

KfK 4684
März 1990

Massenspektrometrie neutraler und ionischer Sekundärpartikel zur chemischen Analyse von Salzen

M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4684

Massenspektrometrie neutraler und ionischer Sekundärpartikel
zur chemischen Analyse von Salzen

M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick und H. J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Die vollständige Charakterisierung fester Umweltproben erfordert eine hochempfindliche chemische Analyse, die über die quantitative Bestimmung der Elemente hinaus Verbindungen identifiziert und deren örtliche Verteilung mit erfaßt. Die Massenspektrometrie der unter Ionenbeschuß emittierten neutralen (SNMS) und ionischen (SIMS) Sekundärpartikel hat sich bei anderen Anwendungen als hochempfindliches Analyseverfahren für Feststoffe erwiesen, das eine Tiefenauflösung von wenigen Atomlagen erreichen kann. Da Umweltproben (wie z. B. Aerosoldeponate) häufig Salze enthalten, wurde exemplarisch an Chloriden, Carbonaten, Nitraten und Sulfaten untersucht, welche Informationen mit Ionenstoßgestützter Massenspektrometrie unter dynamischen Bedingungen erhalten werden können. Als Beschußquelle und zur Ionisation der neutralen Sekundärpartikel wurde ein Hochfrequenzplasma benutzt.

Diese erste Untersuchung zum Analysepotential der plasmagestützten SNMS an Salzproben ergab, daß die vorwiegende Emission neutraler Atome die quantitative Bestimmung aller salzbildenden Elemente mit moderatem Matrixeffekt ermöglicht. Obwohl sich bei einigen Salzen mit SNMS auch binäre Cluster nachweisen lassen, die verbindungs-spezifische Informationen bieten, zeigen die Ergebnisse, daß vornehmlich SIMS zur Identifizierung von komplexen Anionen und Verbindungen geeignet ist. Trotz chemischer Folgereaktionen, die unter den dynamischen Bedingungen eines für die Analyse tieferer Bereiche notwendigen substantiellen Materialabtrags unvermeidlich auftreten, ist eine chemisch speziative Analyse salzartiger Feststoffe auf der Basis von SNMS und SIMS grundsätzlich möglich.

Mass Spectrometry of Secondary Neutrals and Ions for the Chemical Analysis of Salts

Abstract

Complete characterization of solid environmental samples requires a very sensitive chemical analysis, which includes the detection of elements, their compounds and their spatial distribution. For other applications the mass spectrometry of neutral and ionic secondary particles has been found to be a very sensitive tool, which can achieve a depth resolution of only a few atomic layers. As salts are frequent components of environmental material (e.g. aerosol deposits) model samples like chlorides, carbonates, nitrates and sulfates were chosen to investigate the kind of information available from ion impact mass spectrometry under dynamic conditions. An electron cyclotron wave resonance plasma was used as ion source and for the ionization of sputtered neutrals.

This first investigation on the application of plasma based SNMS to salt samples revealed, that quantitative analysis for all elements is possible with only a moderate matrix dependence due to the high amount of sputtered neutral atoms. The far smaller contribution of neutral binary clusters enables SNMS to give compound specific information in some cases. But SIMS is shown to be more appropriate for the characterization of compounds or complex anions. Although substantial material removal rates by ion bombardment induce inevitably chemical reactions the presented results demonstrate, that in most cases a chemical speciative analysis of salt containing samples can be done by SNMS and SIMS .

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
Experiment	3
Ergebnisse	4
Neutrale Sekundärpartikel	4
Positive Sekundärionen	11
Negative Sekundärionen	17
Diskussion	28
Zusammenfassung	31
Literatur	33

Einführung

Wirkung und Verhalten von festen Stoffen in der Umwelt wird weitgehend durch ihre meist heterogene chemische Zusammensetzung bestimmt. Die vollständige Charakterisierung solcher komplexer Feststoffe erfordert nicht nur die quantitative Bestimmung der Elemente, ihres chemischen Zustands und die Identifikation von Verbindungen, sondern auch die Ermittlung der örtlichen Verteilung der Komponenten.

Die massenspektrometrische Analyse der von einer festen Probe unter Ionenbeschuß aus einer Tiefe von wenigen Atomlagen emittierten Sekundärpartikel bietet durch den beschußinduzierten, schichtweisen Materialabtrag die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung mit einer Tiefenauflösung im Submikrometerbereich zu charakterisieren /1,2,3/. Während mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) häufig nur qualitative Informationen erhalten werden können, hat erst kürzlich die Anwendung des ersten kommerziellen Geräts für Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) bei Legierungen gezeigt, daß die Untersuchung der sekundären Neutralpartikel eine hochempfindliche quantitative Elementaranalyse gestattet /4,5/. Daneben ermöglicht allerdings vor allem SIMS qualitative Aussagen über Bindungspartner mit höchster Empfindlichkeit /3,6/. Die Massenanalyse sowohl der neutralen als auch der ionischen Sekundärpartikel sollte daher ein geeignetes Mittel zur orts aufgelösten chemischen Analyse sein.

Viele der in der Umwelt vorkommenden natürlichen und anthropogenen Feststoffe bestehen aus salzartigen Verbindungen. Während Sekundärionen(SI)-Spektren einiger Salzverbindungen schon bekannt sind /1,6,7,8,9/, wurden Massenspektren der neutralen Sekundärpartikel (SN-Spektren) bislang selten untersucht /10,11,12/. Insbesondere ist das Informationspotential von SNMS und SIMS für eine in die Tiefe gehende Analyse von Mischproben ionischer Verbindungen, also bei Beschußströmen, die einen substantiellen Materialabtrag ermöglichen ("dynamische Analyse"), nur fragmentarisch bekannt.

Deshalb zielte diese Arbeit darauf ab, mit Hilfe von Modellsubstanzen die Anwendbarkeit der Ionenstoßmassenspektrometrien für die dynamische Analyse salzhaltiger Proben zu prüfen. Dazu wurden Salze verschiedener Kationen mit chlor-, schwefel-, stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Anionen ausgewählt, um zunächst qualitative Eigenschaften der Sekundärmassenspektren festzustellen und daraus die Möglichkeiten zur Identifikation der Elemente, ihres Oxydationszustands und der gesamten Verbindung abzuleiten.

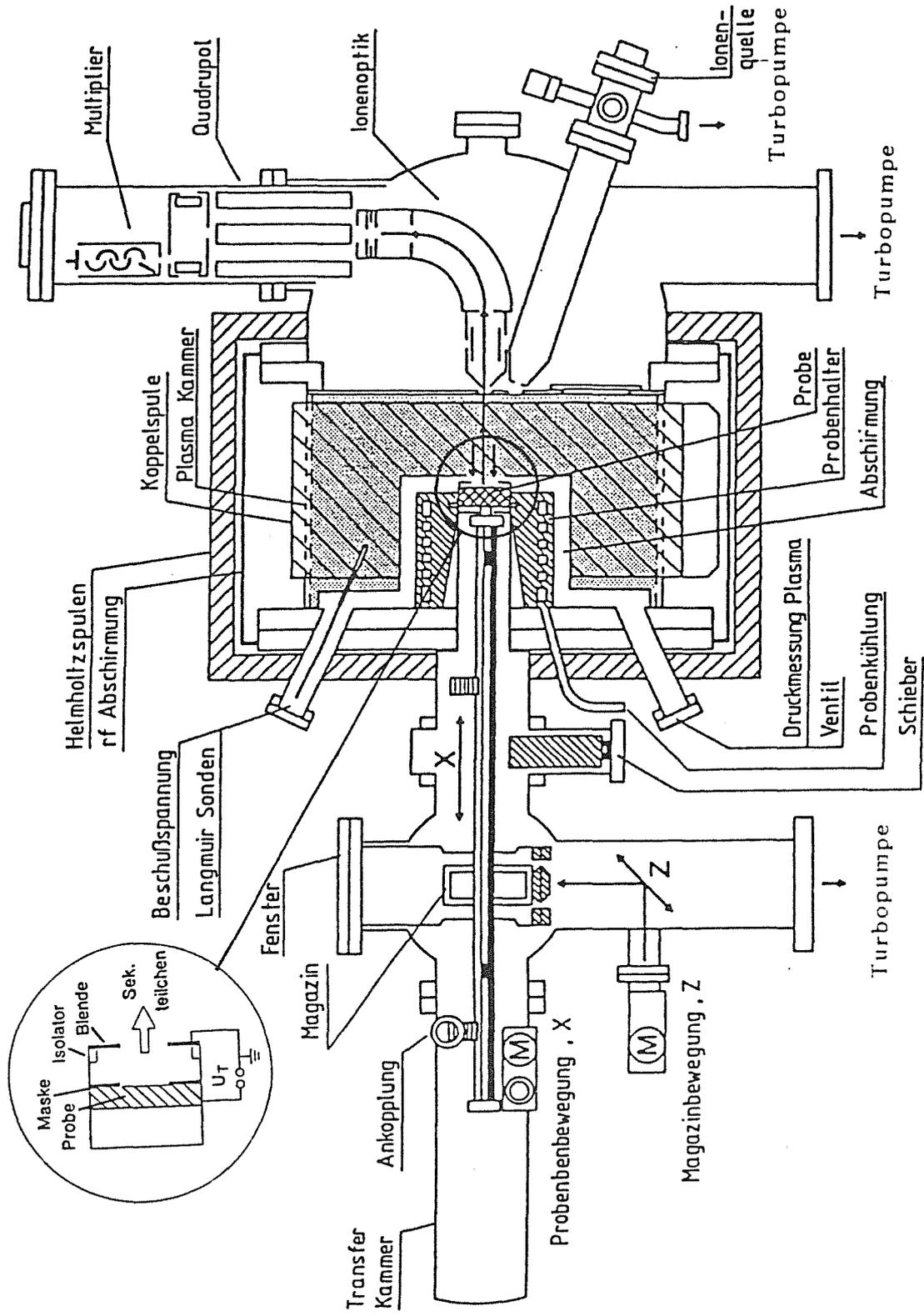


Abb. 1: Schema der benutzten Anlage (INA=Ion-Neutral-Analyser der Leybold AG). Links oben ist die Probenhalterung mit der Beschleunigungsspannung U_T vergrößert dargestellt

Experiment

Die Untersuchungen wurden mit dem INA-3 (Ionen-Neutralen-Analysator) der Leybold AG (Köln) durchgeführt (siehe Abb. 1), der die Massenanalyse sowohl der Sekundärneutralteilchen als auch der positiven oder negativen Sekundärionen ermöglicht, die unter Ionenbeschuss von der Probe emittiert werden. Die Hochvakuumanlage besteht aus einem automatischen Probentransfersystem für fünf Proben, einer Plasmakammer mit gekühltem Probenhalter /13/, dem Quadrupol-Massenanalysator mit vorgeschalteter Ionenoptik zur Energieselektion und -konditionierung der nachzuweisenden Sekundärpartikel sowie einem Prozeßrechner zur Gerätesteuerung, Datenerfassung und -auswertung.

Das in der Plasmakammer mit Argongas ($p = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar), einer eingekoppelten HF-Leistung von etwa 180 W und einem überlagerten Magnetfeld von ca. 2 mT betriebene ECWR-Plasma (ECWR= Electron Cyclotron Wave Resonance) enthält Ladungsträger (Ionen und Elektronen) in einer Dichte etwa $1 \cdot 10^{11}$ cm⁻³. Die Elektronen des Plasmas besitzen eine mittlere Energie (E_e) von etwa 4 eV pro Freiheitsgrad /14/. Der routinemäßig erreichbare Basisdruck in der Plasmakammer (ohne Argon) liegt unter $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Verunreinigungen des verwendeten Argons (Fa. Messer-Griesheim) betragen weniger als 10 vpm, bestehend aus O₂, H₂O, N₂, CO₂ und Kohlenwasserstoffen.

Das ECWR-Plasma dient zur Nachionisation der neutralen Sekundärpartikel sowie als Primärionenquelle bei der Aufnahme von SN-Spektren. Als Ionenquelle ermöglicht das Plasma niedrige Beschussenergien bei hohen Primärionenströmen (ca. $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Damit wird die Eindringtiefe der Primärionen und somit die Einflußzone des Beschusses klein gehalten, die Anregung von Folgeprozessen in der Probe minimiert, sowie eine Ortsunabhängigkeit der Primärstromdichte erreicht. Der Ionisationsgrad der neutralen Sekundärpartikel liegt im Bereich von einem Prozent /14/.

Im SIMS-Betrieb statt des Plasmas eine separate Ionenkanone als Quelle verwendet. Die durch Elektronenstrahlionisation gebildeten Primärionen können bei einer Stromdichte bis zu einigen $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf eine Energie von $E_p = 0.5-5$ keV beschleunigt werden. Alle SI-Spektren wurden mit Argonionen einer Energie $E_p = 5$ keV und einem Strahlstrom von etwa $2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ erzeugt.

Das Quadrupolmassenfilter des INA-3 ermöglicht die Massenanalyse der Sekundärpartikel im Bereich von 1 - 500 D mit einer Auflösung von mindestens 1 D, die allerdings zwecks Intensitätsoptimierung nicht immer voll ausgenutzt wurde. Das vorgeschaltete Energiefilter dient beim Plasmabetrieb der Abtrennung thermischer Plasmaionen und reflektierter Primärionen.

Die Intensitäten der Sekundärpartikel, definiert als die Summe der Zählraten aller Isotopenkombinationen, wurden aus den vom Prozeßrechner aufgezeichneten Massenspektren unter Ausnutzung der natürlichen Isotopenverteilungen bestimmt. In einem Optimierungsprozeß /15/ werden die natürlichen Isotopenmuster der zur Interpretation des Spektrums gewählten atomaren und molekularen Spezies gerade so

groß angenommen, daß ohne Überschreitung der gemessenen Zählraten die höchsten Intensitäten erzielt werden. Auf diese Weise sind auch Intensitäten von Sekundärspezies mit Hauptisotopenkombinationen gleicher ganzzahliger Masse (wie z. B. SO_2 und S_2) bestimmbar, wenn sich ihre Isotopenverteilungen im Vergleich zur Meßgenauigkeit genügend unterscheiden und die Zahl der Spezies, deren Intensitäten sich auf der Massenskala überlagern, höchstens gleich der Zahl der Signale aller beteiligten Massen ist.

Die pulverförmigen Salzproben (pA-Reinheit) wurden in Metallfolien aus hochreinem Indium (Reinheit 99.999%) eingepreßt und unter Masken mit kreisförmiger Öffnung (Durchmesser 7 mm) auf einem Proben­tisch befestigt. Einige Proben wurden auch auf Aluminiumfolie als Träger gemessen. Zwischen einer im Abstand von 2 mm über der Maske angebrachten Blende (Durchmesser 7 mm) mit Massekontakt und dem Proben­tisch wurde im SNMS-Betrieb zur Extraktion der Argonionen aus dem Plasma eine Beschleunigungsspannung von -300 V angelegt (siehe Abb. 1). Da die Argonionen im Innern des Plasmas bei den gegebenen Bedingungen ein Potential von ca. +40 V ($9,4 \cdot E_e / 16$) aufweisen, beträgt also die Energie der Primärionen etwa $E_p = 340$ eV. Die hohe Primärstromdichte im Plasmabetrieb führte zu einer Erwärmung der Proben auf ca. 100° C. Bei Aufnahme von SI-Spektren trat infolge des um drei Zehnerpotenzen geringeren Primärstroms keine wesentliche Erwärmung der Probe auf. Eine positive (negative) Probenvorspannung von etwa 60 V in dieser Betriebsart verbesserte den Nachweis der positiven (negativen) Sekundärionen. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte in allen Fällen erst nach Einstellung eines konstanten Signalverlaufs, ca. 1000 sec nach Beginn des Ionenbombardements.

ERGEBNISSE

Neutrale Sekundärpartikel

CHLORIDE: Die unter diesen Bedingungen aufgezeichneten Massenspektren neutraler Sekundärpartikel der Chloride von Natrium, Kalium und Barium zeigen überwiegend atomare Signale der Salzbestandteile. Höchste Intensität besitzt in allen Fällen das Signal des Metalls. Die Zählrate des Chlors ist um einen Faktor 2-5 kleiner und damit etwa von gleicher Größenordnung. Daneben finden sich Signale biatomarer molekularer Spezies, deren Intensitäten allerdings in der Regel weniger als 0.1 % des Metallsignals betragen. Dies sind die isoelementaren Metall­dimere (außer Ba_2), das Chlordimer (außer beim NaCl), sowie die heteroelementaren Metallchloridcluster (außer beim KCl). Bei Beschuß von Alkali­halogeniden mit Argonionen höherer Energie (6 keV) wurden von Können et al. /10/ zusätzlich auch höhermolekulare Cluster des Typs Me_2Cl_2 gefunden. Zumindest die isoelementaren Cluster müssen sich offenbar erst unter Ionenbeschuß bilden, da weder Chloridionen noch Kationen im Kristallgitter unmittelbar benachbart auftreten.

Das als Dihydrat eingesetzte Bariumsalz zeigt zusätzlich ein BaO -Signal (siehe Abb. 2), was auf eine partielle Hydrolyse unter Abgabe von Wasser und Chlorwasserstoff unter den Vakuumbedingungen der Messung ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-7}$ mbar) hindeutet.

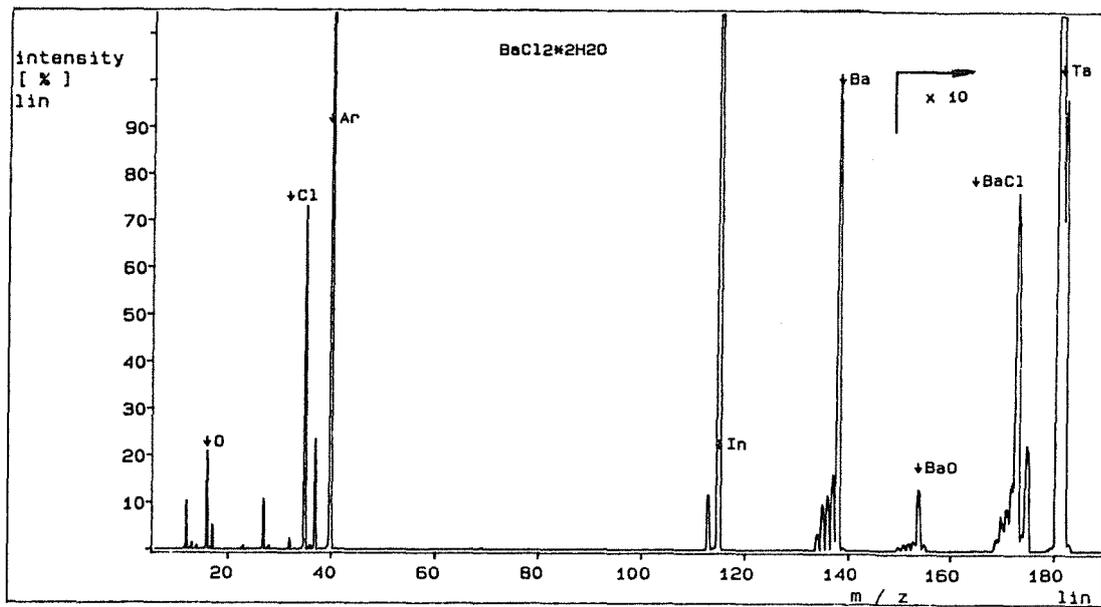


Abb. 2: SN-Spektrum von BaCl₂*2H₂O auf Indiumfolie (E_p= 340 eV, ca. 1mA/cm²).

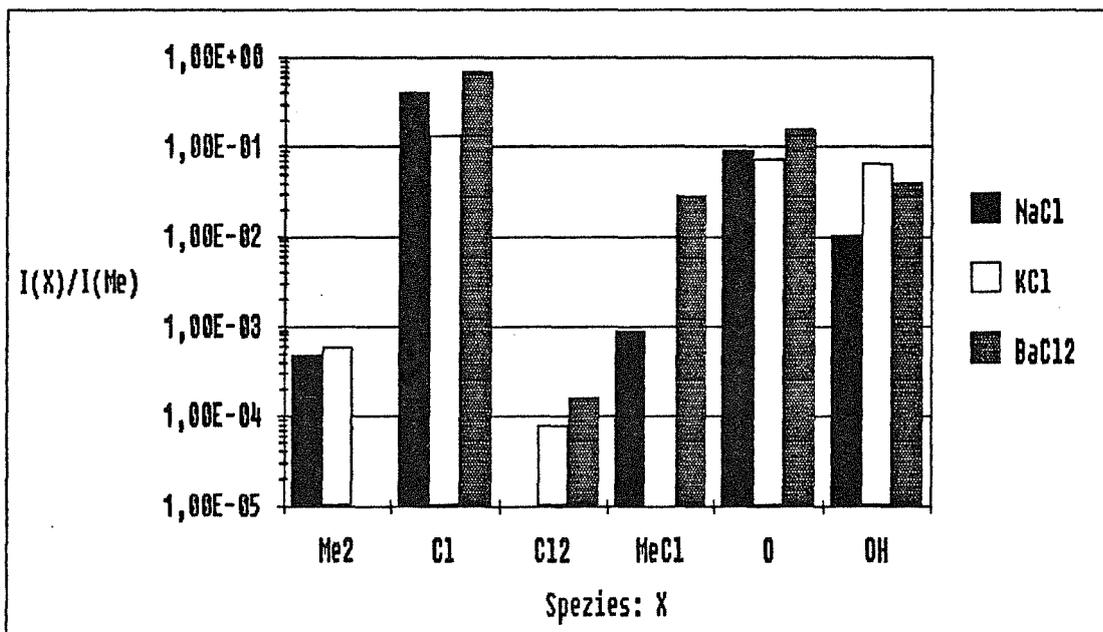


Abb. 3: Relative SNMS-Intensitäten der Chloride bezogen auf das atomare Metallsignal (E_p= 340 eV, ca. 1mA/cm²).

Dementsprechend läßt die mit nicht kristallwasserhaltigen Proben vergleichbare Sauerstoff-intensität (s. probenfremde Signalquellen weiter unten) darauf schließen, daß das Kristallwasser (vermutlich noch unterstützt durch die erhöhte Meßtemperatur) aus der Probe entweicht. Die Intensitäten relativ zum Metallpeak sind in Abb. 3 dargestellt.

PROBENFREMDE SIGNALQUELLEN: Daneben enthalten die Spektren der Chloride, wie auch die anderer untersuchter Salze, immer Signale der Trägerfolien, der plasmaexponierten Teile des Probenhalters (insbesondere von Blende und Maske) sowie von Plasmabestandteilen. Letztere sind neben Ar^+ und etwas Ar^{2+} auch geringe Intensitäten von C^+ , CH^+ , O^+ , OH^+ und CO^+ , die - sofern sie nicht aus den Salzen selbst entstehen - meist unter 1% der Gesamtintensität des Spektrums liegen. Abgesehen vom Argon werden diese Signale von Verunreinigungen des Arbeitsgases, Restfeuchtigkeit des Probenmaterials und plasmainduzierter Desorption von Bestandteilen der Edelstahlwände der Plasmakammer verursacht. Die Bildung von CO und Kohlenwasserstoffclustern nach Zünden des Plasmas wurde mit einem separaten, hinter der Eintrittsblende der Analysenkammer installierten Massenspektrometer nachgewiesen. Wegen der geringen Zahl und Intensität haben sich diese Verunreinigungssignale, außer bei den Carbonaten, als wenig störend erwiesen.

CARBONATE: Die SN-Spektren der Carbonate weisen entsprechend denen der Chloride überwiegend atomare Signale auf. Wie das Spektrum des K_2CO_3 in Abb.4 zeigt, ist der Anteil des Metallpeaks bei den Carbonatspektren besonders hoch. Daneben sind Signale von Kohlenstoff, Sauerstoff und CO feststellbar. Deren meist unter 10% des Metallwerts liegende Intensitäten wiesen allerdings bei wiederholter Messung erhebliche Schwankungen von mehr als einer Größenordnung auf. Bei Na_2CO_3 ist wie beim Chlorid ein Metall-dimer mit etwa .01% der atomaren Metallintensität nachweisbar. BaCO_3 emittiert als einziges Carbonat das Oxid BaO mit etwa 5% der Metallintensität. Die geringe Reproduzierbarkeit ist einerseits darauf zurückzuführen, daß Signale dieser Art und nahezu gleicher Größe auch zum Hintergrundspektrum der Anlage gehören (siehe oben). Andererseits tritt unter den gegebenen Bedingungen sicherlich auch eine teilweise Zersetzung der Carbonate unter Metalloxidbildung und Abgabe von CO_2 ein, wie sie beim Beschuß mit keV-Argonionen bereits nachgewiesen wurde /17,18/.

NITRATE: Auch die Nitrate der drei Kationen ergeben SN-Spektren mit überwiegend atomaren Spezies. Als Beispiel ist das Spektrum des Kaliumnitrats in Abb. 5 wiedergegeben. Neben dem dominierenden Metallsignal und dem des Metalldimers (außer Ba_2) besteht der Beitrag des Anions aus einem Sauerstoffsignal mit etwa 10% und einem Stickstoffsignal mit bis zu einigen Prozent der Metallzählrate, sowie einem NO- und einem O_2 -Signal mit um 0.1% der atomaren Metallintensität (siehe Abb. 6). Das SN-Spektrum des $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ weist zusätzlich noch ein großes BaO-Signal von mehr als

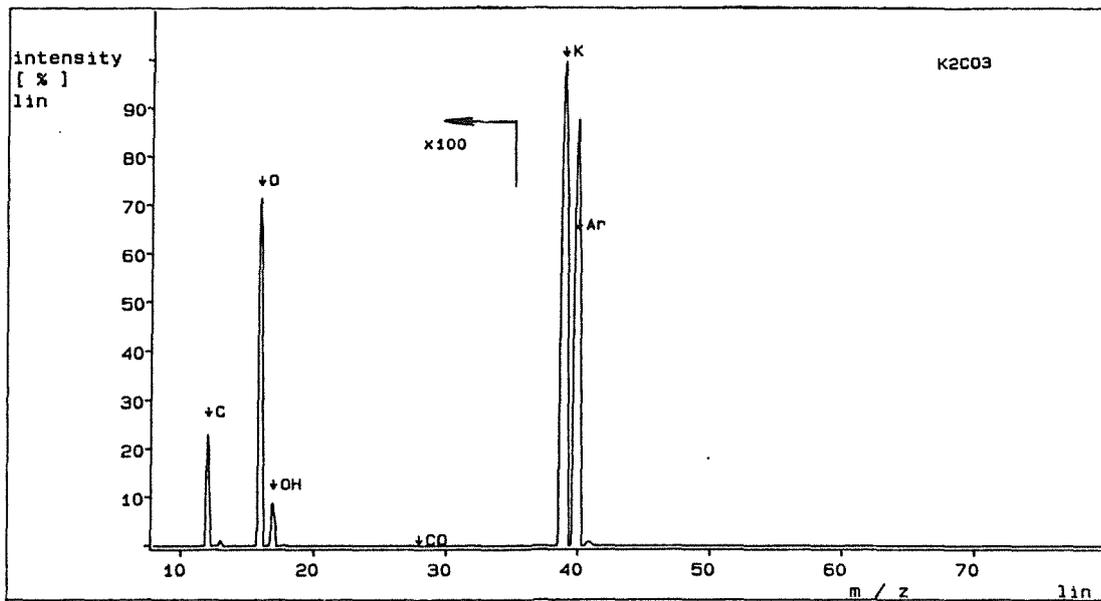


Abb. 4: SN-Spektrum von K_2CO_3 auf Indiumfolie ($E_p = 340$ eV, ca. $1\text{mA}/\text{cm}^2$).

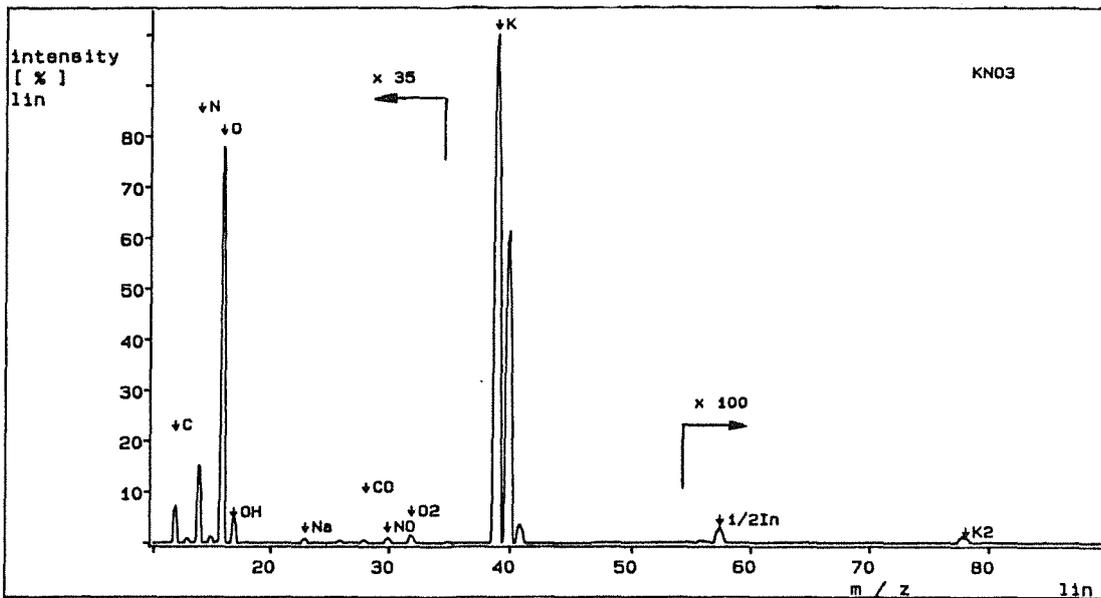


Abb. 5: SN-Spektrum von KNO_3 auf Indiumfolie ($E_p = 340$ eV, ca. $1\text{mA}/\text{cm}^2$).

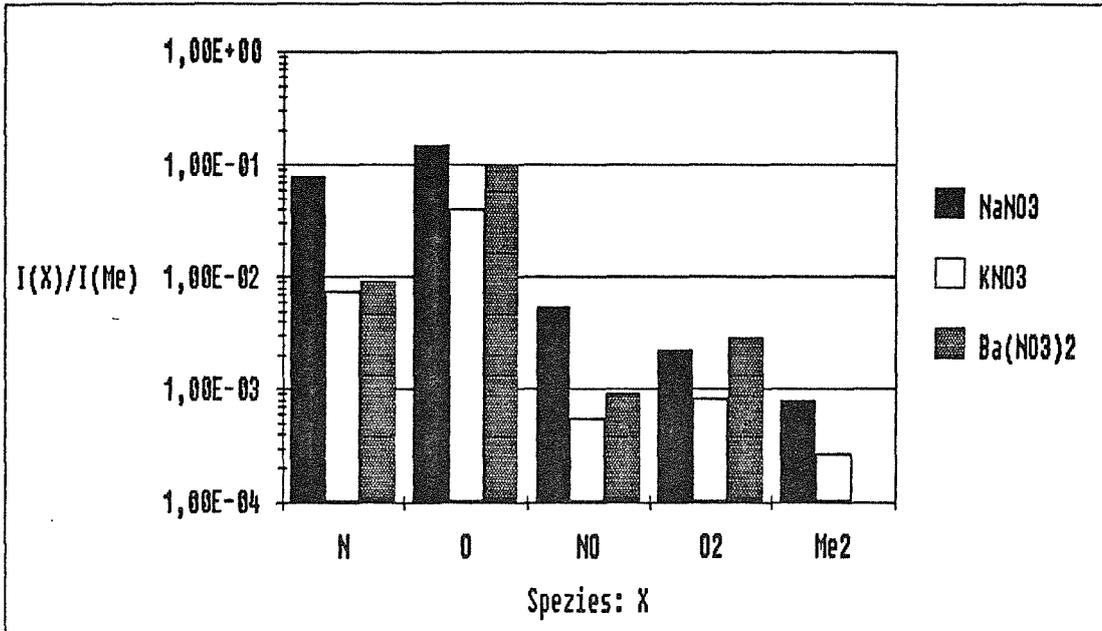


Abb. 6: Relative SNMS-Intensitäten der Nitrats bezogen auf das atomare Metallsignal ($E_p = 340$ eV, ca. 1 mA/cm^2).

10% der Metallintensität auf. Die vergleichsweise geringen Intensitäten für Stickstoff (siehe Sulfatspektren) sind sicherlich nicht nur auf dessen hohes Ionisierungspotential zurückzuführen, das nur wenig größer als das vom Sauerstoff ist (N:14,5; O:13,6 eV /1/). Vielmehr dürfte dafür auch bei den Nitraten, wie bei Carbonaten, eine beschußinduzierte chemische Umwandlung Hauptursache sein. Stickstoffverlust unter Metalloxidbildung ist für den Beschuß von Nitraten mit keV-Argonionen bekannt /8,19/. Zusätzlich dürfte die thermische Labilität der Nitrats bei der hohen Meßtemperatur zum Abbau der Salze beigetragen haben, was die ungewöhnlich hohen Schwankungen im Stickstoff/Metall-Intensitätsverhältnis (bis zu 30%) bei wiederholter Messung gleicher Salze erklärt.

SCHWEFELSALZE: Die SN-Spektren von Na_2SO_4 , K_2SO_4 und BaSO_4 enthalten wie die Spektren der anderen Salze die atomaren Signale der Elemente. Abb. 7 zeigt als Beispiel das Spektrum von Na_2SO_4 . Die Metallsignale sind wieder in allen Fällen die höchsten, die Werte des Schwefels betragen um 10% davon und die des Sauerstoffs sind nur wenig kleiner (siehe Abb. 8). Neben den atomaren Signalen sind verschiedene molekulare Spezies im Spektrum präsent, deren Intensitäten weniger als 1% des Metallwerts betragen. Dies sind mit abnehmender relativer Intensität SO, Me_2 (außer Ba_2) und S_2 bzw. SO_2 . Letztere sind wegen ihrer geringen Intensität und des sehr ähnlichen Isotopenmusters kaum unterscheidbar.

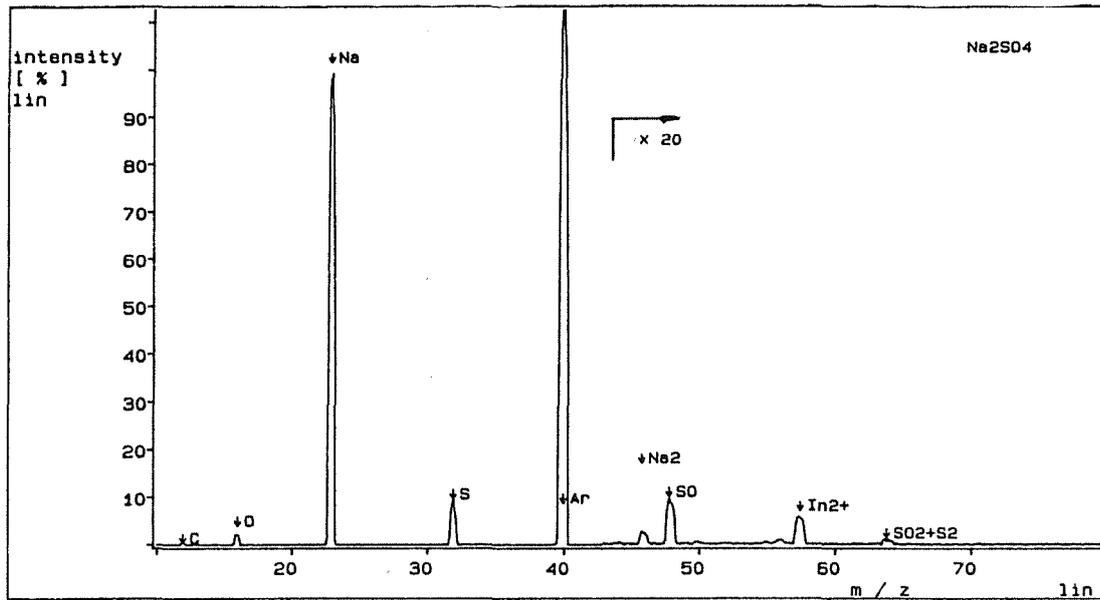


Abb. 7: SN-Spektrum von Na₂SO₄ auf Indiumfolie (E_p = 340 eV, ca. 1 mA/cm²).

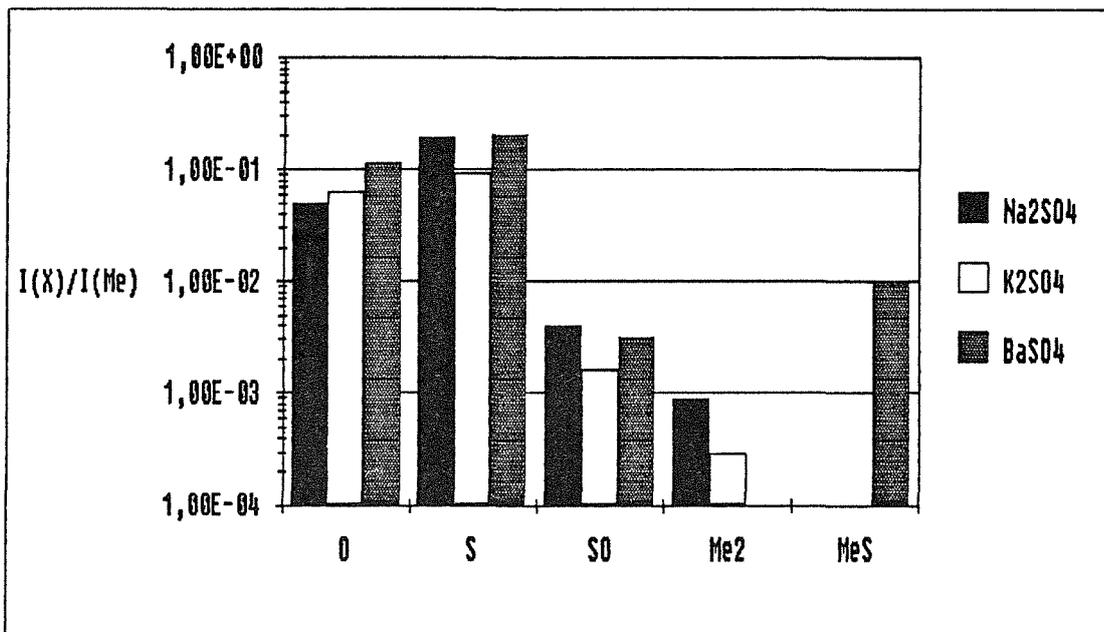


Abb. 8: Relative SNMS-Intensitäten der Sulfate bezogen auf das atomare Metallsignal (E_p = 340 eV, ca. 1 mA/cm²).

Das Bariumsalz emittiert zwar kein Ba_2 , jedoch ist BaO mit 7% und BaS mit 1% der Metallintensität nachweisbar. Damit ist $BaSO_4$ das einzige der gemessenen Oxyanionsalze, das interionische Neutralcluster emittiert, die wie die Salzmonomere der Chloride sowohl das Metall als auch das Anionzentralelement enthalten.

Um die Unterscheidbarkeit verschiedener Schwefelanionen mittels ihrer SN-Emission zu prüfen, wurden zusätzlich Spektren von Na_2S , $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_3 aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß die Spektren aller Salze die auch vom Sulfat verursachten Signale bei den Massenzahlen von O, S, SO und SO_2 (oder S_2) aufweisen. Eine Identifikation des Schwefelanions allein anhand der Signalmuster ist somit nicht möglich. Das Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Schwefel folgt tendenziell dem steigendem Sauerstoffgehalt des Anions (siehe Abb. 9). Jedoch sind auch die mehr als die Einzelwertstreuung von der Stöchiometrie abweichenden Intensitätsverhältnisse insbesondere beim Übergang vom Sulfit zum Sulfat deutlich erkennbar. Offenbar sind nicht nur atomspezifische Faktoren für den Nachweis der neutralen Sekundäratome bestimmend, sondern auch ihre chemische Einbindung in die Probenmatrix. Der unerwartet hohe Anteil von atomarem Sauerstoff im Spektrum des Sulfids kann nicht nur auf probenfremde Quellen zurückgeführt werden, sondern ist auch der Luftempfindlichkeit des Sulfids zuzuschreiben, das an Luft teilweise in Thiosulfat umgewandelt wird /20/. Die Messung des vergleichsweise luftunempfindlichen Eisensulfids (siehe Abb.9) zeigt dementsprechend eine deutlich geringere Sauerstoffzählrate.

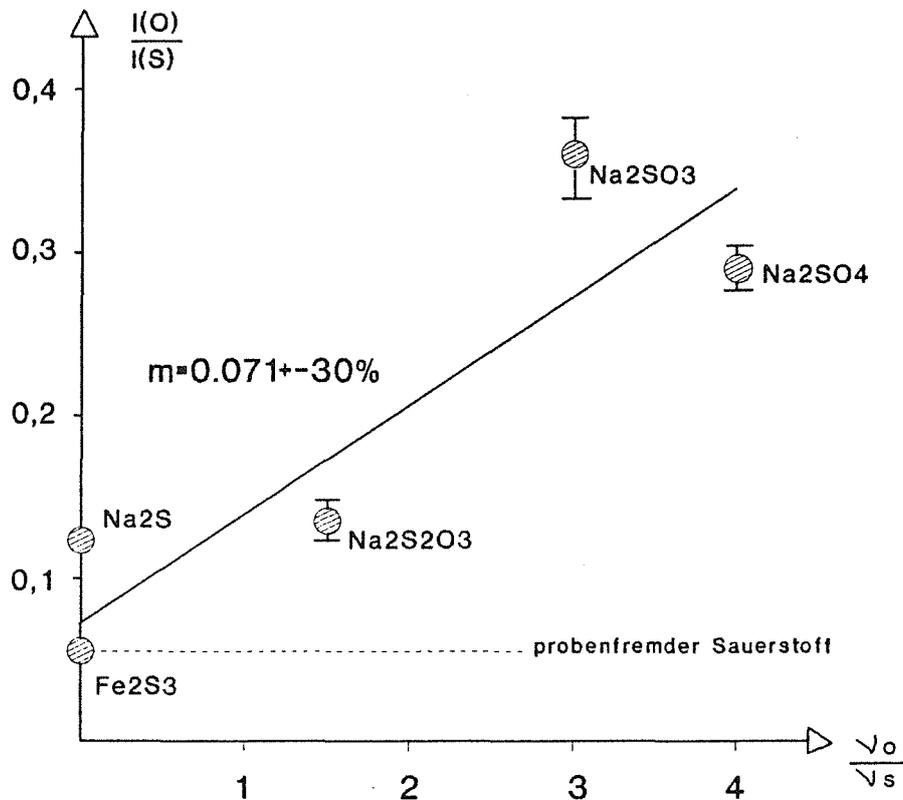


Abb. 9: SNMS-Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Schwefel von verschiedenen Schwefelanionen mit Natrium als Kation ($E_p = 340$ eV, ca. $1\text{mA}/\text{cm}^2$).

Das durch die Steigung der Ausgleichsgerade repräsentierte mittlere Empfindlichkeitsverhältnis der beiden Elemente ist allerdings mit ca. 30% matrixabhängiger Varianz ausreichend konstant, so daß durch quantitative Auswertung zwischen Sulfid, Thiosulfat und den Schwefelanionen höheren Sauerstoffgehalts unterschieden werden kann.

Positive Sekundärionen

CHLORIDE: Art und Intensität der Signale in Massenspektren der positiven Sekundärionen (pSI) werden vom Kation bestimmt. So weisen die pSI-Spektren der Chloride von Natrium, Kalium und Barium neben den dominanten atomaren Metallpeaks Signale von Polymetallclustern (Me_n^+), Metalloxoaggregaten ($Me_nO_m^+$), Metallhydroxylclustern (meist $MeOH^+$ und MeO_2H^+), binäre Metallchlorionen ($MeCl^+$) und kationisierte Molekülaggregate der Form $Me(MeCl)_n^+$ auf. Diese positiven Clusterionen wurden auch von Barlak et al. /21/ sowie Estel et al. /22/ bei verschiedenen Natriumhalogeniden und Alkalijodiden (mit n bis zu 99 bei CsJ !) gefunden und treten offenbar allgemein bei den Alkalihalogeniden auf. Das einzige kationenfreie positive Sekundärpartikel ist Cl^+ mit einer Intensität von weniger als 0.1% des atomaren Metallsignals. Dagegen können die zur Identifikation der Bindungspartnerschaft geeigneten interionischen Signale $MeCl^+$ und $Me(MeCl)^+$ im Vergleich zum Metallpeak erhebliche Intensitäten erreichen, wie die Darstellung der relativen Intensitäten der wichtigsten Peaks (siehe Abb. 10) verdeutlicht. Die im Vergleich zu den Oxyanionsalzen wenig intensiven Metalloxoclusterionen sind wahrscheinlich auf eine teilweise Hydrolyse der Chloride durch Luftfeuchtigkeit zurückzuführen, wie sie von NaCl bekannt ist /22/. Das in Abb. 11 wiedergegebene pSI-Spektrum des Bariumchlorids enthält einen deutlich höheren Anteil von Oxidspezies, da die eingesetzte Probe kristallwasserhaltig ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) war. Dieses Spektrum zeigt aber auch, welche Fülle verschiedener positiver Sekundärionen bereits von einer Verbindung allein emittiert wird.

PROBENFREMDE SIGNALQUELLEN: Diese für Sekundärionenspektren typische Linienvielfalt /2/ bewirkt, daß auch aus probenfremden Quellen eine erhebliche Zahl verschiedener Sekundärionen detektiert wird, die die Interpretation der Spektren im Vergleich zu SNMS erheblich erschweren. Auch hier stammen diese Signale von der Trägerfolie und Teilen des Probenhalters. Aber zusätzlich zu den nur aus der Probe oder anderen Quellen stammenden Sekundärionen sind auch solche zu beobachten, die atomare Bestandteile sowohl aus der Probe als auch aus dem Träger enthalten. So kann z.B. bei NaCl auf einem Aluminiumträger $AlNa^+$, oder bei $BaCl_2$ auf Indiumfolie ein $InBa^+$ nachgewiesen werden. Diese Partikel werden offenbar erst unter Ionenbeschuß gebildet. Schließlich verursacht die extrem hohe Empfindlichkeit der pSIMS für Elemente niedriger Ionisierungsenergie, daß schon geringste unvermeidliche Verunreinigungen zumindest Natrium und Kalium in jedem Spektrum wenigstens als atomares Metallsignal erscheinen lassen.

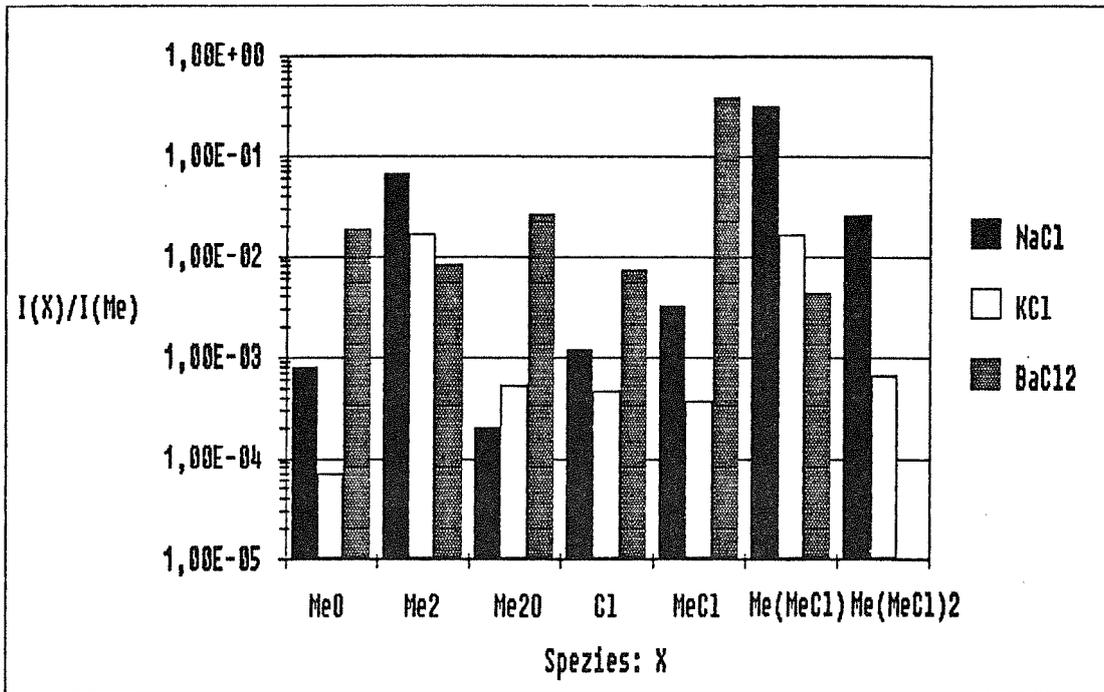


Abb. 10: Relative pSI-Intensitäten der Chloride bezogen auf das atomare Metallsignal ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

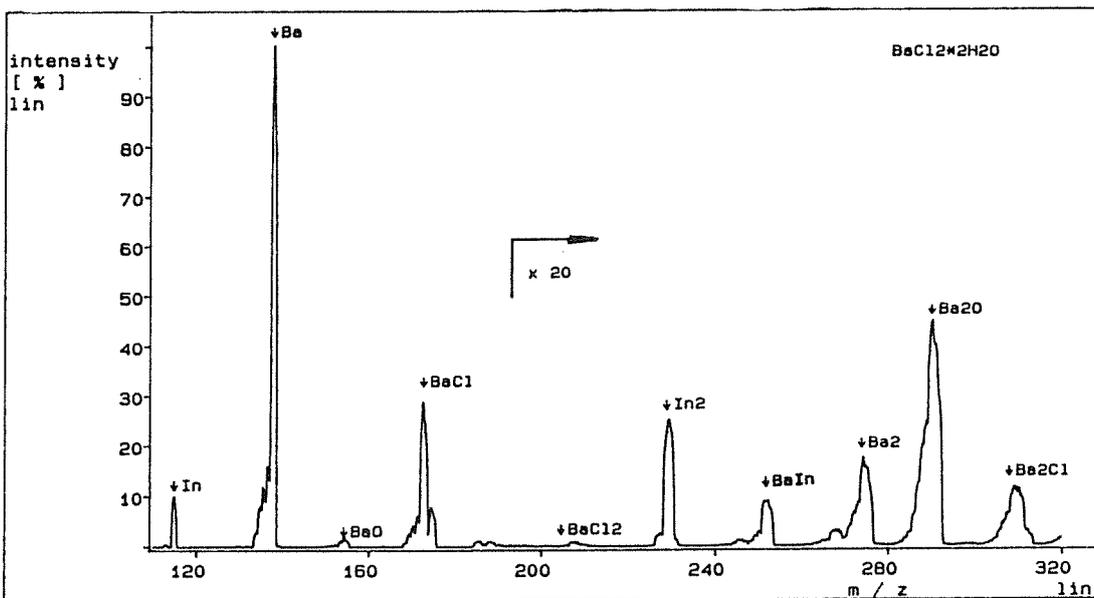


Abb. 11: pSI-Spektrum von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Indiumfolie ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

CARBONATE: Wie bei den positiven Sekundärpartikeln der Chloride werden neben dem dominanten atomaren Metallion polyatomare Metallionen emittiert. Daneben treten intensive Signale von Metallsauerstoffaggregaten auf, die typisch für Salze mit Oxyanionen sind (siehe weitere Salze unten). Das Beispiel von K_2CO_3 (siehe Abb.12) demonstriert darüberhinaus, daß von den Alkalimetallsalzen auch interionische Sekundärionen vom Typ $Me(Me_2CO_3)^+$ emittiert werden, die zur Identifizierung Carbonat-gebundener Kationen genutzt werden können. Abb. 13 zeigt die allerdings geringen Intensitäten dieser Signale, die zumindest teilweise von der beschußinduzierten CO_2 -Abgabe der Carbonate verursacht sein dürften (siehe SN-Spektren). Positive Sekundär-ionen aus dem Anion sind nur in geringsten Intensitäten ($<0.1\%$ des atomaren Metallsignals) beobachtbar. Es handelt sich um C^+ , CO^+ und CO_2^+ .

NITRATE: Die pSI-Spektren von $NaNO_3$, KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$ bestehen wie auch bei den anderen Salzen überwiegend aus Kationenabkömmlingen: den ein- und mehratomigen Metallionen sowie den Metalloxoaggregaten. Abb. 14 zeigt als Beispiel das Spektrum des KNO_3 . Daneben sind mit allerdings vergleichsweise geringer Intensität ($< 0.1\%$ des atomaren Metallsignals) Molekülionen des Typs $MeNO_2^+$, $MeNO_3^+$, $Me_2NO_2^+$ und $Me_2NO_3^+$ vertreten, die nur beim Natriumsalz alle präsent sind. Die Messung des Nitrits $NaNO_2$ ergab allerdings kein signifikant anderes Spektrum als beim $NaNO_3$, was durch eine vom Ionenbeschuß verursachte teilweise Umwandlung von Nitrat in Nitrit und umgekehrt /8/ erklärt werden kann.

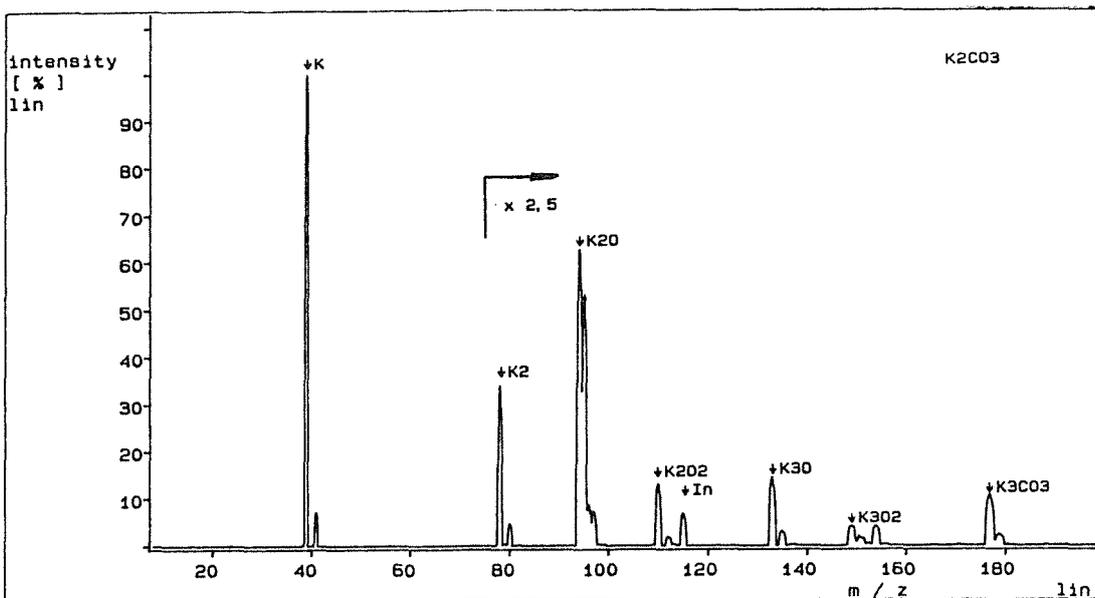


Abb. 12: pSI-Spektrum von K_2CO_3 auf Indiumfolie ($E_p = 5\text{ keV}$, ca. $1\mu A/cm^2$).

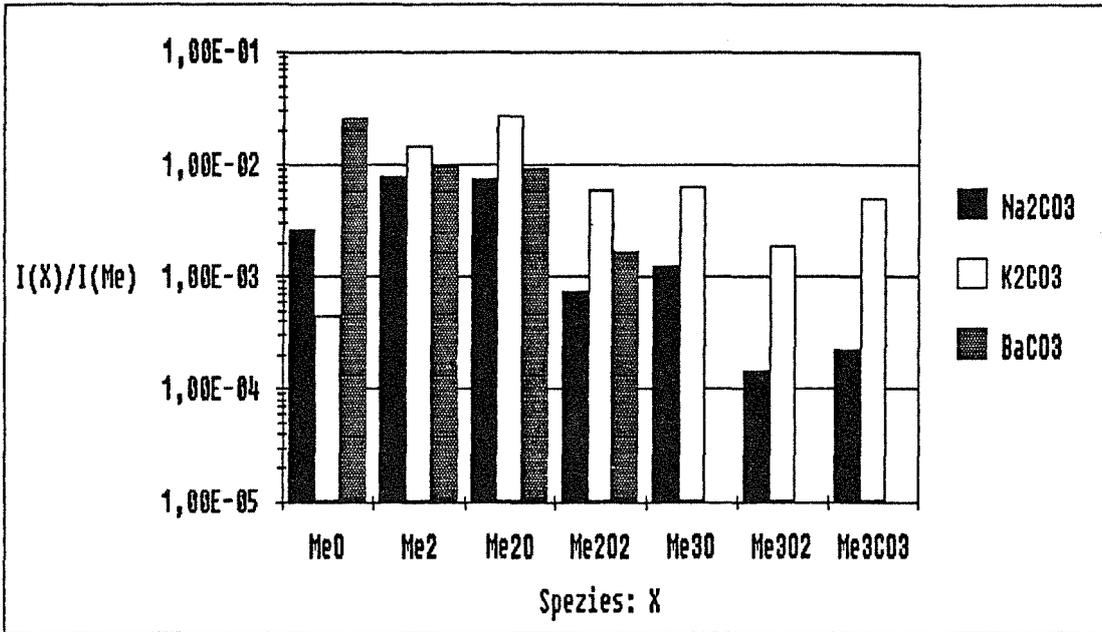


Abb. 13: Relative pSI-Intensitäten der Carbonate bezogen auf das atomare Metallsignal ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

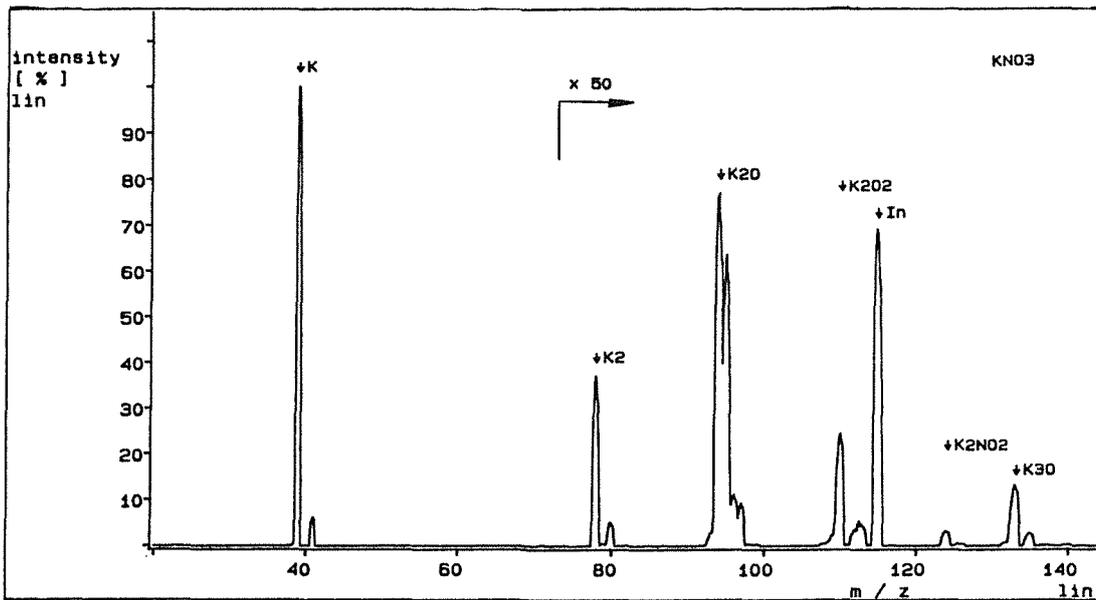


Abb. 14: pSI-Spektrum von KNO_3 auf Indiumfolie ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

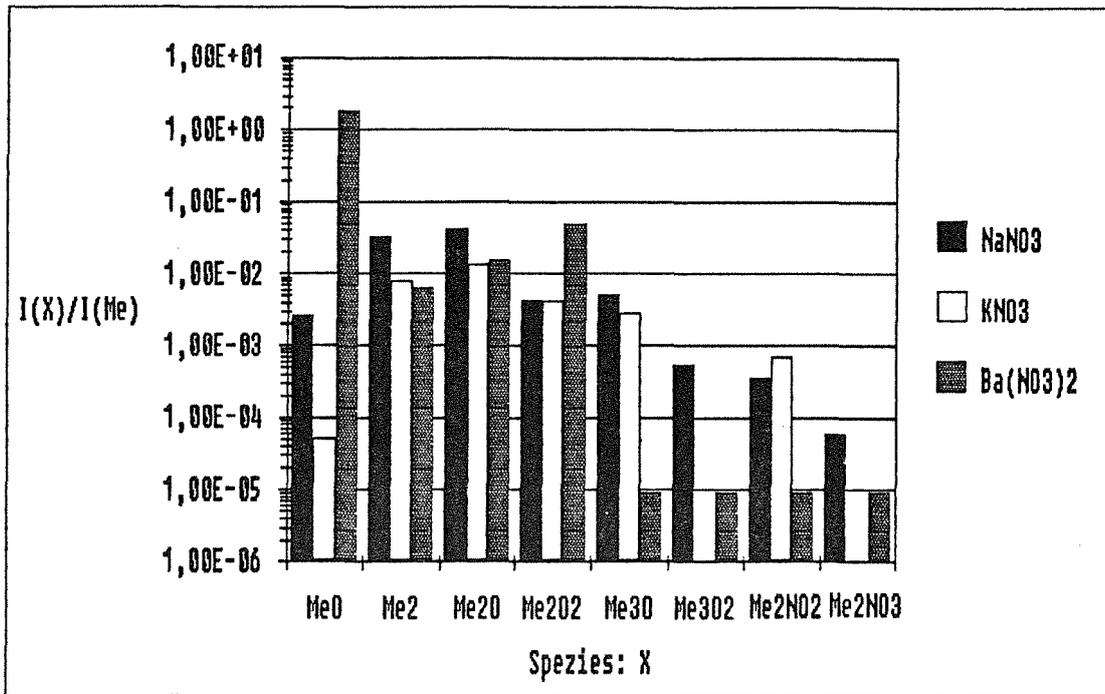


Abb. 15: Relative pSI-Intensitäten der Nitrates bezogen auf das atomare Metallsignal ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Somit erlauben diese Molekülionen zwar den Nachweis der Bindung an ein stickstoffhaltiges Oxyanion, ermöglichen aber bei den gewählten Analysebedingungen keine Unterscheidung zwischen den beiden Oxydationsstufen des Stickstoffs. Alle Spektren enthalten außerdem die rein anionischen Sekundärionen NO^+ , NO_2^+ und NO_3^+ . Die relativen Intensitäten der Hauptsignale sind in Abb. 15 dargestellt.

SCHWEFELSALZE: Die positiven Sekundärionen der Sulfate sind neben dem wieder dominanten atomaren Metallion, den polyatomaren Metallionen und Metalloxoclustern aus einer Reihe verschiedener Metall-, Schwefel und Sauerstoff enthaltender molekularer Sekundärionen der Form Me_nSO_m^+ zusammengesetzt. Molekülionen mit $n=1-3$ und $m=0-4$ wurden registriert, deren Intensität bis zu einem Prozent des monomeren Metallsignals betrug (siehe Abb. 16). Allerdings sind die Intensitäten der sauerstoffhaltigen Ionen dieses Typs, die nicht nur das Anionelement sondern auch die Schwefeloxydationsstufe nachweisen, erheblich kleiner ($10^{-3}-10^{-5}$ des Metallsignals). Deswegen wurde hier auch auf eine Isotopenentflechtung der Spezies mit gleicher ganzzahliger Masse der Hauptisotopenkombination verzichtet (wie z. B. bei MeSO_2 und MeS_2 , siehe auch nSI-Spektren der Schwefelsalze). Mit ebenfalls sehr geringer Intensität können Fragmente des Sulfatanions, SO_x^+ mit $x=0-3$ und S_2^+ registriert werden. Abb. 17 zeigt das Spektrum von Na_2SO_4 .

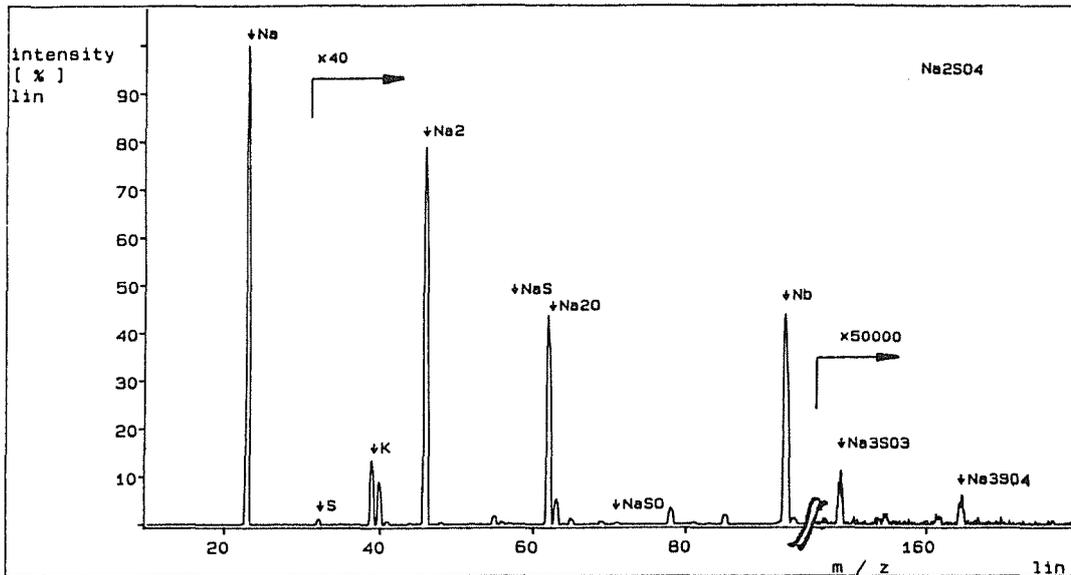


Abb. 16: pSI-Spektrum von Na₂SO₄ auf Indiumfolie (E_p= 5 keV, ca. 1μA/cm²).

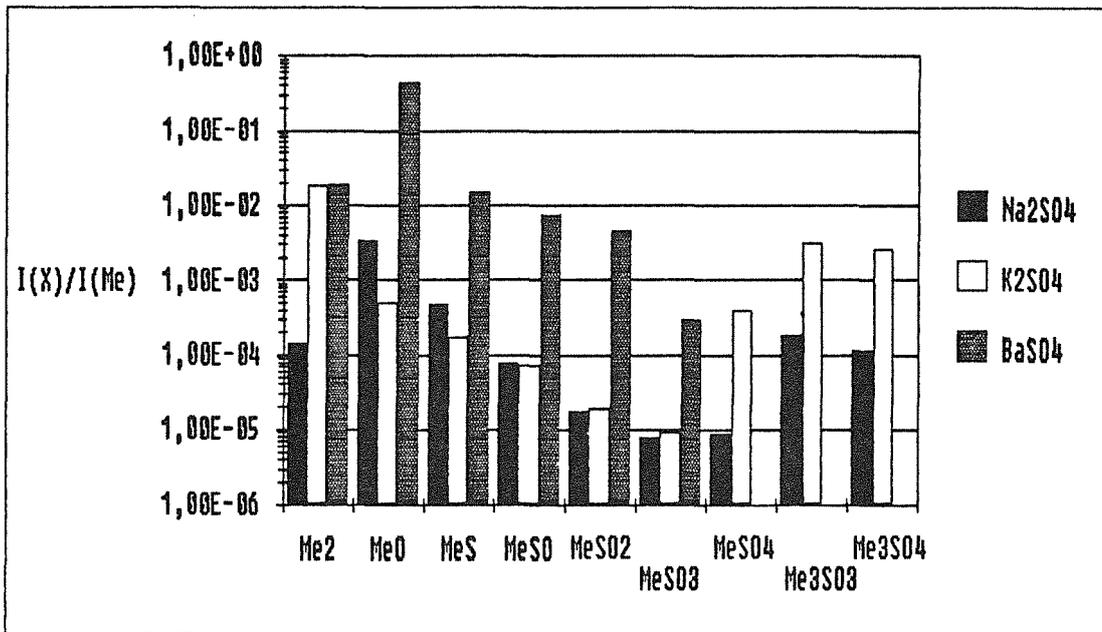


Abb. 17: Relative pSI-Intensitäten der Sulfate bezogen auf das atomare Metallsignal (E_p= 5 keV, ca. 1μA/cm²).

Die zusätzliche Messung der Natriumsalze von Schwefelanionen anderer Oxydationsstufen - Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Na_2SO_3 - ergab qualitativ ähnliche Spektren. Allerdings sind deutliche Unterschiede in den Intensitätsrelationen der molekularen Sekundärionen erkennbar. Während Sulfid und Thiosulfat kein Na_3SO_4^+ emittieren, beträgt das Verhältnis $I(\text{Me}_3\text{SO}_3^+)/I(\text{Me}_3\text{SO}_4^+)$ sowohl für Natrium- als auch für Kaliumsulfat etwa 1,3, während das Natriumsulfit einen Wert von 2,6 aufweist. Das Sulfid unterscheidet sich von den anderen Schwefelanionen durch die vergleichsweise geringen SO_x -Signale, die - wie schon erwähnt - durch Luftoxydation bedingt sind. Die von Marien et al. /7/ mit niedrigeren Primärenergien für Na_2SO_3 und Na_2SO_4 ähnlich gemessenen Verhältnisse dieser Molekülonen ermöglichen offenbar zumindest bei den Schwefelsalzen der Alkalimetalle eine Unterscheidung der vier Schwefelanionen. Darüberhinaus läßt sich mit Hilfe dieser Sekundärionen Schwefel als anionischer Partner des Kations erkennen. Obwohl auch Sulfate unter Ionenbeschuß chemischen Umwandlungen unterliegen /23,24/, lassen sich damit Salze der Schwefelanionen vollständig identifizieren, sofern die wenig intensiven Signale genügend genau aus dem Spektrum bestimmbar sind.

Negative Sekundärionen

CHLORIDE: Die Spektren der negativen Sekundärionen (nSI) von Natrium-, Kalium- und Bariumchlorid zeigen als dominantes Signal das Chloridion, das Dimer Cl_2^- mit bereits weniger als 10% Signalintensität des Chloridions, das ClO^- und negative Molekülonen vom Typ MeCl_n^- ($n=1-3$) mit bis zu einigen Prozent der Chlorzählrate. Dies sind die gleichen Sekundärionen, die auch unter statischen Beschußbedingungen registriert werden konnten /22/. Dabei wird das MeCl^- von allen drei Salzen emittiert und ist für die Alkali-chloride das intensivste der Molekülonen, während der MeCl_3^- -Typ nur beim Bariumsalz, vermutlich wegen der Zweiwertigkeit des Metalls, beobachtet werden konnte. Die Intensität der negativen Metallionen beträgt weniger als 0.5 % der Cl^- -Intensität. Als Beispiel ist das Spektrum des Bariumchlorids in Abb.18 wiedergegeben. Entsprechend der schon mit SNMS festgestellten teilweisen Hydrolyse findet sich im nSI-Spektrum des Bariumchlorids auch ein BaOCl^- -Molekülion. Die Darstellung der chlorbezogenen relativen Intensitäten der wichtigsten Signale (Abb. 19) zeigt die vergleichsweise große Intensität der verbindungs-spezifischen Sekundärionen bei den Chloriden.

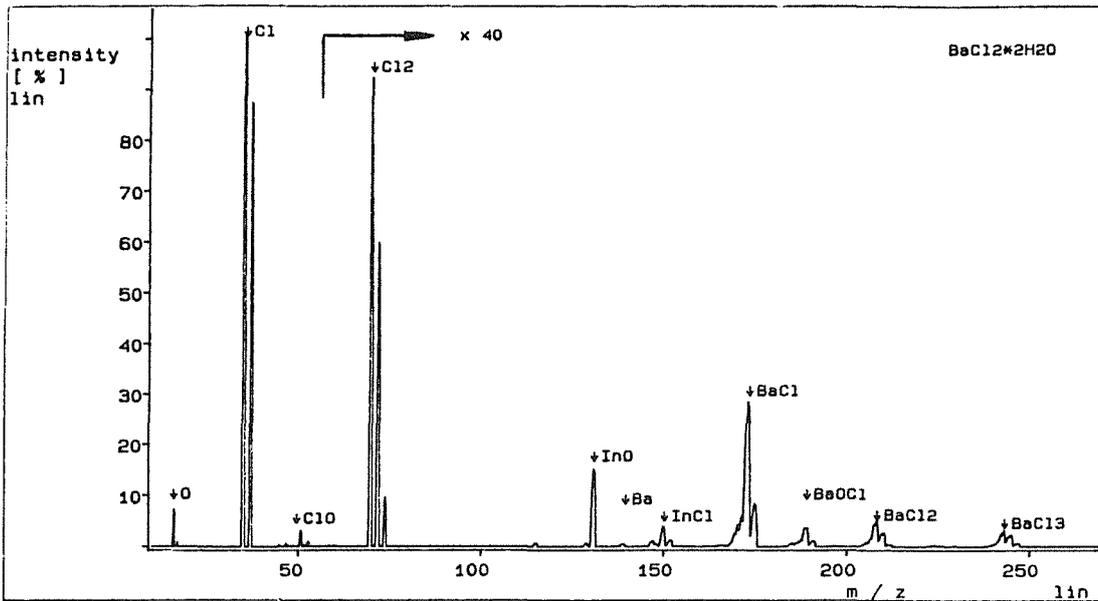


Abb. 18: nSI-Spektrum von BaCl₂*2H₂O auf Indiumfolie (E_p= 5 keV, ca. 1uA/cm²).

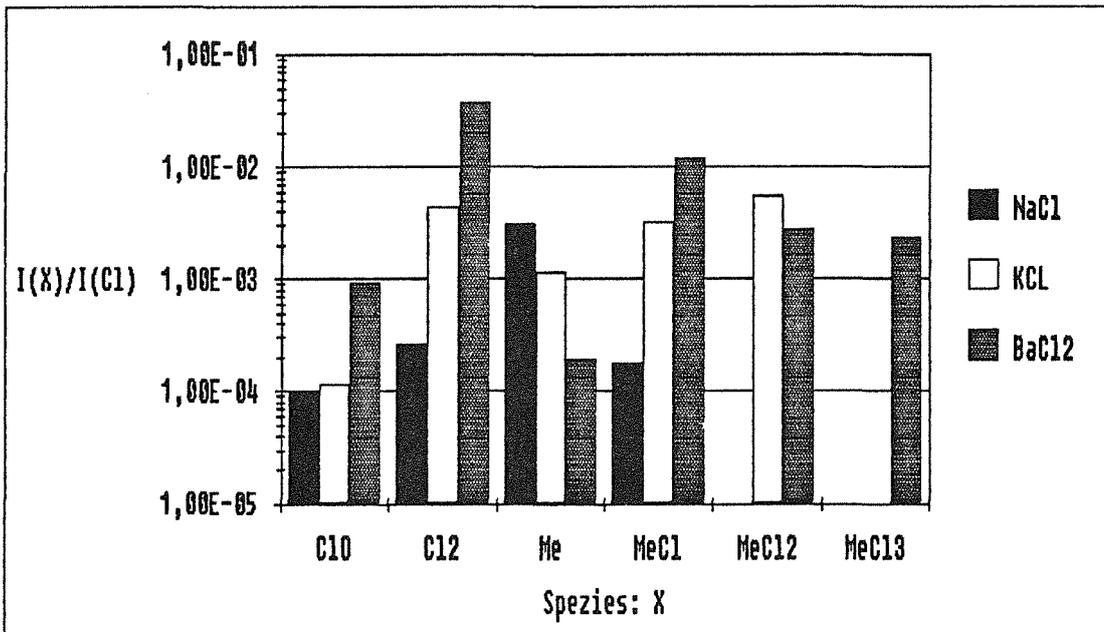


Abb. 19: Relative nSI-Intensitäten der Chloride bezogen auf das atomare Chlorsignal (E_p= 5 keV, ca. 1uA/cm²).

PROBENFREMDE SIGNALQUELLEN: Wie auch in den Spektren der Salze anderer Anionen als Chlorid sind neben den von der Salzprobe herrührenden negativen Sekundärionen auch wieder solche vom Probenhalter, der Trägerfolie sowie von Kontaminationen der Probe zu beobachten. Letztere sind aufgrund der hohen Bildungswahrscheinlichkeit negativer Ionen Signale stark elektronegativer Elemente wie F^- , Cl^- (auch bei "chloridfreien" Salzproben), O^- , S^- und C^- sowie deren Wasserstoffverbindungen OH^- und $C_nH_m^-$. Die oxidbedeckten Metalle von Träger und Probenhalterung emittieren Metalloxyionen wie z. B. InO^- und InO_2^- von der Indiumträgerfolie. Darüberhinaus sind wie bei den positiven auch negative Sekundärionen nachweisbar, die erst unter Ionenbeschuss in den Kontaktzonen unterschiedlicher Materialien entstanden sein können, wie $InCl^-$, $InCl_2^-$, In_2Cl^- und $InOCl^-$. Die Intensität dieser probenfremden Signale war deutlich kleiner als 1% des Hauptpeaks.

CARBONATE: Die nSI-Spektren dieser Salze werden vom Sauerstoffion dominiert und besitzen offenbar auch im Hochvakuum noch genügend Restfeuchtigkeit, so daß ein OH^- -Signal mit etwa 1/10 der Sauerstoffzählrate gemessen wurde. Alle anderen Signale haben noch erheblich kleinere Intensitäten, was eine Folge der vom Ionenbeschuss verursachten Zersetzung der Carbonate sein dürfte (siehe oben). Man findet C^- , O_2^- , O_2H^- , HCO_2^- , CO_3^- als Anionabkömmlinge in der Reihenfolge sinkender Intensität und MeO^- sowie MeO_2^- als Kationenderivate, wie auch das Beispiel des Kaliumcarbonatspektrums in Abb. 20 zeigt.

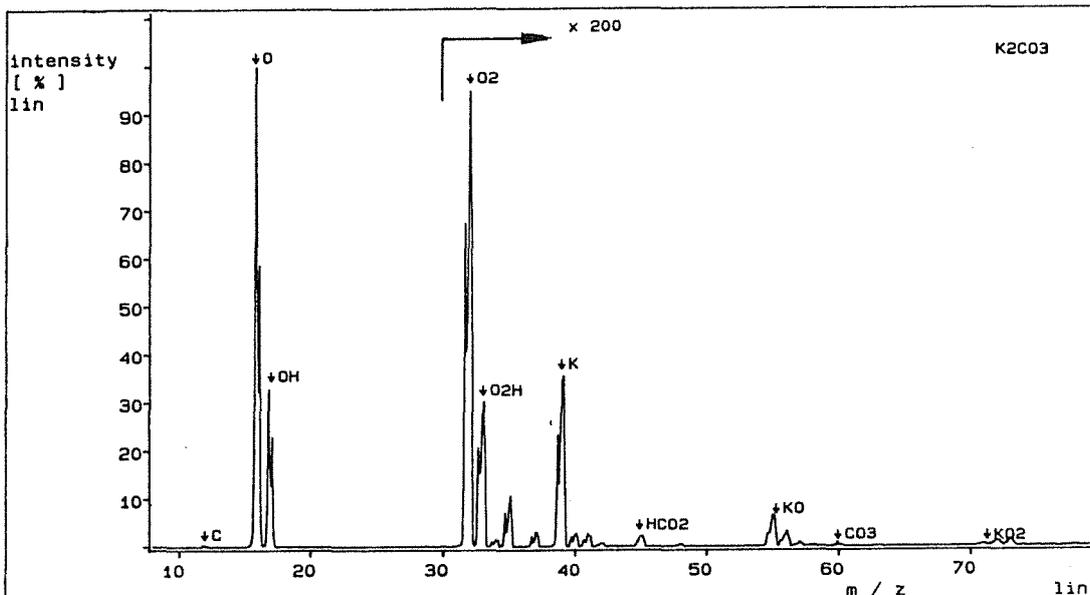


Abb. 20: nSI-Spektrum von K_2CO_3 auf Indiumfolie ($E_p = 5$ keV, ca. $1 \mu A/cm^2$).

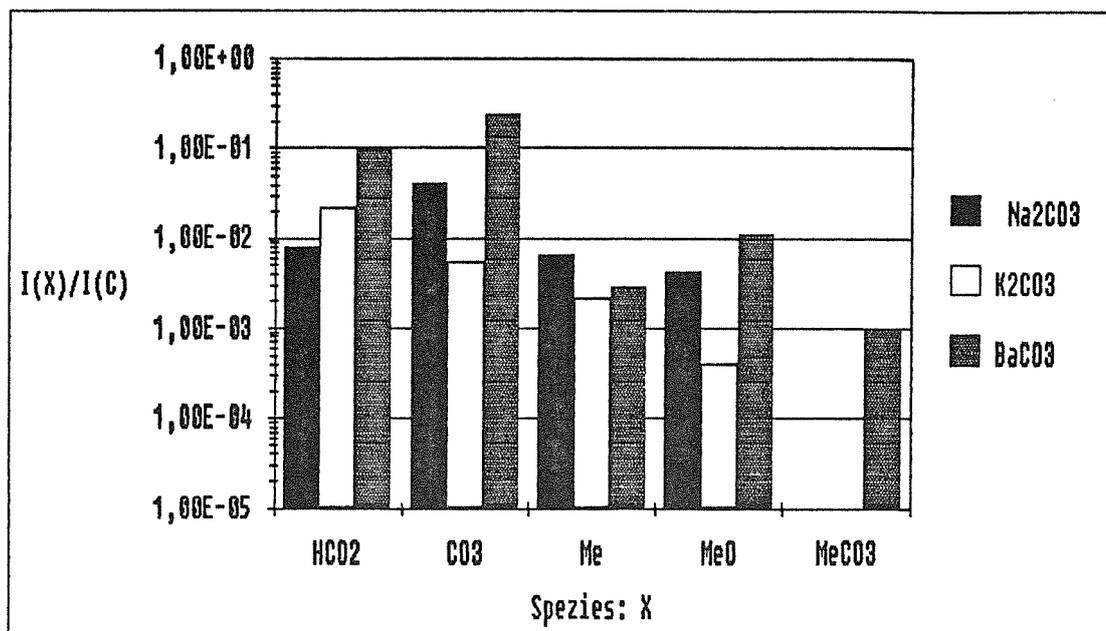


Abb. 21: Relative nSI-Intensitäten der Carbonate bezogen auf das atomare Kohlenstoffsignal ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Gleichfalls mit etwa 0,1-1% der Sauerstoffintensität sind die negativen Metallionen nachweisbar. Vom Bariumcarbonat konnte zusätzlich noch das Signal eines verbindungspezifischen Molekülions, nämlich BaCO_3^- , festgestellt werden. Die Bildungstendenz negativer Sekundärmoleküle der Carbonate verhält sich somit genau umgekehrt wie die der positiven Sekundärmoleküle: Während offensichtlich nur das BaCO_3^- gebildet wird, nicht aber die entsprechenden Ionen der Alkalimetalle, sind die positiven $\text{Me}(\text{Me}_2\text{CO}_3)^+$ nur mit diesen stabil. Abb. 21 gibt die auf das Kohlenstoffion bezogenen relativen Intensitäten der Hauptsignale an.

NITRATE: Die negativen Sekundärionen weder der Erdalkali noch der Alkali enthaltenden Nitrate weisen interionische Sekundäreinheiten mit sowohl Kationen- als auch Anionenelementen auf. Es werden neben dem dominanten O^- und O_2^- , die Fragmente des Anions NO^- und NO_2^- sowie das Anion NO_3^- selbst emittiert. Doch die Intensitäten betragen im Vergleich zum Sauerstoff weniger als 1%, wie Abb. 22 ausweist. Mit etwa der gleichen geringen Intensität werden auch die oxidischen Metallionen MeO^- und MeO_2^- emittiert. Als Folge der geringen Elektronenaffinität des Stickstoffs /8/ ist N^- nicht zu beobachten. Allerdings dürfte auch hier eine beschußinduzierte Reaktion zur Entfernung des Stickstoffs von der Probe beitragen. Als Beispiel ist in Abb. 23 das Spektrum des KNO_3 dargestellt.

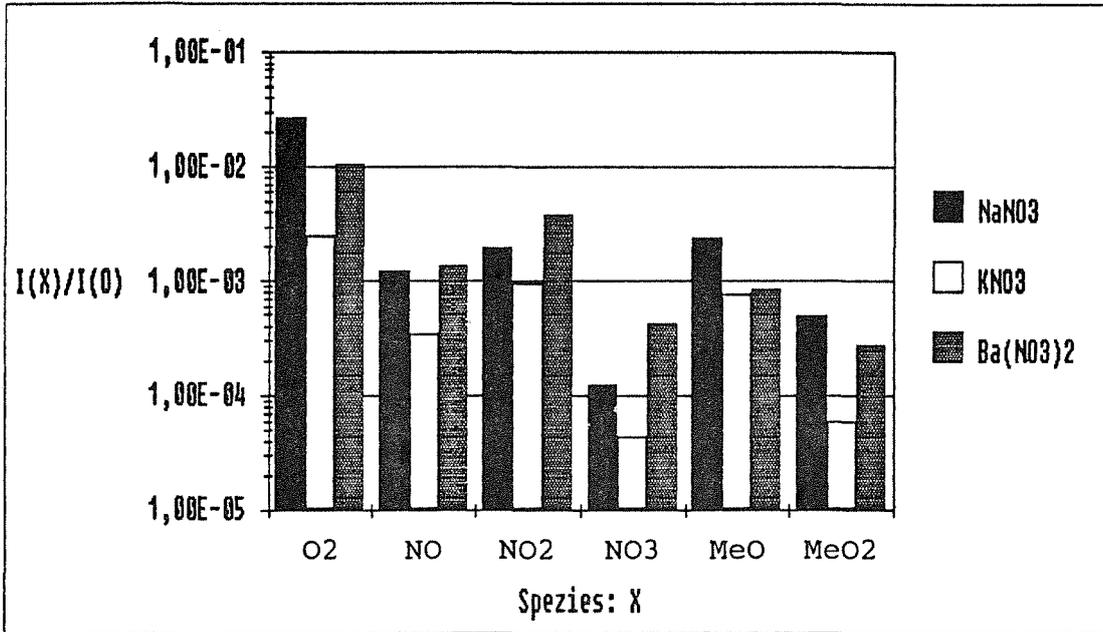


Abb. 22: Relative nSI-Intensitäten der Nitrate bezogen auf das atomare Sauerstoffsignal ($E_p=5\text{ keV}$, ca. $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

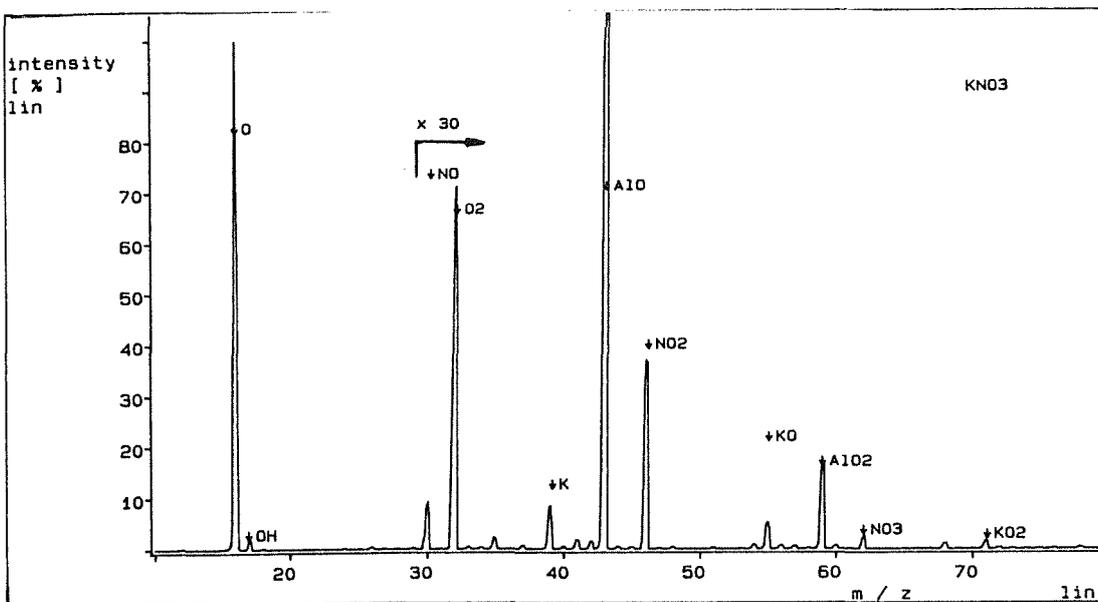


Abb. 23: nSI-Spektrum von KNO_3 auf Aluminiumfolie ($E_p=5\text{ keV}$, ca. $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

SCHWEFELSALZE: Da nSI-Spektren wegen ihrer hohen Anionenempfindlichkeit am ehesten geeignet erscheinen, Anionen mit gleichem Zentralatom in verschiedenen Oxydationsstufen zu unterscheiden, wurden Spektren verschiedener schwefelhaltiger Salze genauer untersucht. Zur Bestimmung der Anionenspezifität der Signalmuster wurden Natriumsulfat, -sulfit, -thiosulfat und -sulfid gemessen. Um den konkurrierenden Kationeneinfluß auf die Sekundäremission möglichst weitgehend zu erfassen, wurden neben Natrium-, Kalium- und Barium- auch die nSI-Spektren von Eisen-, Kupfer- und Bleisulfat aufgezeichnet. Da die Massenauflösung des benutzten Quadrupols nicht ausreicht, S^{32} von $(O^{16})_2$ zu unterscheiden, wurden die entsprechenden Intensitäten durch die eingangs beschriebene Signalentflechtung auf der Basis der Isotopenmuster bestimmt. Da sich die Isotopenmuster der Schwefelsauerstoffspezies nur im Prozentbereich des jeweiligen Hauptsignals unterscheiden und zu kleineren Zählraten die Entflechtung zunehmend ungenauer wird, sind kleinere Intensitäten mit Vorsicht zu interpretieren.

In den nSI-Spektren der Sulfate entfallen $3/4$ der Gesamtintensität auf das Sauerstoffion und $1/5$ auf das Schwefelion. Als Beispiel ist das Spektrum des Na_2SO_4 in Abb. 24 wiedergegeben. Daneben finden sich polyatomare Schwefelspezies S_2^- und S_3^- sowie $S_mO_n^-$ -Ionen mit bis zu vier Sauerstoff- und zwei Schwefelatomen. Ferner sind mit etwa 0,1 bis 1% der Schwefelintensität auch Signale von HS^- und HSO^- meßbar, die vermutlich wie bei den Chloriden aus durch Luftfeuchtigkeit teilweise hydrolysierten Bereichen stammen.

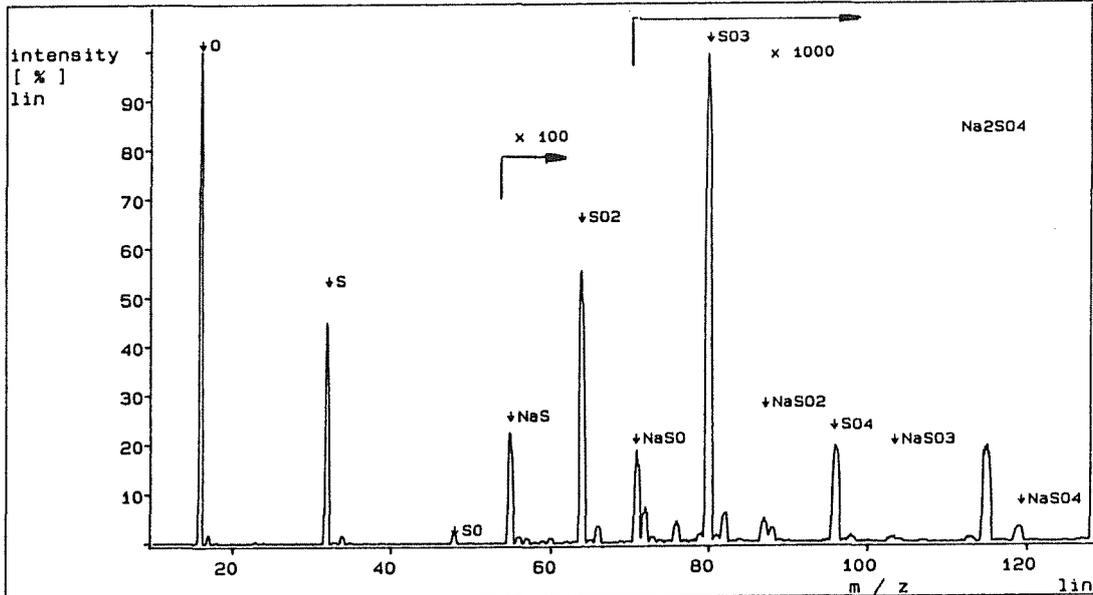


Abb. 24: nSI-Spektrum von Na_2SO_4 auf Indiumfolie
($E_p = 5$ keV, ca. $1 \mu A/cm^2$).

Wie die Darstellung der relativen, auf das Schwefelion bezogenen Intensitäten der negativen Sekundärionen aus den Sulfaten in Abb.25 zeigt, nimmt bei den elektropositiven Metallen - Natrium, Kalium und Barium - die Intensität sowohl der Polyschwefelanionen als auch der Schwefelsauerstoffcluster mit zunehmender Atomzahl von knapp 10% beim SO^- auf ca. 0.1% der Schwefelintensität des SO_4^- ab. Bei den weniger elektropositiven Metallen - Eisen, Blei und Kupfer - haben dagegen die höhermolekularen Sekundärionen fast die gleiche Intensität wie das SO^- , nämlich 10% des Schwefelsignals. Dies bestätigt das schon früher an anderen Sulfaten /25/ festgestellte, von der Elektronegativität des Kations abhängige Auftreten der Schwefelsauerstoffcluster. Darüberhinaus zeigt die Existenz der S_2^- , S_3^- und S_2O^- -Ionen, daß auch im Anionkomplex nicht vorhandene Atomkonfigurationen in der Anregungszone des Ionenbeschusses gebildet und emittiert werden können.

Weiterhin werden Sekundärionen des Typs MeS_nO_m^- (mit $m=0-4$ und $n=1,2$) emittiert. Dabei zählen die MeS^- mit 0.5 bis fast 10% und FeSO^- mit sogar mehr als 10% Intensität des Schwefels (siehe Abb. 26) zu den gut meßbaren Signalen. Bei den wenig intensiven Signalen der höhermolekularen Ionen wurde auf eine getrennte Angabe der Spezies mit gleicher ganzzahliger Masse der Hauptisotopenkombination verzichtet. Mehr noch als bei den rein anionischen Sekundärionen unterliegt das Auftreten dieser interionischen Spezies einem starken Kationeneinfluß, der die relativen Intensitäten um mehr als einen Faktor 100 innerhalb einer Gruppe variieren läßt. Wieder emittieren Salze elektropositiver Metalle hauptsächlich die niedermolekularen Spezies wie MeS^- , während sich bei Sulfaten anderer Metalle auch höhermolekulare Molekülionen mit erheblichen Intensitäten nachweisen lassen. Die Isotopenverteilung zeigt zudem, daß Eisen-, Kupfer- und Bleisulfate mehr MeS_2^- als MeSO_2^- abgeben. Abgesehen vom FeSO_4 -Spektrum zeigt sich jedoch die allgemeine Tendenz, daß die Intensität der Spezies mittlerer Masse (MeSO_2^- , MeS_2^- , MeSO_3^- bzw. MeS_2O^-) am kleinsten ist.

Schließlich findet man mit etwa .5% der Schwefelzählrate bei allen drei untersuchten Sulfaten noch das MeO^- , während - außer FeO_2^- mit 30% S-Intensität- weitere Metalloxidionen selten sind. Negative Metallionen wurden außer beim Eisen und Bariumsalz mit ca. 1% der S-Zählrate registriert. Bemerkenswert sind darüberhinaus noch durch den Ionenbeschuß gebildete Mischionen aus dem Trägermaterial und Schwefel oder der SO-Gruppe, die auch ca. 1% der Schwefelintensität erreichen.

Der Vergleich der nSI-Spektren der Natriumsalze mit Schwefel in verschiedenen Oxydationsstufen zeigt, daß auch die anderen Schwefelanionen die gleichen Sekundärionen emittieren wie die Sulfate. Die in Abb. 27 dargestellten Intensitätsverhältnisse weisen allerdings charakteristische quantitative Unterschiede auf, die gut mit Intensitätsdaten für 1keV-Argonbeschuß dieser Natriumsalze (ohne Sulfid) übereinstimmen /8/. So gibt das Signalverhältnis von O^- zu S^- erstaunlich gut (siehe Abb. 28) die stöchiometrischen Verhältnisse wieder. Der Steigungsfehler der Ausgleichsgerade, die das Empfindlichkeitsverhältnis für die beiden Ionen repräsentiert, beträgt nur etwa 15%.

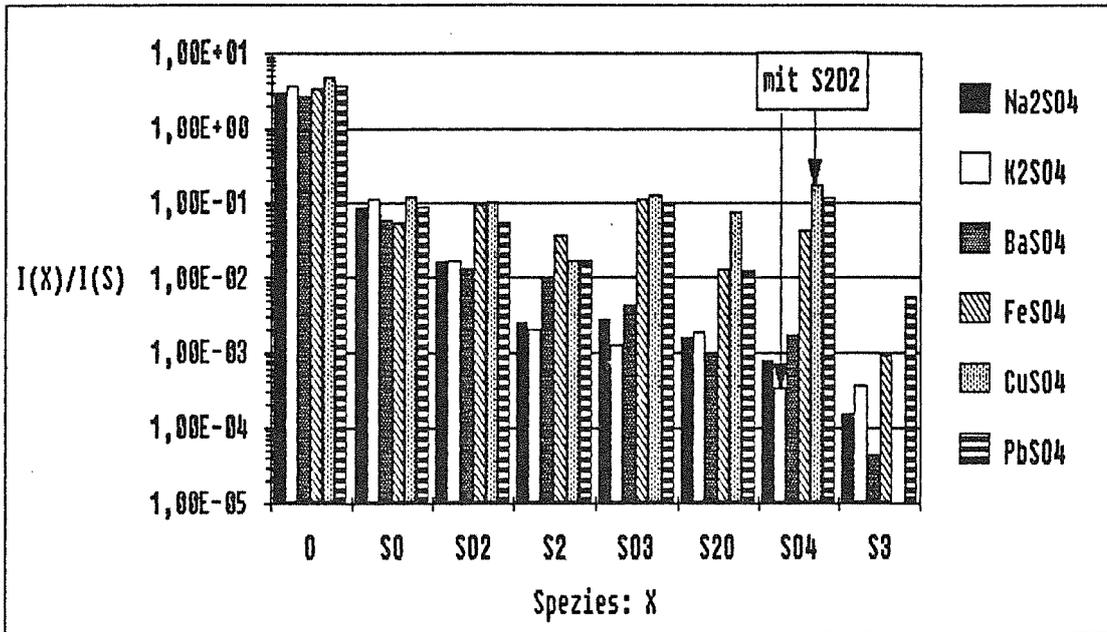


Abb. 25: Relative nSI-Intensitäten der rein anionischen Cluster von Sulfaten mit verschiedenen Kationen bezogen auf das atomare Schwefelsignal ($E_p = 5$ keV, ca. $1 \mu A/cm^2$).

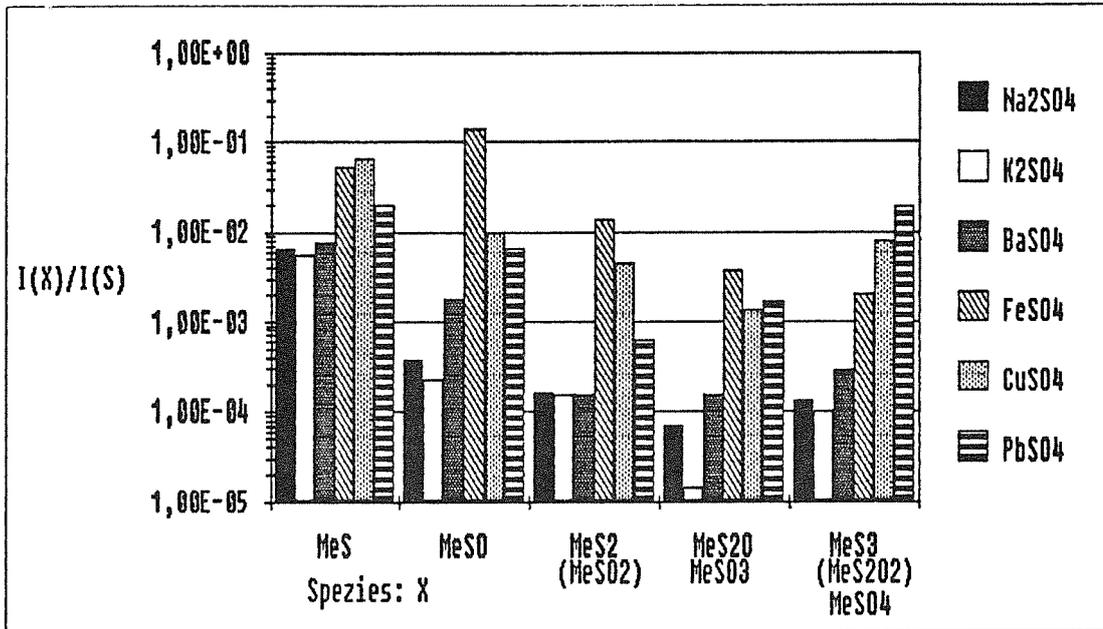


Abb. 26: Relative nSI-Intensitäten der interionischen Cluster aus Sulfaten, die sowohl das Metall als auch Schwefel enthalten ($E_p = 5$ keV, ca. $1 \mu A/cm^2$). Molekülonen gleicher Hauptmasse wurden nicht unterschieden.

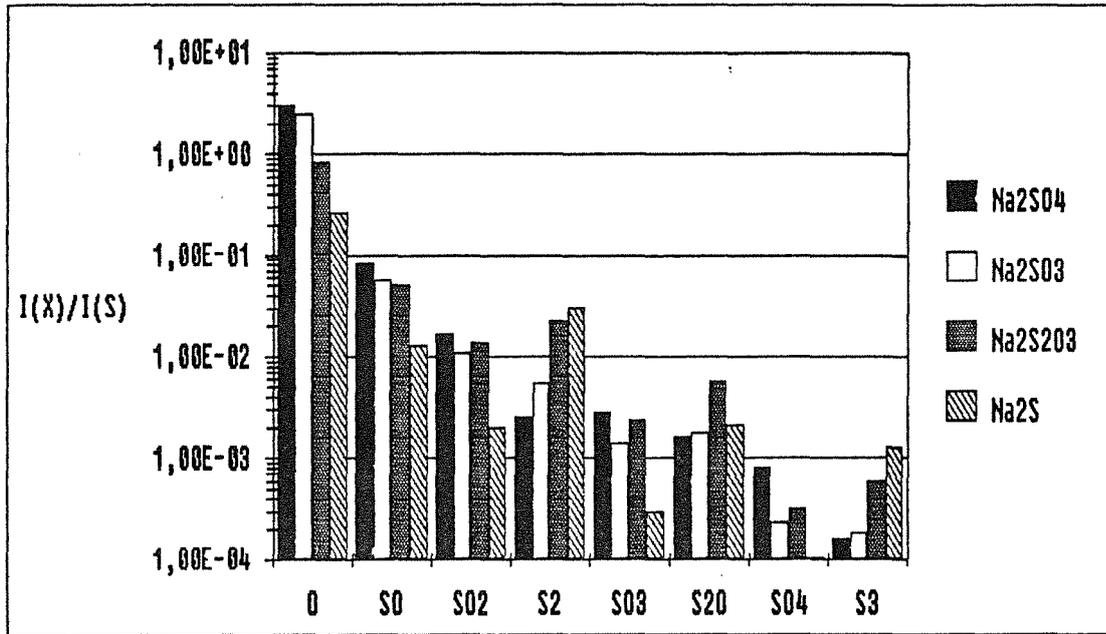


Abb. 27: Relative nSI-Intensitäten der rein anionischen Cluster aus Natriumsalzen verschiedener Schwefelanionen bezogen auf das atomare Schwefelsignal ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

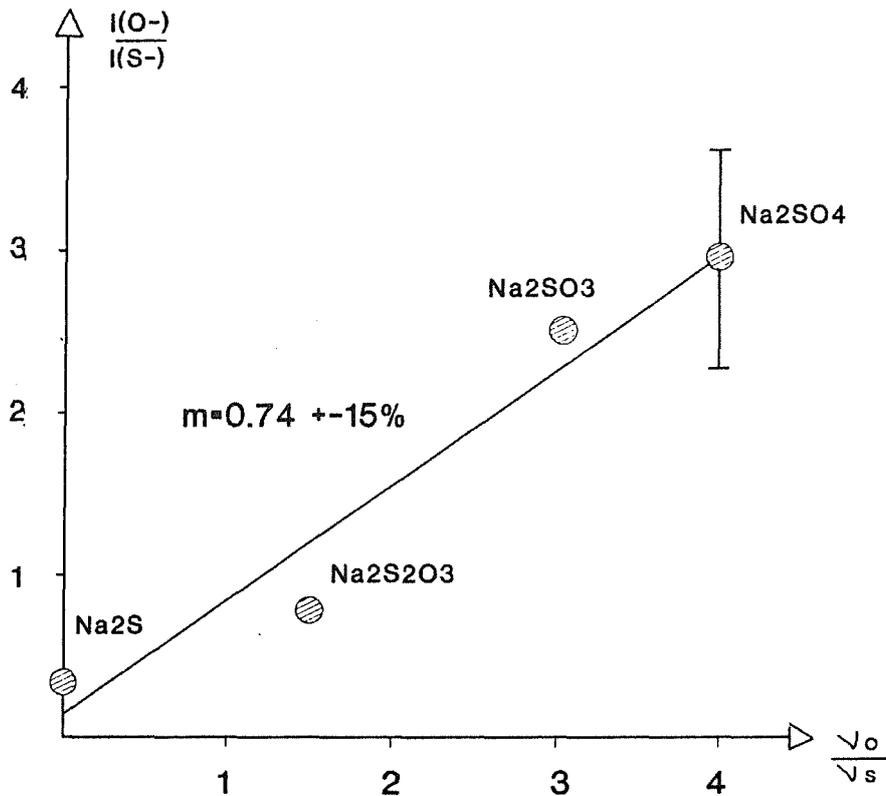


Abb. 28: nSI-Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Schwefel für verschiedene Schwefelsalze mit Natrium als Kation ($E_p = 5 \text{ keV}$, ca. $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Die isoelementaren Sekundärionen S_2^- und S_3^- zeigen mit sinkendem Schwefelanteil im Anion eine deutliche Intensitätsabnahme, während bei den sauerstoffhaltigen Sekundärionen vom Typ SO_m^- , abgesehen vom Übergang Thiosulfat/Sulfit, eine Intensitätszunahme beobachtet werden kann. Insbesondere werden von Sulfat und Sulfit weniger S_2^- und S_3^- abgegeben als SO_2^- bzw. SO_4^- , während bei den sauerstoffärmeren Anionen die Verhältnisse umgekehrt sind. Das S_2O^- -Ion nimmt eine Mittelstellung ein und zeigt erwartungsgemäß die höchste Intensität beim Thiosulfat, das diese Atomkonfiguration enthält. Auch hier zeigt sich das durch Luftoxydation aus dem Sulfid gebildete Thiosulfat (s. weiter oben), denn neben anderen sauerstoffhaltigen Spezies findet sich auch ein vergleichsweise großes S_2O^- -Signal im Sulfidspektrum. Der Vergleich mit den Sulfatspektren verschiedener Kationen zeigt nun, daß die für sauerstoffreiche Anionen charakteristisch geringen Intensitäten von S_2^- und S_3^- unabhängig vom Kation erhalten bleiben. Der Kationeneinfluß auf die SO_x -Signale scheint demnach die anionspezifischen Intensitätsrelationen nicht grundlegend zu verändern.

Wie in Abb. 29 zu sehen, werden die verbindungsspezifischen Sekundärionen des Typs $MeS_nO_m^-$ ebenfalls vom Sauerstoffgehalt des Anions beeinflusst. Die NaS^- -Signale zeigen zwar keine wesentlichen Unterschiede, doch die $NaSO^-$ -Intensität ist für das Sulfid deutlich geringer als bei den anderen Salzen. Die höhermolekularen Ionen dieser Art sind nach Isotopenanalyse überwiegend schwefelreich (also NaS_2^- und NaS_3^- statt NaS_2O^- und $NaS_2O_2^-$). Dementsprechend ist die Intensität des NaS_2^- beim Sulfid und Thiosulfat besonders hoch, was sie von der allgemeinen Tendenz der Sulfate (s. oben) unterscheidet. Entsprechend der bereits im Salz vorgebildeten Struktur wird darüberhinaus vom Thiosulfat stärker als von den anderen Salzen NaS_2O^- und $NaS_2O_2^-$ emittiert. Wenngleich die Intensitäten der metallhaltigen Molekülionen vergleichsweise klein sind, scheint doch eine Unterscheidung von Sulfid, Thiosulfat und den Anionen höherer Schwefeloxydationsstufe möglich. Da diese Spezies auch das Kation enthalten, kann deren Einfluß auf das Intensitätsmuster bei der Auswertung berücksichtigt werden, so daß mit Hilfe dieser Molekülionen eine vollständige Verbindungsidentifizierung möglich erscheint.

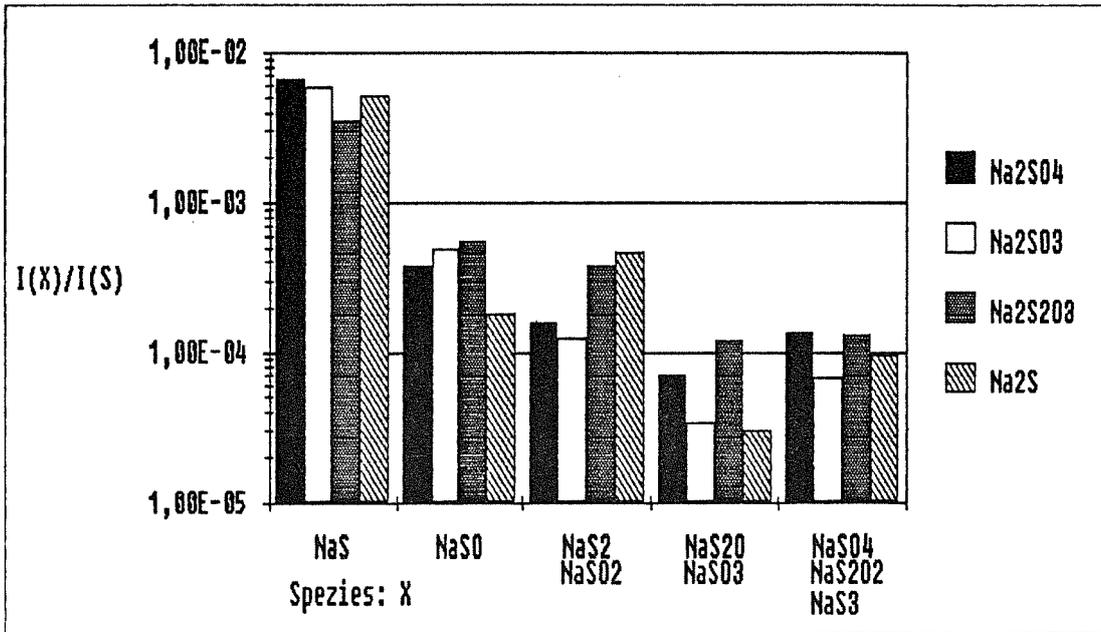


Abb. 29: Relative nSI-Intensitäten der interionischen Cluster aus Natriumsalzen verschiedener Schwefelanionen, die sowohl das Metall als auch Schwefel enthalten ($E_p = 5$ keV, ca. $1 \mu A/cm^2$). Molekülonen gleicher Hauptmasse wurden nicht unterschieden.

DISKUSSION

Die Auswertung der Massenspektren neutral emittierter Sekundärpartikel zeigt bei allen untersuchten Salzen nahezu ausschließlich atomare Signale der Elemente, was dem Verhalten metallischer Proben entspricht /26,4/. Die Signale der kationischen Elemente haben entsprechend ihrer vergleichsweise niedrigen Ionisierungspotentiale höhere Intensitäten als die der elektronegativeren Elemente der Anionen, doch beträgt der Empfindlichkeitsunterschied außer beim Stickstoff, der bei den gemessenen Nitraten und Nitriten starken beschußinduzierten chemischen Umwandlungen unterliegt, kaum mehr als eine Zehnerpotenz. Die vergleichbare Empfindlichkeit für fast alle Elemente und der geringe Anteil molekularer Spezies im SN-Spektrum ermöglicht eine einfache und zuverlässige Interpretation des Spektrums zur Ermittlung der Elementkomponenten. Demgegenüber sind die pSI-Spektren von den Elementen des Kations und die nSI-Spektren von denen des Anions dominiert. Trotz großer atomarer Signale sind Intensität und Zahl molekularer Sekundärionen zudem ungleich höher als bei der neutralen Sekundäremission, so daß Masseninterferenzen die Interpretation der SI-Spektren erheblich erschweren können.

Die meist mindestens zwei Größenordnungen kleineren, aber durchaus deutlich nachweisbaren molekularen Spezies im SN-Spektrum sind biatomar. Vier Typen wurden beobachtet:

- 1) Fragmente der sauerstoffhaltigen Anionen wie SO, NO oder CO,
- 2) Metalloxocluster nur als BaO,
- 3) gleichelementige Aggregate wie Na₂, K₂ oder S₂ und
- 4) die interionischen Cluster aus dem Kationelement und dem Element oder Zentralatom des Anions wie NaCl, BaCl oder BaS.

Es stellt sich die Frage, ob nicht der Anteil dieser molekularen Spezies bei der Emission vom Festkörper wesentlich größer ist als die Intensitätsverhältnisse des Massenspektrums wiedergeben, weil durch Dissoziation bei der Elektronenstoßionisation aus neutralen Clustern atomare Ionen entstehen. Untersuchungen der Ionisation neutraler Di- und Trimere von Metallproben -wie z. B. Cu, Ni und Pd- unter vergleichbaren Plasmabedingungen haben allerdings keinen wesentlichen Einfluß der Dissoziation auf die Intensitätsverhältnisse im Massenspektrum feststellen können /26/. Dies dürfte auch für die binären Cluster ähnlicher oder höherer Bindungsenergie¹⁾ zutreffen, die von Salzen emittiert werden. Die im Vergleich zu den molekularen Sekundärpartikel weit höhere Energie der emittierten Atome, wie sie für einige Alkalihalogenide unter 6keV-Argonbeschuß gemessen wurde /10/, spricht gleichfalls gegen eine Bildung der Atome aus dissoziierenden Molekülclustern.

Demzufolge werden die im SN-Spektrum der Salze nachweisbaren atomaren Spezies sehr wahrscheinlich bereits als neutrale Atome die Probe verlassen. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für die

1) Bindungsenergien in eV: 4,2(NaCl), 4,41(S₂), 4,52(BaCl), 5,82(BaO), 0,76(Na₂) im Vergleich zu 0,74(Pd₂), 2,02(Cu₂) und 2,11(Ni₂) /27/

Definierbarkeit matrixunabhängiger Empfindlichkeitsfaktoren der Elemente gegeben, denn nur so ist eine weitgehend atomspezifische Ionisierung realisierbar. Tatsächlich zeigt die Auswertung der SN-Spektren von Natriumsalzen verschiedener Schwefelanionen ein näherungsweise konstantes Empfindlichkeitsverhältnis für Schwefel und Sauerstoff mit einer mittleren Abweichung von 30%. Dieser Wert entspricht der auch bei Legierungen festgestellten Matrixabhängigkeit der SNMS-Empfindlichkeit /5/. Offensichtlich beeinflusst die chemische Umgebung der Atome auch die Empfindlichkeit des Nachweises als neutrales Sekundärpartikel.

Die molekularen Partikel des ersten und zweiten Typs sind charakteristisch für Oxyanionen. Allerdings konnte keine für den konkreten Sauerstoffgehalt des Anions spezifische Intensitätsabhängigkeit nachgewiesen werden, sodaß sie für die Analytik lediglich als Indiz für das Vorliegen eines Oxyanions unbekanntem Sauerstoffgehalts gewertet werden können. Die gleichelementigen Cluster zeigen, daß auch im Festkörper nicht unmittelbar benachbarte Spezies im Anregungsbereich des Ionenbombardements aggregieren und emittiert werden können. Demnach sind die beobachteten Cluster nicht nur als einfache Fragmente der im Festkörper vorliegenden Atomkonfiguration zu betrachten ("Direktemission-Mechanismus" /4/), sondern können auch durch Kombination aus Atomen beim Verlassen des Festkörpers gebildet werden ("Atomkombinations-Mechanismus" /4/). Von erheblichem Wert für die Analytik sind die Sekundärpartikel des vierten Typs, da sie Auskunft über die im Festkörper vorliegende Ionenpaarung geben und deshalb zur Charakterisierung von Verbindungen in Mischproben genutzt werden können. Allerdings konnten diese neutralen interionischen Spezies nur bei NaCl, BaCl₂ und BaSO₄ als NaCl, BaCl und BaS beobachtet werden und geben keine Informationen über den Oxydationszustand des Anions.

Demgegenüber enthalten gerade die Spektren der Sekundärionen diese Informationen, denn alle untersuchten Salze emittieren höhermolekulare interionische Spezies, die auf die Verbindung schliessen lassen. So emittieren die Chloride sowohl positive als auch negative MeCl-Einheiten sowie Sekundärionen des Typs Me₂Cl⁺, Me₃Cl₂⁺ und MeCl_n⁻ (mit n=1-3). Die Alkalimetallcarbonate bilden Me₃CO₃⁺ und Bariumcarbonat emittiert BaCO₃⁻. Die Nitrate emittieren, wenn auch mit geringen Intensitäten, die positiven Sekundärionen Me_n(NO₃)⁺ und Me_n(NO₂)⁺ (mit n=1,2). Die Sulfate schließlich bilden Me_mSO_n⁺, MeSO_n⁻ (mit m=1-3 und n=0-4) und schwefelreichere Molekülonen mit gleicher ganzzahliger Masse der Hauptisotopenkombination.

Im Fall der Carbonate ist die Anwesenheit dieser Molekülonen ein eindeutiges Indiz für die Existenz eines carbonatgebundenen Kations im untersuchten Material. Bei Chlor, Stickstoff und Schwefel als Anionelement sind jedoch neben binären Verbindungen, Salze von Oxyanionen unterschiedlichen Sauerstoffgehalts zu unterscheiden. Die Untersuchung von Natriumsalzen mit verschiedenen Schwefelanionen und Sulfaten verschiedener Kationen zeigt, daß alle diese Anionen diverse interionische Sekundärionen unterschiedlichen Sauerstoffgehalts bilden, deren Intensitätsmuster zudem erheblich kationenabhängig ist.

Weniger elektropositive Metalle (Fe, Pb, Cu) begünstigen die Emission höhermolekularer Sekundärionen dieser Art, während Sulfate elektropositiver Metalle (Na, K, Ba) bevorzugt niedermolekulare Spezies emittieren. Doch ergibt der Vergleich von Salzen verschiedener Schwefelanionen mit gleichem Kation (Na) sowohl bei den positiven als auch bei den negativen interionischen Sekundärionen eine anionspezifische Intensitätsverteilung. Da die Identifikation der interionischen Signale die Erkennung des zugehörigen Kations mit einschließt, kann der Einfluß des Kations bei der Auswertung des Intensitäts-musters berücksichtigt werden. Somit bieten diese Verbindungen die Möglichkeit, sowohl das Anion zu erkennen als auch das mit diesem verbundene Kation festzustellen, so daß damit Verbindungen in Mischproben vollständig identifiziert werden können.

Es ist jedoch zu erwarten, daß bei Analysen vielkomponentiger Proben diese Spezies wegen geringer Intensitäten oder infolge der für Sekundärionen typischen Signalvielfalt nicht immer mit genügender Zuverlässigkeit nachgewiesen werden können. Die deutlich größeren Signale des Anions und der durch Sauerstoffabspaltung oder -aufnahme aus Oxyanionen gebildeten Spezies im nSI-Spektrum können allerdings weitere Informationen zur Bestimmung von Anionen geben. Wie bei den verbindungsspezifischen Molekulationen wird zwar mit zunehmender Elektronegativität des Metalls die Bildung höhermolekularer Sekundärionen begünstigt. Doch zeigen die Untersuchungen an Salzen mit verschiedenen Schwefelanionen, daß trotz Kationeneinfluß mit Hilfe des Intensitätsmusters der S_m^- und $S_mO_n^-$ -Ionen zumindest die Unterscheidung zwischen Sulfid, Thiosulfat und sauerstoffreicheren Schwefelanionen möglich ist. Diese Form der Anioncharakterisierung ist aber notwendigerweise pauschal und läßt bei Anwesenheit mehrerer Schwefelanionen nur die Bestimmung eines mittleren Schwefeloxydationsgrads zu. Außerdem zeigt sich, daß das Schwefel/Sauerstoff-Intensitätsverhältnis besser noch als bei SN-Spektren dem Sauerstoffgehalt des Anions folgt. Diese unerwartet gute Konstanz der atomaren SI-Empfindlichkeiten ist für die Identifizierung von Anionen in Mischproben jedoch kaum von Belang, da bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Oxyanionen die Sauerstoffintensität nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

Die Ergebnisse demonstrieren, daß die Massenspektrometrie der unter Ionenbeschuß emittierten Sekundärpartikel auch dann eine über die Elementaranalyse hinausgehende Charakterisierung von Salzproben erlaubt, wenn mit Beschußströmen gearbeitet wird, die das Vordringen in die Tiefe des Festkörpers ermöglichen. Dies ist insofern bemerkenswert als der Ionenstoßinduzierte Abtrag überwiegend Atome aus dem Festkörper entfernt und demzufolge verfahrensimmanent chemische Umwandlungen in Gang setzt. Der Ionenbeschuß bewirkt zwar eine Umwandlung in der beeinflussten und analysierten Oberflächenebene, doch offenbar entsteht häufig ein stationärer, für die ursprüngliche Zusammensetzung charakteristischer Zustand. Der insbesondere bei Carbonaten und Nitraten auftretende Abbau durch Bildung flüchtiger Produkte sollte durch geeignete Analysebedingungen reduziert werden können.

Besonders bei den hohen Primärströmen der SNMS, die auch noch eine erhebliche Temperaturerhöhung der Probe mit sich bringen, war diese Zersetzung deutlich spürbar. Trotzdem ist SNMS wegen der Einfachheit der Spektren sicherlich die Methode, welche schnell und zuverlässig eine Übersicht über die elementare Zusammensetzung liefert und auch Hinweise auf vorhandene Verbindungen geben kann. Die weitere Charakterisierung einer Probe im Hinblick auf die Identifikation von Verbindungen scheint mit der Analyse der Sekundärionen durchführbar, da alle untersuchten Salze verbindungs-spezifische Sekundärionen emittieren. Die Analyse der komplexen SI-Spektren kann durch die Kenntnis der mit SNMS erhältlichen elementaren Zusammensetzung vereinfacht werden. Die Untersuchung der Schwefel/Sauerstoff-Intensitätsverhältnisse weist zudem bei SNMS und nSIMS auf eine Quantifizierbarkeit der Elementaranalyse mit einem geringen Matrixeffekt hin.

Als mögliche Informationsquelle für qualitative Aussagen zur Komponentenverteilung könnten die sich erst unter Ionenbeschuss bildenden Sekundärionen - wie etwa das $BaIn^+$ bei einer auf Indiumfolie präparierten Bariumsalzprobe - einsetzbar zu sein. Da der Anregungsbereich des einzelnen in den Festkörper eindringenden Projektils bei den benutzten Primärenergien einen Durchmesser von wenigen nm nicht überschreitet und die Relaxationszeit höchstens 10^{-11} sec beträgt /6/, ist eine meßbare Wechselwirkung zwischen Atomen aus Anregungszonen verschiedener Projektile bei den benutzten Primärströmen unmöglich. Weil ferner die Flugweite der Sekundärpartikel im Festkörper wenige Atomabstände nicht überschreitet, kann ein solches Sekundärion nur aus Kontaktzonen emittiert werden, in denen sich die Substanzen mit den Ionenbildenden Atomen auf nm nahe kommen. Also beim gegebenen Beispiel im Berührungsbereich der Bariumsalzkristalle und der Indiumfolie. Die relative Intensität dieser Signale verglichen mit denen der einzelnen Komponenten sollte dazu benutzt werden können, in einer heterogenen Mischung Existenz und Größe der Berührungszonen und damit die Verteilung der Komponenten zu bestimmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Massenanalyse der bei plasmageneriertem Argonionenbeschuss (Energie etwa 340 eV) neutral emittierten Sekundärpartikel von Chloriden, Carbonaten, Nitraten und schwefelhaltigen Salzen zeigt, daß fast ausschließlich Atome emittiert werden. Alle Elemente, sowohl kationische als auch anionische ausgenommen Stickstoff, konnten mit Empfindlichkeiten gleicher Größenordnung nachgewiesen werden. Zur Quantifizierung der Analyse lassen sich atomare Detektionsfaktoren definieren, für die am Beispiel des Intensitätsverhältnisses von Schwefel zu Sauerstoff bei einer Reihe schwefelhaltiger Anionen mit Natrium als Gegenion eine Matrixabhängigkeit von ca. 30% festgestellt wurde.

Daneben werden in geringen Mengen vorwiegend biatomare molekulare Neutralspezies emittiert. Diese sind nicht nur Fragmente der ursprünglich vorhandenen Atomkonfiguration, sondern sind auch durch Rekombination von Atomen beim Verlassen des Festkörpers gebildete Aggregate. Sie bestehen aus den bei allen Salzen auftretenden isoelementaren Spezies, Aggregaten aus Sauerstoff und dem Anionbildner von Oxyanionsalzen und in einigen Fällen interionischen Clustern aus Kation- und Anionelement. Mit Hilfe der letzteren ist eine Charakterisierung oder sogar - wie bei NaCl und BaCl₂ - die Identifikation vorliegender Verbindungen möglich.

Sekundärneutralmassenspektren (SNMS) von salzartigen Proben sind somit unter dynamischen Analysebedingungen aufgrund der dominanten atomaren Signale zuverlässig interpretierbar, erlauben eine vollständige quantifizierbare Elementaranalyse bei moderater Matrixabhängigkeit und enthalten auch Verbindungsinformationen.

Demgegenüber sind die Massenspektren der Sekundärionen (Beschluß mit 5 keV Argonionen) erheblich komplexer und werden entweder von den anionischen (negative Sekundärionen) oder den kationischen Elementen (positive Sekundärionen) dominiert. Neben atomaren Ionen treten eine Vielzahl auch höhermolekularer Spezies auf, die aus isoelementaren Clusterionen, aus sauerstoffhaltigen Molekülionen mit dem Kation- oder Anionelement und schließlich auch aus einer Reihe von verbindungsspezifischen Molekülionen bestehen. Vorausgesetzt deren häufig intensitätsarme Signale können genau genug gemessen werden, ermöglichen sie eine Identifikation von Verbindungen in Mischproben. Sofern nicht mehrere Anionen eines Nichtmetalls in unterschiedlicher Oxydationsstufe nebeneinander vorliegen, erlaubt das Intensitätsmuster der Gruppe rein anionischer negativer Sekundärionen die Charakterisierung von Anionen.

Die Massenanalyse der Sekundärionen (SIMS) ermöglicht also weit mehr als SNMS die Identifikation molekularer Anionen und sogar von Verbindungen. Die angewandten dynamischen Analysebedingungen stellen offenbar keine grundsätzliche Einschränkung dar, obwohl beschußinduzierte chemische Umwandlungen sicher stattfinden. Doch erschwert die Vielfalt der emittierten ionischen Spezies und die geringen Intensitäten verbindungsspezifischer Sekundärionen die Interpretation von Spektren vielkomponentiger Proben. Das etwa dem Sauerstoffgehalt des Schwefelanions entsprechende Signalverhältnis von O⁻ zu S⁻ läßt annehmen, daß entgegen der Erwartung auch das Spektrum der negativen Sekundärionen zur Quantifizierung zumindest von elektronegativen Elementen brauchbar ist.

Die Beobachtung von Sekundärionen, die sich unter Ionenbeschuß aus Bestandteilen der Proben Träger und der Probe selbst bilden, eröffnet die Möglichkeit, diese Ionen zur Verteilungsanalyse in heterogenen Mischungen einzusetzen, da ihre Entstehung auf eine nm-breite Grenzzone benachbarter Komponenten beschränkt ist.

Literatur

- /1/ A. Benninghoven, F. G. Rüdener, H. W. Werner; "Secondary Ion Mass Spectrometry"; John Wiley & Sons 1987
- /2/ M. Grasserbauer, H. J. Dudek, M. F. Ebel; "Angewandte Oberflächenanalyse"; Springer Verlag 1985
- /3/ S. Hofmann; Surf. Interface Anal. 9(1986),3
- /4/ H. Oechsner; in "Thin Film And Depth Profile Analysis", Kap. 4; ed. v. H. Oechsner; Top. Curr. Phys. 34, Springer Verlag 1984
- /5/ A. Wucher, F. Novak, W. Reuter; J. Vac. Sci. Technol. A6(1988),2265
- /6/ D. Briggs, A. Brown and J. C. Vickerman; "Handbook Of Static Secondary Ion Mass Spectrometry"; John Wiley & Sons, 1989
- /7/ J. Marien, E. De Pauw; Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 43(1982), 233
- /8/ J. D. Ganjei, R. J. Colton and J. S. Murday; Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 37(1981), 49
- /9/ X. B. Cox, III, R. W. Linton and M. M. Bursey; Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. 55(1983/1984), 281
- /10/ G. P. Können, J. Grosser, A. Haring, A. E. De Vries and J. Kistemaker; Rad. Eff. 21(1974), 171
- /11/ M. Szymonski and A. E. Vries; Rad. Eff. 54(1981), 135
- /12/ M. Szymonski, H. Overeijnder and A. E. Vries; Rad. Eff. 36(1978), 189
- /13/ Die werksseitig ausgelieferte Wasserkühlung mit Luftwärmetauscher wurde durch einen auf -10° C thermostatisierten Kühlmittelkreislauf ersetzt
- /14/ R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser and K. Seifert; J. Vac. Sci. Technol. A6(1988), 2271

- /15/ CALCO-Funktion des DS100-Programmpakets, Bedienungsanleitung zum DS100, Leybold AG, Köln, Mai 1989 und pers. Mitteilungen von U. Kaiser, Leybold AG, Köln
- /16/ A. Wucher; J. Vac. Sci. Technol. A6(1988), 2293
- /17/ A. B. Christie, I. Sutherland and J. M. Walls; Vacuum31(1981), 513
- /18/ G. Marletta; Nuclear Instr. and Meth. B32(1988), 204
- /19/ S. Aduru, S. Contarini and J. W. Rabalais; J. Chem. Phys. 90(1986), 1683
- /20/ A. F. Holleman, E. Wiberg; "Lehrbuch der Anorganischen Chemie"; 91.-100. Auflage von N. Wiberg; Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1985
- /21/ T. M. Barlak, J. E. Campagna, J. R. Wyatt and R. J. Colton; J. Chem. Phys. 87(1983), 3441
- /22/ J. Estel, H. Hoinkes, H. Kaarmann, H. Nahr and H. Wilsch; Surf. Sci. 54(1976), 393
- /23/ A. B. Christie, I. Sutherland and J. M. Walls; Appl. Surf. Sci. 15(1983), 224
- /24/ S. Contarini, J. W. Rabalais; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 35(1985), 191
- /25/ A. Benninghoven; Z. Naturf. 24a(1969), 859
- /26/ W. Gerhard and H. Oechsner; Z. Physik B22(1975), 41
- /27/ "Handbook of Chemistry and Physics", 68th ed., CRC Press 1987/88