

KfK 4981
Juni 1992

Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmasenspektrometrie

A. Schweiker
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4981

**Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln
mit Sekundärmassenspektrometrie**

Angela Schweiker

von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
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

ZUSAMMENFASSUNG

Zur orts aufgelösten Analyse heterogener Mikropartikel wurden methodische Grundlagen geklärt sowie das Leistungsvermögen der beiden empfindlichen, ortsauflösenden Analysenmethoden Plasma-SNMS und SIMS für Salze und Oxide experimentell überprüft. Ferner konnte die Anwendung eines Konzepts zur Quantifizierung und Lokalisierung der Elemente in Mikropartikeln demonstriert werden.

Der Schwerpunkt lag bei der Ausarbeitung einer Methode zur Tiefenprofilanalyse mit SNMS für Mikropartikel.

Zur Umrechnung der Zerstäubung in die Tiefe ist die Kenntnis der Erosionsraten erforderlich. Zu diesem Zweck wurde eine neuartige gravimetrische Pulvermethode entwickelt, die es ermöglicht, Zerstäubungsausbeute und Tiefenvorschub in Partikeln zu bestimmen. Für ionische und oxidische Pulver ergeben sich Sputterausbeuten von 0,42 bis 2,0 Atome/Ion. Der Vergleich verschiedener Sulfate und Nitrate zeigt die Abnahme der Werte mit zunehmender Masse des Kations und den Einfluß chemischer Effekte, da Sulfate und Carbonat größere Sputterausbeuten besitzen als Nitrate. Die Zerstäubungsraten betragen bei den gegebenen Meßbedingungen 0,09 bis 0,44 nm/s. Die geringe Variationsbreite zeigt den unbedeutenden Einfluß von der Art der Salze. Für alle untersuchten Pulver ergibt sich ein mittlerer Tiefenvorschub von 0,28 nm/s, der weniger als 50% variiert. Damit könnte mit externer Tiefenskalierung in Material komplexer Zusammensetzung die Tiefe bis auf einen Fehler von 50% bestimmt werden. Da die Einstellung des Sputtergleichgewichts im Mittel 100 s benötigt, ergibt sich mit der mittleren Zerstäubungsrates eine Tiefe von ca. 30 nm, die notwendigerweise zerstäubt werden muß, bis Quantifizierung möglich wird.

Weiterhin wurde ein einfaches Konzept zur internen Tiefenskalierung aus den Signalintensitäten erarbeitet. Die damit bestimmten Erosionsraten wurden mit den gravimetrisch berechneten Werten verglichen und stimmen im Mittel bis auf einen Fak-

tor zwei überein. Die interne Tiefenskalierung erlaubt auch bei Material komplexer Zusammensetzung die Erosionsrate zu jeder Zeit näherungsweise aus dem Zeitprofil selbst zu bestimmen. Dabei wird auch die Änderung der Sputterausbeute berücksichtigt. Zur Bestimmung von Elementkonzentrationen wurden absolute Elementdetektionsfaktoren für 12 Elementen in verschiedenen Verbindungen berechnet und mit effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten verglichen. Trotz vergleichbar hohem Anteil atomarer Emission wie bei Metallen, zeigen die Elementdetektionsfaktoren Abweichungen von einer strikten Proportionalität zur effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeit. Diese sind durch verbindungsabhängige Einflüsse auf die Detektion, wie z.B. Energie- und Winkelverteilung sowie die Topographie der Probe zu erklären. Die Variationsbreite von 60% des Elementdetektionsfaktors repräsentiert den Rahmen für diese verbindungsabhängigen Einflüsse. Für Na, K, Pb, N und S betrug die verbindungsabhängige Variationsbreite ca. 40%.

Zur Überprüfung der Tiefenauflösung an nichtebenen Proben wurden gekrümmte Schichtsysteme benutzt. Die erzielte Tiefenauflösung von nur 14 nm zeigt, daß der Abtrag zumindest im detektierten Bereich annähernd oberflächenparallel erfolgt.

Es wurden zwei beschichtete Pigmente analysiert. Durch interne Tiefenskalierung wurde die Schichtdicke eines Pigments bestimmt und entsprechend zu den Herstellerangaben gefunden. Mit externer Tiefenskalierung ergab sich für die Schichtdicke des gleichen Pigments ein nur um 66% abweichender Wert. Die Schichtdickenbestimmung des zweiten Pigments war überhaupt nur mittels interner Skalierung möglich, da eine externe Bestimmung des Tiefenvorschubs von Reinsubstanzen nicht übertragbar ist.

Mit SNMS wurde die Elementzusammensetzung von Aerosolpartikeln untersucht. Es waren Signale von C, O, Na, Mg, S, Cl, K, und Ti nachzuweisen. Die Unterschiede der einzelnen Aerosolpartikelgrößen zeigten sich am deutlichsten in der Abnahme des C-Gehalts mit kleiner werdender Partikelgröße.

Mit Hilfe von SIMS gelang bei einer Mischung zweier Salze mit einem Ionenstrahl von Submikrometerbreite ein Verbindungsnachweis trotz der hohen Beschußenergie von 30keV.

Für Aerosolpartikel auf Aluminiumträger konnten Haupt- und Nebenbestandteile (Na^+ , Ca^+ , Al^+ und Mg^+ , K^+ , Fe^+ , Cu^+ , Cl^-) sowie der oxidische Ursprung von Ca und Al bestimmt werden.

Durch die laterale Auflösung von $\leq 1\mu\text{m}$ wurde die Elementverteilung auf einzelnen Aerosolpartikeln demonstriert. Es gelang der Nachweis, daß sich Al und Cu auf den Partikeln befinden und Na sowie K über sämtliche Partikel ungleichmäßig verteilt waren.

Damit konnte gezeigt werden, daß und wie es prinzipiell möglich ist, durch Kombination der Methoden Plasma-SNMS und SIMS, mit tiefenaufgelöster Gesamt- und lateral aufgelöster Partikelanalyse, die örtliche Verteilung von Elementen und Verbindungen in Mikropartikeln zu bestimmen.

ABSTRACT

SPATIAL RESOLVED ANALYSIS OF MICROPARTICLES BY SECONDARY MASS SPECTROMETRY

The basic methodological principles of spatial resolved analysis of heterogeneous microparticles have been clarified, and the performance capabilities of the two sensitive, high-resolution analytical techniques, namely plasma SNMS and SIMS, have been verified experimentally for salts and oxides. Moreover, the application of a concept of element quantification and localization in microparticles has been demonstrated.

Special attention has been devoted to the development of a method of depth profile analysis by SNMS for microparticles.

The erosion rates must be known when converting sputtering into terms of depth. For this purpose, a novel gravimetric powder methodology has been developed, which allows sputtering yields and erosion rates in particles to be determined. Sputtering yields of 0.42 to 2.0 atoms/ion result for ionic and oxide powders. Comparisons of various sulfates and nitrates indicates decreasing yields with increasing cation masses and reveal the influence of chemical effects, sulfates and carbonate having sputtering yields higher than those attained with nitrates. Under the prevailing measurement conditions, the erosion rates are 0.09 to 0.44 nm/s. The small variance is indicative of the insignificant influence exerted by the types of salts. For all powders studied, the mean erosion rate is 0.28 nm/s, and has been found to vary by less than 50%. In materials of complex compositions, this would allow the depth to be determined with an error of less than 50% by means of external depth scaling. As establishing a sputtering equilibrium takes an average of 100 s, the mean erosion rate leads to a depth of approximately 30 nm, which has to be sputtered for quantification to become possible.

In addition, a simple concept of internal depth scaling on the basis of signal intensities has been elaborated. The erosion rates determined in this way have compared with those calculated by gravimetry and, on the average, have been found to agree within a factor of two. Even in materials of complex compositions, internal depth scaling at any time allows the erosion rate to be determined approximately from the time profile proper. Also changes in the sputtering yield are taken into account. To determine concentrations of elements absolute element detection factors have been calculated for 12 elements in various compounds and have been compared with effective postionization probabilities. Despite fractions of atomic emissions comparable to those found in metals, the element detection factors deviate from strict proportionality to the effective postionization probability. This deviation can be explained by influences exerted on detection as a function of the compounds used, such as distributions of energy and angle, and by the topography of the specimen. The variance of 60% of the element detection factor represents the outer bounds of these influences caused by the compounds used. For Na, K, Pb, N and S the variance due to the compound amounts to approximately 40%.

Curved laminated systems have been used to verify the depth resolution in non-plane specimens. The depth resolution of only 14 nm indicate that erosion, at least in the area detected, occurs nearly parallel to the surface.

Two coated pigments have been analyzed. The thickness of a pigment layer has been determined by internal depth scaling and found to be in accordance with the manufacturer's data. External depth scaling has indicated a thickness of the same pigment layer differing by only 66%. Determining the thickness of the second pigment layer has been possible by internal scaling only, as external determination of the erosion rate in pure substances cannot be applied to any other conditions.

SNMS has been used to study the elemental composition of aerosol particles. Signals of C, O, Na, Mg, S, Cl, K and Ti had to be detected. The differences in aerosol particle size have been most clearly in the decrease of the C content with shrinking particle size.

SIMS has been used successfully on a mixture of two salts to determine compounds by means of an ion beam of sub-micron width, despite the high bombardment energy of 30 keV.

For aerosol particles on an aluminium substrate, the primary and secondary constituents (Na^+ , Ca^+ , Al^+ and Mg^+ , K^+ , Fe^+ , Cu^+ , Cl^-) and the oxide origins of Ca and Al have been determined. Lateral resolution of $\leq 1 \mu\text{m}$ has helped to demonstrate the distribution of elements on individual aerosol particles.

It has been shown that, and in what way it is possible in principle to determine the spatial distribution of elements and compounds in microparticles, by a combination of the plasma SNMS and SIMS methods, by means of depth-resolved overall analysis and laterally resolved particle analysis.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG	1
2.	GRUNDLAGEN	3
2.1	SEKUNDÄRMASSENSPEKTROMETRIE	3
2.2	TIEFENPROFILANALYSE AN ELEKTRISCH NICHTLEITENDEN PULVERPROBEN	8
2.2.1	Voraussetzungen für hohe Tiefenauflösung	9
2.2.2	Abtrag und Nachweis an nichtebenen Oberflächen	9
2.2.3	Verteilung der Primärionenstromdichte	13
2.2.4	Gravimetrische Pulvermethode zur Bestimmung des Partikelmassenstroms	14
2.2.5	Sputterausbeute und Tiefenvorschub	16
2.2.6	Topographie und Empfindlichkeit	17
2.2.7	Interne Tiefenskalierung	18
2.2.8	Externe Tiefenskalierung	20
2.2.9	Tiefenauflösung	20
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	22
3.1	PROBEN	22
3.1.1	Modellproben	22
3.1.2	Reale Proben	24
3.1.3	Präparation	25
3.2	MESSUNGEN MIT HOHER TIEFENAUFKLÖSUNG (PLASMA-SNMS)	26
3.2.1	Beschreibung der Apparatur	26
3.2.2	Primärionenstromdichte und Planspannung	27
3.2.3	Weitere Meßbedingungen	28

3.3	MESSUNGEN MIT HOHER LATERALER AUFLÖSUNG (SIMS)	29
3.3.1	Beschreibung der Apparatur	29
3.3.2	Meßbedingungen	30
3.3.2.1	SIMS-Spektren	30
3.3.2.2	SIMS-Bilder	31
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1	PLASMA-SNMS	33
4.1.1	Methodische Untersuchungen	33
4.1.1.1	Ebene Metallproben	34
4.1.1.2	Pulver und Granulate	35
4.1.1.2.1	Partikelmassenstrom	35
4.1.1.2.2	Sputterausbeute und Tiefenvorschub	39
4.1.1.3	Einflüsse auf den Elementdetektionsfaktor	40
4.1.1.3.1	Ionisierungswahrscheinlichkeit	40
4.1.1.3.2	Topographie und Matrixeffekt	43
4.1.1.4	Interne Tiefenskalierung	45
4.1.1.5	Nichtebene Schichtsysteme	47
4.1.1.5.1	Glasstab	47
4.1.1.5.2	Glashalbkugel	50
4.1.1.5.3	Externe Tiefenskalierung	53
4.1.1.5.4	Tiefenauflösung	54
4.1.1.6	Diskussion der Ergebnisse	55
4.1.2	Anwendungen	60
4.1.2.1	Beschichtete Pigmente	60
4.1.2.1.1	Externe Tiefenskalierung	61
4.1.2.1.2	Interne Tiefenskalierung	62
4.1.2.1.3	Tiefenauflösung	65

4.1.2.2	Aerosolpartikel	65
4.1.2.3	Diskussion der Ergebnisse	67
4.2	SIMS	68
4.2.1	Modellsystem	68
4.2.1.1	Diskussion der Ergebnisse	69
4.2.2	Aerosolpartikel	70
4.2.2.1	Diskussion der Ergebnisse	72
5.	LITERATUR	73

1. EINLEITUNG

Die Atmosphärenchemie, der Schadstofftransport in der Biosphäre sowie der Klimahaushalt werden durch Aerosole stark beeinflusst [1][2]. Unter Aerosolen versteht man kolloide Systeme aus Gasen mit darin verteilten festen oder flüssigen Teilchen.

Atmosphärische Aerosolpartikel besitzen eine mittlere Größe von 0,01-100µm [3] und bestehen häufig aus einem komplexen Gemisch von Salzen. Da Wechselwirkungen mit der Umgebung immer unter Beteiligung des Oberflächenbereichs ablaufen und innere Grenzflächen zwischen Komponenten im Partikel dessen Verhalten wesentlich bestimmen [4], ist die örtliche Verteilung der Elemente und ihrer Verbindungen an der Oberfläche und im Partikel von großer Bedeutung. Die Bestimmung der örtlichen Verteilung einzelner Komponenten erfordert jedoch sehr empfindliche Analysemethoden mit hoher Ortsauflösung.

Zur chemischen Charakterisierung von Aerosolpartikeln [4] werden bislang Verfahren eingesetzt, die entweder eine naßchemische Probenvorbereitung voraussetzen und deshalb nicht ortsauflösend sein können oder Methoden, wie Elektronenspektroskopie, die zwar ortsauflösend, aber nur wenig empfindlich sind.

Demgegenüber stellen Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit und Tiefenauflösung geeignete Methoden zur Mikropartikelanalyse dar. Beim Beschuß einer Festkörperoberfläche mit Ionen werden Sekundärpartikel aus einer Tiefe von wenigen Atomlagen emittiert. Durch schichtweisen Materialabtrag ist es möglich, die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe zu analysieren. Im Gegensatz zu SNMS sind jedoch bei SIMS die Emission der Sekundärpartikel und ihre Ionisation gekoppelt und somit von der chemischen Umge-

bung mitgeprägt. Dadurch ist SIMS für die quantitative Analyse wenig geeignet. SNMS an Metallen hat gezeigt, daß eine quantitative Elementanalyse mit extremer Tiefenauflösung erreichbar ist [5][6].

Mit Ausnahme orientierender Arbeiten [7][8] fand SNMS bisher keine Anwendung auf Partikel oder Substanzen ionischer oder molekularer Zusammensetzung. Der Einsatz von SIMS für die Mikropartikelanalyse erfolgte nur sporadisch [9].

Die salzhaltigen Aerosolpartikel sind elektrisch nichtleitende Verbindungen und weisen zudem eine irreguläre Oberfläche auf. Beide Aspekte werfen jedoch für die massenspektrometrische Mikropartikelanalyse verschiedene Fragen auf:

- Wie läßt sich die jeweilige Tiefe beim Abtragen bestimmen?
- Wie groß sind die Erosionsraten von Salzpartikeln und wie kann man sie messen?
- Welche Güte erreicht die Elementquantifizierung bei Salzen?
- Gehen morphologische Faktoren beim Tiefenvorschub und der Elementquantifizierung ein?
- Kann eine Tiefenauflösung erreicht werden, die ausreicht die Partikelstruktur aufzuzeigen?
- Kann eine Einzelpartikelanalyse zur Untersuchung von Partikelgemischen verwirklicht werden?
- Lassen sich unter den Bedingungen der Einzelpartikelanalyse noch Verbindungen erkennen?

Ziel war es deshalb Methoden zu entwickeln und zu erproben, um mit Sekundärmassenspektrometrie den Elementgehalt von komplexen Mikropartikeln orts aufgelöst messen zu können.

2. GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die Prinzipien der angewandten Analysemethoden in ihren Grundzügen beschrieben und Grundlagen zur Tiefenprofilanalyse von elektrisch nichtleitenden Pulverproben dargelegt.

2.1 SEKUNDÄRMASSENSPEKTROMETRIE

Allgemeines Prinzip der Sekundärmassepektrometrie ist der Beschuß eines Festkörpers im Vakuum mit Ionen, der durch Zerstäubung der Oberfläche ("Sputtern") Material abträgt. Dabei kommt es, unter anderem, zur Emission von sekundären Neutralteilchen (SN) und positiven (pSI) sowie negativen Sekundärionen (nSI) [10]. Erstere werden nach zusätzlicher Ionisation, die anderen unmittelbar massepektrometrisch nachgewiesen.

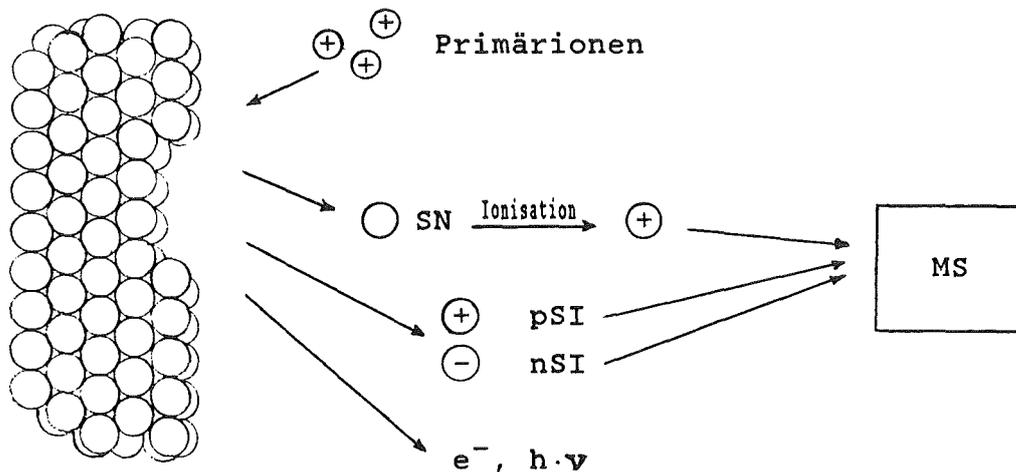


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Sekundärteilchenemission beim Sputtern einer Festkörperoberfläche und Detektion im Massenspektrometer (MS)

Als Maß für den Abtrag gilt allgemein die "Sputterausbeute" Y , welche auch bei Verbindungen definiert ist als die pro Primärion zerstäubte Anzahl an Atomen.

Beim Sputtern einer Festkörperoberfläche [11], bestehend aus mehreren homogen verteilten Komponenten, ist der abgetragene Teilchenstrom entsprechend der partiellen Sputterausbeuten zusammengesetzt. Die partiellen Sputterausbeuten Y_i stellen die pro Primärion emittierten Sekundärpartikel eines Elements i dar und lassen sich ausdrücken als das Produkt aus der Konzentration in der Oberflächenschicht (c_i^S , Atomanteil) und der Konzentrationsbezogenen Sputterausbeute y_i :

$$Y_i = c_i^S \cdot y_i \quad (2.1)$$

Die Summe der partiellen Sputterausbeuten ergibt die Gesamtsputterausbeute Y_{tot}

$$Y_{\text{tot}} = \sum Y_i \quad (2.2)$$

Unterschiedliche y_i führen zu Beginn des Sputterns zunächst zu einer Veränderung der Oberflächenschicht, in der die Komponenten mit niedrigen Sputterausbeuten angereichert, die mit hohen Ausbeuten abgereichert werden ("bevorzugtes" oder "präferentielles Sputtern"). Die Zusammensetzung des zerstäubten Flusses entspricht in dieser Anfangsphase nicht der des Festkörpers. Der Anreicherungsprozeß führt schließlich zu einem stationären Zustand ("Sputtergleichgewicht") in welchem die Konzentrationen der vom Beschuß beeinflussten Zone konstant sind. Infolge des stetigen Materialabtrags wandert diese Zone durch den Festkörper und es werden neue Volumenschichten in den Oberflächenbereich einbezogen. Damit hat im Gleichgewicht der zerstäubte Sputterfluß die gleiche Zusammensetzung wie der Festkörper unmittelbar unter der zerstäubten Zone.

Die Nachionisation von Sekundärneutralteilchen, die bei der Emission der Sekundärpartikel den größten Anteil [10] ausmachen, kann z.B. mit einem Elektronenstrahl oder effektiver mit dem Elektronengas eines Plasmas [5] erfolgen. Dabei entstehen auch bei salzartigen Feststoffen [12][13] überwiegend atomare, positive Ionen.

Allgemein wird das massenspektrometrische Atomsignal $I(X_i)$ eines Isotops X_i durch die SNMS-Grundgleichung beschrieben [5][6]:

$$I(X_i) = \dot{N}_p \cdot Y_x \cdot k_{iso}(X_i) \cdot \alpha^{\circ}_x \cdot \beta^{\circ}_x \cdot g^{\circ}_x \cdot T_x \quad (2.3)$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{G(X)}$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{D^{\circ}(X)}$$

\dot{N}_p = Primärteilchenstrom [Teilchen/s]

Y_x = partielle Sputterausbeute [Teilchen]

$k_{iso}(X_i)$ = Isotopenanteil von X_i

α°_x = effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit

β°_x = Atomanteil im Sputterfluß

g°_x = Geometriefaktor

T_x = Spektrometertransmission

$G(X)$ = ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil

$D^{\circ}(X)$ = absoluter Elementdetektionsfaktor

Da Atome des Elements X_i auch als Ionen oder in molekularen Einheiten die Probe verlassen können, beschreibt β°_x den Anteil neutraler Atome am Sputterfluß des Elements X . g°_x bezeichnet den Teil an emittierten Atomen der auf Grund seiner Winkelverteilung in den Akzeptanzbereich des Spektrometers fällt.

Im Sputtergleichgewicht erfolgt der Materialabtrag proportional zur Elementkonzentration von X (Atomanteil) im Festkörper [14]:

$$Y_X = c_X \cdot Y_{\text{tot}} \quad (2.4)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.3) und (2.4) erhält man

$$I_X = \dot{N}_p \cdot c_X \cdot Y_{\text{tot}} \cdot D^\circ(X) \quad (2.5)$$

mit der Summenintensität $I_X = \sum I(X_i)$ über alle Isotopenintensitäten.

Die relative Konzentration des Elements i bezogen auf j lässt sich dann wie folgt aus ihren massenspektrometrischen Signalen bestimmen:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I(i) \cdot D^\circ(j)}{I(j) \cdot D^\circ(i)} \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der relativen Elementdetektionsfaktoren $D^\circ(j)/D^\circ(i)$ kann das unbekannte Konzentrationsverhältnis nach Gleichung (2.6) berechnet werden.

Da die Ausdringtiefe der Sekundärpartikel nur wenige Atomlagen beträgt, sind die Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) und die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) oberflächenempfindliche Analysemethoden.

Die zeitliche Verfolgung der massenspektrometrischen Signale ("Zeitprofil") erlaubt, durch den in die Tiefe dringenden stetigen Materialabtrag, eine tiefenaufgelöste Analyse des Festkörpers.

SNMS hat gegenüber SIMS den Vorteil, daß die Ionisation außerhalb des Festkörpers stattfindet und deshalb die Ionisierungswahrscheinlichkeit gleichartiger Atome eine elementspezifische Konstante darstellt, die vorwiegend durch apparative Parameter bestimmt wird. Unter der Voraussetzung, daß der im Sputtergleichgewicht der Probe entsprechend zusammengesetzte Sekundärteilchenfluß nur aus Atomen ($\beta^\circ = 1$) gleicher Energie- und Winkelverteilung besteht (α° und $g^\circ = \text{konstant}$), wäre der Elementdetektionsfaktor konstant und von der Probenzusammensetzung unabhängig. Tatsächlich variiert der Elementdetektionsfaktor etwas, allerdings, im Vergleich zu SIMS, um nur 40% von Verbindung zu Verbindung [8][15].

Dagegen ist die Nachweisempfindlichkeit atomarer Sekundärionen, welche im Festkörper entstehen, von der, durch die chemische Umgebung mitgeprägten, Ionisierungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Spezies und damit von der Probenzusammensetzung abhängig. Dieser sogenannte "Matrixeffekt" kann Änderungen des Elementdetektionsfaktors für Sekundärionen um Größenordnungen bewirken [16]. Damit ist SIMS zur quantitativen Bestimmung von Elementen nur in Ausnahmefällen geeignet.

Die Vorteile von SIMS liegen in der extremen Empfindlichkeit nicht nur einzelne positiv oder negativ geladene Ionen nachzuweisen, sondern zusätzlich Molekülionen mit ausreichend hohen Intensitäten, die Rückschlüsse auf die Verbindung erlauben [8]. Durch die Verwendung eines feinfokussierten Ionenstrahls, der in einem Rasterverfahren über die Probe geführt wird, kann auch eine laterale Ortsauflösung bis hin zur Submikrometeranalyse erreicht werden.

2.2 TIEFENPROFILANALYSE AN ELEKTRISCH NICHTLEITENDEN PULVERPROBEN

Unter dem Begriff Tiefenprofilanalyse versteht man die Aufnahme von Signalen (meistens die von Elementen) in Abhängigkeit von der Tiefe der zu analysierenden Probe, die durch den Ionenstoßinduzierten Abtrag im Verlauf der Analyse zunimmt. Man erhält ein "Tiefenprofil", welches Informationen über die Tiefenverteilung dieser Elemente in der Probe liefert.

Die eigentliche Messung erfolgt als Zeitprofil, d.h. Signalintensitäten werden als Funktion der Zeit aufgezeichnet und nachträglich wird eine Kalibrierung der Zeit- in eine Tiefenskala vorgenommen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn man den Abtrag pro Zeiteinheit ("Tiefenvorschub") der betreffenden Substanz kennt oder eine bekannte Schichtdicke vorliegt.

Die zu analysierenden Partikel zeichnen sich durch irreguläre Flächen aus. Diese bestehen aus einer Vielzahl etwa statistisch orientierter Flächen, welche sowohl gegen die Beschuß- als auch die Nachweisrichtung geneigt sind und die durch eine Halbkugel repräsentiert werden können.

Teil der Arbeit ist somit die Beantwortung folgender Fragen: Mit welchem Tiefenvorschub kann die Meßzeit in eine Tiefenangabe umgerechnet werden? Erlaubt die Beschußwinkelabhängigkeit des Abtrags überhaupt eine tiefenaufgelöste Messung? Aus welchen Bereichen des Partikels stammt das Signal?

Die für Aerosolpartikel typischen Substanzen sind sämtlich schlechte elektrische Leiter. Ihre Messung in kompakter Form (z.B. als Preßling) erwies sich, auf Grund der durch den Ionenbeschuß verursachten Aufladung, als unmöglich. In Metallfolie eingepreßte Pulver ließen sich meist reproduzierbar messen und stellen eine den Mikropartikeln entsprechende Präparation dar. Dennoch war ein Aufladungseinfluß auch bei diesen Pulverproben merkbar und wird, wegen seiner grundsätzlichen Bedeu-

tung (Änderung der Trajektorien und der kinetischen Energie der Beschüßionen), für den Sputterprozeß besonders berücksichtigt.

Da Sputterausbeute und Tiefenvorschub für die interessierende Substanzklasse nicht bekannt waren und herkömmliche Methoden zur Bestimmung der Abtragsraten für Partikel nicht anwendbar sind, mußten neue Meßmethoden entwickelt werden.

2.2.1 Voraussetzungen für hohe Tiefenauflösung

Um einen gleichmäßigen Abtrag bei minimaler Durchmischung der Probe ("atomic mixing" [17]) zu erzielen, sind homogene Beschüßionenstromdichte über die gesamte Sputterfläche und geringe Beschüßenergien (< 500 eV) erforderlich (siehe Kapitel 2.2.9). Dieser ist mit Plasma-SNMS in besonderer Weise erzielbar.

2.2.2 Abtrag und Nachweis an nichtebenen Oberflächen

a.) Abtrag

Der Abtrag ist nicht nur abhängig vom Probenmaterial, der Beschüßteilchenart und deren Energie, sondern auch vom Beschüßwinkel [18]. Da die Primärionenstromdichte j_p und die Sputterausbeute Y den Massenabtrag \dot{m} beim Sputtern bestimmen ($\dot{m} = j_p \cdot Y$), ist es wichtig, deren Inzidenzwinkelabhängigkeit zu kennen.

Für die Primärionenstromdichte gilt:

$$j_p = j_p^{\circ} \cdot \cos\alpha \quad (2.7)$$

mit j_p° = Primärionenstromdichte bei senkrechtem Beschüß

α = Inzidenzwinkel bezüglich der Oberflächennormalen

Andererseits ergibt sich für die Sputterausbeute bis $\alpha = 60-70^\circ$ eine entgegengerichtete Winkelabhängigkeit [19]:

$$Y = Y^\circ \cdot y(\alpha) \quad \text{mit} \quad y(\alpha) \approx 1/\cos^n \alpha \quad n = 1-2 \quad (2.8)$$

wobei Y° = Sputterausbeute bei senkrechtem Beschuß
 $y(\alpha)$ = Winkelabhängigkeit von Y

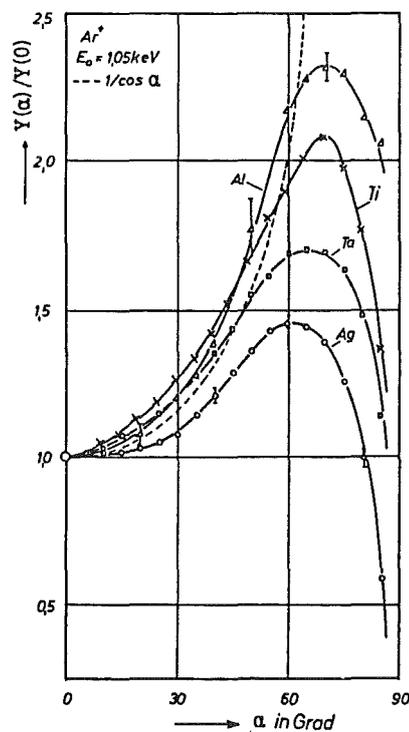


Abb. 2.2: Einfluß des Beschußwinkels auf die normierte Sputterausbeute für verschiedene Metalle [19]

Für kleine Beschußwinkel zeigt Y annähernd eine $1/\cos \alpha$ -Abhängigkeit (Abb. 2.2) und erreicht bei $60-70^\circ$ ein Maximum. Bei diesem Winkel dominiert die Reflexion einfallender Ionen gegenüber ihrem Eindringen, was einen abrupten Abfall von Y zur Folge hat [18].

Für den Massenabtrag gilt also:

$$\dot{m} = \dot{m}^0 \cdot \cos \alpha \cdot 1/\cos^n \alpha \quad (2.9)$$

mit \dot{m}^0 = Massenabtrag bei senkrechtem Beschuß

Unter der Annahme, daß die Verteilung der Flächenorientierungen von der Probe statistisch ist, entspricht die Häufigkeitsverteilung von α einer Halbkugel (Abb. 2.3).

$$\alpha < \alpha' < \alpha''$$

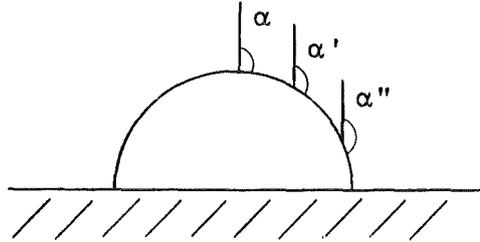


Abb. 2.3: Skizze der Verteilung von Flächenorientierungen entlang einer Halbkugel

Damit würde an einer nichtebenen Oberfläche ein ungleichmäßiger Abtrag erwartet, sofern sich die Winkelabhängigkeiten von Y und j_p nicht gerade kompensieren ($n=1$), was jedoch nur bis $\alpha=60-70^\circ$ gilt. Geht man von dem mittleren Exponenten $-1,7$ nach Zalm [18] aus, ergibt sich eine schwache Zunahme mit steigendem Inzidenzwinkel entsprechend $\cos^{-0,7} \alpha$, also fast oberflächenparalleler Abtrag. Oberhalb, also bei ganz steil gegen den Beschuß geneigten Flächen, tritt immer mit zunehmendem α eine starke Abnahme von m auf, weshalb diese Flächen (Flanken der Halbkugel) vergleichsweise wenig gesputtert werden sollten.

Für die Sputterausbeute der nichtebenen (ne) im Vergleich zur ebenen (e) Fläche ist bekannt, daß, je nach Art der Rauigkeit, $Y(ne) > Y(e)$ ist [20][21][22].

b.) Nachweis

Bei hohen Energien (5keV) stellt die Emission der Sekundärpartikel eine Cosinusverteilung in senkrechter Richtung dar, die jedoch mit abnehmender Energie immer mehr in Reflexionsrichtung geneigt ist [19]. So wurde z.B. für Beschußenergien von 1,05 keV gefunden, daß die Emission hauptsächlich in Reflexionsrichtung des Inzidenzwinkels erfolgt [23]. Das dürfte erst recht auch für noch kleinere Primärenergien gelten.

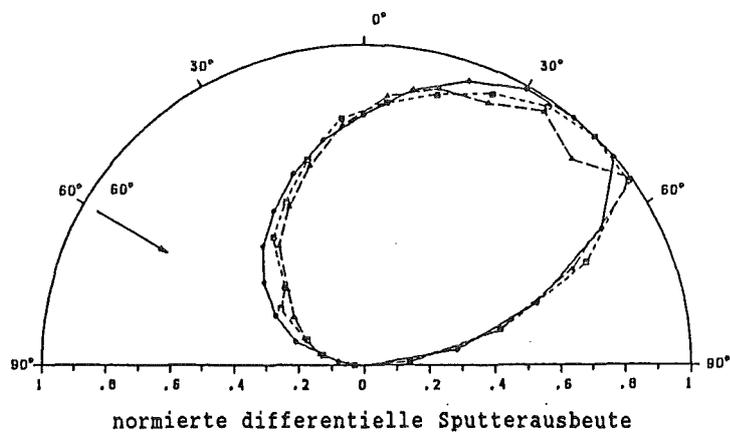


Abb. 2.4: Winkelverteilung des zerstäubten Materials beim Beschuss mit Ionen von 1,05 keV unter 60° Inzidenz [23]

Die Winkelverteilung der emittierten Partikel für die untersuchten Proben wird zwischen diesen Extremen zu finden sein und ist abhängig von der Tiefe aus der die Sekundärpartikel stammen. Der Richtungseinfluß vom Beschuss ist umso geringer je größer diese Tiefe ist. Mit zunehmend streifendem Beschuss, d.h. abnehmender Eindringtiefe, wird also der gerichtete Anteil der Emission entlang der Reflexionsrichtung stärker werden. Die Messung der Sekundärteilchen erfolgt entgegengesetzt zur Beschussrichtung. Der nachweisbare Anteil der etwa mit $\cos^{-0,7} \alpha$ zunehmenden Emissionsrate wird folglich mindestens mit $\cos \alpha$ bei zunehmendem Inzidenzwinkel sinken. Die Signalanteile von den verschiedenen geneigten Flächen sollten deshalb bis etwa zum Maximalwinkel ungefähr gleichverteilt sein,

während oberhalb des Maximums keine Signalbeiträge zu erwarten sind. Berücksichtigt man daher die Winkelakzeptanz der Spektrometeröffnung, so wird von stark gegen die Nachweisrichtung geneigten Flächen kaum Detektion erfolgen können.

Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Beschußwinkel bis 60° zwar mehr Sekundärpartikel emittieren, aber andererseits immer weniger in das Nachweissystem gelangen. Der Nachweis von allen Flächen bis zu einem Winkel von 60-70° erfolgt demnach etwa gleichmäßig.

2.2.3 Verteilung der Primärionenstromdichte

Die elektrisch nichtleitenden Partikel (S) belegen nur stellenweise die Gesamtsputterfläche eines Trägers (T) (siehe Kapitel 3.2.3) und infolgedessen trifft auf sie auch nur ein Teil des Primärionenstroms.

Damit setzt sich der gesamte Primärteilchenstrom \dot{N}_p (Teilchen pro Sekunde) additiv aus den unbekanntem Teilströmen $\dot{N}_p(S)$ und $\dot{N}_p(T)$ zusammen:

$$\dot{N}_p = \dot{N}_p(S) + \dot{N}_p(T) \quad (2.10)$$

Mit der Definition des auf die Probe fallenden Stromanteils Θ

$$\Theta = \frac{\dot{N}_p(S)}{\dot{N}_p(T) + \dot{N}_p(S)} = \frac{\dot{N}_p(S)}{\dot{N}_p} \quad (2.11) \quad \text{bzw.} \quad \dot{N}_p(T) = (1-\Theta) \cdot \dot{N}_p \quad (2.12)$$

erhält man für das massenspektrometrische Atomsignal $I(T)$ (Summe aller Isotope) des teilbelegten Trägers entsprechend nach Gleichung (2.3)

$$I(T) = Y_T \cdot \dot{N}_p \cdot (1-\Theta) \cdot D^o(T) \quad (2.13)$$

Zieht man die Intensität des leeren, nicht belegten Trägers $I^{\circ}(T)$ als Referenz heran,

$$I^{\circ}(T) = Y_T \cdot \dot{N}_P \cdot D^{\circ}(T) \quad (2.14)$$

so kann Θ mit Hilfe eines einfachen Intensitätsverhältnisses bestimmt werden:

$$\Theta = 1 - \frac{I(T)}{I^{\circ}(T)} \quad (2.15)$$

Bei lateral gleichmäßiger Verteilung des Primärionenstroms, d.h. ohne Aufladung, entspricht Θ dem Bedeckungsgrad (bedeckter Flächenanteil) des Trägers. Tritt Aufladung des Pulvers auf, so gibt Gleichung (2.15) den auf die Partikel treffenden Teil des Primärionenstroms trotzdem richtig an, sofern der Gesamtstrom der gleiche ist wie beim unbelegten Träger. Eine aufladungsbedingte Stromverteilung wird also berücksichtigt.

2.2.4 Gravimetrische Pulvermethode zur Bestimmung des Partikelmassenstroms

Der Massenverlust pro Zeiteinheit ("Massenstrom") für die Partikel ($dm^{\circ}_S/dt = \dot{m}^{\circ}_S$) ließe sich einfach bestimmen, wenn die gesamte Sputterfläche aus Partikeln bestünde, $\Theta = 1$, was jedoch an der Aufladung des Materials scheitert (vgl. Kapitel 2.2). Für den Partikelmassenstrom gilt:

$$\dot{m}^{\circ}_S = \frac{Y_S \cdot I_P \cdot \bar{M}_S}{F} \quad [\text{g/s}] \quad (2.16)$$

mit Y_S = partielle Sputterausbeute von S

- I_P = Primärionenstrom = $\dot{N}_P \cdot$ Elementarladung e_0
 \bar{j}_P = Primärionenstromdichte j_P · Grundfläche A
 \bar{M}_S = mittleres Atomgewicht von S
 F = Faraday-Konstante

Damit eine ausreichende Zahl von Primärionen auf die Partikel treffen können, ist man gezwungen, die Aufladung zu minimieren. Dies kann durch nicht flächendeckende homogene Verteilung des Pulvers auf einen metallischen (elektrisch leitenden) Träger erfolgen, wobei vermutlich infolge der beim Ionenbeschuss aus dem Metall austretenden Sekundärelektronen und der verbesserten Leitfähigkeit die Aufladung vermieden oder ausreichend klein gehalten wird.

Um den allein von den Partikeln verursachten Massenstrom trotzdem ermitteln zu können geht man wie folgt vor:

Der Gesamtmassenstrom \dot{m}_{ges} setzt sich zusammen aus der Summe der Teilmassenströme für die Partikel ($\dot{m}_S^0 \cdot \Theta$) und den Träger ($\dot{m}_T^0 \cdot (1-\Theta)$, \dot{m}_T^0 = Massenstrom des leeren Trägers) und kann experimentell durch Auswiegen der Probe vor und nach dem Sputtern ermittelt werden:

$$\dot{m}_{ges} = \dot{m}_S^0 \cdot \Theta + \dot{m}_T^0 \cdot (1-\Theta) \quad (2.17)$$

Durch Einsetzen des Verhältnisses (2.15) erhält man dann folgende lineare Beziehung zwischen \dot{m}_{ges} und $I(T)$

$$\dot{m}_{ges} = \dot{m}_S^0 + (\dot{m}_T^0 - \dot{m}_S^0) \cdot \frac{I(T)}{I^0(T)} \quad (2.18)$$

Wird nun eine Reihe von Proben mit unterschiedlicher Bedeckung und damit variierendem Θ gemessen, so läßt sich \dot{m}_S^0 aus der graphischen Darstellung von \dot{m}_{ges} gegen $I(T)$ als Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate bestimmen.

2.2.5 Sputterausbeute und Tiefenvorschub

Mit dem nach Kapitel 2.2.4 ermittelten Massenstrom \dot{m}_S kann für die auf einem Träger befindlichen Partikel die Sputterausbeute Y_S berechnet werden:

$$Y_S = \frac{\dot{m}_S \cdot F}{\bar{M}_S \cdot I_p} \quad [\text{Atome/Ion}] \quad (2.19)$$

Da die einzelnen Partikel eine Vielzahl verschiedener gegen den Primärionenstrahl geneigter Oberflächen aufweisen dürften, stellt die so bestimmte Sputterausbeute (welche vom Inzidenzwinkel abhängt) einen bezüglich des Inzidenzwinkels mittleren Wert dar.

Der Tiefenvorschub \dot{z}_S (= dz/dt , Tiefe z) für die Partikel wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\dot{z}_S = \frac{\dot{m}_S}{f_A \cdot A \cdot \delta} \quad [\text{cm/s}] \quad (2.20)$$

mit f_A = Flächenfaktor

A = Grundfläche (Projektion der exponierten Oberfläche in eine Ebene senkrecht zum Primärstrahl)

δ_S = Dichte von S

Der Flächenfaktor f_A in Gleichung (2.20) soll die im Vergleich zur ebenen Grundfläche größere Oberfläche der Partikel berücksichtigen. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung von Flächenorientierungen, kann man die Oberfläche der Partikel durch eine Halbkugel beschreiben, womit sich eine um

den Faktor zwei vergrößerte Oberfläche ergibt ($f_A = 2$). Dabei wird eine Gleichverteilung des abgetragenen Volumens auf alle Teile der gesamten Oberfläche impliziert, unabhängig von ihrer Orientierung, was, wegen der Inzidenzwinkelabhängigkeit, die Verhältnisse nur im Mittel wiedergibt.

2.2.6 Topographie und Empfindlichkeit

In der Sputtergleichung für Neutralteilchen (2.3) (Kapitel 2.1) geht die Topographie in den ionisationsunabhängigen Empfindlichkeitsanteil $G(X)$ ein, welcher zusammen mit der effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeit α°_X den absoluten Elementdetektionsfaktor $D^{\circ}(X)$ bildet:

$$D^{\circ}(X) = \alpha^{\circ}_X \cdot G(X) = \alpha^{\circ}_X \cdot \beta^{\circ}_X \cdot g^{\circ}_X \cdot T_X \quad (2.21)$$

$D^{\circ}(X)$ kann durch Umformen von Gleichung (2.3) mit Hilfe der gemessenen Sputterausbeute berechnet werden. Dabei werden isotonenabhängige Effekte vernachlässigt.

$$D^{\circ}(X) = \frac{I(X_i)}{\dot{N}_p \cdot \theta \cdot Y_X \cdot c_X \cdot k_{iso}(X_i)} = G(X) \cdot \alpha^{\circ}_X \quad (2.22)$$

mit $I(X_i)$ = Atomsignal des Hauptisotops von X

c_X = Atomanteil von X in der Probe, hier stöchiometrischer Anteil in der gemessenen Verbindung

$G(X)$ beschreibt neben dem, durch die Anordnung von Probe und Analytoreintrittsapertur gegebenen, Ausschnitt aus der Gesamtheit der emittierten Partikel auch die Verluste durch die begrenzte Transmission des Energiefilters und des Quadrupols.

Da der Anteil nachionisierter Sekundärneutralteilchen im Plasma nur etwa 1% beträgt [5] und davon nicht mehr als etwa 4/1000 (Bruchteil der in die Eintrittsblende des Spektrometers fliegenden gesputterten Teilchen, gegeben durch den Raumwinkel von 5° den die Blende ausgehend von der Probe einschließt) zur Detektion gelangen, ist der nachweisbare Anteil beim Eintritt ins Spektrometer maximal 0,004% aller emittierten Neutralteilchen, d.h. der Rest geht für den Nachweis verloren. Sind diese Faktoren von geringem verbindungsspezifischen Einfluß und enthält $G(X)$ keine zusätzlichen elementspezifischen Abhängigkeiten, kann D_i°/α_i° als elementunspezifische Konstante G angesehen werden. Damit würde sich $D_i^\circ = \alpha_i^\circ \cdot G$ als universeller Elementdetektionsfaktor zur Bestimmung der Atomemissionsraten \dot{N}_i aus den Intensitäten eignen (siehe Kapitel 2.2.7).

2.2.7 Interne Tiefenskalierung

Dieses auf eine Vorgehensweise von Wucher und Oechsner [24] aufbauende neuartige Verfahren besteht darin, näherungsweise aus den atomaren Intensitäten des Zeitprofils die Zahl der emittierten Atome zu ermitteln und zusammen mit den von ihnen in der Probe eingenommenen Volumina die Volumenabtragsrate sowie den Tiefenvorschub zu bestimmen. Eine solche "interne Tiefenskalierung" beruht auf der Umrechnung der Intensitäten mit G und α° in Teilchenzahlen (siehe Gleichung (2.24)) und setzt damit voraus, daß G als allgemeingültige, apparative Konstante angesehen werden darf.

Ferner wird das von den emittierten Atomen in der Probe eingenommene Volumen als näherungsweise konstant, d.h. von der chemischen Umgebung unabhängig angesehen. Dies stellt sicherlich, selbst bei Beschränkung auf salzartige Feststoffe, eine erhebliche Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse dar.

Gegenstand dieser Arbeit ist es den Genauigkeitsgrad dieser Vorgehensweise experimentell abzuklären.

Andererseits erscheint dieses Verfahren als einziges geeignet auf einfache Art die jeweilige Tiefe in mehrkomponentigen Partikelproben zu bestimmen. Insbesondere werden Änderungen der Abtragungsgeschwindigkeit beim Durchlaufen von Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung berücksichtigt, was bei Anwendung extern gemessener Erosionsraten zur Tiefenskalierung kaum möglich ist.

Der Gesamtvolumenverlust pro Zeiteinheit \dot{v} der Probe i läßt sich näherungsweise, unter der Voraussetzung, daß der Sputterstrom hauptsächlich Atome enthält, als die Summe von atomaren Teilchenströmen (\dot{N}_i) multipliziert mit den dazugehörigen atomaren Volumina (V_i) formulieren

$$\dot{v} = \Sigma (\dot{N}_i \cdot V_i) \quad (2.23)$$

Die \dot{N}_i können über die Signalintensitäten $I(i)$ und die V_i in grober Näherung über die Ionenradien r_i bestimmt werden:

$$\dot{N}_i = \frac{I(i)}{\bar{G} \cdot k_{iso}(i) \cdot \alpha^{\circ}_i} \quad (2.24) \quad V_i \approx (2 \cdot r_i)^3 \quad (2.25)$$

mit \dot{N}_i = Teilchenstrom [Teilchen/s]
 V_i = Volumen [cm³]
 \bar{G} = mittlerer ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil

Dabei wird vereinfachend davon ausgegangen, daß die atomaren Volumina V_i und die atomaren Nachionisierungswahrscheinlichkeiten α°_i elementspezifische Konstanten sind, die, wie auch \bar{G} ,

weder von strukturellen noch chemischen Faktoren bestimmt werden. Also kann die Abtragsrate \dot{z}_V ($=dz_V/dt$) wie folgt berechnet werden:

$$\dot{z}_V = \frac{\dot{v}}{f_A \cdot A \cdot \Theta} = \frac{1}{f_A \cdot A \cdot \Theta \cdot \bar{G}} \sum (\dot{N}_i \cdot V_i) = C \cdot \sum \frac{I(i)}{\alpha_i^\circ \cdot k_{iso}(i)} \cdot V_i \quad (2.26)$$

$$\text{mit } C = \frac{1}{f_A \cdot A \cdot \Theta \cdot \bar{G}}$$

2.2.8 Externe Tiefenskalierung

Bei der Aufnahme eines Zeitprofils läßt sich eine sogenannte "externe Tiefenskalierung" vornehmen, wenn der Tiefenvorschub der Probe bekannt ist und mit der Zeitskala multipliziert wird.

Kennt man die Dicke einer auf oder in der Probe existierenden Schicht, so kann aus der Zeit bis zum Absinken der Intensität (um 50%, siehe Kapitel 2.2.9) eines nur in der Schicht vorkommenden Elements der Tiefenvorschub bestimmt werden. Zudem läßt sich aus dem durch Wägung ermittelten Massenverlust mit Hilfe der Dichte die Abtragsrate berechnen.

Es ist auf diese Weise jedoch nicht möglich zeitlich veränderliche Abtragsraten zu berücksichtigen.

2.2.9 Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung stellt ein Maß für die Tiefenschärfe, d.h. die geringste Tiefendifferenz von gerade noch trennbaren Konzentrationswechseln dar.

Ein Sputterprofil der Intensität $I(z)$ wird durch eine integrierte Gauss'sche Fehlerfunktion beschrieben und ist in Abbildung (2.5) schematisch dargestellt. Das idealisierte Profil käme einer Rechteckfunktion gleich, von der das reale Sputterprofil jedoch mehr oder weniger abweicht. Die Tiefenauflösung Δz wird meistens durch den Wert 2σ (σ = Standardabweichung) charakterisiert ($\Delta z = 2\sigma$), entsprechend der Differenz der z -Werte zwischen 84% und 16% der maximalen Intensität [25]. Die Tiefe z einer Schicht wird durch den Intensitätsabfall bei 50% des Maximums festgelegt.

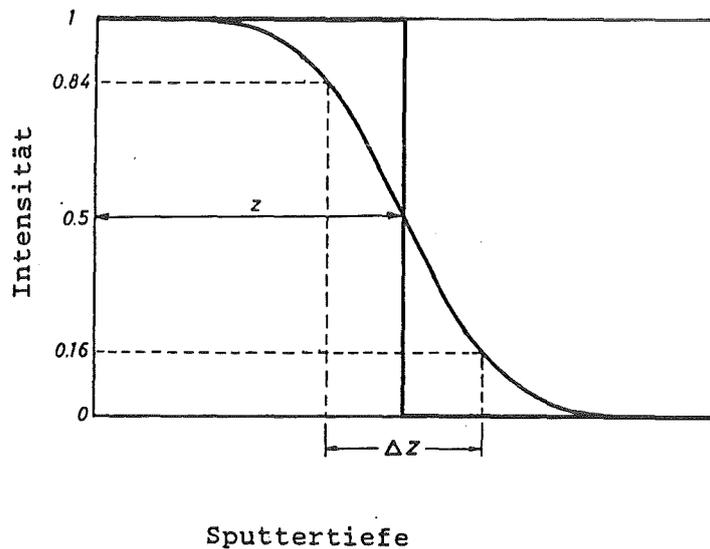


Abb. 2.5: Idealisiertes Intensitätsprofil zur Darstellung der Tiefenparameter [25]

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 PROBEN

3.1.1 Modellproben

a.) Makroskopisch ebene Metallproben

Die Proben wurden auf Grund ihrer makroskopisch ebenen Oberfläche, ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der Kenntnis von Literaturdaten ausgewählt. Indium erwies sich wegen seiner Weichheit für die Pulverpräparation als geeignet. Die Kupferproben dienten außerdem zur Bestimmung von Primärionenstromdichte und Planspannung.

- Indium-Folie: Reinheit 99,99%, Dicke 0,2mm;
Demetron, Hanau, Deutschland
- Kupfer-Dichtung: Reinheit > 99,9% (OFHC = Sauerstofffrei); Leybold GmbH, Köln, Deutschland
- Aluminium-Folie: Reinheit 99,5%, Dicke 0,005mm;
Goodfellow GmbH, Eschborn, Deutschland

b.) Metallgranulate

Die Granulate wurden als Vergleich zu den ebenen Metallen zusammengestellt, um den Einfluß der Oberflächengestalt einschätzen zu können.

- Kupfer: Reinheit 99,75%, Teilchengröße 100-355µm;
Goodfellow GmbH
- Aluminium: Reinheit 99,5%, Teilchengröße ≤ 400µm;
Goodfellow GmbH

c.) Pulverförmige Proben

Es wurden Pulver verschiedener Salze und ein Oxid (Tabelle 3.1) analysiert, die alle wasserfrei und in pro-analysi-Reinheit (MgF_2 99.99%) vorlagen.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der pulverförmigen Substanzen

Substanz	Bezugsquelle
NaCl	E. Merck, Darmstadt, Deutschland
Na_2SO_4	E. Merck
K_2SO_4	E. Merck
BaSO_4	E. Merck
PbSO_4	Fluka GmbH, Buchs, Schweiz
NaNO_3	E. Merck
KNO_3	E. Merck
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	E. Merck
Na_2CO_3	E. Merck
TiO_2 (Rutil)	E. Merck
MgF_2	Fluka GmbH

d.) Nichtebene Schichtsysteme

Als Modelle für Proben mit nichtebenen Oberflächen dienten die einfachsten Formen, Stab und Halbkugel aus Glas. Die Beschichtungen der Modelle bestanden aus elektrisch leitendem Titan beziehungsweise aus nichtleitendem Magnesiumfluorid.

- Mit Titan beschichteter Glasstab: Durchmesser 0,7mm, Schichtdicke 100nm (Messung mit Schwingquarz); Herstellung am Institut für Angewandte Physikalische Chemie der Universität Heidelberg
- Glashalbkugeln, Kugelfläche mit reflexminderndem, anorga-

nischem Belag (MgF_2) im mittleren Kugelflächenbereich (ca. 30°) konstant: Durchmesser 1.00238mm, Schichtdicke 100nm [26][27];

Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland

3.1.2 Reale Proben

Als reale Proben sind beschichtete Pigmentpartikel und atmosphärische Aerosolpartikel analysiert worden.

a.) Beschichtete Pigmente

- "Iriodin Ti 100" (Typ 4670), Glimmerpartikel mit TiO_2 beschichtet, Teilchengröße 10-60 μm , Schichtdicke 40-60nm [28][29]; Bezugsquelle: E. Merck
- "Kronos RN 57/31", TiO_2 -Pulver mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nachbehandelt, Teilchengröße ca. 0,2 μm [30][31]; Bezugsquelle: Bayer AG, Krefeld-Uerdingen, Deutschland

b.) Aerosolpartikel

Die Aerosolpartikel wurden im April 1988 auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe mit einem fünfstufigen Kaskadenimpaktor [4] gesammelt. Als Träger wurde Aluminiumfolie verwendet. Die auf den verschiedenen Impaktorstufen abgeschiedenen Aerosolteilchen lagen in folgenden Größenklassen vor:

Stufe	Partikeldurchmesser [μm]
1	> 7,2
2	3,0 - 7,2
3	1,5 - 3,0
4	1,0 - 1,5
5	0,5 - 1,0

3.1.3 Präparation

SNMS-Messungen:

Alle Proben wurden zur Montage für den Probenträger auf einen Durchmesser von ca. 1cm zugeschnitten und mit einer aufliegenden Maske aus Tantal fixiert. Der Durchmesser der Öffnung (7mm) war bei Maske und Blende gleich groß und gibt die Grundfläche von $0,39\text{cm}^2$ vor (siehe Abb. 3.1).

Salze, Granulate und beschichtete Pigmente wurden für jede Messung direkt in ein zuvor gewogenes Stück Indium-Folie ($\varnothing 0.9\text{cm}$) eingepreßt. Einige Salze wurden vor der Präparation in einem Achatmörser pulverisiert.

Während der titanbeschichtete Glasstab auf Indium-Folie gelegt werden konnte und durch die Maske ausreichende Stabilisierung erfuhr, wurden die Glashalbkugeln mit Leitsilber auf Indium befestigt und, zur Vermeidung von eventuell auftretenden Silbersignalen, von einer zweiten Indium-Folie abgedeckt. Um die Signalintensitäten zu erhöhen wurden jeweils drei Halbkugeln auf einem Träger möglichst gleichmäßig verteilt.

Bedingt durch die geometrische Gestalt der Schlitzdüsen des verwendeten Impaktors blieben die Aerosolpartikel in Form eines 2-3mm breiten Streifens auf der Aluminium-Folie haften. Zur Vergrößerung der Signalintensitäten wurden pro Messung drei solcher Streifen nebeneinandergelegt.

SIMS-Messungen:

Da selbst bei Präparation der Pulver in Indium-Folie Aufladung zu beobachten war, wurden diese auf doppelseitig klebendes Kupferband in einer dünnen Schicht aufgebracht und auf den Probenträger (\varnothing ca. 1 cm) geklebt. Eine Aufladungskompensation mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl war notwendig.

3.2 MESSUNGEN MIT HOHER TIEFENAUFLÖSUNG (PLASMA-SNMS)

3.2.1 Beschreibung der Apparatur

Es wurde ein Gerät der Firma Leybold/Hanau (LH, Köln, Deutschland) des Typs INA-3 (Ionen-Neutralteilchen-Analysator) verwendet, das sowohl für SNMS (Niederdruck Argon Plasma) als auch SIMS (separate Argon Ionenquelle) ausgelegt ist. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist in der Literatur zu finden [5].

Die komplette UHV-Anlage ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt und besteht prinzipiell aus drei Hauptkomponenten:

- Automatisches Probentransfersystem und Vorkammer
- Plasmakammer mit gekühlter Probenhalterung (vergrößerter Ausschnitt)
- Ionenoptik mit anschließendem Quadrupol-Massenanalysator und Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) im Zählbetrieb

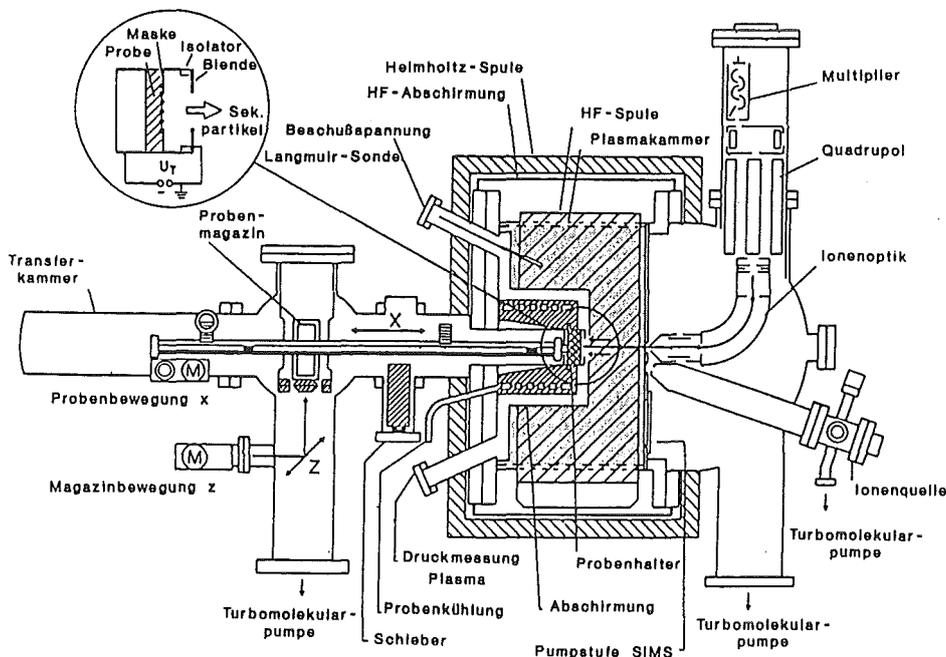


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der INA-3 Anlage

In Transfer- und Analysenkammer wird routinemäßig bei ausgeschaltetem Plasma ein Druck von $p < 10^{-8}$ mbar erreicht. Bei eingeschaltetem Plasma und einem Arbeitsgasdruck von $1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar beträgt der Druck in der Analysenkammer etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Als Arbeitsgas für das Plasma wurde Argon (99,999%) eingesetzt. Durch den Einsatz einer Gasreinigung, die Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Komponenten weitgehend zurückhält, wird der Reinheitsgrad des Argons noch verbessert.

Die Anregung des elektrodenlosen Hochfrequenz-Plasmas (27,12 MHz) erfolgt mit Elektron-Cyclotron-Wellen-Resonanz (ECWR) [5]. Die eingekoppelte HF-Leistung lag bei 170-190W und der Helmholtzstrom des überlagerten Magnetfelds bei $4,95 \pm 0,05$ A. Dabei erreicht die Temperatur der Elektronen etwa 10^5 K [32], was einer mittleren Energie der Elektronen (Maxwell-Boltzmann Verteilung) von ca. 13 eV entspricht. Die Elektronendichte beträgt dann $2-5 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$.

Durch negatives Vorspannen ("Targetspannung" U_T) der Probe werden Argonionen aus dem Plasma in Richtung auf die Probe beschleunigt. Die Beschleunigung der Ionen, und damit ihre kinetische Energie, ergibt sich aus dem Potentialunterschied zwischen Probe und Plasma. Das Plasmapotential beträgt ca. 40V gegen Erdpotential [32].

3.2.2 Primärionenstromdichte und Planspannung

Die Homogenität der Primärionenstromdichte über die gesamte Probenfläche ist für die Tiefenauflösung von Plasma-SNMS-Messungen von essentieller Bedeutung. Man erreicht sie nach Oechsner [33] bei der gegebenen experimentellen Anordnung durch genaue Abstimmung der Beschußspannung auf den Abstand von der Probenoberfläche zu einer Abschirmblende (siehe Abb. 3.1), bis der entstehende Sputterkrater einen ebenen Boden aufweist [34]. Diese sogenannte "Planspannung" beträgt -360V

bei einem Abstand von 3,6mm, wie er bei allen Messungen verwendet wurde. Das Ergebnis wurde an ebenen Kupferproben mit Nadelfilmmessungen (Rauhigkeit $< \pm 0,5 \mu\text{m}$) nachgewiesen (Abb. 3.2).

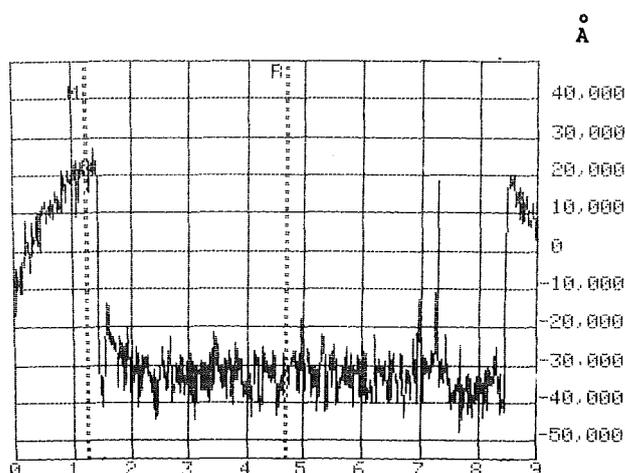


Abb. 3.2: Nadelfilmmessung einer ebenen Kupferprobe zur Bestimmung der Planspannung

Die Berechnung von Sputterausbeuten erfordert die Kenntnis der Primärionenstromdichte, die sich aus Gleichung (2.16) (Kapitel 2.2.4) durch Messung einer Substanz mit bekannter Sputterausbeute ermitteln läßt. Über den Massenabtrag von Kupferproben wurde mit $Y = 2,0$ [35] für $j_p = 0,6 \text{ mA/cm}^2 \pm 0,1$ berechnet. Die Bestimmung von j_p über eine Probenstrommessung ist insofern ungeeignet, da insbesondere der Sekundärelektronenstrom in die Messung mit eingeht.

3.2.3 Weitere Meßbedingungen

Instrumentelle Parameter und experimentelle Bedingungen für SNMS sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die zum Teil abweichenden Meßbedingungen für Aerosolpartikel sind in Klammern angegeben.

Tabelle 3.2: Instrumentelle Parameter und Meßbedingungen

HF-Leistung	: 170-190 W
Helmholtzstrom	: 4,95 ±0,05 A
Langmuirsondenstrom	: 0,20 ±0,01 mA (0,27 mA)
Arbeitsgasdruck	: 3,8·10 ⁻³ mbar (4,0·10 ⁻³ mbar)
Primärionenstromdichte:	0.6 ±0,1 mA/cm ²
Primärionenenergie	: ≈ 400 eV (≈ 340 eV)
Probenkühlung	: Flüssigstickstoff (Öl)

3.3 MESSUNGEN MIT LATERALER AUFLÖSUNG

3.3.1 Beschreibung der Apparatur

Die SIMS Untersuchungen wurden an einem IX23S-Instrument der Firma Vacuum Generators (VG, East Grinstead, UK) durchgeführt. Eine detailliertere Beschreibung des Geräts ist in der Literatur [36] zu finden. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau der UHV-Anlage. Sie besteht im Prinzip aus folgenden Komponenten:

- Probeneinschleuskammer
- Transfer- und Analysenkammer mit Probenmanipulator (Bewegungen in alle Raumrichtungen einschließlich Rotation um die Spektrometerachse), Flüssigmetallionenquelle (MIG 300) und Sekundärelektronendetektor
- Analytoren: Quadrupol- (MM12-12) oder Flugzeitmassenspektrometer (Typ Poschenrieder) mit Kanalplattendetektor

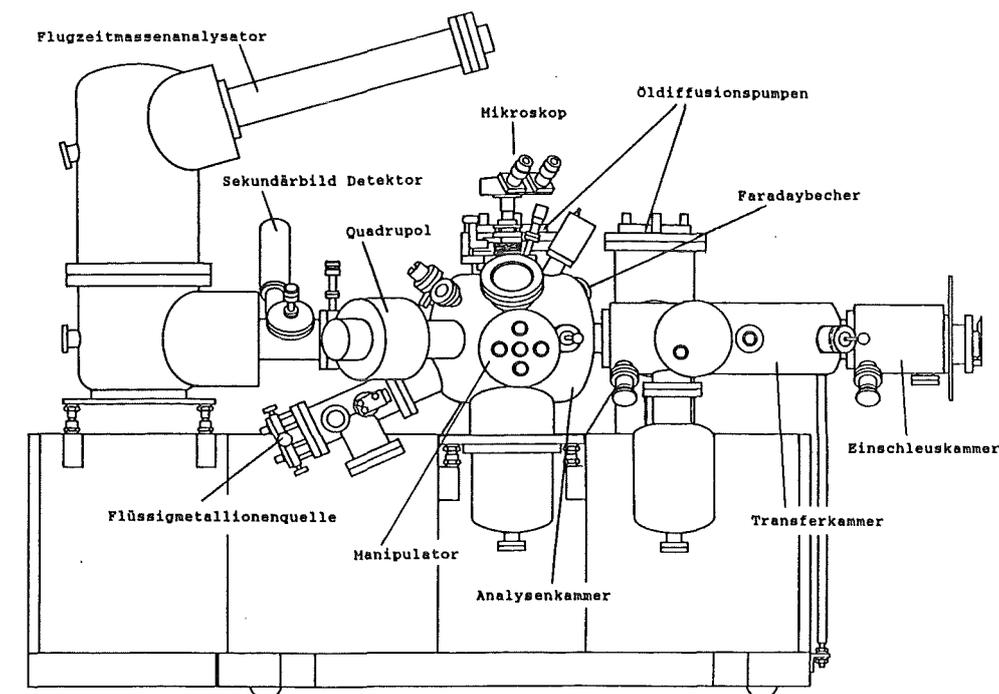


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der SIMS-Anlage (IX23S)

In der Analysenkammer wurde routinemäßig ein Druck von 10^{-9} - 10^{-10} mbar erzielt.

Die Flüssigmetallionenquelle arbeitet mit Galliumionen und kann bei einer Beschleunigungsspannung von 20-30 keV betrieben werden. Sie wird für die Quadrupolanalyse ungepulst eingesetzt und erreicht bei 30 keV einen Durchmesser des Ionenstrahls von $0,16 \mu\text{m}$ [36], während sie für die Analyse mit dem Flugzeitmassenspektrometer gepulst werden muß (Startsignal) und dann einen Strahldurchmesser von $0,24 \mu\text{m}$ [36] ermöglicht. Die Pulslänge betrug 6 ns.

3.3.2. Meßbedingungen

3.3.2.1 SIMS-Spektren

Die instrumentellen Parameter und experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Die Messung des Primär-

ionenstroms erfolgte durch Ersatz der Probe mit einem Faradaybecher. Zur Aufladungskompensation der Pulverproben wurde ein Elektronenstrahl verwendet.

Tabelle 3.3: Instrumentelle Parameter und Meßbedingungen

Primärionenenergie	: 25-30 keV
Primärionenstrom	: 0,5 - 1,0 nA
Sputterfläche	: 20x20 μm^2
Analysator	: Quadrupol
Elektronenenergie	: 500 eV

3.3.2.2 SIMS-Bilder

Die Erzeugung ioneninduzierter Sekundärelektronenbilder wird durch eine Szintillator/Photomultiplier Anordnung (SED¹ in Abb. 3.4) in der Analysenkammer ermöglicht, wenn die Probe auf Erdpotential liegt.

Eine analoge Anordnung (SED²) befindet sich an einer Stelle zu Anfang der Flugröhre (siehe Abb. 3.4). Wird nun eine Aluminiumplatte in die Flugbahn der von der Probe kommenden Sekundärionen geschwenkt, so prallen diese auf die Platte und lösen dort Elektronen aus, welche von der Szintillator/Photomultiplier Anordnung detektiert werden.

Auf diese Weise ist es möglich aus dem Sekundärionenstrom, ein Fernsehbild der gesamten Probe aufzubauen, sofern an der Probe ein hohes Potential anliegt. Das Bild stellt die vollständige positive oder negative Ionenausbeute der Probe lateral aufgelöst dar.

Wird die Aluminiumplatte wieder entfernt, so durchfliegen die Ionen die ganze Analysator-Flugröhre und es erfolgt die massenaufgelöste Detektion.

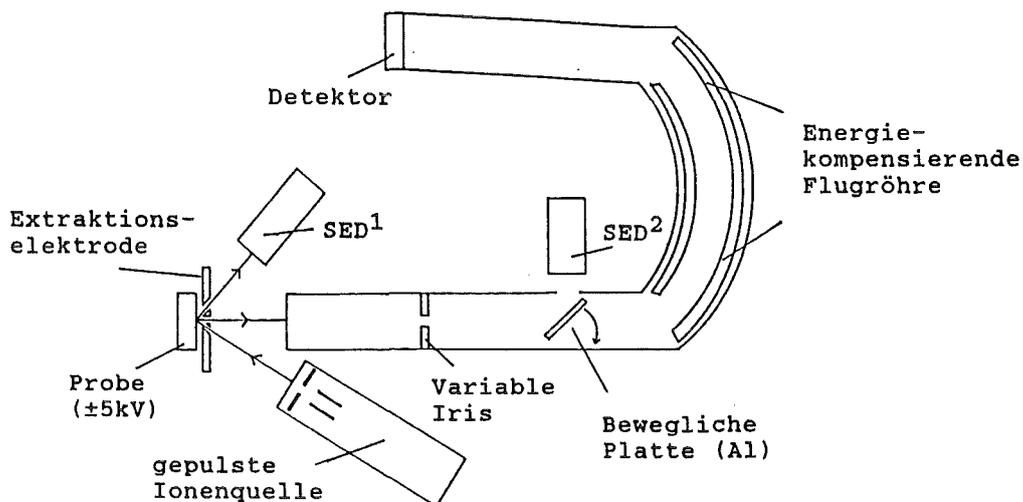


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des abbildenden Flugzeit-SIMS Systems [36]

Der gepulste Primärionenstrahl wird über die Probe gerastert und die Intensität eines bestimmten Massensignals an jedem Punkt wird dargestellt als die korrespondierende Intensität eines Bildpunktes auf einem synchronisierten Bildschirm, d.h. ein Punkt zu einer Zeit. Durch den Vorteil der parallelen Massendetektion kann eine Abbildung mehr als nur eine Masse repräsentieren. Regionen aus dem Spektrum können als "Fenster" definiert werden und die Summe aller Gesamtzählraten dieser Fenster wird zum Erstellen der Bildintensität herangezogen .

Die Übersicht der instrumentellen Parameter und experimentellen Bedingungen ist in Tabelle 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4: Instrumentelle Parameter und Meßbedingungen

Primärionenenergie	: 30 keV
Primärionenstrom	: 0,5 nA
Sputterfläche	: 20x20 μm^2
Analysator	: Flugzeitmassenspektrometer

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 PLASMA-SNMS

4.1.1 Methodische Untersuchungen

Es wurden Zeitprofile von ebenen Metallproben, Pulvern und Metallgranulaten aufgenommen und der Massenverlust bestimmt (Bedingungen siehe Kapitel 3.2.3). Daraus erfolgte nach Gleichung (2.19) und (2.20) die Berechnung von Sputterausbeute und Tiefenvorschub. Aus der Intensität der atomaren Signale wurde die absolute Elementempfindlichkeit D° nach Gleichung (2.22) berechnet.

Der ionisationsunabhängige Empfindlichkeitsanteil G ergab sich mit Hilfe der effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeit α° nach Gleichung (2.21) und wurde relativ zum Wert des Indiums ($G = 1,0$) angegeben. Dabei wurden die von Wucher [15] für das INA-Instrument berechneten α° -Werte benutzt. Die relative Angabe ist notwendig, um apparative Schwankungen der Empfindlichkeit zu eliminieren. Diese kamen zustande, weil Schwankungen im Plasmapotential nicht permanent an die Ionenoptik angepaßt werden. Für Indium bewegte sich G zwischen $0,7 - 1,3 \cdot 10^{-11}$. Dementsprechend wurden relative Elementdetektionsfaktoren D°_{rel} definiert als G_{rel} multipliziert mit α° .

Außerdem diene die Intensität von Indium $I^\circ(In)$ als Referenz zur Bestimmung des Stromverhältnisses Θ nach Gleichung (2.15), da In als Trägerfolie für die Partikelproben verwendet wurde.

Bei der Angabe von \dot{m}°_s , Y , \dot{z} , D° und G ergab sich hier und in den folgenden Ergebnissen die Genauigkeit je Probe durch Mittelung über mindestens fünf Messungen und aus dem Fehler für den Primärionenstrom (Kap. 3.2.2). Die Ungenauigkeit der dabei benutzten Literaturwerte für α° (+40%/-30%) [15] wurde für die Fehlerangaben nicht berücksichtigt.

4.1.1.1 Ebene Metallproben

Da die gesamte Sputterfläche der makroskopisch ebenen Indium-, Kupfer- und Aluminium-Probe aus nur jeweils einer Komponente bestand, konnte der Massenstrom direkt aus dem Massenverlust beim Sputtern bestimmt werden. Für die Berechnung von Gleichung (2.20) wurde auf Grund der Ebenheit der Proben der Flächenfaktor $f_A=1$ gesetzt. Die Ergebnisse sind zusammen mit Literaturdaten in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Sputterausbeute, Tiefenvorschub, absolute Empfindlichkeit, ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil und effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit für ebene Metallproben

	In	Cu	Al	rel. Fehler
Y [Atome/Ion]	0,9 a)	--- b)	1,0 c)	$\leq \pm 40\%$
\dot{z} [nm/s]	1,0	0,85 d)	0,6	$\leq \pm 20\%$
D_{rel}°	0,9	0,015	0,09	$\leq \pm 30\%$
G_{rel}	1,0	0,06	0,28	$\leq \pm 30\%$
α°	0,9	0,26	0,32	+40/-30%

a) $Y = 5,0$ bei 1 keV Ar^+ [35]

$Y \approx 2,2$ für 400eV Ar^+ , extrapoliertes Wert (siehe Text)

b) $Y = 2,0$ bei 400eV Ar^+ [35], der angegebene Wert wurde zur Bestimmung der Primärionenstromdichte eingesetzt

c) $Y = 0,8$ bei 400eV Ar^+ [35]

d) $\dot{z} = 0,9$ bei 400eV Ar^+ [37], $j_p=1-2mA/cm^2$

Nach Sigmund [38] besteht für Metalle bei einigen 100eV Beschußenergie Proportionalität zwischen Sputterausbeute und

Primärionenenergie. Da für In jedoch nur ein einziger Wert bekannt ist, wurde die Steigung von Ag [35] als Richtwert für die lineare Extrapolation bei 400eV herangezogen. Im Bereich der Fehler liegen die berechnete Sputterausbeute für In sowie Al und der Tiefenvorschub für Cu nahe an den Literaturdaten. Die G-Werte berechnen sich aus der Annahme, daß die verwendeten α° , nach Wucher [15], zutreffend sind. Abweichungen beim Vergleich der einzelnen Werte könnten darüberhinaus in Effekten begründet sein, die in G eingehen. Dazu gehören u.a. β° , die Energie- sowie die Winkelverteilung, welche für Metalle eine Cosinus-Verteilung (Kapitel 2.2.2 b.) [39] haben sollte. Für Cu ist bekannt, daß die Winkelverteilung im Gegensatz zu anderen Metallen von einer Cosinus-Form [40] durch weniger normal gerichtete Emission abweicht, demzufolge gelangt nur ein geringerer Anteil des emittierten Kupfers senkrecht ins Spektrometer und G ist relativ klein.

4.1.1.2 Pulver und Granulate

Pulver und Granulate weisen sämtlich nichtebene und irreguläre Oberflächen auf. Da die Pulver zudem Nichtleiter sind, kann Aufladung auftreten. Über die Sputterausbeuten der gemessenen Pulver lagen, mit einer Ausnahme (TiO_2), keinerlei Vergleichsdaten vor.

4.1.1.2.1 Partikelmassenstrom

Der Partikelmassenstrom \dot{m}_S wurde nach der in Kapitel 2.2.4 beschriebenen gravimetrischen Pulvermethode für neun verschiedene Pulver und zwei Metallgranulate aus jeweils 5-11 Messungen mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden ermittelt.

Als Beispiel für die Bestimmung von \dot{m}_S sind in Abb. 4.1 die Messpunkte für KNO_3 in einem Diagramm des Gesamtmassenstroms \dot{m}_{ges} gegen die Indium-Intensität $I(\text{In})$ dargestellt.

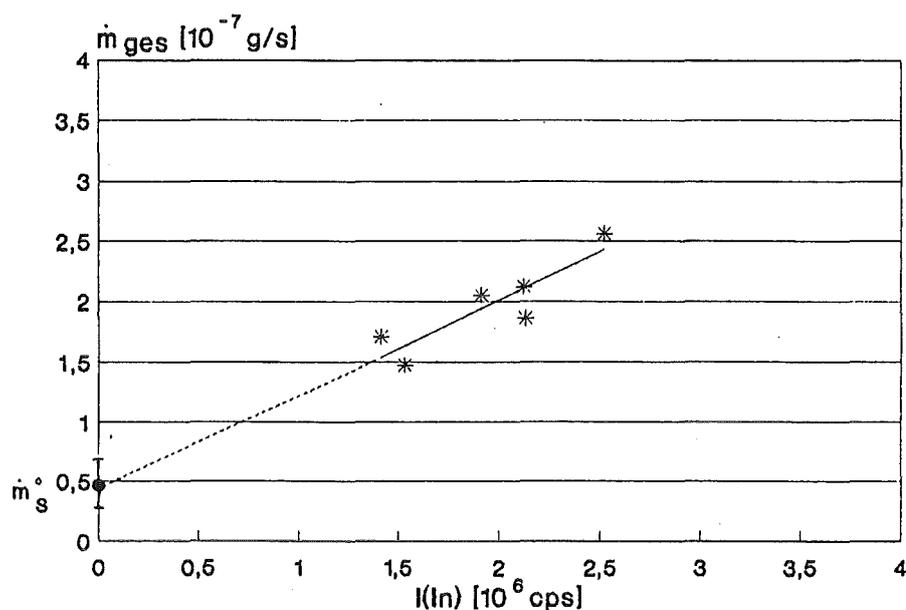


Abb. 4.1: Bestimmung des Partikelmassenstroms \dot{m}_S^0 (●) für KNO_3

Die Werte für \dot{m}_S^0 wurden durch Extrapolation der Geraden (lineare Regression) aus dem Ordinatenabschnitt der Darstellung $\dot{m}_{\text{ges}} = f[I(\ln)]$ gewonnen und lagen zwischen $0,12$ und $2,48 \cdot 10^{-7} \text{ g/s}$ (vgl. Tabelle 4.2). Die Ungenauigkeit ergibt sich aus dem relativen Fehler des Ordinatenabschnitts. Dieser Fehler pflanzt sich in den Werten für den Tiefenvorschub (Tabelle 4.3) fort.

Tabelle 4.2: Partikelmassenstrom für Pulver und Granulate

	Na_2SO_4	K_2SO_4	PbSO_4	NaNO_3	KNO_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
\dot{m}_S^0 [10^{-7} g/s]	0,89	0,87	1,54	0,43	0,50	0,56
\pm [%]	29	20	8	58	40	36
	Na_2CO_3	MgF_2	TiO_2	Cu	Al	
\dot{m}_S^0 [10^{-7} g/s]	0,80	0,12	0,44	2,48	0,33	
\pm [%]	50	216	66	12	170	

Relativ große Fehler in der Bestimmung von \dot{m}_S ergaben sich dann, wenn der Massenverlust beim Sputtern sehr klein war. Dieser Fehler könnte durch eine längere Sputterzeit vermieden werden. Aus Gründen der Gleichbehandlung wurde hier jedoch prinzipiell dieselbe Zeit angewandt.

Für die Bestimmung der Θ -Werte zur Ermittlung der Empfindlichkeit und zur Kontrolle von Aufladungseffekten wird $I(\text{In})$ gegen die von der Aufladung nicht beeinflusste Substrateinwaage m_E graphisch aufgetragen (Abb. 4.2). Unter der Annahme, daß wenige und im Mittel gleich große Partikel nicht überschichtet auf eine identische Fläche gebracht sind, sollte m_E proportional zum Bedeckungsgrad und damit zu Θ sein, während $I(\text{In})$ proportional zum Primärionenstrom ist.

Einen Punkt (\bullet) bei $I^0(\text{In})$ und $m_E = 0$ kann man für die leere Indium-Folie, d.h. $\Theta = 0$, einfügen.

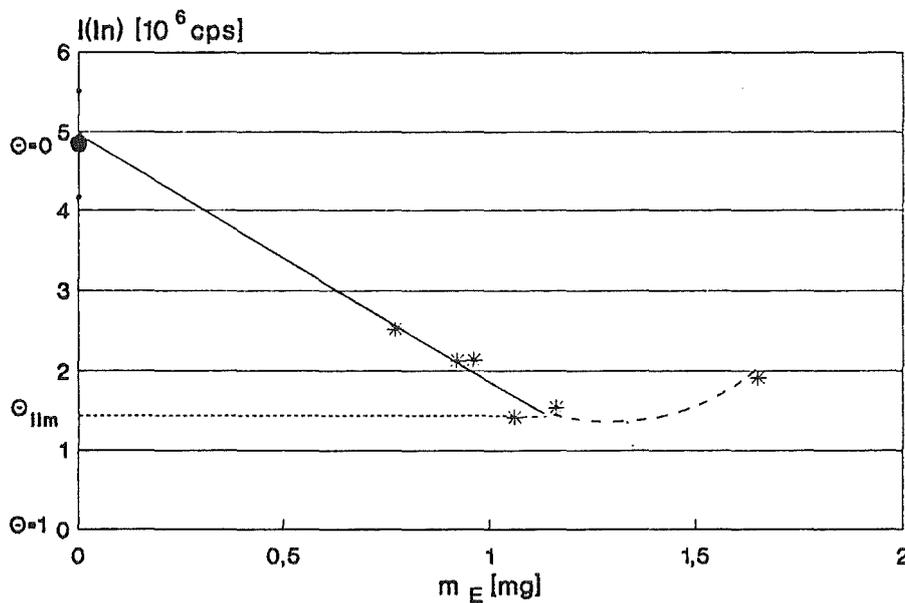


Abb. 4.2: Bestimmung von Θ und Kontrolle des Aufladungseinflusses am Beispiel von KNO_3

Man erhält tatsächlich für einen großen Einwaagebereich einen linearen Verlauf der Meßpunkte solange die Bedeckung dem Stromverhältnis Θ entspricht. Für die Berechnung der absoluten Empfindlichkeit D° wird Θ aus dieser Graphik nach Gleichung (2.15) bestimmt. Erst wenn Aufladungseffekte eine Rolle spielen knickt die Gerade bei zunehmender Substrateinwaage zu höheren Intensitäten hin ab.

Bei höherer Bedeckung der Folie steigt die In-Intensität entsprechend einer Vergrößerung des Primärionenstroms an. Dies kann keine Auswirkung von zunehmender Bedeckung sein, sondern erfolgt auf Grund von Aufladung größerer salzbedeckter Bereiche und Umlenkung des Primärionenstroms auf den Träger.

Trotzdem ordnet sich der abweichende Meßpunkt gut in die Gerade aus Abb. 4.1 ein, weil $I(\text{In})/I^\circ(\text{In})$ das tatsächliche Stromverhältnis wiedergibt. Damit kann das Verfahren zur \dot{m}_S° -Bestimmung auch unter diesen aufladungsbeeinflussten Bedingungen angewandt werden.

Für alle Pulver ergibt sich eine Gerade bis $\Theta_{\text{lim}} \leq 2/3$. Also ist bis dahin das Stromverhältnis Θ (in $I(\text{In})$) proportional zur Bedeckung (in m_E), es tritt keine Aufladung auf und $I(\text{In})/I^\circ(\text{In})$ gibt nicht nur das Stromverhältnis, sondern auch die Bedeckung wieder.

Die Umlenkung des Primärionenstroms führt aber an den Salzpartikeln bzw. deren Agglomeraten auf der Folie zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Stromdichte und damit des Tiefenvorschubs. Für eine gute Tiefenauflösung ist deshalb eine Bedeckung $< \Theta_{\text{lim}}$ erforderlich, die mit dem Trägersignal kontrolliert werden kann.

Infolge der limitierenden Salzbedeckung kann der Träger also nicht beliebig mit Partikeln belegt werden, so daß der Fehler der Extrapolation durch Präparation von Proben höheren Bedeckungsgrads nicht verringert werden kann.

4.1.1.2.2 Sputterausbeute und Tiefenvorschub

Mit dem Partikelmassenstrom wurden Sputterausbeute (Gleichung (2.19)) und Tiefenvorschub (Gleichung (2.20) mit $f_A=2$) berechnet. Da für den Flächenfaktor f_A der maximal mögliche Wert von zwei eingesetzt wurde, stellen die berechneten \dot{z} untere Grenzwerte dar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt

Tabelle 4.3: Sputterausbeute und Tiefenvorschub für Pulver und Granulate

	Na_2SO_4	K_2SO_4	PbSO_4	NaNO_3	KNO_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Y [Atome/Ion]	2,0	1,5	1,3	1,1	1,05	0,64
± [%]	46	37	25	75	57	53
\dot{z} [nm/s]	0,44	0,44	0,32	0,25	0,31	0,16
± [%]	29	20	8	58	40	36
	Na_2CO_3	MgF_2	TiO_2 ^{a)}	Cu	Al	
Y [Atome/Ion]	1,9	0,42	0,69 ^{b)}	1,65	0,51	
± [%]	67	233	83	29	187	
\dot{z} [nm/s]	0,4	0,09	0,13	0,36	0,16	
± [%]	50	216	66	12	170	

a) Rutil

b) $Y = 0,9$ bei 5keV Ar^+ [41] (Extrapolation nicht möglich, da für Verbindungen, im Gegensatz zu elementaren Metallen, die Beziehung zwischen Y und der Primärenergie unbekannt)

Da die Sputterausbeute mit abnehmender Energie kleiner wird, kann aus dem einzigen für TiO_2 bekannten Literaturwert bei 5keV nur geschlossen werden, daß bei 400eV $Y < 0,9$ sein muß, was für die berechnete Sputterausbeute zutrifft.

Die großen Fehler bei MgF_2 und Al-Granulat sind in den Ungenauigkeiten des Partikelmassenstroms begründet.

Die Sputterausbeuten Y liegen für alle Pulver und Granulate nahe beieinander. Demnach kann man zur Abschätzung unbekannter Y einen Mittelwert von $Y \approx 1,2$ [Atome/Ion] $\pm 81\%$ angeben.

Obwohl die Unterschiede nahe der Fehlergrenzen sind, lassen sich für Y folgende Tendenzen erkennen:

- Mit zunehmender Masse des Kations (bei gleichem Anion) nimmt Y ab, d.h. diese Salze werden schlechter gesputtert
- Y von Sulfaten und Carbonat sind (bei gleichem Kation) größer als Y von Nitraten

Zieht man alle Tiefenvorschübe aus Tabelle 4.3 heran, so ergibt sich zur Umrechnung eines Zeitprofils ein mittlerer Abtrag von $\dot{z} \approx 0,28$ [nm/s] $\pm 45\%$ für Pulver und Granulate.

4.1.1.3 Einflüsse auf den Elementdetektionsfaktor

4.1.1.3.1 Ionisierungswahrscheinlichkeit

Als exemplarisches Beispiel für den Verlauf der Intensitäten ist in Abb. 4.3 das Zeitprofil von K_2SO_4 gezeigt. Konstante Intensitätsverhältnisse und damit die Einstellung des Sputtergleichgewichts sind im Mittel für verschiedene Pulver nach 100 s erreicht. Danach ergibt sich mit dem mittleren Tiefenvorschub von 0,28 nm/s eine Tiefe von etwa 30 nm ab der Quantifizierung möglich wird (siehe Kapitel 2.1).

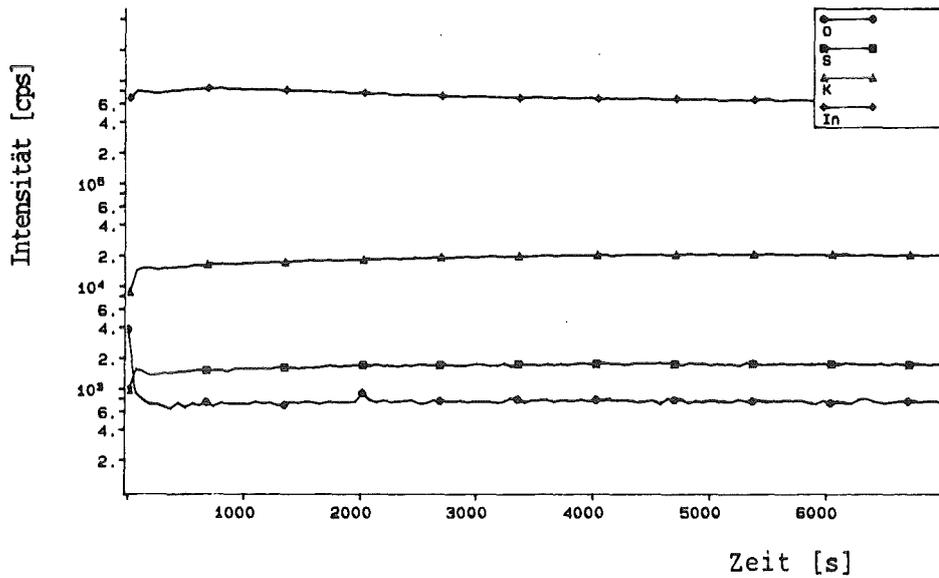


Abb. 4.3: Zeitprofil von K_2SO_4 -Pulver auf In-Folie
(Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

Aus den atomaren Signalintensitäten wurden die absoluten Elementdetektionsfaktoren D° nach Gleichung (2.22) für alle Elemente der ebenen Metallproben, Pulver und Granulate sowie der nichtebenen Schichtsysteme bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und in Abb. 4.4 als $\lg D^\circ(X)$ gegen $\lg \alpha^\circ_X$ dargestellt.

Tabelle 4.4: Elementdetektionsfaktoren D°_{rel} bezogen auf In relativ x100

D°_{rel}	Na	K	Pb	C	N	O	S	Mg	Ti	In	Cu	Al
a)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90,0	1,5	9,0
b)	-	-	-	-	-	0,50	-	4,0	5,0	-	0,6	21,0
c)	3,0	9,0	13,0	-	-	0,10 ¹⁾	2,0 ²⁾	-	-	-	-	-
d)	7,0	8,0	25,0	-	0,06 ³⁾	0,20 ⁴⁾	-	-	-	-	-	-
e)	6,0	-	-	0,09	-	0,70	-	-	-	-	-	-
f)	-	-	-	-	-	-	-	0,8	3,0	-	-	-

- a) ebene Metallproben;
- b) Pulver bzw. Granulat;
- c) Sulfat, 1) $\pm 20\%$, 2) $\pm 30\%$, gemittelt über drei Sulfate;
- d) Nitrat, 3) $\pm 17\%$, 4) $\pm 35\%$, gemittelt über drei Nitrate;
- e) Carbonat (Annahme $\Theta=0,5$, wegen Hygroskopie nicht bestimmbar);
- f) nichtebene Schichtsysteme;

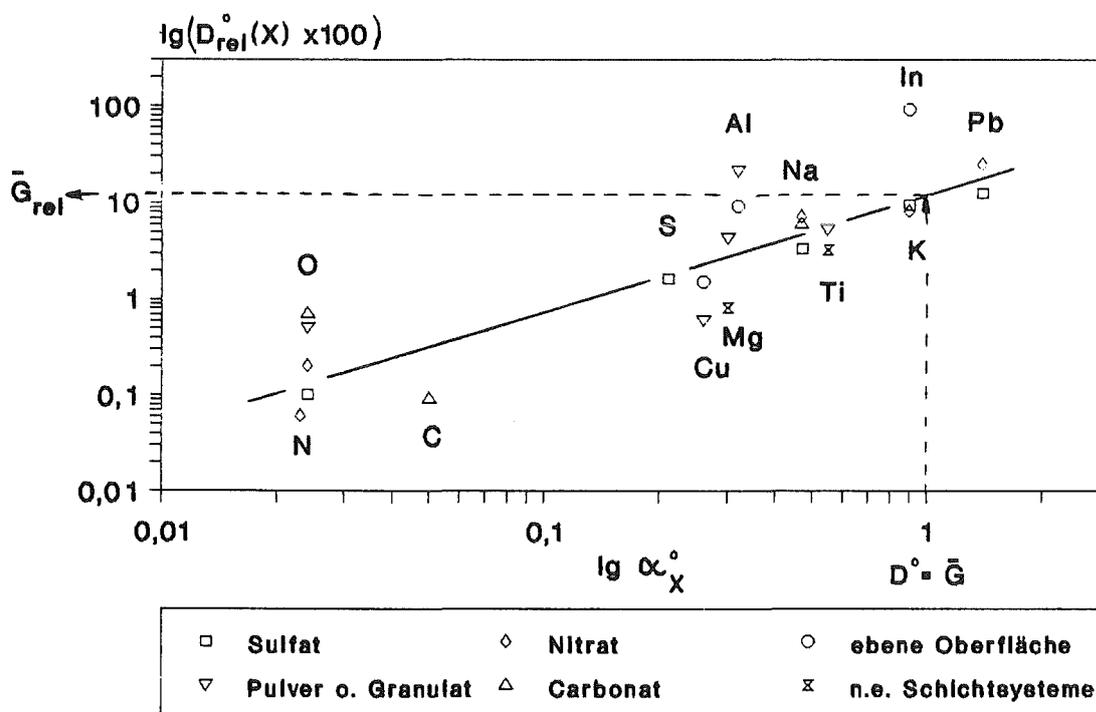


Abb. 4.4: Absoluter Elementdetektionsfaktor D_{rel}° gegen effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit α° für verschiedene Elemente; die Gerade bezieht sich auf ionische und oxidische Pulver (n.e.= nichtebene)

Wäre G für alle Elemente exakt gleich, so würde sich eine lineare Beziehung, mit einer positiven Steigung von eins, für $\lg D^\circ$ gegen $\lg \alpha^\circ$ ergeben. Die tatsächliche Steigung der bi-logarithmischen Geraden aus allen Salzen und Oxiden beträgt 1,26 und beweist die näherungsweise Proportionalität von G zu D° und α° .

Bestimmt man das mittlere \bar{G}_{rel} durch $D^\circ_{rel}/\alpha^\circ$ für alle Komponenten, so ergibt sich ein Wert von 0,17 mit einer mittleren Abweichung von 77%. Da Metalle und nichtebene Schichtsysteme jedoch für die Untersuchung von untergeordnetem Interesse sind kann eine Beschränkung auf Salze und Oxide (ionische und oxidische Pulver) erfolgen, die dann ein mittleres \bar{G}_{rel} von $0,11 \pm 57\%$ liefern. Die dementsprechende Gerade ist in Abb. 4.4 wiedergegeben. Demzufolge ist die Betrachtung des absoluten Elementdetektionsfaktors als Produkt aus elementspezifischem α° und, in grober Näherung, konstantem mittleren \bar{G} ($D^\circ = \alpha^\circ \cdot G$) richtig.

Zieht man als Referenz Metalle heran, die zu 100% Atome emittieren [5], so folgt aus der Tatsache, daß die Pulverwerte im Mittel nahe an den Metallwerten liegen auch für die Pulver eine überwiegend atomare Emission (vgl. Kapitel 2.1: $\beta^\circ \approx 1$). Da bereits die reinen Metalle Schwankungen unterworfen sind und bei ihnen Matrixeffekte sowie thermische Emission auszuschließen sind wird der Grund für die Abweichungen in der Winkel- oder Energieverteilung liegen.

4.1.1.3.2 Topographie und Matrixeffekt

Nachdem sich mit $D^\circ = f(\alpha^\circ)$ der Zusammenhang $D^\circ = \alpha^\circ \cdot G$ im vorangehenden Kapitel als geeignet erwies, wurde nun der ionisationsunabhängige Empfindlichkeitsanteil G , relativ zu Indium ($G(In)=1,0$), für Metalle, Kationen sowie C, N, O und S der Salze berechnet (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil relativ zu In x100 und effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit

G_{rel}	Na	K	Pb	C	N	O	S	Mg	Ti	Cu	Al
a)	7,0	10,0	9,0	-	-	6,0 ¹⁾	8,0 ²⁾	-	-	-	-
± [%]	38	15	75	-	-	68	69	-	-	-	-
b)	15,0	9,0	18,0	-	3,00 ³⁾	9,00 ⁴⁾	-	-	-	-	-
± [%]	18	12	21	-	24	34	-	-	-	-	-
c)	12,0	-	-	2,0	-	28,0	-	-	-	-	-
± [%]	19	-	-	32	-	24	-	-	-	-	-
d)	-	-	-	-	-	19,0	-	14,0	13,0	2,0	67,0
± [%]	-	-	-	-	-	25	-	23	43	18	17
e)	-	-	-	-	-	-	-	6,0	3,0	-	-
± [%]	-	-	-	-	-	-	-	18	47	-	-
α° f)	0,47	0,90	1,4	0,05	0,02	0,02	0,21	0,30	0,55	0,26	0,31

- a) Sulfat, 1) ±20%, 2) ±30%, Variation der drei Sulfate;
 b) Nitrat, 3) ±17%, 4) ±35%, Variation der drei Nitrate;
 c) Carbonat (Annahme $\Theta=0,5$, wegen Hygroskopie nicht bestimmbar);
 d) Pulver bzw. Granulat;
 e) nichtebene Schichtsysteme;
 f) $T_e=10^5$ K [32]

Beim Vergleich der G_{rel} -Werte sind Abweichungen zu erkennen, obwohl auf Grund ähnlicher Oberflächengestalt Winkelverteilungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen sollten. Aus der Konstanz der atomaren Signale kann geschlossen werden, daß die Partikel formstabil sind (siehe Abb. 4.3).

Bei Na- und Pb-Salzen hat die chemische Umgebung der Metallatome offenbar einen Einfluß auf die Elementdetektion, d.h. hier tritt ein Matrixeffekt auf. Die Variation der G-Werte für N, O und S von etwa 30% zeigen einen Matrixeffekt auch für diese Elemente.

K zeigt in Sulfat und Nitrat dagegen praktisch keinen Unterschied in G_{rel} . Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß Matrixeffekte dann auftreten, wenn das Größenverhältnis Kation/Anion sehr unterschiedlich ist. Gestützt wird diese Aussage durch vergleichbare Untersuchungen an Alkalihalogeniden [32].

4.1.1.4 Interne Tiefenskalierung

Nach der in Kapitel 2.2.7 beschriebenen Methode wurden die Tiefenvorschübe \dot{z}_V für sämtliche Pulver aus der Summe der atomaren Signalintensitäten und den Ionenvolumina bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Da für die interne Tiefenskalierung Ionenvolumina nur näherungsweise bestimmt und zudem ein mittleres \bar{G} benutzt wurde, das nicht vollkommen konstant ist (vgl. Kap. 4.1.1.3), sollte die Genauigkeit durch Vergleich mit den gemessenen Werten (Tabelle 4.3) überprüft werden (siehe Abb. 4.5).

Tabelle 4.6: Vergleich der Tiefenvorschübe \dot{z}_V und \dot{z} für verschiedene Pulver

	Na_2SO_4	K_2SO_4	PbSO_4	NaNO_3	KNO_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
\dot{z}_V [nm/s]	0,28	0,57	0,09	0,19	0,32	0,30
\dot{z} [nm/s]	0,44	0,44	0,32	0,25	0,31	0,16

	Na_2CO_3	MgF_2	TiO_2
\dot{z}_V [nm/s]	0,47 ^{a)}	0,22	0,16
\dot{z} [nm/s]	0,40	0,09	0,13

a) Annahme $\theta=0,5$, wegen Hygroskopie nicht bestimmbar

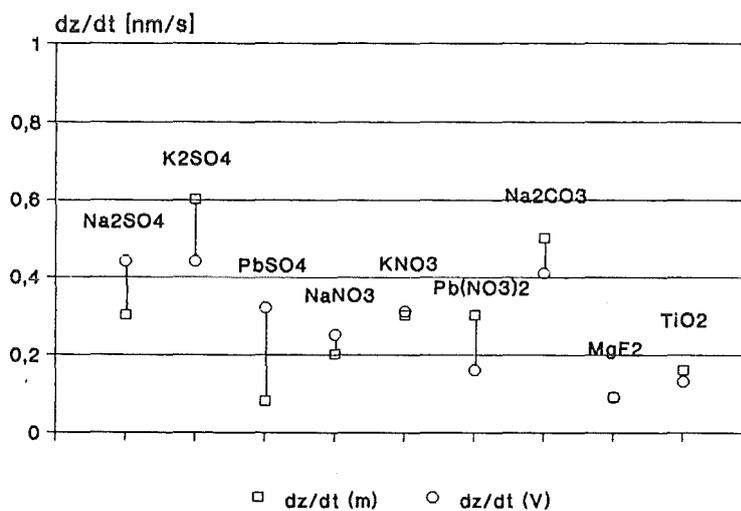


Abb. 4.5: Vergleich der nach Massenverlust (m) bzw. interner Tiefenskalierung (V) berechneten Tiefenvorschübe

Die Abweichung zwischen \dot{z}_V und \dot{z} beträgt im Mittel weniger als Faktor 2, maximal jedoch Faktor 4. Diese Abweichungen kommen hauptsächlich durch die Variationsbreite von G zustande, da für die Berechnung von \dot{z}_V das mittlere \bar{G} eingesetzt wurde. Denn die Berechnung der Dichten der gemessenen Substanzen aus den benutzten Ionenradien ergibt nur Abweichungen von $< 8\%$.

4.1.1.5 Nichtebene Schichtsysteme

4.1.1.5.1 Glasstab

Das Zeitprofil des Ti-beschichteten Glasstabs ist in Abb. 4.6 dargestellt. Der Anstieg des Ti-Signals zu Beginn des Sputterns ist auf die Einstellung des Sputtergleichgewichts und auf den Abtrag einer Oberflächenkontamination, die Sauerstoff enthält, zurückzuführen. Der vergleichsweise geringe Anstieg des zu Glas gehörenden Si-Signals erfolgt vermutlich durch das beim Durchlaufen der Grenzschicht freigelegte elektrisch nichtleitende Material. Außerdem ist eine Restintensität von Ti zu erkennen.

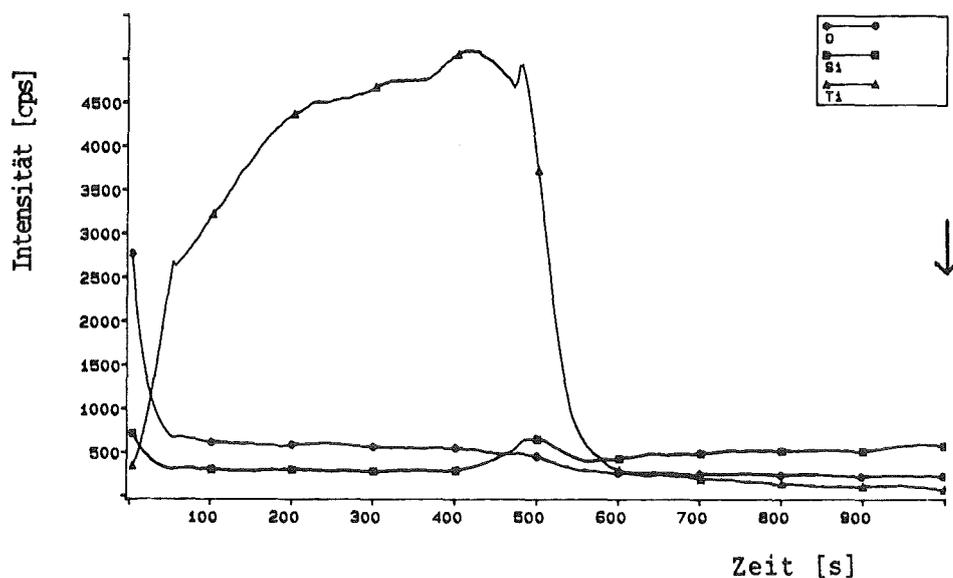


Abb. 4.6: Zeitprofil des Ti-beschichteten Glasstabs. Die Zeit der REM-Aufnahme (Bild 1) ist mit einem Pfeil markiert (Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

Der nach Gleichung (2.22) und (2.21) berechnete absolute Elementdetektionsfaktor und relative ionisationsunabhängige Empfindlichkeitsanteil für Ti ist in den Tabellen 4.4 und 4.5 angegeben.

Mit dem, in Kapitel 4.1.1.5.3 durch bekannte Tiefe ermittelten, Tiefenvorschub für Ti kann mit Hilfe von Gleichung (2.20) auf den Massenstrom zurückgerechnet und schließlich die Sputterausbeute von Ti bestimmt werden. Diese beträgt 0,6 Atome/Ion (Flächenfaktor $f_A = 1,5 = \pi/2$). Der Literaturwert [35] für eine ebene Ti-Probe unter senkrechtem Beschuß liegt bei 0,45 Atome/Ion. Auf Grund des höheren mittleren Beschußwinkels bei der gekrümmten Oberfläche ist Y größer als für die ebene Fläche. Diese Erwartung wird also bei geneigten Oberflächen bestätigt, da hier keine zerklüftete Fläche vorliegt wie beim Pulver.

Durch Untersuchung der Beschichtung einer teilgekrümmten Oberfläche mit dem Elektronenmikroskop und dem Verlauf des Intensitätsprofils wurde das Verhalten des Abtrags untersucht. Auf Grund des elektrisch leitfähigen Titans war keine Aufladung beim Sputtern dieser Schicht zu erwarten.

Bild 1 zeigt die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme des Ti-beschichteten Glasstabs nach Sputtern der Beschichtung, deren Ende sich im Zeitprofil durch ein Minimum der Ti-Intensität (nach Durchlaufen eines Maximums) auszeichnet.

Der helle Bereich in der Mitte des Stabs ist eine Folge der Aufnahmetechnik (REM).

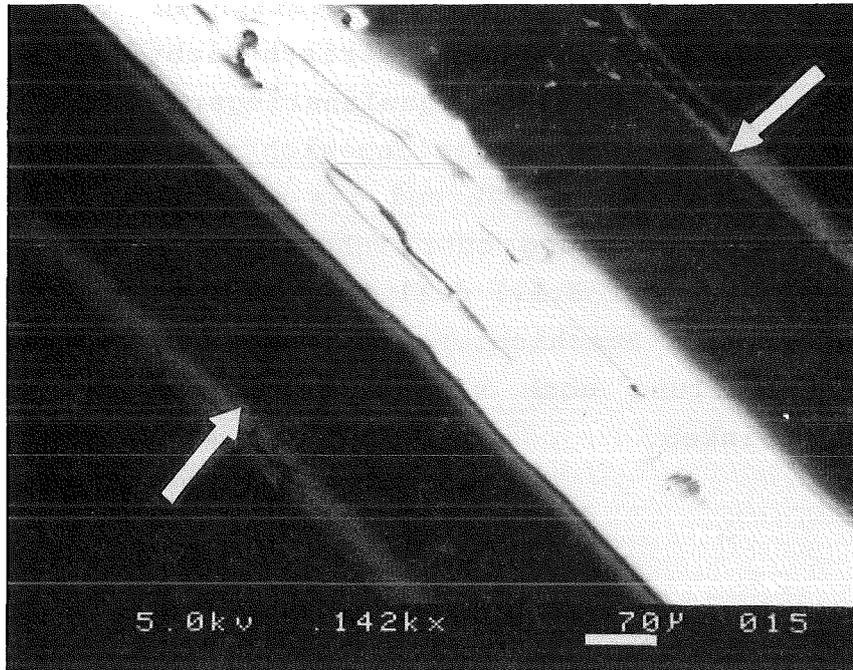


Bild 1: REM-Aufnahme des Ti-beschichteten Glasstabs nach dem Sputtern. Der abgetragene Bereich ist mit Pfeilen markiert

Die Aufnahme zeigt, an den mehr oder weniger scharfen Materialübergängen (->), daß die Beschichtung über den gekrümmten Bereich zu etwa 66% (der Gesamtoberfläche) abgetragen wurde. Die Restintensität des atomaren Ti-Signals im Zeitprofil beruht also wahrscheinlich auf dem nicht vollständig abgetragenen Ti an der Seite. Der obere Teil der Fläche trägt viel mehr zum atomaren Signal bei als der Rand, da 4% der Gesamtintensität von 34% der noch verbleibenden Oberflächenschicht herrühren. Demnach stammt der größte Intensitätsanteil aus weniger geneigten Flächen ($< 60^\circ$).

4.1.1.5.2 Glashalbkugel

Das Zeitprofil (Mg-Signal) der MgF_2 -beschichteten Glashalbkugel ist in Abb. 4.7 zu sehen. Im Unterschied zu vorhergehendem Fall war die Beschichtung elektrisch nichtleitend.

Die Ursache des verzögerten Signalanstiegs liegt auch hier in der Einstellung des Sputtergleichgewichts und Kontaminationen der Oberfläche begründet, während das allmähliche Abfallen des Mg-Signals durch Aufladung oder inhomogene Beschichtung oberhalb 30° (vgl. Kapitel 3.1.1 d.)) zu erklären sein könnte.

Durch eine dünnere Beschichtung oberhalb 30° wird der Effekt der Winkelverteilung noch verstärkt und das Mg-Signal kann nicht abrupt sinken.

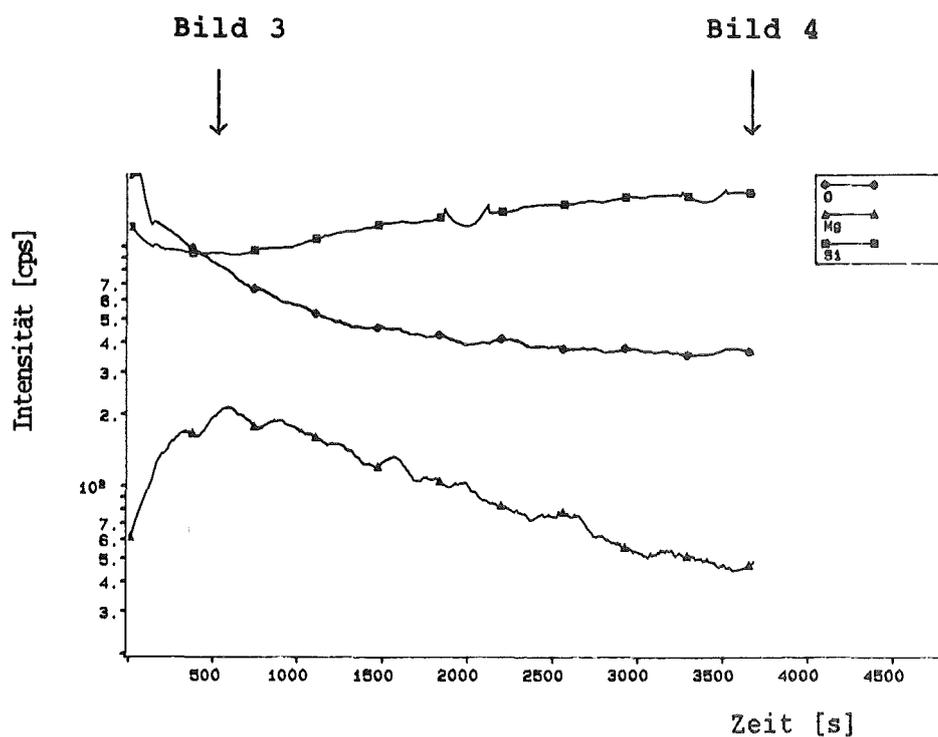


Abb. 4.7: Zeitprofil der MgF_2 -beschichteten Glashalbkugel. Die Zeiten der REM-Aufnahmen (Bild 3 und 4) sind mit Pfeilen markiert.

Gerade im Hinblick auf Partikel, die im Fall von Aerosolpartikeln durchaus sphärische Gestalt besitzen können [4][42], war es von besonderer Bedeutung, wie eine in alle Richtungen gekrümmte Oberfläche abgetragen wird.

Darüber sollten REM-Aufnahmen von MgF_2 -beschichteten Glashalbkugeln Aufschluß geben, die vor dem Sputtern (Bild 2), nach kurzem Sputtern, im Zeitprofil vor Erreichen des Maximums für das Mg-Signal, (Bild 3) und nach Abtrag der Beschichtung, d.h. anschließendem Intensitätsminimum für Mg, (Bild 4) aufgenommen wurden.

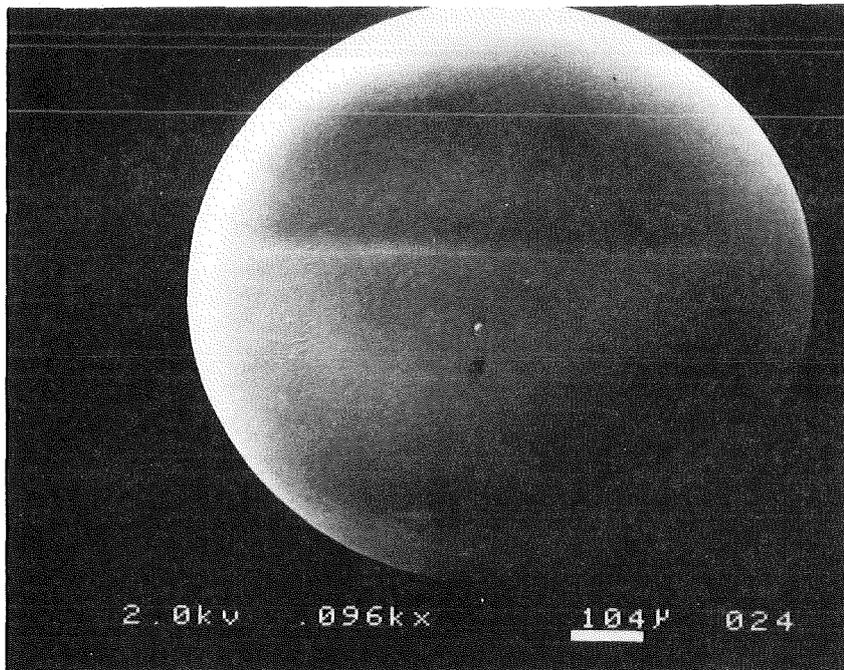


Bild 2: REM-Aufnahme (Neigung 30°) der MgF_2 -beschichteten Glashalbkugel vor dem Sputtern

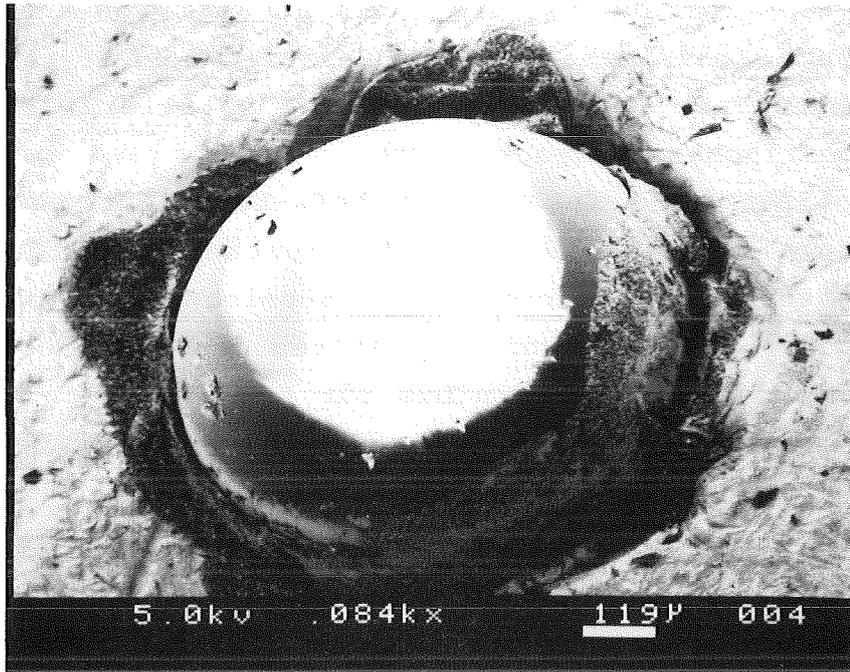


Bild 3: REM-Aufnahme (Neigung 30°) der MgF₂-beschichteten Glashalbkugel nach "Anspüttern" der Beschichtung

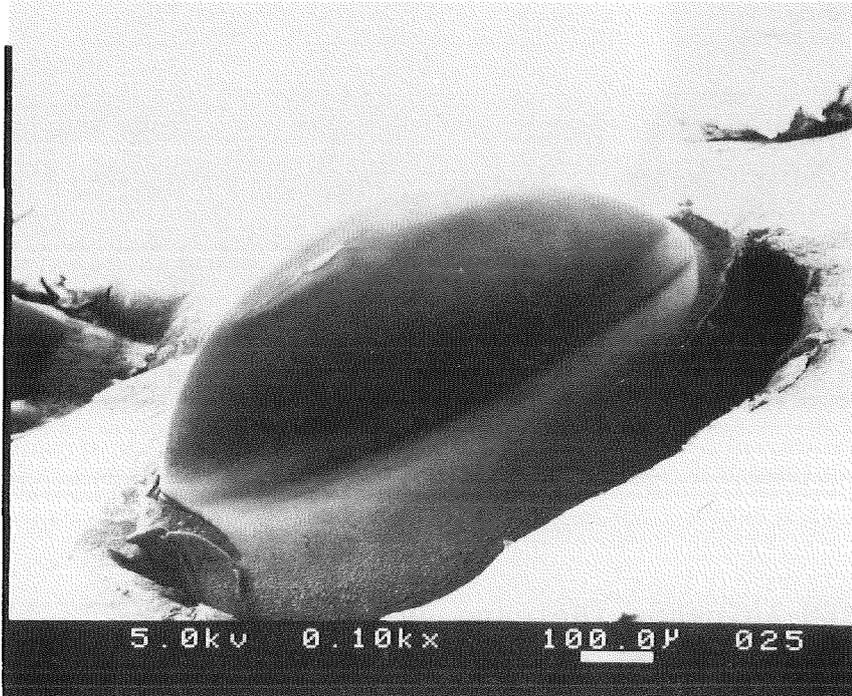


Bild 4: REM-Aufnahme (Neigung 30°) der MgF₂-beschichteten Glashalbkugel nach "Wegspüttern" der Beschichtung

Die Bilder zeigen, daß die Proben vor dem Sputtern (Bild 2) keine Risse in der Beschichtung aufwiesen und sich Aufladung des Materials (helle Kuppe), infolge der Aufnahmetechnik (REM), bemerkbar macht.

Vor Erreichen des Intensitätsmaximums von Mg im Zeitprofil, nach etwa 560s, (Bild 3) läßt sich erkennen, daß die Beschichtung ringförmig zu etwa 35% der Gesamtoberfläche (bei ca. 60° Neigung zur Beschußrichtung) abgetragen wurde und Glas zum Vorschein kam. Andererseits war die Beschichtung auf der Kuppe noch nicht vollständig gesputtert.

Nach Abklingen der Mg-Intensität, d.h. nach Wegsputtern der Schicht auch an der Kuppe, (Bild 4) zeigt sich ein Abtrag von 64% der Gesamtoberfläche. Daraus läßt sich schließen, daß das Maximum der Intensität aus einem Winkelbereich $< 50^\circ$ stammen muß.

4.1.1.5.3 Externe Tiefenskalierung

a.) Ti-beschichteter Glasstab

Aus der bekannten Schichtdicke für Ti, $z = 100\text{nm}$, kann die Zeitskala in die Tiefe umgerechnet werden. 100nm entsprechen der Zeit, bis das Ti-Signal auf 50% seiner maximalen Intensität abgesunken ist, also etwa 390s. Damit läßt sich als Tiefenvorschub für Ti $\dot{z} \approx 0,26\text{nm/s}$ angeben. Aus diesem Wert ergibt sich die Sputterausbeute $Y \approx 0,6$ Atome/Ion (für $f_A = 1,5$), welche in guter Nähe zum Literaturwert von 0,45 Atome/Ion [35] für die ebene Oberfläche steht.

b.) MgF_2 -beschichtete Glashalbkugel

Die Umrechnung der Zeitskala erfolgt mit dem für MgF_2 -Pulver berechneten Tiefenvorschub aus Tab. 4.3 (oder 4.6). Mit $\dot{z} \approx 0,09\text{ nm/s}$ ergibt sich dann beim Mg-Intensitätsabfall von 50%, entsprechend ca. 1300s, eine Tiefe von etwa 115nm. Diese Schichtdicke für MgF_2 stimmt mit der vom Hersteller angegebene-

nen, von 100nm, bis auf eine Abweichung von ca. 15% überein, d.h. Aufladung kann nicht stark sein. Damit erweist sich der zur Berechnung von \dot{z} benutzte Flächenfaktor $f_A=2$ und der nach der Pulvermethode bestimmte Tiefenvorschub als richtig.

4.1.1.5.4 Tiefenauflösung

Der Ti-beschichtete Glasstab diente zur Demonstration der Tiefenauflösung an einer teilgekrümmten Oberfläche. Die in alle Richtungen gekrümmte Oberfläche der MgF_2 -beschichteten Glas-halbkugel stellte demnach erhöhte Anforderungen an die Tiefenauflösung, da nicht bekannt war, wie eine elektrisch nichtleitende Kugeloberfläche abgetragen wird und ob der Übergang vom Schicht- zum Volumenmaterial scharf zu erkennen ist.

Aus den Zeitprofilen der Abb. 4.6 und 4.7 lassen sich die Tiefenauflösungen Δz nach Kap. 2.2.9 bestimmen.

- Im Fall der einfach gekrümmten Fläche erhält man für $\Delta z = 2\sigma \approx 14 \pm 4\text{nm}$ ($= 46\text{s}$). Offensichtlich erfolgt der Abtrag über einen weiten Teil des Akzeptanzbereichs oberflächenparallel.

Daraus läßt sich schließen, daß der Abtrag an der gekrümmten Fläche näherungsweise bis zum Maximum von $60-70^\circ$ ($Y \approx f(\alpha)$) oberflächenparallel erfolgt. Oberhalb dieses Winkels wird wenig gesputtert und kaum nachgewiesen ($Y(\alpha) \cdot j_p(\alpha) \approx \cos^{-1,7}\alpha \cdot \cos\alpha \approx \cos^{0,7}\alpha$ [18]), deshalb ist die Krümmung der Oberfläche nicht störend für ein Tiefenprofil. Der Durchgang durch die Grenzschicht erfolgt schnell.

- Für die total gekrümmte Fläche ist $\Delta z = 2\sigma \approx 92 \pm 2 \text{ nm}$ ($= 1033 \text{ s}$). Diese Tiefenauflösung kann nicht durch die Krümmung der Oberfläche erklärt werden, sondern scheint eher eine Folge der nur über einen Bereich unterhalb 30° konstanten Beschichtung oder möglicherweise von Diffusion des Beschichtungsmaterials in das Glas zu sein.

4.1.1.6 Diskussion der Ergebnisse

Sofern in der Literatur gegeben, konnten Sputterausbeute und Tiefenvorschub für ebene Metallproben bestätigt werden, wodurch die Bestimmung der Primärionenstromdichte abgesichert wurde.

Mit Hilfe der gravimetrischen Pulvermethode gelang es erstmals Sputterausbeute (Y) und Tiefenvorschub (z) für partikelförmige Substrate zu bestimmen. Die Richtigkeit dieses erstmals angewandten Pulververfahren kann durch die Nähe der Werte von Pulvern und entsprechenden ebenen Proben sowie den TiO_2 -Wert gestützt werden.

Trotz relativ großer Fehler für alle Sputterausbeuten lassen sich sowohl für die Kationen als auch Anionen gewisse Tendenzen erkennen (siehe Abb. 4.8). Y nimmt mit zunehmender Masse des Kations ab. Bei gleichem Kation werden Sulfate und Carbonat stärker gesputtert als Nitrate.

Nach Sigmund [42] sind zwei Gründe für diese Abhängigkeiten verantwortlich. Zum einen ist das Massenverhältnis von Target zu Projektilatom von Einfluß für den Energietransfer beim Sputtern. Demnach sollte K mit seiner geringeren Masse eine höhere Sputterausbeute als Pb haben, was auch zutrifft. Die größte Sputterausbeute würde man also nicht für Na, sondern für K erwarten, weil dessen Masse in etwa der des Projektils (Ar) entspricht. Demzufolge würde man annehmen, daß Na-Salze, im Vergleich zu den entsprechenden K-Verbindungen, kleinere Sputterausbeuten liefern, was jedoch nicht der Fall ist. Verantwortlich dafür sind offenbar eher chemische Effekte, die bei Verbindungen bestimmend werden [18]. Andererseits ist Y reziprok proportional zur Oberflächenbindungsenergie der Atome die bereits bei reinen Metallen einen großen Einfluß hat.

Die Sputterausbeute in Abhängigkeit von verschiedenen Anionen ließe auf Grund der mittleren Masse der Anionen auch eine andere Reihenfolge erwarten und wird ebenfalls in chemischen Effekten begründet sein.

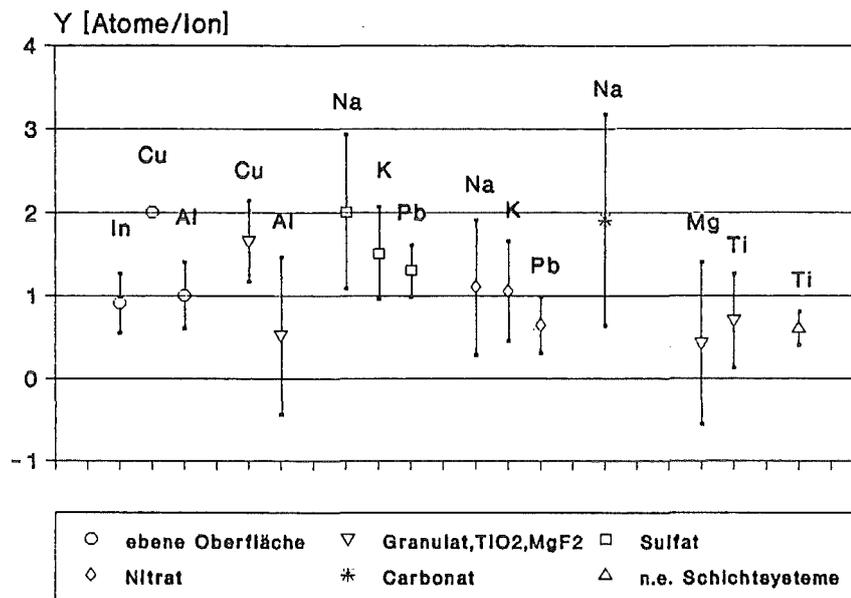


Abb. 4.8: Graphische Darstellung der Sputterausbeuten (n.e.= nichteben)

Für alle untersuchten Pulver beträgt der mittlere Tiefenvorschub 0,28 nm/s und variiert weniger als $\pm 50\%$. Da die Einstellung des Sputtergleichgewichts für verschiedene Pulver im Mittel 100 s benötigt ergibt sich demnach mit dem mittleren Tiefenvorschub eine Tiefe von etwa 30nm ab der Quantifizierung möglich wird.

Der Einfluß von irregulären Oberflächen (Metallgranulate) auf die Sputterausbeute wurde im Vergleich zu analogen ebenen Metallen überprüft. Die Sputterausbeuten sind etwas kleiner als für ebene Flächen, somit tritt die erwartete Erhöhung, infolge der Winkelabhängigkeit (mittlerer Inzidenzwinkel größer), nicht auf. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Redeposition von zueinander geneigten Flächen der zerklüfteten Oberfläche. Demgegenüber erhöht sich Y , wenn geneigte Flächen vorliegen, die frei emittieren können, wie bei Stab oder Halbkugel.

Für Metallgranulate betragen die Tiefenvorschübe nur $1/4$ gegenüber ebenen Metallen, vorausgesetzt, die Granulate besitzen eine um Faktor 2 größere Oberfläche ($f_A=2$).

Die Bestimmung von \dot{z}_V für die interne Tiefenskalierung liefert eine einzigartige und zudem relativ einfache Methode bei komplexen Materialien näherungsweise den Tiefenvorschub für jeden Zeitpunkt, also besonders bei Änderung der Sputterausbeute, zu ermitteln. Trotz großer Vereinfachungen stimmen die berechneten \dot{z}_V und \dot{z} im Mittel um einen Faktor 2 überein. Demzufolge ist es mit der internen Tiefenskalierung, im Gegensatz zur externen Tiefenskalierung, ohne Wägung der Probe oder Kenntnis von Schichtdicke möglich aus der Intensität und einem mittleren \bar{G} die Tiefe näherungsweise zu berechnen.

Durch die Auswertung des Zusammenhangs von $D^\circ(X)$ und α°_X (vgl. Abb. 4.4) konnte gezeigt werden, daß sich die Empfindlichkeit mit α° und einem ionisationsunabhängigen Faktor G beschreiben läßt. Einen Bezugspunkt für atomare Emission stellen die Metalle dar. Alle Elemente haben demnach einen den Metallen (im Mittel) vergleichbar hohen atomaren Anteil.

Matrixeffekte zeigen sich in den Abweichungen von dieser linearen Beziehung. Die Empfindlichkeit des Metalle nachweises variiert in Abhängigkeit vom Bindungspartner entsprechend dem Matrixeffekt bei Alkalihalogeniden. So ist der Matrixeffekt bei Pb $\pm 45\%$ ($\Delta D^\circ/D^\circ$), Na $\pm 39\%$ und K $\pm 8\%$, während er bei O als typischen Vertreter anionischer Komponenten $\pm 73\%$ beträgt.

Zum Vergleich sind die ionisationsunabhängigen Empfindlichkeitsanteile G von ebenen Metallproben, Pulvern und Granulaten relativ zu Indium in Abbildung 4.9 dargestellt.

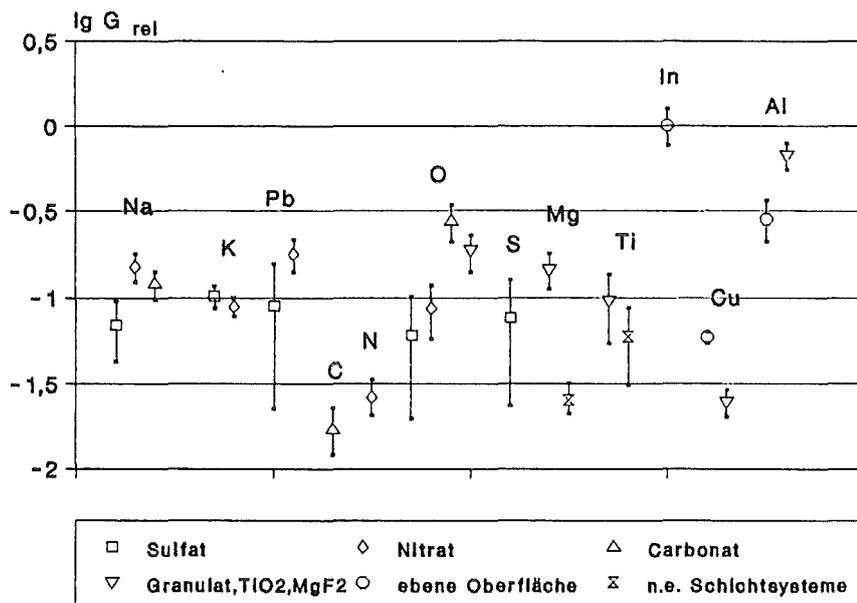


Abb. 4.9: Ionisationsunabhängige Empfindlichkeitsanteile relativ zu Indium (n.e.= nichteben)

Alle G_{rel} ergeben im Mittel 0,17 mit einer mittleren Abweichung von $\pm 77\%$. Beschränkt man sich auf ionische und oxidische Pulver, die hier von Interesse sind, erhält man ein mittleres \bar{G}_{rel} von $0,11 \pm 57\%$.

Wie die moderate Variation der G-Werte nachweist, können die morphologischen Unterschiede und der Matrixeffekt sowie Änderungen von der Energie- und Winkelverteilung der emittierten Atome für die Empfindlichkeit der Pulver nur von geringem Einfluß sein. Die Elementspezifität wird also überwiegend durch die Nachionisierungswahrscheinlichkeit bestimmt.

Der an einem Reinpulver nach der gravimetrischen Methode bestimmte Tiefenvorschub für MgF_2 wurde dazu benutzt, die Schichtdicke einer MgF_2 -beschichteten Glashalbkugel zu ermitteln. Durch die geringe Abweichung (15%) dieses Wertes von der tatsächlichen Schichtdicke konnte das Pulververfahren eindeutig bestätigt werden.

Der Flächenfaktor $f_A=2$ erwies sich bei diesen geneigten Oberflächen, die frei emittieren können als richtig.

Als erzielbare Tiefenauflösung an gekrümmten Oberflächen ergab sich $14 \pm 4\text{nm}$. Daraus läßt sich schließen, daß der Durchgang durch die Grenzschicht an jeder Stelle der Probe gleichzeitig erfolgt und der Abtrag über einen weiten Teil des Akzeptanzbereichs näherungsweise oberflächenparallel geschieht.

Das Abtragsverhalten an nichtebenen Schichtsystemen wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen und dem Verlauf des Intensitätsprofils untersucht. Demnach stammt der Hauptanteil der Intensität aus einem Winkelbereich oberhalb 50° einer geneigten Oberfläche.

4.1.2 Anwendungen

4.1.2.1 Beschichtete Pigmente

Es wurden Zeitprofile von zwei pulverförmigen, beschichteten Pigmenten aufgenommen.

Bei Iriodin Ti 100 handelt es sich um TiO_2 -beschichtete Glimmerpartikel (Perlglanzpigment [28][29]), deren Zeitprofil in Abb. 4.10 gezeigt ist.

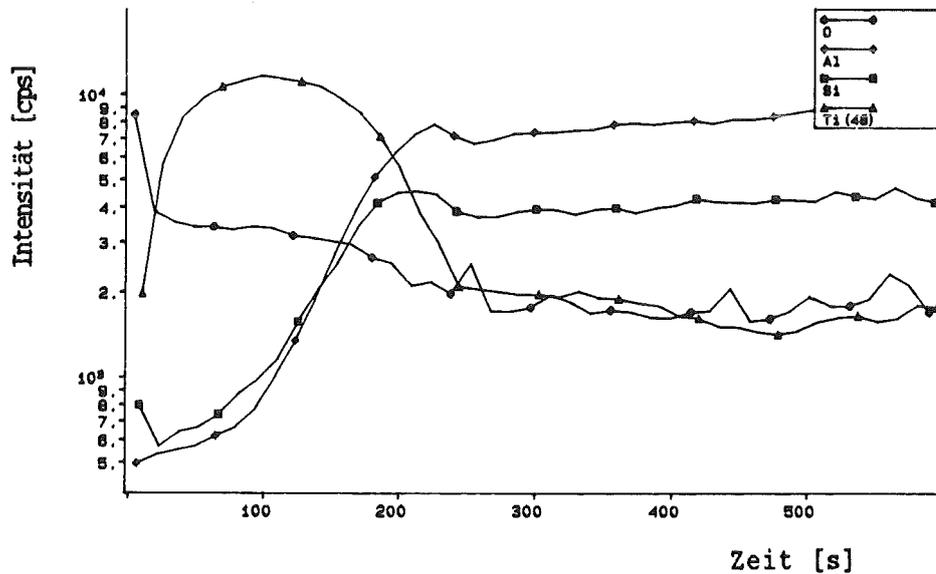


Abb. 4.10: Zeitprofil für TiO_2 -beschichtete Glimmerpartikel
(Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

Kronos RN 57/31 ist ein mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beschichtetes TiO_2 -Pigment [31]. In Abbildung 4.11 ist das Zeitprofil für diese Partikel dargestellt.

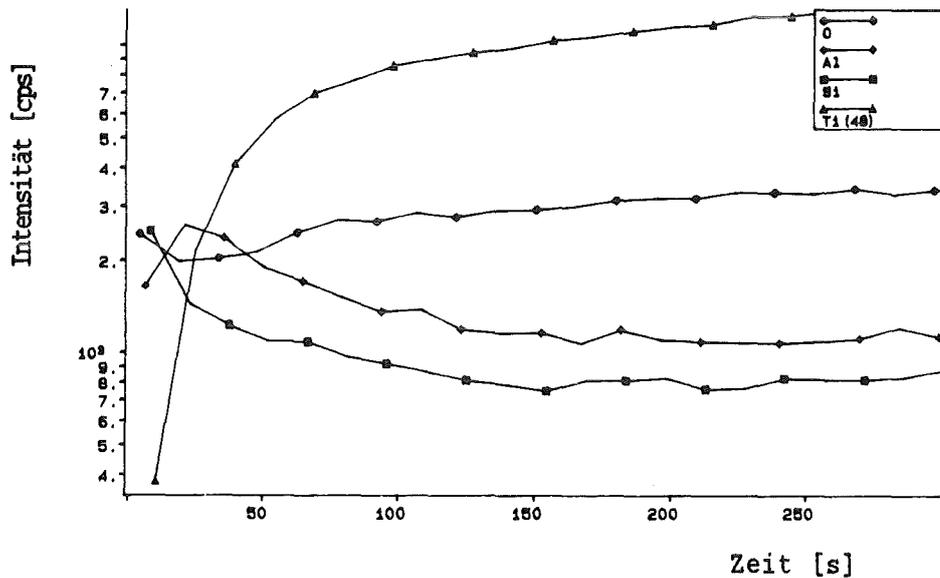


Abb. 4.11: Zeitprofil für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beschichtete TiO_2 -Partikel (Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

4.1.2.1.1 Externe Tiefenskalierung

Die externe Tiefenskalierung aus dem Tiefenvorschub konnte nur für TiO_2 , über TiO_2 -Pulver, erfolgen. Für die dünne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Schicht waren weder die Schichtdicke, noch der Tiefenvorschub bekannt und eine Übertragung der Zusammensetzung auf ein Modellpulver ist nicht realisierbar.

Der nach der gravimetrischen Methode bestimmte Tiefenvorschub für TiO_2 betrug $0,13\text{nm/s}$ ($\pm 66\%$) (siehe Tab. 4.3). Damit ergibt sich für das in Abb. 4.12 gezeigte Tiefenprofil eine Schichtdicke z von etwa $33 \pm 20\text{nm}$ und eine Tiefenauflösung $\Delta z \approx 13 \pm 4\text{nm}$.

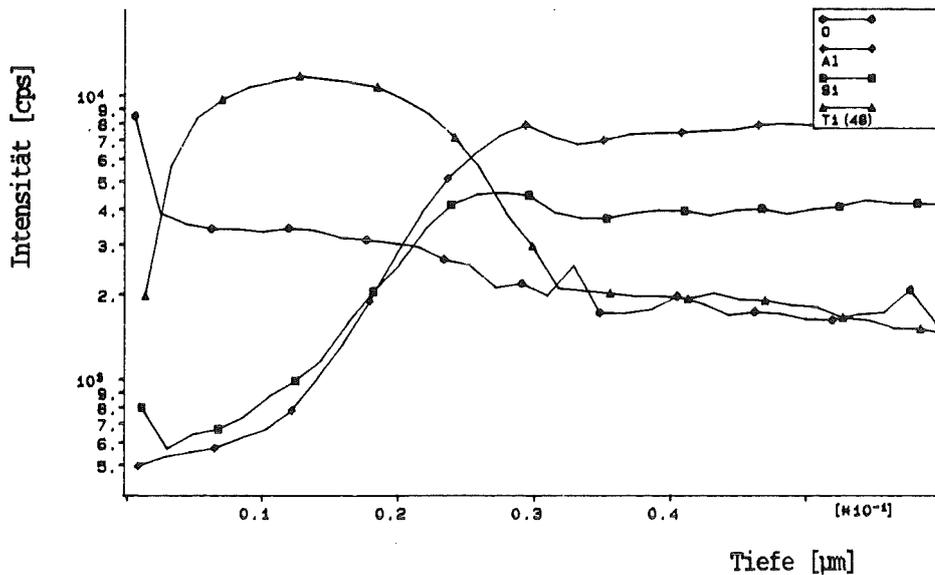


Abb. 4.12: Tiefenprofil für TiO_2 -beschichtete Glimmerpartikel
(Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

Im Anfangsbereich ist die Kontamination der Oberfläche durch sauerstoffhaltige Spezies zu beobachten.

Unter Berücksichtigung, daß der Tiefenvorschub einen unteren Grenzwert darstellt (Kap. 4.1.1.2.2) stimmt er, im Bereich der Ungenauigkeiten, mit der tatsächlichen Schichtdicke von $50 \pm 10\text{nm}$ gut überein.

Dieses Ergebnis liefert eine weitere Bestätigung der gravimetrischen Pulvermethode und weist außerdem auf die Richtigkeit der Annahme hin, daß der Flächenfaktor $f_A \approx 2$ sein muß.

4.1.2.1.2 Interne Tiefenskalierung

Die Unterschiede in den Tiefenvorschüben der reinen Komponenten ($\dot{z}(\text{TiO}_2) \approx 0,13\text{nm/s}$; $\dot{z}(\text{SiO}_2) \approx 0,8\text{nm/s}$ und $\dot{z}(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,3\text{nm/s}$ [44]) verdeutlicht die Notwendigkeit der internen Tiefenskalierung, welche den Tiefenvorschub kontinuierlich, d.h. unter

Berücksichtigung einer sich ändernden Sputterausbeute bestimmen kann. Von besonderer Bedeutung ist das Verfahren gerade im Fall der mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beschichteten TiO_2 -Partikel, da hier eine externe Tiefenskalierung des Tiefenvorschubs auf Grund der nicht realisierbaren Zusammensetzung in einem Modellpulver wenig sinnvoll ist.

Die interne Tiefenskalierung wurde nach Gleichung (2.26) über die Volumenabtragsraten \dot{z}_V aus der Summe der Intensitäten und den genäherten Ionenvolumina berechnet. Dabei erfolgte die Umrechnung der Intensitäten in Konzentrationen mit den bestätigten Empfindlichkeiten (α°) von Wucher. Das Intensitätsverhältnis von Ti zu O für die TiO_2 -Beschichtung bzw. die TiO_2 -Pigmentpartikel ist konform zum entsprechenden Intensitätsverhältnis von 4,2 \pm 24% für Reinpulver TiO_2 . Die resultierenden Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 dargestellt.

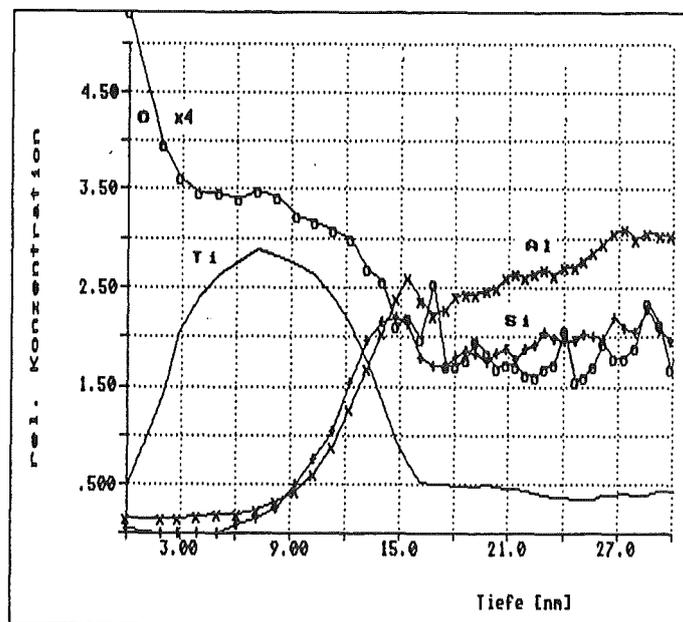


Abb. 4.13: Tiefenprofil für TiO_2 -bedeckte Glimmerpartikel (Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

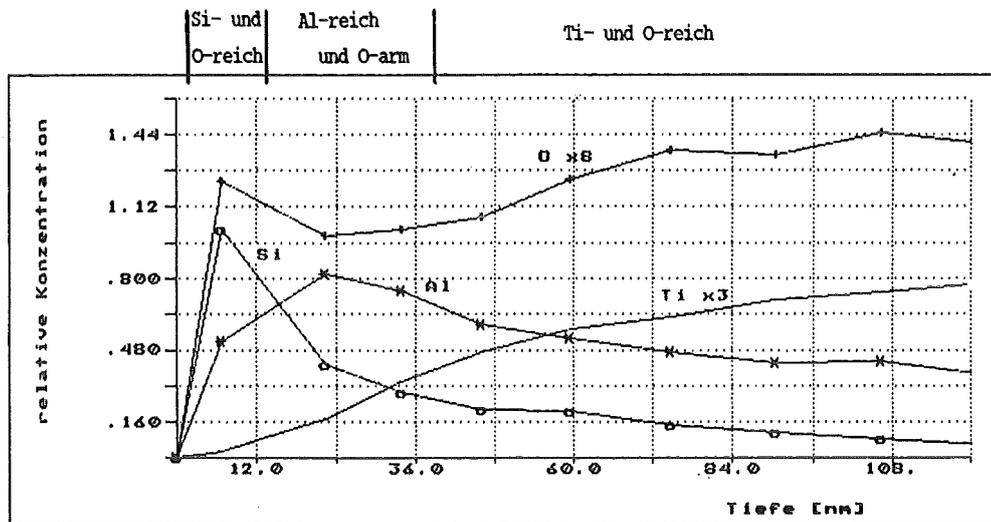


Abb. 4.14: Tiefenprofil für $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -beschichtete TiO_2 -Partikel (Symbole dienen zur Differenzierung der Kurven)

Das Tiefenprofil der beschichteten TiO_2 -Partikel (Abb. 4.14) läßt sich in drei Bereiche einteilen:

1. Si- und O-reiche Schicht
2. Al-reiche und O-arme Schicht
3. Ti- und O-reiches Volumen

Danach sind die TiO_2 -Partikel von einer überwiegend Al_2O_3 -Schicht und einer äußeren SiO_2 -Schicht bedeckt.

Mit der internen Tiefenskalierung erhält man für die TiO_2 -Schicht der Glimmerpartikel eine Tiefe von ca. 11 nm.

Die Al_2O_3 -Schicht beträgt nach diesem Verfahren etwa 30nm, die SiO_2 -Schicht ca. 10nm.

4.1.2.1.3 Tiefenauflösung

Die Tiefenauflösung, die aus Abb. 4.13 und 4.14 mit der internen Tiefenskalierung ermittelt wurde betrug für die TiO_2 -Schicht der Glimmerpartikel nur etwa 4nm, da der Skalierungsfaktor im Vergleich zur tatsächlichen Tiefe zu klein ausfällt. Für die SiO_2 -Schicht der TiO_2 -Partikel ergibt sich eine Tiefenauflösung von ca. 18nm.

4.1.2.2 Aerosolpartikel

SNMS-Spektren sind prinzipiell linienarm und daher leicht interpretierbar. Bei der Untersuchung komplexer Aerosolpartikel konnten die Spektren deshalb dazu benutzt werden, erste Erkenntnisse über die Elementzusammensetzung zu liefern.

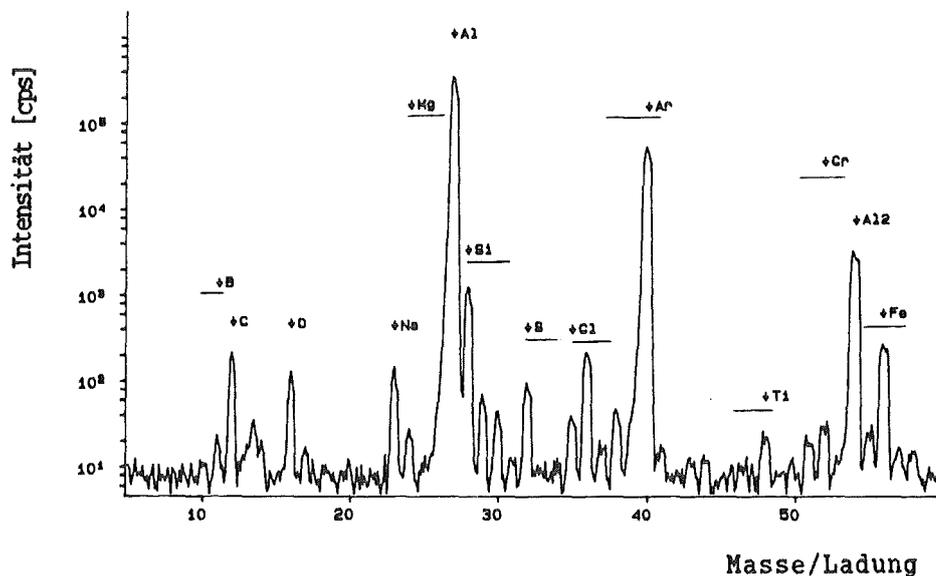


Abb. 4.15: Beispiel für ein SNMS-Spektrum von Aerosolpartikeln (3,0-7,2 μm)

Neben den Signalen der Trägerfolie (Al und Al_2) und des Arbeitsgases (Ar) waren atomare Signalintensitäten von B , C , O , Na , Mg , Si , S , Cl , K , Ti , Cr und Fe nachzuweisen. Ein Teil der B -, O -, Si -, Cl -, Cr - und Fe - Intensitäten ist auch bei leerer Al -Folie, d.h. ohne Aerosolpartikel, zu finden. Demzufolge stammen diese Kontaminationen von der Trägerfolie (O , Cl) und den Wänden der Plasmakammer (Cr , Fe), die teilweise mit Glas ausgekleidet (B , Si) sind.

Unterschiede zwischen den einzelnen Aerosolstufen zeigten sich am deutlichsten in einer Reduzierung des C -Gehalts mit abnehmender Partikelgröße. Nach Metzsig und Poß [45] ist der C -Anteil bei Volumenanalyse im Mittel konstant, d.h. er müsste auf Grund der größeren Oberfläche bei kleineren Partikeln größer sein. Da jedoch ein konstantes Volumen analysiert wurde, muß in der Oberfläche kleinerer Partikel, wie gefunden, weniger C enthalten sein.

Mit der gegebenen Präparationstechnik (wegen schlitzförmiger Düsen am Impaktor sind Aerosolpartikel als Streifen auf Al) betrug das Signal/Rausch (S/R) Verhältnis $\approx 1\%$. Allerdings könnte bei Änderung der Sammeltechnik, unter vollständiger Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Grundfläche eine Erhöhung des S/R -Verhältnisses erzielt werden.

Orientierende Untersuchungen von SNMS-Tiefenprofilen an Aerosolpartikeln ergaben, daß die präparationsbedingten geringen Intensitäten und die störenden Signalanteile des Trägermaterials keine interpretationswürdigen Intensitätsverläufe zu liefern vermögen. Eine Verbesserung sollte jedoch durch Sammlung der Aerosolpartikel auf einem anderen Trägermaterial, wie z.B. Indium das weniger Kontaminationen aufweist als Al , möglich sein. Eine größere Ausnutzung der Akzeptanzfläche des Spektrometers durch andere Impaktortechniken würde überdies die Empfindlichkeit verbessern.

4.1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Das Tiefenprofil des mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -beschichteten Pigments ließ selbst bei so kleinen Partikeln ($0,2\mu\text{m}$) die Abfolge der Beschichtung klar erkennen. Der TiO_2 -Kern ist erst von einer Al-reichen und O-armen Schicht (Al_2O_3), gefolgt von einer äußeren Si- und O-reichen Beschichtung (SiO_2) umgeben.

In den Anwendungen der an Modellproben gewonnenen Erkenntnisse auf reale, beschichtete Pigmente konnte gezeigt werden, daß mit einem gravimetrisch bestimmten Tiefenvorschub des pulverförmigen Beschichtungsmaterials die externe Tiefenskalierung möglich ist und innerhalb der Fehlertoleranz übereinstimmt. Damit erwies sich auch hier das gravimetrische Pulververfahren als richtig.

Auch die interne Tiefenskalierung über die in grober Näherung bestimmte Volumenabtragsrate liefert zufriedenstellende Werte. Im Fall der TiO_2 -Beschichtung ist \dot{z}_V um einen Faktor 3 kleiner als die tatsächliche Mindesttiefe. Es ist daher mit dieser Methode für Partikel erstmals gelungen, den Tiefenvorschub anhand der Intensitäten und einem allgemeingültigen Empfindlichkeitsanteil G näherungsweise zu berechnen. Danach ist sowohl \dot{z} als auch \dot{z}_V für die Tiefenskalierung anwendbar.

Die Tiefenauflösung nach der internen Skalierung an diesen irregulären Oberflächen betragen etwa 4nm für die TiO_2 -Beschichtung und ca. 18nm für die SiO_2 -Schicht und sind damit vergleichbar mit der Tiefenauflösung des Ti-beschichteten Glasstabs. Infolgedessen kann also an genügend kleinen elektrisch nichtleitenden Partikeln eine sehr hohe Tiefenauflösung erzielt werden.

Mit SNMS-Spektren waren auf Aerosolpartikeln atomare Signalintensitäten (ohne Kontaminationen) C, O, Na, Mg, Si, S, Cl, K und Ti nachzuweisen. Unterschiede zwischen verschiedenen Teilchengrößen zeigten sich am deutlichsten in der Abnahme des C-Gehalts mit kleiner werdender Partikelgröße. Diese Beobachtung steht in Einklang zu Volumenanalysen [45].

4.2 SIMS

Mit Plasma-SNMS sind eine hohe Empfindlichkeit und extreme Tiefenauflösung erreichbar, während SIMS die Möglichkeit bietet höhere Massen zu erfassen und Einzelpartikelanalyse durchzuführen. Es stellte sich jedoch bezüglich isolierender Partikel die Frage, ob bei den zwangsläufig höheren Primärenergien Aufladung oder Zersetzung eintritt und die laterale Auflösung dadurch möglicherweise nicht zu verwirklichen wäre.

4.2.1 Modellsystem

Als Modellsystem wurden SIMS-positive und -negative Spektren von NaCl und BaSO₄ bzw. von Mischungen beider Salze aufgenommen.

Die Spektren der einzelnen Salze zeigten neben den Elementsignalen auch Molekülsignale wie NaCl⁻, (NaCl)Cl⁻, BaSO₄⁻, Ba₂S⁺/Ba₂O₂⁺ mit relativen Intensitäten von 0,3-1,5 % der Elementsignale Na⁺ und Ba⁺. Demzufolge werden Verbindungen auch bei so hohen Energien (25-30keV), welche für die Strahlfokussierung notwendig sind, nicht zerstört. Dieses Ergebnis entspricht Untersuchungen die bei 5keV [8] gemessen wurden.

Selbst bei einer Mischung NaCl/BaSO₄ im Verhältnis 1:1 wurden als zusätzliche, gemischte Molekülsignale Ba(NaCl)⁺, Na(BaSO₄)⁺ und (BaSO₄)Cl⁻ identifiziert, die 0,1-0,2% der Elementsignale Na⁺ und Ba⁺ ausmachen. Die gemischten Molekülsignale NaSO₄⁻, BaCl⁻ und BaCl₂⁻ hatten prinzipiell kleinere Intensitäten als die, die den ursprünglichen Verbindungen zuzuordnen sind. Da diese nur entstehen können, wenn Substanzen unmittelbar aneinander grenzen, ist eine Verbindungserkennung selbst bei einem 1:1-Verhältnis möglich.

Eine Festkörperreaktion beim Mischvorgang ist auszuschließen.

Abbildung 4.16 zeigt als Beispiel den verbindungs-spezifischen Molekülbereich des SIMS-negativ Spektrums.

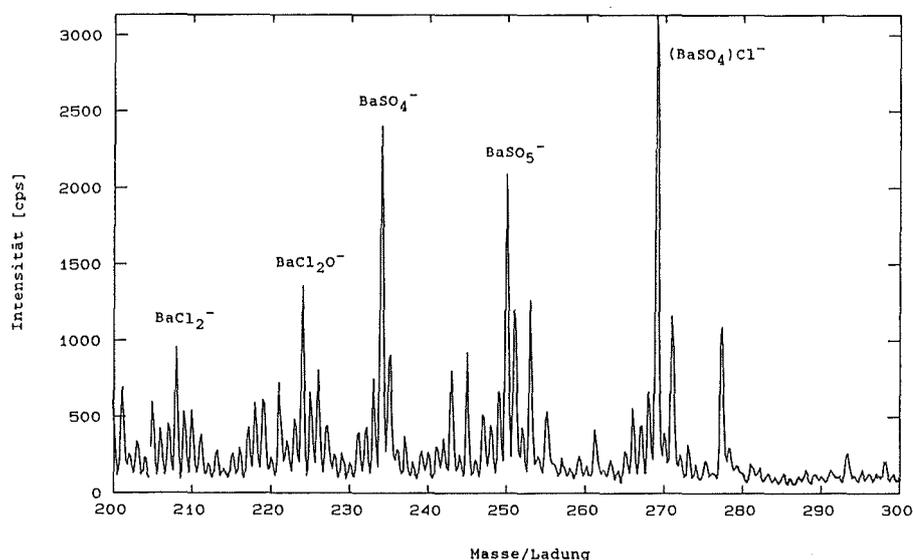


Abb. 4.16: SIMS-negativ Spektrum von $\text{NaCl}/\text{BaSO}_4$ (1:1), Darstellung des verbindungs-spezifischen Molekülbereichs

4.2.1.1 Diskussion der Ergebnisse

Die Spektren der Salze zeigen, daß ein Verbindungsnachweis trotz hochenergetischem Ionenstrahl möglich ist. Selbst im Fall einer Mischung zweier Salze kann mit den gemischten Molekülsignalen auf die Verbindung zurückgeschlossen werden, da diese immer als Grundmolekül auftreten. Der Einfluß ioneninduzierter Durchmischung ist daher unter diesen Bedingungen relativ gering.

Es muß jedoch eingeräumt werden, daß bei SIMS-Spektren von mehr als zwei Komponenten durch Überlagerungen der Signale eine eindeutige Zuordnung erschwert wird.

4.2.2 Aerosolpartikel

Die Analyse erfolgte mit anderer Teilchengröße aus der gleichen Sammlung von Aerosolpartikeln wie bei den SNMS-Messungen.

Spektren

Die SIMS-positiven und -negativen Spektren ergaben, daß die Aerosolpartikel überwiegend aus Na^+ , Al^+ (Trägerfolie) und Ca^+ bestehen und als Nebenbestandteile Mg^+ , K^+ , Fe^+ , Cu^+ und Cl^- aufweisen. Die höhere Empfindlichkeit für leichtionisierbare Elemente, wie Cu, erlaubt auch Spuren zu messen. Hydroxid Signale von Ca und Al deuten auf eine ursprünglich oxidische Form dieser Elemente hin (Abb. 4.17).

Die Untersuchung der leeren Trägerfolie zeigte die für Aluminium zu erwartenden Signale (Al^+ , Al_2^+ , O^- , AlO^- , AlO_2^-) sowie als Kontaminationen Na^+ , Mg^+ und F^- .

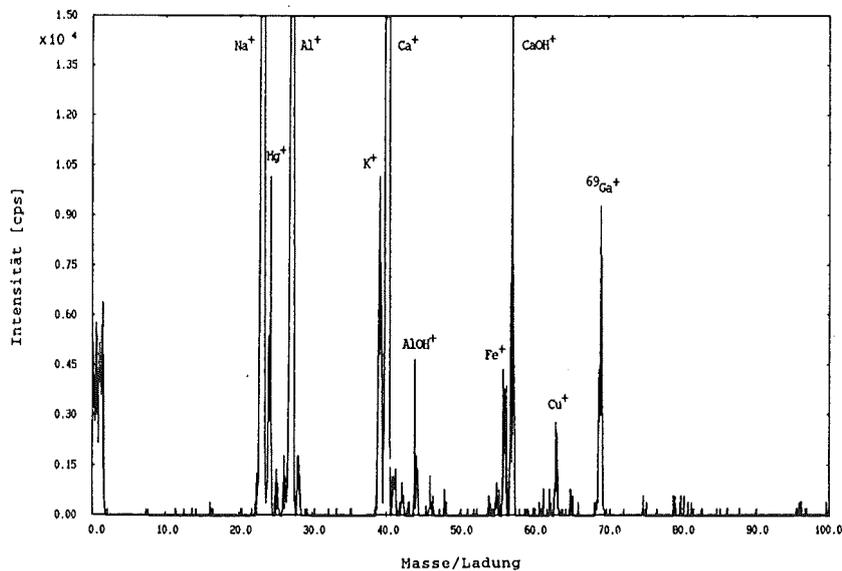


Abb. 4.17: SIMS-positiv Spektrum von Aerosolpartikeln (1,5-3,0µm) auf Al-Folie ($^{69}\text{Ga}^+$ ist Artefakt des Primärionenstrahls)

SIMS-Bilder

Ein SIMS-Bild von Aerosolpartikeln auf Al-Folie ist exemplarisch in Abb. 4.18 dargestellt. Es zeigt einzelne Na- und Cu-Partikel sowie eine Verteilung von Cu am Rand einiger Na-Teilchen. Damit kann das Auftreten von Cu bei der Volumenanalyse [45] nochmals bestätigt werden.

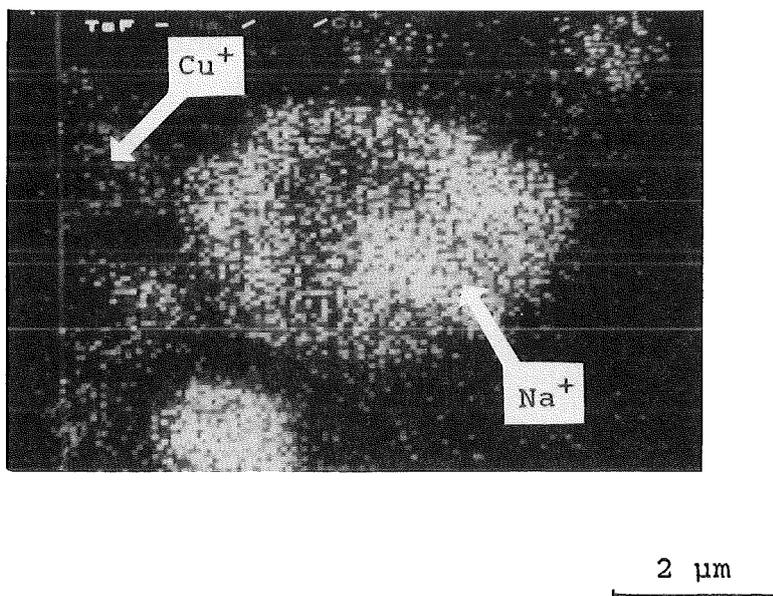


Abb. 4.18: SIMS-Bild von Aerosolpartikeln

Außerdem deuten die SIMS-Bilder darauf hin, daß Al^+ nicht ausschließlich vom Träger, sondern zum Teil von den Partikeln selbst stammt. Na^+ und K^+ sind meist unregelmäßig über die einzelnen Partikel verteilt. Die laterale Auflösung erlaubt also die Darstellung einzelner isolierender Partikel im Submikrometerbereich.

4.2.2.1 Diskussion der Ergebnisse

Mit Hilfe der SIMS-Spektren war es nicht nur möglich die Haupt- und Nebenbestandteile der Aerosolpartikel zu finden, sondern auch auf den oxidischen Ursprung von Ca und Al zurückzuschließen. Die SIMS-Bilder ermöglichten durch die laterale Auflösung von $< 1\mu\text{m}$ eine Einzelpartikelanalyse und damit den Nachweis, daß sich Al und Cu auf den Partikeln befinden. Damit kann das Auftreten von Spuren Cu bei der Volumenanalyse [45] bestätigt werden. Na und K sind meist unregelmäßig über sämtliche Partikel verteilt.

Es ist also mit SIMS möglich, eine sehr hohe Empfindlichkeit zu erzielen und die laterale Verteilung von Elementen selbst auf Submikrometerpartikeln zu bestimmen. Für aerosolrelevante Substanzklassen (Isolatoren) ist die laterale Auflösung demnach realisierbar.

5. LITERATUR

- [1] E. Meszaros (Hrsg.); "Atmospheric Chemistry", Stud. in Env. Science 11, Elsevier, 1981
- [2] R. Dlugi, H. Güsten; Atmospheric Environment 17(9) (1983), 1765
- [3] J.H. Seinfeld; "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", John Wiley & Sons 1986
- [4] K.R. Spurny (Hrsg.); "Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles", Ellis Horwood Limited (Publishers Chichester) 1986
- [5] H. Oechsner (Hrsg.); "Thin Film and Depth Profile Analysis", Top. Curr. Physics 37, Springer (Berlin) 1984, S. 63
- [6] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter; J. Vac. Sci. Technol. A6(4) (1988), 2265-2270
- [7] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick und H.J. Ache; KfK-Bericht 4684, März 1990, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [8] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H.J. Ache; Surface and Interface Analysis 17 (1991), 151-157
- [9] N. Klaus; Staub Reinhaltung der Luft, 45(7/8) (1985)
- [10] H. Oechsner; Metalloberfläche Angewandte Elektrochemie 28(11) (1974), 449-455
- [11] K.H. Müller, H. Oechsner; Mikrochimica Acta [Wien], Suppl. 10 (1983), 51-60
- [12] U.C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp and H.J. Ache; Fres. J. Anal. Chem. 341 (1991), 260, Proc. of the 6th Working Conference on Applied Surface Analysis, Kaiserslautern (FRG), July 9-12, 1990
- [13] M. Fichtner, J. Goschnick, U.C. Schmidt, A. Schweiker and H.J. Ache; J. Vac. Sci. Technol., A10(2) (1992), 362
- [14] R. Jede, H. Peters; Technisches Messen tm 54(9) (1987), 343-352
- [15] A. Wucher; J. Vac. Sci. Technol. A6(4) (1988), 2287-2293

- [16] A. Benninghoven; Surf. Sci. 53 (1975), 569
- [17] R. Behrisch (Hrsg.); "Sputtering by Particle Bombardment I", Top. Appl. Physics 47, Springer (Berlin) 1981
- [18] P.C. Zalm; Surface and Interface Analysis 11 (1988), 1-24
- [19] H. Oechsner; Applied Physics 8 (1975), 185-198
- [20] B. Navinsek; Progress in Surface Science 7(2) (1976), 49-70
- [21] U. Littmark, W.O. Hofer; J. of Materials Sci. 13 (1987), 2577
- [22] Y. Yamamura, C. Mössner, H. Oechsner; Radiation Effects 103(1-4) (1987), 25-43
- [23] Y. Yamamura, C. Mössner, H. Oechsner; Radiation Effects 105(1+2) (1987), 31-41
- [24] A. Wucher, H. Oechsner; Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (1980), 470-473
- [25] S. Hofmann, J.M. Sanz; "Thin Film and Depth Profile Analysis", H. Oechsner (Hrsg.), Top. Curr. Physics 37, Springer (Berlin) 1984, S. 141
- [26] Hr. Fiedler, persönliche Mitteilung; Firma Carl Zeiss (Oberkochen);
- [27] H. Ulfers, H. Sauer (Zeiss); Chem. Rdsch. 29 (43) Beilage (1976), 3-6
- [28] Firmenschrift: "Perlglanzpigment-Die neue Dimension der Farbe"; Merck AG (Darmstadt)
- [29] W. Bäumer; farbe+lack 79 (1973), 530-537, 638-645, 747-755
- [30] A. Elschner, persönliche Mitteilung; Bayer AG (Krefeld-Uerdingen)
- [31] R.R. Blakely, J.E. Hall; "Pigment Handbook", P.A. Lewis (Hrsg.), Vol. 1 (New York) 1988, 1-42
- [32] U.C. Schmidt, Dissertation, Universität Karlsruhe 1991; KfK-Bericht 4964, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [33] H. Oechsner; Appl. Phys. 20 (1979), 55-60
- [34] E. Stumpe, H. Oechsner, H. Schoof; Applied Physics 20 (1979), 55-60

- [35] H.H. Andersen, H.L. Bay; "Sputtering by Particle Bombardment I", R. Behrisch (Hrsg.), Top. Appl. Physics 47, Springer (Berlin) 1981, S. 145
- [36] A.J. Eccles, J.C. Vickerman; J. Vac. Sci. Technol. A7(2) (1989), 234-244
- [37] R. Jede, K. Seifert, O. Ganschow; in SIMS VII (1989), 227-231
- [38] P. Sigmund; "Sputtering by Particle Bombardment I", R. Behrisch (Hrsg.), Top. Appl. Physics 47, Springer (Berlin) 1981, S. 9
- [39] H. Oechsner; Z. Physik 261 (1973), 37-58
- [40] A. Wucher, W. Reuter; J. Vac. Sci. Technol. A6(4) (1988), 2316-2318
- [41] G. Betz, G.K. Wehner; "Sputtering by Particle Bombardment II", R. Behrisch (Hrsg.), Top. Appl. Physics 52, Springer (Berlin) 1983, S. 11
- [42] G. Tarroni, C. Melandri, T. De Zaiacomo, C.C. Lombardi and M. Formignani; J. Aerosol Sci. 17(3) (1986), 587-591
- [43] P. Sigmund; Phys. Rev. 184 (1969), 383-416
- [44] J. Schuricht, persönliche Mitteilung; Kernforschungszentrum Karlsruhe
- [45] G. Metzsig, G. Poß; "Environmental Meteorology", K. Grefen, J. Löbel (Hrsg.), Kluver-Verlag, Academic Publishers 1988, S. 23-37