



WESTFÄLISCHE
WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER

> Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen auf den quantitativen Elementnachweis in der resonanten und nichtresonanten Flugzeit-Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

Jan München | Dissertation | Juni 2012

Experimentelle Physik

**Einfluss der chemischen Zusammensetzung von
Festkörperoberflächen auf den quantitativen
Elementnachweis in der resonanten und nichtresonanten
Flugzeit-Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Jan München
aus Münster

Juni 2012

Dekan:	Prof. Dr. T. Kuhn
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. F. Arlinghaus
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. K. Dreisewerd
Tag der mündlichen Prüfung:	20.08.2012
Tag der Promotion:	20.08.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Wechselwirkung von Primärionen mit Festkörperoberflächen	3
2.1.1	Zerstäubung von monoelementaren Festkörperoberflächen	3
2.1.2	Zerstäubung von Mehrkomponentensystemen	7
2.1.3	Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen	11
2.2	Wechselwirkung von Photonen mit Sekundärteilchen	14
2.2.1	Photoionisierung von Atomen	15
2.2.2	Photofragmentierung	19
2.3	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie	20
2.4	Quantitativer Nachweis von Elementen	23
2.4.1	Beschreibung des detektierten Sekundärteilchenflusses	24
2.4.2	Kennzahlen zur quantitativen Beschreibung	28
2.4.3	Bestimmung relativer Empfindlichkeitsfaktoren	33
3	Experimentelle Umsetzung	36
3.1	ToF-Laser-SNMS Apparatur	36
3.1.1	Ionenquellen	38
3.1.2	Flugzeitmassenspektrometer und Detektor	39
3.2	Laser zur resonanten Ionisierung und für nicht-resonante Prozesse	39
3.2.1	Farbstofflasersystem	39
3.2.2	Excimerlaser	42
3.3	Probensysteme und Messablauf	43
3.3.1	Eigenschaften und Laser-Nachionisierung der ausgewählten Elemente	43
3.3.2	Eigenschaften der ausgewählten Legierungen	51
3.3.3	Messablauf einer ToF-Laser-SNMS Analyse	53
3.3.4	Experimentelle Randbedingungen	58
4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Quantitativer Elementnachweis in Abhängigkeit von der metallischen Matrix	64
4.1.1	Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses	65
4.1.2	Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren	69

4.1.3	Einfluss der metallischen Matrix auf die Flusszusammensetzung	71
4.2	Quantitativer Elementnachweis bei unterschiedlichem Sauerstoffangebot	74
4.2.1	Änderungen in der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses	76
4.2.2	Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren	79
4.2.3	Einfluss des Sauerstoffangebots auf die Flusszusammensetzung	81
4.3	Quantitativer Elementnachweis in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	88
4.3.1	Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren	88
4.3.2	Einfluss des Stoßratenverhältnisses auf die Flusszusammensetzung	94
4.3.3	Gegenseitige Beeinflussung von Legierungskomponenten bezüglich der Wechselwirkung mit Sauerstoff	100
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
6	Summary	126
A	Anhang	128
A.1	Berechnung der Zerstäubungsausbeute nach YAMAMURA.	128
A.2	Trennung von Cu ⁺ - und TiO ⁺ -Signalen	131
	Literaturverzeichnis	132
	Abbildungsverzeichnis	144
	Tabellenverzeichnis	147
	Danksagung	151

1 Einleitung

Bei der Untersuchung verschiedenster Probensysteme aus industriellen aber auch medizinischen Anwendungen gewinnt die Kenntnis der genauen Konzentration eines Elements innerhalb eines Festkörpers immer mehr an Bedeutung. Aufgrund des bekannten Ionisierungsmatrixeffektes stößt die Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) bei der quantitativen Elementanalyse an ihre Grenzen. Wie bereits Ende der 70er Jahre von Benninghoven u. Wiedmann (1978) durchgeführte Analysen an Metallfolien zeigten, wird insbesondere bei der Anwesenheit von Sauerstoff an Festkörperoberflächen ein deutlicher Einfluss auf die Ausbeute an intrinsisch ionisierten Sekundärionen beobachtet. Quantitative Aussagen über die Konzentration von Elementen in Mehrkomponentensystemen sind daher im Rahmen des Verfahrens der ToF-SIMS somit nicht ohne weiteres möglich.

Die Analyse von im ungeladenen Zustand emittierter Sekundärteilchen mit den Verfahren der resonanten- und nichtresonanten Flugzeitlasersekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (ToF-Laser-SNMS) ermöglicht prinzipbedingt eine Trennung des Zerstäubungsprozesses vom Ionisierungsprozess der zerstäubten Sekundärteilchen (Arlinghaus 2011). Somit beeinflusst der Ionisierungsmatrixeffekt bei Untersuchungen mit diesen Verfahren den quantitativen Elementnachweis in erheblich geringerem Umfang.

Bei der ToF-Laser-SNMS unter Verwendung der resonanten Ionisierung mit einem Farbstofflasersystem (FLS-SNMS) sowie der nichtresonanten Ionisierung mit einem Excimerlaser (EXL-SNMS), ist jedoch zu berücksichtigen, dass elementspezifische Ionisierungswahrscheinlichkeiten existieren. Zusätzlich können bei beiden Nachweisverfahren elementspezifische Unterschiede bezüglich apparativer Größen wie der Transmissions- und Detektionswahrscheinlichkeit vorliegen. Da nicht alle diese genannten Faktoren für jede mögliche Elementzusammensetzung von Festkörperoberflächen bekannt sind, und ihre Beschaffung einen viel zu hohen Aufwand bedeuten würde, werden für einen quantitativen Elementnachweis relative Empfindlichkeitsfaktoren benötigt, die nach Wucher et al. (1988) und Wahl et al. (1995), unter der Annahme von überwiegend atomarer Zerstäubung, neben den Photoionisierungswahrscheinlichkeiten auch die genannten apparativen Größen erfassen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen auf den quantitativen Elementnachweis und hierbei insbesondere der Gültigkeitsbereich relativer Empfindlichkeitsfaktoren bei Veränderungen der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen überprüft werden. Schon bei Veränderungen der chemischen Zusammensetzung von monoelementaren Metallfolien durch Sauerstoffexposition

konnte für zerstäubte Atome ein Matrixeffekt gezeigt werden (Homolka et al. 1995; München 2006; Vering 2008). Auch beim Wechsel des Probensystems, wie zum Beispiel dem Übergang von monoelementaren Metallfolien zu binären Metalllegierungen, ist ein Matrixeffekt, der durch den jeweiligen Legierungspartner hervorgerufen wird, nicht auszuschließen. Besitzen die im betrachteten Probensystem enthaltenen Elemente eine deutlich unterschiedliche Sauerstoffreaktivität, ist ein weiterer Einfluss in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot an der Festkörperoberfläche aufgrund möglicherweise unterschiedlicher Oxidationszustände der beteiligten Elemente auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen¹ und dadurch auch auf relative Empfindlichkeitsfaktoren möglich.

Die Abschätzung der Abhängigkeiten relativer Empfindlichkeitsfaktoren von der chemischen Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche kann durch die Betrachtung von Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen realisiert werden. Diese Änderungen können bezüglich des atomaren- und molekularen Anteils für die Verfahren der FLS-SNMS und der EXL-SNMS unterschiedlich ausfallen. Neben entsprechenden Verschiebungen im Teilchenfluss muss bei der Untersuchung von binären Metalllegierungen die gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander, bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff, berücksichtigt werden, welche Auswirkungen auf die Analyseergebnisse bei der FLS-SNMS und der EXL-SNMS haben könnte.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen werden monoelementaren Metallfolien und binäre Metalllegierungen untersucht. Hierbei werden Elemente verwendet, die deutliche Unterschiede in der Sauerstoffreaktivität aufweisen. Als Maß der Sauerstoffreaktivität wird in dieser Arbeit das Redoxpotenzial² der Elemente herangezogen. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit relativer Empfindlichkeitsfaktoren sowie der Auswirkungen einer möglichen gegenseitigen Beeinflussung von Elementen innerhalb eines Mehrkomponentensystems untereinander, bezüglich der Wechselwirkung mit Sauerstoff, wurden Legierungen gewählt, deren Legierungskomponenten Unterschiede in den Sauerstoffreaktivitäten aufweisen.

Nachdem in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen der ablaufenden Prozesse erläutert werden und in Kapitel 3 die experimentelle Umsetzung beschrieben wird, folgt in Kapitel 4 die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse. In Abschnitt 4.1 wird der alleinige Einfluss der metallischen Matrix auf den quantitativen Elementnachweis betrachtet. In Abschnitt 4.2 folgt die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff beim Vergleich einer sauerstoffarmen mit einer sauerstoffreichen Oberfläche bei Untersuchungen auf den binären Metalllegierungen. In Abschnitt 4.3 wird abschließend der Einfluss des Stoßratenverhältnisses³ auf den quantitativen Elementnachweis diskutiert. Hierbei wird bei Untersuchungen auf den binären Metalllegierungen zusätzlich die gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander, bezüglich der Wechselwirkungen mit dem Sauerstoff, betrachtet.

¹Im folgenden wird alternativ einfach von Flusszusammensetzung gesprochen.

²Das Redoxpotenzial E° eines Elements ist ein Maß für seine Bereitschaft in einer chemischen Reaktion Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben und somit als Oxidationsmittel bzw. Reduktionsmittel zu wirken.

³Verhältnis der Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Sauerstoffatome und Xenonionen.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für den quantitativen Elementnachweis im Rahmen von FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen benötigten physikalischen Grundlagen behandelt. Zunächst wird in Abschnitt 2.1 der Prozess der Zerstäubung von Sekundärteilchen bei einem Oberflächenbeschuss mit Primärionen beschrieben. Dabei werden, je nach untersuchter Festkörperoberfläche, unterschiedliche Anteile an Sekundärionen x^\pm und Atomen x^0 eines Elements x , sowie dieses Element enthaltene Moleküle und Atomverbände¹ von der Oberfläche zerstäubt. Für die Bestimmung der Konzentration eines Elements x in einer Festkörperoberfläche ist daher, unter anderem, die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des durch Ionenbeschuss induzierten Flusses zerstäubter Sekundärteilchen unumgänglich.

Um auch die ungeladenen zerstäubten Atome massenspektrometrisch untersuchen zu können, müssen diese nachionisiert werden. Dies kann durch die Wechselwirkung mit den Photonen von eingestrahelter Laserstrahlung realisiert werden. Die dabei auftretenden Prozesse werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Der massenspektrometrische Nachweis der Ionen, die sich anschließend im Sekundärteilchenfluss befinden, erfolgt dann mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Flugzeitprinzip. Aufgrund einer Vielzahl beteiligter Faktoren, im Rahmen des Zerstäubungs- und auch des Ionisierungsprozesses, sind quantitative Untersuchungen nicht in jedem Fall direkt möglich. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Metalllegierungen bei unterschiedlichen vorliegenden Sauerstoffkonzentrationen sind Verschiebungen in den Anteilen an im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen vorhandener Sekundärionen x^\pm , Atomen x^0 und das Element x enthaltener *Metalcluster* und Metalloxidmoleküle möglich. Eine detaillierte Beschreibung des quantitativen Nachweises von Elementen und der Bestimmung von benötigten relativen Empfindlichkeitsfaktoren folgt in Abschnitt 2.4.

2.1 Wechselwirkung von Primärionen mit Festkörperoberflächen

2.1.1 Zerstäubung von monoelementaren Festkörperoberflächen

Treffen beschleunigte Ionen, im Folgenden als Primärionen bezeichnet, auf eine monoelementare Festkörperoberfläche kommt es zu einem Energie- und Impulsübertrag von den Pri-

¹Im Rahmen dieser Arbeit wird schon eine Ansammlung von zwei Atomen als Atomverband bzw. als *Cluster* bezeichnet.

märionen auf die Atome des Festkörpers. Besitzen die Primärionen eine kinetische Energie im keV-Bereich, dominieren elastische Stöße mit den Atomkernen². Zur Beschreibung der nach einem Primärioneneinschlag im Festkörper ablaufenden Prozesse wurden mehrere Modelle entwickelt. Eine Zusammenstellung einiger Modelle ist bei Pachuta u. Cooks (1987) zu finden.

Lineares Stoßkaskadenmodell nach Sigmund

Das lineare Stoßkaskadenmodell nach SIGMUND beschreibt Auswirkungen des Beschusses amorpher, monoelementarer Festkörper wie zum Beispiel Metallfolien mit Primärionen unter der Annahme, dass sich parallel ablaufende Stoßkaskaden nicht untereinander beeinflussen (Sigmund 1969a, b, 1981). Die Festkörperatome in den obersten Monolagen, die durch direkte Stöße mit den Primärionen aus ihrer Ruhelage entfernt werden, werden als *primary recoils* bezeichnet. Diese *primary recoils* stoßen mit weiteren Atomen in tieferen Schichten des Festkörpers, den so genannten *secondary recoils*, was zur Ausbildung einer Stoßkaskade führt. Der hiermit verbundene Energie- und Impulsübertrag auf tiefer liegende Atome im Festkörper verläuft zunächst in Richtung der Primärionentrajektorie. Nach einigen Stößen verläuft die Stoßkaskade dann isotrop und es kann dann im späteren Verlauf der Stoßkaskade auch wieder zu Impulsüberträgen auf Atome in den obersten Monolagen des Festkörpers kommen. Ein hier angestossenes Atom kann dann den Festkörper verlassen, wenn der auf dieses Atom übertragene Impuls in Richtung der Oberfläche gerichtet ist und die Potenzialbarriere U_0 der Oberfläche überwunden wird. Dieser Prozess wird als Zerstäubung bezeichnet. Im Rahmen dieses Zerstäubungsprozesses emittierte Atome stammen zum überwiegenden Teil aus den oberen Monolagen des Festkörpers, da Atome aus tieferen Schichten ihre aus der Stoßkaskade erhaltene Energie auf dem Weg zur Festkörperoberfläche durch Stöße verlieren und nicht mehr in der Lage sind die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden.

Eine quantitative Beschreibung dieses Prozesses erfolgt über die Zerstäubungsausbeute Y_Z und es gilt nach Behrisch (1981):

$$Y_Z = \frac{N_Z}{N_{PI}} \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt N_Z die Anzahl an Teilchen, die im Verlaufe des Zerstäubungsprozesses in die Gasphase übergegangen sind. N_{PI} steht für die Anzahl der auf die Festkörperoberfläche aufgebrachten Primärionen.

Durch Lösen der linearisierten BOLTZMANN-Gleichung wurde schon im Jahr 1969 von SIGMUND eine Formel zur quantitativen Beschreibung der Zerstäubungsausbeute abgeleitet (Sigmund 1969a, b):

²Erst im MeV-Bereich überwiegt der Anteil an inelastischen Stößen mit den Elektronen der Atomhülle.

$$Y_Z = \Lambda(x) \cdot F_D(E, \Theta, 0) \quad (2.2)$$

mit der Materialkonstante

$$\Lambda = \frac{1}{8} \cdot \frac{\Gamma_0}{N \cdot C_0 \cdot U_0} \quad (2.3)$$

die den Zustand der Festkörperoberfläche beschreibt. Hierbei steht N für die atomare Teilchendichte des Festkörpers, C_0 ist eine Konstante mit der Dimension eines Wirkungsquerschnitts, U_0 ist das Oberflächenpotenzial³ und Γ_0 ist gleich $6/\pi^2$. $F_D(E, \Theta, 0)$ beschreibt die im Bereich der Festkörperoberfläche, in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Primärionentrajektorie und Oberflächennormalen, deponierte Energie:

$$F_D(E, \Theta, 0) = \alpha \cdot N \cdot S_n(E) \quad (2.4)$$

wobei α ein dimensionsloser Faktor ist, der von der Ordnungszahl Z_2 des Festkörpermateri- als sowie von dem Verhältnis der Atommassen des Festkörpers M_2 und des Primärions M_1 abhängt. $N \cdot S_n(E)$ ist das nukleare Bremsvermögen mit dem Kernbremsquerschnitt (*nuclear stopping cross section*) $S_n(E)$.

URBASSEK leitet aus Gleichung 2.2 eine Strecke Δx ab, die der maximalen Tiefe entspricht, aus der ein Atom aufgrund der im Zuge der Stoßkaskade übertragenen Energie in die Gasphase übergehen kann:

$$\Delta x = \frac{1}{N \cdot C_0} \quad (2.5)$$

Nach Urbassek (2001) läßt sich die Gleichung 2.2 folgendermaßen interpretieren:

- $F_D(E, \Theta, 0) \cdot \Delta x$ ist die nahe der Oberfläche deponierte, dem Zerstäubungsprozess zur Verfügung stehende, Energie.
- $\frac{\Gamma_0 \cdot F_D(E, \Theta, 0) \cdot \Delta x}{U_0}$ ist die Anzahl an erzeugten *recoils* mit der Energie $E_{\text{recoil}} > U_0$.
- der Faktor $\frac{1}{8}$ beschreibt den Bruchteil der *recoils*, deren Impuls in Richtung der Festkörperoberfläche gerichtet ist und die somit die Möglichkeit haben, das Oberflächenpotenzial zu überwinden.

³Bei Berechnungen wird für das Oberflächenpotenzial häufig die Sublimationsenergie verwendet.

Zusammenfassend folgt somit für die Zerstäubungsausbeute⁴ Y_Z :

$$Y_Z = 4,2 \text{ nm}^{-2} \cdot \frac{\alpha \cdot S_n(E)}{U_0} \quad (2.6)$$

Für einen monoelementaren Festkörper lässt sich die Zerstäubungsausbeute mit empirisch ermittelten Formeln bestimmen. Neben Yamamura et al. (1983); Yamamura (1984) und Yamamura u. Tawara (1996) haben sich in den vergangenen zehn Jahren auch Eckstein u. Preuss (2003), Ono et al. (2007) und Wei et al. (2008) mit der empirischen Beschreibung der Zerstäubungsausbeute in Abhängigkeit der Energie sowie des Einfallswinkels beschäftigt.

Eine Beschreibung der Formel zur Berechnung der Zerstäubungsausbeute für senkrechten Beschuss der Oberfläche nach Yamamura u. Tawara (1996), die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Anhang A.1 zu finden. In dieser empirisch ermittelten Formel werden die theoretischen Überlegungen von SIGMUND unter Verwendung der Beschreibung des Bremsvermögens nach Lindhard et al. (1963, 1968) mit experimentell ermittelten Daten kombiniert.

Winkel- und Energieverteilung zerstäubter Sekundärteilchen

Die aus dem Festkörper ausgelösten Sekundärteilchen werden in den gesamten Halbraum über der Festkörperoberfläche emittiert. Erfolgt der Oberflächenbeschuss mit Primärionen senkrecht zur Probenoberfläche, kann die Emission der Sekundärteilchen durch eine zur Oberflächennormalen symmetrische Cosinusverteilung beschrieben werden (Sigmund 1981):

$$\frac{d^2 Y_Z}{d\Omega^2} = \frac{1}{\pi} \cos \Theta \quad (2.7)$$

Für den Fall eines Beschlusses, der geneigt zur Oberflächennormalen erfolgt, muss die Formel 2.7 durch eine Anisotropiekorrektur angepasst werden. Die Sekundärteilchenemission erfolgt dann entgegengesetzt zur Richtung in der der Primärionenstrahl auf die Festkörperoberfläche auftrifft. Hin zu höheren Primärionenenergien fällt diese Verkipfung von der Oberflächennormalen immer geringer aus.

Darüber hinaus verlassen die Sekundärteilchen die Festkörperoberfläche mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Bei atomaren Neutralteilchen kann die Verteilung dieser kinetischen Energien durch eine THOMPSON-Verteilung mit einem Maximum bei etwa der Hälfte der Oberflächenbindungsenergie E_B beschrieben werden (Thompson 1968):

⁴Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle konstanten Faktoren zusammengefasst, obwohl dies hier zu einer Vermischung von einheitenbehafteten Größen und Variablen führt.

$$\frac{dY_Z}{dE_{\text{kin}}} = Y_Z \cdot 2 \cdot E_B \cdot \frac{E_{\text{kin}}}{(E_{\text{kin}} + E_B)^3} \quad (2.8)$$

Das Maximum dieser Verteilung liegt im Falle von atomaren Sekundärneutralteilchen im Bereich von 1,2 eV bis 8,1 eV (Andersen 1979).

2.1.2 Zerstäubung von Mehrkomponentensystemen

Für die atomare Emission im Zuge der Zerstäubung von Mehrkomponentensystemen wie z. B. Legierungen oder Metalloxide ist die einfache Beschreibung, die für monoelementare Probensysteme verwendet wurde, nicht mehr gültig. Zunächst muss der Begriff der Zerstäubungsausbeute an dieser Stelle erweitert werden. Für jedes in einem Mehrkomponentensystem vorliegende Element x_i , mit $i = 1$ bis n , lässt sich eine partielle Zerstäubungsausbeute definieren (Betz u. Wehner 1983):

$$Y_Z(x_i) = \frac{N_Z(x_i)}{N_{\text{PI}}} \quad (2.9)$$

$N_Z(x_i)$ beschreibt die Anzahl an zerstäubten Atomen des Elements x_i und N_{PI} die Anzahl der aufgebrauchten Primärionen. Die Summe aller partiellen Zerstäubungsausbeuten $Y_Z(x_i)$ ergibt die totale Zerstäubungsausbeute:

$$Y_Z^{\text{tot}}(x) = \sum_{i=1}^n Y_Z(x_i) \quad (2.10)$$

Sollen die Ausbeuten die für ein Element x bei Untersuchungen von einelementigen Proben erzielt wurden mit Ausbeuten die aus Analysen von Mehrkomponentensystemen stammen verglichen werden, müssen die entsprechenden Zerstäubungsausbeuten angepasst werden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die totale Zerstäubungsausbeute einer Legierung nicht gleich der totalen Zerstäubungsausbeute der entsprechenden Metallfolie sein muss. Ein Vergleich der Zerstäubungsausbeute eines Teilchens x_i , welches aus einem Mehrkomponentensystem heraus zerstäubt wurde, mit der eines entsprechenden von einer monoelementaren Oberfläche zerstäubten Teilchens, kann somit am ehesten durch die Komponentenzerstäubungsausbeute $Y_Z^c(x_i)$, welche für die jeweils betrachtete Legierung gilt, erreicht werden. Die Komponentenzerstäubungsausbeute ist definiert als der Quotient aus der partiellen Zerstäubungsausbeute des betreffenden Teilchens x_i und der Oberflächenkonzentration $c(x_i)$:

$$Y_Z^c(x_i) = \frac{Y_Z(x_i)}{c(x_i)} \quad (2.11)$$

Hierbei handelt es sich demnach um eine Hochrechnung der partiellen Zerstäubungsausbeute des betrachteten Elements x auf die totale Zerstäubungsausbeute.

Die folgende Beschreibung bezieht sich jeweils nur auf ein betrachtetes Element x . Aus diesem Grund wird in den Gleichungen auf den Laufindex i verzichtet. Die insgesamt von einer Legierung zerstäubte Anzahl an Atomen $N_Z(x)$ des Elements x ergibt sich also aus der Multiplikation der Anzahl an Primärionen N_{PI} mit der Komponentenzerstäubungsausbeute $Y_Z^C(x)$ und der Oberflächenkonzentration $c(x)$ des betrachteten Elements:

$$N_Z(x) = N_{PI} \cdot Y_Z(x) = N_{PI} \cdot Y_Z^C(x) \cdot c(x) \quad (2.12)$$

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung eines Mehrkomponentensystems muss berücksichtigt werden, dass es durch den fortgesetzten Primärionenbeschuss zu Veränderungen der Stöchiometrie in der Oberfläche kommen kann. Diese Veränderungen können zur Folge haben, dass sich das Emissionsverhalten der betrachteten Teilchen und somit auch die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ändert. Nach Sigmund (1981) ist es aus theoretischer Sicht hilfreich, zwischen primären und sekundären Effekten zu unterscheiden. Die primären Effekte beinhalten die Physik eines einzelnen Zerstäubungsereignisses, während die sekundären Effekte Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung durch den Primärionenbeschuss beschreiben.

Primäre Effekte

Die im Rahmen der primären Effekte auf die Festkörperoberfläche übertragene Energie wurde im Bereich der linearen Stoßkaskade von Andersen u. Sigmund (1974) analysiert. Für die partielle Zerstäubungsausbeute $Y_Z(x)$ der Komponente x ergibt sich:

$$Y_Z(x) = c(x) \cdot \Lambda'(x) \cdot F_D(E, \Theta, 0) \quad (2.13)$$

mit

$$\Lambda'(x) = \Lambda(x) \cdot \left(\frac{U_0(x)}{U'_0(x)} \right)^{1-2 \cdot m_i} \cdot \frac{1}{c(x)} \cdot \frac{G'(x)}{G(x)} \quad (2.14)$$

Darin stellt $\Lambda(x)$ die Materialkonstante für eine einelementige Probe der Komponente x dar (vgl. Gleichung 2.3, Seite 5). $U_0(x)$ beschreibt das Oberflächenpotenzial in einer einelementigen Probe der Komponente x und $U'_0(x)$ das Oberflächenpotenzial für die Komponente x im Mehrkomponentensystem. Der Faktor $\frac{G'(x)}{G(x)}$ ist das Verhältnis der Flussfunktionen der Komponente x im Mehrkomponentensystem ($G'(x)$) und der Komponente x in einer einelementigen Probe ($G(x)$). Der so genannte *power exponent* m_i beschreibt die Streuung eines Atoms x_i und ist ein von der Primärionenenergie abhängiger Faktor und liegt für Energien von einigen

keV im Bereich von 0 bis 0,2. Im Falle einer binären Legierung, bei der die beiden Komponenten nahezu die gleiche Masse besitzen, vereinfacht sich die Gleichung 2.13 zu:

$$Y'_Z(x) = c(x) \cdot \left(\frac{U_0(x)}{U'_0(x)} \right)^{1-2 \cdot m_i} \cdot Y_Z(x) \quad (2.15)$$

wobei $Y_Z(x)$ die Zerstäubungsausbeute der Komponente x aus einer einelementigen Probe ist.

Handelt es sich um ein Mehrkomponentensystem, deren beide Komponenten deutlich unterschiedliche Massen aufweisen, ist die Beschreibung nicht mehr so einfach, da die Funktion F_D der in der Festkörperoberfläche deponierten Energie dann deutlich komplexer wird (Winterbon et al. 1970). Für das Verhältnis der partiellen Zerstäubungsausbeuten $Y'_Z(x_1)$ und $Y'_Z(x_2)$ ergibt sich:

$$\frac{Y'_Z(x_1)}{Y'_Z(x_2)} = \frac{c(x_1)}{c(x_2)} \cdot \frac{S_{21}(U'_{02})}{S_{12}(U'_{01})} \quad (2.16)$$

S_{ij} ist die *stopping cross section* für ein Atom der Komponente x_i , welches ein Atom der Komponente x_j stößt. Für $m_1 = m_2$ ergibt sich schließlich für das Verhältnis der Komponentenzerstäubungsausbeuten der beiden Teilchensorten in einer binären Legierung:

$$\frac{Y'_Z{}^c(x_1)}{Y'_Z{}^c(x_2)} = \left(\frac{M(x_2)}{M(x_1)} \right)^{2 \cdot m_i} \cdot \left(\frac{E_B(x_2)}{E_B(x_1)} \right)^{1-2 \cdot m_i} \quad (2.17)$$

Unterscheiden sich entweder die Atommassen oder die Bindungsenergien zweier in der Festkörperoberfläche vertretener Elemente deutlich, kommt es zu einer bevorzugten Zerstäubung (*preferential sputtering*) von einem der beiden Elemente.

Sekundäre Effekte

Der Anteil des bevorzugt zerstäubten Elements x ist zu Beginn der Zerstäubung im Sekundärteilchenfluss größer als es der Volumenkonzentration $c_V(x)$ des entsprechenden Elements im Festkörper entspricht. Dies hat zur Folge, dass sich bei weiterem Primärionenbeschuss die Oberflächenkonzentration $c_O(x)$ gegenüber der Volumenkonzentration $c_V(x)$ des Elements x verringert. Dadurch verringert sich fortlaufend der Anteil an Atomen des Elements x im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen bis sich ein Zerstäubungsgleichgewicht einstellt. In diesem Gleichgewicht verhalten sich die partiellen Zerstäubungsausbeuten proportional zu den Volumenkonzentrationen der betrachteten Elemente (Behrisch 1983). In einem aus zwei Elementen bestehenden Mehrkomponentensystem gilt somit zwischen dem Verhältnis der Oberflächenkonzentrationen in der Schicht Δx_0 sowie dem Verhältnis der Volumenkonzentrationen beider Elemente folgender Zusammenhang:

$$\left(\frac{c(x_1)}{c(x_2)}\right)_{\Delta x_0} = \left(\frac{c(x_1)}{c(x_2)}\right)_V \cdot \frac{Y_Z^c(x_2)}{Y_Z^c(x_1)} \quad (2.18)$$

Besitzen beide Komponenten annähernd die gleiche Rückstoßenergiedichte (*recoil energy density*), kann die präferentielle Zerstäubung durch die Oberflächenbindungsenergie der Komponenten erklärt werden. Hierbei wurde eine Anreicherung der Komponente mit der niedrigeren Zerstäubungsausbeute beobachtet. Sind die Rückstoßenergiedichten der Elemente verschieden, konnte eine Anreicherung der schwereren Komponente gezeigt werden (Betz 1980). Weitere Untersuchungen zu präferentieller Zerstäubung bei binären Metalllegierungen wurden von Ho et al. (1979), Sigmund u. Oliva (1993) und Gades u. Urbassek (1995) durchgeführt.

Neben der präferentiellen Zerstäubung wurden auch Änderungen der partiellen Zerstäubungsausbeuten in Mehrkomponentensystemen beobachtet. Betz (1980) hat für eine Reihe von binären Metalllegierungen die Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden partiellen Zerstäubungsausbeuten von der Konzentration der einzelnen Komponenten in der Legierung untersucht. Die beobachteten Änderungen dieses Verhältnisses liegen im Bereich von 1,2 bis 2,0. Diese Änderungen wurden für mehrere Konzentrationen von wenigen Prozent bis hin zu nahe 100 % bezogen auf eine der enthaltenen Komponenten bestimmt.

Aufgrund des Ionenbeschusses der Festkörperoberfläche treten zusätzlich zu den gerade beschriebenen Effekten im Zuge der Zerstäubung weitere, so genannte *bulk*-Prozesse in der oberflächennahen Schicht des Festkörpers auf. Ein weit größerer Anteil der in die Festkörperoberfläche eingebrachten Energie steht nicht der Zerstäubung zur Verfügung, sondern geht in die so genannten *bulk*-Prozesse. Die vier *bulk*-Prozesse, welche die Zusammensetzung von Mehrkomponentensystemen an der Oberfläche beeinflussen, werden hier nur zur Vollständigkeit angegeben:

- bevorzugte *segregation* einer Komponente an die Oberfläche (Sigmund u. Oliva 1993).
- *recoil-implantation* führt zu einer Anreicherung der schwereren Komponente an der Oberfläche (Kelly u. Sanders 1976; Kelly 1978), während die leichtere Komponente in tieferen Schichten angereichert wird.
- *cascade mixing und diffusion* führen zu einem „Verwischen“ des Konzentrationsgradienten, der durch präferentielle Zerstäubung oder auch durch *recoil-implantation* erzeugt wurde (Sigmund u. Oliva 1993).

Weiterführende Informationen zur Zerstäubung von Mehrkomponentensystemen sowie experimentelle Daten und weiterführende Literaturhinweise sind in dem Übersichtsartikel von BETZ und WEHNER zu finden (Betz u. Wehner 1983).

2.1.3 Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen

Die quantitative Analyse von Festkörpern basiert auf der Analyse der zerstäubten Sekundärteilchen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen sind neben allen möglichen zerstäubten atomaren Sekundärteilchen auch zerstäubte Metallcluster und Metalloxidmoleküle von Bedeutung. Diese Sekundärteilchen lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen unterteilen:

atomare Sekundärteilchen φ_{at}

Alle, in atomarer Form emittierten Sekundärteilchen. Dazu zählen neben den intrinsisch ionisierten atomaren Sekundärionen auch die zerstäubten Atome aller in der Festkörperoberfläche vorhandenen Elemente. Die zerstäubten Atome können entweder im Grundzustand oder aber in einem angeregten Zustand vorliegen.

molekulare Sekundärteilchen φ_{mol}

Alle von der Festkörperoberfläche emittierten Metallcluster und Metalloxidmoleküle, die mindestens eines der vorhandenen Elemente enthalten. Diese können analog zur Gruppe der in atomarer Form emittierten Sekundärteilchen intrinsisch geladen oder ungeladen auftreten.

In den folgenden Abschnitten werden alle, für das Verständnis der später aufgezeigten Zusammenhänge relevanten, physikalischen Prozesse bezüglich der Bildung von atomaren und molekularen Sekundärteilchen, sowie der Anregung von zerstäubten Atomen betrachtet.

Intrinsische Sekundärionenbildung

Werden Sekundärteilchen bereits während des Zerstäubungsprozesses ionisiert, wird von intrinsischer Ionisierung gesprochen. Die elementspezifische intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit α ist abhängig vom Ionisierungspotenzial des emittierten Sekundärteilchens, den Beschussbedingungen, wie unter anderem der Primärionenenergie und der Primärionenmasse, sowie von der chemischen Umgebung (Matrix) in der Festkörperoberfläche (Benninghoven et al. 1987). Der Zusammenhang zwischen Ionisierungswahrscheinlichkeit und chemischer Matrix wird als Ionisierungsmatrixeffekt bezeichnet. Der Prozess der intrinsischen Ionisierung ist bis heute nicht allgemein gültig verstanden. Es existieren eine Reihe von Modellen die, jedes für sich, die experimentellen Ergebnisse nur für eine begrenzte Gruppe an Proben-systemen gut erklären. Für die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, ist hauptsächlich die Sekundärionenbildung im Zusammenhang von Metalloberflächen und des zusätzlichen Einflusses von Sauerstoff von Interesse. Hierbei wird ein zum Teil signifikanter elementspezifischer Anstieg der Ionisierungswahrscheinlichkeit α beobachtet (Benninghoven 1975). An dieser Stelle soll kurz der jeweilige Grundgedanke von einigen Modellen, welche die Bildung von Sekundärionen im Rahmen der Zerstäubung der

interessierenden Probensysteme beschreiben, vorgestellt werden. Ausführliche Erläuterungen sind unter anderem bei Williams (1979), Pachuta u. Cooks (1987), sowie bei van Leyen (1993) zu finden.

Die erhöhte Sekundärionenausbeute unter dem Einfluss von Sauerstoff lässt sich für stark ionische Verbindungen durch das *Bond-Breaking-Modell* beschreiben (Slodzian 1975; Williams 1983). Diesem Modell liegt zugrunde, dass die Energie, welche aufgewendet werden muss um ein Ion aus einem ionischen Gitter zu lösen und in die Gasphase zu überführen geringer ist, als die Energie, die für die Emission eines Atoms benötigt wird.

In einem anderen Modell gehen Gerhard u. Plog (1983a, b) davon aus, dass im Falle von oxidierten Metalloberflächen durch den Zerstäubungsprozess hoch angeregte Oxidmoleküle in die Gasphase übergehen. Aufgrund ihrer Anregung dissoziieren diese Moleküle noch in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche. Metalloxidmoleküle des Typs MO^* zerfallen in ein positiv geladenes Metallion M^+ und ein negativ geladenes Sauerstoffion O^- . Auch die Emission von Oxidmolekülen der Form $M_xO_y^*$ wird postuliert.

Das *Band Structure Modell* von Murray u. Rabalais (1981) basiert auf dem Ansatz, dass die Bandstruktur eines Festkörpers den Elektronentransfer zwischen Ionen oder angeregten Atomen und dem Festkörper beeinflusst. Im Falle einer reinen Metalloberfläche besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass emittierte Ionen durch den Elektronentransfer mit dem Leitungsband des Festkörpers rückneutralisiert werden. Bei einer oxidierten Oberfläche befinden sich weniger freie Elektronen im Leitungsband des Festkörpers. Diese Tatsache begründet eine deutlich geringere Rückneutralisierungswahrscheinlichkeit für aus einer oxidierten Metalloberfläche zerstäubter Sekundärionen und bietet somit einen Erklärungsansatz für eine erhöhte Sekundärionenemission aus eben dieser chemischen Umgebung.

Anregungszustände zerstäubter Atome

Die im Verlaufe des Zerstäubungsprozesses emittierten Atome können sowohl im elektronischen Grundzustand oder aber in einem angeregten Zustand vorliegen. Die energetisch niedrigsten angeregten Zustände sind die metastabilen Zustände des Grundzustandsmultipletts. Auch diese Zustände können als Folge der durch Ionenbeschuss induzierten Zerstäubung eine hohe Populationsdichte aufweisen. In einigen Fällen befindet sich sogar die Mehrzahl der zerstäubten Atome in einem angeregten Zustand. München (2006) konnte für zerstäubte Gadoliniumatome zeigen, dass die höchste Ausbeute, im Zuge einer resonanten Ionisierung, nicht aus dem niedrigsten energetischen Zustand des Grundzustandsmultipletts erreicht wird, sondern aus einem leicht angeregten Zustand. Atome in noch höher angeregten Zuständen wurden zwar schon beobachtet, allerdings ist die Anzahl der betreffenden Teilchen um mehrere Größenordnungen geringer als die Anzahl an Teilchen, die in Zuständen des Grundzustandsmultipletts vorliegen. Zusätzlich liegen die Relaxationszeiten in diesem Fall oft in einer Größenordnung von 10^{-8} s, so dass die höher angeregten Atome schon kurz nach Verlassen des Festkörpers wieder relaxiert sind. Eine detaillierte Beschreibung der zugrunde liegenden

Mechanismen sowie eine Erläuterung verschiedener Aspekte, die zu einer Besetzung von höheren Anregungszuständen führen können, kann bei Yu (1991) gefunden werden.

Für die Beschreibung von angeregten Atomen existieren in der Literatur deutlich weniger Untersuchungen als im Vergleich für die intrinsische Ionisierung. Wie schon für die intrinsische Ionisierung existieren auch für die Anregung von Atomen Erklärungsansätze durch *Bond Breaking*-Modelle. Die Emission von angeregten Sekundärteilchen die unter dem Einfluss von elektronegativen Elementen, wie z. B. Sauerstoff, stehen, wird von Thomas (1977) beschrieben. Bei einem Stoß zwischen einem Metallatom und einem leichteren elektronegativen Element können beide Stoßpartner aufgrund der Impulserhaltung in Form eines Quasimoleküls emittiert werden. Die durch Überlappung der Potenzialkurven der beteiligten Atome und den damit verbundenen Elektronenübergängen mögliche Besetzung höherer energetischer molekularer Zustände kann dazu führen, dass im Rahmen der Dissoziation dieser Quasimoleküle ionisierte oder aber auch angeregte Atome entstehen.

Bildung von Metallclustern

Neben der Emission von atomaren Sekundärteilchen kommt es auch zur Emission von Molekülen. Im Falle der Betrachtung von „sauberen“ Metalloberflächen wird die Emission von Metallclustern beobachtet. Für den Emissionsprozess von Metallclustern werden grundsätzlich zwei Mechanismen diskutiert. Nach Hofer (1991) kann es entweder zur direkten Emission der Cluster aus der Festkörperoberfläche kommen oder die Clusterbildung findet oberhalb des Festkörpers als statischer Agglomerationsprozess statt. Dieses *Atomic Combination Model* eignet sich nach Feststellung von Wucher (2002) am ehesten zur Beschreibung der Bildung von einelementigen Dimeren und Trimeren. Die Emission von n -atomigen Elementclustern von monoelementaren Oberflächen beschreiben Wucher (2002, 2006) und Urbassek (2006) durch ein Exponentialgesetz. Für den Anteil $A(n)$ an Elementclustern im Sekundärteilchenfluss gilt demnach:

$$A(n) \propto n^{-\delta} \quad (2.19)$$

Zwischen δ und der Zerstäubungsausbeute des entsprechenden Materials besteht ein Zusammenhang, nachdem bei hohen Zerstäubungsausbeuten niedrigere Werte für δ und dementsprechend ein höherer Anteil an Clustern im Sekundärteilchenfluss beobachtet wird. Für eine Indiumoberfläche unter Xe^+ -Beschuss bei 15 kV konnte gezeigt werden, dass die Mehrheit der Atome als Bestandteil von Clustern zerstäubt wird (Staudt u. Wucher 2002).

Bildung von Metalloxidmolekülen

Für die Bildung molekularer Sekundärteilchen spielen neben den im Rahmen der Stoßkaskadentheorie von Sigmund beschriebenen Stoßprozessen zusätzlich innermolekulare Bindungs-

energien sowie Anregungen von Rotations- und Vibrationszuständen eine entscheidende Rolle. Die Emission von Metalloxidmolekülen nimmt bei der Analyse von Metalloberflächen unter dem Einfluss von Sauerstoff bzw. den daraus gebildeten Oxidschichten im Vergleich zu reinen Metalloberflächen deutlich zu. Für verschiedene Elemente konnte eine Abhängigkeit des molekularen Anteils im Sekundärteilchenfluss vom Sauerstoffgehalt oder einhergehend damit von dem Oxidationszustand der untersuchten Oberfläche beobachtet werden (Plog et al. 1977; Benninghoven u. Wiedmann 1978; Oechsner 1985). Vermutungen von einigen Autoren deuten darauf hin, dass bei einigen Metallen unter Sauerstoffeinfluss nur ein vergleichsweise geringer Anteil der Sekundärteilchen in atomarer Form emittiert wird. Der Anteil an entsprechenden Atomen als Bestandteil von molekularen Sekundärteilchen der Form M_xO_y soll demnach teilweise deutlich überwiegen (Oechsner et al. 1979; Dullni 1985; Homolka et al. 1995; Göhlich 2001).

Eine ausführlichere Beschreibung zur Bildung molekularer Sekundärteilchen und deren Anregungszuständen, sowie weiterer Erklärungsansätze zu Anregungszuständen von Atomen, als auch zur intrinsischen Ionisierung sind bei Vering (2008) zu finden. Die verschiedenen Bildungsmechanismen der zum Sekundärteilchenfluss beitragenden Teilchenspezies sind dort im Rahmen eines mathematischen Formalismus geschlossen dargestellt.

2.2 Wechselwirkung von Photonen mit Sekundärteilchen

Der massenspektrometrische Nachweis von Ionen basiert im Rahmen der Massenspektrometrie in der Regel auf der Ablenkung der emittierten Ionen durch elektrische oder magnetische Felder. Somit können nur geladene Ionen eines Elements x sowie geladene Moleküle oder *Cluster* nachgewiesen werden. Ein vom Probenystem und der chemischen Situation auf der Festkörperoberfläche abhängiger Anteil verlässt die Probenoberfläche im Zuge der Zerstäubung allerdings ungeladen und trägt nicht zum Signal im Massenkanal des Elements x bei. Der nachgewiesene Anteil an Ionen des betrachteten Elements x entspricht somit nicht zwingend der tatsächlichen Konzentration dieses Elements im Festkörper.

Um einen vollständigeren Überblick über die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen zu erhalten, ist eine nachträgliche Ionisierung der zerstäubten Atome notwendig. Eine Ionisierung der Atome kann unter anderem durch die Wechselwirkung mit Photonen erreicht werden. Die Ionisierung der Atome des entsprechenden Elements kann dabei entweder resonant, durch Anregung elementspezifischer Eigenzustände mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit β_{RI} , oder nichtresonant, unter Ausnutzung so genannter virtueller Zustände mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit β_{NRI} , erfolgen. Zusätzlich zu den durch Ionisierung von Atomen des Elements x entstandenen Ionen, können identische Ionen auch als Endprodukt aus der Photofragmentierung von zerstäubten Metallclustern oder Metalloxidmolekülen, die das betrachtete Element x enthalten, mit der Photofragmentierungswahrscheinlichkeit γ zum Signal im entsprechenden Massenkanal beitragen. Die Ionisierungs-

wahrscheinlichkeiten sowie die Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten beziehen sich jeweils auf das Emittanzvolumen⁵.

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Betrachtung der Ausbeuten an atomaren Ionen im Vordergrund. Die Photoionisierung von Metallclustern und Metalloxidmolekülen spielt für die später dargestellten Ergebnisse nur eine untergeordnete Rolle und es wird in den folgenden Abschnitten nur auf die möglichen Ionisierungsmechanismen für Atome eingegangen. Die Erläuterungen zu den Ionisierungsmechanismen basieren im Wesentlichen auf dem Übersichtsartikel *Laser Post-Ionisation: Fundamentals* von Wucher (2001). Informationen zur Ionisierung molekularer Sekundärteilchen können bei Möllers (1996) und Schnieders (1999) gefunden werden. Im Anschluss an die Beschreibung der Ionisierungsmechanismen folgt eine kurze Beschreibung der Grundlagen von Photofragmentierungsprozessen.

2.2.1 Photoionisierung von Atomen

Einphotonenionisierung

Reicht die Photonenenergie eines einzelnen Photons aus, um die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus des Valenzelektrons und des Ionisierungskontinuums zu übertreffen, wird von Einphotonenionisierung (SPI⁶, siehe Abbildung 2.1 ①) gesprochen. Die Ionisierungsenergie der meisten Elemente und Moleküle liegt zwischen 5 eV und 12 eV. Für eine Einphotonenionisierung sind somit Wellenlängen im VUV⁷-Bereich von 250 nm bis 100 nm notwendig. Die Wirkungsquerschnitte für solche nichtresonanten Übergänge liegen im Bereich von 10^{-18} cm^2 bis 10^{-17} cm^2 (Wucher 2001). Eine quantitative Beschreibung der am Ionisierungsprozess beteiligten Sekundärteilchen kann mit Hilfe von Ratengleichungen erfolgen. Die Ratengleichung für den Spezialfall der Einphotonenionisierung lautet:

$$\frac{dN_+}{dt} = -\frac{dN_i}{dt} = N_i \cdot \sigma_{i \rightarrow +} \cdot I_L(t) \quad (2.20)$$

Hierbei bezeichnet N_+ die Anzahl der ionisierten Atome und N_i die Anzahl der Atome, die sich im Ausgangszustand i befinden. $\sigma_{i \rightarrow +}$ bezeichnet den Ionisierungswirkungsquerschnitt für ein Atom im Zustand i und $I_L(t)$ die Photonenflussdichte der zur Ionisierung verwendeten Laserstrahlung.

Reicht die Energie eines Photons nicht aus, um das betreffende Atom mittels Einphotonenionisierung zu ionisieren, kann dies über eine Multiphotonenionisierung realisiert werden. Hierbei muss zwischen der nichtresonanten Multiphotonenionisierung und der resonanten Multiphotonenionisierung unterschieden werden.

⁵Das Emittanzvolumen beschreibt das Volumen zwischen Probenoberfläche und Öffnung des Massenspektrometers, in das Sekundärteilchen nach der Zerstäubung emittiert werden.

⁶Single Photon Ionisation

⁷Vakuum Ultra Violet

Nichtresonante Multiphotonenionisierung

Bei der nichtresonanten Multiphotonenionisierung (NRMPI⁸, siehe Abbildung 2.1 ②) erfolgt die Ionisierung des von der Probenoberfläche emittierten Neutralteilchens des Elements x über die zwischenzeitliche Anregung so genannter virtueller Zustände. Aufgrund der extremen Kurzlebigkeit dieser Zustände im Bereich um $\tau = 10^{-15}$ s, kann die Ionisierung nur durch eine quasi simultane Absorption von mehreren Photonen ablaufen. Die auf das zu ionisierende Atom übertragene Gesamtphotonenenergie muss bei diesem Prozess größer sein, als die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangszustand i , in welchem sich das Valenzelektron vor der Wechselwirkung befindet, und der ersten Ionisierungsenergie des betreffenden Atoms. Für den Prozess einer nichtresonanten n -Photonen-Ionisierung eines Atoms, welches sich zu Beginn im elektronischen Zustand i befindet, gilt die Ratengleichung:

$$\frac{dN_+}{dt} = -\frac{dN_i}{dt} = N_i \cdot \sigma^{(n)} \cdot (I_L(t))^n \quad (2.21)$$

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit hängt neben der Photonenflussdichte $I_L(t)$ exponentiell von der Anzahl der benötigten Photonen n ab. $\sigma^{(n)}$ beschreibt den generalisierten Wirkungsquerschnitt für eine n -Photonen-Ionisierung. Der generalisierte Wirkungsquerschnitt wird durch die Wirkungsquerschnitte σ_k , der einzelnen angeregten nichtresonanten Übergänge, sowie der jeweiligen Lebensdauer τ der beteiligten virtuellen Zustände bestimmt (Lambropoulos u. Tang 1987). Für den Übergang in das Ionisierungskontinuum muss nur der entsprechende Wirkungsquerschnitt σ_n berücksichtigt werden:

⁸Non Resonant Multi Photon Ionisation

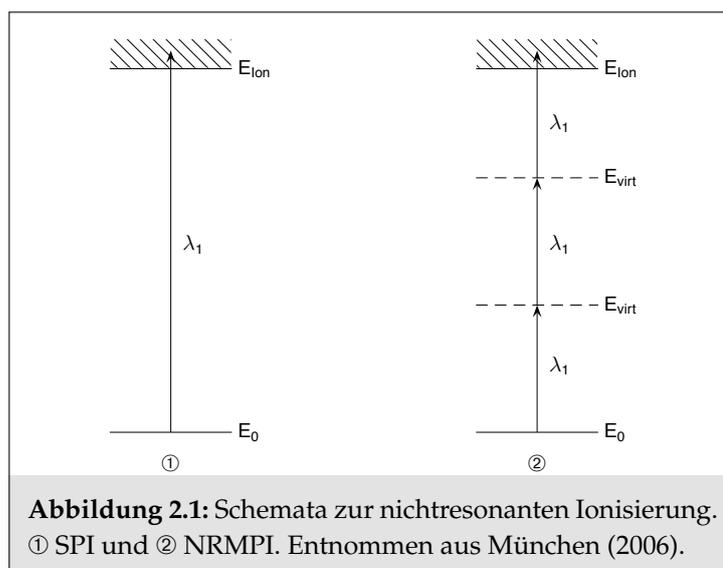


Abbildung 2.1: Schemata zur nichtresonanten Ionisierung.
① SPI und ② NRMPI. Entnommen aus München (2006).

$$\sigma^{(n)} = \sigma_1 \tau_1 \cdot \sigma_2 \tau_2 \cdot \dots \cdot \sigma_{n-1} \tau_{n-1} \cdot \sigma_n \quad (2.22)$$

Mit Durchschnittswerten für τ_k ($\approx 10^{-15}$ s) und σ_k ($\approx 10^{-17}$ cm²) ergibt sich für den generalisierten Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma^{(n)} = 10^{-(32 \cdot n - 15)} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{n-1} \quad (2.23)$$

Aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der nichtresonanten Anregungen werden für die Sättigung eines solchen Ionisierungsprozesses hohe Photonendichten benötigt, die nur durch den Einsatz intensiver Laserstrahlung bereitgestellt werden kann. Die Ionisierungsrate (Gleichung 2.21) muss dafür vergleichbar mit der inversen Laserpulsdauer $(\Delta t)^{-1}$ sein. Für einen nichtresonanten Zwei-Photonen-Prozess werden, bei einer Laserpulsdauer von $\Delta t \leq 10$ ns, Laserleistungsdichten von bis zu 10^{10} W · cm⁻² benötigt. Diese Leistungsdichten können durch eine Fokussierung des Laserstrahls erreicht werden.

Resonante Multiphotonenionisierung

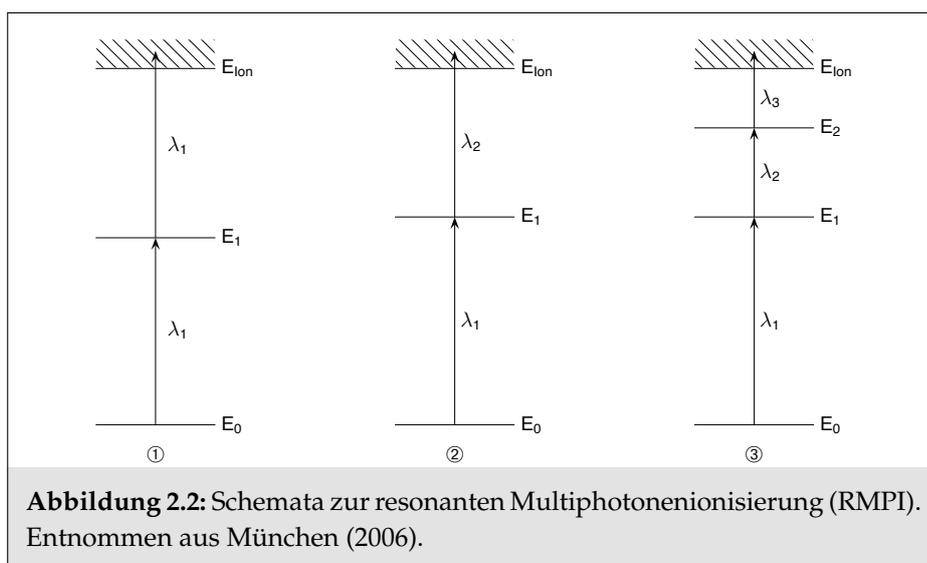
Bei der resonanten Multiphotonenionisierung (RMPI⁹) werden diskrete Eigenzustände des zu ionisierenden atomaren Neutralteilchens durch die Absorption von Photonen resonant angeregt. Hierzu müssen die wechselwirkenden Photonen exakt die Photonenenergie besitzen, die der Energiedifferenz zwischen dem jeweiligen Ausgangszustand i und angeregtem Zustand k des Neutralteilchens entspricht. Der Ausgangszustand kann hierbei entweder der Grundzustand oder aber ein schon angeregter Zustand sein. Die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{i,k}$ für eine solche resonante Anregung liegen im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-13} cm² (Letokhov et al. 1977) und damit deutlich höher als im Falle einer nichtresonanten Anregung. Auch die Lebensdauer von angeregten Eigenzuständen liegt mit 10^{-8} bis 10^{-6} s (Letokhov et al. 1977) deutlich über der von virtuellen Zuständen. Insgesamt muss dem Neutralteilchen genügend Energie zugeführt werden, damit das Valenzelektron durch die aufeinanderfolgende Besetzung mehrerer Eigenzustände in das Ionisierungskontinuum übergehen kann. Hierbei erfolgt der schlussendlich ionisierende Schritt entweder nichtresonant ins Kontinuum oder wiederum resonant in einen Autoionisierungszustand. Der Wirkungsquerschnitt für den Ionisierungsschritt liegt für den Fall, dass kein Autoionisierungszustand angeregt wird, mit etwa 10^{-17} cm² (Letokhov et al. 1977) unter denen der resonanten Anregungsschritte. Detaillierte Beschreibungen der physikalischen Prozesse, die bei der resonanten Anregung von atomaren Neutralteilchen ablaufen, sind bei Letokhov (1987) und Hurst u. Payne (1988) zu finden.

⁹Resonant Multi Photon Ionisation

In Abbildung 2.2 sind beispielhaft drei RMPI Schemata dargestellt. ① zeigt ein Schema, bei dem die Absorption von zwei Photonen der gleichen Energie über die zwischenzeitliche Besetzung des Eigenzustandes E_1 zur Ionisierung führt. Die Schemata ② und ③ zeigen prinzipiell vergleichbare Ionisierungsschemata, wobei im Fall ② zwei Photonen und bei ③ drei Photonen mit unterschiedlichen Energien verwendet werden. Im letzten Fall wird die Ionisierung über die aufeinanderfolgende Besetzung von zwei Eigenzuständen des Atoms erreicht.

Je mehr Elektronen das zu ionisierende Atom besitzt, desto komplexer wird dessen elektronische Struktur. Damit korreliert ist die Anzahl der elementspezifischen Eigenzustände des Atoms und somit auch die Anzahl der möglichen Ionisierungsschemata. Der erste Anregungsschritt bei einer resonanten Ionisierung erfolgt, in der Regel, ausgehend vom Grundzustand des Atoms. Der Grundzustand kann energetisch aufgespalten sein, so dass ein Grundzustandsmultiplett vorliegt. In diesem Fall können nur Neutralteilchen eines Elements, die sich im entsprechenden Zustand i befinden, mit dem verwendeten Schema resonant ionisiert werden. Hieraus folgt, neben der Elementselektivität aufgrund der verwendeten elementspezifischen Eigenzustände, zusätzlich eine Zustandsselektivität bezüglich des zur resonanten Ionisierung genutzten Ausgangszustandes. Die Selektivität der resonanten Ionisierung steigt außerdem mit der Anzahl der verwendeten resonanten Anregungsschritte.

Bei der Beschreibung einer resonanten Ionisierung mit Hilfe von Ratengleichungen muss im Falle der resonanten Multiphotonenionisierung berücksichtigt werden, dass die verwendeten Laserstrahlen unterschiedliche Photonenflussdichten aufweisen können. Im Folgenden werden die Ratengleichungen am Beispiel eines Zwei-Schritt-Schemas zur resonanten Ionisierung angegeben:



$$\frac{dN_i}{dt} = -(N_i - N_k) \cdot \sigma_{i \leftrightarrow k} \cdot I_{L_1}(t) + \frac{1}{\tau_k} \cdot N_k \quad (2.24)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = (N_i - N_k) \cdot \sigma_{i \leftrightarrow k} \cdot I_{L_1} - N_k \cdot \sigma_{k \rightarrow +} \cdot I_{L_2}(t) - \frac{1}{\tau_k} \cdot N_k \quad (2.25)$$

$$\frac{dN_+}{dt} = N_k \cdot \sigma_{k \rightarrow +} \cdot I_{L_2}(t) \quad (2.26)$$

Hierbei beschreibt i den Ausgangszustand in dem sich das Atom zu Beginn befindet, k den entsprechend der eingestellten Wellenlänge resonant angeregten Zustand sowie „+“ den ionisierten Zustand. In Gleichung 2.24 steht N_i für die Anzahl an Teilchen, die sich im Zustand i befinden. Der Ausdruck $-(N_i - N_k) \cdot \sigma_{i \leftrightarrow k} \cdot I_{L_1}(t)$ beschreibt hierbei die Anzahl an Atomen, die den Zustand N_i durch induzierte Absorption verlassen, sowie die Anzahl an Atomen, die durch induzierte Emission aus dem Zustand k wieder in den Zustand i gelangen. $\sigma_{i \leftrightarrow k}$ sind die entsprechenden Wirkungsquerschnitte und $I_{L_1}(t)$ die Photonenflussdichte des Laserstrahls L_1 . Der Ausdruck $\frac{1}{\tau_k} \cdot N_k$ berücksichtigt die Teilchen, die aus dem Zustand k mit der Lebensdauer τ_k , durch den Prozess der spontanen Emission, zurück in den Zustand i übergehen. Entsprechend beschreibt der erste Ausdruck in Gleichung 2.25 die Anzahl an Atomen, die durch induzierte Absorption aus dem Zustand i kommen und die Atome, die durch induzierte Emission diesen Zustand verlassen. Der zweite Ausdruck entspricht der Anzahl an Atomen, die durch induzierte Absorption von Photonen des Laserstrahls L_2 den Zustand k verlassen. Der dritte Term beschreibt die Anzahl an Atomen, die den Zustand k durch den Prozess der spontanen Emission verlassen. Die Anzahl an erzeugten Ionen N_+ ergibt sich schließlich aus der Anzahl an Atomen, die aus dem Zustand k durch induzierte Absorption von Photonen des Laserstrahls L_2 , unter Berücksichtigung des Wirkungsquerschnittes $\sigma_{k \rightarrow +}$, ionisiert werden (Gleichung 2.26).

Bei der Anwendung der resonanten Nachionisierung sind für die Sättigung der Anregungsschritte Photonendichten im Bereich von $10^5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ bis $10^6 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (Wucher 2001) erforderlich. Photonendichten in diesem Bereich sind auch ohne eine Fokussierung der Laserstrahlen erreichbar. Das daraus im Vergleich zur nichtresonanten Ionisierung resultierende, größere Wechselwirkungsvolumen ermöglicht es, einen größeren Teil der von der Probenoberfläche emittierten Neutralteilchen zu erfassen.

2.2.2 Photofragmentierung

Bei der Wechselwirkung von Photonen mit zerstäubten molekularen Sekundärteilchen werden neben elektronischen Zuständen auch Vibrations- und Rotationszustände angeregt. Aufgrund der Anwesenheit dieser Zustände existieren bei Molekülen in vielen Energiebereichen breite Absorptionsbanden, die wiederum eine Vielzahl intermolekularer Energieübergänge

ermöglichen. Neben diesen intermolekularen Prozessen kann es durch Anregung mit Photonen zur direkten oder indirekten Photofragmentierung der betrachteten Moleküle kommen.

Im Zuge eines Anregungsprozesses, durch die Wechselwirkung mit Photonen, kann es zu einem Übergang eines Elektrons von einem bindenden in einen antibindenden Molekülzustand kommen. Die Folge eines solchen Überganges ist die Schwächung der Bindung, woraufhin es zur Photofragmentierung des Moleküls kommen kann. Wenn das Molekül nicht direkt fragmentiert, sind Relaxationsprozesse unter Strahlungsemission wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz möglich. Neben diesen Übergängen kann es auch zu strahlungslosen Elektronenübergängen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität kommen. Hier wird von innerer Konversion gesprochen. Findet der Übergang zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität statt, handelt es sich um Interkombinationsübergänge. Bei strahlungslosen Elektronenübergängen bleibt der Atomkernabstand nahezu konstant, da diese Übergänge in einer deutlich kürzeren Zeit ablaufen als die Schwingungsdauer der Atomkerne. Unterscheidet sich der Gleichgewichtsabstand vom Ausgangszustand und des angeregten Schwingungszustands deutlich, kann es innerhalb der Lebensdauer des Schwingungszustandes aufgrund starker vibratorischer Anregung zur Fragmentierung kommen. In vielen Fällen kommt es erst durch die Absorption mehrerer Photonen zur Fragmentierung des Moleküls. Mögliche Produkte einer Photofragmentierung sind kleinere Moleküle bis hin zu atomaren Ionen oder Atomen. Eine ausführlichere Beschreibung der bei einer Anregung von Molekülen mit Photonen auftretenden Prozesse, kann unter anderem bei Gedanken et al. (1982) gefunden werden.

2.3 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde zur Bestimmung des Masse zu Ladungsverhältnisses m/q der von der Oberfläche zerstäubten Sekundärteilchen ein Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS¹⁰) verwendet. Der Massenseparation nach dem Flugzeitprinzip liegt die Tatsache zugrunde, dass geladene Teilchen mit gleicher kinetischer Energie E_{kin} aber unterschiedlicher Masse eine unterschiedliche Flugzeit t für die gleiche Flugstrecke l vom Entstehungsort bis zum Detektor benötigen. Die im Rahmen einer flugzeitmassenspektrometrischen Analyse erzeugten Ionen werden durch eine an die Eintrittsblende angelegte Extraktionsspannung U_{extr} in eine feldfreie Driftstrecke extrahiert. Die in das Massenspektrometer gelangten Ionen, besitzen dementsprechend die kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = q \cdot U_{\text{extr}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (2.27)$$

¹⁰Time-of-Flight-Massenspektrometer

Handelt es sich im einfachsten Fall um ein linear aufgebautes Massenspektrometer mit einer Länge l , ergibt sich für die Flugzeit t der Ionen bis zum Detektor:

$$t = \frac{l}{v} = l \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot U_{\text{extr}}}} \quad (2.28)$$

Die bei flugzeitmassenspektrometrischen Untersuchungen erreichbare Massenauflösung

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t} \quad (2.29)$$

wird durch die Flugzeitdispersion Δt eingeschränkt:

$$\Delta t = \sqrt{\Delta t_{\text{Start}}^2 + \Delta t_{\text{Flug}}^2 + \Delta t_{\text{Det}}^2 + \Delta t_{\text{Reg}}^2} \quad (2.30)$$

mit

- Δt_{Start} : Unsicherheit der Bestimmung des Startzeitpunktes der Flugzeitmessung.
- Δt_{Flug} : Flugzeitdispersion innerhalb des Massenspektrometers.
- Δt_{Det} : Unsicherheit des Detektionszeitpunktes.
- Δt_{Reg} : Zeitungenauigkeit der Registrierung.

Im Falle des in dieser Arbeit betrachteten gesamten Sekundärteilchenflusses, ergeben sich Unterschiede in den Zeitungenauigkeiten Δt_{Start} und Δt_{Flug} für zerstäubte Ionen aus der intrinsischen Ionisierung (ToF-SIMS Analyse) auf der einen Seite und für zerstäubte Atome, die für eine massenspektrometrische Analyse mit den in Abschnitt 2.2.1 (Seite 15 ff.) vorgestellten Ionisierungsmechanismen durch die Wechselwirkung mit Photonen eingestrahler Laserstrahlung nachionisiert werden müssen (ToF-Laser-SNMS Analyse), auf der anderen Seite.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ToF-SIMS Analysen wurde ein gepulstes Extraktionspotenzial verwendet. Die Unsicherheit der Bestimmung des Startzeitpunktes Δt_{Start} wird dann durch die Zeit bestimmt, die für den Aufbau des Extraktionspotenzials benötigt wird¹¹. Bei den durchgeführten ToF-Laser-SNMS Analysen lag der Zeitpunkt der Wechselwirkung von zerstäubten Sekundärteilchen mit der eingestrahler Laserstrahlung stets zeitlich vor oder quasi zeitgleich mit dem Einschalten des Extraktionspotenzials. Somit ergibt

¹¹Im Allgemeinen werden ToF-SIMS Analysen mit einem statischen Extraktionspotenzial durchgeführt. In diesem Fall wird die Unsicherheit der Bestimmung des Startzeitpunktes Δt_{Start} durch die Länge des Primärionenpulses bestimmt. Da im Rahmen dieser Arbeit der gesamte Sekundärteilchenfluss von Interesse war und die bei ToF-SIMS Analysen erzielten Ausbeuten unter anderem für die Korrektur der ToF-Laser-SNMS Analysen verwendet wurden, wurde auch bei den ToF-SIMS Analysen mit einem gepulsten Extraktionspotenzial gearbeitet. Bei dem verwendeten Extraktionspuls ist von einer Dauer im Bereich um 70 ns auszugehen.

sich für die durch Nachionisierung erzeugten Ionen die gleiche Unsicherheit Δt_{Start} wie für die im Rahmen der ToF-SIMS Analysen detektierten Ionen¹².

Die von der Probenoberfläche im Verlaufe des Zerstäubungsprozesses emittierten Sekundärteilchen, weisen aufgrund ihrer Energieverteilung leicht unterschiedliche inertielle kinetische Energien auf (vgl. u.a. Gleichung 2.8, Seite 7). Handelt es sich bei den betrachteten Sekundärteilchen um intrinsisch ionisierte Ionen, wirkt auf diese Ionen die gesamte Potenzialdifferenz U_{extr} . Somit unterscheidet sich ihre kinetische Energie nur aufgrund des inertialen Prozesses der Zerstäubung.

Die von der Probenoberfläche emittierten Sekundärneutralteilchen werden in einem Wechselwirkungsvolumen mit endlicher Ausdehnung ionisiert. Als Folge hieraus ergeben sich teils deutliche Unterschiede bezüglich der Potenzialdifferenz, die auf die aus der Nachionisierung stammenden Ionen wirkt und somit auch auf die erhaltene kinetische Energie von Sekundärteilchen gleicher Masse. Aufgrund dieser Unterschiede ergibt sich die Flugzeitdispersion Δt_{Flug} innerhalb des Massenspektrometers.

Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsorte der später nachgewiesenen Ionen, muss die Extraktionsspannung U_{extr} aus Gleichung 2.27 somit durch eine vom Entstehungsort abhängige Potenzialdifferenz ϕ_{extr} ersetzt werden. Die extrahierten Ionen durchfliegen dann unterschiedliche Potenzialdifferenzen ϕ_{extr} (Langewisch 2008):

$$\phi_{\text{extr}} = U_{\text{extr}} \cdot \frac{h}{H} \quad (2.31)$$

Diese Potenzialdifferenzen setzen sich zusammen aus der Extraktionsspannung U_{extr} , dem Extraktionsabstand H , also um die Strecke zwischen der Probenoberfläche und der Öffnung des Massenspektrometers, und dem Abstand h des Entstehungsortes der Ionen von der Extraktionsblende.

Unabhängig von der verwendeten Analyseverfahren sind die Unsicherheiten des Detektionszeitpunktes Δt_{Det} , der hauptsächlich von den Totzeiten der einzelnen Detektorelemente bestimmt wird und der Zeitungenauigkeit der Registrierung Δt_{Reg} , die von der gewählten Kanalbreite abhängt.

Die erreichbare Massenauflösung liegt bei ToF-Laser-SNMS Analysen, insbesondere aufgrund der großen Unterschiede des Entstehungsortes der Ionen und der damit einhergehenden Unsicherheit Δt_{Flug} , deutlich unter der bei ToF-SIMS Analysen erzielbaren Auflösung.

Die Flugzeitdispersion innerhalb des Massenspektrometers, und damit verbunden auch die Verschlechterung der Massenauflösung, kann durch den Einsatz eines Reflektrons minimiert werden. Als Reflektron wird ein elektrostatischer Spiegel bezeichnet, der dafür sorgt, dass

¹²Würde anstelle eines gepulsten Extraktionspotenzials ein statisches Extraktionspotenzial verwendet werden, würde die Unsicherheit Δt_{Start} bei ToF-SIMS Analysen der Pulslänge des Primärionenstrahls und bei ToF-Laser-SNMS Analysen der Laserpulslänge entsprechen.

Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher kinetischer Energie, unterschiedlich tief in das Reflektorpotenzial eintauchen. Ionen mit einer höheren kinetischen Energie werden so auf eine längere Flugbahn gezwungen, als Ionen mit niedrigerer kinetischer Energie. Für eine Energiekorrektur der bei ToF-Laser-SNMS Analysen auftretenden Energiedispersion reicht ein einfaches Reflektron nicht aus. Speziell für den Einsatz bei ToF-Laser-SNMS Analysen wurde von Bergmann et al. (1989) ein Reflektron mit mehreren Ringelektroden entwickelt, um bei geeigneter Parameterwahl auch die bei Analysen mit Lasernachionisierung auftretenden größeren Energiedispersionen zu minimieren.

Für detektierte Ionen, die aus der Photofragmentierung zerstäubter Metallcluster oder Metalloxidmoleküle stammen, gelten die gleichen Zeitungenauigkeiten, und somit auch die gleichen Auswirkungen auf die erreichbare Massenauflösung, wie für zerstäubte Atome. Auch für diese Ionen ergeben sich aufgrund der Wechselwirkung mit der Laserstrahlung die entsprechenden Unterschiede bezüglich des Startzeitpunktes sowie des Entstehungsortes.

2.4 Quantitativer Nachweis von Elementen

Für einen absoluten quantitativen Elementnachweis müssen alle Sekundärteilchen berücksichtigt werden, die das betrachtete Element enthalten. Neben den in atomarer Form zerstäubten Sekundärteilchen, ist im Sekundärteilchenfluss, abhängig von der untersuchten Probe, ein unterschiedlich großer Anteil an molekularen Sekundärteilchen enthalten (vgl. Abschnitt 2.1.3, Seite 11 ff.). Würden alle diese Sekundärteilchen im Rahmen des verwendeten Nachweisverfahrens mit der gleichen Nachweiseffizienz nachgewiesen werden, müssten die entsprechenden Ausbeuten anschließend lediglich aufaddiert werden. Da im Rahmen einer Analyse, unabhängig von der Analysemethode, die Nachweiseffizienzen zum Teil deutlich unterschiedlich sind, müssten die erhaltenen Ausbeuten entsprechend gewichtet aufaddiert werden, was ein nahezu unmögliches, aber zumindest viel zu aufwendiges Unterfangen darstellt.

Für einen quantitativen Elementnachweis ist somit die Reduktion der verwendeten Signale auf repräsentative Spezies notwendig. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung des atomaren Signals des betrachteten Elements dar. Dies ist möglich, wenn entweder die anderen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen vorhandenen Spezies weitestgehend vernachlässigbar sind, oder aber das atomare Signal über weite Strecken proportional zu Konzentrationsänderungen bleibt. Dann spiegeln die bei entsprechenden Untersuchungen erzielten Ausbeuten die Stöchiometrie in der Probe wider.

Der quantitative Elementnachweis kann, im Rahmen von ToF-Laser-SNMS Analysen, entweder elementselektiv durch die resonante Ionisierung zerstäubter Atome z. B. mit Hilfe eines Farbstofflasersystems (vgl. Abschnitt 3.2.1, Seite 39 ff.) erfolgen (FLS-SNMS Analyse) oder nicht elementselektiv durch die Ausnutzung von nicht-resonanten Prozessen z. B. mit Hilfe

eines Excimerlasers (vgl. Abschnitt 3.2.2, Seite 42 f.) durchgeführt werden (EXL-SNMS Analyse). Letzteres würde einen simultanen quantitativen Nachweis von mehreren Elementen ermöglichen.

Da elementspezifische Unterschiede in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten α , β_{RI} , β_{NRI} und γ für die entsprechenden zerstäubten Sekundärteilchen vorliegen sowie Unterschiede in apparativen Größen wie der Transmissions- und Detektionswahrscheinlichkeit auftreten können und oft nicht bekannt sind, ist eine quantitative Elementanalyse oft nicht ohne weiteres möglich. Abhilfe schaffen hier relative Empfindlichkeitsfaktoren, die gerade diese elementspezifischen Unterschiede erfassen (Wucher et al. 1988; Wahl et al. 1995).

Die Anwendbarkeit solcher relativer Empfindlichkeitsfaktoren hat allerdings ihre Grenzen dann, wenn zum Beispiel eine Abhängigkeit dieser relativen Empfindlichkeitsfaktoren von der chemischen Matrix vorliegen sollte. Diese Abhängigkeiten werden durch im herkömmlichen Sinne definierte relative Empfindlichkeitsfaktoren nicht berücksichtigt. Liegen entsprechende Abhängigkeiten vor, sind die zum Beispiel an einer Legierung bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht zwingend auf andere Probensysteme übertragbar. Dies ergibt sich z. B., wenn zerstäubte Atome im Sekundärteilchenfluss aufgrund von Verschiebungen in der Flusszusammensetzung fehlen. Für einen quantitativen Elementnachweis ist in diesem Fall die genaue Kenntnis des Einflusses der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche und somit die Kenntnis des Einflusses der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen auf relative Empfindlichkeitsfaktoren notwendig.

2.4.1 Beschreibung des detektierten Sekundärteilchenflusses

Eine quantitative Elementanalyse kann im einfachsten Fall dann erfolgen, wenn die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bekannt ist. Die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ist allerdings abhängig von der chemischen Situation auf der Festkörperoberfläche. Zusätzlich ergibt sich im Rahmen der FLS- und der EXL-SNMS Analyse das grundlegende Problem, dass die Stöchiometrie der Oberfläche im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen in Form von Atomen und Molekülen und zusätzlich in unterschiedlichen Ladungszuständen quasi „verschlüsselt“ ist. Des Weiteren wird die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung, insbesondere durch von den verwendeten Laserstrahlen abhängigen Unterschieden in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten β sowie der Photofragmentierung, verändert. Der schlussendlich detektierte Sekundärteilchenfluss entspricht somit nicht mehr dem Fluss zerstäubter Sekundärteilchen.

Um festzustellen, welchen Einfluss die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen auf die detektierten Ionen hat, müssen zunächst die bei der Zerstäubung entstehenden Teilchensorten betrachtet werden, aus denen die Ionen x^+ entstehen, die im entsprechenden Massenkanal des Elements detektiert werden. Wie schon in Abschnitt 2.1.3 (Seite 11 ff.)

ausführlich beschrieben, muss zwischen zwei grundsätzlichen Zerstäubungskanälen unterschieden werden. Die detektierten Ionen x^+ stammen aus Sekundärteilchen, die bei der Zerstäubung der Festkörperoberfläche in atomarer oder molekularer Form emittiert wurden. Die atomaren Sekundärteilchen können dabei in drei Zuständen emittiert werden. Sie werden entweder direkt im geladenen Zustand zerstäubt oder sie verlassen die Festkörperoberfläche im ungeladenen Zustand, wobei sie sich entweder im Grundzustand oder in einem angeregten Zustand befinden können.

Bei der Zerstäubung von molekularen Sekundärteilchen können sowohl ein- als auch mehr-elementige Teilchenspezies entstehen. Hierbei ist die Zerstäubung eines einelementigen¹³ oder eines mehrelementigen Metallclusters sowie weiterer, Metallatome enthaltene, Moleküle, wie einelementige oder mehrelementige Metalloxidmoleküle, möglich.

Nach der Zerstäubung können die detektierten Ionen x^+ durch vier verschiedene Ionisierungskanäle¹⁴ in den Massenkanal des Elements x gelangt sein. Hierbei handelt es sich um die in Abschnitt 2.2 (Seite 14 ff.) beschriebene resonante Ionisierung, die bei FLS-SNMS Analysen auftritt, die bei EXL-SNMS Analysen ausgenutzte nichtresonante Ionisierung und die Photofragmentierung die bei beiden Analysemethoden auftreten kann. Neben den Ionisierungskanälen die bei den beiden Laser-SNMS Analysemethoden auftreten, werden im Rahmen von SIMS Analysen die intrinsisch ionisierten Sekundärionen registriert.

Die Ausbeute $Y(x^+)$ an detektierten Ionen x^+ setzt sich aus probenspezifischen Faktoren sowie aus analyseapparaturspezifischen Faktoren zusammen. Vom untersuchten Probensystem abhängige Faktoren sind die Komponentenzerstäubungsausbeute $Y_Z^c(x)$ des Elements x sowie dessen Konzentration $c(x)$ in der Festkörperoberfläche. Des Weiteren wird die detektierte Ausbeute durch die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beeinflusst. Bei einer detektierten Ausbeute, die aus der intrinsischen Ionisierung, mit der Wahrscheinlichkeit α , stammt, wurden die detektierten Sekundärionen in unveränderter Form von der Festkörperoberfläche zerstäubt. Stammt die detektierte Ausbeute aus der resonanten Ionisierung, handelt es sich definitiv um direkt zerstäubte Atome, die mit der Wahrscheinlichkeit β_{RI} ionisiert wurden.

Für Ausbeuten an Ionen, die durch nicht-resonante Prozesse erzeugt wurden, ist eine detailliertere Betrachtung notwendig. Die detektierten atomaren Ionen x^+ , können sowohl aus der nichtresonanten Ionisierung von zerstäubten Atomen stammen oder aber aus der Photofragmentierung von Molekülen, die das entsprechende Element enthalten. Bei der nicht-resonanten Ionisierung werden im Gegensatz zur elementselektiven resonanten Ionisierung zerstäubte Atome aller Elemente mit einer Wahrscheinlichkeit $\beta_{NRI}(x^0 \rightarrow x^+)$ ionisiert. Außerdem werden im Rahmen der nichtresonanten Ionisierung, im Gegensatz zur zustandsselektiven resonanten Ionisierung, alle Atome eines Elements, unabhängig vom elektronischen

¹³Als einelementiges Metalloxidmolekül wird ein Metalloxidmolekül bezeichnet, welches neben dem Sauerstoff nur ein weiteres Element aufweist.

¹⁴Als Ionisierungskanäle werden im Rahmen dieser Arbeit die Ionisierungsmechanismen bezeichnet, durch die das anschließend im Massenkanal x_i detektierte Ion x^+ erzeugt wurde.

Zustand in dem sie sich nach der Zerstäubung befinden, erfasst. Bei Ausbeuteänderungen und entsprechenden Verschiebungen in der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses bei nicht-resonanten Prozessen, muss berücksichtigt werden, dass die Photofragmentierungswahrscheinlichkeit γ für verschiedene Moleküle unterschiedlich sein kann. Ein Rückschluss auf die Herkunft der durch Photofragmentierung erzeugten Ionen ist mit den durchgeführten Analysen somit alleine nicht direkt möglich.

Als analyseapparatspezifische Faktoren gehen die Transmissionswahrscheinlichkeit und die Detektionswahrscheinlichkeit in die Beschreibung ein. Die Transmissionswahrscheinlichkeit beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion extrahiert und durch das Massenspektrometer gelenkt wird. Die Detektionswahrscheinlichkeit gibt an, welcher Anteil der transmittierten Ionen schlussendlich auch im Detektor detektiert wird.

Die Ausbeute an allen im Rahmen einer ToF-Laser-SNMS Analyse nachgewiesenen Sekundärteilchen $Y(x^+)$ eines Elements x setzt sich somit folgendermaßen zusammen:

$$Y(x^+) = Y_Z^c(x) \cdot c(x) \cdot \left\{ \begin{array}{l} \varphi_{\text{at}}(x) \cdot \alpha(x \rightarrow x^+) \\ + \varphi_{\text{at}}(x) \cdot \beta_{\text{RI}}(x^0 \rightarrow x^+) \\ + \varphi_{\text{at}}(x) \cdot \beta_{\text{NRI}}(x^0 \rightarrow x^+) \\ + \varphi_{\text{mol}}(x) \cdot \gamma(mx \rightarrow x^+) \end{array} \right\} \cdot T(x^+) \cdot D(x^+) \quad (2.32)$$

- $Y_Z^c(x)$: Komponentenzerstäubungsausbeute des Elements x
- $c(x)$: Konzentration des Elements x in der Festkörperoberfläche
- $\varphi_{\text{at}}(x)$: atomarer Anteil am Sekundärteilchenfluss
- $\varphi_{\text{mol}}(x)$: molekularer Anteil am Sekundärteilchenfluss
- $\alpha(x \rightarrow x^+)$: intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit für die Bildung von Ionen
- $\beta_i(x^0 \rightarrow x^+)$: Ionisierungswahrscheinlichkeit von zerstäubten Atomen des Elements x durch resonante (RI) oder nichtresonante (NRI) Ionisierung
- $\gamma(mx \rightarrow x^+)$: Photofragmentierungswahrscheinlichkeit von zerstäubten Molekülen mx , die das Element x enthalten, für die Bildung von Ionen x^+
- $T(x^+)$: Transmissionswahrscheinlichkeit für gebildete Ionen x^+
- $D(x^+)$: Detektionswahrscheinlichkeit für transmittierte Ionen x^+

In Abbildung 2.3 ist schematisch der Übergang von der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen zur detektierten Gesamtausbeute $Y(x^+)$ für die drei Analyseverfahren der SIMS, FLS-SNMS und EXL-SNMS dargestellt. Während bei der SIMS lediglich die intrinsisch ionisierten atomaren Sekundärionen zur Ausbeute beitragen, werden bei FLS-SNMS Analysen Ionen durch die Ausnutzung resonanter Prozesse bei der Anwendung eines durchstimmbaren Farbstofflasersystems (F) erzeugt. Bei der EXL-SNMS werden Ionen durch die Ausnutzung nicht-resonanter Prozesse unter Anwendung eines Excimerlasers (E) generiert.

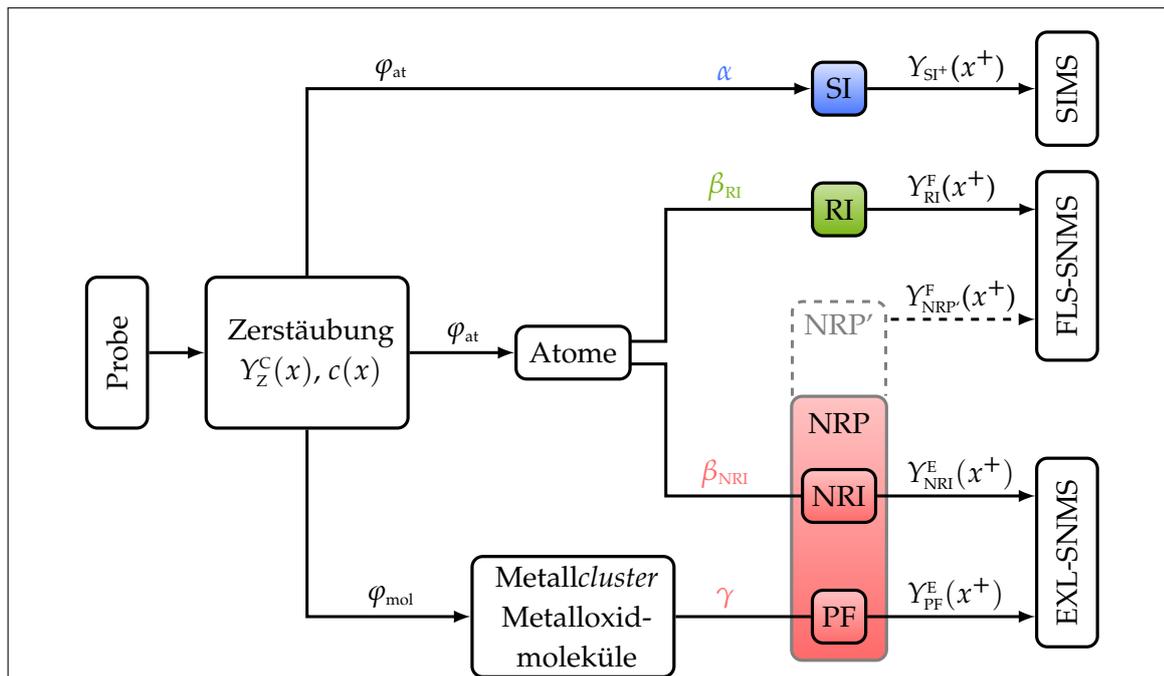


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen und der detektierten Ionenausbeuten bei SIMS Analysen, FLS-SNMS Analysen mit dem Farbstofflaser (F) und EXL-SNMS Analysen mit dem Excimerlaser (E). φ_{at} beschreibt alle zerstäubten Atome und die atomaren Sekundärionen. φ_{mol} beschreibt den molekularen Anteil des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen. α , β_{RI} , β_{NRI} und γ sind die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten des entsprechenden Ionisierungsmechanismus. PF bezeichnet den Mechanismus der Photofragmentierung, NRI die nichtresonante Ionisierung und NRP die Summe dieser beiden nicht-resonanten Prozesse. NRP' bezeichnet den entsprechenden Anteil der bei FLS-SNMS Analysen nachgewiesen wird. RI bezeichnet den Mechanismus der resonanten Ionisierung und SI beschreibt den Mechanismus der intrinsischen Sekundärionenbildung. Die Ausbeute $Y_{NRP'}^F(x^+)$ wird durch nicht-resonante Prozesse im Rahmen der FLS-SNMS erzeugt. Da die Ionisierungswahrscheinlichkeit β_{NRI} und die Photofragmentierungswahrscheinlichkeit γ deutlich kleiner sind als bei EXL-SNMS Analysen und die Ausbeute demnach geringer ausfällt, ist der entsprechende Pfeil gestrichelt dargestellt.

Bei FLS-SNMS Analysen werden die Ionen durch die resonante Ionisierung ($Y_{RI}^F(x^+)$) zerstäubter Atome erzeugt. Zusätzlich trägt ein in den meisten Fällen geringer Anteil an Ionen, die aus nicht-resonanten Prozessen bei der Wechselwirkung der zerstäubten Sekundärteilchen mit der Laserstrahlung stammen, zur Gesamtausbeute bei ($Y_{NRP'}^F(x^+)$).

Bei EXL-SNMS Analysen ist die detektierte Gesamtausbeute gleich der Ausbeute an Ionen die durch nicht-resonante Prozesse erzeugt wurden ($Y_{NRP}^E(x^+)$). Die nicht-resonanten Prozesse sind die nichtresonante Ionisierung ($Y_{NRI}^E(x^+)$) zerstäubter Atome und die Photofragmentierung ($Y_{PF}^E(x^+)$) zerstäubter Moleküle. Aufgrund der deutlich höheren Photonendichten eines Excimerlasers liegt die Photofragmentierungswahrscheinlichkeit γ deutlich über der, die bei

Untersuchungen mit dem Farbstofflasersystem erreicht werden kann. Des Weiteren können bei der Verwendung des Excimerlasers alle zerstäubten Atome nachionisiert werden, da die nichtresonante Ionisierung nicht zustandsselektiv ist und die Ionisierungswahrscheinlichkeit β_{NRI} aus dem selben Grund, wie schon bei der Photofragmentierungswahrscheinlichkeit deutlich über der liegt, die bei Untersuchungen mit dem Farbstofflasersystem erreichbar ist.

Neben diesen beiden Analysemethoden steht zur vollständigen Beschreibung der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen noch die SIMS Analyse, die alle intrinsisch ionisierten Sekundärionen erfasst, zur Verfügung. Des Weiteren sind auch jeweils kombinierte SIMS/FLS-SNMS bzw. SIMS/EXL-SNMS Analysen möglich.

2.4.2 Kennzahlen zur quantitativen Beschreibung

Relative Ausbeuteanteile bei einer kombinierten SIMS/FLS-SNMS Analyse

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, kann die im Rahmen einer kombinierten SIMS/FLS-SNMS Analyse mit dem Farbstofflasersystem erzielbare Gesamtausbeute im Massenkanal des Elements x^+ in drei Ausbeuten unterschiedlicher Ionenbildungsprozesse unterteilt werden. Zum einen enthält die Gesamtausbeute die Ausbeute an intrinsisch ionisierten Ionen $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$, die im Laufe des Zerstäubungsprozesses entstanden sind. Zum anderen tragen Ionen zur Gesamtausbeute bei, die durch Wechselwirkung mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems durch die resonante Ionisierung ($Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$) und durch nicht-resonante Prozesse ($Y_{\text{NRP}}^{\text{F}}(x^+)$) erzeugt wurden. Ionen, die durch die resonante Ionisierung erzeugt wurden, können nur als Atom des entsprechenden Elements zerstäubt worden sein. Ionen, die durch nicht-resonante Prozesse erzeugt wurden, können entweder aus der nichtresonanten Ionisierung von zerstäubten Atomen oder aber aus der Photofragmentierung von zerstäubten Metallclustern oder Metalloxidmolekülen stammen, die das betrachtete Element enthalten. Für die Gesamtausbeute $Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)$ ergibt sich demnach:

$$Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+) = Y_{\text{SI}^+}(x^+) + Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+) + Y_{\text{NRP}}^{\text{F}}(x^+) \quad (2.33)$$

Die Bestimmung der Anteile der unterschiedlichen Ionenbildungsmechanismen an der Gesamtausbeute kann durch drei unterschiedliche Messungen erfolgen, die unter ansonst gleichen Analysebedingungen durchgeführt werden. Die Gesamtausbeute $Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)$ wird durch eine Messung bestimmt, bei der das Farbstofflasersystem auf die resonante Ionisierung des betrachteten Elements eingestellt ist. Die Sekundärionenausbeute $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$ der intrinsisch während der Zerstäubung ionisierten Ionen des Elements x wird durch eine Messung ohne eingespiegelte Laserstrahlen bestimmt. Durch eine dritte Messung, bei der unter Beibehaltung der Photonendichte der beteiligten Laserstrahlung die Wellenlänge des Laserstrahls

der für den ersten resonanten Anregungsschritt verantwortlich ist neben die Resonanz eingestellt wird, kann die Ausbeute an intrinsisch ionisierten Ionen und an Ionen, die durch nicht-resonante Prozesse erzeugt wurden, bestimmt werden ($Y_{\text{NRP}^+ + \text{SI}}^{\text{F}}(x^+)$).

Die zur Beschreibung der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen benötigten Ausbeuten lassen sich wie folgt bestimmen:

- Die **Gesamtausbeute** $Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)$ ergibt sich direkt aus der ersten Messung.
- Die **Sekundärionenausbeute** $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$ ergibt sich direkt aus der zweiten Messung.
- Die Ausbeute aus **resonanter Ionisierung** $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ ergibt sich aus der Differenz der Gesamtausbeute und der Ausbeute an Ionen, die bei verstellter Resonanzwellenlänge erzeugt wird:

$$Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+) = Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+) - Y_{\text{NRP}^+ + \text{SI}}^{\text{F}}(x^+) \quad (2.34)$$

Um Veränderungen in der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses zu verdeutlichen, werden aus den genannten Ausbeuten zwei Kennzahlen gebildet. Wie schon von München (2006) für das Element Gadolinium und von Vering (2008) zusätzlich für die Elemente Bor und Eisen gezeigt wurde, kann mit diesen Kennzahlen der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen herausgearbeitet werden.

Durch Quotientenbildung der einzelnen berechneten oder direkt bestimmten Ausbeuten, ergeben sich folgende Kennzahlen zur Beschreibung des atomaren Anteils des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen:

Sekundärionenanteil

$$S(x^+) = \frac{Y_{\text{SI}^+}(x^+)}{Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)} \quad (2.35)$$

Anteil aus resonanter Ionisierung

$$D_{\text{RI}}(x^+) = \frac{Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)}{Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)} \quad (2.36)$$

Da die jeweiligen Anteile bezogen auf die Gesamtausbeute $Y_{\text{GES}}^{\text{F}}(x^+)$ in Prozent angegeben werden, ergibt sich der Anteil an durch nicht-resonante Prozesse mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems erzeugten Ionen folgendermaßen:

$$D_{\text{NRP}}(x^+) = 100 - S(x^+) - D_{\text{RI}}(x^+) \quad (2.37)$$

Relative Ausbeuteanteile bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen

Aufgrund der deutlich höheren Photonendichte der vom Excimerlaser emittierten Laserstrahlung, werden bei EXL-SNMS Analysen im Vergleich zur FLS-SNMS Analyse mehr Ionen eines Elements x durch Photofragmentierung von Metallclustern und Metalloxidmolekülen, die das Element x enthalten, erzeugt. Dadurch lassen sich zusätzlich Informationen über die Zusammensetzung des zerstäubten Sekundärteilchenflusses, insbesondere bezüglich des Anteils an zerstäubten Metallclustern und Metalloxidmolekülen erhalten.

Für einen Vergleich, der bei der FLS-SNMS und bei der EXL-SNMS erzeugten Ionen, wird zusätzlich zu den drei oben beschriebenen Analysen eine weitere durchgeführt, bei der lediglich der vom Excimerlaser emittierte Laserstrahl in die Apparatur eingespiegelt wird.

Die Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ die durch nicht-resonante Prozesse mit dem Excimerlaser (E) erzeugt wurde, ergibt sich aus der Subtraktion der zuvor bestimmten Sekundärionenausbeute $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$ von der Ausbeute $Y_{\text{GES}}^{\text{E}}(x^+)$ die mit eingespiegelm Laserstrahl des Excimerlasers erzeugt wurde:

$$Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) = Y_{\text{GES}}^{\text{E}}(x^+) - Y_{\text{SI}^+}(x^+) \quad (2.38)$$

Die Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, die mit dem Excimerlaser über die beiden Ionisierungskanäle der nicht-resonanten Wechselwirkung erzeugt wird, enthält neben den aus der nichtresonanten Ionisierung von zerstäubten Atomen stammenden Ionen auch die Ionen, die durch Photofragmentierung von zerstäubten Metalloxidmolekülen und Metallclustern stammen. Zusammen mit der Ausbeute $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ lässt sich nun die Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ bilden¹⁵:

$$\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) = \frac{Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) + Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)} \quad (2.39)$$

Unter den folgenden beiden Annahmen werden Aussagen über eine Änderung in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich des molekularen Anteils φ_{mol} möglich:

¹⁵Diese Kennzahl, die zur Interpretation der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich des molekularen Anteils φ_{mol} herangezogen werden kann, entspricht prinzipiell der Kennzahl $A_{\text{LIP}}^{\text{E}}(x^+)$, die schon von Vering (2008) verwendet wurde. VERING hat zur Berechnung des Anteils die laserinduzierten Ausbeuten verwendet, die bei den Untersuchungen mit dem Farbstofflasersystem und dem Excimerlaser erzeugt wurden. Da in der mit dem Farbstofflasersystem erzielten laserinduzierten Ausbeute $Y_{\text{LIP}}^{\text{F}}(x^+)$ neben resonant ionisierten, zerstäubten Atomen auch durch Photofragmentierung zerstäubter Moleküle erzeugte Ionen enthalten sein können, erscheint hier der Vergleich der zerstäubten Atome des atomaren Anteil φ_{at} mit den durch nicht-resonante Prozesse mit dem Laserstrahl des Excimerlasers erzeugten Ionen sinnvoller. Die Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ wäre ansonsten, durch den Anteil an Ionen, die mit dem Farbstofflasersystem durch nicht-resonante Prozesse erzeugt werden, verfälscht.

1. Die Wahrscheinlichkeit für die resonante und nichtresonante Ionisierung für zerstäubte Atome bleibt relativ zueinander unabhängig von der vorliegenden Oberflächensituation.

$$\frac{\beta_{\text{RI}}}{\beta_{\text{NRI}}} \approx \text{konstant} \quad (2.40)$$

2. In der Besetzungsverteilung der elektronischen Zustände der zerstäubten Atome, gibt es keine signifikanten Verschiebungen. Unabhängig von der betrachteten Oberflächensituation bleibt das Verhältnis der durch die Laserstrahlung des Farbstofflasersystems resonant erzeugten Ionen und der durch die Laserstrahlung des Excimerlasers durch nichtresonante Ionisierung erzeugten Ionen gleich.

$$\frac{Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)} \approx \text{konstant} \quad (2.41)$$

Diese Annahme, dass es zu keinen signifikanten Verschiebungen in der Besetzung höher angeregter Energieniveaus kommt ist notwendig, da die zerstäubten Atome ansonsten nicht mit der element- und zustandsselektiven resonanten Anregung ionisiert werden könnten.

Wird der Wert für $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ größer, ist dies somit auf eine erhöhte Ausbeute an Ionen, die durch die Photofragmentierung zerstäubter Moleküle erzeugt wurden, zurückzuführen. Dementsprechend werden weniger Ionen durch die Photofragmentierung zerstäubter Moleküle erzeugt, wenn der Wert kleiner wird.

Anteil der Photofragmentierung bei EXL-SNMS Analysen

Aufgrund der im Vergleich zu den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems deutlich höheren Photonendichte des vom Excimerlaser emittierten Laserstrahls, liegt bei EXL-SNMS Analysen eine deutlich höhere Photofragmentierungswahrscheinlichkeit vor. Die Ausbeute an laserinduzierten Prozessen des Excimerlasers muss demnach in eine Ausbeute an durch nichtresonante Ionisierung erzeugter Ionen und einer Ausbeute an durch Photofragmentierung erzeugter Ionen unterteilt werden:

$$Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) = Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+) + Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+) \quad (2.42)$$

Analog zu der Herangehensweise von Vering (2008) kann die Ausbeute $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ unter den im vorangegangenen Abschnitt genannten und zusätzlich den beiden folgenden Annahmen mit der durch das Farbstofflasersystem erzielten Ausbeute $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ abgeschätzt werden:

1. Die Photofragmentierungswahrscheinlichkeit der Laserstrahlen des Farbstofflasersystems ist klein gegenüber derjenigen, der vom Excimerlaser emittierten Laserstrahlung.
2. Es existiert eine ausgezeichnete Oberflächensituation, welche im Vergleich zu den ansonsten untersuchten Oberflächen einen deutlich niedrigeren Anteil an zerstäubten Molekülen und somit einen deutlich höheren Anteil an zerstäubten Atomen aufweist. Auf diesen Referenzoberflächen bestimmte Ausbeuten werden als Referenzausbeuten ($Y_{\text{NRP,Ref}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{RI,Ref}}^{\text{F}}(x^+)$) bezeichnet. In diesem Fall gilt:

$$\frac{Y_{\text{NRP,Ref}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{RI,Ref}}^{\text{F}}(x^+)} \approx \frac{Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)} \quad (2.43)$$

Für die Anzahl der Ionen, die durch Wechselwirkung mit dem Laserstrahl des Excimerlasers durch Ionisierung erzeugt wurden, gilt demnach:

$$Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+) \leq \frac{Y_{\text{NRP,Ref}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{RI,Ref}}^{\text{F}}(x^+)} \cdot Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+) \quad (2.44)$$

Die berechnete Ausbeute $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ ist als Abschätzung nach oben zu verstehen und entspricht qualitativ dem Verlauf der Ausbeute $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$. Auch bei der ausgezeichneten Oberflächensituation kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein geringer Anteil in molekularer Form emittiert wird. Aus diesem Grund ist $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ in Gleichung 2.44 nicht „gleich“ sondern „kleinergleich“ dem angegebenen Term. Die Ausbeute an Ionen, die durch Photofragmentierung erzeugt wird, kann somit als Abschätzung nach unten durch Differenzbildung berechnet werden.

$$Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+) \geq Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) - Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+) \quad (2.45)$$

Es kann nun eine weitere Kennzahl $F(x^+)$ gebildet werden, um den Anteil an Photofragmentierung, an der mit dem Excimerlaser erzeugten laserinduzierten Ausbeute, mit Hilfe der auf derselben Oberfläche mit dem Farbstofflasersystem ermittelten Ausbeute $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ an resonant ionisierten Ionen, abschätzen zu können.

$$F(x^+) = \frac{Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+) - \left(\frac{Y_{\text{NRP,Ref}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{RI,Ref}}^{\text{F}}(x^+)} \cdot Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+) \right)}{Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)} \quad (2.46)$$

Der Anteil an durch Photofragmentierung mit dem Laserstrahl des Excimerlasers erzeugter Ionen kann mit der Kennzahl $F(x^+)$ nach unten abgeschätzt werden:

$$F(x^+) \leq \frac{Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)}{Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)} \quad (2.47)$$

Bei der Diskussion des Anteils $F(x^+)$ an durch Photofragmentierung erzeugter Ionen muss geklärt werden, welche Referenzprobe zur Bestimmung des Anteils verwendet wird. Unter Berücksichtigung der vorher angeführten Annahmen, sollte als Referenzoberfläche eine Oberfläche verwendet werden, von der zum überwiegenden Anteil Atome zerstäubt werden. Es müssen zunächst die zur Bestimmung des Anteils $F(x^+)$ benötigten Referenzausbeuten $Y_{\text{RI,Ref}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP,Ref}}^{\text{E}}(x^+)$ von den beiden zu vergleichenden Probenoberflächen ermittelt werden. Im Folgenden werden für die Bestimmung der Anteile $F(x^+)$ dann die Referenzausbeuten verwendet, für die der Anteil $F(x^+)$ höher liegt. Ein niedrigerer Anteil $F(x^+)$ bei der Verwendung der anderen Referenzoberfläche kann nur durch einen höheren Anteil an durch Photofragmentierung erzeugter Ionen erklärt werden. Die Referenzausbeuten werden somit bezogen auf die Oberfläche bestimmt, bei der der Anteil an zerstäubten Molekülen niedriger und demnach näher an der laut Annahme optimalen Oberfläche liegt.

2.4.3 Bestimmung relativer Empfindlichkeitsfaktoren

Relative Empfindlichkeitsfaktoren erfassen nach Wucher et al. (1988) und Wahl et al. (1995) Unterschiede bezüglich der Ionisierungswahrscheinlichkeiten α , β_{RI} , β_{NRI} , der Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten γ sowie Unterschiede der beiden apparaturspezifischen Wahrscheinlichkeiten $T(x^+)$ und $D(x^+)$. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Allgemeingültigkeit von relativen Empfindlichkeitsfaktoren überprüft werden. Relative Empfindlichkeitsfaktoren, die auf einer ausgewählten Probe unter einer bestimmten Oberflächensituation bestimmt wurden, müssen nicht zwingend auch für andere Proben bzw. für andere Oberflächensituationen gültig sein. Um diesbezüglich Grenzen der Anwendbarkeit von herkömmlich bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren zu überprüfen, muss der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren betrachtet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktoren werden dementsprechend erweitert und erfassen alle in Gleichung 2.32 aufgeführten Größen. Somit werden zusätzlich Verschiebungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen erfasst, die auf Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen zurückzuführen sind.

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenbildungsmechanismen sowie der zugehörigen Wahrscheinlichkeiten und deren Auswirkung auf die erhaltenen Ionenausbeuten ist es notwendig sowohl für die SIMS als auch für die FLS-SNMS und die EXL-SNMS eigene relative Empfindlichkeitsfaktoren zu bestimmen. Je nach untersuchter chemischer Matrix müssen die betrachteten Ausbeuten, die in die Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren eingehen, korrigiert werden. Soll ein relativer Empfindlichkeitsfaktor für ein Element x_1 bezogen auf ein Element x_2 durch Untersuchungen auf monoelementaren Metallfolien bestimmt werden, ist eine Korrektur der Ausbeuten bezüglich der entsprechenden Zerstäubungsausbeute $Y_z(x)$ notwendig. Für den Fall, dass ein entsprechender relativer Empfindlichkeitsfaktor bei der Untersuchung einer binären oder mehrelementigen Metalllegierung bestimmt werden soll, ist

für Untersuchungen im Zerstäubungsgleichgewicht eine Korrektur bezüglich der partiellen Zerstäubungsausbeuten $Y_z(x)$ nicht notwendig, da der Fluss zerstäubter Sekundärteilchen in diesem Fall stöchiometrisch ist. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktoren ergeben sich aus den Verhältnissen der Ausbeuten $Y_a(x_i)$ sowie dem Verhältnis der entsprechenden Konzentrationen $c(x_i)$:

$$V_a = \frac{Y_a(x_1)}{Y_a(x_2)} \cdot \frac{c(x_1)}{c(x_2)} \quad (2.48)$$

Der Index a steht für den betrachteten Ionisierungsmechanismus (SI: Sekundärionen aus der intrinsischen Ionisierung¹⁶, RI: resonante Ionisierung mit dem Farbstofflasersystem oder NRP: nicht-resonante Prozesse mit dem Excimerlaser).

Bezüglich der herkömmlichen Definition der relativen Empfindlichkeitsfaktoren treten Unterschiede aus folgenden Gründen auf. Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren unterscheiden sich bei Untersuchungen der intrinsisch ionisierten Sekundärionen aufgrund von Unterschieden in der intrinsischen Ionisierungswahrscheinlichkeit α , die zum Teil im Bereich mehrerer Größenordnungen (Benninghoven u. Wiedmann 1978) liegen. Auch die Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{RI} und β_{NRI} sowie die Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten γ im Falle von ToF-Laser-SNMS Analysen zeigen große Unterschiede. Des Weiteren konnte von Rietmann (2011) ein Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweiseffizienz am Detektor gezeigt werden.

Darüber hinaus können Unterschiede durch Verschiebungen in der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen vorliegen. Zur Bestimmung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren V_{RI} bei FLS-SNMS Analysen mit der resonanten Nachionisierung mit dem Farbstofflasersystem, tragen nur zerstäubte Atome bei. Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich der zerstäubten Atome, beeinflussen die relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei diesen Untersuchungen. Mögliche Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen, die Einfluss auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren hätten, sind Wechsel aus dem Zerstäubungskanal der Atome hin in die Zerstäubungskanäle von angeregten Atomen, die nicht mehr mit der zustandsselektiven resonanten Ionisierung erfasst werden, intrinsisch ionisierten Sekundärionen oder zerstäubten molekularen Sekundärteilchen.

Für die relativen Empfindlichkeitsfaktoren V_{NRP} , die bei EXL-SNMS Analysen mit dem Excimerlaser durch nicht-resonante Prozesse bestimmt werden, können neben zerstäubten Atomen auch zerstäubte Moleküle beitragen. Wie schon bei der Bestimmung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren im Rahmen von FLS-SNMS Analysen, gehen Sekundärteilchen durch den Wechsel in den Zerstäubungskanal der intrinsisch ionisierten Sekundärionen verloren. Höher angeregte Atome können dagegen hier durch die nicht zustandsselektive nichtresonante Ionisierung zur entsprechenden Ionenausbeute beitragen. Zusätzlich können durch die

¹⁶Die relativen Empfindlichkeitsfaktoren V_{SI} werden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Photofragmentierung von zerstäubten *Metallclustern* oder Metalloxidmolekülen Ionen des betrachteten Elements x in den entsprechenden Massenkanal gelangen, die der resonanten Ionisierung mit dem Farbstofflasersystem nicht mehr zur Verfügung stehen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Photofragmentierungswahrscheinlichkeit γ für verschiedene *Metallcluster* und Metalloxidmoleküle unterschiedlich sein kann.

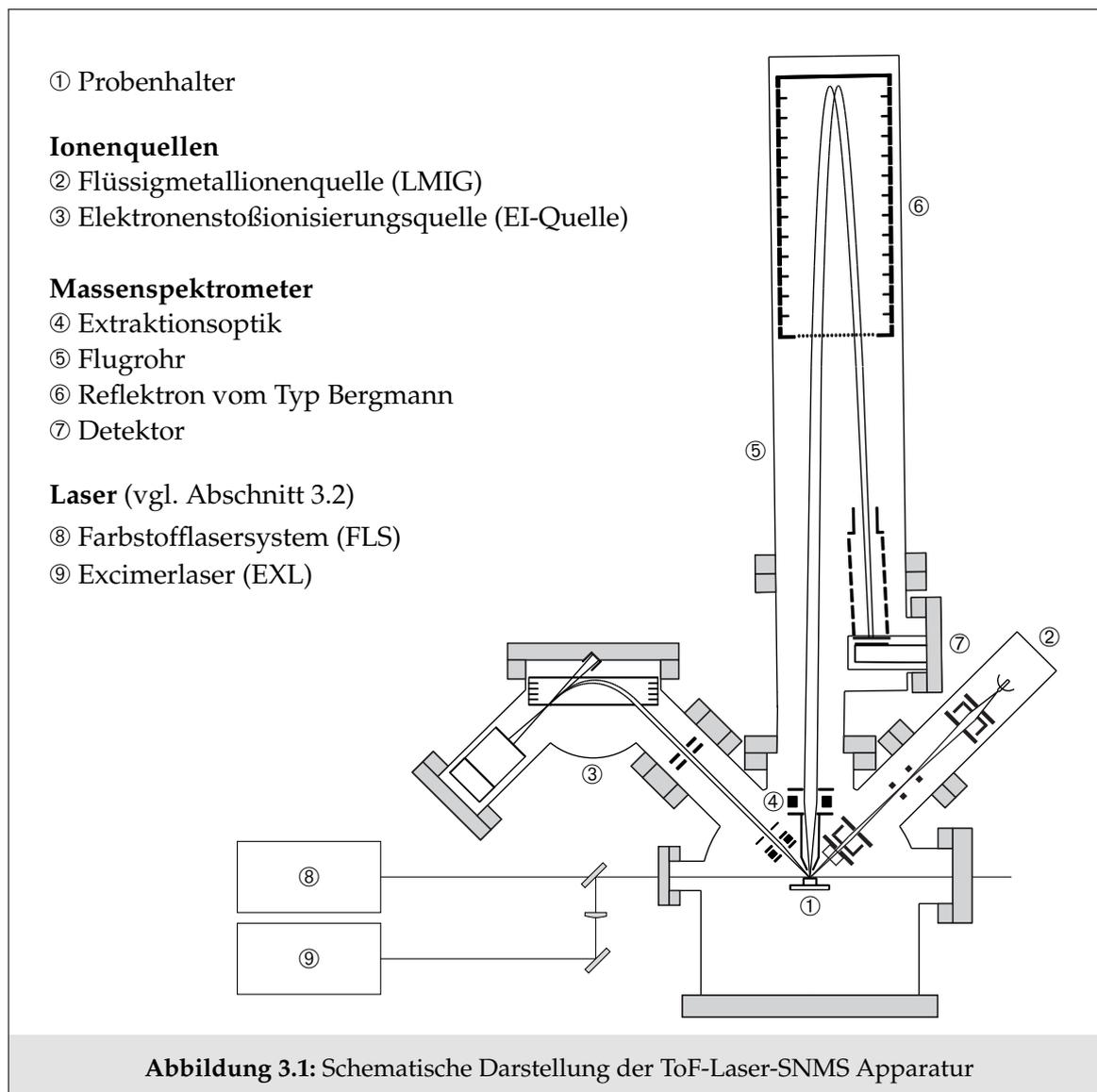
3 Experimentelle Umsetzung

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen an Metallfolien und Legierungen wurde eine ToF-Laser-SNMS Apparatur verwendet. Da die im Laufe der Experimente zerstäubten Sekundärteilchen vom Entstehungsort bis zur Detektion eine Strecke im Bereich von einigen Metern zurücklegen müssen, ist eine Analyse im Ultra-Hoch-Vakuum unumgänglich. Erst in diesen Druckbereichen liegt die mittlere freie Weglänge in der benötigten Größenordnung. In Abschnitt 3.1 wird die verwendete Analyseapparatur für ToF-Laser-SNMS Untersuchungen inklusive der wichtigsten Komponenten beschrieben. Anschließend erfolgt in Abschnitt 3.2 die Vorstellung des verwendeten Farbstofflasersystems zur resonanten Ionisierung und des Excimerlasers für nicht-resonante Prozesse bei der Wechselwirkung mit zerstäubten Sekundärteilchen. In Abschnitt 3.3 folgt die Beschreibung der verwendeten Probensysteme, des Messablaufs einer ToF-Laser-SNMS Analyse sowie der experimentellen Randbedingungen.

3.1 ToF-Laser-SNMS Apparatur

In Abbildung 3.1 ist die verwendete Vakuumapparatur schematisch dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem kupfergedichteten Edelstahlrezipienten. Mittels eines fraktioniert aufgebauten Pumpensystems, bestehend aus einer Scrollpumpe, mehreren Turbomolekularpumpen und einer Titan-Sublimations-Pumpe, kann ein Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht werden.

Im Zentrum des Rezipienten befindet sich die zu untersuchende Probe. Diese ist auf dem Probenhalter ① befestigt, welcher sich in einer Aufnahme auf einem Manipulator befindet. Der Manipulator ermöglicht Bewegungen der Probe in alle Raumrichtungen, sowie zusätzlich deren Rotation und Kippung. In einem Winkel von 45° sind zwei Ionenquellen (② und ③) angeflanscht. Die in diesen Quellen erzeugten Ionenstrahlen können wahlweise zur Analyse der Oberfläche oder zum definierten Abtrag von Probenmaterial eingesetzt werden. In Richtung der Oberflächennormalen der Probe befindet sich das Flugzeitmassenspektrometer, bestehend aus der Extraktionsoptik ④, dem Flugrohr ⑤ und dem Reflektron vom Typ Bergmann ⑥. Hier werden die eintreffenden Sekundärionen bezüglich ihres Masse zu Ladungs Verhältnisses zeitlich getrennt und am Detektor ⑦ registriert. Für die Nachionisierung zerstäubter Sekundärteilchen im Rahmen von FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen werden ein



Farbstofflasersystem (⑧) zur resonanten Ionisierung und ein Excimerlaser (⑨) zur nichtresonanten Ionisierung verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Laser erfolgt gesondert in Abschnitt 3.2.

Zusätzlich befinden sich einige Komponenten an der Apparatur, auf die in den folgenden Abschnitten nicht im Detail eingegangen wird. Hierzu zählen ein Sekundärelektronendetektor zur Untersuchung der Topographie der Probenoberfläche und eine Floodgun zur Neutralisierung von Aufladungseffekten bei der Analyse von isolierenden Proben. Mittels eines elektronisch geregelten Gaseinlassventils kann definiert Gas in den Hauptrezipienten eingelassen werden. Hierdurch sind einerseits Untersuchungen in der Gasphase oder aber gezielt Veränderungen der chemischen Bedingungen an der Probenoberfläche durch den Einlass von

reaktiven Gasen wie z. B. Sauerstoff realisierbar. Des Weiteren sind zwei Positionierungslaser zur Ausrichtung und Höheneinstellung der Probe, bezogen auf die Öffnung des Massenspektrometers, und zwei Kameras zur visuellen Beobachtung der Probe an der Vakuumanlage angebracht.

3.1.1 Ionenquellen

Flüssigmetallionenquelle

Als Analysequelle wurde für die durchgeführten Untersuchungen eine Flüssigmetallionenquelle (LMIG¹) verwendet. Der Ionenstrahl wird bei einer Flüssigmetallionenquelle durch Feldemission an einer sehr dünnen, mit flüssigem Metall benetzten, Wolframspitze erzeugt. Durch Anlegen einer Spannung von bis zu 15 kV zwischen der Spitze und einer gegenüberliegenden Elektrode, wirkt auf das flüssige Metall eine Kraft in Richtung der hohen Feldstärken an der Spitze. Daraufhin bildet sich an der Metallspitze ein so genannter TAYLOR-Konus (Taylor 1964) mit einem Radius von kleiner als 10 nm (Melngailis 1987) aus. Dies hat zur Folge, dass die Feldstärke an der Spitze wächst, bis schließlich die Feldemission einsetzt. Eine weiterführende Charakterisierung der an dieser Anlage verwendeten Flüssigmetallionenquelle wurde von Möller (2001) durchgeführt. Eine grundlegende Beschreibung des Funktionsprinzips kann bei Rulle (1996) gefunden werden.

Elektronenstoßionisationsquelle

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Elektronenstoßionisationsquelle (EI-Quelle) wurde als so genannte Sputterquelle ausschließlich für die Reinigung der Probenoberfläche verwendet. Der Ionenstrahl wird durch Stoßionisierung von Xenonatomen mit Elektronen erzeugt. Das Xenongas wird über ein thermisch reguliertes Feindosier-Gaseinlassventil in den Formationsraum eingelassen. Hier werden die Gasatome von aus einem Glühfaden emittierten Elektronen, die zur Erhöhung des Wirkungsgrads der Ionisierung durch einen Magneten auf eine Kreisbahn gezwungen werden, ionisiert und anschließend durch eine angelegte Potentialdifferenz von bis zu 10 kV auf die Probenoberfläche beschleunigt.

In Kombination mit einer Flüssigmetallionenquelle kann die Elektronenstoßionisationsquelle im *Dual-beam* Modus betrieben werden. Hierbei wird der Ionenstrahl der Sputterquelle über eine Fläche von bis zu 1000 µm x 1000 µm gerastert, während der Ionenstrahl der Analysequelle auf die Mitte dieser Fläche gerichtet ist.

¹Liquid metal ion gun

3.1.2 Flugzeitmassenspektrometer und Detektor

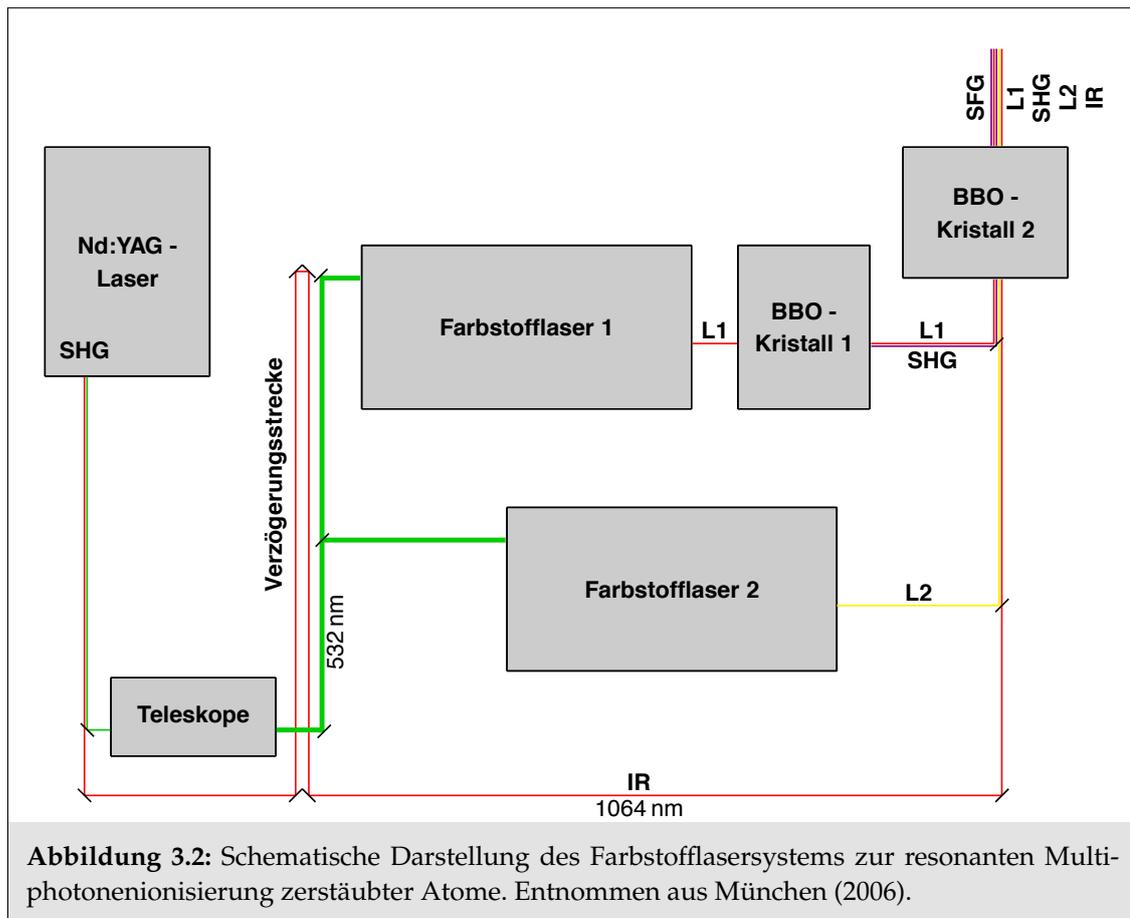
Sowohl die intrinsisch ionisierten, als auch die durch Wechselwirkung mit Laserstrahlung erzeugten, Ionen werden durch eine zwischen der Öffnung des Flugzeitmassenspektrometers und der Probenoberfläche angelegte Potenzialdifferenz in das Massenspektrometer beschleunigt. Die extrahierten Teilchen passieren zunächst die Extraktionsoptik gefolgt von einer feldfreien Driftstrecke, an die sich ein elektrostatisches Umkehrfeld anschließt, und gelangen schließlich in den Detektor. Die Extraktionsoptik besteht aus einem Feldring, an dem die Extraktionsspannung anliegt, einem Ablenkplattenpaar zur Korrektur der Flugbahn und einer elektrostatischen Linse. Bei der Extraktion von Sekundärteilchen aus unterschiedlichen Höhen, bezogen auf die Probenoberfläche, durchlaufen die extrahierten Ionen zwangsweise unterschiedliche Potenzialdifferenzen. Diese Unterschiede spiegeln sich in einem Energiefehler wider. Um diesen Energiefehler zu korrigieren wird an der genutzten Apparatur ein gitterloses Reflektron vom Typ Bergmann (Bergmann 1988) verwendet.

Der eingesetzte Detektor besteht aus einer Nachbeschleunigung, einer Multikanalplatte, einem Szintillator und einem *Photomultiplier*. Durch die Nachbeschleunigung der Ionen mit einer Potenzialdifferenz von 8 kV, bezogen auf das Flugrohrpotenzial, wird insbesondere für Ionen im höheren Massenbereich die Effizienz der Ionen-Elektronen-Konversion beim Auftreffen der Ionen auf die Multikanalplatte erhöht (Niehuis 1988). Innerhalb der Kanalplatte werden die erzeugten Elektronen vervielfacht und anschließend durch eine weitere Potenzialdifferenz auf den Szintillator beschleunigt. Hier wird das Elektronensignal in ein Photosignal umgewandelt. Dieses Signal kann unabhängig vom Detektorpotenzial aus der Vakuumapparatur ausgekoppelt werden. Die Auskopplung erfolgt durch einen Fensterflansch auf dessen Außenseite sich der *Photomultiplier* befindet. Das durch den *Photomultiplier* erzeugte elektronische Signal kann direkt von einer Registrierung weiterverarbeitet werden. Durch die Veränderung der am *Photomultiplier* anliegenden Spannung, kann der Verstärkungsfaktor zwischen Eingangs- und Ausgangssignal verändert werden. Eine detailliertere Beschreibung des verwendeten Detektors findet sich bei Steinhoff (2004).

3.2 Laser zur resonanten Ionisierung und für nicht-resonante Prozesse

3.2.1 Farbstofflasersystem

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau des zur resonanten Nachionisierung von zerstäubten Atomen verwendeten Farbstofflasersystems schematisch dargestellt. Die Hauptkomponenten dieses Farbstofflasersystems sind ein Nd:YAG Laser der Marke INFINITY der Firma COHERENT, zwei Farbstofflaser der Marke SCANMATE 2E der Firma LAMBDA PHYSIK, sowie zwei β -Bariumborat-Kristall-Einheiten (BBO, β -BaB₂O₄).



Der Nd:YAG-Laser emittiert Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 1064,59 nm (IR-Laserstrahl). Durch einen innerhalb des Nd:YAG Lasers eingebauten BBO-Kristall wird aus einem Teil des Infrarotlaserstrahls die zweite harmonische Mode (SHG²) erzeugt. Der Infrarotlaserstrahl und die zweite harmonische Mode überlagern sich nach dem Austritt aus dem Nd:YAG-Laser räumlich und zeitlich. Mit einem wellenlängenselektiven Spiegel werden die beiden Laserstrahlen anschließend voneinander getrennt. Der verwendete Anteil des Infrarotlaserstrahls durchläuft auf seinem Weg in die Vakuumapparatur eine Verzögerungsstrecke, um den Unterschied in der optischen Weglänge, den die beiden Laserstrahlen innerhalb der Farbstofflaser zurücklegen, auszugleichen. Die zweite harmonische Mode mit einer Wellenlänge von 532 nm wird zum optischen Pumpen der beiden Farbstofflaser verwendet. Hierfür wird der Strahlquerschnitt zunächst mittels eines Teleskopes entsprechend den Anforderungen der beiden Farbstofflaser aufgeweitet. Mit den beiden Farbstofflasern können unabhängig voneinander zwei Laserstrahlen erzeugt werden, die jeweils im Emissionsbereich des verwendeten Farbstoffs kontinuierlich durchstimmbare sind. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der vom Farbstofflaser 1 emittierte Laserstrahl als L1-Laserstrahl und der vom Farbstofflaser 2 emittierte Strahl entsprechend als L2-Laserstrahl bezeichnet. Die Palette der

²Second Harmonic Generation

erhältlichen Farbstoffe ermöglicht eine nahezu lückenlose Erzeugung von Laserstrahlen mit Wellenlängen im Bereich von 546 nm bis 1036 nm.

In den beiden BBO-Kristallen 1 und 2 kann entweder die zweite harmonische Mode eines Laserstrahls, oder aber in BBO-Kristall 2 die Summenfrequenz (SFG³) von zwei Laserstrahlen erzeugt werden. Für beide Konversionen müssen die beteiligten Laserstrahlen zeitgleich, räumlich überlagert und in einem von den Wellenlängen abhängigem Winkel in den Kristall eintreten. Dementsprechend ist in einem BBO-Kristall immer nur die Erzeugung einer zweiten harmonischen Mode oder der Summenfrequenz möglich. Die am häufigsten verwendeten Laserstrahlen sowie deren Erzeugung sind die folgenden:

IR: Fundamentalstrahl des Nd:YAG Lasers.

L1: Laserstrahl, der von Farbstofflaser 1 emittiert wird.

L2: Laserstrahl, der von Farbstofflaser 2 emittiert wird.

L1_{SHG}: Zweite harmonische Mode des Laserstrahls L1 (erzeugt im BBO-Kristall 1).

L2_{SHG}: Zweite harmonische Mode des Laserstrahls L2 (erzeugt im BBO-Kristall 2).

(L1_{SHG} + IR)_{SFG}: Summenfrequenz der zweiten harmonischen Mode des Laserstrahls L1 mit dem Laserstrahl IR (erzeugt im BBO-Kristall 2).

(L2 + IR)_{SFG}: Summenfrequenz des Laserstrahls L2 mit dem Laserstrahl IR (erzeugt im BBO-Kristall 2).

Mit der vorliegenden Kombination aus Farbstofflasern und BBO-Kristallen ist neben den Laserstrahlen L1, L2 und IR die zeitgleiche Erzeugung folgender Laserstrahlkombinationen möglich:

L1_{SHG} und L2_{SHG}

L1_{SHG} und (L1_{SHG} + IR)_{SFG}

L1_{SHG} und (L2 + IR)_{SFG}

Abhängig vom Emissionsbereich des verwendeten Laserfarbstoffs, kann durch die Erzeugung der zweiten harmonischen Mode Laserstrahlung im Wellenlängenbereich von 273 nm bis 518 nm erzeugt werden, während durch die Frequenzmischung Laserstrahlung mit Wellenlängen im UV-Bereich bis hinunter zu 190 nm erreichbar sind. Für die Wellenlänge λ_{SFG} der durch Frequenzmischung erzeugten Strahlung gilt:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{SFG}}} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \quad (3.1)$$

³Sum Frequency Generation

Tabelle 3.1: Daten des Farbstofflasersystems.	
Pulslänge in ns	3,5
Wiederholrate in Hz	1 - 100
Wellenlängen in nm	
Nd:YAG-Laser	1064,59
Farbstofflaser	540 - 1036
SHG (Farbstofflaser)	270 - 518
SFG (Farbstofflaser + Nd:YAG-Laser)	215 - 348
SFG (Farbstofflaser + Farbstofflaser)	190 - 342
Bandbreite in pm	
Farbstofflaser	5
Strahldurchmesser in mm	
Nd:YAG-Laser	5
Farbstofflaser	1,5
SHG (Farbstofflaser)	1,5
SFG (Farbstofflaser + Nd:YAG-Laser)	1,3
Maximale Bestrahlungsstärke (im Wechselwirkungsvolumen) in W/cm²	
Nd:YAG-Laser	$1,0 \times 10^8$
Farbstofflaser	$(0,25 - 0,50) \times 10^8$
SHG (Farbstofflaser)	$(0,15 - 0,30) \times 10^8$
SFG (Farbstofflaser + Nd:YAG-Laser)	$(0,04 - 0,08) \times 10^8$

Für die Photoionisierung müssen alle am Ionisierungsschema beteiligten Laserstrahlen, unterhalb der Öffnung des Massenspektrometers, räumlich und zeitlich zur Deckung gebracht werden. Durch auf einer Linie angeordnete dielektrische Spiegel, können die erzeugten Laserstrahlen in die Vakuumapparatur eingespiegelt und durch leichte horizontale und vertikale Verkippung zur Deckung gebracht werden. Die dielektrischen Spiegel besitzen eine Reflektivität für die jeweilige Wellenlänge von nahezu 100 % und können rückseitig von Laserstrahlung mit einer höheren Wellenlänge ohne große Transmissionsverluste passiert werden.

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Daten des verwendeten Farbstofflasersystems aufgeführt.

3.2.2 Excimerlaser

Für EXL-SNMS Analysen wurde ein Excimerlaser der Marke LPF 120I der Firma LAMBDA PHYSIK verwendet. Die emittierte Laserstrahlung hat eine Wellenlänge von 193,25 nm. Nach dem Laserstrahlaustritt folgt ein Umlenkspiegel und eine optische Treppe, über die der Laser-

Tabelle 3.2: Daten des Excimerlasers.

Wellenlänge in nm	193,25
Bandbreite (FWHM) in nm	0,52
Photonenenergie in eV	6,4
Pulslänge in ns	10
max. Wiederholrate in Hz	200
unfokussierter Strahlquerschnitt in mm	23 x (5 - 10)
Strahldivergenz (beide Dimensionen) in mrad	0,2
Strahlquerschnitt im Wechselwirkungsvolumen in mm	3 x (0,65 - 1,30)
Bestrahlungsstärke im Wechselwirkungsvolumen in W/cm ²	3,3 × 10 ⁸

strahl durch *suprasil*-Fensterflansche⁴ in die Vakuumapparatur ein- und wieder ausgekoppelt wird. Vor dem Eintrittsfenster befindet sich eine Halterung für unterschiedliche Blenden, um inhomogene Randbereiche des Laserstrahls auszublenden. Mit einer Linse im Strahlengang wird der rechteckige Strahlquerschnitt auf einen Querschnitt von ca. 3 mm x 0,6 mm unter die Öffnung des Massenspektrometers fokussiert. Zur exakten Positionierung des Fokus, kann die Linse in ihrer Höhe, in Strahlrichtung sowie quer zur Strahlrichtung verfahren werden. Die Pulslänge der Laserstrahlung beträgt 10 ns und die Bandbreite liegt im Bereich um 0,5 nm. Weitere Kenndaten des Excimerlasers sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.3 Probensysteme und Messablauf

Für die Untersuchung des Einflusses der metallischen Matrix, sowie von Sauerstoff auf den quantitativen Elementnachweis bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen an binären Metalllegierungen, ist die Betrachtung von Elementen mit unterschiedlicher Sauerstoffreaktivität notwendig.

3.3.1 Eigenschaften und Laser-Nachionisierung der ausgewählten Elemente

An die in dieser Arbeit untersuchten Elemente wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Unter den zu untersuchenden Elementen sollen sich Elemente mit deutlichen Unterschieden in der Sauerstoffreaktivität⁵ befinden. Als Auswahlkriterium wurde das Redoxpotenzial des betreffenden Elements zugrunde gelegt.

⁴Die Quarzlegierung *suprasil* besitzt eine hohe Transmission für Wellenlängen im UV Bereich um 190 nm.

⁵Der Begriff Sauerstoffreaktivität wird im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um die Reaktivität eines Elements unter Sauerstoffexposition zu beschreiben. Die Sauerstoffreaktivität ist somit ein Maß für den Einfluss des Sauerstoffs auf die intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit und die Metalloxidmolekülbildungswahrscheinlichkeit des betrachteten Elements x .

- Jeweils aus Zweierkombinationen ausgewählter Elemente sollen binäre Legierungen herstellbar sein, die nach Möglichkeit eine Zusammensetzung von 50 at% - 50 at% besitzen und homogen mischbar sind.
- Für quantitative Untersuchungen bezüglich des Anteils an zerstäubten Atomen wird für alle Elemente ein Schema zur resonanten Nachionisierung benötigt.
- Die gewählten Schemata müssen mit dem in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Farbstofflaser-System zur resonanten Nachionisierung realisierbar sein.

Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen wurden Metallfolien der Elemente Titan, Eisen, Kupfer und Gadolinium verwendet. Mit Ausnahme der Gadoliniumfolie, welche eine Reinheit von 99,9 % aufgewiesen hat, wurden Metallfolien mit einer Reinheit von über 99,99 % verwendet. Bezogen wurden die Metallfolien von der Firma ALFA AESAR. Es handelte sich jeweils um Metallfolien mit einer Dicke von 0,25 mm bis 1 mm sowie einer Kantenlänge von 10 mm. Zur Untersuchung des Einflusses der metallischen Matrix wurden zusätzlich Untersuchungen an binären Metalllegierungen durchgeführt. Die Legierungen wurden von der Firma HMW⁶ bezogen. Es handelte sich jeweils um Bruchstücke von 1 mm dicke und Kantenlängen kleiner 10 mm. In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Eigenschaften der Elemente zusammengefasst. Neben den entsprechenden Daten zur Lasernachionisierung mit dem Farbstofflaser-System und dem Excimerlaser ist das Redoxpotenzial für ausgewählte Reaktionen dargestellt.

⁶Hauner Metallische Werkstoffe

⁷Die Leveldaten wurden entnommen aus der NIST Datenbank (NIST 0106).

⁸Die Redoxpotenziale wurden entnommen von Lide (2008). Die in Klammern gesetzten Zahlen geben den Oxidationszustand des Elements an, für welches das angegebene Redoxpotenzial gilt. Bei den in fett geschriebenen Werten handelt es sich um den am häufigsten vorkommenden Oxidationszustand. Das Redoxpotenzial für die Oxidationsstufe +4 für das Element Titan wurde entnommen aus Holleman u. Wiberg (2007).

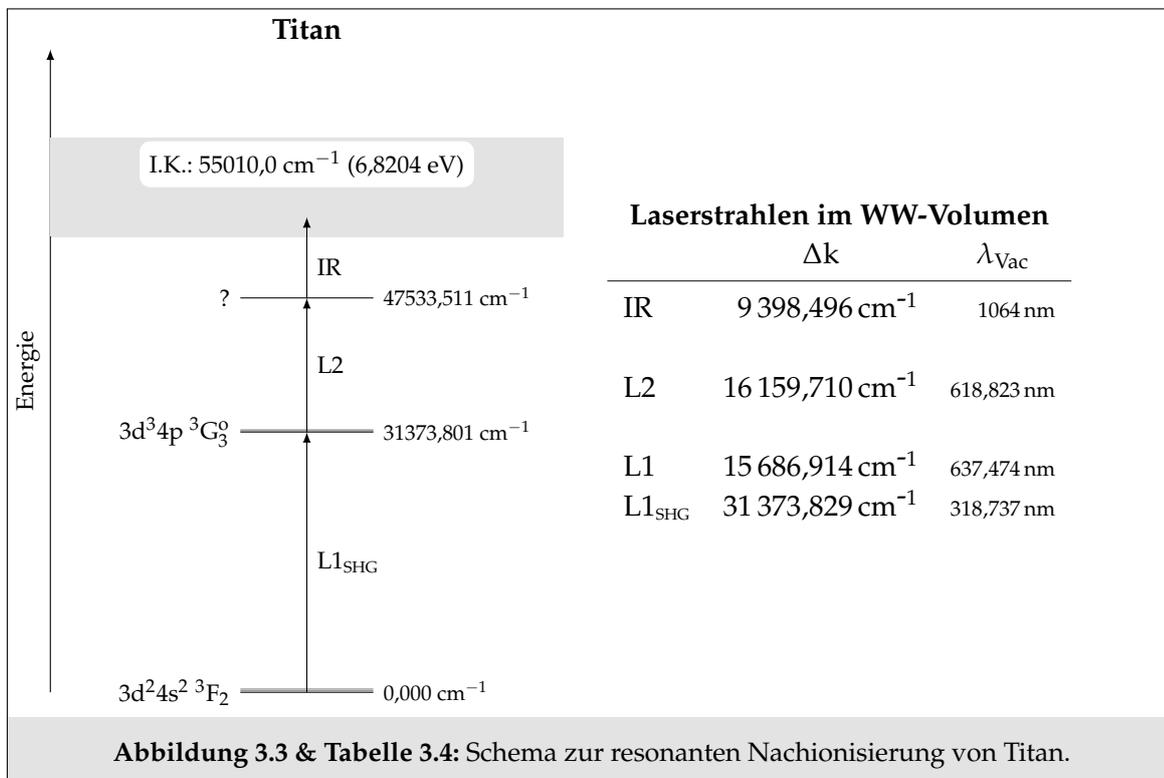
Tabelle 3.3: Allgemeine Eigenschaften der untersuchten Elemente.				
	Gadolinium	Titan	Eisen	Kupfer
1. Ionisierungsenergie in eV	6,1500	6,8204	7,9024	7,7264
n-Photonenprozess (EXL)	1	2	2	2
n-Schritt Schema (FLS)	2	3	3	3
Elektronenkonfiguration	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Ar]3d ² 4s ²	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Hüllenelektronen	64	22	26	29
Level (NIST ⁷)	634	380	847	415
Redoxpotenziale ⁸ E° in V	-2,279 (3)	-1,630 (2)	-0,447 (2)	0,521 (1)
		-1,37 (3)	-0,037 (3)	0,3419 (2)
		-0,882 (4)		

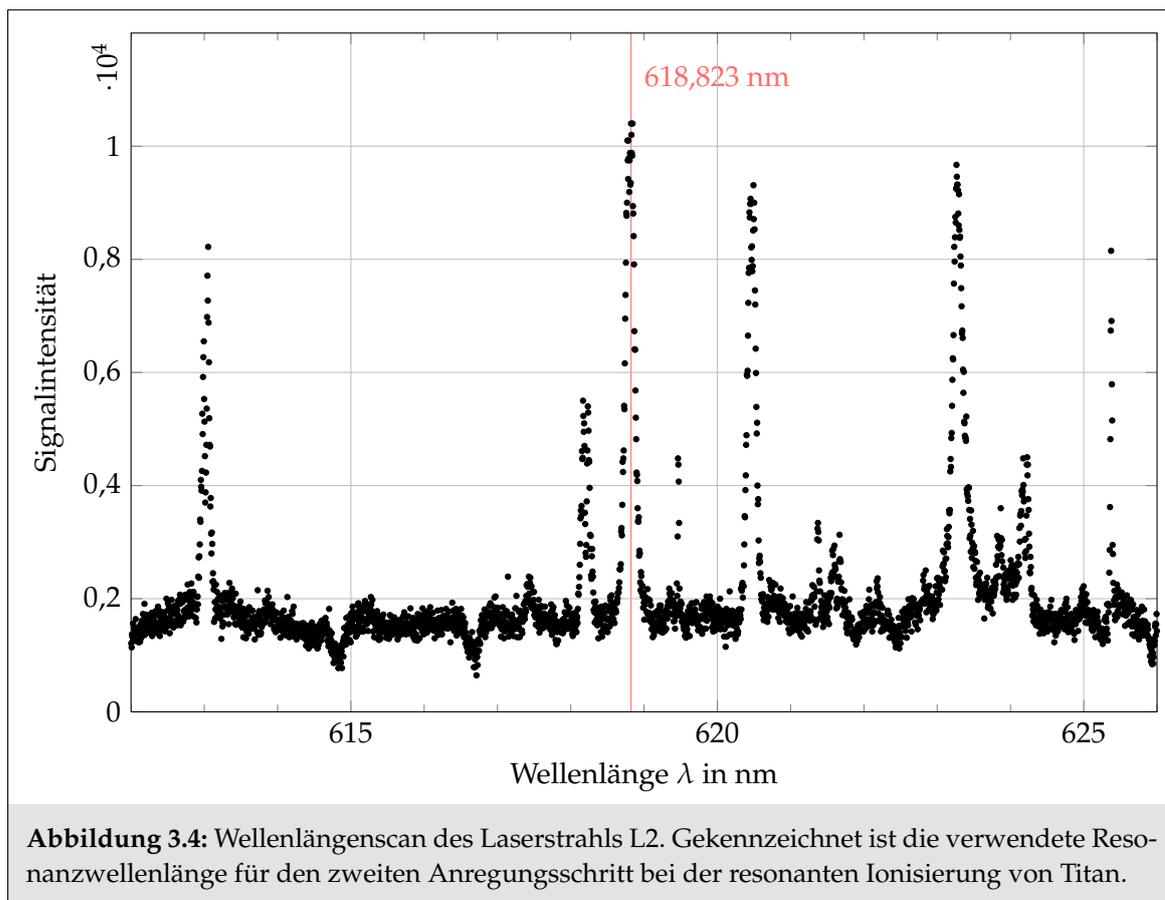
Die verwendeten Schemata zur resonanten Nachionisierung werden im Folgenden jeweils im Anschluss an die Vorstellung der ausgewählten Elemente beschrieben.

Titan

Das Element Titan gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalle und steht im Periodensystem in der 4. Gruppe, die auch als Titangruppe bezeichnet wird. In der Erdkruste kommt Titan nur in Verbindung mit Sauerstoff als Titanoxid vor. Mit 0,41 Gewichtsprozent steht es an der neunten Stelle der Elementhäufigkeit der kontinentalen Erdkruste. Es zählt zu den Stahlveredlern und wird als Werkstoff unter anderem in der Luft- und Raumfahrt und auch beim Bau von U-Booten eingesetzt. Bei Kontakt mit Sauerstoff bildet sich auf der Oberfläche von elementarem Titan eine Oxidschicht und es kommt zur Passivierung der Oberfläche, die eine weitere Korrosion verhindert.

Die resonante Nachionisierung von Titan erfolgt im Rahmen dieser Arbeit ausgehend aus dem energetisch niedrigsten Zustand $3d^24s^2 \ ^3F_2$ des Grundzustandstripletts durch ein Dreischritt-Schema, welches in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Der erste Anregungsschritt führt in den Zustand $3d^34p \ ^3G_3^o$. Die hierfür benötigte Wellenlänge von 318,737 nm entspricht einer Wellenzahl von $31373,801 \text{ cm}^{-1}$ und wurde durch die Bildung der zweiten harmonischen Mode des vom Farbstofflaser 1 emittierten Laserstrahls L1 (637,474 nm) im BBO-Kristall 1





erzeugt (Laserstrahl L1_{SHG}). Ausgehend von diesem Zustand wird in einem zweiten Anregungsschritt mit einer Wellenlänge von 618,823 nm ein Eigenzustand des Titans angeregt, dessen zugehöriges Energieniveau nicht in der *NIST Atomic Spectra Database* verzeichnet ist. Dieser Übergang wurde durch einen Wellenlängenscan der vom Farbstofflaser 2 emittierten Laserstrahlung L2 bestimmt (Abbildung 3.4). Die Markierung kennzeichnet die für den zweiten Anregungsschritt verwendete Resonanz. Der nichtresonante ionisierende Schritt ins Ionisierungskontinuum erfolgt durch den Fundamentalstrahl des Nd:YAG-Lasers.

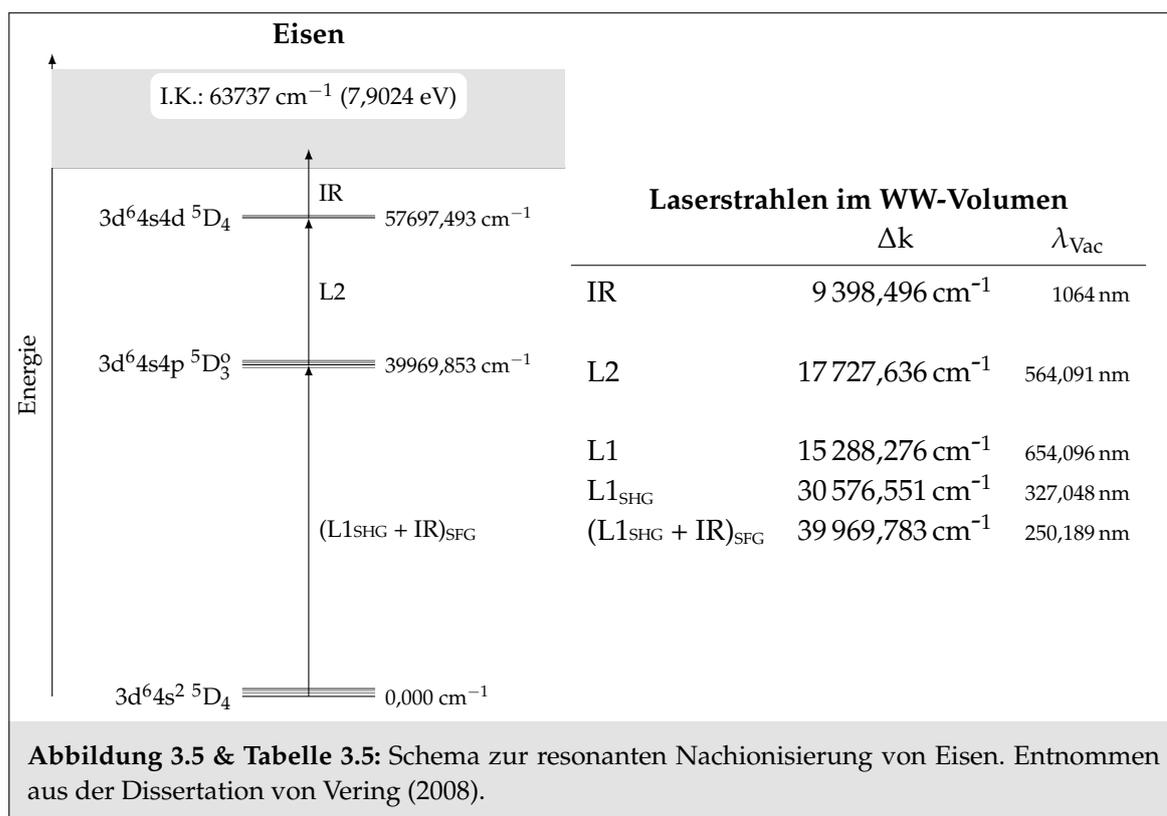
Aus dem ersten angeregten Zustand heraus müsste alternativ eine Wellenzahldifferenz von $23636,199 \text{ cm}^{-1}$ überwunden werden, um das Ionisierungskontinuum zu erreichen. Diese Differenz entspricht einem Photon mit einer Wellenlänge von $\lambda < 423,080 \text{ nm}$. Somit ist die Ionisierung von Titan schon durch zwei Photonen des Laserstrahls L1_{SHG} (318,737 nm) möglich. Messungen, bei denen die Wellenlänge des Laserstrahls L2 nicht auf die Resonanz eingestellt ist, ergeben im Vergleich zu dem Drei-Schritt-Schema, eine um etwa den Faktor 6,4 geringere Signalausbeute. Wird der Laserstrahl L1_{SHG}, der die Energie für den ersten Anregungsschritt liefert, neben die Resonanz eingestellt, sinkt die Ausbeute signifikant um etwa den Faktor 300. In diesem Fall erfolgt die Ionisierung von Titan über eine komplett nichtresonante (1+1)-Ionisierung durch den L1_{SHG}-Laserstrahl.

Eisen

Eisen gehört wie Titan zur Gruppe der Übergangsmetalle und ist mit 5,63 % das vierthäufigste Element in der kontinentalen Erdkruste, sowie mit 28,8 % zweithäufigstes Element in der gesamten Erde. Das in der 8. Gruppe des Periodensystems stehende Element, hat seine große industrielle Bedeutung als Hauptbestandteil von Stahl erlangt. Stähle sind Legierungen des Eisens mit anderen Metallen oder Nichtmetallen. Aufgrund der Materialeigenschaften von Eisen, wie Zähigkeit und Festigkeit, insbesondere bei der Bildung von Legierungen und seiner weiten Verfügbarkeit, ist Eisen mit 95 % Gewichtsanteil an weltweit genutzten Metallen das Meistverwendete. In Folge von Sauerstoffkontakt bildet sich auch bei elementarem Eisen auf der Oberfläche eine Oxidschicht aus. Durch die folgende Passivierung wird auch hier eine weitere Korrosion des Metalls verhindert.

Die resonante Ionisierung von Eisen erfolgt, wie auch bei der Ionisierung von Titan durch ein Drei-Schritt-Schema (Abbildung 3.5). Der erste Anregungsschritt aus dem niedrigsten energetischen Eigenzustand $3d^6 4s^2 \ ^5D_4$, in den Zustand $3d^6 4s 4p \ ^5D_3^o$, wird durch eine Wellenlänge von 250,189 nm erreicht. Zunächst wird im BBO-Kristall 1 die Laserstrahlung $L1_{SHG}$ aus der vom Farbstofflaser 1 erzeugten Laserstrahlung $L1$ (654,096 nm) generiert. Der $L1_{SHG}$ -Strahl mit einer Wellenlänge von 327,048 nm wird anschließend im BBO-Kristall 2 mit der Fundamentalstrahlung des Nd:YAG-Lasers gemischt. Durch diese weitere Konversion ergibt sich die für den ersten resonanten Anregungsschritt verwendete Laserstrahlung $(L1_{SHG}, IR)_{SFG}$. Der zweite Anregungsschritt in den Zustand $3d^6 4s 4d \ ^5D_4$ erfolgte durch die Laserstrahlung $L2$ mit einer Wellenlänge von 564,091 nm. Der ionisierende 3. Schritt wird durch den vom Nd:YAG Laser emittierten Laserstrahl IR vollzogen.

Wie schon von Vering (2008) gezeigt, ist die Ausbeute, welche durch die resonante Anregung des Zustandes $3d^6 4s 4p \ ^5D_3^o$ und einer direkten Ionisierung, durch ein weiteres Photon mit einer Wellenlänge $\lambda < 420,749$ nm, erzielt werden kann, nur etwa 13 % geringer, als die Ausbeute mit der zusätzlichen Anregung über den Zustand $3d^6 4s 4d \ ^5D_4$. Für das Photon, welches in diesem Fall zur zwei-Schritt-Ionisierung führt, kommt entweder ein Photon des Laserstrahls $L1_{SHG}$, oder aber ein weiteres Photon des Laserstrahls $(L1_{SHG}, IR)_{SFG}$ in Betracht. Da der SHG-Laserstrahl durch eine nichtlineare Konversion direkt aus dem Laserstrahl $L1$ erzeugt wurde und der SFG-Laserstrahl erst aus einer weiteren Konversion hervorging, weist der SHG-Strahl eine höhere Photonendichte auf. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass ein Photon des SHG-Strahls den ionisierenden Schritt vollzieht, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit, bei dem nichtresonanten Schritt ins Ionisierungskontinuum, stark von der Photonendichte abhängt. Wird die Wellenlänge des Laserstrahls, der für den ersten Anregungsschritt verwendet wird, neben die Resonanz eingestellt, sinkt die Ausbeute etwa um den Faktor 450. Die Ionisierung erfolgt dann rein nichtresonant durch zwei Photonen des SHG-Strahls, zwei Photonen des SFG-Strahls oder jeweils einem Photon beider Laserstrahlen.

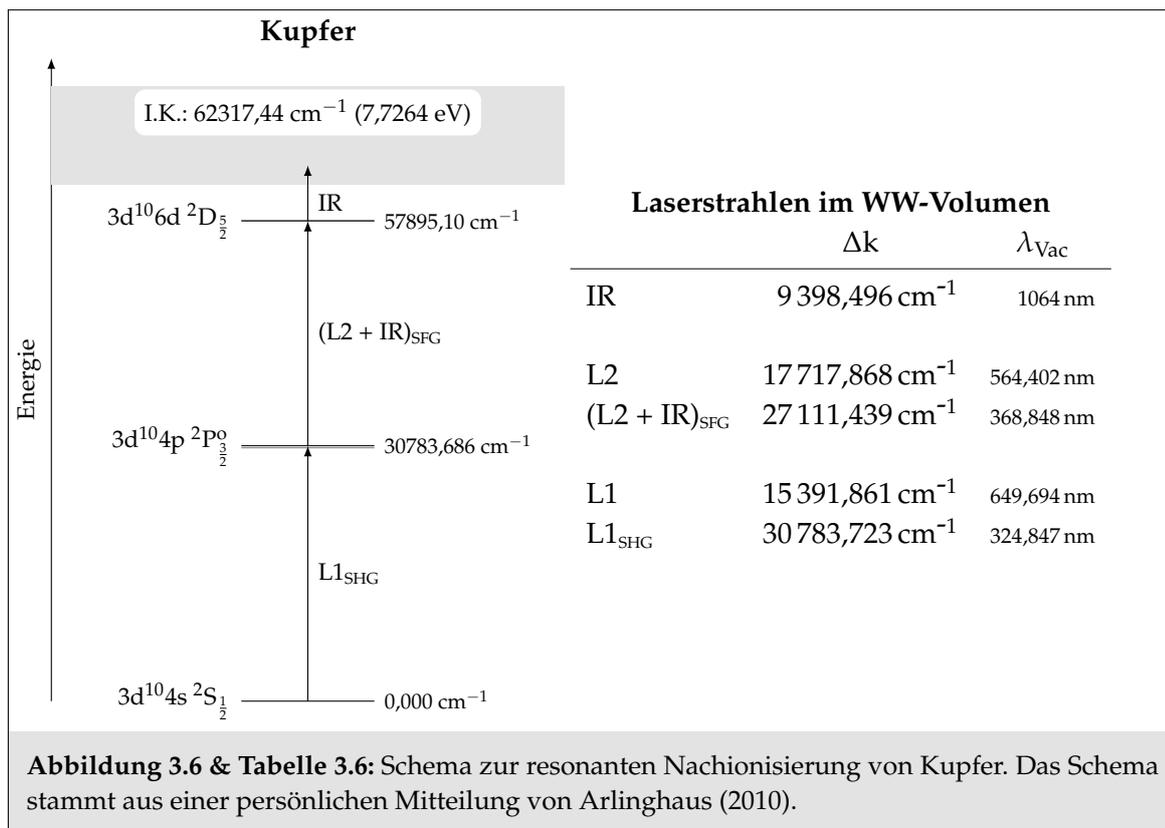


Kupfer

Auch das Element Kupfer gehört zur Gruppe der Übergangsmetalle und steht im Periodensystem in der 11. Gruppe. Sein Massenanteil an der Erdkruste liegt mit 0,01 % deutlich unter dem von Eisen. In Verbindung mit Zink ergibt es die Legierung Messing, mit Zinn die Legierung Bronze. Auch als Metall besitzt Kupfer wegen seiner hohen Leitfähigkeit eine große Bedeutung und wird z. B. in Stromkabeln eingesetzt.

Die resonante Ionisierung von Kupfer erfolgt durch das in Abbildung 3.6 dargestellte Dreischritt-Schema. Mit einer Wellenlänge von 324,847 nm wird, ausgehend aus dem Grundzustand $3d^{10}4s\ 2S_{1/2}$, der Eigenzustand $3d^{10}4p\ 2P_{3/2}^o$ angeregt. Die hierfür benötigte Laserstrahlung wird durch Frequenzverdopplung der Laserstrahlung L1 mit einer Wellenlänge von 649,694 nm im BBO-Kristall 1 gebildet. Für den zweiten Anregungsschritt in den Zustand $3d^{10}6d\ 2D_{5/2}$ muss Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 368,848 nm generiert werden. Dies wird durch Frequenzmischung der Laserstrahlung L2 (564,402 nm) mit dem IR Laserstrahl des Nd:YAG-Lasers im BBO-Kristall 2 erreicht. Durch den vom Nd:YAG-Laser emittierten Laserstrahl IR, erfolgt auch bei Kupfer der schlussendlich ionisierende Schritt.

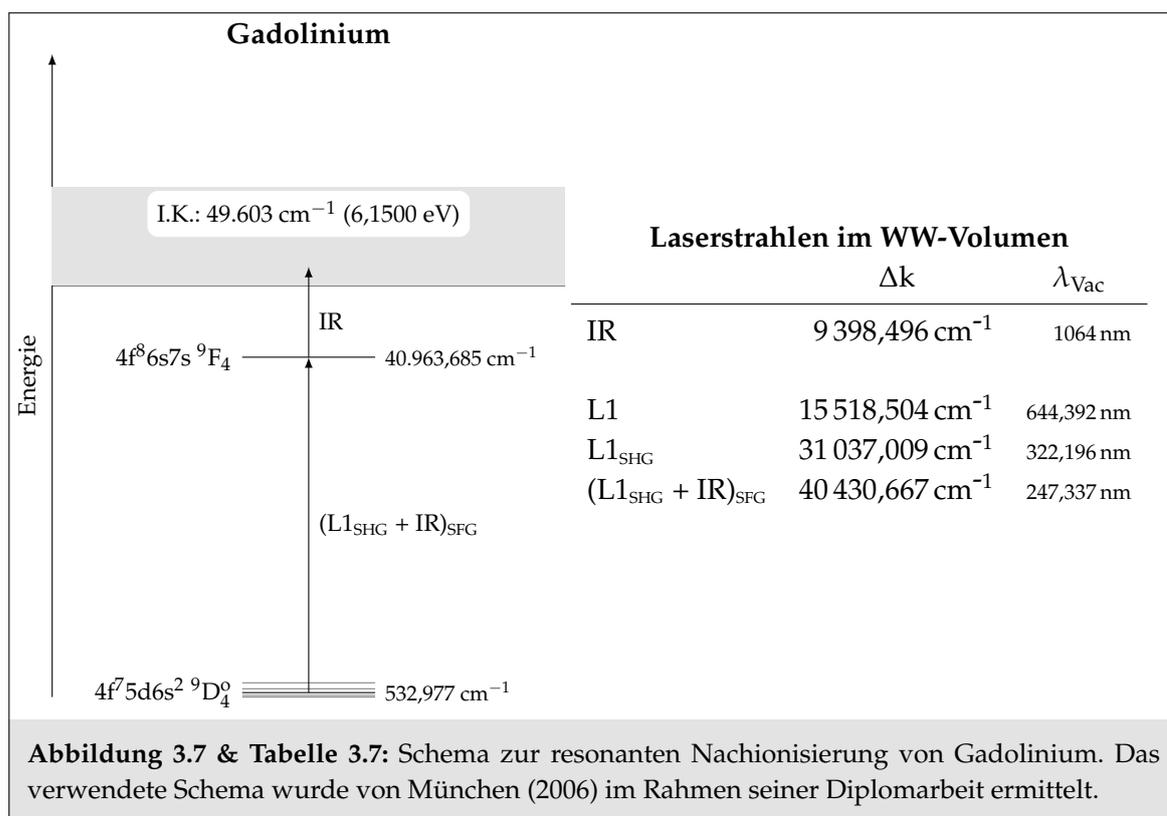
Wird die Wellenlänge der Laserstrahlung L2 so eingestellt, dass die Wellenlänge des durch Frequenzmischung generierten SFG-Strahls neben der für den resonanten Übergang benötigten Wellenlänge liegt, sinkt die Ausbeute, im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Elementen



ten Titan und Eisen signifikant stärker, um etwa den Faktor 1000. Dieser extreme Rückgang der Ausbeute ist dadurch zu erklären, dass weder der SHG-Strahl, noch der SFG-Strahl, die benötigte Photonenenergie aufbringt, um die Energiedifferenz vom ersten resonant angeregten Zustand $3d^{10}4p\ 2P_{3/2}^0$ und dem Ionisierungskontinuum zu überwinden. Erst Photonen von Laserstrahlung, mit einer Wellenlänge von maximal 317,121 nm, würden hierfür die ausreichende Energie liefern. Wird anstelle der Laserstrahlung L2 die Laserstrahlung L1 so eingestellt, dass die Wellenlänge des für den ersten Anregungsschritt benötigten SHG-Laserstrahls nicht auf die Resonanz eingestellt ist, sinkt die Ausbeute noch deutlicher um den Faktor 1436. Der stärkere Rückgang ist dadurch zu erklären, dass in diesem Fall keine resonanten Anregungsschritte genutzt werden.

Gadolinium

Gadolinium gehört zur Gruppe der Lanthanoiden und zählt damit zu den Metallen der seltenen Erden. Natürlich kommt Gadolinium nur in Verbindungen vor. Der Massenanteil in der Erdkruste liegt lediglich bei 5,9 ppm. Gadolinium wird aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften in Kontrastmitteln in der Magnet-Resonanz-Tomographie eingesetzt. Da der menschliche Körper toxisch auf Gadolinium in elementarer Form reagiert, wird es in Kontrastmitteln gebunden in einem Chelatkomplex verwendet.



Aufgrund der geringen ersten Ionisierungsenergie erfolgt die resonante Ionisierung von Gadolinium im Rahmen dieser Arbeit durch einen Zwei-Photonen-Prozess. Das verwendete Ionisierungsschema zur resonanten Ionisierung von Gadoliniumatomen ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der erste resonante Anregungsschritt erfolgt im Vergleich zu der Ionisierung von Titan und Eisen, welche ebenso leicht angeregte Eigenzustände besitzen, nicht aus dem energetisch niedrigsten Zustand heraus, sondern aus dem drittniedrigsten energetischen Zustand $4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_4^o$. Messungen haben ergeben, dass die Ausbeute bei einer resonanten Anregung aus diesem Zustand am höchsten ist (München 2006). Durch Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 247,337 nm wird der Eigenzustand $4f^8 6s 7s \ ^9F_4$ resonant angeregt. Aus diesem Zustand heraus erfolgt direkt der ionisierende Schritt mit der vom Nd:YAG-Laser emittierten Laserstrahlung IR. Die Laserstrahlung für den ersten resonanten Anregungsschritt wird durch Frequenzmischung des Laserstrahls L1_{SHG} mit dem IR-Strahl des Nd:YAG-Lasers generiert.

Wird die Wellenlänge des Laserstrahls L1 so eingestellt, dass der erzeugte SFG-Strahl neben der verwendeten Resonanz liegt, werden die Gadoliniumatome durch zwei Photonen des SHG- oder SFG-Strahls bzw. einer Kombination aus beiden Strahlen nichtresonant ionisiert. Aufgrund der höheren Photonendichte des SHG-Strahls, da dieser nur durch eine Konversion in einem BBO-Kristall erzeugt wurde und nicht wie der SFG-Strahl durch zwei Konversionen in zwei BBO-Kristallen, ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass überwiegend zwei Photonen

des SHG-Strahls an der nichtresonanten Ionisierung beteiligt sind. Die Ausbeute sinkt für diesen Fall etwa um den Faktor 50.

3.3.2 Eigenschaften der ausgewählten Legierungen

Der quantitative Elementnachweis bei der Analyse von binären Legierungen kann durch eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten, insbesondere bezüglich der Wechselwirkung mit Sauerstoff, erschwert werden. Um diese gegenseitige Beeinflussung genauer untersuchen zu können, wurden verschiedene binäre Metalllegierungen ausgewählt, deren Legierungskomponenten entweder eine vergleichbare oder aber eine deutlich unterschiedliche Sauerstoffreaktivität aufweisen.

Die vier ausgewählten binären Legierungen GdTi80, GdFe75, TiFe50 und TiCu50 erfüllen diese Anforderungen. Die Redoxpotenziale der enthaltenen Elemente sind in Tabelle 3.3 auf Seite 44 aufgeführt. Die Redoxpotenzialdifferenz liegt bei der Legierung GdTi80 unter eins, während die Redoxpotenzialdifferenzen bei den drei weiteren Legierungen über eins und insbesondere bei den Legierungen TiCu50 und GdFe75 bei etwa zwei liegen.

Die Legierungen wurden durch Schmelzen in einem Lichtbogenofen und schnellem Abkühlen in einer Kupferform von der Firma HAUNER METALLISCHE WERKSTOFFE hergestellt. Laut Hersteller beträgt die Genauigkeit der Konzentrationsangaben $\pm 0,5$ at%. Aufgrund des schnellen Abkühlvorganges liegt die Kristallkorngröße innerhalb der Legierungen maximal im unteren Mikrometerbereich.

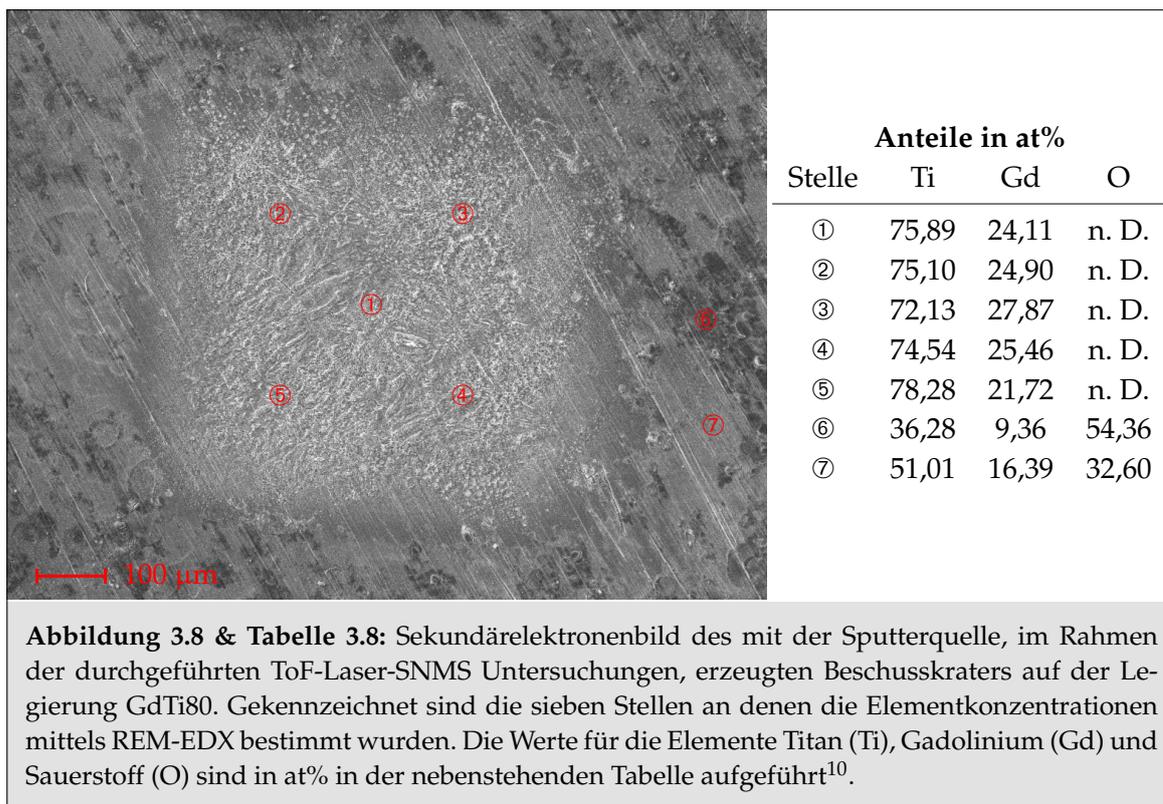
Überprüfung der Zusammensetzung der Legierungen

Die Zusammensetzung der Legierungen in at%, sowie die Homogenität der Elementverteilung, wurde mit dem REM-EDX⁹-Verfahren überprüft. Hierfür wurden auf der Legierung GdTi80 an sieben Stellen die Elementkonzentrationen bestimmt¹⁰. Fünf Messungen wurden innerhalb des Beschusskraters durchgeführt, der zuvor bei den ToF-Laser-SNMS Analysen mit der Sputterquelle erzeugt worden war. Zwei weitere Messungen wurden ausserhalb des Beschusskraters durchgeführt.

In Abbildung 3.8 ist ein Sekundärelektronenbild des Beschusskraters auf der Legierung GdTi80 dargestellt. Gekennzeichnet sind die sieben Stellen, an denen mit EDX-Analysen die Elementkonzentrationen bestimmt wurden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

⁹REM: Rasterelektronenmikroskop, EDX: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (im englischen: *energy dispersive X-ray spectroscopy*)

¹⁰Die Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von PROF. DR. G. WILDE am Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an einem NOVA NANOSEM 230 der Firma FEI mit EDX-Detektor der Firma EDAX durchgeführt.



Die laterale Auflösung wird hauptsächlich durch den Bereich begrenzt, aus dem die Röntgenstrahlung aus dem Festkörper gelangt¹¹. Die laterale Auflösung liegt bei den durchgeführten Analysen bei etwa einem Mikrometer (Goldstein et al. 1992). Für die Titanatome innerhalb des Beschusskraters, also im Bereich, in dem die natürliche Oxidschicht durch die Sputterquelle entfernt wurde, ergibt sich im Mittel eine Konzentration von 75,19 at%. Dieser Wert liegt somit um etwa 5 at% neben dem vom Hersteller angegebenen Wert. Innerhalb des Beschusskraters konnte des Weiteren kein Sauerstoff nachgewiesen werden. Außerhalb des Beschusskraters zeigen die zwei durchgeführten Messungen deutlich die Anwesenheit von Sauerstoff. Wie erwartet ist neben der mit der Sputterquelle gereinigten Fläche die natürliche Oxidschicht weiterhin vorhanden. Aufgrund dieses Ergebnisses der EDX-Analyse, muss die Unsicherheit bezüglich der Konzentrationsangabe auch für die anderen drei untersuchten Legierungen auf 5 at% heraufgesetzt werden.

¹¹Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug bei den Analysen einige 10 nm und beeinflusst die laterale Auflösung der hier durchgeführten Untersuchungen nur in geringem Maße.

3.3.3 Messablauf einer ToF-Laser-SNMS Analyse

Datenakquirierung und Registrierung

Bei einer ToF-Laser-SNMS Analyse treffen mehrere Ionen zeitgleich auf den Detektor auf. Die bei einer ToF-SIMS-Analyse angewandte Einzelionenzähltechnik, mit *Constant Fraction* Diskriminator und *Time-to-Digital Converter* (TDC), kann somit nicht angewendet werden. Anstelle dessen wird das vom *Photomultiplier* ausgegebene Signal digitalisiert und mit einer Analog-/Digitalwandler Karte abgetastet¹². Die eingesetzte Acqiris-Karte der Firma AGILENT TECHNOLOGIES arbeitet wahlweise mit einer Kanalbreite von 1 ns oder 2 ns. Das abgetastete Signal wird mit einer in der Abteilung von PROF. DR. H. F. ARLINGHAUS von RIETMANN programmierten Akquirierungssoftware weiterverarbeitet¹³. Eine detaillierte Beschreibung der Registrierung sowie der verwendeten Akquirierungssoftware kann bei Sohn (2011) gefunden werden.

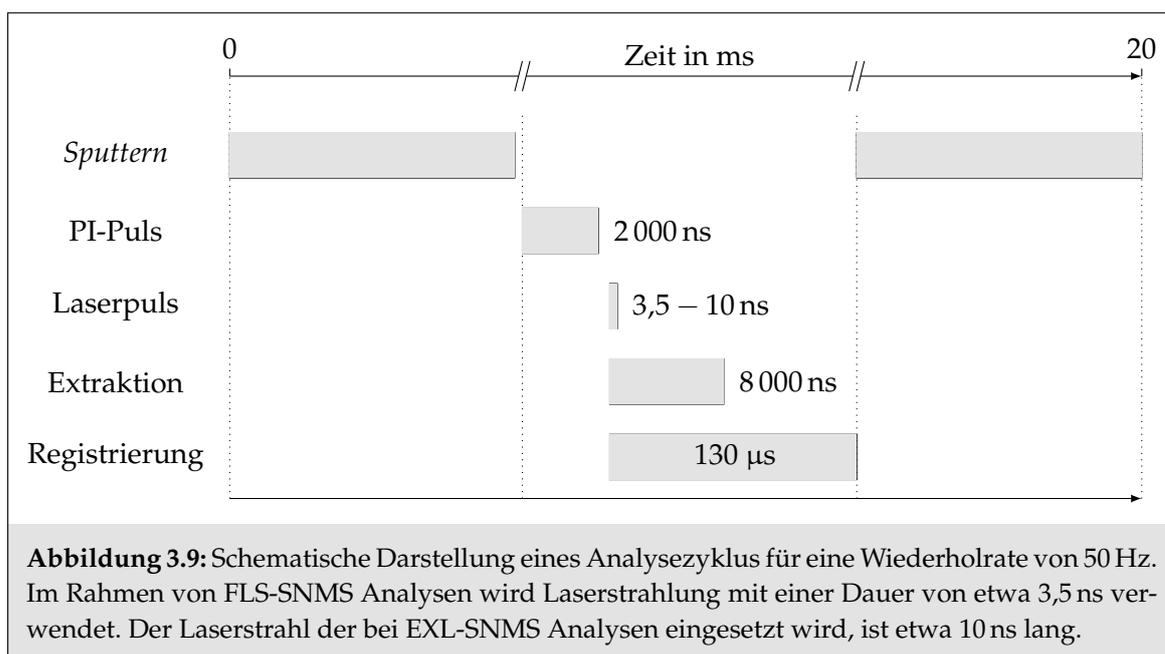
Ablauf eines Analysezyklus

Als Analysezyklus wird das, in Abbildung 3.9 schematisch dargestellte Zeitintervall bezeichnet, in dem mit der Analysequelle ein Primärionenpaket auf die Probenoberfläche beschleunigt wird und alle erzeugten Ionen des resultierenden Sekundärteilchenpulses von der Registrierung „gezählt“ werden. Bei dieser Beschreibung wird nicht zwischen Ionen unterschieden, die während der Zerstäubung intrinsisch oder durch Wechselwirkung mit Laserstrahlung ionisiert wurden. Ein jeder Analysezyklus startet mit dem Aufbau eines elektrischen Feldes innerhalb der Analysequelle, welches dafür sorgt, dass der Primärionenpuls (PI-Puls) auf die optische Achse der Quelle gebracht und auf die Probenoberfläche beschleunigt wird. Sollen im betrachteten Analysezyklus emittierte Sekundärneutralteilchen ionisiert werden, wird anschließend die benötigte Laserstrahlung (Laserpuls) in die Analyseapparatur eingespiegelt. Hierbei handelt es sich entweder um den vom Excimerlaser emittierten Laserstrahl (nichtresonante EXL-SNMS) oder um die, für die resonante Ionisierung eines ausgewählten Elements benötigten Laserstrahlen, die vom Farbstofflasersystem erzeugt werden (resonante FLS-SNMS). Nachdem daraufhin das Extraktionsfeld (Extraktion) angelegt wird und alle Ionen registriert (Registrierung) sind, endet der Analysezyklus.

Die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Analysezyklen wurde genutzt, um die Probe im analysierten Bereich großflächig mit der Sputterquelle abzutragen (*Sputtern*). Somit konnte

¹²Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den ToF-Laser-SNMS Analysen auch die SIMS Analysen unter Verwendung dieser Analog-/Digitalwandler-Karte durchgeführt.

¹³Zur Bestimmung der absoluten Anzahl an detektierten Ionen, müsste die so genannte Einzelionenantwort ermittelt werden. Die Einzelionenantwort entspricht der Signalthöhe, die bei einem einzelnen Zählereignis ausgegeben wird und hängt von allen Detektierungs- und Registrierungsparametern, sowie von der Masse der nachgewiesenen Sekundärteilchen ab. Die Methode zur Bestimmung der Einzelionenantwort ist bei Kollmer (2001) und Ostendorf (2000) beschrieben. Da im späteren Verlauf ausschließlich relative Signaländerungen betrachtet werden, ist die Bestimmung der Einzelionenantworten im Rahmen dieser Arbeit nicht erforderlich.



sichergestellt werden, dass unter gleichen Analysebedingungen auch die Zusammensetzung des zerstäubten Sekundärteilchenflusses identisch bleibt. Damit möglichst alle der durch die Laserstrahlen ionisierten Sekundärneutralteilchen registriert werden können, wurde das Extraktionspotenzial quasi gleichzeitig mit dem Eintreffen der Laserstrahlung unter dem Extraktor angelegt.

Alle FLS-SNMS Messungen mit dem Farbstofflasersystem wurden bei einer Wiederholrate von 50 Hz und die EXL-SNMS Messungen mit dem Excimerlaser bei einer Wiederholrate von 100 Hz durchgeführt.

Analysebedingungen

Die Metallfolien und Legierungen wurden zunächst im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, bevor sie für die Analysen in die UHV-Apparatur eingeschleust wurden. Um die Analysefläche von der natürlichen Oxidschicht sowie möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen zu befreien, wurden die Proben vor den durchgeführten Untersuchungen mit der Sputterquelle auf einer Fläche von $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ beschossen, bis sich ein konstantes ToF-Laser-SNMS Signal eingestellt hatte¹⁴. Während der durchgeführten Untersuchungen im Zerstäubungsgleichgewicht wurde die Sputterquelle im *dual-beam*-Modus und die Flüssigmetallionenquelle als Analysequelle eingesetzt. Um Schwankungen im gemessenen Ionensignal aufgrund von Inhomogenitäten der Probenoberfläche im μm -Bereich auszugleichen, wurde der

¹⁴Um dieses Gleichgewicht zu erreichen, wurde jeweils eine Sputterionendosisdichte (SpIDD) von mindestens $1 \times 10^{15} \frac{\text{SpI}}{\text{cm}^2}$ benötigt.

zur Analyse verwendete Primärionenstrahl über eine Fläche von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ gerastert. Die Primärionenpulslänge wurde mit 2000 ns lang genug gewählt, um während eines Analysezyklus für eine homogene Füllung des Wechselwirkungsvolumens zwischen Sekundärteilchen und Laserpuls zu sorgen (Rinnen 2009).

Der je nach Analyse verwendete Laserpuls wird so in die Apparatur eingespiegelt, dass er quasi zeitgleich mit dem angelegten Extraktionsfeld im Wechselwirkungsvolumen eintrifft. Der zeitliche Abstand zwischen Primärionenpuls und Laserpuls wurde so gewählt, dass für möglichst alle untersuchten Elemente die maximale Ausbeute erzielt werden kann. Wie schon von Rinnen (2009) gezeigt, ergeben sich bei der Untersuchung verschiedener Elemente Unterschiede bezüglich des Laserdelays, für das die höchste Ausbeute erzielt werden kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elemente ergeben sich für die Ausbeuten maximale Abweichungen im Bereich bis 10 %. Lediglich für das Element Titan wurde bei den Messungen mit dem Farbstofflasersystem eine Abweichung von gut 20 % beobachtet. Bei einem direkten Vergleich der absoluten Ausbeuten müssen diese bezüglich des verwendeten Laserdelays korrigiert werden. Hierfür wurden mit dem Farbstofflasersystem sowie mit dem Excimerlaser für alle untersuchten Probensysteme Timingkurven aufgenommen. Alle weiteren Timingeinstellungen, sowie Beschleunigungs- und Ablenkspannungen, wurden während allen durchgeführten Analysen nicht verändert.

Aufgrund von Unterschieden in den Zerstäubungs- und Ionisierungsbedingungen der untersuchten Elemente werden diese mit zum Teil deutlich verschiedenen Signalhöhen nachgewiesen. Aus diesem Grund, wurde je nach Analysesituation und Probe, die am *Photomultiplier* angelegte Spannung angepasst. Dadurch wurde verhindert, dass einzelne Signale diskriminiert werden. Um diese unterschiedlichen Einstellungen zu korrigieren, wurden für jedes Element, jeweils auf den monoelementaren Metallfolien, Kalibrierungskurven aufgenommen. Mit diesen Kalibrierungskurven wurden die Ausbeuten korrigiert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass in keinem Fall eine Korrektur hin zu höheren Detektoreinstellungen auftrat, da in einem solchen Fall das detektierte Signal eventuell in den Bereich der Übersteuerung des Detektors gelangt wäre.

Bei der Diskussion der Kennzahlen muss berücksichtigt werden, dass die absoluten Ausbeuten an intrinsisch ionisierten Sekundärionen und Ionen, die durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung erzeugt wurden, nicht direkt miteinander verglichen werden können. Der Grund hierfür liegt im Prinzip der ToF-Laser-SNMS Analyse begründet. Das Extraktionsvolumen aus dem die gebildeten Ionen in das Massenspektrometer beschleunigt werden können, ist nicht zwangsläufig genauso groß wie das Wechselwirkungsvolumen zwischen den Photonen der Laserstrahlung und den Sekundärteilchen. Die in die Analyseapparatur eingespiegelten Laserstrahlen wurden mit einer Kreisblende auf einen Durchmesser von ca. 2 mm beschränkt. Der Abstand zwischen Probe und Öffnung des Massenspektrometers liegt leicht über diesem Wert. Für eine resonante Ionisierung mit bis zu drei benötigten Laserstrahlen, müssen diese räumlich und zeitlich exakt zur Deckung gebracht werden. Hier kann es zu kleinen Abweichungen kommen, da die Laserstrahlen nicht alle den gleichen Durchmesser

aufweisen. Aus diesem Grund liegt das effektive Wechselwirkungsvolumen für die resonante Ionisierung eher leicht unter 2 mm. Das Verhältnis zwischen Sekundärionenausbeute und laserinduzierter Ausbeute ist somit stets zugunsten der Sekundärionenausbeute verschoben. Des Weiteren sind die Ionisierungsvolumina bei Untersuchungen mit dem Farbstofflasersystem und mit dem Excimerlaser deutlich unterschiedlich. Demnach kann auch nicht davon ausgegangen werden, dass die bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen detektierten Ionen x^+ aus dem gleichen Volumenbereich stammen. Neben den unterschiedlichen Volumina ergeben sich auch bezüglich der Zeiten relevante Unterschiede. Um während der Untersuchungen ein homogen gefülltes Ionisierungsvolumen sicherzustellen, wurde eine Primärionenpulslänge von 2000 ns gewählt. Die Laserpulse sind dagegen mit nur 3,5 ns (Farbstofflasersystem) bzw. 10 – 15 ns (Excimerlaser) deutlich kürzer. Es kann aufgrund dieser Unterschiede nicht davon ausgegangen werden, dass die registrierten Ionen x^+ aus dem identischen Zeitintervall stammen.

Als Konsequenz ergibt sich hieraus die Tatsache, dass im Rahmen dieser Arbeit angegebene Sekundärionenanteile $S(x^+)$ eine Abschätzung nach oben darstellen. Des Weiteren können Ausbeuten, die bei FLS-SNMS Analysen erhalten wurden, nicht direkt mit Ausbeuten, die bei EXL-SNMS Analysen bestimmt wurden, verglichen werden. Folglich ist es allein mit der Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ nicht möglich, absolute Aussagen über die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen zu treffen. Da während aller durchgeführten Messungen die Größen von Extraktions- und Wechselwirkungsvolumen sowie die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(x^+)$ und Detektionswahrscheinlichkeit $D(x^+)$ für ein betrachtetes Element x konstant gehalten wurden, ist ein Vergleich der relativen Änderungen in den beiden Ausbeuten jederzeit möglich.

Die im Rahmen dieser Arbeit an den vorbeschossenen Metallproben vorgenommenen Untersuchungen wurden, bezüglich der Anwesenheit von Sauerstoff, bei unterschiedlichen Oberflächensituationen durchgeführt. Zum einen wurden die Probensysteme bei zwei Extremsituationen untersucht. Bei Oberflächensituation ① herrschte ein Restgasdruck von kleiner $1 \cdot 10^{-8}$ mbar im Rezipienten. Bei dem Übergang zur Oberflächensituation ② wurde Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in den Rezipienten eingelassen. Bei beiden Oberflächensituationen wurden die Analysen im *Dual-beam* Modus bei gleichzeitig stattfindendem Ionenbeschuss durch die Sputterquelle durchgeführt, so dass im Zerstäubungsgleichgewicht analysiert wurde. Zum anderen wurden zusätzlich Untersuchungen bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken im Bereich zwischen den beiden Extremwerten durchgeführt, um den jeweiligen Einfluss der angebotenen Menge an Sauerstoff auf den quantitativen Nachweis von Elementen zu analysieren.

Bei den unter Sauerstoffexposition durchgeführten Untersuchungen wäre die Kenntnis der genauen Anzahl an Sauerstoffatomen, die auf der Festkörperoberfläche haften bleiben, hilfreich, um den Einfluss der möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoff und den Probenatomen abschätzen zu können. Als Einheit, für die auf eine Oberfläche aufgebrachte Gasdosis, wird üblicherweise das LANGMUIR L verwendet. Eine Dosis von 1 L entspricht,

unter der Voraussetzung eines Haftkoeffizienten von $S = 1$, einer Bedeckung der Oberfläche von etwa einer Monolage. Der Haftkoeffizient S gibt die Haftwahrscheinlichkeit an und ist definiert als das Verhältnis von Teilchenflussdichte (TFD) auf die Oberfläche und der Adsorptionsrate¹⁵ r_{ad} :

$$S = \frac{\text{TFD}}{r_{ad}} \quad (3.2)$$

Da die Adsorptionsraten r_{ad} für die verwendeten Kombinationen aus Gasspezies und Metalloberfläche nicht bekannt sind, konnten für die vorliegenden Fälle keine Haftkoeffizienten bestimmt werden.

Aus diesem Grund wurde in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten nicht mit Gasdosen gearbeitet, sondern in einem Gleichgewicht zwischen Dauerbegasung sowie Oberflächenbeschuss mit einer Sputterquelle analysiert. Als Ersatz für die Anzahl an adsorbiertem Sauerstoff, wird im Rahmen dieser Arbeit das Stoßratenverhältnis (SRV) angegeben. Das Stoßratenverhältnis wird definiert als das Verhältnis von Teilchenflussdichte des eingelassenen Sauerstoffs auf die Probenoberfläche zu der auf die gleiche Fläche aufgebrachten konstanten Sputterionenflussdichte (SpIFD) an Xenonionen:

$$\text{SRV} = \frac{\text{TFD}}{\text{SpIFD}} \quad (3.3)$$

Die Teilchenflussdichte die auf die Probenoberfläche auftrifft ergibt sich aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme eines idealen Gases zu (Lawless 1974):

$$\text{TFD} = p \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} \quad (3.4)$$

Hierbei ist p der Gasdruck, m die Masse der entsprechenden Gasteilchen, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur des Gases. Die Sputterionenflussdichte ergibt sich zu:

$$\text{SpIFD} = \frac{I_{Xe}}{A \cdot e} \quad (3.5)$$

Hierbei ist I_{Xe} der auf die Probenoberfläche aufgebrachte Ionenstrom, A die Beschussfläche und e die Elementarladung.

¹⁵Als Adsorption wird der Prozess bezeichnet, bei dem ein Atom oder Molekül aus der Gasphase, im Laufe einer Kollision mit der Festkörperoberfläche, endgültig auf dieser haften bleibt. Die Adsorption auf der Oberfläche kann direkt an der Stelle eintreten, auf die das Teilchen aus der Gasphase auftrifft. Dieser Prozess wird als LANGMUIR-Adsorption bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das eintreffende Teilchen zunächst durch ein schwaches, attraktives Potenzial eingefangen wird, sich eine Zeit lang über die Oberfläche bewegt, und schließlich an der Oberfläche adsorbiert. Hierbei wird von einer Adsorption über einen Vorläuferzustand gesprochen.

Die Stoßratenverhältnisse wurden, bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen, durch die Variierung der Teilchenflussdichte des eingelassenen Sauerstoffs, bei konstanter Teilchenflussdichte, welche mit der Sputterquelle auf die Oberfläche aufgebracht wurde, eingestellt. Der Sauerstoff wurde durch ein Gaseinlassventil in den Rezipienten eingelassen und dient zur gezielten Änderung der Oberflächensituation auf den untersuchten Metallfolien und Legierungen. Die Xenonionen wurden mittels der Elektronenstoßionierungsquelle auf einer Fläche von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ aufgebracht und dienen zur Herstellung des Zerstäubungsgleichgewichts und somit für konstante Oberflächenbedingungen. Der eingelassene O_2 -Partialdruck p_{O_2} hängt mit dem Stoßratenverhältnis über folgende Relation zusammen:

$$p_{\text{O}_2} = 9,21 \cdot 10^{-8} \cdot \text{SRV} \quad (3.6)$$

3.3.4 Experimentelle Randbedingungen

Bei den im späteren Verlauf vorgestellten Messungen spielen Änderungen der Signalintensitäten der betrachteten Elemente eine große Rolle. Unter anderem sind hier auch Änderungen von Interesse, die mit einer Erhöhung des O_2 -Partialdruckes einhergehen. In diesem Abschnitt werden einige Untersuchungen vorgestellt, mit deren Hilfe von vornherein der Einfluss einiger experimenteller Parameter ausgeschlossen bzw. deren Einfluss abgeschätzt werden soll. Mit Ausnahme der Einstellungen bzw. experimentellen Bedingungen die im jeweiligen Experiment untersucht werden sollten, wurden die Analysen unter den Bedingungen durchgeführt die auch bei den später vorgestellten Untersuchungen verwendet wurden.

Auftretende Störsignale und Messunsicherheiten

Im Rahmen von ToF-Laser-SNMS Analysen können eine Reihe von Störsignalen auftreten. Ursachen für diese Störsignale sind, neben dem elektronischen Rauschen der einzelnen Komponenten des Detektors, vor allem Laserablation durch divergente Randstrahlen der verwendeten Laserstrahlung, sowie mögliche Masseninterferenzen durch Restgasionisierung. Durch das elektronische Rauschen ändert sich die Signalhöhe im betrachteten Massenkanal des Elements x nur unwesentlich und kann vernachlässigt werden. Die Störsignale, welche gegebenenfalls durch Laserablation bzw. Ionisierung des Restgases erzeugt werden, liegen in einer Größenordnung, die nicht vernachlässigt werden darf.

Störsignale, die durch die Ionisierung von Restgas auftreten, sind nur bei der Verwendung des Excimerlasers zu erwarten, da hier mit Photonendichten gearbeitet wird, bei denen die Ionisierung von Restgasteilchen wahrscheinlich wird. Insbesondere bei Signalen im Bereich kleiner Massen können Masseninterferenzen zwischen den betrachteten Elementen und im Restgas vorhandener Kohlenwasserstoffverbindungen auftreten.

Der bedeutendste Anteil an Störsignalen entsteht durch Laserablation an den untersuchten Festkörperoberflächen. Die beobachtete Intensität der Laserablation ist von Element zu Element deutlich unterschiedlich. Ein wichtiger Faktor ist hier die Grenzenergie der divergenten Laserstrahlen, welche ausreicht um das betrachtete Element durch Ablation von der Oberfläche zu lösen.

Um den Einfluss dieser Störsignale auf die Ergebnisse zu minimieren, wurde zusätzlich zu allen durchgeführten Analysen eine Messung nur mit entsprechendem Laser, also ohne Ionenbeschuss der Oberfläche, aufgenommen. Entsprechend wurde bei allen verwendeten Signalen eine Störsignalkorrektur durchgeführt, die zum einen die Korrektur bezüglich der Ionisierung des Restgases, sowie zum anderen die Korrektur bezüglich der Laserablation enthält.

Um die in den späteren Auswertungen auftretenden Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren sowie der Kennzahlen richtig beurteilen zu können, muss zunächst festgestellt werden, welche Genauigkeit erreicht werden kann und welchen statistischen Schwankungen die Signalverhältnisse unterliegen. Die angegebenen Messunsicherheiten der relativen Empfindlichkeitsfaktoren sowie der Kennzahlen bei den Untersuchungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen, ergeben sich entweder aus der Fehlerfortpflanzung der Unsicherheiten der einzelnen Größen, oder, wenn genügend Messungen für einen Datenpunkt vorliegen, aus der Standardabweichung eben dieser Einzelmessungen. Die prinzipiell erreichbare Genauigkeit wird durch die Ungenauigkeit mehrerer Parameter beschränkt. Hierzu zählen der Primärionenstrom, der Sputterionenstrom, die Photonendichte der verwendeten Laserstrahlung, die exakte Position der Laserstrahlen im Zusammenspiel mit den verwendeten Einstellungen des Massenspektrometers und der in den Rezipienten eingelassene Partialdruck des gegebenenfalls verwendeten Gases.

Da für alle, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, die gleichen Primär- und Sputterionenströme verwendet wurden, sind die Messunsicherheiten bezüglich dieser beiden Größen konstant und liegen bei jeweils 5%. Der Primärionenstrom hat direkten Einfluss auf die gemessenen Signalintensitäten und somit auf die im späteren Verlauf angegebenen relativen Empfindlichkeitsfaktoren und Kennzahlen. Der Sputterionenstrom hat keinen direkten Einfluss auf die Signalintensitäten. Die Unsicherheit des Sputterionenstroms wirkt sich auf das Stoßratenverhältnis und damit auf die eingestellte Oberflächensituation aus.

Auch die Messunsicherheiten der verwendeten Photonendichten der eingestrahlten Laserstrahlung liegen bei allen resonanten FLS-SNMS und nichtresonanten EXL-SNMS Untersuchungen konstant bei 5%. Wie der Primärionenstrom hat die Messunsicherheit der Photonendichten, aufgrund der Wechselwirkung mit den zerstäubten Sekundärteilchen, direkten Einfluss auf die Signalintensitäten. Die Messunsicherheit, die sich aufgrund der Position des verwendeten Laserstrahls zwischen Probe und Extraktor ergibt, hat nur dann einen nicht vernachlässigbaren Einfluss, wenn eine Messreihe für längere Zeit unterbrochen wurde oder ein direkter Eingriff in den Strahlengang der Laserstrahlung notwendig war. Ein direkter Eingriff ergibt sich z. B. bei Untersuchungen mit dem Excimerlaser, wenn das Lasermedium, aufgrund sinkender Photonendichte, durch eine neue Füllung ausgetauscht werden muss. Um diese

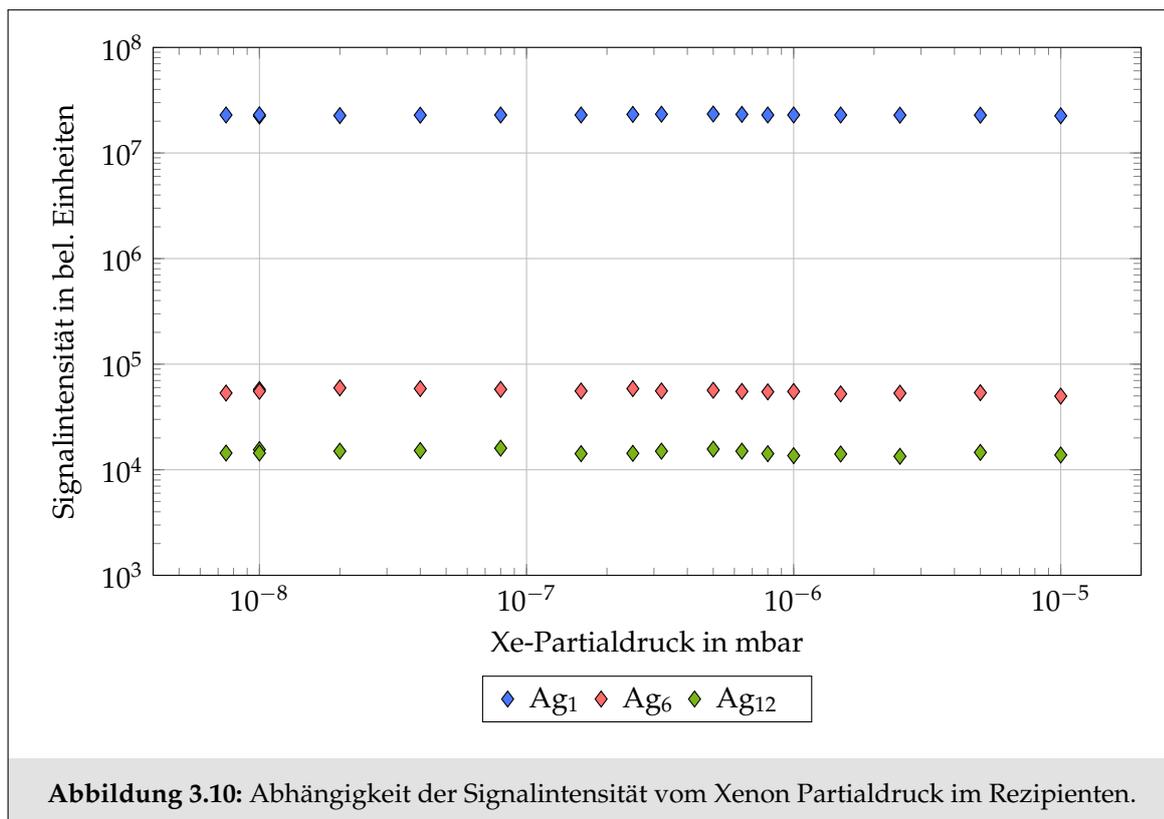
Messunsicherheiten zu minimieren, wurden in sich geschlossene Messzyklen durchgeführt, damit relative Ausbeuteänderungen vergleichbar bleiben.

Die Messunsicherheit bezüglich des eingelassenen Partialdruckes des gegebenenfalls verwendeten Gases ergibt sich aus der ersten Nachkommastelle der Druckanzeige und kann somit nicht als konstante relative Messunsicherheit angegeben werden. Der eingelassene Partialdruck hat, wie schon der Sputterionenstrom, keinen direkten Einfluss auf die Signalintensität, sondern auf das Stoßratenverhältnis und somit auf die eingestellte Oberflächensituation.

Je nach durchgeführter Untersuchung ergeben sich somit Messunsicherheiten der Signalintensitäten im Bereich von 5 % bei Untersuchungen ohne Lasernachionisierung, bis über 10 % bei Untersuchungen mit Lasernachionisierung. Im Falle von sehr geringen Zählraten kann die Messunsicherheit allerdings, aufgrund von statistischen Schwankungen, bis zu 200 % betragen. Erfolgt eine weiterführende Auswertung der gemessenen Signalintensitäten hinsichtlich der Bestimmung der Kennzahlen, ergeben sich die Messunsicherheiten aus der Fehlerfortpflanzung der einzelnen Unsicherheiten bzw. aus der Standardabweichung bei genügend durchgeführten Einzelmessungen.

Abhängigkeit der Transmission im Massenspektrometer vom Druck im Rezipienten

Da die mittlere freie Weglänge für Teilchen im Druckbereich um $1 \cdot 10^{-5}$ mbar schon nahe an der innerhalb des Massenspektrometers zurückzulegenden Flugstrecke liegt, muss der Einfluss auf die Signalintensität in Abhängigkeit vom Druck im Rezipienten bis hin in diesen Druckbereich untersucht werden. Für die Untersuchungen zur Transmission wurde anstelle von Sauerstoff Xenongas in den Rezipienten eingelassen. Xenon ist ein Edelgas und reagiert nicht mit der Probenoberfläche, den zerstäubten Sekundärteilchen und auch nicht mit den Detektorkomponenten. Die Untersuchungen wurden auf einer Silberfolie durchgeführt. Silber ist ein Edelmetall und weist somit auch eine geringe Reaktivität mit dem Restgas auf. Bei unterschiedlichen Xe-Partialdrücken wurden jeweils Analysen mit dem Excimerlaser durchgeführt. Die Abhängigkeit der Signalintensität vom Xe-Partialdruck ist für die Signale von Ag^+ , Ag_6^+ und Ag_{12}^+ in Abbildung 3.10 dargestellt. Über den gesamten Druckbereich sind für die drei betrachteten Signale nur marginale Änderungen der Signalintensitäten zu beobachten. Insbesondere im Bereich, hin zu hohen Xe-Partialdrücken, bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, ist kein merklicher Rückgang der Signalintensität erkennbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen nicht durch Streuung der Sekundärteilchen am eingelassenen Xenongas auf dem Weg zum Detektor beeinflusst wurde. Des Weiteren liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass sich im Verlaufe der Untersuchungen die Empfindlichkeit der Nachionisierung, sowie der Detektierung der betrachteten Signale geändert haben. Somit ist davon auszugehen, dass im betrachteten Druckbereich für die drei ausgewählten Signale im Massenbereich um 108 u, 648 u und 1296 u, durch das eingelassene Xenongas keine Transmissionsverluste hervorgerufen wurden. Unter der Annahme, dass leichtere Atome als das Silber einen geringeren Wirkungsquerschnitt für Stöße



mit Restgasatomen aufweisen, sollte dieses Ergebnis auch auf die anderen im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Elemente erweiterbar sein.

Abhängigkeit der Detektorantwort vom O₂-Partialdruck im Rezipienten

Für den quantitativen Nachweis zerstäubter Atome bei Sauerstoffexposition ist es von größter Wichtigkeit, dass die Detektionswahrscheinlichkeit für das betrachtete Ion x^+ nicht vom eingestellten O₂-Partialdruck abhängt. Sollte eine solche Abhängigkeit bestehen, hätte dies zur Folge, dass Änderungen nicht nur aufgrund auf der Oberfläche ablaufender Prozesse zu erklären sind, sondern zusätzlich durch eine geänderte Detektorantwort hervorgerufen werden. Die gemessenen Signalintensitäten stehen in direktem Zusammenhang zur Situation auf der Probenoberfläche. Zusätzlich zum angebotenen Sauerstoff spielt die von der Sputterquelle aufgebrauchte Sputterionenflussdichte eine entscheidende Rolle. Die für die Analyse verwendete Primärionenflussdichte (PIFD) liegt zwei Größenordnungen unter der SpIFD und kann somit vernachlässigt werden. Das Stoßratenverhältnis zwischen angebotenen Sauerstoffatomen und aufgebrauchten Sputterionen lässt sich auf unterschiedliche Weise realisieren.

Um den Einfluss von Sauerstoff auf die Detektionswahrscheinlichkeit zu überprüfen, wurde die SpIFD, jeweils durch Anpassen des Stromes und der Fläche auf welche die Sputterionen

aufgebracht werden, so eingestellt, dass zwei Stoßratenverhältnisse, einmal bei einem O₂-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar sowie einmal bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, erreicht wurden. Für sehr geringe Signalintensitäten wurde eine Unsicherheit von bis zu 200 % beobachtet. Diese Messunsicherheit kann durch statistische Schwankungen erklärt werden. Für höhere Signalintensitäten wurde eine Unsicherheit festgestellt, die im Bereich um 20 %, und somit im Bereich der schon bekannten Ungenauigkeit, liegt. Ein Einfluss des Sauerstoffs auf die Detektionswahrscheinlichkeit kann im untersuchten Stoßratenverhältnisbereich daher vernachlässigt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der quantitative Elementnachweis findet im einfachsten Fall bei der Bestimmung der Konzentration eines Elements in der Festkörperoberfläche eines Zweikomponentensystems Anwendung. Ein Beispiel für ein solches System sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Metalllegierungen. Wie in Abschnitt 2.4 (Seite 23 ff.) ausführlich beschrieben, wird der quantitative Elementnachweis bei massenspektrometrischen Untersuchungen dadurch erschwert, dass im Falle von SIMS Analysen eine Abhängigkeit zwischen der intrinsischen Ionisierungswahrscheinlichkeit α und der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche besteht. Bei einem Wechsel des untersuchten Probensystems oder einer Veränderung der Oberflächenbedingungen, zum Beispiel durch Sauerstoffexposition, kommt es aufgrund von Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche zu Veränderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen. Dadurch kann es im Rahmen von FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen zu Änderungen der resonanten und nichtresonanten Ionisierungswahrscheinlichkeiten β und Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten γ kommen.

Bei der Zerstäubung von monoelementaren Metalloberflächen, in Abhängigkeit von der Menge an angebotenen Sauerstoff, konnte unter anderem von Benninghoven u. Wiedmann (1978) für zerstäubte Sekundärionen und von Vering (2008) auch für zerstäubte Atome ein zum Teil signifikanter Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Festkörperoberfläche auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen gezeigt werden. Ein quantitativer Nachweis ist daher nur mit der Kenntnis von relativen Empfindlichkeitsfaktoren möglich. Hierbei darf nicht zwingend davon ausgegangen werden, dass ein einmal bestimmter relativer Empfindlichkeitsfaktor für das Element x unabhängig vom betrachteten Probensystem gilt. Der Begriff des relativen Empfindlichkeitsfaktors nach Wucher et al. (1988) und Wahl et al. (1995) muss somit erweitert werden. Aufgrund der Unterschiede bezüglich der Wahrscheinlichkeiten der Ionenbildungsprozesse ist es außerdem notwendig für unterschiedliche Nachweisverfahren jeweils spezifische relative Empfindlichkeitsfaktoren zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der quantitative Elementnachweis bei Verwendung eines auf die resonante Ionisierung von Atomen ausgerichteten Farbstofflasersystems bei FLS-SNMS Analysen sowie bei Verwendung eines Excimerlasers, bei dem zur Ionenbildung die nichtresonanten Prozesse der nichtresonanten Ionisierung von Atomen und der Photofragmentierung von Metallclustern und Metalloxidmolekülen herangezogen werden, bei EXL-SNMS Analysen betrachtet. Insbesondere soll der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Festkörperoberfläche auf relative Empfindlichkeitsfaktoren analysiert werden. Hierbei wird die chemische Zusammensetzung auf zweierlei Arten variiert. Zum einen wird

die metallische Matrix verändert, indem neben monoelementaren Metallfolien ausgewählte binäre Metalllegierungen untersucht werden. Zum anderen wird die chemische Zusammensetzung der metallischen Oberflächen und damit auch die Konzentration der betrachteten Elemente geändert, indem Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen wird.

Im Abschnitt 4.1 wird zunächst der Einfluss der metallischen Matrix auf den quantitativen Elementnachweis bei der Analyse von Metallfolien und dem Wechsel zu binären Metalllegierungen untersucht. In Abschnitt 4.2 wird anschließend der Einfluss von Sauerstoff auf relative Empfindlichkeitsfaktoren betrachtet. Abschließend wird in Abschnitt 4.3 der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf der Festkörperoberfläche auf den quantitativen Elementnachweis bei den Analysen ausgewählter Legierungen untersucht. Zusätzlich wird die gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten bezüglich der Wechselwirkung mit dem angebotenen Sauerstoff herausgestellt und es werden die resultierenden Auswirkungen auf den quantitativen Elementnachweis dargestellt.

4.1 Quantitativer Elementnachweis in Abhängigkeit von der metallischen Matrix

Die bei ToF-Laser-SNMS Analysen von einelementigen Metalloberflächen erzielte Ionenausbeute des betrachteten Elements x hängt von der entsprechenden Zerstäubungsausbeute $Y_Z(x)$ und von den Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Ionenbildungsprozesse ablaufen, ab. Für die intrinsische Ionisierung ist das die Wahrscheinlichkeit α , für die resonante Ionisierung β_{RI} , für die nichtresonante Ionisierung β_{NRI} und für die Ionen die durch die Photofragmentierung von Metallclustern oder Metalloxidmolekülen erzeugt wurden γ .

Bei dem Übergang von einer einelementigen Metallmatrix zu einer zweielementigen Metallmatrix ist mit einer Änderung der erzielten Ionenausbeute zu rechnen. Aufgrund der veränderten Konzentration des betrachteten Elements x in der Festkörperoberfläche werden entsprechend weniger das Element x enthaltene Sekundärteilchen zerstäubt. Zusätzlich kann sich die totale Zerstäubungsausbeute $Y_Z^{\text{tot}}(x)$ verändern. Für die Analyseverfahren der resonanten FLS-SNMS und der nichtresonanten EXL-SNMS sind Änderungen der erzielten Ionenausbeute außerdem zu erwarten, wenn sich bezüglich der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen darüber hinaus noch Verschiebungen zwischen den Flusskanälen der zerstäubten Teilchenspezies ergeben, die das Element x enthalten.

In Abschnitt 4.1.1 wird die Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses vorgestellt. Es wird diskutiert aus welchen Ionenbildungsmechanismen Ionen x^+ in den betrachteten Massenkanal gelangen und welcher Einfluss sich dadurch auf den quantitativen Elementnachweis mittels resonanter FLS-SNMS und nichtresonanter EXL-SNMS ergibt. In Abschnitt 4.1.2 wird der Einfluss der metallischen Matrix auf den quantitativen Elementnachweis mit den beiden Verfahren untersucht. Hierfür werden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren betrachtet, die zum einen auf den monoelementaren Metallfolien und zum anderen

auf den Legierungen bestimmt wurden. Abschließend folgen in Abschnitt 4.1.3 die entsprechenden Untersuchungen des Einflusses der metallischen Matrix auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen und dessen Einfluss auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren.

4.1.1 Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses

Der detektierte Sekundärteilchenfluss entspricht bei Analysen mit den Verfahren der resonanten FLS-SNMS und der nichtresonanten EXL-SNMS nicht in jedem Fall dem Fluss zerstäubter Sekundärteilchen. Die Unterschiede in den beiden Flüssen werden durch Umverteilungen in den jeweiligen Flusszusammensetzungen durch die Wechselwirkung der zerstäubten Sekundärteilchen mit der Laserstrahlung erzeugt. Des Weiteren liegen elementspezifische sowie speziesspezifische Ionenbildungswahrscheinlichkeiten vor. Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen, die sich durch Änderungen der metallischen Matrix der untersuchten Festkörperoberfläche ergeben, sind durch vergleichende Untersuchungen auch im detektierten Sekundärteilchenfluss sichtbar. Die Änderungen im detektierten Sekundärteilchenfluss erlauben somit Rückschlüsse auf den Fluss zerstäubter Sekundärteilchen.

In Abbildung 4.1 sind vier Spektren von Untersuchungen auf einer GdTi80-Legierung dargestellt. Die Spektren wurden ohne Sauerstoffexposition bei einem Restgasdruck, mit typischer Zusammensetzung (Lilienkamp 1970), von kleiner $1 \cdot 10^{-8}$ mbar unter gleichzeitigem Xe^+ -Beschuss (sauerstoffarme Oberfläche, SRV < 0,109) aufgenommen. Die Analysedauer betrug bei den SIMS Analysen sowie bei der EXL-SNMS 25 s bei einer Wiederholrate von 100 Hz. Bei der FLS-SNMS betrug die Analysedauer 50 s bei einer Wiederholrate von 50 Hz. Aufgetragen ist jeweils die aufsummierte Zählrate in beliebigen Einheiten gegen die Masse m . Dargestellt sind alle mit ausreichender Signalintensität nachgewiesenen Signale. Ionen, die mit einer Signalintensität gerade über der Nachweisgrenze detektiert wurden, könnten aufgrund der Darstellung der Spektren schwer zu erkennen sein.

Das erste Spektrum (Abbildung 4.1 oben) wurde ohne Lasernachionisierung aufgenommen und zeigt somit alle detektierten intrinsisch ionisierten Sekundärionen. Die Ausbeuten liegen nur für die beiden einelementigen einfach geladenen Ionen Gd^+ und Ti^+ der beiden Legierungskomponenten sowie für den einelementigen Metallcluster Ti_2^+ knapp oberhalb der Nachweisgrenze. Es konnten keine weiteren Metallcluster oder Metalloxidmoleküle nachgewiesen werden.

Die nächsten beiden Spektren (Abbildung 4.1 mitte) zeigen die bei der resonanten FLS-SNMS erzeugten Ionen. Das in grün dargestellte Spektrum wurde erzeugt, indem das Farbstofflaser-System auf die resonante Ionisierung von Gadoliniumatomen eingestellt war. Neben Gadoliniumionen Gd^+ werden zusätzlich noch geringe Signalintensitäten von Ti^+ und trotz des geringen Sauerstoffangebots auch von GdO^+ und TiO^+ oberhalb der Nachweisgrenze detektiert. Obwohl die Wahrscheinlichkeiten der nichtresonanten Ionisierung und Photofragmentierung um Größenordnungen unter denen der resonanten Ionisierung liegen, stammen die

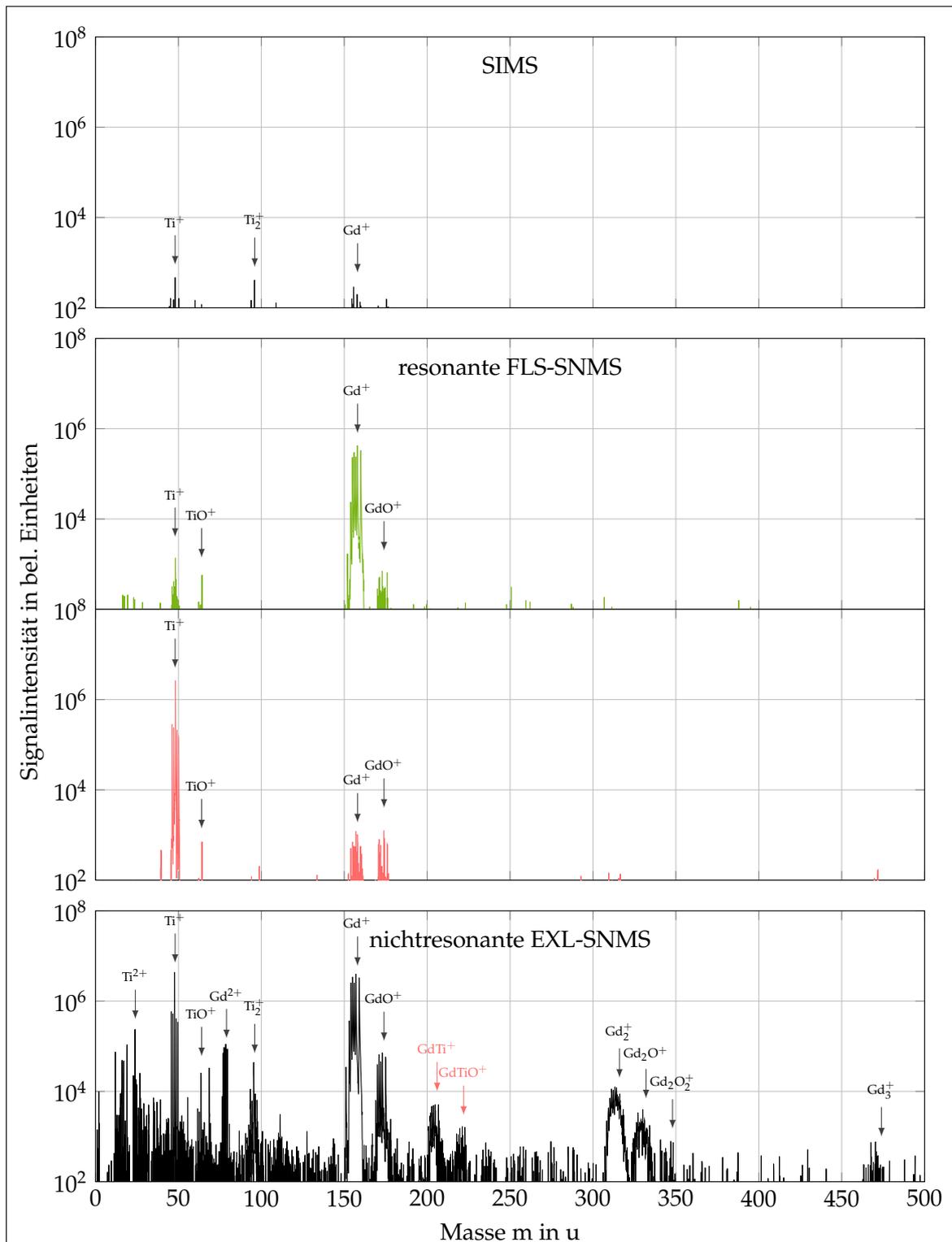


Abbildung 4.1: Spektren einer SIMS Analyse (oben), zweier FLS-SNMS Analysen (mitte, **Grün:** resonant für Gadolinium und **Rot:** resonant für Titan) sowie einer EXL-SNMS Analyse (unten) bei der Untersuchung der GdTi80 Legierung bei sauerstoffarmer Oberfläche. Die in **Rot** beschrifteten Ionen können nicht auf den entsprechenden Metallfolien nachgewiesen werden.

drei weiteren Ionen aus nicht-resonanten Prozessen zerstäubter Sekundärteilchen mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems. Entsprechend zeigt das in rot dargestellte Spektrum die Ionen, die detektiert wurden, als das Farbstofflasersystem auf die resonante Ionisierung zerstäubter Titanatome Ti^+ eingestellt war. Auch hier können sehr geringe Ausbeuten an Gd^+ , GdO^+ und TiO^+ Ionen nachgewiesen werden, die aus nicht-resonanten Prozessen mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems stammen.

Das vierte Spektrum (Abbildung 4.1 unten) zeigt die Ionen, die bei der nichtresonanten EXL-SNMS Analyse der GdTi80-Legierung erzeugt wurden. Ursprünglich können diese Ionen sowohl als Atom oder aber als Bestandteil von *Metallclustern* oder Metalloxidmolekülen zerstäubt worden sein. Neben den einelementigen einfach geladenen Ionen Gd^+ und Ti^+ der beiden Legierungskomponenten konnten auch jeweils die einelementigen doppelt geladenen Ionen Gd^{2+} und Ti^{2+} nachgewiesen werden. In der Gruppe der einelementigen *Metallcluster* konnten die Ionen Gd_2^+ , Gd_3^+ und Ti_2^+ detektiert werden. Von möglichen mehrelementigen *Metallclustern* konnte GdTi^+ nachgewiesen werden. Aus der Gruppe der ein- und zweielementigen Metalloxidmoleküle konnten die Ionen GdO^+ , TiO^+ , Gd_2O^+ und GdTiO^+ detektiert werden.

Für eine quantitative Elementanalyse ist es unverzichtbar den Ionenbildungsmechanismus, mit dem die detektierten atomaren Ionen erzeugt wurden, zu kennen, um auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen zurückschließen zu können. Für alle Ionen, die im Rahmen einer SIMS-Analyse nachgewiesen wurden, gilt, dass sie aus der intrinsischen Ionisierung stammen und dementsprechend auch in identischer Form im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen vorlagen. Die bei der FLS-SNMS durch resonante Ionisierung erzeugten Ionen lagen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen als Atom im entsprechenden Anregungszustand vor. Die im Rahmen einer EXL-SNMS Analyse detektierten Ionen können entweder aus der nichtresonanten Ionisierung zerstäubter Atome oder aber aus der Photofragmentierung zerstäubter *Metallcluster* oder Metalloxidmoleküle stammen. Gerade aufgrund der Photofragmentierung zerstäubter Sekundärteilchen entspricht der detektierte Sekundärteilchenfluss bei EXL-SNMS Analysen nicht mehr dem Fluss zerstäubter Sekundärteilchen.

Beim Übergang von einer Metallfolie zu einer binären Metalllegierung, sowie beim Wechsel zwischen zwei binären Legierungen, sind unterschiedliche Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen möglich. So kann es zu Änderungen in der Anzahl an zerstäubten Atomen kommen, wenn sich die intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Übergang zu einer anderen metallischen Matrix verändert. In diesem Fall würde die Anzahl der entsprechenden zerstäubten Atome zugunsten von dann intrinsisch gebildeten Sekundärionen zurückgehen. Des Weiteren können Atome durch die Bildung von zweielementigen *Metallclustern* verloren gehen. Die Anzahl kann allerdings auch steigen, weil sich aufgrund der veränderten metallischen Matrix weniger einelementige *Metallcluster* bilden. Auch die Anzahl an zerstäubten *Metallclustern* und Metalloxidmolekülen kann sich verändern. Zum einen können sich allein durch den Übergang von einer Metallfolie zu einer binären Metalllegierung die im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen vorhandenen *Metallcluster*- und Metalloxidmolekülspezies än-

Tabelle 4.1: Bei einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse bei sauerstoffarmer Oberfläche auf den Metallfolien und Legierungen nachgewiesene Metallcluster und Metalloxidmoleküle. Die in Klammern gesetzten Ionen konnten nur mit einer sehr geringen Ausbeute nachgewiesen werden.

Nachgewiesen auf Metallfolien		
Metallfolie	Metallcluster	Metalloxidmoleküle
Gadolinium	Gd_2^+ , Gd_3^+	GdO^+ , Gd_2O^+
Titan	Ti_2^+	TiO^+ , Ti_2O^+
Eisen	Fe_2^+ , (Fe_3^+)	
Kupfer	Cu_2^+ , Cu_3^+	
Nachgewiesen auf Legierungen		
Legierung	Metallcluster	Metalloxidmoleküle
GdTi80	Gd_2^+ , Ti_2^+ $GdTi^+$	GdO^+ , Gd_2O^+ , TiO^+ $GdTiO^+$
GdFe75	Gd_2^+ , Fe_2^+ $GdFe^+$, $GdFe_2^+$, Gd_2Fe^+	GdO^+ , Gd_2O^+
TiFe50	Ti_2^+ , Fe_2^+ $TiFe^+$	TiO^+
TiCu50	Ti_2^+ , (Cu_2^+) $TiCu^+$, Ti_2Cu^+	(TiO^+)

dern. Hinzu kommt, dass für diese Spezies verschiedene Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten γ für den Photofragmentierungszweig $\gamma(mx \rightarrow x^+)$ hin zu atomaren Ionen des jeweils betrachteten Elements vorliegen. Demnach können bei EXL-SNMS Analysen allein aus den Änderungen der Ausbeuten an detektierten Metallclustern und Metalloxidmolekülen nicht direkt Rückschlüsse auf die Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen gewonnen werden. Zusammen mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten, bei Untersuchungen auf den Metallfolien und Legierungen nachgewiesenen, Metallclustern und Metalloxidmolekülen können Veränderungen im zerstäubten Sekundärteilchenfluss zumindest beobachtet werden.

In Tabelle 4.1 sind alle Metallcluster und Metalloxidmoleküle aufgeführt, die bei der Analyse der vier Metallfolien und der vier binären Legierungen im Rahmen einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse nachgewiesen wurden. Hierbei sind entsprechend alle Ionen aufsummiert, die entweder durch die intrinsische Ionisierung oder durch nicht-resonante Prozesse mit dem Excimerlaser erzeugt wurden. An dieser Stelle wurde zwischen diesen Ionenbildungsmechanismen nicht unterschieden, da auch die intrinsisch ionisierten Metallclusterionen und Metalloxidmolekülionen über den nicht-resonanten Prozess der Photo-

fragmentierung zum Gesamtsignal im betrachteten Massenkanal des Elements x beitragen können.

Aus den dargestellten Spektren sowie der gezeigten Tabelle werden Veränderungen im detektierten Sekundärteilchenfluss sichtbar. Diese Änderungen haben einen direkten Einfluss auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren und somit auf den quantitativen Elementnachweis sowohl bei der resonanten FLS-SNMS als auch bei der nichtresonanten EXL-SNMS. Bei der resonanten FLS-SNMS Analyse können atomare Ionen dem Nachweis verloren gehen die entweder direkt intrinsisch ionisiert wurden oder aber als Bestandteil eines Metallclusters oder Metalloxidmoleküls zerstäubt wurden. Bei der nichtresonanten EXL-SNMS Analyse können dagegen gerade diese Ionen durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung zusätzlich nachgewiesen werden.

4.1.2 Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren

Um den Einfluss der metallischen Matrix auf den quantitativen Elementnachweis bei der FLS-SNMS und der EXL-SNMS zu untersuchen, wurden Analysen sowohl auf den jeweiligen Metallfolien als auch auf den binären Legierungen durchgeführt und entsprechende relative Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt. Aufgrund von Unterschieden in den Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{RI} und β_{NRI} für die resonante und nichtresonante Ionisierung sowie aufgrund von Ausbeuteunterschieden, die durch Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen hervorgerufen werden können, müssen für die resonante FLS-SNMS und für die nichtresonante EXL-SNMS jeweils spezifische relative Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt werden. Ausgehend von der Definition (Gleichung 2.48) in Abschnitt 2.4.3 (Seite 33 ff.) ergeben sich die relativen Empfindlichkeitsfaktoren folgendermaßen:

$${}^bV_a = \frac{Y_a(x_1)}{Y_a(x_2)} \cdot \frac{c(x_1)}{c(x_2)} \quad (4.1)$$

Hierbei steht der Index a für den betrachteten Ionisierungsmechanismus (RI: resonante Ionisierung bei FLS-SNMS Analysen, NRP: nicht-resonante Prozesse bei EXL-SNMS Analysen). Der Index b bezeichnet das untersuchte Probensystem für welches der relative Empfindlichkeitsfaktor V_a bestimmt wurde (M: Metallfolie oder L: Legierung). Das Element x_1 ist hier jeweils das Element mit dem negativeren Redoxpotenzial.

Zur Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei Analysen auf einelementigen Metallfolien nach Gleichung 2.12 (Seite 8) müssen neben den in Kapitel 2.4.3 (Seite 33 ff.) beschriebenen apparativen Korrekturen auch Korrekturen der detektierten Ionenausbeuten bezüglich der Zerstäubungsausbeuten berücksichtigt werden.

Tabelle 4.2: Nach YAMAMURA berechnete Zerstäubungsausbeuten für mono-elementare Metallfolien bei 25 keV Ga⁺-Ionenbeschuss unter einem Winkel von 45°.

Metallfolie	x_i	$Y_Z(x)$
Gadolinium	Gd	24,06
Titan	Ti	4,51
Eisen	Fe	8,04
Kupfer	Cu	14,45

Die entsprechenden Zerstäubungsausbeuten für die mono-elementaren Metallfolien wurden nach YAMAMURA für den mono-elementaren Ionenbeschuss mit Ga⁺-Ionen unter einem Winkel von 45° berechnet und sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt¹. Die Ionenausbeuten, die bei Untersuchungen von binären Metalllegierungen erzielt werden, müssen bezüglich der Zerstäubungsausbeute nicht korrigiert werden, da die Analysen im Zerstäubungsgleichgewicht durchgeführt wurden und der Fluss zerstäubter Atome in diesem Fall stöchiometrisch ist (vgl. Abschnitt 2.1.2, Seite 9). Die Ausbeuten, die bei den Untersuchungen der Legierungen GdTi80 und GdFe75 erzeugt wurden, müssen zusätzlich bezüglich der Konzentrationen beider Legierungskomponenten korrigiert werden.

In Tabelle 4.3 sind die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für FLS-SNMS Analysen ($^M V_{RI}$ und $^L V_{RI}$) und für EXL-SNMS Analysen ($^M V_{NRP}$ und $^L V_{NRP}$) für die Untersuchungen auf den mono-elementaren Metallfolien (M) sowie für die Untersuchungen auf den binären Metalllegierungen (L) dargestellt. Mit Ausnahme der Elementkombination Titan-Eisen zeigt sich für alle Elementkombinationen beim Übergang von den Metallfolien zu den binären Metalllegierungen ein zum Teil deutlicher Anstieg der relativen Empfindlichkeitsfaktoren. Diese Änderungen finden, mit Ausnahme der Elementkombination Titan-Eisen, immer zugunsten des Elements mit dem negativeren Redoxpotenzial statt. Dabei konnten jeweils für eine Elementkombination für FLS-SNMS Analysen sowie für EXL-SNMS Analysen ähnliche Änderungsfaktoren beobachtet werden. Die maximale Abweichung die bei den Änderungsfaktoren für eine Elementkombination beobachtet wurde, entspricht gut ei-

¹Hierfür mussten zunächst die Zerstäubungsausbeuten für einen senkrechten Beschuss der Festkörperoberfläche bestimmt werden. Diese wurden mit der empirisch ermittelten Formel von Yamamura u. Tawara (1996) berechnet. Eine genaue Beschreibung der Berechnung findet sich im Anhang A.1. Die anschließende Winkelkorrektur für den Beschuss unter 45° wurde mit der Software SURFACELAB der Firma IONTOF durchgeführt.

Tabelle 4.3: Relative Empfindlichkeitsfaktoren für die FLS-SNMS $^M V_{RI}$ und $^L V_{RI}$ (resonante Multiphotonenionisierung) und für die EXL-SNMS $^M V_{NRP}$ und $^L V_{NRP}$ (nicht-resonante Prozesse) bei Untersuchungen auf den Metallfolien und Legierungen bei sauerstoffarmer Oberfläche. Zusätzlich sind die entsprechenden Änderungsfaktoren angegeben. Diese Faktoren sind normiert auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren, die bei Untersuchungen auf den Metallfolien bestimmt wurden.

x_1/x_2	FLS-SNMS			EXL-SNMS		
	$^M V_{RI}$	$^L V_{RI}$	$^L V_{RI}/^M V_{RI}$	$^M V_{NRP}$	$^L V_{NRP}$	$^L V_{NRP}/^M V_{NRP}$
Gd/Ti	0,163 ± 0,033	2,44 ± 0,49	14,94	0,88 ± 0,18	15,1 ± 3,1	17,18
Gd/Fe	0,106 ± 0,022	0,62 ± 0,13	5,87	1,10 ± 0,22	3,81 ± 0,77	3,48
Ti/Fe	0,65 ± 0,13	0,316 ± 0,064	0,49	1,25 ± 0,25	0,67 ± 0,14	0,53
Ti/Cu	1,26 ± 0,26	2,04 ± 0,41	1,63	1,46 ± 0,30	5,0 ± 1,1	3,44

nem Faktor zwei. Die stärksten Änderungen für ein Nachweisverfahren konnten jeweils für die gadoliniumhaltigen Legierungen beobachtet werden. Für die Elementkombination Gadolinium-Titan wurden Anstiege des relativen Empfindlichkeitsfaktors um einen Faktor von knapp 15 bei FLS-SNMS Analysen und um gut 17 bei EXL-SNMS Analysen zugunsten des Elements Gadolinium festgestellt. Insbesondere im Fall der gadoliniumhaltigen Legierungen könnten die deutlichen Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren teilweise aufgrund einer im Zuge des Zerstäubungsprozesses vorliegenden Anreicherung von Gadoliniumatomen an der Legierungsoberfläche erklärt werden (vgl. Abschnitt 2.1.2, Seite 10).

4.1.3 Einfluss der metallischen Matrix auf die Flusszusammensetzung

Änderungen der detektierten Ausbeuten und damit Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren können durch Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen begründet sein. Bei resonanten FLS-SNMS Analysen tragen nur ungeladene zerstäubte Atome eines Anregungszustands zur detektierten Ausbeute bei. Änderungen der bei FLS-SNMS Analysen ermittelten relativen Empfindlichkeitsfaktoren können sich somit durch Änderungen im Teilchenfluss der zerstäubten Atome ergeben. Im Falle von nicht-resonanten EXL-SNMS Analysen, tragen neben zerstäubten Atomen, die in diesem Fall durch die nichtresonante Ionisierung zur Ausbeute beitragen, zusätzlich Ionen des betrachteten Elements, die durch Photofragmentierung erzeugt werden, zum Signal bei. Unter der Annahme, dass sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{RI} und β_{NRI} für beide Legierungskomponenten in Abhängigkeit von der metallischen Matrix relativ zueinander nicht ändern, können Unterschiede bezüglich der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ und ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ nur durch Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich des molekularen Anteils erklärt werden.

Entsprechende Veränderungen im detektierten Sekundärteilchenfluss können mit den in Abschnitt 2.4.2 (Seite 28 ff.) definierten Kennzahlen untersucht werden. Hierbei erlauben Änderungen der Kennzahl $S(x^+)$ einen direkten Rückschluss auf Verschiebungen im zerstäubten Sekundärteilchenfluss bezüglich der intrinsisch ionisierten Ionen. Die Kennzahl $D_{\text{RI}}(x^+)$ spiegelt direkt Änderungen des Anteils an zerstäubten Atomen wieder. Unter der weiter oben erläuterten Annahme bezüglich der Photoionisierungswahrscheinlichkeiten deuten Änderungen in der Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ auf Verschiebungen im detektierten Sekundärteilchenfluss aufgrund von Ionen hin, die durch Photofragmentierung erzeugt wurden. Änderungen im detektierten Sekundärteilchenfluss, die auf die Photofragmentierung zurückzuführen sind, beeinflussen direkt den quantitativen Elementnachweis bei EXL-SNMS Analysen. Nachgewiesene Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen zugunsten von Molekülen deuten auf eine Abnahme von Atomen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen hin. Dies hat wiederum Auswirkungen auf den quantitativen Elementnachweis bei FLS-SNMS Analysen und erlaubt erste Rückschlüsse darüber, worauf Änderungen des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$ beruhen.

Tabelle 4.4: Kennzahlen zur Beschreibung von Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beim Übergang von monoelementaren Metallfolien zu binären Metalllegierungen.

Metallfolie	x_i	$S(x^+)$ in %	$D_{\text{RI}}(x^+)$ in %	$\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in %
Gadolinium	Gd	$0,0335 \pm 0,0084$	$97,42 \pm 0,28$	$76,9 \pm 6,9$
Titan	Ti	$0,061 \pm 0,017$	$99,530 \pm 0,017$	$42,8 \pm 4,1$
Eisen	Fe	$0,0104 \pm 0,0018$	$99,8144 \pm 0,0039$	$28,2 \pm 5,6$
Kupfer	Cu	$0,00719 \pm 0,00040$	$99,6970 \pm 0,0023$	$40,4 \pm 4,3$
Legierung	x_i	$S(x^+)$ in %	$D_{\text{RI}}(x^+)$ in %	$\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in %
GdTi80	Gd	$0,030 \pm 0,012$	$98,222 \pm 0,057$	$73,3 \pm 2,1$
	Ti	$0,027 \pm 0,013$	$99,545 \pm 0,025$	$39,0 \pm 4,4$
GdFe75	Gd	$0,0540 \pm 0,0077$	$96,808 \pm 0,078$	$76,8 \pm 1,9$
	Fe	$0,0041 \pm 0,0048$	$99,9208 \pm 0,0035$	$37,1 \pm 5,8$
TiFe50	Ti	$0,079 \pm 0,021$	$99,486 \pm 0,040$	$45,6 \pm 3,8$
	Fe	$0,00728 \pm 0,00071$	$99,7735 \pm 0,0082$	$40,2 \pm 8,8$
TiCu50	Ti	$0,0959 \pm 0,0035$	$98,435 \pm 0,021$	$49,1 \pm 3,7$
	Cu	$0,01174 \pm 0,00056$	$99,67 \pm 0,32$	$22,8 \pm 6,7$

Um den Einfluss der metallischen Matrix und hierbei insbesondere den Einfluss von Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen auf den quantitativen Elementnachweis mit Hilfe relativer Empfindlichkeitsfaktoren zu untersuchen, wurden aus kombinierten SIMS/FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen auf den einelementigen Metallfolien sowie auf den binären Metalllegierungen erhaltenen Ausbeuten die entsprechenden Kennzahlen $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$ und $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ bestimmt.

In Tabelle 4.4 sind die für das jeweilige Element auf den Metallfolien und den binären Metalllegierungen bestimmten Kennzahlen zusammengestellt. Die im Rahmen der FLS-SNMS Analysen bestimmten Sekundärionenanteile $S(x^+)$ liegen für alle vier Metallfolien und binären Metalllegierungen im Subpromillebereich. Dementsprechend wurden nahezu alle detektierten Ionen bei FLS-SNMS Analysen durch die Wechselwirkung der zerstäubten Sekundärteilchen mit den Laserstrahlen erzeugt. Dies zeigt sich auch an den Anteilen $D_{\text{RI}}(x^+)$. Der Anteil an resonant ionisierten Atomen liegt auf den Metallfolien für die untersuchten Elemente bei über 99,5 %. Eine Ausnahme bildet hier nur das Element Gadolinium mit einem Anteil an resonant ionisierten Ionen von lediglich 97,42 %².

²Aufgrund der niedrigen ersten Ionisierungsenergie von Gadolinium war die Ionisierung nur mit einem Zweischritt-Schema möglich. Die unter anderem verwendeten Laserstrahlen SHG und SFG besitzen genügend Energie, um Gadoliniumatome in einem nichtresonanten Zwei-Photonen-Prozess zu ionisieren. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit, dass einige der zerstäubten Atome durch die nichtresonante Ionisierung erzeugt werden größer, als bei den anderen drei Elementen (vgl. Kapitel 3.3.1, Seite 49 ff.).

Nahezu alle bei der Nachionisierung mit dem Farbstofflasersystem detektierten Ionen lagen somit direkt als Atom im zerstäubten Sekundärteilchenfluss vor. Auch bei den FLS-SNMS Analysen auf den Legierungen wurden über 96,8% der detektierten Ionen durch die resonante Ionisierung mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems erzeugt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die beiden Anteile $S(x^+)$ und $D_{\text{RI}}(x^+)$ die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen nicht komplett beschreiben. Den jeweils fehlenden Anteil bilden Ionen, die durch nicht-resonante Prozesse bei der Wechselwirkung von zerstäubten Sekundärteilchen mit den Laserstrahlen des Farbstofflasersystems erzeugt wurden (Gleichung 2.37, Seite 29).

Der Einfluss von Sekundärionen auf die absoluten Ausbeuten an zerstäubten Atomen ist demnach vernachlässigbar. Die beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS-SNMS Analysen können somit nicht allein durch die Änderungen des Sekundärionenanteils erklärt werden.

Zusammen mit den Ausbeuten, die bei FLS-SNMS Analysen erzielt wurden, ist mit Hilfe der Ausbeuten die bei EXL-SNMS Analysen bestimmt wurden die Bildung der Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ möglich (vgl. Gleichung 2.39, Seite 30), die Aufschluss über Veränderungen im molekularen Anteil φ_{mol} des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ermöglicht. Somit sind Untersuchungen eines weiteren Zerstäubungskanals möglich, in den Atome wechseln können, wodurch möglicherweise Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren hervorgerufen werden.

Eine Erhöhung des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ bedeutet eine größere Ausbeute an Ionen, die bei EXL-SNMS Analysen durch die Photofragmentierung zerstäubter Metallcluster bzw. Metalloxidmoleküle erzeugt wurden. Eine Erhöhung dieser Ausbeute kann durch Verschiebungen bezüglich des molekularen Anteils des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen erklärt werden. Beim Übergang zu den binären Legierungen ändern sich die Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für die Legierungskomponenten mit dem negativeren Redoxpotenzial nur im niedrigen Prozentbereich. Für das Element Gadolinium ist bei der Analyse der Legierung GdTi80 ein leichter Rückgang um 3,6% zu beobachten, während der Anteil bei der Untersuchung der Legierung GdFe75 nahezu gleich bleibt. Für das Element Titan ergibt sich bei den Untersuchungen der Legierungen TiFe50 und TiCu50 ein leichter Anstieg des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Ti}^+)$ um 2,8% bzw. 6,3%. Im Falle der Elemente mit dem jeweils positiveren Redoxpotenzial wurden deutlich stärkere Abweichungen im Vergleich zu den Untersuchungen auf den Metallfolien beobachtet. Während der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für das Element Titan in der Legierung GdTi80 nur leicht um 3,8% sinkt, wird für das Element Eisen in den Legierungen GdFe75 und TiFe50 ein Anstieg um 8,9% bzw. 12% beobachtet. Für das Element Kupfer mit einem Redoxpotenzial im positiven Bereich, sinkt der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Cu}^+)$ in der Legierung TiCu50 deutlich um 17,6%.

Während der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für das Element Titan in den Legierungen TiFe50 und TiCu50 nur leicht steigt, wurde für das Element Eisen in den Legierungen GdFe75 und TiFe50 ein stärkerer Anstieg beobachtet. Diese Steigerungen können durch eine erhöhte Zerstäubung von entsprechenden Metallclustern erklärt werden, die durch die Wechselwirkung mit der

Laserstrahlung des Excimerlasers zu den entsprechenden detektierten Ionen fragmentieren. Dementsprechend kann der Rückgang des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ im Falle des Elements Gadolinium in der Legierung GdTi80 und des Elements Kupfer in der Legierung TiCu50 durch einen Rückgang der Zerstäubung an Metallclustern beim Übergang zu den binären Legierungen bedingt sein.

Ändert sich der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für ein Element beim Übergang zu einer binären Metalllegierung nicht oder nur minimal, kann dies folgendermaßen erklärt werden. Die Anstiege der Ausbeuten an Ionen, die durch die Photofragmentierung von neu zerstäubten Metallclustern bei den Untersuchungen auf der Legierung erzeugt wurden, gleichen sich mit den Rückgängen der Ausbeute an Ionen, die durch Photofragmentierung von Metallclustern, die schon auf der Metallfolie im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen vorlagen, nahezu aus. Dies kann für das Element Gadolinium beim Übergang zur Legierung GdFe75 beobachtet werden. Bei den Untersuchungen der GdFe75 Legierung können keine Gd_3 -Cluster mehr detektiert werden, dafür aber drei zweielementige Metallcluster, die sowohl Eisen als auch Gadolinium enthalten (vgl. Tabelle 4.1, Seite 68). Im Gegensatz dazu, können bei den Untersuchungen der GdTi80 Legierung zwar auch keine Gd_3 -Cluster detektiert werden, aber deutlich weniger gadoliniumhaltige Moleküle. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass im Falle dieser Legierung deutlich weniger gadoliniumhaltige Metallcluster zerstäubt und fragmentiert wurden, was zum Sinken des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für das Element Gadolinium führt.

Die Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen, die beim Übergang von den monoelementaren Metallfolien zu den binären Metalllegierungen beobachtet wurden, liegen für die Anteile $S(x^+)$ und $D_{\text{RI}}(x^+)$ nur im Subpromillebereich und für $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, bei deutlich höheren Messunsicherheiten, nur im niedrigen Prozentbereich. Für den Großteil der betrachteten Elemente verhalten sich die Änderungen der Anteile $S(x^+)$ und $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ jeweils gleich, während sich der Anteil $D_{\text{RI}}(x^+)$ entsprechend gegenteilig verhält.

Auch mit den zur Verfügung stehenden Daten zur Änderung des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ können die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (vgl. Tabelle 4.3, Seite 70), in Abhängigkeit von der metallischen Matrix, somit nicht insgesamt erklärt werden. Unabhängig davon kann für den quantitativen Elementnachweis festgehalten werden, dass auf monoelementaren Metallfolien bestimmte relative Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang zu binären Metalllegierungen ihre Gültigkeit verlieren.

4.2 Quantitativer Elementnachweis bei unterschiedlichem Sauerstoffangebot

In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass die metallische Matrix einen zum Teil deutlichen Einfluss auf die berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktoren und damit auch auf den quantitativen Elementnachweis hat. In diesem Kapitel soll der Einfluss eines weiteren nichtmetallischen Elements auf den quantitativen Elementnachweis bei der FLS-SNMS und der EXL-

SNMS behandelt werden. Als chemisch reaktives Element wurde im Rahmen dieser Arbeit der Sauerstoff ausgewählt. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Festkörperoberflächenanalyse beschränkt sich dabei nicht nur auf den lange bekannten Ionisierungsmatrixeffekt (Veränderung der intrinsischen Ionisierungswahrscheinlichkeit α), der die Quantifizierung bei der Sekundärionenmassenspektrometrie erschwert (Benninghoven u. Wiedmann 1978). Bei der Anwesenheit von Sauerstoff reagiert dieser mit den Atomen der Festkörperoberfläche. Je nachdem wie stark diese chemische Reaktion ausgeprägt ist, desto stärker ändert sich die Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Sauerstoff und somit auch die Konzentration an Metallatomen an der Festkörperoberfläche der Metallfolien bzw. der Legierungen. Sauerstoff wirkt bei verschiedenen Elementen unterschiedlich auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen. Zudem erweitert der Sauerstoff das Spektrum der im Sekundärteilchenfluss vorhandenen Metalloxidmoleküle sowie ihre Anzahl. All diese Faktoren beeinflussen den quantitativen Elementnachweis, der bei der FLS- und der EXL-SNMS unterschiedlich ausfallen kann.

Der Einfluss von Sauerstoff auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen und damit auch auf den quantitativen Elementnachweis bei der Untersuchung von binären Legierungen bedarf weiterer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführter Analysen, da eine mögliche gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff und dem daraus folgendem Einfluss auf den quantitativen Elementnachweis bisher nicht systematisch untersucht wurde.

Wünschenswert wäre die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf den betrachteten Metallfolien, um relative Empfindlichkeitsfaktoren für die verschiedenen Elemente zu erhalten. Die Bestimmung von relativen Empfindlichkeitsfaktoren auf Metallfolien bei Sauerstoffexposition ist allerdings nicht möglich, da weder die genaue, durch die Anwesenheit von Sauerstoff veränderte, Konzentration des entsprechenden Metalls an der Festkörperoberfläche noch die elementspezifische Änderung der totalen Zerstäubungsausbeute bekannt ist. Bei der Untersuchung von binären Metalllegierungen ändert sich diese Tatsache, da dort im Zerstäubungsgleichgewicht der Fluss zerstäubter Sekundärteilchen stöchiometrisch ist. In diesem Fall bleiben die Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute für beide Legierungskomponenten unabhängig von der Sauerstoffkonzentration gleich und nur die Konzentration des entsprechenden Metalls an der Festkörperoberfläche ist weiterhin unbekannt.

In Abschnitt 4.2.1 werden vier Spektren von Analysen auf der Legierung GdTi80 bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar unter gleichzeitigem Xe^+ -Beschuss vorgestellt (SRV > 100, Oberflächensituation ②). Es werden Unterschiede zu den in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Spektren, die bei sauerstoffarmer Oberfläche (OS ①) aufgenommen wurden, diskutiert. In Abschnitt 4.2.2 werden die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für die vier untersuchten Elemente beim Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) mit einer sauerstoffreichen (OS ②) Festkörperoberfläche der vier binären Legierungen dargestellt. Abschließend werden in Abschnitt 4.2.3 Änderungen der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen betrachtet und der Einfluss auf relative Empfindlichkeitsfaktoren diskutiert.

4.2.1 Änderungen in der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses

Bei dem Übergang von einer sauerstoffarmen (OS ①) zu einer sauerstoffreichen (OS ②) Festkörperoberfläche ist, neben Änderungen der Konzentration der Metallatome an der Festkörperoberfläche sowie der totalen Zerstäubungsausbeute, mit einer Veränderung der detektierten Ausbeuten von Ionen x^+ als Folge von Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen zu rechnen. In Abbildung 4.2 sind, entsprechend der Darstellung in Abbildung 4.1 (Seite 66), vier Spektren von Untersuchungen auf der GdTi80-Legierung gezeigt. Die hier dargestellten Spektren wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar unter gleichzeitigem Xe^+ -Beschuss ($SRV > 100$) aufgenommen. Die übrigen Analysebedingungen waren identisch mit denen, die für die Untersuchungen verwendet wurden deren Spektren in Abschnitt 4.1.1 dargestellt sind. Aufgetragen ist jeweils die Signalintensität in beliebigen Einheiten gegen die Masse m .

Die Spektren, die bei Sauerstoffexposition aufgenommen wurden, unterscheiden sich zum Teil deutlich sowohl in den gemessenen Signalthöhen als auch bezüglich der nachgewiesenen Metallclustern und Metalloxidmolekülen von den entsprechenden Spektren, die bei Restgasdruck aufgenommen wurden. Bei den im Rahmen einer SIMS-Analyse durch intrinsische Ionisierung gebildeten Sekundärionen (Abbildung 4.2 oben) kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Ausbeuten der einelementigen einfach geladenen Ionen Gd^+ und Ti^+ . Daneben konnten verschiedene Metalloxidmoleküle mit Signalintensitäten deutlich oberhalb der Nachweisgrenze und im Falle von TiO^+ und GdO^+ sogar über den Ausbeuten der einelementigen Ionen detektiert werden. Hierzu zählen insbesondere die Ionen TiO^+ , TiO_2^+ und GdO^+ .

Die Spektren, die bei der FLS-SNMS registriert wurden (Abbildung 4.2 mitte), zeigen ebenso signifikante Unterschiede. Die Signalintensitäten der durch resonante Ionisierung erzeugten Ionen Gd^+ und Ti^+ sinken bei Sauerstoffexposition deutlich. Zusätzlich kann ein leichter Anstieg in der Signalintensität der nachgewiesenen Ionen GdO^+ beobachtet werden. Ein deutlich stärkerer Anstieg liegt hier im Falle der Ionen TiO^+ vor.

Bei der EXL-SNMS Analyse werden bei Sauerstoffexposition durch nicht-resonante Prozesse (Abbildung 4.2 unten) neben den einelementigen, einfach sowie doppelt geladenen, Ionen der beiden Legierungskomponenten die Metalloxidmoleküle GdO^+ und TiO^+ detektiert. Hierbei gleichen sich die Signalintensitäten der Ionen GdO^+ und TiO^+ im Vergleich zu den Untersuchungen bei Restgasdruck deutlich an die Signalintensitäten der Ionen Gd^+ und Ti^+ an. Bei den entsprechenden Analysen bei Restgasdruck konnten lediglich GdO^+ Ionen mit einer Signalintensität, die knapp über der Nachweisgrenze lag, nachgewiesen werden. Die bei den Untersuchungen mit dem Excimerlaser nachgewiesenen Metallclusteroxidionen $Gd_2O_2^+$, $GdTiO_2^+$ und $GdTiO_3^+$, die mit einer sehr geringen Ausbeute detektiert werden konnten, sind in den Abbildungen nicht zu erkennen.

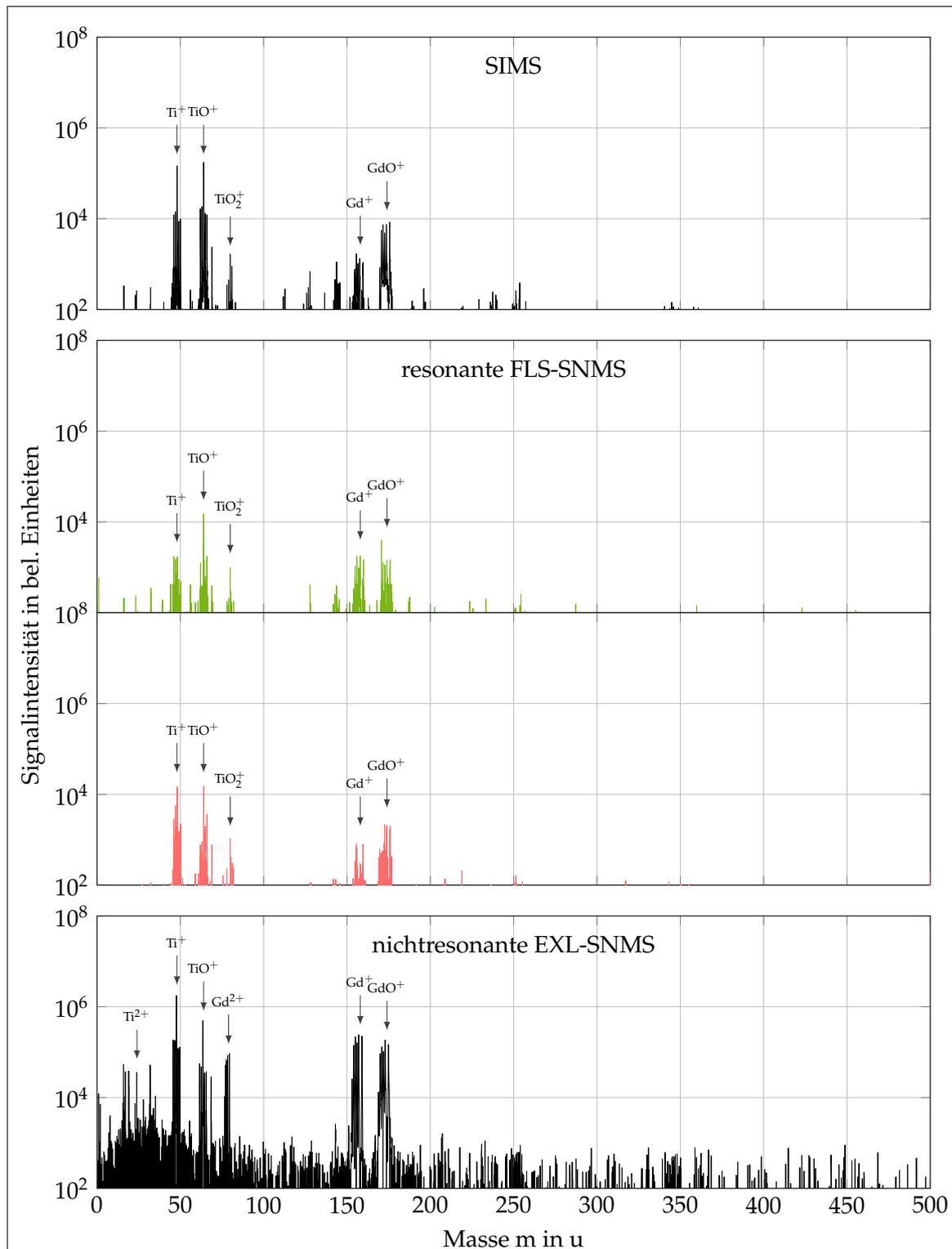


Abbildung 4.2: Spektren einer SIMS Analyse (oben), zweier resonanter FLS-SNMS Analysen mit dem Farbstofflasersystem (mitte, **Grün: resonant für Gadolinium** und **Rot: resonant für Titan**) sowie einer nichtresonanten EXL-SNMS Untersuchung mit dem Excimerlaser (unten) bei der Untersuchung der GdTi80 Legierung bei sauerstoffreicher Oberfläche (OS ②).

Tabelle 4.5: Änderungen der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses bezüglich der Metallcluster und Metalloxidmoleküle bei einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche. In grau sind alle Sekundärteilchen aufgeführt, die nur bei den Untersuchungen bei Oberflächensituation ① nachgewiesen werden konnten. Unterstrichen sind alle Sekundärteilchen aufgeführt, die nur bei den Untersuchungen bei Oberflächensituation ② nachgewiesen wurden. Signale, die nur mit einer sehr niedrigen Ausbeute detektiert werden konnten, wurden in Klammern gesetzt. Aufgrund einer Masseninterferenz zwischen den Isotopen des Elements Kupfer und des Moleküls TiO mussten diese beiden Ionensignale nachträglich mit Hilfe der in Anhang A.2 (Seite 131) beschriebenen Methode korrigiert werden.

Nachgewiesen auf Metallfolien		
Metallfolie	Metallcluster	Metalloxidmoleküle
Gadolinium	Gd ₂ ⁺ , Gd ₃ ⁺	GdO ⁺ , (Gd ₂ O ⁺), <u>Gd₂O₂⁺</u> , <u>(Gd₂O₃⁺)</u> , <u>(Gd₃O₄⁺)</u>
Titan	Ti ₂ ⁺	TiO ⁺ , <u>TiO₂⁺</u> , Ti ₂ O ⁺ , <u>Ti₂O₂⁺</u> , <u>Ti₂O₃⁺</u>
Eisen	Fe ₂ ⁺ , (Fe ₃ ⁺)	<u>FeO⁺</u> , <u>(Fe₂O⁺)</u>
Kupfer	Cu ₂ ⁺ , Cu ₃ ⁺	
Nachgewiesen auf Legierungen		
Legierung	Metallcluster	Metalloxidmoleküle
GdTi80	Gd ₂ ⁺ , Ti ₂ ⁺ GdTi ⁺	GdO ⁺ , Gd ₂ O ⁺ , <u>(Gd₂O₂⁺)</u> , TiO ⁺ , <u>TiO₂⁺</u> GdTiO ⁺ , <u>(GdTiO₂⁺)</u> , <u>(GdTiO₃⁺)</u>
GdFe75	Gd ₂ ⁺ , Fe ₂ ⁺ GdFe ⁺ , GdFe ₂ ⁺ , Gd ₂ Fe ⁺	GdO ⁺ , Gd ₂ O ⁺ , <u>(Gd₂O₂⁺)</u> , <u>(Gd₂O₃⁺)</u> , <u>FeO⁺</u> <u>GdFeO₂⁺</u>
TiFe50	Ti ₂ ⁺ , Fe ₂ ⁺ TiFe ⁺	TiO ⁺ , <u>TiO₂⁺</u> , <u>FeO⁺</u> <u>(TiFeO₂⁺)</u>
TiCu50	Ti ₂ ⁺ , (Cu ₂ ⁺) TiCu ⁺ , Ti ₂ Cu ⁺	TiO ⁺ , <u>TiO₂⁺</u>

Diese Veränderungen haben Auswirkungen auf den quantitativen Elementnachweis. Bei der resonanten FLS-SNMS werden nur Ionen detektiert, die ursprünglich als Atom zerstäubt wurden. Unter Sauerstoffexposition sinkt die Ausbeute dieser Teilchenspezies, da sich die Oberflächenkonzentration an Atomen des entsprechenden Metalls verringert. Zusätzlich werden deutlich weniger Atome und statt dessen mehr Metalloxidmoleküle zerstäubt, so dass diese dann nicht mehr mit dem Verfahren der resonanten FLS-SNMS nachgewiesen werden können. Bei der EXL-SNMS können aus den gleichen Gründen entsprechend weniger Ionen durch die nichtresonante Ionisierung von zerstäubten Atomen erzeugt werden. Allerdings können durch die Photofragmentierung von zerstäubten Metallclustern und vor allem Metalloxidmolekülen entsprechende atomare Ionen gebildet werden, die zurück in den betrachteten

Massenkanal gelangen und somit den Rückgang der bei der nichtresonanten Ionisierung erzeugten Ionen zum Teil wieder ausgleichen.

In Tabelle 4.5 sind alle *Metallcluster* und Metalloxidmoleküle aufgelistet, die bei einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse auf den sauerstoffreichen (OS ②) Metallfolien und binären Metalllegierungen nachgewiesen wurden. Alle Ionen, die unter dem Einfluss des Sauerstoffs nicht nachgewiesen werden konnten, aber bei Oberflächensituation ① im Spektrum vorhanden waren, sind grau dargestellt. Ionen, die bei Oberflächensituation ① nicht detektiert wurden und somit neu zum detektierten Sekundärteilchenfluss hinzugekommen sind, wurden in der Tabelle unterstrichen dargestellt. Konnten die aufgelisteten Ionen mit einer sehr geringen Ausbeute nachgewiesen werden, wurde der entsprechende Eintrag in der Tabelle in Klammern gesetzt.

Lediglich auf der Legierung TiCu50 konnte unter dem Einfluss von Sauerstoff ein, wenn auch geringes, *Metallcluster*signal (Cu_2^+) nachgewiesen werden. Von allen anderen Metallfolien und Legierungen konnten keine *Metallcluster* mehr nachgewiesen werden. Stattdessen wurde, wie erwartet, ein deutlicher Anstieg an Metalloxidmolekülen beobachtet. Neben einelementigen Metalloxidmolekülen sind auch zweielementige Metalloxidmoleküle, die von beiden Legierungskomponenten jeweils mindestens ein Atom enthalten, nachgewiesen worden. Bezogen auf den Prozess der Photofragmentierung kommt es bei der EXL-SNMS bei Sauerstoffexposition somit zu einer Verschiebung im Anteil der Fragmentierung von *Metallclustern* hin zur Fragmentierung von Metalloxidmolekülen.

4.2.2 Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren

Inwieweit die Änderungen in der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses beim Vergleich von einer sauerstoffarmen Oberfläche (OS ①) mit einer sauerstoffreichen Oberfläche (OS ②) Auswirkungen auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren haben, soll anhand von Untersuchungen auf den Legierungen geklärt werden.

Für die FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen sind in Tabelle 4.6 die relativen Empfindlichkeitsfaktoren sowie deren Änderungen für den Vergleich von einer sauerstoffarmen Oberfläche (OS ①) mit einer sauerstoffreichen Oberfläche (OS ②) aufgeführt. Für den quantitativen Elementnachweis bei der FLS-SNMS ändern sich die relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang zur Sauerstoffexposition zugunsten der Legierungskomponente mit positiverem Redoxpotenzial. Dies ist jeweils das Element Eisen in den beiden eisenhaltigen Legierungen, das Element Titan in der Legierung GdTi80 und das Element Kupfer in der Legierung TiCu50.

Bei der EXL-SNMS sind ebenfalls deutliche Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang von der Oberflächensituation ① zur OS ② zu beobachten. Im Falle der drei Legierungen GdTi80, GdFe75 und TiCu50 ändern sich die relativen Empfindlichkeitsfaktoren ebenfalls zugunsten der Legierungskomponente mit dem positiveren Redoxpotenzial.

Tabelle 4.6: Relative Empfindlichkeitsfaktoren für die FLS-SNMS ${}^L V_{\text{RI}}$ (resonante Multiphotonenionisierung) und für die EXL-SNMS ${}^L V_{\text{NRP}}$ (nicht-resonante Prozesse) bei Untersuchungen auf den Legierungen bei sauerstoffarmer Oberfläche (OS ①) und sauerstoffreicher Oberfläche (OS ②). Es wurde jeweils das Verhältnis x_1/x_2 gebildet, wobei x_1 das Element mit dem jeweils negativeren Redoxpotenzial bezeichnet. Zusätzlich sind die entsprechenden Änderungsfaktoren angegeben. Diese Faktoren sind normiert auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren, die bei sauerstoffarmer Oberfläche (OS ①) bestimmt wurden.

x_1/x_2	FLS-SNMS - ${}^L V_{\text{RI}}$			EXL-SNMS - ${}^L V_{\text{NRP}}$		
	OS ①	OS ②	OS ②/OS ①	OS ①	OS ②	OS ②/OS ①
Gd/Ti	$2,44 \pm 0,49$	$1,56 \pm 0,32$	0,64	$15,1 \pm 3,1$	$1,59 \pm 0,32$	0,105
Gd/Fe	$0,62 \pm 0,13$	$0,0261 \pm 0,0053$	0,042	$3,81 \pm 0,77$	$0,50 \pm 0,11$	0,131
Ti/Fe	$0,316 \pm 0,064$	$0,075 \pm 0,016$	0,237	$0,67 \pm 0,14$	$1,15 \pm 0,24$	1,72
Ti/Cu	$2,04 \pm 0,41$	$0,080 \pm 0,016$	0,039	$5,0 \pm 1,1$	$3,36 \pm 0,68$	0,67

Lediglich bei der Legierung TiFe50 ist der umgekehrte Fall zu beobachten. Hier ändert sich der relative Empfindlichkeitsfaktor zugunsten des Elements Titan und damit zugunsten der Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial.

Wie in Kapitel 3.3.4 (Seite 61) dargestellt, sind Änderungen der Ausbeuten nicht auf eine durch die Anwesenheit von Sauerstoff bedingte veränderte Detektorantwort zurückzuführen. Auch der Einfluss von unterschiedlichen Gesamtsignalhöhen bzw. Detektoreinstellungen, die während der durchgeführten Untersuchungen verwendet wurden, liegt deutlich unterhalb der angegebenen Messunsicherheiten. Unter der Annahme, dass die Atome der Legierungsoberfläche, unter Berücksichtigung der Analysefläche von $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, gemittelt homogen verteilt sind und daher auch die Sauerstoffadsorption auf der Oberfläche homogen ist, sollte der Fluss zerstäubter Atome stöchiometrisch sein. Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren können somit nur durch Verschiebungen im detektierten Sekundärteilchenfluss hervorgerufen worden sein.

Für entsprechende Verschiebungen im detektierten Sekundärteilchenfluss sind Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen verantwortlich. Ein Rückgang an bei FLS-SNMS Analysen detektierten Ionen kann durch eine Erhöhung der intrinsischen Ionisierungswahrscheinlichkeit α oder durch Veränderungen in den Anregungszuständen der zerstäubten Atome und dementsprechend durch einen Rückgang der durch die resonante Ionisierung zugänglichen zerstäubten Atome erklärt werden (Grischkowsky et al. 1983; Husinsky et al. 1984; Dullni 1985). Für das Element Gadolinium konnte von München (2006) gezeigt werden, dass Änderungen in der Besetzung von höher angeregten Zuständen nur im niedrigen Prozentbereich beobachtet werden und somit die hier beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht vollständig erklären können. Des Weiteren ist auch der elementspezifische Verlust von Atomen aus dem atomaren Zerstäubungskanal in molekulare Zerstäubungskanäle möglich. Entsprechend sind auch bei EXL-SNMS Analysen Verluste von zerstäubten Atomen durch einen Anstieg der intrinsischen Ionisierungswahr-

scheinlichkeit α und durch elementspezifische Wechsel zwischen dem atomaren und molekularen Zerstäubungskanal, im Rahmen der nichtresonanten Ionisierung, möglich. Durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung können Ionen allerdings zurück in den Massenkanal des Elements x gelangen. Bei der Diskussion entsprechender Verschiebungen müssen, im Falle der beiden gadoliniumhaltigen Legierungen, die unterschiedlichen Elementkonzentrationen berücksichtigt werden. Ob und in welchem Umfang derartige Verschiebungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen stattfinden, können nur Untersuchungen zur Zusammensetzung eben dieser Flussverteilung klären.

4.2.3 Einfluss des Sauerstoffangebots auf die Flusszusammensetzung

Die Änderungen in der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen beim Vergleich einer sauerstoffarmen Oberfläche (OS ①) und einer sauerstoffreichen Oberfläche (OS ②) lassen sich mit den in Abschnitt 2.4.2 (Seite 28 ff.) definierten Kennzahlen beschreiben.

Wie aus Abschnitt 2.1.3 (Seite 11 f.) zu den physikalischen Grundlagen der Sekundärionenbildung ersichtlich ist, erfährt die intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit α durch die Anwesenheit von Sauerstoff einen elementspezifischen, zum Teil deutlichen, Anstieg. Falls α in die Größenordnung von einigen zehn Prozent kommt, ist ein erheblicher Einfluss auf den atomaren Fluss gegeben. In Tabelle 4.7 sind die Kennzahlen $S(x^+)$ und $D_{\text{RI}}(x^+)$ zur Beschreibung des atomaren Anteils für den Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberflächensituation aufgeführt. Hierbei beschreibt die Kennzahl $S(x^+)$, bezogen auf die Ausbeute die bei kombinierten SIMS/FLS-SNMS Analysen beobachtet wird, den Anteil an detektierten Sekundärionen. Die Kennzahl $D_{\text{RI}}(x^+)$ beschreibt den entsprechenden Anteil an Ionen, die durch die resonante Ionisierung im Rahmen dieser Analysen erzeugt wurden. Die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ändert sich bezüglich des atomaren Anteils für die betrachteten Elemente zum Teil deutlich. Für die Elemente Gadolinium, Titan und Eisen treten in den meisten Fällen die signifikantesten Änderungen in den Anteilen und demnach auch in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen auf.

Für die bei FLS-SNMS Analysen bestimmten Anteile an Sekundärionen $S(x^+)$ sowie resonant Ionisierten Ionen $D_{\text{RI}}(x^+)$ werden im Vergleich zu einer sauerstoffarmen Festkörperoberfläche (OS ①) bei Untersuchungen auf einer sauerstoffreichen Festkörperoberfläche (OS ②) signifikante Änderungen beobachtet. Während der Sekundärionenanteil $S(x^+)$ bei Analysen auf einer sauerstoffarmen Legierungsoberfläche für alle Legierungskomponenten im Subpromillebereich liegen, werden bei Untersuchungen einer sauerstoffreichen Legierungsoberfläche Anteile im Bereich zwischen gut 10 % bis hin zu knapp 90 % festgestellt. Für das Element Titan liegt der Anteil $S(x^+)$ in den drei titanhaltigen Legierungen im Bereich zwischen 86 % und 90 %. Im Falle der Elemente Gadolinium und Eisen ist der jeweilige Sekundärionenanteil $S(x^+)$ bei verschiedenen Legierungspartnern deutlich unterschiedlich. Für das Element Kupfer wird mit gut 13 % der geringste Anteil beobachtet. Ein entsprechend gegenteiliges

Tabelle 4.7: Kennzahlen $S(x^+)$ und $D_{\text{ri}}(x^+)$ zur Beschreibung von Änderungen im atomaren Teil φ_{at} der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beim Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche. Daten entnommen von München et al. (2012).

Legierung	x_i	OS	$S(x^+)$ in %	$D_{\text{ri}}(x^+)$ in %
GdTi80	Gd	①	$0,030 \pm 0,012$	$98,222 \pm 0,057$
		②	$43,4 \pm 2,4$	$32,8 \pm 2,0$
	Ti	①	$0,027 \pm 0,013$	$99,545 \pm 0,025$
		②	$86,4 \pm 1,7$	$9,8 \pm 2,8$
GdFe75	Gd	①	$0,0540 \pm 0,0077$	$96,808 \pm 0,078$
		②	$74,2 \pm 4,7$	$10,7 \pm 3,2$
	Fe	①	$0,0041 \pm 0,0048$	$99,9208 \pm 0,0035$
		②	$15,1 \pm 4,4$	$83,7 \pm 5,7$
TiFe50	Ti	①	$0,079 \pm 0,021$	$99,486 \pm 0,040$
		②	$88,9 \pm 1,9$	$9,1 \pm 2,4$
	Fe	①	$0,00728 \pm 0,00071$	$99,7735 \pm 0,0082$
		②	53 ± 12	$54,1 \pm 2,9$
TiCu50	Ti	①	$0,0959 \pm 0,0035$	$98,435 \pm 0,021$
		②	$89,6 \pm 2,3$	$8,2 \pm 2,5$
	Cu	①	$0,01174 \pm 0,00056$	$99,67 \pm 0,32$
		②	$13,3 \pm 4,2$	$87,21 \pm 0,80$

Verhalten konnte für den Anteil $D_{\text{ri}}(x^+)$ an aus der resonanten Ionisierung stammender Ionen festgestellt werden. Die Anteile sinken für alle Legierungskomponenten aus dem hohen Neunzigerbereich signifikant. Die deutlichsten Änderungen konnten hierbei für die Elemente Titan und Gadolinium beobachtet werden. Die geringsten Abweichungen zeigen sich für das Element Kupfer.

Wie in Abschnitt 3.3.3 (Seite 56) beschrieben, ist der Sekundärionenanteil, bedingt durch die Analyseverfahren, lediglich eine Abschätzung nach oben. Der tatsächlich vorliegende Anteil im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen könnte deutlich unter den genannten Werten liegen. Würden die angegebenen Sekundärionenanteile im hohen Prozentbereich den realen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen entsprechen, könnten schon allein dadurch die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren erklärt werden.

Ob die beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren allein durch den hohen Anteil $S(x^+)$ an zerstäubten Sekundärionen und dem entsprechenden Rückgang der zerstäubten Atome erklärt werden können, soll am Beispiel der GdFe75 Legierung im Fol-

genden beispielhaft diskutiert werden. Hierfür werden die Werte für den Sekundärionenanteil $S(x^+)$ in Tabelle 4.7 betrachtet. Für Gadolinium liegt ein Sekundärionenanteil von 74,2 % und für Eisen von 15,1 % vor. Unter der Annahme, dass diese Sekundärionenanteile den tatsächlichen Anteilen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen entsprechen und der verbleibende Anteil durch zerstäubte Atome gebildet wird, die im Rahmen einer FLS-SNMS Analyse resonant nachionisiert werden, ergibt sich für Gadolinium ein Anteil von 25,8 % und für Eisen ein Anteil von 84,9 %. Unter der Voraussetzung eines stöchiometrischen Flusses ergibt sich dann für den relativen Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{RI}}$ für die sauerstoffreiche Oberfläche, unter Berücksichtigung der Elementkonzentrationen $c x_i$ und des Ausgangswertes für eine sauerstoffarme Oberfläche von 0,62 (vgl. Tabelle 4.6, Seite 80):

$${}^L V_{\text{RI}} = \frac{25,8}{84,9} \cdot \frac{0,25}{0,75} \cdot 0,62 = 0,0628 \quad (4.2)$$

Bei den durchgeführten Untersuchungen ergibt sich für die entsprechende Legierung laut Tabelle 4.6 allerdings ein relativer Empfindlichkeitsfaktor von 0,0261. Schon für den „worst case“, dass der nach oben abgeschätzte Sekundärionenanteil dem tatsächlichen Anteil entspricht, liegen die Werte deutlich auseinander. Der reale Sekundärionenanteil, der im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen vorliegt, dürfte aufgrund der in Abschnitt 3.3.3 (Seite 55) aufgeführten Gründe allerdings unter dem jeweils angegebenen Wert für $S(x^+)$ liegen. Unter der Annahme, dass die reale Sekundärionenausbeute $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$ für beide Elemente zu gleichen Teilen niedriger ist, ergibt sich ein höherer Wert für den ersten Bruch in Gleichung 4.2 und damit auch ein höherer relativer Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{RI}}$. Dieser Wert liegt somit weiter von dem berechneten relativen Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{RI}}$ entfernt, als der, der für den „worst case“ bestimmt wurde. Die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren werden somit definitiv durch einen weiteren Faktor beeinflusst.

Zusätzlich wird bei der Betrachtung der Summe aus Sekundärionenanteil $S(x^+)$ und Anteil an durch resonante Ionisierung erzeugter Ionen $D_{\text{RI}}(x^+)$, die in nahezu keinem Fall 100 % erreicht, klar, dass ein bestimmter Anteil des detektierten Sekundärteilchenflusses durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung von zerstäubten Metallclustern oder Metalloxidmolekülen stammt. Demnach muss im weiteren Verlauf auch der Einfluss des molekularen Anteils φ_{mol} des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen auf die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren betrachtet werden.

Die Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$, die Veränderungen im Fluss zerstäubter molekularer Sekundärteilchen beschreiben, sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Aufgrund von unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten können die Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, wie in Abschnitt 3.3.3 (Seite 56) beschrieben, nicht direkt miteinander verglichen werden, während Änderungen der Anteile vergleichbar sind. Unter der Annahme, dass sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für die nichtresonante und resonante Ionisierung auch beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche relativ zueinander nicht ändern, können Änderungen

Tabelle 4.8: Kennzahlen $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ zur Beschreibung von Änderungen im molekularen Teil φ_{mol} der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beim Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche. Für einige Legierungskomponenten kann kein Wert für den Anteil $F(x^+)$ bei Oberflächensituation ① angegeben werden, da die entsprechende Legierung bei dieser Oberflächensituation als Referenz (Ref.) diene. Daten für $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ entnommen von München et al. (2012).

Legierung	x_i	OS	$\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in %	$F(x^+)$ in %
GdTi80	Gd	①	$73,3 \pm 2,1$	Ref.
		②	$97,4 \pm 1,0$	$93,0 \pm 1,6$
	Ti	①	$39,0 \pm 4,4$	Ref.
		②	$97,4 \pm 1,0$	$98,4 \pm 0,4$
GdFe75	Gd	①	$76,8 \pm 1,9$	Ref.
		②	$99,1 \pm 1,0$	$96,9 \pm 0,8$
	Fe	①	$37,1 \pm 5,8$	$32,8 \pm 16,5$
		②	$82,1 \pm 3,3$	$91,7 \pm 1,8$
TiFe50	Ti	①	$45,6 \pm 3,8$	$10,7 \pm 7,0$
		②	$94,4 \pm 3,6$	$95,6 \pm 3,0$
	Fe	①	$40,2 \pm 8,8$	$37,4 \pm 25,4$
		②	$78,0 \pm 4,4$	$88,4 \pm 3,4$
TiCu50	Ti	①	$49,1 \pm 3,7$	$22,2 \pm 7,0$
		②	$96,5 \pm 1,0$	$97,3 \pm 0,7$
	Cu	①	$22,8 \pm 6,7$	Ref.
		②	$38,8 \pm 4,9$	$51,0 \pm 2,8$

dieser Kennzahl nur durch Ionen hervorgerufen werden, die durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung erzeugt wurden.

Diese Änderungen fallen beim Übergang zu einer sauerstoffreichen Oberfläche zum Teil signifikant aus. Für das Element Titan sind die größten Änderungen zu beobachten. Der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Ti}^+)$ geht von unter 50 % bei einer sauerstoffarmen Oberfläche auf jeweils über 94 % bei einer sauerstoffreichen Oberfläche herauf. Für das Element Gadolinium konnten bei sauerstoffarmer Oberfläche deutlich höhere Startwerte beobachtet werden. Dies hängt direkt mit der angesprochenen Ionisierungswahrscheinlichkeit zusammen. Da es sich bei der nicht-resonanten Ionisierung, im Gegensatz zu den anderen Elementen, um einen Ein-Photonen-Prozess handelt, ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Gadolinium deutlich erhöht. Bei

sauerstoffreicher Oberfläche (OS ②) werden auch bei Gadolinium Werte von deutlich über 94 % erreicht. Für das Element Eisen werden leicht schwächere Anstiege von um 40 % auf um 80 % beobachtet. Die geringsten Veränderungen konnten mit einem Anstieg um 16 % für das Element Kupfer festgestellt werden.

Die Kennzahl $F(x^+)$ erlaubt unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.4.2 (Seite 31 f.) vorgestellten Annahmen, jeweils bezogen auf die Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, eine Abschätzung des Anteils an Ionen, die aus der Photofragmentierung zerstäubter Metallcluster oder Metalloxidmoleküle bei EXL-SNMS Analysen stammen. Wie im entsprechenden Abschnitt beschrieben, müssen für die Berechnung des Anteils $F(x^+)$ zunächst die Referenzproben ermittelt werden, auf denen die zur Berechnung von $F(x^+)$ benötigten Referenzausbeuten bestimmt wurden. Da für alle untersuchten Legierungen der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche ansteigt und dieser Anstieg zweifelsfrei auf die Photofragmentierung zerstäubter Moleküle zurückzuführen ist, kommt als Referenzoberfläche nur eine sauerstoffarme Oberfläche (OS ①) in Frage. Des Weiteren kann aufgrund der Zerstäubung von Metallclustern nicht davon ausgegangen werden, dass von einer sauerstoffarmen Metallfolie weniger Ionen durch Photofragmentierung entstehen als von einer sauerstoffarmen binären Legierung³. Für Legierungskomponenten deren Anteile $F(x^+)$ bei Oberflächen-situation ① angegeben werden konnten, sind jeweils signifikante Anstiege zu beobachten. Während der Anteil $F(\text{Fe}^+)$ für das Element Eisen bei einer sauerstoffarmen Oberfläche im Bereich zwischen 30 % und 40 % liegt, konnten für das Element Titan niedrigere Werte von gut 10 % (TiFe50) und gut 22 % (TiCu50) festgestellt werden. Diese bei sauerstoffarmer Oberfläche bestimmten Werte sind größtenteils auf die Photofragmentierung zerstäubter Metallcluster zurückzuführen. Der Vergleich mit einer sauerstoffreichen Oberfläche zeigt mit Ausnahme der Elemente Eisen und Kupfer jeweils einen Anstieg der Werte auf über 93 %. Für Eisen werden jeweils Werte um 90 % erreicht. Für Kupfer ergibt sich mit 51 % ein im Vergleich zu den anderen Elementen signifikant niedrigerer Wert für den Anteil $F(x^+)$.

Für die beobachteten Änderungen der Anteile $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ konnte eine Korrelation mit dem Redoxpotenzial der beteiligten Elemente beobachtet werden. Je negativer das Redoxpotenzial ist, desto stärker fallen die Änderungen aus. In deutlich abgeschwächter Form konnte diese Korrelation trotz der sauerstoffarmen Oberflächen auch bei den Untersuchungen des Einflusses der metallischen Matrix auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beobachtet werden (vgl. Tabelle 4.4, Seite 72). Aufgrund von Änderungen, die lediglich im Subpromillebereich stattfanden, konnten auf die Korrelation zurückzuführende Effekte, bezüglich der Diskussion des quantitativen Elementnachweises, an der Stelle vernachlässigt werden.

³Die Referenzausbeuten wurden für die Berechnung des Anteils $F(x^+)$ bei den Analysen der Legierung TiFe50 jeweils auf den beiden Metallfolien bestimmt. Bei der Analyse der Legierung TiCu50 wurden die Referenzausbeuten für Titan auf der Titanfolie und für Kupfer auf der Legierung bestimmt. Für die Legierung GdTi80 wurden die Referenzausbeuten jeweils auf der Legierung bestimmt und bei der Untersuchung der Legierung GdFe75 wurden die Referenzausbeuten für Eisen auf der Eisenfolie und für Gadolinium auf der Legierung ermittelt.

Je negativer das Redoxpotenzial eines Elements ist, desto höher ist seine Bereitschaft als Reduktionsmittel zu wirken. Das entsprechende Element reduziert seinen Reaktionspartner und wird dabei selber oxidiert. Als Folge daraus können sich, im Vergleich zu Elementen mit positiverem Redoxpotenzial, mehr Oxidverbindungen bilden. Je negativer das Redoxpotenzial des betrachteten Elements ist, zu desto stärkeren Verschiebungen aus dem atomaren in den molekularen Zerstäubungskanal scheint es beim Übergang zu einer sauerstoffreichen Oberfläche (OS ②) zu kommen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Unterschiede zwischen dem bezüglich des Redoxpotenzials erwarteten und des tatsächlich beobachteten Verhaltens unter anderem dadurch erklärt werden können, dass der jeweilige Einfluss des betrachteten Elements aufgrund von Unterschieden in der Konzentration, in der das Element in der Legierung vorliegt, abgeschwächt oder verstärkt auftritt. Dies ist insbesondere für das Element Gadolinium in den beiden Lagerungen GdTi80 und GdFe75 zu beobachten. Die entsprechenden Gadoliniumkonzentrationen liegen mit 20 % und 25 % deutlich unter denen der Elemente in den beiden anderen Legierungen (jeweils 50 %).

Des Weiteren sind zum Teil starke gegenseitige Beeinflussungen der Legierungskomponenten untereinander erkennbar. Insbesondere die Anteile $S(x^+)$ und $D_{RI}(x^+)$ (vgl. Tabelle 4.7, Seite 82) für die Elemente Gadolinium und Eisen zeigen bei Untersuchungen der gadoliniumhaltigen sowie eisenhaltigen Legierungen diese Beeinflussung. Der Sekundärionenanteil $S(Fe^+)$ des Elements Eisen steigt in der Legierung mit dem Element Gadolinium nur auf gut 15 %, während es in der Legierung mit dem Element Titan auf deutlich über 50 % steigt. Auch der Anteil $D_{RI}(Fe^+)$ ändert sich in der Legierung mit Eisen deutlich stärker. Ein weiteres Beispiel ist das Element Kupfer in der Legierung TiCu50. Während der Sekundärionenanteil $S(x^+)$ bei Untersuchungen auf einer Kupferfolie im Subpromillebereich liegt (vgl. Tabelle 4.4, Seite 72), wird bei den Analysen auf der Legierung ein Wert von gut 13 % beobachtet.

Aus den dargestellten Beobachtungen, bezüglich der Änderungen des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen, ergeben sich folgende Einflüsse auf den quantitativen Elementnachweis mit Hilfe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren. Die Atome, die beim Übergang zu einer sauerstoffreichen Oberfläche nicht mehr im zerstäubten Sekundärteilchenfluss vorliegen, sondern als Bestandteil eines Metallclusters oder Metalloxidmoleküls zerstäubt werden, können nicht mehr mit der element- und zustandsspezifischen resonanten Anregung ionisiert werden und fehlen im entsprechenden Massenkanal. Dies führt zu Ausbeuterückgängen bei FLS-SNMS Analysen. Aus den vorgestellten Untersuchungen zur Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen geht hervor, dass der Rückgang der zerstäubten Atome nicht allein auf den Anstieg des Anteils $S(x^+)$ an intrinsisch ionisierten Sekundärionen zurückzuführen ist. Vielmehr belegen die Änderungen der Kennzahlen $\hat{A}_{NRP}^E(x^+)$ und $F(x^+)$ einen zum Teil signifikanten Wechsel zwischen dem atomaren und molekularen Zerstäubungskanal.

Bei EXL-SNMS Analysen können aus eben diesen molekularen Zerstäubungskanälen Ionen durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung in den entsprechenden Massenkanal zurückgeführt werden. Dementsprechend sind die unterschiedlichen Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren im Vergleich zwischen FLS- und EXL-SNMS Analysen

zu erklären. Des Weiteren ermöglichen die Korrelationen, die zwischen den Änderungen der Kennzahlen und dem Redoxpotenzial der beteiligten Elemente gezeigt werden konnten, unter Berücksichtigung der Konzentration in der die entsprechende Legierungskomponente an der Festkörperoberfläche vorliegt, eine qualitative Erklärung der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren.

Die jeweils für die Legierungskomponenten beobachteten Rückgänge des Anteils an zerstäubten Atomen $D_{\text{ri}}(x^+)$ sowie die Steigerungen des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ sind qualitativ mit den beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren vereinbar. Lediglich die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS-SNMS Analysen auf der Legierung GdTi80 sowie für EXL-SNMS Analysen der Legierung TiCu50 stimmen nicht mit den beobachteten Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen überein. Im Falle der Legierung GdTi80 könnte dies durch den abgeschwächten Einfluss des Elements Gadolinium aufgrund der geringeren Konzentration in der Festkörperoberfläche erklärt werden. Im Falle der Legierung TiCu50 könnten die Änderungen des relativen Empfindlichkeitsfaktors dadurch erklärt werden, dass trotz sauerstoffreicher Oberfläche immer noch deutlich mehr Kupferionen durch die nichtresonante Ionisierung erzeugt werden als Titanionen durch die nichtresonante Ionisierung und Photofragmentierung. Hierauf deutet auch der immer noch hohe Anteil $D_{\text{ri}}(x^+)$ bei Oberflächensituation ② hin (87,21 %).

Im Rahmen der Beschreibung der Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ist es nicht ohne weiteres möglich, die absoluten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren zu erklären. Dies liegt unter anderem an der Tatsache, dass, wie schon beschrieben, die Kennzahlen untereinander nicht direkt verglichen werden können sondern nur deren Änderungen für hier getätigte Aussagen verwendet werden dürfen. Eine Übereinstimmung in den Tendenzen der Änderungen sowie deren Erklärungen konnte, wie beschrieben, dennoch übereinstimmend für den überwiegenden Teil der vier Legierungen und deren Legierungskomponenten gezeigt werden. Des Weiteren konnte hier insbesondere für das Element Gadolinium, welches in den beiden Legierungen GdTi80 und GdFe75 mit nahezu der gleichen Konzentration vorlag, bei der Betrachtung der Änderungen der Anteile $S(x^+)$, $D_{\text{ri}}(x^+)$ und auch $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ eine gegenseitige Beeinflussung durch den Legierungspartner festgestellt werden. Bezüglich des quantitativen Elementnachweises kann zusammenfassend festgehalten werden, dass relative Empfindlichkeitsfaktoren, die auf einer sauerstoffarmen Legierungsoberfläche bestimmt wurden, beim Übergang zu einer sauerstoffreichen Oberfläche, im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Metalllegierungen, ihre Gültigkeit verlieren.

4.3 Quantitativer Elementnachweis in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass beim Wechsel von einer sauerstoffarmen (OS ①) zu einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche zum Teil signifikante Unterschiede in den relativen Empfindlichkeitsfaktoren bestehen. Aus den vorgestellten Untersuchungen geht allerdings nicht hervor, wie die Veränderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren von der Sauerstoffkonzentration auf der Festkörperoberfläche abhängen. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den quantitativen Elementnachweis bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen auf den binären Legierungen betrachtet werden. Die sich daraus ergebenden Auswirkungen auf den quantitativen Elementnachweis sowie entsprechend auf relative Empfindlichkeitsfaktoren werden diskutiert.

Wie in Abschnitt 3.3.3 (Seite 57) beschrieben, ist eine Bestimmung der genauen Menge des auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs und damit der Sauerstoffkonzentration nicht möglich. Für die im Folgenden dargestellten Zusammenhänge wurde aus diesem Grund als Maß für die Sauerstoffkonzentration an der Festkörperoberfläche das in Abschnitt 3.3.3 (Gleichung 3.3, Seite 57) definierte Stoßratenverhältnis verwendet.

In Abschnitt 4.3.1 werden für die resonante FLS-SNMS und die nichtresonante EXL-SNMS die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis dargestellt. Anschließend wird in Abschnitt 4.3.2 der Einfluss der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen auf relative Empfindlichkeitsfaktoren vorgestellt. Insbesondere werden Korrelationen zwischen den Änderungen in der Flusszusammensetzung und den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis betrachtet. Wie schon in den vorangehenden Abschnitten erläutert, existiert eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff. In Abschnitt 4.3.3 wird die Abhängigkeit dieser gegenseitigen Beeinflussung vom Stoßratenverhältnis beschrieben.

4.3.1 Änderungen relativer Empfindlichkeitsfaktoren

Der Einfluss des Stoßratenverhältnisses auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS- und EXL-SNMS Analysen auf den ausgewählten binären Metalllegierungen ist Gegenstand dieses Abschnittes. Hierfür wurden jeweils bei unterschiedlichen Stoßratenverhältnissen bei der FLS-SNMS die Ausbeuten $Y_{RI}^F(x^+)$ und bei der EXL-SNMS die Ausbeuten $Y_{NRP}^E(x^+)$ der beteiligten Legierungskomponenten bestimmt. Das Stoßratenverhältnis wurde bei konstantem Xe^+ -Sputterionenstrom über den O_2 -Partialdruck im Rezipienten eingestellt. Die Untersuchungen wurden im Druckbereich kleiner $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Dies entspricht einem Stoßratenverhältnisbereich von kleiner 0,109 bis 109. Die zur Berechnung des Stoßratenverhältnisses benötigten Teilchenflussdichten sowie Sputterionenflussdichten

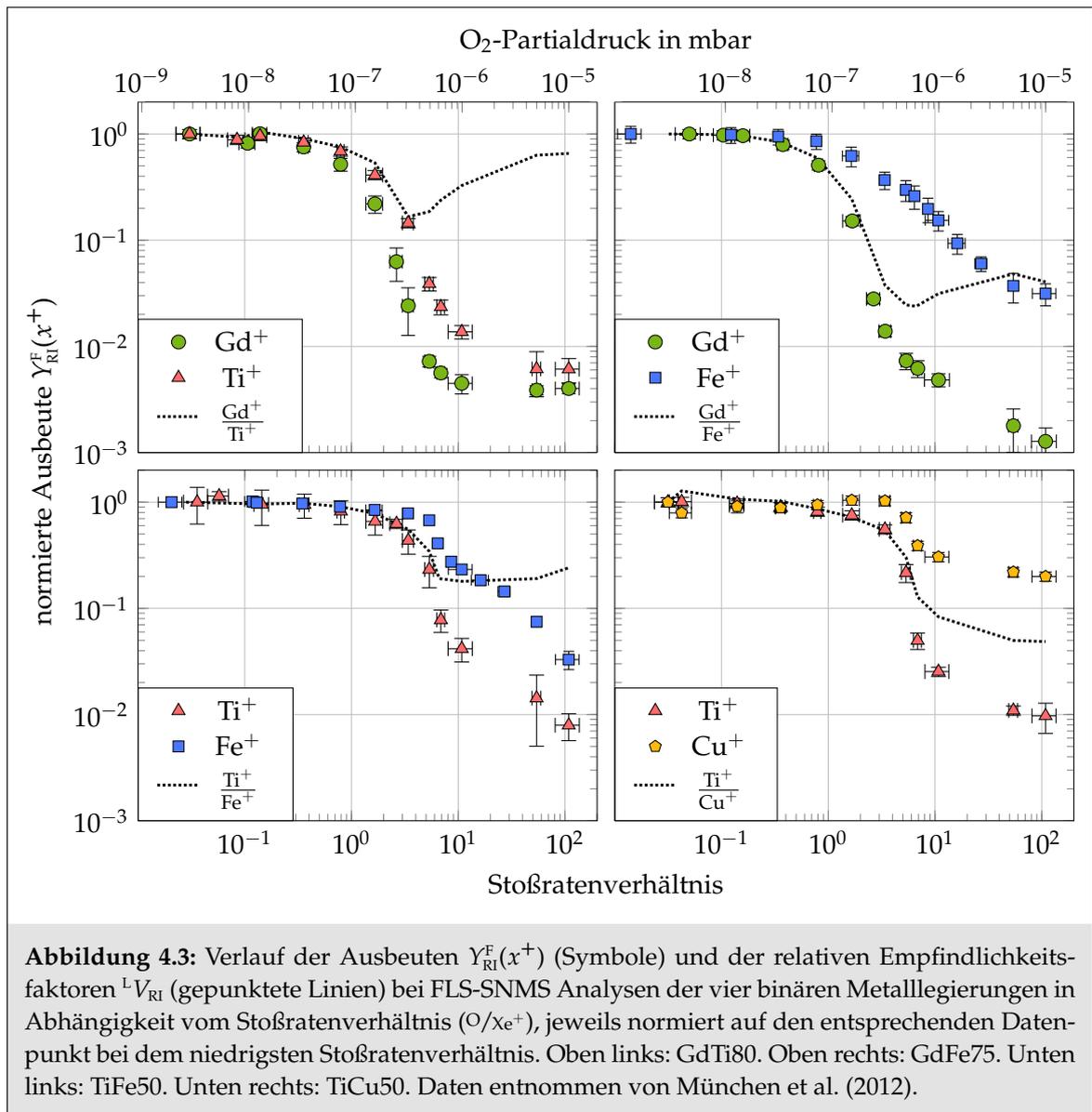
wurden wie in Abschnitt 3.3.3 (Seite 57) beschrieben bestimmt. Im Folgenden werden jeweils nur die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren betrachtet.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei resonanten FLS- und nichtresonanten EXL-SNMS Analysen dargestellt. Aufgetragen sind jeweils die normierten relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{RI}$ bzw. ${}^L V_{NRP}$ und die dazugehörigen normierten Ausbeuten $Y_{RI}^F(x^+)$ bzw. $Y_{NRP}^E(x^+)$ der beiden Legierungskomponenten gegen das Stoßratenverhältnis. Die eingezeichneten Messunsicherheiten für das Stoßratenverhältnis ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der Messunsicherheit des eingestellten O_2 -Partialdruckes und der Messunsicherheit der aufgetragenen SpIFD. Je nachdem wie viele Einzelanalysen in die jeweiligen Datenpunkte eingegangen sind, ergibt sich die Messunsicherheit der Ausbeute $Y_{RI}^F(x^+)$ maximal aus der Fehlerfortpflanzung der Streuung der Ausbeuten der Einzelanalysen bzw. minimal aus der Fehlerfortpflanzung der Messunsicherheit der aufgetragenen PIFD sowie der Messunsicherheit des Wertes der eingestrahlten Laserpulsenergie.

Die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren verlaufen bei allen betrachteten Legierungen für beide Nachweismethoden nicht gleichmäßig zwischen den beiden Extremwerten einer sauerstoffarmen sowie einer sauerstoffreichen Oberfläche. Bei der Betrachtung der Verläufe wird klar, dass lediglich die Kenntnis der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für eine sauerstoffarme (OS ①) und für eine sauerstoffreiche (OS ②) Oberfläche nicht zur vollständigen Beschreibung des quantitativen Elementnachweises von Legierungen ausreicht. Insbesondere bei FLS-SNMS Analysen auf der Legierung GdTi80 zeigen sich für Stoßratenverhältnisse im Bereich zwischen den beiden oben aufgeführten Oberflächensituationen Abweichungen des Ausbeuteverhältnisses von etwa einem Faktor vier bezogen auf das Verhältnis, welches bei Oberflächensituation ② bestimmt wurde.

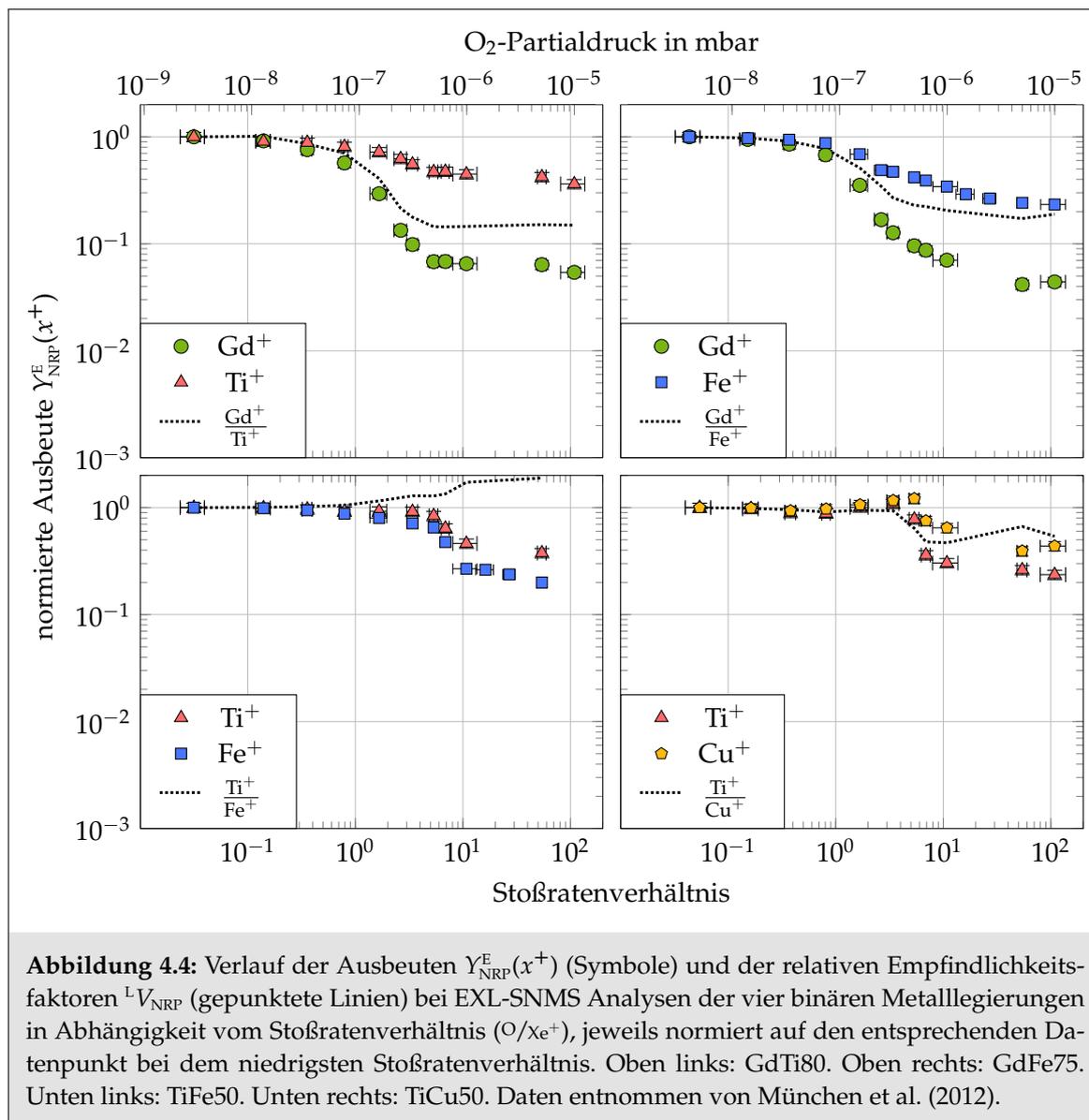
Für die berechneten Werte der relativen Empfindlichkeitsfaktoren zeigen sich im betrachteten Stoßratenverhältnisbereich für die beobachteten Verläufe qualitativ zwei unterschiedliche Erscheinungsformen (Typ I und II). Bei der Erscheinungsform vom Typ I ändert sich der relative Empfindlichkeitsfaktor zugunsten eines Elements und erreicht ein Plateau welches der maximalen Änderung entspricht. Die Erscheinungsform vom Typ II verhält sich für kleine Stoßratenverhältnisse qualitativ wie die Erscheinungsform des Typs I. Bevor sich auch bei dem Verlauf vom Typ II ein Plateau einstellt, wird zunächst ein Extremwert der relativen Empfindlichkeitsfaktoren durchlaufen.

Bei den FLS-SNMS Analysen wird für die beiden gadoliniumhaltigen Legierungen GdTi80 und GdFe75 ein Verlauf vom Typ II und für die Legierungen TiFe50 und TiCu50 ein Verlauf vom Typ I beobachtet. Die Verläufe bei EXL-SNMS Analysen entsprechen bei allen vier Legierungen einer Erscheinungsform vom Typ I. Lediglich der Verlauf des relativen Empfindlichkeitsfaktors bei Untersuchungen der Legierung TiCu50 zeigt im Stoßratenverhältnisbereich größer fünf eine Erscheinungsform, die dem Typ II ähnlich sieht. Allerdings sind die beiden möglichen Extremwerte in diesem Fall nur sehr schwach ausgeprägt und jeweils nur



durch wenige Datenpunkte bestimmt. Dementsprechend könnte es sich hier auch lediglich um Schwankungen des relativen Empfindlichkeitsfaktors handeln.

Um die Unterschiede der Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren besser gegenüberstellen zu können, werden im Folgenden für beide Analysemethoden vier Kenndaten bestimmt. Es werden jeweils die Stoßratenverhältnisse, bei denen die Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren einen Extremwert durchlaufen sowie ab denen ein Plateau erreicht wird, bestimmt. Zusätzlich werden noch die entsprechenden Werte der relativen Empfindlichkeitsfaktoren angegeben. Alle entsprechenden Werte sind für die Untersuchungen der vier Legierungen in Tabelle 4.9 aufgeführt.



Unter der Annahme von jeweils relativ zueinander unveränderten Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{NRP} und β_{RI} sollten die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ (FLS-SNMS) und ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ (EXL-SNMS) identisch verlaufen, sofern deren Bestimmung nur von der Anzahl zerstäubter Atome abhängig ist. Der Vergleich der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ und ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ zeigt allerdings zum Teil signifikante Unterschiede. Das Ausmaß der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei den Untersuchungen der Legierungen ist bei den EXL-SNMS Analysen deutlich schwächer ausgeprägt, als im Vergleich bei den FLS-SNMS Analysen. Dies wurde auch schon bei der Betrachtung der beiden untersuchten Extremwerte einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche in

Abschnitt 4.2.2 gezeigt und konnte dort dem deutlichen Anstieg molekularer Emission zugeschrieben werden (vgl. Tabelle 4.6, Seite 80).

Aber auch der Verlauf von Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche zeigt zwischen den FLS- und EXL-SNMS Analysen für die vier betrachteten Legierungen zum Teil deutliche Unterschiede. Die signifikantesten Abweichungen in den Verläufen der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Vergleich zwischen der FLS- und der EXL-SNMS werden bei den beiden Legierungen GdTi80 und TiFe50 beobachtet. Während es sich bei dem Verlauf auf der Legierung GdTi80 bei einer FLS-SNMS Analyse um den Typ II (Abbildung 4.3 oben links) handelt, bei dem bei einem Stoßratenverhältnis im Bereich um 3,5 ein Minimum durchlaufen wird, handelt es sich beim entsprechenden Verlauf bei einer EXL-SNMS Analyse um den Typ I (Abbildung 4.4 oben links). Bis zu einem Stoßratenverhältnis von etwa 3,5 verlaufen die beiden Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nahezu identisch jeweils zugunsten des Elements mit dem positiveren Redoxpotenzial. Für größere Stoßratenverhältnisse bleibt der relative Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{NRP}}$ bei etwa 0,15, während der relative Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{RI}}$ entsprechend des Typs II wieder deutlich ansteigt und bei einem Wert von um 0,65 das Plateau erreicht. Auf der Legierung TiFe50 handelt es sich bei den Verläufen der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für FLS- und EXL-SNMS Analysen jeweils um den Typ I (Abbildungen 4.3 und 4.4 unten links). Während sich der relative Empfindlichkeitsfaktor bei der FLS-SNMS zugunsten von Eisen und damit zugunsten des Elements mit dem positiveren Redoxpotenzial ändert, wird bei EXL-SNMS Analysen eine Verschiebung zugunsten des Elements Titan beobachtet.

Wie schon bei der Legierung GdTi80 ändert sich der Verlauf des relativen Empfindlichkeitsfaktors bei der zweiten gadoliniumhaltigen Legierung GdFe75 vom Typ II bei FLS-SNMS Analysen (Abbildung 4.3 oben rechts) zum Typ I bei EXL-SNMS Analysen (Abbildung 4.4 oben rechts). Das Minimum ist allerdings deutlich schwächer ausgeprägt und die Änderung des relativen Empfindlichkeitsfaktors ist nach dem Durchlaufen des Minimums nur gering. Die geringsten Unterschiede können für die Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS- und EXL-SNMS Analysen (Abbildungen 4.3 und 4.4 unten rechts) auf der Legierung TiCu50 beobachtet werden. Bei den Verläufen handelt es sich jeweils um den Typ I. Die Änderungen des relativen Empfindlichkeitsfaktors fallen, wie schon bei den anderen drei Legierungen, bei EXL-SNMS Analysen geringer aus als bei den FLS-SNMS Analysen.

Die entsprechenden Verläufe der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{RI}}$ und ${}^L V_{\text{NRP}}$ im Bereich zwischen einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche können in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis anhand der Verläufe der jeweiligen Ausbeuten $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ nachvollzogen werden. Die Ausbeuten sind jeweils auf die Ausbeuten normiert, die bei sauerstoffarmer Oberfläche ermittelt wurden. Der Rückgang der Ausbeute des jeweiligen Elements mit dem negativeren Redoxpotenzial verläuft schneller und bei niedrigeren Stoßratenverhältnissen. Der Ausbeuterückgang erreicht für diese Elemente somit auch bei niedrigeren Stoßratenverhältnissen den Extremwert bzw.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen auf den vier binären Metalllegierungen. Aufgeführt sind die Kenndaten: Erscheinungsform des Verlaufs der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, das Stoßratenverhältnis SRV_{EW} , für welches ein Extremwert (EW) des relativen Empfindlichkeitsfaktors durchlaufen wird, der zugehörige Wert des relativen Empfindlichkeitsfaktors $V_{RI,EW}$ bzw. $V_{NRP,EW}$, das Stoßratenverhältnis $SRV_{Plateau}$, für welches das Plateau des Verlaufs erreicht wird und der zugehörige Wert $V_{RI,Plateau}$ bzw. $V_{NRP,Plateau}$.

FLS-SNMS - ${}^L V_{RI}$						
Legierung	x_1/x_2	Typ	SRV_{EW}	$V_{RI,EW}$	$SRV_{Plateau}$	$V_{RI,Plateau}$
GdTi80	Gd/Ti	II	3 - 4	0,16 - 0,18	> 50	0,6 - 0,7
GdFe75	Gd/Fe	II	5 - 8	0,02 - 0,03	> 50	0,03 - 0,05
TiFe50	Ti/Fe	I	-	-	6 - 8	0,15 - 0,25
TiCu50	Ti/Cu	I	-	-	> 100	0,04 - 0,06
EXL-SNMS - ${}^L V_{NRP}$						
Legierung	x_1/x_2	Typ	SRV_{EW}	$V_{NRP,EW}$	$SRV_{Plateau}$	$V_{NRP,Plateau}$
GdTi80	Gd/Ti	I	-	-	4 - 7	0,13 - 0,17
GdFe75	Gd/Fe	I	-	-	> 50	0,16 - 0,21
TiFe50	Ti/Fe	I	-	-	> 50	1,7 - 2,2
TiCu50	Ti/Cu	I (II)	-	-	> 6	0,4 - 0,7

es wird ein Stoßratenverhältnis erreicht, ab dem sich der Rückgang soweit abschwächt, so dass der Ausbeuterückgang der zweiten Legierungskomponente in diesem Stoßratenverhältnissbereich dann stärker verläuft.

Wie schon bei der Beschreibung des Vergleichs von einer sauerstoffarmen und einer sauerstoffreichen Oberfläche in Abschnitt 4.2.2 (Seite 79 ff.) diskutiert, können die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, bei der ausschließlichen Betrachtung von zerstäubten Atomen, nicht auf Änderungen in den Zerstäubungsausbeuten zurückgeführt werden, da der Fluss zerstäubter Atome im Zerstäubungsgleichgewicht stöchiometrisch ist. Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen und hierbei insbesondere der Wechsel zwischen den Zerstäubungskanälen von atomaren Sekundärteilchen und den Zerstäubungskanälen von molekularen Sekundärteilchen könnten die Beobachtungen erklären. Um die tatsächlichen Ursachen für die beobachteten Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bzw. der ursprünglichen Ausbeuten $Y_{RI}^F(x^+)$ und $Y_{NRP}^E(x^+)$ zu finden, ist eine Betrachtung der Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen notwendig.

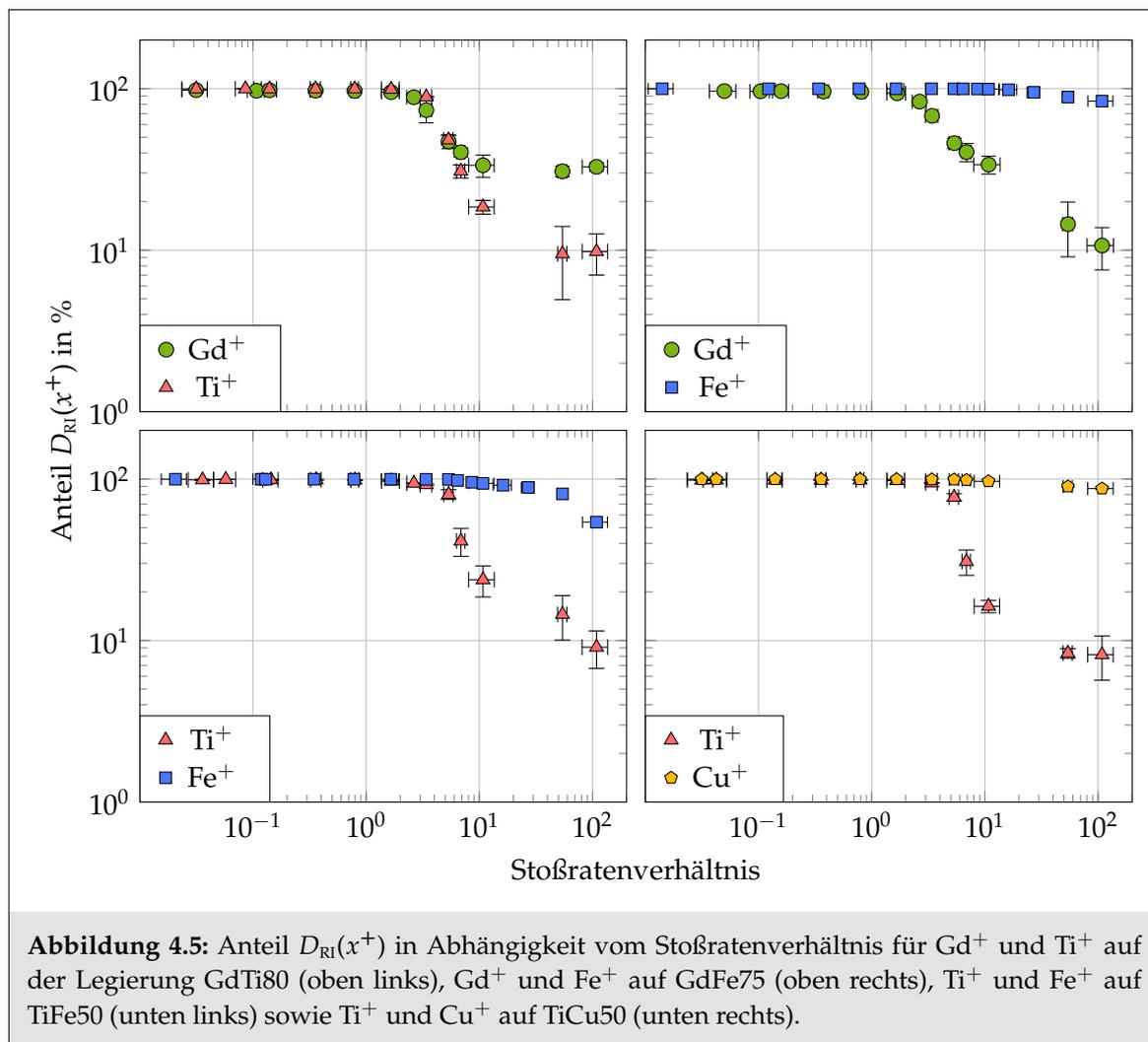
4.3.2 Einfluss des Stoßratenverhältnisses auf die Flusszusammensetzung

Um den Einfluss der Änderungen der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen, in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, auf die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren zu untersuchen, werden die vier Kennzahlen $D_{\text{RI}}(x^+)$, $S(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen auf den vier binären Metalllegierungen betrachtet. Ein absoluter Vergleich der Kennzahlen sowie der Verläufe ist an dieser Stelle nicht möglich. Allerdings können aufgrund der qualitativen Verläufe der Anteile bei den jeweiligen Legierungskomponenten Rückschlüsse auf mögliche Ursachen für die beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren gezogen werden. Dies betrifft insbesondere die Werte für die Stoßratenverhältnisse, bei denen die entsprechenden Änderungen einsetzen.

In den Abbildungen 4.5 und 4.6 sind die Anteile $D_{\text{RI}}(x^+)$ und $S(x^+)$ zur Beschreibung des atomaren Anteils des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen für die Legierungskomponenten der vier untersuchten Legierungen gegen das Stoßratenverhältnis aufgetragen. In den beiden Abbildungen 4.7 und 4.8 sind die Kennzahlen $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ zur Beschreibung des molekularen Anteils des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis gezeigt. Mit den letzten beiden Kennzahlen ist dementsprechend eine Erklärung der beobachteten Veränderungen der Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren beim Vergleich zwischen FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen möglich.

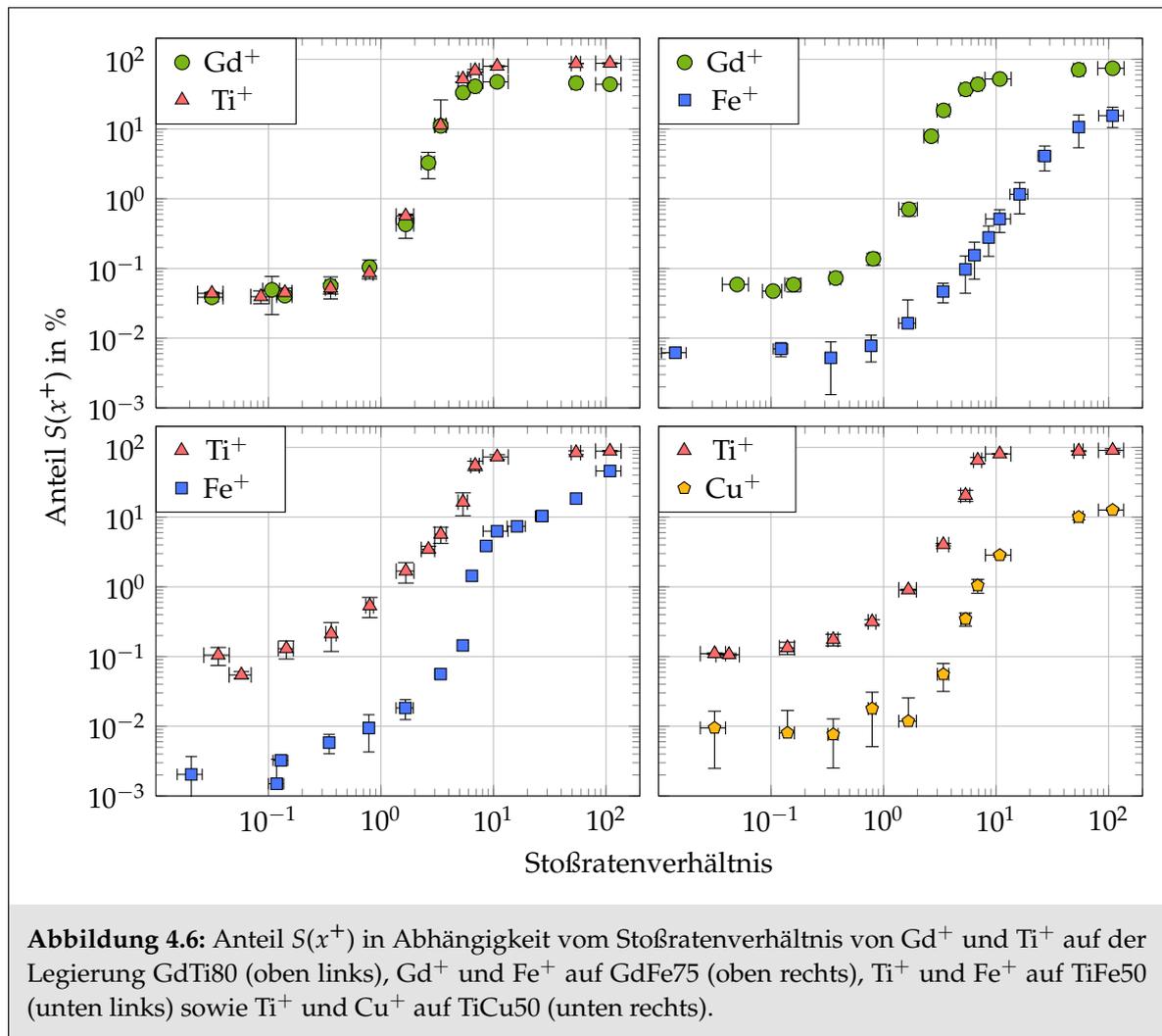
Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$, die im Rahmen von FLS-SNMS Analysen beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche bestimmt wurden, sind auf Veränderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich der Atome zurückzuführen. Inwieweit dies auch für die Erklärung der Verläufe in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration zutrifft, soll im Folgenden zunächst für die Anteil $D_{\text{RI}}(x^+)$ und $S(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis geklärt werden.

Während für den Anteil $D_{\text{RI}}(x^+)$ bei den Untersuchungen auf den vier binären Metalllegierungen für beide Legierungskomponenten bis zu einem Stoßratenverhältnis von eins keine Veränderung festgestellt werden konnten, zeigten sich für den Sekundärionenanteil $S(x^+)$ leichte Änderungen im Subpromille- bis Promillebereich. Diese Änderungen sind allerdings nicht so signifikant, als dass sie Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren erklären könnten. Die Änderung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ beginnen, insbesondere bei den Untersuchungen der gadoliniumhaltigen Legierungen, jeweils schon bei kleineren Stoßratenverhältnissen. Diese Änderungen können somit nicht durch Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen erklärt werden. Aufgrund der Sauerstoffexposition kommt es schon bei geringen Stoßratenverhältnissen durch eine Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff zu Konzentrationsänderungen der betrachteten Elemente an der Legierungsoberfläche. Diese Konzentrationsänderungen können wegen der Unterschiede in der Sauerstoffreaktivität der Legierungskomponenten elementspezifisch sein. Daher kann es zu unterschiedlichen Änderungen der Ionenausbeuten kommen, was zu Änderungen der



relativen Empfindlichkeitsfaktoren führt. Die Bildung von Metalloxiden ist in diesem Stoßratenverhältnisbereich noch nicht so signifikant, um sichtbare Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen zu verursachen.

Für Stoßratenverhältnisse größer eins konnte für den Anteil $D_{RI}(x^+)$ über den gesamten verbleibenden Stoßratenverhältnisbereich für alle Legierungskomponenten ein Rückgang beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.5). Wie zu erwarten war, zeigt sich für die Legierungskomponenten, zu deren Gunsten sich der relative Empfindlichkeitsfaktor ändert, jeweils ein geringerer Rückgang des Anteils $D_{RI}(x^+)$. Des Weiteren beginnt der Rückgang für diese Legierungskomponente auch jeweils bei größeren Stoßratenverhältnissen. Besonders deutlich wird diese Beobachtung bei dem Element Eisen in den beiden eisenhaltigen Legierungen sowie bei dem Element Kupfer in der Legierung $TiCu50$. Leicht unterschiedlich verhält es sich bei Untersuchungen auf der Legierung $GdTi80$. Die qualitativen Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^1V_{RI}$ (vgl. Abbildung 4.3, Seite 90) lassen sich allerdings beispielhaft anhand der



Untersuchungen des Anteils $D_{RI}(x^+)$ auf dieser Legierung nachvollziehen. Im niedrigen Stoßratenverhältnissbereich, bis zu einem Wert von gut eins, können keine Veränderungen der Anteile $D_{RI}(Gd^+)$ und $D_{RI}(Ti^+)$ beobachtet werden. Im Stoßratenverhältnissbereich von gut zwei bis knapp fünf findet dann ein stärkerer Rückgang des Anteils $D_{RI}(Gd^+)$ für Gadolinium statt. Für Stoßratenverhältnisse größer fünf sinkt dann der Anteil $D_{RI}(Ti^+)$ für Titan stärker als der Anteil $D_{RI}(Gd^+)$. Qualitativ ist so das für den entsprechenden relativen Empfindlichkeitsfaktor beobachtete Minimum zu erklären.

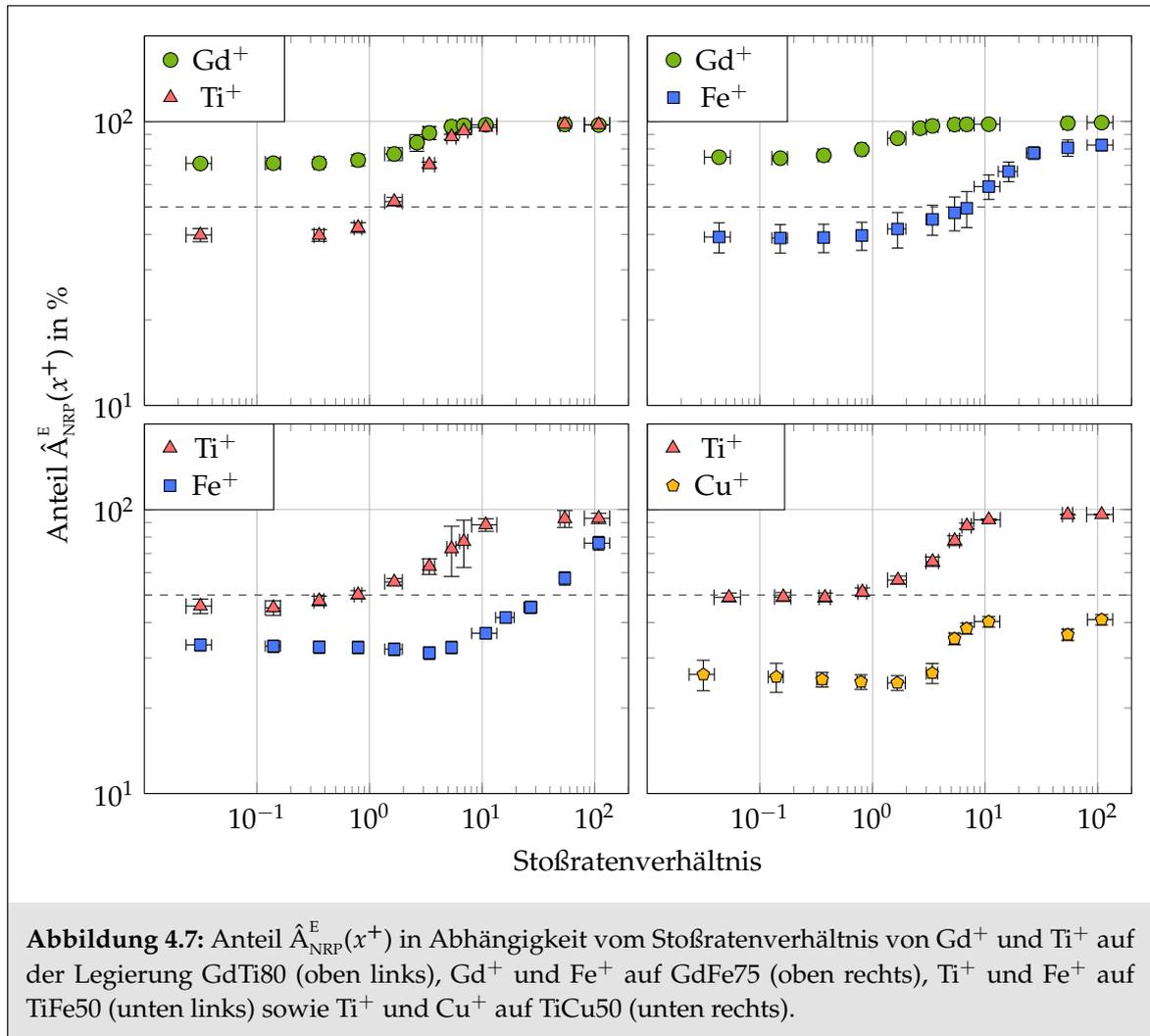
Auch die Betrachtung des Anteils $S(x^+)$ zeigt die festgestellten Unterschiede bezüglich des Stoßratenverhältnisses, bei dem die Veränderungen stattfinden (Abbildung 4.6). Wie auch schon für die Anteile $D_{RI}(x^+)$ verlaufen die Änderungen in der Flusszusammensetzung bezüglich des Anteils an Sekundärionen $S(x^+)$ für die Legierungskomponente bei höheren Stoßratenverhältnissen, zu deren Gunsten sich der relative Empfindlichkeitsfaktor ${}^1V_{RI}$ ändert. Die signifikantesten Unterschiede wurden bei Untersuchungen der beiden eisenhaltigen Le-

gierungen GdFe75 und TiFe50 beobachtet. Während die Sekundärionenanteile $S(\text{Gd}^+)$ und $S(\text{Ti}^+)$ schon bei deutlich geringeren Stoßratenverhältnissen ein Plateau erreichen, konnte in beiden Fällen für das Element Eisen, auch bei einem Stoßratenverhältnis von 108, noch kein Plateau beobachtet werden. Wie schon in Abschnitt 4.2.3 (Seite 83 f.) beschrieben, können die Veränderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{RI}}$ nicht allein durch die Steigerungen des Sekundärionenanteils erklärt werden. Die hier beobachteten Veränderungen belegen dennoch, dass in den entsprechenden Stoßratenverhältnissbereichen Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen stattfinden.

Unterschiede in den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{NRP}}$, die im Rahmen von EXL-SNMS Analysen bestimmt wurden, im Vergleich zu Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{RI}}$, sind auf Veränderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich der Moleküle zurückzuführen. Um diese Veränderungen erklären zu können, sollen im Folgenden die entsprechenden Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis betrachtet werden (Abbildungen 4.7 und 4.8).

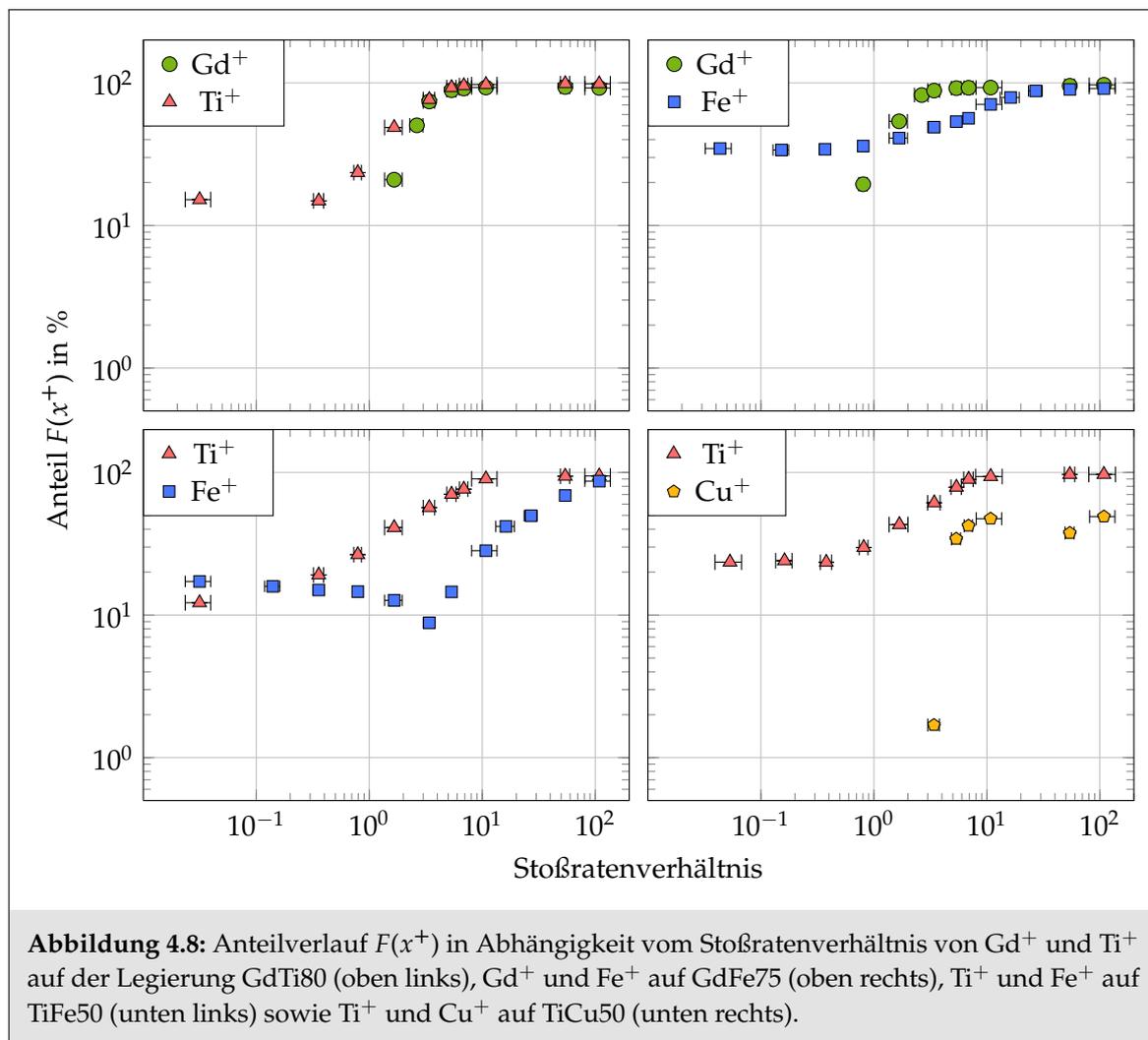
Die beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren können für die Legierungen GdTi80, GdFe75, TiFe50 und TiCu50 anhand der Kennzahlverläufe qualitativ erklärt werden. Unter der Annahme, dass sich die resonante und nichtresonante Ionisierungswahrscheinlichkeit relativ zueinander nicht in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis ändert, sind Verschiebungen in der Kennzahl $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ nur durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung zu erklären. Den Anteil an detektierten Ionen, die aus der Photofragmentierung zerstäubter Moleküle stammen, gibt im Rahmen von EXL-SNMS Analysen die Kennzahl $F(x^+)$ an.

Bei den Untersuchungen auf der Legierung GdTi80 verlaufen die Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ der beiden Legierungskomponenten Gadolinium und Titan bis zu einem Stoßratenverhältnis von etwa eins relativ zueinander nahezu gleich. In diesem Stoßratenverhältnissbereich ist der Einfluss von Metalloxidmolekülen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen noch nahezu nicht vorhanden. Für Stoßratenverhältnisse größer eins zeigt sich ein deutlich stärkerer Anstieg des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Ti}^+)$ im Vergleich zum Anstieg des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Gd}^+)$. Dies kann durch eine erhöhte Titanoxidmolekülemission im Vergleich zu Gadoliniumoxidmolekülen erklärt werden und führt insbesondere für Stoßratenverhältnisse größer dreieinhalb, bei dem die Änderung des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^L V_{\text{RI}}$ ein Minimum durchlaufen hat, zu einem höheren Anteil an durch Photofragmentierung erzeugter Titanionen im Vergleich zu Gadoliniumionen. Obwohl Gadolinium das negativere Redoxpotenzial besitzt und aus diesem Grund eine höhere Bildungswahrscheinlichkeit für Gadoliniumoxide vorliegen könnte, werden Veränderungen des Verlaufs zugunsten des Elements Titan beobachtet. Da die Konzentration an Titanatomen in der Legierung mit einem Verhältnis von 4:1 überwiegt, ist der Einfluss der Ausbeute an Ionen, die durch Photofragmentierung erzeugt werden können, für das Element Titan deutlich stärker als für Gadolinium. Das ist auch bei der Betrachtung der Kennzahlverläufe von $F(x^+)$ zu beobachten. Dies führt schlussendlich dazu, dass der bei der EXL-SNMS Analyse bestimmte relative Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{\text{NRP}}$ in diesem Stoßratenverhältnissbereich kein



Minimum durchläuft und dementsprechend beim Vergleich zu dem relativen Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{RI}$ ein Wechsel vom Verlauf des Typs II, mit Extremwert, zu einem Verlauf des Typs I, ohne Extremwert, zugunsten des Elements Titan vorliegt.

Entsprechendes kann insbesondere für die Anteile $F(x^+)$ auch bezüglich der Änderungen des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^L V_{NRP}$ bei Untersuchungen auf der Legierung $GdFe75$ beobachtet werden. Gerade im Stoßratenverhältnisbereich von eins bis zehn, in dem für den relativen Empfindlichkeitsfaktor ${}^L V_{RI}$ bei FLS-SNMS Analysen ein Minimum durchlaufen wird, kann ein signifikant erhöhter Anteil $F(Gd^+)$ an durch Photofragmentierung erzeugter Gadoliniumionen gegenüber Eisenionen beobachtet werden. Diese Tatsache erklärt die Unterschiede im entsprechenden Stoßratenverhältnisbereich zwischen den relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{RI}$ bei FLS-SNMS sowie ${}^L V_{NRP}$ bei EXL-SNMS Analysen und damit auch den Übergang vom Typ II zum Typ I. Für Stoßratenverhältnisse größer 40 werden für beide relativen Empfindlichkeitsfaktoren nur noch geringe Änderungen festgestellt, was darauf zurückzuführen



ist, dass sich auch die entsprechenden Anteile $\hat{A}_{NRP}^E(x^+)$ und $F(x^+)$ in etwa gleich verhalten, weil diese in diesem Stoßratenverhältnisbereich jeweils nahezu ein Plateau erreicht haben.

Das Element Gadolinium besitzt ein deutlich negatives Redoxpotenzial als das Element Eisen. Obwohl Gadolinium in der Legierung $GdFe75$ nur mit einem Verhältnis von 1:3 vorliegt, ändert sich der Verlauf des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^L V_{NRP}$ im Vergleich zu ${}^L V_{RI}$ zugunsten von Gadolinium. Trotz der geringeren Oberflächenkonzentration von Gadolinium im Vergleich zum Eisen, werden deutlich mehr Gadoliniumionen durch Photofragmentierung von gadoliniumhaltigen Oxiden erzeugt. Das unterschiedliche Verhalten im Vergleich zu der Legierung $GdTi80$ liegt in der Tatsache begründet, dass das Redoxpotenzial von Eisen deutlich positiver ist als das von Titan. Aus diesem Grund fällt bei der Untersuchung der Legierung $GdFe75$ die niedrigere Gadoliniumkonzentration deutlich weniger ins Gewicht.

Auch die Unterschiede zwischen den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{RI}$ und ${}^L V_{NRP}$ bei den Untersuchungen auf den Legierungen $TiFe50$ und $TiCu50$ können mit

den Verläufen der Kennzahlen $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ erklärt werden. Im Stoßratenverhältnisbereich größer eins sind die Änderungen der Anteile für das Element Titan jeweils signifikant stärker als für das Element Eisen in der Legierung TiFe50 sowie als für das Element Kupfer in der Legierung TiCu50. Während sich der relative Empfindlichkeitsfaktor ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ zugunsten des Elements Eisen ändert, wird für ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ eine Änderung zugunsten des Elements Titan beobachtet. Für die Legierung TiCu50 ergibt sich zwar beim Vergleich von ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ und ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ kein Wechsel bezüglich des begünstigten Elements, allerdings wird für ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ ein deutlich abgeschwächter Verlauf beobachtet. Die signifikant höheren Werte der Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ im entsprechenden Stoßratenverhältnisbereich erklären, zusammen mit den signifikant niedrigeren Werten für $D_{\text{RI}}(x^+)$, die beobachteten Veränderungen der Verläufe von ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ im Vergleich zu den Verläufen von ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$. Die dafür verantwortlichen Verschiebungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen können dadurch erklärt werden, dass in beiden Legierungen mit Titan, im Vergleich zu Eisen bzw. Kupfer, ein Element mit deutlich negativerem Redoxpotenzial vorliegt. Dementsprechend können mehr Titanionen als Eisen- bzw. Kupferionen durch die Photofragmentierung der jeweiligen Metalloxidmoleküle erzeugt werden und somit für die beobachteten Veränderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren sorgen.

Allgemein für alle Legierungen gilt zu berücksichtigen, dass ab einem Stoßratenverhältnis von etwa 3,25 nahezu keine Ionen mehr aus der Photofragmentierung von *Metallclustern* detektiert werden, da in diesem Stoßratenverhältnisbereich keine *Metallcluster* mehr zerstäubt werden. Dies ist die Folge des Überganges von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche im Zuge der Sauerstoffexposition und damit des Konkurrenzprozesses der Metalloxidmolekülbildung (vgl. Abschnitt 4.2.1, Seite 76 ff.).

4.3.3 Gegenseitige Beeinflussung von Legierungskomponenten bezüglich der Wechselwirkung mit Sauerstoff

Nachdem im vorangehenden Kapitel der Einfluss der Zusammensetzung des Sekundärteilchenflusses in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration auf relative Empfindlichkeitsfaktoren beschrieben wurde, soll im Folgenden untersucht werden, ob es Unterschiede im Einfluss des Sauerstoffs auf ein Element x in einer binären Legierung in Abhängigkeit vom Legierungspartner gibt.

Untersuchungen auf den Metallfolien

Um bei Untersuchungen auf den binären Metalllegierungen diese gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff diskutieren zu können, sind zunächst grundlegende FLS- und EXL-SNMS Analysen auf den entsprechenden Metallfolien notwendig. Hiermit kann der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen ohne eine gegenseitige Beeinflussung untersucht werden.

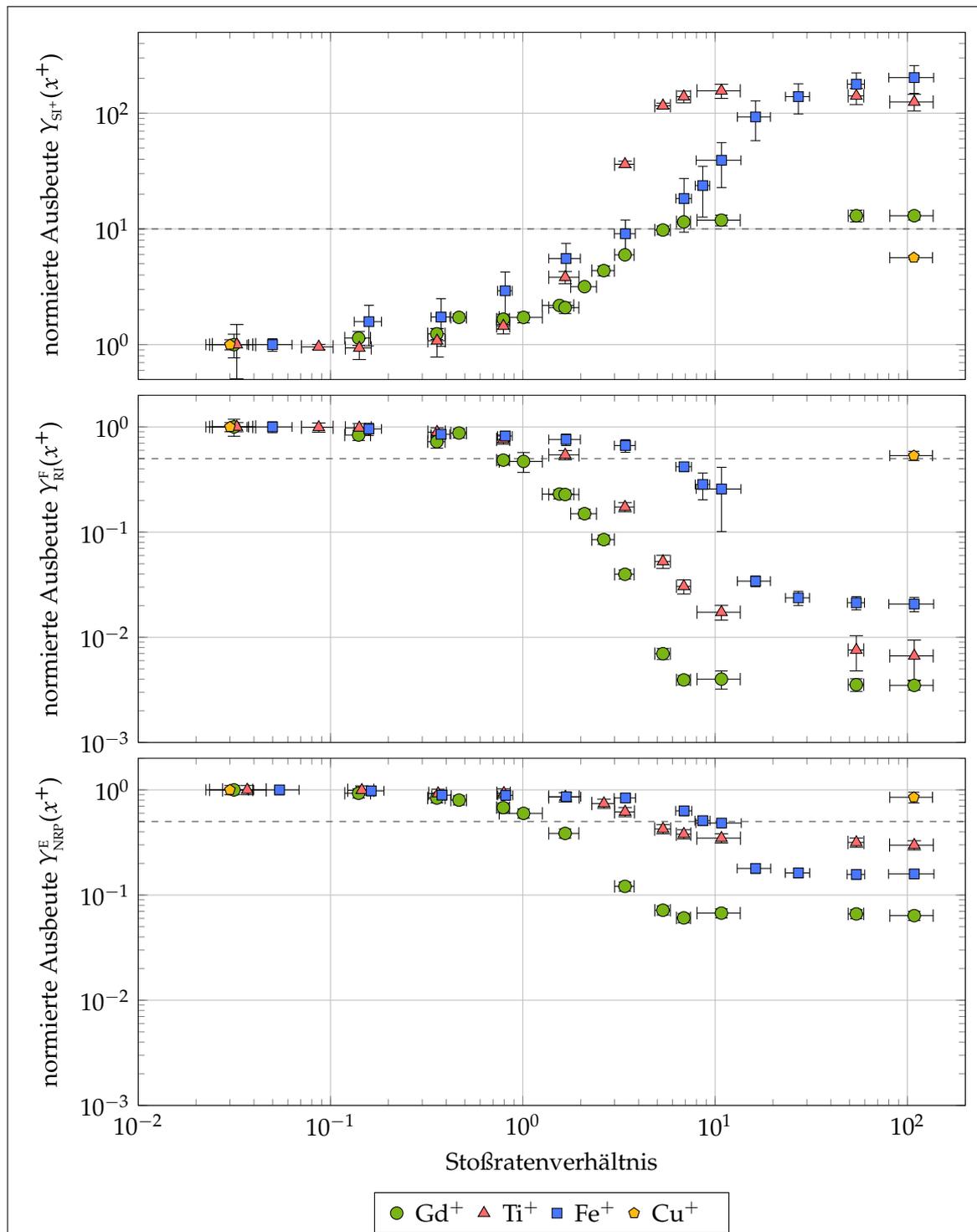


Abbildung 4.9: Bei Untersuchungen auf den Metallfolien erzeugte Ausbeuten $Y_{Si^+}(x^+)$, $Y_{RI}^F(x^+)$ und $Y_{NRP}^E(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis. Die Ausbeuten sind jeweils auf den ersten Messwert normiert. Der Ausbeutewert den die gestrichelte Linie markiert, entspricht bei der Sekundärionenausbeute $Y_{Si^+}(x^+)$ einer Verzehnfachung der Ausbeute und bei den Ausbeuten $Y_{RI}^F(x^+)$ und $Y_{NRP}^E(x^+)$ jeweils einem Ausbeuterückgang von 50%.

Bei der SIMS, FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen werden zunächst die Abhängigkeiten der Ausbeuten $Y_{\text{Si}^+}(x^+)$, $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ vom Stoßratenverhältnis betrachtet⁴. Die Verläufe zur Beschreibung der Ausbeute sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei Stoßratenverhältnissen kleiner 0,1 ist die Anzahl an adsorbierten Sauerstoffatomen, die mit den Atomen der Metalloberfläche wechselwirken können, so gering, dass kein messbarer Einfluss auf die Ausbeuten festgestellt werden kann. Bei steigendem Stoßratenverhältnis beginnen die betrachteten Ausbeuten bei einem elementspezifischen Stoßratenverhältnis zunächst langsam zu steigen ($Y_{\text{Si}^+}(x^+)$) bzw. zu sinken ($Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$), bis ein Stoßratenverhältnis erreicht ist, ab dem die Ausbeuteänderung schneller verläuft, bis sich schließlich ein Plateau einstellt. Ein Plateau wird erreicht, weil entweder der Haftkoeffizient S aufgrund der schon teilweise mit Sauerstoff bedeckten Metalloberfläche so stark gesunken ist, dass keine weitere Möglichkeit für die Adsorption von Sauerstoff besteht. Oder es steht, aufgrund des Gleichgewichts zwischen Sauerstoffangebot und Sauerstoffzerstäubung durch den Xe^+ -Beschuss, kein zusätzlicher Sauerstoff mehr für Reaktionen mit den Oberflächenatomen zur Verfügung.

Für eine vergleichende Diskussion des Einflusses des Stoßratenverhältnisses auf die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen und insbesondere auf die Ausbeuten $Y_{\text{Si}^+}(x^+)$, $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ werden folgende Vergleichskriterien festgelegt. Es werden jeweils die Stoßratenverhältnisse betrachtet, bei denen der jeweilige Ausbeuteanstieg einem Faktor zehn entspricht bzw. der Ausbeuterückgang 50 % beträgt. In den drei Darstellungen der Ausbeuten in Abbildung 4.9 ist der Wert, der einem Faktor zehn entspricht bzw. die 50 %-Marke, jeweils als gestrichelte Linie eingezeichnet. Zusätzlich wird das Stoßratenverhältnis betrachtet, bei dem der Übergang in den Plateaubereich erreicht wird. Die entsprechenden Stoßratenverhältnisse sowie die relativen Werte, die die Ausbeuten im Plateaubereich erreichen, sind für die vier Metallfolien für die SIMS, FLS-SNMS und die EXL-SNMS Analysen in Tabelle 4.10 aufgeführt.

An dieser Stelle wird die Sekundärionenausbeute $Y_{\text{Si}^+}(x^+)$ betrachtet, weil ein starker Einfluss von Sauerstoff auf diese Ausbeute bekannt ist und Änderungen von $Y_{\text{Si}^+}(x^+)$ somit ein guter Indikator für Veränderungen in der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen ist. Alle betrachteten Sekundärionenausbeuten zeigen eine signifikante Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis. Die Sekundärionenausbeute $Y_{\text{Si}^+}(\text{Ti}^+)$ für das Element Titan steigt um den Faktor zehn bis zu einem Stoßratenverhältnis von etwa drei. Für das Element Eisen wird die zehnfache Ausbeute bei einem Stoßratenverhältnis von gut drei und für das Element Gadolinium bei gut fünf erreicht. Während die Sekundärionenausbeuten der Elemente Gadolinium und Titan bei einem Stoßratenverhältnis von etwa zehn ein Plateau erreichen, wird ein Plateau für das Element Eisen erst bei einem Stoßratenverhältnis größer 100 erreicht werden.

Sowohl die bei der FLS-SNMS ($Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$) als auch die bei der EXL-SNMS ($Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$) erhaltenen Ausbeuten zeigen in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis qualitativ vergleichbare,

⁴Für Kupfer wurden jeweils nur die Werte für die beiden Extremsituationen einer sauerstoffarmen und einer sauerstoffreichen Oberfläche betrachtet, da insgesamt nur ein Rückgang der Ausbeute auf etwa 50 % beobachtet wurde.

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Änderungen der bei Untersuchungen auf den Metallfolien erzeugten Ausbeuten $Y_{SI^+}(x^+)$, $Y_{RI^F}(x^+)$ und $Y_{NRP^E}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis. Folgende Kenndaten sind aufgeführt: Das Stoßratenverhältnis SRV_{x10} , für welches der Ausbeuteanstieg das zehnfache beträgt, das Stoßratenverhältnis $SRV_{50\%}$, für welches der Ausbeuterückgang 50 % beträgt, das Stoßratenverhältnis $SRV_{Plateau}$, für welches der Ausbeuteverlauf ein Plateau erreicht und die relative Änderung der Ausbeuten im Plateau ($Y_{rel, Plateau}$) bezogen auf den jeweiligen Ausgangswert bei dem niedrigsten betrachteten Stoßratenverhältnis.

SIMS - $Y_{SI^+}(x^+)$			
Metallfolie	SRV_{x10}	$SRV_{Plateau}$	$Y_{rel, Plateau}$
Gadolinium	4 - 7	7 - 10	1 300 %
Titan	2 - 3	7 - 10	12 500 %
Eisen	3 - 4	> 100	20 000 %
Kupfer	-	k. A. m.	565 %
FLS-SNMS - $Y_{NRP^E}(x^+)$			
Metallfolie	$SRV_{50\%}$	$SRV_{Plateau}$	$Y_{rel, Plateau}$
Gadolinium	0,7 - 1,5	> 7	0,3 % - 0,4 %
Titan	1,5 - 2,5	> 10	0,6 % - 0,7 %
Eisen	5 - 7	> 50	1,8 % - 2,2 %
Kupfer	-	k. A. m.	52 % - 54 %
EXL-SNMS - $Y_{RI^F}(x^+)$			
Metallfolie	$SRV_{50\%}$	$SRV_{Plateau}$	$Y_{rel, Plateau}$
Gadolinium	1 - 1,5	4 - 6	6,3 % - 6,5 %
Titan	3 - 6	> 10	29 % - 31 %
Eisen	7 - 11	20 - 30	15 % - 17 %
Kupfer	-	k. A. m.	84 % - 86 %

elementspezifische Verläufe. Die 50 %-Marke wird, entsprechend des Redoxpotenzials vom negativsten zum positivsten Wert, zunächst für das Element Gadolinium, dann für das Element Titan und zum Schluss für das Element Eisen erreicht. Dieses Verhalten wird auch bei den Werten für das Stoßratenverhältnis sichtbar, bei dem das Plateau erreicht wird. Für das Element Kupfer wird nur bei der FLS-SNMS ein Rückgang um etwa 50 % beobachtet. Ein genauer Wert für das entsprechende Stoßratenverhältnis kann nicht angegeben werden. Aufgrund der Tatsache, dass das Element Kupfer das positivste Redoxpotenzial der vier betrach-

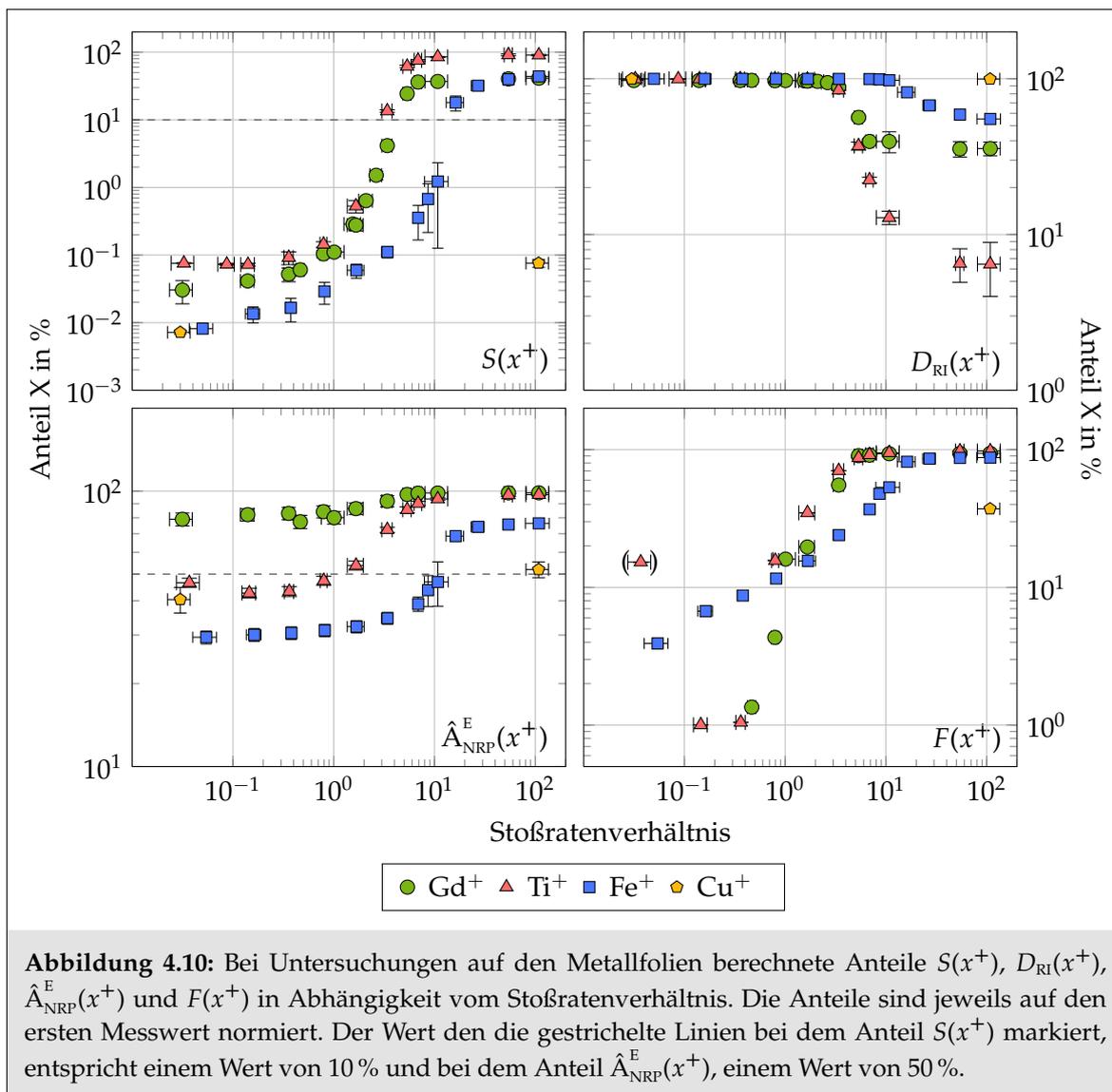
teten Elemente besitzt, wäre im Vergleich zu den drei zuvor genannten Elementen mit einem Rückgang bei höheren Stoßratenverhältnissen zu rechnen.

Unterschiede in den Ausbeuterückgängen bei einem Vergleich zwischen der FLS-SNMS und der EXL-SNMS deuten auf Unterschiede im Anteil an Metalloxidmolekülen im zerstäubten Sekundärteilchenfluss hin. Auch die beobachteten Unterschiede in den Stoßratenverhältnissen, für die die Vergleichskriterien bei FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen erreicht werden, deuten auf entsprechende Unterschiede hin. Während die Ausbeuterückgänge bei FLS-SNMS Analysen die 50 %-Marke bei niedrigeren Stoßratenverhältnissen erreichen als bei EXL-SNMS Analysen, werden die Plateaus der maximalen Ausbeuterückgänge, im Vergleich zu EXL-SNMS Analysen, bei höheren Stoßratenverhältnissen erreicht. Diese Unterschiede lassen sich wie folgt erklären. Bei der EXL-SNMS wird, unter der Annahme, dass sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{NRI} und β_{RI} relativ zueinander nicht ändern, die gleiche relative Ausbeute an zerstäubten Atomen nachgewiesen. Zusätzlich können hier Ionen, die durch die Photofragmentierung von zerstäubten Metalloxidmolekülen erzeugt wurden, zur Ausbeute im Massenkanal des entsprechenden Elements beitragen. Aufgrund der Ionen, die durch die Photofragmentierung zur Ausbeute hinzukommen, werden die jeweiligen Ausbeuterückgänge bei EXL-SNMS Analysen später erreicht als bei den FLS-SNMS Analysen. Bei der FLS-SNMS sinkt die Ausbeute schneller unter die 50 %-Marke, weil nur die zerstäubten Atome zur später detektierten Ausbeute beitragen können und die Ionen, die durch den nicht-resonanten Prozess der Photofragmentierung bei EXL-SNMS Analysen erreichbar sind, für diese Analysen quasi unsichtbar bleiben. Bei FLS-SNMS Analysen gehen die Ausbeuten aufgrund des Rückgangs der zerstäubten Atome dann weiter zurück, während sich bei EXL-SNMS Analysen entsprechend früher ein Gleichgewicht eingestellt hat und das jeweilige Plateau erreicht wurde.

Der Wechsel zwischen dem atomaren Zerstäubungskanal und den molekularen Zerstäubungskanälen der Metallcluster und Metalloxidmoleküle wird durch die Kennzahlen $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ verdeutlicht (Abbildung 4.10). Insbesondere die Verläufe der Anteile $D_{\text{RI}}(x^+)$ und $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ zeigen, wie sich das Stoßratenverhältnis auf die dominierenden Ionisierungsmechanismen der resonanten Ionisierung bei der FLS-SNMS und der nicht-resonanten Prozesse bei der EXL-SNMS auswirkt.

In Tabelle 4.11 sind jeweils zwei Kennzahlen für die Verläufe der Kennzahlen $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ gegenübergestellt. Der Wert $\text{SRV}_{10\%}$ beschreibt das Stoßratenverhältnis, bei dem der Sekundärionenanteil 10 % übersteigt, der Wert $\text{SRV}_{\text{Änderung}}$ beschreibt das Stoßratenverhältnis, bei dem die Veränderungen des entsprechenden Anteils in etwa einsetzen. $\text{SRV}_{\text{Plateau}}$ beschreibt das Stoßratenverhältnis, bei dem der jeweilige Anteil das Plateau erreicht.

Für alle vier Kennzahlen $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$, welche Änderungen in der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen widerspiegeln, zeigen sich bezüglich der Kennzahlen (Tabelle 4.11) jeweils vergleichbare Werte für die beiden Elemente Gadolinium und Titan während sich für das Element Eisen jeweils deutliche Unterschiede zeigen.



Diese Beobachtung lässt sich durch die Unterschiede in der Sauerstoffreaktivität der drei Elemente erklären. Die beiden Elemente Gadolinium und Titan besitzen ein deutlich negativeres Redoxpotenzial als das Element Eisen und sind somit deutlich reaktiver gegenüber Sauerstoff.

Im Vergleich zum Rückgang der Ausbeute $Y_{RI}^F(x^+)$ konnte ein Rückgang des Anteils $D_{RI}(x^+)$ an zerstäubten Atomen erst bei größeren Stoßratenverhältnissen beobachtet werden. Der bei kleineren Stoßratenverhältnissen eintretende Rückgang der Ausbeute $Y_{RI}^F(x^+)$ ist somit nicht auf einen Wechsel zwischen den Zerstäubungskanälen zurückzuführen, sondern ist durch einen Rückgang der Gesamtausbeute $Y_{GES}^F(x^+)$ zu erklären. Dieser Rückgang kann entweder darauf zurückzuführen sein, dass bei steigendem Sauerstoffpartialdruck die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff zu einer entsprechenden Veränderung der Konzentration des be-

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der bei Untersuchungen auf den Metallfolien bestimmten Anteile $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$. Folgende Kenndaten sind aufgeführt: Das Stoßratenverhältnis $\text{SRV}_{10\%}$, für welches der Sekundärionenanteil $S(x^+)$ auf 10% steigt, das Stoßratenverhältnis $\text{SRV}_{\text{Änderung}}$, für welches die Änderungen der Anteile in etwa beginnen und das Stoßratenverhältnis $\text{SRV}_{\text{Plateau}}$, für welches die Anteilverläufe ein Plateau erreichen.

Metallfolie	$S(x^+)$		$D_{\text{RI}}(x^+)$	
	$\text{SRV}_{10\%}$	$\text{SRV}_{\text{Plateau}}$	$\text{SRV}_{\text{Änderung}}$	$\text{SRV}_{\text{Plateau}}$
Gadolinium	4 - 5	5 - 7	2 - 3	6 - 8
Titan	3 - 4	8 - 10	2 - 3	> 20
Eisen	14 - 16	> 100	8 - 10	> 100
Kupfer	-	-	-	-

Metallfolie	$\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$		$F(x^+)$	
	$\text{SRV}_{\text{Änderung}}$	$\text{SRV}_{\text{Plateau}}$	$\text{SRV}_{\text{Änderung}}$	$\text{SRV}_{\text{Plateau}}$
Gadolinium	1 - 2	5 - 7	0,3 - 0,5	5 - 7
Titan	0,4 - 1	7 - 20	0,3 - 0,4	7 - 10
Eisen	1 - 3	20 - 30	0,03 - 0,05	20 - 30
Kupfer	-	-	-	-

trachteten Elements an der Festkörperoberfläche führt oder aber die totale Zerstäubungsausbeute $Y_{\text{Z}}^{\text{tot}}(x)$ entsprechend sinkt. Erst bei einem höheren Stoßratenverhältnis beginnen dann die Umverteilungen in den Zerstäubungskanälen, was wiederum auf den Beginn der Metalloxidmolekülbildung hindeutet. Auch diese ist elementspezifisch und kann an den Stoßratenverhältnissen erkannt werden, bei denen der Rückgang des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$ beginnt. Das Plateau des maximalen Ausbeuterückganges wird für die Anteile $D_{\text{RI}}(x^+)$ bei den gleichen Stoßratenverhältnissen erreicht, wie für die Ausbeuten $Y_{\text{RI}}^{\text{E}}(x^+)$. Dies deutet darauf hin, dass im Bereich hoher Stoßratenverhältnisse nicht mehr der Rückgang aufgrund des Gesamtausbeuterückganges dominiert, sondern aufgrund des Wechsels in den Zerstäubungskanälen. Für die Elemente Gadolinium und Titan beginnt der Rückgang des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$ im Stoßratenverhältnisbereich zwischen zwei und drei, während er für Eisen erst um zehn beobachtet wird. Die jeweiligen Ausbeuten $Y_{\text{RI}}^{\text{E}}(x^+)$ (vgl. Abbildung 4.9 (mitte), Seite 101) liegen bei den entsprechenden Stoßratenverhältnissen nur noch bei 5% - 15% für Gadolinium, bei 10% - 50% für Titan und bei 70% - 80% für Eisen.

Für die beiden Kennzahlen $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$, die Veränderungen im molekularen Anteil φ_{mol} der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen wiedergeben, kann ein vergleichbares Verhalten für die Elemente Gadolinium, Titan und Eisen beobachtet werden.

Während für die beiden Elemente Gadolinium und Titan das Plateau jeweils bei Werten kleiner oder gleich zehn erreicht wird, liegen die Werte für Eisen deutlich höher im Bereich von 20 bis größer 30. Ein weiterer großer Unterschied zwischen den Elementen Gadolinium und Titan auf der einen und Eisen auf der anderen Seite zeigt sich qualitativ bei der Steigung der Kennzahl $F(x^+)$. Für die beiden Elemente mit dem deutlich negativeren Redoxpotenzial ist die Steigung signifikant höher als für das Element Eisen, was zusätzlich zu den Unterschieden bezüglich des Stoßratenverhältnisses für die charakteristischen Kennzahlen auf eine bedeutend höhere Reaktivität schließen läßt.

Unter Berücksichtigung der in den theoretischen Grundlagen geschilderten Annahmen (vgl. Abschnitt 2.4.2, Seite 31 ff.), kann mit Hilfe der Ergebnisse aus den FLS- und EXL-SNMS Analysen die Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ detaillierter betrachtet werden. So ist eine Abschätzung möglich, welcher Anteil aus der nicht-resonanten Ionisierung zerstäubter Atome ($Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$) und aus der Photofragmentierung zerstäubter Moleküle ($Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$) stammt.

In Abbildung 4.11 sind die Verläufe der drei Ausbeuten für die Elemente Gadolinium, Titan und Eisen gegen das Stoßratenverhältnis aufgetragen. Alle drei Ausbeuten sind jeweils auf den Wert der Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ bei dem kleinsten eingestellten Stoßratenverhältnis (OS ①) normiert. Die

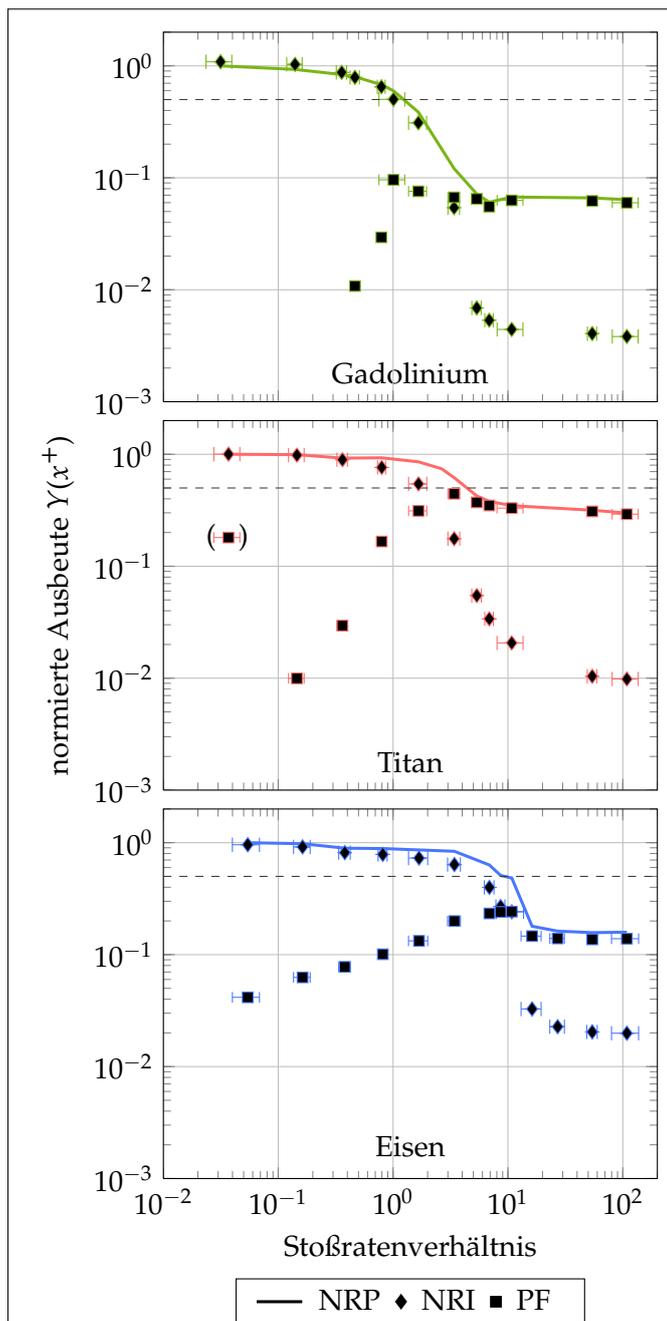


Abbildung 4.11: Ausbeuteverläufe der bei EXL-SNMS Analysen auf den Metallfolien insgesamt erzeugten Ionen (NRP), durch Nachionisierung erzeugten Ionen (NRI) und durch Photofragmentierung erzeugten Ionen (PF) in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.

Tabelle 4.12: Kenndaten zur Beschreibung der Korrelation zwischen den Ausbeuteverläufen $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ und dem Redoxpotenzial der Elemente.

Metallfolie	SRV _{NRP,50%}	SRV _{PF,Max.}	Steigung _{OPF} ⁵
Gadolinium	1 - 1,5	0,7 - 1,5	0,15
Titan	3 - 6	2 - 5	0,21
Eisen	7 - 11	8 - 12	0,044

Verläufe der Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ entsprechen den Verläufen, die in Abbildung 4.9 unten (Seite 101) dargestellt sind. Für diese Verläufe ergibt sich die schon bei der Diskussion des Rückganges der Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ beschriebene Korrelation, dass das Stoßratenverhältnis, bei dem der jeweilige Rückgang 50 % beträgt, umso kleiner ist je negativer das Redoxpotenzial des betreffenden Elements ist. Auch für den Verlauf der abgeschätzten Ausbeute an Ionen, die durch die Photofragmentierung erzeugt wurden ($Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$), kann eine Korrelation mit dem Redoxpotenzial der Elemente gezeigt werden. Die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ kann maximal 100 % der Ausbeute $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ erreichen. Sinkt die Ausbeute $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ für höhere Stoßratenverhältnisse unter den Wert, den die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ bei niedrigeren Stoßratenverhältnissen erreicht hatte, durchläuft die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ ein Maximum. Je negativer das Redoxpotenzial ist, für ein desto kleineres Stoßratenverhältnis erreicht die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ ein Maximum. Eine weitere Korrelation ist zwischen dem Redoxpotenzial und der Steigung der Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ im Stoßratenverhältnisbereich bis zum jeweiligen Maximum zu beobachten. Für die beiden Elemente Gadolinium und Titan konnte im Vergleich zu dem Element Eisen, mit dem deutlich positiveren Redoxpotenzial, eine signifikant größere Steigung festgestellt werden.

Die Korrelation zwischen der Lage des Maximums der Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ bezüglich des Stoßratenverhältnisses und dem Redoxpotenzial der Elemente lässt sich folgendermaßen erklären. Je negativer das Redoxpotenzial des betrachteten Elements ist, desto höher ist die Bildungswahrscheinlichkeit für entsprechende Metalloxidmoleküle. Je höher diese Wahrscheinlichkeit ist, bei desto geringeren Stoßratenverhältnissen steigt der Anteil an Metalloxidmolekülen im zerstäubten Sekundärteilchenfluss schon in eine Größenordnung, in der die Photofragmentierung dieser Metalloxidmoleküle eine nicht zu vernachlässigende Ionenausbeute erzeugt.

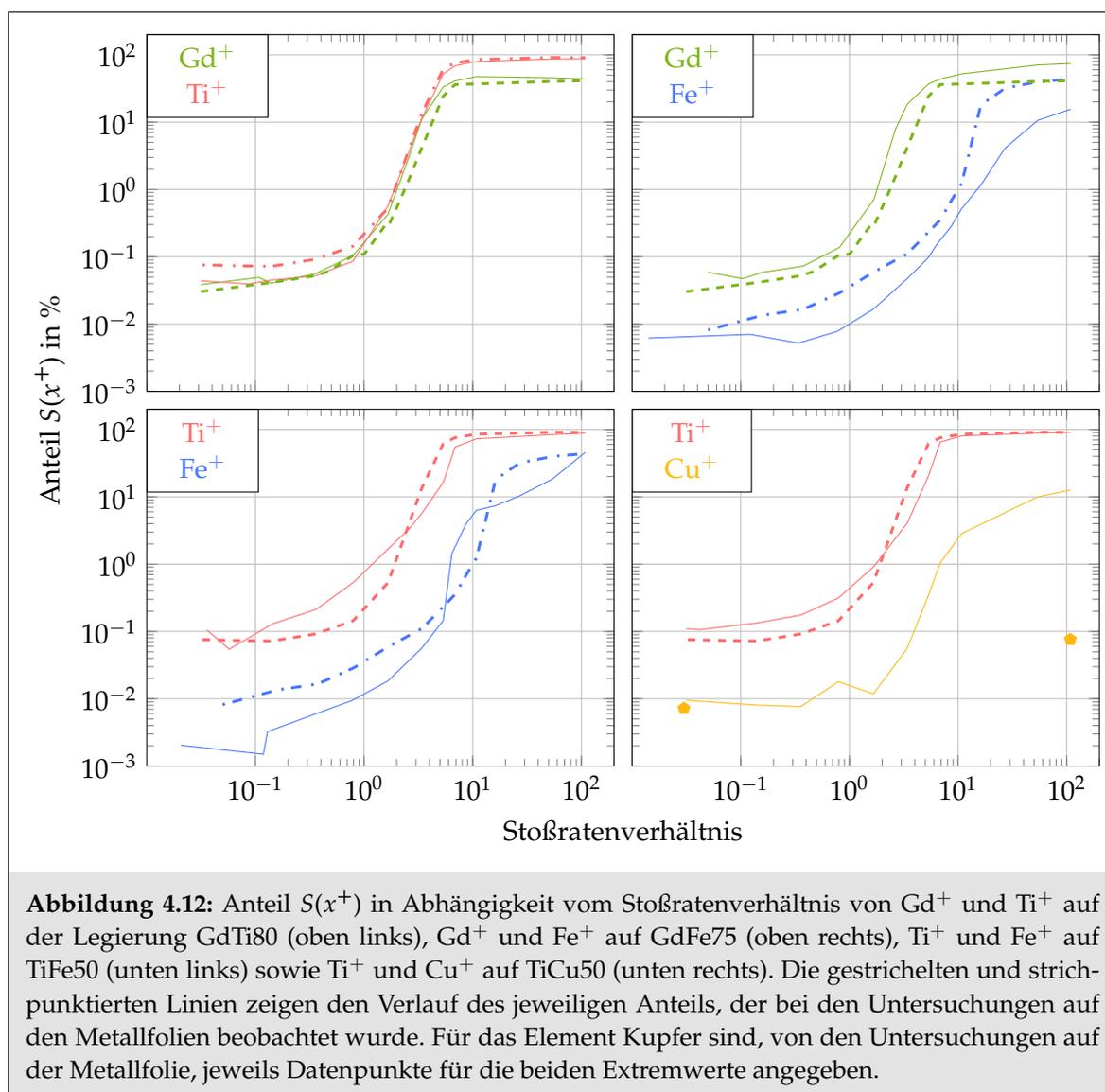
⁵Die Steigungen wurden mit dem Programm ORIGIN 8.5 berechnet. Es wurden immer nur die Datenpunkte berücksichtigt, bei denen noch kein Abflachen des Kurvenverlaufs in Richtung eines Extremwertes beobachtet werden konnte. Im Falle des Elements Gadolinium erwies sich die Bestimmung eines belastbaren Wertes für die Steigung als schwierig. Hier standen nach der angewandten Methodik nur zwei Datenpunkte zur Verfügung. Aus Abbildung 4.11 (oben) wird allerdings sofort ersichtlich, dass die bezüglich dieser Datenpunkte bestimmte Steigung zu flach wäre. Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Steigung hier auch der dritte Datenpunkt hinzugenommen, obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, dass dieser schon hinter dem eigentlichen Maximum liegt. Die entsprechend angegebene Steigung stellt also eine Abschätzung nach unten dar. Der tatsächliche Steigungswert dürfte über diesem liegen und somit aller Wahrscheinlichkeit nach auch über dem Wert der Steigung für das Element Titan.

Des Weiteren sinkt die insgesamt detektierbare Ausbeute, bei ebenfalls vergleichbar geringen Stoßratenverhältnissen, aufgrund der Bedeckung der Festkörperoberfläche mit Sauerstoff und dem damit verbundenen Rückgang der Oberflächenkonzentration des betrachteten Elements. Diese beiden Effekte haben zur Folge, dass das Maximum der Ausbeute $Y_{PF}^E(x^+)$ bei umso niedrigeren Stoßratenverhältnissen erreicht wird, je negativer das Redoxpotenzial des betrachteten Elements ist. Die Korrelation bezüglich der Steigung des Ausbeuteverlaufs $Y_{PF}^E(x^+)$ im Stoßratenverhältnisbereich vor dem Maximum läßt sich über die Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit von Metalloxidmolekülen und dem Redoxpotenzial erklären. Für Elemente mit negativerem Redoxpotenzial, liegt eine höhere Bildungswahrscheinlichkeit und demnach auch eine größere Steigerung der Ausbeute $Y_{PF}^E(x^+)$ vor. In Tabelle 4.12 sind die wichtigsten charakterisierenden Kenndaten nochmals gegenübergestellt.

Untersuchungen auf den Legierungen

Mit Hilfe der Ergebnisse der Analysen auf den Metallfolien kann nun bei den Analysen auf den binären Metalllegierungen untersucht werden, ob Unterschiede des Einflusses des Sauerstoffs auf ein Element x in Abhängigkeit vom Legierungspartner vorliegen. Eine Möglichkeit Unterschiede dieses Einflusses zu untersuchen, ist die Betrachtung der Kennzahlen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration für Untersuchungen auf den binären Metalllegierungen im Vergleich zu den Analysen auf den Metallfolien.

Bei der Beurteilung von Unterschieden bei dem Vergleich der Kurvenverläufe muss berücksichtigt werden, dass sich für die Legierungskomponenten schon aufgrund des Überganges von den Metallfolien zu den binären Metalllegierungen für ein Stoßratenverhältnis unterschiedliche Oberflächensituationen ergeben können. Diese Unterschiede lassen sich folgendermaßen erklären. Beim Übergang von den Metallfolien zu einer binären Metalllegierung sinkt die totale Zerstäubungsausbeute $Y_Z^{\text{tot}}(x)$ für die eine Legierungskomponente und steigt die totale Zerstäubungsausbeute für die andere Legierungskomponente jeweils im Vergleich zu den totalen Zerstäubungsausbeuten der entsprechenden Metallfolien (vgl. Abschnitt 2.1.2, Seite 7 ff.). Für ein betrachtetes Stoßratenverhältnis ergeben sich somit während der Analyse Unterschiede bezüglich der Menge an zerstäubtem Sauerstoff. Im Vergleich zu einer Analyse bei gleichem Stoßratenverhältnis auf den entsprechenden Metallfolien liegt somit bei Analysen auf einer binären Metalllegierung für die eine Legierungskomponente eine niedrigere und für die andere Legierungskomponente eine erhöhte Sauerstoffkonzentration vor. Die aufgrund der Anwesenheit des Sauerstoffs erwarteten bzw. beobachteten Veränderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen treten somit in den Kennzahlverläufen entsprechend bei höheren oder niedrigeren Stoßratenverhältnissen als im Vergleich auf den Metallfolien auf. Liegt eine niedrigere totale Zerstäubungsausbeute vor, entspricht dies einer Verschiebung hin zu höheren Stoßratenverhältnissen und entsprechend bei einer höheren totalen Zerstäubungsausbeute hin zu niedrigeren Stoßratenverhältnissen. Abweichungen von diesen Ver-



schiebungen können durch die beschriebene gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff erklärt werden.

Da die Sekundärionenausbeute $Y_{SI}(x^+)$ und damit auch der Sekundärionenanteil $S(x^+)$ am empfindlichsten auf Veränderungen der Sauerstoffkonzentration reagieren (vgl. Abbildung 4.10, Seite 105), wird dieser Anteil als erstes betrachtet. In der Abbildung 4.12 ist für die vier binären Metalllegierungen der Sekundärionenanteil $S(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen den Verlauf der jeweiligen Legierungskomponente bei Untersuchungen auf der entsprechenden Legierung dar, während die gestrichelten und strichpunktierten Linien die Verläufe darstellen, die bei Untersuchungen der entsprechenden Metallfolien beobachtet wurden. Dabei wird das Element mit dem

negativeren Redoxpotenzial jeweils durch die gestrichelte Linie und das Element mit dem positiveren Redoxpotenzial durch die strichpunktierte Linie gekennzeichnet.

Bei den Untersuchungen auf den beiden Legierungen TiFe50 und TiCu50 konnten für das Element Titan und auch für das Element Eisen bei einem Vergleich mit den Untersuchungen auf den entsprechenden Metallfolien Stoßratenverhältnissbereiche beobachtet werden, in denen die Kennzahlverläufe hin zu höheren als auch zu niedrigeren Stoßratenverhältnissen verschoben sind. Diese Tatsache läßt sich nicht allein durch Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute erklären. Demnach muss es unterschiedliche Einflüsse des Sauerstoffs auf ein Element in Abhängigkeit vom jeweiligen Legierungspartner geben.

Bei binären Legierungen, von denen beide Legierungskomponenten jeweils ein Redoxpotenzial im deutlich negativen Bereich aufweisen, sind für die Verläufe des Sekundärionenanteils $S(x^+)$ im Vergleich zu den Untersuchungen auf den Metallfolien nur leichte Unterschiede zu beobachten. Dies trifft für die beiden Elemente Gadolinium und Titan in der Legierung Gd-Ti80 zu. Hier konnte nur im Stoßratenverhältnissbereich kleiner eins für das Element mit dem positiveren Redoxpotenzial (Titan) im Vergleich zur reinen Titanfolie ein geringfügig niedrigerer Sekundärionenanteil festgestellt werden. Neben Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute kann diese Beobachtung dadurch erklärt werden, dass der bei niedrigeren Stoßratenverhältnissen in geringen Mengen vorhandene Sauerstoff mit einer signifikant höheren Wahrscheinlichkeit zuerst mit dem Gadolinium wechselwirkt und somit, im Gegensatz zur Situation auf der Titanfolie, nahezu kein Sauerstoff mehr zur Beeinflussung des Sekundärionenanteils $S(\text{Ti}^+)$ zur Verfügung steht.

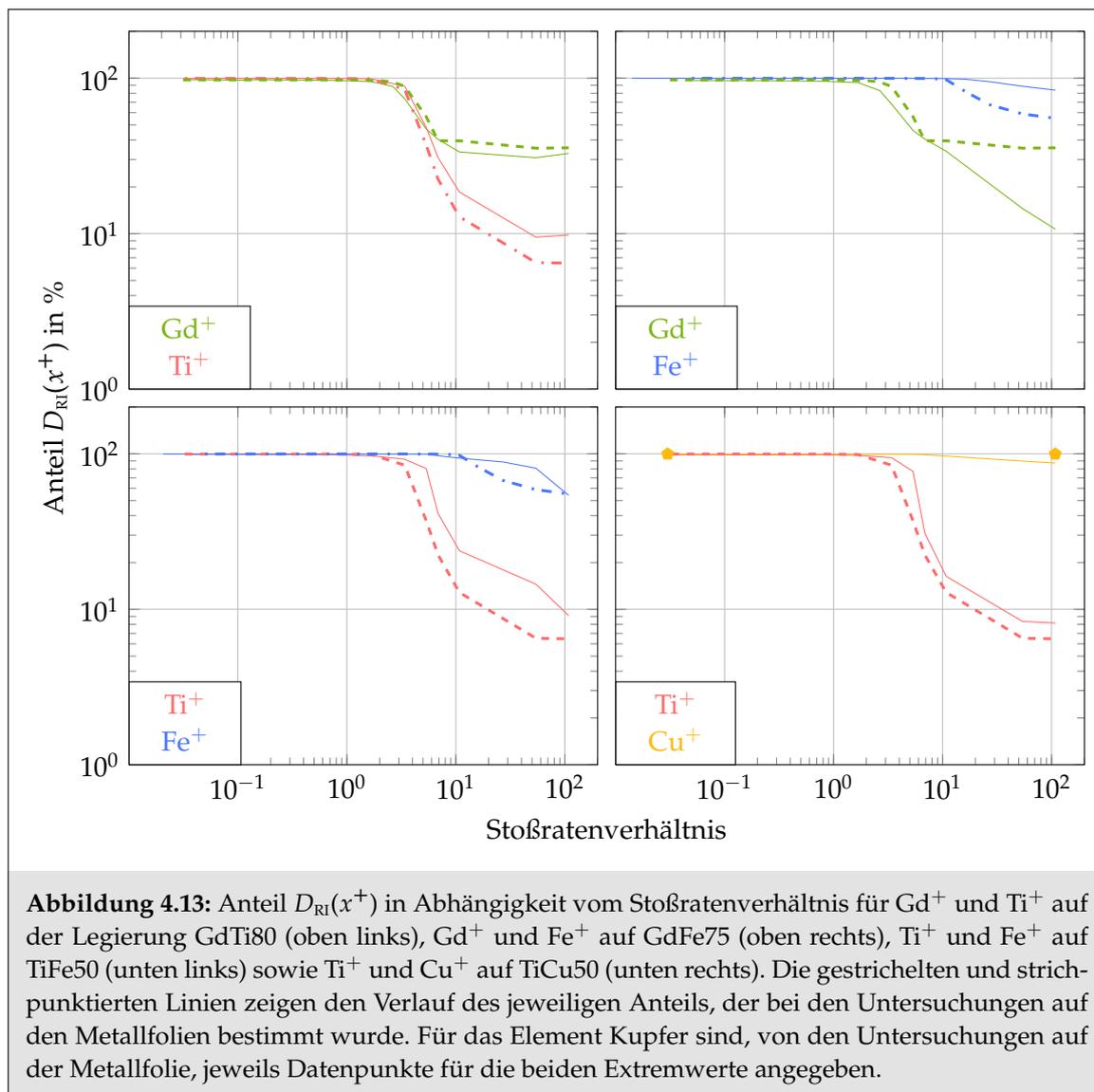
Weisen die beiden Legierungspartner starke Unterschiede bezüglich der Sauerstoffreaktivität auf, kommt es zu einem zum Teil signifikanten Einfluss auf die Verläufe der Sekundärionenanteile $S(x^+)$. Bei Untersuchungen auf den Legierungen TiFe50 und TiCu50 konnten für das Element Titan, für Stoßratenverhältnisse größer zwei, Verschiebungen der Kennzahlverläufe beobachtet werden, die durch Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute qualitativ erklärt werden können. Für das Element Eisen trifft dies auf den Stoßratenverhältnissbereich zwischen etwa fünf und gut zehn zu. In den jeweils verbleibenden Stoßratenverhältnissbereichen konnten Verschiebungen gezeigt werden, die nicht auf die Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeuten zurückzuführen sind. Hier muss somit eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff vorliegen. Für den Sekundärionenanteil $S(x^+)$ der Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial (Titan) können die Verschiebungen hin zu niedrigeren Stoßratenverhältnissen dadurch erklärt werden, dass bei vergleichbarem Sauerstoffangebot die im Vergleich zu den Metallfolien niedrigere Oberflächenkonzentration dieser Elemente über das vergleichsweise erhöhte Sauerstoffangebot zu einer Steigerung der Ionisierungswahrscheinlichkeit α führt, wodurch ein erhöhter Anteil intrinsisch ionisiert wird. Dementsprechend können die Verschiebungen hin zu höheren Stoßratenverhältnissen für den Sekundärionenanteil für das Element mit dem positiveren Redoxpotenzial (Eisen) damit erklärt werden, dass für Eisen, im Vergleich zu den Untersuchungen auf der Eisenfolie, weniger Sauerstoff als Wech-

selwirkungspartner zur Verfügung steht und die intrinsische Ionisierungswahrscheinlichkeit α für diese Legierungskomponente sinkt.

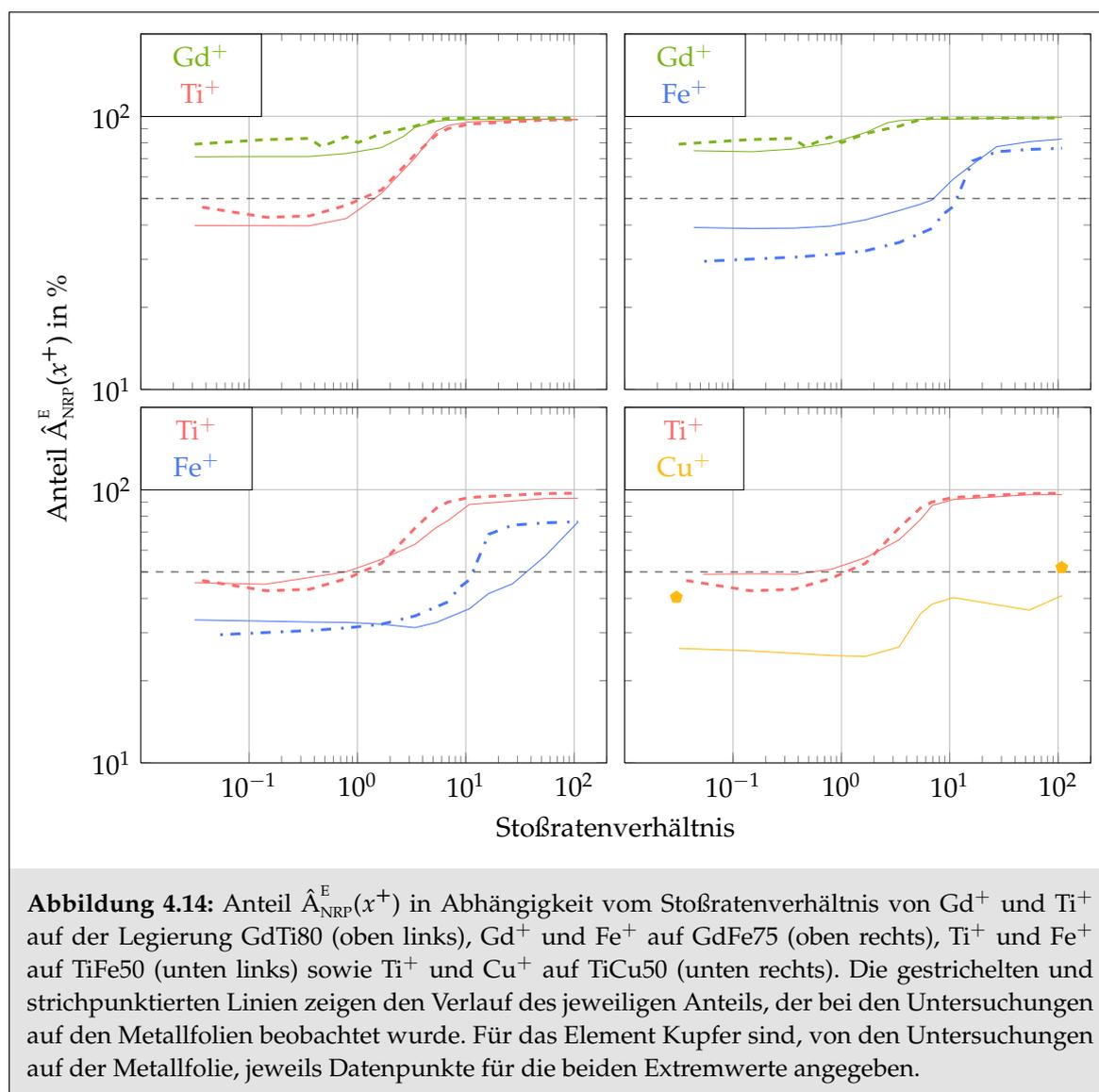
Auch bei Untersuchungen auf der Legierung GdFe75 konnten bezüglich des Sekundärionenanteils $S(\text{Fe}^+)$ deutliche Verschiebungen beobachtet werden. Insbesondere für Stoßratenverhältnisse größer zehn verläuft der Anteil $S(\text{Fe}^+)$ bei der Untersuchung der Legierung GdFe75 bei signifikant niedrigeren Werten als auf der Eisenfolie. Während der Anteil $S(\text{Gd}^+)$ bei deutlich höheren Werten verläuft. Diese Verschiebungen könnten allein durch Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute erklärt werden. Da bei den anderen Legierungen gezeigt werden konnte, dass die Änderung der totalen Zerstäubungsausbeute definitiv nicht den einzigen Einfluss darstellt, ist auch bei dieser Legierung damit zu rechnen, dass eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten besteht. Diese gegenseitige Beeinflussung kann durch die deutliche Erhöhung der intrinsischen Ionisierungswahrscheinlichkeit für das Element mit dem negativeren Redoxpotenzial erklärt werden. Für die entsprechende Legierungskomponente mit dem positiveren Redoxpotenzial stehen somit weniger Sauerstoffatome zur Wechselwirkung zur Verfügung. Der Anteil für diese Komponente verläuft aus diesem Grund bei niedrigeren Werten. Der Einfluss von Titan auf das Element Eisen in der Legierung TiFe50 ist geringer, da das Redoxpotenzial von Titan im Vergleich zu dem von Gadolinium positiver ist.

Eine Ausnahme bildet das Element Kupfer in der Legierung TiCu50. Obwohl Kupfer das Element mit dem positiveren Redoxpotenzial ist, konnten, im Vergleich zu den Analysen auf der Kupferfolie, bei Untersuchungen auf der Legierung signifikant höhere Werte für $S(\text{Cu}^+)$ beobachtet werden. Auf der Kupferfolie steigt der Sekundärionenanteil $S(\text{Cu}^+)$ bei Sauerstoffexposition lediglich um einen Faktor 10,57, während bei den FLS-SNMS Untersuchungen auf der TiCu50 Legierung ein Anstieg des Anteils um den Faktor von gut 1300 festgestellt werden konnte. Dieser signifikante Anstieg des Anteils $S(x^+)$ kann dadurch erklärt werden, dass der Haftkoeffizient für Sauerstoff auf der Legierung TiCu50, aufgrund der Anwesenheit des reaktiveren Elements Titan, deutlich, gegenüber der Situation auf der Kupferfolie, erhöht ist. Dadurch können die Kupferatome in der Festkörperoberfläche der Legierung überhaupt mit dem Sauerstoff wechselwirken und so für den beobachteten Anstieg des Anteils $S(x^+)$ sorgen.

Auch Unterschiede zwischen den Verläufen des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$, die auf den binären Metalllegierungen im Vergleich zu den Metallfolien beobachtet wurden, können nicht ausschließlich durch die Änderungen der Zerstäubungsausbeuten erklärt werden. Bei Untersuchungen der Legierung TiFe50 werden bezüglich des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$ für beide Legierungskomponenten Abweichungen hin zu höheren Stoßratenverhältnissen festgestellt. Aufgrund von Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeuten, wäre aber eine Verschiebung des Anteils $D_{\text{RI}}(\text{Fe}^+)$ hin zu niedrigeren Stoßratenverhältnissen zu erwarten. Die Änderungen können somit zumindest zum Teil durch eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff erklärt werden. Diese Wechselwirkung ist korreliert mit dem Redoxpotenzial der beteiligten Elemente.

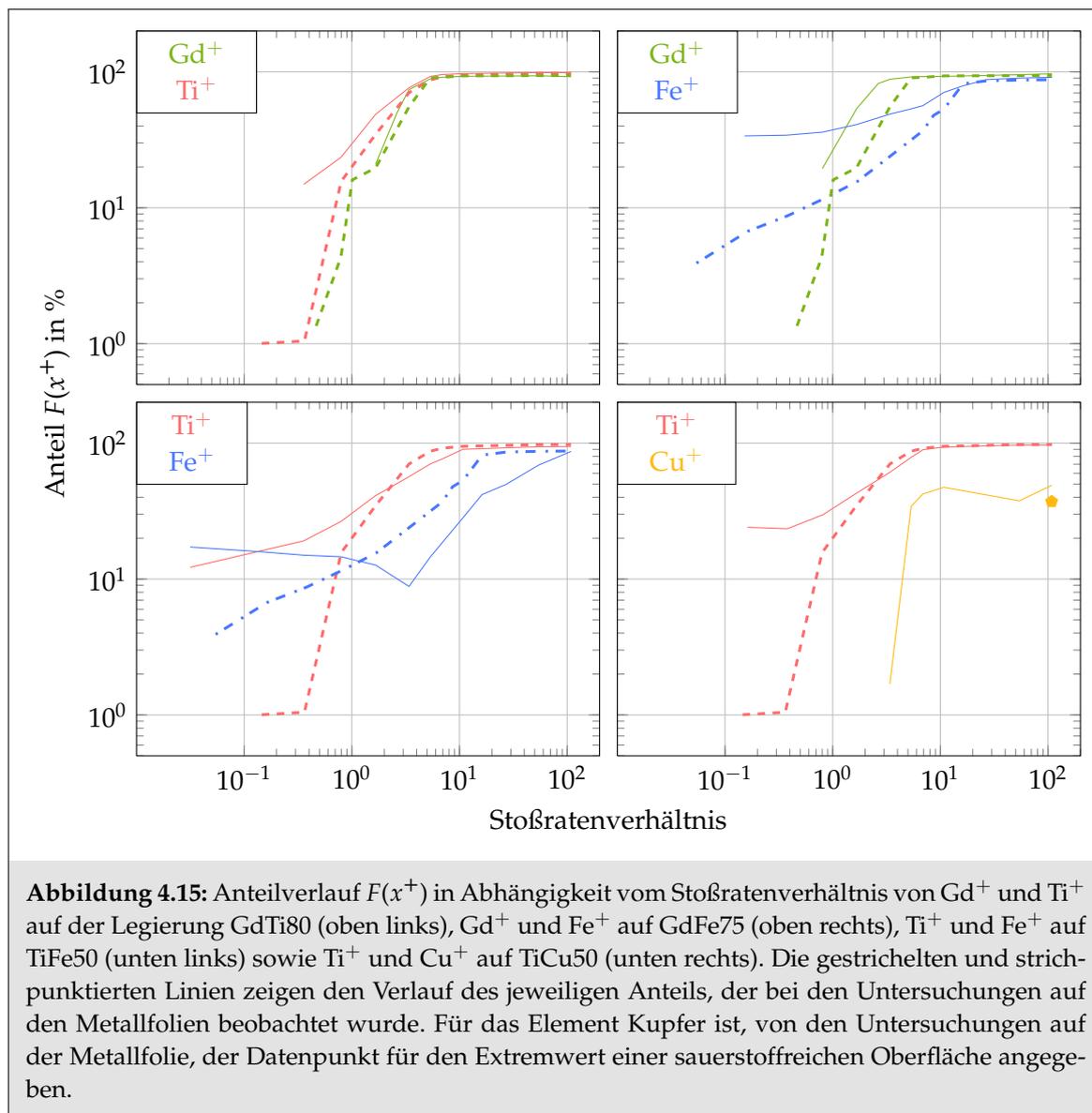


Für Elemente mit dem positiveren Redoxpotenzial wurden, mit Ausnahme des Elements Kupfer in der Legierung TiCu50, bei den Untersuchungen auf den Legierungen höhere Werte des Anteils $D_{\text{Ri}}(x^+)$ beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass für diese Elemente effektiv weniger Sauerstoff als Wechselwirkungspartner zur Verfügung steht, da dieser bevorzugt mit dem Legierungspartner mit dem negativeren Redoxpotenzial wechselwirkt. Dies kann insbesondere für das Element Eisen in der Legierung TiFe50 beobachtet werden. Entsprechend sollten für die Elemente mit dem negativeren Redoxpotenzial geringere Werte erreicht werden, da für diese Elemente effektiv mehr Sauerstoff zur Verfügung steht und demnach auch ein stärkerer Wechsel vom atomaren in den molekularen Zerstäubungskanal stattfindet. Für das Element Gadolinium werden entsprechende Veränderungen der Verläufe des Anteils $D_{\text{Ri}}(x^+)$ beobachtet. Zusätzlich zu dem Einfluss des Redoxpotenzials liegt Gado-



linium in den beiden Legierungen $GdTi80$ und $GdFe75$ nur mit 20 at% bzw. 25 at% vor. Diese Tatsache erhöht nochmals den beschriebenen Effekt. Die stärkeren Auswirkungen bei Untersuchungen der Legierung $GdFe75$ können durch die größere Redoxpotenzialdifferenz der beiden Elemente Gadolinium und Eisen, im Vergleich zu den beiden Elementen Gadolinium und Titan, erklärt werden. Das sich das Element Titan in den beiden Legierungen $TiFe50$ und $TiCu50$ gegenteilig verhält, also Verschiebungen hin zu höheren Werten beobachtet werden, kann dadurch erklärt werden, dass der Effekt der Änderung der totalen Zerstäubungsausbeuten in diesen Fällen stärker ist, als die gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander.

Auch bei der Betrachtung der Anteile $\hat{A}_{NRP}^E(x^+)$ und $F(x^+)$ (Abbildungen 4.14 und 4.15) sind gegenseitige Beeinflussungen der Legierungskomponenten untereinander zu beobach-



ten. Hierbei muss zunächst zwischen den Abweichungen der Anteile, die auf den Metallfolien und den Legierungen bestimmt wurden, im niedrigen und im hohen Stoßratenverhältnisbereich unterschieden werden. Im niedrigen Stoßratenverhältnisbereich dominiert, bezüglich des Anteils $\hat{A}_{NRP}^E(x^+)$, zum einen die nichtresonante Ionisierung zerstäubter Atome sowie im Falle der Photofragmentierung die Fragmentierung zerstäubter Metallcluster. Abweichungen der Anteile liegen, im Vergleich zu den Untersuchungen auf den Metallfolien, in einer Größenordnung, die beim Übergang zu den binären Metalllegierungen auf einer sauerstoffarmen Oberfläche beobachtet wurde (vgl. Tabelle 4.4 in Abschnitt 4.1.3, Seite 72.). Die Änderungen können somit nicht auf einen Einfluss des Stoßratenverhältnisses zurückgeführt werden. Da die Dominanz der zerstäubten Metallcluster bzw. der zerstäubten Metalloxidmoleküle bezüg-

lich des Stoßratenverhältnisses fließend ineinander übergehen, kann an dieser Stelle kein ausgezeichnetes Stoßratenverhältnis angegeben werden, bis zu dem die Abweichungen dementsprechend erklärt werden können.

Im hohen Stoßratenverhältnisbereich ab etwa 3,25 steigt der Einfluss zerstäubter Metalloxidmoleküle. Bezüglich des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ gewinnt die Photofragmentierung dieser Metalloxidmoleküle gegenüber der nichtresonanten Ionisierung zerstäubter Atome den weitaus größeren Einfluss. Neben Änderungen der Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, die auf eine gegenseitige Beeinflussung zurückgeführt werden können, sind Abweichungen auch aufgrund des Wechsels im molekularen Anteil φ_{mol} des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen von Metallclustern hin zu Metalloxidmolekülen möglich. Diese Abweichungen können durch Unterschiede in den Photofragmentierungswahrscheinlichkeiten auftreten.

Wie schon bei den Untersuchungen zum atomaren Anteil des detektierten Sekundärteilchenflusses beobachtet, ist auch für die Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ bei der Analyse von Legierungen mit Legierungskomponenten mit vergleichbarem Redoxpotenzial kaum ein Einfluss zu erkennen. Für Legierungen, deren Komponenten eine deutlich unterschiedliche Sauerstoffreaktivität aufweisen, werden dagegen signifikantere Unterschiede beobachtet. Für die jeweilige Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial entspricht der Verlauf des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ nahezu dem Verlauf, der bei den Untersuchungen auf den Metallfolien beobachtet wurde. Die Legierungskomponente mit dem positiveren Redoxpotenzial scheint demnach keinen Einfluss auf die Bildungswahrscheinlichkeit der Metalloxidmoleküle des Legierungspartners zu haben.

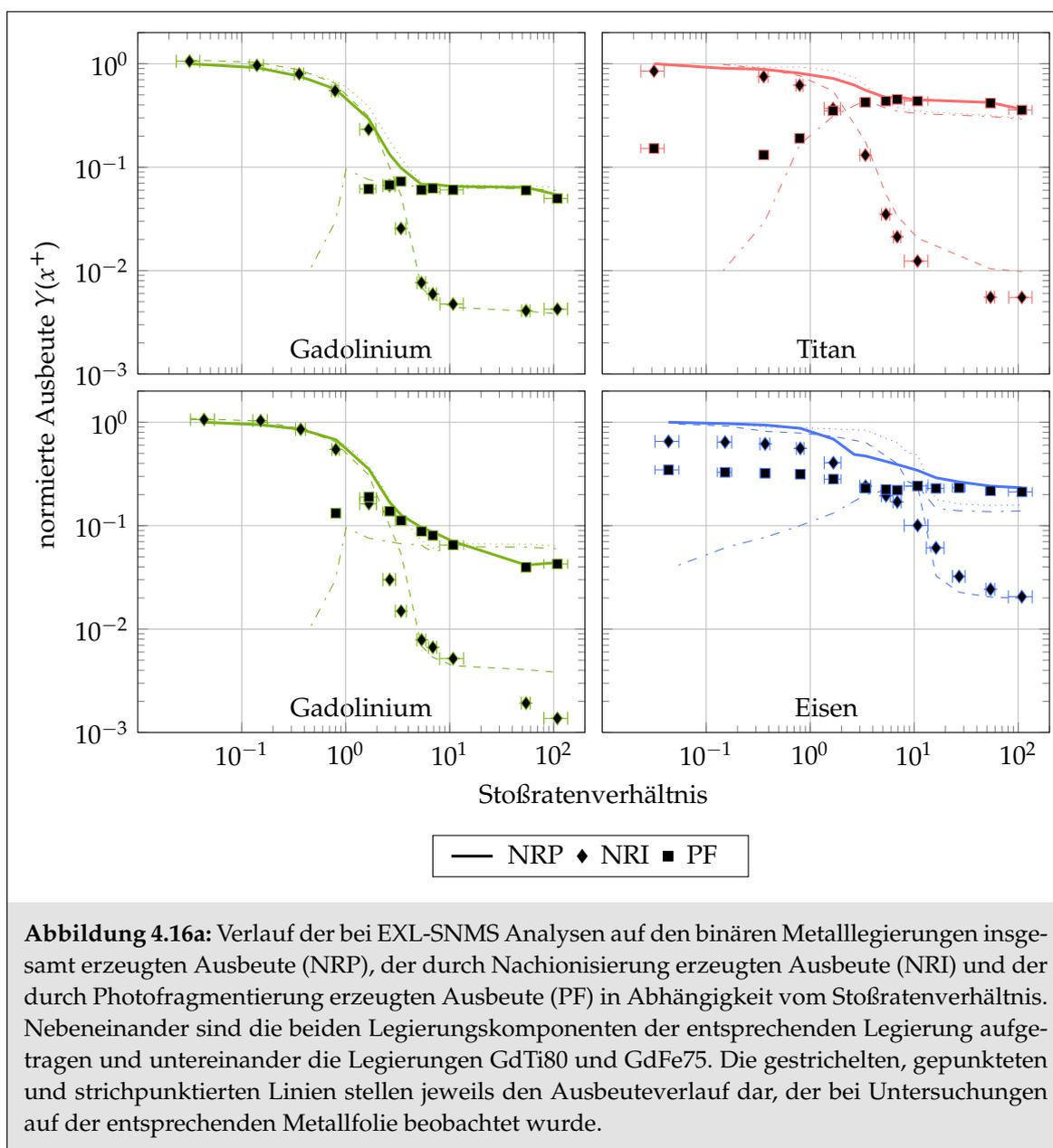
Definitiv ist eine gegenseitige Beeinflussung bei den Untersuchungen der Legierung TiFe50 zu erkennen. Hier verläuft insbesondere der Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(\text{Fe}^+)$ für das Element Eisen signifikant zu höheren Stoßratenverhältnissen verschoben. Aufgrund von Änderungen der totalen Zerstäubungsausbeute würde es aber zu einer Verschiebung hin zu niedrigeren Stoßratenverhältnissen kommen. Die beobachtete Verschiebung kann darauf zurückgeführt werden, dass zunächst das Element Titan mit dem negativeren Redoxpotenzial mit dem angebotenen Sauerstoff wechselwirkt. Erst wenn der Großteil der Titanatome in Wechselwirkung getreten ist, steht Sauerstoff für die Wechselwirkung mit dem Eisen zur Verfügung. Der Grund dafür, dass dieses Verhalten bei den anderen betrachteten Legierungen nicht in der Ausprägung zu erkennen ist, könnten unter anderem die Konzentrationen der Legierungskomponenten sowie die angesprochene Verschiebung von den zerstäubten Metallclustern zu den Metalloxidmolekülen sein. Eine entsprechende Verschiebung, aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander, kann für das Element Eisen in der Legierung TiFe50 auch bei der Betrachtung der Kennzahl $F(x^+)$ beobachtet werden. Auch hier kommt es zu signifikanten Verschiebungen, hin zu höheren Stoßratenverhältnissen.

Auch bei dem Vergleich der Aufspaltung der Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in die beiden Ausbeuten $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ bei den Untersuchungen auf den Metallfolien (vgl. Abbildung 4.11, Seite 107) und den Legierungen zeigen sich die Korrelationen mit dem Redoxpotenzial der beteiligten Elemente. Die drei Ausbeuten für die vier untersuchten Legierungen sind in den

Abbildungen 4.16a und 4.16b jeweils für die beiden Legierungskomponenten gegen das Stoßratenverhältnis aufgetragen. Waagrecht nebeneinander sind die Diagramme für die beiden Legierungskomponenten einer Legierung dargestellt. Links sind immer die Ausbeuteverläufe für das Element mit dem negativeren Redoxpotenzial gezeigt. Untereinander sind von oben nach unten die Legierungen GdTi80 und GdFe75 sowie TiFe50 und TiCu50 dargestellt. Die nicht durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf der jeweiligen Ausbeute, die bei Untersuchungen auf der entsprechenden Metallfolie bestimmt wurde. Gepunktet ist immer die Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, gestrichelt die Ausbeute $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ und strichpunktirt die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf der Ausbeute $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, der bei den Untersuchungen auf der entsprechenden Legierung bestimmt wurde. Die Symbole zeigen die bei den Analysen der Legierungen bestimmten Ausbeuten $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$. Unterschiede im Bereich kleiner Stoßratenverhältnis können, wie gerade angesprochen, auf ein unterschiedliches Zerstäubungsverhalten der Metallcluster zurückgeführt werden. Im Bereich höherer Stoßratenverhältnisse liegen Unterschiede in der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff vor. Genauere Stoßratenverhältnisbereiche können hier nicht angegeben werden, da diese beiden Effekte unabhängig voneinander sind und deren Anteil an den betrachteten Ausbeuten somit zum Teil auch parallel verlaufen.

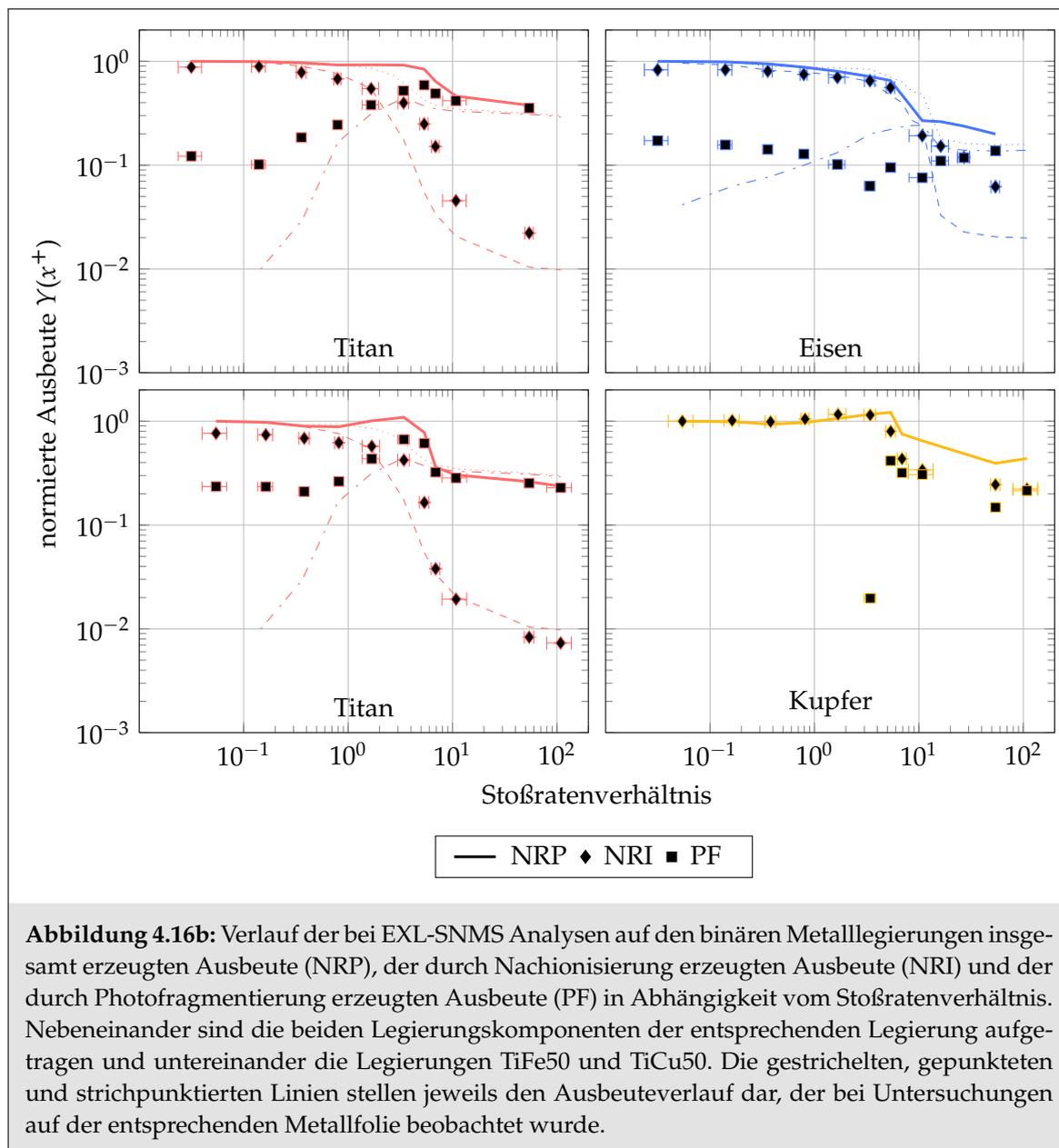
Für die Elemente Titan und Eisen liegt die Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ an durch Photofragmentierung erzeugter Ionen bei den Untersuchungen auf den Legierungen, im Stoßratenverhältnisbereich kleiner eins, zum Teil deutlich über den entsprechenden Ausbeuten, die bei den Analysen der Metallfolien erzielt wurden. Die Ausbeute $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ verläuft in diesem Stoßratenverhältnisbereich dementsprechend bei leicht niedrigeren Werten, als im Vergleich bei den Analysen auf den Metallfolien. Im gleichen Stoßratenverhältnisbereich konnte für das Element Gadolinium keine Ausbeute an Ionen, die durch Photofragmentierung erzeugt wurden, beobachtet werden. Auch bei den Analysen auf der Gadoliniumfolie wurde erst ab einem Stoßratenverhältnis von etwa 0,5 ein Anstieg der Ausbeute $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ festgestellt. Bei den Untersuchungen auf den gadoliniumhaltigen Legierungen konnten, im Vergleich zu den Analysen auf den Metallfolien, sogar erst für leicht höhere Stoßratenverhältnisse Ausbeuten $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ erzielt werden. Ein Grund hierfür ist der Rückgang an zerstäubten $\text{Gd}_n\text{-Clustern}$. Des Weiteren scheint die Zerstäubung von $\text{Gd}_n\text{M}_m\text{-Clustern}$, wobei M für das andere Element in der Legierung steht, sehr gering zu sein oder aber gadoliniumhaltige Metallcluster weisen eine deutlich höhere Stabilität auf.

Für den Stoßratenverhältnisbereich größer zwei, also den Bereich in dem die Wechselwirkung mit dem Sauerstoff, im Vergleich zur veränderten Metallclusterzerstäubung, einen deutlichen Einfluss erlangt, sind die Unterschiede zum Teil noch signifikanter. Hier zeigt sich auch für die beiden Ausbeuten $Y_{\text{NRI}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ die gegenseitige Beeinflussung der Legierungspartner in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial der beteiligten Elemente. Die geringste Beeinflussung zeigt sich zum einen für die Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial sowie zum anderen, wenn die Redoxpotenziale von beiden Legierungskomponenten einer binären Legierung im ähnlichen Bereich liegen. Dies kann zum Beispiel bei der



Legierung GdTi80 beobachtet werden. Für das Element Gadolinium zeigt sich nahezu im gesamten Stoßratenverhältnissbereich größer zwei keine Veränderung der Ausbeuteverläufe. Für das Element Titan zeigt sich in diesem Bereich ein leichter Einfluss. Hier liegt die Ausbeute, an durch Photofragmentierung erzeugter Titanionen, leicht höher.

Bilden zwei Elemente mit deutlich unterschiedlichem Redoxpotenzial eine binäre Legierung, zeigt sich ein deutlich stärkerer Einfluss auf die jeweiligen Ausbeuten. Der Einfluss ist dort insbesondere für das Element mit dem positiveren Redoxpotenzial zu beobachten. Für das Element Eisen kann dies im Falle der Legierungen TiFe50 und GdFe75 festgestellt werden. Ist



der Unterschied der Redoxpotenziale sehr groß, sollte der Einfluss auf das Element mit dem negativeren Redoxpotenzial nahezu nicht vorhanden sein. Als Beispiel kann das Element Titan in einer Legierung mit Kupfer genannt werden. Die Unterschiede die hier insbesondere im Stoßratenverhältnisbereich um 3,5 zu erkennen sind, ergeben sich aus einer erhöhten Photofragmentierung von Ti_nCu_m -Clustern.

Zusammenfassend kann für den quantitativen Elementnachweis in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis folgendes festgehalten werden. Bei der Betrachtung der entsprechenden Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{RI}$ und ${}^L V_{NRP}$, in Abhängigkeit vom Stoßraten-

verhältnis, wird klar, dass nur die Kenntnis relativer Empfindlichkeitsfaktoren für die beiden Extremsituationen einer sauerstoffarmen und einer sauerstoffreichen Legierungsoberfläche nicht zur vollständigen Beschreibung des quantitativen Elementnachweises ausreicht. Die festgestellten Änderungen der Verläufe in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis konnten qualitativ mit den Verläufen der Kennzahlen ebenso erklärt werden, wie auch die Wechsel zwischen den Erscheinungsformen der Verläufe bei einem Vergleich von ${}^L V_{RI}$ und ${}^L V_{NRP}$. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Korrelationen zwischen den Änderungen der Verläufe der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bzw. der Kennzahlen und dem Redoxpotenzial bestehen, sowie dass Unterschiede bezüglich des Einflusses des Sauerstoffs auf ein Element x in Abhängigkeit vom Legierungspartner vorliegt.

Bezüglich der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ergibt sich folgende Schlussfolgerung. Relative Empfindlichkeitsfaktoren sind weder für das jeweils andere Nachweisverfahren bzw. die andere Nachionisierungsmethode bei gleichem Sauerstoffangebot noch für ein geändertes Sauerstoffangebot bei dem gleichen Nachweisverfahren gültig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Quantitative Aussagen über die Konzentration von Elementen in Mehrkomponentensystemen sind unter anderem in der industriellen aber auch medizinischen Anwendung von großem Interesse. Bekannte Effekte, wie der Ionisierungsmatrixeffekt bei der Betrachtung von intrinsisch ionisierten Sekundärionen im Rahmen der Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS) erschweren den quantitativen Elementnachweis. Im Gegensatz dazu ermöglichen die Verfahren der FLS-SNMS und der EXL-SNMS prinzipbedingt eine Trennung des Zerstäubungsprozesses vom Ionisierungsprozess der zerstäubten Sekundärteilchen. Der intrinsische Ionisierungsmatrixeffekt beeinflusst bei diesen Verfahren den quantitativen Elementnachweis in erheblich geringerem Umfang. Sowohl bei der FLS-SNMS als auch bei der EXL-SNMS existieren elementspezifische Photoionisierungswahrscheinlichkeiten. Bei beiden Nachweisverfahren können außerdem Unterschiede bezüglich apparativer Größen, wie der Transmissions- und der Detektionswahrscheinlichkeit, vorliegen. Ein mit Hilfe dieser Verfahren durchgeführter quantitativer Elementnachweis ist daher nur mit Hilfe relativer Empfindlichkeitsfaktoren möglich. Unter der Annahme von überwiegend atomarer Zerstäubung erfassen relative Empfindlichkeitsfaktoren nach Wucher et al. (1988) und Wahl et al. (1995) neben den Ionisierungswahrscheinlichkeiten die genannten apparativen Größen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Zusammensetzung von mehrkomponentigen Festkörperoberflächen auf den quantitativen Elementnachweis mit den Verfahren der FLS- und der EXL-SNMS untersucht. Insbesondere wurde der Gültigkeitsbereich relativer Empfindlichkeitsfaktoren überprüft, die bei unterschiedlichen Oberflächensituationen bestimmt wurden. Hierzu wurden sowohl für die FLS-SNMS als auch für die EXL-SNMS spezifische relative Empfindlichkeitsfaktoren, in Abhängigkeit von der metallischen Matrix und der Sauerstoffkonzentration, auf der Festkörperoberfläche bestimmt und ihre Veränderung analysiert. Die Untersuchungen zur Überprüfung der Matrixabhängigkeit relativer Empfindlichkeitsfaktoren wurden durch die Betrachtung von Änderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen bei Analysen auf ausgewählten Metallfolien und binären Metalllegierungen realisiert. Es wurden gezielt die Elemente Titan, Eisen, Kupfer und Gadolinium mit deutlichen Unterschieden im Redoxpotenzial und somit auch in der Sauerstoffreaktivität ausgewählt, um zusätzlich zu untersuchen, ob Unterschiede bezüglich des Einflusses des Sauerstoffs auf ein Element x in Abhängigkeit vom Legierungspartner vorliegen.

Zunächst wurde der Einfluss der metallischen Matrix auf den quantitativen Elementnachweis untersucht. Dabei konnten bei den Analysen zum Teil signifikante Änderungen der relativen

Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang von den monoelementaren Metallfolien zu den binären Metalllegierungen beobachtet werden. Diese Änderungen liegen für die beiden Nachionisierungsmethoden der FLS-SNMS und EXL-SNMS in einem ähnlichen Bereich. Der größte Unterschied wurde bei Untersuchungen der Elementkombination Titan-Kupfer mit einem Faktor von gut zwei festgestellt. Dabei konnten die Änderungen nicht mit Verschiebungen im atomaren Teil des Sekundärteilchenflusses bezüglich des Anteils an intrinsisch ionisierten Sekundärionen $S(x^+)$ und des Anteils der aus der resonanten Ionisierung stammenden Sekundärionen $D_{\text{RI}}(x^+)$ in Zusammenhang gebracht werden. Auch die beobachteten Änderungen des Anteils $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$, mit dessen Hilfe Aussagen über Verschiebungen im molekularen Anteil des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen möglich sind, konnten die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht erklären.

Die vergleichbaren Faktoren bei FLS- und EXL-SNMS Analysen lassen den Schluss zu, dass, unabhängig von der Nachionisierungsmethode, andere Ursachen, wie zum Beispiel sekundäre Sputtereffekte, für die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren verantwortlich sind. So könnten die stärksten absoluten Änderungen, die sich insbesondere im Fall der gadoliniumhaltigen Legierungen gezeigt haben, zumindest teilweise aufgrund einer im Zuge des Zerstäubungsprozesses vorliegenden Anreicherung von Gadoliniumatomen an der Oberfläche erklärt werden. Für den quantitativen Elementnachweis kann festgehalten werden, dass auf monoelementaren Metallfolien bestimmte relative Empfindlichkeitsfaktoren beim Übergang zu binären Metalllegierungen ihre Gültigkeit verlieren.

Wie schon beim Übergang von monoelementaren Metallfolien zu binären Metalllegierungen, konnten auch beim Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) Legierungsoberfläche mit einer sauerstoffreichen (OS ②) Legierungsoberfläche zum Teil signifikante Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren festgestellt werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen in Abhängigkeit von der metallischen Matrix zeigen sich unter Sauerstoffexposition beim Vergleich der beiden Nachionisierungsmethoden bei der FLS-SNMS und der EXL-SNMS deutliche Unterschiede zwischen den absoluten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren. Der größte Unterschied lag bei Untersuchungen auf der TiCu50 Legierung mit einem Faktor von gut 17 vor. Im Falle der FLS-SNMS Analysen ändern sich die relativen Empfindlichkeitsfaktoren jeweils zugunsten des Elements mit dem positiveren Redoxpotenzial. Das gleiche Verhalten, aber in den meisten Fällen in abgeschwächtem Ausmaß, kann mit Ausnahme der Legierung TiFe50 für die relativen Empfindlichkeitsfaktoren beobachtet werden, die bei der EXL-SNMS bestimmt wurden.

Die Erklärung hierfür konnte in den Ergebnissen aus Untersuchungen zur Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen gefunden werden. Die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS-SNMS Untersuchungen sind auf den jeweils signifikanteren Rückgang an zerstäubten Atomen für die Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial zurückzuführen. Der Rückgang an Atomen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen wird durch die deutlichen Rückgänge der Anteile $D_{\text{RI}}(x^+)$ belegt. Diese Änderungen bezüglich des Anteils an zerstäubten Atomen, in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial der Ele-

mente sowie des Sauerstoffangebots an der Festkörperoberfläche, gehen mit einem Anstieg der Anzahl zerstäubter Metalloxidmoleküle einher, der bei Untersuchungen zur Flusszusammensetzung durch die Änderungen der Anteile $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ belegt werden konnte.

Bei EXL-SNMS Analysen führt der Anstieg in der Anzahl zerstäubter Moleküle eher zu einer Abschwächung der beobachteten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren und im Falle der Legierung TiFe50 sogar zu einer Änderung des relativen Empfindlichkeitsfaktors zugunsten des Elements mit dem negativeren Redoxpotenzial. Bedingt durch die erhöhte molekulare Zerstäubung gelangen bei der EXL-SNMS Ionen durch den Prozess der Photofragmentierung zurück in den Massenkanal der betrachteten Elemente, die dem Prozess der resonanten Ionisierung im Rahmen von FLS-SNMS Analysen nicht zur Verfügung stehen.

Bei der abschließenden Beurteilung von Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren müssen dazu noch die Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen der Legierungskomponenten berücksichtigt werden. Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Konzentrationsverhältnisse lässt zusätzlich auf eine gegenseitige Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff schließen, die mit dem Redoxpotenzial zusammenhängen kann.

Insgesamt sind die im Rahmen der Beschreibung der Änderung der Flusszusammensetzung beobachteten Änderungen somit größtenteils qualitativ mit den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren vereinbar. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass relative Empfindlichkeitsfaktoren, die auf einer sauerstoffarmen Legierungsoberfläche bestimmt wurden, beim Übergang zu einer sauerstoffreichen Oberfläche, im Falle der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Metalllegierungen, ihre Gültigkeit verlieren.

Die Abhängigkeit der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren vom Redoxpotenzial der beteiligten Legierungskomponenten konnte durch Experimente, bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen, bestätigt werden. Bei einer geringen Sauerstoffkonzentration reagiert der Sauerstoff bevorzugt mit der Legierungskomponente mit dem negativeren Redoxpotenzial. Für den Legierungspartner steht demnach effektiv weniger Sauerstoff zur Wechselwirkung zur Verfügung. Erst mit steigender Sauerstoffkonzentration reagiert auch diese Legierungskomponente vermehrt mit dem Sauerstoff und es kommt auch für dieses Element zum Wechsel zwischen atomarer und molekularer Emission.

Die bei den Experimenten beobachteten Änderungen verlaufen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration nicht gleichmäßig zwischen den beiden Extremwerten einer sauerstoffarmen und einer sauerstoffreichen Oberfläche. So durchläuft zum Beispiel die Änderung des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ bei FLS-SNMS Untersuchungen auf der Legierung Gd-Ti80 einen Extremwert bei einem Stoßratenverhältnis zwischen drei und vier. Des Weiteren konnten bei einem Vergleich der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren bei FLS-SNMS und bei EXL-SNMS Analysen deutliche Unterschiede beobachtet werden. So ändert sich der Verlauf des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$, der bei EXL-SNMS Analysen auf

der Legierung GdTi80 bestimmt wurde, im Vergleich zu dem Verlauf des relativen Empfindlichkeitsfaktors ${}^L V_{\text{RI}}$ dahingehend, dass kein Extremwert mehr durchlaufen wird. Stattdessen erreicht der entsprechende Verlauf direkt ein Plateau.

Im Falle der FLS-SNMS konnten die Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis, qualitativ mit den beobachteten Änderungen in der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen erklärt werden. Für jeweils das Element, zu dessen Gunsten sich der relative Empfindlichkeitsfaktor ändert, konnte ein geringerer Rückgang des Anteils $D_{\text{RI}}(x^+)$ gezeigt werden. Die Unterschiede der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{NRP}}$, die im Rahmen von EXL-SNMS Analysen bestimmt wurden, sind im Vergleich zu den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{RI}}$, unter der Annahme von jeweils relativ zueinander unveränderten Ionisierungswahrscheinlichkeiten β_{NRI} und β_{RI} bei der Photoionisierung atomarer Flusskomponenten, auf Veränderungen im Fluss zerstäubter Sekundärteilchen bezüglich molekularer Flusskomponenten zurückzuführen.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen, in Abhängigkeit von dem Sauerstoffangebot, war, dass Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{RI}}$, insbesondere bei Untersuchungen der gadoliniumhaltigen Legierungen, jeweils schon bei kleineren Stoßratenverhältnissen als die Änderungen der entsprechenden Anteile $D_{\text{RI}}(x^+)$ beginnen. Diese Änderungen können nicht mit den gerade diskutierten Verschiebungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen erklärt werden. Aufgrund der Sauerstoffexposition scheint es schon bei geringen Stoßratenverhältnissen, aufgrund einer Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff, zu Konzentrationsänderungen der betrachteten Elemente an der Legierungsoberfläche zu kommen. Diese Konzentrationsänderungen sind durch Unterschiede in der Sauerstoffreaktivität der Legierungskomponenten elementspezifisch. Dementsprechend kommt es zu unterschiedlichen Änderungen der Ausbeuten an nachgewiesenen Ionen, was zu den Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren führt, aber die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen noch nicht in einem Maße beeinflusst, der in den Kennzahlen sichtbar wird.

Neben den beschriebenen Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, die von der Sauerstoffkonzentration abhängig sind, konnte zusätzlich gezeigt werden, dass Unterschiede des Einflusses des Sauerstoffs auf ein Element x in Abhängigkeit vom Legierungspartner vorliegen. Auch unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen konnten die deutlichen Unterschiede in den Verläufen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^L V_{\text{NRP}}$ und ${}^L V_{\text{RI}}$ qualitativ erklärt werden. Die schon bei den Untersuchungen des Einflusses der metallischen Matrix beobachtete Abhängigkeit ist bei Sauerstoffexposition signifikant erhöht. Die jeweiligen Legierungskomponenten mit dem negativeren Redoxpotenzial wechselwirken bevorzugt mit dem Sauerstoff, was zu einer Umverteilung in der Flusszusammensetzung zulasten von Atomen und zugunsten von Metalloxidmolekülen führt. Die Ausprägung des beobachteten Effekts war dabei von zwei Faktoren maßgeblich abhängig. Zum einen vom Redoxpotenzial des

entsprechenden Legierungspartners in der betrachteten Legierung sowie zum anderen vom Konzentrationsverhältnis der beiden Legierungskomponenten.

Die gezeigten Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren, insbesondere für Sauerstoffkonzentrationen zwischen den beiden untersuchten Extremwerten einer sauerstoffarmen und einer sauerstoffreichen Legierungsoberfläche, machen deutlich, dass lediglich die Kenntnis relativer Empfindlichkeitsfaktoren für diese Extremwerte nicht zur vollständigen Beschreibung des quantitativen Elementnachweises von Legierungen ausreicht. Relative Empfindlichkeitsfaktoren sind weder für das jeweils andere Nachweisverfahren bzw. die andere Nachionisierungsmethode bei gleichem Sauerstoffangebot noch für ein geändertes Sauerstoffangebot bei dem gleichen Nachweisverfahren gültig.

Die im Rahmen dieser Arbeit anhand von Untersuchungen an vier binären Metalllegierungen vorgestellten Ergebnisse können durch weiterführende Messungen untermauert werden. Eine sinnvolle Ergänzung der durchgeführten Analysen wäre die Untersuchung der Abhängigkeit von Oxidationszuständen der Legierungskomponenten von der Sauerstoffkonzentration. Diese Informationen können mit Hilfe von XPS Analysen erhalten werden. Mit der Kenntnis der Abhängigkeit von Oxidationszuständen von der Sauerstoffkonzentration könnten Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen mit Änderungen des Oxidationszustandes in Zusammenhang gebracht werden. Somit wäre es möglich, Kennzahlverläufe in Abhängigkeit vom Oxidationszustand der Legierungskomponenten zu bestimmen. Hiermit ließe sich auch die Annahme bestätigen, dass Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren nicht aufgrund eines Wechsels des Oxidationszustandes bei geringeren Stoßratenverhältnissen beginnen als Änderungen der Kennzahlen.

Um die Abhängigkeit der beobachteten gegenseitigen Beeinflussung der Legierungskomponenten untereinander bezüglich der Wechselwirkung mit dem Sauerstoff vom Redoxpotenzial weiter zu untermauern und den Einfluss auf relative Empfindlichkeitsfaktoren genauer bestimmen zu können, müssen Untersuchungen mit weiteren Elementkombinationen durchgeführt werden. Für entsprechende Untersuchungen sollten Kombinationen von Elementen ausgewählt werden, die in der elektrochemischen Spannungsreihe einerseits benachbart sind bzw. andererseits deutliche Unterschiede im Redoxpotenzial aufweisen. Im Falle von Elementkombinationen, die vergleichbare Redoxpotenziale besitzen, wäre es sinnvoll, wenn diese den gesamten Bereich der elektrochemischen Spannungsreihe ausfüllen. Für Elementkombinationen mit deutlichen Unterschieden im Redoxpotenzial müssten Konzentrationsreihen durchgeführt werden, um den Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Legierungskomponenten auf die gegenseitige Beeinflussung zu untersuchen.

Schlussendlich wäre die Ausweitung der Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit relativer Empfindlichkeitsfaktoren sowie der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen und der gegenseitigen Beeinflussung der Legierungskomponenten auf drei- und mehrkomponentige Metalllegierungen nützlich.

6 Summary

Quantitative elemental analysis of the concentration of an element in multi component systems is of great interest. The quantification of the elemental composition of a sample surface with time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is affected by the known ionization matrix effect. In contrast laser secondary neutral mass spectrometry (Laser-SNMS) offers in principle a separation of the sputter process from the ionization process. Because of this the ionization matrix effect affects the quantification by a much smaller amount. There are two Laser-SNMS techniques used in this work. The dye-laser-system SNMS (DLS-SNMS) using a dye laser system for resonant ionization of sputtered neutral atoms and the excimer-laser SNMS (EXL-SNMS) using an excimer laser for nonresonant ionization of sputtered neutral atoms. Additional ions were generated during EXL-SNMS by photo-fragmentation processes of sputtered molecules. Both for DLS-SNMS and EXL-SNMS elemental specific ionization probabilities exist. Furthermore, for both ionization techniques elemental specific transmission and detection probabilities are available. Because of this the quantification of the elemental composition is only possible with known relative sensitivity factors.

In this work the influence of the chemical composition of multi component systems on the quantification using DLS-SNMS and EXL-SNMS measurements were investigated. In particular the area of validity of relative sensitivity factors which were appointed at different surface situations were determined. For this, specific relative sensitivity factors and changes of this relative sensitivity factors were determined for DLS-SNMS and EXL-SNMS analysis as a function of the metallic matrix and the oxygen concentration on the sample surface. For this, measurements on four metal foils and four binary alloys were carried out. The chosen alloy components show explicit differences in the redox potential and therefore in the oxygen reactivity. Thus additionally differences in the influence of oxygen on an alloy component as a function of the metal matrix were investigated.

Investigations of the influence of the metal matrix shows in parts significant changes of relative sensitivity factors by changing from pure metal foils to binary alloys. For both analysis techniques, DLS-SNMS and EXL-SNMS, the changes are almost the same. The greatest difference could be shown for the element combination titanium-copper with a factor of two. However, there is no correlation between the changes of the relative sensitivity factors and changes of the flux composition. The greatest changes of the flux composition are located in the low percentage range. The reason for the changes of the relative sensitivity factors could possibly be found in secondary sputter effects like enrichment of one alloy component at the surface during sputtering. With respect to the quantification of the elemental composition it

has been shown that relative sensitivity factors which are calculated from measurements on mono-elemental metal foils are not valid for binary alloys containing the same elements.

Additionally, the comparison of an oxygen-poor and an oxygen-rich alloy surface shows significant changes of relative sensitivity factors. Compared to the influence of the metal matrix the changes for both analysis techniques show significant differences under oxygen exposure. Measurements on a titanium-copper-alloy present the greatest difference between the relative sensitivity factors calculated on an oxygen-poor and an oxygen-rich alloy surface with a factor of 17. This changes are explained by changes in the secondary particle flux composition. The more significant decrease of the fraction of sputtered neutral atoms for the alloy component with the more negative redox potential lead to the observed changes of the relative sensitivity factors in DLS-SNMS analysis. The decrease of the fraction of sputtered atoms is attended by an increase of the fraction of sputtered metal oxide particles. Signal increase by photo-fragmentation of this sputtered metal oxides, leads to the observed weaker changes of the relative sensitivity factors during EXL-SNMS analysis. In sum, the observed changes in the secondary particle flux composition mostly explain qualitatively the changes of relative sensitivity factors. It can be concluded that relative sensitivity factors calculated from measurements on binary alloys with an oxygen-poor surface lose their validity by change over to binary alloys with an oxygen-rich surface.

Furthermore, the dependency of relative sensitivity factors on the redox potential of the alloy components has been shown by experiments with various oxygen concentrations. In the case of an oxygen-poor surface the oxygen interacts nearly completely with the alloy component with the more negative redox potential. For the other alloy component, the oxygen concentration effectively is lower. Only with increasing oxygen concentration the alloy component with the more positive redox potential interacts with the oxygen, too. Correspondingly the changeover from more atomic emission to more molecular emission could be observed for both alloy components. The function of changes of relative sensitivity factors in dependency of oxygen concentration shows in some cases of DLS-SNMS analysis extrema for oxygen concentrations between an oxygen-poor and an oxygen-rich surface situation. In contrast to the DLS-SNMS results in the case of EXL-SNMS analysis no extrema has been observed. Furthermore, differences of the influence of oxygen on an element in dependency on the other alloy component has been shown. The value of this observed effect depends on the redox potentials of the alloy components and their concentration ratio in the binary alloy. These results notably for oxygen concentration in the range between an oxygen-poor and an oxygen-rich surface situation reveal that only the knowledge of relative sensitivity factors for both extreme situations is insufficient for a complete description of the quantitative elemental analysis. It can be concluded that a relative sensitivity factor which is calculated for one analysis technique and for one oxygen concentration is not valid for the other analysis technique using the same oxygen concentration and is also not valid for the same analysis technique using other oxygen concentrations.

A Anhang

A.1 Berechnung der Zerstäubungsausbeute nach Yamamura

Die empirische Formel zur Berechnung der Zerstäubungsausbeute für den Fall eines senkrechten Beschusses einer Festkörperoberfläche lautet nach Yamamura u. Tawara (1996):

$$Y_Z = 4,2 \text{ nm}^{-2} \cdot \frac{\alpha \cdot S_n(E)}{U} \cdot \frac{1}{1 + \Gamma \cdot k_e \cdot \epsilon^{0,3}} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{PI}}}} \right]^s \quad (\text{A.1})$$

In dieser Formel werden die theoretischen Überlegungen von SIGMUND unter Verwendung der Beschreibung des Bremsvermögens nach Lindhard et al. (1963, 1968) mit experimentell ermittelten Daten kombiniert. Der dimensionslose Faktor α wird von Yamamura u. Tawara (1996) aufgeteilt

$$\alpha = \alpha^* \cdot Q(Z_2) \quad (\text{A.2})$$

wobei α^* von der Atommasse des Festkörpers M_2 sowie des Primärions M_1 und Q von der Ordnungszahl Z_2 des Festkörpermaterials abhängen. Für den Faktor α^* werden die besten Übereinstimmungen mit experimentell bestimmten Werten, mit einer abschnittsweise definierten Funktion des Atommassenverhältnisses M_2/M_1 erreicht:

$$\begin{aligned} \alpha^* &= 0,249 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0,56} + 0,0035 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1,5} & M_1 \leq M_2, \\ &= 0,0875 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{-0,15} + 0,165 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right) & M_1 \geq M_2 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Für das nukleare Bremsvermögen bzw. für dessen Bremsquerschnitt $S_n(E)$ wird eine semiempirische Formel verwendet (Lindhard et al. 1968).

$$S_n(E) = 0,8478 \cdot \frac{Z_1 \cdot Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot s_n^{\text{TF}}(\epsilon) \quad (\text{A.4})$$

Darin ist $s_n^{\text{TF}}(\epsilon)$ das auf dem THOMAS-FERMI Potenzial basierende, reduzierte Bremsvermögen (Matsunami et al. 1984):

$$s_n^{\text{TF}}(\epsilon) = \frac{3,441 \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot \ln(\epsilon + 2,718)}{1 + 6,355 \cdot \sqrt{\epsilon} + \epsilon \cdot (6,882 \cdot \sqrt{\epsilon} - 1,708)} \quad (\text{A.5})$$

mit der reduzierten Energie

$$\epsilon = \frac{0,03255}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E_{\text{PI}} \quad (\text{A.6})$$

Um das Zerstäubungsverhalten von sehr leichten Primärionen wie H^+ oder He^+ zu erfassen, wurde die von SIGMUND erstellte Formel um den Faktor $(1 + \Gamma \cdot k_e \cdot \epsilon^{0,3})^{-1}$ erweitert. Bei diesen Primärionen dominiert nicht das nukleare Bremsvermögen mit dem Bremsquerschnitt S_n sondern das elektronische Bremsvermögen mit dem Bremsquerschnitt S_e . Der Faktor Γ hat die Form:

$$\Gamma = \frac{W(Z_2)}{1 + \left(\frac{M_1}{7}\right)^3} \quad (\text{A.7})$$

Die Parameter $W(Z_2)$ und $Q(Z_2)$ sind für einige Primärion-Festkörpermaterial-Kombinationen bei Yamamura u. Tawara (1996) zu finden. Für nicht aufgeführte Kombinationen wird vorgeschlagen $Q = 1$ und $W = 0,35 \cdot U_s$ zu verwenden, wobei U_s die Sublimationsenergie darstellt. Der Parameter Q kann für nicht aufgelistete Primärion-Festkörpermaterial-Kombinationen alternativ mit einer von Seah (2005a, b) erstellten Formel berechnet werden. Der Koeffizient k_e beschreibt das elektronische Bremsvermögen nach Lindhard u. Scharff (1961):

$$k_e = 0,079 \cdot \frac{(M_1 + M_2)^{3/2}}{M_1^{3/2} \cdot M_2^{1/2}} \cdot \frac{Z_1^{2/3} \cdot Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \quad (\text{A.8})$$

Die Zerstäubung bricht bei sinkender Primärionenenergie unterhalb einer bestimmten Energie E_{th} ab. Dies geht mit dem Faktor $\left[1 - (E_{\text{th}}/E_{\text{PI}})^{0,5}\right]^5$ in Formel A.1 ein. Für eine Primärionenenergie größer oder gleich 10 keV hat dieser Faktor lediglich einen geringen Einfluss. Basierend auf der Theorie von Yamamura u. Bohdansky (1985), kann E_{th} nach der folgenden abschnittsweise definierten Formel berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{th}} &= U_s \cdot \frac{6,7}{\gamma} & M_1 \geq M_2, \\
 &= U_s \cdot \frac{1 + 5,7 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)}{\gamma} & M_1 \leq M_2
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Der Faktor γ beschreibt den Energieübertrag bei einem elastischen Stoß:

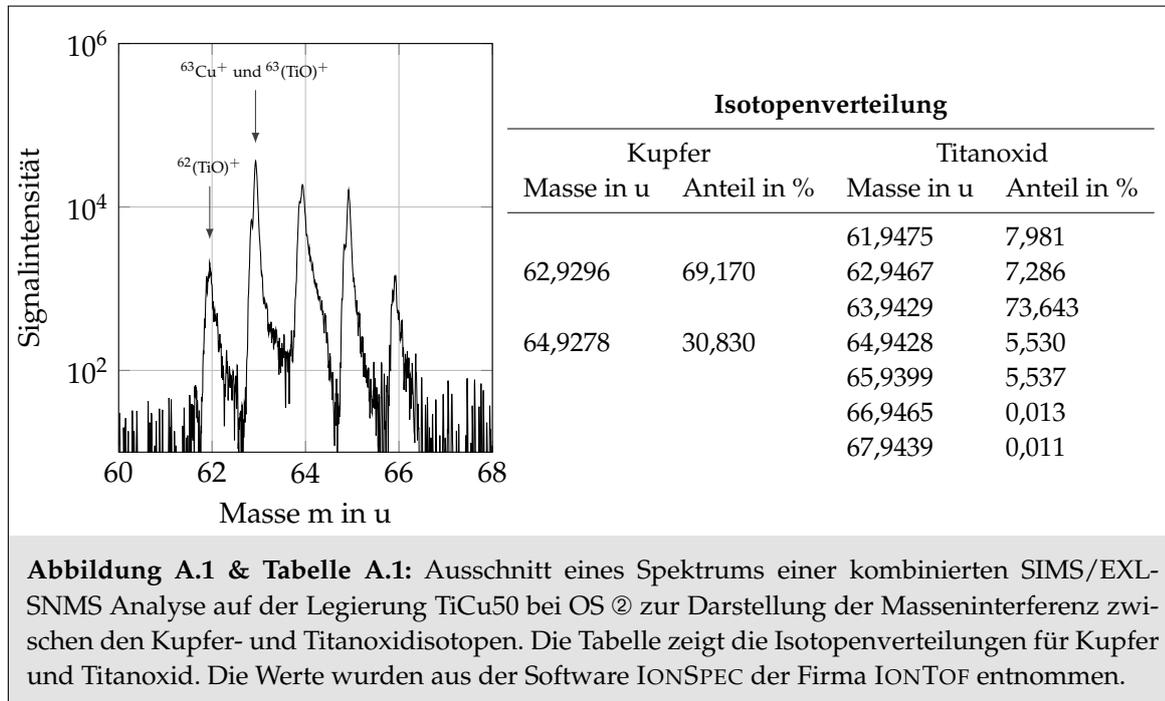
$$\gamma = \frac{4 \cdot M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \tag{A.10}$$

Der Exponent s ist ein weiterer von der Primärionen-Festkörpermaterial-Kombination abhängiger Faktor, der für einige Kombinationen bei Yamamura u. Tawara (1996) aufgeführt ist. Für nicht aufgeführte Kombinationen wird $s = 2,5$ vorgeschlagen.

Wird anstelle eines senkrechten Oberflächenbeschusses ein Primärionenbeschuss der Festkörperoberflächen unter einem abweichenden Winkel verwendet, ist eine Korrektur der ermittelten Zerstäubungsausbeuten notwendig. Beschreibt φ den Winkel zwischen Primärionentrajektorie und Oberflächennormalen, verläuft die Stoßkaskade für größere Winkel näher an der Oberfläche, so dass der Energieeintrag im Bereich Δx steigt und somit auch die Zerstäubungsausbeute zunimmt. Wird der Winkel zwischen Primärionentrajektorie und Festkörperoberfläche sehr flach, kommt es vermehrt zur Reflexion der Primärionen. In diesem Fall sinkt der Energieeintrag und damit auch die Zerstäubungsausbeute wieder. Die maximale Zerstäubungsausbeute für Primärionen im keV-Bereich findet sich nach Smentkowski (2000) im Winkelbereich von $\varphi = 60^\circ$ bis 80° .

Ist der Winkel φ nicht zu groß und somit der Einfluss der Reflexion der Primärionen an der Festkörperoberfläche vernachlässigbar klein, lässt sich die Winkelabhängigkeit in der Form $\cos \varphi^{-f}$ in die Formel zur Berechnung der Zerstäubungsausbeute einfügen. Der Exponent f ist nach Sigmund (1969a) abhängig vom Massenverhältnis M_2/M_1 und hat einen Betrag von etwa 1,6 für $M_2/M_1 < 3$.

A.2 Trennung von Cu^+ - und TiO^+ -Signalen



Bei den Untersuchungen auf der Legierung TiCu50 bei Sauerstoffexposition kommt es zu einer Masseninterferenz zwischen den beiden Isotopen des Elements Kupfer (^{63}Cu und ^{65}Cu) und den beiden Titanoxidmolekülen ($^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ und $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$). Für die Auswertung der Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses musste daher die Kupferausbeute zurückgerechnet werden. Für die Korrektur wurden die beiden Isotopenverteilungen des Elements Kupfer und des Metalloxyds TiO verwendet (vgl. Tabelle A.1). Für das Titanoxidmolekül $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ lag keine Masseninterferenz vor. Ausgehend von diesem Isotop wurde die Korrektur durchgeführt.

Zunächst wurde die Ausbeute dieses Isotopes bestimmt. Hierfür wurde eine Auswertefunktion der Software IONSPEC 4.1 der Firma IONTOF verwendet, die das Integral des ausgewählten Peaks¹ bildet. Über die Relation der Isotopenhäufigkeit dieses Isotopes und des Titanoxidmoleküls $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ welches eine Masseninterferenz mit dem Isotop ^{63}Cu bildet, wurde dessen Ausbeute berechnet. Im nächsten Schritt wurde die Gesamtausbeute dieser beiden interferierenden Peaks bestimmt. Anschließend wurde die berechnete Ausbeute des Titanoxidmoleküls $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ von dieser Ausbeute abgezogen. Das Ergebnis entspricht der Ausbeute des Kupferisotopes ^{63}Cu . Die Gesamtausbeute für das Element Kupfer wurde dann über das natürliche Isotopenverhältnis von Kupfer berechnet.

¹Als Peak wird der Bereich um einen signifikanten Spitzenwert bezüglich der aufgetragenen Größe bezeichnet. Zu einem Peak zugehörig sind demnach alle Datenpunkte, die sich vom Untergrund des Messsignals abheben.

Literaturverzeichnis

Andersen 1979

ANDERSEN, H. H.: The depth resolution of sputter profiling. In: *Appl. Phys.* 18 (1979), Nr. 2, S. 131–140. – DOI 10.1007/BF00934407
Zitiert auf Seite 7.

Andersen u. Sigmund 1974

ANDERSEN, N. ; SIGMUND, P.: Energy Dissipation by Heavy-ions in Compound Targets. In: *Matematisk-fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Volume* (1974). – ISSN 0023–3323
Zitiert auf Seite 8.

Arlinghaus 2010

ARLINGHAUS, H. F.: persönliche Mitteilung. (2010)
Zitiert auf Seite 49.

Arlinghaus 2011

ARLINGHAUS, H. F. ; FRIEDBACHER, Gernot (Hrsg.) ; BUBERT, Henning (Hrsg.): *Surface and thin film analysis - A compendium of principles, instrumentation, and applications*. Wiley-VCH, 2011. – S. 179 – 190
Zitiert auf Seite 1.

Behrisch 1981

BEHRISCH, R.: Introduction and overview. In: BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Sputtering by particle bombardment I* Bd. 47. Berlin : Topics in Applied Physics, 1981, S. 1–8
Zitiert auf Seite 4.

Behrisch 1983

BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Topics in Applied Physics*. Bd. 52: *Sputtering by particle bombardment II: Sputtering of alloys and compounds, electron and neutron sputtering, surface topography*. Berlin : Springer Verlag, 175 Fifth Ave, New York, Ny 10010, 1983
Zitiert auf Seite 9.

Benninghoven 1975

BENNINGHOVEN, A.: Developments in secondary ion mass spectrometry and applications to surface studies. In: *Surf. Sci.* 53 (1975), S. 596–625. – DOI 10.1016/0039–6028(75)90158–2
Zitiert auf Seite 11.

Benninghoven et al. 1987

BENNINGHOVEN, A. ; RÜDENAUER, F. G. ; WERNER, H. W.: *Chemical Analysis*. Bd. 86: *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. New York : John Wiley & Sons, 1987

Zitiert auf Seite 11.

Benninghoven u. Wiedmann 1978

BENNINGHOVEN, A. ; WIEDMANN, L.: Quantitative Bestimmung der Sekundärionenausbeuten sauerstoffbedeckter Metalle. In: *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen* 2784 (1978), Nr. 2784, S. 1–45

Zitiert auf den Seiten 1, 14, 34, 63 und 75.

Bergmann 1988

BERGMANN, T.: *Entwurf eines Flugzeit-Massenspektrometers und Messungen an Cäsiumoxidclustern*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 1988

Zitiert auf Seite 39.

Bergmann et al. 1989

BERGMANN, T. ; MARTIN, T. P. ; SCHABER, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometer. In: *Review of Scientific Instruments* 60 (1989), April, Nr. 4, S. 792–793. – ISSN 0034–6748

Zitiert auf Seite 23.

Betz 1980

BETZ, G.: Alloy sputtering. In: *Surf. Sci.* 92 (1980), Nr. 1, S. 283–309. – DOI 10.1016/0039–6028(80)90258–7. – ISSN 0039–6028

Zitiert auf Seite 10.

Betz u. Wehner 1983

BETZ, G. ; WEHNER, G. K.: Sputtering of multicomponent materials. In: BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Sputtering by particle bombardment II* Bd. 52. Berlin : Topics in Applied Physics, 1983, S. 11–90

Zitiert auf den Seiten 7 und 10.

Dullni 1985

DULLNI, E.: Laser fluorescence measurements of titanium sputtered from an oxygen covered surface. In: *Applied Physics A* 38 (1985), S. S. 131 – 138

Zitiert auf den Seiten 14 und 80.

Eckstein u. Preuss 2003

ECKSTEIN, W. ; PREUSS, R.: New fit formulae for the sputtering yield. In: *J. Nucl. Mater.* 320 (2003), August, Nr. 3, S. 209–213. – DOI 10.1016/S0022–3115(03)00192–2. – ISSN 0022–3115

Zitiert auf Seite 6.

Gades u. Urbassek 1995

GADES, H. ; URBASSEK, H. M.: Preferential sputtering of alloys - a molecular-dynamics study. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 102 (1995), August, Nr. 1-4, S. 261-271. – ISSN 0168-583X
Zitiert auf Seite 10.

Gedanken et al. 1982

GEDANKEN, A. ; ROBIN, M. B. ; KUEBLER, N. A.: Nonlinear photochemistry in organic, inorganic, and organo-metallic systems. In: *J. Phys. Chem.* 86 (1982), Nr. 21, S. 4096-4107.
– DOI 10.1021/j100218a004
Zitiert auf Seite 20.

Gerhard u. Plog 1983a

GERHARD, W. ; PLOG, C.: Secondary ion emission by nonadiabatic dissociation of nascent ion molecules with energies depending on solid composition .1. mathematical formulation and qualitative examination of a new emission conception for me+ ions. In: *Zeitschrift Für Physik B-condensed Matter* 54 (1983), Nr. 1, S. 59-70. – ISSN 0722-3277
Zitiert auf Seite 12.

Gerhard u. Plog 1983b

GERHARD, W. ; PLOG, C.: Secondary ion emission by nonadiabatic dissociation of nascent ion molecules with energies depending on solid composition .2. examination of the new emission conception by model-calculations of me+ yields and qualitative extension to other kinds of secondary ions. In: *Zeitschrift Für Physik B-condensed Matter* 54 (1983), Nr. 1, S. 71-86. – ISSN 0722-3277
Zitiert auf Seite 12.

Goldstein et al. 1992

GOLDSTEIN, J.I. ; NEWBURY, D.E. ; ECHLIN, P. ; JOY, D.C. ; ROMIG JR., A.D. ; LYMAN, C.E. ; FIORI, C. ; LIFSHIN, E.: *Scanning Electron Microscopy And X-ray Microanalysis*. 2. Auflage. New York and London : Plenum Press, 1992
Zitiert auf Seite 52.

Grischkowsky et al. 1983

GRISCHKOWSKY, D. ; YU, M. L. ; BALANT, A. C.: The effect of oxygen on the sputtering of metastable atoms and ions from ba metal. In: *Surface Science Volume* (1983). – ISSN 0039-6028
Zitiert auf Seite 80.

Göhlich 2001

GÖHLICH, A.: Investigation of time-of-flight and energy distributions of atoms and molecules sputtered from oxygen-covered metal surfaces by laser-aided techniques. In: *Applied Physics A* 72 (2001), S. S. 523-529
Zitiert auf Seite 14.

Ho et al. 1979

HO, P. S. ; LEWIS, J. E. ; CHU, W. K.: Preferred sputtering on binary alloy surfaces of the al-pd-si system. In: *Surface Science* 85 (1979), Nr. 1, S. 19–28. – ISSN 0039–6028
Zitiert auf Seite 10.

Hofer 1991

HOFER, W. O.: Angular, energy, and mass-distribution of sputtered particles. In: *Topics in Applied Physics* 64 (1991), S. 15–90. – ISSN 0303–4216
Zitiert auf Seite 13.

Holleman u. Wiberg 2007

HOLLEMAN, N. A. F.; W. A. F.; Wiberg ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 102. Auflage. Walter de Gruyter, 2007. – S. 1523
Zitiert auf Seite 44.

Homolka et al. 1995

HOMOLKA, P. ; HUSINSKY, W. ; NICOLUSSI, G. K. ; BETZ, G. ; LI, X.: Matrix effects of secondary neutrals: Laser postionization investigations of particles sputtered from clean and oxidized metals. In: *Physical Review B* 51 (1995), S. S. 4665–4667
Zitiert auf den Seiten 2 und 14.

Hurst u. Payne 1988

HURST, G. S. ; PAYNE, M. G.: *Principles and applications of resonance ionisation spectroscopy*. Bristol : Adam Hilger, 1988
Zitiert auf Seite 17.

Husinsky et al. 1984

HUSINSKY, W. ; BETZ, G. ; GIRGIS, I.: Ground-state and excited-state sputtering doppler-shift laser-fluorescence studies of cr and ca targets. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films Volume* (1984). – ISSN 0734–2101
Zitiert auf Seite 80.

Kelly 1978

KELLY, R.: Attempt to Understand Preferential Sputtering. In: *Nuclear Instruments & Methods* 149 (1978), S. 553–558. – ISSN 0029–554X
Zitiert auf Seite 10.

Kelly u. Sanders 1976

KELLY, R. ; SANDERS, J. B.: Recoil Implantation From a Thin Source .1. Underlying Theory and Numerical Results. In: *Surface Science Volume* (1976). – ISSN 0039–6028
Zitiert auf Seite 10.

Kollmer 2001

KOLLMER, F.: *Abbildende Nanobereichsanalyse mit der Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Ionen (TOF-SIMS) und Neutralteilchen (Laser-SNMS)*, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2001

Zitiert auf Seite 53.

Lambropoulos u. Tang 1987

LAMBROPOULOS, P. ; TANG, X.: Multiple excitation and ionization of atoms by strong lasers. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987), Mai, Nr. 5, S. 821–832. – ISSN 0740–3224

Zitiert auf Seite 16.

Langewisch 2008

LANGEWISCH, G.: *Einsatz der Femtosekunden-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie zur Bestimmung der Energieverteilung zerstäubter Neutralteilchen*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2008

Zitiert auf Seite 22.

Lawless 1974

LAWLESS, K.R.: Oxidation of Metals. In: *Reports on Progress in Physics Volume 37* (1974), S. 231–316. – ISSN 0034–4885

Zitiert auf Seite 57.

Letokhov 1987

LETOKHOV, V. S.: *Laser Photoionization Spectroscopy*. Orlando : Academic Press, 1987

Zitiert auf Seite 17.

Letokhov et al. 1977

LETOKHOV, V. S. ; MISHIN, V. I. ; PURETZKY, A. A.: Selective photoionization of atoms by laser-radiation and its applications. In: *Prog. Quantum Electron.* 5 (1977), S. 139–203. – DOI 10.1016/0079–6727(79)90004–1. – ISSN 0079–6727

Zitiert auf Seite 17.

van Leyen 1993

LEYEN, D. van: *Systematische Untersuchungen zur Sekundärionenemission synthetischer Polymere*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1993

Zitiert auf Seite 12.

Lide 2008

LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 89. Auflage. Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008

Zitiert auf Seite 44.

Lilienkamp 1970

LILIENKAMP, R. H.: Methods of determining residual gas composition from residual gas analyzer data. In: *Proceedings of the Conference on Space Simulation Pages* (1970), S. 151–164

Zitiert auf Seite 65.

Lindhard et al. 1968

LINDHARD, J. ; NIELSEN, V. ; SCHARFF, M.: Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields. In: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 36 (1968), Nr. 10, S. 1–32
Zitiert auf den Seiten 6 und 128.

Lindhard u. Scharff 1961

LINDHARD, J. ; SCHARFF, M.: Energy dissipation by ions in kev region. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Nr. 1, S. 128–130. – DOI 10.1103/PhysRev.124.128. – ISSN 0031–899X
Zitiert auf Seite 129.

Lindhard et al. 1963

LINDHARD, J. ; SCHARFF, M. ; SCHIOTT, H.E.: Range concepts and heavy ion ranges. In: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33 (1963), Nr. 14, S. 1–42
Zitiert auf den Seiten 6 und 128.

Matsunami et al. 1984

MATSUNAMI, N. ; YAMAMURA, Y. ; ITIKAWA, Y. ; ITOH, N. ; KAZUMATA, Y. ; MIYAGAWA, S. ; MORITA, K. ; SHIMIZU, R. ; TAWARA, H.: Energy dependence of the ion-ionduced sputtering yields of monoatomic solids. In: *Atom. Data Nucl. Data Tables* 31 (1984), Nr. 1, S. 1–80. – DOI 10.1016/0092–640X(84)90016–0
Zitiert auf Seite 129.

Melngailis 1987

MELNGAILIS, J.: Critical Review: Focused ion beam technology and applications. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 5 (1987), Nr. 2, S. 469–495. – DOI 10.1116/1.583937
Zitiert auf Seite 38.

Murray u. Rabalais 1981

MURRAY, P. T. ; RABALAIS, J. W.: Ejection dynamics and electronic processes governing secondary particle-emission in sims. In: *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981), Nr. 5, S. 1007–1013. – DOI 10.1021/ja00395a002. – ISSN 0002–7863
Zitiert auf Seite 12.

Möller 2001

MÖLLER, J.: *Aufbau einer Kombinationsapparatur für die Sekundärionen- und die resonante Laser-Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie.* Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2001
Zitiert auf Seite 38.

Möllers 1996

MÖLLERS, R.: *Flugzeitmassenspektrometrische Untersuchungen zur Zerstäubung und Photoionisierung organischer Moleküle.* Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1996
Zitiert auf Seite 15.

München 2006

MÜNCHEN, J.: *Untersuchung der Emission von atomaren Gadoliniumneutralteilchen aus anorganischen und organischen Matrices mit dem Verfahren der resonanten Laser-SNMS*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2006
Zitiert auf den Seiten 2, 12, 16, 18, 29, 40, 50 und 80.

München et al. 2012

MÜNCHEN, J. ; LIPINSKY, D. ; ARLINGHAUS, H. F.: Signals of secondary ions and resonantly and nonresonantly ionized neutrals sputtered from binary alloys as a function of oxygen exposure. In: *Surf. Interface Anal.* (2012). – DOI 10.1002/sia.5027
Zitiert auf den Seiten 82, 84, 90 und 91.

Niehuis 1988

NIEHUIS, E.: *Entwicklung und Anwendung von hochauflösenden Flugzeitspektrometern für die statische Sekundärionen-Massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1988
Zitiert auf Seite 39.

NIST 0106

NIST: *National Institute of Standards and Technology*. Internetseite. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>. Version: 01.06.2012
Zitiert auf Seite 44.

Oechsner 1985

Kapitel Formation of sputtered molecules. In: OECHSNER, H.: *The physics of ionized gases*. World Scientific, 1985, S. S. 571–598
Zitiert auf Seite 14.

Oechsner et al. 1979

OECHSNER, H. ; RÜHE, W. ; STUMPE, E.: Comparative SNMS and SIMS studies of oxidized Ce and Gd. In: *Surface Science* 85 (1979), S. S. 289–301
Zitiert auf Seite 14.

Ono et al. 2007

ONO, T. ; SHIBATA, K. ; KENMOTSU, T. ; MURAMOTO, T. ; LI, Z. ; KAWAMURA, T.: Extended incident-angle dependence formula for physical sputtering. In: *J. Nucl. Mater.* 363 (2007), Juni, S. 1266–1271. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2007.01.178. – ISSN 0022–3115
Zitiert auf Seite 6.

Ostendorf 2000

OSTENDORF, R.: *Quantitativer Ionennachweis in der Flugzeitmassenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2000
Zitiert auf Seite 53.

Pachuta u. Cooks 1987

PACHUTA, S. J. ; COOKS, R. G.: Mechanisms in Molecular Sims. In: *Chemical Reviews Volume 87* (1987), Nr. 3, S. 647–669. – DOI 10.1021/cr00079a009. – ISSN 0009–2665
Zitiert auf den Seiten 4 und 12.

Plog et al. 1977

PLOG, C. ; WIEDMANN, L. ; BENNINGHOVEN, A.: Empirical formular for the calculation of secondary ion yields from oxidized metal surfaces and metal oxides. In: *Surface Science* 67 (1977), S. S. 581–588
Zitiert auf Seite 14.

Rietmann 2011

RIETMANN, T.: *Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweis-effizienz in der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie*, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2011
Zitiert auf Seite 34.

Rinnen 2009

RINNEN, S.: *Theoretische Beschreibung und experimentelle Optimierung der raum-zeitlichen Überlagerung zerstäubter Sekundärneutralteilchen mit gepulster Laserstrahlung*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2009
Zitiert auf Seite 55.

Rulle 1996

RULLE, J.: *Hochauflösende Abbildungen strukturierter organischer Oberflächen mit der TOF-SIMS*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1996
Zitiert auf Seite 38.

Schnieders 1999

SCHNIEDERS, A.: *Quantitative Surface Analysis by Laser Postionization of Sputtered Neutrals*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 1999
Zitiert auf Seite 15.

Seah 2005a

SEAH, M. P.: An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 229 (2005), April, Nr. 3–4, S. 348–358. – DOI 10.1016/j.nimb.2004.12.129. – ISSN 0168–583X
Zitiert auf Seite 129.

Seah 2005b

SEAH, M. P.: An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions (Erratum). In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 239 (2005), September, Nr. 3, S. 286–287. – DOI 10.1016/j.nimb.2005.07.178. – ISSN 0168–583X
Zitiert auf Seite 129.

Sigmund 1969a

SIGMUND, P.: Theory of sputtering: I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. In: *Phys. Rev.* 184 (1969), Nr. 2, S. 383–416
Zitiert auf den Seiten 4 und 130.

Sigmund 1969b

SIGMUND, P.: Theory of sputtering: I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. Errata. In: *Phys. Rev.* 187 (1969), Nr. 2, S. 768
Zitiert auf Seite 4.

Sigmund 1981

SIGMUND, P.: Sputtering by ion bombardment: theoretical concepts. In: BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Sputtering by particle bombardment I: physical sputtering of single-element solids*. Berlin : Springer Verlag, 1981, S. 9–71
Zitiert auf den Seiten 4, 6 und 8.

Sigmund u. Oliva 1993

SIGMUND, P. ; OLIVA, A.: Alloy sputtering at high fluence - preferential sputtering and competing effects. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 82 (1993), Juli, Nr. 2, S. 269–282. – ISSN 0168–583X
Zitiert auf Seite 10.

Slodzian 1975

SLODZIAN, G.: Some Problems Encountered in Secondary Ion Emission Applied to Elementary Analysis. In: *Surface Science* 48 (1975), Nr. 1, S. 161–186. – ISSN 0039–6028
Zitiert auf Seite 12.

Smentkowski 2000

SMENTKOWSKI, V. S.: Trends in sputtering. In: *Prog. Surf. Sci.* 64 (2000), Mai, Nr. 1, S. 1–58. – DOI 10.1016/S0079–6816(99)00021–0. – ISSN 0079–6816
Zitiert auf Seite 130.

Sohn 2011

SOHN, S.: *Integration eines durchstimmbaren Femtosekundenlasersystems in eine Laser-Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie-Apparatur zur Nachionisierung von zerstäubten Atomen und Molekülen*, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2011
Zitiert auf Seite 53.

Staudt u. Wucher 2002

STAUDT, C. ; WUCHER, A.: Generation of large indium clusters by sputtering. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), August, Nr. 7, S. 075419. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.075419. – ISSN 1098-0121

Zitiert auf Seite 13.

Steinhoff 2004

STEINHOFF, J.: *Entwicklung und Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers mit optimierter Akzeptanz und Transmission für den hocheffizienten Nachweis durch Ionenbeschuss zerstäubter Neutralteilchen nach resonanter Lasernachionisierung*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2004

Zitiert auf Seite 39.

Taylor 1964

TAYLOR, G. I.: Disintegration of water drops in electric field. In: *Proc. Roy. Society of London A* 280 (1964), Nr. 138, S. 383–397

Zitiert auf Seite 38.

Thomas 1977

THOMAS, G. E.: Letter to the editor. In: *Radiat. Eff.* 31 (1977), Nr. 3, S. 185–186. – DOI 10.1080/00337577708233276

Zitiert auf Seite 13.

Thompson 1968

THOMPSON, M. W.: The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. In: *Philos. Mag.* 18 (1968), S. 377–414

Zitiert auf Seite 6.

Urbassek 2001

URBASSEK, H. M.: Status of cascade theory. In: VICKERMAN, J. C. (Hrsg.) ; BRIGGS, D. (Hrsg.): *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. Chichester : IM Publications and SurfaceSpectra, 2001, S. 139–159

Zitiert auf Seite 5.

Urbassek 2006

URBASSEK, H. M.: Sputter theory. In: SIGMUND, P. (Hrsg.): *Ion beam science solved and unsolved problems - Part II* Bd. 52:2. Matematisk-fysiske Meddelelser, 2006, S. 433–463

Zitiert auf Seite 13.

Vering 2008

VERING, G.: *Entwicklung einer Methodik zur Charakterisierung der Zusammensetzung des ionenbeschussinduzierten Sekundärteilchenflusses durch Vergleich der Ausbeuteanteile photoinduzierter Ionenbildungsprozesse*. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität, Diss., 2008

Zitiert auf den Seiten 2, 14, 29, 30, 31, 47, 48 und 63.

Wahl et al. 1995

WAHL, M. ; KOCH, D. ; BERTHOLD, W. ; WUCHER, A.: Relative elemental sensitivity factors in nonresonant laser-SNMS. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 353 (1995), Oktober, Nr. 3, S. 354–359. – DOI 10.1007/BF00322068. – ISSN 0937–0633

Zitiert auf den Seiten 1, 24, 33, 63 und 121.

Wei et al. 2008

WEI, Q. M. ; LI, K. D. ; LIAN, J. ; WANG, L. M.: Angular dependence of sputtering yield of amorphous and polycrystalline materials. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008), September, Nr. 17, S. 1720021–1720024. – DOI 10.1088/0022–3727/41/17/172002. – ISSN 0022–3727

Zitiert auf Seite 6.

Williams 1979

WILLIAMS, P.: The sputtering process and sputtered ion emission. In: *Surf. Sci.* 90 (1979), Nr. 2, S. 588–634. – DOI 10.1016/0039–6028(79)90363–7

Zitiert auf Seite 12.

Williams 1983

WILLIAMS, P.: Sputtered ion ejection from ionic materials. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 53 (1983), S. 101–109. – ISSN 0168–1176

Zitiert auf Seite 12.

Winterbon et al. 1970

WINTERBON, K. B. ; SIGMUND, P. ; SANDERS, J. B.: Spatial Distribution of Energy Deposited by Atomic Particles in Elastic Collisions. In: *Matematisk-fysiske Meddelelser Udgivnet Af Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Volume* (1970)

Zitiert auf Seite 9.

Wucher 2001

WUCHER, A.: Laser Post-Ionisation: Fundamentals. In: VICKERMAN, J. C. (Hrsg.) ; BRIGGS, D. (Hrsg.): *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. Chichester : IM Publications and Surface Spectra, 2001, S. 347–373

Zitiert auf den Seiten 15 und 19.

Wucher 2002

WUCHER, A.: Formation of Clusters in Sputtering. In: *Bulletin of the Russian Academy of Sciences* 66 (2002), S. S. 539

Zitiert auf Seite 13.

Wucher 2006

WUCHER, A.: Sputtering: experiments. In: SIGMUND, P. (Hrsg.): *Ion beam science solved and unsolved problems - Part II* Bd. 52:2. *Matematisk-fysiske Meddelelser*, 2006, S. 405–432

Zitiert auf Seite 13.

Wucher et al. 1988

WUCHER, A. ; NOVAK, F. ; REUTER, W.: Relative elemental sensitivity factors in secondary neutral mass-spectrometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), Jul-aug, Nr. 4, S. 2265–2270. – DOI 10.1116/1.575022. – ISSN 0734–2101
Zitiert auf den Seiten 1, 24, 33, 63 und 121.

Yamamura 1984

YAMAMURA, Y.: An empirical formula for angular dependence of sputtering yields. In: *Radiat. Eff. Defects Solids* 80 (1984), Nr. 1-2, S. 57–72. – DOI 10.1080/00337578408222489. – ISSN 1042–0150
Zitiert auf Seite 6.

Yamamura u. Bohdanský 1985

YAMAMURA, Y. ; BOHDANSKY, J.: Few collisions approach for threshold sputtering. In: *Vacuum* 35 (1985), Dezember, Nr. 12, S. 561–571. – DOI 10.1016/0042–207X(85)90316–1. – ISSN 0042–207X
Zitiert auf Seite 129.

Yamamura et al. 1983

YAMAMURA, Y. ; MATSUNAMI, N. ; ITOH, N.: Theoretical studies on an empirical formula for sputtering yield at normal incidence. In: *Radiat. Eff. Defects Solids* 71 (1983), Nr. 1–2, S. 65–86. – DOI 10.1080/00337578308218604. – ISSN 1042–0150
Zitiert auf Seite 6.

Yamamura u. Tawara 1996

YAMAMURA, Y. ; TAWARA, H.: Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. In: *Atom. Data Nucl. Data Tables* 62 (1996), März, Nr. 2, S. 149–253. – DOI 10.1006/adnd.1996.0005. – ISSN 0092–640X
Zitiert auf den Seiten 6, 70, 128, 129 und 130.

Yu 1991

YU, M. L.: Charged and excited-states of sputtered atoms. In: *Topics in Applied Physics* 64 (1991), S. 91–160. – ISSN 0303–4216
Zitiert auf Seite 13.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schemata zur nichtresonanten Ionisierung.	16
2.2	Schemata zur resonanten Multiphotonenionisierung (RMPI).	18
2.3	Schematische Darstellung der Flusszusammensetzung zerstäubter Sekundärteilchen und der detektierten Ionenausbeuten bei SIMS Analysen, FLS-SNMS Analysen mit dem Farbstofflasersystem (F) und EXL-SNMS Analysen mit dem Excimerlaser (E).	27
3.1	Schematische Darstellung der ToF-Laser-SNMS Apparatur	37
3.2	Schematische Darstellung des Farbstofflasersystems zur resonanten Multiphotonenionisierung zerstäubter Atome.	40
3.3	Schema zur resonanten Nachionisierung von Titan.	45
3.4	Wellenlängenscan des Laserstrahls L2. Gekennzeichnet ist die verwendete Resonanzwellenlänge für den zweiten Anregungsschritt bei der resonanten Ionisierung von Titan.	46
3.5	Schema zur resonanten Nachionisierung von Eisen.	48
3.6	Schema zur resonanten Nachionisierung von Kupfer.	49
3.7	Schema zur resonanten Nachionisierung von Gadolinium.	50
3.8	Sekundärelektronenbild des mit der Sputterquelle, im Rahmen der durchgeführten ToF-Laser-SNMS Untersuchungen, erzeugten Beschusskraters auf der Legierung GdTi80. Gekennzeichnet sind die sieben Stellen an denen die Elementkonzentrationen mittels REM-EDX bestimmt wurden.	52
3.9	Schematische Darstellung eines Analysezyklus für eine Wiederholrate von 50 Hz.	54
3.10	Abhängigkeit der Signalintensität vom Xenon Partialdruck im Rezipienten.	61
4.1	Spektren einer SIMS Analyse, zweier FLS-SNMS Analysen sowie einer EXL-SNMS Analyse bei der Untersuchung der GdTi80 Legierung bei sauerstoffarmer Oberfläche.	66

4.2	Spektren einer SIMS Analyse, zweier resonanter FLS-SNMS Analysen mit dem Farbstofflasersystem sowie einer nichtresonanten EXL-SNMS Untersuchung mit dem Excimerlaser bei der Untersuchung der GdTi80 Legierung bei sauerstoffreicher Oberfläche.	77
4.3	Verlauf der Ausbeuten $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{RI}}$ bei FLS-SNMS Analysen der vier binären Metalllegierungen in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	90
4.4	Verlauf der Ausbeuten $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und der relativen Empfindlichkeitsfaktoren ${}^{\text{L}}V_{\text{NRP}}$ bei EXL-SNMS Analysen der vier binären Metalllegierungen in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	91
4.5	Anteil $D_{\text{RI}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	95
4.6	Anteil $S(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	96
4.7	Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	98
4.8	Anteil $F(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	99
4.9	Bei Untersuchungen auf Metallfolien erzeugte Ausbeuten $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$, $Y_{\text{RI}}^{\text{F}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	101
4.10	Bei Untersuchungen auf den Metallfolien berechnete Anteile $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	105
4.11	Ausbeuteverläufe der bei EXL-SNMS Analysen auf den Metallfolien insgesamt erzeugten Ionen (NRP), durch Nachionisierung erzeugten Ionen (NRI) und durch Photofragmentierung erzeugten Ionen (PF) in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	107
4.12	Anteil $S(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	110
4.13	Anteil $D_{\text{RI}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	113
4.14	Anteil $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	114
4.15	Anteil $F(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis für die Legierungskomponenten der Untersuchten Legierungen.	115
4.16a	Verlauf der bei EXL-SNMS Analysen auf den binären Metalllegierungen insgesamt erzeugten Ausbeute (NRP), der durch Nachionisierung erzeugten Ausbeute (NRI) und der durch Photofragmentierung erzeugten Ausbeute (PF) in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	118

-
- 4.16b Verlauf der bei EXL-SNMS Analysen auf den binären Metalllegierungen insgesamt erzeugten Ausbeute (NRP), der durch Nachionisierung erzeugten Ausbeute (NRI) und der durch Photofragmentierung erzeugten Ausbeute (PF) in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis. 119
- A.1 Ausschnitt eines Spektrums einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse auf der Legierung TiCu50 bei OS ② zur Darstellung der Masseninterferenz zwischen den Kupfer- und Titanoxidisotopen. 131

Tabellenverzeichnis

3.1	Daten des Farbstofflasersystems.	42
3.2	Daten des Excimerlasers.	43
3.3	Allgemeine Eigenschaften der untersuchten Elemente.	44
3.4	Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen - Titan	45
3.5	Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen - Eisen	48
3.6	Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen - Kupfer	49
3.7	Laserstrahlen im Wechselwirkungsvolumen - Gadolinium	50
3.8	Mittels REM-EDX Untersuchungen bestimmte Elementkonzentrationen in der Legierung GdTi80.	52
4.1	Bei einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse bei sauerstoffarmer Oberfläche auf den Metallfolien und Legierungen nachgewiesene Metallcluster und Metalloxidmoleküle.	68
4.2	Nach YAMAMURA berechnete Zerstäubungsausbeuten für monoelementare Metallfolien bei 25 keV Ga ⁺ -Ionenbeschuss unter einem Winkel von 45°.	70
4.3	Relative Empfindlichkeitsfaktoren für die FLS-SNMS $^M V_{RI}$ und $^L V_{RI}$ und für die EXL-SNMS $^M V_{NRP}$ und $^L V_{NRP}$ bei Untersuchungen auf den Metallfolien und Legierungen bei sauerstoffarmer Oberfläche. Zusätzlich sind die entsprechenden Änderungsfaktoren angegeben. Diese Faktoren sind normiert auf die relativen Empfindlichkeitsfaktoren, die bei Untersuchungen auf den Metallfolien bestimmt wurden.	70
4.4	Kennzahlen zur Beschreibung von Änderungen in der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beim Übergang von monoelementaren Metallfolien zu binären Metallegierungen.	72
4.5	Änderungen der Zusammensetzung des detektierten Sekundärteilchenflusses bezüglich der Metallcluster und Metalloxidmoleküle bei einer kombinierten SIMS/EXL-SNMS Analyse beim Übergang von einer sauerstoffarmen zu einer sauerstoffreichen Oberfläche.	78

4.6	Relative Empfindlichkeitsfaktoren für die FLS-SNMS ${}^L V_{\text{RI}}$ (resonante Multiphotonenionisierung) und für die EXL-SNMS ${}^L V_{\text{NRP}}$ (nicht-resonante Prozesse) bei Untersuchungen auf den Legierungen bei sauerstoffarmer Oberfläche (OS ①) und sauerstoffreicher Oberfläche (OS ②).	80
4.7	Kennzahlen $S(x^+)$ und $D_{\text{RI}}(x^+)$ zur Beschreibung von Änderungen im atomaren Teil φ_{at} der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen bei dem Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche.	82
4.8	Kennzahlen $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$ zur Beschreibung von Änderungen im molekularen Teil φ_{mol} der Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Sekundärteilchen beim Vergleich einer sauerstoffarmen (OS ①) und einer sauerstoffreichen (OS ②) Oberfläche.	84
4.9	Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Änderungen der relativen Empfindlichkeitsfaktoren für FLS-SNMS und EXL-SNMS Analysen auf den vier binären Metallegierungen.	93
4.10	Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Änderungen der bei Untersuchungen auf den Metallfolien erzeugten Ausbeuten $Y_{\text{SI}^+}(x^+)$, $Y_{\text{RI}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ in Abhängigkeit vom Stoßratenverhältnis.	103
4.11	Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der bei Untersuchungen auf den Metallfolien bestimmten Anteile $S(x^+)$, $D_{\text{RI}}(x^+)$, $\hat{A}_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $F(x^+)$	106
4.12	Kenndaten zur Beschreibung der Korrelation zwischen den Ausbeuteverläufen $Y_{\text{NRP}}^{\text{E}}(x^+)$ und $Y_{\text{PF}}^{\text{E}}(x^+)$ und dem Redoxpotenzial der Elemente.	108
A.1	Isotopenverteilung von Cu und TiO.	131

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt...

- ... Herrn Prof. Dr. H. F. Arlinghaus für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit.
- ... Herrn Dr. D. Lipinsky für das Korrekturlesen und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft bei allen physikalischen Fragestellungen.
- ... Meinen Bürokollegen/innen Stefan Rinnen, Christiane Stroht und Patrick Kathers für die nette Arbeitsatmosphäre im Büro und zusätzlich Herrn Dr. Thomas Rietmann, Herrn Dr. Andreas Heile und Herrn Dr. Sascha Sohn für Antworten zu Fragen zum Thema \LaTeX sowie für die großartige und oft auch lustige Zusammenarbeit im Labor 437a/b. Und auch für mächtig viel Spaß auch abseits von physikalischen Fragestellungen (z. B. beim Münz-Tischfußball Turnier mit dem Wahnsinnsziel, jemanden zu bestimmen, der ein defektes Teil in die feinmechanische Werkstatt bringen darf).
- ... Dem ehemaligen Arbeitsgruppenmitglied Herrn Dr. Guido Vering für die großartige Einarbeitung in das Verfahren der ToF-Laser-SNMS.
- ... Allen nicht genannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das immer gute und kollegiale Arbeitsklima.
- ... Herrn W. David und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die schnelle und präzise Arbeit bezüglich aller mechanischer Bauteile.
- ... Herrn W. Mai für den Bau sowie für die schnelle Reparaturen elektronischer Komponenten.
- ... Herrn PD Dr. S. Divinsky und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. G. Wilde für die Diskussionsbereitschaft zum Thema Legierungen sowie für die Möglichkeit REM-EDX Untersuchungen durchzuführen. Herrn Gerrit Reglitz für die Hilfestellung bei der Durchführung von REM-EDX Untersuchungen an meinen Legierungen.
- ... Meiner Frau Simone München, die mich auch in schwierigen Zeiten immer mit voller Kraft und Liebe unterstützt hat und mit mir so manchen Tiefpunkt gemeistert hat. Meinem Sohn Finn, der mir jeden Tag aufs Neue zeigt, was das eigentlich wichtige im Leben ist und mir damit unendlich Kraft gibt.
- ... Meinem Schwiegervater Herrn Horst Langner und meiner Mutter Frau Sibylle München für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Herrn Dr. Tim dos Santos für das Korrekturlesen der Summary. Sowie allen weiteren Familienmitgliedern für die Unterstützung und hier insbesondere Dirk und Ines Langner.
- ... Meinen Eltern, die mir durch ihre unerschöpfliche Unterstützung erst dieses Studium ermöglicht haben.

