

DK 621.317.729.2:539.12.043:539.124

Konzentrationsänderungen von Kalium in Gläsern während der Elektronenstrahlmikroanalyse

Von WOLFGANG STANNEK und ULRICH HILDEBRANDT, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Nichtmetallische Werkstoffe — Anorganische Werkstoffe — der Technischen Universität Berlin)

(Eingegangen am 21. Dezember 1972)

Die Intensitätsabnahme der charakteristischen Röntgenstrahlung mit der Zeit bei der Elektronenstrahlmikroanalyse wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke des aufgedampften leitenden Materials, vom Elektronenstrahldurchmesser, von der Elektronenstrahlleistung und von der Art des aufgedampften Materials untersucht. Aus den experimentellen

Ergebnissen wurden Arbeitsbedingungen abgeleitet, die es gestatten, auch quantitative Mikroanalysen an Silicatgläsern durchzuführen. Die Vorgänge bei der Konzentrationsänderung der Alkalimetalle im angeregten Probenvolumen werden an Hand eines Modells gedeutet, das auch den Anstieg der Alkalimetallintensitäten mit einbezieht.

Concentration changes of potassium in glasses during electron microprobe analysis

The way in which the intensity of the characteristic x-rays decreases with time has been investigated to find the effects of thickness of the evaporated conductive film, electron beam diameter, beam intensity and type of evaporated material. The best working conditions for quantitative micro-

analysis of silicate glasses can be determined. The processes involved in the change of alkali metal concentration in the region probed are interpreted by a model which also includes the change in the alkali metal intensity.

Modifications de la concentration en potassium des verres au cours de l'analyse au microsonde électronique

On étudie la diminution avec le temps de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis lors de l'analyse au microsonde électronique et sa relation avec l'épaisseur de la couche du matériau conducteur déposé par évaporation, le diamètre du faisceau d'électrons, la puissance de ce faisceau et la nature du matériau déposé par évaporation. Les résultats expérimentaux permettent de déduire des conditions opera-

toire qui rendent possible la microanalyse quantitative des verres de silicates. Les phénomènes qui interviennent, lors du changement de concentration des métaux alcalins à l'intérieur du volume irradié de l'échantillon sont expliqués à l'aide d'un modèle qui tient également compte de l'augmentation d'intensité des métaux alcalins.

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung alkali-metallreicher Silicatgläser mit der Mikrosonde wurde eine starke Abnahme der charakteristischen Röntgenstrahlung von Kalium mit der Zeit beobachtet. Bei längeren Bestrahlungszeiten zeigten sich außerdem geometrische Veränderungen der Probenoberfläche im Einstrahlungsbereich, die sich im Interferenzmikroskop als ringkraterförmige Vertiefungen erkennen ließen. Erstes Ziel dieser Untersuchung war es, Arbeitsweisen zu finden, die den Intensitätsabfall während der Mikroanalyse herabsetzen oder ganz ausschalten, um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten. Zum zweiten sollten die Vorgänge erforscht werden, die während der Einwirkung der Elektronenstrahlen zu den beobachteten örtlichen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung in der Glasprobe führen.

1. Literaturübersicht

Über Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Gläsern und Veränderungen der Glasoberfläche unter Einwirkung von Elektronenstrahlen wurde in der Literatur bereits mehrfach berichtet.

VARSHNEYA u. Mitarb. [1] beobachteten bei der Elektronenstrahlmikroanalyse an K_2O - SrO - SiO_2 -Glas einen Intensitätsabfall der charakteristischen Röntgenstrahlung des Kaliums bei gleichzeitigem Anstieg der Intensität des Siliciums. Diese Änderung der chemischen Zusammensetzung wird mit einem von LINEWEAVER [2] vorgeschlagenen Modell zu deuten versucht. Danach bildet sich im Eindringbereich der Elektronen eine negative Raumladung aus, die zur leitend bedampften Glasoberfläche ein elektrisches Feld aufbaut. Unter dem Einfluß

dieses Feldes diffundieren die Alkalimetallionen in das Glasinnere. Die zurückbleibenden Trennstellensauerstoffe bilden O_2 -Moleküle, die als Gas austreten. Infolge dieses Masseverlustes, der dem Probenstrom proportional ist, schrumpft die Glasoberfläche unter das ursprüngliche Niveau. BOROM und HANNEMAN [3] wiesen bei Gläsern des Systems Na_2O - FeO - SiO_2 zwei grundsätzlich verschiedene Typen von Veränderungen der örtlichen Glaszusammensetzung nach. Die Beobachtungen zeigen einerseits ein analoges Verhalten zu den von VARSHNEYA [1] berichteten Ergebnissen, während andererseits eine Umkehrung der Effekte, also ein Anstieg der Impulsraten mit der Zeit, gefunden wurde. In dieser Arbeit wird auch einer der vom Elektronenstrahl gebildeten Krater vermessen, der mit einem Ringwall umgeben ist. Berechnungen ergaben, daß das aus dem Krater fortbewegte Material das Volumen des Walls übertrifft. Ein Teil des Glases muß also verdampft sein, oder es ist eine Verdichtung eingetreten.

ESTOUR [4] beobachtet den Intensitätsabfall der charakteristischen Röntgenreflexe bei Analysen von komplexeren silicatischen Gläsern. Neben Natrium wird insbesondere das Verhalten der zweiwertigen Kationen Magnesium, Calcium, Zink und Barium untersucht. DUDEK [5] befaßt sich mit den geometrischen Veränderungen der Glasoberfläche unter der Einwirkung von Elektronenstrahlen hoher Intensität. Hier wird die Entstehung eines Ringkraters gezeigt, der allerdings im Gegensatz zu dem von BOROM und HANNEMAN [3] beobachteten keinen Wall besitzt. Die Entstehung dieses Kraters wird mit dem von LINEWEAVER [2] angenommenen Modell beschrieben.

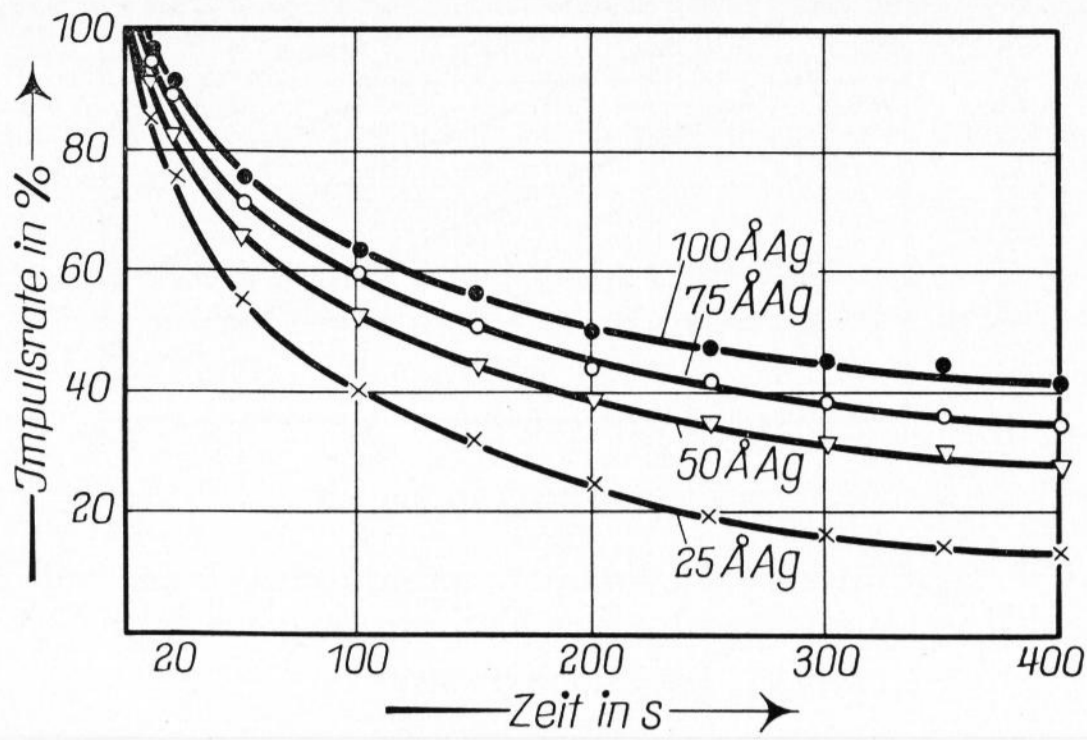


Bild 1. Einfluß der Schichtdicke des aufgedampften Silbers auf die Intensitätsabnahme der Kaliumröntgenreflexe.
16 kV, 50 nA; Strahldurchmesser = 1,5 µm.

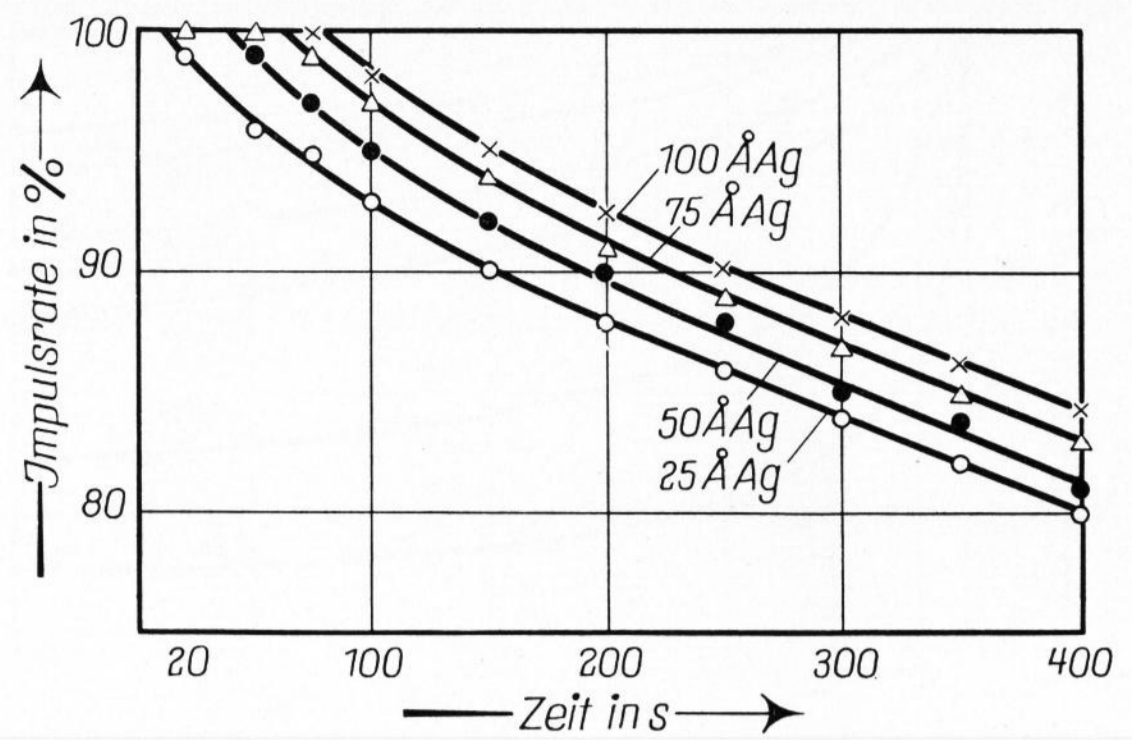


Bild 3. Abfall der Intensitäten der Kaliumröntgenreflexe bei verdoppeltem Elektronenstrahldurchmesser.
16 kV, 50 nA; Strahldurchmesser = 3 µm.

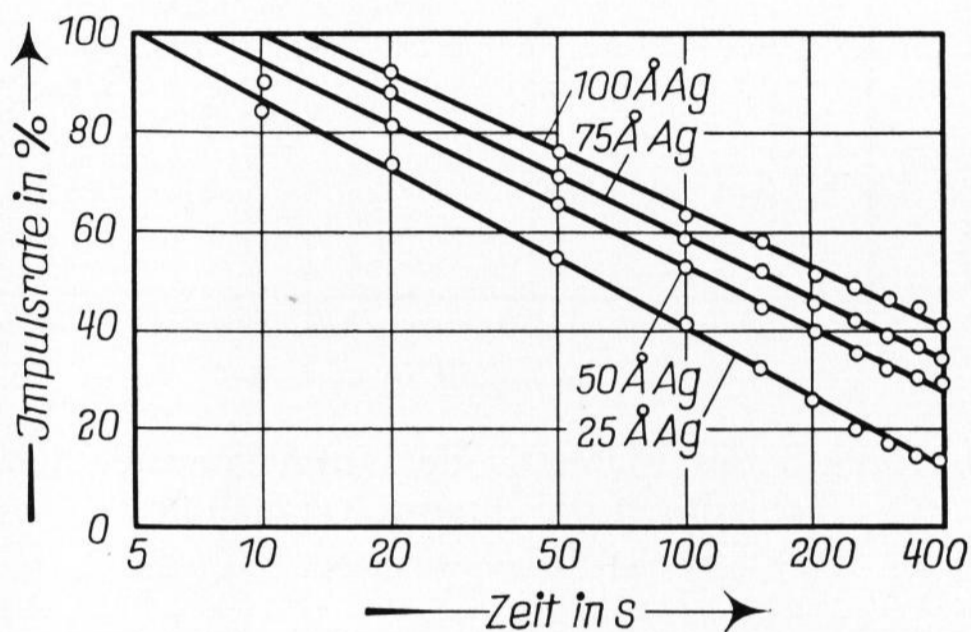


Bild 2. Einfluß der Silberschichtdicke, aufgetragen gegen eine logarithmisch geteilte Zeitachse.

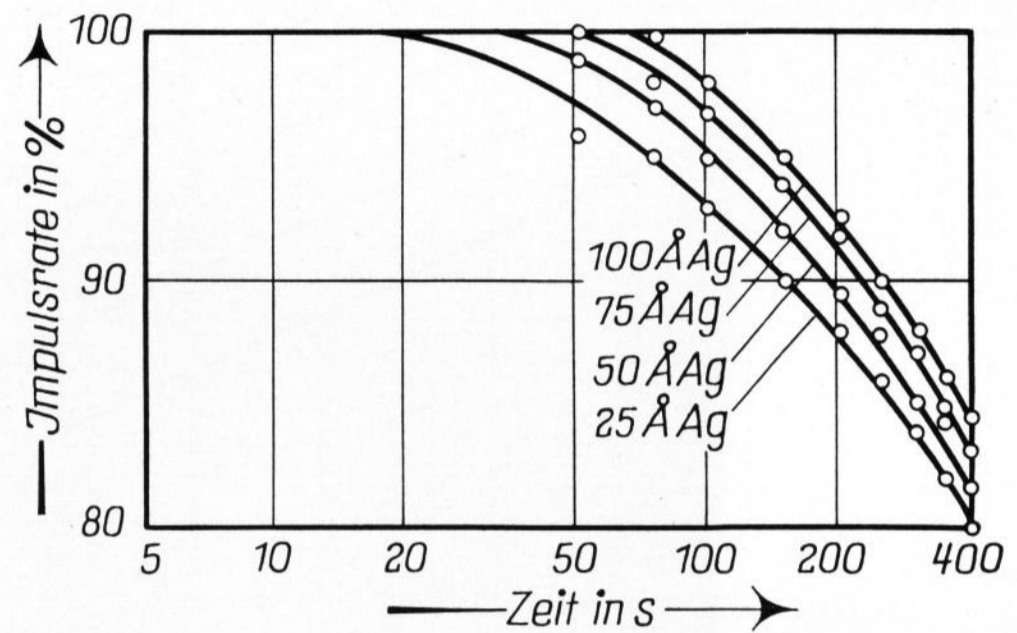


Bild 4. Intensitätsabfall der Kaliumröntgenreflexe bei doppeltem Elektronenstrahldurchmesser, aufgetragen gegen eine logarithmisch geteilte Zeitachse.

2. Experimentelle Ergebnisse

Zur eigenen Untersuchung wurden Proben aus einem seriengefertigten Hohlglas folgender Zusammensetzung (in Gew.-%) hergestellt: 55 SiO₂; 1 B₂O₃; 30 PbO; 10,5 K₂O und 3,5 Na₂O. Auf die polierten Probenoberflächen wurden nebeneinander je vier Schichten Silber und Aluminium mit einer Schichtdickenabfolge von 25; 50; 75 und 100 Å aufgedampft. Eine weitere Probe wurde mit Kohlenstoff mit einer Schichtdickenabstufung von 100; 200; 300 und 400 Å bedampft.

Vor Beginn jeder Meßreihe wurde der Elektronenstrahldurchmesser mit Hilfe der Kathodenlumineszenz bestimmt. Da der „Kreis kleinster Streuung“ bei gegebener Elektronenstrahlleistung ein nicht zu unterschreitender Wert ist, sind alle Durchmesserangaben die n-fachen Werte dieses kleinsten Durchmessers. Bei einer Beschleunigungsspannung von 16 kV und einem Probenstrom von 100 nA ergibt sich ein Elektronenstrahldurchmesser von etwa 1 µm. Weiterhin wurde vor jeder Meßreihe die Bezugsintensität I₀ bestimmt. Hierzu wurde die Probe von Hand langsam unter dem Strahl bewegt. Die Messung der Impulsraten als Funktion der Zeit erfolgte mittels Punktanalyse, wobei der Elektronenstrahl jeweils 400 s auf einen Punkt der Oberfläche einwirkte. Jede Meßreihe wurde dreimal unter denselben Versuchsbedingungen an drei dicht benachbarten Punkten der Probenoberfläche aufgenommen. Für die Untersuchung stand eine Mikrosonde vom Typ „Cambridge Geoscan“ zur Verfügung.

2.1. Einfluß der Schichtdicke

Zunächst wurde der Einfluß der Dicke der aufge-

dampften leitenden Schichten auf den Intensitätsabfall der charakteristischen Röntgenreflexe von Kalium untersucht. In Bild 1 sind die Meßwerte für die Probe mit Silberbedampfung wiedergegeben. Die Beschleunigungsspannung betrug 16 kV, der Probenstrom 50 nA und der Elektronenstrahldurchmesser 1,5 µm. Es zeigt sich eindeutig eine Verringerung des Impulsratenabfalls mit steigender Schichtdicke. Je dünner die aufgedampfte Schicht ist, desto schneller fallen die Impulsraten und desto niedriger liegt auch der Endwert bei 400 s.

Trägt man die Meßwerte gegen eine logarithmisch geteilte Zeitachse auf, so erhält man die Darstellung von Bild 2. Es zeigt sich, daß alle Meßwerte auf Geraden mit annähernd gleicher Steigung liegen. Verdoppelt man bei sonst gleichen Versuchsbedingungen den Strahldurchmesser, so erhält man die Darstellung von Bild 3. Ein Vergleich mit Bild 1 zeigt eine Verlangsamung des Impulsratenabfalls um den Faktor 4. Dieses war als Folge der Verdoppelung des Strahldurchmessers zu erwarten. Weiterhin zeigt sich, daß bis zum Beginn des Impulsabfalls eine gewisse „Inkubationsperiode“ [7] verstreicht, die im Falle einer Silberbedampfung von 100 Å Dicke bereits 80 s beträgt. In Bild 4 sind diese Meßergebnisse wiederum gegen eine logarithmisch geteilte Zeitachse aufgetragen. Hier zeigt sich — im Vergleich mit Bild 2 — eine deutliche Abweichung der Meßwerte von der Geradenform. Die dargestellten Kurven münden flach in die 100%-Linie ein. Die Impulsabnahme läuft hier allmählich an, um dann schneller zu werden. Schließlich folgen die Meßwerte wieder einem geradlinigen Verlauf, d. h. der Impulsabfall ist wieder mit einer e-Funktion zu beschreiben.

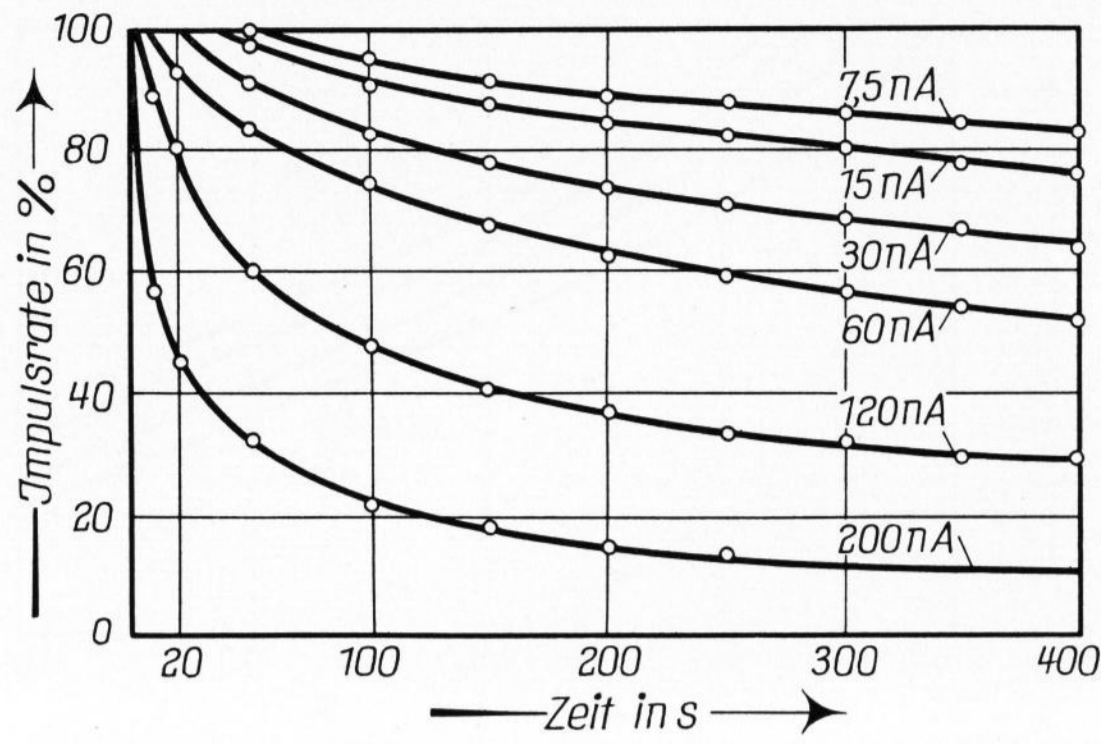


Bild 5. Einfluß des Probenstromes auf die Intensitätsabnahme der Kaliumröntgenreflexe. 16 kV, Silberschicht 100 Å.

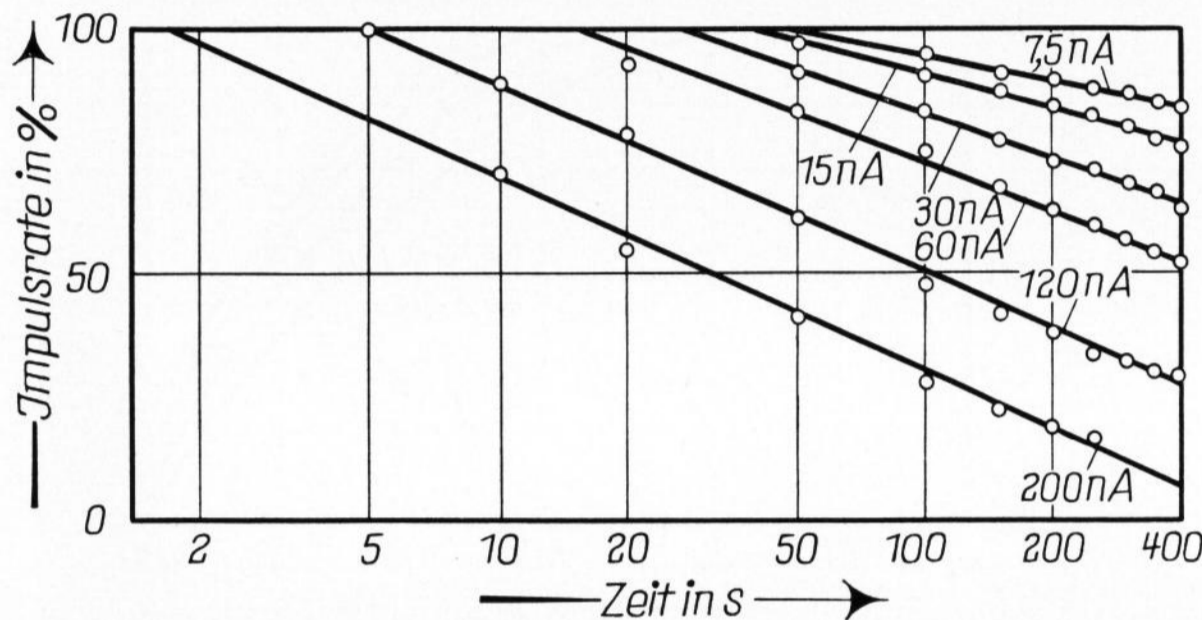


Bild 6. Einfluß des Probenstromes auf die Intensitätsabnahme der Kaliumröntgenreflexe, aufgetragen gegen eine logarithmisch geteilte Zeitachse.

2.2. Abhängigkeit vom Probenstrom

In Bild 5 ist der Einfluß der Elektronenstrahlleistung auf die Abnahme der Impulse mit der Zeit dargestellt. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 16 kV bestrahlt. Die Probenoberfläche war mit einer Silberschicht von 100 Å Dicke bedampft. Der Strahldurchmesser entsprach der feinstmöglichen Fokussierung. Als Parameter für die Strahlleistung wurde der Probenstrom gewählt.

In Bild 5 ist die Zunahme des Impulsabfalls mit steigendem Probenstrom dargestellt. Diese Meßreihe ist so ausgelegt, daß sich der Probenstrom von einer Kurve zur nächsten verdoppelt. Zwischen dem Impulsabfall mit der Zeit und dem steigenden Probenstrom ergibt sich in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit. Bemerkenswert ist die Kurve mit einem Probenstrom von 200 nA. Hier sinkt die Impulsrate innerhalb von 20 s von 100 auf etwa 60% ab. In Bild 6 sind diese Meßwerte gegen eine logarithmisch gesteilte Zeitachse aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Steigung der Geraden mit abnehmendem Probenstrom flacher wird. Außerdem wird die „Inkubationszeit“ mit fallendem Probenstrom länger.

2.3. Abhängigkeit vom Strahldurchmesser

In Bild 7 ist der Einfluß des Elektronenstrahldurchmessers auf die Abnahme der Impulse mit der Zeit dargestellt. Die Beschleunigungsspannung betrug 16 kV, der Probenstrom 120 nA. Die Probenoberfläche war mit 100 Å Silber bedampft worden.

Vergleicht man die Zeiten, bei denen die Impulsraten bei unterschiedlichen Strahldurchmessern die 90%-

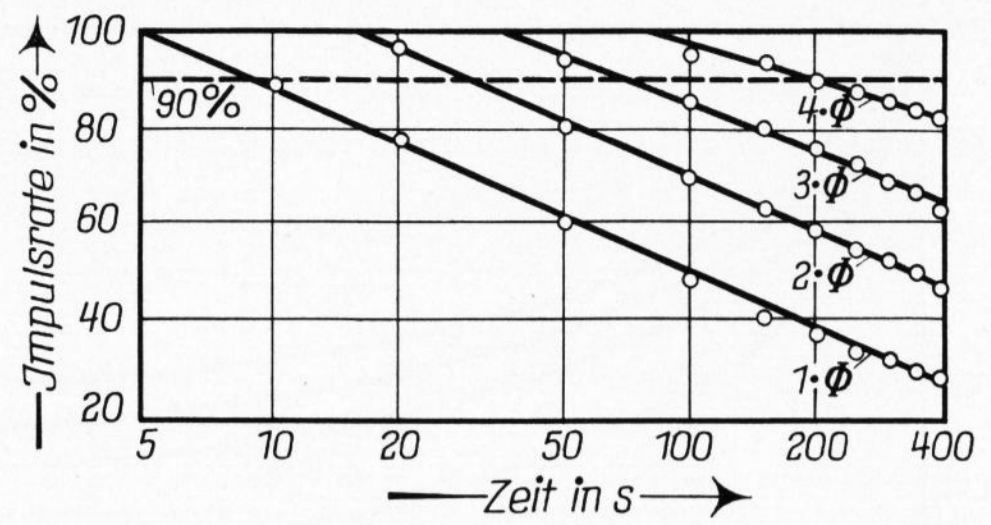


Bild 7. Einfluß des Elektronenstrahldurchmessers auf die Intensitätsabnahme der Kaliumröntgenreflexe. 16 kV, 120 nA, Silberschicht 100 Å.

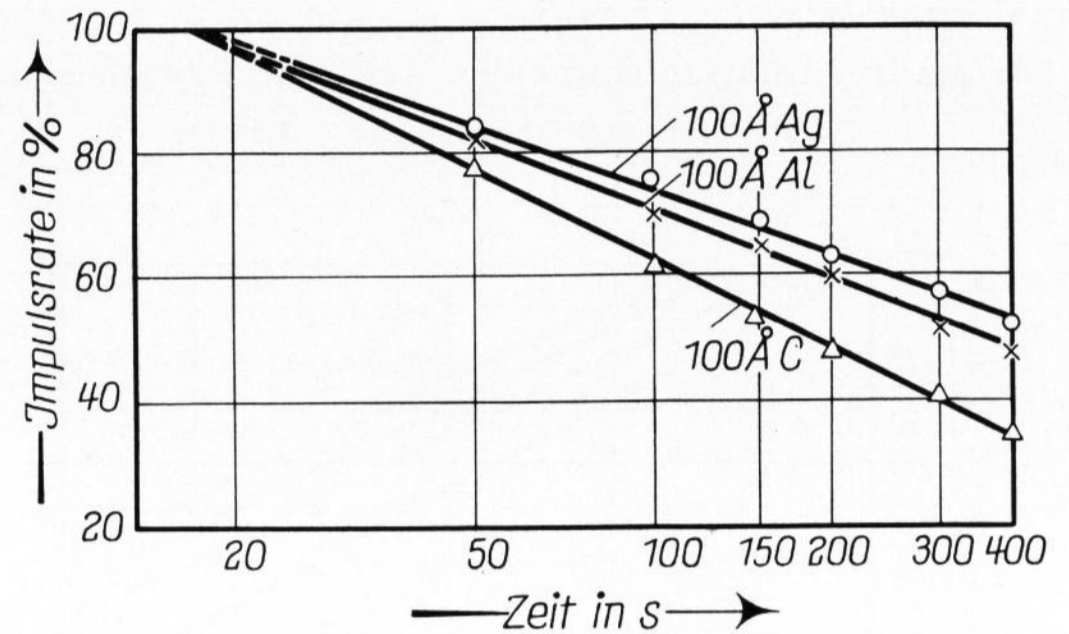


Bild 8. Einfluß des Materials der aufgedampften leitenden Schicht auf die Intensitätsabnahme. 16 kV, 50 nA; Strahldurchmesser = 1,5 µm.

Linie treffen, so wird deutlich, daß der Impulsabfall der eingestrahlten Leistung pro Fläche direkt proportional ist. Wird beispielsweise der Strahldurchmesser verdreifacht, verlängert sich die Zeitspanne, nach welcher die 90%-Linie geschnitten wird, um den Faktor 9.

2.4. Abhängigkeit vom Bedampfungsmaterial

Die bisher beschriebenen Versuche wurden parallel an Proben mit Silber-, Aluminium- und Kohlenstoffbedampfung durchgeführt. In jedem Falle ergaben sich analoge Ergebnisse.

Bild 8 zeigt den Impulsabfall mit der Zeit bei Verwendung von verschiedenem Bedampfungsmaterial. Die Beschleunigungsspannung betrug 16 kV, der Probenstrom 50 nA. Es ist deutlich erkennbar, daß die Art des aufgedampften leitenden Materials vor allem die Steigung der Geraden beeinflusst. Eine große Steigung ist aber gleichbedeutend mit einem schnellen Abfall der Impulsraten. Weiterhin ist ersichtlich, daß auch bei längeren Bestrahlungszeiten die aufgedampften leitenden Materialien den Impulsabfall bestimmen. Die Silberbedampfung ist von den hier untersuchten Materialien für die Mikroanalyse am geeignetsten, während Kohlenstoff am wenigsten geeignet ist. Aluminium liegt mit seinem Verhalten zwischen Silber und Kohlenstoff, kommt dem Silber aber sehr nahe.

2.5. Untersuchung der Kaliumverteilung im Brennkra-
ter

Mit dieser Untersuchung sollte geprüft werden, ob Kalium beim Absinken der Impulse mit der Zeit aus der Mitte des Einstrahlbereiches zum Rand des entstehenden Kraters diffundiert und sich dort anreichert. Für diese Untersuchung wurde ein Krater von 40 µm Durchmesser durch langzeitige Strahleinwirkung hergestellt. Die Ausbildung dieses Kraters glich im wesentlichen

dem von DUDEK [5] beschriebenen. Durch diesen Krater wurden mit feinsten Fokussierung (etwa $1\ \mu\text{m}$) drei Linescan-Aufnahmen gelegt. Bild 9 zeigt die drei Linescan-Aufnahmen der Kaliumintensitäten durch den Krater. Linescan a verläuft durch den Rand des Kraters, b durch das obere Drittel, während c genau durch die Mitte gelegt wurde. Am Rand des kreisförmigen Kraters konnte mit dieser Methode keine nachweisbare Anreicherung von Kalium nachgewiesen werden.

3. Diskussion

Die dargestellten Messungen der charakteristischen Röntgenreflexe des Kaliums zeigen mit fortschreitender Analysezeit einen plötzlichen Abfall der Intensität. Der Beginn dieses Abfalls kann durch Wahl geeigneter Versuchsparameter verzögert werden, so daß sich eine Periode konstanter Intensität ergibt, auch „Inkubationszeit“ genannt, in der die Zählwerte der Impulse reproduzierbar sind. Diese Inkubationszeiten konnten unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen bis auf etwa 2 min ausgedehnt werden.

Der Beginn des Impulsabfalls während einer Messung wird für Proben eines Glases im wesentlichen durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Elektronenstrahlleistung,
- Elektronenstrahldurchmesser,
- Schichtdicke des leitenden Überzugs und
- Material des leitenden Überzugs.

Dieses sind aber auch die Parameter, von denen der Aufheizprozeß des Brennflecks abhängig ist. Da Glas bei Raumtemperatur eine niedrige thermische und elektrische Leitfähigkeit besitzt, wird der Aufheizprozeß zunächst im wesentlichen von der aufgedampften leitenden Schicht bestimmt.

In Übereinstimmung mit dem Experiment lassen sich die folgenden Aussagen treffen:

1. Steigende Dicken der aufgedampften leitenden Schichten führen zu einem verlangsamten Aufheizprozeß im Glas durch bessere Wärmeleitung, die Inkubationszeit verlängert sich.
2. Eine Vergrößerung des Elektronenstrahldurchmessers vermindert die eingestrahlte Energie pro Flächeneinheit quadratisch, die Inkubationszeit wird dadurch ebenfalls quadratisch verlängert.
3. Verringert man die Elektronenstrahlleistung, so verlängert sich die Inkubationszeit in linearer Abhängigkeit.
4. Bei gleichen Schichtdicken und unter gleichen Versuchsbedingungen ist der Impulsabfall mit der Zeit, auch bei längeren Versuchszeiten, von der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit des aufgedampften Materials abhängig.

Quantitative Analysen von Alkalimetallen in Gläsern sind nur dann möglich, wenn die thermische Belastung der Probe soweit herabgesetzt werden kann, daß die Inkubationszeit länger wird als die Analysenzeit. Grundsätzlich ist das möglich durch Defokussierung des Elektronenstrahls oder durch schnelle Abtastung einer vorgegebenen Strecke. Beide Verfahren vermindern allerdings das Auflösungsvermögen der Mikrosonde. Eine weitere Methode, bei der das Auflösungsvermögen nicht herabgesetzt wird, besteht darin, die Elektronen-

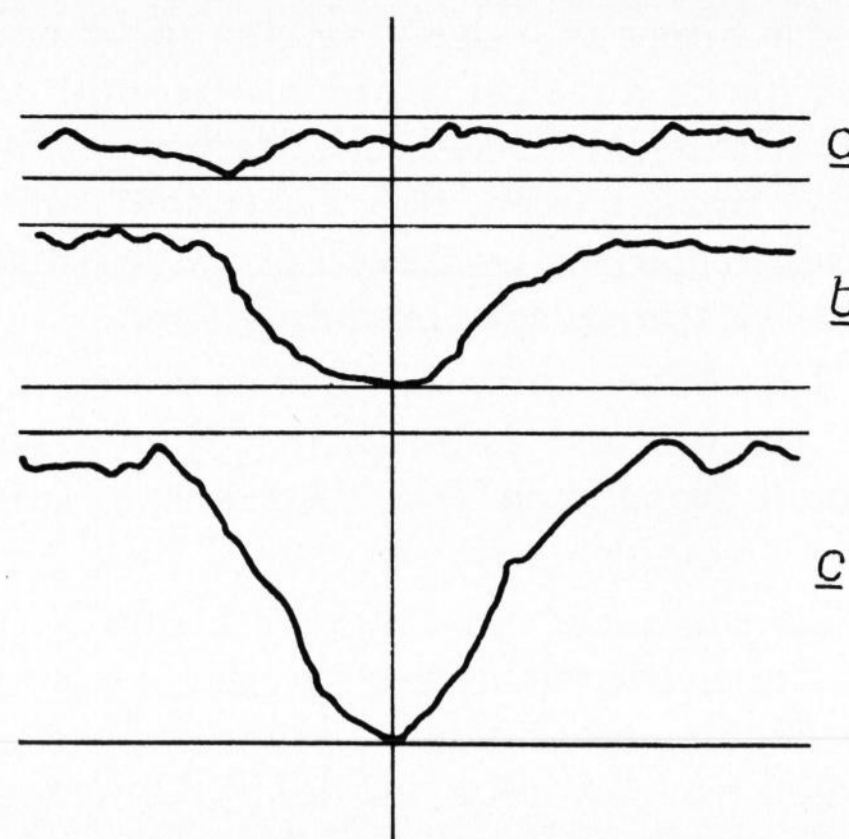


Bild 9. Kaliumverteilung in einem Ringkrater von $40\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Linescan a) verläuft durch den Rand, b) durch das obere Drittel und c) durch die Mitte des Kraters.

strahlleistung herabzusetzen. Die Wirksamkeit aller dieser Möglichkeiten wird unterstützt durch die Wahl eines thermisch und elektrisch hochleitfähigen Materials, das in optimaler Schichtdicke aufgedampft wird. KANE und WILLIAMS [6] beschreiben ein Verfahren, das mit kurzen Abtastzeiten die thermische Belastung der Probe herabsetzt.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse läßt sich die Alkalimetallionenbewegung im Glas während der Mikroanalyse folgendermaßen deuten. Das Modell von LINEWEAVER [2] gilt für das Anfangsstadium. Danach bildet sich im Eindringbereich der Elektronen eine negative Raumladung aus, die zur leitend bedampften Oberfläche ein elektrisches Feld aufbaut. Die Alkalimetallionen werden von diesem Feld angezogen, können aber zunächst nicht in größerem Umfang in das Glasinnere wandern, da deren Mobilität noch nicht ausreichend ist. Mit zunehmender Erwärmung des Glases, d. h. mit steigender Mobilität, beginnen die Alkalimetallionen jedoch zu diffundieren, und die Röntgenintensität der Alkalimetalle in der Probenoberfläche sinkt. Bild 4 zeigt diesen Prozeß, der sich zunächst beschleunigt, dann aber, bei logarithmisch geteilter Zeitachse, einen geradlinigen Verlauf annimmt. Ein weiterer Effekt, besonders zu Beginn der Aufheizung, ist das starke Absinken des elektrischen Widerstandes mit steigender Temperatur um mehrere Zehnerpotenzen, der stark von der Glaszusammensetzung abhängt. Ist die Leitfähigkeit des Glases ausreichend, kann das Feld im Glasinnern schnell abgebaut werden. Unter normalen Bedingungen der Mikroanalyse reicht der stationäre Stromtransport in der aufgedampften leitenden Oberflächenschicht aus, um hier ein negatives Feld aufzubauen [7]. Dieses Feld veranlaßt nun die Alkalimetallionen, aus dem Glasinnern an die Oberfläche zurückzudiffundieren. Dieses Modell setzt aber voraus, daß die leitende Oberflächenschicht nicht völlig beseitigt wird, wie von BOROM und HANNE-MAN [3] angenommen wird.

Bild 8 zeigt den Einfluß des Bedampfungsmaterials auf die Impulsabnahme mit der Zeit. Bei völliger Entblößung der Glasoberfläche müßte die Impulsabnahme mit der Zeit vom Bedampfungsmaterial unabhängig werden. Das ist aber nicht der Fall. Nach beendeter Mikroanalyse wurde die aufgedampfte Silberschicht abgeätzt. In einer mikroskopischen Untersuchung zeigte

sich, daß das Silber von der gesamten nicht bestrahlten Probenoberfläche abgelöst worden war und nur noch die Einstrahlbereiche metallische Reflexion aufwiesen. Es ist daher anzunehmen, daß Silber und auch andere Bedampfungsmaterialien während der Mikroanalyse teilweise in die Glasoberfläche eindiffundieren.

Diese Ergebnisse unterscheiden sich von der Deutung von BOROM und HANNEMAN [3] und bestätigen experimentell Annahmen von VASSAMILLET und CALDWELL [7].

Bei Mikroanalysen von längerer Dauer kann es zu einer Alkalimetallanreicherung in der Glasoberfläche unterhalb der leitenden Schicht kommen, wie sie auch experimentell nachgewiesen wurde [3]. Unterstützt werden kann dieser Anreicherungseffekt dadurch, daß durch die eindiffundierenden Atome des aufgedampften leitenden Materials die oberste Schicht der Glasprobe allmählich undurchlässiger wird. So fanden BOROM und HANNEMAN [3] bei ihren Untersuchungen in der Anfangsphase zunächst ein Absinken der Alkalimetallintensitäten, bevor es zu einem Anstieg kommt. Die Intensitätskurven durchlaufen damit ein Minimum. Mit diesem Modell läßt sich der Anstieg der Alkalimetallintensitäten zwanglos erklären.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit lassen allerdings den Schluß zu, daß die rückdiffundierenden Alkalimetallionen durch die dünne leitende Oberflächenschicht in das Hochvakuum des Probenraumes der Mikrosonde verdampfen. Dieser Schluß wird durch die Untersuchung des Kraters unterstützt, die Aufschluß über mögliche Kalianreicherungen an den Kraterrändern geben sollte. Bild 9 läßt keine solchen Anreicherungen erkennen.

Neben der Diffusion wird die Verdampfung der Alkalimetalle auch im Anfangsstadium der Mikroanalyse eine Rolle spielen. Wäre der Impulsabfall mit der Zeit ausschließlich auf die Diffusion der Alkalimetallionen zurückzuführen, so müßten nach vorliegenden Ergebnissen 60% der im angeregten Probenvolumen vor-

kommenden Kaliumionen innerhalb 1 min Strecken bis zu 10 μm im Glas zurücklegen. Analoge Ergebnisse lassen sich den Messungen von ESTOUR [4] entnehmen. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Natriumions unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes von 1 V/cm bei 278 °C beträgt aber nur $4,5 \cdot 10^{-8}$ cm/s [8].

Wie groß die Anteile der Diffusion und der Verdampfung am Impulsabfall sind und welche Einflüsse die Konzentration der Alkalimetalle im Probeglas und die Temperatur besitzen, bleibt noch zu prüfen.

4. Zusammenfassung

Die Messungen der charakteristischen Röntgenreflexe des Kaliums zeigen mit fortschreitender Analysenzeit einen plötzlichen Abfall der Intensität. Dieser Intensitätsabfall ist stark abhängig von dem Aufheizprozeß im angeregten Probenvolumen. Die Probenheizung und der daraus resultierende Intensitätsabfall der Röntgenreflexe können durch geeignete Wahl der Versuchsparameter wesentlich verzögert werden, so daß sich eine Periode konstanter Intensität einstellt. In diesem Bereich, der sogenannten Inkubationszeit, sind dann quantitative Mikroanalysen möglich.

Die Alkalimetallionenbewegung im angeregten Volumen der Glasprobe wird an Hand der experimentellen Ergebnisse gedeutet. Das hier zugrunde gelegte Modell setzt aber voraus, daß die leitende Oberflächenschicht nicht völlig beseitigt wird, wie von BOROM und HANNEMAN [3] angenommen wurde.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse ist es wahrscheinlich, daß neben der Diffusion die Verdampfung der Alkalimetalle in das Hochvakuum des Probenraumes der Mikrosonde beim Impulsabfall der Alkalimetallröntgenreflexe eine wesentliche Rolle spielt.

Der Dank der Autoren gilt der Stiftung Volkswagenwerk, Wolfsburg, die durch Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Elektronenstrahlmikrosonde die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

5. Literatur

- [1] VARSHNEYA, A. K.; COOPER, A. R. und CABLE, M.: Changes in composition during electron microprobe analysis of $\text{K}_2\text{O-SrO-SiO}_2$ glass. *J. appl. Phys.* **37** (1966) S. 2199.
- [2] LINEWEAVER, J. L.: Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. *J. appl. Phys.* **34** (1963) 1786 – 1791.
- [3] BOROM, M. P. und HANNEMAN, R. E.: Local compositional changes in alkali silicate glasses during electron microprobe analysis. *J. appl. Phys.* **38** (1967) S. 2406 – 2407. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 427.]
- [4] ESTOUR, H.: Observations sur la modification de verres par le faisceau électronique d'une microsonde. *Verres et Réfract.* **25** (1971) S. 11 – 17. [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) Nr. 73R0251.]
- [5] DUDEK, H. J.: Durch Ladungszufuhr bedingte Effekte in Tafelglas bei Elektronenbestrahlung. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) Nr. 1, S. 10 – 13.
- [6] KANE, W. T. und WILLIAMS, J. P. W.: System zur Erfassung und Verarbeitung von Daten mittels Elektronenmikrosonden für die mikrovolumetrische Analyse von Glas. *Silikat-J.* **11** (1972) Nr. 2/3, S. 47 – 48.
- [7] VASSAMILLET, L. F. und CALDWELL, V. E.: Electron-probe microanalysis of alkali metals in glasses. *J. appl. Phys.* **40** (1969) S. 1637 – 1643. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 245.]
- [8] HINZ, W.: Silikate. Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Berlin: VEB Verl. Bauwesen 1970. [Ref. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) Nr. R72-0135.]