

Abweichende Gitterdimensionen bei dünnen Ammoniumchloridkristallen

Von J. DEMNY

Physikalisches Laboratorium Mosbach *

(Z. Naturforsch. 19 a, 1624 [1964]; eingegangen am 21. Oktober 1964)

Zur Herstellung dünner, im Elektronenmikroskop durchstrahlbarer Schichten anorganischer Salze wurde folgendes neue Verfahren entwickelt: Eine Präparat-blende wird mit einer Trägerfolie (Kollodiumlack, Kohle, Mowital) befilmt. Auf einer 1–2proz. Lösung eines bestimmten Salzes schwimmt eine zweite Trägerfolie. Diese wird wiederum auf die schon befilmt Blende aufgefischt, wobei zwischen beiden Folien eine dünne Schicht der Lösung verbleibt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels nähern sich die beiden Folien bis auf eine sehr kleine Entfernung, so daß das Salz schließlich als dünne Schicht zwischen den Folien auskristallisiert. Wir nennen diese durchstrahlbaren Kristallschichten wegen des speziellen Präparationsverfahrens „Sandwich-Kristalle“.

Bei Sandwich-Kristallen von Ammoniumchlorid ergab die Auswertung der Elektronenbeugungsdiagramme erhebliche Abweichungen von den bekannten Gitterdimensionen. Normalerweise kristallisiert NH₄Cl im CsCl-Typ mit $a = 3,87 \text{ \AA}$ (α -NH₄Cl, unter $184,3^\circ\text{C}$), bei höheren Temperaturen im NaCl-Typ mit $a = 6,53 \text{ \AA}$ (β -NH₄Cl, über $184,3^\circ\text{C}$). Die Sandwich-Kristalle von NH₄Cl

* V 101/64.

könnten nur zum gewissen Teil als α -NH₄Cl identifiziert werden. Die Mehrzahl der Kristalle ist zwar auch vom CsCl-Typ, die Würfelkante a der Elementarzelle hat jedoch keinen einheitlichen Wert. Es wurden insgesamt neun verschiedene Werte für a gefunden, die zwischen $2,84 \text{ \AA}$ und $4,20 \text{ \AA}$ liegen, wobei der Wert $a = 3,32 \text{ \AA}$ am häufigsten auftrat. Darüber hinaus wurde bei einigen wenigen Kristallen auch der NaCl-Typ beobachtet, und zwar mit $a = 5,40; 5,77$ und $7,00 \text{ \AA}$. Die Temperatur lag dabei sicher unter 184°C , da wegen der schnellen Zersetzung der Kristalle im Elektronenstrahl nur mit geringem Strahlstrom gearbeitet werden durfte.

Die Abweichungen der Gitterkonstanten von den bekannten Werten sind offenbar durch die spezielle Präparationsmethode bedingt. Es handelt sich dabei nicht um eine freie Auskristallisation, sondern um eine Kristallisation unter Zwang, der durch die Kapillarkräfte zwischen den beiden Folien verursacht wird. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß z. B. NaCl keine derartigen Abweichungen zeigt. Um den Zwang, dem die NH₄Cl-Kristalle ausgesetzt sind, wenigstens teilweise zu lockern, wurden bei der Präparation eine Kohle- und eine Lackfolie verwendet und nach dem Auskristallieren die Lackfolie in Butylazetat weggelöst. Die Kristalle sind dann nur noch einseitig unter Zwang. Aber auch hier wurden meist andere Gitterkonstanten gefunden als die normalen.

Eine ausführliche Arbeit über diese Probleme ist in Vorbereitung. — Wir danken den Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes Baden-Württemberg für ihre Unterstützung.

Absolute Schwärzungskurven von Ionen im Energiebereich von 250—2500 eV auf AGFA-Schumann-Platten

Von H. WAGNER und H. MAI *

Technisch-Physikalisches Institut der Universität Jena
(Z. Naturforsch. 19 a, 1624—1627 [1964]; eingeg. am 23. März 1964)

In einer früheren Arbeit¹ wurde über absolute Schwärzungskurven berichtet, die sich beim Beschuß von AGFA-SCHUMANN-Platten mit Ionen im Energiebereich von 2,5 bis 25 keV ergeben hatten. Bei genügend großen Ionenenergien zeigten diese Kurven im wesentlichen den schon von KINOSHITA² für Einstufenprozesse berechneten Verlauf, den man etwa durch die Funktion

$$1 - T = (1 - T)_{\max} \cdot (1 - e^{-f_0 N})$$

wiedergeben kann. Dabei ist T die Transparenz in der üblichen Definition³, f_0 die mittlere Projektionsfläche

* Jetzt Institut für Angewandte Physik der Reinststoffe der DAdW Dresden.

¹ H. WAGNER, Acta Imeco 1961; Ann. Phys. (7) 13, 189 [1964].

² S. KINOSHITA, Proc. Roy. Soc., Lond. 83, 432 [1910].

³ Nach ARENS u. a. (Z. wiss. Photogr. 28, 356 [1930/31]) gilt bei einer Einkornsicht, daß die Lichtschwächung $1 - T = f_0 z$ ist, wenn z die Zahl der geschwärzten Körner

der Bromsilberkörner und N die aufgestrahlte Ionenzahl pro cm². Bei doppeltlogarithmischer Darstellung ist damit ein Anstiegswinkel von 45° bei kleinen Schwärzungen für alle Kurven charakteristisch, die Einstufenprozessen zuzuordnen sind. Unterhalb einer von der Photoplatte, vor allem aber von der Ionenmasse abhängigen Grenzenergie wurden jedoch nur noch Schwärzungskurven gefunden, deren Anstiegswinkel größer als 45° war. Dabei erwies es sich, daß der Anstiegswinkel um so größer wurde, je geringer die Ionenenergie war. Es lag nahe, die zunehmende Steilheit der Kurven durch einen *stetig* wachsenden Anteil von Mehrstufenprozessen⁴ zu interpretieren. Mit dieser Annahme aus der Poisson-Verteilung der Trefferwahrscheinlichkeiten berechnete Schwärzungskurven zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven.

Die Änderung des Anstiegswinkels kam im untersuchten Energiebereich bei den schwersten Massen, deren Grenzenergie über 20 keV liegen kann, am klar-

und f_0 ihre mittlere Projektionsfläche ist. In den unter¹ genannten Arbeiten wurde die Lichtschwächung $1 - T$ mit S bezeichnet.

⁴ Ähnliche Überlegungen für den reinen Zweistufenprozeß findet man bereits bei H. LICHTBLAU (Phys. Z. 41, 82 [1940]) und A. KLEMM (Z. Naturforsch. 2 a, 9 [1947]).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sten zum Ausdruck. Bei den leichten Massen war dagegen nur eine geringe Andeutung dieses Effektes zu erkennen, soweit nicht die für das betreffende Ion charakteristische Grenzenergie überhaupt außerhalb der damals experimentell erfaßbaren Energien lag.

Um diesen Effekt auch bei leichten Massen und geringen Energien zwischen 250 und 2500 eV nachzuweisen, bestrahlten wir AGFA-SCHUMANN-Platten mit He^+ , A^+ - und Xe^+ -Ionen dieses Energiebereiches. Dazu wurde ein vorhandenes PAULSches Massenfilter mit Elektronenstoßionenquelle verwendet. Ein vor der Photoplatte verschiebbarer Auffänger mit Sekundärelektronenunterdrückung war mit einem Schwingkondensator-Elektrometer verbunden und diente zusammen mit einem Ableitwiderstand von $10^{10} \Omega$ zur Messung des auffallenden Ionenstroms. Die Konstanz des Ionenstroms konnte während der Exposition mit Hilfe eines Monitorauffängers kontrolliert werden. Die Expositionszeiten lagen bei der Aufnahme der Schwärzungskurven zwischen 10 und 600 Sekunden. Im allgemeinen wurde mit einem festen Ionenstromwert von $I = 10^{-12} \text{ A}$ gearbeitet, da sich bei höheren Intensitäten Aufladungserscheinungen der photographischen Schicht bemerkbar gemacht hatten. Bei einigen Aufnahmeserien zur Prüfung auf Reziprozitätsfehler wurde jedoch auch die Intensität variiert. Um einen Vergleich mit der Schwärzungswirkung von Elektronen zu erhalten, nahmen wir auch einige Schwärzungskurven für Elektronen von 2 und 2,5 keV auf. Die Photoplatten wurden 90 Sekunden in Final-Feinkornentwickler bei 19° entwickelt und in der üblichen Weise weiterbehandelt. Die Entwicklungszeit reichte aus, um die aktivierte Oberflächenschicht auszuentwickeln. Für die Transparenzmessungen wurde ein Zeiss-Schnellphotometer verwendet.

In Abb. 1 sind einige absolute Schwärzungskurven wiedergegeben, die für die genannten Ionen und Elektronen als typisch anzusehen sind. Ihr Verlauf zeigt, daß auch für die leichten Massen eine Grenzenergie existiert, unterhalb der keine 45° -Kurven mehr entstehen. Während z. B. He^+ -Ionen bei 2000 eV ebenso wie Elektronen der gleichen Energie noch 45° -Kurven erzeugen, besitzt die Schwärzungskurve für 250 eV schon einen Anstiegswinkel von 54° . A^+ -Ionen von

250 eV zeigten den größten bisher von uns sicher gemessenen Winkel von 60° . Einige Meßwerte von He^+ -Ionen, die wir bei 120 eV erhalten konnten, weisen auf einen Anstiegswinkel von $61 - 62^\circ$ hin.

Die aus den vorhandenen Schwärzungskurven entnommenen Anstiegswinkel φ sind in Abb. 2 über der Ionenenergie E aufgetragen. Die resultierenden Kurven charakterisieren deutlich das Gebiet der Mehrstufenprozesse durch ihren steil verlaufenden Teil und den

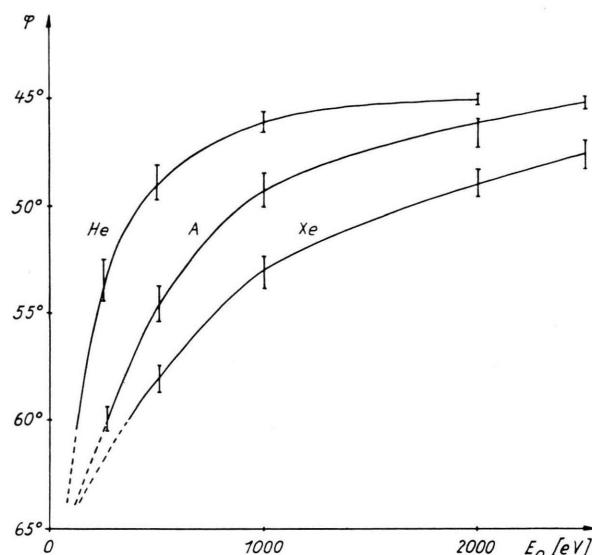


Abb. 2. Energieabhängigkeit des Anstiegswinkels φ der Schwärzungskurven bei kleinen Schwärzungen.

langsamem Übergang in das Gebiet der Einstufenprozesse durch ihr allmähliches Einlaufen in den Wert $\varphi = 45^\circ$. Die Festlegung einer charakteristischen Grenzenergie, oberhalb der Einstufenprozesse zur Schwärzung führen, ist darum nur ungenau möglich; sie hängt auch verhältnismäßig stark von der Struktur der jeweiligen Plattenstelle bzw. Emulsion ab.

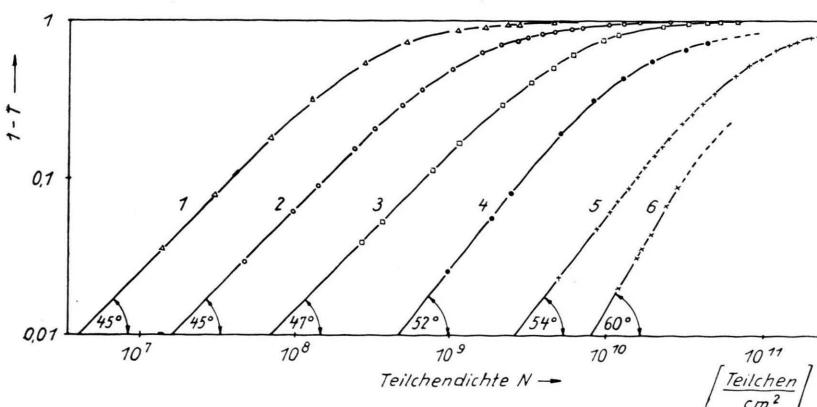


Abb. 1. Einige typische Schwärzungskurven $1-T=f(N)$ für Teilchen verschiedener Massen und Energien. Zu den Kurven gehören folgende Teilchenarten: 1: Elektronen/2000 eV; 2: He^+ /2000 eV; 3: A^+ /2000 eV; 4: Xe^+ /1000 eV; 5: He^+ /250 eV; 6: A^+ /250 eV. Aufnahmematerial: AGFA-SCHUMANN-Platte Emulsions-Nr. 3443.

Bemerkenswerterweise hatte KOLLATH⁵ bereits 1936 Andeutungen für den superproportionalen Anstieg von numerischen Schwärzungskurven für Protonen mit Energien unterhalb von 100 eV gefunden. Eine quantitative Sicherstellung war damals nicht möglich. Das ist nach unseren Ergebnissen verständlich, weil eine überschlägige Extrapolation der Steigungswinkel φ der Abb. 2 für Protonen zeigt, daß eine stärkere Abweichung von der Proportionalität tatsächlich erst im Gebiet unterhalb von etwa 150 eV zu erwarten ist. In diesem Energiegebiet sind aber quantitative Messungen mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Die relative Empfindlichkeit e_{rel} der AGFA-SCHUMANN-Platte für die untersuchten Ionen ist in Abb. 3 dargestellt. Unter relativer Empfindlichkeit wird dabei der Quotient

$$e_{\text{rel}} = \left[\frac{1-T}{N} / \frac{1-T}{N_0} \right]_{T=0,99}$$

verstanden; dabei ist N_0 die Zahl der He^+ -Ionen von 2 keV Energie, die für die Lichtschwächung 0,01 erforderlich ist. Wegen des nichtlinearen Verlaufs der

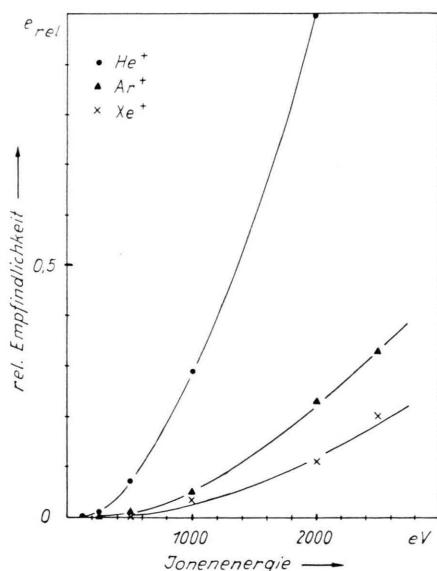


Abb. 3. Energieabhängigkeit der relativen Empfindlichkeit e_{rel} . Die Empfindlichkeit für $\text{He}^+/2$ keV wurde willkürlich gleich Eins gesetzt.

Schwärzungskurven entspricht die so definierte Empfindlichkeit der Anfangsempfindlichkeit der Photoplatte bei kleinen Schwärzungen. Die Kurven zeigen, daß in diesem Energiegebiet keine Proportionalität zwischen der Empfindlichkeit und der Energie besteht. Eine solche Proportionalität hatten für Q_1 -Platten BURLEFINGER

und EWALD⁶ bis herab zu 10 keV und JANSEN⁷ bis herab zu 2 keV festgestellt. Die stärker als quadratische Abhängigkeit (der Exponent hat etwa den Wert 2,7) zeigt, daß eine lineare Extrapolation von Schwellenwerten⁷ für Mindestionenergien von höheren Energien her nicht zulässig ist. Das kommt auch darin zum Ausdruck, daß KOLLATH⁵ die photographische Wirkung von Protonenstrahlen bis zu 50 eV sicherstellen konnte.

Da die lineare Energieabhängigkeit der Empfindlichkeit sich gut durch die Reichweiten der Ionen in der Gelatine erklären läßt⁶, hängt der Übergang zur Nichtlinearität wahrscheinlich damit zusammen, daß die Reichweite der Ionen mit der mittleren Dicke der Gelatinehaut vergleichbar wird, die auch die aus der Schicht herausragenden AgBr-Körner umgibt. Grund für diese Annahme solcher Gelatinehüllen bieten elektronenmikroskopische Aufnahmen von SCHUMANN-Schichten. Die Dicke schwankungen dieser Gelatinehüllen könnten bei niedrigen Energien dazu führen, daß immer weniger Ionen eine genügend dünne Stelle finden, wo sie noch bis zum Silberbromidkorn durchdringen können. Es muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß Energieübertragungsprozesse in dieser Gelatinehülle oder im AgBr-Kristall selbst eine Rolle spielen.

Die Möglichkeit, befriedigende Übereinstimmung zwischen den empirischen Schwärzungskurven und den aus der sicherlich groben Modellvorstellung von Mehrstufenprozessen (nicht aber Vielstufenprozessen) abgeleiteten Kurven zu erreichen, bestärkt die Vermutung, daß auch bei diesen Ionenergien keine wesentliche Beteiligung einer Wellenstrahlung an der Schwärzungswirkung vorliegt. Dafür sprechen auch folgende Ergebnisse:

1. Beim Beschuß einer Q_2 -Platte mit Ar^+ -Ionen von 8 keV mit $1,6 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² erhält man auf einer dahinter befindlichen zweiten Platte eine Schwärzung der Größe $D \approx 0,2$. (Etwa die gleiche Schwärzung ergibt auch eine ausfixierte Platte als „Target“.) Aus der bekannten Empfindlichkeit der Q_2 -Platte für A^+ -Ionen kann man abschätzen, daß im Mittel erst 10^6 Ionen die gleiche Schwärzung durch die begleitende Wellenstrahlung erzeugen wie ein Ion bei direkter Einwirkung. Ähnliche „Korntrefferausbeuten“ von 10^{-5} sind schon früher^{8, 9} abgeschätzt worden.

2. Alle Schwärzungskurven zeigen einen einfachen Verlauf ohne „Buckel“. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von BRIX⁹ bei dickschichtigen und von JANSEN⁷ bei Q_1 -Platten ist keine Auftrennung in einen primären und einen sekundären Schwärzungsprozeß zu erkennen.

3. Für Ionenergien von 1000, 500 und 250 eV konnten auch wir mit einer Zeitvariation von 1 zu 10^2 innerhalb einer Genauigkeit von etwa 5% keinen Reziprozitätsfehler feststellen. Das steht im Gegensatz zu Beobachtungen von BAINBRIDGE⁸ an dickschichtigen Platten, ist aber im Einklang mit Messungen von KOLLATH⁵ an SCHUMANN-Platten und von FRANZEN und HEBEDA¹⁰.

⁵ R. KOLLATH, Ann. Phys. (5) **26**, 705 [1936].

⁶ E. BURLEFINGER u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **18a**, 1116 [1963].

⁷ P. JANSEN, Vortrag Physikertagung Hamburg 1963.

⁸ K. T. BAINBRIDGE, J. Franklin Inst. **212**, 489 [1931].

⁹ P. BRIX, Z. Phys. **126**, 35 [1949].

¹⁰ J. FRANZEN u. E. HEBEDA, Z. Naturforschg. **17a**, 476 [1962].

bei höheren Energien an Q-Platten, wobei SCHWARZSCHILD-Exponenten sehr nahe Eins gefunden wurden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Schwärzung von SCHUMANN-Platten offenbar auch im hier untersuchten Energiegebiet im wesentlichen durch direkte Energieübertragung erfolgt; dabei bedarf der Mecha-

nismus des Übertragungsvorganges noch der weiteren Klärung.

Dem Direktor des Technisch-Physikalischen Instituts der Universität Jena, Herrn Prof. Dr. ECKARDT, danken wir für die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchung und für sein förderndes Interesse.

Positive Sekundärionenausbeute von 21 Elementen

Von Horst E. BESKE

Physikalisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 19 a, 1627—1628 [1964]; eingeg. am 29. Oktober 1964)

Werden Festkörperoberflächen durch Ionen beschossen, so bilden sich an der Oberfläche Sekundär-elektronen, zerstäubte Atome, negative und positive Ionen.

Einige Autoren^{1—4} benutzten die sekundären positiven Ionen zur massenspektroskopischen Analyse des Festkörpers oder seiner Oberfläche.

Wir haben die totale Sekundärionenausbeute für positive Ionen γ^+ an 21 Elementen gemessen und haben gefunden, daß die Funktion $\gamma^+(Z)$ einen Gang aufweist, der den reziproken Ionisierungsenergien dieser Elemente analog ist und daß γ^+ unabhängig von der Ausbeute an Neutralteilchen (Sputtering-Ausbeute) ist.

Meßanordnung

In der Ionenquelle eines Massenspektrographen⁴ wurden Proben unter 45° mit A^+ -Ionen von 10 keV Energie beschossen. Die Stromdichte auf dem Target betrug ca. $1 \cdot 10^{-3} A/cm^2$. Der Restgasdruck in Proben-nähe war mit A-Zustrom $\leq 4 \cdot 10^{-6}$ Torr. Die Proben waren polykristallin, zum Teil Bleche, gedrehte oder geschliffene Brocken.

In Normalenrichtung zur Probenoberfläche wurde mit ca. 5 kV abgesaugt und der Ionenstrom in einem Käfig in der üblichen Anordnung gemessen.

Die Proben wurden ca. 1 Stunde mit A^+ -Ionen beschossen. In dieser Zeit nahm der positive Sekundärionenstrom mehr oder weniger ab (Oberflächenverunreinigungen). Es stellte sich ein Strom ein, der dann über Stunden konstant blieb. Die angegebenen Sekundärionenströme stellen Mittelwerte dar.

Ergebnisse

In Abb. 1* ist die Sekundärionenausbeute γ^+ als Funktion der Ordnungszahl Z aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß Elemente mit kleiner Ionisierungsenergie die größeren Sekundärionenausbeuten haben.

Zum Vergleich sind in Abb. 2 die reziproken Ionisierungsenergien über der Ordnungszahl aufgetragen. In beiden Darstellungen sind deutlich die drei Reihen von V zum Cu, Zr zum Ag und Ta zum Au zu erkennen. Auch kleine Unterschiede in den Ionisierungsenergien wie zum Beispiel bei Ti, V und Zr, Nb sind in der Darstellung der Sekundärionenausbeute wiederzufinden.

Die aus der Literatur bekannten Werte für Mo (FOGEL⁵) stimmen mit unseren Messungen überein, die von PANIN⁶ für Mo, Zr und Graphit sind etwa doppelt so groß. Ihr Verhältnis ist aber ebenfalls durch die Ionisierungsenergien bestimmt.

Zum Vergleich wurden die Sputtering-Ausbeuten für die Zerstäubung neutraler Teilchen in Abb. 3 und die nach (ROSENBERG und WEHNER⁸) ähnlich verlaufenden reziproken Sublimationswärmen in Abb. 4 gegeben. Es ist zu ersehen, daß die Ausbeuten der Neutralteilchen im Gegensatz zur Ausbeute an positiven Sekundärionen in den Reihen vom Ti zum Cu, Zr zum Ag und Ta zum Au ansteigen und um zwei Zehnerpotenzen höher liegen.

¹ R. E. HONIG, J. Appl. Phys. **29**, 549 [1958].

² R. C. BRADLEY, J. Appl. Phys. **30**, 1 [1959].

³ T. L. COLLINS JR. u. J. A. MCHUGH, Institute of Petroleum/ASTM Mass Spectrometry Symposium, Paris 1964.

⁴ H. E. BESKE, Z. Angew. Phys. **14**, 30 [1961].

⁵ YA. M. FOGEL, R. P. SLABOSKII u. A. B. RASTREPIN, Soviet Phys.-Techn. Phys. **5**, 58 [1960].

⁶ B. V. PANIN, Soviet Phys.-JETP **14**, 1 [1962].

* Abb. 1—4 auf S. 1628.