

although it is impossible to assign a detailed structure to the ion.

The fragmentation of partially-deuterated aromatic compounds appears to involve the more or less complete randomization of H and D atoms prior to fragmentation. McDONALD and SHANNON¹² have shown that the relative intensities of fragment ions in the mass spectrum of 1,2,3-trideuterobenzene are best explained on this basis. It is to be expected that randomization will decrease as the internal energy of the molecular ion decreases in which case the ions in which this is least likely to occur are those giving rise to metastable transitions. However, as the results

given above for 1,4-dideuterobenzene and 1,3,5-trideuterobenzene show, randomization appears to occur even in these ions. The internal energies possessed by these ions are from about 5–7 eV and it seems probable that rapid isomerization processes may occur which randomize the H and D atoms, since the 4.5 eV available from a mercury resonance lamp is sufficient to isomerize benzene and many alkylbenzenes^{13, 14}. Ionized forms of fulvene, prismane or “Dewar” benzene, or of the radical precursors recently postulated¹⁵, could all be present in the ionization chamber and rapid 1,2- and 1,3-shifts could lead to loss of identity of individual H and D atoms.

¹² C. G. McDONALD and J. SHANNON, Austral. J. Chem. **15**, 771 [1962].

¹³ L. KAPLAN, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4004 [1965].

¹⁴ J. M. BLAIR and D. BRYCE-SMITH, J. Chem. Soc. **1960**, 2003.

¹⁵ H. C. LONGUETT-HIGGINS and D. BRYCE-SMITH, Chem. Comm. **1966**, 593.

Untersuchungen zur Emission positiver Sekundärionen aus festen Targets. Die Brauchbarkeit der Ionenbeschuß-Ionenquelle in der Massenspektroskopie *

HORST E. BESKE **

Physikalisches Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

(Z. Naturforsch. **22 a**, 459–467 [1967]; eingegangen am 25. Oktober 1966)

If solids are bombarded by ions, positive secondary ions (SI) of all elements of the target material are emitted. The mass analysis of these SI permits conclusions to be drawn about the composition of the target material. An arrangement based upon this kind of ion production is called an ion-bombardment ion source.

In this paper it was investigated whether or not this ion source is suitable for quantitative analysis of solids by mass spectrometry. For this purpose the SI yield γ^+ of 27 elements was measured at constant bombardment conditions (12 keV A^+ -ions, 45° incidence). γ^+ is approximately 1% for 10 elements — Si, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ta, W, Os, and U. Aluminium shows the largest, gold the smallest SI yield. Yields differ by a factor of 1000 for different elements. The influence of the ionization energy on the SI yield is discussed. The yield is independent of the concentration in the range 0.02–20%.

Die Reinheitsforderungen der Festkörperphysik sind in den letzten 10 Jahren um Größenordnungen gestiegen. Neue Verfahren zur Herstellung ultrareiner Substanzen sowie Verfahren zum Nachweis der restlichen Verunreinigungen wurden entwickelt. Eines dieser empfindlichen Nachweisverfahren bedient sich der Massenspektroskopie.

Die Arbeitsweise dieses Verfahrens besteht darin, von der zu untersuchenden Probensubstanz Ionen zu erzeugen, diese mit Hilfe elektrischer und magneti-

scher Felder nach Massen zu trennen und die Ionen zur Bestimmung ihrer Masse und ihrer Häufigkeit nachzuweisen.

Die hauptsächliche Schwierigkeit dieses Analyseverfahrens liegt heute noch bei der Ionenerzeugung. Sie ist durch die Forderung gegeben, daß die Zusammensetzung des Ionenstrahls repräsentativ für die Zusammensetzung der untersuchten Probe sein soll. Zur Zeit sind alle kommerziellen Massenspektrographen für die Festkörperanalyse mit der Hoch-

* Ergebnisse der Dissertation von H. E. BESKE, Universität Mainz.

** Jetzt Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen.



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 digitalized 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.

frequenzfunkenionenquelle ausgerüstet. Wie FRANZEN und HINTENBERGER^{1, 2} zeigten, ist die Anwendung dieses Ionenquellentyps unbefriedigend. Wesentliche Vorteile demgegenüber scheint der von SCHUY und HINTENBERGER³ untersuchte Gleichstromabreißfunke für die Anwendung als Festkörperionenquelle zu haben.

Eine andere Möglichkeit der Ionenbildung ist durch den Ionenbeschuss fester Targets gegeben (Ionenbeschuss-Ionenquelle). Bei diesem Ionenquellentyp werden die zu untersuchenden Proben-substanzen mit primären Edelgasionen beschossen. Durch den Ionenbeschuss werden positive Ionen der Probensubstanz (Sekundärionen) gebildet, die zur Analyse der Probe massenspektroskopischen Trennverfahren zugeführt werden können. Meines Wissens ist diese Form der Ionenerzeugung zum ersten Mal von HERZOG und VIEHBOECK⁴ angewendet worden. In den letzten Jahren sind Arbeiten⁵⁻¹³ erschienen, die sich mit den Massenspektren einer solchen Quelle befassen.

Im folgenden wird über Untersuchungen berichtet, die Grundlagen für den Einsatz der Ionenbeschuss-Ionenquelle zur quantitativen Analyse eines festen Targets ermitteln sollen.

Der Ionenbeschuss und seine Folgen

Werden Ionen (Primärionen) auf feste Targets geschossen, so führt dies einerseits zu Veränderungen der Targetoberfläche und andererseits zur Emission der folgenden Teilchen:

1. Zerstäubte neutrale Targetatome,
2. Sekundärelektronen,
3. positive und negative Ionen des Targetmaterials,
4. Photonen.

Die so gebildeten positiven Ionen (Ziffer 3) werden in Analogie zu den Sekundärelektronen „positive Sekundärionen“ (SI) genannt. Die Emission posi-

tiver Ionen ist von vielen Parametern abhängig. Die wichtigsten sind:

A) Beschussparameter

1. Ionenenergie,
2. Ionenmasse,
3. Einschusswinkel,
4. Stromdichte.

B) Targetparameter

1. Targetmaterial (Element),
2. Targetoberfläche (Rauigkeit, Gasbedeckung),
3. Targettemperatur.

Bei den angestellten Untersuchungen wurde nur das Targetmaterial variiert. Alle anderen Parameter wurden nach Möglichkeit konstant gehalten. Die Beschussbedingungen waren so gewählt, daß sie an einem Massenspektrometer gut zu realisieren sind und einen optimalen Effekt erwarten lassen (s. Abschn. Meßanordnung). Das Verhältnis

$$\frac{A(^mX^{\nu+})}{B(Ar^+) H(^mX) C(X)} = \gamma^{\nu+}(X) \quad (1)$$

$A(^mX^{\nu+})$	Zahl der ν -fach geladenen Sekundärionen des Isotops mX ,
$B(Ar^+)$	Zahl der auftreffenden Primärionen (Argon),
$H(^mX)$	Häufigkeit des Isotops mX im Element X,
$C(X)$	Konzentration des Elementes X (Atomkonzentration)

wird als Sekundärionenausbeute γ^+ definiert. Diese Definition ist nur sinnvoll, wenn alle anderen Parameter konstant gehalten werden.

Experimente

Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden durchgeführt, um Grundlagen für die Anwendung der Ionenbeschuss-Ionenquelle in der Massenspektroskopie zu gewinnen.

Eine der wesentlichsten Voraussetzungen für die quantitative Massenanalyse ist die Kenntnis der SI-Ausbeute der verschiedenen Elemente. Sie gibt den

¹ J. FRANZEN u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **18 a**, 397 [1963].

² J. FRANZEN, Z. Naturforsch. **18 a**, 410 [1963].

³ K. D. SCHUY u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **18 a**, 926 [1963].

⁴ R. F. K. HERZOG u. R. P. VIEHBOECK, Phys. Rev. **76**, 855 [1949].

⁵ H. E. BESKE, Z. Angew. Phys. **14**, 30 [1961].

⁶ W. T. LELAND u. R. OLSON, Los Alamos Report LA-2344 [1960].

⁷ H. J. LIEBL u. R. F. K. HERZOG, J. Appl. Phys. **34**, 2893 [1963].

⁸ R. F. K. HERZOG, H. J. LIEBL, W. P. POSCHENRIEDER u. A. E. BARRINGTON, GCA Technical Report No. 65-7-N.

⁹ H. J. LIEBL u. R. F. K. HERZOG, 11th Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco No. 53 [1963].

¹⁰ R. E. HONIG, Advan. Mass Spectrometry Vol. **2**, 25 [1962].

¹¹ M. KAMINSKY, Institute of Petroleum/ASTM Mass Spectrometry Symposium Paris 1964.

¹² R. C. BRADLEY, J. Appl. Phys. **30**, 1 [1959].

¹³ T. L. COLLINS JR. u. J. A. McHUGH, Institute of Petroleum/ASTM Mass Spectrometry Symposium Paris 1964.

Zusammenhang zwischen Probenzusammensetzung (Konzentration der in der Probe enthaltenen Elemente) und der Massenzusammensetzung des Ionenstroms. Es wurde darum angestrebt, die SI-Ausbeute von möglichst vielen Elementen zu messen.

Der Ansatz der Experimente erfolgte in der Annahme, daß die SI-Ausbeute an reinen Targets charakteristisch für das bestimmte Targetelement sein wird. Damit ist gemeint, daß die SI-Ausbeute γ^+ eines bestimmten Elementes gewonnen an einem reinen Target gleich oder mindestens in Näherung gleich der aus Elementmischungen erhaltenen SI-Ausbeute dieses Elementes sein wird. Die Berechtigung zu dieser Annahme wird im Abschnitt „Ergebnisse: γ^+ gemessen an Standards“ sichergestellt.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der Bestimmung der SI-Ausbeuten an reinen Targetelementen. Es wurden die SI-Ausbeuten von 27 Elementen gemessen. Die Abhängigkeit der SI-Ausbeute eines Verunreinigungselementes von seiner Konzentration in Eisen (Matrix) wurde für 7 Elemente bestimmt. Der Einfluß des Matrixelementes auf die SI-Ausbeute eines Verunreinigungselementes wurde nicht untersucht.

Messungen an reinen Targets

Die Bestimmung der SI-Ausbeute an reinen Targets erfolgte durch:

1. Messung des partiellen positiven SI-Stroms. Das ist der SI-Strom eines Isotops nach Massentrennung.
2. Messung des totalen positiven SI-Stroms. Das ist der SI-Strom aller emittierten positiven Teilchen.

Der Messung nach 2 lag der folgende Gedanke zugrunde: Die durch Ionenbeschuß fester Targetoberflächen emittierten positiven Ionen werden sich zusammensetzen aus:

1. Ionen des Targetmaterials (Grundmaterial mit seinen Verunreinigungen),
2. Ionen der Targetoberfläche (Oberflächenverunreinigungen),
3. reflektierten oder eingeschossenen und später wieder emittierten Primärionen.

Soll der totale SI-Strom charakteristisch für ein bestimmtes Targetmaterial sein, so müssen die Ionen der Anteile 2 und 3 sowie die der Verunreinigungen in 1 gegenüber denen des Grundmaterials zu vernachlässigen sein. Diese drei Bedingungen sind erfüllt, wenn

1. das Targetmaterial sehr rein,
2. die Targetoberfläche durch geeignete Maßnahmen weitgehend von Fremdatomen befreit und
3. der Primärionenanteil am totalen SI-Strom klein ist, was für den Beschuß mit Argonionen vom Autor nachgewiesen wurde.

Es wurden die folgenden Meßreihen bei konstantem Primärionenstrom durchgeführt:

1. Totaler SI-Strom in Abhängigkeit vom Targetmaterial für 21 reine Elemente.
2. Partieller SI-Strom in Abhängigkeit vom Targetmaterial für 27 reine Elemente.
3. Partieller SI-Strom mehrfach geladener Ionen in Abhängigkeit vom Targetmaterial für 6 reine Elemente.
4. Gewichtsverlust des Targets während einer vorgegebenen Beschußzeit in Abhängigkeit vom Targetmaterial für 26 reine Elemente.

Messungen an Proben bekannter Zusammensetzung (Standards)

In einer fünften Meßreihe wurde die SI-Ausbeute für 7 Elemente durch partielle SI-Strommessung an Eisenstandards bestimmt. Die Elemente V, Cr, Mn, Ni, Cu, Mo und C waren in bekannten, aber unterschiedlichen Konzentrationen in 5 Eisenstandards enthalten. Mit Hilfe dieser Messung sollte festgestellt werden, wie die SI-Ausbeute eines Verunreinigungselementes von der Konzentration dieses Elementes in der Grundsubstanz Eisen (Matrix) abhängt.

Meßanordnung

Argonionen (Ar^+) aus einer PENNING-Ionenquelle wurden mit 12 keV-Energie unter 45° auf ebene Proben geschossen. Die Stromdichte der Primärionen auf dem Target betrug ca. $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. In Richtung der Targetnormalen wurden die gebildeten positiven SI mit ca. 6 kV abgesaugt. Zur Messung des totalen SI-Stroms wurden alle positiven Teilchen in einem Meßkäfig mit Gegenspannungsblenden aufgefangen. Die Massentrennung zur Messung des partiellen SI-Stroms erfolgte in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer⁵. Abb. 1 zeigt das Prinzip der Meßanordnungen und Abb. 2 die Ionenbeschuß-Ionenquelle. Zur Messung des partiellen SI-Stroms wurde das Ionenzählverfahren unter Verwendung eines offenen Multipliers angewandt. Die digitale Impulsrate wurde mit einem Digital-Analog-Konverter umgesetzt und dann direkt geschrieben.

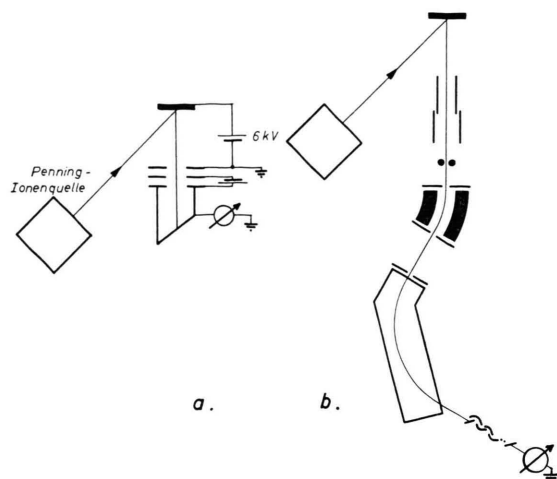


Abb. 1. Prinzip der Meßanordnungen. a Messung des totalen SI-Stroms, b Messung des partiellen SI-Stroms.

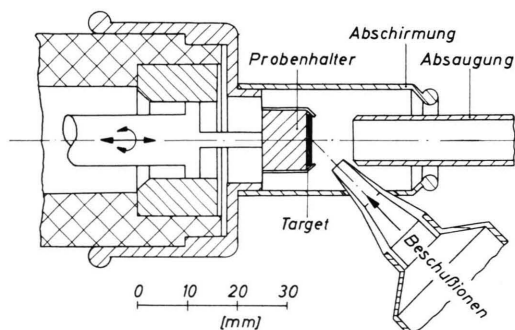


Abb. 2. Ionenbeschuß-Ionenquelle.

Proben

Als Proben¹⁴ wurden reine — 99,9 Gewichtsprozent oder besser — polykristalline Materialien verwendet. Sie lagen in der Regel als Bleche oder Rundstäbe vor. Eine Oberflächenbearbeitung wurde nach Möglichkeit vermieden, lediglich die Rundstäbe wurden an den Stirnflächen nach jedem Beschuß übergedreht. Die Oberflächen der Bleche wurden nur einmal beschossen.

Die Eisenstandards waren so gewählt, daß möglichst viele Elemente in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten waren.

Durchführung der Messungen

Die Proben wurden nacheinander durch eine Vakuum-schleuse in die Meßapparatur eingeführt. Bei einem Restgasdruck von $2-3 \cdot 10^{-6}$ Torr ohne und $5-6 \cdot 10^{-6}$

¹⁴ Den folgenden Firmen danke ich für die kostenlose Überlassung von Probenmaterialien: 1. Vereinigte Aluminiumwerke A.G., 2. Metallgesellschaft A.G., 3. Gesellschaft für Elektrometallurgie Weisweiler, 4. Deutsche Edelstahlwerke A.G., 5. National Bureau of Standards.

Torr mit Argonzustrom wurden die Messungen des SI-Stroms durchgeführt. Obwohl die Beschußstromdichte an Argonionen erheblich über der pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Restgasteilchenzahl aus dem Vakuum lag, besteht eine starke Abhängigkeit der SI-Ausbeute vom Druck im Targetraum. Der SI-Strom steigt mit wachsendem Druck an. Da das Vakuum in der Meßapparatur nicht zu verbessern war, wurde bei den hier berichteten Messungen der Druckbereich 5 bis $6 \cdot 10^{-6}$ Torr eingehalten.

Für alle Proben zeigt sich ein starker Abfall des totalen SI-Stroms in Abhängigkeit von der Beschußzeit (Oberflächenverunreinigungen). Erst nach 30 bis 50 Minuten ist der SI-Strom konstant. Danach treten wesentliche Änderungen erst wieder ein, wenn sich mit der Bildung eines Beschußkraters die Oberfläche des Targets stark verändert hat. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des totalen SI-Stroms von der Beschußzeit für die Elemente Mn, Fe und Ni.

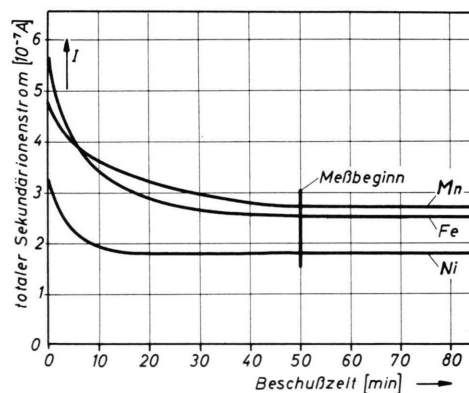


Abb. 3. Totaler SI-Strom in Abhängigkeit von der Beschußzeit für die Elemente Mn, Fe und Ni.

Zur Messung des partiellen SI-Stroms wurde das Massenspektrum durch Änderung des Magnetfeldes am Multiplierspalt vorbeigeführt. Von jedem Probenelement wurden in der Regel 10 Proben beschossen, wobei die Strommessung für jede Probe fünfmal wiederholt wurde.

Ergebnisse

Massenspektren

Von allen Proben wurden Massenspektren durch Photoplatenregistrierung — Ilford Q 2 — aufgenommen. Die Expositionszeit betrug 10 Minuten. In Tab. 1 ist eine Zusammenstellung der auf diese Weise nachgewiesenen Atom- und Molekülionen verschiedener Targetelemente gegeben. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme der Elemente C, Pt und Au von allen untersuchten Elementen außer einfach auch zweifach geladene SI erhalten werden, daß bei eini-

gen Elementen sogar 3- und 4-fach geladene Ionen und – nicht eingetragen – beim Nb sogar 5-fach geladene SI nachgewiesen werden konnten.

X	X ⁺	X ²⁺	X ³⁺	X ⁴⁺	XH ⁺	XO ⁺	X ₂ ⁺	X ₃ ⁺
Be	1	1	—	—	1	1	1	0
C	1	—	—	—	1	1	1	1
Mg	1	1	—	—	1	1	1	—
Al	1	1	1	—	1	1	1	—
Si	1	1	1	1	1	1	1	1
Ti	1	1	?	—	1	1	1	0
V	1	1	1 ⁺	—	1	1	1	0
Cr	1	1	1 ⁺	—	1	1 ⁺	1	1
Mn	1	1	1	—	1	—	1	0
Fe	1	1	1 ⁺	—	1	—	1	0
Co	1	1	—	—	1	—	—	—
Ni	1	1	—	—	1	1	1	1
Cu	1	1	—	—	1	—	—	0
Zr	1	1	1	1 ⁺	1	1	—	0
Nb	1	1	1	1	1	1	1	0
Mo	1	1	1	1 ⁺	1	1	1	0
Rh	1	1	—	—	1	1	1	0
Pd	1	1	—	—	1	1	1	0
Ag	1	1	1 ⁺	—	—	—	1	0
Ta	1	1	—	—	1	1	0	0
W	1	1	—	—	1	1	0	0
Re	1	1	—	—	1	1	0	0
Os	1	1 ⁺	—	—	1	1	0	0
Pt	1	—	—	—	—	1 ⁺	0	0
Au	1	—	—	—	—	—	0	0
U	1	1	1	—	1	1	0	0

Tab. 1. Nachgewiesene Atom- und Molekülionen von 26 Targetelementen. 1=nachgewiesen, 1⁺=sehr schwach nachgewiesen, —=nicht nachgewiesen, 0=Bereich nicht untersucht.

SI-Ausbeute γ^+ gemessen an reinen Targets

Die durch totale¹⁵ und partielle SI-Strommessung bestimmten SI-Ausbeuten sind abgesehen von wenigen Ausnahmen bis auf einen Faktor, der durch die Transmission des Massenspektrometers gegeben ist, gleich. Unterschiede traten im wesentlichen bei Elementen auf, deren SI-Ausbeute sehr klein ist. Bei diesen beeinflussen auch kleine Konzentrationen von Verunreinigungselementen mit großer SI-Ausbeute die totale SI-Strommessung. In der anschließenden Diskussion werden darum die genaueren – durch partielle SI-Strommessung gewonnenen – γ^+ -Werte verwendet. Abb. 4 zeigt die SI-Ausbeute γ^+ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z für 27 Targetelemente. Es sind daraus drei Ergebnisse abzulesen:

1. Für viele Elemente – Si, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ta, W, Os und U – ist die SI-Ausbeute von der Größenordnung 1%.

2. Aluminium hat die größte und Gold die kleinste SI-Ausbeute. $\gamma^+(\text{Al})$ ist 1000-mal größer als $\gamma^+(\text{Au})$.
3. In der Darstellung $\gamma^+ = f(Z)$ zeigen sich deutlich drei Reihen mit abnehmender SI-Ausbeute. Ti – Cu, Zr – Ag und Ta – Au. Die eingezeichneten Geraden sollen diese Tendenz andeuten.

SI-Ausbeute für mehrfach geladene Ionen γ^{r+}

In der gleichen Meßanordnung wurde für die Elemente Al, Si, Nb, Zr, V und Ti die SI-Ausbeute für r -fach geladene Ionen bestimmt. Abb. 5 zeigt γ^{r+} in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie für die entsprechenden Ionisierungsstufen r . Bei allen untersuchten Materialien ist γ^+ wesentlich größer als γ^{2+} . Besonders stark ist dies bei den Elementen Zr, Ti, Nb und V ausgeprägt. Bei diesen ist γ^+ 3 bis 4 Größenordnungen größer als γ^{2+} . Dagegen unterscheiden sich die SI-Ausbeuten γ^+ von γ^{2+} bei Si und Al nur um den Faktor 4 bzw. 10 und γ^+ von γ^{3+} um den Faktor 250 bzw. 2000.

Gesamtzerstäubungsrate γ^0

Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes in der Beschußzeit konnte die Gesamtzerstäubungsrate der einzelnen Targetelemente ermittelt werden. In 100 Minuten Beschußzeit wurden Gewichtsabnahmen zwischen 0,1 und 1,5 mg festgestellt. Die Gesamtzerstäubungsrate γ^0 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z des Targetmaterials ist in Abb. 6 dargestellt. Sie liegt bei den gewählten Beschußbedingungen zwischen 10 und 100 Atome pro Primärion.

Auffallend und bisher nur für zwei Elemente bekannt – Ni und Ta (VEKSLER¹⁶) – ist die gegenläufige Abhängigkeit der Gesamtzerstäubungsrate γ^0 und der SI-Ausbeute γ^+ (Abb. 4) von der Ordnungszahl der Targetelemente, denn γ^0 steigt in den Reihen Ti – Cu, Zr – Ag und Ta – Au an, während γ^+ in diesen Reihen mit Z fällt.

SI-Ausbeute γ^+ gemessen an Standards

Es standen fünf Eisenstandards mit bekannten, aber unterschiedlichen Konzentrationen der Elemente Mo, Ni, Cu, C, V, Mn und Cr zur Verfügung. Die Konzentration dieser Elemente lagen zwischen 0,02 und 25 Atomprozent. Es wurden die partiellen SI-

¹⁵ H. F. BESKE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1627 [1964].

¹⁶ V. I. VEKSLER u. M. B. BEN'IAMINOVICH, Soviet Phys.-Techn. Phys. **1**, 1626 [1956].

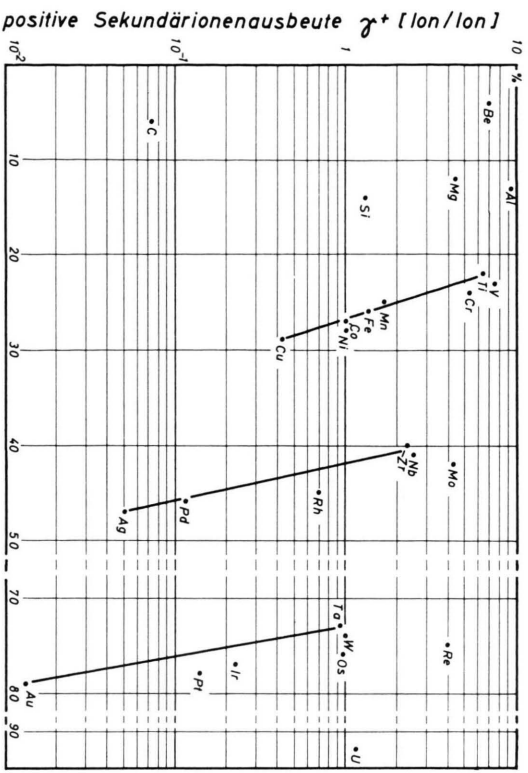


Abb. 4. St-Ausbeute γ^+ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z der Targetmaterialien.

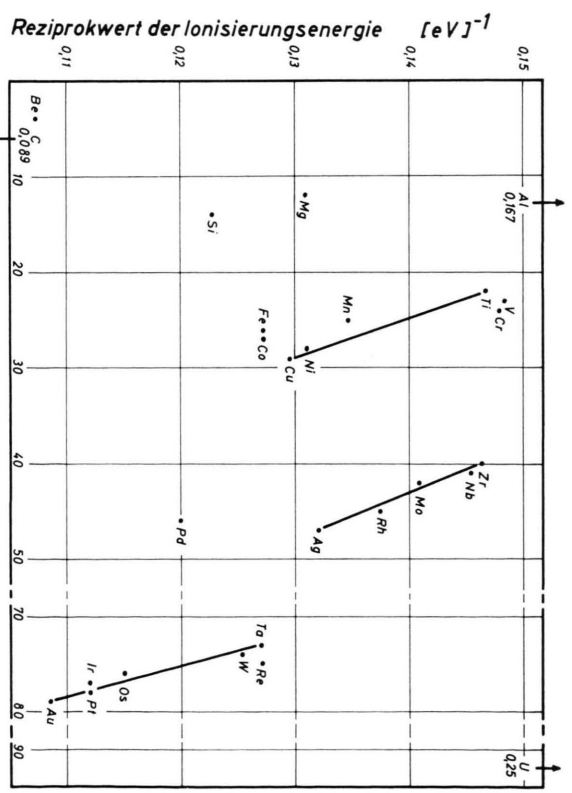


Abb. 8. Reziprokwert der Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z der Targetelemente.

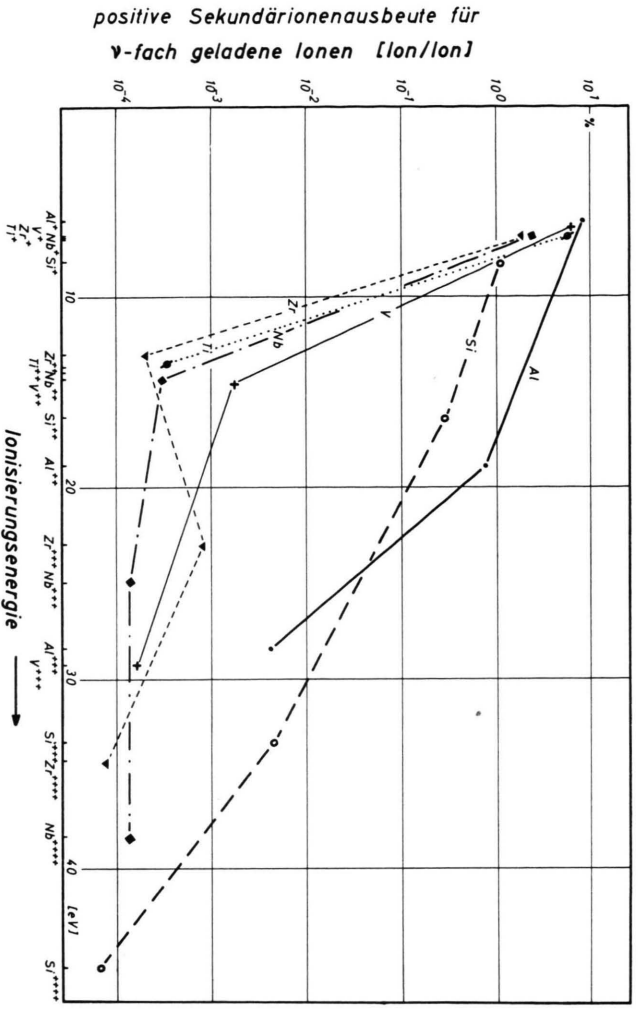


Abb. 5. St-Ausbeute für v -fach geladene Ionen in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie E .

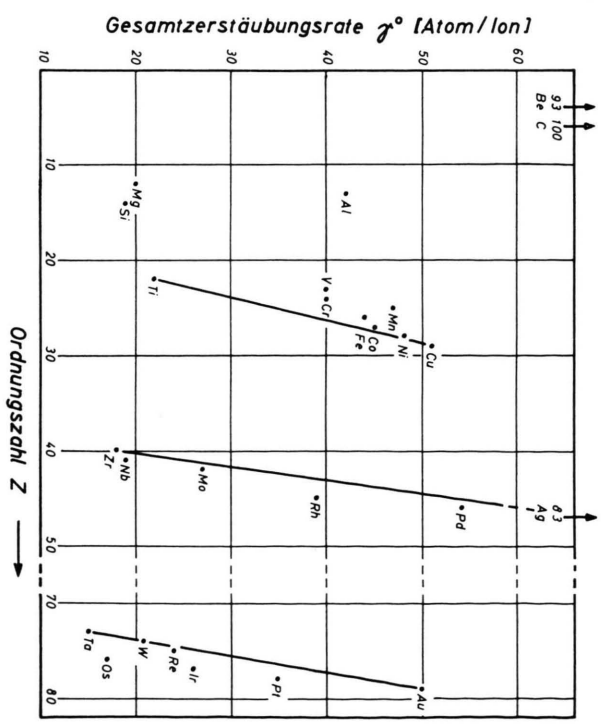


Abb. 6. Gesamtzerstäubungsrate γ^0 in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z der Targetelemente.

Ströme der enthaltenen Elemente gemessen und nach Gl. (1) mit Hilfe der bekannten Konzentrationen die SI-Ausbeute berechnet.

In Abb. 7 ist die SI-Ausbeute γ^+ in Abhängigkeit von der Konzentration des Verunreinigungselementes und die an reinen Targets (100%) gemessene SI-Ausbeute dargestellt. Daraus ist zu ersehen, daß die

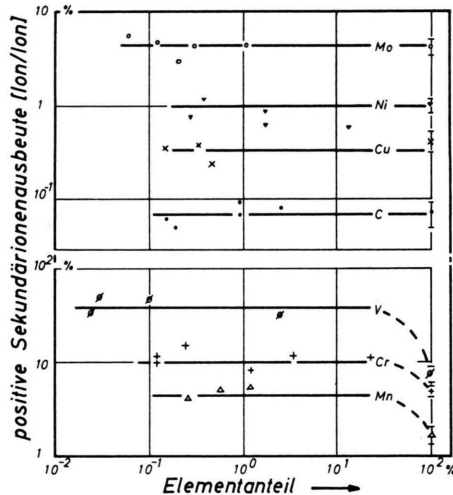


Abb. 7. SI-Ausbeute γ^+ für 7 Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in einer Eisenmatrix.

SI-Ausbeuten γ^+ für die Elemente Mo, Ni, Cu und C für die untersuchten Konzentrationen gleich den an reinen Targets gemessenen sind. Die SI-Ausbeuten der an Standards gemessenen Elemente V, Cr und Mn liegen dagegen höher (maximal Faktor 5 bei V) als die an reinen Targets gemessenen. Für alle untersuchten Elemente sind die an Eisenstandards gemessenen SI-Ausbeuten innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 50\%$ ¹⁷) unabhängig von der Konzentration des Verunreinigungselementes im Standard.

Diskussion der Ergebnisse

Die Meßergebnisse der SI-Ausbeute an reinen Targets zeigen den in Abb. 4 dargestellten Zusammenhang zwischen Probensubstanz und SI-Strom. Die Reproduzierbarkeit dieser Meßwerte beträgt im allgemeinen $\pm 20\%$. Die Streuungen der Meßwerte wurde hervorgerufen durch:

1. Zeitliche Änderungen der Beschußintensität,

2. unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit für verschiedene Targets der gleichen Probe (z. B. Rauigkeit),
3. zeitliche Änderungen des Druckes im Targetraum während des Beschusses.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich mit den theoretischen Ansätzen einiger Autoren^{9, 10} (LANGMUIR-SAHA-Gleichung) nicht befriedigend erklären. An vier Meßergebnissen zeigt sich aber deutlich der Einfluß der Ionisierungsenergie des Targetelementes auf dessen SI-Ausbeute:

1. Die Elemente mit großer Ionisierungsenergie haben kleine SI-Ausbeuten und umgekehrt.
2. Der Reziprokwert der Ionisierungsenergie (Abb. 8) und die SI-Ausbeute (Abb. 4) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Targetmaterials zeigen deutliche Ähnlichkeiten im Verlauf; insbesondere tritt in beiden Darstellungen der Abfall in den drei hervorgehobenen Reihen auf.
3. Das Auftreten der mehrfach geladenen SI – Tab. 1 – ist weitgehend durch die für diese Ionisierungsstufe erforderliche Ionisierungsenergie bestimmt. So wurden keine SI nachgewiesen, die eine Ionisierungsenergie größer als 50 eV benötigen, wie zum Beispiel Be^{3+} oder Mg^{3+} . Dagegen wurden Nb^{5+} , Si^{4+} , Zr^{4+} und Mo^{4+} erhalten. Diese letzteren sind Elemente, die in der vierten bzw. fünften Ionisierungsstufe jeweils die kleinsten Ionisierungsenergien benötigen.
4. Das Auftreten der mehrfach geladenen SI von Si und Al läßt sich in grober Näherung durch die LANGMUIR-SAHA-Gleichung beschreiben, denn in der Darstellung $\ln \gamma^{n+}$ als Funktion der Ionisierungsenergie (Abb. 5) ergeben sich angenähert Geraden. Dieser Zusammenhang ist in den hier berichteten Ergebnissen nur bei Si und Al angedeutet.

Brauchbarkeit der Ionenbeschuß-Ionenquelle für die massenspektroskopische Festkörperanalyse

Die oben angeführten Ergebnisse stellen lediglich eine neue Information über die Eigenschaften der Ionenbeschuß-Ionenquelle dar. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sollte zur Beurteilung der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Ionenquelle auch der Einfluß der Matrixeffekte untersucht sein. Diese Ergebnisse stehen zur Zeit noch aus.

¹⁷ Nach neueren Messungen von J. SCHELTEN im hiesigen Institut: $\pm 15\%$ für die Elemente Cr, Mn, V und Ni.

Auf Grund der Arbeiten anderer Autoren ^{8, 9, 10, 18}, eigener Arbeiten ⁵ und den hier beschriebenen Ergebnissen lassen sich die heute bekannten Eigenschaften der Ionenbeschuß-Ionenquelle mit den Grundforderungen an eine Festkörperionenquelle vergleichen.

Als Grundforderungen sind in diesem Zusammenhang anzusehen:

1. Ionenbildung von jedem Festkörper (Leiter, Halbleiter, Nichtleiter),
2. Lieferung genügender Intensität an Probenionen,
3. Konstanz des Probenionenstroms,
4. Reproduzierbarkeit des Probenionenstroms,
5. kleine Energiebreite der Probenionen,
6. bekannte Ionenausbeute,
7. kleine benötigte Probenmenge.

Die Eigenschaften der Ionenbeschuß-Ionenquelle sind demgegenüber:

1. Der Anwendungsbereich der Ionenbeschuß-Ionenquelle erstreckt sich auf alle Festkörper. Es sind zwar bisher vorwiegend Metalle und Halbmetalle untersucht worden. Von HONIG ¹⁰, LIEBL und HERZOG ⁹ und vom Autor wurden auch Massenspektren von Isolatoren — z. B. von Gläsern — erhalten.
2. Durch Ionenbeschuß werden SI-Ströme erhalten, die bei einer ionenoptischen Transmission des Massenspektrometers von 10^{-5} für die beiden Elemente Au (kleinste SI-Ausbeute) und Al (größte SI-Ausbeute) in einer Eisenmatrix relative Nachweisgrenzen von 10^{-6} bzw. 10^{-9} ergeben. Für die meisten untersuchten Elemente liegt die Nachweisgrenze bei 10^{-8} . Durch Steigerung der Beschußintensität dürfte diese noch zu erhöhen sein. HERZOG u. a. ⁸ fanden eine lineare Abhängigkeit des SI-Stroms von der Intensität des Primärionenstroms.
3. Die Ionenbeschuß-Ionenquelle liefert einen kontinuierlichen SI-Strom. Die Schwankungen des SI-Stroms liegen im allgemeinen bei $\pm 3\%$. Diese Tatsache bietet Vorteile beim Ionennachweis gegenüber Ionenquellen, die diskontinuierliche Ionenströme liefern. So kann z. B. bei Verwendung der Ionenbeschuß-Ionenquelle auf die integrierende Ionenstromanzeige (z. B. Photoplatte) verzichtet werden. Dafür kann der SI-Strom bei

Verwendung einfachfokussierender Geräte mit dem Elektrometer ⁸ gemessen oder bei Geräten mit kleinerer Transmission das Ionenzählverfahren unter Verwendung eines offenen Multipliers — wie in der obigen Arbeit — eingesetzt werden.

4. Die Reproduzierbarkeit der SI-Ausbeute an reinen Targets beträgt im allgemeinen $\pm 20\%$.
5. Die Energiebreite (Halbwertsbreite) der SI ist kleiner als 100 eV. Zum Beispiel fanden LIEBL u. a. ⁹ eine Halbwertsbreite der Al-Ionen beim Beschuß mit 8 keV Argonionen von 26 eV. Nach BENNINGHOVEN ¹⁸ liegen die Maxima der differentiellen Energieverteilungskurven der SI verschiedener Elemente höchstens 1–6 eV zueinander verschoben. Aus diesen Gründen läßt sich die Ionenbeschuß-Ionenquelle auch an einfachfokussierenden Massenspektrometern erfolgreich einsetzen. Massendiskriminierung durch Unterschiede der Ionenanfangsenergie, wie sie FRANZEN ^{1, 2} bei der Hochfrequenzfunkenionenquelle gefunden hat, dürfte bei der Ionenbeschuß-Ionenquelle nicht auftreten.
6. Die SI-Ausbeute ist stark vom Targetelement abhängig. Daher ist es bei der Anwendung der Ionenbeschuß-Ionenquelle zur Analyse notwendig, die SI-Ausbeute der interessierenden Elemente zu kennen. Zur Zeit sind diese von ca. 30 Elementen gemessen worden. Mit weiteren Werten ist in naher Zukunft zu rechnen. Theoretische Berechnungen sind noch nicht möglich, lediglich Abschätzungen mit Hilfe der Ionisierungsenergie. Nach Messungen des Verfassers ist die SI-Ausbeute eines Verunreinigungselementes in weiten Konzentrationsbereichen unabhängig von der Konzentration des Verunreinigungselementes. Lediglich bei sehr hohen Konzentrationen (100%) treten Abweichungen bei den Elementen V, Cr und Mn (max. Faktor 5) auf. HERZOG ⁸ fand die SI-Ausbeute für Bor von 2000 bis 40 ppm unabhängig von der Borkonzentration in Si.
7. Die absolute Nachweisgrenze liegt zum Beispiel für Eisen bei 10^{-9} Gramm. Genauer heißt dies: 10^{-9} Gramm Eisen liefern am Ausgang des Trennsystems 100 Minuten lang einen Ionenstrom der Größe 10^{-18} A — das sind ca. 10^{-5} Coulomb pro Gramm — bei einer ionenoptischen Transmission des Massenspektrometers von 10^{-5} .

Eine weitere und charakteristische Eigenschaft der Ionenbeschuß-Ionenquelle ist durch die kontinuier-

¹⁸ A. BENNINGHOVEN, Ann. Physik Leipzig 7, 113 [1965].

liche Abtragung und Ionisierung des Probenmaterials über den gesamten Beschußquerschnitt — ca. 1 mm² Halbwertsbreite — gegeben. Das hat zur Folge, daß Inhomogenitäten der Probensubstanz wesentlich geringeren Einfluß haben als bei der Hochfrequenzfunkenionenquelle, bei der viel kleinere von Funken zu Funken wechselnde Emissionszentren gebildet werden.

Die kontinuierliche Materialabtragung bietet weiterhin die Möglichkeit, Analysen in Abhängigkeit von der Beschußzeit und damit der Schichttiefe durchzuführen. So wurde zum Beispiel vom Verfasser die Diffusionsfront von Gallium in Silicium bestimmt.

Schluß

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch einer systematischen Untersuchung der SI-Ausbeute reiner Targets und einiger Metalle in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in einer Eisenmatrix durch

Argonionenbeschuß dar. Der Einfluß der Ionisierungsenergie auf die SI-Ausbeute der einzelnen Targetelemente wird gezeigt.

Die Anwendung der Ionenbeschuß-Ionenquelle in der qualitativen Festkörperanalyse ist bereits von mehreren Autoren beschrieben worden. HERZOG⁸ berichtet außerdem über die Isotopenverhältnismessung von ⁷Li/⁶Li am Holbrook Meteoriten und über die quantitative Analyse von Bor in Silicium.

Zur quantitativen Analyse beliebiger Probensubstanzen müssen die SI-Ausbeuten der noch nicht gemessenen Elemente bestimmt und die möglichen Einflüsse von Matrixeffekten untersucht werden. Messungen mit dieser Zielsetzung sollen am hiesigen Institut angeschlossen werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. KOLLATH für die Ermöglichung dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft für die leihweise Überlassung verschiedener Meßgeräte.

The Electrical Conductivity of Pure Molten Alkali Sulphates and Molten Equimolar Alkali Sulphate Mixtures

ARNOLD KVIST

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg

(Z. Naturforschg. **22 a**, 467—470 [1967]; received 17 November 1966)

The electrical conductivity of pure Na₂SO₄, Rb₂SO₄ and Cs₂SO₄ and of the nine equimolar mixtures LiNaSO₄, LiRbSO₄, LiCsSO₄, NaKSO₄, NaRbSO₄, NaCsSO₄, KRbSO₄, KCsSO₄ and RbCsSO₄ has been measured up to 1145 °C. From the measurements we have estimated the number of cations taking part in cooperative motions in these salts. The relation between the TOBOLSKY parameter and the conductivities is discussed.

For mixtures of Li₂SO₄ and Ag₂SO₄, two salts with a common anion and cations of very different mass, the electrical conductivity can be written¹

$$\Delta = \Delta_1 x^k + \Delta_2 (1 - x^k) \quad (1)$$

where x is the mole fraction of the salt with the lighter cation and Δ_1 and Δ_2 are the conductivities of the light and heavy salts. The parameter k was interpreted to be the number of cations taking part in a cooperative motion of ions¹.

In mixtures, where the cations differ considerably in size, we may modify Eq. (1) by taking into account that the mobility of the ions depends on the free volume v_f of the salt.

A relation between Δ and v_f has been given by COHEN and TURNBULL²

$$\Delta = A T^{1/2} \exp(-B/v_f) \quad (2)$$

where T is the temperature in °K and A and B positive constantes.

A change Δv_f of the free volume gives

$$\Delta\Delta/\Delta = B \cdot \Delta v_f/v_f^2 \quad (3)$$

and Eq. (1) can be written

$$\Delta = \Delta_1 \left(1 + \frac{\Delta v_f(1)}{v_f^2(1)}\right) x^k + \Delta_2 \left(1 + \frac{\Delta v_f(2)}{v_f^2(2)}\right) (1 - x^k). \quad (4)$$

¹ A. KVIST, Z. Naturforschg. **22 a**, 208 [1967].

² M. COHEN and D. TURNBULL, J. Chem. Phys. **31**, 1164 [1959].