



KfK 4964
Dezember 1991

**Elementquantifizierung und
Verbindungserkennung an
Alkalihalogeniden mit
tiefenauflösender
Sekundärneutralmassen-
spektrometrie**

U. C. Schmidt
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4964

**Elementquantifizierung und Verbindungserkennung
an Alkalihalogeniden mit tiefenauflösender
Sekundärneutralmassenspektrometrie**

Ulrich Clamor Schmidt

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 Entwicklung einer tiefenauflösenden Analyse für salzhaltige Mikropartikel wurden mit plasmagestützter SNMS Alkalihalogenidsalze untersucht, um die quantitative Elementbestimmung und Verbindungserkennung exemplarisch für Salze zu überprüfen.

Die Messungen an den Alkalihalogeniden zeigten, daß der durch Beschuß niederenergetischer Ar^+ -Ionen induzierte gesputterte Teilchenfluß weitgehend aus neutralen Atomen im Grundzustand besteht, was für eine Quantifizierung der atomaren Signale durch eine massenspektrometrische Analyse der Salze erforderlich ist.

Eine Variation der Plasmaparameter Elektronendichte und Elektronentemperatur ergab keine signifikanten Einflüsse auf die Intensitätsverhältnisse. Verunreinigungsbedingte Änderungen des Plasmazustandes haben demnach keine merklichen Auswirkungen auf die relativen Elementdetektionsfaktoren und stören eine Elementquantifizierung nicht wesentlich.

Die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren der Alkalimetalle und Halogene ergab einen maximalen Unterschied um den Faktor 400. Diese Differenz sollte wegen der großen Variationsbreite bezüglich des 1. Ionisierungspotentials, der Elektronegativität und der Masse der untersuchten Elemente die Empfindlichkeitsbandbreite annähernd aller Elemente des Periodensystems widerspiegeln. Die Empfindlichkeitsfaktoren der Halogene zeigten eine Abhängigkeit von der Proben temperatur zwischen ca. 0°C und 100°C , von der Primärionenenergie zwischen ca. 340 eV und 640 eV und von der Energieakzeptanz der Ionenoptik. Die Empfindlichkeitsfaktoren sind im Mittel um $\pm 40\%$ vom jeweiligen Bindungspartner abhängig. Es wurde festgestellt, daß ein kleiner Betrag des ionenstoßinduzierten Teilchenflusses aus neutralen molekularen Clustern und Teilchen mit thermischer Energie besteht. Besonders die letztgenannte Gruppe scheint für die Matrixabhängigkeit der Empfindlichkeitsfaktoren, d.h. deren Abhängigkeit vom Bindungspartner, verantwortlich zu sein. Durch eine Variation der Primärionenenergie, der Proben temperatur und der Energieakzeptanz der Ionenoptik konnte der Matrixeffekt nicht signifikant beeinflusst werden.

Alle Salze emittieren heteroatomare Moleküle der Form MeX (Me: Alkalimetall ; X: Halogen), die eine Verbindungserkennung ermöglichen. Deren Intensitäten liegen relativ zu denen der Atome bei ca. 0.5%. Die bisher entwickelten stoßmechanischen Modelle zum Emissionsmechanismus von Molekülen bei Metallen, Metalloxiden und Metallkarbiden können auch auf die ionischen Festkörper der Alkalihalogenide angewandt werden. Eine Verbesserung der Verbindungserkennung ist durch Erhöhung der Primärionenenergie und des damit

verbundenen starken Intensitätsanstiegs der Cluster möglich. Durch Unterschiede im Streuverhalten der Atome und Cluster läßt sich durch Plasmadruckerhöhung erreichen, daß die großen Neutralspezies weitgehend diskriminiert werden. Das bedeutet eine Interpretationsvereinfachung der Spektren, da durch die Unterdrückung der molekularen Signale ein rein atomares Spektrum erzeugt werden kann.

Die Bestimmung des Tiefenvorschubs in Alkalihalogeniden ergab, daß dieser nur wenig materialabhängig ist. Bei einer Primärionenenergie von ca. 290 eV beträgt die Abtraggeschwindigkeit von sechs untersuchten Salzen im Mittel (6.6 ± 0.9) nm/s und die Sputterausbeuten liegen zwischen ca. 0.5 und 2.5 stöchiometrischen Einheiten pro Primärteilchen. Drei unterschiedliche Untersuchungsmethoden wurden angewandt, die vergleichbare Ergebnisse lieferten. Messungen zur Primärenergieabhängigkeit des Tiefenvorschubs ergaben, daß die Zerstäubungsausbeuten der Alkalihalogenide verglichen mit kollisionsgesteuertem Sputtern keine signifikante Abhängigkeit von der Primärionenenergie zwischen 250 eV und 380 eV zeigen. Für dieses Verhalten werden nichtkollisionsgesteuerte Beiträge, wie photoneninduziertes und exzitonengesteuertes Sputtern, verantwortlich gemacht.

Quantitative Determination of Elements and Identification of Compounds of Alkali Halides by Depth-sensitive Secondary Neutral Mass Spectrometry

Abstract

In the development of a depth-sensitive analysis of saline microparticles, alkali halide salts were studied by plasma-based SNMS in an effort to check on the quantitative determination of elements and the detection of compounds for the example of salts.

The measurements performed on alkali halides showed that the sputtered particle flux induced by the bombardment of low-energy Ar^+ ions is made up mainly of neutral atoms in the ground state, which is necessary for quantifying the atomic signals by mass spectrometric analysis of the salts.

Variations of the electron density and electron temperature as plasma parameters had no significant impact on intensity conditions. Changes in the plasma state due to impurities consequently have no major repercussions upon the relative element detection factors and do not greatly hamper element quantification.

Determinations of the relative sensitivity factors of alkali metals and halogens resulted in a maximum difference by a factor of 400. Because of the large variation in the first ionization potential, in electronegativity, and in the mass of the elements under study, this difference should reflect the bandwidth of sensitivity of nearly all elements of the periodic table. The sensitivity factors of halogens showed a dependence of specimen temperature between approx. 0°C and 100°C , on primary ion energy between approx. 340 eV and 640 eV, and on the energy acceptance of the ion optical system. The sensitivity factors depend on the respective bonding partner by $\pm 40\%$ on the average. A small fraction of the particle flux induced by ion collision was seen to be made up of neutral molecular clusters and particles with a thermal energy. Especially the latter group seems to be responsible for the matrix dependence of the sensitivity factors, i.e., the dependence on the bonding partner. The matrix effect was not influenced significantly by variations of the primary ion energy, specimen temperature, and the energy acceptance of the ion optical system.

All salts emit heteroatomic molecules of the MeX type (Me: alkali metal; X: halogen), by which compounds can be recognized. Their intensities are around 0.5% of those of the atoms. The collision mechanics models so far developed of the emission mechanism of molecules in metals, metal oxides, and metal carbides can be applied also to the ionic solids of alkali halides. Improvements in compound detection can be achieved by increasing the primary ion energy and by the associated pronounced rise in intensity of the clusters. The differences

in the scattering characteristics of atoms and clusters allow a high degree of discrimination to be attained for the large neutral species through an increase in plasma pressure. This makes for some simplification in the interpretation of spectra, because suppression of the molecular signals permits a purely atomic spectrum to be generated. The advance into the depth of alkali halides was found to be hardly dependent on the material. At a primary ion energy of approx. 290 eV, the removal rate of six different salts studied averages (6.6 ± 0.9) nm/s, while the sputtering yields are between approx. 0.5 and 2.5 stoichiometric units per primary particle. Three different methods of investigation were applied, all of which furnished comparable results. Measurements of the dependence on primary energy of the depth advance indicated that the sputtering yields of alkali halides, compared with collision-controlled sputtering, show no significant dependence on primary ion energy between 250 eV and 380 eV. This behavior is attributed to non-collision controlled contributions, such as photon-induced and exciton-controlled sputtering.

Inhaltsverzeichnis :	Seite
1. Einleitung	1
2. Meßmethode	4
2.1. Prinzip	4
2.2. Meßanordnung	5
2.3. Messungen zur Charakterisierung des Plasmas	7
2.4. Proben	10
3. Wirkung des Plasmas	12
3.1. Durchgang der gesputterten Teilchen durch das Plasma	13
3.2. Meßergebnisse und Diskussion	16
3.2.1. Elektronendichte	16
3.2.2. Elektronentemperatur	18
4. Spektren von Alkalihalogeniden	20
5. Quantitative Elementanalyse	22
5.1. Definition der relativen Elementdetektionsfaktoren	22
5.2. Meßergebnisse und Diskussion	25
5.2.1. Relative Elementdetektionsfaktoren	25
5.2.2. Einfluß des Elementes auf den Detektionsfaktor	27
5.2.2.1. Streukorrigierte Detektionsfaktoren	27
5.2.2.2. Vergleich der Detektionsfaktoren mit atomaren Nachionisierungs- wahrscheinlichkeiten	29
5.2.3. Einfluß der chemischen Umgebung auf den Detektionsfaktor	31

5.2.3.1.	Matrixeffekt	31
5.2.3.2.	Ursachen für den Matrixeffekt	33
5.2.3.3.	Beeinflussung des Matrixeffektes	37
	5.2.3.3.1. Probentemperatur	38
	5.2.3.3.2. Primärionenenergie	41
	5.2.3.3.3. Energieakzeptanz der Ionenoptik	43
6.	Verbindungserkennung	46
6.1.	Emission von Molekülen	46
6.2.	Meßergebnisse und Diskussion	52
6.2.1.	Die relativen Intensitäten hetero- und homoatomarer Moleküle	52
6.2.2.	Einfluß der Primärionenenergie auf die relative Molekülintensität	57
6.2.3.	Streuprozesse im Plasma	59
7.	Tiefenkalibrierung	63
7.1.	Grundlagen	63
7.1.1.	Wägungsmethode an Salzpulvern	64
7.1.2.	Zeitprofilmethode an Aerosolpartikeln	66
7.1.3.	Absoluter Elementdetektionsfaktor	70
7.2.	Meßergebnisse und Diskussion	71
7.2.1.	Externe Tiefenkalibrierung	71
	7.2.1.1. Wägungsmethode	72
	7.2.1.2. Zeitprofilmethode	74
7.2.2.	Interne Tiefenkalibrierung	77
7.2.3.	Vergleich der externen mit der internen Tiefenkalibrierung	78
7.2.4.	Primärenergieabhängigkeit des Tiefenvorschubs	79
8.	Zusammenfassung	83
9.	Literaturverzeichnis	85

1. Einleitung

Für den Schadstofftransport in der Biosphäre, die Atmosphärenchemie und den Klimahaushalt sind die Aerosole von großer Bedeutung /1, 2, 3/. Aerosole enthalten luftgetragene Partikel mit Durchmessern von ca. 0.1 bis 10 μm . Viele dieser natürlichen und anthropogenen Feststoffe sind komplexe Gemische mit einem hohen Anteil salzartiger Verbindungen. Die Wirkung der Komponenten auf die Umwelt wird entscheidend durch deren örtliche Verteilung im Partikel bestimmt. Insbesondere sind es die chemischen Komponenten im Oberflächenbereich, die zu direkter Wechselwirkung mit der Partikelumgebung fähig sind. Deswegen ist die Tiefenverteilung der Komponenten von besonderer Bedeutung.

Eine vollständige Charakterisierung fester Proben aus der Umwelt erfordert somit eine hochempfindliche chemische Analysetechnik, die neben der Identifizierung und Quantifizierung der Elemente und ihrer Verbindungen auch eine Lokalisierung, vor allem auf der Tiefenskala, erlaubt. Diesbezüglich geeignete Analysetechniken sind die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und die Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS). Die massenspektrometrische Analyse der von einer festen Probe unter Ionenbeschuss aus einer Tiefe weniger Atomlagen /7/ emittierten Sekundärpartikel bietet durch den beschußinduzierten schichtweisen Materialabtrag die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung mit einer Tiefenauflösung im Submikrometerbereich zu charakterisieren /5, 6, 7/. Die ebenfalls oberflächenempfindlichen elektronenspektroskopischen Verfahren wie Auger- oder Photoelektronenspektroskopie können zwar die vorkommenden Atome der Probenoberfläche charakterisieren, sind aber zur Erkennung von Verbindungen weniger geeignet. Ein weiterer Nachteil der elektronenspektroskopischen Verfahren besteht darin, daß diese um Größenordnungen geringere Nachweisempfindlichkeiten als SNMS bzw. SIMS aufweisen. Ein grundsätzliches Problem bei Untersuchungen mit SIMS besteht in der quantitativen Aussage über die Zusammensetzung der untersuchten Festkörperoberfläche. Bei der Sekundärionenemission ist die Herauslösung des Sekundärpartikels und die Ionisation gekoppelt. Daher hängt die Ausbeute an negativen und positiven Sekundärionen, d.h. die Zahl der emittierten Ionen pro Primärteilchen, nicht nur von der Zusammensetzung der Oberfläche, sondern auch von der

chemischen Umgebung der emittierten Teilchen ab. Ein Beispiel für dieses allgemein als "Matrixeffekt" bezeichnete Phänomen ist die z.T. über mehrere Größenordnungen führende Erhöhung der Ausbeute an positiven Metallsekundärionen und entsprechender Erhöhung der Metallnachweisempfindlichkeit durch Oberflächenoxydation vieler Metalloberflächen /8/.

Während mit SIMS bei unbekannter Matrix nur qualitative Informationen erhalten werden können, hat die Anwendung des ersten kommerziellen Geräts für SNMS mit Plasmaunterstützung bei Legierungen gezeigt, daß die Untersuchung der sekundären Neutralpartikel eine hochempfindliche quantitative Elementanalyse mit exzellenter Tiefenauflösung gestattet /9, 10/.

Deshalb lag es nahe, SNMS in der Plasmaversion /11/ für die tiefenaufgelöste chemische Analyse von Mikropartikeln zu erproben. Während Sekundärionenspektren einiger Salzverbindungen schon bekannt sind /5, 12 - 15/, existierten nur erste orientierende Untersuchungen zur Massenanalyse neutraler Sekundärpartikel auf Plasmabasis als Mittel zur tiefenauflösenden Charakterisierung von salzartigen Feststoffen /16, 17/. Zielsetzung war daher die detaillierte Untersuchung des Informationsgehalts plasmagestützter SNMS für die Analyse salzhaltiger Partikel.

Als Modellsubstanzen für ionische Festkörper aus der Umwelt dienten die Alkalihalogenide in partikulärer Form. Neben der Tatsache, daß diese Verbindungen, insbesondere NaCl, häufig in Aerosolpartikeln zu finden sind /18, 19/, weisen ihre Elemente eine nahezu dem gesamten Periodensystem entsprechende Variationsbreite der physikalischen Parameter auf, die für SNMS von großer Bedeutung sind.

Die Arbeit unterteilt sich in vier wesentliche Blöcke. Zunächst wird untersucht, inwieweit man mit einer Variation der Plasmaparameter Einfluß auf die Massenspektren ausüben kann.

Danach schließen sich Untersuchungen zur quantitativen Elementanalyse an. Es werden die relativen Elementdetektionsfaktoren der Alkalimetalle und der Halogene ermittelt. Der Einfluß des Elementes und der chemischen Umgebung auf den Detektionsfaktor wird untersucht und diskutiert. Ferner wird der Einfluß der Primärionenenergie, der Proben temperatur und der Energieakzeptanz der Ionenoptik auf die Detektionsfaktoren untersucht. Weiter wird der Frage nachgegan-

gen, wie groß der Neutralteilchenanteil des die Oberfläche verlassenden Teilchenflusses ist. Dieser liegt beim Beschuß von Metallen in der Größenordnung von über 99 % /23/. Dagegen wurde für ionische Festkörper vermutet, daß weitgehend Ionen emittiert werden /20, 21, 22/, was die Elementquantifizierung mit SNMS stören würde.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Verbindungserkennung durch Detektion biatomarer Moleküle der Form MeX (Me: Alkalimetall; X: Halogen) eingegangen, wobei anhand der Meßergebnisse einige Aspekte der Molekülbildung diskutiert werden. In diesem Zusammenhang wird auch das Verhalten der Me₂-Moleküle betrachtet. Weiter folgen Untersuchungen zur Abhängigkeit der Verbindungssignale von der Primärionenenergie und dem Plasmadruck.

Der vierte Block befaßt sich mit der Tiefenkalibrierung. Hier wird untersucht, mit welcher Geschwindigkeit die Alkalihalogenide abgetragen werden (Tiefenvorschub), um dann in der Lage zu sein, beim schichtweisen Abtrag die Tiefe angeben zu können. Die Bestimmung der Abtraggeschwindigkeit geschieht in drei verschiedenen Meßvarianten, wobei auch die Abhängigkeit des Tiefenvorschubs von der Primärionenenergie untersucht wird.

2. Meßmethode

2.1. Prinzip

Wird im Vakuum ein Festkörper mit niederenergetischen Ionen beschossen, so werden aus dessen Oberfläche neben Photonen und Elektronen geladene, angeregte und neutrale Atome bzw. Moleküle emittiert (Festkörperzerstäubung oder Sputtering). Die massenspektrometrische Analyse der emittierten Atome und Moleküle liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung der Festkörperoberfläche, da die Eindringtiefe niederenergetischer Projektile auf wenige Atomlagen beschränkt ist /24/. Infolgedessen ergibt sich eine hohe Empfindlichkeit für den Oberflächenbereich. Zusammen mit dem stetigen Materialabtrag kann somit eine tiefenaufgelöste Festkörperanalyse durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der plasmagestützten Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS), bei der die emittierten Neutralteilchen analysiert werden. Die massenspektrometrische Untersuchung dieser Teilchen ist nicht direkt sondern nur über den Umweg der Nachionisierung möglich. Diese wird durch die Maxwell'sche Elektronenphase eines mittels Elektronenzyklotronwellen resonant erregten HF-Argon-Niederdruckplasmas bewerkstelligt. Eine zweite Aufgabe des Plasmas liegt in der Bereitstellung der zur Zerstäubung nötigen positiven Argon-Ionen. Der Prozeß der Zerstäubung ist von dem der Ionisierung entkoppelt, was bezüglich der quantitativen Auswertung der Massensignale den entscheidenden Vorteil von SNMS gegenüber der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ausmacht. Durch die von der chemischen Umgebung abhängige Ionisation im Festkörper ergeben sich für die Signale der atomaren Ionen bei SIMS Empfindlichkeitsfaktoren, die abhängig von der Probenzusammensetzung um Dimensionen variieren können /5/. Für SNMS ist dagegen eine Quantifizierbarkeit der Elemente in Metallproben mit einem mittleren Fehler von $\pm 30\%$ möglich /10/.

Beim Beschuß von Festkörperoberflächen ist die Anzahl der pro ein-treffendem Primärion im Mittel ausgelösten Atome (Sputterausbeute) von Element zu Element in der Regel verschieden. Dies führt für eine

mehrelementige Probe dazu, daß zu Beginn des durch den Ionenbeschuß erzeugten Abtrags die Zusammensetzung des zerstäubten Flusses nicht der der Festkörperoberfläche entspricht. Als Folge dieser bevorzugten Zerstäubung ändert sich die Oberflächenkonzentration in der Weise, daß die Komponenten mit niedrigen Sputterausbeuten angereichert und die mit hohen Ausbeuten abgereichert werden. Diese Konzentrationsänderung geschieht so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, bei dem die Zusammensetzung des zerstäubten Gesamtflusses mit dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis des Festkörpers identisch ist. Dieses sogenannte Zerstäubungsgleichgewicht stellt sich typischerweise bei Metallen nach dem Abtrag weniger Atomlagen ein /24/. Die dem Konzentrationsverhältnis des Festkörpers entsprechende Zusammensetzung des Teilchenflusses stellt die Grundlage für die Quantifizierung mit SNMS dar, vorausgesetzt der Fluß besteht weitgehend aus atomaren Neutralteilchen, wie es bei Metallen der Fall ist. Zwar werden neben neutralen Atomen im Grundzustand auch unterschiedlich angeregte Atome, Ionen und Moleküle emittiert, doch sind deren Anteile bei der Zerstäubung von Metallen so gering, daß sie die Quantifizierung nicht in Frage stellen. Dagegen wurde für ionische Festkörper vermutet, daß weitgehend Ionen emittiert werden /20 - 22/.

2.2. Meßanordnung

Die Untersuchungen wurden an einem kommerziellen Analyseinstrument, dem INA-3 (Ionen-Neutralen-Analysator) der Leybold AG (Abb. 2.1), durchgeführt. Grundlage der Anlage ist das von Oechsner und Mitarbeitern entwickelte Meßprinzip der plasmaunterstützten SNMS, bei dem ein Hochfrequenz-Niederdruck-Argon-Plasma sowohl als Beschußquelle als auch als Mittel zur Nachionisierung eingesetzt wird /25, 26/. Der INA-3 ermöglicht nicht nur die Massenanalyse der Sekundärneutralteilchen (SNMS), sondern auch die der positiven und negativen Sekundärionen (SIMS). Für SIMS ist eine separate Ionenquelle zur Zerstäubung verfügbar. Die Ultrahochvakuumanlage besteht aus einem automatischen Probentransfersystem für fünf Proben, einer Plasmakammer mit gekühltem Probenhalter, einem Quadrupol-Massenspektrometersystem mit vorgeschalteter Ionenoptik und ein Sekundärelektronenvervielfacher im Zählbetrieb als Detektor. Ein Prozeßrechner dient zur Gerätesteuerung, Datenerfassung und -auswertung. Die Massenauflösung des Quadrupols liegt bei ca. 1 D (Dalton), die größte detektierbare Masse bei 500 D. Die Ionenoptik dient hauptsächlich als Ener-

giefilter, um die Ionen des Plasmagases, reflektierte Primärionen und Sekundärionen der Probe und andere störende Teilchen vom Analysesystem fernzuhalten. Weiter werden auch von der Probe emittierte thermische Teilchen diskriminiert. Aus den vom Prozeßrechner aufgezeichneten Massenspektren werden unter Ausnutzung der natürlichen Isotopenverteilungen in einem Anpaßverfahren /27/ die Intensitäten der Sekundärpartikel bestimmt. Diese sind definiert als Summe der Zählraten aller Isotopenkombinationen.

Das Arbeitsgas (hier Argon) wird zur Erhöhung der Plasmareinheit durch ein nachträglich eingebautes Reinigungssystem (Oxy-Sorb-Patrone (Fa. Messer-Griesheim, Düsseldorf) + Getter (Fa. SAES, USA)) geleitet, bevor es in die Plasmakammer gelangt. Der Reinheitsgrad wird dadurch besser als 99.999 % .

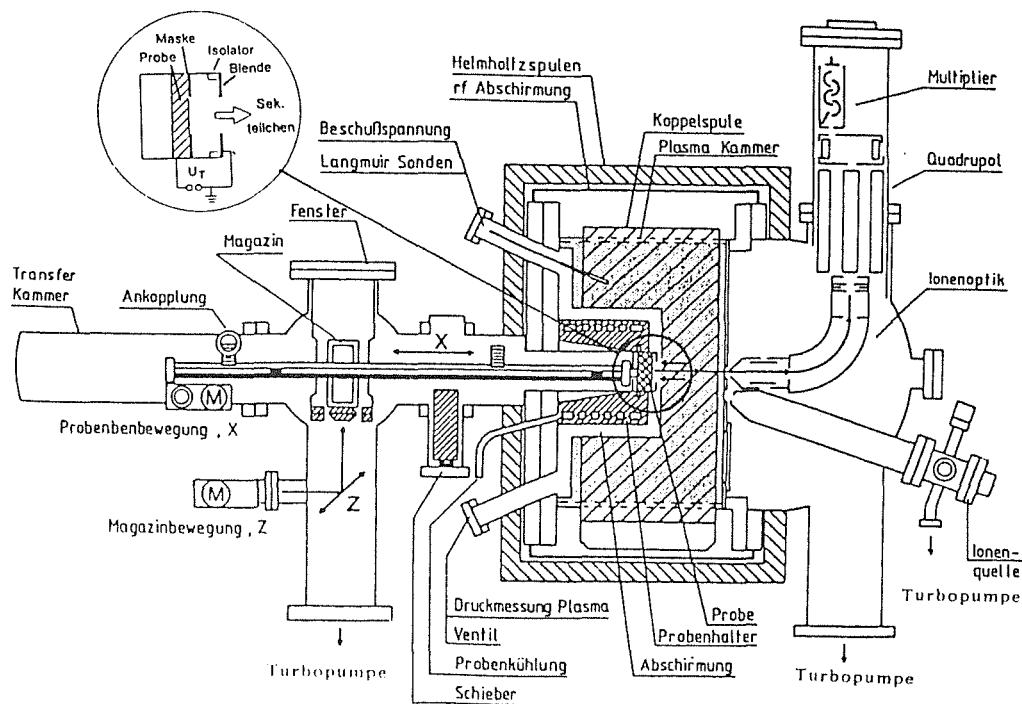


Abb.2.1: Schema des benutzten Instrumentes (INA = Ionen-Neutralen-Analysator der Leybold AG). Links oben ist die Probenhalterung mit der Beschleunigungsspannung skizziert.

Die positiven Ionen des Edelgasplasmas werden auf die einige hundert Volt negativ vorgespannte Probe beschleunigt und können dort bei geeignetem Probenabstand einen lateral gleichmäßigen Abtrag

hervorrufen. Dadurch ist eine hohe Tiefenauflösung möglich. Die Maxwell'sche Elektronenphase sorgt für die Nachionisierung der sich durch das Plasma bewegenden Neutralteilchen. Die dafür an das Plasma gestellten Anforderungen werden durch ein elektrodenloses, induktiv angeregtes Hochfrequenz-Niederdruck-Argon-Plasma erfüllt. Das Plasma wird mit Hilfe zweier außen angebrachter Helmholtzspulen von einem schwachen Gleichmagnetfeld (ca. 2 mT) überlagert. Es wird damit anisotrop und transparent für Elektronenzyklotronwellen /28, 29/. Durch geeignete Kombination der magnetischen Induktion und der Anregungsfrequenz können in dem Plasmazylinder stehende Wellen erzeugt werden /11/. Eine hohe Elektronentemperatur und -dichte werden so durch Elektronenzyklotron-Wellenresonanz aufrechterhalten. Die Anregungsfrequenz betrug 27.12 MHz, die Anregungsleistung lag bei ca. 150 W, der Arbeitsgasdruck bei $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

2.3. Messungen zur Charakterisierung des Plasmas

Zur Bestimmung der Plasmaparameter, Elektronentemperatur und -dichte, die den Zustand des Plasmas eindeutig charakterisieren, wurden Langmuir-Sonden-Kennlinien aufgenommen /30 - 32/. Die Durchführung solcher Messungen und Auswertung für zylinderförmige Sonden sind in /32/ eingehend beschrieben. Die Sonde wurde in den Probenhalter eingebaut, um so das Plasma direkt vor der Probe ausmessen zu können (Abb. 2.3). Eine typische Kennlinie zeigt die Abbildung 2.2. Durch logarithmische Auftragung des Sondenstromes erhält man über die Steigung des Anstiegsbereichs ($e_0/k \cdot T_e$) die Elektronentemperatur. Der Übergang zwischen dem Anstiegsbereich zum positiven Sättigungsbereich der Kennlinie kennzeichnet das Plasmapotential, auf das sich das Plasma auflädt, um den Elektronen- und den Ionenstrom auf die Wand im Gleichgewicht zu halten. Es ergab sich ein Wert von 41 V, welcher mit dem unten berechneten Wert im Rahmen der Fehlergrenze übereinstimmt. Der Stromverlauf bei negativem Sondenpotential charakterisiert den Ionensättigungsstrom. Mit dieser Größe und der Elektronentemperatur kann die Elektronendichte bestimmt werden. Es ergaben sich für die Plasmaparameter:

$$\text{Elektronendichte} \quad n_e = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \pm 20\%$$

$$\text{Elektronentemperatur} \quad T_e = 9.5 \cdot 10^4 \text{ K} \pm 10\%$$

Diese Elektronentemperatur entspricht einer mittleren kinetischen Energie pro Freiheitsgrad von 4 eV. Die aus einem Niederdruckplasma mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung maximal extrahierbare Ionensättigungsstromdichte j_1 ist /33/ :

$$j_1 = n_1 \cdot e_0 \cdot (k \cdot T_e / M_1)^{1/2}$$
$$= (4/9) \cdot \epsilon_0 \cdot (2e_0 / M_1) \cdot U_{P1-W}^{3/2} / x^2$$

mit n_1 : Ionendichte (=Elektronendichte n_e)
 M_1 : Ar-Ionenmasse
 ϵ_0 : elctr. Feldkonstante
 U_{P1-W} : Spannung zwischen geerdeter Wandung und Plasmagrenze
 x : Dicke der Raumladungsschicht

Es ergibt sich als Ionensättigungsstromdichte (Primärionenstromdichte) ein Wert von $(1.4 \pm 0.3) \text{ mA/cm}^2$. Die zweite Gleichung (Child-Langmuir-Gesetz) beschreibt den Zusammenhang zwischen Ionensättigungsstromdichte und der Dicke x der Raumladungsschicht, die sich zwischen Plasma und Wandung für den Fall der ebenen Schicht /33/ einstellt. Das Plasmapotential U_{P1-W} beschreibt die Potentialdifferenz zwischen der geerdeten Wandung und der Plasmagrenze und kann berechnet werden /34/:

$$U_{P1-W} = \frac{k \cdot T_e}{2 \cdot e_0} \ln \left(\frac{m_{Ar}}{2 \cdot \pi \cdot m_e} \right) = 38 \text{ V} \pm 10\%$$

mit m_{Ar} : Masse des Ar-Atoms ; m_e : Elektronenmasse

k : Boltzmann-Konstante ; e_0 : Elementarladung

Die Übereinstimmung mit dem aus der Kennlinie bestimmten Wert bestätigt den für T_e ermittelten Wert.

Wird an das Target ein negatives Potential U_T angelegt, so tritt zwischen Targetoberfläche und dem Plasma ein elektrisches Feld auf, das die Ladungen mit positivem Vorzeichen in Richtung zum Target beschleunigt und Ladungen negativen Vorzeichens abstößt. Über der Targetoberfläche bildet sich eine positive Raumladungsschicht /33/. Gelangt ein positives Edelgasion an diese Schichtgrenze, so wird es senkrecht zur Targetoberfläche beschleunigt und erreicht diese mit

der Primärionenenergie

$$E_p = z e_0 (|U_T| + U_{Pl-W})$$

mit $z e_0$: Ladung des Ions .

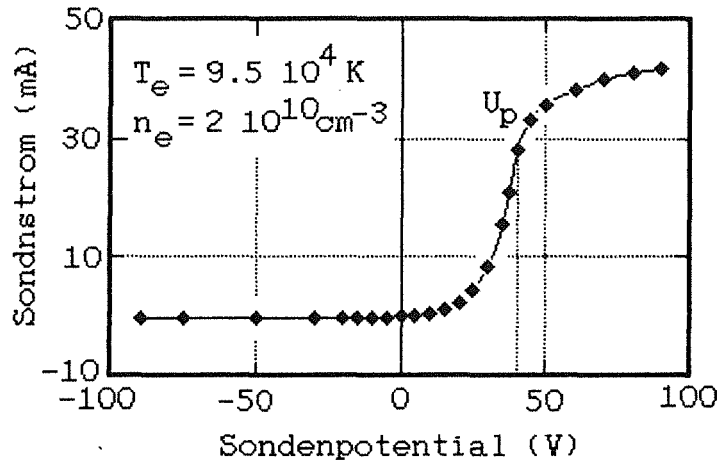


Abb. 2.2 : Gemessene Langmuir-Sonden-Kennlinie (U_p : Plasmapotential)

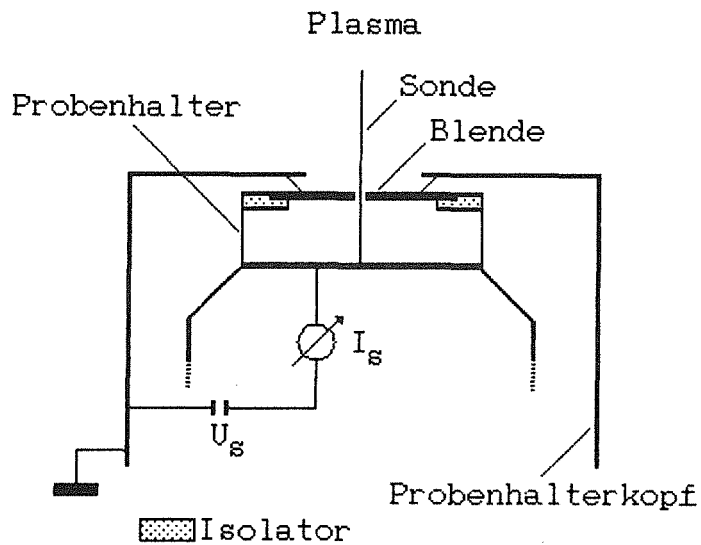


Abb. 2.3 : Aufbau der Langmuir-Sonde (Sonde aus Wolfram-Draht, Durchmesser 1.5 mm, Länge des plasmaexponierten Teils 15 mm)

2.4. Proben

Als Proben für die Untersuchung der Eigenschaften von SNMS bei der Analyse ionischer Festkörper wurden die Alkalihalogenide gewählt. Sie sind für diesen Zweck ideal, da ihre Elemente eine nahezu dem gesamten Periodensystem entsprechende Variationsbreite von physikalischen Parametern aufweisen, die für die bei SNMS dominierenden physikalischen Prozesse von großer Bedeutung sein sollten. Diese Parameter sind das 1. Ionisierungspotential der Atome (3.89 eV für Cs bis 17.4 eV für F), die Elektronegativität (0.7 für Cs bis 4.0 für F), die Masse (6.9 amu für Li bis 132.9 amu für Cs) und auch die Größe der Atome (Cs ist bzgl. des Volumens 14 mal größer als F). Im Hinblick auf die Untersuchung von Umweltproben stellt das NaCl einen herausragenden Vertreter der Alkalihalogenide dar, weil NaCl ein Hauptbestandteil natürlicher Aerosolpartikel ist /35/, deren Analyse durch SNMS mit dieser Arbeit vorbereitet werden soll.

Die Salze (Reinheitsgrad p.a.) wurden zur Probenherstellung in einem Mörser pulverisiert und anschließend in Indium-Folie gepreßt. Um störende elektrische Aufladungen zu vermeiden, wurde ein Bedeckungsgrad von max. 50 % nicht überschritten. Die In-Folie ist weich, so daß eine gute Verankerung der Salzpartikel möglich ist. Außerdem liefert Indium mit den Alkalihalogenidsalzen so gut wie keine störenden Signalinterferenzen.

Zum anderen wurden mit einem Aerosolgenerator (Typ LMG HT der Palas GmbH) Salzpartikel hergestellt und auf Aluminiumfolie aufgebracht. Die Kantenlänge der Partikel liegt in der Größenordnung von 1 μm . Diese Präparationstechnik erlaubt die Bestimmung des Tiefenvorschubs mit der Zeitprofilmethode (siehe Kap. 7.1.2.).

Die Proben wurden unter einer Niob-Maske (7 mm Öffnungsdurchmesser) auf einem Kupferteller befestigt, der in die Probenhalterung geschraubt wurde (Abb. 2.1). Der Abstand der Probe zur geerdeten Tantal-Blende (7 mm Öffnungsdurchmesser) konnte zwischen 1.7 und 3.6 mm variiert werden. Dieser Abstand ist von entscheidender Bedeutung für eine hohe Tiefenauflösung, denn eine lateral konstante Ionen-

stromdichte über der Probe entsteht nur bei geeigneter Kombination zwischen Targetpotential, Abstand Probe-Blende und den Plasmaparametern /36/. Nur dann ist durch einen weitgehend ebenen Abtrag eine optimale Tiefenauflösung gewährleistet. Die Bestimmung der 'Planspannung' U_{plan} , d.h. dem Targetpotential, bei dem der Abtrag eben erfolgt, wurde mit Hilfe von Si-Einkristall-Proben durchgeführt. Für verschiedene Targetpotentiale wurden bei festem Abstand Probe-Blende und konstanten Plasmaparametern das Kraterprofil mit einem Daktylometer ausgemessen. Trägt man die Differenz zwischen minimaler und maximaler Abtragtiefe Δh gegen das Targetpotential auf, so erhält man durch Extrapolation die Planspannung bei $\Delta h = 0$ (Abb. 2.4).

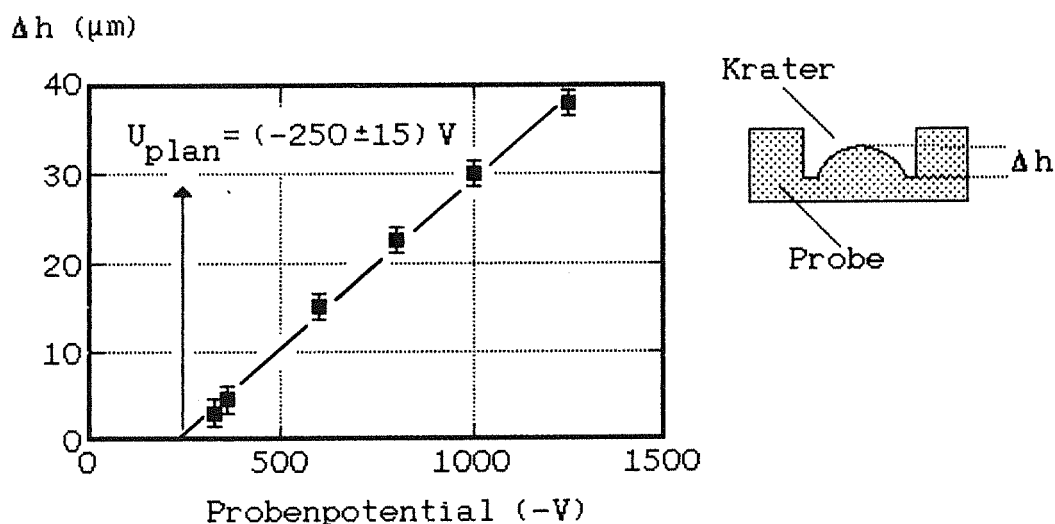


Abb. 2.4 : Bestimmung des Probenpotentials, bei dem ein planer Abtrag erfolgt ('Planspannung').

Abstand Probe-Blende: 1.7 mm

$T_e = 9.5 \cdot 10^4 \text{ K}$,

$n_e = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

3. Wirkung des Plasmas

Die Zusammensetzung des Flusses der detektierten ionisierten Neutralteilchen ist mit der Zusammensetzung des Neutralteilchenflusses unmittelbar nach der Emission nicht identisch, da die Teilchen beim Durchgang durch das Plasma einer Reihe von Wechselwirkungen ausgesetzt sind, die sich für die einzelnen Teilchenarten unterschiedlich auswirken können.

Ionisation:

Die Teilchen können im Plasma durch Elektronenstoß ionisiert werden, wobei der Anteil der ionisierten Teilchen zum einen vom Wirkungsquerschnitt der Teilchen für Ionisierung durch Elektronenstoß und zum anderen von der Aufenthaltsdauer der Teilchen im Plasma, also von ihrer mittleren Geschwindigkeit, abhängt.

Streuung:

Die emittierten Teilchen können an den Atomen bzw. Ionen des Arbeitsgases gestreut werden. Der Anteil der gestreuten Teilchen ist abhängig vom jeweiligen Streuquerschnitt. Da der Anteil an ionisierten Arbeitsgasatomen sehr gering ist ($< 1\%$), ist die Streuung an diesen Teilchen vernachlässigbar.

Dissoziation:

Die vom Target emittierten Moleküle können durch Elektronenstoß im Plasma dissoziieren, wobei der Anteil der dissoziierten Moleküle zum einen vom Wirkungsquerschnitt für Dissoziation durch Elektronenstoß und zum anderen von ihrer mittleren Geschwindigkeit bestimmt wird.

Rekombinations- und Umladungsprozesse:

Diese Prozesse können gegenüber den oben genannten vernachlässigt werden /36 - 38/.

Die Plasmaparameter, also die Elektronentemperatur und die Elektronendichte, bestimmen die Prozeßwahrscheinlichkeiten für die Ionisation und Dissoziation. Diese im Plasma stattfindenden Prozesse

sind von wesentlicher Bedeutung für das Nachweisverfahren. Es wurde deshalb untersucht, inwieweit eine Variation der Plasmaparameter einen Einfluß auf die Intensitäten hat.

Eine geeignete Einstellung der Prozeßwahrscheinlichkeiten kann für die Analytik z.B. durch Vergrößerung der relativ kleinen Molekülsignale für die Verbindungserkennung von Nutzen sein. Zum anderen kann eine Verstärkung der Dissoziationswahrscheinlichkeit eine Hilfe bei der Interpretation von Spektren bedeuten, wenn die Intensität der Molekülsignale so weit reduziert wird, daß sie vom Untergrund nicht mehr zu trennen sind. Ein rein atomares Spektrum wäre dann gegeben.

Um die Art der Abhängigkeit des detektierbaren Teilchenflusses von den Plasmaparametern zu zeigen, wird im folgenden der Durchgang der emittierten Teilchen durch das Plasma erläutert.

3.1. Durchgang der gesputterten Teilchen durch das Plasma

In Bezug auf die Herleitung der Teilchenflußgleichung sei auf die Arbeit von Gerhard und Oechsner verwiesen /39/. Danach ist die Änderung der Teilchenzahl des in einen kleinen Winkelbereich emittierten Neutralteilchenstrahls aus A Atomen und M Molekülen pro Zeiteinheit beim Durchgang durch das Plasma der Dichte n_e und der Arbeitsgasdichte n_g auf der Wegstrecke zwischen x und $x+dx$:

$$dA = - A(x) \cdot \left\{ \frac{n_e \alpha_a^1}{v_a} + n_g q_a \right\} \cdot dx + M(x) \cdot \frac{n_e \alpha_m^{d_1}}{v_m} \cdot dx \quad (3.1)$$

$$dM = - M(x) \cdot \left\{ \frac{n_e \alpha_m^1}{v_m} + \frac{n_e \alpha_m^{d_2}}{v_m} + n_g q_m \right\} \cdot dx \quad (3.2)$$

Die Änderung der Teilchenzahl der bereits ionisierten Teilchen A^i und M^i auf der gleichen Flugstrecke ist gegeben durch:

$$dA^i = A(x) \cdot \frac{n_e \alpha_a^1}{v_a} \cdot dx + M(x) \cdot \frac{n_e \alpha_m^{d_3}}{v_m} \cdot dx - A^i(x) \cdot n_g \cdot q_{ai} \cdot dx \quad (3.3)$$

$$dM^i = M(x) \cdot \frac{n_e \alpha_m^1}{v_m} \cdot dx - M^i(x) \cdot n_g \cdot q_{mi} \cdot dx \quad (3.4)$$

Die positiven Glieder der rechten Seite stellen den Zuwachs durch Neuionisierung und Dissoziation von Neutralteilchen dar, die negativen Glieder die Summe der Verluste durch Streuung und Dissoziation.

Hierbei steht die Größe α für die Wahrscheinlichkeit eines elektronenstoßinduzierten Prozesses und die Größe q für die Streuquerschnitte der Teilchen am Arbeitsgas. Im Detail gilt:

α_a^i	Ionisierung von Atomen
α_m^i	Bildungswahrscheinlichkeit eines Molekülions
$\alpha_m^{d1}, \alpha_m^{d2}, \alpha_m^{d3}$	Dissoziierung von Molekülen und Molekülionen (siehe Text)
q_a	Streuung der Atome
q_{ai}	Streuung der Atomionen
q_m	Streuung der Moleküle
q_{mi}	Streuung der Molekülionen

Die mittleren Geschwindigkeiten der Atome bzw. Moleküle seien v_a bzw. v_m . Weiter wurde angenommen, daß ein Streuprozeß zu keiner Detektion des betreffenden Teilchens führt. Bei der Dissoziierung von Molekülen müssen verschiedene Prozeßwahrscheinlichkeiten unterschieden werden, die der Bildung neutraler Atome (α_m^{d1}), die atomarer Ionen (α_m^{d3}) und die Kombination der beiden Prozeßwahrscheinlichkeiten (α_m^{d2}). Eine Vereinfachung der Gleichungen (3.1) und (3.3) ergibt sich, wenn man den durch Molekül dissoziation gebildeten Teilchenstrom von Atomen bzw. atomaren Ionen gegenüber dem originär atomaren Fluß vernachlässigt. Da bei den Alkalihalogeniden der Anteil der Moleküle relativ zu den Atomen direkt nach der Emission bei unter 1 % liegt (siehe Kap. 6.2.1.) und die atomaren Signale dem Ionisierungsverhalten von Atomen folgen (siehe Kap. 5.2.2.2.), ist diese Näherung gerechtfertigt. Dagegen wird der Anteil dissoziierender Moleküle oder Molekülionen bei der Bilanzierung der molekularen Ströme weiterhin berücksichtigt.

Setzt man die Lösungen der vereinfachten Gleichungen (3.1) und (3.2) in die Gleichungen (3.3) und (3.4) ein, so erhält man durch deren

Integration mit den Näherungen

$$\alpha_m^d \approx \alpha_{mi}^d \quad (\text{Dissoziierung von Molek\u00fclionen}),$$

$$q_a \approx q_{ai} \quad (\text{Streuung der Atomionen}),$$

$$q_m \approx q_{mi} \quad (\text{Streuung der Molek\u00fclionen})$$

$$n_e \cdot \alpha_m^i / v_m \ll 1 \quad \text{und} \quad n_e \cdot \alpha_a^i / v_a \ll 1$$

das Verh\u00e4ltnis der nach dem Durchgang durch das Plasma der L\u00e4nge L ionisierten Molek\u00fcle M^i zu den Atomen A^i

$$\frac{M^i(L)}{A^i(L)} = \frac{\alpha_m^i}{\alpha_a^i} \cdot \frac{v_a}{v_m} \cdot \frac{M(0)}{A(0)} \cdot \exp \{ - n_g (q_m - q_a) L \} \cdot \exp \left\{ - \frac{n_e \alpha_m^d}{v_m} L \right\} \quad (3.5)$$

mit den Gr\u00f6\u00dfen $A(0)$ und $M(0)$ als Anzahl der Teilchen unmittelbar nach Emission von der Targetoberfl\u00e4che unter der Bedingung, da\u00df bei $L = 0$ (Targetoberfl\u00e4che) $A^i(0) = M^i(0) = 0$ ist.

Durch den Prim\u00e4rstrom sind $M(0)$ und $A(0)$ nur proportional zu n_e , die Gr\u00f6\u00dfen α_a^i , α_m^i und α_m^d h\u00e4ngen dagegen auch von T_e ab, so da\u00df f\u00fcr den Zusammenhang des Intensit\u00e4tsverh\u00e4ltnisses mit den Plasmaparametern im wesentlichen gilt

$$\frac{M^i(L)}{A^i(L)} = C \cdot \exp \left\{ - \frac{n_e \alpha_m^d}{v_m} L \right\} \cdot \frac{\alpha_m^i}{\alpha_a^i} \quad (3.6)$$

mit $C = \text{const.}$

Sofern die Teilchen gen\u00fcgend Energie zum Durchgang durch das Energiefilter haben und unter Vernachl\u00e4ssigung der geringen Massenabh\u00e4ngigkeit der Transmission des Quadrupols, ist dieses Verh\u00e4ltnis dem me\u00dfbaren Intensit\u00e4tsverh\u00e4ltnis $I(M)/I(A)$ proportional.

3.2. Meßergebnisse und Diskussion

Im folgenden wird auf die Messungen an NaCl und CsCl eingegangen, die das Ziel hatten, den Einfluß der Plasmaparameter auf das Intensitätsverhältnis $I(M)/I(A)$ zu untersuchen.

Um während der Salzmessungen den Plasmazustand kontrollieren zu können, wurde die in die Plasmakammer fest integrierte Langmuir-Sonde (siehe Abb.2.1) benutzt. Diese liefert zum einen ein negatives Sondenpotential (floating potential) U_s , bedingt durch elektronenstoßinduzierte Aufladung. Andererseits kann durch Anlegen eines Potentials von ca. - 80 V der Ionensättigungsstrom I_s der auf die Sonde auftreffenden positiven Ar-Ionen gemessen werden. Diese beiden Größen kennzeichnen die Parameter T_e und n_e und damit eindeutig den Plasmazustand, da folgende Proportionalitäten gelten /40, 41/ :

$$U_s \sim T_e$$

$$I_s \sim n_e \cdot T_e^{1/2}$$

3.2.1. Elektronendichte

Wie in /42/ beschrieben, können die Elektronentemperatur und Elektronendichte durch die Senderleistung, den Spulenstrom und den Arbeitsgasdruck variiert werden. Durch Variation der Senderleistung und des Spulenstromes bei festem Arbeitsdruck wurde die Elektronendichte verändert. Ihre Bestimmung erfolgte durch Messung des Ionensättigungsstromes I_s der Sonde. Die Änderung wurde so durchgeführt, daß das Sondenpotential und damit T_e konstant blieb.

Senderleistung und Spulenstrom wurden bei den Messungen bis an die Stabilitätsgrenzen des Plasmas verändert.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergab sich keine Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Elektronendichte (Abbildung 3.1). Dieses Ergebnis zeigt nach Gleichung (3.6), daß die Prozeßwahrscheinlichkeit für die Moleküldissoziation α_m^d sehr gering ist, so daß der Expo-

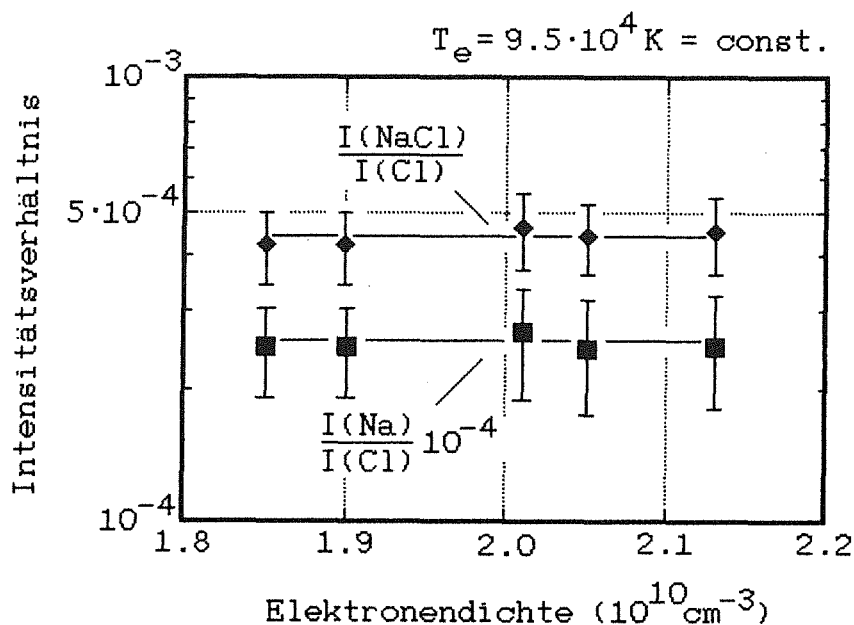


Abb. 3.1 : Intensitätsverhältnisse bei NaCl als Funktion der Elektronendichte

nentialterm näherungsweise 1 wird. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen und der Tatsache, daß für die Steigung der Geraden in Abbildung 1

$$\frac{d \ln\{I(\text{NaCl})/I(\text{Cl})\}}{dn_e} = - \frac{\alpha_m^d \cdot L}{v_m}$$

gilt, kann α_m^d nach oben durch $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Hiermit wird der Exponentialterm aus Gleichung (3.6) zu eins mit einer maximalen Abweichung von ca. 1 % , so daß sich entsprechend eine Variationsbreite des Signalverhältnisses $M^i(L)/A^i(L)$ von höchstens ca. 1 % ergibt. Diese geringe Prozeßwahrscheinlichkeit der Moleküldissoziation ist Vorbedingung für die verbindungsunabhängige Elementquantifizierung (siehe Kap. 5).

In Abbildung 3.1 ist neben dem Verhältnis $I(\text{NaCl})/I(\text{Cl})$ das atomare Intensitätsverhältnis $I(\text{Na})/I(\text{Cl})$ als Funktion der Elektronendichte dargestellt. Auch in diesem Fall ist kein signifikanter Einfluß der Elektronendichte festzustellen. Die Folgerung dieses Ergebnisses ist,

daß die Elementempfindlichkeiten, die durch atomare Intensitätsverhältnisse bestimmt werden, im beobachteten Variationsbereich der Elektronendichte konstant bleiben. Die in der Praxis festzustellenden leichten Schwankungen der Elektronendichte sollten daher eine Elementquantifizierung nicht stören.

3.2.2. Elektronentemperatur

In diesem Fall war es experimentell nicht möglich, lediglich durch Variation der Senderleistung und des Spulenstromes die Elektronentemperatur zu ändern. Eine nennenswerte Variation von T_e ist nur durch den Arbeitsgasdruck möglich. Dabei ändert sich aber auch die Plasmadichte und damit die Streuung der Sekundärpartikel im Plasma. Um den Einfluß von T_e , gemessen als Sondenpotential U_s , zu separieren, wurde das Experiment deshalb in zwei Meßreihen unterteilt:

1. Messung der Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck p_{Ar} in der Weise, daß

$$I(M)/I(A) = f_1(p_{Ar}) \quad \text{mit} \quad U_s, I_s = \text{const.}$$

$$\text{d.h.} \quad T_e, n_e = \text{const.}$$

Die Veränderung der Größen U_s und I_s durch die Variation von p_{Ar} wurde über die Senderleistung und den Spulenstrom kompensiert.

2. Messung der Abhängigkeit von p_{Ar} und U_s in der Weise, daß

$$I(M)/I(A) = f_2(p_{Ar}, U_s) \quad \text{mit} \quad I_s \cdot U_s^{-1/2} = \text{const.}$$

$$\text{d.h.} \quad n_e = \text{const.}$$

Durch Differenzbildung der Meßwerte beider Meßreihen erhält man die reine Elektronentemperaturabhängigkeit:

$$f(U_s) = | f_1(p_{Ar}) - f_2(p_{Ar}, U_s) | = f(T_e)$$

Dabei wurde darauf geachtet, daß zum einen der Sondenstrom I_s bei den Meßreihen konstant blieb und bei gleichen Arbeitsgasdrücken gemessen wurde.

Diese Untersuchungen wurden an CsCl durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Abbildung 3.2.

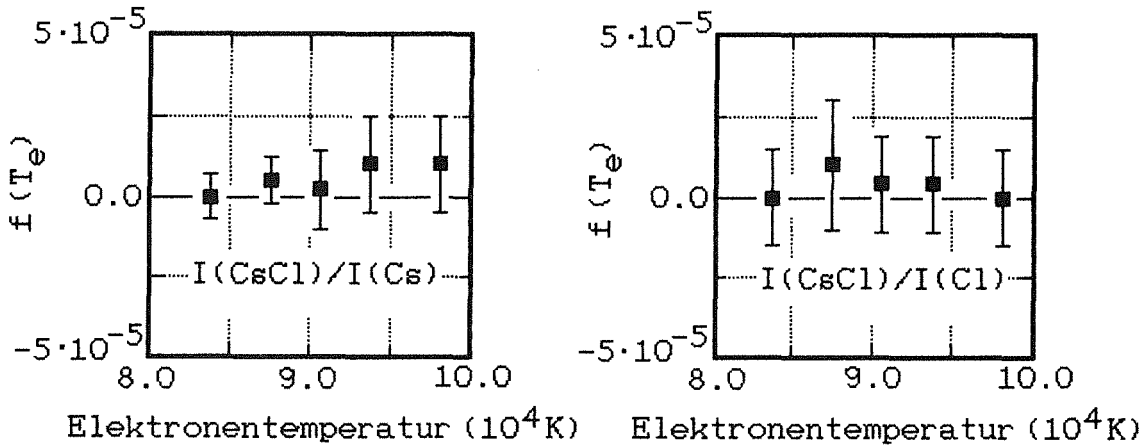


Abb. 3.2 : Intensitätsverhältnisse bei CsCl als Funktion der Elektronentemperatur T_e ($n_e = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)

Man beobachtet keine signifikante Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Elektronentemperatur. Wiederum erhält man eine Bestätigung dafür, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit für Moleküle sehr gering ist. Zum anderen zeigt sich, daß das Verhältnis der Ionisierungswahrscheinlichkeiten für Atome und Moleküle im beobachteten Bereich nicht von der Elektronentemperatur abhängt.

Diese Ergebnisse bedeuten, daß eine Variation der Plasmaparameter im technisch möglichen Rahmen der Apparatur für eine Verbesserung der Analytik, d.h. in Form von Vereinfachung der Spektren und Optimierung der Molekülsignale, nicht in Frage kommt. Trotzdem haben die Ergebnisse eine weitreichende Konsequenz. Wie die Praxis zeigt, ist der Plasmazustand in Abhängigkeit vom Verschmutzungsgrad der Plasmakammer zeitlich nicht konstant. Das Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die Intensitätsverhältnisse weitgehend unabhängig vom Zustand des Plasmas sind. Das steht in Einklang mit der Arbeit von Wucher et al. /10/, der dieses Verhalten auch an Metallegierungen gefunden hat.

4. Spektren von Alkalihalogeniden

Die Abbildung 4.1 zeigt ein typisches Sekundär-Neutral-Massenspektrum eines Alkalihalogenides am Beispiel von LiCl. Es wurde unter Standardbedingungen (Senderleistung 150 W, Spulenstrom 5A, Arbeitsgasdruck $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar) und einem Targetpotential von $U_T = -450$ V aufgenommen.

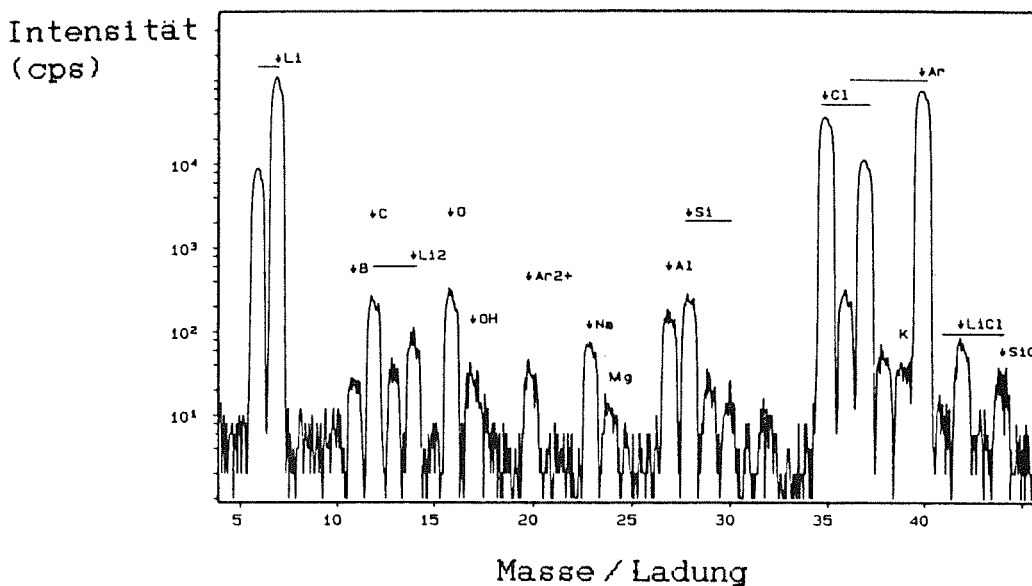


Abb. 4.1 : Sekundär-Neutral-Massenspektrum von LiCl

Neben den dominierenden atomaren Signalen des Salzes, Li und Cl, erkennt man die 2-atomigen hetero- und homoatomaren Molekülkomponenten LiCl und Li_2 . Die Molekülintensitäten sind gering, relativ zu den Metallsignalen liegen sie unterhalb der Promillegrenze bzw. unterhalb der Prozentgrenze bezüglich der Halogen-Signale. Die Empfindlichkeiten werden entscheidend von den 1. Ionisierungspotentialen der Teilchen geprägt (siehe Kapitel 5). Die 1. Ionisierungspotentiale von LiCl und Cl sind ähnlich (10.4 eV für LiCl und 12.9 eV für Cl), und die Prozeßwahrscheinlichkeit für die Moleküldissoziation ist, wie im letzten Kapitel gezeigt werden konnte, gering. Damit ent-

spricht das Intensitätsverhältnis von LiCl zu Cl annähernd dem Verhältnis dieser Teilchen im zerstäubten Fluß (siehe Kap. 6). Da eine genaue Quantifizierung nur dann möglich ist, wenn weitgehend neutrale Atome emittiert werden, scheint durch die relativ geringe Zahl emittierter Moleküle bei den Alkalihalogeniden eine Einschränkung der Elementquantifizierung vernachlässigbar.

Das LiCl-Spektrum zeigt beispielhaft, daß bei allen Alkalihalogeniden die zweiatomigen heteroatomaren Moleküle nachgewiesen werden konnten. Eine Verbindungserkennung ist deshalb mit Hilfe dieser Moleküle möglich, vorausgesetzt die kleinen Signale können in den SN-Spektren nachgewiesen werden. Die homoatomaren zweiatomigen Moleküle haben für die Analytik keinen Nutzen. Außer den erwähnten biatomaren Molekülen wurden höhere polyatomare Spezies in keinem Fall beobachtet, so daß auch komplexe Gemische relativ einfache Spektren zeigen sollten.

Die weiteren Signale des gezeigten Spektrums stammen vom Arbeitsgas Ar und dessen Verunreinigungen sowie von plasmaexponierten Teilen (z.B. Si, Al, Mg und B aus dem Pyrex-Glaszylinder der Plasmakammer; neben dem hier nicht gezeigten Fe-Signal stammt der Kohlenstoff von der Edelstahlwand des Plasmabehälters).

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen zeigt sich bei den Halogenen ein meßbarer Memory-Effekt. Das bedeutet, daß eine gewisse Zeitlang nach dem Herausfahren aus der Plasmakammer der zuvor untersuchten Probe weiterhin ein Halogensignal zu beobachten ist. Nach ca. 5 Minuten liegen die Intensitäten dieser Memory-Signale bereits im Promille-Bereich relativ zum Nutzsignal, so daß eine Fehlinterpretation der Spektren weitgehend ausgeschlossen ist.

Im Vergleich zu den zahlreichen Molekülfragmenten in SIMS-Spektren zeigt somit SNMS deutliche Vorteile für die Interpretation von Spektren komplexer Gemische, wie sie Aerosolpartikel darstellen.

5. Quantitative Elementanalyse

Das SNMS-Verfahren liefert eine quantitative Beziehung zwischen den atomaren Meßsignalen und der elementaren Oberflächenzusammensetzung der Probe. Eine Elementquantifizierung ist mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse einfach durchzuführen, wenn die relativen Elementdetektionsfaktoren (RED) bekannt sind. Die bisher unbekannt REDs der Alkalimetalle und der Halogene wurden unter Standardbedingungen bestimmt und exemplarisch für die Analyse salzartiger Festkörper untersucht. Wie die Messungen von Wucher an Metallegierungen vermuten lassen /10/, kann auch bei den Alkali-halogeniden eine Abhängigkeit des Detektionsfaktors eines Elementes von dessen Bindungspartner auftreten. Diese Abhängigkeit, die eine genaue Quantifizierung erschwert, wird im folgenden als Matrixeffekt bezeichnet /5/. Es wird diskutiert, welche Prozesse die Detektionsfaktoren und den Matrixeffekt beeinflussen. Abschließend wird untersucht, ob durch experimentelle Eingriffe der Matrixeffekt verkleinert werden kann.

5.1. Definition der relativen Elementdetektionsfaktoren

Der Ionenbeschußinduzierte Transport von Atomen X aus der Festkörperoberfläche wird durch die partielle Sputterausbeute Y_x charakterisiert, die die mittlere Anzahl der pro Beschußion aus der Probe austretenden Teilchen X beschreibt. Die Zahl der pro Zeiteinheit zerstäubten Teilchen X ist damit gegeben durch $I_p \cdot Y_x$ (I_p : Primärionenstrom in Teilchen/s). Darüberhinaus kann das Atom X auch in einem molekularen Aggregat oder als negatives Ion emittiert werden. Der Fluß der von der Probe emittierten atomaren Neutralteilchen hat die Form $\dot{N}_x = I_p \cdot Y_x \cdot \beta_x$, wobei β_x die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der das Teilchen X als atomares Neutralteilchen emittiert wird. Davon wird nur ein kleiner Teil nachgewiesen, da zum einen eine geometrische Extraktion stattfindet, zum anderen nur ein Teil der Atome ionisiert und von denen durch Streuung wieder nur ein Teil dem Nachweissystem zugeführt wird, so daß ein Geometrie- und Transmissionsfaktor g_x hinzugefügt werden muß. Die Wahrscheinlichkeit der Nachionisierung und der Streuung beim Durchgang des Teilchens durch das Plasma beschreibt die effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit

α_x (siehe Kap. 5.2.2.1.), so daß für die SNMS- Intensität des atomaren Signals der Atome X gilt :

$$I(X) = I_p \cdot Y_x \cdot g_x \cdot \alpha_x \cdot \beta_x \quad (\text{SNMS-Grundgleichung}) .$$

Mit der Einführung einer absoluten Elementempfindlichkeit $D_x^0 = g_x \cdot \alpha_x \cdot \beta_x$ folgt für die Intensität:

$$I(X) = I_p \cdot Y_x \cdot D_x^0 .$$

Als relativer Elementdetektionsfaktor (RED) wird der Quotient zweier absoluter Elementempfindlichkeiten definiert /43/ :

$$D_B(A) = \frac{D_B^0}{D_A^0} = \frac{I(B)/Y_B}{I(A)/Y_A} = \frac{g_B \cdot \alpha_B \cdot \beta_B}{g_A \cdot \alpha_A \cdot \beta_A} \quad (5.1)$$

$D_B(A)$ ist der Detektionsfaktor der Teilchenart A relativ zu einer Referenz B.

Die partielle Zerstäubungsausbeute Y_x einer Spezies X im Zerstäubungsgleichgewicht, das sich bei Metallen nach dem Abtrag weniger Atomlagen einstellt /24/, ist /10/ :

$$Y_x = c_x \cdot Y_{\text{tot}} \quad \text{mit } Y_{\text{tot}} = \sum_x Y_x .$$

Hierbei ist c_x der Atomanteil von X im Festkörper und Y_{tot} die Gesamtzerstäubungsausbeute der analysierten Probe. Das Verhältnis der Konzentration von Element A zur Konzentration des Referenzelementes B ist somit:

$$c_A/c_B = [I(A)/I(B)] \cdot D_B(A) .$$

Da bei den untersuchten Alkalihalogeniden die Kation- und Anionkonzentration $c_A = c_B$ ist, ergibt sich für den RED einer Komponente A eines Alkalihalogenides :

$$D_B(A) = I(B)/I(A) \quad (5.2) .$$

Die relative Empfindlichkeit des Elementnachweises ist demnach der Kehrwert von $D_B(A)$.

Aus Gleichbehandlungsgründen wurde zur Beurteilung der Matrixabhängigkeit und zur Minimierung des Matrixeffektes bezüglich der Referenz für die REDs der Alkalimetalle ein 'mittleres Alkalimetall' Me^* und für die REDs der Halogene ein 'mittleres Halogen' X^* als Bezugsэлеment eingeführt. Damit wird für alle Elemente die Matrixabhängigkeit des Detektionsfaktors in gleicher Weise formuliert. Da ein RED nicht nur vom Bindungspartner des betreffenden Elementes sondern auch vom Bezugsэлеment abhängig ist, wurde dessen Einfluß durch die Einführung eines 'mittleren Bezugsэлеmentes' minimiert.

Damit berechnet sich ein RED eines Alkalimetalls Me_i zu :

$$D_{Me^*}(Me_i) = \left[\frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 \frac{I(Me_k)}{I(X)} \right] \cdot \frac{I(X)}{I(Me_i)} = \frac{D^0(Me^*)}{D^0(Me_i)} \quad (5.3)$$

mit X : Bindungspartner (F, Cl, Br, I) des Alkalimetalls Me_i .

Der RED eines Halogens X_i ist :

$$D_{X^*}(X_i) = \left[\frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 \frac{I(X_k)}{I(Me)} \right] \cdot \frac{I(Me)}{I(X_i)} = \frac{D^0(X^*)}{D^0(X_i)} \quad (5.4)$$

mit Me : Bindungspartner (Li, Na, K, Rb, Cs) des Halogens X_i .

Zur Aufstellung einer Liste relativer Detektionsfaktoren mit gemeinsamer Referenz wurden die Halogen-REDs mit einem mittleren Metall Me^* als Bezugsэлеment gebildet:

$$D_{Me^*}(X_i) = \frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 \frac{I(Me_k)}{I(X_i)} = \frac{D^0(Me^*)}{D^0(X_i)} \quad (5.5)$$

mit Me_k : Bindungspartner (Li, Na, K, Rb, Cs) des Halogens X_i .

5.2. Meßergebnisse und Diskussion

5.2.1. Relative Elementdetektionsfaktoren

Mit den aus den SN-Massenspektren aller 20 Alkalihalogenide bestimmten atomaren Signalintensitäten (siehe Kap. 2) wurden die Signalverhältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ berechnet (Tabelle 5.1). Das Probenpotential betrug bei diesen Messungen generell - 450 V (Primärionenenergie ca. 490 eV), der Arbeitsgasdruck wurde auf $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar geregelt. Da die Probentemperatur während der Messung nicht beobachtet werden konnte, wurde sie direkt nach dem Herausfahren aus der Analysenkammer bestimmt. Reifbildung auf der Probe zeigte eine Temperatur um den Gefrierpunkt an, so daß von einer Probentemperatur im Meßraum von unter 0° C ausgegangen werden kann. Die probenpotentialabhängige Primärionenstromdichte wurde mit Hilfe der Massenverlustmethode /44/ an reinen Cu- und Ta- Proben mit Sputterausbeuten aus der Literatur /45/ ermittelt. Für einen Abstand Probe-Blen- denunterkante von 1.7 mm betrug diese $(2.1 \pm 0.5) \text{ mA/cm}^2$ [$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{s} \cdot \text{cm}^2$], die im Rahmen der Fehler mit dem aus der Elektronendichte berechneten Wert (siehe Kapitel 2) übereinstimmt.

Tabelle 5.1: Intensitätsverhältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ der Alkalihalogenide (Probentemperatur maximal 0° C)

LiF 259	LiCl 0.84	LiBr 3.06	LiI 0.64
NaF 439	NaCl 3.36	NaBr 7.50	NaI 2.45
KF 270	KCl 3.52	KBr 7.70	KI 4.43
RbF 185	RbCl 4.30	RbBr 7.26	RbI 5.65
CsF 335	CsCl 5.73	CsBr 6.86	CsI 6.75

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Intensitätsverhältnisse zeigten Messungen innerhalb weniger Tage, daß die Verhältnisse in diesen Zeiträumen mit einem Fehler von unter 5% zu belegen sind. Über längere Zeiträume ergab sich ein Fehler von maximal 20%. Die

der Berechnung der REDs zugrundeliegenden Messungen wurden in wenigen Tagen durchgeführt, so daß die REDs mit einem mittleren relativen Fehler von maximal 5% behaftet sind.

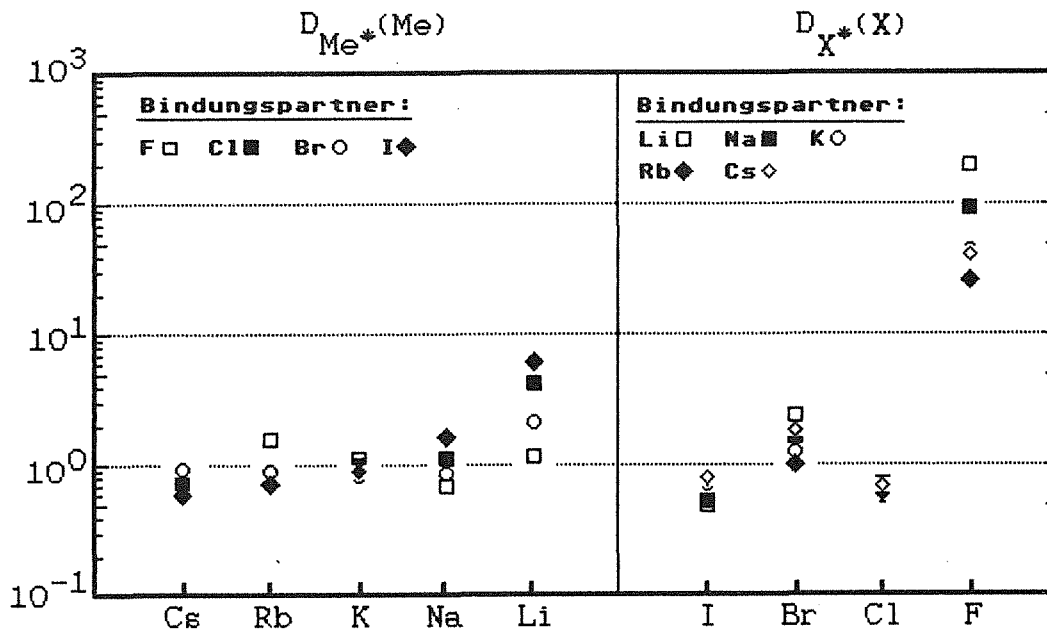


Abb. 5.1 : Nach den Gleichungen (5.3) und (5.4) bestimmte REDs der Alkalimetalle und der Halogene

Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen die Variationsbreite der REDs unterschiedlicher Elemente innerhalb einer Größenordnung liegt/46/, zeigen sich nach Tabelle 5.2 bei den Alkalimetallen und Halogenen erheblich größere Differenzen. Sie unterscheiden sich maximal um den Faktor 400. Da die 1. Ionisierungspotentiale der Alkalihalogenide fast die gesamte Spannbreite des Periodensystems abdecken, und diese, wie in Kapitel 5.2.2.2. gezeigt werden wird, die REDs maßgeblich bestimmen, sollte die hier gemessene Variationsbreite der REDs in etwa die des gesamten Periodensystems widerspiegeln. Weiter ist zu erkennen, das der RED eines Elementes offensichtlich vom Bindungspartner abhängt.

Zur Veranschaulichung des Matrixeffektes sind in Abbildung 5.1 die nach den Gleichungen (5.3) und (5.4) berechneten REDs dargestellt. In Tabelle 5.2 sind die nach den Gleichungen (5.3) und (5.5) bestimmten, über alle Verbindungen gemittelten REDs der Alkalimetalle und der Halogene mit dem gemeinsamen Bezugselement Me^* und die relativen Standardabweichungen aufgeführt.

Tabelle 5.2 : Mittlere REDs der Alkalimetalle und der Halogene \bar{D}_{Me^*} mit den relativen Standardabweichungen ($\Delta D/\bar{D}$).

	Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
\bar{D}_{Me^*}	3.43	1.06	0.96	1.00	0.76	298	3.55	6.48	3.98
$\Delta D/\bar{D}$ (%)	66	39	12	40	24	32	50	30	62

5.2.2. Einfluß des Elementes auf den relativen Elementdetektionsfaktor

Im folgenden wird diskutiert, welche Phänomene in erster Linie für den elementspezifischen Verlauf der REDs verantwortlich sind. Es wurde untersucht, inwieweit die Ionisierung und die Streuung der emittierten Teilchen Einfluß auf die REDs haben.

5.2.2.1. Streukorrigierte Detektionsfaktoren

Wie in Kap. 3 diskutiert wurde, sind die emittierten Neutralteilchen beim Durchgang durch das Plasma den Prozessen der Streuung an den Arbeitgasteilchen und der Ionisation durch Elektronenstoß unterworfen. Neben diesen plasmainduzierten Phänomenen sind einerseits noch zerstäubungsbedingte Größen, nämlich die Winkelverteilung, die Energie und der Anregungszustand der emittierten Teilchen, und andererseits die Transmissionsfunktion der Ionenoptik und des Massenanalysators Faktoren, die Einfluß auf die RED's haben können. Wie Untersuchungen von Wucher /42/ zeigen, lassen sich die

REDs aus Messungen an Metallen in erster Näherung durch die effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten beschreiben. Diese berücksichtigen sowohl den Prozeß der Streuung als auch der Ionisation beim Durchgang der emittierten Teilchen durch das Plasma. Um den jeweiligen Einfluß dieser beiden Anteile auf die REDs der Elemente der Alkalihalogenide zu bestimmen, wurde hier eine Separation des Streu- und des Ionisierungsprozesses durchgeführt. Den Einfluß der Streuung auf die REDs zeigt der Vergleich der gemessenen REDs mit den streukorrigierten REDs.

Nach /42/ gilt für die effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit eines Teilchens X beim Durchgang durch das Plasma :

$$\alpha_x \cong [(n_e \cdot \alpha_x^i \cdot L) / v_x] \cdot \exp(-n_g \cdot L \cdot q_x) \quad (5.6)$$

Für ein Intensitätsverhältnis zweier Spezies A und B gilt somit

$$I(A)/I(B) \sim \exp \{ n_g \cdot L \cdot (q_B - q_A) \}$$

Ein streukorrigiertes Intensitätsverhältnis hat demnach folgende Form :

$$[I(A)/I(B)]_{\text{korrr.}} = I(A)/I(B) \cdot \exp \{ - n_g \cdot L \cdot (q_B - q_A) \}$$

Die gemessenen Intensitätsverhältnisse lassen sich so in streukorrigierte Intensitätsverhältnisse umrechnen. Aus diesen wurden dann nach den Gleichungen (5.3) und (5.4) streukorrigierte REDs bestimmt.

Die Größen n_g und L sind bekannt, der Streuquerschnitt q muß für jede Teilchenart berechnet werden. Auf diese Berechnung wird in Kap. 6.2.3. näher eingegangen.

In Abbildung 5.2 sind die mittleren REDs der Alkalimetalle und der Halogene gegen die entsprechenden streukorrigierten REDs aufgetragen. Die Punkte der bilogarithmischen Darstellung liegen in sehr guter Näherung auf einer Geraden durch den Ursprung mit der Steigung 1. Bezogen auf die gemessenen REDs beträgt die maximale Abweichung 4%. Der Prozeß der Streuung hat demnach einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Elementspezifität der REDs.

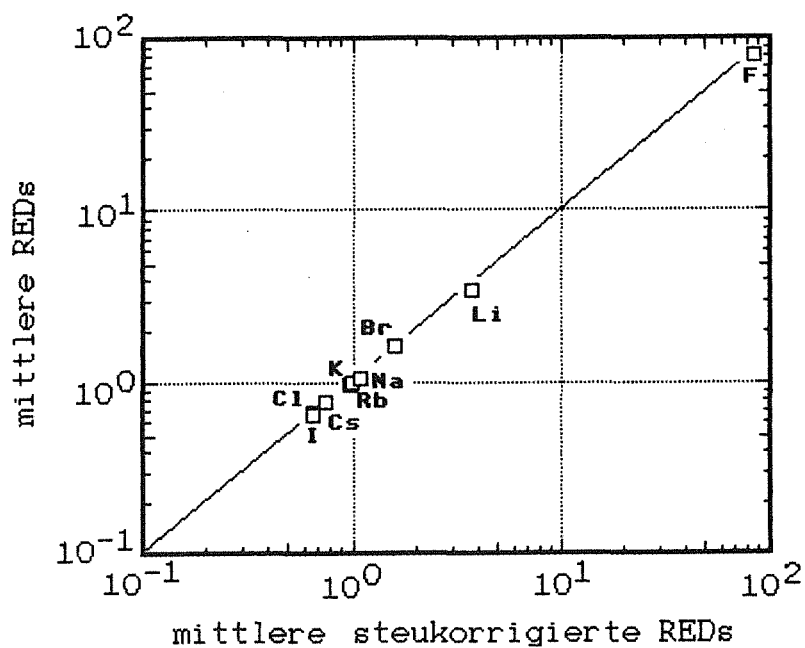


Abb. 5.2 : Vergleich der mittleren gemessenen REDs mit den steukorrigierten REDs

5.2.2.2. Vergleich der Detektionsfaktoren mit Elementnachionisierungswahrscheinlichkeiten

Um zu prüfen, inwieweit die REDs der Alkali- und Halogenelemente in ihren Verbindungen den effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten α für Atome folgen, wurden theoretische REDs aus den von Wucher /42/ tabellierten Werten für α gebildet. Nach den Gleichungen (5.3) und (5.4) haben die REDs dann folgende Form:

$$D_{Me^*}^{theor.} (Me_i) = \frac{1}{5} \sum_{k=1}^5 \frac{\alpha_{Me_k}}{\alpha_{Me_i}} \quad (5.7)$$

$$D_{X^*}^{theor.} (X_i) = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 \frac{\alpha_{X_k}}{\alpha_{X_i}} \quad (5.8)$$

Die Abbildung 5.3 zeigt diese im Vergleich mit den experimentellen REDs. Mit einem Fehler für die α -Werte von ca. 40% (/42/) ergibt sich im Rahmen der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung mit einer mittleren relativen Abweichung von 36% und einer maximalen Abweichung bei Cl von 50% zwischen den experimentellen und den theoretischen REDs. Elementspezifische Schwankungen von $\beta \cdot g$ können also im Mittel mit ca. 40% am Detektionsfaktor beitragen.

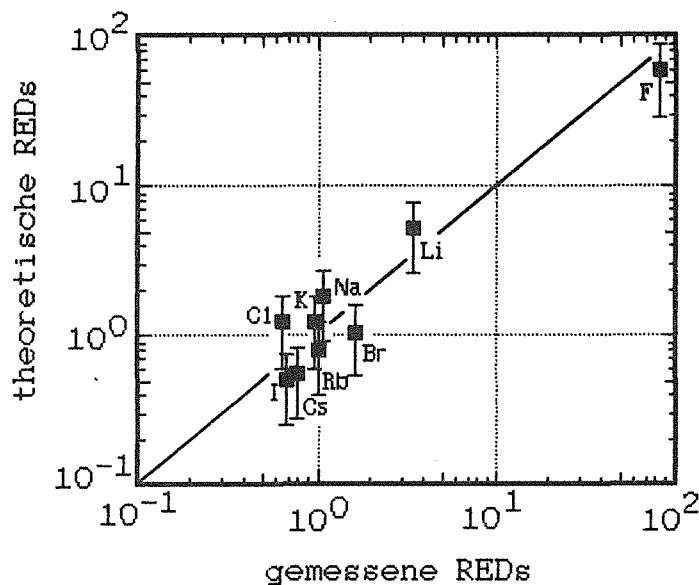


Abb. 5.3 : Vergleich der mittleren experimentellen mit den theoretischen REDs aus effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten für Atome

Dieses Ergebnis läßt folgende Schlüsse zu :

1. Da sich die Nachionisierungswahrscheinlichkeiten α auf Atome im Grundzustand beziehen, impliziert die weitgehende Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen REDs, daß atomare Partikel im Grundzustand emittiert werden. Insbesondere aufgrund des negativen Targetpotentials von mehreren hundert Volt können positive Ionen die Probe nicht verlassen. Die Molekülemission von Metallatomen ist vernachlässigbar (siehe Kap. 6.2.1.). Deshalb sollte der nichtatomare Anteil des Sputterflusses der Me-

talle klein, also β nahe eins sein. Da die experimentellen REDs sowohl der elektropositiven Alkalimetalle als auch der elektronegativen Halogene gleichermaßen Übereinstimmung mit den theoretischen REDs zeigen, kann der Schluß gezogen werden, daß der Sputterfluß aller Elemente weitgehend aus Neutralteilchen besteht. Die Wahrscheinlichkeit für die atomare Neutralteilchenemission β ist also generell nahe eins.

2. Die Größe α beschreibt zum einen den Streuprozeß emittierter Teilchen an den Plasmaatomen bzw. -ionen und zum anderen die Ionisation durch Elektronenstoß. Die Übereinstimmung läßt den Schluß zu, daß Penning-Prozesse bei dem hier benutzten Arbeitsgasdruck eine untergeordnete Rolle spielen, was auch in /47/ bestätigt wird.
3. Weitere elementspezifische Faktoren, z.B. eine Änderung der Winkelverteilung oder der Energieverteilung der emittierten Teilchen, die durch $\beta \cdot g$ repräsentiert werden, können einen Anteil von im Mittel ca. 40% auf die Elementdetektion haben.

5.2.3. Einfluß der chemischen Umgebung auf den Detektionsfaktor

Nachdem gezeigt wurde, daß die REDs der Alkalimetalle und der Halogene in erster Näherung durch die effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten von Atomen dargestellt werden können, soll nun diskutiert werden, über welche Prozesse sich ein Bindungspartner auf den RED eines Elementes auswirken könnte und ob es möglich ist, durch experimentelle Eingriffe wie Variation der Primärionenenergie, der Proben temperatur und der Energieakzeptanz der Ionenoptik die Abhängigkeit der REDs vom Bindungspartner zu beeinflussen.

5.2.3.1. Matrixeffekt

Wie aus der Abb. 5.1 ersichtlich, ist es nicht möglich, einem Element ohne Kenntnis des Bindungspartners einen RED eindeutig zuzuordnen. Genauer zeigt die Abb. 5.4 diesen Matrixeffekt, in der ein Matrixfaktor M dargestellt wird. Diese Größe wird definiert als der Quotient eines REDs des Elementes A mit einem Bindungspartner B und

Referenz R, $D_R(A)_B$, dividiert durch den über alle Bindungspartner gemittelten RED dieses Elementes, $\bar{D}_R(A)$, also

$$M = D_R(A)_B / \bar{D}_R(A)$$

Der Matrixeffekt wird in dieser Form dargestellt als relative Abweichung eines RED's vom mittleren RED. Als Berechnungsgrundlage dienten die REDs nach den Gleichungen (5.3) und (5.4).

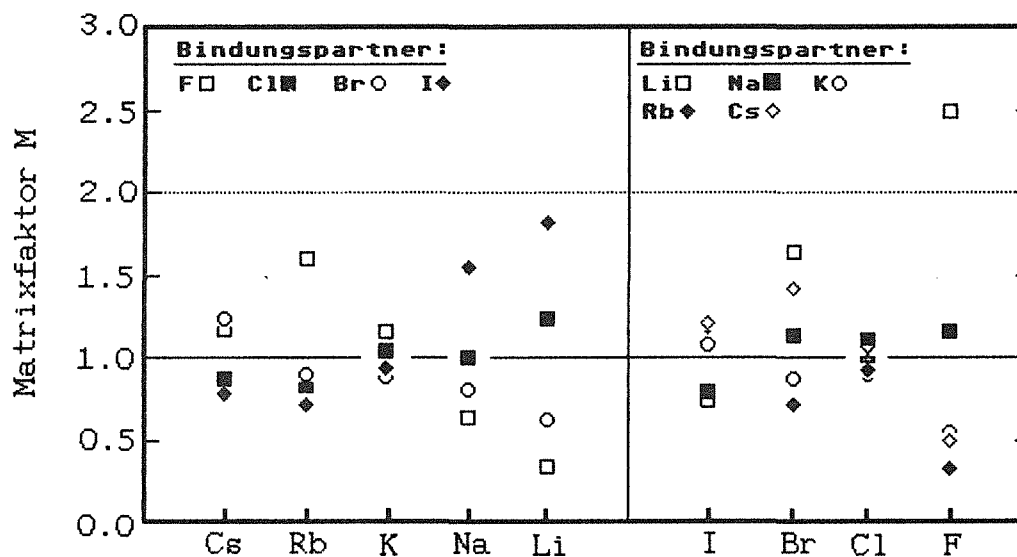


Abb. 5.4 : Matrixfaktoren der Alkalimetalle und der Halogene

Als Maß für die Variationsbreite des Matrixeffektes kann die durchschnittliche Abweichung der Matrixfaktoren vom Mittelwert (Standardabweichung) dienen. Die Standardabweichung ΔM relativ zum mittleren Matrixfaktor \bar{M} ist in Abb. 5.5 dargestellt. Man sieht, daß die Elemente Li und F die größten, K und Cl die kleinsten Matrixeffekte zeigen. Auf mögliche Ursachen wird in Kap. 5.2.3.2. eingegangen. Die durchschnittliche relative Abweichung, bezogen auf alle Elemente, beträgt 38 %, die maximale Abweichung bei F ist 89 %. Dieses Verhalten der Salze entspricht der von Wucher /10/ gefundenen Variationsbreite für Metalle.

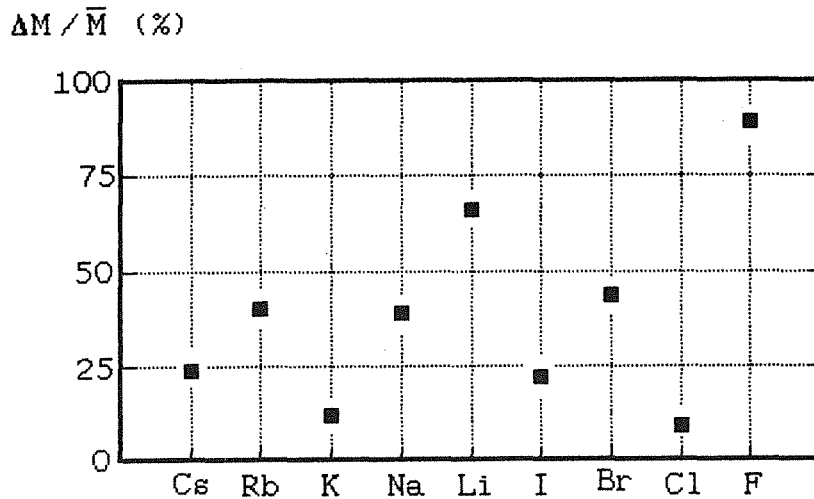


Abb. 5.5 : relative Standardabweichungen der Matrixfaktoren

5.2.3.2. Ursachen für den Matrixeffekt

Es wurde festgestellt, daß die Ionisation von Atomen beim Durchgang der emittierten Teilchen durch das Plasma für den Gang der REDs weitgehend verantwortlich ist. Den Matrixeffekt könnten verschiedene Phänomene, die im folgenden näher betrachtet werden, verursachen.

Der Matrixeffekt kann dadurch beschrieben werden, daß der Detektionsfaktor eines Teilchens A relativ zu einer Referenz R von einem Bindungspartner B des Teilchens A abhängt, d.h.

$$f(B) = D_R(A) = \frac{I(R)}{I(A)} = \frac{g_R \cdot \alpha_R \cdot \beta_R}{g_A \cdot \alpha_A \cdot \beta_A}$$

Die Ursachen für den Matrixeffekt können also in dem Transmissionsfaktor g , der effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeit α und der Wahrscheinlichkeit für die atomare Neutralteilchenemission β liegen, wenn diese vom Bindungspartner beeinflusst werden.

Es werden im folgenden Phänomene diskutiert, die im Zusammenhang mit den Größen α , β und g stehen und somit Einfluß auf den Matrixeffekt haben können.

- Emission angeregter Atome

Die effektive atomare Nachionisierungswahrscheinlichkeit α ist abhängig vom Anregungszustand der emittierten Teilchen. Der in Kap. 5.2.2.2. gezeigte Vergleich der theoretischen mit den experimentellen REDs läßt den Schluß zu, daß zwar der Hauptteil der emittierten Atome im Grundzustand die Probe verläßt, jedoch ein kleiner Anteil angeregter Atome durchaus einen Beitrag zum Matrixeffekt leisten kann. Wie Untersuchungen zeigen /48/, werden bei der Zerstäubung von Alkalihalogeniden angeregte Teilchen emittiert. Diese sind aber vermutlich zu kurzlebig, um signifikante Auswirkungen auf den Matrixeffekt zu haben. Durch Untersuchungen an Fe /49/ wurde festgestellt, daß der Anteil der emittierten Fe-Atome mit Anregungsenergien größer 1 eV bei weit unter 1% relativ zur Gesamtzahl der emittierten Teilchen liegt. Wenige Millimeter von der Probenoberfläche entfernt befinden sich die Atome wieder im Grundzustand /50/.

- Emission thermischer Teilchen

Zur Unterdrückung des Untergrundes ist die Transmission der Ionenoptik in der Weise energieabhängig eingestellt, daß thermische Teilchen weitgehend diskriminiert werden. Dies wird durch den großen Unterschied in der kinetischen Energie thermischer Teilchen (meV) und gesputterter Teilchen (eV) ermöglicht. Wie Messungen an einer Stahl-Probe zeigten, bewirkt eine Verbreiterung des Energiefensters zu kleinen Energien hin nicht nur einen Anstieg der Ar-Zählrate sondern auch der Nutzsignal-Zählrate, was auf die Emission thermischer Teilchen selbst bei Stahl hinweist. Untersuchungen an Alkalihalogeniden bei höheren Primärionenenergien bestätigen thermische Emission /48, 61/. Es wurden dort Energieverteilungen gesputterter Atome mit thermischen Anteilen beobachtet. Die Diskriminierung thermisch emittierter Teilchen kann daher auch über den Transmissionsfaktor g Einfluß auf den Matrixeffekt haben, wenn der Anteil thermisch emittierter Partikel durch den Bindungspartner beeinflußt wird.

- mittlere Geschwindigkeit der gesputterten Teilchen

Die Geschwindigkeit gesputterter Teilchen bestimmt deren Aufenthaltsdauer im Plasma und damit die Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungsprozesse mit Plasmateilchen. Nach Gleichung (5.6) ist α umgekehrt proportional zur mittleren Geschwindigkeit, mit der die gesputterten Teilchen den Festkörper verlassen. Damit ist α von der mittleren kinetischen Energie abhängig, die durch den Verbindungszustand beeinflusst werden könnte /53/. Da die kinetische Energie proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit ist, würde z.B. eine matrixbedingte Verdopplung des relativen Detektionsfaktors eine auf das Vierfache gestiegene kinetische Energie erfordern. Um die Differenz der F-Detektionsfaktoren bei LiF und RbF mit Hilfe von unterschiedlichen kinetischen Energien des F-Atoms zu erklären, müßte F mit einer 61 mal höheren kinetischen Energie den LiF-Kristall verlassen als den RbF-Kristall. Eine solche Änderung der kinetischen Energie ist nicht plausibel, da sie nach /53/ proportional zur Oberflächenbindungsenergie der Atome ist und sich diese bei den Alkalihalogeniden nicht in diesem Ausmaß ändert /54/. Darüberhinaus haben Messungen der Energieverteilung der bei höheren Primärionenenergien emittierten Atome keinen Einfluß des Bindungspartners erkennen lassen /48/.

- Emission negativer Ionen

Es ist bekannt, daß die mittlere Anzahl der emittierten Sekundärionen pro Primärion stark von der Art des Nachbaratoms beeinflusst wird /55, 56/. Durch den vom Bindungspartner abhängigen nicht detektierten Anteil der Sekundärteilchen $(1-\beta)$ wird auch der detektierte Neutralteilchenfluß vom Bindungspartner beeinflusst. Berücksichtigt man den ionischen Charakter der Alkalihalogenidsalze, so ist eine Emission von negativen Halogenionen denkbar. Schreibt man die Gleichungen (5.3) und (5.4) in vereinfachter Form, nämlich

$$D_{\text{Me}^*}(\text{Me}) = K_{\text{Me}} \cdot \frac{I(\text{X})}{I(\text{Me})} \quad \text{mit } K_{\text{Me}} = \text{const.}$$

$$D_{\text{X}^*}(\text{X}) = K_{\text{X}} \cdot \frac{I(\text{Me})}{I(\text{X})} \quad \text{mit } K_{\text{X}} = \text{const.}$$

so wird deutlich, daß mit sinkender Emissionswahrscheinlichkeit für Halogenatome die REDs der Metalle sinken und die der Halogene ansteigen müssen. Wie die Abbildung 5.3 zeigt, sind aber im Rahmen der Fehlergrenzen keine signifikanten Abweichungen der theoretischen von den gemessenen REDs vorhanden. Pauling schlug für den Ionencharakter IC einer Bindung zwischen den Atomen A und B die folgende Gleichung vor /57/ :

$$IC = 1 - \exp[-1/4(x_A - x_B)^2]$$

mit x : Elektronegativität.

Je größer die Elektronegativitätsdifferenz der Atome ist, desto größer wird der Ionencharakter der Bindung. Die REDs der Halogene mit besonders elektropositiven Partnern sollten deshalb ansteigen, da diese die Tendenz zur Bildung negativer Ionen verstärken. Betrachtet man z.B. die Salze LiF und CsF, so sollte F bei LiF empfindlicher nachzuweisen sein als bei CsF, da der Ionencharakter bei LiF schwächer als bei CsF ausgeprägt ist. Wie die Abbildung 5.4 zeigt, ist jedoch der umgekehrte Fall gegeben. Bei den elektronegativsten Elementen F und Cl sollte dieser Effekt stark ausgeprägt sein. Dies ist bei F auch der Fall, dagegen zeigt sich bei Cl die schwächste Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit vom Bindungspartner von allen untersuchten Elementen (siehe Abb. 5.5). Ebenso sollten die REDs der Metalle mit besonders elektronegativen Partnern klein sein. Das ist mit Cl als Bindungspartner nicht der Fall. Für F als Bindungspartner ist nur bei Li und Na eine Verkleinerung des RED's bemerkbar. Insgesamt ist daher festzuhalten, daß die Emission negativer Ionen nicht wesentlich zum beobachteten Matrixeffekt beitragen kann.

- Emission von Molekülen

Mit der Emission homoatomarer Moleküle verringert sich die Wahrscheinlichkeit für die atomare Neutralteilchenemission. Es zeigte sich, wie in Kapitel 6 näher beschrieben wird, eine Abhängigkeit der Produktion homoatomarer Moleküle vom Bindungspartner, so daß die Emission dieser Moleküle einen Beitrag zum Matrixeffekt leisten könnte. Allerdings ist die Emissionswahrscheinlichkeit und damit der mögliche Einfluß auf den Matrixeffekt gering. Auf 100 emittierte Atome kommt im Mittel höchstens 1 Molekül (siehe Kapitel 6). Zum

anderen zeigt die Untersuchung der Molekülemission, daß die Produktion homoatomarer Metallmoleküle systematisch sinkt, wenn die Masse des Bindungspartners eines Halogens ansteigt. Bei einer Li-Verbindung beobachtet man ca. 20 mal mehr homoatomare Moleküle als bei einer Cs-Verbindung. Wie die Abbildung 5.4 verdeutlicht, ist dieser Zusammenhang zwischen der Emissionswahrscheinlichkeit homoatomarer Moleküle und dem Matrixeffekt weitgehend nicht zu erkennen.

- Emission von Molekülen mit anschließender Dissoziation

Durch den Prozeß der Moleküldissoziation können detektierbare positive Ionen erzeugt werden. Ein solcher Prozeß ist z.B.:



Da, wie in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, die Dissoziationswahrscheinlichkeit gering ist, und, wie in Kapitel 6.2.3. gezeigt, der Streuverlust an Atomen durch atomare Streuquerschnitte gut beschrieben werden kann, wird auch dieser Prozeß nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf den Matrixeffekt haben.

Zusammenfassend kann man aufgrund obiger Überlegungen festhalten, daß die Emission thermischer Teilchen hauptverantwortlich für den Matrixeffekt zu sein scheint.

5.2.3.3. Beeinflussung des Matrixeffektes

Es wurde untersucht, inwieweit sich eine Variation experimenteller Parameter auf die Größe des Matrixeffektes auswirkt. Diese Parameter sind die

- Proben temperatur
- Primärionenenergie
- Energieakzeptanz der Ionenoptik

5.2.3.3.1. Probentemperatur

Der Ablauf der Sputterprozesse an Alkalihalogeniden bei niedrigen Primärionenenergien /55, 56, 58, 59/ wird weitgehend als konsistent mit der Theorie der Kollisionskaskade beschrieben /21, 60 - 63/. Daraus folgt eine geringe Probentemperaturabhängigkeit für die Sputerausbeute /64, 65/. Gerade beim Ionenbeschuß von Alkalihalogeniden zeigen sich allerdings auch Phänomene, die temperaturabhängig sind /60/. Ein solches Phänomen ist z.B. die Bildung von Exzitonen oder H-Zentren mit anschließender Emission von Halogen-Atomen /66/.

Mit der Probentemperatur ändert sich die Zusammensetzung des detektierten Neutralteilchenflusses. Am Beispiel von RbCl ist dieser Effekt in Abbildung 5.6 dargestellt, in der das Intensitätsverhältnis $I(\text{Rb})/I(\text{Cl})$ in Abhängigkeit der Temperaturzunahme der Probe aufgetragen ist. Die Temperaturveränderung wurde mit einem Temperaturfühler (PT 100) gemessen. Der Fühler ist in einer Metallfassung fest installiert, die durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. In dieser Fassung ist der Probenhalter arretiert, so daß Halter und Metallfassung wärmeleitend verbunden sind. Nach Abstellen der Kühlung erwärmt das Plasma allmählich das Probenhalterungssystem, so daß die Intensitätsverläufe als Funktion der Temperaturzunahme gemessen werden können. Man stellt fest, daß mit steigender Temperatur das Verhältnis $I(\text{Rb})/I(\text{Cl})$ wie auch das Verhältnis $I(\text{Me})/I(\text{X})$ aller anderen Alkalihalogenide zunimmt. Die absoluten Intensitäten nehmen mit steigender Temperatur ab, bei RbCl das Rb-Signal um 9% und das Cl-Signal um 21%. Das könnte dadurch erklärt werden, daß die durch den Sputterprozeß unter der Oberfläche erzeugten Atome durch den temperaturbedingt erhöhten Diffusionsfluß verstärkt an die Oberfläche transportiert und emittiert werden. Da die Ionenoptik thermisch emittierte Teilchen weitgehend diskriminiert, wäre eine Intensitätsabnahme die Folge. Dieser Effekt könnte bei den Halogenen durch exzitongesteuertes Sputtern stärker ausgeprägt sein als bei den Metallen, so daß die Zunahme des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Me})/I(\text{X})$ mit der Probentemperatur erklärbar wird.

Die Probenkühlung erfolgte bei den ersten Meßreihen an den Alkalihalogeniden durch eine Ölkühlung. Die Probentemperaturen lagen bei etwa 100 °C /67/. Die Installation einer Kühlanlage mit flüssigem Stickstoff verringerte die Probentemperatur auf unter 0°C. Alle Alkalihalogenide wurden sowohl bei ölgekühlten als auch bei stickstoff-

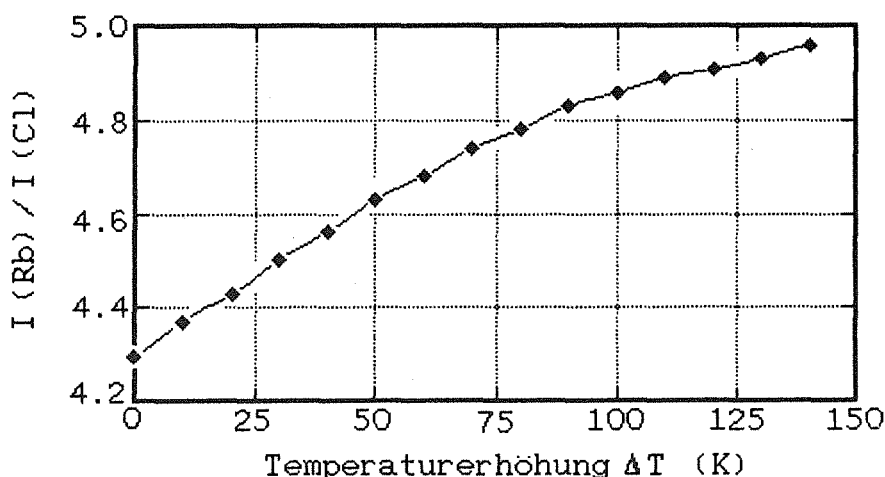


Abb. 5.6 : Verlauf des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Rb})/I(\text{Cl})$ in Abhängigkeit der Temperaturerhöhung der Probe

gekühlten Proben untersucht, so daß für beide Probentemperaturen die Intensitätsverhältnisse (Tabelle 5.3) und die REDs nach den Gleichungen (5.3) und (5.4) vorliegen (Tabelle 5.4). Der Einfluß auf den Matrixeffekt durch die Emission thermischer Teilchen kann durch den Vergleich der relativen Standardabweichungen $\Delta D/\bar{D}$, die sich auf die REDs der ölgekühlten und der stickstoffgekühlten Proben beziehen, gezeigt werden. Wie bereits beschrieben, beträgt die durchschnittliche relative Abweichung bezogen auf alle Alkalimetalle und Halogene 38 % (stickstoffgekühlte Proben). Bei den ölgekühlten Proben ergab sich annähernd dieselbe Abweichung von 39 % .

Tabelle 5.3: Intensitätsverhältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ der Alkalihalogenide (Probentemperatur ca. 100°C)

LiF 324	LiCl 0.95	LiBr 3.31	LiI 0.68
NaF 482	NaCl 3.63	NaBr 8.14	NaI 2.58
KF 314	KCl 3.75	KBr 7.90	KI 4.60
RbF 207	RbCl 4.70	RbBr 7.65	RbI 5.84
CsF 361	CsCl 6.05	CsBr 7.13	CsI 6.90

Es ist bezeichnend für den thermischen Charakter des Matrixeffektes, daß bei LiF, dem Salz mit den größten Abweichungen der REDs vom Mittelwert, auch die größte Beeinflussung der atomaren Signale durch die Probentemperatur auftritt.

Tabelle 5.4: Mittlere Detektionsfaktoren \bar{D}_{Me^*} der Alkalimetalle und Halogene nach Gleichungen (5.3) und (5.5) und rel. Standardabweichungen $\Delta D/\bar{D}$ zur Kennzeichnung des Matrixeffektes auf der Basis der Gleichungen (5.3) und (5.4).

	Stickstoffkühlung		Ölkühlung	
	\bar{D}_{Me^*}	$\Delta D/\bar{D}$	\bar{D}_{Me^*}	$\Delta D/\bar{D}$
Li	3.43	0.66	3.30	0.67
Na	1.06	0.39	1.05	0.37
K	0.96	0.12	0.97	0.11
Rb	1.00	0.40	1.01	0.42
Cs	0.76	0.24	0.78	0.25
F	298	0.89	338	0.94
Cl	3.55	0.09	3.82	0.08
Br	6.48	0.44	6.83	0.44
I	3.98	0.22	4.12	0.22

Hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse $I(Me)/I(X)$ und der REDs sind folgende Ergebnisse festzustellen:

1. Die Verhältnisse $I(Me)/I(X)$ sind bei den ölkühlten Proben generell größer als bei den stickstoffgekühlten Proben.
2. Die Differenzen der Verhältnisse $I(Me)/I(X)$ bezüglich der beiden Proben Temperaturen wächst mit kleiner werdenden Bindungspartnern; d.h. man beobachtet bei LiF die größte (25%), bei CsI die geringste Abweichung (2%).
3. Die REDs der Metalle sind bei beiden Proben Temperaturen annähernd konstant.
4. Die REDs der Halogene sind bei den ölkühlten Proben größer als bei den stickstoffgekühlten Proben; d.h. deren Nachweisempfindlichkeit sinkt mit wachsender Temperatur relativ zu den Metallen.

Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, daß mit steigender Proben­temperatur die Halogene durch diffusionsbedingte verstärkte thermische Emission zusehends diskriminiert werden. Deren Intensität nimmt daher bei erhöhter Proben­temperatur relativ zu den Metall­intensitäten ab und die Nachweisempfindlichkeit sinkt. Das Diffusionsvermögen wird neben der Proben­temperatur auch von der Größe der Festkörperkomponenten bestimmt. Je größer der Bindungspartner ist, desto geringer wird die Beweglichkeit im Festkörper und die Effizienz der thermischen Emission. In der Tabelle 5.5 sind die Ver­hältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ relativ zu den Werten der stickstoffgekühlten Proben aufgelistet. Man sieht deutlich eine Abnahme mit wachsender Größe der Bindungspartner.

Tabelle 5.5: Intensitätsverhältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ relativ zu den Werten der stickstoffgekühlten Proben

LiF	1.25	LiCl	1.13	LiBr	1.08	LiI	1.07
NaF	1.10	NaCl	1.08	NaBr	1.09	NaI	1.05
KF	1.16	KCl	1.07	KBr	1.03	KI	1.04
RbF	1.12	RbCl	1.09	RbBr	1.05	RbI	1.03
CsF	1.08	CsCl	1.06	CsBr	1.04	CsI	1.02

Der Einfluß des Größenverhältnisses der Bindungspartner auf die Diffusionsgeschwindigkeit und die damit verbundene thermische Emission wird durch die Tatsache gestützt, daß auch die Ionenleit­fähigkeit bei den Alkali­halogeniden die Tendenz zeigt, bei größer werdenden Bindungspartnern zu sinken /62/.

5.2.3.3.2. Primärionenenergie

Um den Einfluß der Primärionenenergie auf den Matrixeffekt zu stu­dieren , wurden die Na- und K-Halogenide unter Standardbedingungen bei drei Proben­potentialen (-300 V, -450 V, -600V) untersucht. In Tabelle 5.6 sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse für die drei

Probenpotentiale aufgelistet. Die Tabelle 5.7 zeigt die nach den Gleichungen (5.3) und (5.5) berechneten mittleren Detektionsfaktoren der beiden Metalle Na und K und der Halogene mit einem aus Na und K gebildeten mittleren Metall Me^+ als Referenz. Weiterhin sind dort die relativen Standardabweichungen $\Delta D/\bar{D}$ als Maß für die Größe des Matrixeffektes mit den Gleichungen (5.3) und (5.4) als Grundlage aufgeführt.

Tabelle 5.6: Intensitätsverhältnisse $I(Me)/I(X)$ der Na- und K-Halogenide bei den Targetpotentialen -300V, -450V und -600V.

	Probenpotential		
	- 300 V	- 450 V	- 600 V
NaF	376	442	539
NaCl	3.06	3.40	3.91
NaBr	7.30	7.60	7.98
NaI	2.35	2.41	2.45
KF	239	272	313
KCl	3.22	3.50	3.92
KBr	7.57	7.80	8.10
KI	4.36	4.41	4.49

Es zeigt sich kein signifikanter Einfluß der Primärionenenergie im betrachteten Energiebereich sowohl auf den Verlauf der Na- und K-REDs als auch auf deren Matrixeffekt. Die Halogen-REDs zeigen dagegen einen signifikanten Anstieg mit der Primärionenenergie. Zwischen dem Probenpotential von -300V und -600V beträgt die Zunahme bei F 38%, bei Cl 25%, bei Br 8% und bei I 3.3%. Der Unterschied in den REDs ist besonders deutlich bei den relativ kleinen Halogenen F und Cl, was darauf hindeutet, daß auch in diesem Experiment temperaturabhängige Diffusionseffekte, wie im letzten Kapitel beschrieben, zum Tragen kommen. Die Erhöhung der Primärenergie scheint sich in erster Linie in einer Probentemperaturerhöhung bemerkbar zu machen und hat dieselben Auswirkungen wie diese. Eine Beeinflussung des Matrixeffektes bei den Halogenen zeigt sich nicht.

Tabelle 5.7: Mittlere Detektionsfaktoren \bar{D}_{Me^+} nach Gleichungen (5.3) und (5.5) und relative Standardabweichungen $\Delta D/\bar{D}$ zur Kennzeichnung des Matrixeffektes auf der Basis der Gleichungen (5.3) und (5.4) für die Probenpotentiale -300V, -450V und -600V.

	- 300 V		- 450 V		- 600 V	
	\bar{D}_{Me^+}	$\Delta D/\bar{D}$	\bar{D}_{Me^+}	$\Delta D/\bar{D}$	\bar{D}_{Me^+}	$\Delta D/\bar{D}$
Na	1.07	0.24	1.06	0.24	1.06	0.25
K	1.01	0.21	1.02	0.22	1.03	0.23
F	308	0.51	357	0.51	426	0.51
Cl	3.14	0.18	3.45	0.18	3.92	0.19
Br	7.44	0.18	7.70	0.17	8.04	0.17
I	3.36	0.25	3.40	0.23	3.47	0.24

5.2.3.3.3. Energieakzeptanz der Ionenoptik

Das ionenoptische System dient als Energiefilter der Ausblendung der den Nachweis störender Teilchen (thermische Ar-Ionen und Verunreinigungen des Arbeitsgases, negativ emittierte Ionen). Außerdem wird durch geeignete Energieeinstellung der Ionen für eine optimale Trennwirkung des Quadrupols gesorgt. Die Diskriminierung thermischer Teilchen ist für eine hohe Dynamik (Signal-zu-Untergrund-Verhältnis) wichtig. Es sollen möglichst viele nachionisierte zerstäubte Neutralteilchen in das Massenfilter abgebildet werden. Gleichzeitig müssen die Signalbeiträge des ebenfalls ionisierten Arbeitsgases minimiert werden, um keinen strukturlosen Untergrund durch fehlgeleitete Teilchen aus dem Ionisierungs- und Zerstäubungsprozeß zu erzeugen.

Als Indikator für die Arbeitsweise der Diskriminierung thermischer Teilchen diene die Intensität des ^{40}Ar -Isotops des Arbeitsgases. Unter Standardbedingungen wurden die Linsen der Optik so eingestellt, daß das überwiegend thermisch bedingte Ar-Signal bei einer hohen Dynamik der Nutzsignale minimal wurde. Dadurch wurde das Energiefilter zur Unterdrückung thermischer Teilchen eingestellt. Um

neben gesputterten auch thermische Teilchen in erheblichem Umfang detektieren zu können, wurden die Linsenpotentiale derart variiert, daß sich die Ar- Zählrate ca. um den Faktor 100 verstärkte. Die Dynamik der Nutzsignale verschlechterte sich dabei ca. um den Faktor 25.

Tabelle 5.8: Intensitätsverhältnisse $I(\text{Me})/I(\text{X})$ bei weitgehender Diskriminierung (A) und Mitdetektion thermisch emittierter Sekundärpartikel (B)

	$I(\text{Me})/I(\text{X})$	
	A	B
LiBr	3.10	2.42
NaBr	7.40	5.55
KBr	7.75	6.20
RbBr	7.31	6.07
CsBr	6.81	5.79
LiI	0.68	0.56
NaI	2.47	2.03
KI	4.39	3.73
RbI	5.71	4.86
CsI	6.80	5.92

Zur Untersuchung des Einflusses thermisch emittierter Sekundärpartikel auf das Verhalten der REDs und des Matrixeffektes wurden die Br- und I-Verbindungen der Alkalihalogenide herangezogen. Tabelle 5.8 zeigt die gemessenen Intensitätsverhältnisse für die beiden Arbeitsweisen der Ionenoptik und Tabelle 5.9 die nach den Gleichungen (5.3) und (5.5) berechneten REDs sowie die relativen Standardabweichungen mit den Gleichungen (5.3) und (5.4) als Grundlage. Man stellt eine generelle Abnahme des Intensitätsverhältnisses $I(\text{Me})/I(\text{X})$ bei Mitdetektion thermischer Teilchen fest. Da bei Öffnung des Energiefensters zu kleinen Energien hin die absoluten Intensitäten ansteigen, bedeutet eine Verkleinerung von $I(\text{Me})/I(\text{X})$ ein stärkeres Anwachsen der Halogen-Zählraten relativ zu denen der Alkalimetalle. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß die Halogene effektiver als die Metalle thermisch emittiert werden. Weiter fällt auf, daß die Abnahme des Intensitätsverhältnisses bei den I-Verbindungen schwächer als bei den Br-Verbindungen ausgeprägt ist. Dieses Verhalten deutet wieder darauf hin, daß das Diffusionsvermögen durch

die Teilchengröße beeinflusst wird. Das gegenüber dem I kleinere Br-Atom kann durch höhere Diffusionsgeschwindigkeiten effizienter thermisch emittieren, so daß die Br-Verbindungen im Mittel eine stärkere Abnahme von $I(\text{Me})/I(\text{X})$ bei Mitdetektion thermischer Teilchen zeigen als die I-Verbindungen. Dieser Sachverhalt zeigt sich auch bei den Bromiden und Iodiden mit größer werdenden Bindungspartnern. Die Li-Verbindungen, LiBr und LiI, zeigen stärkere Abnahmen der Intensitätsverhältnisse als die Cs-Verbindungen, CsBr und CsI. Mit größer werdendem Bindungspartner scheint sich das Diffusionsvermögen und damit die thermische Emission der Halogene abzuschwächen.

Tabelle 5.9: Mittlere Detektionsfaktoren \bar{D}_{Me^*} nach Gleichungen (5.3) und (5.5) und relative Standardabweichungen $\Delta D/\bar{D}$ zur Kennzeichnung des Matrixeffektes auf Grundlage der Gleichungen (5.3) und (5.4).

A: Diskriminierung thermischer Sekundärpartikel

B: Mitdetektion thermischer Sekundärpartikel

	A		B	
	\bar{D}_{Me^*}	$\Delta D/\bar{D}$	\bar{D}_{Me^*}	$\Delta D/\bar{D}$
Li	3.99	0.68	4.12	0.68
Na	1.26	0.42	1.30	0.40
K	0.89	0.06	0.88	0.06
Rb	0.80	0.17	0.78	0.15
Cs	0.77	0.33	0.74	0.31
Br	6.47	0.44	5.21	0.43
I	4.01	0.20	3.42	0.19

Die REDs der Metalle zeigen bei beiden Einstellungen der Ionenoptik nur schwache Veränderungen. Relativ zu einem mittleren Metall als Referenz bleiben die Metall-Detektionsfaktoren annähernd konstant. Im Gegensatz dazu werden sie bei Br um 20% und bei I um 15% geringer, wenn thermische Teilchen zusätzlich detektiert werden. Ein thermischer Einfluß scheint nur bei den Halogenen signifikant. Eine deutliche Veränderung des Matrixeffektes ist sowohl bei den Halogenen als auch bei den Metallen nicht zu beobachten. Die im Gegensatz zur Ölkühlung aufwendigere Stickstoffkühlung ist jedoch gerechtfertigt, da diese eine Diffusion beweglicher Komponenten im Festkörper, die das Einlaufen in ein Zerstäubungsgleichgewicht verlangsamen, besser unterdrückt als eine Ölkühlung.

6. Verbindungsanalyse

Wie in Kap. 5 gezeigt wurde, bedarf eine genaue Elementquantifizierung aufgrund des Matrixeffektes der Bestimmung des jeweiligen Bindungspartners. Abgesehen davon erfordert eine vollständige Charakterisierung fester Umweltproben u.a. eine Identifizierung der Verbindungen. Diese ist bei allen Alkalihalogeniden grundsätzlich möglich, da die Salze neben homoatomaren Molekülen der Form Me_2 die verbindungsspezifischen heteroatomaren Moleküle der Form MeX emittieren.

Vor der Diskussion der experimentellen Daten wird in Hinblick auf die Alkalihalogenidsalze ein stoßmechanisches Modell erläutert, mit dem die ionenstoßinduzierte Emission von Molekülen qualitativ beschrieben werden soll. Ein ähnliches Modell wurde an Metallen, Metalloxyden und -karbiden erfolgreich angewandt /68 - 70/.

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse diskutiert und versucht, mit Hilfe dieser die Anwendbarkeit des Modells auf Alkalihalogenidsalze zu überprüfen. Es wird das Verhalten der relativen Intensitätsverhältnisse heteroatomarer Moleküle $I(\text{MeX})/I(\text{Me})$ für die verschiedenen Alkalimetalle Me bei festem Halogen-Bindungspartner X und die Primärenergieabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse sowie der Verlauf der relativen homoatomaren Molekülintensitäten $I(\text{Me}_2)/I(\text{Me})$ gezeigt. Abschließend wird der Einfluß des Arbeitsgasdrucks auf die relativen Molekülintensitäten besprochen.

6.1. Emission von Molekülen

Nach dem Stoßkaskadenmodell /7, 53, 63/ erreichen einzelne Stoßfolgen einer Kaskade die Oberfläche des Festkörpers. Es können Oberflächenatome als letzte Glieder der Stoßfolgen emittiert werden, sofern auf sie mehr als die Oberflächenbindungsenergie übertragen worden ist. Beim Beschuß mit niederenergetischen Ionen hat sich für die Beschreibung der Teilchenwechselwirkung in den Stoßkaskaden eine Harte-Kugel-Näherung /72, 73/ als brauchbar erwiesen. Dadurch ist es möglich, die Stöße als elastische Zweierstöße mit den Mitteln der klassischen Mechanik zu beschreiben.

In Anlehnung an die Arbeiten /68/, /69/ und /70/ wird im folgenden ein qualitatives Modell zur Molekülemission bei Alkalihalogeniden dargestellt. Das Modell unterteilt im Hinblick auf die Emissionsmechanismen die Halogenide in zwei Gruppen. Die eine beinhaltet die Alkalihalogenide, bei denen die Masse des Anions X^- annähernd der der Masse des Kations Me^+ entspricht (NaF, KCl, RbBr, CsI). Die andere Gruppe enthält die restlichen Alkalihalogenide, bei denen die Massendifferenz zwischen Kation und Anion groß ist (Abb. 6.1).

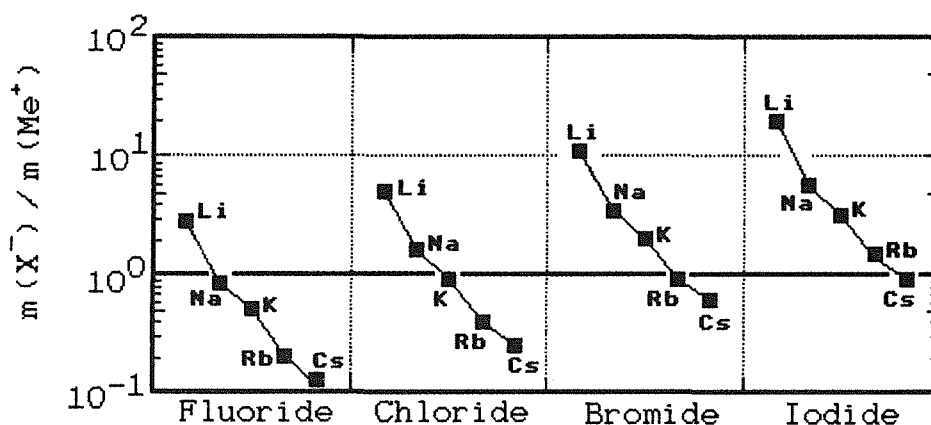


Abb. 6.1 : Massenverhältnis der Anionen X^- zu den Kationen Me^+ bei den Alkalihalogeniden

Zuerst wird auf die Modellvorstellung zum Emissionsmechanismus zweiatomiger heteroatomarer Moleküle eingegangen.

1. Alkalihalogenide mit Komponenten annähernd gleicher Masse :

- Atomkombinationsmechanismus (Einfachkollision)

Bei senkrechtem Einfall eines stoßenden Teilchens am Ende einer Stoßserie auf ein Oberflächenteilchen ist der Energie- und Impulsaustausch bei annähernder Massengleichheit der Stoßpartner so groß, daß die Emission der beiden Stoßpartner in Form eines Moleküls unter Berücksichtigung der 'Harten-Kugel'-Näherung unwahrscheinlich ist /73/.

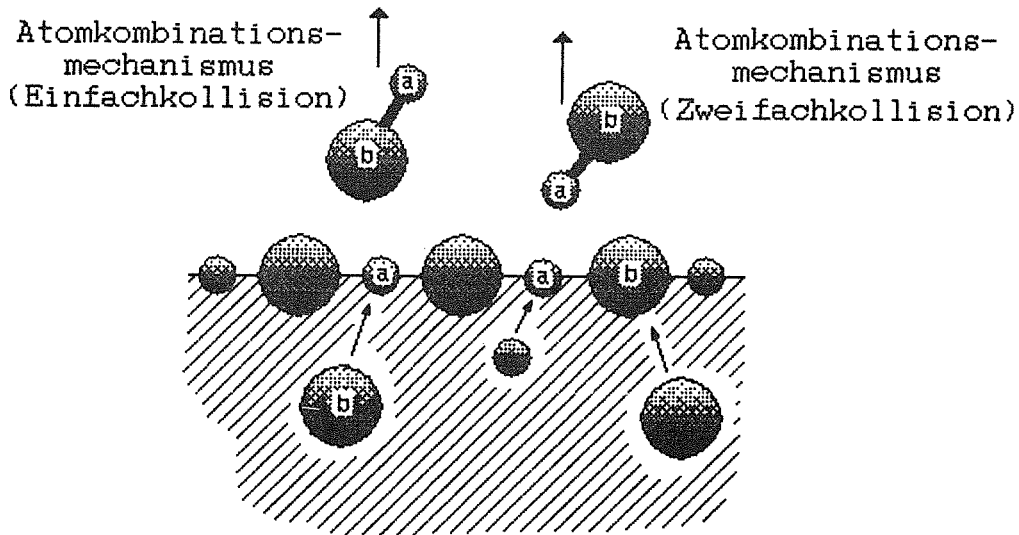


Abb. 6.2 : Die hier betrachteten Emissionstypen bei ionenstoßinduzierter Festkörperzerstäubung

Ein nicht senkrechter Stoß (Abb. 6.3) kann zu einer Emission zweier benachbarter Oberflächenteilchen dann führen, wenn die kinetische Energie der emittierten Atome im Schwerpunktsystem kleiner oder gleich der dem Abstand der Atome an der Oberfläche entsprechenden Molekülbindungsenergie ist. Gerhard konnte allgemein zeigen /68/, daß durch schiefen Stoß eine direkte Molekülemission nicht möglich ist. Folglich ist bei Alkalihalogeniden mit Komponenten annähernd gleicher Masse eine direkte Emission von Molekülen bei einer stoßmechanischen Modellvorstellung kaum zu erwarten.

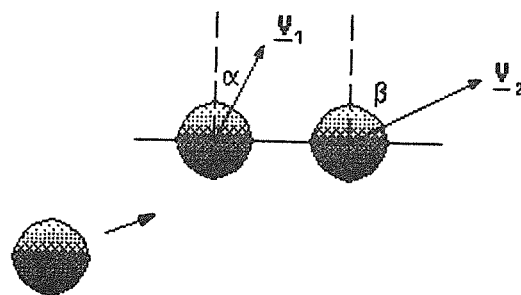


Abb. 6.3 : Emission benachbarter Oberflächenteilchen bei nicht senkrechtem Stoß

- Atomkombinationsmechanismus (Zweifachkollision)

Zwei Teilchen einer Stoßserie treffen innerhalb eines Mindestzeitintervalls auf zwei Oberflächenteilchen (Abb. 6.2). Diese können als Molekül die Oberfläche verlassen, falls die kinetische Energie des Schwerpunktsystems kleiner oder gleich der dem Abstand der Atome an der Oberfläche entsprechenden Bindungsenergie des Moleküls ist.

2. Alkalihalogenide mit Komponenten unterschiedlicher Masse

Wie im ersten Fall besteht auch bei Salzen mit Komponenten unterschiedlicher Masse grundsätzlich die Möglichkeit einer Emission durch einen Atomkombinationsmechanismus mit Zweifachkollision (Abb. 6.2).

- Atomkombinationsmechanismus (Einfachkollision)

Der Energieübertragungsfaktor stoßender Teilchen stark unterschiedlicher Masse ist, im Vergleich zu Teilchen annähernd gleicher Masse, klein, so daß beide Stoßpartner in Form eines heteroatomaren Moleküls die Oberfläche verlassen können, falls die Energie des Schwerpunktsystems kleiner als die Molekülbindungsenergie und falls die Masse des stoßenden Teilchens größer als die Masse des gestoßenen Teilchens ist. Andernfalls wird das stoßende Teilchen reflektiert.

Die oben beschriebenen Molekülbildungsprozesse unterscheiden sich aufgrund der Wirkmechanismen durch ihre Prozeßwahrscheinlichkeiten. Der Prozeß des Atomkombinationsmechanismus mit Einfachkollision, bei dem nur ein stoßendes Teilchen zur Molekülbildung benötigt wird, ist wahrscheinlicher als der Prozeß der Molekülemission durch Atomkombination mit Zweifachkollision, bei dem zwei Teilchen einer Stoßserie in einem Mindestzeitintervall mit Oberflächenteilchen wechselwirken. Bei den Alkalihalogeniden mit Komponenten stark unterschiedlicher Masse, z.B. CsF, CsCl, LiBr und LiI, sollte daher die Molekülproduktion weit ausgeprägter sein als bei Alkalihalogeniden mit Komponenten annähernd gleicher Masse. Die Effizienz der Molekülproduktion sollten daher in diesem Modell durch die Größe $|1 - m(\text{Me})/m(\text{X})|$, welche die relative Massendifferenz zwischen Kationen und Anionen beschreibt (Abb. 6.4), repräsentiert werden.

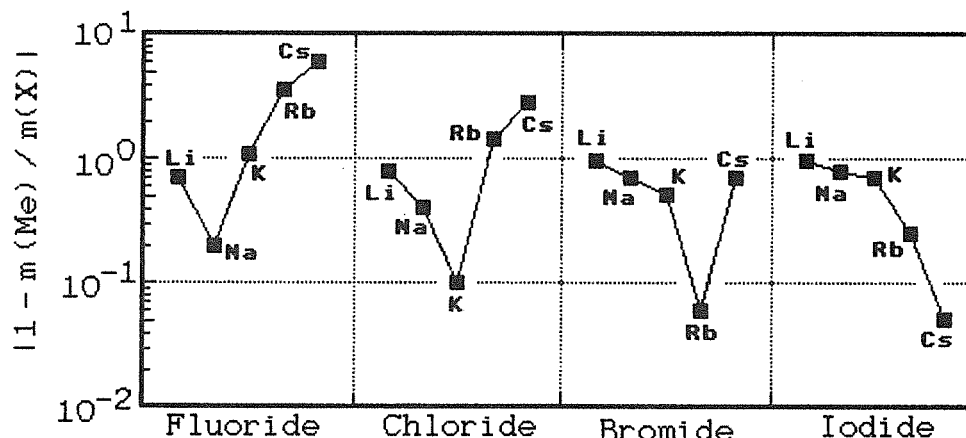


Abb. 6.4: Verlauf der relativen Massenabweichungen der Anionen X^- und Kationen Me^+ bei den Alkalihalogeniden

Emission homoatomarer Moleküle :

Wie das Spektrum in Kapitel 4 beispielhaft zeigt, werden neben heteroatomaren Molekülen MeX auch homoatomare Moleküle Me_2 emittiert. Ebenso wie die Emission heteroatomarer Moleküle wird im folgenden die Emission homoatomarer Moleküle auf der Basis stoßmechanischer Wechselwirkungen zu erklären versucht. Die Emission dieser Moleküle ist, wie oben beschrieben wurde, durch einen Atomkombinationsmechanismus mit Einfachkollision unwahrscheinlich. Die homoatomaren Moleküle können in einem Atomkombinationsmechanismus mit Zweifachkollision emittiert werden.

Der Beschuß der Festkörperoberfläche durch die Primärteilchen führt zu einer Umordnung der Gitterbausteine an der Oberfläche. Bei der im Experiment benutzten Primärionenstromdichte von ca. 2 mA/cm^2 ist die gesamte Probenoberfläche in weniger als einer Millisekunde nach Beginn der Bestrahlung verändert. Hierbei wurde berücksichtigt, daß der Durchmesser der durch eine Stoßkaskade 'gestörten' Zone im interessierenden Primärionenenergiebereich bei einigen Gitterkonstanten liegt /73 - 75/. Durch die beschußbedingte Umordnung kann es an der Oberfläche zu Paaren neutraler Atome der gleichen Sorte kommen. Wie Betz und Wehner berichten /21/, findet beim Ionenbeschuß von Alkalihalogeniden eine Oberflächenanreicherung von

Metall durch verstärkte thermische Emission der Halogene statt, so daß die Voraussetzung für eine Emission von homoatomaren Molekülen der Form Me_2 gegeben ist. Die Abbildung 6.5 zeigt bei einer Probe, bestehend aus den Komponenten A und B, zwei Prozesse α und β , die zu homoatomarer Molekülbildung führen können.

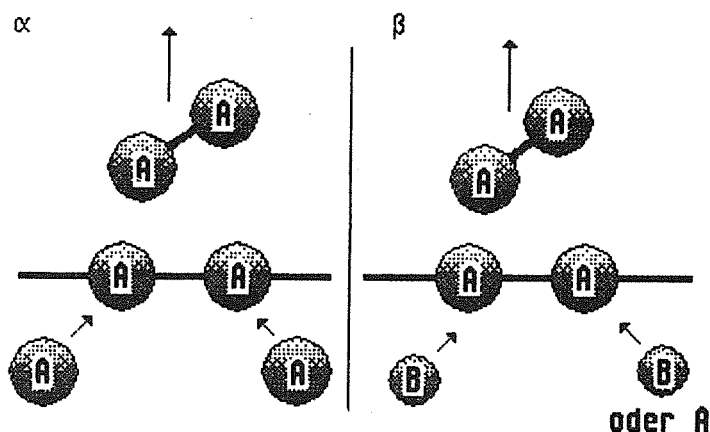


Abb. 6.5: Mögliche Emissionstypen (α , β) für homoatomare Moleküle

Die Wahrscheinlichkeit für den Prozeß α , bei dem nur eine Komponente mitwirkt, ist bei allen Alkalihalogeniden aufgrund derselben Anteile der Anion- und Kationkomponente gleich. Bei dem Prozeß β sind unterschiedliche Stoßpartner beteiligt, so daß die Prozeßwahrscheinlichkeit von der Zusammensetzung des Salzes abhängig wird. Mit wachsender Masse des Oberflächenteilchens A wird die Emissionswahrscheinlichkeit geringer, da der Stoßpartner B entsprechend mehr Energie besitzen muß, um auf A die gleiche Energie zu übertragen. Dieser Effekt könnte durch eine kleinere Oberflächenbindungsenergie für A kompensiert werden. Da aber die Variation der Energieübertragungsfaktoren bei den Alkalihalogeniden in diesem Fall etwa doppelt so groß ist wie die der Oberflächenbindungsenergien /54/, soll deren Einfluß in diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Ist das Teilchen B ein Halogen, so wird demnach bei einer Li-Verbindung eine stärkere Produktion von homoatomaren Molekülen als bei einer Cs-Verbindung zu erwarten sein. Die Effizienz der Molekülproduktion kann nach diesem Modell durch den Verlauf des Massenverhältnisses

zeigt. Dieser Gang entspricht ebenfalls dem Verlauf der Dissoziationsenergien der Me_2 -Moleküle (Li_2 1.1 eV, Na_2 0.8 eV, K_2 0.59 eV, Rb_2 0.47 eV, Cs_2 0.43 eV) /86/, die die Zerfallswahrscheinlichkeit der Moleküle in Abhängigkeit von deren Relativenergie nach der Emission beschreiben. Eine Trennung zwischen der Molekülbildungswahrscheinlichkeit und der Zerfallswahrscheinlichkeit ist daher nicht ohne weiteres möglich.

6.2. Meßergebnisse und Diskussion

6.2.1. Die relativen Intensitäten hetero- und homoatomarer Moleküle

Unter Standardbedingungen (Targetpotential -450 V, Arbeitsgasdruck $1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar, Proben temperatur ca. 0°C) wurden mit den SN-Massenspektren aller 20 Alkalihalogenide die atomaren und molekularen Signalintensitäten bestimmt. In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind die daraus bestimmten Intensitätsverhältnisse $I(\text{MeX})/I(\text{Me})$ und $I(\text{Me}_2)/I(\text{Me})$ aufgelistet und die Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen deren Verläufe in graphischer Form.

Tabelle 6.1 : Intensitätsverhältnisse $[I(\text{MeX})/I(\text{Me})] \cdot 10^4$ der Alkalihalogenide

LiF	1.40	LiCl	15.40	LiBr	49.70	LiI	805
NaF	0.15	NaCl	3.50	NaBr	5.40	NaI	21.00
KF	2.00	KCl	0.25	KBr	2.60	KI	4.10
RbF	3.20	RbCl	1.00	RbBr	0.33	RbI	0.70
CsF	3.80	CsCl	1.15	CsBr	0.48	CsI	0.35

Tabelle 6.2 : Intensitätsverhältnisse $[I(\text{Me}_2)/I(\text{Me})] \cdot 10^4$ der Alkalihalogenide

LiF	8.70	LiCl	10.70	LiBr	9.45	LiI	10.00
NaF	3.80	NaCl	3.20	NaBr	3.80	NaI	3.50
KF	1.80	KCl	1.53	KBr	1.60	KI	1.30
RbF	1.60	RbCl	1.45	RbBr	1.20	RbI	0.85
CsF	0.38	CsCl	0.40	CsBr	0.45	CsI	0.35

Die Molekülintensitäten sind relativ gering. Die Intensität der heteroatomaren Moleküle MeX relativ zu den Metallintensitäten liegt im Mittel bei ca. 0.5%, die der homoatomaren Moleküle Me_2 bei ca. 0.03%. Mit einer Reproduzierbarkeit wie bei den atomaren Signalverhältnissen (siehe Kap. 5.2.1.) sind die Intensitätsverhältnisse dieser Meßreihe mit einem relativen Fehler von ca. $\pm 3\%$ behaftet.

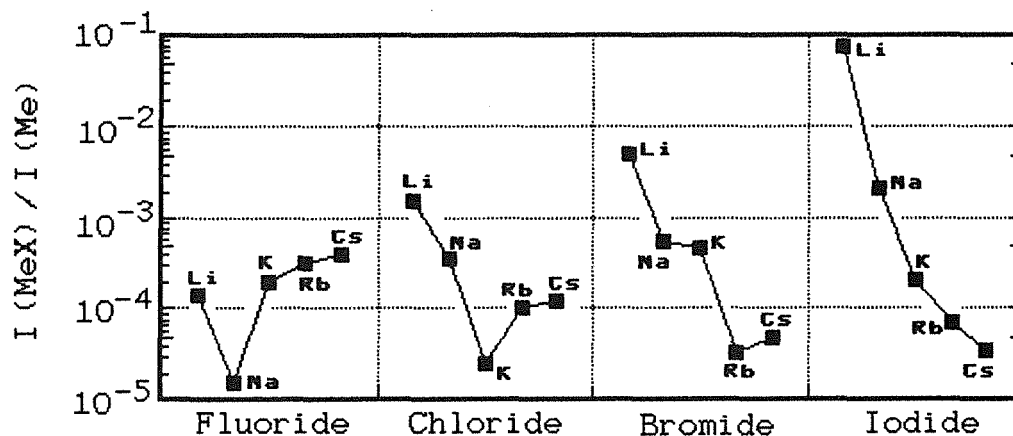


Abb. 6.6 : Verhältnis der gemessenen Molekülintensitäten $I(\text{MeX})$ relativ zu den Metallintensitäten $I(\text{Me})$

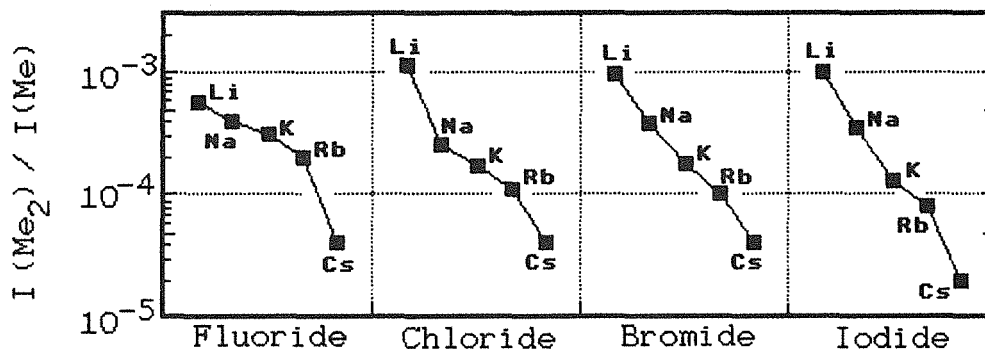


Abb. 6.7 : Verhältnis der gemessenen Molekülintensitäten $I(\text{Me}_2)$ relativ zu den Metallintensitäten $I(\text{Me})$

Vergleicht man die Verläufe der Intensitätsverhältnisse der Abbildungen 6.6 und 6.7 mit den Vorhersagen des Modells in den Abbildungen 6.4 und 6.1, so stellt man Übereinstimmung fest. Bei annähernder

Massengleichheit der Bindungspartner ist die relative MeX-Intensität sehr gering, mit zunehmender Masse des Metalls Me nimmt die relative Me₂-Intensität generell ab. Allerdings zeigt sich in Abbildung 6.7, daß mit zunehmender Masse des Halogens die rel. Me₂-Intensität annähernd konstant bleibt, so daß eher eine Steuerung durch die Dissoziationsenergien, wie in Kapitel 6.1 angedeutet, zu vermuten ist.

Um zu überprüfen, inwieweit die gemessenen Intensitätsverhältnisse mit den entsprechenden Verhältnissen der Sputterflüsse direkt nach der Emission korrelieren, wird im folgenden der Einfluß der Prozesse, denen die Teilchen beim Durchgang durch das Plasma unterliegen (Streuung, Ionisation), separiert. Die Intensitätsverhältnisse werden als Funktion plasmainduzierter Prozesse dargestellt, d.h. sie werden durch die effektiven atomaren Nachionisierungswahrscheinlichkeiten α berechnet.

Wie in Kapitel 3 beschrieben, gilt für die Intensität eines Teilchens X :

$$I(X) = X(0) \cdot \alpha_X \cdot g_X$$

- mit X(0) : Fluß gesputterter Teilchen vor Eintritt in das Plasma
 α_X : effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit
 g_X : Geometrie- und Transmissionsfaktor

Entsprechend gilt für das Intensitätsverhältnis eines Moleküls M zu einem Metallatom Me :

$$f(\text{Me}) := \left[\frac{I(\text{M})}{I(\text{Me})} \right]_{\text{gem.}} = [M(0)/\text{Me}(0)] \cdot [\alpha_M/\alpha_{\text{Me}}] \cdot [g_M/g_{\text{Me}}] \quad (6.1)$$

Der erste Faktor der rechten Seite von Gleichung (6.1) beschreibt die Verhältnisse der Massenströme aus dem Festkörper, der zweite Faktor die Vorgänge im Plasma und der dritte Faktor symbolisiert den Einfluß des Instrumentes auf das Intensitätsverhältnis. Um dieses durch die effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit zu berechnen, müssen die Größen α_{Me} und α_M bekannt sein. Das ist, wie in Kapitel 5.2.2.2. erläutert, für die Metalle Me der Fall, nicht aber für Moleküle. Oechsner schlug vor /76/, die effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit α in erster Näherung durch die Masse m des betreffenden Teilchens und dessen 1. Ionisierungspotential U^1 zu beschreiben:

$$\alpha = k \cdot m^{1/2} / U^1 \quad \text{mit } k = \text{const.} \quad (6.2)$$

Es konnten in /76/ mit Hilfe der so berechneten α -Werte die relativen Detektionsfaktoren von 10 Elementen mit einer Genauigkeit von 50% wiedergegeben werden. Um zu überprüfen, ob die effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten der Alkalimetalle und der Halogene ebenfalls durch die einfache Beziehung (6.2) angenähert werden können, wurden in Abb. 6.8 die aus der Literatur /77/ bekannten α -Werte mit den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten verglichen, wobei die Konstante $k=0.59$ die beste Übereinstimmung lieferte. Bis auf F findet man im Rahmen der Fehlergrenzen Übereinstimmung. Da dieses Modell nicht atomspezifisch ist, wird angenommen, daß auch die α -Werte für Moleküle durch die einfache Beziehung (6.2) angenähert werden können.

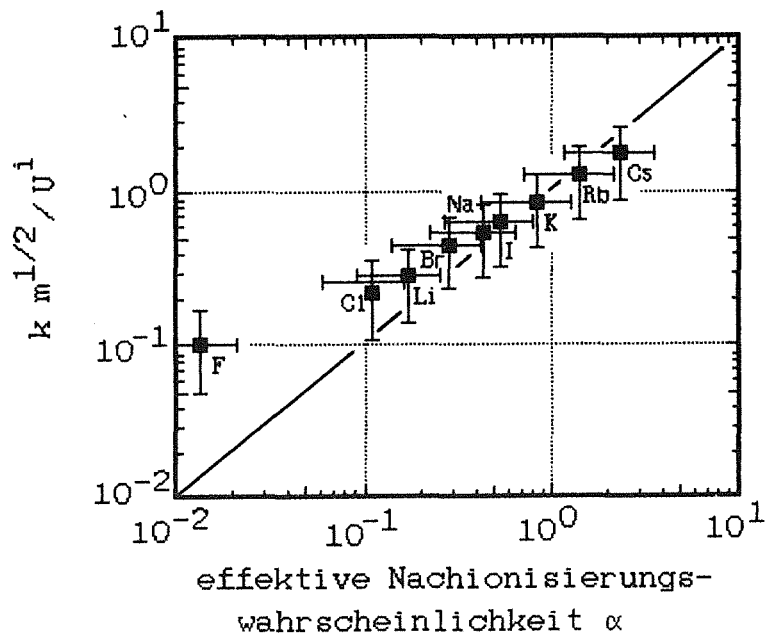


Abb. 6.8 : Vergleich der aus der Literatur bekannten effektiven Nachionisierungswahrscheinlichkeiten mit den nach Gleichung (6.2) berechneten Werten ($k=0.59$)

Nach Gleichung (6.1) gilt mit $g_{Me} \approx g_M$ (siehe Kapitel 5) näherungsweise für das Verhältnis der zerstäubten Teilchenflüsse:

$$\frac{M(0)}{Me(0)} = f(Me) \cdot \frac{\alpha(Me)}{\alpha(M)} \quad (6.3)$$

In den Abbildungen 6.9 und 6.10 sind diese berechneten Verhältnisse $M(0)/Me(0)$ für die hetero- und homoatomaren Molekülflüsse $MeX(0)$ und $Me_2(0)$ aufgetragen. Vergleicht man deren Verläufe mit denen der gemessenen Intensitätsverhältnisse $I(MeX)/I(Me)$ und $I(Me_2)/I(Me)$ der Abbildungen 6.6 und 6.7, so sieht man gleiches Verhalten. Es läßt sich daher die Schlußfolgerung ziehen, daß in erster Linie die Verhältnisse der zerstäubten Teilchenflüsse $M(0)/Me(0)$ die gemessenen Intensitätsverhältnisse bestimmen. Der Einfluß des Plasmas spielt diesbezüglich eine untergeordnete Rolle. Das für Metalle und Metallverbindungen entwickelte quantitative stoßmechanische Modell zur Molekülemission könnte die ionenstoßinduzierten Molekülbildungsprozesse bei Alkalihalogenidsalzen erklären.

Die in den SN-Massenspektren relativ schwach ausgeprägten Molekülintensitäten haben ihre Ursache in der geringen Produktionswahrscheinlichkeit für Moleküle. Da also die gemessenen Intensitätsverhältnisse das Verhältnis der Sputterflüsse widerspiegeln, ist eine Verfälschung der für die Elementquantifizierung grundlegenden relativen Elementdetektionsfaktoren durch die relativ geringe Zahl der emittierten Moleküle weitgehend auszuschließen.

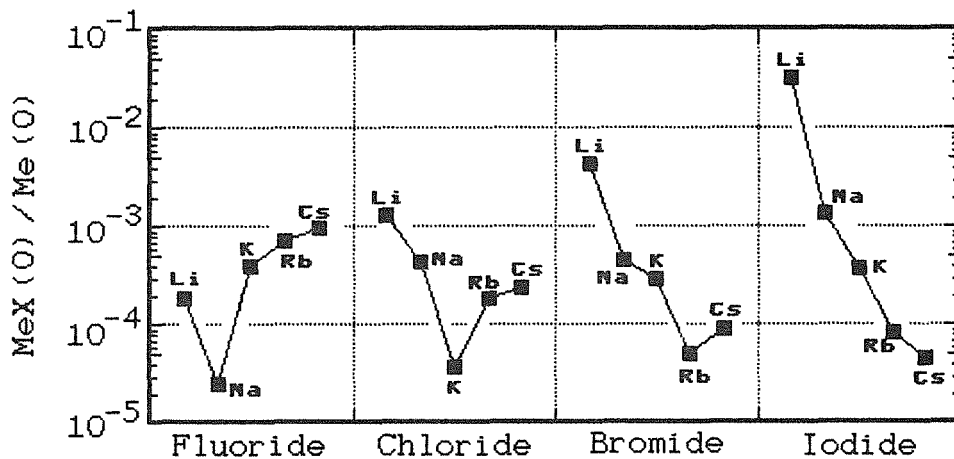


Abb. 6.9 : Nach Gleichung (6.3) berechneter zerstäubter molekularer Teilchenfluß $MeX(0)$ relativ zum atomaren Sputterfluß $Me(0)$

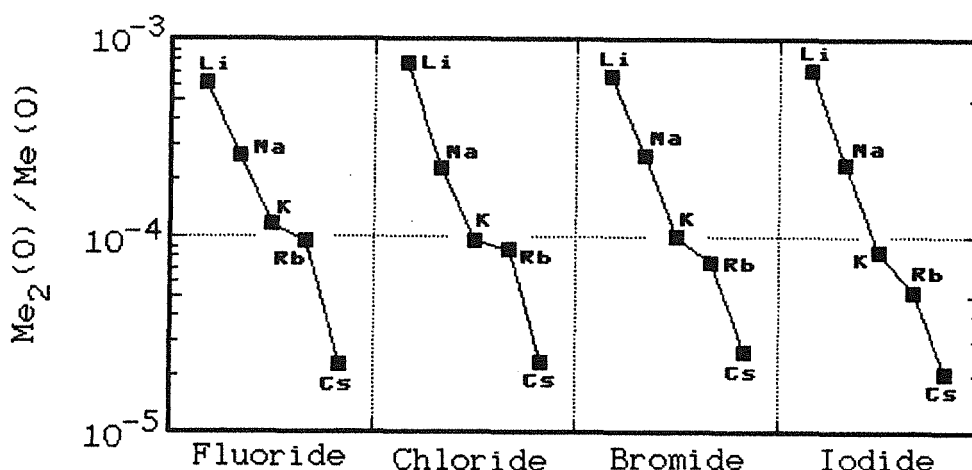


Abb. 6.10 : Nach Gleichung (6.3) berechnetes Teilchenflußverhältnis $Me_2(O)/Me(O)$

6.2.2. Einfluß der Primärionenenergie auf die relative Molekülintensität

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, daß die Molekülmassenströme relativ zu den atomaren sehr klein sind. In Kapitel 4 ist im SN-Massenspektrum von LiCl ein ausgeprägtes LiCl-Signal zu sehen. Eine Identifikation ist bei solcher Dynamik ohne weiteres möglich. Probleme zeigen sich allerdings bei Salzen mit geringerer Molekülproduktion, wie dies z.B. bei NaF, KCl, RbBr oder CsI der Fall ist. Hier zeigten die SN-Spektren je nach Bedeckungsgrad der Probe unter Standardbedingungen Molekülintensitäten, die mit einer Dynamik unter 4 nur wenig über dem Untergrund lagen. Erschwerend kann bei Feststoffgemischen mit komplexen Spektren hinzukommen, daß das Massenaufklärungsvermögen des Quadrupols von ca. 1D nicht ausreicht, ein relativ kleines Molekülsignal von einem z.B. benachbarten großen atomaren Signal signifikant zu trennen. Eine Verbesserung der Verbindungserkennung durch die Identifizierung der Moleküle der Form MeX wird deshalb dadurch zu erreichen sein, indem das Intensitätsverhältnis der Moleküle zu den Atomen $I(M)/I(A)$ vergrößert wird.

Bei fünf ausgesuchten Alkalihalogeniden wurden unter Standardbedingungen das Intensitätsverhältnis $I(\text{MeX})/I(\text{Me})$ bei drei Targetpotentialen (-300 V, -450 V, -600 V) bestimmt (Abbildung 6.11). Neben Salzen, die relativ große Molekülsignale aufgrund eines ausgeprägten Atomkombinationsmechanismus mit Einfachkollision zeigen (LiF, KI, NaBr), wurden auch zwei Salze untersucht, deren Molekülproduktion in erster Linie auf dem Atomkombinationsmechanismus mit Zweifachkollision basiert, die also relativ kleine Molekülsignale liefern (NaF, KCl). Bei einem Targetpotential von -300 V waren bei diesen Salzen keine Molekülsignale zu erkennen. Vergleicht man den Anstieg der Intensitätsverhältnisse bei NaF und KCl zwischen -450 V und -600 V Targetpotential mit denen der anderen Salze, so stellt man fest, daß das Wachstumsverhalten annähernd identisch ist. Da aber das Wachstumsverhalten bei NaF und KCl nur durch einen verstärkten Atomkombinationsmechanismus mit Zweifachkollision erklärt werden kann, liegt es nahe, daß dies auch bei LiF, KI und NaBr der Fall ist. Das Anwachsen der Intensitätsverhältnisse $I(\text{MeX})/I(\text{Me})$ mit E_0 ist also durch ein entsprechendes Anwachsen der Wahrscheinlichkeit für einen Atomkombinationsmechanismus mit Zweifachkollision zu deuten. Dieser Zusammenhang wird durch Untersuchungen von Oechsner an Metalloxiden /70/, die dasselbe Ergebnis liefern, bestätigt.

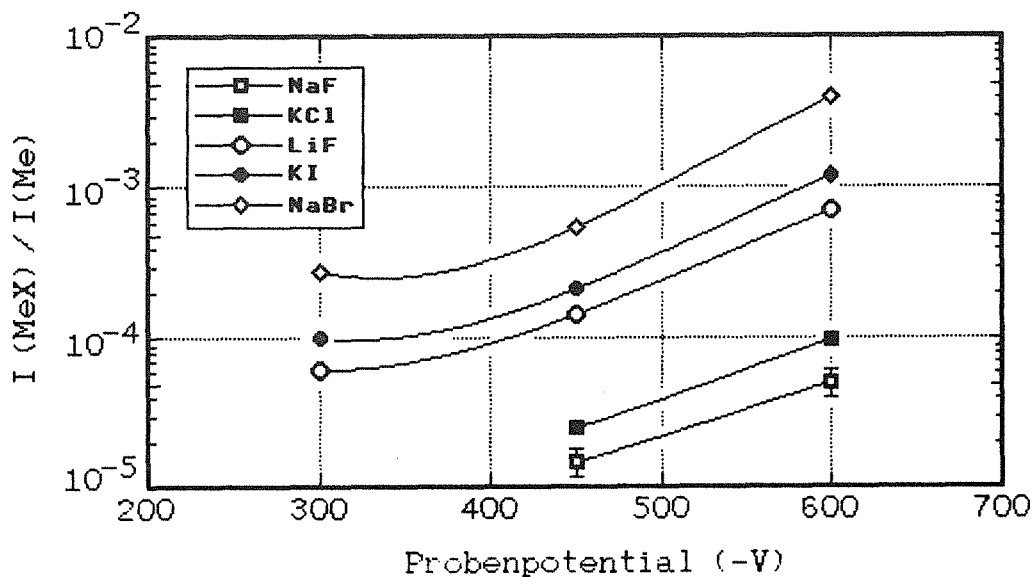


Abb. 6.11 : Primärionenenergieabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse $I(\text{MeX})/I(\text{Me})$

6.2.3. Streuprozesse im Plasma

Aufgrund der im allgemeinen stark unterschiedlichen Streuquerschnitte für Moleküle und Atome und der Tatsache, daß die Molekülintensitäten gegenüber den atomaren Signalen relativ klein sind, könnte eine Erhöhung des Arbeitsgasdrucks mit den dadurch größeren Streuprozesswahrscheinlichkeiten die Möglichkeit bieten, rein atomare SN-Massenspektren zu erzeugen. Dies würde zwar eine Verbindungserkennung verhindern, jedoch aufgrund der übersichtlicheren Spektren eine Vereinfachung der Elementanalyse darstellen.

Die nachzuweisenden neutralen oder nachionisierten Atome A bzw. A⁺ und Moleküle AB bzw. AB⁺ werden beim Durchgang durch das Plasma an den Argonatomen bzw. -ionen gestreut. Folgende Wechselwirkungen müssen unterschieden werden:

a	A, AB	→	Ar
b	A ⁺ , AB ⁺	→	Ar
c	A, AB	→	Ar ⁺
d	A ⁺ , AB ⁺	→	Ar ⁺

Da der Ionisierungsgrad im Plasma $\leq 1\%$ ist /46/, können die Prozesse c und d vernachlässigt werden. Die zu den Prozessen a und b gehörenden Streuquerschnitte seien q_A bzw. q_{AB} und q_{A^+} bzw. q_{AB^+} . Wie bereits in Kapitel 3 gezeigt wurde, sind die Näherungen $q_{A^+} \approx q_A$ und $q_{AB^+} \approx q_{AB}$ gerechtfertigt, so daß die Wechselwirkung a den Streuprozess ausreichend beschreibt. Die Streuquerschnitte können in der hier anwendbaren 'Harte-Kugel'-Näherung /72, 73/ abgeschätzt werden zu :

$$q_A = \pi \cdot r_{A_0}^2$$

$$q_{AB} = q_A + q_B = \pi (r_{A_0}^2 + r_{B_0}^2)$$

Der Stoßradius r_0 ist der jeweilige Minimalabstand der beiden Atommittelpunkte beim Zentralstoß. Dieser läßt sich aus dem Wechselwirkungspotential

$$A(r_0) = E_0(r_0) \frac{M_2}{M_1 + M_2} = E \quad (6.4)$$

mit M_1 : Masse des gestreuten Teilchens
 M_2 : Masse des streuenden Teilchens

berechnen, wobei E die kinetische Energie der Relativbewegung der beiden Stoßpartner im Schwerpunktsystem und E_0 die kinetische Energie beider Teilchen im Laborsystem darstellen. Ein Wechselwirkungspotential, welches sich zur Beschreibung von Atom-Atom-Stößen eignet, ist das Kr-C-Potential von Wilson et al. /78/ :

$$A(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \sum_{i=1}^3 c_i \cdot \exp(-b_i \cdot r/a) \quad (6.5)$$

mit b_i, c_i : Konstanten (siehe /78/)
 Z_1, Z_2 : Ordnungszahlen
 a : Abschirmradius nach Firsov (siehe /78/)

Mit den Gleichungen (6.4) und (6.5) wurde der Stoßradius r_0 und damit der Streuquerschnitt berechnet.

Das Verhältnis der Molekül- zur Atomintensität $I(AB)/I(A)$ hat, als Funktion des Arbeitsdrucks p betrachtet, die Form (siehe Gleichung 3.5)

$$f(p) = \frac{I(AB)}{I(A)}(p) = C \cdot \exp \left\{ -\frac{p}{kT} (q_{AB} - q_A) L \right\} \quad (6.6) ,$$

wobei für die Intensität eines Teilchens A gilt:

$$I(A) = C^* \cdot \exp \left\{ -\frac{p}{kT} q_A L \right\} = C^* \cdot V(p)$$

mit C^*, C : Konstanten
 q_A, q_{AB} : Streuquerschnitte
 L : Flugstrecke im Plasma
 $p = n_g kT$: Arbeitsgasdruck (n_g : Teilchendichte)
 T : Gastemperatur (ca. 400 K)
 k : Boltzmann-Konstante
 $V(p)$: Verlustfaktor

Der Verlustfaktor $V(p)$ gibt den Anteil der emittierten Sekundärteilchen an, der ungestreut das Arbeitsgas durchdringt. Bei den atomaren Intensitäten macht sich $V(p)$ im allgemeinen weniger stark bemerkbar als bei den molekularen Intensitäten. Die Abbildung 6.12 zeigt die Verlustfaktoren des größten und kleinsten Atoms der Alkalihalogenide, Cs und Li, und des größten und kleinsten Alkalihalogenids, CsI und LiF, als Funktion des Arbeitsgasdrucks. Dieser kann zwischen dem standardmäßig angewandten Druck $p_0 = 1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar und einem maximalen Druck $p_{\max} = 4.5 \cdot 10^{-3}$ mbar variiert werden. Die Abnahme

des Verlustfaktors bei einer Druckerhöhung von p_0 auf p_{\max} erstreckt sich bei den Atomen, deren Verlustfaktoren nach oben und unten durch Cs und Li abgesteckt sind, zwischen 10% und 20%, bei den Molekülen, deren Verlustfaktoren durch CsI und LiF abgegrenzt sind, zwischen 25% und 40% .

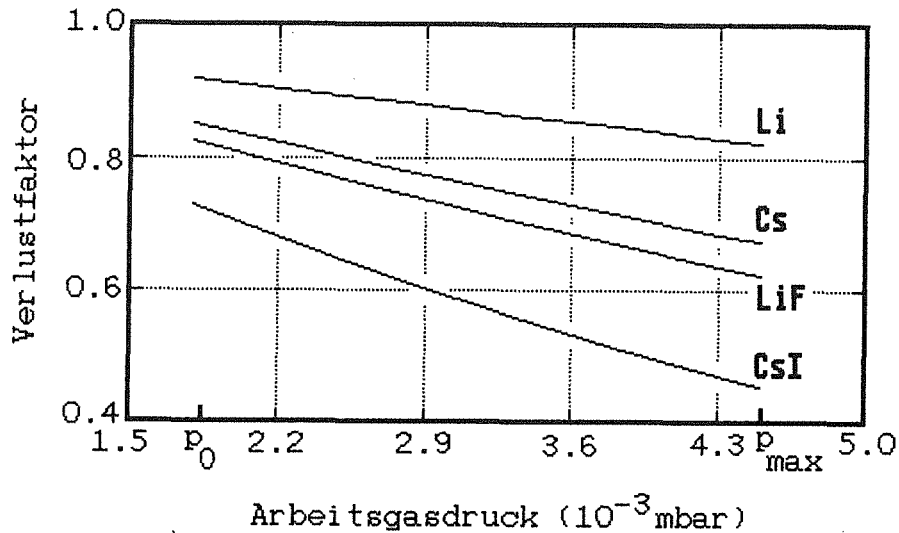


Abb. 6.12 : Verlustfaktoren als Funktion des Arbeitsgasdrucks

Um zu überprüfen, inwieweit sich Streuverluste auf die Intensitätsverhältnisse $I(AB)/I(A)$ auswirken, wurde am Beispiel der Salze NaI und KBr, die relativ ausgeprägte Molekülsignale liefern, diese Intensitätsverhältnisse bei konstanten Plasmabedingungen in Abhängigkeit des Gasdrucks gemessen (Abbildungen 6.13 und 6.14). Zur Überprüfung der berechneten Verlustfaktoren wurde in die Abbildungen die nach Gleichung (6.6) ermittelten theoretischen Intensitätsverhältnisse eingetragen. Die Konstante C der Gleichung (6.6) wurde in folgender Weise bestimmt:

$$C = \frac{I(AB)}{I(A)}(p_0) \cdot \exp \left\{ \frac{p_0}{kT} (q_{AB} - q_A) L \right\}$$

Die Streuquerschnitte wurden für eine Teilchenenergie von 5 eV berechnet. Mit der so ermittelten Konstanten C wurden die Intensitätsverhältnisse für den Druck $p \neq p_0$ nach Gleichung (6.6) berechnet. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist gut. Die mittlere Abweichung von den berechneten Kurven beträgt ca. 3%. Das bedeutet, daß den atomaren Signalen auch tatsächlich Atome beim Durchgang durch das Plasma zugrundeliegen und bestätigt, daß die Wahrscheinlichkeit für Dissoziationsprozesse, wie in Kapitel 3 gezeigt, vernachlässigbar ist.

Wie die Abbildungen 6.13 und 6.14 zeigen, waren bei NaI ab einem Druck von $p=3.7 \cdot 10^{-3}$ mbar und bei KBr ab $p=2.8 \cdot 10^{-3}$ mbar die Molekülsignale nicht mehr identifizierbar. Man kann daher den Schluß ziehen, daß alle Molekülsignale der Alkalihalogenide erheblich in ihrer Dynamik abgeschwächt werden können.

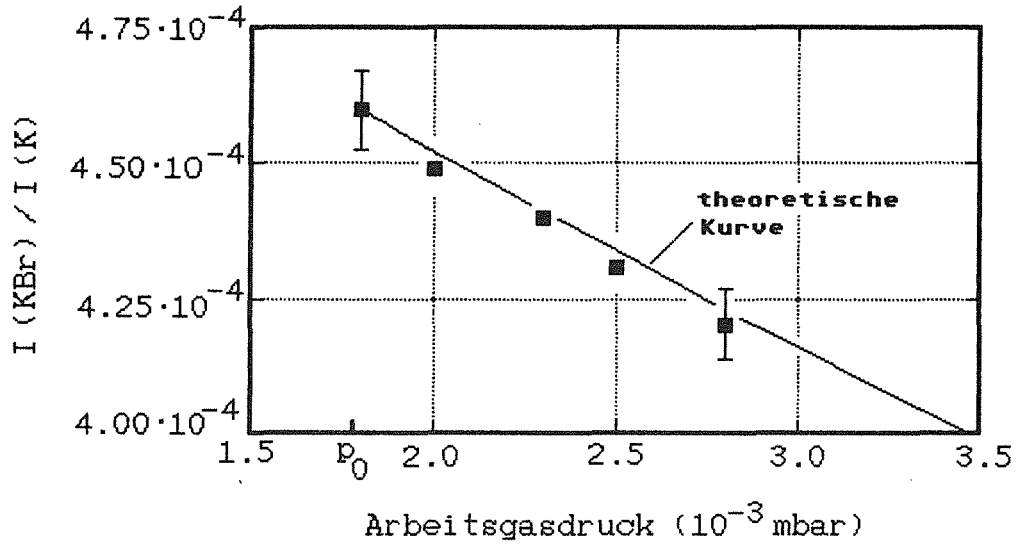


Abb. 6.13 : Intensitätsverhältnis $I(\text{KBr})/I(\text{K})$ als Funktion des Arbeitsgasdrucks

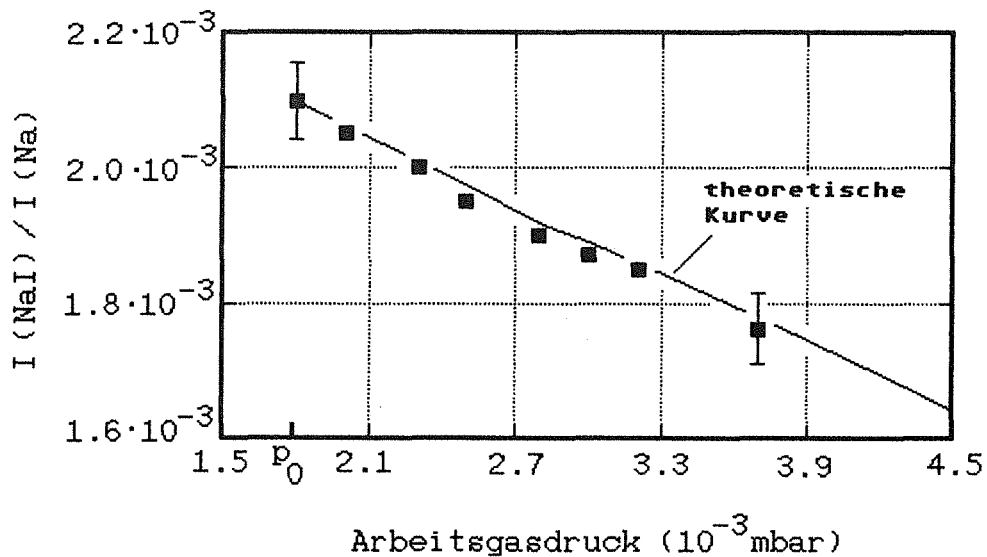


Abb. 6.14 : Intensitätsverhältnis $I(\text{NaI})/I(\text{Na})$ als Funktion des Arbeitsgasdrucks

7. Tiefenkalibrierung

Eine vollständige Charakterisierung komplexer Feststoffe erfordert neben einer quantitativen Bestimmung der Elemente und der Identifikation von Verbindungen auch die Ermittlung der örtlichen Verteilung der Komponenten. Durch den Beschuß niederenergetischer Ionen können mit geringer atomarer Durchmischung der Probenoberfläche Erosionsraten von einigen Atomlagen pro Sekunde bei Metallen erzielt werden /24/. Für eine hohe Tiefenauflösung ist eine lateral gleichmäßige Verteilung der lokalen Abtragsrate notwendig. Über der Probe muß daher eine konstante Ionenstromdichteverteilung erzeugt werden, was bei der benutzten Anordnung für eine bestimmte Beschleunigungsspannung der Primärionen durch einen dazugehörigen Abstand der Probe von der Plasmafront erreicht werden kann /36/. Mit Kenntnis der Geschwindigkeit des schichtweisen Abtrags (Tiefenvorschub) ist ein Zeitprofil, bei dem Signalintensitäten in Abhängigkeit der Sputterzeit gemessen werden, in ein Tiefenprofil transformierbar. Mit den Intensitäten und den entsprechenden Detektionsfaktoren können die Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der abgetragenen Tiefe bestimmt werden. Im folgenden werden die bisher bei Salzpulvern unbekanntes Abtragungsgeschwindigkeiten einiger ausgesuchter Alkalihalogenidsalze in verschiedenen Meßverfahren ermittelt und die Primärenergieabhängigkeit des Tiefenvorschubs untersucht.

7.1. Grundlagen

Bei der Bestimmung des Tiefenvorschubs stellt sich die Aufgabe, einen Zusammenhang zwischen der Primärstromdichte i_p (Teilchen/s·cm²) und der abgetragenen Tiefe $z(t)$ in Abhängigkeit von der Sputterzeit t herzustellen. Bei einer homogenen Salzprobe gilt für $z(t)$ der lineare Zusammenhang

$$z(t) = k \cdot t \quad \text{mit} \quad k = i_p \cdot Y_s / n$$

wobei n die Moleküldichte der Probe und Y_s die Sputterausbeute bezüglich einer stöchiometrischen Einheit bedeuten.

Für den Tiefenvorschub \dot{z} folgt:

$$\dot{z} = \frac{z(t)}{t} = \frac{i_p \cdot Y_s}{n} = \frac{I_p \cdot Y_s \cdot M_s}{F \cdot \rho} = \frac{\dot{m}}{F \cdot \rho} \quad (7.1)$$

mit I_p : Primärteilchenstrom (Teilchen/s) auf die Gesamtprobenfläche
 F : bestrahlte Gesamtprobenfläche, über die sich das abgetragene Volumen verteilt
 ρ : Dichte der Probe
 M_s : Masse einer stöchiometrischen Einheit
 \dot{m} : zeitlicher Massenverlust der Probe (g/s)

7.1.1. Wägungsmethode an Salzpulvern

Das Prinzip der Bestimmung des Tiefenvorschubs bei dieser Methode liegt darin, eine Salzprobe vor und nach dem Zerstäubungsvorgang zu wiegen und aus dem Massenverlust auf den Tiefenvorschub des Salzes zu schließen.

Die untersuchten Salzpulver wurden, wie in Kapitel 2.2. beschrieben, in eine Trägerfolie mit einem Bedeckungsgrad $\leq 50\%$ gepreßt. Der durch Wägung ermittelte Gesamtmassenverlust \dot{m} setzt sich aus einem Salz- und Träger-Massenverlust, \dot{m}_s und \dot{m}_T , zusammen. Nach Gleichung (7.1) gilt:

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \dot{m}_s + \dot{m}_T = Y_s \cdot I_{p_s} \cdot M_s + Y_T \cdot I_{p_T} \cdot M_T & (7.2) \\ &= Y_s \cdot I_p \cdot \Theta \cdot M_s + Y_T \cdot I_p (1 - \Theta) M_T \\ &= \dot{m}_s \cdot \Theta + \dot{m}_T (1 - \Theta) \\ &= \dot{m}_s + (\dot{m}_T - \dot{m}_s) \cdot I(T)/I_0(T) \\ &=: \dot{m}[I(T)] \end{aligned}$$

- mit Y_S : Sputterausbeute bzgl. einer stöchiometrischen Einheit des Salzes
 Y_T : Sputterausbeute bzgl. einer stöchiometrischen Einheit der Trägersubstanz
 M_S : Masse einer stöchiometrischen Einheit des Salzes
 M_T : Masse einer stöchiometrischen Einheit der Trägersubstanz
 I_{P_S} : Primärteilchenstrom auf das Salz
 I_{P_T} : Primärteilchenstrom auf den Träger
 I_P : Primärteilchenstrom auf die Gesamtfläche der Probe
 $I(T)$: Intensität des atomaren Signals vom teilweise bedeckten Träger
 $I_0(T)$: Intensität des atomaren Signals vom unbedeckten Träger
 Θ : Anteil des Primärstroms, der auf das Salz fällt
 \dot{m}_S : zeitlicher Massenverlust des Salzes für $\Theta=1$
 \dot{m}_T : zeitlicher Massenverlust der unbedeckten Trägerfolie

Der Primärstromanteil der salzbedeckten Fläche $\Theta = I_{P_S} / I_P$ wurde dabei mit Hilfe der Trägersignale ausgedrückt, da

$$I_P = I_{P_T} + I_{P_S}$$

und

$$I_P / I_{P_T} = I_0(T) / I(T)$$

Die Funktion $\dot{m}[I(T)]$ beschreibt eine Gerade mit dem y-Achsenabschnitt \dot{m}_S (zeitlicher Massenverlust des Salzes für $\Theta=1$). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Ausdruck $[1 - I(T)/I_0(T)]$ nur dann den geometrischen Bedeckungsgrad der Probe widerspiegelt, solange die elektrische Aufladung der Salzpartikel vernachlässigbar bleibt. Dies ist für einen Bedeckungsgrad $\leq 50\%$ weitgehend der Fall /79/. Werden Proben unterschiedlichen Bedeckungsgrades hergestellt und die Intensität des Trägersignals $I(T)$ gegen den Gesamtmassenverlust \dot{m} aufgetragen, so erhält man durch lineare Extrapolation \dot{m}_S als y-Achsenabschnittspunkt. Nach Gleichung (7.1) läßt sich somit der Tiefenvorschub \dot{z} ermitteln, wenn die tatsächlich bestrahlte Fläche bekannt ist. Auf-

grund der statistisch verteilten Flächenorientierungen der Pulveroberfläche ist die bestrahlte Fläche nicht ohne weiteres zu ermitteln. In Gleichung (7.1) steht F für die Fläche, über die sich das abgetragene Volumen verteilt. Bei statistischer Flächenorientierung des Pulvers auf der Trägerfolie entspricht die Ausdehnung der Fläche maximal einer Halbkugel, deren Oberfläche doppelt so groß wie ihre Grundfläche ist. Der Tiefenvorschub wird im folgenden auf diese Fläche bezogen, so daß sich nach Gleichung (7.1) ein Minimalwert für \dot{z} ergibt. Der geringe nicht flächenparallele Abtrag durch die vom Beschußwinkel abhängige Sputterausbeute insbesondere bei streifender Inzidenz wird dabei vernachlässigt, so daß sich für den Tiefenvorschub mit der Fläche F_0 der Maskenöffnung ergibt:

$$\dot{z} = \frac{\dot{m}_S}{2 \cdot F_0 \cdot \rho} \quad (7.3)$$

7.1.2. Zeitprofilmethode an Aerosolpartikeln

Wie in Kapitel 2.4. beschrieben, wurden zur Untersuchung der Alkalihalogenidsalze neben in eine Trägerfolie gepreßte Pulver auch mit Hilfe eines Aerosolgenerators hergestellte Salzpartikel mit einer Kantenlänge in der Größenordnung einiger μm herangezogen. Sie wurden in der Weise auf Aluminiumfolie aufgebracht, daß ein Partikel weitgehend räumlich isoliert von Nachbarpartikeln aufliegt (Abbildung 7.1).

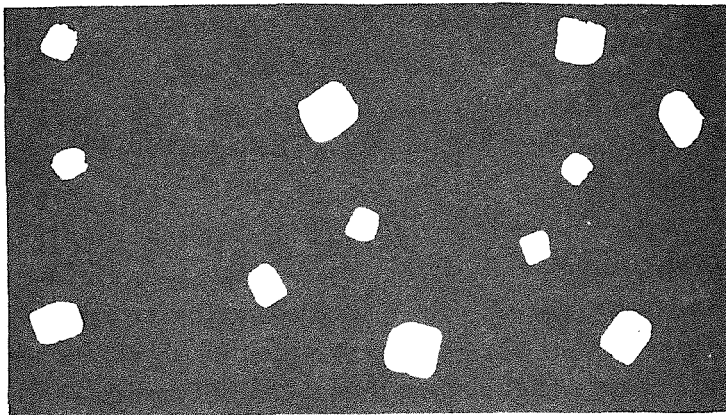


Abb. 7.1 : REM-Aufnahme von RbBr-Aerosolpartikeln
(mittlere Kantenlänge ca. $4 \mu\text{m}$;
Gesamtfläche des Ausschnitts ca. $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$)

Mit Hilfe eines beim Durchsputtern der Partikel aufgenommenen Zeitprofils und der mittleren Kantenlänge der in der Regel kubischen Partikel kann der Tiefenvorschub berechnet werden. Die mittlere Kantenlänge wurde aus den Kantenlängenverteilungen bestimmt, die durch Auswertung von REM-Aufnahmen der Proben mit einem Teilchengrößenanalysator (TGZ 3 der Fa. Carl Zeiss) ermittelt wurden. Der Tiefenvorschub ergibt sich aufgrund der Tatsache, daß in der Sputterzeit, in der die Signalintensität auf den halben Anfangswert abgesunken ist, diejenige Höhe abgetragen wurde, die der mittleren Kantenlänge der Partikel entspricht. Dieser Sachverhalt wird im folgenden erläutert.

Der Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen plasmaexponierten Gesamtpartikelfläche $A(t)$ und der gemessenen Intensität $I_X(t)$ einer Spezies X ist:

$$I_X(t) = i_p \cdot Y_X \cdot D_X^0 \cdot A(t) = k \cdot A(t) \quad (7.4)$$

mit $k = \text{const.}$

Wie die Abbildung 7.2 zeigt, entspricht die Kantenlängenverteilung $N(a)$ der Partikelkantenlänge a annähernd einer Gaußverteilung:

$$N(a) = [\mu\sqrt{2\pi}]^{-1} \cdot \exp[-(a - \bar{a})^2/2\mu^2] \quad (7.5)$$

mit μ : Standardabweichung
 \bar{a} : mittlere Kantenlänge

Aus den gemessenen Kantenlängenverteilungen wurden nach der Methode der dividierten Differenzen /80/ die mittlere Kantenlänge durch Berechnung der Flächenhalbierenden des Interpolationspolynoms bestimmt, um die Gaußkurve zu konstruieren. Die Ähnlichkeit der beiden Kurven zeigt die Abbildung 7.2 .

Die gesamte plasmaexponierte Fläche $A(t_0)$ zu Beginn der Zerstäubung t_0 ist:

$$A(t_0) = \int_0^{\infty} N(a) \cdot a^2 \, da$$

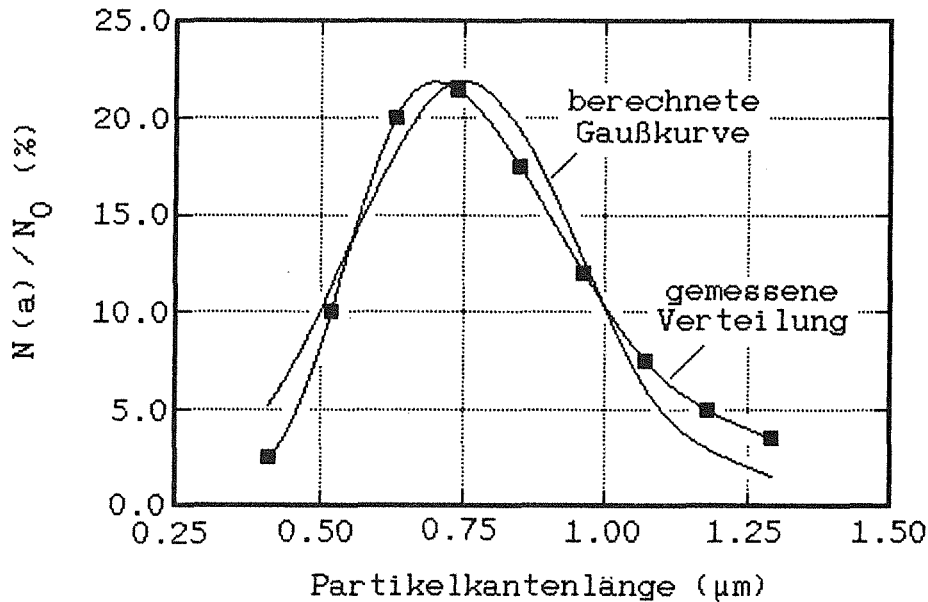


Abb. 7.2 : Typische Kantenlängenverteilung (NaCl-Partikel)
 Zum Vergleich ist die Gaußverteilung eingetragen, die aus den numerisch ermittelten statistischen Parametern der experimentellen Verteilung berechnet wurde.
 (N_0 : Gesamtzahl der vermessenen Partikel)

Nach einem Zeitintervall $\Delta t = t_1 - t_0$ ist die Fläche $A(t_0)$ durch die zerstäubungsbedingte Verkleinerung der Gesamtpartikelfläche:

$$\begin{aligned}
 A(t_1) &= A(t_0) - \int_0^{z \cdot t_1} N(a) \cdot a^2 \, da \\
 &= \int_{z \cdot t_1}^{\infty} N(a) \cdot a^2 \, da \\
 &= [\mu\sqrt{2\pi}]^{-1} \int_{z \cdot t_1}^{\infty} a^2 \exp[-(a - \bar{a})^2 / 2\mu^2] \, da
 \end{aligned}$$

Allgemein gilt für die zeitabhängige Gesamtpartikelfläche $A(t)$:

$$A(t) = [\mu\sqrt{2\pi}]^{-1} \int_{z \cdot t}^{\infty} a^2 \exp[-(a - \bar{a})^2 / 2\mu^2] \, da \quad (7.6)$$

Der Integrand in $A(t)$ ist nicht elementar integrierbar. Eine Diskussion der Funktion zeigt, daß $A(t)$ zunächst konkav ist und dann konvex verläuft, wobei der $\lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = 0$ ist.

Nach Gleichung (7.4) muß $I(t)$ denselben zeitlichen Funktionsverlauf wie $A(t)$ zeigen. Dies bestätigt ein typisches Zeitprofil beim Durchsputtern von Aerosolpartikeln in Abbildung 7.3. Der Anstiegsbereich in den ersten Sekunden der Zerstäubung wird wahrscheinlich durch das Einstellen des Sputtergleichgewichtes, durch Aufladungseffekte der Salzpartikel und Entfernung einer Kontaminationsschicht bewirkt. Ab dem Maximum verhält sich $I(t)$ konkav und dann konvex und strebt für wachsendes t gegen 0. Wie überprüft wurde, wird das Absinken des Zeitprofils bei Messung der Alkalimetalle durch einen Memory-Effekt nicht signifikant beeinflusst. Nach Einstellen eines Gleichgewichtszustandes kann $I(t)$ daher beschrieben werden durch:

$$I(t) = K \cdot \int_{-\infty}^{\infty} a^2 \exp[-(a - \bar{a})^2 / 2\mu^2] da \quad \text{mit } K = \text{const.} \quad (7.7)$$

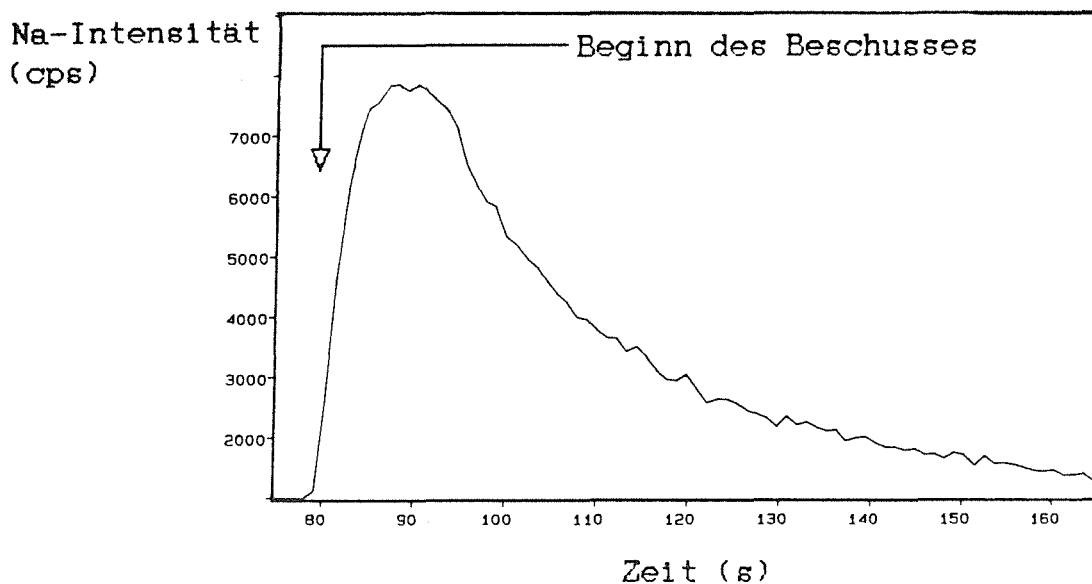


Abb. 7.3 : Typisches Zeitprofil beim Durchsputtern von Aerosolpartikeln (NaCl-Kristallite)

Wegen der nur schwachen Asymmetrie des Integranden $f(a)$ in Gleichung (7.7) bezüglich \bar{a} gilt in guter Näherung:

$$\begin{aligned} I(t_0) &= K \int_0^{\infty} f(a) da = K \left\{ \int_0^{\bar{a}} f(a) da + \int_{\bar{a}}^{\infty} f(a) da \right\} \\ &= 2K \int_{\bar{a}}^{\infty} f(a) da \\ &= 2K \cdot I(\bar{a}/\dot{z}) \\ &= 2K \cdot I(t_{1/2}) \end{aligned}$$

wobei $t_{1/2}$ den Zeitpunkt beschreibt, an dem $I(t_0)$ auf den halben Wert abgesunken ist. Es folgt somit für den Tiefenvorschub:

$$\dot{z} = \frac{\bar{a}}{\Delta t} \quad \text{mit } \Delta t = t_{1/2} - t_0 \quad (7.8)$$

Die schwache Asymmetrie des Integranden $f(a)$ von Gleichung (7.7) trägt mit einem Fehler von $\leq 4\%$ zum Gesamtfehler bei. Weitere Fehlerquellen liegen zum einen in der Form der Partikel, die nicht immer ideal kubisch auskristallisieren. Zum anderen liegen einige kubische Partikel nicht eben auf der Trägerfolie auf. Eine schwache Verankerung der Kristallite könnte auch dazu führen, daß kurz vor dem Durchspütern ein Restpartikel aufladungsbedingt vom Träger abgesprengt wird. Der genaue durch diese Faktoren bedingte Fehler ist nur schwer zu spezifizieren. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Wägungsmethode läßt allerdings den Schluß zu, daß die Zeitprofilmethode realistische Ergebnisse liefert.

7.1.3. Absoluter Elementdetektionsfaktor

Ist der absolute Detektionsfaktor D_X^0 einer Spezies X bekannt, so ist es durch Messung der Zählrate $I(X)$ und Bestimmung des Primärstromverhältnisses Θ möglich, den Tiefenvorschub zu bestimmen. Nach der

SNMS-Grundgleichung (siehe Kapitel 5) hat für eine Probe mit dem Stromverhältnis Θ der absolute Detektionsfaktor D_X^0 der Spezies X die Form:

$$D_X^0 = \frac{I(X)}{I_P \cdot Y_X \cdot \Theta} \quad (7.9)$$

Nach Gleichung (7.1) gilt für die partielle Sputterausbeute der Spezies X eines Alkalihalogenids:

$$Y_X = Y_S = \frac{2 \cdot \dot{z} \cdot F_0 \cdot \rho}{I_P \cdot M_S}$$

Mit Gleichung (7.9) folgt somit für den Tiefenvorschub:

$$\dot{z} = \frac{I(X) \cdot M_S}{2 \cdot D_X^0 \cdot F_0 \cdot \Theta \cdot \rho} \quad (7.10)$$

D_X^0 wird nach Gleichung (7.9) bestimmt, wobei die Ergebnisse für den Tiefenvorschub der Wägungs- oder Zeitprofilmethode die Sputterausbeute Y_X nach Gleichung (7.1) liefern. Der Anteil des Primärstroms, der auf das Salz fällt (Θ), wird durch den Vergleich der Trägerzählraten einer unbedeckten mit der teilweise bedeckten Trägerfolie bestimmt (siehe Kapitel 7.1.1.).

7.2. Meßergebnisse und Diskussion

7.2.1. Externe Tiefenkalibrierung

Externe Tiefenkalibrierung bedeutet, daß ein Zeitprofil mit Hilfe eines separat gemessenen Tiefenvorschubs in ein Tiefenprofil transformiert wird. Zur Bestimmung des Tiefenvorschubs werden die Wägungs- und Zeitprofilmethode herangezogen, deren Ergebnisse im folgenden gezeigt und diskutiert werden.

7.2.1.1. Wägungsmethode

Zur Bestimmung des Tiefenvorschubs mit der Wägungsmethode wurden 12 NaCl-Pulverproben mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden zwischen 10% und 56% hergestellt. Bei Standardbedingungen wurden die Proben unter planem Abtrag ($U_T = -250$ V ; Abstand Probe - Blendenunterkante 1.7 mm) jeweils ca. 1 Stunde zerstäubt. Die Proben wurden vor und nach der Messung unter gleichen Bedingungen mit einer Genauigkeit von 10^{-2} mg gewogen. Der Massenverlust der Proben lag im Bereich eines Milligramms. Wiederholte Messungen an reiner Trägerfolie (Indium) unter gleichen Bedingungen ergaben, daß die In-Zählraten mit einer relativen Standardabweichung von ca. 15% reproduzierbar waren. Der zeitliche Massenverlust \dot{m}_S für das durch eine Ausgleichsgerade extrapolierte flächendeckende NaCl beträgt $(6.44 \pm 0.50) \cdot 10^{-7}$ g/s (siehe Abbildung 7.4). Mit einer bestrahlten Gesamtfläche von 0.385 cm² und einer Dichte von 2.165 g/cm³ für NaCl ergibt sich nach Gleichung (7.3) für den Tiefenvorschub bei einer Primärenergie von ca. 290 eV:

$$\dot{z} = (3.9 \pm 0.4) \text{ nm/s} .$$

Mit dem experimentell bestimmten Massenverlust \dot{m}_S ist man in der Lage, nach Gleichung (7.1) die Sputterausbeute Y_S für NaCl zu bestimmen, wenn der Primärstrom I_p auf die Probe bekannt ist:

$$Y_S = \frac{\dot{m}_S}{I_p \cdot M_S} \quad (7.11)$$

Zur Bestimmung von I_p wurden reine Cu- und Ta-Proben über einen definierten Zeitraum zerstäubt, so daß mit deren zeitlichen Massenverlusten und aus der Literatur bekannten Zerstäubungsausbeuten $/81/I_p$ nach Gleichung (7.11) bestimmt werden konnte. Für ein Targetpotential von - 250 V bei Planspannungsbedingungen ergab sich ein Primärstrom von $(4.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$ A, was einer Stromdichte von $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ A/cm² entspricht. Der Wert ist in Übereinstimmung mit dem aus der Ladungsdichte des Plasmas abgeleiteten (siehe Kapitel 2). Mit Gleichung (7.11) ergibt sich für die NaCl-Sputterausbeute

bezüglich einer stöchiometrischen Einheit:

$$Y_S^{\text{NaCl}} = 2.4 \pm 0.5$$

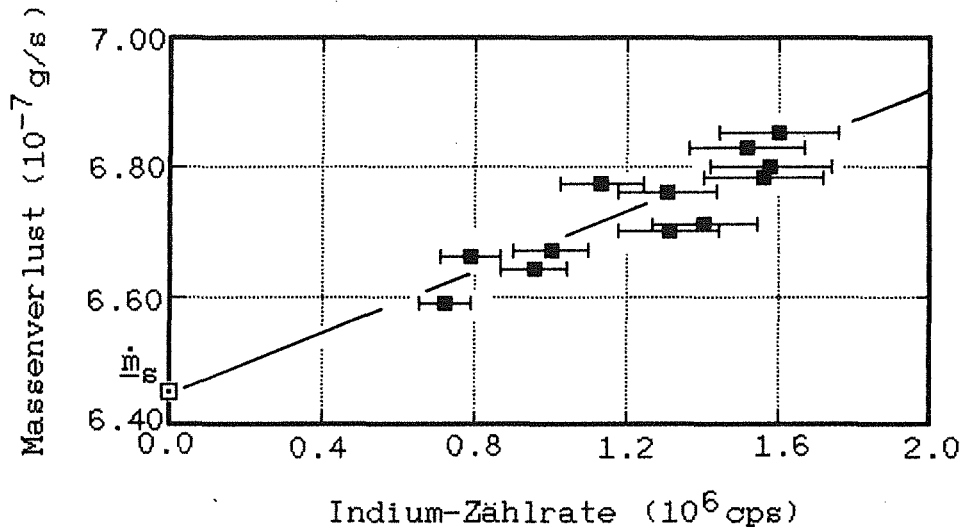


Abb. 7.4 : Bestimmung des zeitlichen Massenverlustes \dot{m}_s von NaCl bei vollständiger Bedeckung

Pro einfallendem Ar-Ion werden im Mittel (4.8 ± 1.0) Atome emittiert. Dieser Wert ist größer als Literaturwerte erwarten ließen /21/. Diese liegen bei 2.4 bzw. 2.6 (8 keV Primärenergie) und 0.8 (5 keV Primärenergie). Jene Messungen wurden an Einkristallen bei senkrechtem Beschuß und höheren Primärenergien durchgeführt, so daß ein Vergleich der Zerstäubungsausbeuten nicht ohne weiteres möglich ist. Aufgrund der hier untersuchten Pulver mit statistischer Flächenorientierung wird der mittlere Beschußwinkel näherungsweise bei 60° liegen. Korrigiert man entsprechend die Literaturwerte aufgrund der in /82/ und /83/ angegebenen Beschußwinkelabhängigkeit $f(\varphi)$ der Sputerausbeute

$$f(\varphi) = \cos^{-n}(\varphi) \quad \text{mit} \quad n = (5 \pm 2)/3 ,$$

so ergeben sich Werte von 7.4 ± 4.4 bzw. 8.0 ± 4.8 (8 keV Primärenergie) und 2.5 ± 1.5 (5 keV Primärenergie). Diese beschußwinkelkorrigierten Ausbeuten zeigen bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Wie in Kapitel 7.2.1.2. diskutiert wird, scheint neben

dem kollisionsgesteuerten auch ein durch Photonenbeschuß aus dem Plasma induzierter Zerstäubungsprozeß vorzuliegen. Dieser photonengesteuerte Beitrag an der Sputterausbeute ist bei den zitierten Untersuchungen nicht gegeben, so daß die Diskrepanz der Sputterausbeuten erklärbar wird.

7.2.1.2. Zeitprofilmethode

Mit Hilfe eines Aerosolgenerators wurden verschiedene Alkalihalogenidaerosolproben hergestellt. In dem Aerosolgenerator wurden die Salze bei ca. 900°C verdampft. Das Gas kondensierte bei der Abkühlung im Kondensationskamin des Generators (Abbildung 7.5) und am Ausgang konnten die kristallinen Aerosolpartikel aufgefangen werden. In dieser Weise wurden Proben von 6 ausgesuchten Alkalihalogeniden hergestellt. Um die Variationsbreite der Sputterausbeute bei den 20 Alkalihalogeniden nach oben und unten abzustecken, wurden Salze mit Ionen annähernd gleicher (KCl, NaCl) und stark unterschiedlicher Masse (RbBr, RbI, KI) relativ zur Projektil-Masse ausgewählt, da die kollisionsgesteuerte Sputterausbeute vom Energieübertragungsfaktor der stoßenden und gestoßenen Teilchen des Festkörpers abhängig sein sollte. Nach der Theorie der Kollisionskaskade steigt mit wachsendem Energieübertrag die Sputterausbeute /23, 84/. Weiter wurde untersucht, inwieweit sich die Variation eines Bindungspartners auf den Tiefenvorschub bzw. Sputterausbeute auswirkt, indem die Ergebnisse für RbCl, RbBr, RbI oder KCl, NaCl, RbCl oder KI, RbI verglichen wurden. Die Messungen wurden unter Standardbedingungen bei einem Probenpotential von $U_t = -250\text{ V}$ bei planem Abtrag ($d = 1.7\text{ mm}$) durchgeführt.

Um die Reproduzierbarkeit der aus den Zeitprofilen ermittelten Halbwertzeiten Δt (siehe Kapitel 7.1.2.) zu testen, wurde jedes Salz mindestens drei, maximal sieben mal untersucht. Es ergibt sich für die Halbwertzeit eine relative Standardabweichung von ca. $\pm 20\%$. Der Fehler der mittleren Kantenlänge der Partikel liegt bei ca. $\pm 10\%$, so daß der mittlere relative Fehler des Tiefenvorschubs bei ca. $\pm 20\%$ liegt, wobei weitere mögliche Fehlerquellen (siehe Kapitel 7.1.2.) nicht berücksichtigt sind.

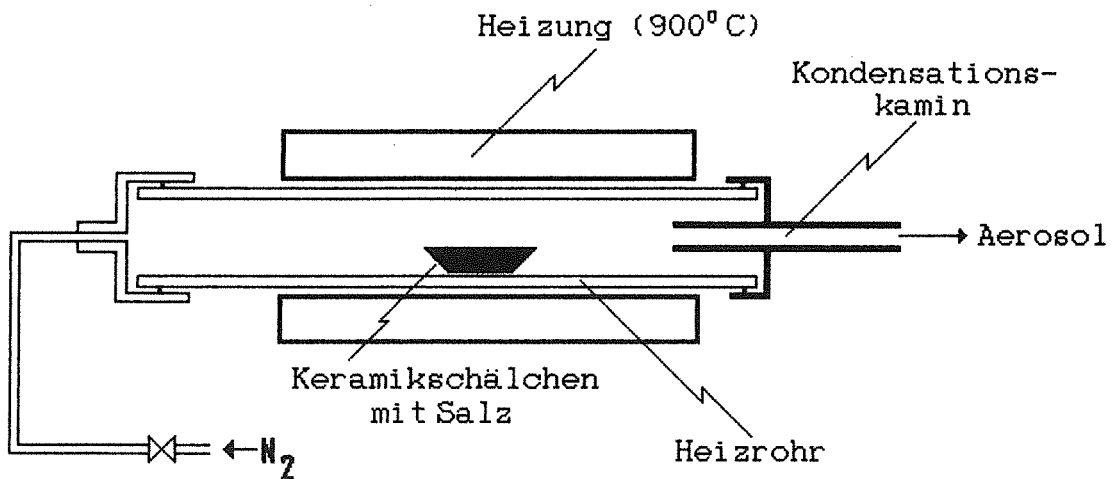


Abb. 7.5 : Skizze des benutzten Aerosolgenerators

Die nach Gleichung (7.8) berechneten Tiefenvorschübe sind in Tabelle 7.1 aufgelistet, ebenso die nach

$$Y_S = \frac{\dot{z} \cdot F_0 \cdot \rho}{I_p \cdot M_S} \quad (7.12)$$

bestimmten Sputterausbeuten bezüglich einer stöchiometrischen Einheit.

Tabelle 7.1: Tiefenvorschübe und Sputterausbeuten bezüglich einer stöchiometrischen Einheit einiger Alkalihalogenide bei Planspannungsbedingungen ($U_t = -250$ V, $d = 1.7$ mm)

Salz	NaCl	KCl	KI	RbCl	RbBr	RbI
\dot{z} (nm/s)	7.4 ±0.8	7.8 ±1.0	6.1 ±0.7	6.7 ±1.3	6.5 ±0.9	5.2 ±0.9
Y_S	2.3 ±0.7	1.7 ±0.5	1.0 ±0.3	1.3 ±0.4	1.1 ±0.3	0.7 ±0.2

Für Y_S ergeben sich Fehler von ca. $\pm 30\%$. Da der Fehler von \dot{z} nicht genau bekannt ist, handelt es sich bei dem von Y_S um einen Minimalfehler.

Die Ergebnisse zum Tiefenvorschub zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit kaum signifikante Unterschiede. Der mittlere Tiefenvorschub aller untersuchten Salze liegt bei 6.6 nm/s mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 14\%$. KCl zeigt den stärksten Tiefenvorschub mit (7.8 ± 1.5) nm/s, RbI den geringsten mit (5.2 ± 1.0) nm/s. Aufgrund der geringen relativen Abweichung ist eine genauere Analyse hinsichtlich des Bindungspartnereinflusses auf den Tiefenvorschub nicht möglich. Für die Analyse von Alkalihalogeniden bedeutet dieses Ergebnis, daß man ohne Differenzierung zwischen den verschiedenen Salzen, d.h. bei Anwendung einer mittleren Abtraggeschwindigkeit von 6.6 nm/s, einen nur relativ geringen Fehler bei der Tiefenkalibrierung macht. Der maximale Fehler beträgt $\pm 20\%$ bei Anwendung des mittleren Tiefenvorschubs im Fall von RbI.

Die mittlere Sputterausbeute aller Salze liegt bei 1.4 stöchiometrischen Einheiten pro Ar-Ion mit einer relativen Standardabweichung von 40%. NaCl und KCl zeigen die größte, RbI die kleinste Ausbeute. Für mehrelementige Festkörper existiert keine geschlossene Zerstäubungstheorie, mit der das Verhalten der hier gemessenen Sputterausbeuten überprüft werden könnte. Die Sputterausbeute Y monoelementarer Kristalle ist nach Sigmund /82, 83/ zum einen proportional zum Produkt aus maximal übertragener Energie T_m beim Stoß zwischen dem Beschußteilchen und dem Targetatom und einer Größe r , die vom Verhältnis der Primärteilchenmasse und der Masse des Targetteilchens abhängig ist /82/. Zum anderen ist Y umgekehrt proportional zur Gitterenergie U_o /54/. Um den Zusammenhang bei den hier behandelten zweielementigen Festkörpern zwischen der Sputterausbeute und der Größe $r \cdot T_m / U_o$ zu untersuchen, wurden die Werte in Abbildung 7.6 gegenübergestellt. Die mittleren Energieübertragungsfaktoren stellen den Mittelwert der beiden Übertragungsfaktoren bezüglich des Anions und des Kations dar. Der in Abbildung 7.6 sichtbare Gang der Ausbeuten spiegelt sich im Verhalten der Größe $r \cdot T_m / U_o$ nicht wider. Neben dem kollisionsgesteuerten Sputtern scheinen weitere Sputtermechanismen wirksam zu sein. Hinweise dafür liefern die Ergebnisse der Arbeiten von Kelly /60/ und Townsend /85/. Dort wird beschrieben, daß bei Alkalihalogeniden ein Zerstäubungsbeitrag durch bestrahlungsbedingte Exzitonenbildung mit an-

schließender Emission thermischer Atome existieren kann. Nach /85/ sind Photonen mit Quantenenergien einiger weniger eV in der Lage, solche Zerstäubungsvorgänge in Alkalihalogeniden zu induzieren. Da das hier benutzte blau leuchtende Ar-Plasma Lichtquanten im Bereich von ca. 400 nm Wellenlänge abstrahlt (Quantenenergie ca. 3 eV), ist ein neben dem kollisionsgesteuerten auch ein photoneninduziertes Sputtern denkbar.

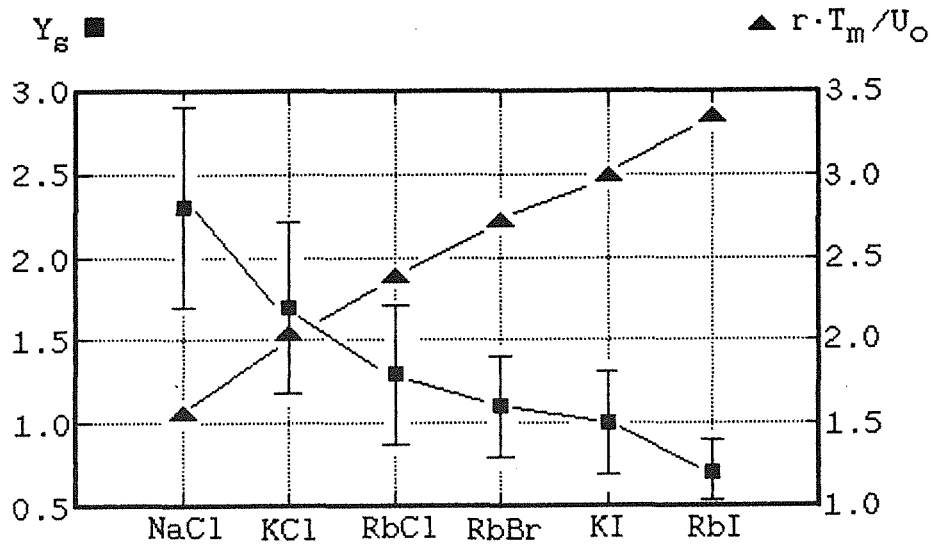


Abb. 7.6 : Gegenüberstellung der gemessenen Sputterausbeute Y_s und der dieser beim Kollisionssputtern proportionalen Größe $r \cdot T_m / U_o$ (siehe Text)

7.2.2. Interne Tiefenkalibrierung

Eine interne Tiefenkalibrierung bedeutet, daß der Massenstrom aus den atomaren Signalen eines Zeitprofils mit Hilfe der absoluten Elementdetektionsfaktoren bestimmt und in die Tiefe des abgetragenen Volumens umgerechnet wird.

Wie in Kapitel 7.1.3. erläutert, muß bei der Bestimmung des Tiefenvorschubs mit dem absoluten Elementdetektionsfaktor zum einen die Intensität einer Salzspezies X und zum anderen der Anteil des Primärstroms, der auf das Salz fällt, bestimmt werden. Sodann kann nach Gleichung (7.10) mit dem absoluten Elementdetektionsfaktor D_X^0 der Tiefenvorschub berechnet werden.

Am Beispiel von NaCl wurde diese Methode überprüft. Dazu mußte zuerst D_X^0 für Na oder Cl nach Gleichung (7.9) ermittelt werden, wobei unter Standardbedingungen an drei Pulverproben Messungen vorgenommen wurden. Das Targetpotential betrug -250 V bei Planspannungsbedingungen. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

$$D_{\text{Na}}^0 = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$$

$$D_{\text{Cl}}^0 = (8.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-12}$$

Der Fehler von D_X^0 wird nach Gleichung (7.9) durch Θ und das Produkt $I_p \cdot Y_x$ bestimmt. Diese Größe hat nach Gleichung (7.1) denselben Fehler wie der Tiefenvorschub, der bei der Wägungsmethode ca. $\pm 8\%$ beträgt, so daß sich für D_X^0 ein Fehler von ca. $\pm 20\%$ ergibt. Nach Gleichung (7.10) erhält man somit für den Tiefenvorschub einen Fehler von ca. $\pm 30\%$. Die Messungen ergaben für die Abtraggeschwindigkeit $(8.4 \pm 2.5) \text{ nm/s}$.

7.2.3. Vergleich der externen mit der internen Tiefenkalibrierung

Für alle drei angewandten Meßverfahren zur Bestimmung des Tiefenvorschubs, die der externen Tiefenkalibrierung (Wägungsmethode, Zeitprofilmethode) und der internen Tiefenkalibrierung, liegen Werte für den Tiefenvorschub in NaCl bei Planspannungsbedingungen für ein Probenpotential von -250 V vor. Folgende Tabelle stellt sie gegenüber:

	Wägungsmethode	Zeitprofilmethode	interne Kalibrierung
\dot{z}_{NaCl}	3.9 ± 0.2	7.4 ± 1.5	$8.4 \pm 2.5 \text{ nm/s}$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Ergebnisse der Zeitprofilmethode und der internen Kalibrierung überein. Der mit der Wägungsmethode ermittelte Wert ist aus methodischen Gründen kleiner. Die Ursache dafür liegt zum einen darin, daß der Wert des Tiefenvorschubs aus der Wägungsmethode aufgrund der Annahme, daß für die bestrahlte Pulverfläche eine Maximalfläche (Halbkugelfläche) angenommen wurde, einen Minimalwert darstellt (siehe Gleichung (7.3)). Die tatsächlich bestrahlte Salzfläche wird eher einem Kugelabschnitt mit weitaus kleinerer Fläche als einer Halbkugelfläche entsprechen, so daß die effektiv bestrahlte einer ebenen Fläche nahe kommt. Zum anderen könnte wegen der starken Zerklüftung der Probenoberfläche der Massenstrom durch Redeposition kleiner ausfallen als bei ebenen Flächen, von denen die Teilchen ungehindert emittiert werden. Die Zeitprofilmethode liefert die Tiefenvorschübe nach Gleichung (7.8) unter der Annahme, daß die Aerosolpartikel kubische Gestalt haben und unter senkrechter Bestrahlung abgetragen werden. Wie die REM-Aufnahmen der Proben zeigten, haben nicht alle Partikel kubische Form. Es entstanden beim Kondensieren des Salzdampfes auch unregelmäßig geformte Kristallite, so daß der Wert für den Tiefenvorschub nicht exakt dem einer ebenen Probenoberfläche bei senkrechtem Beschuß entspricht. Für einen solchen Fall ergäbe sich ein kleinerer Wert (siehe Kapitel 7.2.1.1.). Zudem könnten kurz vor dem Durchspütern aufladungsbedingte Verluste von Restpartikeln den Wert für die Abtraggeschwindigkeit nach oben verfälschen. Die interne Tiefenkalibrierung liefert mit Hilfe des absoluten Elementdetektionsfaktors in einfacher Weise durch Messung einer Zählrate und des Primärstromverhältnisses den Tiefenvorschub. Allerdings ergibt sich aufgrund der Fehlerfortpflanzung ein relativ großer Fehler für die Abtraggeschwindigkeit von ca. $\pm 30\%$.

7.2.4. Primärenergieabhängigkeit des Tiefenvorschubs

Der Tiefenvorschub in NaCl wurde in Abhängigkeit von der Primärenenergie untersucht. Dabei wurde die Zeitprofilmethode an Aerosolpartikeln angewandt. Für die verschiedenen Probenpotentiale

wurde der Abstand d zwischen Probe und Blende so gewählt, daß jeweils die Primärstromdichte über der Probenoberfläche lateral homogen war, d.h. die Probe plan abgetragen wurde. Die Messungen erfolgten unter Standardbedingungen, die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 dargestellt.

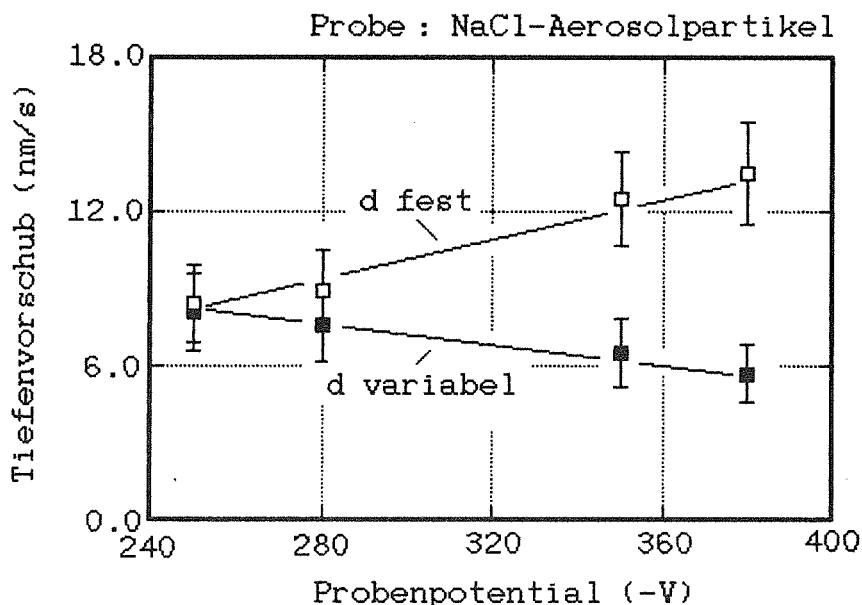


Abb. 7.7 : Abhängigkeit des Tiefenvorschubs vom Probenpotential bei lateral homogener (variables d) und inhomogener Primärstromdichte (festes d)

Die Ergebnisse zeigen, daß mit wachsender Primärionenenergie der Tiefenvorschub im betrachteten Energiebereich sinkt. Nach Gleichung (7.1) in Verbindung mit der SNMS-Grundgleichung (Kapitel 5.1.) gilt:

$$I_p \cdot Y_X \cdot D_X^0 = k \cdot \dot{z} \quad \text{mit } k = \text{const.} \quad (7.13)$$

Wägungsmessungen an reinen Kupfer-Proben ergaben, daß der Primärstrom bei einem Probenpotential von -250 V ca. 20% über dem bei -400 V lag, so daß von einer Verringerung des Primärstromes mit wachsender Primärionenenergie unter der Bedingung lateral konstanter Primärstromdichte (d variabel) auszugehen ist. Dieses Verhalten wird auch dadurch bestätigt, daß mit dem Probenpotential das Niob-

Signal ansteigt. Dieses Signal kann nur von der Niob-Maske über der Probe stammen, so daß sich mit größer werdendem d die elektrischen Feldverhältnisse zwischen Probe und Maske derart ändern, daß zusehends mehr Primärionen auf die Maske abdriften und dadurch eine Verringerung des Primärstromes bewirken. Folglich ist das beobachtete Absinken des Tiefenvorschubs durch die Verkleinerung des Primärstroms I_p erklärbar. Die Größe \dot{z}/I_p verhält sich nach Gleichung (7.13) proportional zu Y_x . Da \dot{z}/I_p im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht signifikant mit der Primärenergie ansteigt, ist im betrachteten Energiebereich Y_x annähernd konstant. Messungen an Metallen [81], die kollisionsgesteuert gesputtert werden, zeigen dagegen in dem hier benutzten Energiebereich eine Erhöhung von Y_x um den Faktor 2 - 4. Dieser Anstieg stimmt mit den Vorhersagen der Theorie der Kollisionskaskade gut überein. Deshalb ist anzunehmen, daß bei der Zerstäubung von Alkalihalogeniden weitere Mechanismen zum Tragen kommen, die den des Kollisionssputterns überdecken und nicht von der Beschußenergie abhängen. Darauf wurde bereits im Kapitel 7.2.1.2. bei der Diskussion der gemessenen Sputterausbeuten näher eingegangen. Auch das von dem kollisionsgesteuerten Sputtern abweichende primärenergieabhängige Verhalten der Zerstäubungsausbeute unterstützt die Vermutung, daß durch Photonenbestrahlung von Alkalihalogeniden thermisches Sputtern durch Exzitonenbildung induziert wird. Dieses Verhalten wird auch durch die Beobachtung von Atomen mit thermischen Energien (siehe Kap. 5.2.3.3.3.) bestätigt.

Um zu demonstrieren, wie stark eine geeignete Wahl von d das Verhalten der Abtraggeschwindigkeit beeinflusst, wurden Messungen bei denselben Primärenergien, aber mit konstantem Abstand Probe-Blende ($d = 1.7$ mm) durchgeführt. Ein planer Abtrag ist in diesem Fall nicht gegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 dargestellt und zeigen bezüglich der Ergebnisse bei planem Abtrag ein entgegengesetztes Verhalten. Hier wächst mit der Primärenergie die Abtraggeschwindigkeit und damit die Intensität. Wie Wägungsmessungen an Kupfer-Proben zeigten, nimmt unter diesen Randbedingungen der Primärstrom in ähnlicher Weise wie der Tiefenvorschub mit der Primärionenenergie zu. Auch in diesem Fall ist daher das Anwachsen von Y_x mit dem Probenpotential nur schwach ausgeprägt, was einen nicht vernachlässigbaren Mechanismus durch möglicherweise thermisches Sputtern bestätigt.

Für eine hohe Tiefenauflösung ist ein dem Probenpotential angepaßtes d unumgänglich. Eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit ist allerdings erreichbar, wenn bei möglichst kleinem d , was einen entsprechend großen Primärstrom bewirkt, die Primärionenenergie vergrößert wird. Dies hat ein Anwachsen der Intensitäten zur Folge, allerdings muß in diesem Fall eine schlechte Tiefenauflösung in Kauf genommen werden.

Um die Abhängigkeit des Tiefenvorschubs bei einem lateral gleichmäßigen Abtrag zu verifizieren, wurde die mit der internen Tiefenkalibrierung an NaCl-Pulverproben ermittelten Ergebnisse mit denen aus Abbildung 7.7 verglichen. Für jedes Probenpotential wurde eine Pulverprobe bei Standardbedingungen untersucht und mit Hilfe der jeweiligen Na-Zählrate und dem Primärstromverhältnis nach Gleichung (7.10) der Tiefenvorschub mit der internen Tiefenkalibrierung bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die Abbildung 7.8. Im Rahmen der Fehlergrenzen sieht man eine Übereinstimmung dieser Werte mit denen aus den Zeitprofilmessungen. Diese Übereinstimmung bedeutet, daß der Detektionsfaktor weitgehend primärenergieunabhängig ist. Das steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Untersuchungen an Metallen /10/, die die Energieabhängigkeit des Detektionsfaktors durch die Abhängigkeit der Winkelverteilung der gesputterten Teilchen von der Primärenergie erklären. Demnach scheint bei der Zerstäubung von Alkalihalogeniden diese Winkelabhängigkeit von der Primärenergie nicht in dem Maße abzuhängen wie bei den Metallen.

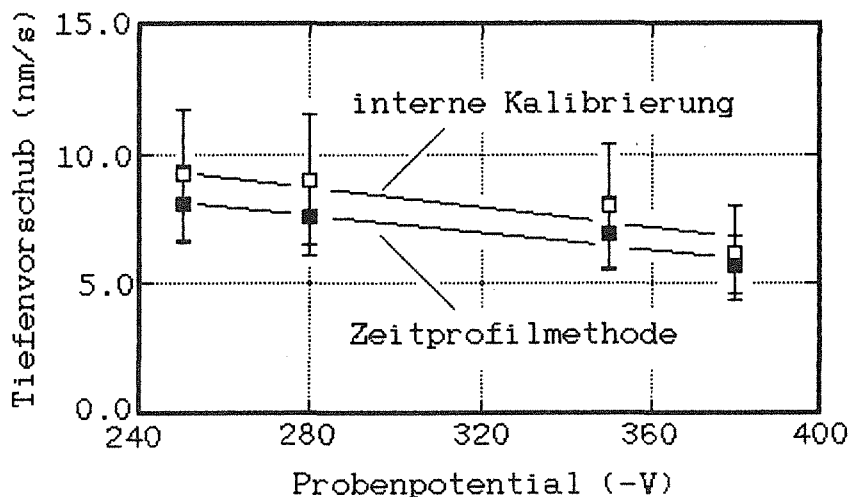


Abb. 7.8: Vergleich der durch interne Tiefenkalibrierung und Zeitprofilmethode ermittelten Tiefenvorschübe in Abhängigkeit des Probenpotentials

8. Zusammenfassung

Zur Entwicklung einer tiefenauflösenden Analyse für salzhaltige Mikropartikel wurden mit plasmagestützter SNMS Alkalihalogenidsalze untersucht, um die quantitative Elementbestimmung und Verbindungserkennung exemplarisch für Salze zu überprüfen.

Die Messungen an den Alkalihalogeniden zeigten, daß der durch Beschuß niederenergetischer Ar^+ -Ionen induzierte gesputterte Teilchenfluß weitgehend aus neutralen Atomen im Grundzustand besteht, was für eine Quantifizierung der atomaren Signale durch eine massenspektrometrische Analyse der Salze erforderlich ist.

Eine Variation der Plasmaparameter Elektronendichte und Elektronentemperatur ergab keine signifikanten Einflüsse auf die Intensitätsverhältnisse. Verunreinigungsbedingte Änderungen des Plasmazustandes haben demnach keine merklichen Auswirkungen auf die relativen Elementdetektionsfaktoren und stören eine Elementquantifizierung nicht wesentlich.

Die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren der Alkalimetalle und Halogene ergab einen maximalen Unterschied um den Faktor 400. Diese Differenz sollte wegen der großen Variationsbreite bezüglich des 1. Ionisierungspotentials, der Elektonegativität und der Masse der untersuchten Elemente die Empfindlichkeitsbandbreite annähernd aller Elemente des Periodensystems widerspiegeln. Die Empfindlichkeitsfaktoren der Halogene zeigten eine Abhängigkeit von der Proben temperatur zwischen ca. 0°C und 100°C , von der Primärionenenergie zwischen ca. 340 eV und 640 eV und von der Energieakzeptanz der Ionenoptik. Die Empfindlichkeitsfaktoren sind im Mittel um $\pm 40\%$ vom jeweiligen Bindungspartner abhängig. Es wurde festgestellt, daß ein kleiner Betrag des ionenstoßinduzierten Teilchenflusses aus neutralen molekularen Clustern und Teilchen mit thermischer Energie besteht. Besonders die letztgenannte Gruppe scheint für die Matrixabhängigkeit der Empfindlichkeitsfaktoren, d.h. deren Abhängigkeit vom Bindungspartner, verantwortlich zu sein. Durch eine Variation der Primärionenenergie, der Proben temperatur und der Energieakzeptanz der Ionenoptik konnte der Matrixeffekt nicht signifikant beeinflußt werden.

Alle Salze emittieren heteroatomare Moleküle der Form MeX (Me: Alkalimetall ; X: Halogen), die eine Verbindungserkennung ermöglichen. Deren Intensitäten liegen relativ zu denen der Atome bei ca. 0.5%. Die bisher entwickelten stoßmechanischen Modelle zum Emissionsmechanismus von Molekülen bei Metallen, Metalloxiden und Metallkarbiden können auch auf die ionischen Festkörper der Alkalihalogenide angewandt werden. Eine Verbesserung der Verbindungserkennung ist durch Erhöhung der Primärionenenergie und des damit verbundenen starken Intensitätsanstiegs der Cluster möglich. Durch Unterschiede im Streuverhalten der Atome und Cluster läßt sich durch Plasmadruckerhöhung erreichen, daß die großen Neutralspezies weitgehend diskriminiert werden. Das bedeutet eine Interpretationsvereinfachung der Spektren, da durch die Unterdrückung der molekularen Signale ein rein atomares Spektrum erzeugt werden kann.

Die Bestimmung des Tiefenvorschubs in Alkalihalogeniden ergab, daß dieser nur wenig materialabhängig ist. Bei einer Primärionenenergie von ca. 290 eV beträgt die Abtraggeschwindigkeit von sechs untersuchten Salzen im Mittel (6.6 ± 0.9) nm/s und die Sputterausbeuten liegen zwischen ca. 0.5 und 2.5 stöchiometrischen Einheiten pro Primärteilchen. Drei unterschiedliche Untersuchungsmethoden wurden angewandt, die vergleichbare Ergebnisse lieferten. Messungen zur Primärenergieabhängigkeit des Tiefenvorschubs ergaben, daß die Zerstäubungsausbeuten der Alkalihalogenide verglichen mit kollisionsgesteuertem Sputtern keine signifikante Abhängigkeit von der Primärionenenergie zwischen 250 eV und 380 eV zeigen. Für dieses Verhalten werden nichtkollisionsgesteuerte Beiträge, wie photoneninduziertes und exzitonengesteuertes Sputtern, verantwortlich gemacht.

9. Literaturverzeichnis

- /1/ E. Meszaros; "Atmospheric Chemistry", Stud. in Env. Science 11, Elsevier, 1981
- /2/ R. Dlugi, H. Güsten; Atmospheric Environment 17, 9, 1983
- /3/ M.E. Farmer, R.W. Linton; Environm. Sci. Technol. 18,1984
- /4/ J.P. Biersack, W. Eckstein; Appl. Physics A34 (1984), 73
- /5/ A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner; "Secondary Ion Mass Spectrometry", Chemical Analysis Vol. 86, John Wiley & Sons, New York, 1987
- /6/ M. Grasserbauer, H.J. Dudek and M.F. Ebel; "Angewandte Oberflächenanalyse", Springer-Verlag, Berlin, 1985
- /7/ S. Hofmann; Surf. Interface Anal. 9(1986), 3
- /8/ A. Benninghoven; Surf. Sci. 53(1975), 569
- /9/ H. Oechsner; in: H. Oechsner (Ed.), "Thin Film And Depth Profile Analysis", Top.Curr.Phys. 34, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- /10/ A. Wucher, F. Novak, W. Reuter; J.Vac.Sci.Technol. A6(1988),2265
- /11/ H. Oechsner; Plasma Physics 16(1974), 835
- /12/ D. Briggs, A. Brown and J.C.Vickerman; "Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, New York, 1989
- /13/ J. Marien, E. De Pauw; Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys. 37(1981), 49
- /14/ J.D. Ganjei, R.J. Colton and J.S. Murday; Int.J.Mass.Spectrom. Ion.Phys. 37(1981), 49
- /15/ X.B. Cox, R.W. Linton and M.M. Bursley; Int.J.Mass.Spectrom. Proc. 55(1983/84), 281
- /16/ M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick and H.J. Ache; Surf. Interface Anal., Vol.17, 151-157 (1991)
- /17/ M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick and H.J. Ache; KfK-Bericht 4684, März 1990, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /18/ G. Metzger, G. Poß; in: K. Greven, J. Löbel (Eds.), "Environmental Meteorology", Kluwer-Verlag, Academic Publishers, 1988, S.23-37
- /19/ G.M. Hidy; "Aerosols", Academic Press, Orlando, 1984
- /20/ A. Benninghoven and A. Müller; Phys.Letters 40(A) (1972), 169
- /21/ G. Betz and G.K. Wehner; in: R. Behrisch (Ed.), "Sputtering by Particle Bombardment II", Top. in Appl. Phys., Vol. 52, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- /22/ A.B. Campbell and C.B. Cooper; J.Appl.Phys., Vol.43 No.3 (1972), 863

- /23/ H. Oechsner; Z.Phys. 261, 37-58 (1973)
- /24/ R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Meier and O. Ganschow; Technisches Messen, 53.Jahrgang, Heft 11, 1986, 407-413
- /25/ H. Oechsner; Physics Letters, A40 (1972), 211
- /26/ K.H. Müller, H. Oechsner; Mikrochimica Acta (Wien), Suppl.10, 51-60 (1983)
- /27/ CALCO-Funktion des DS 100-Programmpakets, Bedienungsanleitung zum DS 100, Leybold AG, Köln, Mai 1989
- /28/ B. Pfeiffer; J.Appl.Phys. 37(1966), 1624
- /29/ B. Pfeiffer; J.Appl.Phys. 37(1966), 1628
- /30/ W.L. Granowski; "Der elektrische Strom im Gas", Akademie-Verlag, Berlin, 1955
- /31/ J.D. Swift, M.J.R. Schwar; "Electrical Probes for Plasma Diagnostic Techniques", Academic Press, New York, 1965
- /32/ R.H. Huddleston, S.L. Leonard; "Plasma Diagnostic Techniques", Academic Press, New York, 1965
- /33/ F.F. Chen; "Introduction to Plasma Physics", Plenum Press, New York, 1974
- /34/ W.B. Thompson; "An Introduction to Plasma Physics", Pergamon Press, 1962
- /35/ G.M. Hidy; "Aerosols", Academic Press, Orlando, 1984
- /36/ E. Stumpe, H. Oechsner, H. Schoof; Appl.Phys. 20, 55-60 (1979)
- /37/ H. Oechsner, W. Rühle, E. Stumpe; Surface Science 85 (1979) 289-301
- /38/ H. Oechsner, W. Rühle, H. Schoof, E. Stumpe; in: A. Benninghoven, C.A. Evans, Jr., R.A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds.), "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II", Springer Series in Chemical Physics 9, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- /39/ W. Gerhard, H. Oechsner; Z.Physik B22, 41-48 (1975)
- /40/ H. Oechsner; Z.Physik 238,423(1970)
- /41/ R.L.F. Boyd; Proc.R.Soc.London Ser. A201, 329 (1950)
- /42/ A. Wucher; J.Vac.Sci.Technol. A6, 2293 (1988)
- /43/ R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser a. K. Seifert; J.Vac.Sci.Technol. A(6)4, 1988, 2271-2279
- /44/ P.C. Zalm; Surface a. Interface Analysis, Vol.11, 1-24 (1988)
- /45/ H. Andersen a. H.L. Bay; in: R. Behrisch (Ed.), "Sputtering by Particle Bombardment I", Topics in Applied Physics, Vol 47, Springer-Verlag, Berlin, 1981

- /46/ R. Jede, K. Seifert, G. Dünnebier; Fresenius Z. Anal. Chem (1987) 329:116-121
- /47/ J.W. Coburn, E. Kay; Appl.Phys.Letters 19(1971),350-352
- /48/ G.P. Können, J. Grosser, A. Haring, A.E. De Vries a. J. Kistemaker; Radiation Effects, 1974, Vol. 21, 171-179
- /49/ B. Schweer, H.L. Bay; in "Proceedings of the 4th International Solid Surfaces 8", 3th ECOSS, Paris 1980, Vol. II, p.1349
- /50/ I.S.T. Tsong, N.A. Yussuf; Nucl.Instr.Meth. 170, 591 (1980)
- /51/ A. Benninghoven; Z.Physik 199, 141 (1967)
- /52/ A. Benninghoven; Z.Physik 230, 403 (1970)
- /53/ M.W. Thompson; Phil.Mag. 18, 377, 1968
- /54/ M. Blander; in: P. Davidovits, D.L. McFadden (Eds.), "Alkali Halide Vapors", Academic Press, New York, 1979
- /55/ O.B. Navinsek; J.Appl.Phys. 36 (1965) 1678
- /56/ I.A. Abrojan, V.P. Lavrov; Sov.Phys.-Sol.Stat. 4 (1962) 3254
- /57/ L. Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1964
- /58/ G.M. Batanov; Sov.Phys.-Sol.Stat. 3 (1961) 471
- /59/ G.M. Batanov; Sov.Phys.-Sol.Stat. 4 (1963) 1306
- /60/ R. Kelly; Surface Science 90 (1979) 280-318
- /61/ H. Overijnder, A. Haring, A.E. DeVries; Radiation Effects 1978, Vol. 37, 205-210
- /62/ K. Hauffe; in "Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", Bd. 25, 1951, 193-292
- /63/ N. Itoh; Nucl.Instr.Meth. 132 (1976) 201
- /64/ K. Besocke, S. Berger, W.O. Hofer a. U. Littmark; Rad.Eff. 66, 35 (1982)
- /65/ W.O. Hofer, K. Besocke a. B. Stritzker; Appl.Phys. A30, 83 (1983)
- /66/ R.T. Williams; Radiation Effects a. Defects in Solids, 1989, Vol.109, pp.175-187
- /67/ M. Fichtner; Diplom-Arbeit, Karlsruhe 1989
- /68/ W. Gerhard; Z.Phys. B22, 31-39 (1975)
- /69/ H. Gnaser, H. Oechsner; in: A. Benninghoven, C.A. Evans, K.D. Mickeegan, H.A. Storms, H.W. Werner (Eds.), "Secondary Ion Mass Spectrometrie SIMS VII", John Wiley & Sons, New York, 1990
- /70/ H. Oechsner; in: A. Benninghoven, C.A. Evans, R.A. Powell, R. Shimizu, H.A. Storms (Eds.), "Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III", John Wiley & Sons, 1982
- /71/ S. Mayagawa; J.Appl.Phys. 44 (1973) 5617

- /72/ R.S. Pease; Rend.Scuola intern. Fis."Enrico Fermi" **13**, 158, 1960
- /73/ G. Leibfried; "Bestrahlungseffekte in Festkörpern", Teubner, Mannheim, 1965
- /74/ H. Bach; Z. angew. Phys. **28**, 239, 1970
- /75/ R.J. Mc Donald, D. Hanemann; J. Appl. Phys. **37**, 1609, 1966
- /76/ H. Oechsner; Nucl.Instr.Meth. B33 (1988), 918-925
- /77/ A. Wucher; J.Vac.Sci.Technol. A6(4) 1988, 2287-2292
- /78/ W.D. Wilson, L.G. Haggmark a. J.P. Biersack; Physical Review B, Vol. 15 Nr. 5, 1977, 2458-2462
- /79/ A. Schweiker; pers. Mitteilung
- /80/ J. Stoer; "Einführung in die Numerische Mathematik I", Springer-Verlag, Berlin, 1979
- /81/ H.H. Andersen a. H.L. Bay; in: R. Behrisch (Ed.), "Sputtering by Particle Bombardment I", Topics in Applied Physics, Vol. 47, Springer-Verlag, Berlin, 1981
- /82/ P. Sigmund; Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- /83/ P. Sigmund; Phys. Rev. 187, 768 (1969)
- /84/ H. Fest a. H. Oechsner; Compt.Rend.VI.CIPIG, Paris 1963, Vol. II, 39
- /85/ P.C. Townsend; in: R. Behrisch (Ed.), "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Applied Physics, Vol. 52, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- /86/ Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition, 1982-1983, R.C. Weast, M.J. Astle (Eds.), CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida