



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Ioneninduzierte kinetische Elektronen-
emission an reinen und gasbedeckten
Metalloberflächen**

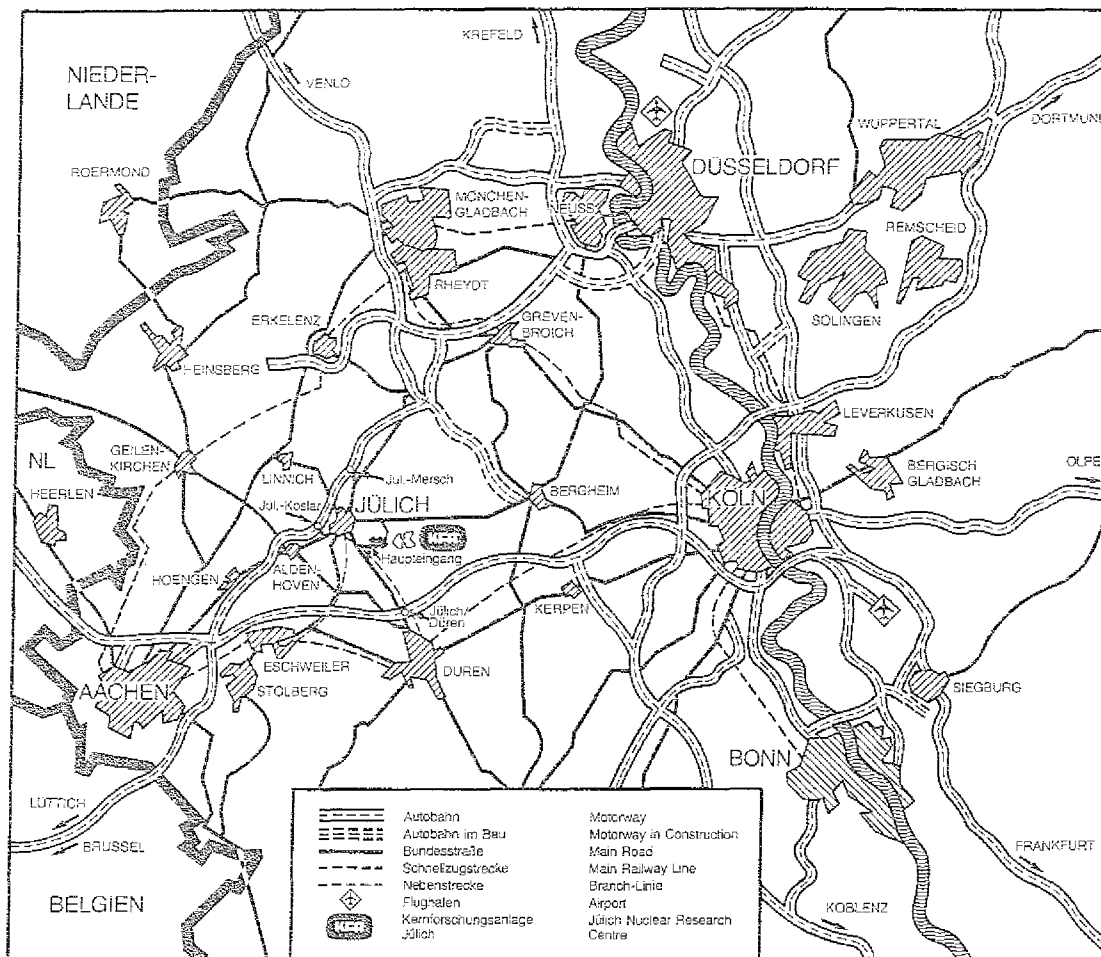
von

Mona M. Ferguson

JÜI-2201

Mai 1988

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2201
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jüli-2201

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d



Handwritten text, possibly a date or reference number.

Handwritten text, possibly a name or title.

Handwritten text, possibly a name or title.

Handwritten text, possibly a name or title.

Ioneninduzierte kinetische Elektronen- emission an reinen und gasbedeckten Metalloberflächen

von

Mona M. Ferguson

Überarbeitete Fassung der gleichlautenden Dissertation an der
Technischen Universität Wien, November 1987

ABSTRACT

The ion-induced electron emission from clean and gas-covered gold, silver, palladium, copper, and titanium, as well as from stainless steel, brass, titanium nitride, and technical aluminium was investigated. Each surface was bombarded with up to 23 different ion types from Li^+ to Sn^+ with a kinetic energy of 20 keV.

The results for clean metals show that the electron yield depends on the electronic structures of both projectile ion and target atom. The yield from gold, silver, and palladium exhibits in every case the same dependence on the atomic number of the projectile, Z_1 . A different dependence is observed for each of copper and titanium. Electron emission is favoured when there is good agreement between the binding energies of the outer p-shells of projectile ion and target atom. Clearly, the Z_1 -dependence is determined by the excitation mechanism, for which details of the band structure of the target seem to be of little importance.

The adsorption of oxygen, hydrogen, or nitrogen causes a small decrease in the electron yield from silver, palladium, and copper in accord with the expected increase in work function. In contrast, an increase in the yield from titanium following adsorption of oxygen is observed and is explained by the formation of an oxide layer with a greater escape depth for electrons. Exoelectron emission from titanium can be observed in the presence of a high residual gas pressure. It is shown that this exoelectron emission is a result of the adsorption of oxygen.

The investigation of the Z_1 -dependence of the electron yield from the clean metals after exposure to air and from stainless steel, brass, titanium nitride, and technical aluminium reveals a universal Z_1 -dependence. It is explained by the superposition of the yields from the various components of the surface layers of these targets.

KURZFASSUNG

Die ioneninduzierte Elektronenemission an reinen und gasbedeckten Gold, Silber, Palladium, Kupfer und Titan sowie an Edelstahl, Messing, Titannitrid und technischem Aluminium wurde untersucht. Dazu wurden bis zu 23 Ionenarten von Li^+ bis Sn^+ mit einer Energie von 20 keV verwendet.

Die Ergebnisse für reine Metalle zeigen, daß die Elektronenausbeute von der elektronischen Struktur sowohl des Projektil-Ions als auch des Targets abhängt. Die Ausbeute an Gold, Silber und Palladium zeigt in jedem Fall die gleiche Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Projektils Z_1 . An Kupfer und Titan wird jeweils eine andere Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute beobachtet. Die Elektronenemission ist begünstigt, wenn die Bindungsenergien der äußeren p-Schalen von Projektil-Ion und Targetatom gut miteinander übereinstimmen. Die Z_1 -Abhängigkeit wird offenbar durch den Anregungsmechanismus bestimmt. Die Einzelheiten der Bandstruktur des Targets scheinen dabei unwichtig zu sein.

Die Adsorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bewirkt eine kleine Verminderung der Elektronenausbeute an Silber, Palladium und Kupfer in guter Übereinstimmung mit der zu erwartenden Erhöhung der Austrittsarbeit. Im Gegensatz dazu wird eine Erhöhung der Ausbeute nach Adsorption von Sauerstoff an Titan beobachtet. Sie wird auf den Aufbau einer Oxidschicht mit erhöhter Elektronenaustrittstiefe zurückgeführt. An Titan kann die Exoelektronenemission bei hohem Restgasdruck beobachtet werden. Es wird gezeigt, daß sie durch Adsorption von Sauerstoff verursacht wird.

Die Untersuchungen der Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute an den der Luft ausgesetzten reinen Metallen und an Edelstahl, Titannitrid, Messing und Aluminium ergeben eine universelle Z_1 -Abhängigkeit. Sie wird auf die Überlappung der Ausbeuten an den verschiedenen Bestandteilen der Oberflächenschicht dieser Targets zurückgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>THEORIEN UND MECHANISMEN DER IONENINDUZIERTEN KINETISCHEN ELEKTRONENEMISSION</u>	7
2.1	Historischer Überblick	7
2.2	Die ersten ausführlichen Theorien	10
2.2.1	Sternglass (1957)	10
2.2.2	Parilis und Kishinevskii (1960)	12
2.3	Gegenwärtig verwendete Modelle der KEE	14
2.3.1	Hasselkamp	15
2.3.2	Holmén, Svensson, Schou und Sigmund	19
2.3.3	Baragiola, Alonso und Ferrón	22
2.4	Zusammenfassende Diskussion	25
2.4.1	Anregungsmechanismen	25
2.4.2	Transport und Austrittswahrscheinlichkeit	28
3	<u>APPARATUR UND AUSWERTUNG DER DATEN</u>	31
3.1	Vakuumsystem	31
3.2	Erzeugung der Projektil-Ionen	33
3.3	Ion-Elektron-Konverter	34
3.4	In-Situ Bedampfen der Metalloberflächen	37
3.5	Meßverfahren	39
3.6	Die statistische Verteilung der KEE	41
3.7	Auswertung der Spektren	45
3.8	Meßfehler	46
4	<u>EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE</u>	49
4.1	Reine Metalloberflächen	49
4.1.1	Silber	49
4.1.2	Palladium	51
4.1.3	Kupfer	54

4.1.4	Titan	56
4.2	Gasbedeckte Metalloberflächen	58
4.2.1	Sauerstoff	60
4.2.2	Wasserstoff	64
4.2.3	Stickstoff	65
4.2.4	Exoelektronenemission	65
4.3	Einfluß der Aussetzung an Luft	71
4.4	Technische Oberflächen	71
5	<u>DISKUSSION</u>	76
5.1	Reine Metalloberflächen	76
5.1.1	Gold, Silber und Palladium	76
5.1.2	Kupfer	84
5.1.3	Titan	90
5.1.4	Zusammenfassung	92
5.2	Gasbedeckte Metalloberflächen	95
5.2.1	Gold und Silber	95
5.2.2	Kupfer	97
5.2.3	Palladium	98
5.2.4	Titan	98
5.2.5	Exoelektronenemission	100
5.3	Einfluß der Aussetzung an Luft	101
5.4	Technische Oberflächen	104
6	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	106
	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	110
	<u>VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE</u>	124
	<u>DANKSAGUNG</u>	126

1 EINLEITUNG

Seit über 80 Jahren ist bekannt, daß der Beschuß einer Oberfläche mit energiereichen Ionen zur Emission von Elektronen führen kann (Thomson 1905, Füchtbauer 1906a, 1906b, 1907). Inzwischen sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden und viele Eigenschaften der Ioneninduzierten Elektronenemission konnten geklärt werden. Sie läßt sich in zwei Vorgänge teilen: die potentielle Emission, die als Folge der Neutralisation des Ions bei Annäherung an die Oberfläche stattfinden kann, und die kinetische Elektronenemission, die durch die Abgabe von kinetischer Energie des Ions in den ersten Schichten des Festkörpers geschieht. Die potentielle Emission ist schon seit langem ausführlich untersucht und mit Erfolg theoretisch erfaßt worden (Hagstrum 1954). Sie findet nur dann statt, wenn das Ionisationspotential des Ions mindestens gleich der doppelten Austrittsarbeit der Oberfläche ist. Das heutige Verständnis der Ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission, die der Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist, ist bei weitem weniger fortgeschritten. Trotz der vielen experimentellen Untersuchungen fehlt bisher eine umfassende theoretische Behandlung der kinetischen Elektronenemission. Dies liegt im wesentlichen daran, daß die Emission durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt wird, wie die Art und Masse von Projektil und Target, die Energie und Energieverluste des Projektils im Festkörper, die freie Weglänge des Elektrons im Festkörper und die Oberflächenbarriere, die von den Elektronen überwunden werden muß. Viele dieser Parameter sind selbst noch unbekannt und es werden immer noch ausführliche Daten über die Auswirkung der Parameter auf die Elektronenemission benötigt.

Neben dem grundsätzlichen Interesse an der Physik der Elektronenemission ist ihre Untersuchung auch aus praktischen Gründen von Bedeutung. Der Nachweis geladener und neutraler Teilchen, beispielsweise, erfolgt oft durch die von ihnen an einer Prallplatte ausgelösten Elektronen. Um die Signale verschiedener Teilchen quantitativ vergleichen zu können, muß die Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Art des Teilchens bekannt sein. Auch bei der Entwicklung von Fusionsreaktoren muß die Elektronenemission berücksichtigt werden. Das Auslösen von Elek-

tronen an der Wand des Reaktors hat einen starken Einfluß auf Temperatur und Dichte des Plasmas (Hofer 1987). Die ioneninduzierte Elektronenemission wird auch zur Untersuchung der Adsorption von Gasen und Metallen an reinen Oberflächen verwendet (Holloway und Hudson 1975, Barthès-Labrousse et al. 1982). In letzter Zeit wird sie zusätzlich zur Charakterisierung der Oberflächentopographie eingesetzt (Lai et al. 1986).

Die vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich durch die Ergebnisse einer Untersuchung der ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission an Au von Thum (1979) angeregt. Im Gegensatz zur an Edelstahl und Kupfer-Beryllium beobachteten Abhängigkeit der mittleren Elektronenausbeute pro Ion $\bar{Y}$ von der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 (Abb. 1.1 und 1.2; Rogaschewski et al. 1976, Staudenmaier et al. 1976, Rudat und Morrison 1978) fand er an der reinen Au-Oberfläche eine andere Z_1 -Abhängigkeit mit stark ausgeprägten Maxima und Minima (Abb. 1.3). Diese verglich er mit der elektronischen Struktur des Projektil-Ions, insbesondere mit dem Auffüllen der verschiedenen Elektronenschalen mit zunehmender Ordnungszahl Z_1 . Er stellte an jedem Schalenabschluß eine Änderung im kontinuierlichen Verlauf der Z_1 -Abhängigkeit fest, die jedoch teilweise nur schwach ausgeprägt ist. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute an weiteren Metallen zu untersuchen, um zu prüfen, ob in jedem Fall nur die elektronische Struktur des Projektils die Z_1 -Abhängigkeit bestimmt oder ob auch die elektronische Struktur der Metallatome wichtig ist.

Ein weiteres Ergebnis der Arbeit von Thum war die Beobachtung, daß eine an Luft ausgesetzte Au-Oberfläche eine höhere Elektronenausbeute mit einer anderen Z_1 -Abhängigkeit aufweist als eine reine Oberfläche. Die Empfindlichkeit der Elektronenemission gegenüber einer Gasbedeckung der Oberfläche ist seit langem bekannt (McLennan und Pound 1915, Thomson und Thomson 1933, Paetow und Walcher 1938) aber selten gezielt untersucht worden (Large 1963, Hasselkamp et al. 1980, Grundner und Halbritter 1980, Ferrón et al. 1982). Dies liegt hauptsächlich daran,

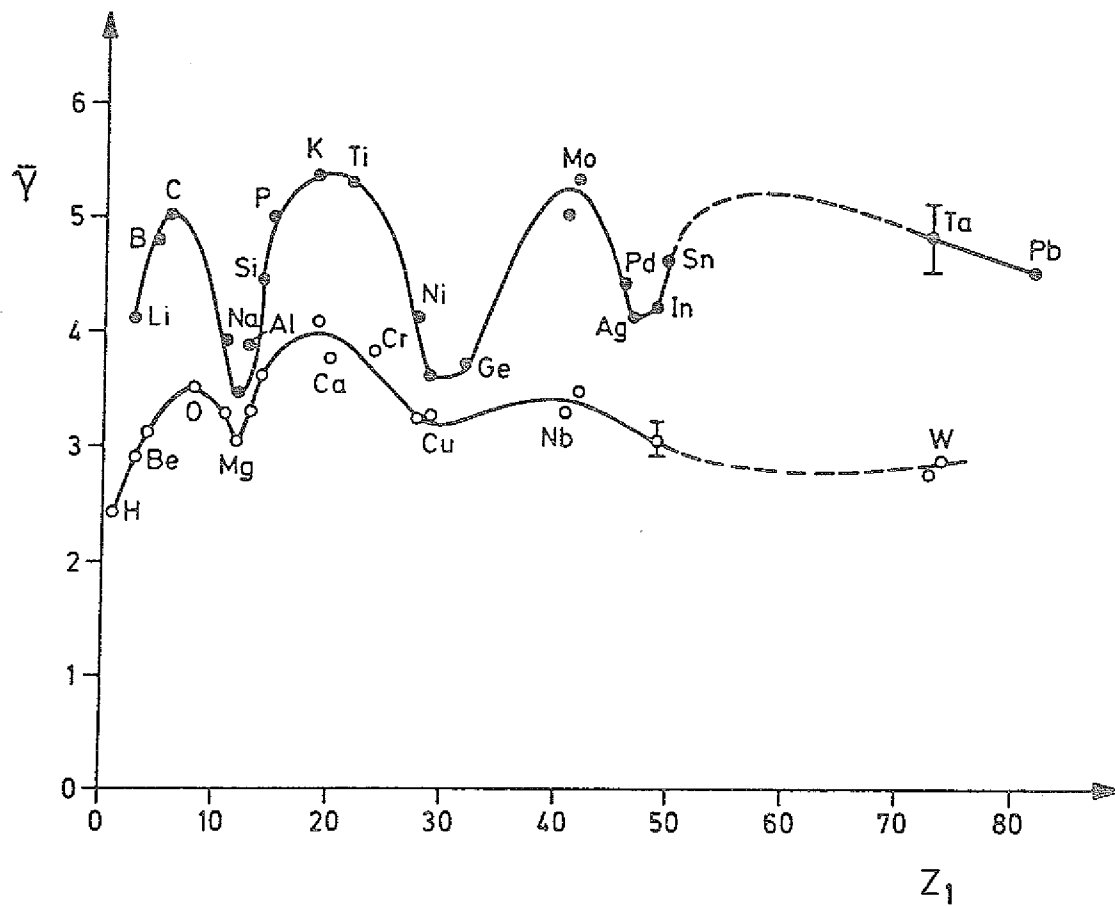


Abb. 1.1: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{Y}$ an Edelstahl als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 .

○ 15 keV, Staudenmaier et al. 1976

⊙ 26 keV, Rogaschewski et al. 1976

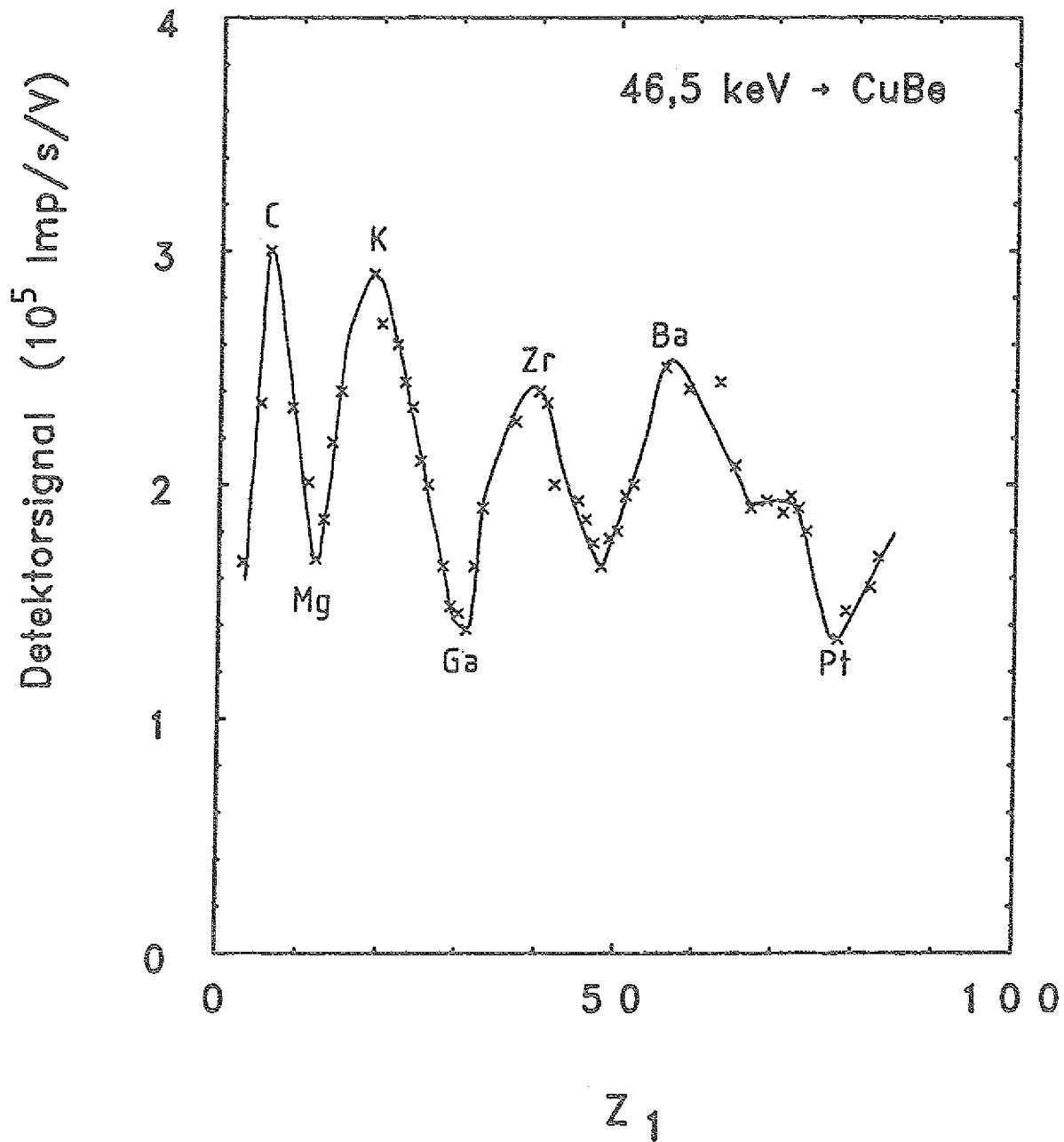


Abb. 1.2: Das zur mittleren Elektronenausbeute proportionale Detektorsignal beim Beschuß von Kupfer-Beryllium als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 46,5 keV. Nach Rudat und Morrison 1978.

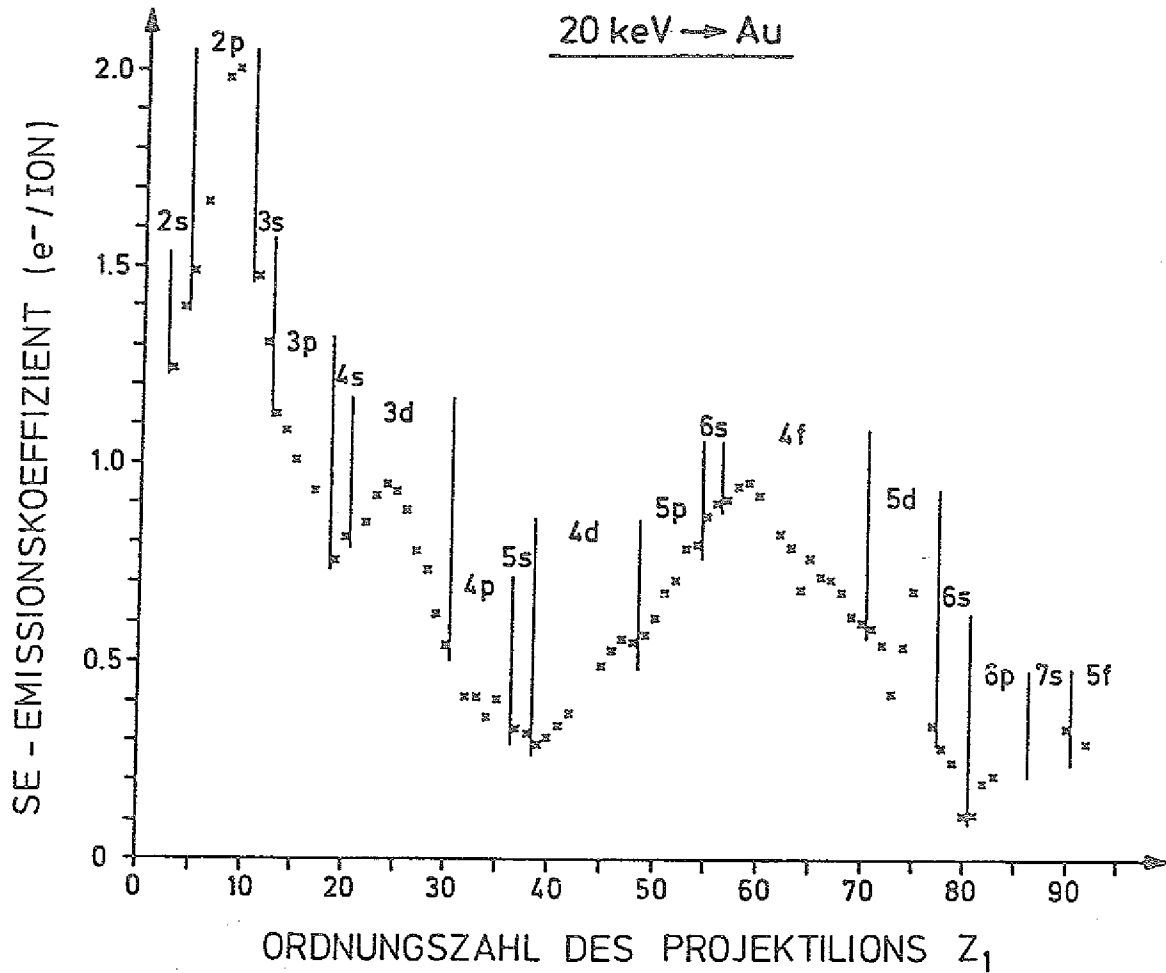


Abb. 1.3: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ (hier SE-Emissionskoeffizient genannt) an reinem Gold als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV. Die Schalenstruktur der Elemente wird zum Vergleich gezeigt. Entnommen aus Thum 1979.

daß erst die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technik (UHV) und Methoden zur präzisen Oberflächenanalyse die Untersuchung wohl definierter Proben und Gasbedeckungen ermöglicht hat. Es sollte bei der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, ob der Effekt der Aussetzung an Luft durch die Einflüsse einzelner Gase, vor allem Sauerstoff, auf die Elektronenausbeute zu erklären ist.

Die Apparatur, die bei der vorliegenden Arbeit zum Messen der Elektronenemission verwendet wurde, bringt zwei wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Meßmethoden. Erstens ermöglicht der Gebrauch von aus verschiedenen Targets zerstäubten Sekundärionen als Ionenquelle die Variation von Z_1 in sehr viel kleineren Schritten, als dies bei den üblichen Gasquellen der Fall ist. Ionen der meisten Elemente können aus festen Metallen, Legierungen oder dünnen Oxidschichten zerstäubt werden. Der zweite Vorteil ist, daß nur geringe Ionenströme und -dosen benötigt werden. Die verwendete Meßmethode nutzt nämlich die Tatsache aus, daß die Anzahl der emittierten Elektronen pro Ion statistisch verteilt ist. Ein Ion kann keine, ein, zwei oder drei usw. Elektronen auslösen. Die mittlere Anzahl der emittierten Elektronen wird aus dem Mittelwert dieser statistischen Verteilung gewonnen. Schon mit einem Ionenstrom von 10^{-16} A/cm² und einer Ionendosis von nur 10^5 Ionen/cm² werden ausreichende Daten gesammelt. Im Gegensatz zu dieser Methode wird die Elektronenausbeute im allgemeinen aus Messungen der Ionen- und Elektronenströme ermittelt. Um ausreichend starke Signale zu bekommen, werden Ionenströme von 10^{-7} bis 10^{-5} A/cm² benötigt mit einer gesamten Dosis von 10^{13} bis 10^{15} Ionen/cm². Solch hohe Ströme können aber eine starke Änderung der Oberfläche bewirken und damit eventuell auch eine Änderung der Elektronenausbeute verursachen.

Die Entwicklung der Theorien und Modelle der Ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission wird im Kapitel 2 geschildert. Im Kapitel 3 werden die Apparatur, das Meßverfahren und die Auswertung der Daten beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse werden im Kapitel 4, unterteilt nach reinen, gasbedeckten, an Luft ausgesetzten und technischen Oberflächen, berichtet und im Kapitel 5 diskutiert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit Anregung zu weiteren Untersuchungen folgt im Kapitel 6.

2. THEORIEN UND MECHANISMEN DER IONENINDUZIERTEN KINETISCHEN ELEKTRONENEMISSION

Infolge der Komplexität der ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission (KEE) fehlt immer noch eine atomistische Theorie des Prozesses, die Elektronenausbeuten, Energie- oder Winkelverteilungen zu beschreiben erlaubt. Die meisten Behandlungen benutzen pauschale Größen, um diese Phänomene zu erfassen. Das Verständnis dieser Vorgänge ist im Laufe der vergangenen 80 Jahren nicht weit fortgeschritten. Bereits Fürchtbauer (1907) hatte postuliert, "...daß Kanalstrahlen... die Metallatome in positives Ion und negatives Elektron zerlegen, und daß bei diesem Vorgang das Elektron mit einer durch die Eigenschaften des Atoms, nicht aber durch die ionisierende Strahlung bedingten Geschwindigkeit entweicht." Gleichfalls Becker (1925): "...das Atom entnimmt einem es durchsetzenden Korpuskularstrahl immer nur einen bestimmten Teil seiner Energie, dessen Größe es vorschreibt und der als Elektronenenergie in Erscheinung treten kann."

Nach einem kurzen historischen Überblick werden die wichtigsten grundlegenden Modelle der ioneninduzierten KEE für Metalle präsentiert und danach die zur Zeit verwendeten darauf aufbauenden Theorien. Es folgt eine zusammenfassende Diskussion der Mechanismen und der zur KEE beitragenden Faktoren.

2.1 Historischer Überblick

Die erste Erkennung des Phänomens der ioneninduzierten KEE wird gewöhnlich Villard (1899) zugeschrieben. Er erklärte die Erscheinung von Kathodenstrahlen in einer Entladungsröhre als Folge des Aufpralls positiv geladener Materie an der Kathode. Thomson (1905) und Rutherford (1905) beobachteten die von Kanalstrahlen bzw. α -Teilchen induzierte Elektronenemission. Die ersten gezielten Untersuchungen des Vorgangs wurden von Fürchtbauer (1906a, 1906b, 1907) durchgeführt. Er stellte fest, daß die Emission von Elektronen diffus ist und ihre Energieverteilung von Geschwindigkeit und Art der Projektil-Ionen, der Art des Targets und dem Eintrittswinkel unabhängig ist. Weiter trennte

Fürchtbauer bereits die Prozesse des Entstehens eines Elektrons und seines Transports zur Oberfläche voneinander. Diese Behandlung liegt den heutigen Beschreibungen immer noch zugrunde.

Der erste Versuch, den Mechanismus der KEE genauer theoretisch zu erfassen, stammt von Kapitza (1923). Seiner Vermutung nach wird die gesamte kinetische Energie des Projektils als Wärme in der Oberfläche deponiert. Die Elektronen werden dann aus den heißen Flecken thermisch emittiert. Diese Darstellung erwies sich jedoch in mehrerer Hinsicht als falsch. Experimentelle Ergebnisse zeigten z.B., daß die KEE von der Temperatur unabhängig ist, und daß sie nicht mit der Masse des Projektils (bei konstanter Energie) steigt.

Bis zur Arbeit von Ploch (1951) wurden die Mechanismen der ioneninduzierten KEE kaum weiter diskutiert. Die meisten Autoren veröffentlichten ihre experimentellen Ergebnisse, ohne auf den Emissionsmechanismus näher einzugehen. Das Hauptinteresse der Untersuchungen galt der Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung der emittierten Elektronen und der Abhängigkeit der Elektronenausbeute vom Eintrittswinkel und von der Temperatur. Eine Zusammenfassung dieser frühen Ergebnisse findet man in der Monographie von Kaminsky (1965). Erst Ploch (1951) beschäftigte sich mit den bis dahin diskutierten Mechanismen und machte eigene Vorschläge. Experimentell zeigte er, daß die Massenabhängigkeit der Elektronenausbeute bei Isotopenionen gleicher Energie sich auf eine reine Geschwindigkeitsabhängigkeit zurückführen läßt. Der Verlauf dieser Massenabhängigkeit spricht gegen das Modell einer lokalen Erhitzung von Kapitza (1923). Ploch wies auch darauf hin, daß im untersuchten Energiebereich von 0,6 keV bis 6 keV infolge der großen Masse des Ions im Vergleich zum Elektron ein direkter Energieübertrag an die freien Elektronen des Metalls diesen nicht genug kinetische Energie liefern kann, um die Überwindung der Austrittsarbeit zu ermöglichen. Dabei erkannte er, daß man auch die eigene kinetische Energie der Metallelektronen berücksichtigen muß, was später gelegentlich übersehen worden ist.

Statt eines direkten Energieübertrags an die freien Elektronen hat Ploch das Auslösen gebundener Elektronen vorgeschlagen. Um den Mecha-

nismus dafür qualitativ zu beschreiben, zitierte er das Modell von Weizel und Beeck (1932), nach dem der Stoß eines Ions mit einem Targetatom als kurzfristige Bildung eines zweiatomiges Moleküls betrachtet wird. Dieses Modell basiert wiederum auf Überlegungen von Hund (1927) und Mulliken (1928). In diesen Arbeiten wurde die Beziehung der elektronischen Zustände eines Moleküls zu denen seiner Dissoziationsprodukte diskutiert. Es wurde gezeigt, daß manche der Elektronen zweier Atome bei der Bildung des Moleküls in Zustände mit höheren Hauptquantenzahlen befördert werden (sogenannte "electron promotion"). Weizel und Beeck schlugen vor, den Zusammenstoß zweier Teilchen ähnlich zu betrachten. Vorausgesetzt wird, daß die kinetische Energie der Teilchen so hoch ist, daß sie sich nahe genug kommen, um die elektronischen Zustände gegenseitig beeinflussen zu können. Sie muß aber auch so klein sein, daß diese elektronischen Zustände sich adiabatisch im Laufe des Stoßes einstellen können. Bei der Trennung der Teilchen kann nach Weizel und Beeck ein Elektron auch nach dem Stoß in einem energetisch höheren Zustand zurückbleiben. Dies ist möglich, wenn sich das Energieniveau des Elektrons während der Annäherung bzw. Trennung mit einem im Grundzustand des Atoms nicht besetzten Niveau schneidet. Das in der Elektronenschale entstandene Loch rekombiniert mit einem der äußeren Elektronen. Die infolgedessen verfügbare Energie kann an ein zweites Elektron übertragen werden, das dem Potentialtopf des Atoms entkommt (Autoionisation). Findet der Stoß im Festkörper statt, kann das Elektron bei ausreichendem Energieübertrag aus dem Festkörper ausgelöst werden. Wurde das Atom beim Stoß bereits ionisiert, beispielsweise wenn ein Elektron vom einen zum anderen Stoßpartner übertragen wurde, dann kann das Atom durch den gleichen Vorgang doppelt ionisiert werden (Auger-Effekt).

Die Wahrscheinlichkeit des Verlusts eines Elektrons ist dieser Darstellung nicht zu entnehmen. Ploch nahm vorläufig angesichts der verfügbaren Ergebnisse über den inelastischen Stoß bei niedrigen Geschwindigkeiten eine reine Geschwindigkeitsabhängigkeit an. Da der Geschwindigkeitsverlust eines Ions im Festkörper massenabhängig ist, die Elektronenausbeute aber seinen Ergebnissen nach nicht, zog er den Schluß, daß der Auslösungsmechanismus nur an der Oberfläche wirksam ist. Spätere genauere Messungen von Hügatsberger et al. (1954) und

Brunnée (1957) zeigten eine geringe Massenabhängigkeit der Ausbeute, die ausreicht, eine Auslösung der Elektronen auch innerhalb des Festkörpers zuzulassen. Ploch hat außerdem den Einfluß des Ionenradius an Hand der Elektronenausbeute für Alkalimetalle, die bei gleicher Elektronenkonfiguration verschiedene Ionenradien haben, untersucht. Er fand für nicht entgaste Cu- und Mo-Targets eine gute Korrelation der Elektronenausbeute mit dem Ionenvolumen bei konstanter Ionengeschwindigkeit.

2.2 Die ersten ausführlichen Theorien

2.2.1 Sternglass (1957)

Obgleich die Theorie von Sternglass (1957) in erster Linie für die Elektronenemission durch hochenergetische Protonen (> 100 keV) entwickelt worden ist, enthält sie wichtige Überlegungen, die auch für den Fall langsamer schwerer Ionen gültig sind.

Sternglass trennte die Elektronenemission in zwei im wesentlichen voneinander unabhängige Schritte: die Erzeugung der Elektronen und ihr nachfolgendes Austreten aus der Oberfläche. Die Anzahl der erzeugten Elektronen beschrieb er nach einer Idee von Bethe (1941) als proportional zum inelastischen Energieverlust des Projektil-Ions im Festkörper $(dE_I/dx)_e$. E_I ist die Energie des Projektils und x die Tiefe im Target senkrecht zur Oberfläche. Den Energieverlust teilte er nach Bohr (1948) in "close collisions" und "distant collisions" — d.h. mit kleinem bzw. großem Stoßparameter — auf. Bei den "distant collisions" verliert das Ion nur wenig Energie und erzeugt dabei langsame Elektronen. Bei den vergleichsweise seltenen "close collisions" entstehen energiereiche Primärelektronen (δ -Strahlen), die ihre Energie durch Elektron-Elektron-Stöße an mehrere langsame Sekundärelektronen übertragen. Der Anteil beider Prozesse am gesamten Energieverlust des Ions ist etwa gleich groß. Der Beitrag der "close collisions" zur Elektronenemission ist aber kleiner, da die δ -Strahlen bevorzugt in Vorwärtsrichtung emittiert werden und ihre Reichweiten größer sind als die der Sekundärelektronen.

Nach Sternglass ist die Elektronenausbeute proportional zum Quotienten aus dem elektronischen Energieverlust und dem mittleren Energieverlust des Ions pro erzeugtem Elektron J . Sternglass nahm für J einen Wert von 25 eV an und bezog sich dabei auf die für Stöße in schweren Gasen gemessenen Werte von 20-30 eV, die von Element zu Element wenig variieren (Bethe und Ashkin 1953). Die Benutzung des Wertes für Gase begründete er damit, daß die Projektile überwiegend mit den Elektronen in den stark gebundenen Schalen des Atoms wechselwirken, deren Bindungsenergien im Festkörper wenig geändert sind.

Der Austritt der Elektronen wurde wie die Elektronendiffusion in einem Gas behandelt. Dies wurde damit begründet, daß es die inelastischen Elektron-Elektron-Stöße sind, die die Austrittstiefe der Elektronen bestimmen und daß viele Elektronen genügend Energie besitzen, um auch die äußersten gebundenen Elektronen anzuregen. Die Wahrscheinlichkeit $P(x)$, daß ein in der Tiefe x erzeugtes Elektron die Oberfläche erreicht und entkommt, wird zu:

$$P(x) \approx 0,5 \exp(-x/\lambda) \quad (2.1)$$

wobei λ die mittlere Weglänge zwischen inelastischen Stößen wiedergibt und der Faktor 0,5 sowohl durch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen als auch durch die Oberflächenbarriere bestimmt wird. Es ergibt sich für die gesamte Elektronenausbeute:

$$\bar{\gamma} = \frac{\lambda}{4J} \cdot \left(\frac{dEI}{dx} \right) e \quad (2.2)$$

Sternglass stellte eine befriedigende Übereinstimmung mit den damals verfügbaren experimentellen Daten fest. Zwei Ergebnisse seiner Theorie stimmen jedoch nicht mit neueren Daten überein. Nach Sternglass ist γ weder vom Targetmaterial noch von der Austrittsarbeit abhängig, was inzwischen widerlegt wurde. Außerdem ist die beobachtete Energieabhängigkeit der Elektronenausbeute anders als nach seiner Theorie vorausgesagt.

Die Arbeit von Sternglass trug trotz der Unzulänglichkeiten des Modells wesentlich zum theoretischen Verständnis der Elektronenemis-

sion bei. Der direkte Zusammenhang zwischen $\bar{\gamma}$ und $(dE_I/dx)_e$, für den er zum ersten Mal eine physikalisch begründete Proportionalitätskonstante entwickelte, ist der Kern der heutigen Modelle für energiereiche Projektile.

2.2.2 Parilis und Kishinevskii (1960)

Obwohl an Hand von neueren Daten ihr ursprünglicher Erfolg, die quantitative Beschreibung der KEE, widerlegt worden ist und obwohl manche Annahmen und die Behandlung des Firsovschen Modells umstritten sind, trug die Theorie von Parilis und Kishinevskii wesentlich zu den heutigen Modellen der KEE bei. Die Theorie berücksichtigt nicht zu leichte Projektil-Ionen mit Energien im Bereich 1-100 keV.

Zur Beschreibung des Energieübertrags vom Ion zum Elektron übernahmen Parilis und Kishinevskii eine Idee von Firsov (1959). Er versuchte an Hand der klassischen Mechanik die mittlere Anregungsenergie der elektronischen Schalen zusammenstoßender Atome zu ermitteln. Firsov wies darauf hin, daß dies nur eine Annäherung sein könnte. Im idealen Fall würde man die Wellenfunktionen und Energieniveaus der Elektronen zweier Atome quantenmechanisch in Abhängigkeit vom Abstand der Kerne während des Stoßes beschreiben. Die Kompliziertheit des Systems aber macht eine solche Behandlung unmöglich. Firsov benutzte das Thomas-Fermi-Modell des Atompotentials und betrachtete die Ebene senkrecht zu den Äquipotentialflächen zwischen den zusammenstoßenden Atomen. Er berechnete den Fluß der Elektronen durch diese Ebene, womit er einen Ausdruck für den auf das Atom übertragenen Impuls bzw. die Kraft, die auf das Atom wirkt, bekam. Die gesamte Arbeit dieser Kräfte beim Abbremsen der Atome setzte er gleich der Anregungsenergie der Elektronen, wobei diese über alle Elektronen einschließlich den äußersten verteilt ist. Auf dieser Weise entwickelte Firsov einen vom Stoßparameter abhängigen Ausdruck für die Elektronenenergie. Diese Gleichung löste er für den Fall einer Schwellenenergie, um den Wirkungsquerschnitt für eine mittlere Elektronenenergie oberhalb dieser Schwelle zu bekommen.

Parilis und Kishinevskii erweiterten Firsovs Modell, indem sie auch

nicht geradlinige Trajektorien der Kerne berücksichtigten. Obwohl Firsov ausdrücklich die Anregung aller Elektronen zuließ, behaupteten sie, daß der Mechanismus nur für gebundene Elektronen gültig ist, d.h. die Anregung findet nur vom vollen Band zum Leitungsband statt. Die Schwellenenergie setzten sie gleich der Bindungsenergie des Elektrons E_b , vermindert um die Austrittsarbeit $e_0\phi$: $\varepsilon(p_1) = E_b - e_0\phi$ (wobei p_1 den nötigen Stoßparameter zur Übertragung dieser Energie darstellt). Der mit p_1 berechnete Wirkungsquerschnitt $\sigma = \pi p_1^2$ war aber zu klein, um die beobachteten Elektronenausbeuten erklären zu können. Um dieses Problem zu überwinden, schlugen Parilis und Kishinevskii einen Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{p_1} \frac{\varepsilon(p)}{J} p \, dp \quad (2.3)$$

vor, wobei J das mittlere Ionisationspotential der äußeren Schalen ist. Hierbei darf mehr als ein Elektron pro Stoß angeregt werden. Für J verwendeten sie nach Sternglass (1957) einen Wert von 20-30 eV.

Parilis und Kishinevskii kamen zu dem Schluß, daß die an die gebundenen Elektronen übertragene Energie nicht ausreicht, um sie direkt aus dem Festkörper zu befreien. Ihrer Aussage nach (ohne Zitat aber vermutlich aus Experimenten mit Gastargets) liegt das Maximum der Energieverteilung der Elektronen im Festkörper bei weniger als 5 eV, d.h. etwa so viel wie die Austrittsarbeit. Daher müßte die überwiegende Anzahl der Elektronen im Festkörper bleiben. Sie wiesen aber darauf hin, daß bei der Anregung eines gebundenen Elektrons ein Loch in einer Elektronenschale des Targetatoms entsteht, das mit einem Leitungsbandelektron im Metall schnell rekombiniert. Die auf diese Weise freigesetzte Energie kann an ein zweites Leitungsbandelektron übertragen werden (Autoionisation oder Auger-Effekt), das, solange diese Energie größer als die doppelte Austrittsarbeit ist, die Oberflächenbarriere überwinden kann.

Parilis und Kishinevskii beschreiben die Wahrscheinlichkeit, daß ein freigesetztes Elektron aus dem Festkörper emittiert wird, nach Hagstrum (1954) mit $P(E_b) = 0,016 \cdot (E_b - 2e_0\phi)$ und die Absorption der Elektronen im Festkörper durch $\exp(-x/\lambda)$. λ ist die Austrittstiefe der

Elektronen. Sie gewinnen schließlich den Ausdruck für die Elektronenausbeute:

$$\bar{\gamma} = N \sigma(v_I) \lambda P(E_b) \quad (2.4)$$

Hierbei ist N die Atomzahldichte des Targets und v_I die Geschwindigkeit des Projektils.

Parilis und Kishinevskii verglichen Gl. (2.4) mit experimentellen Daten von Mo- und W-Targets. Sie fanden eine sehr gute Übereinstimmung nach einer Anpassung mit dem mittleren Ionisationspotential J als freiem Parameter. Nach Ferrón et al. (1981) war der Erfolg eher rein zufällig, da die damals verfügbaren Daten über die Bindungsenergie E_b falsch waren. Wie Ferrón et al. zeigen, verschwindet diese Übereinstimmung bei Verwendung des korrekten Wertes für Mo ($E_b = 35$ eV statt 16 eV).

Das grundlegende Problem bei der Theorie von Parilis und Kishinevskii ist die Annahme, daß alle angeregten Elektronen aus den gebundenen Schalen stammen. Wie bereits erwähnt, beschränkt sich das Firsov-Modell keineswegs auf diese Elektronen. Die Übernahme des Modells, um die Wirkungsquerschnitte für die Anregung ausschließlich gebundener Elektronen zu berechnen, ist also nicht gerechtfertigt und führt zu einer Überschätzung des Wirkungsquerschnitts. Außerdem zeigen Alonso et al. (1980), daß die Wirkungsquerschnitte für Ionisation aus den gebundenen Schalen von Aluminium eine andere Energieabhängigkeit als die für die Elektronenemission aufweisen. Zwei wichtige Beiträge der Theorie von Parilis und Kishinevskii dürfen jedoch nicht übersehen werden: die Verwendung des Firsov-Modells, um die Anregung der Elektronen zu beschreiben (das später von Ferrón et al. 1981 wieder verwendet wurde) und die Teilung des Vorgangs in Erzeugung der Elektronen, Transport zur Oberfläche und Überwindung der Oberflächenbarriere.

2.3 Gegenwärtig verwendete Modelle der KEE

Es gibt drei Gruppen, die sich in den letzten Jahren intensiv mit Untersuchungen der KEE im Energiebereich $5 \text{ keV} < E_I < 1000 \text{ keV}$

beschäftigt haben: die Gruppen um Hasselkamp in Gießen, um Baragiola in Bariloche, Argentinien, und eine skandinavische Gruppe um Schou und Sigmund (Theorie) und Svensson und Holmén (Experiment). Eine vierte Gruppe um Benazeth in Toulouse konzentriert sich fast ausschließlich auf die mit charakteristischen Energien emittierten Auger-Elektronen. Die theoretischen Behandlungen der KEE dieser Gruppen sind eher Beschreibungen als Erklärungen und kommen alle zum (fast) gleichen quantitativen Ausdruck für γ . Hier wird nur ein Überblick ihrer Modelle und Ergebnisse gegeben. Bei Hasselkamp (1985) findet man eine sehr ausführliche Darstellung und Diskussion der wichtigsten Modelle und Theorien der letzten 50 Jahre.

2.3.1 Hasselkamp

Um einen Ausdruck für die Ausbeute und Energieverteilung der Elektronen zu bekommen, hat Hasselkamp die Grundzüge der Theorie von Sternglass (1957) übernommen und erweitert, indem er die räumliche Verteilung der Elektronen im Festkörper und die Oberflächenbarriere berücksichtigt. Seine experimentelle Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit Protonen und den leichteren Edelgasionen (He^+ , Ne^+ , Ar^+) im Energiebereich $40 \text{ keV} < E_I < 1000 \text{ keV}$, d.h. mit den leichten, energiereichen Projektilen, für die Sternglass seine Theorie entwickelte. Der Emissionsprozeß wird in die üblichen drei Schritte unterteilt: Erzeugung, Transport und Austritt der Elektronen. Hasselkamp macht allerdings darauf aufmerksam, daß die Trennung der Vorgänge nur dann gerechtfertigt ist, wenn die Emission hauptsächlich aus dem Volumen stattfindet und nicht an der Oberfläche. Eine Voraussetzung dafür ist, daß die Reichweite der Projektil-Ionen im Target größer als die Austrittstiefe der Elektronen ist. Diese Bedingung wird bei allen hier diskutierten Messungen erfüllt.

Zum eigentlichen atomistischen Mechanismus der KEE äußert sich Hasselkamp kaum. Er weist darauf hin, daß man heute im allgemeinen davon ausgeht, daß die Elektronen aus dem Leitungsband stammen. Dabei bezieht er sich auf die im Abschnitt 2.3.3 diskutierten Untersuchungen der Bariloche-Gruppe. Die Anzahl der erzeugten Elektronen n wird von Hasselkamp zunächst als Funktion der Projektilenergie E_I und der

Elektronenenergie innerhalb des Festkörpers E_i geschrieben: $\eta(E_I, E_i)$. Es wird vorausgesetzt, daß η näherungsweise unabhängig von der Tiefe im Target ist bzw., daß der Energieverlust des Projektils konstant bleibt. Um den Transport der Elektronen zur Oberfläche zu beschreiben, wird der Absorptionsansatz:

$$f(x, E_i) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda(E_i) \cos \theta_i}\right) \quad (2.5)$$

benutzt. $\lambda(E_i)$ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper und θ_i der Startwinkel eines in der Tiefe x erzeugten Elektrons gegen die Targetnormale. Für die Größe der Oberflächenbarriere U_0 verwendet Hasselkamp die Summe aus der Fermienergie ϵ_F und der Austrittsarbeit des Metalls $e_0\phi$: $U_0 = \epsilon_F + e_0\phi$. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Festkörper wird als isotrop angesetzt, was nach Berücksichtigung der Brechung an der als planar angenommenen Oberflächenbarriere den folgenden Ausdruck für die Austrittswahrscheinlichkeit $P(E_i)$ ergibt:

$$P(E_i) = \left(1 + \frac{U_0}{E_a(E_i)}\right)^{-1} \quad (2.6)$$

gültig für Energien E_i größer als die Oberflächenbarriere U_0 . E_a ist die Energie des emittierten Elektrons außerhalb des Festkörpers. Um die Elektronenausbeute quantitativ abschätzen zu können, verwendet Hasselkamp mittlere Größen für λ und P , berechnet für eine mittlere Elektronenenergie $\langle E_i \rangle$. Zur Berechnung der Anzahl der erzeugten Elektronen benutzt Hasselkamp ebenso wie Sternglass den Ausdruck:

$$\bar{n}(E_I) = \frac{1}{J} \left(\frac{dE_I}{dx}\right) e \quad (2.7)$$

Die Gesamtausbeute ist dann:

$$\bar{\gamma} = \frac{P}{4} \frac{\lambda}{J} \cdot \left(\frac{dE_I}{dx}\right) e \quad (2.8)$$

Die mittlere Austrittswahrscheinlichkeit P wird nach Gl. (2.6) mit typischen Werten für die Oberflächenbarriere U_0 und die mittlere Elektronenenergie $\langle E_a \rangle$ berechnet. Da beide im Bereich 10-20 eV liegen, beträgt P ungefähr 1/3 bis 2/3. Experimentell wird nur eine mäßige

Variation der Form der Energieverteilung $N_a(E_a)$ für verschiedene Ionen-Target-Kombinationen und Projektilenergien gefunden. Es ist anzunehmen, daß sich $\langle E_a \rangle$ ebenfalls so verhält, so daß die Austrittswahrscheinlichkeit weitgehend von der Projektilenergie unabhängig ist. Als mittlere freie Weglänge $\lambda(E_i)$ verwendet Hasselkamp die mittlere inelastische freie Weglänge, die er wiederum mangels zuverlässiger Theorien gleich der experimentell bestimmten Austrittstiefe nach Seah und Dench (1979) setzt. Bei der Annahme, daß die mittlere Elektronenenergie innerhalb des Festkörpers gleich der Summe der mittleren Elektronenenergie außerhalb des Festkörpers und der Oberflächenbarriere ist, d.h. $\langle E_i \rangle = \langle E_a \rangle + U_0$, darf folglich auch die Weglänge nicht sehr von der Projektilenergie abhängig sein. Auch der mittlere Energieverlust des Ions pro erzeugtem Elektron J variiert bekanntlich wenig mit Projektilenergie und Targetmaterial (MacDonald und Sidenius 1968). Aus diesen Gründen kann Gl. (2.8) neu geschrieben werden:

$$\bar{\gamma} \approx \Lambda \left(\frac{dE_I}{dx} \right)_e \quad \Lambda = \frac{P \cdot \lambda}{4 \cdot J} \quad (2.9)$$

wobei Λ , der sogenannte Targetparameter, in erster Näherung unabhängig von der Projektilenergie sein sollte. Nur durch den inelastischen Energieverlust des Projektils wird die Energieabhängigkeit der Ausbeute bestimmt.

Da nur die Größenordnungen der im Targetparameter Λ enthaltenen Größen bekannt sind, kann sinnvollerweise nur überprüft werden, ob die in Gl. (2.9) vorausgesagte Korrelation zwischen $\bar{\gamma}$ und $(dE_I/dx)_e$ experimentell bestätigt wird. Bei Beschuß auf Metalle mit Protonen im Energiebereich $200 \text{ keV} < E_I < 1000 \text{ keV}$ findet Hasselkamp tatsächlich ein fast konstantes Verhältnis $\bar{\gamma}/(dE_I/dx)_e$ für alle Targets. Dazu benutzt er die Energieverlustwerte nach Janni (1982) und Andersen und Ziegler (1977). Er zeigt, daß mit Einbeziehung der Ergebnisse von Baragiola et al. (1979a) und Koyama et al. (1981) dieser Bereich sich sogar auf $10 \text{ keV} < E_I < 12 \text{ MeV}$ erstreckt.

Ein enger Zusammenhang zwischen der mittleren Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ und dem inelastischen Energieverlust des Projektils $(dE_I/dx)_e$ ist auch am ehesten für den energiereichen Protonenbeschuß zu erwarten. Man vermu-

tet eine direkte Anregung der Festkörperelektronen durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron. Dabei wird genügend Energie an die Elektronen übertragen, so daß sie emittiert werden können. Dies bedeutet, daß der bei weitem wichtigste Prozeß, der zum Energieverlust beiträgt und der vom Target kaum abhängt, auch zur Elektronenemission führt.

Anders verhält es sich bei den langsamen schweren Projektil-Ionen. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (s. Abschn. 5.1) und denen von Hasselkamp läßt sich keine einfache Proportionalität zwischen $\bar{\gamma}$ und $(dE_I/dx)_e$ für solche Ionen feststellen. Die schlechte Übereinstimmung mit Gl. (2.9) führt Hasselkamp hauptsächlich auf die Vernachlässigung der elastischen Energieverluste des Projektils zurück. Auch schnelle Rückstoßatome können zur Elektronenemission beitragen. Jedoch bringt selbst die Berücksichtigung dieser Atome (wie beispielsweise im folgenden diskutierten Modell von Hölmen et al. 1979) im Falle der langsameren ($E_I < 50$ keV) Projektilke keine Verbesserung. Als zusätzliche Ursache für die schlechte Übereinstimmung sieht Hasselkamp die ungenaue Kenntnis sowohl der inelastischen als auch der elastischen Energieverluste solcher Projektilke. Sicherlich kann deswegen noch keine definitive Aussage über die Gültigkeit von Gl. (2.9) gemacht werden. Viel eher muß man aber fragen, ob ein enger Zusammenhang überhaupt zu erwarten ist.

Bei der Coulomb-Wechselwirkung zwischen einem langsamen schweren Ion und einem Targetelektron kann selbst unter Berücksichtigung der Elektronengeschwindigkeit nur eine geringe Menge an Energie übertragen werden. Die maximal übertragbare Energie $E_{\max}$ beträgt:

$$E_{\max} = 2 m_e v_I \cdot (v_I + v_F) \quad (2.10)$$

mit v_I als Geschwindigkeit des Projektils, v_F als Fermigeschwindigkeit des Targetelektrons und m_e als Elektronenmasse. Für das Beispiel von 20 keV Zr^{+} auf Au beträgt $E_{\max}$ nur 4,4 eV, sie reicht daher nicht zur Überwindung der Oberflächenbarriere aus. Selbst wenn $E_{\max}$ knapp über der Barriere liegt, werden nur sehr wenige Elektronen diese Energie und einen Impuls in Richtung der Oberfläche übertragen bekommen.

Außerdem kann auch nicht jeder Energieübertrag durch die Wechselwirkung der Elektronenschalen, wie von Firsov (1959) berechnet, zur Elektronenemission führen. Beide Prozesse tragen jedoch zum inelastischen Energieverlust des Projektils bei. Ähnliches gilt für die Rückstoßatome: obwohl sie einen beachtlichen Beitrag zur Elektronenausbeute liefern können (s. Abschn. 2.3.4), wird nicht all ihre im Festkörper deponierte Energie zur Freisetzung von Elektronen verwendet. Der Bruchteil des inelastischen Energieverlusts, der auch Elektronenemission zur Folge hat, hängt außerdem von Art und Energie des Projektils ab. Es kann also grundsätzlich keine direkte Proportionalität zwischen η und $(dE_I/dx)_e$ erwartet werden.

Hasselkamp hat die innere und äußere Energieverteilung der Elektronen ausführlich untersucht. Die Haupteigenschaften der gemessenen Energiespektren sind für alle Projektil-Target-Kombinationen gleich: ein steiler Anstieg von 0 eV bis zum ausgeprägten Maximum bei 2-3 eV, gefolgt von einem ungefähr monotonen Abfall bei größeren Energien. Eine genauere Betrachtung der Spektren zeigt jedoch, daß sowohl die Lage des Maximums als auch seine Breite von Targetmaterial, Projektil und Einschußenergie abhängig sind. Hasselkamp prüfte, ob die Unterschiede in den Spektren als Funktion des Targetmaterials durch die Austrittswahrscheinlichkeit bestimmt sein könnten. Diese wurde mit dem Faktor $1 - U_0/E_I$ beschrieben. Die Höhe der Oberflächenbarriere für Cu und Ti wurde mit den Werten der Austrittsarbeit nach Michaelson (1977) und der Fermienergie nach Moruzzi et al. (1978) verglichen. Für Cu ergibt sich $U_0 = 13,19$ eV, für Titan $U_0 = 13,08$ eV. Trotz des fast gleich großen Wertes unterscheiden sich die Spektren deutlich. Die Angemessenheit dieser Beschreibung der Oberflächenbarriere wird im Abschnitt 2.4 diskutiert.

2.3.2 Hölmen, Svensson, Schou und Sigmund

Im Kaskaden-Modell von Holmén et al. (1979) gibt es wesentliche Unterschiede zum oben diskutierten Modell. Der Ausgangspunkt ist anders, denn die Elektronenausbeute wird mit:

$$\bar{\gamma} = \Lambda \cdot D(E_I) \quad (2.11)$$

beschrieben, wobei Λ der Targetparameter und $D(E_I)$ die mittlere in elektronischer Anregung an der Oberfläche abgelagerte Energie pro Tiefenintervall ist. $D(E_I)$ beinhaltet den Energietransport durch Projektil-Ionen, energiereiche Elektronen und Rückstoßatome und ist im allgemeinen von den Ordnungszahlen und Massen des Projektils und des Targets, von der Projektilenergie und dem Einfallswinkel abhängig. Gleichung (2.11) stellt den Versuch dar, die Elektronenemission analog zur Zerstäubungsausbeute zu beschreiben, indem man die in der Zerstäubungstheorie von Sigmund (1969) benutzten Parameter nuklearer Wechselwirkung durch elektronische Parameter ersetzt. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit des Verfahrens ist, daß die Projektil-Ionen genügend Energie an die Elektronen übertragen, damit diese wiederum eine große Zahl langsamer Sekundärelektronen erzeugen können. Die gesamte Anzahl der Sekundärelektronen im Target hängt in diesem Falle von der verfügbaren Energie ab, d.h. von der in der Oberfläche innerhalb der Reichweite der Elektronen deponierten Energie. Sollten die Projektil-Ionen hingegen nur niederenergetische Elektronen auslösen, wird die Elektronenausbeute durch den entsprechenden Wirkungsquerschnitt statt durch die deponierte Energie bestimmt und Gl. (2.11) verliert ihre Gültigkeit. Wenn es überhaupt einen Energiebereich gibt, in dem überwiegend schnelle Elektronen erzeugt werden (laut Sigmund und Tougaard (1981) wird dies selten der Fall sein), dann ist er bei energiereichen Projektil-Ionen zu erwarten. Der Erfolg des Modells bei der Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse ist auch erst ab Projektilenergien von etwa 50 keV bis 100 keV einigermaßen befriedigend, wie im folgenden diskutiert wird.

Der zweite Unterschied zum von Hasselkamp beschriebenen Modell ist, daß der Transport der Elektronen durch den Bremsquerschnitt dE_I/dx statt durch die freie Weglänge λ berücksichtigt wird. Solch eine stetige Energieabnahme mag der Realität besser entsprechen, bringt aber praktisch gesehen keine Verbesserung, da der Bremsquerschnitt für langsame Elektronen ebenso schlecht bekannt ist wie die freie Weglänge.

Schließlich wird von Holmén et al. (1981) der Einfluß der Rückstoßatome berücksichtigt. Die deponierte elektronische Energie teilen sie in den Beitrag der Projektil-Ionen D_p und den der Rückstoßatome D_r . D_p ist proportional zum inelastischen Energieverlust des Ions. D_r wird aus den bekannten "damage moments" für Ionenimplantation gewonnen. Beide Beiträge zur deponierten Energie werden als unabhängig von der Tiefe betrachtet. Das setzt voraus, daß die Projektil-Ionen in den ersten Lagen des Targets nur unwesentlich an Energie verlieren, was für langsame schwere Ionen nicht gilt.

Nach dem Kaskaden-Modell ist Λ ein reiner Targetparameter, der weder von der Art noch von der Energie des Projektils abhängt. Um einen Wert für Λ zu bekommen, teilen Holmén et al. (1979) ihre gemessenen $\bar{\gamma}$ -Werte für den Beschuß mit verschiedenen Ionen ($10 \text{ keV} < E_I < 400 \text{ keV}$) an Cu durch die berechnete deponierte Energie $D(E_I)$. Die sich aus dem Vergleich ergebenden Λ -Werte streuen um $\pm 45\%$ um den mittleren Wert. Dies deutet darauf hin, daß Λ doch vom Projektil und dessen Energie abhängig ist. Während der Targetparameter Λ für Xe^+ -Ionen mit Energien zwischen 100 keV und 400 keV um weniger als 7% variiert, sinkt er um etwa 25% für Cu^+ -Ionen und um etwa 20% für Kr^+ -Ionen im selben Energiebereich bei den niedrigen Energien. Für alle untersuchten Projektil-Target-Kombinationen, beispielsweise auch an Ag (Svensson et al. 1982) oder Al (Svensson und Holmén 1981), fällt Λ unterhalb von $50\text{--}100 \text{ keV}$ mit abnehmender Projektilenergie steil ab. Je schwerer (und daher langsamer) das Projektil-Ion, desto höher ist die Energie, bei der das Verhältnis $\bar{\gamma} = \Lambda \cdot D(E_I)$ zusammenbricht. Holmén et al. (1979) erklären den Fehlschlag des Modells zunächst durch nur sehr ungenau bekannte Energieverluste in diesem niederenergetischen Bereich. Es wird im allgemeinen von einer linearen Geschwindigkeitsabhängigkeit des Energieverlustes ausgegangen (Ziegler et al. 1985), was möglicherweise nicht ganz richtig ist. Nach Holmén et al. kann das Problem auch an der Benutzung eines Volumenwertes für $(dE_I/dx)_e$ liegen, der nicht unbedingt in Oberflächennähe gilt, wo der Gleichgewichtsladungszustand des Ions noch nicht erreicht ist. Letztlich wird von Svensson und Holmén (1981) anerkannt, daß Λ von der inneren Energieverteilung der Elektronen abhängig sein könnte, und damit von der Art und der Energie

des Projektils.

Solche Versuche, das Verhalten des Λ -Parameters im niederenergetischen Bereich zu erklären, lenken von der wahrscheinlichsten Ursache des Fehlschlags des Modells ab: es ist ungeeignet, um die Elektronenausbeute langsamer schwerer Ionen zu beschreiben. Wie oben erwähnt ist es eine Voraussetzung des Modells, daß die Projektilenergie zuerst überwiegend auf schnelle Elektronen übertragen wird. Aus der Diskussion in Abschnitt 2.3.1 geht hervor, daß eine direkte Energieübertragung durch die Coulomb-Wechselwirkung nur sehr langsame Elektronen zur Folge haben kann. Auch die von Firsov (1959) angenommene Wechselwirkung wird bei diesen Projektilenergien selten zu schnellen Elektronen führen. Es ist außerdem nicht zu erwarten, daß die Projektilenergie und daher der Bremsquerschnitt über eine Schichtdicke des Targets entsprechend der Austrittstiefe der Elektronen unverändert bleibt. Zwar könnte man einen Ausdruck für $D(E_I)$ als Funktion der Tiefe entwickeln, doch es gibt wenig Anlaß dazu, solange die Anwendung des Modells bei niederenergetischen schweren Ionen nicht angebracht ist. In einer späteren Arbeit von Holmén et al. (1981) wird die Unangemessenheit der Theorie für langsame Ionen als Möglichkeit anerkannt.

Ein qualitatives Ergebnis der Rechnungen von Holmén et al. (1981) läßt sich auf den niederenergetischen Bereich übertragen. Da die von Projektil deponierte Energie D_p mit abnehmender Projektilenergie fällt, während die von den Rückstoßatome deponierte Energie D_r mehr oder weniger konstant bleibt, wird der relative Beitrag der Rückstoßatome zur deponierten Energie immer größer. Wenn auch nicht die gesamte Energie D_r in die Elektronenemission geht, so ist doch zu erwarten, daß die Rückstoßatome eine mit abnehmender Projektilenergie immer wichtigere Rolle spielen.

2.3.3 Baragiola, Alonso und Ferrón

Die Gruppe um Baragiola hat hauptsächlich mit Protonen und Edelgasionen im Energiebereich $2 \text{ keV} < E_I < 60 \text{ keV}$ gearbeitet. Ihre Messungen konzentrierten sich, wie diejenigen der vorliegenden Arbeit, auf das für die schweren Ionen problematische Gebiet, in welchem sich die

Elektronenausbeute durch kein einfaches Modell beschreiben läßt.

Für leichte Projektil-Ionen entwickeln Baragiola et al. (1979a) ein ähnliches Modell wie dem von Hasselkamp beschriebenen. Sie beginnen mit der Annahme, daß die Anzahl der angeregten Elektronen durch das Verhältnis von $(dE_I/dx)_e$ zur mittleren für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares benötigten Energie J bestimmt ist (vgl. Gl. (2.7)). Wie Hasselkamp, Parilis und Kishinevskii und Sternglass benutzen sie eine mittlere freie Weglänge zur Beschreibung des Transports der Elektronen. Sie weisen darauf hin, daß in P , die Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen, die Größe der Oberflächenbarriere sehr empfindlich eingeht und, daß diese Oberflächenbarriere von der Bandstruktur des Festkörpers abhängig ist. Für den Fall eines energiereichen Projektils, das nur sehr wenig Energie in den ersten Lagen des Targets verliert, ergibt sich:

$$\bar{\gamma} = \frac{P}{2} \frac{L}{J} \cdot (dE_I/dx)_e \quad (2.12)$$

Dieses Ergebnis ist, abgesehen von einem Faktor 2, der durch die Definition von P entsteht, identisch mit Gl. (2.8) von Hasselkamp. Baragiola et al. stellen eine gute Übereinstimmung der Energieabhängigkeit von $\bar{\gamma}$ und $(dE_I/dx)_e$ für Protonen fest. Als Hauptmechanismus der KEE für leichte Ionen schlagen sie die direkte abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung zwischen Projektil-Ion und Targetatom vor, wobei die kinetische Energie der Targetelektronen berücksichtigt wird.

Wie im Abschn. 2.2.2 erwähnt, zeigen Ferrón et al. (1981), daß das Modell von Parilis und Kishinevskii für langsame schwere Ionen beim Einsetzen der korrekten Werte für die Bindungsenergie E_b der Elektronen die experimentellen Ergebnisse nicht wiedergibt. Ferrón et al. folgen aber der Idee von Parilis und Kishinevskii, die Theorie von Firsov zur Beschreibung der Erzeugung der Elektronen zu benutzen. Da sie eine Anregung der Leitungsbandelektronen vermuten, setzen sie die Schwelle der Elektronenemission gleich der Übertragung einer Energie $e_0\phi$ statt $E_b - e_0\phi$ (bei etwa 5 eV statt 25 eV). Mit dieser Änderung zeigt sich eine viel bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Bei der Annahme der Übertragungsschwelle $e_0\phi$ ist impli-

ziert, daß die Bandstruktur des Metalls keine Rolle spielt. Baragiola et al. (1979b) begründen dies damit, daß schwere langsame Ionen eine lokale dynamische Störung in ihrer Umgebung im Target verursachen, die die einzelnen Targetatome voneinander entkoppelt. Diese Frage wird im Abschnitt 2.4 diskutiert.

Ferrón et al. (1981) untersuchten auch die Schwellenenergie des Projektils, bei der die KEE gerade noch stattfindet. Die Übereinstimmung des mit der Firsov-Theorie gerechneten Wertes mit dem experimentellen Wert erwies sich als relativ gut für den Beschuß mit Ar^+ -Ionen auf Al, Mo und Au. Ferrón et al. machten allerdings darauf aufmerksam, daß vor allem in der unmittelbaren Nähe der Schwelle auch das "Energy-Straggling", die Schwankungen im Energieverlust bei einzelnen Stößen, berücksichtigt werden sollte.

Um den Einfluß der Rückstoßatome auf die Elektronenausbeute zu untersuchen, führten Ferrón et al. Monte-Carlo-Simulationen durch. Die Trajektorien der Projektile wurden mit dem interatomaren Potential von Molière berechnet und die inelastischen Energieüberträge mit der Firsov-Theorie (einschließlich der Erweiterung dieser Theorie von Parilis und Kishinevskii auf alle möglichen Stoßparameter). Die berechneten Kurven wurden dann mit dem Verhältnis von Austrittswahrscheinlichkeit zur Energie pro Elektron P/J als freiem Parameter an die experimentellen Ergebnisse angepaßt. Die so erhaltenen Beiträge der Rückstoßatome zur Elektronenausbeute stimmen zumindest für Ar^+ und Xe^+ auf Mo sehr gut mit den nach dem Verfahren von Sigmund und Tougaard (1981) berechneten überein. Bei einer Energie von 20 keV für Xe^+ -Ionen beispielsweise sind 35% der Ausbeute auf die Rückstoßatome zurückzuführen. Alonso et al. (1980) finden, daß die Schwellenenergie für die KEE durch schwere Ionen von den Rückstoßatomen bestimmt wird.

Es sollte hier betont werden, daß Baragiola et al. (1979b) eine Anregung der Elektronen direkt über das Fermi-niveau vermuten. Den Auger-Effekt setzen sie nicht zur Elektronenemission voraus. Dieser Prozeß wird zwar nicht ausgeschlossen, er trägt aber verhältnismäßig wenig zur gesamten Ausbeute bei. Über den Mechanismus der Anregung äußern sie sich nur vage. Alonso et al. (1980) erwähnen Elektron-Elektron-

Wechselwirkungen, die zu Anregungen während des Zusammendrückens der Elektronenschalen bei einem Stoß führen. Den Mechanismus nennen sie "electron promotion" oder "Pauli excitation" und zitieren dabei die Arbeit von Briggs (1976), in welcher darauf hingewiesen wird, daß die zwei Vorgänge sich wesentlich unterscheiden.

2.4 Zusammenfassende Diskussion

2.4.1 Anregungsmechanismen

Aus der vorherigen Diskussion wird klar, daß die hier betrachteten Phänomene der KEE sich in zwei Hauptbereiche aufteilen lassen: Beschuß mit energiereichen Projektil-Ionen ($E_I > 50-100$ keV, für Protonen $E_I > 10$ keV) und Beschuß mit langsamen schweren Projektil-Ionen. Im ersten Bereich weist die Elektronenausbeute dieselbe Energieabhängigkeit auf wie der inelastische Energieverlust des Ions. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\bar{\gamma}$ und $(dE_I/dx)_e$ mit materialabhängiger Proportionalitätskonstante beobachtet. Die Verwendung mittlerer Größen zur Beschreibung des Transports und der Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen ergibt eine quantitative Abschätzung der Elektronenausbeute, die innerhalb von etwa $\pm 50\%$ die gemessene Ausbeute wiedergibt. Als Hauptmechanismus für die Erzeugung der Elektronen im Festkörper wird die direkte Coulomb-Wechselwirkung allgemein akzeptiert.

Die Vorgänge für schwere (Mehrelektronen-) Projektile sind erheblich komplizierter. Theorien, die die KEE der energiereichen leichten Ionen mehr oder weniger gut beschreiben, ergeben hier keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Hauptursache dafür ist, daß die in den Theorien enthaltene Annahme, die Elektronenausbeute sei direkt proportional zum elektronischen Energieverlust des Projektils, nicht mehr stimmt. Nicht jeder Energieverlust führt zur Elektronenemission und der Anteil, der in die Elektronenemission geht, ist von der Art und Energie des Projektils abhängig.

Für energiereiche Schwerionen, deren innere Elektronen beim Stoß auch vom Kern des Targetatoms beeinflusst werden, kann man den im Abschnitt

2.1 beschriebenen Mechanismus des Modells von Weizel und Bueck (1932) anwenden. Nach diesem Modell werden die Energieniveaus mancher Elektronen während des Stoßes je nach Grad der Annäherung der zwei Kerne zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Entspricht die Energie eines verschobenen Niveaus der eines im Grundzustand leeren Niveaus des Ions bzw. des Atoms, so kann ein Elektron beim Trennen der Kerne nach dem Stoß in einen angeregten Zustand gelangen. Beim Übergang in den Grundzustand wird die zusätzliche Energie durch Autoionisation oder den Auger-Effekt an ein zweites Elektron übergeben, das mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit aus dem Festkörper emittiert wird. Von Fano und Lichten (1965) wurde dieser Mechanismus der Elektronenemission eingesetzt, um experimentelle Ergebnisse von Ar^+-Ar -Zusammenstößen quantitativ zu erklären. Sie zeigten den Zusammenhang zwischen dem Abstand der Kerne beim Stoß und dem inelastischen Energieverlust der Stoßpartner bzw. der Energie der freigesetzten Elektronen. Die kinetische Energie des Projektil-Ions war in den betrachteten Experimenten groß genug, um Elektronen aus den inneren Schalen der Teilchen anzuregen. Dies führt zur Emission von Elektronen mit gut definierten Energien.

Auch andere Systeme, wie z.B. Cu^+-Cu -Zusammenstöße, sind mit Erfolg durch dieses Modell beschrieben worden (s. den Übersichtsartikel Garcia et al. 1973). Da die Abgabe der Energie des angeregten Elektrons sowohl durch Röntgenemission als auch durch Autoionisation oder den Auger-Effekt erfolgen kann, gewinnt man aus der Röntgenemission eine Auskunft über den Anregungsmechanismus der Elektronen. Bei asymmetrischen Systemen, wo Projektil-Ion und Targetatom verschieden sind, ist ein starker Einfluß der Art des Projektil-Ions (Z_1) auf die Röntgenemission beobachtet worden. Sind die elektronischen Strukturen gleich ($Z_1 = Z_2$) oder sehr ähnlich, kann der Wirkungsquerschnitt um das Zehnfache steigen (Kavanagh et al. 1970). Es kommt vermutlich bei gleichen Teilchen eher zu großen Verschiebungen und einem Schneiden der Energieniveaus.

Der Wirkungsquerschnitt für Röntgen- oder Elektronenemission hängt auch von der Projektilenergie ab. Er nimmt oberhalb der Schwellenenergie — der Energie, bei der die Teilchen nahe genug zusammenkommen

können, so daß sie die inneren Elektronenschalen des anderen Teilchens spüren — rasch zu und bleibt dann ab einer bestimmten Energie etwa konstant. Für den Beschuß von Cu mit Cu-Ionen beispielsweise steigt der Wirkungsquerschnitt für Röntgenemission aus der L-Schale zwischen $E_I \approx 30$ keV und 100 keV um mehr als drei Größenordnungen (Kavanagh et al. 1970). Dagegen ist die beobachtete Elektronenausbeute bei Projektilenergien unter 100 keV deutlich größer als die vom Wirkungsquerschnitt der Auger-Emission her zu erwartende. Benazeth et al. (1985) zeigten, daß der Beitrag der Auger-Elektronen für den Beschuß von Al mit Al-Ionen bei $E_I = 50$ keV nur etwa 2,5% der Gesamtausbeute ausmacht. Dies bedeutet, daß nur ein kleiner Teil der Elektronenemission bei niedrigen Projektilenergien auf Auger-Emission zurückzuführen ist. Der Grund dafür ist der für langsame schwere Ionen sehr kleine Wirkungsquerschnitt dieses Vorganges. Die Kerne der Stoßpartner bleiben so weit voneinander getrennt, daß die inneren Elektronen noch abschirmend wirken. Es ist eher eine Wechselwirkung der äußeren Elektronen miteinander zu erwarten. Während sich das Fano-Lichten-Modell durch die Beobachtung von emittierten Elektronen mit einer charakteristischen Energie bestätigen läßt (Snoek et al. 1965), ist der Nachweis einer solchen Elektron-Elektron-Wechselwirkung viel schwieriger. Weder die Anfangs- noch die End-Energie dieser Elektronen ist gut definiert. Die Anzahl und Zustandsdichte der äußeren Elektronen werden zu wichtigen Faktoren. Beim Fano-Lichten-Modell kann der Stoß als Ein-Elektron-Problem behandelt werden, wobei die anderen Elektronen durch ein entsprechendes Potential ersetzt werden. Dies ermöglicht eine quantenmechanische Erfassung des Vorganges. Wenn, wie bei einem langsamen Stoß, die äußeren Elektronen einzeln behandelt werden müssen, wird eine quantenmechanische Beschreibung zu schwierig.

In einer ausführlichen Arbeit über die Theorie der Anregung innerer Elektronenschalen bei langsamen atomaren Stößen unterscheidet Briggs (1976) zwischen zwei Mechanismen der Elektronenerzeugung. Der eine ist der im Fano-Lichten-Modell erfasste, während der zweite von Brandt und Laubert (1970) vorgeschlagen wurde. Sie nannten ihn "Pauli excitation" und meinten damit die Elektron-Elektron-Wechselwirkung entsprechend dem Pauli-Prinzip beim Durchdringen der äußeren Elektronenschalen der Stoßpartner. Weitere Erläuterungen machten sie nicht.

Briggs weist darauf hin, daß sich dieser Mechanismus grundsätzlich von dem des Fano-Lichten-Modells unterscheidet. Beim letzteren werden die Energieniveaus der Elektronen durch ihre Wechselwirkung mit den Kernen der Teilchen bestimmt. Das Pauli-Prinzip entscheidet nur, ob eine Anregung in ein bestimmtes Niveau stattfinden kann, je nachdem, ob das Niveau schon besetzt ist oder nicht. Für die Anregung der inneren Schalen überwiegt die Kern-Elektron-Wechselwirkung. Nach Briggs ist jedoch zu vermuten, daß für schwere Teilchen mit vielen Elektronen die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen von gleicher Wichtigkeit ist wie die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Restfeld des Kerns in den äußeren Bereichen des Stoßkomplexes.

2.4.2 Transport und Austrittswahrscheinlichkeit

Für die Behandlung des Transports der Elektronen zur Oberfläche gibt es zwei Möglichkeiten: die Annahme einer mittleren freien Weglänge zwischen inelastischen Stößen oder eines energieabhängigen Bremsquerschnitts. Weder für die eine noch für die andere gibt es eine ausführliche theoretische Beschreibung. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit genügt es jedoch, die bekannten experimentell bestimmten mittleren Austrittstiefen der Elektronen zu betrachten.

Wie bereits oben erwähnt, geht die Wahl der Oberflächenbarriere sehr empfindlich in die Berechnung der Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen ein. Es existieren zwei extreme Gesichtspunkte: Hasselkamp (1985) beschreibt die Oberflächenbarriere mit der Gleichung $U_0 = \epsilon_F + e_0\phi$ (die Summe aus der Fermienergie und der Austrittsarbeit), was dem ungünstigsten Fall der Anregung eines Elektrons von der Unterkante des Leitungsbandes entspricht, und Baragiola et al. (1979b) führen ihre Rechnungen mit $U_0 = e_0\phi$ unter der Annahme aus, daß das Targetatom während des Stoßes von den anderen Atomen entkoppelt wird. Für Anregungen bei "großen" Stoßparametern schließen sie die Entkopplung aus, was besser mit ihrer gleichzeitigen Behauptung (Baragiola et al. 1979a) übereinstimmt, daß die Höhe der Barriere sehr stark von der Bandstruktur des Festkörpers abhängt.

Die Einbeziehung des Fermi-niveaus in den Ausdruck für die Oberflä-

chenbarriere bringt Schwierigkeiten bei der Berechnung von quantitativen Größen mit sich. Die meisten Untersuchungen der Fermienergie, ob berechnet oder gemessen, ergeben unterschiedliche Werte. Die experimentellen und berechneten Werte schwanken jeweils um etwa ± 1 eV um einen mittleren Wert, der für die zwei Fälle verschieden sein kann. Dies ergibt sich aus den Unterschieden zwischen berechneten und gemessenen Bandstrukturen (Heimann et al. 1979). Diese Schwierigkeit läßt sich aber überwinden, wenn man statt ϵ_F die mittlere Energie der Leitungsbandelektronen $\langle E_0 \rangle$ bezogen auf das Fermi-niveau in die Oberflächenbarriere aufnimmt. So ergibt sich zum einen der Vorteil, daß eine "mittlere" Oberflächenbarriere berücksichtigt wird; zum anderen berichten Chen und Segall (1975) eine starre Kopplung der Lage der d-Band Elektronen in Bezug auf das Fermi-niveau, so daß die Größe $\langle E_0 \rangle$ nicht von der Wahl eines ϵ_F -Wertes abhängt.

In der bisherigen Diskussion wurde davon ausgegangen, daß die elektronischen Eigenschaften eines Metalls während des Prozesses der Elektronenemission sich nicht von den bekannten elektronischen Eigenschaften im Volumen des Metalls unterscheiden. In Anbetracht der Tatsache, daß die emittierten Elektronen aus den obersten Lagen des Festkörpers stammen, könnte man diese Annahme in Frage stellen. Sie wird zum Teil dadurch unterstützt, daß die gemessenen Oberflächenzustandsdichten im wesentlichen gut mit der Bandstruktur des Volumens übereinstimmen (Ertl und Küppers 1974).

Der Einfluß der Stoßkaskade auf die elektronische Struktur des Festkörpers ist lange Zeit in der Literatur umstritten gewesen. Der Anlaß, eine Änderung der elektronischen Zustandsdichte des Festkörpers im Bereich der Stoßkaskade anzunehmen, stammt aus Untersuchungen der ioneninduzierten Auger-Elektronenemission. Es werden Linien im Energiespektrum beobachtet, die zwar atomähnlich sind, sich aber nicht durch die erwarteten Energieniveaus beschreiben lassen. Um solche Linien zu erklären, nehmen Wittmaack (1979), Vrakking und Kroes (1979) und Benazeth et al. (1983) eine Änderung der lokalen elektronischen Zustandsdichte durch Fehlordnung im Bereich der Stoßkaskade an. Thomas (1984) bietet eine alternative Lösung an: da die im Stoß ionisierten Festkörperatome sehr schnell wieder neutralisiert werden (10^{-16} s,

Matthew 1983), liegt die Rekombination in einem neutralen Atom vor. Thomas zeigt, daß verschiedene Linien mit Hilfe der unveränderten elektronischen Zustände auf diese Weise erklärt werden können. Es gibt aber auch allgemeine Überlegungen, die darauf hindeuten, daß keine wesentliche Änderung der elektronischen Umgebung im Festkörper zu erwarten ist.

Aus Untersuchungen der Winkelverteilung zerstäubter Teilchen ist bekannt, daß die Teilchen anisotrop emittiert werden (Wehner 1956). Dies ist nur dann möglich, wenn sich die Gitterstruktur in der Stoßkaskade nicht wesentlich vom geordneten Metallgitter unterscheidet. Die Ergebnisse von Thum und Hofer (1979) zeigen, daß selbst sehr hohe, durch Beschuß mit schweren Cluster-Ionen verursachte Energiedichten zu keiner Erhöhung der Elektronenemission führen. Die Elektronenausbeute steigt bei gleicher Geschwindigkeit stets in direkter Proportionalität zur Anzahl der Teilchen im Cluster. Der Prozeß der Elektronenemission wird also nicht vom Ausmaß der Stoßkaskade beeinflusst. Außerdem ist es bekannt, daß die elektronischen Eigenschaften eines amorphen Metalls nicht wesentlich verschieden von denen des kristallinen Metalls sind (Messmer 1983). Das bedeutet, daß selbst bei der Annahme einer durch die Stoßkaskade induzierten Fehlordnung kein großer Einfluß auf die lokale elektronische Zustandsdichte zu erwarten ist. Mittlerweile werden die meisten der bei der Auger-Emission beobachteten atomähnlichen Linien den zerstäubten Teilchen vor der Oberfläche zugeordnet (Baragiola 1981, Mischler und Benazeth 1986).

Es ist aus der vorherigen Diskussion klar geworden, daß die KEE durch langsame schwere Projektil-Ionen sich bisher nicht theoretisch erfassen läßt. Dies liegt daran, daß die Mehrelektronensysteme der zusammenstoßenden Teilchen zu komplex sind, um sie quantenmechanisch beschreiben zu können. Es ist ein Ziel dieser Arbeit, durch detaillierte Untersuchungen der Abhängigkeit der Elektronenausbeute von Projektil-Ion und Target Hinweise auf die Einflüsse dieser Parameter auf die Elektronenemission und vor allem auf die Anregungsmechanismen zu erhalten.

3. APPARATUR UND AUSWERTUNG DER DATEN

Die hier beschriebenen Messungen wurden an der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Hierzu wurde eine Apparatur wieder aufgestellt und in Betrieb genommen, die ursprünglich von Franz Thum am Max Planck Institut für Plasmaphysik in Garching aufgebaut wurde (Thum 1979). Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Komponenten: einem Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS), das als Ionenquelle verwendet wird, und einer angeschlossenen UHV-Kammer, in der die Ionen-Elektron-Konversion stattfindet (Abb. 3.1).

3.1 Vakuumsystem

Da einerseits ein relativ hoher Druck (10^0 Pa) für den Betrieb der Duoplasmatron-Ionenquelle erforderlich ist, andererseits der Druck in der UHV-Kammer jedoch sehr niedrig sein muß ($< 10^{-8}$ Pa), wird die Apparatur mehrfach differentiell gepumpt. Drei Kammern werden durch zwei Druckstufen (2 mm bzw. 3 mm Blende) voneinander getrennt. In der ersten Kammer, die mit einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 200 l/s evakuiert wird, beträgt der Basisdruck $3 \cdot 10^{-6}$ Pa und der Druck beim Betrieb der Ionenquelle $2,4 \cdot 10^{-4}$ Pa. In der Zerstäubungskammer wird mit einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 450 l/s ein Druck von etwa $7 \cdot 10^{-7}$ Pa erreicht bei einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Die UHV-Kammer wird gleichfalls mit einer Turbomolekularpumpe (Saugleistung 400 l/s) sowie zusätzlich mit einem Flüssigstickstoffbaffle und einer Titansublimationspumpe (effektive Saugleistung 2000 l/s für Wasserstoff) evakuiert. Durch gekühlte Prallplatten wird eine Bedampfung der Turbomolekularpumpe und des Ion-Elektron-Konverters verhindert. Der Basisdruck in dieser Kammer beträgt im warmen Zustand $1-4 \cdot 10^{-8}$ Pa und nach Kühlen und Einsatz der Titansublimationspumpe $8-10 \cdot 10^{-9}$ Pa. Der Basisdruck wurde hauptsächlich durch den Partialdruck von Wasser im Restgas bestimmt. Durch regelmäßiges Ausheizen konnte der H_2O -Partialdruck verringert werden. Er betrug jedoch stets ein Drittel bzw. die Hälfte des Gesamtdruckes (sonstige Hauptkomponenten sind H_2 , CO und CO_2). Da der Halbleiterdetektor nur bedingt ausheizbar ist, mußte in zwei Stufen ausgeheizt werden: zuerst 48 h bei 240^0 C, dann nach kurzem Öffnen zum Einbau des Detektors weitere

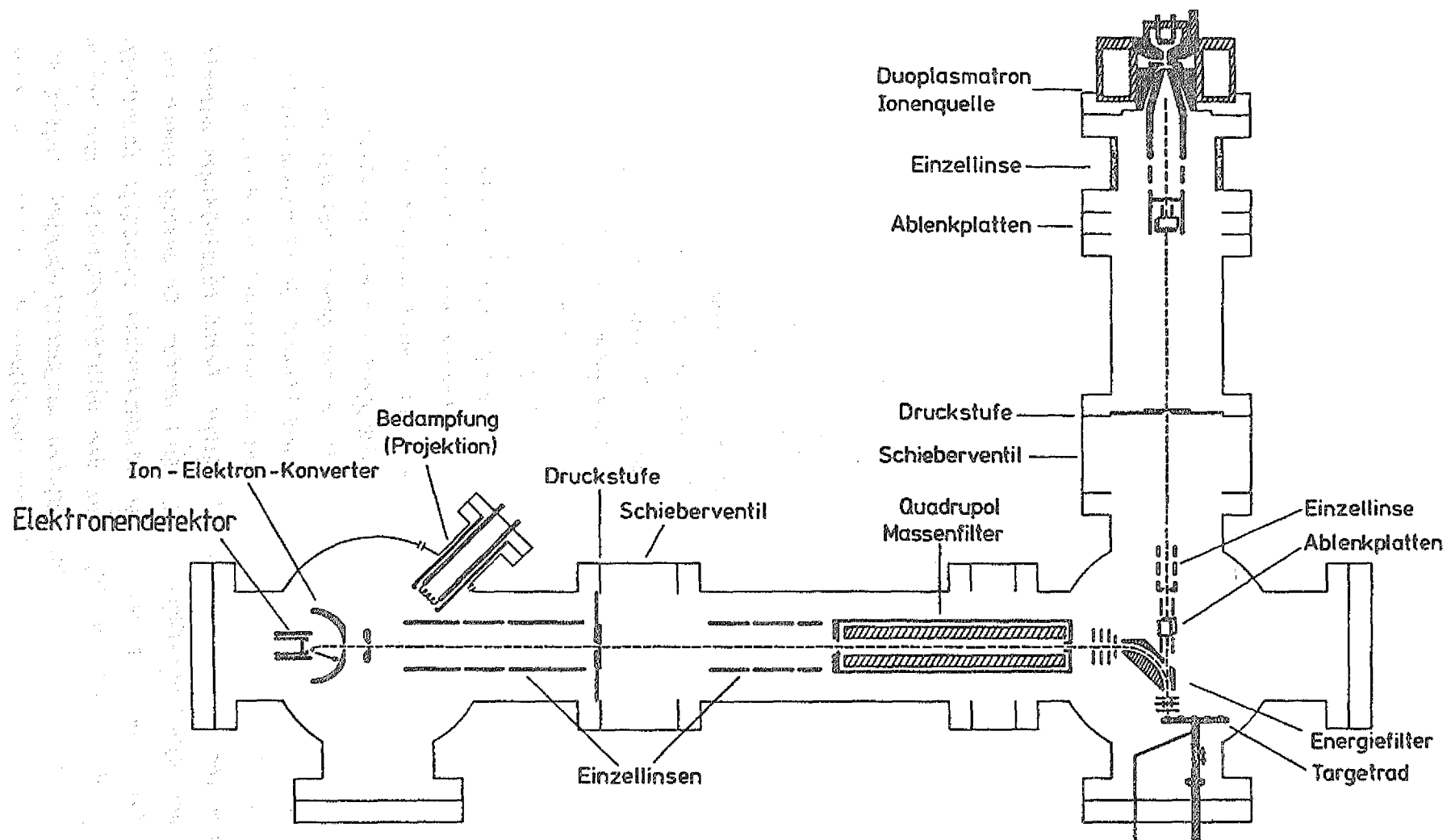


Abb. 3.1: Apparatur zum Messen der Ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission.

24 h bei 170⁰ C.

3.2 Erzeugung der Projektil-Ionen

Die Primärionen Ar⁺ werden in einer Duoplasmatron-Ionenquelle erzeugt, in der Elektronen aus einem Tantal- oder Wolframglühfaden das Argongas im Entladungsraum durch Stöße ionisieren. Typische Betriebsbedingungen sind ein Entladungsstrom von 100 mA bei einer Entladungsspannung von 80 V und einem Gasdruck von 2 Pa. Zur Beschleunigung der entstehenden Ar⁺-Ionen liegt die Ionenquelle (einschließlich Spannungsversorgung und Gaseinlaßsystem) auf einer Spannung von +7 kV gegen Erde. Die Ionen werden mittels einer Elektrode extrahiert und mit einer Einzellinse und Ablenkplatten durch die elektrisch isolierte Druckstufe hindurch fokussiert. Auf dieser kann für Justierzwecke der Ionenstrom gemessen werden. Eine zweite Einzellinse und weitere Ablenkplatten lenken die Ionen durch einen Teil des Energiefilters und die dahinter angeordneten Blenden auf das Targetrad. Der Brennfleck auf der Probe hat einen Durchmesser von 0,5 mm bis 1,0 mm, was bei einem Strom von 1 μ A einer Stromdichte von ungefähr 10^{-4} A/cm² entspricht.

Die Zerstäubungstargets bestehen überwiegend aus reinen Metallen, mit einigen Ausnahmen wie den Alkalimetallen, die als Salze (Oxide) präpariert worden sind. Beim Beschuß mit den Primärionen entstehen Teilchen verschiedener Art (positiv und negativ geladene Sekundärionen, Atome, Moleküle, Cluster, Elektronen), von denen die positiven Sekundärionen für diese Arbeit verwendet wurden. Sie werden durch eine Spannung von 400 V vom Target abgesaugt und in das Energiefilter gelenkt. Dieses ist ein zylindrischer Ablenkkondensator (Liebl 1972) dessen Radius von 40 mm und zwei Blendenöffnungen von 1 mm Durchmesser das transmittierte Energieintervall auf 10 eV begrenzen. Auf diese Weise wird vermieden, daß hochenergetische Ionen in das Quadrupolmassenfilter gelangen, das sie nicht herausfiltern kann. Zusätzlich zu den zylindrischen Ablenkplatten gibt es zwei seitliche Platten, die eine Fokussierung in der dazu senkrechten Ebene bewirken. Das Quadrupolmassenfilter (Extranuclear 162-8) hat mit dem gewählten Stabsystem und Hochfrequenz-Anpassungsgerät (High-Q Head) einen Massenbereich von 200 amu mit einer Auflösung $m/\Delta m$ von 400 bei der Masse 50. Am Ausgang des Massen-

filters wird der divergente Ionenstrahl mit einer Einzellinse, die auf -1 kV liegt, abgesaugt und fokussiert. Er wird weiter zur Druckstufe beschleunigt, die auf -2 kV liegt. Gleich nach der Druckstufe fokussiert die letzte Einzellinse bei -3 kV den Ionenstrahl auf die Blende vor der Konversionselektrode. Der mittlere Teil dieser Einzellinse ist geteilt, um eine bessere Justierung der Ionenbahn zu ermöglichen.

3.3 Ion-Elektron-Konverter

Die Konversionselektrode hat die Form einer hohlen Halbkugel mit der offenen Seite zum Elektronendetektor hin. Die Ionen treten durch eine Öffnung in der Rückseite der Halbkugel in den Konverterraum ein. Sie werden dann vor dem Elektronendetektor durch ein positives Potential von 200 V reflektiert und durch ein hohes negatives Potential (15 kV bis 20 kV) zurück zur Konversionselektrode beschleunigt. Das sphärische elektrische Feld der Konversionselektrode defokussiert die Ionen, die infolgedessen über einen großen Teil der Innenfläche verteilt werden und nicht wieder durch die Eintrittsöffnung entkommen. Auf die ausgelösten Elektronen dagegen wirkt das elektrische Feld stark fokussierend und leitet sie auf den Elektronendetektor.

Die Elektronenemission hängt stark von θ ab, dem Einfallswinkel des Ions in die Oberfläche, und zwar ist die Intensität proportional zum Sekans θ , mit $\theta = 0^\circ$ beim senkrechten Eintreten. Daher ist es von Vorteil, den Einfallswinkel auf einige Grade um 0° herum zu beschränken. Numerische Rechnungen von Hofer und Littmark (1976) für einen ähnlichen Aufbau haben gezeigt, daß bei einer Begrenzung des Einfallswinkels des Ionenstrahls in den Konverterraum α_i auf maximal 12° (bezogen auf die Konverterachse) der Winkel θ kleiner als 20° und dabei die Variation der Elektronenausbeute kleiner als 6% bleibt. Um nur diejenigen Elektronen nachzuweisen, die von Ionen mit $\alpha_i < 12^\circ$ ausgelöst werden, wird der Elektronendetektor von einer Hilfselektrode umgeben (Abb. 3.2). Diese Hilfselektrode ist ein hohler, konzentrisch um den Detektor aufgebauter Zylinder, der näher als der Detektor an der Konversionsoberfläche liegt. Die Hilfselektrode wird mit einer positiven Spannung von 250 V versorgt und bewirkt damit sowohl das Umkehren der Ionen als auch die Abschirmung des Elektronendetektors. Außerdem

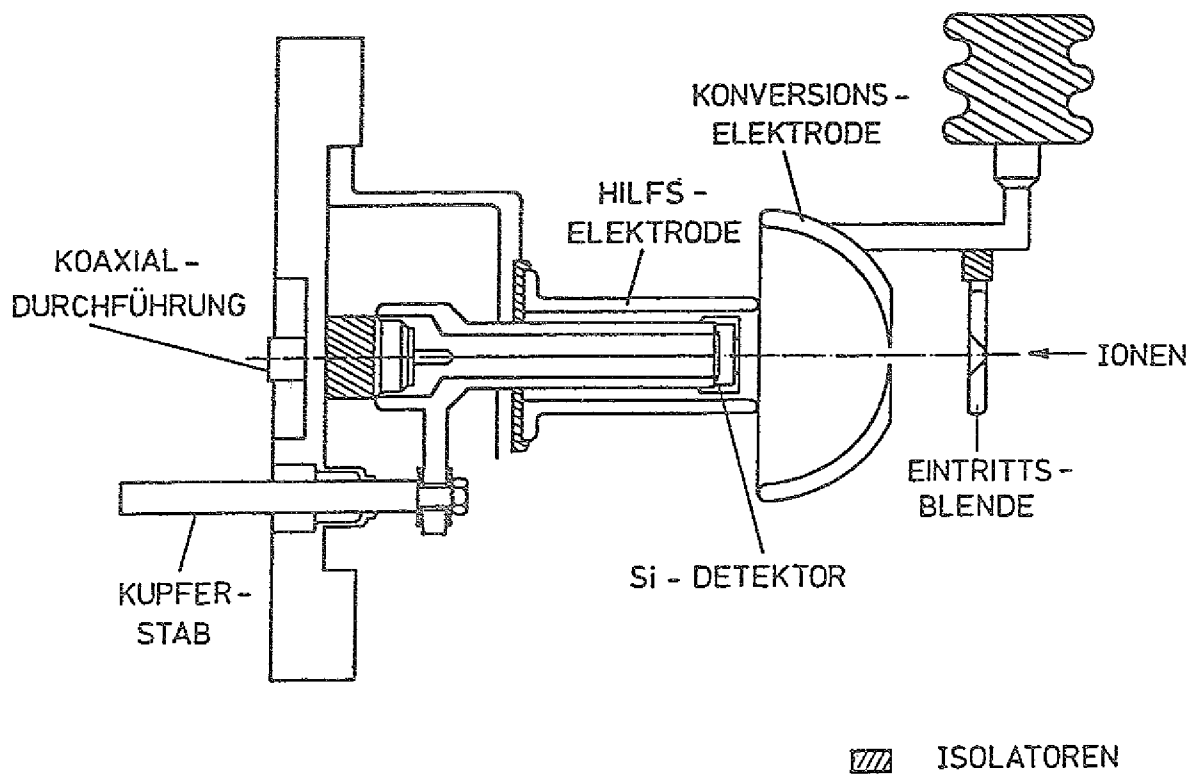


Abb. 3.2: Skizze des Konverteraufbaus mit Hilfselektrode. Entnommen aus Thum 1979. Der Kupferstab wurde nicht benutzt, da es nicht erforderlich war, den Detektor zu kühlen.

werden durch die Hilfselektrode die vom Siliziumdetektor rückgestreuten Elektronen zurück in den Detektor gesaugt. Nach Untersuchungen von Barnett und Ray (1972) beträgt der Anteil der rückgestreuten Elektronen bei 20 keV etwa 15%.

Eine weitere Beschränkung des möglichen Einfallswinkels θ erfolgt durch die Blende vor dem Kugelkonverter. Sie begrenzt den Winkel der Ionen zur Konverterachse α_i auf 5° und damit θ auf etwa 12° , was die Elektronenausbeute um maximal 2% variieren läßt. Durch diese Fokussierung des Ionenstrahls wird auch verhindert, daß Elektronen an der Eintrittsöffnung des Kugelkonverters ausgelöst und gezählt werden. Die Blende wird vom selben Netzgerät wie der Kugelkonverter versorgt (ein stabilisiertes Hochspannungsgerät mit einer Welligkeit von 10^{-5} vom Endwert), liegt aber wegen eines passiven Spannungsteilers auf einem um etwa 1 kV höheren Potential als der Kugelkonverter. Dadurch werden die an der Öffnung der Blende erzeugten Elektronen wieder zur Blende gesaugt.

Zum Nachweis der Elektronen wird ein ionenimplantierter Siliziumdetektor verwendet (Enertec IPB 20-100-12). Er hat eine aktive Fläche von 17 mm^2 mit dünnem Eintrittsfenster (100 nm äquivalent Silizium) und eine Verarmungszone von mindestens 100 μm und ist bis 470 K ausheizbar. Der Siliziumdetektor hat den Vorteil einer sehr viel höheren Energieauflösung gegenüber dem für die ersten Ion-Elektron-Konverter verwendeten Szintillationszähler (Schütze und Bernhard 1956). Der ionenimplantierte Siliziumdetektor hat wiederum den Vorteil gegenüber dem zunächst verwendeten Silizium-Sperrschichtdetektor (Delaney und Walton 1966), daß er nicht gekühlt werden muß, um diese hohe Auflösung zu erreichen.

Die ausgelösten Elektronen verursachen ein zur deponierten Energie proportionales Ladungsimpuls im Detektor. Löst ein Ion mehr als ein Elektron aus, dann werden diese gleichzeitig mit entsprechend höherem Impuls registriert. Bei der Sortierung der Impulse nach Signalthöhe wird die Häufigkeitsverteilung der Anzahl der emittierten Elektronen erhalten. Die Elektronengruppen sind bei einer Konversionselektroden-spannung von 20 kV mit der erreichten Auflösung von 5,6 keV gut von-

einander getrennt. Dies begünstigt die Ermittlung der mittleren Ausbeute der ausgelösten Elektronen pro einfallendem Ion (s. Abschn. 3.6). Die für die ersten Ion-Elektron-Konverter verwendeten Szintillationszähler hingegen konnten die Elektronengruppen kaum auflösen.

Angesichts der hohen Spannung an der Konversionselektrode muß darauf geachtet werden, daß die Feldstärke an der Oberfläche klein gehalten wird, um Feldemission von Elektronen zu vermindern. Obwohl durch den gewählten kugelsymmetrischen Feldverlauf die Feldemission reduziert wird, müssen trotzdem alle Oberflächen im Hochspannungsbereich sorgfältig mechanisch poliert werden, damit möglichst wenige Mikrospitzen vorhanden sind. Die Wirkungen der Feldemission sind zweierlei: die emittierten Elektronen tragen zum einen zum Ein-Elektron-Peak bei und zum anderen können sie auch Ionen aus umliegenden Oberflächen desorbieren, die dann Elektronen aus der Konversionselektrode auslösen. Bei den meisten Messungen konnte die integrale Untergrundzählrate im Bereich von 2-25 Impulsen pro Sekunde (Imp/s) gegenüber einer Ioneneintrittszählrate von etwa 4000 Imp/s gehalten werden. In den wenigen Fällen, bei denen die Untergrundzählrate größer war, wurde das Untergrundspektrum vom Signalspektrum abgezogen.

Im Verlauf der Meßreihen an Pd, Ti und Al waren die Untergrundzählraten beim Anlegen einer Spannung von 20 kV auf dem Kugelkonverter unzulässig hoch (200 Imp/s). Es wurde deswegen mit einer Spannung von 18 kV gearbeitet, bei der die integrierte Untergrundzählrate 8-20 Imp/s betrug. Die hohen Zählraten sind vermutlich auf eine zunehmende Verschmutzung und Rauigkeit des Isolators zwischen Kugelkonverter und Manipulator zurückzuführen. Diese Probleme traten sowohl bei dem ursprünglichen Isolator aus Glas als auch bei einem Ersatzteil aus Keramik auf. Beide mußten mehrmals poliert, gereinigt und ausgeheizt werden, um die Zählrate wieder auf ein tolerierbares Niveau zu senken.

3.4 In-situ Bedampfen der Metalloberflächen

Angesichts der Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Zusammensetzung der obersten Schichten einer Oberfläche ist es bei Unter-

suchungen reiner Metalle wichtig, mit möglichst sauberen Oberflächen zu arbeiten. Hier wurde die Methode des in-situ Bedampfens einer Metallschicht unter UHV-Bedingungen angewendet.

Zur Bedampfung seiner Innenfläche wird der Kugelkonverter aus der Meßposition geschwenkt und vor die Bedampfungseinrichtung gedreht. Dazu ist der Kugelkonverter elektrisch isoliert auf einem Manipulator montiert, dessen Positionsreproduzierbarkeit 0.05 mm in der Höhe und $1,0^\circ$ im Winkel beträgt. Die Bedampfungseinrichtung besteht aus einer von einer zylindrischen Hülle abgeschirmten widerstandsbeheizten Wendel. Je nach Schmelzpunkt und Dampfdruck des Metalls wird entweder direkt aus dem Draht sublimiert oder aus kleinen, auf einem refraktären Metalldraht eingeschmolzenen Häkchen. Um die Au-, Ag- und Cu-Schichten zu erzeugen, wurde zuerst eine W- oder Ta-Drahtwendel von 0,5 mm $\varnothing$ für 75 min bei Gelb- bis Weißglut ausgegast. Zwei oder drei kleine Häkchen eines hochreinen Metalldrahtes (99,99%) wurden dann in die Wendel gehängt und eingeschmolzen. Bei jedem Wechsel des Metalls wurde eine neue Abschirmhülle verwendet. Zwei weitere Metalle konnten direkt aus dem Draht aufgedampft werden: 99,999% reines Pd und 99,6% reines Ti. Die Drähte mit 0,5 mm $\varnothing$ wurden nach dem Einbau 30-40 min ausgegast. Der zum Bedampfen benötigte Strom betrug 6,2 A bzw. 4,4 A; für die W- und Ta-Wendeln 8-9 A.

Aus der Geometrie der Bedampfungseinrichtung, einer groben Abschätzung der Wendeltemperatur und bekannten Verdampfungsraten (Koller 1962) erhält man eine Abschätzung der Aufdampfrate von einigen Zehntel nm pro min für Pd und Ti bzw. etwa 10 nm pro min für Ag, Au und Cu. Höhere Depositionsraten für Pd sind mit dieser Methode erreichbar, wenn die Temperatur der Wendel präzise kontrollierbar ist. Da dies hier nicht der Fall war, wurde die Wendel sehr vorsichtig geheizt, um die Temperatur mit Sicherheit unter dem Schmelzpunkt von Pd zu halten. Die Dicke der Pd- und Ti-Schichten war mit einigen nm viel kleiner als die der anderen Metalle (einige 10 nm). Da die mittleren Reichweiten der 20 keV Projektil-Ionen in Pd und Ti unter 10 nm liegen (nach Ziegler et al. 1985) und die Austrittstiefe der Elektronen maximal 2 nm beträgt (Seah und Dench 1979), ist diese Schichtdicke ausreichend.

Die beste Kontrolle der Sauberkeit und Dicke der aufgedampften Schichten gab die Elektronenausbeute selber. Je sauberer eine Oberfläche, desto niedriger wird die Elektronenausbeute, was für alle bisher untersuchten Metalle gilt (beispielsweise Al: Baragiola et al. 1979a). Es wurde bei den hier untersuchten Metallen beobachtet, daß die Elektronenausbeute meistens nach der zweiten oder dritten aufgedampften Schicht einen konstanten niedrigen Wert zeigte. Mit Ausnahme von Ti und Pd blieben die Oberflächen mindestens 20 h sauber, d.h. es gab nach dieser Zeit keine wesentliche Änderung der Elektronenausbeute. Für Ti sind die Haftkoeffizienten der Restgasatome um Größenordnungen höher als für die Edelmetalle (beispielsweise für Stickstoff $> 10^{-1}$ bis zu $8 \cdot 10^{14}$ N₂-Moleküle/cm², verglichen mit $< 10^{-4}$ an Ag und Cu schon bei $1 \cdot 10^{13}$ N₂-Moleküle/cm², Fromm und Mayer 1978). Bei einem Restgasdruck von etwa 10^{-8} Pa kann sich innerhalb von 16 h eine Monolage auf der Ti-Oberfläche aufbauen, was mit der Beobachtung einer Erhöhung der Elektronenausbeute nach 15 h gut übereinstimmt.

Zusätzlich zu den Untersuchungen auf reinen Metallen wurden auch Messungen auf sogenannten technischen Oberflächen durchgeführt. Außer den Edelstahlkugelkonvertern, die auch als Substrat für die aufgedampften Schichten dienten, wurden Kugelkonverter aus Messing und Aluminium gefertigt und einer der Edelstahlkugelkonverter wurde an einer industriellen Anlage mit TiN beschichtet (Fa. Hauzer Techno Coating Europe B.V., Venlo, Holland).

3.5 Meßverfahren

Die Elektronen erzeugen im ionenimplantierten Siliziumdetektor eine ihrer Energie proportionale Anzahl von Ladungsträgern, die am 100 M Ω Eingangswiderstand eines Vorverstärkers (Enertec PSC 762 B oder Ortec 142 A) als Spannungsimpuls erscheinen. Im Hauptverstärker (Ortec 571) wird ein Puls mit einer zur Verarbeitung im Vielkanalanalysator erforderlichen Zeitkonstante von 1 μ s geformt (s. Prinzipschaltbild Abb. 3.3). Da auch Vor- und Hauptverstärker auf dem positiven Potential des Detektors liegen, um Einstreuungen und Verschlechterung der Auflösung der Elektronik zu vermeiden, muß das Signal vor dem Einspielen in den Vielkanalanalysator auf Erdpotential gebracht werden. Zu diesem Zweck

wird es mittels eines Ferritringtransformators induktiv ausgekoppelt. Im Vielkanalanalysator werden die Impulse nach Pulshöhe sortiert, um die Häufigkeitsverteilung der Elektronengruppen zu erhalten. Die Elektronengruppen mit bis zu 15 Elektronen ($15 \cdot 20 \text{ keV} = 300 \text{ keV}$) sind über 1024 Kanäle verteilt. Ein typisches Spektrum wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Bei einer Konversionselektrodenspannung von 20 kV sind die Elektronengruppen gut voneinander getrennt. Die Halbwertsbreite des Ein-Elektron-Peaks beträgt 5,6 keV, zu vergleichen mit der 4,0 keV Halbwertsbreite eines Pulssignals. Die Rauschkante der Spektren liegt bei 12 keV. Die Spektren werden vom Vielkanalanalysator zu einem PDP 11/23 Rechner transferiert und dort gespeichert.

Da Detektor und Vorverstärker verschiedenen Störeinflüssen gegenüber sehr empfindlich sind, müssen Maßnahmen getroffen werden, um das Rauschen genügend klein zu halten. Die Kammer muß dunkel und möglichst frei von Vibrationen sein. Außerdem laufen alle Geräte über eine stabilisierte, gefilterte Netzversorgung mit einem zentralen, von der Vakuumapparatur getrennten Erdungspunkt.

3.6 Die statistische Verteilung der KEE

Die KEE ist ein stochastischer Prozeß: die Anzahl der pro Ion emittierten Elektronen ist statistisch verteilt. Über die Beschreibung dieser Verteilung gibt es immer noch keine einheitliche Meinung. Seit der Arbeit von Thum (1979) ist die Frage nicht wieder aufgenommen worden. Dies liegt daran, daß die meisten Experimente zur KEE auf Strommessungen statt auf der statistischen Verteilung basieren. In der vorliegenden Arbeit wird die Verteilung nur zum Ermitteln des $\bar{\gamma}$ -Werts benutzt, jedoch selbst nicht näher untersucht. Das Verfahren wird im Abschnitt 3.7 beschrieben.

Wright (1954) hat die Varianz der Verteilung der KEE mittels Elektronenvervielfacher gemessen. Nach den Ergebnissen seiner und der Arbeit von Kurrelmeyer und Hayner (1937) ist die Varianz gleich dem mittleren Wert der Ausbeute. Damit rechtfertigte er die Annahme einer Poisson-Verteilung für die Wahrscheinlichkeit der Emission von γ -Elektronen:

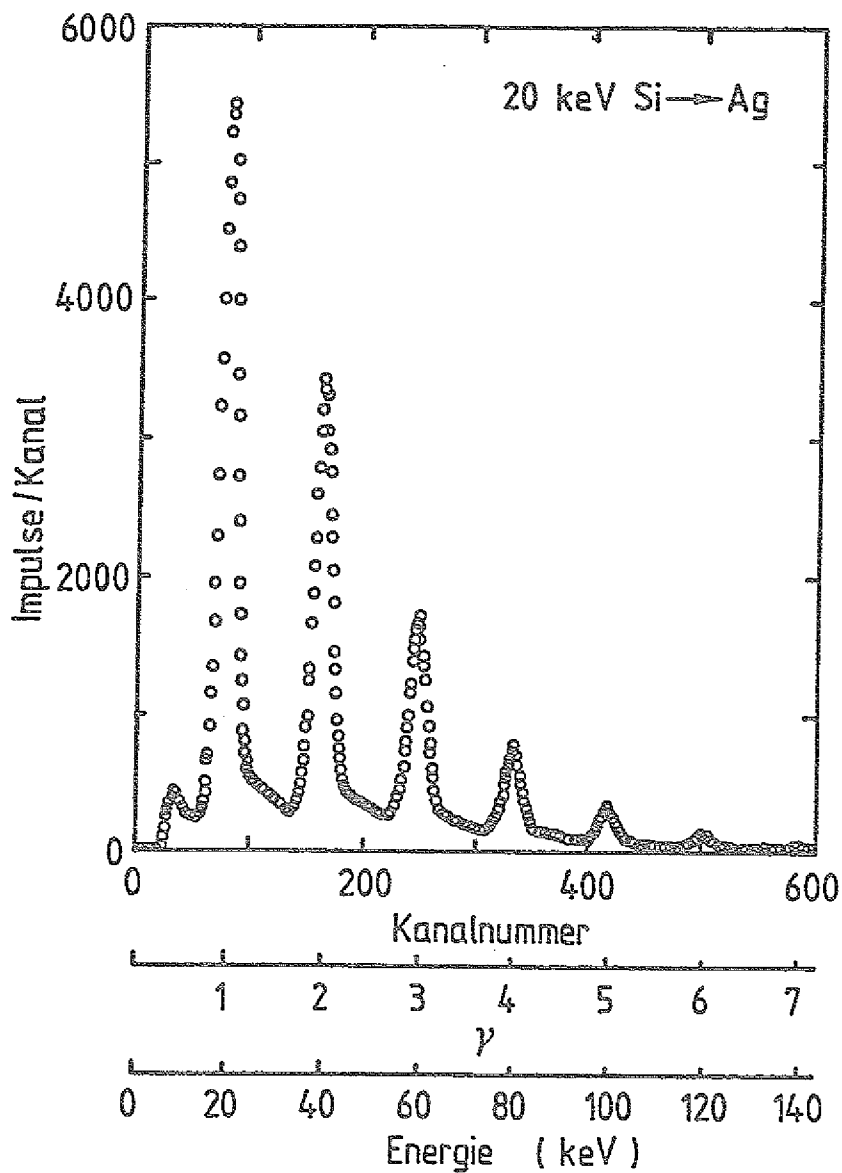


Abb. 3.4: Pulshöhenspektrum der ausgelösten Elektronengruppen. Die drei Skalen zeigen die Kanalnummer, die Anzahl der gleichzeitig emittierten Elektronen γ und die im Detektor deponierte Energie der Elektronen (20 keV pro Elektron).

$$P(\gamma) = \frac{\bar{\gamma}^\gamma}{\gamma!} \cdot e^{-\bar{\gamma}} \quad (3.1)$$

wobei $\bar{\gamma}$ der Mittelwert dieser Verteilung ist. Prescott (1966) hingegen wies auf die unterschiedlichen Formen der beobachteten Elektronenvervielfachersignale mit einem Mittelwert von $\bar{\gamma} = 1$ hin, die oft nur exponentiell oder monoton abfielen, statt das erwartete deutliche Maximum zu zeigen. Solche Formen können zwar auch auf schlechten experimentellen Bedingungen beruhen. Prescott postulierte jedoch, daß nicht nur die effektive, sondern auch die eigentliche Verteilung der Elektronen nicht unbedingt eine Poissonsche sein muß. Er schlug die Benutzung der flexibleren Polya-Verteilung vor:

$$P(\gamma) = \frac{\bar{\gamma}^\gamma}{\gamma!} \cdot (1 + b\bar{\gamma})^{-\gamma-1/b} \cdot \prod_{i=1}^{\gamma-1} (1 + ib) \quad (0 < b < 1) \quad (3.2)$$

wobei der Mittelwert der Verteilung immer noch $\bar{\gamma}$ ist. Je nach Wahl des zweiten Parameters b enthält diese Verteilung sowohl die Poisson- ($b=0$) als auch die exponentielle oder Furry-Verteilung ($b = 1$). Die relative Varianz der Polya-Verteilung $\bar{\gamma}^{-1} + b$ ist um genau b größer als die der Poisson-Verteilung. Die Polya-Verteilung entspricht der Überlagerung von Poisson-Verteilungen mit um $\bar{\gamma}$ schwankenden Mittelwerten. Diese Schwankungen können durch Unterschiede in der Beschaffenheit der emittierenden Oberfläche oder durch unterschiedlich effiziente Sammlung der emittierten Elektronen entstehen. Weiterhin könnte der Emissionsprozeß selbst eine andere Statistik haben als die Poissonsche.

Es ist umstritten, ob der Anpassungsparameter b wirklich mit der KEE selbst verbunden ist oder nur eine instrumentell bedingte Abweichung von der Poisson-Statistik berücksichtigt. Ist die Sammlung der Elektronen unvollständig, so sieht allerdings eine eigentlich breitere Verteilung wie eine Poissonsche oder noch schmaler aus (Kirschner und Müller 1976). Dietz und Sheffield (1975) benötigten zwei Parameter, um ihre Spektren zu beschreiben und begründen den zweiten Parameter b physikalisch. Sie gingen davon aus, daß die Häufigkeitsverteilung der

beim Ion-Atom-Stoß emittierten Elektronen einer Poisson-Verteilung entspricht, obwohl die beobachteten Elektronen eine breitere Verteilung haben. Dies liegt beispielsweise bei einer oxidierten Probe daran, daß ein Ion entweder mit einem Metall- oder einem Sauerstoffatom zusammenstoßen kann und dabei eine unterschiedliche mittlere Anzahl von Elektronen freisetzt. Findet die Emission auch noch nach dem zweiten oder dritten Stoß des Ions mit den Festkörperatomen statt, so kann die beliebige Reihenfolge der Stoßparameter ebenfalls zu Schwankungen im Mittelwert führen. Dietz und Sheffield untersuchten den Einfluß des Einschubwinkels auf die Ausbeute und fanden eine höhere Varianz bei schrägem Einfall, was sie mit den verschiedenen möglichen Streueignissen erklärten (beispielsweise Ablenkung zur Oberfläche hin oder von der Oberfläche weg). Ferner wiesen sie auf die Möglichkeit hin, daß angestoßene Targetatome so viel Energie übertragen bekommen, daß sie aneinander stoßen und dabei Elektronen freisetzen können. Da dieser Prozeß einen anderen Mittelwert der Ausbeute als der Ion-Atom-Stoß haben kann, wird die beobachtete Verteilung breiter.

Thum (1979) führte eine ausführliche Untersuchung der Statistik der KEE an einer Au-Oberfläche durch. Zur Anpassung der Spektren benutzte er verschiedene Methoden, unter anderem ein von Dietz (1970) und Dietz und Sheffield (1973) entwickeltes Verfahren, das die Spektren als Summe von Cauchy-Verteilungen darstellt. Die Anpassung nach dieser Methode war aber bei der guten Auflösung der Spektren unzureichend. Es war ebenfalls nicht möglich, die schmalen Peaks auf dem breiten Untergrund mit Gauss-Verteilungen anzupassen. Statt dessen hat Thum jeden Peak von $-d/2$ bis $+d/2$ integriert, wobei d der Abstand zum benachbarten Peak ist. Der relative Fehler dabei war klein, da der Hauptbeitrag zum Integral im Peak selbst liegt und der gleiche systematische Fehler bei der Ermittlung von allen Mittelwerten begangen wurde. Ein Vergleich mit der Entfaltung unter Annahme der Überlappung von γ Ein-Elektron-Peaks zeigte nur unwesentliche Unterschiede.

Die aus den Spektren berechneten Häufigkeiten der Elektronengruppen wurden mit den statistischen Verteilungen verglichen. Dazu entwickelte Thum ein Verfahren, das die Parameter einer vorgegebenen Verteilung (Poisson oder Polya) an die experimentellen Daten annähert. Die Sig-

nifikanz des Vergleichs wurde mit einem χ^2 -Test untersucht. Bei allen Fällen außer für $b \approx 0$ lieferte die Polya-Verteilung die bessere Annäherung, wobei der χ^2 -Wert um 1-2 Größenordnungen besser war als für die Poisson-Verteilung. Der χ^2 -Wert entsprach meistens einer Signifikanz von mehr als 95%.

3.7 Auswertung der Spektren

Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen $\bar{\gamma}$ -Werte sind ebenfalls durch Annäherung einer Polya-Verteilung ermittelt worden. Die Häufigkeiten der Elektronengruppen relativ zum Ein-Elektron-Peak wurden aus den integrierten Peaks mit Hilfe des Peak-Area-Programms des Vielkanalanalysators berechnet. Die Anzahl der Kanäle, über die integriert wurde, war gleich der mittleren Zahl von Kanälen zwischen den Peaks d. Das Peak-Area-Programm benutzt vier Kanäle auf jeder Seite zur Anpassung des Untergrunds mit einer Gerade. Die Grenzen wurden so angesetzt, daß diese Gerade dem gesamten Verlauf des Untergrunds möglichst gut entsprach. Die Verschiebung gegenüber den Koordinaten $-d/2$ und $+d/2$ war kleiner als 5% von d. Diese subjektive Prozedur erhöht den systematischen Fehler im $\bar{\gamma}$ -Wert, doch wirkt sie sich wenig auf den relativen Fehler aus. Zur Annäherung der Polya-Verteilung wurden $\bar{\gamma}$ und b solange geändert, bis sich die berechneten Häufigkeiten der ersten 4-6 Elektronengruppen (je nach Größe der Peaks der höheren Gruppen) ergaben. In manchen Fällen, vor allem wenn der Ein-Elektron-Peak schlecht vom Rauschen getrennt und/oder die Untergrundzählrate ungewöhnlich hoch war, ergab selbst ein b-Wert von 1 keine ausreichend gute Annäherung. Die gesamte experimentelle Unsicherheit für die ermittelten Parameter wird unter diesen Umständen höher eingeschätzt (s. Abschn. 3.8).

Die Anwendung dieser Prozedur kann mit den Thumschen Ergebnissen rechtfertigt werden. Thum zeigte, daß aufwendigere Methoden zur Feststellung der Häufigkeiten der Elektronengruppen keine wesentliche Änderung der $\bar{\gamma}$ -Werte bringen. Die hier verwendete Annäherung der Polya-Verteilung war ausreichend, um die relativen Ausbeuten bestimmen und Änderungen durch die verschiedenen Behandlungen der Oberfläche verfolgen zu können. Die so ermittelten absoluten Werte einer Testmes-

sung an Au stimmen mit denen von Thum gut überein, wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Abweichung bei den leichteren Ionen ist nicht auf die unterschiedliche Auswertung zurückzuführen: die beobachteten Ausbeuten waren tatsächlich niedriger (s. Abschn. 3.8).

3.8 Meßfehler

Die experimentelle Ungenauigkeit wird durch drei verschiedene Einflüsse bestimmt: die statistischen Schwankungen bei Messungen an derselben Oberfläche oder an verschiedenen frischen Schichten desselben Metalls, den subjektiven Fehler bei der Ermittlung der Häufigkeiten der Elektronengruppen und die systematischen Fehler, wie beispielsweise unvollständige Sammlung der emittierten Elektronen im Detektor. Die statistischen Schwankungen betragen sowohl innerhalb einer Meßreihe als auch von Schicht zu Schicht etwa $\pm 5\%$, vorausgesetzt, daß die Schichten sauber sind.

Für eine gegebene Häufigkeitsverteilung ist die Anpassung einer Polya-Verteilung innerhalb von 0,01 ($\leq 2\%$) für $\bar{\gamma}$ und 0,02 ($\leq 20\%$) für b genau. Problematischer ist die Entscheidung, welche Impulse zum Ein-Elektron-Peak gehören. Für die Messungen mit einer Spannung von 20 keV am Konverter, bei denen dieser Peak gut vom Rauschen getrennt ist, ergibt sich eine Ungenauigkeit im $\bar{\gamma}$ -Wert von etwa $\pm 5\%$. Wie bereits erwähnt, mußten aber die Messungen an den Pd-, Ti- und Al-Targets wegen der höheren Untergrundzählraten bei einer Spannung von 18 kV durchgeführt werden. Die niedrigere Spannung verursacht eine Verschiebung des Elektronenspektrums zu niedrigeren Energien. Da das elektronische Rauschen des Detektors unverändert bleibt, wird die Trennung des ersten Elektronenpeaks vom Rauschen verschlechtert. Die Folge ist eine Ungenauigkeit bei der Auswertung von $\bar{\gamma}$ von etwa $\pm 8\%$.

Der dritte Beitrag zur Ungenauigkeit, der systematische Fehler, ist am schwierigsten abzuschätzen. Im Vergleich mit den Messungen an Au und Edelstahl von Thum (1979) sind die $\bar{\gamma}$ -Werte dieser Arbeit ab etwa 0,9 Elektronen pro Ion stets kleiner. Die Erklärung ist vermutlich eine unvollständige Sammlung der emittierten Elektronen. Da die aktive Oberfläche des Detektors wesentlich kleiner als vorher war (17 mm^2

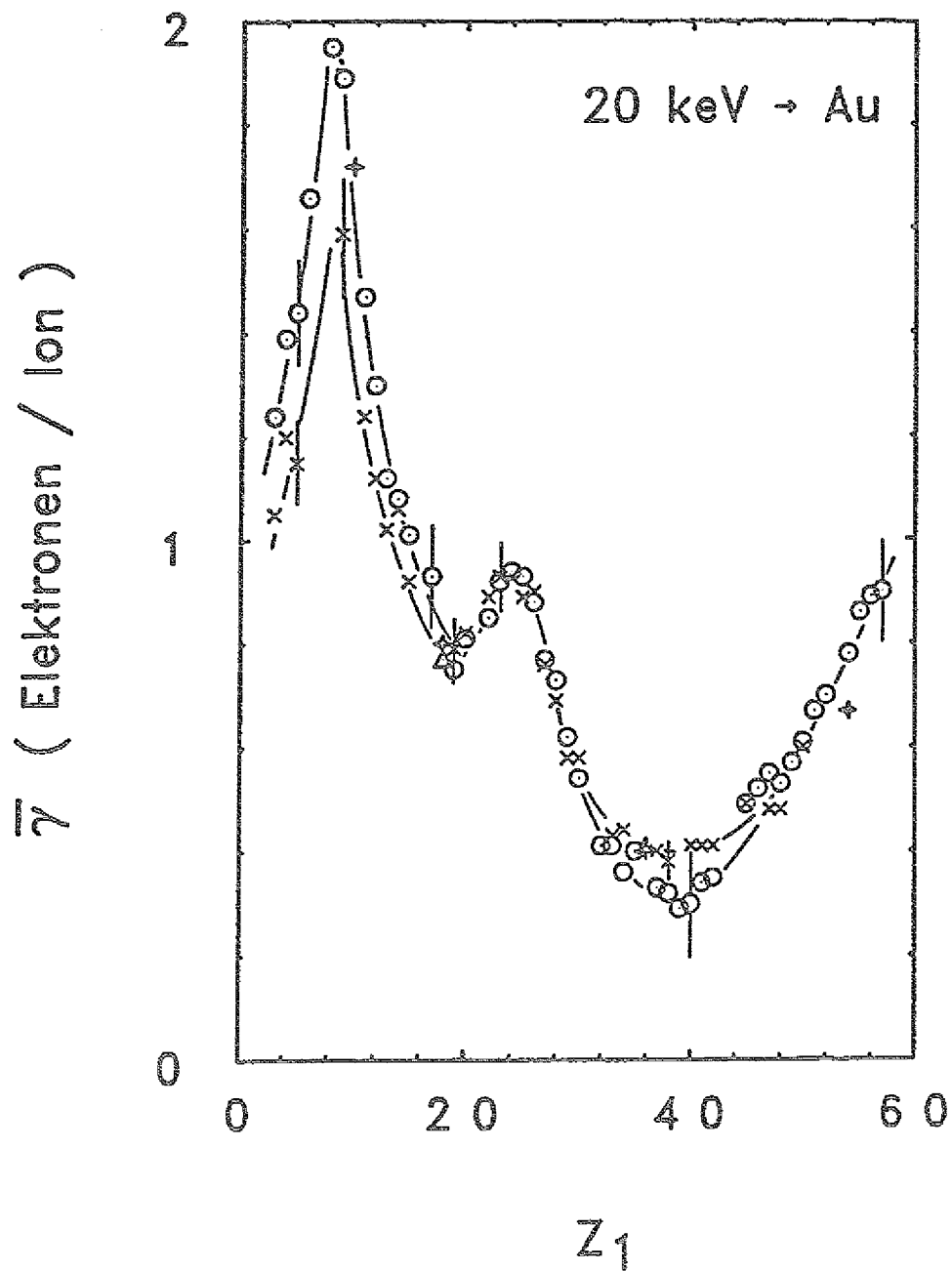


Abb. 3.5: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Gold als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

x Diese Arbeit

o Thum 1979

+ Zalm und Beckers 1984

Δ Baragiola et al. 1979a

statt 40 mm^2), wurde die Ausbeute verschiedener Ionen an Edelstahl mit zwei größeren Detektoren gemessen (50 mm^2 bzw. 70 mm^2). Es wurden aber die gleichen oder nur geringfügig höhere $\bar{\gamma}$ -Werte für Ionen mit $1,7 \leq \bar{\gamma} \leq 4,0$ ermittelt. Die Spannung der Hilfselektrode und die Lage des Kugelkonverters (Höhe und Winkel) haben einen starken Einfluß auf die Sammlung der Elektronen. Diese Parameter wurden über einen großen Bereich variiert, um die maximale Ausbeute zu erhalten. Trotz optimierter Einstellung blieben die $\bar{\gamma}$ -Werte bei den höheren Ausbeuten kleiner als die von Thum und an Cu kleiner als die von Zalm und Beckers (1984) (s. Abschn. 4.1.3). Da die $\bar{\gamma}$ -Werte der verschiedenen Arbeiten für kleine Ausbeuten gut miteinander übereinstimmen, sind große Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberflächen ausgeschlossen. Die meisten Ausbeuten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme liegen etwa bei 1 und Änderungen der relativen Ausbeuten sind deutlich nachweisbar. Die Auswirkung dieses systematischen Fehlers ist deswegen noch erträglich. Die Diskrepanz zu den Werten der vorliegenden Arbeit beträgt 5% bei $\bar{\gamma} \approx 1$, 15% bei $\bar{\gamma} \approx 1,5$ und ab $\bar{\gamma} \approx 2$ etwa 50%.

Abgesehen vom systematischen Fehler beträgt die gesamte Ungenauigkeit (berechnet mit der Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate der beiden übrigen Beiträge) für die Messungen mit 20 keV Ionen $\pm 7\%$ und für die mit 18 keV Ionen $\pm 9\%$.

4 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

4.1 Reine Metalloberflächen

4.1.1 Silber

Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit 20 keV Ionen an Ag. Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ ist als Funktion der Ordnungszahl der Projektil-Ionen Z_1 aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind als Hilfe gedacht und stellen keine Anpassung dar. Die Ausbeute zeigt zwei Minima um $Z_1 = 19$ und $Z_1 = 40$ und ein Maximum um $Z_1 = 25$. Zwischen $Z_1 = 40$ und 50 steigt sie wieder steil an.

Bisher existierten nur an Edelstahl, Kupfer-Beryllium und Gold solch detaillierte Messungen der Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute (Rogaschewski et al. 1976, Staudenmaier et al. 1976, Rudat und Morrison 1978 und Thum 1979; s. Kap. 1, Abb. 1.1, 1.2 und 1.3). Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen an Ag zeigt, daß für Ag die gleiche Z_1 -Abhängigkeit wie für Au vorliegt, während für Edelstahl und Kupfer-Beryllium ein anderer Verlauf beobachtet wird. Die Bedeutung dieser und der anderen Ergebnisse wird im Kapitel 5 diskutiert.

Im allgemeinen stimmen die Daten aus der Literatur für Ag gut mit den hier gewonnenen überein. Die verfügbaren Daten, die in Abbildung 4.1 mit aufgetragen sind, wurden hauptsächlich aus dem Beschuß mit Edelgasionen, also mit einem sehr viel größeren Raster, gewonnen. Die Meßpunkte für 20 keV Ar^+ und Kr^+ ($Z_1 = 18$ bzw. 36) von ZaIm und Beckers (1984) passen gut in den Verlauf der Werte dieser Arbeit. Von den tabellierten Werten dieser Autoren wurde der Beitrag der potentiellen Elektronenemission (PEE) $\bar{\gamma}_p$ subtrahiert. Hierzu wird der empirische Zusammenhang nach Baragiola et al. (1979a):

$$\bar{\gamma}_p = 0,032 (0,78 E_{\text{ion}} - 2 e_0 \phi) \quad (4.1)$$

verwendet, wobei E_{ion} das Ionisationspotential und $e_0 \phi$ die Austrittsarbeit ist. Der Meßwert von ZaIm und Beckers für Ne^+ ($Z_1 = 10$) ist sehr viel höher als alle anderen Werte. Für einen Vergleich liegt nur

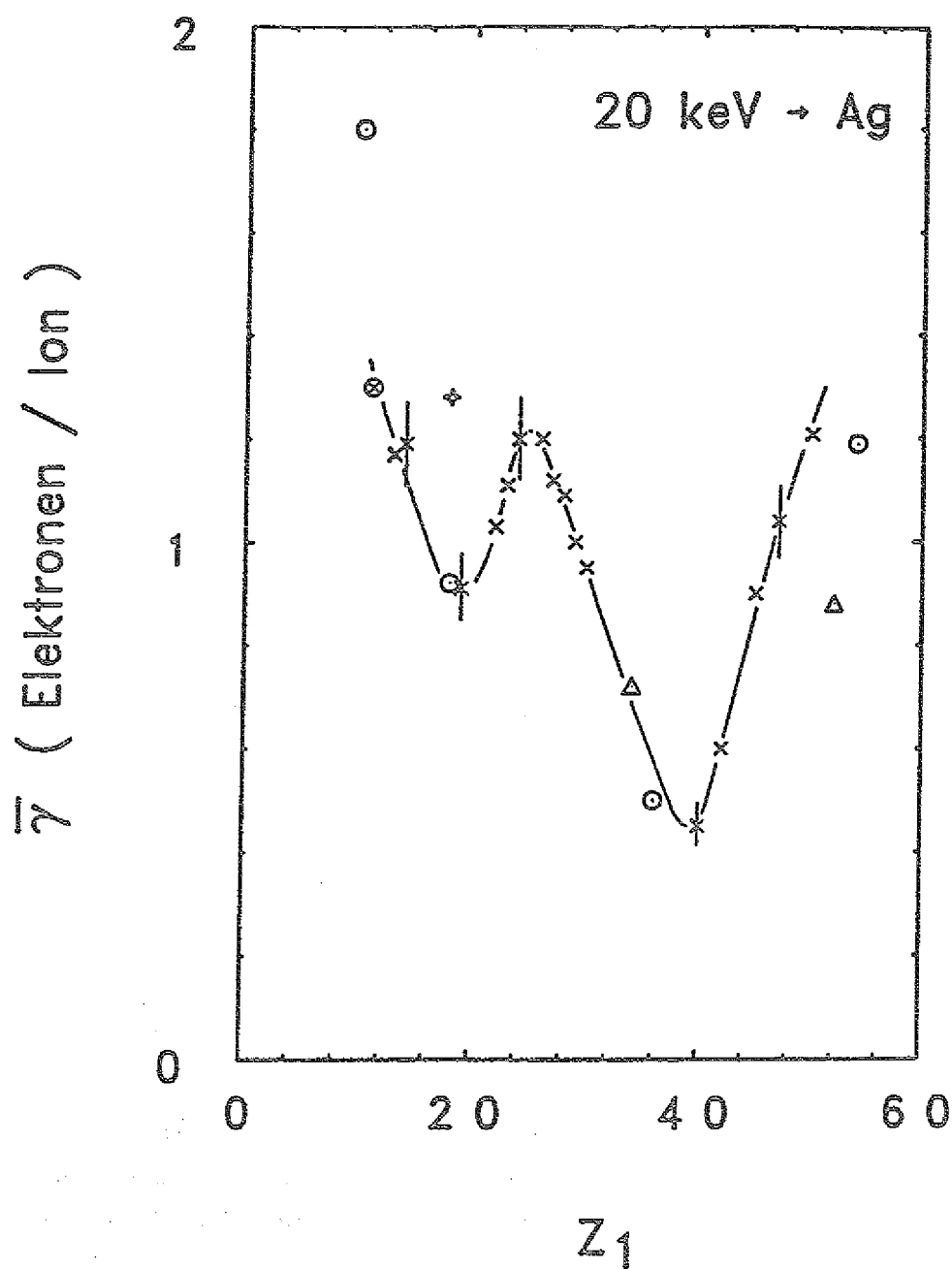


Abb. 4.1: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Silber als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

x Diese Arbeit

⊗ Diese Arbeit, extrapolierte Wert

o Zalm und Beckers 1984

Δ Svensson et al. 1982

◆ Baragiola et al. 1979a

ein Meßwert in diesem Bereich vor und zwar für Na^+ ($Z_1 = 11$). Er wurde an einer leicht verunreinigten Ag-Oberfläche gemessen. Skaliert auf die saubere Oberfläche beträgt er ungefähr 1,3 Elektronen/Ion und liegt dementsprechend zwischen den Ausbeuten für $Z_1 = 10$ und 13 (Abb. 4.1). Bei den Messungen an Au, die sich über einen weiteren Bereich von Z_1 erstrecken, wird ein Maximum um $Z_1 = 8$ beobachtet. Angesichts der Ähnlichkeiten der Z_1 -Abhängigkeit an Au und Ag in den anderen Bereichen ist ein solcher Maximum auch für Ag zu erwarten.

Geht man davon aus, daß der Verlauf der Z_1 -Abhängigkeit an Ag auch für $Z_1 > 50$ dem an Au gleicht, dann steigt die Elektronenausbeute noch bis etwa $Z_1 = 60$. Es ist unwahrscheinlich, daß sie ein ausgeprägtes Maximum bei $Z_1 = 52$ aufweist, wie von den Literaturwerten angedeutet. Der Wert für Xe^+ ($Z_1 = 54$) von Zalm und Beckers stimmt innerhalb der experimentellen Ungenauigkeiten ($\pm 7\%$ sowohl für ihre als auch für die vorliegenden Werte) mit einem weiteren Anstieg überein. Dies ist nicht der Fall für den Wert für die Messung von Svensson et al. (1982) mit Se^+ ($Z_1 = 52$). Es gibt bisher keine Erklärung dafür, warum dieser Wert so schlecht und ihr Wert für Te^+ ($Z_1 = 34$) so gut zu den anderen Werten paßt. Der einzig andere verfügbare Wert für 20 keV Ionen an Ag ist der für Ar^+ von Baragiola et al. (1979a). Dieser Wert ist 35% größer als der von Zalm und Beckers bei $\pm 4\%$ experimenteller Unsicherheit. Ansonsten ist die Übereinstimmung der Ergebnisse der zwei Gruppen bei mehreren Metallen und Ionenarten sehr gut.

4.1.2 Palladium

Die in Abbildung 4.2 aufgetragenen mittleren Elektronenausbeuten stellen die Ergebnisse der ersten Messungen der KEE an Pd dar. Auch in diesem Fall ist die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute gleich der an Au, mit einem Maximum um $Z_1 = 25$ und einer stetigen Zunahme der Ausbeute zwischen $Z_1 = 40$ und 50. Die Ausbeute für $Z_1 \leq 11$ weist wie an Au (s. Abb. 3.5) ein Hauptmaximum nahe $Z_1 = 9$ (Fluor) auf. Der Beitrag der PEE zur Ausbeute von F^+ an Pd beträgt 0,11 Elektronen/Ion und ist vom Meßwert in Abbildung 4.2 bereits abgezogen worden. F^+ ist das einzige der hier benutzten Ionen, für das wegen seiner hohen Ionisationsenergie mit einem Beitrag der PEE zu rechnen ist.

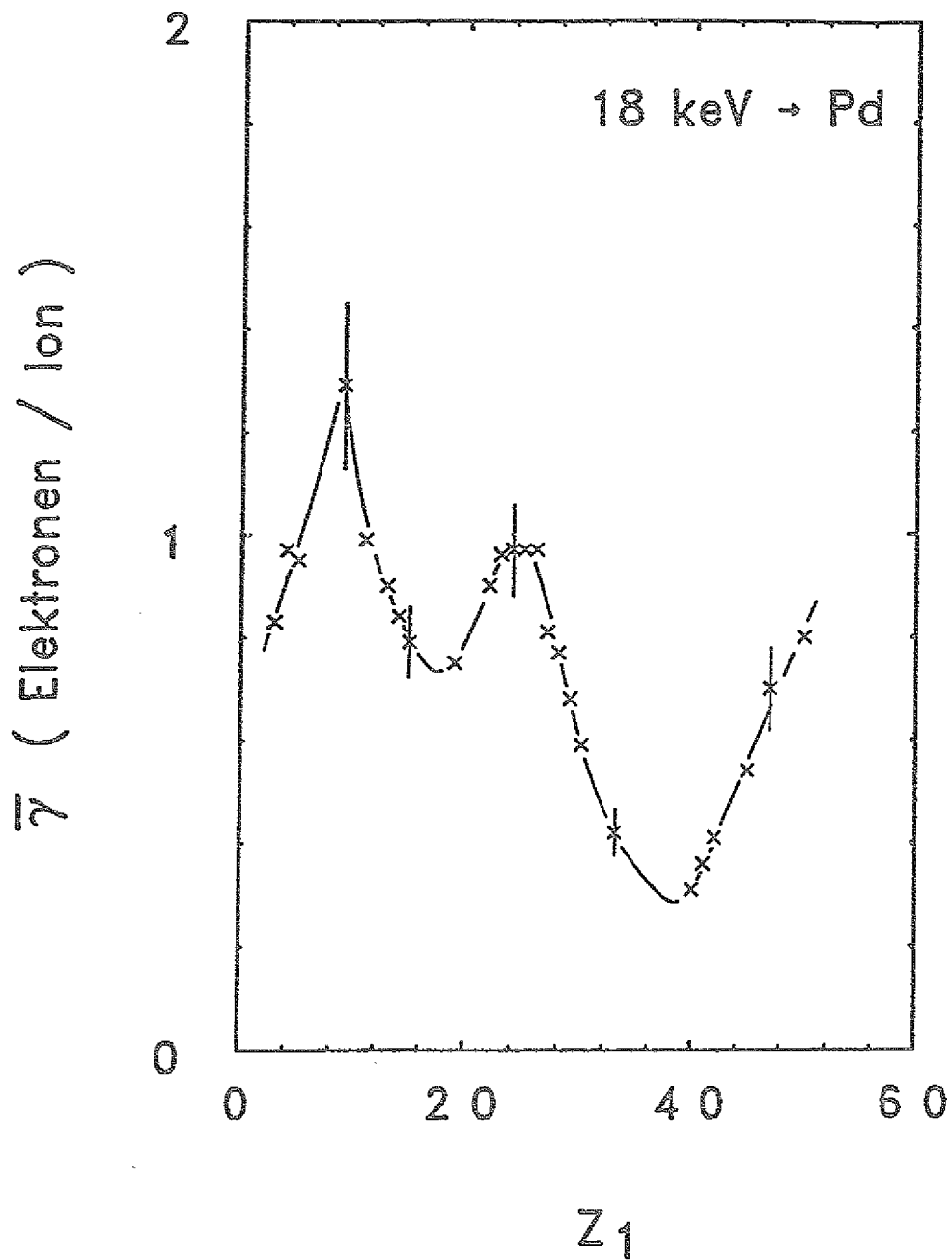


Abb. 4.2: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Palladium als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 18 keV.

Die Energie der Projektil-Ionen für diese Messungen betrug 18 keV. Die absoluten Ausbeuten dürfen folglich nicht direkt mit den bei 20 keV an Ag und Au gemessenen verglichen werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß die relativen Verhältnisse der Ausbeuten der verschiedenen Projektil-Ionen sich zwischen 18 keV und 20 keV nicht oder nur geringfügig ändern. Zalm und Beckers (1984) finden einen linearen Zusammenhang zwischen Ausbeute und Projektilenergie. Zwischen 17,5 keV und 20 keV stieg die Ausbeute, abhängig von Projektil und Target, um 10% bis 15%.

Palladium hat im Gegensatz zu Au, Ag, oder Cu die Eigenschaft, Wasserstoff im Volumen aufnehmen zu können. Da die Anwesenheit von Wasserstoff bekanntlich die elektronischen Zustände des Metalls beeinflusst (z.B. Légaré et al. 1981), muß hier zusätzlich die Frage der Aufnahme von Wasserstoff betrachtet werden. Bei den hier verwendeten H_2 -Partialdrücken und Temperaturen (10^{-6} Pa bis 10^{-4} Pa und 300 K) ist mit keiner nennenswerten Diffusion des eventuell auf der Oberfläche vorhandenen Wasserstoffs ins Volumen zu rechnen (Wicke und Nernst 1964; Conrad et al. 1974). Weiterhin wird der Wasserstoff an der Oberfläche des Pd-Filaments beim Aufdampfen bevorzugt ins Volumen gedrängt, da die Aktivierungsenergie für Diffusion kleiner als die Desorptionsenergie ist. Lediglich 4% der Sättigungsbedeckung wird desorbiert (Kiskinova et al. 1980). Dennoch wird während des Aufdampfens H_2 von den umgebenden Wänden durch Erwärmen abgegeben. Der Haftkoeffizient für H_2 an Pd (die Wahrscheinlichkeit, das ein auf die Oberfläche treffendes Gasmolekül an der Oberfläche haftet) beträgt 0,1 bis 0,2 bis zum Sättigungsgrad θ von einer Monolage (ML) der bei einer Dosis von 5 Langmuir (L, $1 L \approx 10^{-4}$ Pa·s) erreicht wird (Conrad et al. 1974). Das Aufdampfen einer Pd-Monolage dauerte durchschnittlich 1 min. Der Partialdruck von H_2 und H betrug dabei ungefähr 10^{-8} Pa, d.h. etwa 10^{13} Teilchen pro cm^2 und min treffen auf die Oberfläche. Unter Berücksichtigung des Haftkoeffizienten muß also die Konzentration des im Pd eingebauten Wasserstoffs etwa 10^{-3} betragen. Ein Einfluß des Wasserstoffs auf die elektronische Struktur ist jedoch erst bei viel höheren Konzentrationen (5 at.% bis 50 at.% H) zu beobachten (Légaré et al. 1981) und spielt somit hier keine Rolle.

4.1.3 Kupfer

Die Ergebnisse für die mittlere Elektronenausbeute an Cu für 20 keV Ionen mit $3 \leq Z_1 \leq 50$ sind in Abbildung 4.3 aufgetragen. Das auffallende Merkmal der Z_1 -Abhängigkeit ist ein ausgeprägtes Maximum um $Z_1 = 29$ (Cu^+) und damit ein völlig anderer Verlauf als an Au (Abb. 3.5), Ag (Abb. 4.1), Pd (Abb. 4.2) oder Edelstahl (Abb. 1.1). Lediglich das Nebenmaximum um $Z_1 = 9$ gleicht dem an Au, obwohl dies im letzteren Fall das Hauptmaximum ist.

Die wenigen aus der Literatur für Cu verfügbaren Daten sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 4.3 aufgetragen. Die nach Gl. (4.1) berechneten Beiträge der PEE sind von der angegebenen Gesamtausbeute abgezogen worden. Alle Werte liegen deutlich über den hier gemessenen und zwar außerhalb der jeweiligen experimentellen Ungenauigkeit. Die Werte aus der Literatur hingegen stimmen innerhalb der angegebenen Ungenauigkeiten miteinander überein. Der Meßwert für Cu^+ ($Z_1 = 29$) von Holmén et al. (1981) erscheint verglichen mit ihren anderen etwas hoch zu sein, obwohl dies angesichts des großen Abstands zwischen ihren Meßpunkten schwer zu beurteilen ist.

Die im Abschnitt 3.8 diskutierte systematische Abweichung, daß die $\bar{\gamma}$ -Werte oberhalb $\bar{\gamma} \approx 1$ Elektron/Ion zu klein sind, kann die Diskrepanz nur zum Teil erklären und das auch nur für Cu^+ und Kr^+ . Die Abweichung ist auch nicht durch die sehr unterschiedliche Meßmethode der anderen Gruppen zu erklären. Da sie die mittlere Elektronenausbeute aus Strommessungen ermitteln, benötigen sie sehr hohe Ionenfluenzen. Die gesamte Dosis beträgt 10^{13} bis 10^{15} Ionen/ cm^2 und die Stromdichte 10^{-7} bis 10^{-5} A/ cm^2 statt 10^5 Ionen/ cm^2 und 10^{-16} A/ cm^2 bei der vorliegenden Arbeit. Man könnte einen Einfluß auf die Elektronenausbeute durch Änderungen der Beschaffenheit der Oberfläche oder durch Implantation der Projektil-Ionen erwarten. Zalm und Beckers (1984) fanden aber keine Änderung der Ausbeute nach Sättigung der Proben mit Edelgasionen. Sie haben auch keine ioneninduzierten Oberflächenstrukturen nach Beschuß mit 10^{16} bis 10^{17} Ionen/ cm^2 beobachtet. Vor allem aber schließt die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und der anderen Gruppen an Au und Ag eine durch die Meßmethode

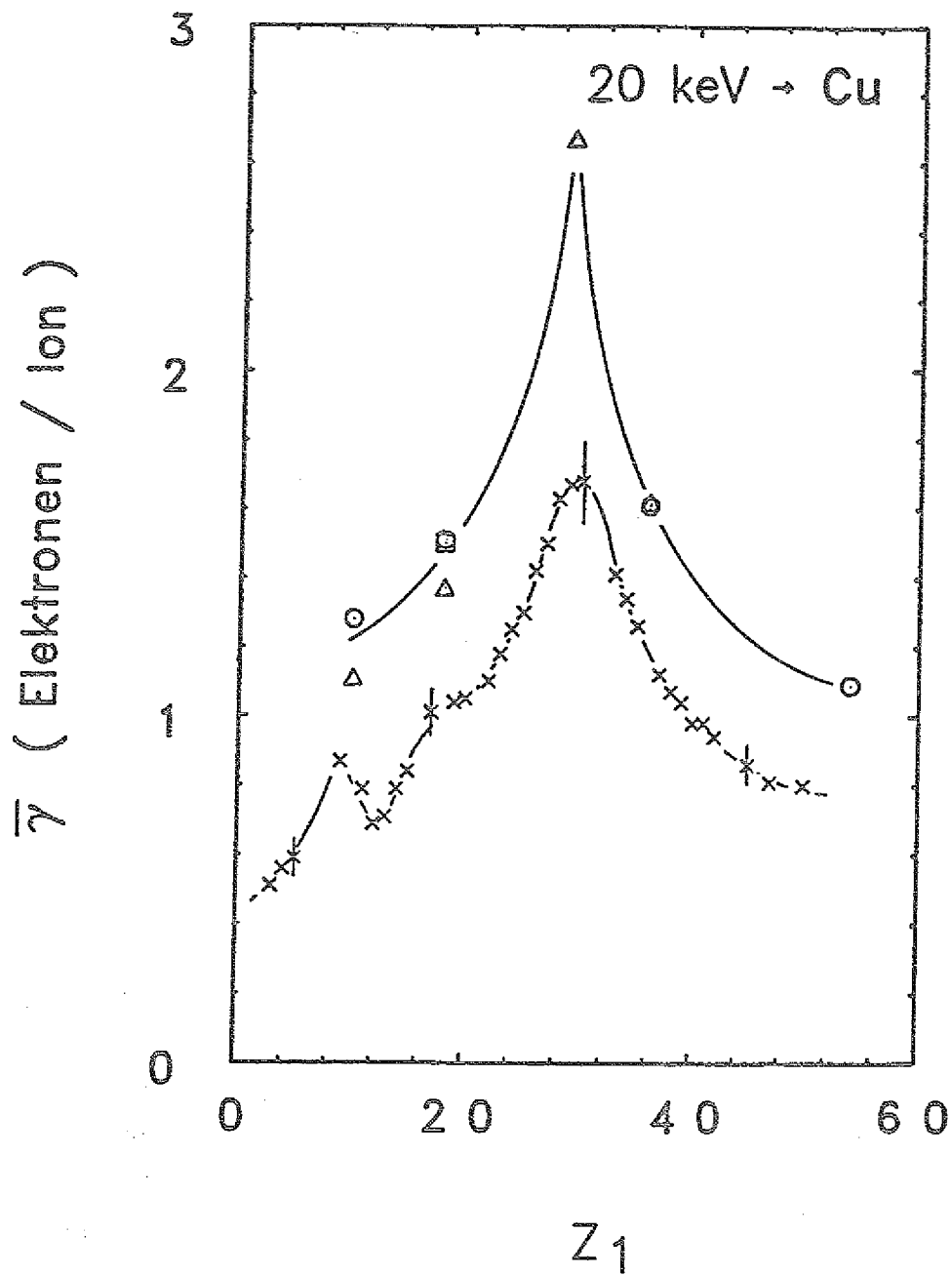


Abb. 4.3: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Kupfer als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

x Diese Arbeit

o Zaïm und Beckers 1984

Δ Holmén et al. 1981

$\square$ Baragiola et al. 1979a

bedingte Abweichung aus. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die Oberflächen nicht ganz sauber waren und dadurch die Ausbeute erhöht wurde. Die Sauberkeit der Oberfläche konnte von Baragiola et al. und Holmén et al. nicht direkt kontrolliert werden. Doch konnten Zalm und Beckers mittels Auger-Elektronenspektrometrie (AES) die Abwesenheit von Verunreinigungen bestätigen. Da ihre Ausbeuten nicht kleiner als die der anderen sind, ist es zu vermuten, daß alle Oberflächen sauber waren.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit an Cu ist die Feststellung einer Z_1 -Abhängigkeit, die sich von der an Au, Ag oder Pd beobachteten stark unterscheidet. Dies ist auch aus dem Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur zu entnehmen: obwohl die Meßwerte bei weitem nicht so zahlreich sind, passen sie, zu kleineren Ausbeuten verschoben, in den Verlauf der Z_1 -Abhängigkeit, die bei der vorliegenden Arbeit nachgewiesen wurde.

4.1.4 Titan

In Abbildung 4.4 ist die mittlere Elektronenausbeute an Ti für 18 keV Ionen mit $11 \leq Z_1 \leq 50$ als Funktion der Ordnungszahl der Projektil-Ionen aufgetragen. Die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute gleicht weder der an Au (Abb. 3.5) noch der an Cu (Abb. 4.3). Sie zeigt ein Maximum um $Z_1 = 22$ (Ti^+) und fällt zwischen $Z_1 = 40$ und 50 langsam ab. Die Z_1 -Abhängigkeit an einer kontaminierten Ti-Oberfläche ist ähnlich (s. Abb. 4.13 im Abschn. 4.3), aber nicht dieselbe. Die absolute Ausbeute an der kontaminierten Oberfläche ist etwa doppelt so hoch. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die frische Oberfläche bereits leicht kontaminiert war, so daß die beobachtete Z_1 -Abhängigkeit eigentlich einem Übergangszustand zur sauberen Oberfläche entspricht. Die Erzeugung und Beibehaltung einer sauberen Ti-Oberfläche ist ziemlich problematisch, weil die Haftkoeffizienten der Restgasatome an Ti sehr hoch sind (s. Abschn. 4.2).

Zum Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit liegen nur die Meßwerte von Zalm und Beckers (1984) vor. Sie haben die Ausbeute an Ti für Edelgasionen mit Projektilenergien zwischen 5 keV und 20 keV

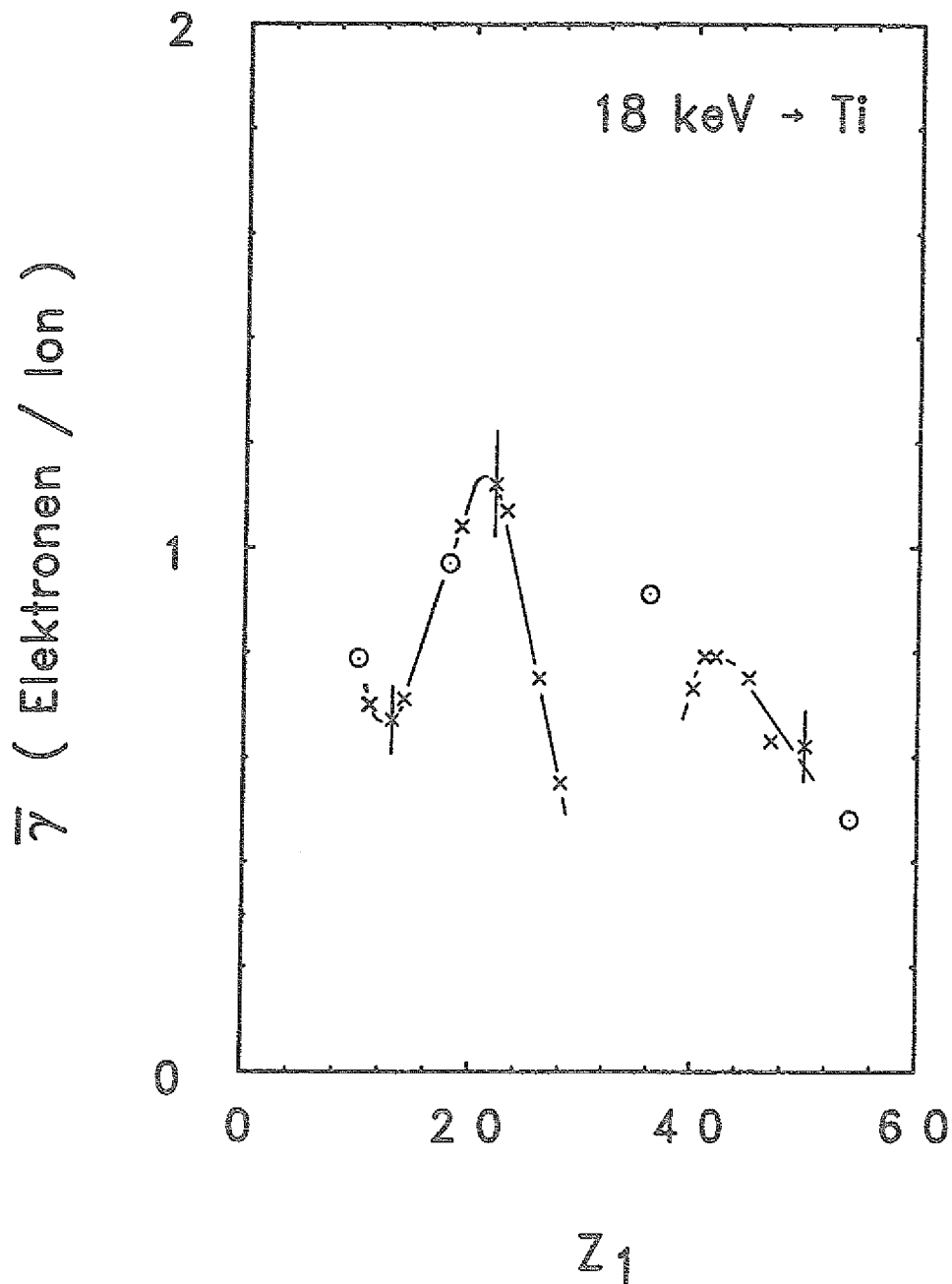


Abb. 4.4: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Titan als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 18 keV.

x Diese Arbeit

o Interpolierte Werte aus Zalm und Beckers 1984

gemessen. Die in Abbildung 4.4 mit aufgetragenen Ausbeuten sind aus ihren Daten interpoliert, da bei 17,5 keV statt 18 keV gemessen wurde. Der Beitrag der PEE zur Ausbeute ist von den Werten in Abbildung 4.4 bereits nach Gl. (4.1) abgezogen worden. Die Ergebnisse stimmen im allgemeinen gut mit denen dieser Arbeit überein. Insbesondere die Ausbeuten für Ar^+ ($Z_1 = 18$) und Ne^+ ($Z_1 = 10$) passen sehr gut in den Verlauf der Z_1 -Abhängigkeit ein. Für die anderen gibt es zu wenige Daten für die umgebenden Z_1 -Werte, um den Verlauf feststellen zu können. Die Höhe der Ausbeuten zeigt eine bessere Übereinstimmung, als dies an Cu der Fall war.

Zalm und Beckers beschreiben die Behandlung ihrer Proben, ohne Ti gesondert zu betrachten. Obwohl sie mit einem relativ hohen Restgasdruck gearbeitet haben ($5 \cdot 10^{-7}$ Pa), bewirkt die hohe Stromdichte der Ionen ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) durch Zerstäubung eine stetige Reinigung der Oberfläche. Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit kann wegen der sehr kleinen Stromdichte nicht mit einer nennenswerten Zerstäubungsrate gerechnet werden. Der Betriebsdruck war aber mit 10^{-8} Pa wesentlich niedriger als bei Zalm und Beckers.

Selbst wenn die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute an einer sauberen Ti-Oberfläche ein wenig anders sein sollte als in Abbildung 4.4 dargestellt, ist doch klar, daß sie einen anderen Verlauf zeigt als an den bisher diskutierten Metallen. Trägt man die Ergebnisse von Zalm und Beckers an Au, Ag, Cu und Ti zusammen in einer Abbildung auf (Abb. 4.5), so sind auch aus ihren Ergebnissen die Unterschiede zwischen den Z_1 -Abhängigkeiten der Metallen — wenn auch mit einem gröberen Raster — deutlich zu sehen.

4.2 Gasbedeckte Metalloberflächen

Die Wechselwirkung der Gase mit reinen Metalloberflächen kann eine Änderung sowohl der Austrittsarbeit des Metalls als auch der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Oberflächennähe bewirken. Die Elektronenausbeute ist von diesen beiden Eigenschaften abhängig. Es zeigte sich bei allen untersuchten Metallen — mit Ausnahme von Ti — keine oder nur eine geringe Abnahme der Ausbeute als Folge der Bedeckung mit

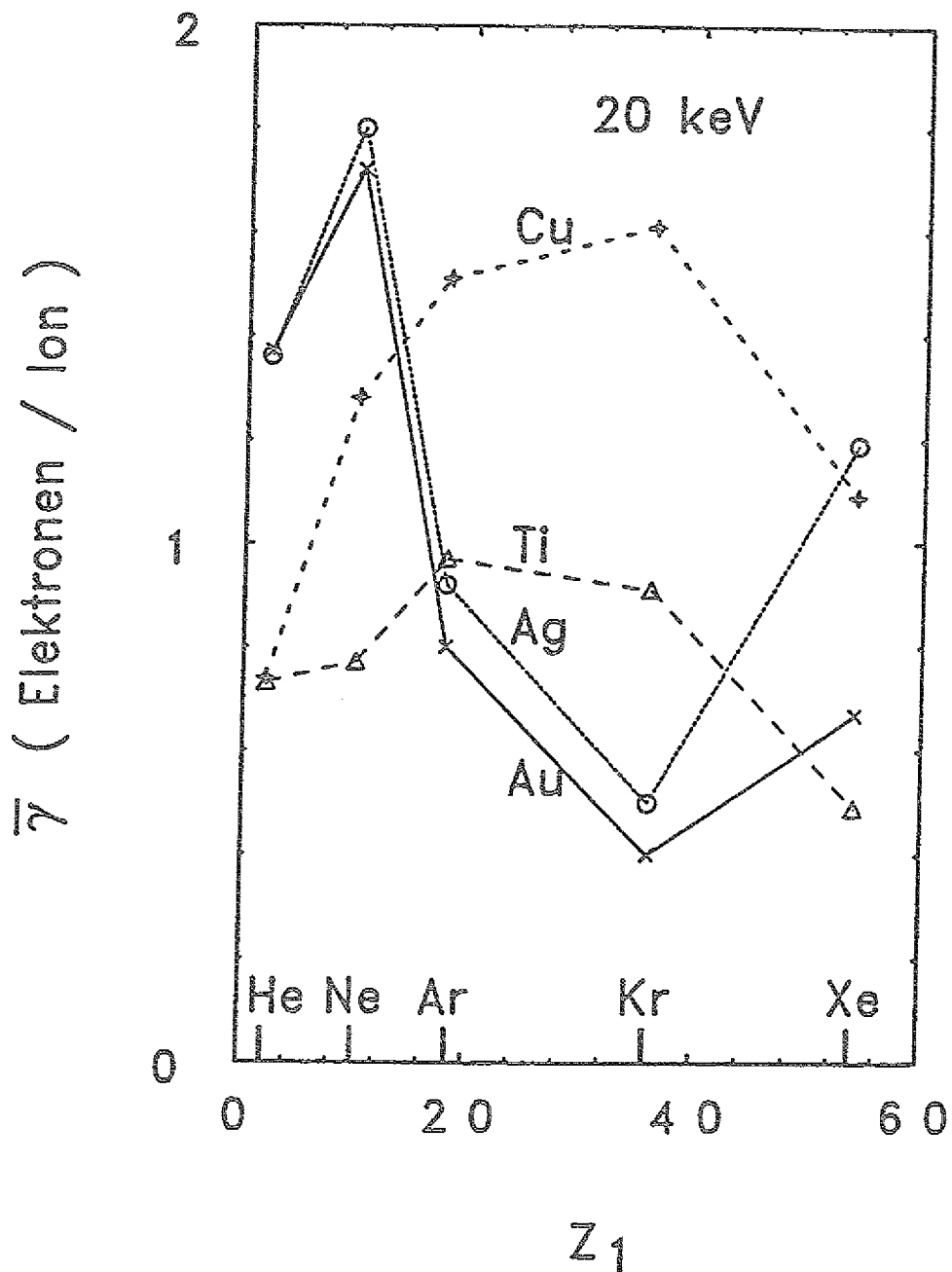


Abb. 4.5: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an verschiedenen Metallen als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV. Daten von Zalm und Beckers 1984.

x Gold

o Silber

Δ Titan

♦ Kupfer

reinen Gasen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden detailliert erläutert und sind in Tabelle 4.1 am Ende vom Abschnitt 4.2.4 zusammengefaßt. Die Angaben in dieser Tabelle über die zu erwartenden Änderungen der Austrittsarbeit dienen der Diskussion im Kapitel 5.

4.2.1 Sauerstoff

Der Einfluß von Sauerstoff auf die Elektronenausbeute wurde an Au, Ag, Cu, Pd und Ti untersucht. Dazu wurde 99,999% reines O₂ bei einem Partialdruck von 10^{-5} Pa bis 10^{-4} Pa in die UHV-Kammer eingelassen, wo er auf eine frisch aufgedampfte oder noch saubere Oberfläche einwirken konnte. Die Gasmenge wurde zwischen 10^1 L und 10^4 L variiert.

An Au wurde nach Einlaß von 1200 L O₂ keine Veränderung der Elektronenausbeute beobachtet ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa O₂, Basisdruck $4,3 \cdot 10^{-8}$ Pa).

Eine O₂-Begasung von 1200 L ($1,6 \cdot 10^{-5}$ Pa O₂, Basisdruck $3 \cdot 10^{-8}$ Pa) bewirkte an Ag eine etwa sechszehntprozentige Verminderung der Ausbeute ohne wesentliche Änderung der Z_1 -Abhängigkeit. In Abbildung 4.6 ist die Ausbeute nach dieser Begasung zusammen mit den Daten für die saubere Oberfläche aufgetragen. Eine O₂-Begasung von 120 L bis 180 L dagegen bewirkte keine Änderung der Elektronenausbeute.

An Cu gab es bei einer Begasung von 110 L O₂ eine Verminderung der $\bar{\gamma}$ -Werte von weniger als 4%. Eine O₂-Begasung von 1100 L ($1,1 \cdot 10^{-4}$ Pa O₂, Basisdruck $5,6 \cdot 10^{-8}$ Pa) führte — ebenfalls ohne Änderung der Z_1 -Abhängigkeit — zu einer Verminderung der $\bar{\gamma}$ -Werte um etwa 5%. Die Ergebnisse für die größere Gasmenge sind zusammen mit der Ausbeute auf der frischen Schicht in Abbildung 4.7 dargestellt. Beim Berechnen des Beitrags der PEE für F⁺ wurde die zu erwartende Änderung der Austrittsarbeit berücksichtigt (s. Abschn. 5.2.3).

Der Einlaß von 100 L O₂ ($1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa O₂, Basisdruck $2,2 \cdot 10^{-8}$ Pa) an Pd bewirkte eine Verminderung aller $\bar{\gamma}$ -Werte um durchschnittlich 7% (Abb. 4.8). Eine zusätzliche Begasung von $5 \cdot 10^5$ L O₂ bewirkte keine weitere Änderung.

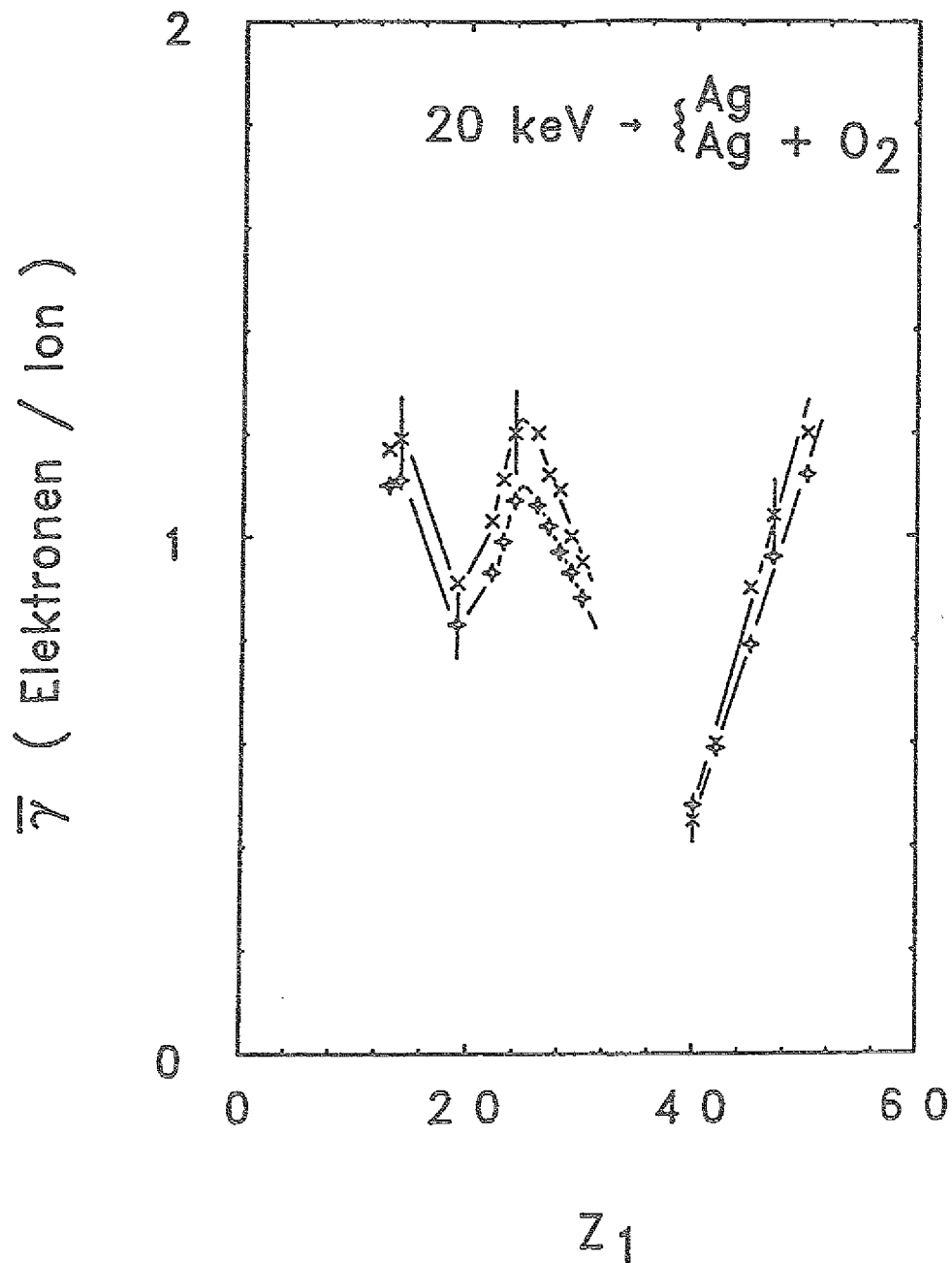


Abb. 4.6: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Silber vor und nach einer O₂-Begasung als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV:
 x Reine Oberfläche
 + Nach Einlaß von 1200 L O₂

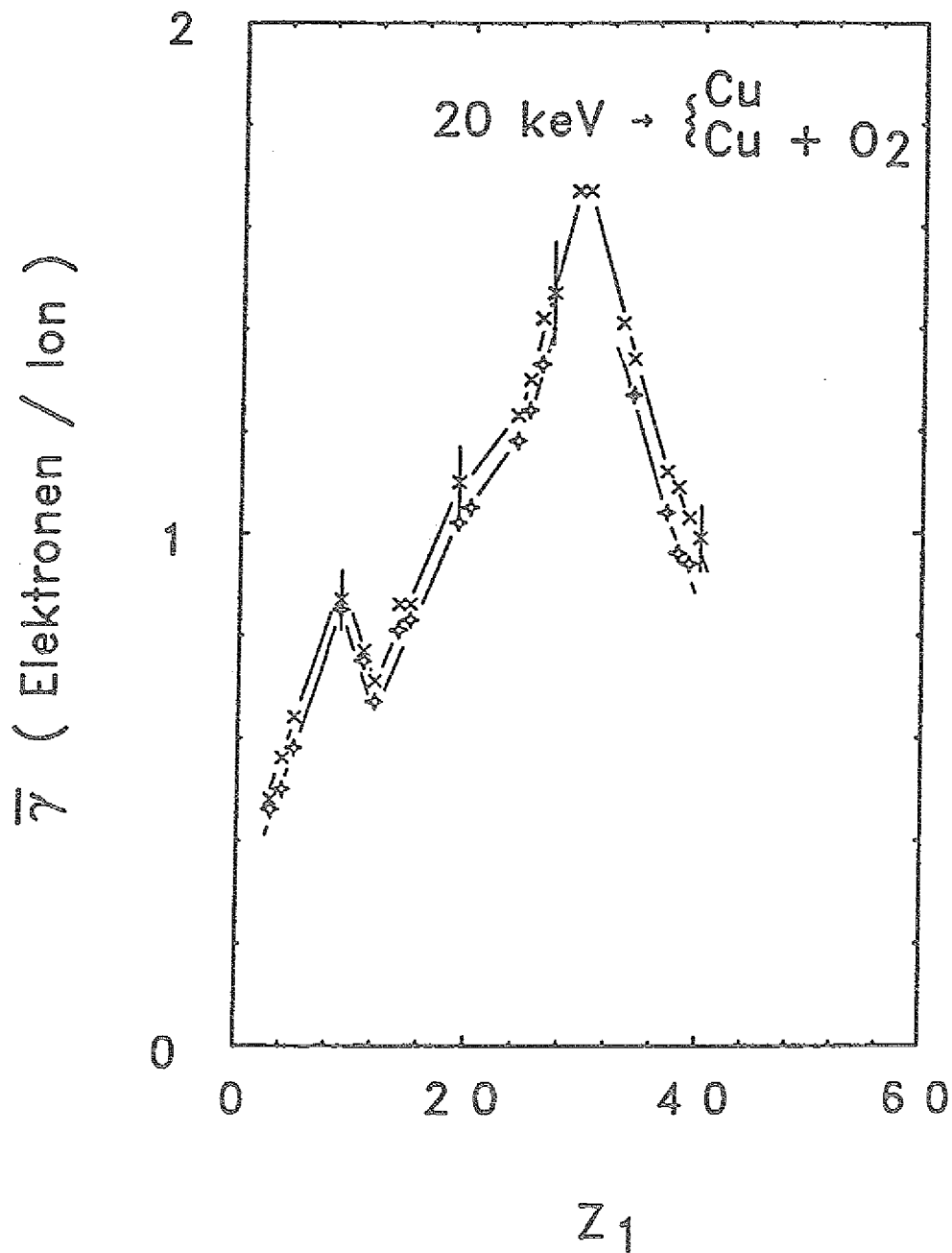


Abb. 4.7: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Kupfer vor und nach einer O₂-Begasung als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

x Reine Oberfläche

+ Nach Einlaß von 1100 L O₂

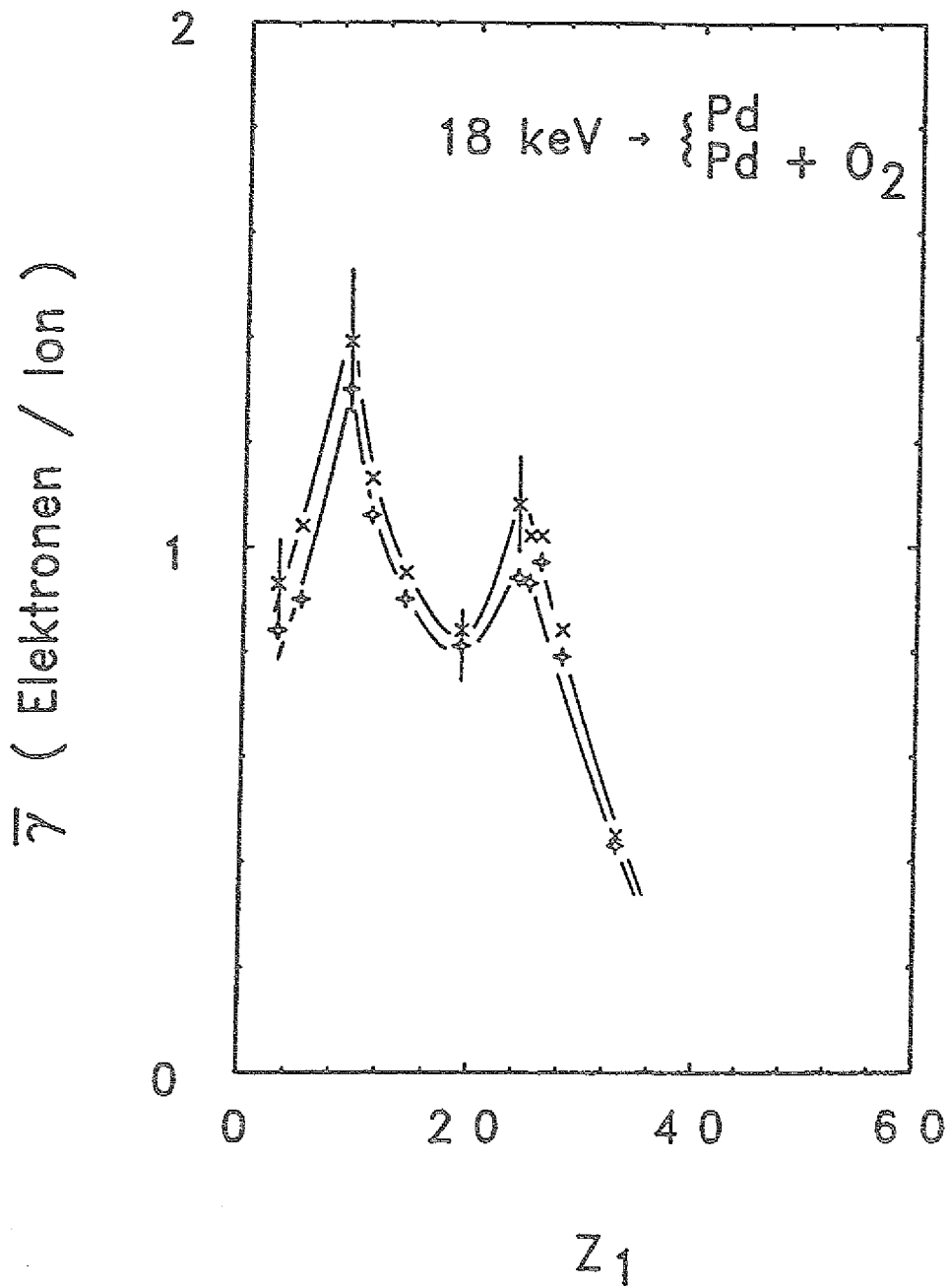


Abb. 4.8: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Palladium vor und nach einer O_2 -Begasung als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 18 keV.

x Reine Oberfläche

◆ Nach Einlaß von 100 L O_2

Bei den Messungen an gasbedeckten Ti-Oberflächen wurde eine stark erhöhte Untergrundzählrate festgestellt. Im Gegensatz dazu war bei den Messungen an reinen Ti-Oberflächen bei niedrigem Restgasdruck von $9 \cdot 10^{-9}$ Pa die Untergrundzählrate nur leicht erhöht (80 Imp/s statt 20 Imp/s), so daß die Elektronenausbeute ohne Probleme gemessen werden konnte. Während der Messungen an gasbedeckten Ti-Oberflächen hingegen betrug der Restgasdruck $4 \cdot 10^{-8}$ Pa und die Untergrundzählrate gleich nach der Bedampfung über 10^4 Imp/s. Die Ursache der hohen Zählrate war Exoelektronenemission aus der Oberfläche, die durch den erhöhten Restgasdruck begünstigt wurde (s. Abschn. 4.2.4). Erst nach Sättigung der Oberfläche mit O_2 (etwa 10 L) konnten die $\bar{\gamma}$ -Werte ermittelt werden. Daher war kein Vergleich mit derselben Oberfläche im frisch aufgedampften Zustand möglich. Gegenüber den $\bar{\gamma}$ -Werten auf den saubereren Oberflächen (s. Abschn. 4.1.4) war die Ausbeute nach 10 L bis 13 L O_2 etwa 15-20% höher.

4.2.2 Wasserstoff

Die Untersuchungen des Einflusses von Wasserstoff auf die Elektronenausbeute wurden an Pd und Ti durchgeführt. An Pd führte der Einlaß von 10, 100 oder 1000 L H_2 (10^{-6} Pa bis 10^{-4} Pa H_2 , Basisdruck $8 \cdot 10^{-9}$ Pa bis $3 \cdot 10^{-8}$ Pa) innerhalb der Meßgenauigkeit zu keinem Unterschied in den $\bar{\gamma}$ -Werten.

An Ti konnte während der Untersuchungen mit H_2 ebenso wie bei denen mit O_2 wegen der hohen Untergrundzählrate nicht an der frischen Oberfläche gemessen werden. Der Einlaß von H_2 (bis zu über 10^4 L) zeigte im Gegensatz zu O_2 keinen Einfluß auf die Zählrate. Erst nach etwa 12 h war es möglich, die $\bar{\gamma}$ -Werte zu messen, wenn die Ti-Oberfläche durch das Restgas gesättigt worden war. Dies bedeutet wiederum, daß die beobachtete Erhöhung der $\bar{\gamma}$ -Werte um $\approx 25\%$ gegenüber den Meßwerten an den frischen Schichten (s. Abschn. 4.1.4) eher durch die anderen Komponenten des Restgases verursacht wurde als durch H_2 .

4.2.3 Stickstoff

Der Einfluß von N_2 auf die Elektronenausbeute an Ag, Cu und Ti wurde untersucht. Da die Haftkoeffizienten für N_2 an Ag und Cu sehr klein sind (etwa 10^{-4} , Fromm und Meyer 1978), wurde die Meßkammer in diesen Fällen mit 10^5 Pa N_2 belüftet und danach wieder ausgepumpt. An Ag zeigte sich eine Zunahme der Elektronenausbeute um etwa 10%. An Cu dagegen wurde eine Verminderung der $\bar{\gamma}$ -Werte um 10% für Z_1 größer als 9 und eine Zunahme in gleicher Größe für die leichtesten Projektil-Ionen beobachtet. Da diese $\bar{\gamma}$ -Werte erst 12 h nach dem Gaseinlaß ermittelt werden konnten, sind die Änderungen in der Ausbeute vermutlich durch den Einfluß des Restgases verursacht worden. Die Änderung der Z_1 -Abhängigkeit an Cu deutet auf eine leichte Kontaminierung der Oberfläche hin (s. Abschn. 4.3). An Ag wurde mit wenigen Ionen gemessen, so daß hier keine Aussage über der Z_1 -Abhängigkeit gemacht werden kann. Dennoch ist das wichtige Ergebnis festgestellt worden, daß an beiden Metallen selbst eine sehr hohe N_2 -Begasung nur eine Änderung der Ausbeute unter 10% bewirken kann.

Die Wechselwirkung zwischen N_2 und Titan ist sehr viel stärker als bei den Edelmetallen. Bei bis zu $7 \cdot 10^{14}$ N_2 -Molekülen/cm² beträgt der Haftkoeffizient von N_2 an Ti über 0,1. Die zuerst untersuchte Ti-Oberfläche hatte 12 h nach dem Aufdampfen eine Erhöhung der $\bar{\gamma}$ -Werte um 10% bis 16% gezeigt. Der Einlaß von 900 L N_2 ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa N_2 , Basisdruck $3,5 \cdot 10^{-8}$ Pa) bewirkte keine weitere Änderung. Die geplante Untersuchung auf einer frisch aufgedampften Oberfläche konnte nicht durchgeführt werden, da wie bei den Untersuchungen mit O_2 und H_2 die Untergrundzählrate zu hoch war. Der Einlaß von N_2 hatte ebenso wie H_2 und im Gegensatz zu O_2 wenig Einfluß auf die Zählrate. Trotz der Schwierigkeiten, mit denen diese Untersuchungen behaftet waren, kann ein großer Einfluß von N_2 auf die Elektronenausbeute an Ti eindeutig ausgeschlossen werden.

4.2.4 Exoelektronenemission

Während der Untersuchungen an Ti wurde die spontane Emission von Elektronen aus frisch bedampften Oberflächen beobachtet. Sie wirkte sich

auf die Untergrundzählrate aus, die bis zu 10^4 Imp/s statt der üblichen 10-20 Imp/s betrug. Die Emission hing vom Restgasdruck ab: bei $9 \cdot 10^{-9}$ Pa wurde nur eine leicht erhöhte Zählrate von 80 Imp/s beobachtet und erst bei $4 \cdot 10^{-8}$ Pa die starke Emission.

Dieses Phänomen der spontanen (oder dunklen) Elektronenemission wird "Exoelektronenemission" genannt. Sie kann durch die Adsorption von Gasmoleküle an einer Oberfläche ausgelöst werden. Die genauen Vorgänge sind noch nicht bekannt, aber die Verminderung der Austrittsarbeit der Oberfläche durch die Adsorbate scheint eine wichtige Rolle zu spielen (s. Abschn. 5.2.5).

Obwohl die hier beschriebene Apparatur nicht zur Untersuchung der Exoelektronenemission gedacht war, ließen sich sehr interessante Versuche mit verschiedenen Gasen durchführen. Die Anregung dazu war die Beobachtung, daß die Untergrundzählrate bzw. Exoelektronenemission 24 h nach dem Aufdampfen einer Ti-Oberfläche wieder sehr niedrig geworden war. Es wurde vermutet, daß die Emission durch die Adsorption von Sauerstoff im Restgas verursacht wurde und nach Sättigung der Oberfläche wieder aufhörte. Um dies zu prüfen, wurde die Untergrundzählrate beim Einlaß von Sauerstoff beobachtet. Die schon sehr hohe Zählrate für eine frische Schicht stieg sofort um einen Faktor 1,5 bis 10 an und fiel danach exponentiell mit der Zeit ab. Die Zeitkonstante hing vom Partialdruck des Sauerstoffs ab: je höher der Druck, desto schneller die Abnahme. Die gesamte Menge O_2 , die erforderlich war, um die Zählrate auf das normale Niveau zu reduzieren, betrug stets etwa 10 L. Die Ergebnisse zweier Versuche sind in Abbildungen 4.9 und 4.10 gezeigt. Im ersten Fall stieg die Intensität nach dem Einlaß vom O_2 während der ersten 2 min von $4 \cdot 10^4$ Imp/s bis zu $5 \cdot 10^4$ Imp/s und fiel danach innerhalb von 13 min auf $2 \cdot 10^1$ Imp/s bei einem Partialdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ Pa. Im zweiten Fall wird die Zählrate auch vor dem Einlaß von O_2 gezeigt. Sie fiel während der ersten 16 min von $3,7 \cdot 10^3$ Imp/s auf $2,3 \cdot 10^3$ Imp/s. Nach dem Einlaß vom O_2 stieg sie wieder innerhalb von 4 min bis zu $2,1 \cdot 10^4$ Imp/s und fiel danach über die nächsten 130 min auf 10 Imp/s. Die gesamte O_2 -Begasung betrug im ersten Fall 25 L und im zweiten 9 L. Innerhalb der Genauigkeit der Druckmessung und der Einhaltung eines konstantes Druckes sind diese Mengen gleich. Es wurde

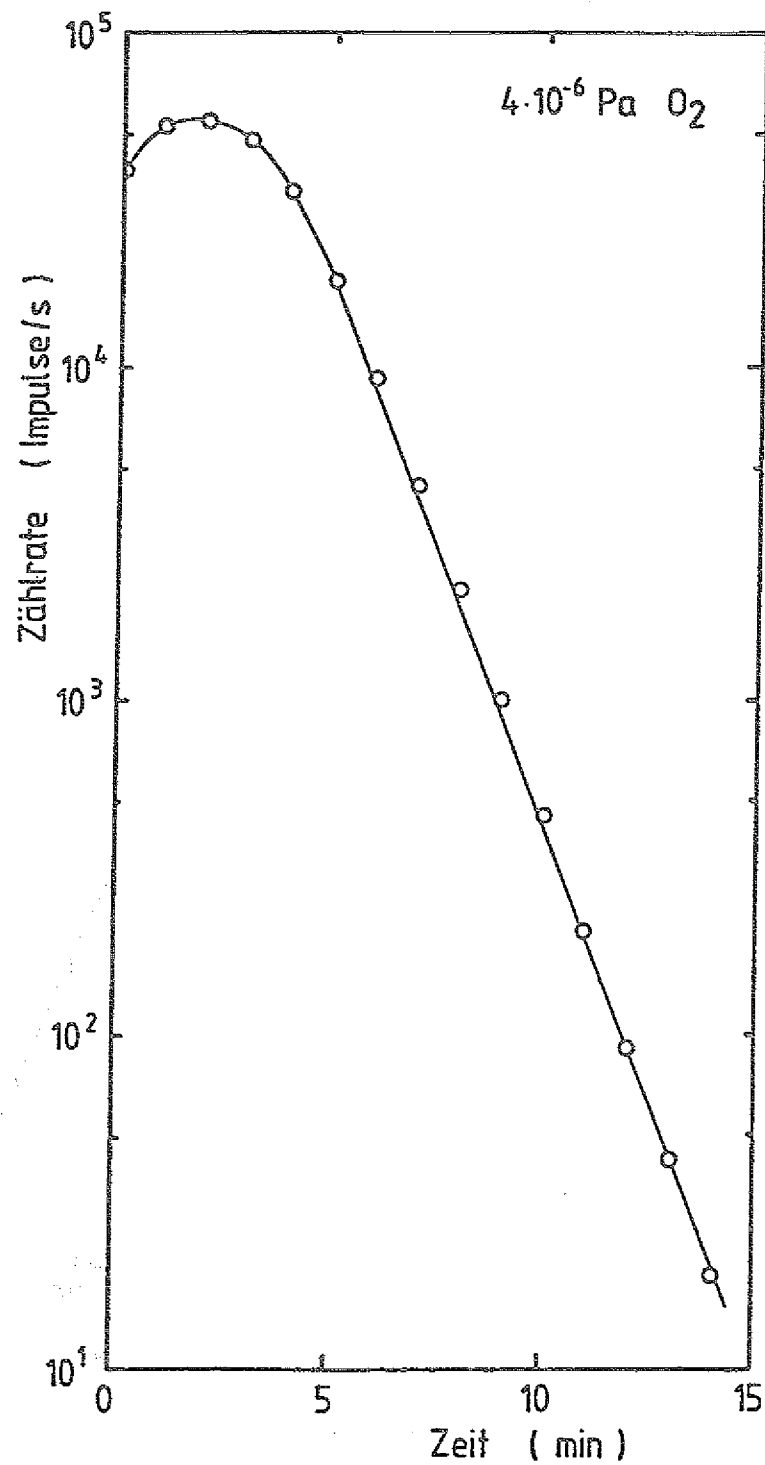


Abb. 4.9: Die Abhängigkeit der Zählrate der Exoelektronenemission von der Zeit für einen O₂-Partialdruck von 4·10⁻⁶ Pa.

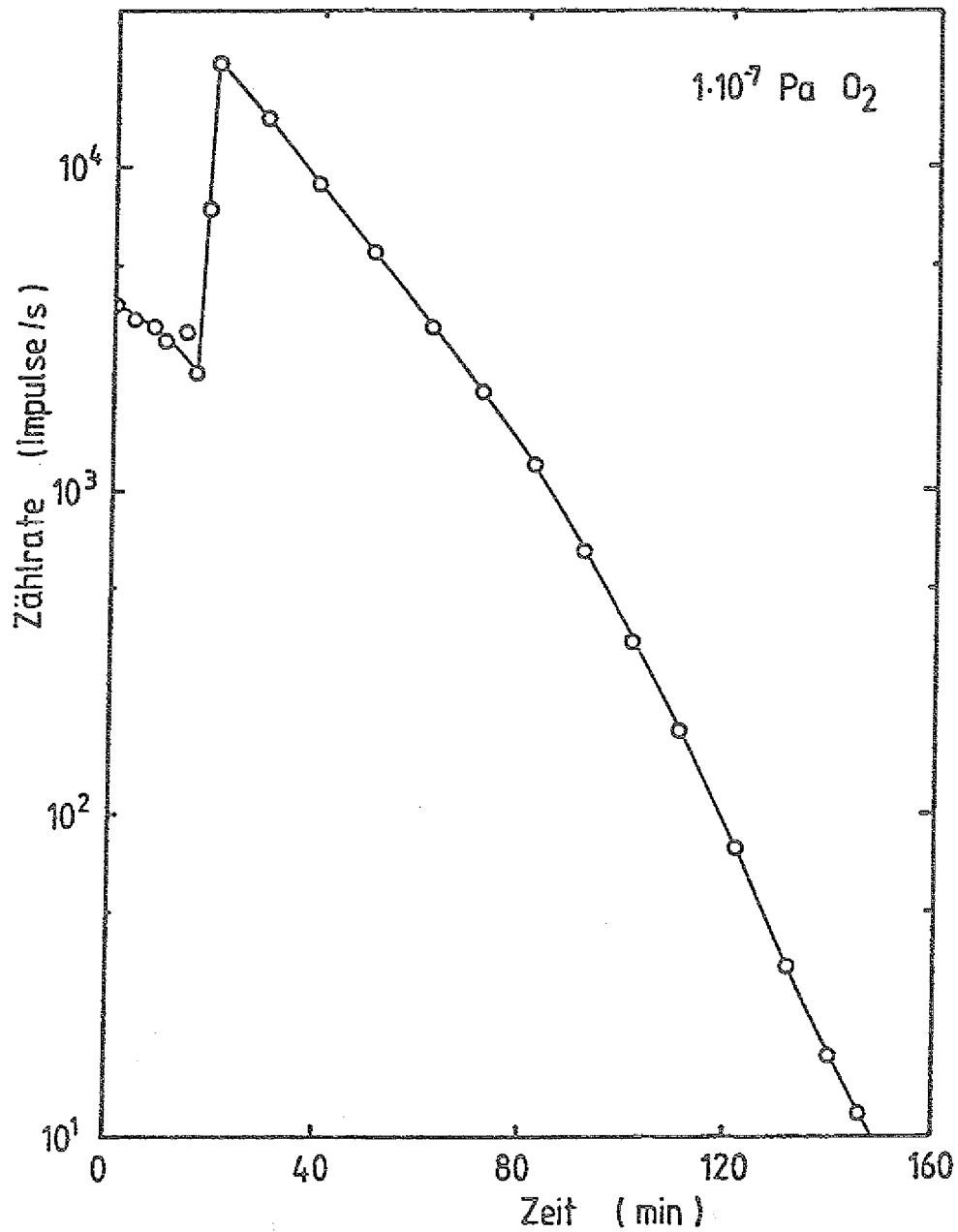


Abb. 4.10: Die Abhängigkeit der Zählrate der Exoelektronenemission von der Zeit für einen O_2 -Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$. Der steile Anstieg folgt dem Einlaß vom O_2 nach 16 min.

weiterhin beobachtet, daß die Intensität der Emission deutlich abnahm, sobald der Einlaß vom O₂ eingestellt wurde. Bei erneutem Einlaß stieg sie sofort wieder auf das vorherige Niveau.

Diese Versuche wurden mit H₂ und N₂ wiederholt. Wie in Abbildung 4.11 gezeigt, hatte der Einlaß von H₂ bei 10⁻⁴ Pa keinen Einfluß auf die Zählrate. Sie fiel im Laufe von 100 min um einen Faktor 10, verglichen mit dem Faktor 1000 für Sauerstoff. Die Intensität der Emission änderte sich kaum, wenn der Einlaß von H₂ eingestellt und dann wieder fortgesetzt wurde. Das Ergebnis für Stickstoff war ähnlich. Obwohl die Intensität in Anwesenheit von 10⁻⁵ Pa bis 10⁻⁴ Pa N₂ um einen Faktor 2 leicht stieg, nahm sie nicht schneller ab als ohne Stickstoff. Die gesamte Abnahme über 100 min war die gleiche wie mit H₂. In beiden Fällen betrug der Restgasdruck ungefähr 5·10⁻⁸ Pa.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der gasbedeckten Oberflächen

<u>Metall</u>	<u>Gas</u>	<u>Änderung der Austrittsarbeit</u>		<u>Änderung der Elektronenausbeute</u>
Gold	1 200 L O ₂	keine	(1)	keine
Silber	150 L O ₂	+ 5%	(2)	keine
	1 200 L O ₂	+ 12%	(3)	- 6%
Kupfer	110 L O ₂	+ 6%	(4)	≤ - 4%
	1 100 L O ₂	+ 7%	(4)	- 5%
Palladium	100 L O ₂	+ 14%	(5)	- 5%
	500 000 L O ₂	+ 14%	(5)	- 5%
	10 L H ₂	+ 4%	(6)	keine
	100 L H ₂	+ 4%	(6)	keine
	1 000 L H ₂	+ 4%	(6)	keine
Titan	10 L O ₂	+ 25%	(7)	+ 20%
	1 000 L N ₂	+ 3%	(7)	≤ + 10%
	10 000 L N ₂	+ 3%	(7)	≤ + 10%

(1) Canning et al. 1984; (2) Hall und King 1973; (3) Engelhardt und Menzel 1976; (4) Wagner und Spicer 1974; (5) Surnev et al. 1984; (6) Conrad et al. 1974; (7) Brearley und Surplice 1977.

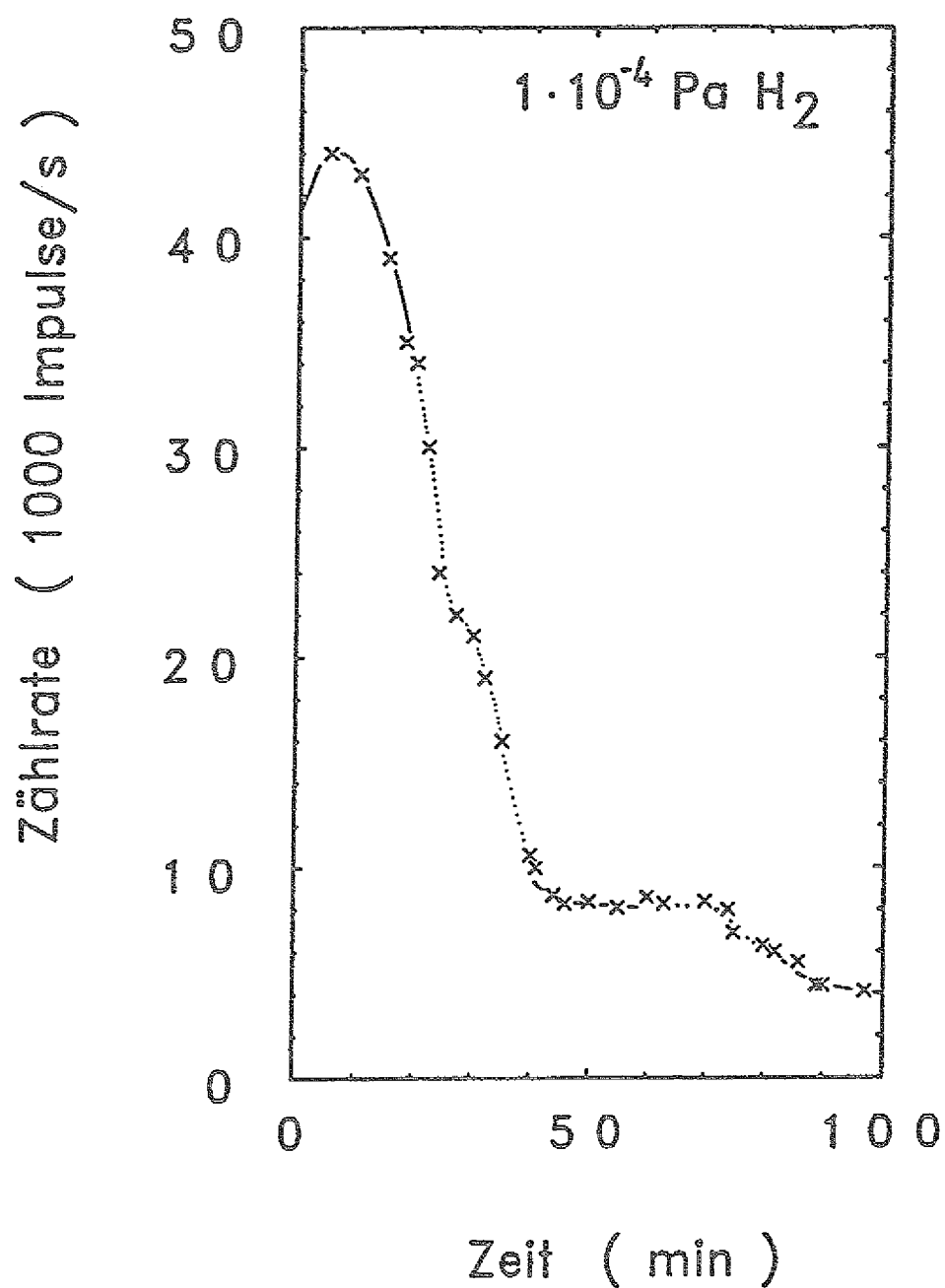


Abb. 4.11: Die Abhängigkeit der Zählrate der Exoelektronenemission von der Zeit mit unterbrochenem Einlaß von H₂.

- Kein Einlaß während dieser Zeit
- - - H₂-Partialdruck 1·10⁻⁴ Pa

4.3 Einfluß der Aussetzung an Luft

Im Gegensatz zu reinen Gasen bewirkte die Aussetzung einer Metalloberfläche an Luft eine Änderung sowohl der Z_1 -Abhängigkeit als auch des Absolutwertes von $\bar{\gamma}$. Abbildung 4.12 zeigt die $\bar{\gamma}$ -Werte an einer reinen und einer für 48 h an Luft ausgesetzten Au-Oberfläche. Die Erhöhung der $\bar{\gamma}$ -Werte nach der Kontamination durch Luft beträgt je nach Projektil-Ion zwischen 4% und 160%. In Abbildung 4.13 werden die $\bar{\gamma}$ -Werte von verschiedenen kontaminierten Oberflächen verglichen. Die Ausbeuten wurden bei verschiedenen Energien gemessen: Cu und Au bei 20 keV, Pd und Ti bei 18 keV und Ag bei 15 keV. Die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute ist für alle Metalle die gleiche: es gibt eine für kontaminierte Oberflächen charakteristische Z_1 -Abhängigkeit. Ihre Merkmale sind ein Maximum um $Z_1 = 19$, stetige Abnahme von $Z_1 = 19$ bis 29 und gleichfalls von 41 bis 47 und daher vermutlich ein zweites Maximum um $Z_1 = 40$. An Ag beträgt die Erhöhung der $\bar{\gamma}$ -Werte 0% bis 50%, an Ti 70% bis 100% und an Pd 9% bis 60%. An Cu zeigt sich für $24 \leq Z_1 \leq 33$ eine Verminderung bis zu 13% und ansonsten eine Erhöhung bis 120%. Der Übergang zum kontaminierten Zustand scheint an Pd noch nicht vollendet zu sein. Ein ähnliches Stadium wurde an Cu beobachtet (s. Abb. 5.7 im Abschn. 5.3).

4.4 Technische Oberflächen

Die sogenannten technischen Oberflächen Edelstahl, Messing, Aluminium und Titannitrid (TiN) wurden vor den Untersuchungen mechanisch poliert, dann mit Seife, Methanol und Aceton gereinigt. Wie in Abbildung 4.14 (Aluminium, Edelstahl und Messing; Projektilenergie 18 keV) und Abbildung 4.15 (Edelstahl und TiN; 20 keV) gezeigt, ergab sich die gleiche Z_1 -Abhängigkeit (mit unterschiedlichen Amplituden) auf allen technischen Oberflächen. Bemerkenswert ist, daß die Z_1 -Abhängigkeit dieser Oberflächen wiederum der an den kontaminierten Oberflächen gleicht (vgl. Abb. 4.13 und 4.14). Die Amplituden der Ausbeute sind für die technischen Oberflächen außer Aluminium ungefähr 50% größer als für die durch Luft kontaminierten (1,2 bis 3,3 Elektronen/Ion bzw. 0,6 bis 2,1 Elektronen/Ion). Die Ausbeute an Aluminium ist mit 2,0 bis 4,6 Elektronen/Ion deutlich höher.

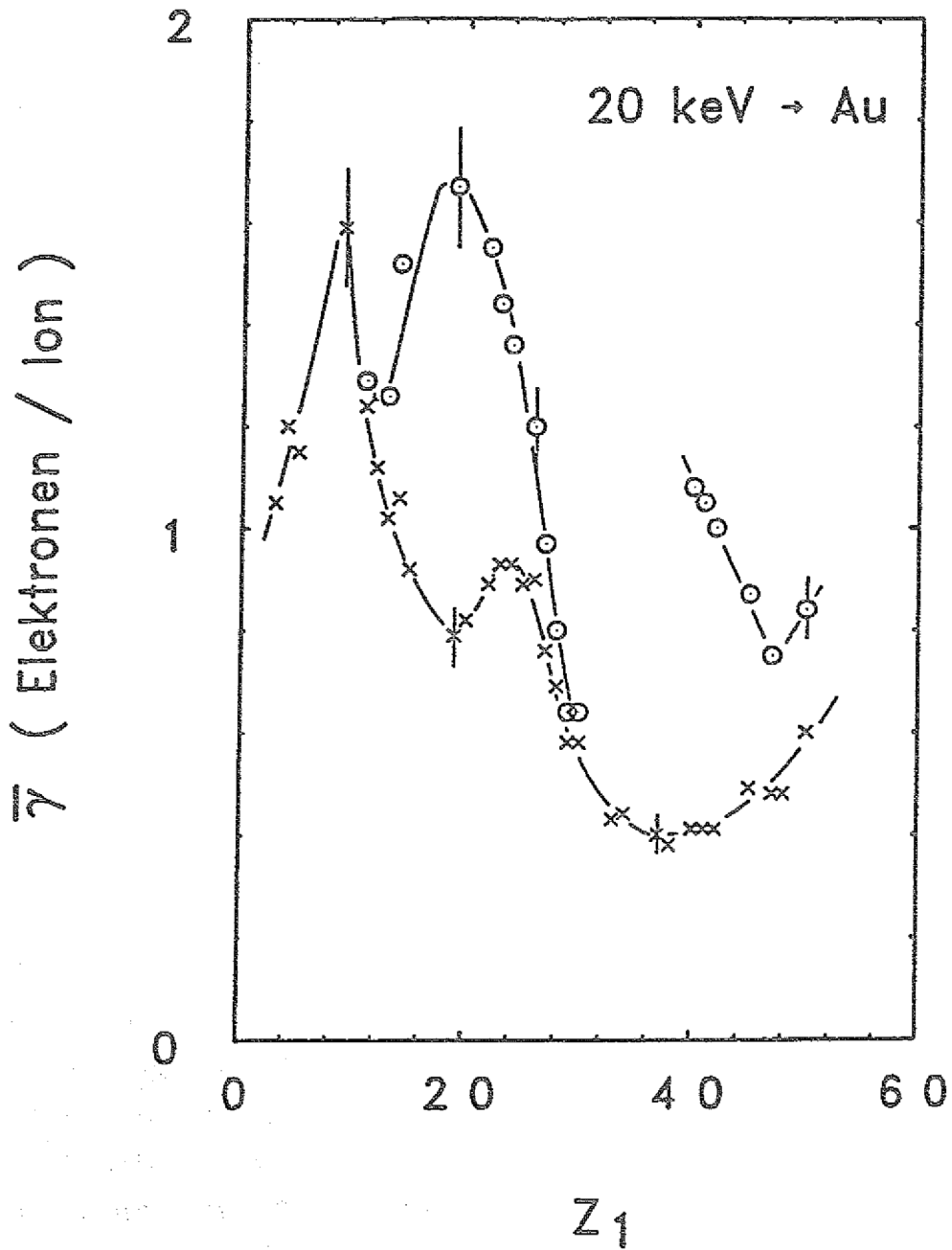


Abb. 4.12: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Gold vor und nach Aussetzung an Luft als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

- x Reine Oberfläche
- o Kontaminierte Oberfläche

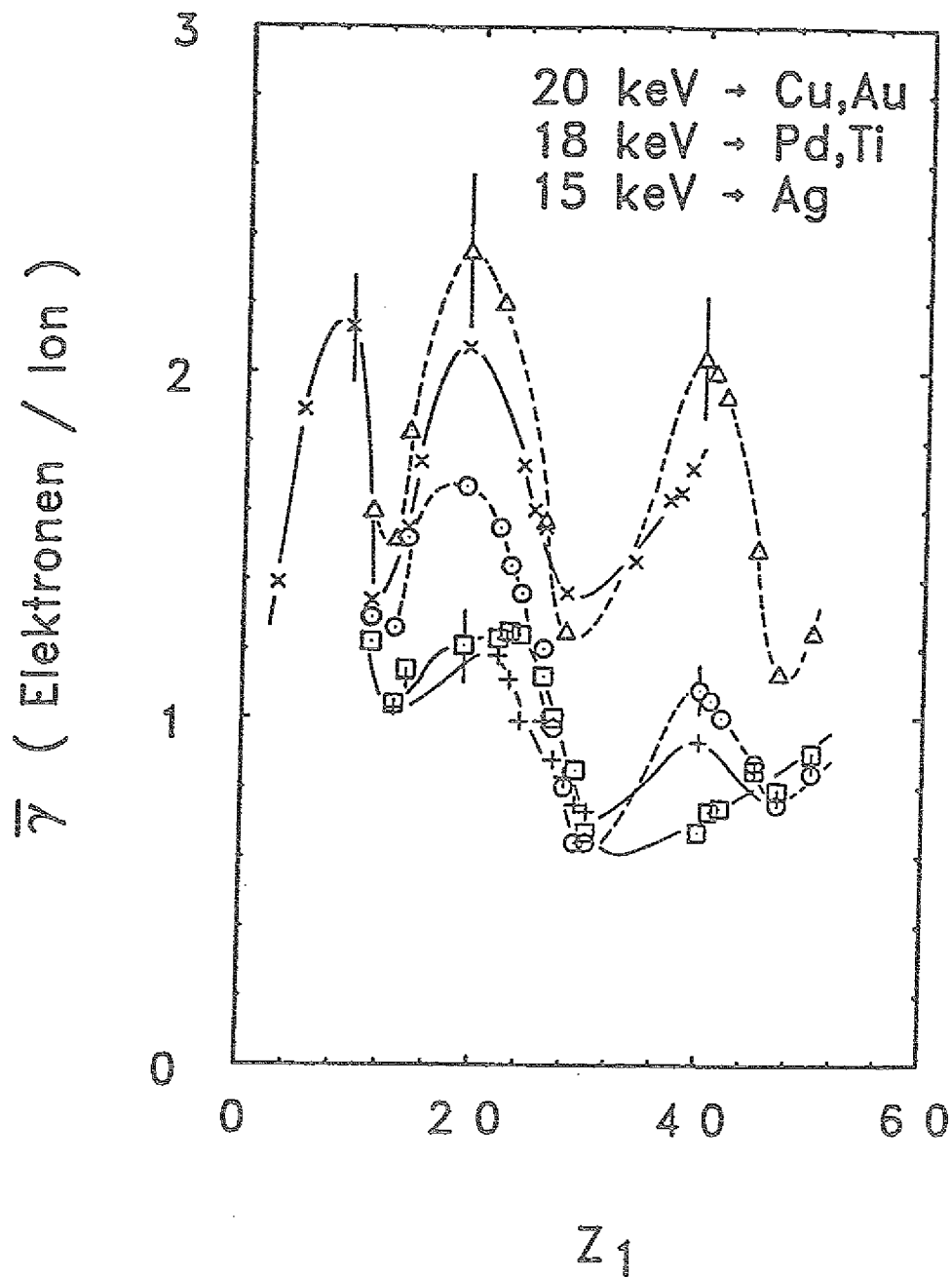


Abb. 4.13: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an verschiedenen durch Aussetzung an Luft kontaminierten Oberflächen als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 .

x Kupfer, bei 20 keV

o Gold, bei 20 keV

+ Silber, bei 15 keV

□ Palladium, bei 18 keV

Δ Titan, bei 18 keV

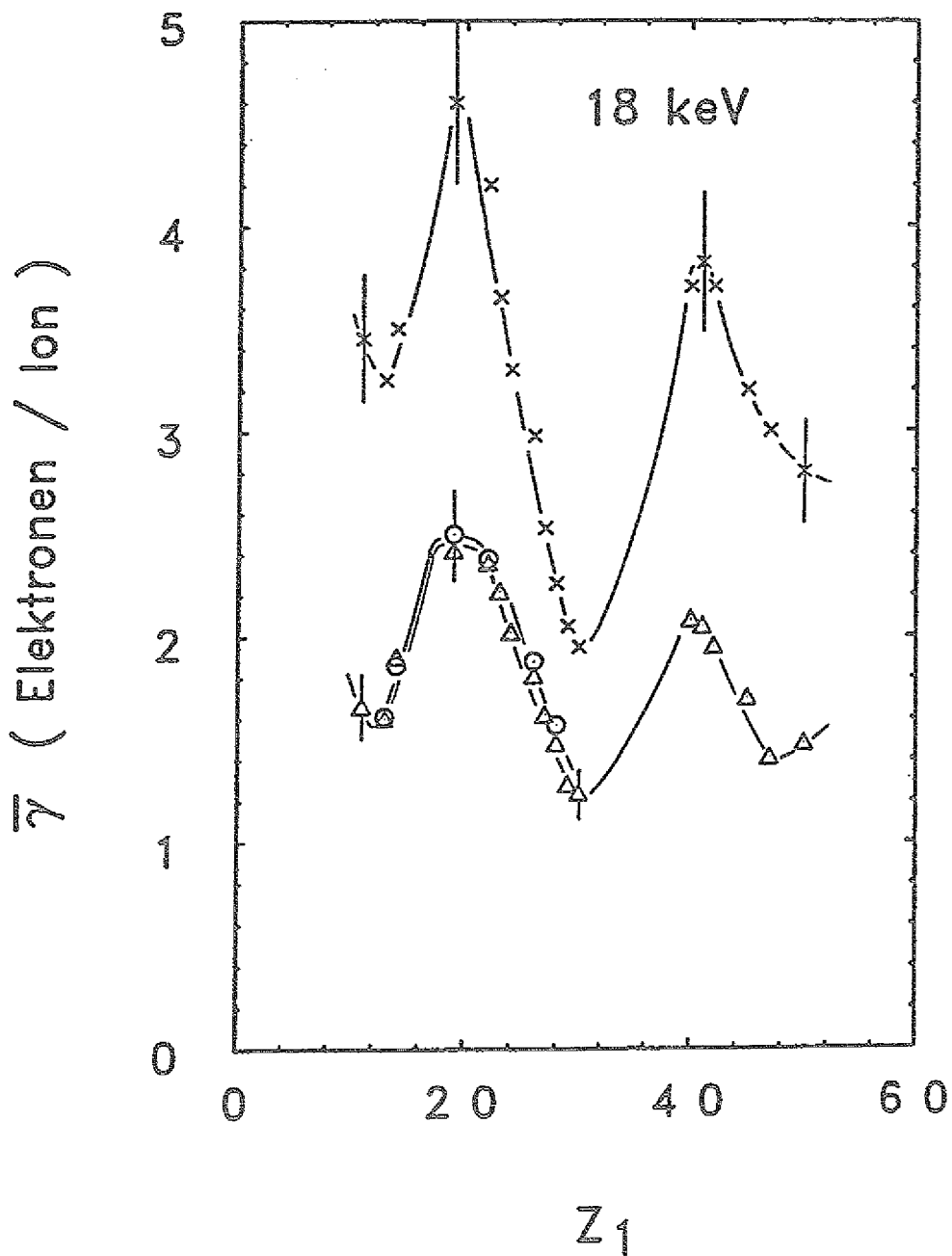


Abb. 4.14: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an technischen Oberflächen als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 18 keV.

x Aluminium

o Edelstahl

Δ Messing

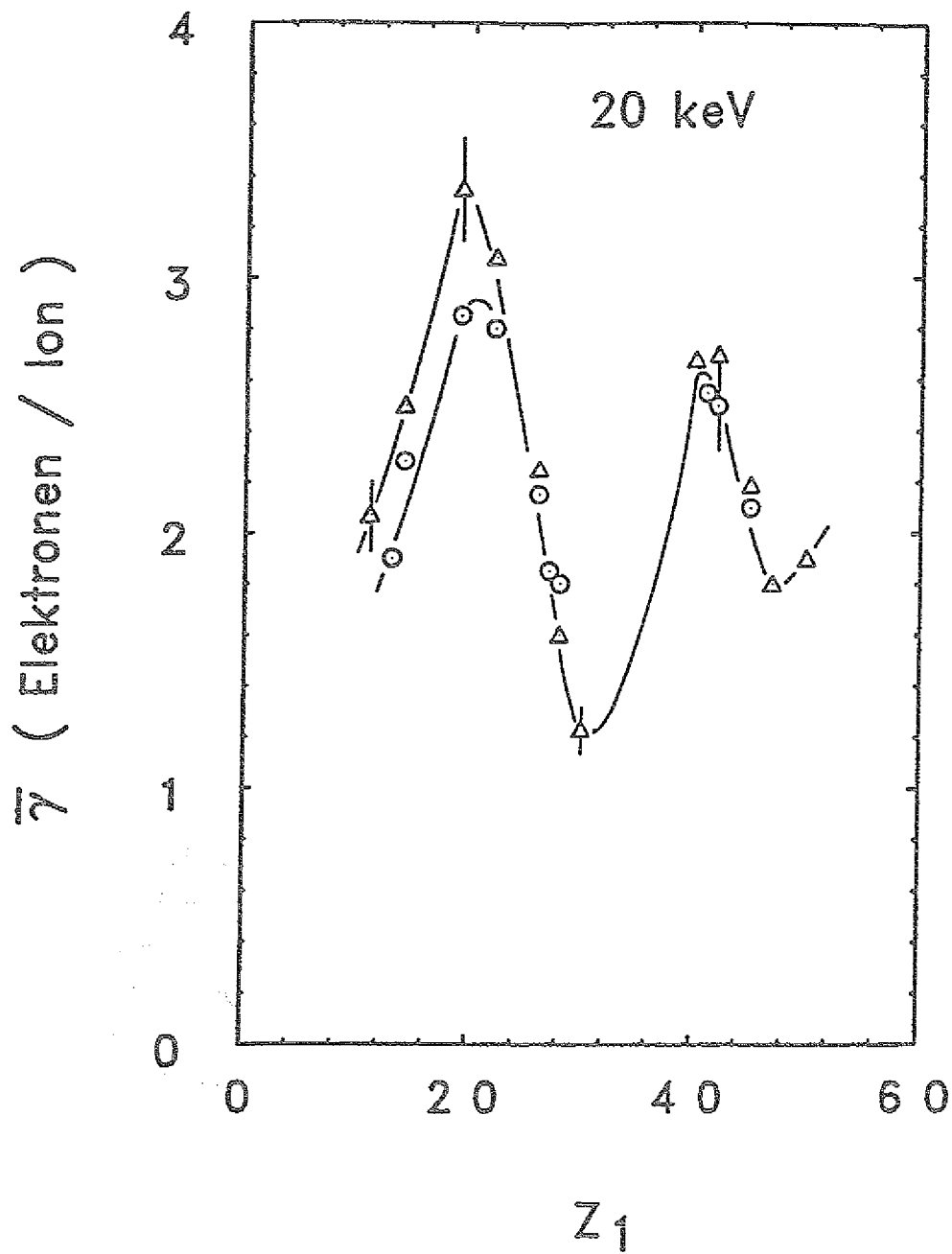


Abb. 4.15: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an technischen Oberflächen als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.

o Edelstahl

Δ Titannitrid

5 DISKUSSION

5.1 Reine Metalloberflächen

5.1.1 Gold, Silber und Palladium

Die gemessenen Elektronenausbeuten an Au, Ag und Pd sind zusammen in Abbildung 5.1 aufgetragen. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Z_1 -Abhängigkeit der drei Metalle, insbesondere die phasengleiche Ab- und Zunahme der $\bar{\gamma}$ -Werte mit zunehmender Ordnungszahl. Dieses Verhalten steht in scharfem Kontrast zum beobachteten Verlauf der $\bar{\gamma}$ -Werte der gleichen Ionen an Edelstahl oder Kupfer-Beryllium (s. Abb. 1.1 und 1.2).

Die Existenz einer nichtlinearen Z_1 -Abhängigkeit ist, wie bereits von Ploch (1951), Dietz und Sheffield (1975), Fehn (1976) sowie Thum und Hofer (1984) bemerkt, ein starker Hinweis auf den wichtigen Einfluß der elektronischen Struktur des Projektil-Ions bei der Freisetzung von Elektronen. Die Ergebnisse an Au, Ag und Pd zeigen, daß die elektronische Struktur dieser Metalle entweder nur von sekundärer Bedeutung oder in den für die Elektronenausbeute maßgebenden Eigenschaften für alle drei die gleiche ist. Wenn die erste Erklärung gelten sollte, dann wäre die gleiche Z_1 -Abhängigkeit an anderen reinen Metalloberflächen zu erwarten. Die Untersuchungen dieser Arbeit an Cu (s. Abschn. 4.1.3) zeigen aber eine ganz andere Z_1 -Abhängigkeit. Dies deutet auf den wichtigen Einfluß der elektronischen Struktur des Targets auf die KEE hin.

Der Betrag der Elektronenausbeute an Au, Ag und Pd ist unterschiedlich. Die Ausbeute an Ag ist im gesamten Bereich am größten. An Au ist sie unterhalb $Z_1 = 19$ größer als an Pd, darüber sind beide ungefähr gleich. Die $\bar{\gamma}$ -Werte an Pd wurden mit einer Ionenenergie von 18 keV statt 20 keV gemessen. Es gibt bisher wenige Informationen über die Energieabhängigkeit der Elektronenausbeute für die meisten Ionen in diesem Energiebereich. Zalm und Beckers (1984) weisen darauf hin, daß die von ihnen beobachteten lineare E_I -Abhängigkeit sich innerhalb einer Abweichung von $\pm 3\%$ auch mit $E_I^{0,5}$ anpassen läßt. Jedoch liegt

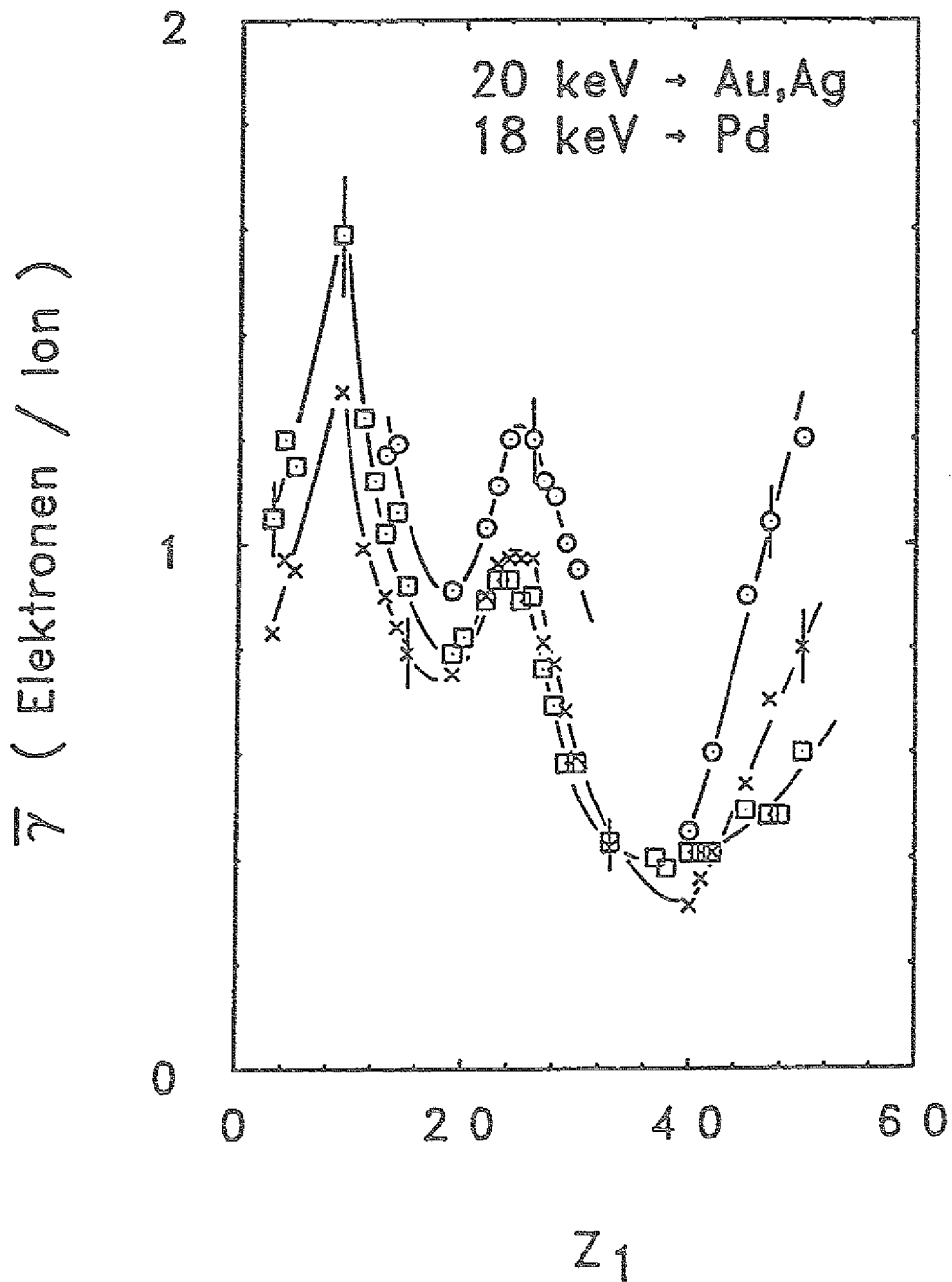


Abb. 5.1: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Gold, Silber und Palladium als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 .

□ Gold, bei 20 keV

○ Silber, bei 20 keV

× Palladium, bei 18 keV

die Zunahme der Elektronenausbeute zwischen 17,5 keV und 20 keV ziemlich konstant bei 10-15%. Es ist also zu erwarten, daß sich die relativen Verhältnisse der Elektronenausbeuten der verschiedenen Projektil-Ionen nicht oder nur geringfügig zwischen 18 keV und 20 keV ändern. Somit ist die Ausbeute an Pd für 20 keV Ionen größer als die an Au.

Geht man davon aus (Abschn. 5.1.2), daß nicht nur die Wahrscheinlichkeit einer Anregung der Elektronen, sondern auch die Anzahl angeregter Elektronen im Projektil-Target-Stoß für Pd, Ag und Au sehr ähnlich sind, dann muß die Anzahl der beobachteten Elektronen von den Eigenschaften des jeweiligen Metalls bestimmt sein. Die meisten der beeinflussenden Eigenschaften der drei Metalle unterscheiden sich nur geringfügig (s. auch Tabelle 5.1 am Ende des Abschnitts). Der inelastische Energieverlust der Projektile in diesen Metallen hängt von Z_1 ab und liegt um 30-50 eV pro Monolage für Ag und Au und 40-70 eV pro Monolage für Pd im Bereich $5 < Z_1 < 50$. Diese Z_1 -Abhängigkeit unterscheidet sich von der Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute, wie bereits im Kapitel 2 angedeutet, ist jedoch für alle drei Metalle die gleiche. Als Beispiel sind die Z_1 -Abhängigkeiten des inelastischen Energieverlusts und der Elektronenausbeute für Pd in Abbildung 5.2 aufgetragen. Der elastische Energieverlust ist für die schweren Ionen wesentlich größer (beispielsweise Zr^+ auf Pd: 640 eV pro Monolage; auf Au: 580 eV/ML; auf Ag: 580 eV/ML) (Ziegler et al. 1985). Die Reichweite aller Ionen ist aber größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, die für eine Elektronenenergie von 10 eV oberhalb der Fermienergie in Pd 1,3 nm und in Au und Ag 1,4 nm beträgt (Seah und Dench 1979).

Alle drei Metalle haben fast die gleiche Bandkonfiguration: 10 d-Elektronen in einem stark gebundenen Band und Ag und Au jeweils zusätzlich ein s-Elektron. Die berechneten Fermienergien der Metalle unterscheiden sich um insgesamt etwa 0,7 eV. Die von Heimann et al. (1977) mittels Ultraviolett-Photoemissionsspektrometrie (UPS) gemessenen Zustandsdichten der Elektronen für Ag und Au sind sehr ähnlich, nur mit dem Unterschied, daß die Zustandskante in Ag etwa 1,5 eV weiter unterhalb des Fermi-niveaus liegt (Abb. 5.3). Die berechnete Zustandsdichte

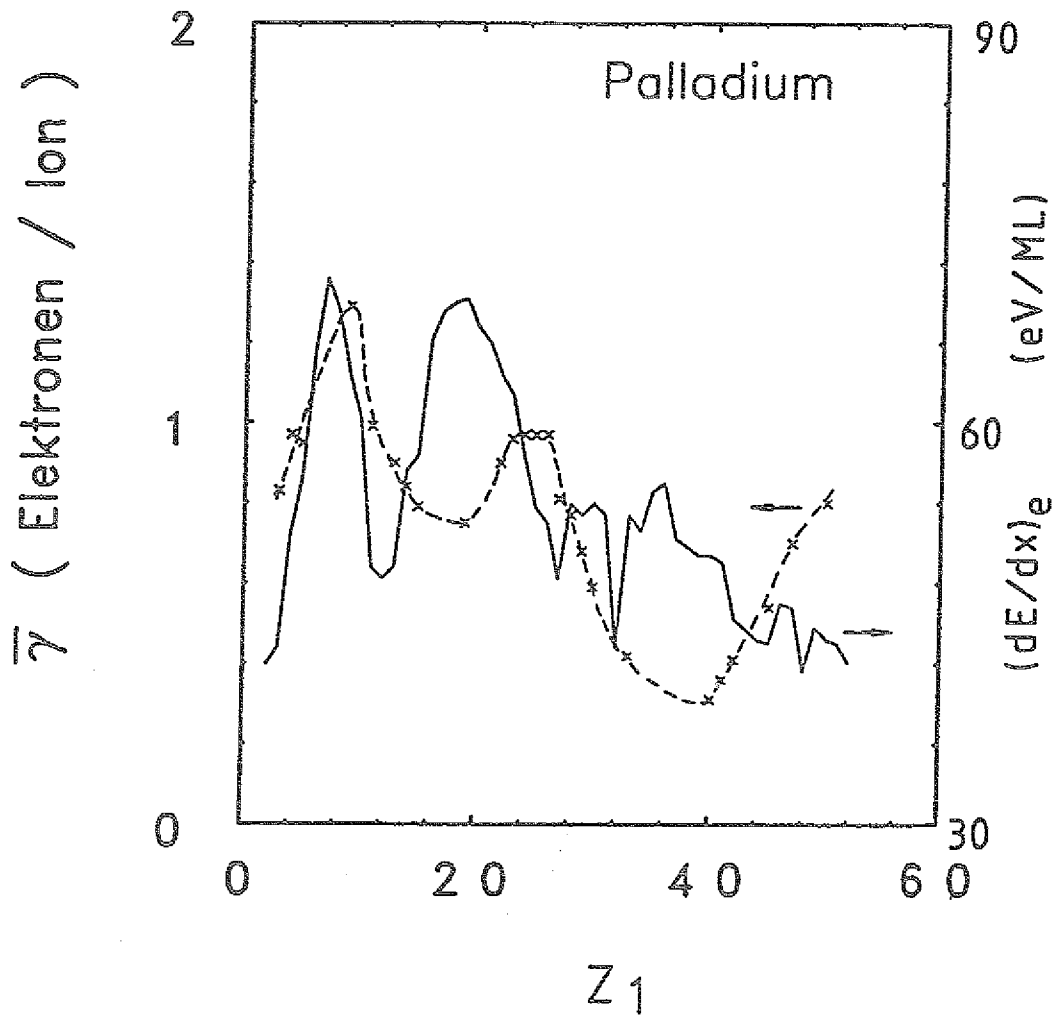


Abb. 5.2: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ und der inelastische Energieverlust $(dE/dx)_e$ an Palladium als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 .

x $\bar{\gamma}$ Projektilenergie 18 keV, diese Arbeit
 — $(dE/dx)_e$ Projektilenergie 20 keV, Ziegler et al. 1985

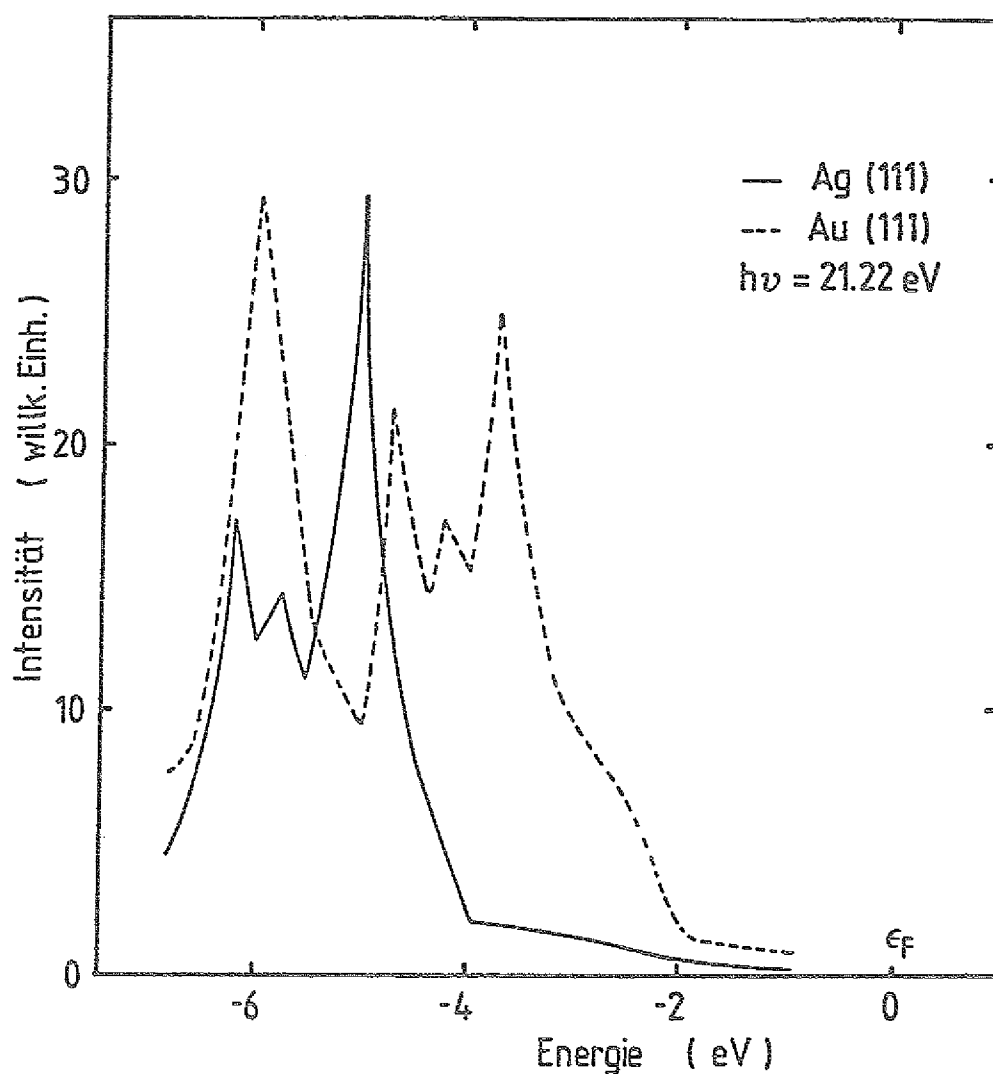


Abb. 5.3: Die mittels Ultraviolett-Photoemissionspektrometrie gemessenen Zustandsdichten der Leitungsbandelektrenen für Silber und Gold nach Heimann et al. 1977. Die Intensität des Signals (in willkürlichen Einheiten) ist als Funktion der Elektronenenergie in Bezug auf das Fermi-niveau ϵ_F aufgetragen.

— Silber
- - - Gold

für Pd hat die gleiche Form wie die für Ag (Moruzzi et al. 1978), aber mit der oberen Kante am Fermi-niveau (Abb. 5.4). Die aus mehreren experimentellen Daten von Bearden und Burr (1967) und Sevier (1979) gewonnenen Mittelwerte der Bindungsenergien der d-Elektronen (bezogen auf das Fermi-niveau) betragen in Pd $1,5 \pm 0,3$ eV, in Ag $3,3 \pm 0,3$ eV und in Au $2,5 \pm 0,5$ eV. Die Fermi-energie von Au ist 5% größer, die von Ag 5% kleiner, als die von Pd. Eine Oberflächenbarriere der Form $U_0 = \epsilon_F + e_0\phi$ (s. Kap. 2: ϵ_F ist die Fermi-energie und $e_0\phi$ die Austrittsarbeit) ist für Ag, auf Grund der geringeren Austrittsarbeit, etwa 1 eV (8%) kleiner als für Pd und Au. Dies begünstigt die Elektronenemission an Ag. Die im Kapitel 2 vorgeschlagene alternative Oberflächenbarriere hingegen, bei der nicht die Fermi-energie, sondern die mittlere Energie $\langle E_0 \rangle$ der Elektronen bezogen auf das Fermi-niveau gemäß $U_0 = \langle E_0 \rangle + e_0\phi$ berücksichtigt wird, ergibt für Pd eine um etwa 1 eV (13%) niedrigere und damit die kleinste Oberflächenbarriere. Doch haben solche Unterschiede eine kaum beobachtbare Auswirkung auf die Elektronenemission: die Austrittswahrscheinlichkeit $P = (1 + U_0/E_a)^{-1}$ (Gl. (2.6): E_a ist die Energie des Elektrons innerhalb des Festkörpers) und daran gekoppelt die Elektronenausbeute ändern sich für $\langle E_a \rangle = 10$ eV im ersten Fall um 7% und im zweiten nur um 5%. Diese Änderungen liegen innerhalb der Ungenauigkeit der Meßwerte ($\pm 7\%$ an Au und Ag, $\pm 9\%$ an Pd). Eine Erklärung der unterschiedlich hohen $\bar{\gamma}$ -Werte an den drei Metallen ist auf dieser Basis nicht möglich.

Die höhere Ausbeute für $Z_1 < 15$ an Au, verglichen mit Pd, ist möglicherweise unter Betrachtung der gesamten Weglängen und projizierten Reichweiten für leichte Ionen in den zwei Metallen zu erklären. Nach Ziegler et al. (1985) haben beispielsweise 20 keV Na^+ -Ionen in Au eine gesamte Weglänge von 60 nm und eine projizierte Reichweite von nur 11 nm, verglichen mit 43 nm bzw. 13 nm in Pd. Dies bedeutet, daß die Ionen in Au einen höheren Anteil ihrer Energie in Oberflächennähe verlieren. Je näher an der Oberfläche die Elektronen freigesetzt werden, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie aus dem Metall emittiert werden. Daher wäre eine höhere Ausbeute an Au zu erwarten.

Die Existenz einer ausgeprägten nichtlinearen Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute bedeutet, daß der primäre Stoß zwischen Ion und

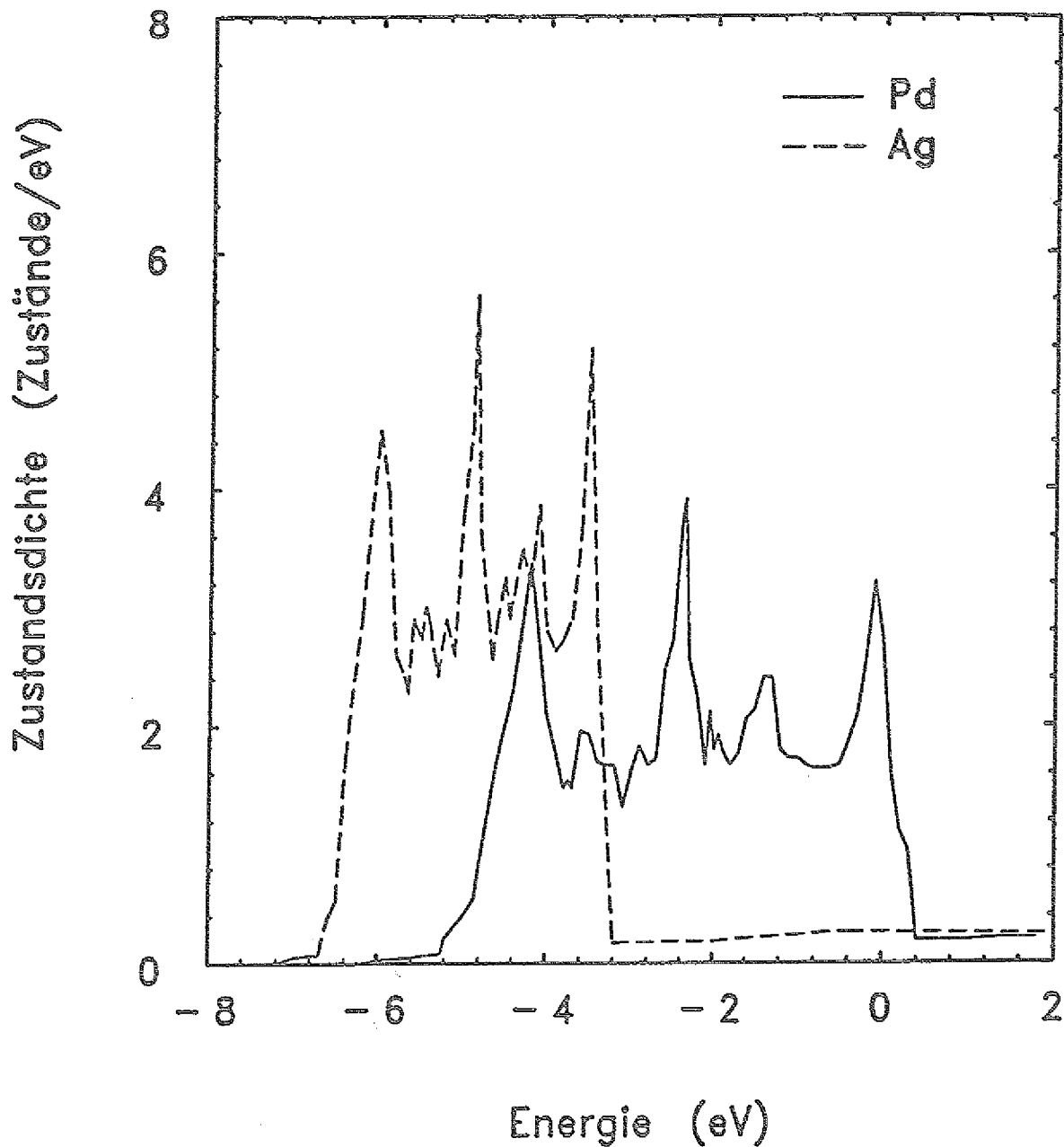


Abb. 5.4: Die berechneten Zustandsdichten der Leitungsbandelektro-
nen für Palladium und Silber nach Moruzzi et al. 1978. Die
Zustandsdichte ist als Funktion der Elektronenenergie in
Bezug auf das Fermi-niveau ($E = 0$) aufgetragen.
— Palladium
- - - Silber

Targetatom der bestimmende Prozeß ist. Der Einfluß der im Target erzeugten Rückstoßatome ist also für Au, Ag und Pd klein. Die nach Sigmund und Tougaard (1981) berechneten Beiträge der Rückstoßatome zur Elektronenausbeute sind für $Z_1 = 30$ in Pd und Ag 15%, in Au 7%; für $Z_1 = 50$ in Pd und Ag 27% und Au 15%. Die steilere Zunahme der $\bar{\gamma}$ -Werte von Ag und Pd zwischen $Z_1 = 40$ und 50 läßt sich aber nicht ausschließlich durch den höheren Beitrag der Rückstoßatome erklären, da dieser schon bei $Z_1 = 40$ über 20% beträgt. Die Gültigkeit der berechneten Beiträge muß ohnehin in Frage gestellt werden, da sie mit der Annahme berechnet werden, daß die Elektronenausbeute der Rückstoßatome proportional zum inelastischen Energieverlust ist. Wie bereits im Kapitel 2 diskutiert, ist diese Annahme für den Zusammenstoß schwerer Teilchen nicht gerechtfertigt, da nicht jeder Energieverlust des Projektil-Ions zur Elektronenemission beiträgt und der Anteil, der zur Elektronenemission beiträgt, von der Art des Projektils und des Targets abhängt.

Tabelle 5.1: Eigenschaften der Metalle

<u>Metall</u>	ϵ_F eV	$e_0\phi$ ⁽³⁾ eV	$(dE_I/dx)_e$ ⁽⁴⁾ eV/ML	$(dE_I/dx)_n$ ⁽⁴⁾ eV/ML	λ ⁽⁵⁾ nm
Gold	7,2 (1)	5,1	30-50	580	1,4
Silber	6,54 (2)	4,26	30-50	580	1,4
Palladium	6,82 (2)	5,12	40-70	640	1,3
Kupfer	8,54 (2)	4,65	30-40	680	1,2
Titan	8,75 (2)	4,33	30-50	180	1,4

(1) Fleck et al. 1980; (2) Moruzzi et al. 1978; (3) Michaelson 1977;
(4) Ziegler et al. 1985; (5) Seah und Dench 1979.

ϵ_F = Fermienergie

$e_0\phi$ = Austrittsarbeit

$(dE_I/dx)_e$ = Inelastischer Energieverlust für $5 \leq Z_1 \leq 50$

$(dE_I/dx)_n$ = Elastischer Energieverlust für $Z_1 = 40$

λ = Mittlere freie Weglänge: für 10 eV Elektronen

5.1.2 Kupfer

In Abbildung 5.5 ist die mittlere Elektronenausbeute an Cu in Abhängigkeit von Z_1 zusammen mit der an Au aufgetragen. Die unterschiedliche Z_1 -Abhängigkeit ist hier deutlich zu sehen. Im Gegenteil zu den vielen Maxima und Minima bei Au, gibt es an Cu für $10 < Z_1 < 50$ nur ein breites Maximum um $Z_1 = 29$, d.h. bei $Z_1 \approx Z_2$.

Es ist nicht einfach, die sehr verschiedene Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute an Cu zu verstehen. Cu teilt viele der Eigenschaften der Metalle Au, Ag und Pd (s. Tab. 5.1). Wie in Abbildung 5.6 gezeigt, sind die von Heimann et al. (1977) mittels UPS gemessenen Zustandsdichten (wie auch die berechneten von Moruzzi et al. 1978) für Ag und Cu sehr ähnlich, da Cu auch 10 d-Elektronen in der äußersten d-Schale besitzt. Die mittlere freie Weglänge für 10 eV Elektronen in Cu beträgt 1,2 nm, verglichen mit 1,4 nm für Ag und Au (Seah und Dench 1979). Die Oberflächenbarriere für Cu, ob mit $U_0 = \epsilon_F + e_0\phi$ oder $U_0 = \langle E_0 \rangle + e_0\phi$ berechnet, unterscheidet sich um weniger als 10% von der für Au. Die inelastischen (30-40 eV/ML für $5 < Z_1 < 50$) und die elastischen ($Zr^+ \rightarrow Cu$ 680 eV/ML) Energieverluste der Projektil-Ionen sind auch nicht wesentlich verschieden von denen für Au (Ziegler et al. 1985). Die Z_1 -Abhängigkeit des inelastischen Energieverlusts in Cu ist die gleiche wie für Pd, Ag und Au und unterscheidet sich auch in diesem Fall von der der Elektronenausbeute. Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute hauptsächlich durch den Anregungsmechanismus bestimmt wird.

Wie bereits im Kapitel 2 diskutiert, wird allgemein vermutet, daß die Mehrzahl der emittierten Elektronen aus dem Leitungsband des Metalls oder den äußeren Schalen des Projektil-Ions stammt. Die Schlußfolgerung von Parilis und Kishinevskii (1960), daß Elektronen aus den inneren Schalen angeregt werden und die Elektronenemission durch den Auger-Prozeß stattfindet, ist mittlerweile durch die niedrigen Wirkungsquerschnitte für solche Ereignisse und die völlig andere Energieabhängigkeit der KEE widerlegt worden (Alonso et al. 1980). Es sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht worden, die Entstehung der beobachteten Auger-Elektronen an Hand der Quasi-Molekül-Bil-

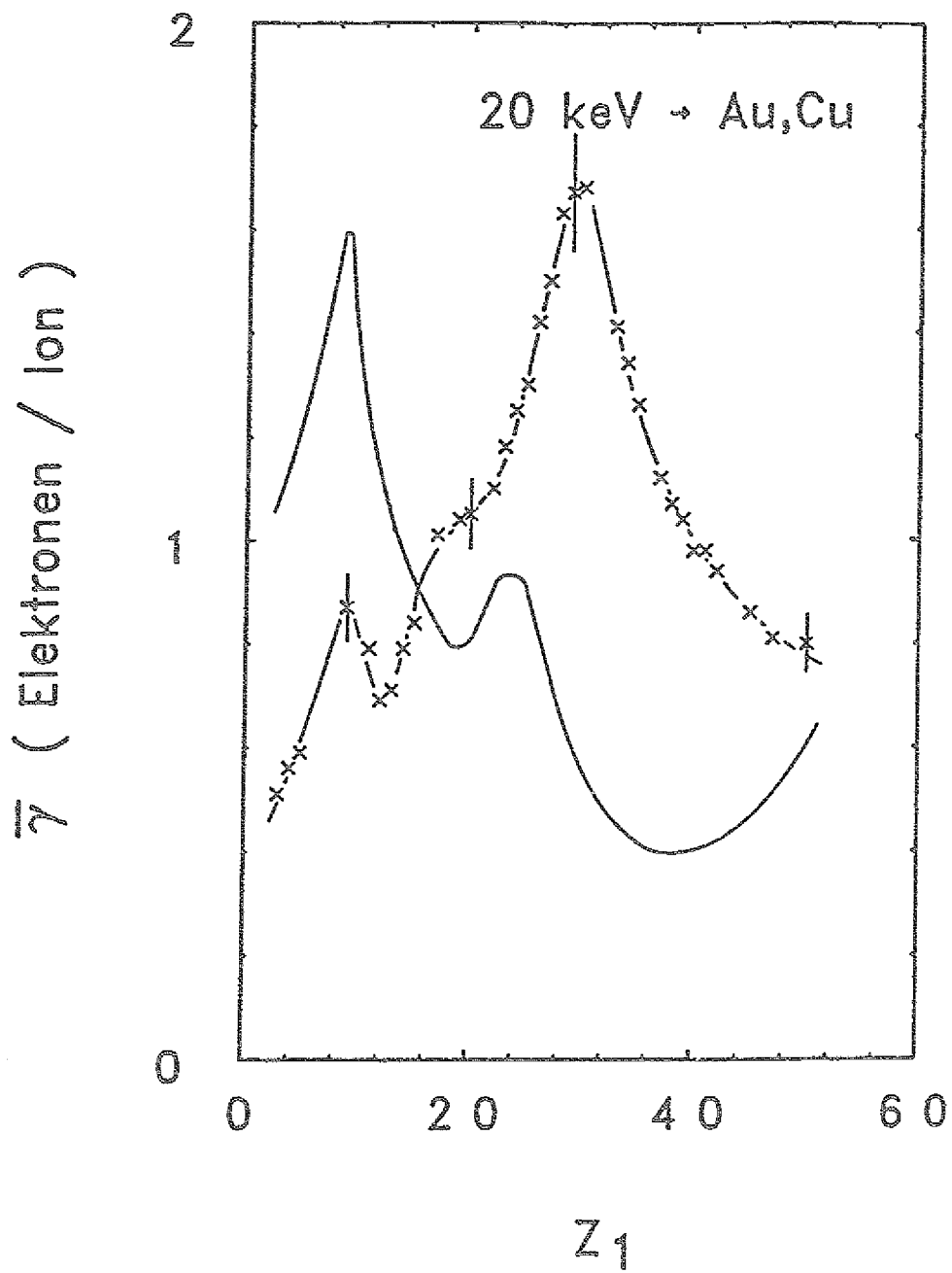


Abb. 5.5: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Kupfer und Gold als Funktion der Ordnungzahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV.
 x Kupfer
 — Gold

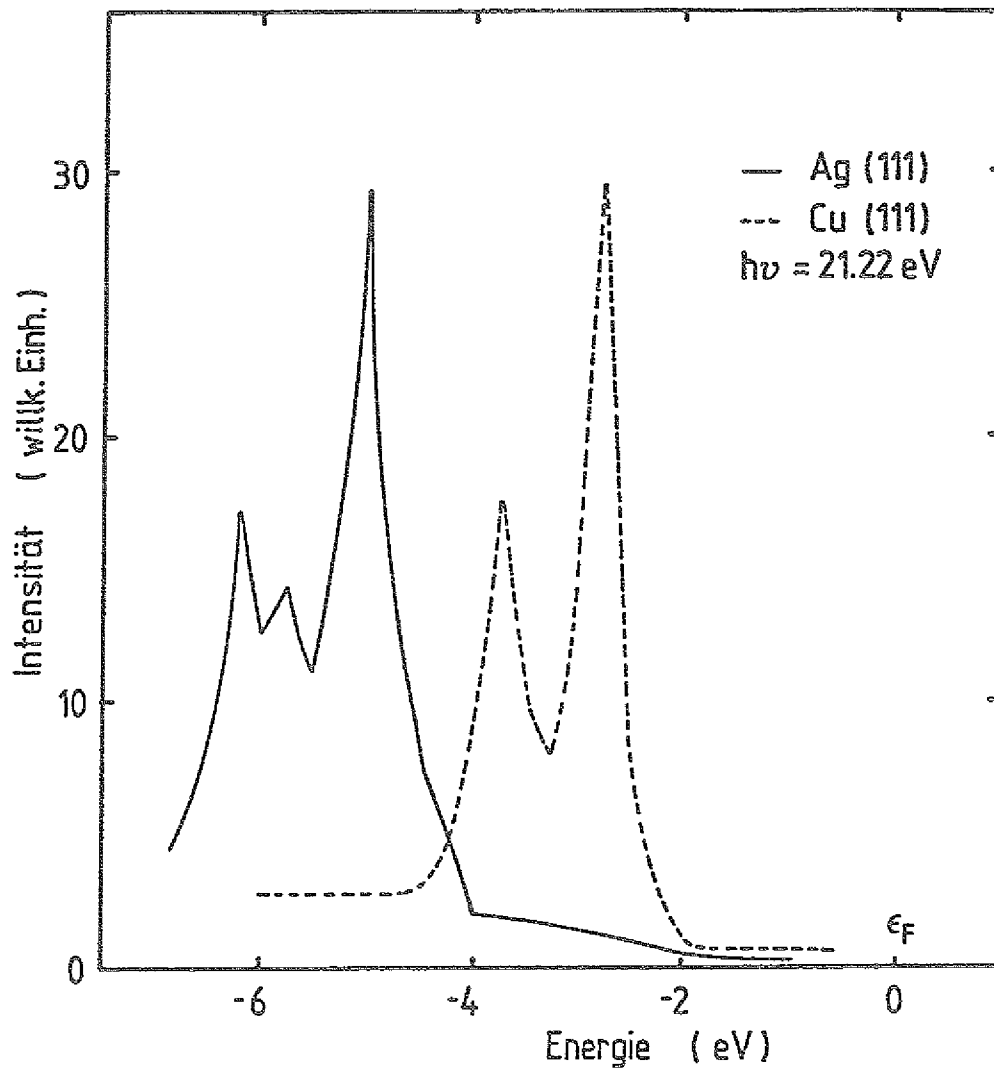


Abb. 5.6: Die mittels Ultraviolett-Photoemissionspektrometrie gemessenen Zustandsdichten der Leitungsbandelektronen für Kupfer und Silber nach Heimann et al. 1977. Die Intensität des Signals (in willkürlichen Einheiten) ist als Funktion der Elektronenenergie in Bezug auf das Fermi-niveau ϵ_F aufgetragen.

— Silber
- - - Kupfer

zung zu verstehen (von Mischler und Benazeth 1986 zusammengefaßt) doch tragen diese Elektronen weniger als 5% zur gesamten Ausbeute bei (Benazeth et al. 1985). Obwohl nicht alle im Festkörper erzeugten Auger-Elektronen beobachtet werden, da nicht alle mit der charakteristischen Energie oder überhaupt ins Vakuum austreten, ist außerdem aus Messungen der Wirkungsquerschnitte mit Gas-Targets bekannt, daß bei Projektilenergien unter 100 keV auch nur wenige Auger-Elektronen entstehen (Schneider et al. 1983). Sollten alle emittierten Elektronen auf Auger-Prozesse zurückzuführen sein, dann müßten sie bei Wirkungsquerschnitten der Größenordnung von 10^{-18} cm^2 bis 10^{-16} cm^2 aus einer Schicht stammen, die das mehrfache der Austrittstiefe der Elektronen entspricht. Würden die Auger-Elektronen ihre Energie auf mehrere Sekundärelektronen übertragen, dann könnten sie auch aus einer Tiefe größer als die Austrittstiefe zur Elektronenemission beitragen. Bei den hier betrachteten Bindungsenergien von bis zu 100 eV ist jedoch nicht mit solchen Elektronenkaskaden zu rechnen (Sigmund und Tougaard 1981).

Es gibt immer noch keine zufriedenstellende Antwort auf die Frage nach dem Anregungsmechanismus der Mehrzahl der emittierten Elektronen. Die Einzelheiten der Bandstruktur des Metalls scheinen nicht wichtig zu sein, zumal die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenemission an Cu sich deutlich von der an Au oder Ag unterscheidet trotz gleicher Bandstruktur während die Z_1 -Abhängigkeit an Pd der an Au oder Ag gleicht trotz unterschiedlicher Bandstruktur. (Hierbei ist der größte Unterschied allerdings die Lage der Zustände der d-Elektronen in Bezug auf das Fermi-niveau: die Form der Zustandsdichte ist ähnlich.) Nur sehr wenig Energie kann durch die Coulomb-Wechselwirkung übertragen werden: die Elektronen eines 20 keV Cu^+ -Ions haben beispielsweise eine kinetische Energie von 0,2 eV, und die maximale an ein Elektron von einem 20 keV Cu^+ -Ion direkt übertragbare Energie beträgt 2,9 eV. Bei solchen langsamen Stößen zwischen Teilchen mit vielen Elektronen ist zu erwarten, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Bedeutung gewinnt. Es ist aus Untersuchungen der Anregung der inneren Schalen bekannt, daß manche Elektronen durch Verschiebung der Energieniveaus beim Zusammenstoß ins Kontinuum freigesetzt werden können (Itoh et al. 1985, Breinig et al. 1982), wie auch in der Annahme eines Auger-Prozesses impliziert

(im Gegensatz zu Autoionisation). Dasselbe könnte auch beim Durchdringen der äußeren Elektronenschalen stattfinden. In diesem Falle würde man eine Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen in den Schalen erwarten.

Die Vorgänge sind auf atomarem Niveau offenbar zu komplex, als daß man sie mit einfachen Vorstellungen beschreiben könnte. Die hier durchgeführten Experimente lassen dennoch Schlußfolgerungen zu, die auf den Einfluß der äußeren gebundenen Elektronen der Stoßpartner hinweisen.

Tabelle 5.2: Bindungsenergie der äußeren Schalen

a) Targets*

Schale	Titan	Kupfer	Schale	Silber	Palladium	Schale	Gold
3s	60 eV	120 eV	4s	95 eV	86 eV	4f	84 eV
3p _{1/2}	36 eV	75 eV	4p _{1/2}	63 eV	54 eV	5p _{1/2}	72 eV
3p _{3/2}	32 eV	73 eV	4p _{3/2}	56 eV	50 eV	5p _{3/2}	57 eV

b) Projekteile)*

Schale	Mn	Fe	Zn	Schale	Zr	Nb	Mo
3s	95 eV	104 eV	145 eV	4s	51 eV	58 eV	62 eV
3p	59 eV	66 eV	97 eV	4p _{1/2}	29 eV	36 eV	38 eV
				4p _{3/2}	26 eV	30 eV	32 eV

*Daten aus Sevier 1979

Die Bindungsenergien der Elektronen in den äußeren Schalen verschiedener Metalle und Projekteile sind in Tabelle 5.2 angegeben. Der Hauptunterschied in den Elektronenniveaus der Metalle Au, Ag und Pd gegenüber Cu ist die schwächere Bindung der p-Elektronen. Obwohl diese Elektronen nur selten angeregt werden, könnten sie trotzdem einen Einfluß auf das Verhalten der äußeren Elektronen während eines Stoßes haben. Bei Au, Ag und Pd beispielsweise zeigt sich ein kleines Maximum der Elektronenausbeute γ um $Z_1 = 25$ (Abb. 5.1), wo die Projektil-Ionen (Mn^+ , Fe^+) ebenfalls p-Elektronen mit einer Bindungsenergie um 60 eV haben. (Streng genommen müßte die Änderung dieser Energien als Folge der Ionisation berücksichtigt werden, beispielsweise nach den Tabellen von Carlson et al. (1970). Für die qualitative Argumentation hier, bei

der es nicht um die äußersten Elektronen geht, genügen jedoch die atomaren Werte.) Es ist möglich, daß Cu wegen der stärker gebundenen p-Elektronen (Bindungsenergie ≈ 74 eV) weniger empfindlich gegenüber den Energieniveaus der Projektil-Ionen ist und die Elektronenausbeute nur in der Nähe von $Z_1 = Z_2$ davon beeinflußt wird. Daß die stärker gebundenen Elektronen wenig Einfluß auf die Ausbeute haben, ist auch daraus zu schließen, daß die Z_1 -Abhängigkeit für Au trotz der 14 4f-Elektronen (Bindungsenergie ≈ 84 eV) gleich der für Ag oder Pd ist. Die von Zalm und Beckers (1984) gemessenen Ausbeuten für Edelgasionen zeigen ähnliche Effekte. Für Ne^+ auf Ag und Au hat die Ausbeute ein Maximum (Abb. 4.5). Die zweite Ionisationsenergie des Neons beträgt etwa 51 eV, verglichen mit 32 eV oder weniger für die schwereren Edelgasionen (Tab. 5.3). Die Ausbeuten für Edelgasionen an Cu sind jedoch weniger unterschiedlich, als zu erwarten wäre. Solche Überlegungen helfen zwar, die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute besser zu verstehen, doch sind sie zu einfach, um Einzelheiten zu beschreiben. Dazu gehört die Frage, warum die Ausbeute für Xe^+ an Au und Ag steigt und an Cu fällt, oder warum es an Ag kein deutliches Maximum für $Z_1 = Z_2$ gibt. Bei den schweren Ionen könnten u.a. die kleinen Reichweiten der Ionen und der zunehmende elastische Energieübertrag an die Targetatome eine Rolle spielen.

Tabelle 5.3: Zweite Ionisationsenergie für verschiedene Ionen

<u>Quelle</u>	<u>Ne^+</u>	<u>Na^+</u>	<u>Ar^+</u>	<u>K^+</u>	<u>Kr^+</u>	<u>Xe^+</u>
Kelly 1982:	41 eV	47 eV	28 eV	--	--	--
Kelly und Harrison 1971:	--	--	--	32 eV	24 eV	--
Moore 1958:	--	--	--	--	--	21 eV

Die Empfindlichkeit der Elektronenemission auf die Energieniveaus der Stoßpartner ist ein Hinweis darauf, daß man den Vorgang im Sinne des Fano-Lichten-Modells der Elektronenpromotion betrachten sollte. Laut diesem Modell (s. Kap. 2) werden die Energieniveaus der Elektronen während des Stoßes je nach Grad der Annäherung der zwei Kerne zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Ein oder beide Teilchen können nach dem Stoß in einem angeregten Zustand sein. Beim Übergang in den Grundzustand wird die freigesetzte Energie an ein zweites Elektron

übergeben, das aus dem Festkörper emittiert werden kann. Da bei den relativ kleinen Geschwindigkeiten der hier betrachteten Ionen die Kerne sich nicht sehr nahe kommen, kann nicht mit großen Verschiebungen der Energieniveaus gerechnet werden (s. beispielsweise Garcia et al. 1973). Vor allem die fester gebundenen Elektronen werden wenig beeinflusst. Dies könnte beispielsweise die Erklärung sein, weswegen trotz der Anwesenheit der 4f-Elektronen die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute an Au die gleiche wie an Ag oder Pd ist. Eine theoretische Berechnung des Verhaltens der äußeren Elektronen während und nach dem Stoß ist jedoch derzeit wegen ihrer Komplexität kaum möglich. Es ist außerdem bisher noch nicht klar, wie die Tatsache, daß der Target ein Festkörper ist, berücksichtigt werden sollte. Da die hier betrachteten Stöße langsam genug sind, um adiabatisch abzulaufen (Briggs 1976), scheint es unwahrscheinlich, daß man den Stoß als abgekoppelt vom Festkörper betrachten kann (wie von Ferrón et al. 1981 vorgeschlagen). Doch haben Untersuchungen der Auger-Elektronenemission gezeigt, daß die elektronische Zustandsdichte beim Ablauf des Stoßes geändert sein kann (Matthew 1983). Die bei weitem überwiegende Mehrzahl der aus dem Festkörper emittierten Elektronen hat außerdem eine kontinuierliche Energieverteilung (Hasselkamp 1985), so daß der Test einer theoretischen Voraussage über die beteiligten Elektronen und Energieniveaus auch nicht einfach wäre. Man könnte jedoch zunächst prüfen, ob die Elektronenemission für weitere Projektil-Target-Kombinationen ebenfalls bei guter Übereinstimmung der elektronischen Struktur der Teilchen begünstigt wird.

5.1.3 Titan

Die Meßpunkte an Ti aus dieser Arbeit sowie von Zalm und Beckers (1984) sind zusammen mit den Au-Ergebnissen in Abbildung 5.7 aufgetragen. Die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute an Ti unterscheidet sich von denen der bisher diskutierten Metallen. Die Ausbeute zeigt wie an Cu ein Maximum um $Z_1 = Z_2$, steigt aber im Gegensatz dazu zwischen $Z_1 = 30$ und 40 wieder an. Die elastischen und inelastischen Energieverluste der Projektil-Ionen und die mittlere freie Weglänge für Ti gleichen denen für Au (s. Tab. 5.1). Die Elektronenkonfiguration von Ti ist jedoch deutlich anders als die von Cu oder Au: es gibt

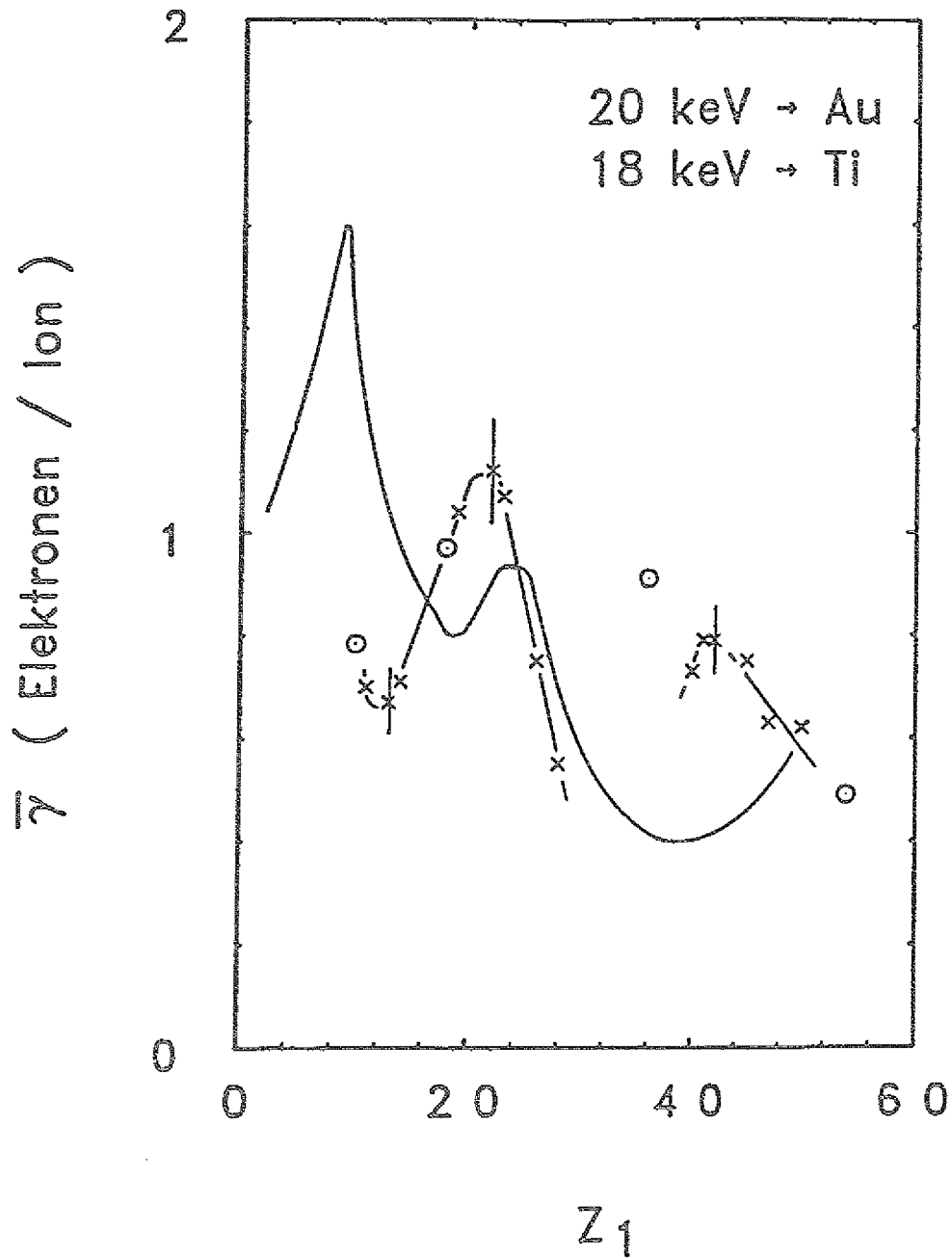


Abb. 5.7: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an Titan und Gold als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 .
x Titan, bei 18 keV
o Titan, bei 18 keV (interpoliert) von ZaIm und Beckers 1984
— Gold, bei 20 keV

nur zwei d-Elektronen. Die elektronische Zustandsdichte ist oberhalb des Fermi-niveaus größer als unterhalb, im starken Gegensatz zu den anderen Metallen (Abb. 5.8). Die kleinere Anzahl der d-Elektronen sollte die Elektronenausbeute vermindern, die kleinere Bindungsenergie hingegen begünstigt die Anregung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine Ausbeute etwa gleich groß wie an Au, Ag und Pd und kleiner als an Cu, soweit die unterschiedlichen Z_1 -Abhängigkeiten einen solchen Vergleich erlauben. Die Ergebnisse für Edelgasionen von Zalm und Beckers (1984) zeigen ähnliche Z_1 -Abhängigkeiten für Cu, Zn, Ni und Ti, wobei die Ausbeute an Ti deutlich kleiner ist (Abb. 5.9). Auch an Al, das ähnlich wenig Leitungsbandelektronen hat, werden für Edelgasionen relativ kleine Ausbeuten beobachtet (ebenfalls Abb. 5.9). Die Betrachtung der Bindungsenergie der p-Elektronen in Ti (≈ 33 eV) zeigt einen Zusammenhang mit der Ausbeute (s. Tab. 5.2 und 5.3). Die Übereinstimmung der Energieniveaus vom Projektil und Target ist beispielsweise bei $Z_1 = 40-42$ günstiger als bei $Z_1 = 30$, für Z_1 oberhalb 42 dann aber stets schlechter. Die Ausbeute steigt dementsprechend zwischen $Z_1 = 30$ und 42 an und fällt danach bis 50 ab. Die zweite Ionisationsenergie für Na^+ (kleine Ausbeute) ist ≈ 48 eV, die für K^+ (größere Ausbeute) ≈ 31 eV. Die Ausbeute für Ar^+ (Ionisationsenergie 32 eV) ist deutlich höher als für Ne^+ (51 eV). Diese Korrelation ist sehr ermutigend. Sie ist möglicherweise an Ti eindeutiger zu beobachten, da die betrachteten Bindungsenergien kleiner sind als für die anderen Metalle und die Energieniveaus der entsprechenden Elektronen daher beim Stoß der Teilchen stärker beeinflusst werden.

5.1.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse über Elektronenemission an reinen Metallen zeigen einen starken Einfluß der elektronischen Struktur sowohl des Projektils als auch des Targets. Die unterschiedlichen Elektronenausbeuten werden nicht durch den Transport oder die Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen, sondern überwiegend durch die Anregungsprozesse bestimmt. Die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute weist auf eine Begünstigung der Elektronenemission hin, wenn Projektil-Ionen und Targetatome ähnliche Elektronenbindungsenergien im Bereich zwischen 30 eV und 60 eV haben oder wenn die Ordnungszahlen von Projektil und Target gleich sind.

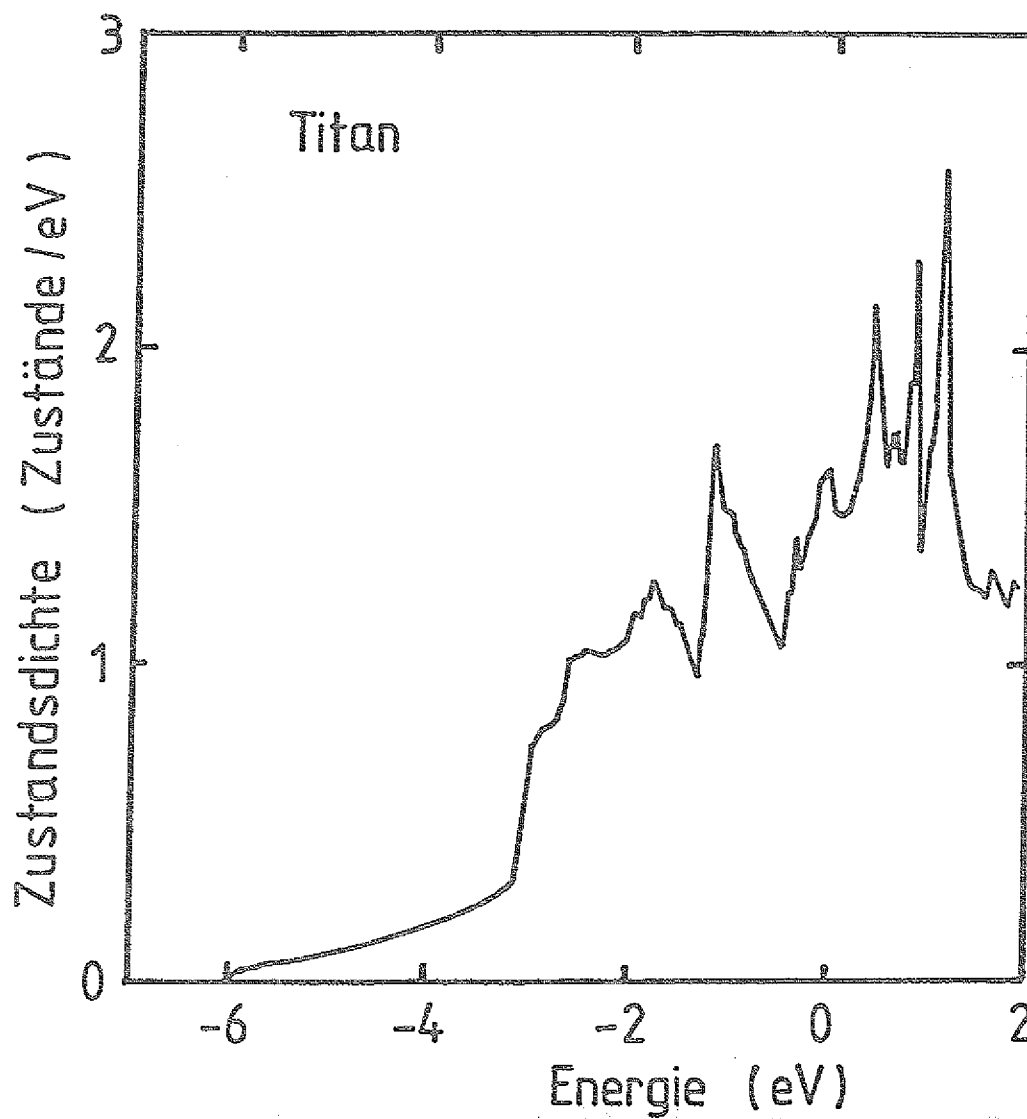


Abb. 5.8: Die berechnete Zustandsdichte der Leitungsbandelektroden für Titan nach Moruzzi et al. 1978. Die Zustandsdichte ist als Funktion der Elektronenenergie in Bezug auf das Fermi-niveau ($E = 0$) aufgetragen.

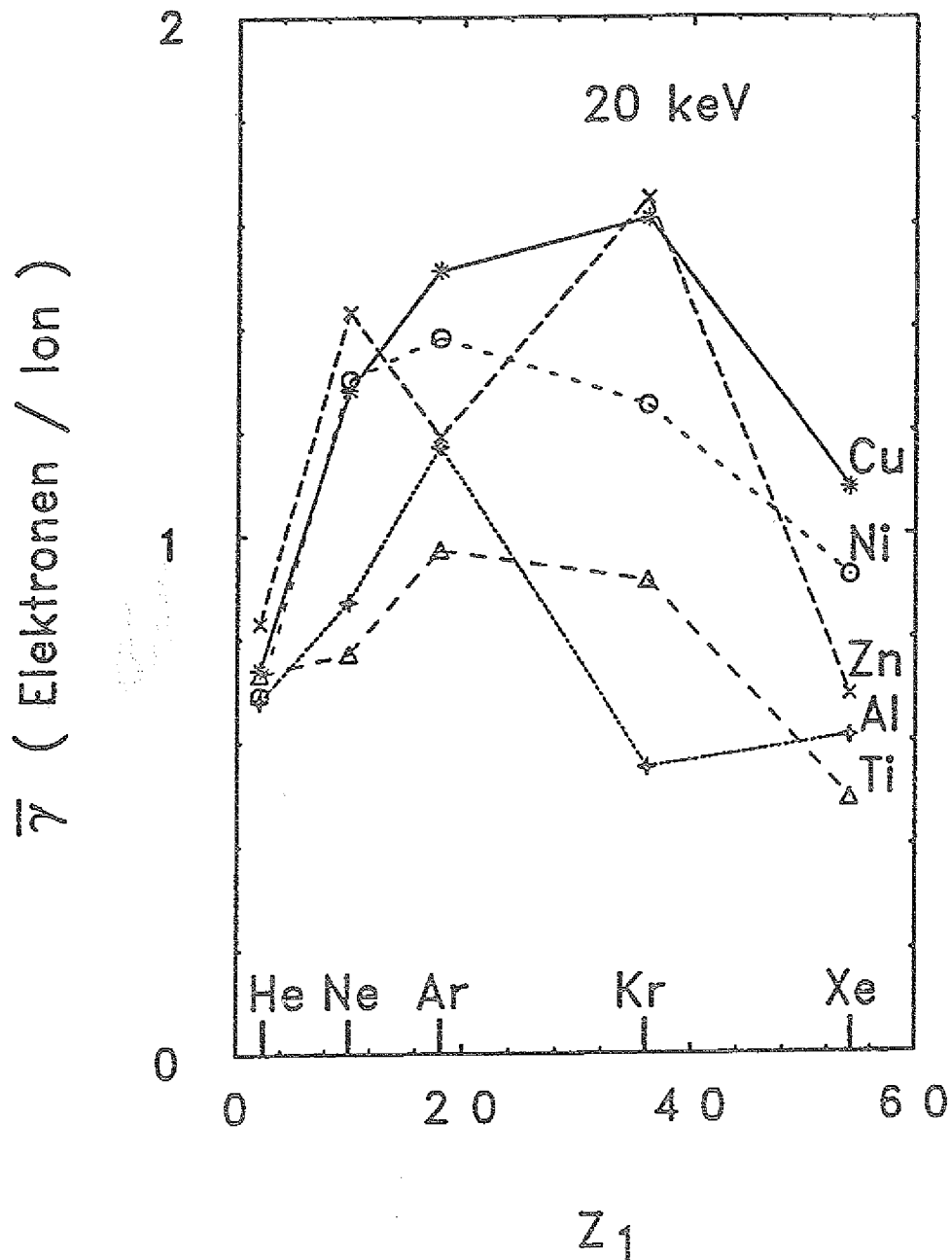


Abb. 5.9: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an verschiedenen Metallen als Funktion der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 . Projektilenergie 20 keV. Daten von Zalm und Beckers 1984.

- * Kupfer
- o Nickel
- x Zink
- ◆ Aluminium
- Δ Titan

Dies deutet auf Promotion der Elektronen durch Verschiebung der Energieniveaus beim Stoß hin. Die Einzelheiten der elektronischen Bandstruktur des Targets hingegen haben keinen beobachtbaren Einfluß auf die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute. Die Ausbeute hängt jedoch schwach von der Anzahl der Leitungsbandelektronen ab.

5.2 Gasbedeckte Metalloberflächen

Das wesentliche Ergebnis der Untersuchungen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff ist der geringe Einfluß der Gasschichten auf die Elektronenausbeute. Es gab, mit Ausnahme von Ti, in keinem Fall eine Änderung um mehr als 10%, und die Z_1 -Abhängigkeit blieb unverändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Die Wechselwirkung der Gase mit den Oberflächen kann eine Änderung der Austrittsarbeit bewirken. Beim Aufbau einer Oxidschicht kann sich zudem die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Oberflächennähe ändern. Im idealen Fall müßte man die Änderung der Austrittsarbeit zusammen mit der der Elektronenausbeute verfolgen können. Da an der vorhandenen Apparatur diese Möglichkeit nicht gegeben war, werden für die Diskussion die in der Literatur verfügbaren Ergebnisse über Änderungen der Austrittsarbeit als Folge von Gasschichten zitiert. Diese Ergebnisse hängen sowohl von der Orientierung und Behandlung der Oberfläche als auch vom Gasdruck ab, der sich unmittelbar vor der Oberfläche vom gemessenen unterscheiden kann. Die zitierten Werte sollen also nur einen Anhaltspunkt für die zu erwartenden Änderungen geben.

5.2.1 Gold und Silber

An Au bewirkte der Einlaß von 1200 L O_2 keine Änderung der Elektronenausbeute. Auch nach 200 h im UHV ($2,7 \cdot 10^{-8}$ Pa) wurde keine Änderung der Ausbeute durch den Einfluß des Restgases beobachtet. Es ist bekannt, daß an Au bei Raumtemperatur keine Adsorption von Restgaskomponenten stattfindet (Canning et al. 1984). Deshalb ändern sich weder die Austrittsarbeit der Oberfläche noch die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Selbst die Anwesenheit einer Fehlordnung in der Oberfläche, die für den aufgedampften Film zu erwarten ist, bewirkt

erst oberhalb von 373 K die Chemisorption von O_2 an Au (Schrader 1977).

Tabelle 5.4: Einfluß von O_2 auf die Austrittsarbeit an Ag

<u>Oberfläche</u>	<u>O_2- Begasung</u>	<u>Änderung der Austrittsarbeit</u>	<u>Quelle</u>
Ag(100)	150 L	keine	Engelhardt und Menzel 1976
	1200 L	- 0,1 eV	"
Ag(110)	150 L	+ 0,2 eV	"
	1200 L	+ 0,54 eV	"
	1200 L	+ 0,56 eV	Sporken et al. 1985
Ag(111)	1200 L	keine	Engelhardt und Menzel 1976

Im Gegensatz zu Au wurde an Ag eine Verminderung der $\bar{\gamma}$ -Werte um 6% ohne Änderung der Z_1 -Abhängigkeit bei einer O_2 -Begasung von 1200 L beobachtet (s. Abb. 4.6), während eine kleinere Begasung von 120 L oder 180 L O_2 keine Wirkung hatte. Nach Hall und King (1973) ist der Haftkoeffizient für O_2 an reinen Ag-Filmen zuerst 10^{-2} bis 10^{-3} und fällt schon unterhalb von 10^{13} O_2 -Moleküle/cm² schnell bis 10^{-5} ab. In Tabelle 5.4 werden Daten aus der Literatur über die Änderung der Austrittsarbeit nach O_2 -Begasung angegeben. Es ist aus den verschiedenen Ergebnissen zu entnehmen, daß der Einlaß von 1200 L O_2 auf den Ag-Film zu einer Zunahme der Austrittsarbeit der Größenordnung von 10% (0,4 eV) führt. Es ist keine Änderung der freien Weglänge der Elektronen durch Aufbau einer Oxidschicht zu erwarten, da der Bedeckungsgrad weniger als eine Monolage beträgt (Engelhardt und Menzel 1976). Die Verminderung der Elektronenausbeute ist lediglich auf die Zunahme der Austrittsarbeit bzw. der Oberflächenbarriere zurückzuführen. Nach dem Ausdruck von Hasselkamp für die Austrittswahrscheinlichkeit (s. Abschn. 2.3.1) ergibt sich aus einer Zunahme der Austrittsarbeit von 10% eine Reduktion der Austrittswahrscheinlichkeit P und daher der Elektronenausbeute von $\approx 2\%$ (Gl. (2.6) und (2.9) mit $\epsilon_F = 6,54$ eV und $E_a = 10$ eV). Wie bereits diskutiert, ist die Wahl der Parameterwerte noch nicht geklärt. Der wichtige Punkt ist aber, daß die hier beobachtete kleine Verminderung der Elektronenausbeute mit der Voraussage des Modells übereinstimmt.

5.2.2 Kupfer

Der Haftkoeffizient für O_2 ist an Cu etwas höher als an Ag. Er beträgt an einer sauberen Oberfläche zwischen 10^{-2} und 10^{-1} und fällt nach einer Begasung von etwa 40 L schnell (aber langsamer als an Ag) auf unter 10^{-5} ab (Benndorf et al. 1978). Die in der Literatur zu findenden Angaben über Änderungen der Austrittsarbeit an Cu sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die Änderungen, bezogen auf die in Michaelson (1977) angegebenen Austrittsarbeiten für die verschiedenen Oberflächen, betragen 4% bis 7%. Der Bedeckungsgrad des Sauerstoffs an Cu beträgt für (100) und (110) Oberflächen eine halbe Monolage (Simmons et al. 1967).

Tabelle 5.5: Einfluß von O_2 auf die Austrittsarbeit an Cu

<u>Oberfläche</u>	<u>O_2- Begasung</u>	<u>Änderung der Austrittsarbeit</u>	<u>Quelle</u>
Cu(100)	10 L	+ 0,28 eV	Spitzer und Lüth 1982a
	100 L	+ 0,20 eV	"
Cu(110)	10 L	+ 0,36 eV	Habraken et al. 1979
	100 L	+ 0,37 eV	"
Cu(111)	100 L	+ 0,00 eV	Spitzer und Lüth 1982b
Cu(311)	100 L	+ 0,30 eV	Benndorf et al. 1978
	1000 L	+ 0,33 eV	"
Cu-Filme	100 L	+ 0,30 eV	Wagner und Spicer 1974
	1000 L	+ 0,35 eV	"

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eine Verminderung der Elektronenausbeute von weniger als 4% für 110 L O_2 und von etwa 5% für 1100 L O_2 , ohne Änderung der Z_1 -Abhängigkeit (Abb. 4.7). In keinem Fall wurde eine Zunahme der Ausbeute beobachtet. An Hand der angegebenen Änderungen der Austrittsarbeit beträgt die mit Gl. (2.6) und (2.9) berechnete Verminderung der Elektronenausbeute nur etwa 2%. Die beobachteten und berechneten Verminderungen stimmen innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit von $\pm 7\%$ miteinander überein.

Zum Vergleich zu diesen Ergebnissen liegen Untersuchungen von Ferrón et al. (1982) an Mo vor. Bei Sättigung dieser Oberfläche mit O_2 baut

sich eine Bedeckung θ von 1,3 ML auf (Müller 1977), und die Austrittsarbeit steigt um etwa 40%. Eine Verminderung der kinetischen Elektronenausbeute für 30 keV Ar^+ -Ionen um 8% wurde beobachtet, was mit der nach Gl. (2.6) berechneten Änderung der Austrittswahrscheinlichkeit übereinstimmt.

5.2.3 Palladium

Der Einlaß von bis zu 1000 L H_2 an Pd führte zu keiner Änderung der Ausbeute. Wegen des hohen Haftkoeffizientens für H_2 an Pd baut sich schon nach 5 L H_2 die Sättigungsbedeckung auf. Diese ist für Pd(110) $\theta = 0,5$ ML und für Pd(111), die am ehesten der Filmoberfläche entspricht, $\theta = 1$ ML. Die Erhöhung der Austrittsarbeit beträgt im ersten Fall 0,36 eV ($\approx 7\%$) und im zweiten 0,18 eV ($\approx 4\%$) (Conrad et al. 1974). Bei solch kleinen Änderungen ist, wie im vorigen Abschnitt dargelegt, kein beobachtbarer Unterschied in der Elektronenausbeute zu erwarten.

Eine Verminderung der Elektronenausbeute um 7% bei einer O_2 -Begasung von 100 L wurde beobachtet (Abb. 4.8). Weitere 10^5 L (O_2 -Druck 10^{-2} Pa) bewirkten keine Änderung. Nach Baba und Vook (1986) wird die Sättigungsbedeckung für O_2 auf Pd(111) nach 20 L erreicht. Nach Légaré et al. (1981) hingegen ist θ etwa 0,5 ML bei 10 L und etwa 1 ML bei 10^5 L. Sie weisen aber auf eine mögliche Kontamination durch Silizium hin. Surnev et al. (1984) beobachteten eine Erhöhung der Austrittsarbeit um 0,7 eV nach Sättigung der Pd-Oberfläche mit 8 L O_2 ($\theta \approx 0,5$ ML). Sie spekulieren, daß die sehr hohe Änderung der Austrittsarbeit ebenfalls auf eine Kontamination der Oberfläche durch Silizium zurückzuführen ist. Jedoch deutet die beobachtete Verminderung der Elektronenausbeute auf eine Erhöhung der Austrittsarbeit in dieser Größe, wobei im Film kein Silizium zu erwarten ist.

5.2.4 Titan

Die Untersuchung des Einflusses von N_2 auf die Elektronenausbeute wurde erst 12 h nach dem Aufdampfen durchgeführt, nachdem die Ausbeute schon um über 10% gestiegen war. Diese Erhöhung wurde vermutlich vom

Sauerstoff im Restgas verursacht. Der Einlaß von 900 L N_2 bewirkte keine weitere Änderung. Obwohl der Haftkoeffizient von N_2 auf Ti bei kleinem Bedeckungsgrad über 10^{-1} ist, wird die Adsorption von N-Atome durch die Anwesenheit von O_2 -Spuren auf der Oberfläche stark behindert (Fromm und Mayer 1978). Dies ist wahrscheinlich der Grund, daß keine Änderung der Elektronenausbeute nach dem Einlaß von N_2 beobachtet wurde.

Die Untersuchungen des Einflusses von O_2 und H_2 auf Ti wurden vom relativ hohen Restgasdruck ($4 \cdot 10^{-8}$ Pa) und der daraus folgenden Exoelektronenemission, die im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert wird, erschwert. Da an der frisch aufgedampften Oberfläche nicht gemessen werden konnte, mußte die Ausbeute nach Einlaß des Gases mit der auf den frischen Schichten der ersten Meßreihe verglichen werden (s. Abschn. 4.2.3).

Nach Einlaß von 10 L bis 40 L O_2 war die Elektronenausbeute um 15% bis 20% erhöht. Der Haftkoeffizient für O_2 auf Ti ist noch höher als der für N_2 : er beträgt fast 1 bis zu einer Gasmenge von $5 \cdot 10^{15}$ O_2 -Moleküle/cm² (≈ 10 L) und fällt danach langsam ab. Nach Fromm und Mayer (1978) können sich bis zu 10 O-Schichten auf der Oberfläche durch Chemisorption bilden. Singh et al. (1974) beobachten die Absorption von 6-9 O-Schichten, und vermuten die Aufnahme vom Sauerstoff ins Ti-Gitter. Brearley und Surplice (1977) berichten über eine Zunahme der Austrittsarbeit um 1,10 eV (25%) bei O_2 -Sättigung und um 0,12 eV (3%) bei N_2 -Sättigung. Laut Müller (1977) beträgt die O_2 -Sättigung 7 Schichten. Sie erhöht die Austrittsarbeit um 1,4 eV (32%).

Wäre der einzige Effekt von O_2 (oder N_2) auf Ti die Erhöhung der Austrittsarbeit, dann würde man eine Senkung der Elektronenausbeute um 10% (für $N_2 < 1\%$) erwarten. Die beobachtete Zunahme der Ausbeute deutet auf das Einwirken anderer Effekte hin. Zum einen ist wegen des Aufbaus von O- bzw. O/Ti-Schichten (N/Ti) mit einer Erhöhung der freien Weglänge für Elektronen zu rechnen. Die freien Weglängen sind in Oxiden bekanntlich größer als in reinen Metallen (Seah und Dench 1979). Zudem können Projektil-Ionen mit Sauerstoff- statt mit Titan-Atomen zusammenstoßen. Dies führt auch zu einer veränderten

Ausbeute. Ferrón et al. (1982) fanden ähnliche Ergebnisse für das System Al-O₂. Obwohl die Austrittsarbeit nach Aufnahme von O₂ (200 L) sich in diesem Fall nur um 2% bis 4% verringert (Argawala und Fort 1974), steigt die Elektronenausbeute für 30 keV Ar⁺-Ionen um 50% bis 100%. Ferrón et al. führen diese Ergebnisse auf eine Verminderung der Oberflächenbarriere und die Wechselwirkung der Sauerstoffatome miteinander zurück, ohne eine quantitative Erklärung anzubieten.

5.2.5 Exoelektronenemission

Diejenigen Eigenschaften des Titans, die die Messung der KEE erschweren, nämlich die hohen Haftkoeffizienten und die Aufnahme von Gasen, sind für die Exoelektronenemission verantwortlich. Es ist insbesondere die Aufnahme von Sauerstoff, die die Emission ermöglicht. Die Untersuchungen der Exoelektronenemission zeigen deutlich die Abhängigkeit der Intensität vom Partialdruck des Sauerstoffs und von der gesamten Sauerstoffmenge. Erst nach Zufuhr der Sättigungsmenge von etwa 10 L wurde keine Emission mehr beobachtet. Ähnliche Ergebnisse werden von Kasemo et al. (1980) nach Untersuchungen des emittierten Lichts während der Adsorption von Sauerstoff an Ti berichtet. Bei der spontanen Emission können sowohl Elektronen als auch Photonen emittiert werden.

Der zur Zeit akzeptierte Mechanismus für die durch Adsorption ausgelösten Exoelektronenemission ist das Tunneln eines Metallelektorns ins Adsorbatatom, gefolgt von Auger-Emission aus dem Metall (Ramsey 1985). Die Bedingung dafür ist, daß die effektive Elektronenaffinität des Adsorbatatoms größer als die doppelte Austrittsarbeit ist: $E_A' > 2e_0\phi$. Es liegen experimentelle Ergebnisse über die Adsorption von Cl und Br an Y, Ti, Zr und Hf vor, die mit diesem Modell übereinstimmen (Cox et al. 1983). Für Cl beträgt E_A' 8 eV. An Y ($e_0\phi$: 3,1 eV) und Hf ($e_0\phi$: 3,9 eV) wird die Emission beobachtet, an Ti ($e_0\phi$: 4,3 eV) und Zr ($e_0\phi$: 4,1 eV) dagegen nicht. Da für Sauerstoff eine Elektronenaffinität von 5,7 eV angegeben wird (Allen et al. 1981), erscheint die Emission aus Ti ($2 \cdot e_0\phi = 8,6$ eV) bei Adsorption von Sauerstoff zunächst unverständlich. Es muß jedoch die Änderung der Austrittsarbeit als Folge der Adsorption betrachtet werden. Nach Brearley und Surplice (1977) wird die Austrittsarbeit für eine kleine Dosis

($< 0,1$ ML) um 0,06 eV bis 0,12 eV verringert. Dies reicht immer noch nicht, um die Emission zu ermöglichen. Es wird aber vermutet, daß die Austrittsarbeit stellenweise noch niedriger ist (an sogenannten "exopatches") und die Emission nur aus solchen kleinen Flächen stattfindet. Allen et al. (1981) beobachten Exoelektronen bei der Adsorption von Sauerstoff an Mg, obwohl die mittlere Verminderung der Austrittsarbeit nur 0,5 eV beträgt und damit die gesamte Austrittsarbeit 3,8 eV. Sie erwarten eine verstärkte Verminderung der Austrittsarbeit dort, wo Sauerstoff ins Metallgitter eindringt. Bei den Ti-Oberflächen, die üblicherweise sehr rauh sind (Singh et al. 1974 und Müller 1977), könnte die Rauigkeit ebenfalls eine Verminderung der Austrittsarbeit bewirken.

Die Feststellung, daß die Exoelektronenemission mit dieser Apparatur beobachtet werden kann, eröffnet die Möglichkeit, die Verteilung der Elektronengruppen zu untersuchen. Die Kenntnis, ob oder wie häufig zwei oder mehr Elektronen gleichzeitig emittiert werden, könnte zum Verständnis des Phänomens beitragen.

5.3 Einfluß der Aussetzung an Luft

Im Gegensatz zu den kleinen Einflüssen der reinen Gase auf die Elektronenausbeute bewirkt die Aussetzung der Metalloberflächen an Luft eine Änderung sowohl der Z_1 -Abhängigkeit als auch der Betrag der $\bar{\gamma}$ -Werte. Überdies zeigen alle durch Luft kontaminierten Oberflächen die gleiche Z_1 -Abhängigkeit (s. Abb. 4.13). Im allgemeinen wird eine Erhöhung der $\bar{\gamma}$ -Werte beobachtet, deren Größe für verschiedene Ionen an einem Metall zwischen etwa 0% und 150% variiert. Die starke Schwankung liegt an der Änderung der Z_1 -Abhängigkeit, die sich beispielsweise an Au für Z_1 zwischen 25 und 30 wenig, für Z_1 zwischen 19 und 25 dagegen stark ändert (s. Abb. 4.12). Für Ti, wo die Z_1 -Abhängigkeit an sauberen und an kontaminierten Oberflächen ähnlich ist, beträgt die Erhöhung 70-100%.

Die Tatsache, daß die Z_1 -Abhängigkeit für alle luftbedeckten Metalle gleich ist, läßt auf den Aufbau von Schichten ähnlicher Zusammensetzung schließen. Obwohl reine Gase in den meisten Fällen keinen we-

sentlichen Einfluß haben, ist aus der Katalyseforschung bekannt, daß die Anwesenheit mehrerer Gase zu einer erhöhten Wechselwirkung führen kann. An Luft bilden sich Schichten, die hauptsächlich die Elemente C, O und H enthalten. Sie brauchen nur wenige nm dick zu sein, um die aus dem Metall emittierten Elektronen zu absorbieren. Man weist nur noch die Elektronen nach, die beim Zusammenstoß der Projektil-Ionen mit adsorbierten Atomen in Oberflächennähe emittiert werden. Die Z_1 -Abhängigkeit setzt sich dann aus der Überlagerung der unterschiedlichen Z_1 -Abhängigkeiten der Oberflächenkomponenten zusammen. Wegen der technischen Probleme bei der Herstellung entsprechender Targets sind diese noch unbekannt. Lediglich an C-Targets liegen einige Messungen vor (Baragiola et al. 1979a: 30 keV, 4 Ionenarten; und Evdokimov et al. 1967: 30 keV, 3 Ionenarten). Sie reichen aber nicht aus, um aus ihnen die Form der Z_1 -Abhängigkeit zu bestimmen.

Auch aus den Ergebnissen der argentinischen Gruppe (Baragiola et al. 1979a; Ferrón et al. 1981; Alonso et al. 1979) sieht man, daß die in Luft aufgebauten Schichten einen stärkeren Einfluß auf die Elektronenausbeute haben als reine Oxidschichten. Bei der Reinigung durch Zerstäubung von Al-Targets fällt die Ausbeute um einen Faktor 4 bis 5, obwohl der kontrollierte Aufbau einer Oxidschicht im Vakuum sie um nur etwa 100% gegenüber der sauberen Oberfläche erhöht. An Mo fällt die Ausbeute während der Reinigung um mindestens 25% (die Ausgangsausbeute wird nicht angegeben), verglichen mit der Abnahme an einer reinen Oxidschicht um 13%. Die Reinigung von Inconel vermindert die Ausbeute um einen Faktor 3. Es wird dabei vermutet, daß die erste Abnahme bis auf etwa 50% der Ausgangsausbeute vom Entfernen aller adsorbierten Gase außer O_2 bewirkt wird. Large (1963) beobachtete für 100 keV H^+ an Ti eine Erhöhung der Ausbeute mit O_2 um 60% und mit Luft um mehr als 300%. Die Ausbeute stieg immer noch, wenn auch sehr langsam, bei weiterer Aussetzung über 10 h an Luft. Ein ähnliches dynamisches Verhalten wurde bei der vorliegenden Arbeit an Cu beobachtet. Nach etwa vier Stunden bei atmosphärischem Druck in der mit N_2 belüfteten, aber zur Luft offenen Kammer ergab sich eine Z_1 -Abhängigkeit, die ein mittleres Stadium zwischen dem sauberen und dem luftkontaminierten Metall darstellt (Abb. 5.10). Es ist zu vermuten, daß die Oberfläche durch N_2 eine Zeitlang vor O_2 geschützt war. Wagner und Spicer (1974) fanden an

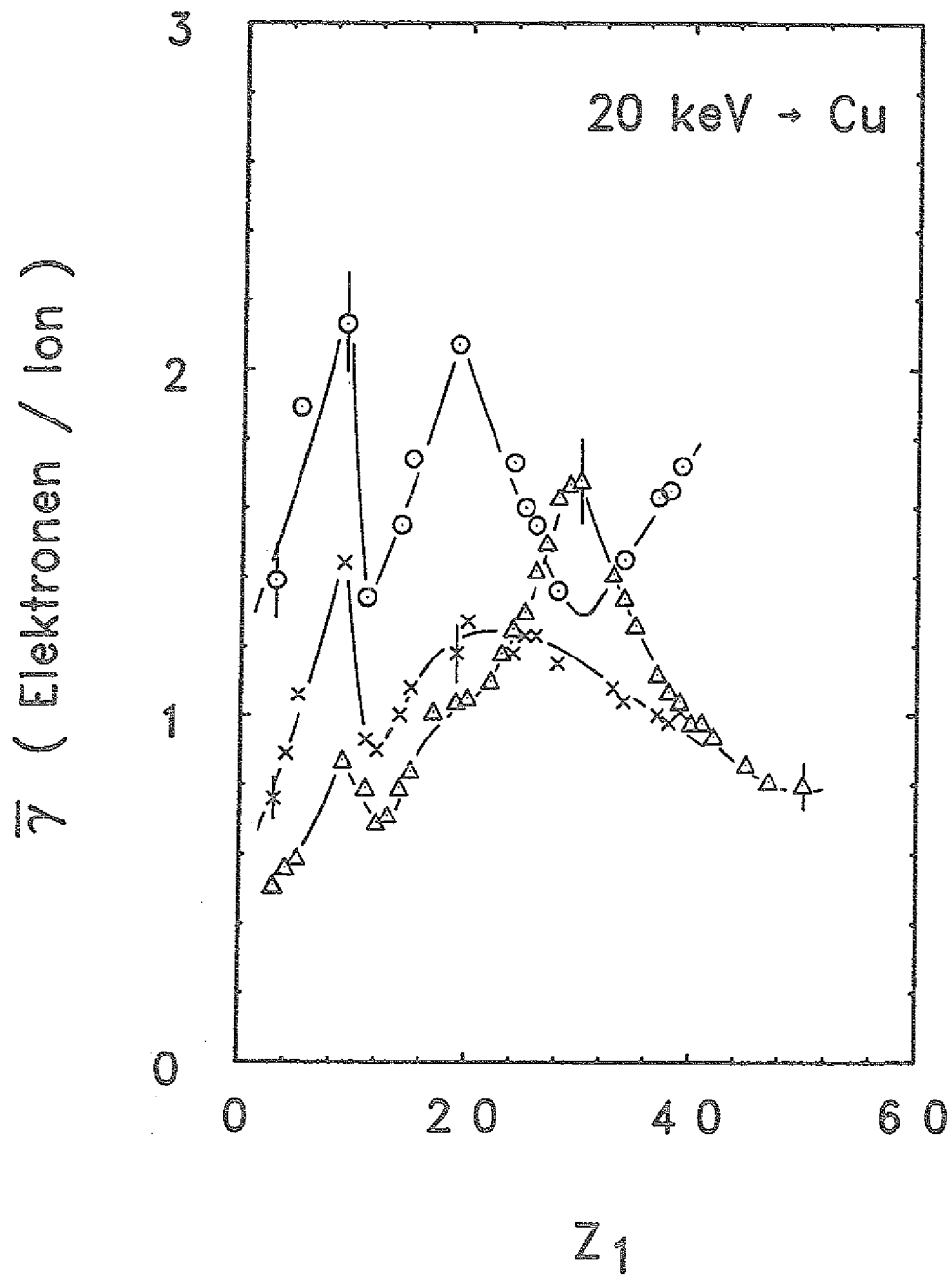


Abb. 5.10: Die mittlere Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ an reinem und leicht und stark kontaminierten Kupfer als Funktion der Ordnungszahl Z_1 des Projektil-Ions. Projektilenergie 20 keV.

Δ Reines Kupfer
 $\times$ 4 h Aussetzung an Luft
 $\circ$ 100 h Aussetzung an Luft

Cu-Filmen eine Sättigung mit O_2 bei 10^9 L, was ungefähr 10 s bei 10^5 Pa (1 atm) entspricht. Die Anwesenheit anderer Gase kann allerdings auch die Zeitkonstante ändern. An Nb, das reaktiver als Cu ist, beobachten Grundner und Halbritter (1980) den Aufbau einer 1,5 nm dicken Oxidschicht nach 1 h in Luft. Nach 48 h hatte sich eine insgesamt 6 nm dicke Oxidschicht und eine weitere Sorptionsschicht von 2 ML bestehend aus C und O aufgebaut. Calder et al. (1986) sehen die größte Änderung der Ausbeute an Nb in Luft innerhalb von Sekunden, aber auch eine langsame Zunahme über Stunden und Tagen. Es ist möglich, daß die Ausbeute an Pd, die an der kontaminierten Oberfläche nicht ganz in die dafür charakteristische Z_1 -Abhängigkeit übergang (s. Abb. 4.13), sich nach längerer Aussetzung noch weiter geändert hätte.

5.4 Technische Oberflächen

Die Edelstahl-, Messing-, Aluminium- und TiN-Oberflächen wurden vor den Messungen poliert und gereinigt, im Gegensatz zu den oben diskutierten Oberflächen, die nach der Aussetzung an Luft ohne weitere Behandlung wieder eingebaut wurden. Daß in beiden Fällen die gleiche Z_1 -Abhängigkeit beobachtet wurde, zeigt, daß diese nicht von der Oberflächenbehandlung beeinflusst wird. Es bauen sich vielmehr jeweils ähnliche Oxid- und Sorptionsschichten an der Oberfläche auf. Die Amplitude der Ausbeute (s. Abb. 4.14 und 4.15) ist an den technischen Oberflächen etwa doppelt so hoch wie an den ursprünglich im UHV aufgedampften und dann der Luft ausgesetzten. Die Kontamination der technischen Oberflächen, beispielsweise die Dicke der Oxidschichten, ist vermutlich größer als bei den ursprünglich im UHV aufgedampften Oberflächen. Je dicker diese Schichten, desto höher ist die Ausbeute. Dafür gibt es zwei Gründe. Erstens scheint die Ausbeute an Sauerstoff und vielleicht anderen Adsorbaten höher zu sein als an Metallen (s. Abschn. 5.3), und zweitens ist die freie Weglänge für Elektronen in Oxiden wesentlich höher als in Metallen. Der zweite Effekt macht sich erst nach Aufbau einer Schicht bemerkbar, die im Vergleich zur freien Weglänge in Metallen (für 10 eV Elektronen etwa 1,4 nm) groß ist.

Die meisten Ergebnisse von Untersuchungen an nicht sauberen Oberflächen wurden mit wenigen Ionenarten und bei anderen als den in der

vorliegenden Arbeit verwendeten Energien durchgeführt, so daß ein Vergleich der Z_1 -Abhängigkeit mit der hier beobachteten schwer möglich ist. Die Daten von Dietz und Sheffield (1975) an BeO und Al_2O_3 widersprechen nicht diesem Ergebnis (die Ausbeute für K^+ ist höher als für Na^+ und die für Ni^+ etwas kleiner als die für Na^+). Da es aber nur sehr wenige Meßpunkte sind, reichen sie kaum für eine Bestätigung aus. Die Ergebnisse von Fehn (1976), der mit verschiedenen 8 keV Ionen an gasbedeckten CuBe, Ni und Al gemessen hat, sind umfangreicher. Er beobachtete an allen drei Oberflächen die gleiche Z_1 -Abhängigkeit, wie sie in der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde. Da er aber an reinen Oberflächen nicht gemessen hatte, versuchte er seine Beobachtungen dadurch zu erklären, daß die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute hauptsächlich vom Substrat und nicht von den sorbierten Schichten bestimmt wurde.

Am ausführlichsten sind die Ergebnisse von Rudat und Morrison (1978), die bereits in Abbildung 1.2 dargestellt worden sind. Auch von ihnen wurde die gleiche Z_1 -Abhängigkeit wie an den technischen und kontaminierten Oberflächen der vorliegenden Arbeit beobachtet. Rudat und Morrison konnten keine Erklärung für diese Z_1 -Abhängigkeit anbieten.

Die Feststellung einer universellen Z_1 -Abhängigkeit an durch Luft kontaminierten Oberflächen hat zwei wesentliche Auswirkungen. Sie ermöglicht die Beurteilung der Sauberkeit einer Oberfläche sowohl beim Experiment nach dem Aufdampfen auf einem kontaminierten Substrat als auch beim Betrachten älterer Arbeiten in der Literatur. Es ist außerdem ganz offensichtlich nicht möglich, Aussagen über die relative Bedeutung der Z_1 - und Z_2 -Abhängigkeiten der Elektronenausbeute auf Daten an kontaminierten Oberflächen aufzubauen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Ioneninduzierten kinetischen Elektronenemission an reinen, gas- und luftbedeckten Metalloberflächen. Insbesondere wird die Abhängigkeit der mittleren Elektronenausbeute $\bar{\gamma}$ von der Ordnungszahl des Projektil-Ions Z_1 für Projektilenergien im Bereich von 15 keV bis 20 keV untersucht. Die Anwendung von durch Zerstäubung erzeugten Sekundärionen als Ionenquelle ermöglicht eine detaillierte Messung dieser Z_1 -Abhängigkeit.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an reinen Metallen zeigen, daß die Elektronenausbeute sowohl von der elektronischen Struktur des Projektil-Ions als auch von der des Targets abhängig ist. Die Ausbeute an Gold, Silber und Palladium liegt zwischen 0,3 und 1,6 Elektronen pro einfallendem Ion und zeigt in jedem Fall die gleiche Z_1 -Abhängigkeit. Die wesentlichen Merkmale dieser Abhängigkeit sind Maxima um $Z_1 = 9$ und $Z_1 = 25$ und Minima um $Z_1 = 19$ und $Z_1 = 40$. Es zeigt sich hierbei für den Bereich von $Z_1 = 19$ bis 40 ein Zusammenhang zwischen der beobachteten Ausbeute und der Übereinstimmung der Bindungsenergien von Elektronen der äußersten p-Schalen von Projektil und Target: je besser diese Übereinstimmung, desto höher ist die Ausbeute. Dies deutet auf die Promotion der Elektronen durch Verschiebung der Energieniveaus beim Stoß hin. Die Einzelheiten der Bandstruktur der Leitungsbandelektronen scheinen keine wesentliche Rolle zu spielen.

Im Bereich unterhalb $Z_1 = 19$ ist die Ausbeute an Au um etwa 25% größer als an Pd. Dieser Unterschied wird auf den höheren inelastischen Energieverlust der Projektil-Ionen in Oberflächennähe in Au zurückgeführt. Oberhalb $Z_1 = 40$ wächst die Ausbeute an Pd stärker als an Au an. Hier muß die effizientere Erzeugung von Rückstoßatomen, die auch zur Elektronenemission beitragen, berücksichtigt werden. Der steilere Anstieg wird jedoch hauptsächlich durch die Übereinstimmung der Bindungsenergien der Elektronen in Projektil und Target im Bereich $Z_1 \approx Z_2$ erklärt.

Die Ergebnisse an Kupfer zeigen eine Ausbeute zwischen 0,5 und 1,7

Elektronen pro einfallendem Ion mit ausgeprägtem Maximum um $Z_1 \approx Z_2$ und kleinem Nebenmaximum um $Z_1 \approx 9$. Damit ist die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute deutlich anders als die für Au, Ag und Pd. Dies ist ein weiteres Indiz, daß die Bandstruktur des Kupfertargets, die der von Gold sehr ähnelt, keinen beobachtbaren Einfluß auf die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenemission hat. Für Kupfer sind außerdem die meisten der Metalleigenschaften, die für den Transport und die Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen bestimmend sind, ähnlich denen für Ag, Au und Cu. Es ist damit gezeigt, daß die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute im wesentlichen durch den unterschiedlichen Anregungsmechanismus der Elektronen bestimmt wird. Das Maximum der Ausbeute an Cu um $Z_1 \approx Z_2$ bestätigt, daß eine gute Übereinstimmung der Energieniveaus der Elektronen der stoßenden Teilchen die Elektronenemission begünstigt.

Auch an Titan weist die Z_1 -Abhängigkeit der Elektronenausbeute (0,4 bis 1,2 Elektronen pro einfallendem Ion) ein Maximum um $Z_1 \approx Z_2$ auf. Die Korrelation der Ausbeute mit der Übereinstimmung der Bindungsenergien der äußeren Elektronen der Stoßpartner ist auch für andere Bereiche von Z_1 sehr deutlich. Die Bindungsenergien der Elektronen in der äußersten p-Schale in Ti sind kleiner als in den anderen hier untersuchten Metallen und die erhöhte Empfindlichkeit liegt vermutlich daran, daß die Energieniveaus dieser Elektronen beim Stoß stärker beeinflußt werden. Die etwas kleinere Ausbeute an Ti, verglichen mit den anderen Metallen, wird auf die geringere Anzahl von Leitungsbandelektronen zurückgeführt.

Die Bedeckung der Metalloberflächen mit reinen Gasen (Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff) zeigt nur einen geringen Einfluß auf die Elektronenausbeute. Mit Ausnahme von Titan bewirkt die Adsorption der Gase an den Metallen nur eine Verminderung der Ausbeute um weniger als 10%. Dieser Wert stimmt quantitativ überein mit den Ergebnissen von Modellen, die den Einfluß von Gasen auf die Austrittsarbeit und damit auf die Oberflächenbarriere beschreiben. An Titan wurde trotz Erhöhung der Austrittsarbeit durch die Adsorption von Sauerstoff eine Zunahme der Ausbeute um 15% bis 20% beobachtet. Die Zunahme wird auf die Erhöhung der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper durch Aufbau einer Oxidschicht zurückgeführt.

An Titan konnte das Phänomen der Exoelektronenemission beobachtet werden. Es wurde gezeigt, daß diese Emission durch die Adsorption von Sauerstoff ausgelöst wird. Hiermit wird die Wichtigkeit eines niedrigen Restgasdrucks bei Untersuchungen der Elektronenemission an Oberflächen mit hohen Haftkoeffizienten für Sauerstoff deutlich.

Die Untersuchungen der Elektronenausbeute an luftkontaminierten und technischen Oberflächen ergaben eine universelle Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute. Sie entsteht aus der Überlappung der Ausbeute an den verschiedenen Bestandteilen der Oberfläche, beispielsweise einer sorbierten Oxidschicht und anderer Verunreinigungen, und an den ersten Schichten des Festkörpers. Die Ausbeute ist außerdem durchschnittlich um einen Faktor 1,5 bis 3 höher als an den reinen Metallen, da die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Oxiden größer ist als in Metallen, so daß mehr von den im Festkörper erzeugten Elektronen die Oberflächenbarriere überwinden können.

Mit der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung weiterer Fragen angeregt. So sollte festgestellt werden, ob die Beobachtung einer erhöhten Ausbeute an Titan und Kupfer um $Z_1 = Z_2$ auch an anderen Targets bestätigt werden kann. Die Untersuchungen an Gold könnten bei einer höheren Projektilenergie durchgeführt werden, bei der der elastische Energieverlust der Teilchen in Oberflächennähe geringer ist, um zu prüfen, ob sich eine erhöhte Ausbeute für Gold- oder Silberionen ergibt. Man könnte weiterhin feststellen, ob die Z_1 -Abhängigkeit der Ausbeute an Niob oder Molybdän, deren äußere p-Elektronen die gleiche Bindungsenergien wie in Titan haben, der an Titan ähnelt.

Eine ganz andere Frage ist die Untersuchung der Statistik der Elektronenausbeute. Stellt der Parameter b der Polya-Verteilung wirklich eine größere Varianz des Emissionprozesses selbst dar, dann wäre dies vielleicht an Hand targetbedingter Werte für b zu beobachten. In der Tat geht aus der vorliegenden Arbeit hervor, daß die elektronische Wechselwirkung der Projektil-Ionen mit den Targetatomen abhängig vom Targetmaterial ist.

Betreffend der Gasbedeckung der Oberfläche wäre es von Interesse, den Einfluß von Luft auf die Elektronenausbeute näher zu untersuchen. Die Auswirkung des kontrollierten Einlasses von Luft auf die Elektronenausbeute könnte beispielsweise in Zusammenhang mit den mittels Auger-Elektronenspektrometrie nachgewiesenen Änderungen der Zusammensetzung der Oberfläche verfolgt werden.

Es ist weiterhin so, daß die Vielzahl der Parameter, die in der kinetischen Elektronenemission eine Rolle spielen, und die komplexe elektronische Struktur der zusammenstoßenden Teilchen eine detaillierte theoretische Fassung des Phänomens verhindern werden. Doch sind aus der vorliegenden Arbeit wichtige Hinweise über die Auswirkungen verschiedener Faktoren gewonnen worden, die einen Ansatz für weitere theoretische Überlegungen und Anregung zur weiteren experimentellen Untersuchungen anbieten.

LITERATURVERZEICHNIS

- Agarwala und Fort (1974) V.K. Agarwala und T. Fort
Surf. Sci. 45 (1974) 470.
- Allen et al. (1981) G.C. Allen, P.M. Tucker,
B.E. Hayden und D.F. Klemperer
Surf. Sci. 102 (1981) 207.
- Alonso et al. (1979) E.V. Alonso, R.A. Baragiola,
J. Ferrón und A. Oliva-Florio
Radiat. Eff. 45 (1979) 119.
- Alonso et al. (1980) E.V. Alonso, R.A. Baragiola,
J. Ferrón, M.M. Jakas und A. Oliva-
Florio
Phys. Rev. B 22 (1980) 80.
- Andersen und Ziegler (1977) H.H. Andersen und J.F. Ziegler
Hydrogen Stopping Powers and Ranges
in all Elements. Pergamon Press,
New York 1977.
- Baba und Vook (1986) S. Baba und R.W. Vook
Appl. Surf. Sci. 25 (1986) 68.
- Baragiola (1981) R.A. Baragiola
"Ion-induced Auger Emission from
Solids, Inelastic Particle-Surface
Collisions". In: E. Taglauer und
W. Heiland (Hrsg.): Springer Series
in Chemical Physics, Bd. 17.
Springer-Verlag, Berlin 1981, s.38.
- Baragiola et al. (1979a) R.A. Baragiola, E.V. Alonso,
J. Ferrón und A. Oliva-Florio
Surf. Sci. 90 (1979) 240.

- Baragiola et al. (1979b) R.A. Baragiola, E.V. Alonso und
A. Oliva-Florio
Phys. Rev. B 19 (1979b) 121.
- Barnett und Ray (1972) C.F. Barnett und J.A. Ray
Rev. Sci. Instrum. 43 (1972) 218.
- Barthès-Labrousse et al. (1982) M.-G. Barthès-Labrousse und
G.E. Rhead
Surf. Sci. 116 (1982) 217.
- Bearden und Burr (1967) J.A. Bearden und A.F. Burr
Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125.
- Becker (1925) A. Becker
Ann. Phys. (Leipzig) 78 (1925) 228.
- Benazeth et al. (1983) C. Benazeth, N. Benazeth und
L. Viel
Radiat. Eff. 69 (1983) 143.
- Benazeth et al. (1985) C. Benazeth, N. Benazeth und M. Hou
Surf. Sci. 151 (1985) L137.
- Benndorf et al. (1978) C. Benndorf, B. Egert, G. Keller,
H. Seidel und F. Thieme
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978)
1806.
- Bethe (1941) H.A. Bethe
Phys. Rev. 59 (1941) 940.
- Bethe und Ashkin (1953) H.A. Bethe und J. Ashkin
In: E. Segrè (Hrsg):
Experimental Nuclear Physics. Wiley,
New York 1953, Bd. 1, Abschn. 1A.

- Bohr (1948) N. Bohr
Math.-Fys. Medd.-Kgl. Danske.
Videnskab. Selskab. 18 (8) (1948)
Kap. 3.
- Brandt und Laubert (1970) W. Brandt und R. Laubert
Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 1037.
- Breearley und Surplice (1977) W. Breearley und N.A. Surplice
Surf. Sci. 64 (1977) 372.
- Breinig et al. (1982) M. Breinig, S.B. Elston, S. Huldt,
L. Liljeby, C.R. Vane, S.D. Berry,
G.A. Glass, M. Schauer, I.A. Sellin,
G.D. Alton, S. Datz, S. Overbury,
R. Laubert und M. Suter
Phys. Rev. A 25 (1982) 3015.
- Briggs (1976) J.S. Briggs
Rep. Prog. Phys. 39 (1976) 217.
- Brunnée (1957) C. Brunnée
Z. Phys. 147 (1957) 161.
- Calder (1986) R. Calder, G. Dominichini und
N. Hilleret
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.
Sect. B 13 (1986) 631.
- Canning et al. (1984) N.D.S. Canning, D. Outka und
R.J. Madix
Surf. Sci. 141 (1984) 240.
- Carlson et al. (1970) T.A. Carlson, C.W. Nestor,
N. Wasserman und J.D. McDowell
At. Data 2 (1970) 63.

- Chen und Segall (1975) A.-B. Chen und B. Segall
Phys. Rev. B 12 (1975) 600.
- Conrad et al. (1974) H. Conrad, G. Ertl und E.E. Latta
Surf. Sci. 41 (1974) 435.
- Cox et al. (1983) M.P. Cox, J.S. Foord, R.M. Lambert
und R.H. Prince
Surf. Sci. 129 (1983) 399.
- Delaney und Walton (1966) C.F.G. Delaney und P.W. Walton
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-13 (1966)
742.
- Dietz (1970) L.A. Dietz
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5
(1970) 11.
- Dietz und Sheffield (1973) L.A. Dietz und J.C. Sheffield
Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 183.
- Dietz und Sheffield (1975) L.A. Dietz und J.C. Sheffield
J. Appl. Phys. 46 (1975) 4361.
- Engelhardt und Menzel (1976) H.A. Engelhardt und D. Menzel
Surf. Sci. 57 (1976) 591.
- Ertl und Küppers (1974) G. Ertl und J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface
Chemistry. In: H.F. Ebel (Hrsg.):
Monographs in Modern Chemistry, Bd.
Bd. 4. Verlag Chemie, Weinheim
1974, s. 67.
- Evdokimov et al. (1967) I.N. Evdokimov, E.S. Mashkova,
V.A. Molchanov und D.D. Odintsov
Phys. Status Solidi 19 (1967) 407.

- Fano und Lichten (1965) U. Fano und W. Lichten
Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 627.
- Fehn (1976) U. Fehn
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21
(1976) 1.
- Ferrón et al. (1981) J. Ferrón, E.V. Alonso, R.A. Bara-
giola und A. Oliva-Florio
Phys. Rev. B 24 (1981) 4412.
- Ferrón et al. (1982) J. Ferrón, E.V. Alonso, R.A. Bara-
giola und A. Oliva-Florio
Surf. Sci. 120 (1982) 427.
- Firsov (1959) O.B. Firsov
Sov. Phys. JETP 36 (1959) 1076.
- Fleck et al. (1980) U. Fleck, H. Wonn und P. Ziesche
Phys. Status Solidi (a) 61 (1980)
447.
- Fromm und Mayer (1978) E. Fromm und O. Mayer
Surf. Sci. 74 (1978) 259.
- Füchtbauer (1906a) C. Füchtbauer
Phys. Z. 7 (1906) 153.
- Füchtbauer (1906b) C. Füchtbauer
Phys. Z. 7 (1906) 748.
- Füchtbauer (1907) C. Füchtbauer
Ann. Phys. (Leipzig) 23 (1907)
301.
- Garcia et al. (1973) J.D. Garcia, R.J. Fortner und
T.M. Kavanagh
Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 111.

- Grundner und Halbritter (1980) M. Grundner und J. Halbritter
J. Appl. Phys. 51 (1980) 5396.
- Habraken et al. (1979) F.H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma,
P. Hofmann, S. Hachicha und
A.M. Bradshaw
Surf. Sci. 88 (1979) 285.
- Hagstrum (1954) H. Hagstrum
Phys. Rev. 96 (1954) 336.
- Hall und King (1973) P.G. Hall und D.A. King
Surf. Sci. 36 (1973) 810.
- Hasselkamp (1985) D. Hasselkamp
Habilitationsschrift, Justus-Leibig
Universität, Gießen 1985.
- Hasselkamp et al. (1980) D. Hasselkamp, A. Scharmann und
N. Stiller
Nucl. Instrum. Methods 168 (1980)
579.
- Heimann et al. (1977) P. Heimann, H. Neddermeyer und
H.F. Roloff
J. Phys. C 10 (1977) L17.
- Heimann et al. (1979) P. Heimann, H. Mioysa und
H. Neddermeyer
Solid State Commun. 29 (1979) 463.
- Higatsberger et al. (1954) M.J. Higatsberger, H.L. Demorest
und A.O. Nier
J. Appl. Phys. 25 (1954) 883.
- Hofer (1987) W.O. Hofer
J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987)
2213.

- Hofer und Littmark (1976) W.O. Hofer und U. Littmark
Nucl. Instrum. Methods 138 (1976)
67.
- Holloway und Hudson (1975) P.H. Holloway und J.B. Hudson
J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975)
647.
- Holmén et al. (1979) G. Holmén, B. Svensson, J. Schou
und P. Sigmund
Phys. Rev. B 20 (1979) 2247.
- Holmén et al. (1981) G. Holmén, B. Svensson und A. Burén
Nucl. Instrum. Methods 185 (1981)
583.
- Hund (1927) F. Hund
Z. Phys. 40 (1927) 742.
- Itoh et al. (1985) A. Itoh, T.J.M. Zouros,
D. Schneider, U. Stettner, W. Zeitz
und N. Stolterfoht
J. Phys. B 18 (1985) 4581.
- Janni (1982) J.F. Janni
At. Data Nucl. Data Tables 27
(1982) 341.
- Kaminsky (1965) M. Kaminsky
Atomic and Ionic Impact Phenomena
on Metal Surfaces. Springer-Verlag,
Berlin 1965
- Kapitza (1923) P.L. Kapitza
Philos. Mag. 45 (1923) 989.
- Kasemo et al. (1980) B. Kasemo, E. Törnqvist und
L. Walldén

- Mater. Sci. Eng. 42 (1980) 23.
- Kavanagh et al. (1970) T.M. Kavanagh, M.E. Cunningham,
R.C. Der, R.J. Fortner, J.M. Khan,
E.J. Zahans und J.D. Garcia
Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1473.
- Kelly (1982) R.L. Kelly
"Atomic and Ionic Spectrum Lines
below 2000 Angstroms". Bericht ORNL
5922. Oak Ridge, Tenn. 1982.
- Kelly und Harrison (1971) R.L. Kelly und D.E. Harrison
At. Data 3 (1971) 177.
- Kirschner und Müller (1976) J. Kirschner und N. Müller
Appl. Phys. 11 (1976) 179.
- Kiskinova et al. (1980) M. Kiskinova, G. Bliznakov und
L. Surnev
Surf. Sci. 94 (1980) 169.
- Koller (1962) L.R. Koller
"Vapour Pressures and Rates of
Evaporation". In: S. Dushman und
J.M. Lafferty (Hrsg.): Scientific
Foundations of Vacuum Technique,
2. Aufl., Wiley, New York 1962,
Kap. 10.
- Koyama et al. (1981) A. Koyama, T. Shikata und
H. Sakairi
Jap. J. Appl. Phys. 20 (1981) 65.
- Kurrelmeyer und Hayner (1937) B.K. Kurrelmeyer und L.J.H. Hayner
Phys. Rev. 52 (1937) 952.

- Lai et al. (1986) S.Y. Lai, A. Brown und J.C. Vickerman
Surf. Interface Anal. 8 (1986) 93.
- Large (1963) L.N. Large
Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 175.
- Légaré et al. (1981) P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire,
G. Krill und A. Amamov
Surf. Sci. 107 (1981) 533.
- Liebl (1972) H. Liebl
Vacuum 22 (1972) 619.
- MacDonald und Sidenius (1968) J.R. MacDonald und G. Sidenius
Phys. Lett. 28A (1968) 543.
- Matthew (1983) J.A.D. Matthew
Phys. Scripta T6 (1983) 79.
- McLennan und Pound (1915) McLennan und Pound
Philos. Mag. 30 (1915) 491.
- Messmer (1983) R.P. Messmer
"Local Electronic Structure Theory
of Amorphous Metals". In:
F.E. Luborsky (Hrsg.): Amorphous
Metallic Alloys. Butterworth,
London 1983, Kap. 8.
- Michaelson (1977) H.B. Michaelson
J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729.
- Mischler und Benazeth (1986) J. Mischler und N. Benazeth
Scanning Electron Microsc. II
(1986) 351.

- Moore (1958) C.E. Moore
"Atomic Energy Levels". NBS
Circular 467, Bd. III. Washington
D.C., 1958, s. xxxiv.
- Moruzzi et al. (1978) V.L. Moruzzi, J.F. Janek und
A.R. Williams
Calculated Electronic Properties of
Metals. Pergamon Press, New York
1978.
- Müller (1977) J. Müller
Surf. Sci. 69 (1977) 708.
- Mulliken (1928) R.S. Mulliken
Phys. Rev. 32 (1928) 186.
- Paetow und Walcher (1938) H. Paetow und W. Walcher
Z. Phys. 110 (1938) 69.
- Parilis und Kishinevskii (1960) E.S. Parilis und L.M. Kishinevskii
Sov. Phys. Solid State (Engl.
Transl.) 3 (1960) 885.
- Ploch (1951) W. Ploch
Z. Phys. 130 (1951) 174.
- Prescott (1966) J.R. Prescott
Nucl. Instrum. Methods 39 (1966)
173.
- Ramsey (1985) J.A. Ramsey
Jap. J. Appl. Phys. 24 Supp. 24-4
(1985) 32.
- Rogaschewski et al. (1976) S. Rogaschewski und H. Düsterhöft
Phys. Status Solidi (b) 75 (1976)
K173.

- Rudat und Morrison (1978) M.A.R. Rudat und G.H.M. Morrison
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 27
(1978) 249.
- Rutherford (1905) E. Rutherford
Philos. Mag. S6 10 (1905) 193.
- Schneider et al. (1983) D. Schneider, G. Nolte, U. Wille
und N. Stolterfoht
Phys. Rev. A 28 (1983) 161.
- Schrader (1977) M.E. Schrader
J. Colloid Interface Sci. 59 (1977)
456.
- Schütze und Bernhard (1956) W. Schütze und F. Bernhard
Z. Phys. 145 (1956) 44.
- Seah und Dench (1979) M.P. Seah und W.A. Dench
Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- Sevier (1979) K.D. Sevier
At. Data Nucl. Data Tables 24
(1979) 323.
- Sigmund (1969) P. Sigmund
Phys. Rev. 184 (1969) 383.
- Sigmund und Tougaard (1981) P. Sigmund und S. Tougaard
"Electron Emission from Solids
During Ion Bombardment. Theoretical
Aspects". In: E. Taglauer und
W. Heiland (Hrsg.): Springer Series
in Chemical Physics, Bd. 17.
Springer-Verlag, Berlin 1981, s. 2.

- Simmons et al. (1967) G.W. Simmons, D.F. Mitchell und
K.R. Lawless
Surf. Sci. 8 (1967) 130.
- Singh et al. (1974) B. Singh, J. Müller und
N.A. Surplice
Thin Solid Films 21 (1974) 255.
- Snoek et al. (1965) C.Snoek, R. Geballe, W.F. v.d. Weg,
P.K. Ro1 und D.J. Bierman
Physica 31 (1965) 1553.
- Spitzer und Lüth (1982a) A. Spitzer und H. Lüth
Surf. Sci. 118 (1982) 121.
- Spitzer und Lüth (1982b) A. Spitzer und H. Lüth
Surf. Sci. 118 (1982) 136.
- Sporken et al. (1985) R. Sporken, P.A. Thiry,
J.J. Pireaux, R. Caudano und
A. Adnot
Surf. Sci. 160 (1985) 443.
- Staudenmaier et al. (1976) G. Staudenmaier, W.O. Hofer und
H. Liebl
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21
(1976) 103.
- Sternglass (1957) E.J. Sternglass
Phys. Rev. 108 (1957) 1.
- Surnev et al. (1984) L. Surnev, G. Bliznakov und
M. Kiskinova
Surf. Sci. 140 (1984) 249.
- Svensson und Holmén (1981) B. Svensson und G. Holmén
J. Appl. Phys. 52 (1981) 6928.

- Svensson et al. (1982) B. Svensson, G. Holmén und J. Linnros
Nucl. Instrum. Methods 194 (1982) 429.
- Thomas (1984) E.W. Thomas
Vacuum 34 (1984) 1031.
- Thomson (1905) J.J. Thomson
Proc. Cambridge Philos. Soc. 13 (1905) 212.
- Thomson und Thomson (1933) J.J. Thomson und G.P. Thomson
Conduction of Electricity through Gases, 3. Aufl., Bd. II, Cambridge University Press, Cambridge 1933, Kap. V.
- Thum (1979) F. Thum
Dissertation, Technische Universität, München 1979.
- Thum und Hofer (1979) F. Thum und W.O. Hofer
Surf. Sci. 90 (1979) 331.
- Thum und Hofer (1984) F. Thum und W.O. Hofer
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 2 (1984) 531.
- Villard (1899) M.P. Villard
J. Phys. Theor. Appl. 3 (1899) 5.
- Vrakking und Kroes (1979) J.J. Vrakking und A. Kroes
Surf. Sci. 84 (1979) 153.
- Wagner und Spicer (1974) L.F. Wagner und W.E. Spicer
Surf. Sci. 46 (1974) 301.

- Wehner (1956) G.G. Wehner
Phys. Rev. 102 (1956) 690.
- Weizel und Beeck (1932) W. Weizel und O. Beeck
Z. Phys. 76 (1932) 250.
- Wicke und Nernst (1964) E. Wicke und G.H. Nernst
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 68
(1964) 224.
- Wittmaack (1979) K. Wittmaack
Surf. Sci. 85 (1979) 69.
- Wright (1954) G.T. Wright
J. Sci. Instrum. 31 (1954) 377.
- Zalm und Beckers (1984) P.C. Zalm und L.J. Beckers
Philips J. Res. 39 (1984) 61.
- Ziegler et al. (1985) J.F. Ziegler, J.P. Biersack und
U. Littmark
The Stopping and Range of Ions in
Solids. Pergamon Press, New York
1985.

VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

Abkürzungen

AES:	Auger-Elektronenspektrometrie
KEE:	Kinetische Elektronenemission
ML:	Monolage
PEE:	Potentielle Elektronenemission
SIMS:	Sekundärionen-Massenspektrometrie
UHV:	Ultrahochvakuum
UPS:	Ultraviolett-Photoemissionsspektrometrie

Symbole

b:	Parameter der Polya-Verteilung
d:	Abstand zwischen benachbarten Peaks im Elektronenspektrum
$D(E_I)$:	Mittlere in elektronischer Anregung an der Oberfläche abgeladene Energie pro Tiefenintervall des Projektils (D_p) und der Rückstoßatome (D_r)
$e_0\phi$:	Austrittsarbeit
E_a :	Kinetische Energie des Elektrons außerhalb des Festkörpers
E_i :	Kinetische Energie des Elektrons innerhalb des Festkörpers
E_b :	Bindungsenergie des Elektrons
E_{ion} :	Ionisationspotential des Projektil-Ions
E_I :	Kinetische Energie des Projektil-Ions
E_0 :	Leitungsbandelektronenenergie bezogen auf das Fermi-niveau
J:	Mittlerer Energieverlust des Projektil-Ions pro erzeugtem Elektron bzw. mittleres Ionisationspotential
m_e :	Elektronenmasse
N_a :	Energieverteilung der emittierten Elektronen
p:	Stoßparameter
P:	Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen
U_0 :	Oberflächenbarriere
v_I :	Geschwindigkeit des Projektil-Ions
x:	Tiefe im Target senkrecht zur Oberfläche
dE_i/dx :	Bremsquerschnitt für Elektronen im Festkörper
$(dE_I/dx)_e$:	Inelastischer Energieverlust des Projektil-Ions
$(dE_I/dx)_n$:	Elastischer Energieverlust des Projektil-Ions

- α : Einfallswinkel des Ionenstrahls in den Konverterraum
- γ : Anzahl der emittierten Elektronen pro Ion
- $\bar{\gamma}$: Mittlere Anzahl der emittierten Elektronen pro Ion
- $\bar{\gamma}_p$: Anzahl der durch PEE emittierten Elektronen pro Ion
- Λ : Targetparameter im Ausdruck für die Elektronenausbeute
- ϵ : Schwellenenergie des Elektrons für Elektronenemission
- ϵ_F : Fermienergie
- n_i : Anzahl der im Festkörper freigesetzten Elektronen
- θ : Einfallswinkel des Ions in die Oberfläche
- Θ : Bedeckungsgrad einer Oberfläche mit Gasen
- λ : Mittlere freie Weglänge für Elektronen im Festkörper

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik an der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Kolleginnen und Kollegen in Jülich, Berlin und Wien bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Doz. Dr. W.O. Hofer sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für seine Unterstützung und seine wichtigen Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit bedanken. Herrn Dr. U. Littmark danke ich für viele hilfreiche Diskussionen und für die Berechnung der Energieverlusten und der Reichweiten von Ionen in Festkörpern. Ich bedanke mich bei Herrn J. Fleischhauer für seine bereitwillige und kräftige Hilfe bei der Beseitigung von technischen Problemen. Meinen Kollegen Herrn Dr. M. Foller, Frau Dr. E. Reese und Herrn M. Wuttig danke ich für ihre Ermunterungen und ihre Bereitschaft zur Diskussion. Für ihre freundliche Unterstützung bei der Lösung einiger experimenteller Probleme danke ich Herrn Dr. H. Gnaser und Frau Dr. J. von Seggern.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. H. Wollenberger und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe C2 am Hahn-Meitner-Institut in Berlin für ihre großzügige Bereitschaft, mir die Fertigstellung meiner Dissertation neben meinen anderen Aufgaben zu ermöglichen. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dr. W. Hein und Herrn Dr. U. Scheuer für ihr sorgfältiges und kritisches Lesen der Dissertation bedanken.

Schließlich möchte ich mich sehr bei Herrn Prof. Dr. F. Viehböck vom Institut für Allgemeine Physik der Technischen Universität Wien für seine Bereitschaft bedanken, als Doktorvater zu fungieren. Herrn Prof. Dr. H. Winter danke ich herzlich für sein kritisches Lesen der Dissertation und seine engagierte Hilfe beim Erledigen vieler Formalitäten.

