

Berichte der  
Österreichischen Studiengesellschaft  
für Atomenergie Ges. m. b. H.  
Forschungszentrum Seibersdorf

Aspekte zur qualitativen und quantitativen Analyse  
in der Sekundärionenmassenspektrometrie

F. G. Rüdener  
W. Steiger  
R. Portenschlag

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards, even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

ASPEKTE ZUR QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN ANALYSE  
IN DER SEKUNDÄRIONENMASSENSPEKTROMETRIE

F.G.Rüdenauer  
W.Steiger \*  
R.Portenschlag \*\*

\* I.Physikalisches Institut der Universität Wien

\*\* Institut f. Theoretische Physik d.Universität Wien

Vortrag, gehalten beim 6.Kolloquium über metallkundliche Analyse  
Wien, 23. - 25. Oktober 1972

Österreichische  
Studiengesellschaft für Atomenergie  
Ges.m.b.H.  
Lenaugasse 10 A-1082 Wien  
Forschungszentrum Seibersdorf  
Institut für Physik

Inhalt  
=====

	Seite
Zusammenfassung .....	3
I. Einleitung .....	4
II. Qualitative Analyse .....	4
II.1. Molekulares und atomares Spektrum ....	4
II.2. Anwendungsbeispiele .....	6
III. Quantitative Analyse .....	6
III.1. Sekundärionenausbeuten .....	6
III.2. Adiabatisches Modell .....	7
III.3. Das LTE-Modell .....	12
IV. Gradientenanalyse .....	15
V. Phasenanalyse .....	16
Literatur .....	18

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, daß beim Beschuß eines Festkörpers mit energetischen Ionen Sekundär-Clusterionen mit bis zu 18 Atomen/Ion ausgesendet werden. Durch Selektion der höherenergetischen Sekundärionen können die Clusterionen zugunsten der atomaren Ionen stark unterdrückt werden. Das atomare Spektrum wird zur chemischen Elementaranalyse herangezogen, das molekulare Spektrum liefert Aufschluß über den chemischen Bindungszustand der Elemente. Zwei theoretische Modelle der Sekundärionemission, adiabatische Oberflächenionisation und thermische Dissoziation in einem LTE Plasma, werden beschrieben. Das ADI-Modell gestattet es, die Sekundärionenausbeuten von Reinformen und Spurenelementen in metallischen Matrizen bis auf einen Faktor 2 - 3 zu berechnen. Es werden dazu 2 Anpassungsparameter benötigt. Beispiele für die Gradientenanalyse an Festkörperoberflächen werden gegeben und das Konzept der charakteristischen Spektren wird erläutert, das eine Phasenanalyse von Oxiden an Metalloberflächen ermöglicht.

ABSTRACT

It is shown that during heavy ion bombardment of solids secondary cluster ions with up to 18 atoms/cluster can be emitted. Selecting out only secondary ions with high initial energy cluster ions can be discriminated against monoatomic ions. The spectrum of atomic ions usually is used for elemental analysis of a target, the cluster ion spectrum allows to obtain information concerning the chemical state of the elements present. Two theoretical models of secondary ion emission are treated: the adiabatic surface ionization model and the LTE-Plasma model. Examples for gradient analyses on solid surfaces are given and the concept of fingerprint spectra is discussed which allows phase analysis of oxidized metal surfaces.

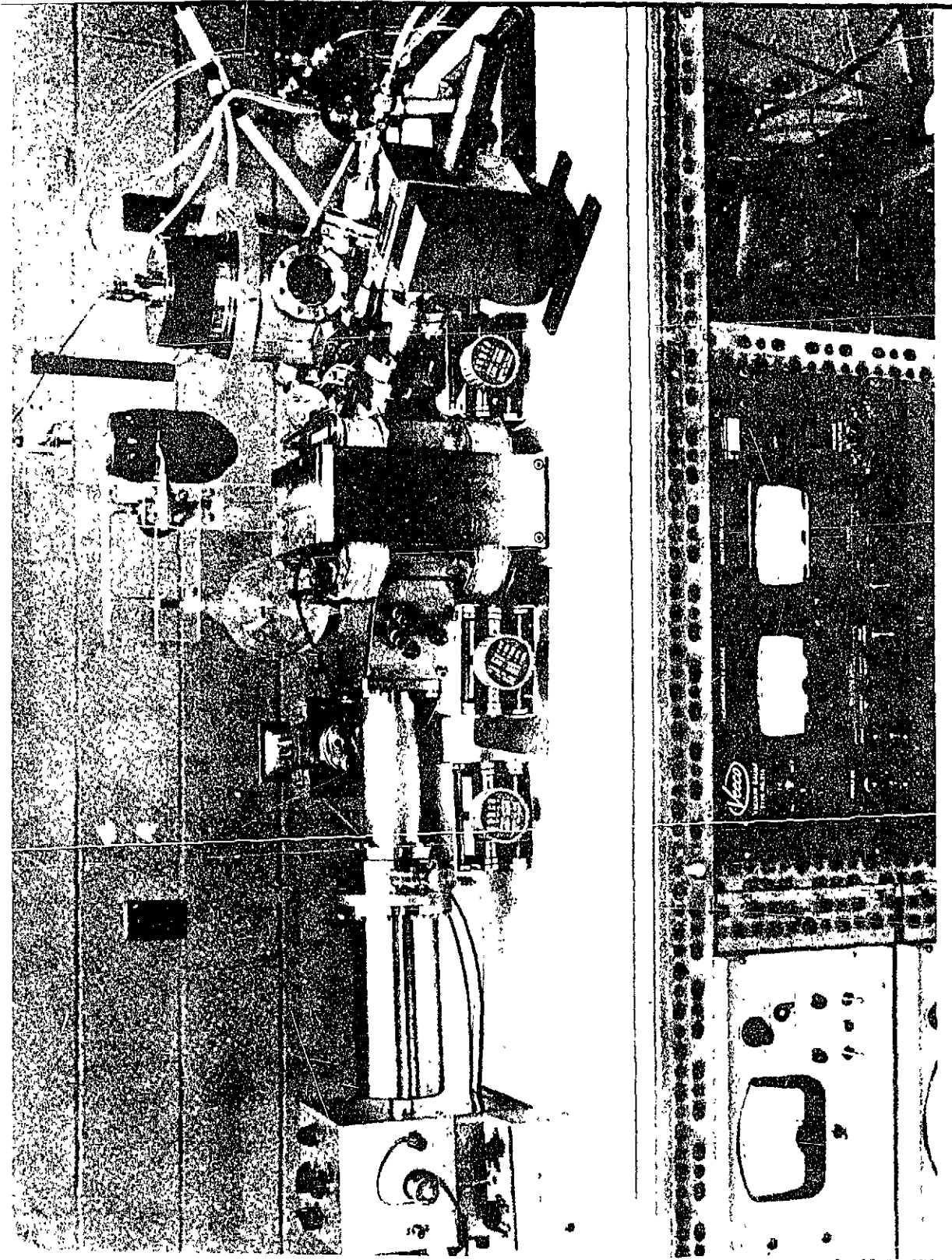
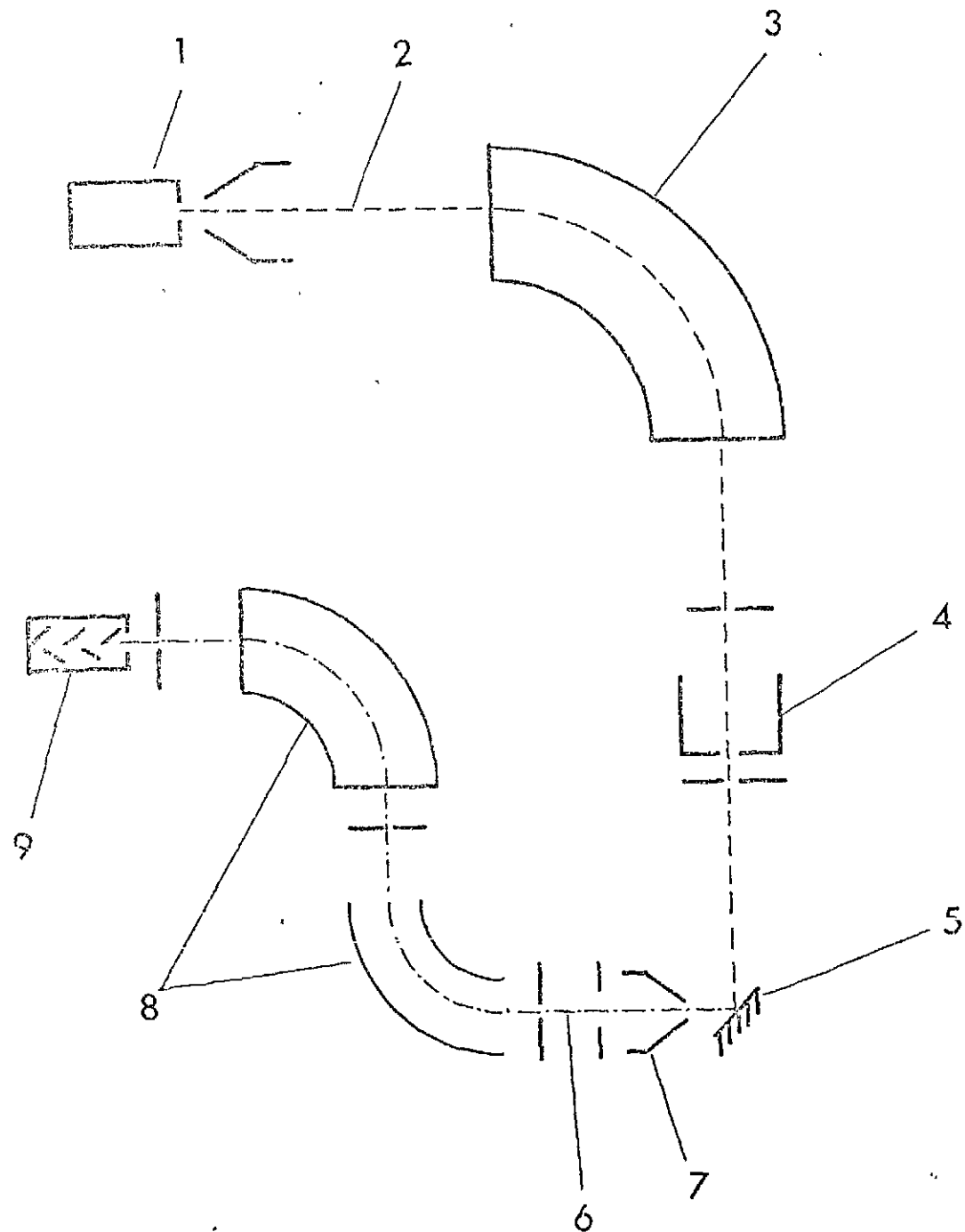
I. Einleitung

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß man durch den Beschuß einer Festkörperoberfläche mit schweren Ionen von dieser atomare Teilchen ablösen kann. Ein Bruchteil dieser Partikel ist ionisiert, sodaß es durch eine massenspektrometrische Analyse dieser (positiven oder negativen) Sekundärionen möglich ist, Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Festkörperoberfläche zu ziehen. Ein Prinzipbild eines Sekundärionenmassenspektrometers zeigt Abb. 1. In einer Primärionenquelle (1) wird der Primärionenstrahl (2) erzeugt. Aus diesem Ionenstrahl werden in dem magnetischen Sektorfeld (3) Ionen einer ganz bestimmten Massenzahl ausgesondert und mittels eines elektrostatischen Linsensystems (4) auf das Target (5) fokussiert. Bei Verwendung hochreiner Primärionengase und in UHV-Systemen kann die Massenanalyse des Primärstrahles auch wegfallen. Die vom Target emittierten Sekundärionen (6) werden durch ein weiteres elektrostatisches Linsensystem (7) in ein doppeltfokussierendes Massenspektrometer (8) fokussiert. Hier erfolgt die Massenanalyse der Sekundärionen. Das Sekundärionenmassenspektrum kann dann z.B. mittels Ionenvervielfachers (9), Elektrometerverstärkers und X-Y-Schreibers aufgezeichnet werden. Abb. 2 zeigt ein Bild eines solchen Sekundärionenmassenspektrometers. Gewöhnlich werden als Primärionen Edelgasionen von ca. 10 keV Energie verwendet, aber auch Ionen negativer Polarität und anderer Elemente wurden herangezogen. Die Beschußstromdichten am Target variieren zwischen einigen  $10^{-9} \text{ A/cm}^2$  für die statische Oberflächenanalyse nach Benninghoven<sup>1</sup> und einigen  $\text{mA/cm}^2$  für die Spurenelementanalyse<sup>2</sup>.

II. Qualitative Analyse

II.1. Molekulares und atomares Spektrum

Welche Arten von Sekundärionen werden zunächst von einem elementar reinen Target emittiert? Wir beschränken uns auf die positiven Sekundärionen: Abb. 3 zeigt das positive Sekundärionenspektrum von reinem Aluminium, das man erhält, wenn das Massenspektrometer auf



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Geprüft			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 1 Sekundärionenmassenspektrometer (Prinzip)		Ersatz für Ersetzt durch

	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Geprüft			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 2 Sekundärionenmassenspektrometer nach Liebl und Herzog		Ersatz für Ersetzt durch

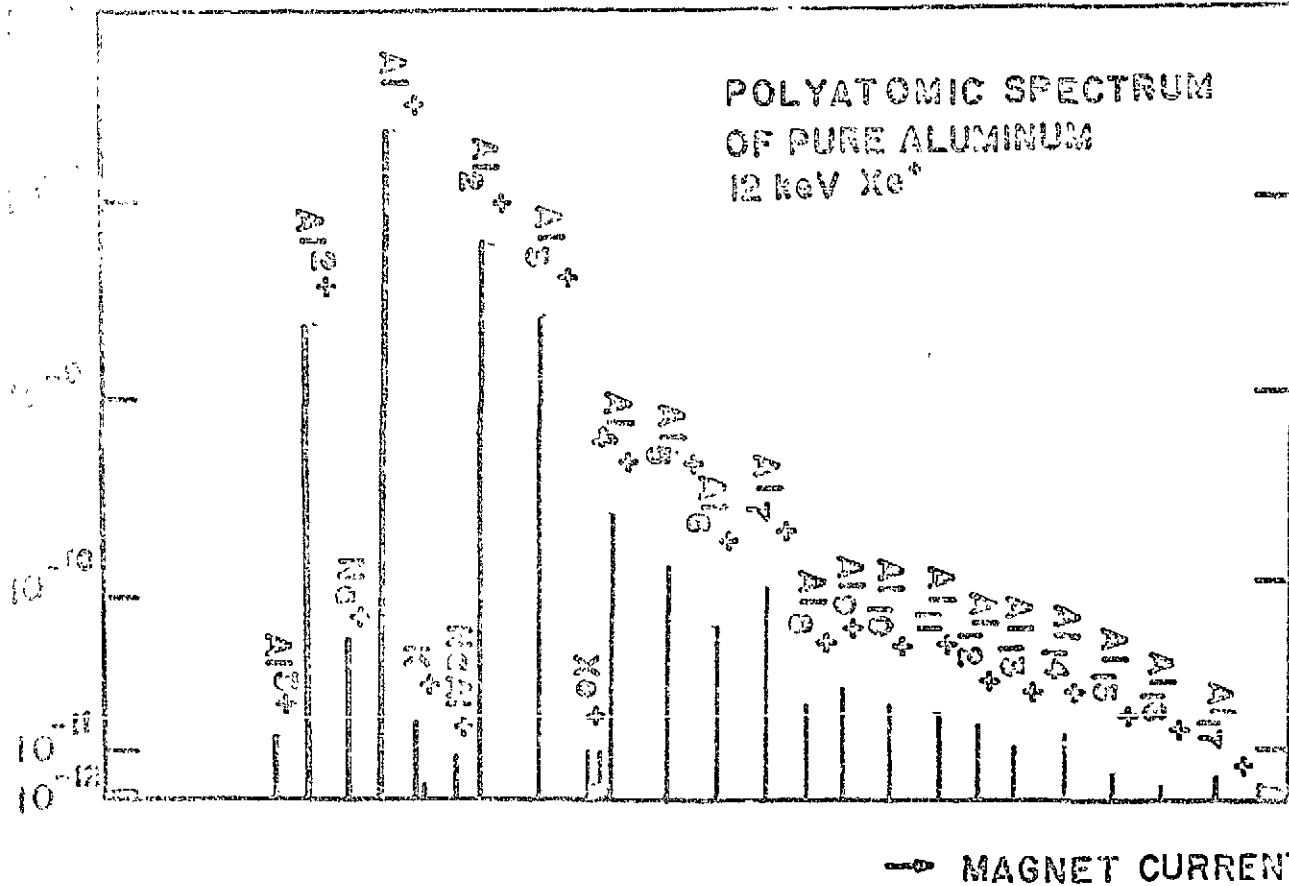
maximale Stromintensität justiert wird<sup>2</sup>. Man erkennt, daß außer den ein- und mehrfach geladenen Al-Ionen auch noch einfach geladene Al-Aggregate mit bis zu 18 Atomen emittiert werden. Die relativen Intensitäten dieser Molekülionen zeigen eine für das betreffende Element charakteristische Struktur. So zeigt Abb.4 zum Vergleich ein unter gleichen Verhältnissen aufgenommenes Si-Spektrum. Man erkennt ebenfalls eine Struktur in der Intensitätsverteilung der polyatomaren Ionen, die aber im Detail vollkommen verschieden von der der Al-Ionen ist. Das Massenspektrum einer binären Legierung (Al-13 % Mg) zeigt Abb. 5. Man erkennt außer den polyatomaren Al- und Mg-Ionen auch noch verschiedene Kombinationslinien zwischen Al und Mg und sogar Kombinationspeaks der Spurenelemente Fe und Cr mit der Al-Matrix. Ein einziges in der Probe vorkommendes Element kann also im Massenspektrum eine große Anzahl von Peaks verursachen, was für analytische Zwecke, insbesondere für den Nachweis von Spurenelementen eher als Nachteil angesehen werden kann.

Die Intensität der hochmolekularen Massenlinie läßt sich jedoch um mehrere Größenordnungen herabsetzen, wenn man sich eine charakteristische Eigenschaft der Energieverteilung der Sputterionen zunutze macht. Aus der Energieverteilung der Sekundärionen aus einem Al-Mg Target (Abb. 6) erkennt man nämlich<sup>2</sup>:

1. alle Sekundärionen haben ein ausgeprägtes Intensitätsmaximum bei Anfangsenergien zwischen 10 und 20 eV
2. auffallend ist der mäßige Intensitätsabfall der atomaren Ionen mit steigender Anfangsenergie. Die molekularen Ionen zeigen hingegen einen scharfen Intensitätsabfall, der sich mit steigender Anzahl von Atomen im Molekül noch verstärkt;
3. mehrfach geladene Ionen verhalten sich in Bezug auf die Energieverteilung wie einfach geladene Ionen
4.  $\text{Na}^+$  verhält sich in dieser Probe wie ein Molekülion. Dieses Verhalten wird öfters bei Oberflächenverunreinigungen beobachtet.

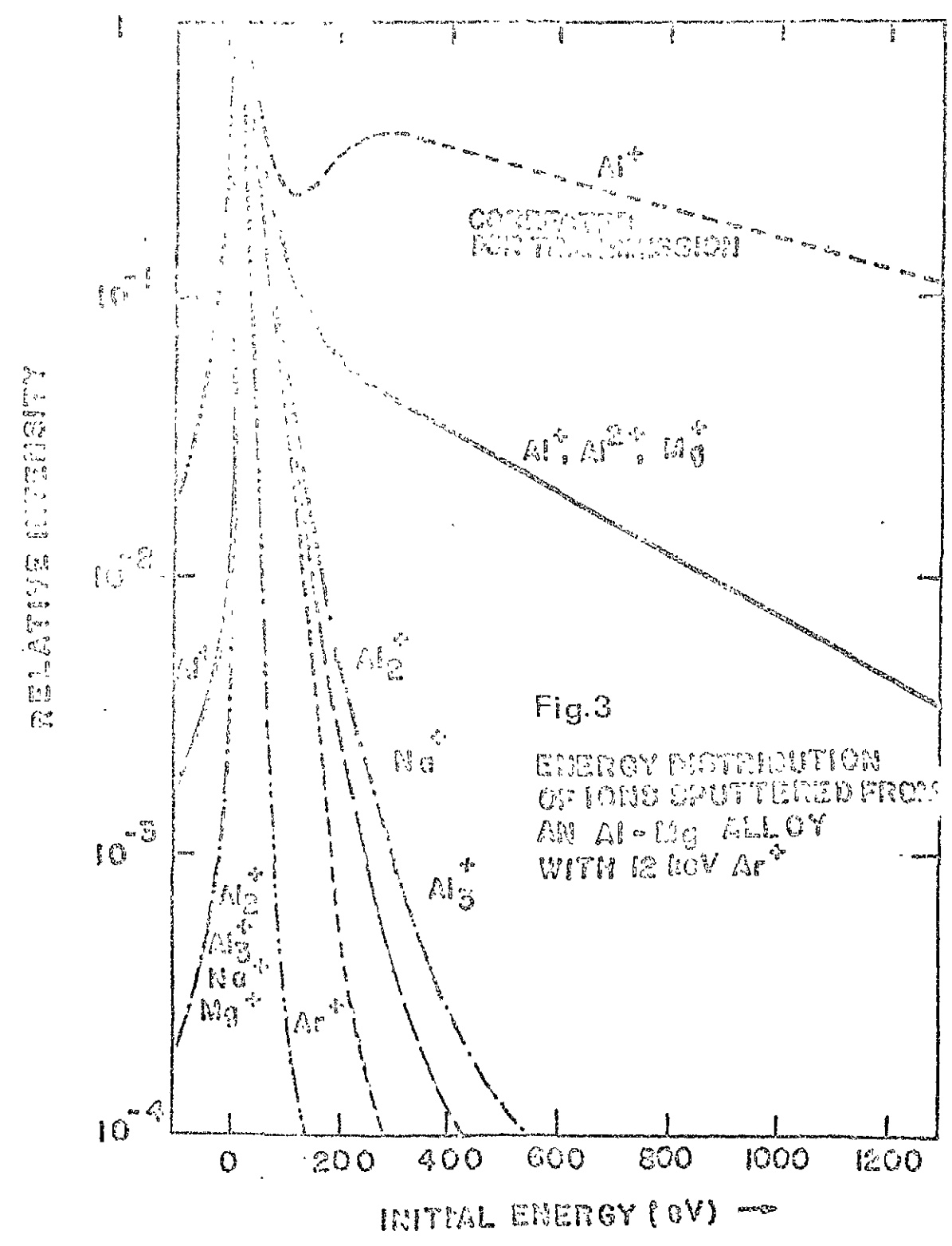
Hat man nun ein Massenspektrometer, das es gestattet, Ionen aus einem variablen Energieband ("Energiefenster") auszusondern, so kann man durch Verschiebung der Lage des Energiefensters die Intensitätsverhältnisse von molekularen und atomaren Ionen variieren.

Multiplier  
Current (amp)



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Geprüft			
Gezeichnet			
Maßstab	Abb. 3 Clusterionenstertrum von reinem Aluminium; nach Herzog et al.		Ersatz für Ersetzt durch





So wurden die Spektren in den Abb. 3, 4 und 5 mit dem Energiefenster bei 20 eV registriert ("molekulares" Spektrum). Abb. 7 zeigt ein Massenspektrum des gleichen Targets wie Abb. 5, jetzt allerdings mit dem Energiefenster bei 300 eV ("atomares" Spektrum)<sup>2</sup>. Hier ist das Spektrum wesentlich einfacher. Das Wegfallen der polyatomaren Kombinationslinien macht es möglich, die Spurenelemente Ti, Cr, Cu, Zn eindeutig zu identifizieren. In der Praxis wird i.a. das atomare Spektrum zur Elementaranalyse herangezogen, während das molekulare Spektrum Aufschlüsse über den Bindungszustand der Elemente geben kann (siehe Kap. V).

II.2. Anwendungsbeispiele

Die Abb. 8, 9 und 10 zeigen Beispiele für die Anwendung des Sekundärionenmassenspektrometers in der qualitativen Analyse von Reinetallen<sup>3</sup>, Legierungen und mineralischen Proben<sup>4</sup>. Die Identifizierung der in der Probe vorhandenen Elemente erfolgt über die Massenzahlen der Ionenstrompeaks bzw. die charakteristischen Intensitätsverhältnisse von polyisotopen Elementen und ist oft nicht eindeutig möglich. Die Peakhöhenverhältnisse hängen von der relativen Konzentration der Elemente, aber auch von vielen anderen Faktoren ab, die exakt zu berechnen gegenwärtig nur in wenigen Fällen möglich ist.

III. Quantitative Analyse

III.1. Sekundärionenausbeuten

Das Grundproblem der quantitativen Analyse in der Sekundärionenmassenspektrometrie besteht darin, die Konzentration  $c_i$  eines Elementes  $i$  in einer Matrix  $M$  aus den von der Probe emittierten Sekundärionenströmen  $I_s^i$  zu berechnen. Man setzt Proportionalität zwischen Sekundärionenstrom und Primärionenstrom  $I_p$  voraus und kann somit (für positive Ionen) schreiben

$$I_s^i = c_i \cdot S_i^+ \cdot I_p \quad (1)$$

wobei  $S_i^+$  der für das Element  $i$  charakteristische Sekundärionenausbeutekoeffizient (Ion/Ion) ist. Jede quantitative Theorie der

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gerechnet			
geprüft			
Notiz über			
Maßstab	Abb. 6 Energieverteilung von Sekundärionen aus einer Al/Mg - Legierung nach Herzog et al.		Ersetzt für Ersetzt durch



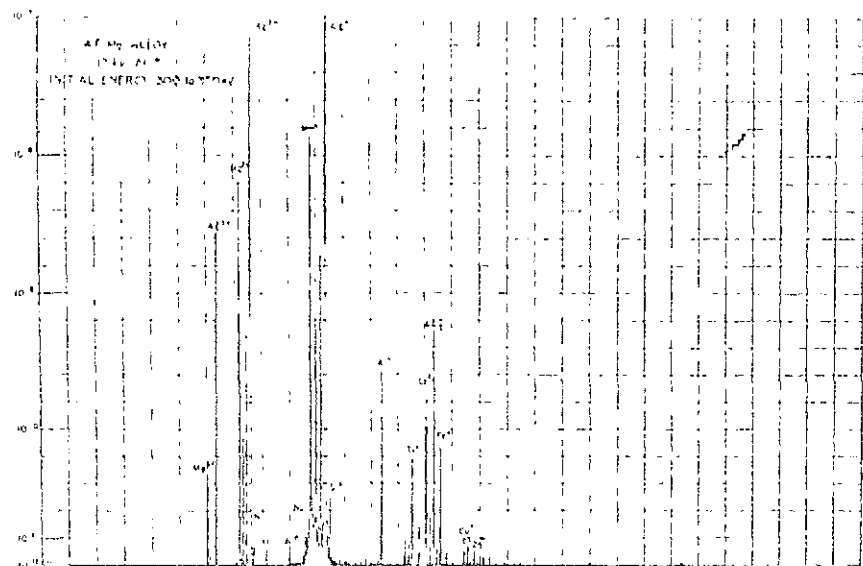


Abb. 7 Atomares Spektrum einer Al/Mg - Legierung; nach Herzog et al.

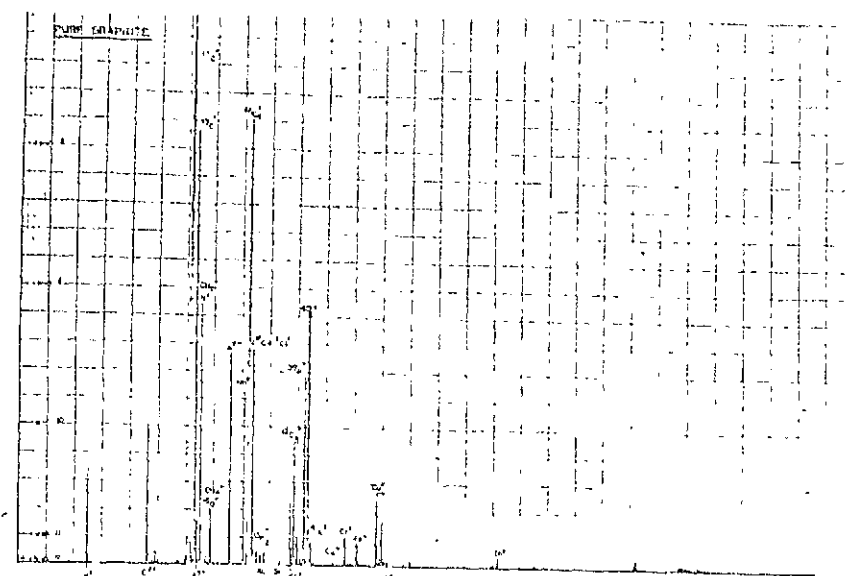


Abb. 9 Sekundärionenspektrum von reinem Graphit (10 keV Argon); nach Herzog et al;

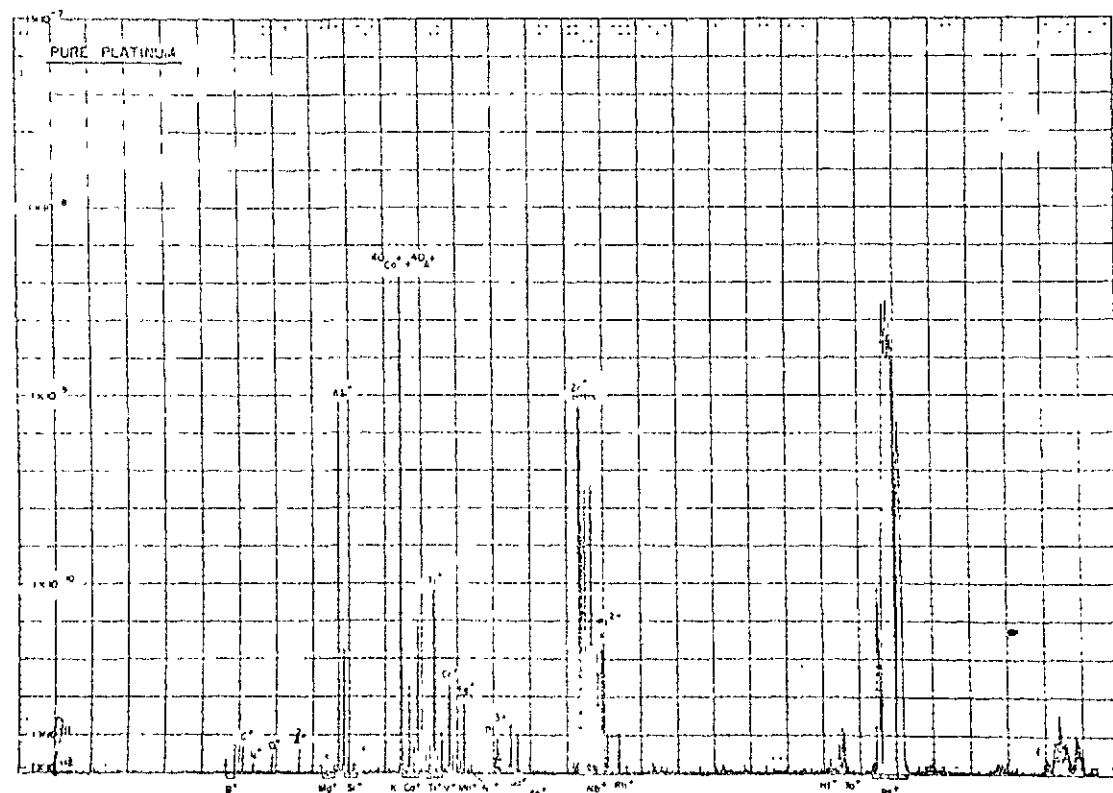


Abb. 8 Sekundärionenspektrum von reinem Pt; nach Herzog et al.

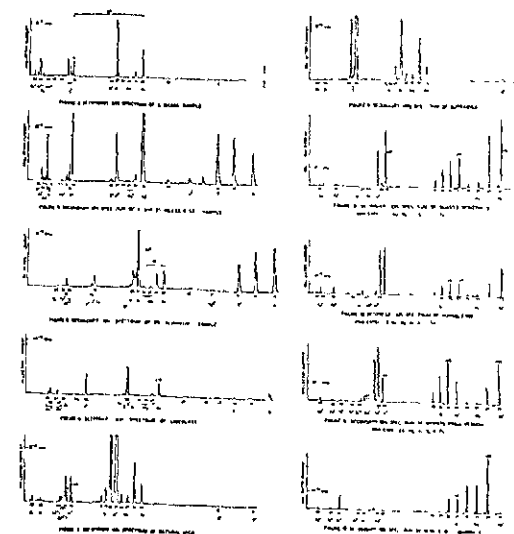


Abb. 10 Sekundärionenspektren von metallischen und mineralischen Proben; nach Liebl und Herzog

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Geprüft			
Normiert			
Maßstab			
			Ersatz für
			Ersetzt durch

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Geprüft			
Normiert			
Maßstab			
			Ersatz für

Sekundärionenausbeuten hat folgende experimentell gefundenen Tatsachen zu berücksichtigen:

1.  $S_i^+$  variiert von Element zu Element über etwa 3 Größenordnungen;
2.  $S_i^+$  ist abhängig von der Primärionenart und -energie (Abb.11);<sup>4</sup>
3.  $S_i^+$  hängt von der Matrix und ihrem Oberflächenzustand ab (Gasbedeckung, mikroskopische Strukturen etc.);
4.  $S_i^+$  ist abhängig vom chemischen Bindungszustand und
5. im höheren Konzentrationsbereich auch von der Konzentration des Elementes i. (Abb.12)<sup>4,5</sup>

Der einfachste Fall liegt vor beim Beschuß von Reinelementen mit Edelgasionen. Welche Schwierigkeiten selbst hier auftauchen, zeigen die Abb. 13 und 14. Dargestellt sind darin die von verschiedenen Autoren für 10 keV Argon-Beschuß gemessenen  $S_i^+$  Werte<sup>5,6,7,8,9</sup>. Da nur von Beske Absolutwerte für  $S_i^+$  angegeben werden, sind die Werte der anderen Autoren auf den von Beske angegebenen Wert von  $S_{Fe}^+ = 0,0135$  normiert. Kürzlich angestellte Messungen des gleichen Autors deuten allerdings darauf hin, daß in kryogepumpten Vakuumsystemen dieser Wert noch niedriger liegt. Es ist daher offensichtlich, daß bei Messungen der Sekundärionenausbeute die Einhaltung genau definierter experimenteller Bedingungen von äußerster Wichtigkeit ist.

### III.2. Adiabatisches Modell

Ein Modell, das die positiven Sekundärionenausbeuten von Reinelementen und in gewissen Fällen auch von Spurenelementen in verschiedenen Matrices quantitativ mit gewissem Erfolg zu berechnen gestattet, ist das sogenannte "adiabatische Oberflächenionisationsmodell" (AOI-Modell) von Schroeder<sup>10</sup>. Abb. 15 zeigt ein vereinfachtes Diagramm der Energieniveaus eines Atoms in der Nähe einer Metalloberfläche. Bevor das zunächst als neutral angenommene gesputterte Metallatom den Festkörper verlassen hat, gehört sein Valenzelektron dem Leitungsband (LB) an. Befindet sich das Atom in hinreichend großer Entfernung von der Oberfläche, so nimmt die Theorie an, daß sich das Valenzelektron im Grundzustand des freien Atoms befindet. Während des Durchganges des Atoms durch eine Ober-

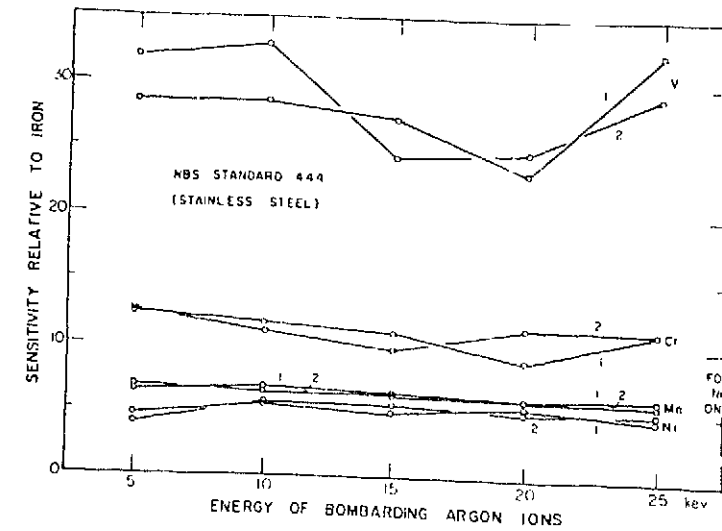


Abb.11 Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute einiger Elemente als Funktion der Beschussenergie; nach Herzog et al.

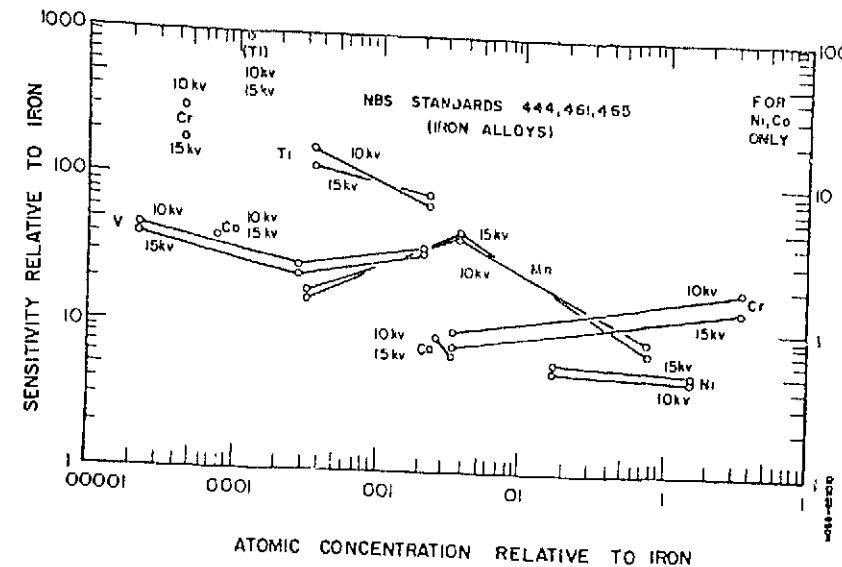
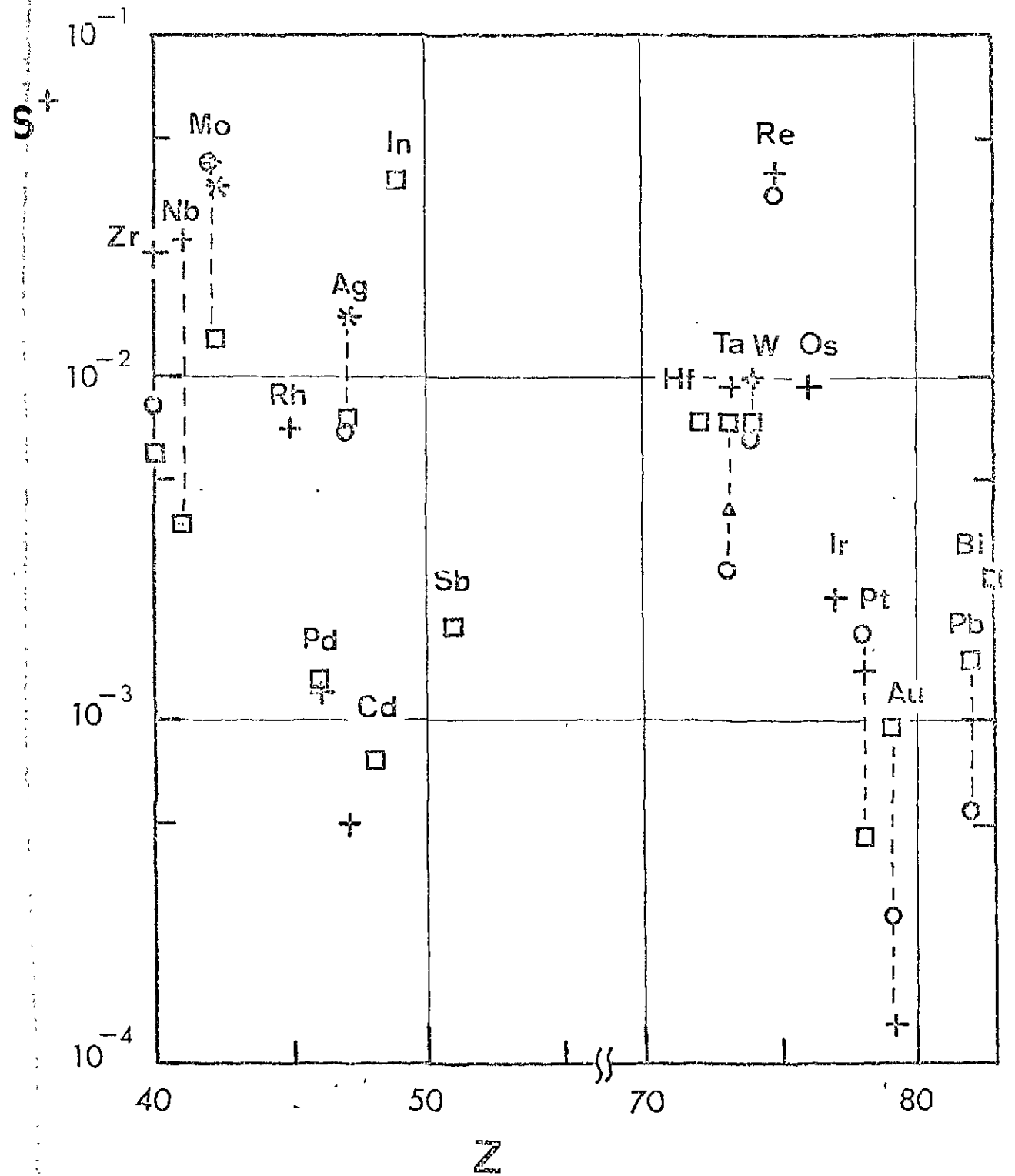
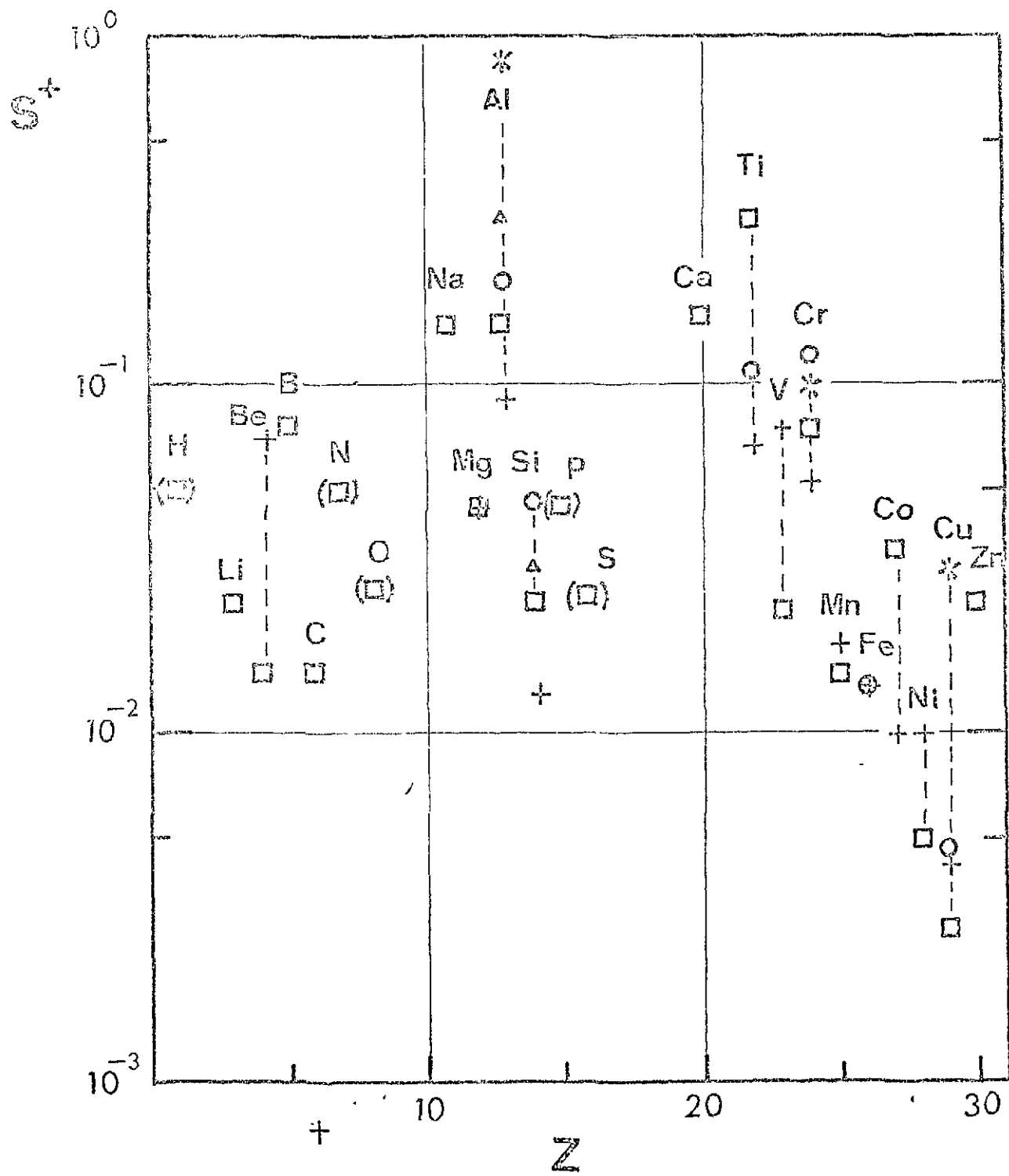


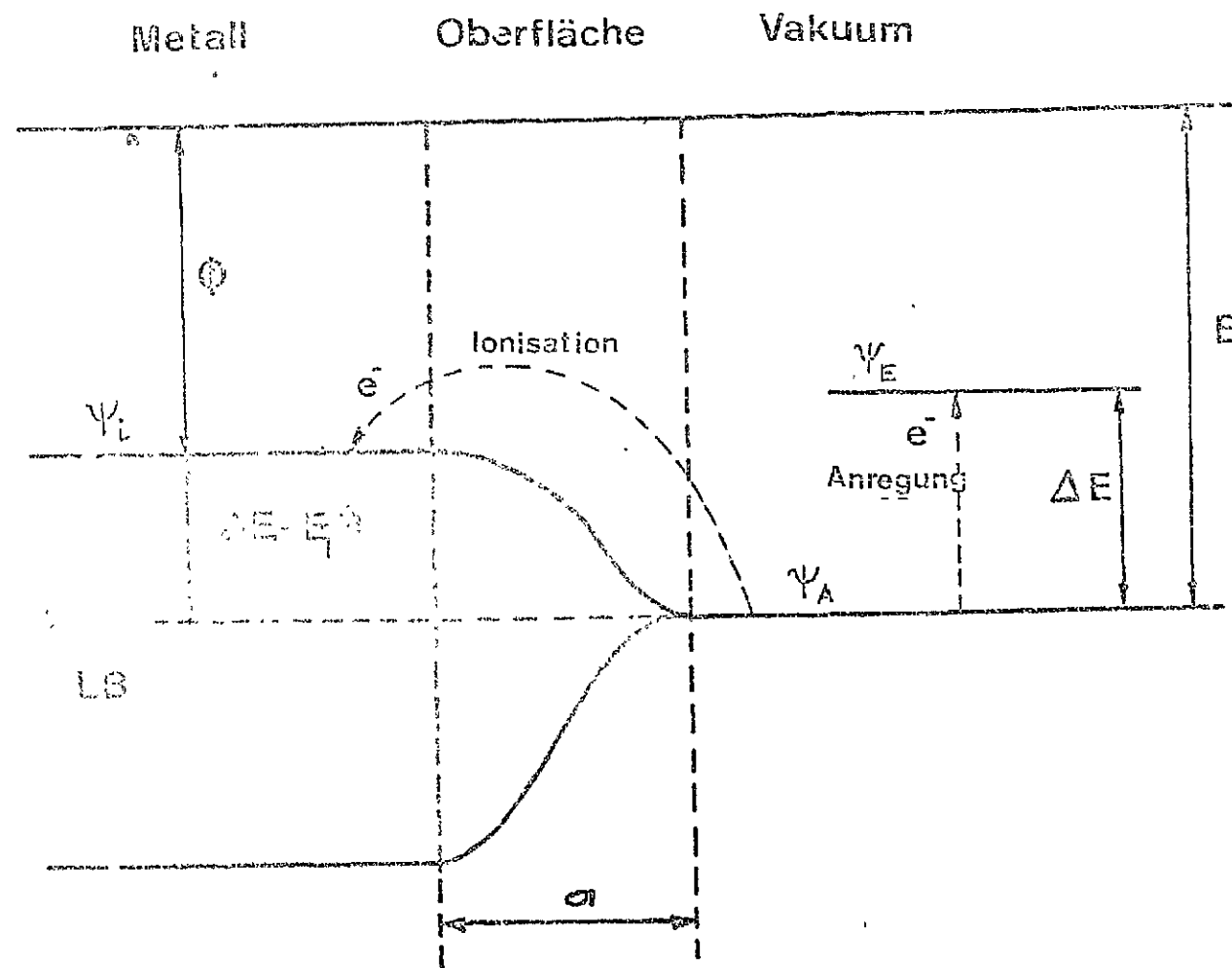
Abb.12 Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute einiger Elemente als Funktion ihrer Konzentration in einer Fe - Matrix; nach Herzog et al.

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.		
Gezeichnet					
Geprüft					
Natgenr.					
Maßstab					
				Ersatz für	
				Ersetzt durch	



	Datum	Name	Abb. 13	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet	21.8.72	Rü		
Geprüft				
Notizen				
Maßstab	Secondary ion yields ( $Z \leq 30$ )		ISO 037	
	+ Beske	□ Satkiewicz	Ersatz für	
	○ Werner	* Judson	Ersetzt durch	
	△ Andersen			

	Datum	Name	Abb. 14	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet	18.8.72	Rü		
Geprüft				
Notizen				
Maßstab	Secondary ion yields ( $Z \geq 40$ )		ISO 036	
	+ Beske	□ Satkiewicz	Ersatz für	
	○ Werner	* Judson	Ersetzt durch	
	△ Andersen			

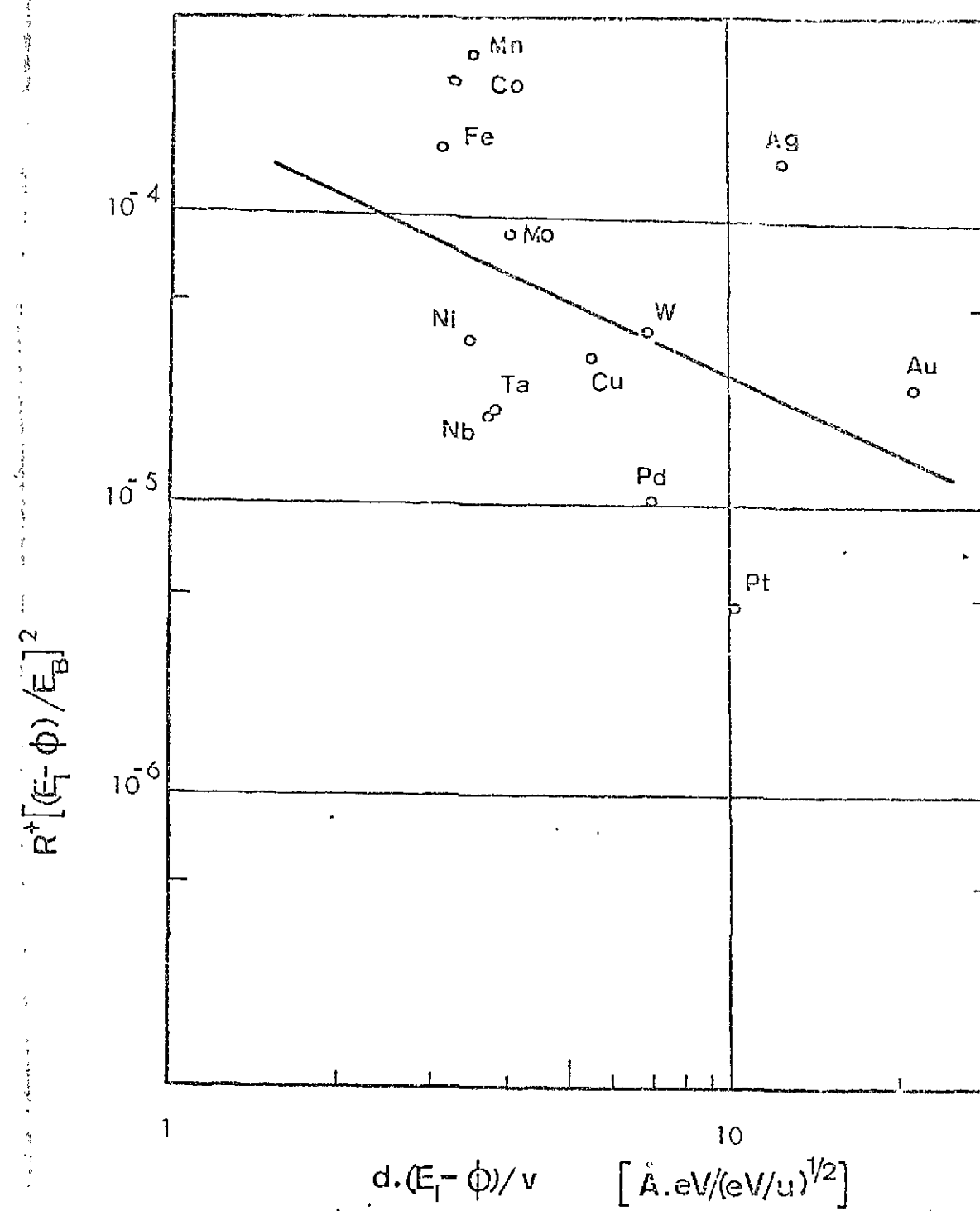
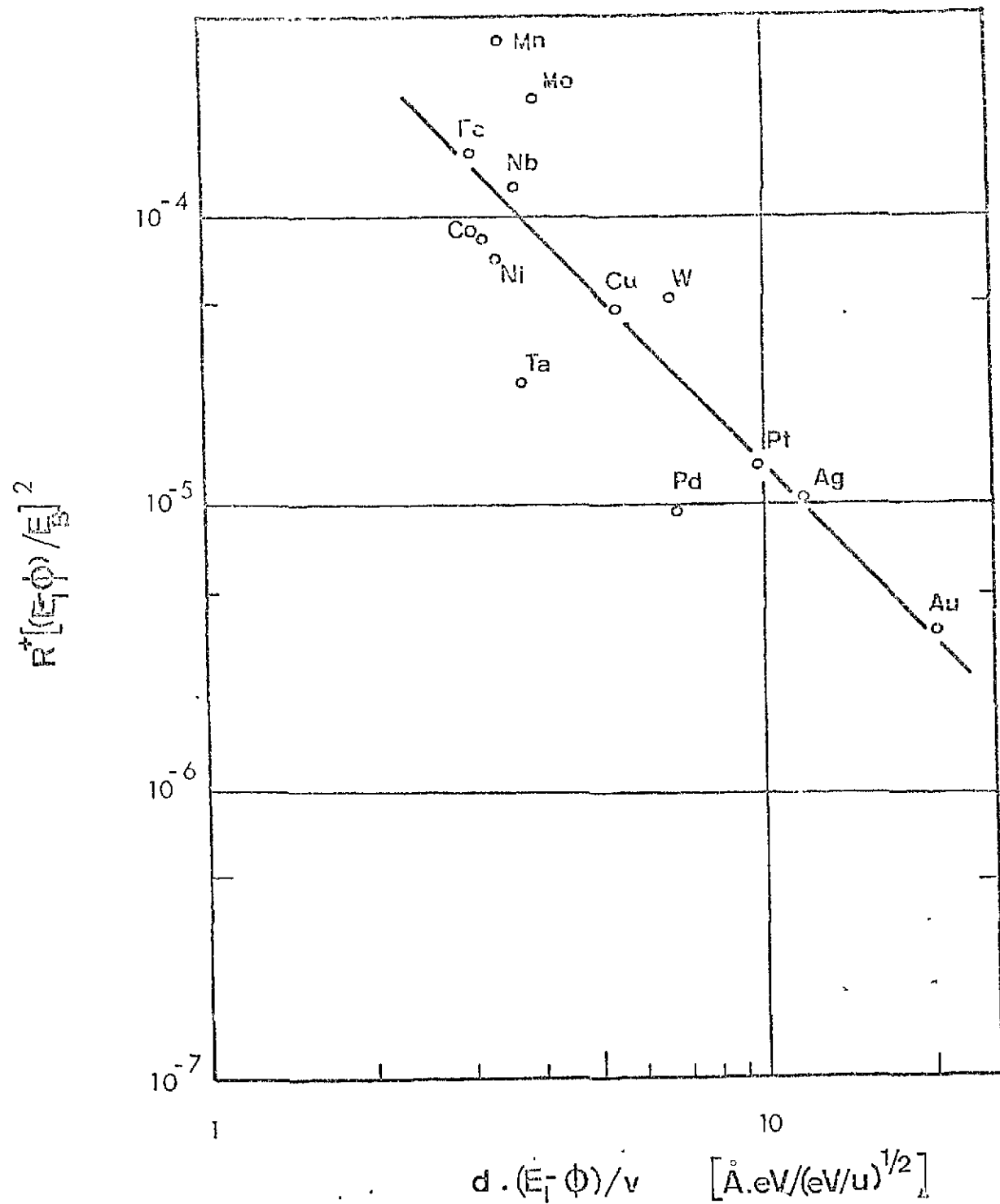


flächenzone der Dicke  $a$  ändert sich die Wellenfunktion des Elektrons von der des LB ( $\Psi_L$ ) zu der des Grundzustandes des freien Atoms ( $\Psi_A$ ). Es besteht somit während dieser kurzen Flugstrecke eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit in einen Zustand, der vom Grundzustand des freien Atoms verschieden ist. Dieser Übergang des Elektrons kann entweder in einen angeregten Zustand des freien Atoms ( $\Psi_E$ ) oder zurück in einen Zustand am oberen Rand des LB erfolgen. Die letztgenannte Möglichkeit löst ein positives Ion außerhalb des Metalles zurück. Ist die Zeitdauer des Durchfliegens der Oberflächzone  $t = a/v$  ( $v$ ... Geschwindigkeit des Teilchens) groß gegenüber der charakteristischen Übergangszeit  $\tau \approx \hbar/\Delta E$  ( $\Delta E$ ... Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand), so läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit quantenmechanisch nach der adiabatischen Approximation berechnen. Unter bestimmten Annahmen über den Verlauf des Potentials in der Oberflächzone erhält man für den Fall der Ionisation ( $\Delta E = E_I - \phi$ ) für das Verhältnis der positiv geladen und neutral emittierten Atome der Art  $i$  nach Schroeder

$$R_i^+ = S_i^+/S_i^0 = [E_B/(E_I - \phi)]^2 \cdot [\hbar v/a(E_I - \phi)]^n \quad (2)$$

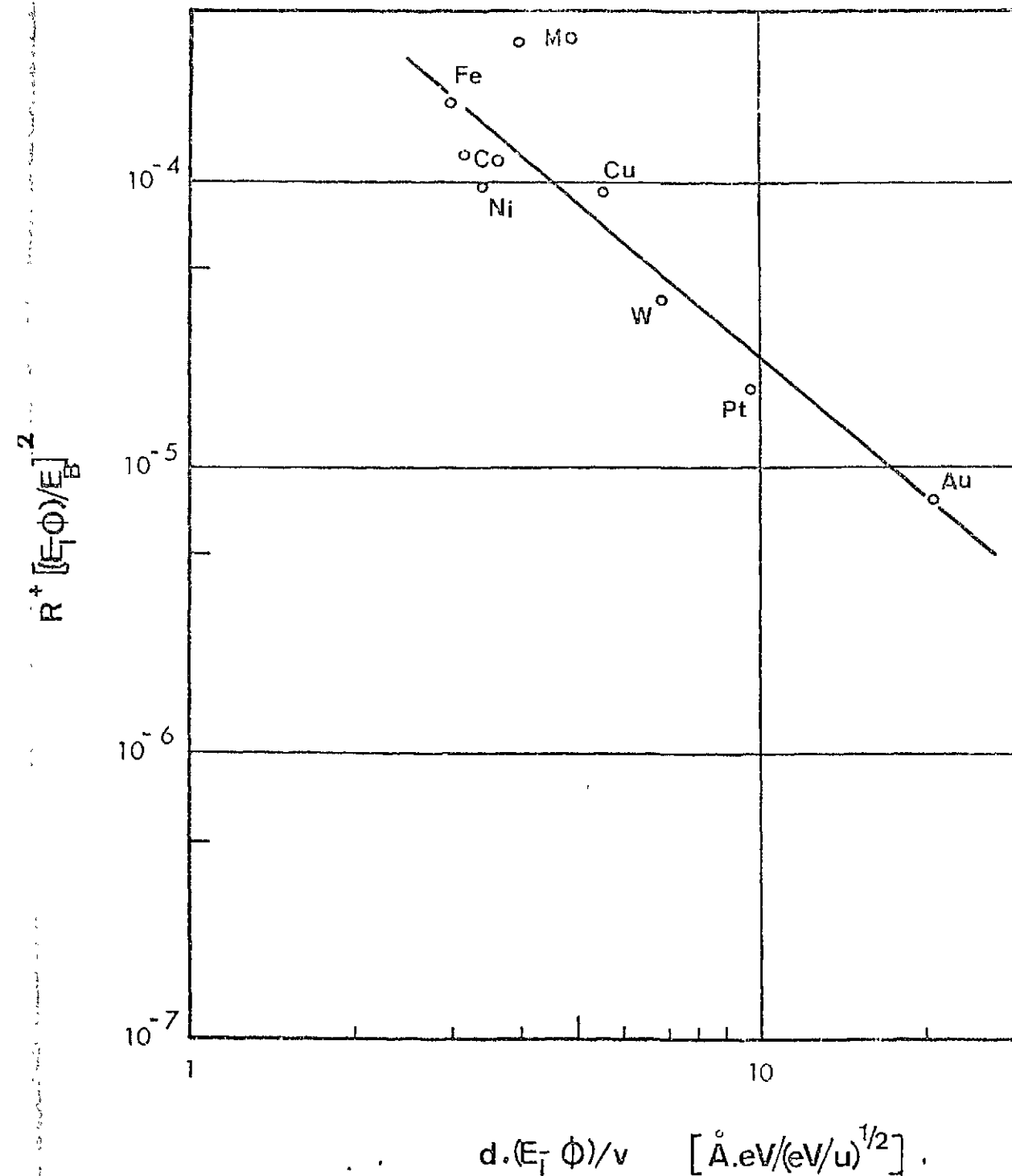
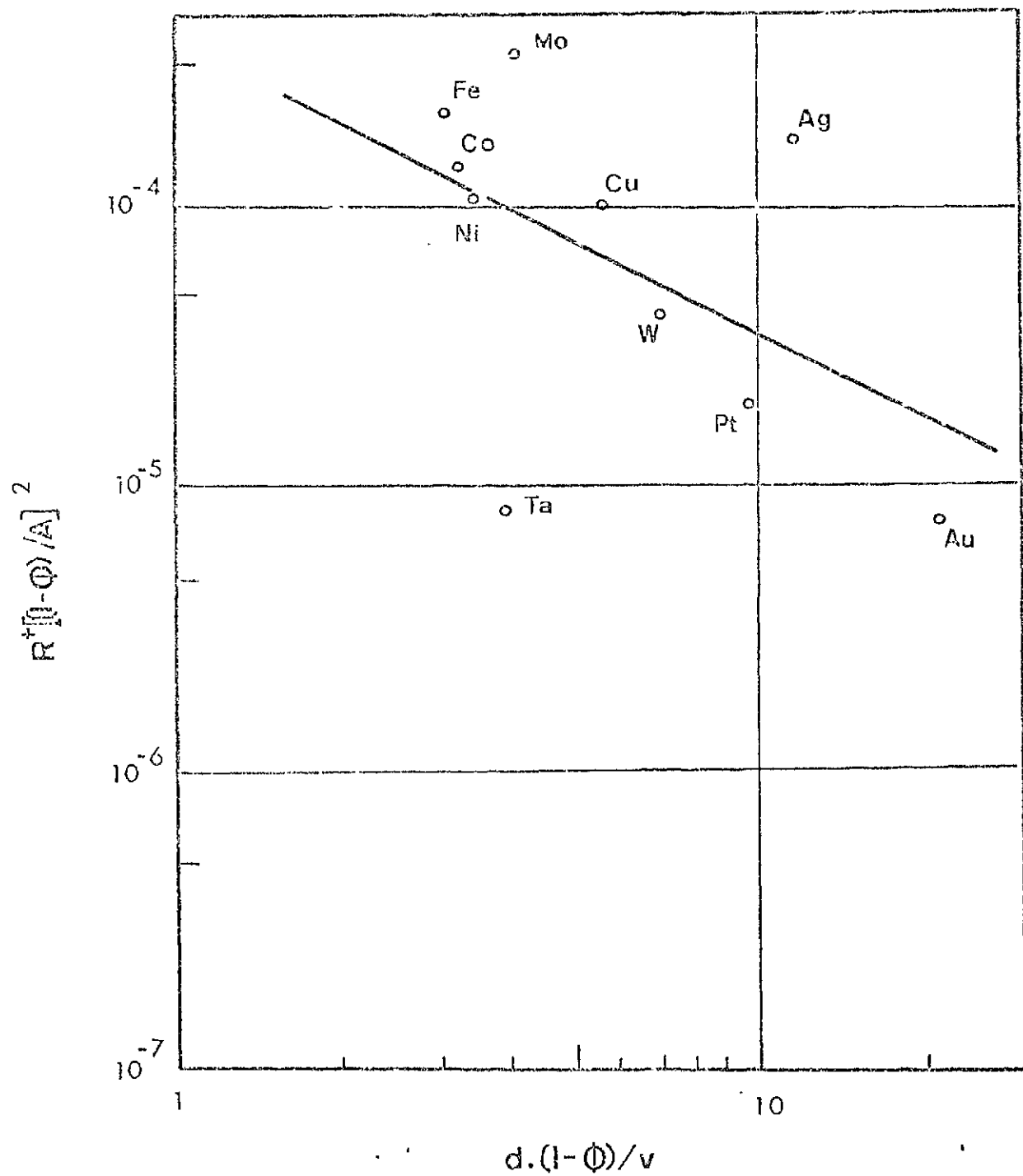
Hier bedeutet  $S_i^+$  ... Sekundärionenkoeffizient,  $S_i^0$  ... Sputterkoeffizient,  $E_B$  ... Bindungsenergie eines Oberflächenatoms,  $E_I$  ... Ionisierungsenergie,  $\phi$  ... Elektronenaustrittsarbeit. In (2) sind die Dicke  $a$  der Oberflächzone und der Exponent  $n$  Anpassungsparameter, deren Wert unabhängig vom Element ist. Die Abb. 16-19 stellen in einem geeigneten Koordinatensystem die aus Messungen von  $S_i^+$  und  $S_i^0$  gebildeten  $R$ -Werte als Funktionen der in (2) enthaltenen weiteren Materialparameter dar. Dabei wurden in allen Figuren  $E_I$  und  $\phi$  einem Standard-Tabellenwerk entnommen, für  $E_B$  wurde die Sublimationsenergie eingesetzt, mittlere Werte der Emissionsgeschwindigkeit  $v$  wurden aus Meßdaten von Kopitzki und Stier<sup>11</sup> abgeleitet und für  $S_i^0$  bei 10 keV  $A^+$ -Bombardement wurden die Werte von Beske<sup>5</sup> eingesetzt. In dem gewählten Koordinatensystem müßten alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen, aus deren Neigung sich der Exponent  $n$  und aus deren Achsenabschnitt sich die Oberflächendicke  $a$  berechnen läßt. Man erkennt, daß die Worte von Beske (Abb. 16) relativ gut durch die numerisch

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gerechnet	16.10.72	Ria	
Gearbeitet			
Norm 2007			
Meßstab	Energieniveaus in der Nähe einer Metalloberfläche		
	Abb. 15		Ersatz für
			Ersetzt durch



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet	16.10.72	Rü	
Geprüft			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 16 Fit der ADI-Theorie an Meßwerte von Baske		Ersatz für Ersetzt durch

	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet	16.10.72	Rü	
Geprüft			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 17 Fit der ADI-Theorie an Meßwerte von Satkiewicz		Ersatz für Ersetzt durch



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.		
Gezeichnet	14. 10. 72	Rü			
Geprüft					
Normgepr.					
Maßstab	Abb. 18				
	Fit der ADI-Theorie an Meßwerte von Werner				
	Ersatz für				
	Ersetzt durch				

	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.		
Gezeichnet	16. 10. 72	Rü			
Geprüft					
Normgepr.					
Maßstab	Abb. 19				
	Fit der ADI-Theorie an Meßwerte von Werner				
	(Ag und Ta weggelassen)				
	Ersatz für				
	Ersetzt durch				

den Meßpunkten gefittete Ausgleichsgerade dargestellt worden und daß auch die Messungen von Werner gut durch eine Gerade gefittet werden können, wenn man die Punkte für Ag und Ta wegläßt. In Tab. I. sind die aus den Meßdaten der genannten Autoren berechneten Werte von n und a sowie die mittlere relative Abweichung  $\Delta R/R$  des Ionisierungsgrades R von der Ausgleichsgeraden dargestellt.

Tabelle I

	n	a (Å)	$\Delta R/R$	$k = \frac{a}{d}$
Beske, nach Schrooer	2.43	1.42	3	-
Beske, diese Arbeit	2.424	1.483	2.0	-
" " "	2.25	-	2.0	0.75
Satkiewicz "	0.89	2156.0	3.4	-
" "	0.90	-	3.4	683.0
Werner	1.01	442.0	3.2	-
"	0.99	-	3.1	201.0
Werner, ohne Ta und Ag	1.705	-	1.6	3.23

Man erkennt, daß die adiabatische Theorie die Meßwerte eines einzelnen Autors bis auf einen Faktor von etwa 2 genau darstellen kann (Beske), daß aber die Abweichungen der Anpassungsparameter a und n zwischen den verschiedenen Autoren außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Um diese Unstimmigkeiten zu beheben, wurde zunächst versucht, die Formel (2) statt für eine mittlere Emissionsgeschwindigkeit v für ein Geschwindigkeitsspektrum endlicher Breite auszuwerten, was ja den tatsächlichen Gegebenheiten besser entsprechen sollte. Dabei konnte analytisch nachgewiesen werden, daß für eine beliebige Form des Geschwindigkeitsspektrums  $f(v)dv$  mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  auch der Wert  $R_i$  unverändert gleich  $R_i(\bar{v})$  bleibt, solange nur das Geschwindigkeits-

spektrum von einem einzigen Parameter abhängt<sup>12</sup>. Weiters wurde der Ansatz versucht, daß die Dicke der Oberflächenschicht der Gitterkonstanten d des Metalls proportional sei,

$$a = k \cdot d \quad (3)$$

also nicht für alle Elemente den gleichen Wert hat. Dadurch wird der Faktor k anstatt a der neue Anpassungsparameter. Durch diesen Ansatz ergeben sich bei einigen Autoren leichte Verbesserungen in den mittleren relativen Abweichungen  $\Delta R/R$  (siehe Tab. I.).

Für den Ionisierungsgrad einer Verunreinigung I, die aus einer Matrix M emittiert wird, gilt der gleiche Gedankengang, der zur Formel (2) führte. Schrooer setzt in diesem Falle die Bindungsenergie  $E_B$  des an der Oberfläche sitzenden Verunreinigungsatoms gleich dem arithmetischen Mittel aus den Bindungsenergien des reinen Verunreinigungselementes,  ${}^i E_B$  und des reinen Matrixmetalles,  ${}^M E_B$  und nimmt für die Elektronenaustrittsarbeit der verunreinigten Matrixoberfläche den Wert  $\phi_M$  des reinen Matrixmetalles. Für die mittlere Emissionsgeschwindigkeit  $v_i$  des Verunreinigungsatoms wird aus der Theorie der binären harten Kugelstöße gesetzt

$$v_i = v_M \cdot \frac{2m_M}{(m_i + m_M)} \quad (4)$$

wobei für  $v_M$  der Wert des reinen Matrixmetalles genommen wird und  $m_i$  bzw.  $m_M$  die Massen von Verunreinigungs- bzw. Matrixatoms sind. Es ergibt sich somit die Formel

$$R_i = \left[ \frac{{}^i E_B + {}^M E_B}{2({}^i E_I - \phi_M)} \right]^2 \cdot \left[ \frac{2 \pi v_M m_M}{a (m_i + m_M) ({}^i E_I - \phi_M)} \right]^n \quad (5)$$

a und n haben die gleichen universellen Werte wie für Reismetalle. In (5) kommt die Konzentration  $c_i$  der Verunreinigung nicht vor. Um diesen Mangel zu beheben, machen wir folgende stark vereinfachende Ansätze über die Abhängigkeit der Größen  $S^0$ ,  $E_B$ ,  $\phi$  und v aus Formel (2) von der Konzentration

den Meßpunkten gefittete Ausgleichsgerade dargestellt werden und daß auch die Messungen von Werner gut durch eine Gerade gefittet werden können, wenn man die Punkte für Ag und Ta wegläßt. In Tab. I. sind die aus den Meßdaten der genannten Autoren berechneten Werte von n und a sowie die mittlere relative Abweichung  $\Delta R/R$  des Ionisierungsgrades R von der Ausgleichsgeraden dargestellt.

Tabelle I

	n	a (Å)	$\Delta R/R$	$k = \frac{a}{d}$
Beske, nach Schrooer	2.43	1.42	3	-
Beske, diese Arbeit	2.424	1.483	2.0	-
" " "	2.25	-	2.0	0.75
Salkiewicz "	0.89	2156.0	3.4	-
" "	0.90	-	3.4	683.0
Werner	1.01	442.0	3.2	-
"	0.99	-	3.1	201.0
Werner, ohne Ta und Ag	1.705	-	1.6	3.23

Man erkennt, daß die adiabatische Theorie die Meßwerte eines einzelnen Autors bis auf einen Faktor von etwa 2 genau darstellen kann (Beske), daß aber die Abweichungen der Anpassungsparameter a und n zwischen den verschiedenen Autoren außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Um diese Unstimmigkeiten zu beheben, wurde zunächst versucht, die Formel (2) statt für eine mittlere Emissionsgeschwindigkeit v für ein Geschwindigkeitsspektrum endlicher Breite auszuwerten, was ja den tatsächlichen Gegebenheiten besser entsprechen sollte. Dabei konnte analytisch nachgewiesen werden, daß für eine beliebige Form des Geschwindigkeitsspektrums  $f(v)dv$  mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$  auch der Wert  $R_i$  unverändert gleich  $R_i(\bar{v})$  bleibt, solange nur das Geschwindigkeits-

spektrum von einem einzigen Parameter abhängt<sup>12</sup>. Weiters wurde der Ansatz versucht, daß die Dicke der Oberflächenschicht der Gitterkonstanten d des Metalls proportional sei,

$$a = k \cdot d \quad (3)$$

also nicht für alle Elemente den gleichen Wert hat. Dadurch wird der Faktor k anstatt a der neue Anpassungsparameter. Durch diesen Ansatz ergeben sich bei einigen Autoren leichte Verbesserungen in den mittleren relativen Abweichungen  $\Delta R/R$  (siehe Tab. I.).

Für den Ionisierungsgrad einer Verunreinigung I, die aus einer Matrix M emittiert wird, gilt der gleiche Gedankengang, der zur Formel (2) führte. Schrooer setzt in diesem Falle die Bindungsenergie  $E_B$  des an der Oberfläche sitzenden Verunreinigungsatoms gleich dem arithmetischen Mittel aus den Bindungsenergien des reinen Verunreinigungselementes,  $^i E_B$  und des reinen Matrixmetalles,  $^M E_B$  und nimmt für die Elektronenaustrittsarbeit der verunreinigten Matrixoberfläche den Wert  $\phi_M$  des reinen Matrixmetalles. Für die mittlere Emissionsgeschwindigkeit  $v_i$  des Verunreinigungsatoms wird aus der Theorie der binären harten Kugelstöße gesetzt

$$v_i = v_M \cdot \frac{2m_M}{(m_i + m_M)} \quad (4)$$

wobei für  $v_M$  der Wert des reinen Matrixmetalles genommen wird und  $m_i$  bzw.  $m_M$  die Massen von Verunreinigungs- bzw. Matrixatome sind. Es ergibt sich somit die Formel

$$R_i = \left[ \frac{(^i E_B + ^M E_B)}{2(^i E_I - \phi_M)} \right]^2 \cdot \left[ \frac{2 \cdot v_M \cdot m_M}{a \cdot (m_i + m_M) \cdot (^i E_I - \phi_M)} \right]^n \quad (5)$$

a und n haben die gleichen universellen Werte wie für Reinelemente. In (5) kommt die Konzentration  $c_i$  der Verunreinigung nicht vor. Um diesen Mangel zu beheben, machen wir folgende stark vereinfachende Ansätze über die Abhängigkeit der Größen  $S^0$ ,  $E_B$ ,  $\phi$  und v aus Formel (2) von der Konzentration



$$S_i^0(c_i) = (1-c_i)S_M^0 + c_i S_i^0 \quad (6)$$

$$iE_B(c_i) = \left[ (1-c_i)^m E_B + (1+c_i) iE_B \right] / 2 \quad (7)$$

$$\phi(c_i) = (1-c_i)\phi_M + c_i \phi_i \quad (8)$$

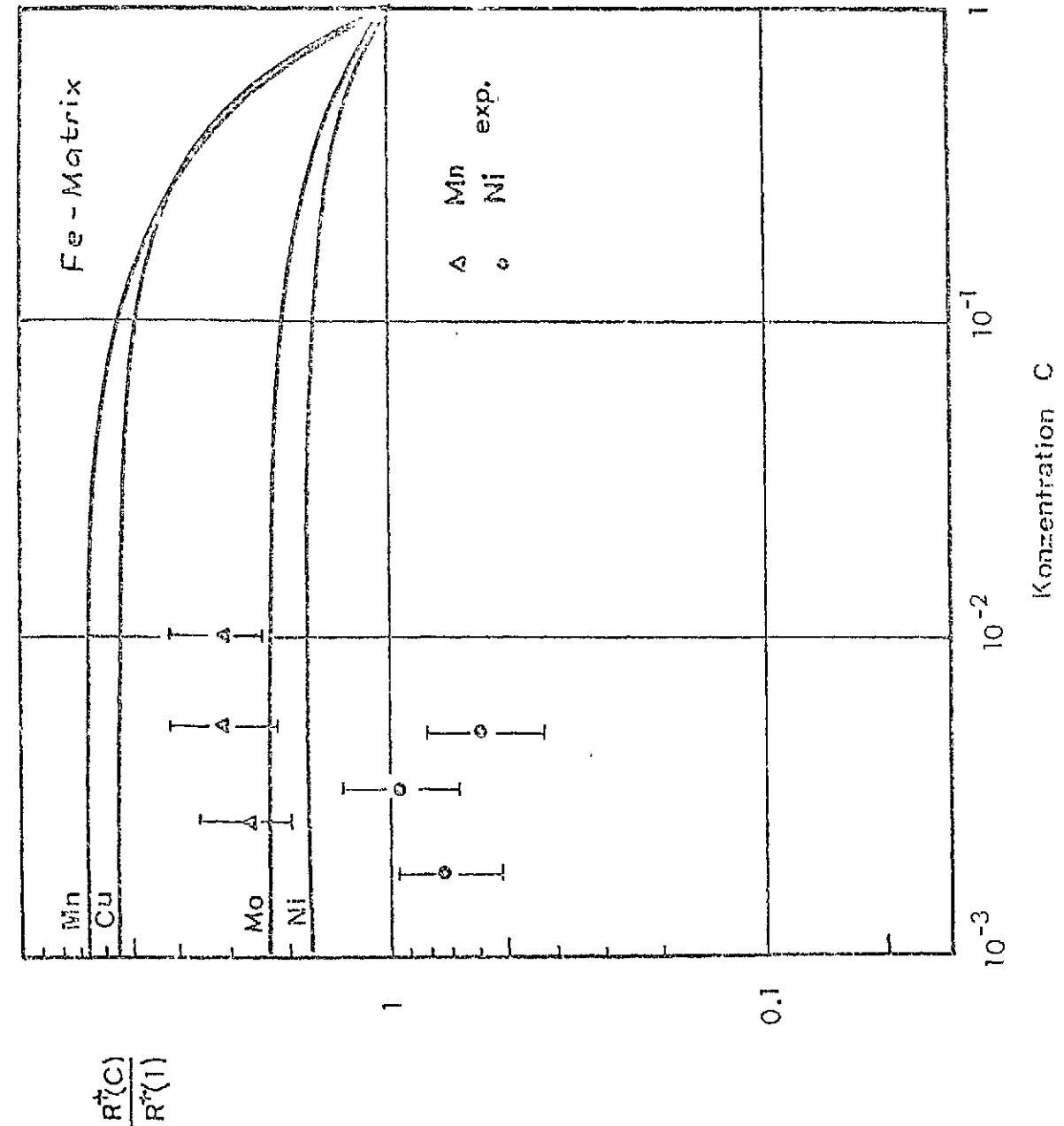
$$v_i(c_i) = 2(1-c_i)v_M \cdot m_M / (m_M + M_i) + c_i v_i \quad (9)$$

und berechnen die offenbar konzentrationsabhängige und matrixabhängige Sekundärionenausbeute nach

$$S_i^+(c_i) = S_i^0(c_i) \cdot \left[ iE_B(c_i) / (iE_I - \phi(c_i)) \right]^2 \cdot \left[ v_i(c_i) / a(iE_B - \phi(c_i)) \right]^n \quad (10)$$

Dieser Ansatz bewirkt, daß  $R_i$  für  $c_i \rightarrow 0$  in die von Schroeder angegebene Formel (5) und für  $c_i \rightarrow 1$  in den für das Reinmetall  $i$  nach Formel (2) berechneten Wert übergeht. In Abb. 20 ist das nach (10) berechnete Verhältnis  $S_i^+(c_i)/S_i^+(1)$  für verschiedene Verunreinigungen in einer Eisenmatrix als Funktion der Konzentration dargestellt und mit den Messungen von Beske<sup>5</sup> verglichen. Die Konstanz von  $S_i^+$  für Konzentrationen  $c_i \leq 5\%$  wird befriedigend wiedergegeben. Die Unterschiede in den Ionisierungsausbeuten eines Elementes  $i$  als Spurenverunreinigung und als Reinmetall können aus (10) bis auf einen Faktor von ca. 3 genau berechnet werden. Abb. 21 zeigt die berechnete Abhängigkeit von  $S_i^+$  für eine Reihe von Elementen in einer Au-Matrix. Man erkennt, daß im Gegensatz zu Abb. 20 die Ausbeute eines Elementes als Spurenverunreinigung auch niedriger als die des Reinmetalls sein kann. Meßdaten für diese Verunreinigungs-Matrixkombinationen liegen nicht vor.

Zusammenfassend kann über den gegenwärtigen Stand der AOI-Theorie gesagt werden, daß die ohne Verwendung von Standards erzielten Genauigkeiten für eine absolute Spurenelementanalyse von polykristallinen Metallen in vielen Fällen ausreichen dürften, daß aber eine Verbesserung der Absolutgenauigkeit an den vorläufig ungenügenden Informationen über die verwendeten Materialparameter scheitert. Es erscheint daher als dringend notwendig, die Messungen von  $S^+$ ,  $S^0$ ,  $E_B$ ,  $\phi$ ,  $v$  unter genau definierten Probenbedingungen möglichst simultan an einer Probe zu wiederholen.



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet	16.10.72	Rü	
Geprüft			
Normgeber			
Maßstab	Abb. 20 Konzentrationsabhängigkeit des Ionisierungsgrades nach der AOI-Theorie Meßwerte nach Beske		Ersatz für

III.3. Das LTC - Modell

1972 veröffentlichte C.A. Andersen eine quantitative Theorie der Sekundärionenausbeuten<sup>13</sup>, die seine experimentell gefundenen Ausbeutewerte von Verunreinigungen in Metallen, Nichtleitern und Mineralen unter O<sup>+</sup>-Ionenbeschuss gut wiederzugeben scheint. Die Theorie nimmt an, daß sich unter dem Ionenbombardement in einer schmalen Zone nahe der Targetoberfläche ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTC) zwischen Ionen, Neutralatomen und Elektronen einstellt. Dieses Gleichgewicht ist charakterisiert durch eine Temperatur T und den daraus resultierenden Konzentrationen von geladenen und ungeladenen Teilchen. Der Zustand der Oberflächenzone ist dem eines LTE-Plasmas ähnlich. In diesem Falle lassen sich die Konzentrationen der Teilchen in zwei aufeinanderfolgenden Ionisationsstufen n<sub>i</sub> und n<sub>i+1</sub> durch die Saha-Eggert-Gleichung ausdrücken

$$\frac{n_{i+1} \cdot n_e}{n_i} = \frac{2 P_{i+1}(T)}{P_i(T)} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-\frac{I_{E_{i+1}} - \Delta E_i}{kT}} \quad (11)$$

wobei

n<sub>e</sub>... Elektronenkonzentration in der Oberflächenzone

P<sub>i+1</sub>, P<sub>i</sub>... Zustandssummen der Ionisierungsstufen i+1, i

m<sub>e</sub>... Elektronenmasse

I<sub>E<sub>i+1</sub></sub>... Ionisierungsenergie der i+1-ten Ionisierungsstufe

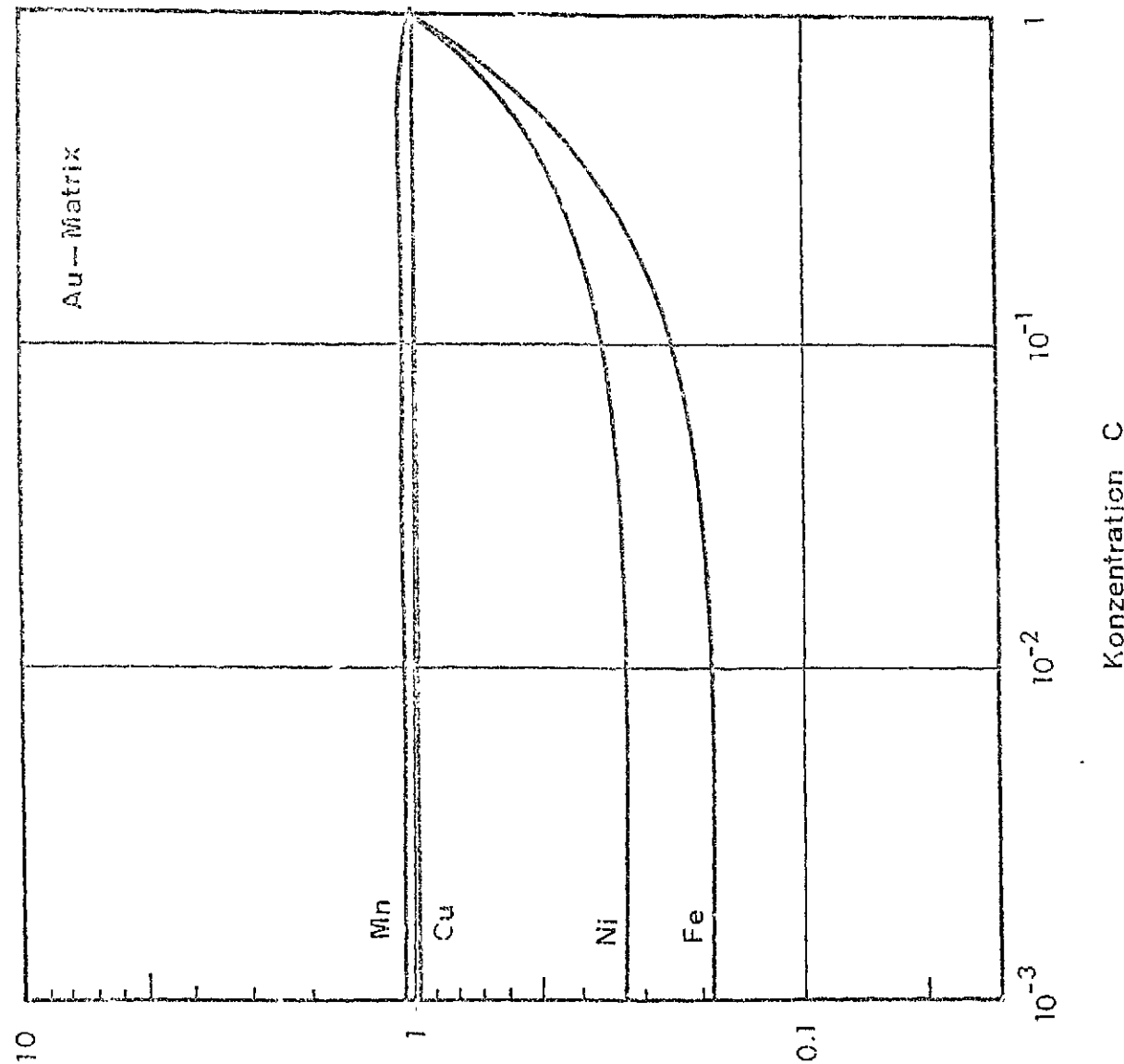
ΔE<sub>i</sub>... Depression der Ionisierungsenergie infolge der Anwesenheit anderer Teilchen im Plasma<sup>14</sup>

$$\Delta E = 1.731 \cdot 10^{-7} \cdot (i+1) / \varrho_D \quad [\text{eV}] \quad (12)$$

$$\varrho_D = 6.895 \frac{T^{1/2}}{n_e (1 + \langle Z \rangle)} \quad [\text{cm}]$$

⟨Z⟩... mittlere Ladungszahl des Plasmas

Wendet man (11) auf die einfach ionisierten positiven Ionen und die Neutralteilchen an, so erhält man für die Verhältnisse der Ionenkonzentrationen der Elemente A und B in der Plasmazone



$\frac{R(C)}{R(T)}$

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet	16.10.72	Rü	
Geprüft			
Normiert			
Maßstab	Abb. 21		ISO 040
	Konzentrationsabhängigkeit des Ionisierungsgrades nach der AGI-Theorie		Ersatz für
			Ersetzt durch

$$\frac{n_A^+}{n_B^+} = \frac{n_A^0}{n_B^0} \cdot \frac{p_A^+(T) p_B^0(T)}{p_A^0(T) p_B^+(T)} \cdot e^{\left[ \frac{I_{E_B} - I_{E_A}}{kT} \right]} \quad (13)$$

Sind für die zwei Elemente A und B die Konzentrationen bekannt (2 interne Standards), so kann man für die meistens erfüllte Bedingung  $n^0 \gg n^+$  aus (13) numerisch die Temperatur berechnen, falls man im Massenspektrum der Probe das Peakhöhenverhältnis der einfach geladenen Ionen der Elemente A und B,  $n_A^+/n_B^+$ , mißt. Mit der so bestimmten Plasmatemperatur lassen sich nun aus dem Massenspektrum die Konzentrationen aller anderen Elemente bestimmen, wenn man in eine (13) entsprechende Formel einsetzt.

Ohne internen Standard kann man auskommen, wenn man entweder von zwei Elementen A und B die Verhältnisse der Peakhöhen der 1- und 2-fach geladenen oder von einem einzigen Element A die Peakhöhen der 1- bis 3-fach geladenen Ionen mißt. Im ersteren Fall folgt aus der Saha-Eggert-Gleichung

$$\frac{n_A^{2+}}{n_A^+} / \frac{n_B^{2+}}{n_B^+} = f_{A,B}(T) \cdot e^{(I_{E_A^+} - I_{E_A^{2+}} - I_{E_B^+} - I_{E_B^{2+}})/kT} \quad (14)$$

wobei  $f_{A,B}(T)$  ein die Zustandssummen enthaltender Faktor und die  $I_{E^+}$ ,  $I_{E^{2+}}$  die entsprechenden Ionisierungspotentiale sind. Aus (14) läßt sich die Temperatur bestimmen und mit bekannter Temperatur aus einer (13) analogen Gleichung die Konzentration jedes vorhandenen Elementes unter alleiniger Heranziehung der Peakhöhen der einfach geladenen Ionen im Massenspektrum.

Im zweiten Fall liefert das Doppelverhältnis

$$\frac{n_A^{2+}}{n_A^+} / \frac{n_A^{3+}}{n_A^{2+}} = f_A(T) \cdot e^{(I_{E_A^+} - 2I_{E_A^{2+}} + I_{E_A^{3+}})/kT} \quad (15)$$

die Plasmatemperatur T und wieder lassen sich dann analog zu (13) die übrigen Konzentrationen aus den Peakhöhenverhältnissen der einfach geladenen Ionen bestimmen.

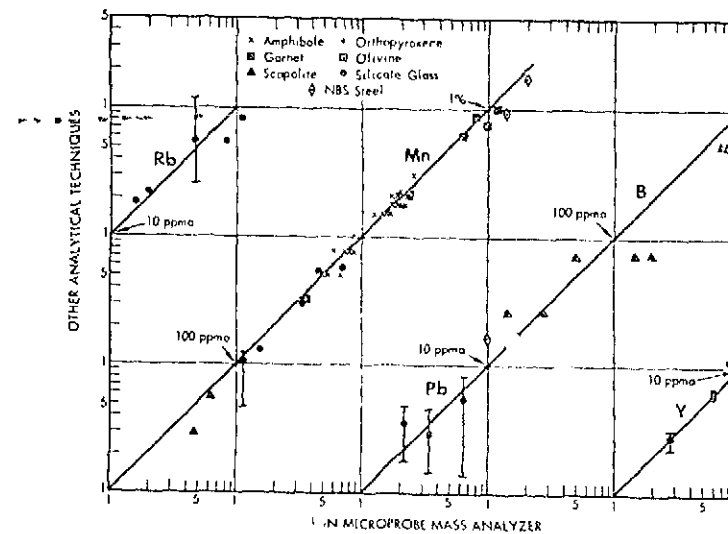
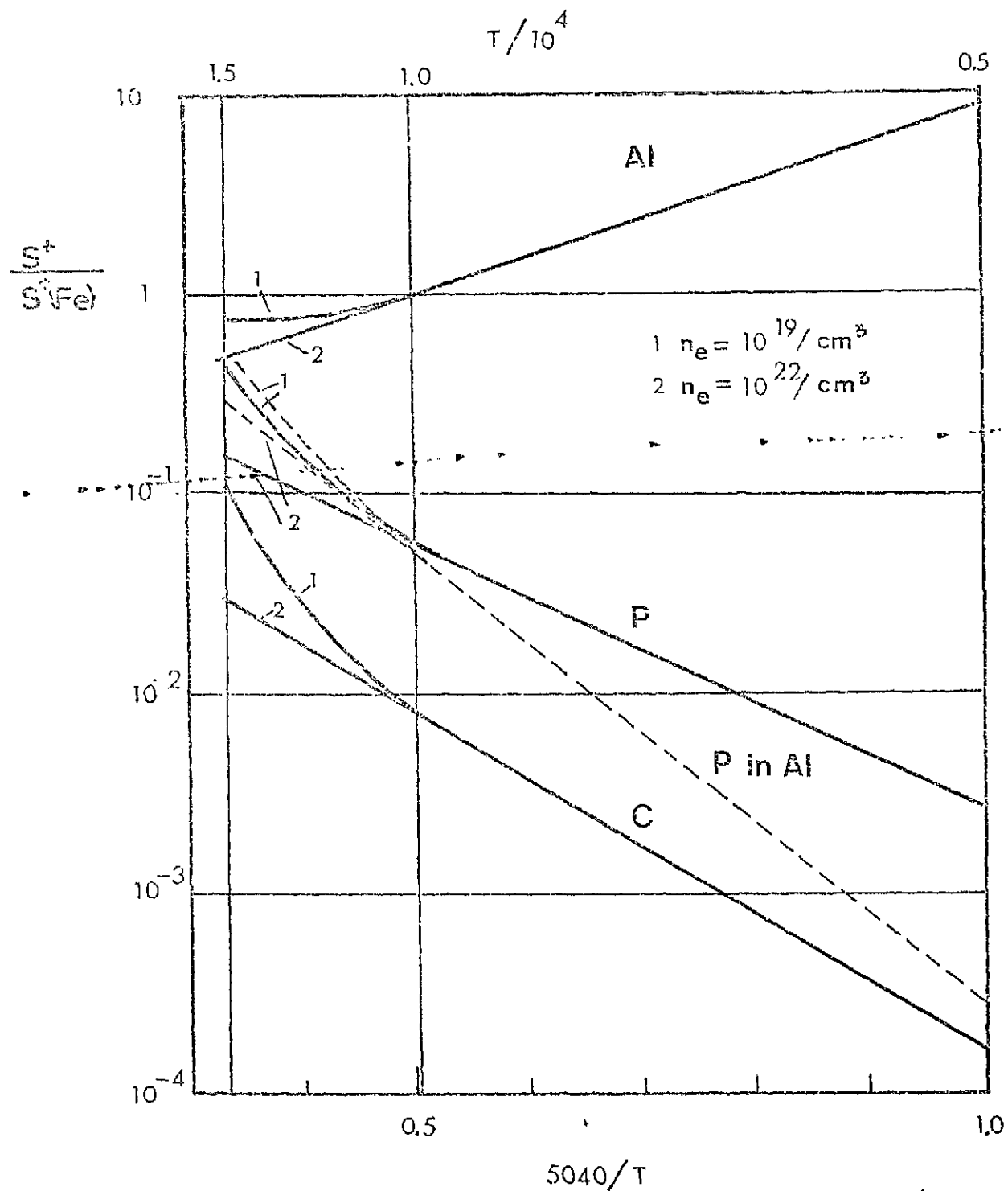
Falls die Bedingung  $n^0 \gg n^+$  nicht zutrifft, so müssen mindestens 3 interne Standards bzw. die höher geladenen Peaks von mindestens 2 Elementen meßbar sein, da dann auch die Elektronenkonzentration

$n_e$  für die Berechnung von Konzentrationsverhältnissen bekannt sein muß.

Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 22 das Verhältnis der emittierten Sekundärionenströme mehrerer Elemente in einer Fe und einer Al-Matrix als Funktion der Plasmatemperatur T mit der Elektronenkonzentration  $n_e$  als Parameter. Dabei wurde angenommen, daß alle angeführten Elemente mit gleicher Häufigkeit in der Probe vorkommen. Abb. 23 vergleicht Ionenmikrosondenmessungen von Andersen mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden<sup>15</sup>. Die Konzentrationswerte wurden mit Hilfe der LTE-Theorie aus den Massenspektren unter Verwendung von 2 internen Standards berechnet. Tab. II vergleicht die Ionenmikrosondenmessungen (2 interne Standards) von Andersen an NBS-Stahlstandards<sup>13</sup>. Eine Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches der LTE-Theorie, deren Grundvoraussetzung, nämlich thermodynamisches Gleichgewicht im Sputterprozeß durch verschiedene experimentelle Befunde (z.B. Messung der Energieverteilung von Sekundärionen) teilweise in Frage gestellt werden kann, erscheint sinnvoll.

Tabelle II

Element	NBS 462 Stahl	
	Andersen (at-%)	NBS (at-%)
B	0.013	0.0025
C	1.83	1.83
Si	0.60	0.55
P	0.012	0.08
Ti	0.034	0.042
V	0.031	0.063
Cr	0.95	0.78
Mn	1.44	0.94
Fe	93.73	94.43
Co	0.10	0.10
Ni	0.63	0.65
Cu	0.20	0.17
Zr	0.032	0.038
Nb	0.042	0.057
Sn	0.017	0.031
Pb	0.0010	0.0016



	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet	10.10.72	Rü	
Gemessen			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 22 Relative Sekundärionenausbeuten von Al, P, C aus einer Fe-Matrix und von P aus einer		Ersatz für

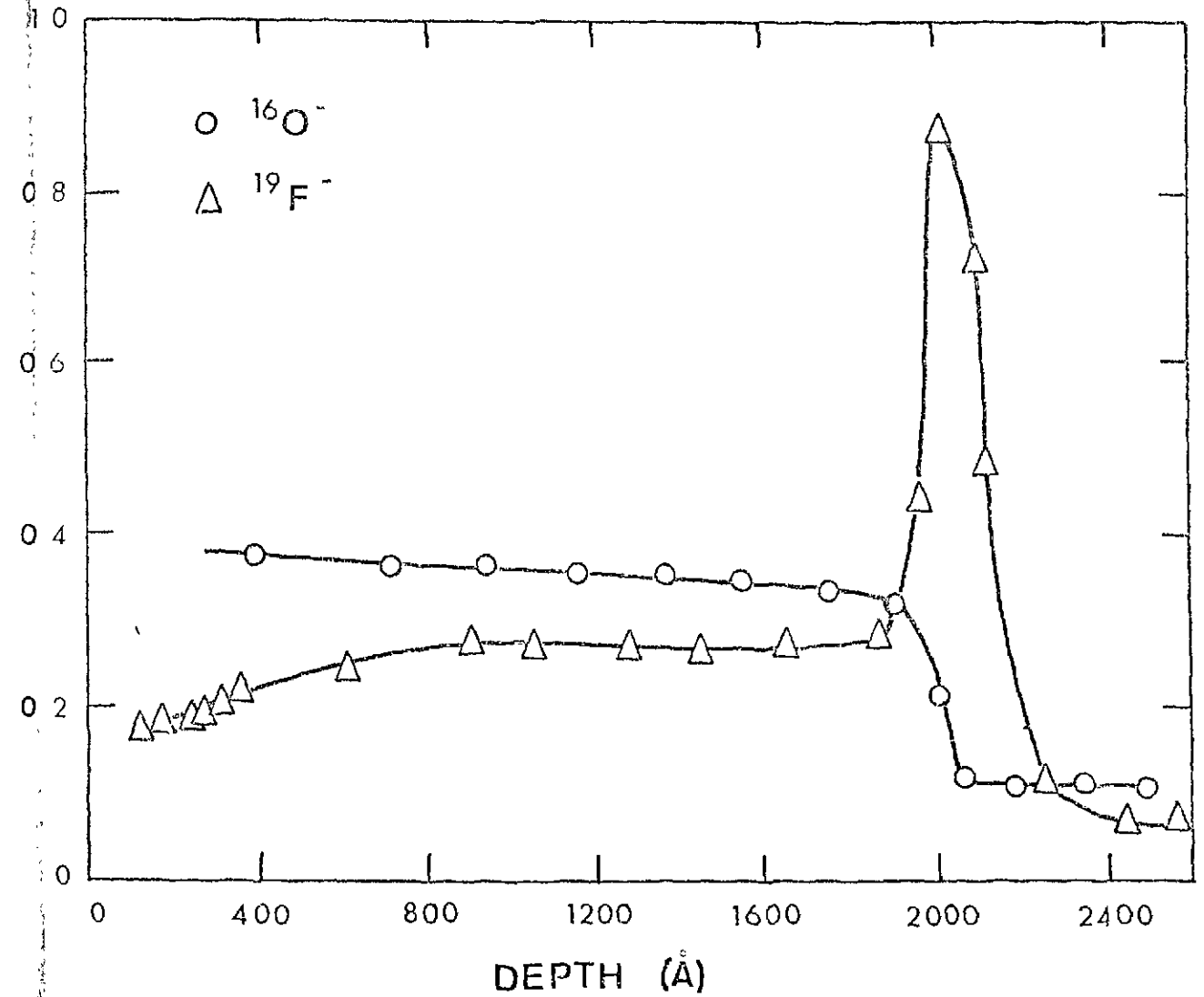
	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Gemessen			
Normgepr.			
Maßstab	Abb. 23 Absolute Konzentrationswerte aus einer Ionensondenanalyse, korrigiert nach der LTE-Theorie ( 2 in- terne Standards) im Vergleich		

IV. Gradientenanalyse

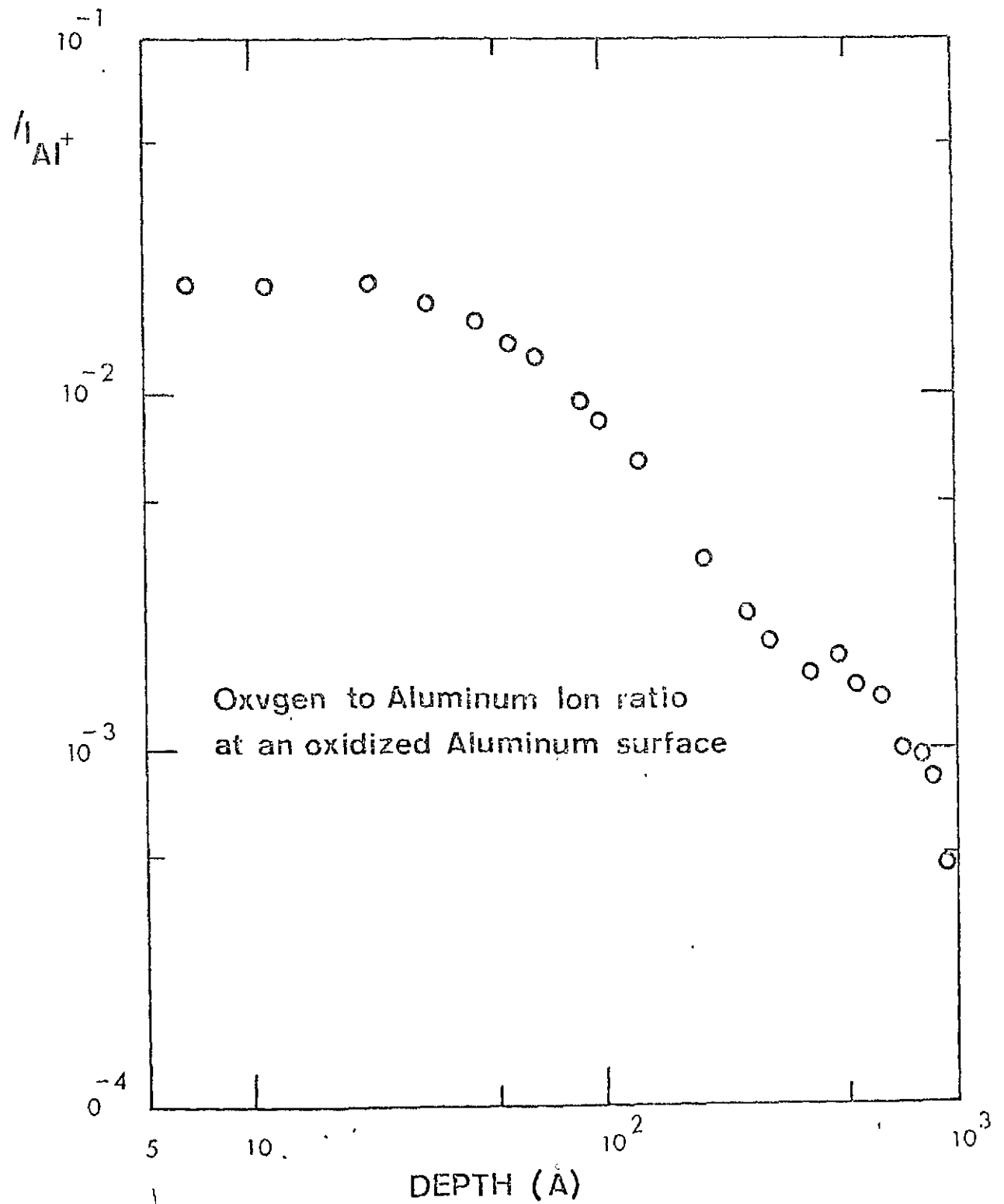
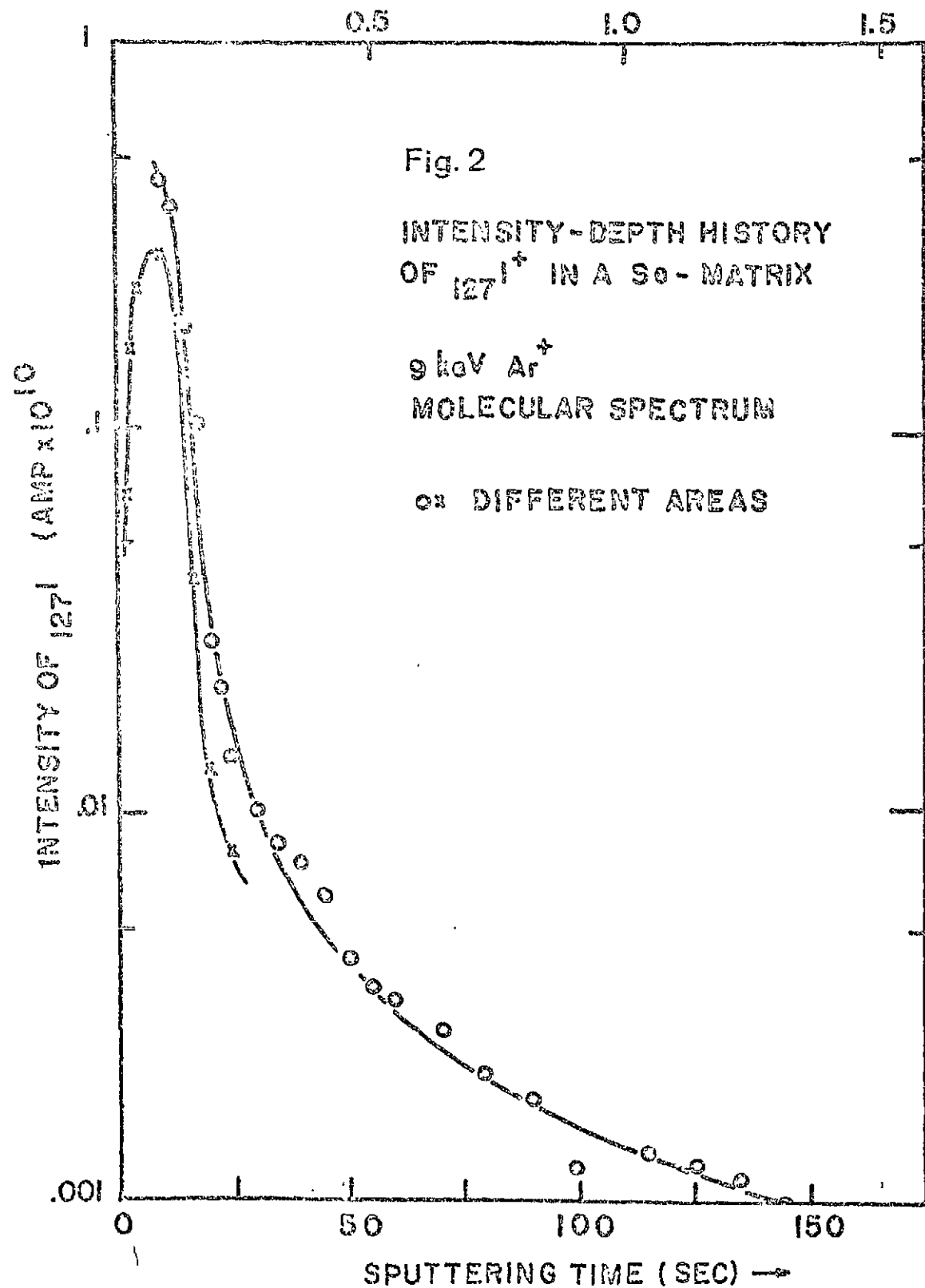
Aus dem oben gesagten geht hervor, daß in guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für geringe Konzentrationen die Sekundärionenausbeute einer metallischen Verunreinigung in einer metallischen Matrix von der Konzentration unabhängig ist. Deshalb läßt sich für viele Elementkombinationen der SI-Intensitäts/Zeitverlauf beim fortschreitenden Abspüttern der Oberfläche direkt als Konzentrations-Tiefenverlauf einer Verunreinigung interpretieren, falls der Zusammenhang zwischen Sputterzeit und abgetragener Schichtdicke bekannt ist. Für geringe Konzentrationsunterschiede wird oft eine konstante Sputterrate angenommen. Die Eichung der Zeit - Tiefenskala kann in diesem Falle z.B. durch interferometrische Messung des Sputterkraters vorgenommen werden. Die Abb. 24 bis 26 zeigen Beispiele für die Analyse von Konzentrationsgradienten an Festkörperoberflächen<sup>16,17</sup>. Der Sauerstoffgradient an einer oxydierten Al-Oberfläche (Abb.26) zeigt die höchste bisher erreichte Tiefenauflösung. Die Halbwertsbreite des Abfalls der Oxydschicht beträgt hier etwa 20 - 30 Å. Obwohl man entscheiden kann, ob eine Verunreinigung nur in der obersten Monolage eines Festkörpers vorkommt, ist doch bei fortschreitender Materialabtragung die Tiefenauflösung begrenzt dadurch, daß

1. die Stromdichte des Primärstrahles nicht homogen über den gesamten Querschnitt ist,
2. daß sich an der Oberfläche Zonen verschiedener Sputtergeschwindigkeit ausbilden können,
3. durch die statistische Natur des Sputterprozesses, wodurch Unebenheiten im atomaren Größenbereich entstehen können,
4. durch die Informationstiefe der emittierten Sekundärionen.

Als Faustregel kann man annehmen, daß die Tiefenauflösung etwa 5 - 10 % der abgetragenen Probendicke beträgt, also 10 Å in 100 Å Tiefe und 500 Å in 1 µ Tiefe.



	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Gepr. lt.			
Hormgepr.			
Maßstab	Abb. 24 Ionenstromintensität als Funktion der Tiefe für in HF anodisch oxydiertes Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; nach Evans		Ersatz für
			Ersetzt durch



	Datum	Name		Osterreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet				
Geprüft				
Nachgear				
Maßstab	Abb. 25 Konzentrationsgradient von $^{127}\text{I}$ in Se; nach Satkiewicz			Ersatz für Ersetzt durch

	Datum	Name		Osterreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet				
Geprüft				
Nachgear				
Maßstab	Abb. 26 Verlauf des Sauerstoffgradientes an einer vollständig oxydierten Al-Oberfläche; nach Satkiewicz			Ersatz für Ersetzt durch

V. Phasenanalyse

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß lediglich eine qualitative bzw. quantitative Elementaranalyse mit begrenzter Genauigkeit (200 % nach der ADI-Theorie, 20 % nach der LTE-Theorie) mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie möglich ist. Wie neuere Arbeiten von Werner<sup>18</sup> und Benninghoven<sup>1</sup> zeigen, ist es jedoch auch möglich, Informationen über den chemischen Bindungszustand von Elementen mit SIMS zu erlangen. Werner führte am Beispiel der Oxide an Cr und Al-Oberflächen das Konzept der "charakteristischen Spektren" ein.

Dieses Konzept besagt

1. jede Metall - Sauerstoffverbindung an einer oxydierten Metalloberfläche liefert ein charakteristisches Spektrum von positiven und negativen Clusterionen mit den Massenzahlen  $M_k$  ( $k=1,2,\dots$ ). Abb. 27 zeigt diese charakteristischen Spektren positiver Ionen für vollständig oxydiertes Chrom (schwarze Linien) und eine reine Cr-Oberfläche (weiße Linien)<sup>18</sup>;
2. liegen an einer Oberfläche gleichzeitig mehrere Arten von Chrom/Sauerstoffphasen vor, so setzt sich das Massenspektrum durch lineare Superposition aus den charakteristischen Spektren der reinen Phasen zusammen.

Wird nun eine oxydierte Cr-Oberfläche kontinuierlich abgesputtert, so ändert sich der relative Anteil der an der Oberfläche vorhandenen Cr/O-Phasen, wodurch sich die Sekundärionenströme der einzelnen Clusterpeaks mit fortschreitender Sputterzeit ändern (Abb. 28). Bezeichnet man die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Phasen als Funktion der Zeit mit

$$c_I(t), c_{II}(t), c_{III}(t), \dots,$$

so folgt aus dem Superpositionsprinzip für die Zeitabhängigkeit der Stromintensitäten  $i_k$  der Clusterionen

$$i_1(t) = c_I(t) i_{I,1} + c_{II}(t) i_{II,1} + c_{III}(t) i_{III,1} + \dots$$

$$i_2(t) = c_I(t) i_{I,2} + c_{II}(t) i_{II,2} + c_{III}(t) i_{III,2} + \dots$$

⋮

$$i_k(t) = c_I(t) i_{I,k} + c_{II}(t) i_{II,k} + c_{III}(t) i_{III,k} + \dots$$

(16)

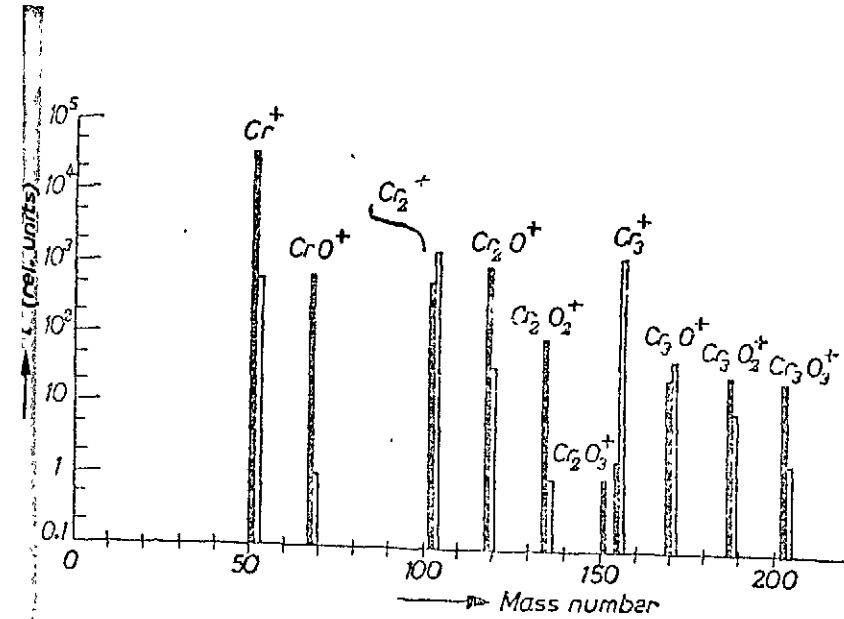


Abb. 27

Charakteristische Spektren für vollständig oxydiertes Cr (schwarze Linien) und eine reine Cr-Oberfläche (weiße Linien) nach Werner

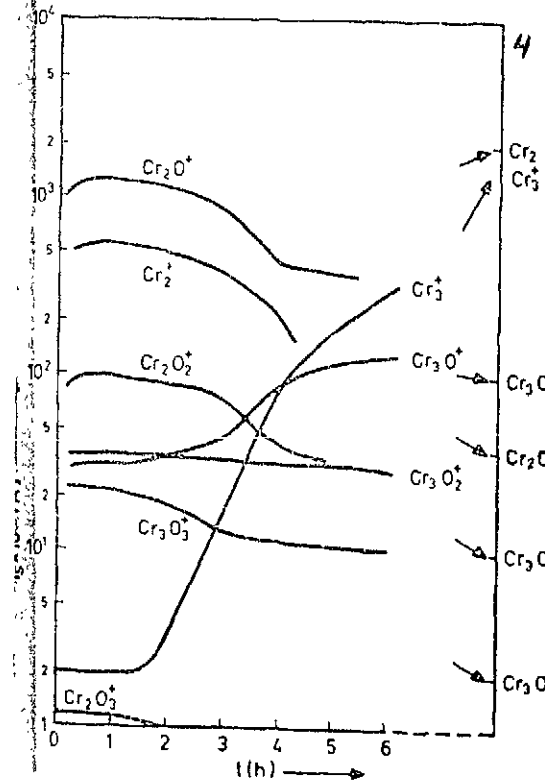


Abb. 28

Zeitlicher Verlauf einiger Sekundärionenströme von einer oxydierten Chromoberfläche; nach Werner

	Datum	Name	Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Gestuft			
Hormis. pr.			
Maßstab			
			Ersatz für
			Erreicht durch

Dabei sind die in den Spalten dieser Matrix auftretenden Ionenströme  $i_{I,k}$ ,  $i_{II,k}$ , ... die charakteristischen Spektren der reinen Phasen I, II, ...; man erkennt, daß bei N möglichen Phasen sich ihre Konzentrationen als Funktion der Zeit aus Messungen des zeitlichen Verlaufes von N-1 Massenlinien berechnen lassen, da die Bedingung  $c_I + c_{II} + \dots = 1$  erfüllt sein muß. Bei Chrom sind 3 Phasen möglich, sodaß zur vollständigen Beschreibung des Cr/O-Systems die Kenntnis des zeitlichen Verlaufes von 2 Massenlinien genügt. Der zeitliche Verlauf aller anderen Clusterlinien kann dann vorhergesagt werden. Abb. 29 zeigt den vorhergesagten Intensitätsverlauf von 4 Clusterlinien<sup>18</sup> (Punkte) in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten und Abb. 30 die daraus berechnete Phasenverteilung.

Messungen der charakteristischen Spektren weiterer 2- und Mehrstoffsystems sollten zeigen, ob die SIMS-Methode außer zur absoluten quantitativen Elementaranalyse auch allgemein Aussagen über den Bindungszustand von Elementen an Festkörperoberflächen zuläßt.

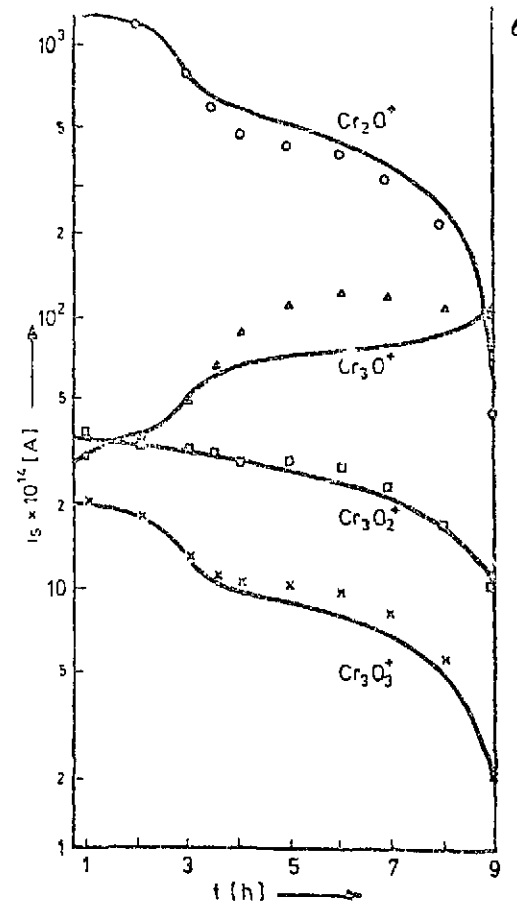
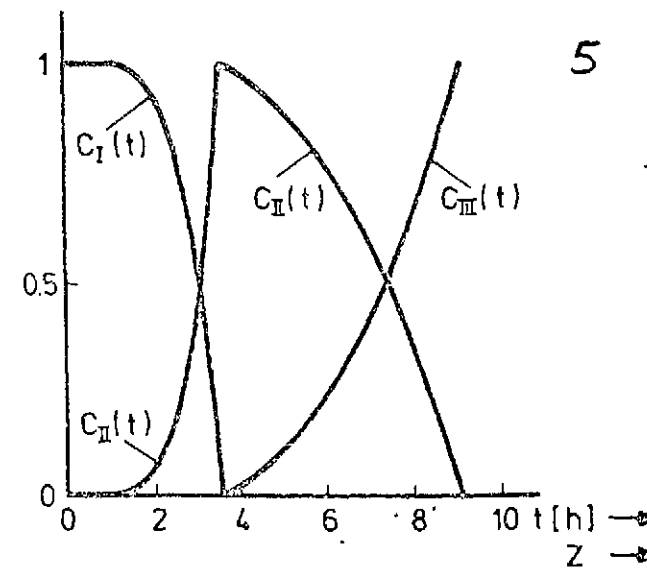


Abb. 29

Zeitlicher Verlauf einiger Sekundärionenströme von einer oxydierten Chromoberfläche bei fortgesetztem Ionenbeschuss. Volle Linien: Meßwerte, Punkte: berechnet; nach Werner



5

Abb. 30

Konzentration der Cr/O - Phasen an einer oxydierten Chromoberfläche bei fortgesetztem Ionenbeschuss; nach Werner

	Datum	Name	Österreichische <b>Studiengesellschaft für Atomenergie</b> Ges. m. b. H.
Gezeichnet			
Gepreft			
Normiert			
Maßstab			
			Ersatz für
			Ersetzt durch



Literatur  
=====

- 1 A. Benninghoven, Surface, Sci. 28 (1971) 541
- 2 R.F.K. Herzog, W.P. Poschenrieder, F.G. Rüdener und F.G. Satkiewicz; 15th Ann. Conf. on Mass Spectr. and Allied Topics, Denver/Colorado 1967; ASTM-E14, Ed.
- 3 R.F.K. Herzog, H.J. Liebl, W.P. Poschenrieder, A.E. Barrington; NASA Report, Contract No NASw - 839, Washington/D.C. 1965
- 4 H. Liebl und R.F.K. Herzog; J.Appl.Phys. 34 (1963) 2893
- 5 H.E. Beske, Z. Naturforschung 22a (1967) 459
- 6 H.W. Werner und H.A.M. de Groot, Vakuum-Technik 17 (1968) 37
- 7 C.A. Andersen, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 2 (1969) 61
- 8 F.G. Satkiewicz; 19th Ann.Conf. on Mass Spectr. and Allied Topics, Atlanta/Ga 1972; ASTM-E14, Ed.
- 9 C.M. Judson and R.K. Lewis, 17th Ann.Conf.on Mass Spectr. and Allied Topics, Dallas/Tex, 1969; ASTM-E14, Ed.
- 10 J.M. Schroeder, 17th Ann. Conf.on Mass Spectr. and Allied Topics, Dallas/Texas 1969; ASTM-E14, Ed.
- 11 K. Kopitzki und H. Stier, Z. Naturforschung 17a (1962) 346
- 12 R. Portenschlag, Dissertation Univ. Wien, wird veröffentlicht
- 13 C. A. Andersen und J.R. Hinthorne, Science 175 (1972) 853
- 14 H.W. Drawin in "Reactions under Plasma Conditions", M.Vonugopalan, ed.,; Wiley,N.Y. 1971
- 15 C.A. Andersen und J.R. Hinthorne, Conf. on Vacuum Instr. and Methods in Surface Studies; U. of Surrey 1972, British Vac. Council, ed.
- 16 C.A. Evans, Kennecott Copper Co.-Ledgeмонт Labs, Lexington/Mass.; Internal Report
- 17 F.G. Satkiewicz, GCA Corp., Bedford/Mass, private Mitteilung
- 18 H.W. Werner, H.A.M. de Groot und J.v.d. Berg, Int. J.Mass Spectrom.Ion Phys., wird veröffentlicht

SGAE-Berichte  
Eigentümer, Herausgeber, Verleger und Druck:  
Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges.m.b.H.  
Nach dem Pressegesetz verantwortlich: Prof. Dr. Hans GRÜMM,  
alle Lenaugasse 10, 1082 Wien, Tel. (0222) 42 75 11, Telex 7-5400.