

**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK**  
**GARCHING BEI MÜNCHEN**

Sekundärelektronenemission durch  
Ionenbeschuß von Goldoberflächen

Ion-Induced Electron Emission from  
Gold Surfaces

F. Thum

IPP 9/29

Juni 1979

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem  
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die  
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

June 1979

Abstract

The secondary electron emission due to impact of a variety of atomic, molecular and cluster ions on pure and contaminated gold surfaces was investigated with an ion-electron converter. The measured frequency distribution of the electron groups released in a single impact process was compared with a Polya distribution, from which the mean secondary electron yield was determined.

The velocity dependence of the SE yield from pure gold surfaces shows marked deviations from theoretical predictions. The results with contaminated surfaces are comparable with the SE emission from insulators.

The SE yield of one particle in a cluster ion or molecular ion is equal to the yield of an atomic ion of the same velocity. There are no nonlinear effects as in the emission of atoms in sputtering.

The dependence of the SE yield on the atomic number  $Z_1$  of the projectile ion shows continuous variation of the SE yield ranging over one order of magnitude, and so it is much stronger than for contaminated surfaces. Superposed on this  $Z_1$  oscillation is a fine structure in keeping with the step by step filling of the electron shells in the periodic system.

Juni 1979

Zusammenfassung

Mit einem Ion-Elektron-Konverter wurde die Sekundärelektronenemission beim Beschuß von reinen und kontaminierten Goldoberflächen mit einer Vielzahl von Atom-, Molekül- und Clusterionen untersucht. Die gemessene Häufigkeitsverteilung im Einzelprozeß ausgelöster Elektronengruppen wurde mit einer Polya-Verteilung verglichen und daraus die mittlere Sekundärelektronenausbeute bestimmt.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeute an reinen Goldoberflächen zeigt erhebliche Abweichungen von theoretischen Aussagen. Die Ergebnisse an kontaminierten Oberflächen sind mit der SE-Emission an Isolatoren zu vergleichen.

Die SE-Ausbeute eines Teilchens in einem Cluster- oder Molekülion ist gleich der Ausbeute des atomaren Ions gleicher Geschwindigkeit. Es treten keine nichtlinearen Effekte wie bei der Zerstäubung von Oberflächen auf.

Die Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z_1$  des Beschußions ergibt eine kontinuierliche Variation der SE-Ausbeute über den Bereich einer Größenordnung und ist damit sehr viel stärker als an kontaminierten Oberflächen. Dieser  $Z_1$ -Oszillation ist eine Feinstruktur überlagert, die mit der schrittweisen Füllung der Elektronenschalen im Periodensystem übereinstimmt.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Mechanismen der Ioneninduzierten Sekundärelektronenemission	
2.1 Potentialemission	3
2.2 kinetische Emission	7
3. Experimenteller Aufbau der Apparatur SEDUCE	
3.1 Differentiell gepumptes Vakuumsystem	14
3.2 Erzeugung der Sekundärionen	17
3.3 Ion-Elektron-Konverter	20
3.4 Meß- und Datenerfassungssystem	27
3.5 In-situ-Bedampfung des Konverters	29
4. Auswertung der Spektren	
4.1 Statistik der Ion-Elektron-Emission	31
4.2 Entfaltungsprogramme	36
4.3 Meßfehler	44
5. Messungen der Sekundärelektronenausbeuten an Stahl-, kontaminierten und reinen Goldoberflächen	
5.1 Abhängigkeit von der Clustergröße	45
5.2 Geschwindigkeitsabhängigkeit	49
5.3 Abhängigkeit von der Kernladungszahl des Beschußions	61
5.4 Molekülionen	69
5.5 Statistik der Ion-Elektron-Emission	76
6. Vergleich mit der Theorie der SE-Emission	
6.1 Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten	80
6.2 Abhängigkeit von der Kernladungszahl $Z_1$ des Beschußions	88
7. Zusammenfassung	94
Anhang	96
Literaturverzeichnis	99

## 1. Einleitung

Wenn energiereiche Teilchen auf einen Festkörper aufprallen, werden in elastischen Prozessen Atome angestoßen und ausgelöst, in inelastischen Stößen Elektronen und Photonen emittiert. Das Phänomen der Elektronenemission wurde bereits von Villard 1889 beobachtet, der damit die Erscheinung von Kathodenstrahlen in einer Gasentladungsröhre erklärte. Eine breite Anwendung fand die Emission von Sekundärelektronen im Nachweis geladener und neutraler Atome. Besonders in der Massenspektrometrie ist die genaue Messung kleinster Ionenströme von zentraler Bedeutung. Dazu werden meist Multiplier verwendet, an deren erster Dynode Teilchen Elektronen freisetzen, die durch Aufprall auf weitere Dynoden weitere Elektronen erzeugen, bis durch Vervielfachung ein meßbarer Strom erreicht wird. Entscheidend für den Vergleich verschiedener Elemente ist die Anzahl der Elektronen, die jeweils beim ersten Aufprall entstehen.

Wachsende Bedeutung erfährt die Sekundärelektronenemission in der Plasmaphysik und insbesondere in der Fusionsforschung, wo Plasmateilchen mit den Wänden wechselwirken (Vernickel 1978). Ausgelöste Elektronen beeinflussen Schichtpotentiale vor der ersten Wand, die wiederum auf Zerstäubungseffekte durch Ionen und den Energietransport durch Elektronen einwirken (Harbour und Harrison 1978).

Der Prozeß der Sekundärelektronenemission (SE-Emission) und damit die Anzahl durch ein Teilchen ausgelöster Elektronen ist von vielen Parametern abhängig, wie Art, Ladung und Zusammensetzung des Teilchens, das unter verschiedenem Winkel und Energie auf einen Festkörper prallt, sowie Ordnungszahl, Struktur und Oberflächenzustand des Targets selbst. Die SE-Emission liefert wichtige Aussagen zu anderen Wechselwirkungen von Teilchen mit Festkörpern, wie der Zerstäubung durch Ionen oder der Streuung an Oberflächen.

Die SE-Emission ist Gegenstand vieler Untersuchungen, die in Übersichtsdarstellungen zusammengefaßt sind (Kaminsky 1965, Medved und Strausser 1965, Abroyan et al. 1967, Krebs 1968, Carter und Colligon 1968, Krebs 1976). Die Vielzahl der Parameter verursacht eine bis heute nur lückenhafte Kenntnis der SE-Emission durch Teilchenbeschuß. So existiert auch keine umfassende theoretische Behandlung dieser Prozesse.

SE-Ausbeuten als Maß für die pro aufprallendes Teilchen ausgelösten Elektronen variieren über viele Größenordnungen. Der gemessene Bereich erstreckt sich von Promille - nur jedes tausendste Teilchen setzt ein Elektron frei - bis zu 100 Elektronen in jeder Wechselwirkung. Meist werden zur Bestimmung der Ausbeuten die Ströme auf ein Target und einen das Target umgebenden Kollektor miteinander verglichen. Da eine integrale Strommessung nur bis in einen Bereich von  $10^{-14}$  A möglich ist, sind bei kleinen Ausbeuten Ionenströme von  $10^{-10}$  A notwendig. Dabei besteht die Gefahr, daß mit der relativ starken Oberflächenbelastung von  $10^9$  Teilchen pro Sekunde der Zustand der Oberfläche während der Messung verändert wird. Zum anderen ist es schwierig, solche Ströme für alle Ionen herzustellen. Messungen mit Multipliern können wegen der Elektronenvervielfachungseffekte nur zu relativen Werten führen, im Gegensatz zu Strommessungen aber auch aus kleineren Intensitäten relative Ausbeuten liefern. Ein direkter Nachweis von im Einzelprozeß ausgelösten Elektronen ist mit Ion-Elektron-Konvertern möglich, in denen die Elektronen auf hohe Energie beschleunigt und auf einen Detektor gelenkt werden. Besitzt der Elektronendetektor ausreichende Auflösung, können die Ion-Elektron-Prozesse nach der diskreten Anzahl ausgelöster Elektronen sortiert werden. Auf diese Weise erhält man ein Häufigkeitsspektrum der Elektronengruppen, in dem der Mittelwert die SE-Ausbeute darstellt. Die gemessene Häufigkeitsverteilung gibt die statistische Verteilung der SE-Emissionsprozesse wieder.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der SE-Ausbeuten an einer definierten Oberfläche in Abhängigkeit von Art, Zusammensetzung und Energie der Beschüßionen. Als Oberfläche wurde Gold gewählt, da dieses Metall besonders gut zur Herstellung von reinen Schichten unter Ultrahochvakuumbedingungen geeignet ist. Weiter wird die Frage gestellt, wie sich die SE-Ausbeuten unter dem Einfluß oberflächlicher Verunreinigungen ändern.

## 2. Mechanismen der Ioneninduzierten Sekundärelektronenemission

Ein Ion trägt auf dem Weg zu einer Oberfläche zwei verschiedene Energiebeträge. Der eine ist ein potentieller Anteil in Form seiner Ionisierungsenergie, der andere seine kinetische Energie in Bezug zum Target. Die Ionen verursachen beim Aufprall unterschiedliche Sekundärprozesse. Der Übertrag potentieller Energie führt zur Emission von Elektronen und in geringem Maß von Photonen. Die kinetische Energie wird in elastischen und inelastischen Stößen mit Festkörperatomen umverteilt. Elastische Energieverluste führen zur Streuung der Ionen und Ausbildung der Stoßkaskade. Diese Mechanismen bestimmen überwiegend die Reichweite der Teilchen im Festkörper und bewirken bei ausreichendem Energieübertrag die Emission von Atomen und Ionen. Inelastische Energieverluste verursachen ähnlich wie der Übertrag potentieller Energie Emission von Elektronen und Photonen (Kaminsky 1965, Abroyan et al. 1967, Carter und Colligon 1968, Arifov 1969). Mit dem gewählten experimentellen Aufbau ist es möglich, die Ioneninduzierte Sekundärelektronenemission isoliert von anderen Oberflächeneffekten zu untersuchen.

### 2.1 Potentialemission

Die potentielle Energie des Ions oder eines angeregten Atoms wird durch Resonanz- und Augerprozesse oder Strahlungsübergänge freigesetzt. Dabei hat die Abregung durch Abgabe eines Photons nur eine Wahrscheinlichkeit der Größenordnung  $10^{-7}$  (Shekhter 1937), und kann daher vernachlässigt werden.

Bei der Resonanzneutralisation tunnelt ein Elektron aus dem Valenzband des Festkörpers in ein Anregungsniveau des Ions (Oliphant und Moon 1930). Nähert sich ein angeregtes oder metastabiles Atom einer Oberfläche, kann dieser Prozeß auch als Resonanzionisation in umgekehrter Richtung verlaufen, indem ein Elektron des Atoms in einen freien Zustand über dem Fermi-niveau eines Festkörperatoms tunnelt. Die Resonanzübergänge können nur bei Kreuzung von Energieniveaus auftreten, da wegen des Franck-Condon-Prinzips das Elektron bei einem Übergang Ort und Impuls nicht ändert. Das aus den Resonanzprozessen hervorgehende angeregte Atom bzw. Ion kann bei weiterer Annäherung an die Oberfläche bis auf weniger als  $3 \text{ \AA}$  (Hagstrum 1954) durch Augerprozesse abgeregt bzw. neutralisiert werden. Sowohl Augerabregung - ein Festkörperelektron besetzt den Grundzustand des angeregten Atoms und überträgt die Energie auf das angeregte Teilchenelektron - wie Augerneutralisation - das Festkörperelektron besetzt den Grundzustand des Ions und überträgt die Energie auf ein weiteres Festkörperelektron - verursachen Emission von Sekundärelektronen, sobald der Energieübertrag dieser Augerprozesse größer als die Austrittsarbeit der Oberfläche ist. Beim Übergang des Festkörperelektrons aus dem Leitungsband in den Grundzustand des angeregten Atoms bzw. Ions nimmt es eine Energie  $E_1$  auf, die höchstens der Differenz zwischen Ionisierungsenergie  $E_i$  und Austrittsarbeit  $\varphi$  entsprechen kann:

$$E_1 \leq E_i - \varphi$$

Da das Augerelektron mit der Energie  $E_2$  mindestens die Austrittsarbeit überwinden muß, um die Oberfläche zu verlassen,

$$E_1 = E_2 \geq \varphi$$

ergibt sich daraus die energetische Voraussetzung für die Emission von Sekundärelektronen durch die potentielle Energie eines Ions oder angeregten Atoms:

$$E_i \geq 2\varphi$$



Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Prozesse (Shekhter 1937, Cobas und Lamb 1944) folgt, daß bei der Annäherung eines Teilchens an die Oberfläche zuerst Resonanzprozesse stattfinden, falls sie energetisch möglich sind, und schließlich Augerprozesse zum Grundzustand führen.

Kishinevskii 1972 leitet aus der Theorie von Hagstrum 1954 eine lineare Abhängigkeit für die Sekundärelektronenausbeute  $\gamma_P$  von der Ionisierungsenergie  $E_i$ , der Fermienergie  $E_F$  und der Austrittsarbeit  $\varphi$  her:

$$\gamma_P = \frac{0,2}{E_F} (0,8 E_i - 2\varphi)$$

Baragiola et al. 1978b versuchen ohne Berücksichtigung der Fermienergie eine Kurvenanpassung an Ausbeuten für Edelgasionen an verschiedenen Oberflächen und finden für

$$\gamma_P = 0,0255 (0,8 E_i - 2\varphi)^{1,08}$$

eine Anpassung, die innerhalb derselben Fehlergrenze wie die Kishinevskii-Formel die Ergebnisse wiedergibt (Abb. 1).

Diese Abhängigkeiten gelten jedoch nur für atomare Teilchen. Moleküle, wie z.B.  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , lösen entsprechend ihrer Ionisierungsenergie weniger Elektronen aus dem Festkörper als Edelgase mit vergleichbarer Ionisierungsenergie (Propst und Lüscher 1963, Petrov 1974). Die Differenz läßt sich durch Anregung von Molekülschwingungen erklären, die den Energieübertrag bei der Neutralisation verringern und somit die Erzeugung von Sekundärelektronen vermindern. Messungen an einkristallinem Kupfer bestätigen diese Auffassung (Dorozhkin et al. 1975).

Einen starken Einfluß auf die SE-Ausbeuten hat der Zustand der Oberfläche. Adsorbiert man Gase an einer atomar sauberen Wolframoberfläche, reduziert das die Ausbeuten abhängig von der Art der adsorbierten Teilchen (Propst und Lüscher 1963).

Messungen der Austrittsarbeit an belegten Wolframoberflächen

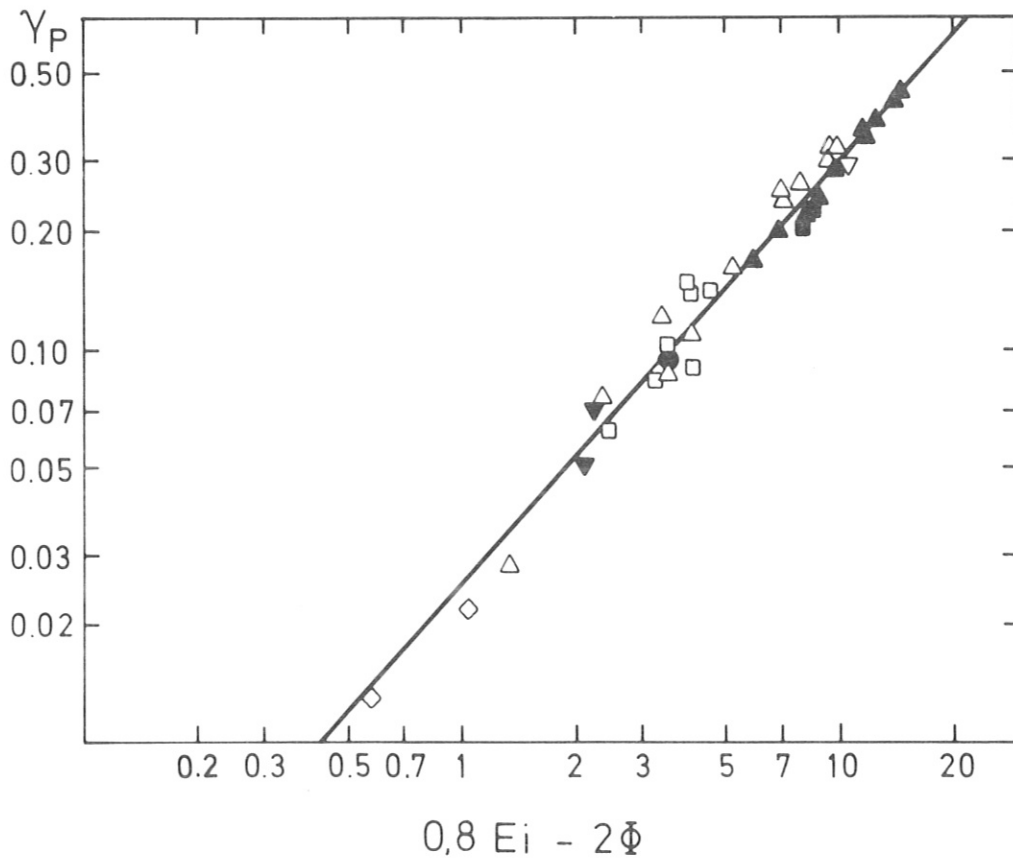


Abb. 1 Potentialemission  $\gamma_P$  in Elektronen/Ion von Edelgasen an verschiedenen Metalloberflächen nach Baragiola 1978b mit Daten von  $\blacktriangle, \triangle$  - Arifov 1969 (Ne, Ar),  $\bullet, \nabla, \blacktriangledown, \diamond, \blacksquare$  - Hagstrum 1977 (He, Ne, Ar, Kr, Xe) und  $\square$  Oechsner 1978 (Ar)

zeigen deutliche Erhöhungen gegenüber dem sauberen Metall (Adams und Germer 1971, Barford und Rye 1974), was aufgrund der Kishinevskii-Formel zu einer Abnahme der SE-Ausbeuten führt. Zusätzlich ändern Adsorbatschichten die Energieabhängigkeit der SE-Emission. Dieser Effekt kann durch Ladungsaustausch zwischen einfallendem Ion und den adsorbierten Molekülen verursacht werden (Khristov 1976).

## 2.2 Kinetische Emission

Während die experimentellen Beobachtungen bei Potentialemission von Elektronen gut durch die Theorie erklärt werden können, existiert keine ähnlich geschlossene Beschreibung der Effekte durch kinetische Elektronenemission (Arifov 1969, Parilis 1968, Carter und Colligon 1968).

Der erste theoretische Ansatz von Kapitza 1923 geht von einer lokalen Erhitzung der Oberfläche beim Aufprall eines Ions aus, die zu thermischer Emission von Elektronen führt. Morgulis 1934 berücksichtigt zusätzlich die Wärmeleitung und Strahlung der mikroskopischen Zone. Aber bereits Sommermeyer 1936 zeigt, daß der Wärmeaustausch zwischen Metallgitter und Elektronen in diesem nichtstationären System klein ist. Experimentelle Ergebnisse von Paetow und Walcher 1938 zeigen eine Abhängigkeit der SE-Emission von der Austrittsarbeit, und Ploch 1951 findet eine abnehmende SE-Emission bei steigender Isotopenmasse. Beide Resultate widersprechen dieser Theorie, in der die Ausbeuten mit steigender Masse zunehmen müßten.

Ein zweiter Mechanismus wäre die direkte Übertragung kinetischer Energie auf freie Metallelektronen im Leitungsband (Becker 1924, Schneider 1931). Auch Izmailov 1960 versucht SE-Emission durch Wechselwirkung der Ionen mit Leitungselektronen zu erklären. Retardierende Felder, die beim Stoß Ion-Targetatom auftreten, sollen dabei Leitungselektronen anregen. Dagegen spricht die Beobachtung, daß auch an Nichtleitern SE-Emission gefunden wird, die sogar ein Vielfaches der Ausbeuten an Metallen betragen kann (Batanov 1960, 1961, 1962). In einem elastischen Stoß eines Ions mit einem Elektron kann aufgrund der Stoßkinetik nur sehr wenig Energie übertragen werden. Im günstigsten Fall müßte ein Proton eine Energie von 8 keV besitzen, um das Elektron auf eine Energie im Bereich von 4 eV zu bringen, damit es die Austrittsarbeit überwinden kann. Aber bereits bei Energien größer 1 keV trägt die kinetische Emission stark zur SE-Emission durch Protonen bei (Baragiola et al. 1978a).

Aus diesen Gründen bleibt nur die Wechselwirkung des Ions mit gebundenen Festkörperelektronen als denkbarer Mechanismus für den Übertrag kinetischer Energie auf die Elektronen (Morgulis 1939, Gurtovoy 1940). Von Roos 1957 vernachlässigt die Bindung der Metallatome untereinander und beschreibt den Energieübertrag auf die freien Targetatome in Bornscher Näherung. Im betrachteten Energiebereich unter 10 keV sollen dabei alle Sekundärelektronen innerhalb einer Tiefe von weniger als  $10 \text{ \AA}$  erzeugt werden, und sofern sie einen Bewegungsimpuls zur Oberfläche besitzen, auch austreten können. Die Annahmen dieser Theorie sind zu stark vereinfacht, so daß ein weitergehender Vergleich mit experimentellen Daten nicht möglich ist.

Ein inelastischer Energieverlust des einfallenden Ions entsteht bei der gegenseitigen Durchdringung der Elektronenhüllen beim Stoß mit dem Targetatom. Kurzzeitig bildet sich eine molekülähnliche Formation (Hund 1927). Aufgrund des Pauli-Prinzips werden bei der Annäherung die Elektronenniveaus angehoben. Treten dabei Überschneidungen mit freien Energieniveaus auf, werden Elektronen in solche Zustände angeregt (Fano und Lichten 1965, siehe auch Kapitel 4.1). Schon Ploch 1951 diskutiert diesen Mechanismus des inelastischen Energieübertrags auf gebundene Elektronen.

Nach Parilis und Kishinevskii 1960 geschieht der Energieübertrag auf die Valenzelektronen im Target entsprechend dem Elektronenaustausch, wie ihn Firsov 1959 beim Stoß zweier Atome beschreibt. Da die Ionen im betrachteten Energiebereich bis 100 keV meist Geschwindigkeiten kleiner der gebundenen Elektronen besitzen, verläuft der Stoß adiabatisch. Dadurch wird mit dem Elektronenaustausch zwischen Ion und Targetatom auch ein Bewegungsimpuls übertragen. Dieser Energieübertrag ist mit geschwindigkeitsproportionalen Reibungskräften zu vergleichen.

Unabhängig von verschiedenen Schalenstrukturen erlaubt das statistische Modell von Thomas-Fermi Aussagen zum elektronischen bzw. inelastischen Energieverlust. Es beschreibt die Elektronen-

dichte, Austauschfrequenz und das abstoßende Potential zwischen den Atomen während des Stoßprozesses. Parilis und Kishinevskii 1960 leiten daraus einen Wirkungsquerschnitt für Anregung von Elektronen ins Leitungsband ab:

$$\sigma = 2 \pi \int_0^{P_1} (E(p)/J) p dp$$

Dabei ist  $E(p)$  die Energie, die beim Stoß mit einem Stoßparameter  $p$  übertragen wird,  $J$  eine mittlere Ionisierungsenergie der äußeren Schalen des Ions. Durch Begrenzung auf kleine Stoßparameter und Ionenenergien von einigen keV, sowie einem maximalen Faktor 4, um den sich Ordnungszahl von Ion  $Z_1$  und Target  $Z_2$  unterscheiden können, folgt daraus ein von der Ionen-  
geschwindigkeit  $v_0$  abhängiger Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma(v_0) = \frac{1,39 a_0 h}{J} \left( \frac{Z_1 + Z_2}{Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}} \right)^2 S(v_0)$$

$a_0$  ist der Bohrsche Radius und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum.  $S(v_0)$  beschreibt das Potential auf einer Fläche zwischen den Stoßpartnern. Es handelt sich dabei um ein nur numerisch lösbares Integral, das für die Fehlergrenzen der Parilis-Kishinevskii-Theorie ausreichend durch den Ausdruck

$$S(v_0) = 5,25 v_0 \arctan [0,6 \cdot 10^{-7} (v_0 - v_{\min})]$$

angenähert wird. Dabei erscheint eine Schwellengeschwindigkeit  $v_{\min}$  für die Elektronenanregung ins Leitungsband, die für verschiedene Ion-Targetkombinationen  $6-7 \cdot 10^6$  cm/s beträgt.

Die Elektronen hinterlassen bei der Anregung positive Löcher im Valenzband, die mit hoher Wahrscheinlichkeit mit Leitungselektronen rekombinieren und die Übergangsenergie in einem Augerprozeß auf ein anderes Elektron im Leitungsband übertragen.

Die Wahrscheinlichkeit  $w$ , daß dadurch ein Elektron aus dem Leitungsband ins Vakuum austreten kann, ist abhängig von der Lochtiefe  $\delta$  und der Austrittsarbeit  $\varphi$  und wird durch die empirische Formel (Hagstrum 1954) wiedergegeben:

$$w(\delta) = 0,016 (\delta - 2\varphi)$$

Da das Ion auf seinem Weg im Festkörper ständig Energie durch elastische und inelastische Stöße abgibt, muß die abnehmende Geschwindigkeit im effektiven Ionisierungsquerschnitt  $\sigma^*(v_0)$  berücksichtigt werden.

$$\sigma^*(v_0) = \sigma(v_0) - \Delta \sigma(v_0)$$

Die Abbremsung wird mit einem modifizierten Thomas-Fermi-Potential (Firsov 1959) beschrieben und geht mit  $\Delta \sigma(v_0)$  in den Querschnitt ein. Diese Änderung ist vor allem für kleine Ionengeschwindigkeiten entscheidend, da dabei fast alle Ionisierungsprozesse nahe der Oberfläche stattfinden, von wo Elektronen am leichtesten austreten können. Elektronen, die in größeren Tiefen erzeugt werden, kommen abhängig von ihrer freien Weglänge  $\lambda$  für inelastische Stöße mit anderen Elektronen mit exponentiell abnehmender Wahrscheinlichkeit an die Oberfläche. Daraus läßt sich die Anzahl austretender Elektronen  $\bar{Y}$  in Abhängigkeit von Ion- und Targetparametern formulieren

$$\bar{Y} = \int_0^{x_n} \sigma(v) w(\delta) N e^{-x/\lambda} dx$$

Das Integral reicht bis zur maximalen Tiefe  $x_n$  im Target, wo Ionen noch Elektronen erzeugen können. Nach Einsetzen des Ionisierungsquerschnitts und Integration folgt:

$$\bar{Y} = N \sigma^*(v_0) \lambda w(\delta)$$

In einer späteren Arbeit untersucht Parilis 1968 die Austrittswahrscheinlichkeit  $w(\delta)$  weiter und kommt zu dem Schluß, daß nicht nur Augerrekombination Sekundärelektronen erzeugt, sondern Elektronen im Ion-Atom-Stoß genügend Energie für einen direkten Austritt ins Vakuum aufnehmen können. Abhängig von der Austrittsarbeit können beide Effekte in gleichem Maß zur SE-Emission beitragen.

Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  von der Geschwindigkeit des einfallenden Ions läßt sich in mehrere Bereiche aufspalten. Nahe der Schwellengeschwindigkeit  $v_{\min} = 6-7 \cdot 10^6$  cm/s steigt  $\bar{Y}$  langsam mit einem Polynom 4. Ordnung, im Bereich  $1-3 \cdot 10^7$  cm/s quadratisch mit der Geschwindigkeit

$$\bar{Y} \sim v_0^2 - (3/2 v_{\min})^2,$$

was einem linearen Anstieg mit der Energie entspricht, und schließlich bei hohen Geschwindigkeiten bis  $10^8$  cm/s mit

$$\bar{Y} \sim v_0 \arctan[6 \cdot 10^{-8} (v_0 - v_{\min})].$$

Sie mündet in eine lineare Abhängigkeit, deren Schnitt mit der Geschwindigkeitsachse bei  $1,05 \cdot 10^7$  cm/s liegt.

Im Bereich noch höherer Geschwindigkeiten, bzw. Energien größer 100 keV wird die SE-Ausbeute durch die Theorie von Sternglass 1957 und davon weiterentwickelt von Ghosh et al. 1962 beschrieben. Über Geschwindigkeiten von  $10^8$  cm/s nimmt die Ausbeute wieder ab, was durch die wachsende Erzeugungstiefe der Elektronen und deren nachfolgender Diffusion zur Oberfläche verursacht ist.

In der Parilis-Kishinevskii Theorie ist kein ladungsabhängiger Term enthalten. Das bedeutet, daß die SE-Emission für Atome und Ionen in verschiedenem Ladungszustand nur von der Geschwindigkeit abhängt. Nach der Sternglass-Theorie ist die SE-Ausbeute im Bereich über  $10^9$  cm/s vom Quadrat der Ladung

abhängig. Für das Übergangsgebiet  $10^8 - 10^9$  cm/s entwickeln Baklitsky und Parilis 1976 einen Ansatz, der beide Theorien verbindet.

Die Abhängigkeit von der Art des Ions, also der Ordnungszahl  $Z_1$ , ist im effektiven Ionisierungsquerschnitt  $\sigma^*(v_0)$  in dem Faktor

$$f_1(Z_1, Z_2) = \left( \frac{Z_1 + Z_2}{\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}} \right)^2$$

gegeben.  $Z_2$  ist die Ordnungszahl der Targetatome. Sie gilt nur innerhalb der Beschränkung, daß  $Z_1$  und  $Z_2$  um höchstens einen Faktor 4 verschieden sind. Berücksichtigt man beim Stoß die abnehmende Elektronendichte im Quasimolekülzustand im Bereich leichter Ionen, kann die Theorie auf Fälle außerhalb dieser Grenze ausgedehnt werden (Kishinevskii und Parilis 1962):

$$f_2(Z_1, Z_2) = (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) \left( \frac{6}{\sqrt{Z_1}} + \frac{6}{\sqrt{Z_2}} \right)^3$$

Verschiedene Ionen mit gleicher Geschwindigkeit erzeugen demnach eine monoton mit der Ordnungszahl  $Z_1$  zunehmende Elektronenausbeute. Der bestimmende Anteil des Ionisierungsquerschnitts ist die beim Stoß übertragene Energie  $E(p)$ .

Dieser inelastische Energieverlust läßt sich z.B. durch Abbremsung von Ionen in dünnen Folien direkt messen. Variationen von  $Z_1$  beim Beschuß von Silizium (Eisen 1968) oder Kohlenstoff (Hvelplund und Fastrup 1968) ergeben jedoch ein oszillierendes Verhalten im Gegensatz zum stetig ansteigenden inelastischen Energieverlust nach der Firsov-Theorie. Baklitsky et al. 1973 erweitern die bestehende Theorie der SE-Emission, indem sie die Schalenstruktur der Atomhülle in die Berechnung der inelastisch übertragenen Energie einbeziehen. Sie ersetzen dabei die im Thomas-Fermi Modell stetig definierten Elektronendichten durch solche, die auf der Basis von Slater-Funktionen



abgeschätzt sind. Die daraus für Silizium kalkulierten Energieverluste zeigen eine  $Z_1$ -Oszillation, wobei die Lage der Maxima und Minima sowie die Amplituden geschwindigkeitsabhängig sind. Vergleichbares Verhalten wird auch in anderen theoretischen Untersuchungen des elektronischen Energieverlustes gefunden (Cheshire et al. 1968, 1970, Bhalla et al. 1968, 1970, Briggs et al. 1975).

Für die SE-Emission beim Beschuß von einkristallinen Oberflächen wird die Parilis-Kishinevskii-Theorie durch Harrison et al. 1965, Martynenko 1966, und Drentje 1967 weiterentwickelt.

Ebenfalls auf der Basis des Thomas-Fermi Modells entwickeln Beuhler und Friedman 1977a einen einfachen theoretischen Ansatz. Die SE-Ausbeute ist proportional einem Integral längs des Ionenwegs im Target über den elektronischen bzw. inelastischen Energieverlust und die Diffusion der Elektronen zur Oberfläche. Der geschwindigkeitsabhängige inelastische Energieverlust wird aus den Formeln von Lindhard et al. 1961, 1963 berechnet. Für die Abnahme der Geschwindigkeit aufgrund elastischer Stöße wird ein konstanter Energieverlust angenommen, wie ihn auch Nielsen 1956 angibt. Nach Lindhard und in Übereinstimmung mit dem Experiment ist jedoch der elastische Energieverlust geschwindigkeitsabhängig. Offensichtlich wirkt sich diese stark vereinfachende Annahme nicht auf die Erklärung von SE-Ausbeuten im Energiebereich über 20 keV aus, da der elastische Energieverlust innerhalb der kleinen Elektronenaustrittstiefe zu vernachlässigen ist. So werden SE-Ausbeuten von mehratomigen Ionen an Kupfer und Wolfram im Energiebereich 20 - 88 keV (Beuhler und Friedman 1977b) gut wiedergegeben. Messungen von Arifov 1958 und Petrov 1960 im Energiebereich 1 - 10 keV können nur durch Wahl unrealistischer Parameter erklärt werden. Der Vergleich ist durch die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erschwert. Im Gegensatz zu Beuhler und Friedman grenzt Parilis 1968 seine Theorie deutlich gegen Anwendungen auf nicht reine Oberflächen ab.

Einen ähnlichen Ansatz entwickeln Baragiola et al. 1978b:

$$\bar{Y} = \frac{P}{2J} \int_0^{\infty} F(v, x) e^{-x/\lambda} dx$$

F stellt dabei den totalen inelastischen Energieverlust des eindringenden Teilchens als Funktion der Geschwindigkeit v und Tiefe x unter Berücksichtigung von Targetatomen dar, die wegen des elastischen Energieübertrags selbst Elektronen in inelastischen Stößen erzeugen können. Im Diffusionsterm der Elektronen zur Oberfläche ist die freie Weglänge  $\lambda$  enthalten. P beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen die Oberfläche verlassen, und J ist eine mittlere zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares notwendige Energie. Für alle Parameter dieses Ansatzes wird eine Abhängigkeit von der Art des Beschusses und des Targets angenommen, jedoch keine expliziten Abhängigkeiten angegeben.

### 3. Experimenteller Aufbau der Apparatur SEDUCE

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der ioneninduzierten Sekundärelektronenemission von verschiedenen Parametern wurde die Apparatur SEDUCE (Sekundär-Elektronen durch Cluster-Einfall) aufgebaut. Sie besteht aus einer herkömmlichen SIMS-Apparatur, in der eine Vielzahl von Sekundärionen erzeugt wird, und einem UHV-Teil, in dem mit einem Ion-Elektron-Konverter die SE-Emission untersucht wird (Abb. 2 und 3).

#### 3.1 Differentiell gepumptes Vakuumsystem

Das Vakuumsystem ist durch drei Druckstufen in vier Druckbereiche gegliedert. Die Duoplasmatron-Ionenquelle erfordert beim Betrieb mit Glühkathode und Edelgasen einen Druck im Bereich  $1 - 4 \cdot 10^{-2}$  mbar. Der anschließende Raum wird durch eine Turbomolekularpumpe mit 200 l/s Saugvermögen auf einen Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar bei einem Basisdruck von  $6 \cdot 10^{-8}$  mbar gepumpt. Eine Druckstufe mit einer 2 mm-Blende trennt davon

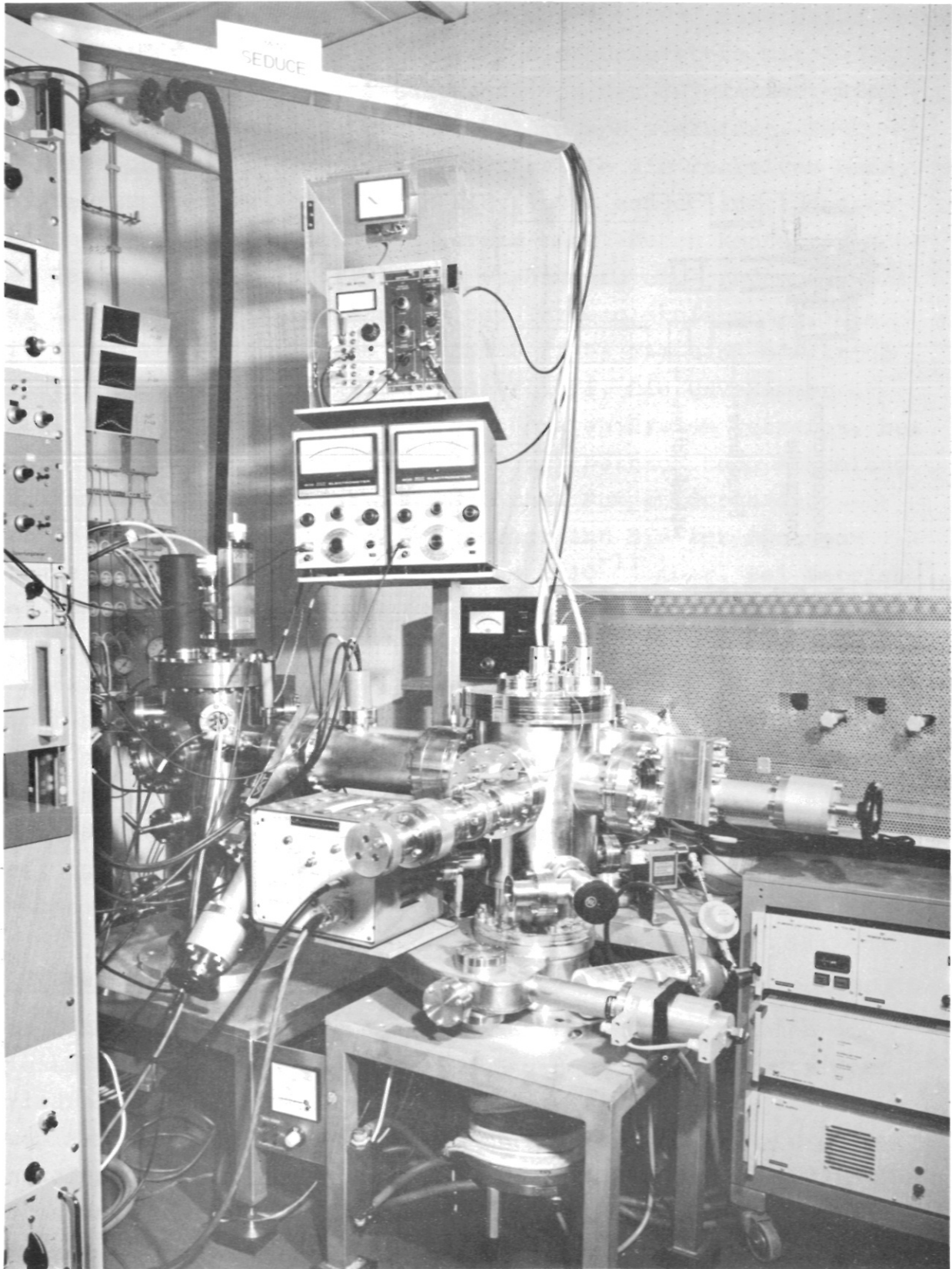


Abb. 2 Ansicht der Apparatur SEDUCE

# Apparatur SEDUCE

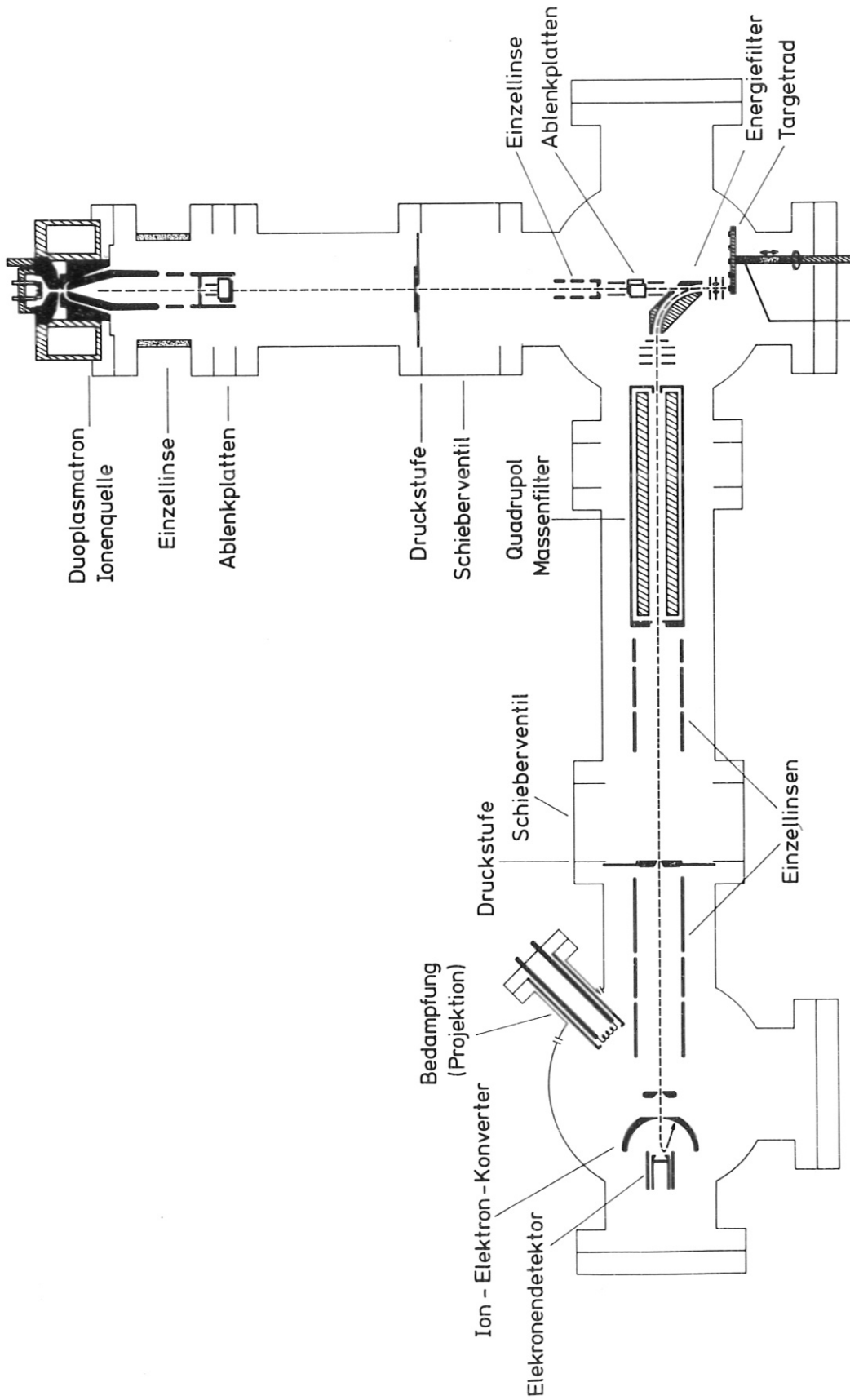


Abb. 3 Schematische Darstellung der Apparatur SEDUCE

die Zerstäubungskammer ab. Mit einer 450 l/s Turbomolekularpumpe erreicht man dort einen Druck von  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar bei einem Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Eine Druckstufe mit 3 mm-Blende trennt die Zerstäubungs- von der UHV-Kammer. Sie wird durch eine 400 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert. Zusätzlich pumpt ein Flüssigstickstoffbaffle die reaktiven Gase. Das Baffle ist als stehender Hohlzylinder ausgebildet, dessen Innenseite mit Titan bedampft werden kann. Durch Kontakt mit dem Baffle gekühlte Prallplatten verhindern eine Bedampfung des Ion-Elektron-Konverters und der Turbomolekularpumpe. Die mit Titan bedampfte Fläche des LN2-Baffles hat eine effektive Saugleistung von 2000 l/s für Wasserstoff. Die UHV-Kammer wird, durch ein Schieberventil vom übrigen System getrennt, bei  $230^{\circ}$  C 12 Stunden ausgeheizt. Der Druck beträgt nach Abkühlung der Kammer  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Zusätzliches Pumpen durch das Baffle und Titansublimation erniedrigt ihn bis zur Röntgen-grenze der Ionisationsmeßröhre bei  $4 \cdot 10^{-11}$  mbar. Bei Betrieb der Ionenquelle erhöht sich dieser Druck bis auf  $5-7 \cdot 10^{-11}$  mbar.

Zur Bildung von Oxydionen wird die Zerstäubungskammer mit Sauerstoff bis zu einem Partialdruck von  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar geflutet. Das führt zu einem Druckanstieg im UHV von  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Unter der Annahme, daß jedes Sauerstoffmolekül beim Aufprall auf eine Oberfläche adsorbiert wird, würde sich dadurch die Wiederbedeckungszeit auf 4 Stunden verringern.

### 3.2 Erzeugung der Sekundärionen

Die Ionen für die Untersuchung der SE-Emission entstehen in diesem Experiment bei der Zerstäubung geeigneter Targets durch primäre Ionen hoher Energie. Diese Primärionen erzeugt eine Duoplasmatron-Ionenquelle (Liebl und Harrison 1976) mit einer Entladung, in der Elektronen aus einem Glühfaden das Gas im Entladungsvolumen durch Stöße ionisieren. Typische Parameter für den Glühkathodenbetrieb mit Edelgasen (Argon, Xenon) sind ein Druck im Bereich  $1-4 \cdot 10^{-2}$  mbar und Entladespannung 60 - 80 V mit 30 - 50 mA Strom.

Diese Parameter wurden an einer Testapparatur optimiert, an der auch die Strahlzusammensetzung gemessen werden konnte. Die Verunreinigungen des Primärionenstrahls betragen mit Argon einige Prozent ( $H_2O$  1 %,  $N_2$  1 %), beim Betrieb mit Xenon wegen der niedrigeren Ionisierungsenergie nur einige Promille. Die Reinheit des Strahls ist im Hinblick auf die Erzeugung sekundärer Ionen nicht kritisch.

Die Ionenquelle liegt mit den Spannungsversorgungen für die Entladung und dem Gaseinlaßsystem auf einem Potential von + 5 bis 15 kV, das die Ionen beschleunigt. Eine Einzellinse extrahiert sie aus der Anode der Ionenquelle und fokussiert sie auf eine für die Strahlstrommessung isolierte Blende in der Druckstufe zur Zerstäubungskammer. Eine zweite Einzellinse fokussiert die Primärionen auf das Target. Ein System aus Ablenkplatten kompensiert Abweichungen in der Ausrichtung sowie die Ablenkung durch das Energiefilter.

Bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV ist der Targetstrom bei Argon-Beschuß etwa  $14 \mu A$ , bei Xenon  $6 \mu A$ . Der Brennfleck hat Durchmesser von 0,5 - 1 mm, was einer Stromdichte der Größenordnung  $10^{-2} - 10^{-4} A/cm^2$  entspricht.

Die Targets sind meist reine Metalle, aus denen die Ionen Atome, Moleküle und Verbände mehrerer Atome gleicher Ordnungszahl (Cluster) herausschlagen. Ein Teil dieses zerstäubten Materials wird dabei ionisiert und kann zur Analyse der Zusammensetzung des Targets verwendet werden (Sekundärionen-Massenspektroskopie). Beim Beschuß reiner Metalltargets mit Edelgasen im Energiebereich 10 keV entstehen Clusterionen, die z.B. aus 18 Atomen Aluminium (Herzog et al. 1967, 1973), oder bei einer Energie von 15 keV aus 60 Atomen Silber (Hortig und Müller 1969) bestehen. Die Bildung von Clusterionen ist stark abhängig von der Masse und Art des Beschußions; bei Edelgasen steigt mit der Masse die Größe des noch nachweisbaren Clusters, bei reaktiven Gasen wie Stickstoff und

Sauerstoff bilden sich sehr viel häufiger Moleküle (Oxyde, Nitride), die gegenüber den Clustern eine deutlich größere Bindungsenergie besitzen (Thum et al. 1977). Dem ähnlich, bewirkt die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks bei Edelgasbeschuß eine Erhöhung der Molekül- bei Verringerung der Clusterintensitäten.

Neben Metallen in Reinstform zur Erzeugung von Atom-, Cluster- und Molekülionen werden auch Salze (meist Oxyde) als Targets benutzt, um auch Ionen stark oxydierender Elemente, wie z.B. der Alkaligruppe oder seltener Elemente wie z.B. der Lanthaniden zu erzeugen. Da diese Verbindungen zum größten Teil Isolatoren sind, treten beim Beschuß mit den positiven Primärionen Aufladungseffekte auf, die jedoch zum Zweck der Sekundärionenerzeugung durch sekundäre Elektronen von Target- und Strahlblenden ausreichend kompensiert sind.

Eine Ionenoptik saugt die Sekundärionen vom Target mit 200 V ab und fokussiert sie in den zylindrischen Ablenkkondensator (Liebl 1972). Zwei Blendenöffnungen von 1 mm Durchmesser und der Radius des Kondensators von 40 mm begrenzen das transmittierte Energieintervall auf 10 eV. Dieses Intervall läßt sich im Energiemaßstab so verschieben, daß das Maximum der Energieverteilung sekundärer Ionen bei einigen eV immer erfaßt wird. Diese Beschneidung vor allem der hochenergetischen Ionen ist notwendig, da nur Ionen kleiner Energie in einem Quadrupol-Massenfilter getrennt werden. Das Energiefilter besitzt seitliche Platten, die bei geeigneter Potentialwahl eine zweite Fokussierung ähnlich einem Kugelkondensator bewirken.

Das Quadrupol-Massenfilter (Extranuclear 162-8) ist mit einem Stabsystem ausgerüstet, das maximal Masse 1400 mit einer Auflösung  $m/\Delta m = 2500$  (Halbwertsbreite) trennen kann. Damit können auch Cluster schwerer Elemente wie z.B.  $U_5$  getrennt werden. Die Auflösung konnte an den häufigsten der 17 Massen der  $Cu_5$ -Cluster ( $2^{n-1} + 1$  - Massen) bestätigt wer-

den. Der Poldurchmesser eines Quadrupols ist um so kleiner, je größer sein Massenbereich ist, was zugleich aber die relative Transmission verringert. Außerdem ist der zur Massentrennung nutzbare Felddurchmesser klein. Das erfordert einen sehr genauen Einschub der Ionen, da sonst Ionen auf verschiedenen stabilen Trajektorien den Quadrupol durchlaufen und sich eine Aufspaltung der einzelnen Massenlinien in bis zu 5 Einzel-  
linien zeigt (Dawson 1976). Dieser Effekt läßt sich durch sorgfältige Justierung des Energiefilteraustritts zur Quadrupolachse und eine zusätzliche fokussierende Ionenoptik vermeiden.

Im allgemeinen ist die Intensität der Sekundärionen groß genug, um mit Auflösungen  $m/\Delta m > m$  zu arbeiten. Ausnahmen ergeben sich für seltene große Cluster, wie z.B.  $V_{14}$ ,  $Nb_{11}$ , bei denen jedoch wegen der hohen Massen die Gefahr gering ist, daß benachbarte Verunreinigungen existieren.

Eine Einzellinse saugt mit 1 kV die aus dem Quadrupol divergent austretenden Ionen ab und fokussiert sie auf eine Blende in der Druckstufe zur UHV-Kammer, die auf einem Potential von -2 kV liegt. Eine Einzellinse hinter der Blende saugt die Ionen mit einer Potentialdifferenz von 3 kV an und fokussiert sie auf den Eintritt des Ion-Elektron-Konverters. Die Mittelelektrode ist zudem noch als Ablenssystem ausgebildet, um Justierungsfehler sowie ablenkende Störfelder zu kompensieren.

### 3.3 Ion-Elektron-Konverter

Das Prinzip des Ionennachweises mit dem Ion-Elektron-Konverter basiert auf einer Arbeit von Schütze und Bernhard 1956 und wurde von Daly 1960 weiterentwickelt. Positive Ionen treffen dabei mit hoher Energie (10 - 40 keV) auf eine Konverterfläche und lösen dabei abhängig von verschiedenen Parametern Elektronen aus. Das elektrische Feld des Ion-Elektron-Konverters beschleunigt die Elektronen auf einen Elektronendetektor.



Dort erzeugen sie ein Signal, das proportional zu ihrer Energie ist, wobei  $n$  Elektronen die  $n$ -fache Energie deponieren. Besitzt der Detektor eine genügende Energieauflösung, können Signale verschiedener Elektronengruppen getrennt werden. Als Beispiel ist das Impulshöhenspektrum der Elektronengruppen bei Beschuß einer kontaminierten Goldfläche mit  $18 \text{ keV } V_4^+$ -Ionen in Abb. 4 dargestellt.

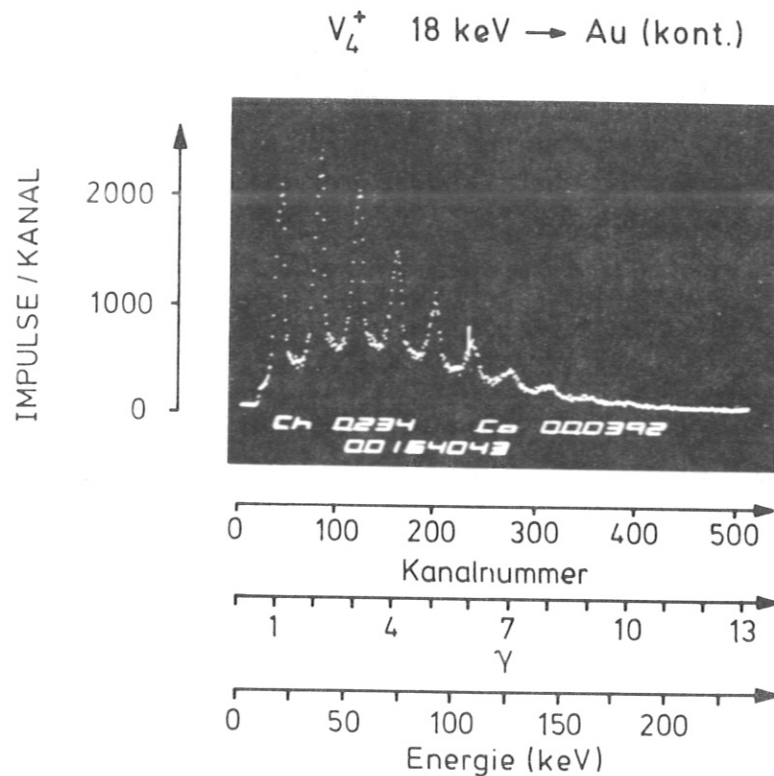


Abb. 4 Pulshöhenspektrum durch Ionenbeschuß ausgelöster Elektronengruppen  $\gamma$ ; untere Skala: im Detektor deponierte Energie der Elektronen (18 keV pro Elektron)

Um mit einem Ion-Elektron-Konverter die ioneninduzierte Sekundärelektronenemission (SEE) zu untersuchen, muß der Konverter verschiedene Voraussetzungen erfüllen:

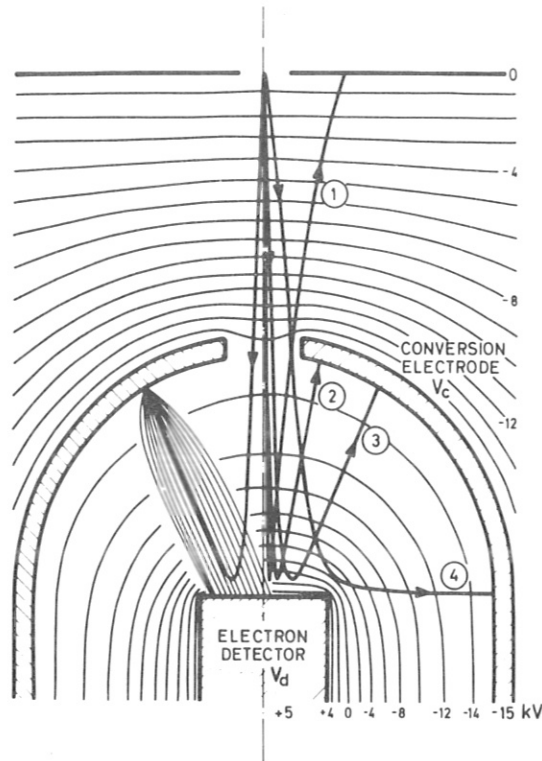
- 1) Die Ionen sollen in einem definierten Winkel auf die Oberfläche des Konverters fallen.
- 2) Die ausgelösten Elektronen sollen vollständig auf den Elektronendetektor gelangen und dort ihre Energie deponieren.

Die erste Voraussetzung ist gut mit einem ebenen Knopf-Konverter erfüllt, auf den die Ionen senkrecht auffallen (Dietz, Sheffield 1973). Die Sekundärelektronen werden durch eine Optik auf einen Festkörperdetektor abgebildet, von dessen Oberfläche zurückgestreute Elektronen durch ein Magnetfeld wieder auf den Detektor zurückgelenkt. Das erfordert einen großflächigen Detektor, bei dem Elektronengruppen nur durch hohe Beschleunigungsspannungen ( $\geq 30$  kV) aufzulösen sind.

Rohr- und Netzkonvertoren (Ertl und Taglauer 1972, Kirschner und Müller 1976) sind unter dem Aspekt hoher SE-Ausbeuten für den Ionennachweis konstruiert, was durch streifenden oder schrägen Einfall erreicht wird. Da die Winkelabhängigkeit der SE-Emission proportional dem Sekans des Winkels zur Oberflächennormalen ist, verdoppelt sich die Ausbeute bei  $60^\circ$ -Einfall. Da die Winkeldispersion der einfallenden Ionen nicht definiert ist, sind sie für SEE-Untersuchungen unbrauchbar.

Beide Voraussetzungen erfüllt der Kugelkonverter (Hofer und Kirschner 1976) weitgehend (Abb. 5). Positive Ionen werden bis zur Konversionselektrode auf die Konversionsenergie beschleunigt, fliegen durch eine axiale Öffnung der Kugel auf den Elektronendetektor zu, dessen positives Potential das Ion abbremst und reflektiert. Es wird nun in umgekehrter Richtung auf die Innenfläche des Kugelkonverters beschleunigt und löst dort sekundäre Elektronen aus. Sie werden wegen des entgegengesetzten Vorzeichens ihrer Ladung auf den Elektronendetektor zu beschleunigt, in dem sie die aufgenommene Energie deponieren. Sie ist in dieser Anordnung gleich der Konversionsenergie der Ionen.

Nicht  
eine  
von  
(E)  
nur  
Die  
Ma  
m  
to  
(  
D  
da  
-n  
-



**Abb. 5** Ionen- (starke Linien) und Elektronentrajektorien (schwache Linien) im Kugelkonverter mit Äquipotentialflächen

Numerische Rechnungen der Potentialverteilung und Ionen- bzw. Elektronentrajektorien (Hofer und Littmark 1976) zeigen, daß der Auftreffwinkel senkrecht zur Konverterfläche abhängig vom Einschußwinkel ( $0^\circ - 20^\circ$ ) im selben Bereich variiert. Ein Auftreffwinkel von  $20^\circ$  erhöht die SE-Ausbeuten um 6 %. Ein weit mehr verfälschender Anteil entsteht durch den Ioneneintritt in den Konverter. An der Öffnung ausgelöste Elektronen verursachen Signale im Detektor, die nicht von Signalen definierter Konversionsprozesse unterscheidbar sind. Dieser Effekt stört nicht die Funktion als Ionendetektor, für SE-Untersuchungen muß er jedoch beseitigt werden. Der Ionenstrahl wird deshalb durch eine zusätzliche Blende vor dem Konvertereintritt auf einen kleineren Durchmesser ausgeblendet. An die-

ser Blende ausgelöste Elektronen werden durch eine positive Potentialdifferenz (1 kV) vom Eintritt in den Konverter abgeschirmt. Diese Blende begrenzt außerdem den Einfallswinkelbereich auf weniger als  $\pm 5^\circ$ , und damit den Auftreffwinkel auf  $\pm 12^\circ$ . Das entspricht einer maximalen Erhöhung der SE-Ausbeuten um 2 %.

Die Hilfselektrode begrenzt die Akzeptanz des Ion-Elektron-Konverters auf Ioneneinfallswinkel kleiner  $12^\circ$ . Ionen, die unter größeren Winkeln einfallen, lösen Elektronen in Bereichen der Konversionselektrode aus, von denen die Elektronen den Detektor nicht erreichen können.

Die zweite Voraussetzung der vollständigen Sekundärelektronensammlung wird durch das elektrostatische Feld des Kugelkonverters erfüllt. Dieses in erster Näherung vom reziproken Radius abhängige sphärische Feld defokussiert die eintretenden Ionen. Es verteilt damit die Konversionsprozesse über eine große Fläche mit minimaler Stromdichte und vermeidet dadurch gleichzeitig die Reflexion einfallender Ionen durch den Konvertereintritt. Außerdem fokussiert es in umgekehrter Richtung die Elektronen auf den Detektor.

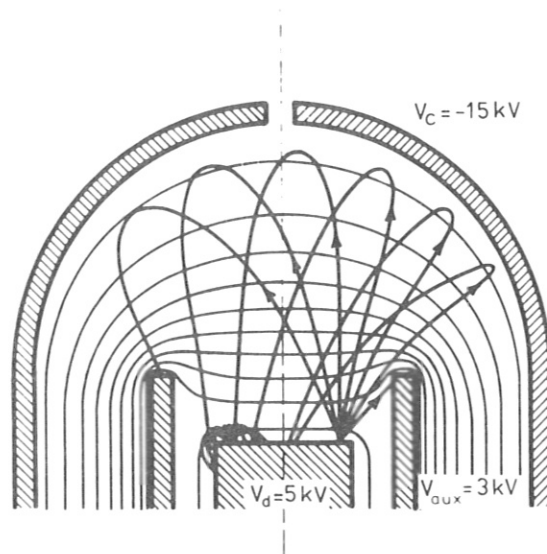


Abb. 6 Trajektorien am Detektor rückgestreuter Elektronen

Nicht alle Elektronen werden im Detektor abgebremst. Bei einer Elektronenenergie von 20 kV beträgt der Anteil der von einem Siliziumkristall rückgestreuten Elektronen 15 % (Barnett und Ray 1972). Zur Rückführung dieses Anteils benutzen verschiedene Autoren (Delaney und Walton 1966, Dietz und Sheffield 1973, 1975, Beuhler und Friedman 1977b) Magnetfelder und großflächige Detektoren. Im Kugelkonverter mit Hilfselektrode lenkt das die Elektronen auf den Detektor fokussierende Feld die reflektierten Elektronen zurück (Abb. 6). Diese Geometrie gewährleistet den weitgehenden Nachweis aller Elektronen mit einem vergleichsweise kleinen Detektor. Eine Skizze des verwendeten Aufbaus ist in Abb. 7 dargestellt.

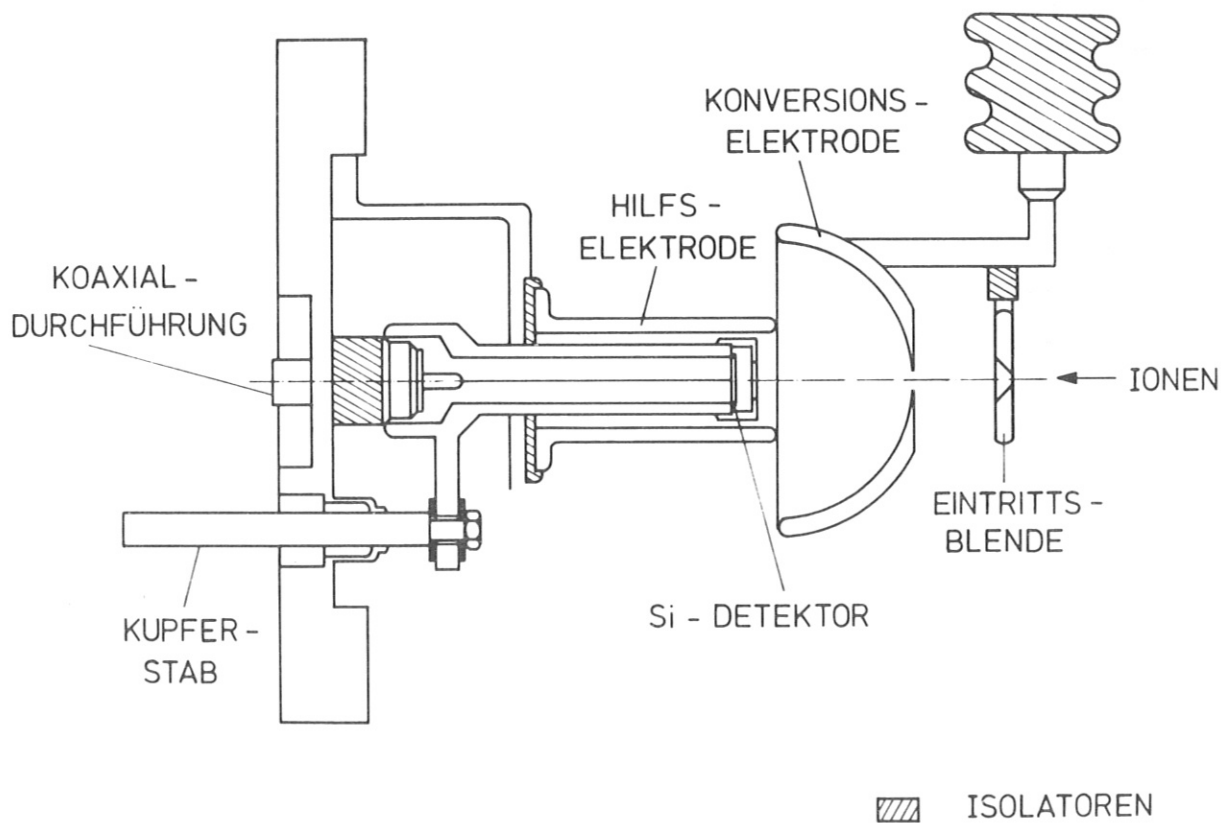


Abb. 7 Skizze des Konverteraufbaus

Ein weiterer Vorteil dieser Feldverteilung ist die geringe Feldstärke an der Oberfläche der Konversionselektrode. In exponentieller Abhängigkeit bewirkt sie Feldemission von Elektronen aus Mikrospitzen auf der Metalloberfläche. Feldemissionselektronen erhöhen den Einelektronenpeak im Spektrum der einzelnen Elektronengruppen. Außerdem desorbieren sie Ionen von den umliegenden Teilen auf positiverem Potential, die Mehrfachelektronen erzeugen (Kurz 1971). Beide Effekte verzerren das Spektrum der Elektronengruppen und müssen deshalb klein gehalten werden. Feldemissionsmindernd wirkt außerdem die sorgfältige Rundung und Oberflächenbehandlung aller im Bereich hoher Spannungen liegenden Teile durch mechanische und elektrolytische Polierung. Im allgemeinen beträgt die Untergrundzählrate dieser Detektoranordnung 1 - 10 Elektronen pro Sekunde (Imp/s), verglichen mit der Ionenintensität von 2000 Imp/s also einige Promille und wird vernachlässigt. Für kleine Ionenintensitäten (z.B. seltene Cluster) wird das getrennt gemessene Untergrundspektrum subtrahiert.

Der Ion-Elektron-Konverter wird durch ein stabilisiertes Hochspannungsgerät versorgt. Die Welligkeit beträgt  $10^{-5}$  vom Endwert, der Fehler des Absolutwertes ist 0,5 %. Damit wird eine Einstreuung in den störempfindlichen Detektor vermieden.

Als Elektronendetektor wird ein in Planartechnik gefertigter Silizium-Strahlungsdetektor (GRD 25, Forschungsgruppe Strahlungsmesstechnik, Technische Universität München) mit einer Fläche von  $40 \text{ mm}^2$  benutzt. Er ist bis zu  $300^{\circ} \text{ C}$  ausheizbar und damit im UHV verwendbar (Keil und Lindner 1972). Zur Verbesserung der Auflösung und Erniedrigung der Rauschkante kann er gekühlt werden. Ein außerhalb des Vakuums auf LN<sub>2</sub>-Temperatur gehaltener Kupferstab kühlt elektrisch isoliert den Detektor auf etwa  $-60^{\circ} \text{ C}$ . Die Kühlung wurde an der Detektorhalterung im UHV mit einem Temperatursensor di-

rekt gemessen (National Semiconductor LX 5700 AH). Bei dieser Temperatur beträgt die Halbwertsbreite des Detektors etwa 2 keV, die Rauschkante etwa 8 keV.

Der Detektor liegt auf einem positiven Potential von 125 V, das die Ionen im Konverter reflektiert. Die Ionen haben durch die Energiefilterung vor dem Quadrupol eine Energie unter 20 eV. Die Reflexion läßt sich durch Umkehrung des Potentials demonstrieren, da Ionen dieser kleinen Energie kein Signal im Detektor erzeugen. Die Intensität der Ion-Elektron-Konversion sinkt dabei um 98 %. Der Rest von 2 % stammt vermutlich von Ionen, die von der Detektoroberfläche desorbiert werden und an der Konverterfläche Elektronen auslösen. Der Kugelkonverter wirkt somit selbst als Energiefilter. Diese Eigenschaft läßt sich auch dadurch zeigen, daß man ohne Energiefilter Sekundärionen analysiert, die auf geradem Weg vom Target durch Quadrupol in den Konverter eintreten. Während ein Multiplier in dieser einfachen Anordnung kein verwertbares Spektrum liefern kann, werden durch die Bandpaßeigenschaft des Kugelkonverters schnelle nicht massenanalytisierte Ionen sowie Neutrale nicht nachgewiesen. Sie bleiben weitgehend an der Detektorfläche haften, während langsame, gut massenseparierte Ionen am Konverter Elektronen auslösen und somit registriert werden. Damit erhält man Signal-Rauschverhältnisse von mehr als 4 Größenordnungen (Hofer und Thum 1978, Hofer et al. 1977, 1978).

#### 3.4 Meß- und Datenerfassungssystem

Die an der Konversionselektrode durch die Ionen erzeugten Elektronen nehmen auf ihrem Weg zum Elektronendetektor einen Energiebetrag gleich der Potentialdifferenz zwischen Konversionselektrode und Detektor auf. Im Detektor wird durch eine negative Spannung von 40 V eine Sperrschicht aufgebaut, in der diese Elektronen eine ihrer Energie proportionale Anzahl Ladungsträger bilden. Diese Ladungsmenge verursacht am

Eingangswiderstand des Vorverstärkers von  $250\text{ M}\Omega$  einen positiven Spannungsimpuls, der um mehrere Größenordnungen verstärkt in den Hauptverstärker gelangt. Mit einer Integrations- und Differenzierungszeitkonstante von  $1\ \mu\text{s}$  formt er einen Puls, der vom Vielkanalanalysator verarbeitet werden kann. Da der Detektor für die Ionenreflexion auf einem positiven Potential liegt, muß der Vorverstärker zur Vermeidung von Einstrahlungen ebenfalls auf dieses Potential gelegt werden. Es erweist sich als vorteilhaft, das Signal erst nach der Pulsformung durch den Verstärker auf Erdpotential zu bringen, da dadurch die Auflösung der Elektronik am wenigsten verschlechtert wird. Die Auskopplung geschieht induktiv mit einem Ferritring. Der Vielkanalanalysator ordnet die Pulse nach ihrer Größe und erzeugt so ein Spektrum der Häufigkeit verschiedener Elektronengruppen. Diese Spektren werden für die numerische Auswertung in einem PDP-11 Rechner gespeichert und am AMDAHL-Computer des IPP-Rechenzentrums verarbeitet.

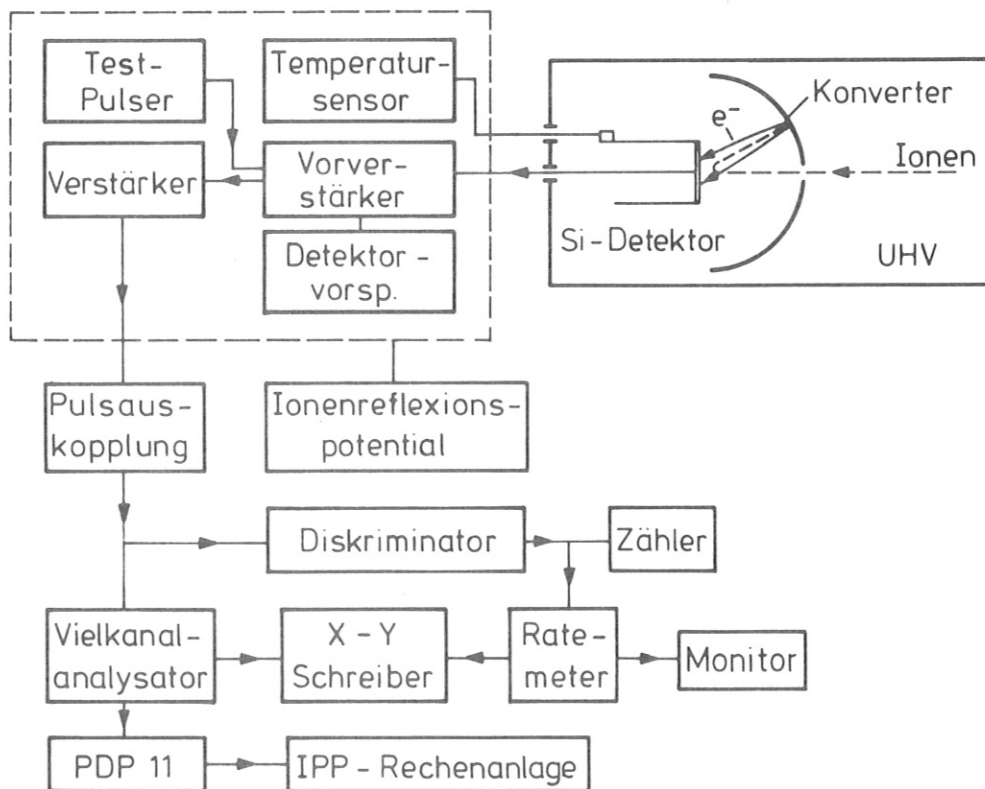


Abb. 8 Prinzipschaltbild für die Erzeugung und Verarbeitung des Elektronensignals



Die Detektor-Vorverstärker-Anordnung ist empfindlich gegen Störeinflüsse durch Vibrationen und hochfrequente Felder. Durch eine stabilisierte, gefilterte Netzversorgung sowie einen zentralen, von der Vakuumapparatur getrennten Erdungspunkt werden diese Effekte unterdrückt.

Die Halbwertsbreite eines Pulsersignals beträgt 3,5 keV, der Peak der 20 keV-Elektronen etwa 4 keV. Die Auflösung des Systems ist zählratenabhängig, jedoch im benützten Bereich bis 3000 Impulse pro Sekunde innerhalb 2 % konstant. Die übrige Elektronik dient zur Darstellung von Massenspektren; speziell bei diesen Untersuchungen läßt sich anhand der Isotopenverhältnisse der erzeugten Sekundärionen überprüfen, inwieweit Elemente oder Verbindungen gleicher Masse im Strahl vorhanden sind.

### 3.5 In-situ-Bedampfung des Konverters

Ein Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der SE-Emission an einer reinen Oberfläche. Für diesen Zweck eignet sich besonders eine Goldoberfläche, die durch Aufdampfen unter guten Vakuumverhältnissen erzeugt wird (siehe Abb. 3). Damit die Konversionsfläche des Ion-Elektron-Konverters im UHV bedampft werden kann, ist sie an einer Drehschiebedurchführung aufgehängt, mit der sie vor den Heizfaden geschwenkt wird. Die Position des Konverters ist auf 1/100 mm in der Translation und  $0,5^\circ$  in der Rotation reproduzierbar. In dem Heizfaden aus 0,5 mm-Wolframdraht hängen Häkchen aus hochreinem (99,999 %) Gold, das bei Temperaturen zwischen 1300 und  $1400^\circ$  C verdampft wird. Die größte Reichweite eines Elements in Gold besitzt Wasserstoff. Nach Ziegler 1977 kommt ein Wasserstoffatom einer Energie 30 keV in einer Tiefe von  $1000 \text{ \AA}$  zur Ruhe. Für die Messungen wurden deshalb Schichten von 1500 -  $2500 \text{ \AA}$  aufgedampft, wobei die Schichtdicken aus pyrometrischer Temperaturmessung und den geometrischen Bedingungen von Heizfaden und Konversionselektrode abgeschätzt sind (Auwärter 1957). Ionenstreuung

an unter vergleichbaren Bedingungen erzeugten Goldoberflächen (Matschke 1977) zeigt, daß die Hauptverunreinigung Kohlenstoff zu weniger als 1/10 Monolage auf der Oberfläche vorhanden ist. Die Voraussetzung dafür ist eine sorgfältig ausgegaste Wolframwendel, aus der, abhängig von der Temperatur, Kohlenstoff, Alkali- und Erdalkalielemente diffundieren. Als Referenzsignal für die Oberfläche dient die SE-Ausbeute für 20 keV-Vanadiumionen. Typische Vakuumbedingungen bei der Bedampfung sind  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar beim Entgasen der Wendel und  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar bei der Goldbedampfung. Die erste mit einem mehrstündig bei  $1400^{\circ}$  C ausgegasten Wolframdraht hergestellte Schicht hatte eine Ausbeute von 0,91 Elektronen/Ion, die sich innerhalb von 11 Tagen nicht änderte. Der Restgasdruck betrug in dieser Zeit etwa  $8 \cdot 10^{-11}$  mbar. Eine zweite Schicht wurde durch wiederholte Belüftung der Apparatur und jeweils anschließendes 12-stündiges Ausheizen bei  $230^{\circ}$  C kontaminiert und zeigte Ausbeuten von 1,9 und 2,4. Eine zweite nur eine Stunde bei  $950^{\circ}$  C ausgegaste W-Wendel erzeugte eine Schicht mit einer Ausbeute von 1,42 Elektronen pro Ion. Nach erneutem Ausgasen ergaben die vierte und fünfte Schicht Ausbeuten von 0,90 mit einer Streuung  $\pm 0,03$ .

Nach Heiland und Taglauer 1978 sollte die Hauptverunreinigung nach Belüften und Ausheizen der reinen Goldfläche Kohlenmonoxyd sein. Nimmt man einen Partialdruck im  $10^{-12}$  mbar Bereich für C-O an, sollte eine in-situ erzeugte reine Goldfläche auch unter UHV-Bedingungen innerhalb von 11 Tagen eine C-O Bedeckung aufweisen. Die Bedampfung mit der nur kurzzeitig ausgegasten Wolframwendel wird neben Kohlenstoff vor allem den Einbau von Alkali- und Erdalkaliatomen in die Goldschicht zur Folge haben. Eine definitive Aussage über die Oberflächenkontamination läßt sich jedoch nur durch Messung der Oberflächenzusammensetzung z.B. mit Augerelektronenspektroskopie oder Ionenstreuung erhalten.

## 4. Auswertung der Spektren

### 4.1 Statistik der Ion-Elektron-Emission

Ionen lösen beim Aufprall auf eine Oberfläche und entlang deren Weges im Festkörper eine diskrete Anzahl Elektronen aus, die aufgrund verschiedener Stoßparameter und Bahnen im Festkörper von einem Ereignis zum anderen variiert. Abhängig von der Entstehungstiefe treten Elektronen mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit aus der Oberfläche aus. Beschleunigt man die in den verschiedenen Ereignissen gebildeten Elektronenschauer, ist es möglich, die einzelnen diskreten Elektronenmengen zu unterscheiden und die statistische Verteilung der Wahrscheinlichkeit für 1, 2 ...  $\gamma$  Elektronen eines Ionenaufpralls zu untersuchen.

Weist man mit einem Photomultiplier monoenergetische Ionen nach, zeigt die Pulshöhenverteilung am Ausgang charakteristische Merkmale in der Statistik (Wright 1954). Ausgehend von einer Poissonverteilung für die Erzeugung eines Photoelektrons, führt die weitere Vervielfachung auf den nachfolgenden Stufen zu einer Verbreiterung der anfangs gegebenen Poisson-Verteilung. Zur Erklärung für die größere Varianz wird die unvollständige Sammlung der Elektronen von vorhergehenden Stufen sowie deren ungleichmäßige Oberflächen herangezogen. Lombard und Martin 1961 sowie Bay und Papp 1964 erhalten auf numerischem Weg Poissonstatistik der Pulsamplituden, weisen aber auf die fehlende bzw. mangelnde Übereinstimmung mit ihren Experimenten hin. Die Häufigkeiten verschiedener Elektronengruppen sind in Multipliern nicht getrennt. Die geringe Energieauflösung verschmiert die Gruppen vollständig, so daß es schwierig ist, durch Entfaltungsprozeduren die einzelnen Häufigkeiten zu errechnen. Diese Schwierigkeit spiegelt sich in den unterschiedlichen Aussagen zur Statistik der SE-Emission aus Multiplierzmessungen. Prescott 1966 führt die Polyaverteilung ein. Sie entspricht einer negativen Binomialverteilung. Neben dem Mittelwert  $\bar{\gamma}$  hat sie einen zweiten Parameter  $b$ , der im Fall  $b = 0$

die Poisson- und für  $b = 1$  die geometrische oder Furry-Verteilung wiedergibt. Van Gorkom et al. 1970 sieht gute Übereinstimmung mit Poisson-, Dietz 1970 und Cafolla et al. 1975 mit Polya-Verteilungen. Wilcock et al. 1969 findet an einem Transmissionsmultiplier eine geometrische Progression.

Die Einführung des Ion-Elektron-Koverters durch Schütze und Bernhard 1956 und Daly 1960 zeigte erstmals einzelne Elektronengruppen im Pulshöhenspektrum. Auch hier wurden unterschiedliche Entfaltungen an den Spektren vorgenommen, da nur Gruppen mit wenigen Elektronen aufgelöst werden. Erst die zusätzliche Verwendung von Halbleiterdetektoren zum Elektronennachweis ermöglichte die Trennung auch höherer Elektronengruppen. Die Aussagen aus Messungen mit Konvertern zur Statistik der SE-Emission widersprechen sich ebenfalls bis in neueste Zeit. Bernhard et al. 1961, Krebs 1962, Collins et al. 1967, Blauth et al. 1971, Barnett et al. 1972, Boers et al. 1972, Staudenmaier et al. 1976, v. Asselt et al. 1978 finden Poisson-Verteilungen. Etwas verbreiterte Statistik wird von Häussler 1964, Simon et al. 1965, Schackert 1966 und Delaney et al. 1966 berichtet. Greupner et al. 1969, 1972 beschreibt die Statistik durch positive und negative Binomial- sowie Poisson-Verteilungen. Nur in Arbeiten von Dietz et al. 1967, 1970, 1973, 1975 und Beuhler et al. 1977b wird die durch Prescott vorgeschlagene Polya-Verteilung verwendet.

$$\text{Polya-Verteilung } P_Y = \frac{\bar{Y}^Y}{Y!} (1+b\bar{Y})^{-Y-1/b} \prod_{\gamma=1}^Y [1+(\gamma-1)b] \quad 0 < b \leq 1$$

Für  $b = 0$  ergibt sich die Poisson-Verteilung:

$$P_Y = \frac{\bar{Y}^Y}{Y!} e^{-\bar{Y}}$$

Für  $b = 1$  geht die Polyaverteilung in die Furry-Verteilung über, die einer exponentiellen Abhängigkeit entspricht.

$$P_Y = \frac{\bar{\gamma}^Y}{(1+\bar{\gamma})^{Y+1}}$$

Die  $P_Y$  geben die Häufigkeit der einzelnen Gruppen mit  $Y$  Elektronen wieder, die mit einem Mittelwert  $\bar{\gamma}$  erzeugt werden.

Daraus folgen die Wahrscheinlichkeiten für Prozesse, bei denen kein Elektron ausgelöst wird:

$$\text{Polya: } P_0 = (1 + b\bar{\gamma})^{-1/b}$$

$$\text{Poisson: } P_0 = e^{-\bar{\gamma}}$$

$$\text{Furry: } P_0 = (1 + \bar{\gamma})^{-1}$$

Ein Maß für die Breite einer statistischen Verteilung ist die Varianz. Für die Poissonverteilung ist sie gleich dem Mittelwert  $\bar{\gamma}$ , für die Polya-Verteilung  $\bar{\gamma}(1+b\bar{\gamma})$ . Die relative Varianz wird durch das Verhältnis der absoluten Varianz zum Quadrat des Mittelwerts ausgedrückt und ist für die Poissonverteilung  $\bar{\gamma}^{-1}$  und für die Polya-Verteilung  $b + \bar{\gamma}^{-1}$ .

Dietz 1975 untersucht erstmals die Abhängigkeit der SE-Emissionsstatistik beim Beschuß von Oxydoberflächen mit verschiedenen Ionen mit der zweiparametrischen Polyaverteilung und schlägt eine physikalische Erklärung für den zweiten Parameter vor.

Er vergleicht qualitativ seine Ergebnisse mit der Theorie der Quasimolekülbildung beim Stoß zweier Teilchen (Fano und Lichten 1965, Lichten 1967, Barat und Lichten 1972), die zurückgeht auf die Arbeit von Hund 1927, die quantenmechanisch die Änderung der Atomspektren bei Annäherung zweier Atome beschreibt.

Beim inelastischen Stoß zweier Atome überlagern sich die Elektronenschalen und kurzzeitig entsteht ein Quasimolekül. In diesem Zustand wirkt das Pauli-Prinzip und Elektronen werden in das veränderte Termschema eingeordnet. Dadurch können in beiden Stoßpartnern Elektronen angeregt werden. Nach der Trennung wird die Anregungsenergie bei den Übergängen in den Grundzustand in Form von Photonen oder Augerelektronen frei. Nach Bauer 1972 laufen diese Augerprozesse in sehr kurzer Zeit ( $10^{-17}$  bis  $10^{-12}$  s) ab und erzeugen Elektronen niedriger Energie. Die entlang des Ionenwegs im Festkörper erzeugten Elektronen können nur zu einem Teil den Festkörper verlassen. Ihre Diffusion zur Oberfläche wird durch die mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung beschränkt. Sie beträgt für Energien des Elektrons von 20 - 100 eV etwa 3 - 5 Å (Bauer 1972). Die wahrscheinlichste Austrittsenergie der Elektronen liegt im Bereich einiger Elektronenvolt (z.B. Kaminsky 1965). Variiert man den Einfallswinkel  $\vartheta$  der Ionen, so mißt man bei  $70^\circ$  Einfall von der Normalen die dreifache Anzahl sekundärer Elektronen. Bis zu einem Winkel von  $70^\circ$  folgt die SE-Ausbeute einer Secans-Abhängigkeit. Diese Tatsache veranschaulicht die im Vergleich zum Weg des Ions im Festkörper kleine Austrittstiefe der Sekundärelektronen. Es zeigt sich, daß nicht nur die SE-Ausbeute, sondern auch der Varianzparameter  $b$  vom Einfallswinkel abhängt. Da der Austrittsbereich sekundärer Elektronen klein ist, wird die Varianz beim senkrechten Einfall durch elastische Streuung des Ions an Targetatomen nur geringfügig beeinflusst. Bei schrägem Einfall befinden sich die Ionen länger im Austrittsbereich, was die Ausbeute, aber auch die Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung erhöht. Dadurch kann das Ion in Richtung Festkörper oder Vakuum abgelenkt werden. Im ersten Fall können weitere Stöße das Ion wieder in den SE-Austrittsbereich reflektieren, im zweiten Fall kann es die Oberfläche verlassen. Diese Streuereignisse erhöhen die Varianz der SE-Statistik bzw. den Polya-Parameter  $b$ .

Im Fall einer oxydierten Oberfläche wechselwirken die primären Ionen mit Metall- oder Sauerstoffatomen. Da die Anregungsprozesse in beiden Prozessen verschieden sind, sind im allgemeinen auch die SE-Ausbeuten unterschiedlich. Solche Fluktuationen der mittleren Ausbeuten verbreitern die Statistik. Der Polyaparameter  $b$  ist somit ein Maß für diese Fluktuation.

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Projektilions nimmt die Breite der Verteilung und damit der  $b$ -Parameter zu bis zu einem Maximalwert, dessen Lage für verschiedene Ionen variiert. Der anschließende Abfall scheint asymptotisch in einen konstanten  $b$ -Wert einzumünden, wie an Lithium-Ionen bis zu Geschwindigkeiten von  $1 \cdot 10^8$  cm/s gezeigt wird. Das Auftreten eines Maximalwerts ist nach der "molecular orbital" Theorie zu erklären, wenn man annimmt, daß bei dieser Geschwindigkeit der Unterschied in den SE-Ausbeuten zwischen Ion und Metallatom bzw. Ion und Sauerstoffatom maximal ist. Bei höherer Geschwindigkeit dringen Elektronenschalen tiefer ineinander und passieren weitere Schwellenwerte für Elektronenanregung. In diesem Fall wird die Anregung innerer Schalen bei Stößen mit verschiedenen Targetatomen ähnlicher und die Varianz der Statistik nimmt ab.

Sekundäre Elektronen können auch durch Wechselwirkung der Targetatome untereinander erzeugt werden, wenn beim Stoß mit dem eindringenden Ion genügend Energie übertragen wird. Ausgenommen den Fall, daß Beschußionen und Targetatom gleiche Kernladungszahl besitzen, verursachen auch in einem Target mit nur einer Atomsorte diese Rückstoßatome eine Sekundärelektronenemission mit anderer Charakteristik, was wiederum die Statistik verbreitert.

#### 4.2 Entfaltungsprogramme

Für eine korrekte Aussage zur Statistik der SE-Emission ist es notwendig, die einzelnen Häufigkeiten der verschiedenen Elektronengruppen zu bestimmen und mit statistischen Verteilungen zu vergleichen. Das ist am einfachsten möglich, wenn die Gruppen im Spektrum vollständig getrennt sind. Die Auflösung des Ein-Elektronenpeaks wird durch die Auflösung des Detektors  $\alpha_D$  und der nachfolgenden Elektronik  $\alpha_E$  bestimmt. Die Form des Ein-Elektronenpeaks ist gut mit einer Gaußfunktion zu beschreiben. Werden gleichzeitig  $\gamma$  Elektronen im Detektor nachgewiesen, ergibt sich durch Faltung von Gaußverteilungen die Halbwertsbreite des Peaks der entsprechenden Elektronengruppe zu

$$\alpha(\gamma)^2 = \alpha_E^2 + \gamma \alpha_D^2$$

Mit  $\alpha_E = 3,5$  keV, bestimmt mit Pulsersignalen am Vorverstärkereingang, und  $\alpha_D = 2$  keV ergibt sich für den 5. Peak eine Auflösung von 5,7 keV, für den 10. Peak 7,2 keV. Für eine weitgehende Trennung benachbarter Peaks sollte der Peak-Abstand etwa das doppelte der Auflösung betragen.

Es treten beim Nachweis der Elektronen jedoch Effekte auf, die die klare Trennung der Gruppen erschweren. Das ist einmal die kontinuierliche Bremsstrahlung der Elektronen im Siliziumdetektor, die ebenfalls Elektronen-Loch-Paare in der Detektorsperrschicht erzeugt. Kirschner et al. 1973 zeigen, daß auch Röntgenquanten bei der SE-Emission entstehen, die den Untergrund im Spektrum beeinflussen. Ein weiterer Mechanismus ergibt sich aus der Rückstreuung von Elektronen am Detektor. Auf dem Weg bis zur Sperrschicht verlieren 20 keV-Elektronen etwa 1,6 keV Energie. Werden sie inelastisch zurückgestreut, verlieren sie neben der bei Streuung abgegebenen Energie auf dem Weg zur Sperrschicht wieder mindestens 1,6 keV. Der Energieverlust im Eintrittsfenster ist energieabhängig und steigt z.B. für 10 keV-Elektronen auf 3 keV.



Diese Effekte haben eine große Varianz, so daß sie zu einem fast kontinuierlichen Untergrund im Spektrum beitragen. Als Beispiel ist das Vielkanalspektrum der Abb. 4 in Kapitel 3.3 im logarithmischen Maßstab dargestellt.

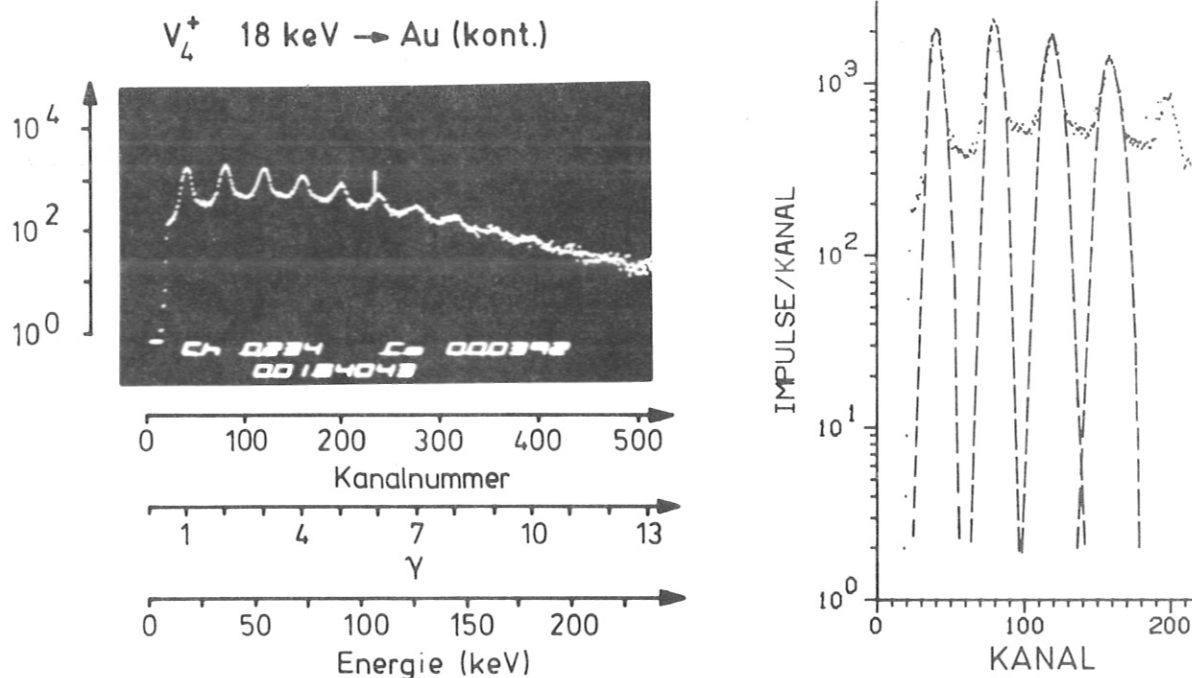


Abb. 9 Pulshöhenspektrum durch Ionenbeschuß ausgelöster Elektronengruppen  $\gamma$  in logarithmischer Darstellung; untere Skala: im Detektor deponierte Energie der Elektronen (18 keV pro Elektron)

Die Fortsetzung der Gaußprofile in Abb. 9 rechts zeigt, daß dieser Untergrund nicht durch Überlappung der einzelnen Elektronengruppen zustandekommt.

Eine vollständige Entfaltung dieses Spektrums ist möglich, wenn die funktionale Abhängigkeit des Einzelelektronenpeaks von der Energie  $f_1(E)$  bekannt ist. Wegen der Proportionali-

tät des Detektorsystems ergibt sich durch Faltung dieses Peaks die Verteilung jedes weiteren aus dem Faltungsintegral

$$f_{\gamma}(E) = \int_0^{\infty} f_1(E') f_{\gamma-1}(E-E') dE'$$

Mit dem benützten Kugelkonverter ist es jedoch schwierig, einen Eielektronenpeak unter für Ionen vergleichbaren Verhältnissen zu erzeugen, und konnte im bestehenden Aufbau nicht durchgeführt werden. In einer Arbeit von v.Asselt et al. 1978 wird gezeigt, daß diese Schwierigkeit zu umgehen ist, wenn man für die Häufigkeit einer Elektronengruppe  $S(\gamma)$  das Peakintegral über dem Untergrund  $S'(\gamma)$  errechnet und mit dem Anteil der vom Silizium rückgestreuten Elektronen  $\beta$  (Barnett und Ray 1972) korrigiert:

$$S(\gamma) = \frac{S'(\gamma)}{(1-\beta)\gamma}$$

Die Schwierigkeit bei dieser Methode liegt in der Berechnung des Peakintegrals über dem Untergrund. Der Übergang vom gaußförmigen Peak in den Untergrund ist meist nicht gut erfassbar und bei Gruppen der Ordnung 10 wegen der Überlappung nicht mehr sichtbar. Das verursacht eine zu kleine Bewertung hoher Elektronengruppen und somit eine zu niedrige Berechnung der mittleren Elektronenausbeute, während für kleine Ausbeuten mit nur wenigen gut aufgelösten Elektronengruppen ein besserer Wert errechnet wird. Das führt zu einem großen relativen Fehler beim Vergleich der Ausbeuten untereinander.

Auflösungen, bei denen Peaküberlappung den Untergrund verdeckt, führten zur Substitution der einzelnen Peaks durch symmetrische Verteilungen (Krebs 1962, Dietz 1973). Durch geeignete Wahl einer Halbwertsbreite kann man solche Spektren als Summe von Gauß- oder Cauchy-Verteilungen darstellen. Die Cauchy-Verteilung ist gegenüber der Gaußschen in den Ausläufern verbreitert und deckt somit den immer vorhandenen verschmierten Untergrundanteil besser ab. Mit dem Auswerte-

programm CONDYN von Dietz und Sheffield 1970, 1973 erreicht man bei guter Auflösung nur unzureichende Annäherung wie aus dem Beispiel in Abb. 10 hervorgeht. Die durch dieses Verfahren nicht wiedergegebenen Kanalinhalte sind strichliert hervorgehoben.

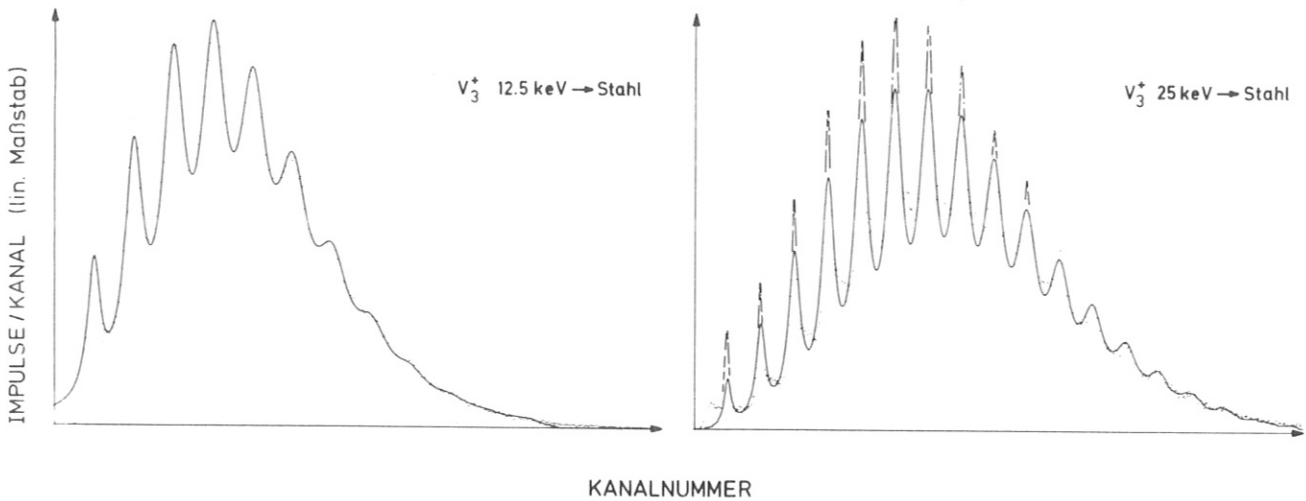


Abb. 10 Entfaltungen mit dem Programm CONDYN

Da im benutzten Konverter die Konversionsenergie der Ionen gleich der Energie eines Sekundärelektrons ist, ergibt sich eine von der Konverterspannung abhängige Auflösung, und somit unterschiedliche Qualität der Entfaltungsprozedur. Ein Ersatz der Cauchy- durch die schmälere Gaußverteilung für die Peakanpassung führt zu keinem besseren Ergebnis, da dadurch der Untergrund noch weniger berücksichtigt würde. Bei guter Auflösung und kleinen Ausbeuten konvergiert deshalb das CONDYN-Verfahren kaum oder gar nicht.

Aus diesen Gründen muß bei der Auswertung der vorliegenden Spektren auf die Anpassung einer Einelektronenfunktion verzichtet werden. Statt dessen wird ein Peak mit dem Abstand  $D$

vom benachbarten Peak von  $-D/2$  bis  $+D/2$  integriert. Dabei begeht man einen systematischen Fehler durch die Aufteilung des Untergrunds, der relative Fehler bleibt jedoch klein, da einmal der Hauptbeitrag zu diesem Integral im Peak selbst liegt und zum anderen diese Behandlung des Untergrunds einen gleichartigen Fehler für verschiedene Mittelwerte liefert. Ein Test dieser Methode mit der exakten Entfaltung unter Annahme eines Einelektronenpeaks, der dem von v. Asselt 1978 ähnlich ist, führt auf nahezu gleiche Gruppenhäufigkeiten und verändert die Verhältnisse der Gruppen untereinander nur unwesentlich.

Die durch die Peakintegration bestimmten Häufigkeiten der einzelnen Elektronengruppen sind nun mit statistischen Verteilungen zu vergleichen, und die Signifikanz des Vergleichs mit einem statistischen Test, z.B.  $\chi^2$ -Test, zu belegen.

Dazu wurde ein Programm entwickelt, das die Parameter einer vorgegebenen Verteilung an die experimentellen Daten annähert. Grundlage für dieses Programm ist ein Ausgleichsverfahren für nichtlineare Funktionen durch Gradientensuche (Bevington 1969). In diesem Programm werden Poisson- und Polya-Verteilungen mit den Häufigkeiten der Elektronengruppen verglichen, indem das Integral über alle Ereignisse, sowie der Mittelwert der Verteilung, und für die Polya-Verteilung der b-Parameter angepaßt wird. Das gesamte Programm hat eine Laufzeit von weniger als einer Sekunde. Als Startwerte für die Parametersuche dient die Gesamtzahl der Impulse eines Spektrums, die wegen der Ereignisse, in denen ein Ion kein Elektron auslöst, und der endlichen Länge des Spektrums kleiner sein muß als das Integral der statistischen Verteilung. Der Startwert für den Mittelwert  $\bar{\gamma}_s$  wird aus der gewichteten Summe der einzelnen Gruppen  $S(\gamma)$  berechnet

$$\bar{\gamma}_s = \frac{\sum_{\gamma} \gamma S(\gamma)}{\sum_{\gamma} S(\gamma)}$$

Die Polyaverteilung liefert in allen Fällen die bessere Annäherung, abgesehen von Fällen, in denen der Polya-Parameter  $b$  ungefähr 0 ist und die Polya- in die Poissonverteilung übergeht. In vielen Fällen ergibt der  $\chi^2$ -Test Werte um 1 und kleiner, was einer Signifikanz von mehr als 95 % für die Polya-Verteilung entspricht. In allen Fällen für  $b > 0$  ist der  $\chi^2$ -Test um 1 - 2 Größenordnungen besser als für die Poissonanpassung.

In Abb. 11 sind die Spektren der Elektronengruppen beim Beschuß von Stahl, kontaminiertem und reinem Gold mit Vanadiumionen einer Energie 20 keV dargestellt. Die Auswertungen zeigen die bessere Anpassung der Polya- gegenüber der Poissonverteilung an die Werte der einzelnen Peakintegrale. Daraus läßt sich auch die Zahl der Ionen ablesen, die keine Elektronen ausgelöst haben. Für die Stahloberfläche des Konverters betragen sie 4 %, für das kontaminierte Gold 17 % und die reine Goldfläche 43 %. Diese Nullelektronenereignisse verfälschen somit eine Intensitätsmessung der einfallenden Vanadiumionen um 4, 20 und 75 % bei den verschiedenen Oberflächen.

Der Polya-Parameter  $b$  variiert für die verschiedenen Elemente, Cluster und Moleküle in seinem gesamten Bereich von 0 bis 1. Diese Tatsache illustrieren die drei Spektren in Abb. 12. Im allgemeinen ergeben sich für sehr kleine Ausbeuten im Bereich kleiner  $b$ -Werte von 1. Es treten jedoch auch kleine  $b$ -Werte auf, wie das erste Spektrum für  $^{207}\text{Pb}$  zeigt.  $^{206}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$  haben innerhalb statistischer Streuung denselben  $b$ -Wert. Während die Elektronengruppen des  $\text{Al}_{13}$ -Cluster noch durch ein  $b$  nahe 1 gut angepaßt werden, liegen Gruppen beim  $^{202}\text{Hg}$  außerhalb des statistischen Fehlers. Die Abweichungen sind nicht durch Untergrundbeiträge zu erklären; sie könnten jedoch durch die geringe Anzahl Ionen verursacht sein, die den Konverter in Totalreflexion durch die Eintrittsöffnung wieder verlassen. Wegen des streifenden Aufpralls auf den Rand dieser Öffnung könnten höhere

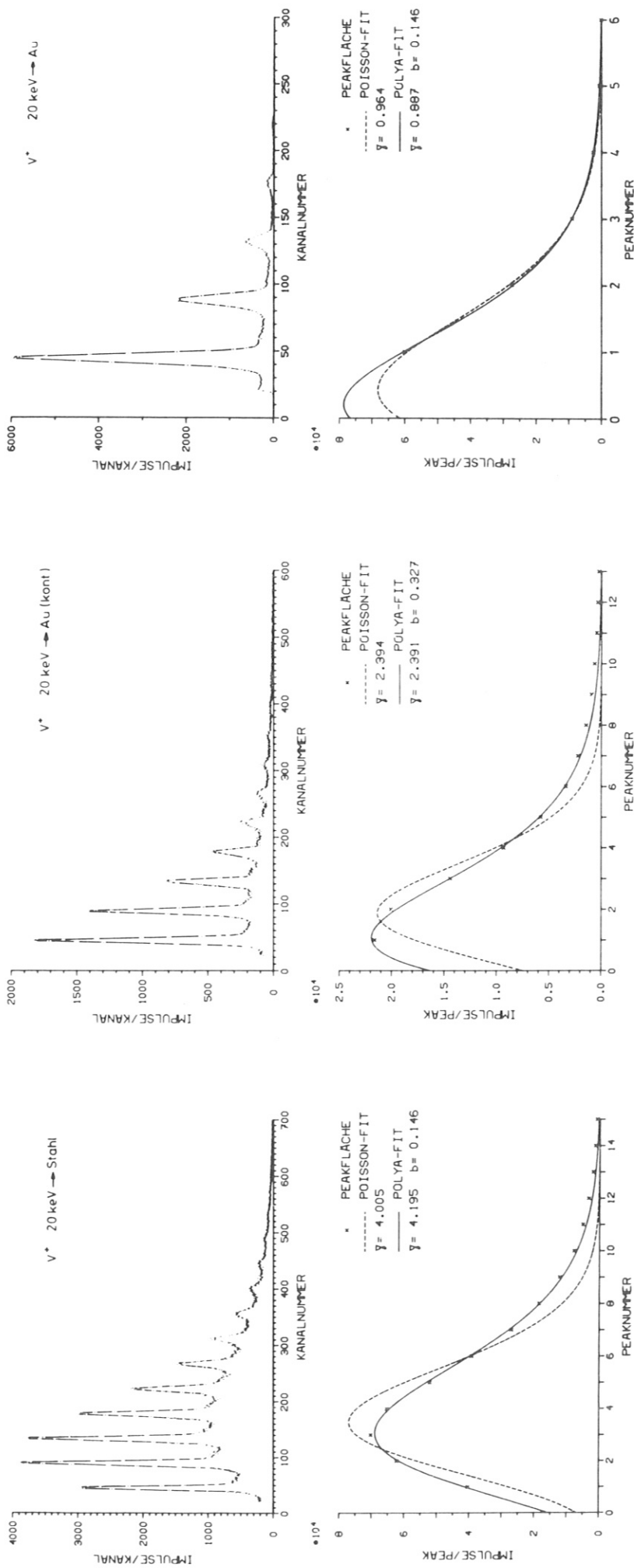


Abb. 11 Entfaltungen der Sekundärelektronenspektren durch Peakintegration und Anpassung statistischer Verteilungen an die Häufigkeiten der einzelnen Elektronengruppen

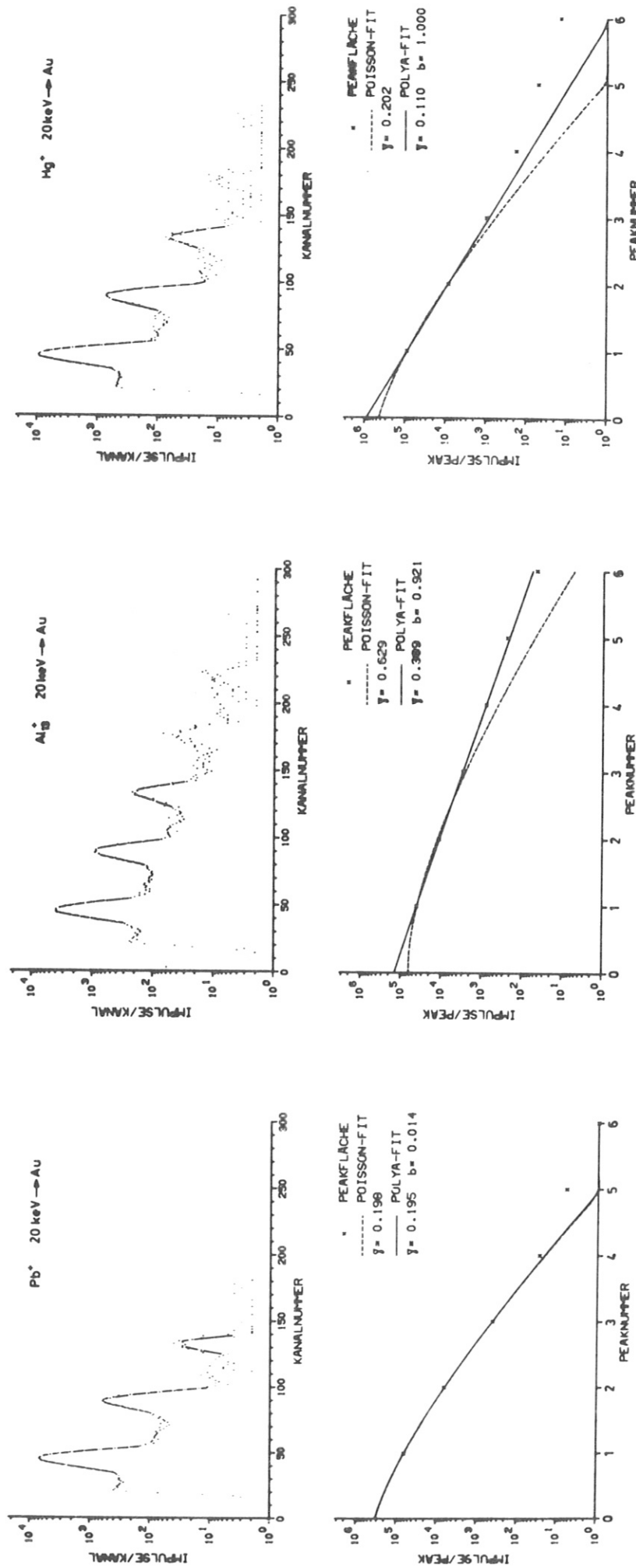


Abb. 12 Entfaltungen der Sekundärelektronenspektren durch Peakintegration und Anpassung statistischer Verteilungen an die Häufigkeiten der einzelnen Elektronengruppen für sehr kleine Ausbeuten.

Elektronengruppen erzeugt werden, die beim senkrechten Aufprall mit geringerer Wahrscheinlichkeit auftreten. Der Anteil solcher totalreflektierten Ionen ist schwer kalkulierbar, da dazu das Strahlprofil und die Winkeldispersion des einfallenden Ionenstrahls bekannt sein müßte.

Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß diese Abweichungen die Gültigkeitsgrenze für die Polyaverteilung aufzeigen. Eine Diskussion für die Herleitung der Polya-Verteilung (Dietz und Sheffield 1973) befindet sich im Anhang. Da keine Arbeiten zur Statistik der Ioneninduzierten SE-Emission mit Ausbeuten kleiner 1 bekannt sind, kann diese Vermutung nicht überprüft werden.

Für elektroneninduzierte Sekundärelektronen findet Filippov 1966 bei sehr kleinen Ausbeuten ebenfalls Übereinstimmung mit einer komplexen Poissonverteilung, wozu auch die Polya-Verteilung zählt, und erklärt sie ähnlich wie Dietz und Sheffield 1975 durch die unterschiedliche Austrittstiefe der Sekundärelektronen.

#### 4.3 Meßfehler

Der statistische Meßfehler der SE-Ausbeuten ist durch mehrere Messungen mit Vanadium-Ionen unter gleichen Bedingungen an den drei benutzten reinen Goldoberflächen bestimmt. Die Streuung läßt sich mit einer Normalverteilung einer Breite  $\Delta \bar{\gamma} = \pm 0,03$  vergleichen. Der relative Fehler  $\Delta \bar{\gamma} / \bar{\gamma}$  beträgt 3,3 %. Für direkt aufeinanderfolgende Messungen liegt er oft nur bei weniger als 2 %. Die Streuung der Polyaparameter  $b$  beträgt  $\pm 0,04$ .

Die Genauigkeit der Aussagen wird durch den systematischen Fehler beschränkt, der sich vor allem aus der Berechnung der statistischen Parameter, SE-Ausbeute  $\bar{\gamma}$  und Polyaparameter  $b$ ,



ergibt. Das ist zum einen die nicht vollständige Entfaltung der Häufigkeitsspektren der einzelnen Elektronengruppen durch Peakintegration und zum anderen die Anwendung einer Polya-Verteilung als Beschreibung der Statistik der SE-Emission. Der Vergleich mit anderen Entfaltungsprozeduren und die Anwendung einer Poissonverteilung ergibt einen Schätzwert für den systematischen Fehler für die SE-Ausbeuten von  $\Delta \gamma = \pm 0,1$ . Er ist somit etwa mit dem dreifachen statistischen Fehler zu vergleichen. Alle in den Abbildungen enthaltenen Fehler beziehen sich auf diesen Wert.

## 5. Messungen der Sekundärelektronenausbeuten an Stahl-, kontaminierten und reinen Goldoberflächen

Um die verschiedenen Abhängigkeiten der SE-Ausbeuten zu untersuchen, wurden Stahl- und Goldoberflächen mit Ionen unterschiedlicher Energie, Ordnungszahl und Zusammensetzung beschossen. Jede Parametervariation liefert ein Spektrum gleichzeitig ausgelöster Elektronengruppen, aus dem mit dem vorher beschriebenen Verfahren die mittlere Sekundärelektronenausbeute  $\bar{\gamma}$  in Elektronen pro Ion und die Varianz der statistischen Verteilung berechnet wird.

### 5.1 Abhängigkeit von der Clustergröße

Geht man davon aus, daß ein Clusterion, bestehend aus einer Anzahl  $n$  Atomen gleicher Ordnungszahl, beim Aufprall auf eine Oberfläche in die Einzelteile zerbricht, wechselwirkt jedes einzelne Atom mit dem  $n$ -ten Teil der Energie des Clusters mit der Oberfläche. In Abb. 13 sind SE-Ausbeuten von Niob- und Vanadiumionen, sowie von deren Cluster, für verschiedene Energien dargestellt. Die Stahloberfläche (Werkstoff-Nr. 1.4311) ist mechanisch und elektrolytisch poliert und bei  $230^{\circ}$  C über 12 Stunden ausgeheizt. Die Ausbeuten der V-Cluster steigen mit der Größe des Atomverbands stetig an

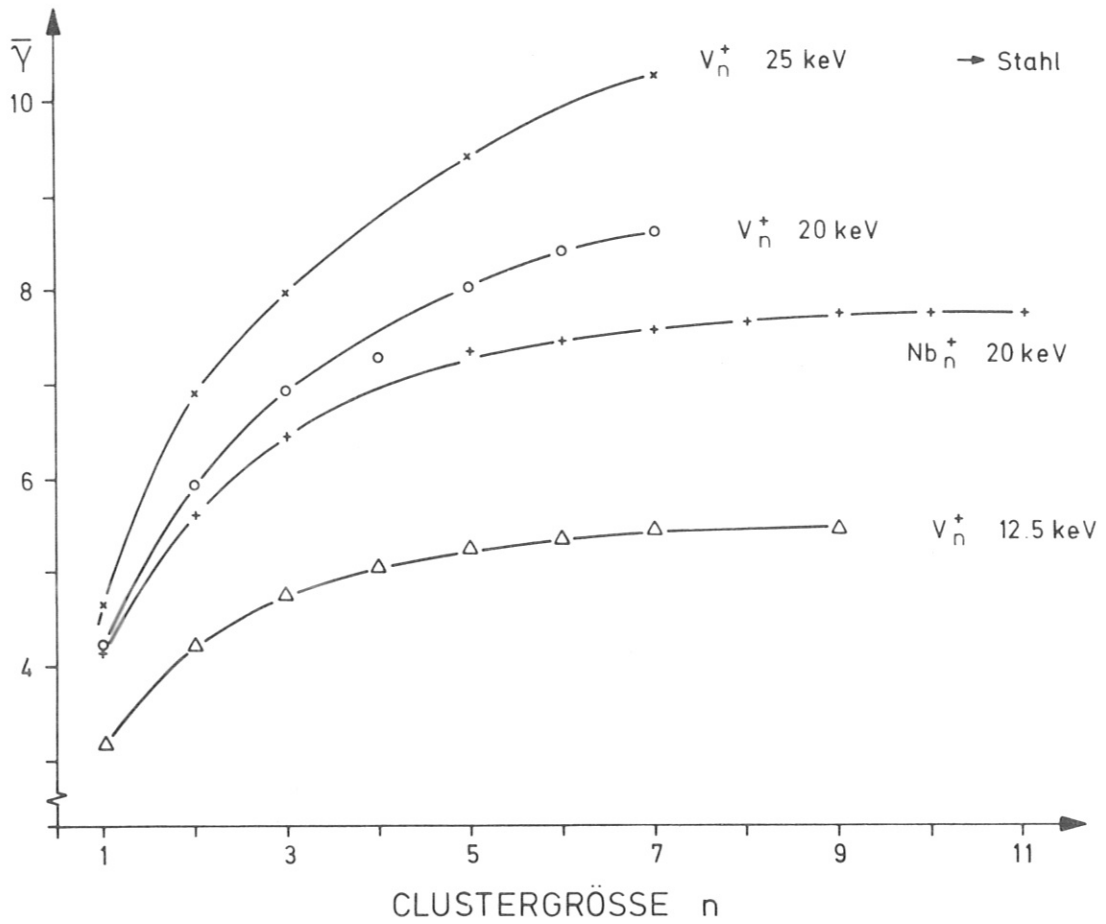


Abb. 13 SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  in Abhängigkeit der Clustergröße von Niob- und Vanadium-Ionen beim Beschuß einer Stahloberfläche

und streben für eine bestimmte Energie einem Maximalwert zu, der wiederum im betrachteten Energiebereich stetig zunimmt. Bei gleicher Energie ist die Abhängigkeit für die Nb- und V-Clusterreihen verschieden.

Beschießt man mit konstanter Energie verschiedene Oberflächen, ergeben sich ebenfalls stetige Abhängigkeiten für die Clustergröße (Abb. 14).

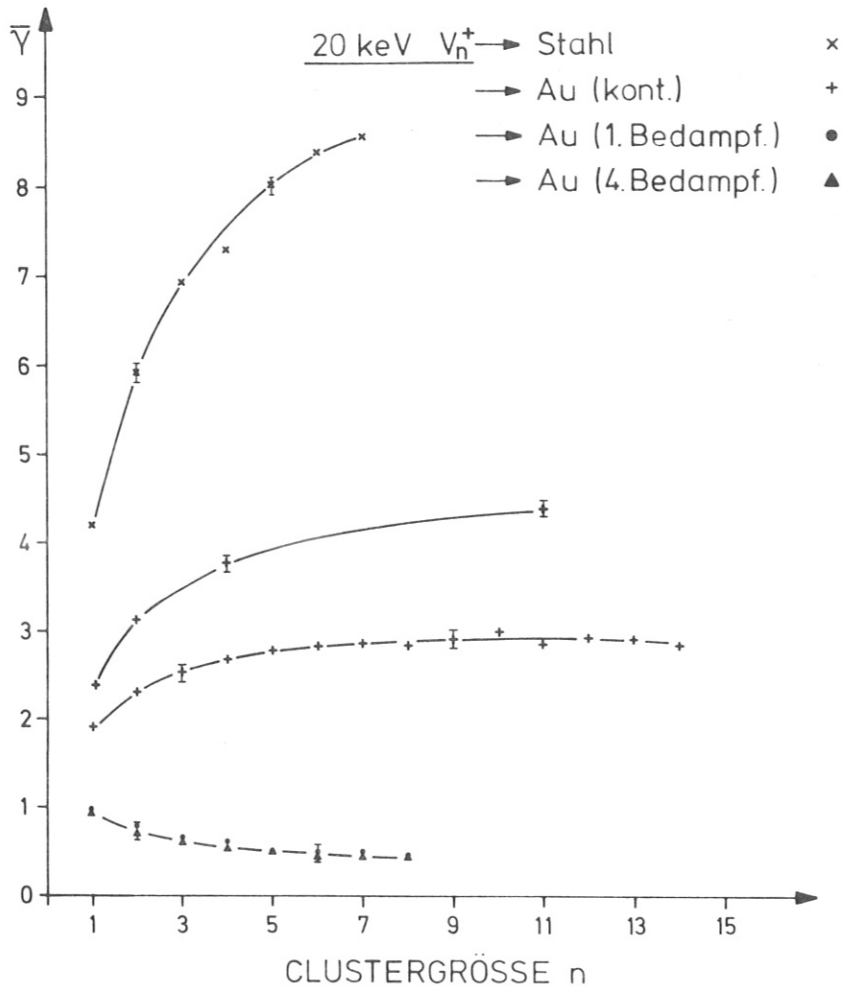


Abb. 14 SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  in Abhängigkeit der Clustergröße von Vanadium-Ionen beim Beschuß verschiedener Oberflächen

Die SE-Ausbeuten von den durch Goldbedampfung erzeugten reinen Oberflächen nehmen mit zunehmender Clustergröße stetig ab, während sie von kontaminierten Goldoberflächen - ähnlich wie beim Stahl - ansteigen. Eine reine Oberfläche wurde dazu durch Exposition an Luft und anschließende Ausheizung bei  $230^{\circ}\text{C}$  kontaminiert. Beim Beschuß mit einem 20 keV-Vanadium-Ion erhält man 1,9 Elektronen pro Ion, bzw. die untere Clusterabhängigkeit, bei erneuter Luftexposition und Ausheizung 2,4 Elektronen pro Ion und dementsprechend auch höhere Ausbeuten für die Clusterionen.

In diesen Abhängigkeiten von der Clustergröße spiegeln sich zwei gegenläufige Tendenzen. Mit zunehmender Clustergröße wechselwirken mehr Teilchen mit dem Festkörper und es treten vermehrt inelastische Energieverluste im oberflächennahen Bereich auf, die zur Freisetzung von Elektronen führen können. Da die Austrittstiefe der Elektronen nur einige Atomlagen in den Festkörper hineinreicht, erhöht sich somit die Wahrscheinlichkeit dafür, daß freigesetzte Elektronen die Oberfläche erreichen und überwinden können. Bei konstanter Energie des Clusterions erniedrigt sich andererseits mit zunehmender Clustergröße die Energie eines einzelnen Atoms, bzw. mit der größeren Masse des Clusters die Geschwindigkeit der Teilchen. Kleinere Geschwindigkeiten verursachen auch geringere inelastische Energieverluste, wodurch auch die Erzeugung von Elektronen bei Stößen im Festkörper abnimmt. Während an der Stahloberfläche nur der Anstieg der SE-Ausbeuten mit wachsender Clustergröße sichtbar ist, zeigen die Ausbeuten an der kontaminierten Goldfläche ein Maximum beim  $V_{10}$ -Cluster und an reinem Gold nur noch abnehmende Tendenz.

Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Staudenmaier et al. 1976, die bei 15 keV-Beschuß von Stahl für verschiedene Clusterreihen ein Maximum in den SE-Ausbeuten finden.

Ein Vergleich der Clusterabhängigkeiten für die reinen und kontaminierten Goldoberflächen zeigt ein Ansteigen der SE-Ausbeuten mit dem Bedeckungsgrad, wie es auch von anderen Autoren berichtet wird (Paetow und Walcher 1938, Ploch 1951, Large und Whitlock 1962, Devienne 1967). Es steht im Gegensatz zu Potentialemissionsmessungen im Energiebereich unter 1 keV (Petrov 1960, Propst und Lüscher 1963).

## 5.2 Geschwindigkeitsabhängigkeit

Die Beschußbedingungen sind durch die Energie des Ions, dessen Ordnungszahl, Zusammensetzung und Ladungszustand gegeben. Will man die Wechselwirkungen verschiedener Ionen miteinander vergleichen, wählt man zweckmäßig eine Geschwindigkeitsdarstellung, da die Energie pro Masseneinheit die bestimmende Größe für den Energieverlust und die Reichweite der Teilchen im Festkörper darstellt. Zur Umrechnung auf die Geschwindigkeit eines atomaren Ions der Masse  $M$ , bzw. eines Clusters der Masse  $n \cdot M$ , und der Energie  $E$  gilt folgende Beziehung:

$$v \text{ [ cm/s ]} = 4,393 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{E \text{ [keV]}}{nM \text{ [amu]}}}$$

Wenn die Bestandteile eines Clusterions aus  $n$  Teilchen unabhängig voneinander mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten, muß die gesamte SE-Ausbeute das  $n$ -fache dessen betragen, was ein einzelnes Teilchen mit dem  $n$ -ten Teil der Energie des Clusterions an Sekundärelektronen auszulösen vermag. Vergleicht man nun die reduzierte SE-Ausbeute  $\bar{Y}/n$  eines Teilchens im Cluster mit der Ausbeute  $\bar{Y}$  eines atomaren Ions, sollten sie bei gleicher Geschwindigkeit gleich groß sein. Die Abhängigkeit der reduzierten SE-Ausbeuten bei Variation der Clustergröße sowie die Ausbeuten bei verschiedenen Energien sollten somit derselben Kurve folgen.

In Abb. 15 sind die reduzierten Ausbeuten von Vanadium-Clustern, ein- und zweifach geladenen Atomionen im Bereich  $0,67 - 4,35 \cdot 10^7$  cm/s dargestellt. Die Messungen aus Abb. 13 und 14 sind darin enthalten. Die direkte Übereinstimmung ist für 12,5 keV  $V^+$  und 25 keV  $V_2^+$  bei  $2,17 \cdot 10^7$  cm/s, sowie bei 12,5 keV  $V^{++}$  und 25 keV  $V^+$  bei  $3,08 \cdot 10^7$  cm/s an der reinen Goldoberfläche zu sehen. Innerhalb des statistischen Fehlers werden alle SE-Ausbeuten der einzelnen Teilchen durch eine Abhängigkeit wiedergegeben.

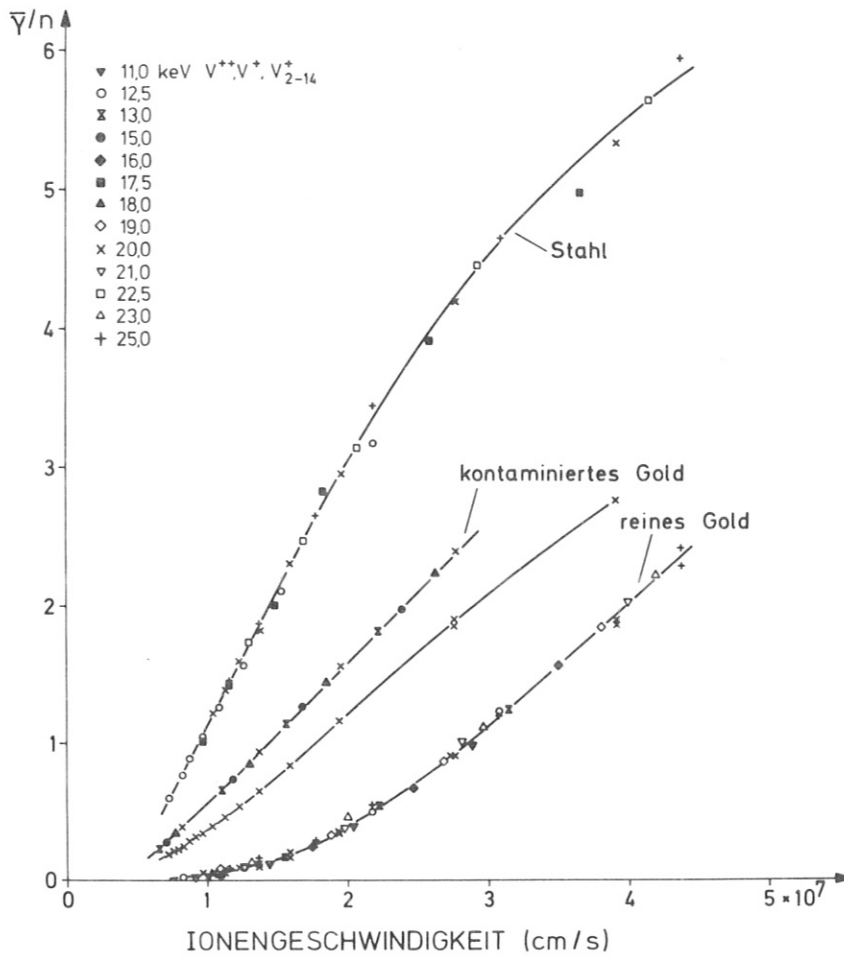


Abb. 15 Reduzierte SE-Ausbeute für V-Ionen und Cluster an verschiedenen Oberflächen

Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Bestandteile eines Clusters unabhängig voneinander mit dem Festkörper reagieren, der Cluster somit bei den ersten elastischen Wechselwirkungen in seine Einzelteile aufgespalten wird. Umgekehrt heißt das, daß die atomaren Ausbeuten additiv sind. Das ermöglicht eine Berechnung unbekannter Molekülausbeuten, sofern man die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Komponenten kennt (s. Kap. 5.4).

Außerdem wird damit die Unabhängigkeit der SE-Emission von der Ladung des Teilchens im betrachteten Geschwindigkeitsbereich gezeigt. Die Ausbeuten einfach und zweifach geladener Atomionen sowie die Clusterionen, in denen bis auf ein Atom alle anderen neutral sind, überlappen sich in weiten Bereichen. Das kann jedoch nur unter der Voraussetzung gelten, daß die Potentialemission einen vernachlässigbaren Beitrag liefert. Für einfach geladene  $V^+$ -Ionen mit 6,7 eV Ionisierungsenergie ist sicher keine Potentialemission zu erwarten. Nur  $V^{++}$  mit 14,1 eV (Landolt-Börnstein 1950) kann an den verschiedenen Oberflächen mit Austrittsarbeiten von etwa 4,5 eV (Stahl) und 5,1 eV (Gold) (Michaelson 1977) etwa 0,1 Elektronen pro Ion freisetzen. Dieser Wert beträgt nur einige Prozent der kinetischen Ausbeute und liegt damit innerhalb der statistischen Schwankungsbreite.

Die Extrapolation der Kurven in Abb. 15 ergibt Schwellenwerte für die SE-Emission um  $4 \cdot 10^6$  cm/s für die kontaminierte und  $6 \cdot 10^6$  cm/s für die reine Oberfläche. Eine Oberflächenbelegung erniedrigt somit die Schwellengeschwindigkeit für kinetische SE-Emission; das steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen an anderen Metallen (Petrov 1960b).

Die Tatsache, daß die SE-Ausbeuten selbst großer Cluster der Abhängigkeit des Atoms folgen, ist überraschend, wenn man die kollektiven Effekte bei der Festkörperzerstäubung betrachtet. Beschießt man eine Oberfläche mit einem Ion der Energie  $E_0$  und mit einem Clusterion, bestehend aus  $n$  Teilchen, mit dem  $n$ -fachen dieser Energie, geben beide Beschußionen ihre Energie in etwa dem gleichen Volumen ab, da ihre Geschwindigkeit und somit ihre Reichweiten gleich sind. Verschieden ist nur die pro Gitteratom im Volumen der Stoßkaskade deponierte Energie. Überschreitet sie einen Wert von einigen Zehntel Elektronenvolt pro Gitteratom, erzeugt der Clusterbeschuß nicht nur das  $n$ -fache an zerstäubten Atomen und Gitterdefekten, sondern zeigt eine deutliche Überhöhung (Andersen und Bay 1973, Moore et al. 1975, Ruault et al. 1976, Thompson et al. 1977, Bay et al. 1977).

Diese Beobachtungen werden mit spike-Effekten erklärt. Ein spike ist definiert als begrenztes Volumen, in dem kurzzeitig die Mehrzahl der Atome in Bewegung ist. Er verstärkt die Auswirkungen eines Teilchenstoßes mit dem Festkörper, wenn seine Lebensdauer die der ausgelösten Stoßkaskade übersteigt (Sigmund 1974). Diese durch elastische Stöße verursachten spikes werden von verschiedenen Autoren zur Erklärung inelastischer Effekte wie Sekundärionen- und Photonenemission, herangezogen (Andersen und Hinthorne 1972 und 1973, Rüdener et al. 1976, Martin und MacDonald 1977, Kelly et al. 1978). Dabei wird für den Bereich der Stoßkaskade ein Plasmazustand in lokalem thermischem Gleichgewicht angenommen, der durch inelastischen Energieübertrag von den Atomen auf die Elektronen des Festkörpers erreicht werden soll. Treten solche Gleichverteilungsprozesse in ausreichender Zahl auf, um die Emission von Sekundärionen und Photonen zu bewirken, müßte auch die SE-Emission einen thermischen Anteil aufweisen. In den Abhängigkeiten der SE-Ausbeuten in Abb. 15 ist jedoch keine Komponente zu erkennen, die auf einen Beitrag durch lokale Erhitzung schließen läßt, obwohl z.B. ein  $V_7^+$ -Cluster mit 25 keV Energie etwa 10 eV pro Atom in der Stoßkaskade deponiert. Die Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts erscheint auch in Hinblick auf die Zeiten für Energiegleichverteilung fraglich. Die Lebensdauer eines spikes liegt im Bereich  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  s (Bay et al. 1976, Nelson 1965) und damit in vergleichbarer Größenordnung mit Elektronrelaxationszeiten in Metallen. Es treten deshalb zu wenig Elektronenstreuereignisse auf, um ein Gleichgewicht zwischen elastischen und inelastischen Prozessen in der Kaskade zu erreichen (Thum und Hofer 1978). Diese Tatsache deckt sich mit den früheren Arbeiten von Paetow und Walcher 1938 und Ploch 1951, die bei sehr viel kleineren Energiedichten den theoretischen Ansatz (Kapitzka 1923) einer thermionischen Emission von Elektronen widerlegten (s. Kap. 2.2).



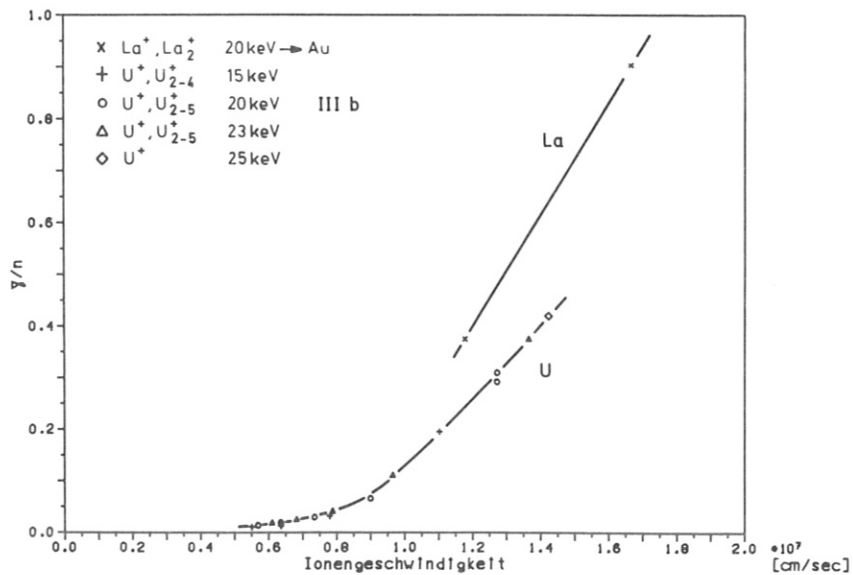
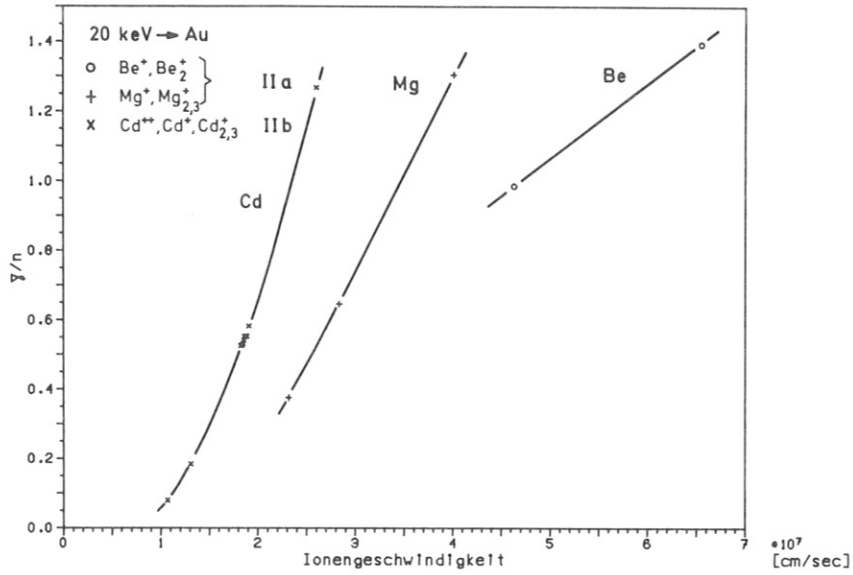
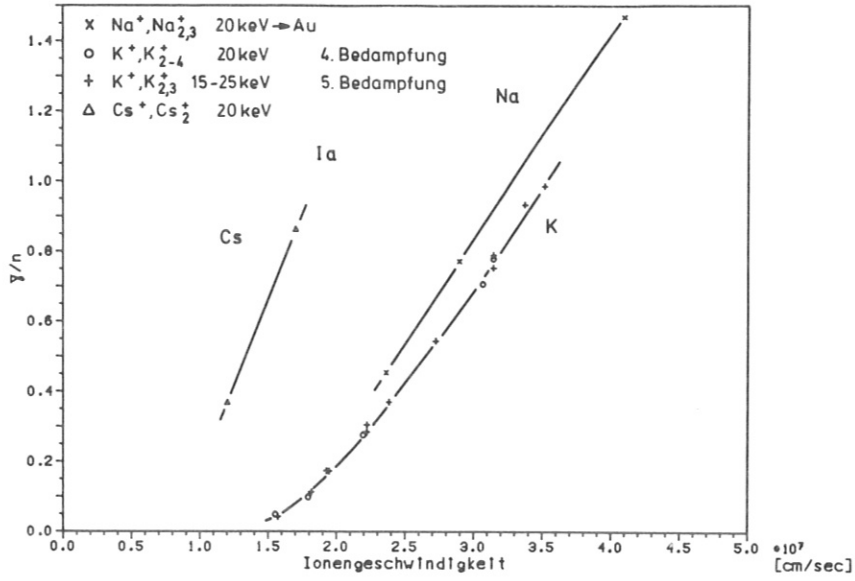


Abb. 16 Reduzierte SE-Ausbeuten für die Clusterreihen der Gruppen Ia, IIa, IIb und IIIb an reinem Gold

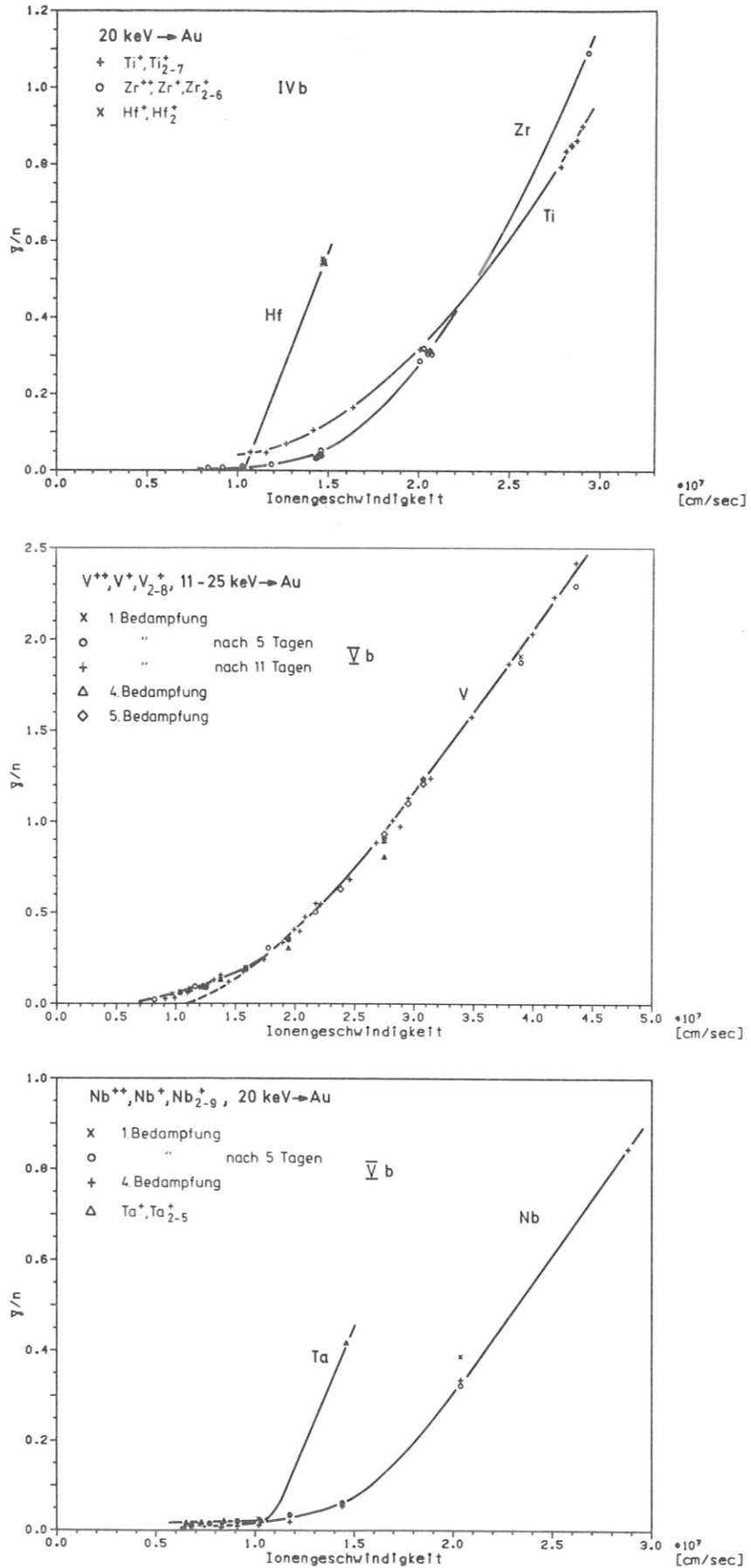


Abb. 17 Reduzierte SE-Ausbeuten für die Clusterreihen der Gruppen IVb und Vb an reinem Gold

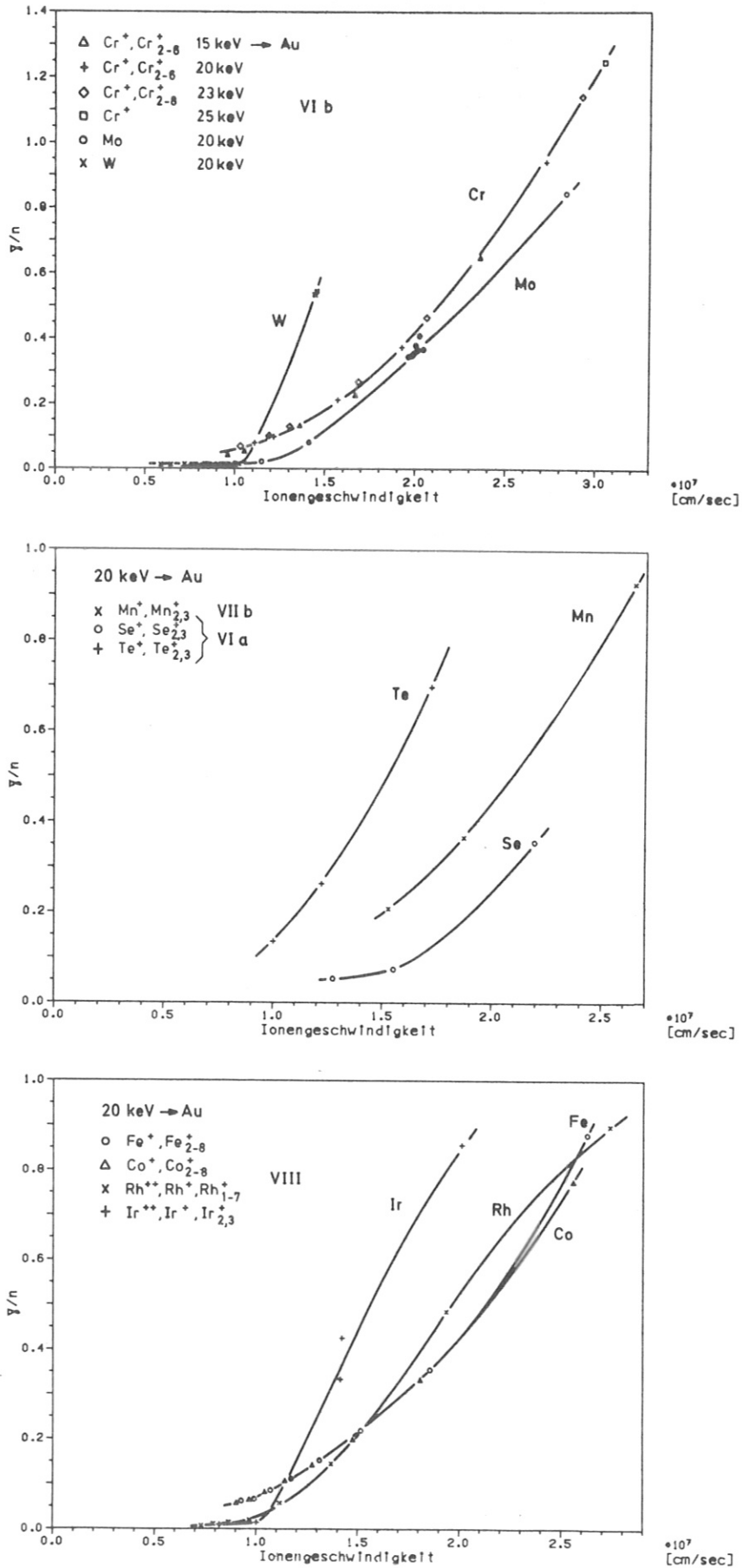


Abb. 18 Reduzierte SE-Ausbeuten für die Clusterreihen der Gruppen VIb, VIIb, VIa und VIII an reinem Gold

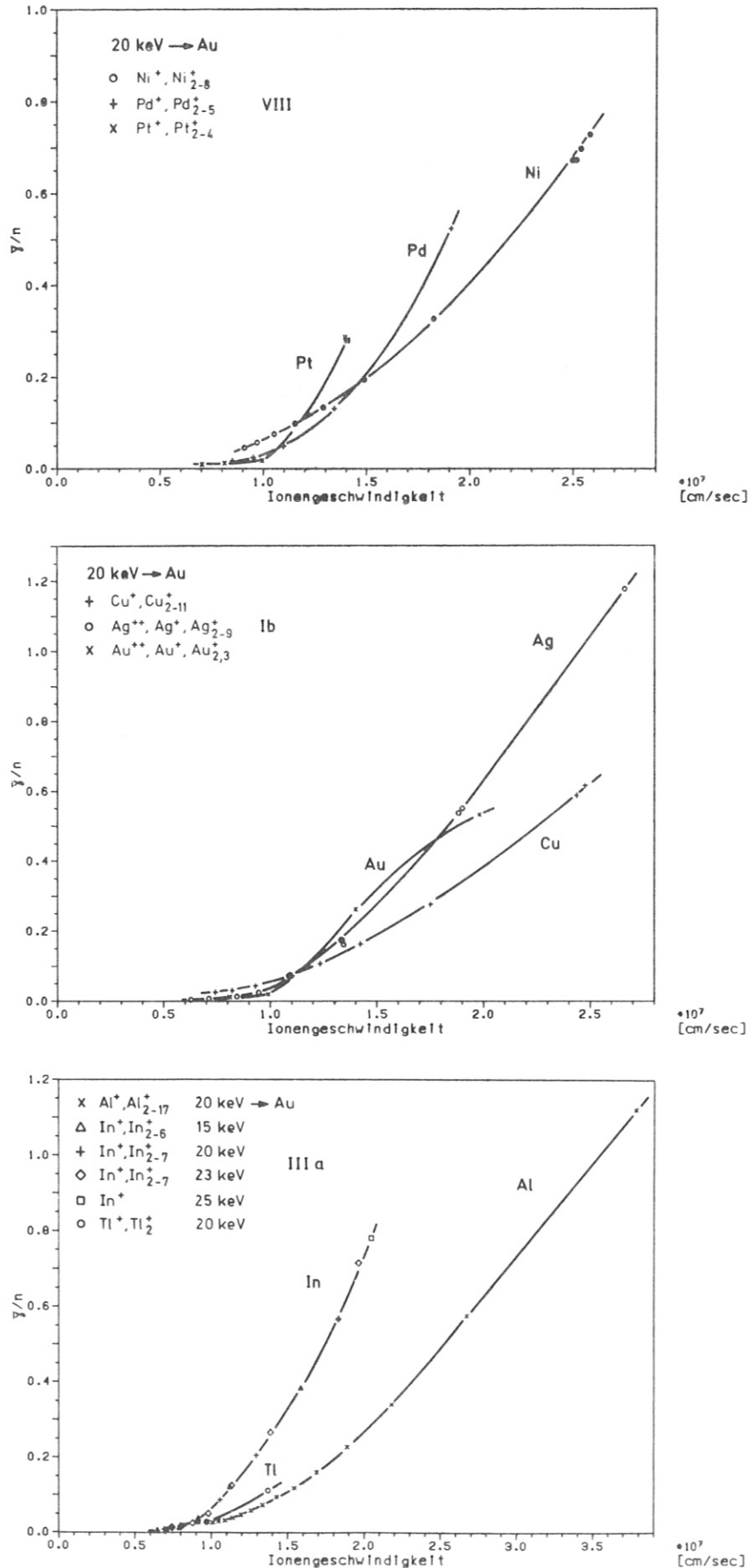


Abb. 19 Reduzierte SE-Ausbeuten für die Clusterreihen der Gruppen VIII, Ib und IIIa an reinem Gold

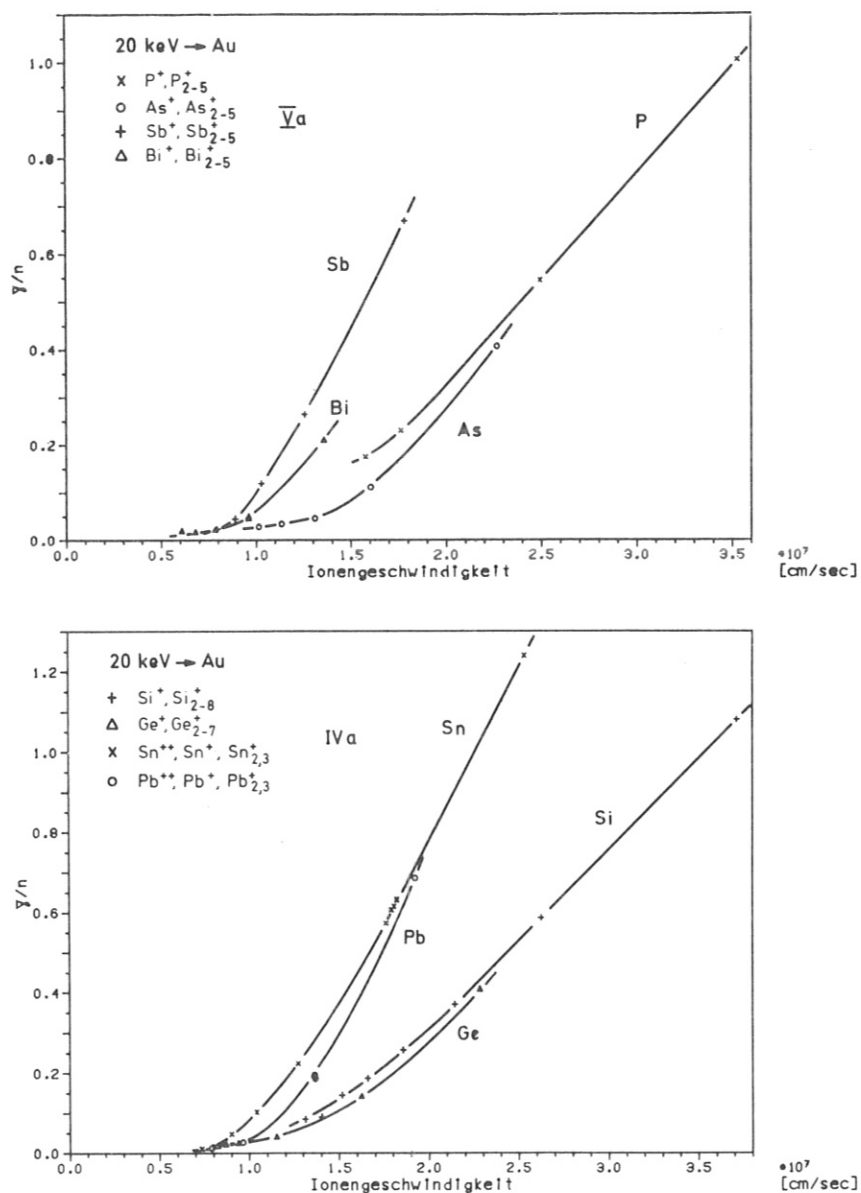


Abb. 20 Reduzierte SE-Ausbeuten für die Clusterreihen der Gruppen IVa und Va an reinem Gold

In den Abbildungen 16 bis 20 sind die reduzierten SE-Ausbeuten von 41 Clusterreihen von Beryllium bis Uran an reinen Goldoberflächen dargestellt, eingeteilt in die Hauptgruppen Ia bis VIIa und die Nebengruppen Ib bis VIIb und VIII des Periodensystems. Den Geschwindigkeitsbereich der einzelnen Reihen beschränkt im wesentlichen die Clustergröße, die bei der Zerstäubung der ver-

schiedenen Materialien in ausreichender Häufigkeit auftreten. Bei der Oxyd-Zerstäubung werden kaum Cluster gebildet, wogegen unter guten Vakuumbedingungen ( $10^{-8}$  mbar) aus reinen Materialien große Cluster (z.B.  $\text{Al}_{17}$ ) zerstäubt werden können (s. Kap. 3.2). Die Verbindungen der Meßpunkte stellen einfache exponentielle Kurvenanpassungen mit minimaler Krümmung dar. Sie geben abhängig von der Anzahl der Messungen in unterschiedlicher Aussagekraft die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Sekundärelektronenausbeute eines Atoms bzw. Ions wieder. Die am Beispiel von Vanadium gemachten Aussagen werden für die Elemente Kalium, Chrom, Indium und Uran für verschiedene Gruppen des Periodensystems durch zusätzliche Energievariation bestätigt. Die an verschiedenen reinen Goldoberflächen gewonnenen Ergebnisse sind untereinander innerhalb statistischer Schwankung vergleichbar, wie die Messungen mit Kalium (Abb. 16), Niob und Vanadium (Abb. 17) zeigen. Die Ausbeuten durch Niob- und Vanadiumbeschuß ändern sich nicht über einen Zeitraum von mehreren Tagen, obwohl auch unter den erreichten UHV-Bedingungen ( $10^{-11}$  mbar) die saubere Oberfläche dem Einfluß des Restgases ( $\text{H}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ausgesetzt ist und innerhalb von etwa 4 Tagen eine Monolage Belegung aufweisen könnte. Es ist aus den vorliegenden Daten nicht zu entscheiden, ob die Belegung geringer ist als angenommen, oder die SE-Emission an der Goldoberfläche auf Belegungen im Bereich einer Monolage nicht merklich reagiert. Die letztere Annahme wird durch Beobachtungen von Large und Whitlock 1962 erhärtet, die bei einer Monolage Restgasbedeckung verschiedener Metalle keinen Einfluß auf die SE-Ausbeute feststellen können.

Alle Kurven zeigen ähnliches Verhalten bis zur SE-Ausbeute des einfach geladenen Elements bei 20 - 25 keV. Sie steigen stetig mit positiver Krümmung an und münden asymptotisch in einen linearen Verlauf. Nur Bereiche mit Ausbeuten zweifach geladener Ionen weichen davon ab. Man findet weiterhin ansteigendes Verhalten, aber mit positiver oder negativer Krümmung.

Zu kleinen Geschwindigkeiten geht die Ausbeute gegen Null. In diesem Bereich sehr kleiner Ausbeuten wäre ein Einfluß potentieller SE-Emission als praktisch geschwindigkeitsunabhängiger Anteil sichtbar. Mit Ausnahme von Phosphor ist in keiner der dargestellten Abhängigkeiten die Ionisierungsenergie des Atoms größer als die doppelte Austrittsarbeit von Gold (10,2 eV), womit ein solcher Beitrag auszuschließen ist. Phosphor mit 10,5 eV (D'Ans-Lax 1967) löst nach Kishinevskii 1973 mit einer Wahrscheinlichkeit von weniger als 1 Promille ein Elektron aus. Potentielle Energie in Form von metastabilen Zuständen im Cluster oder Anregung von Clusterteilchen beim Auseinanderbrechen an der Oberfläche wäre eine mögliche Quelle für SE-Emission durch Auger-Abregungsprozesse. Dazu muß ein Elektron um einen Energiebetrag größer als die Austrittsarbeit gegenüber dem Grundzustand angehoben sein.

Man kann annehmen, daß sich die Bindungskräfte in einem Cluster zunehmender Größe von der Bindungsenergie eines dimeren Clusters bis zur Sublimationsenergie des Festkörpers aufbauen. Die Werte für dimere Cluster variieren für die gemessenen Clusterreihen im Bereich 0,1 - 3 eV (Kerr und Trotman-Dickenson 1975), die Sublimationsenergien betragen bis zu 8 eV im extremen Fall von Wolfram (D'Ans-Lax 1967). Die Zunahme der Bindungsenergie mit der Clustergröße ist in vielen Fällen nicht kontinuierlich. Messungen von Clusterintensitäten bei der Zerstäubung zeigen für Silber (Hortig und Müller 1969) und Kupfer (Rodriguez-Murcia und Beske 1976) stark bevorzugte Bildung ungeradzahligiger Clusterionen aufgrund größerer Bindungsenergie gegenüber geradzahligigen Clustern. Folglich wären in solchen Clusterreihen verschieden große Beiträge zur SE-Ausbeute zu erwarten. Die Ergebnisse weisen innerhalb des statistischen Fehlers jedoch keine diskontinuierlichen Abhängigkeiten auf.

Entsteht das Clusterion bei der Zerstäubung in angeregtem Zustand, sind Anregungsenergien von mehreren eV bis zur zweiten Ionisierungsstufe bei typisch 20 eV denkbar. Messungen von metastabilen Edelgasionen zeigen aber, daß Beiträge zur

SE-Emission nur im Promille-Bereich zu erwarten sind (Varga 1978). Die auf ein Atom reduzierte Ausbeute des  $W_6$ -Clusters bei  $5,9 \cdot 10^6$  cm/s mit 1,2 %, von  $U_5$  bei  $5,7 \cdot 10^6$  cm/s mit 1,4 %, oder  $U_4$  bei  $5,5 \cdot 10^6$  cm/s mit 1,1 % sind dadurch nicht zu erklären. Somit liegen die Schwellengeschwindigkeiten für die Elektronenemission durch kinetische Energie an reinem Gold für Wolfram unter  $5,9 \cdot 10^6$  cm/s und für Uran unter  $5,5 \cdot 10^6$  cm/s. Diese Werte sind kleiner als die Schwellengeschwindigkeit in der Parilis-Kishinevskii-Theorie von  $6-7 \cdot 10^6$  cm/s.

Die Abbildungen 16 - 20 enthalten SE-Ausbeuten isotoper Ionen der Elemente und Cluster bei gleicher Energie. Für Ti, Ni, Zr, Mo, Cd, Sn, Hf, W, Pt sind mehr als 3 Isotope gemessen. Sie liegen alle innerhalb des statistischen Meßfehlers von  $\Delta \bar{v} = 0,03$  in der Geschwindigkeitsabhängigkeit. Im Fall von Cd mit 8 Isotopen liegt kein Meßwert um mehr als 0,015 neben der Kurve. Da die SE-Ausbeute von Cd von Masse zu Masse aber nur um  $\Delta \bar{v} = 0,007$  variiert, läßt sich nur eine obere Grenze für ein von der einfachen Geschwindigkeitsabhängigkeit abweichendes Verhalten isotoper Ionen gleicher Energie geben. Für die relative Abweichung  $\Delta \bar{v} / \bar{v}$  findet man z.B. für Ti 1,7 %, Mo 6 %, Cd 2,5 % und W 1,5 %. Diese Werte sind kleiner als der jeweilige statistische Fehler. Sie sind repräsentativ auch für die SE-Ausbeuten der isotopen Cluster  $Zr_2$  (Abb. 17),  $Ag_2$  und  $Ag_3$  (Abb. 19). Schon Ploch 1951 zeigt für verschiedene Elemente und Oberflächen die Gültigkeit einer reinen Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten isotoper Ionen. Das ist in Übereinstimmung mit Arbeiten von Hoffert et al. 1966 mit Messungen an Edelgasisotopen im Bereich  $0,3 - 2,2 \cdot 10^7$  cm/s, sowie Debevec et al. 1966. Brunnée 1957 findet eine Abweichung für Li-Isotope in der Geschwindigkeitsabhängigkeit mit  $\Delta \bar{v} / \bar{v} = 6 \pm 3$  %, die mit dem von Parilis und Kishinevskii 1960 berechneten Isotopeneffekt übereinstimmt. Nach dieser Theorie sollten Unterschiede zwischen Isotopen deutlicher werden, wenn leichte Elemente mit Targets niedriger Ordnungszahl bei kleinen Geschwindigkeiten wechselwirken. Messungen von Cook und Burt 1975 bestätigen die Richtung der Aussage.



Würde man alle Kurven in gleichem Maßstab zeichnen, bekäme man eine sich mit der Geschwindigkeit auffächernde Schar, deren Einhüllende etwa durch die Kalium- und Cäsiumabhängigkeit in Abb. 16 oben gegeben wären. Die Kurven überschneiden sich bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und lassen keine einheitliche Struktur erkennen. In Kapitel 6.1 wird das asymptotische Verhalten der Geschwindigkeitsabhängigkeiten diskutiert.

### 5.3 Abhängigkeit von der Kernladungszahl $Z_1$ des Beschußions

Die Abbildungen 16 bis 20 zeigen große Unterschiede in den SE-Ausbeuten verschiedener Beschußionen. Bereits in den Arbeiten von Ploch 1951 und Brunnée 1957 wird eine unstetige Abhängigkeit von der Ordnungszahl für Alkaliionen sichtbar. Ploch findet dabei qualitative Übereinstimmung mit dem Ionen-volumen.

Besondere Bedeutung hat eine  $Z_1$ -Variation für den Ionennachweis, da das Ansprechverhalten der zu diesem Zweck meist verwendeten Multiplier bekannt sein muß, um einen quantitativen Vergleich verschiedener Elementintensitäten zu ermöglichen. Die Messungen werden vorwiegend an CuBe-Oberflächen als häufigst verwendetes Multipliermaterial im Energiebereich bis 8 keV durchgeführt (Lao et al. 1972, Pottie et al. 1973, Fehn 1976). Lao findet ein ähnliches Verhalten für die Gruppen IVA bis VIIIA (C, N, O, F, He-Gruppen) des Periodensystems und zeigt damit einen Einfluß der Schalenstruktur bei der Wechselwirkung von Ionen mit CuBe-Oberflächen. Die  $Z_1$ -Oszillationen der relativen SE-Ausbeuten bei Fehn 1976 an CuBe-, Al- und Ni-Dynoden haben Maxima im Bereich 10 (Ne), 19 (K), 40 (Zr) und 60 (Nd), sowie Minima bei 12 (Mg), 28 (Ni) und 50 (Sn). Er findet eine grobe Korrelation mit den Atomvolumina der Elemente und bis  $Z_1 = 40$  eine ähnliche Abhängigkeit des elektronischen Energieverlusts (Hvelplund und Fastrup 1968, Ormrod et al. 1965) der Ionen im Festkörper (Fehn 1973).

Für Messungen an CuBe-Oberflächen bei höheren Energien von 25 keV (Herold 1965) und 46,5 keV (Rudat und Morrison 1978) werden Ion-Elektron-Konverter benutzt. Herold findet bei den Edelgasen Ne und Ar einen Sprung im Verhalten der SE-Ausbeuten. Innerhalb der ersten zwei Perioden läuft die Ausbeute gerade der Änderung des Atomvolumens entgegen. Die Lage der Extrema in der  $Z_1$ -Oszillation von Rudat und Morrison deckt sich weitgehend mit denen von Fehn. Zusätzlich erscheint ein Maximum bei 72 (Hf) und Minima bei 67 (Ho) und 78 (Pt) sowie ein zu Uran ansteigender Ast.

SE-Ausbeuten, die sich beim Beschuß von Stahloberflächen ergeben, sind für drei Energien in Abb. 21 dargestellt. Sie zeigen wie die Ergebnisse an CuBe charakteristische Oszillationen mit

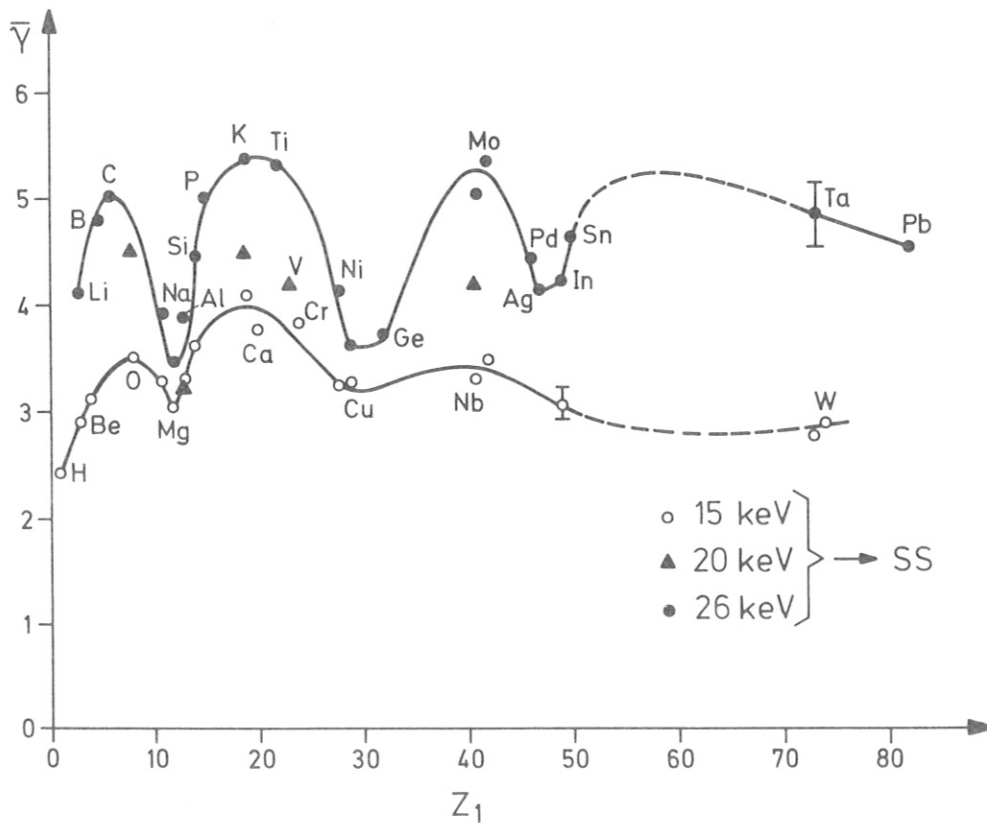


Abb. 21 Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  von der Ordnungszahl des Beschusses  $Z_1$  für Stahloberflächen

- 15 keV - Staudenmaier et al. 1976,
- ▲ 20 keV - eigene Werte,
- 26 keV - Rogaschewski et al. 1976

direkt vergleichbarer Lage der Extrema. Nimmt man als Maß die Auslenkung um einen Mittelwert zwischen  $Z_1 = 12$  (Mg) und 19 (K), zeigt die Oszillation bei 15 keV  $\pm 15 \%$ , bei 20 keV  $\pm 17 \%$  und bei 26 keV  $\pm 21 \%$  Variation. Vergleichbare Werte an CuBe sind  $\pm 18 \%$  bei 8 keV und  $\pm 25 \%$  bei 46,5 keV. Die Lage der Extrema und der funktionale Zusammenhang läßt sich durch die geringe Dichte der Meßwerte nur unzureichend beschreiben. Alle Messungen sind an verunreinigten, nicht weiter definierten Oberflächen durchgeführt. So läßt sich die Ähnlichkeit des Effekts an Stahl und CuBe durch Verunreinigungsschichten an den Oberflächen erklären, die vorwiegend aus leichten Elementen wie Kohlenstoff und Sauerstoff bestehen.

Mit der Apparatur SEDUCE ist es durch Zerstäubung geeigneter Targets möglich, die  $Z_1$ -Oszillation an mehr als 3/4 aller Elemente bis zu Uran zu untersuchen.

In der  $Z_1$ -Abhängigkeit für reine Goldoberflächen in Abb. 22 sind Werte aus der Literatur enthalten, die unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden. Der Fehler von  $\pm 0.1$  für die SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  ist ein geschätzter absoluter Fehler (s. Kap. 4.3). Die Literaturwerte für Ar und Kr liegen wie die Messung für Xe innerhalb der Extrapolation der Elemente einer Periode, so daß der gezeichnete absolute Fehler für diesen Wertebereich wahrscheinlich zu groß angenommen wird.

Der Effekt der  $Z_1$ -Oszillation an reinem Gold ist um ein Vielfaches ausgeprägter als an den unreinen Oberflächen. Im gesamten  $Z_1$ -Bereich variiert die SE-Ausbeute über eine Größenordnung oder, um die Oszillation mit den Messungen an anderen Oberflächen zu vergleichen, variiert sie  $\pm 80 \%$  um einen Mittelwert im Unterschied zu  $\pm 20 \%$  an Stahl und CuBe. Die Extremwerte können genau lokalisiert werden. Nur für die Maxima im Bereich  $Z_1 = 10$  und  $Z_1 = 60$  zeigt sich Übereinstimmung mit dem Verhalten an verunreinigten Stahl- und CuBe-Oberflächen. Den Flanken der zwei deutlich ausgeprägten Maxima sind bei

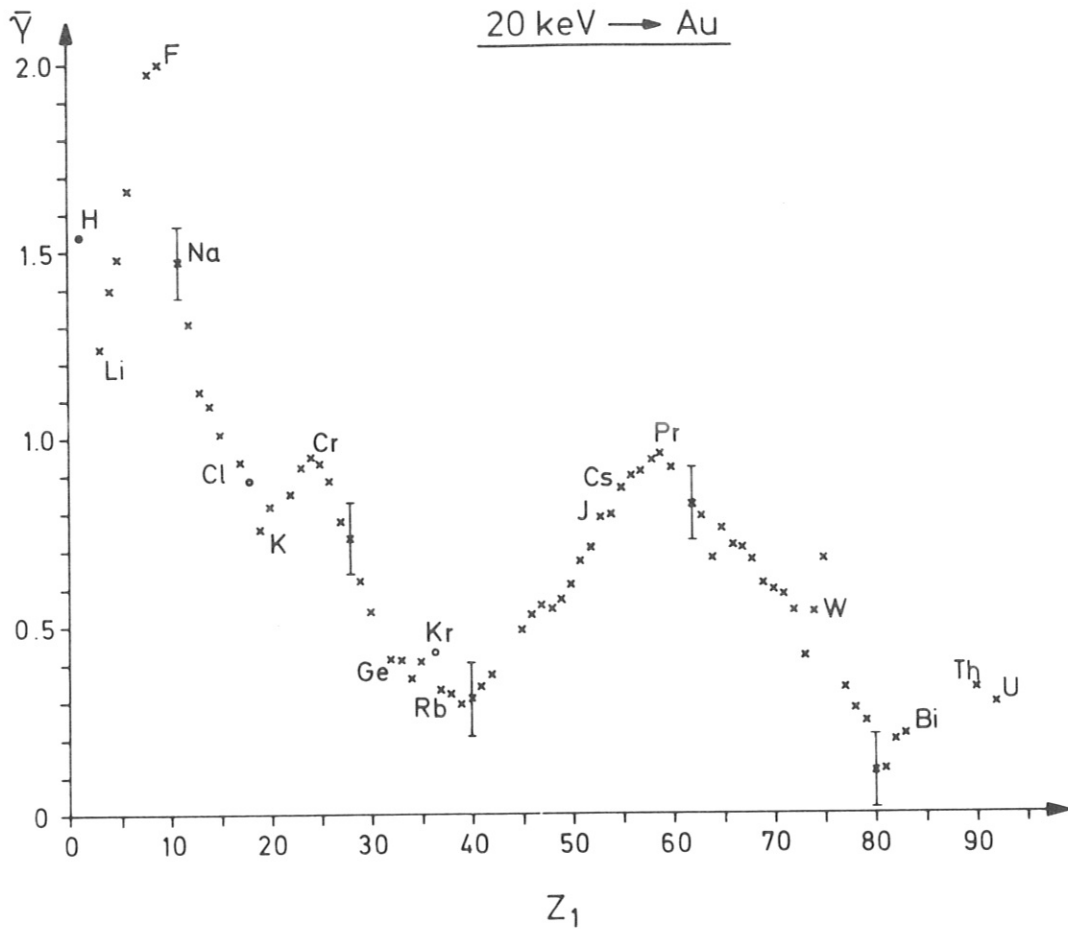


Abb. 22 Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  von der Ordnungszahl des Beschüßions  $Z_1$  für reine Goldoberflächen, Werte für H (●) von Large et al. 1962 und für Ar, Kr (○) von Baragiola et al. 1978b.

$Z_1 = 24$  (Cr) und weniger ausgeprägt bei  $Z_1 = 47$  (Ag) zwei Maxima überlagert. Diese Bereiche fallen mit den Übergangselementen der ersten und zweiten Nebengruppe zusammen. Der von Rudat berichtete Anstieg zu Uran ist an Gold ein Abfall nach einem Maximum im Bereich des radioaktiven Edelgases Radon bei  $Z_1 = 86$ .

Wechselwirkungen mit verschiedenen Festkörpern verursachen aufgrund der unterschiedlichen Schalenstrukturen auch andere  $Z_1$ -Oszillationen. Wie Messungen bei 30 keV von Baragiola et al. 1978b mit den Elementen H, He, O, N, Ne und Ar an reinen Oberflächen (C, Al, Cr, Cu, Mo, Ag, Au) zeigen, tritt das erste Maximum in den SE-Ausbeuten unterschiedlich bei Sauerstoff, Stickstoff oder Neon auf. Die vergleichsweise kleine Oszillation an nicht reinen Oberflächen kann damit auf eine Überlagerung verschiedener  $Z_1$ -Oszillationen zurückgeführt werden, wobei die unterschiedliche Lage der Extremwerte größere Auslenkungen vermindert.

Die SE-Ausbeuten an reinem Gold zeigen über die Oszillationen gemittelt eine abnehmende Tendenz, im Gegensatz zu den nicht reinen Oberflächen, bei denen der Mittelwert über den gesamten  $Z_1$ -Bereich nahezu konstant bleibt. Der Grund dafür liegt in der stark von der Oberflächenreinheit beeinflussten Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten. An reinen Oberflächen streben die Ausbeuten mit abnehmender Geschwindigkeit sehr viel schneller gegen kleine Werte, und gleichzeitig gegen eine höhere Schwellgeschwindigkeit, als die Ausbeuten an nicht reinen Oberflächen (s. Abb. 15 in Kap. 5.2).

Die SE-Ausbeute von Fluor ist an reinem Gold die größte gemessene Ausbeute eines Elements bei 20 keV. Zugleich ist es aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie von 17,4 eV das einzige gemessene Element, das durch Potentialemission an Gold einen Beitrag von mehr als 1 % zur SE-Ausbeute zu liefern imstande ist. Nach Kishinevskii (s. Kap. 2.1) ist der Beitrag zur Potentialemission 0,08, aus der experimentellen Abhängigkeit (s. Abb. 1 in Kap. 2.1) ergibt sich 0,11. Die SE-Ausbeute aufgrund kinetischer Prozesse wäre somit kleiner als die Ausbeute für Sauerstoff. Es ist jedoch nicht geklärt, wie die Potentialemission von der Geschwindigkeit abhängt. Dorozhkin et al. 1974 errechnen aus dem Vergleich atomarer und dimerer Ionen der gleichen Art die SE-Ausbeute durch Potentialemission für Energien bis 15 keV. Sie finden in Ener-

giespektren für Molekülonen sehr viel weniger Auger-Elektronen als für atomare Ionen und schließen daraus auf eine vernachlässigbare Potentialemission der Moleküle. Da, wie auch in Kapitel 5.2 gezeigt wird, ein dimeres Ion die doppelte SE-Emission eines Atomions gleicher Geschwindigkeit verursacht, sollte eine Abweichung vom Faktor 2 durch Potential-emission des atomaren Ions bedingt sein. Die so erhaltenen Energieabhängigkeiten des potentiellen Anteils gehen für Stickstoff und Sauerstoff bei 3 und 5 keV gegen Null. Wasserstoff verursacht an der Kupferoberfläche keine Potential-emission. Baragiola et al. 1978a finden mit der gleichen Meßmethode an Kupfer für Wasserstoff aber sogar ansteigendes Verhalten der Differenz aus Atom- und Molekülausbeuten, beziehen diese Beobachtung jedoch auf einen Moleküleffekt.

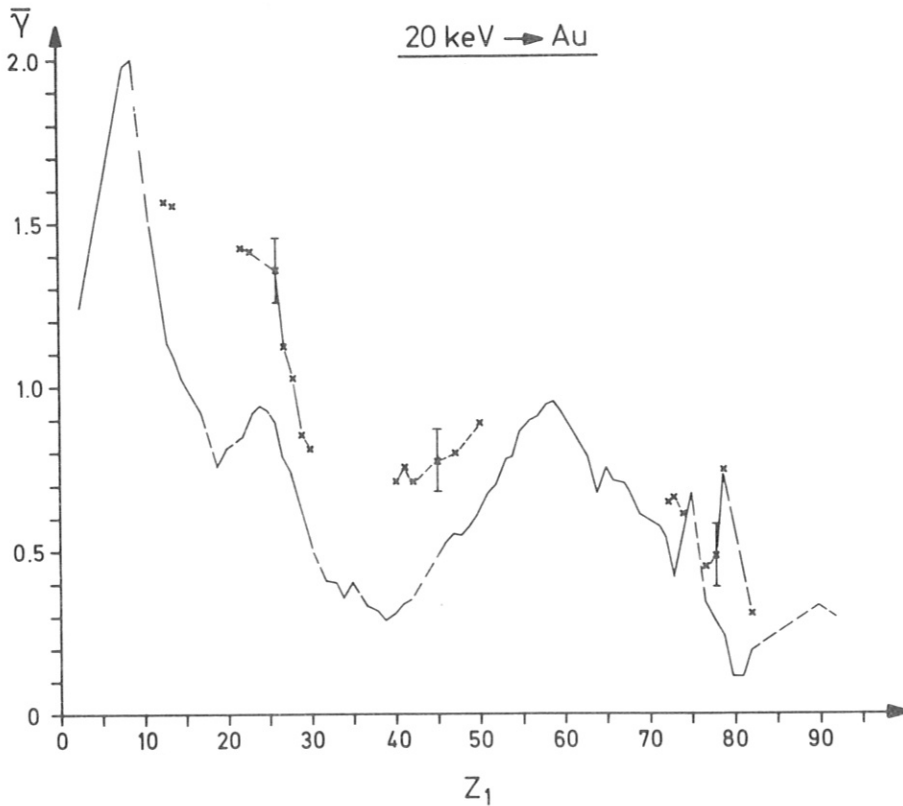


Abb. 23  $Z_1$ -Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  an einer leicht verunreinigten im Vergleich zum Verhalten an reinen Goldoberflächen (durchgezogene Linie)

An der Goldoberfläche, die durch Bedampfung aus einer nur kurzzeitig ausgegasteten Wolframwendel erzeugt wurde und somit vor allem durch leichte Atome verunreinigt ist (s. Kap. 3.5), zeigen sich im Vergleich mit der reinen Goldfläche deutliche Unterschiede (Abb. 23). Das Minimum bei  $Z_1 = 19$  (K) und das Maximum bei  $Z_1 = 24$  (Cr) scheinen in ein stetig abnehmendes Verhalten überzugehen, das Minimum bei  $Z_1 = 39$  wird auf mehr als das Doppelte angehoben. Es zeigt sich somit die Tendenz, daß die Verunreinigung einer sauberen Oberfläche zu einer Glättung der  $Z_1$ -Oszillation führt. Zur Erklärung bietet sich dieselbe Annahme einander überlagernder  $Z_1$ -Oszillationen an, wie sie vorher für die relativ schwache Ausbeutenvariation an unreinen Oberflächen dargestellt wurde.

Die Cluster, bestehend aus 2 - 4 Atomen eines Elements, verursachen SE-Ausbeuten, die ebenfalls von der Ordnungszahl  $Z_1$  abhängen (Abb. 24). Die Lage der Extremwerte bleibt weitgehend erhalten. Bei  $Z_1 = 14$  (Si) tritt ein zusätzliches Maximum bei den Clusterionen auf. Vor allem ändern sich die Auslenkungen in unterschiedlicher Weise. Der Unterschied zwischen  $Z_1 = 19$  (K) und  $Z_1 = 24$  (Cr) wächst mit der Clustergröße von 0,2 bis 0,4 Elektronen pro Ion. Ebenso verstärkt sich das Minimum bei  $Z_1 = 40$ , wo im Mittel nur jedes zehnte Clusterion in der Lage ist, bei 20 keV Energie ein Elektron auszulösen. Ebenso ist die Situation im Bereich  $Z_1 = 72 - 83$  (Hf - Bi), wo alle Cluster SE-Ausbeuten unter 0,1 erzeugen. Die kleinste gemessene SE-Ausbeute ist der Wert für das  $Hf_2$ -Clusterion mit 0,014 Elektronen pro Ion. Dabei lösen mehr als 98 % der einfallenden Ionen kein Elektron aus und mehr als 98 % der Ion-Elektronprozesse erzeugt nur ein Elektron. Wie bereits bei der Entfaltung der Impulshöhenspektren (Kap. 4.2) dargestellt, wird die Berechnung des Mittelwertes aus der Statistik mit abnehmender SE-Ausbeute zunehmend schwierig, da gleichzeitig die kein Elektron auslösenden Prozesse exponentiell zunehmen. Da keine Vergleichsmessungen für  $\bar{Y} < 0,4$  zur Verfügung stehen, erscheint der geschätzte absolute Fehler  $\Delta \bar{Y} = \pm 0,1$  als dreifacher statistischer Fehler angebracht (s. Kap. 4.3).

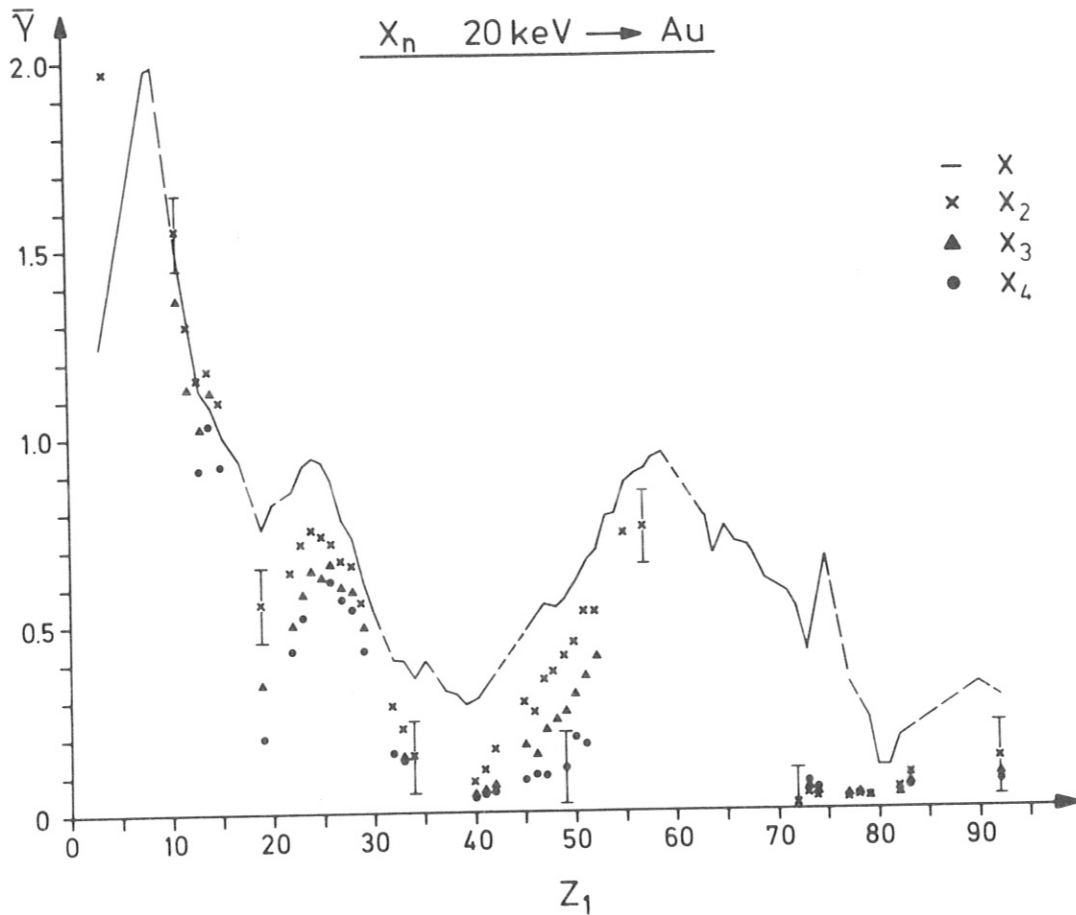


Abb. 24  $Z_1$ -Abhängigkeit der Clusterionen eines Elements X im Vergleich zum Verhalten der atomaren Ionen an reinen Goldoberflächen.

Im Gegensatz zu den kontaminierten Flächen lösen Cluster mit 20 keV Energie an reinen Goldoberflächen weniger Elektronen aus als die atomaren Ionen. Die Ausnahme sind die leichteren Cluster im Bereich bis  $Z_1 = 15$ . In diesem Verhalten spiegelt sich die unterschiedliche Steigung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeute atomarer Ionen wieder (s. Abb. 16 - 20 in Kap. 5.2 und Kap. 6.1). Rudat und Morrison 1978 können die  $Z_1$ -Oszillation für dimere Ionen durch eine paralle-



le Verschiebung weitgehend mit der Oszillation der Atomionen zur Deckung bringen. Wie die nur prinzipiell ähnlichen  $Z_1$ -Abhängigkeiten von Atomen und Clustern in Abb. 24 zeigen, ist dieser einfache Zusammenhang nur mit den anderen Geschwindigkeitsabhängigkeiten an verunreinigten Oberflächen zu erklären.

#### 5.4 Molekülionen

Zerstäubt man eine Legierung zweier Metalle, treten im Massenspektrum der Sekundärionen neben den Clustern der beiden Elemente auch gemischte Cluster auf. Die SE-Ausbeuten der Cluster nur eines Elements sind additiv, wie die Ergebnisse in Kap. 5.2 zeigen. Für die Legierung Niob-Vanadium läßt sich diese Tatsache über den Bereich Nb-V bis zu  $Nb_3-V_4$  und  $Nb_4-V_3$  prüfen. Die Messungen wurden an einer kontaminierten Goldoberfläche durchgeführt.

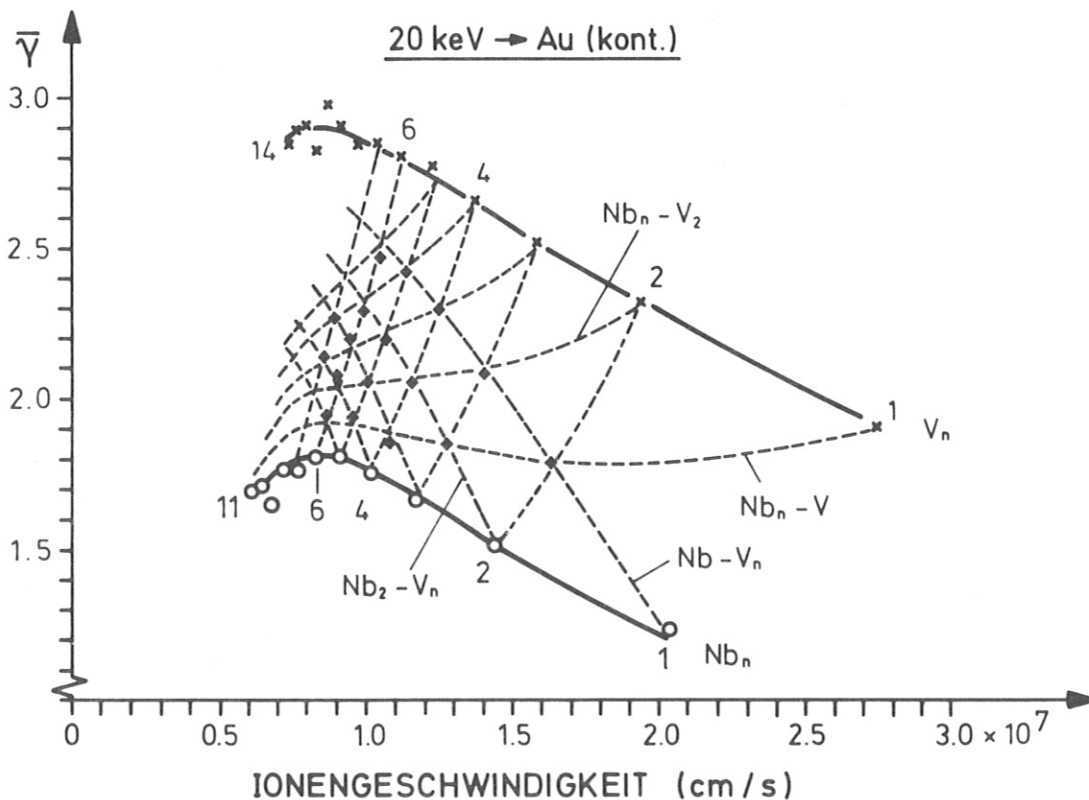


Abb. 25 SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  für  $Nb_n$ ,  $V_n$  und  $Nb_n - V_n$  Cluster  
Linien gleicher Anzahl Atome eines Elements im gemischten Cluster sind strichliert eingezeichnet.

Nach Parilis-Kishinevskii kann man die Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeute an reinen Oberflächen durch den Ansatz

$$\bar{Y} = a v \arctan b (v-c)$$

beschreiben. Die Parameter b und c hätten dabei die Werte  $6 \cdot 10^{-8}$  s/cm und  $6-7 \cdot 10^6$  cm/s. Im Geschwindigkeitsbereich  $0,6 - 2 \cdot 10^7$  cm/s stellt diese Funktion auch für die kontaminierte Fläche mit freier Wahl der Parameter eine gute Annäherung dar. Die SE-Ausbeuten für Cluster sind dabei das n-fache des Werts für das atomare Ion. Die Nb- und V-Clusterreihe wird durch die Parameter in Tabelle 1 gut wiedergegeben, wie auch die durchgezogenen Linien in Abb. 25 zeigen.

	Nb	V	
a	0,460	0,624	$\cdot 10^{-7}$ s/cm
b	1,929	0,760	$\cdot 10^{-7}$ s/cm
c	0,306	0,098	$\cdot 10^7$ cm/s

Tab. 1 Parameter der Geschwindigkeitsabhängigkeit für Niob und Vanadium-Ionen

Die Ausbeute eines gemischten Clusters sollte unter der Annahme der Additivität dann durch

$$\begin{aligned} \bar{Y}(n_{Nb}, n_V) = & n_{Nb} a_{Nb} v \arctan b_{Nb} (v - c_{Nb}) + \\ & + n_V a_V v \arctan b_V (v - c_V) \end{aligned}$$

wiedergegeben sein.  $v$  ist die Geschwindigkeit des Clusterions,  $n_{Nb}$  und  $n_V$  die Anzahl der Teilchen eines Elements im Cluster. Mit dieser Funktion sind die strichlierten Kurven in Abb. 25 errechnet. Die physikalisch sinnvollen Werte sind

die Schnittpunkte von Linien mit konstantem  $n_{Nb}$  und  $n_V$ . Die SE-Ausbeuten aller gemischten Cluster liegen innerhalb des statistischen Fehlers auf den Schnittpunkten. In der Extrapolation innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches der Nb- und V-Clusterreihe wird die Annäherung der Kurven konstanten Nb- oder V-Anteils an die reinen Clusterreihen deutlich. Die Additivität der SE-Ausbeuten gilt somit auch für Molekülverbände aus verschiedenen Elementen.

Für die reinen Goldoberflächen wird die Additivität anhand der Oxydionen des Elements (X-O) und des Dimeren (X<sub>2</sub>-O) überprüft. Man erzeugt die Oxydionen durch Zerstäubung eines Oxyds oder durch Zerstäubung eines reinen Elements, das einem geringen Partialdruck Sauerstoff ( $10^{-8}$  mbar, s. Kap. 3.2) ausgesetzt ist. Da die Atome im Molekülion die gleiche Geschwindigkeit besitzen, ist die kinetische Energie im Verhältnis der Massen der Einzelbestandteile im Molekül verteilt. In Abb. 26 ist das für das Sauerstoffatom in den hier untersuchten Oxydionen (X-O und X<sub>2</sub>-O) dargestellt.

Die gezeichneten Kurven sind für ein bestimmtes  $Z_1$  wegen der verschiedenen Isotope etwas verbreitert vorzustellen. Da der Sauerstoff, wie das Element bzw. Dimere im Molekülion entsprechend seiner kinetischen Energie Sekundärelektronen auslöst, benötigt man zur Berechnung der SE-Ausbeute des Moleküls die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Bestandteile. Für 41 Elemente ist die Abhängigkeit in Abb. 16 - 20 in Kap. 5.2 dargestellt. Da Sauerstoff nur wenige Cluster bildet und die Energievariation im Konverter beschränkt ist, muß für diesen Fall eine Geschwindigkeitsabhängigkeit durch Vergleich mit anderen Elementen angenähert werden (Abb. 27).

Von der SE-Ausbeute bei 20 keV ausgehend, wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit an die Kurven der nächststehenden gemessenen Elemente angepaßt und zum Wert der Potentialemission an Gold von 0,015 extrapoliert. Aus den Abb. 26 und 27 wird deutlich, daß das Sauerstoffatom im Oxydion mit steigender Ordnungs-

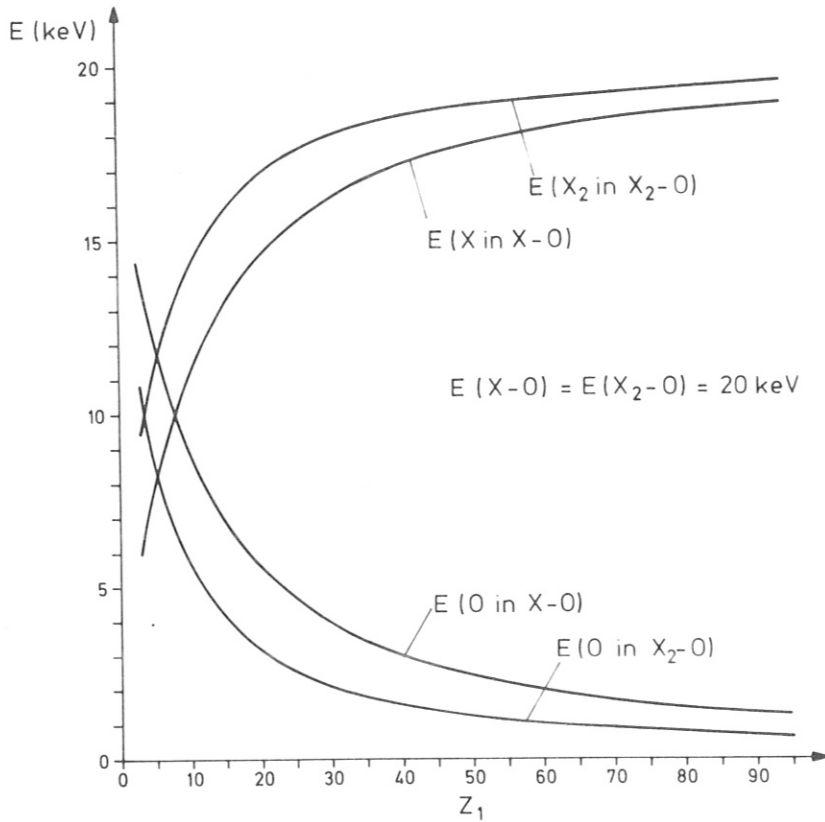


Abb. 26 Verteilung der kinetischen Energie auf die Elemente in Oxydionen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elements X

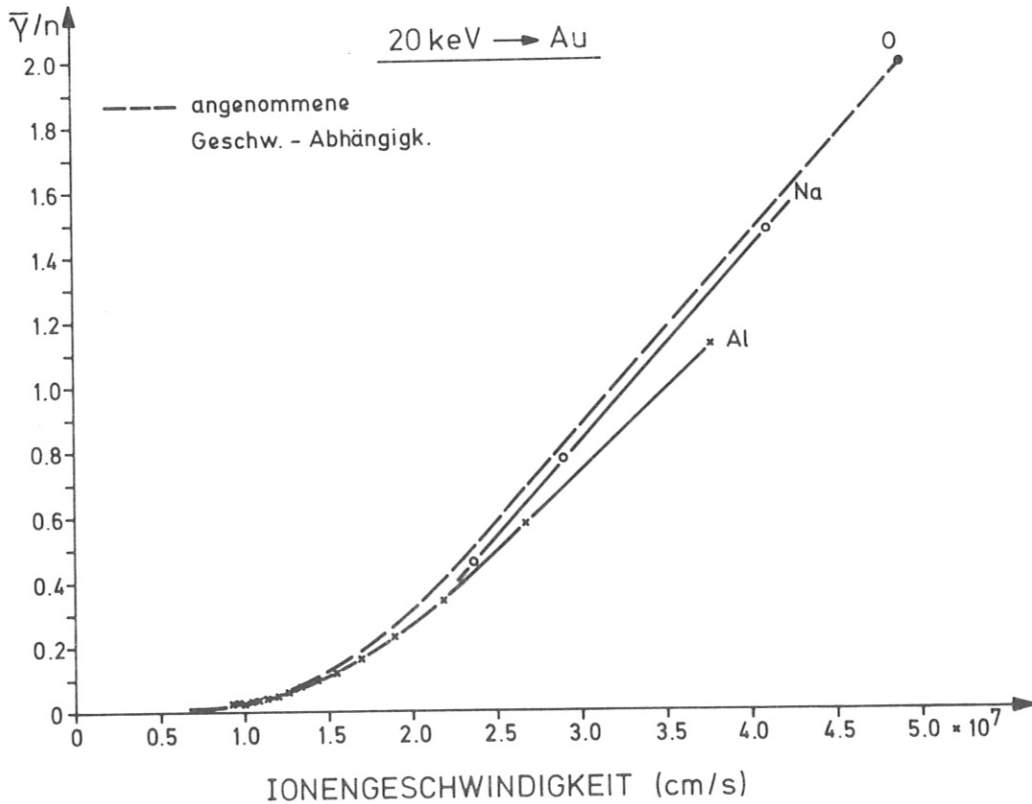


Abb. 27 Annäherung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  für Sauerstoff durch Vergleich mit den Abhängigkeiten für Natrium und Aluminium

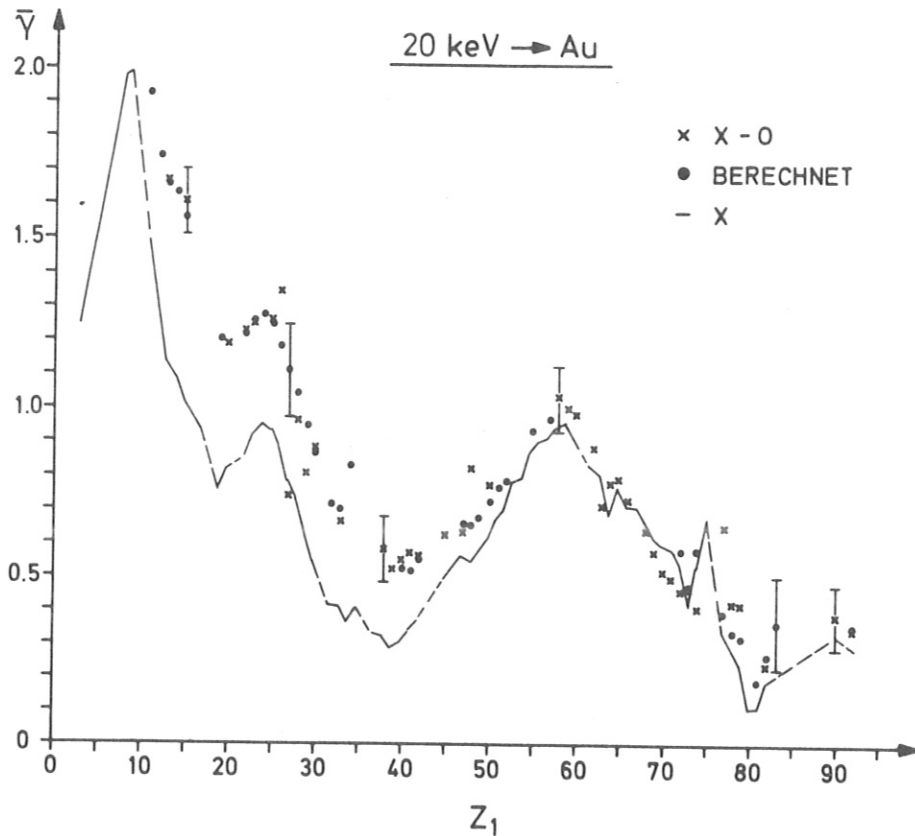


Abb. 28 Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  von der Ordnungszahl  $Z_1$  des Elements X im Oxydion X-O

zahl des Elements stark abnehmenden Anteil an der kinetischen Energie und damit abnehmenden Einfluß auf die SE-Ausbeute hat.

In Abb. 28 sind SE-Ausbeuten von Oxydionen zusammen mit den aus den Einzelbeiträgen berechneten Ausbeuten dargestellt. Die gute Übereinstimmung rechtfertigt die Annahme einer Additivität der SE-Ausbeuten verschiedener Elemente in einem Molekül beim Beschuß einer reinen Goldoberfläche. Der Vergleich mit der  $Z_1$ -Oszillation der atomaren Ionen gleicher Energie zeigt die Erhaltung der charakteristischen Abhängigkeit. Der Beitrag des Sauerstoffs zur SE-Ausbeute nimmt entsprechend der abnehmen-

den Geschwindigkeit des Molekülions mit wachsendem  $Z_1$  ab. Auch hier wird wie bei den  $Z_1$ -Oszillationen der Dimeren deutlich, daß die Abhängigkeit der Oxyd-Ausbeuten im Prinzip nicht durch eine einfache Parallelverschiebung entlang der Ordinate mit den Elementausbeuten zur Deckung zu bringen ist, wie das bei Rudat und Morrison 1978 gezeigt ist.

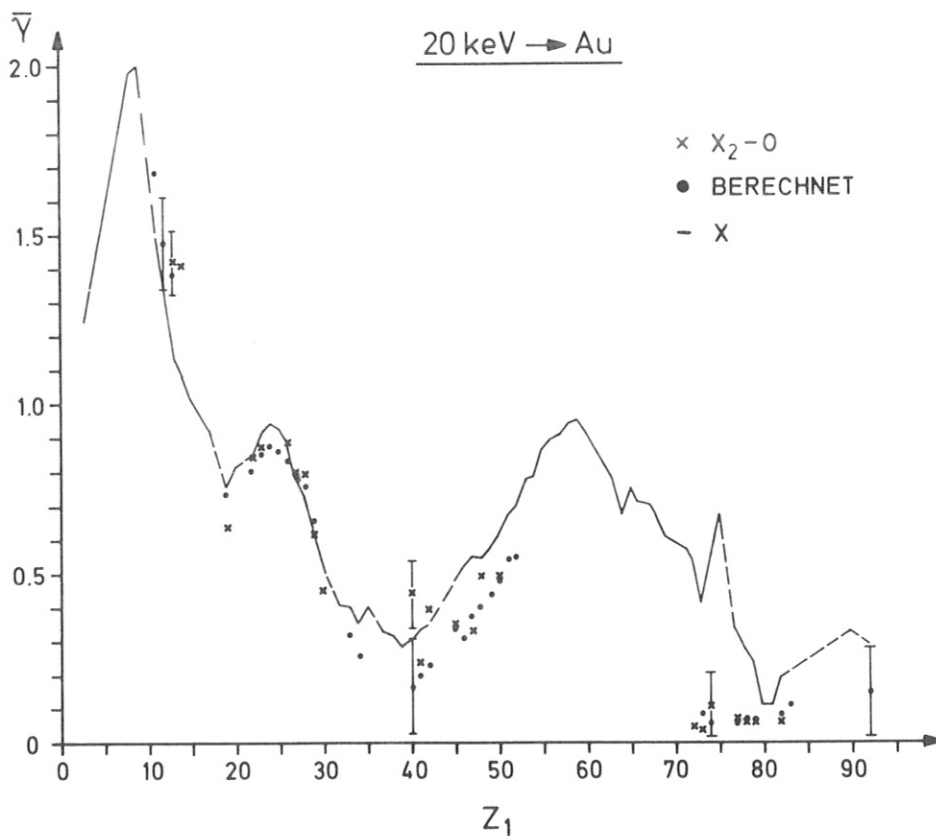


Abb. 29 Abhängigkeit der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$  von der Ordnungszahl  $Z_1$  des Elements X im Oxydion  $X_2-O$

In gleicher Weise ist das Verhalten der Oxydionen  $X_2-O$  in Abb. 29 dargestellt. Die Ausbeuten dieser Molekülionen folgen ebenso dem Verlauf der Elementausbeuten. Ein Vergleich mit der

Abhängigkeit der Dimeren in Abb. 24 zeigt entsprechend der Argumentation bei den Oxydionen X-O den mit  $Z_1$  abnehmenden Beitrag des Sauerstoffs zur SE-Ausbeute.

Der stark abweichende Wert bei  $Z_1 = 40$  ( $Zr_2O$ ) mit  $\bar{Y} = 0,442$  wurde bei Masse 197 gemessen. Da bei der Sekundärionenerzeugung in SEDUCE auch geringe Mengen vom Blendenmaterial Tantal zerstäubt werden, und unter Sauerstoffeinfluß auch das Oxyd mit Masse 197 entsteht, enthält der mit einer Auflösung von etwa  $m/\Delta m = 300$  massengefilterte Sekundärionenstrahl in unbekanntem Verhältnis zwei verschiedene Ionenarten. Ein Vergleich zwischen dem Meßwert 0,442 und der Ausbeute für TaO 0,463 sowie dem für  $Zr_2O$  berechneten Wert von 0,161 zeigt, daß der Sekundärionenstrahl nahezu ausschließlich aus TaO-Ionen bestanden haben muß. Dieser Vergleich verschiedener SE-Ausbeuten von Ionen gleicher Masse zeigt eine Möglichkeit auf, einen massenanalytischen Strahl durch Ion-Elektron-Konversion auf Verunreinigungen gleicher Masse zu untersuchen. Um  $Zr_2O$  von TaO ( $^{90}Zr + ^{91}Zr$ ) massenspektroskopisch zu unterscheiden, ist für den Massenunterschied von  $7 \cdot 10^{-4}$  (Brunnée und Voshage 1964) eine Auflösung von mehr als 1300 notwendig, während zur Identifizierung mittels der SE-Ausbeuten an reinem Gold ein Unterschied von  $\Delta \bar{Y} = 0,3$  zur Verfügung steht.

An kontaminierten Oberflächen wird stets von höheren Ausbeuten für Molekülionen im Vergleich mit Atomionen gleicher Geschwindigkeit berichtet (Inghram und Hayden 1954, Bernhard et al. 1961, Krebs 1964, Herold 1965, v.Gorkom und Glick 1970, Staudenmaier et al. 1976, Beuhler und Friedman 1977b). In den Arbeiten von Krebs 1964 und Beuhler und Friedman 1977b kann ebenfalls die Additivität der SE-Ausbeuten für Molekülionen gezeigt werden. Sie bestätigen damit auch die Annahme, daß ein Molekülion an der Oberfläche in die Einzelteile zerbricht, die dann voneinander unabhängig Elektronen auslösen.

Die generelle Annahme, daß Molekülionen gegenüber Atomionen gleicher Masse und Energie, also gleicher Geschwindigkeit, mehr Elektronen auslösen, kann an der reinen Goldoberfläche nicht bestätigt werden. Denkt man sich in Abb. 28 die Ausbeuten um  $Z_1 = 8$  nach rechts verschoben, vergleicht man in erster Näherung SE-Ausbeuten bei gleicher Geschwindigkeit von Atom- und Molekülionen. Etwa im Massenbereich 105 - 150 lösen Molekülionen weniger Elektronen aus als Atomionen, im übrigen Bereich mehr. Der Grund liegt in der großen  $Z_1$ -Oszillation und den stark variierenden Geschwindigkeitsabhängigkeiten.

### 5.5 Statistik der Ion-Elektron-Emission

Die Ioneninduzierte Auslösung sekundärer Elektronen ist kein determinierter Prozeß, sondern variiert von einem Ereignis zum anderen (s. Kap. 4.1). Die SE-Emission weist deshalb eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für Ein- und Mehrelektronenereignisse auf. Diese Häufigkeitsverteilung von Elektronengruppen läßt sich im allgemeinen nur unzureichend mit einer Poissonverteilung vergleichen. Gute Übereinstimmung erhält man mit einer zweiparametrischen Verteilung, wie der verwendeten Polya-Verteilung. Der zweite Parameter  $b$  stellt in diesem Fall den Betrag dar, um den die relative Varianz gegenüber der Poissonverteilung vergrößert ist. Das wirft die Frage nach der Bedeutung des zweiten Parameters auf. Wird die Varianz der Statistik durch instrumentelle Bedingungen verursacht, oder besitzt die Wechselwirkung selbst - über die Variation des Mittelwerts hinaus - eine veränderliche Wahrscheinlichkeitsverteilung?

Es zeigt sich aus den Messungen, daß dieser Parameter reproduzierbar verschiedenen Abhängigkeiten von Beschußbedingungen und Oberflächen unterliegt. Die Variation der Werte für  $b$  reicht über den gesamten Definitionsbereich von 0 bis 1. Wie in Kap. 4.1 beschrieben, versuchen Dietz und Sheffield 1975 aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit von  $b$  Informationen



über den Mechanismus der Elektronenemission zu gewinnen. In den vorliegenden Messungen wurde die Geschwindigkeit meistens durch die Clustergröße eines Elements variiert. Da jede SE-Emission durch ein einzelnes Clusterteilchen eine eigene Charakteristik hat, kann sich dadurch ein zusätzlicher Einfluß auf den Varianzparameter  $b$  ergeben. Während die Ergebnisse für das Element bei verschiedenen Energien qualitative Übereinstimmung mit Dietz zeigen, verhält sich der Parameter  $b$  für Cluster grundsätzlich anders. An Stahl ist er für Nb- und V-Cluster nahezu konstant für verschiedene Clustergrößen und liegt bei kleinen Werten (0 - 0,08). Die Statistik der SE-Emission wird dabei weitgehend durch eine reine Poissonverteilung beschrieben. An der kontaminierten Goldoberfläche nehmen die  $b$ -Werte derselben Cluster bis zu einer bestimmten Clustergröße ab und streben mit weiter zunehmender Clustergröße mehr oder weniger stark gegen große Werte.

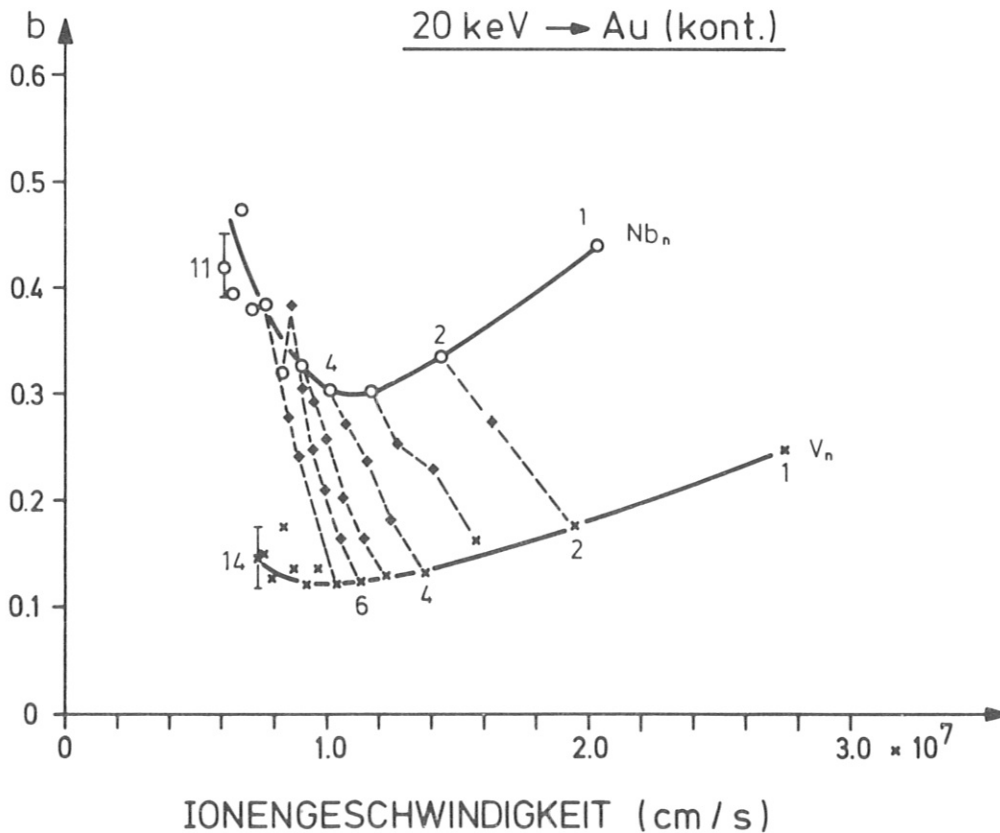


Abb. 30 Varianzparameter  $b$  der SE-Emissionsstatistik für Nb-, V- und deren gemischte Cluster

In Abb. 30 ist das neben den  $b$ -Werten für die Nb- und V-Cluster auch für die gemischten Nb-V-Cluster dargestellt. Wie in Abb. 25 zu sehen ist, sind die SE-Ausbeuten der gemischten Cluster additiv. Hier sind durch die strichlierten Linien die Cluster gleicher Atomanzahl verbunden. Bis auf den  $b$ -Wert für den Nb<sub>5</sub>-V-Cluster liegen alle Cluster gleicher Größe fortlaufend zwischen den Werten für die Elementcluster. Somit kann man auch für die Varianz der SE-Emissionsstatistik Additivität annehmen.

An reinem Gold zeigt der Parameter  $b$  für die Clusterreihen eine noch stärkere Abhängigkeit. Der Verlauf für Vanadium ist dabei direkt mit dem an kontaminiertem Gold zu vergleichen, nur daß das Minimum bis gegen 0 und bei größeren Clustern im Geschwindigkeitsbereich  $1 \cdot 10^7$  cm/s, die  $b$ -Werte steil ansteigend gegen 1 gehen. Das Gleiche gilt für andere Clusterreihen wie z.B. Ag, Al, Si. Von einem Minimum bei  $2 \cdot 10^7$  cm/s mit  $b = 0$  (Ag<sub>2</sub>, Al<sub>4</sub>, Si<sub>4</sub>) steigen die  $b$ -Werte bis zu  $b = 1$  an, der bei  $0,8 - 1 \cdot 10^7$  cm/s erreicht wird. Für andere Cluster wie Fe, Co, Ni ist das Verhalten gegensätzlich. Bis zu Geschwindigkeiten von  $0,9 \cdot 10^7$  cm/s sind die  $b$ -Werte der 2-8-Cluster innerhalb des statistischen Fehlers gleich Null.

Dieses unterschiedliche Verhalten spiegelt sich auch in den  $b$ -Werten der Elemente wieder. In Abb. 31 sind die Werte des Polyparameters  $b$  den Werten der SE-Ausbeuten aus denselben Spektren gegenübergestellt. Man erkennt innerhalb des vergleichsweise großen statistischen Fehlers eine stetige Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z_1$ , jedoch keinen direkten Bezug zum Verlauf der SE-Ausbeute  $\bar{Y}$ . Nur die beiden  $b$ -Maxima im Bereich  $Z_1 = 40$  und  $80$  sind deutlich mit den Minima der SE-Ausbeute korreliert. Auffällig ist für beide Abhängigkeiten, daß diese Extremwerte im Bereich der Ordnungszahl von Gold  $Z_1 = 79$  und exakt der Hälfte dieses Werts bei  $Z_1 = 39$  liegen. Gerade für  $Z_1$ -Werte im Bereich von Gold als Beschußion und Targetmaterial wäre aber keine vergrößerte Varianz zu erwarten, da alle Elektronen durch Stöße identischer Teil-

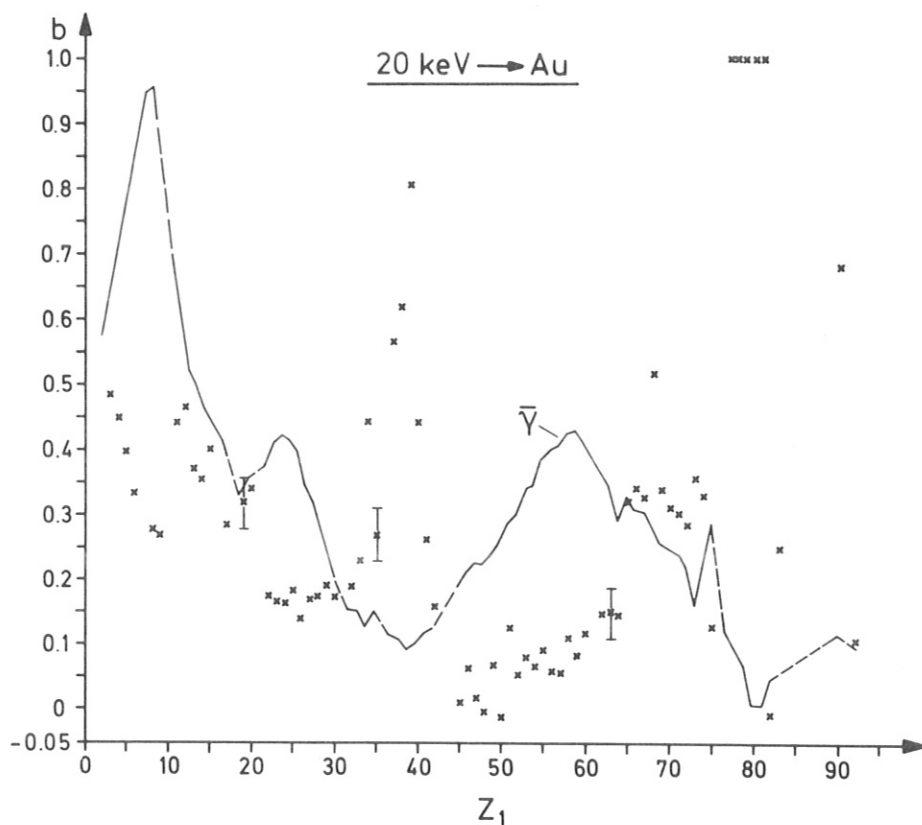


Abb. 31 Varianzparameter  $b$  der SE-Emissionsstatistik in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z_1$  an reinem Gold im Vergleich mit den SE-Ausbeuten aus Abb. 22

chen entstehen. Die Häufung der  $b=1$ -Werte bei  $Z_1 = 77 - 81$ , ebenso wie die  $b=1$ -Werte für viele größere Cluster, können ein Hinweis auf eine beschränkte Gültigkeit einer Polya-Verteilung zur Beschreibung der SE-Emissionsstatistik sein.

Aus den dargestellten Abhängigkeiten des Polaparameters wird deutlich, daß die  $b$ -Werte nicht zufällig verteilt sind, wie das für einen einfachen Anpassungsparameter typisch ist. Unabhängig davon zeigt sich, daß eine vollständige Erfassung des Emissionsprozesses die aufgelöste Messung der Elektronengruppen erfordert, eine Bestimmung der SE-Ausbeute durch Strommessung dazu nicht ausreicht.

## 6. Vergleich mit der Theorie der SE-Emission

Allein die theoretische Beschreibung der Sekundärelektronenemission an reinen Oberflächen durch Parilis und Kishinevskii 1960 kann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Alle anderen theoretischen Ansätze, die auf den untersuchten Energiebereich angewendet werden könnten, haben nur qualitativen Charakter, oder es fehlen Daten für Parameter und Abhängigkeiten von Beschußbedingungen, die einen quantitativen Vergleich ermöglichen würden.

### 6.1 Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten

In den Kap. 5.2 und 5.4 ist die Additivität der SE-Ausbeuten einzelner Bestandteile von Cluster- und Molekülionen demonstriert. Die auf ein Teilchen reduzierte SE-Ausbeute gibt somit die Geschwindigkeitsabhängigkeit des atomaren Ions wieder. Deshalb lassen sich die theoretischen Aussagen für atomare Ionen mit den gemessenen Abhängigkeiten vergleichen. Da keine Theorie zur SE-Emission an gasbelegten Oberflächen existiert, beschränkt sich der Vergleich auf die reine Goldoberfläche. Parilis und Kishinevskii 1960 geben dafür - unabhängig von der Kombination Beschußion und Festkörper - die Abhängigkeit der SE-Ausbeuten von der Geschwindigkeit an. Im Bereich der Schwelle für kinetische Emission bei  $6-7 \cdot 10^6$  cm/s steigt die Ausbeute erst in vierter, ab  $1 \cdot 10^7$  cm/s in zweiter und über  $3 \cdot 10^7$  cm/s in erster Ordnung. Der Schnittpunkt des linearen Bereichs mit der Geschwindigkeitsachse liegt immer bei  $1,05 \cdot 10^7$  cm/s.

In der doppelt logarithmischen Darstellung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten an Stahl wird die funktionale Abhängigkeit deutlich (Abb. 32). Bei niedriger Geschwindigkeit bis zu etwa  $1 \cdot 10^7$  cm/s steigt die SE-Ausbeute quadratisch mit der Geschwindigkeit und mündet bei etwa  $2 \cdot 10^7$  cm/s in eine lineare Abhängigkeit. Der Übergangsbereich für Niob ist gegenüber dem von Vanadium zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben.

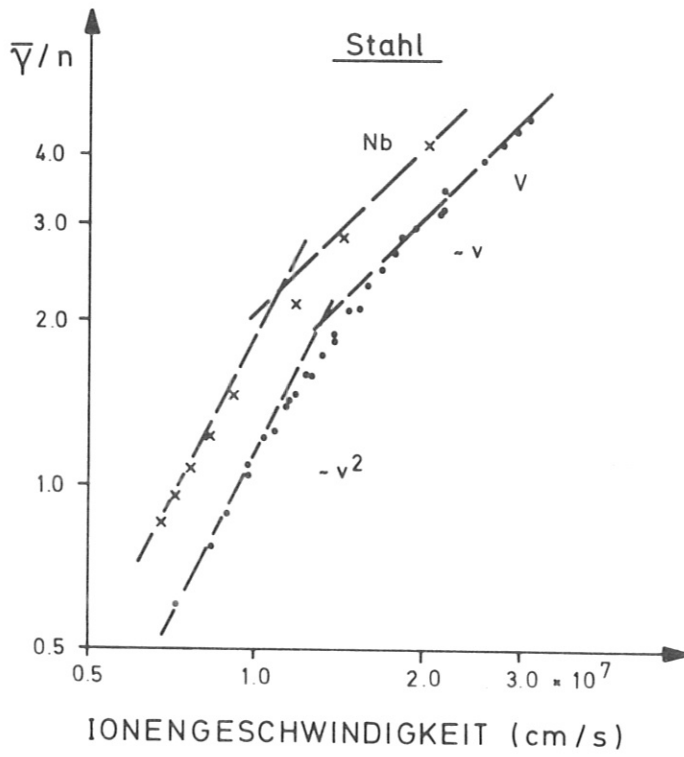


Abb. 32 Reduzierte SE-Ausbeuten  $\bar{\gamma}/n$  von Nb- und V-Clusterionen an Stahloberflächen

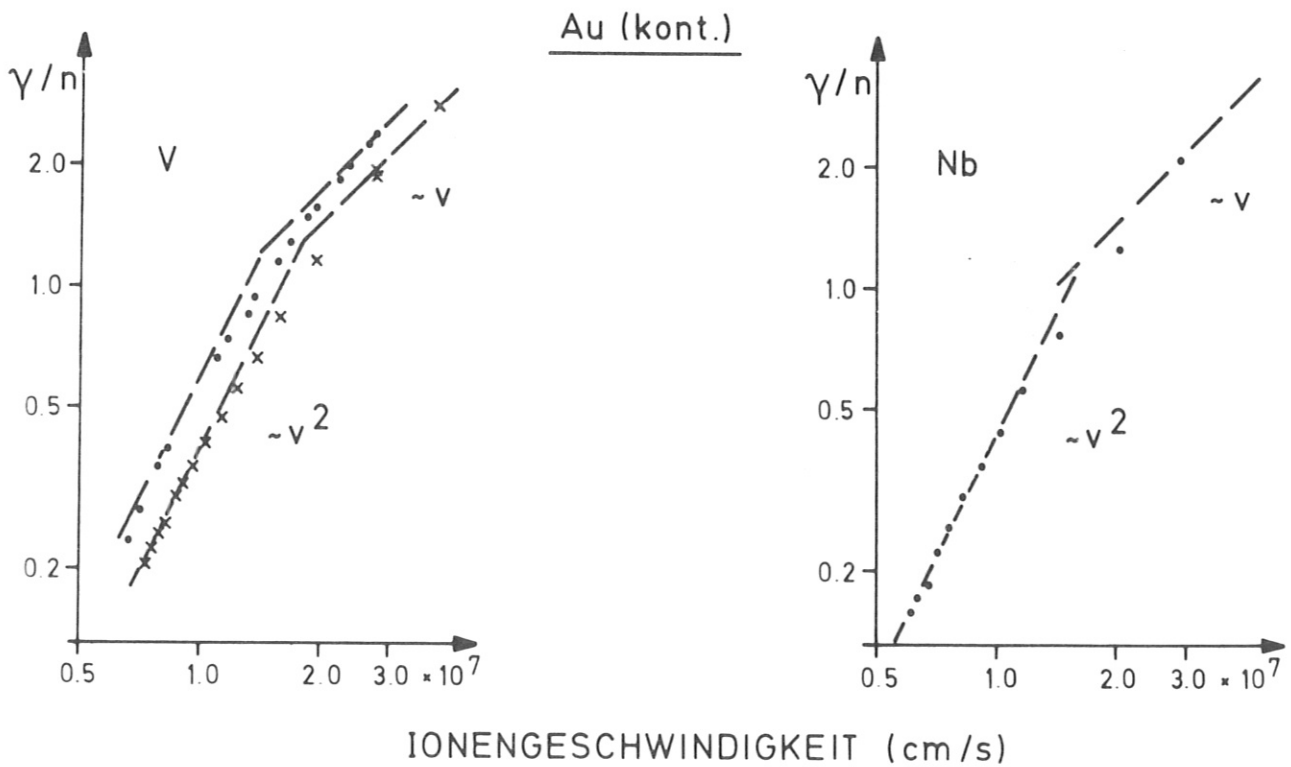


Abb. 33 Reduzierte SE-Ausbeuten  $\bar{\gamma}/n$  von Nb- und V-Clusterionen an kontaminierten Goldoberflächen

Das gleiche Verhalten findet man an kontaminierten Goldoberflächen (Abb. 33). Das Beispiel Vanadium zeigt für die mehrfach an Luft exponierte Goldoberfläche eine Verschiebung der Geschwindigkeitsabhängigkeit zu kleineren Werten. Der Schnittpunkt des linearen und quadratischen Verhaltens für Vanadium steigt für die relativ unreinste Oberfläche Stahl bei  $1,3 \cdot 10^7$  cm/s zu der mehrfach luftexponierten Goldoberfläche mit  $1,4 \cdot 10^7$  cm/s und der nur einmal exponierten Goldfläche mit  $1,8 \cdot 10^7$  cm/s an. Extrapoliert man diese Beobachtung, müsste der Schnittpunkt für reines Gold bei noch höheren Geschwindigkeiten liegen.

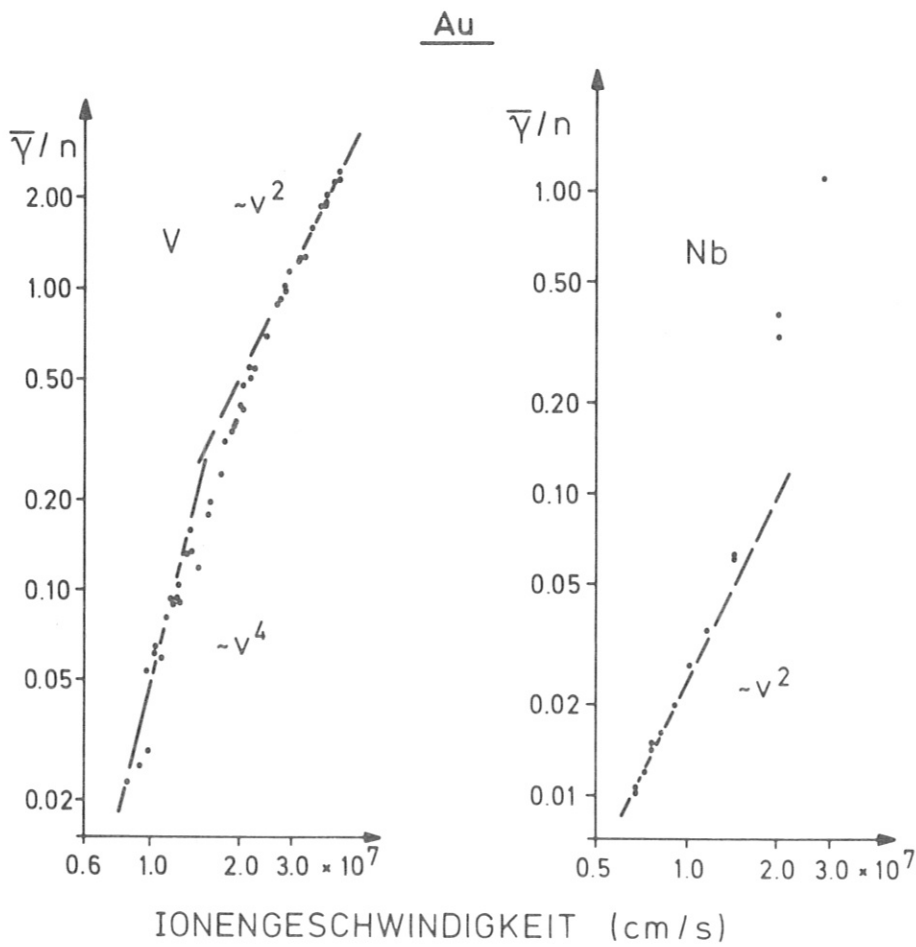


Abb. 34 Reduzierte SE-Ausbeuten  $\bar{Y}/n$  von Nb- und V-Clusterionen an reinen Goldoberflächen

Das bestätigt sich an der Geschwindigkeitsabhängigkeit von Vanadium in Abb.34. Innerhalb des Bereichs bis  $4,4 \cdot 10^7$  cm/s tritt an der reinen Goldoberfläche ebenso wie für Niob kein für die Verunreinigung typisches lineares Verhalten auf.

Die theoretischen Abhängigkeiten vierter und zweiter Ordnung lassen sich bei Vanadium anpassen, liegen in vierter Ordnung aber bei  $1 \cdot 10^7$  cm/s und zweiter Ordnung erst bei  $2,5 - 4,4 \cdot 10^7$  cm/s. Für Niob ist quadratische Abhängigkeit nur zwischen  $0,65 - 1 \cdot 10^7$  cm/s zu sehen. Der starke Anstieg im Bereich  $1,5 - 2 \cdot 10^7$  cm/s ließe sich am besten in fünfter Ordnung annähern.

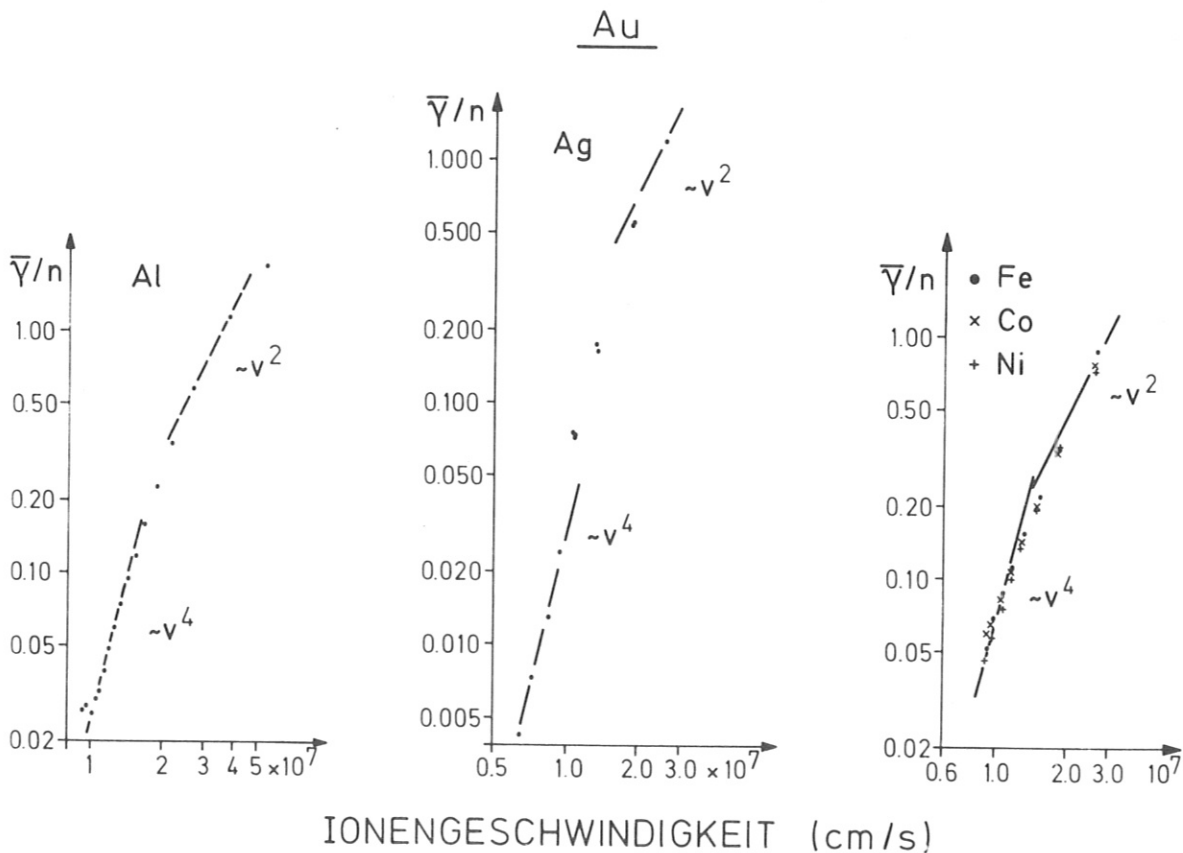


Abb. 35 Reduzierte SE-Ausbeuten  $\bar{Y}/n$  von Al, Ag, Fe, Co und Ni-Clusterionen an reinen Goldoberflächen

Das Beispiel von Aluminium in Abb. 35 stimmt mit dem Verhalten von Vanadium überein. Die SE-Ausbeute steigt von  $1 - 1,4 \cdot 10^7$  cm/s in 4. Ordnung und von  $2,5 - 4 \cdot 10^7$  cm/s quadratisch. Der Wert bei  $5,3 \cdot 10^7$  cm/s deutet auf ein Abknicken zum linearen Verhalten hin, das somit erst über  $5 \cdot 10^7$  cm/s zu erwarten ist. In annähernd den gleichen Intervallen lassen sich die Abhängigkeiten zweiter und vierter Ordnung für Eisen, Cobalt und Nickel anpassen, deren SE-Ausbeuten nahezu auf eine Kurve zusammenfallen. Silber zeigt wie Niob abweichendes Verhalten. Im Bereich  $1 - 1,5 \cdot 10^7$  cm/s steigt die Ausbeute annähernd in 5. Ordnung.

In keinem Fall kann somit die theoretische Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten in den errechneten Bereichen angepaßt werden. Die für hohe Geschwindigkeiten über  $3 \cdot 10^7$  cm/s vorgeschlagene arctan-Abhängigkeit (s. Kap. 2.2) kann für den Verlauf an kontaminierten Oberflächen mit frei gewählten Parametern als gute Näherung verwendet werden (s. Kap. 5.4). Auch an reinen Oberflächen zeigt sich über  $2 \cdot 10^7$  cm/s nur gute Annäherung, wenn man die Parameter geeignet anpaßt, wie die strichlierte Kurve in Abb. 17 für Vanadium ergibt. Statt  $0,6 \cdot 10^{-7}$  s/cm wurde dazu  $0,38 \cdot 10^{-7}$  s/cm und statt der Schwellengeschwindigkeit  $6 - 7 \cdot 10^6$  cm/s der Wert  $1,06 \cdot 10^7$  cm/s eingesetzt. Der lineare Verlauf soll nach der Theorie die Geschwindigkeitsachse bei  $1,05 \cdot 10^7$  cm/s schneiden. Legt man durch die SE-Ausbeuten des Elements bei 20 keV und der halben Ausbeute des Dimeren der gleichen Energie eine Gerade, erhält man in grober Näherung einen vergleichbaren Schnittpunkt. Er stellt für die Ionen bis zu  $Z_1 = 40$  eine untere Grenze dar. Wie Messungen an zweifach geladenen Ionen der doppelten Energie zeigen, kann dieser Punkt bis etwa  $0,2 \cdot 10^7$  cm/s zu höheren Geschwindigkeiten verschoben sein. Für schwere Elemente ist der Fehler nur etwa die Hälfte dieses Wertes.

Der Verlauf der Schwellengeschwindigkeit des linearen Bereichs zeigt ein charakteristisches Verhalten, dessen Maximalwerte mit der Lage der Edelgase Ne, Ar, Kr auf der  $Z_1$ -Skala zu



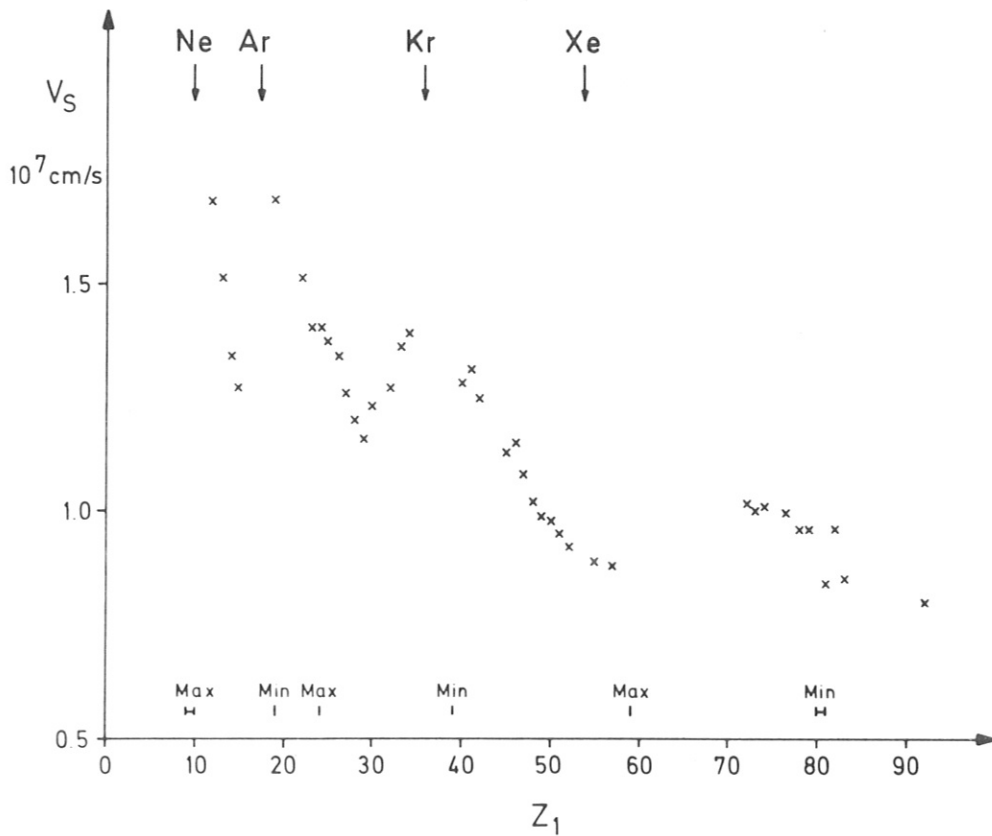


Abb. 36 Schwellengeschwindigkeit der linearen Geschwindigkeitsabhängigkeit mit Lage der Extremwerte für die SE-Ausbeuten aus Abb. 22

vergleichen sind. Die Extrema der  $Z_1$ -Oszillation der SE-Ausbeuten liegen meist nicht in Übereinstimmung. Der von  $Z_1$  unabhängige konstante Wert aus der Theorie mit  $1,05 \cdot 10^7$  cm/s kann nicht innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden. Variierende Schwellengeschwindigkeiten der linearen Abhängigkeit werden auch von Cook und Burt 1975 für verschiedene Primärionen und reine Oberflächen berichtet.

Die theoretische absolute Schwellengeschwindigkeit  $6 - 7 \cdot 10^6$  cm/s steht im Gegensatz zu den Messungen von Wolfram- und Uranclustern im Bereich  $5,5 - 5,9 \cdot 10^6$  cm/s (s. Kap. 5.2).

Ebenso führen die Extrapolationen der Geschwindigkeitsabhängigkeiten anderer Elemente gegen kleinere Schwellenwerte. Wegen des asymptotischen Schwellenverhaltens an der reinen Goldoberfläche und des großen relativen Meßfehlers bei sehr kleinen Ausbeuten lassen sich aus diesen Messungen keine genaueren Schwellengeschwindigkeiten angeben. Burrow und Burt 1972 finden für den Beschuß von reinem Gold mit Kupfer- und Silberionen bereits ab  $3 \cdot 10^6$  cm/s kinetische SE-Emission.

Die Ergebnisse an kontaminierten Stahl- und Goldoberflächen weisen im Gegensatz zu reinem Gold auch lineare Abhängigkeit auf. Diese Beobachtung stimmt mit anderen Messungen an unreinen Oberflächen überein (Dietz und Sheffield 1973, 1975, Beuhler und Friedman 1977b). An reinen Oberflächen wird lineares Verhalten bei  $1 \cdot 10^7$  cm/s nur an Isolatoren gefunden (König et al. 1975). Auch in Bezug auf die niedrigere Schwellengeschwindigkeit sind kontaminierte Metall- mit reinen Isolatoroberflächen vergleichbar. In beiden Fällen sind die SE-Ausbeuten um ein Vielfaches höher als für reine Metalle. Da im Isolator keine Leitungselektronen vorhanden sind, erleiden die im Festkörper erzeugten Elektronen keine inelastischen Energieverluste durch Stöße mit Leitungselektronen auf ihrem Weg zur Oberfläche. Das äußert sich auch im Energiespektrum der Sekundärelektronen, dessen Maximum stark zu kleineren Energien verschoben ist. Somit können auch Elektronen kleiner Anfangsenergie mit großer Wahrscheinlichkeit ins Vakuum austreten.

Prinzipiell kann die Erhöhung der SE-Ausbeuten an kontaminierten Oberflächen durch zwei Effekte verursacht werden. Das in den Festkörper eindringende Ion könnte in der kontaminierten Oberfläche mehr Elektronen erzeugen als in der reinen. Oder es ist für die in gleicher Zahl freigesetzten Elektronen leichter, die Oberfläche zu erreichen und zu überwinden.

Die Oberflächenverunreinigung besteht vorwiegend aus leichten Elementen wie Kohlenstoff und Sauerstoff (s. Kap. 3.5). Nach der Parilis-Kishinevskii-Theorie entstehen aus dem inelastischen Stoß eines Atoms mit leichten Elementen weniger Elektronen als mit Elementen höherer Ordnungszahl (s. Kap. 2.2). In der zugrundeliegenden Firsov-Theorie ergibt sich eine kontinuierliche Zunahme des inelastischen Energieverlusts mit der Ordnungszahl des Elements. Wie bereits in Kap. 2.2 und anschließend in Kap. 6.2 erläutert wird, ist bei konstanter Geschwindigkeit der inelastische Energieverlust und ebenso die SE-Emission eine oszillierende Funktion der Ordnungszahl, deren Mittelwert aber mit der kontinuierlichen theoretischen Zunahme vergleichbar ist. Daraus folgt für die SE-Emission, daß bei der Wechselwirkung eines Atoms mit einer beliebigen oxydierten Oberfläche aus dem Stoß mit Sauerstoffatomen mehr oder weniger Elektronen freigesetzt werden können als im Stoß mit den anderen Festkörperatomen. Der experimentelle Befund zeigt jedoch für alle oxydierten Oberflächen eine sehr viel höhere SE-Ausbeute als die entsprechende reine Oberfläche. Deswegen erscheint die erste Annahme wenig geeignet, die grundsätzlich höheren SE-Ausbeuten an verunreinigten Oberflächen zu erklären.

Die zweite Annahme der verringerten inelastischen Elektronenstreuung ist mit der Situation bei Isolatoren vergleichbar. Die Sorption verschiedener Elemente verursacht Änderungen in der Bandstruktur der Oberfläche, die zur Verarmung an Leitungselektronen führen können; insbesondere gilt das für oxydierte Oberflächen. Die gegenüber der reinen Oberfläche stark erhöhten Ausbeuten und die gleiche Geschwindigkeitsabhängigkeit der SE-Ausbeuten an kontaminierten und Isolatoroberflächen legen deshalb den Schluß nahe, daß die Kontamination eine dem Isolator ähnliche Bandstruktur in der Oberfläche erzeugt. Large 1963 beobachtet eine Erhöhung der SE-Ausbeuten an Titan durch Adsorption verschiedener Gase. Dabei zeigt sich ein größerer Effekt, wenn die Titanoberfläche einem Sauerstoffpartialdruck ausgesetzt ist als für Stickstoff. Er erklärt diese Beobachtung mit der Bildung des Oxyds und

Nitrids, wobei Titanoxyd ein Isolator und Titannitrid ein Leiter ist. Im Oxyd ist die Diffusion der Sekundärelektronen sehr viel weniger behindert als im Titannitrid. Bei der Exposition an Laborluft verdoppelt sich die Erhöhung der SE-Ausbeute gegenüber reiner Sauerstoffadsorption. Der verstärkte Effekt kann mit Coadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxyd an Silber verglichen werden (Engelhardt et al. 1973), wobei Sauerstoff sehr viel stärker adsorbiert wird als ohne Mitwirkung eines anderen Gases. Ähnliches berichtet Schrader 1978 für die durch Calcium als Katalysator verstärkte Chemiesorption von Sauerstoff auf Gold, das ansonsten eine weitgehend inerte Oberfläche aufweist.

Diese Beobachtungen stützen die Annahme einer verstärkten Elektronendiffusion im oberflächennahen Bereich der Austrittstiefe sekundärer Elektronen. Inwieweit diese Annahme allein die erhöhten SE-Ausbeuten zu bewirken vermag, muß einer experimentellen Bestimmung der freien Weglänge sekundärer Elektronen in verunreinigten Oberflächen vorbehalten bleiben.

Der auf die reinen Oberflächen beschränkte Vergleich mit der Theorie zeigt somit keine Übereinstimmung für die absolute und die lineare Schwellengeschwindigkeit. Die theoretischen Geschwindigkeitsabhängigkeiten lassen sich nicht in den berechneten Bereichen anpassen.

## 6.2 Abhängigkeit von der Kernladungszahl $Z_1$ des Beschüßions

Die  $Z_1$ -Oszillation der SE-Ausbeuten an reinem Gold zeigt mehrere Extremwerte, deren Lage nicht mit einzelnen Gruppen des Periodensystems übereinstimmt, wie das z.B. für die Abhängigkeit der Ionisierungsenergien, Atomradien oder Austrittsarbeiten von der Ordnungszahl gilt. Maxima in den SE-Ausbeuten werden dann auftreten, wenn die Anregung von Elektronen beim Stoß zweier Teilchen am besten möglich ist. Das ist der Fall, wenn zwischen den Niveaus des Beschüßions und der Goldatome Schalenanpassung auftritt. Die dadurch vermehrte Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt zu verstärkter Elektronenemission.

Vergleicht man die  $Z_1$ -Oszillation mit dem schrittweisen Auf-  
füllen der Elektronenschalen der Elemente im Periodensystem,  
zeigt sich an jedem Schalenabschluß eine Änderung im kon-  
tinuierlichen Verlauf der  $Z_1$ -Abhängigkeit (Abb.37). So tritt nach  
Abschluß der 2p- und 3p-Schale ein Sprung auf, nach Abschluß  
der s-Schalen ändert sich die Steigung der Abhängigkeit. Die  
in Abb. 22 enthaltenen experimentellen Werte für Ar, Kr  
anderer Autoren bestätigen die Lage der Diskontinuität beim  
Übergang zur 3s- und 5s-Schale. Auch an den anderen Scha-  
lenabschlüssen sind Änderungen sichtbar, die in ihrer Deut-  
lichkeit mit größerem  $Z_1$  abnehmen. Die Abweichung bei  
 $Z_1 = 64$  (Gd) und 65 (Tb) kann ebenfalls durch einen Schalen-  
effekt verursacht sein, da während der Füllung der 4f-Schale  
an diesen Stellen ein 5d-Elektron energetisch günstiger liegt  
als das entsprechende 4f-Elektron. Der Wert für Re bei  
 $Z_1 = 75$  ist unsicher, da das Massenspektrum des benutzten  
Targets viele Nebenlinien anderer Elemente enthielt.

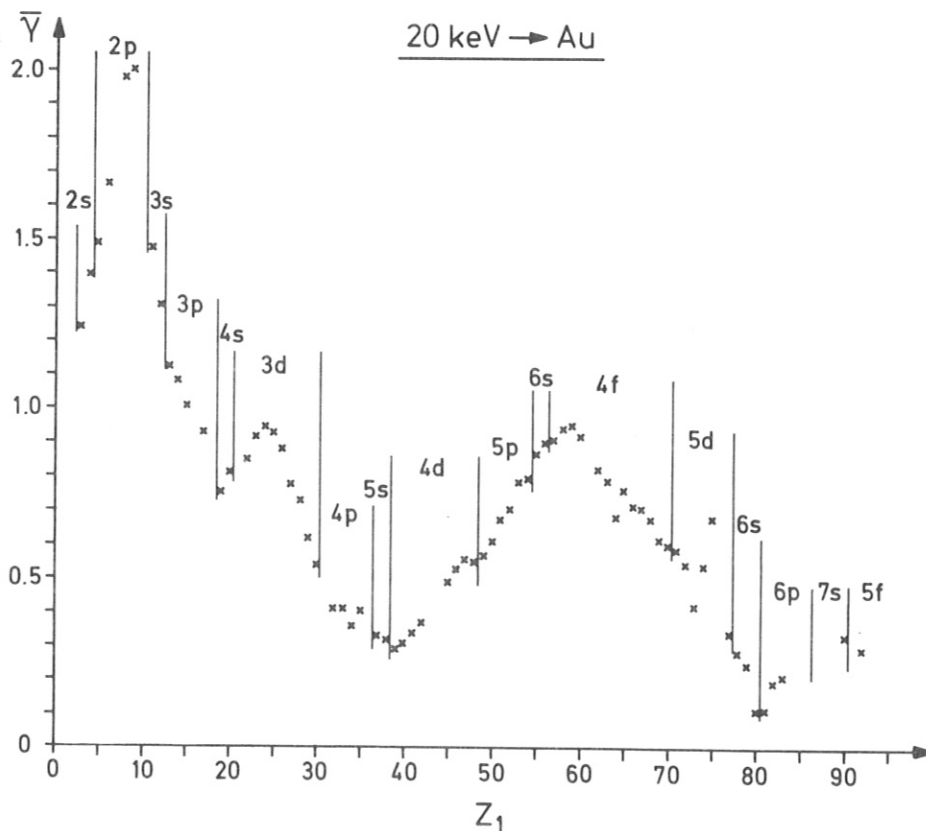


Abb. 37  $Z_1$ -Oszillation der SE-Ausbeuten im Vergleich  
mit der Schalenstruktur der Elemente

Im Bereich der Auffüllung der 3d-, 4d- und 4f-Schale treten Maxima in der SE-Ausbeute auf. Die Abhängigkeit in diesen Bereichen ist vergleichbar mit der Größe des inelastischen Energieverlustes bei schrittweiser Auffüllung einer Elektronenschale. Nach Baklitsky et al. 1973 wächst der Energieübertrag zwischen Stoßpartnern mit der Zahl der Elektronen, andererseits verringert er sich durch die gleichzeitige Kompression der Elektronenschale. Diese gegenläufigen Effekte können zur Ausbildung von Maxima im inelastischen Energieverlust führen.

Die Änderungen im kontinuierlichen Verlauf der  $Z_1$ -Oszillation stimmen mit den Kernladungszahlen und nicht mit der kleineren Anzahl der Elektronen im Beschußion überein. Eine Neutralisation an der Oberfläche ist unwahrscheinlich, wie die Diskussion der Geschwindigkeitsabhängigkeit für Potentialemission in Kap. 5.3 zeigt. Entscheidend für die Lage der Diskontinuitäten ist deshalb allein die Schalenstruktur der Elemente. Das steht auch in Übereinstimmung mit der Ladungsunabhängigkeit der SE-Emission, die aus den Messungen zur Geschwindigkeitsabhängigkeit für Atome, ein- und zweifach geladene Ionen bestätigt wird.

Wie von verschiedenen Autoren vorgeschlagen wird, ist die kinetische SE-Emission direkt abhängig vom inelastischen Energieverlust des Ions im Festkörper (s. Kap. 2.2). Die  $Z_1$ -Abhängigkeiten des inelastischen Energieverlusts werden meist bei konstanter Geschwindigkeit diskutiert. Es gibt jedoch keinen direkten Hinweis, daß Energie oder Geschwindigkeit den allein bestimmenden Parameter darstellt (Bøttiger und Bason 1969). Speziell bei der Erzeugung der Sekundärelektronen durch gegenseitige Schalendurchdringung ist die Wechselwirkung von der Energie des Beschußions abhängig, während die Diffusion der Elektronen zur Oberfläche von der Entstehungstiefe und somit von der geschwindigkeitsabhängigen Reichweite des Teilchens im Festkörper abhängt. Hauptsächlich durch den elastischen Energieverlust bestimmt, dringt bei gleicher Energie ein leichtes

Teilchen weiter ein als ein schweres. Der  $Z_1$ -Abhängigkeit der SE-Ausbeuten bei konstanter Energie ist somit eine Geschwindigkeitsabhängigkeit überlagert. Dieser Effekt läßt sich teilweise durch eine Darstellung bei konstanter Geschwindigkeit korrigieren. Zugleich liegen die SE-Ausbeuten dabei in Bereichen ähnlicher Geschwindigkeitsabhängigkeit.

Ein direkter Vergleich zwischen experimentellen Daten für inelastische Energieverluste und SE-Ausbeuten ist nicht möglich, da Energieverlustmessungen meist bei Geschwindigkeiten über  $10^8$  cm/s durchgeführt werden. Es treten wie bei der SE-Emission starke  $Z_1$ -Oszillationen auf, deren Lage geschwindigkeitsabhängig ist, wie z.B. Sidenius 1974 an Gasen oder Hvelplund und Fastrup 1968 an Kohlenstoff zeigen. Die Lage der Extrema ist zusätzlich abhängig vom Targetmaterial (Ormrod et al. 1965).

In Abb. 38 sind SE-Ausbeuten konstanter Geschwindigkeit aufgetragen, die durch Interpolation aus den Abhängigkeiten in Abb. 16 - 20 berechnet sind. Die Punkte markieren Extrapolation über den gemessenen Bereich hinaus. Der gezeichnete Fehler entspricht dem geschätzten absoluten, der statistische beträgt etwa ein Drittel dieses Werts. Das Maximum bei  $Z_1 = 26$  ändert im betrachteten Geschwindigkeitsbereich  $1 - 3 \cdot 10^7$  cm/s seine Position nur geringfügig. Im Verhältnis zum ersten Maximum nimmt die Steigung im Bereich  $Z_1 = 45 - 55$  deutlich ab. Zusätzlich entsteht mit zunehmender Geschwindigkeit eine Schulter bei  $Z_1 = 48$ . Kaum vergleichbares Verhalten zeigen die Ausbeuten bei  $Z_1$  größer 70.

Der inelastische Energieverlust an einkristallinem Gold bei  $1,5 \cdot 10^8$  cm/s weist im Bereich  $Z_1 = 21$  (Sc) und  $Z_1 = 42$  (Mo) ausgeprägte Maxima und bei  $Z_1 = 11$  (Na), 30 (Zn) und 51 (Sb) Minima auf (Böttiger und Bason 1969). In einer theoretischen Arbeit (Cheshire und Poate 1970) wird der  $Z_1$ -Bereich in guter Übereinstimmung mit diesem Experiment über das ganze Periodensystem ausgedehnt. Dabei treten zusätzliche Maxima bei

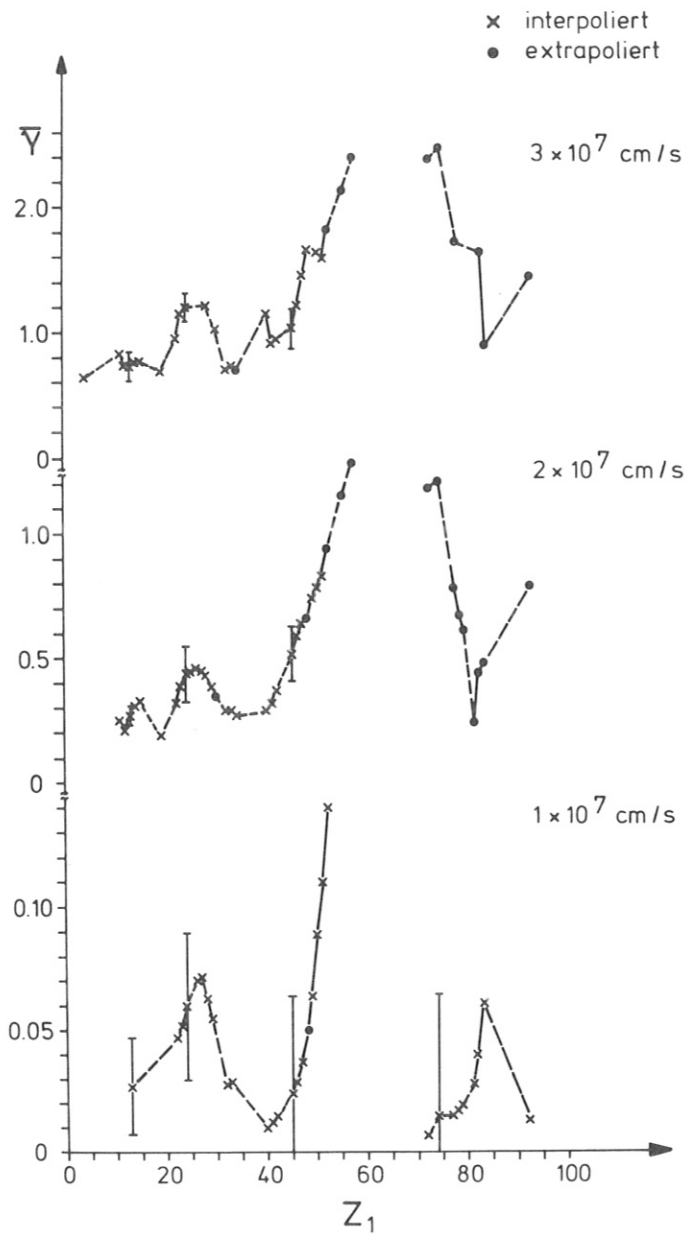


Abb. 38  $Z_1$ -Oszillation der SE-Ausbeuten bei konstanten Geschwindigkeiten

$Z_1 = 58$  und  $78$ , sowie ein Minimum bei  $Z_1 = 70$  auf. Die experimentell gefundenen Maxima werden nach  $Z_1 = 23$  und  $44$  verschoben. Der Vergleich mit den SE-Ausbeuten bei  $3 \cdot 10^7$  cm/s



zeigt nur annähernde Übereinstimmung für das erste Maximum bei  $Z_1$  im Bereich 26. Alle anderen Extrema sind dagegen verschoben oder unzureichend lokalisiert.

Die geringe Übereinstimmung kann dadurch verursacht sein, daß die Lage der Extremwerte in den  $Z_1$ -Oszillationen von der Geschwindigkeit abhängt. Grundsätzlich kann dieser Vergleich nicht gerechtfertigt sein, da die Channeling-Messungen zum inelastischen Energieverlust nur Wechselwirkungen bei großen Stoßparametern erfassen, während Sekundärelektronen hauptsächlich bei kleinen Stoßparametern entstehen.

Die  $Z_1$ -Abhängigkeit der SE-Ausbeuten in der Parilis-Kishinevskii-Theorie hat stetig ansteigenden Charakter und könnte in grober Näherung als Mittelwert in Abb. 38 eingetragen werden, um den die SE-Ausbeuten oszillieren. In der theoretischen Beschreibung des Schaleneffekts bei kleineren Geschwindigkeiten durch Baklitsky et al. 1973 sind Funktionen und Parameter enthalten, deren Abhängigkeit und Beträge nicht für alle Schalen dargestellt sind, so daß eine Berechnung über den an Gold gemessenen Bereich nicht möglich ist. Zudem ist die Anwendung von Slater-Wellenfunktionen für Atomorbitale auf die Beschreibung der Orbitale des sich im Teilchenstoß bildenden Quasimoleküls zweifelhaft (Baragiola et al. 1978b).

Die bei der Quasimolekülbildung gebildeten Elektron-Loch-Paare können ebenso durch Strahlungsübergänge rekombinieren. Dabei werden Photonen und Röntgenquanten emittiert. Die Wirkungsquerschnitte variieren dabei über mehrere Größenordnungen und zeigen wie die SE-Emission ausgeprägte Oszillationen mit der Ordnungszahl (Garcia et al. 1973). Wie die Messungen des inelastischen Energieverlusts werden auch die Untersuchungen zur Photonenemission durch Ionenbeschuß von Festkörpern bei sehr viel höheren Energien durchgeführt.

Es ist zu hoffen, daß in einem Geschwindigkeits- oder Energiebereich, der all diesen Effekten meßtechnisch zugänglich ist, vergleichbare Messungen angestellt werden. Damit könnte die Wechselwirkung von Teilchen mit Festkörpern einer vollständigen Erklärung nähergebracht werden.

## 7. Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur aufgebaut, die die Messung der Sekundärelektronenausbeuten für eine Vielzahl von Atom-, Molekül- und Clusterionen an reinen und gasbelegten Oberflächen ermöglicht.

An den untersuchten Stahl-, kontaminierten und reinen Goldoberflächen sind die SE-Ausbeuten kontinuierlich von der Größe eines Clusters abhängig. Es zeigt sich, daß die SE-Ausbeute eines Teilchens im Cluster gleich der des atomaren Ions gleicher Geschwindigkeit ist. Die Prozesse der SE-Emission von Clusterbestandteilen sind somit voneinander unabhängig. Es treten keine nichtlinearen Effekte wie bei der Zerstäubung von Festkörpern auf. Somit können zur Messung der Geschwindigkeitsabhängigkeit über das verfügbare Energieintervall hinaus die Clusterausbeuten der Elemente verwendet werden. Auf diese Weise wurden die Geschwindigkeitsabhängigkeiten von 41 Elementen an reinem Gold gemessen. Es zeigt sich qualitative Übereinstimmung im funktionalen Verhalten mit der Theorie. Die vergleichbaren Bereiche sind gegenüber den theoretischen Aussagen verschoben. Die theoretische Schwellengeschwindigkeit ist im Fall schwerer Uran- und Wolframcluster verletzt. Auch die Extrapolation der Geschwindigkeitsabhängigkeit anderer Elemente führt zu kleineren Schwellengeschwindigkeiten. Die Schwellengeschwindigkeit für den Bereich linearer Geschwindigkeitsabhängigkeit zeigt gegenüber dem konstanten theoretischen Wert ein oszillierendes Verhalten.

Wie für die Cluster gilt die Additivität der SE-Ausbeuten auch für Moleküle. Aus den Geschwindigkeitsabhängigkeiten der Einzelelemente kann die Ausbeute des Moleküls errechnet werden.

Die SE-Ausbeuten an reinen Goldoberflächen zeigen unter UHV-Bedingungen auch nach mehreren Tagen keinen meßbaren Einfluß durch eine Restgasbelegung. Exposition an Luft verursacht eine drastische Erhöhung, sowie eine Änderung der Geschwin-

digkeitsabhängigkeit und Erniedrigung der Schwelle für die kinetische SE-Emission. Diese Beobachtungen sind mit der SE-Emission an Isolatoren zu vergleichen, bei der die Diffusion im Festkörper freigesetzter Elektronen zur Oberfläche nicht durch inelastische Stöße mit Leitungselektronen behindert wird.

Für mehr als 3/4 aller Elemente bis Uran wurde bei konstanter Energie die SE-Ausbeute an reinem Gold gemessen. Ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z_1$  zeigt eine kontinuierliche Variation über den Bereich einer Größenordnung und ist somit sehr viel stärker als an kontaminierten Oberflächen. Die Lage der Maxima ist nicht mit einzelnen Gruppen des Periodensystems vergleichbar, sondern ist auf verstärkte SE-Emission durch Schalenanpassung von Niveaus bestimmter Beschußionen mit denen der Goldatome zurückzuführen. Der  $Z_1$ -Oszillation ist eine Feinstruktur überlagert, die mit der schrittweisen Füllung der Elektronenschalen im Periodensystem verknüpft ist. Die Übereinstimmung mit der Schalenstruktur der Atome beim Beschuß mit Ionen ist mit der Unabhängigkeit der kinetischen SE-Emission vom Ladungszustand vereinbar. Cluster und Oxyde zeigen ähnliche Oszillationen wie die Elemente.

Die  $Z_1$ -Oszillationen bei konstanten Geschwindigkeiten ändern sich stark über den Bereich  $1 - 3 \cdot 10^7$  cm/s. Ein Vergleich mit der  $Z_1$ -Oszillation des inelastischen Energieverlustes von Ionen in einem Goldkristall bei  $1,5 \cdot 10^8$  cm/s weist kaum Ähnlichkeiten auf. Der starke Geschwindigkeitseinfluß auf Lage und Größe der Extremwerte verhindert einen direkten Vergleich. Die Korrelation zwischen der Anzahl von Elektronen, die das Ion im Festkörper freisetzt, und der Größe des inelastischen Energieverlustes kann dadurch nicht geklärt werden.

Die Häufigkeitsverteilung emittierter Elektronengruppen wird mit statistischen Verteilungen verglichen. Gute Übereinstimmung wird mit einer Polyaverteilung gefunden, die im Grenzfall einer Poissonverteilung entspricht.

## Anhang

### Ableitung der Polya-Verteilung

Im folgenden wird die Ableitung einer Polya- bzw. negativen Binomial-Verteilung (Korn und Korn 1961) zur Beschreibung ioneninduzierter SE-Emission dargestellt, wie sie von Dietz und Sheffield 1975 vorgeschlagen wird.

Der statistische Prozeß beschreibt die Erzeugung sekundärer Elektronen im Festkörper, ihre Diffusion zur Oberfläche, sowie die Fluktuation der mittleren SE-Ausbeute in den einzelnen Ereignissen. Es erscheint a priori sinnvoll, für die Häufigkeitsverteilung der in einem Ion-Atom-Stoß freigesetzten Elektronen eine Poissonverteilung anzunehmen. Die erzeugende Funktion  $k(s)$  ist

$$k(s) = \exp [ m(s-1) ] \quad (1)$$

mit dem Mittelwert  $m$  und dem Parameter  $s$  der erzeugenden Funktion. Die Poissonkoeffizienten  $P(\gamma)$  ergeben sich aus der Taylor-Reihenentwicklung von  $k(s)$

$$P(\gamma) = (\gamma!)^{-1} (d^\gamma / ds^\gamma) k(s) \Big|_{s=0} = \frac{m^\gamma}{\gamma!} e^{-m} \quad (2)$$

mit  $\gamma = 0, 1, 2, \dots$ .

Die freigesetzten Elektronen diffundieren zur Oberfläche und erleiden inelastische Energieverluste bei Stößen mit Leitungselektronen. Die Tatsache, daß sie ins Vakuum austreten können oder nicht, kann durch eine Binomialverteilung beschrieben werden. Die erzeugende Funktion dafür ist

$$h(s) = p + qs \quad (3)$$

wobei  $p + q = 1$ ,  $p$  die Wahrscheinlichkeit für Nichtaustreten und  $q$  die Wahrscheinlichkeit für Austritt sekundärer Elektronen

darstellt. Für  $q$  wird eine exponentiell mit der Tiefe  $x$  abnehmende Austrittswahrscheinlichkeit angenommen. Sie ist abhängig von der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Elektronen:

$$q = \exp(-x/\lambda) \quad (4)$$

Der Anteil austretender Elektronen von der Menge der im Stoß freigesetzten Elektronen wird somit durch eine erzeugende Funktion  $k[h(s)]$  beschrieben. Einsetzen von (3) in (1) liefert

$$k(s) = \exp[mq(s-1)] \quad (5)$$

mit der durch die Diffusion verminderten SE-Ausbeute  $mq$ . Der Charakter einer Poissonverteilung bleibt dadurch erhalten.

Da jeder inelastische Stoß des eindringenden Teilchens mit Atomen des Festkörpers ein unabhängiges Ereignis darstellt, ist die Summe aller freigesetzten Elektronen durch das Produkt aller Erzeugungsfunktionen gegeben:

$$\begin{aligned} g(s) &= k_1(s)k_2(s) \dots k_i(s) \\ g(s) &= \exp[a(s-1)] \end{aligned} \quad (6)$$

mit  $a = \sum_i m_i q_i$ .

Die beobachtete SE-Ausbeute  $a$  ist die Summe über alle  $i$  Ereignisse, die zur Freisetzung von Elektronen im Festkörper durch ein Ion führen. Wegen der unabhängigen Charakteristik jeder einzelnen Stoßfolge besitzt  $a$  selbst eine Verteilung. Zur Beschreibung dieser Variation wird eine zweiparametrische Normalverteilung (Gammaverteilung, Korn und Korn 1961) benutzt:

$$f(a) = \left[ \frac{y}{\Gamma(r)} \right] (ay)^{r-1} \exp(-ay) \quad (7)$$

$y$  und  $r$  sind die Parameter der Gammaverteilung. Die erzeugende Funktion  $G(s)$ , die die Statistik der SE-Emission als Ganzes beschreibt, ist somit das Integral über alle möglichen Mittelwerte  $a$  des Produkts aus Gleichung (6) und (7):

$$G(s) = \int_0^{\infty} g(s)f(a) da$$

Substitution und Integration ergibt:

$$G(s) = [1 + y^{-1} (1-s)]^{-r} \quad (8)$$

Der Mittelwert von  $G(s)$  ergibt sich aus der partiellen Ableitung nach  $s$  zu  $r/y$ . Da das der beobachteten SE-Ausbeute aller Ion-Elektron-Prozesse entspricht, wird  $r/y = \bar{\gamma}$  gesetzt. Ersetzt man den Parameter  $r$  durch  $b^{-1}$ , folgt daraus die erzeugende Funktion einer Polyaverteilung

$$G(s) = [1 + \bar{\gamma} b (1-s)]^{-1/b} \quad (9)$$

mit  $0 < b \leq 1$ .

Für  $b = 0$  geht sie in die erzeugende Funktion einer Poissonverteilung über:

$$G(s) = \exp [ \bar{\gamma} (s-1) ]$$

Aus der Taylor-Reihenentwicklung von  $G(s)$  in (9) ergeben sich die Polya-Koeffizienten  $P(\gamma)$

$$P(\gamma) = \frac{\bar{\gamma}^\gamma}{\gamma!} (1+b\bar{\gamma})^{-\gamma-1/b} \prod_{\gamma=1}^{\gamma} [1 + (\gamma-1)b]$$

mit  $\gamma = 0, 1, 2 \dots \infty$ .

Literaturverzeichnis

- Abroyan I.A., Ereemeev M.A., Petrov N.N. 1967  
Sov. Phys. Usp. 10, 332
- Adams D.L., Germer L.H. 1971, Surf. Sci. 27, 21
- Andersen H.H., Bay H. 1973, Rad. Eff. 19, 139
- Andersen C.A., Hinthorne J.R. 1972, Science 175, 853
- Andersen C.A., Hinthorne J.R. 1973, Anal. Chem. 45, 1421
- D'Ans-Lax 1967, Taschenbuch f. Chem. u. Phys.,  
Springer Berlin
- Arifov U.A. 1969, Interaction of atomic particles with a  
solid surface, Consultants bureau, New York
- Arifov U.A., Rakhimov R.R. 1958, Izv.Akad.Nauk.Uzb. SSR  
Ser. Fiz. Mat. 6, 49
- van Asselt W.K., Poelsema B., Boers A.L. 1978,  
J.Phys.D: Appl-Phys. 11, L 107
- Auwärter M. 1957, Ergebnisse der Hochvakuumphysik und der  
Physik dünner Schichten, Wissensch. Verl. Stuttgart
- Baklitsky B.E., Parilis E.S., Ferleger V.K. 1973  
Rad.Eff. 19, 155
- Baklitsky B.E., Parilis E.S. 1976, Izv. Akad. Nauk SSSR  
Ser. Fiz. 40, 2538
- Baragiola R.A., Alonso E.V., Auciello O., Ferron J.,  
Lantschner G., Florio A.O. 1978a, Phys.Lett. 67A, 211
- Baragiola R.A., Alonso E.V., Ferron J., Florio A.O. 1978b  
subm. to Surf. Sci.
- Barat M., Lichten W. 1972 Phys. Rev. A 6, 211
- Barford B.D., Rye R.R. 1974 J.Chem.Phys. 60, 1046
- Barnett C.F., Ray J.A. 1972 Rev.Sci.Instr. 43, 218
- Batanov G.M. 1960 Sov.Phys.-Sol.St. 2, 1839 (1961)
- Batanov G.M. 1961 Sov.Phys.-Sol.St. 3, 409 (1963)
- Batanov G.M. 1962 Sov.Phys.-Sol.St. 4, 1306 (1963)
- Bauer E. 1972 Vacuum 22, 539

- Bay H., Andersen H.H., Hofer W.O., Nielsen O. 1976  
Appl.Phys. 11, 289 und Nucl.Instr.Meth. 132, 301
- Bay H., Andersen H.H., Hofer W.O. 1977  
Vakuum Technik 26, 81
- Bay Z., Papp G. 1964 , IEEE Trans.Nucl.Sci. NS-11, 160
- Becker A. 1924 Ann. Phys. 75, 217
- Bernhard F., Krebs K.H., Rotter I. 1961  
Z.Physik 161, 103
- Beuhler R.J., Friedman L. 1977a J.Appl.Phys. 48, 3928
- Beuhler R.J., Friedman L. 1977b Int.J.Mass Spectr.Ion Phys.  
23, 81
- Bevington P.R. 1969 Data reduction and error analysis  
for the physical sciences, McGraw-Hill New York
- Bhalla C.P., Bradford J.N. 1968 Phys.Lett. 27A, 318
- Bhalla C.P., Bradford J.N., Reese G. 1970 in Palmer et al.  
Atomic collision phenomena in solids, North Holl.  
Amsterdam, 351
- Blauth E.W., Draeger W.M., Kirschner J., Liebl H., Müller N.,  
Taglauer E. 1971 J.Vac.Sci.Techn. 8, 384
- Boers A.L., Suurmeijer E.P.Th.M. 1972 Physica 57, 109
- Briggs J.S., Pathak A.P. 1975 in Datz et al.  
Atomic collisions in solids, 15
- Brunnée C. 1957 Z.Physik 147, 161
- Brunnée C., Voshage H. 1964 Massenspektrometrie  
Thiemig München
- Burrow N.G., Burt R.B. 1972 J.Phys.D: Appl.Phys. 5, 2231
- Cafolla A.A., Carter J.N., Delaney C.F.G., McDonald I.R.  
1975 Nucl.Instr.Meth. 128, 157
- Carter G., Colligon J.S. 1968 Ion bombardment of solids,  
Heinemann, London
- Cheshire I.M., Dearnaley G., Poate J.M. 1968 Phys.Lett.  
27A, 304
- Cheshire I.M., Poate J.M. 1970 in Palmer et al.  
Atomic collision phenomena in solids, North Holl.  
Amsterdam, 361
- Cobas A., Lamb W.E. 1944 Phys. Rev. 65, 327



- Collins L.E., Stroud P.T. 1967 Brit.J.Appl.Phys. 18, 1121
- Cook N., Burt R.B. 1975 J.Phys.D: Appl.Phys. 8, 800
- Daly N.R. 1960 Rev.Sci.Instr. 31, 264
- Dawson P.H. 1976 Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. 21, 317
- Debevec L., Heldt E., Krebs K.H., Marsel J. 1966  
Proc.Int.Conf.Phen.Ion.Gases, Beograd 1, 167
- Delaney C.F.G., Walton P.W. 1966 IEEE Trans.Nucl.Sci.  
NS-13, 742
- Devienne F.M. 1967 Journal de Phys. 28, 602
- Dietz L.A. 1970 Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. 5, 11
- Dietz L.A., Sheffield J.C. 1973 Rev.Sci.Instr. 44, 183
- Dietz L.A., Sheffield J.C. 1975 J.Appl.Phys. 46, 4361
- Dorozhkin A.A., Mishin A.N., Petrov N.N. 1974  
Bull.Acad.Sci.USSR, Phys. Ser. 38, 60
- Dorozhkin A.A., Mishin A.N., Petrov N.N. 1975  
Sov.Phys.-Sol.St. 17, 1214
- Drentje S.A. 1967 Phys.Lett. 24A, 12
- Eisen F.H. 1968 Can.J.Phys. 46, 561
- Engelhardt H.A., Bradshaw A.M., Menzel D. 1973  
Surf.Sci. 40, 410
- Ertl K., Taglauer E. 1973 J.Vac.Sci.Techn. 10, 204
- Fano U., Lichten W. 1965 Phys.Rev.Lett. 14, 627
- Fano U., Lichten W. 1967 Phys.Rev. A6, 211
- Fehn U. 1973 Diss.Techn. Univ. München
- Fehn U. 1976 Int.J.Mass Spectr.Ion.Phys. 21, 1
- Filippov Yu.A. 1966 Proc. 7th Int.Conf.Phen.Ion Gases,  
Beograd 1, 121
- Firsov O.B. 1959 Sov.Phys.JETP 7, 308 und 9, 1076
- Garcia J.D., Fortner R.J., Kavanagh T.M. 1973  
Rev.Mod.Phys. 45, 111
- Ghosh S.N., Khare S.P. 1962 Phys.Rev. 125, 1254
- van Gorkom M., Glick R.E. 1970 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys.  
4, 203

- Greupner H., Gaworzewski P. 1969 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys. 3, 365
- Greupner H. 1972 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys. 10, 437
- Gurtovoy M.E. 1940 Zh.eksp.teor.fiz. 10, 483
- Häussler P. 1964 Z.Physik 179, 276
- Hagstrum H.D. 1954 Phys.Rev. 96, 336
- Hagstrum H.D. 1977 Inelastic Ion-Surface Collisions, Eds. N.H. Tolk et al., Acad. Press New York
- Harbour P.J., Harrison M.F.A. 1978 3rd Int.Conf. Plasma Surf.Int. in Contr.Fus.Dev., Culham
- Harrison D.E., Carlston C.E., Magnuson G.D. 1965 Phys.Rev. 139A, 737
- Heiland W., Taglauer E. 1978 private Mitteilung
- Herold D. 1965 Z.angew.Phys. 20, 8
- Herzog R.F.K., Poschenrieder W.P., Satkiewicz F.G. 1967 GCA-Report TR-67-3N  
1973 Rad. Eff. 18, 199
- Hofer W.O., Kirschner J. 1976 Deutsche Patentanmeldung P 2534 796.0
- Hofer W.O., Kirschner J., Thum F. 1977 Deutsche Patentanmeldung P 27 53 412.9  
1978 US-Patent Serial-No. 886.755
- Hofer W.O., Littmark U. 1976 Nucl.Instr.Meth. 138, 67
- Hofer W.O., Thum F. 1978 Nucl.Instr.Meth. 149, 535
- Hoffert F., Paulus J., Adloff J.P. 1966 Rev.Phys.Appl.1, 43
- Hortig G., Müller M. 1969 Z.Physik 221, 119
- Hund F., 1927 Z. Physik 40, 742
- Hvelplund P., Fastrup B. 1968 Phys.Rev. 165, 408
- Inghram M.G., Hayden R.J. 1954 A Handbook on Mass Spectrometry Nucl.Sci.Ser.Rep. 14, Nat.Res.Council Publ. 311, 41
- Izmailov S.V. 1960 Sov.Phys.-Sol.St. 1, 1415 und 1425
- Jaworski B.M., Detlaf A.A. 1972 Physik griffbereit, Vieweg Braunschweig, 738

- Kaminsky M. 1965 Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces, Springer Berlin
- Kapitza P.L. 1923 Phil.Mag. 45, 989
- Keil G., Lindner E. 1972 Nucl.Instr.Meth. 101, 43 und 104, 209
- Kelly R., Good-Zamin C.J., Shehata M.T., Squires D.B. 1978 Nucl.Instr.Meth. 149, 563 und Rad.Eff. 35, 139
- Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F. 1975 In Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 58. Auflage 1977-1978
- Khristov N.N. 1976 Sov.Phys. Techn. Phys. 21, 464
- Kirschner J., Kurz N., Taglauer E. 1973 Physica 66, 416
- Kirschner J., Müller N. 1976 Appl.Phys. 11, 179
- Kishinevskii L.M., Parilis E.S. 1962 Bull.Acad.Sci. USSR, Phys. Ser. 26, 1432
- Kishinevskii L.M. 1973 Rad.Eff. 19, 23
- König W., Krebs K.H., Rogaschewski S. 1975 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys. 16, 243
- Korn G.A., Korn T.M. 1961 Mathematical Handbook for Scientists and Engineers, McGraw-Hill New York
- Krebs K.H. 1962 Ann. Phys. 10, 213
- Krebs K.H. 1964 Ann. Phys. 13, 97
- Krebs K.H. 1968 Fortschr. Physik 16, 419
- Krebs K.H. 1976 Phys.Ion.Gases, Proc. 8th Conf. Ljubljana, 379
- Kurz N. 1971 Diplomarbeit Techn. Univ. München
- Landolt-Börnstein, 1950 Zahlenwerte und Funktionen Springer Berlin
- Lao R.C., Sander R., Pottie R.F. 1972 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys. 10, 309
- Large L.N., Whitlock W.S. 1962 Proc. Phys. Soc. 79, 148
- Large L.N. 1963 Proc. Phys. Soc. 81, 175
- Lichten W. 1957 Phys. Rev. 164, 131
- Liebl H. 1972 Vacuum 22, 619

- Liebl H., Harrison W.W. 1976 Int.J.Mass Spectr.  
Ion Phys. 22, 237
- Lindhard J., Scharff M. 1961 Phys.Rev. 124, 128
- Lindhard J., Scharff M., Schiøtt H.E. 1963  
K.Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 33, 14
- Lombard F.J., Martin F. 1961 Rev.Sci.Instr. 32, 200
- Martin P.J., MacDonald R.J. 1977 Surf.Sci. 62, 551 und  
Surf.Sci. 66, 423
- Martynenko Yu.V. 1966 Sov.Phys.-Sol.St. 8, 515
- Matschke F.E.P. 1977 Diss. Techn. Univ. München
- Medved D.B., Strausser Y.E. 1965  
Adv. Electron. Electron Phys. 21, 101
- Michaelson H.B. 1977 in Handbook of Chemistry and Physics,  
CRC Press, 58. Auflage 1977-1978
- Moore J.A., Carter G., Tinsley A.H. 1975 Rad.Eff. 25, 49
- Morgulis N.D. 1934 Zh.exsp.teor.fiz. 4, 449
- Morgulis N.D. 1939 Zh.eksp.teor.fiz. 9, 1484
- Nelson R. 1965 Phil.Mag. 11, 291
- Nielsen K.O. 1956 Electromagnetically Enriched Isotopes  
and Mass Spectrometry, Akademik press New York, 68
- Oechsner H. 1978 Phys.Rev. B 17, 1052
- Oliphant M.L.E., Moon P.B. 1930 Proc.Roy.Soc. A127, 388
- Ormrod J.H., MacDonald J.R., Duckworth H.E. 1965  
Can.J.Phys. 43, 275
- Paetow H., Walcher W. 1938 Z.Physik 110, 69
- Parilis E.S., Kishinevskii L.M. 1960  
Sov.Phys.-Sol.St. 3, 885
- Parilis E.S. 1968 Proc.8th Int.Conf.Phen.Ion Gases, Wien
- Petrov N.N. 1960a Sov.Phys.-Sol.St. 2, 857
- Petrov N.N. 1960b Sov.Phys.-Sol.St. 2, 865
- Petrov N.N. 1974 Proc.7th Yugoslav Symp. and Summer School  
Phys. Ion. Gases, 533
- Ploch W. 1951 Z.Physik 130, 174

- Pottie R.F., Cocke D.L., Gingerich K.A. 1973  
Int.J. Mass Spectr. Ion Phys. 11, 41
- Prescott J.R. 1966 Nucl.Instr.Meth. 39, 173
- Propst F.M., Lüscher E. 1963 Phys.Rev. 132, 1037
- Rodriguez-Murcia H., Beske H.E. 1976 Kernforschungsanlage  
Jülich, Report 1292
- Rogaschewski S., Düsterhöft H. 1976  
Phys.stat.sol. B 75, K 173
- v. Roos C. 1957 Z.Physik 147, 184 und 210
- Ruault M.O., Chaumont J., Bernas H., Sigmund P. 1976  
Phys.Rev.Lett. 36, 1148
- Rudat M.A., Morrison G.H. 1978 Int.J.Mass Spectr. Ion Phys.  
27, 249
- Rüdenauer F.G., Steiger W., Werner H.W. 1976  
Surf.Sci. 54, 553
- Schackert P. 1966 Z.Physik 197, 32
- Schneider G. 1931 Ann.Phys. 111, 357
- Schrader M.E. 1978 Surf.Sci. 78, L 227
- Schütze W., Bernhard F. 1956 Z. Physik 145, 44
- Shekhter S.S. 1937 Zh.eksp. teor. fiz. 7, 750
- Sidenius G. 1974 K.Dan.Vidensk.Selsk. Mat.-Fys.Medd. 39, 4
- Sigmund P. 1974 Appl.Phys.Lett. 25, 169
- Simon K.H., Herrmann M., Schackert P. 1965  
Z. Physik 184, 347
- Staudenmaier G., Hofer W.O., Liebl H 1976  
Int.J.Mass Spectr.Ion Phys. 11, 103
- Sternglass E.J. 1957 Phys.Rev. 108, 1
- Thompson D.A., Walker R.S., Davies J.A. 1977  
Rad.Eff. 32, 135
- Thum F., Hofer W.O., Liebl H. 1977 Verh. DPG Münster 324
- Thum F., Hofer W.O. 1978 subm. to Surf. Sci.
- Varga P. 1978 Diss. Techn. Univ. Wien

- Vernickel H. 1978 Phys. Reports 37, 93
- Villard M.P. 1889 Journal de Phys. 8, 5
- Wilcock W.L., Miller D.E. 1969 Adv. Electron. Electron  
Phys. 28A, 513
- Wright G.T. 1954 J.Sci.Instr. 31, 377 und 462
- Ziegler J.F. 1977 IBM-Report RC 6638

Ich danke Herrn Professor Dr. E. Lüscher für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Hofer, der diese Arbeit anregte. Seine Hinweise zum Aufbau des Experiments und die wertvollen Diskussionen zur Interpretation der Meßergebnisse trugen wesentlich zum Gelingen bei.

Für zahlreiche Anregungen danke ich den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Projekts Plasma-Wand-Wechselwirkung im Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, besonders dem Leiter des Projekts, Herrn Dr. Vernickel, der für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln sorgte.

Mit seinem technischen Können war Herr Schlamp in hohem Maß am Aufbau der Apparatur beteiligt. Ich danke ihm ebenso wie vielen anderen Mitarbeitern am Institut für ihre große Unterstützung.

Und ich danke meiner Frau Karin, die viel Geduld und Liebe aufbrachte.