

tribution. Results from muonic X-ray energies¹⁴ are in agreement with Table 1, but they are less accurate for these light nuclei.

Knowledge of rms charge radii is important for the interpretation of various experimental data such as Coulomb energy differences of analogue states, (p , $2p$) and (e , $e'p$) reactions^{12, 15}. The discussion of Coulomb energy differences by WILKINSON and HAY¹⁶ is an especially interesting application because information on the charge independence of nuclear forces may be obtained. In this connection, it should be noted that, in contrast to the evidence¹⁵ from the earlier measurements, the radii of ^{12}C , ^{14}N and ^{16}O are not equal but show an $A^{1/3}$ dependence.

A more detailed account of this experiment will be published in Z. Physik.

I wish to thank Professor Dr. P. BRIX for his interest in this work and Dr. H. FRANK for making his experience with gas targets available. The help of the linac crew is gratefully acknowledged. For computer time, I am obliged to the Deutsches Rechenzentrum Darmstadt (IBM 7094) and to the Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt (IBM 7040). This work was sponsored by the Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung.

¹⁵ D. H. WILKINSON and M. E. MAFETHE, Nucl. Phys. A **85**, 97 [1966].

¹⁶ D. H. WILKINSON and W. D. HAY, Phys. Lett. **21**, 80 [1966].

Die Emission negativer Sekundärionen von Verbindungen mit komplexen Anionen

A. BENNINGHOVEN

I. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **24a**, 859–861 [1969]; eingegangen am 3. März 1969)

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, sind für die Ionisierung der beim Ionenbeschuß einer Festkörperoberfläche emittierten Teilchen unterschiedliche Prozesse verantwortlich¹. Unter diesen ist die Stoßdissociation – die Aufspaltung einer Verbindung in ionisierte Bruchstücke bei der zur Emission des Teilchens führenden Energieübertragung – besonders wirkungsvoll. So führt bei den Metallen der Aufbau einer oberflächlichen Oxydschicht – etwa durch Einlaß von Sauerstoff^{2–4} oder durch direkten Beschuß mit Sauerstoffionen⁴ – unter anderem zu einer erheblichen Steigerung der Emission von positiven Metallionen und negativen Sauerstoffionen. Man kann daraus schließen, daß insbesondere beim Aufspalten von Ionenbindungen die entstehenden Bruchstücke im ionisierten Zustand emittiert werden. Damit in Übereinstimmung ist die Tatsache, daß negative Ionen der Halogene im Sekundärionenspektrum praktisch aller Metalle mit großer Intensität auftreten.

Nach diesen Überlegungen sollten auch Verbindungen mit komplexen Anionen (d. h. die überwiegende Mehrzahl der Salze) beim Ionenbeschuß für das Anion charakteristische negative Sekundärionen emittieren. Bei hinreichender Stabilität des Anionenkomplexes ist dabei die Emission des unzerstörten Anionenkomplexes zu erwarten, andernfalls das Auftreten charakteristischer Fragmentionen.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurden insbesondere die negativen Sekundärionenspektren zahlreicher, komplexe Anionen enthaltender Verbindungen untersucht. Solche Untersuchungen sind einmal von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der bei der Sekundärionenbildung wirksamen Ionisierungs-

mechanismen. Daneben sind sie auch für zahlreiche mehr experimentelle Probleme, wie etwa die Interpretation von Sekundärionenspektren (d. h. die Zuordnung von Massenlinien zu bestimmten Verbindungen), die Anwendung der Sekundärionenemission bei der Volumen- und Oberflächenanalyse von Festkörpern und die Technik der Erzeugung intensiver Strahlen negativer Ionen von besonderem Interesse. Untersuchungen dieser Art sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Die zu untersuchenden Verbindungen wurden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers mit Argonionen (3 keV) unter einem Winkel von 70° gegen die Flächennormale beschossen. Der Primärionenstrom betrug maximal $10 \mu\text{A}$ in einem Brennfleck von $0,1 \text{ cm}^2$. Die Targetkammer konnte mit einer Öldiffusionspumpe unter $4 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuiert werden. Nach Trennung im Analysator wurden die Sekundärionen mit einem Schwingkondensatorverstärker nachgewiesen⁵. Einige Kontrollspektren wurden bei sonst gleichen Beschußbedingungen in einem mit Hg-Pumpen evakuierten UHV-Spektrometer bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Torr aufgenommen.

Da die untersuchten Substanzen ausnahmslos einen sehr hohen elektrischen Widerstand besitzen, mußte durch geeignete Maßnahmen ein Aufladen der Probe während des Ionenbeschusses verhindert werden. Das kann grundsätzlich auf verschiedene Weise erreicht werden. Im vorliegenden Falle wurden alle Proben mit weniger als 10 Gew.-Proz. Graphit gemischt und dadurch eine ausreichende Leitfähigkeit erreicht⁶. Es ist außerordentlich wichtig, bei den Messungen auch geringfügige Targetaufladungen zu verhindern, da die entstehenden Sekundärionen mit sehr unterschiedlichen Anfangsenergien emittiert werden⁵. Schon eine schwache Targetaufladung kann zu einer praktisch vollständigen Unterdrückung derjenigen Sekundärionenarten führen, die mit niedrigen Anfangsenergien emittiert werden, während Ionen mit hohen Anfangsenergien (z. B. O^- , C^-) mit kaum verminderter Intensität emittiert werden.

⁵ A. BENNINGHOVEN, Z. Physik **199**, 141 [1967].

⁶ R. E. HONIG, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London 1963.

¹ A. BENNINGHOVEN, Z. Physik **220**, 159 [1969].

² Y. M. FOGEL', Soviet Phys.-Solid State **7**, 1572 [1966].

³ G. SLODZIAN u. J. F. HENNEQUIN, C. R. **263**, 1246 [1966].

⁴ A. BENNINGHOVEN, Z. Naturforsch. **22a**, 841 [1967].



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.

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.

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.

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.

Bei der Auswertung der Messungen wurde das Sekundärionenspektrum des Graphits durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt. In dem hauptsächlich interessierenden Massenbereich über $m=48$ waren diese Störungen vernachlässigbar gering. Die in Abb. 1 bis Abb. 6 wiedergegebenen Spektren sind Strichspektren, die auf die, außer dem O^- -Ion, stärkste Anionenart normiert wurden.

Es wurden bisher etwa 50 anorganische und organische Verbindungen mit komplexen Anionen untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

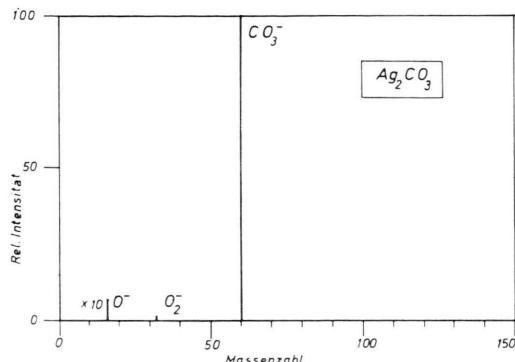


Abb. 1.

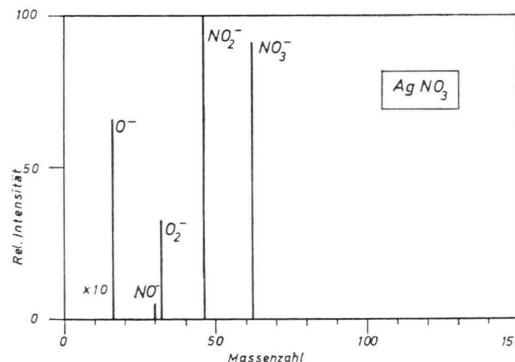


Abb. 2.

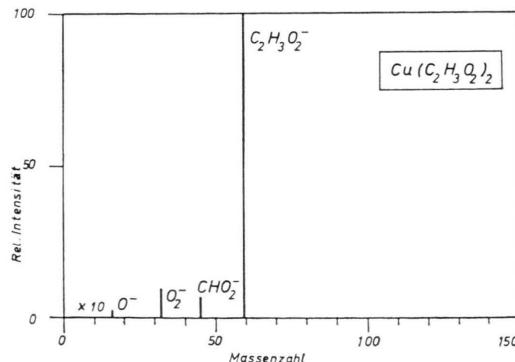


Abb. 3.

1. Es kommt in allen Fällen zur Emission von einfach negativ geladenen Sekundärionen, die für den Anionenkomplex charakteristisch sind. Positive Sekundärionen des Anionenkomplexes werden in keinem Falle beobachtet.

2. Abgesehen von wenigen Ausnahmen tritt immer der für die untersuchte Verbindung charakteristische „Anionen-Parentpeak“ mit einer Intensität die 1% der außer O^- stärksten Linie des negativen Sekundärionenspektrums übersteigt, auf.

3. Häufig ist der Anionen-Parentpeak die intensivste Linie im negativen Sekundärionenspektrum, so z. B. die

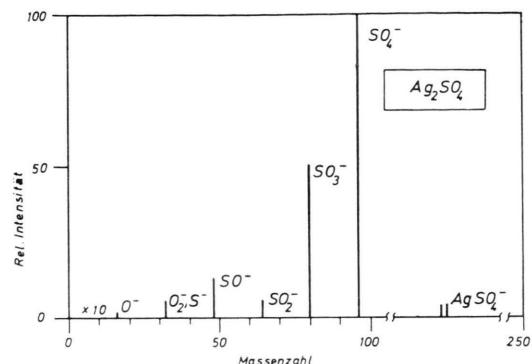


Abb. 4.

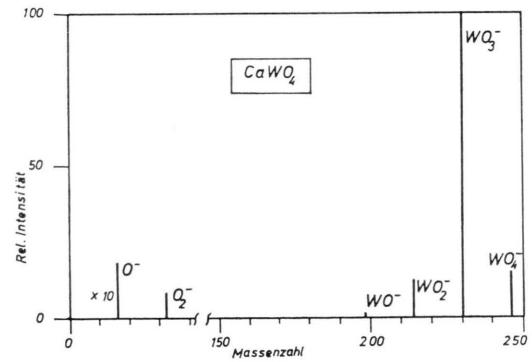


Abb. 5.

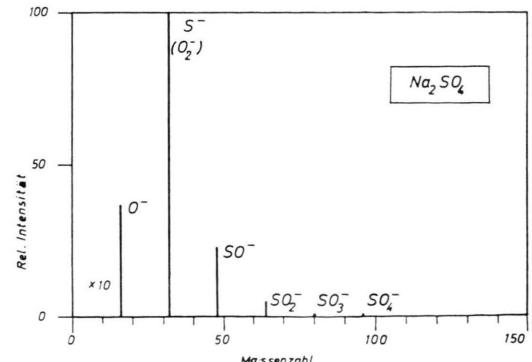


Abb. 6.

Abb. 1–6. Negative Sekundärionenspektren verschiedener Verbindungen.

Masse 96 (SO_4^-) für Silbersulfat, 60 (CO_3^-) für Silberkarbonat und 59 (CH_3COO^-) für Kupferacetat (Abb. 1, 3 und 4).

4. Neben dem Anionen-Parentpeak werden immer für das Anion charakteristische Fragmentionen emittiert, so z. B. die Ionen WO_3^- , WO_2^- , WO^- , W^- , O_2^- , und O^- im Falle des Kalziumwolframats (Abb. 5).

5. Die Bildung von Fragmentionen wird beim gleichen Anion von dem in der Verbindung vorliegenden Kation bestimmt. Metalle mit kleiner Elektronegativität (z. B. die Alkalimetalle) begünstigen die Fragmentionenbildung, Metalle mit großer Elektronegativität

(z. B. Cu, Ag, Hg) die Emission des unzerfallenen Anionenkomplexes (Abb. 4, 6). Dieses Verhalten wurde für alle untersuchten Anionen beobachtet und ist offensichtlich auf die sich mit der Elektronegativität des Kations systematisch ändernden Bindungsverhältnisse zurückzuführen. Als Beispiel sind in Tab. 1 die Verhältnisse für verschiedene Sulfate zusammengestellt.

6. Häufig werden negative Sekundärionen auch im Massenbereich über dem Anionen-Parentpeak beobachtet, z. B. die Ionen AgSO_4^- bei der Zerstäubung von Silbersulfat (Abb. 4). Bei den bisherigen Messungen wurde dieser Massenbereich jedoch noch nicht systematisch untersucht.

7. Neben diesen negativen Ionen des Anionenkomplexes treten häufig mit großer Intensität negative Oxydionen des in der Verbindung vorliegenden Kations auf, z. B. die Ionen PbO^- , PbO_2^- und PbO_3^- aus Bleikarbonat. Auch diese Ionengruppen wurden bisher nicht systematisch untersucht.

8. Die in den Verbindungen als Kationen vorliegenden Metalle treten als einfach positiv geladene Metallionen, bzw. mit in der Regel geringerer Intensität, als einfach positiv geladene Metalloxydionen auf.

9. Orientierende Messungen zur Energieverteilung der den Anionenkomplex charakterisierenden negativen Sekundärionen zeigten, daß ihre Anfangsenergie mit zunehmender Zahl der Atome im Ion abnimmt. Das stimmt überein mit den Ergebnissen von Energieverteilungsmessungen beim Zerstäuben von Metallen⁵.

Eine ausführliche Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse soll in Kürze veröffentlicht werden.

Kation	Elektro-negativi-tät ⁷	O^- (10^{-12} A)	SO_4^- (10^{-12} A)	Intensitätsverhältnis $\text{SO}_3^-/\text{SO}_2^-$	Intensitätsverhältnis $\text{SO}_4^-/\text{SO}_2^-$
Kalium	0,82	50,0	—	0,2	—
Natrium	0,93	40,0	0,03	0,2	0,07
Magnesium	1,31	14,0	0,04	0,4	0,04
Mangan	1,55	9,0	0,03	0,4	0,13
Aluminium	1,61	8,8	—	0,5	—
Nickel	1,91	7,0	0,3	1,1	0,39
Kupfer	1,90	3,0	0,6	1,4	1,2
Silber	1,93	2,5	22,5	10,0	18,0
Quecksilber	2,00	2,2	1,4	2,2	3,0

Tab. 1. Abhängigkeit der Fragmentionenbildung vom Kation für verschiedene Sulfate. Die O^- - und SO_4^- -Ionenströme beziehen sich auf einen Primärionenstrom von $10 \mu\text{A}$.

⁷ F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.