

---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5861

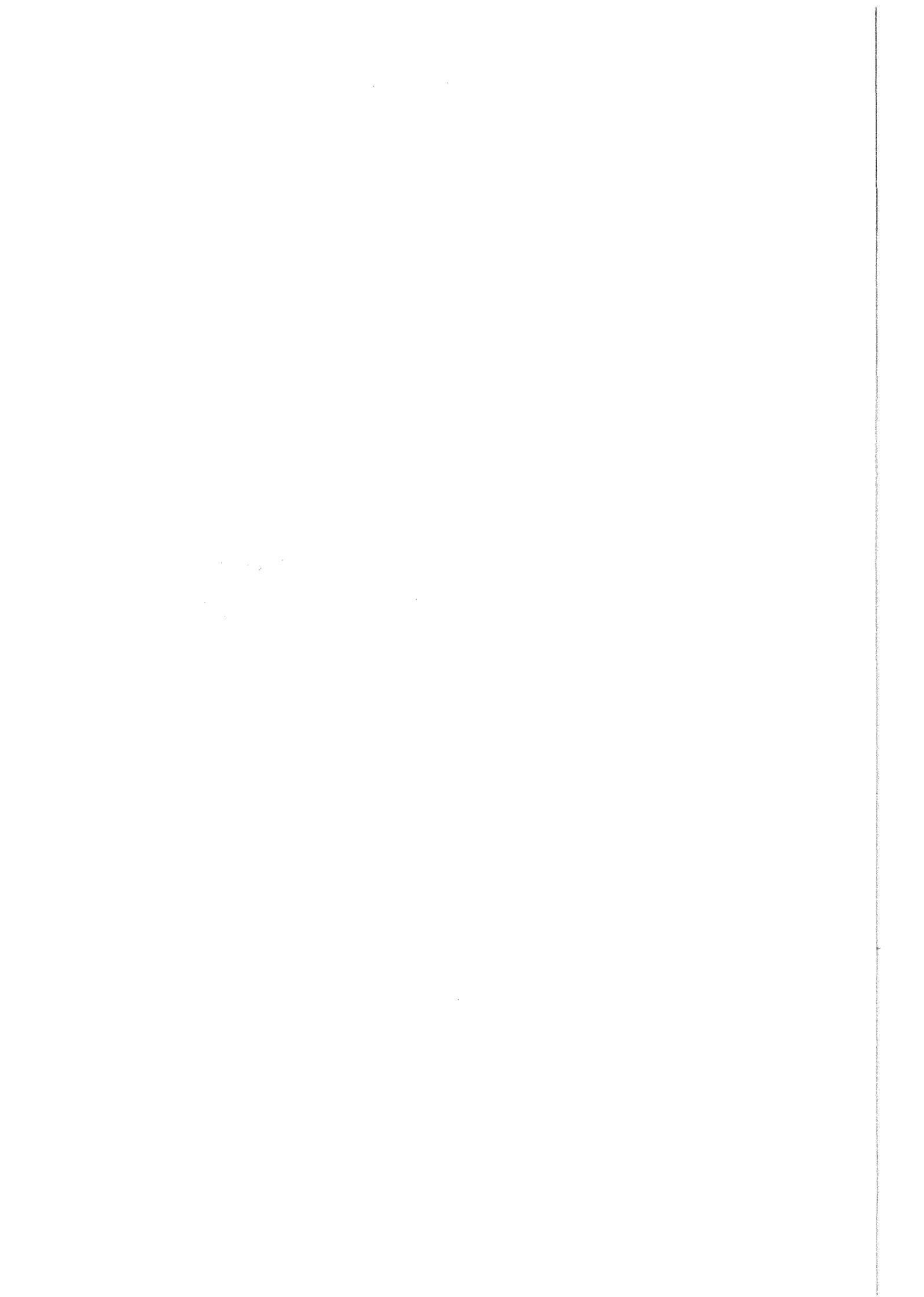
**Verbesserung der  
Elementquantifizierung mit  
Sekundärneutralteilchen-  
massenspektrometrie**

**M. Sommer**

Institut für Instrumentelle Analytik

Dezember 1996

---



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5861

Verbesserung der Elementquantifizierung mit  
Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

Martin Sommer

Institut für Instrumentelle Analytik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

# Verbesserung der Elementquantifizierung mit Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

## - Kurzfassung -

Tiefenauflösende Elementanalytik ist ein wesentliches Mittel, um Kenntnisse über das chemische Inventar von Feststoffen aus der Umwelt zu erhalten. Insbesondere die Oberflächenregionen weisen, aufgrund von Wechselwirkungen mit der Atmosphäre, oft eine Schichtstruktur auf. Dabei läßt sich eine Elementbestimmung mit gleichzeitiger Erfassung der Tiefenverteilung nur unter Verwendung oberflächenanalytischer Methoden erreichen, da naßchemische Verfahren die räumliche Anordnung der Elemente aufheben. Ferner ist die Komplexität der Zusammensetzung umwelttypischer Proben von ausschlaggebender Bedeutung für die Wahl einer angemessenen Analysenmethode.

Zur Analyse solcher Proben aus der Umwelt ist die Plasma-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (Plasma-SNMS) mit Quadrupolmassenfilter besonders geeignet, da sie einfache Probenpräparation, schnelle Analyse, hohe Empfindlichkeit und gute Tiefenauflösung mit gleichzeitig niedrigen Kosten verbindet. Wegen der geringen Zahl der überwiegend atomaren Signale lassen sich auch Proben mit vielfältigem Elementinventar vergleichsweise einfach analysieren. Zur Tiefenprofilierung mit SNMS läßt sich während des stetigen Materialabtrages die Intensität eines Elementes über die Zeit verfolgen und somit dessen Tiefenverteilung bestimmen. Die Umrechnung der Signalintensitäten in Elementkonzentrationen erfolgt über elementspezifische Detektionsfaktoren, welche allerdings etwas von der lokalen chemischen Umgebung des Elementes, seiner Matrix, abhängen. Bei unbekannter Zusammensetzung der Probe können infolgedessen zur Konzentrationsbestimmung nur mittlere Detektionsfaktoren mit einer Variationsbreite von 30-40% verwendet werden. Eine Untersuchung dieses Matrixeffektes mit dem Ziel seiner Reduzierung ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zunächst wurde mit herkömmlicher Meßmethodik exemplarisch der Matrixeffekt an fünf Umweltstandards mit zertifizierten Elementkonzentrationen bestimmt. Er betrug bei einer Beschußenergie von  $E_p = 400$  eV etwa 30% und kann durch Verwendung von  $E_p = 1340$  eV, unter mäßiger Verschlechterung der Tiefenauflösung, auf 18% verringert werden. Die ebenfalls ermittelten Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich von 5 ppm (Ni) und 4000 ppm (N) für  $E_p = 400$  eV, sowie im Bereich von 1 ppm (Ni) und 500 ppm (N) bei  $E_p = 1340$  eV. Wegen des besonders starken Einflusses der chemischen Bindung auf den Nachweis von Kupfer wurde der Matrixeffekt von aus sieben Kupfererinstverbindungen gesputtertem Kupfer zu 64% bei  $E_p = 400$  eV und zu 44% bei  $E_p = 1340$  eV ermittelt.

Als Hauptursachen des Matrixeffektes wurden die je nach chemischer Umgebung unterschiedlichen Energieverteilungen der von der Probe emittierten Neutralteilchen sowie

Überlagerungen von Elementsignalen mit Signalen mehratomiger Fragmente im Massenspektrum erkannt. Darüberhinaus führt eine unzureichende Nachführung der Ionenoptikpotentiale an das durch Verunreinigung mit Probenmaterial variierende Plasmapotential ebenfalls zu Ungenauigkeiten in der Konzentrationsbestimmung.

Energiespektren der von der Probe emittierten Atome wurden aufgenommen, indem die Ionenoptik der hier verwendeten INA-3 Anlage als schmalbandiges Energiefilter so gesteuert wurde, daß eine Passenergie im Bereich von 0 bis 100 eV durchfahren werden konnte. Nach energieabhängiger Intensitätskorrektur wurde die Gesamtintensität eines Elementes durch Integration der Energieverteilung bestimmt. Bei einer Auswahl von Kupferverbindungen mit besonders starker Verbindungsabhängigkeit der Kupferdetektion ergab sich eine Verringerung des Matrixeffektes von 64% auf 35% bei  $E_p = 400$  eV und von 44% auf 26% bei  $E_p = 1340$  eV. Interferenzen zwischen Atomen und Clustern im Massenspektrum konnten ebenfalls durch Energieverteilungen erkannt und eliminiert werden. Dabei ermöglicht die Unterschiedlichkeit der Energieverteilungen von Atomen und Clustern eine Auftrennung und Bestimmung beider Anteile eines Massesignals. Verifiziert wurde die Methode an den Überlagerungen Fe/Si<sub>2</sub> auf der Masse 56 D und Mg und C<sub>2</sub> auf der Masse 24 D, wobei eine Reduzierung der Fehlquantifizierung von einem Faktor 2,8 auf 34% bei Eisen bzw. von einem Faktor 4 auf 38% bei Magnesium erzielt wurde. Auch die Interferenz von doppelt geladenen Teilchen mit einfach geladenen Atomen, wie z.B. N<sup>+</sup>/Si<sup>2+</sup> auf der Masse 14, ist durch Auswertung der Energieverteilungen korrigierbar. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich unter mäßigem Verlust an Genauigkeit der zusätzliche Zeitaufwand für Energieanalysen reduzieren läßt, indem nicht die gesamten Energieverteilungen, sondern lediglich an 3 ausgewählten Punkten energieaufgelöste Daten aufgenommen werden.

Insofern zeigt die vorliegende Untersuchung zum Matrixeffekt, daß die Berücksichtigung der Energieverteilung den Fehler in der Elementquantifizierung mit SNMS insgesamt etwa auf die Hälfte verringert, ohne daß, zumindest bei der INA-3 Anlage, zusätzliche apparative Mittel oder Eingriffe erforderlich wären. Dabei wird einerseits die Energieabhängigkeit der Detektionsfaktoren verringert, als auch der Nachteil geringer Massenauflösung kostengünstiger Quadrupolsysteme durch die Energieanalyse teilweise kompensiert.

# Improvement of Secondary Neutral Mass Spectrometry Concerning the Element Quantification

## -Abstract-

Depth-resolving elemental analysis is an important tool to determine the chemical inventory of solids in the environment. Due to interactions with the atmosphere, especially the surface regions of solids are structured in layers affecting considerably the interaction with the environment. The quantitative determination of the elements including their depth distribution can only be achieved by using surface analytical methods, because wet chemical methods destroy the spatial configuration of the elements. Another factor that significantly influences the selection of the most appropriate analysis method is the complexity of samples from the environment.

For the analysis of such samples Plasma Secondary Neutral Mass Spectrometry (Plasma-SNMS) with a quadrupole mass separator is especially suitable, because it combines easy sample preparation, quick analysis, high sensitivity and good depth resolution with low costs. Due to the low number of the mainly atomic signals, even samples with a complex elemental structure can be analysed comparatively easy. To establish a SNMS depth profile, the elemental intensity during the continuous removal of material can be monitored and thus the elemental depth distribution be determined. The signal intensities are converted into elemental concentrations by using element specific detection factors, which moderately depend on the matrix, i.e. the local chemical environment of the element. Accordingly, if the elemental composition of a sample is not known, the range of matrix dependent detection factors, which usually vary between 30 and 40 %, has to be represented by an average detection factor of a similar uncertainty. The aim of this work is to study this "matrix effect" with special regard to its reduction.

At the beginning, the matrix effects of five complex test samples with known elemental concentrations were determined, using the standard SNMS measuring technique. With a primary energy of  $E_p = 400$  eV the matrix effect was in the range of approximately 30 %. With  $E_p = 1340$  eV the matrix effect could be reduced to 18 % while depth resolution was only slightly impaired. Determination limits in terms of atomic concentrations ranged from 5 ppm (Ni) to 4000 ppm (N) with  $E_p = 400$  eV and from 1 ppm (Ni) to 500 ppm (N) with  $E_p = 1340$  eV. Because of the different kinds of chemical bonds within seven investigated pure

copper compounds, the matrix effect of copper was found to be 64 % with  $E_p = 400$  eV and 44 % with  $E_p = 1340$  eV.

Two main reasons for the matrix effect were found. Firstly, different energy distributions of neutrals emitted from the probe, caused by different chemical environments, vary the detection probabilities. Secondly, mass spectrum interferences between element signals and signals of fragments consisting of several atoms impair a correct ascertainment of the atomic signal intensities. Another reason for inaccuracies in the determination of the elemental concentration is the insufficient on-line adjustment of the ion optic potentials to the plasma potential, which varies due to the sample material carried into the plasma.

The investigations were performed using an INA3 instrument developed by the LEYBOLD company (Köln). Energy spectra of atoms emitted from the probe were recorded by a newly developed control of the INA3 ion optic, which operates in this case as a narrow energy filter, swept over pass energies between 0 and 100 eV. After an energy-dependent intensity correction, the total intensity of an element was determined by integration of the energy distribution. In the case of the selected copper compounds, with  $E_p = 400$  eV the matrix effect of copper decreased from 64 % to 35 % and with  $E_p = 1340$  eV from 44 % to 26 %.

Interferences between atoms and clusters in the mass spectrum could also be detected and eliminated using the data of energy distributions. Due to different energy distributions of atoms and clusters both parts of a mass signal could be split up and determined. This technique was verified by investigating the interferences of Fe and  $Si_2$  at mass 56 D and of Mg and  $C_2$  at mass 24 D. Error reductions in quantification from factor 2.8 down to 34 % with Fe and factor 4.0 down to 38 % with Mg were achieved. Interferences of double-charged particles with single-charged atoms, as e.g.  $N^+/Si^{2+}$  at mass 14, could also be corrected using the energy distributions. Moreover, it was demonstrated that the additional time necessary for energy analyses could be reduced without a major loss of accuracy. This was done by recording data at only three selected pass energies instead of recording the whole energy distribution.

This study on the matrix effect shows that by taking into consideration the energy distribution, the number of errors in SNMS element quantification can be reduced by half. This, at least in the INA3 apparatus, is achieved even without additional hardware. Moreover, this work demonstrates that energy analysis of the sputtered species reduces considerably the matrix dependence of the detection factors and compensates to a great extent for the disadvantage of a low mass resolution in low-cost quadrupole systems.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Das Analyseverfahren</b>	<b>3</b>
2.1 Prinzip der plasmagestützten Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS).....	3
2.2 Physikalische Grundlagen .....	4
2.2.1 Stoßprozesse beim Festkörperbeschuß mit Ionen .....	4
2.2.2 Sputterausbeute.....	5
2.2.3 Eigenschaften der emittierten Sekundärteilchen.....	7
2.2.3.1 Energieverteilungen atomarer Teilchen.....	8
2.2.3.2 Winkelverteilung atomarer Teilchen.....	9
2.2.4 Bildung mehratomiger Fragmente .....	10
2.3 Elementquantifizierung mit SNMS .....	11
2.3.1 Konzentrationsbestimmung .....	11
2.3.2 Tiefenskalierung und Bestimmung absoluter Detektionsfaktoren.....	12
2.3.3 Tiefenauflösung.....	15
<b>3 Experimentelles</b>	<b>17</b>
3.1 Die Proben .....	17
3.1.1 Reinsubstanzen.....	17
3.1.2 Umweltstandardproben .....	18
3.1.3 Probenpräparation .....	19
3.2 Analysenanlage und Meßparameter .....	20
3.2.1 Allgemeiner Aufbau.....	20
3.2.1.1 Plasma-Kammer.....	20
3.2.1.2 Probentransfer-Kammer .....	21
3.2.1.3 Analysen-Kammer mit Nachweissystem.....	21
3.2.1.3.1 Ionenoptik .....	21
3.2.1.3.2 Energiefilter .....	22
3.2.2 Betriebsparameter und Plasmastabilität.....	24

3.2.3	Bestimmung der Tiefenauflösung .....	27
3.2.4	Bestimmung der Primärstromdichte.....	28
3.2.5	Steuerung und Datenbehandlung .....	28
3.2.5.1	Auswertung von Massenspektren.....	28
3.2.5.2	Auswertung von Zeitprofilen .....	29
3.3	Neue Meß- und Auswerteverfahren .....	29
3.3.1	Messung und Verifikation von Energieverteilungen .....	30
3.3.1.1	Eichung der Energieskala .....	32
3.3.1.2	Überprüfung der Kurvenform .....	33
3.3.1.3	Auswertung von Energieanalysen .....	34
3.3.2	Automatische Einstellung der Ionenoptik.....	35
3.3.3	Datenbehandlung von Massenspektren .....	37
3.3.3.1	Signalhöhenbestimmung .....	37
3.3.3.2	Massenabhängiger Rauschuntergrundabzug.....	38
<b>4</b>	<b>Vorbereitende Untersuchungen</b> .....	<b>41</b>
4.1	Elementquantifizierung in SNMS .....	41
4.1.1	Relative Detektionsfaktoren .....	42
4.1.2	Absolute Detektions- und G-Faktoren .....	43
4.2	Matrixeffekt in SNMS .....	47
4.2.1	Mögliche Ursachen des Matrixeffektes.....	47
4.2.2	Bestimmung des inneren Matrixeffektes .....	49
4.2.2.1	Detektionsfaktorbestimmung und Matrixeffekt an Umweltstandards.....	49
4.2.2.2	Matrixeffekt an Kupferverbindungen .....	56
4.2.3	Bestimmung des äußeren Matrixeffektes .....	58
4.2.3.1	Potentialanpassung.....	58
4.2.3.2	Interferenzen im Massenspektrum.....	60
4.3	Bestimmungsgrenzen und Genauigkeit.....	61
4.4	Diskussion.....	63
4.4.1	Transfer von Detektionsfaktoren .....	63
4.4.2	Einfluß der Primärenergie .....	65
<b>5</b>	<b>Maßnahmen zur Verringerung des Matrixeffektes</b> .....	<b>69</b>
5.1	Berücksichtigung niederenergetischer Ionen.....	69
5.2	Energieverteilungen atomarer Teilchen .....	71
5.2.1	Auswertung von Energieverteilungen .....	72
5.2.1.1	Energiekalibrierung .....	72
5.2.1.2	Flugzeitkorrektur.....	74
5.2.1.3	Integration der Energieverteilung .....	76
5.2.2	Anwendung bei Kupferverbindungen.....	76

5.2.3 Matrixeffekt an Alkalihalogeniden .....	79
5.2.4 Diskussion.....	80
5.3 Clusterelimination durch Nutzung der Energieverteilung.....	85
5.3.1 Beispiele: Matrixeffekt an komplexen Umweltproben .....	85
5.3.2 Clusterfilterung durch Vergleich zu Referenzsubstanzen.....	88
5.3.3 Clusterfilterung durch Anwendung allgemeiner Energieverteilungen.....	89
5.3.4 Clusterfilterung durch Punktmethode .....	90
5.3.5 Elimination doppelt geladener Ionen .....	91
5.3.6 Diskussion.....	92
5.4 Cluster als Ursache für Defizite im Atomfluß .....	94
5.4.1 Lithiumjodid.....	94
5.4.2 Metalloxide mit hoher molekularer Intensität .....	96
5.4.2.1 Hafnium-Verbindungen .....	96
5.4.2.2 Wolframoxid.....	97
5.4.3 Kupferverbindungen .....	98
5.5 Diskussion der Matrixeffektverringerng.....	100
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>7 Literatur</b>	<b>107</b>
<b>8 Anhang</b>	<b>111</b>



# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie. ....	3
Abb. 2: Einteilung des Zerstäubungsmechanismus in drei Bereiche. ....	5
Abb. 3: Energie- und Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute. ....	6
Abb. 4: Energieverteilung verschiedener Sekundärteilchen. ....	8
Abb. 5: Winkelverteilung atomarer Teilchen. ....	9
Abb. 6: Aufteilung von Primärionen- und Massenverluststrom an einer Pulverprobe. ....	13
Abb. 7: Zur Definition der Tiefenauflösung. ....	16
Abb. 8: Die Analysenanlage. ....	20
Abb. 9: Potentialverlauf innerhalb der Ionenoptik. ....	22
Abb. 10: Prinzipskizze des Energiefilters. ....	23
Abb. 11: Variation des Plasmapotentials. ....	25
Abb. 12: Plasmapotential und Plasmaparameter. ....	26
Abb. 13: SNMS-Tiefenprofil bei $E_p = 400$ eV. ....	27
Abb. 14: Schema der PC-Steuerung für die Komponenten der INA3-Anlage. ....	31
Abb. 15: Ideale Energieverteilung vor und berechnete Verteilungen nach Passage durch ein Energiefilter. ....	32
Abb. 16: Drei Kupferenergieverteilungen bei jeweils um 5 V verschobenem Startpotential der Ionen. ....	33
Abb. 17: Anpassung einer Kupfer-Energieverteilung an die theoretische Funktion. ....	34
Abb. 18: Durchmischung von Linsenpotentialsätzen. ....	36
Abb. 19: Signalthöhenbestimmung durch Parabelanpassung. ....	38
Abb. 20: Massenabhängigkeit des Rauschuntergrundes. ....	39
Abb. 21: Spektrum von Kupfer-(II)-sulfid mit Plasma-SNMS. ....	41
Abb. 22: Massenverlust verschieden stark bedeckter $\text{Cu}_2\text{S}$ -Proben. ....	44
Abb. 23: Elementintensitäten verschieden stark bedeckter $\text{CuO}$ -Proben. ....	45
Abb. 24: Soll/Ist-Vergleich in der Konzentrationsbestimmung an fünf umweltrelevanten Standardproben für $E_p = 400$ eV. ....	53
Abb. 25: Soll/Ist-Vergleich in der Konzentrationsbestimmung an fünf umweltrelevanten Standardproben für $E_p = 1340$ eV. ....	55
Abb. 26: Aus 7 Kupferverbindungen ermittelter Matrixeffekt für Kupfer bei Beschuß mit 400 eV $\text{Ar}^+$ und mit 1340 eV. ....	57
Abb. 27: Einfluß der Plasmaeinstellung auf das Detektionsfaktorverhältnis von S zu Cu. ....	58
Abb. 28: Einfluß der Ionenoptikeinstellung auf das Detektionsfaktorverhältnis von S zu Cu. ....	59

Abb. 29: Verhältnis der experimentell ermittelten zu den berechneten Detektionsfaktoren. ....	64
Abb. 30: Detektionsfaktoren und Ionisierungswahrscheinlichkeiten. ....	65
Abb. 31: Kupferintensität in Abhängigkeit von der Beschußenergie. ....	66
Abb. 32: Tiefenauflösung bei $E_p = 1340$ eV. ....	67
Abb. 33: G-Faktoren mehrerer Elemente aus verschiedenen Verbindungen. ....	70
Abb. 34: Zusammenhang zwischen Plasmapotential und energetischer Lage des Maximums von Argon-Energieverteilungen verschiedener Kupferverbindungen bei Primärenergien zwischen 240 eV und 1340 eV. ....	73
Abb. 35: Energieverteilungen von Kupfer aus CuS, jeweils mit und ohne Flugzeitkorrektur. ....	75
Abb. 36: Die Energieverteilungen von S, Cu, In, und Ar beim Beschuß von Cu <sub>2</sub> S auf Indiumfolie mit 400 eV Ar <sup>+</sup> . ....	77
Abb. 37: Matrixeffekt von Kupfer aus 7 Kupferverbindungen durch Analyse von Energieverteilungen. ....	79
Abb. 38: Energiespektren von Chlor und Kupfer aus CuCl <sub>2</sub> , sowie von Indium und Argon. ....	82
Abb. 39: Vergleich von Brom- und Jod-Energiespektren aus den jeweiligen Verbindungen mit Cäsium und Lithium. ....	83
Abb. 40: Energiespektrum von Jodatomen aus LiJ mit 6 keV Kr <sup>+</sup> gesputtert. ....	84
Abb. 41: Vergleich des Magnesiumsignals aus MgF <sub>2</sub> mit den Clustersignalen C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H, und C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> aus Graphit. ....	85
Abb. 42: Eisen und Si <sub>2</sub> -Signalüberlagerung aus österreichischem Kalkboden. ....	86
Abb. 43: An der INA3 aufgenommene Energieverteilungen von Atomen und Clustern verschiedener Substanzen. ....	87
Abb. 44: Anpassung der kombinierten Reinsubstanzverteilungen aus Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SiO <sub>2</sub> an die Energieverteilung eines kanadischen Kalkbodens auf der Masse 56 D. ....	88
Abb. 45: Typische, mittlere Energieverteilungen für Atome bzw. Cluster. ....	89
Abb. 46: Lage der zur Atom/Clusterseparierung durch das Punktfiter benutzten Energien. ....	91
Abb. 47: Energieverteilungen der Atome, Cluster, und zweifach geladenen Teilchen von Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	92
Abb. 48: Variation des Li/J-Verhältnisses und der Verhältnisse Li/LiJ und J/LiJ abhängig von der Beschußenergie. ....	95
Abb. 49: Spektrum der aus HfC-Pulver gesputterten Elemente und Cluster. ....	96
Abb. 50: Element- und Clusterverhältnisse bei Wolframoxid. ....	98
Abb. 51: Die biatomaren Cluster verschiedener Atome, normiert auf die Kupferintensität, in Abhängigkeit vom Atomnachweis. ....	99
Abb. 52: Verringerung des Matrixeffektes von Kupfer. ....	101

# Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Verwendete pulverförmige Reinsubstanzen.....	18
Tab. 2: Verwendete Metallfolien und -blöcke. ....	18
Tab. 3: Untersuchte Umweltstandardproben. ....	19
Tab. 4: Betriebsparameter der INA-3 Anlage. ....	26
Tab. 5: Leistungscharakteristik des Verfahrens zur automatischen Ionenoptikeinstellung bei 10 Messungen mit unterschiedlichem Plasmapotential.....	37
Tab. 6: Massenabtragraten, Sputterausbeuten und Tiefenvorschübe von Reinsubstanzen. ....	44
Tab. 7: Absolute Detektionsfaktoren und G-Faktoren für Elemente aus verschiedenen Reinsubstanzen. ....	46
Tab. 8: Aus den fünf Umweltstandards neu berechnete mittlere Detektionsfaktoren. ....	51
Tab. 9: Abweichung des Magnesiumsignals bei der Autoabgaspartikel-Probe und des Eisensignales bei den anderen Proben durch Atom/Cluster-Separierung bei 400 eV und 1340 eV Beschußenergie. ....	60
Tab. 10: Mittlere Abweichung der Umweltstandards mit und ohne Korrektur durch Atom/Cluster-Separierung bei 400 eV und 1340 eV Beschußenergie. ....	61
Tab. 11: Aus den Messungen der fünf Umweltstandards ermittelte Bestimmungsgrenzen für Massenkonzentrationen. ....	62
Tab. 12: Matrixeffekt bei verschiedenen Kombinationen von Flugzeitkorrektur, Kalibrierung der Energieachse, und Wahl des Integrationsbereiches (Beschuß: 400 eV Ar <sup>+</sup> , 0,7 mA cm <sup>-2</sup> ). ....	77
Tab. 13: Matrixeffekt bei verschiedenen Kombinationen von Flugzeitkorrektur, Kalibrierung der Energieachse, und Wahl des Integrationsbereiches. (Beschuß: 1340 eV Ar <sup>+</sup> , 2,5 mA cm <sup>-2</sup> ). ....	78
Tab. 14: Aus Energieanalysen ermittelte relative Detektionsfaktoren der Lithium/Halogen- Verbindungen. ....	80
Tab. 15: Relative Änderung der Intensitätsverhältnisse bei Anwendung der Flugzeitkorrektur. ....	81
Tab. 16: Reduzierung des Fehlers in der Bestimmung der Eisenkonzentration an einem kanadischen Kalkboden durch verschiedene Korrekturmethode.....	93
Tab. 17: Zur Berechnung des Matrixeffektes von Hafnium. ....	97



# Symbolverzeichnis

$a$	:	Korrekturfaktor für Rückstreuprozesse
$A$	:	Grundfläche der Probenfläche [ $\text{cm}^2$ ]
$c$	:	Atomkonzentration [atomarer Anteil]
$D_R$	:	Relativer Detektionsfaktor bezüglich Referenzelement R
$D_{AM}^{\text{Verbindung}}$	:	Relativer Detektionsfaktor bezüglich mittlerem Alkali-Metall, gesputtert aus spezieller Verbindung
$D_{AM}$	:	Durchschnittlicher, aus mehreren Verbindungen gewonnener, relativer Detektionsfaktor bezüglich mittlerem Alkali-Metall
$D^0$	:	Absoluter Detektionsfaktor
$E$	:	kinetische Energie [eV]
$E_0$	:	Primärenergie des Projektils [eV]
$E_W$	:	wahrscheinlichste Energie eines Sekundärteilchens [eV]
$f_A$	:	Flächenfaktor
$f(\varphi)$	:	Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute
$G$	:	Ionisationsunabhängiger Anteil des Detektionsfaktors
$I$	:	gemessene Intensität [cps]
$I^0$	:	Intensität einer unbedeckten Fläche [cps]
$I_p$	:	Primärteilchenstrom
$i_p$	:	Flächendichte des elektrischen Primärstroms [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
$n$	:	Parameter für Energieverteilungen
$M$	:	Molmasse [ $\text{g}/\text{Mol}$ ]
$M_1, M_2$	:	Masse des Primär- bzw. Sekundärteilchens
$\dot{m}$	:	Massenverluststrom [ $\text{mg}/\text{s}$ ]
$\dot{m}^0$	:	Massenverluststrom einer Reinsubstanz [ $\text{mg}/\text{s}$ ]
$\dot{N}$	:	Teilchenstrom [Atome/s]
$\dot{N}_0$	:	Primärteilchenstrom [Atome/s]
$U_B$	:	Oberflächenbindungsenergie [eV]
$X$	:	repräsentatives Element
$Y$	:	Sputterausbeute [Atome/Projektil]
$Y_{AB}$	:	Sputterausbeute für ein zweiatomiges Cluster [Atome/Projektil]
$Y_{\text{total}}$	:	Totale Sputterausbeute [Atome/Projektil]
$z$	:	Erosionstiefe [nm]

$\dot{z}$	:	Erosionsrate, Tiefenvorschub [nm/s]
$\alpha$	:	effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit
$\beta$	:	Neutralanteil des Erosionsstromes
$\gamma$	:	Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
$\eta$	:	Geometriefaktor
$\rho$	:	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
$\nu$	:	Stöchiometriefaktor
$\Theta$	:	Anteil am totalen Primärstrom

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Um die Zusammensetzung von Feststoffen aus der Umwelt vollständig angeben zu können, müssen sowohl Konzentration, als auch Tiefenverteilung der in den Feststoffen enthaltenen Elemente bekannt sein. Gerade über die Tiefe stellt sich eine inhomogene Zusammensetzung ein, weil chemische Prozesse, beispielsweise im Kontakt mit der Atmosphäre, nur einen begrenzten Tiefenbereich ausgehend von der Oberfläche beeinflussen. Andererseits muß eine Quantifizierung geringer Elementkonzentrationen unter 1% zuverlässig möglich sein, da viele Stoffe schon in kleiner Menge umweltreaktiv sind, wie z. B. katalytische oder toxische Wirkungen hervorrufende Schwermetalle. Übliche naßchemische Analysemethoden, so etwa Atomabsorptionsspektroskopie, sind nicht in der Lage, ortsaufgelöste Informationen zu liefern, da das Probenmaterial zuvor in Lösung gebracht wird. Oberflächenanalytische Untersuchungsmethoden sind dagegen geeignet, die räumliche Anordnung von chemischen Komponenten zu ermitteln. Eine Tiefenverteilung der Elementkonzentration läßt sich dabei durch Ionenbeschußinduzierten Materialabtrag und zeitabhängige Aufnahme der Elementintensitäten bestimmen.

Hohe Empfindlichkeit, einfache Probenpräparation und die Möglichkeit alle Elemente tiefenaufgelöst quantifizieren zu können, machen die Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie (SNMS) zu einer besonders geeigneten Methode, die Elementverteilung in Mikropartikeln oder anderen festen Proben zu bestimmen. Eine zuverlässige tiefenaufgelöste Elementquantifizierung mit SNMS ist allerdings nur bei genauer Kenntnis der elementspezifischen Empfindlichkeitsfaktoren möglich. Diese haben sich jedoch als matrixabhängig herausgestellt [1]. Die experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren durch Eichmessungen an Substanzen bekannter Zusammensetzung zeigt, daß der Matrixeffekt, das ist der unterschiedliche Einfluß verschiedener chemischer Umgebungen eines Elementes auf dessen Nachweiswahrscheinlichkeit, eine Variation des Nachweisfaktors eines Elementes in unterschiedlichen Substanzen von etwa 30-40% [1] um das jeweilige Mittel verursacht. Ist, wie bei Umweltproben der Fall, die chemische Einbindung des nachgewiesenen Elementes nicht bekannt, führt die Benutzung eines mittleren Empfindlichkeitsfaktors zu einer entsprechenden Ungenauigkeit. Obwohl damit im Vergleich zu anderen abtragenden Analysemethoden mit hoher Tiefenauflösung, wie beispielsweise SIMS [2], eine deutlich bessere Quantifizierbarkeit von unbekanntem Proben erreicht wird [3], ist zur genauen quantitativen Bestimmung des Elementinventars, besonders von Proben aus der Umwelt, eine Reduzierung des Matrixeffektes wünschenswert.

In dieser Arbeit werden die Ursachen des Matrixeffektes untersucht und Maßnahmen zur Verbesserung der Quantifizierung von Elementen mit SNMS entwickelt. Gegenüber früheren Arbeiten [4, 5, 6, 7, 8] zur Plasma-SNMS an Umweltproben wurde hier vor allem der Einfluß der Energieverteilung auf den Elementnachweis studiert und in analytische sowie instrumentelle Verbesserungen umgesetzt. Weiterhin

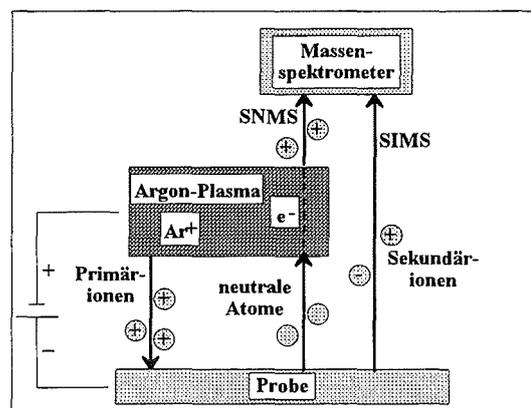
erforderte die Konzentrationsbestimmung der in Umweltproben vorkommenden Elemente die Bestimmung einer Reihe neuer Elementdetektionsfaktoren und die Präzisierung bereits bekannter Faktoren [9]. Wenngleich hier ein spezieller Typ der SNMS eingesetzt wurde, so sind die Ergebnisse nicht nur auf die für diese Arbeit zur Verfügung stehende Plasma-SNMS-Analysenanlage beschränkt, sondern auch für andere Varianten der SNMS einsetzbar.

## 2 Das Analyseverfahren

### 2.1 Prinzip der plasmagestützten Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS)

In der Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie wird ein fester Stoff im Vakuum durch Ionenbeschuss zerstäubt und die dadurch von der Probe emittierten neutralen Atome und Molekülaggregate nachgewiesen. Um die Neutralteilchen mit einem Massenspektrometer zu erfassen, ist es notwendig, sie vorher zu ionisieren, was entweder beim Durchgang der emittierten Neutralteilchen durch ein Elektroden-Gas, durch einen senkrecht den Partikelstrom durchkreuzenden Elektronenstrahl, oder durch Photoionisation erreicht werden kann.

Das hier eingesetzte Plasma-SNMS [10, 11, 12] zerstäubt die Proben durch die positiven Ionen eines Argon-Plasmas, indem diese durch eine zwischen Plasma und Probenträger angelegte Spannung auf die Probe beschleunigt werden. Die durch diesen Beschuss von der Probe emittierten Neutralteilchen werden durch Stöße mit den freien Elektronen desselben Plasmas ionisiert und im Nachweissystem massenspektrometrisch analysiert. In Abb. 1 ist das Grundprinzip der Plasma-SNMS dargestellt. Neben neutralen Atomen werden auch mehratomige Neutralteilchen, im folgenden Cluster genannt, sowie ein- oder mehratomige Ionen, Sekundärelektronen und Photonen aus der Oberfläche herausgelöst.



**Abb. 1:** Prinzip der Sekundärmassenspektrometrie mit Argon-Niederdruck-Plasma als Ionenquelle und Nachionisierungsmedium.

Mit dieser Methode sind prinzipiell die Atome oder Ionen aller Elemente detektierbar. Zur Quantifizierung von Elementen mittels SNMS wird in der Regel die Signalstärke der neutralen Atome benutzt.

Da die durch den Beschuß beeinflusste Zone und die Ausdringtiefe der Sekundärpartikel lediglich wenige Nanometer beträgt, ist diese Methode sehr oberflächenempfindlich. Durch den kontinuierlichen Materialabtrag werden immer tiefere Bereiche der Probe freigelegt und bei zeitaufgelöster Messung eine tiefe aufgelöste Massenanalyse ermöglicht. Gegenüber anderen SNMS-Methoden bietet das Plasma-SNMS den Vorteil der Kombination aus senkrechtem Probenbeschuß und Detektion in der selben Richtung, wodurch insbesondere bei Partikelproben, oder anderen Proben mit rauher Oberfläche, keine Abschattung auftritt.

## 2.2 Physikalische Grundlagen

Der durch den Beschuß von atomaren oder ionischen Projektilen hervorgerufene Materialabtrag an einer Probenoberfläche wird Zerstäubung oder Sputtern genannt. Um einen solchen Prozeß zu initiieren, muß das einfallende Projektil eine kinetische Mindestenergie aufweisen, welche es über elastische und inelastische Stöße an die Probenatome weitergibt, so daß deren Bindungsenergie im Gitterplatz überschritten und das Probenatom aus dem Gitter herausgelöst werden kann. Wird, entweder durch direkten Stoß mit dem Projektil oder indirekt durch Stoß mit Sekundärteilchen („Stoßkaskade“), an ein Oberflächenatom in Richtung der Oberflächennormalen mehr Energie übertragen, als dessen Oberflächenbindungsenergie beträgt, so kann das Oberflächenatom den Festkörper verlassen. Ein substanzieller Materialabtrag tritt bei einer Beschußenergie von mehr als 100 eV auf.

### 2.2.1 Stoßprozesse beim Festkörperbeschuß mit Ionen

Die während des Beschusses in der Oberfläche ablaufenden Prozesse sowie der Emissionsmechanismus sind von Masse und Energie der einfallenden Projektile abhängig [13, 14, 15]. Es lassen sich drei Bereiche qualitativ unterscheiden:

- **Direkter Stoß** ("*single knock-on regime*"): Projektile geringer Masse mit kinetischen Energien zwischen 0.1 und 1 keV werden in den oberen Atomlagen des Festkörpers leicht reflektiert (Abb. 2a) und transferieren ihre Energie dann auf Oberflächenatome. Die getroffenen Atome haben dadurch zwar die Energie den Festkörper zu verlassen, aber nicht genug, um andere Atome von derer Plätzen zu bewegen. Die Schädigung des Festkörpers ist gering und auf eine kleine Tiefe von etwa 1 nm [16], abhängig von den Stoßpartnern, beschränkt.
- **Lineare Kaskade** ("*linear cascade regime*"): Gemäß Abb. 2b können mittelschwere und schwere Primärteilchen mit Energien von 1-100 keV Stoßkaskaden auslösen, die sich über einen größeren Bereich (einige Nanometer) erstrecken. Oberflächenatome werden hauptsächlich durch die kinetische Anregung sekundärer Rückstoßatome aus der Kaskade emittiert. Da die Dichte der im Festkörper bewegten Atome sehr gering ist, können Kollisionen der bewegten Atome untereinander vernachlässigt werden.

- Volumenanregung ("spike regime"):** Kinetische Primärenergien von mehr als 100 keV und große Projektilmassen führen in der Einflußzone zur Ausbildung eines heißen Plasmas aus Probenatomen. Die aus der kinetischen Energie der Probenatome abgeleitete Temperatur des Plasmas liegt im Bereich von etwa  $10^4$  K. Daher sind fast alle Atome der Einschußzone in Bewegung und es erfolgt eine nahezu vollständige Durchmischung des gesamten Bereichs (Abb. 2c). Die Einflußzone ist nun größer, wodurch die Tiefenauflösung prinzipiell abnehmen wird. Im allgemeinen wird ein thermisches Gleichgewicht in der Einflußzone nicht erreicht und es ergeben sich nichtlineare Effekte in der Ausbildung der Stoßkaskaden. Dadurch wird deren Berechnung, welche bei den anderen Regimes zumindest mit akzeptabler Genauigkeit möglich ist [17], erschwert.

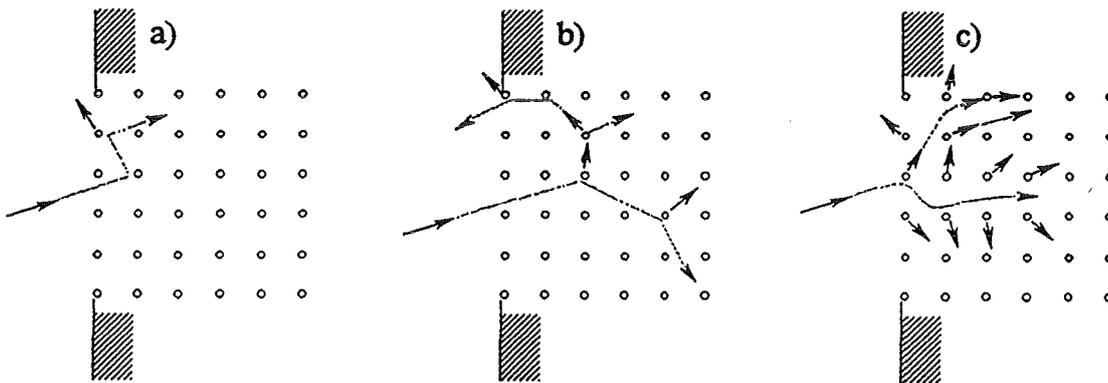


Abb. 2: Einteilung des Zerstäubungsmechanismus in drei Bereiche [13]. a) Direkter Stoß, b) Lineare Kaskade, c) Volumenanregung.

Besteht der Festkörper aus verschiedenen Elementen, wird in der Anfangsphase der Zerstäubung die Beschußzone typischerweise an den leichter sputterbaren Elementen verarmen. Aufgrund der dann höheren Konzentration der schwerer zu sputternden Komponente wird von dieser aber entsprechend mehr Material emittiert, so daß sich, in der Regel nach einigen Sekunden, ein Gleichgewichtszustand einstellt. In diesem verlassen die verschiedenen Probenatome die Oberfläche im gleichen Konzentrationsverhältnis, wie es im Einflußgebiet unter der Beschußzone gegeben ist. Dieser Zustand wird Sputtergleichgewicht genannt.

## 2.2.2 Sputterausbeute

Unter der totalen Sputterausbeute ist die durchschnittliche Anzahl aller die Probe verlassenden Atome pro eintreffendem Primärteilchen zu verstehen:

$$Y_{\text{total}} = \frac{\dot{N}_{\text{Sek}}}{\dot{N}_{\text{Prim}}} \quad (1)$$

wobei  $\dot{N}_{\text{Prim}}$  : Primärteilchenstrom [Atome/s]  
 $\dot{N}_{\text{Sek}}$  : Sekundärteilchenstrom [Atome/s]

Besteht die Probe aus mehreren Elementen, sind partielle Sputterausbeuten für die einzelnen Elemente zu definieren, deren Summe gleich der totalen Sputterausbeute ist. Der jeweilige Anteil eines Elementes A an der totalen Ausbeute entspricht im Sputtergleichgewicht seiner Atomkonzentration  $c(A)$ :

$$Y(A) = c(A) \cdot Y_{\text{total}} \quad \text{mit} \quad \sum_{\text{alle Elemente}} c(A) = 1 \quad (2)$$

Hierbei ist allerdings keine Festlegung getroffen, in welcher Form, sei es als Atom oder als Cluster, das Element die Probe verläßt. Die Sputterausbeute ist sowohl von den für den Zerstäubungsprozeß maßgeblichen physikalischen Eigenschaften von Primärteilchen (Masse und kinetische Energie) und Probeneteilchen (Masse und Oberflächenbindungsenergie), als auch von deren Wechselwirkung (Energieübertragung, Rückstreuung) abhängig. Solange sich der Sputterprozeß im Bereich der linearen Stoßkaskade befindet, läßt sich die Sputterausbeute näherungsweise aus makroskopischen Größen herleiten [13, 18]:

$$Y(\Theta) \propto \gamma \cdot a \cdot E_0 \cdot \frac{1}{U_B} \cdot f(\varphi) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3)$$

- wobei
- $\gamma$  : Energieübertragungsfaktor eines elastischen Stoßes
  - $M_1, M_2$  : Masse des Primärteilchens bzw. Probenatoms
  - $a$  : Korrekturfaktor für Rückstreuungsprozesse
  - $E_0$  : Primärenergie des Projektils
  - $U_B$  : Oberflächenbindungsenergie der Probenatome
  - $f(\varphi)$  : Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute

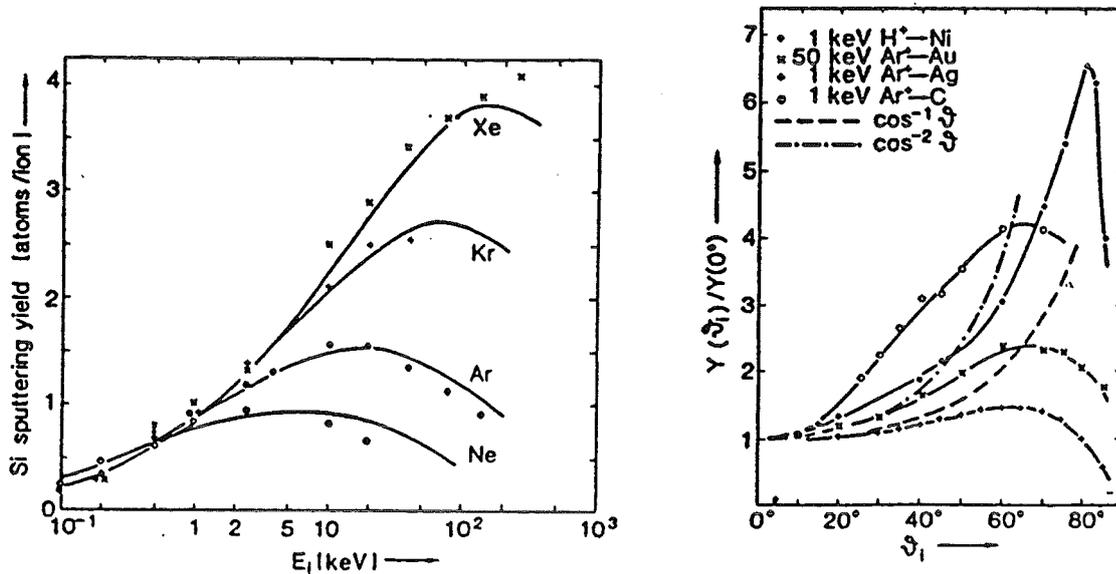


Abb.3: a) Energie- und b) Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute [19].

Der Korrekturfaktor  $a$  gewinnt um so mehr an Einfluß, je leichter die Primärteilchen gegenüber den Probenatomen werden, weil dann die Rückstreuung der Projektile wahrscheinlicher wird. Die in Abb. 3a dargestellte Abhängigkeit der Sputterausbeute von Projektilenergie und -masse ist durch das Zusammenwirken zweier gegenläufiger Prozesse zu erklären: Zwar steht mit Erhöhung von Projektilenergie und -masse mehr Energie zur Ablösung der Probenatome zur Verfügung, wodurch die Sputterausbeute zunächst steigt. Jedoch dringen die Primärteilchen bei sehr hoher Energie so weit in den Festkörper ein, daß die im Inneren des Körpers ausgelösten Atome die Oberfläche nicht mehr erreichen und die Sputterausbeute wieder sinkt.

Die Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute (Abb. 3b) folgt einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit: Ausgehend von senkrechtem Beschuß nimmt die Sputterausbeute bis zu einem Einfallswinkel von etwa  $70^\circ$  zu, da mit steigendem Winkel die Eindringtiefe der Projektile abnimmt und sie daher ihre Energie zunehmend in oberflächennahen Bereichen abgeben. Mit zunehmend streifendem Einfall werden jedoch mehr Primärteilchen gestreut, wodurch die Sputterausbeute bis auf Null bei  $90^\circ$  wieder absinkt. Bis zum Maximum der Verteilung, also für Winkel  $\varphi < 70^\circ$ , gilt annähernd [19]:

$$f(\varphi) = \cos^{-1,7}(|\varphi|) \quad (4)$$

### 2.2.3 Eigenschaften der emittierten Sekundärteilchen

Wie bei Oechsner und anderen [20, 4] für Metalle und Salze beschrieben, verläßt das gesputterte Material den Festkörper hauptsächlich in Form neutraler Atome. Da der Anteil neutraler Atome an der Gesamtemission zudem nahezu konstant ist, kann mit der SNMS von der Zusammensetzung des Erosionsflusses auf die Stöchiometrie der Elemente in der Probe geschlossen werden. Voraussetzung für eine genaue Konzentrationsbestimmung ist allerdings, daß die Atome eines Elementes den Festkörper stets mit gleichen Eigenschaften verlassen, unabhängig davon, aus welcher Verbindung sie gesputtert wurden. Nur dann kann mit einer für alle Atome eines Elementes gleichen Nachweiswahrscheinlichkeit gerechnet werden. In der Praxis ist jedoch eine Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit der Atome von der chemischen Umgebung in der Oberfläche einer Probe gegeben, welche Matrixeffekt genannt wird. Die Entwicklung von Maßnahmen zur Verringerung der dadurch verursachten Ungenauigkeit in der Elementquantifizierung ist unter anderem Gegenstand dieser Arbeit.

Der Matrixeffekt bei Sekundärionen ist aufgrund ihres Bildungsprozesses nahe der Oberfläche sehr stark [2], so daß diese für eine allgemeine Elementquantifizierung ungeeignet sind und nur für die Spurenanalytik in Materialien mit konstanter Matrix herangezogen werden können. Da die Bildungs- und Überlebenswahrscheinlichkeit der ebenfalls im Erosionsfluß enthaltenen mehratomigen Fragmente (Cluster) stark von ihrer chemischen Umgebung abhängt, läßt sich anhand der Clustersignale eine Verbindungsklassifizierung durchführen [21].

In Abb. 4 sind die Energien aller aus einer Probe emittierten Sekundärteilchen dargestellt. Die Restgas-  
ionen mit thermischen Energien und die hochenergetischen Rückstreuatome und gestreuten Primärteil-  
chen lassen sich mit einem Energiefilter von den zur Elementquantifizierung benötigten Neutralteilchen  
mittlerer kinetischer Energie separieren.

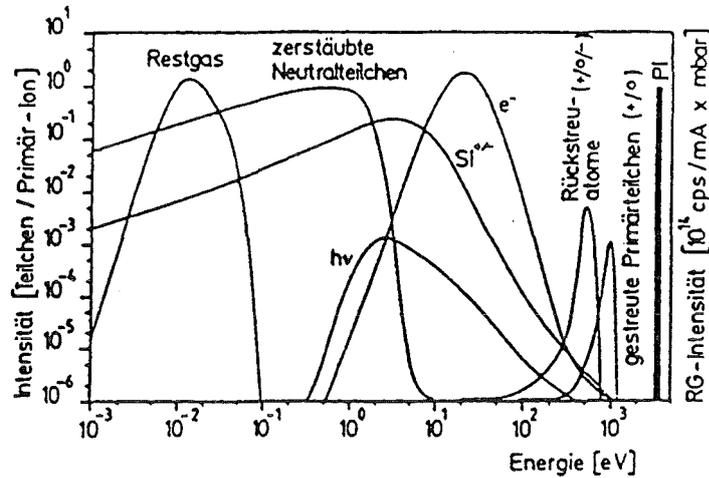


Abb. 4: Energieverteilung verschiedener Sekundärteilchen [22].

### 2.2.3.1 Energieverteilungen atomarer Teilchen

Gemäß der von SIGMUND [13, 18] formulierten Theorie der linearen Kollisionskaskaden verlassen die  
zerstäubten Atome eines Elementes die Oberfläche mit unterschiedlichen Energien in einer Verteilung  
entsprechend [23, 25, 26]:

$$I(E) \propto \frac{E}{(E + U_B)^{3-2n}} \quad \text{mit der wahrscheinlichsten Energie} \quad E_w = \frac{U_B}{(2 - 2n)} \quad (5)$$

wobei

- I : gemessene Intensität
- E : kinetische Energie
- $U_B$  : Oberflächenbindungsenergie
- n : Parameter ca. 0 bis 0.5

Die Form einer typischen Energieverteilung von Sekundäratomen ist in Abb. 4 und in Abb. 15, S. 32 zu  
sehen.

Das Maximum dieser SIGMUND-THOMPSON-Verteilung liegt bei etwa 2-5 eV (siehe Abb. 4 und [27]).  
Unter den Voraussetzungen der Linearität der Kollisionskaskade, welche bei den in dieser Arbeit ver-  
wendeten Analysebedingungen in der Regel gegeben ist, und einer vergleichsweise geringen Energie der  
Sekundärteilchen gegenüber dem maximalen Energietransfer  $T_{max}$  zweier Teilchen mit den Massen  $M_1$

und  $M_2$  aus Gl. 6, ist die Form der Verteilung sowohl unabhängig von der Primärionenenergie  $E_0$ , als auch von Einschuß- und Akzeptanzwinkel.

$$T_{\max} = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E_0 = \gamma \cdot E_0 \quad \text{mit } \gamma \text{ aus Gl. 3} \quad (6)$$

Tatsächlich ist eine Energieabhängigkeit des Parameters  $n$  gegeben, wobei nach BETZ [16]  $n = 0$  eine gute Approximation für einen Primärenergiebereich bis zu wenigen keV ist. Darüberhinaus steigt  $n$  bis zu  $n = 0,5$  bei etwa 100 keV. Experimentelle Daten [28, 29, 30, 31, 27, 32, 33, 34] zeigen teilweise nur eine grobe Übereinstimmung mit der Theorie [35]. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Annahme eines planaren Oberflächenbindungspotentials, welches aber sehr stark strukturiert sein kann und die Form der Energieverteilung erheblich beeinflusst.

Durch die Kenntnis der Energieverteilung eines Elements in verschiedenen Verbindungen wird es möglich, deren Einfluß auf die Detektionsfaktoren zu überprüfen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, lassen sich durch geeignete Auswertung unter Einbezug von Energieverteilungen die Detektionsfaktoren sowohl genauer, als auch matrixunabhängiger bestimmen. Des weiteren erlaubt die Messung von Energieverteilungen die Bestimmung von  $U_B$ , wodurch dann eventuell die Matrix bzw. die Verbindung, aus der das Atom herausgelöst wurde, charakterisiert werden könnte.

### 2.2.3.2 Winkelverteilung atomarer Teilchen

Die Winkelverteilung gesputterter Teilchen (Abb. 5) entspricht bei niedrigen Beschußenergien einer um den Glanzwinkel orientierten räumlichen Cosinusfunktion. Mit zunehmender Primärenergie nimmt die Eindringtiefe zu, wodurch die Information, aus welcher Richtung das Primärteilchen eingefallen ist, verloren geht. Es resultiert eine um die Oberflächennormale orientierte Cosinusfunktion.

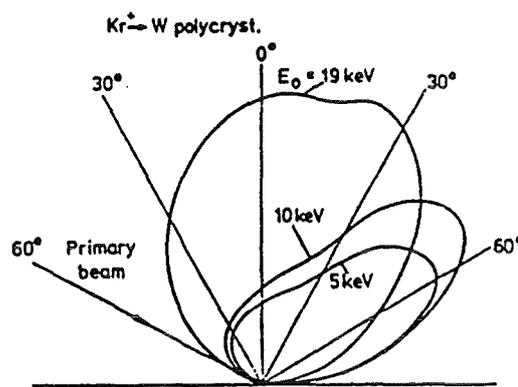


Abb. 5: Winkelverteilung atomarer Teilchen [36]

## 2.2.4 Bildung mehratomiger Fragmente

Prinzipiell kann ein Cluster durch zwei Mechanismen gebildet werden [37]: Bei der sogenannten direkten Clusteremission wird das Cluster als ganzes Fragment aus der Oberfläche gelöst, während es sich bei der Rekombination erst kurz nach der Ablösung bildet und sich aus ursprünglich nicht unmittelbar benachbarten Atomen zusammensetzt [38].

Da mindestens zwei Atome aus dem Festkörper herausgelöst werden müssen, ist zur direkten Emission ein relativ großer Energieübertrag auf die zu emittierenden Atome des Clusters notwendig. Andererseits darf die eingebrachte Energiemenge nicht zu groß sein, da sonst die Bindung innerhalb des Clusters gebrochen würde. Dieser Mechanismus erklärt bevorzugt die Emission von Clustern mit Atomen hoher Massendifferenz und hoher Bindungsenergie [39]. Da die chemische Bindung des Clusters nicht gebrochen wird, entspricht die Zusammensetzung des Clusters der der jeweiligen Verbindung. Für die Sputterausbeute eines Clusters AB gilt damit:

$$Y_{AB} \propto Y_{\text{total}} \quad (7)$$

Im Gegensatz dazu wird die Bildung schwach gebundener Cluster mit Atomen vergleichbarer Masse durch Atomkombination erklärt. Voraussetzung für eine Rekombination dicht über der Oberfläche ist die durch eine Stoßkaskade ausgelöste, gleichzeitige Emission getrennter aber doch nahe genug beieinander liegender Atome. Da die Stoßkaskade zu einer Durchmischung des beschossenen Oberflächenbereiches führt, geben durch Atomkombination gebildete Cluster nicht die jeweiligen Elementanteile in der Verbindung wieder, wohl aber das gesamte Elementkonzentrationsverhältnis der Probe. Die Sputterausbeute eines Clusters AB kann also durch die Elementkonzentrationen  $c(A)$  und  $c(B)$  ausgedrückt werden:

$$Y_{AB} \propto Y_A \cdot Y_B \propto c(A) \cdot c(B) \cdot Y_{\text{total}}^2 \quad (8)$$

Aufgrund der für den Clustererhalt notwendigen Bedingungen ist die Energieverteilung des Clusters sehr viel schärfer als für einfache Atome [40]. Die gegenüber Atomen wesentlich größeren Cluster zeichnen sich zwar durch eine etwa ebenso hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma aus, können aber auch leicht dissoziieren [41, 42]. Durch die in statistischer Richtung erfolgende Emission der Dissoziationsprodukte und die gleichzeitig beschränkte Spektrometerakzeptanz wird nur ein geringer Anteil der aus dissoziierten Clustern stammenden Atome nachzuweisen sein. Aufgrund des daher geringen Nachweisfaktors wird die Bestimmung dieses Anteils erschwert.

## 2.3 Elementquantifizierung mit SNMS

### 2.3.1 Konzentrationsbestimmung

Die in einem Experiment gemessene Intensität  $I$  eines Elementes  $A$ , summiert aus den atomaren Signalen sämtlicher Isotope, wird durch die Anzahl der tatsächlich von der Probe emittierten Atome ( $\dot{N}(A)$ ), sowie durch die Nachweiseigenschaften der Anlage (Detektionsfaktor  $D^0(A)$ ) bestimmt.

$$I(A) = \dot{N}(A) \cdot D^0(A) \quad (9)$$

$\dot{N}(A)$  ist einerseits abhängig von den Eigenschaften der Probe (Elementkonzentration  $c(A)$ ), und von denen der Projektile, hier in erster Linie dem Primärionenstrom  $I_p$ , sowie in geringer Weise von der kinetischen Energie und der Masse der Primärionen. Andererseits besteht aber auch eine Abhängigkeit von der Wechselwirkung zwischen Projektil und Probe während des Zerstäubungsprozesses, beschrieben durch die totale Zerstäubungsausbeute  $Y_{\text{total}}$ , die die Zahl pro Projektil die Probe verlassenden Atome darstellt (Gl. 1). Im nach wenigen Sekunden erreichten Zerstäubungsgleichgewicht [43] entspricht die Zusammensetzung des Materialabtrags der Elementkonzentration in der Probe und es gilt:

$$\dot{N}(A) = c(A) \cdot I_p \cdot Y_{\text{total}} \quad \text{bzw.} \quad I(A) = c(A) \cdot I_p \cdot Y_{\text{total}} \cdot D^0(A) \quad (10)$$

Der elementspezifische Detektionsfaktor  $D^0(A)$  läßt sich in drei weitgehend unabhängige Teile untergliedern, nämlich in die effektive Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_A$  der Atome dieses Elementes im Plasma [44, 45, 46], in der auch die Streuprozesse im Plasma berücksichtigt sind, einen die Transmission des gesamten Nachweissystems beschreibenden Koeffizienten  $\eta_A$ , sowie den Anteil  $\beta_A$  an neutralen Atomen im Gesamtfluß der Atome  $A$ , zusammengesetzt aus den Atomen und den Clustern. Aufgrund der beim Zerstäubungsprozeß gebildeten Ionen und Cluster ist  $\beta_A$  stets etwas kleiner als 1.

$$D^0(A) = \alpha_A \cdot \eta_A \cdot \beta_A = \alpha_A \cdot G_A \quad (11)$$

wobei  $G_A$  : Ionisationsunabhängiger Anteil des Detektionsfaktors

Anlagenspezifische Schwankungen und die Abhängigkeit von der Probenmenge werden durch die Einführung eines relativen Detektionsfaktors [47] eliminiert, so daß  $D(A)$  nur noch durch Intensitäten und Konzentrationen bestimmt ist. Dazu bezieht man  $D(A)$  auf ein Referenzelement  $R$ . Außerdem wird die Bestimmung des in der Regel unbekanntes Faktors  $G_A$  vermieden:

$$D_R(A) = \frac{D^0(A)}{D^0(R)} = \frac{I(A) \cdot c(R)}{I(R) \cdot c(A)} \quad (12)$$

Bei bekannten  $D_R$  ergeben sich die Konzentrationsverhältnisse in einer unbekanntes Probe aus den atomaren Intensitäten für die Elemente  $A$  und  $B$ :

$$\frac{c(A)}{c(B)} = \frac{I(A) D_R(B)}{I(B) D_R(A)} \quad (13)$$

Als Referenzelement wird auch in dieser Arbeit, wie in [48] beschrieben, ein fiktives Alkalimetall gewählt, dessen absoluter Detektionsfaktor aus einer Mittelung der Faktoren der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs gewonnen wurde. Ein Bezug auf dieses durchschnittliche Alkalimetall bietet neben der Vergleichbarkeit mit Literaturwerten den Vorteil, nicht willkürlich den relativen Detektionsfaktor eines Elementes auf 1 setzen zu müssen, wodurch unter anderem für alle Elemente Matrixeffekte berechnet werden können. Eine Umrechnung von relativen Detektionsfaktoren  $D_R(A)$  eines Elementes A, die bezüglich eines Referenzelementes R gewonnen wurden, in die des mittleren Alkalimetalls  $D_{AM}(A)$  ( $AM = \textit{average metal}$ ) ist folgendermaßen möglich:

$$D_{AM}(A) = D_R(A) \cdot D_{AM}(R) \quad (14)$$

Mit  $D_{AM}(A)$  ist in dieser Arbeit stets der mittlere, also aus Messungen von vielen Verbindungen des Elementes A gewonnene, relative Detektionsfaktor bezeichnet. Handelt es sich um den aus einer speziellen Verbindung ermittelten Faktor, so ist das durch ein weiteres Suffix gekennzeichnet, z. B. durch  $D_{Pb}^{PbLi}(Li)$ . Die relativen Detektionsfaktoren aller Elemente weisen eine Unsicherheit von im Mittel 35% auf. Diese Unbestimmtheit heißt Matrixeffekt. Sie stellt keinen Meßfehler dar, sondern ist wegen der Verbindungsabhängigkeit des Nachweises unvermeidbar und soll durch die in dieser Arbeit entwickelten Methoden möglichst eliminiert oder zumindest erheblich reduziert werden.

## 2.3.2 Tiefenskalierung und Bestimmung absoluter Detektionsfaktoren

Während der ionenbeschußinduzierte Materialabtrag immer tiefere Bereiche einer Probe zerstäubt, ermöglicht die Verfolgung des SNMS-Signales eines Elementes über einen längeren Zeitraum die Aufnahme der Verteilung der Elementkonzentration über die Tiefe. Zur Umrechnung eines Zeitprofils in ein Tiefenprofil muß der Tiefenvorschub  $\dot{z}$ , typischer Weise in nm/s angegeben, bekannt sein. Diese Größe ist sowohl abhängig von Art und Konsistenz des Probenmaterials, als auch von den Beschußbedingungen. Zur Bestimmung der Erosionsrate  $\dot{z}$  wurden bereits mehrere Verfahren entwickelt [5, 21, 49, 50]:

- **Gravimetrische (externe) Skalierung:** Hierbei werden Erosionsraten von Standardsubstanzen bestimmt, wobei der durch den Abtrag erzielte Massenverlust gemessen wird. Sofern die Zusammensetzung ähnlich ist, kann anhand dieser so bestimmten Tiefenvorschübe die Tiefenverteilung der Elemente in unbekanntem Proben ermittelt werden.
- **Interne Tiefenskalierung:** Stehen keine exakten Werte für die Erosionsrate aus Standardmessungen zur Verfügung, oder handelt es sich um Proben mit Materialwechseln in unbekanntem Tiefen, kann

die externe Skalierung nicht angewendet werden. Bei Kenntnis der jeweiligen Atomvolumina und der Sputterfläche kann jedoch allein aus der Menge zerstäubter Atome auf das abgetragene Probenvolumen und auf die erreichte Tiefe geschlossen werden.

- **Skalierung durch Signalvergleich:** Die dritte Methode ist als Spezialfall der externen Tiefenskalierung anzusehen. Nach Bestimmung der Zerstäubungsrate eines Elementes in einer Referenzsubstanz wird davon ausgegangen, daß die Sputterausbeute des gleichen Elementes in anderer Verbindung nur vom Zählratenverhältnis zur Referenzmessung (jeweils bei vollständiger Bedeckung des Trägermaterials) und vom Konzentrationsverhältnis abhängt.

Allen Methoden zur Erosionsratenbestimmung ist gemeinsam, daß sie sowohl auf kompakte Proben, als auch auf Proben, die aus zum Teil mit pulverigem Material bedeckten Metallfolien bestehen, anwendbar sind. Bei elektrisch nicht leitenden pulverigen Proben kommt es bei Bedeckungen von über etwa 50% zur Aufladung der Partikel [9], wodurch der Primärstrom von diesen abgelenkt wird und der geringere Abtrag zu fehlerhaften Bestimmungen von Sputterausbeute und Tiefenvorschub führt. Um trotzdem diese Größen korrekt bestimmen zu können wurde in dieser Arbeit die gravimetrische, externe Tiefenskalierung angewandt, welche im folgenden genauer erklärt wird:

Der Strom  $\dot{N}_0$  aller die Probe erreichenden Primärteilchen trifft sowohl das eigentliche Probenmaterial P als auch das der Trägerfolie T.

$$\dot{N}_0 = \dot{N}_P + \dot{N}_T \tag{15}$$

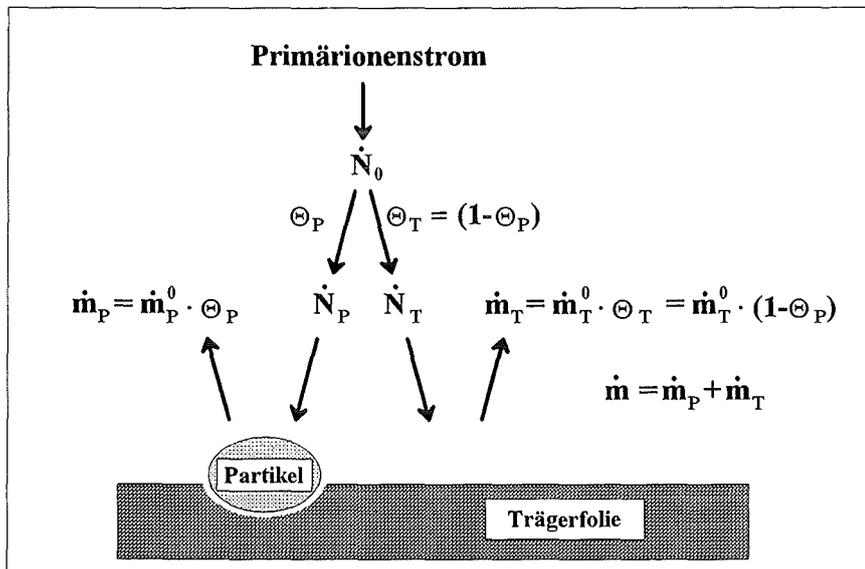


Abb. 6: Aufteilung von Primärionen- und Massenverluststrom an einer Pulverprobe. Die Erklärung der Größen erfolgt im Text.

Der das Probenmaterial treffende Anteil des Gesamtstromes  $\Theta_P$  ist damit:

$$\Theta_P = \frac{\dot{N}_P}{\dot{N}_0} \quad (16)$$

Für das Trägermaterial gilt nach Gl. 10, daß der die Trägerfolie direkt treffende Stromanteil  $(1 - \Theta_P)$  und die atomare Intensität des Trägermaterials proportional sind. Die zur Darstellung des Trägerstromanteils  $\Theta_T$  mittels Trägermaterialintensitäten benötigte Intensität der völlig unbedeckten Trägerfolie  $I_T^0$  läßt sich leicht messen.

$$\Theta_T = 1 - \Theta_P = \frac{I_T}{I_T^0} \quad (17)$$

$\Theta_P$  entspricht dem Bedeckungsgrad der Trägerfolie, sofern die Beschußhomogenität auf Probe und Träger gewährleistet ist. Diese Homogenität würde verloren gehen, wenn sich das Pulver durch den Ionenbeschuß auflädt und ein Teil des auf das Pulver gerichteten Ionenstrahles auf das Trägermaterial abgelenkt wird.

Der gesamte Massenverluststrom  $\dot{m}$  setzt sich aus den Verlustströmen des Trägers und des Probenmaterials zusammen. Alternativ kann  $\dot{m}$  durch die Massenverluste des reinen Pulvers  $\dot{m}_P^0$  und der reinen, unbedeckten Trägerfolie  $\dot{m}_T^0$  ausgedrückt werden:

$$\dot{m} = \dot{m}_P + \dot{m}_T = \dot{m}_P^0 \cdot \Theta_P + \dot{m}_T^0 \cdot \Theta_T \quad (18)$$

Kombination mit Gl. 17 führt zu einer Darstellung des wägbaren Gesamtmassenverluststromes aus den leicht zu messenden Größen  $\dot{m}_T^0$ ,  $I_T$  und  $I_T^0$ , sowie der noch zu bestimmenden Größe  $\dot{m}_P^0$ .

$$\dot{m} = \dot{m}_P^0 + (\dot{m}_T^0 - \dot{m}_P^0) \cdot \frac{I_T}{I_T^0} \quad (19)$$

Um den für die weitere Rechnung benötigten Massenverlust des reinen Pulvers  $\dot{m}_P^0$  zu erhalten, werden einige Proben mit unterschiedlicher Bedeckung, also unterschiedlichen Trägerintensitäten  $I_T$ , gemessen und deren Gesamtmassenverlust ausgewogen. Eine lineare Regression der so erhaltenen, verschiedenen Kombinationen aus Gesamtmassenverlust und Trägermaterialintensität führt nach Extrapolation auf die Trägerintensität Null, also vollständige Bedeckung des Trägers durch das Probenmaterial, auf den gesuchten Wert von  $\dot{m}_P^0$ .

Der letztlich gesuchte Tiefenvorschub  $\dot{z}$  berechnet sich aus dem Massenverluststrom, der Dichte  $\rho$  des Probenmaterials und der Probengrundfläche  $A$ , sowie dem Flächenformfaktor  $f_A$ .

$$\dot{z} = \frac{\dot{m}_P^0}{\rho \cdot A \cdot f_A} \quad (20)$$

Ausgehend von der Annahme, daß die aus der Trägerfolie herausragenden Teile der Partikel etwa halbkugelförmig sind, ergibt sich eine bezüglich planaren Proben doppelt so große Oberfläche. Unter der weiteren Voraussetzung eines in jedem Falle senkrecht zu allen Oberflächen stattfindenden Abtrags der

Partikel, sinkt die Primärstromdichte also auf die Hälfte. Dabei ist die abgetragene Schicht wegen des höheren Beschußwinkels etwa gleich. Der Flächenformfaktor beträgt bei Partikelproben daher etwa  $f_A = 2$ , während bei planaren Proben  $f_A = 1$  gesetzt werden kann.

Unter Einbezug der AVOGADRO-Konstanten  $N_A$ , der Molmasse  $M_P$  des Pulvermaterials, der Anzahl Atome pro stöchiometrischer Einheit  $\nu_P$ , und des Gesamtprimärstromes ergibt sich die Sputterausbeute der Verbindung  $Y_P$ :

$$Y_P = \frac{\dot{m}_P^0 \cdot N_A \cdot \nu_P}{M_P \cdot \dot{N}_0} \quad (21)$$

Aufgrund der bereits erwähnten Rauigkeit der Gesamtoberfläche und der in Kap. 2.2.2, S. 5 diskutierten Winkelabhängigkeit der Sputterausbeute, ist eine gegenüber glatten Proben erhöhte Sputterausbeute zu erwarten. In der Praxis wird das jedoch durch eine bei Partikelproben verstärkte Redeposition von Probenmaterial zwischen den Partikeln teilweise kompensiert [2], so daß die Sputterausbeute nahezu unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ist.

Ist  $Y_P$  bestimmt, so kann man über Gl. 22 auch den absoluten Detektionsfaktor erhalten. Bei bekannter Stöchiometrie und bekanntem Primärstrom hängt der Detektionsfaktor nur von der meßbaren Intensität des Elementes ab. Wie in Kap. 4.1.2, S. 43 beschrieben, muß allerdings sichergestellt sein, daß  $I^0$  die Intensität bei vollständig bedeckter Probe darstellt.

$$D_A^0 = \frac{I_A^0 \cdot e \cdot \nu_A}{I_P \cdot A \cdot Y_P} \quad (22)$$

wobei

- $e$  : Elektronenladung  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$
- $A$  : Probenfläche
- $\nu_A$  : Stöchiometrie des Elementes in der Verbindung
- $I_P$  : Primärstrom
- $I_A^0$  : Intensität des Elementes A bei vollständiger Bedeckung der Probe

### 2.3.3 Tiefenauflösung

Unter Tiefenauflösung ist die Fähigkeit der Analysenmethode zu verstehen, Variationen der Elementkonzentration in der Tiefe einer Probe möglichst exakt wiederzugeben. Aufgrund verschiedener Einflüsse wird ein scharfer Elementkonzentrationswechsel an einem idealen Schichtsystem (siehe Abb. 7) jedoch nicht vollständig zu erfassen sein.

So führt die Durchmischung des Probenmaterials im Einschubbereich zur Emission von Atomen aus leicht unterschiedlicher Tiefe oder die Voraussetzung der vollständig homogenen Primärstromdichte ist nicht erfüllt. Es resultiert ein Intensitätsprofil, welches näherungsweise durch die integrale GAUß'sche Fehlerfunktion beschrieben werden kann [51]. Dabei wird die Tiefenauflösung definiert als Tiefendiffe-

renz  $\Delta z$  zwischen 16% und 84% des gemessenen Konzentrationsüberganges. Diese Werte entsprechen der doppelten Standardabweichung des Intensitätsverlaufes.

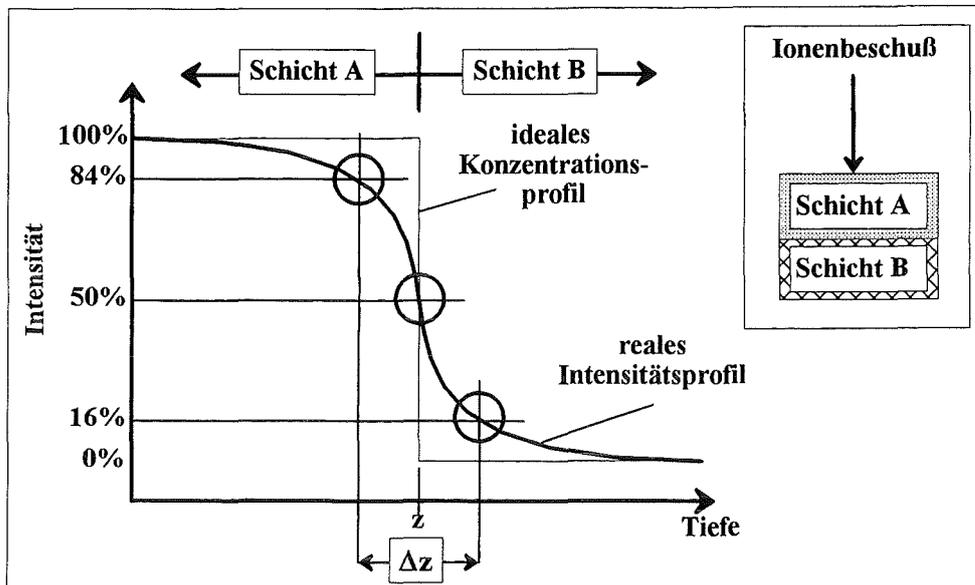


Abb. 7: Zur Definition der Tiefenauflösung.

Als gemessene Tiefe eines Schichtüberganges wird dann im allgemeinen der Tiefenwert bei 50% des gemessenen Konzentrationsverlaufes definiert. Um eine zu große Durchmischung des Oberflächenbereiches zu vermeiden und die Tiefenauflösung zu verbessern, kann mit geringer Primärionenenergie beschossen werden. Bei richtiger Wahl des Abstandes zwischen Blende des Probenhalters und Probenoberfläche (siehe Kap. 3.2.2, S. 24) ist die Forderung der homogenen Primärstromdichte bei Plasma-SNMS leicht zu erfüllen. Durch senkrechten Beschuss und Detektion werden Abschattungseffekte, welche die Tiefenauflösung beeinträchtigen könnten, prinzipbedingt vermieden.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Die Proben

Um eine möglichst gute Annäherung an die Oberflächenbeschaffenheit realer Umweltproben und damit eine Übertragbarkeit der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zu gewährleisten, wurden auch die meisten Vergleichsproben als Pulver gemessen. Zur Vermeidung elektrischer Aufladung wurde bei allen Pulverproben auf einen möglichst geringen Korndurchmesser ( $<100\ \mu\text{m}$ ) geachtet und die Pulver gegebenenfalls mittels eines Mörsers weiter zerkleinert.

Die Auswahl der Reinsubstanzen wurde im Hinblick auf einen hohen Matrixeffekt getroffen, um diesen möglichst isoliert von anderen Effekten, wie z.B. apparativen Einflüssen, behandeln zu können. Zur Untersuchung komplexerer Proben wurde eine Auswahl von Standardproben mit unterschiedlichsten Matrices aus verschiedenen Umweltbereichen verwendet. Damit soll die Anwendbarkeit der Ergebnisse auch für den Fall von Umweltproben vollkommen unbekannter Zusammensetzung ermöglicht werden.

Zur Bestimmung von Anlageneigenschaften und einfachen Eichmessungen wurden zusätzlich metallische Proben als Folie oder Blöcke verwendet.

#### 3.1.1 Reinsubstanzen

Von den in Tab. 1 aufgeführten Pulverproben wurden Massenspektren aufgenommen und Energieanalysen durchgeführt. Die Indiumfolie aus Tab. 2 diente als Trägermaterial, das Kupferblech zur Bestimmung der Primärstromdichte und der PbLi-Block zur Eichung und Abstimmung der zwei verwendeten Anlagen.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Cu <sub>2</sub> S	> 99,99 %	Alfa Products
CuS	> 97 %	Alfa Products
CuO	> 98 %	Fluka
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>	> 95 %	Merck
Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub>	> 98 %	Merck
LiF, LiCl, LiJ, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99 %	Merck
CsCl, CsJ	> 99,5 %	Merck
LiBr, CsF, CsBr, Graphit	> 99 %	Fluka
HfC, HfN, HfO <sub>2</sub>	> 98 %	Alfa Products
C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (Cl)(NH <sup>+</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(NH <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), Atrazin	> 95 %	Poly Science Corp.
Heptachlor, C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> , Lindan	> 99 %	Poly Science Corp.
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	> 99,5 %	Merck
PbS	> 92 %	Merck

Tab. 1: Verwendete pulverförmige Reinsubstanzen.

Substanz	Reinheit	Hersteller
In-Folie (Stärke 0.2 mm)	99,999 %	Goodfellow
Cu-Blech (Stärke 1 mm)	99,99 %	Goodfellow
Block aus Pb/Li-Legierung (83:17)	> 99 %	Forschungszentrum Karlsruhe <sup>1)</sup>

Tab. 2: Verwendete Metallfolien und -blöcke. <sup>1)</sup> mit freundlicher Unterstützung von Frau Dr. Heike Glasbrenner, Institut für Materialforschung III.

### 3.1.2 Umweltstandardproben

Die in Tab. 3 aufgelisteten Standardproben sind von den in der Tabelle genannten Institutionen zertifiziert. Sie repräsentieren eine Auswahl aus unterschiedlichsten Umweltbereichen (Autoabgaspartikel VEP, Müllverbrennungsasche CWIA und Bodenproben SOIL1, SOIL3, SOIL7) und unterscheiden sich teilweise stark in ihren Matrices.

Bezeichnung	Abkürzung	Herkunft	Name	Hauptbestandteile >1% Gew.
Vehicle Exhaust Particulate Matter	VEP	National Institute for Environmental Studies	NIES CRM8	(C) <sup>1</sup> , Ca, Al, Na, K, Mg, P, Pb
City Waste Incineration Ash	CWIA	Community Bureau of Reference	BCR CRM176	Si, Al, Ca, K, Na, S, Na, Zn, Mg, Fe, Pb
Canadian Loam Soil	SOIL1	Canada Centre for Mineral Energy and Technology	CANMET SOIL1	Si, Al, Fe, K, Mg, Na, Ca
Canadian Calcerous Loam Soil	SOIL3	Canada Centre for Mineral Energy and Technology	CANMET SOIL3	Si, Ca, Mg, Al, Fe, K
Austrian Calcerous Loam Soil	SOIL7	Canada Centre for Mineral Energy and Technology	CANMET SOIL7	Si, Ca, Al, Fe, K, Mg

Tab. 3: Untersuchte Umweltstandardproben. (C)<sup>1</sup>: Der Hauptbestandteil Kohlenstoff ist nicht zertifiziert. Ein weiterer, bei allen Proben nicht zertifizierter, Hauptbestandteil war Sauerstoff.

### 3.1.3 Probenpräparation

Die Probenpulver wurden in die als Träger fungierende Indiumfolie eingedrückt. Zur Vermeidung von Aufladung wurde die Bedeckung < 50% gehalten [9]. Die präparierte Folie wurde sodann durch eine Tantalmaske mit einer Öffnung von 7 mm Durchmesser auf dem Probenhalter fixiert. In 3,6 mm Entfernung vor der Maske befand sich eine Tantalblende, deren Durchmesser ebenfalls 7 mm betrug. Der Probenhalter kann durch eine Kühleinrichtung auf einer Temperatur von < 0°C gehalten werden.

Die Verwendung von Indiumfolie als Trägermaterial hat folgende Vorteile:

- Bei Raumtemperatur ist Indiumfolie sehr weich, sodaß das Probenmaterial leicht eingedrückt werden kann. Zusätzliche Fixierungsmittel wie z. B. Kleber entfallen damit vollständig.
- Da Indium ein elektrischer Leiter ist, wird auch unter Ionenbeschuß das Ladungsgleichgewicht der Probe gewahrt. Bei genügend niedriger Bedeckung der Folie entfällt eine Aufladung der Probe mit resultierender Ablenkung des Ionenstrahles.
- Das Isotopenmuster von Indium besteht aus lediglich zwei Signalen bei 113 D und 115 D. Da in diesem Massenbereich nur wenige andere Signale liegen, treten kaum Überlagerungen mit Signalen der Probenelemente auf und das Indiumisotopenmuster ist leicht wiederzuerkennen.

## 3.2 Analysenanlage und Meßparameter

### 3.2.1 Allgemeiner Aufbau

Die benutzte Anlage ist der Ionen-Neutralteilchen-Analysator (INA-3) der Firma SPECS, Berlin. Das Konzept der Anlage basiert auf Entwicklungen von OECHSNER zur Plasma-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie [20]. Das Gerät ist in der Lage sowohl SNMS- als auch SIMS-Analysen durchzuführen. Zeitweilig wurde an zwei Maschinen desselben Typs gemessen. Die unterschiedliche Feineinstellung der Anlagen und die daraus resultierenden Unterschiede im Elementnachweis wurden berücksichtigt (siehe Kap. 4.4.1, S. 63).

Der Aufbau der INA-3 gliedert sich in drei Teile: Die Probentransfer-, die Plasma- und die Analysenkammer.

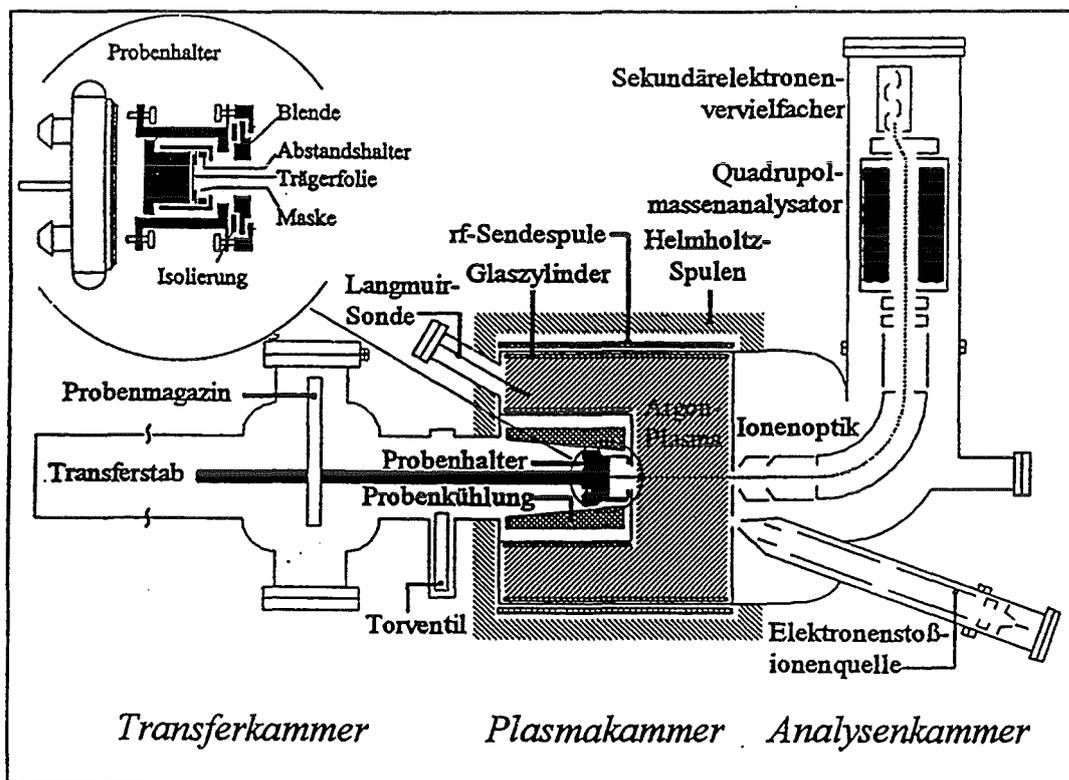


Abb. 8: Die Analysenanlage INA-3.

#### 3.2.1.1 Plasma-Kammer

Die Plasma-Kammer ist ein zylindrischer Rezipient von ca. 30 cm Länge und mit einem Durchmesser von ca. 15 cm, in welchem ein Argon-Niederdruck-Plasma brennt. Bei einem typischen Plasmagasdruck von etwa  $1\text{-}5 \cdot 10^{-3}$  mbar wird eine mittlere Elektronenenergie von ca. 4 eV (entsprechend einer Elektro-

nen-Temperatur von etwa  $10^5$  Kelvin) und eine mittlere Elektronendichte von  $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  erreicht [10]. Während des Betriebs bildet sich im Plasma ein charakteristisches elektrisches Potential von ca. 35-45 V bezüglich Erdpotential aus. Die Meßposition für die Probe befindet sich im Zentrum der Kammer, wobei die Probe durch einen konzentrischen Zylinder geschützt wird, der nur durch eine Blende vor der Probe ( $\varnothing 7 \text{ mm}$ ) den Kontakt zum Plasma ermöglicht. Die Innenwand der Plasmakammer wird durch einen Glaszylinder abgeschirmt, damit Materialablagerungen an den Innenwänden keine bleibenden Verunreinigungen verursachen, die, wenn sie leitend sind, die HF-Einkopplung behindern können. Die Stirnseiten der Plasmakammer sind mit Tantalblechen geschützt.

### 3.2.1.2 Probentransfer-Kammer

In der Probentransfer-Kammer befindet sich ein Magazin für 5 Proben, aus dem eine Probe unter Vakuum in die Meßposition transportiert werden kann. Bei geschlossenem Ventil zwischen Transfer- und Plasma-Kammer kann das Probenmagazin in der Transfer-Kammer gewechselt werden, wobei die Vakuumbedingungen in der Plasma- und Analysen-Kammer aufrechterhalten bleiben.

### 3.2.1.3 Analysen-Kammer mit Nachweissystem

In der der Meßposition gegenüberliegenden Wand des Plasma-Zylinders befindet sich eine Öffnung von ca. 3 mm Durchmesser, durch die nachionisierte Probenatome in die Analysenkammer gelangen. Dort beträgt der Druck während des Plasma-Betriebs ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. In der Analysenkammer befindet sich das Nachweissystem, bestehend aus der Ionenoptik, Quadrupolmassenfilter und Detektor. Das ionenoptische System mit mehreren elektrischen Linsen dient dabei zur Restgasunterdrückung und Abbildung des Ionenstrahles in das nachfolgende Quadrupolmassenspektrometer. Nach dort erfolgter Massenauf-trennung des Ionenstromes werden diejenigen Teilchen, welche die Durchlaßbedingung erfüllen, also nur Teilchen einer bestimmten Masse, auf einen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV) abgebildet. Die dort von jedem Ion erzeugten Ladungspulse werden gezählt.

Die Analysen-Kammer ist separat gepumpt und erreicht einen Enddruck von  $< 1 \cdot 10^{-8}$  mbar.

#### 3.2.1.3.1 Ionenoptik

Die ersten drei Linsen der Ionenoptik stellen die erste Stufe zur Unterdrückung vorzugsweise thermischer Ionen aus dem Restgas dar und sorgen gleichzeitig für eine Abbildung des Ionenstrahles auf den Eintrittsfokus des dann folgenden Energiefilters. Von dort werden die Ionen durch zwei Linsen zum Eintritt des Quadrupols geführt, und mittels einer weiteren auf das richtige Potential zur Massenseparation durch den Quadrupol gebracht. Zum praktischen Betrieb sind sämtliche Linsen vor einer Messung auf das Plasmapotential und untereinander so abzustimmen, daß die gemessene Intensität der Probenatome maximal, dabei aber sowohl der Untergrund aus thermischen und direkt zurückgestreuten Atomen des Plasmagases Argon als auch das Rauschen minimal werden. In der Praxis erreicht man nach sorgfältiger Einstellung für eine saubere Indiumfolie einen Rauschuntergrund von  $< 10$  cps bei einer Inten-

sität des Indiums von  $1.5 \cdot 10^6$  cps. Der nicht zu vermeidende Untergrund des Plasmagases Argon beträgt dann  $< 1 \cdot 10^5$  cps.

Vor dem Eintritt in den SEV wird der Ionenstrahl durch drei mit festen Potentialen angesteuerte Linsen aus der optischen Achse verschoben, um den durch von Streu- und Sputterprozessen an den Wänden des Quadrupols abgelösten Ionen verursachten Untergrund zu verringern.

Ein typischer Potentialverlauf längs des Weges, den die Ionen in der Ionenoptik zurückzulegen haben, ist in Abb. 9 gezeigt.

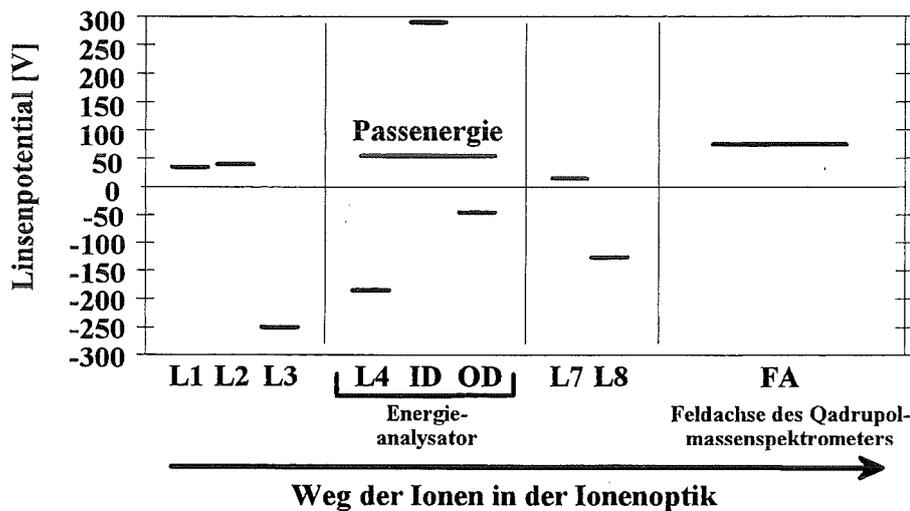


Abb. 9: Potentialverlauf innerhalb der Ionenoptik für SNMS-Betrieb.

### 3.2.1.3.2 Energiefilter

Zusätzlich zur Bremsschwelle am Eintritt der Ionenoptik kann mit einem Energiefilter eine weitere Ausblendung störender Teilchen vorgenommen werden. Dieser Teil des Nachweissystems befindet sich im mittleren Teil der Ionenoptik und besteht aus einem simulierten  $90^\circ$ -Kugelkondensator (Abb. 10) mit den Elektroden ID und OD ("inner deflector", "outer deflector"), wobei die Außenelektrode zur Vermeidung von Streuprozessen nicht real ausgeführt ist, und je einer Driftstrecke im Ein- und Austritt des Filters (Linse L4).

Aufgrund der speziellen Anordnung der Elektroden können bei geeigneter Wahl der Potentiale nur Ionen mit bestimmter Energie (Mittelwert:  $E_{\text{pass}}$ ) das Energiefilter passieren. Seine Aufgabe besteht damit in der Restgasunterdrückung durch Abtrennung der niederenergetischen Restgasionen (kinetische Energie ca. 0.025 eV) von denen, die aus der Probe stammen und einer Abtrennung der hochenergetischen Ionen, z.B. zurückgestreute Projektile, zur Vermeidung von Sekundärprozessen im Nachweissystem. Zusätzlich wird der Ionenstrahl um  $90^\circ$  umgelenkt, was zu einer weiteren Verringerung des Untergrundes durch Abtrennung neutraler Partikel führt.

Über seine vorgesehene Funktion zur Restgasunterdrückung hinaus, wurde das Energiefilter im Rahmen dieser Arbeit zur Aufnahme von Energieverteilungen der zerstäubten und nachionisierten Teilchen herangezogen. Diese lassen sich prinzipiell in mehreren verschiedenen Modi aufnehmen:

1) Bremsfeldvariation:

In dieser Betriebsweise wirkt L4 als Beschleunigungslinse für die Ionen, während das eigentliche Filter (ID und OD) konstant bleibt. Nur diejenigen Ionen können das Filter passieren, welche von L4 auf die Durchlaßenergie des Filters beschleunigt worden sind. Der Vorteil dieser Methode besteht in der konstanten Energieauflösung des Filters.

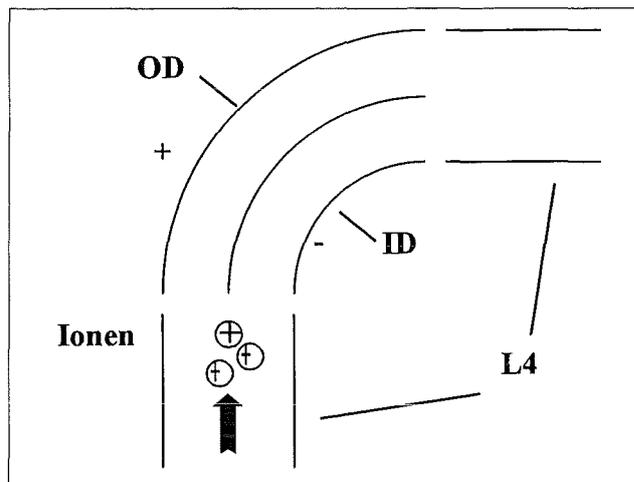


Abb. 10: Prinzipskizze des Energiefilters.

2) Filtervariation:

Dieser Betriebsmodus variiert die Durchlaßenergie („Passenergie“) eines Sektor-Filters, um eine Energieverteilung aufzunehmen zu können (siehe Gl. 25). Vorteilhaft ist, daß die fokussierende Wirkung der Linse 4 erhalten bleibt, jedoch variieren im allgemeinen Spektrometercharakteristik und Energieauflösung mit ID und OD. Die Variation der Spektrometercharakteristik kann unter Beachtung von Gl. 23 verhindert werden.

Da laut Hersteller [52] das Filter sich dann wie ein Kugelkondensator verhält, wenn Gl. 23 erfüllt ist, müssen bei Variation einer Linse die anderen so korrigiert werden, daß während der Aufnahme eines Spektrums

$$p = \frac{L4 - OD}{ID - OD} \approx 0,45 \quad (23)$$

konstant bleibt.

3) Soll die Energieauflösung R des Spektrometers konstant bleiben, muß Gl. 24 beachtet werden. Die Auflösung ist durch

$$R = \frac{\sqrt{r_i^2 + r_a^2}}{D \cdot E_{\text{pass}}} \quad (24)$$

gegeben, wobei  $r_i$  und  $r_a$  die Radien der inneren und äußeren Elektrode sind,  $E_{\text{pass}}$  die Passenergie und  $D$  die Auftrennungsstärke des Filters ("Dispersion", etwa 80 mm pro eV Passenergie).  $D$ ,  $r_i$  und  $r_a$  sind feste Anlagengrößen, sodaß  $R$  dann konstant bleibt, wenn die Passenergie

$$E_{\text{pass}} = \frac{1}{f}(\text{OD} - \text{ID}), \quad \text{mit } f : \text{Spektrometerkonstante} = 1,09 \text{ [52]} \quad (25)$$

konstant ist.

Damit die Ionen das Filter passieren können, muß ihre Energie  $W$  beim Analysatoreintritt der Passenergie entsprechen.  $W$  setzt sich dabei aus ihrer kinetischen Energie  $E_0$ , dem Plasmapotential  $W_p$  als Startpotential und der Beschleunigungsspannung  $L4$  zusammen:

$$W = E_0 + W_p - L4 = E_{\text{pass}} \quad (26)$$

### 3.2.2 Betriebsparameter und Plasmastabilität

Das Plasma wurde mit Argongas (Reinheit > 99,999 %, Hersteller: MESSER-GRIESHEIM) bei einem Gasdruck von  $1\text{-}5 \cdot 10^{-3}$  mbar betrieben. Über die Spule eines Schwingkreises wurde ein Hochfrequenzfeld (27 Mhz, 160-220 W) eingespeist. Zusätzlich wurde ein durch eine HELMHOLTZ-Spule erzeugtes Magnetfeld (20-50 G) überlagert, um die Elektronendichte im Zentralbereich der Plasmakammer zu erhöhen und damit ein stabileres Plasma zu erhalten. Die Energieeinkopplung erfolgte also elektrodenlos über Elektron-Zyklotron-Wellen-Resonanz. Die mittlere Energie der Plasmaelektronen betrug damit eindimensional etwa 4 eV (entsprechen etwa  $10^5$  K) bei einer Dichte von  $2\text{-}6 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-3</sup> [53].

Das Argon-Plasma lieferte sowohl die zur Zerstäubung der Probe benötigten Primärionen, als auch die zur Nachionisation der gesputterten Sekundärteilchen benötigten Elektronen. Ein negatives Potential an der Probe bewirkte, daß Argonionen in Richtung der Probe beschleunigt werden und diese zerstäubten. Da das Plasma während des Betriebes ein Gleichgewichtspotential von 35-45 V gegenüber Erddpotential besaß, ergab sich die Primärionenenergie als Summe aus Probenspannung und Plasmapotential. Das Gleichgewichtspotential war aufgrund der geerdeten Wände der Plasmakammer nicht homogen, sondern folgte nach OECHSNER [33] in seiner Höhe einem Potenzgesetz:

$$U_p^{\text{rel}} = z^b \quad (27)$$

wobei  $U_p^{\text{rel}}$  : relative Höhe des Plasmapotentials  
 $z$  : Koordinate längs des Ionenweges im Zentrum der Plasmakammer  
 $b$  : Parameter, etwa 2.7 [33] für die hier vorliegenden Verhältnisse

Es ergab sich die in Abb. 11 gezeigte Variation des Plasmapotentials längs des Ionenweges. Da das Plasmapotential auch das Grundpotential der im Plasma nachionisierten Sekundärteilchen darstellte, war die Funktion aus Gl. 27 auch der Energieverteilung der Sekundärteilchen überlagert. Kennzeich-

nennd für den Zustand eines Plasmas sind die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Elektronendichte  $n_e$ . Beide Größen wurden durch an der Anlage angebrachte LANGMUIR-Sonden bestimmt [54]. Das an einem in das Plasma hineinragenden Draht, hier mit einer Länge von etwa 3 mm und einer Dicke von 1,5 mm, abfallende LANGMUIR-Potential  $U_L$  entsteht durch elektronenstoßinduzierte Aufladung. Beim Anlegen eines negativen Potentials von -80 V gelangen nur noch die gegenüber Elektronen relativ schweren und langsamen Argonionen an die Sonde und verursachen den LANGMUIR-Strom  $I_L$ . Gemäß [33, 55, 56, 57] stehen LANGMUIR-Strom und -Potential mit den Elektronenkenngrößen in folgendem Zusammenhang:

$$I_L \propto n_e \cdot \sqrt{T_e} \tag{28}$$

$$U_L \propto k_B T_e \tag{29}$$

Dabei ist  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante. Für die benutzte Anlage erhält man bei einer Elektronentemperatur von typischerweise  $1 \cdot 10^5$  K (siehe Tab. 4, S. 26) eine LANGMUIR-Spannung von 8 V, womit die Proportionalität aus Gl. 29 quantifiziert ist. Damit läßt sich über Gl. 30 auch das Gleichgewichtspotential des Plasmas berechnen [10].

$$U_{PL-W} = \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{M_{Ar}}{2 \cdot \pi \cdot m_e}\right) \cdot k_B T_e = 4,68 \cdot k_B T_e \tag{30}$$

- wobei  $U_{Pl-W}$  : Potentialdifferenz zwischen Plasma und umgebender Wand  
 $M_{Ar}$  : Masse eines Argonatoms  
 $m_e$  : Elektronenmasse

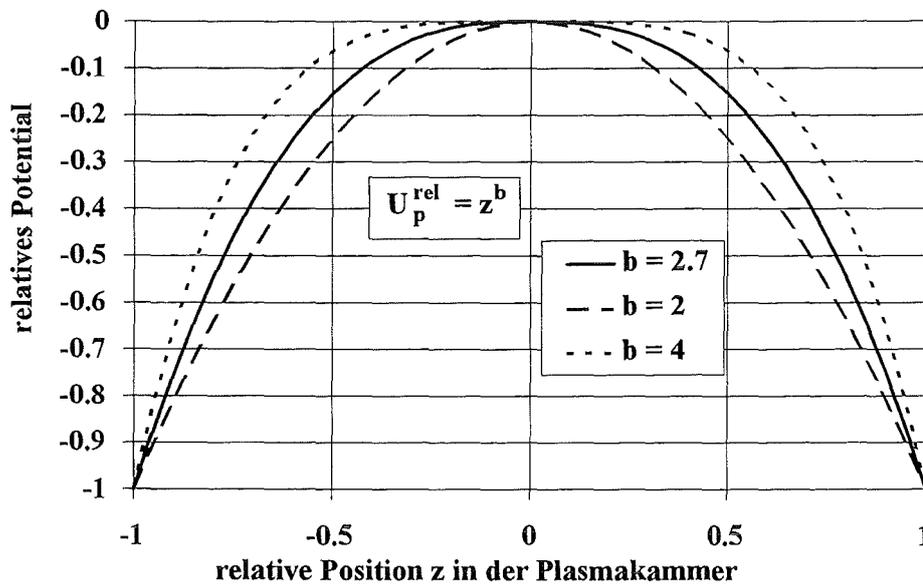
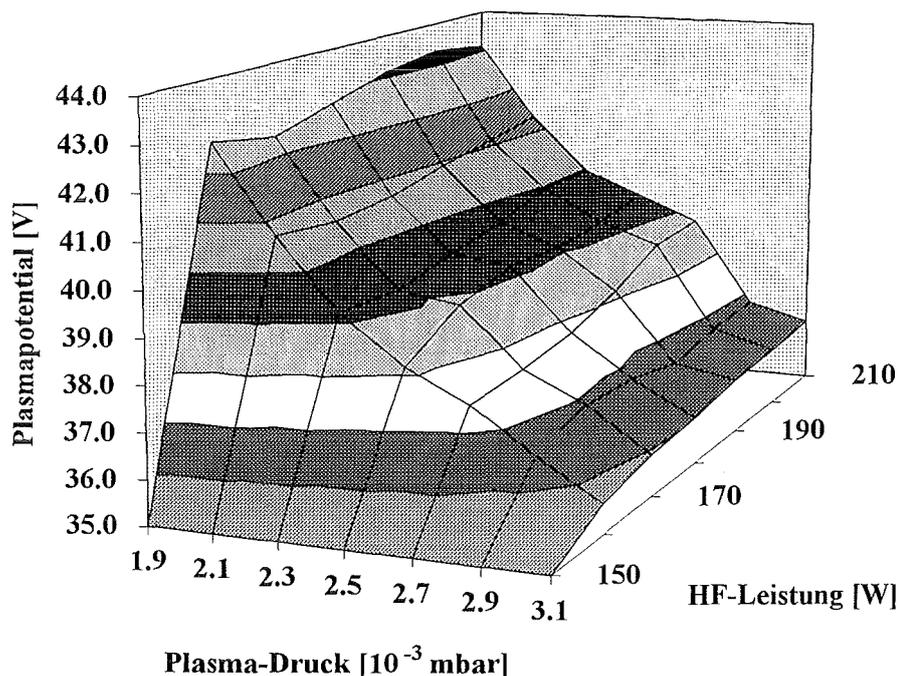


Abb. 11: Variation des Plasmapotentials in Abhängigkeit von der Position in der Plasmakammer. Für die Plasmakammer der INA-3 gilt etwa  $b = 2,7$ .



**Abb. 12:** Plasmapotential in Abhängigkeit von Betriebsparametern zur Bestimmung eines Bereiches guter Plasmastabilität mit geringer Variation des Potentials gegenüber den Betriebsparametern.

Da das Gleichgewichtspotential des Plasmas gleichzeitig das Bildungspotential der nachionisierten Sekundärteilchen ist und daher die Potentiale der Ionenoptik darauf abgestimmt sein müssen, darf das Plasmapotential für eine genaue Analyse während einer Messung keinen Schwankungen unterliegen. Daher ist ein von den drei Plasmaeinflußgrößen Argondruck, HF-Leistung und HELMHOLTZ-Strom nur in geringem Maße abhängiger Arbeitspunkt auszuwählen.

Parameter	Symbol	Wert
HF-Leistung	$P_{HF}$	170-190 W
Argondruck in der Plasmakammer	$p_{PI}$	$1\text{-}5 \cdot 10^{-3}$ mbar
HELMHOLTZ-Spulenstrom	$I_H$	4,9-5,3 A
LANGMUIR-Potential	$U_L$	8,0-9,5 V
LANGMUIR -Strom	$I_L$	0,15-0,22 mA
Elektronentemperatur	$T_e$	ca. $10 \cdot 10^4$ K
Elektronendichte	$n_e$	ca. $2 \cdot 10^{10}$ $\text{cm}^{-3}$

**Tab. 4:** Betriebsparameter der INA-3 Anlage.

Dabei ist der Argonpartialdruck in besonderem Maße äußeren Einflüssen unterworfen. Plasmaverunreinigungen können wegen einer gegenüber Argon unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeit bei der Druckmessung zu einer falschen von der Druckmessung abhängigen Regulierung des Gesamtdruckes und des Argonpartialdruckes in der Plasmakammer führen.

Mit einer speziellen Funktion des in Kap. 3.3, S. 29 beschriebenen Programms kann man den Plasmazustand schrittweise verändern, wobei gleichzeitig die das Plasma charakterisierenden Größen LANGMUIR-Spannung und -strom, sowie die Zählraten der zerstäubten Elemente aufgenommen werden. In Abb. 12 ist erkennbar, daß bei einem Druck in der Analysenkammer von etwa  $2\text{-}3\cdot 10^{-5}$  mbar (entspricht  $5\cdot 10^{-3}$  mbar in der Plasmakammer) und einer HF-Leistung von 170-190 W das Plasma relativ unempfindlich gegenüber z.B. durch Verunreinigung mit Probenmaterial hervorgerufenen Schwankungen des Argonpartialdruckes ist. Der HELMHOLTZ-Strom wurde dabei auf 5 A gesetzt. Die Anlage wurde bei nahezu allen Messungen in diesem Parameterbereich betrieben. Alle Betriebsparameter sind in Tab. 4 zusammengefasst.

### 3.2.3 Bestimmung der Tiefenauflösung

Wichtige Voraussetzung für eine gute Tiefenauflösung in Plasma-SNMS ist die Planparallelität der Plasmafront bezüglich der Probenoberfläche. Dadurch werden lateral gleichmäßige Beschußdichte und Materialabtrag realisiert. Die Ausrichtung der Plasmafront ist abhängig vom Abstand zwischen Probe und Blende, sowie von der Beschleunigungsspannung [53]. In dieser Arbeit wurde ein Proben-Blenden-Abstand von 3,6 mm verwendet, was nach [9] bei einer Beschleunigungsspannung von  $U_p = 360$  V zu optimaler Tiefenauflösung führt. Zur Bestimmung der Tiefenauflösung wurde eine mit 70 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und 30 nm  $\text{SiO}_2$  beschichtete Si-Scheibe mit scharfen Schichtübergängen gesputtert und die Signale von O, N, und Si aufgezeichnet. Nach der in Kap. 2.3.3, S. 15 beschriebenen Definition ergab sich an der ansteigenden Flanke des Sauerstoffsignals am Übergang von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu  $\text{SiO}_2$  eine Tiefenauflösung von 8,5 nm (Abb. 13). Damit ist die Tiefenauflösung ähnlich, wenn nicht besser, als bei der dem Plasma-SNMS vergleichbaren Glimmentladungsspektroskopie (GDOS [58, 59]). Die zur Kalibrierung der Tiefenskala ermittelten Erosionsraten stimmen mit den Literaturdaten [9] weitgehend überein.

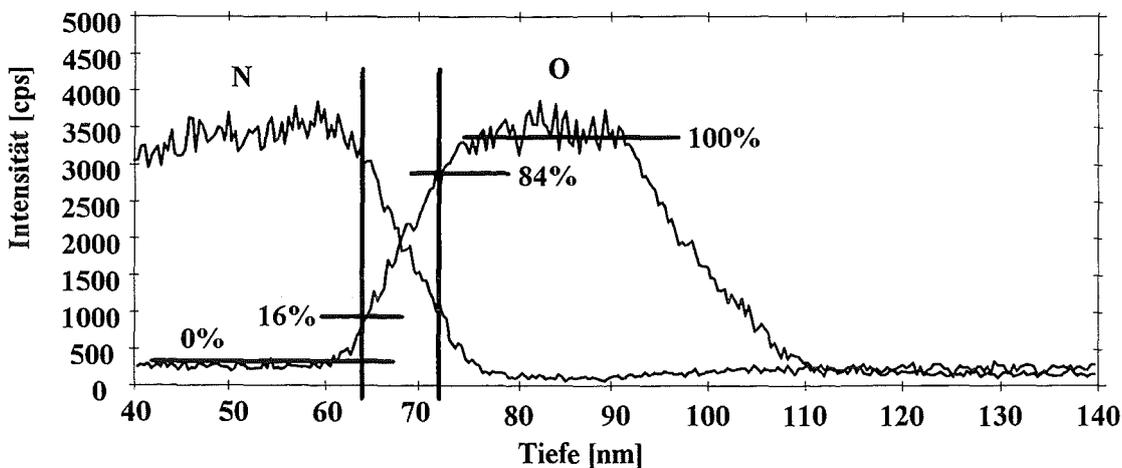


Abb. 13: Ausschnitt aus einem SNMS-Tiefenprofil eines mit 70 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und 30 nm  $\text{SiO}_2$  bedeckten Si-Wafers. Die Beschußenergie betrug  $E_p = 400$  eV.

### 3.2.4 Bestimmung der Primärstromdichte

Zur Berechnung der Erosionsraten, sowie zur Überprüfung stets gleicher Beschußbedingungen, wurde die Primärstromdichte über die Menge des pro Zeiteinheit gesputterten Probenmaterials ermittelt. Eine Bestimmung mittels FARADAY-Becher erfordert eine möglichst kleine Öffnung des Bechers im Verhältnis zur Grundfläche und erschien aufgrund des großflächigen Beschusses bei Plasma-SNMS nicht ratsam. Darüberhinaus ist eine derartige Anordnung nicht einfach realisierbar, da die Geometrie von Probe und Halterung durch den FARADAY-Becher nicht verändert werden darf.

Um bei der Messung einen ausreichend genau wägbaren Massenverlust von etwa 1 mg zu erhalten mußte pro Messung mindestens 1h gesputtert werden. Die Genauigkeit der Waage betrug 10 µg.

$$i_p = \frac{\Delta m \cdot F}{\Delta t \cdot M \cdot A} \quad (31)$$

wobei

$\Delta m$	: Massenverlust
$F$	: FARADAY-Konstante
$\Delta t$	: Beschußzeit
$M$	: Molmasse des Probenmaterials
$A$	: Maskenöffnung = 0,382 cm <sup>2</sup>

Die zur Primärstrombestimmung auf Kupferfolien benötigte Sputterausbeute von Kupfer ( $Y(\text{Cu}) = 1,8 \pm 40\%$ ) wurde der Literatur entnommen [60]. Als Mittelwert aus 8 Messungen ergab sich  $i_p = 0,66 \text{ mA/cm}^2 \pm 7,3\%$ . Um die Erosionsraten, auch solche aus anderen Arbeiten, leicht vergleichen zu können, wurden diese auf  $1,0 \text{ mA/cm}^2$  umgerechnet. Anhand der geringen Schwankung des Primärstromes ließ sich auf stets gleiche Beschußbedingungen schließen.

### 3.2.5 Steuerung und Datenbehandlung

Die INA-3 Anlage wird durch einen HP600+ A- Computer der Firma Hewlett-Packard gesteuert [61]. Als Betriebssystem wird das Multi-User-Multi-Tasking-System RTE-A [62] eingesetzt. Mit der speziell auf die Hardware der Anlage abgestimmten Software (Datensystem DS100, Firma Leybold, Köln) [63] können entweder ein Massenspektrum, eventuell in verschiedene Bereiche unterteilt, oder bis zu 16 Zeitprofile unterschiedlicher Massen aufgenommen werden. Weitere Softwarekomponenten unterstützen neben der Festlegung der Meßparameter, den Start einer Messung, der Aufnahme und Sicherung von Daten auch die Datenauswertung, den Export von Daten auf Personalcomputer (PC), Datennachbehandlung (Glätten, Normierung, u. ä.), oder die Programmierung von automatisch ablaufenden Meßfolgen.

#### 3.2.5.1 Auswertung von Massenspektren

In dieser Arbeit wurden Massenspektren mit 20 Messpunkten pro Masseneinheit aufgezeichnet. Die Auswertungssoftware korrigiert zunächst die Massenskala indem mittels einer FOURIER-Analyse des

Massenspektrums die Intensitäten auf ganzzahlige Massenzahlen gesetzt werden und damit der Abstand zwischen zwei benachbarten Massensignalen genau 1 D beträgt. Danach wird die Intensität eines Signales bestimmt. Zur Ermittlung der Elementintensität wird das natürliche Isotopenmuster in die für dieses Element in Frage kommenden Signale eingepaßt. Ergebnis ist die Summenintensität aller Isotope eines Elementes, im folgenden Elementintensität genannt. Ein spezieller Programmteil ermöglicht die simultane Anpassung von bis zu 64 Elementen oder Clustern, auch wenn sich die Element- oder Cluster-Isotope in einfacher Weise überlagern. Als Kriterium für eine gute Anpassung gilt dabei ein möglichst hoher Anteil an erklärter Gesamtsignalintensität, ohne daß eine Einzelintensität überschritten werden darf. Die weitere Umrechnung der Elementintensitäten in Atomkonzentrationen wurde, nach Übertragung der Daten, auf einem PC durchgeführt. Dazu wurden nach der in Kap. 2.3.1, S. 11 beschriebenen Methode die gemessenen Elementintensitäten durch Berücksichtigung der jeweiligen Elementdetektionsfaktoren korrigiert.

### **3.2.5.2 Auswertung von Zeitprofilen**

Wie auch bei den Massenspektren wurde zunächst eine Isotopenkorrektur des Massensignales durchgeführt. Bei nahezu allen Zeitprofilen, mit Ausnahme sehr niedriger Intensitäten, konnte auf eine Glättung der Zeitprofile verzichtet werden. Die Berechnung der Atomkonzentrationen und die Kalibrierung der Tiefenachse wurden wieder auf dem PC mittels bekannter Detektionsfaktoren und Tiefenvorschübe vorgenommen (Kap 2.3.2, S. 12).

## **3.3 Neue Meß- und Auswerteverfahren**

Da Energieverteilungen als eine Hauptursache des Matrixeffektes angesehen wurden und ihre Analyse eine Reduzierung des Matrixeffektes erwarten ließ, bisher aber keine Möglichkeit zur Aufnahme an der INA3-Anlage bestand, wurde zunächst ein Computerprogramm zur Steuerung der gesamten Anlage und damit insbesondere der einzelnen Linsenpotentiale der Ionenoptik entwickelt. Durch eine geeignete Steuerung der Ionenoptikpotentiale läßt sich die Passenergie des Energiefilters verändern, wodurch eine Aufnahme von Energieverteilungen ermöglicht wird.

Bei Standardmessungen ohne Nutzung der Energieverteilung ist darüberhinaus eine korrekte und reproduzierbare Einstellung der Ionenoptik von erheblicher Wichtigkeit. Daher wurde ein Verfahren entwickelt, welches die Potentiale der Ionenoptik mit einem genetischen Algorithmus automatisch innerhalb kurzer Zeit optimal an die aktuellen Eigenschaften der übrigen Anlagenkomponenten anpaßt.

Um Unzulänglichkeiten bei der Behandlung der aufgenommenen Massenspektren durch das herkömmliche Auswertungssystem (Datensystem DS100 der Firma Leybold, Köln) zu vermeiden, wurde ein Auswertungsprogramm mit verbesserter Peakhöhenenerkennung entwickelt, welches gleichzeitig erlaubt, den massenabhängigen Rauschuntergrund eines Massenspektrums zu bestimmen und gegebenenfalls in Rechnung zu stellen.

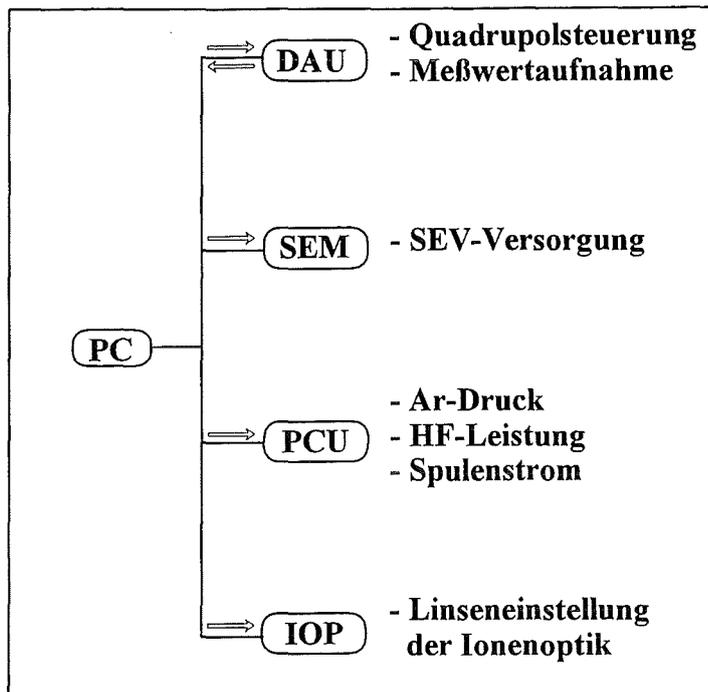
### 3.3.1 Messung und Verifikation von Energieverteilungen

Der Messung von Energieverteilungen kommt sowohl beim inneren, als auch beim äußeren Matrixeffekt (Kap. 4.2.1, S. 47) große Bedeutung zu.

- Durch die Bestimmung von Lage und Form der Verteilung können Unterschiede der emittierten Atome eines Elementes in verschiedenen Verbindungen erkannt und damit Maßnahmen zur Verringerung des Matrixeffektes ergriffen werden.
- Da sich die Formen der Energieverteilungen von Clustern und Atomen unterscheiden [40], können durch eine Analyse der Energieverteilungen Cluster/Element-Interferenzen im Massenspektrum erkannt und gegebenenfalls der Cluster- und Elementanteil des Massensignales bestimmt werden. In einem üblicherweise praktizierten Verfahren zur Vermeidung von Atom/Cluster-Interferenzen werden auf der untersuchten Masse nur Teilchen mit hohen Sekundärenergien detektiert. Da Clusterenergieverteilungen schärfer sind als Atomenergieverteilungen und somit nur einen geringen Anteil hochenergetischer Teilchen aufweisen, besteht das dabei gemessene Signal hauptsächlich aus Atomen. Im Gegensatz zu dieser üblichen Methode berücksichtigt das hier vorgestellte Verfahren die gesamte Energieverteilung und kann prinzipiell ohne Transmissionsverlust angewandt werden.

Die Realisierung des Programmes auf einem Personalcomputer (PC) war aufgrund der Abgeschlossenheit des INA3-Computersystems einfacher, als die Erweiterung des bestehenden Systems. Dazu mußte aber der gesamte Datenverkehr zwischen Anlage und PC, sowie insbesondere die verschiedenen Möglichkeiten den Energiefilter einzusetzen, also die verschiedenen funktionellen Abhängigkeiten der Linsen L4, ID und OD voneinander, implementiert werden. Dieses wurde durch ein selbstgeschriebenes Turbo-Pascal-Programm realisiert, welches neben der unkomplizierten, dabei aber flexiblen, Parametrisierung und automatischen Durchführung einer Messung auch einfache graphische Darstellungen der Meßergebnisse ermöglicht. Abb. 14 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Systems: Vom Programm des PC's werden verschiedene Geräte gesteuert. Zentrale Bedeutung hat dabei die Data Acquisition Unit (DAU), welche ihrerseits das Quadrupolmassenspektrometer steuert und zur Aufnahme der vom Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) gelieferten Zählraten dient.

Mit dem SEM (Secondary Electron Multiplier Unit) ist die zur Lieferung der für den Betrieb des SEVs notwendigen Hochspannungen benötigten Versorgungseinheit bezeichnet. In der PCU (Plasma Control Unit) werden die Plasmaparameter durch den Ar-Druck, die Leistung des Hochfrequenz-Senders und durch die Stromstärke der HELMHOLTZ-Spulen eingestellt. Zur Einstellung und Variation der ionenoptischen Linsen müssen die entsprechenden Werte vom PC zum IOP (Ion Optic Power Supply) übertragen werden.



**Abb. 14:** Schema der PC-Steuerung für die Komponenten der INA3-Anlage. Die Abkürzungen sind im Text erläutert.

Bei der gleichzeitigen Aufnahme von Energiespektren mehrerer Elemente ist insbesondere darauf zu achten, daß die von der DAU erfolgende Steuerung des Quadrupols synchron mit der vom PC geleisteten Einstellung der Linsen des IOPs erfolgt.

Zur Aufnahme von Energieverteilungen wurden die elektrischen Potentiale des Energiefilters so angesteuert, daß sowohl die Spektrometercharakteristik des Filters, als auch die Breite seines Durchlaßbereiches während der Messung konstant gehalten wurden [64] (siehe auch Kap. 3.2.1.3.2, S. 22). Nach Möglichkeit wurde mit einer geringen Durchlaßbreite des Energiefilters, also einer hohen Energieauflösung von  $\Delta E = 1$  eV gearbeitet. Aufgrund der dann geringeren Transmission des Filters mußte in Fällen niedriger Intensität mit größerer Fensterbreite gemessen werden.

Bei der Aufnahme von Energieverteilungen handelt es sich strenggenommen um eine Aneinanderreihung sehr vieler Integrationen, jeweils über einen schmalen Energiebereich. Die gemessene Kurve entspricht also nicht der tatsächlichen Verteilung vor dem Energiefilter, sondern besteht in jedem ihrer Punkte aus dem Intensitätsintegral über den Durchlaßbereich des Energiefilters. Inwieweit eine nach Gl. 5 berechnete ideale Ionenenergieverteilung durch diese Integration über die endliche Breite des Energiefensters verfälscht wird, ist in Abb. 15 gezeigt. Bei einer Durchlaßbreite von 1 eV ist so gut wie keine Beeinträchtigung festzustellen. Die bei 2 eV Breite gefundene Abweichung im Bereich niedriger Energien ist ebenfalls gering. Daher wird im folgenden auf eine Korrektur dieses Einflusses verzichtet.

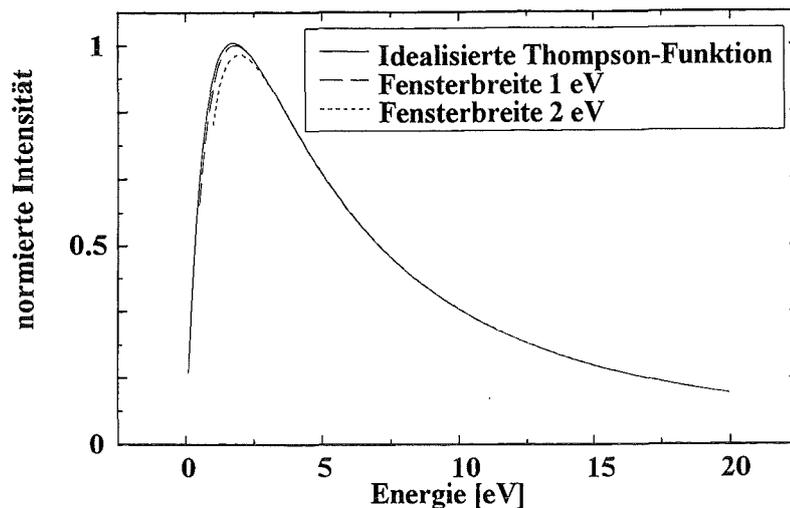


Abb. 15: Ideale, nach Gl. 5 berechnete Energieverteilung, und berechnete Verteilungen nach Passage der Ionen durch ein Energiefenster mit der Breite 1 eV bzw. 2 eV. Die Parameter der Funktion betragen  $U_B = 3,5$  eV und  $n = 0,5$ .

### 3.3.1.1 Eichung der Energieskala

Um die Zuverlässigkeit der Energieskala zu überprüfen, wurden Energiespektren von Sekundärionen einer Kupferprobe aufgenommen, die durch Beschuß mit 5 keV Argonionen aus einer Ionenkanone erzeugt wurden. Die Probe bestand aus poliertem Kupferblech und stellte damit ein einfaches System dar, in dem keine Störungen der Energieverteilungen durch Wechselwirkungen zwischen Atomen unterschiedlicher Elemente zu erwarten waren. Außerdem sind Energieverteilungen von Kupfer gut bekannt und können daher leicht und zuverlässig mit Literaturwerten verglichen werden. Durch die Verwendung des SIMS-Modus (siehe Abb. 1, S. 3) konnte auf die Verwendung des Plasmas als Nachionisierungsmedium verzichtet werden, wodurch ein eventuell störender Einfluß des Plasmas auf die Energieverteilungen vermieden wurde. Das Startpotential der Sekundärionen und damit ihr Energienullpunkt ist durch das fest eingestellte Probenpotential definiert und nicht, wie bei der Nachionisierung von Atomen im Plasma, durch die längs des Ionenweges im Bereich der Plasmakammer variierende Plasmapotentialverteilung. Insbesondere ist das Probenpotential über einen großen Bereich frei wählbar, ohne daß sich die Nachweiseigenschaften der Anlage wesentlich ändern. Das Probenpotential wurde von einer mittleren Einstellung ausgehend um jeweils  $\pm 5,00$  V erhöht und erniedrigt. Da sich die aufgenommenen Spektren um den gleichen Betrag ( $-4,92$  V und  $+5,02$  V) verschoben (siehe Abb. 16), kann davon ausgegangen werden, daß die Berechnung der zur Aufnahme von Energieverteilungen benötigten Linsenpotentiale in diesem Energiebereich korrekt ist. Da die Startpunkte der Verteilungen nicht genau zu bestimmen sind, wurden die Verschiebungen als Differenzen zwischen den Schnittpunkten der linear angeäherten niederenergetischen Flanken der Verteilungen mit der Energieachse definiert.

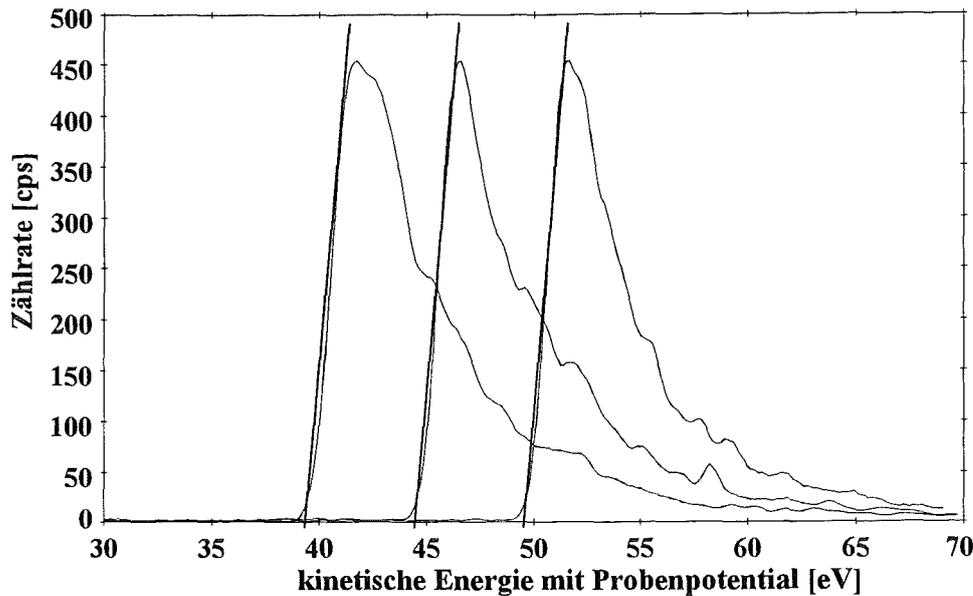


Abb. 16: Drei Kupferenergieverteilungen bei jeweils um 5 V verschobenem Startpotential der Sekundärionen.

### 3.3.1.2 Überprüfung der Kurvenform

Ein weiteres Kriterium für die richtige Ansteuerung und Funktion des Energiefilters ist die Übereinstimmung der gemessenen Energieverteilung mit der Verteilung aus Gl. 5 und bereits aus der Literatur bekannten Verteilungen. Dazu wurde ein Kupferblech mit 400 eV Argonionen im SNMS-Modus beschossen und eine Energieverteilung unter Wahrung der Spektromentercharakteristik und der Energieauflösung (siehe Kap. 3.2.1.3.2, S. 22) aufgenommen. Die Filterbreite betrug 2 eV.

Berücksichtigt man, wie in Kap. 3.2.2, S. 24 erklärt, das Plasmapotential mit ca. 42 V, so ergibt sich für die in Abb. 17 dargestellte Meßkurve ein Maximum bei 2-3 eV und eine Halbwertsbreite von 7,5-8 eV. Dabei liegt die Kurve auf ihrer niederenergetischen Seite teilweise in einem Energiebereich der kleiner als das Plasmapotential ist. Die Erklärung besteht zum einen in der endlichen Breite des Energiefilters und seinen nicht exakt definierten Randbereichen. Da der hier benutzte Energiefilter ursprünglich zur Unterdrückung niederenergetischen Restgases und zur Diskriminierung hochenergetischer, direkt zurückgestreuter Projektile bei gleichzeitig breitem Durchlaßbereich für die zu detektierenden Sekundärteilchen konstruiert wurde, konnte bei der Auslegung seiner Eigenschaften auf eine scharfe Trennwirkung bei schmalen Durchlaßbereich verzichtet werden. Der Energiefilter ist also nicht für die hier gestellte Aufgabe optimiert. Zum anderen ist für eine Abweichung von der theoretischen Kurvenform der inhomogene Verlauf des Plasmapotentials längs des Ionenweges mit verantwortlich (Kap. 3.2.2, S. 24). Dieser Potentialverlauf bedingt unterschiedliche Bildungspotentiale der ionisierten Atome, welche die ursprüngliche Energieverteilung überlagern und verbreitern.

Der Peak bei etwa 37 eV wird auf ionenoptische Effekte innerhalb des Linsensystems zurückgeführt. Wie sich zeigte, ist die Höhe des Peaks unabhängig davon, ob eine Beschußspannung angelegt wurde

oder nicht. Er kann daher nicht aus gesputterten Probenpartikeln bestehen. Desweiteren ist seine energetische Lage unterhalb der des Plasmapotentials und seine Intensität in einer Argonenergieverteilung sehr hoch. Eine mögliche Erklärung besteht deswegen darin, daß Raumladungszonen zwischen den einzelnen Linsen zu einer ionenoptischen Abbildung von im Plasma befindlichen niederenergetischen Teilchen führen. Als Quelle dieser Teilchen kommen, neben den Argonteilchen des Plasmagases, an den Wänden der Plasmakammer oder innerhalb des ionenoptischen Systems abgelagerte Verunreinigungen in Frage.

OECHSNER [33] hat beim Beschuß von Cu mit 900 eV Ar-Ionen das Maximum einer Cu-Energieverteilung zu etwa 2 eV bestimmt, DEMBOWSKI [27] mit 600 eV Ar<sup>+</sup> zu  $(1,5 \pm 0,5)$  eV. Beide Halbwertsbreiten liegen bei ca. 7 eV. Da die Energieverteilung der Sekundärteilchen nach Gl. 5 näherungsweise von der Primärenergie unabhängig ist, werden die Werte bei 400 eV ähnlich sein.

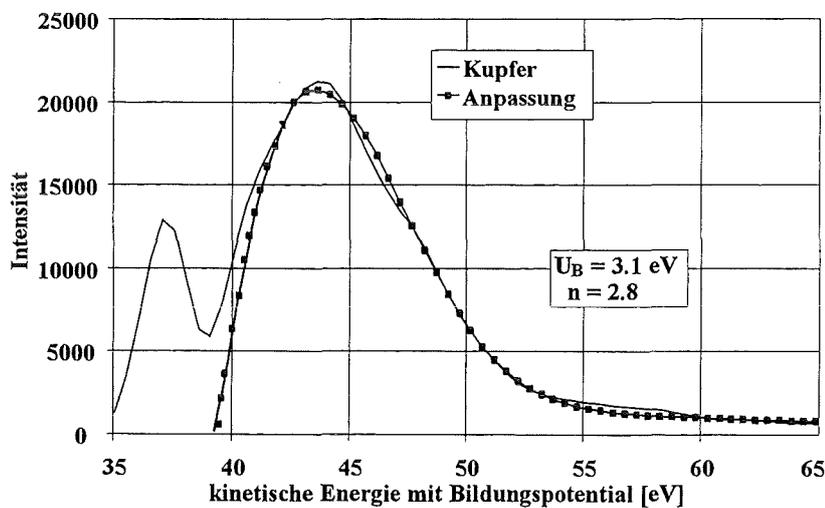


Abb. 17: Anpassung einer gemessenen Kupfer-Energieverteilung an die Funktion aus Gl. 5. Die zur Anpassung an das Maximum benutzten Größen  $U_B$  und  $n$  besitzen übliche Werte [23, 24]. Die Verteilung des Plasmapotentials ist nach Gl. 27 mit dem Parameter  $b = 2,7$  berücksichtigt.

Die aus Gl. 5, S. 8 mit den Parametern  $U_B$  und  $n$  an das Maximum angepaßte Verteilung in Abb. 17 ist mit einer Plasmapotentialverteilung nach Gl. 27, S. 24 mit dem Parameter  $b = 2,7$  überlagert. Der zur Anpassung genutzte Bereich der Originalwerte lag zwischen 44 eV und 54 eV. Damit ergibt sich, abgesehen vom Peak bei 37 eV, welcher außerhalb des analytisch wichtigen Energiebereiches liegt und daher im folgenden vernachlässigt wurde, im Bereich zwischen 42 eV und 65 eV eine brauchbare Übereinstimmung mit der Meßkurve. Das aufgebaute System zur Messung von Energieverteilungen mit der Ionenoptik der Anlage ist demzufolge funktionstüchtig.

### 3.3.1.3 Auswertung von Energieanalysen

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurde nicht nur die Auswertung der Daten sondern auch die Durchführung der Messung von Energiespektren vollständig auf einem PC durchgeführt, da die Aufnahme von Energiespektren und ihre Auswertung auf dem Standard-Computersystem nicht unter-

stützt wurden. Es mußten daher auch alle die Auswertung betreffenden Verfahren neu entwickelt werden.

Die Bestimmung der Elementintensität erfolgte nach einer Isotopenkorrektur durch Integration der aufgenommenen Energieverteilungen und wurde durch Summation der diskreten Meßwerte realisiert. Dabei wurde ein Energiespektrum typischerweise mit einer Auflösung von 2 Meßpunkten pro eV über einen Bereich von 50 eV aufgezeichnet. Einzelheiten der Auswertung und notwendiger Vorbereitungen werden anhand von Beispielen in Kap. 5.2.1, S. 72 erklärt.

### 3.3.2 Automatische Einstellung der Ionenoptik

Die Abstimmung der 10 Linsenpotentiale der Ionenoptik untereinander und auf das Plasmapotential wurde bisher manuell durchgeführt. Damit unterlag sie in Bezug auf ihre ionenoptischen Eigenschaften zum Teil großen Schwankungen und nahm viel Zeit in Anspruch. Zur Steigerung der Reproduzierbarkeit von Messungen wurde daher eine automatische Optimierung der Ionenoptik entwickelt.

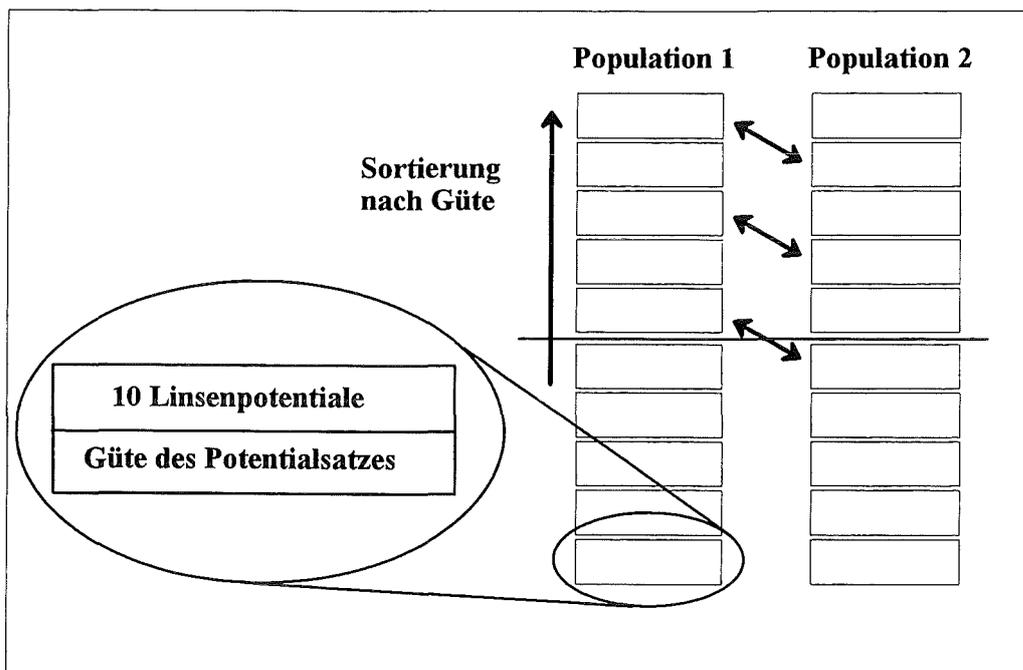
Da eine Berechnung der optimalen Kombination aller 10 Potentiale (einschließlich Plasmapotential) in analytisch geschlossener Form unmöglich ist, und ein schrittweises Testen aller möglichen Kombinationen zu zeitaufwendig wäre, wurde ein anderer Weg gewählt. Zu einer schrittweisen Annäherung an den besten Potentialsatz kam ein dem Modell der biologischen Evolution entlehnter Algorithmus zum Einsatz. Dabei werden die das jeweilige System beschreibenden Parameter („Gene“) innerhalb sinnvoller Grenzen zufällig verändert („mutiert“), aus diesem neuen Satz an Genen ein neues System gebildet und dessen Leistungsfähigkeit („Fitness“, „Güte“) überprüft. Ist seine Fitness im Vergleich zum Vorgängersystem besser, so wird das Vorgängersystem durch das neue ersetzt. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Abbruchkriterium (Mindestgüte, Zeit, oder Anzahl der Iterationen) erreicht ist.

Im vorliegenden Falle sind die 10 Potentiale mit den erwähnten Genen gleichzusetzen, wobei einige Potentiale zusammengefaßt und durch sie beschreibende Größen repräsentiert werden können. So können die Potentiale L4, ID und OD durch die Spektromentercharakteristik ausgedrückt werden (siehe Gl. 23). Dadurch werden die Freiheitsgrade des Gesamtsystems reduziert und die Optimierung erleichtert. Die Überprüfung der Güte eines Potentialsatzes wurde durch die nach jeder Potentialsatzvariation durchgeführte Messung von Nutzsignal (in der Regel Indium), Argonsignal und Rauschsignal (typischerweise Masse 21 D) durchgeführt. Ein hoher Wert der daraus gebildeten Fitnessfunktion (Gl. 32) bedeutet eine hohe Güte.

$$F = \frac{I_N}{a \cdot I_{Ar} + b \cdot I_R} \quad (32)$$

wobei  $I_N$  : Intensität des Nutzsignales (hier in der Regel  $In^{115}$ )  
 $I_{Ar}$  : Intensität des Argonsignals  $Ar^{36}$   
 $I_R$  : Intensität des Rauschsignales (in der Regel Masse 21 D)  
 $a$  : Parameter zur Regelung der Einflußstärke von  $I_{Ar}$   
 $b$  : Parameter zur Regelung der Einflußstärke von  $I_R$

Zur besseren Abdeckung des 10-dimensionalen Parameterbereiches und zur Vermeidung, daß sich der stets verbessernde Potentialsatz auf ein lediglich lokales Gütemaximum zubewegt, ist, wie auch in biologischen Systemen, eine wirkungsvolle, aber sich in sinnvollem Rahmen bewegend, Durchmischung des Genmaterials notwendig. Daher werden zu Beginn einer jeden Optimierung zwei zufällig zusammengestellte Gruppierungen („Populationen“) von Potentialsätzen zu je 10 Mitgliedern („Individuen“) erzeugt und nach der gemessenen und gemäß Gl. 32 berechneten Güte sortiert. In allen weiteren Iterationsschritten werden zunächst sequentiell alle Potentiale der 20 Potentialsätze variiert und deren Güte gemessen. Die besten fünf Potentialsätze einer jeden Population bleiben dabei bestehen, auch wenn ihr Nachfahre besser ist als sie selbst. Die Potentialsätze 5 bis 10 werden im Falle besserer Nachfahren durch diese ersetzt. Danach erfolgt innerhalb jeder Population eine Sortierung nach Güte. Zur weiteren Durchmischung des Parametermaterials werden dann der erst-, dritt- und fünftbeste Potentialsatz einer Population mit dem zweit-, viert- und sechstbesten der anderen vertauscht (Abb. 18) und beide Populationen vor dem nächsten Iterationsschritt ein zweitesmal sortiert. Darüberhinaus wird der jeweils letzte durch einen zufällig erzeugten Potentialsatz ersetzt.



**Abb. 18:** Prinzip der Durchmischung von Linsenpotentialsätzen im genetischen Algorithmus zur Auffindung der optimalen Ionenoptikeinstellung.

Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde in einer Meßreihe zur Optimierung von Potentialsätzen zum SNMS-Betrieb bei jeweils in sinnvollen Grenzen zufällig veränderten Plasmaparametern geprüft. Bei 10 Optimierungen wurden folgende Werte der die Leistungsfähigkeit eines Potentialsatzes wiedergebenden Größen (siehe Gl. 32) erzielt:

Merkmal	mittl. Intensität [cps]	Standardabweichung [%]
Nutzsignal $I_N$	1701560	11%
Argonsignal $I_{Ar}$	83650	15,4%
Rauschsignal $I_R$	4,4	18,2%
Gütefaktor	9,94	4,4%

**Tab. 5:** Leistungscharakteristik des Verfahrens zur automatischen Ionenoptikeinstellung bei 10 Messungen mit unterschiedlichem Plasmapotential.

Bei dieser Meßreihe waren die Parameter  $a = 1$  und  $b = 20000$  gesetzt, um Rauschuntergrund (etwa 4-5 cps) und Argonsignal (ca. 80000-100000 cps) etwa gleichstark zu bewerten.

Das Plasmapotential wurde im Verlauf der Meßreihe von 7 V auf 9 V und damit um etwa 25% variiert. Da die Standardabweichung des Gütefaktors jedoch lediglich 4,4% beträgt, ist die automatische Einstellung der Ionenoptik in der Lage auch größere Schwankungen des Plasmapotentials, welche zu Fehlanpassungen der Ionenoptikpotentiale führen, auszugleichen. Darüberhinaus konnte mit  $1,7 \cdot 10^6$  cps eine hohe Nutzsignalintensität und mit 4-5 cps ein sehr niedriges Rauschsignal erzielt werden. Der Zeitaufwand für eine Optimierung beträgt etwa 15-30 Minuten. Bestimmend für den Zeitaufwand sind nicht etwa die Berechnungen der neuen Potentialsätze, sondern die Intensitätsmessungen nach jeder neuen Ionenoptikeinstellung, welche für ausreichende Prägnanz mindestens eine Sekunde pro Masse betragen sollten.

### 3.3.3 Datenbehandlung von Massenspektren

#### 3.3.3.1 Signalthöhenbestimmung

Da die Peakhöhenbestimmung des DS-100 Software-Paketes bei komplexen Massenspektren teilweise fehlerhaft und bei kleinen Intensitäten ungenau ist, wurde auch dieser Auswertungsteil neu implementiert.

Die aufgenommenen Massenspektren bestehen aus 20 Meßwerten pro Masse. Das neue Verfahren zur Peakhöhenbestimmung berechnet aus typischerweise  $\pm 5$  Stützstellen um den mittleren Intensitätswert eines Massenpeaks die Kurvenparameter einer Parabel. Zwar entspricht die Form eines gemessenen Peaks einer Mischung aus GAUß- und LORENTZ-Funktion [63], jedoch hat sich im Verlauf der Untersuchungen herausgestellt, daß der Bereich um das Maximum eines Peaks mit ausreichender Genauigkeit durch eine einfache Parabel anzunähern ist. Handelt es sich um einen regulären Peak, so ist die berechnete Parabel symmetrisch und eindeutig nach unten geöffnet, was sich an den Parameterwerten ablesen läßt. Die Intensität des Peaks ist dann die Höhe des Scheitelpunktes der Parabel.

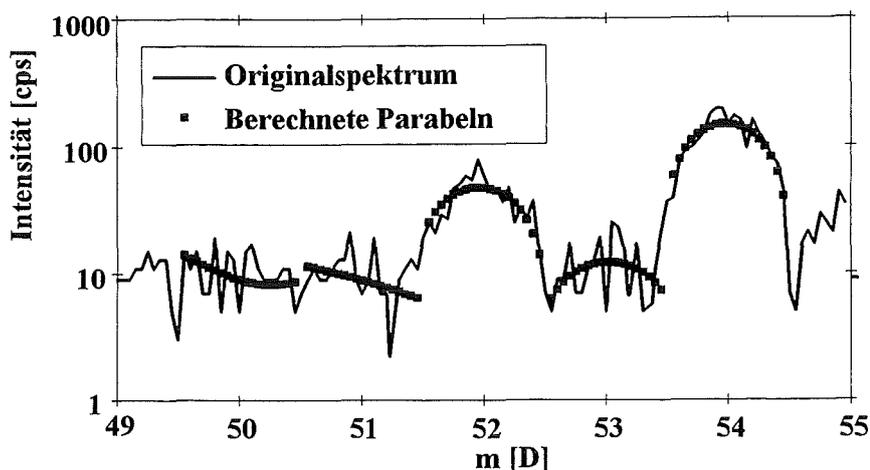


Abb. 19: Signalthöhenbestimmung durch Parabelanpassung.

Das Fehlen eines Peaks wird durch Parameterwerte erkannt, die eine nur sehr flache oder gar nach oben geöffnete Parabel beschreiben (Abb. 19), wodurch Rauschsignale identifiziert und die Höhe des Rauschens berechnet werden können. Dieses einfache Verfahren hat sich in der Praxis bewährt und ist im Gegensatz zum Verfahren des DS-100 Software-Paketes auch in der Lage Peaks zu erkennen deren Intensität nur sehr wenig über dem Rauschuntergrund liegt.

### 3.3.3.2 Massenabhängiger Rauschuntergrundabzug

Jedes Massenspektrum besitzt auf jeder Masse ein Untergrundsignal. Bei Massen größer als 20 D beträgt er etwa 5-15 cps, während er zu kleineren Massen aufgrund der Transmissionseigenschaften des Quadrupols ansteigt (siehe Abb. 20). Ursache dafür ist die Eigenschaft des Quadrupols, bei Masse 0 D keine Massenseparierung durchführen zu können und den gesamten Ionenstrom durchzulassen. Damit ist einerseits der massenunabhängige, konstante Untergrundabzug des DS100-Programmes im unteren Massenbereich fehlerhaft. Zudem ist die übliche Praxis der vorherigen Aufnahme eines Blindspektrums vor jeder Probe aufgrund der probenabhängigen Schwankung des Untergrundes nur bedingt sinnvoll. Der Einfluß des Rauschsignales ist bei der Messung von Reinproben mit hohen Massenintensitäten (>100000 cps) von untergeordneter Bedeutung. Er ist jedoch wichtig bei der Spurenanalytik, wenn die Intensitäten vergleichbar mit dem Rauschsignal werden, wie es bei komplex zusammengesetzten Umweltproben häufig vorkommt. Es wurde daher eine Methode entwickelt, das massenabhängige Untergrundsignal aus der jeweiligen Probe selbst zu bestimmen.

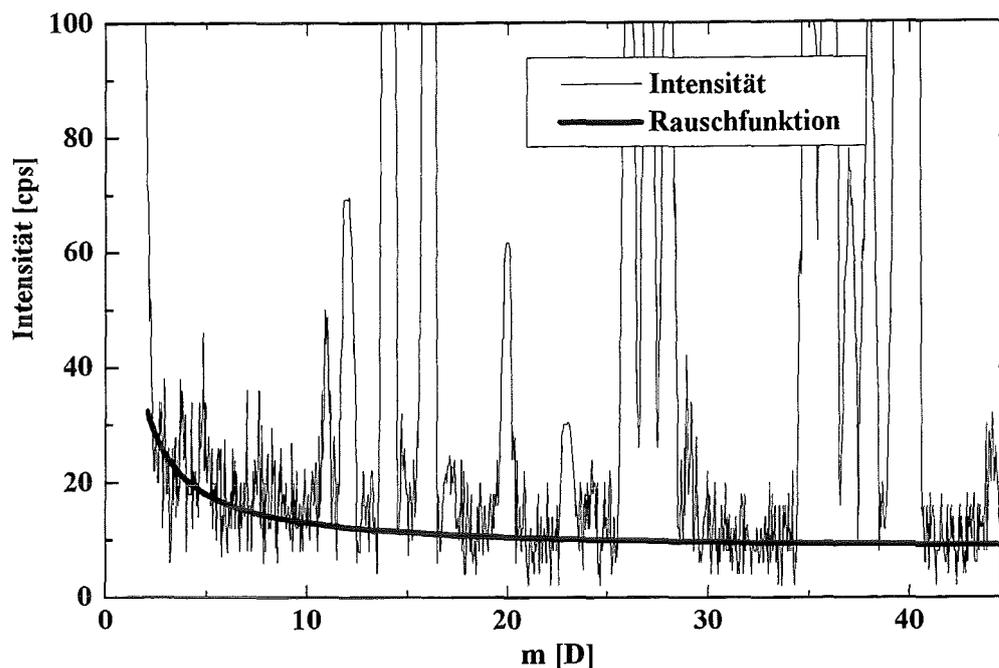


Abb. 20: Massenabhängigkeit des Rauschuntergrundes, gemessen an einer reinen Indiumfolie.

Nach der im vorigen Kapitel angewandten Methode können nicht reguläre Peaks, also Rauschsignale, anhand der Parabelparameter erkannt werden. Der Scheitelwert dieser entweder nach oben oder nur sehr schwach nach unten geöffneten Parabeln gibt die Höhe der jeweiligen Rauschsignale an. In einem zweiten Schritt wird daraus eine Untergrundfunktion modelliert, damit auch der Untergrund von Massen mit regulären Signalintensitäten berechnet werden kann.

Um den Untergrundverlauf zu parametrisieren, werden alle so als Rauschen identifizierten Massensignale als Stützstellen für die Berechnung der Parameter  $a$  und  $b$  der Untergrundfunktion  $I_U(m)$  aus Gl. 33 verwendet. Diese Hyperbel stellt die einfachste Art der Parametrisierung dar und gibt die tatsächlichen Verhältnisse mit ausreichender Genauigkeit wieder. Weitere Versuche mit Hyperbeln höherer Ordnung ergaben keine wesentlichen Verbesserungen.

$$I_U(m) = a + \frac{b}{m} \quad (33)$$

wobei  $a, b$  : Kurvenparameter  
 $m$  : Masse

Wie in Abb. 20 dargestellt, folgt die so ermittelte Kurve sehr gut den tatsächlichen Rauschsignalen. Insbesondere steht der Rauschuntergrundwert nun bei jeder beliebigen Masse ausreichend genau zur Verfügung. Das Verfahren hat den Vorteil auf jedes beliebige Spektrum anwendbar zu sein und die Rauschfunktion ohne Zusatzmessungen aus dem Spektrum direkt entnehmen zu können.



## 4 Vorbereitende Untersuchungen

### 4.1 Elementquantifizierung in SNMS

Vorteilhaft für Plasma-SNMS ist sowohl die im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Verfahren geringe Menge störender probenfremder oder nichtatomarer Signale, als auch die Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration eines Elementes, welche die Grundlage für eine einfache und zuverlässige Quantifizierung von Elementkonzentrationen bildet. Als Quellen probenfremder Signale sind das Plasmagas ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ), die Trägerfolie ( $\text{In}^+$ ,  $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{InO}^+$ ), die Maske ( $\text{Ta}^+$ ,  $\text{TaH}^+$ ,  $\text{TaC}^+$ ,  $\text{TaO}^+$ ) und in noch geringerer Menge die Wände und Auskleidung der Plasmakammer ( $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ) zu nennen (siehe Abb. 21). Alle derartigen Störsignale lassen sich leicht durch Vergleichsmessungen erfassen und eliminieren. Nichtatomare Signale, wie doppelt geladene Ionen oder zweifache Cluster, spielen in Reinsubstanzspektren mit einer geringen Anzahl von Signalen keine Rolle. Sie wirken sich allerdings bei komplexen Proben mit sehr vielen Elementen störend aus (Kap. 4.2.3.2, S. 60).

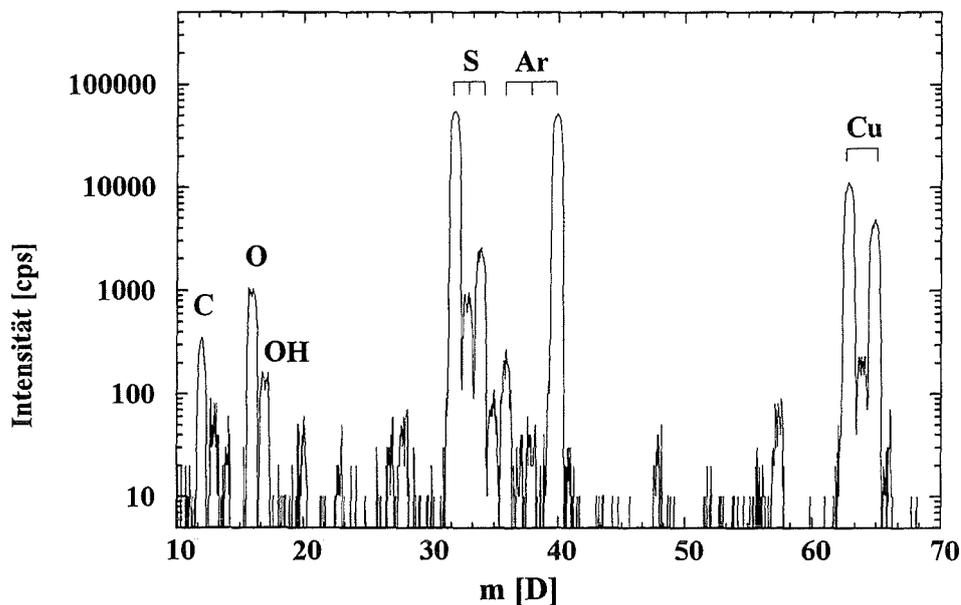


Abb. 21: Spektrum von Kupfer-(II)-sulfid mit Plasma-SNMS.

Zur Ermittlung von relativen Elementkonzentrationen ist die Signalintensität eines Elementes mit dem zugehörigen relativen Elementdetektionsfaktor zu korrigieren. Dessen Kenntnis ist also unverzichtbar. Dazu wurden in dieser Arbeit unter anderem einige aus vorherigen Arbeiten [21, 9] bereits bekannte

Werte von Detektionsfaktoren verschiedener Elemente präzisiert, sowie die Liste der Detektionsfaktoren um solche bislang nicht gemessener Elemente erweitert. Ein wesentlicher Aspekt dabei war die korrekte Bestimmung des mittleren Detektionsfaktors eines aus verschiedenen Verbindungen gesputterten Elementes und eine Verringerung seiner verbindungsabhängigen Variation, um somit den Matrixeffekt zu vermindern und die Genauigkeit der Elementquantifizierung zu erhöhen.

### 4.1.1 Relative Detektionsfaktoren

Im allgemeinen ist man bei der Konzentrationsbestimmung von Elementen durch SNMS an dem Konzentrationsverhältnis der in der Probe vorkommenden Elemente interessiert. Dazu genügt es, deren relative Detektionsfaktoren zu kennen, mit denen die gemessenen Elementintensitäten korrigiert werden (siehe Kap. 2.3.1, S. 11). Die Intensität eines Elementes hängt jedoch auch von Anlageneigenschaften, wie z. B. von der eventuell massenabhängigen Transmission des Quadrupolmassenspektrometers ab. Da jedoch die Nachweiseigenschaften an einer der zwei zur Verfügung stehenden Anlagen noch nicht bekannt waren, mußten die Detektionsfaktoren aus den bekannten Faktoren früherer Arbeiten [5, 4, 6, 65], die an einer Anlage gleichen Typs gewonnen wurden, berechnet (siehe Kap. 4.4.1, S. 63) oder durch Messung ermittelt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Detektionsfaktoren wurden sowohl durch Messungen an Reinsubstanzen, als auch an komplex zusammengesetzten Umweltstandards bestimmt und auf ein mittleres Alkalimetall bezogen (Kap. 2.3.1, S. 11).

Die gemessenen Detektionsfaktoren wurden auf zwei verschiedene Arten gewonnen:

1) Massenspektrometrisches Verfahren:

- a) Die Umweltstandards boten die Möglichkeit, die Detektionsfaktoren mehrerer Elemente an wenigen Proben zu bestimmen. Insgesamt wurden relative Detektionsfaktoren für folgende Elemente ermittelt: C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, und Pb. Zusätzlich wurden die Faktoren für Sc, Ti, V, Co, As, Se, und Sb erstmalig bestimmt. Da die Messungen gleichzeitig zur Ermittlung des Matrixeffektes genutzt wurden, wird die Detektionsfaktorgewinnung durch Umweltstandards im Rahmen des Kap. 4.2.2.1, S. 49 beschrieben. Eine Zusammenstellung ist in Tab. 8, S. 51 zu finden.
- b) Der Detektionsfaktor von Hf wurde durch die Aufnahme von Massenspektren an den Reinverbindungen HfO<sub>2</sub>, HfC und HfN gewonnen und wird in Kap. 5.4.2.1, S. 96 anlässlich der Untersuchung des Einflusses der Clusterbildung auf den Matrixeffekt diskutiert.

2) Energieanalytisches Verfahren:

Für Li, F, Cl, Br, J und Cs wurden sie durch den Einsatz von Energieanalysen (Kap. 3.3.1.3, S. 34) bestimmt. Die Ergebnisse werden zusammen mit der Diskussion in Kap. 5.2.3, S. 79 vorgestellt.

## 4.1.2 Absolute Detektions- und G-Faktoren

Die Verwendung relativer Detektionsfaktoren ermöglicht zwar eine einfache und schnelle Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen, läßt aber keine Möglichkeit bei matrixabhängigen Abweichungen gemessener Detektionsfaktoren von den Mittelwerten zweier Elemente zwischen einem Überschuß des einen oder einem Defizit des anderen Elementes zu unterscheiden. Insbesondere ist nicht zu bestimmen, welches Element einen Matrixeffekt verursacht. Dazu ist es notwendig, die voneinander unabhängigen, absoluten Detektionsfaktoren der Elemente zu kennen. Zur Überprüfung und zum Vergleich der Detektionsfaktoren der Elemente kann, nach Berücksichtigung der elementabhängigen Nachionisierungswahrscheinlichkeit und der eventuell massenabhängigen Transmission des Spektrometers, eine nur durch die Geometrie der Anlage bestimmte Gerätekonstante berechnet werden (Gl. 11, S. 11). Dieser G-Faktor sollte im Prinzip elementunabhängig sein. Weicht der G-Faktor eines Elementes trotzdem vom üblichen Wert ab, so muß für dieses Element auf einen von den anderen Elementen verschiedenen Nachweismechanismus geschlossen werden. Insbesondere kann bei einem eventuellen Mißverhältnis relativer Detektionsfaktoren entschieden werden, durch welches Element die Abweichung verursacht wurde.

Zur Bestimmung eines mittleren G-Faktors wurden die absoluten Detektionsfaktoren von 9 Elementen aus insgesamt 13 teils organischen teils anorganischen Verbindungen sowie Metallen gemessen. Das Hauptaugenmerk war dabei auf die Kupferverbindungen gerichtet, da diese im weiteren Verlauf der Arbeit genauer untersucht werden sollten. Als chlorhaltige, organische Substanzen wurden Lindan und Atrazin gemessen, um einerseits anhand der absoluten Detektionsfaktoren dieser Substanzklasse die Richtigkeit der Messungen durch Vergleich mit Literaturwerten sicherstellen zu können. Andererseits war am Anfang der Untersuchungen auch ein möglicher Matrixeffekt des Chlors von Interesse, welcher sich aber im späteren Verlauf als gering herausstellte und daher nicht weiter verfolgt wurde. Zusätzlich wurden LiCl und LiBr als Vertreter der Alkalihalogenide gemessen. Um  $D^0$  nach Gl. 22, S. 15 bestimmen zu können, waren zunächst als Zwischengrößen die Sputterausbeuten  $Y_p$  und die Intensitäten  $I^0$  der jeweiligen Elemente zu ermitteln.

Die Sputterausbeute ist nach Gl. 21, S. 15 aus dem Massenverluststrom der Probe berechenbar, welcher seinerseits durch Wägung und Messung der Sputterzeit bestimmt werden kann. Er setzt sich bei Pulverproben aus den Massenverlustströmen der Substanz und des Trägermaterials zusammen.

Durch eine lineare Extrapolation der Gesamtverlustströme verschieden stark bedeckter Proben auf die Nullintensität des Trägermaterials wurden die Verlustströme der reinen Substanzen, das entspricht vollständig bedeckten Proben, ermittelt. In Abb. 22 ist eine derartige Bestimmung aus 12  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Pulvermessungen dargestellt. Bei allen Messungen wurde sichergestellt, daß zur Vermeidung von Aufladung die Bedeckung der Proben unter 50% blieb. Tab. 6 zeigt die Massenabtragsraten, Sputterausbeuten und zusätzlich die nach Gl. 20, S. 14 berechneten Tiefenvorschübe aller Substanzen. Wie auch schon in früheren Untersuchungen [21] festgestellt wurde, haben die organischen Substanzen, hier Atrazin und Lindan, deutlich höhere Sputterausbeuten und Tiefenvorschübe als die anderen.

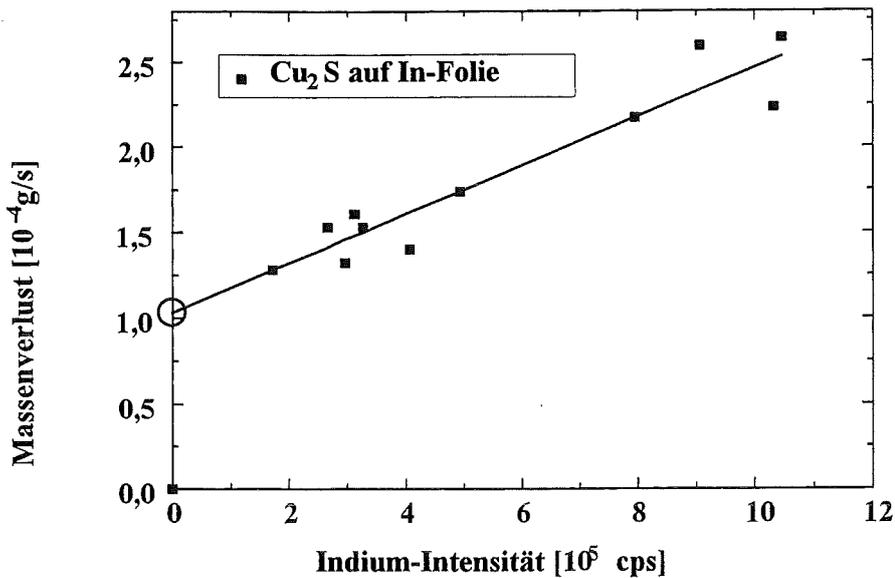


Abb. 22: Massenverlust verschieden stark bedeckter  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Proben, extrapoliert auf vollständige Bedeckung, d.h. die Intensität des Trägermaterials Indium soll Null sein.

Zur Ermittlung der Elementintensitäten wurde eine gleichartige Extrapolation wie zur Bestimmung der Massenverlustströme durchgeführt (Abb. 23). Maßgeblich war die Intensität bei vollständiger Bedeckung, also verschwindendem Indiumsignal. Die einzelnen Intensitäten der Elemente jeder Probe entspre-

Verbindung	Massenabtragsraten [ $10^{-4}$ g/s]	Sputterausbeute [Atome/Projektil]	Tiefenvorschub [nm/s]	Fehler [%]
Atrazin	1,61	7,43	1,90	30%
Lindan	3,85	9,41	2,43	14%
CuO	1,43	1,37	0,57	21%
Cu <sub>2</sub> O	1,87	1,49	0,80	28%
CuS	0,89	0,70	0,49	18%
Cu <sub>2</sub> S	1,03	0,74	0,46	10%
CuCO <sub>3</sub>	0,41	0,68	0,27	30%
CuSO <sub>4</sub>	2,08	1,40	1,50	36%
CuCl <sub>2</sub>	2,13	1,62	1,13	32%
LiBr	0,70	0,96	0,89	24%
LiCl	1,50	2,62	1,89	16%
Cu-Block	3,01	1,80	0,87	7%
In-Folie	5,31	1,76	1,89	11%

Tab. 6: Massenabtragsraten, Sputterausbeuten und Tiefenvorschübe von Reinsubstanzen. (Beschuß: 400 eV  $\text{Ar}^+$ , 0,7 mA  $\text{cm}^{-2}$ ).

chen den Intensitätswerten nach 2000 Sekunden Beschußzeit. Damit wird sichergestellt, daß die Intensitätswerte von Fehlern durch anfängliche Intensitätsschwankungen bei der Messung frei sind und alle Substanzen gleich behandelt werden.

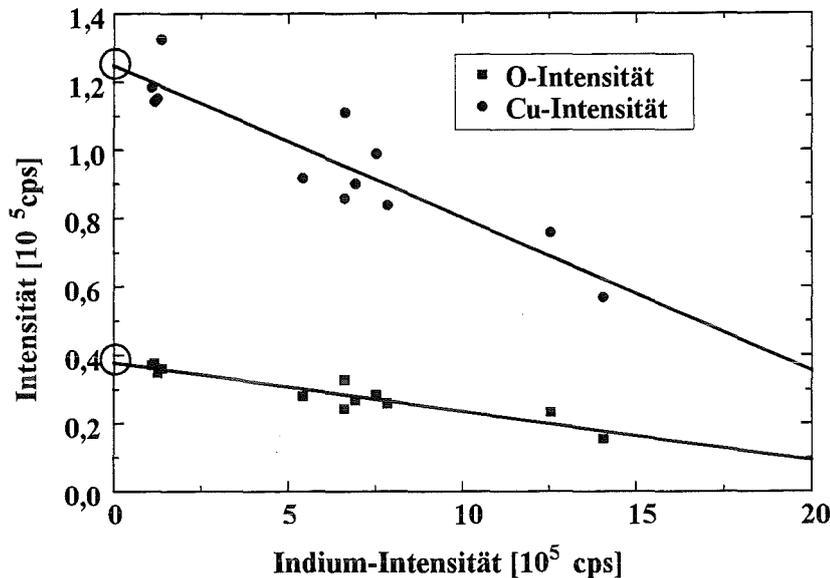


Abb. 23: Elementintensitäten verschieden stark bedeckter CuO-Proben, extrapoliert auf vollständige Bedeckung; d.h. die Intensität des Trägermaterials Indium soll Null sein.

Da alle Messungen zusammen mehrere Tage in Anspruch nahmen, waren kleinere Schwankungen der Anlagenparameter, insbesondere des Plasmazustandes nicht vollständig zu vermeiden. Zusätzlich hängt die Zählrate eines Elementes von der möglicherweise leicht unterschiedlichen Transmission des Nachweissystems ab. Zur Elimination dieser Einflüsse wurde zu jeder Substanz eine reine Indiumfolie mitgemessen und der G-Faktor des jeweiligen Elementes auf die Indiumintensität dieser unbedeckten Folie bezogen. Um den endgültigen G-Faktor  $G_{\text{korr}}$  in der gleichen Größenordnung zu erhalten, die auch  $D^0$  aufweist, wurde noch mit dem Intensitätsmittelwert der reinen Indiumfolien über alle Indiummessungen  $\bar{I}^0(\text{In})$  multipliziert. Schwankungen des Primärstromes wurden nicht berücksichtigt, da sie über den gesamten für diese Messungen benötigten Zeitraum mehrerer Tage 8% nicht überstiegen. Dabei wurde der Primärstrom vor jeder Substanz durch die Messungen eines Kupferblockes nach der in Kap. 3.2.4, S. 28 beschriebenen Methode bestimmt.

$$G_{\text{korr}}(A) = \frac{G(A)}{\bar{I}^0(\text{In})} \cdot \bar{I}^0(\text{In}) \quad (34)$$

Der mittlere G-Faktor beträgt demnach  $\bar{G}_{\text{korr}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \pm 84\%$ . Die relativ hohe Standardabweichung wird hauptsächlich durch die besonders hohen G-Faktoren vom Schwefel aus den Kupfersulfiden verursacht. Da hier ein spezieller Nachweismechanismus vermutet wird (siehe Kap. 5.1, S. 69), scheint es sinnvoll, diese beiden Faktoren als Spezialfälle zu betrachten und nicht in die Mittelung mit einzubezie-

hen. Ohne Berücksichtigung dieser Faktoren verringert sich die Standardabweichung auf  $\pm 59\%$  bei

Verbindung	Element	$D^0[10^{-12}]$	$G_{\text{kor}}[10^{-10}]$	Unsicherheit
Atrazin	C	1,45	0,34	13%
	N	0,22	0,12	15%
	Cl	7,95	0,67	11%
Lindan	C	1,10	0,26	11%
	Cl	6,72	0,58	14%
CuS	S	223,60	13,27	18%
	Cu	67,93	3,30	18%
Cu <sub>2</sub> S	S	284,73	12,92	15%
	Cu	58,84	2,50	13%
CuO	O	6,44	2,96	25%
	Cu	43,14	1,89	24%
Cu <sub>2</sub> O	O	6,50	3,20	31%
	Cu	36,84	1,73	30%
CuSO <sub>4</sub>	O	5,50	3,70	36%
	S	50,57	3,98	38%
	Cu	40,12	2,58	37%
CuCO <sub>3</sub>	C	10,50	1,97	43%
	O	5,42	2,09	36%
	Cu	53,11	1,95	39%
CuCl <sub>2</sub> *2(H <sub>2</sub> O)	O	7,27	2,80	34%
	Cl	24,09	1,62	29%
	Cu	111,24	4,09	28%
LiCl	Li	33,84	1,67	22%
	Br	5,14	0,42	29%
LiBr	Li	60,19	2,49	22%
	Cl	22,17	0,56	16%
Cu-Block	Cu-Block	40,70	1,90	8%
In-Folie	In-Folie	333,09	4,00	8%

Tab. 7: Absolute Detektionsfaktoren und G-Faktoren für Elemente aus verschiedenen Reinsubstanzen. Die angegebenen Unsicherheiten sind gemäß der GAUB'schen Fehlerfortpflanzung aus den Extrapolationen zur Bestimmung von Massenverlust und Elementintensität ermittelt. (Beschuß: 400 eV Ar<sup>+</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>).

einem Mittelwert von  $\bar{G}_{\text{kor}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$  (vgl. Abb. 33, S. 70).

Die G-Faktoren für Lindan und Atrazin, sowie für CuO stimmen mit vorherigen Messungen [21, 9] weitgehend überein. Daher werden die ermittelten G-Faktoren, einschließlich der starken Überhöhung des Schwefels aus den Kupfersulfiden, als korrekt interpretiert. Eine mögliche Erklärung für die Überhöhung liegt in einer starken Bildung von Teilchen mit thermischen Energien und wird in Kap. 5.1, S. 69 weiter diskutiert.

Die in Tab. 7 angegebene Unsicherheit für die Einzelwerte resultiert aus einer Fehlerfortpflanzung über die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Massenverlust und Elementintensitäten durch die notwendigen Extrapolationen. Die im Vergleich zu den anderen Substanzen höheren Fehler bei CuCO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> und CuCl<sub>2</sub> haben ihre Ursache in der Bestimmung des Massenverlustes. Sie sind vermutlich auf den nicht genau bekannten, tatsächlichen Kristallwassergehalt während der Messung zurückzuführen, was

zu Ungenauigkeiten bei der Wägung führen kann. Wie bei den anderen Substanzen, liegen auch hier die Fehler für die Bestimmungen der Intensitäten im Rahmen von lediglich 10-20%. Nicht berücksichtigt ist die Unsicherheit von etwa 40%, die für die verwendeten effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten  $\alpha$  angegeben wird [66].

## 4.2 Matrixeffekt in SNMS

In der Regel sind die den Detektionsfaktor eines Elementes bestimmenden Größen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\eta$  aus Gl. 11, S. 11 für ein Element in etwa konstant, unabhängig davon, aus welcher Verbindung dieses Element gesputtert wurde, sodaß eine Elementquantifizierung bis auf eine Unsicherheit von im Mittel ca.  $\pm 35\%$  über alle Elemente möglich ist. Dabei wird die Matrix nicht berücksichtigt und ein mittlerer Detektionsfaktor verwendet, wie es bei der Konzentrationsbestimmung an einer völlig unbekanntem Probe notwendig ist. Der tatsächliche Detektionsfaktor für eine bestimmte Matrix kann jedoch vom mittleren abweichen. Wegen der verbindungsabhängigen Variation von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\eta$ , wird er ebenfalls verbindungsabhängig. Eine derartige Abhängigkeit des Elementnachweises von der chemischen Umgebung eines Elementes wird Matrixeffekt genannt und kann verschiedene Ursachen haben.

Der erwähnte Quantifizierungsfehler von etwa  $\pm 35\%$  tritt nur bei einer völlig unbekanntem Probe auf. Ist die Matrix der Probe jedoch bekannt, so kann durch Referenzmessungen an gleichartigen Proben mit bekannten Elementverhältnissen eine Anpassung der Detektionsfaktoren an die spezielle Matrix durchgeführt werden („Matrixanpassung“), wodurch sich der durchschnittliche Fehler auf die Reproduzierbarkeit von Messungen beschränkt. Diese beträgt, wie aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ersichtlich (z. B. Abb. 24, S. 53), für Konzentrationen bis hinunter zu 0,1% Atomkonzentration etwa  $\pm 5\%$ .

### 4.2.1 Mögliche Ursachen des Matrixeffektes

Auf den Matrixeffekt wirken sich nicht nur die verschiedenen Eigenschaften unterschiedlicher Matrices aus, sondern auch die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen verschiedenen Proben und der Apparatur. Zur Systematisierung ist es daher zweckmäßig, die Ursachen des Matrixeffektes in zwei Klassen einzuteilen:

- 1) Unter „innerem Matrixeffekt“ sind alle *direkten* Einflüsse auf  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\eta$  zu verstehen:
  - a) Emission von Probenmaterial in nichtatomarer Form (Cluster, Ionen), mit der Folge eines Defizits im Strom atomarer Teilchen ( $\beta < 1$ ).
  - b) Verbindungsabhängige unterschiedliche Eigenschaften der emittierten Atome:

- Unterschiedliche Energieverteilungen führen zu einer unterschiedlichen Transmission durch das Energiefilter der Ionenoptik.
- Werden Atome unterschiedlicher innerer Energie (angeregte Atome) emittiert, welche eine zu Atomen im Grundzustand verschiedene Ionisierungswahrscheinlichkeit besitzen, müßte deren Intensität mit einem speziellen Detektionsfaktor korrigiert werden. Da aber die Menge der angeregten Atome in der Regel gering ist und ihre Ionisierungswahrscheinlichkeit nach [1, 66, 67] nur wenig von der nicht angeregter Atome abweicht, wird dieser Effekt in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.
- Eine unterschiedliche Winkelverteilungen bei der Emission ergibt aufgrund der konstanten Winkelakzeptanz des Spektrometers einen verschieden hohen Anteil des für die Detektion genutzten Raumwinkels. Das ist nach [10] bei reinen Metallproben zu berücksichtigen, bei den hier hauptsächlich verwandten Pulverproben wegen der statistischen Verteilung von Ein- und Ausfallswinkel jedoch nicht von Bedeutung.
- Liegt in einer Probe ein Element in verschiedenen Verbindungen vor, wie es bei komplexen Umweltproben häufig der Fall ist, so kann ein nicht eingestelltes Sputtergleichgewicht ebenfalls einen Matrixeffekt hervorrufen. Dabei ist eine verbindungsabhängige Variation der Sputterausbeuten nicht von einer Variation der Detektionsfaktoren zu unterscheiden (siehe Gl. 35), was sich daher in gleicher Weise wie ein Matrixeffekt äußert.

$$\frac{I_A}{I_X} = \frac{Y_{AB}}{Y_{XZ}} \cdot \frac{c_A}{c_X} \cdot \frac{D_A^0}{D_X^0} \quad (35)$$

wobei

A	: Element A aus Verbindung AB
X	: Element X aus Verbindung XZ
I	: Elementintensität
Y	: Sputterausbeute
c	: Elementkonzentration
D <sup>0</sup>	: absoluter Detektionsfaktor

- 2) Der „äußere Matrixeffekt“ ist eine *mittelbare* Beeinflussung des Elementnachweises durch den Einfluß der Probe auf die Funktion des Spektrometers:
- a) Eine Verunreinigung des Plasmas durch eingebrachtes Probenmaterial kann eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials des Plasmas bewirken und die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Eintritt der Ionenoptik beeinflussen. Da das Plasmapotential das Entstehungspotential der Ionen ist, führt eine Änderung des Plasmapotentials auch zu einer Verschiebung der Ionenenergieverteilung gegenüber dem konstanten Ein- und Durchlaßbereich des Energiefilters. Somit kann entweder die zur Unterdrückung von Restgasionen vorgesehene Diskriminierung von Teilchen thermischer Energie gestört werden, oder es werden Probenatome mit geringer kinetischer Energie ausgeblendet.

- b) Besteht das Probenmaterial, wie für Umweltproben typisch, aus mehreren Elementen, so kann die Clusterbildung der in hoher Konzentration vorliegenden Elemente zu Signalüberlagerungen mit anderen Elementen im Massenspektrum führen. Diese Interferenzen sind bei der gegebenen Massenauflösung des Quadrupols von etwa  $\Delta m = 1$  D nicht von den reinen Elementpeaks zu trennen. Aufgrund der Komplexität solcher Massenspektren kann auch das Isotopenmuster eines Elementes nicht zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden (Kap. 3.2.5.1, S. 28). Beispiele für mögliche Interferenzpaare sind  $\text{Mg}^{24}$ ,  $\text{Mg}^{25}$ ,  $\text{Mg}^{26}$  mit  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}^{56}$  mit  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Zn}^{64}$  mit  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ca}^{44}$  mit  $\text{SiO}$ ,  $\text{Ni}^{60}$  mit  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Mn}^{55}$  mit  $\text{KO}$ .

Im folgenden werden die Anteile der wichtigsten dieser Teileffekte am gesamten Matrixeffekt bestimmt. Um den Einfluß des Gesamtmatrixeffektes auf die Konzentrationsbestimmung von Elementen zu eliminieren oder zumindest einzuschränken, wird es notwendig sein, für jeden Teileffekt ein separates Verfahren zu entwickeln, welches seinen Einfluß minimiert. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die Einflüsse aus der Clusterbildung, den Energieverteilungen und dem äußeren Matrixeffekt untersucht.

## 4.2.2 Bestimmung des inneren Matrixeffektes

Dieser sich in physikalischen und chemischen Eigenschaften der Probenatome manifestierende Teil des Matrixeffektes wurde sowohl an Reinverbindungen als auch an Mischproben untersucht. Reinverbindungen stellen ein möglichst einfaches und überschaubares System dar, an dem sich der Matrixeffekt leicht bestimmen läßt. Mischproben, wie die hier benutzten Umweltstandards, ermöglichen einen Test der Quantifizierung unter realistischen Bedingungen, wobei das gesamte analytische Verfahren bewertet wird. Hierbei bestehen insofern erschwerte Konditionen, als zusätzlich die Interaktion vieler Verbindungen möglich ist.

### 4.2.2.1 Detektionsfaktorbestimmung und Matrixeffekt an Umweltstandards

Zur simultanen Bestimmung der mittleren relativen Detektionsfaktoren einer Reihe von Elementen wurden fünf Umweltstandards (vgl. Tab. 3, S. 19) mit teilweise gänzlich verschiedenen Matrices gemessen. Da für ein Element, je nach Standard, und wie bei derartig unterschiedlichen Proben nicht anders zu erwarten, leicht unterschiedliche Detektionsfaktoren ermittelt wurden, konnte über die elementspezifische Streuung der Faktoren um ihren Mittelwert der mittlere Matrixeffekt für jede Probe bestimmt werden. Dabei wurde davon ausgegangen, daß der apparative Meßfehler vernachlässigbar gegenüber dem Matrixeffekt ist. Letzendlich ist damit ein Wert für die Güte der Quantifizierung gegeben, welcher sämtliche in der Analyse möglichen Fehler umfaßt und eine Obergrenze für den Matrixeffekt darstellt.

Zur Erfassung des Untergrundes wurde vor jeder Probe eine reine Indiumfolie gemessen. Ein Vorsputtern von 2 Minuten gewährleistete, daß sich die Probe während der Messung im Sputtergleichgewicht befand.

Die Berechnung der Detektionsfaktoren teilt sich dabei in zwei Schritte auf:

- 1) Für die einzelnen Elemente jedes Umweltstandards werden separate, genau angepaßte Detektionsfaktoren berechnet. Dazu wird zunächst für ein Element derjenige Detektionsfaktor bestimmt, welcher bei gegebener Intensität exakt die zertifizierte Konzentration ergibt. Da stets die Nebenbedingung erfüllt sein muß, daß die Gesamtmenge des nachgewiesenen Materials 100% beträgt, sind die Detektionsfaktoren der anderen Elemente um den entsprechenden Betrag zu ändern. Dieses Vorgehen wird für alle Elemente mehrmals wiederholt. Das Verfahren ist beendet, wenn die Abweichung in der Konzentrationsbestimmung aller Elemente Null ist. Da sich die im Verlauf der Rechnung notwendige Änderung eines Detektionsfaktors auf die Genauigkeit der anderen auswirkt, es sich mathematisch also um die Suche eines Optimums in einem vieldimensionalen Raum handelt, kam ein Gradientensuchverfahren zum Einsatz.
- 2) Nach der Durchführung des ersten Schrittes an allen Umweltstandards lagen für ein Element je nach Standard etwas unterschiedliche Detektionsfaktoren vor. Diese wurden gemittelt. In den Mittelungsprozeß wurden auch die bisherigen bekannten [9] Detektionsfaktoren mit einbezogen, sodaß nun Faktoren vorlagen, welche einen Querschnitt aller bislang durchgeführten Messungen, auch aus früheren Arbeiten, darstellen.

Durch diese Vorgehensweise erhält man elementspezifische Detektionsfaktoren, welche im Mittel für alle untersuchten Standards eine möglichst geringe Gesamtabweichung ergeben. Als nichtvariables Bezugselement diente hierbei Kalium, da es mit einem  $D_{AM}$ -Wert von 1,14 in etwa dem Durchschnittsmetall entspricht, sowie mit 12%, zumindest bezüglich seiner Halogenidverbindungen, einen geringen Matrixeffekt aufweist [4], und in allen Umweltstandards in ausreichender Menge vorhanden und daher gut quantifizierbar war. Die neu ermittelten Detektionsfaktoren sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Es ist zu bemerken, daß es sich bei dieser Art der Berechnung nicht um eine Matrixanpassung handelt (Kap. 4.2, S. 47), da erstens die Standards deutlich verschiedene Matrices repräsentieren und zweitens der Mittelungsprozeß auch Detektionsfaktoren enthält, welche aus Reinsubstanzen, oder anderen Verbindungen gewonnen wurden [5, 4, 6, 65].

In Abb. 24 ist die nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmte Abhängigkeit der gemessenen von der zertifizierten Massenkonzentration mit kleinster mittlerer Abweichung über alle Proben dargestellt.

Die Angabe der Elementkonzentration in Massenanteilen erfordert eine Umrechnung der Atomanteile unter Einbezug der elementspezifischen Molmasse (siehe Gl. 36). Voraussetzung für die Bezugnahme auf die Gesamtmasse ist die Erfassung des gesamten in der Probe vorkommenden Materials, also eine Erfassung der Gesamtintensitäten jedes Elementes.

Element	$D_{AM}$	Element	$D_{AM}$	Element	$D_{AM}$
C	0,144	Ca	2,139	Zn	0,220
O	0,056	Sc	2,740	As	2,080
Na	0,518	Ti	1,129	Se	1,977
Mg	0,635	V	1,447	Rb	2,155
Al	1,862	Cr	1,048	Sr	2,642
Si	0,533	Mn	1,310	Sb	1,841
P	0,590	Fe	0,378	Ba	2,435
S	0,390	Co	2,322	Pb	3,218
K	1,140	Cu	0,989		

**Tab. 8:** Aus den fünf Umweltstandards und Literaturdaten neu berechnete mittlere Detektionsfaktoren (siehe Text). Die typische Variationsbreite liegt bei etwa 30%. Als bei der Berechnung nicht variables Bezugselement diente Kalium mit  $D_{AM}(K) = 1,14$ .

Die in den Abbildungen angegebene Gesamtabweichung ist als mittlere prozentuale Abweichung der einzelnen Elemente von der Sollkonzentration zu verstehen und spiegelt die Güte des gesamten Verfahrens einschließlich Probenpräparation, Durchführung der Messung und Auswertung wider. Die Standardabweichung der jeweils drei Messungen bei CWIA, SOIL1 und SOIL3 bzw. fünf Messungen bei VEP und SOIL7 sind als Fehlerbalken eingezeichnet und liegen bei typischerweise 2-3% bei hohen Konzentrationen und etwa 5-15% bei Konzentrationen zwischen 0,05 % und 1 % Gewichtsanteile. Zwar enthält die Gesamtabweichung sowohl den statistischen Fehler, als auch den Matrixeffekt. Da die Reproduzierbarkeit aber deutlich besser ist, als die jeweiligen Gesamtabweichungen dürfen diese jedoch als Matrixeffekt interpretiert werden.

$$c_m(A_j) = \frac{\frac{I(A_j)}{D_{AM}(A_j)} \cdot M(A_j)}{\sum_i \left( \frac{I(A_i)}{D_{AM}(A_i)} \cdot M(A_i) \right)} \quad (36)$$

wobei  $c_m(A_j)$  : Massenkonzentration von Element  $A_j$   
 $I(A_j)$  : Intensität von Element  $A_j$   
 $M(A_j)$  : Molmasse von Element  $A_j$   
 $D_{AM}(A_j)$  : mittlerer relativer Detektionsfaktor von Element  $A_j$

Da bei den Autoabgaspartikeln eine starke Überlagerung des Magnesiumsignals mit dem  $C_2$ -Clustersignal vorlag, wurde die in Kap. 5.3, S. 85 beschriebene Methode der Atom/Cluster-Separierung angewandt und der Magnesiumwert entsprechend korrigiert. Gleiches gilt für die Eisen/Si<sub>2</sub>-Überlagerung bei den Proben SOIL1, SOIL3 und SOIL7. Einfluß und Eliminierung dieser Fehlerquelle werden in Kap. 4.2.3.2 diskutiert.

Wie aus den Abb. 24-25 zu ersehen, liegt die mittlere Ungenauigkeit, einschließlich dieser speziellen Korrekturen, und damit der Matrixeffekt, nach dieser Methode zur Detektionsfaktorbestimmung zwischen etwa 20% und 40% bei einer Beschußenergie von 400 eV.

Mit einer Erhöhung der Primärenergie ist über eine größere Massenabtragsrate auch eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu erreichen (siehe Kap. 4.4.2). Daher wurden sämtliche Standards auch mit einer Beschußenergie von  $E_p = 1340$  eV gemessen. Die mittleren Abweichungen sind in Abb. 25 (sowie in Tab. 10) notiert und zeigen deutlich geringere Werte als bei 400 eV Beschuß. Der Abweichungsmittelwert liegt bei 17,3%, womit eine Verbesserung um nahezu den Faktor 2 gegenüber 400 eV erzielt wurde. Allerdings ergibt sich durch die, je nach Element unterschiedlich starke, Erhöhung der Sputterausbeute um etwa den Faktor 2-4 auch ein dementsprechend höherer Materialverbrauch.

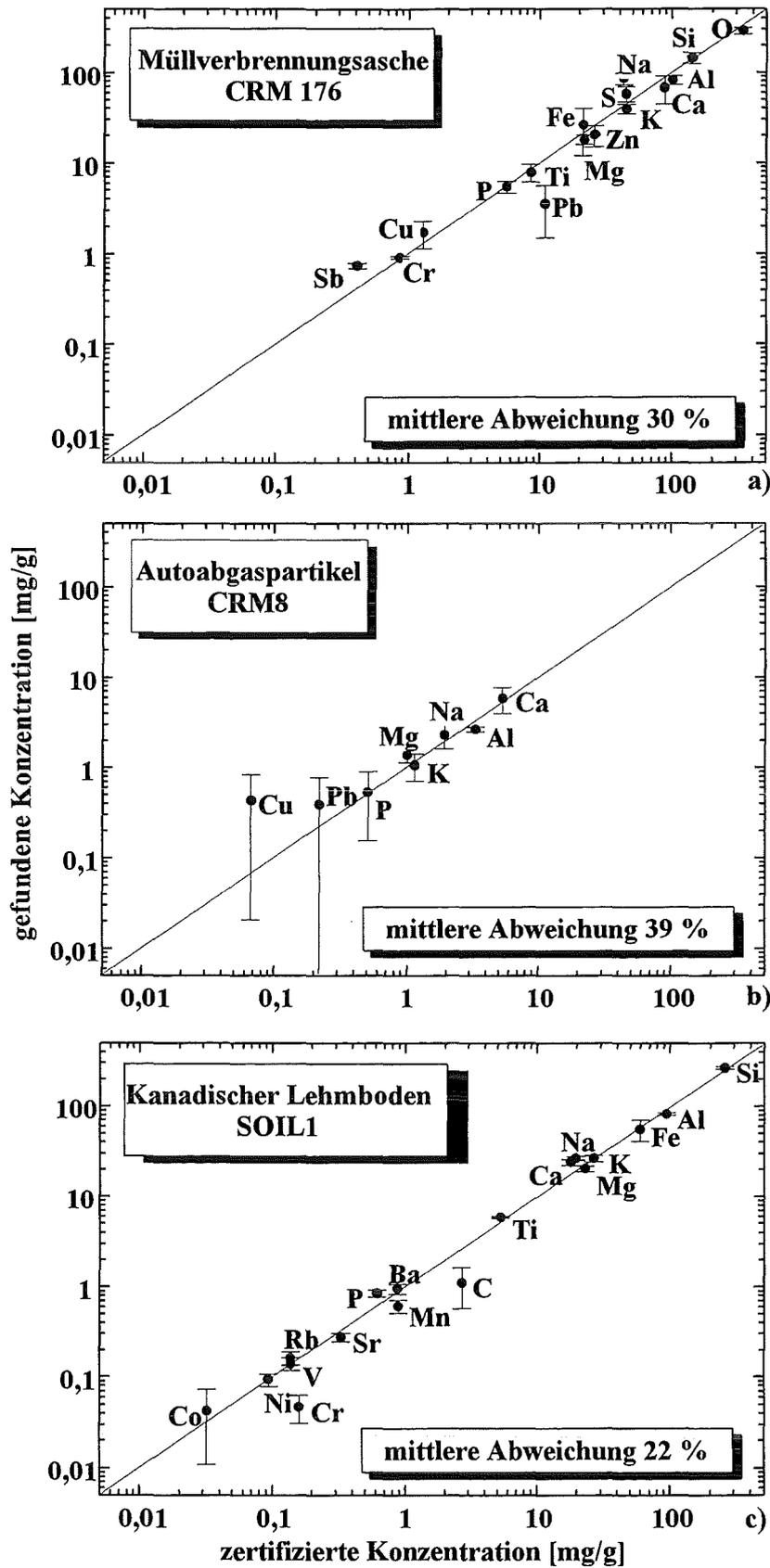


Abb. 24 a) - c): Soll/Ist-Vergleich der Konzentrationsbestimmung an umweltrelevanten Standardproben unter Einsatz gemittelter Detektionsfaktoren (siehe Text). Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschluß: 400 eV Ar<sup>+</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>)

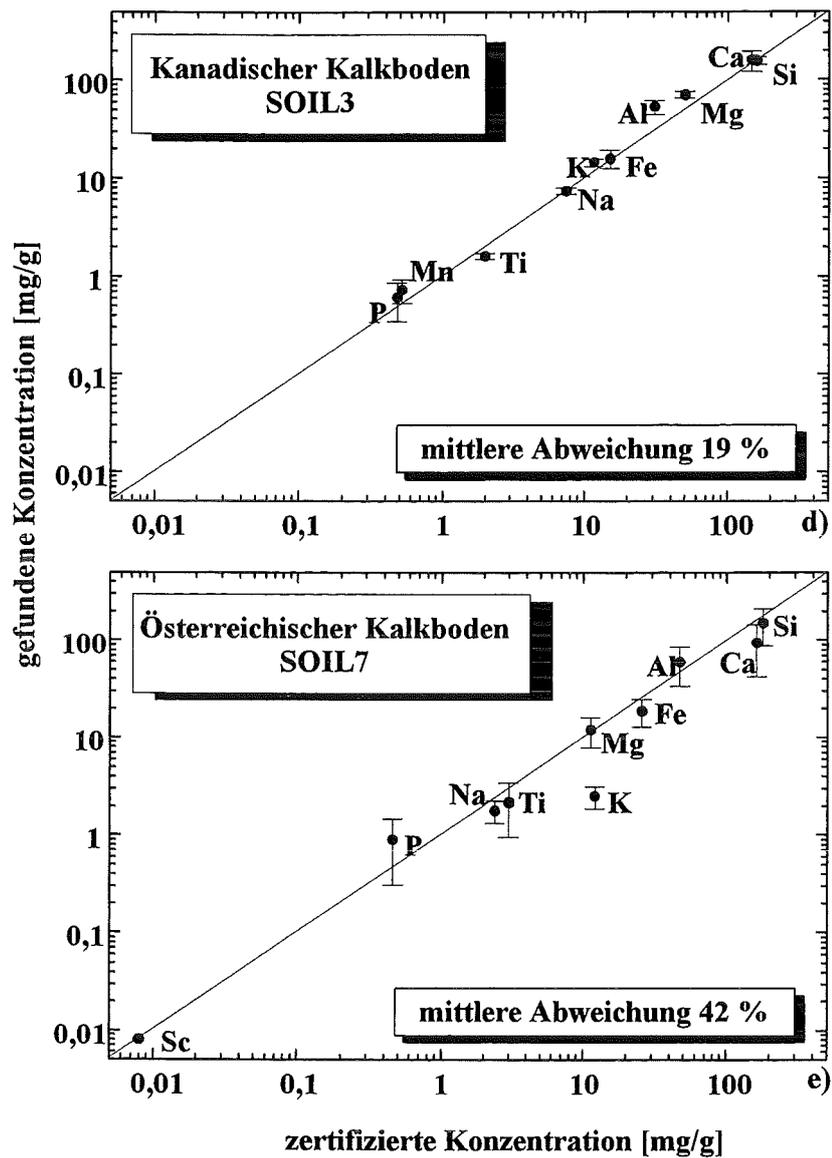


Abb. 24 d) - e): Soll/Ist-Vergleich der Konzentrationsbestimmung an umweltrelevanten Standardproben unter Einsatz gemittelter Detektionsfaktoren (siehe Text). Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschuß: 400 eV Ar<sup>+</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>).

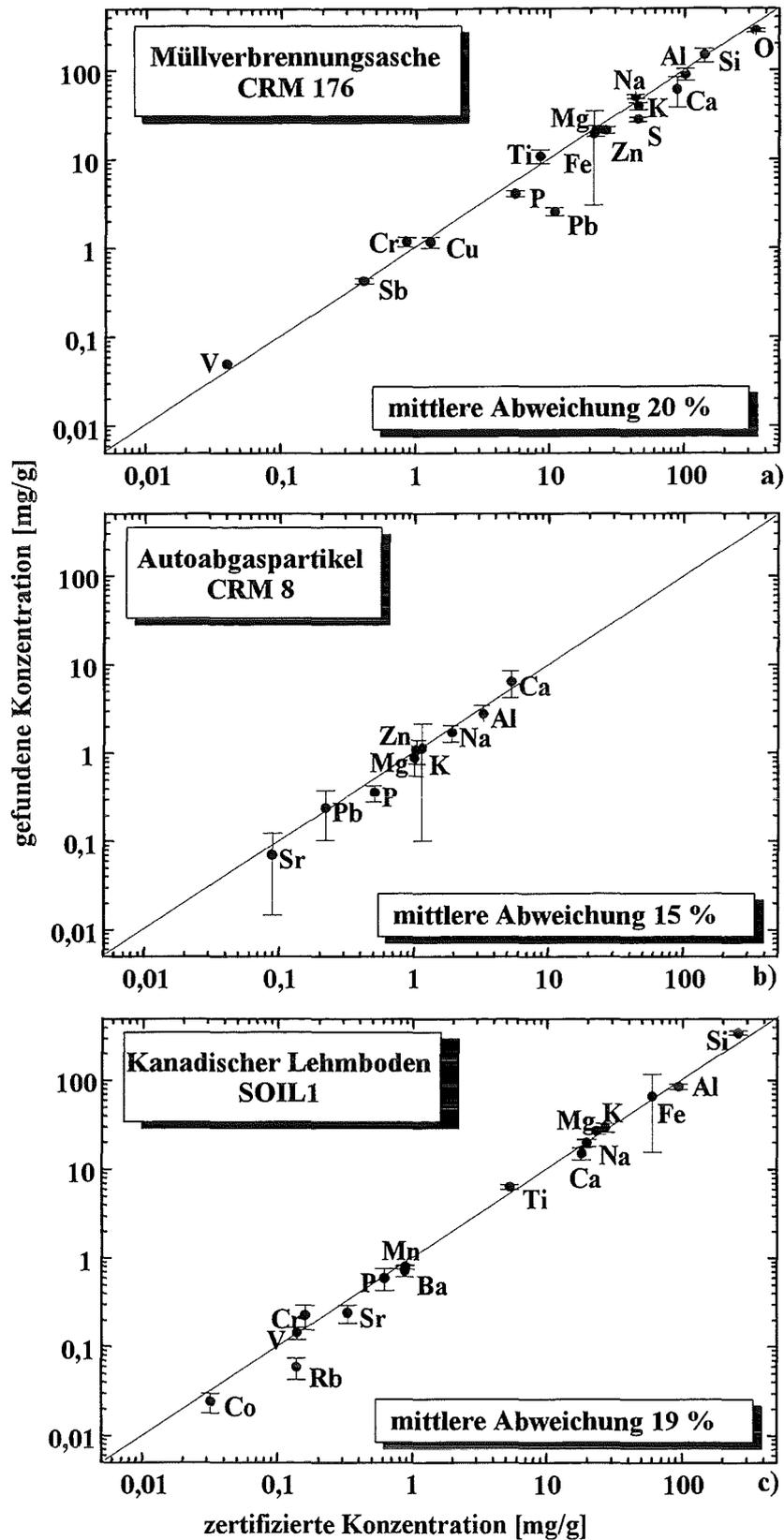


Abb. 25 a) - c): Soll/Ist-Vergleich der Konzentrationsbestimmung an umweltrelevanten Standardproben unter Einsatz gemittelter Detektionsfaktoren (siehe Text). Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschluß: 1340 eV Ar<sup>+</sup>, 3,0 mA cm<sup>-2</sup>)

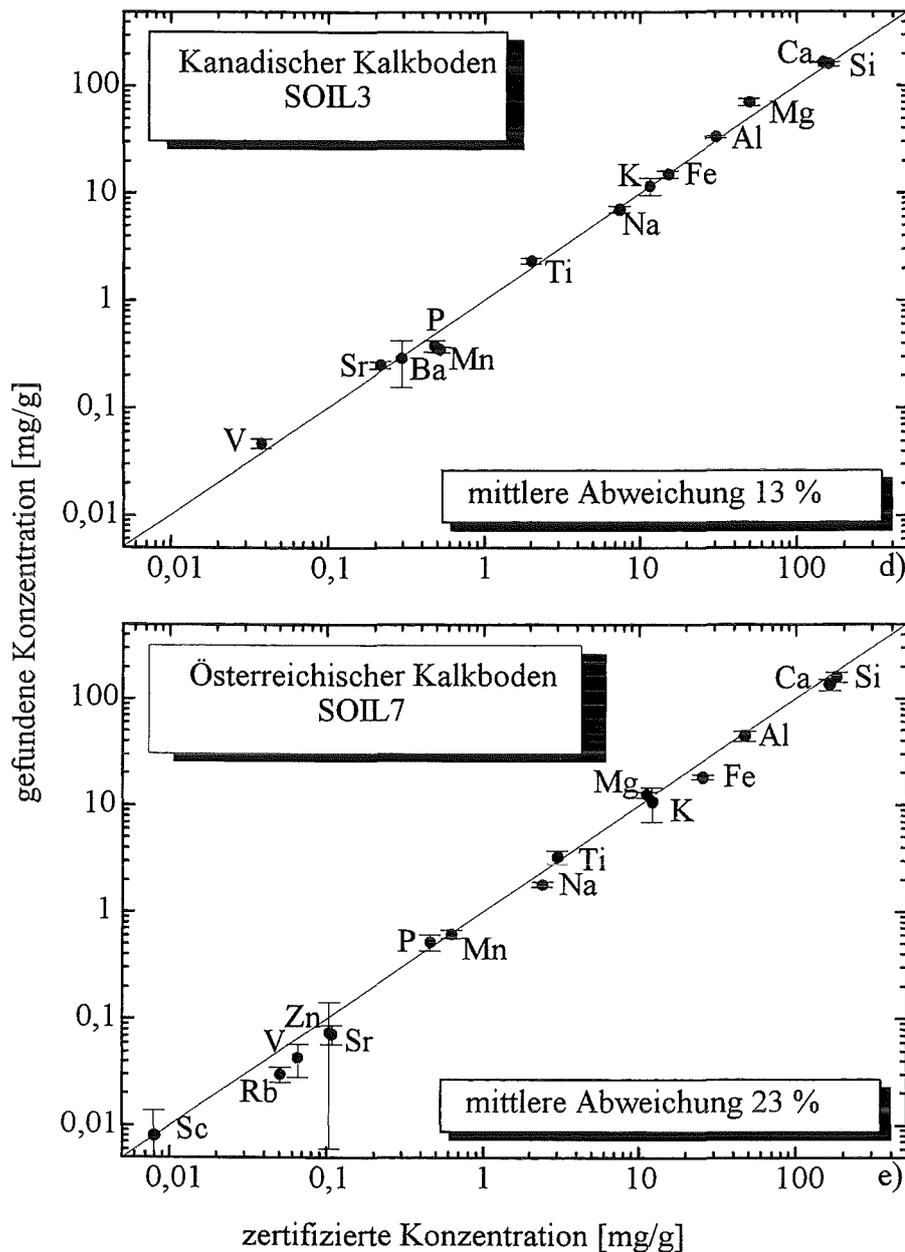


Abb. 25 d) - e): Soll/Ist-Vergleich der Konzentrationsbestimmung an umweltrelevanten Standardproben unter Einsatz gemittelter Detektionsfaktoren (siehe Text). Die Gerade markiert Übereinstimmung. (Beschluß: 1340 eV Ar<sup>+</sup>, 3,0 mA cm<sup>-2</sup>).

#### 4.2.2.2 Matrixeffekt an Kupferverbindungen

Die Abhängigkeit des Detektionsfaktors eines Elementes von seiner chemischen Umgebung läßt sich unmittelbar an einem System aus Reinverbindungen erkennen. Bei den Kupferverbindungen CuS und Cu<sub>2</sub>S ist diese Abhängigkeit gerade so groß, daß beide Substanzen im Massenspektrum nicht zu unterscheiden sind. Daher wurden mehrere Kupferverbindungen untersucht und der Matrixeffekt von Kupfer aus den Verbindungen CuS, Cu<sub>2</sub>S, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, CuCO<sub>3</sub> und CuCl<sub>2</sub> bestimmt. Von diesen Verbindungen wurden im Primärenergiebereich von 240 eV bis 1340 eV Massenspektren aufgenommen und

die jeweiligen Elementverhältnisse ermittelt. Bei Berücksichtigung der Stöchiometrie und unter Verwendung der in den Kap. 4.1.1 und 4.2.2.1 bestimmten relativen Detektionsfaktoren für Cl, C, O und S wurde der sich gemäß Gl. 37 ergebende relative Detektionsfaktor von Kupfer errechnet. Der Matrixeffekt ist dann definiert als die Standardabweichung der errechneten Kupferdetektionsfaktoren um den vorher in Kap. 4.2.2.1 bestimmten Wert des mittleren Faktors von  $D_{AM}(Cu) = 0,99$ .

$$D_{AM}^{CuX}(Cu) = \frac{I(Cu)}{I(X)} \cdot \frac{v_{Cu}}{v_X} \cdot D_{AM}(X) \quad (37)$$

- wobei  $D_{AM}^{CuX}(Cu)$  : relativer Detektionsfaktor von Kupfer, berechnet aus der Verbindung CuX  
 $I(Cu), I(X)$  : Intensitäten von Kupfer und Element X  
 $v_{Cu}, v_X$  : Stöchiometrie von Kupfer und Element X in der Verbindung CuX  
 $D_{AM}(X)$  : relativer Detektionsfaktor von Element X

Abb. 26 zeigt die Schwankung der errechneten Kupferfaktoren um den mittleren  $D_{AM}$ -Wert von Kupfer für die Beschußenergien von 400 eV und 1340 eV. Die Standardabweichung beträgt 64% bei 400 eV und ist damit erheblich höher als die durchschnittlichen Abweichungen an den Umweltstandards. Kupferverbindungen stellen damit ein System dar, an dem sich der Matrixeffekt besonders gut studieren läßt.

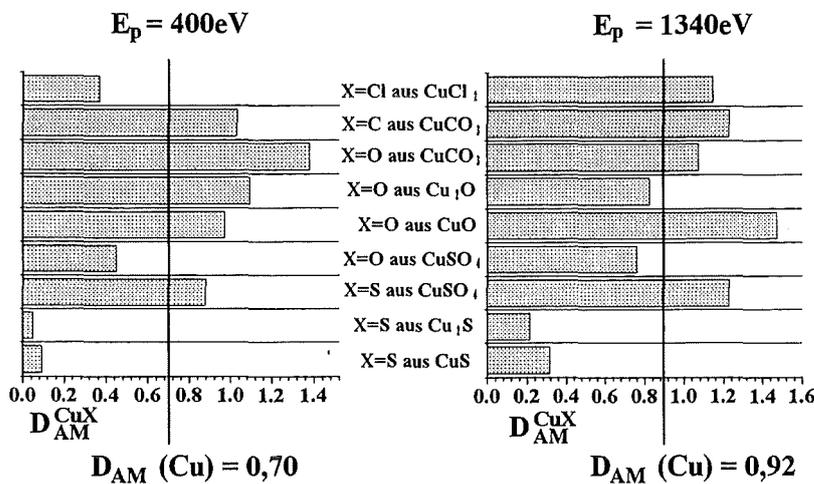


Abb. 26: Aus 7 Kupferverbindungen ermittelter Matrixeffekt für Kupfer bei Beschuß mit 400 eV  $Ar^+$  und mit 1340 eV. Er beträgt 64% bzw. 44%. Die errechneten mittleren Detektionsfaktoren für Kupfer sind jeweils  $D_{AM}^{400\text{eV}}(Cu) = 0,70$  und  $D_{AM}^{1340\text{eV}}(Cu) = 0,92$  und damit niedriger als der aus den Umweltstandards ermittelte Wert von  $D_{AM} = 0,99$ .

So wurde in ähnlichen Messungen [9] z.B. bei Chrom ein Matrixeffekt von 32% und an Blei einer von 36% gefunden, was dem typischen Durchschnitt aller Elemente entspricht. Außerdem ist der gemittelte Kupferdetektionsfaktor von  $D_{AM}^{400\text{eV}}(Cu) = 0,70$  kleiner als der aus den Umweltstandards ermittelte. Wie

auch bei diesen bereits festgestellt, mindert eine hohe Beschußenergie den Matrixeffekt (siehe Abb. 26). Besonders die Kupfersulfide weisen Cu-Detektionsfaktoren auf, welche weit vom Mittel entfernt sind.

Da hier relative Detektionsfaktoren bestimmt wurden, ist nicht ersichtlich, ob die zu niedrigen Werte für den jeweiligen Kupferdetektionsfaktor durch einen Überschuß an Schwefel oder ein Defizit von Kupfer verursacht werden. In Kap. 5.1, S. 69 wird unter Bezugnahme auf absolute Detektionsfaktoren (Kap. 4.1.2, S. 43) eine mögliche Erklärung gegeben und das Kupfer/Schwefel-Verhältnis mit einer daraus folgenden speziellen Einstellung der Ionenoptik erhöht.

Eine weitere neu entwickelte Methode zur Reduktion des Matrixeffektes beruht auf der Nutzung von Energieverteilungen und wird in Kap. 5.2.1, S. 72 auf die Kupferverbindungen angewandt.

### 4.2.3 Bestimmung des äußeren Matrixeffektes

Da unter äußerem Matrixeffekt alle Einflüsse auf die Quantifizierung zu verstehen sind, die ihre Ursache nicht direkt in der Variation der zur Quantifizierung benutzten Eigenschaften der Probenatome haben, sind hier prinzipiell alle anderen Einflüsse zu untersuchen. Hauptsächlich handelt es sich dabei um anlagentechnische Eigenschaften, die entweder direkt, oder indirekt über eine Wechselwirkung mit der Probe, eine Elementquantifizierung stören.

#### 4.2.3.1 Potentialanpassung

Der äußere Matrixeffekt wird im wesentlichen durch eine fehlerhafte elektrische Ankopplung der Ionenoptik an das Plasmapotential verursacht. Die durch eine solche Fehlankopplung hervorgerufenen Unterschiede im Zählratenverhältnis der Elemente tragen damit zu einer erheblichen Streuung der berechneten relativen Detektionsfaktoren bei [68, 69].

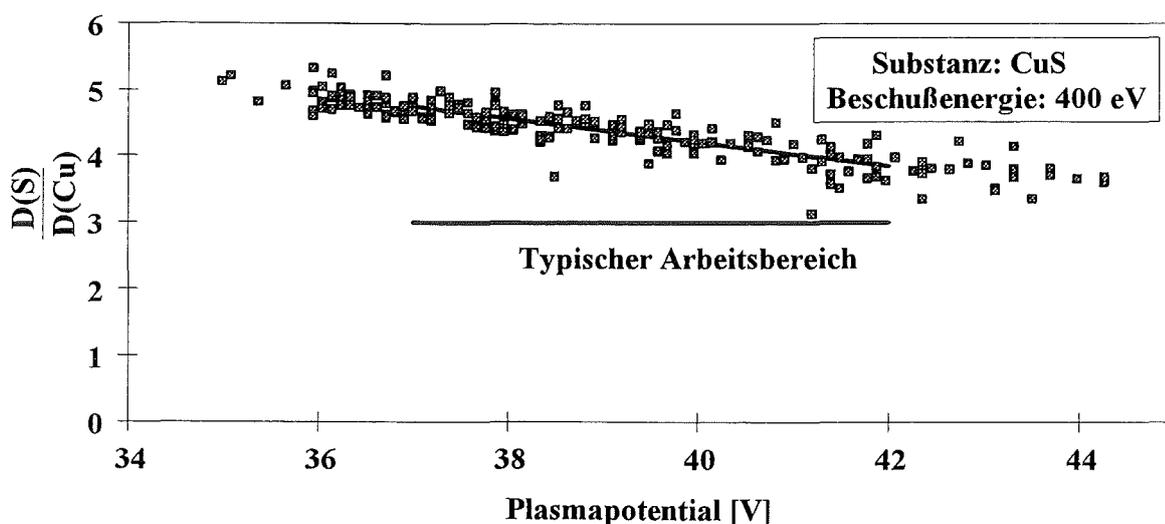


Abb. 27: Variation des Detektionsfaktorverhältnisses von Schwefel zu Kupfer aufgrund verschiedener Plasmaeinstellungen. Das Plasmapotential wurde aus dem LANGMUIR-Potential nach Gl. 30, S. 25 berechnet. Die eingezeichnete Regressionsgerade umspannt den üblichen Arbeitsbereich.

Am Beispiel von CuS wurden die Folgen unterschiedlicher Potentialdifferenzen zwischen Plasma und Ionenoptikeintritt für das Detektionsfaktorverhältnis von Schwefel zu Kupfer untersucht. Die Veränderung des Plasmapotentials wurde durch die schrittweise Variation aller drei den Zustand des Plasmas bestimmenden Größen - Hochfrequenzleistung, Druck des Argongases und HELMHOLTZ-Strom - erreicht. Die Potentiale der Ionenoptik wurden auf typische Werte eingestellt (Potentialschwelle am Ionenoptikeintritt etwa 40 eV, Passenergie 45 eV und Breite des Energiefensters 8,5 eV) und während des Versuches nicht geändert. Prinzipiell werden durch eine Variation des Plasmapotentials auch die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Elemente geändert, in dem hier genutzten Bereich ist dieser Effekt aber nach [66] gering. In Abb. 27 ist das Verhältnis  $D^0(\text{S})/D^0(\text{Cu})$  über das sich nach der Variation der Plasmaparameter einstellende Gleichgewichtspotential des Plasmas aufgetragen. Innerhalb eines für Messungen typischen Bereiches des Plasmapotentials von 38 V bis 42 V bezüglich Erdpotential zeigt  $D^0(\text{S})/D^0(\text{Cu})$  eine Veränderung von etwa 20%. Die Beschußenergie betrug  $E_p = 400$  eV bei einer Primärstromdichte von  $i_p = 0,7$  mA / cm<sup>2</sup>.

Zur Unterstützung der Argumentation wurden in einem zweiten Experiment unter gleichen Beschußbedingungen die Plasmaparameter konstant gelassen, jedoch alle für Eintritt und Transport der Ionen notwendigen Linsenpotentiale der Ionenoptik schrittweise verändert. Die drei Einzelpotentiale des Energiefilters (Kap. 3.2.1.3.2, S. 22) wurden dabei so gesteuert, daß sich die Passenergie entsprechend mit den übrigen Linsenpotentialen erhöhte oder erniedrigte. Abb. 28 zeigt die Zählraten von Kupfer und Sauerstoff bei der jeweiligen eingestellten Fehlanpassung der Ionenoptik. Zusätzlich ist der prozentuale Unterschied der Zählraten eingezeichnet. Er beträgt auch hier etwa 15-20% über einen Bereich von  $\pm 2$  V der Fehlanpassung zwischen Ionenoptik und Plasmapotential. Innerhalb dieses Arbeitsbereiches liegen die im Normalbetrieb genutzten Einstellungen der Ionenoptik.

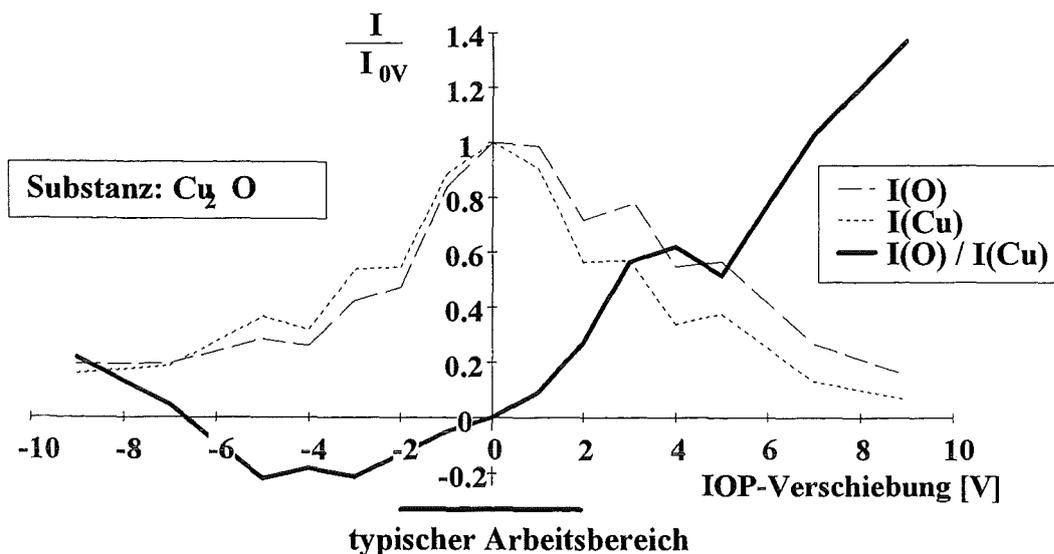


Abb. 28: Variation des Intensitätsverhältnisses von Sauerstoff zu Kupfer aufgrund verschiedener Ionenoptikeinstellungen, bezogen auf eine mittlere Einstellung (siehe Text). Der übliche Arbeitsbereich ist eingezeichnet.

Die Vermeidung der durch Fehlanpassung hervorgerufenen Quantifizierungsschwankungen ist nur durch eine bei allen Messungen stets gleichartige Einstellung der Ionenoptik, die sich darüber hinaus am jeweiligen Plasmapotential orientiert, zu gewährleisten. Ein entsprechendes Verfahren, welches diesem Ziel bereits nahe kommt, wurde in Kap. 3.3.2, S. 35 vorgestellt.

### 4.2.3.2 Interferenzen im Massenspektrum

Die Messungen an den Umweltstandards boten auch die Möglichkeit den Einfluß von Überlagerungen zwischen Clustern und Atomen im Massenspektrum zu erfassen. Dazu wurden zunächst unter Verwendung der Auswertungssoftware des DS100-Programmes (Kap. 3.2.5.1, S. 28) die Signal- bzw. Elementintensitäten festgestellt und die mittleren Abweichungen der gemessenen Konzentrationen bestimmt, wobei bereits mögliche Überlagerungen berücksichtigt werden sollten. Trotzdem ergaben sich bei den Autoabgaspartikeln eine zu hohe Magnesiumkonzentration gegenüber dem Sollwert sowie bei den Bodenproben SOIL1, SOIL3 und SOIL7 ein starker Eisenüberschuß. In einem weiteren Schritt wurden diese durch Überlagerungen mit C<sub>2</sub>- bzw. Si<sub>2</sub>-Clustern (siehe Kap. 5.3.1, S. 85) hervorgerufenen Fehlquantifizierungen unter Anwendung der in Kap. 5.3.3, S. 89 beschriebenen Methode der Atom/Cluster-Separierung durch ein allgemeines Clusterfilter korrigiert.

Standard	korrigiertes Element	E <sub>p</sub> = 400eV		E <sub>p</sub> = 1340eV	
		mit Korrektur	ohne Korrektur	mit Korrektur	ohne Korrektur
VEP	Mg	37,9%	393%	-11%	376%
SOIL1	Fe	-6%	11%	-( <sup>1</sup> )	-( <sup>1</sup> )
SOIL3	Fe	-8%	283%	-11%	263%
SOIL7	Fe	-5,6%	351%	15%	239%

**Tab. 9:** Abweichung der bestimmten Konzentration von den zertifizierten Werten mit und ohne Korrektur durch Atom/Cluster-Separierung bei 400 eV und 1340 eV Beschußenergie. (<sup>1</sup>: Keine Atom/Cluster-Separierung durchgeführt, da das Fe-Signal durch die DS100-Auswertungssoftware korrekt ermittelt wurde).

Tab. 9 zeigt, daß die Abweichungen der ermittelten Elementkonzentrationen ohne Korrektur durchaus einen Faktor 3-4 betragen können, unabhängig von der verwendeten Beschußenergie. Die Korrektur führt zu Elementkonzentrationen, die zum Teil sehr nahe an den Sollwerten liegen. Die Abweichungen sind damit sogar in der Regel geringer als der typische innere Matrixeffekt von 35%. Ebenfalls festzustellen ist, daß bei den meisten Proben eine leichte Überkompensierung stattgefunden hat und dadurch der ermittelte Konzentrationswert unter der Sollkonzentration liegt.

Standard	$E_p = 400\text{eV}$		$E_p = 1340\text{eV}$	
	mit Korrektur	ohne Korrektur	mit Korrektur	ohne Korrektur
VEP	38,8%	76,0%	14,5%	70,1%
SOIL1	21,8%	22,3%	-( <sup>1</sup> )	18,8%
SOIL3	18,6%	43,9%	13,4%	19,2%
SOIL7	42,3%	68,8%	22,6%	39,9%

**Tab. 10:** Mittlere Abweichung der Umweltstandards mit und ohne Korrektur durch Atom/Cluster-Separierung bei 400 eV und 1340 eV Beschußenergie. Gemittelt wurde über die in Abb. 24 und 25 dargestellten Elemente. Bei VEP wurde Magnesium, bei den anderen Eisen korrigiert. (siehe auch Kap. 5.3.1, S. 85) (<sup>1</sup>: Keine Atom/Cluster-Separierung durchgeführt, da das Fe-Signal durch die DS100-Auswertungssoftware korrekt ermittelt wurde).

In Tab. 10 sind als Maß für die Gesamtgüte der Quantifizierung die mittleren Abweichungen von den Sollkonzentrationen für die jeweiligen Standards aufgelistet. Wird keine Korrektur durchgeführt, ergeben sich, sowohl bei Beschußenergien von  $E_p = 400\text{ eV}$ , als auch bei  $E_p = 1340\text{ eV}$ , zum Teil erhebliche mittlere Abweichungen, die nur durch die Fehlquantifizierung jeweils eines Elementes hervorgerufen werden. Nach der Korrektur dieser Elementkonzentration beträgt bei 400 eV der mittlere Fehler etwa  $\pm 30\%$ , bei 1340 eV etwa  $\pm 18\%$ .

## 4.3 Bestimmungsgrenzen und Genauigkeit

Zur Berechnung der Bestimmungsgrenzen wurde gemäß der aus [70] entnommenen Art und Weise verfahren. Danach ist eine Konzentrationsbestimmung möglich, solange die Intensität des größten Isotops eines Elementes über der Untergrundintensität zuzüglich dem Dreifachen der Untergrundstreuung liegt.

$$c_{BG}(A) = c_{zert}(A) \cdot \frac{I_{BG}}{I(A)} \cdot \Theta \quad (38)$$

- wobei
- $c_{BG}(A)$  : Bestimmungsgrenze für Element A
  - $c_{zert}(A)$  : Konzentration von Element A
  - $I_{BG}$  : Untergrundintensität + 3 • Streuung des Untergrundes.  
(Je nach Messung 5-15 cps)
  - $I(A)$  : Intensität von Element A
  - $\Theta$  : Bedeckungsgrad der Trägerfolie

In der Praxis zeigte sich, daß das Signal/Rauschverhältnis infolge Variation der Anlagenparameter nicht konstant ist. Daher konnte es zum Erreichen einer guten Bestimmungsgrenze unter Umständen wirkungsvoller sein, auf eine hohe Signalintensität zu verzichten, dafür aber den Untergrund zu minimieren. Mit einem Untergrundsignal von je nach Messung etwa 2-5 cps ergeben sich dann aus den Spektren der Umweltproben die in Tab. 11 dargestellten mittleren Bestimmungsgrenzen für Atomkonzentrationen. Der nur teilweisen Bedeckung der Proben wurde durch Einbezug des Bedeckungsgrades Rechnung ge-

tragen. Damit gilt  $c_{BG}$  für volle Bedeckung des Trägers, was in der Praxis möglicherweise nicht immer realisiert werden kann.

Element	$c_{BG}$ 400 eV		$c_{BG}$ 1340 eV		Element	$c_{BG}$ 400 eV		$c_{BG}$ 1340 eV	
	Wert [ppm]	Fehler [%]	Wert [ppm]	Fehler [%]		Wert [ppm]	Fehler [%]	Wert [ppm]	Fehler [%]
Li	(306)	-	39	28	Fe	156	44	42	53
B	(797)	-	190	71	Ni	5	71	1	-
C	544	50	87	58	Co	(19)	72	3	62
N	3715	22	536	18	Cu	52	59	5	63
O	1626	25	203	38	Zn	(147)	-	23	66
Na	111	24	17	24	As	(59)	-	9	89
Mg	146	23	16	23	Se	(10)	-	2	-
Al	45	28	5	20	Br	(127)	-	20	-
Si	162	11	21	48	Rb	15	-	6	10
P	96	30	15	16	Sr	17	-	5	28
S	204	31	31	9	Sn	(516)	-	79	-
Cl	134	95	40	70	Sb	10	70	3	-
K	78	10	10	31	I	(89)	-	14	1
Ca	42	42	5	19	Cs	(9)	-	1	-
Sc	(90)	-	14	62	Ba	23	71	4	61
Ti	87	30	8	18	Pb	29	66	5	63
V	17	-	4	27	Tl	(29)	-	5	96
Cr	44	96	4	17	Bi	38	-	9	40
Mn	29	52	7	50					

**Tab. 11:** Aus den Messungen der fünf Umweltstandards ermittelte Bestimmungsgrenzen für Atomkonzentrationen. Die eingeklammerten Werte bei  $E_p = 400$  eV sind aus dem Verhältnis der mittleren Bestimmungsgrenzen von 400 eV und 1340 eV berechnet (siehe Gl. 39). Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung der einzelnen Messungen.

Es zeigte sich weiter, daß durch Erhöhung der Beschußenergie eine Verbesserung der Bestimmungsgrenzen um den Faktor  $7,3 \pm 37\%$  zu erzielen ist. Als Ursache dafür ist die Steigerung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu nennen. Somit liegen für fast alle umweltrelevanten Metalle die Bestimmungsgrenzen deutlich unter 10 ppm (Atomanteile). Da bei  $E_p = 400$  eV die Zählraten einiger Elemente zu gering waren um nachgewiesen werden zu können, wurden in Tab. 11 die jeweiligen Werte auf der Grundlage der Bestimmungsgrenzen für  $E_p = 1340$  eV und dem mittleren Verhältnis zwischen den Be-

stimmungsgrenzen beider Energien, gebildet aus allen Elementen, berechnet (siehe Gl. 39). Die relativ hohen Grenzen für Stickstoff und Sauerstoff sind bei Umweltproben in der Regel unkritisch, da diese Elemente fast immer in größerer Menge auftreten und damit leicht nachzuweisen sind.

$$c_{BG}^{400eV}(A_j) = \frac{\sum_i c_{BG}^{400eV}(A_i)}{\sum_i c_{BG}^{1340eV}(A_i)} \cdot c_{BG}^{1340eV}(A_j) \quad (39)$$

wobei  $A_j$  : Element, dessen Bestimmungsgrenze berechnet werden soll

## 4.4 Diskussion

### 4.4.1 Transfer von Detektionsfaktoren

Wie bereits vorher erwähnt (Kap. 3.2, S. 20), wurden für die Untersuchungen zwei verschiedene Anlagen des gleichen Typs benutzt. An der ersten Anlage (dort verwendete Detektionsfaktoren werden im folgenden durch ' gekennzeichnet) zeigen die bisher bekannten Detektionsfaktoren [4] eine etwa wurzelförmige Massenabhängigkeit bezüglich der Ionisierungswahrscheinlichkeiten [9].

$$D'_{AM}(A) \propto \frac{1}{\sqrt{M_A}} \cdot \alpha_A \quad (40)$$

wobei  $M_A$  : Molekulargewicht von Element A

Diese ist auf die eingestellten Transmissionseigenschaften des Quadrupols [2] zurückzuführen. Demgegenüber wird an der zweiten zur Verfügung stehenden Anlage diese Massenabhängigkeit durch eine andere Quadrupoleinstellung kompensiert, sodaß hier massenunabhängige Detektionsfaktoren verwendet werden konnten. Diejenigen Detektionsfaktoren, welche nicht an der zweiten Anlage direkt ermittelt wurden, lassen sich dabei aus den bekannten der ersten Anlage berechnen:

$$D_{AM}(A) = D'_{AM}(A) \cdot \frac{\sqrt{M_A}}{\sqrt{M_K}} \cdot \frac{D_{AM}(K)}{D'_{AM}(K)} \quad (41)$$

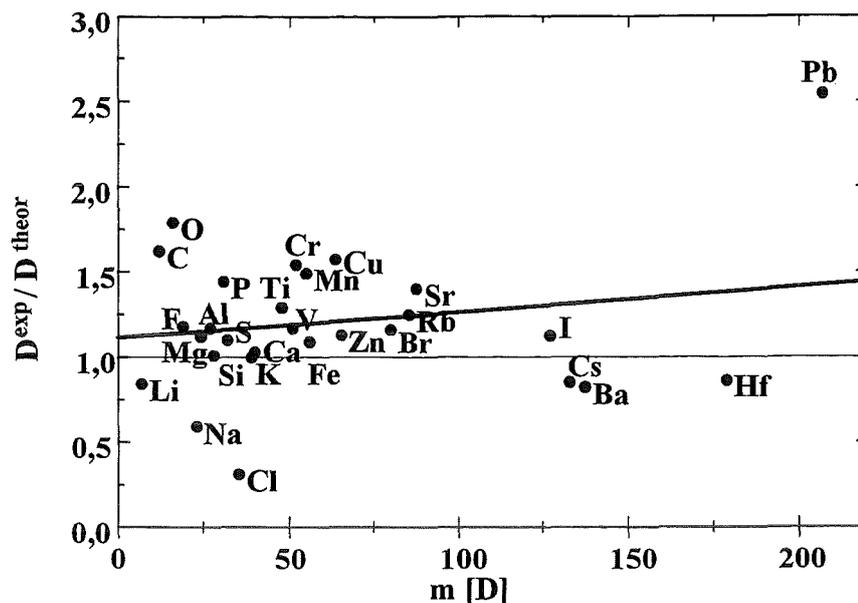


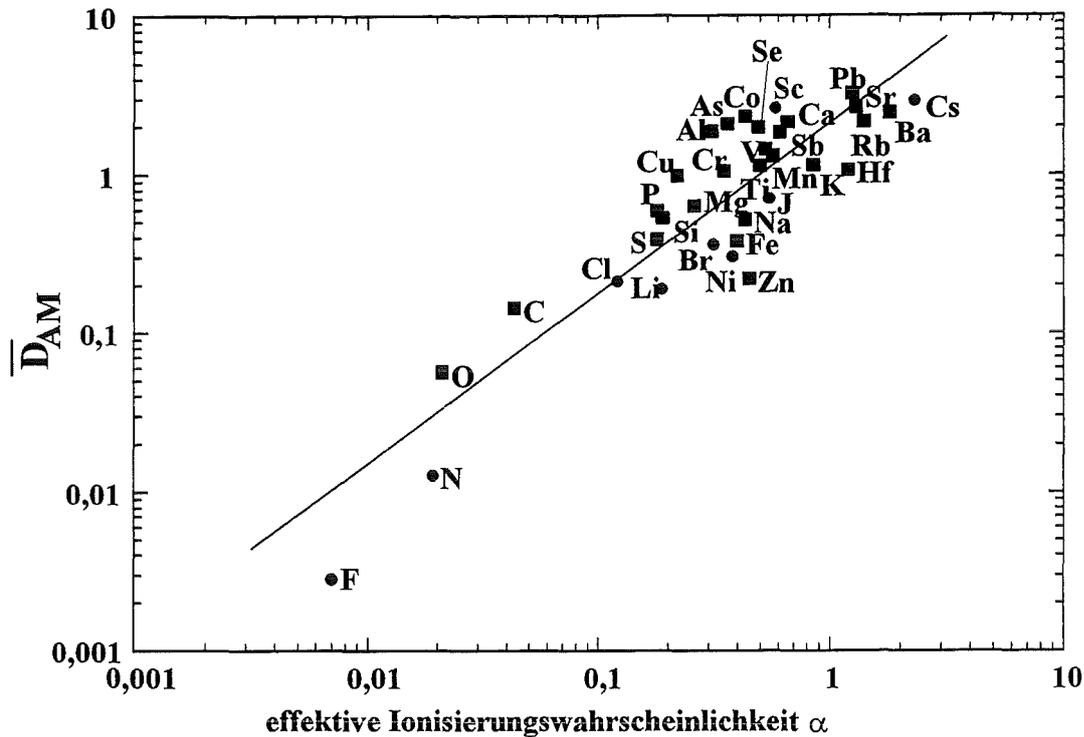
Abb. 29: Verhältnis der experimentell bestimmten (Tab. 8, „D<sup>exp</sup>“) zu den aus Gl. 41 berechneten Detektionsfaktoren („D<sup>theor</sup>“) als Funktion der Molmasse. Die eingezeichnete Regressionsgrade gibt die Abhängigkeit des Verhältnisses von der Masse an und steigt um 18%. Die Abweichung der Faktoren vom Verhältnis 1 beträgt im Mittel 20%.

Mit Gl. 41 sind die Faktoren beider Anlagen ineinander umrechenbar. Hier, wie auch zur Berechnung der Detektionsfaktoren anhand der Umweltstandards in Kap. 4.2.2.1, wurde Kalium als Referenzelement gewählt, um anhand dieses Bezugspunktes auf der Massenskala die anlagenspezifischen Faktoren vergleichen zu können. Dessen Detektionsfaktor an der zweiten Anlage wurde dem der ersten Anlage angeglichen und  $D_{AM}(K) = D'_{AM}(K) = 1,14$  gesetzt. Da der Großteil der Messungen an der Anlage mit masseunabhängigen Detektionsfaktoren durchgeführt wurden, sind die in dieser Arbeit verwendeten Detektionsfaktoren auf diese Anlage bezogen. Alle an der ersten Anlage ermittelten Faktoren wurden umgerechnet. Im Verlauf der Arbeit wurde daher auf eine weitere Unterscheidung verzichtet.

Daß eine genaue Bestimmung unbekannter masseunabhängiger Detektionsfaktoren über Gl. 41 möglich ist, belegt der in Abb. 29 dargestellte Vergleich zwischen nach Gl. 41 berechneten und nach Tab. 8 tatsächlich experimentell ermittelten Detektionsfaktoren. Einschließlich des mit einem Verhältnis von über 2,5 deutlich zu hohen experimentellen Detektionsfaktors des Bleis ergibt sich eine mittlere Abweichung von der  $D^{exp} / D^{theor} = 1$ -Geraden von lediglich 20%. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade weist eine Steigung von nur 18% auf, wobei die Steigung hauptsächlich vom Bleiwert verursacht wird, und dokumentiert damit die Unabhängigkeit der Detektionsfaktoren von der Masse.

Die bereits von anderen gefundene [4, 9] Proportionalität zwischen Detektionsfaktor eines Elementes und seiner effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeit konnte bestätigt werden und ist in Abb. 30 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten bereits mit einer Unsicherheit von 40% behaftet ist [66], wodurch einige der Abweichungen von der Proportionalitätsgeraden zu erklären sind. Die Proportionalitätsgerade wurde durch eine Regression der logarith-

mierten Werte erhalten. Mit einer Steigung von  $1,07 \pm 7\%$  zeigt sie eine gute Proportionalität über mehr als drei Größenordnungen.



**Abb. 30:** Massenunabhängige Detektionsfaktoren bezüglich effektiven Ionisierungswahrscheinlichkeiten. Die Regressionsgerade hat eine Steigung von  $1,07 \pm 7\%$ , die mittlere Abweichung beträgt etwa 46%. ■ eigene Werte, ● Werte aus [4, 9].

Aus Abb. 30 ist desweiteren zu entnehmen, daß die Emission von Ionen als Erklärung für die Abweichungen, und damit für den Matrixeffekt, ausgeschlossen werden kann. Dafür gibt es folgende Gründe:

- 1) Wenn durch den Sputterprozeß positive Ionen gebildet werden, so können diese wegen des negativen Probenpotentials die Probe aber nicht verlassen und stehen damit für weitere Sputterprozeße und damit einem späteren Nachweis als Atome zur Verfügung.
- 2) Sollte es sich um negative Ionen handeln, so ist deren Bildungswahrscheinlichkeit von der Elektronegativität des entsprechenden Elementes abhängig. Da sich aber die Abweichungen der elektronegativen Elemente von den elektropositiven nicht signifikant unterscheiden, scheint dieser Effekt nicht bestimmend für die Abweichungen zu sein.

#### 4.4.2 Einfluß der Primärenergie

Zur Verringerung des Matrixeffektes bei den Umweltstandardproben (Kap. 4.2.2.1, S. 49) und zur Variation des Atom/Cluster-Verhältnisses bei den Untersuchungen zur Clusterbildung im Kap. 5.4.2.2, S. 97 wurde teilweise mit erhöhter Beschußenergie gearbeitet. Das hat verschiedene Auswirkungen.

Zunächst wird der Primärstrom und damit die Sputterausbeute erhöht, wodurch, wie in Abb. 31 gezeigt, der Materialabtrag steigt. Zwischen 400 eV und 1300 eV ergibt sich am Beispiel der Kupferprobe in Abb. 31 eine Steigerung um etwa den Faktor 8, der mittlere Faktor bei den Elementen der Umweltstandards beträgt etwa 7. Voraussetzung ist, daß der Abstand zwischen Plasma und Probenoberfläche nicht verändert wird. Die Abnahme des Erosionsflusses bei noch höheren Energien ist eine Folge der Einschnürung des Primärionenstrahles, wodurch die Abtragsfläche verringert wird. Die Dichte des Primärionenstrahles ist nicht mehr über der gesamten Probenoberfläche gleich, sondern steigt zur Mitte der Probe hin an, was einer Fokussierung des Primärstrahles gleichkommt.

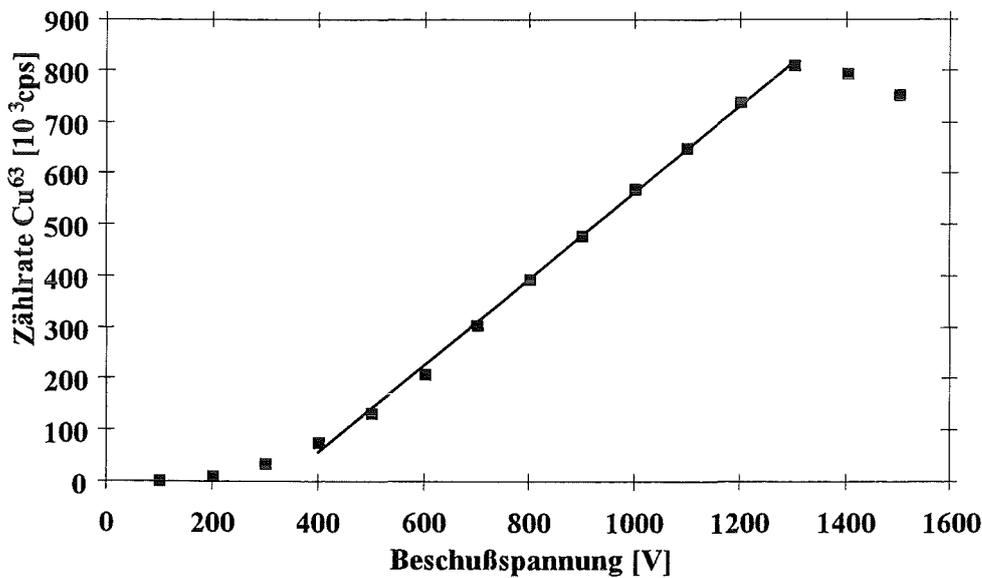


Abb. 31: Abhängigkeit der Kupferintensität von der Beschußenergie.

In Abb. 32 ist die erreichbare Tiefenauflösung bei einer Beschußenergie von 1340 eV an einem mit 70 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und 30 nm SiO<sub>2</sub> beschichteten Siliziumwafer dargestellt. Es wurde eine Auflösung von 23 nm erzielt. Demgegenüber steht eine Tiefenauflösung von 8.5 nm bei E<sub>p</sub> = 400 eV, wie in Abb. 13, S. 27 gezeigt wurde. Ursache für die Auflösungsabnahme ist wieder die bei hoher Beschußenergie und gleichem Abstand zwischen Plasma und Probe nun nicht mehr zur Probenoberfläche parallele Plasmafront. Der dadurch im mittleren Probenbereich stärkere Materialabtrag verschlechtert die Tiefenauflösung.

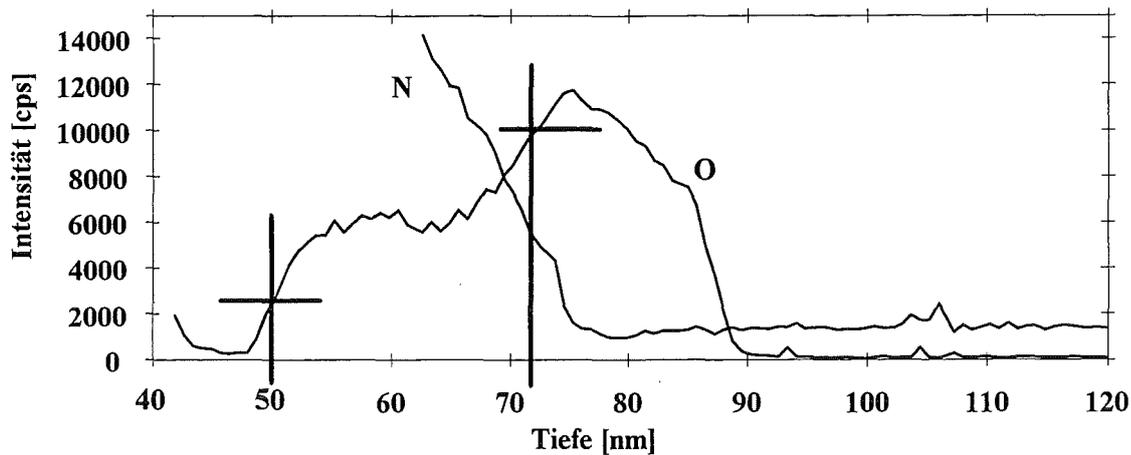


Abb. 32: Die Tiefenauflösung an einem  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Schichtsystem bei einer Beschußenergie von  $E_p = 1340$  eV beträgt etwa 23 nm.

Unter Verzicht auf die bestmögliche Tiefenauflösung läßt sich eine Erhöhung der Beschußenergie also zur Erniedrigung des Matrixeffektes und Verbesserung der Bestimmungsgrenzen nutzen. Da es sich dabei aber lediglich um eine Steigerung der Sekundärteilchenemission pro Zeiteinheit handelt, ist eine Verbesserung der Empfindlichkeit nicht gegeben. Diese Argumentation wird durch folgende Überlegung gestützt: Nach Gl. 42 ist das Empfindlichkeitsverhältnis zwischen Beschuß mit  $E_p = 400$  eV und  $E_p = 1340$  eV nicht nur von den Intensitäten  $I$  abhängig, sondern auch von den Sputterausbeuten  $Y$  und den Primärionenströmen  $i_p$ .

$$\frac{D^0(1340\text{eV})}{D^0(400\text{eV})} = \frac{I^{1340\text{eV}}}{I^{400\text{eV}}} \cdot \frac{Y^{400\text{eV}}}{Y^{1340\text{eV}}} \cdot \frac{i_p^{400\text{eV}}}{i_p^{1340\text{eV}}} \quad (42)$$

Es stellte sich aber heraus, daß die experimentell ermittelte Steigerung der Intensitäten um den Faktor 7-8 durch eine Zunahme der Sputterausbeuten [60] um den Faktor 3-4 und eine beobachtete Erhöhung des Primärionenstromes um den Faktor 2-3 in etwa kompensiert wird. Es ergibt sich also nicht eine Erhöhung der Empfindlichkeit, sondern nur eine Beschleunigung des Materialabtrages.

Desweiteren wurden auch die nach der in Kap. 4.2.2.1 beschriebenen Methode gewonnenen relativen Detektionsfaktoren für  $E_p = 400$  eV mit denen aus  $E_p = 1340$  eV verglichen (siehe Tab. 10, S. 61). Dabei stellte sich heraus, daß der Unterschied zwischen den mittleren Detektionsfaktoren gleicher Elemente für  $E_p = 400$  eV und  $E_p = 1340$  eV mit im Mittel 15% wesentlich geringer war, als die mittlere Schwankung der Faktoren, die für eine Energie an allen Standards erhalten wurde (30% bei 400 eV und 18% bei 1340 eV). Das rechtfertigt die Verwendung von gleichen Detektionsfaktoren für Beschußenergien von 400 eV und 1340 eV.



## 5 Maßnahmen zur Verringerung des Matrixeffektes

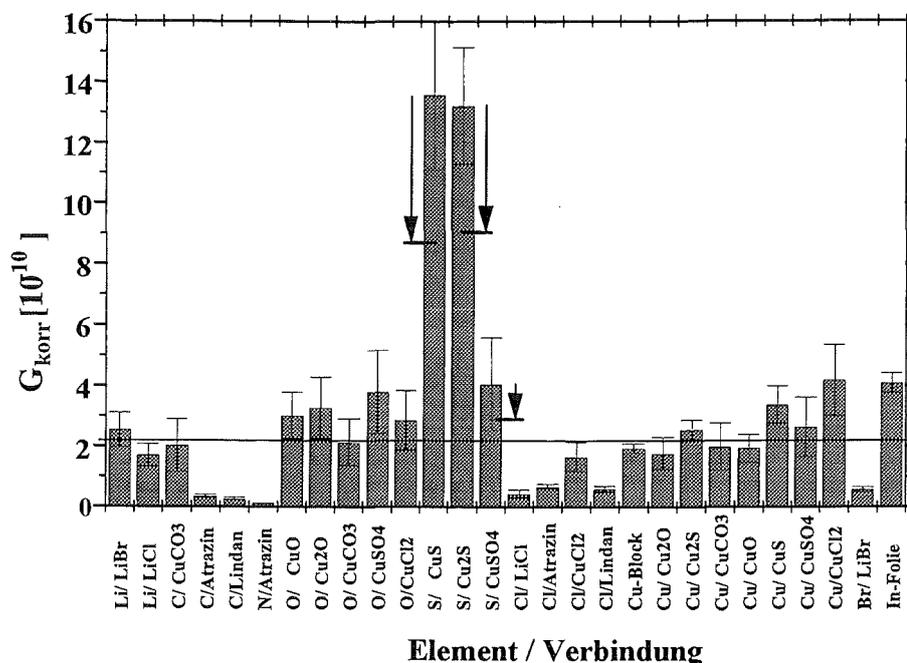
Entsprechend der in Kap. 4.2.1, S. 47 angeführten Ursachen des Matrixeffektes werden die wichtigsten von ihnen untersucht und Maßnahmen zur Verringerung des Matrixeffektes vorgestellt, sowie deren Wirksamkeit diskutiert. Zunächst soll die Abhängigkeit des Elementnachweises vom physikalischen Zustand, hier der kinetischen Energie, der emittierten Teilchen eliminiert werden. Es sollen also möglichst alle Teilchen nachgewiesen werden, wobei ihre unterschiedliche kinetische Energie nicht zu unterschiedlicher Nachweisstärke oder sogar Ausblendung der Teilchen führen darf. Die zunächst einfachste apparative Realisierung zur Erfassung aller Teilchen besteht in der Aufhebung der Unterdrückung niederenergetischer Teilchen mittels einer speziellen Einstellung der Ionenoptik (Kap. 5.1). Weitergehend wurde eine Methode entwickelt und eingesetzt, welche auf der Analyse von Energieverteilungen beruht, und damit die Nachweiswahrscheinlichkeiten der Teilchen einer genaueren Korrektur zugänglich macht (Kap. 5.2, S. 71).

In den darauffolgenden Abschnitten wird die Rolle der Cluster bei der Elementquantifizierung behandelt. Zur Erkennung und quantitativen Berücksichtigung der in komplexen Massenspektren auftretenden Interferenzen zwischen Atom- und Clustersignalen bot sich ebenfalls die Methode der Energieverteilungen an (Kap. 5.3, S. 85). Hierbei wurden drei Ansätze verfolgt, welche jeweils unterschiedlichen Aufwand erfordern und unterschiedliche Genauigkeit aufweisen. In Kap. 5.4, S. 94 wird schließlich diskutiert, ob ein erheblicher Materialfluß von der Probe in Form von Clustern besteht und inwieweit er sich auf den Elementnachweis auswirkt.

### 5.1 Berücksichtigung niederenergetischer Ionen

Aus den in Kap. 4.2.2.2, S. 56 beschriebenen Messungen der Intensitätsverhältnisse von Schwefel zu Kupfer an den Verbindungen Kupfer(I)-Sulfid, Kupfer(II)-Sulfid und Kupfersulfat war nicht ersichtlich, ob die gefundene verbindungsabhängige Variation des S/Cu-Verhältnisses jeweils durch einen Schwefelüberschuß oder ein Kupferdefizit im Detektionsfaktor, verglichen zu den aus den Umweltstandards ermittelten Faktoren, verursacht wurde. Daher wurden von den Elementen dieser und anderer Verbindungen (CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuCO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, LiBr, LiCl, Lindan und Atrazin sowie reines Cu-Blech und reine Indiumfolie) absolute Detektionsfaktoren gemäß der in Kap. 4.1.2, S. 43 beschriebenen Methode bestimmt. Nach Berücksichtigung der elementabhängigen Nachionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha$  (Gl. 11, S. 11), sollten diese zu einem nur noch von den Anlageneigenschaften und nicht von den Elementen abhängigen

Nachweisfaktor  $G$  führen. Die experimentell bestimmten  $G$ -Faktoren (siehe Abb. 33, S. 70 und Tab. 7, S. 46) liegen im Bereich zwischen  $0,1 \cdot 10^{-10}$  und  $4 \cdot 10^{-10}$  um den Mittelwert aller Elemente von  $\bar{G}_{\text{kor}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$  ohne Berücksichtigung der Kupfersulfide. Die aus den Kupfersulfiden ermittelten  $G$ -Faktoren für Schwefel waren erheblich größer, als die der anderen Elemente bzw. des Schwefels aus Kupfersulfat und ließen auf besondere Umstände ihres Nachweises schließen.



**Abb. 33:**  $G$ -Faktoren mehrerer Elemente aus verschiedenen Verbindungen. Die Gerade markiert den Mittelwert ohne Kupfersulfide, die Pfeile zeigen die Absenkung der  $G$ -Faktoren von Schwefel bei Erhöhung der Passenergie.

Diese Messungen wurden mit einer Ionenoptikeinstellung durchgeführt, welche eine möglichst hohe Transmission sicherstellen sollte und deswegen auch niederenergetische Teilchen erfasste. Dabei betragen die Passenergie etwa 45 eV, mit einer typischen Breite des Energiefensters von 8,5 eV, und die Potentialschwelle am Eintritt des Nachweissystems etwa 40 V. Abzüglich des aus der LANGMUIR-Spannung (Gl. 30, S. 25) berechneten Plasmapotentials von 38-40 V wurden Ionen ab einer sehr geringen minimalen kinetischen Energie von nahezu 0-2 eV bis zu etwa 8-10 eV nachgewiesen. Die sehr niedrige Untergrenze führte zu einem hohen Rauschuntergrund, hervorgerufen durch Teilchen mit thermischen Energien.

In Abb. 33 ist dargestellt, daß Schwefel mit einem mittleren  $G$ -Faktor von  $\bar{G}_{\text{kor}}(\text{S}) = 10,1 \cdot 10^{-10}$  einen gegenüber dem Mittelwert erhöhten, Kupfer mit  $\bar{G}_{\text{kor}}(\text{Cu}) = 2,6 \cdot 10^{-10}$  einen etwa dem Durchschnitt ( $\bar{G}_{\text{kor}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$ ) entsprechenden  $G$ -Faktor hat. Durch eine Anhebung der Passenergie des Energiefilters und der Potentialschwelle zwischen Plasma und Ionenoptik um 5 eV konnten bei allen Proben auch Teilchen mit entsprechend höheren Energien nachgewiesen werden, während die niederenergetischen ausgeblendet wurden. Als Resultat sank der Detektionsfaktor des Schwefels erheblich (siehe Pfeile in Abb. 33), während der von Kupfer bis auf 5% nahezu konstant blieb. Die Verringerung des  $G$ -Faktoren betrug bei CuS 37%, bei Cu<sub>2</sub>S 31% und bei CuSO<sub>4</sub> 15%.

Für die Kupfersulfide heißt das, daß bereits ein großer Anteil des Schwefels die Probe mit niedrigen Energien verläßt und so bei der Ionenoptikeinstellung mit geringer Passenergie nachgewiesen werden konnte, während bei Erhöhung der Passenergie die zahlreichen niederenergetischen Schwefelteilchen ausgeblendet werden.

Der in Kap. 4.2.2.2, S. 56 diskutierte Matrixeffekt an den Kupferverbindungen wird durch die Verminderung des Schwefel/Kupferverhältnisses verringert, da mit Erhöhung der Passenergie der relative Kupferdetektionsfaktor steigt (vgl. Abb. 26, S. 57) und sich damit dem allgemeinen Mittelwert in Abb. 26 annähert. Allerdings wird durch die übertriebene Ausblendung der niederenergetischen Ionen ein erheblicher Anteil der Energieverteilungen außer acht gelassen, wodurch die Allgemeingültigkeit dieser Vorgehensweise fragwürdig ist. Außerdem führt die absichtlich verringerte Transmission zu einer schlechteren Nachweisempfindlichkeit und ist daher ebenfalls unerwünscht. Daher wurde der im folgenden beschriebene Ansatz untersucht, wonach Energieverteilungen mit zur Elementquantifizierung herangezogen wurden.

## 5.2 Energieverteilungen atomarer Teilchen

Wie schon im vorangegangenen Kapitel angedeutet, haben die elementspezifischen Energieverteilungen der Sekundärteilchen je nach Einstellung der Ionenoptik einen erheblichen Einfluß auf den Elementnachweis. Üblicherweise wird zur Aufnahme von Massenspektren eine Ionenoptikeinstellung verwendet, bei der nieder- und hochenergetische Teile der Energieverteilungen ausgeblendet werden. Einerseits können dadurch unter Umständen wesentliche Mengen des vorhandenen Elementinventars nicht nachgewiesen werden. Außerdem kann der ausgeblendete Anteil an der Gesamtmenge bei einem Element von Verbindung zu Verbindung variieren, was aber bei der üblichen Aufnahmemethode nicht berücksichtigt wird und daher zu unterschiedlichen Quantifizierungsergebnissen führen kann. Des weiteren werden alle Teilchen, welche den unscharfen etwa 8,5 eV breiten Durchlaßbereich des Energiefilters der Ionenoptik passiert haben, bei der anschließenden Zählung gleichermaßen gewichtet. In Kap. 5.2.1.2, S. 74 wird jedoch dargelegt, daß dabei die Energieabhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit außer acht gelassen wird, wodurch die höherenergetischen Teilchen unterrepräsentiert sind und ebenfalls ein Matrixeffekt resultieren kann, wenn sich die Energieverteilung eines Elementes von Verbindung zu Verbindung ändert.

Ist dagegen die vollständige Energieverteilung eines Elementes bekannt, so können diese Nachteile vermieden werden. Die atomaren Energieverteilungen wurden nach der in Kap. 3.3.1, S. 30 beschriebenen Methode aufgenommen und mit der im folgenden beschriebenen Methode ausgewertet.

## 5.2.1 Auswertung von Energieverteilungen

Der Grundgedanke bei der Nutzung von Energieverteilungen für die Elementquantifizierung besteht in der Erfassung aller Atome eines Elementes und der Berücksichtigung ihrer korrekten energieabhängigen Empfindlichkeit. Dazu wird die gemessene Verteilung über einen möglichst weiten Energiebereich integriert. Vor dieser Integration sind jedoch zwei Korrekturen an den Verteilungen durchzuführen. Die erste besteht in der Kalibrierung der Energieachse, sodaß auch Verteilungen, die an unterschiedlichen Proben gewonnen wurden, verglichen werden können. Die zweite korrigiert die Intensität einer jeweiligen Verteilung, um eine korrekte Gewichtung ihres höherenergetischen Anteils im Hinblick auf die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Nachionisation zu gewährleisten. Beides wird im folgenden näher erläutert.

### 5.2.1.1 Energiekalibrierung

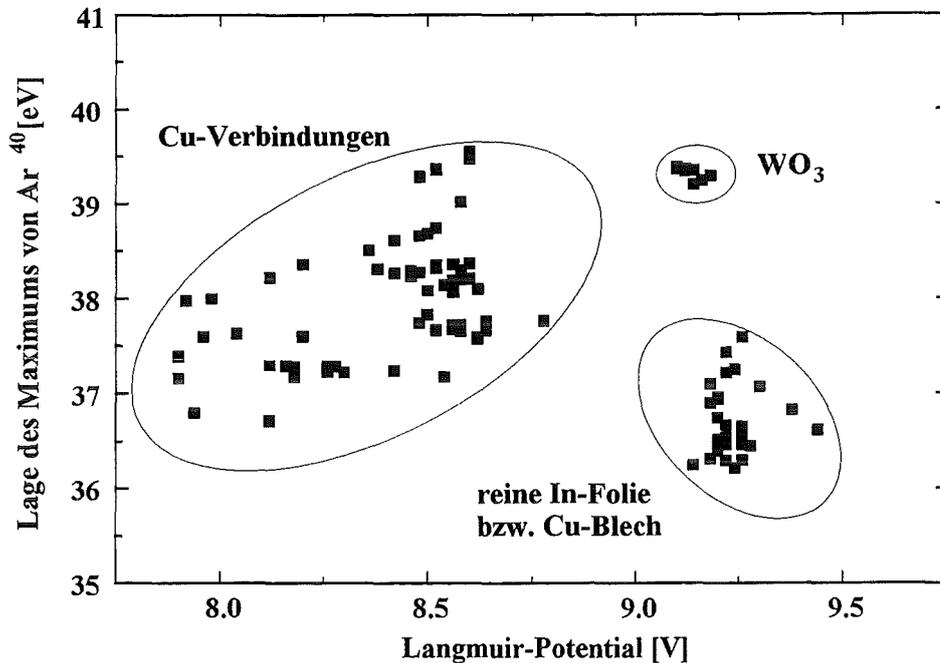
Im Folgenden werden Energieverteilungen von Elementen aus unterschiedlichen Verbindungen und Messungen miteinander verglichen. Aufgrund von substanzabhängigen und anlagenbedingten Schwankungen des Plasmapotentials, und damit des Erzeugungspotentials der nachionisierten Sekundärteilchen, variieren jedoch die energetischen Lagen der gemessenen Energieverteilungen von Probe zu Probe. Vor einer Integration über einen bei allen Verteilungen gleichen Bereich, muß also zunächst eine Kalibrierung der Energieachse an den Verteilungen jeder Probe durchgeführt werden.

Abb. 34 demonstriert die Notwendigkeit dieser Energiekalibrierung anhand der Schwankungsbreite des gemessenen LANGMUIR-Potentials und die Lage der Maxima aus Argon-Energieverteilungen. Einerseits sollte die Energieverteilung von Argon, da sie vorwiegend aus den thermischen Teilchen des Sputtergases gebildet wird, unabhängig von der Probe sein und nur das Plasmapotential widerspiegeln. Andererseits ist das LANGMUIR-Potential über Gl. 30, S. 25 mit dem Plasmapotential verknüpft und charakterisiert somit ebenfalls den jeweiligen Zustand des Plasmas, insbesondere sein Potential. Zu erwarten ist daher eine enge Korrelation von energetischer Lage des Argonmaximums und dem Plasmapotential, also eine energetisch geringe Streuung der Argonverteilungen in Abb. 34.

Die Daten aus Abb. 34 entstammen 98 Messungen an verschiedenen Kupferverbindungen, Kupferblech, Indiumfolie und Wolframoxid bei verschiedenen Beschußenergien zwischen 240 eV und 1340 eV. Es ist neben der Variation des LANGMUIR-Potentials um etwa 1,3 V auch eine Schwankungsbreite des Argonmaximums um etwa 3 eV erkennbar. Dabei sind in dem Bereich der Kupferverbindungen zwischen 8 und 8,7 V des LANGMUIR-Potentials die Argonmaxima unabhängig von der Beschußenergie über den gesamten Bereich verteilt. Die Messungen im Bereich von 9,2 V LANGMUIR-Potential und 39,5 eV Argonmaximum stammen vom Wolframoxid, die restlichen von Indium und Kupfer. Der zeitliche Abstand zwischen den Messungen der Kupferverbindungen und den anderen beträgt einen Tag. Ursachen für die Potentialvariationen sind in der Regel Verunreinigungen des Plasmagases durch Probenmaterial.

Diese Schwankung des Ionenbildungspotentials aufgrund der Plasmapotentialveränderungen bleibt bei der üblichen Aufnahmemethode von Massenspektren, in Folge der bei jeder Messung konstanten Io-

nenoptikeinstellung, unberücksichtigt. Es resultiert eine von Probe zu Probe unterschiedliche Transmission des Nachweissystems, was einen erheblichen Anteil am äußeren Matrixeffekt hat (siehe Kap. 4.2, S. 47).



**Abb. 34:** Zusammenhang zwischen LANGMUIR-Potential und energetischer Lage des Maximums von Argon-Energieverteilungen verschiedener Kupferverbindungen, Kupferblech, Indiumfolie und Wolframoxid bei Primärenergien zwischen 240 eV und 1340 eV. Alle Proben wurden im Verlauf zweier Tage gemessen.

Für die beabsichtigte Integration von Energieverteilungen muß die Variation des Plasmapotentials und damit die energetische Lage der Verteilungen ebenfalls berücksichtigt werden. Von Bedeutung ist dafür zunächst nur die richtige relative Lage der Verteilungen zueinander, während eine Bestimmung der absoluten energetischen Lage erst bei der Flugzeitkorrektur im folgenden Kapitel notwendig wird. Um die Energieverteilungen auf einen gemeinsamen Referenzpunkt beziehen zu können, und damit den Einfluß der Schwankung des Plasmapotentials zu eliminieren, wurden zwei Methoden untersucht und miteinander verglichen:

#### 1) Direkte Messung des Plasmapotentials

Dabei wird über eine LANGMUIR-Sonde das an dieser abfallende Potential gemessen und nach Gl. 30, S. 25 das während einer Messung herrschende Plasmapotential bestimmt. Dieses stellt dann für alle Energieverteilungen der jeweiligen Probe den Bezugspunkt dar. Der Integrationsbereich hängt somit ebenfalls von dem so für jede Probe errechneten Plasmapotential ab.

#### 2) Argon-Referenzmethode

Anstatt der indirekten Methode der Plasmapotentialbestimmung kann durch Messung der Energieverteilung von Argon, als immer vorhandenem Sputtergas, die Auswirkung einer Verschiebung des Plasmapotentials direkt erkannt werden. Als Referenzpunkt dient hierzu das Maximum der Argon-

Energieverteilung. Die Integrationsgrenzen werden also relativ zur Lage der jeweiligen Argonverteilung gesetzt.

Der höchste Peak der gemessenen Argonverteilung entsteht zwar nach Kap. 3.3.1.2, S. 33 vermutlich durch ionenoptische Effekte im Nachweissystem, befand sich aber bei allen Messungen auch unter weitreichenden Veränderungen des Plasmapotentials stets im gleichen Abstand zum Peak der thermischen bzw. gesputterten Argonteilchen. Seine zudem sehr hohe Zählrate machen ihn also zur probenunabhängigen Bestimmung eines Referenzpunktes geeignet.

Um einen genauen Wert, der nicht durch die Auflösung der Meßpunkte eventuell verschlechtert sein kann, für die energetische Lage des Argonmaximums zu erhalten, wird eine Parabelfunktion den Meßpunkten des Maximumbereichs angepaßt. Referenzpunkt ist dann die Lage des Maximums der Parabel. Der Einsatz einer Parabelfunktion ist einerseits sinnvoll, da sie leicht zu implementieren ist und andererseits gerechtfertigt, da sie gleichzeitig den Maximumbereich mit ausreichender Genauigkeit beschreibt.

Leistung und Vergleich der beiden Methoden werden anhand des Beispiels zur Verminderung des Matrixeffektes von Kupferverbindungen in Tab. 12, S. 77 gezeigt.

### 5.2.1.2 Flugzeitkorrektur

Alle in der Energieverteilung eines Elementes vorkommenden Teilchen sollen letztendlich durch einen einzigen Detektionsfaktor beschrieben werden. Dieser hängt von der Wahrscheinlichkeit der Nachionisierung der Teilchen ab, welche durch Stoß mit den Elektronen des Plasmas geleistet wird. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Stoß mit erfolgreicher Ionisation ist proportional zur Verweilzeit der Teilchen im Plasma. Teilchen, die sich mit hoher Geschwindigkeit durch das Plasma bewegen, werden schlechter nachionisiert, als langsame Teilchen. Die gemessene Verteilung zeigt daher zu wenige hochenergetische Teilchen und muß entsprechend korrigiert werden. Das geschieht durch eine der Geschwindigkeit der Teilchen proportionale Anhebung des hochenergetischen Anteils. Die Geschwindigkeit eines Teilchens, und damit bei bekannter Flugstrecke seine Verweilzeit im Plasma, ist leicht zu bestimmen, da seine Energie aus der gemessenen Energieverteilung bekannt ist:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{\text{kin}}}{m}} \quad (43)$$

wobei  $E_{\text{kin}}$  : kinetische Energie des Teilchens  
 $m$  : Masse des Teilchens  
 $v$  : Geschwindigkeit des Teilchens

Die Verweilzeit  $t$  im Plasma, und damit auch der Nachweisfaktor  $D$ , ergeben sich bei einer für alle Teilchen gleichen Flugstrecke  $z$  durch das ionisierende Medium mit  $t = z \cdot v^{-1}$  also zu

$$D \propto t \propto \frac{1}{v} \propto \sqrt{\frac{1}{E}} \quad (44)$$

Um nun den Einfluß der energieabhängigen Detektionswahrscheinlichkeit zu kompensieren, ist die Anzahl der Teilchen einer gewissen kinetischen Energie nach Gl. 44 mit der Wurzel aus der gemessenen Energie zu multiplizieren.

$$I_{\text{kor}}(E) = I(E) \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}} \quad (45)$$

Diese Flugzeitkorrektur wurde im folgenden in allen Messungen von Energieverteilungen durchgeführt.

Sind die Energieverteilungen der Atome eines Elementes unter allen Versuchsbedingungen und an allen Proben schon identisch, so wird eine derartige Korrektur unbedeutend sein. Liegt jedoch bei einem Element eine verbindungsabhängige oder anlagenbedingte Variation in der energetischen Lage oder Form der Verteilungen vor, so kann die Unterlassung der Korrektur zu unterschiedlichem Nachweis des Elementes, also zu einem Matrixeffekt, führen. Abb. 35 zeigt die Energieverteilung von Kupfer aus CuS mit und ohne Korrektur. Der Hauptpeak der Argonverteilung legt zwar einen genauen Referenzpunkt fest, entspricht aber nicht dem energetischen Nullpunkt, dessen Kenntnis aber für eine Flugzeitkorrektur notwendig ist. Zur Berechnung des Nullpunktes der jeweiligen Energieverteilungen einer Probe und damit des Startpunktes der Korrektur wurde das Minimum zwischen dem höchsten Peak der Argonverteilung und dem seiner thermischen- bzw. gesputterten Teilchen genommen. Wie Abb. 17, S. 34 zeigt, entspricht dieser Punkt in etwa dem Nullwert der angepaßten Energieverteilung. Er repräsentiert daher in guter Näherung das Bildungspotential der Ionen und legt damit den Energienullpunkt fest. Der Korrekturbeginn ist in Abb. 35 eingezeichnet.

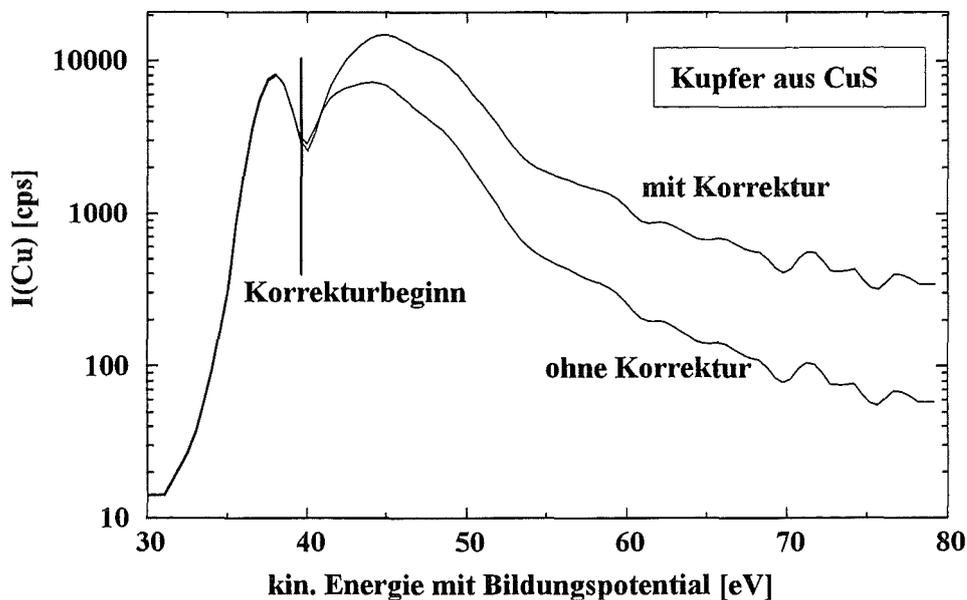


Abb. 35: Energieverteilungen von Kupfer aus CuS, jeweils mit und ohne Flugzeitkorrektur. Der Beginn der Korrektur ist eingezeichnet.

Der Unterschied im Matrixeffekt zwischen flugzeitkorrigierten und nicht korrigierten Energieverteilungen ist in Tab. 12, S. 77 am Beispiel der Kupferverbindungen gezeigt. Die Diskussion ist mit den Ergebnissen unterschiedlicher Energiekalibrierungen aus dem vorigen Kapitel zusammengefaßt.

### 5.2.1.3 Integration der Energieverteilung

Nach Festlegung der Energieskala und der Flugzeitkorrektur kann die Integration der Energieverteilungen erfolgen. Wichtig ist dabei die richtige Wahl des Startpunktes der Integration. Da der erste Peak der z.B. in Abb. 35 gezeigten Energieverteilung als ionenoptischer Störeffekt (Kap. 3.3.1.2, S. 33) interpretiert wird, eignet er sich nicht zur Bestimmung der Konzentration des jeweiligen Elementes. Seine Höhe hängt z.B. auch von der Stärke des jeweiligen Memoryeffektes, also der Verunreinigung mit vorher gemessenem Probenmaterial, dessen zwischenzeitlicher Speicherung an den Wänden der Plasmakammer und seiner kontinuierlichen und langsamen Abgabe an das Plasmagas, ab. Insofern birgt eine Ausblendung dieses Peaks auch eine Möglichkeit, Auswirkungen des Memoryeffektes zu vermindern. Auf jeden Fall wurde er nicht mit in die Integration und anschließende Quantifizierung aufgenommen. Um aber möglichst das gesamte Probenmaterial zu erfassen, wurde ab dem Minimum zwischen dem Vorpeak und dem der thermischen und gesputterten Teilchen integriert. Die Integration wurde in der Regel, soweit nicht anders angegeben, bei 2 eV über der energetischen Lage des Argonmaximums begonnen.

Die Obergrenze der Integration sollte sich prinzipiell bis zum Ende der gemessenen Energieverteilung erstrecken. Da aber z.T. unterschiedliche Startpunkte gewählt werden mußten (siehe Kap. 5.2.1.1, S. 72), aber alle Elemente und Proben gleich behandelt werden sollten, wurde daher bei allen durchgeführten Messungen eine konstante Integrationsbreite von 30 eV gewählt. Innerhalb dieser Grenzen wird praktisch das gesamte Probenmaterial gefunden, sodaß eine Erweiterung des Bereiches unnötig ist.

## 5.2.2 Anwendung bei Kupferverbindungen

Wie in Kap. 4.2.2.2, S. 56 geschildert, beträgt der Matrixeffekt für Kupfer bei der Bestimmung des Kupferdetektionsfaktors aus den Verbindungen CuS, Cu<sub>2</sub>S, CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuSO<sub>4</sub>, CuCO<sub>3</sub>, und CuCl<sub>2</sub> etwa 64% (Beschluß: 400 eV) und ist damit vergleichsweise hoch. Als Ursache wurde eine verbindungsabhängige Variation der Energieverteilungen angenommen. Die Analyse dieser Verteilungen versprach daher eine Verringerung des Matrixeffektes.

Zur Aufnahme der Verteilungen wurde die Passenergie des Analysators zwischen 30 eV und 80 eV bei einer Breite des Energiefensters von 1 eV variiert. Eine Energieverteilung bestand dabei aus 100 Meßpunkten, deren Aufnahme bei ausreichend geringem Rauschen 100 Sekunden dauerte. In Abb. 36 sind die aufgenommenen Verteilungen der Elemente Schwefel und Kupfer aus der Verbindung Cu<sub>2</sub>S, sowie die von der Trägerfolie Indium und dem Plasmagas Argon exemplarisch dargestellt. In der Verteilung des Argons erkennt man den hohen Vorpeak und den vergleichsweise niedrigen Peak der adsorbierten und dann gesputterten Argonteilchen. Die anderen Verteilungen besitzen dagegen einen an der Breite und Lage erkennbaren ausgeprägten Peak von gesputterten Teilchen, wobei sich Kupfer- und Schwefelverteilung in der Form deutlich unterscheiden. Schwefel besitzt dabei mehr nieder- und hochenergetische Teilchen als Kupfer, während die Kupferverteilung schärfer ist und ihr Maximum um etwa 1,5 eV zu höheren Energien hin verschoben ist. Außerdem ist beim Schwefel der Vorpeak höher als der der gesputterten Teilchen, was beim Kupfer gerade umgekehrt ist, und auf einen hohen Anteil thermi-

scher Teilchen des Schwefels schließen läßt. Bei allen Verteilungen wurde die Flugzeitkorrektur nach dem Vorpeak der Argonverteilung, hier bei 39,8 eV, durchgeführt.

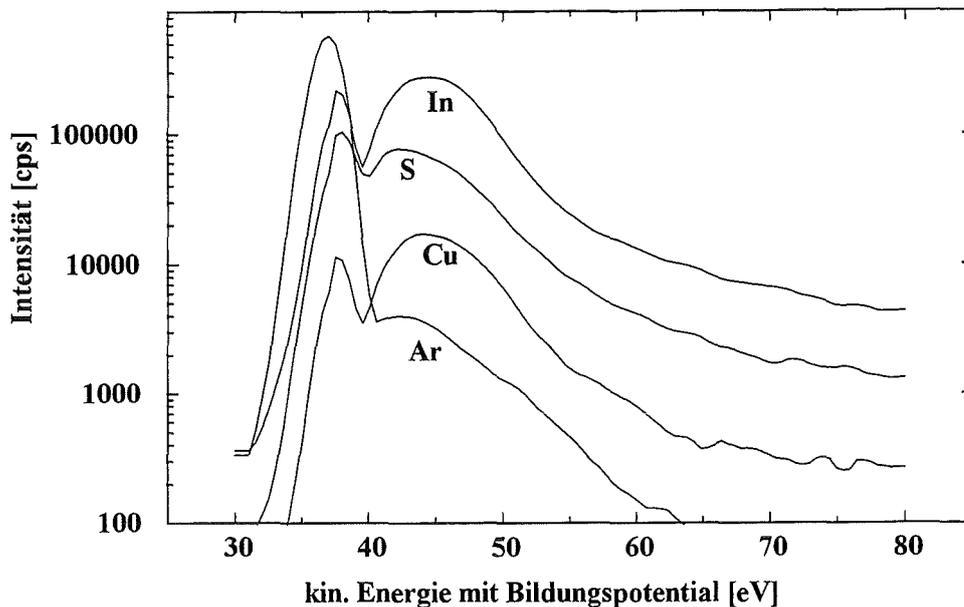


Abb. 36: Die Energieverteilungen von S, Cu, In, und Ar beim Beschuß von  $\text{Cu}_2\text{S}$  auf Indiumfolie mit 400 eV  $\text{Ar}^+$ .

Der Matrixeffekt wurde auf dieselbe Art definiert, wie bei der Auswertung der Massenspektren in Kap. 4.2.2.2, S. 56 und bedeutet die Standardabweichung der nach Gl. 37, S. 57 aus allen anderen Elementen berechneten Detektionsfaktoren von Kupfer bezüglich des mittleren Detektionsfaktors. Der einzige Unterschied besteht in der Gewinnung der Intensitäten, welche hier aus den Integralen der Energieverteilungen erhalten werden. Tab. 12 gibt eine Zusammenfassung der berechneten Matrixeffekte für verschiedene Energiekalibrierungen und Integrationsgrenzen, einmal mit und einmal ohne Flugzeitkorrektur. Dabei entspricht der Integrationsbereich von 8,5 eV demjenigen, welcher bei der Aufnahme der Massenspektren verwendet wurde. Erfolgt keine Energiekalibrierung, so ist der resultierende Matrixeffekt am höchsten und beträgt etwa 58% unabhängig davon ob eine Flugzeitkorrektur durchgeführt wurde oder nicht. Damit liegt er fast im Bereich des aus den Massenspektren gewonnenen Matrixeffektes.

$E_p = 400 \text{ eV}$	ohne Flugzeitkorrektur			mit Flugzeitkorrektur		
	Methode der Energiekalibrierung			Methode der Energiekalibrierung		
	Keine	LANGMUIR	Argon	Keine	LANGMUIR	Argon
Integr. Bereich 8,5 eV	57,8%	49,8%	42,4%	58,4%	48,8%	40,2%
Integr. Bereich 30 eV	48,6%	44,0%	37,3%	46,4%	41,0%	34,7%

Tab. 12: Matrixeffekt für Kupfer aus 7 Verbindungen bei verschiedenen Kombinationen von Flugzeitkorrektur, Kalibrierung der Energieachse, und Wahl des Integrationsbereiches (Beschuß: 400 eV  $\text{Ar}^+$ , 0,7 mA  $\text{cm}^{-2}$ ).

Eine Kalibrierung der Energie auf der Grundlage des LANGMUIR-Potentials bringt bereits eine Verbesserung von etwa 9% und eine Kalibrierung am Maximum des Argonsignals weitere 8%. Die Flugzeitkorrektur spielt mit etwa 1-2% eine untergeordnete Rolle. Deutlich geringere Matrixeffekte ergeben sich erwartungsgemäß bei Nutzung der nahezu gesamten Energieverteilung über einen Bereich von 30 eV. Dabei werden Verbesserungen im Bereich von mindestens 5% und in Extremfällen bis 12% erreicht. Der geringste Matrixeffekt liegt, unter Anwendung beider Korrekturen und großem Integrationsbereich, bei etwa 35% und stellt damit bezüglich des Ausgangswertes von 64%, welcher als Matrixeffekt bei den Massenspektren gefunden wurde (Abb. 26, S. 57), fast eine Halbierung der Variationsbreite des Detektionsfaktors dar.

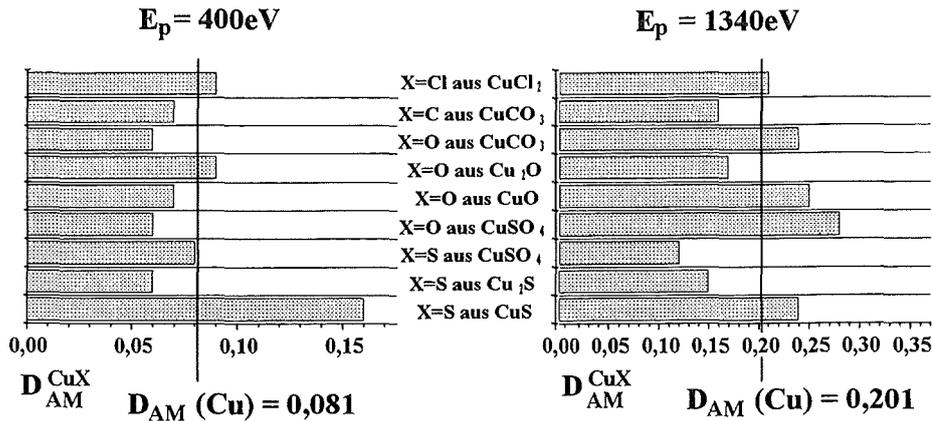
Wie bei der Bestimmung des Matrixeffektes von Kupfer durch Massenspektren, wurden auch hier die Verbindungen mit einer hohen Primärenergie von 1340 eV gemessen. Tab. 13 zeigt die zu Tab. 12, S. 77 vergleichbaren Matrixeffekte, hier allerdings für  $E_p = 1340$  eV. Die Einflüsse der Korrekturen führen in etwa gleichen Anteilen zur Verringerung des Matrixeffektes, wie bei geringer Beschußenergie. Ebenso wie bei den Massenspektren besteht bei Anwendung hoher Beschußenergie eine generelle Verringerung des Matrixeffektes auf weniger als 2/3 des Wertes für  $E_p = 400$  eV.

$E_p = 1340$ eV	ohne Flugzeitkorrektur			mit Flugzeitkorrektur		
	Methode der Energiekalibrierung			Methode der Energiekalibrierung		
	Keine	LANGMUIR	Argon	Keine	LANGMUIR	Argon
Integr. Bereich 8,5 eV	44,5%	34,7%	28,4%	44,5%	34,3%	28,6%
Integr. Bereich 30 eV	33,7%	33,9%	26,6%	32,3%	32,6%	25,7%

**Tab. 13:** Matrixeffekt für Kupfer aus 7 Verbindungen bei verschiedenen Kombinationen von Flugzeitkorrektur, Kalibrierung der Energieachse, und Wahl des Integrationsbereiches. (Beschuß: 1340 eV Ar<sup>+</sup>, 2,5 mA cm<sup>-2</sup>).

Von entscheidendem Einfluß sind also die richtige Energiekalibrierung und die Öffnung des Integrationsbereiches. Die Flugzeitkorrektur gewinnt bei 30 eV Integrationsbreite zwar gegenüber 8,5 eV, verbessert den Matrixeffekt aber immer nur noch um lediglich 2-3%. Das wird in Kap. 5.2.4, S. 80 ausführlicher diskutiert.

Wie in Abb. 37 ersichtlich, sind die Streuungen um die aus Energieverteilungen gewonnenen mittleren Detektionsfaktoren für Kupfer bei  $E_p = 400$  eV und  $E_p = 1340$  eV geringer, als die aus Massenspektren ermittelten (siehe auch Abb. 26, S. 57). Der Matrixeffekt beträgt demnach 35% bei 400 eV und nur 26% bei 1340 eV.



**Abb. 37:** Relative Detektionsfaktoren von Kupfer aus 7 Kupferverbindungen bei Auswertung von Energieanalysen. Es ergibt sich ein Matrixeffekt von 35% bei einem Beschuß mit 400 eV  $\text{Ar}^+$  und von 26% mit 1340 eV. Die mittleren Detektionsfaktoren sind jeweils  $D_{AM}^{400\text{eV}}(\text{Cu}) = 0,08$  und  $D_{AM}^{1340\text{eV}}(\text{Cu}) = 0,20$  und damit deutlich niedriger als die jeweiligen aus Massenspektren ermittelten Werte (vgl. Abb. 26, S. 57).

### 5.2.3 Matrixeffekt an Alkalihalogeniden

Aus früheren Messungen an dieser Verbindungsklasse [48] ist bekannt, daß die Alkali-Elemente in ihren Halogenverbindungen einen großen Matrixeffekt aufweisen, z.B. Lithium mit  $\pm 66\%$  Variationsbreite um den Mittelwert. Um exemplarisch für die Alkalihalogenide das Detektionsfaktorverhältnis von Cäsium zu Lithium, sowie dessen Schwankungsbreite zu bestimmen, wurden Energiespektren der Metalle und Halogene aus den Alkali-Halogenidverbindungen  $\text{CsF}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsJ}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  und  $\text{LiJ}$  aufgenommen und untersucht. So ließen sich 4 Cs/Li-Detektionsfaktorverhältnisse, jeweils über ein Halogen als Referenzelement, bilden und miteinander vergleichen.

Zur Bestimmung der Detektionsfaktorverhältnisse von Li und Cs zu ihren Verbindungspartnern F, Cl, Br und J wurden die aufgenommenen Energieverteilungen der Reinsubstanzen nach der in Kap. 3.3.1, S. 30 beschriebenen Methode korrigiert und nachfolgend integriert (Kap. 5.2.1.3, S. 76). Die Integration erfolgte über den Energiebereich von 1 bis 16 eV. Die Detektionsfaktorverhältnisse ergaben sich dann als Verhältnisse der Intensitätsintegrale.

Die einfache Integration der Energiespektren - mit der Gewichtung gemäß Gl. 45 zur Berücksichtigung aller Ionen in der Energieverteilung - erbrachte nur eine geringe Abnahme der Streuung des Detektionsfaktorverhältnisses von Lithium zu Caesium. So wurde aus [48] eine Schwankung von 71 % für das Cs/Li-Verhältnis ermittelt, während die hier angewandte Methode eine Schwankungsbreite von 68 % erbrachte. Es wird daher vermutet, daß hier zusätzlich noch eine andere Ursache des Matrixeffektes vorherrscht, z. B. eine starke Abhängigkeit der Teilchenemission von der Proben temperatur, welche bei

diesen Messungen zwischen +20°C und +25°C betrug. Daher ist bei Alkalihalogeniden eine erhöhte Bildung von Exzitonen möglich, die über Atomdiffusion die Emission thermischer Teilchen begünstigt.

Des weiteren bot sich die Möglichkeit, die  $D_{AM}$ -Nachweisfaktoren aller untersuchten Elemente zu bestimmen. Um die relativen Faktoren in das  $D_{AM}$ -System (Kap. 2.3.1, S. 11) zu integrieren und so mit den Faktoren anderer Elemente vergleichen zu können, mußte eine Verbindung der Verhältnisse zu den Detektionsfaktoren der Elemente aus den Umweltstandards geschaffen werden. Dazu wurde der relative Detektionsfaktor von Lithium durch die Messung einer PbLi-Legierung mit definiertem Elementverhältnis (Pb/Li=83/17 Massenverhältnis) und dem relativen Detektionsfaktor für Blei bestimmt (siehe Gl. 46). Der Bleiwert war aus den Messungen der Umweltstandards bekannt.

$$D_{AM}(Li) = D_{Pb}^{PbLi}(Li) \cdot D_{AM}(Pb) \quad (46)$$

wobei  $D_{AM}(Li)$  : relativer Detektionsfaktor von Lithium bezogen auf AM  
 $D_{Pb}^{PbLi}(Li)$  : relativer Detektionsfaktor von Lithium bezogen auf Blei und  
 gewonnen aus PbLi-Legierung  
 $D_{AM}(Pb)$  : bekannter relativer Detektionsfaktor von Blei bezogen auf AM

Die Berechnung der Faktoren für die Halogene erfolgte nach dem gleichen Schema aus den jeweiligen in Tab. 14 angegebenen Verbindungen und unter Verwendung der jeweils bereits bekannten Detektionsfaktoren des Verbindungspartners.

Element	ermittelt aus Verbindung	$D_{AM}$
Li	PbLi-Legierung	0,19
F	LiF	0,0019
Cl	LiCl	0,11
Br	LiBr	0,35
J	LiJ	0,73

Tab. 14: Aus Energieanalysen ermittelte relative Detektionsfaktoren der Lithium/Halogen-Verbindungen. (Beschluß: 400 eV Ar<sup>+</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>).

## 5.2.4 Diskussion

### Kupferverbindungen:

Der Matrixeffekt an den Kupferverbindungen wird hauptsächlich durch die Integration der Energieverteilungen mit vorheriger Energiekalibrierung verringert. Der Einsatz der Flugzeitkorrektur führt zwar ebenfalls zu einer Verringerung, allerdings um lediglich 2-3% und ist daher nur von geringer Bedeutung. Zwar werden durch die Flugzeitkorrektur sowohl die einzelnen Energieverteilungen (Abb. 35, S. 75), als auch die daraus gebildeten Elementverhältnisse erheblich verändert (siehe Tab. 15). Aber aufgrund der

Berechnungsmethode des Matrixeffektes als mittlerer Abweichung von allen ermittelten relativen Kupferdetektionsfaktoren wirkt sich die in Tab. 15 dokumentierte mittlere Erhöhung des Kupfernachweises durch Flugzeitkorrektur um 11% nur auf den Mittelwert des relativen Detektionsfaktors von Kupfer aus. Die Streuung um diesen Mittelwert, also der Matrixeffekt, verbessert sich dabei jedoch nur geringfügig.

Obwohl die Energiekorrektur den Matrixeffekt nicht wesentlich verringert, ist sie dennoch von Bedeutung: Die unter ihrer Verwendung ermittelten Intensitätsverhältnisse können zur Berechnung neuer, genauerer relativer Detektionsfaktoren herangezogen werden, bei denen der Anteil hochenergetischer Teilchen in richtigem Maße berücksichtigt wird. Da die Flugzeitkorrektur hauptsächlich den höherenergetischen Teil der Verteilung beeinflusst und bei fast allen Intensitätsverhältnissen in Tab. 15 der Kupferanteil durch Anwendung der Korrektur wächst, darf daraus geschlossen werden, daß Kupfer eine nicht zu vernachlässigende Menge an hochenergetischen Teilchen besitzt. Diese würden ohne Flugzeitkorrektur nicht richtig berücksichtigt und bezüglich der anderen Elemente aus Tab. 15 mit etwa 11% zu gering quantifiziert. Neben der Erweiterung des Energiebereiches zu niedrigen Energien ist also auch die Erfassung der hochenergetischen Teilchen für eine korrekte Quantifizierung von Bedeutung.

Intensitätsverhältnis aus Verbindung	relative Änderung des Intensitätsverhältnisses durch Flugzeitkorrektur	
	Integrationsbereich 8,5 eV	Integrationsbereich 30 eV
S/Cu aus CuS	-9%	-8%
S/Cu aus Cu <sub>2</sub> S	-11%	-10%
S/Cu aus CuSO <sub>4</sub>	-8%	-8%
O/Cu aus CuO	-16%	-15%
O/Cu aus Cu <sub>2</sub> O	-5%	-5%
O/Cu aus CuSO <sub>4</sub>	-12%	-13%
O/Cu aus CuCO <sub>3</sub>	-15%	-20%
Cl/Cu aus CuCl <sub>2</sub>	-7%	5%
C/Cu aus CuCO <sub>3</sub>	-19%	-24%
Mittelwert	-11%	-11%

Tab. 15: Relative Änderung der Intensitätsverhältnisse bei Anwendung der Flugzeitkorrektur.

Der bezüglich herkömmlichen Massenspektren niedrigere berechnete Kupferdetektionsfaktor wird auf eine bessere Erfassung der sehr zahlreichen niederenergetischen Teilchen der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel, sowie zusätzlich die Erfassung der hochenergetischen Anteile von Chlor, zurückgeführt. In Abb. 38 erkennt man, daß die Energieverteilung von aus Kupferchlorid gesputtertem Chlor im hochenergetischen Bereich deutlich langsamer abfällt, als die Kupferverteilung. Dadurch werden bei diesen Elementen mehr Atome nachgewiesen, als beim herkömmlichen Massenspektrum, wodurch sich der relative Cu-Detektionsfaktor verringert. Vergleichsweise durchgeführte Detektionsfaktorberechnungen aus Energiespektren mit einer Integrationsbreite von 8,5 eV ergaben ähnliche  $D_{AM}(Cu)$ -Werte, wie bei den Massenspektren. In jedem Falle wurde die schon bei den Massenspektren beobachtete Erhöhung des relativen Kupferdetektionsfaktors bei hoher Beschußenergie auch bei den Energiespektren gefunden.

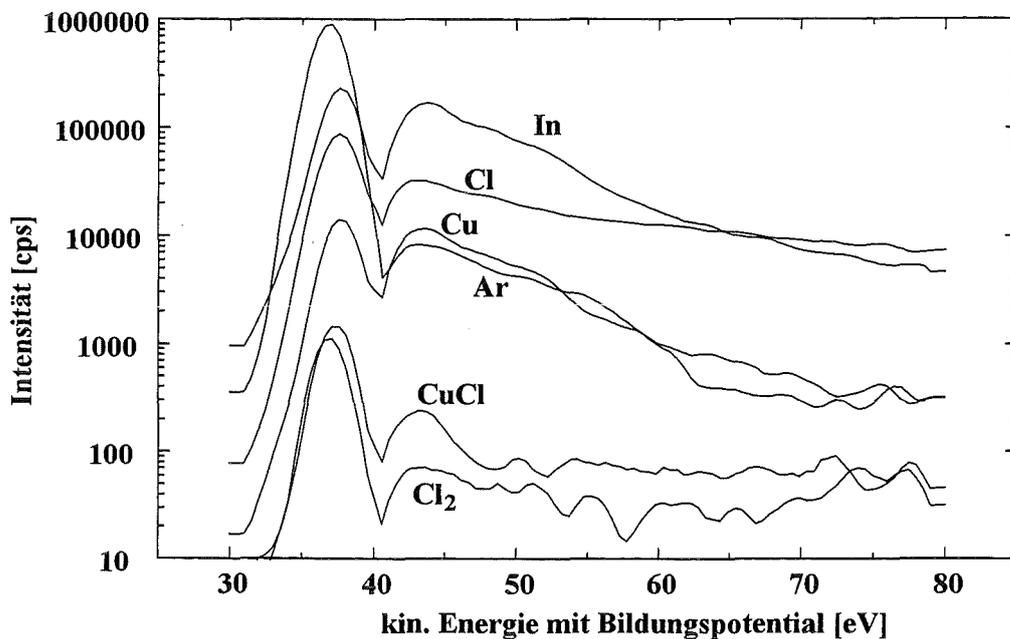


Abb. 38: Energiespektren von Chlor und Kupfer aus  $CuCl_2$ , sowie von Indium und Argon (Beschuß: 400 eV  $Ar^+$ , 0,7 mA  $cm^{-2}$ ).

Ebenfalls wie bei den Massenspektren wurde auch bei den Energiespektren eine Verringerung des Matrixeffektes bei hohen Beschußenergien festgestellt. Eine mögliche Erklärung besteht in der bei hoher Beschußenergie größeren mittleren Ausdringtiefe der Teilchen. Atome, welche aus tieferen Bereichen des Festkörpers stammen, wurden durch intensive Stoßkaskaden in Bewegung gebracht und weisen daher eine höhere mittlere kinetische Energie auf, als solche, die sich von der Oberfläche mit thermischen Energien ablösen. Das führt, insbesondere bei Elementen, welche bei  $E_p = 400$  eV einen hohen Anteil thermischer Teilchen besitzen, zu einer Verschiebung des thermischen Anteils zu höheren Energien hin, wodurch mehr Teilchen dem Nachweis zu Verfügung stehen und die Verbindungsstöchiometrie besser wiedergegeben wird.

Der Unterschied zwischen Verteilungen, die mit  $E_p = 400$  eV und  $E_p = 1340$  eV aufgenommen wurden, gewinnt an Bedeutung, wenn man die Flugzeitkorrektur berücksichtigt. Zwar wirkt innerhalb einer Ver-

teilung die Flugzeitkorrektur generell umso stärker je höherenergetischer die Teilchen sind, jedoch ist beim Vergleich zweier Verteilungen auch ihre Wirkung auf niederenergetische Teilchen zu beachten. Sind, wie beim Schwefel aus den Kupfersulfiden bei  $E_p = 400$  eV, viele thermische Teilchen mit Energien von ca. 0,1 eV vorhanden, so entspricht eine Verschiebung um 2-3 eV etwa einem Faktor 25. Aufgrund der Flugzeitkorrektur werden die Teilchen nach ihrer energetischen Verschiebung durch die hohe Beschußenergie um den Faktor 5 stärker gewichtet als bei geringer Beschußenergie. Beim Schwefel wurde eine derartige Verschiebung der Energieverteilung bei hohen Beschußenergien festgestellt. Voraussetzung für eine korrekte Anwendung der Flugzeitkorrektur zur Quantifizierung dieses Effektes ist allerdings die genaue Kenntnis des Energienullpunktes. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ist er jedoch nur auf  $\pm 0,5$  eV zu bestimmen.

#### Alkalihalogenide:

Bei der Untersuchung der Alkalihalogenide stellte sich heraus, daß die Energiespektren von Elementen in unterschiedlichen Verbindungen z. T. stark differieren. Wie aus Abb. 39 zu ersehen, besitzen die Spektren von Iod, jeweils aus CsJ oder LiJ gesputtert, kaum unterschiedliche Form, während die von Brom aus CsBr und LiBr sich erstens von den Jodspektren durch einen zweiten Peak unterscheiden und zweitens untereinander durch die Anteile der zweiten Peaks am Gesamtspektrum.

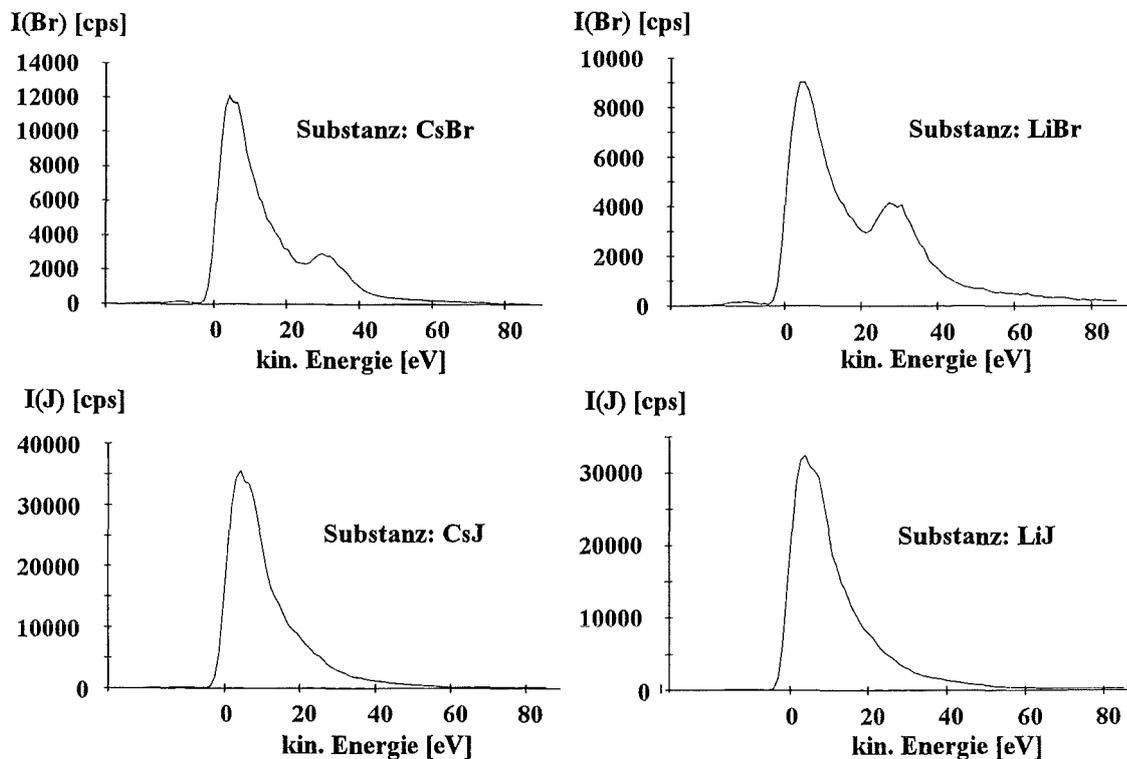


Abb. 39: Vergleich von Brom- und Jod-Energiespektren aus den jeweiligen Verbindungen mit Cäsium und Lithium. Das Plasmapotential betrug etwa 41 eV (Beschuß: 400 eV Ar<sup>+</sup>, 0,7 mA cm<sup>-2</sup>).

Die in Abb. 39 gezeigten Energiespektren weisen alle eine schwache Zweiteilung des Hauptpeaks auf. Das spiegelt die auch von anderen [71, 34, 72, 73, 74, 75, 76] gefundene Aufspaltung der Verteilung in einen niederenergetischen (thermischen) Anteil und einen aus Kollisionskaskaden gebildeten Sekundärteilchenanteil wider. Zur Verdeutlichung ist das in Abb. 40 [73] am Beispiel des Lithiumjodids gezeigt, welchen dort mit 6 keV  $\text{Kr}^+$  gesputtert wurde. Aufgrund dieser - zumindest qualitativen - Übereinstimmungen wird davon ausgegangen, daß die ermittelten Energiespektren korrekt sind. Trotzdem konnte keine Erklärung für den zweiten Peak bei etwa 20-25 eV in den Brom-Verteilungen gefunden werden.

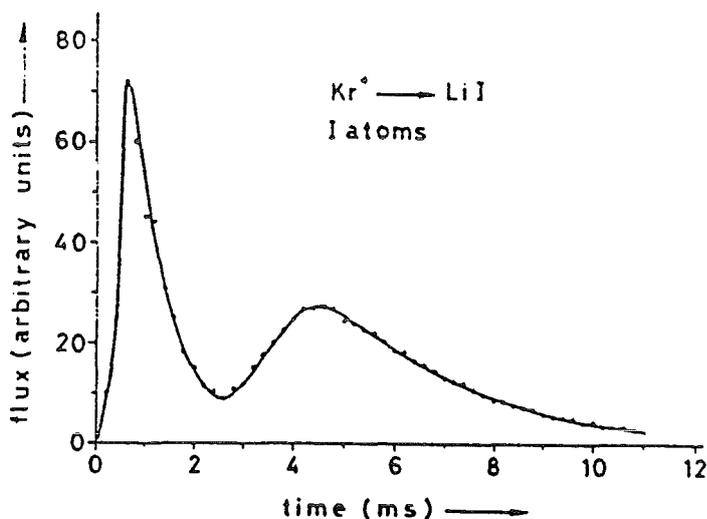


Abb. 40: Flugzeitspektrum von Jodatomen aus LiJ mit 6 keV  $\text{Kr}^+$  gesputtert. Die Anteile thermischer und höherenergetischer Teilchen sind erkennbar [73].

Die Alkalihalogenide sind bekannt für die Abhängigkeit des Elementnachweises von der Proben temperatur [53 und obige Verweise]. Da die Schwankungen der aus allen Verbindungen berechneten Detektionsfaktorverhältnisse für Cäsium durch die Integration der Energieverteilungen nicht wesentlich erniedrigt wurden, wird vermutet, daß der störende Temperatureinfluß stärker ist, als die Korrekturmöglichkeiten durch Energieverteilungen. Der Temperatureinfluß könnte dabei durch eine unterschiedlich gute Ableitung der beim Beschuß eingebrachten Energie und damit unterschiedliche Oberflächentemperaturen hervorgerufen werden.

## 5.3 Clusterelimination durch Nutzung der Energieverteilung

### 5.3.1 Beispiele: Matrixeffekt an komplexen Umweltproben

Insbesondere bei komplex zusammengesetzten Proben, wie beispielsweise Bodenproben, Flugaschen oder Autoabgaspartikeln, treten aufgrund der Vielzahl von Signalen im Massenspektrum Interferenzen zwischen Elementen und mehratomigen Clustern auf. Interferenzen zwischen den Isotopensignalen verschiedener Elemente sind dagegen von untergeordneter Bedeutung. Durch die Atom/Cluster-Interferenzen jedoch kann die Elementquantifizierung teilweise sogar unmöglich gemacht werden. Die Stärke der durch Interferenzen verursachten Störung hängt dabei von der Größe des Clustersignales ab. Da zweiatomige Cluster, abgesehen von Extremfällen, nach [77, 78] bezüglich der zugehörigen Elementsignale eine relative Häufigkeit von etwa 1% - 3% haben, können Signale niedrigkonzentrierter Elemente von den Clustersignalen der Hauptkomponenten einer Probe vollständig überlagert werden. Die Ausbeute drei- oder höheratomiger Cluster ist dagegen in der Regel so gering, daß sie vernachlässigt werden kann [40, 79].

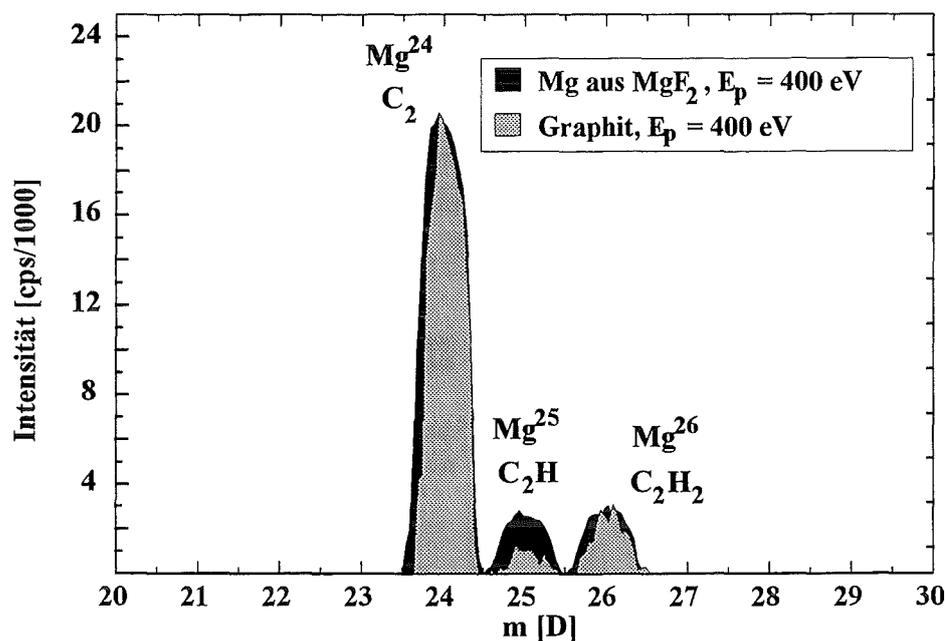
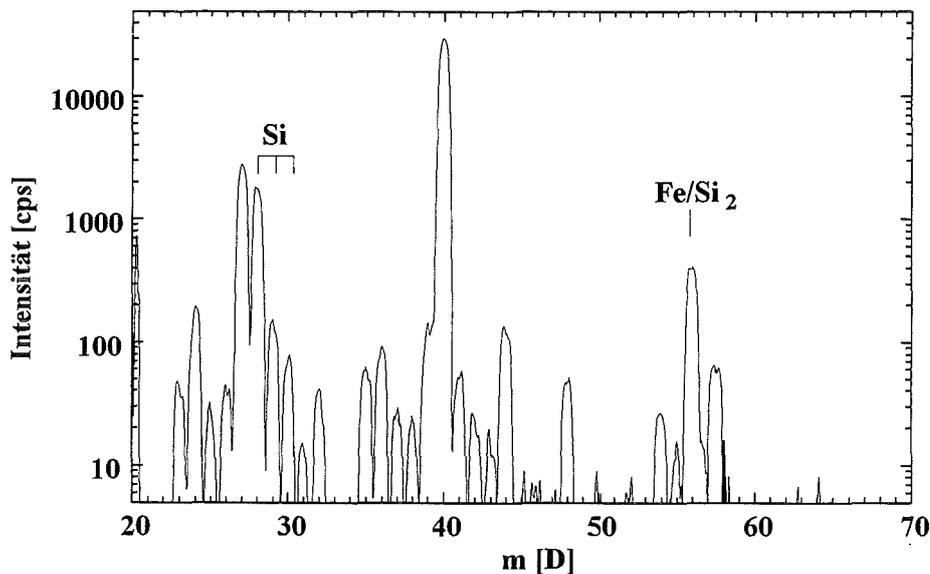


Abb. 41: Im Massenspektrum kann das Magnesiumsignal auf den Massen 24 D, 25 D und 26 D nicht von den Clustersignalen  $C_2$ ,  $C_2H$ , und  $C_2H_2$  unterschieden werden. Das Magnesiumsignal stammt von Magnesiumfluorid, die auf die Magnesiumintensität bezogenen Clustersignale von Graphit.

Sind nun Spuren von Elementen nachzuweisen, welche von Clustern überlagert werden, ist in vielen Fällen auch die Nutzung des Elementisotopenmusters (siehe Kap. 3.2.5.1, S. 28) zur Quantifizierung unzureichend. Entweder steht aufgrund der geringen Elementkonzentration nur das anteilsstärkste Ele-

mentisotopensignal zur Verfügung, oder viele Elementisotope werden zusätzlich von Isotopen anderer Elemente überlagert (z.B. Eisen/Nickel), oder das Elementisotopenmuster ist nahezu identisch mit dem Clusterisotopenmuster, wie bei  $\text{Mg}^{24}$ ,  $\text{Mg}^{25}$ ,  $\text{Mg}^{26}$  und  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  (siehe Abb. 41). Handelt es sich um ein Massenspektrum in dem nahezu jede Masse ein Signal aufweist, wie z.B. in einer realen Umweltprobe (Abb. 42), ist in dieser Art der Versuch einer Auftrennung in Element- und Clustersignale aussichtslos. Durch Analyse lediglich des Massenspektrums kann also in vielen Fällen keine genauere Information gewonnen werden.

Eine Möglichkeit zur korrekten Elementquantifizierung besteht in der Nutzung der Unterschiedlichkeit von Cluster- und Elementenergieverteilungen [80, 40]. Die Energieverteilungen von Clustern haben im allgemeinen eine schmalere Halbwertsbreite und eine geringere wahrscheinlichste Energie als Atome. Das wird bereits vielfach in SIMS-Messungen zur Ausblendung von Clustern genutzt, indem die Ionenoptik so eingestellt wird, daß nur Sekundärteilchen vergleichsweise hoher Energie detektiert werden. Da dann in diesem Energiebereich kaum mehr Clusterteilchen anzutreffen sind, besteht das verbleibende Restsignal größtenteils aus atomaren Teilchen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode besteht in der geringen verbleibenden Intensität des Elementsignals. Für SNMS-Messungen ist diese Methode noch nicht eingesetzt worden.



**Abb. 42:** Eisen (Massen 54, 56 und 57) und  $\text{Si}_2$ -Signale (Massen 56-60) sind im Massenspektrum dieser Bodenprobe (SOIL7, Beschuß:  $400 \text{ eV Ar}^+$ ,  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) auf der Masse 56 D nicht zu trennen.

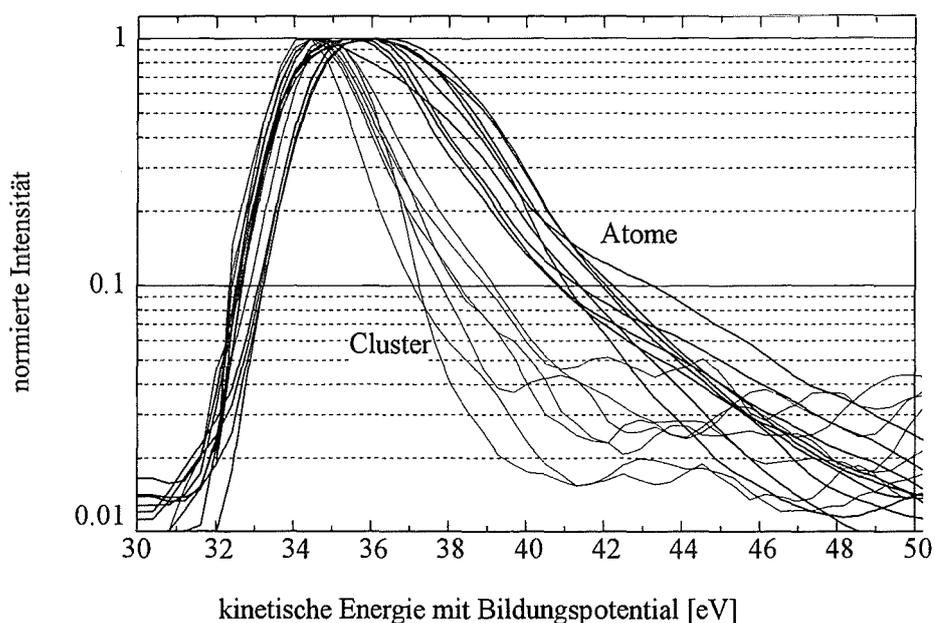
Die Nachteile werden jedoch vermieden, wenn die gesamte Energieverteilung, also deren Form und energetische Lage, zur Quantifizierung herangezogen wird. In Gl. 47 wird die gemessene Energieverteilung eines Massesignals mit unbekanntem Anteil atomarer und mehratomiger Teilchen durch eine lineare Kombination bekannter Energieverteilungen von Atomen und Clustern dargestellt.

Die Bestimmung der jeweiligen Anteile geschieht mittels Anpassung der Atom- und Clusterkomponenten  $a$  und  $b$  aus Gl. 47 unter Verwendung der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate [81]. Dabei werden die Parameter  $a$  und  $c$  solange gezielt schrittweise variiert, bis die Gesamtabweichung der zusammengefaßten Element- und Clusterverteilung von der der Probe minimal ist. Danach steht nicht nur die atomare Intensität, sondern auch der Clusteranteil für weitere Auswertungen zur Verfügung.

$$I(E)_{\text{Probe}} = c \cdot (a \cdot I(E)_{\text{Atom}} + b \cdot I(E)_{\text{Cluster}}) \quad (47)$$

wobei  $a$  : Atomanteil  
 $b$  : Clusteranteil = (1-a)  
 und  $c$  : Normierungsfaktor

Die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode mit der Ionenoptik der INA3-Anlage ist in Abb. 43 dargestellt. Die Energieverteilungen der sekundären Teilchen aus verschiedenen Verbindungen trennen sich in zwei deutlich voneinander unterscheidbare Bereiche auf. Dabei haben Clusterenergieverteilungen eine deutlich geringere Halbwertsbreite und ein zu geringeren Energien verschobenes Maximum als Atomverteilungen.



**Abb. 43:** An der INA3 aufgenommene Energieverteilungen von Atomen und Clustern verschiedener Substanzen. Die Atomverteilungen stammen von Cu, S, (aus CuS), C (aus CuCO<sub>3</sub>), Si, O, (aus SiO<sub>2</sub>), Fe (aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Pb, und N (aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), sowie In von Indiumfolie, die Clusterverteilungen von Cu<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> (aus CuS), C<sub>2</sub> (aus CuCO<sub>3</sub>), Si<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (aus SiO<sub>2</sub>), Fe<sub>2</sub> (aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), und N<sub>2</sub> (aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 5.3.2 Clusterfilterung durch Vergleich zu Referenzsubstanzen

Als aufwendigste, aber genaueste, Methode soll zunächst die Bestimmung von Atom- und Clusteranteil durch Vergleich der Energieverteilungen mit Referenzspektren von Reinsubstanzen beschrieben werden. Dabei wurde als ein in der Praxis relevantes Beispiel die Interferenz  $\text{Fe}^{56}/\text{Si}_2$  gewählt. Dazu wurde von einem kanadischen Kalkboden (SOIL3) ein Massenspektrum aufgenommen (Beschuß:  $E_p = 400 \text{ eV Ar}^+$ ,  $i_p = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Die Bestimmung der Eisenkonzentration ergab einen um fast den Faktor 3 zu hohen Wert. Sodann wurden vom Kalkboden und von Referenzsubstanzen Energiespektren der Masse 56 D, also von Eisen bzw.  $\text{Si}_2$ , unter gleichen Beschußbedingungen wie beim Massenspektrum aufgenommen. Die Referenzsubstanzen zum Erhalt der Eisen- und  $\text{Si}_2$ -Energieverteilungen waren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Nach Anpassung der Referenzenergieverteilungen an diejenigen aus dem Umweltstandard mit der Masse 56 D ergab sich ein Eisenanteil am Gesamtsignal der Masse 56 D des Kalkbodens von lediglich 20%. Damit sank der gesamte Eisenquantifizierungsfehler von 283% auf 8% bei einer Beschußenergie von 400 eV (siehe Tab. 16, S. 93). Um die gesamte Form der Kurve innerhalb des etwa 3 Größenordnungen umfassenden Bereiches während des Anpassungsprozesses möglichst gleichmäßig zu nutzen, wurde die Anpassung anhand der logarithmierten Daten vorgenommen. Ferner wurde eine leichte Verschiebung der Verteilungen zueinander auf der Energieachse durch Referenzierung auf die jeweilige Argonverteilung eliminiert. Wie Abb. 44 zeigt, stimmt die berechnete Energieverteilung insbesondere über dem zur Anpassung benutzten Bereich von 36 eV bis 50 eV mit der gemessenen gut überein.

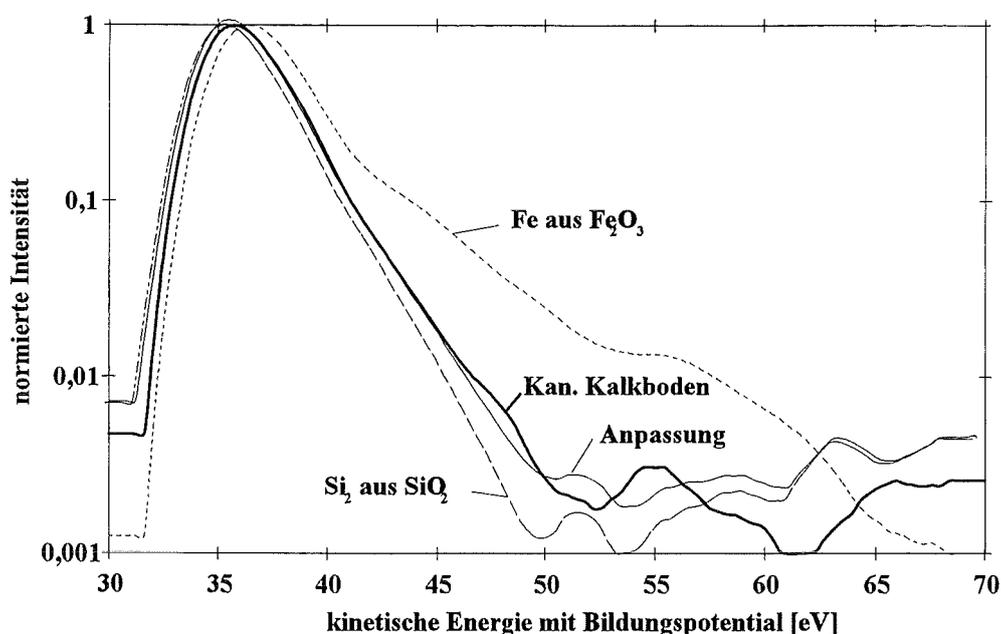


Abb. 44: Anpassung der nach Gl. 47, S. 87 kombinierten Reinsubstanzverteilungen aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  an die Energieverteilung eines kanadischen Kalkbodens auf der Masse 56 D.

In gleicher Weise konnte die Interferenz zwischen Magnesium und Kohlenstoffclustern bei Autoabgaspartikeln (VEP) beseitigt werden. Die im Massenspektrum aufgrund gleicher Höhenverhältnisse der jeweils drei Signale unmögliche Trennung von  $\text{Mg}^{24}$ ,  $\text{Mg}^{25}$ ,  $\text{Mg}^{26}$  und  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  führte bei der Magnesiumbestimmung in Autoabgaspartikeln zu einer Magnesiumkonzentration von 0,50 Gew.%, im Gegensatz zum korrekten Wert von 0,10 Gew.%. Durch Anwendung der Clusterfilter-Referenzmethode unter Benutzung der Reinsubstanzen Graphit und  $\text{MgF}_2$  wurde der Mg-Gehalt auf 0,14 Gew.% korrigiert. Der absolute Fehler wurde von 393% auf 38% reduziert und liegt damit im Rahmen eines üblichen Matrixeffektes.

### 5.3.3 Clusterfilterung durch Anwendung allgemeiner Energieverteilungen

Das Verfahren zur Trennung von Atom- und Clustersignalen kann vereinfacht werden, indem man auf die Aufnahme von Referenzverteilungen verzichtet und stattdessen für Atome bzw. molekulare Aggregate typische Energieverteilungen benutzt, die als Mittel aus einer großen Zahl von Verteilungen für die jeweilige Spezies gebildet werden. Diese mittleren Verteilungen dienen dann als Referenzverteilungen für die Berechnung der Atom- und Clusteranteile nach Gl. 47, S. 87. In Abb. 45 sind die aus 9 Atom- und 12 Clusterverteilungen gebildeten mittleren Verteilungen dargestellt.

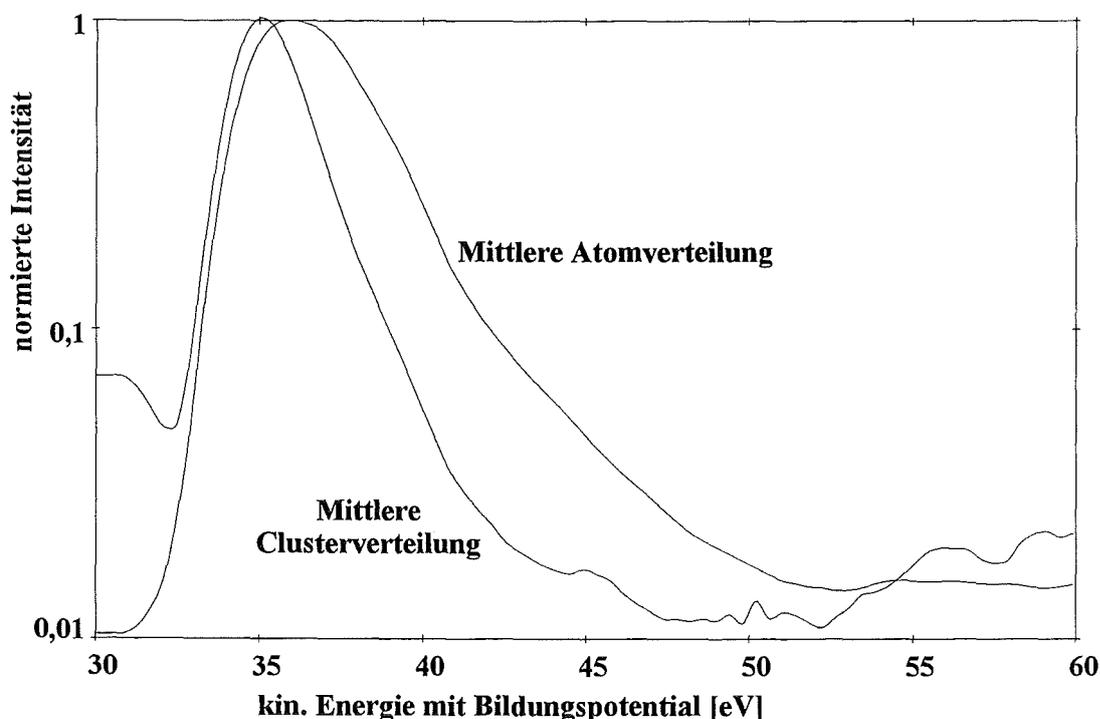


Abb. 45: Typische, mittlere Energieverteilungen für Atome bzw. Cluster.

Die Atomverteilungen stammen von Kupfer, Schwefel, (aus CuS), Kohlenstoff (aus CuCO<sub>3</sub>), Silizium, Sauerstoff, Indium (aus SiO<sub>2</sub> auf Indiumfolie), Eisen (aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sowie Blei, und Stickstoff (aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), die Clusterverteilungen von CuS, Cu<sub>2</sub>, S<sub>2</sub> (aus CuS), CuC, C<sub>2</sub> (aus CuCO<sub>3</sub>), SiO, Si<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> (aus SiO<sub>2</sub>), FeO, Fe<sub>2</sub> (aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), und NO, N<sub>2</sub> (aus Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Wie beim Referenzfilter sind die energetischen Lagen der verschiedenen Verteilungen vor der Mittelung anhand der jeweiligen Argonverteilungen energiekalibriert worden.

Erwartungsgemäß ist diese Art der Anpassung nicht so exakt, wie die der Referenzverteilungen, vermindert aber den Quantifizierungsfehler bei Eisen aus kanadischem Kalkboden von 283% auf 34% bei einer Beschußenergie von  $E_p = 400$  eV und von 263% auf 38% bei  $E_p = 1340$  eV. In Anbetracht der Tatsache, daß bei dieser Methode zu einer Elementanalyse keine Referenzverteilungen aufgenommen werden müssen und damit die Analyse deutlich vereinfacht wird, ist die resultierende Genauigkeit akzeptabel. Außerdem ist nach der routinemäßigen Aufnahme weiterer Atom- und Clusterenergieverteilungen und Einbezug dieser in den Mittelungsprozeß mit verbesserten mittleren Verteilungen zu rechnen, welche eine genauere Auftrennung liefern könnten. Ein weiterer wichtiger Vorteil besteht in der nun möglichen Automatisierung der Auswertung.

### 5.3.4 Clusterfilterung durch Punktmethode

Bei den oben vorgestellten Methoden muß zu jedem Massensignal eines Massenspektrums eine vollständige Energieverteilung aufgenommen werden. Das bedeutet einen erheblichen Zuwachs an Meßzeit und Daten. Ein Ansatz zur Reduktion des Aufwandes besteht deshalb in der Aufnahme nur weniger Punkte der Energieverteilung, welche aber eine ausreichende Signifikanz für die Form der Verteilung haben müssen.

Es wurde daher untersucht, in wieweit die Analyse weniger Punkte einer Energieverteilung ausreicht zwischen Atomen und Clustern zu unterscheiden und die jeweiligen Anteile zu quantifizieren, ohne dabei wesentlich an Genauigkeit einzubüßen. Wie in Abb. 46 gezeigt, wurde dazu über dem auch beim Referenzfilter genutzten Bereich der Energieverteilungen äquidistant 5, 4 oder 3 Punkte ausgewählt und an diesen die Atom- und Clusteranteile nach Gl. 47, S. 87 bestimmt. Es wurde dabei darauf geachtet, daß die ausgewählten Punkte im für die Unterscheidung zwischen Atomen und Clustern maßgeblichen Bereich der Verteilungen liegen. Die Intensität der verwendeten Anpassungspunkte wurde den mittleren Atom- und Clusterenergieverteilungen des allgemeinen Filters entnommen.

Hier ergab sich erwartungsgemäß, daß die Quantifizierung umso genauer ist, je mehr Punkte zur Anpassung zur Verfügung stehen (siehe Tab. 16, S. 93). Jedoch ist auch noch die Verbesserung bei der Verwendung von nur 3 Punkten erheblich.

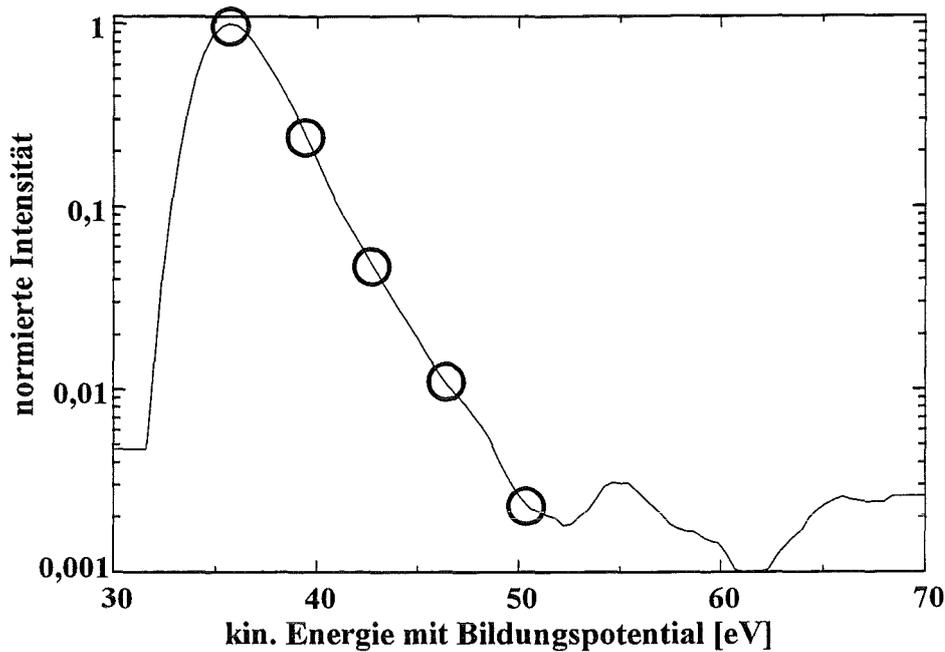


Abb. 46: Lage der zur Atom/Clusterseparierung durch das Punktfiter benutzten Energien am Beispiel der Masse 56 des kanadischen Kalkbodens.

### 5.3.5 Elimination doppelt geladener Ionen

Im Verlauf der Untersuchung zur Elimination molekularer Intensitäten wurde deutlich, daß mit der vorgestellten Methode nicht nur Cluster von Atomen getrennt werden können, sondern auch zweifach geladene Ionen von einfach geladenen.

Ist ein Element in großer Menge vorhanden, so wird auch ein gewisser Anteil zweifach ionisierter Atome gebildet und nachgewiesen. So ergaben Messungen, daß beim Silizium aus  $\text{SiO}_2$  die Signalhöhe zweifach geladener Atome etwa 2% des Signals einfach geladener Atome ausmachte. Eine Eigenschaft des Quadrupol-Massenfilters ist es nun nicht nach Massen aufzutrennen, sondern nach dem Verhältnis Masse zu Ladung. Bei einfach geladenen Ionen entspricht das gerade der Masse, bei doppelt geladenen jedoch der halben Masse, so daß z.B.  $\text{Si}^{++}$  mit  $\text{N}^+$  auf dem Masse/Ladungs-Verhältnis 14 interferieren kann. Weitere Beispiele für derartige Interferenzen sind  $\text{Si}^+/\text{Fe}^{++}$  auf  $m/e = 28$ ,  $\text{O}^+/\text{S}^{++}$  auf  $m/e = 32$ , oder  $\text{C}^+/\text{Mg}^{++}$  auf  $m/e = 24$ . Wegen der häufig verwendeten Indiumfolie als Trägermaterial und der Massenauflösung des Quadrupols von etwa 1 D kann auch die Interferenz von  $\text{In}^{++}$  mit  $\text{Fe}^+$  oder  $\text{Ni}^+$  auf  $m/e = 55,5$  oder  $m/e = 57,5$  die Eisen- und Nickelquantifizierung, speziell bei geringen Konzentrationen, erheblich stören.

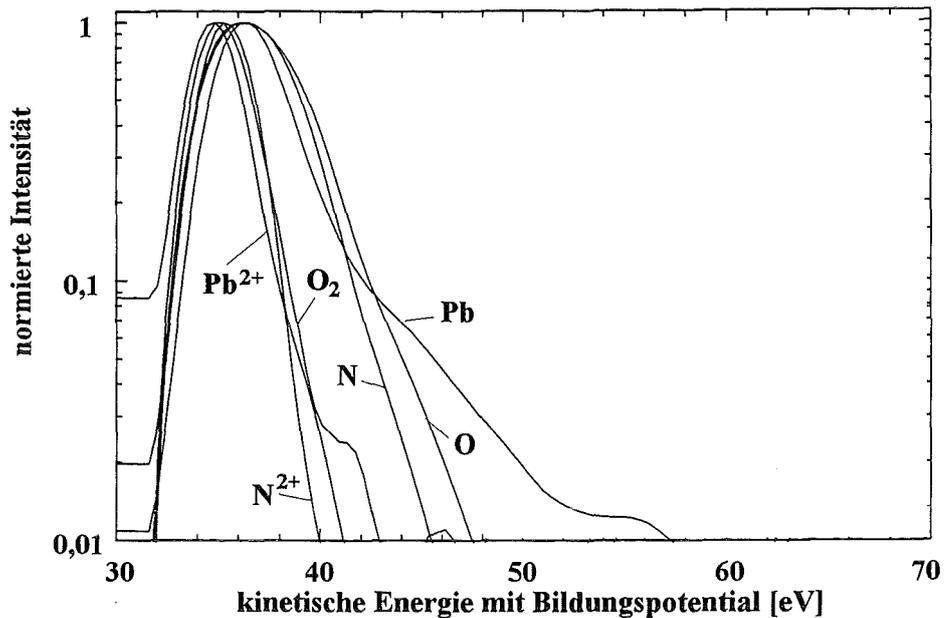


Abb. 47: Energieverteilungen der einfach nachionisierten Atome, Cluster, und zweifach geladenen Teilchen von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . (Beschluß:  $\text{Ar}^+$  400 eV,  $0,7 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

Da nun die Energieverteilungen doppelt geladener Atome eine etwa halb so weite Halbwertsbreite aufweisen, wie die der einfach geladenen (siehe Abb. 47) und um etwa 1 bis 2 eV zu geringeren Energien verschoben sind, ähneln sie sehr stark denen der Cluster und sind bei der Berechnung der jeweiligen Anteile aus einer gemischten Verteilung wie die Clusterverteilungen zu behandeln.

### 5.3.6 Diskussion

Tab. 16 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Korrektur der Eisenbestimmung mittels verschiedener Methoden der Atom- und Clusterseparation. Wurde die Korrektur unter Verwendung von Referenzsubstanzen durchgeführt, so ergab sich fast der korrekte Wert der Eisenkonzentration. Dabei wurde in geringem Maße ein zu großer Clusteranteil festgestellt, was zu einer Überkompensation führte und letztendlich eine etwas zu geringe Eisenkonzentration ergab.

Die anderen Korrekturmethode sind erwartungsgemäß nicht so genau wie die Referenzmethode, stellen aber noch erhebliche Verbesserungen dar. Wurde das allgemeine Clusterfilter eingesetzt, so lag der Fehler im Bereich von 40-50%, was in etwa der Streuung der gemittelten Atom- und Clusterverteilungen entspricht.

Korrekturmethode:	Ohne Korrektur	spezielle Referenz	allgemeine Referenz	5 Punkte	4 Punkte	3 Punkte
$E_p = 400 \text{ eV}$						
Fe- Elementanteil am Signal 56 D:	100%	22,4%	33,6%	44,9%	47,8%	51,7%
Fehler der Eisenbestimmung:	282,6%	-7,7%	38,5%	83,5%	94,6%	109,8%
$E_p = 1340 \text{ eV}$						
Fe- Elementanteil am Signal 56 D:	100%	22,9%	38,3%	34,6%	34,3%	59,2%
Fehler der Eisenbestimmung:	262,6%	-11,2%	48,1%	34,3%	32,9%	125,0%

Tab. 16: Reduzierung des Fehlers in der Bestimmung der Eisenkonzentration an einem kanadischen Kalkboden durch verschiedene Korrekturmethode.

Beim Punktfiter steigt, ebenfalls erwartungsgemäß, die Genauigkeit mit der Anzahl der verwendeten Punkte. Daß bei  $E_p = 1340 \text{ eV}$  das Punktfiter teilweise genauer ist, als das allgemeine Filter, welches als Punktfiter mit 54 Punkten aufgefaßt werden kann, ist als statistische Schwankung zu werten. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden für jede Anzahl zwischen 3 und 54 Punkten eine Anpassung vorgenommen. Dabei wurde einerseits der allgemeine Trend bestätigt, daß je mehr Punkte zur Verfügung stehen auch die Genauigkeit steigt. Andererseits erfolgte die Verbesserung jedoch mit deutlichen Schwankungen und kann dann teilweise auch die Genauigkeit des allgemeinen Clusterfilters übertreffen.

Selbst durch das einfachste Punktfiter, in dem nur 3 Punkte zur Anpassung benutzt wurden, wird der ursprünglich hohe Fehler der Fe-Bestimmung auf fast ein Drittel bei  $E_p = 400 \text{ eV}$  und um mehr als die Hälfte bei  $E_p = 1340 \text{ eV}$  reduziert.

## 5.4 Cluster als Ursache für Defizite im Atomfluß

Machen Cluster einen nicht vernachlässigbaren Anteil der gesamten Materialemission aus, geht diese Materialmenge dem entsprechenden Atomsignal verloren. Daß tatsächlich eine beachtenswerte Menge an Probenmaterial in molekularer Form von einer Probe emittiert werden kann, wurde von verschiedener Seite nachgewiesen [82, 83, 79]. So hat WUCHER [84] an Silber bis zu 17% Clusteranteil an der Gesamtmenge gemessen.

Zur Ermittlung des dadurch verursachten Defizits kann zwar prinzipiell das Clustersignal herangezogen werden, zur genauen Berechnung jedoch fehlen die weitgehend unbekanntes Nachionisierungs- und Dissoziationswahrscheinlichkeiten von Clustern im Plasma. Immerhin ergaben Abschätzungen [42] und Messungen an Natriumclustern [85], daß die Wahrscheinlichkeit zur Nachionisierung von Clustern der von Atomen vergleichbar oder größer ist, während die Dissoziationsrate bei etwa 25% liegt [41]. Beträgt das Clustersignal weniger als etwa 1% des Atomsignals, ist die daraus resultierende Verringerung im Nachweis atomarer Teilchen gering und als Ursache für den Matrixeffekt von untergeordneter Bedeutung. Bei höheren Clustersignalanteilen, wie bei Verbindungen, die aus Atomen stark unterschiedlicher Masse bestehen, z.B. Lithiumjodid, oder wie bei Metalloxiden beobachtet [84], kann allerdings eine Abhängigkeit des Atomsignales vom Clustersignal nicht mehr ausgeschlossen werden. Anhand dieser Substanzen und den bereits vorher untersuchten Kupferverbindungen, deren Clusteranteil, wie im Verlauf der Untersuchungen festgestellt wurde, immerhin bis zu 8% betragen kann, soll hier der Einfluß dieses Verlustkanals für Atome auf den Matrixeffekt untersucht werden.

Um eine eventuelle Korrelation von Clustersignal und dadurch verursachtem Matrixeffekt aufzuspüren, wurde das Cluster/Elementverhältnis oder das Verhältnis der Elemente, aus dem der Matrixeffekt berechnet wird (Kap. 4.2.2.2, S. 56) für eine Verbindung kontrolliert variiert. Dieses wurde hier durch Variation der Beschußenergie im Bereich von 200 eV bis 1340 eV erreicht, welches durch entsprechende Änderung der Probenspannung realisiert wurde (Kap. 3.2.1, S. 20).

Die dazu notwendige Voraussetzung der über die unterschiedliche Beschußenergie weitgehend konstanten Detektionsfaktoren der Elemente wurde bereits in Kap. 4.2.2.1, S. 49 anhand der Umweltstandards gezeigt.

### 5.4.1 Lithiumjodid

Zunächst stellte sich heraus, daß die Cluster  $\text{Li}_2$  und  $\text{I}_2$  nur eine geringe Signalintensität von etwa 0,1% bezüglich des Li-Signales besaßen. Zudem stieg das  $\text{Li}_2$ -Signal in gleichem Maße mit der Beschußenergie, wie das in Abb. 48 gezeigte Li/I-Verhältnis und konnte daher als Ursache für die Variation des Li/I-Verhältnisses ausgeschlossen werden.

Es tritt jedoch eine relativ hohe Intensität des LiI-Clusters auf. Abb. 48 zeigt, daß das Intensitätsverhältnis von Lithium zu Jod über der Beschußenergie um den Faktor 5 steigt und mit dem Verhältnis Li zu LiI-Cluster, aber nicht mit dem Verhältnis I zu LiI-Cluster korreliert. Das bedeutet entweder, daß, neben der allgemeinen Verbesserung des Nachweises durch hohe Beschußenergien, der Lithiumnachweis unverhältnismaßig stark ansteigt, oder der Jodnachweis weniger stark steigt. Andererseits verringert das LiI-Cluster das Lithium- und das Jod-Signal gleichermaßen, da seine Stöchiometrie der der Verbindung entspricht. Es kann also für diese beschußenergieabhängige Variation der Elementverhältnisse prinzipiell ausgeschlossen werden. Als Erklärung bleibt der bei hohen Beschußenergien vergleichsweise bessere Nachweis der leichten Lithiumteilchen. Wie auch schon beim Schwefel gefunden (Kap. 5.2.4, S. 80), kann der relative Lithiumnachweis bei hohen Beschußenergien steigen, wenn aufgrund der dann größeren Ausdringtiefe die Emission der Lithiumatome vorwiegend durch Stoßkaskaden verursacht wird. Die so emittierten Teilchen haben größere kinetische Energien als die durch thermische Ablösung von der Oberfläche emittierten und unterliegen damit weniger der Unterdrückung niederenergetischer Teilchen durch die Ionenoptik.

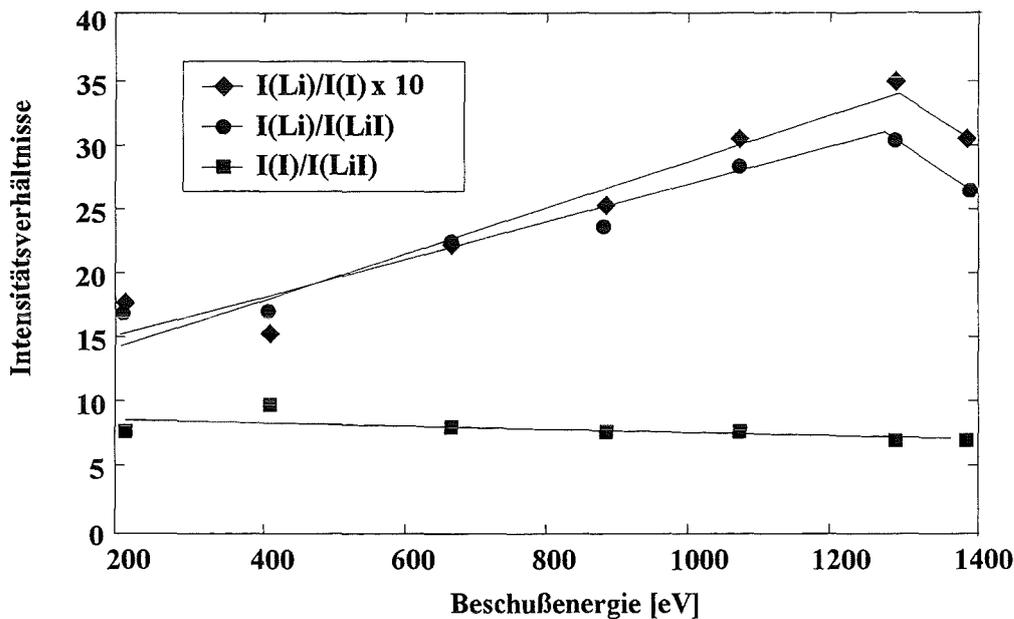


Abb. 48: Variation des Li/I-Verhältnisses und der Verhältnisse Li/LiI und J/LiI abhängig von der Beschußenergie. Die eingezeichneten Linien sollen den prinzipiellen Verlauf andeuten.

## 5.4.2 Metalloxide mit hoher molekularer Intensität

Während bei den im folgenden besprochenen Hafniumverbindungen der Ausschluß der Clusterbildung als Ursache des Matrixeffektes durch Vergleich verschiedener Verbindungen untereinander erfolgt, bezieht sich beim Wolframoxid, wie beim Lithiumjodid, der Beweis auf eine Verbindung und deren Spektrum. Da das WO-Cluster aus dem WO<sub>3</sub>-Molekül relativ mehr Wolfram als Sauerstoff entfernt, wird sich Sauerstoff in der Probe anreichern. Diese Anreicherung müßte nachweisbar sein. In diesem Falle kann die Clusterbildung also prinzipiell für eine Variation des W/O-Elementverhältnisses verantwortlich sein.

### 5.4.2.1 Hafnium-Verbindungen

Aus Reinstproben von HfC, HfO<sub>2</sub> und HfN wurden zunächst unter Verwendung von Gl. 37, S. 57 und den aus vorherigen Messungen anderer Stoffe bekannten Element-Detektionsfaktoren von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff der mittlere Detektionsfaktor von Hafnium und der Matrixeffekt bestimmt. Dazu wurden jeweils 5 Messungen bei einer Beschußenergie von E<sub>p</sub> = 400 eV durchgeführt. Die in Tab. 17 angegebenen Standardabweichungen demonstrieren die gute Reproduzierbarkeit, und besagen, daß Anlagenschwankungen bei der Berechnung des Matrixeffektes keine Rolle gespielt haben.

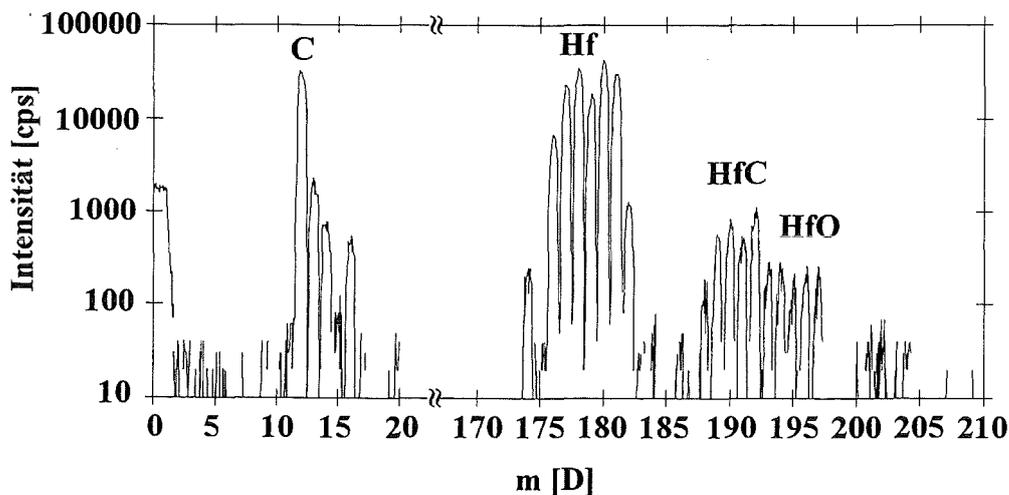


Abb. 49: Spektrum der aus HfC-Pulver gesputterten Elemente und Cluster.

Das exemplarische Spektrum von HfC in Abb. 49 zeigt neben dem Atomsignal von Kohlenstoff und dem ausgeprägten Isotopenmuster von Hafnium auch eine hohe HfC- und HfO-Cluster-Intensität, aber kaum dreiatomare Cluster.

Verbindung	$D_{AM}(Hf)$	Standardabweichung	Clust.-Int. % bzgl. Hf
HfC	1,24	4%	2,1 % HfC
HfO <sub>2</sub>	0,92	3%	18,3 % HfO
HfN	0,85	13%	2,6 % HfN
Mittelwert	1,11	19 % = Matrixeffekt	

Tab. 17: Nach Gl. 37, S. 57 berechnete Detektionsfaktoren von Hafnium und die Clusterintensitäten der einzelnen Verbindungen.

Mit 19% ist der Matrixeffekt bei Hafnium relativ gering, denn wie in Kap. 4.2, S. 47 erläutert, beträgt er im Mittel über alle Elemente etwa 30 %. Da im Vergleich zu Elementen mit höherem Matrixeffekt die Clusterintensität in den Hf-Verbindungen, definiert als das Verhältnis der Clusterintensität bezüglich der Hafniumintensität, wesentlich größer ist und sogar der berechnete Detektionsfaktor von Hafnium, gesputtert aus HfO<sub>2</sub>, trotz des sehr hohen Clusteranteils, nicht stark vom mittleren Detektionsfaktor von Hafnium abweicht, kann die Clusterbildung hier als Ursache des Matrixeffektes ausgeschlossen werden.

### 5.4.2.2 Wolframoxid

Im Beispiel des WO<sub>3</sub> (Abb. 50) steigt der Wolframanteil bezüglich Sauerstoff mit zunehmender Beschußenergie an. Will man diesen Befund durch Clusterbildung erklären, so hat man zwei Möglichkeiten: Entweder wird der Sauerstoffanteil durch eine erhöhte Bildung der Sauerstoffcluster vermindert, oder bei zunehmender Beschußenergie nimmt die Clusterbildung des Wolframs in Form von W<sub>2</sub>- und WO-Clustern bezüglich Wolfram ab, wodurch relativ mehr Wolfram in atomarer Form emittiert wird. Dabei entfernt das WO-Cluster aufgrund des stöchiometrischen Verhältnisses von 3:1 von Sauerstoff zu Wolfram entsprechend mehr Wolfram als Sauerstoff aus der Probe und kann daher, wie das W<sub>2</sub>-Cluster, bei Abnahme seiner Intensität bei hohen Beschußenergien für den relativen Wolframüberschuß bezüglich Sauerstoff verantwortlich sein.

Es zeigt sich zwar, daß der W<sub>2</sub>-Clusteranteil tatsächlich fällt, jedoch hat er eine um zwei Größenordnungen geringere Intensität als das WO-Cluster, welches relativ zum Wolfram steigt. Das W<sub>2</sub>-Cluster darf daher unter der Annahme etwa gleicher Nachweiswahrscheinlichkeit wie das WO-Cluster vernachlässigt werden. Das WO-Clustersignal hingegen beträgt bei hohen Beschußenergien etwa 42% des Wolframsignales und könnte damit eine erhebliche Materialmenge an Wolfram mit sich führen, was dem Wolframsignal verloren gehen müßte. Da das WO-Signal jedoch mit dem W/O-Verhältnis steigt, kann das WO-Cluster den relativen Wolframüberschuß bei hohen Beschußenergien nicht erklären. Für das O<sub>2</sub>-Cluster gilt ähnliches: Eine mit der Beschußenergie steigende relative O<sub>2</sub>-Clusterbildung, welche das relative Sauerstoffdefizit erklären könnte, ist nicht nachzuweisen. Nach Abb. 50 sinkt der O<sub>2</sub>-Clusteranteil sogar leicht mit der Beschußenergie. Eine komplementäre Korrelation, bei der ein fehlender Atomanteil durch ein steigendes Clustersignal oder ein zu hoher relativer Atomanteil durch ein vermin-

dertes Clustersignal korrigiert werden könnte, liegt somit nicht vor. Auch hier kann also die starke Clusterbildung den Nachweis der Elemente nicht erheblich stören.

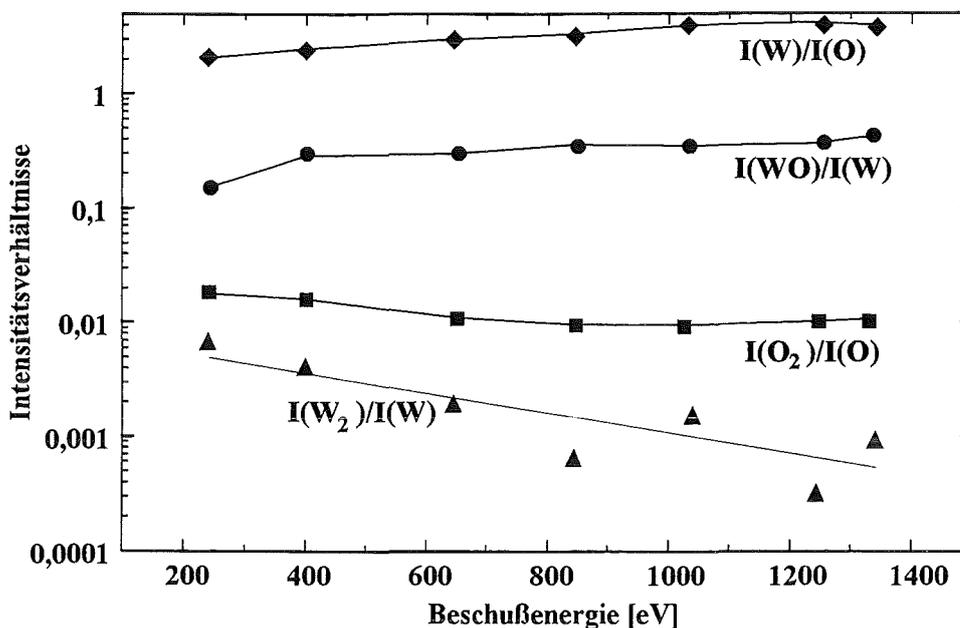


Abb. 50: Element- und Clusterverhältnisse bei Wolframoxid, abhängig von der Beschußenergie. Die eingezeichneten Linien sollen den prinzipiellen Verlauf andeuten.

### 5.4.3 Kupferverbindungen

Anhand der Verbindungen  $CuS$ ,  $Cu_2S$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuCO_3$  und  $CuSO_4$  wurde geprüft, inwieweit die biatomaren Cluster der Elemente C, O, S, und Cl aus den entsprechenden Verbindungen den relativen Nachweis dieser Elemente bezüglich Kupfer beeinflussen. Wie beim Wolframoxid wurde auch hier die Beschußenergie zwischen 200 eV und 1340 eV als Parameter zur Änderung des Atom/Cluster-Verhältnisses variiert. Der Atomnachweis eines Elementes X wurde quantifiziert, indem dessen Detektionsfaktor aus den Atomintensitäten  $I(X)$  und  $I(Cu)$ , sowie aus dem stöchiometrischen Verhältnis  $\nu_{Cu}/\nu_X$  und dem mittleren Detektionsfaktor von Kupfer berechnet wurde.

$$D_{AM}^{CuX}(X) = \frac{I(X)}{I(Cu)} \cdot \frac{\nu_{Cu}}{\nu_X} \cdot D_{AM}(Cu) \quad (48)$$

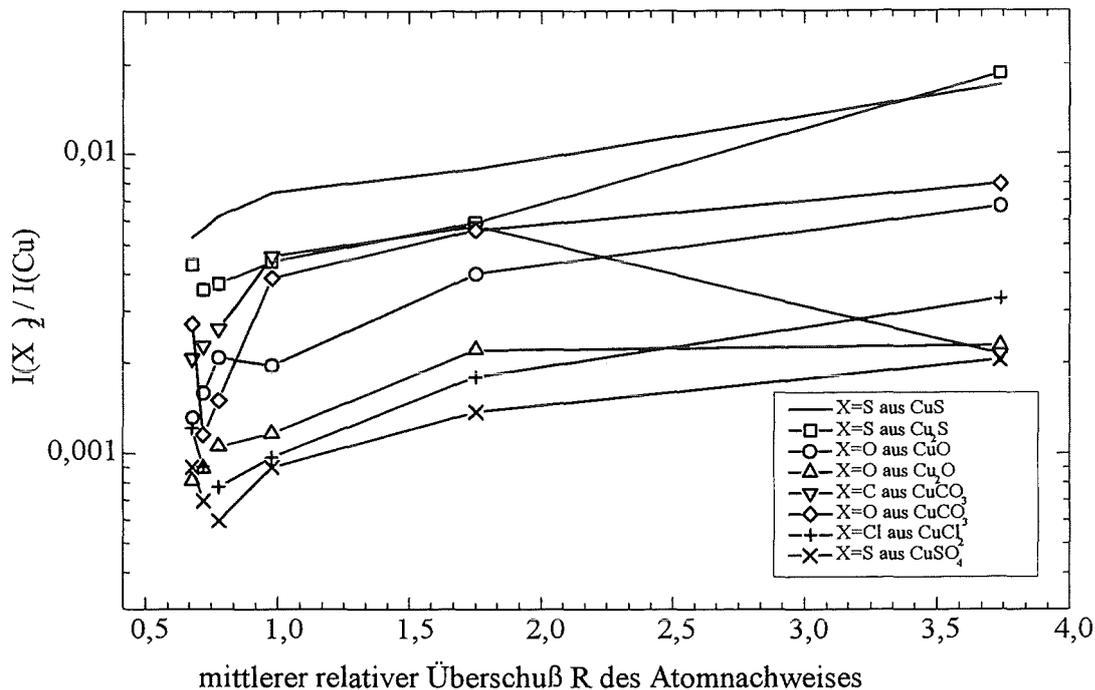
- wobei  $D_{AM}^{CuX}(X)$  : Nachweisfaktor von Element X, gesputtert aus der Verbindung  $CuX$   
 $I(X)$ ,  $I(Cu)$  : Intensität von Element X, bzw. Kupfer  
 $\nu_X$ ,  $\nu_{Cu}$  : Stöchiometrie von X bzw. Kupfer  
 $D_{AM}(Cu)$  : Nachweisfaktor von Kupfer

Um alle Elemente miteinander vergleichen zu können, wurde deren relative Abweichung von der üblichen Detektionswahrscheinlichkeit ermittelt. Zur Berechnung der relativen Abweichungen R wurden die

gemessenen zu den bekannten mittleren Detektionsfaktoren der jeweiligen Elemente ins Verhältnis gesetzt:

$$R = \frac{D_{AM}^{CuX}(X) - D_{AM}(X)}{D_{AM}(X)} \quad (49)$$

Diese Größe repräsentiert also für jedes Element die Abweichung seines Atomnachweises vom üblichen Mittelwert. Wie in den vorangegangenen Kapiteln muß auch hier bei zunehmendem Atomnachweis der relative Clusteranteil fallen, wenn die Clusterbildung für ein Defizit im Atomnachweis verantwortlich sein soll.



**Abb. 51:** Die biatomaren Cluster verschiedener Atome, normiert auf die Kupferintensität, in Abhängigkeit vom relativen Atomnachweis.

Abb. 51 zeigt jedoch in Übereinstimmung mit den vorherigen Beispielen, daß ein Defizit im Strom atomarer Teilchen nicht mit den biatomaren Clustern der jeweiligen Atome komplementär verläuft, da deren relative Intensität bei geringem Atomnachweis ebenfalls geringer wird. Die Clusterintensität wurde dabei auf das jeweilige Kupfersignal normiert, um die Cluster aller Elemente vergleichen zu können.

Ein Einfluß der Kupfercluster  $Cu_2$  kann also als mögliche Ursache für ein Kupferdefizit bei hohen Beschleunigungsenergien ausgeschlossen werden, zumal das Verhältnis von  $Cu_2$  zu  $Cu$  über den Primärenergiebereich von 400 bis 1340 eV nahezu konstant war.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß in allen Beispielen die Cluster nicht wesentlich zum Matrixeffekt beitragen können. Das gilt selbst für Verbindungen mit relativ hohem Clusteranteil und wird daher auch im allgemeinen für Verbindungen mit geringerem Anteil molekular emittierten Materials gelten.

## 5.5 Diskussion der Matrixeffektverringering

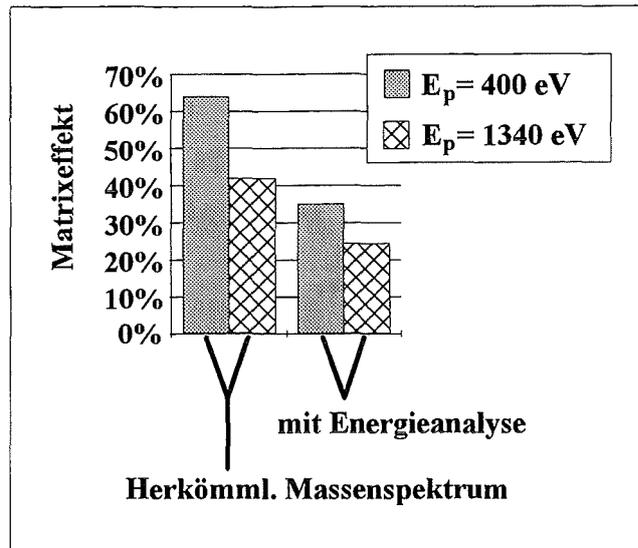
Ausgehend von einem für die SNMS typischen Matrixeffekt in der Elementquantifizierung von 30-35% ergeben die in den vorigen Abschnitten entwickelten und vorgestellten Methoden zur Verringerung des Matrixeffektes z.T. deutliche Verbesserungen.

Es wurden zwei Ursachen des Matrixeffektes als bedeutsam erkannt und die zu seiner Verringerung entwickelten Maßnahmen experimentell überprüft. So führt das Clusterfilter durch die Separation von Atom- und Clustersignal eine Bereinigung des Massenspektrums durch mit dem primären Ziel, den Atomanteil genauer zu bestimmen. Darüberhinaus kann mit der Methode der genauen Analyse von Atomenergiespektren der mittlere Detektionsfaktor des untersuchten Elementes durch die Flugzeitkorrektur genauer bestimmt, sowie mit der Integration der Energieverteilung seine verbindungsabhängige Variation verringert werden. Dabei lassen sich beide Methoden, beispielsweise im Falle komplexer Massenspektren (Umweltproben o. ä.), ohne weiteres kombinieren.

Das Clusterfilter kann dabei eine erhebliche Verringerung des Matrixeffektes herbeiführen, da die z.T. sehr großen Fehlquantifizierungen bei komplex zusammengesetzten Proben nahezu vollständig eliminiert werden können. So wurde beim kanadischen Kalkboden SOIL3 durch die in Kap. 5.3.2, S. 88 beschriebene Korrektur der Eisenquantifizierung der über alle detektierten Elemente gemittelte Fehler von 44% auf mit anderen Proben vergleichbare 19% reduziert und bei der Magnesiumquantifizierung in Autoabgaspartikeln von 76% auf 39% ( $E_p = 400$  eV).

Als Ursache des abnorm hohen absoluten Detektionsfaktors des Schwefels wurde der relativ hohe Anteil thermischer Teilchen des Schwefels erkannt, was sowohl die Ergebnisse aus den Massenspektren, als auch die aus den Energiespektren belegen. Die durch Anwendung der Energiespektren erzielte Verringerung des Matrixeffektes bei den Kupferverbindungen wird auf die verbesserte Erfassung nieder- und hochenergetischer Teilchen zurückgeführt. Als mögliche Erklärung für die Verringerung des Matrixeffektes bei hohen Beschußenergien wurde die Verschiebung der Energieverteilung des Schwefels aufgrund der vermehrten Emission energiereicher Teilchen gefunden. Dabei wäre eine genauere Festlegung des Energienullpunktes wünschenswert, um die durch die Verschiebung der Schwefelverteilung in Verbindung mit der Flugzeitkorrektur hervorgerufene Änderung der Schwefelintensität auch quantitativ genauer bestimmen zu können.

Die komplette Auswertung von Energieverteilungen führte im Fall der Kupferverbindungen zu einer Reduzierung des Matrixeffektes um fast 1/2 (siehe Abb. 52). Übertragen auf andere Elemente bedeutet das, daß sich allein hierdurch der mittlere Matrixeffekt bei allen Elementen auf durchschnittlich etwa 15-20% verringern läßt.



**Abb. 52:** Verringerung des Matrixeffektes von Kupfer durch Anwendung hoher Beschußenergie oder dem Einsatz von Energieverteilungen.

Insgesamt kann bei Beschußenergien von 400 eV der Gesamtfehler mehr als halbiert werden. Das verbessert sich weiter, wenn unter Verzicht einer hoher Tiefenauflösung (siehe Kap. 4.4.2, S. 65), die Beschußenergie auf 1340 eV erhöht wird (siehe Abb. 52). Dabei ist nochmals eine Verringerung um ein Drittel möglich.

Nicht eingerechnet ist hierbei eine Stabilisierung der Anlagen-, d.h. hauptsächlich der Plasmaparameter, und der elektrischen Ankopplung des Plasmapotentials an das der Ionenoptik. Deren Einfluß kann, wie in Kap. 4.2.3, S. 58 gezeigt, ebenfalls einen Fehler von 15-20% verursachen. Das ist höher als die typische Reproduzierbarkeit einer Analyse von 5% und kann daher durch anlagentechnische Maßnahmen noch verbessert werden.



## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, die Elementquantifizierung mit SNMS näher zu untersuchen, Ursachen für Defizite zu finden und Maßnahmen zur Verbesserung zu entwickeln. Da die Ungenauigkeiten in der Konzentrationsbestimmung von Elementen aus unbekanntem Proben hauptsächlich durch den Matrixeffekt verursacht werden, sind die wichtigsten der den Matrixeffekt bestimmenden Einflüsse quantitativ erfaßt worden. Schließlich wurden Verfahren entwickelt, welche auf der Grundlage von Energieverteilungen der neutralen Sekundärteilchen sowohl den inneren, als auch den äußeren Matrixeffekt reduzieren und damit die Elementquantifizierung verbessern.

Zur Quantifizierung des inneren Matrixeffektes wurden exemplarisch die Abweichungen der gemessenen von zertifizierten Elementkonzentrationen an fünf Umweltstandards unterschiedlicher Matrices gemessen. Dabei wurde angesichts des unbekanntem Verbindungsinventars ein Satz matrixunspezifischer Empfindlichkeitsfaktoren eingesetzt. Im Mittel der vorkommenden Elemente ergaben sich Abweichungen von etwa 30% bei einer Beschußenergie von  $E_p = 400$  eV und von 18% bei  $E_p = 1340$  eV. Diese Abweichungen beruhen auf dem Matrixeffekt, d.h. der verbindungsabhängigen Variation der Nachweisempfindlichkeit vom Mittelwert für jedes Element. Desweiteren wurden aus dem Vergleich der zertifizierten Konzentrationen der Umweltstandards mit den gemessenen Intensitäten für eine Reihe von Elementen mittlere Detektionsfaktoren bestimmt. Die Bestimmungsgrenzen lagen im Bereich von 5 ppm (Ni) und 0,4% (N) bei  $E_p = 400$  eV, sowie im Bereich von 1 ppm (Ni) und 0,05% (N) bei  $E_p = 1340$  eV. Dabei erbringt die Erhöhung der Beschußenergie zwar einen geringeren Matrixeffekt und bessere Nachweisgrenzen, führt jedoch auch zu einer, allerdings für die meisten Anwendungen tolerablen, Verschlechterung der Tiefenauflösung.

Die Bestimmung und Verringerung des Matrixeffektes eines aus Reinverbindungen gesputterten Elementes wurde exemplarisch an Kupfer durchgeführt. Dessen vergleichsweise starker Matrixeffekt wurde aus sieben Kupferverbindungen zu 64% bei  $E_p = 400$  eV und zu 44% bei  $E_p = 1340$  eV ermittelt. Um festzustellen, ob das Kupfer oder einer seiner Bindungspartner den Matrixeffekt auslöst, wurde von allen Elementen der Kupferverbindungen absolute Detektionsfaktoren bestimmt. Es ergab sich, daß der absolute Detektionsfaktor des Schwefels aus Kupfersulfiden, verglichen mit anderen Elementen, auch nach Korrektur mit elementspezifischen Ionisierungswahrscheinlichkeiten, abnorm hoch ausfällt. Zur genaueren Bestimmung des mittleren absoluten Detektionsfaktors wurden zusätzlich die Faktoren von Li, Cl, und Br aus Alkalihalogeniden, sowie von C, N, und Cl aus organischen Verbindungen gemessen. In diesem Zusammenhang wurden auch für alle Verbindungen Sputterausbeuten und Tiefenvorschübe berechnet, um durch Vergleich der Werte für die organischen Proben und des Kupfer-(II)-oxids mit Literaturdaten die Richtigkeit der Ergebnisse zu prüfen.

Als Ursachen für den äußeren Matrixeffekt wurde einerseits eine ungenaue Abstimmung der Ionenoptikpotentiale an das durch Verunreinigung mit Probenmaterial sich ändernde Plasmapotential, sowie andererseits die Überlagerung von Cluster- mit Elementsignalen im Massenspektrum erkannt. Während die auf Grund schlechter Potentialabstimmung hervorgerufenen Schwankungen im Detektionsfaktorverhältnis zweier Elemente zu etwa 20% bestimmt wurden, haben Überlagerungen im Massenspektrum einen erheblich größeren Einfluß auf die Elementquantifizierung. Derartige Interferenzen wurden exemplarisch zwischen dem Eisensignal und dem des  $\text{Si}_2$ -Clusters an Bodenproben, sowie zwischen Magnesium und den Clustern  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  aus Autoabgaspartikeln untersucht. Hierbei wurden Abweichungen von der zertifizierten Konzentration um den Faktor 2,8 im Falle des Eisens und um den Faktor 4 im Falle des Magnesiums gefunden.

Neben der Störung durch Überlagerungen können Cluster auch Material von der Probe tragen, welches somit nicht in atomarer Form nachgewiesen werden kann. Deshalb wurde auch untersucht, ob die Höhe des Matrixeffektes mit der Clusterintensität korreliert und damit, ob die Clusterbildung einen wesentlichen Einfluß auf den Matrixeffekt hat. Der Einfluß der Clusteremissionen auf die Elementquantifizierung wurde an Lithiumjodid, Wolframoxid und Hafniumverbindungen behandelt. Diese Verbindungen sind bekannt für hohe relative Clusterintensitäten im Vergleich zu den jeweiligen Atomintensitäten. Die Änderung der Clusteremissionen durch Variation der Beschußenergie im Bereich von 240 eV bis 1340 eV ergab eine Erniedrigung des Matrixeffektes bei Erhöhung der Clusterintensität. Somit kann die Clusterbildung nicht bestimmend für den Matrixeffekt sein. Gleiches zeigte sich für den Matrixeffekt an den Kupferverbindungen.

Zur Verringerung des Matrixeinflusses wurde eine Methode entwickelt, bei der die Analyse von Energieverteilungen der emittierten Atome zum Einsatz kommt. Das Verfahren zur Aufnahme der Energieverteilungen wurde mit bekannten Verteilungen geprüft und als funktionsfähig befunden. Die Signalintensität eines Elementes wird nach energieabhängiger Intensitätskorrektur durch Integration der Energieverteilung bestimmt und vermeidet damit die Fehler des üblichen Verfahrens nur einen Teil der Energieverteilung zu nutzen und für alle Atome eines Elementes, unabhängig von ihrer Geschwindigkeit, den gleichen Nachweisfaktor anzunehmen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die Elemente aus den Kupferverbindungen brachte eine Verringerung des Matrixeffektes von 64% auf 35% bei  $E_p = 400$  eV und von 44% auf 26% bei  $E_p = 1340$  eV. Für Elemente der Alkalihalogenide konnte allerdings nur eine unbedeutende Verbesserung erzielt werden.

Noch wirkungsvoller war der Einsatz der Energieanalyse in der Erkennung und Elimination von Überlagerungen zwischen Cluster- und Atomsignalen. Die Messung der Energieverteilungen von emittierten Neutralteilchen unterschiedlichster Natur bestätigte für die gegebenen Beschußbedingungen die analytisch verwertbare Unterscheidbarkeit der Energieverteilungen von atomaren und molekularen Spezies. Im Falle der Interferenz  $\text{Fe}/\text{Si}_2$  ergab die Auswertung des so korrigierten Eisensignales eine Reduzierung des Fehlers der Eisenkonzentrationsbestimmung von einem Faktor 2,8 auf 34%. Bei der Überlagerung von Magnesium mit Kohlenstoffclustern konnte der Fehler in der Magnesiumkonzentration von einem Faktor 4 auf 38% verringert werden. Eine Übertragung des Verfahrens auf Interferenzen zwischen

Atomsignalen und den Signalen doppelt geladener Teilchen ist angesichts der Ähnlichkeit der Energieverteilungen von Clustern und doppelt geladenen Teilchen durchführbar. Desweiteren wurden verschiedene Möglichkeiten geprüft, das Verfahren für die praktische Anwendung möglichst einfach und schnell zu gestalten. Dabei führte der Einsatz mittlerer Atom- und Clusterverteilungen ebenfalls zu erheblichen Verbesserungen, wenngleich in etwas geringerem Umfang, als bei Verwendung gemessener Referenzverteilungen der jeweiligen Atome und Cluster. Um den Zeitaufwand möglichst gering zu halten, wurde in einem weiteren Schritt die Zahl der Meßpunkte auf ein Minimum reduziert. Damit steht ein Verfahren zur Verfügung, welches den Nachteil der geringen Massenauflösung von Quadrupolmassenspektrometern kompensiert und somit den Einsatzbereich dieser kostengünstigen Systeme erweitert.

Insgesamt kann der Matrixeffekt, unter Beibehaltung der Beschußenergie, durch eine Kombination der verschiedenen Verfahren auf etwa die Hälfte reduziert werden. Neben instrumentellen Maßnahmen, wie eine Verbesserung der elektrischen Ankopplung der Ionenoptikpotentiale an das Plasmapotential, stellt dabei die Analyse der Atomenergieverteilung, vor allem zur Elimination von Atom/Cluster-Interferenzen im Massenspektrum, die wichtigste Maßnahme zur Reduzierung des Matrixeffekts, und somit zur Verbesserung der Elementquantifizierung, dar.



## 7 Literatur

- [1] M. Fichtner, J. Goschnick and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 201-204, 1994
- [2] A. Benninghoven, F.G. Rüdener, H.W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry*, Wiley & Sons, 1987
- [3] D. Lipinsky, R. Jede, O. Ganschow and A Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2007, 1985
- [4] M. Fichtner, J. Goschnick, U.C. Schmidt, A. Schweiker and H.J. Ache, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (2), 1992
- [5] A. Schweiker, *Ortsauflösende Analyse von Mikropartikeln mit Sekundärmasenspektrometrie*, Dissertation, TU Karlsruhe, 1992
- [6] H.P. Ewinger, J. Goschnick, H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 17-19, 1990
- [7] J. Goschnick, M. Lipp, H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346**, 365-367, 1993
- [8] J. Goschnick, J. Schuricht, A. Schweiker, and H.J. Ache, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 362, 1992
- [9] J. Schuricht, *Tiefenaufösende Analyse von Außenluftaerosolpartikeln mit Sekundärneutrallengmassenspektrometrie*, Dissertation, TU Karlsruhe, 1994
- [10] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (4), 2293-2298, 1988
- [11] R.C. Weast ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, 1988
- [12] R. Jede, O. Ganschow, U. Kaiser in D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg), *Practical surface analysis*, Vol. 2, 429, John Wiley & Sons, 1992
- [13] P. Sigmund in R. Behrisch (Ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, *Top. Appl. Phys.* **47**, Springer, Heidelberg, 1981
- [14] S. Hofmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 316-328, 1992
- [15] H. Gades and H.M. Urbassek, *Nucl. Instr. Methods*, **B69**, 232, 1992
- [16] G. Betz and K. Wien, *Energy and angular distributions of sputtered particles*, *Int. J. of Mass Spectr. and Ion Proc.*, **140**, 1-110, 1990
- [17] K.T. Waldeer and H.M. Urbassek, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B73**, 14-28, 1993
- [18] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 2, 383-416, 1969
- [19] P.C. Zalm, *Surf. Interface Anal.*, **11**, 1-24, 1988
- [20] H. Oechsner in H. Oechsner (Hrsg.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, *Top. Curr. Phys.* **37**, 63-85, Springer-Verlag, 1984
- [21] J.W.G. Bentz, *Tiefenaufösende Analyse organischer Substanzen in Mikropartikeln*, Dissertation, TU Karlsruhe, 1995
- [22] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, U. Kaiser, S. Maier, O. Ganschow, *Technisches Messen*, **11**, 407-413, 1986
- [23] M.W. Thompson, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B18**, 411-429, 1987
- [24] G.P. Können, A. Tip, and A.E. de Vries, *Radiation Effects*, Vol **26**, pp 23-29, 1975

- [25] M.W. Thompson, *Philos. Mag*, **18**, 377, 1968
- [26] W.E. Hofer in Top. in Appl. Phys. Vol 64, *Sputtering by Particle Bombardment III*, Editors: R. Behrisch and K. Wittmaack, Springer Verlag, 1991
- [27] J. Dembowski, H. Oechsner and Y. Yamamura, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B18**, 464-470, 1987
- [28] R.A. Brizzolara and C.B. Cooper, *Nucl. Instr. Meth.*, **B43**, 136, 1989
- [29] R.A. Brizzolara, C.B. Cooper and T.K. Olson, *Nucl. Instr. Meth.*, **B34**, 36, 1988
- [30] S.R. Coon, W.F. Calaway, M.J. Pellin, J.M. White, *Surf. Sci.*, **298**, 161, 1993
- [31] S.R. Coon, W.F. Calaway, J.W. Burnett, M.J. Pellin, D.M. Gruen, D.R. Spiegel and J.M. White, *Surf. Sci.*, **259**, 275, 1991
- [32] S. Kunitomo, M. Ono, C.F. Li and R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3991, 1993
- [33] H. Oechsner, *Z. Phys.*, **238**, 433-451, 1970
- [34] M. Szymonski, *Appl. Phys.*, **23**, 89, 1980
- [35] B.J. Garrison, N. Winograd, D. Lo, T.A. Tombrello, M.H. Shapiro and D.E. Harrison, *J. Surf. Sci.*, **180**, 129, 1987
- [36] H. Oechsner, *Appl. Phys.*, **8**, 185-198, 1975
- [37] H. Oechsner in A. Benninghoven et al. (Hrsg.), *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, **Band 19**, 273-278, Springer Verlag, 1982
- [38] H. Oechsner, H. Schoof und H. Stumpe, *Surf. Sci.*, **76**, 343, 1987
- [39] H. Oechsner, *Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **103**, 31, 1990
- [40] R.G. Wilson, F.A. Stevie and C.W. Magee in *Secondary Ion Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons Inc.
- [41] W. Gerhard, H. Oechsner, *Z. Phys.*, **B22**, 41, 1975
- [42] T.D. Märk, G.H. Dunn (Hrsg), *Electron impact ionisation*. Springer, Wien 1985
- [43] P. Williams in D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis*, **Vol. 2**, 177-226, John Wiley & Sons, 1992
- [44] Lotz, *Z. Phys.*, **232**, 101, 1979
- [45] H. Tawara and T. Kato, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **36**, 167-353, 1987
- [46] E. Krishnakumar and S.K. Srivastava, *Int. J. of Mass Spec and Ion Proc.*, **113**, 1-12, 1992
- [47] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (4), 2265-2270, 1988
- [48] U.C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp und H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**; 260-264, 1992
- [49] J. Goschnick, T. Schneider and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck, 1995
- [50] J.W.G. Bentz, J. Goschnick, J. Schuricht and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, im Druck, 1995
- [51] S. Hofmann, J.M. Sanz in H. Oechsner (Hrsg.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Top. Curr. Phys., **37**, 48-62, Springer-Verlag, 1984
- [52] Leybold AG, *Die Ionenoptik und der Energiefilter der INA3*
- [53] U.C. Schmidt, *Elementquantifizierung und Verbindungsanalyse an Alkalihalogeniden mit tiefen aufgelöster Sekundärneutralmassenspektrometrie*, Dissertation, TU Karlsruhe, 1991

- 
- [54] H. Fetz und H. Oechsner, *Über die Untersuchung eines Hochfrequenzplasmas mit Hilfe einer Gleichstromsonde*, *Z. f. angew. Phys.*, **Band 8, Heft 6**, 250-253, 1960
- [55] G.-S. Chen, *Nucl. Instr. Methods*, **B71**, 7-16, 1992
- [56] A.A. Shatas, Y.Z. Hu and E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 10(5)**, 3119-3124, 1992
- [57] J.V. Scanlan and M.B. Hopkins, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 10(4)**, 1207-1211, 1992
- [58] A. Bengtson, A. Eklund, M. Lundholm and A. Saric, *J. of analytical atomic Spectr.*, **Vol 5**, 563-567, 1990
- [59] H. Böhm, *Metalloberfläche*, **46(3)**, 125-129, 1992
- [60] H.H. Andersen, H.L. Bay in R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering By Particle Bombardment II*, *Top. Appl. Phys.*, **52**, Springer-Verlag, Berlin, 1982
- [61] Hewlett-Packard, *Operating Instructions for HP600 and HP1000 Computers*, Ratingen, 1984
- [62] Hewlett-Packard, *RTE-A Handbook*, Ratingen, 1984
- [63] Leybold AG, *Handbuch DS-100*, Rev. 6.0, Köln, 1990
- [64] M. Sommer, *Tätigkeitsbericht*, KfK Karlsruhe 1993
- [65] M. Fichtner, M. Lipp, J. Goschnick and H.J. Ache, *Massenspektrometrie neutraler und ionischer Sekundärpartikel zur chemischen Analyse von Salzen*, *KfK-Bericht 4684*, 1990
- [66] A. Wucher, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6 (4)**, 2287-2292, 1988
- [67] N. Winograd, in Benninghoven (Hrsg.), *Secondary ion mass spectrometry (SIMS VIII)*, Wiley & Sons, 1993
- [68] H. Jenett and Y. Kikuta, *Spectrochimica Acta*, **Vol 47B**, No 1, 143-154, 1992
- [69] T.A. Dang, C. Hilliard, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 12(4)**, 2348-2351, 1994
- [70] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [71] H. Overeijnder, A. Haring and A. E. de Vries, *Radiation Effects*, **Vol. 37**, 205-210, 1978
- [72] Arthur B. Campbell III and C. Burleigh Cooper, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 43**, No 3, 863-866, 1972
- [73] M. Szymonski and A. E. de Vries, *Radiation Effects*, **Vol. 54**, 135-140, 1981
- [74] M. Szymonski, H. Overeijnder and A. E. de Vries, *Radiation Effects*, **Vol. 36**, 189-196, 1978
- [75] G. Betz and W. Husinsky, *Nucl. Instr. Meth. in Phys Research*, **B32**, 331-340, 1988
- [76] G.P. Können, J. Grosser, A. Haring, A. E. de Vries and J. Kistemaker, *Radiation Effects*, **Vol. 21**, 171-179, 1974
- [77] C. Jackschath, I. Rabin and W. Schulze, *Z. Phys. D*, **22**, 517-520, 1992
- [78] K. Franzreb, A. Wucher and H. Oechsner, *Z. Phys. D*, **17**, 51-56, 1990
- [79] A. Wucher, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B83**, 79-86, 1993
- [80] S.R. Coon, W.F. Calaway, M.J. Pellin, G.A. Curlee, J.M. White, *Nucl. Instr. Methods*, **B82**, 329-336, 1993
- [81] Philip R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*, McGraw-Hill Book Company, 1969
- [82] H. Gnaser and H. Oechsner, *Nucl. Instr. Meth. in Phys Research*, **B82**, 347-351, 1993
- [83] H. Gnaser and H. Oechsner, *Nucl. Instr. Meth. in Phys Research*, **B82**, 518-521, 1993
- [84] A. Wucher, M. Wahl and H. Oechsner, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B83**, 73-78, 1993
- [85] M.I. Homer, J.L. Persson, E.C. Honea and R.L. Whetten, *Z. Phys. D*, **22**, 441-447, 1991
-

- [86] F. Finsterwalder, *Platindotierung von Zinndioxid-Schichten zur Anwendung in einem Gassensor-Mikrosystem*, Diplomarbeit, TU Karlsruhe, 1995

## 8 Anhang

Element	$D_{AM}$	Element	$D_{AM}$
Li	0,19 <sup>a)</sup>	Fe	0,378
B	0,075	Co	2,322
C	0,144	Ni	0,306 <sup>b)</sup>
N	0,013 <sup>b)</sup>	Cu	0,989
O	0,056	Zn	0,220
F	0,002 <sup>a)</sup>	As	2,080
Na	0,518	Se	1,977
Mg	0,635	Br	0,35 <sup>a)</sup>
Al	1,862	Rb	2,155
Si	0,533	Sr	2,642
P	0,590	Sn	0,73
S	0,390	Sb	1,841
Cl	0,11 <sup>a)</sup>	I	0,73 <sup>a)</sup>
K	1,140	Cs	2,70 <sup>a)</sup>
Ca	2,139	Ba	2,435
Sc	2,740	Hf	0,92
Ti	1,129	Pt	0,357 <sup>b)</sup>
V	1,447	Tl	1,24
Cr	1,048	Pb	3,218
Mn	1,310	Bi	1,38

Zusammenfassende Liste der masseunabhängigen Detektionsfaktoren.

<sup>a)</sup> aus Energieverteilungen, <sup>b)</sup> berechnet aus Gl. 41, S. 63, <sup>c)</sup> aus [86].