projectile, current density, ion dose and target temperature showed that the surface damage is reduced when heavy, low energetic projectiles (e.g. Xe^+ , 1 keV) are used. Hence, compound specification even of alkalinitrates and -nitrites is possible with a detection limit of $\approx 1\%$. The sputter yield of NaNO_3 -powder was determined to be 4.5 atoms/projectile for these conditions.

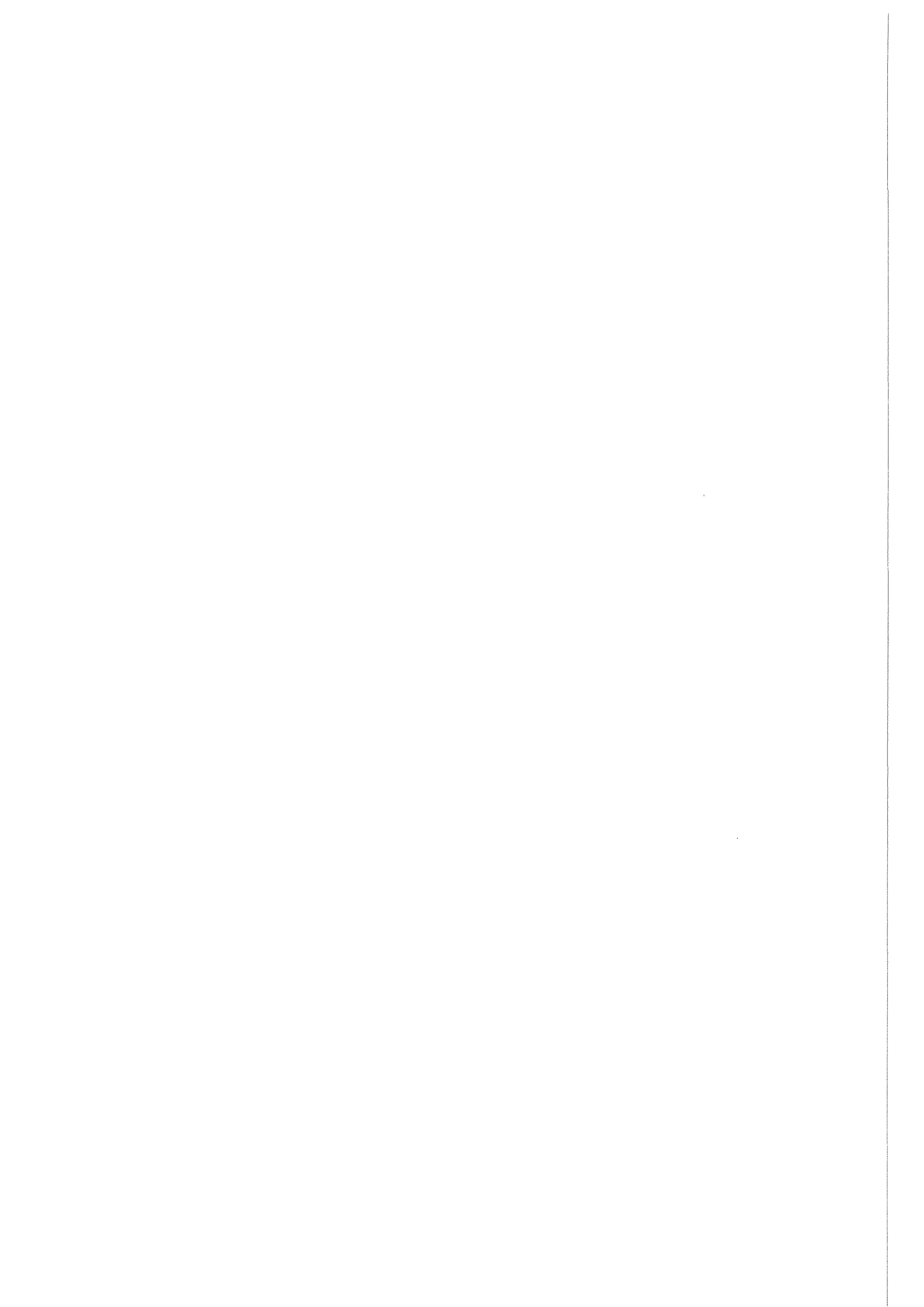
The technique was applied to the analysis of a NO_2 -treated NaCl -powder where a 1nm nitrate layer on the NaCl substrate could be identified with a depth resolution of about 1nm. Another application was the analysis of urban outdoor aerosol particles. In the sea salt fraction NaCl was found to be converted totally to nitrate. No other reaction products due to heterogeneous reactions in the atmosphere, such as sodium sulfate or -carbonate could be determined. Occuring sulfate was identified as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Der Sputterprozeß	4
2.1.1	Allgemeine Beschreibung	4
2.1.2	Stoßtheorie nach SIGMUND und LINDHARD	5
2.1.3	Bremsvermögen des Festkörpers	6
2.1.4	Eindringtiefe der Primärteilchen	7
2.1.5	Schädigungstiefe und -verteilung	8
2.1.6	Sputterausbeute für lineare Stoßkaskaden	10
2.1.7	Energie- und Winkelverteilung der austretenden Partikel	10
2.1.8	Sputtergleichgewicht	11
2.2	Sekundärmassenspektrometrie	13
2.2.1	Prinzip	13
2.2.2	Informationen aus den Spektren	13
2.2.3	Signalintensitäten	14
2.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	14
2.3.1	Prinzip	14
2.3.2	Informationen aus den Spektren	15
2.3.3	Signalintensitäten	17
2.4	Informations- und Austrittstiefen	18

3	Experimentelles	20
3.1	Allgemeine Vorgehensweise	20
3.1.1	Modelluntersuchungen mit XPS	20
3.1.2	Modelluntersuchungen mit SIMS	22
3.1.3	Bestimmung des Tiefenvorschubs mit SNMS	22
3.1.4	Analyse einer mit NO ₂ erzeugten Reaktionsschicht auf NaCl	23
3.1.5	Probennahme und Analyse eines Außenluftaerosols	23
3.2	Beschußbedingungen	24
3.3	Ionendosismessungen	24
3.4	Probenpräparation	26
3.5	Apparatur	27
3.6	Datenbehandlung	31
4	Modelluntersuchungen	33
4.1	Experimente mit XPS	33
4.1.1	Einfluß der Röntgenstrahlung	33
4.1.2	Ionenstrahlinduzierte Umwandlungsprodukte von NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaNO ₂ und NaNO ₃	33
4.1.3	Verhalten von NaNO ₃ und NaNO ₂	38
4.2	Experimente mit SIMS	44
4.2.1	Eigenschaften der SIMS-Spektren	44
4.2.2	Sputtergleichgewicht bei NaNO ₃ und NaNO ₂	47
4.2.3	Speziation von NaNO ₃ und NaNO ₂ mit SIMS	51
4.3	Sputterausbeute von NaNO ₃	55
4.3.1	Bestimmung aus der Kratertiefe	55
4.3.2	Bestimmung mit SNMS	55
4.3.3	Plausibilitätsbetrachtung	57
4.4	Anwendung auf weitere Modellsysteme	57

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
5 Anwendungen	59
5.1 Untersuchung einer Reaktionsschicht auf NaCl	59
5.2 Analyse eines Außenluftaerosols	61
5.2.1 Bestimmung natriumhaltiger Salze	61
5.2.2 Weitere Bestandteile des Aerosols	62
6 Diskussion	66
6.1 Tiefenaufgelöste Speziation mit XPS	66
6.2 Tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse mit SIMS	68
6.2.1 Tiefenaufgelöste Quantifizierung einer Salzmischung .	70
6.2.2 Tiefenvorschub	71
6.2.3 Tiefenauflösung	72
6.2.4 Probenpräparation	73
6.3 Vorgänge im Target	74
6.4 Steuerung des Zersetzungsgrades	76
7 Zusammenfassung	78



Abbildungsverzeichnis

2.1	Anregung eines Festkörpers	3
2.2	Stoßbereiche, vereinfachte Darstellung	6
2.3	Wege eines Projektils	8
2.4	Implantations- und Schädigungsverteilung	9
2.5	Abhängigkeit der Sputterausbeute von Beschußwinkel und Primärmasse	11
2.6	Bildung der Sputtereinflußzone	12
2.7	Anregung durch Röntgenstrahlung und Relaxation eines Atoms	15
2.8	XPS-Signal	18
3.1	FARADAY-Becher zur Stromdichtemessung.	25
3.2	Intensitätsprofil des gerasterten Ionenstrahls.	25
3.3	Probenmontage und Temperaturmessung.	27
3.4	Außenansicht der Anlage	28
3.5	SNMS- und SIMS-Betrieb der Ionenoptik	29
4.1	Oberflächenzusammensetzung von NaCl und Na ₂ SO ₄ unter Ionenbeschuß	35
4.2	Na-, N- u. O-Signale beim Sputtern von NaNO ₃	37
4.3	Einstellung des Sputtergleichgewichts	39
4.4	Abhängigkeit von der Ionenstromdichte	40
4.5	Oberflächenkonzentrationen bei NaNO ₃ und NaNO ₂ im Sput- tergleichgewicht	41
4.6	Speziationsvermögen von XPS für NaNO ₃ und NaNO ₂	43

4.7	Elektronenemission bei Anregung eines Partikels	44
4.8	SIMS-Spektrum von NaNO_3	46
4.9	Signalverläufe beim Beschuß von NaNO_3 und NaNO_2	48
4.10	Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses R von der Ionenstromdichte	49
4.11	Einstellung stationärer Signalverhältnisse bei NaNO_3	50
4.12	Schematische Darstellung der Energieverteilungen u. Akzeptanz des Energiefensters	51
4.13	Intensitätsverhältnisse substanzspezifischer Molekülsignale	52
4.14	Speziationsvermögen von SIMS bei der Untersuchung verschiedener Salze	58
5.1	Tiefenprofil eines mit NO_2 behandelten NaCl -Pulvers	60
5.2	SIMS-Spektrum eines Außenluftaerosols	64
5.3	SIMS-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	65
6.1	Vergleich verbindungscharakteristischer Signalmuster bei XPS und SIMS	67
6.2	Analyse von Nitrit-Nitrat-Mischungen mit XPS	70
6.3	Ionenstoßinduzierte Reaktionen bei Natriumnitrat und -nitrit	76
6.4	Verteilungen der Energiedeposition bzw. Schädigung	77

Kapitel 1

Einleitung

Mikropartikel aus Aerosolen und Stäuben sind heterogene Gemenge, die sich zu großen Teilen aus verschiedenen Salzen zusammensetzen [1]. Für die Beurteilung der Reaktivität und physiologischen Wirkung einzelner Partikelsorten sowie deren Verhalten in der Atmosphäre ist es erforderlich, in einem Gemisch mehrerer Substanzen nicht nur Kationen und Anionen, sondern vor allem die einzelnen *Verbindungen* bestimmen zu können. An der Oberfläche der Partikel können heterogene Reaktionen mit atmosphärischen Bestandteilen stattfinden, die diese Verbindungen modifizieren und zu Stoffumsätzen in der Atmosphäre beitragen [1]. Deshalb kommt der Analyse der Tiefenverteilung der Komponenten in den Partikeln eine besondere Bedeutung zu.

In der vorliegenden Arbeit soll eine empfindliche Methode zur Verbindungsanalyse mit Submikrometertiefenauflösung erarbeitet und exemplarisch zur Analyse der Partikel eines Außenluftaerosols angewendet werden, um gegebenenfalls die Meersalzfraktion zu charakterisieren. Es ist bekannt, daß der Hauptbestandteil des Meersalzes, Natriumchlorid, mit anthropogenen Spurengasen wie NO_2 und SO_2 zu NaNO_3 und Na_2SO_4 reagiert [2, 3]. Die Methode soll also die Bestimmung einzelner Verbindungen in einem Vielstoffgemisch wie in einer Aerosolpartikelprobe ermöglichen.

Durch die Kombination eines materialabtragenden Verfahrens mit oberflächenanalytischen Methoden können Partikel kontinuierlich abgetragen und die Zusammensetzung der jeweils aktuellen Oberfläche untersucht werden. Der Materialabtrag mit einem Ionenstrahl eignet sich hierfür besonders, da nur so ein kontrollierter atomlagenweiser Tiefenvorschub möglich ist. Damit läßt sich eine tiefenempfindliche Analyse erreichen, deren Auflösung die Größenordnung von wenigen Atomabständen erreichen kann. Von den oberflächenanalytischen Verfahren kann nur mit SIMS (*Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie*) eine Verbindungsanalyse durchgeführt werden. Bei

der Anregung des Festkörpers mit einem Ionenstrahl werden molekulare Sekundärionen emittiert, die die gesamte stöchiometrische Einheit der Verbindung enthalten [12] und sich deshalb für eine verbindungsidentifizierende Analyse eignen.

Der Ionenbeschuß ruft in der Oberfläche komplexer Salze Schädigungen hervor [6, 5, 7, 8], wodurch die Verbindungsanalyse erheblich beeinträchtigt werden kann. Die Identifizierung von NaNO_3 und NaNO_2 mit SIMS wurde deshalb von verschiedener Seite für unmöglich gehalten [9, 10].

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb zunächst Natriumchlorid als Hauptbestandteil des Meersalzes und seine eventuellen Folgeprodukte Natriumnitrat und -sulfat auf ihr Verhalten unter Ionenbeschuß mit XPS überprüft.

Die stickstoffhaltigen Salze, welche auf den Ionenbeschuß am empfindlichsten reagieren, wurden näher untersucht. Durch Variation verschiedener Beschußparameter (Projektilmasse, Beschußenergie, Ionenstromdichte, Ionendosis, Proben temperatur) und anschließender XPS-Analyse der veränderten Probenoberfläche wurde nach optimalen Beschußbedingungen gesucht. Diese sollen einen geringeren Zersetzungsgrad in der Einflußzone des Ionenstrahls bewirken und so das Speziationsvermögen der Methode verbessern.

Um die Übertragbarkeit der optimierten Beschußbedingungen auf andere Systeme zu prüfen, wurde die Methode bei der Untersuchung weiterer beschußempfindlicher Salze erprobt.

Die Anwendung des Verfahrens zur Analyse einer dünnen Reaktionsschicht auf NaCl -Pulver soll Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Dicke der Schicht sowie die Tiefenauflösung der Methode für partikuläres Probenmaterial bringen. Dazu wurde der Tiefenvorschub beim Materialabtrag von NaNO_3 für die optimierten Beschußbedingungen ermittelt.

Die Analyse von Partikeln eines Außenluftaerosols soll die Anwendbarkeit des Verfahrens für Mikropartikel aus der Umwelt demonstrieren und anhand der vorkommenden Verbindungen gegebenenfalls zeigen, welchen Umwandlungen marines Aerosol in der Atmosphäre unterliegt.

Kapitel 2

Grundlagen

Für die orts aufgelöste chemische Analyse von Salzen in Aerosolpartikeln ist es notwendig, eine materialabtragende Methode mit oberflächenempfindlichen Analyseverfahren zu kombinieren. Deren Grundprinzip läßt sich vereinfacht folgendermaßen darstellen (Abb. 2.1):

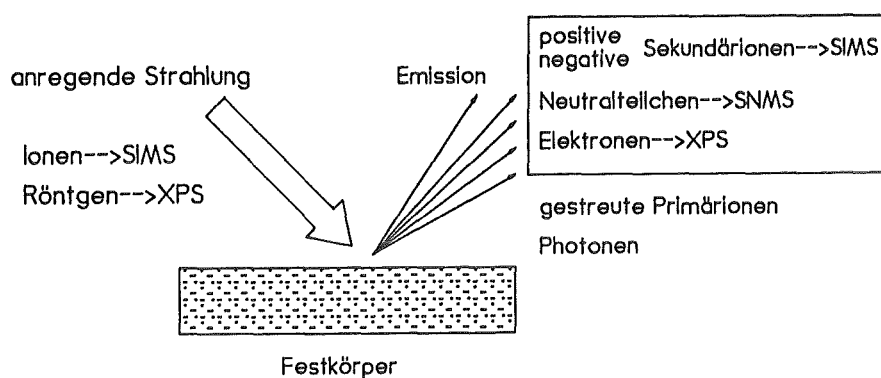


Abbildung 2.1: Anregung eines Festkörpers und Emission induzierter Sekundärteilchen.

Wegen der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen und Atomen im Festkörper können nur oberflächennah angeregte Partikel die Probe verlassen und ins Spektrometer gelangen. Dies ist die Ursache für die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Methoden, die auf dem Nachweis dieser Teilchen basieren. Um Streuverluste der Sekundärpartikel auf dem Weg zum

Detektor und Kontaminationen der Probe durch Restgasmoleküle zu vermeiden, wird im Hochvakuum gearbeitet. Sollen unterhalb der Austrittstiefe der Sekundärteilchen liegende Bereiche untersucht werden, muß die Analysemethode mit einer abtragenden Methode wie z.B. Ionenstrahlätzen, Laserablation, chemisches Ätzen oder Abschleifen kombiniert werden. Der Abtrag mit einem Ionenstrahl bietet vor allen anderen Verfahren die besten Voraussetzungen für höchste Tiefenauflösung, da ein kontrollierter schichtweiser Abtrag auf Atomlagenniveau möglich ist.

2.1 Der Sputterprozeß als Grundlage einer tiefenauflösenden Analyse

2.1.1 Allgemeine Beschreibung

Der Beschuß eines Festkörpers mit einem Ionenstrahl bestimmter Energie führt sowohl zur Emission einer Reihe von Sekundärteilchen und Photonen (siehe Abb. 2.1) als auch zu einer erheblichen Veränderung des Festkörpers in der Einflußzone des Strahls (sogenannte "veränderte Schicht"). Die Schädigungen und Emissionen werden durch elastische und inelastische Stöße hervorgerufen, die beim Abbremsen des Projektils durch Targetatome und -elektronen stattfinden.

Übersteigt die auf ein Targetatom übertragene Energie die Bindungsenergie seines Gitterplatzes, entsteht ein sogenanntes Rückstoßatom, das von seinem Gitterplatz entfernt wird. Bei Isolatoren kann dies auch durch Zerfall eines Exzitons oder Bildung eines stark antibindenden Zustandes nach elektronischer Anregung geschehen. Diese primären Rückstoßatome übertragen ihre Energie auf weitere Targetatome und es bildet sich durch sukzessiven Energieübertrag eine Kollisionskaskade aus, sofern die Energie der primären Rückstoßatome dazu ausreicht [15].

Gesputtert (oder zerstäubt) werden diejenigen Atome oder Cluster, welche sich in Richtung der Targetoberfläche bewegen und eine ausreichend große Energie besitzen. Sie werden nicht in andere Richtungen gestreut, erreichen die Oberfläche, können die Oberflächenbindungsenergie überwinden und verlassen den Festkörper.

Eine Folge des Sputtervorgangs sind morphologische Veränderungen in der Sputtereinflußzone, wie z. B. Amorphisierung, Rekristallisation, Ausbildung bestimmter Oberflächenstrukturen (Pyramiden, Nadeln etc.).

Nur ein kleiner Teil der angeregten Atome wird emittiert. Der überwiegende Teil der angeregten Atome kommt im Festkörper zur Ruhe und bewirkt eine Vermischung der einzelnen Atomlagen. Wenn es sich um eine

Verbindung handelt, treten selektive Versetzungen aufgrund unterschiedlicher Massen und Bindungsverhältnisse und verstärkte Diffusion als Folge bleibender Defekte auf, was zu GIBBS'scher Segregation in der Oberflächzone führen kann [14].

Bei Substanzen mit ionischen und molekularen Bindungen werden diese teilweise gebrochen und es entstehen reaktive Teilchen, Radikale zum Beispiel. Diese reagieren chemisch ab und bilden neue Spezies, die unter Umständen noch weitere Reaktionen eingehen. Entstehen gasförmige Produkte, können sie den Festkörper thermisch verlassen ohne direkt gesputtert zu werden.

Stoßbereiche

Je nach Beschußbedingungen, d.h. Eigenschaften der Primärionen wie Masse M_P und kinetische Energie E_P ergeben sich verschiedene Stoßsituationen, die man grob in drei sogenannte *Stoßbereiche* unterteilt [15].

1. Einzelstoßbereich (single-knockon regime)

Bei Primärenergien zwischen 0.1 und 1 keV und kleinen Primärmassen. Es werden überwiegend nur primäre Rückstoßatome gesputtert. Ihre Energie reicht zur Ausbildung von *Kollisionskaskaden* nicht aus. Geringe Schädigung im Target, weil die primären Rückstoßatome meist nicht genügend Energie zur Deplazierung weiterer Targetatome aufweisen.

2. Kaskadenbereich (linear-cascade regime)

Bei ca. 1 keV Primärenergie und kleinen bis mittleren Projektilmassen. Es werden überwiegend sekundäre Rückstoßatome gesputtert, die ihre Energie erst nach einer Stoßfolge von Probenatomen untereinander vom Projektil übertragen bekommen haben. Entlang des Projektilweges wird eine große Anzahl von Atomen aus der Gleichgewichtslage gerissen.

3. Volumen Anregung (spike regime)

Bei Primärenergien ab ca. 100 keV und schweren Projektilen. Die Dichte der Rückstoßatome ist so hoch, daß praktisch alle Atome im angeregten Volumen ihren Gitterplatz verlassen. Es bildet sich ein lokales Plasma mit einer Temperatur von einigen 10^4 K. Thermische Emission bestimmt den Sputterprozess.

2.1.2 Stoßtheorie nach SIGMUND und LINDHARD

Die sogenannte *knockon-Theorie* nach SIGMUND und LINDHARD beschreibt die Vorgänge beim Eindringen schneller Ionen in einen Festkörper auf der

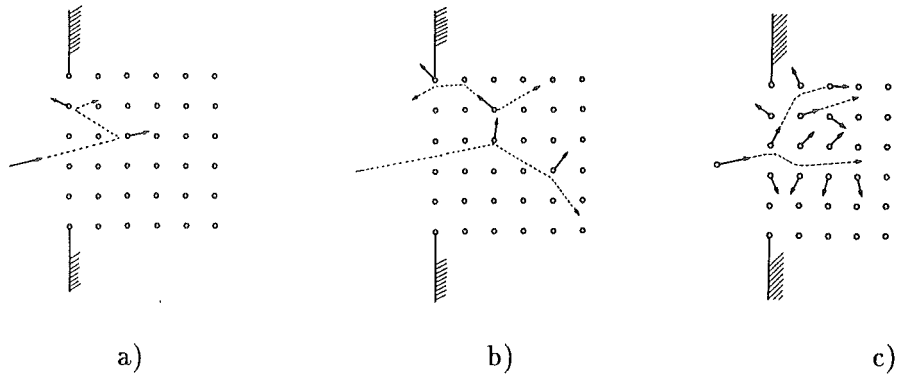


Abbildung 2.2: Stoßbereiche, vereinfachte Darstellung. a) Einzelstoß- ; b) Kaskaden- ; c) Volumen Anregungs-Bereich [15].

Grundlage des elastischen Stoßes und liefert, zumindest für Metalle, gute Voraussagen für Ein- und Austrittstiefe von Partikeln, Energie- und Winkelverteilung der gesputterten Teilchen und die *Sputterausbeute*. Als Sputterausbeute bezeichnet man die Anzahl der gesputterten Atome pro eintreffendes Primärion [15].

Die stoßenden Teilchen (hier: Kerne) besitzen ein Wechselwirkungspotential, das einem abgeschirmten COULOMB-Potential entspricht. Als Beispiel sei hier die von LINDHARD vorgeschlagene allgemeine Form des Potentials aufgeführt [14]:

$$V(r) = Z_1 Z_2 e^2 \left(\frac{a^{n-1}}{nr^n} \right) \quad (2.1)$$

- $V(r)$: für $n=1$ COULOMB-; $n=2-3$ THOMAS-FERMI- ; $n \gg 1$ BORN-MAYER-Potential
 $Z_{1,2}$: Kernladungszahlen der Stoßpartner
 e : Elementarladung
 r : Abstand der Kerne
 a : Abschirmfaktor

2.1.3 Bremsvermögen des Festkörpers

Das Projektil dringt in den Festkörper und gibt dabei Energie ab. Die Höhe des Energieverlusts hängt ab von

- der Dichte des Festkörpers
- dem Bremsvermögen (stopping power) der Targetatome

Die Energieabgabe pro Wegeinheit ist:

$$\frac{dE}{dR} = -N \cdot \underbrace{(S_n(E) + S_e(E))}_{S_{tot}(E)} \quad (2.2)$$

- E : Energie des Projektils
- R : Weg des Projektils
- N : Anzahl der gestoßenen Targetatome pro Wegstrecke
- $S_n(E)$: Bremsquerschnitt der Targetatomkerne
- $S_e(E)$: Bremsquerschnitt der Targetelektronen

$S_{tot}(E)$ ist eine Funktion der Energie des Primärteilchens. Bei kleinen bis mittleren Beschußenergien (typische Sputterbedingungen) finden vor allem elastische Stöße statt, d. h. das Bremsvermögen der Atomkerne $S_n(E)$ bildet den größten Beitrag von $S_{tot}(E)$. Bei höheren Primärenergien bestimmt der Energieübertrag an das elektronische System des Festkörpers das Abbremsen des Projektils [16].

2.1.4 Eindringtiefe der Primärteilchen

Der Weg des eindringenden Projektils ähnelt einer Zickzackkurve, deren Länge nach Gleichung 2.2 von der Dichte und dem Bremsvermögen des Festkörpers bestimmt wird. Umformen ergibt:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{N \cdot S_{tot}(E)} \quad (2.3)$$

In der Regel unterscheidet man zwischen:

- R : tatsächlich zurückgelegter Weg des Projektils
- R_P : mittlere Reichweite entlang der Einschußrichtung (mean projected range)
- x : mittlere Eindringtiefe, abhängig vom Beschußwinkel $x(E, \Theta) = R_P \cdot \cos \Theta$

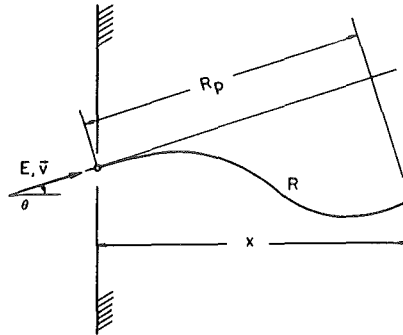


Abbildung 2.3: Wege eines Projektils im Festkörper.

Der Weg des Primärteilchens wird auch durch das Verhältnis seiner Masse M_P zur Masse der Targetteilchen M_T bestimmt. Ein schweres Projektil wird durch seitliche Stöße mit den Targetatomen weniger aus seiner ursprünglichen Flugrichtung abgelenkt als ein leichtes Projektil:

$$\frac{R_P(E)}{R(E)} \ll 1 \quad \text{wenn} \quad M_P < M_T$$

$$\frac{R_P(E)}{R(E)} \approx 1 \quad \text{wenn} \quad M_P > M_T$$

Beispiel: Ar^+ , 1 keV \Rightarrow Si-Target : $R_p = 1.9 \text{ nm}$, $x = 1.3 \text{ nm}$ [16]

Da die Eindringtiefe eines Projektils einen linearen Zusammenhang mit der Dichte des Targets aufweist, können auch unbekannte Eindringtiefen bei noch wenig untersuchten Targets annähernd bestimmt werden. Dazu müssen die Dichten der Substanzen bekannt sein.

2.1.5 Schädigungstiefe und -verteilung

Als *Schädigung* bezeichnet man die Desorganisation der Gleichgewichtsgitterstruktur und des elektronischen Zustandes des Festkörpers durch Primärpartikel oder Rückstoßatome [16].

Die Versetzungsdichte entlang des Projektilweges ist sehr hoch. Die Tiefenverteilung der übertragenen Energie kann in erster Näherung durch eine GAUSS-Verteilung beschrieben werden. Diese entspricht auch der Verteilung der zur Ruhe gekommenen, d. h. der implantierten Ionen. Die laterale Ausdehnung einer Stoßkaskade (bei SIMS-typischen Beschußenergien) beträgt etwa 10 nm [36].

Die Schädigungsverteilung, d. h. die Verteilung der Defekte, wird zusätzlich durch die erzeugten Rückstoßatome bestimmt und hängt ab von:

- der Streuwinkelverteilung der Ionen, beeinflusst durch die relativen Massen der Projektil- und Targetatome

- dem Beschußwinkel (Einfallswinkel der Primärionen)
- den Kristalleigenschaften des Targets.

In Abbildung 2.4 sind die Verteilungen für a) vergleichbare Massen und b) für schwere Projektile aufgezeigt. Die Schädigungsverteilung ist bei b) stark verbreitert und zur Oberfläche hin verschoben [16].

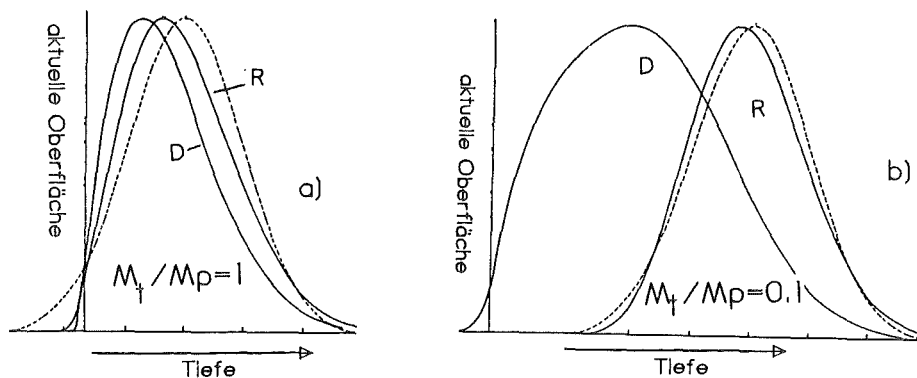


Abbildung 2.4: Implantations (**R**) - und Schädigungsverteilung (**D**). Die gestrichelten Linien entsprechen GAUSS-Kurven [16].

Bei fortgesetztem Ionenbeschuß (ab einer Dosis $D \geq 10^{14}$ Projektile/cm²) kommt es zu einer Überlappung der einzelnen Schädigungszonen. Dies führt zu einem stationären Zustand, da gleichzeitig Material abgetragen wird. Eine veränderte Schicht, die sich in Struktur und/oder chemischer Zusammensetzung von der des Substrats unterscheidet, bildet sich. Die Dicke dieser Schicht entspricht etwa der Eindringtiefe der Projektile (wenige nm). Die Schicht enthält viele Defekte (Farbzentren, V_K -Zentren, Schottky- und Frenkel-Defekte [19]). Ihre chemische Zusammensetzung wird bei Salzen vor allem durch die Abreaktion neu gebildeter reaktiver Spezies in der Einflußzone des Ionenstrahls bestimmt. Dabei können sowohl feste als auch gasförmige Produkte entstehen. In manchen Fällen läßt sich die Zusammensetzung der Einflußzone mit den thermodynamischen Stabilitäten der einzelnen Produkte erklären [5]. In vielen anderen Fällen sind die Abläufe aber noch ungeklärt.

2.1.6 Sputterausbeute für lineare Stoßkaskaden

Die Modelle, die von SIGMUND und anderen [15] vorgeschlagen wurden, liefern analytische Ausdrücke für die Sputterausbeute Y (siehe 2.1.1) als eine Funktion verschiedener makroskopischer Parameter: Energie (E_P), Einfallswinkel (Θ , relativ zur Flächennormalen) und Masse (M_P) der Projektile, Masse der Targetatome (M_T), Oberflächenbindungsenergie (U_0) und andere.

$$Y = f(M_P, E_P, M_T, U_0, \Theta) \quad (2.4)$$

Y ist proportional dem in den äußersten Atomlagen abgegebenen Anteil der Beschußenergie, hängt also eng mit der Tiefenverteilung der deponierten Energie zusammen: Je größer dieser Anteil ist, desto größer ist die Sputterausbeute und desto kleiner ist die Anzahl der im Volumen erzeugten Defekte.

Die Einflüsse des Einfallswinkels und der Primärmasse auf Y sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Y ist deshalb in der Regel am größten, wenn der Beschußwinkel 70° beträgt und schwere Projektile (z.B. Xe^+) verwendet werden. Bis etwa 1 keV Beschußenergie gilt nach SIGMUND:

$$Y = \alpha \cdot \gamma \cdot \frac{E_P}{U_0} \cdot f(\Theta) \quad (2.5)$$

- α : Skalierungskonstante, abh. vom Massenverhältnis
- γ : Energieübertragungsfaktor beim elastischen Stoß, $\gamma = 1 - \frac{(M_P - M_T)^2}{(M_P + M_T)^2}$
- $f(\Theta)$: Winkelabhängigkeit $f(\Theta) = \cos^{-1.7} \Theta$ für Θ bis ca. 70° [22]

2.1.7 Energie- und Winkelverteilung der austretenden Partikel

Energie- und Winkelverteilung hängen zusammen. Die **Energieverteilung** der durch Kaskaden-Sputtern erzeugten Teilchen ist eine der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung ähnliche THOMPSON-Verteilung mit einem Maximum im Bereich von 2 bis 5 eV (z. B. bei Metallen). Bei Ausbildung eines lokalen Plasmas werden zusätzlich Teilchen mit einer MAXWELL-BOLTZMANN-Energieverteilung entsprechend der Plasmatemperatur emittiert (promptes thermisches Sputtern [18]). Schließlich kann immer eine Desorption von niederenergetischen thermischen Teilchen (entsprechend einigen 100 K) aus dem Oberflächenbereich stattfinden (langsames thermisches Sputtern [18]).

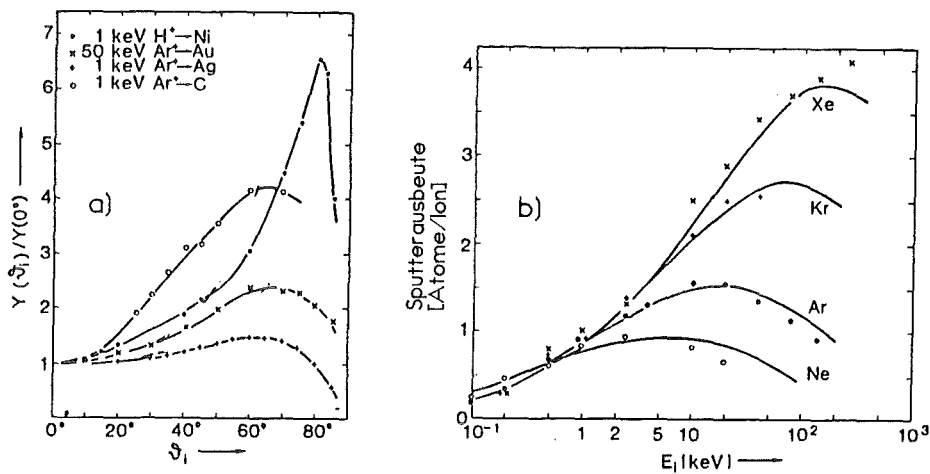


Abbildung 2.5: a) Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Beschußwinkel, relativ zu den Ergebnissen bei senkrechtem Beschuß. Die Daten für H^+ auf Ni sind typisch für Sputtern mit leichten Ionen. Die anderen sind typisch für Sputtern mit mittleren bis schweren Ionen[16].

b) Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Projekttilmasse am Beispiel von Si bei senkrechtem Beschuß mit verschiedenen Edelgasionen. Die durchgezogenen Linien wurden aus der Kaskadentheorie mit $U_0 = 7.8\text{ eV}$ berechnet [16].

Die Energieverteilungen der Cluster sind im Vergleich zu denen der Atome weniger breit, da die Cluster aufgrund ihrer geringeren mittleren freien Weglänge nur aus den oberen ein bis zwei Atomlagen stammen können.

Bei der **Winkelverteilung** der emittierten Partikel handelt es sich im allgemeinen um eine \cos^n -Verteilung, mit n je nach Primärenergie und -masse:

$$E_P, M_P \text{ klein} : n < 1$$

$$E_P, M_P \text{ mittel} : n \approx 1$$

$$E_P, M_P \text{ groß} : n > 1$$

2.1.8 Sputtergleichgewicht

Der Sputtervorgang führt allgemein sowohl zu einer Modifikation der Morphologie der Oberflächenzone als auch bei mehrkomponentigen Verbindungen zu einer Veränderung der Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich. Die *Sputtereinflußzone* bildet sich. Beide Phänomene führen nach

einer Initialphase zu einem stationären Zustand in der von den Primärpartikeln beeinflussten Oberflächenzone, der als *Sputtergleichgewicht* bekannt ist. Dieses kann nach 2.1.5 frühestens dann eingetreten sein, wenn die Oberfläche so weit abgetragen wurde, daß die durch das erste Projektil erzeugte Schädigungsverteilung an die aktuelle Oberfläche gelangt ist, d. h. wenn die Summe der Schädigungen in der Sputtereinflußzone konstant bleibt (erforderliche Dosis $D \geq 10^{15}$ Projektile/cm²). Eine schematische Darstellung dieses Vorgangs ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

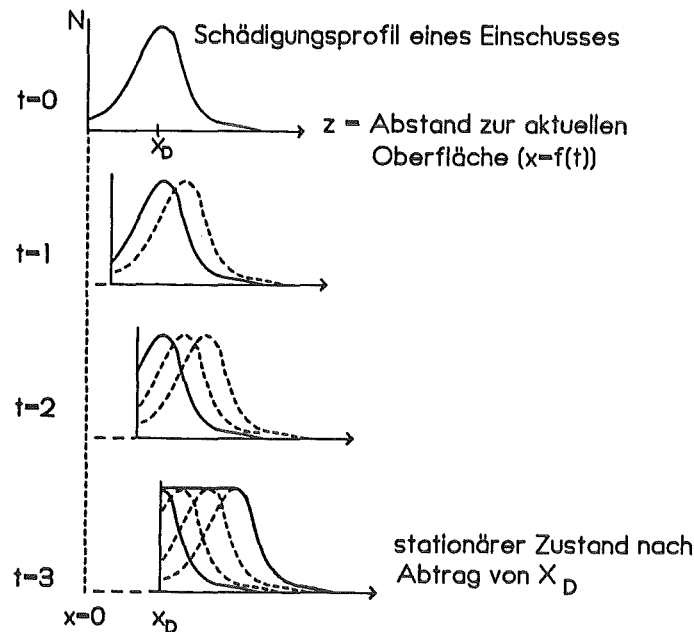


Abbildung 2.6: Entstehen der Sputtereinflußzone; schematische Darstellung. Wenn das Schädigungsprofil des ersten Einschusses zur aktuellen Oberfläche gewandert ist, bleibt die Summe aller Schädigungen in der Einflußzone konstant (Zeitpunkt $t=3$).

Charakteristisch für das Sputtergleichgewicht ist, daß der Fluß der aus dem Volumen in die veränderte Schicht eintretenden Partikel gleich dem Fluß der die Oberfläche verlassenden Partikel ist, was bedeutet, daß die Zusammensetzung des Sputterstroms der Volumenzusammensetzung entspricht.

2.2 Sekundärmassenspektrometrie

2.2.1 Prinzip

Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) basiert auf der Massenanalyse der gesputterten positiven oder negativen Ionen. Je nach der Höhe des Primärstroms I_P und der daraus folgenden Abtragsrate des Ionenstrahls unterscheidet man zwischen [36]:

– **statischem SIMS**

Lebensdauer einer Atomlage: mehrere Stunden. Die Messung soll ohne merkliche Destruktion ($\lesssim 1\%$) der Oberfläche erfolgen; Tiefenanalyse ist nicht möglich.

– **dynamischem SIMS**

Abtrag einer Atomlage in wenigen Sekunden bis Minuten. Starke Destruktion der Oberfläche; die Analyse erfolgt unter Tiefenvorschub.

Die Analyse der positiven Sekundärteilchen wird auch als **pSIMS**, die der negativen auch als **nSIMS** bezeichnet.

2.2.2 Informationen aus den Spektren

Die Intensitäten können sowohl von Atomen als auch von Aggregaten verschiedener Atome, Molekülfragmenten und höheren Clustern erzeugt werden. Bei der Analyse von Salzen [12] mit pSIMS stellen die atomaren Signale der Metalle den höchsten Signalanteil, gefolgt von binären Clustern der Kationen und Fragmenten der Verbindung (bei Oxoanionen vorzugsweise Oxide). Die Intensitäten der vom Anion stammenden Atome sind aufgrund der höheren Ionisierungspotentiale relativ klein [21].

Typisch ist das Auftreten von *kationisierten Molekülsignalen* wie z.B. Na_2Cl^+ oder Na_3SO_4^+ , die bei der Verbindungsidentifikation eine entscheidende Rolle spielen. Es sind Bruchstücke aus dem Festkörper, mit deren Hilfe die Gesamtverbindung direkt zugeordnet werden kann. Da sich Fragmente dieser Cluster bilden, die auch aus anderen, ähnlichen Verbindungen stammen können, wird die Analyse erschwert. So tritt bei der Analyse von Natriumsulfat nicht nur Na_3SO_4^+ , sondern auch Na_3SO_3^+ als Signal auf. Dies würde auf eine Mischung aus Natriumsulfat und (ursprünglich nicht vorhandenem) Natriumsulfit schließen lassen.

Einen Lösungsvorschlag bezüglich einer eindeutigen verbindungsspezifischen Zuordnung der Signalgruppen zu erarbeiten war Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.2.3 Signalintensitäten

Beim Sputtern einer Verbindung AB gilt im Sputtergleichgewicht:

Die Signalintensität $I(A^+)$ einer Spezies A^+ hängt ab vom Primärionenstrom I_P auf die Probe, dem Atomanteil c_A von A, der Sputterausbeute Y_{AB} der Verbindung AB, dem Anteil von A, der als A^+ austritt (β_{A^+}) und der Spektrometerempfindlichkeit für A^+ (g_{A^+}):

$$I(A^+) = I_P \cdot c_A \cdot Y_{AB} \cdot \beta_{A^+} \cdot g_{A^+} \quad (2.6)$$

Dabei hängt β_{A^+} nicht nur vom elektronischen Zustand des betreffenden Atoms, sondern auch von dem der Matrix ab, aus der es gesputtert wird. Dies führt zu starken matrixabhängigen Empfindlichkeitsfaktoren, so daß eine Quantifizierung mit SIMS nur in bestimmten Fällen (z.B. Spuren in einer definierten Matrix) möglich ist [16].

SNMS

Erfolgen Sputter- und Ionisationsprozeß getrennt, wie es bei der Nachionisation von gesputterten *Neutralteilchen* der Fall ist (SNMS: Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie), ist β_A weitgehend matrixunabhängig und eine Quantifizierung ist auch in einer komplexen Matrix möglich [12]. Im Gegensatz zu dem Anteil atomarer Sekundärionen ist β_A sowohl für Metalle als auch für Salze [13] nahe eins und wenig variabel. Entsprechend Gleichung 2.6 gilt dann mit α_A als effektiver atomarer (Nach-)Ionisationswahrscheinlichkeit von A:

$$I(A) = I_P \cdot c_A \cdot Y_{AB} \cdot \beta_A \cdot g_A \cdot \alpha_A \quad (2.7)$$

2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

2.3.1 Prinzip

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. *XPS* "X-ray Photoelectron Spectroscopy") beruht auf der Messung der kinetischen Energie E_{kin} von durch den photoelektrischen Effekt erzeugten Photoelektronen aus den inneren Elektronenschalen. Dies setzt voraus, daß die Energie der anregenden Strahlung die Bindungsenergie der betreffenden Elektronen übersteigt. Die EINSTEIN-Beziehung für E_{kin} lautet [23]:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi \quad (2.8)$$

- $h\nu$: charakteristische Energie der Röntgenstrahlung
 E_B : Bindungsenergie des Photoelektrons
 $e\Phi$: Austrittsarbeit des Elektrons vom Festkörper ins Vakuum

Das zurückbleibende, einfach positiv geladene Ion befindet sich in einem angeregten Zustand. Dessen Relaxation kann nach den in Abbildung 2.7 dargestellten, konkurrierenden Mechanismen der Röntgenemission und der Aussendung eines AUGER-elektrons erfolgen. Die durch den AUGER-Prozeß emittierten Sekundärelektronen können neben denen der Photoelektronen zur Identifikation herangezogen werden.

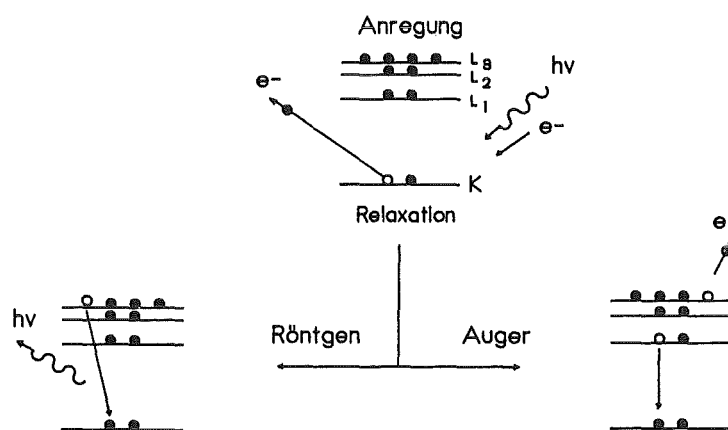


Abbildung 2.7: Anregung eines Atoms im Grundzustand durch ein Röntgenquant und mögliche Relaxationsprozesse. Beim AUGER-Prozeß bleibt ein zweifach positiv geladenes Ion zurück.

Die Anregung der Probe erfolgt üblicherweise mit Al K_α ($E = 1486.6\text{eV}$)- oder Mg K_α ($E = 1253.6\text{eV}$)-Strahlung. Mit den bekannten Anregungsenergien E und den gemessenen kinetischen Energien lassen sich — relativ zur Austrittsarbeit des Spektrometers — die Bindungsenergien der Photoelektronen nach der KOOPMANNschen Näherung bestimmen [24]. Die kinetischen Energien der AUGERElektronen sind unabhängig von der jeweiligen Anregungsenergie.

2.3.2 Informationen aus den Spektren

XPS - Spektren stellen den Photoelektronenstrom als Funktion der kinetischen Energie dar. Meist wird die Abszisse noch umgerechnet und das Spektrum als Zählrate über der Bindungsenergie dargestellt.

XPS-Signale

Die Signale eines XPS-Spektrums besitzen elementspezifische Energielagen, da die Bindungsenergien der Rumpfelektronen in erster Näherung von der Kernladungszahl abhängen. Die Signalbreite setzt sich aus Breiten der Röntgen-Anregungslinie, der Unschärfe des Energieanalysators und der (evtl. bei der Analyse von Nichtleitern) auftretenden Aufladungsverbreiterung zusammen. Die Kurvenformen ähneln einer LORENTZ-Verteilung. Bezeichnet werden die Linien, indem dem Elementsymbol das Orbital, aus dem die Photoelektronen stammen, nachgestellt wird (z. B. $N 1s$). Die Signale aus den s -Orbitalen liegen als Singulets, alle anderen als Dubletts vor. Die Aufspaltung entsteht aufgrund der Spin-Bahn($j - j$)-Kopplung, wenn $l > 0$ ist [23]. Die entsprechende Quantenzahl $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$ wird dem Orbitalsymbol nachgestellt (z. B. $Nb 3d^{5/2}$). Sie bestimmt über die Entartung ($2j + 1$) die relativen Intensitäten des Dubletts.

AUGER-Signale

Die neben den Photolinien auftretenden AUGER-Signale können sowohl durch die charakteristische Röntgenstrahlung als auch durch die Bremsstrahlung erzeugt werden. Sie besitzen in der Regel größere Halbwertsbreiten als die Photolinien. Ihre Bezeichnung erfolgt durch das Elementsymbol und die drei bei dem Emissionsprozess beteiligten Orbitale (z. B. $Na KL_1L_{2,3}$). K bezeichnet das Orbital, aus dem das Photoelektron stammt, aus L_1 relaxiert das Elektron, welches die K -Schale wieder auffüllt und dabei Energie für die Erzeugung des AUGER-Elektrons aus der $L_{2,3}$ -Schale liefert. Die kinetischen Energien der so erzeugten Elektronen sind, wie bei XPS, charakteristisch für das Element, aus dem sie stammen.

Chemische Verschiebung

Die Lage vor allem der Photolinien hängt in gewissem Maße davon ab,

- in welchem Oxidationszustand und/oder
- in welcher molekularen Umgebung sich das Atom befindet.

Diese „chemische Verschiebung“ der Bindungsenergie wirkt sich in der Regel auf alle Rumpfelektronen gleichermaßen aus. Sie kann, je nach Atomsorte und Bindungspartner, bis zu 10 eV betragen und ist eine Folge der veränderten Ladungsdichte im Bereich der inneren Schalen.

Nach dem *Ladungs-Potential-Modell* von SIEGBAHN kann dieser Effekt mittels der veränderten Elektronendichten der Valenzelektronen quantitativ beschrieben werden (klassische Erklärung).

Satelliten

Die zur Anregung der Probe eingesetzte Röntgenstrahlung enthält nicht nur die charakteristischen $K\alpha_{1,2}$ -Linien, sondern auch energiereiche Linien geringerer Intensität, die durch Übergänge in mehrfach ionisierte Atome entstanden sind (z. B. $K\alpha_{3,4}$). Da diese Strahlung ebenfalls in der Lage ist, die Probe anzuregen, beobachtet man neben den Photolinien noch die sogenannten *Satelliten*, die zu höheren kinetischen Energien verschoben sind.

Daneben können noch Satelliten auftreten, die durch charakteristische Energieverlustprozesse beim Emissionsprozeß verursacht werden. Als Beispiele sind zu nennen: multiplett-splitting, shake up/off-Prozesse, Anregung von Oberflächenplasmonen [23].

Untergrund

Auf dem Weg vom Ort der Entstehung des Photoelektrons durch den Festkörper bis zum Austritt ins Vakuum erleidet ein Teil der Photo- und AUGER-Elektronen Energieverluste durch inelastische Streuprozesse. Dies trägt zur Erhöhung des strukturlosen Untergrundes auf der Seite niedrigerer kinetischer Energie als des Signals bei (Stufenbildung im Spektrum).

Für eine korrekte Bestimmung der Peakfläche muß ein Verlauf des strukturlosen Untergrundes angenommen und der Untergrundabzug durchgeführt werden. Neben dem einfachen linearen Verlauf hat sich vor allem die Annahme eines *integralen* Verlaufs (nach SHIRLEY [25]) als sinnvoll erwiesen. Die Methode geht davon aus, daß der Untergrund an einer beliebigen Stelle proportional der Peakfläche bei höheren kinetischen Energien ist (siehe Abb. 2.8).

2.3.3 Signalintensitäten

Die Signalintensitäten I eines XPS-Spektrums werden durch apparative, geometrische und probenspezifische Faktoren beeinflusst [23]:

$$I = I_0 \cdot N \cdot A \cdot \sigma \cdot T(E) \cdot \lambda(E) \cdot D(E) \cdot L(\gamma) \quad (2.9)$$

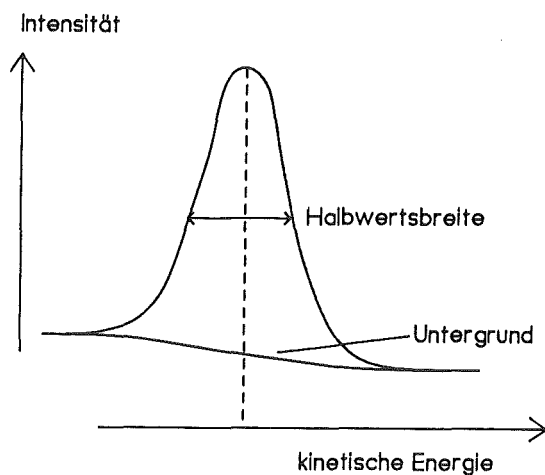


Abbildung 2.8: XPS-Signal; der Untergrundverlauf nach SHIRLEY ist eingezeichnet.

I_0 : Röntgenfluß [Photonen·cm⁻²·s⁻¹]

N : Teilchendichte [Atome·cm⁻³]

A : bestrahlte Probenfläche [cm²]

σ : Wirkungsquerschnitt für die Photoelektronenemission [barn]

$T(E)$: Transmission des Spektrometers

$\lambda(E)$: inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen [nm]

$D(E)$: Detektoreffizienz

$L(\gamma)$: Asymmetriefunktion der emittierten Photoelektronen
(γ = Winkel zw. Röntgenquelle und Analysator)

2.4 Informations- und Austrittstiefen

Als Informationstiefe wird der Abstand zur aktuellen Oberfläche bezeichnet, aus dem ein bestimmter Anteil (nach BRIGGS z.B. 63%) der erzeugten Sekundärteilchen zum Signal beiträgt. Die Informationstiefe ist demnach kleiner als die maximale Austrittstiefe der Partikel und von der Analyse- methode sowie der jeweiligen Anregung und dem Substrat abhängig:

Methode	Austrittstiefe
SIMS,SNMS	: Atome 2-5 Atomlagen; Cluster 1-2 Atomlagen (< 1 nm)
XPS	: 2-10nm (für typische Elektronenenergien bei Mg- oder Al-Anregung)

Der Beitrag zur Signalintensität I in Abhängigkeit von der Entfernung x zur Oberfläche wird wie folgt beschrieben:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-x}{\lambda \cos \gamma}\right) \quad (2.10)$$

- I_0 : ungeschwächte Intensität
- λ : mittlere freie Weglänge der Partikel im Festkörper
- γ : Emissionswinkel gegen die Probennormale

Die sekundärmassenspektrometrischen Methoden sind weitaus oberflächenempfindlicher als XPS. Ihre Informationstiefe ist aufgrund der größeren mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper ungefähr eine Größenordnung höher.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Verschiedene Modellsubstanzen (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) wurden dem Ionenbeschuß ausgesetzt und die chemischen Veränderungen ihrer Oberflächen untersucht. Besonders beschußempfindlich verhielt sich NaNO_3 . Daraufhin wurden exemplarisch an NaNO_3 optimale Bedingungen für eine Verbindungsanalyse beschußempfindlicher Verbindungen ausgearbeitet. Durch Vergleich mit weiteren Substanzen wurde der Nachweis erbracht, daß die Verbesserungen nicht NaNO_3 -spezifisch, sondern auch auf andere Systeme übertragbar sind. Nach Bestimmen der Abtragungsgeschwindigkeit (Tiefenvorschub) bei ausgewählten Beschußbedingungen folgte die Anwendung des entwickelten Verfahrens auf eine mit NO_2 erzeugte Reaktionsschicht auf einem NaCl -Modellaerosol. Abschließend wurde die Analyse eines natürlichen Außenluftaerosols durchgeführt.

3.1.1 Modelluntersuchungen mit XPS

Es sollten folgende Fragen geklärt werden:

- Wie verändert sich die Oberfläche chemisch, wenn gesputtert wird? Aus dem Verständnis der Reaktionsabläufe können Verbesserungen für die Analytik abgeleitet werden.
- Wann stellt sich unter welchen Bedingungen das Sputtergleichgewicht ein? Frage nach den stationären Bedingungen bei der Volumenanalyse.
- Wie hoch sind die verbliebenen Nitratkonzentrationen? Der Umwandlungsgrad des Analyten (hier: NaNO_3 und NaNO_2) sollte minimiert werden.

- Kann man NaNO_3 und NaNO_2 im Sputtergleichgewicht unterscheiden? Überprüfung des chemischen Auflösungsvermögens.

Es wurden Salztabletten verwendet. Diese besitzen gegenüber Salzpulvern den Vorteil einer relativ einheitlichen, glatten Oberfläche, so daß

- von einem definierten Beschußwinkel ausgegangen werden konnte
- keine unveränderten Probenbereiche im Schatten des Ionenstrahls mit-analysiert wurden
- die röntgeninduzierte Aufladung der Probe praktisch keine örtlichen Differenzen aufwies
- die hohe Atomdichte im Akzeptanzbereich des Spektrometers große Signale erzeugte.

Der Ablauf einer Analysenreihe war wie folgt:

1. Exposition der Probe mit einem gerasterten Ionenstrahl bis zu einer bestimmten Ionendosis.
2. Aufnahme eines XPS-Spektrums.
3. Wiederholung von 1. und 2. bis zum Erreichen des stationären Zustands, angezeigt durch die zur Konstanz der XPS-Signale).

Bei den XPS-Messungen konnte die Röntgendosis so klein gehalten werden, daß röntgeninduzierte Schädigungen der Oberfläche nicht nachweisbar waren.

Für die Bestimmung der Bindungsenergien der verschiedenen Spezies musste eine **Aufladungskorrektur** durchgeführt werden:

Die Korrektur wurde nach der Methode des inneren Standards durchgeführt. Dabei muß sich das betreffende Atom entweder chemisch inert verhalten oder die chemischen Verschiebungen des Elements müssen sehr klein sein. In der vorliegenden Arbeit wurde das Na 1s-Signal als interner Standard gewählt. Dessen Bindungsenergie beträgt nach [29] unabhängig vom Gegenion 1071.5 ± 0.1 eV.

Für die Bestimmung der **relativen Konzentrationen** muß nach Gleichung 2.9 der Röntgenfluss, die bestrahlte Probenfläche, die Detektoreffizienz und die Asymmetriefunktion nicht berücksichtigt werden, da deren Werte konstant bleiben. Die Einflüsse der Transmission und der substanzspezifischen mittleren freien Weglänge heben sich beim vorliegenden Spektrometertyp etwa auf, da nach [26] gilt:

$$T \propto \frac{1}{E^m} \quad \text{mit } m = 0.5 - 0.7 \quad (3.1)$$

und

$$\lambda \propto E^{0.5} \quad \text{für } E_{kin} > 150 \text{ eV} \quad (3.2)$$

Deshalb wurden bei der Konzentrationsbestimmung nur die von SCOFFIELD [28] für die einzelnen Orbitale berechneten σ -Werte als Empfindlichkeitsfaktoren verwendet. Aus Gleichung 2.9 folgt dann für die Konzentrationen der Elemente A und B :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_a}{I_b} \cdot \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right) \quad (3.3)$$

3.1.2 Modelluntersuchungen mit SIMS

Folgende Fragen sollten mit den Untersuchungen geklärt werden:

- Gibt es dynamische Beschußbedingungen, bei denen eine Speziation der Salze möglich ist?
- Wie groß ist dann die Relaxationstiefe (Materialabtrag bis zur Einstellung konstanter Signalverhältnisse)?
- Wie verhalten sich ähnlich empfindliche Salze unter diesen Bedingungen?

Für die Analysen wurden in weiche In-Folie gepreßte Salzpulver verwendet. Dies geschah vor allem im Hinblick auf die Annäherung an ein reales System (Aerosolpartikel auf Trägerfolie) und wegen Aufladungsproblemen, die bei der Analyse kompakter, nichtleitender Proben (Tabletten) auftauchen. Nach Einstellung der Sputterbedingungen wurde ein Zeitprofil (Intensitätsverlauf ausgewählter Signale über der Zeit) bis zur Konstanz der Signalverhältnisse, dann ein Spektrum aufgenommen.

3.1.3 Bestimmung des Tiefenvorschubs mit SNMS

Die SNMS-Messungen an NaNO_3 dienen zur Ermittlung der Sputterausbeute unter den gewählten Beschußbedingungen. Probenpräparation und Spektrenaufnahme erfolgte wie bei SIMS.

3.1.4 Analyse einer mit NO₂ erzeugten Reaktionsschicht auf NaCl mit SIMS

Feingemahltes NaCl wurde in In-Folie gepreßt und wie bei DAHLKE beschrieben [31] 30min mit NO₂ bei Raumtemperatur und einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar behandelt. Der NO₂-Druck entspricht etwa dem atmosphärischen NO₂-Partialdruck in schadstoffbelasteten urbanen Gebieten. Die Dicke und Zusammensetzung der gebildeten Reaktionsschicht wurde durch Aufnahme von Zeitprofilen ermittelt.

3.1.5 Probennahme und Analyse eines Außenluftaerosols

Das Aerosol wurde mit einem BERNER-Impaktor gesammelt. Es handelt sich dabei um einen fünfstufigen Kaskadenimpaktor, mit dessen Hilfe die Aerosolpartikel größenklassiert und auf einem Träger (hier: In-Folie) abgedepotiert werden (nähere Beschreibung siehe [30]). Da verschiedene Partikelarten in der Regel auch verschiedene Größenverteilungen besitzen, wird mit dem Impaktor eine (grobe) Vorsortierung erreicht. Die chemische Analyse erfolgt an Partikeln vergleichbarer Größe. Die Größen der Partikel verteilen sich auf die einzelnen Impaktorstufen wie folgt:

Stufe I	0.15 – 0.35 μm
Stufe II	0.35 – 0.81 μm
Stufe III	0.81 – 1.8 μm
Stufe IV	1.8 – 4.3 μm
Stufe V	4.3 – 10 μm

Indium wurde als Trägermaterial ausgewählt, da es in der Natur nur in sehr geringen Mengen vorkommt und die Folie eine hohe Reinheit besitzt. Nicht zuletzt treten durch die relativ hohen Massen der beiden Indiumisotope ($m/z = 115; 113$) wenig Interferenzen mit anderen Signalen auf.

Das Aerosol wurde am 25.5.1991 bei sonnigem Wetter auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe gesammelt. Der Probennahme gingen mehrere sonnige Tage bei südwestlicher Luftströmung voraus. Die Durchflußmenge im Impaktor betrug $0.15 \text{ m}^3/\text{min}$. Es wurde 14 Stunden gesammelt (entspricht 126 m^3 Luft).

Von den Trägerfolien der Impaktorstufen II und III wurden kleine Stücke (etwa 1 cm^2) abgeschnitten, auf Probenhalter montiert und ohne weitere Behandlung direkt mit SIMS gemessen.

3.2 Beschußbedingungen

Die Beschußparameter wurden innerhalb der in Tabelle 3.2 aufgeführten Werte variiert.

Tabelle 3.1: Beschußparameter

Parameter	XPS	SIMS
Projektil	Ar ⁺ ; Xe ⁺	Ar ⁺ ; Xe ⁺
Primärenergie [keV]	0.5 – 5	1 – 5
Stromdichte [Ionen cm ⁻² s ⁻¹]	2.5 · 10 ¹² – 2 · 10 ¹³	2.5 · 10 ¹³ – 5.2 · 10 ¹⁴
Dosis [Ionen cm ⁻²]	0 – 4 · 10 ¹⁷	bis 3 · 10 ¹⁷
Probentemperatur	Raumtemperatur; 173 K	Raumtemperatur; 173 K

3.3 Ionendosismessungen

Für die Bestimmung der Ionendosis wurde ein eigens konstruierter FARADAY-Becher verwendet. Dieser wurde auch eingesetzt, um den Bereich minimaler Varianz im Stromprofil des gerasterten Strahls zu ermitteln um die Tablette optimal anordnen zu können. Die Ionendosis wurde nach Gleichung 3.4 indirekt über Zeit- und Ionenstromdichtemessungen berechnet:

$$D = i_p \cdot t \quad (3.4)$$

D : Ionendosis [Ionen · cm⁻²]

i_p : Ionenstromdichte des Primärstrahls [Ionen · cm⁻² · s⁻¹]

t : Zeit [s]

Der FARADAY-Becher wurde elektrisch isoliert und abgeschirmt auf einem Probenhalter montiert. Die Strommessung erfolgte mit einem Picoamperemeter, das zwischen Becher und Erdpotential geschaltet war. Die Anordnung ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die gemessenen Stromstärken beziehen sich auf die Blendenöffnung des Bechers (Ø 2 mm). Ein Beispiel für ein Stromdichteprofil ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die benutzte Tablettenposition ist eingezeichnet.

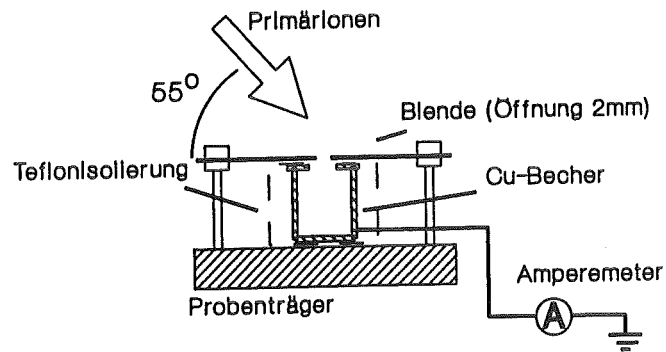


Abbildung 3.1: FARADAY-Becher zur Stromdichtemessung.

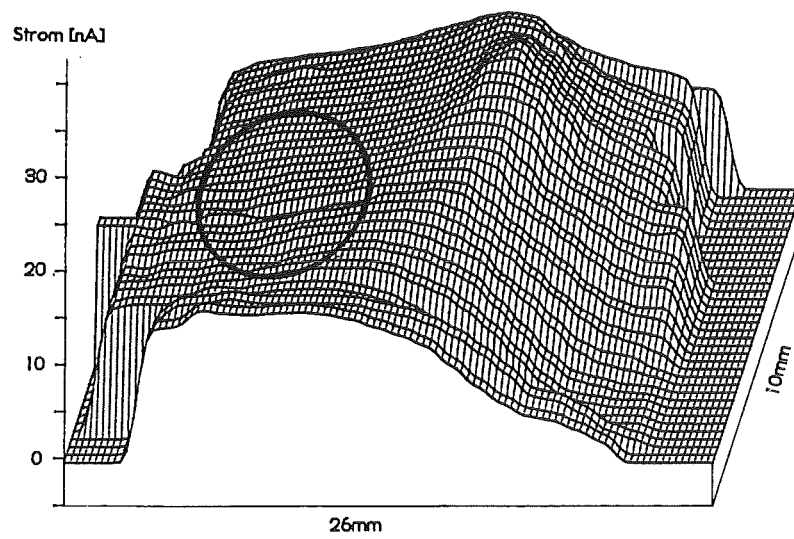


Abbildung 3.2: Intensitätsprofil des gerasterten Ionenstrahls.

3.4 Probenpräparation

Eine Übersicht der für die Probenpräparation verwendeten Substanzen ist in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.2: Für die Probenpräparation verwendete Substanzen, deren Reinheit und Bezugsquelle.

Substanz	Reinheit	Hersteller
NaNO ₃	p.a.	E.Merck, Darmstadt
NaNO ₂	"	"
KNO ₃	"	"
KNO ₂	"	"
Na ₂ SO ₄	"	"
Na ₂ SO ₃	"	"
NaCl	"	"
NH ₄ NO ₃	"	"
Na ₂ CO ₃	"	"
Leitsilber	—	Demetron, Hanau
In-Folie (0.2 mm)	99.999 %	Goodfellow, Eschborn

Für die XPS-Untersuchungen wurde pulverförmiges Natriumnitrat bzw. -nitrit mit einer hydraulischen Presse bei einem Druck von etwa 400 MPa zwei Minuten lang zu *Tabletten* mit 7 mm Durchmesser und etwa 1 mm Dicke gepreßt. Druck und Zeit reichten aus, um die einzelnen Kristallite zu verschmelzen (mikroskopische Kontrolle), so daß sich eine ausreichend geschlossene und glatte Tablettenoberfläche bilden konnte. Die Tabletten wurden mit eingedicktem Leitsilber, einer kolloidalen Lösung von Silber in Butylacetat, auf die Probenhalter geklebt.

Für die SIMS-Untersuchungen wurde *Salzpulver* mit einem Achatmörser feingemahlen (Korndurchmesser < 100 µm und in dünner Schicht auf der In-Folie ausgebreitet. Ein zweites Stück Folie wurde darüber gelegt und mit einem Stempel auf die Unterlage gepreßt. Durch diese Art der Präparation können Kontaminationen der Probenoberfläche durch den Stempel ausgeschlossen werden. Ein Ausschnitt der belegten Folie wurde auf dem Probenhalter unter einer Nb-oder Ta-Maske (Öffnung 7 mm, Dicke 0.2 mm) befestigt.

Zur Probenmontage wurden, je nach gewünschter Probentemperatur, entweder nicht temperierbare (mit zwei elektrischen Anschlüssen) oder heiz-/kühlbare *Probenhalter* verwendet. Letztere besitzen neben den zwei erwähnten noch weitere Anschlüsse für eine Heizwendel und ein Thermoelement,

ferner können sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die *Temperaturmessung* mit einem NiCr/Ni-Element erfolgte auf der Oberfläche einer Referenzprobe, die mit der zu messenden Probe auf der leitenden Metallunterlage des gleichen Halters montiert wurde (siehe Abb. 3.3). Die Referenztablette wurde dabei in etwas größerer Entfernung (≈ 1 cm) vom Kühlfinger als die zu messende Probe befestigt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß letztere die Temperatur der Referenz nicht überschreitet.

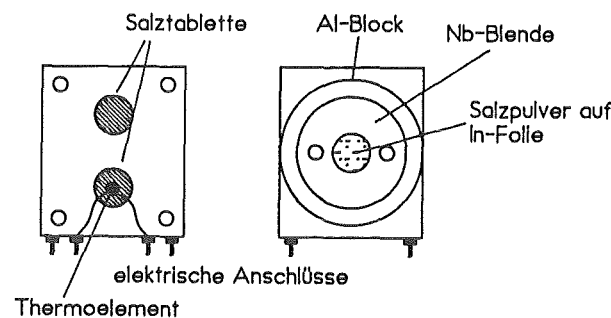


Abbildung 3.3: Probenmontage und Temperaturmessung.

3.5 Apparatur

Das kombinierte Massen- und Photoelektronenspektrometer MAX-200 der Firma LEYBOLD AG, Köln, ist eine UHV-Anlage aus Transfer- und Analysenkammer mit den dazugehörigen Analysekomponenten, die von Turbomolekularpumpen gepumpt und rechnergesteuert betrieben wird. Eine Schemazeichnung der Anlage ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Die *Transferkammer* dient zum Einschleusen der Proben. Mit einem Transferstab werden die Proben aufgenommen und durch ein Torventil in die *Analysenkammer* gebracht. Darin befinden sich die Analysekomponenten und ein *Probenmanipulator*. Er nimmt den eingeschleusten Probenhalter auf und bringt mittels seiner fünf Bewegungsfreiheitsgrade (drei lineare, zwei Rotationsachsen) die Probe in die gewünschte Analysenposition.

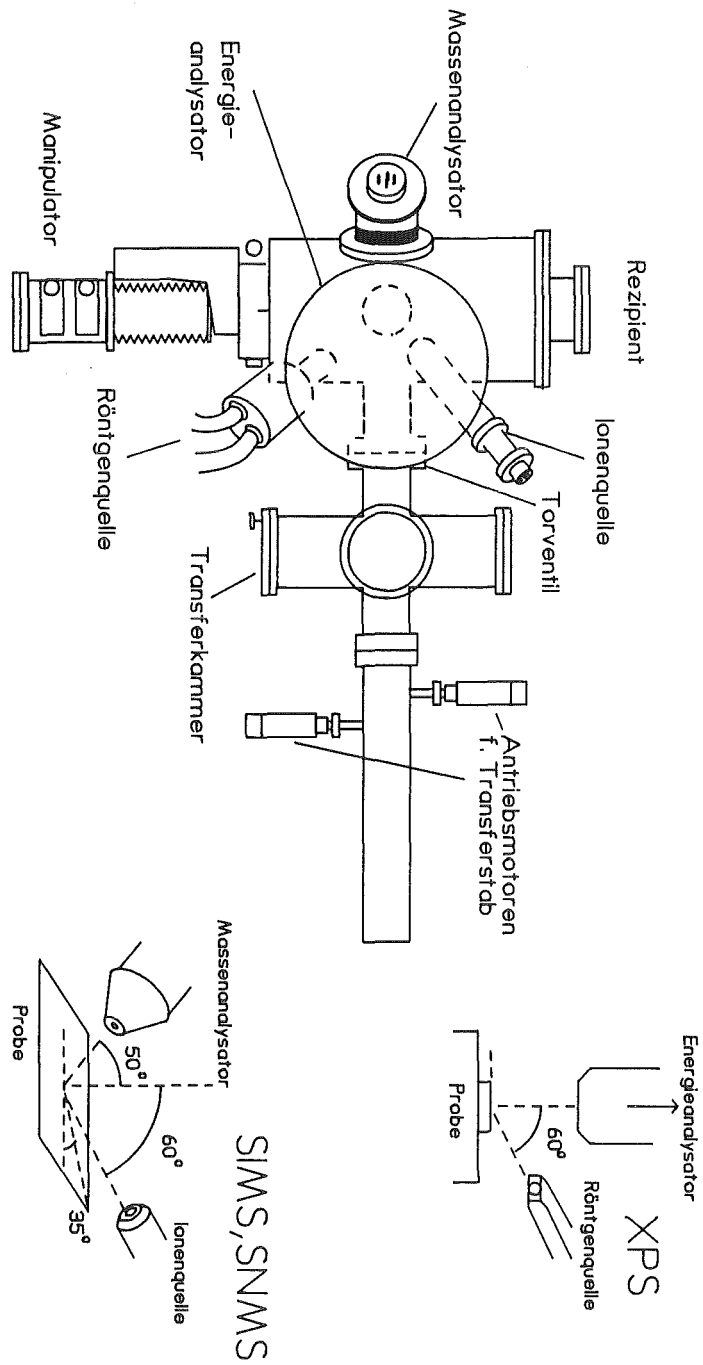


Abbildung 3.4: Außenansicht der Anlage, von oben gesehen. Die eingesetzten Bilder zeigen die Winkelverhältnisse im Innern.

Das **Massenanalysemodul** besteht im wesentlichen aus einem

- Ionisator mit Extraktions-Optik
- Energiefilter
- Quadrupol-Stabsystem als Massenfilter
- Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV).

In allen Betriebsarten (SIMS/SNMS/Gasanalyse) dient das teilchenoptische System vor dem Quadrupol der *Extraktion* und dem Transport der zu analysierenden Teilchensorte vom Entstehungsort in das Massenfilter. Gleichzeitig werden alle nicht verfahrensspezifischen Teilchen ausgeblendet, um eine hohe Dynamik zu gewährleisten.

Der für SNMS und die Gasanalyse (GMS) eingesetzte *Ionisator* arbeitet mit einem Elektronenstrahl bis 5 mA von 50 – 100 eV Energie. Er kreuzt den eintretenden, durch Blenden kollimierten Strahl zerstäubter Neutralteilchen, so daß ein Teil davon positiv ionisiert und vom Analysesystem nachgewiesen werden kann. Im SIMS-Betrieb arbeitet der Ionisator als Teil einer elektrostatischen Linse (siehe Abb. 3.5)

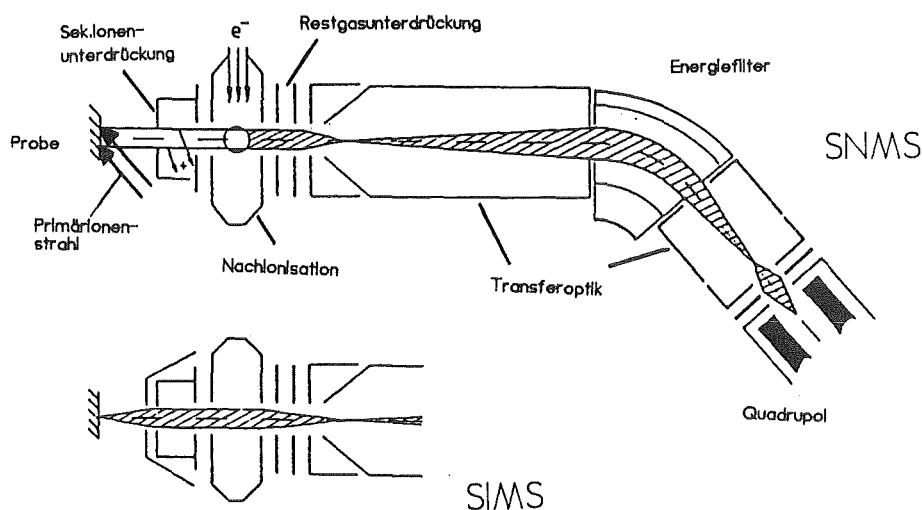


Abbildung 3.5: SNMS- und SIMS-Betrieb der Ionenoptik. Im GMS-Betrieb unterbleibt die teilchenoptische Ausblendung der positiv ionisierten Gasatome und -moleküle.

Die nicht verfahrensspezifischen Teilchen wie Restgasatome (bei SNMS und SIMS) und elastisch gestreute Primärteilchen besitzen andere Energieverteilungen als die gesputterten Sekundärteilchen und können deshalb mit

einem Bandpass-*Energiefilter* ausgeblendet werden. Dieser besteht aus einem simulierten 50°-Segment eines Kugelkondensators, das zur Vermeidung von Streueffekten ohne reale Außenelektrode ausgeführt ist.

Das *Massenfilter* arbeitet nach dem Quadrupol-Prinzip [16]. Es sind Massen zwischen 2 und 1024 amu bei einer Massenauflösung von 1 Masseneinheit trennbar.

Haben die Teilchen das Quadrupol passiert, werden sie im *SEV* als Einzelereignisse (cps, „counts per second“) gezählt. Die maximale Zählrate wird durch die Totzeit des Detektors bestimmt und beträgt etwa $5 \cdot 10^7$ cps. Der Untergrund (Rauschen des Detektors) liegt bei ca. 1 cps.

Die *Ionenquelle* arbeitet nach dem Extraktor-Prinzip [16] bei einem Vorkammerdruck von $10^{-4} - 10^{-3}$ mbar und ist, durch zwei differentielle Pumpstufen, UHV-kompatibel. Der Ionenstrahl ist bis zu 10x10mm Auslenkung rasterbar und läßt sich auf einen Durchmesser von 100 μm fokussieren. Der extrahierte Ionenstrom kann durch Abstimmen von Gaseinlaßdruck, Emissionsstrom der Kathode und Extraktionsspannung kontinuierlich von 0 bis maximal 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ geregelt werden. Die Energie der Primärionen ist stufenlos zwischen 0 und 5 keV einstellbar, der Primärstrom sinkt jedoch unterhalb von 1 keV stark ab.

Komponenten der **Photoelektronenspektroskopie** sind:

- Röntgenquelle zur Probenanregung
- Energieanalysator für die Sekundärelektronen
- Detektor

Die *Röntgenquelle* arbeitet mit einer zweigeteilten Mg/Al-Doppelanode, die mit einem Elektronenstrahl (5 – 15 keV, bis 30 mA) angeregt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Mg-Seite eingesetzt. Die Mg K_{α} - besitzt gegenüber der Al K_{α} -Linie den Vorteil einer geringeren Halbwertsbreite (0.7 bzw. 0.85 eV), d. h. die Spektren sind etwas besser aufgelöst. Die Saugspannung der Anode betrug 12keV, der Elektronenstrom auf die Anode 15 mA. Um die Anode vor Kontaminationen und die Probe vor gestreuten Elektronen zu schützen, befindet sich eine etwa 4 μm dicke Al-Folie zwischen Anode und Analysenkammer.

Beim *Energieanalysator* handelt es sich um einen elektrostatischen Analysator vom Halbkugelkondensatortyp, der mit einer konstanten absoluten Auflösung (CAT-Modus, „constant analyser transmission“) über dem gesamten Energiebereich betrieben wurde [23]. Dazu wurde der Analysator auf eine Durchlassenergie von 25 eV eingestellt. Die Photoelektronen werden durch ein vorgeschaltetes Linsensystem mit Gitter auf diese Energie

abgebremst. Durch kontinuierliche Variation des Bremspotentials wird die Energieverteilung der Photoelektronen abgetastet.

Die Elektronen werden über zwei Kanalplatten vervielfacht und, wie bei der Massanalyse, als Einzelereignisse registriert, hier allerdings mit einem *Vielkanaldetektor* (MCD; „multi-channel-detector“). Die 18 Einzelzählraten des MCD werden aufaddiert, um ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Das **Datenerfassungs- und -auswertesystem** besteht aus einem Prozeßrechner vom Typ A-600 (HEWLETT-PACKARD) mit angeschlossener Festplatte. Die Kommunikation mit den Peripheriegeräten erfolgt über einen HPIB-Bus. Das von der LEYBOLD AG gelieferte Softwarepaket DS-100 ermöglicht sowohl die Prozeßsteuerung als auch die Datenaufbereitung und -auswertung.

3.6 Datenbehandlung

Massenspektrometrie

Die quantitative Analyse eines Massenspektrums mit dem entsprechenden DS-100-Unterprogramm geschieht wie folgt:

Die *Peakerkennung* wird über die Anpassung eines Polynoms an der Spitze des Signals vorgenommen [33]. Die Höhe des Scheitelpunkts entspricht der *Signalintensität* über einer bestimmten Masse. Der *Untergrund* wird ermittelt, indem eine Gerade parallel zur Massenskala von 0 cps hochgefahren wird bis zu einem Punkt, an dem sich 10% der Meßwerte unterhalb dieser Linie befinden. Zur Bestimmung der *Gesamtintensität* einer Partikel-sorten, definiert als die Summe der Zählraten aller Isotopenkombinationen, werden die natürlichen Isotopenmuster benutzt. In einem Optimierungsprozess werden die natürlichen Isotopenmuster der ausgewählten atomaren und molekularen Spezies gerade so groß angenommen, daß ohne Überschreitung der gemessenen Zählraten die höchsten Intensitäten erzielt werden.

Bei *Zeitprofilen*, d. h. der Aufzeichnung von einzelnen Massensignalen im zeitlichen Verlauf, werden die Einzelpunkte wie oben beschrieben als Scheitelpunkte eines angepaßten Polynoms ermittelt.

XPS

Um aus den aufgenommenen Rohdaten Konzentrationsverhältnisse zu berechnen, sind mehrere Einzelschritte der Datenbehandlung notwendig:

Der Abzug der *Röntgensatelliten* erfolgt, indem jede Zählrate um einen bestimmten Faktor vermindert wird. Dieser ist das Produkt aus der Zählrate im Satellitenabstand bei niedrigerer kinetischer Energie und der relativen Intensität der Satellitenanregung (in Bezug zur Mg K_{α} -Strahlung).

Einzelsignale und Multipletts wurden in Modellkurven umgerechnet, indem deren Umhüllende durch eine oder die Summe mehrerer gemischter LORENTZ-GAUSS-Kurven angenähert wurde. Das Rechenprogramm optimiert dabei die Lage, Halbwertsbreite, Höhe und das LORENTZ-GAUSS-Mischungsverhältnis der Einzelsignale. Für den *Untergrundabzug* wurde die Methode von SHIRLEY angewendet (siehe 2.3.2).

Die *Signalintensitäten* ergaben sich durch Integration der angepaßten Kurven. Die *relativen Konzentrationen* wurden aus den Signalintensitäten unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte berechnet (siehe 3.1.1). Die relative Genauigkeit der Intensitätsbestimmung beträgt etwa $\pm 10\%$ [49].

Kapitel 4

Modelluntersuchungen

4.1 Experimente mit XPS

4.1.1 Einfluß der Röntgenstrahlung

Da Röntgenstrahlung einen schädigenden Einfluß auf ionische Festkörper haben kann [38, 39], wurde in Vorversuchen geklärt, welche Anregungsbedingungen für schädigungsarme, aber ausreichend empfindliche Messungen eingestellt werden müssen.

Messungen mit hoher Anregungsleistung (300 W) und 1 h Expositionsdauer zeigten bei NaNO_3 geringe Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung in Richtung auf eine Nitrit- und Oxidbildung. Kein Einfluß der Röntgenstrahlung war mehr zu beobachten, nachdem die Anregungsenergie auf 180 W verringert wurde. Zur weiteren Sicherheit wurden die Spektren in nur 40 Minuten aufgezeichnet. Trotz der daraus folgenden geringeren Empfindlichkeit konnten rauscharme Spektren erzeugt werden, sodaß zuverlässige Kurvenanalysen möglich waren.

4.1.2 Ionenstrahlinduzierte Umwandlungsprodukte von NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_2 und NaNO_3

Vier Modellsubstanzen wurden auf ihr Verhalten bei Ionenbeschuß untersucht:

Natriumchlorid

Natriumchlorid-Tabletten wurden mit Argon-Ionen der Energie 5 keV bis zu einer Dosis $> 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ bestrahlt. Untersucht wurden die Na 1s-,

Na *KLL*-, Cl *2p*- und C *1s*-Signale (kohlenstoffhaltige Verunreinigungen). Auch unter Einbeziehung des Natrium-AUGER-Signals konnten keine Hinweise für die Entstehung neuer Natriumspezies gefunden werden. Ebensovwenig waren neugebildete Chlorspezies nachzuweisen. Festzustellen ist lediglich eine Abnahme der Chlorintensität relativ zur Intensität des Natriumsignals (siehe Abb.4.1 a). Dies ist bereits nach einer Dosis $< 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ abgeschlossen. Die geänderten Konzentrationsverhältnisse sind wahrscheinlich eine Folge des Wegsputters einer dünnen Deckschicht aus Kontaminationskohlenstoff, die auf allen Proben vorhanden ist. Tatsächlich wird eine Abnahme des C *1s* unter dem Ionenbeschuß beobachtet. Die energieärmeren Elektronen aus den Na *1s*-Orbitalen werden in der Deckschicht stärker gestreut als die höherenergetischen aus den Cl *2p*-Orbitalen. Wird die Schicht entfernt, erhöht sich die Empfindlichkeit für den Natrium- relativ zum Chlornachweis.

Tabelle 4.1: Bindungsenergien (BE) und Halbwertsbreiten (HWB) in eV der verschiedenen analysierten Komponenten. Die Unsicherheiten betragen 0.1–0.2eV. Die Literaturwerte beziehen sich auf unbestrahlte Verbindungen (aus [29, 23]). * Zuordnung nach Bindungsenergie, Literaturwert für Sulfid.

Substanz	Ion	Signal	vor Beschuß		nach Beschuß		Literatur BE
			BE	HWB	BE	HWB	
Na ₂ SO ₄	Na ⁺	Na <i>1s</i>	1071.3	2.0	1071.3	2.0	1071.3
	SO ₄ ²⁻	S <i>2p</i> ^{3/2}	168.3	1.3	168.4	1.3	168.5
	SO ₃ ²⁻				166.3	1.3	166.4
	S ⁰				165.3	1.3	
	S ^{-*}				159.4	1.4	161.5
	SO ₄ ²⁻				O <i>1s</i>	531.7	1.8
SO ₃ ²⁻	531.4	1.8	531.5				
O ²⁻	530.1	1.8					
NaCl	Na ⁺	Na <i>1s</i>	1071.6	1.9	1071.6	2.0	1071.6
	Cl ⁻	Cl <i>2p</i> ^{3/2}	198.1	1.4	198.1	1.5	198.0
NaNO ₃ u. NaNO ₂	Na ⁺	Na <i>1s</i>	1071.5	2.0	1071.5	2.0	1071.5
	NO ₃ ⁻	N <i>1s</i>	406.7	1.5	407.5	1.5	407.3
	NO ₂ ⁻				403.2	1.5	403.3
	NO ₃ ⁻	O <i>1s</i>	532.4	2.0	533.9	1.9	532.6
	NO ₂ ⁻				532.0	2.0	533.0
	O ²⁻				530.4	2.0	530.6

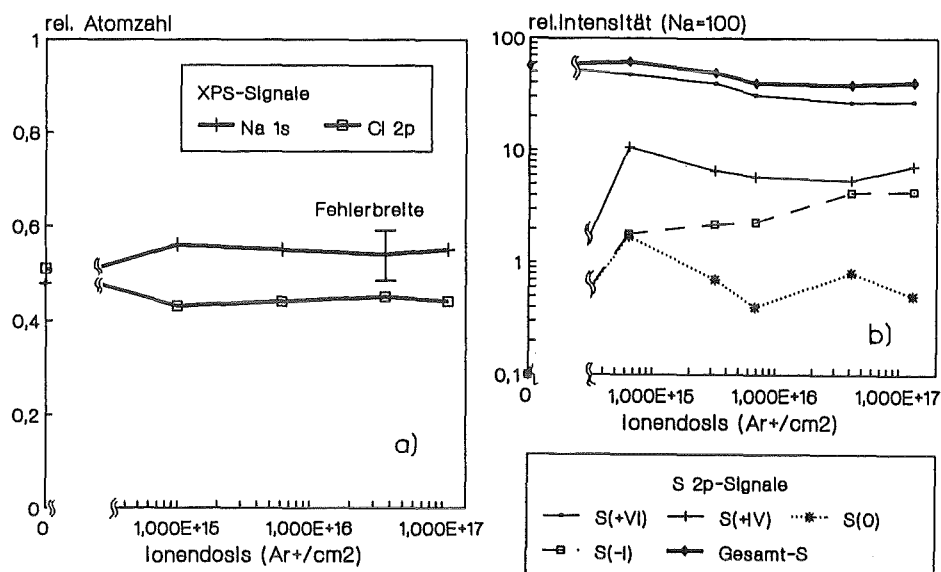


Abbildung 4.1: Veränderung der Oberflächenzusammensetzung von NaCl (a) und Na_2SO_4 (b) durch Beschuß mit Argon-Ionen ($E_p = 5$ keV). Relative Genauigkeit der Intensitäten $\pm 10\%$ (siehe Kapitel 3.6).

Natriumsulfat

Na_2SO_4 -Tabletten wurden mit Ar-Ionen der Energie 5 keV bis zu einer Ionendosis $> 10^{17}$ Ar^+/cm^2 bestrahlt und die Na 1s-, Na KLL-, S 2p-, O 1s- und C 1s-Signale untersucht. Zu beobachten ist eine Abnahme des Schwefel- und Sauerstoffgehalts um jeweils 20 % sowie eine Zunahme des Natriumgehalts um über 50 %, bezogen auf die Ausgangskonzentration. Die Analyse der S 2p-Region zeigte, daß die ursprüngliche Sulfatkonzentration bis zur Einstellung des Sputtergleichgewichts auf die Hälfte abnimmt. Aus dem Sulfat entstehen durch Sauerstoffverlust neue, reduzierte Spezies: *Sulfit*, *elementarer Schwefel* (S^0 , an der Nachweisgrenze) und eine Spezies, deren Oxidationsstufe nach der Lage ihrer S 2p-Bindungsenergie zwischen der des neutralen Schwefels und der des Sulfids eingeordnet werden kann. In der O 1s-Region deutet ein mit der Ionendosis wachsendes Signal bei 530 eV (siehe Tabelle 4.1) auf sich bildendes *Oxid* hin (siehe Abbildung 4.1 b).

Natriumnitrat und -nitrit

Der Beschuß der beiden Salze erfolgte mit Ar^+ , Xe^+ und Energien zwischen 1 und 5 keV. Teilweise wurden die Proben auf -100°C gekühlt. Es wurden die Na 1s-, N 1s-, O 1s- und C 1s-Signale aufgezeichnet.

Auffallend ist die starke Abnahme der Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen bei beiden Salzen. Beim Beschuß mit Argon-Ionen der Primärener-

gie 2 bzw. 5 keV sind im Sputtergleichgewicht, im Vergleich zur ungestörten Probenoberfläche, nur noch etwa 1/5 der Sauerstoff- und 1/10 der Stickstoffkonzentration vorhanden. Entsprechend steigt die Natriumkonzentration.

Am Na 1s-Signal wurde keine beschußinduzierte Veränderung der Signalform festgestellt. Neutrale Natriumatome sind damit nicht nachweisbar. Die N 1s-Region zeigt die Bildung einer dreiwertigen Stickstoffspezies (*Nitrit*) beim Beschuß von Nitrat und die Bildung einer fünfwertigen (*Nitrat*) aus dem Nitrit (die Bindungsenergien sind in Tabelle 4.1 aufgeführt). In der O 1s-Region deutet das intensive Anwachsen eines Signals bei 530.1 eV auf starke *Oxid*bildung hin.

Eine Darstellung der drei Signalregionen und das Anwachsen neuer Produktsignale bei fortgesetztem Sputtern zeigt Abb.4.2. Ordnet man die einzelnen Atomkonzentrationen Verbindungen zu, dann läßt sich beim Beschuß mit Argon-Ionen ($E_p = 5 \text{ keV}$) folgende Oberflächenzusammensetzung für das Sputtergleichgewicht berechnen:

- 80 % Na_2O
- 10 % NaNO_3
- 10 % NaNO_2

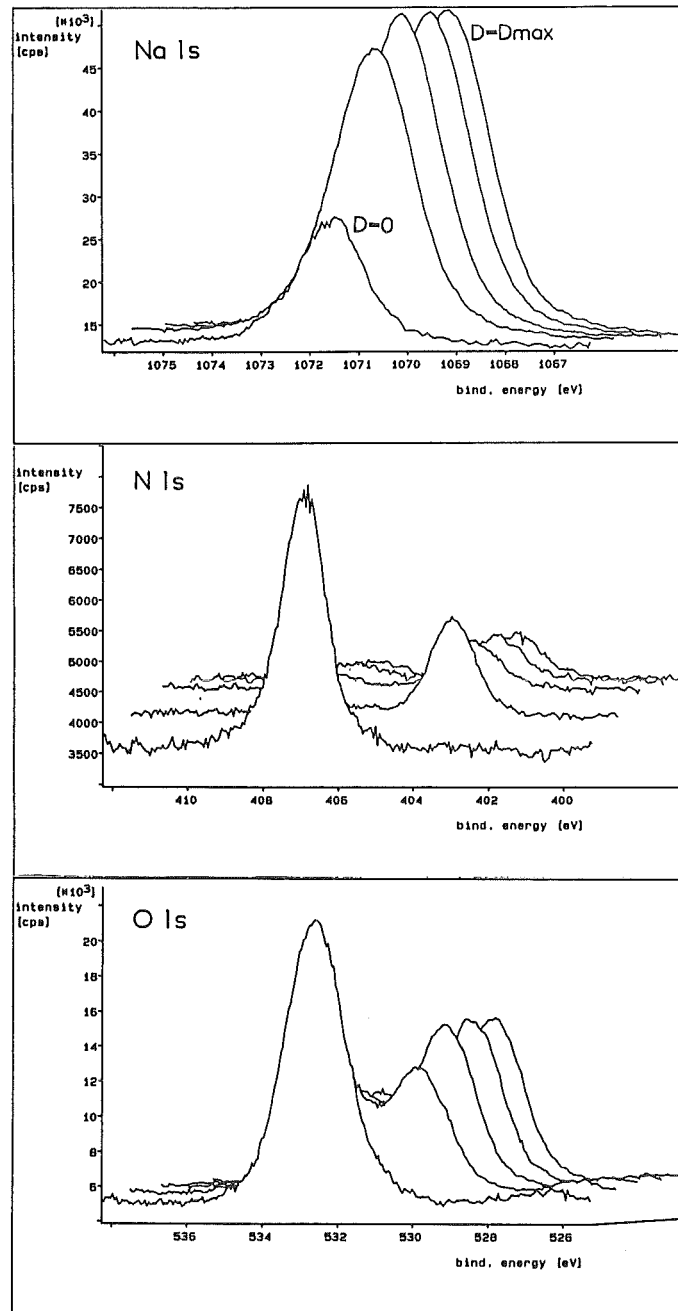


Abbildung 4.2: Na 1s-, N 1s- und O 1s-Signale von NaNO₃ beim Beschuß mit Ar⁺ ($E_p = 5 \text{ keV}$). Es wurden die Ionendosen 0 , $1 \cdot 10^{15}$, $6 \cdot 10^{15}$, $40 \cdot 10^{15}$ und $100 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ angewendet.

4.1.3 Verhalten von NaNO_3 und NaNO_2 unter verschiedenen Sputterbedingungen

Preßlinge der beiden Salze wurden mit den angegebenen Sputterbedingungen angeregt und anschließend mit XPS untersucht. Dabei ging es vor allem um die Klärung der Fragen, unter welchen Bedingungen sich das Sputtergleichgewicht am raschesten einstellt und wie die Ionenbeschußinduzierte Zersetzung minimiert werden kann.

Einstellung des Sputtergleichgewichts

In Abbildung 4.3 sind die für die Einstellung stationärer Verhältnisse erforderlichen Ionendosen in Abhängigkeit von der Primärstromdichte, bei verschiedenen Projektilen, Primärenergien und Temperaturen dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Aufbau der veränderten Schicht nach $5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$ Primärionen/cm² weitgehend abgeschlossen ist, unabhängig vom Projektil, dessen kinetischer Energie, der Stromdichte und der Proben-temperatur. Dies zeigt, daß ab einer geringen Tiefe von wenigen Nanometern (berechnet mit dem Tiefenvorschub nach Kapitel 4.3.1) eine quantitative Auswertung der XPS-Signale möglich ist.

Bei einigen Proben dauerte die Einstellung des Sputtergleichgewichts länger. Ursache dafür könnten Rauigkeiten in der Tablettenoberfläche gewesen sein. Bei rauhen Oberflächen gibt es Flächenanteile, die zum Ionenstrahl so ausgerichtet sind, daß sie einer geringeren Stromdichte ausgesetzt sind. Das Sputtergleichgewicht stellt sich dort verzögert ein. In der Abbildung sind die entsprechenden Dosisbereiche gestrichelt eingezeichnet.

Abhängigkeit der Umwandlungsprozesse von der Ionenstromdichte

Die anfängliche Vermutung, die stationären Oberflächenkonzentrationen würden von der Ionenstromdichte beeinflusst, konnte nicht bestätigt werden. Abbildung 4.4 zeigt an den Konzentrationen der Stickstoffspezies, daß die Intensitäten innerhalb des Leistungsbereichs der verwendeten Ionenkanone konstant blieben.

Offenbar gehen die chemischen Umwandlungsprozesse so rasch vonstatten, daß zwei in einem kleinen Bereich aufeinanderfolgende Einschüsse von Projektilen in ihrer Auswirkung als voneinander unabhängig angesehen werden können. Denn nur wenn die Folgereaktionen, die die Oberflächenkonzentrationen bestimmen, innerhalb des kleinsten beschußfreien Zeitintervalls

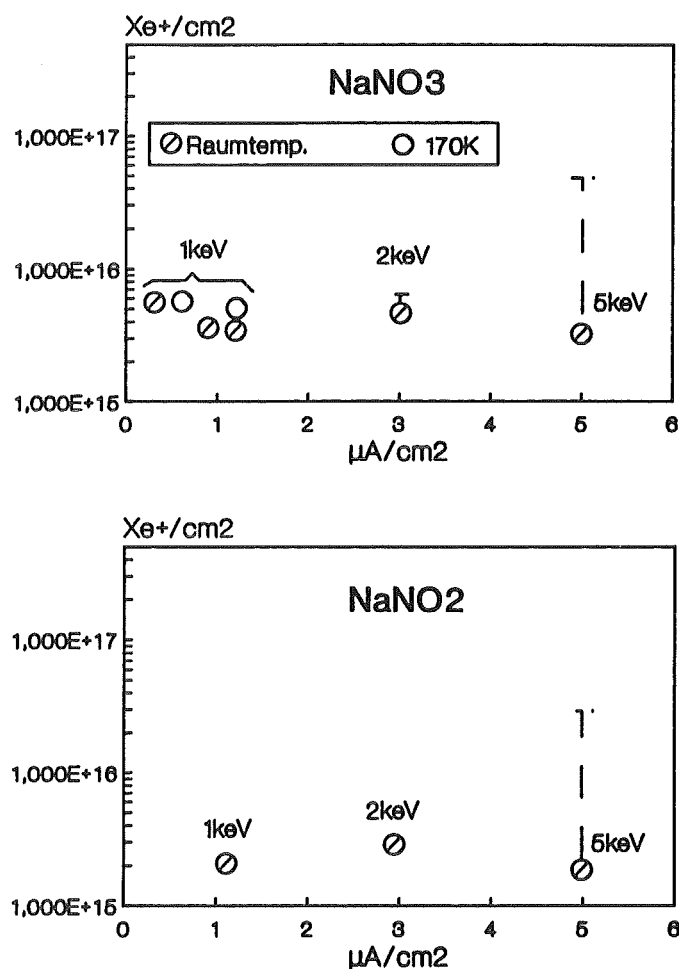


Abbildung 4.3: Einstellung des Sputtergleichgewichts beim Beschuß von NaNO_3 (obere Reihe) und NaNO_2 (untere Reihe). Angegeben sind Iondosen, ab denen das Sputtergleichgewicht eingetreten ist.

ablaufen, werden nach dem Beschuß mit verschiedenen Stromdichten immer die gleichen Konzentrationen gemessen.

Bei lateraler Ausdehnung einer Stoßkaskade von etwa 10 nm [36] und einer Stromdichte von $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ wird im Mittel alle 50 ms eine bereits bombardierte Fläche erneut getroffen. In der vorliegenden Versuchsanordnung muß sogar mit zeitweise kürzeren Intervallen gerechnet werden, da die angegebenen Stromdichten nicht mit einer gleichmäßig flutenden Ionenquelle, sondern durch Rastern eines Strahls höherer Stromdichte (ca. $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) über der Probe erzeugt wurden (Rasterfrequenz: 100Hz). Ein möglicher Ein-

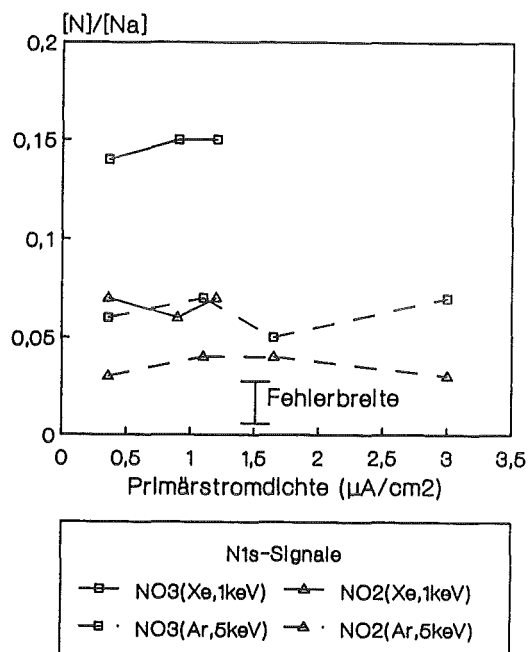


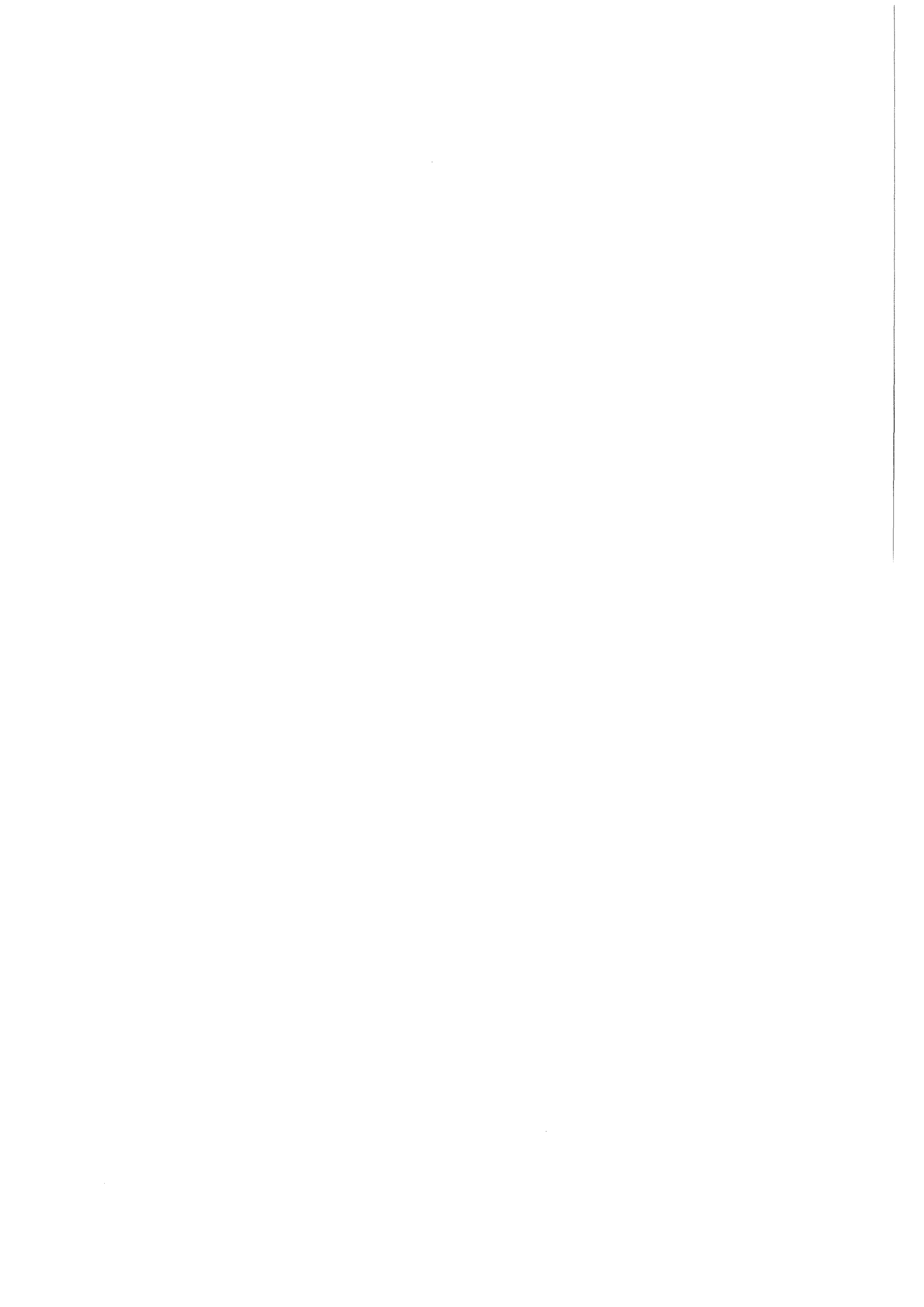
Abbildung 4.4: Stromdichteabhängigkeit der (N 1s)-Signale von NO_2^- und NO_3^- im Sputtergleichgewicht am Beispiel von Natriumnitrat. Die Beschußbedingungen sind in Klammern angegeben. Die eckigen Klammern bezeichnen Teilchenzahlen im Informationsbereich der Methode.

fluß konnte überprüft werden, indem ein hochfokussierter Strahl mit etwa 3 mA/cm^2 zur Bestrahlung eingesetzt wurde. Die zeitliche Abfolge zweier sich überlappender Einschußzonen beträgt hier ca. $50 \mu\text{s}$. Es wurden jedoch keine signifikanten Abweichungen zu den vorherigen Ergebnissen festgestellt.

Für die Schädigung des untersuchten Systems ist es demnach unerheblich, ob an dem betrachteten Ort der Beschuß bei gleicher mittlerer Stromdichte *kontinuierlich* oder *intermittierend* erfolgt. Selbst große Stromdichten führen zu keiner Erhöhung des Zersetzungsgrads im Sputtergleichgewicht.

Stationäre Oberflächenkonzentrationen

Die Oberflächenkonzentrationen des Gesamtstickstoffs und die entsprechenden Nitrit/Nitrat-Verhältnisse sind in Abbildung 4.5a dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Gesamtstickstoffgehalt im wesentlichen von der Primärenergie und nur wenig von der Projektilmasse abhängt. Steigt die Energie, nimmt auch die Zersetzung zu. Die *Verteilung* der Stickstoffspezies wird dagegen von Energie *und* Masse beeinflusst. Nach Abbildung



- die Intensitätsverhältnisse (Signalmuster) können zur Charakterisierung der Substanzen verwendet werden, wenn die Primärenergie 1 keV beträgt
- beim Sputtern mit Xe^+ unterscheiden sich die Signalmuster deutlicher als beim Beschuß mit Ar^+ .

Tabelle 4.2: NO_2/NO_3 -Intensitätsverhältnisse der N 1s-Signale im Sputtergleichgewicht. Die Ungenauigkeit beträgt ± 0.1

$[\text{NO}_2]/[\text{NO}_3]$	$\text{Ar}^+, 5 \text{ keV}$	$\text{Ar}^+, 1 \text{ keV}$	$\text{Xe}^+, 1 \text{ keV}$
NaNO_3	2.1	0.8	0.5
NaNO_2	1.9	2.0	18.2

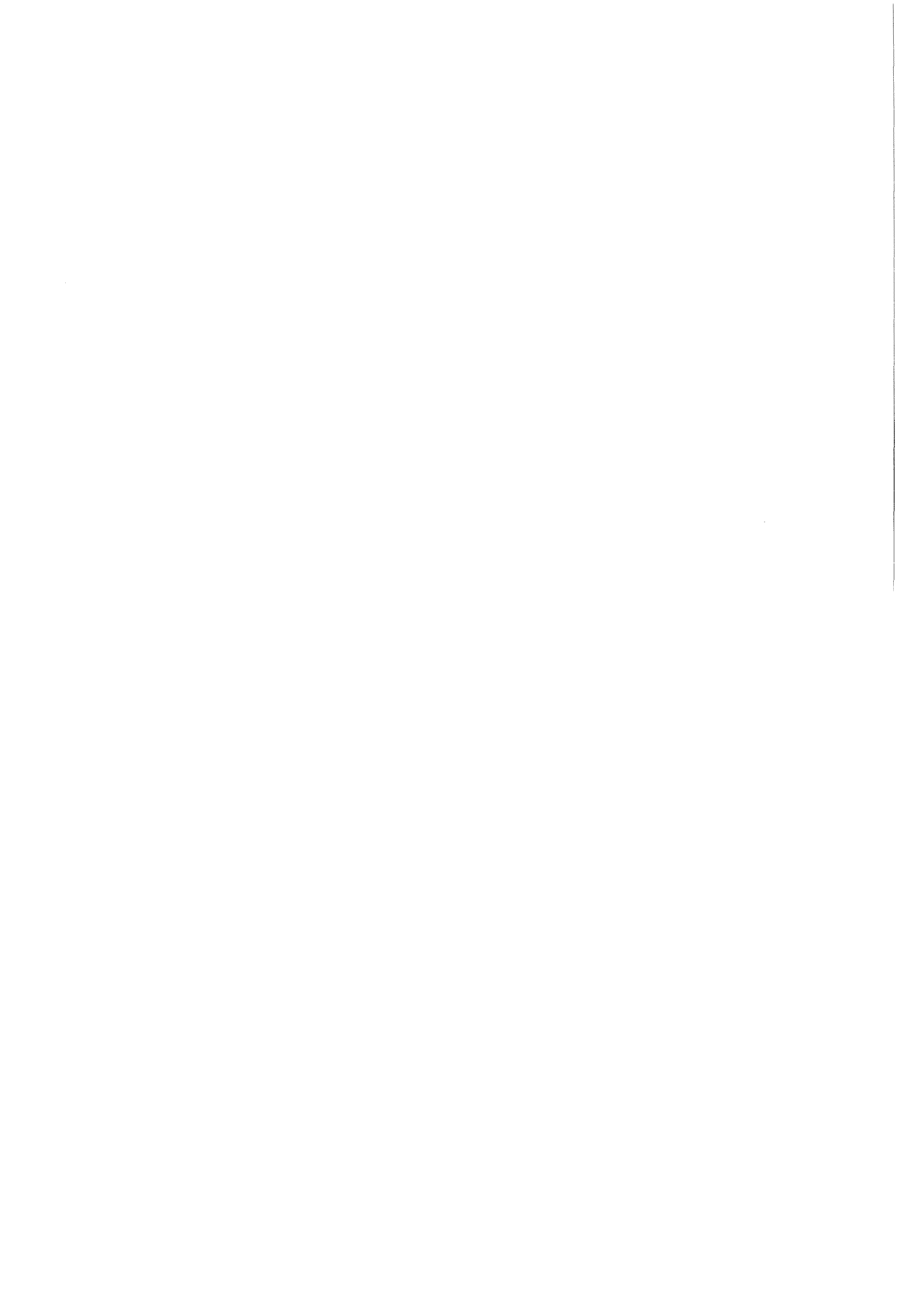
Zum Vergleich sind in Tabelle 4.2 die N 1s-Signalverhältnisse bei 1 keV aufgeführt. Der Wechsel von Ar^+ zu Xe^+ bewirkt eine deutliche Verbesserung des Speziationsvermögens der Methode. Definiert man das Speziationsvermögen V wie folgt:

$$V = \left| \frac{([\text{NO}_2]/[\text{NO}_3])_{\text{NaNO}_2}}{([\text{NO}_2]/[\text{NO}_3])_{\text{NaNO}_3}} - 1 \right| \quad (4.1)$$

so läßt sich die Verbesserung der Speziation bzw. der Unterscheidbarkeit der Signalmuster von Natriumnitrat und Natriumnitrit in Form eines Diagramms darstellen (siehe Abbildung 4.6). Wenn das Speziationsvermögen Null ist, ist keine Unterscheidung der Signalmuster mehr möglich, beispielsweise nach dem Sputtern der Verbindungen durch Argon-Ionen der Energie 5 keV. Bei der kleineren Beschußenergie 1 keV werden die Signalmuster ununterscheidbar. Am deutlichsten unterscheiden sich die Muster beim Abtrag mit Xenon-Ionen bei einer Beschußenergie von 1 keV. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird in Kapitel 6.1 gegeben.

Bestimmungsgrenze der Methode

Die Bestimmungsgrenze für Nitrat *im Sputtergleichgewicht* hängt in erster Linie vom Signal-Rausch-Verhältnis in der N 1s-Region ab. Nach Sputtern des Nitrats mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV betrug die Summe der beiden N 1s-Intensitäten etwa 1700 cps, das Rauschen lag um 40 cps. Das kleinste Signal legt die Bestimmungsgrenze fest und sollte um den Faktor drei über dem Rauschen liegen. Bei der Forderung nach einer eindeutigen Speziation



Photoelektronen. Zudem müssen an den steilen Flanken erzeugte Photoelektronen längere Wege im Festkörper zurücklegen, wodurch sie stärker geschwächt werden. (siehe Abb. 4.7). Die Bestimmungsgrenze wird demnach auch von der Geometrie der verwendeten Analyseanordnung beeinflusst und liegt in jedem Fall *über* den angegebenen 10 %.

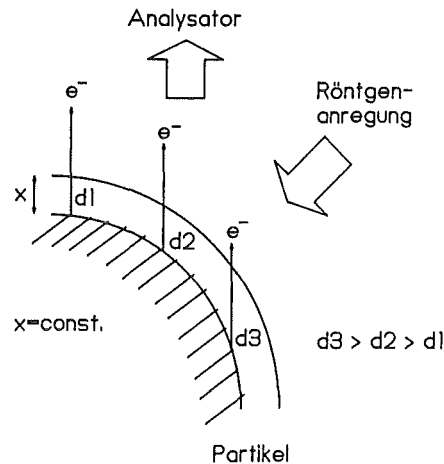


Abbildung 4.7: Elektronenemission bei Anregung eines Partikels mit Röntgenstrahlung. Schematische Darstellung.

4.2 Experimente mit SIMS

Ausgehend von den mit XPS ermittelten Beschußbedingungen für einen möglichst geringen Destruktionsgrad sind Messungen mit SIMS an verschiedenen Alkalisalzen durchgeführt worden, um das Verhalten der verbindungs-spezifischen Sekundärionen zu studieren. Dabei wurden zunächst NaNO_3 und NaNO_2 als Salze höchster Beschußempfindlichkeit untersucht. Anschließend wurden zur Prüfung der Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse weitere Salze in die Untersuchungen mit einbezogen.

Das daraus entwickelte Verfahren zur tiefenauflösenden Verbindungsanalyse wurde bei einer nitratbedeckten Natriumchlorid-Probe und zur Charakterisierung der Meersalzfraktion eines urbanen Außenluftaerosols angewandt. Dazu wurde der Tiefenvorschub des Sputterabtrags bestimmt.

4.2.1 Eigenschaften der SIMS-Spektren

Die SIMS-Spektren der positiven Sekundärionen von Salzen sind durch eine große Signalvielfalt gekennzeichnet. Dabei treten auch verbindungscharakteristische Ionen auf, die die gesamte stöchiometrische Einheit der Verbin-

dung oder Teile davon enthalten [12]. In den Spektren von NaNO_3 und NaNO_2 traten in der Reihenfolge abnehmender Intensität auf:

1. das atomare Signal des Kations (Na^+)
2. Signale zweielementiger Cluster des Kations mit Sauerstoff (Na_2O^+ , Na_2O_2^+ , Na_3O^+ , Na_3O_2^+ ...)
3. Signale homoelementarer Cluster des Kations (Na_2^+ , Na_3^+ ...)
4. Signale verbindungsspezifischer Ionen, die entweder die ganze stöchiometrische Einheit und ein zusätzliches Kation enthalten oder Fragmente dieses „Molekülions“ darstellen (Na_2NO_3^+ , Na_2NO_2^+ , Na_2NO^+ , Na_2N^+)
5. Signale aus dem Anion (NO^+ , O^+ , N^+)

Intensive Fremdsignale werden von der Trägerfolie und der Blende verursacht, z. B. In^+ , InO^+ , InNa^+ und Nb^+ , NbO^+ bzw. Ta^+ , TaO^+ . Außerdem gab es geringe Verunreinigungen in den Untersuchungssubstanzen, der In-Folie und den Blenden, z.B. Al^+ , Si^+ , K^+ , Fe^+ , Cr^+ , Ni^+ . In Anwesenheit von Wasserstoff (durch Restfeuchte oder H im Metallgitter) treten teilweise protonierte Spezies auf (Na_2OH^+ , $\text{Na}_3\text{O}_2\text{H}^+$, $\text{Na}_3\text{O}_2\text{H}_2^+$, NbH^+). Abbildung 4.8 zeigt ein SIMS-Spektrum von Natriumnitrat im Sputtergleichgewicht, aufgenommen mit Xenon-Ionen ($E_p = 1 \text{ keV}$). Das entsprechende Natriumnitrit-Spektrum ist beinahe identisch. Es treten die gleichen Signale in fast den gleichen Signalverhältnissen auf.

Signale der kationisierten stöchiometrischen Einheiten können als Bruchstücke der Ausgangssubstanz angesehen werden und enthalten die Information darüber, welches Kation mit dem Anion verbunden ist. Damit ist die grundlegende Voraussetzung für eine tiefenauflösende Verbindungsanalyse gegeben. Verbindungen können so auch in komplexen Mischungen nebeneinander identifiziert werden.

Da alle Signale bei *beiden* Salzen auftreten, kann eine Identifikation nur über bestimmte Intensitätsverhältnisse von Signalen erfolgen. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, daß, wie von MARIEN und DE PAUW vermutet [9], das Intensitätsverhältnis der kationisierten stöchiometrischen Einheiten Na_2NO_3^+ ($m/z = 108$) und Na_2NO_2^+ ($m/z = 92$) am besten geeignet ist, die Verbindungen zu identifizieren. Vergleichbare Signale treten auch bei anderen Salzen mit Oxoanionen auf. Die für die Verbindungen K_mAO_n und $\text{K}_m\text{AO}_{n-1}$ charakteristischen Signale können allgemein geschrieben werden:

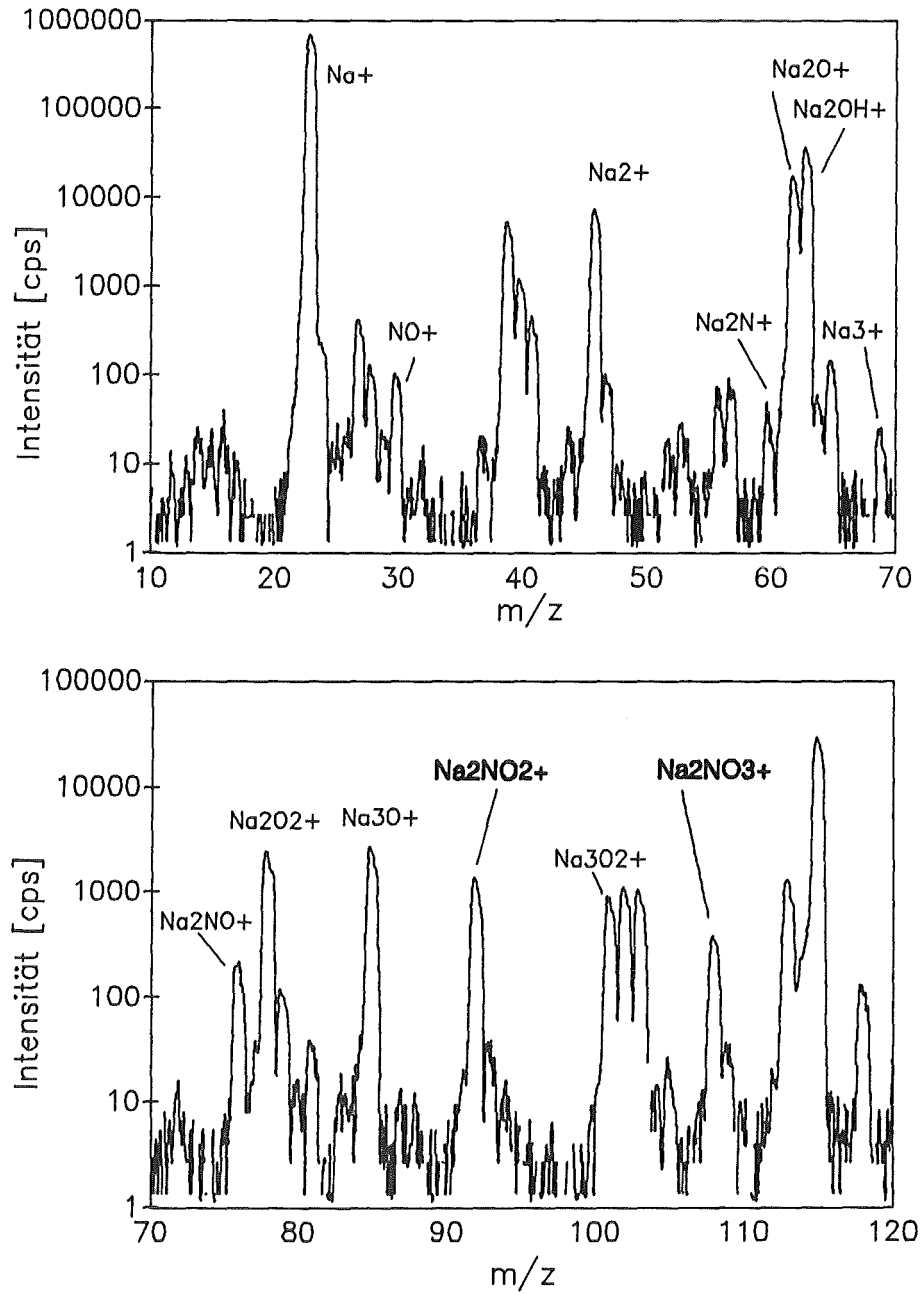


Abbildung 4.8: SIMS-Spektrum von NaNO_3 , aufgenommen im Sputtergleichgewicht mit Xe^+ ($E_p = 1$ keV). Nicht gekennzeichnete Signale stammen vom Indiumträger, der Blende oder von Verunreinigungen.



K : Kation

A : Zentralatom des komplexen Anions

Die oxidische Signalgruppe (Na_2O^+ , $Na_2O_2^+$, Na_3O^+ , $Na_3O_2^+$) zeigte kein verbindungspezifisches Muster, weswegen ihre Einbeziehung in die Verbindungsanalyse ungeeignet ist. Oxid signale werden zudem auch beim Beschuß anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen erzeugt, so daß bei Mischungen Überlagerungen auftreten können.

4.2.2 Einstellung des Sputtergleichgewichts bei $NaNO_2$ und $NaNO_3$

Die Analyse der zeitlichen Signalverläufe bis zum bzw. im Sputtergleichgewicht diente zur Klärung folgender Fragen:

- Wie hängt das Intensitätsverhältnis $Na_2NO_3^+/Na_2NO_2^+$ von den Sputterbedingungen ab?
- Unter welchen Bedingungen kann das Verhältnis zur Speziation der Salze verwendet werden?
- Nach welcher Ionendosis, die welcher Tiefe entspricht, sind die Signalverhältnisse konstant?
- Welche Ergebnisse sind verallgemeinerungsfähig?

Signalverläufe bis zum Sputtergleichgewicht

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, beeinträchtigt der Matrixeffekt die Konzentrationsbestimmung von Elementen mit SIMS. Nichtsdestotrotz können relative *Änderungen* bestimmter Signalintensitäten Hinweise über Konzentrations*veränderungen* der betreffenden Spezies geben. Dementsprechend wurden die zeitlichen Verläufe vor allem der Molekül- und oxidischen Signale untersucht und überwiegend auf Konzentrationsveränderungen in der Einflußzone des Ionenstrahls zurückgeführt (z.B. Abbildung 4.9).

Die Signalintensitäten der kationisierten stöchiometrischen Einheiten ($Na_2NO_3^+$ von Natriumnitrat, $Na_2NO_2^+$ von Natriumnitrit) nehmen zunächst ab und nähern sich dann konstanten Werten. Auffallend ist das anfängliche Anwachsen derjenigen Signale, die den Produkten der Umwandlungsvorgänge zugeordnet werden können (z. B. den Produkten des Nitratzerfalls, also Nitrit und Oxid, siehe Abbildung 4.9a).

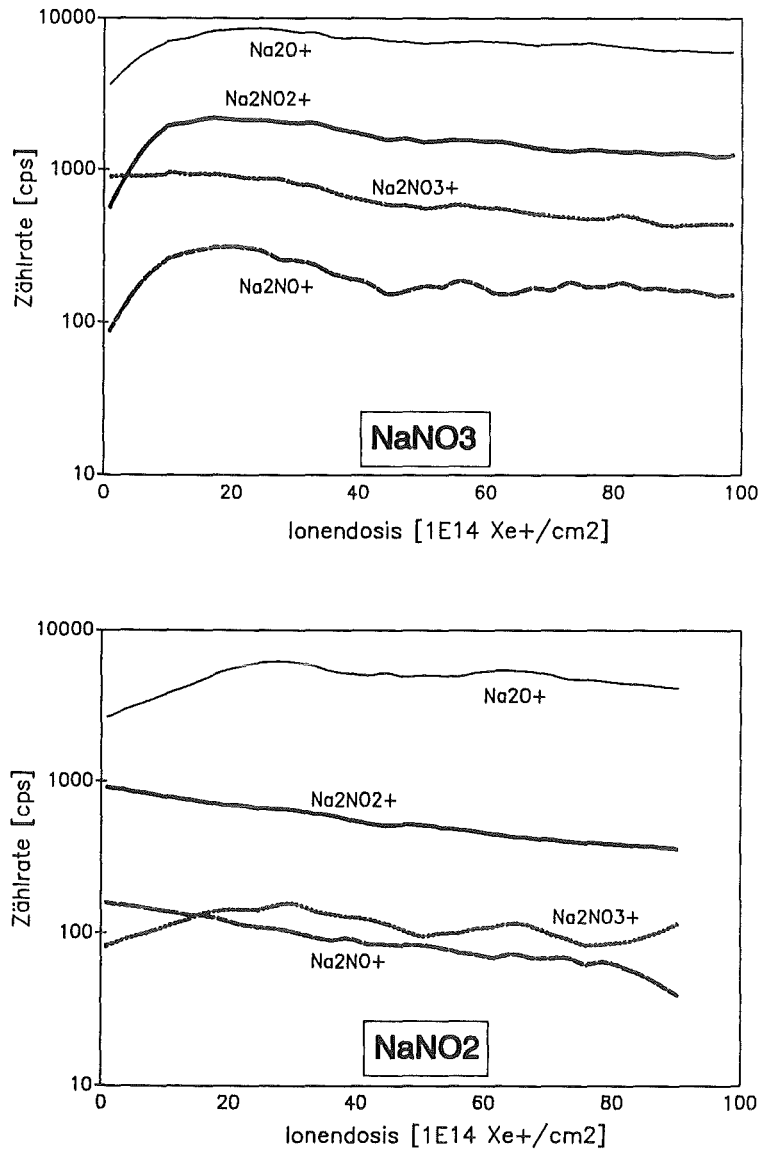


Abbildung 4.9: Signalverläufe beim Beschuß von a) NaNO₃ und b) NaNO₂ mit Xenon-Ionen (1 keV, 11 μ A/cm²).

Die Na₂NO⁺-Intensität bildet mit der von Na₂NO₂⁺ ein konstantes Verhältnis, was darauf hindeutet, daß Na₂NO⁺ ein unmittelbares Fragment aus dem Nitrit, nicht dem Nitrat ist. Bestätigt werden diese Vermutungen durch die Signalverläufe bei Natriumnitrat in Abbildung 4.9b, in der das dem Edukt zugeordnete Na₂NO₂⁺-Signal mit dem Na₂NO⁺ abnimmt, während die Produktsignale (Na₂NO₃⁺, Na₂O⁺ ...) an Intensität zunehmen.

Dieses Verhalten abnehmender Edukt- und zunehmender Produktsignale wurde unabhängig von den Beschußbedingungen bei allen Messungen beobachtet. Das Intensitätsverhältnis $R = I(\text{Na}_2\text{NO}_3^+)/I(\text{Na}_2\text{NO}_2^+)$ ändert sich dementsprechend. Im Verlauf der Sputtergleichgewichts-Einstellung wird folgendes Verhalten festgestellt:

- R sinkt bei NaNO_3
- R steigt bei NaNO_2

Abhängigkeit der Signalverhältnisse von der Stromdichte

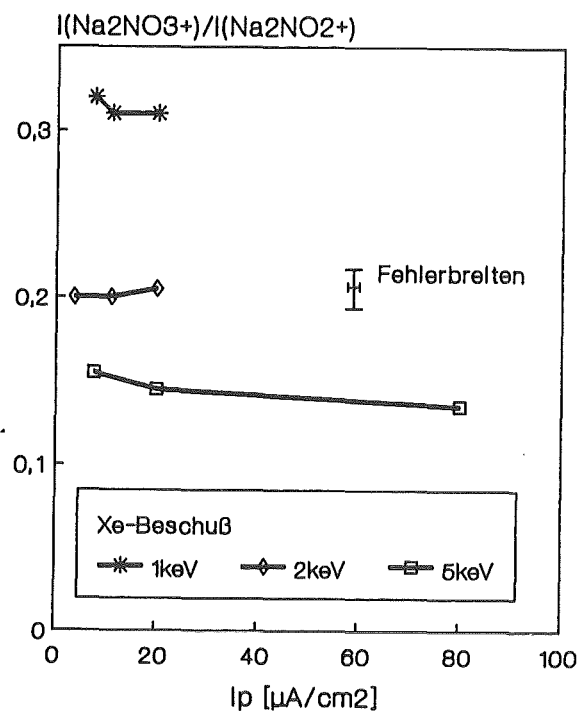


Abbildung 4.10: Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $R = I(\text{Na}_2\text{NO}_3^+)/I(\text{Na}_2\text{NO}_2^+)$ von der Primärstromdichte.

In Kapitel 4.1.3 wurde berichtet, die mit XPS bestimmten Oberflächenkonzentrationen im Sputtergleichgewicht seien unabhängig von der Primärstromdichte. Abbildung 4.10 zeigt anhand von zwei Beispielen, daß auch bei SIMS keine stromdichtebedingte Veränderung der Signalverhältnisse auftrat. Offenbar sind also nicht nur die Oberflächenkonzentrationen, sondern auch die Bildungswahrscheinlichkeiten der ionischen Cluster unabhängig von der Beschußfrequenz der Projektilen.

Abhängigkeit der Signalverhältnisse von der Ionendosis

Die SIMS-Zeit- bzw. Tiefenprofile auch feiner Salzpulver zeigen in der Anfangsphase Signalverläufe, die von Probe zu Probe etwas variieren. Stabile Intensitäten stellen sich, je nach Probe (und Beschußbedingungen) z. T. erst nach Ionendosen oberhalb 10^{17} Primärteilchen/cm² ein. Dies scheint ein Widerspruch zu den XPS-Ergebnissen zu sein, die zeigen, daß die Relaxation der Oberflächenzone nach einer Dosis von etwa 10^{16} Primärteilchen/cm² abgeschlossen sein sollte. Bildet man jedoch die Signalverhältnisse ähnlicher Signale (z. B. $\text{Na}_2\text{NO}_3^+/\text{Na}_2\text{NO}_2^+$), so tritt Konstanz bereits nach $1 - 3 \cdot 10^{16}$ Primärteilchen/cm² ein (siehe Abb. 4.11).

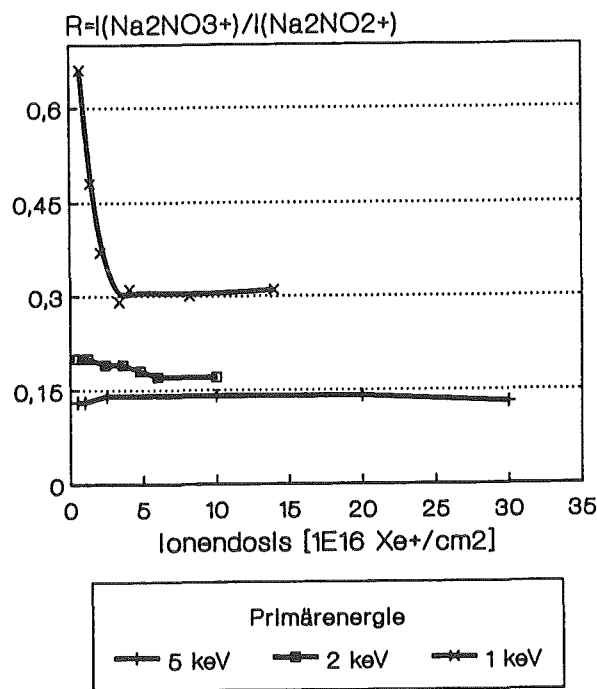


Abbildung 4.11: Einstellung konstanter Signalverhältnisse bei NaNO_3 unter Xe-Beschuß bei verschiedenen Energien und Stromdichten. Fehlerbreite für R : ± 0.02 , für die Ionendosis: $\pm 20\%$.

Dies kann durch die Überlagerung der Sputtergleichgewichts-Einstellung mit der Einstellung eines Ladungsgleichgewichts auf den nichtleitenden Salzpartikeln erklärt werden. Durch die Aufladung werden die Energieverteilungen kinetischen Energie der Sekundärionen um den entsprechenden Betrag verschoben. Da dem Massenfilter des Analysators ein Bandpass-Energiefilter vorgeschaltet ist, sind Intensitätsänderungen die Folge. Signale von Molekülonen sind davon besonders betroffen, da ihre Energieverteilungen im Gegensatz zu denen der Atome relativ schmal sind (siehe Abb. 4.12), so

daß die Signale unter Umständen völlig aus dem Spektrum verschwinden können [41]. Die Einstellung des Sputtergleichgewichts, unabhängig vom Ladungsgleichgewicht zeichnet sich dadurch aus, daß die Intensitätsverhältnisse gleichartiger Molekülonen, die auch ähnliche Energieverteilungen besitzen [34, 35], konstant werden.

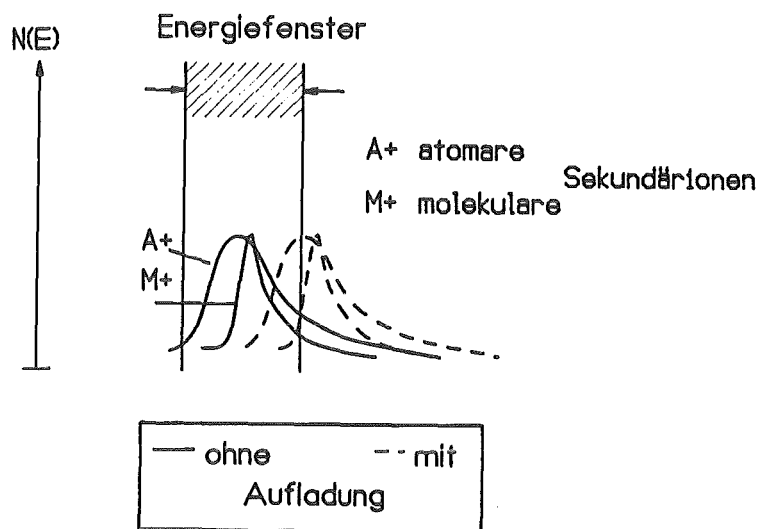


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Energieverteilungen atomarer (A^+) und molekularer (M^+) Sekundärpartikel im Vergleich zur Akzeptanz des Energiefilters (nach [41].)

Abhängigkeit von Primärenergie, -masse und Proben temperatur

Das Intensitätsverhältnis R der beiden verbindungscharakteristischen Signale wurde in Abhängigkeit von der Primärenergie, -masse und der Proben temperatur gemessen. Abbildung 4.13 zeigt, daß R mit steigender Beschußenergie für beide Salze abnimmt. Das Ausmaß wird durch die Projektillmasse gesteuert. Beim Beschuß mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV sind die Intensitätsverhältnisse von Natriumnitrat und -nitrit deutlich unterscheidbar. R ist bei den gekühlten Proben (170°K) kleiner als bei den ungekühlten. Das heißt, durch die Kühlung wird in jedem Falle die Nitritkonzentration in der Einflußzone des Ionenstrahls erhöht.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Salze unter Ionenbeschuß wird in Kapitel 6.3 gegeben.

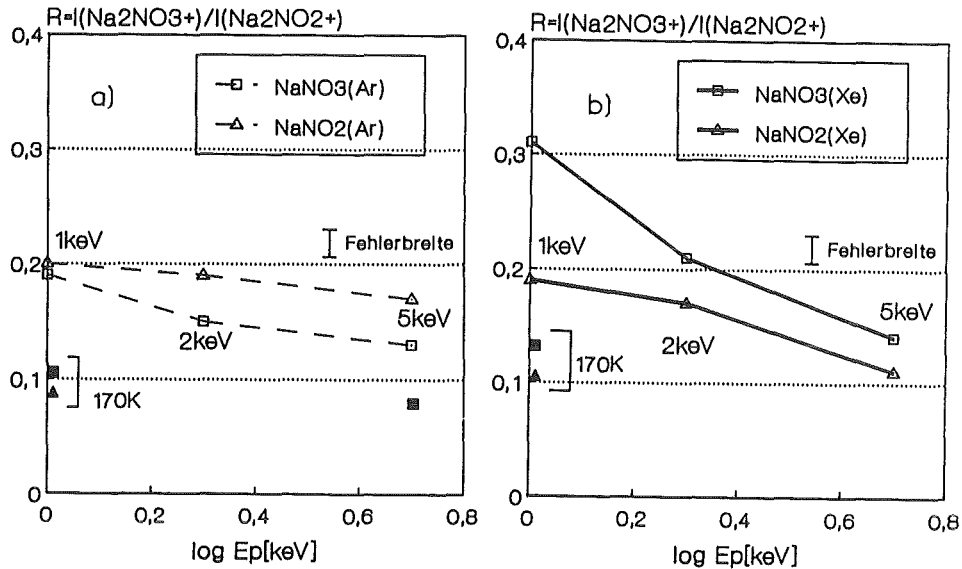


Abbildung 4.13: Intensitätsverhältnisse substanzspezifischer Molekülsignale von NaNO_3 und NaNO_2 bei verschiedenen Beschußbedingungen: a) Ar^+ , b) Xe^+ als Projektil.

4.2.3 Speziation von NaNO_2 und NaNO_3 mit SIMS unter dynamischen Beschußbedingungen

Anhand der Diagramme in Abb. 4.13 wird klar, weshalb die beiden Salze mit Hilfe der Molekülionensignale bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnten [9]. Beim Sputtern mit Argon-Ionen und Energien von 1 – 5 keV, wie sie bei SIMS-Analysen häufig angewendet werden, sind die Intensitätsverhältnisse nicht genügend unterscheidbar. Nur das schwere Projektil Xenon vermindert bei niedriger Anregungsenergie (1 keV) die Umwandlung des Nitrats soweit, daß eine Separation der Verhältnisse möglich ist. Im Sputtergleichgewicht beträgt R dann:

- bei NaNO_3 : 0.31 ± 0.02
- bei NaNO_2 : 0.19 ± 0.02

Der Abstand der beiden Zahlenwerte und ihre relativ geringe Unsicherheit läßt eine eindeutige Speziation der Reinsubstanzen zu. Auch wenn sich

die Oberfläche noch nicht im Sputtergleichgewicht befindet, ist eine Speziation möglich, da der anfängliche Verlauf von R von der Ausgangsverbindung abhängt. Die Erklärung hierfür wurde in Kapitel 4.2.2, Seite 49 gegeben.

Die Bestimmung eines Mischungsverhältnisses der beiden Salze ist ebenfalls möglich, wie weiter unten gezeigt wird.

Bestimmungsgrenze

Um eine möglichst niedrige Bestimmungsgrenze für die Verbindungen zu erhalten, muß eine geeignete Probenpräparation durchgeführt werden. Ein möglichst hoher Bedeckungsgrad des Trägermaterials hat sich jedoch als ungeeignet erwiesen, da durch die zunehmende Aufladung des Analyseguts Intensitätsverluste entstehen (siehe dazu Abbildung 4.12). Bei zu geringer Bedeckung treten zwar keine Aufladungsprobleme auf, aber die Intensitäten sind aufgrund der geringen Analytmenge im Akzeptanzbereich des Spektrometers ebenfalls gering. Das bedeutet, daß auf eine optimale Wahl des Bedeckungsgrades der Probe geachtet werden muß, wenn die Nachweisgrenze klein sein soll. Mit einer Belegung < 0.5 konnten alle untersuchten Salze ohne erkennbare Aufladungsprobleme analysiert werden. Diese Bedingung läßt sich bei Aerosolproben, die mit einem Kaskadenimpaktor gesammelt werden, mit der Sammelzeit erfüllen.

Wieder wird zur Berechnung der Bestimmungsgrenze das kleinste Signal (hier: Na_2NO_3^+) des Signalmusters verwendet, das mindestens die dreifache Intensität des Grundrauschens besitzen muß.

Bei den Experimenten lagen die Zählraten des Na_2NO_3^+ -Signals zwischen 80 und 1220 cps. Bei einem Rauschen von etwa 2 cps und einer angenommenen mittleren Na_2NO_3^+ -Zählrate von 600 cps beträgt die

Bestimmungsgrenze von NaNO_3 ca. 1 %
für partikuläres Material.

Die Zählraten bei der Analyse von NaNO_2 waren vergleichbar. Somit kann auch hier von einer Bestimmungsgrenze von etwa 1 % ausgegangen werden.

Analyse einer Nitrat-Nitrit-Mischung

Äquimolare Mengen von Natriumnitrat und Natriumnitrit wurden abgewogen und im Hartmörser pulverisiert, vermischt und wie unter 3.4 beschrieben präpariert. Die SIMS-Analyse der Mischung mit Xe^+ -Anregung ($E_p = 1 \text{ keV}$, Stromdichte = $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) lieferte ein Signalverhältnis von

$$0.26 \pm 0.02$$

bei sieben Proben. Erwartet wurde ein Wert von 0.25, wenn man davon ausgeht, daß die Signalintensitäten der beiden Verbindungen sich additiv verhalten.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch *Mischungsverhältnisse* von Nitrat und Nitrit mit der angeführten Methode bestimmt werden können. Die Unsicherheit der Mischungsverhältnisse beträgt dabei etwa $\pm 20\%$ absolut.

4.3 Die Sputterausbeute von NaNO_3 beim Beschuß mit Xe^+ , 1 keV

Für eine tiefenaufgelöste Analytik ist die Kenntnis des Tiefenvorschubs \dot{z} von grundlegender Bedeutung. Dieser wird neben einigen Materialkonstanten und der Primärstromdichte von der Sputterausbeute Y bestimmt [36]:

$$\dot{z} = \frac{\dot{N}_p \cdot Y \cdot M}{\rho \cdot N_A \cdot \nu_A} \quad (4.3)$$

- Y : Sputterausbeute [Atome/Projektil]
 \dot{N}_p : Stromdichte [Primärteilchen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
 M : Molmasse des Verbindung [g/mol]
 ρ : Dichte des Verbindung [g/cm³]
 N_A : AVOGADRO'sche Konstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 ν_A : Anzahl der Atome in der stöchiometrischen Einheit

4.3.1 Bestimmung aus der Kratertiefe

M und ρ können der Literatur entnommen werden. \dot{N}_p und Y müssen bestimmt werden. Zur Bestimmung von Y wurde auf einer Natriumnitrat-Tablette mit einem Xe^+ -Strahl der Energie 1keV unter einem Beschußwinkel von 55° ein Sputterkrater erzeugt und dessen Tiefe mit einem Profilometer (Firma DEKTAK) ausgemessen. Die Ionendosis wurde wie in 3.3 beschrieben bestimmt.

Nach Anwendung einer Ionendosis von $9.1 \cdot 10^{18} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2$ betrug die Tiefe des Kraters $4.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$. Mit $\rho = 2.26 \text{ g/cm}^3$, $\nu_A = 5$, $M = 85 \text{ g/mol}$ und der Winkelabhängigkeit nach ZALM [22] $Y = Y_0 \cdot \cos^{-1.7} \Theta$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 Y &= 4 \pm 0.5 \quad \text{für } 55^\circ \text{ Beschußwinkel} \\
 Y_0 &= 1.6 \pm 0.2 \quad \text{für senkrechten Beschuß}
 \end{aligned}$$

Das entspricht einem Materialabtrag von 5 bzw. 2 nm, wenn eine Dosis von $10^{16} \text{ Xe}^+/\text{cm}^2$ angewendet wurde. Bei einem Natrium-Atomlagenabstand der rhomboedrischen Elementarzelle von 0.23 nm [42] entspricht dies etwa 20 bzw. 8 Atomlagen.

4.3.2 Bestimmung mit SNMS

Neben der konventionellen Methode der Sputterausbeutebestimmung wurde mit Hilfe der SNMS ein weiteres Verfahren auf Pulverproben angewandt. Es

basiert auf der Annahme, daß praktisch alles Material *atomar* emittiert wird [37] und ergibt sich aus der Grundgleichung der Methode (Gl. 2.6).

Die Zählraten zweier Pulverproben werden bei konstantem Primärstrom verglichen. Die Sputterausbeute der Referenzsubstanz (hier: Cu) beträgt 3.5 [15] und wird mit dem Faktor 0.8 multipliziert, der die geringere Sputterausbeute des Cu-Pulvers im Vergleich zur ebenen Probe berücksichtigt [43].

Der Anteil des Primärstrahls, dem das Salz- bzw. Cu-Pulver und nicht die Trägerfolie ausgesetzt ist, wird mit Θ bezeichnet. Er kann über das atomare Indiumsignal der In-Folie errechnet werden und ergibt sich nach dem Vergleich der Indium-Intensitäten der bedeckten und einer unbedeckten Folie:

$$\Theta = 1 - \frac{I(In)_{bedeckt}}{I(In)_{pur}} \quad (4.4)$$

Die Ionisationswahrscheinlichkeiten für Cu ($3.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) und Na ($3.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) bei einer Elektronenstoßionisation mit 55 eV Elektronenenergie wurden der Literatur entnommen [46, 47]. Die Analysatorempfindlichkeit für beide Spezies wird als gleich angesehen. Umformen von Gleichung 2.6 ergibt:

$$Y_{NaNO_3} = 5 \cdot \frac{I(Na)}{I(Cu)} \cdot Y_{Cu} \cdot \frac{\Theta_{Cu}}{\Theta_{NaNO_3}} \cdot \frac{\alpha_{Cu}}{\alpha_{Na}} \quad (4.5)$$

Es wurden je sechs Pulverproben mit Kupfer und Natriumnitrat unterschiedlicher Bedeckung gemessen. Einsetzen der Meßwerte in Gleichung 4.5 ergibt

$$Y = 4.5 \pm 30 \%$$

Die Literaturwerte für Y_{Cu} differieren um ca. 50 %, die berechneten Ionisationsquerschnitte besitzen eine Ungenauigkeit von 40 %.

Die Sputterausbeute des Pulvers ist offenbar höher als die einer ebenen Oberfläche bei senkrechtem Beschuß. Die Ursache dafür könnte darin liegen, daß die Partikel eine Ansammlung von Flächen unterschiedlicher Orientierung relativ zur Beschußrichtung aufweisen: unter der Annahme einer statistischen Flächenverteilung liegt der Mittelwert der Inzidenzwinkel bei 60° . Zurückgerechnet auf eine ebene Oberfläche bei senkrechtem Beschuß würde sich damit eine Sputterausbeute von 1.4 ergeben (vgl. 4.3.1: $Y_0 = 1.6$).

4.3.3 Plausibilitätsbetrachtung für die Sputterausbeute

Nach Kapitel 2.1.8 kann das Sputtergleichgewicht frühestens dann eingetreten sein, wenn die Oberfläche so weit abgetragen wurde, daß die durch das erste Projektil erzeugte Schädigungsverteilung an die aktuelle Oberfläche gelangt ist. Wenn nun die Eindringtiefe des Primärteilchens ebenso wie die erforderliche Relaxationsdosis bekannt ist, dann kann mit Gleichung 4.3 die *Mindest*-Sputterausbeute berechnet werden, die notwendig ist, um die Einflußzone der Projektile genau einmal abzutragen.

Die Eindringtiefe (entspricht hier z) bei einem Beschußwinkel von 55° (bei den XPS-Messungen an Tabletten) wurde nach der in Kapitel 2.1.4 aufgeführten Methode durch Interpolation der Literaturdaten von Si, Al, Ti, Ge, Fe und Nb [16] bestimmt (1.1 nm). Die Relaxationsdosis betrug etwa $4 \cdot 10^{15}$ Projektile/cm². Daraus ergibt sich eine Sputterausbeute von $Y \geq 2.2$.

Die gemessene Sputterausbeute liegt über diesem Wert. Die Ursache dafür könnte darin liegen, daß die Sputtereinflußzone über die Eindringtiefe der Ionen hinausgeht (z.B. durch Wanderung reaktiver Spezies) und Reaktionen auch in weiterer Tiefe stattfinden. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die abgeschätzte Eindringtiefe zu klein ist.

4.4 Anwendung des Analyseverfahrens auf weitere Modellsysteme

Der Beschuß von Natriumnitrat und -nitrit mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV führt bei beiden Salzen zu einer *geringeren Umwandlung in der Oberflächzone* als beim Beschuß mit Argon-Ionen oder Ionen höherer Energie. Die einzelnen Substanzen werden dadurch besser identifizierbar. Um die Übertragbarkeit dieser Beobachtung auf andere Systeme zu überprüfen, wurden KNO₃, KNO₂ und Na₂SO₃ bzw. Na₂SO₄ mit SIMS unter den angegebenen Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Das Speziationsvermögen V läßt sich jeweils durch Vergleich der verbindungscharakteristischen Intensitätsverhältnisse R von Nitrat/Nitrit bzw. Sulfat/Sulfit ermitteln. Die Unsicherheiten der einzelnen R -Werte dürfen nicht zu stark voneinander abweichen, da sonst kein Vergleich möglich ist.

$$V_N = \frac{R_{\text{Nitrat}}}{R_{\text{Nitrit}}} \quad \text{bzw.} \quad V_S = \frac{R_{\text{Sulfat}}}{R_{\text{Sulfit}}} \quad (4.6)$$

Die Darstellung des Speziationsvermögens von SIMSp bei verschiedenen Sputterbedingungen ist in Abbildung 4.14 aufgezeigt. Der Abtrag mit

Tabelle 4.3: Intensitätsverhältnisse charakteristischer Molekülsignale bei weiteren Modellsubstanzen: $I(K_2NO_3^+)/I(K_2NO_2^+)$ bei Kaliumnitrat u. -nitrit bzw. $I(Na_2SO_4^+)/I(Na_2SO_3^+)$ bei Natriumsulfat u. sulfit. Die Beschußbedingungen sind angegeben.

Substanz	Ar ⁺ , 5 keV	Ar ⁺ , 1 keV	Xe ⁺ , 1 keV
KNO ₃	n.n.	0.18	0.37
KNO ₂	n.n.	0.18	0.15
Na ₂ SO ₄	0.63	0.91	0.88
Na ₂ SO ₃	0.45	0.62	0.47

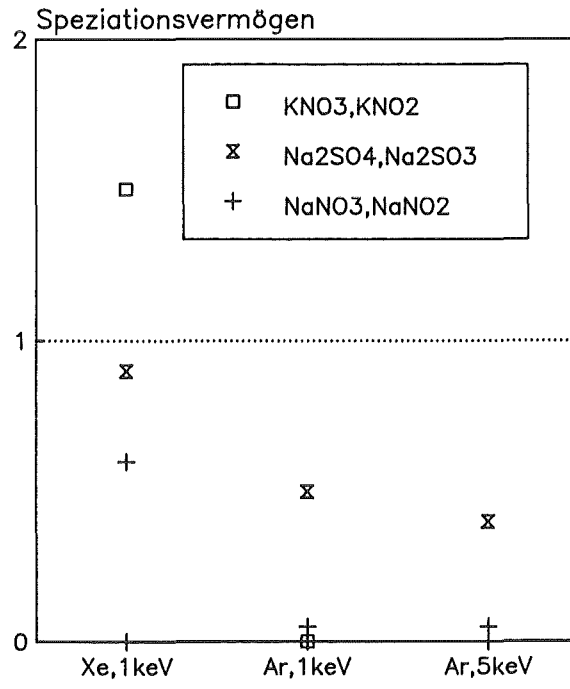


Abbildung 4.14: Speziationsvermögen von SIMSp bei Salzen mit ähnlichen Oxianionen unter Anwendung verschiedener Beschußbedingungen.

Xenon-Ionen der Energie 1 keV führt in *allen* Fällen zu einer Verbesserung des Verbindungsnachweises.

Kapitel 5

Anwendungen

5.1 Untersuchung einer mit NO_2 erzeugten Reaktionsschicht auf NaCl

Nach den Untersuchungen von WINKLER [44] bildet sich bei der Exposition von Natriumchlorid mit einigen hundert ppb NO_2 eine Nitratschicht auf der Oberfläche. Die Schichtdicke nach einer Stunde NO_2 -Behandlung wurde als kleiner oder gleich der Informationstiefe bei XPS (hier: etwa 10 nm) angegeben, konnte aber nicht genauer bestimmt werden.

Es wurden SIMS-Tiefenprofile zweier unterschiedlich exponierter Pulverproben aufgenommen (30 min bzw. 60 min NO_2 -Behandlung, siehe Kapitel 3.1.4). In den Anfangsverläufen der Tiefenprofile wurde ein Anstieg NaCl-typischer Signale (z. B. Na_2Cl^+) beobachtet, der bei der Analyse der reinen Verbindung nicht auftritt. Korrespondierend zu diesem Anstieg verringerte sich die Intensität von Signalen, die auf eine stickstoffhaltige Natriumspezies schließen lassen. Offenbar hatte sich durch die Reaktion des NO_2 mit dem NaCl eine Deckschicht auf den Partikeln gebildet.

Die Verbindungsanalyse der Reaktionsschicht wurde mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses (R) der verbindungsspezifischen Molekülonen ausgeführt. Nach einem Abtrag von etwa 1.5 nm ($\equiv 2 \cdot 10^{15} \text{Xe}^+/\text{cm}^2$) liegt dieser Wert bei ca. 0.5. Er kann nur bedingt mit dem in Kapitel 4.2.3 gezeigten Verhältnis von 0.31 für Natriumnitrat verglichen werden, da sich letzteres auf das Sputtergleichgewicht bezieht. Im vorliegenden Falle ist die Schicht jedoch so dünn, daß sie bereits abgetragen ist, bevor das System vollständig relaxieren kann. Da R in seinem Verlauf kontinuierlich *kleiner* wird und sich von *größeren* Werten dem Gleichgewichtswert nähert, kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktionsschicht aus NaNO_3 besteht, was sich mit den XPS-Ergebnissen deckt.

Die **Bedeckung** des Natriumchlorids mit Natriumnitrat kann als vollständig angesehen werden, da das verbindungspezifische Signal des Natriumchloridkerns, Na_2Cl^+ , zu Beginn der Messung vernachlässigbar klein war.

Für die Schichtdickenbestimmung wurde der Verlauf des Na_2Cl^+ -Signals ausgewertet: durch seine höhere Zählrate im Vergleich zu den Molekülsignalen der Stickstoffverbindung ist das Signal besser auswertbar. Bei Messungen an *reinem* Natriumchlorid war von Beginn an weder eine Intensitätszunahme noch ein -abnahme zu beobachten, so daß ein Anstieg der Na_2Cl^+ -Intensität im Tiefenprofil als Abtrag der Deckschicht gewertet werden kann (siehe Abbildung 5.1).

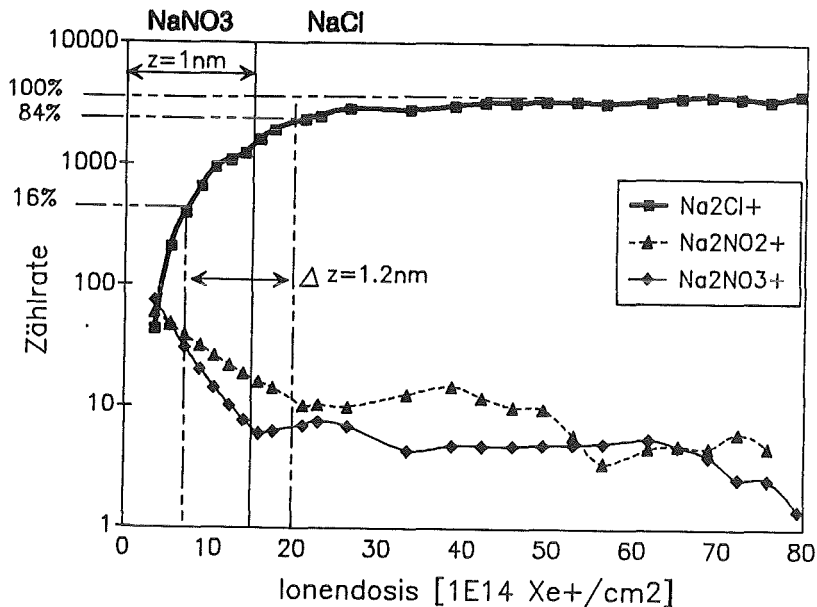


Abbildung 5.1: Tiefenprofil eines 60min mit NO_2 behandelten NaCl -Pulvers auf In-Folie. Die Abszisse zeigt die eingestrahlte Ionendosis. Aufnahme mit Xe^+ , 1 keV, $5.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Markierungen sind Meßpunkte.

Die **Schichtdicke** d wurde wie folgt erhalten:

Die Hälfte der Zählrate zwischen dem ersten Meßwert und der Zählrate im Plateaubereich wurde ermittelt und der dazugehörige Abszissenwert der Ionendosis bestimmt (nach HOFMANN [45]). Die Umrechnung der Ionendosis in eine Tiefe erfolgte mit der Sputterausbeute für NaNO_3 -Pulver (4.5). Dabei wurde vereinfacht von einer reinen Nitratschicht mit einem scharfen Übergang zum Natriumchlorid ausgegangen. Die Schichtdicken betragen im einzelnen:

$d = 0.8 \text{ nm}$ nach 30 min NO_2 -Exposition
 $d = 1 \text{ nm}$ nach 60 min NO_2 -Exposition

Für die Bestimmung der *Tiefenauflösung* der Methode wurden die Abszissenwerte bei 16% und 84% der Plateauzählrate ermittelt und deren Differenz wie oben beschrieben in eine Tiefe umgerechnet (nach HOFMANN [45]). Die Tiefenauflösung beträgt demnach **1.2 nm** in 1 nm Tiefe.

5.2 Analyse eines Außenluftaerosols

Die SIMS-Analyse der abgeschiedenen Aerosolpartikel wurde vor allem im Hinblick auf die Charakterisierung der Meersalzfraktion sowie deren Folgeprodukte durchgeführt. Diese können z. B. Nitrate oder Sulfate sein, die durch chemische Reaktionen der Meersalzkomponenten mit anthropogenen atmosphärischen Spurengasen wie NO_x und SO_2 entstanden sind. Durch die Anwendung der verbindungsspezifischen Intensitätsverhältnisse R ist es möglich, etwaige Produkte zu spezifizieren.

Analysiert wurden die Impaktorstufen II und III, bei denen die Meersalz-Aerosolpartikel bzw. deren Folgeprodukte aufgrund ihrer Größe am ehesten zu erwarten sind. Der Durchmesser originärer Meersalz-Aerosolpartikel beträgt ca. $1 \mu\text{m}$ [1]), mit den beiden Impaktorstufen werden Partikel im Größenbereich von $0.35 - 0.8$ und $0.8 - 1.8 \mu\text{m}$ gesammelt.

5.2.1 Bestimmung natriumhaltiger Salze

Alle Messungen wurden bei Anregung mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV durchgeführt. Auf keiner der Proben waren nachweisbare Natriumchlorid- oder Natriumsulfat-Mengen zu finden. Auf der Impaktorstufe III der Partikel mit $0.8 - 1.8 \mu\text{m}$ Durchmesser wurde dagegen **Natriumnitrat** nachgewiesen (siehe Abbildung 5.2). Die Intensitäten der Molekülsignale dieser Verbindung blieben auch nach einem Materialabtrag von einigen 100 nm konstant, das Signalverhältnis R war über die ganze Tiefe Nitrat-typisch. Der Materialabtrag wurde mit Hilfe der Sputterausbeute für NaNO_3 -Pulver ($Y = 4.5$ Atome/Projektil, siehe Kapitel 4.3.2) berechnet.

Ein Anstieg der Na_2Cl^+ -Intensität (Hinweis auf NaCl) wurde nicht beobachtet.

Aus den Meßergebnissen folgt, daß die untersuchten Aerosolpartikel, deren Natriumgehalt aufgrund der Partikelgröße üblicherweise auf Meersalzemission zurückgeführt wird [3], durch Reaktionen mit atmosphärischem NO_x offenbar vollständig zu Natriumnitrat umgewandelt wurden. Offenbar reagierte hier das Natriumchlorid in der Atmosphäre vorzugsweise mit

Stickoxiden, während die Reaktion mit Schwefeldioxid zu Natriumsulfat oder -sulfid eine untergeordnete Rolle spielte.

Da die Oberflächenreaktion von Natriumchlorid mit Stickstoffdioxid in etwa 1 nm Tiefe (Kapitel 5.1) zum Stillstand kommt, kann die *vollständige* Umsetzung der Meersalzpartikel nur dadurch erklärt werden, daß

- die Reaktion in der Atmosphäre nach einem anderen Mechanismus als im Laborexperiment erfolgt und/oder
- Natriumchlorid aus dem Innern des Kornes an die Oberfläche transportiert wird.

Letzteres erscheint plausibel, da von einer zeitweisen Tröpfchenbildung des Partikels bei ausreichender Luftfeuchtigkeit ausgegangen werden muß. Die Verflüssigungspunkte von Natriumchlorid und -nitrat liegen bei 74 bzw. 76 % relativer Feuchte. Durch Beiträge von stark hygroskopischem Magnesiumchlorid, das ebenfalls im Meersalz vorhanden ist, tritt die Verflüssigung wahrscheinlich bei geringerer Luftfeuchtigkeit ein. In der gebildeten wäßrigen Phase werden die einzelnen Verbindungen durchmischt und Natriumchlorid aus dem Innern des Kornes an die Oberfläche transportiert, wo es mit NO_2 reagieren kann.

5.2.2 Weitere Bestandteile des Aerosols

Anhand verbindungstypischer Molekülsignale bzw. Signalmuster konnten folgende Verbindungen auf den beiden Impaktorstufen nachgewiesen werden:

Kohlenwasserstoffe
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 Silikate
 Ca-Verbindung(en) mit Oxianion

Hinweise auf *Kohlenwasserstoffe* lieferten die Intensitäten über den Massen 12 ($^{12}\text{C}^+$) und 13 ($^{12}\text{CH}^+$ und $^{13}\text{C}^+$). Bei dem für Kohlenwasserstoffe typischen CH^+ -Fragment [16] mit der Masse 13 gibt es praktisch keine Überlagerungsmöglichkeiten mit Signalen anderer Verbindungen.

Ammoniumsulfat wurde durch Signale auf den Massen 132 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$) und 18 (NH_4^+) nachgewiesen. SIMS-Messungen der Reinsubstanz ergaben, daß das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$ -Signal für Ammoniumsulfat charakteristisch ist (siehe Abbildung 5.3). Ammoniumsulfatpartikel werden durch Nukleation in der Atmosphäre gebildet [1] und sind in der Regel sehr klein ($< 0.1 \mu\text{m}$). Ihr

gehäuftes Auftreten bei Stufe II ($0.35 - 0.8 \mu\text{m}$) deutet auf eine Koagulation der Partikel untereinander oder mit anderen Partikeln hin. Dies wird durch die Arbeiten von ZETSCH [3] bestätigt.

Silikate wurden mit Hilfe ihrer charakteristischen Si^+ , SiO^+ und SiO_2^+ -Signale bei den Massen 28, 44 und 60 [16] nachgewiesen. Allerdings sind keine Arbeiten über eine Identifizierungsmöglichkeit verschiedener Silikattypen mit SIMS bekannt. Es könnte sich im vorliegenden Fall jedoch um Feldspäte oder Zeolithe handeln, da diese zu den häufigsten Silikaten der Erdkruste zählen und durch Erosionsprozesse zu Bestandteilen natürlicher Aerosole werden.

Daß eine oder mehrere *Calciumverbindung(en) mit Oxianion(en)* in der Probe vorhanden waren, wurde durch die Anwesenheit der typischen Fragmentensignale Ca^+ , CaO^+ (Masseninterferenz mit Fe^+) und Ca_2O^+ (Massen 40, 56 und 96) nachgewiesen. Eine weitergehende Charakterisierung war aufgrund fehlender Signale verbindungsspezifischer Sekundärionen nicht möglich.

Die verbindungstypischen Signale folgender Substanzen *fehlten* oder waren Bestandteile von Isotopenmustern anderer Sekundärteilchen, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht durchgeführt werden konnte:

Substanz(en)	Signal	m/z
NaCl	Na_2Cl^+	81
Na_2SO_4 , Na_2SO_3	Na_3SO_3^+	149
KNO_3 , KNO_2	K_2NO_2^+	124
NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3^+$	98
Na_2CO_3	Na_3CO_3^+	129

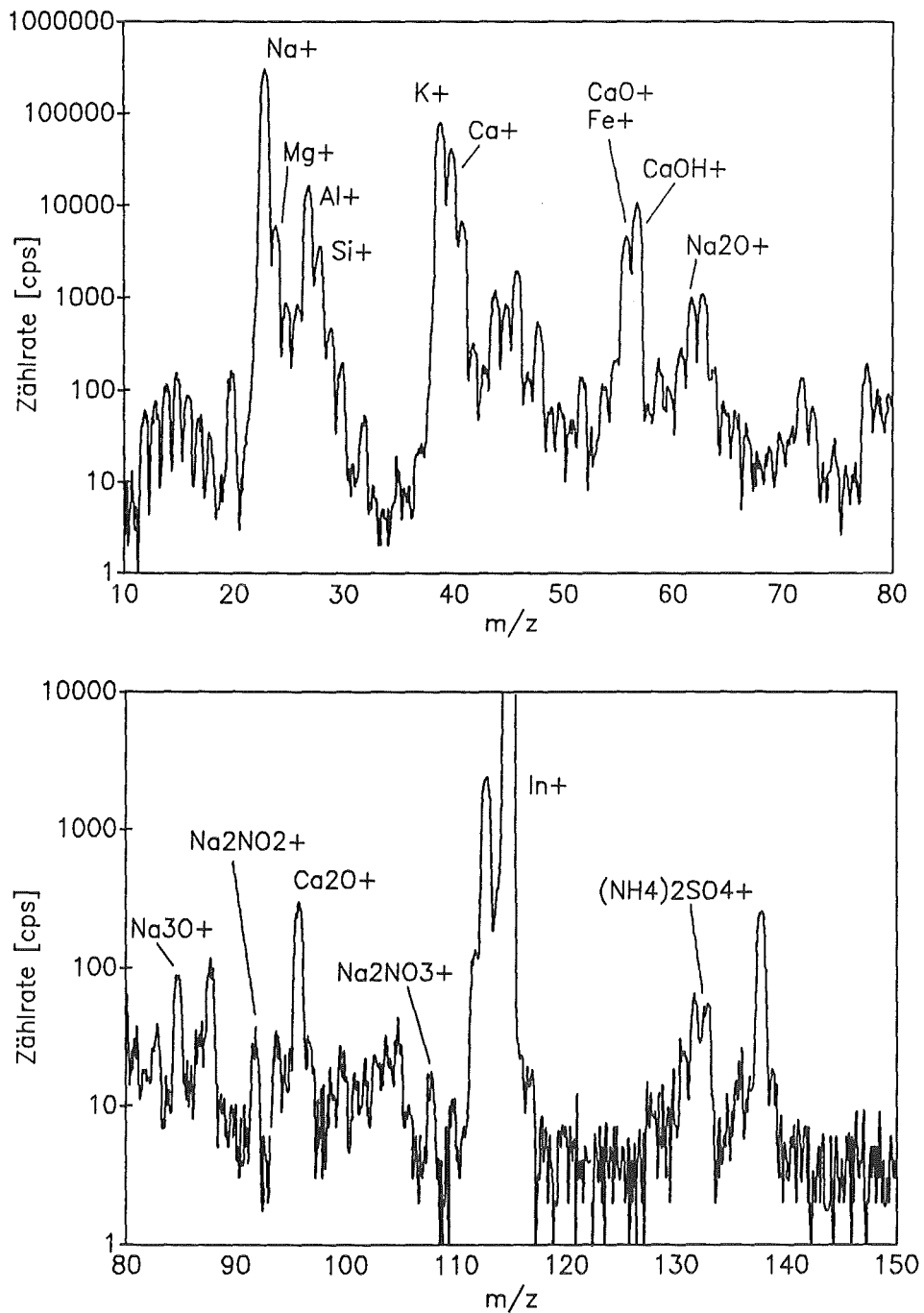


Abbildung 5.2: SIMS-Spektrum der Partikel eines Außenluftaerosols im Größenbereich von $0.8 - 1.8 \mu\text{m}$ (Spektrenaufnahme mit 1 keV Xe^+ ; Primärstromdichte $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

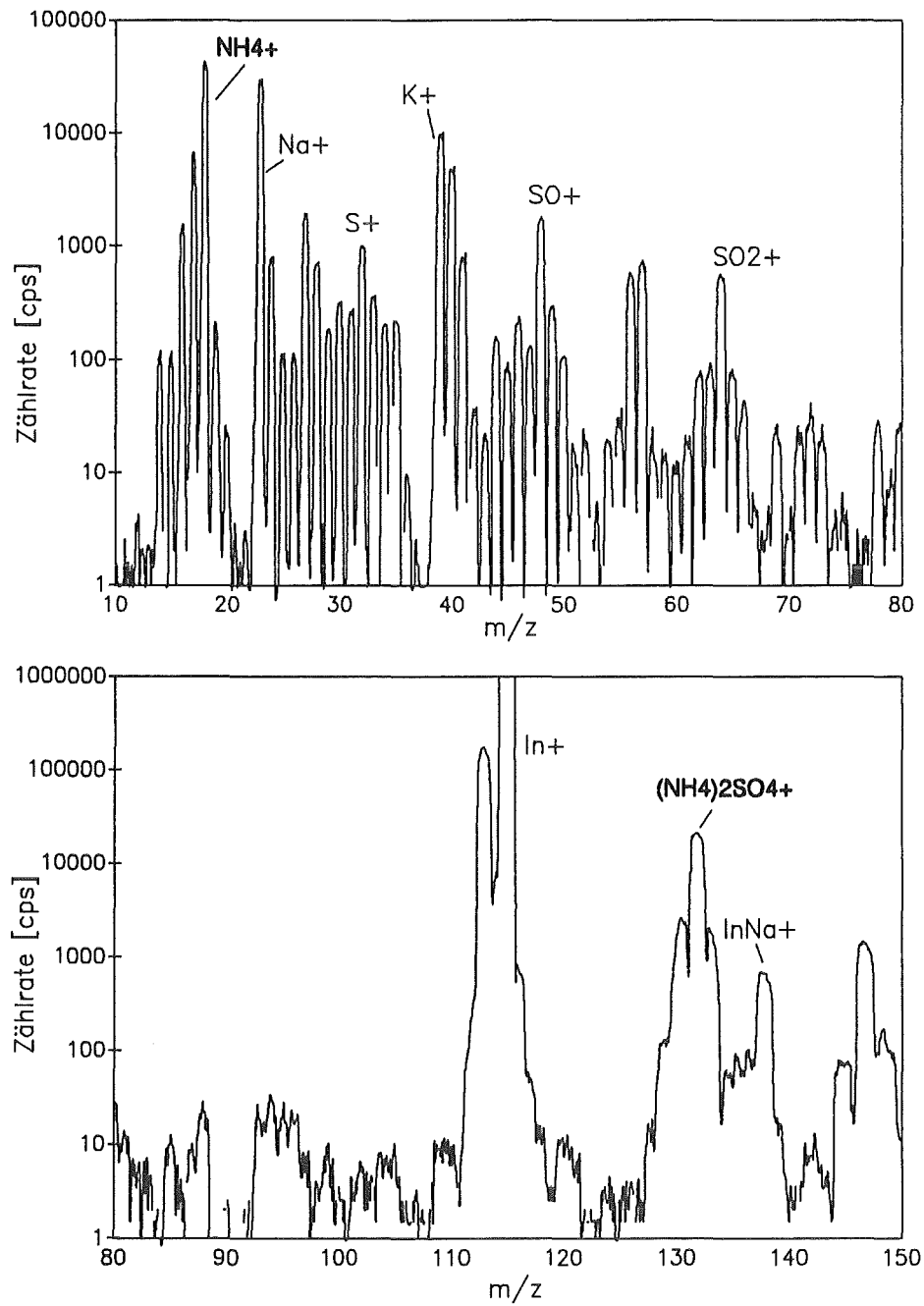


Abbildung 5.3: SIMS-Spektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Das Spektrum wurde mit 1 keV Xe^+ ; Primärstromdichte $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgenommen.

Kapitel 6

Diskussion

Im folgenden soll das analytische Potential von XPS und SIMS unter Berücksichtigung optimierter Sputterbedingungen diskutiert werden. Eine Erklärung für das Verhalten der Salze bei der Variation der verschiedenen Beschußparameter wird ebenfalls gegeben.

6.1 Tiefenaufgelöste Speziation mit XPS

Mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie können Aussagen über Atomsorten und deren Oxidationszustände gemacht werden. Dadurch ist es möglich, bei der XPS-Analyse von Salzen Kationen und Anionen separat zu identifizieren.

Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen des Kations werden nur in sehr geringem Umfang vom Anion beeinflusst und umgekehrt, so daß über die Analyse der Signallagen in der Regel keine eindeutige Zuordnung der beiden Bindungspartner möglich ist. Bei der Analyse einer Einzelsubstanz stellt dies kein Problem dar, da es nur eine Kombinationsmöglichkeit gibt. Die Zuordnung bei *Salzmischungen* kann indessen nur indirekt unter Zuhilfenahme der Konzentrationen der einzelnen Bindungspartner und deren stöchiometrischer Wertigkeiten erfolgen. Dies ist jedoch nur in wenigen Fällen anwendbar.

Bei der Analyse tieferer Bereiche des Festkörpers müssen zudem die veränderten Verhältnisse in der Einflußzone des abtragenden Ionenstrahls berücksichtigt werden. Die Ausgangssubstanz wird teilweise in höher- und/oder niederwertigere Verbindungen umgewandelt. Es ergibt sich daraus ein charakteristisches *Signalmuster*, sodaß z. B. zur Speziation von Nitrat anstatt des für die ungestörte Substanz charakteristischen N 1s-Einzelsignals das Signalmuster aus den Nitrat- und Nitrit-Intensitäten verwendet werden

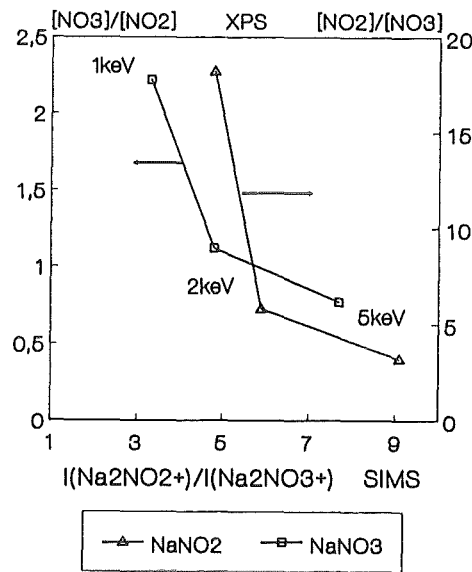


Abbildung 6.1: Vergleich verbindungscharakteristischer Signalmuster bei XPS und SIMS. NaNO_3 und NaNO_2 wurden mit Xenon-Ionen der angegebenen Primärenergien gesputtert.

muß. Da dieses Muster (hier) nur von zwei Intensitäten bestimmt wird, kann eine Speziation mit dem einfachen Intensitätsverhältnis durchgeführt werden.

Das Speziationsvermögen der Methode wird erhöht, wenn die Zersetzungsvorgänge in der Einflußzone der Primärionen vermindert werden. Hier zeigte sich, daß der Beschuß mit schweren Projektilen geringer Energie (Xenon-Ionen, Primärenergie 1 keV) dazu führt, daß auch die Signalmuster von beschußempfindlichen Salzen mit homologen Oxianionen wie NaNO_2 und NaNO_3 deutlich unterscheidbar werden.

Die verringerte Umwandlung in der Sputtereinflußzone ist jedoch nicht allein für die Erhöhung des XPS-Speziationsvermögens verantwortlich. In Abbildung 6.1 sind die bei einer XPS-Analyse von NaNO_3 und NaNO_2 verwendeten Intensitätsverhältnisse gegen die bei einer SIMS-Analyse verwendeten aufgetragen. Die Werte für den Beschuß mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV zeigen, daß mit XPS deutlich mehr von den Ausgangsverbindungen detektiert wird als mit SIMS. Dies kann erklärt werden, wenn man sich veranschaulicht, daß die Informationstiefe bei XPS weit größer ist als bei SIMS: die $\text{N } 1s$ -Signale setzen sich zu über 90 % aus Elektronen zusammen, die aus einer Tiefe bis etwa 3 nm stammen (Abschätzung nach PENN [48]). Die beiden SIMS-Signale dagegen können aufgrund der Größe der Sekundärionen nur von den äußersten ein bis zwei Atomlagen erzeugt werden. Die Dicke der

Sputtereinflußzone hängt mit der Eindringtiefe der Primärteilchen zusammen und beträgt hier ca. 1 nm (Abschätzung nach Kapitel 2.1.4, Werte aus [16, 51]). Das bedeutet, daß mit SIMS in jedem Falle die Zusammensetzung der durch den Ionenstrahl veränderten Schicht untersucht wird, während mit XPS Teile des unmittelbar darunterliegenden Volumens mitanalysiert werden können, wenn diese Schicht dünn genug ist.

Die Dicke der Schädigungszone ist über die Eindringtiefe der Primärionen steuerbar und kann verkleinert werden, indem

1. die Beschußenergie möglichst klein gewählt wird,
2. große Projektile (Ionen, Atome oder Moleküle) zum Sputtern verwendet werden,
3. unter hohen Einfallswinkeln bestrahlt wird (nur sinnvoll bei glatten, ebenen Oberflächen).

6.2 Tiefenaufgelöste Verbindungsanalyse mit SIMS

Beim Sputtern von Salzen werden neben Atomen und Verbindungsbruchstücken auch Teilchen emittiert, die die gesamte stöchiometrische Einheit der Verbindung enthalten. Solche Sekundärpartikel eines Alkalisalzes KA (K:Kation, A:Anion) sind z. B. vom Typ



und erzeugen bei SIMS Signale, die sich besonders zur Erkennung von Verbindungen in Mischungen eignen. Die Intensitäten sind verglichen mit den atomaren Signalen relativ klein, erlauben aber auch bei beschußempfindlichen Verbindungen Nachweisgrenzen, die mehr als eine Größenordnung unter denen von XPS liegen (siehe Kapitel 4.2.3). Das relativ hohe Masse-Ladungsverhältnis der Teilchen ist von Vorteil, da nur selten Überlagerungen mit Signalen von Atomen oder kleineren, unspezifischen Verbindungsbruchstücken anderer Spezies auftreten.

Bei einfachen Salzen wie den Halogeniden reicht das Vorhandensein *eines* entsprechenden Signals aus, um die Verbindung identifizieren zu können (z. B. Na_2Cl^+ aus NaCl). Bei Salzen mit komplexen Oxianionen ist dies nicht mehr möglich. Dort werden durch den Ionenbeschuß Vorgänge induziert, die zur Abstraktion oder Anlagerung von Sauerstoffatomen am Anion und damit

zur Bildung neuer Spezies führen (siehe Kapitel 4.1.2). Die Identifikation solcher Substanzen kann deshalb nur über die Analyse von *Signalmustern* erfolgen.

Die Ergebnisse zeigen, daß in den untersuchten Fällen das *Intensitätsverhältnis* zweier Signale ausreicht, um eine Verbindungsaussage machen zu können. In Tabelle 6.1 sind diese Signale zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Intensitätsverhältnisse der verbindungscharakteristischen SIMS-Signale der gemessenen Salze. Die angegebenen Werte gelten für Sputtern mit Xenon-Ionen einer Beschußenergie von 1 keV.

Substanz	Signal(e)	Intensitätsverhältnis
NaCl	Na_2Cl^+	—
NaNO ₃	$\text{Na}_2\text{NO}_3^+/\text{Na}_2\text{NO}_2^+$	0.31 ± 0.02
NaNO ₂		0.19 ± 0.02
KNO ₃	$\text{K}_2\text{NO}_3^+/\text{K}_2\text{NO}_2^+$	0.37 ± 0.05
KNO ₂		0.15 ± 0.01
Na ₂ SO ₄	$\text{Na}_3\text{SO}_4^+/\text{Na}_3\text{SO}_3^+$	0.88 ± 0.09
Na ₂ SO ₃		0.47 ± 0.07

Die Oberflächenzusammensetzungen der unter Ionenbeschuß stark zersetztlichen Systeme NaNO₃ und NaNO₂ gleichen sich an, wenn wie allgemein üblich, mit Argon-Ionen bei einigen keV Primärenergie gesputtert wird. Die Möglichkeit einer tiefenaufgelösten Verbindungsanalyse der beiden Salze mit SIMS wurde deshalb bestritten [9, 10]. Durch Anwendung von Sputterbedingungen, mit denen die Umwandlungsvorgänge in der Einflußzone des Ionenstrahls vermindert werden, ist jedoch auch in diesem Falle eine Speziation möglich.

Wie gezeigt wurde, ermöglicht der Beschuß mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV nicht nur die Identifikation von NaNO₃ und NaNO₂ sowie KNO₃ und KNO₂, sondern erhöht auch das Speziationsvermögen bei anderen Systemen (Na₂SO₄, Na₂SO₃, siehe Abbildung 4.14, Seite 58). Deshalb erscheint die allgemeine Verwendung dieser Bedingungen für die Verbindungsanalyse mit SIMS von Vorteil, zumal die Ursachen für die Verbesserungen auf Zusammenhänge zurückgeführt wurden, die nicht verbindungspezifisch sind (siehe Kapitel 6.4).

Durch die SIMS-Analyse eines natürlichen Außenluftaerosols der Größenfraktion 0.8 – 1.8 µm unter diesen Sputterbedingungen wurde gezeigt, daß die Aerosolpartikel verbindungspezifisch bearbeitet werden können. Das nachgewiesene Natriumnitrat befindet sich in der gleichen Größenfraktion (0.8 – 1.8 µm) wie Meersalzaerosolpartikel [3]. Da diese den mengenmäßig

bedeutendsten Anteil natürlicher Aerosole und damit auch die größte Quelle für Natriumsalze darstellen [1, 4], besteht Grund zur Annahme, daß es sich bei dem Natriumnitrat um ein Umwandlungsprodukt des Meersalzes mit NO_x handelt (siehe Kapitel 5.2.1). Natriumsulfat und Natriumcarbonat als mögliche weitere Reaktionsprodukte von Natriumchlorid mit Schwefel- bzw. Kohlendioxid konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso das Edukt Natriumchlorid. In der Probe vorkommendes Sulfat wurde als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ identifiziert.

6.2.1 Tiefenaufgelöste Quantifizierung einer Salzmischung

Nitrat-Nitrit-Mischungen

Zur Konzentrationsbestimmung der Verbindungen in einer Mischung muß eine Entflechtung der gemessenen Intensitäten mit den verbindungscharakteristischen Signalmustern vorgenommen werden. Verhalten sich die Einzelsignale additiv, wie das bei XPS der Fall ist, kann das Konzentrationsverhältnis mit Hilfe eines einfachen Diagramms ermittelt werden. Dort wird das Intensitätsverhältnis der charakteristischen Signale gegen den Molenbruch aufgetragen. Die beiden Grenzwerte für Nitratkonzentration = 0 bzw. = 1 können durch eine Gerade miteinander verbunden werden (siehe Abbildung 6.2).

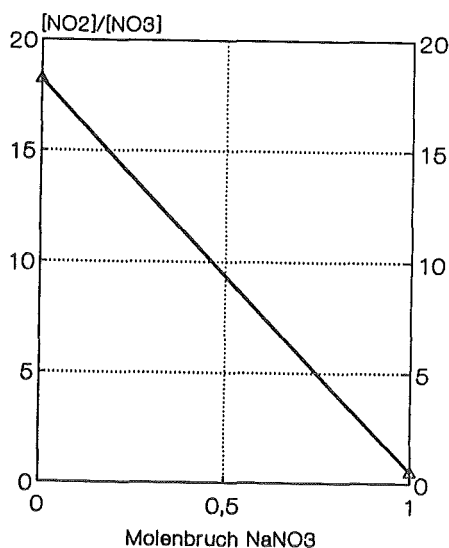


Abbildung 6.2: Verlauf des verbindungscharakteristischen Signalverhältnisses über dem Molenbruch bei der Analyse von Nitrit-Nitrat-Mischungen mit XPS.

Die Untersuchung einer $\text{NaNO}_3/\text{NaNO}_2$ -Mischung mit SIMS zeigte, daß die Signale auch in diesem Fall linear kombiniert werden können. Eine

Bestimmung des Mischungsverhältnisses kann deshalb wie nach der oben aufgeführten Methode für XPS erfolgen.

Die Auswertung der verbindungscharakteristischen Signalmuster zur Quantifizierung der vorkommenden Verbindungen erscheint möglich.

Mischungen mehrerer Substanzen

Die quantitative Konzentrationsbestimmung von *Atomen* in einer komplexen Mischung mit SIMS ist wegen der starken matrixabhängigen Schwankung der Empfindlichkeitsfaktoren praktisch nicht durchführbar [16, 11].

Verbindungscharakteristische Signale, die die *stöchiometrische Einheit* einer Verbindung enthalten, können dagegen immer nur aus *einer* Matrix stammen und sollten deshalb kaum Schwankungen in den Empfindlichkeitsfaktoren aufweisen. Um das zu überprüfen, wurde zu Natriumnitrat etwa die Hälfte Natriumchlorid beigemischt und mit SIMS untersucht. Dabei wurde keine Veränderung des Intensitätsverhältnisses $R = 0.31$ festgestellt, obwohl bei benachbarten Partikeln eine wechselseitige Deposition abgetragenen Materials stattfindet und stören könnte.

Eine quantitative Verbindungsanalyse mit SIMS könnte deshalb möglich sein, wenn Empfindlichkeitsfaktoren von *matrixspezifischen Signalen* aller in der Mischung enthaltenen Substanzen ermittelt wurden.

6.2.2 Tiefenvorschub

Der Tiefenvorschub (nm/s) beim Sputtern sollte abhängig von der Problemstellung möglichst frei wählbar sein, um

1. sehr dünne Schichten analysieren zu können (langsamer Abtrag)
2. eine gute Tiefenauflösung an Grenzflächen zu erreichen (langsamer Abtrag)
3. dickere Schichten zeitsparend durchsputtern zu können (schneller Abtrag)

Der Tiefenvorschub bei einer Substanz ist direkt proportional zur Stromdichte des Primärionenstrahls und kann über diese reguliert werden. Ändern sich dabei die stationären Konzentrationen der Spezies in der Einflußzone des Strahls, müssen die Signalmuster für jede verwendete Stromdichte separat bestimmt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Zusammensetzung der Sputtereinflußzone in erster Linie von der Beschußenergie, der Projektilsorte und von der Proben temperatur abhängt. Eine Abhängigkeit von der Ionenstromdichte bis zu 3 mA/cm^2 (entspricht $1.9 \cdot 10^{16} \text{ Projektile} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) wurde dagegen nicht beobachtet.

Bei der Untersuchung von NaNO_3 -Pulver (Sputterausbeute $Y = 4.5$ beim Sputtern mit Xenon-Ionen; Beschußenergie 1 keV) können deshalb entsprechende Abtragungsgeschwindigkeiten bis zu 10 nm/s eingestellt werden, ohne daß eine Veränderung der verbindungscharakteristischen Signalmuster berücksichtigt werden muß.

In *Salzmischungen* ist zu erwarten, daß die einzelnen Partikel aufgrund der unterschiedlichen Sputterausbeuten für die verschiedenen Substanzen unterschiedlich schnell abgetragen werden. Messungen mit niedriger Primärenergie und Argon-Ionen haben jedoch gezeigt, daß sich diese Unterschiede, zumindest für oxidische, metallische und salzartige Partikel, in einem engen Rahmen bewegen [43, 50].

6.2.3 Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung aller oberflächenanalytischen Methoden, die mit materialabtragendem Sputtern verknüpft werden, hängt aufgrund der durch den Ionenstrahl verursachten, unvermeidbaren Mischeffekte (siehe Kap. 2.1.5, Seite 8) von der Eindringtiefe der Projektile ab. Die Tiefenauflösung ist mindestens so groß wie die Dicke der Schädigungszone und wird zusätzlich durch apparative Einflüsse weiter verschlechtert (z. B. durch Unregelmäßigkeiten in der lateralen Verteilung der Ionenstromdichte). Es ist deshalb auch im Sinne einer verbesserten Tiefenauflösung von Nutzen, Sputterbedingungen anzuwenden, die zu einer geringeren Eindringtiefe der Projektile führen.

Ein Vergleich der mittleren Eindringtiefen von Argon- und Xenon-Ionen mit verschiedenen Primärenergien in einem Aluminiumtarget zeigt Tabelle 6.2.

Bei Proben mit glatten und ebenen Oberflächen besteht die Möglichkeit, die Eindringtiefe der Projektile auch über den Beschußwinkel zu steuern. *Pulverproben* dagegen setzen sich aus Partikeln mit einer irregulären Anordnung von Einzelflächen zusammen. Durch die verschiedenen Orientierungen der Flächen zur Einfallrichtung des Ionenstrahls ergibt sich eine Verteilung der Eindringtiefen von 0 nm bis zum Maximalwert für senkrechten Beschuß. Der Mittelwert der Verteilung der Inzidenzwinkel befindet sich bei einem Winkel von 60° , wenn von einer statistischen Orientierung der Einzelflächen ausgegangen wird (z. B. beim Beschuß von Kugeln). Unter Anwendung der

Tabelle 6.2: Mittlere Eindringtiefen von Xenon- und Argon-Ionen in einem Aluminiumtarget bei verschiedenen Primärenergien und senkrechtem Beschuß. Werte in nm aus [16].

Primärenergie	Ar ⁺	Xe ⁺
1 keV	2.2	1.7
2 keV	3.5	2.7
5 keV	6.5	4.9

in Tabelle 6.2 aufgeführten Werte ergibt sich dafür eine mittlere Eindringtiefe von ca. 1 nm für den Beschuß von Aluminium (oder Substanzen mit vergleichbarer Dichte) mit Xenon-Ionen der Energie 1 keV.

Die Untersuchung der mit Stickstoffdioxid erzeugten Nitratschicht auf Natriumchlorid-Pulver mit SIMS ergab, daß in 1 nm Tiefe eine Tiefenauflösung vergleichbarer Größe erreichbar ist (siehe Abbildung 5.1, Seite 60). Dabei wurde eine einheitliche Dicke der Deckschicht und ein scharfer Übergang an der Grenzschicht NaNO₃/NaCl angenommen. Die Tiefenauflösung für eine irreguläre Oberfläche, wie sie diese Partikel darstellen, ergibt sich aus dem über weite Bereiche der Inzidenzwinkel oberflächenparallelen Abtrag, wie von SCHWEIKER [43] diskutiert.

Beim Beschuß von Partikel werden auch Bereiche angeregt, in denen der Beschuß streifend, beziehungsweise bei hohen Inzidenzwinkeln des Ionenstrahls, erfolgt. Dort ist zum einen die Primärstromdichte verringert, außerdem wird die Sputterausbeute bei diesen hohen Beschußwinkeln rasch kleiner (vergleiche Kapitel 2.1.6). Das bedeutet, daß auch der Materialabtrag erheblich langsamer vonstatten geht. Der Strom der analysierten Sekundärionen stammte jedoch bei der verwendeten Versuchsanordnung offenbar aus *anderen* Bereichen, in denen der Abtrag oberflächenparallel erfolgt, sonst wäre die oben erwähnte hohe Tiefenauflösung von einem Nanometer nicht möglich.

Eine Verbindungsanalyse mit einer Tiefenauflösung im Nanometerbereich ist damit nicht nur an Festkörpern mit glatten und ebenen Oberflächen, sondern auch an irregulär geformten Partikeln möglich.

6.2.4 Probenpräparation

Die Wahl der Probenpräparation ist für die Analyse von Pulverproben von großer Bedeutung, da sie sich in entscheidender Weise auf die Nachweisgrenzen der verschiedenen Analysemethoden auswirkt. Dabei ist festzustellen, daß es keine Präparationsvariante gibt, die bei XPS *und* SIMS bzw. SNMS zu optimalen Ergebnissen führt.

Material des Probenträgers und der Abdeckblenden

Die Signale, die aus dem Trägermaterial stammen, sollten sich nach Möglichkeit nicht mit probenspezifischen Signalen überlagern. Es sollten deshalb hochreine Metalle verwendet werden, die im Analysegut nur in vernachlässigbar kleinen Mengen vorkommen. Als Trägerfolie stellte sich **Indium** als in den meisten Fällen geeignet heraus, da es außerdem sehr weich ist, sodaß Pulver gut eingepreßt werden können.

Bedeckungsgrad

Die Bedeckung des Trägers mit Untersuchungssubstanz sollte bei einer XPS-Analyse möglichst vollständig sein, da im Gegensatz zu SIMS nicht auf eine Aufladungsverschiebung der Energieverteilungen der emittierten Teilchen geachtet werden muß. Bei den Standarduntersuchungen wurde deshalb mit Salzpfeßlingen gearbeitet.

Bei SIMS-Analysen von Salzpulvern erreicht man optimale Zählraten nur mit einem *Bedeckungsgrad* < 1 . Der Grund dafür ist, daß sich bei steigendem Bedeckungsgrad auch die Aufladung der Probe erhöht. Durch die resultierende Verschiebung der Energieverteilungen der emittierten Sekundärionen kommt es zu Intensitätsverlusten, da das Energiefenster des Massenspektrometers nicht mehr auf die verschobenen Verteilungen abgestimmt ist (siehe Abbildung 4.12, Seite 52).

Neben dem Bedeckungsgrad der Indiumfolie hat auch das Material der Partikel und deren Größenverteilung einen Einfluß auf die Aufladung. Kleine (z.B. Aerosolpartikel) und einzelne Partikel verursachen weniger Aufladungsprobleme als große Körner oder Konglomerate. Offenbar bewirken die durch den Ionenbeschuß von der Metalloberfläche emittierten Sekundärelektronen eine zumindest teilweise Neutralisation der aufgeladenen Salzpartikel.

6.3 Vorgänge im Target

Beim Sputtern von Natriumnitrat oder -nitrit entsteht in der Einflußzone des Ionenstrahls, unabhängig von den gewählten Beschußbedingungen, eine Spezies mit homologem Oxianion und das Oxid. Das gleiche wird beim Sputtern von Natriumsulfat und -sulfit beobachtet.

Folgendes Verhalten wurde bei Natriumnitrat und -nitrit festgestellt (siehe dazu z. B. Abbildung 4.13, Seite 53):

1. Natriumnitrat wandelt sich unter Ionenbeschuß zu großen Teilen in Oxid und Nitrit um.

Aus Natriumnitrit entsteht zwar eine vergleichbare Menge Oxid, aber vergleichsweise wenig Nitrat.

Daraus kann gefolgert werden, daß im Target stoßinduzierte Abstraktionsprozesse und chemische Folgereaktionen stattfinden. Die Abstraktion von Atomen aus einer Verbindung ist wahrscheinlicher als die Rekombination einer Spezies mit Atomen oder Molekülen.

2. Durch Erhöhung der Beschußenergie erhöht sich in jedem Fall die Nitritkonzentration (relativ zur Nitratkonzentration).

Dies bedeutet, daß eine Erhöhung der Beschußenergie eine verstärkte Umwandlung vor allem des *Nitrats* zum Oxid und/oder Nitrit bewirkt. Beim Beschuß des Natriumsulfats und -sulfits ändern sich die Konzentrationsverhältnisse des höher- zum niederwertigeren Oxianions in entsprechender Weise. Wahrscheinlich nehmen die direkt beschußinduzierten Abstraktionsvorgänge bei einer Erhöhung der Projektilenergie zu.

3. Die Unabhängigkeit der stationären Oberflächenkonzentrationen von der Primärstromdichte in weiten Bereichen zeigt, daß die beschußinduzierten langsamen Folgereaktionen reaktiver Spezies in einem Zeitraum von weniger als einer Millisekunde abgelaufen sein müssen.

4. Die Nitritkonzentration erhöht sich, wenn die Proben gekühlt werden (auch bei Natriumnitrat als Ausgangsverbindung).

Eine Temperaturerniedrigung vermindert offenbar die Umwandlung auch des Nitrits, das aus Natriumnitrat gebildet wurde. Durch das Sputtern erhöht sich deshalb die stationäre Nitritkonzentration. Die Folge sind kleine Nitrat/Nitritverhältnisse, sowohl beim Sputtern von Natriumnitrat als auch beim -nitrit. Wahrscheinlich ist die Umwandlung Nitrit \rightarrow Oxid kein durch das Primärion oder Rückstoßatome verursachter direkter Fragmentationsschritt, da sie über die Targettemperatur beeinflußt werden kann.

5. Bei kleinen Beschußenergien ist die Zersetzung der Oberfläche kleiner, wenn Xenon- anstatt Argon-Projektile verwendet werden.

Die geringere Zersetzung der Probenoberflächen bei der Anwendung großer Projektile mit kleinen Beschußenergien kann auf die geringeren Eindringtiefen der Projektile und auf eine geänderte Verteilung der Energiedeposition zurückgeführt werden, wie der nächste Abschnitt zeigt.

In Abbildung 6.3 wurde versucht, die Vorgänge in einen anschaulichen Zusammenhang zu bringen. Es sind die beteiligten Reaktionspartner und ihre gegenseitige Umwandlungstendenzen (Länge der Pfeile) qualitativ dargestellt.

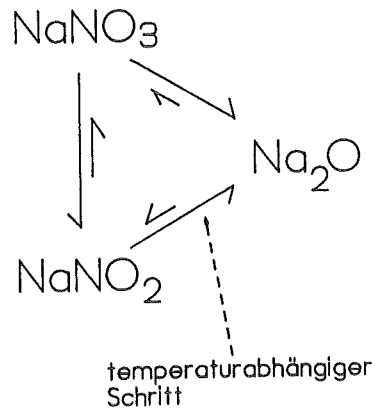


Abbildung 6.3: Ionenstoßinduzierte Reaktionen beim Sputtern von NaNO_3 oder NaNO_2 .

6.4 Steuerung des Zersetzungsgrades

Die kinetische Energie eines Projektils wird beim Eindringen in das Target größtenteils dazu verwendet, in der Tiefe Atome von ihren Gitterplätzen zu entfernen und andere strukturelle Schädigungen zu erzeugen. Ein geringerer Anteil der Primärenergie wird in den äußersten Atomlagen deponiert, wo Atome und molekulare Spezies die ihnen übertragene Energie zum Verlassen des Festkörpers nutzen können. Kann dieser Anteil auf Kosten des ersten erhöht werden, so ist zu erwarten, daß relativ mehr Teilchen gesputtert und weniger Schädigungen in der Tiefe erzeugt werden.

Eine Verschiebung der Energiedeposition näher zu der aktuellen Oberfläche hin sollte zu einer Erhöhung des „produktiven Anteils“ und zu einer Erniedrigung des „destruktiven Anteils“ der Beschußenergie führen. Schwere Projektilen erzeugen nach WINTERBON [52] breite, asymmetrische Schädigungsverteilungen, deren Maximum sich zwischen der aktuellen Oberfläche und der mittleren Eindringtiefe der Projektilen befindet. Leichtere Projektilen erzeugen Schädigungsverteilungen, deren Form und Lage dem Implantationsprofil der Projektilen vergleichbar ist. Die XPS- und SIMS-Experimente an den Modellschubstanzen zeigen, daß das Ausmaß der ionenstoßinduzierten Umwandlungen in der Festkörperoberfläche durch Variation der Beschußenergie und der Projektillmasse in Grenzen gesteuert werden kann (Abbildungen 4.5 und 4.13 sowie Tabelle 4.3). Beschußbedingungen, die zu einer verstärkten Deposition der Projektillenergie in der Tiefe führen, rufen bei allen untersuchten Substanzen eine verstärkte Zersetzung in der Einflußzone

des Ionenstrahls hervor.

Die Verwendung *großer Projektile mit kleinen Beschußenergien* ist im Sinne einer **Verminderung der Destruktion** deshalb von mehrfachem Nutzen, da

- kleine Beschußenergien geringere Eindringtiefen zur Folge haben;
- große Projektile geringere Eindringtiefen als die kleineren Projektile besitzen;
- sich die Schädigungsverteilung zwischen der aktuellen Oberfläche und der mittleren Eindringtiefe befindet.

In Abbildung 6.4 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt.

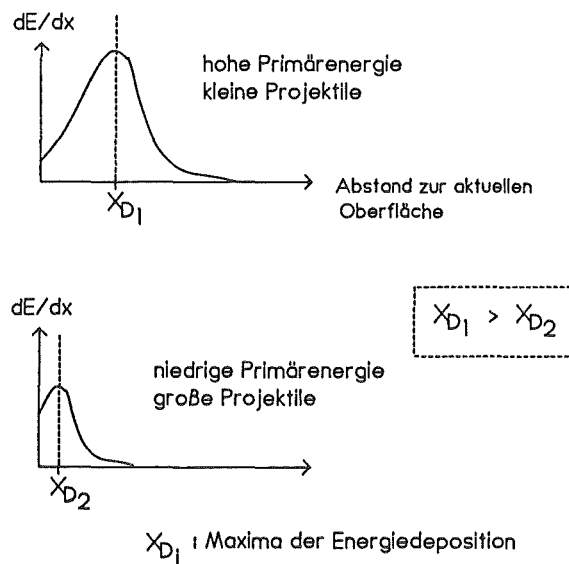


Abbildung 6.4: Verteilungen der Energiedeposition bzw. Schädigung beim Beschuss eines Festkörpers mit energiereichen und kleinen oder energiearmen und großen Projektile. Schematische Darstellung.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer tiefenauflösenden, empfindlichen Feststoffanalytik für Mikropartikel, die über die Erkennung und Quantifizierung von Elementen hinausgeht und Verbindungen zu analysieren gestattet. Dazu wurde ein kontinuierlicher Materialabtrag durch Ionenbeschuß in Kombination mit den oberflächenanalytischen Methoden SIMS und XPS verwendet. Zur Ermittlung der für eine Verbindungsanalyse geeigneten Abtragsbedingungen wurden die Beschußenergie, die Ionenstromdichte, die Projektillmasse und die Proben temperatur systematisch variiert. Die Anwendung der optimalen Beschußparameter auf verschiedene Modellsubstanzen und die Erklärung der besonderen Wirkungsweise dieses Parametersatzes deutet auf dessen allgemeine Verwendbarkeit hin. Die Leistungsfähigkeit der entwickelten Verbindungsanalytik mit einer Tiefenauflösung von wenigen Atomabständen wurde an zwei Applikationen demonstriert.

In Vorversuchen wurden die durch den Ionenstrahl hervorgerufenen chemischen Veränderungen in den Oberflächen von NaCl , Na_2SO_4 und NaNO_3 mit XPS untersucht. Bei Natriumchlorid wurden keine Umwandlungen festgestellt. Dagegen reagieren die Salze mit komplexen Oxianionen auf den Ionenbeschuß mit einer teilweisen Veränderung der Stöchiometrie und des Oxidationszustandes. Dies äußert sich in einem starken Verlust an ursprünglich vorhandener anionischer Spezies, während vor allem Oxid und eine Verbindung mit homologem Oxianion gebildet wird.

Exemplarische Untersuchungen an den besonders beschußempfindlichen Substanzen NaNO_3 und NaNO_2 ergaben, daß das Ausmaß der Zersetzung in der Einflußzone des Ionenstrahls entscheidend vermindert werden kann. Dazu sollte der Materialabtrag mit großen, relativ niederenergetischen Ionen (Xenon-Ionen, Beschußenergie 1 keV) anstatt mit den allgemein üblichen Argon-Ionen mehrerer keV Beschußenergie erfolgen. Die verminderte Schädigung kann durch die geringeren Eindringtiefen großer, relativ langsamer Ionen in das Target und der damit verbundenen Verlagerung der

Energiedeposition näher zur aktuellen Oberfläche hin erklärt werden. Dabei steigt der Energieanteil, der zum Sputtern verwendet wird auf Kosten desjenigen Anteils, der im Volumen des Targets Schädigungen hervorruft.

Die beschußinduzierten Umwandlungen zeigten bei NaNO_3 keine Änderungen in Abhängigkeit von der Primärstromdichte. Daraus ergab sich, daß dort Folgereaktionen der vom Bombardement erzeugten reaktiven Spezies nach weniger als einer Millisekunde abgeschlossen sein müssen und die Wahl der Abtragsgeschwindigkeit nicht beeinträchtigen.

Mit den optimierten Beschußbedingungen ist eine tiefenaufgelöste Verbindungserkennung von Natriumnitrat und -nitrit mit SIMS auch in Mischungen anhand verbindungscharakteristischer Signalmuster möglich. Die Identifizierung wird durch die Anwesenheit anderer Natriumsalze nicht gestört. Mit der gegebenen experimentellen Anordnung ergibt sich für die beiden Einzelsubstanzen eine Oberflächenkonzentration von etwa 10 % für XPS und 1 % für SIMS als Bestimmungsgrenze. Die Übertragbarkeit des Verfahrens wurde durch eine Verbesserung des Spezifikationsvermögens von SIMS auch für weitere beschußempfindliche Salze wie Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , KNO_3 und KNO_2 nachgewiesen. Darüberhinaus erwies sich die Bestimmung der relativen Konzentration von Natriumnitrat in Gegenwart von Natriumnitrit als möglich.

Um bei der Tiefenanalyse aus der Erosionsdauer die absolute Tiefe bestimmen zu können, wurde der Tiefenvorschub in NaNO_3 zu 0.035 nm/s bei einer Primärstromdichte von 10 μA bestimmt. Dies entspricht einer Sputterausbeute von 4.5 Atome/Projektil beim Pulver.

Die Anwendung des Verfahrens bei der Untersuchung einer mit NO_2 erzeugten Reaktionsschicht auf Natriumchlorid-Partikeln zeigte, daß mit SIMS auch sehr dünne Schichten (hier: 1 nm) auf Pulvern bei einer anfänglichen Tiefenauflösung von etwa 1 nm verbindungspezifisch gemessen werden können.

Die SIMS-Analyse der Partikel eines natürlichen Außenluftaerosols ergab, daß die beiden Größenfraktionen höchster Population (0.35 – 0.8 μm und 0.8 – 1.8 μm) Ammoniumsulfat, Silikate, Kohlenwasserstoffe und Calciumverbindungen mit Oxianion(en) enthielten. Natriumnitrat war nur in der Fraktion der größeren Partikel vorhanden. Unter der Annahme marinen Ursprungs muß von einem vollständigen Umsatz von Natriumchlorid zu -nitrat ausgegangen werden. Dies bedeutet, daß ein Umwandlungsgrad erreicht wird, der nicht mit der auf die Oberfläche beschränkten Trockenreaktion von NaCl mit NO_2 erklärt werden kann. Andere Produkte einer atmosphärischen Reaktion des Natriumchlorids wie Natriumsulfat und -carbonat wurden nicht gefunden.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Warneck, *Chemistry in the Natural Atmosphere* in Int. Geophysics Series 41, Academic Press London, 1987
- [2] G. Gravenhorst, H.-P. Müller, H. Franken, Ges. f. Aerosolforschung 7, 1979, 182–187
- [3] C. Zetsch, Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1), 1991, 59–64
- [4] C. Zetsch, G. Pfahler, W. Behnke, J. Aerosol Sci. 19 (7), 1988, 1203
- [5] G. Marletta, S. Pignataro, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 19/20, 1987, 1013–1017
- [6] S. Contarini, J.W. Rabalais, J. Electron Spec. Rel. Phenom. 35, 1985, 191–201
- [7] G. Marletta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B32, 1988, 204–210
- [8] A.B. Christie, J. Lee, I. Sutherland, J.M. Walls, Appl. Surf. Sci. 15, 1983, 224–237
- [9] J. Marien, E. De Pauw, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 43, 1982, 233–247
- [10] J.D. Ganjei, R.J. Colton, J.S. Murday, Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 37, 1981, 49–65
- [11] M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel; *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer-Verlag Berlin, 1981
- [12] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H.-J. Ache, Surf. Interface Anal. 17, 1991, 151–157
- [13] U.C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp, H.-J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem. 341, 1991, 260–264
- [14] J.C. Pivin, J. Mat. Sci. 18, 1983, 1267–1290
- [15] P. Sigmund ; in *Sputtering by Particle Bombardment I* R. Behrisch (Hrsg.); Topics in Appl. Phys. 47; Springer-Verlag, 1981

- [16] A. Benninghoven, F. Rüdener, H.W. Werner; *Secondary Ion Mass Spectrometry*; Chem. Anal. **86**, Wiley & Sons, Chichester, 1987
- [17] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee; *Secondary Ion Mass Spectrometry*; Wiley & Sons Inc., 1989
- [18] R. Kelly, Surf. Sci. **90**, 1979, 280–318
- [19] C. Kittel (Hrsg.); *Einführung in die Festkörperphysik*; 7. Auflage; Oldenbourg-Verlag, 1988
- [20] G.P. Können, J. Grosser, A. Haring, A.E. de Vries, J. Kistemaker, Radiation Effects, **21**, 1974, 171–179
- [21] C.A. Andersen, J.R. Hinthorne, Science **175**, 1972, 853
- [22] P.C. Zalm, Surf. Interface Anal. **11**, 1988, 1–24
- [23] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.); *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley & Sons, Chichester, 1983
- [24] P.W. Atkins (Hrsg.); *Molecular Quantum Mechanics*; 2. Auflage; Oxford University Press 1983, 239
- [25] D.A. Shirley, Phys. Rev. **B5**, 1972, 4709
- [26] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 1979, 2
- [27] R.T. Lewis, M.A. Kelly, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 1980, 105–115
- [28] J.H. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 1976, 129
- [29] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Hrsg.); *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, 1976
- [30] Fa. GIV, Breuberg, technische Spezifikation LPI-ROT, 1988
- [31] A. Dahlke, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1991
- [32] Betriebsanleitung MAX-200, Leybold AG, Köln, 1988
- [33] Handbuch DS-100, Leybold AG, Köln, 1990
- [34] Z. Sroubek, Spectrochimica Acta, **44B**, 3, 1989, 317–328
- [35] G. Slodzian, Surf. Sci. **48**, 1975, 161
- [36] D. Briggs, A. Brown, J.C. Vickerman; *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*; Wiley & Sons, Chichester, 1989

- [37] H. Oechsner (Hrsg.); *Secondary Neutral Mass Spectrometry and its Application to Depth Profile and Interface Analysis*; Top. Curr. Phys. **37**, Springer-Verlag Berlin, 1984
- [38] P.D. Townsend, Nucl. Instrum. and Meth., **198**, 1982, 9–15
- [39] W. Husinsky et al., Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res., **B 33**, 1988, 824–829
- [40] S. Wold et al. in B.R. Kowalski (Hrsg.); *Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry*; B. Reidel Publishing Company, 1984
- [41] J.A. van den Berg, Vacuum **36**, 1986, 981–989
- [42] *Gmelins Handbuch d. Anorgan. Chemie*, Na, Erg. Bd. Lfg. 3, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, 987
- [43] A. Schweiker, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991
- [44] T. Winkler, J. Goschnick, H.J. Ache, J. Aerosol Sci., Tagungsberichte d. Europ. Aerosol Conf., Karlsruhe, 16–20 Sept. 1991, in Druck
- [45] S. Hofmann, Surf. Interface Anal. **2**, 1980, 148
- [46] W. Lotz, Z. Physik **232**, 1970, 101
- [47] W. Lotz, Z. Physik **216**, 1968, 245
- [48] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interface Analysis **11**, 1988, 577–589
- [49] C. Battistoni, G. Mattogno, E. Paparazzo, Surf. Interface Analysis **7**, **3**, 1985, 117–121
- [50] J. Goschnick, J. Schuricht, A. Schweiker, H.J. Ache, Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res., zur Veröffentlichung eingereicht
- [51] H.E. Schiøtt, Rad. Eff. **6**, 1970, 107
- [52] K. B. Winterbon, Radiat. Eff. **13**, 1972, 215