

1292

Just 7292

**Untersuchungen an Cu-Ni- und Cu-Al-Systemen mit der
Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)**

von

Magister Scientiae Humberto Rodriguez-Murcia

Untersuchungen an Cu-Ni- und Cu-Al-Systemen mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von

Magister Scientiae Humberto Rodriguez-Murcia
aus Palermo (Kolumbien)

Humberto Rodriguez
Universidad Nacional
Dpto de Fisica
Bogota - Colombia
South America

Referent: Prof. Dr. rer. nat. H. Nickel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. A. Köster-Pflugmacher

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1976

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Ungekürzt veröffentlicht in der Reihe der
Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - JüI - 1292

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

=====

	<u>Seite</u>
1. Einführung und Aufgabenstellung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Aufgabenstellung	2
2. Experimentelles	7
2.1 Das Sekundärionenmassenspektrometer	7
2.2 Die Proben	11
2.2.1 Zusammensetzung der Proben	11
2.2.2 Vorbereitende Untersuchungen an diesen Proben	14
2.3 Vorbereitende Messungen	16
2.3.1 Restgaseinflüsse auf die Sekundärionenintensitäten	16
2.3.2 Abschätzung der Konzentration des in der Probe befindlichen Stickstoffs und Sauerstoffs	22
2.3.3 Memory-Effekt	23
2.3.4 Energieverteilungen der Sekundärionen	23
2.4 Durchführung der Messungen	24
3. Meßergebnisse	26
3.1 Vorbemerkungen zur Auswertung	26
3.1.1 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten und der Ionenausbeuten	26
3.1.2 Clusterionen	27
3.2 Ergebnisse der Messungen am System Cu-Ni	28
3.2.1 Verhältnis der Ionenausbeuten von Ni und Cu	28
3.2.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten	28
3.2.3 Ni_nCu_m^+ -Clusterionen	28
3.3 Ergebnisse der Messungen am System Cu-Al	36
3.3.1 Verhältnis der Ionenausbeuten von Al und Cu	36
3.3.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten	36
3.3.3 Cu_nAl_m^+ -Clusterionen	36

	<u>Seite</u>
4. Diskussion der Meßergebnisse	45
4.1 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten	45
4.1.1 Vorbemerkung	45
4.1.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(\text{Ni})/\beta_D^+(\text{Cu})$	47
4.1.3 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(\text{Al})/\beta_D^+(\text{Cu})$	49
4.1.4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse an Atomionen für die Systeme Ni-Cu und Al-Cu	52
4.2 SIMS-Theorien	53
4.2.1 Generelles	53
4.2.2 Das AOI-Modell	58
4.2.3 Das LTE-Modell	63
4.2.4 Das Modell von Blaise	68
4.3 Cluster	69
4.3.1 Stand der Literatur	69
4.3.2 Clusterionen am System Cu-Ni	71
4.3.3 Clusterionen am System Cu-Al	75
4.4 Einfluß der Clusterionen auf die Verhältnisse der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Ni})/\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Cu})$	78
5. Zusammenfassung	83
Literaturverzeichnis	85
Anhang 1	89
Anhang 2	91

1. Einführung und Aufgabenstellung =====

1.1 Allgemeines

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung eines Festkörpers mit Hilfe der Massenspektrometrie ist es notwendig, Ionen aus dem Festkörper zu erzeugen. Zur Zeit werden dazu drei Verfahren eingesetzt: die Funken- bzw. Bogenentladung, die Oberflächenionisation und die Sekundärionenbildung. Diese Arbeit befaßt sich mit der Sekundärionenbildung.

Wird ein Festkörper mit energiereichen Ionen beschossen, so treten im wesentlichen folgende Erscheinungen auf¹⁻⁴⁾:

1. Streuung der Primärionen,
2. Veränderung der Oberflächenstruktur,
3. Implantation von Ionen aus dem Primärionenstrahl,
4. Veränderung der Bulkstruktur,
5. Emission von Photonen und Elektronen,
6. Emission von Targetteilchen.

Diese Vorgänge hängen von verschiedenen Parametern ab:

Primärionenart	}	Primärionen
Primärionenenergie		
Beschußwinkel		
Probenmaterial	}	Probe
Oberflächenstruktur		
Probentemperatur		

Die Emission von Targetteilchen führt zu einer allmählichen Zerstäubung der Oberfläche und damit zu einer Veränderung ihrer Struktur und Eigenschaften. Die Targetteilchen werden in verschiedenen Ladungszuständen emittiert und können aus mehreren Atomen der Targetkomponenten bestehen (Cluster). Da die geladenen Teilchen durch Beschuß von Primärionen entstehen, wird von Sekundärionen (SI) gesprochen. Benutzt man die Sekundärionenemission zur Ionisierung von Festkörpern in der Massenspektroskopie, so spricht man von Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).

Seit mehr als 100 Jahren ist der Effekt der Zerstäubung eines Festkörpers durch Beschuß mit energiereichen Ionen bekannt⁵⁾. Sloane und Press⁶⁾ fanden 1938, daß bei der Zerstäubung neben neutralen Atomen auch Ionen emittiert werden. Herzog und Viehböck⁷⁾ haben 1949 diesen Effekt erstmals als Festkörper-Ionenquelle für die Massenspektrometrie verwendet. Seit Ende der fünfziger Jahre bemüht man sich, diese Form der Ionenbildung zur Ortsanalyse von Festkörpern einzusetzen. Castaing und Slodzian⁸⁾ haben eine Entwicklung eingeleitet, die zur Kombination eines Ionenemissionsmikroskops mit einem Massenspektrometer und schließlich zum SMI 300 (Spectromètre de Masse à Images) der Firma CAMECA führte. Liebl⁹⁾ hat eine Ionenmikrosonde - ein der Elektronenmikrosonde entsprechendes Rastersystem - entwickelt, deren Prinzip dem IMMA (Ion Microprobe Mass Analyser) der Firma ARL zugrunde liegt.

Zunächst wurde SIMS ausschließlich zur qualitativen Elementbestimmung, vor allem zur Messung der Ortsverteilung der Elemente verwendet. In den letzten Jahren bemüht man sich in mehreren Arbeitsgruppen, auch in der KFA-Jülich, dieses Verfahren zu einem quantitativen Analyseverfahren zu entwickeln. Dafür ist es notwendig, Untersuchungen über die Bildung sowohl von Atomionen als auch von Clusterionen durchzuführen. Diese Arbeit soll einen Beitrag zu diesen beiden Aspekten liefern.

1.2 Aufgabenstellung

Das in einer Probe D in der Konzentration $C(X)$ vorliegende Element X erzeugt in einer Meßapparatur ein Signal I_s , das sowohl von $C(X)$ als auch von den Eigenschaften des Gerätes abhängt. Für konstante Betriebsbedingungen gilt:

$$I_s = E(C) \quad (1-1)$$

E nennt man die Eichfunktion des Analyseverfahrens. Das Problem der quantitativen Analyse besteht darin, die Eichfunktion E zu bestimmen. Bei SIMS bedeutet I_s die Sekundärionenintensität. Zur Aufstellung einer Beziehung zwischen der Sekundärionenintensität, der Konzentration und der Primärionenintensität dient Abb. 1.

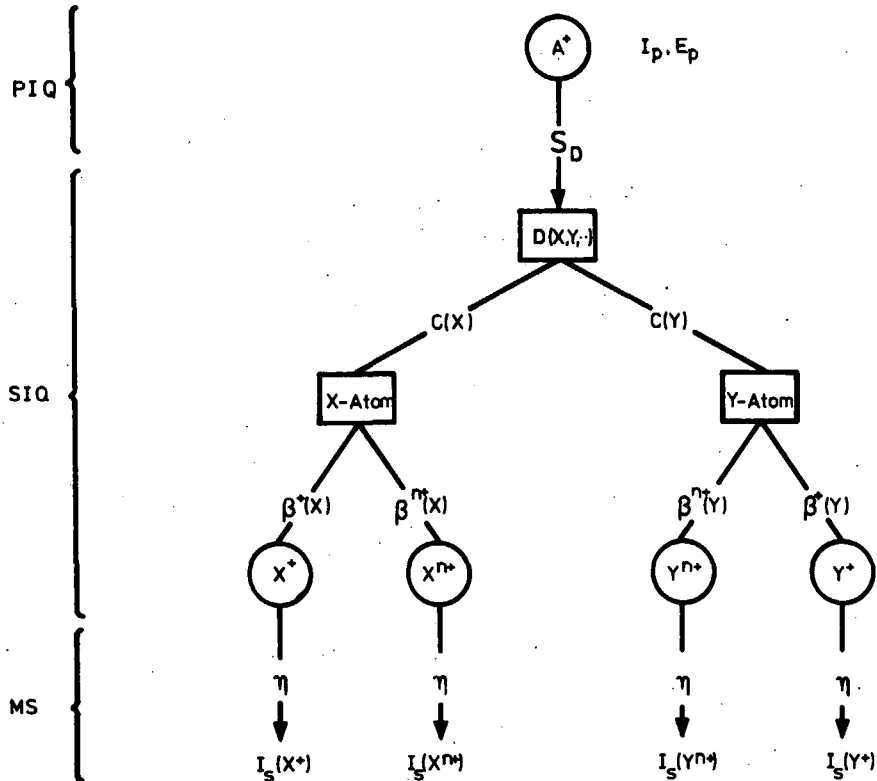


Abb. 1: Schema zur Ableitung der SIMS-Gleichung

In der Primärionenquelle (PIQ) werden aus der Spezies A A^+ -Ionen erzeugt und mit der Primärionenenergie E_p und der Primärionenintensität I_p auf die Probe D geschossen. Dabei wird eine Anzahl S_D von Targetatomen pro Primärion A^+ zerstäubt. Besteht die Probe aus den Elementen X,Y,... mit den Konzentrationen $C(X)$, $C(Y)$, ..., so beträgt im stationären Zustand der Anteil der zerstäubten X- bzw. Y-Atome $C(X)$ und $C(Y)$. Von diesen X-Atomen, die in Form einzelner Atome oder Cluster zerstäubt werden, wird ein Bruch-

teil $\beta_D^+(X)$ als einfach positiv geladene X^+ -Atomionen und ein anderer Bruchteil $\beta_D^{n+}(X)$ als n-fach positiv oder negativ geladene X^{n+} -Atomionen emittiert. Davon wird ein Bruchteil η nach Durchlauf des Meßverfahrens registriert. Es läßt sich dann die folgende Beziehung aufstellen:

$$I_s(X^{n+}) = \eta \cdot \beta_D^{n+}(X) \cdot C(X) \cdot S_D \cdot I_p. \quad (1-2)$$

Dabei bedeuten:

$I_s(X^{n+})$ die Sekundärionenintensität von n-fach positiv oder negativ geladenen Sekundärionen für das monoisotopische Element X.

Die Sekundärionenintensität eines Isotopes i_Z des Elementes Z mit der Häufigkeit $H(^i_Z)$ ist $H(^i_Z) I_s(Z^{n+})$.

η das Verhältnis der Anzahl der registrierten zu den emittierten Ionen. η wird als das Produkt aus Transmission und Nachweisempfindlichkeit (ion detector efficiency) angegeben. Die Transmission des Massenspektrometers ist für die verschiedenen Isotope eines Elementes konstant und kann als elementunabhängig angesetzt werden, wenn sich die Energieverteilungen der Sekundärionen in gleichem Ladungszustand nur wenig voneinander unterscheiden. Die Nachweisempfindlichkeit ist konstant, wenn keine Massenabhängigkeit des Nachweissystems auftritt¹⁰⁾. In dieser Arbeit wird η konstant angenommen.

$\beta_D^{n+}(X)$ den Ionisierungskoeffizienten, definiert als das Verhältnis der Anzahl der n-fach positiv oder negativ geladenen X-Ionen zur Gesamtzahl der X-Atome, die aus dem Target D zerstäubt werden. Jede SIMS-Theorie beschäftigt sich mit der Bestimmung des Ionisierungsgrades $\alpha_D^{n+}(X)$, definiert als das Verhältnis der Anzahl der n-fach positiv oder negativ geladenen Ionen dividiert durch die Anzahl der neutralen X-Atome.

Die Beziehung zwischen α und β wird im Kapitel 4 (Abs. 4.2.1) diskutiert.

$C(X)$ die Atom-Konzentration des Elementes X in der Probe D .

S_D die Zerstäubungsausbeute (sputtering yield) des Targets D , definiert als die Anzahl der pro Primärion zerstäubten Atome. S_D ist für viele reine Materialien bekannt und kann theoretisch berechnet werden¹⁻⁴⁾. Die Sputtering-Meßergebnisse werden durch die Sigmund'sche Theorie am besten beschrieben^{11,12)}

I_p die Primärionenintensität.

Im Bereich der Sekundärionenquelle (Abb. 1, SIQ) wird die Sekundärionenausbeute $S_D^{n+}(X)$ als

$$S_D^{n+}(X) = S_D \cdot C(X) \cdot \beta_D^{n+}(X) \quad (1-3)$$

definiert. Die Sekundärionenausbeute von n -fach positiv oder negativ geladenen Ionen ist das Verhältnis der Zahl der n -fach positiven oder negativen Ionen zur Zahl der einfallenden Primärionen^{13,14)}. Setzt man Gl. (1-3) in Gl. (1-2) ein, so erhält man

$$I_s(X^{n+}) = \eta \cdot S_D^{n+}(X) \cdot I_p \quad (1-4)$$

oder

$$S_D^{n+}(X) = I_s(X^{n+}) / (\eta \cdot I_p)$$

Für die quantitative Analyse werden einfach geladene Ionen bevorzugt, da die Intensität der n -fach geladenen Ionen mit n abnimmt.

Im folgenden soll $\beta_D^{n+}(X)$ für Legierungen untersucht werden. Um die Zahl der Variablen überschaubar zu halten, wurde die Analyse auf binäre Systeme beschränkt. Zur Eliminierung der apparativen Einflüsse wird das Verhältnis

der Sekundärionenintensitäten beider Komponenten gemessen. Betrachtet man einfach positiv geladene Ionen aus einem 2-Komponenten Target-D, so erhält man nach der Definition (1-3) für das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten

$$\frac{\beta_D^+(X)}{\beta_D^+(Y)} = \frac{S_D^+(X)}{S_D^+(Y)} \cdot \frac{C(Y)}{C(X)} \quad (1-5)$$

mit

$$C(X) + C(Y) = 1 \quad (1-6)$$

Das Verhältnis der Ionenausbeuten wird nach Gl. (1-4) als

$$\frac{S_D^+(X)}{S_D^+(Y)} = \frac{I_S(X^+)}{I_S(Y^+)} \quad (1-7)$$

gegeben, wobei η für X^+ - und Y^+ -Ionen als gleich angenommen wurde.

Für reine Materialien A und B gilt nach Gl. (1-3)

$$\frac{\beta_{rA}^+(A)}{\beta_{rB}^+(B)} = \frac{S_{rA}^+(A) \cdot S_{rB}}{S_{rB}^+(B) \cdot S_{rA}} \quad (1-8)$$

Der Index r bezeichnet reine Materialien. Entsprechend Gl. (1-7) ergibt sich:

$$\frac{S_{rA}^+(A)}{S_{rB}^+(B)} = \frac{I_S(A^+)}{I_S(B^+)} \quad (1-9)$$

Ziele dieser Arbeit sind:

- 1) das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(X)/\beta_D^+(Y)$ der binären Systeme Cu-Ni und Cu-Al als Funktion der Konzentration der Komponenten und das Verhältnis der Ionenausbeuten $S_{rX}^+(X)/S_{rY}^+(Y)$ der reinen Ausgangsmaterialien experimentell zu bestimmen.

- 2) das Auftreten von Clusterionen in Abhängigkeit von der Konzentration und den Einfluß der Clusterionen auf das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten zu untersuchen.

2. Experimentelles =====

2.1 Das Sekundärionenmassenspektrometer

Für die Messungen stand ein doppelfokussierendes Massenspektrometer SM1 der Firma VARIAN MAT zur Verfügung (Abb. 2).

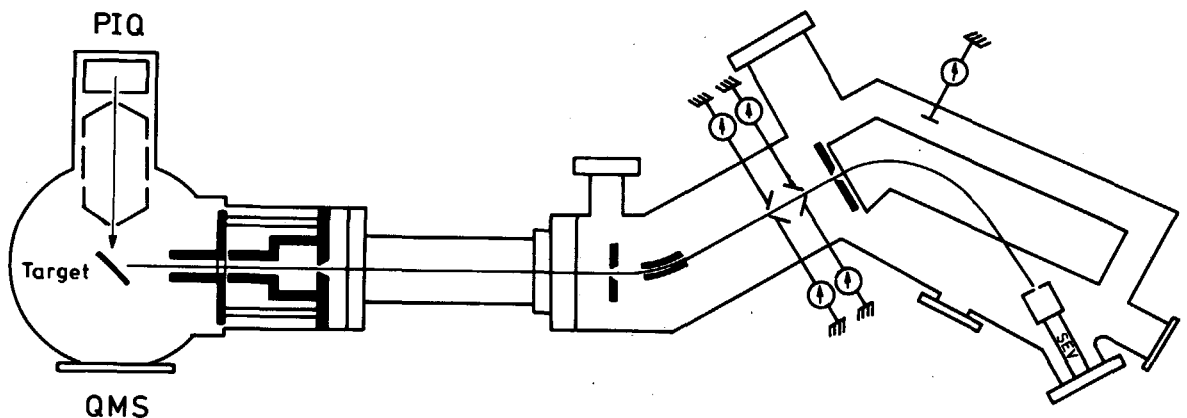


Abb. 2: Schema des Sekundärionenmassenspektrometers
PIQ: Primärionenquelle; SEV: Sekundärelektronen-
vervielfacher; QMS: Anschlußflansch für das
Quadrupolmassenspektrometer.

Als Primärionenquelle (PIQ) diente ein Duoplasmatron¹⁵⁾.
Alle Messungen wurden mit Ar^+ -Ionen durchgeführt.

Die Primärionen werden mit 11 kV beschleunigt und auf die Probe fokussiert.

Die Stabilität der Beschleunigungsspannung $|\Delta U/U|$ ist besser als 10^{-4} .

Die Intensität des Primärionenstrahls hat eine GAUSS-Verteilung mit einer Halbwertsbreite von ca. 0,6 mm. Die mittlere Primärionenstromdichte beträgt $1,5 \text{ mA/cm}^2$. Die Stabilität der Primärionenintensität $|\Delta I_p / I_p|$ ist besser als 1 %. Da die Primärionen unter 60° auf die Probe fallen, ist der Brennfleck ellipsenförmig. Zur Kontrolle der Primärionenintensität dient ein Faraday-Käfig, der unter dem Probenhalter angeordnet ist.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Primärionenstrahls wurden die Primärionen an der Probe gespiegelt und im Massenspektrometer analysiert. Abb. 3 zeigt das Massenspektrum. Hauptverunreinigungen sind die CO^+ - und N_2^+ -Ionen mit ca. 0,07 % Anteil an der totalen Primärionenintensität.

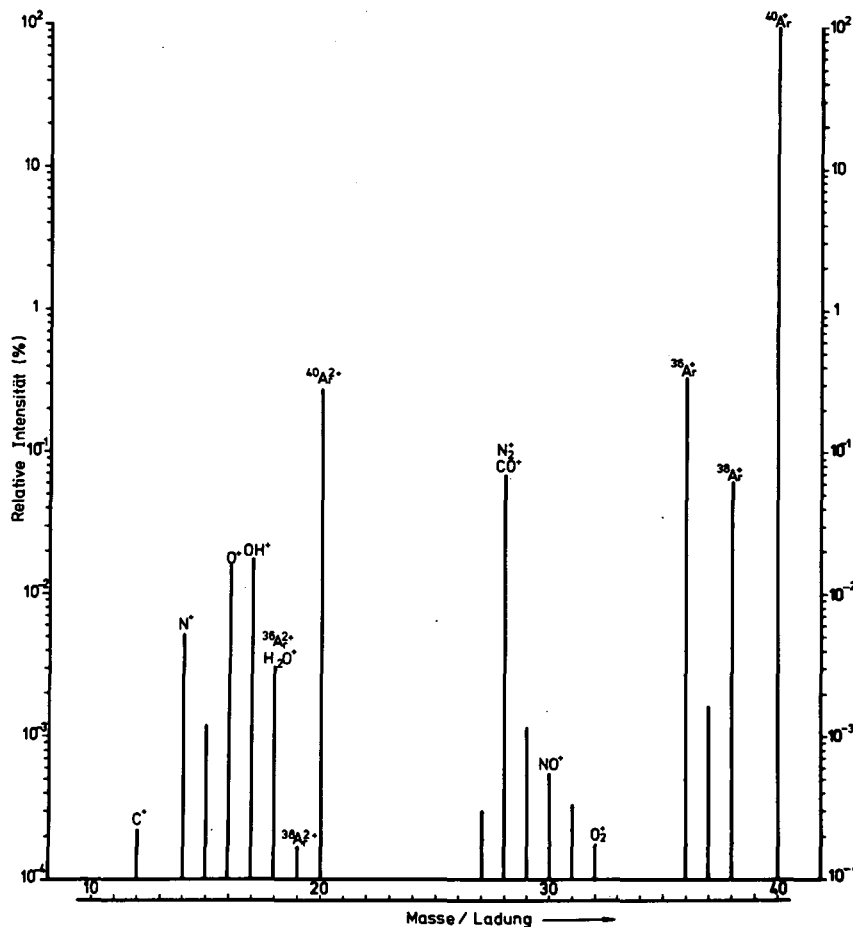
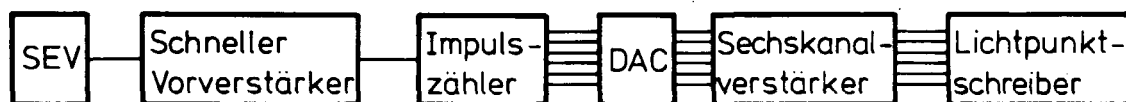


Abb. 3: Massenspektrum des Primärionenstrahls

Die erzeugten Sekundärionen werden mit 2 kV aus dem Ionisationsraum abgesaugt und mit 8.5 kV beschleunigt. Im MS werden die Sekundärionen nach m/e getrennt, wobei m die Ionenmasse und e die Ladung bedeuten.

Abb. 4 zeigt die Blockdiagramme der beiden verwendeten Nachweissysteme. Der Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) hat 22 Dynoden mit ca. 3.5 kV zwischen erster und letzter Dynode (Abb. 4A). Der schnelle Vorverstärker-Diskriminator ist ein kommerzielles Gerät der Firma SSR-INSTRUMENTS Co. (Photon Counter, Model 1120). Der Impulszähler stammt von der Firma TENNELEC (Model TC592P).



(A)



(B)

Abb. 4: Blockdiagramme der beiden Ionennachweissysteme

Zur Aufnahme der Zählraten wird ein neues Registrierungssystem benutzt, das die Digitalwerte mit einem konventionellen Mehrkanal-Lichtpunktschreiber in eine Peakdarstellung überführt¹⁶⁾. Als Beispiel zeigt Abb. 5 die beiden mit diesem System registrierten Cu-Isotope. Höhere Intensitäten wurden mit dem FARADAY-Käfig gemessen (Blockdiagramm Abb. 4B). In Abb. 6 werden beide Strommeßsysteme gemeinsam dargestellt. Mit SEV wurden hier nur Zählraten unter $2 \cdot 10^6 \text{ Imp s}^{-1}$ gemessen.

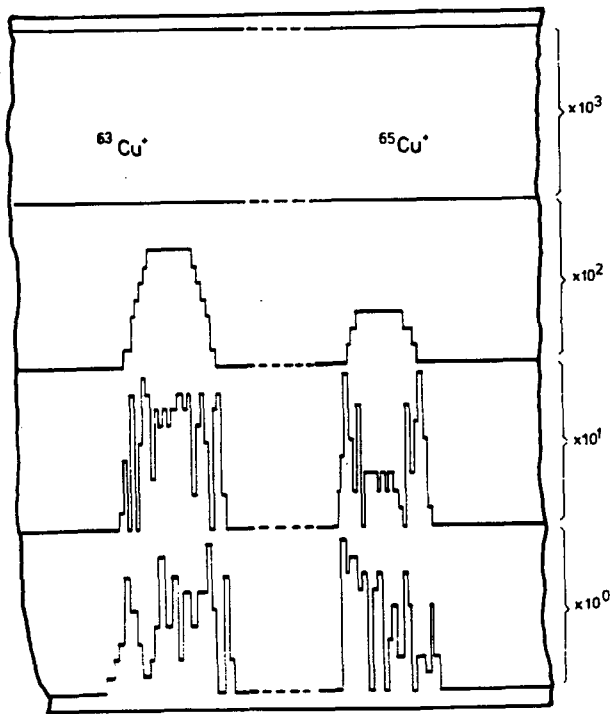


Abb. 5:

Cu-Isotope, registriert mit dem im Text beschriebenen Registrierungssystem¹⁶⁾.

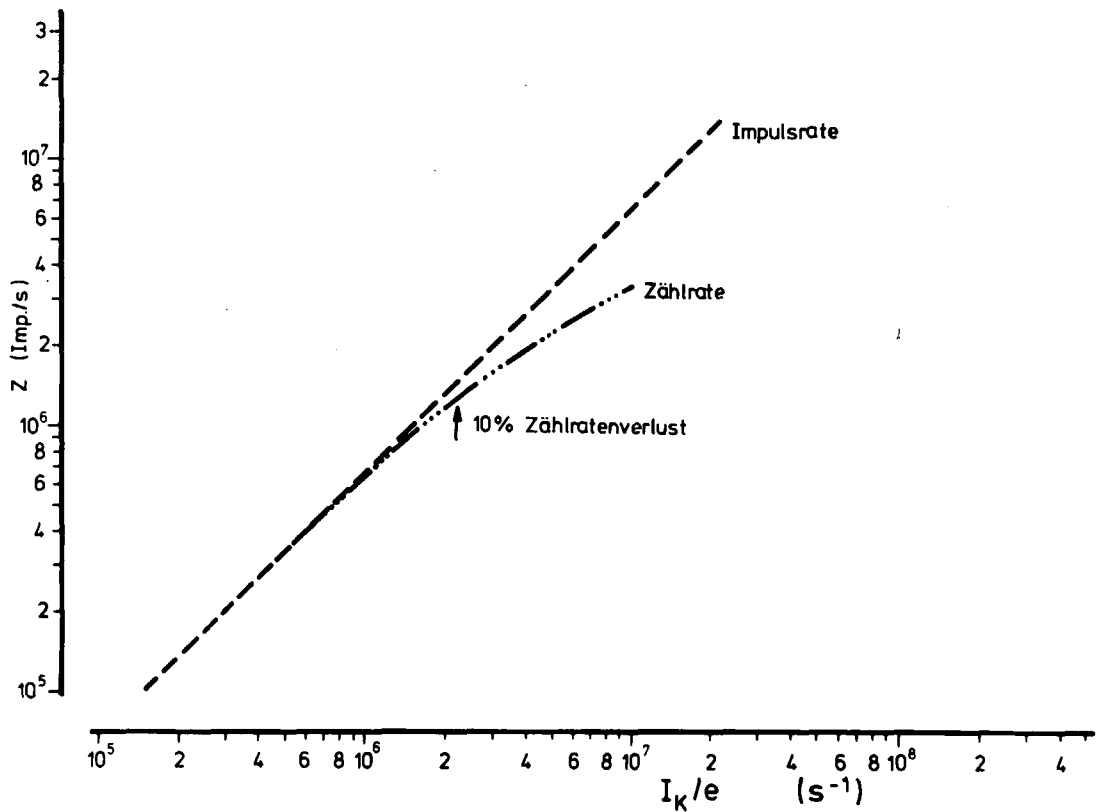


Abb. 6: Vergleich der Meßsysteme SEV und FARADAY-Käfig.
 I_K : Faraday-Käfigstrom; e : Elementarladung;
 Z : Zählrate

Die Zusammensetzung des Restgases im Beschußraum in der Nähe der Probe wurde mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) QMG 101 der Firma BALZERS kontrolliert. Die Meßwerte sind im Abschnitt 2.3.1 dargestellt.

Während des Beschusses wurde mit Hilfe eines Thermoelementes an der Rückseite der Probe eine Temperatur von ca. 120°C gemessen.

Das Massenspektrometer ist mit vier Quecksilberdiffusionspumpen mit N₂-Kühlfallen ausgerüstet. Zwei davon sind am Beschußraum angeschlossen, der außerdem mit einer Kryopumpe versehen ist. Die Kryopumpe kann mit flüssigem Stickstoff oder mit flüssigem Helium betrieben werden.

2.2 Die Proben

Es wurden die Systeme Cu-Ni und Cu-Al untersucht. Gesichtspunkte zur Auswahl dieser Systeme waren:

1. Elemente mit möglichst großem Unterschied der Sekundärionenausbeute.
2. Proben in abgestuften Konzentrationen sollten in verlässlicher Zusammensetzung und ausreichender Homogenität erhältlich sein.
3. Eins der Systeme sollte beliebig mischbar sein (homogenes System). Das andere System sollte Phasen bilden (heterogenes System).

In der Tabelle 1 sind einige wichtige Daten der Elemente Cu, Ni und Al zusammengestellt.

2.2.1 Zusammensetzung der Proben

In den Tabellen 2 und 3 findet man die Konzentrationen der durchnummerierten Cu-Ni- und Cu-Al-Proben. Die Standardabweichungen der Konzentrationen sind vom Hersteller (Firma ATEC, Mol, Belgien) angegeben. Die Proben wurden mit Hilfe des Schwebeschmelzverfahrens²⁵⁾ hergestellt und zu Streifen (Dicke 1,5 mm, Breite ca. 10 mm) ausgewalzt.

Eigenschaft	Al	Ni	Cu	Literatur- angabe
Dichte ρ (g/cm ³)	2.70	8.90	8.92	Weast ¹⁷⁾
Isotopenhäufigkeit (%)	H(²⁷ Al)=100	H(⁵⁸ Ni)=68.3 H(⁶⁰ Ni)=26.1 H(⁶¹ Ni)=1.1 H(⁶² Ni)=3.6 H(⁶⁴ Ni)=0.9	H(⁶³ Cu)=69.1 H(⁶⁵ Cu)=30.9	Holden und Walker ¹⁸⁾
Elektronische Struktur	(Ne)3s ² 3p ¹	(Ar)3d ⁸ 4s ²	(Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	Weast ¹⁷⁾
Gitter	kub.flz.	kub.flz.	kub.flz.	Weast ¹⁷⁾
Gitterkonstante (Å)	4.04	3.52	3.61	Weast ¹⁷⁾
Zerstäub.Ausb. (Atome/Ion)	1.25(Kr ⁺ ,45)* 0.8(Ar ⁺ ,40)	3.5(Ar ⁺ ,45) 3.5(Ar ⁺ ,40)	6.3(Ar ⁺ ,11) 6.8(Ar ⁺ ,40)	Almén und Bruce ¹⁹⁾ Jurela ²⁰⁾
Mittlere kinetische Energie der zerstäubten Atome $\bar{E}$ (eV) $\approx \bar{v}$ (10 ⁴ m/s)		89(Xe ⁺ ,35) 1.7	44(Xe ⁺ ,35) 1.1	Kopitzki u. Stier ²¹⁾
Ionenausbeute S _r ⁺ (Ion/Ion)	9% (Ar ⁺ ,12) 10%(Ar ⁺ ,40)	1% (Ar ⁺ ,12) 0.33%(Ar ⁺ ,40)	0.4%(Ar ⁺ ,12) 0.096%(Ar ⁺ ,40)	Beske ²²⁾ Jurela ²⁰⁾
Austrittsarbeit ϕ (eV)	4.08	5.02	4.40	Weast ¹⁷⁾
Erste Ionisierungsenergie I (eV)	5.984	7.633	7.724	Drawin und Felenbok ²³⁾
Bindungsenergie B (eV)	3.34	4.45	3.5	Kubaschewski et al. ²⁴⁾
* (Primärionen, Primärionenenergie in keV)				

Tab. 1: Eigenschaften der Elemente Cu, Ni und Al.

Probe-Nr.

1	Reines Ni	
4	(930 $\pm$ 9)	At ppm Cu in Ni
5	(9990 $\pm$ 92)	At ppm Cu in Ni
6	(5.01 $\pm$ 0.05)	At % Cu in Ni
7	(12.27 $\pm$ 0.09)	At % Cu in Ni
8	(30.01 $\pm$ 0.3)	At % Cu in Ni
9	(50.02 $\pm$ 0.5)	At % Cu in Ni
10	(29.65 $\pm$ 0.32)	At % Ni in Cu
11	(9.99 $\pm$ 0.11)	At % Ni in Cu
12	(4.99 $\pm$ 0.05)	At % Ni in Cu
13	(1.00 $\pm$ 0.01)	At % Ni in Cu
14	(1000 $\pm$ 22)	At ppm Ni in Cu
15	(100 $\pm$ 3.2)	At ppm Ni in Cu
17	Reines Cu	

Tab. 2: Zusammensetzung der Cu-Ni-Proben

Probe-Nr.

1	Reines Al	
4	(999 $\pm$ 17)	At ppm Cu in Al
5	(1.0 $\pm$ 0.1)	At % Cu in Al
6	(4.94 $\pm$ 0.05)	At % Cu in Al
7	(14.98 $\pm$ 0.15)	At % Cu in Al
10	(30.0 $\pm$ 0.4)	At % Al in Cu
11	(10.0 $\pm$ 0.11)	At % Al in Cu
12	(5.03 $\pm$ 0.05)	At % Al in Cu
13	(1.01 $\pm$ 0.01)	At % Al in Cu
14	(1010 $\pm$ 21)	At ppm Al in Cu
15	(101 $\pm$ 2.3)	At ppm Al in Cu
17	Reines Cu	

Tab. 3: Zusammensetzung der Cu-Al-Proben

Aus diesen Probenstreifen wurden Stücke mit den Maßen 10 mm x 10 mm zugeschnitten.

Die Abb. 7 zeigt das Phasendiagramm des Systems Cu-Ni. Cu und Ni sind sowohl im flüssigen wie im festen Zustand beliebig mischbar.

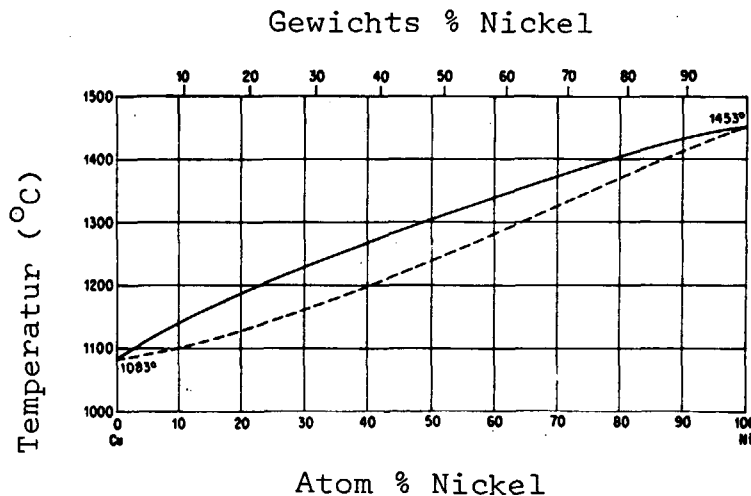


Abb. 7: Zustandsdiagramm Cu-Ni (nach Hansen²⁶⁾).

Wie das Phasendiagramm für das System Cu-Al zeigt (Abb. 8), sind Cu und Al nur für bestimmte Zusammensetzungen mischbar (bis ca. 0.04-0.08 At.% Cu in Al bei 250°C und 2.5 At.% Cu in Al bei 540°C, bis 19.6 At.% Al in Cu bei 400°C).

Für bestimmte Zusammensetzungen und innerhalb bestimmter Temperaturbereiche bilden sich die sogenannten intermetallischen Phasen. Diese intermetallischen Phasen haben verschiedene Gitterstrukturen und Gitterparameter.^{26,27)}

2.2.2 Vorbereitende Untersuchungen an diesen Proben

1. Wegen des erwarteten Einflusses von Sauerstoff und Stickstoff auf die Sekundärionenausbeuten wurden die Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen in den Cu-Ni- und Cu-Al-Proben mit Hilfe der Funkenmassenspektrometrie an einigen Stichproben bestimmt. Das benutzte Funkenmassenspektrometer ist mit einer Kryopumpe (He-Kryobetrieb) im Ionenquellenraum

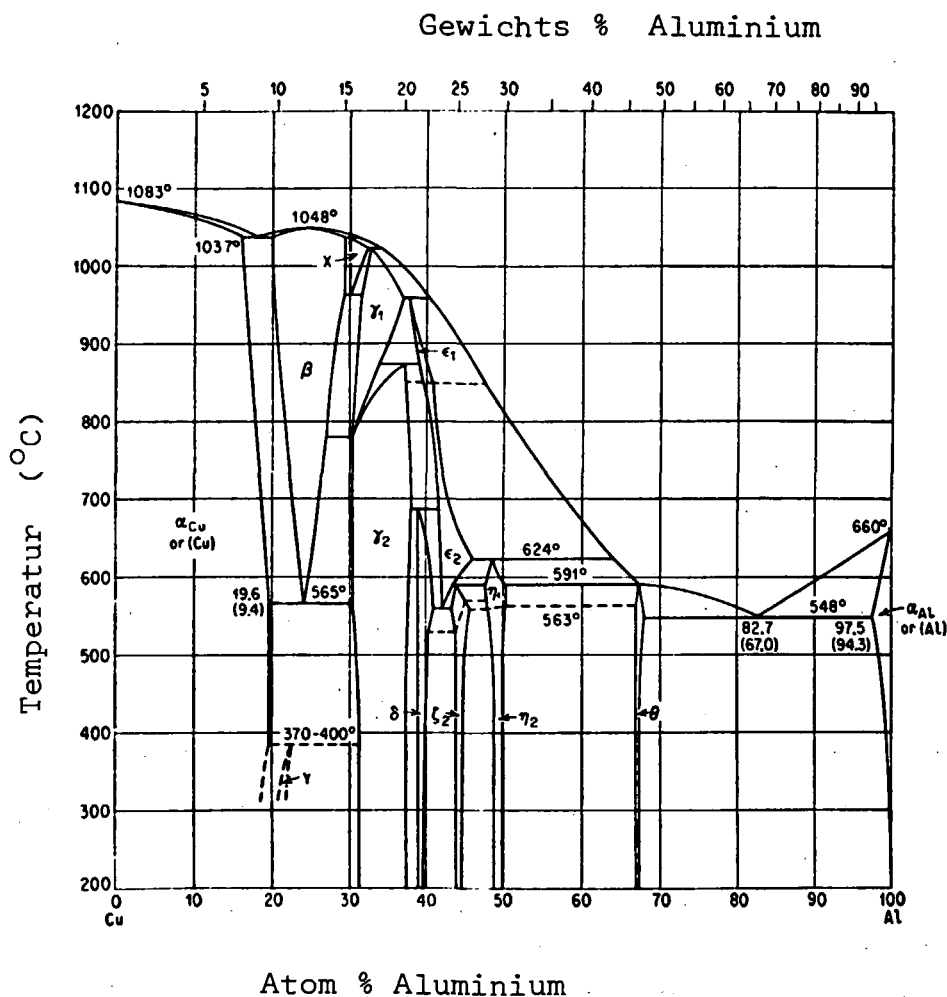


Abb. 8: Zustandsdiagramm Cu-Al (nach Hansen²⁶⁾)

ausgestattet, um den Einfluß von Sauerstoff- und Stickstoff im Restgas auf den Analysenwert zu verringern²⁸⁾.

Die Proben wurden mechanisch nicht vorbehandelt, aber mit HCl geätzt.

Für die Proben aus der Cu-Al-Reihe betragen die mittleren Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen 19 At ppm (Standardabweichung $\sigma = \pm 15$ At ppm) bzw. 0.6 At ppm ($\sigma = \pm 0.5$ At ppm), für die Cu-Ni-Proben jeweils 17 At ppm ($\sigma = \pm 0.5$ At ppm) und 0.7 At ppm ($\sigma = \pm 0.06$ At ppm). Die ermittelte hohe Standardabweichung der Sauerstoffkonzentration der Cu-Al-Proben läßt auf eine inhomogene Sauerstoffverteilung in den Proben schließen.

2. Die Anwesenheit der intermetallischen Verbindung CuAl_2 in den Cu-Al Proben Nr. 5, 6 und 7 wurde röntgenographisch in der Röntgengruppe des Hauses festgestellt.

2.3 Vorbereitende Messungen

Aus Literaturdaten ist bekannt, daß für das vorgesehene Meßprogramm vier Faktoren, die die Meßergebnisse beeinflussen können, berücksichtigt werden müssen.

2.3.1 Restgaseinflüsse auf die Sekundärionenintensitäten

Da sich die Probe in einer Restgasatmosphäre befindet, muß die Wirkung des Restgases auf die Sekundärionenausbeuten beachtet werden. Durch Messungen anderer Autoren²⁹⁻³⁶⁾ wurde nachgewiesen, daß die Adsorption von Gasen auf der Beschußoberfläche von großem Einfluß auf die Sekundärionenausbeute sein kann. Aus diesen Gründen wurde eine ständige Überwachung des Restgaspartialdruckes mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers im Probenraum vorgenommen.

Mit diesem System wurden die Betriebsbedingungen des Vakuumsystems untersucht, unter denen die Restgaseinflüsse nicht nur konstant gehalten, sondern so stark reduziert werden, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Arbeit keinen Einfluß mehr haben.

Die Restgasteilchen stoßen mit thermischen Energien auf die Oberfläche und können an der Oberfläche adsorbiert werden. Dabei wird zwischen aktiven und passiven Restgaskomponenten unterschieden, je nachdem, ob sie die Sekundärionenintensitäten verändern oder nicht. Wasserdampf und die elektronegativen Gase Sauerstoff und Stickstoff sind aktive Restgaskomponenten, Edelgase passive.

In der Tabelle 4 sind Ergebnisse des Einflusses der Adsorption von Sauerstoff und Stickstoff auf die Sekundär-

Primärionen Art, Energie (keV)	Gas	Probe	Anmerkung (p: Partialdruck)	Literatur- angabe
Ar ⁺ , 6.2	O ₂	reines polykri- stallines Aluminium	$I_s^*(Al^+) = \text{konst.}; 10^{-7} \text{ Torr} < p(O_2) < 10^{-6} \text{ Torr}$ $I_s^*(Al^+) \approx 100 I_s^*(Al^+) = \text{konst.}; 10^{-4} \text{ Torr} < p(O_2)$ $< 5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$	Brochard und Slodzian ³⁰⁾
Ar ⁺ , 6.2	O ₂	reines polykri- stallines Kupfer	$I_s^*(Cu^+) = \text{konst.}; 10^{-7} \text{ Torr} < p(O_2) < 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ $I_s^*(Cu^+) = 10 I_s^*(Cu^+); p(O_2) \approx 5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$	Brochard und Slodzian ³⁰⁾
Ar ⁺ , 6.2	O ₂	1.4 Gew.% Al- 98.6 Gew.% Cu, polykristallin	$I_s^*(Cu^+) = \text{konst.}; 10^{-7} \text{ Torr} < p(O_2) < 10^{-6} \text{ Torr}$ $I_s^*(Cu^+) \approx 100 I_s^*(Cu^+); p(O_2) \approx 10^{-4} \text{ Torr}$ $I_s^*(Al^+) = \text{konst.}; 10^{-7} \text{ Torr} < p(O_2) < 10^{-6} \text{ Torr}$ $I_s^*(Al^+) = 100 I_s^*(Al^+); p(O_2) \approx 10^{-4} \text{ Torr}$	Brochard und Slodzian ³⁰⁾
Ar ⁺ , 6.2	O ₂	reines einkri- stallines Nickel	$I_s^*(Ni^+) = \text{steigend}; 10^{-7} \text{ Torr} \leq p(O_2) \leq 10^{-5} \text{ Torr}$ $I_s^*(Ni^+) = \text{konstant}; 10^{-5} \text{ Torr} \leq p(O_2) \leq 10^{-4} \text{ Torr}$	Bernheim und Slodzian ³¹⁾
Ar ⁺ , 6.2	N ₂	3 At.% Cr-97 At.% Ni, Einkristall	$I_s^*(Cr^+) = \text{konstant}; 10^{-8} \text{ Torr} \leq p(N_2) \leq 10^{-6} \text{ Torr}$ $I_s^*(Cr^+) > I_s^*(Cr^+); p(N_2) \approx 10^{-4}$ Die Sekundärionenintensitäten hängen von der Kristallorientierung sehr stark ab.	Bernheim und Slodzian ³¹⁾

Tab. 4: Übersicht über den Einfluß der Adsorption von Sauerstoff und Stickstoff auf die Sekundärionenintensitäten.

ionenintensitäten für reine Cu- und Ni-Proben, Cu-Al- und Cr-Ni-Legierungen zusammengefaßt. Bei diesen Versuchen wurden Primärionenstromdichten in der Größenordnung von 10 mA/cm^2 benutzt.

Danach gilt:

1. Bei einem O_2 - und N_2 -Partialdruck $p(\text{O}_2)$ und $p(\text{N}_2) < 10^{-7}$ Torr sind die Ionenintensitäten konstant.
2. Die Sekundärionenintensität nimmt mit zunehmendem $p(\text{O}_2)$ oder $p(\text{N}_2)$ zu und erreicht bei $p(\text{O}_2) \approx 10^{-4}$ Torr oder $p(\text{N}_2) \approx 10^{-4}$ Torr einen konstanten Wert.

Eine Oberfläche wird "dynamisch sauber (dynamic clean)" genannt, wenn die Anzahl der auftreffenden Restgasteilchen viel kleiner als die Anzahl der zerstäubten ist. Das heißt³⁾:

$$\nu \ll J \cdot S_D / e. \quad (2-1)$$

Dabei sind J die Primärionenstromdichte, e die Elementarladung und ν die Anzahl der Restgasteilchen, die pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Beschußfläche auftreffen.

ν wird durch³⁷⁾

$$\nu = \frac{3.51 \times 10^{22} p}{\sqrt{MT}} \text{ (cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (2-2)$$

gegeben. Hier sind M die Molmasse des Restgases und T die absolute Temperatur. Für Zimmertemperatur reduziert sich dieses Kriterium auf

$$\frac{p}{\sqrt{M}} \ll 3 \times 10^{-3} J \cdot S_D; J \text{ in } \text{A cm}^{-2} \quad (2-3)$$

Da bei den beschriebenen Versuchen die Primärionenstromdichte nur 0.15 der Primärionenstromdichte der Adsorptionsversuche der Tabelle 4 betrug, ist nach dem oben genannten Kriterium und den Werten der Tabelle 4 zu erwarten, daß bei

$$p(\text{N}_2) = p(\text{O}_2) \lesssim 1.5 \times 10^{-8} \text{ Torr} \quad (2-4)$$

unter diesen Betriebsbedingungen ($J = 1,5 \text{ mA/cm}^2$) kein Einfluß

des Sauerstoff- und Stickstoffpartialdrucks auf die Sekundärionenintensitäten auftritt.

Abb. 9a zeigt ein typisches Restgasspektrum bei 2×10^{-6} Torr Totaldruck ohne Kryobetrieb. Der Totaldruck wird von Argon

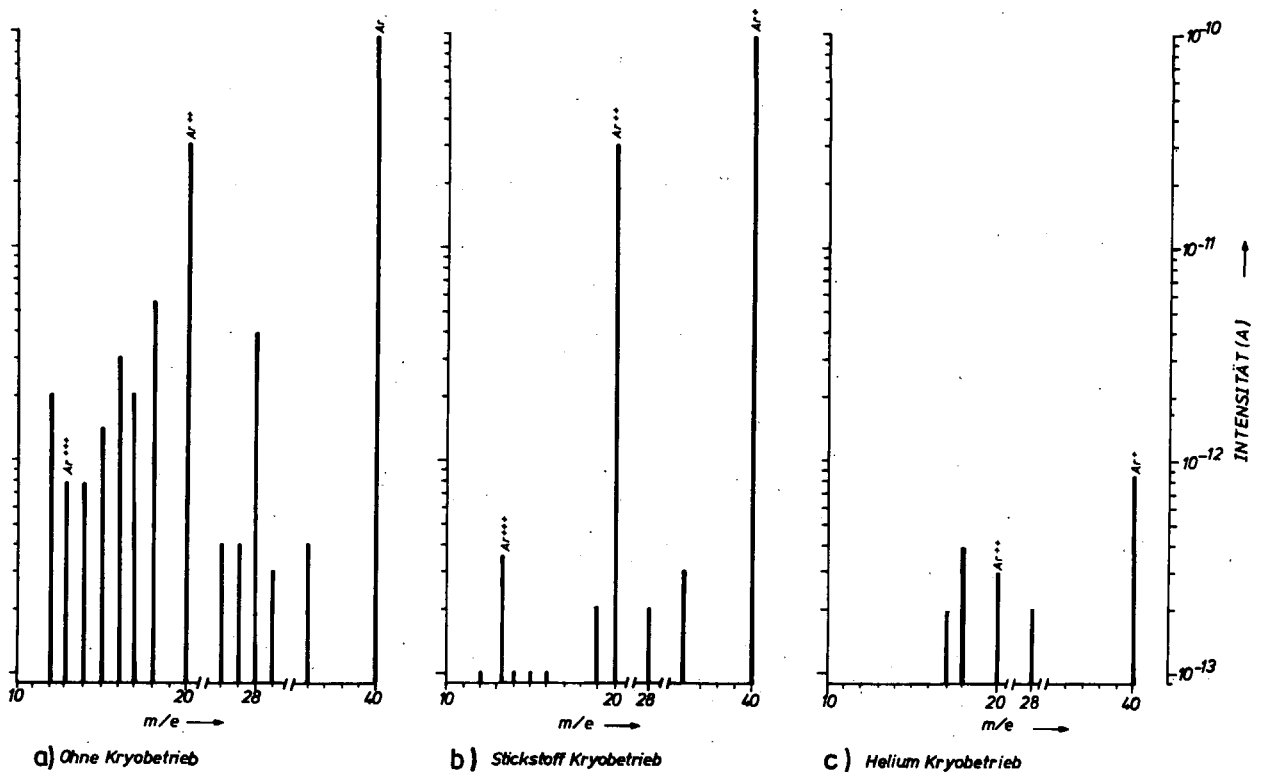


Abb. 9: Restgasspektrum unter verschiedenen Vakuum-Bedingungen

bestimmt und die Partialdrücke der anderen Restgaskomponenten liegen mindestens eine Größenordnung unter dem Argonpartialdruck. Sauerstoffionen können als $^{16}\text{O}^+$ und $^{16}\text{O}_2^+$ in diesem Spektrum auftreten. Da bei der Masse 16 auch ein Anteil von CH_4^+ auftreten kann, ist die Intensität der $^{16}\text{O}^+$ Ionen kleiner als 3×10^{-12} A. Andererseits stammen diese Ionen sehr wahrscheinlich aus Dissoziation und Nachionisation anderer Moleküle, so daß für den Sauerstoffpartialdruck die $^{16}\text{O}^+$ -Intensität keine Bedeutung hat.

Die $^{16}\text{O}_2^+$ -Ionen haben eine Intensität $< 10^{-13}$ A. Das entspricht einem Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) < 2 \times 10^{-9}$ Torr. Nach dem Kriterium (2.4) sollten bei diesem $p(\text{O}_2)$ die Sekundärionenintensitäten nicht beeinflusst werden. Stickstoff tritt als $^{14}\text{N}_2^+$ zusammen mit CO^+ bei der Masse 28 auf. Setzt man als obere Grenze für die $^{14}\text{N}_2^+$ -Intensität 4×10^{-12} A, so erhält man $p(\text{N}_2) \leq 6.4 \times 10^{-8}$ Torr. Nach dem Kriterium (2.4) liegt diese obere Grenze für $p(\text{N}_2)$ in dem Bereich, in dem N_2 einen Einfluß auf die Sekundärionenintensitäten ausüben kann.

Die Partialdrücke des Restgases können in der verwendeten Apparatur auf zwei verschiedene Weisen verringert werden:

1. Bei N_2 -Kryobetrieb (Abb. 9b) werden die Partialdrücke aller Restgaskomponenten, mit der Ausnahme von Argon, verringert. Der Totaldruck bleibt konstant, da dieser durch das Beschußgas Argon bestimmt wird.
2. Bei He-Kryobetrieb (Abb. 9c) werden die Partialdrücke aller Restgaskomponenten verringert und damit auch der Gesamtdruck.

Um den Einfluß der Restgaskomponenten zu beobachten, wurden die Cu^+ - und Ni^+ -Sekundärionenintensitäten aus einer 50 At.%Cu-50 At.%Ni-Legierung unter diesen drei Vakuumbedingungen aufgenommen (Abb. 10). Fallen die Partialdrücke von Wasserdampf, Stickstoff usw. von $\sim 10^{-7}$ Torr ohne Kryobetrieb unter 5×10^{-8} Torr bei N_2 -Kryobetrieb, so erhält man eine sprunghafte Veränderung der Cu^+ - und Ni^+ -Intensitäten. Verringert man alle Partialdrücke durch Heliumkryobetrieb, so erhält man die gleiche Veränderung der Cu^+ - und Ni^+ -Intensitäten wie beim N_2 -Kryobetrieb. Solch eine sprunghafte Veränderung der Sekundärionenintensitäten bei He-Kryobetrieb wurde erstmals von Beske und Holzbrecher³⁶⁾ an einem Eisenstandard NBS-462 gefunden. Ebenso sind in den Adsorptionsversuchen sprunghafte Veränderungen der Sekundärionenintensitäten gefunden worden (Tab. 4).

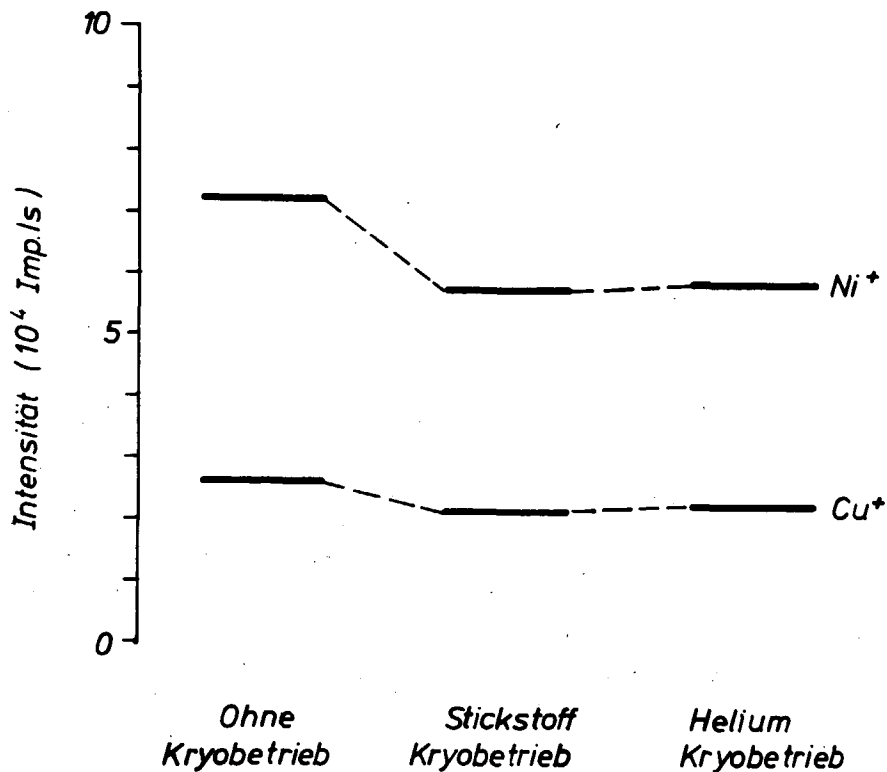


Abb. 10: Abhängigkeit der Ni^+ - und Cu^+ -Intensitäten von den Vakuumbedingungen

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf auf die SI-Intensitäten wurde der folgende Versuch durchgeführt: Eine 10At%Al-90 At% Cu-Probe wurde eine Stunde lang unter N_2 -Kryobetrieb beschossen. Danach wurde die Stickstoffzufuhr gestoppt. Die Abb. 11 zeigt den Verlauf der Sekundärionenintensitäten von $^{63}Cu^+$ und $^{27}Al^+$ sowie die mit dem Quadrupol gleichzeitig gemessenen Intensitäten von H_2O^+ , $N_2^+(+CO^+)$ und $O^+(+CH_4^+)$. Die Korrelation zwischen H_2O^+ und den SI-Intensitäten von Cu^+ und Al^+ sind deutlich zu erkennen.

Aus diesen Meßergebnissen geht folgendes hervor:

1. Mit Hilfe der Kryopumpe kann der Anteil der aktiven Restgaskomponenten verringert und damit ihr Einfluß auf die Sekundärionenintensitäten ausgeschaltet werden.
2. Innerhalb der Fehlergrenzen ist kein Unterschied in den Meßergebnissen zwischen Stickstoff- und Helium-Kryobetrieb feststellbar.

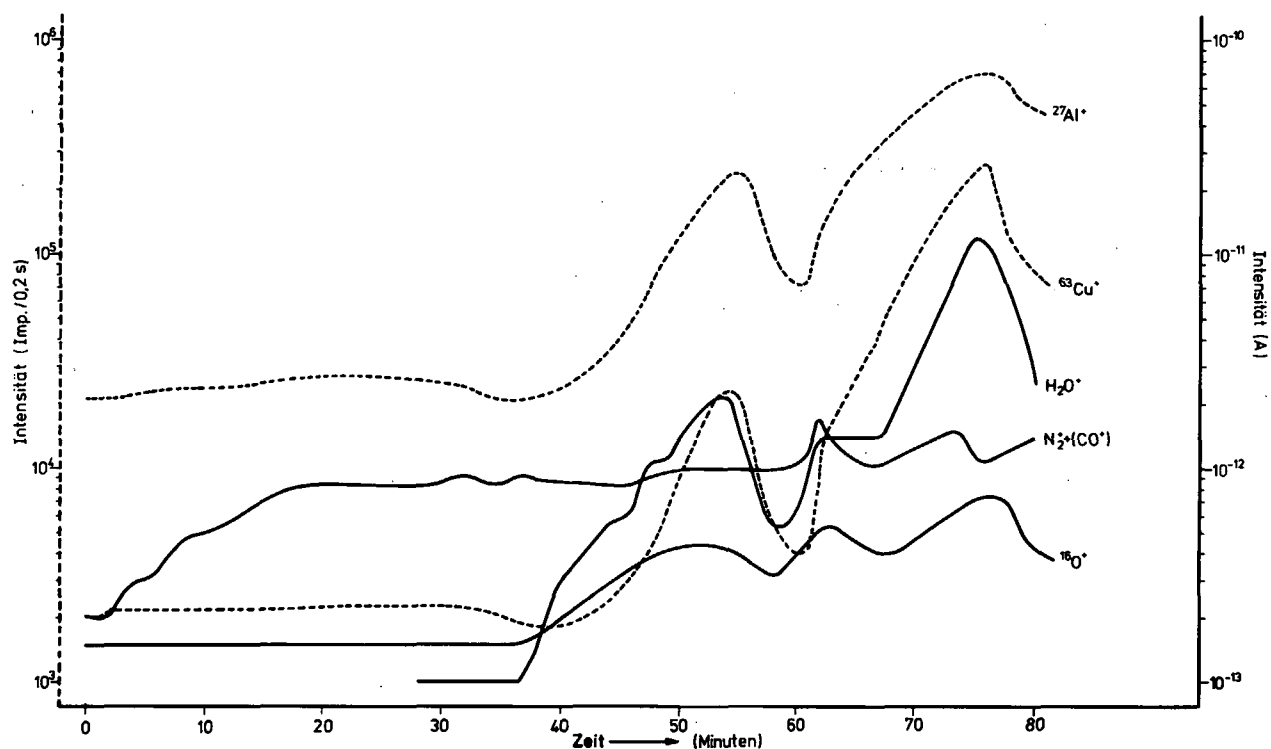


Abb. 11: Zeitabhängigkeit der Sekundärionen- und Restgasionenintensitäten nach Sperrung der Zufuhr von flüssigem Stickstoff

2.3.2 Abschätzung der Konzentration des in der Probe befindlichen Stickstoffs und Sauerstoffs

Die Anwesenheit von Wasserdampf und von elektronegativen Gasen wie Sauerstoff und Stickstoff auf der Beschußoberfläche verändert Sekundärionenintensitäten (Abs. 2.3.1). Während der Zerstäubung einer Probe unter Ar^+ -Beschuß gelangen Sauerstoff und Stickstoff außer aus dem Restgas auf folgende Weise an die Oberfläche:

1. Sauerstoff und Stickstoff können in der Probe vorhanden sein. Nach Abs. 2.2.2 betragen die Sauerstoff- und Stickstoff-Konzentrationen der Cu-Ni- und Cu-Al-Proben im Bulk für beide Probenreihen 19 At ppm bzw. 0.7 At ppm.
2. Sauerstoff und Stickstoff können dem Primärionenstrahl als Ionen beigemischt sein, in dem Festkörper implantiert werden und infolge Zerstäubung an der Oberfläche

erscheinen. Der Beitrag der beim Beschuß implantierten Sauerstoff- und Stickstoff-Ionen zu ihrer Konzentration in der Probe wird im Anhang 1 abgeschätzt.

Nach dieser Abschätzung liegen die Sauerstoff- bzw. Stickstoffkonzentrationen unter 500 At. ppm für Cu und Ni und für Al - wegen der geringeren Zerstäubungsausbeute - unter 1500 At. ppm.

2.3.3 Memory-Effekt

Unter Memory-Effekt versteht man die Erscheinung, daß Reste einer früher gemessenen Probe das Ergebnis der folgenden Messungen beeinflussen. In unserem Fall tritt ein Memory-Effekt dadurch auf, daß neutrale Sekundärteilchen sich an verschiedenen Stellen der Ionenquelle niederschlagen. Diese Niederschläge können unter Beschuß der reflektierten Primärionen und der Sekundärionen der nächsten Probe wieder zerstäuben, die Probe kontaminieren und die Meßergebnisse verfälschen. Dieser Effekt spielt besonders bei der Bestimmung von Spuren in einer Matrix eine Rolle. Dabei ist sowohl die Ionenausbeute als auch die Zerstäubungsausbeute von Bedeutung.

Zur Vermeidung des Memory-Effektes wurden die Proben der niedrigsten Konzentration des Elementes mit der höheren Ionenausbeute zuerst gemessen und die Cu-, Al und Ni-Niederschläge durch Zerstäuben einer Goldprobe mit Gold bedeckt. Die auftretenden Goldionen haben auf unsere Meßergebnisse keinen Einfluß.

2.3.4 Energieverteilungen der Sekundärionen

Im allgemeinen sind die Energieverteilungen der Sekundärionen verschiedener Elemente nicht gleich. Im vorhandenen doppelfokussierenden Massenspektrometer kann sowohl die Lage als auch die Breite des Energiefensters vorgewählt werden. Damit wird für die Messung der Sekundärionenintensitäten nur ein bestimmter Energiebereich der SI-Energie-

verteilung zugelassen. Nur wenn die Energieverteilungen der untersuchten Ionen gleich sind, ist das Verhältnis der Sekundärionenintensitäten der verschiedenen Elemente unabhängig von der Energie. Für die Ionen der Elemente Ni, Cu und Al ist diese Voraussetzung nicht gegeben³⁸⁻⁴¹). Um dennoch zuverlässige Verhältnisse der Sekundärionenintensitäten zu erhalten, können zwei Verfahren angewendet werden. Einmal kann durch Verwendung großer Energiefenster bei geeigneter Lage der weitaus größte Anteil der Ionen durchgelassen werden ($\sim 80\%-90\%$). Zum anderen kann durch Verwendung schmaler Energiefenster die Energieverteilung abgetastet und eine geeignete Mittelwertbildung durchgeführt werden.

Wir haben uns für das erste Verfahren entschieden. Das verwendete Energiefenster hatte eine Durchlaßbreite von 0-80 eV.

2.4 Durchführung der Messungen

Nach Abschluß aller vorbereitenden Messungen wurden die Betriebsbedingungen des Massenspektrometers festgelegt:

Primärionen	Ar^+
Primärionenenergie	11 keV
Primärionenstromdichte	1.5 mA/cm^2
Beschußwinkel	60°
Totaldruck bei N_2 -Kryobetrieb	$2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
Totaldruck bei He-Kryobetrieb	10^{-9} Torr

Alle im folgenden benutzten Meßwerte wurden bei Einsatz der Kryopumpe bei Betrieb mit flüssigem Stickstoff erhalten. Nur für Kontrollzwecke wurde in einigen Fällen die Kryopumpe mit flüssigem Helium betrieben.

Auf dem Probenhalter ist Platz für 3 Probenstücke. Zur Kontrolle wurde immer eine Probe verwendet, die in einer vorhergehenden Meßreihe analysiert worden war. Die Proben wurden nicht chemisch vorbehandelt. Nach Einbringen der Proben in den Ionenquellenraum wurde dieser evakuiert, bis sich ein Enddruck von $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ mit einer Restgaszusammensetzung entsprechend Abb. 9a eingestellt hatte.

Unter Beschuß mit Ar^+ -Ionen nehmen die Sekundärionenintensitäten mit der Zeit ab (Abb. 12), bis sie einen konstanten

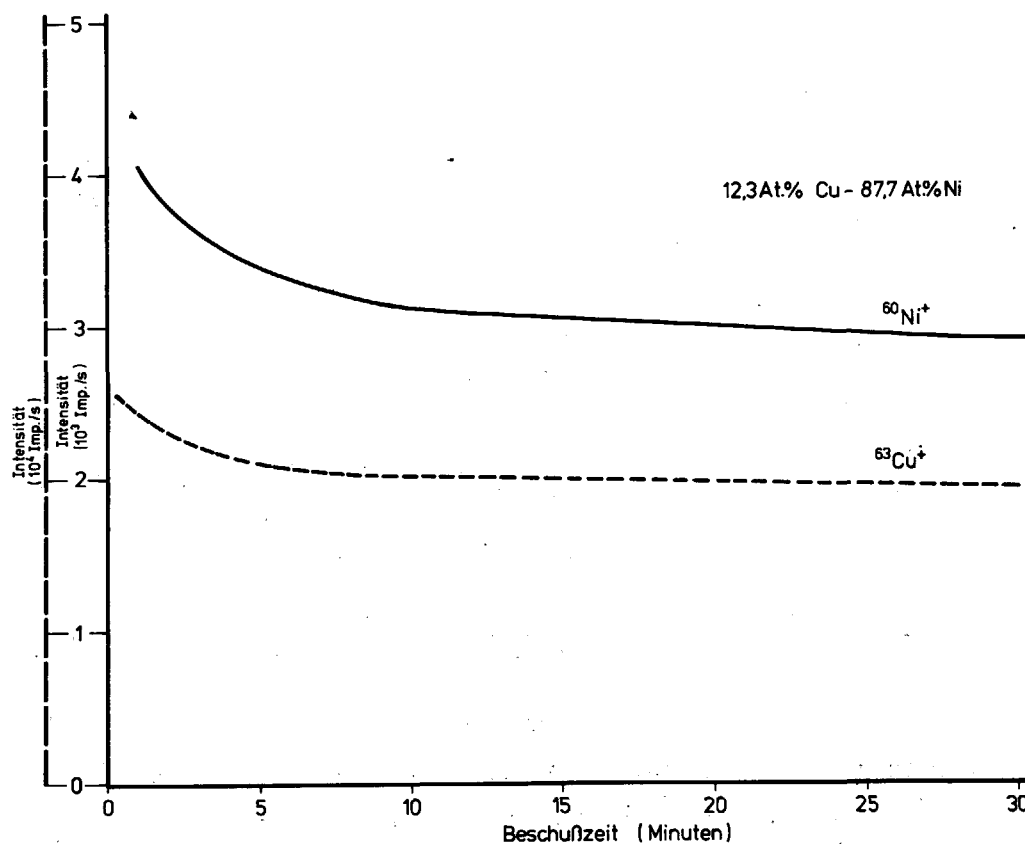


Abb. 12: Abhängigkeit der Sekundärionenintensitäten von der Beschußzeit, gemessen an der Probe 12.3 At.% Cu-87.7 At.% Ni

Wert erreichen. Die Abklingzeiten sind für die Ionensorten einer Zweikomponenten-Probe verschieden. Nachdem die Sekundärionenintensitäten konstant waren (nach ca. 30 min), wurden die Zählraten der einfach geladenen Ionen für die Ermittlung der Verhältnisse der Ionisierungskoeffizienten gemessen. Von jeder Probe wurden mindestens 5 Probenstücke untersucht. Da an jedem Probenstück mindestens 10 Einzelmessungen gemacht wurden, stehen für jede Probe mindestens 50 Meßwerte zur Verfügung. Die Auswertung wird im Kapitel 3 behandelt. Zusätzlich wurden jeweils zwei Gesamtspektren zur Bestimmung der Intensitäten der Clusterionen aufgenommen.

3. Meßergebnisse =====

3.1 Vorbemerkungen zur Auswertung

3.1.1 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten und der Ionenausbeuten

Für die Bestimmung des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(\text{Ni})/\beta_D^+(\text{Cu})$ bzw. $\beta_D^+(\text{Al})/\beta_D^+(\text{Cu})$ braucht man nach der Gleichung (1-5) die Konzentrationen $C(\text{Ni})$ und $C(\text{Cu})$ bzw. $C(\text{Al})$ und $C(\text{Cu})$ und das Verhältnis der Ionenausbeuten $S_D^+(\text{Ni})/S_D^+(\text{Cu})$ bzw. $S_D^+(\text{Al})/S_D^+(\text{Cu})$, das nach Gl. (1-7) gleich dem Verhältnis der Sekundärionenintensitäten ist. Das Verhältnis der Ionenausbeuten der reinen Materialien ist gleich dem Verhältnis der Sekundärionenintensitäten (Gl. (1-9)).

Als Meßwerte wurden die Zählraten der einfach geladenen Sekundärionen vorgewählter Isotope registriert (Abs. 2.4). Im Fall des Cu-Ni-Systems sind dies die Ionen $^{58}\text{Ni}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$ und $^{65}\text{Cu}^+$. Die Nickel-Isotope ^{61}Ni , ^{62}Ni und ^{64}Ni sind wegen der kleinen Isotopenhäufigkeiten (Tab. 1) für die Auswertung nicht benutzt worden. Im Fall des Cu-Al-Systems wurden die Ionen $^{27}\text{Al}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$ und $^{65}\text{Cu}^+$ gemessen. Aus den bekannten Isotopenhäufigkeiten und den Zählraten wurden die Sekundärionenintensitäten wie folgt berechnet:

$$I_S(\text{Ni}^+) = \frac{1}{2} \left[\frac{I_S(^{58}\text{Ni}^+)}{0.683} + \frac{I_S(^{60}\text{Ni}^+)}{0.261} \right]$$

$$I_S(\text{Cu}^+) = \frac{1}{2} \left[\frac{I_S(^{63}\text{Cu}^+)}{0.691} + \frac{I_S(^{65}\text{Cu}^+)}{0.309} \right]$$

$$I_S(\text{Al}^+) = I_S(^{27}\text{Al}^+)$$

Mit den Intensitäten und Konzentrationen der Proben (Tab. 2 und 3) wurde das Verhältnis der Ionisierungseffizienten der Legierungen bzw. das Verhältnis der Ionenausbeuten der reinen Materialien bestimmt. Daraus wurde dann für gleichartige Proben Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

3.1.2 Clusterionen

Vor der Auswertung der Sekundärionenintensitäten der Clusterionen muß festgestellt werden, ob eine Massenzahl von Clustern unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung besetzt ist. So haben z.B. die Dimeren $^{62}\text{Ni}-^{64}\text{Ni}$, $^{61}\text{Ni}-^{65}\text{Cu}$ und $^{63}\text{Cu}-^{63}\text{Cu}$ die gleiche Masse 126. Ist die Massenzahl einfach besetzt, so kann die SI-Intensität des Clusters aus der Intensität des Peaks dividiert durch die Isotopenhäufigkeit des Clusters (Anhang 2) berechnet werden. Zum Beispiel kann die Massenzahl 116 nur mit den Dimeren $^{58}\text{Ni}_2$ besetzt sein. Die Intensität der Ni_2 -Cluster ist dann

$$I_S(\text{Ni}_2^+) = I_S(116) / H(^{58}\text{Ni}_2) = I_S(116) / 0.466$$

wobei $I_S(116)$ die Intensität des Peaks der Masse 116 ist. Ist eine Masse M^* mit zwei verschiedenen Clustern unterschiedlicher Atomsorten besetzt und die Intensität eines Clusters bekannt, so läßt sich die unbekannte Intensität des anderen Clusters berechnen, indem man die Intensität des bekannten Clusters mal seiner Häufigkeit bei der Masse M^* von der Intensität $I_S(M^*)$ der Masse M^* subtrahiert und die Differenz durch die Häufigkeit des unbekannten Clusters dividiert. Die Masse 121 ist z.B. mit den Dimeren $^{60}\text{Ni}-^{61}\text{Ni}$ und $^{58}\text{Ni}-^{63}\text{Cu}$ besetzt. Die Intensität des Dimeren Cu-Ni läßt sich wie folgt berechnen:

$$I_S(\text{CuNi}^+) = \frac{I_S(121) - I_S(\text{Ni}_2^+) \times H(^{60}\text{Ni}-^{61}\text{Ni})}{H(^{58}\text{Ni}-^{63}\text{Cu})} = \frac{I_S(121) - 0.006 I_S(\text{Ni}_2^+)}{0.472}$$

Für mehrfach besetzte Massen wird die unbekannte Intensität nach dem gleichen Verfahren berechnet.

Da Al nur ein Isotop hat, ist die Auswertung der Intensitäten der Cu_nAl_m -Cluster einfacher. Die Isotopen-Häufigkeit der Cu_nAl_m -Cluster ist gleich der Isotopen-Häufigkeit der Cu_n -Cluster.

3.2 Ergebnisse der Messungen am System Cu-Ni (reine Metalle)

3.2.1 Verhältnis der Ionenausbeuten von Ni und Cu

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Ionenausbeuten $S_{r\text{Ni}}^+(\text{Ni})/S_{r\text{Cu}}^+(\text{Cu})$ wurden die Sekundärionenintensitäten jeweils an fünf verschiedenen reinen Ni- und Cu-Proben unter N_2 -Kryobetrieb gemessen. Der berechnete Mittelwert der Ionenausbeuten und die relative Standardabweichung betragen:

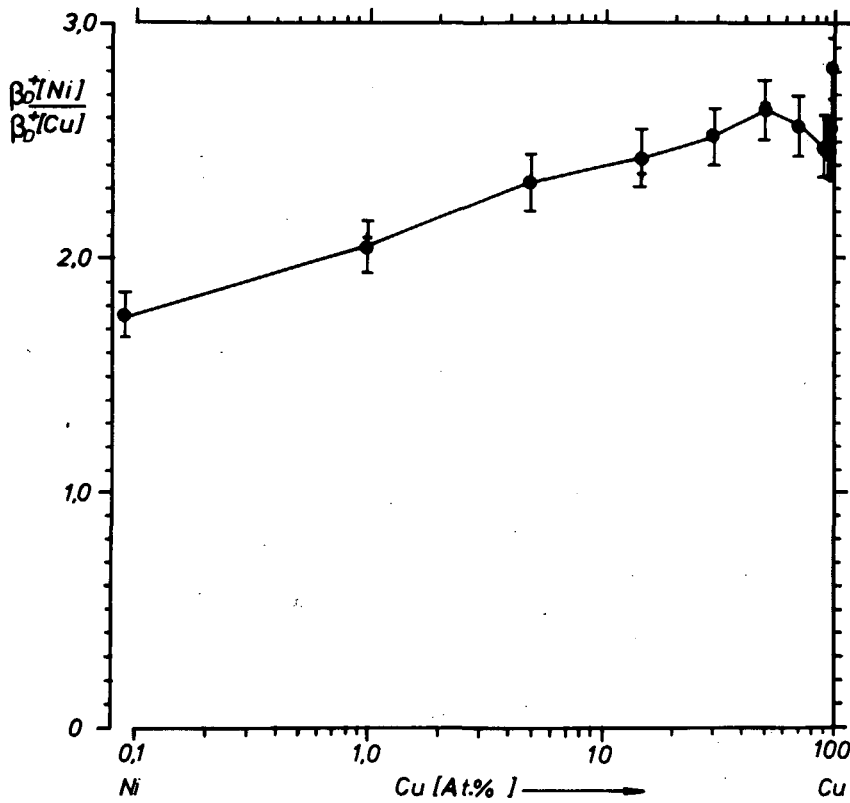
$$S_{r\text{Ni}}^+(\text{Ni})/S_{r\text{Cu}}^+(\text{Cu}) = 1.4 \quad \sigma_{\text{rel}} = \pm 14\% \quad (3-1)$$

3.2.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten

In Abb. 13 und 14 ist das Verhältnis $\beta_D^+(\text{Ni})/\beta_D^+(\text{Cu})$ als Funktion der Kupfer- bzw. der Nickel-Konzentration dargestellt. Es wurden zwei Darstellungen gewählt, weil die Ergebnisse für kleine Konzentrationen von Nickel in Kupfer bzw. von Kupfer in Nickel nicht übersichtlich zusammen dargestellt werden können. Die relative Standardabweichung dieser Ergebnisse beträgt $\sigma_{\text{rel}} \leq 5\%$. Die Fehlerbalken entsprechen $\sigma_{\text{rel}} = 5\%$.

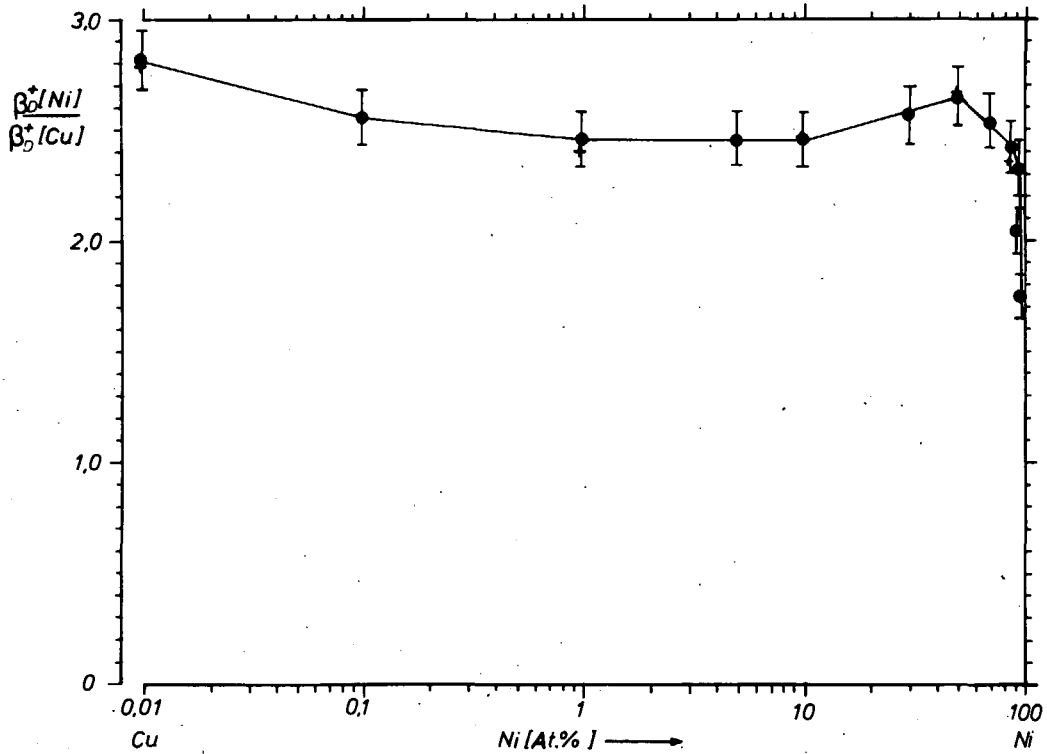
3.2.3 Ni_nCu_m^+ -Clusterionen

Die Abbildungen 15-23 zeigen den Verlauf von $I_s(\text{Ni}_n\text{Cu}_m^+)$ in Abhängigkeit von der Ni-Atomzahl n und der Cu-Atomzahl m für Konzentrationen im Bereich $1\text{At}\% \leq C(\text{Cu}) \leq 99\text{At}\%$.



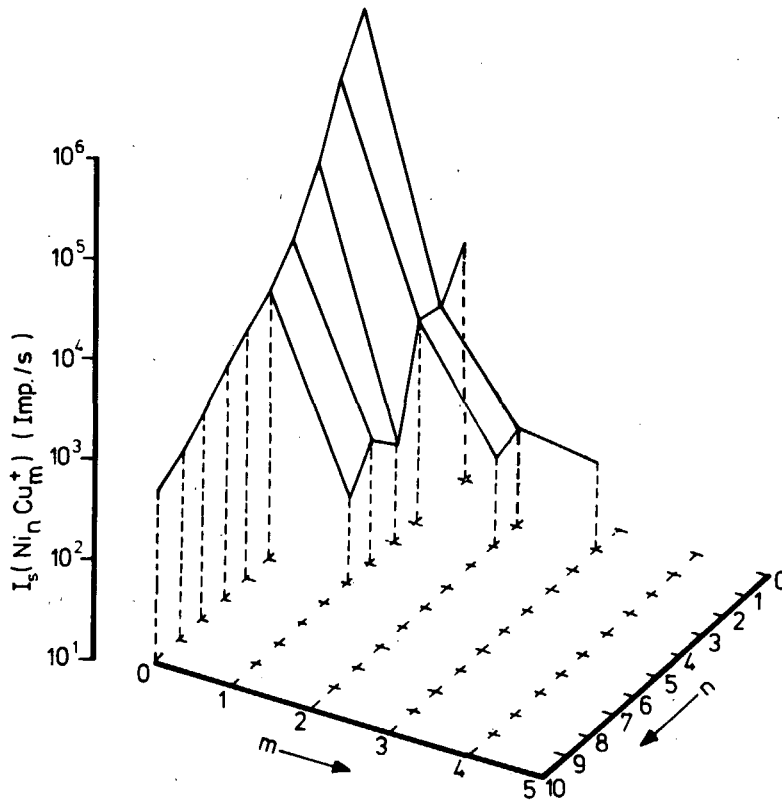
System Cu-Ni + : Helium Kryobetrieb • : Stickstoff Kryobetrieb

Abb. 13: Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Ni^+ zu Cu^+ als Funktion der Cu-Konzentration



System Cu-Ni + : Helium Kryobetrieb • : Stickstoff Kryobetrieb

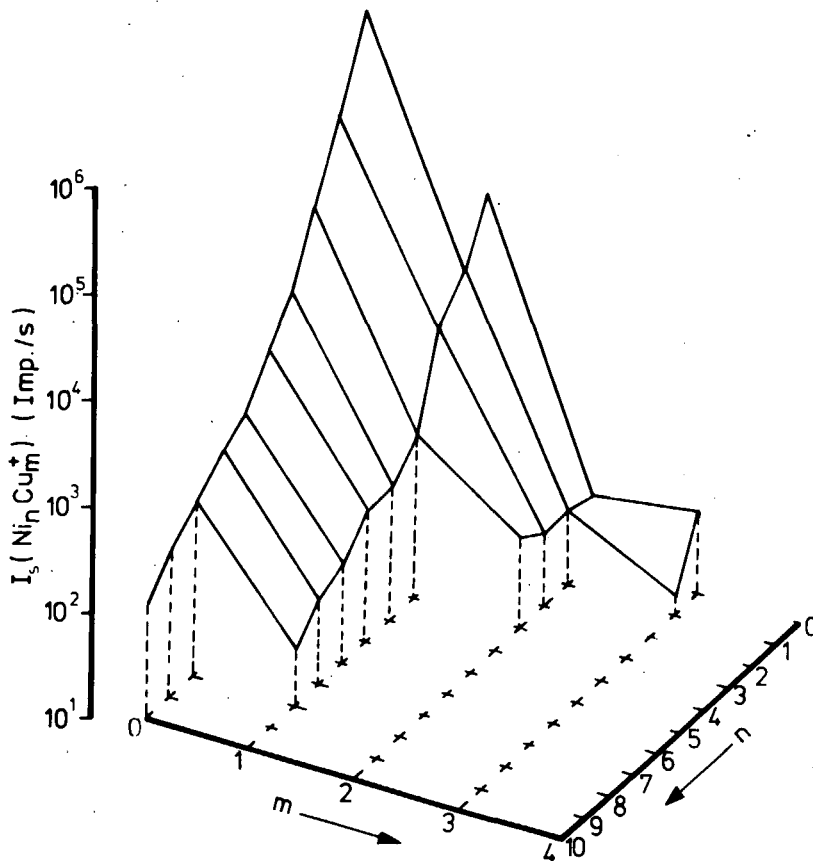
Abb. 14: Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Ni^+ zu Cu^+ als Funktion der Ni-Konzentration



Probe 5 (1 At.% Cu - 99 At.% Ni)

Abb. 15:

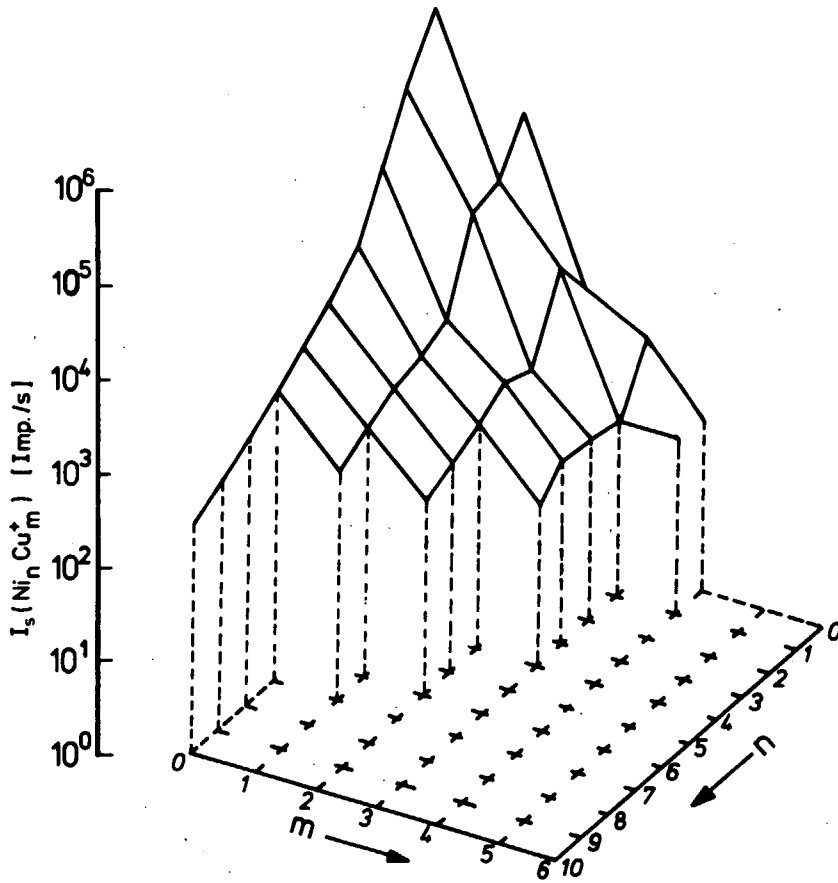
Intensität von Ni_nCu_m^+ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 6 [5 At.% Cu - 95 At.% Ni]

Abb. 16:

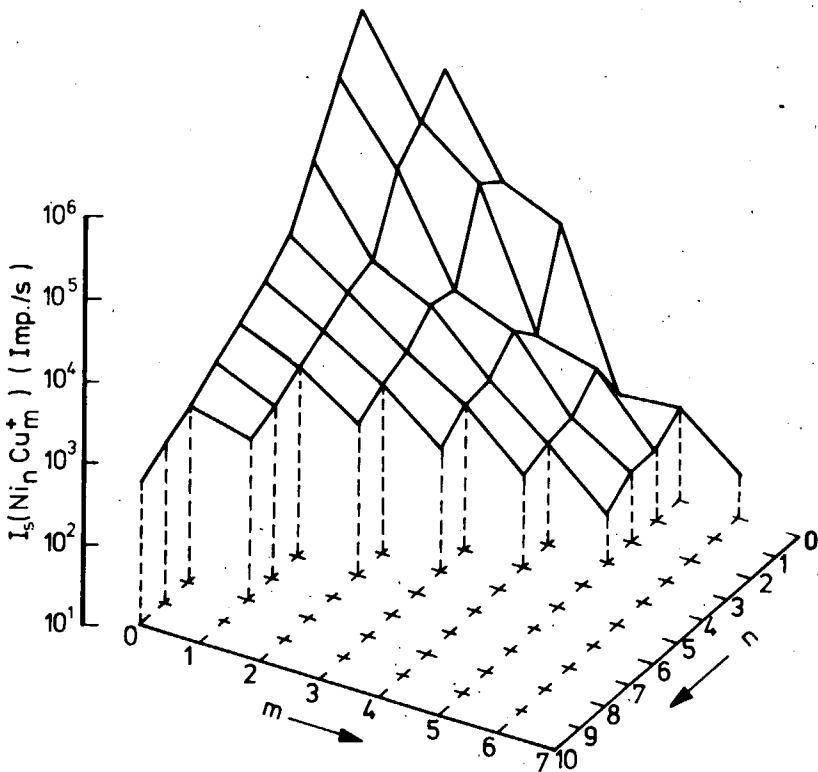
Intensität von Ni_nCu_m^+ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 07 (12,3 At.% Cu - 87,7 At.% Ni)

Abb. 17:

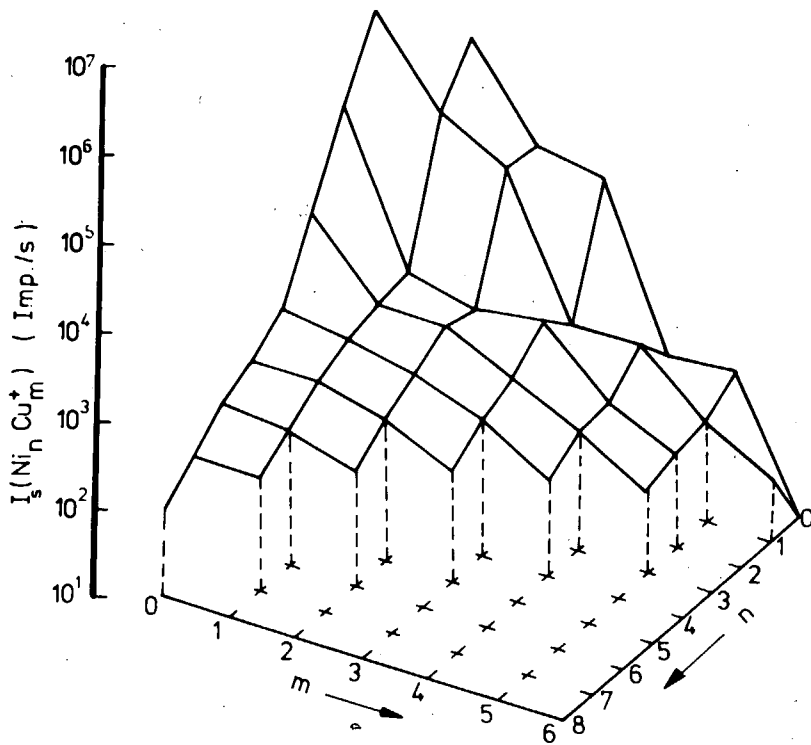
Intensität von $\text{Ni}_n \text{Cu}_m^+$ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 08 (30 At.% Cu - 70 At.% Ni)

Abb. 18:

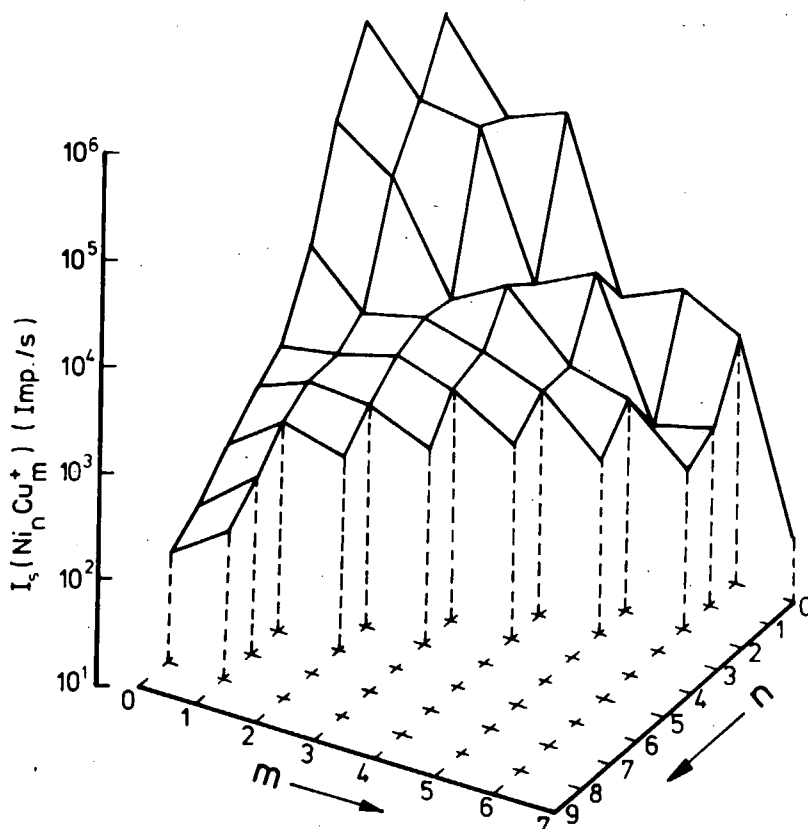
Intensität von $\text{Ni}_n \text{Cu}_m^+$ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 09 (50,0 At% Cu - 50,0 At% Ni)

Abb. 19:

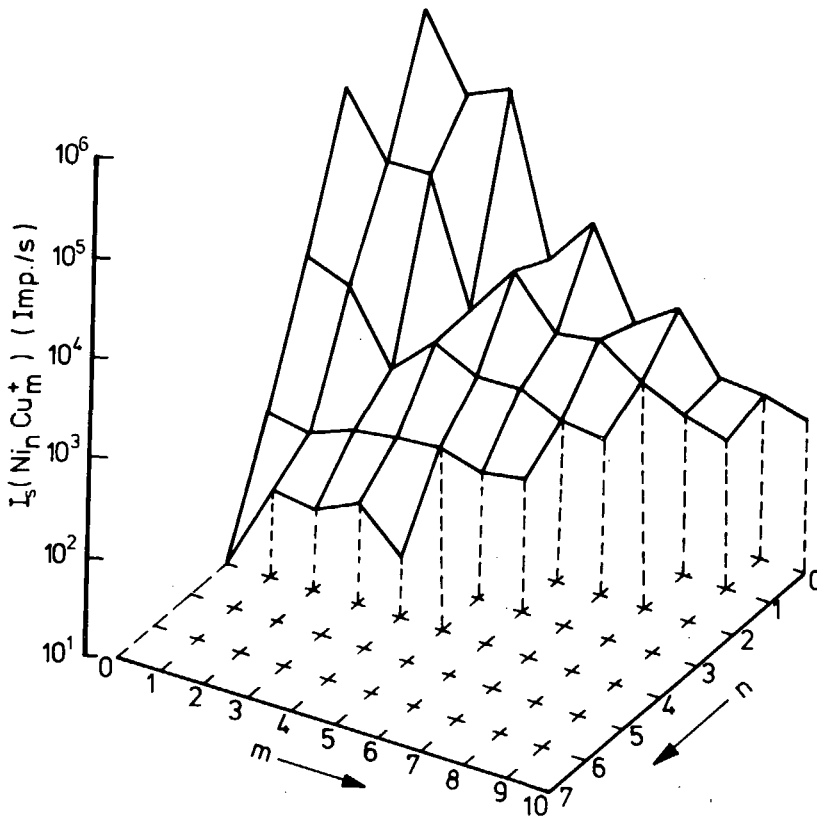
Intensität von Ni_nCu_m^+ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 10 (29,6 At% Ni - 70,4 At% Cu)

Abb. 20:

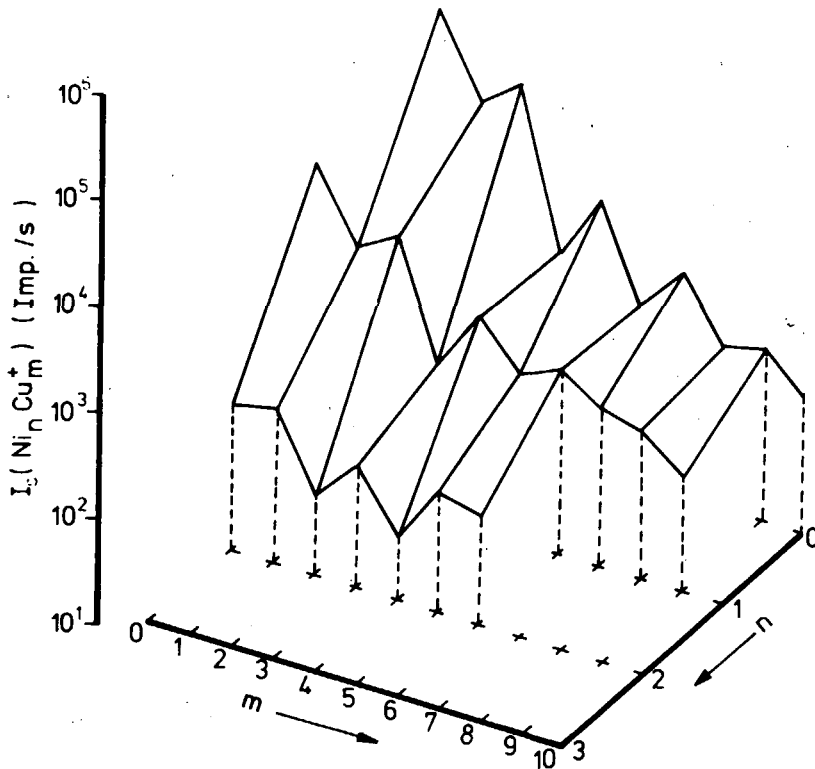
Intensität von Ni_nCu_m^+ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 11 (10 At% Ni - 90 At% Cu)

Abb. 21:

Intensität von $\text{Ni}_n \text{Cu}_m^+$ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m



Probe 12 (5 At% Ni - 95 At% Cu)

Abb. 22:

Intensität von $\text{Ni}_n \text{Cu}_m^+$ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m

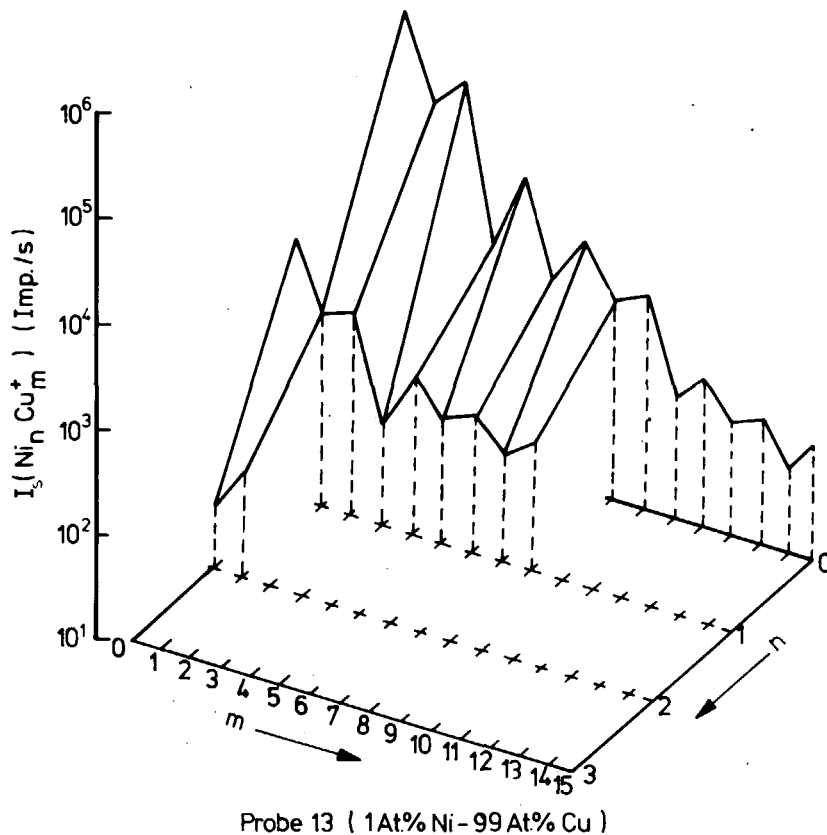


Abb. 23:

Intensität von Ni_nCu_m^+ -
Ionen in Abhängig-
keit von der Ni-Atom-
zahl n und der Cu-
Atomzahl m

Es wurden Cluster mit noch höherer Atomzahl ($n+m$) gefunden, jedoch konnten sie nicht aufgelöst werden.

Die Intensitätsskala beginnt auf der Basisebene des Koordinatensystems. Die relative Standardabweichung der Meßpunkte beträgt $\sigma_{\text{rel}} \leq 10\%$. Diese relative Standardabweichung erreicht ihren maximalen Wert von 10 % bei den Clustern mit höherer Anzahl von Atomen.

Die Impulsraten wurden hinsichtlich der Massendiskriminierung des SEV's nicht korrigiert. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Clustermessungen für Proben mit Cu- und Ni-Konzentrationen unter 1 At% werden im Zusammenhang mit den Intensitäten von Cu^+ und Ni^+ dargestellt (Abb. 24,25). Abb. 24 zeigt den Verlauf der Verhältnisse der Sekundärionenintensitäten von Cu_n^+ zu Cu^+ in Abhängigkeit von der Anzahl der Cu-Atome n .

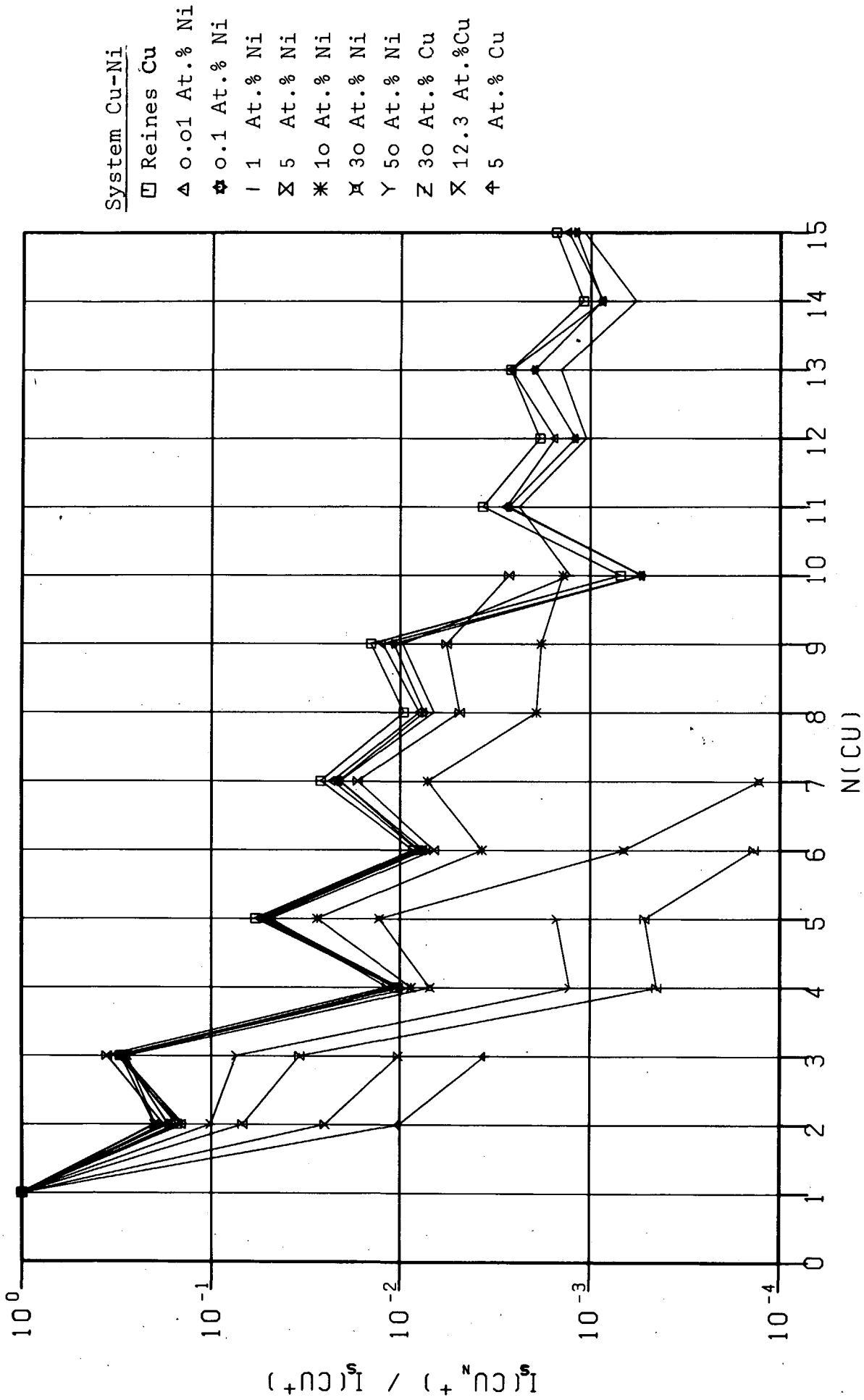


Abb. 24: Verhältnis der Intensitäten von Cu_n^+ -Clusterionen zu der Cu^+ -Intensität als Funktion der Anzahl der Cu-Atome $n(Cu)$.

Abb. 25 entspricht Abb. 24 für Ni. Die relative Standardabweichung für diese beiden Kurvenscharen beträgt

$$\sigma_{\text{rel}} \leq 15 \% \quad (n \geq 2).$$

3.3 Ergebnisse der Messungen am System Cu-Al

3.3.1 Verhältnis der Ionenausbeuten von Al und Cu (reine Metalle)

Die Sekundärionenintensitäten von einfach geladenen Al- und Cu-Ionen wurden an jeweils fünf verschiedenen Proben gemessen. Der Mittelwert und die Standardabweichung des Verhältnisses der Sekundärionenausbeuten betragen:

$$S_{\text{rAl}}^+ (\text{Al}) / S_{\text{rCu}}^+ (\text{Cu}) = 35 \quad \sigma_{\text{rel}} = \pm 20 \% \quad (3-2)$$

3.3.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten

Das Verhältnis $\beta_D^+ (\text{Al}) / \beta_D^+ (\text{Cu})$ wird als Funktion der Cu- und der Al-Konzentration in den Abb. 26 bzw. 27 dargestellt. Für diese Ergebnisse gilt:

$$\sigma_{\text{rel}} \begin{cases} \pm 10 \% & \text{für } C(\text{Al}) \leq 0.1 \text{ At\%} \\ \pm 5 \% & \text{für } C(\text{Al}) \geq 1 \text{ At\%} \end{cases}$$

Für den Konzentrationsbereich $15 \text{ At\%} < C(\text{Cu}) < 70 \text{ At\%}$ standen keine Proben zur Verfügung.

3.3.3 Cu_nAl_m^+ -Clusterionen

In diesem System wurden aus den Sekundärionenintensitäten der Cluster an den kupferreichen Cu-Al-Proben folgende Verhältnisse der Intensitäten berechnet:

- i. Abb. 28 zeigt das Verhältnis der Intensitäten von einfach geladenen Cu_n^+ zu Cu^+ als Funktion der Anzahl der Cu-Atome. Parameter ist die Konzentration der Probe (Tab. 3). Für diese Verhältnisse ist

$$\sigma_{\text{rel}} \leq 15 \% \quad (n \geq 2).$$

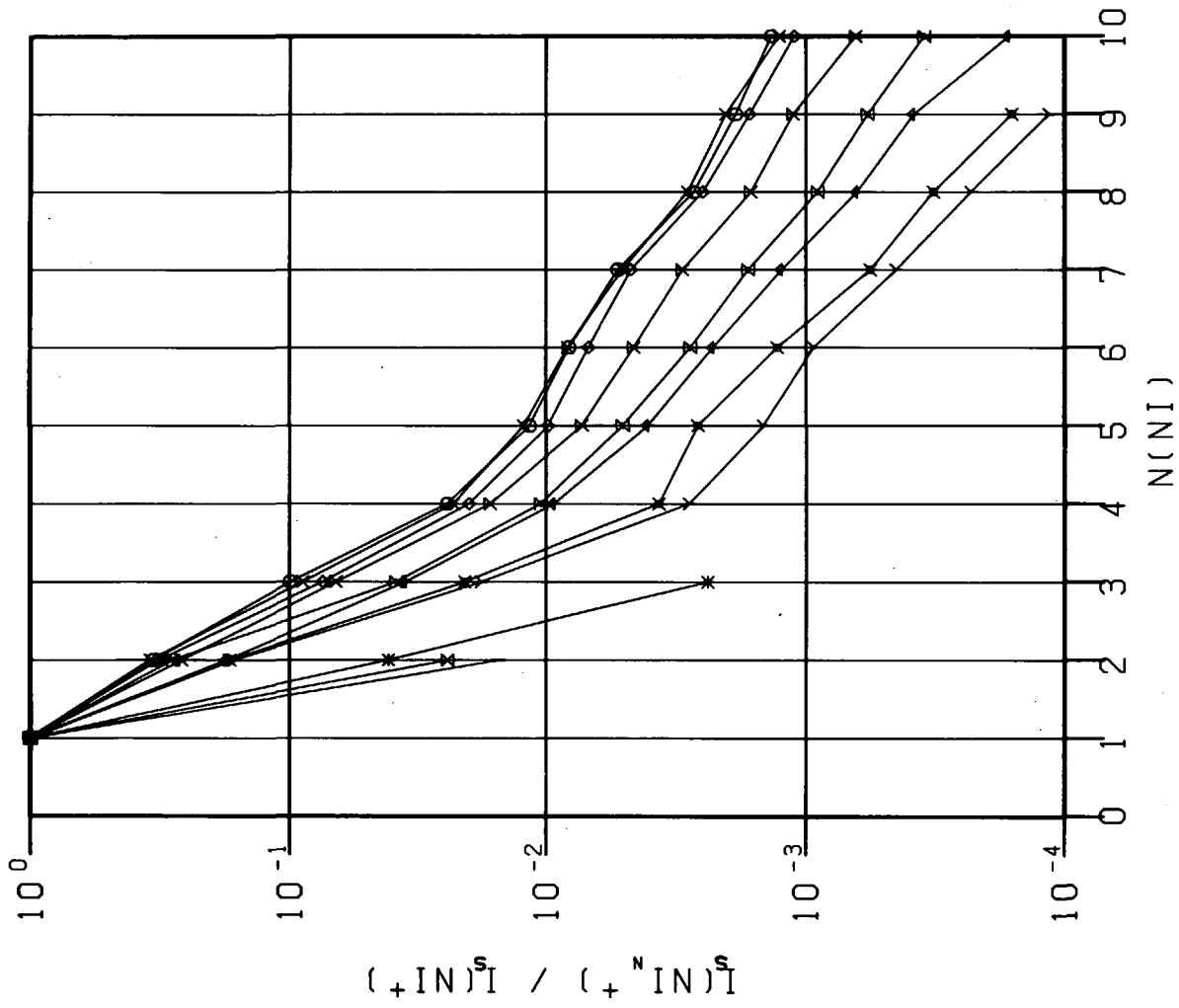


Abb. 25: Verhältnis der Intensitäten von Ni^+ -Clusterionen zu der Ni^+ -Intensität als Funktion der Anzahl der Ni-Atome $n(\text{Ni})$.

- ii. Die Verhältnisse der Intensitäten von Al_n^+ zu Al^+ ($n \leq 2$) sind in der Abb. 29 dargestellt.
- iii. Das Verhältnis der Intensitäten von Cu_nAl^+ zu Cu^+ als Funktion der Anzahl der Cu-Atome im Cluster ist für die verschiedenen Proben in der Abb. 30 dargestellt.

An den Aluminiumreichen Cu-Al-Proben wurden folgende Verhältnisse der Sekundärionenintensitäten berechnet:

- 1. Die Verhältnisse der Intensitäten von Al_n^+ zu Al^+ als Funktion der Anzahl der Al-Atome (Abb. 31).
- 2. Die Verhältnisse der Intensitäten von CuAl_n^+ zu Al^+ ($n \leq 4$) als Funktion der Anzahl der Al-Atome (Abb. 32).

Für diese Kurvenscharen ist $\sigma_{\text{rel}} \leq 15 \%$ ($n \geq 2$).

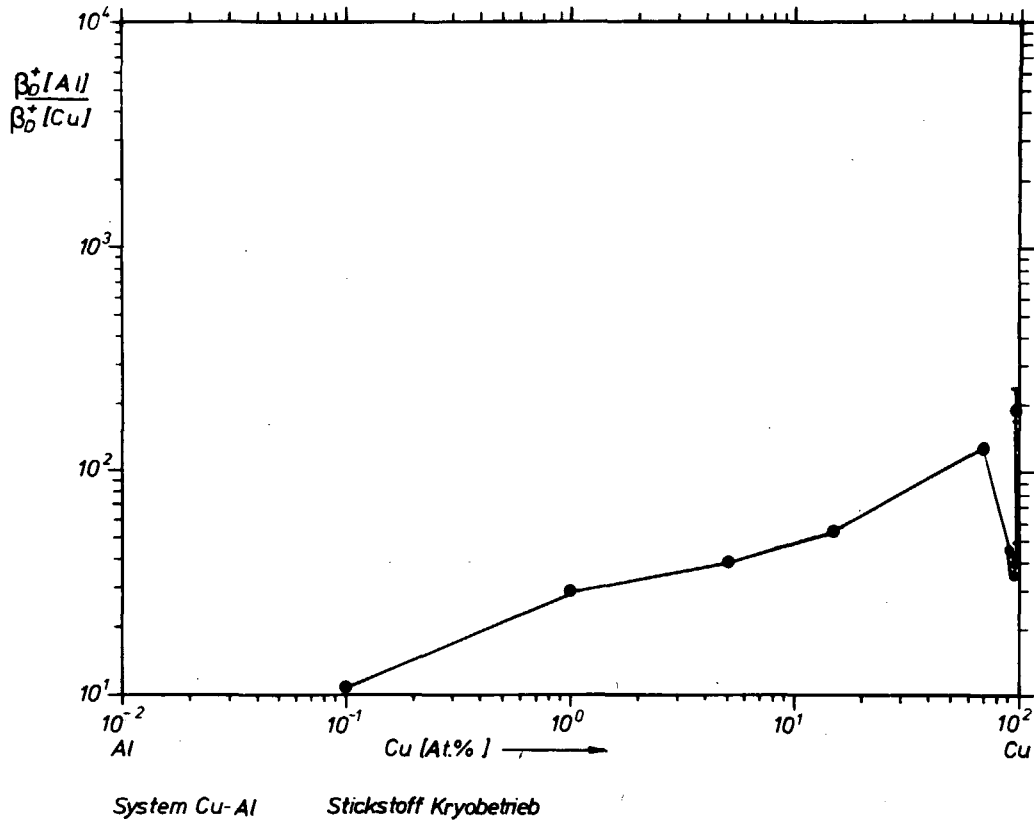


Abb. 26: Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Al^+ zu Cu^+ als Funktion der Cu-Konzentration

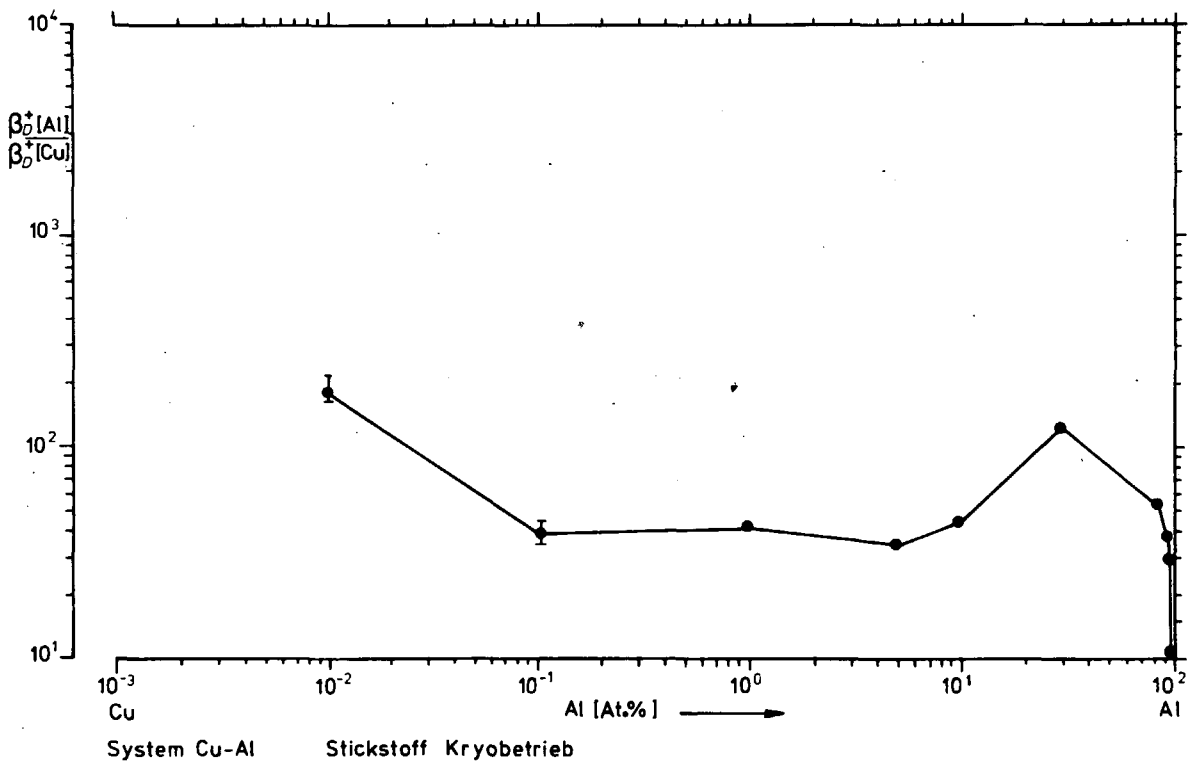


Abb. 27: Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Al^+ zu Cu^+ als Funktion der Al-Konzentration

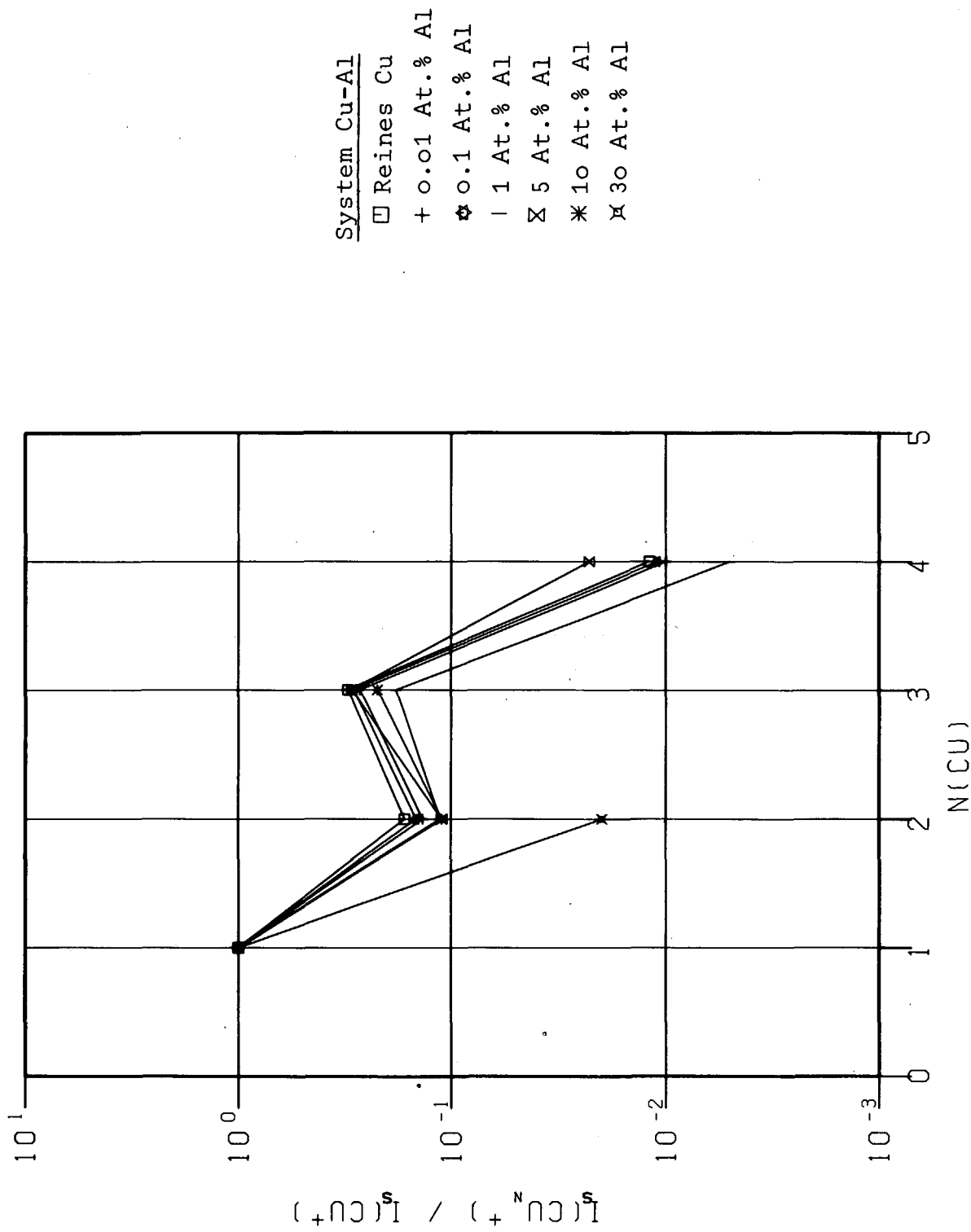


Abb. 28: Verhältnis der Intensitäten von Cu^+ -Clusterionen zu der Cu^+ -Intensität als Funktion der Anzahl der Cu-Atome $n(Cu)$.

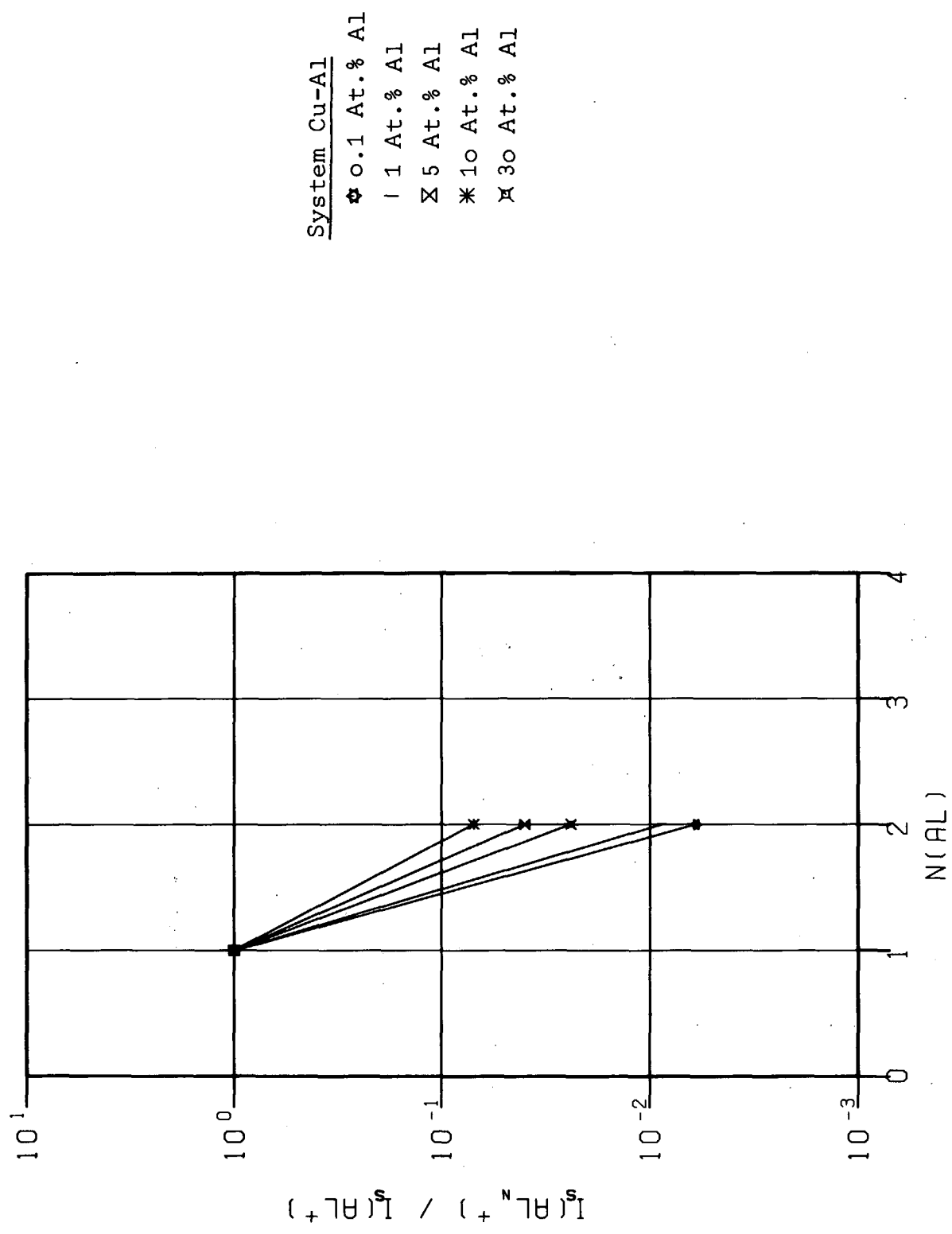
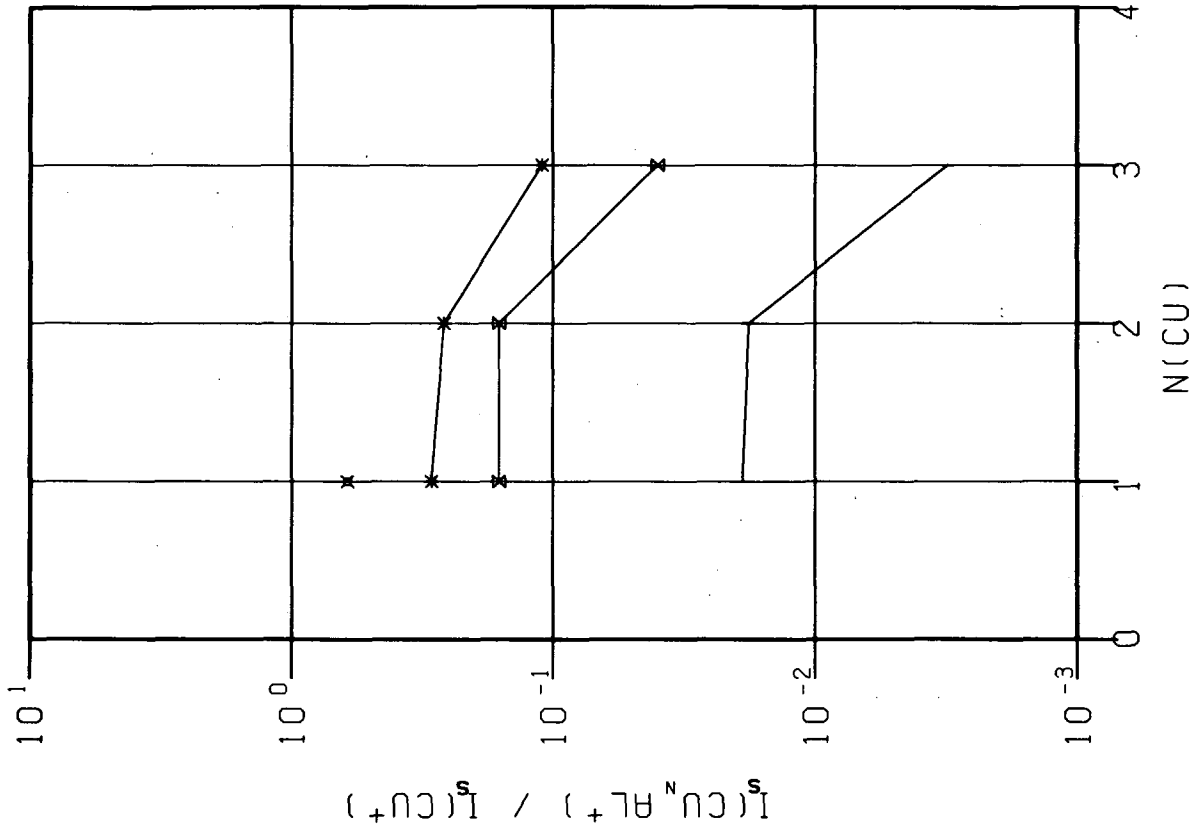


Abb. 29: Verhältnis der Intensitäten von Al_n^+ -Clusterionen zu der Al^+ -Intensität als Funktion der Anzahl der Al-Atome $n(Al)$.



System Cu-Al	
x	30 At.% Al
*	10 At.% Al
x	5 At.% Al
	1 At.% Al

Abb. 30: Verhältnis der Intensitäten von Cu_nAl^+ -Clusterionen zu der Intensität von Cu^+ -Ionen als Funktion der Anzahl der Cu-Atome $n(\text{Cu})$.

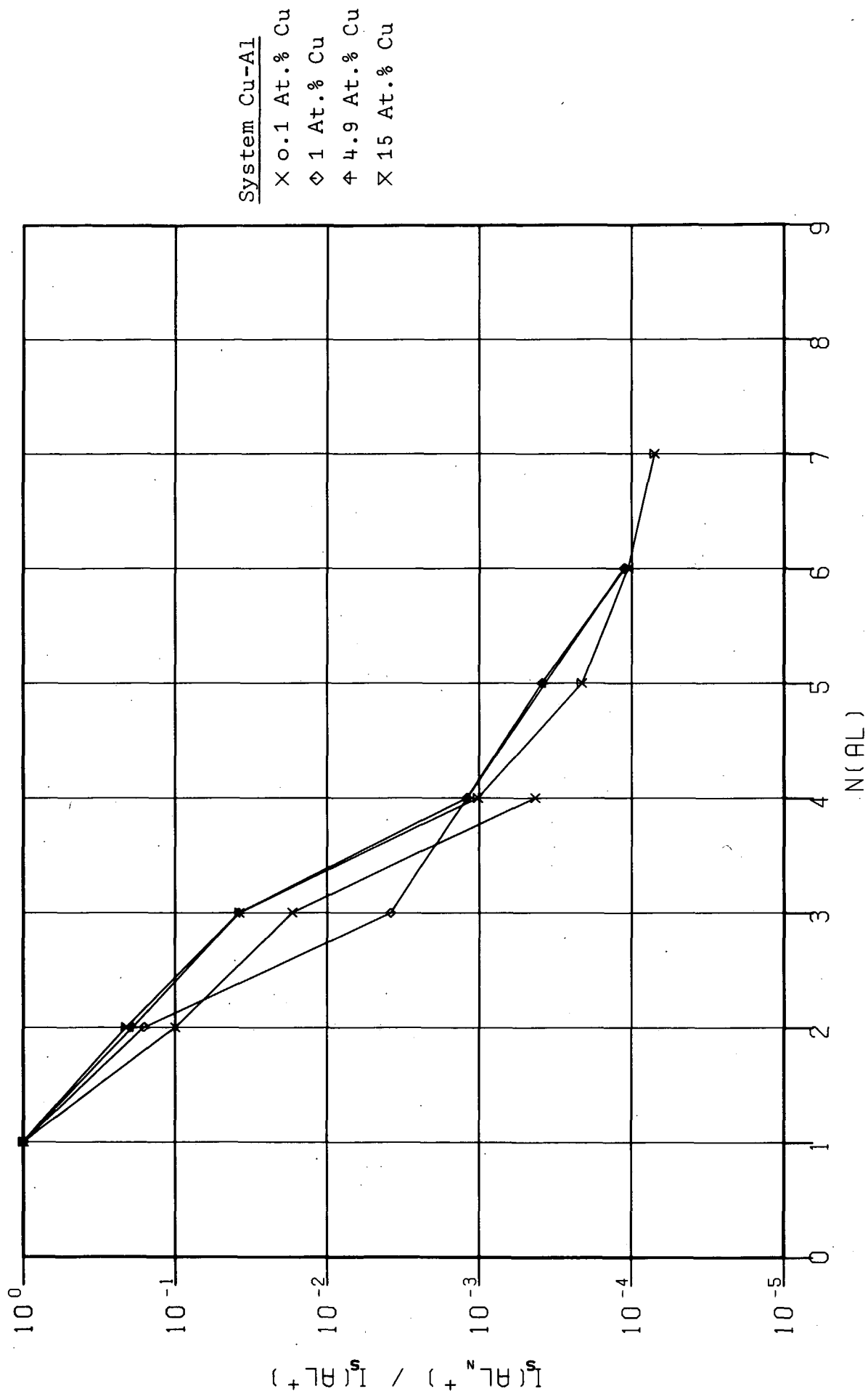


Abb. 31: Verhältnis der Intensitäten von Al_n^+ -Clusterionen zu der Intensität von Al^+ -Ionen als Funktion der Anzahl der Al-Atome $n(Al)$.

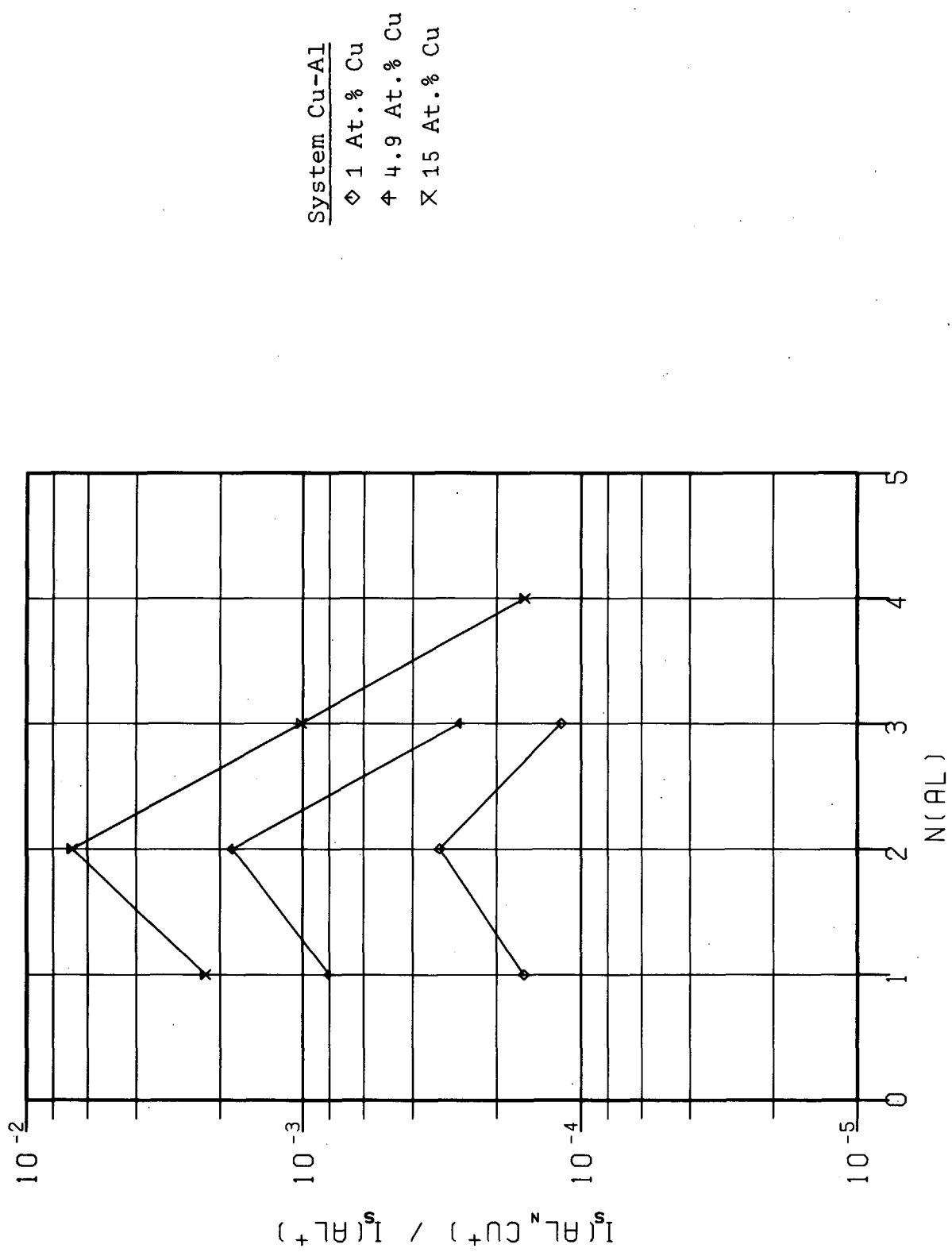


Abb. 32: Verhältnis der Intensitäten von $Al_n Cu^+$ -Clusterionen zu der Intensität von Al^+ -Ionen als Funktion der Anzahl der Al-Atome $n(Al)$.

4. Diskussion der Meßergebnisse =====

4.1 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten

4.1.1 Vorbemerkung

Die Sekundärionenausbeute eines reinen Elementes M ist als Produkt der Zerstäubungsausbeute S_{rM} und des Ionisierungskoeffizienten $\beta_{rM}^+(M)$ definiert (Gl.(1-2), $C=1$). Fügt man eine geringe Anzahl von Atomen eines Elementes V dem reinen Element M hinzu, so werden die Zerstäubungsausbeute S_{rM} und der Ionisierungskoeffizient des Elementes M $\beta_{rM}^+(M)$ in der Probe MV nicht beeinflusst. Die V-Atome zerstäuben zusammen mit den M-Atomen, d.h., sie zerstäuben mit der Gesamtzerstäubungsausbeute S_{MV} , die gleich der des reinen M-Materials S_{rM} ist. Für den Ionisierungskoeffizienten der V-Atome $\beta_{MV}^+(V)$ in der Probe MV erwartet man dagegen einen Unterschied zu $\beta_{rV}^+(V)$, da die Wechselwirkungen zwischen V- und M-Atomen verschieden von denen zwischen V- und V-Atomen sind, d.h. die Ionisierung des V-Atoms wird von der Wechselwirkung mit den M-Atomen beeinflusst:

$$\beta_{rV}^+(V) \neq \beta_{MV}^+(V) \simeq \beta_M^+(V)$$

Mit zunehmender Konzentration $C(V)$ tritt zu den Wechselwirkungen zwischen M- und V-Atomen die Wechselwirkung zwischen den V-Atomen. Dabei sollten sich die Zerstäubungsausbeute des Targets und die Ionisierungskoeffizienten der beiden Komponenten ändern. Hier stellt sich die Frage, wie groß die maximale Konzentration $C(V)$ sein darf, bei der $\beta_{MV}^+(V)$ bzw. $\beta_{MV}^+(M)$ noch gleich $\beta_M^+(V)$ bzw. $\beta_{rM}^+(M)$ ist. In dieser Arbeit wurde das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten der beiden Komponenten bestimmt, so daß die Frage hier lautet: Wie hoch darf $C(V)$ sein, damit

$$\frac{\beta_{MV}^+(V)}{\beta_{MV}^+(M)} = \text{konstant} = \frac{\beta_M^+(V)}{\beta_{rM}^+(M)}$$

bleibt.

Danach ist zu erwarten, daß es in einem Zweikomponenten-System zwei Konzentrationsbereiche gibt - an jeder Seite der Konzentrationsskala jeweils einen - , in denen die Verhältnisse der Ionisierungskoeffizienten konstant sind. Dazwischen sollte ein kontinuierlicher Übergang stattfinden.

Die Sekundärionenausbeute der V-Atome hängt also von der Zerstäubungsausbeute S_M und dem Einfluß der M-Atome auf den Ionisierungskoeffizienten $\beta_M^+(V)$ ab. In den beiden Konzentrationsbereichen, in denen sowohl das Verhältnis des Ionisierungskoeffizienten $\beta_M^+(V)/\beta_{rM}^+(M)$ als auch das der Zerstäubungsausbeuten S_{MV}/S_{rM} konstant sind, gilt:

$$\begin{aligned} S_{MV}^+(V) &= C(V) S_{MV} \beta_{MV}^+(V) \\ &\approx C(V) S_{rM} \beta_M^+(V) = S_M^+(V) \end{aligned} \quad (4-1)$$

Und für die M-Atome

$$\begin{aligned} S_{MV}^+(M) &= C(M) S_{MV} \beta_{MV}^+(M) \\ &\approx C(M) S_{rM} \beta_{rM}^+(M) \end{aligned} \quad (4-2)$$

Vergleicht man die Sekundärionenausbeute $S_M^+(V)$ mit der Sekundärionenausbeute $S_{rV}^+(V)$, wenn man von $C(V)$ absieht, so gibt es einen Einfluß der M-Atome auf die Sekundärionenausbeute der V-Atome, wenn

$$S_{rM} \beta_M^+(V) \neq S_{rV} \beta_{rV}^+(V) \quad (4-3)$$

gilt. Dividiert man beide Seiten durch $S_{rM} \beta_{rM}^+(M)$, so führt dies zu

$$\frac{\beta_M^+(V)}{\beta_{rM}^+(M)} \neq \frac{S_{rV} \beta_{rV}^+(V)}{S_{rM} \beta_{rM}^+(M)} = \frac{S_{rV}^+(V)}{S_{rM}^+(M)} \quad (4-4)$$

Man kann auch einen Faktor $h_M^+(V)$ definieren, der den Einfluß der M-Atome auf die Sekundärionenausbeute der V-Atome kenntlich macht:

$$h_M^+(V) = \frac{\beta_M^+(V)}{\beta_{rM}^+(V)} \frac{S_{rM}^+(M)}{S_{rV}^+(V)} \quad (4-5)$$

Bei $h_M^+(V) \neq 1$ spricht man von einem Matrix-Effekt.

4.1.2 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(\text{Ni})/\beta_D^+(\text{Cu})$

Zur Feststellung eines Einflusses der Matrix auf die Sekundärionenausbeute niedriger Verunreinigungskonzentrationen ist es erforderlich, das Verhältnis der Ionenausbeuten an reinen Materialien zu bestimmen.

Das Verhältnis der Ionenausbeuten $S_{r\text{Ni}}^+(\text{Ni})/S_{r\text{Cu}}^+(\text{Cu})$ an reinen Materialien wurde auch von anderen Autoren gemessen. Einige dieser Meßergebnisse sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

$S_{r\text{Ni}}^+(\text{Ni})/S_{r\text{Cu}}^+(\text{Cu})$	Anmerkungen	Lit. Angabe
2.5	12 keV Ar^+ , $\theta^* = 45^\circ$, Druck: 2×10^{-6} Torr	Beske ²²⁾
3.4	40 keV Ar^+ , $\theta = 45^\circ$, Druck: 2×10^{-6} Torr	Jurela ²⁰⁾
1.1 ± 0.3	6.2 keV Ar^+ , $\theta = 60^\circ$, Druck: $\approx 10^{-7}$ Torr	Blaise ⁴²⁾
1.4 ± 0.2	11 keV Ar^+ , $\theta = 60^\circ$, Druck: 2×10^{-6} Torr mit N_2 -Kryobetrieb	diese Arbeit

*) θ : Beschußwinkel

Tab. 5: Vergleich des Verhältnisses der Ionenausbeuten von Ni zu Cu verschiedener Autoren

Die Unterschiede der Meßergebnisse beruhen auf Einflüssen unterschiedlicher Primärionenenergien und Vakuumbedingungen. Bei Drücken von 10^{-6} Torr ohne Kryobetrieb treten Restgas-einflüsse auf die Sekundärionenausbeuten auf (Abs. 2.3.1) und verändern das Verhältnis $S_{rNi}^+(Ni)/S_{rCu}^+(Cu)$. Die Restgasbedingungen der Messungen von Blaise⁴²⁾ sind mit denen dieser Arbeit vergleichbar. Mit den Zerstäubungsausbeuten für reines Ni und reines Cu (Tab. 1) und dem von uns gemessenen Verhältnis der Ionenausbeuten erhält man nach Gl. (1-8) für die Ionisierungskoeffizienten reiner Materialien

$$\beta_{rNi}^+(Ni)/\beta_{rCu}^+(Cu) = 2.5 \quad (4-6)$$

Für Ni-Cu-Legierungen ist das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten über den ganzen Konzentrationsbereich keine Konstante. Der Verlauf des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten $\beta_D^+(Ni)/\beta_D^+(Cu)$ ($D = NiCu$) als Funktion der Konzentration (Abb. 13,14) kann in Übereinstimmung mit der in Abs. 4.1.1 beschriebenen Vorstellung in drei Bereiche geteilt werden:

- i) An der Cu-reichen Seite (Abb. 14) ist das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten als Funktion der Konzentration im Konzentrationsbereich 0.01 - 10 At.% Ni in Cu praktisch konstant. Da das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{NiCu}^+(Cu)/\beta_{NiCu}^+(Ni) = 2.7$ und das Verhältnis der Ionenausbeuten $S_{rNi}^+(Ni)/S_{rCu}^+(Cu) = 1.4$ ist, erhält man für diesen Bereich nach Gl. (4-5) $h_{Cu}^+(Ni) = 1.9$. Dies bedeutet das Vorhandensein eines Matrix-Effektes, der durch die höhere Zerstäubungsausbeute ($S_{rCu}/S_{rNi} = 1.8$) der Ni-Atome in der Cu-Matrix erklärbar ist.
- ii) An der Ni-reichen Seite wurde der Konzentrationsbereich, in dem das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten konstant sein sollte, nicht gefunden. Für 1000 At. ppm $< C(Cu) < 50$ At.% wird das Verhältnis $\beta_{NiCu}^+(Ni)/\beta_{NiCu}^+(Cu)$ durch folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$\beta_{\text{NiCu}}^+(\text{Ni})/\beta_{\text{NiCu}}^+(\text{Cu}) = 0.25 \log C(\text{Cu}) + 2.5 \quad (4-7)$$

Extrapoliert man das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten nach (4-7) auf $C(\text{Cu}) < 0.1 \text{ At.}\%$, so nähert sich $\beta_{\text{NiCu}}^+(\text{Ni})/\beta_{\text{NiCu}}^+(\text{Cu})$ dem Wert des Verhältnisses der Ionenausbeuten für reine Materialien $S_{\text{rNi}}^+(\text{Ni})/S_{\text{rCu}}^+(\text{Cu}) = 1.4$. Das bedeutet nach Gl. (4-5), daß es keinen Matrix-Effekt für Cu-Atome in einer Ni-Matrix gibt.

- iii) Zwischen den Ni-reichen und den Cu-reichen Proben nimmt das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten mit der Cu-Konzentration monoton zu und erreicht bei 50 At.% Ni - 50 At.% Cu ein relatives Maximum.

Neuerdings haben Blaise und Slodzian⁴³⁾ die Verhältnisse von $\beta^+(\text{Ni})/\beta^+(\text{Cu})$ für Cu- und Ni-Konzentrationen unterhalb von 1 At.% in Ni bzw. in Cu an jeweils einer Probe veröffentlicht. Diese Messungen wurden mit 6 keV Argon-Ionen an Ni bzw. Cu-Matrices mit mehreren Verunreinigungselementen durchgeführt. Ihre Werte betragen an der Ni-reichen Seite 3.5 ± 0.5 und an der Cu-reichen Seite 1.0 ± 0.2 . Diese Werte sind mit unseren Meßergebnissen für niedrige Konzentrationen in guter Übereinstimmung.

4.1.3 Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{D}}^+(\text{Al})/\beta_{\text{D}}^+(\text{Cu})$

Das gemessene Verhältnis der Sekundärionenausbeuten $S_{\text{rAl}}^+(\text{Al})/S_{\text{rCu}}^+(\text{Cu})$ wurde mit Ergebnissen anderer Autoren verglichen (Tab. 6).

Die Streuung dieser Werte ist durch die Unsicherheit des Wertes für Aluminium gegeben, für den in der Literatur Unterschiede bis zu einem Faktor 10 zu finden sind. Außerdem beruhen die Unterschiede der Meßergebnisse auf den unterschiedlichen Primärionenenergien und Restgasbedingungen. Unter Verwendung der Zerstäubungsausbeuten für reines Al und reines Cu (Tab. 1, $S_{\text{rAl}} = 0.8$) und dem von uns gemessenen Verhältnis der Ionenausbeuten erhält man nach

Gl. (1-8) für die Ionisierungskoeffizienten der reinen Materialien

$$\beta_{rAl}^+(Al)/\beta_{rCu}^+(Cu) = 275 \quad (4-8)$$

$\frac{S_{rAl}^+(Al)}{S_{rCu}^+(Cu)}$	Anmerkung	Lit. Angabe
22	12 keV Ar ⁺ , $\theta^* = 45^\circ$ 2×10^{-6} Torr	Beske 22)
104	40 keV Ar ⁺ , $\theta = 45^\circ$ 2×10^{-6} Torr	Jurela 20)
44	11 keV Ar ⁺ , $\theta = 20^\circ$ 3×10^{-7} Torr	Werner 44)
35 $\sigma_x = \pm 7$	11 keV Ar ⁺ , $\theta = 60^\circ$ 2×10^{-6} Torr, N ₂ -Kryobetrieb	diese Arbeit

θ^* : Beschußwinkel

Tab. 6: Vergleich des Verhältnisses der Ionenaussbeuten von Al zu Cu verschiedener Autoren.

Der Verlauf von $\beta_{AlCu}^+(Al)/\beta_{AlCu}^+(Cu)$ als Funktion der Konzentration (Abb. 26,27) kann ebenso wie für das System Ni-Cu in drei Bereiche geteilt werden:

- i) Für $0.1 \text{ At.} \% \leq C(Al) \leq 10 \text{ At.} \%$,
unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Al in Cu, bleibt das Verhältnis $\beta_{AlCu}^+(Al)/\beta_{AlCu}^+(Cu)$ konstant. Nach Gl. (4-5) gibt es in diesem Bereich keinen Matrix-Effekt für Al in Cu ($h_{Cu}^+(Al) = 1$).
Für $C(Al) < 0.1 \text{ At.} \%$ nimmt das Verhältnis $\beta_{AlCu}^+(Al)/\beta_{AlCu}^+(Cu)$ zu. Für die Probe Nr. 15 mit $10^{-2} \text{ At.} \% \text{ Al}$ wurde festgestellt, daß die Sauerstoffkonzentration fast zweimal

so groß wie in den analysierten Al-Cu-Proben (Abs. 2.2.2) nämlich 35 At.% ppm ist. Wegen des größeren nachgewiesenen Sauerstoffanteils in dieser Probe und der bekannten starken Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute des Aluminiums von Sauerstoff³⁴⁾, scheint hierdurch die Begründung für den Anstieg des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten bei dieser Probe gegeben zu sein.

- ii) An der Al-reichen Seite wurde der Konzentrationsbereich, in dem dieses Verhältnis konstant sein sollte, nicht gefunden. Das liegt daran, daß dieser Konzentrationsbereich in der α_{Al} -Phase ($C'(Cu) \leq 8 \times 10^{-2}$ At.% bei $250^{\circ}C$) liegen muß, aber Proben aus diesem Bereich nicht vorhanden waren. In dem Bereich $10^{-2} \text{ At.\%} \leq C(Cu) \leq 10^{-1} \text{ At.\%}$ hat Schelten für 4 verschiedene Konzentrationen das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{AlCu}^{+}(Al) / \beta_{AlCu}^{+}(Cu) = 10$ als konstant gefunden^{43a)}. Die Abhängigkeit des Verhältnisses $\beta_{AlCu}^{+}(Al) / \beta_{AlCu}^{+}(Cu)$ von der Konzentration wird durch die folgende empirische Gleichung wiedergegeben:

$$\beta_{AlCu}^{+}(Al) / \beta_{AlCu}^{+}(Cu) = 100 [C(Cu)]^{0.32} \text{ für } 10^{-1} \text{ At.\%} < C(Cu) < 15 \text{ At.\%} \quad (4-9)$$

Extrapoliert man nach dieser Gleichung auf die Löslichkeitsgrenze von Cu in α -Al, so erhält man

$$\beta_{AlCu}^{+}(Al) / \beta_{AlCu}^{+}(Cu) = 10.$$

Dieser Wert ist gleich dem von Schelten gemessenen Wert für die Konzentration an der Löslichkeitsgrenze. Nach dem Kriterium (4-5) gibt es für Cu in Al einen Matrix-Effekt. An der Löslichkeitsgrenze von Cu in α -Al beträgt $h_{Al}^{+}(Cu) = 3.5$.

iii) Für höhere Konzentrationen, bei denen andere Phasen als die α_{Al} - und α_{Cu} -Phasen (Abb. 8) auftreten, kann eine Änderung des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{AlCu}^+(Al)/\beta_{AlCu}^+(Cu)$ mit den Phasen festgestellt werden. In Abhängigkeit von den Phasen können die Ergebnisse dieser Arbeit wie folgt zusammengestellt werden:

$$\frac{\beta_{\alpha-Cu}^+(Al)}{\beta_{\alpha-Cu}^+(Cu)} = 40$$

$$\frac{\beta_{\alpha-Al}^+(Al)}{\beta_{\alpha-Al}^+(Cu)} = 10 \quad (4-10)$$

$$\frac{\beta_{\theta}^+(Al)}{\beta_{\theta}^+(Cu)} = 80$$

Für eine Al-Konzentration von 30 At.% sind die Gleichgewichtsverhältnisse sehr komplex und noch nicht geklärt²⁷⁾. Für diese Konzentration erhält man

$$\frac{\beta_{AlCu}^+(Al)}{\beta_{AlCu}^+(Cu)} = 120 \quad (4-11)$$

4.1.4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse an Atomionen für die Systeme Ni-Cu und Al-Cu.

Die experimentellen Ergebnisse für die Systeme Ni-Cu und Al-Cu zeigen konstante Verhältnisse der Ionisierungskoeffizienten im Bereich kleiner Konzentrationen. Zwischen diesen Bereichen liegt ein kontinuierlicher Übergang. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abs. 4.1.1 beschriebenen Vorstellung.

Für den analytischen Einsatz bedeutet die Konstanz des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten im Bereich kleiner Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit der Sekundärionenintensitäten von der Konzentration.

4.2 SIMS-Theorien

4.2.1 Generelles

Die Sekundärionenemission ist ein Teilgebiet des Sputtering-Prozesses. Vom Sputtering-Prozeß hat man folgende Vorstellung^{3,4)}. Die Primärionen dringen in den Festkörper ein, verlieren dabei ihre Energie und ändern ihre Bewegungsrichtung. Der Energieverlust der Primärionen läßt sich in zwei Wechselwirkungsmechanismen einteilen:

1. Wechselwirkungen mit den Elektronen und
2. Wechselwirkungen mit den Gitteratomen.

Bei der Wechselwirkung eines Ions mit einem Elektron kann auf das Elektron Energie übertragen werden. Dabei bleibt die Bewegungsrichtung des Ions wegen der kleinen Masse des Elektrons unverändert. Das heißt, bei diesen Stößen werden die Ionen abgebremst, aber nicht abgelenkt.

Bei der Wechselwirkung eines Ions mit einem Gitteratom wird Energie auf das Gitteratom übertragen und seine Richtung geändert. Das bedeutet, daß bei diesen Kernstößen die Primärionen abgebremst und abgelenkt werden. Wegen dieser Kernstöße entstehen im Festkörper Stoßkaskaden in alle Richtungen, also auch in Richtung Oberfläche.

Diese Stoßkaskaden übertragen auf die Atome der Oberfläche Energie. Ist diese Energie größer als die Bindungsenergie, kann das Teilchen die Oberfläche verlassen (Sputtering Prozeß) (Abb. 33). Weitere Energie tritt als kinetische Energie des freien Teilchens auf, kann zur Anregung der Elektronenhülle und sogar zur Ionisierung führen. Es gibt zahlreiche Modelle der Sekundärionenbildung⁴⁵⁻⁴⁸⁾.

Die drei für diese Arbeit wichtigsten Theorien werden unter Abs. 4.2.2 bis 4.2.4 diskutiert.

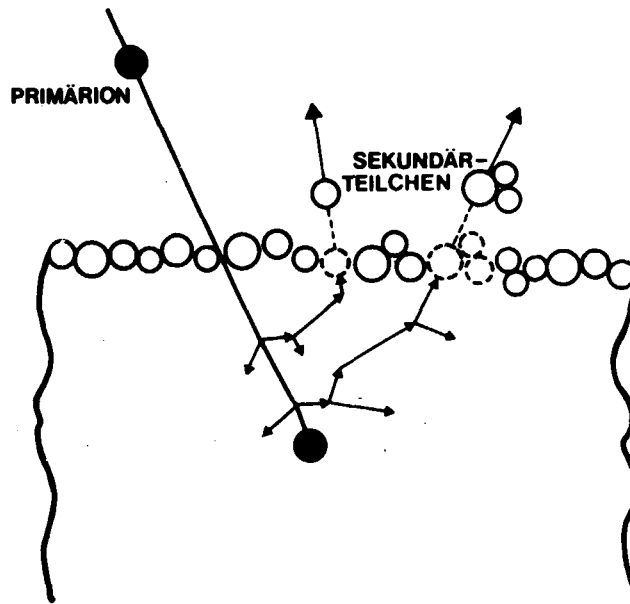


Abb. 33: Schematische Darstellung der Emission von Sekundärteilchen (48a).

Bei Untersuchungen an reinen Metallen hat Beske auf die Ähnlichkeit zwischen dem Verlauf der Sekundärionenausbeuten und der reziproken Ionisierungsenergie $1/I$ als Funktion der Ordnungszahl aufmerksam gemacht²²⁾.

Jurela hat später zwischen der Sekundärionenausbeute an reinen Materialien und $1/(I-\Phi)$ als Funktion der Ordnungszahl eine bessere Korrelation gefunden²⁰⁾, wobei Φ die Austrittsarbeit ist.

Verallgemeinernd kann man die Hypothese aufstellen, daß die Sekundärionenausbeute eines Elementes in einer Legierung auch eine Funktion von $1/(I-\Phi)$ ist:

$$S^+ = S^+(1/(I-\Phi)) \quad (4-12)$$

- i) Die Sekundärionenausbeute ist also abhängig von einer atomaren Größe - der Ionisierungsenergie- und einer Festkörpereigenschaft - der Austrittsarbeit.

- ii) Der Einfluß verschiedener Elemente in einer Legierung auf die Sekundärionenausbeute der einzelnen Elemente ist durch die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Zusammensetzung der Probe gegeben.

Danach erwartet man für Al in einer Cu-Matrix eine höhere Ionenausbeute als für Ni in der gleichen Cu-Matrix ($1/[I_{Al}-\phi_{Cu}] > 1/[I_{Ni}-\phi_{Cu}]$). Dies ist in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

- iii) Benutzt man Sauerstoff als Primärion, so bildet sich aufgrund des gleichzeitigen Implantations- und Zerstäubungsvorganges eine Oxidschicht an der Beschußoberfläche, deren Elektronenaustrittsarbeit höher als die des reinen Metalls ist. Dies führt zu einer Erniedrigung von $I-\phi$ und damit zu einer Erhöhung der Ionenausbeute der Targetatome. Die Potentialschwelle der Elektronen im Metalloxid ist also höher als im Metall. Dadurch wird die Neutralisierungs-Wahrscheinlichkeit der freien Ionen durch elektronische Übergänge aus der Oberfläche verringert und die Ionenausbeute wegen der geringeren Neutralisierung weniger beeinflußt. Dieses Modell ist als Austrittsarbeitsmodell bekannt^{49, 50}).

Versuche, bei denen Sauerstoff an einer mit Ar^+ -beschossenen Oberfläche adsorbiert wird, zeigen, daß eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes $p(O_2)$ zu einer Erhöhung der Ionenausbeute führt (Abs. 2.3.1). Dieser Effekt, erstmalig von Fogel und Mitarbeitern²⁹) beobachtet, ist in der Literatur als "chemische Ionenemission" bekannt. In dieser Arbeit wurde der Beitrag der chemischen Ionenemission durch Einsatz einer Kryopumpe praktisch eliminiert.

Bei der Beschreibung des Ionisierungskoeffizienten β^{n+} (Abs. 1.2) wurde erwähnt, daß sich jede SIMS-Theorie mit der Berechnung des Ionisierungsgrades α^{n+} beschäftigt.

Dabei wurden β und α wie folgt definiert:

$$\beta_D^i(X) = \frac{N^i(X)}{\sum_{\substack{\text{alle } j \\ n,m \geq 0}} nN^j(X_n Y_m)} \quad (4-13)$$

und

$$\alpha_D^i(X) = N^i(X)/N^0(X) \quad (4-14)$$

wobei $i, j: 0, 1\pm, 2\pm, \dots$ (Ladungszustand) ist.

Es bedeuten hier $nN^j(X_n Y_m)$ die Anzahl der X-Atome, die in Clustern $X_n Y_m$ in dem Ladungszustand j emittiert werden und $N^0(X)$ die Anzahl der restlichen neutralen X-Atome.

Um die theoretischen Werte mit den experimentellen zu vergleichen, ist es erforderlich, eine Beziehung zwischen α_D^i und β_D^i abzuleiten. Eine solche erhält man durch Division von Zähler und Nenner der rechten Seite von (4-13) durch $N^0(X)$:

$$\beta_D^i(X) = \frac{\alpha_D^i(X)}{\sum_{\substack{\text{alle } j \\ n,m \geq 0}} nN^j(X_n Y_m)/N^0(X)} \quad (4-15)$$

In der Literatur wird im allgemeinen

$$\sum_{\substack{\text{alle } i \\ n,m \geq 0}} nN^i(X_n Y_m)/N^0(X) = 1$$

gesetzt. Diese Annahme bedeutet, daß das Element X nur in Form einzelner X-Atome zerstäubt wird.

Eine bessere Näherung ist:

$$\sum_{\substack{\text{alle } j \\ n, m \geq 0}} \frac{n N^j(X_n Y_m)}{N^0(X)} \approx 1 + \sum_{n+m \geq 2} n \frac{N^0(X_n Y_m)}{N^0(X)}$$

$$+ \alpha_D^+(X) \left[1 + \sum_{n+m \geq 2} \frac{n N^+(X_n Y_m)}{N^+(X)} \right] \quad (4-16)$$

wobei nur die neutralen und die einfach positiv geladenen $X_n Y_m$ -Cluster berücksichtigt werden, da die Intensität der Teilchen in höheren Ladungszuständen $j \geq 2$ viel kleiner als die der einfach geladenen ist.

Für den Fall $\alpha_D^+(X) \ll 1$, der bei Cu und Ni vorliegt (Abs. 4.2.2, Tab. 7), wird $\beta_D^+(X)$ in Gl.(4-15) durch

$$\beta_D^+(X) = \frac{\alpha_D^+(X)}{1 + \sum_{n+m \geq 2} n N^0(X_n Y_m) / N^0(X)} \quad (4-17)$$

angenähert. Wegen mangelnder Daten kann der Nenner in Gl.(4-17) nur für reines Cu und reines Ni ausgewertet werden.

Oechsner und Gerhard haben neutrale Cluster aus reinen polykristallinen Cu- und Ni-Proben unter Beschuß mit 1 keV Ar^+ -Ionen erzeugt, nachionisiert und die Verhältnisse von Dimeren und Trimeren zu den Monomeren bestimmt⁵¹⁾. Für Cu und Ni sind diese Verhältnisse:

$$\begin{aligned} I_S(\text{Ni}_2^0) / I_S(\text{Ni}^0) &= 5,2 \times 10^{-2} & I_S(\text{Ni}_3^0) / I_S(\text{Ni}^0) &= 5 \times 10^{-4} \\ I_S(\text{Cu}_2^0) / I_S(\text{Cu}^0) &= 10^{-1} & I_S(\text{Cu}_3^0) / I_S(\text{Cu}^0) &= 10^{-3} \end{aligned} \quad (4-18)$$

Mit diesen Werten erhält man unter der Annahme

$$N^O(X_n)/N^O(X) = I_S(X_n^O)/I_S(X^O) \text{ (Abs. 4.4):}$$

$$\beta_{rCu}^+ (Cu) = 0.83 \cdot \alpha_{rCu}^+ (Cu) \quad (4-19)$$

$$\beta_{rNi}^+ (Ni) = 0.91 \cdot \alpha_{rNi}^+ (Ni) \quad (4-20)$$

Das Verhältnis β^+/α^+ liegt also nahe bei 1, so daß im folgenden bei den Cu-Ni-Legierungen $\beta^+/\alpha^+ = 1$ gesetzt wird. Für Al sind Messungen an neutralen Clustern unbekannt. Hier wird sowohl für reines Al als auch für die Al-Cu-Legierungen $\beta^+/\alpha^+ = 1$ gesetzt.

Im folgenden werden drei SIMS-Theorien kurz beschrieben und auf die vorliegenden Meßergebnisse angewandt. Diese Theorien gelten für reine Materialien und für geringe Verunreinigungskonzentrationen ($C \leq 1 \text{ At.}\%$) eines Elementes in einer Matrix.

4.2.2 Das AOI-Modell

Nach dem adiabatischen Oberflächen-Ionisationsmodell (AOI) werden die Atome in neutralem Zustand emittiert⁵²⁻⁵³.

Abb. 34 zeigt ein vereinfachtes Diagramm der Energieniveaus eines Atoms an der Oberfläche. Im Metall gehört das Valenzelektron des Atoms dem Leitungsband an. Beim Ablösevorgang geht die Wellenfunktion des Valenzelektrons von seinem Zustand im Metall in eine dem Grundzustand eines freien Atoms entsprechende Wellenfunktion über. Während dieses Vorgangs ändert sich das Wechselwirkungspotential des Elektrons. Die Zeitdauer dieser Änderung ist gleich der Zeitdauer für das Durchfliegen der Oberflächenschicht $\Delta t = a/v$, wobei a die Dicke der Oberflächenschicht und v die Geschwindigkeit des zerstäubten Atoms sind.

Ist Δt größer als die Zeitdauer eines charakteristischen elektronischen Übergangs $\tau \sim \hbar/\Delta E$, so läßt sich die

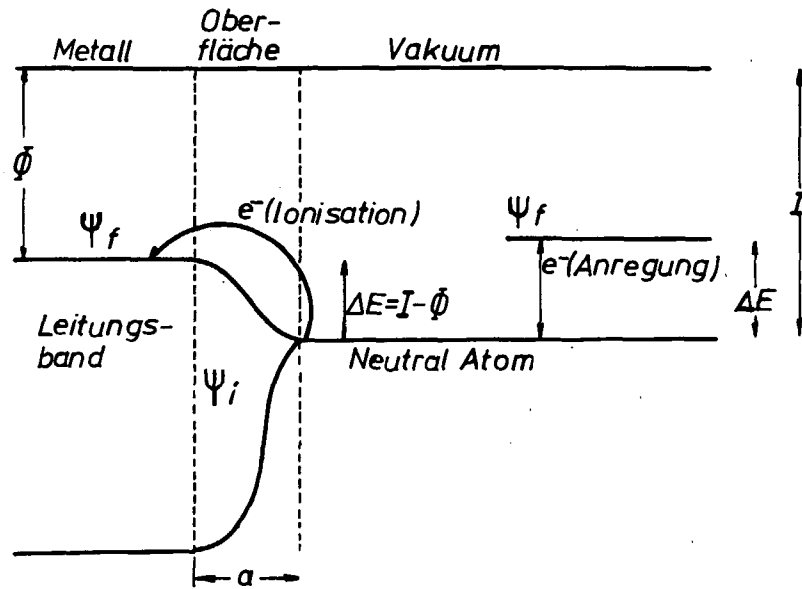


Abb. 34: Energieniveaus in der Nähe einer Metalloberfläche (nach Schroeder et al. (52))

Übergangswahrscheinlichkeit durch die quantenmechanische adiabatische Approximation berechnen. Für die Ionisation gilt $\Delta E = I - \phi$, wobei I die Ionisierungsenergie des Atoms und ϕ die Austrittsarbeit sind.

Schroeder et al. haben für den Ionisierungsgrad die folgende Gleichung aufgestellt⁵²⁾:

$$\alpha^+ = \left[\frac{B}{I - \phi} \right]^2 \left[\frac{\hbar v}{a(I - \phi)} \right]^n \quad (4-21)$$

Dabei bedeuten B die Bindungsenergie eines Atoms an der Oberfläche, v die mittlere Geschwindigkeit der zerstäubten Atome, a und n wurden empirisch angepaßt:

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \text{ \AA} && \text{nach Schroeder} \\ n_1 &= 2,8 && \text{et al. }^{52)} \\ a_2 &= 1,5 \text{ \AA} && \text{nach Rüdener} \\ n_2 &= 2,4 && \text{et al. }^{54)} \end{aligned}$$

Diese Betrachtung gilt für reine Materialien.

Liegt ein Element V als Spurenelement in einer Matrix M vor, kann man nach diesem Modell für den Ionisationsgrad der V-Atome folgende Größen in der Gl. (4-21) ersetzen:

$B \rightarrow \frac{B_M + B_V}{2}$ die Bindungsenergie von V-Atomen in der Matrix M wird als Mittelwert der Bindungsenergien der Atome M und V in reinen Materialien gegeben.

$I \rightarrow I_V$

$\Phi \rightarrow \Phi_M$ Die Austrittsarbeit ist die der Matrix.

$v \rightarrow 2v_M m_M / (m_V + m_M)$ Aus der Theorie der binären harten Kugelstöße wird die Geschwindigkeit der V-Atome berechnet.
m ist die Masse.

Das ergibt nach Schroeder⁵³⁾:

$$\alpha_M^+(V) = \left[\frac{B_V + B_M}{2(I_V - \Phi_M)} \right]^2 \left[\frac{2 \hbar v_M m_M}{a(I_V - \Phi_M)(m_V + m_M)} \right]^n \quad (4-22)$$

In der Tabelle 7 sind die nach den Formeln (4-21) und (4-22) berechneten Ionisierungsgrade mit den Werten der Tabelle 1 für die in dieser Arbeit untersuchten Proben zusammengestellt. Das berechnete Verhältnis der Ionisierungsgrade $\alpha_{rNi}^+(Ni) / \alpha_{rCu}^+(Cu)$ ist um einen Faktor 5 bis 6 größer als der experimentelle Wert. Dies kann daran liegen, daß die für die Berechnung benutzten mittleren Geschwindigkeiten der zerstäubten Cu- und Ni-Atome mit 35 keV Xe⁺-Ionen bestimmt wurden²¹⁾. Es liegen keine Werte für unsere Beschußbedingungen vor, mit denen man dieses Ergebnis überprüfen könnte. Unter der Annahme, daß die mittlere kinetische Energie der zerstäubten Al-Atome 100 eV beträgt, erhält man

Ionisie- rungsgrade	(1) $a_1 = 1 \text{ \AA}$ $n_1 = 2.8$	(2) $a_2 = 1.5 \text{ \AA}$ $n_2 = 2.4$
$\alpha \text{ rNi (Ni)}$	4.17×10^{-4}	5.57×10^{-4}
$\alpha \text{ Ni (Cu)}$	2.52×10^{-4}	3.47×10^{-4}
$\alpha \text{ Cu (Ni)}$	4.53×10^{-5}	7.58×10^{-5}
$\alpha \text{ rCu (Cu)}$	2.76×10^{-5}	4.75×10^{-5}
$\alpha \text{ Cu (Al)}$	2.41×10^{-3}	2.69×10^{-3}
$\alpha \text{ Al (Cu)}$	6.19×10^{-6} $(\bar{E}_{Al})^{1.4*}$	2.46×10^{-7} $(\bar{E}_{Al})^{1.2}$
$\alpha \text{ rAl (Al)}$	5.68×10^{-6} $(\bar{E}_{Al})^{1.4}$	1.42×10^{-5} $(\bar{E}_{Al})^{1.2}$

* $\bar{E}_{Al}$ ist die mittlere kinetische Energie der abgesputterten Al-Atome in (eV)

(1): Parameter nach Schroeer et al.⁵²⁾
 (2): Parameter nach Rüdenauer et al.

Verhält- nisse der Ionisierungs- grade	(1)	(2)	Experimen- telle Werte
$\frac{\alpha \text{ rNi (Ni)}}{\alpha \text{ rCu (Cu)}}$	15.1	11.7	2.5
$\frac{\alpha \text{ rNi (Ni)}}{\alpha \text{ Ni (Cu)}}$	1.65	1.61	<1.7
$\frac{\alpha \text{ Cu (Ni)}}{\alpha \text{ rCu (Cu)}}$	1.64	1.60	2.8
$\frac{\alpha \text{ Cu (Al)}}{\alpha \text{ Cu (Cu)}}$	87.3	56.6	40
$\frac{\alpha \text{ Al (Al)}}{\alpha \text{ Al (Cu)}}$	91.8	57.7	<10
$\frac{\alpha \text{ rAl (Al)}}{\alpha \text{ rCu (Cu)}}$	$0.21x\{\bar{E}_{Al}\}^{1.4}$	$.30\{\bar{E}_{Al}\}^{1.2}$	276

Tab. 7: Berechnete Ionisierungsgrade und Verhältnisse der Ionisierungsgrade nach dem AOI-Modell

$$75 < \frac{\alpha_{rAl}^+(Al)}{\alpha_{rCu}^+(Cu)} < 133.$$

(Schroeer)

(Rüdenauer)

Dies ist um einen Faktor 3 kleiner als der experimentelle Wert.

Für Spuren eines Elementes in einer Matrix ist das Verhältnis der Ionisierungsgrade zwischen Spurenelement und Matrixelement von der Geschwindigkeit der zerstäubten Matrix-Atome unabhängig. Für geringe Konzentrationen von Cu in einer Ni-Matrix stimmt der theoretische Wert mit dem experimentellen überein. Dagegen ist der experimentelle Wert für Spuren von Ni in Cu höher als der berechnete Wert. Ebenso sind die theoretischen Werte für Spuren von Al in Cu sowie für Spuren von Cu in Al höher als die experimentellen.

Nach Rüdenauer et al. kann man dieses Modell auf 2-Komponenten-Legierungen mit Konzentrationen $C > 1$ At.% ausdehnen, indem man annimmt, daß die Größen B , v und Φ linear von der Konzentration der Komponenten abhängen⁵⁴⁾. Dies führt in unserem Fall zu keiner bedeutenden Änderung der Verhältnisse der Ionisationsgrade als Funktion der Konzentration. Sie bleiben nach diesem Modell für den ganzen Konzentrationsbereich der 2-Komponenten-Systeme ungefähr konstant.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Berechnungen nach dem AOI-Modell besonders für Cu-Spuren in Nickel gut mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmen. Die Ausdehnung dieses Modells im Sinne von Rüdenauer et al. auf höhere Konzentrationen gibt das in dieser Arbeit gemessene Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten bzw. Ionisierungsgrade als Funktion der Konzentration nicht richtig wieder. Ebenso ergibt das AOI-Modell für die andere Spuren-Matrix-Kombination Al-Cu keine befriedigende Übereinstimmung mit unseren Meßwerten.

4.2.3 Das LTE-Modell

Nach diesem Modell bildet sich im Bereich der Wechselwirkung von Beschußteilchen und Gitteratomen in der Nähe der Oberfläche ein Plasma, das dieselbe Zusammensetzung hat wie der Festkörper⁴⁹⁾.

Nimmt man an, daß sich ein lokales thermische Gleichgewicht (Local Thermal Equilibrium: LTE) einstellt, so kann man mit Hilfe der Saha-Eggert-Gleichung die Verhältnisse der Anzahldichten der (j+1)-fach zu den j-fach geladenen Teilchen berechnen^{55,56)}. Dieses Modell wurde für Beschuß mit Sauerstoffprimärionen entwickelt. Shimizu et al. haben gezeigt, daß dieses Modell auch bei Ar⁺-Beschuß von Stahlproben zufriedenstellende quantitative Ergebnisse liefert⁵⁷⁾.

Die Saha-Eggert-Gleichung lautet⁵⁸⁾:

$$\frac{n^{j+1}(X) n_e}{n^j(X)} = \frac{2P^{j+1}(T,X)}{P^j(T,X)} \frac{(2 \pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left[-\frac{I_{j,j+1}(X) - \Delta E_{j,j+1}}{kT}\right] \quad (4-23)$$

Dabei sind:

- j der Ladungszustand (j = 0, 1₊, 2₊ ...)
- n^j(X) die Anzahldichte der j-fach geladenen Ionen,
- n_e die Elektronendichte,
- P^j(T,X) die innere Zustandssumme der j-fach geladenen X-Atome,
- T die Temperatur in K,
- m_e die Elektronenruhemasse,
- k die Boltzmann-Konstante,
- h die Planck'sche Konstante,
- I_{j,j+1}(X) die ideale Ionisierungsenergie der X-Atome für den Ionisierungsprozeß j → (j+1) und
- ΔE_{j,j+1} die Erniedrigung der Ionisierungsenergie aufgrund der Coulomb'schen Wechselwirkung der geladenen Teilchen.

$\Delta E_{j,j+1}$ wird nach dem Debye-Hückel-Modell als

$$\Delta E_{j,j+1} \approx (j+1) \gamma \frac{e^2}{\rho_d} \quad (4-24)$$

gegeben. Dabei ist e die Elementarladung und $\gamma = 1.2 \pm 0.2$.

Der Debye-Radius ist

$$\rho_d = \left[\frac{kT}{4 \pi e^2 n_e (1 + \langle z \rangle)} \right]^{1/2} \quad (4-25)$$

wobei $\langle z \rangle = 1$ die mittlere Ladungszahl des Plasmas ist. Setzt man numerische Werte für die Konstanten ein, so erhält man

$$\Delta E_{j,j+1} = 2.959 \times 10^{-8} \times \gamma \times (j+1) (n_e/T)^{1/2} \{eV\} \quad (4-26)$$

Kennt man die Zustandssummen und die Ionisierungsenergien, so läßt sich das Verhältnis der Anzahldichten von $(j+1)$ geladenen Ionen zu j -fach geladenen Ionen als Funktion der Temperatur und der Elektronendichte berechnen. Die Zustandssummen sind auch eine Funktion von ΔE . In der Abb. 35 sind die Zustandssummen für neutrale und einfach geladene Al-, Cu- und Ni-Atome als Funktion der Temperatur und für $\Delta E_{o,1} = 0.1$ eV und $\Delta E_{o,1} = 3.0$ eV nach numerischen Werten von Drawin und Felenbok dargestellt²³⁾. Die Zustandssummen für 0.1 eV $< E_{o,1} < 3.0$ eV liegen zwischen den dargestellten Zustandssummen.

Betrachtet man ein Zwei-Komponenten-System, so kann man für das Verhältnis der einfach geladenen X^+ -Ionen zu den neutralen X-Atomen nach Gl. (4-23) schreiben:

$$\alpha^+(X) = \frac{n^+(X)}{n^0(X)} = \frac{2P^+(T,X)}{P^0(T,X)} \frac{1}{n_e} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp \left[\frac{\bar{I}_{o,1}(X) - \Delta E_{o,1}}{kT} \right] \quad (4-27)$$

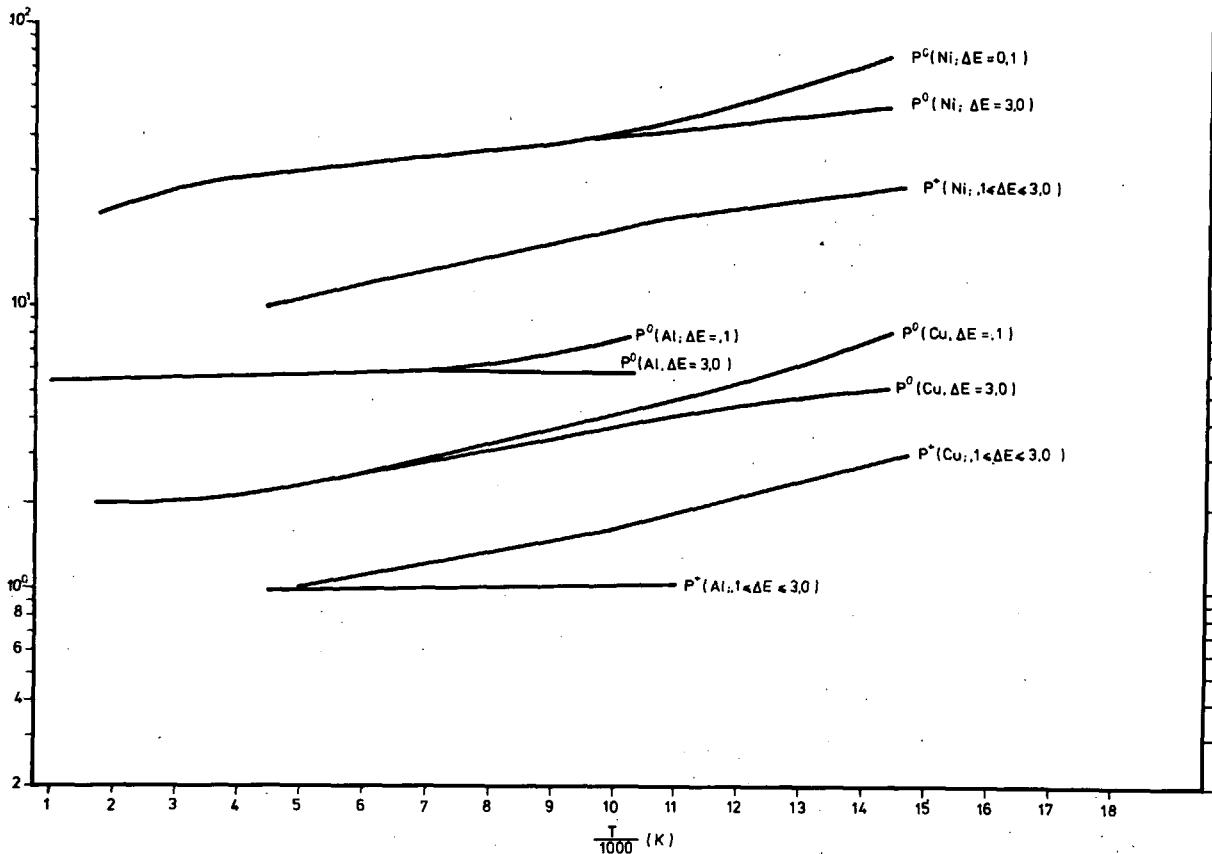


Abb. 35: Zustandssummen von neutralen und positiv geladenen Cu-, Ni- und Al-Atomen als Funktion der Temperatur und der Erniedrigung der Ionisierungsenergie.

Ebenfalls gilt für Y:

$$\alpha^+(Y) = \frac{n^+(Y)}{n^0(Y)} = \frac{2P^+(T,Y)}{P^0(T,Y)} \frac{1}{n_e} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp - \left[\frac{I_{0,1}(Y) - \Delta E_{0,1}}{kT} \right] \quad (4-28)$$

Da diese X^+ - und Y^+ -Ionen sowie die X- und Y-Neutralen unter Beschuß derselben Probe entstehen und mit dem gleichen Elektronengas in dem Plasma bei der gleichen Temperatur aufeinander einwirken, handelt es sich in den beiden Gleichungen (4-27) und (4-28) um die gleichen n_e und T. Durch Division erhält man:

$$\frac{\alpha^+(X)}{\alpha^+(Y)} = \frac{P^+(T,X)}{P^O(T,X)} \frac{P^O(T,Y)}{P^+(T,Y)} \exp \left[\frac{I_{o,1}(Y) - I_{o,1}(X)}{kT} \right] \quad (4-29)$$

Für Ni und Cu sind $I_{o,1}(\text{Ni}) = 7.633 \text{ eV}$ und $I_{o,1}(\text{Cu}) = 7.724 \text{ eV}$ (Tab. 1). Setzt man diese Werte in die Gleichung (4-29) ein, so erhält man

$$\frac{\alpha^+(\text{Ni})}{\alpha^+(\text{Cu})} = \frac{P^+(T,\text{Ni}) P^O(T,\text{Cu})}{P^O(T,\text{Ni}) P^+(T,\text{Cu})} \exp (1056,2/T) \quad (4-30)$$

Ebenfalls gilt für das System Cu-Al, mit $I_{o,1}(\text{Al}) = 5.984 \text{ eV}$ (Tab. 1):

$$\frac{\alpha^+(\text{Al})}{\alpha^+(\text{Cu})} = \frac{P^+(T,\text{Al}) P^O(T,\text{Cu})}{P^O(T,\text{Al}) P^+(T,\text{Cu})} \exp (20195,0/T) \quad (4.31)$$

In der Abb. 36 sind diese Verhältnisse als Funktion der Temperatur und für $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$ und $\Delta E = 3.0 \text{ eV}$ dargestellt. Für $0.1 \text{ eV} < \Delta E < 0.3 \text{ eV}$ liegen sie zwischen den dargestellten Kurven. Der Einfluß der Erniedrigung der Ionisierungsenergie ist von geringer Bedeutung, obwohl dies (mit $\gamma = 1.2$) eine Änderung von (n_e/T)

$$7.931 \times 10^{12} < (n_e/T) < 7.178 \times 10^{15}, (\text{cm}^{-3}\text{K}^{-1})$$

entspricht.

Dieses Modell liefert ein konstantes Verhältnis der Ionisationsgrade $\alpha^+(\text{Ni})/\alpha^+(\text{Cu})$, das für Ni-reiche Cu-Ni-Legierungen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. Für das System Cu-Al hängt das Verhältnis $\alpha^+(\text{Al})/\alpha^+(\text{Cu})$ dagegen stärker von der Temperatur ab. Um in diesem Fall die experimentellen Ergebnisse mit denen der Theorie vergleichen zu können, benötigt man die Kenntnis der Abhängigkeit der Temperatur des Plasmas von der Zusammensetzung der Probe. Dies ist aber nicht gegeben.

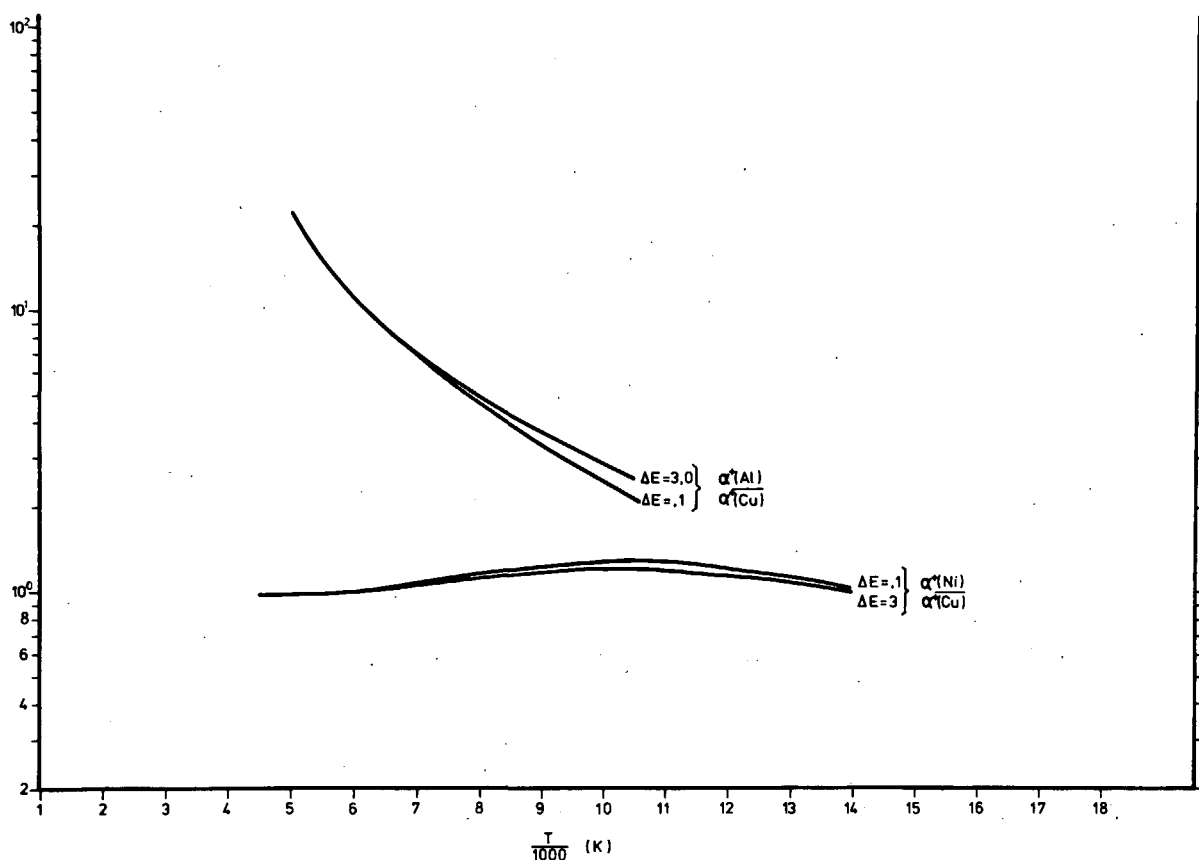


Abb. 36: Verhältnis der Ionisierungsgrade von Al zu Cu und von Ni zu Cu als Funktion der Temperatur des Plasmas. Parameter ist die Erniedrigungsenergie ΔE .

Um das Problem zu umgehen, können die zweifach geladenen Ionen benutzt werden. In diesem Fall sollen die Verhältnisse der Ionisierungsgrade von zweifach geladenen Ionen und die Verhältnisse der Ionisierungsgrade der einfach geladenen Ionen zu einer eindeutigen Temperatur des Plasmas führen.

Da jedoch die Zustandssummen von zweifach geladenen Ionen für Temperaturen unter $9 \cdot 10^3$ K nicht bekannt sind, war auch auf diesem Weg keine Berechnung möglich.

4.2.4 Das Modell von Blaise

Dieses Modell geht davon aus, daß beim Ablösevorgang eines Atoms vom Festkörper seine Elektronen aus dem Leitungsband des Metalls in die diskreten Energieniveaus des freien Atoms übergehen^{42,43,59-61}). Im Vakuum kann sich das Atom in einem superangeregten Zustand⁶²) befinden, der zur Emission eines Elektrons führen kann, indem ein Elektron in ein niedriges Grundniveau herabfällt und ein zweites Elektron ins Kontinuum übergeht (Autoionisierung).

Die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser autoionisierenden Zustände hängt direkt von der Zustandsdichte der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus ab. Je mehr Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus vorhanden sind, desto höher ist die Besetzungswahrscheinlichkeit von autoionisierenden Zuständen und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Zur Berechnung der Ionisierungswahrscheinlichkeit ist es erforderlich, Kenntnisse über die autoionisierenden Zustände des Atoms und über die Zustandsdichte der Elektronen im Metall zu besitzen.

Es wurden Computerberechnungen mit den bekannten Energieparametern der autoionisierenden Zustände^{42,59}) von Cu- und Ni-Atomen und den Zustandsdichten der Elektronen der Cu- und Ni-Atome sowohl in den reinen Materialien wie in den Cu-Ni-Legierungen durchgeführt⁶³⁻⁶⁵). Dies ergab ein Verhältnis der Ionisierungswahrscheinlichkeiten und damit der Ionisierungsgrade von Ni zu Cu:

$$\alpha_{rNi}^+(Ni) / \alpha_{rCu}^+(Cu) = 2.2.$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit unserem experimentellen Wert von 2.5. Für die Cu-Ni-Legierungen mit Spuren von Cu in Ni bzw. Ni in Cu liefert dieses Modell Verhältnisse der Ionisierungsgrade, die um den Faktor 3.5 größer sind als die experimentellen Werte.

Eine weitere Anwendung des Modells auf Cu-Ni-Legierungen mit Konzentrationen $C(\text{Cu}) > 1 \text{ At.}\%$ und $C(\text{Ni}) > 1 \text{ At.}\%$ wurde mit Hilfe der theoretischen Zustandsdichten nach Stocks et al.⁶⁵⁾ unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Austrittsarbeit dieser Legierungen von der Konzentration⁶⁶⁾ versucht. Die berechneten Verhältnisse der Ionisierungsgrade sind um einen Faktor zwischen 10 und 100 mal größer als die vorliegenden experimentellen Ergebnisse. Aus diesen Gründen wird auf die Beschreibung der Berechnungen verzichtet. Die Anwendung dieses Modells wurde auf das System Cu-Ni beschränkt, da über autoionisierende Zustände von Al keine Daten vorliegen.

4.3 Cluster

4.3.1 Stand der Literatur

Über die Emission von polyatomaren Ionen, sogenannten Clusterionen, bei der Zerstäubung von polykristallinen Materialien wurde erstmalig von Honig berichtet⁶⁷⁾.

Bei Untersuchungen an Silber unter Beschuss mit 15 keV Kr^+ -Ionen haben Hortig und Müller Silber-Cluster-Ionen Ag_n^- für $1 \leq n \leq 60$ gefunden⁶⁸⁾. Öchsner und Gerhard haben neutrale Cluster aus reinen Proben unter Beschuss mit 1 keV Ar^+ -Ionen zerstäubt, nachionisiert und die Verhältnisse von Dimeren und Trimeren zu den Monomeren bestimmt⁵¹⁾.

Die positiv geladenen Clusterionen sind in den letzten Jahren mit zunehmendem Interesse untersucht worden. Die meisten Untersuchungen wurden an reinen Materialien durchgeführt. Über Cu, Ni und Al liegen folgende Ergebnisse vor:

Woodyard und Cooper fanden Cu_2^+ -Ionen mit der Intensität $I_s(\text{Cu}_2^+) = 5 \times 10^{-2} I_s(\text{Cu}^+)$ bei der Zerstäubung von Cu mit 100 eV Ar^+ -Ionen⁶⁹⁾. Blaise und Slodzian beobachteten Clusterionen mit bis zu 5 Atomen aus Cu und Ni⁷⁰⁾.

Für Ni_n^+ -Ionen nimmt die Intensität mit n ab. Für Aluminium haben Herzog et al. den Verlauf von $I_s(\text{Al}_n^+)$ in Abhängigkeit von n ($n \leq 8$) und der Primärionensorte (He^+ , Ar^+ und Xe^+) für die Primärionenenergie von 12 keV gemessen³⁸⁾. Die Sekundärionenintensität $I_s(\text{Al}_n^+)$ fällt mit steigendem n monoton für alle Primärionen ab.

Es gibt zwei Modelle der Clusterbildung. Nach Staudenmaier bilden sich die Cluster aus Atomen, die unmittelbar nebeneinander in der Oberfläche liegen und auf die etwa gleichzeitig der gleiche Impuls übertragen wird. Die Emissionswahrscheinlichkeit eines Clusters wird durch die Bindungsenergie des Clusters zur Oberfläche bestimmt^{71,72)}. Das Können'sche Modell besagt, daß die Cluster sich durch Rekombination gleichzeitig weggesputterter Atome bilden, deren relative kinetische Energie kleiner als die Dissoziationsenergie des Clusters in der Gasphase ist⁷³⁾. Nach beiden Modellen ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich aus einer bestimmten Anzahl von Atomen Cluster bilden, umso größer, je dichter die Atome in der Probe benachbart sind.

Hier stellt sich die Frage, ob eine Korrelation zwischen der Zusammensetzung und den Intensitäten der Clusterionen einerseits und der Anordnung der Atome in der Probe andererseits besteht. Untersuchungen von Buhl und Preisinger an ZnS und CaF_2 mit 300 eV Ar^+ -Ionen und 10^{-8} A/cm^2 zeigen, daß es tatsächlich eine solche Korrelation gibt⁷⁴⁾.

Die Intensität der Clusterionen hängt außer von ihrer Stabilität bei den positiv geladenen von ihrer Ionisierungsenergie und bei den negativ geladenen von ihrer elektronischen Affinität⁷⁵⁾ ab. Die Stabilität der Cluster X_n , deren Atome X ein äußeres Elektron besitzen, wird durch die Parität der Gesamtzahl der s-Elektronen bestimmt. Für gerade Parität ist die Stabilität größer als für ungerade. Für die Ionisierungsenergie gilt: $I(\text{X}_{2n+1}) < I(\text{X}_{2n})$ ⁷⁵⁾. Daher sollte das Clusterion X_{2n+1}^+ stabiler als das Ion X_{2n}^+ sein, da durch den Ionisierungsvorgang die Parität der

Gesamtzahl von s-Elektronen von ungerade nach gerade wechselt. Der dadurch hervorgerufene sägezahnartige Verlauf der Intensität wird "Paritäts-Effekt" genannt:

$$I_s(X_{2n}^+) < I_s(X_{2n+1}^+), \quad I_s(X_{2n+2}^+) < I_s(X_{2n+1}^+).$$

Für Cluster Y_n , deren Y-Atome 2 äußere Elektronen haben, ist die Parität der Gesamtzahl der äußeren s-Elektronen unabhängig von n. Daher ist eine mit n abnehmende Intensität $I_s(Y_{n+1}^+) < I_s(Y_n^+)$ zu erwarten.

4.3.2 Clusterionen am System Cu-Ni

Die Sekundärionenintensitäten $I_s(Ni_n Cu_m^+)$ (Abb. 15 bis 23) hängen von den Atomzahlen n und m und von den Konzentrationen in der Probe ab:

$$I_s(Ni_n Cu_m^+) = f(C(Ni), C(Cu), n, m)$$

Am Verlauf der Intensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration kann man folgendes erkennen:

i) Cu_m^+ -Clusterionen

$I_s(Cu_m^+)$ nimmt mit m bei niedrigen C(Cu) monoton ab (Probe 5 und 6, Abb. 15 und 16) und entwickelt bei zunehmender Cu-Konzentration einen sägezahnartigen Verlauf. Dies wird in der Abb. 24 deutlich gemacht, wo die Verhältnisse $I_s(Cu_n^+)/I_s(Cu^+)$ in Abhängigkeit von der Atomzahl n für jede Probe dargestellt sind. Für reines Cu (Probe 17) haben die Intensitäten der Cluster mit ungerader Atomzahl größere Intensitäten als die Nachbarn mit gerader Atomzahl:

$$I_s(Cu_{2n+1}^+) \geq I_s(Cu_{2n+2}^+) \quad n:1, \dots, 7$$

Für die Cu_n^+ mit gerader Atomzahl gilt mit Ausnahme von Cu_{10}^+

$$I_s(Cu_{2n}^+) \geq I_s(Cu_{2(n+1)}^+) \quad n:1,2,3,4,6.$$

Entsprechend zeigt sich für die Ionen mit ungerader Atomzahl

$$I_s(\text{Cu}_{2n+1}^+) > I_s(\text{Cu}_{2n+3}^+) \quad n:0, \dots, 7.$$

Es zeigt sich also für Cu ein "Paritätseffekt". Die Ergebnisse bestätigen die Voraussage von Joyes⁷⁵⁾, nachdem der Paritätseffekt auch für $n > 5$ auftreten sollte. Bei Cu-Ni-Legierungen ist ein Einfluß der Konzentration auf die Clusterintensität zu erwarten, und zwar ist die Bildungswahrscheinlichkeit von Clustern mit einer höheren Anzahl von Atomen der gleichen Sorte umso kleiner, je weniger es Atome dieser Sorte gibt. Dies wird durch die Meßergebnisse bestätigt.

- ii) NiCu_m^+ - und Ni_2Cu_m^+ -Clusterionen
 $I_s(\text{NiCu}_m^+)$ und $I_s(\text{Ni}_2\text{Cu}_m^+)$ nehmen mit m bei niedrigen $C(\text{Cu})$ (Probe 6, Abb. 16) monoton ab und zeigen bei zunehmender Cu-Konzentration einen sägezahnartigen Verlauf wie bei reinem Cu. Hierbei ist in beiden Fällen die Intensität der Cluster mit ungerader Gesamtatomzahl $(1+m)$ bzw. $(2+m)$ höher als die der Nachbarn mit gerader (Abb. 22 und 23). In beiden Fällen ändert die Addition eines Cu-Atoms zu einem NiCu_m^+ bzw. Ni_2Cu_m^+ die Parität der Gesamtzahl der s-Elektronen. Dadurch tritt ein Paritätseffekt auf.
- iii) Ni_n^+ -Clusterionen
 $I_s(\text{Ni}_n^+)$ nimmt mit n monoton ab (Abb. 25). Bei Zunahme der Ni-Konzentration ergibt sich kein sägezahnartiger Verlauf wie beim Cu. $I_s(\text{Ni}_n^+)/I_s(\text{Ni}^+)$ steigt mit $C(\text{Ni})$, aber die mit n abnehmende Tendenz bleibt erhalten (Abb. 25). Diese Tendenz findet man für alle Elemente der Übergangsmetalle mit vollbesetzter s-Schale, wie z.B. Ti, V, Mn, Fe und Co⁷⁰⁾. Die Addition eines Ni-Atoms zu einem Ni_n^+ -Cluster ändert die Parität der Gesamtzahl von s-Elektronen nicht. Aus diesem Grund tritt hier kein Paritätseffekt auf.

iv) Ni_nCu^+ - und Ni_nCu_2^+ -Clusterionen

$I_s(\text{Ni}_n\text{Cu}^+)$ entwickelt bei zunehmender $C(\text{Ni})$ keinen Verlauf wie bei reinem Cu, sondern nimmt wie bei reinem Ni mit n monoton ab. $I_s(\text{Ni}_n\text{Cu}_2^+)$ hat bei der Probe 7 (Abb. 17) ein ausgeprägtes Maximum für $n=2$, sonst nimmt $I_s(\text{Ni}_n\text{Cu}_2^+)$ mit n ab. Bei Ni_nCu^+ und Ni_nCu_2^+ ist die Anzahl der s-Elektronen $2n$ bzw. $2n+1$. Die Parität der Gesamtzahl der s-Elektronen ändert sich mit n nicht. Es kann also keinen Paritätseffekt geben.

v) NiCu^+ -Clusterionen

Die Sekundärionenintensität von CuNi^+ -Clusterionen hängt sowohl von der Ni- wie von der Cu-Konzentration ab. Es werden mehr NiCu^+ -Clusterionen auftreten, wenn mehr Ni-Atome in einer Cu-Matrix vorkommen. Die Sekundärionenintensität von Cu^+ -Ionen hängt von der Cu-Konzentration ab. Das Verhältnis der Sekundärionenintensitäten $I_s(\text{NiCu}^+)/I_s(\text{Cu}^+)$ hängt also für jede Cu-reiche Probe von der Ni-Konzentration ab, so daß dieses Verhältnis in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration eine lineare Funktion darstellen soll. Abb. 37 zeigt die experimentell gefundene lineare Abhängigkeit. Nur bei 30 At.% Ni ist eine kleine Abweichung von der linearen Funktion zu erkennen.

Für die Ni-reichen Legierungen erwartet man ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des Verhältnisses

$I_s(\text{NiCu}^+)/I_s(\text{Ni}^+)$ von der Cu-Konzentration.

Abb. 38 stellt die experimentellen Werte dar.

Die Ergebnisse zeigen, daß diese Clusterionen für analytische Zwecke benutzt werden können. Die Eichfunktion, in diesem Fall das Verhältnis der Sekundärionenintensitäten, hat eine eindeutige und sogar lineare Abhängigkeit von der Konzentration.

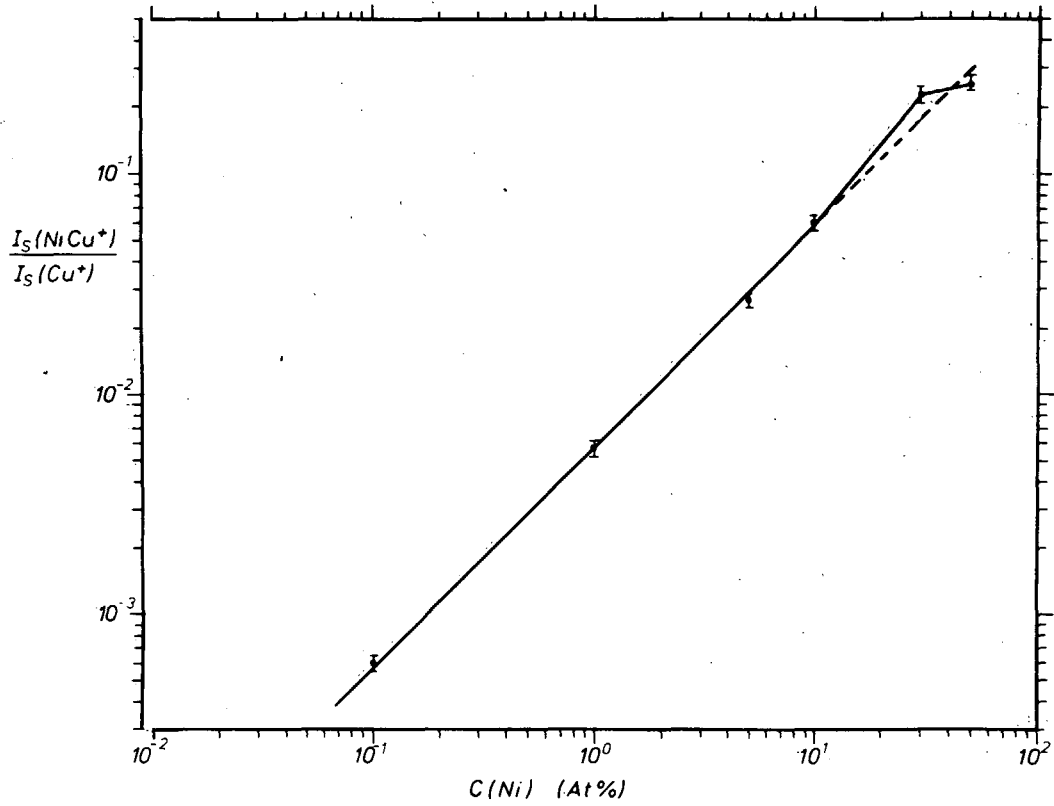


Abb. 37: Verhältnis der Sekundärionenintensitäten von $NiCu^+$ -Clusterionen zu Cu^+ -Ionen als Funktion der Ni-Konzentration für Cu-reiche Cu-Ni-Legierungen.

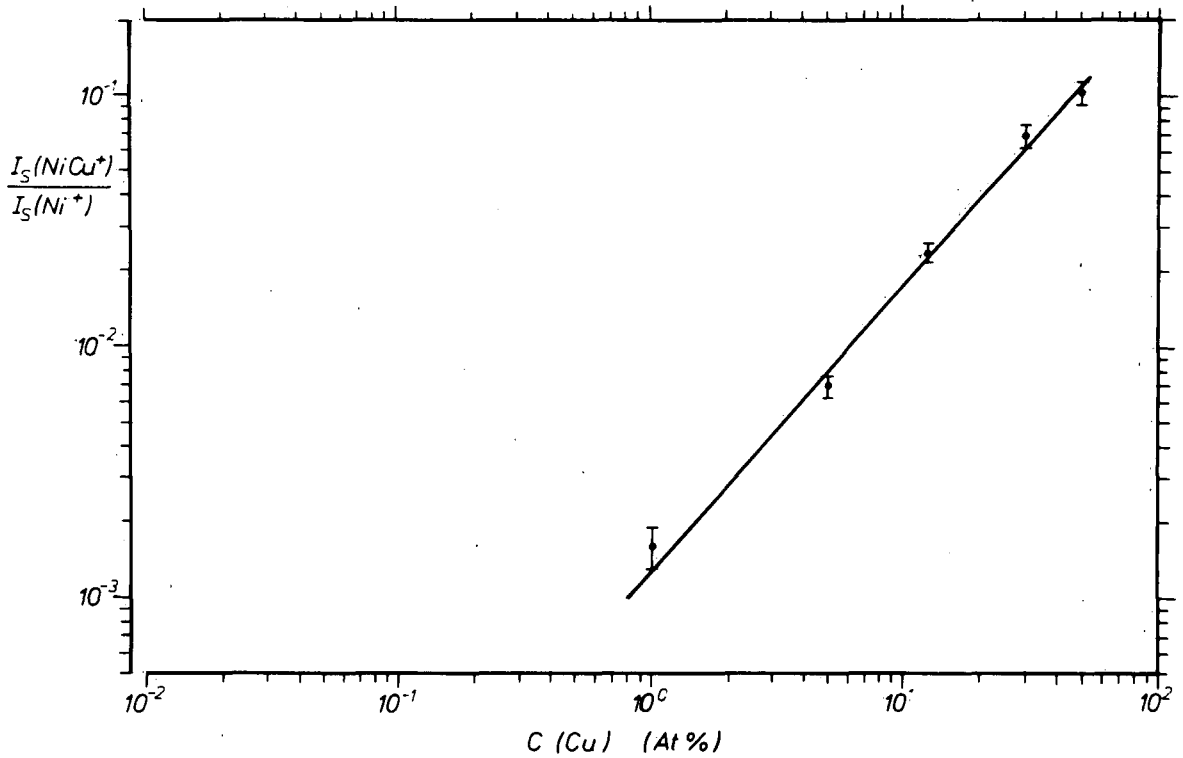


Abb. 38: Verhältnis der Sekundärionenintensitäten von $NiCu^+$ -Clusterionen zu Ni^+ -Ionen als Funktion der Cu-Konzentration für Ni-reiche Cu-Ni-Legierungen.

4.3.3 Clusterionen am System Cu-Al

i) Cu_n^+ -Clusterionen

Für die Cu-Al-Proben der Cu-reichen α_{Cu} -Phase (Probe 17 bis 11) zeigen die Cu_n^+ -Clusterionen (Abb. 28) den gleichen Verlauf wie bei den Cu-reichen Cu-Ni-Proben (Abb. 24). Bei der Probe 10 (30 At.% Al in Cu) ist $I_s(\text{Cu}_2^+)/I_s(\text{Cu}^+)$ um einen Faktor 10 niedriger als bei Proben mit höheren Cu-Anteilen und $I_s(\text{Cu}_3^+) \ll I_s(\text{Cu}_2^+)$, so daß der Verlauf von $I_s(\text{Cu}_n^+)/I_s(\text{Cu}^+)$ nicht mehr mit dem sägezahnartigen Verlauf übereinstimmt. Dagegen ist bei der Probe 10 (30 At.% Ni in Cu) der Reihe Cu-Ni mit der gleichen Cu-Konzentration dieses Verhalten noch zu erkennen (Abb. 24). Das Verhalten der Cu_3^+ -Ionen (starker Abfall) in Probe 10 der Reihe Cu-Al ist vermutlich durch die Struktur der Probe gegeben, die noch nicht gedeutet ist²⁷⁾.

ii) Al_2^+ -Clusterionen

Das Verhältnis der Intensitäten $I_s(\text{Al}_2^+)/I_s(\text{Al}^+)$ für die einphasigen (α_{Cu} -Phase) Proben 11, 12, 13 und 14 (Abb. 29) zeigt eine Zunahme mit der C(Al) (Tab. 8). Dies kann man deuten, wenn man die Verteilung der Al-Atome in der Cu-Matrix dieser Proben berücksichtigt. Da die Al-Atome in diesen Proben statistisch verteilt sind, ist die relative Häufigkeit von Al-Paaren $g(\text{Al}_2) = (C(\text{Al}))^2$ und der isolierten Al-Atome $g(\text{Al}) = C(\text{Al})$. Damit wird $I_s(\text{Al}_2^+)/I_s(\text{Al}^+) \propto g(\text{Al}_2)/g(\text{Al}) = C(\text{Al})$, was die Korrelation in Tab. 8 erklärt.

iii) Cu_nAl^+ -Clusterionen

Die Verhältnisse der Intensitäten $I_s(\text{Cu}_n\text{Al}^+)/I_s(\text{Cu}^+)$ sind in der Abb. 30 dargestellt. Im Bereich von 1 At.% $\leq C(\text{Al}) \leq 10$ At.% nehmen die Cu_nAl^+ -Ionen relativ zu den Cu^+ -Ionen mit der Al-Konzentration zu.

$C(Al)$	$I_s(Al_2^+)/I_s(Al^+)$
$10^{-3} At$	6×10^{-3}
$10^{-2} At$	0.9×10^{-2}
$5 \times 10^{-2} At$	4×10^{-2}
$10^{-1} At$	0.6×10^{-1}

Tab. 8: Aluminiumkonzentration und Verhältnis der Intensitäten von Al_2^+ -Ionen zu Al^+ -Ionen der Proben 11,12,13 und 14 der α_{Cu} -Phase.

In dem hier untersuchten Bereich sind die Intensitäten von $CuAl^+$ und Cu_2Al^+ gleich. Die Cu_3Al^+ -Ionen haben eine niedrigere Intensität als die $CuAl^+$ - und Cu_2Al^+ -Ionen. Die Abhängigkeit der Cu_nAl^+ -Ionen von der Anzahl der Cu-Atome n scheint ein Charakteristikum der α_{Cu} -Phase zu sein. Auch hier bildet Probe 10 eine Ausnahme, da keine Cu_nAl^+ -Ionen mit $n \geq 2$ auftreten.

iv) Al_n^+ -Clusterionen

Das Verhältnis der Intensitäten $I_s(Al_n^+)/I_s(Al^+)$ der aluminiumreichen Al-Cu-Proben wird als Funktion der Atomzahl n in Abb. 31 dargestellt. Parameter ist die Zusammensetzung der Probe. Hier nimmt die Intensität der Al_n^+ monoton mit der Anzahl der am Cluster teilnehmenden Atome ab. Es gibt keinen systematischen Einfluß des Cu-Anteils auf die Bildung dieser Cluster im Konzentrationsbereich $1 At.\% \leq C(Cu) \leq 15 At.\%$. Die Deutung dieser Kurvenschar ist schwieriger als im Fall der Cu_n^+ . Nach den theoretischen Berechnungen von Leleyter und Joyes⁷⁶⁾ erwartet man einen Paritätseffekt für $n \leq 5$ und eine abnehmende Tendenz für $n \geq 5$. Gefunden wurde diese abnehmende Tendenz schon ab $n \geq 2$, also kein Paritätseffekt.

v) CuAl_n^+ -Clusterionen

Im Bereich der Cu-Konzentration $1 \text{ At.}\% \leq C(\text{Cu}) \leq 15 \text{ At.}\%$ nehmen die Verhältnisse $I_s(\text{CuAl}_n^+)/I_s(\text{Al}^+)$ mit wachsendem $C(\text{Cu})$ zu und zeigen als Funktion von n qualitativ den gleichen Verlauf (Abb. 32). Die Proben

in diesem Konzentrationsbereich bestehen aus der aluminiumreichen α_{Al} -Phase und aus der intermetallischen θ -Phase mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von angenähert CuAl_2 .

Die Mengenanteile der θ - und α_{Al} -Phasen sind in diesem Konzentrationsbereich nach dem Hebelgesetz⁷⁷⁾ durch $Q_\theta \approx 3C(\text{Cu})$ und $Q_\alpha = 1 - Q_\theta$ für $8 \times 10^{-2} \text{ At.}\% \leq C(\text{Cu}) \leq 33,3 \text{ At.}\%$ gegeben. Eine Änderung der Cu-Konzentration ändert die Mengenanteile der Phasen in den Proben, aber die Zusammensetzung der Phasen wird dadurch nicht beeinflusst. Für jede Phase kann das Verhältnis $I_s(\text{CuAl}_n^+)/I_s(\text{Al}^+)$ als konstant angenommen werden. Für die Probe gilt:

$$\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} = Q_\theta \left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\theta\text{-Phase}} + Q_\alpha \left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\alpha\text{-Phase}} \quad (4-32)$$

Setzt man die experimentellen Werte des Verhältnisses $I_s(\text{CuAl}_n^+)/I_s(\text{Al}^+)$ und die Mengenanteile der Phasen in die Gleichung (4-32) ein, so findet man

$$\left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\alpha\text{-Phase}} \approx \frac{1}{100} \left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\theta\text{-Phase}}$$

Dieser niedrige Beitrag $\left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\alpha}$ der α_{Al} -Phase zum Verhältnis $I_s(\text{CuAl}_n^+)$ wird hauptsächlich durch die niedrige Cu-Konzentration ($C(\text{Cu}) = 8 \times 10^{-2} \text{ At.}\%$) dieser Phase gegeben.

Damit reduziert sich Gl. (4-32) auf

$$\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \approx Q_\theta \left[\frac{I_s(\text{CuAl}_n^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\theta\text{-Phase}} \quad \text{für } n = 1, 2, 3 \quad (4-33)$$

Mit den experimentellen Werten erhält man für die θ -Phase mit $n = 2$

$$\left[\frac{I_s(\text{CuAl}_2^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right]_{\theta\text{-Phase}} \approx 1.5 \times 10^{-2} \quad (4-34)$$

Dies kann zur analytischen Bestimmung des Mengenanteils der θ -Phase benutzt werden. Nach Gl. (4-33) und Gl. (4-34) gilt:

$$Q_\theta \approx \frac{2}{3} \left[\frac{I_s(\text{CuAl}_2^+)}{I_s(\text{Al}^+)} \right] 10^2 \quad (4-35)$$

Die Abhängigkeit der Sekundärionenintensität der CuAl_n^+ -Ionen von n (Abb. 32) scheint also ein Charakteristikum der θ -Phase zu sein.

4.4 Einfluß der Clusterionen auf die Verhältnisse der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Ni})/\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Cu})$

Zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung eines Festkörpers mittels SIMS werden zur Zeit ausschließlich Atomionen benutzt. Wie in den Abschnitten 1.1 und 4.3 beschrieben wurde, werden aber neben Atomionen neutrale und geladene Cluster emittiert. Ein Einfluß der Clusterionenbildung auf die Sekundärionenintensitäten der einfach geladenen Atomionen bzw. auf den Ionisierungskoeffizienten ist zu erwarten, wenn man davon ausgeht, daß das Auftreten der

Clusterionen zu Lasten der Atomionen geht. Nur wenn das Verhältnis der Atomionen zu den Clusterionen konstant ist, kommt man über die Atomionen allein zu einem richtigen Analysenergebnis.

Im Folgenden wird gezeigt, daß diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. Anschließend wird der Einfluß der Clusterionen auf das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten diskutiert.

Betrachtet man nur die X_n^+ -Clusterionen aus einem X-Target, so ist das Verhältnis der Anzahl der einfach geladenen X^+ -Atomionen zur Gesamtzahl aller X-Atome in Clusterionen gleich der Wahrscheinlichkeit $R_{rX}^+(X)$, ein X-Atom in Form eines X^+ -Atomions zu emittieren:

$$R_{rX}^+(X) = \frac{N^+(X)}{\sum_n n N^+(X_n)} = \frac{I_s(X^+)}{\sum_n n I_s(X_n^+)} \quad (4-36)$$

Berücksichtigt man nur die neutralen X_n -Cluster aus dem gleichen X-Target, so ist

$$R_{rX}^0(X) = \frac{N^0(X)}{\sum_n n N^0(X_n)} \quad (4-37)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein X-Atom als neutrales Atom auftritt. Der experimentelle Nachweis neutraler Cluster geschieht durch Nachionisation mit Elektronenstoß. Durch den Ionisierungsvorgang können die Cluster gespalten werden und damit die Intensität der nachionisierten Atome erhöhen. Das bedeutet, daß

$$R_{rX}^0(X) \leq \frac{I_s(X^0)}{\sum_n n I_s(X_n^0)} .$$

In der Tabelle 9 sind die beiden Wahrscheinlichkeiten und die Ionenausbeuten für reine Cu-, Ni- und Al-Proben dargestellt. Die Werte in der zweiten Spalte wurden aus den vorliegenden Meßergebnissen berechnet (Abs. 3.2.3).

Reines Element M	R_{rM}^+ (M)	R_{rM}^0 (M)	S_{rM}^+ (M)
Cu	0.32	0.83	0.4 %
Ni	0.45	0.92	1 %
Al	0.80	?	9 %

Tab. 9: R_{rM}^+ (M): Verhältnis der Anzahl der Atom-
ionen zur Gesamtzahl der Atome
in Clusterionen

R_{rM}^0 (M): Verhältnis der Anzahl der Atome
zur Gesamtzahl der Atome
in neutralen Clustern

S_{rM}^+ (M): Sekundärionenausbeute der Elemente M^{22} .

Die Werte in der dritten Spalte wurden nach den Meßwerten von Öchsner und Gerhard⁵¹⁾ (Abs. 4.2.1) berechnet. Für neutrale Al-Cluster liegen keine Literaturwerte vor.

In der Reihenfolge Cu, Ni und Al steigt die Wahrscheinlichkeit für die Emission einfach geladener Atomionen und neutraler Atome. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Sekundärionenausbeute²²⁾ (Tab. 9, Spalte 4) von einfach geladenen Atomionen zu.

Abb. 39 und 40 zeigen als Funktion der Konzentration den Verlauf von $R_{CuNi}^+(Cu)$ und $R_{CuNi}^+(Ni)$ in den Cu-Ni-Legierungen. Sowohl für Ni wie für Cu ist das Verhältnis der Atomionen zur Anzahl der Atome in Clusterionen in reinen Ni- und Cu-Proben niedriger als in den Legierungen. Aus den Definitionen des Ionisierungskoeffizienten (Gl. (4-13)) und der Wahrscheinlichkeit R^+ folgt, daß das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten $\beta_{CuNi}^+(Ni)/\beta_{CuNi}^+(Cu)$ dem Verhältnis $R_{CuNi}^+(Ni)/R_{CuNi}^+(Cu)$ proportional ist. Für niedrige Konzentrationen von Cu in Ni gilt nach Abb. 39:

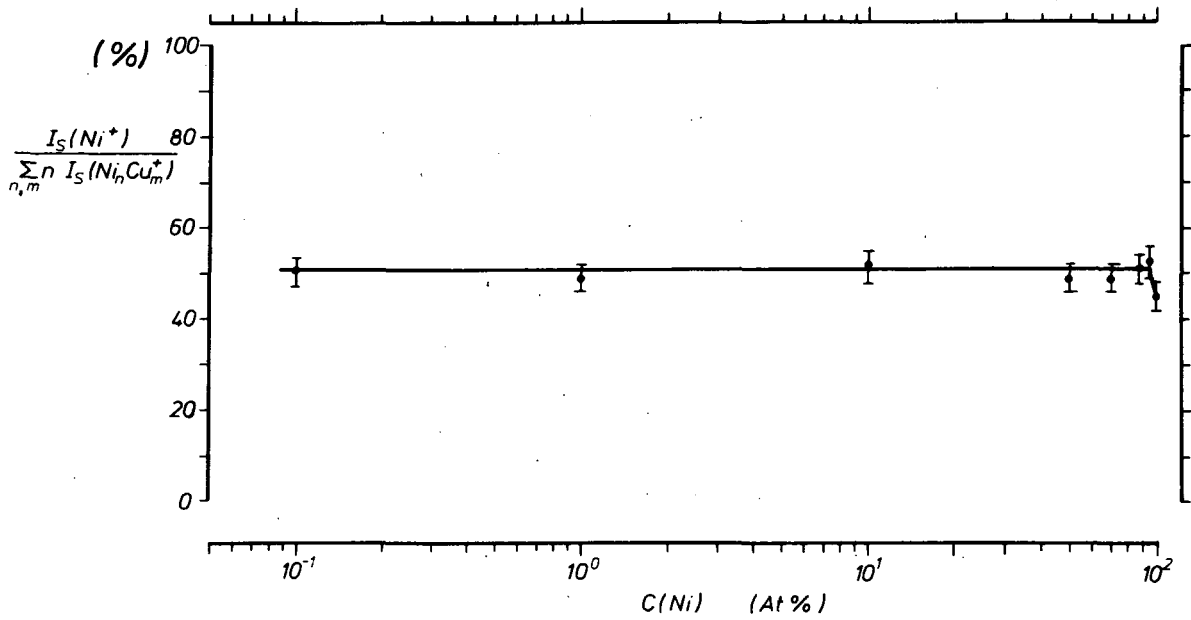


Abb. 39: Verhältnis der Anzahl der Cu-Atomionen zur Gesamtzahl der Cu-Atome in Clusterionen als Funktion der Cu-Konzentration

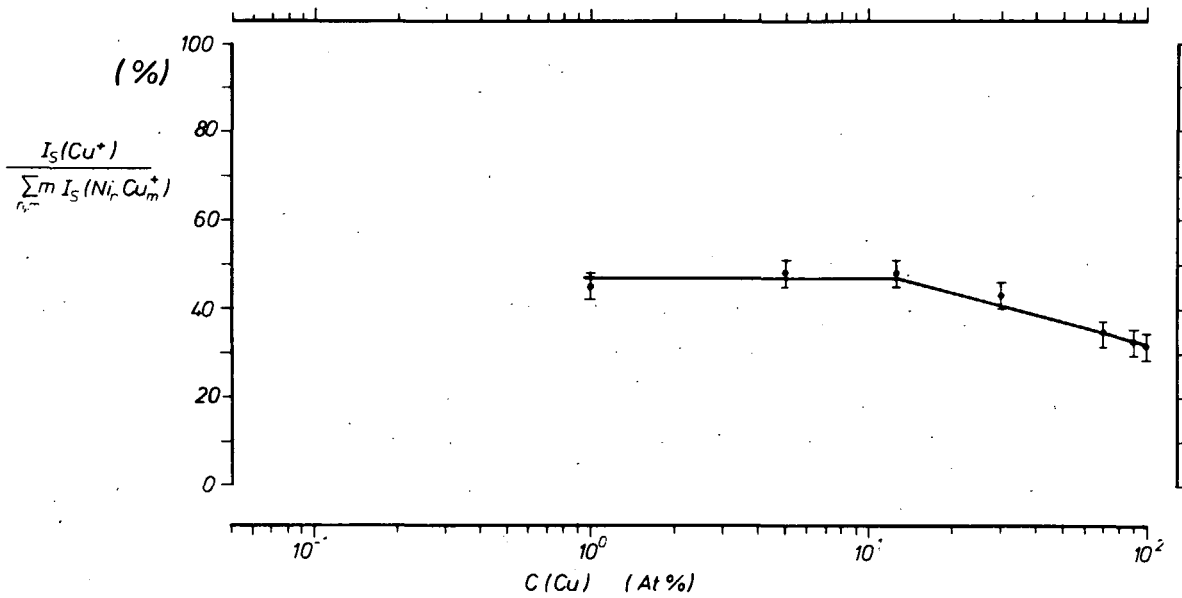


Abb. 40: Verhältnis der Anzahl der Ni-Atomionen zur Gesamtzahl der Ni-Atome in Clusterionen als Funktion der Ni-Konzentration

$$R_{\text{CuNi}}^+(\text{Cu}) = 47\% = 1.5 R_{\text{rCu}}^+(\text{Cu}); \quad C(\text{Cu}) < 10 \text{ At.}\% \quad (4-38)$$

Nach (4-38) werden 1.5 mal mehr Cu-Atomionen aus einer Ni-reichen Cu-Ni-Legierung emittiert als aus reinem Cu. Damit ist das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Ni zu Cu in einer Ni-reichen Cu-Ni-Legierung um einen Faktor 1/1.5 kleiner als das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von reinem Ni zu reinem Cu. Aus (4-38) und

$$\beta_{\text{rNi}}^+(\text{Ni}) / \beta_{\text{rCu}}^+(\text{Cu}) = 2.5 \quad (4-6)$$

erhält man für $C(\text{Cu}) < 1 \text{ At.}\%$:

$$\frac{\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Ni})}{\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Cu})} \approx \frac{\beta_{\text{rNi}}^+(\text{Ni})}{\beta_{\text{rCu}}^+(\text{Cu})} \frac{\beta_{\text{rCu}}^+(\text{Cu})}{\beta_{\text{Ni}}^+(\text{Cu})} \approx \frac{2.5}{1.5} = 1.7 \quad (4-39)$$

Für niedrigere Konzentrationen von Ni in Cu gilt:

$$R_{\text{CuNi}}^+(\text{Ni}) = 51\% \approx 1.1 R_{\text{rNi}}^+(\text{Ni}); \quad C(\text{Ni}) < 1 \text{ At.}\% \quad (4-40)$$

Damit erhält man für die Cu-reiche Seite als Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten:

$$\frac{\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Ni})}{\beta_{\text{CuNi}}^+(\text{Cu})} \approx 2.8 \text{ für } C(\text{Ni}) < 1 \text{ At.}\%. \quad (4-41)$$

Ergebnis der oben angestellten Betrachtungen ist:

- i) Durch das Auftreten der Cluster ändert sich das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten.
- ii) Die Änderung erfolgt in der Richtung, wie sie auch gefunden worden ist.
- iii) Die Größe der Änderung ist quantitativ abschätzbar.

Bei der Cu-Al-Reihe ist die Änderung des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten durch das Auftreten von Clusterionen nur qualitativ erklärbar. Die Größenordnung des gemessenen Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten dagegen wird nicht getroffen.

5. Zusammenfassung

=====

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Aspekten der quantitativen Analyse der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS). Bei der Untersuchung der Zweikomponenten-Systeme Cu-Ni und Cu-Al wurde festgestellt, daß das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten der Komponenten als Funktion der Konzentration keine Konstante ist. Das bedeutet, daß mindestens einer der Ionisierungskoeffizienten keine Konstante ist. Mindestens eine der Sekundärionenausbeuten hängt nicht linear von der Konzentration ab. Dennoch wurde für Konzentrationen von Ni und Al in Cu unter 10 Atomprozent ein konstantes Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten gefunden. Für diesen Konzentrationsbereich ist unter der Annahme einer konstanten Zerstäubungsausbeute die Sekundärionenausbeute eine lineare Funktion der Konzentration. Für das System Cu-Al ändert sich das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten zusätzlich durch das Auftreten von Phasen.

Für den Fall niedriger Ni-Konzentrationen in Cu wurde eine Erhöhung der Sekundärionenausbeute von Ni bezogen auf reines Ni gefunden. Dieser Matrixeffekt ist hauptsächlich durch die höhere Zerstäubungsausbeute von Ni in Cu gegeben. Für Cu in Al wurde auch eine Erhöhung der Sekundärionenausbeute von Cu bezogen auf reines Cu gefunden. Dieser Matrixeffekt konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gedeutet werden. Für Cu in Ni und Al in Cu wurde kein Matrixeffekt gefunden. Das Verhältnis der Sekundärionenausbeuten ändert sich mit der Konzentration und geht für kleine Konzentrationen in das der reinen Metalle über.

Neben Atomionen wurden experimentell Clusterionen (z.B. Cu_nNi_m^+ ($n, m = 0, 1, \dots$)) nachgewiesen und ihre Intensität als Funktion der Konzentrationen gemessen. Der Verlauf der Intensitäten der Clusterionen als Funktion der Anzahl der Atome im Cluster wurde über die Gesamtzahl der s-Elektronen des Clusters qualitativ gedeutet. Im allgemeinen

wird eine Abnahme der Clusterionenintensität mit zunehmender Atomzahl gefunden. Für Cluster, bei denen eine Paritätsänderung der Gesamtzahl von s-Elektronen mit wachsender Atomzahl verbunden ist, überlagert sich der abnehmende Verlauf einer sägezahnartigen Struktur. Dies wurde am System Cu-Ni gezeigt. Am System Cu-Al scheint der qualitative Verlauf der Clusterionenintensitäten ein Charakteristikum der Phasen zu sein. Es wurde gezeigt, daß dieser Zusammenhang zur Bestimmung der Mengenanteile der θ -Phase in den Cu-Al-Proben benutzt werden kann.

Das Auftreten von Clustern hat für die quantitative Analyse mit SIMS die folgenden Konsequenzen:

1. Das Verhältnis der Ionisierungskoeffizienten von Atomionen wird verändert.
2. Die Änderung des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten ist in Übereinstimmung mit der Überlegung zur Clusterionenbildung.
3. Für das System Cu-Ni läßt sich die Größe der Änderung qualitativ abschätzen.

Für das System Cu-Al ist die Änderung des Verhältnisses der Ionisierungskoeffizienten von Atomionen durch Clusterionen nur qualitativ deutbar.

Diese Arbeit zeigt, daß mit SIMS nur nach kritischer Betrachtung der Meßergebnisse quantitative analytische Aussagen zu erhalten sind. In bestimmten Anwendungen - z.B. bei niedrigen Konzentrationen - kann der Elementanteil bis zu einem Faktor 2 richtig gemessen werden. Bei höheren Forderungen an die analytische Aussage sind neben den Atomionen die Clusterionen unbedingt zu berücksichtigen.

Literaturverzeichnis
=====

- 1.) R. Behrisch: Erg.d.Exakt.Naturwiss. 35 (1964) 295
- 2.) M. Kaminsky: "Atomic and Ion Impact Phenomena on Metal Surfaces", Springer-Verlag, Berlin (1965)
- 3.) G. Carter und J.S. Colligon: "Ion Bombardment of Solids", Heinemann Educational Books, London (1968)
- 4.) G.M. McCracken: Rep.Prog.Phys. 38 (1975) 241-327
- 5.) W.R. Grove: Trans.R.Soc. 142 (1852) 87
- 6.) R.H. Sloane u. R. Press: Proc.Roy.Soc. A168 (1938) 284
- 7.) R.F.K. Herzog u. F.P. Viehböck: Phys.Rev. 76 (1949) 855
- 8.) R. Castaing u. G. Slodzian: Proc.Conf. on Electron Microscopy, Vol.1, S.169, Delft, The Netherlands (1960)
- 9.) H. Liebl: J.Appl.Phys. 38 (1967) 5277
- 10.) J. Roboz: "Introduction to Mass Spectrometry", Interscience - John Wiley, New York (1968)
- 11.) P. Sigmund: Phys. Review 184 (1969) 383-416
- 12.) P. Sigmund: Rev.Rouv.Phys. 17 (1972) 823-870, 960-1000, 1079-1106
- 13.) H.E. Beske: Dissertation, Mainz (1966)
- 14.) A. Benninghoven: Z.Physik 220 (1969) 159-180
- 15.) R.F.K. Herzog, H.J. Liebl, W.P. Poschenrieder u. A.E. Barrington: NASA Contract No. NASw-839 GCA Technical Report No. 65-7-N, Washington (1965)
- 16.) H. Holzbrecher: Eingereicht beim Deutschen Patentamt unter der Nummer P 2453 752.8
- 17.) R.C. Weast, Ed.: "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., Cleveland, USA (1972)
- 18.) N.E. Holden, F.W. Walker: "Chart of Nuclides", Naval Reactor und U.S.A.E.C., Schenectady (1972)
- 19.) O. Almén und G. Bruce: Nucl. Instruments and Methods 11 (1961) 257-278
- 20.) Z. Jurela: in "Atomic Collision Phenomena in Solids", Herausgeber: D.W. Plamer, M.W. Thompson and P.W. Townsend, North Holland, Amsterdam (1970)

- 21.) K. Kopitzki u. H.E. Stier: Z.Naturforschg. 17a (1962) 346-352
- 22.) H.E. Beske: Z.Naturforschg. 22a (1967) 459-467
- 23.) H.W. Drawin und P. Felenbok: "Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium", Gauthier-Villars, Paris (1965)
- 24.) O. Kubaschewski, E.L. Evans und C.B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Oxford (1967)
- 25.) J. van Audenhove: Eurospectra, 8.Jahrg., Nr.2 (1969) 46
- 26.) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York (1958)
- 27.) A. Butts: Herausgeber "Copper", Hafner Publishing Company, New York (1970)
- 28.) H.E. Beske, G. Frerichs u. F.G. Melchers: Z.Anal. Chem. 267 (1973) 99-103
- 29.) V.F. Rybalko, V. Ya Kolot u. Ya. M. Fogel: Soviet Phys.-Solid State 11 (1959) 1142
- 30.) D. Brochard u. G. Slodzian: J. Physique 32 (1971) 185 - 190
- 31.) M. Bernheim u. G. Slodzian: Surface Sci. 40 (1973) 169-178
- 32.) G. Blaise u. G. Slodzian: Surface Sci. 40 (1973) 708-714
- 33.) M. Bernheim und G. Slodzian: Int .J.Mass Spectrom. Ion Phys., 12 (1973) 93-99
- 34.) A. Benninghoven: Surface Sci. 35 (1973) 427-457
- 35.) G. Blaise und M. Bernheim: Surface Sci. 47 (1975) 324-343
- 36.) H.E. Beske u. H. Holzbrecher: Int.J. Mass Spectrom. Ion Phys., 7 (1971) 111-120
- 37.) S. Dushman: "Scientific Foundations of Vacuum Technique", J. Wiley, New York (1955), 3. Auflage
- 38.) R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder u. F.G. Satkiewicz: in "Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena", herausgegeben von R. Behrisch, W. Heiland, W. Poschenrieder, P. Staib und H. Verbeek, Gordon and Breach, London (1973)
- 39.) Z. Jurela: in "Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena", herausgegeben von R. Behrisch, W. Heiland, W. Poschenrieder, P. Staib und H. Verbeek, Gordon and Breach, London (1973)

- 40.) G. Blaise u. G. Slodzian: Revue Phys. Appl. 8 (1973) 105
- 41.) H. Kerkow u. M. Trapp: Int.J. Mass Spectrom. Ion Phys., 13 (1974) 113-122
- 42.) G. Blaise: Thèse, Orsay (1972)
- 43.) G. Blaise u. G. Slodzian: J.Phys. 35 (1974) 237-241
- 43a.) S. Schelten: Z. Naturforsch. 23a (1968) 109
- 44.) H. W. Werner: Developments in Appl. Spectroscopie 7A (1969) 239-266
- 45.) P. Joyes: Rad. Effects 19 (1973) 235-241
- 46.) J.S. Colligon: Vacuum 24 (1974) 373-388
- 47.) H.W. Werner: Vacuum 24 (1974) 493-504
- 48.) J.A. McHugh: in "Methods and Phenomena; Methods of Surface Analysis", Herausgeber S.P. Wolsky and A.W. Czanderna, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1975)
- 48a.) A. Benninghoven: Appl.Phys. 1 (1973) 3
- 49.) C.A. Andersen u. J. Hinthorne: Science 175 (1972) 853-860
- 50.) C.A. Andersen: Int.J. Mass Spectrom. Ion Phys. 3 (1970) 413-428
- 51.) H. Oechsner u. W. Gerhard: Surface Sci. 44 (1974) 480-488
- 52.) J.M. Schroeer, T.N. Rhodin und R.C. Bradley: Surface Sci. 34 (1973) 571-580
- 53.) J.M. Schroeer: Surface Sci. 35 (1973) 485-486
- 54.) F.G. Rüdenauer, W. Steiger u. R. Portenschlag: OSGAE Ber.No. 2082, Wien (1972)
- 55.) C.A. Andersen u. J.R. Hinthorne: Analytical Chemistry 45 (1973) 1421-1438
- 56.) C.A. Andersen: in "Secondary Ion Mass Spectrometry", herausgegeben von K.F.J. Heinrich und D.E. Newbury, Nat.Bur.Stand. (U.S.), Spec.Publ. 427, Washington (1975)
- 57.) R. Shimizu, T. Ishitani und Y. Ueshima: Japan. J. Appl. Phys. 13 (1974) 250-256
- 58.) H.W. Drawin: in "Reactions under Plasma Conditions", Herausgeber M. Venugopalan, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1971)

- 59.) G. Blaise u. G. Slodzian: J. Physique 31 (1970) 93-107
- 60.) G. Blaise: Rad. Effects 18 (1973) 235-240
- 61.) G. Blaise u. G. Slodzian: J. Phys. 35 (1974) 243-261
- 62.) E.U. Condon u. G.H. Shortley: "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, London (1959)
- 63.) D.H. Seib u. W.E. Spicer: Phys. Rev. B 2 (1970) 1676-1693
- 64.) D.H. Seib u. W.E. Spicer: Phys. Rev. B 2 (1970) 1694-1704
- 65.) G.M. Stocks, R.W. Williams und J.S. Faulkner: Phys. Rev. B 4 (1971) 4390-4405
- 66.) W.M.H. Sachtler u. G.J.H. Dorgelo: J. Catalysis 4 (1965) 654
- 67.) R.E. Honig: in "Advances in Mass Spectrometry", Vol. 2, herausgegeben von R.M. Elliott, Pergamon Press, London (1963)
- 68.) G. Hortig and M. Müller: Z. Physik 221 (1969) 119-121
- 69.) J.R. Woodyard u. C.B. Cooper: J. Appl. Phys. 35 (1964) 1107
- 70.) G. Blaise u. G. Slodzian: C.R. Acad. Sci. Paris série B, 266 (1968) 1525
- 71.) G. Staudenmaier: Rad. Effects 13 (1972) 87-91
- 72.) G. Staudenmaier: in "Ion Surface Interaction, Sputtering and Related Phenomena", herausgegeben von R. Behrisch, W. Heiland, W. Poschenrieder, P. Staib und H. Verbeek, Gordon and Breach, London (1972)
- 73.) G.P. Können: Dr. Thesis, Universiteit van Amsterdam, (1974)
- 74.) R. Buhl and A. Preisinger: Surface Sci. 47 (1975) 344-357
- 75.) P. Joyes: J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 1269-1275
- 76.) M. Leleyter und P. Joyes: J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 7 (1974) 516-528
- 77.) P. Haasen: "Physikalische Metallkunde", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1974)

Anhang 1

=====

Beitrag der Implantation von Ionen aus dem Primärionenstrahl zur Verunreinigung der Probe.

Zur Berechnung des Beitrages der durch den Primärionenstrahl implantierten Sauerstoffionen O^+ in der Probe wird angenommen, daß alle O^+ -Ionen im Primärionenstrahl in Primärionenrichtung implantiert werden. Die maximale durch Implantation hervorgerufene Sauerstoffkonzentration $C_{\max}(O)$ ist das Verhältnis der Rate der implantierten O^+ -Ionen $I_P(O^+)/e$ dividiert durch die Rate der zerstäubten Atome $S_D I_P(A_r^+)/e$:

$$C_{\max}(O) = \frac{I_P(O^+)}{S_D I_P(A_r^+)} \quad (A1-1)$$

Wegen der Zusammensetzung des PI-Strahles (Abb. 3) ist

$$I_P(O^+) + 2I_P(O_2^+) = I_P(O^+) = 1.5 \times 10^{-4} I_P(A_r^+) \quad (A1-2)$$

Damit erhält man

$$C_{\max}(O) \approx \frac{150}{S_D} \text{ At. ppm} \quad (A1-3)$$

Mit den Zerstäubungsraten der Tabelle 1 für die reinen Materialien erhält man

$$\begin{aligned} C_{\max}(O) &= 24 \text{ At.ppm für Cu,} \\ C_{\max}(O) &= 43 \text{ At.ppm für Ni und} \\ C_{\max}(O) &= 190 \text{ At.ppm für Al.} \end{aligned}$$

Für Stickstoff gilt:

$$I_P(N^+) + 2I_P(N_2^+) = 1.3 \times 10^{-3} I_P(A_r^+) \quad (A1-4)$$

Setzt man (A1-4) in (A1-1) ein, so erhält man

$$C_{\max}(N) = \frac{1300}{S_D} \text{ At.ppm} \quad (\text{A1-5})$$

Die Gesamtkonzentration des implantierten Sauerstoffs und Stickstoffs beträgt dann:

$$C_{\max}(N) + C_{\max}(O) = \frac{1450}{S_D} \text{ At.ppm} \quad (\text{A1-6})$$

Danach ist der Beitrag der implantierten Sauerstoff- und Stickstoffionen zur Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration in der Probe

$$C_{\max}(O) + C_{\max}(N) < 500 \text{ At. ppm für Cu und Ni und}$$

$$C_{\max}(O) + C_{\max}(N) < 1500 \text{ At. ppm für Al.}$$

Anhang 2

=====

Clusterhäufigkeiten.

In diesem Anhang werden die Isotopenhäufigkeiten der Cu-Dimeren berechnet und die Rechenmethode für die Isotopenhäufigkeiten der Cu_nNi_m -Polyatome beschrieben.

Cu₂-Cluster

Da Cu zwei Isotope mit den Häufigkeiten

$$H(^{63}\text{Cu}) = 0.691 \text{ und}$$

$$H(^{65}\text{Cu}) = 0.309 \text{ (Tab. 1)}$$

hat, kann ein Cu-Dimer durch die folgende Isotopenkombination gebildet werden:

	Isotopenkombination	Masse (u)	Häufigkeit
1	$^{63}\text{Cu} - ^{63}\text{Cu}$	126	$[H(^{63}\text{Cu})]^2$
2	$^{63}\text{Cu} - ^{65}\text{Cu}$	128	$H(^{63}\text{Cu}) \times H(^{65}\text{Cu})$
3	$^{65}\text{Cu} - ^{63}\text{Cu}$	128	$H(^{65}\text{Cu}) \times H(^{63}\text{Cu})$
4	$^{65}\text{Cu} - ^{65}\text{Cu}$	130	$[H(^{65}\text{Cu})]^2$

Die Häufigkeit eines Dimeren einer bestimmten Isotopenanordnung ist gleich dem Produkt der Häufigkeiten der Isotopen, die das Dimer bilden. Im Massenspektrometer werden die Dimeren nach Masse durch Ladung getrennt. Da die zweite und dritte Isotopenanordnung die gleiche Masse haben, sind sie im Massenspektrometer nicht unterscheidbar. Die Häufigkeit der Dimeren $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}$ ist dann gleich der Summe der Häufigkeiten der zwei möglichen Isotopenanordnungen: $H(^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}) = 2H(^{63}\text{Cu}) \times H(^{65}\text{Cu})$. Man erkennt an den Dimerenhäufigkeiten den Binomialsatz:

$$(H(^{63}\text{Cu}) + H(^{65}\text{Cu}))^2 = \underbrace{H^2(^{63}\text{Cu})}_{\text{Häufigkeit der Dimeren } ^{63}\text{Cu}_2} + 2 \underbrace{H(^{63}\text{Cu}) H(^{65}\text{Cu})}_{^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}} + \underbrace{H^2(^{65}\text{Cu})}_{^{65}\text{Cu}_2}.$$

Cu_n-Ni_m-Cluster

Um die Benennung der Clusterionen zu vereinfachen, wird nur die Massenzahl unter den Buchstaben H geschrieben. Nach dem Binomialsatz gilt für die Cu_nNi_m-Cluster:

$$(H63+H65)^n \cdot (H58+H60+H61+H62+H64)^m = \sum_{K1=1}^{K0} \sum_{K2=1}^{K1} \sum_{K3=1}^{K2} \sum_{K4=1}^{K3} \sum_{L1=1}^{L0} \binom{K0-1}{K1-1} \binom{K1-1}{K2-1} \binom{K2-1}{K3-1} \binom{K3-1}{K4-1} \binom{L0-1}{L1-1} H58^{K0-K1} H60^{K1-K2} H61^{K2-K3} H62^{K3-K4} \times H64^{K4-1} H63^{L0-L1} H65^{L1-1}.$$

Dabei sind K0 = m+1 und L0 = n+1.

Die Masse eines bestimmten Clusters ist gleich:

$$\begin{aligned} \text{MASSE}(K0, K1, K2, K3, K4, L0, L1) = & 58(K0-K1) + 60(K1-K2) + 61(K1-K3) \\ & + 62(K3-K4) + 64(K4-1) + 63(L0-L1) \\ & + 65(L1-1). \end{aligned}$$

Ein Computerprogramm berechnet für n+m ≤ 10 das Produkt aller Glieder der Summe für bestimmte K0, K1, K2, K3, K4, L0, L1 und summiert jeden Wert in einer 2-dimensionalen Matrix auf.

Diese Werte werden wie folgt adressiert:

Die Zeile entspricht der Masse (MASSE(K0, K1, K2, K3, L0, L1)) und die Spalte der Anzahl der Cu-Atome plus eins (n + 1). Damit werden die Cluster Ni_n, die keine Cu-Atome enthalten, in der ersten Kolonne gespeichert.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zentralinstitut für Analytische Chemie, Direktor Prof. Dr. H.W. Nürnberg, und in der Zentralabteilung für Chemische Analysen der Kernforschungsanlage Jülich GmbH durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Nickel, Direktor des Instituts für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, für die Betreuung der Arbeit und für viele wichtige Anregungen und Diskussionen.

Frau Prof. Dr. A. Köster-Pflugmacher danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für die experimentelle Betreuung und viele wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Dr. H. Beske. Ich bin ihm sowie den Herren Dr. K. Koizlik und Dr. G. Wolff für die kritische Durchsicht des Manuskriptes dankbar.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. R. Kollath, dem Fakultätsbeauftragten für die Universitätspartnerschaft zwischen der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der Universidad Nacional de Colombia zu Bogotá in Kolumbien und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Unterstützung der Arbeit.

L e b e n s l a u f

Name: Humberto RODRIGUEZ-MURCIA

Geburtstag: 5. 4. 1948

Geburtsort: Palermo (Kolumbien)

Schulbildung:

1954 - 1958 Primaria

1959 - 1964 Bachillerato

24. 2. 1965 Bachiller

Studium:

1965 - 1972 Universidad Nacional de Colombia
in Bogotá (Kolumbien)
Studium Physik

26. 9. 1969 Fisico
Thema der schriftlichen Ausarbeitung:
"Calentamiento de Electrones mediante
Microondas"

26. 5. 1972 Magister Scientiae
Thema der Diplomarbeit:
"Construcción de un Espectrómetro
de Masas"

1973 - 1976 Anfertigung der Dissertation
Thema der Doktorarbeit:
"Untersuchungen an Cu-Ni- und Cu-Al-
Systemen mit der Sekundärionenmassen-
spektrometrie (SIMS)"