

gegeben sei die Spannung ( $U_w - U_{\text{Sperr}} = 36 \text{ V}$ ). Eine kleine Kathodenkugel von  $r_K = 50 \mu\text{m}$  Radius liefert in diesem Fall in virtueller Abbildung einen Brennfleckradius  $\varrho = + 53 \mu\text{m}$ , eine ebene Kathode dagegen in reeller Abbildung den kleineren Radius  $\varrho = - 26 \mu\text{m}$ .

Auch diese Ergebnisse, insbesondere die berechneten Abhängigkeiten der Brennfleckdaten vom Kathodenradius, werden durch experimentelle Untersuchungen mit dem Schattenverfahren<sup>10</sup> bestätigt.

### C) Abbildungsfehler

Auch unsere Aussagen über den Einfluß der Bildfehler werden durch die Praxis bestätigt. Mit Hilfe des Schattenverfahrens<sup>10</sup> gelangt man z.B. zu folgenden Ergebnissen:

1. Die *Wandstärke des ersten Kaustikmantels* ist in der Nachbarschaft der Kaustikspitze stets gleich dem Brennfleckdurchmesser. Sie hängt daher bei vorgegebener Brennflecklage nur von der Größe

der benutzten Kathodenkugel ab, ist also im wesentlichen durch die Daten des Zentralfeldes bestimmt.

2. Die *Form der Kaustik* ist bei vorgegebener Brennflecklage unabhängig von der Größe der verwendeten Kathodenkugel. Unveröffentlichte Experimente mit Hilfe des Schattenverfahrens an Elektronenkanonen mit verschiedener Elektrodengeometrie zeigen darüber hinaus, daß die Kaustikform stark von der Feldverteilung zwischen den beiden Blenden abhängt. Sie ist also im wesentlichen durch die Bildfehler des Abbildungsfeldes festgelegt.

Das Modell liefert somit trotz seiner Einfachheit wichtige Aussagen über paraxiale und außeraxiale Strahldaten eines Elektronenbündels, das aus Elektronenkanonen mit Kugelkathoden in den Anodenraum austritt.

Herrn Dr. HANSZEN danke ich für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

## Massenspektrometrische Untersuchung der Sekundärionen-Emission von Legierungen \*

JAKOB SCHELTEN \*\*

Physikalisches Institut der Universität, Mainz

(Z. Naturforsch. 23 a, 109–113 [1968]; eingegangen am 29. September 1967)

An alloy bombarded with 12 keV – Ar<sup>+</sup>-ions emits singly charged secondary ions (SI) of all components of the target. By measuring the SI-currents in a mass spectrometer a quantitative analysis is possible (Ion-bombardment ion source).

The SI-emission of aluminium and iron alloys with varying concentration of other components is investigated. It is shown that the relative SI yield, i.e., the ratio of the SI yield of the extra components to the yield of the main components aluminium and iron, respectively is independent of the composition of the sample provided that the sample contains more than 90% of the main component. This result is in qualitative agreement with the Langmuir-Saha-equation.

Eine Möglichkeit zur massenspektrometrischen Analyse von Festkörpern bietet die zuerst von HERZOG und VIEHBOECK<sup>1</sup> verwendete Ionenbeschuß-Ionenquelle. Bei diesem Ionenquellentyp wird die Probe mit Edelgasionen beschossen. Dadurch werden einfach positiv geladene, aus dem Probenmaterial gebildete Sekundärionen (SI) emittiert, die im Massenspektrometer nach Massen von einander getrennt nachgewiesen werden. Die Zu-

sammensetzung dieser SI-Ströme muß nun, damit der Festkörper quantitativ analysiert werden kann, repräsentativ für die Probenzusammensetzung sein.

Das soll in dieser Arbeit für Legierungen untersucht werden, die aus mehreren Komponenten mit von Probe zu Probe variierender, aber bekannter Konzentration bestehen. Im einzelnen werden dazu die relativen SI-Ausbeuten der Komponenten in Abhängigkeit von ihrer Konzentration gemessen.

<sup>1</sup> R. F. K. HERZOG u. R. P. VIEHBOECK, Phys. Rev. 76, 855 [1949].

\*Ergebnisse der Dissertation von J. SCHELTEN, 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 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.

Diese Größe, die ja die Zahl der emittierten Ionen einer Komponente auf ihren Anteil in der Legierung und auf die Zahl der Beschußionen bezieht, wünscht man sich unabhängig von der Probenzusammensetzung, weil dann die Wahl von Eichproben stark vereinfacht wird. In dem Fall werden nämlich nicht mehr viele Eichproben bestimmter Zusammensetzung benötigt, um das interessierende Stück einer Eichkurve aufzustellen, sondern es genügt eine Eichprobe fast beliebiger Zusammensetzung.

### Apparatur

Eine Penning-Quelle nach KELLER<sup>2</sup> liefert die Ar<sup>+</sup>-Beschußionen. Sie treffen unter 45°, beschleunigt und fokussiert in einem Immersionslinsensystem, mit einer Energie von 12 keV auf die Probenoberfläche. Aus der Größe des Beschußkraters, etwa 1 mm<sup>2</sup>, und dem die Probenoberfläche erreichenden Ar<sup>+</sup>-Strom von 10 μA kann auf eine mittlere Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> geschlossen werden.

Die Sekundärionen werden in einem zweiten Rohrlinsensystem auf 18 keV beschleunigt und in die Ebene des Eintrittspaltes des Massenspektrometers fokussiert. Das Trennsystem, das aus einem Zylinderkondensator mit  $\varnothing_e = 31^{\circ}50'$  und  $a_e = 301$  mm und einem 90°-Ablenkmagnet besteht, besitzt Mattauch-Herzog-Geometrie. Mit dem relativ breiten Austrittsspalt von 0,2 mm ergibt sich ein Auflösungsvermögen von 300. Ausführlich hat BESKE<sup>3</sup> das Massenspektrometer beschrieben, für das ein verbessertes Ionennachweissystem aufgebaut wurde.

Das Nachweissystem, gewählt wurde eine Kombination aus Allenschem<sup>4</sup> Multiplier, der im Zählverfahren arbeitet, und Faraday-Käfig, welcher der direkten Strommessung dient, registriert ohne Massendiskriminierung Ionenströme bis herab zu  $1 \cdot 10^{-19}$  A. Das Zählvermögen der Anordnung bleibt über den Bereich von  $1 \cdot 10^{-19}$  A bis  $2 \cdot 10^{-13}$  A praktisch 100%.

Zur Erzeugung eines Enddrucks von  $2 - 5 \cdot 10^{-6}$  Torr sind fünf Öldiffusionspumpen eingesetzt. Zur Reduzierung der Ölrückströmung befinden sich über den Diffusionspumpen unter Targetraum und Multipliergehäuse Tiefkühlfallen, die mit flüssiger Luft beschickt werden. Bis auf das Multipliergehäuse ist die ganze Anlage aus Messing. Sämtliche Flansche werden mit Gummi gedichtet. Die Apparatur ist also nicht ausheizbar.

### Probenmaterial

Bei der Auswahl der Legierungen haben folgende Gesichtspunkte eine Rolle gespielt:

Benötigt wurden nicht einzelne Proben, sondern Reihen aus Legierungen ähnlicher Zusammensetzung. Dabei sollte jede Legierung einer Reihe zu

fast 100% aus einer stets gleichbleibenden Komponente bestehen, während die Konzentrationen jeder anderen Komponente im Idealfall gleichmäßig abgestuft einen ausgedehnten Konzentrationsbereich von 0,001% bis 1% überspannen. Allerdings muß dabei die Nachweisgrenze berücksichtigt werden, die je nach Element zwischen 0,001% und 0,01% liegt. Sie läßt sich mit den von BESKE<sup>5</sup> an 27 reinen Metallen unter den gleichen Bedingungen gemessenen SI-Ausbeuten abschätzen. Bei der Probenwahl muß außerdem auf die Homogenität der Legierungen geachtet werden. Einer Abschätzung zufolge werden nämlich bei dieser Ionenschuß-Ionenquelle nur etwa  $10^{-8}$  g Probensubstanz pro Analysenwert analysiert. Demnach muß die Probenzusammensetzung noch für Einwaagen von  $10^{-8}$  g den Angaben der Hersteller entsprechen. Leider machen nicht alle Lieferfirmen zu diesem Punkt ausreichende Angaben.

Geeignete Fe-Legierungen boten uns das National Bureau of Standards und das Buderus-Edelstahlwerk an, während wir Al-Legierungen von den Vereinigten Aluminiumwerken, EURATOM, und den Aluminium Laboratories Limited erhielten.

Zur quantitativen Zusammensetzung machten die Lieferanten ausreichend genaue und verlässliche Angaben, die für die verwendeten Proben in Tabellen wiedergegeben werden. Dabei bedeuten die Zahlen Gewichtsprozente.

Reihe 1. Matrix: Al. Firma: Vereinigte Aluminium Werke.

Probe	Cr	Fe	Zn	Si	Mn	Mg
292	<b>0,81</b>	0,27	0,039	0,15	0,072	0,015
293	<b>0,44</b>	0,28	0,032	0,11	0,034	0,0075
294	<b>0,18</b>	0,26	0,029	0,08	0,015	0,003
295	<b>0,085</b>	0,28	0,029	0,08	0,008	0,0015
296	<b>0,042</b>	0,26	0,030	0,08	0,006	0,0015
297	<b>0,016</b>	0,27	0,032	0,07	0,004	0,001

Reihe 2. Matrix: Al. Firma: Vereinigte Aluminium Werke.

Probe	Ni	Fe	Zn	Si	Mn	Mg
322	<b>1,05</b>	0,27	0,039	0,09	0,003	0,002
323	<b>0,48</b>	0,27	0,034	0,08	0,003	0,002
324	<b>0,22</b>	0,27	0,03	0,07	0,003	0,001
325	<b>0,11</b>	0,27	0,032	0,07	0,003	0,001
326	<b>0,04</b>	0,28	0,032	0,07	0,003	0,001
327	<b>0,018</b>	0,27	0,032	0,07	0,003	0,001

<sup>2</sup> R. KELLER, Helv. Phys. Acta **22**, 78 [1949].

<sup>3</sup> H. E. BESKE, Z. Angew. Phys. **14**, 30 [1961].

<sup>4</sup> J. S. ALLEN, Rev. Sci. Instrum. **18**, 739 [1947].

<sup>5</sup> H. E. BESKE, Z. Naturforsch. **22a**, 459 [1967].

Reihe 3. Matrix: Al. Firma: Euratom.

Probe	Co
1	10,6
2	5,0
3	1,0
4	0,1

Reihe 4. Matrix: Al. Firma: Vereinigte Aluminium Werke.

Probe	Cu	Fe	Zn	Si	Mn	Mg
283	1,03	0,28	0,033	0,07	0,006	0,003
284	0,50	0,28	0,032	0,07	0,005	0,002
285	0,20	0,27	0,033	0,07	0,0035	0,0015
286	0,11	0,28	0,032	0,08	0,003	0,001
287	0,055	0,27	0,032	0,07	0,003	0,001
288	0,025	0,27	0,031	0,07	0,003	0,001
L 1848	5,35					
L 1849	10,43					
L 1850	20,22					
L 1852	89,40					

Reihe 5. Matrix: Al. Firma: Aluminium Laboratories Limited.

Probe	Cu	Fe	Mg	Si	Ti	Cr
1165	9,8	1,22	0,26	0,48	0,16	0,03
1153	4,23	0,36	0,60	0,50	0,015	0,028
1659	1,27	0,21	0,55	5,00	0,14	0,052
1554	0,1	0,34	0,41	1,27	0,029	0,25
1634	0,011	0,10	0,008	0,08	0,009	0,008

Reihe 6. Matrix: Fe. Firma: National Bureau of Standards und Institut für Spektroskopie, Dortmund.

Probe	416 a	461	463	465	447	Fr.
C	—	0,15	0,19	0,04	—	0,92
Mn	0,54	0,36	1,15	0,03	0,23	0,26
P	—	0,05	0,03	0,01	—	—
Si	0,25	0,05	0,41	0,03	0,37	0,19
Cu	0,15	0,34	0,47	0,02	0,19	0,20
Ni	0,28	1,73	0,39	0,03	13,26	—
Cr	1,14	0,13	0,26	—	23,72	3,90
V	—	0,02	0,10	—	0,03	2,26
Mo	0,2	0,30	0,12	0,01	0,06	1,04
W	—	0,01	0,11	—	0,06	9,94
Co	—	0,26	0,01	0,01	—	2,99
Ti	—	—	0,01	0,2	0,02	—
Nb	—	0,011	0,20	0,01	0,03	—

Reihe 7. Matrix: Fe. Firma: Buderus-Edelstahl, Wetzlar

Probe	Cr	Ni	C	Si	Mn	Cu	W	Mo
81701	12,14	0,30	1,94	0,23	0,35	0,12	—	—
81703	2,45	0,34	0,17	0,25	0,40	0,18	—	0,41
81709	13,50	3,48	0,09	0,31	17,58	0,34	—	0,35
81725	17,86	0,28	0,09	0,31	0,30	0,12	—	—
81731	0,19	0,07	1,16	0,22	0,28	0,11	1,90	—
81735	0,44	0,12	0,75	0,32	0,39	0,22	—	0,03
81863	5,36	0,24	0,39	0,96	0,39	0,15	—	1,37
81865	1,40	1,57	0,33	0,25	0,41	0,16	—	0,22
81877	1,86	0,41	0,37	0,27	0,93	0,17	—	0,38

<sup>6</sup> R. F. K. HERZOG, H. J. LIEBL, W. P. POSCHENRIEDER u. A. E. BARRINGTON, GCA Technical Report No. 65-7-N.

## Ergebnisse

Besonders übersichtlich wird der Zusammenhang zwischen der relativen SI-Ausbeute und der Probenzusammensetzung, wenn bei Legierungen einer Reihe die Konzentration nur einer Komponente variiert. Dies trifft für die ersten vier Probenreihen zu.

Die relative SI-Ausbeute dieser Komponente ist dann unabhängig von ihrer Konzentration, wenn diese Komponente nur in Spuren vorliegt. Das zeigen wenigstens die Beispiele von Abb. 1 und 2, bei denen Al-Legierungen, mit variablem Cr-, Ni-, Co- bzw. Cu-Anteil untersucht wurden.

Innerhalb enger Fehlergrenzen von  $\pm 15\%$  (Abb. 1) bleibt die relative SI-Ausbeute konstant. Nur bei den (Al-Co)-Legierungen ist die Meßwertschwankung erheblich größer. Sie beruht hier hauptsächlich auf Inhomogenitäten und nicht allein darauf, daß die Beschußparameter nur unvollkommen konstant gehalten werden konnten. Das haben Homogenitätstsmessungen mit einer Mikrosonde deutlich gezeigt.

Bei Legierungen, die aus mehr als zwei Komponenten variabler Konzentration, also aus einer Matrix und mehreren Zusätzen, bestehen, läßt sich fragen, ob die relative SI-Ausbeute eines Zusatzes von der Gegenwart anderer Zusätze beeinflußt wird. Wie Messungen an Al- und Fe-Legierungen mit den Ergebnissen in Abb. 3, 4 und 5 zeigen, bleibt die relative SI-Ausbeute dann konstant, wenn alle Zusätze in kleinen Konzentrationen vorliegen.

Das ist ein befriedigendes Ergebnis, denn gerade für den Spurennachweis soll ja eine Ionenbeschuß-Ionenquelle eingesetzt werden.

Andere Autoren deuten ähnliche Ergebnisse an. HERZOG<sup>6</sup> beobachtet, daß die relative SI-Ausbeute

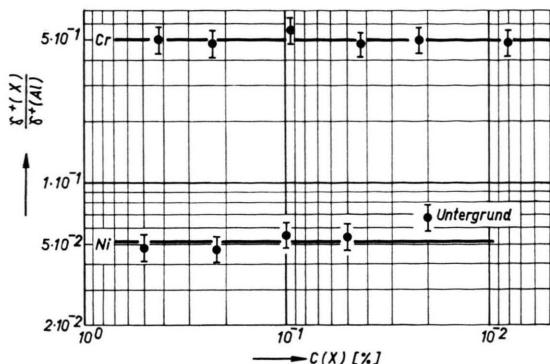


Abb. 1. Die relative SI-Ausbeute für Cr bzw. Ni in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in Al-Legierungen der Reihe 1 bzw. 2.

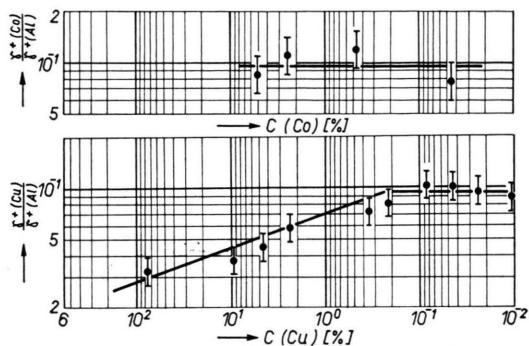


Abb. 2. Die relative SI-Ausbeute für Co bzw. Cu in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in Al-Legierungen der Reihe 3 bzw. 4.

von Bor, gemessen an (Si-B)-Proben, unabhängig von der Bor-Konzentration ist, wobei diese von 0,004% bis 0,2% variiert. Übereinstimmend findet LIEBL<sup>7</sup> mit seinen Messungen an den gleichen Fe-

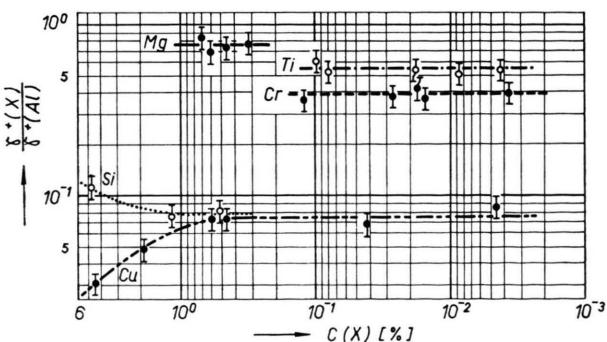


Abb. 3. Die relative SI-Ausbeute für 5 Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in Al-Legierungen der Reihe 5.

<sup>7</sup> H. J. LIEBL u. R. F. K. HERZOG, 12th Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco No. 54 (1964).

Legierungen, deren Untersuchung in unserem Labor zu den Ergebnissen von Abb. 4 führten, die Konstanz der relativen SI-Ausbeuten und erhält vergleichbare Werte. Allerdings sind seine Meßwert Schwankungen erheblich größer.

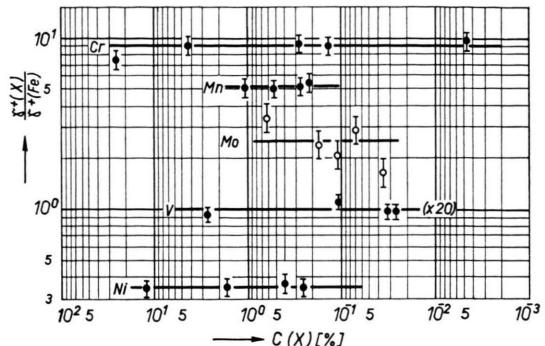


Abb. 4. Die relative SI-Ausbeute für 5 Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in Fe-Legierungen der Reihe 6.

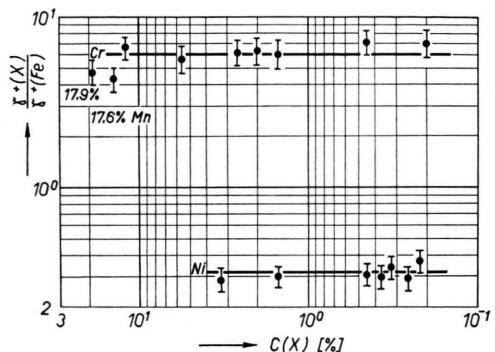


Abb. 5. Die relative SI-Ausbeute für Cr und Ni in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Elemente in Fe-Legierungen der Reihe 7.

## Diskussion der Meßergebnisse

Beim Ionenbeschluß von Metallen werden Atome und Ionen des Targetmaterials emittiert, wobei die Ausbeuten an Atomen, je nach Element, 10- bis 1000-mal größer als die SI-Ausbeuten sind. Beim Beschluß einer Legierung werden nicht nur Ionen aller Komponenten, sondern auch, und dies entsprechend im höheren Maße, Atome aller Komponenten gebildet. Da nun das Probenmaterial dabei schichtweise abgetragen wird, verhalten sich die Ausbeuten an Atomen der einzelnen Komponenten zueinander wie ihre Konzentrationen in der Legierung. Sonst müßten nämlich Atome einer Komponente bald aus tiefer unter der Oberfläche liegenden

Schichten emittiert werden. Diese Überlegung hat bereits LIEBL<sup>8</sup> angestellt und damit die Möglichkeit geschaffen, direkt die Meßergebnisse mit der LANGMUIR<sup>9</sup>-SAHA-Gleichung zu vergleichen. Das soll auch hier geschehen, ohne daß die Anwendbarkeit der Langmuir-Saha-Gleichung für den Ionenbeschluß diskutiert wird.

Die Zahl der gebildeten Ionen und Atome einer Legierungskomponente stehen nun in einem Verhältnis zueinander, das die Langmuir-Saha-Gleichung als Exponentialfunktion der Ionisierungsenergie  $I$  des Atoms, der Elektronenaustrittsarbeit  $W$  der Legierung und einer effektiven Oberflächentemperatur  $T$  folgendermaßen darstellt:

$$n^+/n^0 = \exp \{(W - I)/k T\}.$$

Die Division zweier Gleichungen dieses Typs, die sich auf zwei Komponenten einer Legierung beziehen, führt schließlich auf die relative Ausbeute; es gilt nämlich:

$$\frac{\gamma^+(1)}{\gamma^+(2)} = \frac{n^+(1)}{n^0(1)} \frac{n^0(2)}{n^+(2)} = \exp \frac{I(2) - I(1)}{k T}.$$

Von der thermodynamischen Zustandsgröße, der Temperatur, deren Wert durch die Beschlußparameter festgelegt wird, darf vorausgesetzt werden, daß sie sich für Legierungen nicht ändert, die alle zu fast 100% aus der gleichen Matrixkomponente bestehen. Mit dieser Voraussetzung ist dann aber die beobachtete Unabhängigkeit der SI-Ausbeute von der Probenzusammensetzung verständlich gemacht.

In erster Näherung vermag die Langmuir-Saha-Gleichung die gemessenen Werte der relativen SI-Ausbeuten wiederzugeben, wenn die Temperatur als einziger freier Parameter den Meßwerten angepaßt

wird. Nach Abb. 6 streuen die relativen SI-Ausbeuten von je fünf Elementen für Al- und Fe-Proben erheblich um ihre Ausgleichsgeraden, die in dem halblogarithmischen Maßstab die optimal angepaßten Langmuir-Saha-Gleichungen darstellen. Es ergeben sich dabei unvernünftig hohe Temperaturen, nämlich 1920°K bei den Fe- und sogar 7160°K bei den Al-Legierungen.

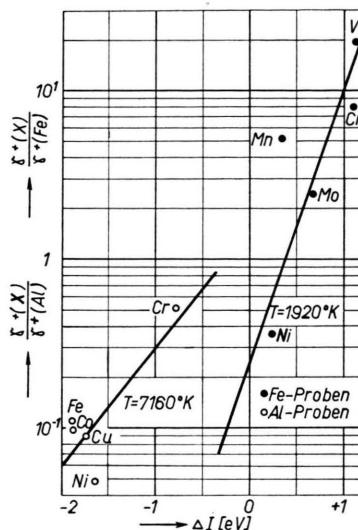


Abb. 6. Die relative SI-Ausbeute für 5 Elemente, Legierungskomponenten in Al- bzw. Fe-Proben, in Abhängigkeit von der Differenz der Ionisierungsenergien von Matrix und Komponente. Die Geraden stellen die optimal angepaßten Langmuir-Saha-Gleichungen dar.

Herrn Prof. Dr. R. KOLLATH danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und Herrn Dr. H. E. BESKE für sachkundige Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die leihweise Überlassung der elektronischen Zählalage dankbar.

<sup>8</sup> H. J. LIEBL u. R. F. K. HERZOG, 11th Ann. Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics, San Francisco No. 53 [1963].

<sup>9</sup> I. LANGMUIR u. K. H. KINGDOM, Proc. Roy. Soc. London A 107, 61 [1925].