



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5691

Praktische Oberflächenanalytik

**Beiträge zu einem Workshop
im Forschungszentrum Karlsruhe
vom 9. – 11. November 1994**

J. Goschnick, J. Schuricht
Institut für Radiochemie

Dezember 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5691

Praktische Oberflächenanalytik

Beiträge zu einem Workshop
im Forschungszentrum Karlsruhe
vom 9.–11. November 1994

Editoren: J.Goschnick, J.Schuricht
Institut für Radiochemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

VORWORT

Verfahren der Oberflächenanalytik haben sich in den letzten zwei Dekaden stürmisch entwickelt, ohne daß der Innovationstrend heute gebrochen wäre. Die Wechselbeziehung zwischen Anforderungen und Verfahrensfortschritten hat gerade in den letzten Jahren den Anwendungshorizont beträchtlich erweitert. Nicht nur die Erkenntnis, daß die Oberflächenregion maßgeblich Wirkungen von Festkörpern bestimmt und andererseits dem Angriff der Umgebung besonders ausgesetzt ist, hat für Umweltprozesse und technische Anwendungen immense Bedeutung. Auch der Bedarf nach adäquater Kontrolle mikrostrukturierter Produkte stimuliert die Entwicklung und Anwendung lokalisierender Analysetechniken.

Kaum ein Produkt, das nicht oberflächenbehandelt die Fertigung verläßt, keine Anwendung, die nicht Gebrauchsspuren auf der Oberfläche hinterläßt und kein Stoff, der nicht durch Reaktion mit Bestandteilen der Atmosphäre zumindest oberflächlich verändert worden wäre. Mikroelektronik, Mikrosensorik und Mikromechanik mit ihren Strukturdimensionen entwickeln gerade in jüngster Zeit exponentiell steigenden Bedarf an lokalisierender Analytik. Submikrometergroße Aerosolpartikel, die wir tagtäglich einatmen, haben häufig eine Schalenstruktur, deren Auswirkung erheblich sein kann. Letztendlich ist die quantitative dreidimensionale Analyse gefragt, die für jeden Nanometer des Festkörpers genau Art und Menge der Komponenten angeben kann. Genau das ist dynamische Oberflächenanalytik im Begriff zu leisten, denn Kombination mit Materialabtrag ermöglicht eine schichtweise Untersuchung des gesamten Festkörpers. Wegen der einfacheren Probenvorbereitung und der schnellen Messung kann dies auch eine vorteilhafte Alternative zu herkömmlichen Verfahren der Volumenanalyse sein.

Die folgende Sammlung von Vorträgen des im November 1994 in der Schule für Technik und Umwelt des Forschungszentrums Karlsruhe veranstalteten Workshops "Praktische Oberflächenanalytik" dokumentiert Prinzip und Leistungsangebot dieser analytischen Methoden und zeigt an einigen Beispielen die Vielfalt der Anwendungen.

Dr. J. Goschnick

Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

Autoren

Autoren des Forschungszentrum Karlsruhe :

Dr. C. Adelhelm, Institut für Materialforschung I
Dr. P. Althainz, Institut für Radiochemie
Dr. J.W.G. Bentz, Institut für Radiochemie
Dr. M. Bruns, Institut für Radiochemie
Dipl.-Chem. A. Dahlke, Institut für Radiochemie
Dr. W. Faubel, Institut für Radiochemie
Dr. J. Goschnick, Institut für Radiochemie
Dipl.-Chem. C.J. Häcker, Institut für Radiochemie
Dr. H. Klewe-Nebenius, Institut für Radiochemie
Dr. H. Kleykamp, Institut für Materialforschung I
Dipl.-Ing. E. Materna-Morris, Institut für Materialforschung I
Dr. G. Polzer, Institut für Toxikologie
Dr. P. Schloßmacher, Institut für Materialforschung I
Dr. J. Schuricht, Institut für Radiochemie

Gastautoren :

Dr. H. Hantsche, Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin
Dr. H. Jenett, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund
Dr. R. Kaufmann, Deutsches Wollforschungsinstitut, Aachen
Dr. K. Mieth, Forschungs- und Technologiezentrum Telekom, Darmstadt

Inhaltsverzeichnis

Was soll, was kann Oberflächenanalytik ?.....	1
Sekundärmassenspektrometrie zur Erfassung von Tiefenverteilungen	11
Schichtdickenmessung mit SNMS	27
Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse von keramischen Pulvern	33
Tiefenaufgelöste Analyse von Aerosolpartikeln mit SNMS und SIMS.....	41
Einzelpartikelanalyse von atmosphärischen Mikropartikeln	53
Herkunftsbestimmung von Feinstaubemissionen	61
Analyse von Rauchpartikeln in Brandqualm.....	69
Schnelle Bodenanalyse von historischen Abraumhalden.....	75
Oberflächenanalyse von Halbleiterstrukturen - SIMS Messungen mit hoher Tiefenauflösung	81
Tiefenprofilmessungen an Glas nach anodischem Bonden mit Kupfer	89
Prinzipien der Photoelektronenspektroskopie	97
Prinzipien und Anwendung der Augerelektronenspektroskopie	107
Zum Einsatz der Oberflächenanalyseverfahren AES, XPS und SIMS in der Materialprüfung	117
Analyse von ionischen Gläsern für elektrochemische Mikrosensoren	131
Analyse von CVD-Schichten für die Gassensorik	139
Charakterisierung von mittels Glimmentladung oberflächenmodifizierter Wolle.....	149
Korrosion an Metallen: Atmosphärische Schädigung an Metalloberflächen und Passivierung von Stählen in aggressiven Medien	159
Elektronenmikroskopische Verfahren in der Materialprüfung.....	169
Quantitative Röntgenmikroanalyse von PVC-Schichten für die Mikrosystemtechnik	181
Photothermische Analyse von Metalloberflächen nach atmosphärischer Korrosion.....	187
Anwendung des Rasterkraftmikroskops auf biologisches Material.....	193

WAS SOLL, WAS KANN OBERFLÄCHENANALYSE ?

J. Goschnick

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung: Sowohl in der Technik als auch für die Umwelt besteht steigender Bedarf an Analytik mit Ortsinformation. Sei es die Oberflächenveredelung mit Funktions- oder Dekorationsschichten, die Veränderungen von Feststoffen in der Atmosphäre oder die Mikrostrukturierung von elektronischen Bauteilen, immer sind Wirkung oder Funktion mit örtlich inhomogener Komponentenverteilung verbunden. Hier können morphologische und chemische Methoden der Oberflächenanalytik dezidiert aufklären und über die Bestimmung von Konzentrationen hinaus, Komponenten und ihre strukturelle Einbettung dreidimensional lokalisieren. Insbesondere EDX als Zusatz zur Elektronenmikroskopie, Elektronenspektroskopien (ESCA, AES) und Sekundärmaspektrometrie (SNMS, SIMS) sind inzwischen weit verbreitet für die chemische Analyse. Eine Darstellung der Prinzipien und Leistungsparameter zeigt Unterschiede für die Anwendung, Leistungsvermögen und -grenzen auf.

Schlüsselworte: Oberflächenanalytik, Tiefenauflösung, ESCA, AES, SNMS, SIMS

1. Einleitung

Verfahren der Oberflächenanalytik haben sich in den letzten zwei Dekaden stürmisch entwickelt, ohne daß der Innovationstrend heute gebrochen wäre. Die Wechselbeziehung zwischen Anforderungen und Verfahrensfortschritten hat gerade in den letzten Jahren den Anwendungshorizont beträchtlich erweitert (s. Tabelle 1). Nicht nur die Erkenntnis, daß die Oberflächenregion maßgeblich Wirkungen von Festkörpern bestimmt und andererseits dem Angriff der Umgebung besonders ausgesetzt ist, auch der generelle Wunsch nach adäquater Analyse mikrostrukturierter Körper in Umwelt und Technik stimuliert die Entwicklung und Anwendung lokalisierender Analysetechniken. Kaum ein Produkt, das nicht oberflächenbehandelt die Fertigung verläßt, keine Anwendung, die nicht Gebrauchsspuren auf der Oberfläche hinterläßt und kein Stoff, der nicht durch Reaktion mit der Atmosphäre zumindest oberflächlich verändert worden wäre. Mikroelektronik, Mikrosensorik und Mikromechanik mit ihren Strukturdimensionen entwickeln gerade in jüngster Zeit exponentiell steigenden Bedarf an lokalisierender Analytik. Submikrometergroße Aerosolpartikel, die wir tagtäglich einatmen, haben häufig eine Schalenstruktur, deren Auswirkung erheblich sein kann, da von allen Partikelkomponenten vor allem die im Oberflä-

Phänomene:			
Korrosion	Aerosolreaktionen	Heterogene	Katalyse
Biostrukturen	Optische Eigenschaften	Diffusion	
Haftverhalten	Benetzbarkeit	Tribologie	
Technologie:			
Schutzschichten	Mikropartikelemissionen	Verbindungstechnik	
Dekorationsschichten	Mikroelektronische Strukturen	Biokompatibilität	
Kontamination	Schichtpigmente	Keramische Pulver	
Glasbeschichtung	Galvanik	Oberflächenhärtung	
Materialermüdung	Funktionsglasbeschichtung	Kompositmaterial	
Tabelle 1: Auswahl von Themenbereichen, die von Oberflächenanalytik bearbeitet werden			

chenbereich in Wechselwirkung mit der Umgebung treten. Gerade deshalb ist die Tiefenstruktur ein wichtiges Merkmal, das sowohl auf Prozesse bei der Entstehung als auch beim atmosphärischen Transport schliessen läßt.

Was ist die Oberfläche für einen Praktiker überhaupt ? Nun, dem Begriff zum Trotz sicher keine dickenlose Fläche sondern ein Bereich des Festkörpers der sich für eine gewisse Tiefe an die Außenbegrenzung anschließt. Diese Tiefe ist nicht unabhängig definierbar, sondern ergibt sich vielmehr aus dem Prozeß für den der Festkörper betrachtet wird (siehe Bild 1). So kann für katalytische Gasreaktionen die äußerste Moleküllage von weniger als 1nm ($= 10^{-9}m$) den relevanten Oberflächenbereich darstellen. In anderen Fällen, wo diffusionsdichte Korrosionsschutzschichten aufgebracht wurden, werden etliche μm ($10^{-6}m$) als Oberfläche definiert. Diese Erkenntnis zeigt auch, daß Oberfläche nie statisch ist, sondern vielmehr gerade der Bereich des Festkörpers ist, der den stärksten Veränderungen unterliegt, die ja gerade die Notwendigkeit der Oberflächenanalyse begründen. Sei es nun der Verschleiß eines Produkts, die Korrosion an feuchter Luft oder das Verblässen einer Farbschicht. Dabei finden erhebliche Umsätze statt. Beispielsweise bedeutet die Korrosion eines Blechs um nur 1/10 mm pro Jahr, daß alle 10 Sekunden eine komplette Atomlage der Oberfläche umgewandelt wird.

Welche Eigenschaften sind von Interesse ? Es lassen sich die Kategorien Morphologie und chemische Zusammensetzung unterscheiden. Gefragt ist sowohl die Oberflächentopographie als auch das innere Gefüge im oberflächennahen Bereich (Korn-

größen, Poren, Risse). Da chemische Eigenschaften vom Elementinventar nur unvollständig bestimmt werden, ist häufig auch das Vorkommen von Verbindungen wesentlich für das Oberflächenverhalten. Weil die Oberfläche den Kontakt mit der Umgebung herstellt, ist die Wirkung chemischer Komponenten dort potentiell am stärksten. Diffusionstransport oder eindringendes Licht sorgt auch für Reaktion tieferliegender Komponenten, aber die potentielle Reaktivität ist abhängig von der Tiefe. Daneben kann auch die laterale Verteilung (auf der Oberfläche oder parallel zu ihr) wichtig sein. Demzufolge ist nicht nur die Identifizierung und Quantifizierung von Elementen und Verbindungen gefragt, sondern auch ihre Lokalisierung. Letztendlich ist die quantitative dreidimensionale Analyse gefragt, die für jeden Nanometer des Festkörpers Struktur sowie Art und Menge der Komponenten angeben kann. Im folgenden sollen die gebräuchlichsten Verfahren der chemischen Analytik näher betrachtet werden.

Wie werden diese analytischen Anforderungen realisiert ? Es gibt kein einzelnes Analyseverfahren, das alle Anforderungen erfüllt. Vielmehr ist eine Reihe von Verfahren im Gebrauch, die unterschiedliche Informationsbereiche abdecken. Kennzeichen aller Methoden ist die Direktanalyse des Feststoffs, da naßchemische Präparation oder Probenzerkleinerung die Ortsinformation eliminiert, und die Fähigkeit zu örtlicher Sondierung. Die meisten Verfahren basieren auf der Anregung durch Photonen, Elektronen oder schwerere Massen (Ionen oder Atome) und führen eine Untersuchung der Reaktion der Probe durch, die meist in der Emission von probeneigenen Spezies besteht oder sich in der Streuung von Primärteilchen äußert (Elektronenmikroskopie, Ionenstreuenspektroskopie). Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung.

NACHWEIS MIT → ANREGUNG MIT ↓	PHOTONEN	ELEKTRONEN	NEUTRALTEILCHEN	IONEN
PHOTONEN	RFA ^a	ESCA		LAMMA ^d
ELEKTRONEN	EMA	AES	ESD ^e	ESD ^e
NEUTRALTEILCHEN			FAB ^c -SNMS	FAB ^c -SIMS
IONEN	IBSCA ^b		SNMS	SIMS, ISS ^f

a) RöntgenFluoreszenzAnalyse: nicht erwähnt da keine Ortsauflösung; b) Ion Beam Spectroscopy for Chemical Analysis, wenig verbreitet; c) Fast Atom Bombardment; d) LaserMikrosondenMassen-Analyse, geringe stark materialabh. Tiefenauflösung; e) Elektronen Stimulierte Desorption, keine chemisch-analytische Nutzung; f) Ion Scattering Spectroscopy, selten genutzte Elementanalyse

Tabelle 2: Analyseverfahren in der Matrix von Anregung und Nachweis (besprochene Verfahren sind fett gedruckt)

Das Hauptmerkmal der Oberflächenanalytik, die Oberflächenempfindlichkeit, wird in der Regel dadurch erreicht, daß die emittierten Spezies (Elektronen, Atome oder Ionen) im Feststoff selbst nur eine sehr begrenzte Weglänge von wenigen Atomabständen zurücklegen können (siehe Bild 1). Auf diese Weise erfaßt die Analyse nur die Oberfläche in einer Tiefe von einigen Atomabständen. Seltener wird davon Gebrauch gemacht, die Anregung (z.B. mit Elektronen oder Ionen) als ortsbegrenzenden Faktor einzusetzen und emittierte Photonen nachzuweisen.

Wie kann aber ein Tiefenbereich untersucht werden, um auf wenige Nanometer genau Elemente oder Verbindungen zu orten ? Die einfache Methode des Schrägschliffs, der die Tiefendimension zur Oberfläche bringt, ist nicht ausreichend. Die Auflösung ist kaum besser als 1 µm, Destruktion und Materialeintrag durch das Schnittwerkzeug stören. Für feinste Tiefenauflösung hat sich dagegen das Sputtern, der Materialabtrag durch Ionenbeschuß (seltener durch Bombardement mit neutralen Spezies), bewährt. Entweder durch großflächigen homogenen Beschuß oder im Rasterbetrieb wird die Probe kontinuierlich schichtweise abgetragen, sodaß der zu analysierende Bereich quasi in eine Abfolge von Flächen zerlegt wird, die sukzessiv oberflächenanalytisch untersucht werden. Das Ergebnis ist ein Tiefenprofil des Feststoffs. Hier zeigt sich, daß Oberflächenanalytik trotz Namensgebung durchaus in der Lage ist, auch das Volumen eines Feststoffs zu untersuchen. Im Vergleich zu herkömmlicher Volumenanalytik wird jedoch zusätzlich zur Konzentration auch Ortsinformation gegeben. In Kombination mit lateralen Auflösungsmethoden ist schließlich eine dreidimensionale chemische Analyse möglich.

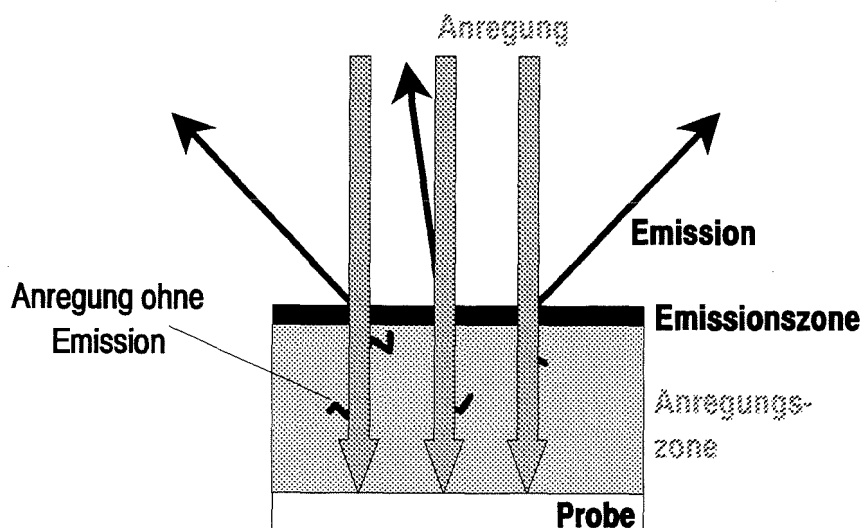


Bild 2: Prinzip der Oberflächenempfindlichkeit durch stark begrenzte Beweglichkeit der Anregungsprodukte im Festkörper

Laterale Lokalisierung wird auf zweierlei Weise realisiert. Zum einen durch Rasterverfahren, bei denen eine fokussierte Anregung Punkt für Punkt die Oberfläche abtastet, während die Detektion ohne jede Ortsauflösung ist. Zum anderen abbildende Verfahren, die umgekehrt arbeiten, die gesamte Oberfläche anregen und durch ortsauflösende, sogenannte abbildende Detektion die Lokalisation bewerkstelligen. Das erste Prinzip erlaubt bessere Auflösung, das zweite eine höhere Meßgeschwindigkeit bzw. geringere Anregungsbelastung der Probe. Schon dies zeigt, das je nach Problemstellung, eine Auswahl der geeigneten Analysemethoden getroffen werden muß.

Im folgenden sei ein Überblick über die gebräuchlichsten chemischen Analyseverfahren gegeben (Tabellarische Übersicht siehe Anhang):

2. Elektronenspektroskopische Methoden

ESCA (ElektronenSpektroskopie für die Chemische Analyse): Die Anregung erfolgt mit Röntgenstrahlung (deshalb auch XPS= X-ray Photoelectron Spectroscopy), die aus kernnahen Energieniveaus Elektronen herauslöst, deren Zahl und kinetische Energie gemessen wird. Damit lassen sich Elemente quantifizieren und ihr chemischer Zustand identifizieren, da die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons die Restenergie des anregenden Röntgenphotons darstellt, nachdem die elementspezifische Bindungsenergie zur Ablösung des Photoelektrons aufgebraucht worden ist. Die Informationstiefe, d.h. die Tiefe aus der die gemessenen Elektronen überwiegend kommen, beträgt etwa 1-5nm und wird durch die begrenzte Materiedurchtrittsfähigkeit der gemessenen Elektronen mit ca. 100-1500eV gegeben. Die zunächst auf diesen Oberflächenbereich beschränkte Analyse läßt sich in Kombination mit Sputtern zur Tiefenprofilierung einsetzen. Allerdings erfordert die große Fläche der Röntgenanregung hohe laterale Homogenität im Abtrag, um eine Tiefenauflösung unter 100nm zu erreichen. Einfache ESCA-Instrumente erreichen nur eine laterale Auflösung von mm. Seit wenigen Jahren sind aber auch Geräte auf dem Markt mit denen durch abbildende Detektion etwa 100µm erreicht werden können. Die Nachweisgrenzen liegen kaum unter 1% einer Atomlage. Die Genauigkeit der Elementbestimmung hängt sehr von der Kenntnis der Verteilung der Elemente im Bereich der Informationstiefe ab. Es lassen sich etwa 10% erreichen. Elektrisch hochisolierende Materialien erfahren starke Aufladungen und erfordern spezielle Kompensationsverfahren zur Analyse. Die Schädigung des Probenmaterials ist vergleichsweise gering. Generell nimmt zwar die Schädigung der Probe mit der Masse der Anregungsträger zu. Aber das gilt auch für die Nachweisempfindlichkeit.

AES (Auger-ElektronenSpektroskopie): Die Anregung erfolgt durch Elektronen mit einigen 1000eV und kann somit im Gegensatz zur Röntgenanregung der ESCA fein fokussiert werden. Dies ermöglicht im Rasterverfahren eine laterale Auflösung von besser als 100nm. Die Auger-Elektronen werden von den angeregten Atomen als Folge der Reorganisation des Elektronenensembles ausgesandt, nachdem bereits ein Elektron des kernnahen Bereichs das Atom verlassen hat. Ihre Elementspezifität erlaubt die Identifizierung und Quantifizierung von Elementen, doch ist selten eine chemische Speziation wie bei ESCA möglich. Die Nachweisgrenze ist etwas besser als bei ESCA und liegt bei bestenfalls 0.1at%. Für Genauigkeit der Konzentrationen und die Informationstiefe gilt das gleiche wie bei ESCA. Doch ist die lateral scharf begrenzbar Anregung von Vorteil für die Tiefenprofilierung. Hohe laterale Homogenität des Ionenbeschusses im engen Anregungsbereich ist gut zu erreichen, weswegen die erzielbare Tiefenauflösung deutlich besser als ESCA ist. Andererseits ist die Belastung der Probe höher: Die notwendige hohe Stromdichte im anregenden Strahl erwärmt den Anregungsfleck erheblich und durch den Ladungseintrag besteht mehr Neigung zu Aufladung bei elektrisch isolierenden Materialien als bei ESCA. Allerdings kann auch hier kompensiert werden.

Elektronenmikroanalyse (EMA): Ein im Zusammenhang mit der Rasterelektronenmikroskopie häufig eingesetztes Verfahren ist der Nachweis der vom Elektronenstrahl ausgelösten elementspezifischen Röntgenstrahlung. Diese ist wie die Augerelektronenemission Folge der Reorganisation des atomaren Elektronenensembles, nachdem ein Elektron des kernnahen Bereichs durch die Anregung das Atom verlassen hat. Beide Prozesse treten gleichzeitig auf, wobei die Röntgenausbeute bei den leichten Elementen ($M < \text{Bor}$) zu gering für die analytische Nutzung ist, aber zu den schweren Elementen zunimmt. Die laterale Auflösung kann aus Empfindlichkeitsgründen nicht den Möglichkeiten des Elektronenstrahls des Rasterelektronenmikroskops entsprechen. Üblicherweise ist $1\mu\text{m}$ die Grenze. Die Tiefenauflösung ist auf nur $1\text{-}2\mu\text{m}$ begrenzt, da die hohe Energie den Elektronenstrahl tief eindringen läßt und die Röntgenstrahlung keine Begrenzung darstellt. Zwei Techniken sind gebräuchlich: die energiedispersive Analyse (EDX) und die wellenlängendispersive Untersuchung der Röntgenemission (WDX). Erstere ist schneller und kostengünstiger, letztere aber etwas empfindlicher. Die Nachweisgrenzen sind sehr unterschiedlich und setzen eine Tiefenerfüllung von $1\mu\text{m}$ voraus. Während bei Bor noch etwa 10 atom% für den Elementnachweis gebraucht werden, sind für die meisten Elemente 1000ppm(EDX) bzw. 100ppm(WDX) ausreichend. Dünne Schichten mit Dicken $< 100\text{nm}$ können nicht analysiert werden. Die erreichbare Genauigkeit beträgt etwa $\pm 10\text{ atom\%}$ ohne Vergleichsprobe und kann mit Vergleichsprobe auf einige atom%

gesteigert werden. Für die Probenbelastung durch die Anregung gilt das gleiche wie für die AES.

3. Sekundärmassenspektrometrie

Hier sei nur die dynamische Betriebsweise betrachtet, die tiefenaufgelöst das (oberflächennahe) Volumen untersucht. Die alleräußerste Moleküllage kann durch die sogenannte statische Betriebsweise (nahezu ohne Materialabtrag, definitionsgemäß $< 1\%$ der äußersten Atomlage) analysiert werden. Da dies nur mit entsprechend geringem Beschuß möglich ist, sind unter diesen Bedingungen die Nachweisgrenzen erheblich geringer. Die Informationstiefe beträgt dann kaum mehr als 2 Atomlagen (0.3nm). Im dynamischen Betrieb findet eine gewisse Durchmischung der obersten Lagen statt, sodaß die effektive Informationstiefe einige Atomlagen größer ist.

SNMS (SekundärNeutralMassenSpektrometrie): Mit Ionenbeschuß (selten durch neutrale Projektile) wird die Probe zerstäubt und das abgetragene Material massenspektrometrisch auf die enthaltenen Neutralteilchen analysiert. Drei Verfahren sind gebräuchlich. Das Plasma-SNMS arbeitet mit einem HF-Plasma, das zugleich als Ionenquelle und als nachionisierendes Medium für den Nachweis der Neutralteilchen dient. Besonderer Vorteil ist hier ein großflächiger lateral homogener Abtrag und die Analysierbarkeit beliebiger auch zerklüfteter Proben ohne Verluste in Empfindlichkeit oder Tiefenauflösung, da Beschuß- und Nachweisrichtung parallel sind. Das Elektronenstrahl-SNMS, das einen Elektronenstrahl zur Nachionisation der Neutralteilchen benutzt, mit üblichen Ionenquellen auskommt und im Gegensatz zum Plasma-SNMS mit den Vakuumsprüchen der Elektronenspektroskopien kombinierbar ist. Schließlich das zukünftig wohl leistungsfähigste Verfahren ist Laser-SNMS, das mit Photoionisation vielfach einen Ionisierungsgrad von 100% erreicht, während die anderen beiden Verfahren größenordnungsmäßig nur etwa 1% erreichen und dementsprechend weniger empfindlich sind. Dennoch lassen sich mit Plasma-SNMS Nachweisgrenzen von ca. 10ppm einer Atomlage für die meisten Elemente sogar unterschreiten. Durch die Ionisation außerhalb der Probe ist der Matrixeinfluß gering und erlaubt ohne Vergleichsprobe eine Genauigkeit von $\pm 40\%$. Mit Vergleichsproben läßt sich die Fehlermarge auf $\pm 5\%$ erniedrigen. Prinzipiell sind alle Elemente nachweisbar, auch Wasserstoff. Tiefenauflösungen unter 10nm lassen sich routinemäßig erreichen. Plasma-SNMS bietet keine laterale Auflösung, während in den anderen Fällen bei separatem Bombardment im Rasterverfahren je nach Strahlbreite bis $< 1\mu\text{m}$ möglich sind. Da der Anteil der Atome im neutralen Erosionsfluß in der Regel weit überwiegt, sind keine molekularen Informationen er-

hältlich. Es liegt in der Natur der dynamischen Betriebsweise destruktiv, nämlich materialabtragend zu sein. Dies beeinträchtigt aber den Elementnachweis selten, wenn Kühlung ein Erwärmen der Probe verhindert. Elektrisch isolierende Proben müssen mit speziellen aufladungsvermeidenden Techniken gemessen werden. Geringe Aufladungen sind jedoch nicht störend, weil sie nur den Beschußstrom verringern, aber keinen unmittelbaren Einfluß auf die Neutralemission haben.

SIMS (SekundärionenMassenspektrometrie): Anregung wie bei SNMS, aber es werden die Ionen des Erosionsflusses von der Probe analysiert. Da diese im Oberflächenbereich unter Einfluß der Probenmatrix entstehen, ist ihre Bildungswahrscheinlichkeit stark von der Matrix beeinflusst. Elementquantifizierung läßt sich daher nur nach Eichung mit Vergleichsproben in den Fällen sinnvoll durchführen, wo Spurenelemente bestimmt werden sollen, deren Konzentration die Matrix nicht verändern. Allerdings sind extreme Nachweisgrenzen für viele Elemente erreichbar, die weit unter 1ppm einer Atomlage gehen können und SIMS zum empfindlichsten Verfahren der Oberflächenanalytik machen. Darüberhinaus enthält der ionische Anteil des Erosionsflusses selbst unter destruktiven dynamischen Bedingungen eine Vielzahl von molekularen Ionen, die eine weitgehende Verbindungscharakterisierung der Probe ermöglichen, bis hin zur Identifizierung von Hauptverbindungen. Diese chemische Charakterisierung geht noch über die Möglichkeiten von ESCA hinaus, da hier nicht nur chemische Zustände der Elemente probenintegral meßbar sind, sondern die Verbindungszuordnung von Elementen erfahrbar ist. Entsprechend der identischen Anregungsbedingungen ist die örtliche Auflösung analog zu SNMS. Ebenso sind elektrisch isolierende Proben nur mit speziellen aufladungsvermeidenden Techniken meßbar.

4. Vakuumbedingungen

Anregung und Nachweis geladener Teilchen erfordern Vakuumbedingungen, da die Streuung an den Gasmolekülen stört. Zusätzlich erfordert die genaue statische Analyse einer Oberfläche besonders hohes Vakuum möglichst $<10^{-9}$ mbar, da die Adsorption aus einem Gas mit 10^{-6} mbar schon in einer Sekunde eine Monolage auf der Probe erzeugen kann. Im dynamischen Analysebetrieb mit permanenten Materialabtrag sind die Anforderungen weniger strikt, da der Kontaminationsrate der Abtrag der Kontamination entgegenwirkt. Die Vakuumbedingungen bedeuten allerdings in jedem Fall die Beschränkung auf Analyten mit entsprechend geringem Dampfdruck. Feststoffe, die in normaler Atmosphäre stabil sind, genügen dieser Anforderung.

ANHANG

Leistungsdaten der Analysemethoden

	AES	ESCA	EMA	SNMS	SIMS
Informationstiefe [nm]	1-5	1-5	2000	0.3-100 ^a	0.3-100 ^a
Laterale Auflösung [µm]	<0.1	<100	1	<1	<1
Nachweisgrenze in % einer Atomlage	<1	1	-	10 ⁻³	1-10 ⁻⁵ ^b
Nicht detektierbare Elemente	H, He	H, He	H, He, Li, Be, B	-	-
Chemische Charakterisierbarkeit	-	Oxidationszustand von Elementen		-	Verbindungsnachweis
Tiefenauflösung [nm] im dynam. Betrieb	100	10	-	<10	<10

a) je nach verwendeter Beschußenergie

b) sehr vom nachzuweisenden Element und den Beschußbedingungen abhängig

SEKUNDÄRMASSENSPEKTROMETRIE ZUR ERFASSUNG VON TIEFENVERTEILUNGEN

J. Goschnick

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung: Die Wirkung von Komponenten eines gemischten oder strukturierten Festkörpers aus Umwelt oder Technik hängt vom Abstand zur Oberfläche ab. Deshalb ist zur umfassenden Charakterisierung von Wirkung und Eigenschaften über die Bestimmung von Konzentration hinaus, die Ermittlung von Tiefenverteilungen unabdingbar. Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) sind dazu leistungsfähige Werkzeuge. Plasma-SNMS ermöglicht eine Vollelementanalyse in etwa 20min mit Nachweisgrenzen bei 10ppm (Metalle) und etwa 10nm Tiefenauflösung. Trotz des Materialabtrags und der damit verbundenen Destruktion liefert SIMS viele molekulare Sekundärionen, die zur chemischen Charakterisierung eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft hat sich ein Verfahren der Signalmusteranalyse bi- und triatomarer Sekundärionen herausgestellt, mit dem eine chemische Charakterisierung in beliebiger Tiefe durchgeführt werden kann. So ist z.B. auf der Basis der Ionen C_2^- , CN^- , CNO^- und O_2^- die Erkennung und Unterscheidung verschiedenster stickstofforganischer Verbindungen möglich. Andererseits sind sogar quantitative Bestimmungen, wie des organischen Chlorgehalts mit CCl^- durchführbar.

Schlüsselworte: SNMS, SIMS, Tiefenprofil, Elementanalyse, Verbindungsanalyse

1. Einleitung

Die Wirkung von Komponenten der Oberflächenregion hängt davon ab, wie nahe sie der Oberfläche sind. Die Tiefenverteilung der chemischen Zusammensetzung hat deshalb essentielle Bedeutung für das Verhalten eines Festkörpers. Angesichts der vielen Oberflächenveredelungen sei es zu Schutz- und Dekorationszwecken oder zur Erzielung einer bestimmten Oberflächenfunktionalität ist eine chemische Tiefenprofilierung zur Kontrolle von Entwicklung und Produktion unverzichtbar. Aber gleichermaßen entwickeln Feststoffe in der Umwelt eine Schichtstruktur, die nicht nur auf das zukünftige Verhalten schliessen läßt, sondern auch Informationen über Wechselwirkungen des Festkörpers in der Vergangenheit liefert. So finden sich auf einem durch Verbrennung entstandenen Aerosolpartikel, ein Rußkern und darauf

möglicherweise verschiedene beim Abkühlen gebildete Kondensatschichten, wovon die äußerste Auskunft über Reaktionen beim Transport des Partikels durch die Atmosphäre gibt. Da das Elementinventar insbesondere bei organischen Feststoffen nur unvollständig chemische Zustände wiedergibt, ist neben tiefenaufgelöster Elementquantifizierung auch eine Verbindungscharakterisierung wünschenswert.

2. Tiefenprofilierung

Eine solche Tiefenprofilanalyse läßt sich mit Sekundärmassenspektrometrie realisieren, die hohe Empfindlichkeit mit großer Meßgeschwindigkeit verbindet. Das Prinzip beruht auf durch Ionenbeschuß zerstäubtem Probenmaterial, das massenspektrometrisch analysiert wird. Seltener wird für diesen als Sputtern bezeichneten Materialabtrag ein Bombardement mit neutralen Spezies eingesetzt. Die Analyse des neutralen Anteils ist als SNMS (SekundärNeutralMassenSpektrometrie) bekannt, während die Untersuchung der ionischen Fraktion SIMS (SekundärIonen-Massen-Spektrometrie) genannt wird. Werden die massenspektrometrischen Signale gegen die Zerstäubungszeit und damit mit zunehmender Tiefe aufgezeichnet, erhält man zunächst ein relatives Tiefenprofil. Hohe Güte des Tiefenprofils setzt voraus, daß das gesamte vom Massenspektrometer analysierte Probenmaterial zu einer bestimmten Zeit auch aus ein und derselben Tiefe stammt. Dies wird dadurch erreicht, daß der Beschuß über den gesamten Analysebereich sehr homogen erfolgt, d.h. ein im kompakten Körper sich ausbildenden Krater einen möglichst ebenen Boden besitzt. Unter diesen Bedingungen läßt sich eine hohe Tiefenauflösung erzielen, die mit üblicher Technik heutzutage routinemäßig 10nm beträgt. Ein Tiefenprofil mit absoluter Tiefenskala wird erhalten, wenn die Zeit mit einer Erosionsrate [nm/sec] in Tiefenwerte umgerechnet wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Erosionsrate eine materialspezifische Größe ist und sich mitunter auch mit zunehmender Tiefe erheblich ändern kann. Wie, insbesondere für Mikropartikel mit ihren irregulären Oberflächen, Erosionsraten ermittelt werden können, bzw. wie die Tiefenskalierung im einzelnen vor sich geht, wird in einem gesonderten Beitrag zum Workshop dargestellt [1].

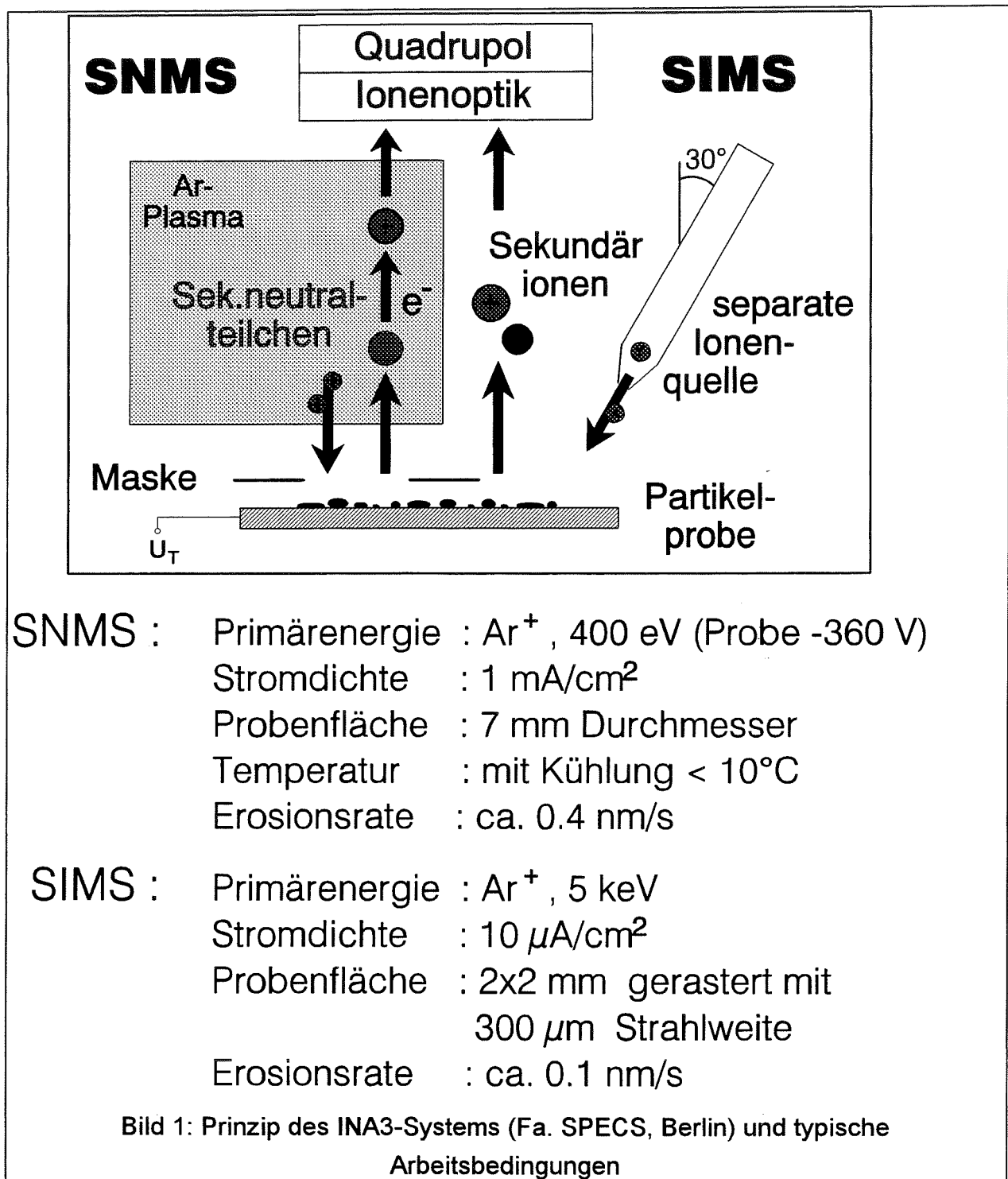
Im Gegensatz zur statischen Betriebsweise, die nur die äußerste Atomlage des Feststoffs untersucht, erlaubt die hier besprochene dynamische Betriebsweise der Sekundärmassenspektrometrie, durch den substantiellen Materialabtrag prinzipiell jede Tiefe zu analysieren. Dabei müssen aber die Folgen der mit dem Materialabtrag unvermeidlich verbundenen Destruktion in Kauf genommen werden. Nun stellt sich zwar nach kurzer Zeit des Beschusses ein stationärer Zustand ein, das sogenannte Sputtergleichgewicht, in dem einige Atomlagen der Oberfläche chemisch verändert

sind. Doch muß einerseits aus Masseerhaltungsgründen im Sputtergleichgewicht der analysierte Materialfluß wie die Probe direkt unter der veränderten Zone zusammengesetzt sein [2]. Andererseits ist für die Erkennung des ursprünglichen Zustands nicht unbedingt dieser selbst notwendig. Es ist durchaus hinreichend für die Analyse, wenn sich aus den veränderten Verhältnisse eindeutig der ursprüngliche Zustand ablesen läßt.

3. SNMS

Obwohl SIMS bereits gegen Ende der 60er Jahren anfang in der Feststoffanalytik Verbreitung zu finden [3], hat die zusätzlich notwendige Nachionisationstechnik dazu geführt, daß SNMS erst in den 80er Jahren eine größere Anwendergemeinde fand. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß SNMS mit exzellenter Tiefauflösung, hochempfindlich und gut quantifizierbar Elementanalysen von beliebigem Probenmaterial zu liefern vermag [4,5]. Insbesondere komplexe Materialien wie Proben aus der Umwelt sind zuverlässig auf ihr Elementinventar analysierbar [6,7].

Eine einfache Anlage, die sowohl Plasma-SNMS als auch SIMS gestattet, ist im Bild 1 schematisch dargestellt. Instrumentelle Details sind in [8] nachzulesen. Das Hochfrequenzplasma dient zum einen als Ionenquelle für das Bombardement der Probe, zum anderen als nachionisierendes Medium. Üblicherweise wird Argon bei einem Druck von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ mbar benutzt. Der Beschuß der Probe wird erreicht, indem ein negatives Potential an die Probe gelegt wird, das Ionen aus dem Plasma extrahiert und auf die Probe beschleunigt. Das damit zerstäubte Probenmaterial wird ins Plasma emittiert, wobei durch Stoß mit Plasmaelektronen die Neutralteilchen zu etwa 1% ionisiert werden. Positive Sekundärionen werden vom negativen Potential zurückgehalten, nur der kleine Anteil negativer Sekundärionen kann neben den neutralen Spezies die Probe verlassen. Nach Eintritt in die Analysensektion sorgt die als Energiebandfilter wirkende Ionenoptik für eine Diskriminierung thermischer Ionen und rückgestreuter Projektile hoher Energie, während die nachionisierten gesputterten Neutralteilchen mit mittlerer Energie um einige eV zum Quadrupolmassenfilter geführt werden. Die negativen Sekundärionen werden gleichfalls ausgeblendet.



Das Signalinventar von SNMS-Spektren für zwei exemplarische Substanzen bei Beschuß mit 400eV Argonionen ist in Bild 2 dargestellt. Es dominieren die atomaren Signale der vorkommenden Elemente, die prinzipiell alle nachgewiesen werden können. Praktisch nur bei organischen Substanzen werden molekulare Neutralteilchen mit nennenswerten Intensitäten gefunden, wovon das CH mit 10-20% der C-Intensität die höchste relative Intensität aufweist. Ansonsten sind molekulare Signale mit

höchstens 1% der Gesamtintensität (meist viel weniger) in den Spektren zu finden und beruhen immer auf biatomaren Spezies. Insofern sind SNMS-Spektren auch bei komplex zusammengesetzten Proben übersichtlich und lassen das Elementinventar auf einen Blick erkennen.

Die Bestimmung der Elementkonzentrationen geht von Bedingungen des Sputtergleichgewichts aus (s. oben). Dann entspricht die Zusammensetzung des analysierten Erosionsstroms der des Probenmaterials unter der veränderten Oberflächenebene. Vorausgesetzt der Erosionsstrom enthält ausschließlich Atome, also weder Ionen oder molekulare Aggregate, gilt für den Zusammenhang zwischen atomarer Intensität I_A (Summe aller Isotope) eines Elements und seiner atomaren Konzentration C_A in der Probe:

$$I_A = Y \cdot I_p \cdot C_A \cdot D_A^o \quad \text{mit} \quad D_A^o = \alpha_A \cdot T(M_A) \cdot G \quad (1)$$

Y Sputterausbeute der Probe (gesputterte Atome pro Projektil)

I_p Beschußstrom D_A^o Detektionsfaktor des Elements A, α_A effektive atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit, $T(M_A)$ masseabhängige Transmission, G instrumentelle Konstante.

Relationen der atomaren Intensitäten (hier der Elemente A und B) repräsentieren somit Konzentrationsverhältnisse:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{D_B^o}{D_A^o} \quad \text{bzw.} \quad \frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot [D_B(A)]^{-1} \quad (2)$$

Die zur Berechnung der Elementkonzentrationen notwendigen relativen Detektionsfaktoren $D_B(A)$ können aus Proben bekannter Zusammensetzung, z. B. Reinstoffen mit definierter Stöchiometrie erhalten werden. So ergibt die Verbindung A_aB_b den Relativen Detektionsfaktor (RDF) von A bezogen auf B :

$$D_B(A) = \frac{D^o(A)}{D^o(B)} = \frac{I(A)}{I(B)} \cdot \frac{b}{a} \quad (3)$$

Für Elemente, die nicht in einer Verbindung kombiniert sind, läßt sich aus RDF's von 2 Verbindungen AB und RB ein Detektionsfaktor mit verändertem Bezugselement berechnen:

$$D_R(A) = D_B(A) \cdot D_R(B) \quad (4)$$

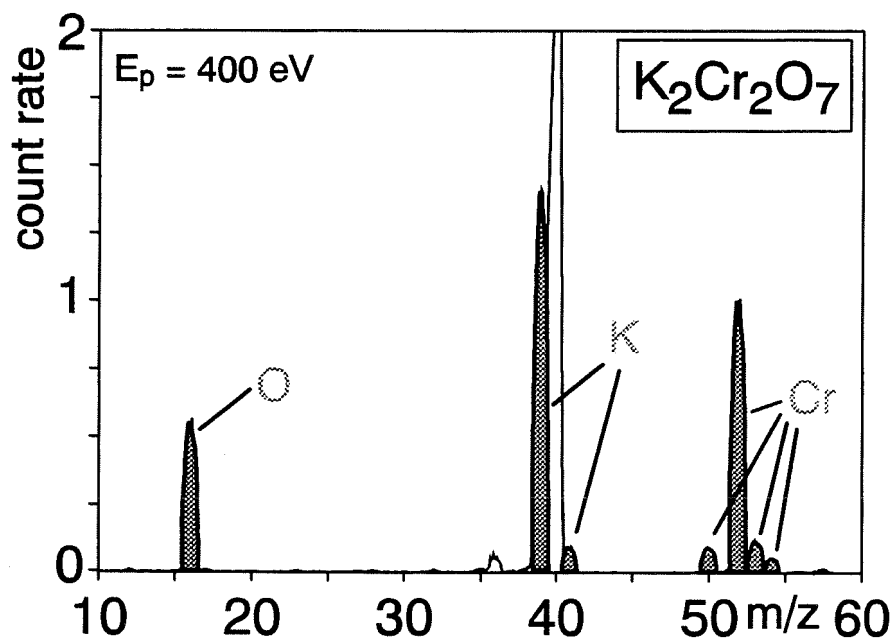
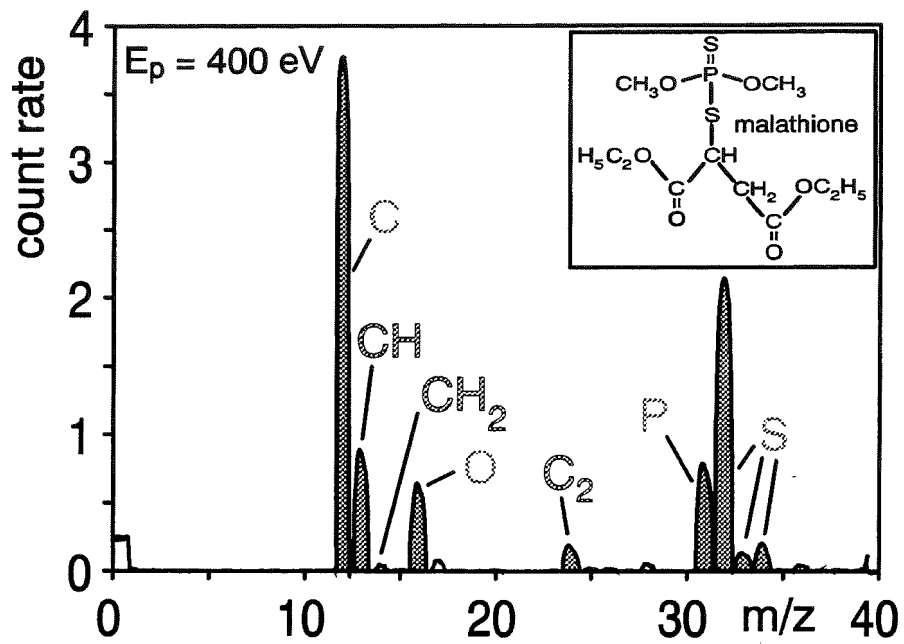


Bild 2: Signalinventar von SNMS am Beispiel von 2 Substanzen

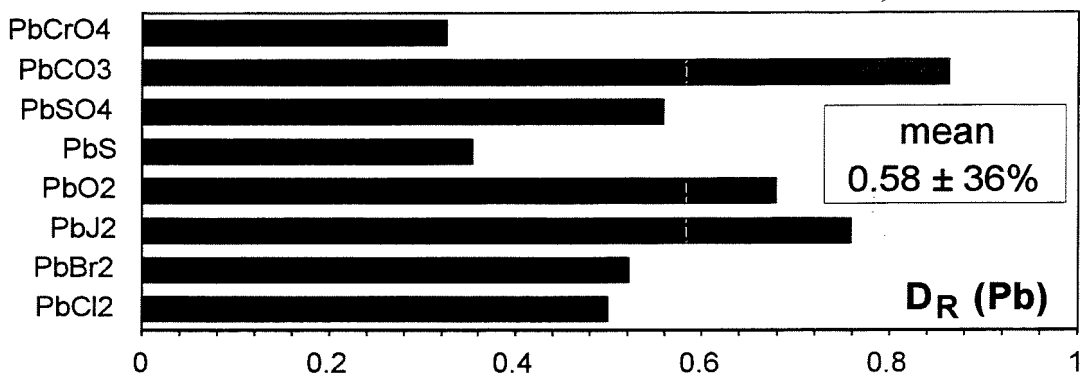
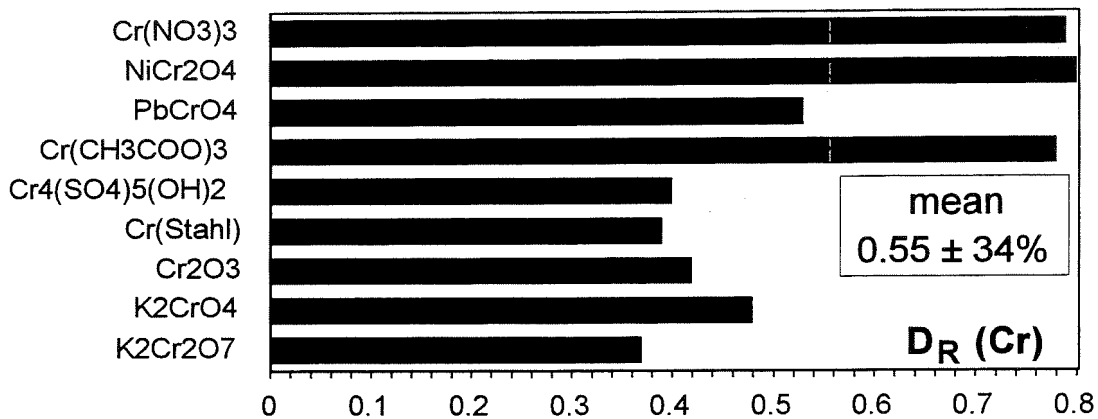


Bild 3 : Relative Detektionsfaktoren für Chrom und Blei in verschiedenen Verbindungen unter Beschuß mit 400eV-Argonionen.

Auf diese Weise ist leicht eine Tabelle von RDF's mit gemeinsamen Bezugselement erstellbar. Eine solche Eichung zeigt aber auch, daß die SNMS-Elementdetektion eine gewisse Matrixabhängigkeit besitzt. Man findet nämlich eine moderate Variation der RDF eines Elements abhängig vom Bindungspartner, d.h. der Wert von $D_B(A)$ ist für die Verbindungen AX und BX etwas anders als bei AY und BY:

$$\left[\frac{D^o(A)}{D^o(X)} \right]_{AX} \cdot \left[\frac{D^o(X)}{D^o(B)} \right]_{BX} \neq \left[\frac{D^o(A)}{D^o(Y)} \right]_{AY} \cdot \left[\frac{D^o(Y)}{D^o(B)} \right]_{BY} \quad (5)$$

Bild 3 zeigt für Chrom- und Bleiverbindungen bei 400eV-Argonbeschuß die typische Variation des Metalldetektionsfaktors von ca. $\pm 35\%$ um das Mittel. Bei einer unbe-

kannten Probe z.B. ein Umweltfeststoff, wo ein Satz globaler gemittelter Detektionsfaktoren eingesetzt werden muß, ist dieser Matrixeffekt hauptverantwortlich für die begrenzte Genauigkeit der mit SNMS bestimmten Elementkonzentrationen. Mit einer Vielzahl von zertifizierten Umweltstandardproben wurden mittlere Abweichungen von ca. 40% bei 400eV-Beschuß gefunden. Höhere Beschußenergien mit verminderter Tiefenauflösung erlauben das Erreichen von etwa 25% Genauigkeit ohne Matrixanpassung der RDF [9]. Ist Anpassung der RDF mittels Vergleichsproben möglich, läßt sich eine weit bessere Genauigkeit von etwa 5% erreichen. Die Tests mit den zertifizierten Umweltproben (siehe Bild 4) zeigen auch, daß die Nachweisgrenzen für Metalle bei Atomkonzentrationen von $\leq 10\text{ppm}$ liegen.

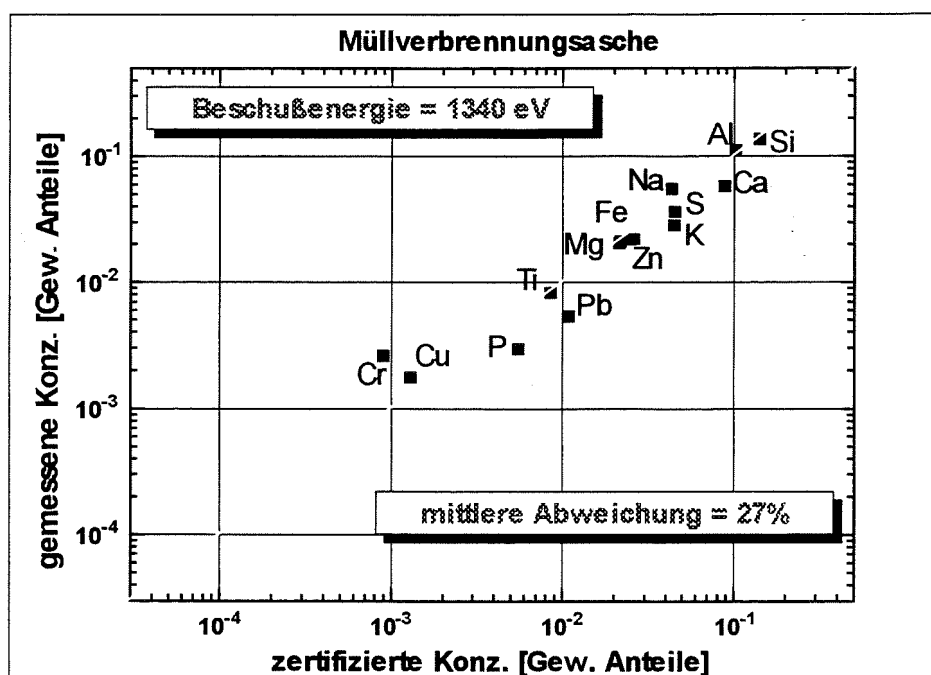


Bild 4: Soll/Ist-Vergleich der mit SNMS ohne Matrixanpassung bestimmten Elementkonzentration mit den zertifizierten Konzentrationen eines Umweltstandards

Daß die Voraussetzung der überwiegend atomaren Emission in guter Näherung zutrifft zeigt Bild 5. Die Auftragung der aus Reinstverbindungen bestimmten und vielfach über mehrere Verbindungen gemittelten RDF, die um die Masseabhängigkeit der Transmission korrigiert sind, gegen die effektive atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit zeigt deutliche Proportionalität (Steigung=1 in bilogarithmischer Darstellung). Wären erhebliche Anteile des Erosionsflusses molekular oder ionisch, würde keine Proportionalität zur atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeit bestehen.

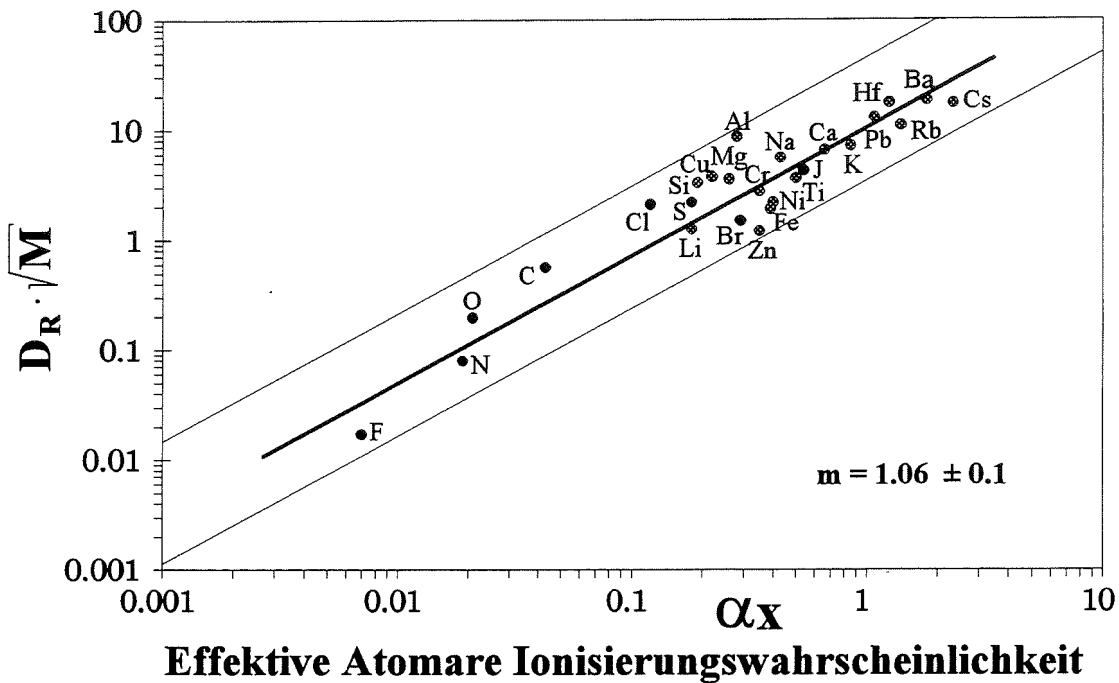


Bild 5: Darstellung der relativen Detektionsfaktoren nach Korrektur um die Masseabhängigkeit der Transmission gegen die effektive atomare Ionisierungswahrscheinlichkeit berechnet nach Wucher [10].

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die von Wucher [10] für Plasma-SNMS berechneten α -Werte Unsicherheiten in der Größenordnung von 40% aufweisen.

Die Darstellung zeigt auch, daß der Matrixeffekt nicht in einem Defizit der atomaren Signale durch Emission negativer Sekundärionen bestehen kann, da dann besonders die Elemente hoher Elektronegativität wie F, O und Cl, die leicht negative Ionen bilden, vergleichsweise niedrige Detektionsfaktoren haben müßten. Vielmehr dürfte der Matrixeffekt auf verbindungsabhängigen Energieverteilungen der emittierten Spezies beruhen. Besonders die Emission von Atomen mit niedrigen Energien im thermischen Bereich, deren Nachweis ja instrumentell unterdrückt wird (s. oben), dürfte wesentlich zum Matrixeffekt beitragen. Ferner sind vom Bindungspartner abhängige Unterschiede der Energieverteilung und der Winkelverteilung von emittierten Atomen für den Matrixeffekt verantwortlich. Hier ist ein neues Verfahren in Entwicklung, das zumindest die Unterschiede der Energieverteilung berücksichtigt und so den Matrixeffekt deutlich vermieden wird.

4. SIMS

Es ist klar, daß die Bestimmung des Elementinventars in vielen Fällen nicht ausreichen kann, den Informationsbedarf voll abzudecken. Es sind ja Verbindungen und nicht nur die Elemente, die chemische Eigenschaften definieren. Besonders im Fall von organischen Feststoffen ist die Elementinformation wenig hilfreich. Informationsbedarf dieser Art ist vorteilhaft mit SIMS zu decken. Dagegen ist SIMS für die Elementanalytik nur bedingt einsetzbar. Die Bildungswahrscheinlichkeit atomarer Sekundärionen ist wegen ihrer Entstehung im Bereich der Oberfläche so stark matrixabhängig [3], daß eine Elementquantifizierung auf dieser Basis nur für die Spurenanalytik (keine Matrixänderung, Eichung mit Vergleichsproben möglich) in Betracht kommt, dann aber häufig mit den besten Nachweisgrenzen aller oberflächenanalytischen Methoden [11]. Andererseits sind Sekundärionen zu einem weitaus größeren Anteil molekular als neutral emittierte Teilchen, sodaß sie ein großes Potential zur Verbindungscharakterisierung darstellen. Obwohl der für den dynamischen Betrieb notwendige Materialabtrag natürlich destruktiv auf Festkörper wirkt, sind bei genügend hoher Konzentration sogar noch Molekülionen z.B. von Salzen erkennbar, die die Identifizierung der Verbindungen ermöglichen [12,13]. So liefert NaNO_3 ein Na_2NO_3^+ -Signal, NaCl ein Na_2Cl^+ oder Ammoniumsulfat ein $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$. Aber diese Molekülionen sind in Proben mit komplexer Zusammensetzung (wie z.B. Umwelt- oder Bodenproben) nicht einfach zu identifizieren und wegen geringer Bildungswahrscheinlichkeiten nur für Hauptkomponenten zu verwenden.

Eine viel umfassendere Verbindungscharakterisierung ohne Probleme der Signalidentifikation bietet dagegen die Auswertung der kleinsten molekularen Sekundärionen. Diese im Institut für Radiochemie entwickelte Methode benutzt statt der herkömmlichen Analyse unter Ausnutzung größter Molekülionen, Signalmuster der beim Sputtern entstehenden kleinsten molekularen Ionen zur Verbindungscharakterisierung. Da diese bi- und triatomaren Ionen im dynamischen Betrieb die höchsten Intensitäten der molekularen Sekundärionen aufweisen, ist auf beliebiger Tiefe im Feststoff eine Verbindungscharakterisierung mit hoher Empfindlichkeit möglich. Der Detaillierungsgrad der molekularen Information kann durch Zahl und Signifikanz der zur Signalmusteranalyse herangezogenen Sekundärionen grob oder sehr differenziert sein. Im Gegensatz zur üblichen Vorgehensweise der klassischen Analytik auf ausgewählte Gruppen von Verbindungen zu prüfen, ergibt sich eine umfassende chemische Charakterisierung, was besonders für komplexe Umweltproben von Vorteil ist.

Ein Beispiel soll diese Vorgehensweise demonstrieren: Stickstoff kommt in Umweltproben in verschiedenster chemischer Einbettung vor, so als Ammoniumverbindung, als Nitrat oder in Form organischer Verbindungen. Ammoniumverbindungen emittie-

ren mit hohen Intensitäten NH_x^+ . Die negativen Sekundärionen lassen Nitrat eindeutig am Signalmuster von NO^- , NO_2^- und NO_3^- erkennen. Davon wieder deutlich zu unterscheiden sind stickstofforganische Verbindungen, die stark CN^- emittieren, wie der Vergleich von Pyren und Nitropyren im Bild 6 klar zeigt. Aufgrund der geringen Massenauflösung ist zwar auf Masse 26D bei allen Kohlenwasserstoffen ein Signal des C_2H_2^- , doch immer in geringer Intensität im Vergleich zu C_2^- , dem dominierenden Signal aller organischen Verbindungen.

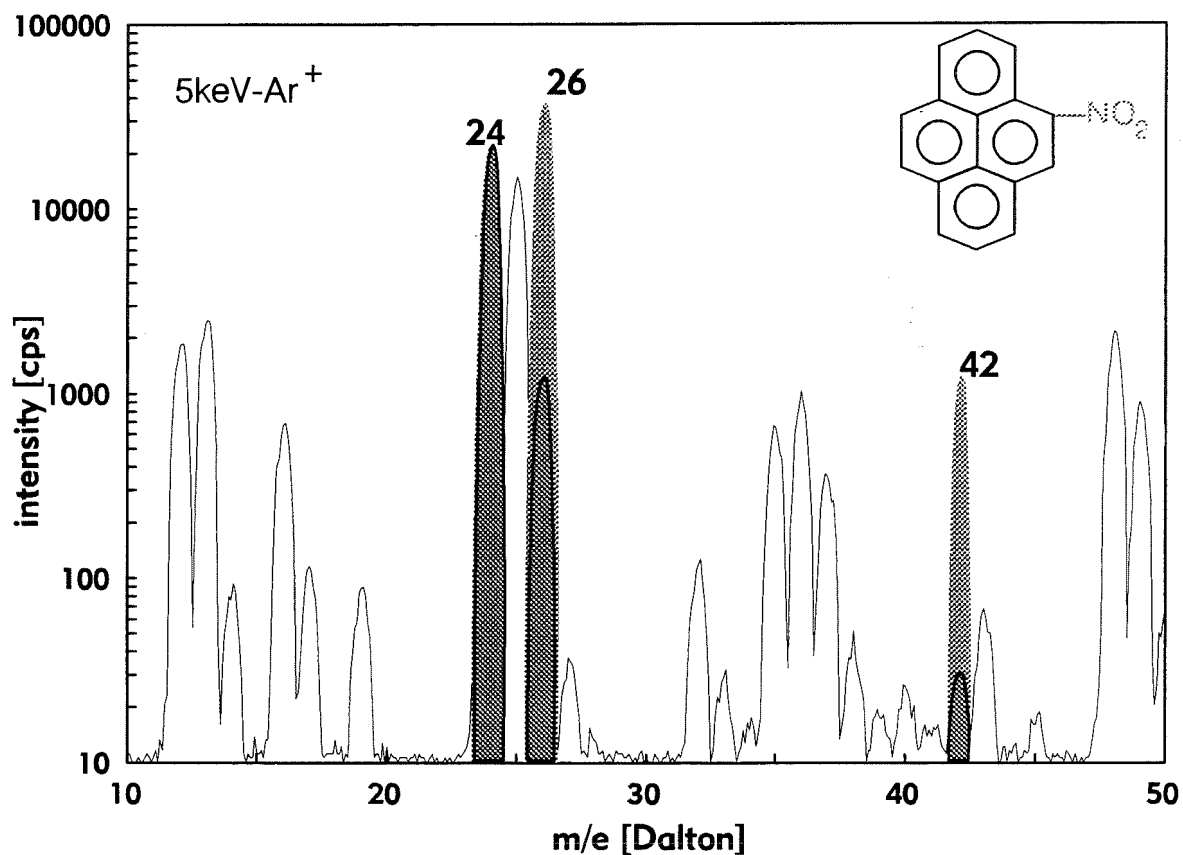
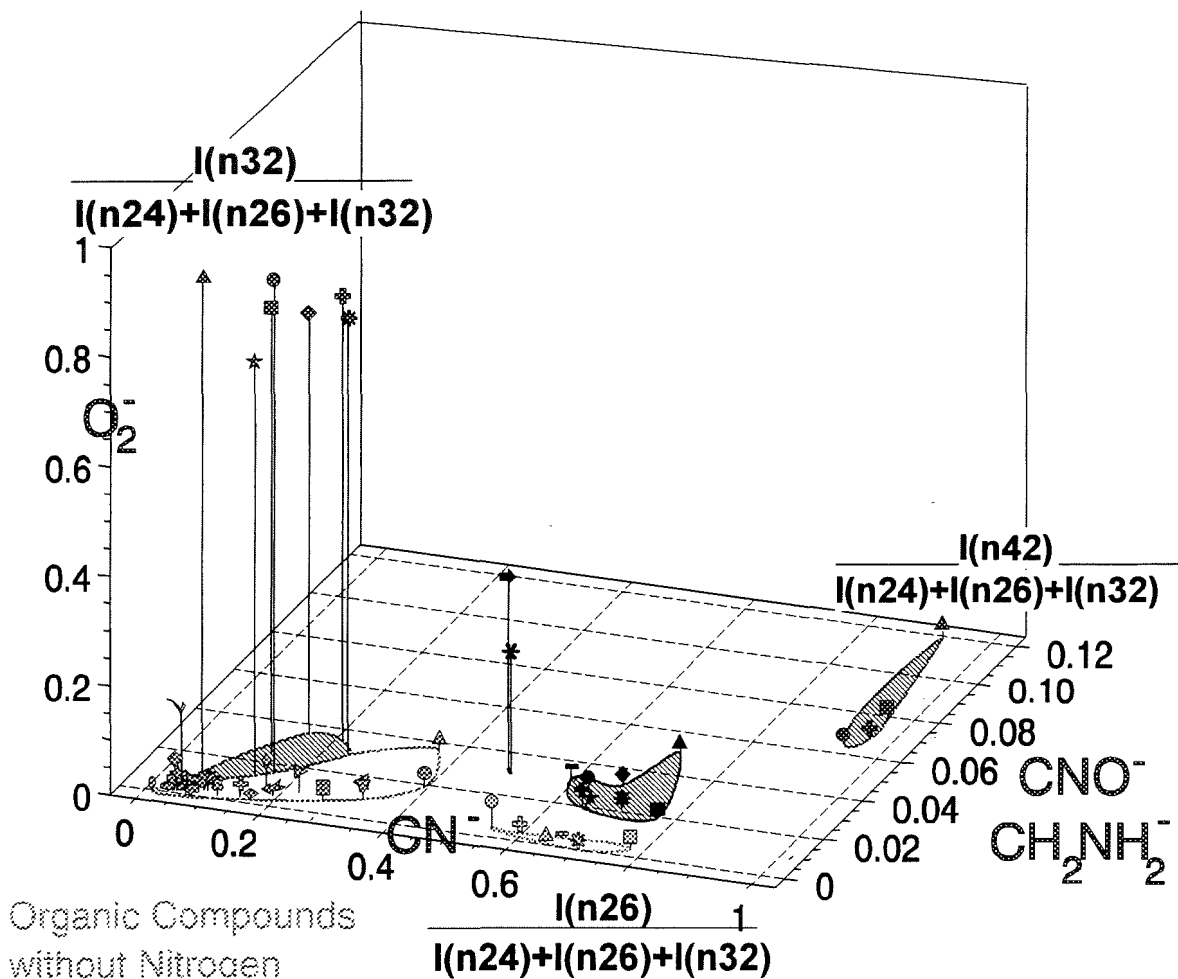


Bild 6: Spektrum der negativen Sekundärionen von Pyren und Nitropyren bei Anregung mit 5keV Argonionen unter dynamischen Bedingungen ($0.1\text{mA}/\text{cm}^2$). Die Signale sind auf gleiche intensitäten bei Masse 26D (C_2^-) normiert.

Nimmt man weitere Signale hinzu, kann der organische Stickstoff weiter spezifiziert werden. Man sieht an Bild 6 auch, daß die Nitrogruppe zu einem Signal bei Masse 42D führt, was von CNO^- herrührt. Auch hier liefern andere organische Stoffgruppen Signale, wie die reinen Kohlenwasserstoffe (C_3H_6^-) und z.B. Aminoverbindungen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2^-$), doch erstere mit sehr niedriger Intensität und letztere immerhin mit deutlich geringerer relativer Intensität als die Nitroverbindungen. Auch Amide erge-

ben ein Signal an dieser Stelle, doch diese zeigen wieder im Gegensatz zu allen anderen stickstofforganischen Verbindungen ein hohes O_2^- -Signal bei Masse 32D. Jede Substanzklasse stickstofforganischer Verbindungen hat offenbar ein für die Stickstoffeinbindung spezifisches Signalmuster, mit dessen Hilfe der organische Stickstoff chemisch klassifiziert werden kann. In Bild 7 sind für eine Vielzahl von Verbindungen die relativen Intensitäten der Massen 26, 42 und 32D bezogen auf eine Normintensitätssumme die zusätzlich die C_2^- -Intensität enthält, gegeneinander in einer dreidimensionalen Darstellung aufgetragen. Jeder Punkt in diesem Diagramm repräsentiert ein bestimmtes Signalmuster. Es zeigt sich klar, daß Verbindungen mit unterschiedlicher Stickstoffeinbindung auch unterschiedliche Signalmuster aufweisen und umgekehrt Substanzen mit gleicher Stickstoffchemie eine Punktgruppe mit ähnlichen Signalmustern bildet. Die Einordnung des SIMS-Intensitätsmusters einer Probe in dieses Diagramm, die nach SNMS-Messungen Kohlenstoff und Stickstoff enthält, läßt schnell erkennen, ob eine stickstofforganische Verbindung vorliegt und welcher Art dieser Stickstoff ist.

Dieses Verfahren ist durchaus auch zur Charakterisierung der chemischen Einbettung anderer Elemente geeignet. So können Halogene in organischen Verbindungen an Hand des CX^- erkannt werden [14] und als organische Chlor quantifiziert werden. Bild 8 zeigt, daß das Intensitätsverhältnis $I(CCl^-)/I(C_2^-)$ dem Konzentrationsverhältnis Chlor:Kohlenstoff proportional ist. Aber auch die Art von Kohlenstoffverbindungen kann erkannt werden, wenn das Muster der Ionen C^- , CH^- , C_2^- und C_3^- betrachtet wird. Carbonat, gesättigte Kohlenwasserstoffe, hochvernetzte Kohlenwasserstoffe und Grafit können unterschieden werden [15]. Ähnlich kann drei-(nicht toxisch) und sechswertiges Chrom (toxisch, cancerogen) auf der Basis der Ionen Cr_2^+ , CrO^+ und Cr_2O^+ unterschieden werden [16]. Demnach stellen die Muster der kleinen molekularen Sekundärionen, obwohl unter destruktiven Bedingungen des dynamischen Betriebs erhalten, einen Indikator vorherrschender atomarer Konstellationen dar, der dazu benutzt werden kann, in beliebiger Tiefe der Probe eine chemische Charakterisierung zur Ergänzung der durch SNMS bestimmten Elementzusammensetzung zu erhalten.



Organic Compounds
without Nitrogen

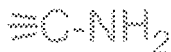
- ⊕ Graphite
- ▣ Phenanthrene
- ▢ Fluoranthene
- ⊛ Pyrene
- ⊖ Chrysene
- ⊛ Perylene
- ⊛ Benzo[a]anthracene
- ⊛ Benzo[ghi]perylene
- ▣ Heneicosane
- ⊖ Hexacosane
- ⊛ Triacosane
- ▣ Tetracontane
- ⊖ 1-Naphtole
- ⊖ Stearic acid
- ⊖ Sodlum stearate
- ⊛ Phenanthrene-9-aldehyde
- ▣ Pyrene-1-aldehyde
- ⊖ Benzoantraquin-1,2-one
- ⊛ Chrysenequin-1,4-one
- ⊖ 1-Chloroantraquin-9,10-one
- ▣ 2-Chloroantraquin-9,10-one
- ▣ Chloranile
- ⊖ Lindane
- ⊖ Heptachlor
- ▣ Tetrabromophenol blue
- ⊖ Bromothymole blue
- ▣ Benzo[a]naphto[2,1-d]thiophene

Nitrocompounds



- ▲ 9-Nitroanthracene
- 2-Nitrofluoranthene
- ⊕ 1-Nitrofluoranthene
- 1-Nitropyrene
- 2-Nitrofluoren-9-one
- * 2-Chlor-7-nitrofluoren-9-one
- ◆ 2-Fluor-7-nitrofluoren-9-one
- ★ Dinoseb

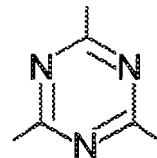
Amines and N-Heterocycles



- ▲ 2-Aminoanthracene
- ▣ 2-Aminofluoranthene
- ⊕ 3-Aminofluoranthene
- ⊖ 2-Aminofluoren-9-one
- ▢ 4-Aminofluoren-9-one
- ⊛ Acridine

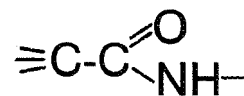
Triazines

- ⊖ Atrazine
- ▣ Desethylatrazine
- ▲ Hydroxyatrazine
- ⊕ Terbutylazine



Amides

- ◆ Nylon-6
- * Nylon-66



Carbonate/Nitrate- Mixtures

- ▲ Na₂CO₃ X=0
- ▣ X=0.1
- ◆ X=0.3
- ⊕ X=0.5
- * X=0.7
- ⊖ X=0.9
- NaNO₃ X=1

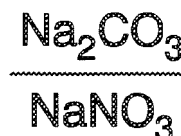


Bild 7: Signalmusterdiagramm für die chemische Speziation von stickstofforganischen Verbindungen (5KeV Argonbeschuß).

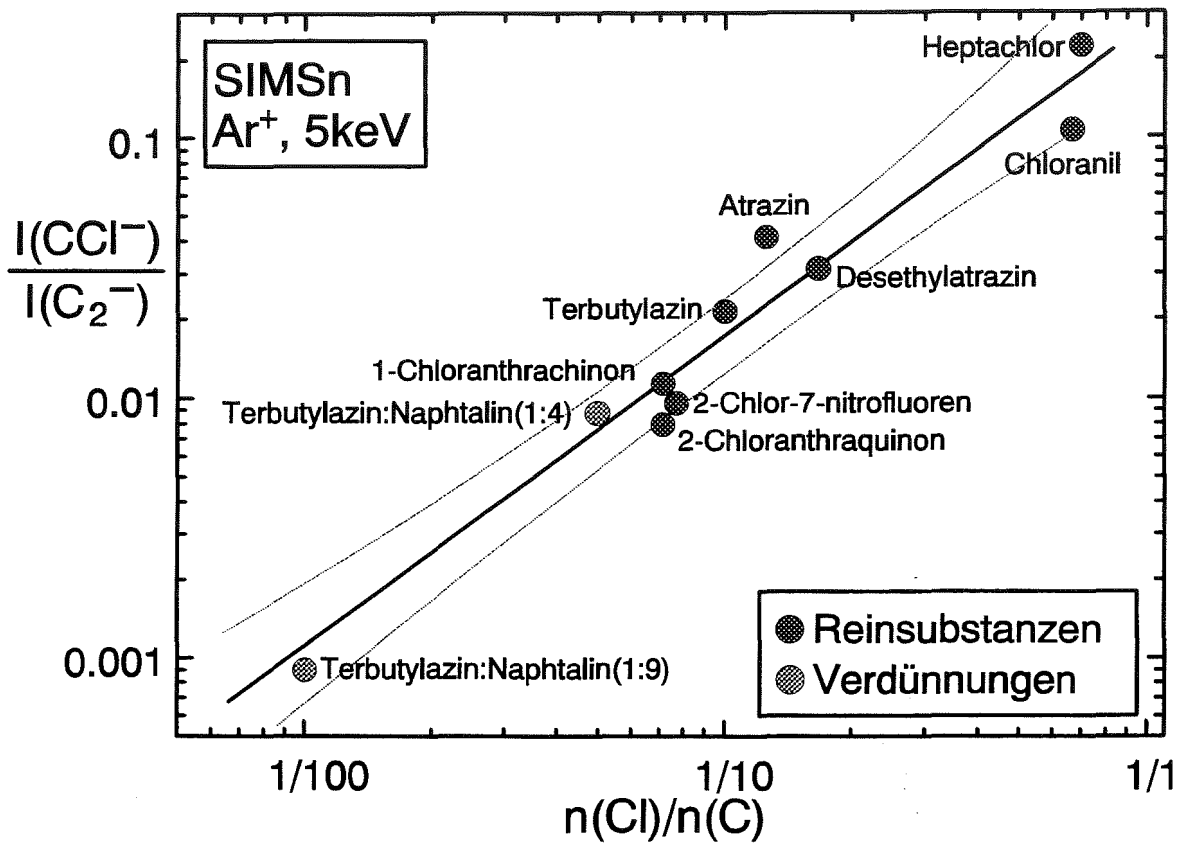


Bild 8: Intensitätsverhältnis $\text{CCl}^-/\text{C}_2^-$ für unterschiedliche Konzentrationen von organischem Chlor in reinen organischen Verbindungen und Mischungen.

Literatur

- [1] M. Sommer, "Schichtdickenmessungen mit SNMS", Workshopbeitrag
- [2] H. Oechsner; in 'Thin Film and Depth Analysis'; ed. by H. Oechsner; Topics in Current Physics 34, Springer, Berlin 1984, Kap.4
- [3] A. Benninghoven, F. G. Rüdener and H. W. Werner; "Secondary Ion Mass Spectrometry", Wiley, New York 1987
- [4] M.Fichtner, J.Goschnick, U.C.Schmidt, A.Schweiker and H.J.Ache; J. Vac. Sci. Technol. A 10(1992), 362
- [5] J.W.G. Bentz, H.-P. Ewinger, J. Goschnick, G. Kannen and H.J. Ache; Fres. J. Anal. Chem., 346 (1993) 323
- [6] J.Goschnick, M.Fichtner, M.Lipp, J.Schuricht and H.J.Ache, Applied Surface Science, 70/71 (1993) 63
- [7] J.W.G.Bentz, J. Goschnick, J. Schuricht, H.J.Ache; Fres. J. Anal. Chem., Konferenzberichte der 8. Tagung "Angewandte Oberflächenanalytik", Kaiserslautern, September 1994
- [8] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser and K. Seifert; J. Vac. Sci. Technol. A6(1988), 2271
- [9] M. Sommer, "Schnelle Bodenanalyse von historischen Abraumhalden", Workshopbeitrag
- [10] A. Wucher; J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 2287
- [11] J. Goschnick, "Was soll, was kann Oberflächenanalytik", Workshopbeitrag
- [12] J. Schuricht, "Tiefenaufgelöste Analyse von Aerosolpartikeln mit SNMS und SIMS", Workshopbeitrag
- [13] M. Fichtner, J. Goschnick und H. J. Ache, "Identification of Nitrates and Sulfates with Dynamic SIMS"; Fres. J. Chem. Anal. 348 (1994) 201
- [14] "Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part I: Nitrogen, oxygen and halogenes In organic compounds"; J.W.G. Bentz, M. Fichtner, J. Goschnick, C.-J. Häcker and H.J. Ache; in "Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)", ed. A.Benninghoven u.a.; Wiley, Monographie, im Druck
- [15] "Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part II: Recognition of Hydrocarbon structure of organic compounds"; J.W.G. Bentz, M.Fichtner, J. Goschnick, C.-J. Häcker and H.J. Ache; in "Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)", ed. A.Benninghoven u.a.; Wiley, Monographie, im Druck
- [16] J. Goschnick, M. Lipp and H.J.Ache, "Heteroelemental diatomic secondary ions as probe for molecular states"; Fres. J. Anal. Chem., 346 (1993), 365

SCHICHTDICKENMESSUNG MIT SNMS

M. Sommer

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung: Zur Skalierung der Tiefenachse in SNMS werden zwei Methoden vorgestellt und untereinander sowie mit Daten aus REM-Aufnahmen verglichen. Die externe Tiefenskalierung benötigt prinzipiell die Angabe eines mittleren Tiefenvorschubes

Schlüsselwörter: SNMS, Tiefenskalierung, -auflösung, Pulvermethode, G-Faktor

1. Einleitung und Problemstellung

Die plasmagestützte Sekundär Neutralteilchen Massen Spektrometrie (SNMS) ist eine Analysenmethode zur Bestimmung des Elementgehaltes einer festen Probe. Da das Probenmaterial sukzessive abgetragen wird, ist über die zeitliche Verfolgung des Elementgehaltes in der Tiefenrichtung der Probe auch eine Elementlokalisierung möglich (Bild 1).

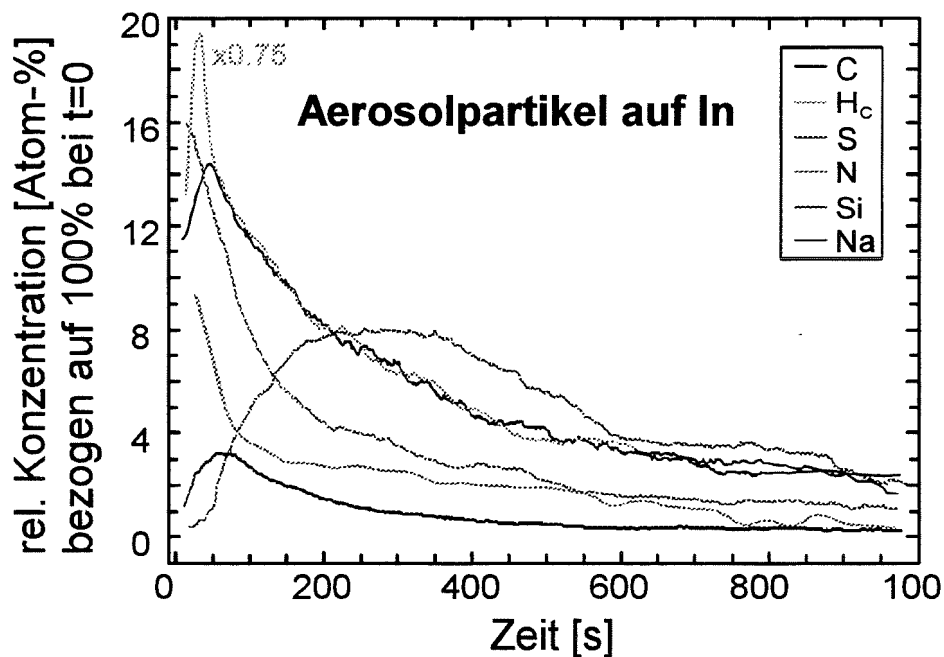


Bild 1: Zeitprofil eines Schichtsystems. Die Aufgabe besteht darin, die Zeitachse in eine Tiefenachse umzurechnen.

Zur Quantifizierung der interessierenden Probeneigenschaften wie z.B. Dicke oder Tiefe von Schichten wird die von Beschußbedingungen und Probenmaterial abhängige charakteristische Größe Tiefenvorschub benötigt. Zur Ermittlung des Tiefenvorschubes werden zwei Methoden vorgestellt.

Skalierung der Tiefenachse

Pulvermethode

Das Prinzip der Bestimmung des Tiefenvorschubs \dot{z} , also der pro Zeiteinheit abgetragenen Materialdicke, besteht hauptsächlich in der Messung des Massenverlustes \dot{m}_p^0 einer Substanz. Bei bekannter Dichte ρ und Sputterfläche A läßt sich der Tiefenvorschub dann über Gl. 1 berechnen (f_A =Formfaktor wegen der Verwendung von Partikeln).

$$\dot{z} = \frac{\dot{m}_p^0}{\rho \cdot A \cdot f_A} \quad \text{Gl. 1}$$

$$\dot{m} = \dot{m}_p + \dot{m}_{In} = \dot{m}_p^0 \cdot \theta + \dot{m}_{In}^0 (1 - \theta) \quad \text{mit } \theta = \frac{I_{In}^0 - I_{In}}{I_{In}^0} \quad \text{Gl. 2}$$

Um auch Tiefenvorschübe nicht leitender Substanzen bestimmen zu können, werden alle Substanzen zur Vermeidung von Aufladung als Pulver in weiche Indiumfolie gepresst. Der gesamte Massenverluststrom \dot{m} setzt sich damit aus einem Partikel- sowie aus einem Trägerfolienanteil zusammen (Gl. 2, Bild 2 links) und wird durch Wägung bestimmt. Die Höhen der jeweiligen Anteile sind abhängig vom Bedeckungsgrad θ . Wie aus einem Vergleich mit aus REM-Aufnahmen bestimmten Bedeckungsgraden ersichtlich (Bild 2 rechts) läßt sich dieser bis zu $\theta=50\%$ auch aus dem Indiumsignal bestimmen (Gl. 2). Durch Extrapolation der bei verschiedenen Bedeckungen gemessenen Verlustströme auf den Wert der vollständigen Bedeckung ($\theta=1$) wird dann der Massenverluststrom der reinen Substanz (\dot{m}_p^0) ermittelt (Bild 3) und in Gl. 1 eingesetzt.

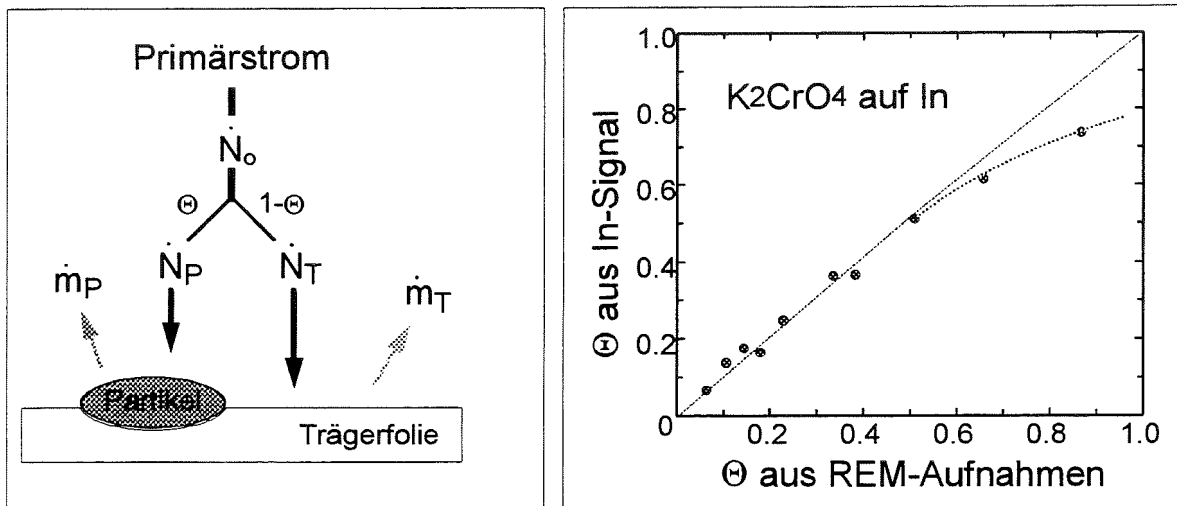


Bild 2: Links:Aufteilung des Massenverluststromes in \dot{m}_p und \dot{m}_T abhängig von der Bedeckung θ . Rechts:Bis $\theta=50\%$ kann man θ auch aus dem Indiumsignal zuverlässig bestimmen

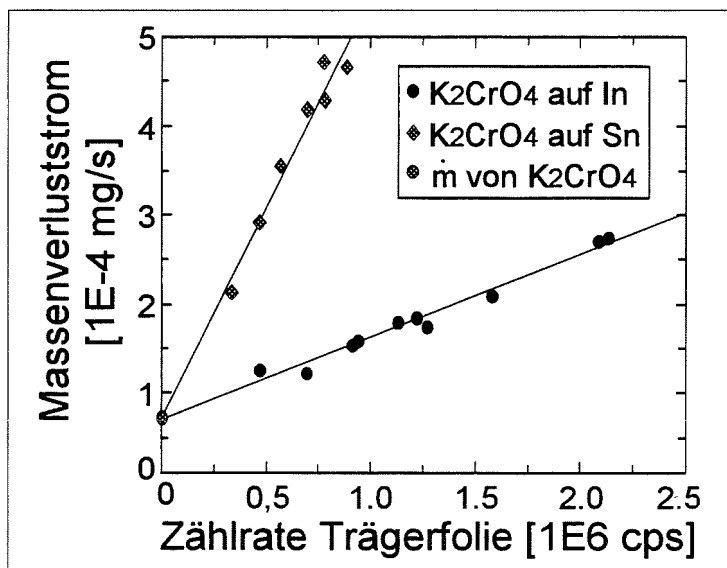


Bild 3: Extrapolation auf $I(\text{In})=0$ ergibt den Massenverluststrom von reinem Kaliumchromat.

Externe Tiefenskalierung

Die einfachste Methode zur Bestimmung des Tiefenvorschubs einer Substanz besteht in der vorherigen Aufnahme von Referenzwerten verschiedener Substanzen nach der Pulvermethode und Verwendung eines mittleren Vorschubs. Wie aus Tab. 1. ersichtlich, kann nach einer Unterscheidung zwischen organischen und anorganischen Substanzen ein für alle Substanzen gültiger Vorschub mit einer Ungenauigkeit von unter 50% verwendet werden.

anorganische Substanzen	\bar{z} [nm/s]	organische Substanzen	\bar{z} [nm/s]
Al ₂ O ₃	0,15	Graphit	1,1
Fe ₂ O ₃	0,3	Polyvinylchlorid	1,15
Cr ₂ O ₃	0,3	Triacosan	1,35
K ₂ CrO ₄	0,35	2-Aminofluoranthen	1,6
PbO ₂	0,45	Hexachlorobenzol	1,85
SiO ₂	0,5	Terbutylazin	2,0
CuO	0,5	Atrazin	2,1
TiO ₂	0,6	Coronen	2,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,9	Benzo[a]pyren	2,5

Tab. 1: Der mittlere Tiefenvorschub anorganischer Substanzen beträgt $\bar{z} = 0.4 \text{ nm/s} \pm 45\%$ der organischer Substanzen $\bar{z} = 1.8 \text{ nm/s} \pm 28\%$

Anwendung auf Proben bekannten Materials

Ist das Probenmaterial und der Tiefenvorschub der einzelnen Materialien bekannt, so lassen sich über eine Linearkombination die Dicken und Tiefen der einzelnen Schichten bestimmen (Bild 4). Die Elementkonzentrationen werden dabei aus den Intensitäten der Hauptkomponenten, gewichtet mit den jeweiligen Detektionsfaktoren gewonnen.

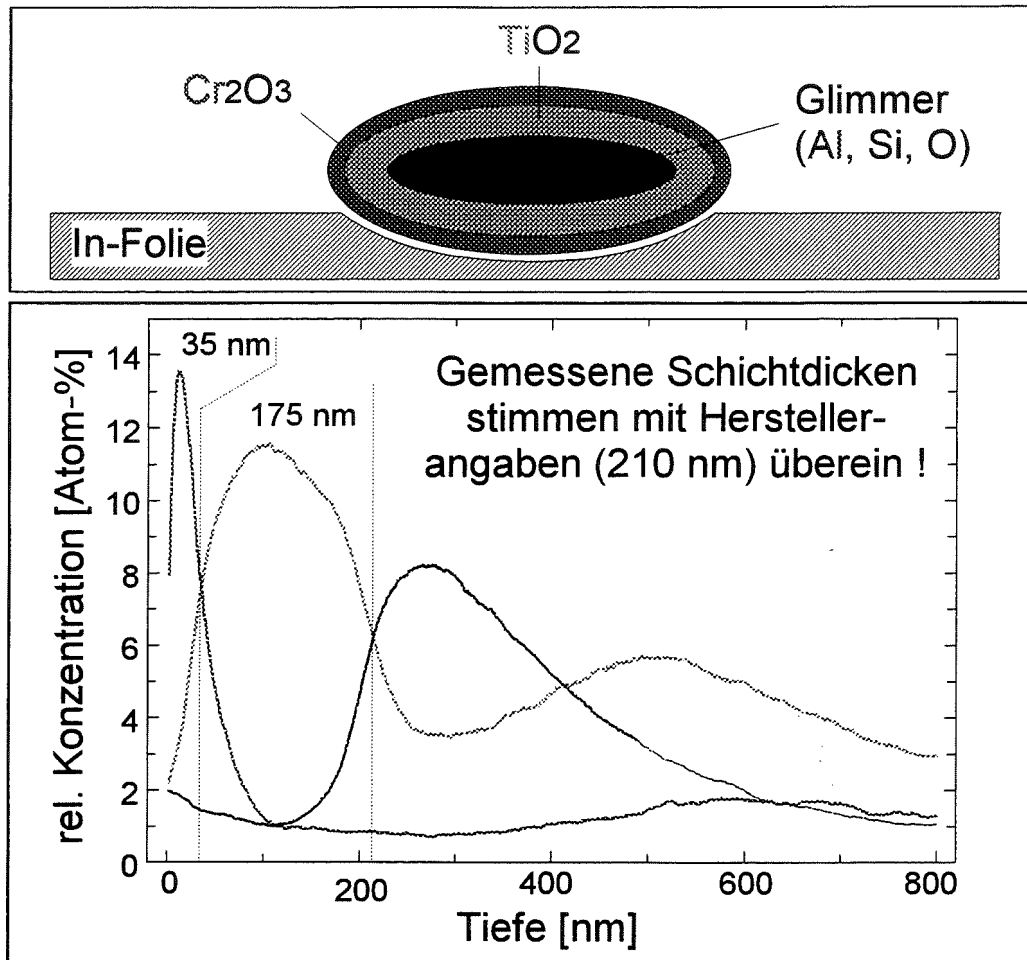


Bild 4: Als Beispiel einer Probe mit bekanntem Schichtaufbau ist hier ein Pigmentpartikel (WR Moosgrün Fa. Merck) zu sehen. Die Tiefenskala ist eine Linearkombination aus bekannten Tiefenvorschüben.

Interne Tiefenskalierung

Sind keine Referenzwerte des Tiefenvorschubs vorhanden oder die Substanz unbekannt, kann der Tiefenvorschub aus dem Volumenstrom der Probenatome ermittelt werden (Gl. 5). Dazu müssen die Volumina V der Atome in der jeweiligen Bindung und der G-Faktor als ionisationsunabhängiger Teil des Detektionsfaktors bekannt sein.

Der von der Probe emittierte Ionenstrom $\dot{N}(t, X)$ eines Elementes X wird gemäß seiner Detektionseigenschaften $D^0(X)$ als Intensität $I(t, X)$ nachgewiesen (Gl. 3). Nach der Separierung der elementabhängigen Nachionisierungswahrscheinlichkeit α und der massenabhängigen Transmission T bleibt G als Gerätekonstante übrig. G wird z.B. aus Messungen nach der Pulvermethode bestimmt [Lit.x, $G = 4.2 \cdot 10^{-18} (\text{g/mol})^{1/2} \text{s} \pm 45\%$]. Bei organischen Matrices ist das

Elementvolumen V in Gl. 4 aus dem mittleren C-Volumen der jeweiligen Verbindung zu berechnen. Ebenso ist gegebenenfalls über die verschiedenen Radien bei verschiedenen Wertigkeiten der Elemente zu mitteln.

$$I(t, X) = \dot{N}(t, X) \cdot D^0(X) \quad \text{mit } D^0(X) = G \cdot \alpha(X) \cdot T(M_X) \quad \text{Gl. 3}$$

$$\dot{V}(t) = \sum_n \dot{N}(t, X_n) \cdot V(X_n) \quad \text{Gl. 4}$$

$$\dot{z}(t) = \frac{\dot{V}(t)}{A} \quad \text{Gl. 5}$$

Vergleich der Skalierungsmethoden

Die in Bild 5 gezeigten, aus Tiefenprofilen gewonnenen mittleren Durchmesser von Partikeln weisen diese nach einem Vergleich mit REM-Aufnahmen als organische Partikel aus. Da bei den SNMS-Skalierungsmethoden stets die gemessene Masse als Grundlage genommen wird, kann die Diskrepanz zur "optischen" Dicke der Partikel aus REM-Aufnahmen durch eine hohe Porösität der Partikel, insbesondere bei denen der Stufe IV, verursacht worden sein.

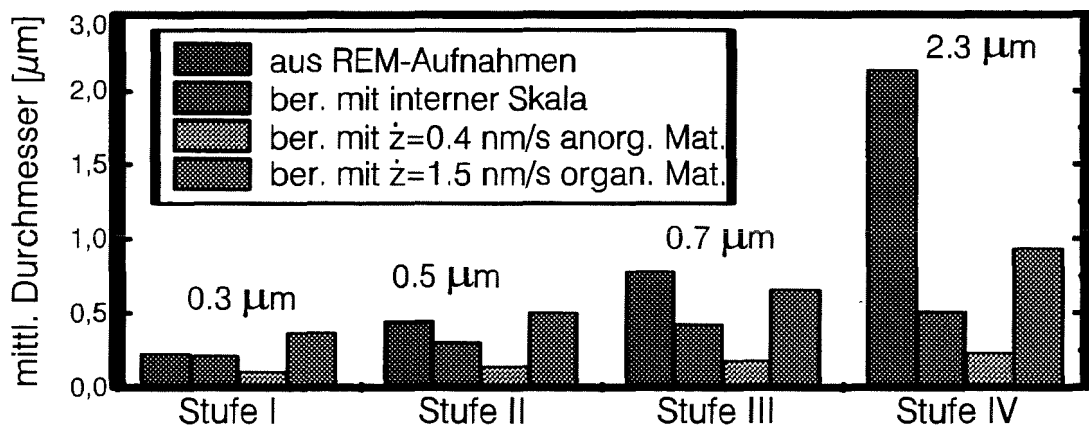


Bild 5: Ein Vergleich beider Skalierungsmethoden bei Partikeln mit Radien von 0.3 μm bis 2.3 μm ergibt weitgehende Übereinstimmung untereinander. Die große Diskrepanz zu den REM-Aufnahmen bei großen Partikeln beruht vermutlich auf deren erhöhte Porösität.

OBERFLÄCHEN- UND TIEFENPROFILANALYSE VON KERAMISCHEN PULVERN

H. Jenett

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS)

Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, Postfach 101352, 44013 Dortmund

Zusammenfassung: Die Anwendbarkeit der HF-Plasma-SNMS für Durchschnittstiefenprofile von Partikeln keramischer Pulver wird demonstriert. Quantifizierungsversuche zeigen, daß Nachweisfaktoren zum Teil verbindungsabhängig und dadurch ggf. nur halbquantitative Aussagen möglich sind. Spektren negativer Sekundärionen erlauben gelegentlich zusätzliche Aussagen über die Pulvervorbehandlung. Neue Möglichkeiten, insbesondere für kompakte Isolatoren, bietet der Hochfrequenz-Sputtermodus.

Stichworte: Keramische Pulver, Nitride, Carbide, SNMS, SIMS

1 Einführung

Die Partikel nicht-oxidischer Ausgangspulver (z.B. Nitride, Carbide) für keramische Hochleistungswerkstoffe mit typischen Korngrößen im μm -Bereich und darunter weisen aufgrund ihres Kontakts mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit nm-dicke Oxid- bzw. Hydroxid-

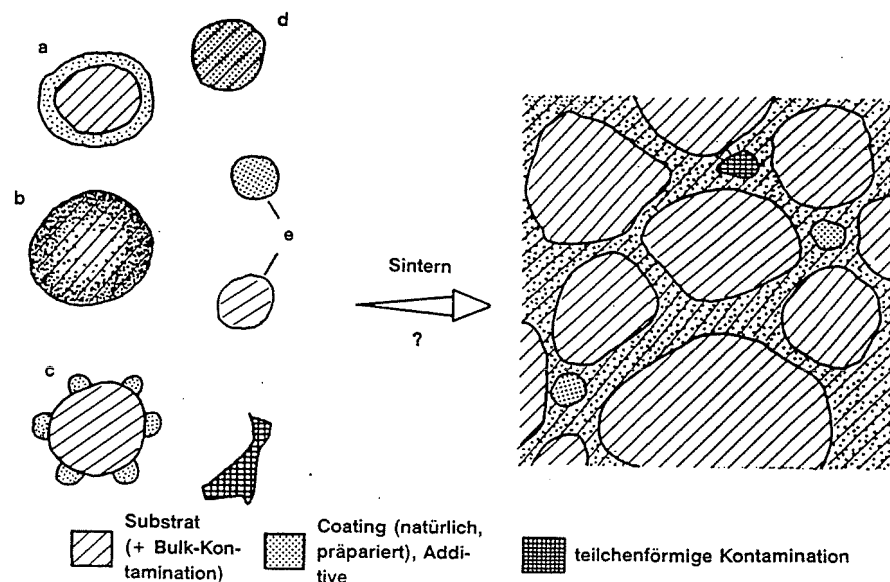


Abb.1: a) Schichtförmige, b) gradierte und c) inselförmige Ummantelung von keramischen Pulverpartikeln; d) homogene und e) separate Durchmischung sowie mögliches Sinterprodukt (Schema)

schichten auf, deren Sauerstoffgehalt von demjenigen zu unterscheiden ist, der sich evtl. herstellungsbedingt im Inneren ("Bulk") des Körnchens befindet [1,2]. Pulverteilchen können ferner präparativ mit Ummantelungen (Coatings) von Sinteradditiven versehen werden, wodurch sich wiederum die Frage danach erhebt, inwieweit

bestimmte chemische Elemente auf der Teilchenoberfläche angereichert sind - anstatt z.B. in einer separaten Partikelphase [3-5] (Abb.1).

Die Beantwortung derartiger Fragestellungen kann zur Erklärung des Sinterverhaltens unterschiedlich vorbehandelter Pulver beitragen. Eine einfache und schnelle Möglichkeit

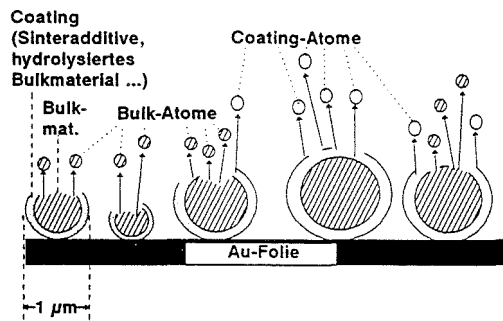


Abb.2: Sputtern von Monoschichten keramischer Partikel (Schema)

hierzu ist das Durchschnittstiefenprofil: Eine - im Idealfall - Monoschicht von Pulverpartikeln, die z.B. durch Austrocknen eines Suspensions-tropfens auf natürlicherweise oxidfreiem Gold hergestellt werden kann [1-5], ist aufgrund einer gewissen Restleitfähigkeit bzw. durch versputtertes Gold genügend leitfähig, um mit den gängigen, geladene Teilchenstrahlen verwendenden physikalischen Direktmethoden untersucht zu werden. Daher ist auch durch

Ionenbeschuß der Abtrag von Material möglich (Abb.2), das in der Regel überwiegend aus neutralen Atomen, in manchen Fällen jedoch auch aus Molekülen bzw. Ionen besteht. Dabei kann die jeweils verbleibende Oberfläche z.B. mit AES oder ESCA/XPS [6,7] elektronenspektrometrisch oder aber, nach geeigneter Nachionisation der Neutralteilchen bzw. unter Verwendung der direkt gebildeten Ionen, der emittierte Ionenfluß massenspektrometrisch mit SNMS bzw. SIMS [6,8] untersucht werden. Da die Pulverpartikel in der Regel eine Korngrößenverteilung im µm-Bereich aufweisen, sie nach kurzer Sputterzeit sowohl Coating- als auch Bulkbereiche exponieren und außer bei hier nicht in Betracht gezogener (sub-) µm-Ortsauflösung eine große Anzahl von ihnen gleichzeitig erfaßt wird, können Auftragungen von Element-Meßsignalen bzw. -Konzentrationen über Sputterzeiten bzw. -tiefen (Element-Tiefenprofile) keine Stufen aufweisen, wie sie für flächig homogene Schichtsysteme charakteristisch sind, sondern ähneln einer e^{-x} -Graphik (s. Abbn. w.u.). Ohne Zuhilfenahme weiterer, hoch ortsauflösender Methoden wie REM oder TEM-EELS [6] wird somit nur eine Unterscheidung der Fälle a/b/c) einerseits von d/e) andererseits (s. Abb.1) möglich sein. Dies ist jedoch in vielen Fällen ausreichend.

Hochfrequenz-(HF-)Plasma-SNMS [6,8] weist als massenspektrometrische Methode ein gutes Nachweisvermögen, bei metallisch leitfähigen Proben aufgrund geringer Beschußenergien ferner eine hervorragende Tiefenauflösung im unteren nm-Bereich sowie schließlich aufgrund der Entkopplung von Atomisierung (Sputtern) und Nachionisation eine sehr gute Quantifizierbarkeit auf. Selbst wenn letztere bei keramischen Pulvern eingeschränkt sein sollte [9], bietet SNMS gegenüber AES und XPS, bei denen die ohnehin langwierigere Datenaufnahme zur Vermeidung elektronischer bzw. elektrostatischer Effekte das Sputtern typischerweise unterbricht, aufgrund der mit dem Abtrag simultanen Signalgewinnung noch den Vorteil deutlicher Zeitersparnis. Im folgenden wird eine Auswahl von Beispielen für die Aussagefähigkeit von SNMS-Tiefenprofilen an keramischen Pulvern gezeigt, das Quantifizierungsproblem kurz

diskutiert und schließlich auf die Aussagekraft negativer Sekundärionen-(SI)Spektren sowie auf den Nutzen einer Weiterentwicklung der HF-Plasma-SNMS, das Sputtern von (z.B. keramischen) Isolatoren im Hochfrequenzmodus, hingewiesen.

2 SNMS-Tiefenprofile an keramischen Pulvern

Abb.3 zeigt im Vergleich die SNMS-Tiefenprofile von einer BN-Probe aus einer labormäßig hergestellten Versuchscharge (MPI für Metallforschung - PML, Stuttgart) sowie von einem kommerziellen Si_3N_4 -Pulver (LC12, H.C. Starck, Goslar). Das BN-Pulver war präparationsbedingt auch bei Zimmertemperatur hydrolyseempfindlich, das Si_3N_4 -Pulver bekanntermaßen nicht [1,2]. Aufgrund der O- und OH-Verläufe legen die SNMS-Tiefenprofile für das BN einen kombinierten Fall b/d) nahe, während man für das Si_3N_4 d/e) praktisch ausschließen und Fall b) annehmen kann: Im Gegensatz zum Si_3N_4 -Tiefenprofil zeigt der O-Verlauf beim BN keinen Rückgang auf nahe null und weist für OH meßbare Intensitäten auf.

Bei beiden Substanzen hat sich oberflächlich O angereichert; das BN ist jedoch offensichtlich in beträchtlichem Umfang durchhydrolysiert.

In Abb.4 sind SNMS-Tiefenprofile dargestellt, die von B_4C -Pulver erhalten wurden, das zwecks Ummantelung mit sinteraktivem SiC in einer $(\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}_2)_n$ -Lösung in Tetrahydrofuran suspendiert und pyrolysiert wurde (1000°C , Ar, 1h), die an Polysilan 5 bzw. 20% der B_4C -Masse enthielt [4]. Zum Vergleich wurde auch eine $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ -Pulvermischung mit soviel SiC untersucht, wie es der 20%-Lösung entsprach. Das Tiefenprofil hiervon zeigt den erwarteten gleichförmigen Verlauf für die Hauptkomponenten B,C und Si; der leichte Rückgang der O- und N-Intensität legt eine teilweise an der Oberfläche, teilweise aber auch im Bulk von zumindest einer Partikelsorte vorhandene, vermutlich aus der Atmosphäre stammende Oxid- und Nitridverunreinigung nahe. Im Gegensatz zur 5%-Lösung bewirkt die 20%-Lösung offensichtlich eine deutliche Ummantelung der B_4C -

Partikel, wobei die nicht klar auf null zurückgehenden O-, OH- und N-Intensitäten wiederum auf d/e-Anteile (s. Abb.1) hinweisen. - Ein Vergleich mit AES als Komplementärmethode, gezeigt in Abb.5 für die 20%-Probe, zeigt halbquantitative Übereinstimmung; dies läßt Modellvorstellungen des oberflächennahen Bereichs wie in Abb.6 zu.

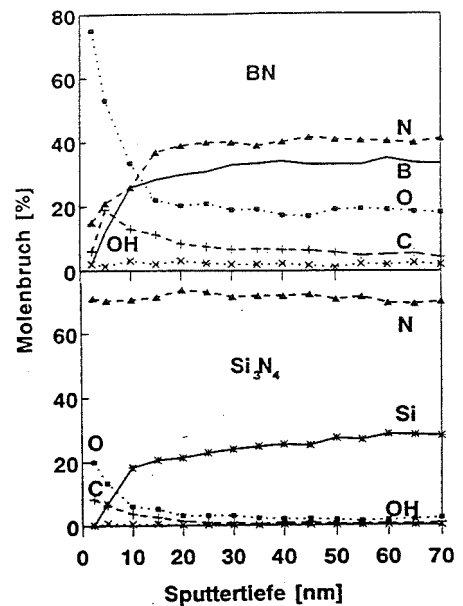


Abb.3: SNMS-Tiefenprofile an hydrolysiertem BN- und kommerziell erhältlichem Si_3N_4 -Pulver

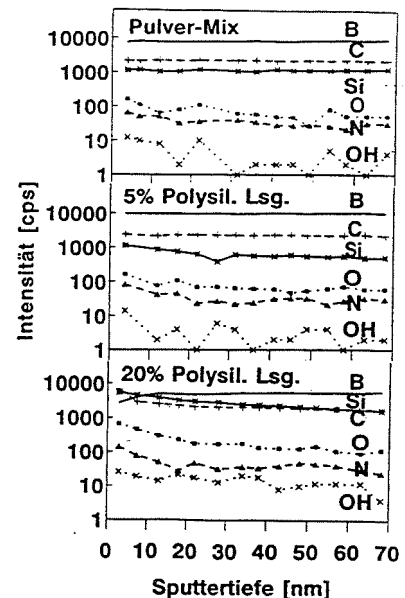


Abb.4: SNMS-Tiefenprofile von hinreichend (u.) und unvollständig (M.) SiC -gecoatetem B_4C ; z.Vgl.: Pulvermischung (o.)

Die Meßzeit für das AES-Tiefenprofil betrug ca. 30 min, für das SNMS-Tiefenprofil hingegen nur 1 min (in allen hier gezeigten SNMS-Tiefenprofilen entspricht 0,5-1 nm Sputtertiefe etwa 1 s Sputterzeit).

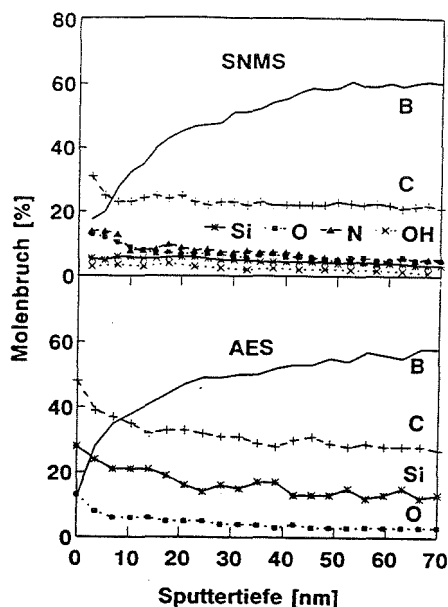


Abb.6: Vergleich der SNMS- und AES-Tiefenprofile der 20%-Probe aus Abb.4

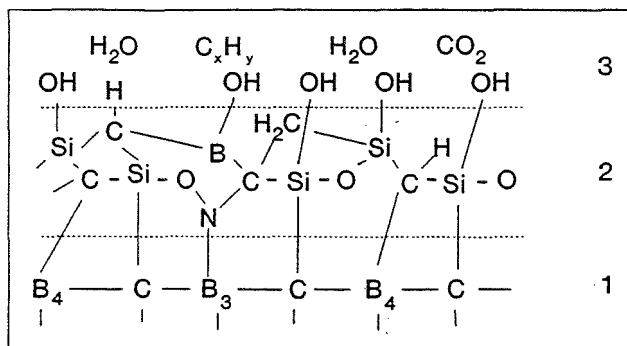


Abb.5: Schema des oberflächennahen Bereichs von SiC-gecoatetem B₄C; 1: Bulk, 2: Coating, 3: Adsorptionschicht

3 Quantifizierungsversuche

Intensitäten I_X des Elements X werden üblicherweise durch Division durch einen relativen Element-Nachweisfaktor und Normierung aller Elemente auf 100% Gehalt in Molenbrüche (molare Konzentrationen c_X) umgerechnet [6,8]. An Preßlingen aus Mischungen von in der Regel nichtleitendem Oxid-, Nitrid- und Carbid- mit Cu-Pulver wurden Nachweisfaktoren für O [10], N und C [9] ermittelt, die in Tab.1 zusammengefaßt sind. Sie zeigen matrixabhängige Unterschiede bis zu einem Faktor 3, die über die von Metallen und Halbleitern bekannte Variation im 10%-Bereich [11] deutlich hinausgehen. Die Ursachen hierfür dürften insbesondere im Sputter-Emissionsverhalten dieser Verbindungen liegen [12]. In [9] wurde darüberhinaus eine Variation von Empfindlichkeitsfaktoren, ebenfalls um etwa den Faktor 3, mit dem Verhältnis Keramik/Cu, d.h. mit der "Verdünnung" des isolierenden Pulvers, gefunden. Dies könnte zumindest als Teilursache für falsche bzw. stark variierende Nachweisfaktoren insbesondere bei zu dichten, zu stark agglomerierten Pulverschichten auf Au angesehen werden [5].

Genauere Quantifizierung dürfte es erfordern, wie in der SIMS mit Standards zu arbeiten, deren Zusammensetzung der der untersuchten Matrix sehr nahe kommt.

Mat.:	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CuO	BN	AlN	TiN	Si ₃ N ₄ O ₆	B ₄ C	SiC	
M	Fe					Cu			Cu			
X	O					N					C	
$D_{M,X}$	0,053	0,059	0,050	0,17	0,059	0,036	0,056	0,14	0,14	0,42	0,36	

4 Negative SIMS

Während positive Sekundärionen beim Direktbeschußmodus (DBM) der HF-Plasma-SNMS in Radien von einigen μm zu der auf dem negativem Potential U_{DBM} liegenden Probenoberfläche wieder zurückgezogen werden [8], erfahren negative (SI) eine Beschleunigung auf $e_0 \cdot U_{\text{DBM}}$ und damit auch eine Bündelung in Richtung der Ionenoptik (Abb.7). Stellt man diese auf $e_0 \cdot U_{\text{DBM}}$ ein, so lassen sich im Plasmabetrieb auch Si^- nachweisen [9,13]. Abb.8 soll den gelegentlichen Nutzen negativer SIMS veranschaulichen:

Daß z.B. Si_3N_4 -Pulver zur Entfernung oberflächlichen Oxids mit HF behandelt worden ist, läßt sich im normalen SNMS-Spektrum weniger gut erkennen als im negativen SIMS-Spektrum, da Fluor nur in relativ geringem Maße zum positiven Ion nachionisiert, stattdessen aber bevorzugt als F^- emittiert wird. Auch Oxocluster sind aufgrund ihrer hohen Bindungsstärke und Elektronenaffinität in der Regel gut nachweisbar; in Abb.8 rühren sie v.a. von der Sauerstoffkontamination des Kupferpreßlings her.

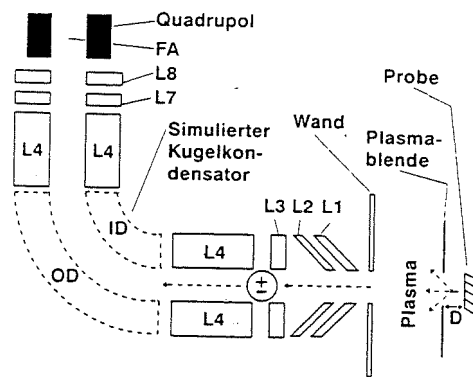


Abb.7: Schema des Nachweissystems des HF-Plasma-SNMS-Instruments INA3. FA: Quadrupol-Feldachse, L1-L8, ID, OD: Elektroden, D: Abstand Probe-Plasma

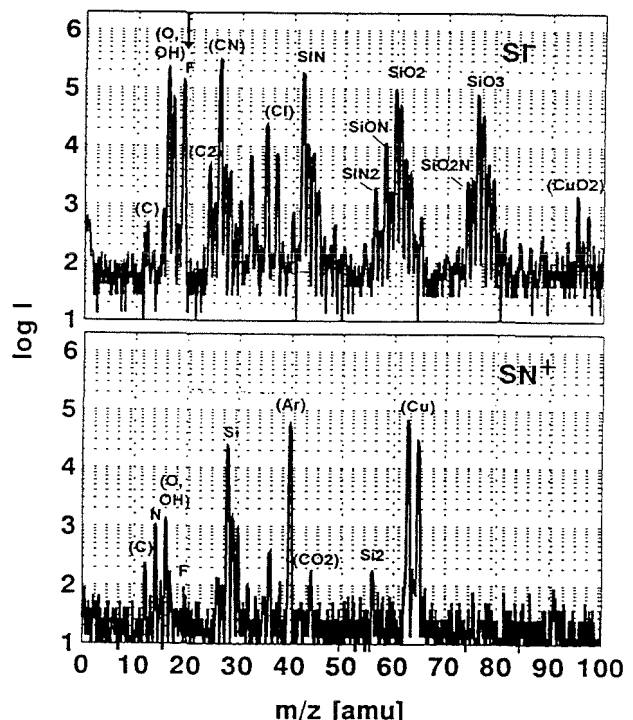


Abb.8: Negatives SIMS- (o.) und normales SNMS-Spektrum (u.) eines mit HF nachbehandelten Si_3N_4 -Pulvers (Cu-Preßling).

5 Hochfrequenz-Sputtermodus (HFM)

Legt man eine zusätzliche¹ (in der kommerziell erhältlichen Version: Rechteck-) Hochfrequenz-Wechselspannung an eine isolierende Probe, so wirkt das Plasma gleichzeitig als Ionenquelle und Neutralisationsmedium: In der negativen Halbwelle werden Ar^+ -Ionen zum Sputtern auf die Probenoberfläche gezogen, in der positiven Elektronen, die die entstandene positive Aufladung neutralisieren [14]. So ist es ohne weitere Hilfsmittel wie externe Ionenkanone und "Elektronendusche" möglich, z.B. auch ohne metallische Zusätze gepreßtes Keramikpulver bzw. gesinterte Keramik mit HF-Plasma-SNMS zu untersuchen. Abb.9 zeigt als Beispiel ein im HFM aufgenommenes Si^- -Spektrum von gesintertem Si_3N_4 (Testprobe aus einem Firmenlabor ohne weitere Herstellerangaben), dessen Ausgangspulver offensichtlich ebenfalls HF-vorbehandelt wurde; das AlO_2^- -Ion weist auf Al_2O_3 als Sinterhilfsmittel hin.

6 Zusammenfassung

HF-Plasma-SNMS empfiehlt sich als vergleichsweise schnelle, ohne Kalibrierungsaufwand zumindest halbquantitative Tiefenprofilmethode zur Unterscheidung von (sub-) μm -feinen Keramikpartikeln mit oder ohne Belag. Darüberhinaus bietet sie mit den gleichzeitig emittierten negativen Sekundärionen eine qualitative Informationsquelle z.B. über die Vorbehandlung des Materials. Schließlich ermöglicht sie im Hochfrequenz-Sputtermodus auch die Untersuchung von kompaktem Material.

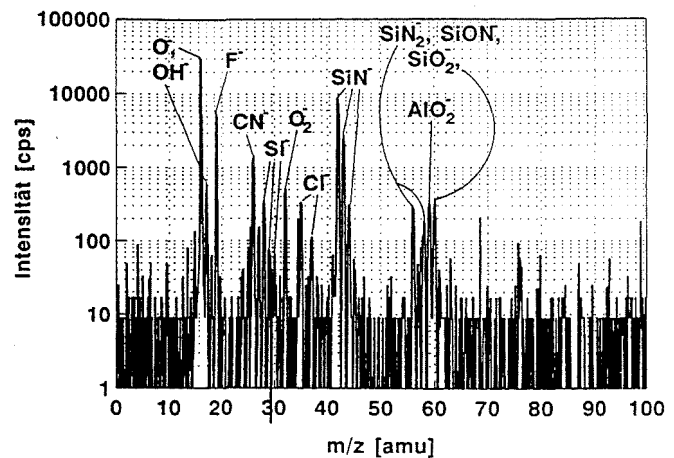


Abb.9: Im HFM aufgenommenes Si^- -Spektrum einer gesinterten Si_3N_4 -Probe

¹ Wie in [6,8] gezeigt, dient ein HF-Sender an der Plasmakammer zur Aufrechterhaltung des Niederdruck-HF-Plasmas; ein weiterer ist Bestandteil des Quadrupol-Massenspektrometers.

Literatur

- [1] H. Jenett, H. Bubert, E. Grallath: Fresenius Z. Anal. Chem. **333**, 502-506 (1989)
- [2] J. Sunderkötter, E. Grallath, H. Jenett: Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 237-240 (1993)
- [3] H. Jenett, H. Bubert, R. Riedel, H. Stadelmann: Mikrochim. Acta **1990/II**, 207-218 (1990)
- [4] H. Jenett, E. Grallath, R. Riedel, K. Strecker, R. Gijbels, P. Kennis: Fresenius J. Anal. Chem. **341**, 265-271 (1991)
- [5] H. Jenett, S. Bredendiek-Kämper, J. Sunderkötter: Mikrochim. Acta **110**, 13-22 (1993)
- [6] s. die methodischen Übersichtsvorträge dieses Workshops
- [7] D. Briggs, M.P. Seah (Eds.): Practical Surface Analysis (2nd Ed.), Vol 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wiley, Chichester 1990.
- [8] D. Briggs, M.P. Seah (Eds.): Practical Surface Analysis (2nd Ed.), Vol 2: Ion and Neutral Spectroscopy. Wiley, Chichester 1992.
- [9] H. Jenett, M. Luczak, O. Dessenne: Anal. Chim. Acta **297**, 285-300 (1994)
- [10] K.H. Koch, D. Sommer, D. Grunenberg, Mikrochim. Acta [Wien] **1990 II**, 101-108
- [11] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser, K. Seifert: J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2271-2279 (1988)
- [12] R. Kelly: Surf. Sci. **90**, 280-318 (1979); R. Kelly: Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **18**, 388-398 (1987)
- [13] H. Jenett, M. Luczak: SIMS IX - Proc. 9th Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry. J. Wiley & Sons, Chichester, im Druck
- [14] H. Oechsner: Appl. Surf. Sci. **70/71**, 250-260 (1993); D. Martin, H. Oechsner: Vak. Praxis 263-268 (1993); S. Friedrich, Diplomarbeit, Kaiserslautern 1993

TIEFENAUFGELOSTE ANALYSE VON AEROSOLPARTIKELN MIT SNMS UND SIMS

J.Schuricht

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Kurzfassung : Aerosolpartikel aus Leopoldshafen wurden tiefenaufgelöst mit SNMS auf ihre Elementzusammensetzung und mit SIMS auf ihr Verbindungsinventar hin untersucht. Es wurden zwei Partikelklassen gefunden: Rußpartikel aus Autoabgas mit Durchmesser $< 2 \mu\text{m}$ zeigten eine deckende Schicht aus Ammoniumsulfat, wohingegen Partikel $> 2 \mu\text{m}$ vornehmlich geogenen Ursprungs waren. Auch letztere wiesen eine ausgeprägte Schichtstruktur auf.

Schlüsselwörter : SNMS, SIMS, Aerosolpartikel, Ruß, Bodestaub, Ammoniumsulfat.

1. Einleitung

Atmosphärische Aerosolpartikel haben Durchmesser von $0,01\text{--}100 \mu\text{m}$ und bestehen hauptsächlich aus Oxiden, Salzen und organischen Verbindungen [1]. Die Partikel treten über ihre Oberfläche mit der Umwelt in Kontakt, weshalb die Tiefenverteilungen chemischer Komponenten in den Partikeln von maßgeblicher Bedeutung für deren Wirkung sowohl in der Atmosphäre als auch nach ihrer Deposition sind. Dabei entscheidet nicht nur die Konzentration der Elemente über die Wirkung, sondern mehr noch deren chemische Verbindungen. Schließlich erfordert die eingehende Untersuchung von Aerosolpartikeln auch das Erkennen kleinster Konzentrationen unter 1 at-%, da bei vielen Elementen schon geringste Mengen wirkungsrelevant sein können. Die Kenntnis der Tiefenstruktur gibt auch Aufschluß über Vorgänge bei der Entstehung und den Transport der Aerosolpartikel sowie über deren Herkunft. Als Analysenmethode sind Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) im besonderen Maße für diese Anforderungen geeignet. Durch Beschuß mit Ionen werden Teilchen aus der jeweiligen Oberfläche der Partikel herausgelöst und in einem Massenspektrometer registriert, so daß immer tiefer liegende Schichten analysiert werden. Mit SNMS werden die zerstäubten neutralen Atome zur tiefenaufgelösten Elementquantifizierung bis zu einigen 10 ppm atomare Konzentration herangezogen. Vor der Massenspektrometrie werden die zerstäubten Neutralteilchen in einem Argonplasma nachionisiert [2]. Dahingegen läßt die Analyse von mehratomigen Sekundärionen mit SIMS eine tiefenaufgelöste Charakterisierung von Verbindungen zu [2]. Die Messungen wurden an einer INA3-Anlage ausgeführt, deren detaillierte Beschreibung in [2] dieses Workshops gegeben ist.

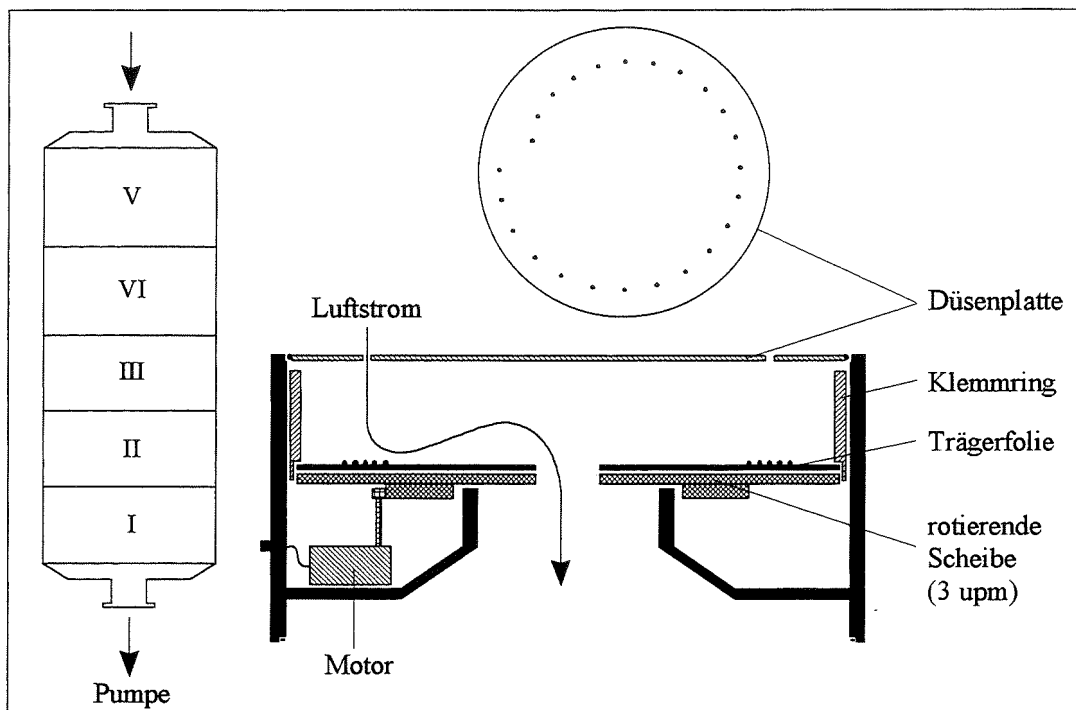


Abb.1: 5-stufiger Kaskaden-Impaktor nach BERNER [4].

2. Präparation und Probennahme von Aerosolpartikeln

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Aerosolpartikel, die z.T. aus nichtleitenden Materialien bestehen, auf Metallfolie zu präparieren, so daß sie ganz von Metall umgeben sind und Aufladung während des Ionenbeschusses durch die vom Metall ausgelösten Sekundärelektronen vermieden wird. Es hat sich Reinstindiumfolie bewährt, da Indium eine gute Haftung der Partikel ermöglicht und die Isotope des Indiums (113 D, 115 D) in einem Massenspektrum der meist leichteren Komponenten in Umweltproben nicht stören.

Aerosolpartikel wurden mit einem BERNER-Kaskaden-Impaktor [4] größenklassiert gesammelt (Abb.1). Die Probenluft wird mit den darin enthaltenen Aerosolpartikeln durch die fünf Trennstufen des Impaktors gesaugt ($0,15 \text{ m}^3/\text{min}$). In jeder Trennstufe wird durch eine Anzahl Düsen die Luft beschleunigt und strömt auf eine Prallfläche (Indiumfolie), wobei Partikel oberhalb eines bestimmten kritischen Durchmessers auf der Prallfläche haften bleiben. Durch Rotation der Prallplatten wird ein ringförmiger Bereich der Trägerfolie homogen mit Partikeln bedeckt. Die Belegung betrug $20\text{--}150 \text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bei einer Gesamtstaubkonzentration von $25 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft.

3. Quantitative Elementbestimmung mit SNMS

3.1 Konzentrationsskala

Intensitäten werden mit relativen Elementdetektionsfaktoren in rel. Konzentrationen umgerechnet. Diese Werte werden auf die Summe aller rel. Konzentrationen normiert und ergeben so Konzentrationen in Atom-%. Die Detektionsfaktoren wurden aus SNMS-Mes-

sungen von Standardsubstanzen bestimmt [2]. Die Messung einer Vielzahl von Verbindungen einiger Elemente ergab eine mittlere Abweichung der Detektionsfaktoren für das jeweilige Element von 35 % für Analysenbedingungen mit höchster Tiefenauflösung. Diese matrixbedingte Abweichung ist somit die erreichbare Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung für eine unbekannte Probe. Bei bekannter Zusammensetzung oder vorherigem Messen von Eichproben und damit dem Einsatz von matrixangepaßten Detektionsfaktoren, beschränkt sich der Fehler auf max. 5 %. Bei sehr hohen Beschußenergien und erniedrigter Tiefenauflösung reduziert sich die Unsicherheit der berechneten Elementkonzentrationen ebenfalls auf ca. 20 % [2].

3.2 Tiefenskala

Die Erosionstiefen in dieser Arbeit wurden mittels der internen Tiefenskalierung berechnet. Die Erosionsrate (nm/s) zur Umrechnung der Erosionszeit in eine Tiefenskala wird dabei direkt aus den gemessenen SNMS-Intensitäten, einer Gerätekonstanten, der effektiven atomaren Ionisierungswahrscheinlichkeit im Plasma und mittleren Elementvolumina der erodierten Elemente berechnet. Das Verfahren beruht darauf, mit atomaren SNMS-Intensitäten die pro Zeiteinheit abgetragenen Atome zu zählen, daraus durch Multiplikation mit Atomvolumen und Addition über alle Elemente den gesamten Volumenabtrag zu erhalten und schließlich durch Bezug auf die analysierte Fläche die Erosionsrate zu jeder Zeit zu berechnen. Integration dieser Erosionsraten über die Zeit liefert die jeweilige Tiefe [4]. Durch dieses Vorgehen werden matrixbedingte Änderungen der Erosionsrate auch bei komplexen Proben berücksichtigt, selbst wenn deren Zusammensetzung unbekannt ist. Die Erosionsraten schwanken je nach Material zwischen 0,1–2 nm/s. Es muß beachtet werden, daß die mit SNMS bestimmten Tiefen nur die in kompaktem Material erodierten Tiefen angeben. Bei porösem Material sind daher die optisch bestimmten Abmessungen bisweilen größer, als die mit SNMS ermittelten. Methoden der Tiefenskalierungen werden in weiteren Vorträgen dieses Workshops beschrieben [2,4].

Für Partikelproben mit ihren irregulären Oberflächen ist eine hohe Tiefenauflösung zum Erkennen nanometer dicker Schichten nicht selbstverständlich. Modellproben industrieller Farbpigmentpartikel mit bekanntem Schichtaufbau zeigten jedoch, daß offenbar durch weitgehend oberflächenparallelem Abtrag gute Trennschärfe in der Tiefe erreicht wird. Die in Abb.3 schematisch gezeigten Partikel hatten laut Hersteller eine ca. 30 nm Cr_2O_3 -Schicht über einer ca. 170 nm TiO_2 -Schicht auf einem Glimmerkern (IRIODIN[®] 9444 Moosgrün, Fa.Merck). Die Schichtfolge ist im Tiefenprofil (Abb.3) deutlich zu erkennen. Bei angenommen scharfen Schichtgrenzen in den Partikeln ist die benötigte Tiefe für das Ansteigen eines Signals im Tiefenprofil beim Schichtwechsel ein Maß für die Tiefenauflösung. Sie betrug in diesem Fall ca. 20 nm und konnte mit anderen Modellsystemen bestätigt werden. Damit ist die Tiefenauflösung maximal um einen Faktor zwei geringer als bei vergleichbaren ebenen Proben (12 nm [2]), was zur Analyse auch sehr dünner Schichten ausreicht. Ein Grund für die gute Tiefenauflösung ist die für Partikelproben ideale Geometrie der INA3-Anlage. Durch den senkrechten Beschuß und die dazu parallele Akzeptanzrichtung des Massenspektrometers werden keine Partikelteile abgeschattet, weder beim Zerstäuben der Oberfläche noch beim Nachweis der erodierten Teilchen [2].

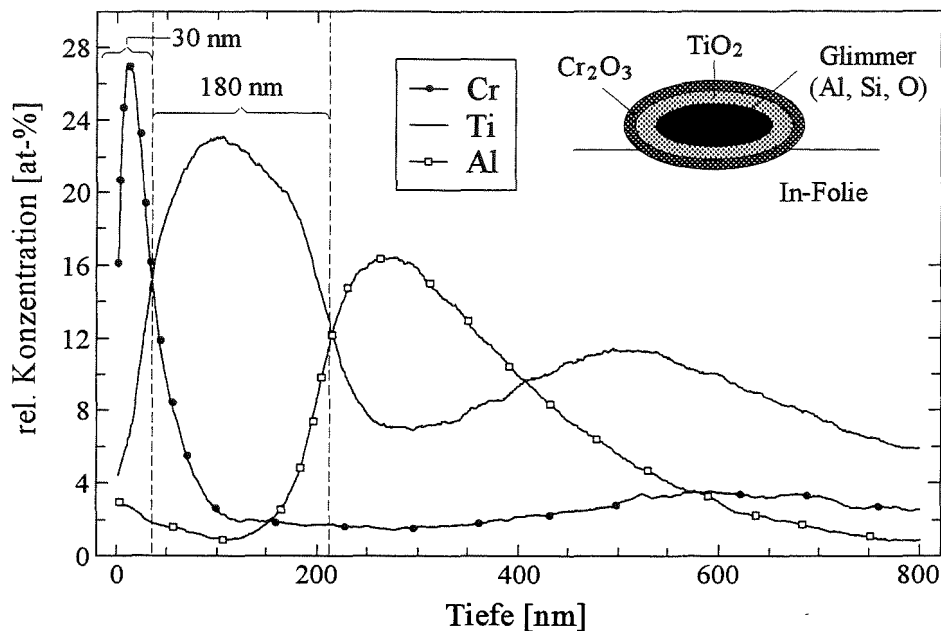


Abb. 2: Tiefenprofil eines Pigmentpulvers mit der Schichtfolge $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 / \text{Glimmer}$. Gesamtschichtdicke laut Hersteller $200 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

4. Verbindungsanalyse mit SIMS

Für die Analyse von Sekundärionen wird das Plasma der INA3-Anlage ausgeschaltet und die Probenoberfläche mit Ar^+ -Ionen (Primärenergie 5 keV) aus einer separaten Ionenquelle erodiert. Zur Charakterisierung von Verbindungen mit SIMS wurden die Signale kleiner Molekülonen herangezogen. Trotz der dynamischen, d.h. abtragenden Betriebsweise (Primärstrom ca. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) und der damit notwendigerweise verbundenen Materialzerstörung, sind viele molekulare Sekundärionen vorhanden, die die Charakterisierung des Verbindungsinventars der Probe gestatten. Wegen ihrer hohen Intensitäten und einfachen Interpretierbarkeit haben sich Muster mehrerer kleiner molekularer Sekundärionen (Cluster) als besonders geeignet herausgestellt das Verbindungskonglomerat von Umweltproben integral zu bestimmen. Aus Spektren der positiven (pSIMS) und negativen (nSIMS) Ionen einer Vielzahl von Standardsubstanzen wurden die entsprechenden charakterisierenden Signalmuster bestimmt. Ammoniumsulfat beispielsweise ist an einer aufsteigenden Kaskade von NH_n^+ -Signalen (16, 17, 18 D) und SO_n^- (48, 64, 96 D) zu erkennen. Kohlenstoffverbindungen können bislang nach zwei Gesichtspunkten spezifiziert werden [5, 6]. Die Unterscheidung des Kohlenstoffgerüsts ist möglich mit Hilfe der Signale C^- (12 D), CH^- (13 D), C_2^- (24 D) und C_3^- (36 D). Die relativen Signalintensitäten wurden der besseren Übersicht wegen in ein dreidimensionales Diagramm eingezeichnet (Abb.5). Ein Punkt in diesem Diagramm repräsentiert ein bestimmtes Intensitätsmuster der auf den Achsen aufgetragenen normierten Signale. Gruppen nahe beieinander liegender Punkte entsprechen somit sehr ähnliche Intensitätsmuster. Die grau gekennzeichneten Bereiche umschließen Gebiete gleicher relativer Clusterintensitäten einer Verbindungsklasse. Verbindungen mit isolierten Kohlenstoffatomen, wie Karbonate oder Harnstoff, zeigen sehr hohe C^- -Intensitäten, während C_2^- das dominierende Signal von organischen Verbindungen mit ausgedehnten Kohlenstoffketten ist. Der Wasserstoffgehalt einer organischen Verbindung äußert sich in der CH^- -Emission. Für Alkane ist diese sehr

viel größer als für wasserstoffärmere polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). C_3^- -Ionen werden speziell von Graphit emittiert, sind aber auch vermehrt bei PAH's zu beobachten. Vermutlich steigt die Bildungswahrscheinlichkeit von C_3^- -Ionen mit der Anzahl an C-Nachbarn in der ursprünglichen Verbindung.

Ein zweiter Charakterisierungsweg von organischen Kohlenstoffverbindungen erfolgt durch die Spezifizierung von Heteroatomen. So sind Einbindungen von Stickstoff bzw. Halogenatomen an der Emission von CX^- ($X = N, F, Cl, Br$) erkenntlich. Mit den Signalen CN^- (26 D), CNO^- bzw. $C_2H_2NH_2^-$ (42 D), O_2^- (32 D) und C_2^- (24 D) kann darüberhinaus die chemische Umgebung von organischem Stickstoff spezifiziert werden (Abb.6). Auch wenn $C_nH_m^-$ -Cluster bei den Massen 26 D und 42 D überlagern können, treten diese Signale in vermehrtem Maße nur bei stickstofforganischen Verbindungen auf. Hohe Intensität von O_2^- ist dabei ein Indikator für Oxianionen wie Karbonat oder Nitrat, in sehr viel geringerer Intensität wird O_2^- aber auch von Amiden emittiert.

5. Anwendung

Am 23.5.1993 wurden auf den Gelände des KfK Aerosolpartikel gesammelt. Die Probenahmezeit betrug je nach Stufe 16–36 h, so daß abhängig von der Partikelkonzentration in der Luft der Bedeckungsgrad der Indiumfolien im Impaktor 30–50 % einer Partikelmonolage betrug. Damit war die Belegung ausreichend für hohe Intensitäten, ohne daß während der Massenanalyse Aufladungseffekte störten. In Abb.3 ist die Partikelkonzentration der fünf Stufen dargestellt. Mit Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden die Größenverteilung ermittelt. In Abb.2 sind die Intervalle angegeben, die 75 % aller Partikel jeder Stufe enthielten. Stufe V war für eine Analyse zu gering belegt. 80% der Partikel wiesen einen Durchmesser $< 1 \mu m$ auf und waren daher lungengängig.

Aus SNMS-Spektren über einem zum Abtrag eines gesamten Partikels ausreichenden Zeitraum wurde die Elementzusammensetzung jeder Impaktorstufe bestimmt und in Abb.3 dargestellt. Dabei ergaben sich integrale, über die Tiefe gemittelte Konzentrationen des

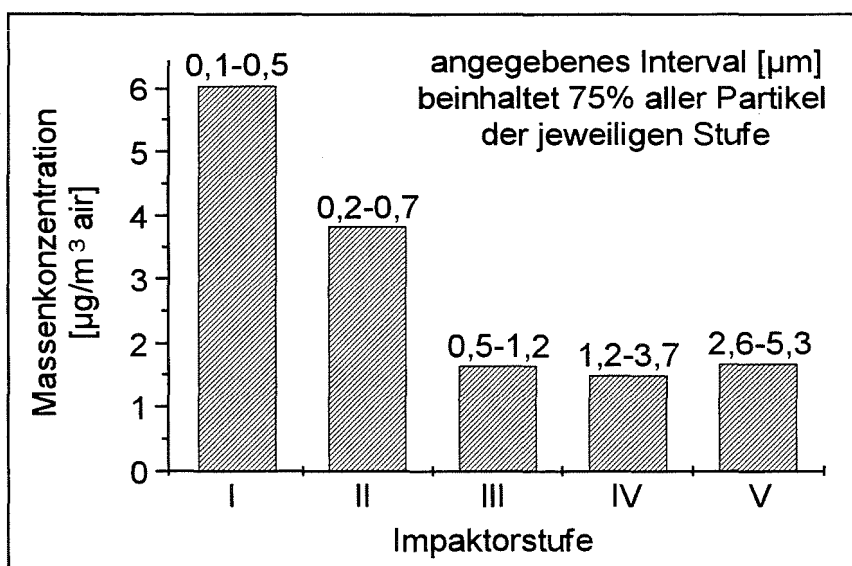


Abb.3: Massenkonzentration an Aerosolpartikeln vom 23.5.93 im KfK Karlsruhe.

Elementinventars. Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel waren jeweils die Hauptkomponenten. Die kleinen Partikel mit Durchmesser $< 0.5 \mu\text{m}$ und die großen Partikel mit Durchmesser $> 2 \mu\text{m}$ zeigten aber deutliche Unterschiede. Während die kleinen Partikel ca. 30 % Kohlenstoff und weniger als 10 % Silizium und Aluminium beinhalten, enthielten die großen Partikel die gleichen Elemente in etwa umgekehrten Proportionen. Offensichtlich können die großen Partikel Bodestaub zugeordnet werden, was durch die zusätzliche Anwesenheit von bodentypischen Elementen wie Ca, Mg, K und Fe unterstützt wird. Der hohe Kohlenstoffgehalt der feinen Partikelfraktion deutet dahingegen auf Rußpartikel hin, die zusätzlich noch die Elemente N und S in einem Verhältnis aufwiesen, daß auf Ammoniumsulfat schließen ließ. Diese Annahme wurde durch die SIMS-Verbindungsanalyse bestätigt (siehe unten). Angesichts des zum Sammelzeitpunktes herrschenden warmen Wetters kann Hausbrandruß ausgeschlossen werden. Da andere industrielle Rußemitteln in der näheren Umgebung nicht vorkommen, handelt es sich wahrscheinlich um Ruß aus dem Kraftfahrzeugverkehr. Eine Einzelpartikelanalyse [7] bestätigte das eindeutig.

Die SNMS-Tiefenprofile einiger wichtiger Elemente sind in Abb.5 dargestellt. Die Konzentrationsangaben sind hier bezogen auf die Summe aller Konzentrationen zu Beginn einer Analyse unter Einbeziehung des Indiums (Trägerfolie) und sind daher unabhängig von der Belegung der einzelnen Proben. Zu Ende der Tiefenprofile gehen alle Partikelkonzentrationen gegen null, während die Indiumkonzentration (nicht dargestellt) gegen 100 % strebt. Das Tiefenprofil der kleinen Partikel zeigt deutlich eine nahezu deckende Schicht aus Ammoniumsulfat (N,S-Verläufe) mit einer Dicke von 15 nm auf einem vorwiegend aus Kohlenstoff bestehenden Kern. Das CH-Signal (13 D) erlaubt die Berechnung des Wasserstoffgehalts H_c in organischen Verbindungen [6]. Das Verhältnis H_c/C ist in etwa eins über die ganze Tiefe des Partikels, was auf höher kondensierte Kohlenstoffverbindungen deutet. Auch bei den großen Partikeln ist S und N angereichert in der Oberflächenregion zu finden, jedoch ist Schwefel im Verhältnis weniger vorhanden als bei den kleinen Partikeln, was neben Ammoniumsulfat auf weitere Stickstoffverbindungen schließen läßt. Darunter ist in einem Bereich von ca. 50–250 nm Kohlenstoff das Hauptelement. In der gleichen Tiefenregion beginnen die Signale von Silizium und Aluminium zu steigen, die dann tiefer als 250 nm die Hauptelemente darstellen, wie es geogenem Material (Alumosilikate) entspricht. Der Wasserstoffgehalt der organischen Phase H_c ist in der oberflächennahen Region deutlich höher ($H_c/C \approx 2$) als im Innern der großen Partikel ($H_c/C \approx 1,4$).

Darüberhinaus wurde Natrium und Magnesium in der weiter innen liegenden Schicht (50–100 nm Tiefe) mit Konzentrationen von wenigen Prozent angereichert vorgefunden.

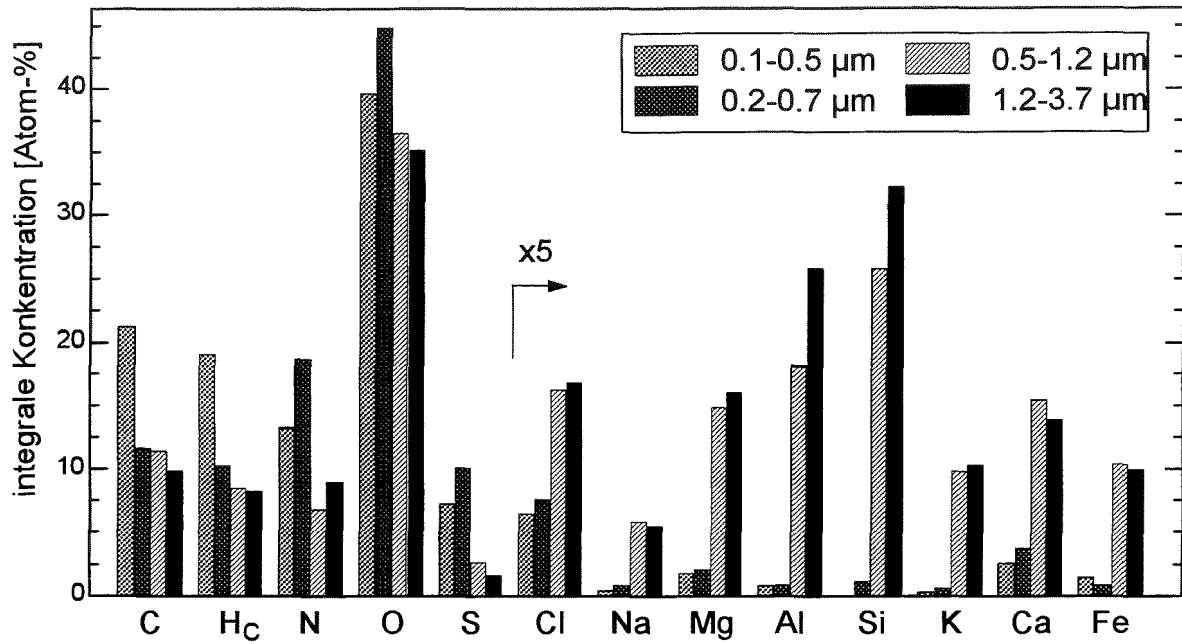


Abb.4: Elementzusammensetzung der Aerosolpartikel gemessen mit SNMS.

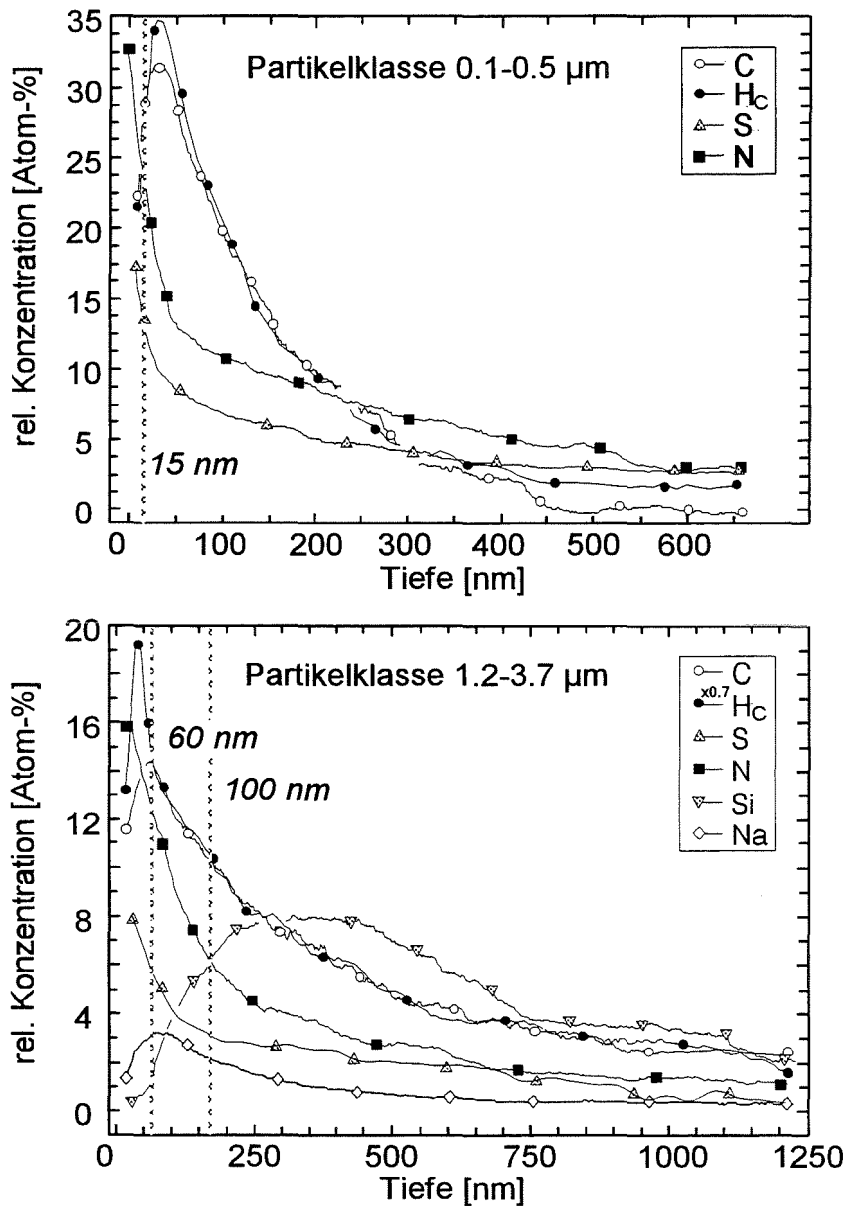


Abb.5: SNMS-Tiefenprofile zweier Größenfraktionen der Aerosolpartikel.

Eine Verbindungsanalyse mit pSIMS-Spektren bestätigte die Anwesenheit von Ammoniumsulfat als Hauptbestandteil der Partikel mit kleinem Durchmesser am deutlichen Signalmuster der aufsteigenden Kaskade von NH_n^+ -Signalen (16, 17, 18 D, siehe Text oben). Es wurde sogar das Molekülsignal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^+$ gefunden. Auch in der obersten Schicht der großen Partikel konnte Ammoniumsulfat nachgewiesen werden. Daneben waren bei den großen Partikeln die Signale NO_2^- (46 D, nSIMS), Na_2NO_2^+ (92 D, pSIMS) und Na_2NO_3^+ (108 D) zu erkennen, die zeigen, daß Stickstoff vorwiegend als Natriumnitrat vorlag. Bodestaub (Alumosilikat) als Quelle dieser Partikel konnte aus der großen Vielzahl an Si_nO_m^+ - bzw. Al_nO_m^+ - Signalen bestätigt werden. In kleinen Mengen konnte auch über das Clusterion Na_3CO_3^+ (192 D) Natriumcarbonat als Komponente identifiziert werden.

Zur tiefenaufgelösten Analyse organischen Verbindungen wurden nSIMS-Zeitprofile der charakterisierenden Clusterionen gemessen. Die Umrechnung in Tiefenangaben erfolgte mit einer mittleren Erosionsrate von 0,2 nm/s. Der Wert ergab sich aus dem Mittel von Erosionsraten einer Vielzahl von Standardsubstanzen. In Abb.6 sind die Tiefenprofile des Kohlenstoffgerüsts und in Abb.7 die der organischen Stickstoffverbindungen von Partikeln mit $d < 1 \mu\text{m}$ (Stufe I) und mit $d > 2 \mu\text{m}$ (Stufe IV) im Diagramm für die Signalmusteranalyse eingezeichnet. Die Analyse des Kohlenstoffgerüsts (Abb.6) zeigt für nahezu alle

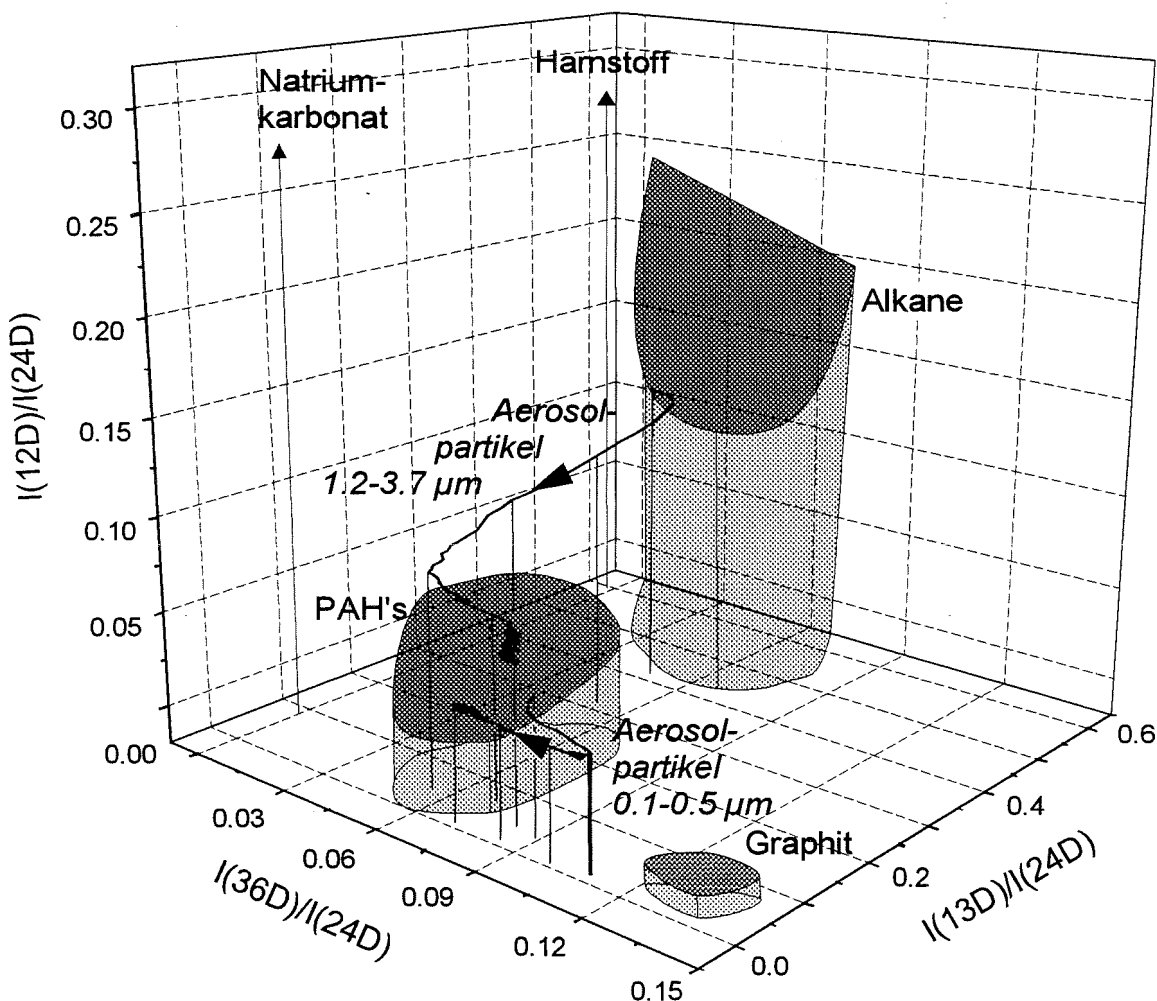


Abb.6: Tiefenaufgelöste chemische Klassifizierung von Kohlenstoff durch nSIMS-Signalmuster zweier Aerosolpartikelfractionen. Die grau gezeichneten Regionen markieren Messungen von Standardsubstanzen der angegebenen Verbindungsklassen.

Partikel ein so geringes Verhältnis C/C_2^- , daß die Kohlenstoffverbindungen vorwiegend organischen Ursprungs sein müssen. Das Tiefenprofil der kleinen Partikel verläuft im Bereich wasserstoffarmer höherkondensierter Kohlenwasserstoffe, wie sie in Ruß vorhanden sind. Dagegen sind bei den großen Partikeln im Oberflächenbereich wasserstoffreiche Verbindungen (Gebiet der Alkane) und kernnäher höher kondensierte Kohlenwasserstoffe (Gebiet der PAH) zu finden. Darüberhinaus liegt der Signalverlauf im Vergleich zu den submikrometer-Partikeln etwas in Richtung eines größeren Verhältnisses von C/C_2^- verschoben, was auf den Anteil Karbonat zurückzuführen ist (siehe oben). Hier zeigt sich deutlich die schon mit SNMS gefundene Doppelschichtstruktur der großen Partikel.

Beide Partikelfractionen haben Anteile an stickstofforganischen Verbindungen (Abb.6) über die ganze Partikeltiefe. Der Signalanteil von O_2^- sinkt mit zunehmender Tiefe, d.h. Salze mit Oxianionen sind im Oberflächenbereich angereichert (SO_4^- , NO_3^- , CO_3^-), was auch mit SNMS gefunden wurde. Das hohe, aber konstante Signal von 42 D (CNO^- bzw. $C_2H_2NH_2^-$) und das mit der Tiefe sinkende Signal CN- deutet auf Amid-Anteile im Oberflächenbereich beider Partikelfractionen und einen höheren Anteil Nitro-Verbindungen im

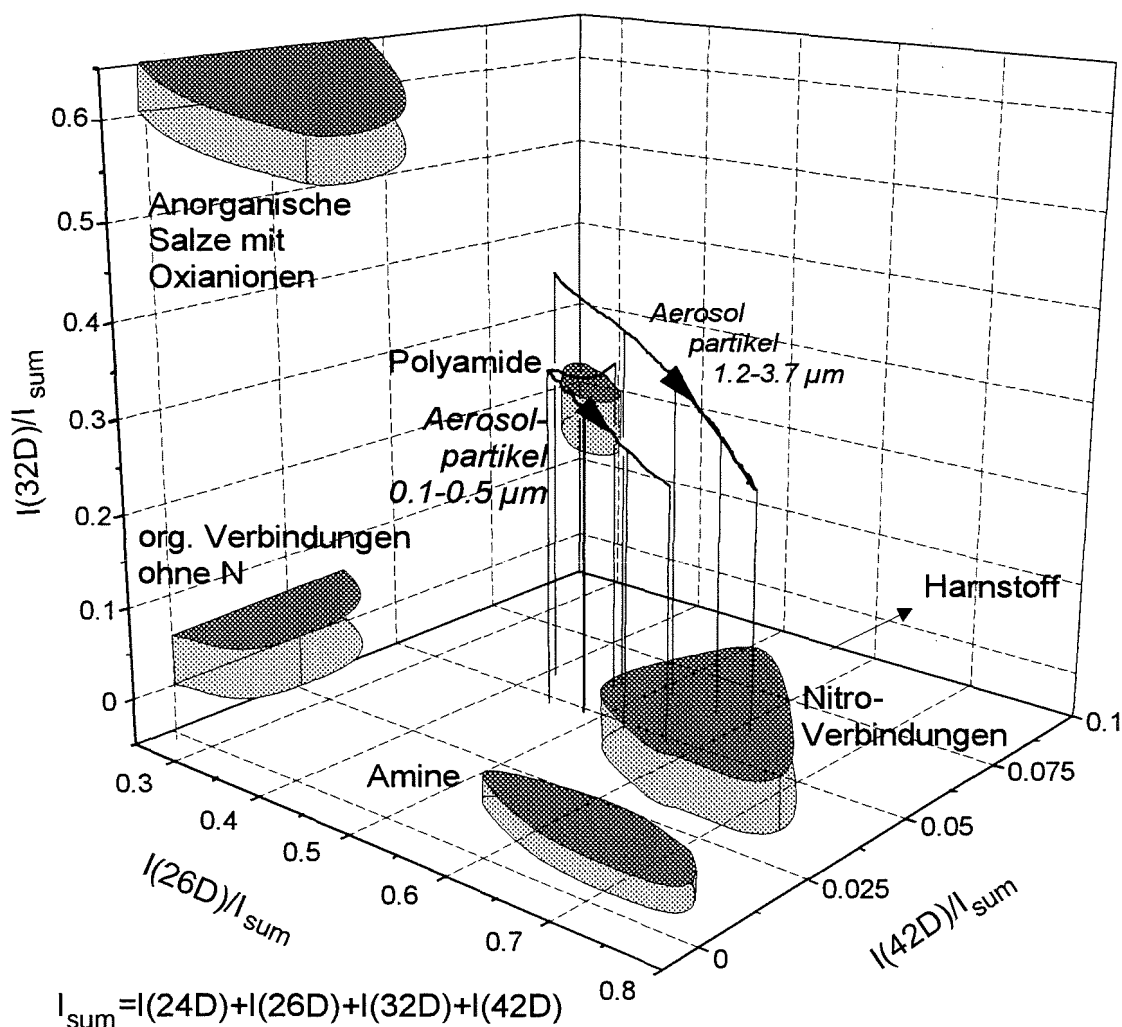


Abb.7: Tiefenaufgelöste chemische Klassifizierung von organischem Stickstoff durch nSIMS-Signalmuster zweier Aerosolpartikelfractionen. Die grau gezeichneten Regionen markierten Messungen von Standardsubstanzen der angegebenen Verbindungsklassen.

Partikelkern. Amide sind Produkte von Verbrennungsprozessen oder stammen von biogenem Material.

6. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse von SNMS und SIMS zeigten, daß die gesammelten Aerosolpartikel prinzipiell in zwei Hauptklassen eingeteilt werden können. Für beide Klassen wurde ein Schichtaufbau gefunden. Eine Klasse mit Teilchendurchmesser $< 1 \mu\text{m}$ wurde dominiert von graphitischem und organischem Kohlenstoffverbindungen, die nahezu deckend mit Ammoniumsulfat belegt waren. Sehr wahrscheinlich stammen diese Rußpartikel von Autoabgasen. Das Ammoniumsulfat kann direkt aus den Gasen NH_3 , SO_4 und Wasser auf der Partikeloberfläche gebildet werden, oder nach der Emission der Rußpartikel als feinste Partikel auf der Rußoberfläche abgeschieden werden. Die erste Reaktion kann im Autoauspuff stattfinden, da genügend hohe Konzentrationen an den oben genannten Gasen vorhanden sind, speziell bei Katalysatorautos [8]. Die Klasse der großen Partikel mit Teilchendurchmesser $> 2 \mu\text{m}$ enthielt vorwiegend geogenes Material. Diese Partikel hatten vorwiegend einem Kern aus Alumosilikaten, wahrscheinlich natürliche Zeolithe oder Tonminerale. Der Kern war von zwei Schichten umgeben. Eine innere 150 nm Schicht aus zumeist organischem Material mit wasserstoffarmen Verbindungen, die Stickstoff in Form von Amiden und Nitrogruppen beinhalteten. Biologisches Material aus Bodestaub könnte die Quelle dieser Verbindungen sein. Die oberste Schicht von ca. 60 nm enthielt wasserstoffreiche Kohlenstoffverbindungen und wie bei den kleinen Partikeln Ammoniumsulfat. Ursprung der organischen Verbindungen dürften kondensierte gasförmige Atmosphärenbestandteile sein, die eventuell durch photochemische Immobilisation oder heterogene Gasreaktionen permanent auf den Partikeln deponiert wurden.

Die äußerste Oberflächenschichten sind von besonderer Bedeutung für das chemische Verhalten der Partikel in der Umwelt. Ein wichtiger Faktor bei Partikeln ist ihre Wasserakzeptanz, die Verweilzeit und Lungengängigkeit beeinflusst [1]. So wird durch die Ammoniumsulfatschicht auf den Rußkernen der kleinen Autoabgaspartikel die ursprünglich hydrophoben Partikel hydrophil, wodurch sich ihre Quellfähigkeit verbessert und atmosphärische Auswaschung begünstigt wird.

Literatur

- [1] P.Wameck. *Chemistry of the natural atmosphere*. Band 41 aus *Int. Geophysics*. Academic Press, New York. 1987.
- [2] J.Goschnick. *Sekundärmassenspektrometrie zur Erfassung von Tiefenverteilungen*. Dieser Workshop. 1994.
- [3] A.Berner, N.Klaus. *Staub Reinhaltung der Luft*. 45 (4), 168–170. 1985.
- [4] M.Sommer. *Schichtdickenmessung mit SNMS*. Dieser Workshop. 1994.
- [5] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part I : Nitrogen, oxygen and halogenes in organic compounds* in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*. John Wiley & Sons. in Druck.
- [6] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part II : Recognition of hydrocarbon structure of organic compounds* in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*. John Wiley & Sons. in Druck.
- [7] J.Schuricht. *Einzelpartikelanalyse von atmosphärischen Mikropartikeln*. Dieser Workshop. 1994.
- [8] K.H.Lies, A.Hartung, A.Postulka, H.Gring J.Schulzi in N.Ishinishi et.al. (Hrsg.) *Carcenogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust*. Elsevier-Verlag. 1986.

EINZELPARTIKELANALYSE VON ATMOSPHÄRISCHEN MIKROPARTIKELN

J.Schuricht

Oberflächenanalytik des Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Kurzfassung : Mit einem Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometer mit hoher lateraler Auflösung wurden Aerosolpartikel aus Leopoldshafen untersucht. Es konnten mehrere Hauptpartikelklassen unterschieden und ausgezählt werden : Partikel aus Verkehrsemissionen und zwei unterschiedliche Bodenstäube. Die Musteranalyse kleiner Clusterionen ergab eine Unterteilung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile in Kohlenwasserstoffe mit und ohne Stickstoff sowie Karbonat.

Schlüsselwörter : TOF-SIMS, Aerosolpartikel, Verkehrsemissionen, Bodestaub.

1. Einleitung

Aerosolpartikel sind reaktive Bestandteile der Atmosphäre und haben besonders in industrialisierten Regionen zu einem großen Teil anthropogenen Ursprung. Es handelt sich überwiegend um Partikelkonglomerate verschiedenster Herkunft. Für die Reaktion in der Umwelt relevant sind vor allem Elemente, die sich im Oberflächenbereich der Partikel befinden. Zudem beeinflussen die chemischen Verbindungen der Elemente deren Verhalten. Zur Beurteilung des Partikelinventars bedarf es daher einer tiefenaufgelösten Element- und Verbindungsanalyse, wie sie in [1] beschrieben wurde. Mit einer Einzelpartikelanalyse können darüberhinaus die Partikel in chemische Klassen eingeteilt werden, um sie z.B. entsprechenden Emissionsquellen zuzuordnen. Im folgendem wird am Beispiel einer auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) genommenen Aerosolprobe die Einzelpartikelanalyse mit SIMS demonstriert.

2. Experiment

Die Aerosole wurden am 23.5.1993 während einer andauernden Schönwetterperiode gesammelt. Der Wind kam aus Südwesten, d.h. aus Richtung Karlsruhe. Die Aerosolpartikel wurden, wie in [1] dieses Workshops beschrieben, mit einem 5-stufigen Impaktor größenklassiert auf einer Trägerfolie aus Reinstindium abgeschieden. Die Größenverteilung (Abb.1) der Partikel wurde mittels Rasterelektronenaufnahmen bestimmt. Zugunsten eines hohen Durchsatzes ist die Trennschärfe des Kaskadenimpaktors begrenzt, sodaß auf jeder Impaktorstufe nahezu alle Partikelgrößen vertreten waren, allerdings in stark unterschiedlichen Anteilen. Im folgendem wird immer das Größenintervall angegeben, das 75% aller Partikel einer Stufe beinhaltet (Abb.1). Die Belegung der Folien betrug 20–150 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bei einer Gesamtstaubkon-

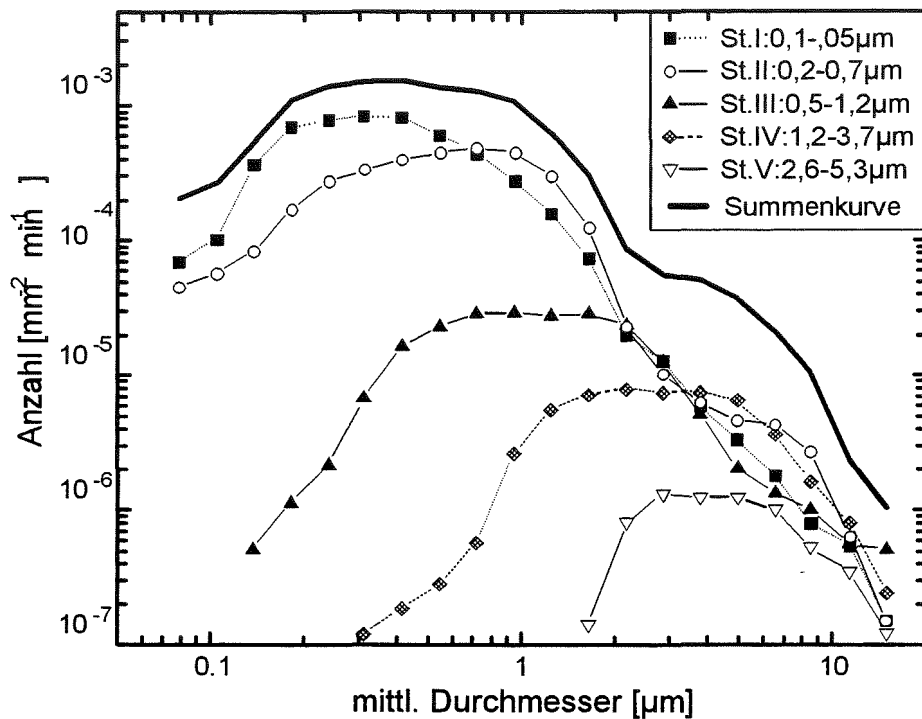


Abb.1: Korngrößenverteilung der Aerosolpartikel aus Leopoldshafen

zentration von $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft. Impaktorstufe V war für eine Analyse zu schwach belegt, d.h. Partikel mit Durchmessern $> 4\text{--}5 \mu\text{m}$ waren kaum vorhanden.

Die Einzelpartikelanalyse wurde mit Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) durchgeführt. Als Ionenquelle diente eine gepulste Gallium-Flüssigmetallquelle (30 keV Ga^+ , 500 Ionen/Puls , Pulsdauer 80 ns). Unter den gegebenen Analysenbedingungen konnte ein laterales Auflösungsvermögen von ca. 300 nm erreicht werden, was die Analyse von Partikel mit einem Durchmesser größer 300 nm ermöglichte. Die Partikel auf der Impaktorstufe I zeigten im Mittel einen kleineren Durchmesser weshalb diese Stufe für die Einzelpartikelanalyse nicht berücksichtigt wurde. Die Sekundärionen wurden mit einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (time-of-flight, TOF) analysiert, das mit Nominalmassenauflösung betrieben wurde, um möglichst hohe Intensitäten zu erreichen. Die Transmission des Spektrometers betrug ca. 50% und das Signal-Rausch-Verhältnis ca. 1×10^6 [2].

Zur Registrierung von Bildern wurde der Ionenstrahl mit 128×128 Pixel über eine Fläche von $30 \times 30 \mu\text{m}$ (Stufe II) bzw. $60 \times 60 \mu\text{m}$ (Stufe III, IV) gerastert. Nach Vorsputtern von ca. $1000 \text{ Pulsen/Pixel}$ wurden mit weiteren $1000 \text{ Pulsen/Pixel}$ die SIMS-Spektren der positiven (pSIMS) wie negativen (nSIMS) Ionen jedes Pixels aufgenommen. Die Analysentiefe betrug ca. $30\text{--}50 \text{ nm}$ und die Analysenzeit für eine Probe $< 1 \text{ h}$. Aus diesen Daten wurden Bilder einzelner Massen konstruiert. Das Bild des Elements Indium von der Trägerfolie (Abb.2) zeigt alle Partikel als dunkle Bereiche, da Indium in den Partikeln nicht vorkommt. Damit wurden die Pixel festgelegt, die ein Aerosolpartikel bilden. Die Summen der Spektren der so ausgewählten Pixel ergaben Spektren einzelner Aerosolpartikel, die zum Ausgleich unterschiedlich großer Partikel auf ein Pixel normiert wurden.

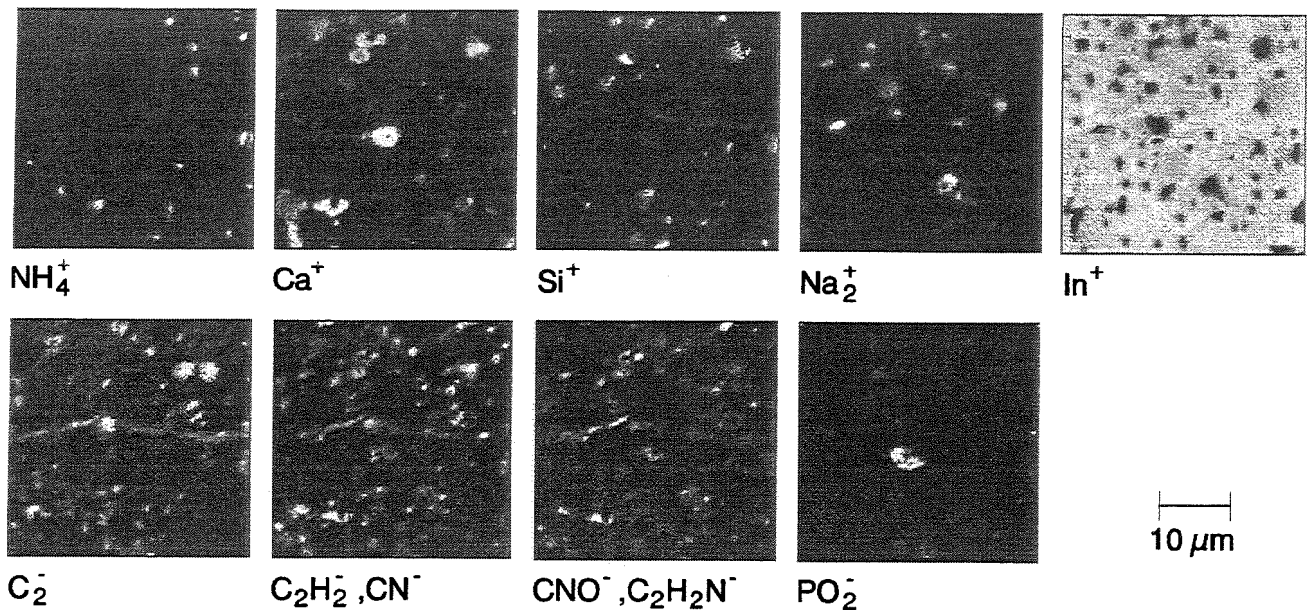


Abb.2: Bilder einzelner Massen von Aerosolpartikeln der Größenfraktion 0,5–1,2 μm (Stufe III).

Die Partikel wurden entsprechend dominierender Signale in den normalisierten SIMS-Spektren in Klassen eingeteilt. Es wurde nach folgenden Hauptkomponenten unterteilt : Ammoniumsulfat, organische Verbindungen und Bodestaub typische Elemente. Ein Partikel wurde einer Klasse zugeordnet, wenn die Intensität des klassenspezifischen Signals (z.B. 18 D bei Ammoniumsulfat) höher war als 30% der maximal gefunden Intensität. In allen Fällen repräsentierte die maximalen Intensität ein Partikel, das nahezu ausschließlich klassentypisches Material enthielt. Beispiele solcher Spektren sind in Abb.3 gegeben.

Eine detaillierte Analyse von mehr als 100 Partikeln ergab eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Partikelgröße und der chemischen Klassifizierung. Ammoniumsulfat wurde als eine der Hauptkomponenten der kleinsten Partikel gefunden. Die Zählung der Ammoniumsulfatpartikel ergab einen Anteil von 35 % der Partikel mit Durchmesser 0,2–0,7 μm , aber nur 8 % bei den großen Partikel > 1,2 μm (Tab.1). Dieser Trend wurde auch mit der integralen Analyse gefunden [1]. Ammoniumsulfat ist einer der allgegenwärtigen Bestandteile der Submikrometerpartikel des kontinen-

Hauptkomponenten	Spektrum Typ	Klassen-spezif. SIMS-Signal	Anteile an Partikeln der Größenklassen [μm]		
			0.2–0.7	0.5–1.2	1.2–3.7
Org. Verbindung ohne N	nSIMS	C_2^- , CN^-	25 %	21 %	1 %
Org. Verbindung mit N	nSIMS	CN^- , C_2^-	29 %	28 %	21 %
Ammoniumsulfat	pSIMS	NH_4^+	35 %	15 %	8 %
Tonminerale, Zeolithe	pSIMS	Si^+	5 %	20 %	32 %
Kalkstein	pSIMS	Ca^+	5 %	25 %	35 %

Tab.1: Anteile der Aerosolpartikel in den einzelnen Größenfraktionen an den Hauptkomponenten. Einzelheiten siehe Text.

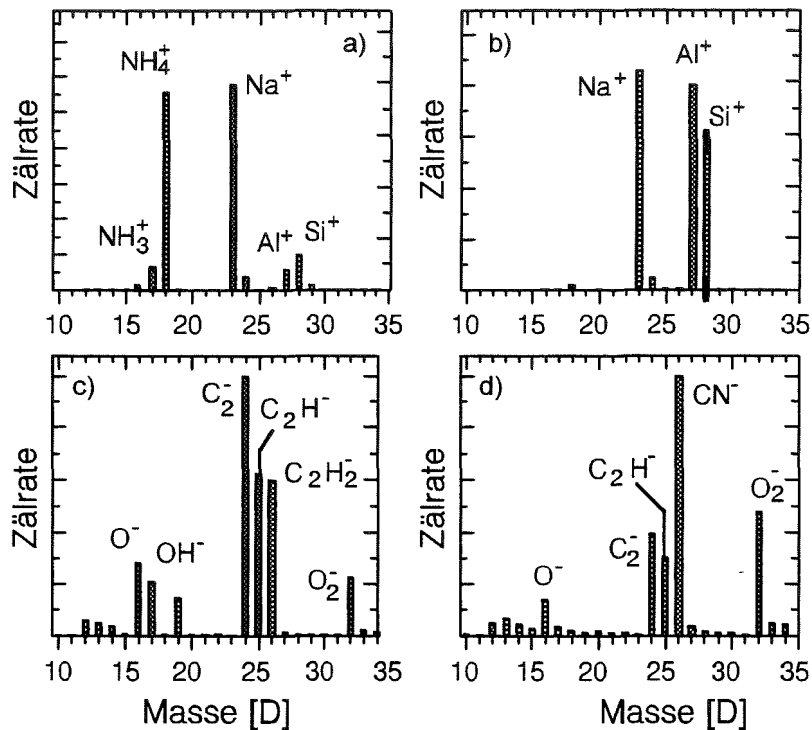


Abb.3: TOF-SIMS-Spektren einzelner Aerosolpartikel mit den Hauptklassen :
a) Ammoniumsulfat, b) Alumosilikat, c) Kohlenwasserstoff, d) stickstofforganische Verbindung.

talen Aerosols [3]. Feinst verteilte Ammoniumsulfatpartikel könnten entweder auf der Oberfläche der Partikel deponiert werden, oder es könnte Ammoniumsulfat direkt aus den gasförmigen Komponenten NH_3 , SO_2 und Wasser auf der Partikeloberfläche entstehen.

Die großen Partikel zeigten hingegen einen hohen Anteil an Partikeln mit geogenem Material. Es konnten zwei Typen unterschieden werden. Zum einen Partikel mit hohen Signalen an Si^+ bzw. Al^+ und zum andern Partikel vor allem mit Ca^+ . Bei beiden Partikelsorten wurden auch starke SIMS-Signale der entsprechenden Oxidcluster gefunden ($\text{Si}_n\text{O}_m^\pm$, $\text{Al}_n\text{O}_m^\pm$, $\text{Ca}_n\text{O}_m^\pm$). Bei der einen Sorte handelt es sich sehr wahrscheinlich um Aluminosilikate, wie natürliche Zeolithe und Tonminerale, während die andere Partikelsorte Abrieb von kalkreichen Böden darstellen. Diese Annahmen werden durch die Anwesenheit weiterer bodentypischer Elemente wie Natrium, Kalium, Magnesium und Eisen unterstützt. Beide Bodenarten sind im übrigen in der Umgebung von Karlsruhe zu finden. Die geogene Fraktion wird zu 67 % bei Partikeln mit Durchmesser 1,2–3,7 μm gefunden, aber nur zu 10 % bei den kleinen Partikeln mit 0,2–0,7 μm (Tab.1).

Organische Komponenten wurden in Partikeln aller Größenfraktionen angetroffen. Organische Substanzen zeigen vor allem bei negativen Sekundärionen hohe Intensitäten, die zudem kaum überlagert werden. Typische Signale wie 24 D (C_2^-), 25 D (C_2H^-), 26 D (C_2H_2^- , CN^-) und 42 D (C_3H_6^- , CNO^- , $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^-$) werden von organischen Substanzen mit und ohne Stickstoff emittiert. Das C_2^- -Signal erlaubt dabei eine Unterscheidung zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen (Harnstoff, Karbonate), die erheblich weniger C_2^- emittieren [5, 6]. Partikel wurden daher der organischen Frak-

tion zugeordnet, wenn das C_2^- -Signal 30 % der Intensität überstieg, das ein nahezu reines organisches Partikel emittierte (Abb.3c). Mit 5 keV Ar^+ -Beschuß wurde schon gezeigt, daß eine Mustererkennungsanalyse mit den auf Masse 24 D normierten Signale der Massen 26, 32 und 42 D eine Differenzierung von stickstofforganischen Verbindungen ermöglichte (Amine, Amide, Nitro-Verbindungen u.a., sowie Kohlenwasserstoffen ohne Stickstoff [5, 6]).

Die Ergebnisse erwiesen sich als übertragbar für den Beschuß mit 30 keV Ga^+ , wie die Messung typischer Vertreter jeder Verbindungsgruppe ergab. In Abb.5 sind diese Messungen und die Bereiche eingezeichnet, die durch die Signalverhältnisse der

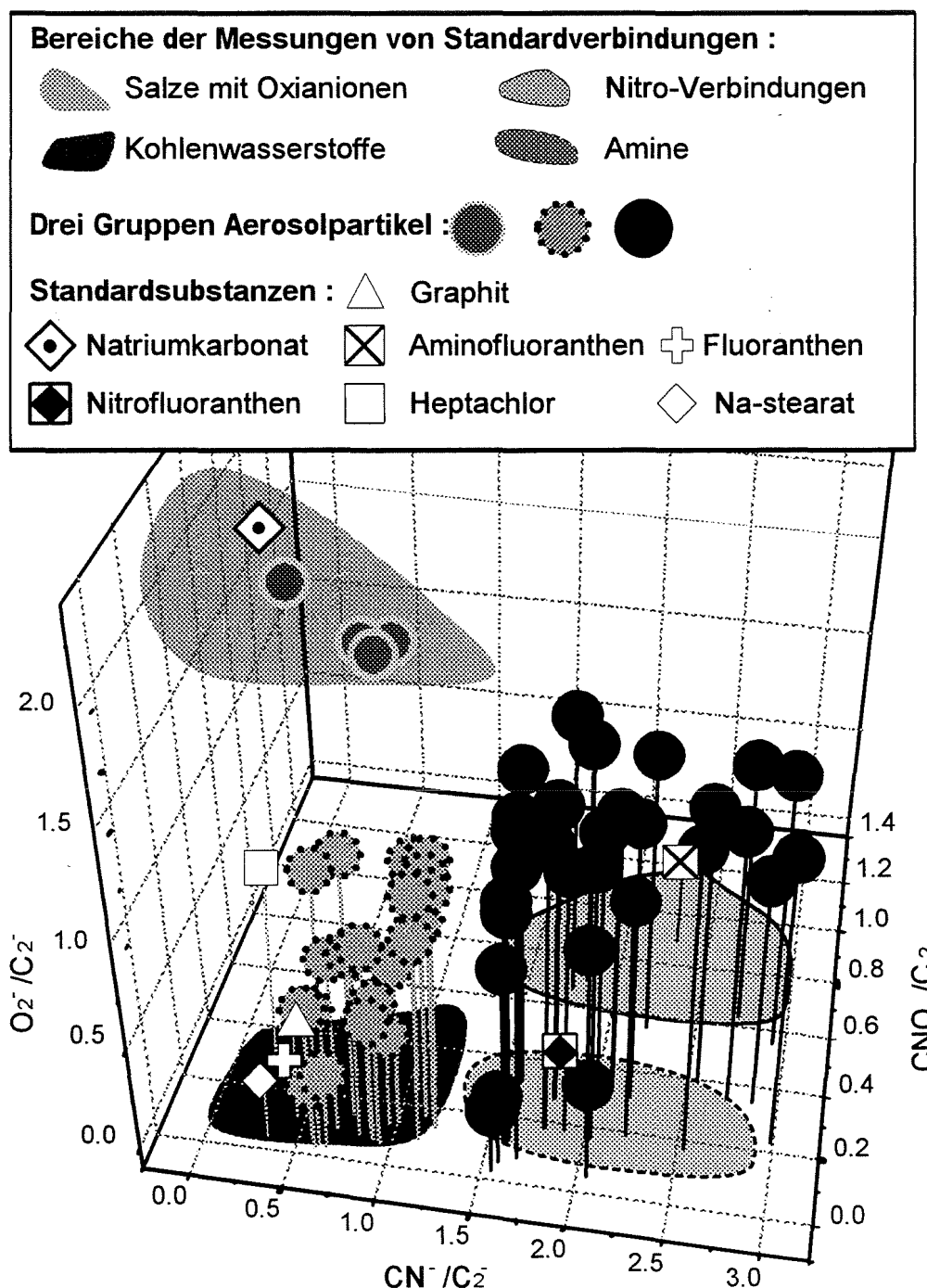


Abb.4: Klassifizierung organischer Verbindungen in Aerosolpartikeln. Einzelheiten siehe Text.

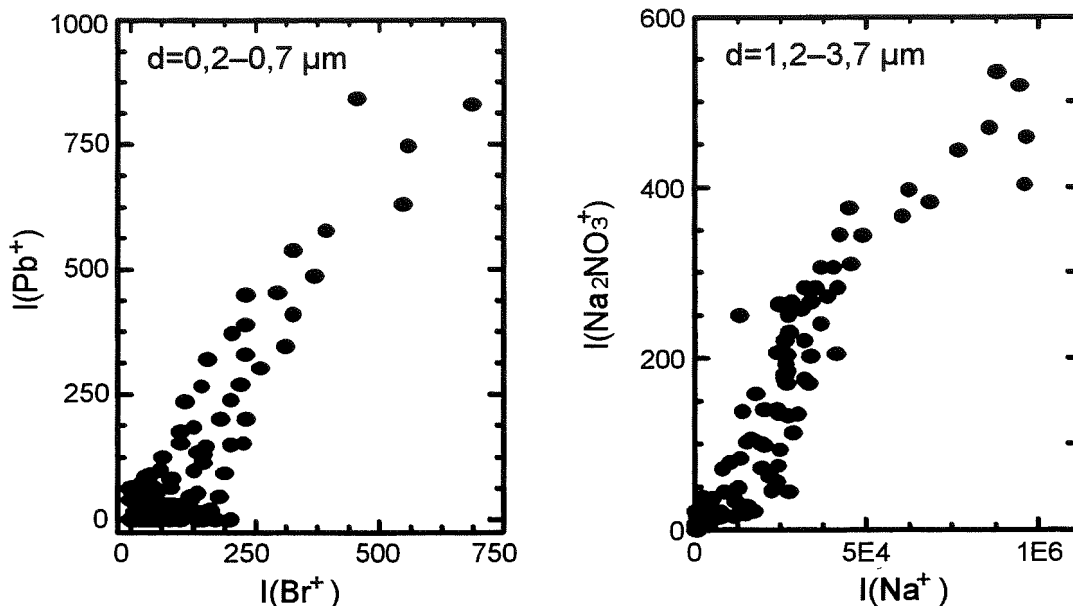


Abb.5: Korrelationen einiger Signale von Aerosolpartikeln: a) Pb^+ und Br^+ für Partikel der Größenfraktion $0,2\text{--}0,7\ \mu\text{m}$, b) Na^+ und Na_2NO_3^+ für Partikel der Größenfraktion $1,2\text{--}3,7\ \mu\text{m}$.

Standardsubstanzen jeder Verbindungsklasse (5 keV Ar^+ -Beschuß) definiert werden. Organische Verbindungen mit Stickstoffgruppen zeigen ein Signalverhältnis von $26\text{ D} / 24\text{ D} > 1.3$. Nitro-Gruppen können von Amino-Gruppen durch ihr höheres Signal bei 42 D (CNO^-) unterschieden werden.

Ebenfalls in Abb.5 eingezeichnet sind alle Partikel von Stufe III ($0,5\text{--}1,2\ \mu\text{m}$) die Kohlenstoff enthalten, d.h. deren C_2^- -Signal entsprechend hoch war. Offensichtlich spalten sich die Partikel in drei Gruppen auf. Sehr wenige Partikel zeigen hohe O_2^- -Signale (32 D), typisch für Karbonate (Natriumkarbonat, siehe unten). Alle anderen Partikel enthalten organischen Kohlenstoff, und können über das $26\text{D}/24\text{D}$ -Verhältnis in zwei Unterklassen unterschieden werden. Die eine Klasse mit $26\text{D}/24\text{D} < 1.3$ besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen und die andere Klasse enthält merkliche Mengen organischer Stickstoffverbindungen.

Werden die Partikel aller Impaktorstufen entsprechend dieser Gruppen organischer Substanzen einsortiert, so enthielten 25 % der Partikel mit Durchmesser $0,2\text{--}0,7\ \mu\text{m}$, 21 % der Größenklasse $0,5\text{--}1,2\ \mu\text{m}$, aber nur 1 % der großen Partikel $> 1,2\ \mu\text{m}$ organische Komponenten ohne Stickstoff. Der Anteil an organischen Stickstoffverbindungen war hingegen in allen Größenklassen in etwa gleich mit 21–29%.

Submikrometerpartikel enthalten also hauptsächlich Ammoniumsulfat und Kohlenwasserstoffe, was die Ergebnisse der Vielpartikelanalyse bestätigt. Diese Rußpartikel stammen wahrscheinlich von Verkehrsemissionen. Unterstützt wird diese Zuordnung durch die nur für kleine Partikel gefundene sehr gute Korrelation von Blei und Brom (Abb.5a). Bleibromid ist ein eindeutiger Indikator für Emissionen von Automobilen, die nach wie vor zu einem hohen Prozentsatz mit verbleitem Benzin betrieben werden [3].

Die großen Partikel enthalten neben den für Bodenstaub typischen Elementen organische Anteile mit Stickstoffgruppen. Wahrscheinlich von biogenem Bodenmaterial, das typischerweise hohe Anteile organischen Stickstoffs enthält.

Hohe Intensitäten von Natrium (Na^+ , Na_2^+) wurden vor allem bei großen Partikeln gefunden und traten vorwiegend zusammen mit den Clustersignalen Na_2NO_2^+ und Na_2NO_3^+ auf (Abb.5b), was auf Natriumnitrat als weitere Stickstoffverbindung schließen ließ. Zusätzlich konnten kleine Mengen Natriumkarbonat gefunden werden (Na_3CO_3^+). Da Natrium meist zusammen mit den Elementen Silizium, Aluminium oder Kalzium auftrat, stammte es auch von Bodenstaub und nicht aus Reaktionsprodukten von Seesalzaerosol.

Darüberhinaus wurden einige wenige Partikel gefunden, die zu keiner der beschriebenen Klassen zuzuordnen waren. So Partikel aus Titandioxid (Pigment), Partikel aus der Landwirtschaft (Kalziumphosphat, Düngemittel; siehe Abb.2: Ca^+ , PO_2^-) und einige Partikel, die Aluminium und Silizium in Verbindung mit Fluor enthielten (Baumaterialien, vielleicht Emissionen einer Ziegelei).

Schlußfolgerung

Die Einzelpartikelanalyse mit TOF-SIMS zeigte sich als wertvolle Ergänzung zu einer Vielpartikelanalyse [1]. Partikelkonglomerate, wie die untersuchten Deponate von Aerosolpartikeln können durch die schnelle SIMS-Einzelpartikelanalyse ohne weitere Präparation in chemische Klassen eingeteilt werden. In der Tat konnten mehrere Partikelklassen unterschieden und durch Zählung quantitativ einzelnen Quellen zugeordnet werden. Die kleinen Partikel $< 1\mu\text{m}$ bestanden vorwiegend aus Ruß von Verkehrsemissionen. Angesichts des hohen Anteils von Ammoniumsulfat bei den Submikrometerpartikeln, das als Schicht auf Rußkernen vorliegt [1], ist anzunehmen, daß seine Bildung ein für Autoabgas spezifischer Vorgang ist. Für die großen Partikel konnten vor allem Böden aus Alumosilikat und Kalk als Quelle identifiziert werden. Deren organische Bestandteile entstammen wahrscheinlich biogenem Material. Daneben konnten kleine Mengen anderer Partikelsorten mit Substanzen gefunden werden, deren geringe Konzentrationen bei der Vielpartikelanalyse unter dem Detektionslimit lagen [1] und nur mit der Einzelpartikelanalyse zu finden waren.

Literatur

- [1] J.Schuricht. *Tiefenaufgelöste Analyse von Aerosolpartikeln mit SNMS und SIMS*. Dieser Workshop. 1994.
- [2] J.Schwieters, H.-G.Cramer, T.Heller, U.Jürgens, E.Niehuis, J.Zehnpfennig, and A.Benninghoven. *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (6), 2864. 1991.
- [3] P.Wameck. *Chemistry of the natural atmosphere*. Band **41** aus *Int. Geophysics*. Academic Press, New York. 1987.
- [4] A.Berner, N.Klaus. *Staub Reinhaltung der Luft*. **45** (4), 168–170. 1985.
- [5] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part I : Nitrogen, oxygen and halogenes in organic compounds* in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spektrometry (SIMS IX)*. John Wiley & Sons. in Druck.
- [6] J.W.G.Bentz, M.Fichtner, J.Goschnick, C.J.Häcker, H.J.Ache. *Chemical characterisation in depth-profiling of organic material by evaluation of small molecular secondary ions. Part II : Recognition of hydrocarbon structure of organic compounds* in A.Benninghoven et.al. (Hrsg.) *Secondary Ion Mass Spektrometry (SIMS IX)*. John Wiley & Sons. in Druck.

HERKUNFTSBESTIMMUNG VON FEINSTAUBEMISSIONEN

C.-J. Häcker

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

1. Einleitung

Luftverunreinigungen in der Atmosphäre bestehen zu einem großen Teil aus Partikeln von 0.01-100 μm Größe. Hinsichtlich der Herkunft dieser Aerosolpartikel unterscheidet man zwischen natürlichen und vom Menschen bedingten (anthropogenen) Quellen. Natürliche Bestandteile stellen z. B. Bodestaub und Meersalz dar. Blütenpollen sowie Blattstäube werden ebenfalls zu den natürlichen Bestandteilen gezählt. Die wichtigsten anthropogenen Quellengruppen für partikuläre Luftverunreinigungen sind Verkehr, industrielle sowie private Feuerungsanlagen [1]. Ein atmosphärisches Aerosol stellt somit ein komplexes Gemisch vieler Einzelkomponenten verschiedenster Herkunft dar. Bereits bei der Bildung partikulärer Verbrennungsprodukte und bei deren Emission bildet sich häufig durch Temperaturgradienten eine quellenspezifische Schichtstruktur aus. Während ihrer anschließenden Verweilzeit in der Atmosphäre finden an der Oberfläche der Mikropartikel heterogene Reaktionen mit atmosphärischen Bestandteilen statt, was zu einer weiteren Schichtstruktur führt. Diese Schichtstrukturen müssen bei einer Herkunftsbestimmung dieser Partikel berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde erweisen sich SNMS und SIMS als besonders geeignete Analysemethoden. SNMS ermöglicht eine tiefenaufgelöste Elementquantifizierung, SIMS eine weitergehende ebenfalls tiefenaufgelöste Charakterisierung des Verbindungsinventars. Gelingt durch die chemische Analyse anhand der gefundenen Zusammensetzung die Identifizierung der Schadstoffquellen, so besteht die Möglichkeit, durch eine Reduktion der Emission direkt an der Quelle die Umweltbelastungen zu reduzieren.

2. Vorgehensweise

Zur Herkunftsbestimmung wurden quellenspezifische Referenzproben mit SNMS und SIMS charakterisiert. Durch Vergleich der Signalmuster der gemessenen Referenzproben mit denen eines Außenluftaerosols können Aussagen über die Zusammensetzung des Aerosols getroffen werden. Zur Mustererkennung wurde dabei auf verschiedene statistische Verfahren wie (Daten-)Clusteranalyse [2] [3] und

Partial Least Squares (PLS) [4] zurückgegriffen. Bei der Herkunftsbestimmung kann man dabei unterschiedlich vorgehen:

- **Identifikation von Einzelquellen:**

Sind die möglichen Quellen bekannt und hat man zudem Vergleichsproben dieser Quellen zur Verfügung, so kann eine exakte Quellenzuordnung durch Vergleich der Meßdaten mit den Daten der Vergleichsproben erfolgen. Dieses Verfahren ermöglicht eine quantitative Quellenbestimmung, Voraussetzung für diese Vorgehensweise ist jedoch, daß Referenzproben möglicher Quellenbeiträge vorliegen.

- **Allgemeine Klassifizierung**

Bei der Untersuchung einer Probe sind die Quellen in der Regel jedoch zunächst unbekannt. Erste Aufgabe ist es deshalb, die beitragenden **Quellenklassen** herauszufinden. Erst in einem zweiten Schritt werden die identifizierten **Quellenklassen** auf bestimmte Quellen hin untersucht, deren Anteil dann zu quantifizieren ist. In der Praxis ist es darüberhinaus schwierig, besonders von industriellen Verursachern Vergleichsproben zu erhalten, weshalb es wünschenswert ist, eine Herkunftsbestimmung unabhängig von speziellen Vergleichsproben anhand allgemein gültiger Quellencharakteristiken zu ermöglichen. Die Emission eines bestimmten Kraftwerks wird nach diesen Charakteristiken z. B. nicht als Emission dieses bestimmten Kraftwerks identifiziert, sondern allgemein als Kraftwerksflugasche klassifiziert.

3. Auswahl der Referenzproben

Der Auswahl der Referenzproben muß besondere Beachtung gewidmet werden, da gewährleistet sein soll, daß die gewählten Proben repräsentativ für umweltspezifische technische Verbrennungsaerosole sind. Die Auswahl der Referenzproben muß jedoch auch andere mögliche Bestandteile von Außenluftaerosolen umfassen, um zum einen Unterscheidungskriterien gegenüber anderen Aerosolkomponenten wie auch deren Störeinflüsse auf die Analytik herausarbeiten zu können. Gemessen wurden verschiedene verkehrsbedingte Ruße und Reifenabriebe, Ruße und Flugaschen aus Feuerungsanlagen privater Haushalte sowie industrielle Flugaschen. Um eine Unterscheidung zwischen Rußen und biogener Organik zu ermöglichen, wurden verschiedene Blattstäube gemessen. Vergleichsmessungen maritimer und sekundärer Aerosole vervollständigen den Datensatz.

4. Ergebnisse

Identifikation von Einzelquellen

Jede Quelle weist ein charakteristisches Muster an Elementkonzentrationen auf. Zur Erkennung dieser Muster und Quantifizierung der zugrunde liegenden Quellenbeiträge wurde PLS eingesetzt. In einem ersten Schritt erfolgt dabei eine Kalibrierung anhand des sog. Testdatensatzes, indem jeder Quelle ein Elementmuster zugeordnet wird. In einem zweiten Schritt, der sog. „Prediction“, wird eine unbekannte Probe auf diese Muster hin untersucht.

Um die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zu testen, wurden die Konzentrationsdaten von Mischungen aus Kohleflugasche und Kalkboden als sog. Testdatensatz herangezogen. Den Kalibrationsdatensatz bildeten die angeführten Elementkonzentrationen verschiedener Bodenproben und Flugaschen:

C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Ba

Die durch PLS erhaltene „Prediction“ ist in Abb. 1 in Form eines Soll/Ist-Vergleichs als Funktion der tatsächlichen Konzentration der Kohleflugasche dargestellt.

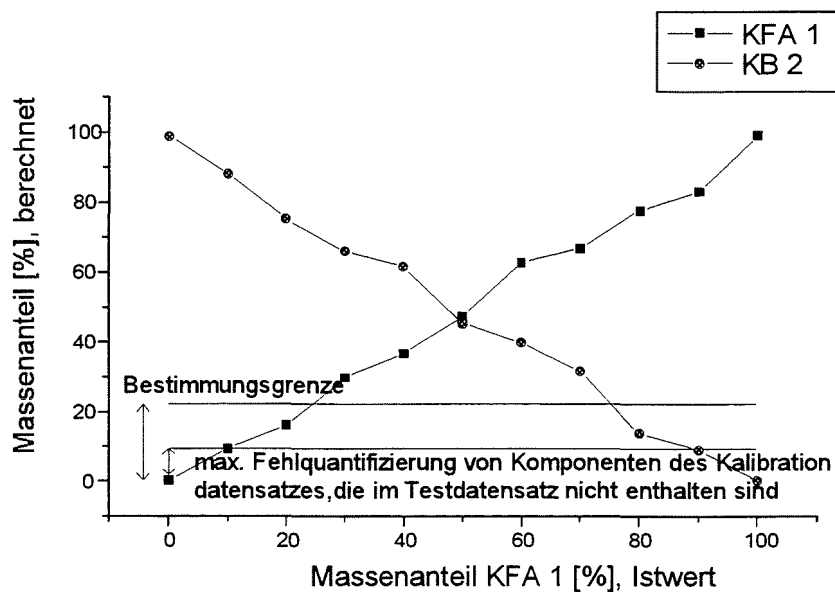


Abb. 1: Quellenbestimmung mit PLS

Aus diesem Vergleich zwischen Soll- und Ist-Wert geht hervor, daß Einzelkomponenten anhand von Elementkonzentrationen zuverlässig erkannt und quantifiziert werden können. Hervorzuheben ist, daß Komponenten des Kalibrationsdatensatzes, die in dem Testdatensatz nicht enthalten sind, maximal mit 10% in der von PLS erzeugten „Prediction“ berücksichtigt werden. Aus diesem Maximalwert der Fehl-

quantifizierung sowie deren Standardabweichung σ ergibt sich eine Bestimmungsgrenze (max. Fehlquantifizierung + 3σ) von 20%. Dies bedeutet, daß Quellenbeiträge, die in einem Anteil von mindestens 20% in einer Probe vorliegen, sicher erkannt und quantifiziert werden können.

Klassifikation unbekannter Proben anhand von Elementkonzentrationen

In einem ersten Schritt muß zuerst untersucht werden, ob es überhaupt mit SNMS erfaßbare Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung zweier Quellenklassen gibt. Um dies zu überprüfen wurden alle gemessenen Referenzproben einer hierarchischen (Daten-)Clusteranalyse unterzogen, einem statistischen Verfahren, das ähnliche Proben in sog. (Daten-)Clustern (= den definierten Klassen) zusammenfaßt und gegenüber unähnlichen Proben abgrenzt. Das Ergebnis einer (Daten-)Clusteranalyse wird üblicherweise in Form eines Dendrogramms dargestellt. Ähnliche Proben werden dabei als feine Verästelungen des gleichen Astes dargestellt. Je unähnlicher Proben sind, desto weiter ist ihre gemeinsame Verzweigungsstelle von ihnen entfernt. In Abb. 1 ist das Ergebnis einer (Daten-)Clusteranalyse der untersuchten Referenzproben dargestellt, wobei alle mit SNMS erfaßbaren Elementkonzentrationen als Datensatz zugrunde gelegt wurden.

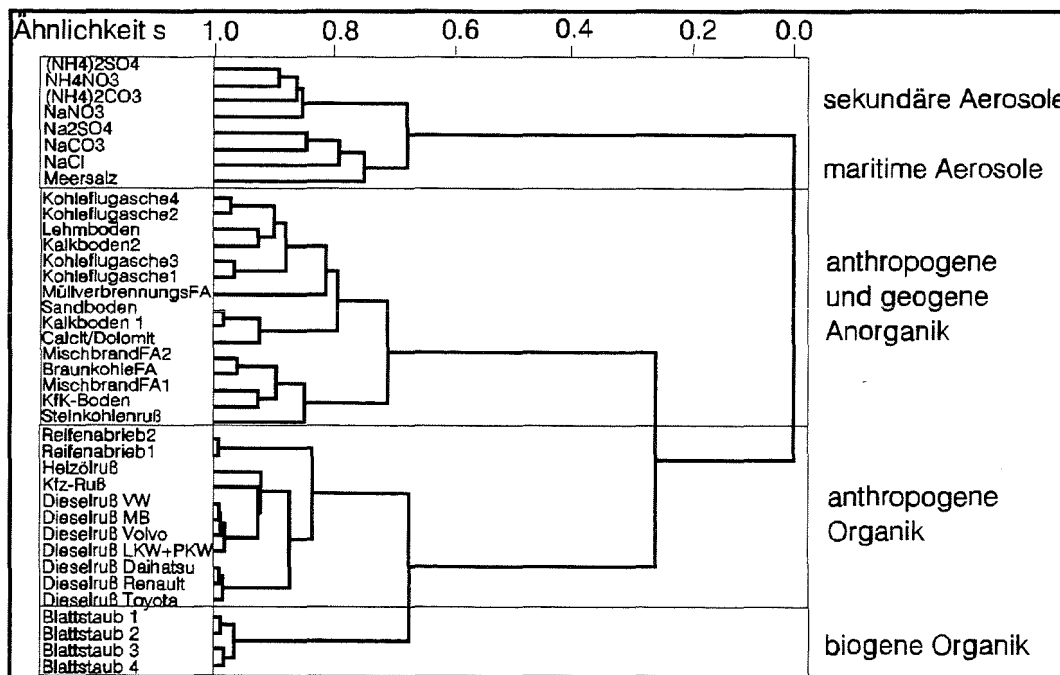


Abb. 2: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse aller gemessenen Referenzproben

Aus Abb. 2 wird deutlich, daß eine grobe Unterscheidung in maritime bzw. sekundäre Aerosole, anthropogene bzw. geogene Organik, anthropogene Organik und biogene Organik möglich ist. Eine Unterscheidung anthropogener und geogener Anorganik ist anhand der Elementkonzentrationen jedoch nicht möglich.

Durch eine Optimierung der Elementauswahl ist hingegen eine genauere Unterscheidung einzelner Klassen möglich. Dies wird in Abb. 3 am Beispiel der biogenen und anthropogenen Organik verdeutlicht. So bilden in Abb. 3 die Dieselruße eine eigene Klasse und sind im Gegensatz zu Abb. 2 deutlich von anderen Rußen zu unterscheiden.

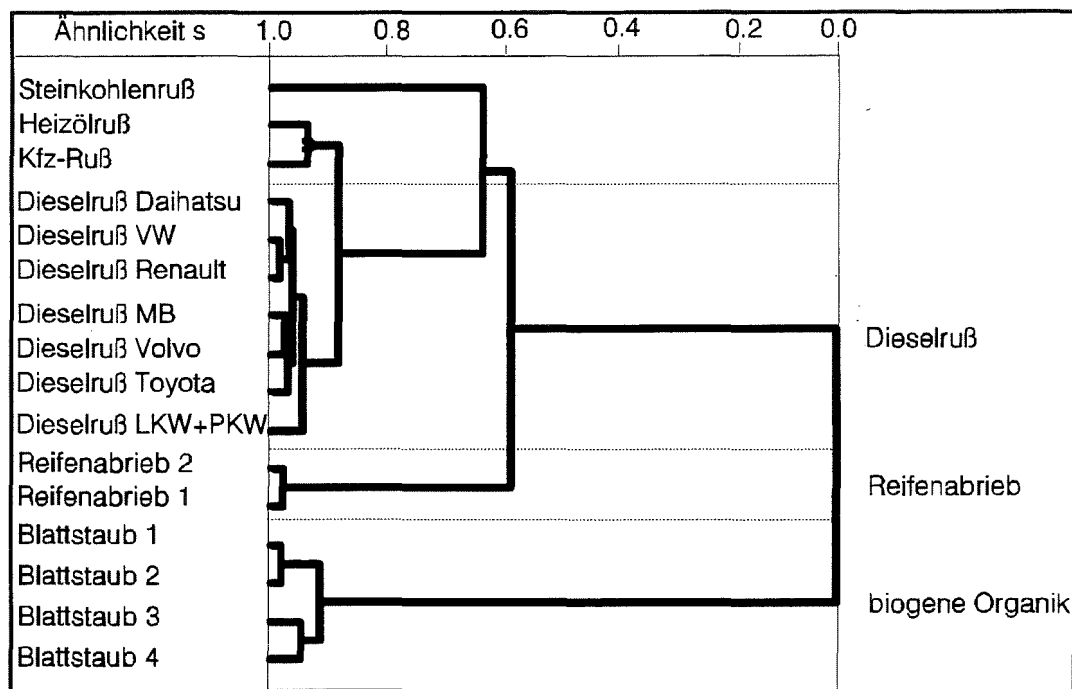


Abb.3: Dendrogramm einer (Daten-)Clusteranalyse der biogenen und anthropogenen organischen Referenzproben

Bei der Optimierung der Elementauswahl wurden in einem ersten Schritt verschiedene Elementkonzentrationen vorgegeben, anhand derer eine Klassifikation erfolgte. Eine Variation der vorgegebenen Elementkonzentrationen wurde solange wiederholt, bis die 'Ähnlichkeit' innerhalb der einzelnen Klassen maximal, die 'Ähnlichkeit' zwischen den einzelnen Klassen minimal war.

Die zur Klassifikation biogener und anthropogener Organik optimale Kombination von Elementkonzentrationen ist nachfolgend aufgeführt:

C, N, O, Na, Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn

Klassifikation unbekannter Proben anhand von SIMS-Daten

Eine mit SIMS mögliche Charakterisierung v. a. des organischen Verbindungsinventars [4] [5] läßt sich auch zur Herkunftsbestimmung nutzen. Da matrixabhängige Signalintensitäten eine Probe sowohl verbindungs-spezifisch wie auch matrixspezifisch charakterisieren, ist mit Hilfe von SIMS-Daten eine im Vergleich zu Elementdaten verbesserte Klassifikation möglich. SIMS-Daten stellen hinsichtlich der Herkunftsanalyse somit eine ideale Ergänzung zur Elementquantifizierung dar.

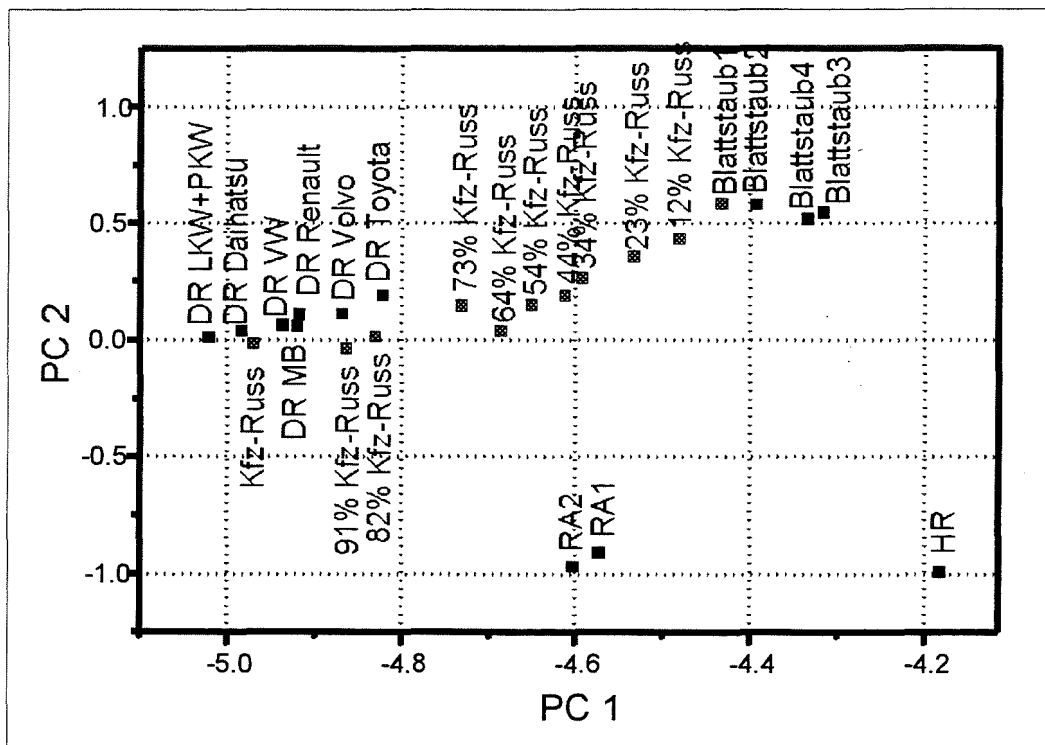


Abb. 4: Unterscheidung verschiedener organischer Komponenten anhand ihrer SIMS-Muster

In Abb. 4 ist das Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse negativer SIMS-Daten der organischen Referenzproben dargestellt. Zur Klassifizierung dieser Proben wurden folgende Signalintensitäten herangezogen:

C, CH, C2H, C2H2/CN, C3, C6, C7 (jeweils normiert auf C2).

Es ist ersichtlich, daß eine Projektion der Daten auf zwei Hauptkomponenten PC1 und PC2 ein leistungsfähiges Klassifizierungsschema für organische Matrices darstellt. Um die Leistungsfähigkeit dieses Modells zu demonstrieren, wurden Mischungen aus Kfz-Ruß und Blattstaub 1 gemessen und in das Modell implementiert. Es wird deutlich, daß Komponenten >30 % sicher identifiziert und quantifiziert werden können.

5. Literatur

[1] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, (1986)

[2] R. G. Brereton, *Chemometrics*, Ellis Horwood, (1990)

[3] J. A. Hartigan, *Clustering Algorithms*, John Wiley & Sons, 1975

[4] J. W. G. Bentz, Tätigkeitsbericht, KfK Karlsruhe, 1992

[5] J. W. G. Bentz, Tätigkeitsbericht, KfK Karlsruhe, 1993

ANALYSE VON RAUCHPARTIKELN IN BRANDQUALM

J.W.G. Bentz

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung: Die Beurteilung des Gefährdungspotentials von Brandrauch, wie auch die Untersuchung von Entstehungsprozessen, bedingt nicht nur die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung, sondern auch der Lokalisation der Substanzen in heterogenen Rauchpartikeln. Deshalb wurden bei Modellbränden die Rauchpartikel größenklassiert gesammelt und mit SNMS und SIMS tiefenaufgelöst analysiert. Für alle Partikel wurde ein schalenartiger Aufbau gefunden. Mit der Größe der Partikel nimmt der Ascheanteil zu. Auf Partikeln aus einem Verpackungsmaterialabbrand wurde eine etliche 10 nm dicke Schicht bromorganischer und anorganischer Bromverbindungen nachgewiesen. Zum Kern hin nimmt der organische Wasserstoffgehalt ab. Auf den Zimmerbrandrauchpartikeln wurde eine 100 nm dicke Schicht organischer und anorganischer Chlorverbindungen auf einer 150 nm dicken, wasserstoffreichen Schicht und wasserstoffarmem Kern gefunden. In dieser Schicht nimmt mit zunehmender Partikelgröße die Konzentration chlororganischer Substanzen von 95% auf 40% ab und wird durch anorganische Chlorkomponenten ersetzt. Offenbar findet eine Kondensation bzw. Reaktion von leichter flüchtigen organischen Verbindungen wie Paraffinen und halogenhaltigen Substanzen auf den Partikelkernen statt.

Schlüsselwörter: SNMS, SIMS, Brandqualm, org. Halogenverbindungen, Tiefenverteilung

Einleitung

Bei Temperaturen über ca. 500°C, wie sie bei einem Brand entstehen, kommt es je nach Brandbedingungen zur Emission von Verbrennungsgasen und erheblichen Mengen an Rauchpartikeln. Dieses Brandaerosol aus Brandgasen und mitgetragenen Partikeln führt neben leichtflüchtigen auch schwerflüchtige Verbrennungsprodukte mit sich, die im Verlauf der Abkühlung auf den Partikeln kondensieren. Während die leichtflüchtigen Verbrennungsprodukte größtenteils in der Gasphase verbleiben, kondensieren schwerflüchtige Verbindungen im Verlauf der Partikelbildung und beim Abkühlen des Brandaerosols auf den Rußpartikeln [1]. Schwerflüchtige Verbindungen sind neben Paraffinen auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und deren Derivate, die wegen ihrer physiologischen Eigenschaften für die toxikologische Beurteilung des Brandaerosols ebenfalls von Bedeutung sind [2]. Für die Wirkung und die Reaktivität ist nicht nur die Konzentration der Substanzen, sondern besonders auch deren Verteilung im Partikel selbst wesentlich. Daher

wurden Rußemissionen mit tiefeauflösenden Analysemethoden wie Plasma-SNMS und SIMS auf ihr Element- und Verbindungsinventar untersucht.

Experimentelles

Rauchpartikel von einem Zimmerbrand und dem Abbrand von Verpackungsmaterial (Styrofill®) wurden bei Modellbrandversuchen in der Versuchshalle der Forschungsstelle für Brandschutz der Universität Karlsruhe (TH) gesammelt. Ein fünfstufiger BERNER-Impaktor mit rotierenden Prallflächen [3] wurde benutzt, um die Partikel in 5 Größenklassen zwischen 0.1-10 µm zu sammeln. Auf den Prallflächen befand sich als Unterlage hochreine In-Folie, die als Trägermaterial für die Analyse diente.

Die Analysen wurden mit einem INA-3-System, der Fa. SPECS, Berlin durchgeführt, das sowohl Plasma-SNMS, als auch SIMS ermöglicht. Eine genaue Beschreibung der Anlage kann der Literatur entnommen werden [4]. Bei Plasma-SNMS wurde die Probe mit einer Primärenergie $E_p = 400$ eV und einer Primärstromdichte $I_p = 1$ mA·cm⁻² beschossen. Im Falle von SIMS erfolgte der Sputtervorgang mit einer Primärenergie $E_p = 5$ keV und einer Primärstromdichte $I_p = 0.1$ mA·cm⁻². Werden aus dem Erosionsstrom die negativen Ionen analysiert, bezeichnet man dies als nSIMS.

Ergebnisse

Aus der Massenaufnahme der In-Folie wurde durch Wägung vor und nach Belegung die totale Partikelkonzentration in der Rauchfahne bestimmt. Im Fall des Zimmerbrandes betrug die Partikelkonzentration 200 mg·m⁻³.

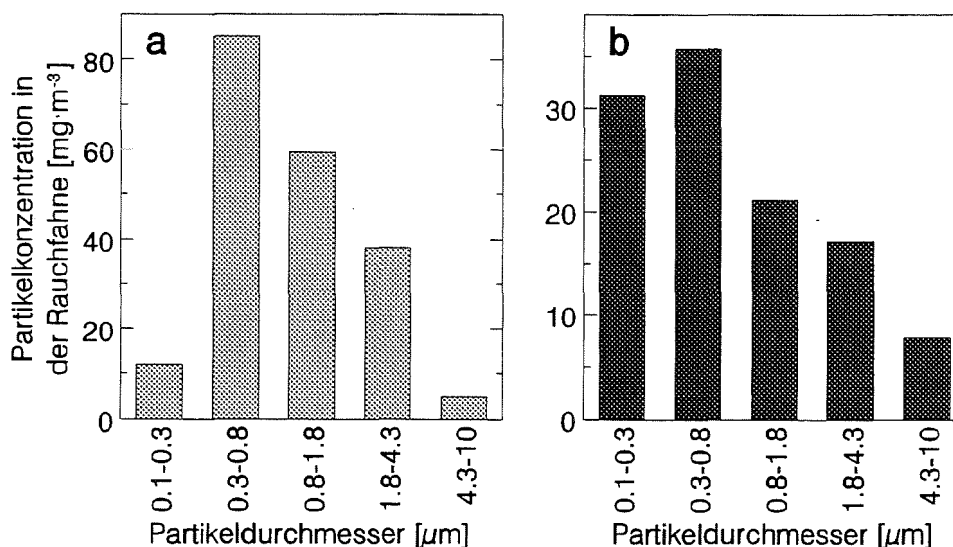


Abbildung 1: Partikelkonzentrationen in der Rauchfahne von Zimmerbrandruß (a) und Verpackungsmaterialruß (b) bestimmt durch Auswiegen.

Beim Abbrand von Verpackungsmaterial wurden $115 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ Partikel in der Rauchfahne gefunden. In Abbildung 1 ist Verteilung der Partikel für die Größenklassen der Partikel dargestellt. In beiden Beispielen fällt auf, daß etwa 70% der Partikel einen Durchmesser von kleiner als $1 \mu\text{m}$ haben. Gerade diese Partikel sind humantoxikologisch besonders relevant, da sie nicht durch die Ciliarbehaarung des Atmungstraktes am direkten Eindringen in die Lunge gehindert werden.

Plasma-SNMS wurde einerseits angewandt, um für alle Partikelklassen die integrale, nicht tiefenaufgelöste, elementare Zusammensetzung zu bestimmen. Die Intensitäten aller gefundenen Elemente wurden mit relativen Detektionsfaktoren in Atomkonzentrationen umgerechnet. Die Auswertung des CH-Clustersignals ermöglicht die Quantifizierung des Wasserstoffs H_c , der in molekularer Nachbarschaft von Kohlenstoff im Feststoff vorliegt [6].

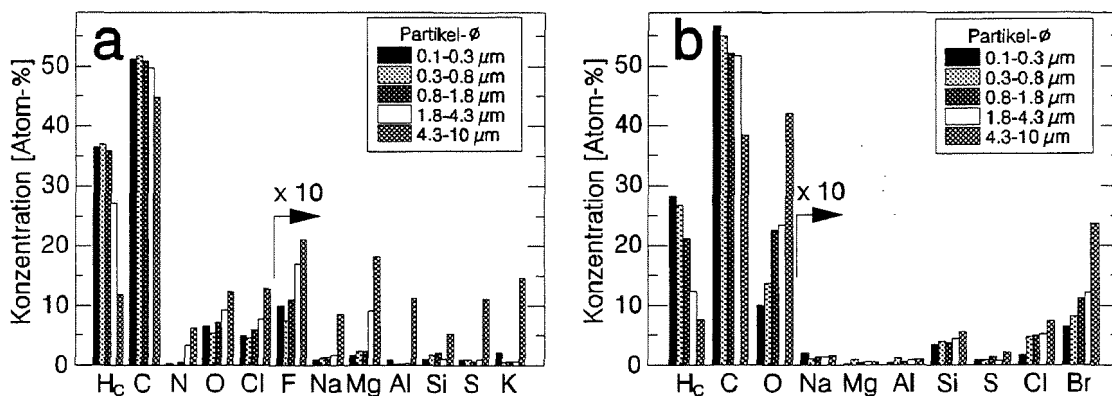


Abbildung 2: Atomkonzentrationen aller Partikel von Zimmerbrandruß (a) und Verpackungsmaterialruß (b) bestimmt mit Plasma-SNMS.

Die Hauptbestandteile sind C, H_c, O in beiden Partikelphasen. In Abbildung 2a sind die Atomkonzentrationen der Partikel von Zimmerbrandruß dargestellt. Weitere Hauptbestandteile sind N und Cl. Je größer die Partikel werden, um so kleiner wird die C- und die H_c-Konzentration. Den genau entgegengesetzten Verlauf findet man für alle Heteroelemente. Die hohen Konzentrationen von Cl von 5-10 Atom-% stammen sehr wahrscheinlich von der Verbrennung des PVC-Fußbodens aus dem Modellzimmerinventar. Bei den großen Partikeln ist ein Teil des Kohlenstoffs und des "organischen" Wasserstoffs durch aschetyrische Elemente wie Si, Al, Alkali- und Erdalkalimetalle ersetzt.

Die mit Plasma-SNMS ermittelten Atomkonzentrationen je Partikelgrößenklasse für Verpackungsmaterialruß werden in Abbildung 2b gezeigt. Hier findet sich der gleiche generelle Trend für die Elementverteilung, wie bereits für Zimmerbrandruß gezeigt. In einer Konzentration von 1-2 Atom-% wird Br gefunden, das von polybromierten Biphenylen herrührt, die als Brandschutzmittel dem Verpackungsmaterial beigemischt waren.

In Abbildung 3a wird beispielhaft an der Größenfraktion 1.8-4.3 μm der Zimmerbrandrußpartikel die Tiefenverteilung ausgewählter Elemente, die anhand des Plasma-SNMS-Zeitprofils berechnet wurde, aufgezeigt. Andere Größenklassen zeigen ein ähnliches Verhalten. Cl und O sind in einer Oberflächenregion von etwa 100 nm angereichert. Darunter befindet sich eine 150 nm dicke organische Schicht mit hohem Gehalt an "organischem" Wasserstoff. Im Kern werden nur noch hochkondensierte organische Phasen nachgewiesen. Offensichtlich kondensierte während des Brandes eine wohl zuerst flüssige Phase auf den abgeschiedenen Partikeln und bildete eine deckende Kruste von etwa 100 nm Dicke.

Die Tiefenverteilung der Elemente für die Größenklasse 0.3-0.8 μm der Rauchpartikel des Verpackungsmaterialabbrandes kann ähnlich beschrieben werden (siehe Abbildung 3b). Auch hier zeigen sich für alle Partikelklassen ähnliche Tiefenverteilungen. Wiederum befindet sich in eine etwa 50 nm dicken Oberflächenschicht nahezu der gesamte Gehalt an Br und O. Darunter findet man eine ca. 300 nm dicke Schicht in der organischer Wasserstoff angereichert ist. Der Kern besteht aus höherkondensierten, organischen Phasen mit geringem Wasserstoffgehalt. Es scheint, daß bromhaltige Verbindungen auf die Partikel aufkondensiert sind.

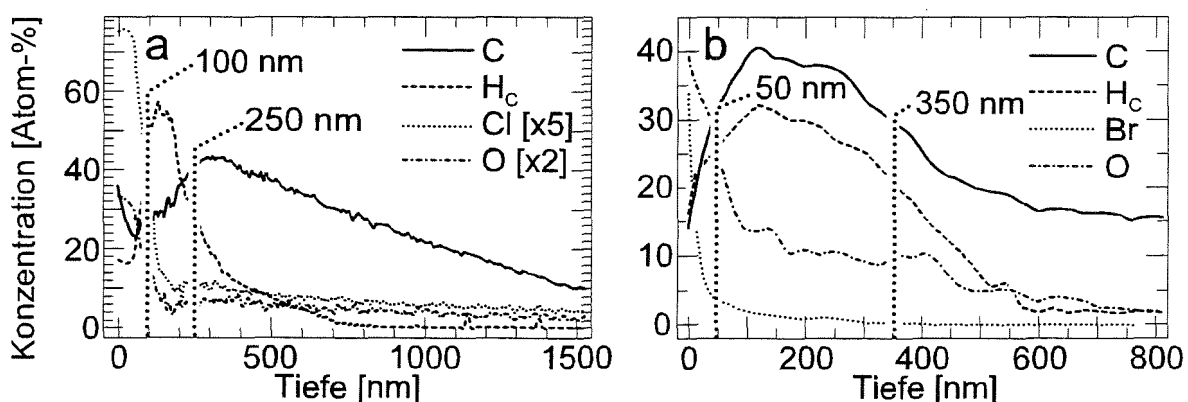


Abbildung 3: Plasma-SNMS Tiefenprofile der Partikel der Größenklasse 1.8-4.3 μm von Zimmerbrandruß (a) und der Partikel der Größenklasse 0.3-0.8 μm Verpackungsmaterialruß (b). Die Konzentrationen wurden auf 100 Atom-% der anfangs partikelbedeckten Oberfläche bezogen. Die Tiefenskala wurde direkt aus atomaren SNMS-Intensitäten und Volumina der gesputterten Atome berechnet [5].

Zur chemischen Charakterisierung der Verbindungen in den Partikeln wurden direkt nacheinander mehrere nSIMS-Spektren aufgenommen, von denen jedes etwa eine 50 nm dicke Schicht auf den Partikeln analysiert (Tiefenbestimmung siehe Abbildung 5). In Abbildung 4 wurden anhand der nSIMS-Spektren der Partikelklasse 0.3-0.8 μm typische Signalmuster für Zimmerbrandruß (a) und Verpackungsmaterialruß (b) markiert. Die Signale CCl^- und CBr^- zeigen die Existenz organischer Halogenverbindungen an. ClO^- und BrO^- weisen jedoch darauf hin, daß zusätzlich anorganische, sauerstofftragende Halogenspezies vorhanden sein müssen. Das Intensitätenverhältnis $I(^{95}\text{BrO}^-)/I(^{91}\text{CBr}^-)$ für Verpackungsmaterialpartikel vergrößerte sich

mit der Partikelgröße von 2 auf 13, während die mit SNMS ermittelte Gesamt-Br-Konzentration erheblich ansteigt. Es liegt der Schluß nahe, daß sich auf größeren Partikeln mehr anorganische Bromverbindungen, wie Bromide und Bromate, auf den kleineren Partikel mehr organische Bromverbindungen befinden.

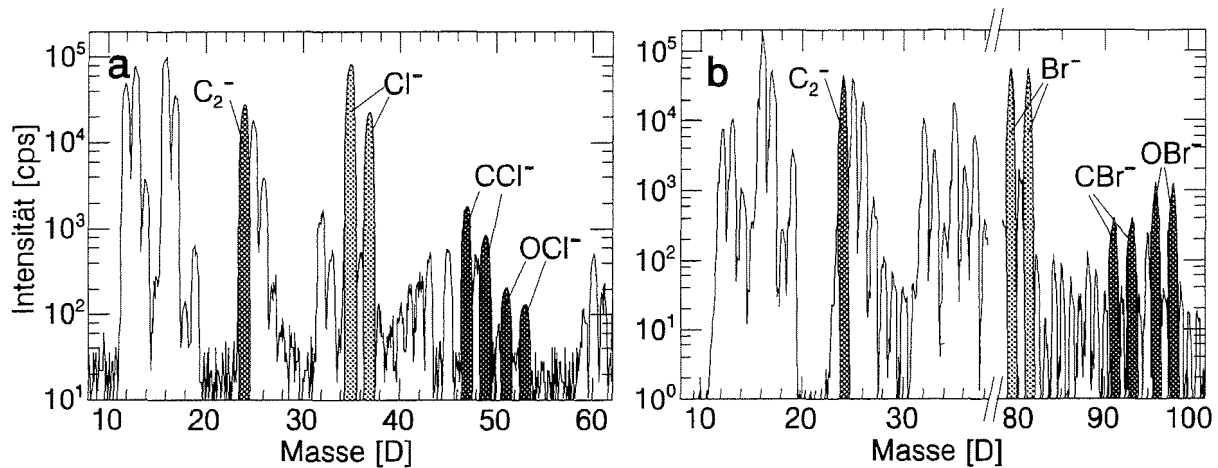


Abbildung 4: nSIMS-Spektren der Partikel der Größenklasse 0.3-0.8 μm von Zimmerbrandruß (a) und Verpackungsmaterialruß (b).

Für die Zimmerbrandpartikel zeigt sich ein unterschiedliches Bild. Die Intensität von $^{51}ClO^-$ zeigt sehr kleine Werte, steigt aber mit wachsender Partikelgröße langsam bezogen auf $^{35}Cl^-$ auf den dreifachen Wert an. D.h. wiederum steigt mit wachsender Partikelgröße die Konzentration an anorganischen Chlorverbindungen an.

Mit dem Intensitätenverhältnis $I(^{47}CCl^-)/I(^{24}C_2^-)$ läßt sich das Konzentrationsverhältnis c_{Cl}/c_C beschreiben [7]. Betrachtet man die Tiefenprofile der CCl^- -Intensität bezogen auf C_2^- , so zeigt sich, daß die größte und die kleinste Partikelklasse die höchsten Werte aufweisen, während die drei mittleren Klassen um Faktor 2-3 geringere

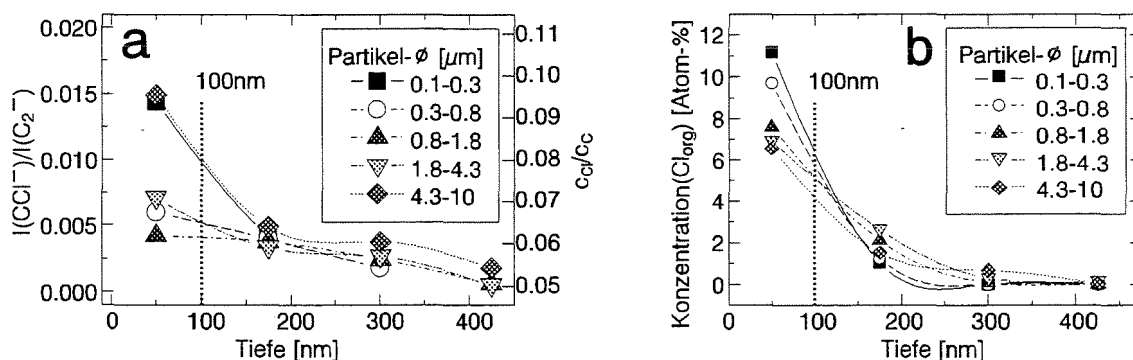


Abbildung 5: Tiefenprofile zur Bestimmung von "organischem" Chlor in Zimmerbrandrußpartikeln bestimmt mit vier direkt nacheinander aufgenommenen nSIMS-Spektren. Die Tiefenskala wurde mit dem mittleren Tiefenvorschub von $0.35 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt [8]. Die Atomkonzentration an Cl_{org} wurde mit dem nSIMS-Konzentrationsverhältnis und der SNMS-Atomkonzentration berechnet $c(Cl_{org}) = c_{Cl}/c_C \cdot c(C)$.

Werte aufzeigen (siehe Abbildung 5a bei 50 nm Tiefe). Auf der linken Ordinate wurde das Intensitätenverhältnis auf der rechten Ordinate das daraus bestimmte Konzentrationsverhältnis aufgetragen. Nach [7] zeigen die beiden höheren Werte, daß bei einer Konzentration von etwa $c_{Cl}/c_C=0.1$ eindeutig chlororganische Verbindungen vorliegen. Während bei den drei mittleren Partikelklassen diese Verbindungen in einer nicht halogenhaltigen Kohlenstoffmatrix verdünnt vorliegen. In einer 100 nm dicken Schicht ist dieser chlororganische Substanzanteil lokalisiert (siehe Abbildung 5a).

Um den Gehalt an organischem Chlor zu quantifizieren, wurde das aus SIMS erhältliche Konzentrationsverhältnis mit der Konzentration von Kohlenstoff zur jeweiligen Tiefe im Plasma-SNMS-Tiefenprofil multipliziert. Man erhält tiefenaufgelöst die Atomkonzentration von organisch gebundenem Chlor (siehe Abbildung 5b). Nach etwa 100 nm Tiefe findet man nur noch sehr geringe Mengen organisches Chlor, was auch bei Plasma-SNMS für die Gesamt-Cl-Konzentration beobachtet wurde. Integriert man die Konzentration von "organischem" Chlor über die gesamte Analysentiefe, so ergibt sich, daß in den Partikelklassen 0.1-1.8 μm 95%, 1.8-4.3 μm 70% und 4.3-10 μm nur 40% des Chlors in organisch gebundener Form vorliegen.

Halogenverbindungen werden in beiden Fällen beim Abkühlen der Partikel entweder durch Kondensation oder Reaktion auf Rußbestandteilen deponiert. Kleinste Partikel mit sub- μm -Größen tragen überwiegend halogenorganische Verbindungen und große Partikel mit Aschegehalt weisen überwiegend anorganische Halogenverbindungen auf. Die Wirkung der halogenorganischen Substanzen auf Umwelt oder menschliche Physiologie wird durch ihre leichte Verfügbarkeit als Oberflächenkomponente verstärkt.

Literatur

- [1] H.C. Siegmann, COMBUSTION AEROSOLS: SURFACE CHEMISTRY AND MODES OF PARTICLE GROWTH, *Proc. Sem. "Trends in Aerosol Research II"*, Sonderforschungsbereich 209, Universität Duisburg, 1991.
- [2] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, ATMOSPHERIC CHEMISTRY, Wiley & Sons, New York, 1986.
- [3] A. Berner, N. Klaus, *Staub Reinerhaltung der Luft*, **45(4)**, 68, 1985.
- [4] R. Jede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser, K. Seifert, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2271, 1988.
- [5] M. Sommer, SCHICHTDICKENBESTIMMUNG MIT SNMS, Beitrag zum Workshop.
- [6] H.P. Ewinger, J. Goschnick, and H.J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 17, 1991.
- [7] J.W.G. Bentz, M. Fichtner, J. Goschnick, and H.J. Ache, *Proc. IX Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IX)*, Wiley & Sons, Chichester, 1993, im Druck.
- [8] J.W.G. Bentz, unveröffentlichte Ergebnisse.

SCHNELLE BODENANALYSEN VON HISTORISCHEN ABRAUMHALDEN

J. Goschnick, M. Sommer

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Zusammenfassung: Mittels plasmagestützter Sekundär Neutralteilchen Massen Spektrometrie (SNMS) ist es nicht nur möglich den Elementgehalt in Mehrschichtsystemen tiefenaufgelöst zu bestimmen, sondern auch das Elementinventar von pulverigen Materialien quantitativ zu erfassen. Als Anwendungsbeispiel wird hier die quantitative Elementanalyse von Bodenproben aus drei Abraumhalden vorgestellt. In allen drei Proben (HS50a, HS62/1 und HS64) wurden einige Elemente gefunden, deren Konzentration die in der Klärschlammverordnung festgesetzten Höchstwerte überstieg. Die Nachweisgrenze der meisten Metalle lag unter Verwendung einer hohen Beschußenergie von 1340 eV bei etwa 0.001 at%. Ein Vergleich der Konzentrationen mit den aus anderen Analysemethoden (AAS, RFA) gewonnenen ergab innerhalb einer Ungenauigkeit von im Mittel etwa 50% weitgehende Übereinstimmung. Gegenüber AAS und RFA hat SNMS dabei die Vorteile einer einfachen Probenpräparation und der simultanen Erfassung aller Elemente.

Schlüsselwörter: SNMS, Bodenanalyse, RFA, AAS

1. Einleitung

In der Hauptabteilung Sicherheit (HS) des Forschungszentrums Karlsruhe bestand die Aufgabe, Abraumhalden von stillgelegten Bergwerken auf ihr Gefährdungspotential für die Umwelt zu prüfen. Dazu sollte eine schnelle und exakte Quantifizierung des Elementgehaltes dieser Abraumhalden erfolgen. Um festzustellen ob eine landwirtschaftliche Nutzung des Bodenmaterials möglich ist, war insbesondere die Konzentration einiger Schwermetalle von Interesse. Als Grundlage zur Bewertung des Gefährdungspotentials gilt die Klärschlammverordnung. Da die SNMS prinzipiell ohne die umständlichen und fehlerträchtigen Probenvorbereitungsmaßnahmen der naßchemischen Analysemethoden auskommt, ist sie zur schnellen Elementquantifizierung an Feststoffen gut geeignet.

2. Durchführung der Messungen

2.1 Meßprinzip

In der Plasma-SNMS wird die Probenoberfläche durch die positiven Ionen eines Argon-Hochfrequenzplasmas zerstäubt, indem die Ionen durch eine zwischen Plasma und Probenträger angelegte Spannung auf die Probe beschleunigt werden. Die von der Probe emittierten Neutralteilchen, etwa 95% des gesamten Probenmaterials, werden auf ihrem Weg durch dasselbe Plasma mittels Elektronenstoß ionisiert und im Nachweissystem massenspektrometrisch aufgetrennt. Als Ergebnis erhält man ein Spektrum sämtlicher in der Probe vorkommender Massen von 2 amu bis zu maximal 500 amu.

2.2. Probenvorbereitung

Dem generellen Problem der Aufladung nichtleitender Materialien wurde durch zwei Maßnahmen begegnet. Um die aufladungsbedingte Ablenkung der positiven Primärionen von großen Körnern des Probenmaterials zu vermeiden, war dieses zunächst in einer Kugelmühle zu Staub mit einem Korndurchmesser von 2 bis 10 μm zu zermahlen. Zweitens wurde die als Träger fungierende hochreine Indiumfolie nur zu etwa 50% mit gemahlenem Probenmaterial bedeckt.

2.3. Meßparameter

Mit den verwendeten Plasmaparametern (Hochfrequenz-Leistung 200 W, Plasma-gas-Druck etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und Helmholtz-Strom ca. 5.2 A), stellen sich eine Elektronenenergie im Plasma von ca. 4 eV, entsprechend einer Elektronentemperatur von etwa 10^4 Kelvin, und eine mittlere Elektronendichte von $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ein. Während des Betriebs bildet sich im Plasma ein charakteristisches Potential von etwa 40 V aus, sodaß bei einem negativen Probenpotential von 1300 V die Beschußenergie 1340 eV beträgt. Dabei ergibt sich eine Stromdichte von ca. 1 mA/cm^2 . Zur Kontrolle der Plasmabedingungen dienen zwei Langmuir-Sonden, welche das Plasmapotential und den Nettostrom auf eine Sonde messen.

Von jedem der drei gemessenen Materialien wurden je drei Proben gemessen, sowie zur Untergrundbestimmung jeweils drei Blindproben mit hochreiner Indiumfolie.

3. Auswertung und Ergebnisse

3.1. Auswertungsmethode

Zunächst wurden die aus den Blindproben bestimmten Untergründe, hauptsächlich C, O, Al und Si mit Zählraten von etwa 50, 150, 100 und 200 cps (siehe Abb. 1), von den Probenmessungen abgezogen. Um atomare Elementkonzentrationen zu erhalten, sind die so erhaltenen Intensitäten mit den Isotopenanteilen der verschiedenen Elemente und den jeweiligen Elementdetektionsfaktoren [x] zu gewichten. Unter Summation aller gemessenen Elemente werden die atomaren Konzentrationen dann in Gewichtskonzentrationen umgerechnet.

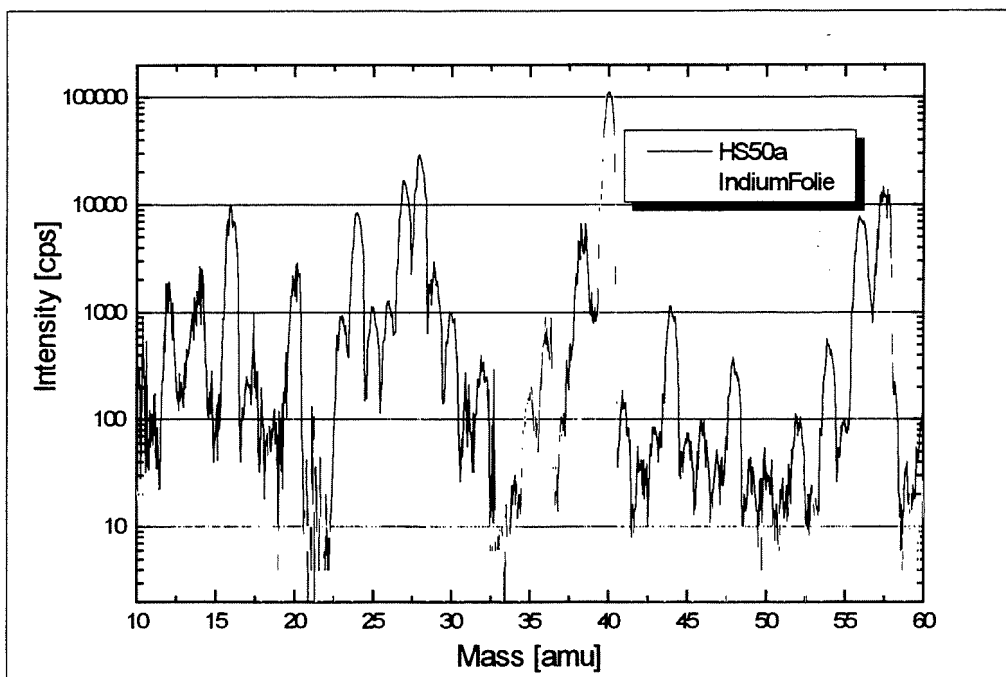


Abb. 1: Massenspektrum der Bodenprobe HS50a mit zugehörigem Blindspektrum der reinen Indiumfolie

Die Reproduzierbarkeit, ermittelt durch die Messung von jeweils drei Proben pro Substanz, liegt bei etwa 5% für Elementkonzentrationen über 100 ppm Atomanteile. Wird der Detektionsfaktor eines Elementes durch eine Eichmessung an einer Substanz ermittelt, in der das Element in der gleichen Matrix wie in der untersuchten Probe vorliegt, so wird die Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung nur durch die Reproduzierbarkeit bestimmt. Die Verwendung eines über Messungen an mehreren Eichsubstanzen verschiedener Matrices gemittelten Detektionsfaktors führt zu einer Unsicherheit von etwa 20%, ist jedoch bei unbekannter Matrix

unumgänglich. In der vorliegenden Analyse wurden mittlere Elementdetektionsfaktoren benutzt.

3.2. Elementkonzentrationen

Als Hauptelemente wurden, wie erwartet, bei allen Proben Silizium, Aluminium, Sauerstoff und Eisen gefunden. Die Konzentrationen der Elemente Chrom, Nickel, Kupfer und Zink liegen bei allen drei Proben höher als die erlaubten Grenzwerte (siehe Tab. 1 und Abb. 2), die von Thallium und Blei jeweils bei den Proben HS50a und HS64.

Element	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Hg	Tl	Pb
Grenzwert [ppm]	100	60	50	200	1.5	1	1	100

Tab. 1: Grenzwerte für einige Elemente nach der Klärschlammverordnung

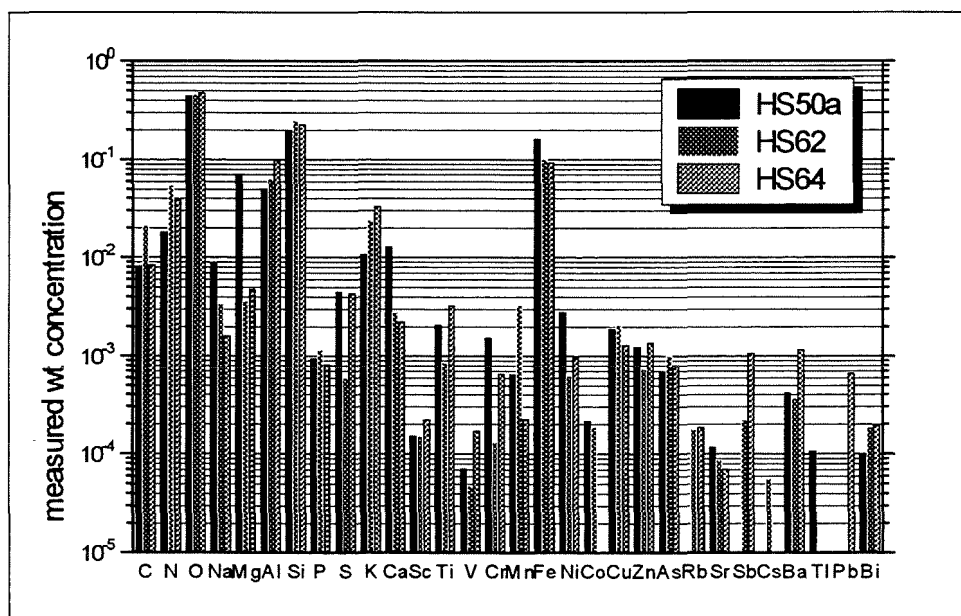


Abb. 2: Elementzusammensetzung der drei Bodenproben

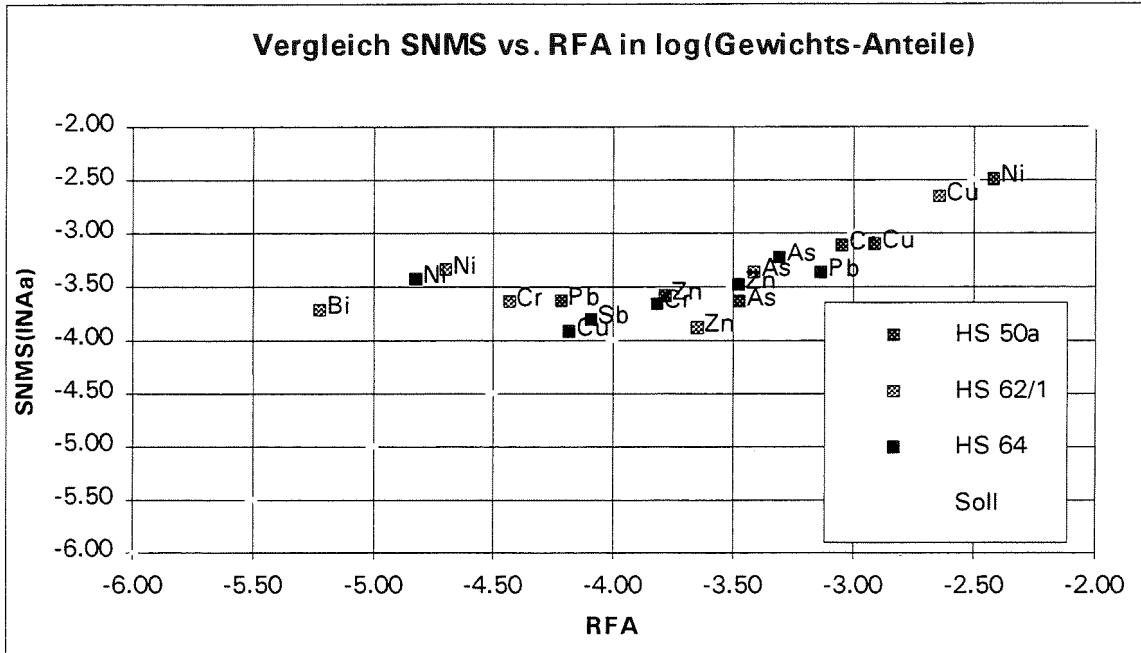


Abb.3: Vergleich der Gewichtskonzentrationen der Elemente zwischen SNMS und RFA

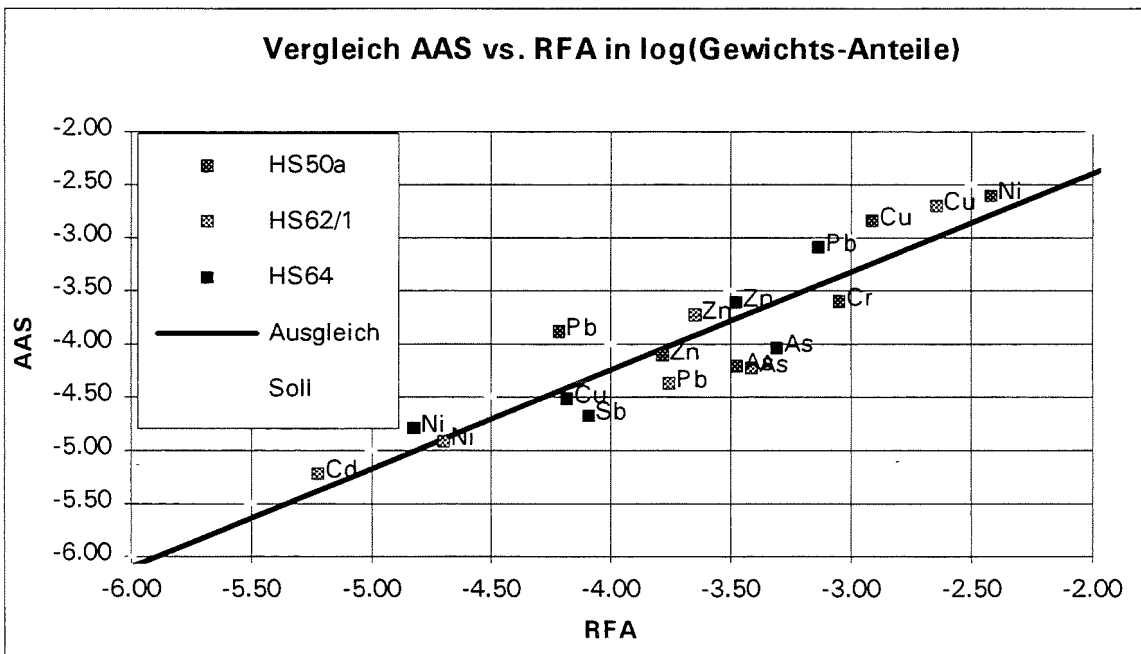


Abb. 4: Vergleich der Gewichtskonzentrationen der Elemente zwischen AAS und RFA

3.3. Vergleich der SNMS-Messungen mit AAS und RFA

In den Abb. 3 und 4 sind die aus AAS und SNMS ermittelten Elementkonzentrationen im Vergleich zu RFA-Messungen aufgetragen. Bis zu Konzentrationen von etwa 0.01 Gew.% stimmen die Analysen im Mittel überein, wobei aber die AAS-Konzentrationen eine starke Streuung von 57% gegenüber den RFA-Werten aufweisen. Die SNMS-Ergebnisse streuen lediglich zu 36% unter Vernachlässigung von Wismut, Chrom (beide aus HS62/1) und Nickel (HS62/1 und HS64).

Beim Wismut (nach RFA 6 ppm) ist die Nachweisgrenze fast erreicht und der Fehler dementsprechend groß. Die Bestimmung der Nickelkonzentration wird durch die Interferenz des Nickelsignals (Masse 58D) im Massenspektrum mit dem des zweifachgeladenen Indiums (Signal auf Masse 57.5D) gestört. Zwar verbessert eine Berücksichtigung dieser Interferenz durch Separation beider Signale die Nickelquantifizierung, offenbar ist die durchgeführte Korrektur aber nicht ausreichend. Cadmium konnte aufgrund seiner geringen Konzentration und wegen der Überlagerungen mit dem sehr hohen Indiumsignal nicht nachgewiesen werden.

OBERFLÄCHENANALYSEN VON HALBLEITERSTRUKTUREN SIMS-MESSUNGEN MIT HOHER TIEFENAUFLÖSUNG

K. Miethe

Deutsche Bundespost Telekom, Forschungs- und Technologiezentrum Darmstadt
Postfach 10 00 03, D-64276 Darmstadt

Zusammenfassung: Möglichkeiten und Grenzen der Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) zur Charakterisierung von Materialien und Komponenten nicht nur der Halbleitertechnik werden diskutiert. Der Schwerpunkt wird dabei auf Tiefenprofile gelegt, insbesondere auf solche, die mit hoher Tiefenauflösung gemessen wurden.

Stichworte: SIMS, Tiefenprofile, Tiefenauflösung, Halbleitertechnologie

Einleitung

SIMS wird schon seit langem erfolgreich in der Halbleitertechnologie eingesetzt. Bevorzugt werden Tiefenprofile (dynamische SIMS-Analysen) gemessen. Dabei werden bestimmte Sekundärionensignale (von der Analysefläche ausgelöst durch Beschuß mit hochenergetischen Primärionen) als Funktion der Meßzeit registriert. Mit fortschreitender Meßzeit wird das zu analysierende Volumen durch atomare Zerstäubung (Sputtering) abgetragen. Die Zeitskala ist in eine Tiefenskala und die Sekundärionenintensität in eine Konzentrationsangabe des betreffenden Elementes umzurechnen.

Die Orts- und auch die Tiefenauflösung von SIMS-Analysen reicht nicht immer aus, die in der Halbleitertechnik verwendeten Strukturen so aufzulösen, daß von einer Kontrolle der Technologie durch die Analysetechnik gesprochen werden kann. Des weiteren sind SIMS-Analysen etwas schwerfällig zu handhaben:

- Die großen Halbleiterscheiben müssen gebrochen werden.
- SIMS-Analysen zerstören und kontaminieren das Material (Cäsium wird zum Teil als Primärionensorte verwendet).

Trotz dieser Nachteile ist SIMS immer noch eine der wichtigsten und aussagekräftigsten Untersuchungsmethoden in der Halbleitertechnik geblieben. Die Methode wird dabei fast ausschließlich in der Forschung und Entwicklung neuer Produktions-

technologien eingesetzt. Für eine Kontrolle der Fertigung kommt SIMS im allgemeinen nicht in Frage. Die Halbleitertechnologie hat durch

- die Reinheit ihrer Proben
- die guten Vorkenntnisse über den Aufbau und die Zusammensetzung der Proben
- eine Vielzahl von anderen Untersuchungsmethoden

entscheidend zur Weiterentwicklung der SIMS-Analytik beigetragen und geholfen eine Vielzahl von Artefakten dieser Meßtechnik zu erkennen und korrekt zu interpretieren.

Physikalische Grundlagen (oder: Warum gibt es so viele Artefakte?)

Beim Beschuß einer Probe mit Ionen im Bereich von einigen keV geben diese Ionen ihre Energie in einer Reihe von Stößen an die Atome der Probe ab. Es kommt zum Aufbrechen von chemischen Bindungen und unter Umständen zur Auflösung eines Kristallverbandes. Ursprünglich atomar scharfe Grenzflächen werden dabei aufgeweicht. Durch Verbleiben eines Teils der Ionen in der Probe (Ionenimplantation) ändert sich die chemische Zusammensetzung der Probe im Bereich der Eindringtiefe der Ionen. Nach einer gewissen Zeitspanne unausgesetzten Ionenbeschusses stellt sich in einer homogenen Probe das sogenannte Sputtergleichgewicht ein. Die Probe nimmt dann keine weiteren Primärionen auf (im statistischen Mittel). Im Sputtergleichgewicht sind die für ein bestimmtes Spurenelement charakteristischen Sekundärionensignale der Konzentration des Elementes in der Probe proportional.

Bei SIMS-Analysen werden häufig reaktive Primärionen verwendet. So wird die Ausbeute an positiv geladenen Sekundärionen durch eine Anreicherung der Probe mit Sauerstoff (O_2^+ -Primärionen) um mehrer Größenordnungen angehoben. Ähnliches gilt für negativ geladenen Sekundärionen bei Beschuß einer Probe mit Cs^+ -Primärionen. Jedwede Änderung der chemischen Grundzusammensetzung der Probe im Bereich der Eindringtiefe der Primärionen kann zum Teil zu deutlichen Änderungen der Sekundärionensignale führen. Das kann auch für Elemente gelten, deren Verteilung homogen ist. Sekundärionenzählraten aus Bereichen unterschiedlicher chemischer Grundzusammensetzung der Probe, sowie aus Bereichen von Grenzflächen lassen sich so nur schwer in Konzentrationen des betreffenden Elementes umrechnen.

Die oben beschriebene Implantation von Primärionen und die atomare Durchmischung der Probe treten zwar bei jedem Tiefenprofil auf, das durch Sputterabtrag

erzeugt wird. Bei SIMS jedoch werden diese Effekte dadurch verstärkt, daß sie einen zum Teil starken Einfluß auf die Ionenausbeuten haben können.

Die beschränkte Anzahl der Werkstoffe bei der Analytik von Halbleiterbauelementen erlaubt eine Quantifizierung mit Hilfe von Standards. Dabei muß die Konzentration eines bestimmten nachzuweisenden Elementes in der entsprechenden Grundsubstanz (z.B. Silizium) bekannt sein. Für das gleiche Element in einer anderen Grundsubstanz (z.B. GaAs) ist ein weiterer entsprechender Standard notwendig. Quantitative Analysen lassen sich nur mit (einer Vielzahl von) solchen Standards gewinnen. Genauigkeiten von ca. 10% erfordern nicht nur bei der SIMS-Analyse sondern auch bei der Herstellung des Standards besondere Sorgfalt. Zur Bestimmung der richtigen Größenordnung der Konzentration eines Elementes X in verschiedenen Umgebungsmaterialien eignen sich $X Cs^+$ Molekülonen, erzeugt durch Beschuß der Probe mit Cäsium.

Leistungskriterien:

a) Begrenzung des Analysenvolumens

Zu unterscheiden ist zwischen der lateralen Ortsauflösung in Ebenen parallel zur Probenoberfläche und der Tiefenauflösung in der dazu senkrechten Achse. Im allgemeinen ist die erreichbare Tiefenauflösung deutlich besser (wenige nm) als die laterale Auflösung (ca. 100 nm - einige μm). Die erreichbare Tiefenauflösung in einem Tiefenprofil (dynamische SIMS-Analyse) wird dabei durch die atomare Durchmischung der Atome der Probe durch den fortgesetzten Beschuß der Probe mit hochenergetischen Primärionen bestimmt. Die erreichbare Ortsauflösung ist heute noch meist apparativ begrenzt. Je nach Gerätetyp wird sie bestimmt durch den Durchmesser des verwendeten Primärionenstrahls (Betrieb als Ionenstrahlmikrosonde) oder durch das Auflösungsvermögen einer abbildenden Sekundärionenoptik (Betrieb als Ionenmikroskop).

b) Nachweisgrenzen

Der Ionisierungsgrad verschiedener Elemente in einer Grundsubstanz hängt ganz entscheidend vom Ionisationspotential des betreffenden Elementes (für positiv geladene Sekundärionen) bzw. von der Elektronenaffinität (für negativ geladene Sekundärionen). Unterschiede von 1eV in diesen Werten können zu Sekundärionenintensitäten führen, die sich um bis zu einer Größenordnung unterscheiden. Für die zu erwartende Nachweisgrenze für einen bestimmtes Element in einer SIMS-Analyse ist

die sogenannte nutzbare Ausbeute ("useful yield") von entscheidender Bedeutung. Diese dimensionslose Zahl gibt den Anteil der gesputterten Teilchen eines Elementes wieder, der am Ionendetektor am Ende des Massenspektrometers nachgewiesen wird. Für eine Vielzahl von Elementen können in einem Massenspektrometer hoher Transmission Zahlenwerte von ca. 10^{-4} bis 0,01 erreicht werden. Neben einem hohen "useful yield" sind niedrige oder keine Störsignale Voraussetzung für niedrige Nachweisgrenzen. Rekordwerte für Nachweisgrenzen im Bereich von 1ppb sind möglich. Routinewerte für Tiefenprofile liegen in der Größenordnung von 100ppb.

Eine Beschränkung des Analysevolumens führt immer zu schlechteren Nachweisgrenzen, da dort weniger Atome zur Verfügung stehen.

Anwendungsbeispiele:

a) Analyse einer Silizium Delta-Dotierung in GaAs:

Mit bestimmten Kristallzuchtverfahren gelingt es, Dotierungen in nur einer atomaren Ebene in einem Halbleiterkristall abzuscheiden. Solche sogenannten Delta-Dotierungen weisen besondere elektronische Eigenschaften auf, da sich die Ladungsträger wie in einem zweidimensionalen Elektronengas bewegen. Die Silizium-Konzentration in der betreffenden Atomlage beträgt 6,4%. Diese Konzentration auf eine Atomlage wurde durch die atomaren Stöße in der Probe erheblich herabgesetzt, und

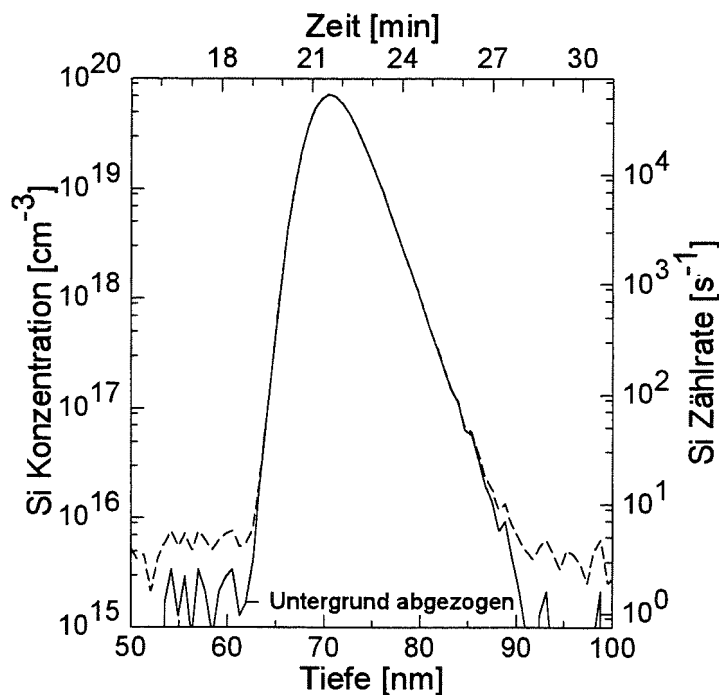


Abb. 1: Tiefenprofil einer Silizium-Delta-Dotierung in GaAs

Si-Atome wurden in benachbarte Bereiche der Probe transportiert. Die maximale Konzentration im Tiefenprofil beträgt nicht mehr 6,4% (entspricht $2,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) sondern nur noch $4,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oder 1,7% des ursprünglichen Wertes. Der steile Anstieg und der flachere Abfall sind typisch für den atomaren Durchmischungsprozeß. Das Meßergebnis ist mit und ohne Untergrundabzug gezeigt.

Der Untergrundwert von ca. $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (ca. 150 ppb) ist nicht repräsentativ für das undotierte GaAs, in das die Si-haltige Atomlage eingebaut wurde. Zur genauen Bestimmung der Form der Meßkurve muß er abgezogen werden. Die volle Halbwertsbreite (4,5 nm) des Si-Signals entspricht einer Tiefenauflösung von ca. 4 nm, wenn man das Profil mit einer Gaussfunktion annähert und das übliche 16%-84%-Kriterium anwendet. Die Messungen wurden an einem Atomika 6500-Quadrupolmassenspektrometer unter senkrechtem Beschuß der Probe mit O_2^+ -Ionen gemessen. Obwohl ein "useful yield" von nur $7 \cdot 10^{-5}$ erreicht wurde, konnte das Profil bis zu einer Konzentration von ca. $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (250 ppb) in einer glatten Meßkurve wiedergegeben werden. Das ist auf die in diesem Fall recht große Analysefläche zurückzuführen.

Wie oben gezeigt lassen sich mit SIMS noch extrem dünne Schichten nachweisen. Das Meßergebnis selbst ist jedoch durch die atomare Durchmischung der Probe bei der Analyse bestimmt. Es sagt nichts aus über die Verteilung der Si-Atome in der Probe, z.B. ob die Annahme einer Abscheidung in einer atomaren Ebene gerechtfertigt ist oder nicht, ob z.B. Si nicht doch auch in benachbarten Schichten deponiert wurde. Nur Si Gradienten, die flacher sind als die in Abb. 1 gezeigten, lassen sich mit einem Tiefenprofil unter identischen Bedingungen analysieren.

b) Tiefenprofile an Mehrschichtsystemen:

Bei Tiefenprofilen an Proben mit mehreren lateral homogenen Schichten (Mehrschichtsysteme oder "multilayers") sind die Ergebnisse im Bereich der Grenzflächen nur sehr schwer zu interpretieren. Wie oben erläutert muß sich hier ein neues Sputtergleichgewicht einstellen. SIMS-Profile werden immer umso deutlicher durch diesen Prozeß beeinflusst je stärker sich dabei die Oberflächenkonzentration der Primärionen ändert. Das soll am Beispiel eines InGaAs/InP Mehrschichtsystems erläutert werden (Abb.2). Die Probe wurde auf einem InP-Einkristall abgeschieden, so daß ein Einkristall mit Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung entstand. Ein SIMS-Tiefenprofil, aufgenommen unter Cs^+ -Primärionenbeschuß (15 keV Energie, 22 Grad Einschußwinkel, Atomika 6500-Quadrupolmassenspektrometer), zeigt die Schwierigkeit der exakten Lokalisierung der Grenzfläche. Es

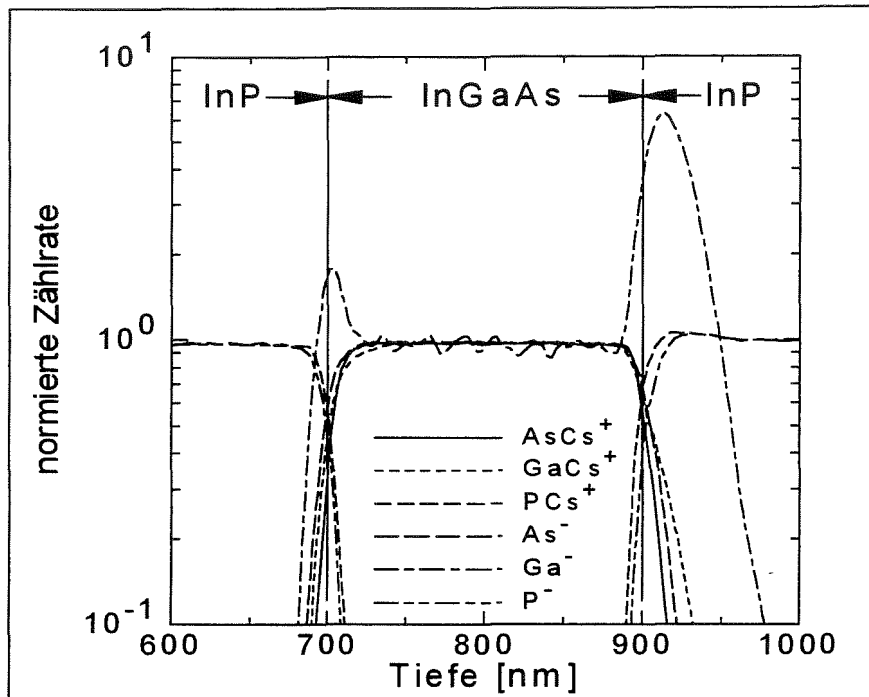


Abb.2: SIMS-Tiefenprofil von Ga, As und P an einem InGaAs/InP Mehrschichtsystem

wurden dabei je zwei Signale von drei chemischen Hauptkomponenten Ga, As und P aufgezeichnet. In einem Tiefenprofil wurden sie einmal als elektrisch negativ geladene X^- -Atomionen registriert und einmal als XC_s^+ -Molekülionen. Die Maximalkonzentrationen der Elemente wurde dabei auf eins normiert. Durch den atomaren Durchmischungsprozeß erscheinen die ursprünglich abrupten Konzentrationsänderungen in der Probe im SIMS-Tiefenprofil als aufgeweicht. Das Ga^- -Signal zeigt an beiden Grenzflächen so starke Schwankungen, daß es zur Festlegung der exakten Position der Grenzfläche ungeeignet ist. Nimmt man als Kriterium, daß sich die steigenden und fallenden Kurven am Wert 0,5 schneiden müssen, so trifft das am besten für PC_s^+ und AsC_s^+ zu, was am deutlichsten an der InGaAs/InP-Grenzfläche zu erkennen ist. Diese Signale sind anscheinend am besten zur Festlegung der Grenzfläche im SIMS-Tiefenprofil geeignet.

Solche Mehrschichtsysteme dienen mit entsprechenden Dotierungen als Basis z.B. für Höchstfrequenztransistoren. Oft fallen Dotierungssprünge mit Grenzflächen der Matrixzusammensetzung der Probe zusammen. Für die späteren elektrischen Eigenschaften eines Bauelementes sind dabei die Positionen der Dotierungssprünge relativ zu den Grenzflächen von entscheidender Bedeutung. Deshalb müssen in einem SIMS-Tiefenprofilen die Grenzflächen richtig bestimmt werden. Manchmal sind dafür mehrere Tiefenprofile unter *unterschiedlichen* Beschußbedingungen notwendig, um Artefakte (wie zum Beispiel beim Ga^- -Signal in Abb. 2) zu erkennen.

Literatur:

Beispiele aus K. Miethe und C.-E. Richter: "Sekundärionenmassenspektrometrie"

Kapitel des Buches "Werkstoffanalytik" Herausgeber: H.-J. Hunger,

Wird erscheinen im "Deutschen Verlag für Grundstoffindustrie"

TIEFENPROFILMESSUNGEN AN GLAS NACH ANODISCHEM BONDEN MIT KUPFER

J.Schuricht

Oberflächenanalytik des Instituts für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Kurzfassung : Es werden Methoden zur Aufladungskompensation bei der Analyse von Isolatoren mit SNMS vorgestellt. Am Beispiel von Glasproben nach anodischen Bondversuchen mit Kupfer wird die Netzmethode detaillierter vorgestellt. Es zeigte sich, daß während des Bondversuches Kupfer aus dem Metall in das Glas übertritt und den Aufbau einer zur Haftung ausreichenden hohen elektrischen Feldstärke zwischen den beiden Werkstücken verhindert.

Schlüsselwörter : SNMS, Bonden, Glas, Ladungskompensation, Netzmethode.

1. Einleitung

Bei einer Tiefenprofilanalyse von Festkörpern mit Sekundärmasenspektrometrie wird durch Beschuß mit positiven Ionen (z.B. Ar^+ , Cs^+ ; Primärenergie 0,1–50 keV) von der Oberfläche Material abgetragen [1]. Neben Sekundärionen und -elektronen werden dabei vor allem Neutralteilchen ermittelt, wobei netto in die Probenoberfläche positive Ladung eingetragen wird. Bei elektrisch leitenden Materialien, wie Metallen, kann diese Ladung abfließen und der Probenabtrag bleibt unbeeinflußt. Elektrisch isolierende Materialien allerdings laden sich im Oberflächenbereich positiv auf, was zur Ablenkung der positiven Primärionen weg von der Probe führt. Die Folge sind nicht reproduzierbare Messungen mit z.T. erheblicher Verminderung von Probenintensitäten. Zur Sekundärteilchenanalyse von Isolatoren, wie Glas, Keramik oder organische Beschichtungen, ist deshalb eine Aufladungskompensation notwendig. Für tiefenaufgelöste und schnelle Elementanalysen bis zu Konzentrationen von 10 ppm hat sich die Sekundärneutralmassenspektrometrie (SNMS) bewährt. Im folgendem werden für diese Methode kurz drei Möglichkeiten der Ladungskompensation vorgestellt. Am Beispiel von Glasproben nach Bondversuchen wird die Netzmethode detaillierter behandelt. Die methodischen und apparativen Grundlagen werden in [1] dieses Workshops erläutert.

2. Methoden zur Ladungskompensation

Im Normalmodus von Plasma-SNMS mit der INA3-Anlage werden durch Anlegen einer negativen Probenspannung Argonionen aus einem Argonplasma, was sich direkt über der Probe befindet, auf die Probenoberfläche beschleunigt [1]. Das zerstäubte Material besteht zum größten Teil aus neutralen Atomen, was eine quantitative Analyse ermöglicht. Elektrisch isolierende Proben werden allerdings durch die hohe Primärionenströme (ca. 1 mA/cm^2) schnell stark aufgeladen. Zur Ladungskompensation gibt es folgende Methoden :

2.1. Separater Ionenbeschuß

Hierbei wird die Probenoberfläche nicht mit Ionen aus dem Plasma zerstäubt, sondern mit Ionen einer separaten Quelle, die durch das Plasma geschossen werden (Abb.1a). Es wird von außen kein Potential an die Probe angelegt, weshalb das Potential der Probe nur durch die Aufladung gegeben ist. Die freien Elektronen des Plasmas werden nun entsprechend des positiven Aufladungspotential auf die Probe gezogen und können somit die Ladung kompensieren. Durch das Fehlen des von außen angelegten Probenpotentials haben Sekundärionen und nachionisierte Sekundärneutralteilchen ähnliche Energieverteilungen und sind daher im ionenoptischen System nur ungenügend zu trennen. Das verschlechtert die Quantifizierbarkeit der Ergebnisse, da Sekundärionen eine erhebliche

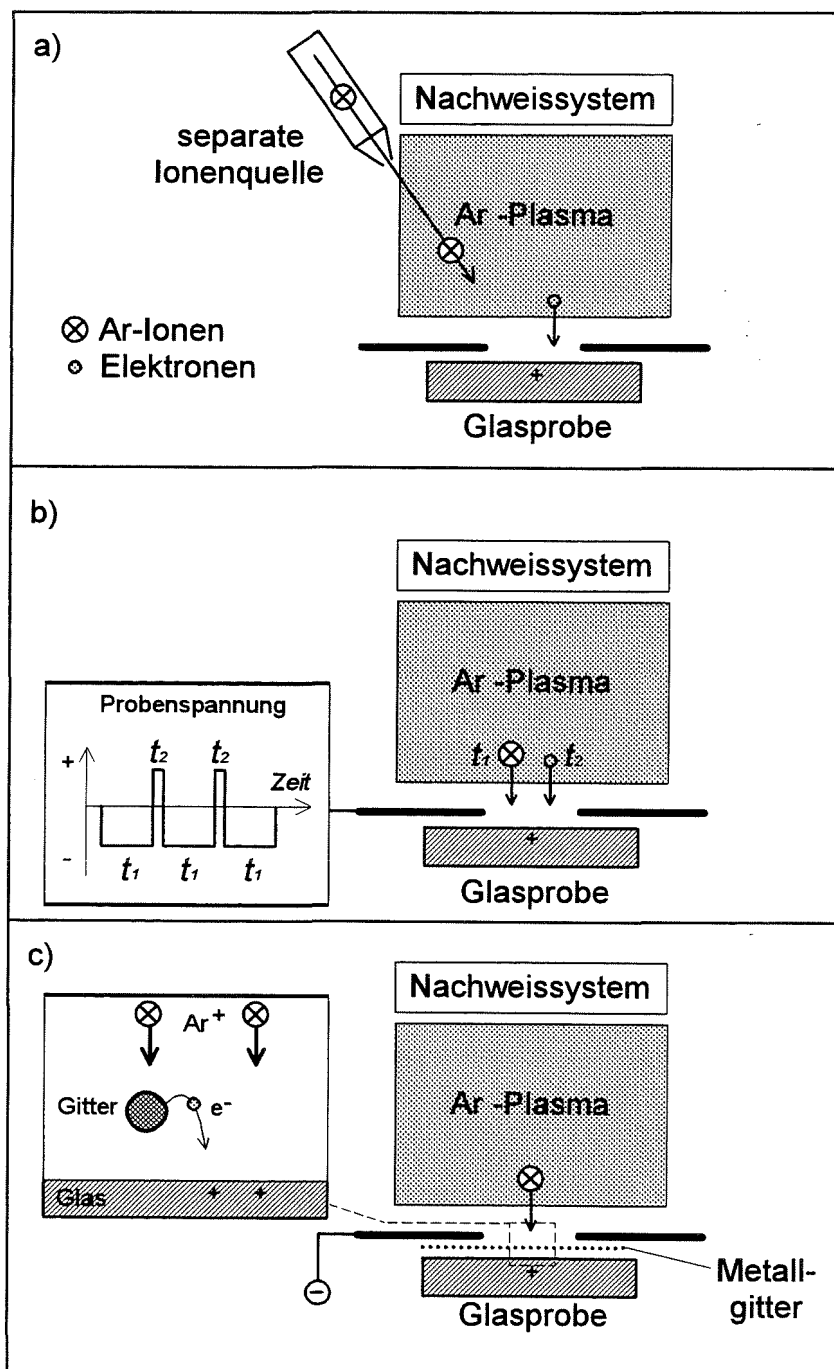


Abb.1: Methoden zur Analyse von Isolatoren mit Plasma-SNMS (INA3).
a) Separater Ionenbeschuß, b) Hochfrequenzputtern, c) Netzmethode.

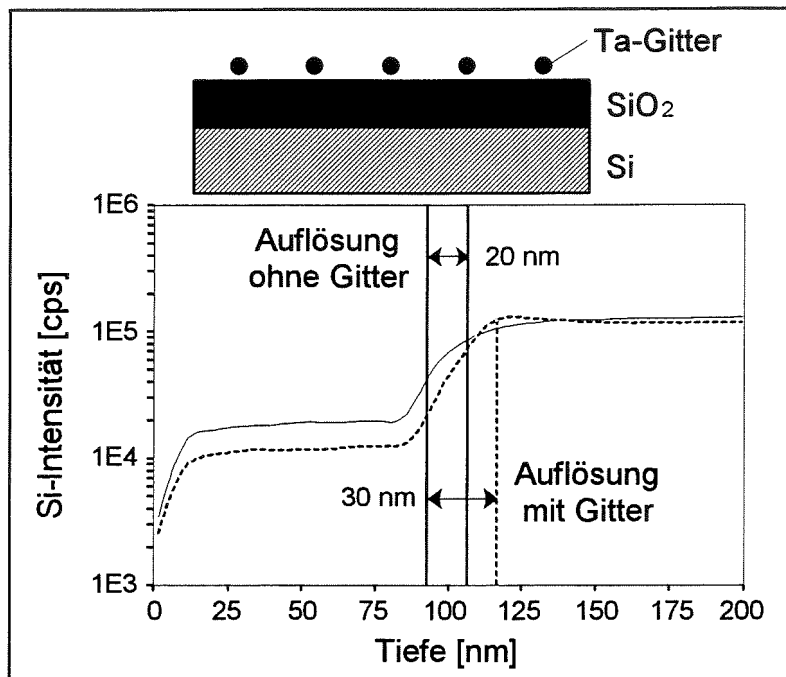


Abb.2: SNMS-Tiefenprofil einer 107 nm SiO₂-Schicht auf Si gemessen ohne (—) und mit (----) Netz zur Bestimmung der Tiefenauflösung. Bei der Messung mit Netz wurde die Probe gegen die Beschleunigungselektrode elektrisch isoliert, um nichtleitendes Material zu simulieren.

Matrixabhängigkeit zeigen können. Die Vorteile des Zerstäubens mit Plasma-Ionen, wie senkrechter und homogener Beschuß, werden durch diese Methode nicht genutzt.

2.2. Hochfrequenzsputtern

Im normalen SNMS-Betrieb mit negativem Probenpotential zum Beschleunigen von Ar⁺-Ionen aus dem Plasma auf die Probenoberfläche werden Intervalle mit positivem Probenpotential eingeschoben (Abb.1b). Während dieser Intervalle werden statt der Ar⁺-Ionen Elektronen aus dem Plasma auf die Probe beschleunigt. Bei geeignet gewählten Potentialen, Wechselfrequenz (0,01–1 MHz) und Tastverhältnis kann mit diesen Plasmaelektronen eine Aufladung vermieden werden und trotzdem Sekundärionen von Neutralteilchen wie im normalem SNMS-Modus getrennt werden. Allerdings sind die zu berücksichtigenden Parameter sehr empfindlich vor allem von der Kapazität jeder einzelnen Probe ab-

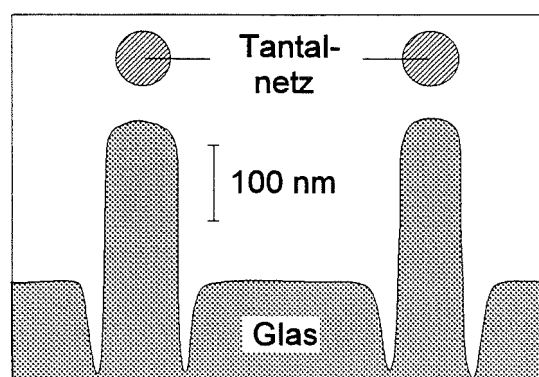


Abb.3: Kraterprofil einer Glasprobe mit aufgelegtem Netz nach der SNMS-Analyse.

hängig, so daß für jede Probe individuelle Justagen entfallen, die Routineanalysen erschweren.

2.3. Netzmethode

Bei dieser hier detaillierter vorgestellten sehr einfachen Methode wird über die elektrisch isolierende Probe ein feines Netz aus Metall gelegt (Ta, Cu, Au; 50-250 mesh, 70-30% Transmission), was ebenfalls auf Beschleunigungspotential liegt (Abb.1c). Während des Ionenbeschusses werden aus dem Netzmaterial u.a. Sekundärelektronen herausgelöst. Diese werden von positiv aufgeladenen Oberflächenbereichen der darunterliegenden Probe angezogen und können so Aufladung kompensieren. Der Verlust an Tiefenauflösung durch die so veränderte Probengeometrie wurde mit einem Schichtsystem von 107 nm SiO₂ auf Si gemessen. Die Steigung des Si-Signals an der physikalisch scharfen Schichtgrenze ist ein Maß für die Tiefenauflösung (Abb.2). Mit Netz beträgt sie ca. 30 nm. In Abb.3 ist eine Profilometermessung einer mit Netz gemessenen Glasprobe gezeigt. Die Kraterböden sind parallel zur ursprünglichen Oberfläche bis auf tiefe Randklüfte direkt an den Netzrändern. Diese werden vor allem durch am Netz gestreute Primärionen verursacht, beeinflussen den gesamten Erosionsstrom durch ihren geringen Flächenanteil aber nur unerheblich und beeinträchtigen die Tiefenauflösung kaum. Mit dieser Methode wurden SNMS-Tiefenprofile von Glasplättchen aus Bondversuchen gemessen.

3. Bondversuch

Zum Einkapseln von Mikrostrukturen aus Kupfer sollten Glasplättchen aufgebondet werden. Gängig ist das Bonden zur Verbindung von Silizium mit Glas, z.B. beim Kapseln von Solarzellen [3]. Im Experiment wurden eine Kupferplatte und ein Glasplättchen plan aufeinandergelegt, beheizt (400°C) und eine Spannung von 1 keV angelegt (Abb.4). Durch die hohe Spannung sollte die Grenzschicht zwischen Kupfer und Glas an beweglichen Ionen verarmen (Na⁺), wodurch sich eine elektrostatische Kraft zwischen den beiden Werkstoffen aufbauen sollte und es zur Bindungsbildung kommt. Eine feste Verbindung zwischen Cu und Glas konnte allerdings nicht erhalten werden. Zur Unter-

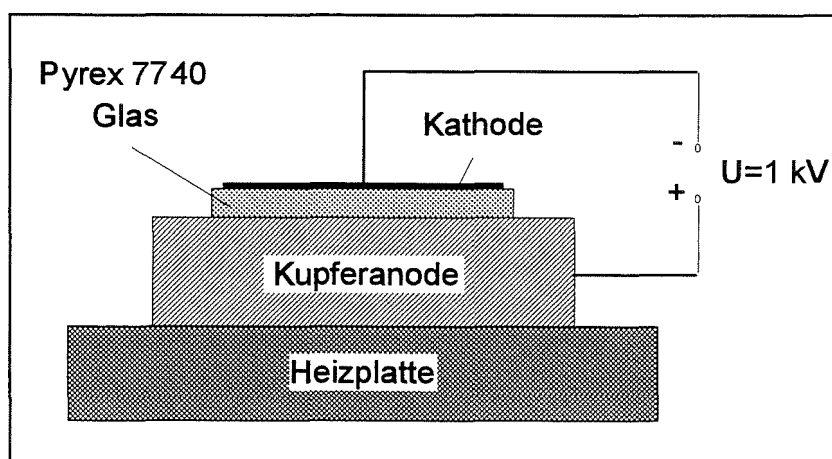


Abb.4: Schematische Darstellung des Bondversuchs.

suchung der Ursachen wurde von beiden Seiten der Glasplättchen nach dem Bondversuch jeweils SNMS-Tiefenprofile mit der Netzmethode gemessen. Das Netzmaterial bestand aus Tantal mit einer Maschendichte von 100 mesh (Maschen/inch) und einer Transmission von 60 %. Die Primärenergie der Ar-Ionen betrug 400 eV, der Primärstrom 1 mA/cm². Zum Vergleich wurde zunächst ein unbehandeltes Glasplättchen gemessen, dessen Zusammensetzung laut Hersteller wie folgt gegeben war :

Verbindung	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃
Mol-%	83	12	3,5	0,8	1,1

4. Ergebnis

Zur Konversion der gemessenen Intensitäts-Zeit-Kurven in Konzentrations-Tiefenprofile sind entsprechende Faktoren bestimmt worden. Die Konzentrationen wurden aus den entsprechenden Elementintensitäten mit relativen Detektionsfaktoren berechnet. Diese wurden vorher aus einer Reihe von Standardsubstanzen ohne Netz für viele Elemente bestimmt [3]. Es zeigte sich ein Matrixeffekt der Elementdetektion, d.h. eine Variation der Empfindlichkeitsfaktoren für ein Element in verschiedenen Verbindungen von ± 35 %. Dieser Wert ist somit die mit dieser Methode erreichbare Genauigkeit bei Einsatz mittlerer Detektionsfaktoren für die Quantifizierung unbekannter Proben. Bei bekannten Proben wird die Genauigkeit durch die Reproduzierbarkeit von ca. 5 % gegeben.

Die Zeit wurde mit einer Erosionsrate von 0.1 nm/s in die Erosionstiefe konvertiert. Die Erosionsrate wurde aus der Kratertiefe einer Glasprobe (Abb.3) und der dafür notwendigen Erosionszeit berechnet. Abb.5a zeigt die Tiefenprofile einer unbehandelten Glasprobe und einer Glasprobe nach dem Bondversuch. Dargestellt sind die Hauptkomponente Si sowie Na und Cu jeweils als Oxide angegeben. Bei allen Tiefenprofilen ist zu Beginn ein starkes Ansteigen der Signale zu beobachten, die nach längstens 30 nm Erosionstiefe

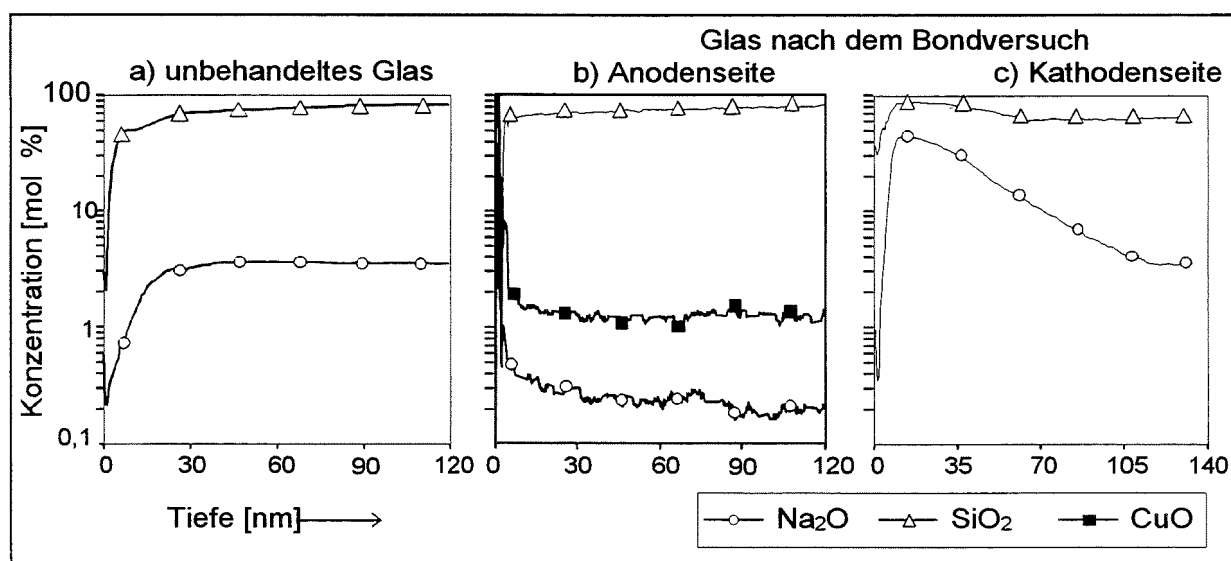


Abb.5: SNMS-Tiefenprofile von Glasproben vor bzw. nach dem Bondversuch.

in stationäre Zustände übergehen und den tatsächlichen zertifizierten Konzentrationen im Material entsprechen. Damit zeigte sich, daß für Messungen mit und ohne Netz die gleichen Detektionsfaktoren gelten. Während des Anstieges wird das Sputtergleichgewicht und das Aufladungs-Entladungsgleichgewicht eingestellt.

Bei der unbehandelten Glasprobe steigt das Na-Signal langsamer an als die anderen Signale, was auf eine leichte Verarmung der Oberflächenregion an Na hindeutet. Solche Veränderung in den Oberflächenkonzentrationen werden bei Gläsern mit Atmosphärenkontakt häufig beobachtet. Die stationären Konzentrationen entsprechen denen in Tab.1, d.h. Kupfer ist nicht vorhanden. Das Glas nach dem Bonden zeigt auf der Anodenseite (Abb.5b) in der gesamten analysierten Tiefe (>120 nm) eine starke Verarmung an Natrium, aber zusätzlich eine Anreicherung von Kupfer. D.h. die fehlenden Natriumionen wurde z.T. durch Kupferionen ersetzt, die aus dem Kupferblock in das Glas eingewandert sind. Auf der Kathodenseite (Abb.5c) ist das Natrium in einer Schicht von ca. 100 nm stark angereichert, tritt sogar aus dem Glas aus und setzt sich dort als NaOH/Na₂CO₃ (weißer Belag) ab. Durch das Nachwandern der Kupferionen aus dem Kupferblock in das Glas wird das Aufbauen einer elektrostatischen Kraft verhindert und es kommt zu keiner erhöhten Anziehung der beiden Materialstücke und damit zu keiner Bindungsbildung. Der Betrag an einwandernden Kupferionen ist abhängig von der Temperatur beim Bondexperiment, da mit zunehmender Temperatur auch die Ionenbeweglichkeit zunimmt. In Abb.6 sind die mit SNMS gemessenen Cu-Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur des Kupferblocks dargestellt.

5. Schlußfolgerung

Die Konsequenz aus diesen Ergebnissen war, daß durch diffusionshemmende Zwischenschichten versucht werden mußte den Übergang des Kupfers in das Glas zu hemmen. Die Verhinderung der Kupferdiffusion führte dann tatsächlich zu einer Haftung von Kupfer auf Glas.

Trotz der Einfachheit der Methode, kompakte Isolatoren durch Auflegen eines Metallnetzes zu messen, konnten ähnlich Empfindlichkeiten und Tiefenauflösung erreicht werden, wie im Normalmodus. Die Plasmaparameter entsprechen nahezu denen ohne

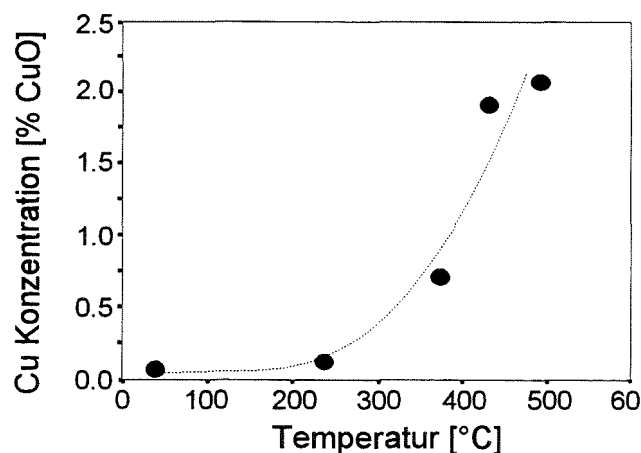


Abb.6: Abhängigkeit der Cu-Konzentration im Glas von der Temperatur des Bondexperiments.

Netz, so daß Detektionsfaktoren und Erosionsraten übertragbar sind, was bei der HF-Methode und dem separaten Ionenbeschuß nicht der Fall ist. Die Netzmethode hat sich auch bewährt bei der Messung von groben, nichtleitenden Pulverproben, von Kunststoffbeschichtungen und eloxiertem Aluminium.

Literatur

- [1] J.Goschnick. *Sekundärmassenspektrometrie zur Erfassung von Tiefenverteilungen*. Beitrag dieses Workshops. 1994.
- [2] D.I.Pomerantz. U.S. Patent 3, 397, 278. 1968.
- [3] J.Schuricht. *Tiefenauflösende Analyse von Außenluftaerosolpartikeln mit Sekundärmassenspektrometrie*. Dissertation Universität Karlsruhe . 1994.

PRINZIPIEN DER PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

P. Althainz

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Kurzfassung: Kennzeichnend für ESCA sind eine gute Quantifizierbarkeit der erhaltenen Daten, d.h. vorhandene Elemente können je nach Nachweisempfindlichkeit bis auf 10% genau bestimmt werden, die Nachweisgrenze liegt im Prozentbereich. Weiterhin ist eine hohe Oberflächenempfindlichkeit (Informationstiefe 1-10 nm) und die Bereitstellung chemischer Information charakteristisch für die Methode. Bindungszustände von einzelnen Elementen können durch die genaue Lage des Signals im Photoelektronenspektrum charakterisiert werden. ESCA Spektren lassen sich auf einfache, reproduzierbare Weise im Routinebetrieb erhalten, mit einem Zeitaufwand von etwa 20 min pro Element. Die Quantifizierbarkeit von Proben mit unbekannter Elementtiefenverteilung ist nur unter Hinzunahme weiterer Methoden möglich. Wasserstoff ist nicht meßbar.

Schlüsselwörter: ESCA, Photoelektronenspektroskopie, Photoemission, XPS

Einleitung

Als Photoelektronen-Spektroskopie wird eine Analyse bezeichnet, die auf dem 1887 von Hertz entdeckten photoelektrischen Effekt beruht. Wird eine Probe mit Licht bestrahlt, so treten aus ihr Elektronen aus, die mit Hilfe eines Elektronen-Energieanalysators nach ihrer kinetischen Energie E_{kin} aufgetrennt und im folgenden durch einen Detektor, z.B. ein Sekundärelektronenvervielfacher oder ein Vielkanaldetektor, nachgewiesen werden. Je nach Energie des anregenden Lichts wird zwischen XPS (Anregung durch Röntgenphotonen) oder UPS (Anregung durch UV-Licht) unterschieden. Für die chemische Analyse spielt nur XPS eine praxisrelevante Rolle, eine Methode, die deshalb auch mit dem Namen ESCA (Elektronen-Spektroskopie für die chemische Analyse) bezeichnet wird.

Der Photoelektrische Effekt

Die Grundgleichung des Photoelektrischen Effekts lautet:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - e\Phi \quad (1)$$

mit E_{kin} , der kinetischen Energie des Elektrons, $h\nu$, der Energie des anregenden Photons und E_{B} , der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper, Molekül oder

Atom sowie $e\Phi$, Austrittsarbeit des Analysators (s.u.). Die freigesetzten Elektronen besitzen demnach eine kinetische Energie, die bei konstanter Anregungsenergie (monochromatisches Licht) Informationen über die elementspezifische Bindung des Elektrons aufweist.

Instrumentierung

Die benötigte Röntgenstrahlung wird durch eine Röntgenröhre erzeugt, in der auf mehrere keV beschleunigte Elektronen auf eine gekühlte Anode treffen und dort Röntgenphotonen auslösen. Die Wahl des Materials der Anode hängt von zwei Parametern ab. Zum einen sollte die charakteristische Röntgenstrahlung des gewählten Materials über eine möglichst geringe Linienbreite verfügen (insbesondere wenn, wie weithin üblich, ohne Monochromator gearbeitet werden soll), da nach Gleichung 1 die Linienbreite der Anregung direkt in die Auflösung der Methode eingeht. Zweitens muß die Anregungsenergie hoch genug sein, um durch Anregung der Elektronen aller möglichen vorkommenden Elemente eine vollständige Analyse zu ermöglichen. Hauptsächlich werden deshalb Aluminium- oder Magnesiumanoden verwendet mit Anregungsenergien von 1486.6 eV (Al $K\alpha$) und 1253.6 eV (Mg $K\alpha$) sowie Linienbreiten von 0.85 eV (Al $K\alpha$) und 0.7 eV (Mg $K\alpha$). Die Leistung typischer Röntgenröhren für XPS liegt im Bereich einiger hundert Watt, was eine Kühlung der Anode erforderlich macht. Falls eine Auflösung wesentlich unter einem Elektronenvolt nötig

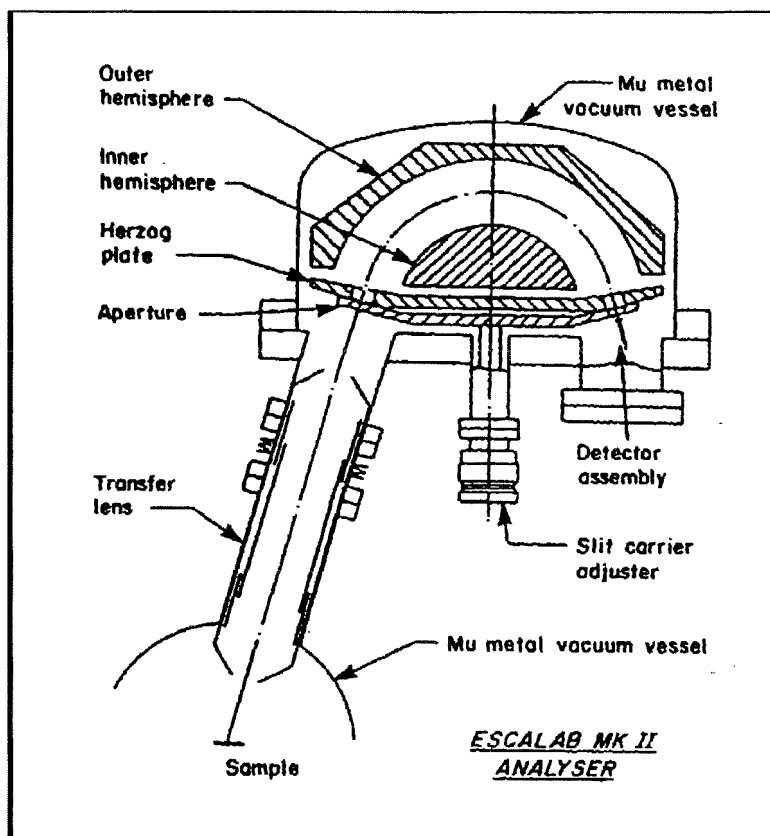


Abb. 2: CMA Analysator

ist, kann dies durch eine Monochromatisierung der Röntgenstrahlung mittels eines Kristallmonochromators erreicht werden. Üblich sind Kristall-Monochromatoren mit Quarzkristallen und Aluminiumanoden. Mit einer solchen Anordnung sind Auflösungen der Anregungsenergie mit etwa 0.3 eV gut zu erreichen. Um den Intensitätsverlust durch den Monochromator auszugleichen, werden teilweise Drehanoden eingesetzt, die eine Erhöhung der Röntgenleistung um eine Größenordnung zulassen.

Sowohl in XPS als auch in AES (Auger Elektronen Spektroskopie) wird ein Elektronen-Energiespektrum aufgenommen. Es werden Elektronen-Energieanalysatoren verwendet, die nach dem elektrostatischen Prinzip arbeiten, da elektrische Felder bei den niedrigen vorkommenden Elektronenenergien einfacher zu handhaben sind als magnetische Felder. Je nach geometrischer Anordnung werden zwei Typen von Analysatoren unterschieden, der CMA (Cylindrical Mirror Analyser) mit einer rotationssymmetrischen Anordnung zweier ineinander montierter Zylinder und der CHA (Concentric Hemispherical Analyser) mit zwei Kugelschalen als gegenseitige Elektroden (siehe Abb. 1). Die Energieauflösung des Analysators wird als relative Auflösung zu:

$$R = \Delta E / E_0 \quad (2)$$

oder als absolute Auflösung ΔE definiert, mit E_0 , der Energie an der das Signal im Spektrum auftritt und ΔE der Halbwertsbreite des Signals. Üblicherweise wird in XPS der Analysator mit konstanter absoluter Auflösung betrieben, um im gesamten Spektrum Signale gut voneinander trennen zu können. Das wird erreicht, indem die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator auf ein konstantes Potential abgebremst werden.

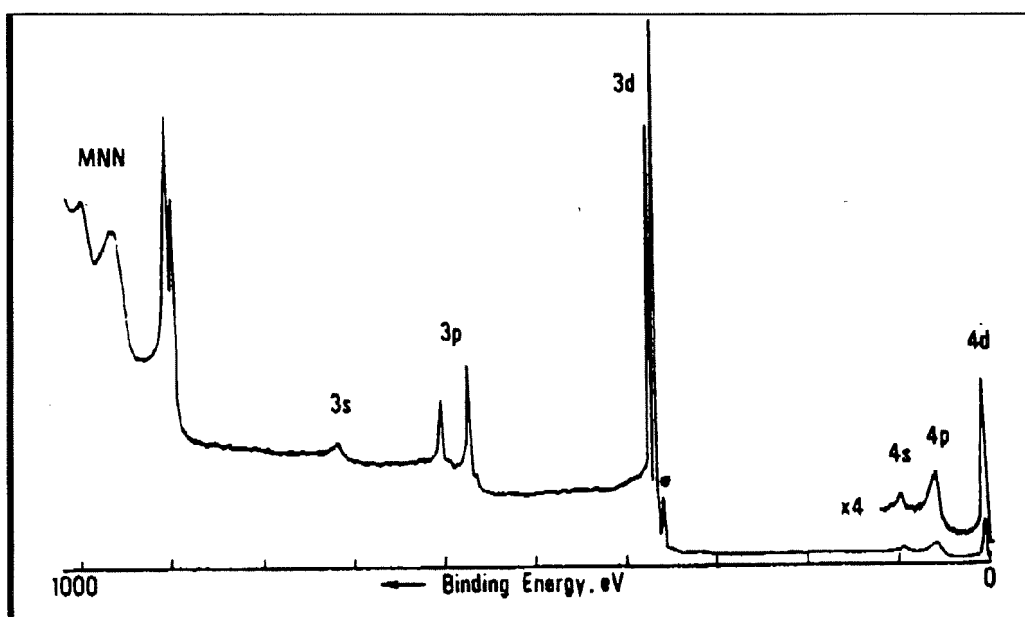


Abb. 2: XPS-Spektrum einer sauberen Silber Probe

Das XPS-Spektrum

Abbildung 2 zeigt beispielhaft ein XPS Spektrum einer sauberen Silber Probe (aus [1], S. 112). Auf einem zu kleineren Energien stetig wachsendem Untergrund von Sekundärelektronen sind Signale der Rumpfniveaus von Silber überlagert. Jedes Signal führt zu einer Stufe im Untergrund der Sekundärelektronen. Drei typische Signale können unterschieden werden, Signale der Photoemission von Rumpfniveaus, Signale von Valenzniveaus und Augersignale. Die Nomenklatur der Signale gibt die Hauptquantenzahl als Ziffer und die Nebenquantenzahl als Buchstabe an. Zusätzlich wird die Spin-Orbit Aufspaltung des erzeugten Lochs mit notiert. Beispiel: $3d_{5/2}$ bezeichnet das Signal von Elektronen aus der M-Schale (3), Bahndrehimpuls 2 (d) und Spin-Orientierung in gleicher Richtung, wie der Bahndrehimpuls (5/2).

Die Augersignale können auch zur chemischen Analyse genutzt werden. Dies ist in dem entsprechenden Workshop-Beitrag über AES zusammen mit der Nomenklatur der Signale dargestellt. Die Valenzbandstruktur enthält vor allem Information über den aktuellen Zustand der Oberfläche. Dabei spielen neben den chemischen Eigenschaften der Probe auch die geometrische Anordnung der Atome, Verunreinigungen und eine eventuell vorhandene Kristallstruktur eine so große Rolle, daß die Valenzbandregion meistens nicht zur chemischen Analyse herangezogen wird.

Informationsgehalt von XPS Rumpfniveausignalen

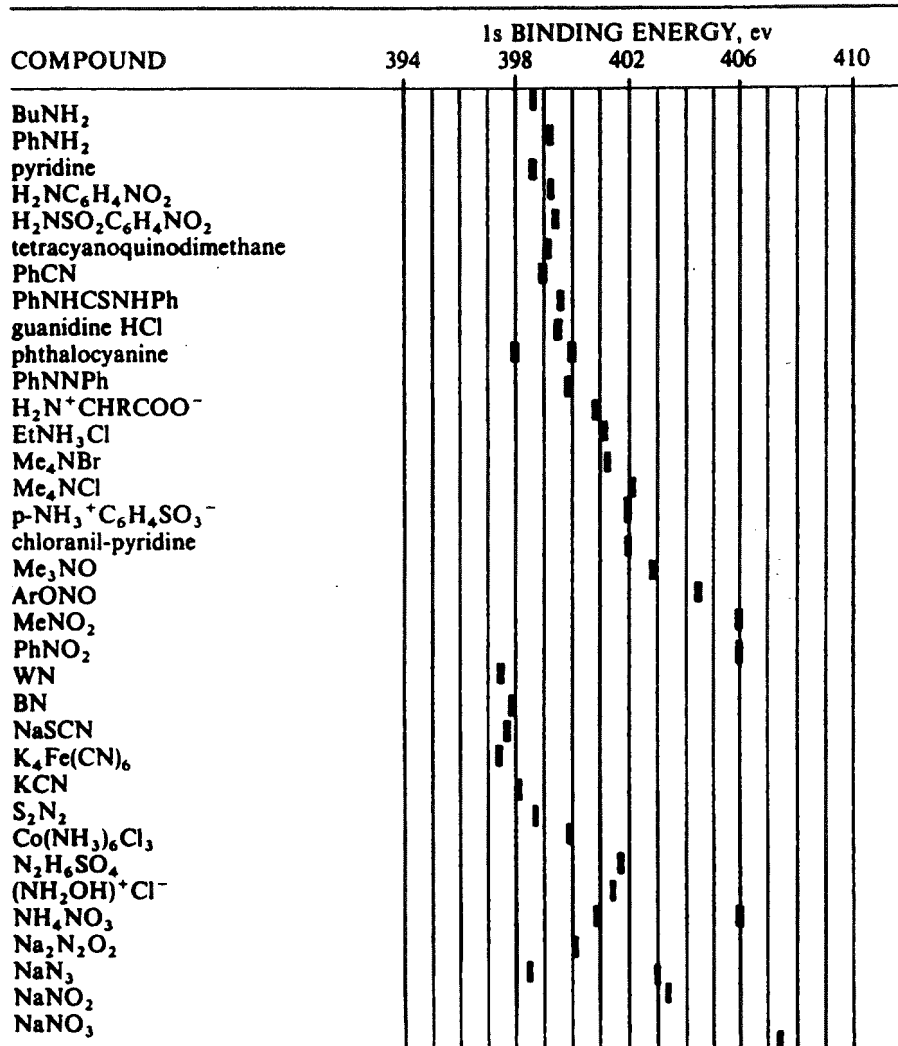
Wird die elementspezifische Anregungswahrscheinlichkeit und die energieabhängige Durchlaßwahrscheinlichkeit des Monochromators eingerechnet (siehe Abschnitt Quantifizierung), so kann aus dem Integral des XPS-Signals die Elementkonzentration bestimmt werden. Eine weitere wesentliche Information ergibt sich aus dem Auftreten sogenannter chemischer Verschiebungen der Signale. Signale chemisch unterschiedlich eingebundener Atome eines Elements weisen häufig meßbare Bindungsenergieunterschiede auf. Diese Unterschiede wurden in Analogie zu NMR (Nuclear Magnetic Resonance) als chemische Verschiebung bezeichnet.

Die physikalische Grundlage dieses Effekts wird am besten anhand eines einfachen Modells, des Ladungspotential-Modells erklärt [3]:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

mit E_i , der Bindungsenergie eines bestimmten Rumpfniveaus des Atoms i , E_i^0 , ein Referenzniveau, q_i , der Ladung des Atoms i . Der Summenterm beschreibt das Potential am Atom i aufgrund von "Punktladungen" der umgebenden Atomen j . Das Atom wird durch eine Kugel angenähert, auf dessen Oberfläche die Valenzladung q_j gleichmäßig verteilt ist. Das Potential am Ort der Rumpfniveaus, d.h. im Inneren dieser Kugel ist dann u.a. proportional zu q_j/r_v (r_v , mittlerer Radius der Valenzorbitale). Eine Änderung der mittleren Valenzladungsdichte führt zu einer Verschiebung des

Potentials in der Kugel, und damit auch am Ort der Rumpfniveaus. Gleichung (3) enthält eine Reihe von Vereinfachungen. So werden Relaxationseffekte, wie z.B. die Polarisation umgebender Elektronen durch das Rumpfniveauloch, vernachlässigt.



Tab 1: N1s Bindungsenergien verschiedener N-Verbindungen

Tabelle 1 enthält Bindungsenergien des 1 s Niveaus von Stickstoff für verschiedene Verbindungen (aus [3]). Mit Hilfe solcher Datenzusammenstellungen ist die Interpretation einer gemessenen Bindungsenergieverschiebung möglich. Dazu muß durch Eichmessungen an sauberen Edelmetallen die Energieskala kalibriert werden. Ein weiteres Problem der absoluten Energielage eines Spektrums ergibt sich bei halbleitenden und isolierenden Proben. Während im Falle gut leitender, metallischer Proben die Potentiale über die Angleichung der Fermi-niveaus fest definiert sind, kann für halbleitende Materialien die Anbindung der Potentiale an das Spektrometer durch den Aufbau einer Schottky-Barriere im Bereich der Bandlücke des Halbleiters schwanken. Dieses Alignment kann zudem durch chemische oder morphologische

Oberflächenveränderungen verschoben werden und damit auch die Lage der Rumpfniveaus beeinflussen. Besonders kritisch ist die Referenz bei isolierenden Proben, da fast immer Aufladung auftritt. Endzustandseffekte und Verschiebungen des Referenzniveaus machen die Interpretation von Bindungsenergieverschiebungen in speziellen Situationen besonders schwer, z.B. bei Phasenänderungen, kleinen Metallclustern oder beim Legieren von Metallen. Für den Umgang mit solchen Problemen sei auf einen Übersichtsartikel verwiesen [4].

Quantifizierung der Elementintensitäten

Die charakteristische Röntgenstrahlung dringt einige Mikrometer in die Probe ein und ionisiert bis in diese Tiefe Atome. Die elementspezifische Wahrscheinlichkeit mit der eine Anregung stattfindet, ist abhängig von der Energie der anregenden Röntgenlinie und von dem Niveau, aus dem das Elektron stammt. Für praktische Zwecke existieren berechnete Wirkungsquerschnitte für die relevanten Anregungsenergien, z.B. von Scofield [5].

Die durch Photonenanregung abgelösten Rumpfelektronen wandern durch den Festkörper, erleiden dabei unter Umständen Energieverluste und verlassen schließlich an der Oberfläche die Probe. Nur diejenigen Elektronen, die keine Energie verlieren, tragen zur Intensität des entsprechenden Signals bei. Alle anderen bilden den Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen, der aus diesem Grund hinter

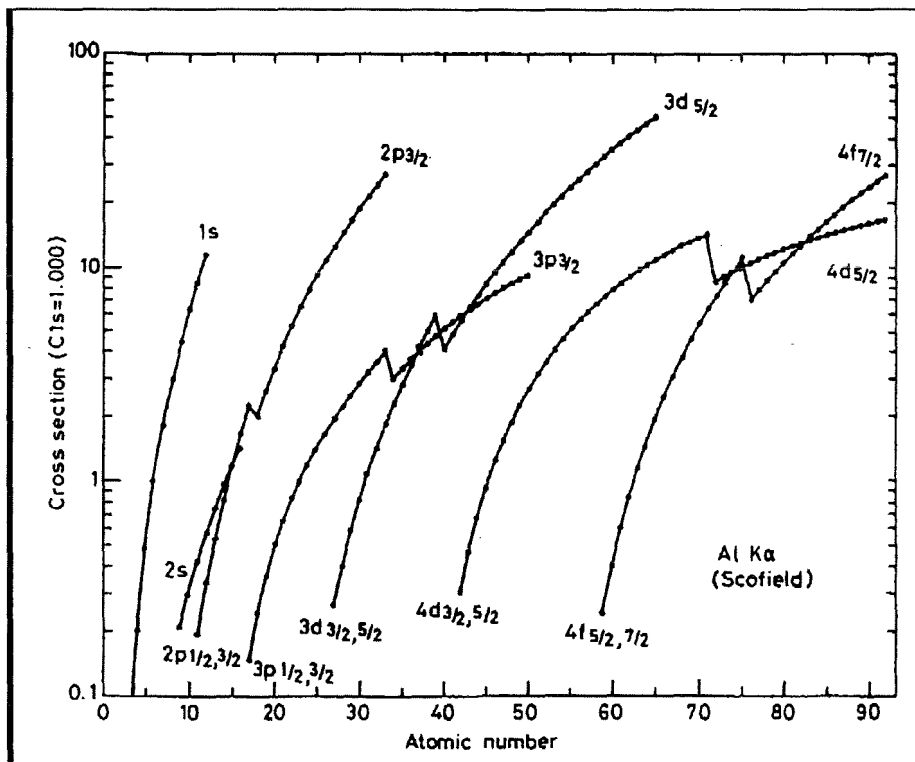


Abb. 3: berechnete Wirkungsquerschnitte für Photoionisation [5]

intensiven Signalen im Spektrum in Richtung niedriger kinetischer Energie deutlich ansteigt. Je nach Material ist der Prozeß der inelastischen Streuung mehr oder weniger effektiv. Zur quantitativen Erfassung dient die sogenannte inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda(E)$. Das ist die mittlere freie Weglänge nach der ein Elektron einen Energieverlust erleidet. Da $\lambda(E)$ für typische Energien 1-10 nm beträgt, ist XPS eine sehr oberflächenempfindliche Methode mit einer Informationstiefe in dieser Größenordnung. Die Signalintensität I_A von Atomen, die in unterschiedlicher Tiefe in der Probe vorkommen wird durch $\lambda(E)$ mitbestimmt:

$$I_A \propto \int_{z=0}^{\infty} N_A e^{-z/\lambda(E) \cos \theta} dz \quad (4)$$

Mit N_A , der Anzahl der Atome in Tiefe z und θ , dem Austrittswinkel der Elektronen. Bei einer homogenen Tiefenverteilung der Elemente vereinfacht sich das Integral zu: $N_A \lambda(E) \cos \theta$. Die Intensität eines gemessenen Signals ist dann proportional zu $\lambda(E)$. Ein Konzentrationsverhältnis läßt sich demnach einfach nach:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{\lambda(E_B)}{\lambda(E_A)} \quad (5)$$

berechnen, mit σ , dem Anregungsquerschnitt für Photoionisation.

Zur Quantifizierung sind deshalb Werte für $\lambda(E)$, wie z.B. in Abb. 3 gezeigt, für die Praxis von großer Bedeutung. Annäherungsweise läßt sich $\lambda(E)$ für verschiedene Materialien auch folgendermaßen berechnen (Energiebereich 1 eV - 6 keV) [6]:

für Elemente $\lambda = 538E^{-2} + 0.41\sqrt{aE} \text{ monolagen} \quad (6)$

für inorganische Verbindungen $\lambda = 2170E^{-2} + 0.72\sqrt{aE} \text{ monolagen} \quad (7)$

für organische Verbindungen $\lambda = 49E^{-2} + 0.11\sqrt{E} \text{ mg / m}^2 \quad (8)$

mit E , der kinetischen Energie der Elektronen in eV und a dem Durchmesser der Atome im Oberflächenbereich in nm sowie λ in nm.

Zu einer genauen Quantifizierung müssen auch noch die geometrische Anordnung und die energieabhängige Durchgangswahrscheinlichkeit durch den Analysator, sowie die Nachweisempfindlichkeit der Elektronen im Detektor berücksichtigt werden. Die Bestimmung dieser Größen kann jedoch durch Kalibriermessungen an Referenzproben umgangen werden.

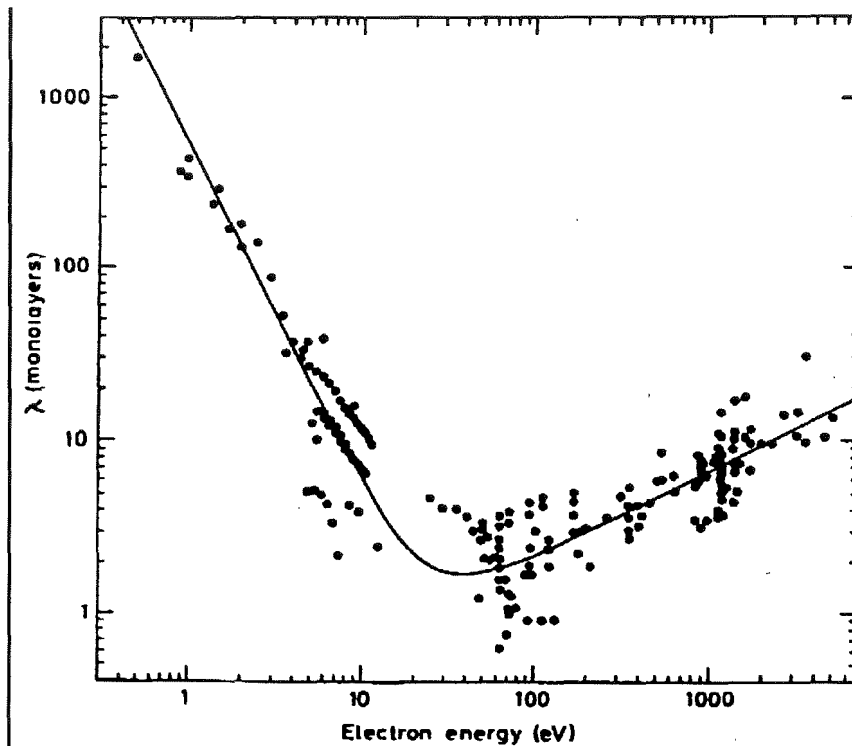


Abb. 3: gemessene inelastische freie Weglänge der Elektronen im Festkörper, nach [6].

Inhomogene Proben

Die Quantifizierung inhomogener Proben ist allerdings nicht so einfach bestimmbar, wenn nicht genau bekannt ist, in welcher Weise die unterschiedlichen Elemente über die Tiefe verteilt sind. Zum Beispiel würde eine Oberflächenkontamination aus einer wenige nm dicken kohlenwasserstoffhaltigen Schicht fast die gesamte Intensität des darunterliegenden Materials abdecken und selbst ein sehr hohes Signal liefern. Die tatsächlich vorhandene Elementzusammensetzung kann nicht ermittelt werden, solange die Dicke dieser Schicht nicht anderweitig bestimmt wird. Durch die Abschwächungsprozesse liefert nämlich eine entsprechend dünne Schicht A, die über einer Schicht B liegt, dasselbe Signal, wie eine homogene Mischung von A und B mit einer entsprechend höheren Konzentration von A. Ist die Anordnung der Lagen bekannt, kann allerdings unter Umständen die Schichtdicke berechnet werden. So läßt sich die Dicke einer dünnen Silberschicht auf einem Siliziumsubstrat aus der Abschwächung des Siliziumsignals berechnen, wenn das Spektrum einer reinen Siliziumprobe vorliegt und die Silberschicht so dünn ist, daß noch ein Si-Signal gemessen werden kann. In vielen Fällen ist jedoch gerade die Verteilung der Elemente über die Tiefe eine unbekannte Größe, und dann kann eine Quantifizierung nur durch aufwendige Auswerteverfahren [1] oder ergänzende Informationen von weiteren Analysemethoden erfolgen. Andererseits wird das Konzentrationsverhältnis von

reinen Oberflächenkomponenten (z.B. Kontaminationen) untereinander durch das einfache, empfindlichkeitskorrigierte Signalverhältnis (siehe (5)) wiedergegeben.

Aufwand

Die Durchführung einer Standard XPS-Analyse beginnt bei unbekanntem Proben mit der Aufnahme eines Übersichtsspektrums. Danach wird eine Analyse des erhaltenen Spektrums auf vorhandene Elemente (Wasserstoff nicht meßbar) folgen, und anschließend werden relevante Signale mit besserer Genauigkeit einzeln vermessen. Die Auswertungsdauer kann je nach Vorhandensein verschiedener, chemisch verschobener Signale beträchtlich schwanken. Alles in allem liegt die dafür zu kalkulierende Zeit bei einer bis zwei Stunden, bzw. bei etwa 20 min pro Element. Die erhaltenen Informationen sind: Elementkonzentrationen (Genauigkeit etwa 10%, Nachweisgrenze im Prozentbereich), chemische Einbindung der Elemente auch in quantitativen Anteilen und darüberhinaus evtl. Schichtdicken, alles in einem Oberflächenbereich von 1-10 nm Dicke.

Literaturverzeichnis

- [1] "Practical Surface Analysis", Volume 1, "Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs and M. P. Seah (eds.), Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.
- [2] C. D. Wagner et al., in "Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" (Ed. G. E. Muilenburg), Perkin-Elmer Corporation, USA, 1979.
- [3] J. T. Grant, Surf. Interface Analysis, 14, 271 (1989).
- [4] W. F. Egelhoff, Surf. Sci. Reports, 6, 253 (1987).
- [5] J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc., 8, 129 (1976).
- [6] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal., 1, 2 (1979).

PRINZIPIEN UND ANWENDUNGEN DER AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Dr. Christel Adelhelm, Eberhard Nold

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

1. Einleitung

In den letzten 30 Jahren hat die Augerelektronenspektroskopie zunehmend an Bedeutung als Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse in der Materialforschung gewonnen. Die Geräteentwicklung ist mittlerweile soweit gediehen, daß ein Festkörpervolumen von nur 30 nm Durchmesser mit einer Tiefe von 0,5 - 3 nm analysiert werden kann.

2. Augerelektronen

Die physikalische Grundlage dieser analytischen Methode beruht auf dem Augereffekt. Wird ein Atom in einem Rumpfelektronenniveau durch hochenergetische Strahlung oder durch Elektronenstoß ionisiert, kann es in den Grund- oder Ausgangszustand zurückkehren, indem ein Elektron aus einem höheren Energiezustand diese Lücke füllt. Dabei wird Energie frei, und es gibt zwei Möglichkeiten, diese überschüssige Energie abzugeben (Abb.1):

1. Die Energie wird in Form der charakteristischen Röntgenstrahlung, z.B. als $K\alpha_1$ -Strahlung emittiert.
2. Die Energie wird strahlungslos auf ein zweites Elektron desselben Atoms übertragen. Dieses Elektron kann mit einem für das verlassene Atom charakteristischen Betrag an kinetischer Energie den Atomverband verlassen.

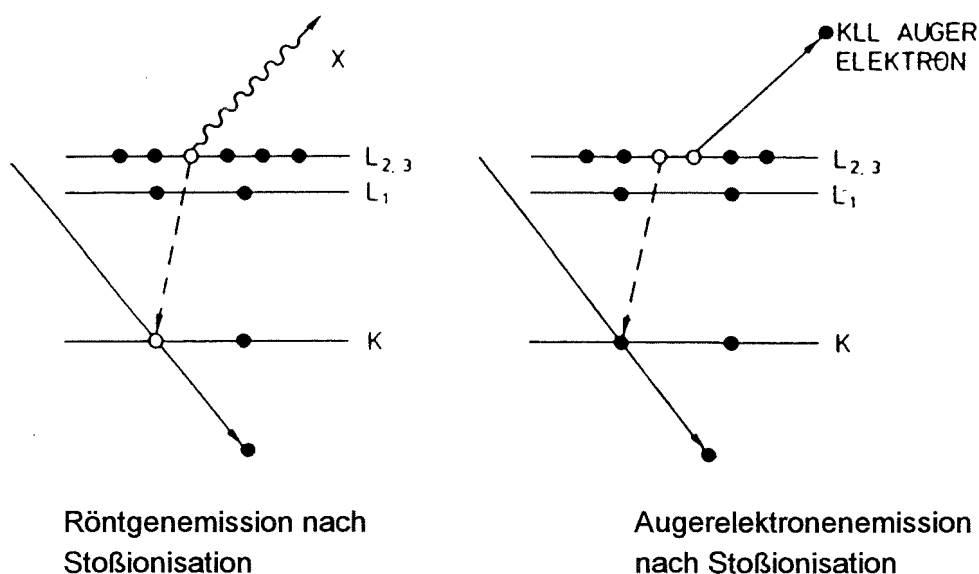


Abb.1 Emission von Röntgenstrahlung und eines Augerelektrons nach Stoßionisation des Atoms unter Verlust eines K-Elektrons

1925 entdeckte Pierre Auger diese Elektronen, nach dem diese zweite Möglichkeit des Übergangs in den Grundzustand als Augereffekt benannt wurde. Augerelektronen werden hinsichtlich ihrer Energieniveaus klassifiziert, die an ihrer Entstehung beteiligt sind. Wird eine Lücke im K-Niveau von einem Elektron des energetisch nächsten L₁-Niveaus gefüllt und die überschüssige Energie auf ein weiteres L-Elektron z.B. des Niveaus L_{2,3} übertragen, dann setzt sich die kinetische Energie dieses Elektrons in erster Näherung aus den Ionisierungsenergien des K- und L₁-Niveaus eines Elektrons sowie der Ionisierungsenergie des einfach ionisierten Atoms im Niveau L_{2,3} zusammen. Bei Festkörpern muß noch die Austrittsarbeit Φ_A des Elektrons aus dem Atomverband berücksichtigt werden.

$$E_{\text{kin}} = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) - \Phi_A$$

Mindestens zwei Elektronenniveaus und drei Elektronen sind an der Erzeugung eines Augerelektrons beteiligt. Deshalb können H-, He- und einzelne Li-Atome keine Augerelektronen emittieren. Lithium im Atomverband miteinander oder mit anderen Atomen zum Festkörper verbunden, bildet ein Valenzband (V) aus, aus dem Elektronen für den Augerübergang zur Verfügung gestellt werden. Dabei spricht man von KLV- oder KVV-Übergängen. Auch bei schwereren Elementen sind LVV- und MVV-Übergänge möglich.

Für analytische Zwecke werden Augerelektronen im Energiebereich von 0 bis 2500 eV herangezogen. Es werden die KLL-Übergänge für die Elemente Li bis Cl, die LMM-Übergänge für die Elemente K bis Zr und die MNN-Übergänge für schwerere Elemente ausgenutzt.

Die Augerelektronenbildung und die Röntgenemission sind komplementäre Prozesse beim Übergang des ionisierten, angeregten Zustands eines Atoms. Die Ausbeute an Augerelektronen bei Ionisierung unter Abgabe von K-Elektronen ist bis zum Al sehr hoch und nimmt dann rapide ab. Im 2000 eV-Bereich trägt die alternative Röntgenemission kaum zur Abregung bei; dies gilt auch für die LMM- und MNN-Übergänge.

Augerelektronen, deren Energieinhalt bis zu 2000 eV beträgt, haben in Festkörpern eine mittlere freie Weglänge von 0,5 bis 3 nm. Dies hat für die Augerelektronenspektroskopie zu Folge, daß nur Augerelektronen aus den ersten Atomlagen eines angeregten Festkörpers detektiert werden können, und dies macht sie zur oberflächensensitiven Methode. Augerelektronen aus tieferen Bereichen verlieren ihre kinetische Energie hauptsächlich durch Valenzbandanregung und tragen so zum Untergrund der emittierten Elektronen bei.

Je nach Art der chemischen Bindung der Atome erfahren die Elektronen eine Veränderung ihres energetischen Niveaus. Dies macht sich auch im Betrag der Augerenergien bemerkbar. Der Al-KLL-Peak von 1396 eV im metallischen Aluminium ist im Aluminiumoxid um 18 eV zu 1378 eV verschoben. Nicht nur die Lage sondern auch die Form der Augerpeaks erfahren je nach chemischem Bindungszustand eine Veränderung. Dies wird mit der unterschiedlichen Elektronendichte der am Augerprozeß beteiligten Energieniveaus erklärt.

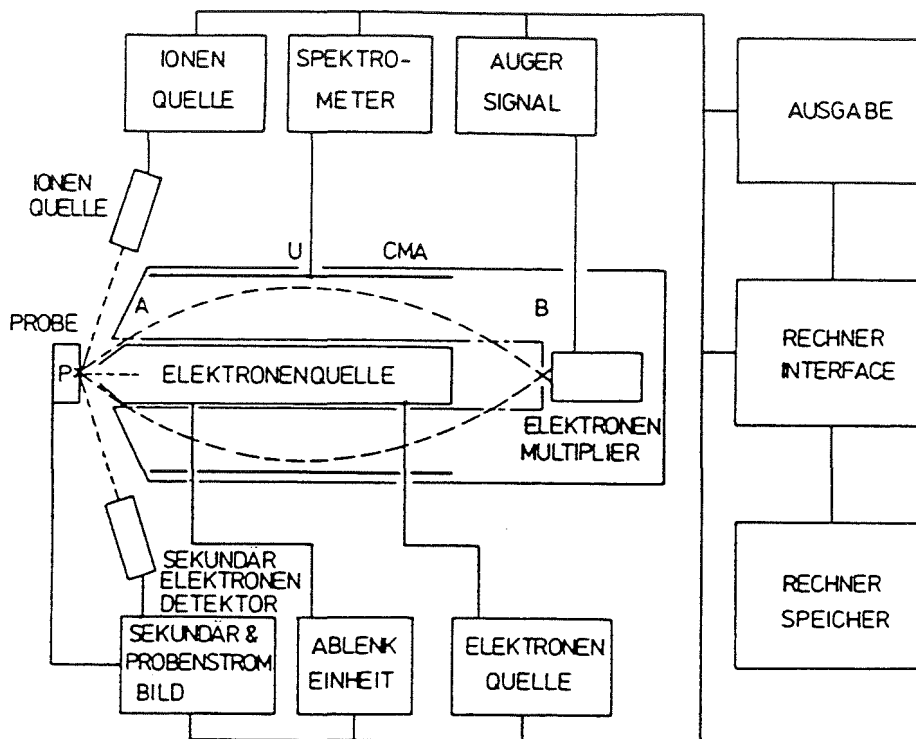


Abb.2 Aufbau einer Augersonde mit Zylinderspiegelanalysator (CMA)

3. Augerelektronenspektrometer

In der einfachsten Form besteht ein Augerelektronenspektrometer aus einer Elektronenquelle zur Anregung der Probe und einem Analysator zur Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen. Um den Elektronen der Anregung wie der Emission einen kollisionsfreien Weg außerhalb der Probe zu ermöglichen, wird im Vakuum gearbeitet. Augerelektronen bis zu einer Energie von 2000 eV benötigen ein Vakuum von ca. 10^{-6} Torr, um ohne Energieverlust den Analysator zu erreichen. Die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen im Gas ist bei etwa 10^{-6} Torr größer als der Abstand von Probe zu Analysator. Für die Augerelektronenspektroskopie ist jedoch ein Ultrahochvakuum von 10^{-9} bis 10^{-10} Torr erforderlich, um Oberflächenkontaminationen zu vermeiden bzw. Desorption der noch adsorbierten Gase zu erreichen. Eine durch Ionenätzen oder Bruch im Vakuum frisch erzeugte Oberfläche wird bei 10^{-6} Torr innerhalb einer Sekunde durch das vorhandene Restgas mit einer Atomlage d.h. Monolage bedeckt. Bei 10^{-11} Torr dauert es 36 Stunden bis die Oberfläche wieder belegt ist. Zum Erzeugen und Aufrechterhalten dieses Vakuums werden Diffusions-, Ionen-, Turbomolekular- und Titan-sublimationspumpen eingesetzt.

Als Energieanalysatoren haben sich die Zylinderspiegelanalysatoren (cylindrical-mirror-analysator), abgekürzt CMA, wegen ihres günstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durchgesetzt. Der CMA besteht aus einem geerdeten Zylinder in einem coaxialen äußeren Zylinder, an dem eine Gegenspannung durchgeführt wird. Es werden nur solche Elektronen auf den Elektronenvervielfältiger fokussiert, die unter einem bestimmten Winkel in den Analysator eintreten und deren Energieinhalt der angelegten Spannung entspricht. Durch Änderung der Spannung wird die Energieverteilung der von der Probe

emittierten Elektronen, d.h. ein Spektrum gemessen. In einem unverstärkten Energieverteilungsspektrum ist außer dem großen Anteil der elastisch gestreuten, anregenden Elektronen und einem langsam ansteigenden Untergrund von unelastisch gestreuten Elektronen nichts zu erkennen. Erst bei zehnfacher Verstärkung heben sich im niederenergetischen Bereich die Augerelektronen in Form von kleinen Maxima vom Untergrund ab. Durch Differenzieren dieses Energieverteilungsspektrums werden die Augerelektronen deutlich hervorgehoben. Übereinkunftsgemäß wird zur Definition des Energieinhalts eines Augerübergangs das Minimum eines differenzierten Augerpeaks verwendet.

Im Zylinderspiegelanalysator ist die Elektronenquelle koaxial integriert. In Geräten mit höherer lateraler Auflösung wird als Elektronenquelle ein LaB₆-Einkristall verwendet, der eine hohe Luminosität besitzt. Mit elektrostatischer Fokussierung können Strahldurchmesser von weniger als 50 nm erreicht werden. Ablenkplatten oder Spulen ermöglichen - ähnlich, wie beim Rasterelektronenmikroskop - eine zeilenförmige Abtastung der Probe. Neben Punktanalysen können auch Linienanalysen und Elementverteilungsbilder aufgenommen werden. Mit einem zusätzlichen Sekundärelektronendetektor können topographische Bilder erstellt werden. Augerelektronenspektrometer mit Rasterbetrieb werden als Scanning-Auger-Sonde, abgekürzt SAM, bezeichnet.

Eine bedeutende Erweiterung der analytischen Möglichkeiten erfährt die Augerelektronenspektrometrie durch den gleichzeitigen Abtrag der Oberfläche mit Argonionen während der Analyse. Das Ionenätzen wird einerseits genutzt, Oberflächenkontaminationen zu entfernen und/oder Konzentrationstiefenprofile von dünnen Schichten aufzunehmen. Häufig wird als Ionenquelle ein Duoplasmatron verwendet. In einer ersten Hohlkathode wird ein Plasma erzeugt, das durch die Öffnung einer Zwischenanode in einem zweiten Bereich fokussiert und mit weiteren elektrostatischen Linsen auf die Probe beschleunigt wird, so daß der Ionenstrahl mit dem Elektronenstrahl koinzidiert. Durch differentielles Pumpen der Ionenquelle steigt der Druck im System nur auf maximal 10^{-8} Torr an. Der Ionenstrahl kann in dem verwendeten Gerät bis zu einem minimalen Durchmesser von 5 µm gebündelt werden und mit entsprechenden Ablenkeinheiten rasternd die Oberfläche bis zu einem Bereich von 0,5 mm² abtragen. Mit einer Beschleunigungsspannung von z.B. 6 kV und einer Ionenstromdichte von 0,44 µA/cm² kann innerhalb von 1 Minute eine 20 nm dicke SiO₂-Schicht auf einem Si-Wafer abgetragen werden.

Der Abtrag durch Ionenätzen, auch Sputtern genannt, erfolgt selten ohne Veränderung der Probe. Durch den Ionenbeschuß (Atomstoßkaskaden) werden Durchmischungseffekte hervorgerufen, die eine Verschmierung der Konzentrationsverteilung im Bereich von mehreren Atomlagen erzeugen. Bei der Untersuchung von heterogenen Mehrkomponentensystemen (z.B. Oxidschichten) tritt sehr oft der bevorzugte Abtrag einzelner Komponenten auf. Dieses "preferential sputtering" ist abhängig vom Typ des Ionenstrahls und der chemischen Bindung der Atome in der Oberfläche. Trotz dieser Fehlerquelle kann man zumindest qualitative Aussagen über den Elementkonzentrationsverlauf in der Tiefe erhalten.

Ein Elementtiefenprofil kann auf zwei Arten aufgenommen werden:

1. Während des Sputterns wird das gesamte Augerspektrum zwischen 0 und 1000 bzw. 2000 eV durchfahren. Oder

2. Man beobachtet nur bestimmte Augerpeaks, d.h. man setzt Energiefenster, die die Breite des gesamten Augersignals abdecken. Jedes Fenster wird nacheinander abgefahren und die Signale registriert.

Die Augersonde kann noch mit zusätzlichen Probentransfer- und -bearbeitungsgeräten und weiteren Analyseeinheiten ausgerüstet sein:

- Eine Probenschleuse, damit die Analysekammer immer unter Vakuum gehalten werden kann.
- Eine Möglichkeit zur Rotation der Probe, um topographische Unebenheiten auszugleichen.
- Eine Bruchvorrichtung, damit im Vakuum Bruchflächen, meistens Korngrenzen ohne Kontamination freigelegt werden können.
- Eine Heiz- oder Kühlmöglichkeit für die Probe.
- Ein Quadrupolmassenspektrometer, das die unter Ionenbeschuss emittierten Sekundärionen der Oberfläche hinsichtlich der Masse und damit hinsichtlich der Elementzusammensetzung analysiert. Oft wird in einer Sonde die Augerelektronenspektrometrie mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) kombiniert.

4. Anwendungsbeispiele

4.1 Punktanalysen und Elementverteilungsbilder an massiven $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Proben

Zur Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Formkörpern ist die optimale Texturierung des Materials erforderlich. Um die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen und insbesondere der Korngrenzen zu ermitteln, wurden Punktanalysen sowohl im Querschliff als auch an einer Bruchfläche untersucht; siehe Abb. 3. Neben der supraleitenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Phase wurden reine Kupferoxidphasen, Barium-Kupferoxidphasen und Yttrium-Barium-Kupferoxidphasen mit einem stöchiometrischen Verhältnis ähnlich der Y_2BaCuO_5 -Verbindung detektiert. Die Angabe zur Phasenzusammensetzung der letzt genannten Verbindung wurde durch den Vergleich der Augerintensitäten (im differenzierten Spektrum der Abstand zwischen dem niedernergetischen Maximum und dem höherenergetischen Minimum) mit der benachbarten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Phase getroffen. Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Phase wiederum wurde durch Vergleich mit den Augerintensitäten eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Einkristalls identifiziert, die unter den gleichen apparativen Parametern wie bei der untersuchten Probe registriert wurden.

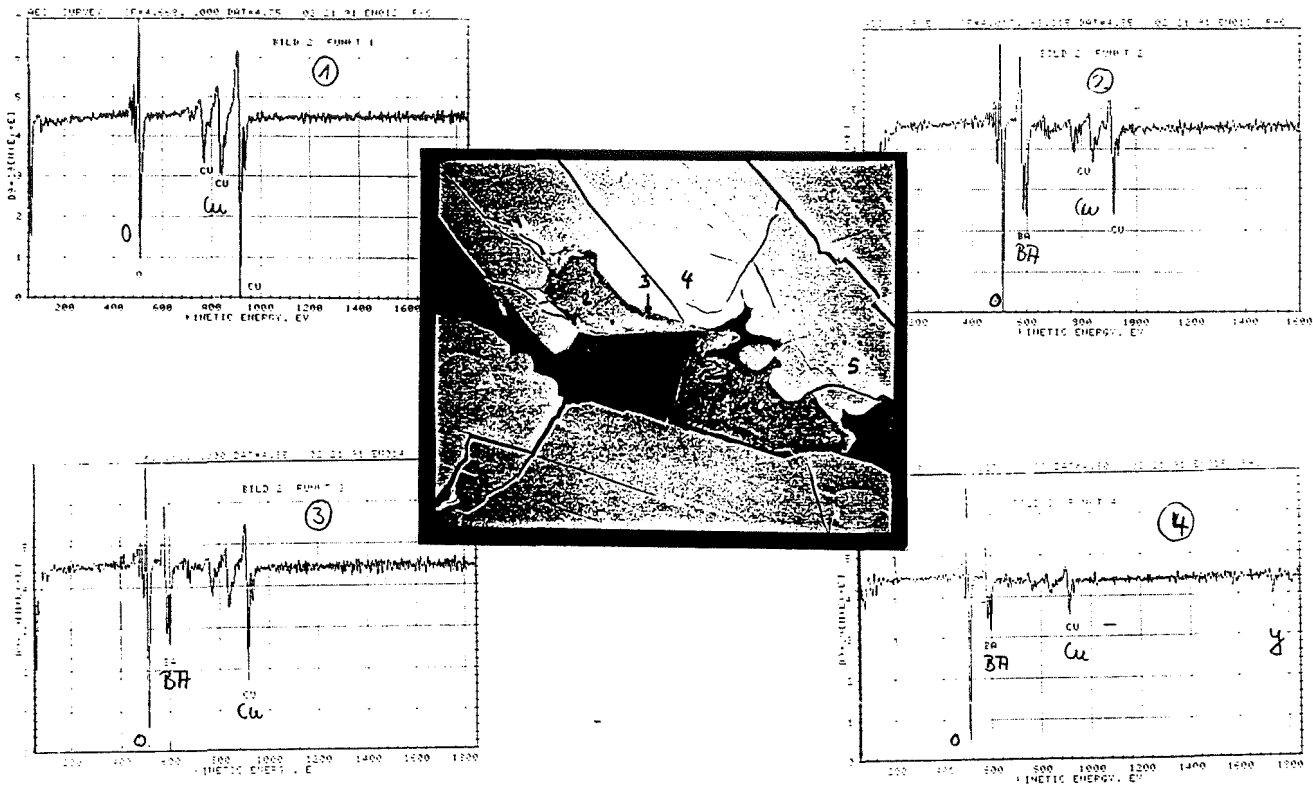


Abb.3 Punktanalysen im Querschnitt einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-x)}$ -Probe

An der Oberfläche einer Bruchprobe bzw. an einer freigelegten Korngrenze desselben Materials wurden Spektren vor und nach dem Ionenätzen aufgenommen. Aus dem Befund, daß das Verhältnis der Barium- und Kupferaugerintensitäten zur Sauerstoffintensität größer war als nach dem Abtrag der Oberfläche wird auf eine wenige Atomlagen dicke Barium- und Kupferanreicherung an der Korngrenze geschlossen.

4.2 Bestimmung der Stöchiometrie und Übergangsbreite zwischen Hartstoffschichten

Die Leistungsstärke der Augerspektrometrie kann insbesondere an nur einige nm dicken elektrisch leitenden oder halbleitenden Schichten, in diesem Beispiel an Hartstoffschichten demonstriert werden. Die Verbesserung der Verschleißfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und der Zähigkeit soll durch die Bildung zahlreicher Phasengrenzen erreicht werden. Bei beschichteten Werkstoffen versucht man dies durch Viellagenschichten, nur einige Atomlagen dicke Schichten zu erreichen. Infolge Durchmischung treten mehr oder minder breite Übergänge („Interfaces“) zwischen den Schichten auf. Die Interfacebreite und die Stöchiometrie d.h. die quantitative Zusammensetzung tragen wesentlich zu den Eigenschaften der Schichten bei. Die Bestimmung dieser Kenndaten wurde mit zwei Meßarten der Augerelektronenspektrometrie erzielt:

1. mit Linienprofilen über den Schrägschliff (Abb. 4)
2. mit Tiefenprofilanalysen durch Ionenätzen (Abb. 5).

Mit sogenannten Linienprofilen über dem Schrägschliff einer 10-lagigen Titanitrid-Titanborid-Probe wurden einheitliche Übergangsbreiten von ca. 85 nm zwischen zehnter und neunter bis zur ersten und zweiten Schicht bei Schichtdicken von je 710 nm festgestellt.

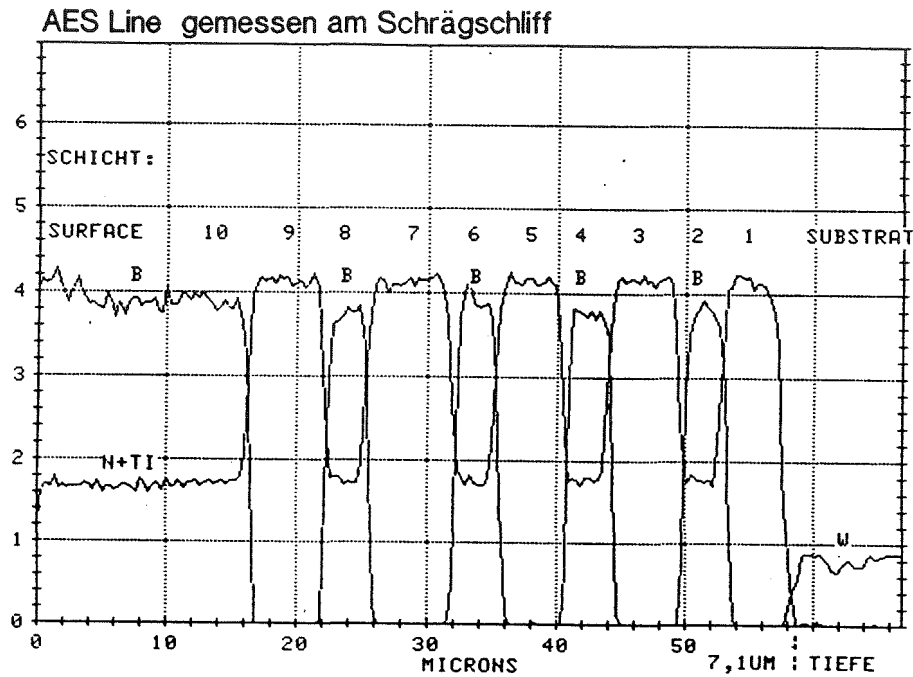


Abb. 4 Linienprofil über einen Schrägschliff einer 10-lagigen Titanitrid-Titanboridschicht

Die Interfacebreiten wurde über den Anstieg oder Abfall des B- bzw. N/Ti-Augersignals ermittelt. Werden diese Signale während des Ionenätzens aufgenommen, d.h. ein Konzentrationstiefenprofil erstellt, dann steigt der Betrag der Übergangsbreite der äußersten beiden Schichten (zwischen Schicht 10 und 9) zu den innersten beiden Schichten (zwischen Schicht 2 und 1) von ca. 30 nm auf 80 nm an. Diese widersprüchlichen Befunde können folgendermaßen erklärt werden. Durch das Ionenätzen wird die analysierte Oberfläche stetig rauher und die Grenzfläche unschärfer.

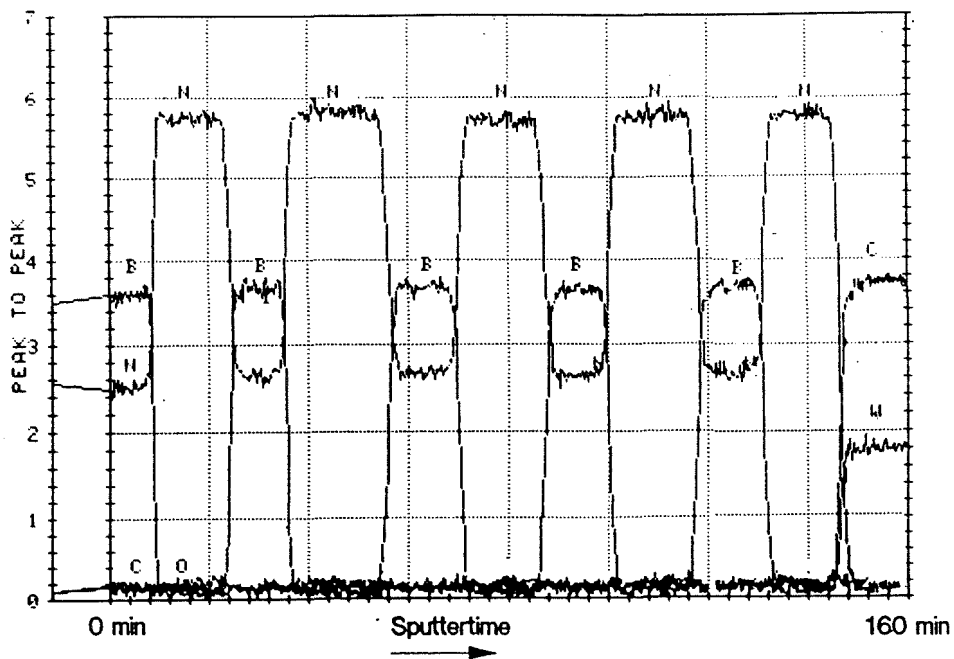


Abb.5 Tiefenprofil, erstellt durch Ionenätzen einer 10-lagigen Titanitrid-Titanboridschicht

Bei der Spektrenaufnahme mit einem Linienprofil muß der Durchmesser des anregenden Elektronenstrahls- mindestens 50 nm - berücksichtigt werden. Das Fazit der Untersuchungen lautet, die Interfacebreite von 10 aufeinanderfolgenden, 700 nm dicken Titanitrid-Titanborid-Schichten beträgt durchgehend ca. 30 nm.

Die Untersuchungen von 10 und 5 nm dicken Titanitrid-Titanborid-Schichten wurde nur mittels der Ionenätztechnik vorgenommen. Als Interfacebreiten der beiden äußersten Schichtfolgen wurden 4 bzw. 2 nm ermittelt.

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Titanitrid- und Titanboridschichten erfolgte empirisch. Hierzu wurden unter den gleichen apparativen Bedingungen die Augerspektren von kompakten Titanboridproben und Titanoxinitridproben (Referenzproben) aufgezeichnet und die Augerintensitäten (Länge des differenzierten Signals vom Maximum bis zum Minimum) mit den Intensitäten derjenigen der Schichten verglichen. Der N-Augerpeak bei 383 eV wird jedoch durch einen Ti-Augerpeak überlagert, den man über den ungestörten, "negativen" Anteil (Abstand Grundlinie zum Peakminimum) des Ti-Augerpeaks bei 418 eV berechnen kann. Es hat sich gezeigt, daß die Länge des "positiven" Augerpeaks je nach Bindungszustand unterschiedlich ist. Mit TiN_xO_y -Referenzmaterialien wurden lineare Kalibriergeraden erhalten. Mit der empirischen Quantifizierung wurde festgestellt, daß in der 10-lagigen Schicht alle Titanitrid-Schichten stöchiometrisch sind, d.h. das atomare Verhältnis beträgt 1:1. Die Titanboridschichten erwiesen sich als überstöchiometrisch, das atomare Verhältnis von Ti zu B betrug 1:2.4. Dieser Befund wurde mit konventionellen, chemisch-analytischen Methoden bestätigt, indem dickere Titanboridschichten in Säure gelöst und anschließend Ti und B mit ICP-OES gemessen wurde.

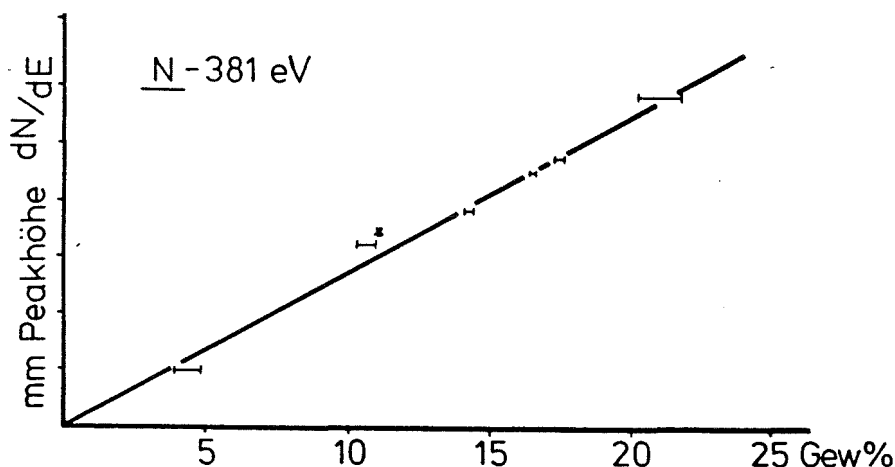


Abb 6. Kalibrierung der N-381 eV-Augersignale mit TiN_xO_y -Referenzmaterialien

Diese Art der oberflächenanalytischen Schichtuntersuchungen wurde auch erfolgreich auf andere Schichtkombinationen wie TiC-TiB₂, SiC-TiB₂, B₄C-TiB₂, SiC-B₄C und TiC-SiC angewendet.

4.3 Weitere Anwendungen

Im Institut für Materialforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe wird die Augerspektroskopie und- spektrometrie seit zwanzig Jahren praktiziert und zur Untersuchung folgender Phänomene an elektrisch leitenden und halbleitenden Materialien eingesetzt:

- Oxidation
- Korngrenzensegregation
- Reaktionsprofile
- Passivierung
- Oberflächenbehandlung
- Oberflächensegregation
- Grenzschichten
- Adhäsion
- Korrosion
- Reibung

ZUM EINSATZ DER OBERFLÄCHENANALYSEVERFAHREN AES, XPS UND SIMS IN DER MATERIALPRÜFUNG

H. Hantsche

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Labor 5.33: Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Zusammenfassung: Analysemethoden zur Untersuchung von Oberflächen haben im letzten Jahrzehnt in zunehmendem Maße an Bedeutung gewonnen und zwar vor allem im Zusammenhang mit der Entwicklung der Dünnschichttechnologien. Die Verfahren unterscheiden sich z.T. erheblich in ihren Aussagemöglichkeiten, wie z. B. bezüglich ihrer Nachweisgrenze, Informationstiefe, Zerstörungsfreiheit und ihres lateralen Auflösungsvermögens. Genaue Kenntnisse hierüber sind somit erforderlich. Von der reichhaltigen Palette der Verfahren werden die drei wichtigsten kurz besprochen und anhand von praxisorientierten Beispielen deren Leistungsfähigkeit gezeigt.

Einleitung: Bedeutung der Oberflächenanalytik im Hochtechnologiezeitalter

Werkstoffforschung, Werkstoffprüfung und die Weiterentwicklung von Werkstoffen zur Erzielung verbesserter oder neuartiger Eigenschaften- wie z.B. die Beschichtung von Bauteilen zur Verbesserung des Verschleiß- und Korrosionsverhaltens oder auch nur zu dekorativen Zwecken- sind von großer Bedeutung für jede Industriegesellschaft, die im Wettbewerb mithalten will. Dazu ist ein entsprechend hoher Aufwand an Prüf- und Analysengeräten erforderlich. Die Dünnschichttechnologien und die Oberflächenanalytik bilden dabei einen wichtigen Schwerpunkt und befinden sich derzeit im Aufwind. Speziell Oberflächenanalysengeräte haben in den letzten 10 - 15 Jahren nicht nur an Zahl stark zugenommen, sondern sind inzwischen so verbessert worden, daß sie auch im industriellen Routinebetrieb eingesetzt werden können. Darüber hinaus sind auch zahlreiche Dienstleistungszentren entstanden.

Tabelle 1 zeigt einige Anwendungsfelder und Abb. 1 die Industriezweige, die schon von diesen Verfahren Gebrauch machen. Die Zusammenstellung stammt aus England; für Deutschland gibt es leider noch keine derartigen Untersuchungen.

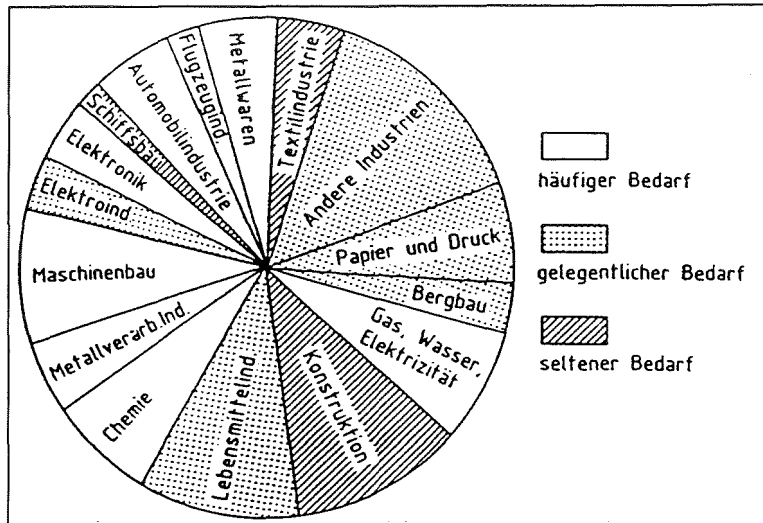


Abb. 1:

Industrielle Einsatzbereiche von Oberflächenanalysenverfahren und Häufigkeit von deren Anwendung (in England)

Anwendungsgebiet	Beispiele
Dünnschichttechnologie	Verschleißschutzschichten Dekorationsschichten beschichtete Gläser
Galvanik	Korrosionsschutzschichten Passivierungsschichten
Tribologie Materialwissenschaften	Abrieb, Verschleiß Keramische Werkstoffe Verbundwerkstoffe Metallurgie (Diffusion, Segregation, Kavitation)
Fügetechnik	Schweißen Löten Härten
Chemie	Oxidation Passivierung Adsorption Adhäsion Katalysatoren
Elektronik, Halbleiter	Bauteilprüfung Implantationsprofile Verunreinigungen
Umweltschutz	Flugasche von Kraftwerken, Schädigung von Bauwerken und Denkmälern

Tabelle 1:

Einige Anwendungsgebiete zum Einsatz von Oberflächenanalysenverfahren

Welche Informationen braucht der Analytiker?

Die Analytik soll helfen, folgende Fragen zu klären:

- Wie sind Morphologie und Gefüge?

Welche chemische Zusammensetzung hat das Material und wie sind die einzelnen Elemente verteilt?

- Welche chemischen Bindungsverhältnisse (Wertigkeiten) liegen vor?
- Gibt es Unterschiede zwischen der Zusammensetzung an der Oberfläche und im Inneren des Materials?
- Welche Kristallstruktur liegt vor?

Es ist klar, daß es kein Verfahren gibt, das allein alle diese Informationen liefert, sondern es ist das Zusammenspiel mehrerer Methoden erforderlich.

Die am häufigsten eingesetzten Verfahren und wie sie arbeiten

Zur Untersuchung der Morphologie dienen üblicherweise das Lichtmikroskop und das Rasterelektronenmikroskop, für die Analyse die Elektronenstrahl-Mikrosonde oder ein energiedispersiver Röntgen-Mikroanalysator (EDX-System) am Rastermikroskop. (Der Begriff "Mikrosonde" bzw. "Mikroanalyse" ist hier im Sinne einer Mikrobereichsanalyse zu verstehen und nicht im Sinne einer Mikromengenanalyse, wie es früher üblich war.) Beide Verfahren sind mittlerweile hinreichend bekannt, so daß sich weitere Ausführungen erübrigen.

Daneben gibt es aber noch eine ganze Reihe anderer Verfahren, die den Kategorien "Oberflächenanalytik" bzw. "Spurenanalytik" zuzuordnen sind. Im folgenden sollen die drei wichtigsten, am häufigsten eingesetzten Oberflächenanalysenverfahren anhand von praktischen Beispielen besprochen werden, nämlich

- die Augerelektronenspektroskopie (AES)
- die Elektronenspektroskopie für die Chemische Analyse (ESCA) und
- die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

Sie unterscheiden sich voneinander bezüglich folgender Eigenschaften: Informationstiefe, Zerstörungsfreiheit, Nachweisgrenze, laterales Auflösungsvermögen, nachweisbarer Elementebereich sowie Quantifizierbarkeit.

Wie funktionieren nun diese Methoden der physikalischen Analytik?

Man geht davon aus, daß die zu untersuchende Probe ein Festkörper ist und beschießt die Oberfläche mit Elektronen, Ionen, Röntgenstrahlen oder Licht in der Erwartung, daß die Probe irgendwie darauf reagieren wird, indem sie ebenfalls Elektronen, Ionen, Röntgenquanten, Licht oder Schallwellen als Antwortreaktion aussendet oder aber auch mehrere dieser Signale gleichzeitig.

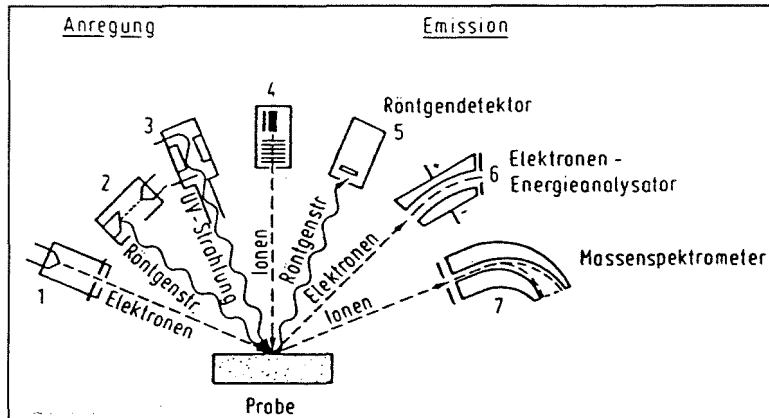


Abb. 2:
Anregungs- und Emissionsmöglichkeiten bei Festkörperoberflächen

Der Experimentator wählt nun einen oder mehrere Detektoren aus und bestimmt damit, welche der von der Probe emittierten Signale er analysieren will (Abb. 2). Jede der möglichen Kombinationen zwischen einfallenden und ausgesandten Partikeln kennzeichnet ein oder mehrere Analysenverfahren. Man erhält so ein rechteckiges Schema, in das die Abkürzungen der gängigen Abbildungs- und Analysenverfahren eingetragen werden können (Tabelle 2). Die Bedeutung der Abkürzungen ist dem Anhang zu entnehmen.

Anregung	Elektronen	Ionen	Röntgenstrahlung	Licht
Nachweis				
Elektronen	REM, TEM EELS, RTM AES/SAM	ESID	ESMA EDX	CL
Ionen und Neutralteilchen		SIMS, IMMA, ISS, RBS SNMS	PIXE	GDOS
Röntgenstrahlung	ESCA (XPS)		RFA(XRF)	
Licht	ESCA (UPS) PHEEM	LAMMA		OES
el. Feld	FEM	FIM APFIM (APMS)		

Tabelle 2:
Verfahren zur Abbildung und Analyse von Oberflächen

Die Augerelektronenspektroskopie (AES)

Auf welchen physikalischen Vorgängen beruht nun die Augerelektronenspektroskopie? Dazu werde zunächst an die wohlbekannte Röntgenmikroanalyse angeknüpft. Bei dieser bombardiert ein energiereicher Elektronenstrahl die Probe und bewirkt damit, daß aus den inneren Schalen des Atoms Elektronen entfernt werden. Da die entstandenen Besetzungslücken nicht bestehen bleiben dürfen, findet im Atom eine Reorganisation der Elektronenkonfiguration statt, indem die Lücken durch andere Elektronen wieder besetzt werden. Bei diesem Vorgang wird Energie frei, und das macht sich nach außen durch Aussendung eines Röntgenquants bemerkbar.

Bei der Augerelektronenspektroskopie ist der erste Teil des Vorganges mit dem bei der Röntgenmikroanalyse identisch (Abb. 3, links). Die frei werdende Energie wird hier jedoch einem dritten Elektron übertragen, das damit genügend Energie erhält, um den Atomverband zu verlassen. Dieses ist das sog. "Augerelektron" (nach dem französischen Entdecker Pierre AUGER genannt), das nun mit einer ganz bestimmten Geschwindigkeit (Energie) emittiert wird. Um diese zu messen, bedarf es eines Elektronenspektrometers. Da die Geschwindigkeit für jedes Element und jeden Übergang charakteristisch ist, kann mit Hilfe eines Handbuches eine Identifizierung der zugehörigen Elemente vorgenommen werden.

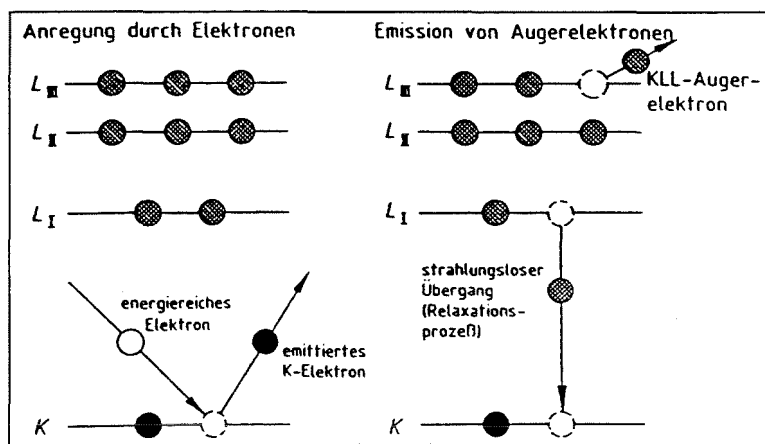


Abb. 3:

Elektronenübergänge bei der Augerelektronenemission

Die AES besitzt gegenüber der Röntgenmikroanalyse u.a. den großen Vorzug, gerade für die interessanten leichten Elemente B, C, N und O eine besonders hohe Anregungswahrscheinlichkeit zu haben. Bekanntlich sind diese Elemente mit der Röntgenmikroanalyse nicht ohne weiteres nachzuweisen.

Die Informationstiefe beträgt bei der AES nur einige Nanometer, weil die niederenergetischen Elektronen keine große Reichweite haben. Die Austrittstiefe der Augerelektronen hängt von ihrer Energie ab und beträgt zwischen 3 und 8 nm. Sie ist damit um 2 - 3 Größenordnungen geringer als bei der Röntgenmikroanalyse und erlaubt dadurch wirkliche Oberflächenanalysen (s.a. Abb. 4).

In vielen Fällen ist die laterale Auflösung, d.h. die Fähigkeit, direkt nebeneinanderliegende Punkte noch analytisch voneinander trennen zu können, von großer Bedeutung. Bei der Augerelektronenspektroskopie ist wegen der geringen Austrittstiefe der Augerelektronen der Brennfleckdurchmesser des Elektronenstrahls (und nicht der Durchmesser der Elektroneneindringfigur) die die Auflösung begrenzende Größe. Dadurch wird es möglich, das laterale Auflösungsvermögen der Röntgenmikroanalyse um mehr als eine Größenordnung zu übertreffen. Zum Unterschied zur normalen Augerelektronenspektroskopie, die mit großen Elektronenstrahldurchmessern arbeitet, wird die rasternde Auger-Mikroanalyse mit *Scanning Auger Microanalysis (SAM)* bezeichnet.

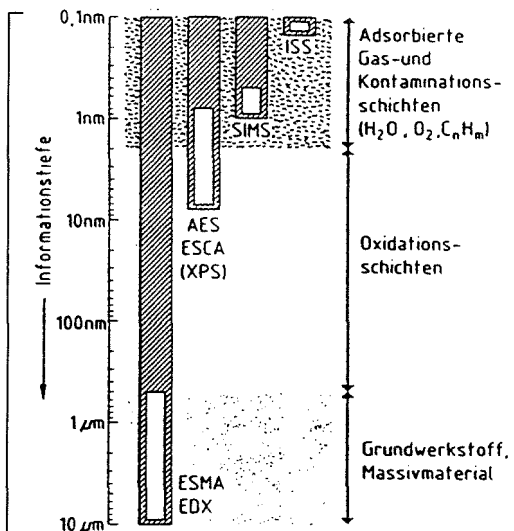


Abb. 4:
Informationstiefen verschiedener Oberflächenanalytischer Verfahren im Vergleich zur Röntgenmikroanalyse

Durch Abrastern der Oberfläche erhält man somit die Möglichkeit, wie bei der konventionellen Mikrosonde, Elementverteilungsbilder zu bekommen, die es einem erlauben, die Frage zu beantworten: "An welcher Stelle der Probenoberfläche befindet sich welches chemische Element?"

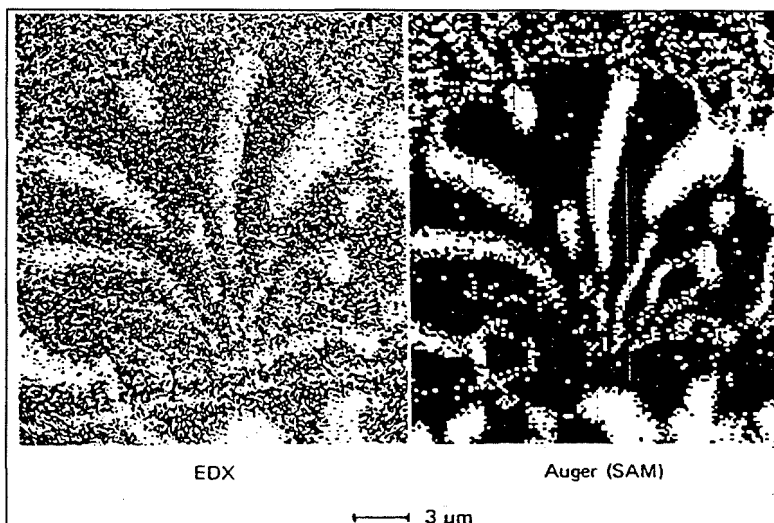


Abb. 5:
Kupfer-Verteilungsbild einer Ag/Cu/Sn-Lötnaht. Links: EDX, rechts: SAM

Die Abb. 5 zeigt als Beispiel das Auger-Kupferverteilungsbild von Cu-Dendriten in einer Ag/Cu/Sn-Lötnaht im Vergleich zum Röntgen-Verteilungsbild der gleichen Stelle. Die deutlich bessere laterale Auflösung ist offensichtlich.

Dünnschichtanalyse durch Auger-Tiefenprofile

Wird das Augerelektronenspektrometer der Apparatur mit einer abtragenden Ionenkanone kombiniert, die dauernd oder auch alternierend (Messen - Sputtern - Messen - Sputtern) durch Ionenbeschuß die Oberfläche im Idealfall atomlagenweise abträgt, und nimmt man fortwährend die Augerspektren auf, so erhält man eine sog. "Tiefenprofilanalyse", bekommt also analytische Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe in der Tiefe. Die üblichen Abtragraten können zwischen 1 und 100 nm pro Minute eingestellt werden. Wegen der nicht immer gewährleisteten gleichmäßigen Abtragung der Schichten ist es jedoch nicht ratsam, zu Tiefen von mehr als 1 - 2 µm vorzudringen.

Zur Verbesserung von Werkstoffeigenschaften, wie Härte und Verschleißfestigkeit, oder aber auch für dekorative Zwecke, werden häufig Oberflächen nach verschiedenen Verfahren (PVD, CVD usw.) beschichtet. Die Abb. 6a/6b zeigen ein differenziertes Auger-Übersichtsspektrum (oben) und das Tiefenprofil einer TiN-Schicht (unten). Man erkennt deutlich eine unerwünschte Sauerstoffanreicherung in der Übergangszone (Interface) zum Grundwerkstoff (Eisen).

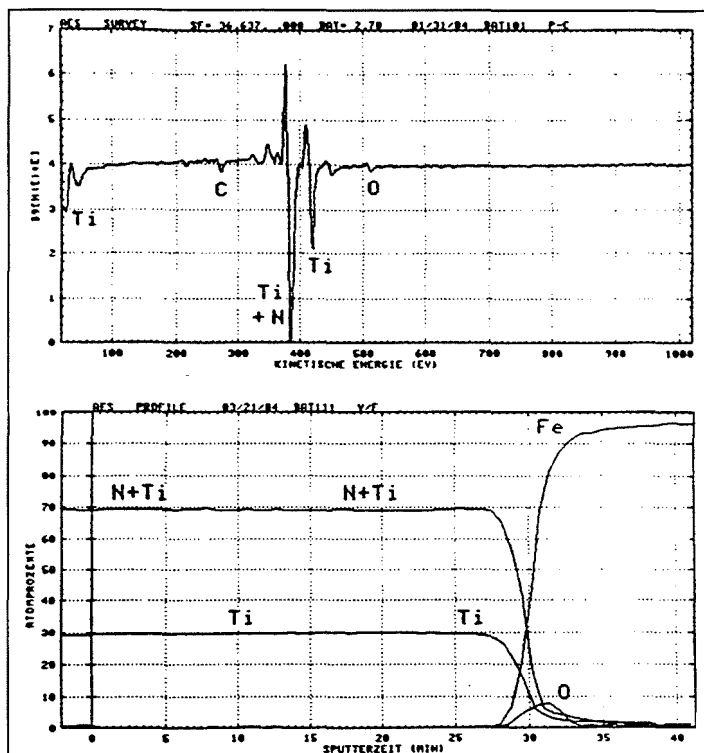


Abb. 6a und 6b:

- a) Auger-Übersichtsspektrum
- b) Konzentrationstiefenprofile von einem mit TiN beschichteten Gußeisen

ESCA gibt Hinweise auf Bindungsverhältnisse

Die Elektronenspektroskopie für die Chemische Analys(e) (ESCA) beruht auf dem klassischen Photoeffekt nach Lenard und Einstein. Eine saubere Metalloberfläche wird entweder mit ultravioletter Strahlung (dann heißt das Verfahren Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie = UPS) oder mit Röntgenquanten (dann heißt das Verfahren Röntgen-Photoelektronenspektroskopie = XPS) bestrahlt und emittiert daraufhin Elektronen.

Bei der Photoelektronenspektroskopie muß jedes Elektron, das den Atomverband verlassen will, zunächst die Bindungsenergie an das Atom aufbringen. Alles, was darüber hinausgeht, steht dann für Bewegungsenergie (E_{kin}) zur Verfügung. In erster Näherung gilt daher folgende einfache Beziehung:

$$E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} = h \cdot \nu - E_{\text{Bind}}$$

Da man die Wellenlänge - und mithin die Energie - der einfallenden Strahlung kennt und die kinetische Energie der emittierten Elektronen mit einem Elektronenspektrometer messen kann, läßt sich aus obiger Gleichung die Bindungsenergie errechnen. Die kinetische Energie der ausgesandten Photoelektronen liegt im gleichen Energiebereich wie die der Augerelektronen, die im übrigen gleichzeitig mit den Photoelektronen emittiert werden. Infolgedessen ergeben sich auch etwa gleich große Informationstiefen von nur einigen Nanometern.

Die Bedeutung der ESCA-Methode liegt vor allem darin, daß zusätzlich zu der analytischen Information, welche Elemente vorliegen, noch Aussagen über die Art der vorliegenden Bindung (Wertigkeit) gemacht werden können. Da die Bindungsenergie des Elektrons im Atomverband nicht unabhängig von den Nachbaratomen ist, ergibt sich eine geringfügige Differenz zwischen der Bindungsenergie eines Reinelements und der einer Verbindung. Diese Differenz macht sich in einer Linienverschiebung (*chemical shift*) der entsprechenden Peaks bemerkbar.

Wenn man ein Elektronenspektrometer mit hoher spektraler Auflösung einsetzt, dann lassen sich diese Verschiebungen, die höchstens einige eV betragen, messen. Abb. 7 bringt ein Beispiel dafür.

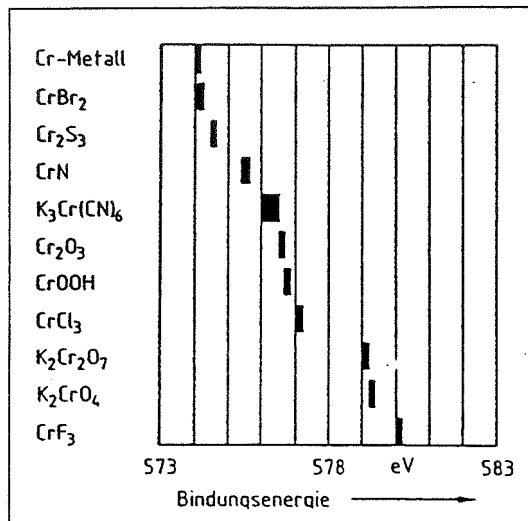


Abb. 7:

Lage der Chrom-2p-Linien (in eV) bei einigen anorganischen Chromverbindungen

Das ESCA-Verfahren ist von Haus aus *keine* Mikrobereichsanalysenmethode, weil sich Röntgenstrahlen bekanntermaßen nicht leicht fokussieren lassen. Moderne Geräte erlauben es jedoch, noch Probenbereiche von einigen Zehn Mikrometern analytisch zu erfassen und somit in noch tragbaren Meßzeiten auch ESCA-Tiefenprofile und -Mappings anzufertigen. Dadurch kann man nun erstmalig die Änderung von chemischen Bindungsverhältnissen als Funktion der Tiefe analytisch erfassen und auch in einer Pseudo-3D-Darstellung anschaulich darstellen.

Abb. 8 zeigt das Beispiel eines beschichteten Glases. Man kann die Änderung der energetischen Lage des O-1s-Peaks deutlich verfolgen; es handelt sich um Schichten von TiO₂ - SiO₂ - TiO₂, die galvanisch auf ein Kalknatronglas aufgebracht wurden. Diese Art von Gläsern wird für den Wärmeschutz eingesetzt.

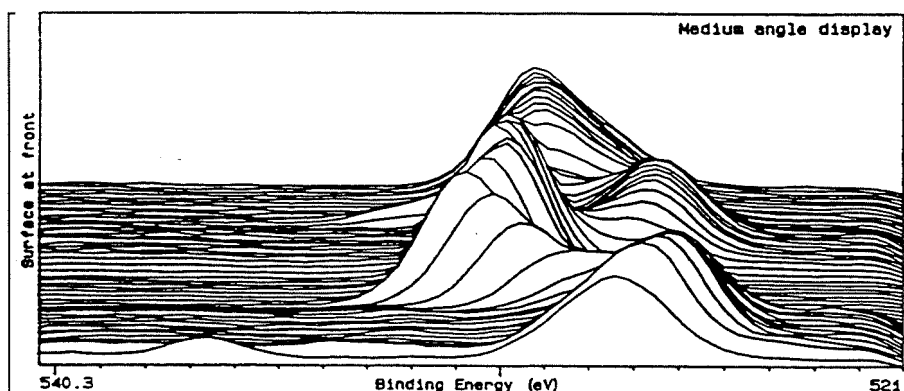


Abb. 8:

Lage der Sauerstoff-1s-Linie in Abhängigkeit von der Tiefe. Die erste Linie stammt von der Kontamination

Spurennachweis mit SIMS

Während die beiden Elektronenspektroskopien eigentlich zerstörungsfrei arbeiten, ist das SIMS-Verfahren infolge seines physikalischen Prinzips grundsätzlich zerstörender Art. Die Probe wird mit Edelgasionen (z.B. Ar) der Energie 3 - 5 keV anstatt mit Elektronen bombardiert. Dies führt aufgrund der hohen Wechselwirkung dazu, daß die Atome der obersten Atomlagen weggeschossen werden (Abb. 9). Die entstehenden Ionen können dann mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert werden. Die Informationstiefe ist sehr gering; man erfaßt die erste (oberste) Atomlage.

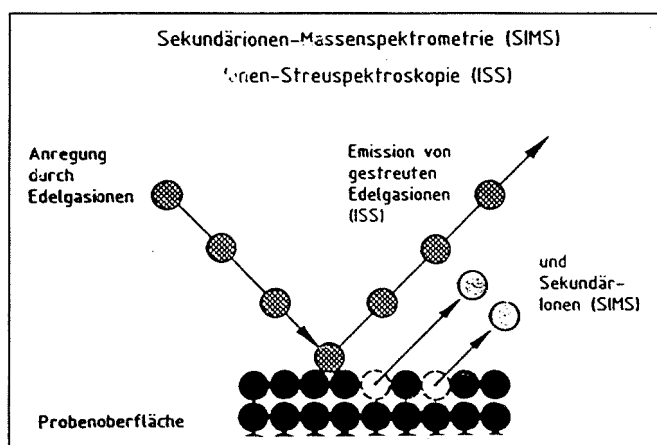


Abb. 9:
Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen Ionenstrahl und Festkörperoberfläche

Da außer den auftreffenden und den aus der Probenoberfläche herausgeschlagenen Teilchen keine weiteren auftreten, ist das SIMS-Verfahren prinzipiell untergrundfrei. Die moderne digitale Zähl Elektronik weist kein Rauschen auf, so daß wirklich der Nachweis eines einzigen (!) Ions möglich ist. Daraus ergibt sich eine sehr niedrige Nachweisgrenze; die SIMS-Methode ist somit hervorragend geeignet, Spurenanalytik im ppm und sub-ppm-Bereich zu betreiben.

Die starke Wechselwirkung des Ionenstrahls mit der Probe bringt es mit sich, daß, wenn auf der Oberfläche Moleküle vorhanden sind, diese so zerschlagen werden, daß eine u.U. größere Anzahl von Bruchstücken entsteht, so daß die Rekonstruktion der ursprünglichen Moleküle zu einem schwierigen Puzzlespiel wird. Dieser Umstand und die Möglichkeit der Mehrfachionisierungen ergibt auch bei relativ einfachen Verbindungen im allgemeinen ein sehr linienreiches Spektrum, dessen vollständige Identifizierung zusätzlich durch Interferenzen erschwert wird, da verschiedene Verbindungen die gleiche Massenzahl haben können: so haben z.B. N_2^+ , CO^+ und $C_2H_4^+$ die Massenzahl 28. Da benötigt man dann ein Gerät mit höchster Massenauflösung. Die Abb. 10 zeigt die positiven SIMS-Spektren zweier Leistungshalter für 40 kA, von denen der eine (unteres Spektrum) nicht die erforderliche Schaltanzahl aufbrachte. Als Ursache wurden Spuren von Zink detektiert.

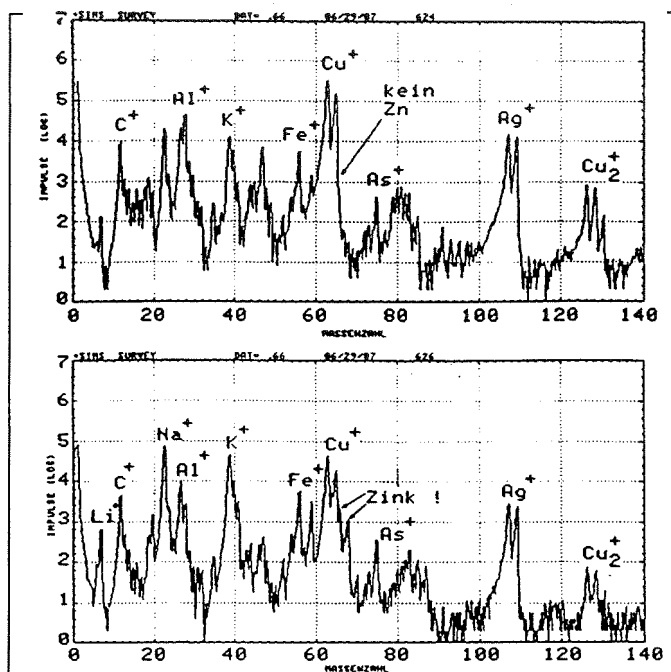


Abb. 10:

SIMS-Spektren zweier Leistungsschalter

oben: einwandfrei

unten: der beanstandete Schalter weist Spuren von Zink auf

Nicht alle Linien dieses sehr linienreichen Spektrums konnten identifiziert werden; doch sieht man, daß auch Elemente, die bestimmt nur in Spuren vorhanden sein können, wie z.B. Li, noch einwandfrei nachgewiesen werden. Die SIMS-Methode ist deshalb besonders geeignet, den Reinheitsgrad technischer Produkte zu untersuchen und wird bevorzugt in der Halbleiterindustrie eingesetzt.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß nur das SIMS-Verfahren in der Lage ist, *alle* Elemente nachzuweisen, d.h. insbesondere auch den Wasserstoff. Für eine etwas eingehendere Darstellung der Grundlagen der Methoden wird auf die angegebene Literatur verwiesen.

Ausblick

Die Abb. 11 zeigt, wie sich die wichtigsten Oberflächenabbildungs- und -analysenverfahren bezüglich der lateralen Auflösung und der Informationstiefe unterscheiden. Die zukünftige Entwicklung der Oberflächenanalysenverfahren geht zum einen dahin, die qualitativen Ergebnisse zu quantifizieren und zum anderen die Ortsauflösung weiter zu verbessern. Darüber hinaus wird die Automatisierung der Geräte vorangetrieben, um die Handhabung zu erleichtern und den Probendurchsatz zu erhöhen. Auch in Deutschland beginnt nun die Einsicht zu wachsen, daß Oberflächentechnologien und Oberflächenanalytik wichtig sind und gefördert werden müssen.

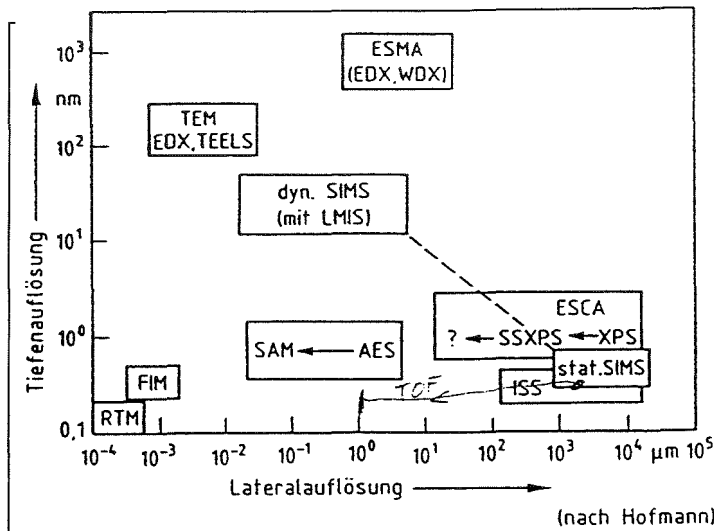


Abb. 11:

Lateralauflösung und Tiefenauf-
lösung einiger wichtiger Oberflä-
chenabbildungs- und -analysen-
verfahren

Literatur

- [1] H. Hantsche: Grundlagen der Oberflächenanalysenverfahren AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS und ISS im Vergleich zur Röntgenmikroanalyse und deren Anwendungen in der Materialprüfung. *Microscopica Acta* Vol. 87, No. 2 (1983), S. 97-128
- [2] H.J. Grabke: Oberflächenanalytik in der Metallkunde, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel, 1983
- [3] M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel: Angewandte Oberflächenanalyse, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York-Tokyo, 1985
- [4] J.M. Walls: *Methods of surface analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989
- [5] D. Briggs and M.P. Seah: *Practical Surface Analysis, Second Edition, Vol.1*, John Wiley & Sons, Chichester, 1990

Anhang

Gebräuchliche Abkürzungen für Oberflächenabbildungs- und analysenverfahren

AES	= Auger-Elektronenspektroskopie
CL	= Cathodolumineszenz
EDX	= Energy Dispersive X-Ray Analysis
EELS	= Electron Energy Loss Spectroscopy
ESCA	= Elektronenspektroskopie für die Chemische Analyse = XPS oder UPS
ESID	= Electron Stimulated Ion Desorption
ESMA	= Elektronenstrahl-Mikroanalyse
FEM	= Feldelektronenmikroskopie
FIM	= Feldionenmikroskopie
GDOS	= Glow Discharge Optical Spectroscopy
IMMA	= Ion Microprobe Mass Analyzer = Ionen-Mikrosonde
ISS	= Ion Scattering Spectroscopy
LAMMA	= LASER-Mikrosonde
LEED / HEED / RHEED	= Low / High / Reflection High Energy Electron Diffraction
OES	= Optische Emissionsspektroskopie
PHEEM	= Photoemissions-Elektronenmikroskopie
PIXE	= Proton Induced X-Ray Emission
RBS	= Rutherford Backscattering Spectroscopy
REM	= Raster-Elektronenmikroskop = SEM
RFA	= Röntgenfluoreszenzanalyse = XRF
RTM	= Rastertunnelmikroskopie
SAM	= Scanning Auger Microprobe
SIMS	= Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS	= Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
TEM	= Transmissions-Elektronenmikroskopie
UPS	= Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	= X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ANALYSE VON IONENAKTIVEN GLÄSERN FÜR ELEKTROCHEMISCHE MIKROSENSOREN

M. Bruns

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung: Im Rahmen der Entwicklung ionensensitiver Mikrosensoren werden oberflächenanalytische Methoden (XPS, AES) eingesetzt, um dünne, glasartige, ionenaktive Schichten nach der Erzeugung mittels PVD-Verfahren (HF-Sputtern mit invertiertem und planarem Magnetron) zu charakterisieren und um Optimierungskriterien hinsichtlich Zusammensetzung, Reinheit und Stabilität zu erhalten. An Beispielen aus den Arbeiten zu Na-sensitiven Silikatgläsern und Cu-sensitiven Chalkogenidgläsern wird der erfolgreiche Einsatz der Oberflächenanalytik für Routinemessungen bzw. für die Lösung spezieller Probleme demonstriert.

Schlüsselwörter: Silikatgläser, Chalkogenidgläser, XPS, AES, Tiefenprofil

Einleitung

Zum Nachweis ionischer Spezies in wäßrigen Systemen sind chemisch sensitive Feldeffekt-Transistoren (ChemFETs) oder potentiometrische "all-solid-state"-Mikroelektroden in Verbindung mit integrierter Meß- und Auswerteelektronik erfolgversprechende Sensorkonzepte. Nach ihrer Einbindung in Mikro-Analysesysteme können diese die bei konventionellen elektrochemischen Verfahren anfallenden großen Volumina an Meß- und Kalibrierlösungen entscheidend verringern, wie es z.B. für Applikationen in Umwelt- oder medizinischen Bereichen immer mehr gefordert wird [1]. Das zentrale Problem bei der Entwicklung dieser Mikrosensoren ist die zur Halbleiter-Planartechnologie kompatible Beschichtung des elektronischen Bauteils mit chemisch sensitiven, anorganischen, dünnen Membranen mittels PVD-Verfahren (HF-Sputtern mit invertiertem und planarem Magnetron). Ausgangspunkt dabei ist die Idee, diejenigen Systeme zu übertragen, die bereits in kommerziellen ionensensitiven Makroelektroden (ISE) erfolgreich verwendet werden, wie z.B.: Na₂O/Al₂O₃/SiO₂-Glas (NAS) für Na-sensitive Membranen [2], bzw. Cu-dotiertes AsSe-Glas für Cu-sensitive Membranen [3,4].

Die zur Optimierung der Herstellungsparameter notwendigen Informationen über Realisierung und Reproduzierbarkeit der gewünschten Schichtstöchiometrien müssen oberflächenanalytische Methoden liefern. Diese können darüberhinaus zur

grundlegenden Charakterisierung der Membranen sowie zum Nachweis von Alterungs- bzw. Korrosionsprozessen in oberflächennahen Schichten, die zum Ausfall der sensitiven Eigenschaften führen, eingesetzt werden. Die mit einigen (vom untersuchten System abhängigen) Einschränkungen zerstörungsfreie röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist hier besonders geeignet, da die untersuchten Membranen im Anschluß auch noch dem eigentlichen elektrochemischen Funktionstest zur Verfügung stehen. Mittels winkelabhängiger XPS-Messungen gelingt es, ohne Materialabtrag tiefenaufgelöste Informationen über die obersten 5–8 nm zu erhalten. Augerelektronenspektroskopie (AES), zusammen mit materialabtragendem Ar⁺-Ionenbeschuß, wird zur Untersuchung des vertikalen Schichtaufbaus eingesetzt. Bei diesen Tiefenprofilen ist neben der Schichtdickenbestimmung die tiefenaufgelöste Information über die Homogenität der Elementverteilung eine wesentliche Aussage. Auch diese destruktive Methode erlaubt es aufgrund der geringen lateralen Ausdehnung (min. Sputterfläche = 1mm²), die so untersuchten Membranen auf elektrochemische Eignung zu testen. Weiter besteht damit die Möglichkeit, auch orts aufgelöste Informationen über die laterale Homogenität der Schichten zu erhalten. Im folgenden soll an Beispielen von Arbeiten zur Entwicklung Na-sensitiver Silikatglas- bzw. Cu-sensitiver Chalkogenidglasmembranen der erfolgreiche Einsatz von XPS und AES demonstriert werden.

Experimentelles

Die dünnen Na-sensitiven Membranen wurden in der ersten Entwicklungsstufe mit einem Invertierten Zylindermagnetron durch HF-Reaktivsputtern zunächst auf FET-analogen kapazitiven Halbleiterstrukturen erzeugt (Si/SiO₂/Si₃N₄, 10*25 mm², zwei elektrochemische Testflächen von 8 mm Durchmesser). Die dafür erforderlichen Zylindertargets wurden durch Kaltpressen und Sintern von Na₂O/Al₂O₃/SiO₂-Pulvern (20/17/63 mol%) aus Sol-Gel-Prozessen hergestellt. Dünne Cu-Chalkogenidglas-Membranen wurden durch Co-Sputtern von AsSe-Gläsern (Universität St. Petersburg, Russland) und metallischem Kupfer hergestellt.

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden im Multimethoden-Spektrometer ESCALAB 5, Vacuum Generators, East Grinstead, UK, durchgeführt. XPS-Spektren wurden in der Regel mit Mg- bzw. Al-K_α-Strahlung bei einer Leistung von 200 Watt und einem Spot-Durchmesser von 8 mm angeregt. AES-Spektren wurden mit einer rasterbaren Elektronenkanone VG LEG 100 (500 nm min. Spotdurchmesser, 5 keV Elektronenenergie und 200-400 nA Probenstrom) angeregt. Bei AES-Tiefenprofilen wurde der Materialabtrag mit der rasterbaren Ar-Ionenkanone VG EX 05 (120 µm min. Fleckdurchmesser, 5 keV Ionenenergie und 50-500 nA Probenstrom) erreicht, die min. Sputterfleckgröße betrug 1*1mm².

Silikatgläser

Speziation und Quantifizierung dünner Glasschichten

Zentrale Frage an XPS bei der Schichtentwicklung (Optimierung der Sputterparameter) ist die schnelle Information über Schichtzusammensetzung und Reproduzierbarkeit der Herstellung. Eine Voraussetzung für zuverlässige Aussagen ist dabei, daß das Na 2s Elementfeld stets zu Beginn des Experiments gemessen wird, um eine röntgenstrahlinduzierte Anreicherung des in jeder Matrix leicht beweglichen Natriums an der Oberfläche zu minimieren. Weiterhin ist es unerlässlich, das jeweilige Targetmaterial als Standard zu vermessen, da XPS bei oxidischen Gläsern generell zu wenig Sauerstoff nachweist, vgl. Tab.1. Durch Intensitätsvergleich zwischen Na 2s- und Na 1s- Photolinien können geschlossene Kontaminationsschichten eindeutig identifiziert werden, da Na 1s Elektronen auf ihrem Weg durch die Schicht aufgrund ihrer kleineren kinetischen Energie erheblich mehr geschwächt werden, Abb.1. Nach Berücksichtigung der Aufladungsverschiebung (bedingt durch die kapazitive Struktur des Substrats und die isolierende Glasmembran) durch Bezug der BE-Werte auf die Bindungsenergie des Kontaminationskohlenstoffs, findet man die in der Literatur beschriebenen Bindungsenergien für die oxidischen Komponenten in ionischen Netzwerken, Tab.1. Die Quantifizierung ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen Target und aufgesputterter Membran, auch mit den theoretischen Werten, bei Berücksichtigung des generell zu wenig nachgewiesenen Sauerstoffs.

Tab.1: Bindungsenergien der NAS-Glaskomponenten (Bezug: Kontaminationskohlenstoff: 285.0 ± 0.2 eV) und relative Intensitäten normiert auf Si = 1.0

	Silicium	Natrium		Aluminium	Sauerstoff
Photolinie	Si 2p	Na 2s	Na 1s	Al 2p	O 1s
Bindungsenergie [eV]	102.6	63.3	1072.0	74.2	531.9
Literatur [5]	102.4	-	1072.0	74.1	531.7
Stöchiometrie					
berechnet	1.00	0.63		0.54	3.13
Target	1.00	0.64		0.50	2.50
Membran	1.00	0.66		0.53	2.48

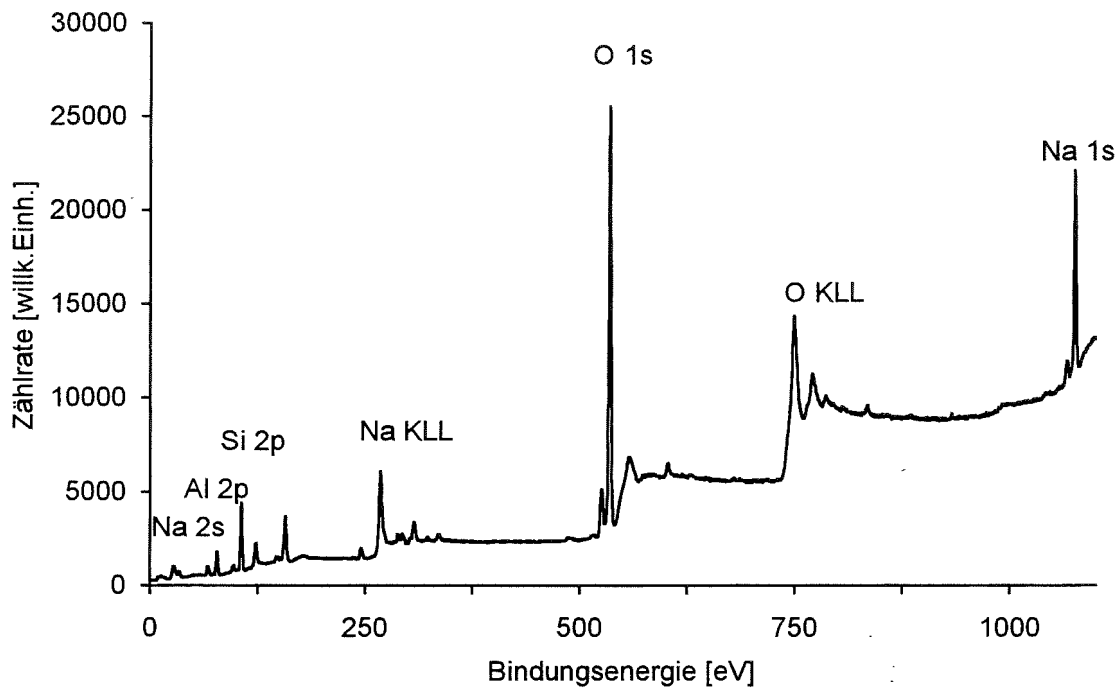


Abb.1: XPS-Übersichtsspektrum einer NAS-Glasmembran

Winkelabhängige XPS-Messungen

Für Fragestellungen, die durch eine zerstörungsfreie Tiefenaufklärung innerhalb der obersten 5-8 nm, d.h. der Informationstiefe von XPS (dreifache mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen bei 0° Austrittswinkel), geklärt werden müssen, bietet

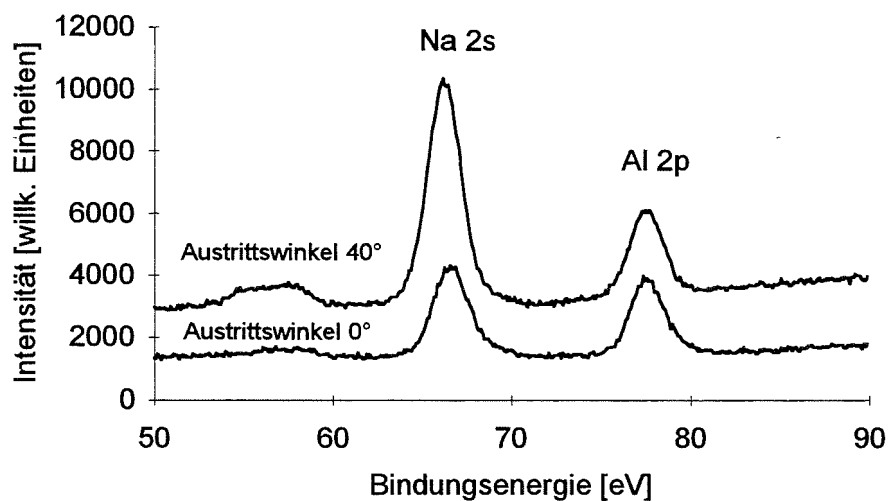


Abb.2: Winkelabhängige XPS-Spektren im Bereich der Na 2s und der Al 2p Photolinien, normiert auf die Al 2p-Intensität

sich winkelabhängige XPS an. Schon bei einem relativ kleinen Austrittswinkel von 40° (Informationstiefe = 2.3λ) läßt sich zeigen, daß die bei einigen der gesputterten dünnen Glasschichten zu beobachtenden Trübungen auf Rekristallisationen mit hohem Natriumgehalt direkt an der Oberfläche zurückzuführen sind, vgl. Abb.2.

Tiefenverteilung, vertikaler Aufbau

AES-Tiefenprofile werden zur Kontrolle des vertikalen Schichtaufbaus (homogene Verteilung der Komponenten) sowie zur Schichtdickenbestimmung (Eichung des Schwingquarz-Schichtdickenmonitors der Sputteranlagen) herangezogen. Da es sich dabei um sehr zeitaufwendige Analysen handelt, werden sie aber nicht als Routineuntersuchungen sondern nur stichprobenartig eingesetzt. Das AES-Tiefenprofil in Abb.2 gibt den vertikalen Sensoraufbau wieder. Sowohl die Glas-Strukturbildner Si- und Al-Oxid der sensitiven Schicht, als auch die als Diffusionssperre dienende Si_3N_4 -Schicht und der SiO_2 -Isolator über dem halbleitenden p-Silicium werden bzgl. Schichtdicke und Stöchiometrie in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten wiedergegeben. Weit mehr als die Röntgenstrahlung bei XPS beeinflussen die anregenden Elektronen das leicht bewegliche Natrium, so daß eine exakte Na-Verteilung nur mit einer zerstörungsfreien Methode wie der Kernreaktionsanalytik zu bestimmen ist, bei der die energieabhängige Eindringtiefe der Projektile sowie die elementspezifische Anregung einer definierten Kernreaktion zu einer tiefen aufgelösten Verteilungsanalyse führt. Dennoch liefert dieses Artefakt eine wesentliche Aussage über die Güte der Diffusionssperrschicht. Der Elektronenbeschuß verursacht zwar eine Na-Wanderung in den Bulk hinein, diese wird aber bei intakter Diffusionshemmung am Si_3N_4 gestoppt und das Natrium deshalb am Interface in stark überhöhter Konzentration nachgewiesen, Abb.3.

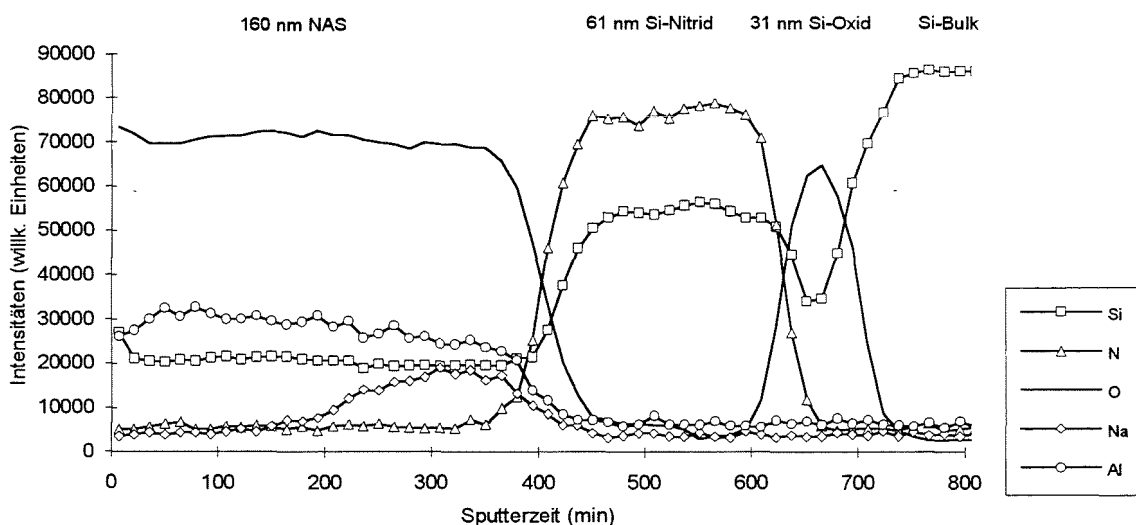


Abb. 3: AES-Tiefenprofil an einer NAS- Si_3N_4 - SiO_2 -Si-Halbleiterstruktur

Chalkogenidgläser

Untersuchung von Korrosions- bzw. Alterungsprozessen

Auch bei der Herstellung ultradünner Cu-dotierter AsSe-Glasmembranen durch HF-Magnetron-Co-Sputtern sind Stöchiometrieontrolle sowie Nachweis der lateralen bzw. vertikalen Homogenität die vordringlichen Fragen an die oberflächenanalytischen Methoden. Es kann gezeigt werden, daß Arsen und Selen immer im zur Glasbildung erforderlichen Verhältnis 1:1 übertragen werden, der Kupferanteil ist abhängig von der Wahl der Co-Sputterbedingungen. Bei den frisch präparierten Schichten, Abb.4, wird Arsen im wesentlichen als Selenid neben wenig Oxid sowie diamagnetisches Cu^+ in Selenumgebung gefunden. Die Bindungsenergien entsprechen den Literaturdaten für makroskopische Elektroden: As 3d (Glas): 41.6 eV, As 3d (Oxid): 44.1 eV, Cu 2p_{3/2}: 932.7 eV, Se 3d: 54.3 eV [6]. Da die Lage der Se 3d Photolinie von Änderungen der chemischen Umgebung unbeeinflusst bleibt, kann sie als interner Standard benutzt werden. Nach einer Woche Luftexposition wird vermehrt Arsenoxid sowie zweiwertiges Kupferoxid beobachtet, wogegen die Se-Photolinie keine Veränderungen zeigt. Mit dem AES-Tiefenprofil in Abb.5 kann nachgewiesen werden, daß der oxidierte Schichtanteil nur max. 3 nm dick ist und danach die Schicht in der gewünschten Stöchiometrie (AsSeCu) homogen aufgebaut ist (die erforderlichen Sputterkoeffizienten wurden mittels Rutherford Rückstreu Spektroskopie bestimmt). Der Anstieg des Cu-Anteils in der Nähe des Interfaces zum SiO_2 -Substrat bei gleichzeitigem Konzentrationsabfall von As und Se wird auf die sputter-induzierte Diffusion von Kupfer zurückgeführt.

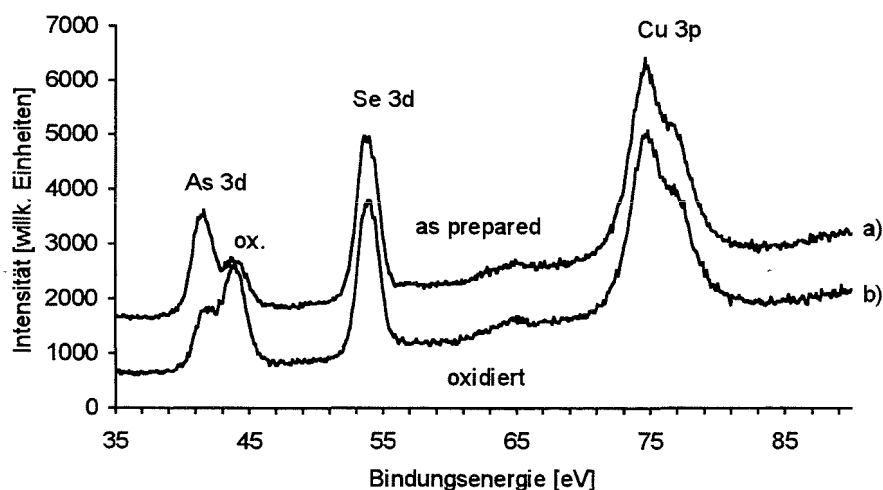


Abb.4: XPS-Spektren im Bereich der As 3d, Se 3d und Cu 3p Photolinien
(a) as prepared, (b) nach einer Woche Luftexposition.

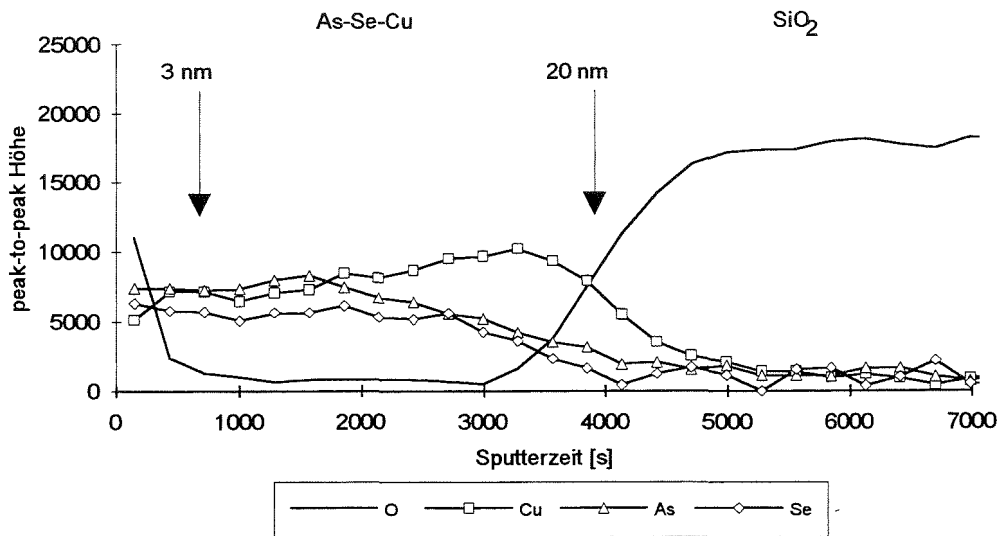


Abb.5: AES-Tiefenprofile einer AsSeCu-Membran nach einer Woche Luftexposition.

Schlußbemerkung

Anhand von Beispielen aus Arbeiten im Rahmen der Entwicklung dünner, glasartiger, ionenaktiver Membranen für Mikrosensoren sollten Leistungsfähigkeit und Grenzen der oberflächenanalytischen Methoden bei der Charakterisierung von mittels PVD-Verfahren erzeugten Schichten demonstriert werden. Wesentliche Vorbedingung dabei war, daß die untersuchten Membranen auch noch für die elektrochemischen Funktionstests zur Verfügung stehen. Im Vordergrund stand dabei, eine Routineanalytik vorzustellen, die es erlaubt, in kurzer Zeit sichere Optimierungskriterien hinsichtlich Zusammensetzung, Reinheit und Stabilität zu erhalten. XPS als großflächige aber im wesentlichen zerstörungsfreie Methode sowie AES-Tiefenprofile als destruktives Verfahren aber mit vorteilhafter geringer lateraler Ausdehnung waren hier die Methoden der Wahl. Selbstverständlich müssen bei empfindlichen Systemen zusätzliche Analysenverfahren herangezogen werden (z.B. Kernreaktionsanalytik für Natrium-Verteilungen).

Danksagung

Der Autor dankt Frau S. Dosenbach und Herrn U. Geckle für die engagierte Ausführung der Beschichtungen an den Magnetron-Sputteranlagen.

Literatur

- [1] R.S. Muller, R.T. Howe, S.D. Senturia, R.L. Smith, R.M. White, *Microsensors*, IEEE Press, New York, 1990

- [2] E. Bychkov, M. Bruns, U. Geckle, W. Hoffmann, R. Schlesinger, and H.J. Ache, *Fe-Doped Sodium Aluminosilicate Thin Films: Conductivity, Microstructural Organization and Sensor Properties*, Solid State Ionics, im Druck

- [3] E. Bychkov, M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, W. Hoffmann, and H.J. Ache, *Cu²⁺ Selective Thin Films for Chemical Mikrosensors Based on Sputtered Cu-As-Cu Glass*, Fifth International Meeting on Chemical Sensors, Rome, 1994

- [4] E. Bychkov, M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, W. Hoffmann, K. Raptis, and H.J. Ache, *Copper(II)ion Response of Cu-As-Se Thin Film Sensors in a Flow-through Microcell*, Eurosensors VIII, Toulouse 1994

- [5] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Janses, and J.A. Taylor, *Auger and Photoelectron Line Energy Relationship in Aluminium-Oxygen and Silicon-Oxygen Compounds*, J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982) 933-944

- [6] Yu.G. Vlasov, E.A. Bychkov and A.M. Medvedev, *Copper Ion-selective Chalcogenide Glass Electrodes. Analytical Characteristics and Sensing Mechanism*, Anal. Chim. Acta, 185 (1986) 137-158

ANALYSE VON CVD-SCHICHTEN FÜR DIE GASSENSORIK

A. Dahlke

Oberflächenanalytik des Institutes für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Kurzfassung: Gasdetektoren auf der Basis gasempfindlicher, halbleitender Metalloxide wurden, zur Verbesserung der Stabilität und Selektivität, durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung mit organisch modifizierten Glaskeramiken als selektiv permeable Membranen beschichtet. Die Zusammensetzung vor und nach dem Sensorbetrieb bei 350°C, sowie die Sensoreigenschaften der beschichteten Sensoren wurden mit XPS, SNMS, SIMS und mit Leitfähigkeitstests untersucht.

Schlüsselworte: Sensoren, organisch modifizierte Glaskeramik, XPS, SNMS, SIMS

Einführung

Die Bestimmung gasförmiger Luftbestandteile hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen [1]. So erfordert der Schadstoffgehalt zunehmend Überwachung und gegebenenfalls schnelle Reaktionen. Darüberhinaus besteht steigendes Interesse chemische Prozesse durch Erfassung ihrer Gasemission kontrollieren zu können. Daneben besteht auch ein weitgehend ungedeckter Bedarf an Analysesystemen, die luftanalytische Daten für private oder industrielle Massenprodukte verfügbar machen. In all diesen Fällen sind kostengünstige Gassensoren gefragt, die augenblicklich und simultan mehrere Stoffkonzentrationen möglichst am Ort ihrer Entstehung zuverlässig erfassen, um sie zu Reglungen und Überwachungsfunktionen zu nutzen. Platzbedarf, teilweise mobiler Einsatz, Zuverlässigkeit, aber auch möglichst geringer Energieverbrauch beim Betrieb bedingen Sensorsysteme mit möglichst geringen Abmessungen [2, 3]. Ein Beispiel ist die selbstständige Kontrolle der Frischluftzufuhr für den Innenraum von Kraftfahrzeugen, die eine preiswerte Messung des momentanen Schadstoffgehaltes der Außen- und Innenluft während der Fahrt erfordert [4, 5]. Auf sehr einfache Weise lassen sich Gasmessungen realisieren, wenn man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide von der Luftzusammensetzung ausnützt [2, 6-9]. Diese können jedoch bisher wegen unzureichender Stabilität und Selektivität nur eingeschränkt benutzt werden. Zur Verbesserung wurde ein Sensor-konzept realisiert, das auf einem Zweischichtsystem basiert. Über einem empfindli-

ANALYSE VON CVD-SCHICHTEN FÜR DIE GASSENSORIK

A. Dahlke

Oberflächenanalytik des Institutes für Radiochemie, Forschungszentrum Karlsruhe

Kurzfassung: Gasdetektoren auf der Basis gasempfindlicher, halbleitender Metalloxide wurden, zur Verbesserung der Stabilität und Selektivität, durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung mit organisch modifizierten Glaskeramiken als selektiv permeable Membranen beschichtet. Die Zusammensetzung vor und nach dem Sensorbetrieb bei 350°C, sowie die Sensoreigenschaften der beschichteten Sensoren wurden mit XPS, SNMS, SIMS und mit Leitfähigkeitstests untersucht.

Schlüsselworte: Sensoren, organisch modifizierte Glaskeramik, XPS, SNMS, SIMS

Einführung

Die Bestimmung gasförmiger Luftbestandteile hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen [1]. So erfordert der Schadstoffgehalt zunehmend Überwachung und gegebenenfalls schnelle Reaktionen. Darüberhinaus besteht steigendes Interesse chemische Prozesse durch Erfassung ihrer Gasemission kontrollieren zu können. Daneben besteht auch ein weitgehend ungedeckter Bedarf an Analysesystemen, die luftanalytische Daten für private oder industrielle Massenprodukte verfügbar machen. In all diesen Fällen sind kostengünstige Gassensoren gefragt, die augenblicklich und simultan mehrere Stoffkonzentrationen möglichst am Ort ihrer Entstehung zuverlässig erfassen, um sie zu Reglung und Überwachungsfunktionen zu nutzen. Platzbedarf, teilweise mobiler Einsatz, Zuverlässigkeit, aber auch möglichst geringer Energieverbrauch beim Betrieb bedingen Sensorsysteme mit möglichst geringen Abmessungen [2, 3]. Ein Beispiel ist die selbstständige Kontrolle der Frischluftzufuhr für den Innenraum von Kraftfahrzeugen, die eine preiswerte Messung des momentanen Schadstoffgehaltes der Außen- und Innenluft während der Fahrt erfordert [4, 5]. Auf sehr einfache Weise lassen sich Gasmessungen realisieren, wenn man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide von der Luftzusammensetzung ausnützt [2, 6-9]. Diese können jedoch bisher wegen unzureichender Stabilität und Selektivität nur eingeschränkt benutzt werden. Zur Verbesserung wurde ein Sensor-konzept realisiert, das auf einem Zweischichtsystem basiert. Über einem empfindlichen SnO₂-Leitfähigkeitsdetektor wird eine SiO₂-Membran aufgebracht, die den Zu-

tritt der Gase zum Detektor kontrolliert und so eine Steuerung der Selektivität erlaubt (Abb.1). Darüber hinaus kann die Stabilität des Sensors durch diese schützende Membran verbessert werden, da der Angriff aggressiver Gase vermindert wird.

Die glaskeramischen Selektorschichten werden mittels ionenstrahlunterstützter Gasphasenabscheidung (ion beam assisted chemical vapor deposition: IBA-CVD) direkt auf mittels Hochfrequenz gesputterter SnO₂-Detektorfilme aufgebracht. Der chemische Aufbau wurde in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur Analyse der Oberfläche sowie Sekundärneutral- und Sekundärionenmassenspektrometrie (SNMS u. SIMS) zur Charakterisierung des Membraninneren untersucht und der Einfluß der Schicht auf das Sensorverhalten betrachtet.

Experimentelles

Die SnO₂-Detektorfilme wurden in einer separaten Magnetronspalteranlage mittels Reaktivsputtern (80% Ar, 20% O₂, p_{ges} ca. 10⁻³ mbar) in einem Hochfrequenzplasma (13.56 MHz) durch Abtrag eines SnO₂-Targets und Deposition auf 1.5*1.5 cm² SiO₂-Plättchen erhalten. Um die Leitfähigkeit der Sensoren zu messen wurden zwei Pt-Streifen im Abstand von 8 mm auf die Schicht aufgesputtert.

Anschließend wurden die keramischen Selektorfilme in einer dreiteiligen UHV-Anlage (MAX-System der Fa. Leybold, Köln) aus Transfer-, Analysen- und Präparations-

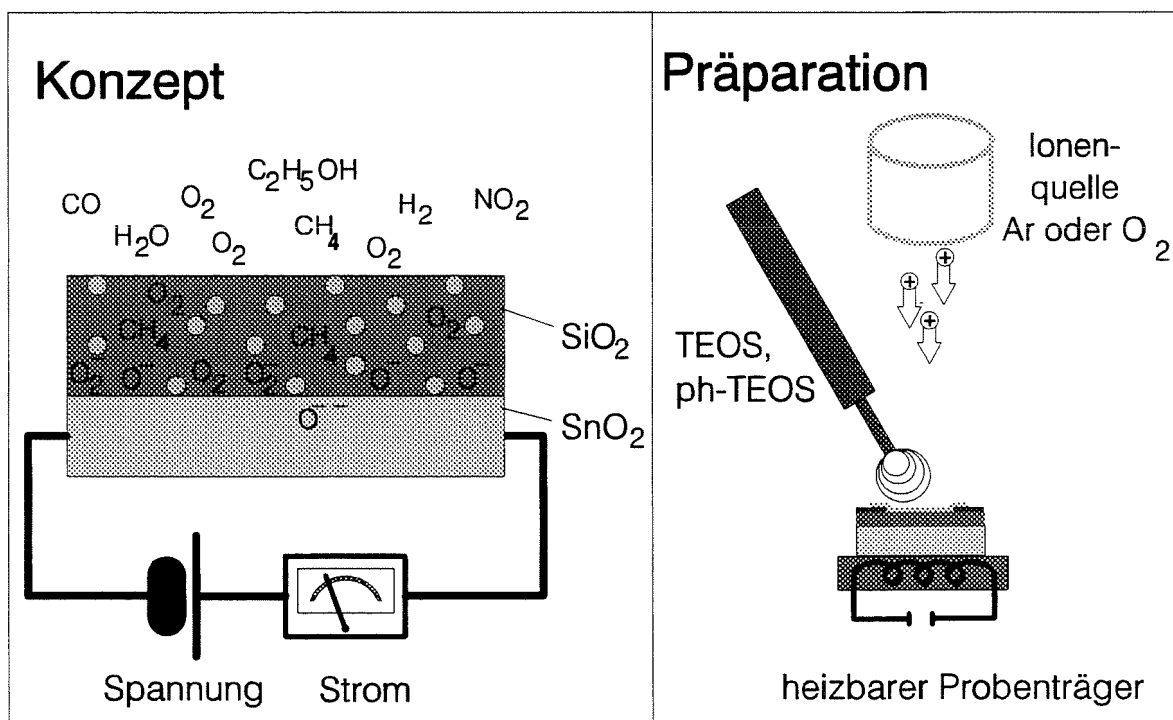


Abb. 1: links: neues mehrschichtiges Sensorkonzept; rechts: Herstellung der Selektorfirme

kammer darauf aufgebracht und charakterisiert. In Letzterer werden die Filme hergestellt und können ohne Atmosphärenkontakt in die Analysenkammer geschleust werden, die mit verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden ausgerüstet ist. Manipulatoren in der Analysen- und Präparationskammer erlauben Positionieren und Heizen (max. 1000°C) der Probe. Der Basisdruck der Anlage beträgt etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Einschleusen der Probe aus der Atmosphäre erfolgt durch die separat belüftbare Transferkammer ohne die Vakuumbedingungen in den anderen Kammern zu beeinflussen. Instrumentelle Details können [10] entnommen werden.

Die Herstellung der keramischen Glasfilme erfolgt, wie in Abb. 1 dargestellt, indem das SnO_2 -Substrat bei 25°C-300°C einem Alkoxysilandruck von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar ausgesetzt wird. Es wurde Tetraethoxysilan (TEOS) oder Phenyltriethoxysilan (ph-TEOS) eingesetzt. Die Polymerisation bei diesen tiefen Temperaturen wird durch den gleichzeitigen Beschuß durch Ar^+ - oder O^+ -Ionen (2 keV, $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) aus einer Plasmaquelle initiiert.

Zur chemischen Charakterisierung der erhaltenen Schichten wurde XPS mit einer $\text{MgK}\alpha$ -Quelle (200 Watt, 1253,6 eV Anregungsenergie) eingesetzt. Die Elektronenenergieanalyse erfolgte mit einem hemisphärischen Analysator bei einer Durchlaßenergie von 50 eV. Zur quantitativen Auswertung der XPS-Spektren wurde ein Untergrundabzug nach Shirley [11] durchgeführt und die integrierten Signalintensitäten mit speziellen Empfindlichkeitsfaktoren für den Energieanalysator korrigiert. Elementtiefenverteilungen wurden mit SNMS erhalten, wobei zum Probenabtrag 5 keV-Argonionen mit einer Stromdichte von $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingesetzt wurden. Die kontinuierliche Massenanalyse der emittierten Neutralteilchen erfolgte nach Ionisation durch einen 55 eV-Elektronenstrahl und Diskriminierung thermischer Spezies durch ein Quadrupolmassenfilter mit Sekundärelektronen-Vervielfacher im Zählbetrieb. Der Tiefenvorschub in den keramischen Selektorfilmern wurde aus profilometrischen Messungen an Sputterkratern bei den verwendeten Sputterbedingungen zu 0.05 nm/sec bestimmt. Dieser Wert ergab sich auch für reines SiO_2 (thermisch gewachsen auf Si-Wafern). Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen auf den Selektorfilmern wurde SIMS eingesetzt. Die Stromdichte betrug dabei $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, der Nachweis der Ionen erfolgte wie in SNMS, allerdings ohne Nachionisation.

Der Sensortest erfolgte indem die in einem Rohrofen (350°C) befindlichen Sensoren, deren Leitfähigkeit gleichzeitig gemessen wurden, abwechselnd mit synthetischer Luft und VOC-haltiger Luft bekannter Konzentration behandelt wurden. Das Sensorsignal S bei einer bestimmten Testgaskonzentration ist dann definiert als $S = (\sigma_{\text{KL}} - \sigma_{\text{L}}) / \sigma_{\text{L}}$ (σ_{KL} : Leitf. in kontaminierter Luft; σ_{L} : Leitf. in syn. Luft).

Ergebnisse

Die Selektorschichten wurden direkt nach der Präparation mit XPS untersucht. Es zeigt sich, daß die beschriebene IBA-CVD-Methode bei tiefen Temperaturen mit TEOS sowie ph-TEOS unter Ionenbeschuß (O^+ oder Ar^+) zu kohlenstoffhaltigen SiO_xC_y -Keramiken führt. Der Kohlenstoffgehalt sowie dessen chemische Zusammensetzung hängt dabei von den Ausgangssubstanzen (Monomer; Sputtergas), sowie den Herstellungsbedingungen (Herstellungstemperatur, Plasmabedingungen) ab. Abb.2 zeigt die C-1s-Region zweier aus TEOS mit Ar^+ - bzw. O^+ -Ionen bei Raumtemperatur hergestellter Schichten. Man erkennt, daß die Herstellung mit Ar^+ -Ionen zur Bildung zweier C-Spezies führt, die man nach ihrer Energielage nämlich 284.3 und 286.1 eV (nach Energiekalibrierung über O 1s bei 532,3 eV [12]) als Kohlenstoff in C-H und C-OR (R = H oder organischer Rest) identifizieren kann. Dagegen zeigt die Herstellung mit O^+ -Ionen ein zusätzliches C-Signal bei 288.6 eV, welches Kohlenstoff in C=O anzeigt. Dieser Sachverhalt ist durch das starke Oxidationsvermögen des Sauerstoff leicht zu erklären.

In Abb.3 ist der Gesamt-C-Gehalt für die Schichtherstellung aus ph-TEOS mit Ar^+ - bzw. O^+ -Ionen bei verschiedenen Herstellungstemperaturen dargestellt. Man erkennt, daß bei Raumtemperatur die Herstellung mit Ar^+ -Ionen zu einem höheren C-Gehalt führt als mit O^+ -Ionen. Außerdem ist zu sehen, daß mit zunehmender Herstellungstemperatur der Gesamt-C-Gehalt abnimmt, so daß man bei etwa 250°C nahezu C-freie Schichten erhält. Der in die Membran eingebaute Kohlenstoff kann entweder über Si-O-C oder direkt am Silizium über Si-C-Brücken gebunden sein. Es zeigt sich, daß beide Bindungsarten vorhanden sind, wie aus der Si 2p-Lage abgeleitet werden kann. In Abb.4 ist das Si 2p-Signal für verschiedenartig hergestellte

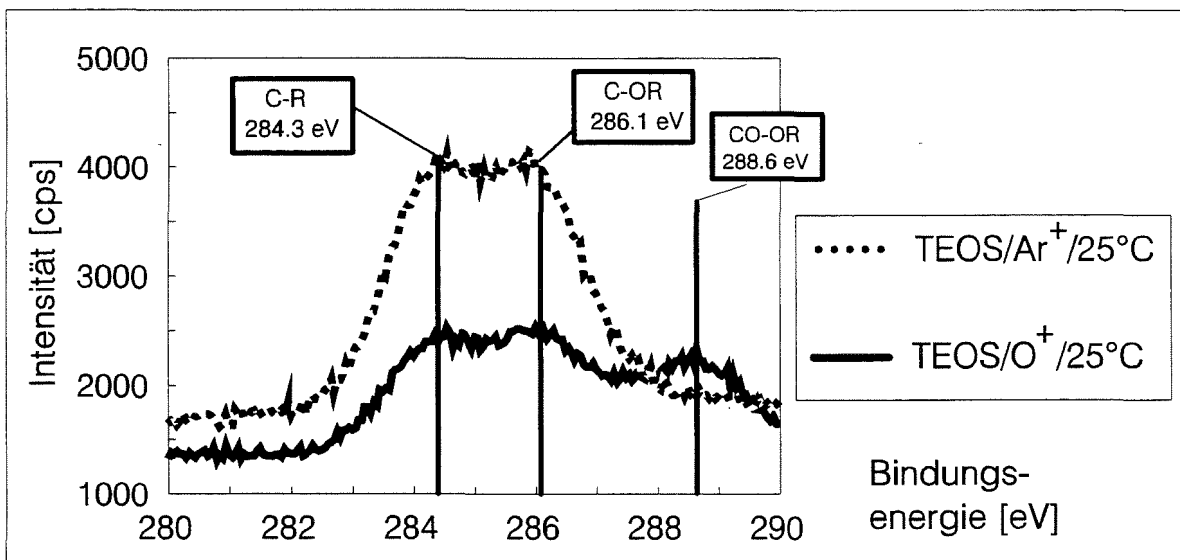
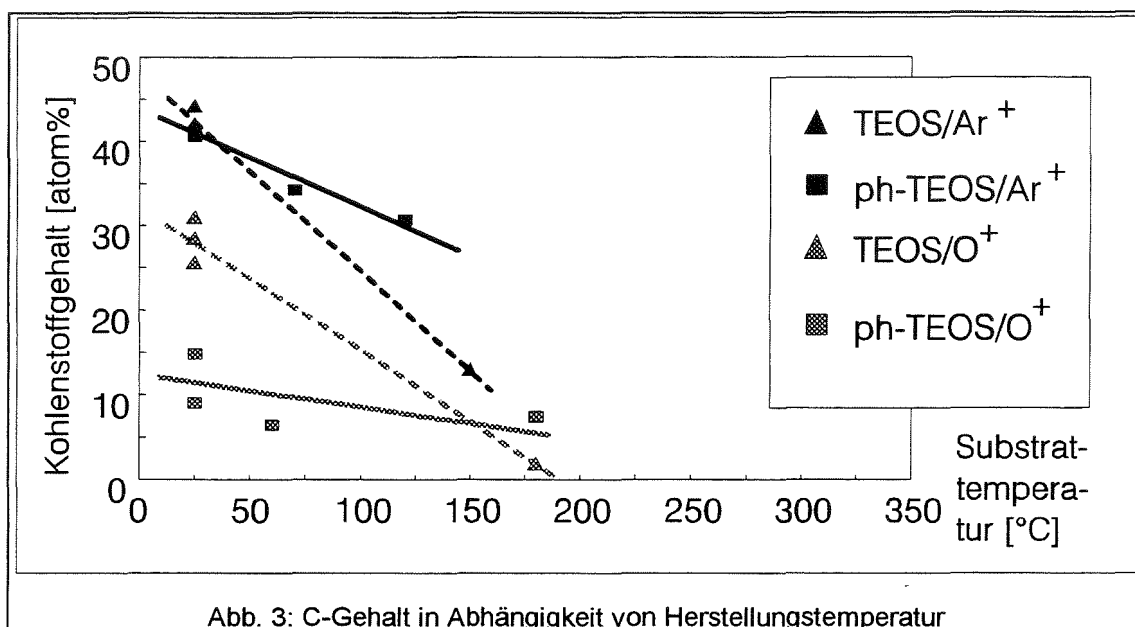


Abb 2: C 1s Region von Selektorfilmern bei unterschiedlicher Herstellung



Selektorschichten sowie für naß-polymerisiertes ph-TEOS dargestellt, das pro Si-Atom eine Si-C und 3 Si-O-Bindungen enthält. Die ph-TEOS/O⁺/180°C-Schicht, die nur 7% C enthält, zeigt das größte Si 2p-Signal, welches bei 103.0 eV zu liegen kommt und damit der Lage in reinem SiO₂ [12] entspricht. Zum Vergleich ist die Energielage des Si 2p-Signales in SiC bei 100eV [12] eingezeichnet. Diese beiden Energien entsprechen somit den Extremfällen 0% bzw 100% Si-C-Bindungsanteil. Die Si 2p-Bindungsenergie in naß-polymerisiertem ph-TEOS findet sich bei 102.2 eV. Unter der Annahme einer linearen Beziehung zwischen Si 2p-Bindungsenergie und Si-C-Bindungsanteil, entspricht das dem erwarteten Si-C-Bindungsanteil von 25%. Für die ph-TEOS/Ar⁺/RT-Schicht berechnet sich der Si-C-Bindungsanteil aus der Si 2p-Lage bei 102.6 eV zu 15%, was bei dem angegebenen C-Gehalt von 45 atom% einem Drittel des C entspricht. Die ph-TEOS/O⁺/RT-Schicht mit der Si 2p-Lage bei 102.8 eV hat dann 7.5% Si-C-Bindungen, was bei 15 atom% C der Hälfte des C-Gehaltes entspricht. Nach Heizen auf 350°C, also der Betriebstemperatur des Sensors, zeigt sich mit XPS für alle Herstellungsarten das Spektrum des reinen SiO₂, neben einer C-Kontamination von maximal 7%.

Zur Messung der Schichtdicken sowie der Elementverteilung im Innern der Schichten und zur Untersuchung der Vorgänge beim Kohlenstoffverlust durch Tempern auf 350°C, wurden SNMS-Untersuchungen vorgenommen. In Abb.5 sind zwei SNMS-Tiefenprofile einer Selektorschicht dargestellt, die aus ph-TEOS bei 25°C mit Ar⁺-Ionen hergestellt wurde. Diese Tiefenprofile unterscheiden sich darin, daß die gestrichelte Linie dem Profil direkt nach der Herstellung entspricht, während das durchgezogene Profil die Schicht nach Temperung bei 350°C zeigt, und somit der Schicht-

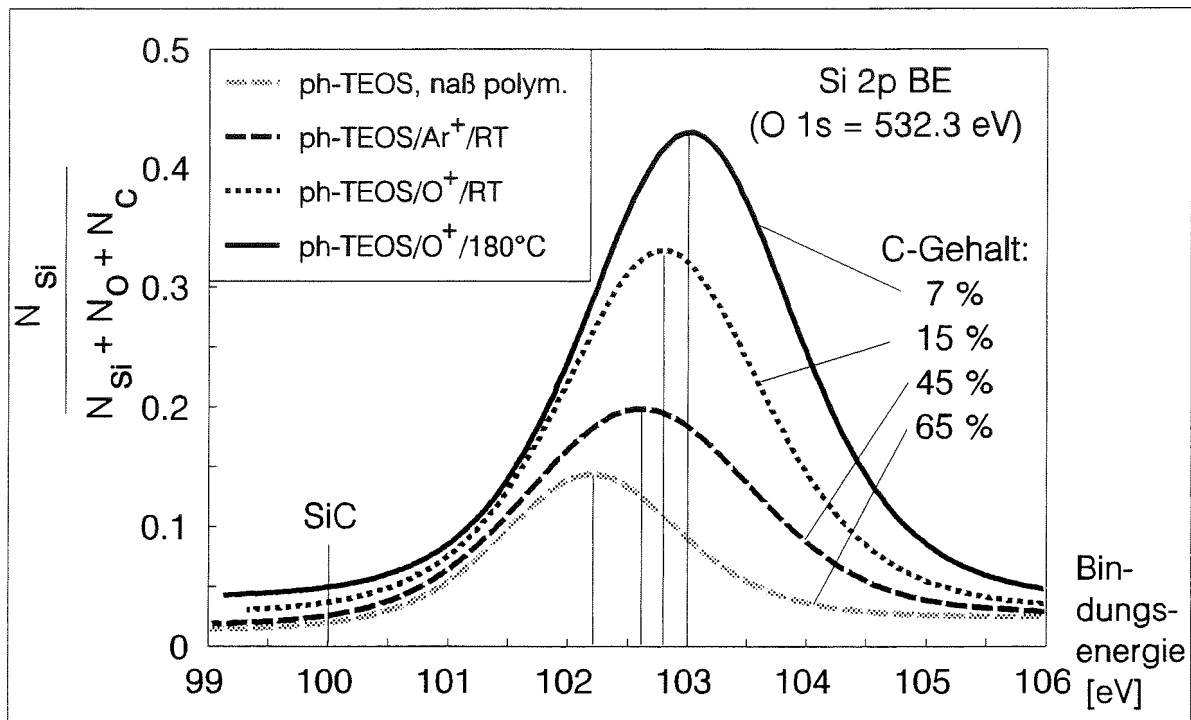


Abb. 4: Si 2p Region für naß-polymersierte ph-TEOS sowie für IBA-CVD-Schichten unterschiedlicher Herstellung

zusammensetzung auf dem Sensor bei Betriebsbedingungen entspricht. Die nicht getemperte Schicht weist einen innerhalb der Schicht gleichverteilten C-Gehalt auf. Das scharfe Interface läßt auf eine homogene Schichtdickenverteilung ohne

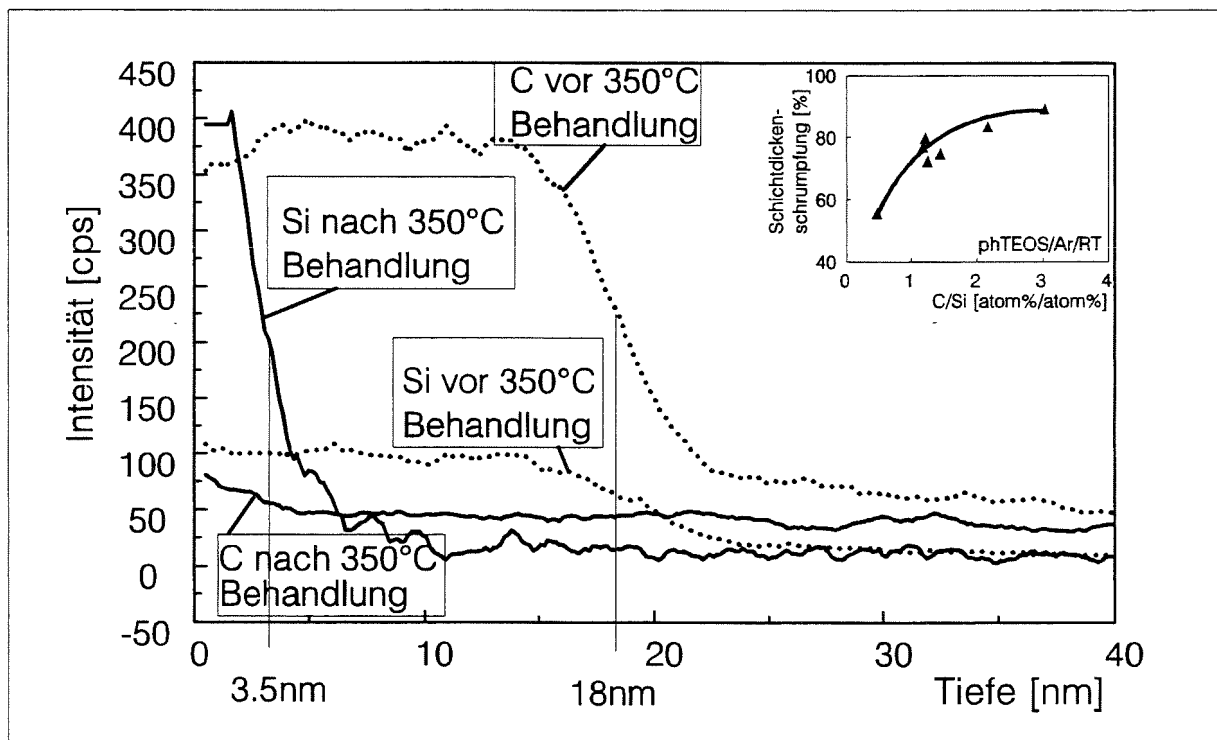


Abb. 5: SNMS-Tiefenprofil einer ph-TEOS/Ar⁺/RT-Schicht vor und nach Heizen auf 350°C

Schichtvermischung schließen. Man erkennt, daß die Temperaturbehandlung zum fast vollständigen Verlust des C-Gehaltes führt und gleichzeitig mit einer Schrumpfung des masseerfüllten Raumes verbunden ist. Diese Schrumpfung ist dabei umso stärker je höher der anfängliche C-Gehalt ist (Abb.5). Aus profilometrischen Messungen konnte entnommen werden, daß die Schichtdicke tatsächlich durch das Heizen schrumpft.

Die Konzentration von OH-Gruppen an der Oberfläche der Membran sind von entscheidender Bedeutung für die Gasrezeption des beschichteten Gassensors, da sie vor allem Gase durch Adsorption an der Oberfläche binden. Diese kann semiquantitativ aus SIMS-Messungen ermittelt werden, indem man das Verhältnis der Massen 44 und 45 amu auswertet, welche die Cluster SiO^+ und SiOH^+ repräsentieren. In Abb.6 ist dieses Verhältnis für verschiedene SiO_2 -Schichten dargestellt.

Für an der Oberfläche vollständig hydroxyliertes SiO_2 (Quarzglas mit HF angeätzt und danach mehrere Tage unter H_2O gelagert) findet man einen Wert von $I(\text{SiOH}^+)/I(\text{SiO}^+)=10$, während nahezu hydroxylfreies SiO_2 (Quarzglas im Vakuum 15 min bei 900°C getempert) ein Signalverhältnis von 0.2 zeigt. Der OH-Gruppengehalt der IBA-CVD-Schichten hängt nun von der Herstellungs- sowie der Nachbehandlungstemperatur ab. Mit zunehmender Herstellungstemperatur ist eine Abnahme des Hydroxylgehaltes festzustellen. Auch nach der Temperung der Schichten bei 350°C , was dem Zustand im Sensorbetrieb entspricht, sind noch Hydroxylgruppen vorhanden.

Es stellt sich nach diesen Untersuchungen die Frage, ob unterschiedlich hergestellte Selektorschichten durch den Sensorbetrieb bei 350°C immer wieder zu der selben

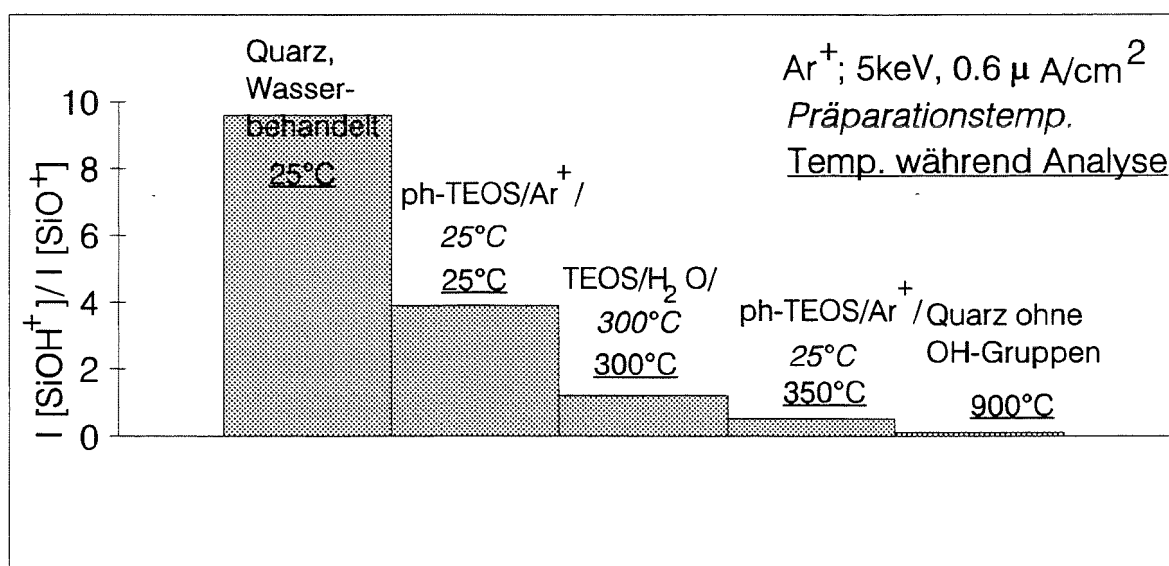


Abb. 6: $\text{SiOH}^+/\text{SiO}^+$ -Verhältnis für wasserhaltiges und wasserfreies Quarzglas, sowie für verschiedene Selektorfilme

SiO₂-Schichten führen, oder ob die Herstellungsbedingungen Einfluß auf das Selektorverhalten der Schichten im Sensorbetrieb zeigen. Dazu ist in Abb.7 das durchschnittliche Sensorsignal (gemittelt aus mehreren Sensoren), normiert auf Propan für nackte, ph-TEOS/Ar⁺/RT und ph-TEOS/O⁺/150°C-beschichtete Sensoren aufgezeigt. Die erste Schicht enthält zunächst Kohlenstoff, der unter starker Schrumpfung bei 350°C aus der Schicht austritt. Der zweite Typ Membran wird von Anfang an so hergestellt, daß kein Kohlenstoff ins SiO₂ eingebaut wird.

Man erkennt, daß die drei Sensorarten zu unterschiedlichen Nachweismustern bzgl. der verschiedenen Gase führen. Die ph-TEOS/Ar⁺/RT-Schichten bevorzugen Toluol, Wasser und Benzol gegenüber Methan und Propan. Die Gruppe der bevorzugten Gase besitzt hierbei eine höhere Polarität oder Polarisierbarkeit, was wohl auf eine adsorptive Wirkung der Schicht schließen läßt. Die ph-TEOS/O⁺/150°C-Schichten führen ausschließlich zu einer Diskriminierung des Propannachweises, also einem veränderten Verhalten gegenüber der anderen Selektorschicht. Daraus kann geschlossen werden, das die zu Beginn des Temperns im Sensorbetrieb unterschiedlichen Selektorschichten auch nach diesem Heizen und dem damit verbundenen Zerfall zu SiO₂ unterschiedliche Struktur und unterschiedliches Adsorptionsverhalten aufweisen, woraus verschiedenes Sensorverhalten resultiert. Möglicherweise ist auch eine katalytische Wirkung des SiO₂ im Spiel, die je nach Morphologie der Schicht anders ausfällt.

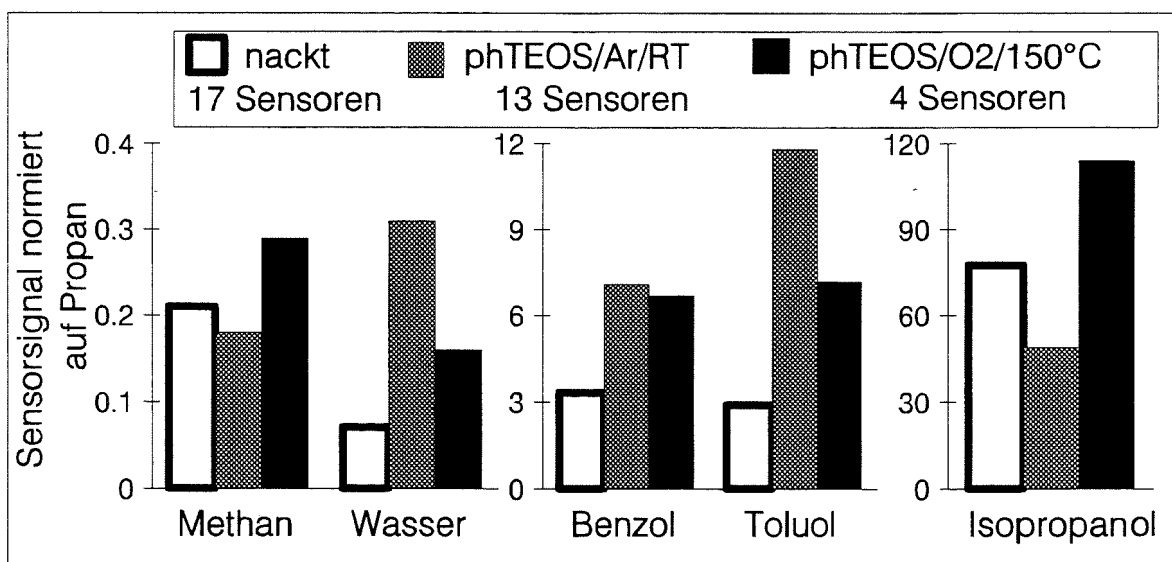


Abb. 7: Sensorsignal normiert auf Propan ($S_{(gas)}/S_{(Propan)}$) nackter, ph-TEOS/Ar⁺/RT- und phTEOS/O⁺/150°C-beschichteter Sensoren

Zusammenfassung

Alkoxysilane reagieren unter Ionenbeschuß (IBA-CVD) schon bei Raumtemperatur zu C-haltige SiO_xC_y -Selektorfilmen, die auf SnO_2 aufgebracht wurden. Der C-Gehalt sowie dessen chemische Speziation (C-R, C-OR, C=O) kann über die Herstellungsbedingungen (Temp., Plasmabed.) und die Ausgangssubstanzwahl (TEOS oder ph-TEOS; Ar^+ - oder O^+ -Ionen) eingestellt werden. Mit zunehmendem C-Gehalt ist eine Zunahme des Si-C-Bindungsanteiles zu beobachten. Im Sensorbetrieb (350°C) verlieren die IBA-CVD-Schichten unter Schichtdickenschumpfung ihren C weitgehend. Zurück bleiben Selektorfilme mit aktiven OH-Gruppen, die je nach Herstellung, unterschiedliches Durchlaßvermögen für organische Gase zeigen, was einer Selektivitätsveränderung entspricht und sich damit für die Anwendung der Sensoren in einem Array ausnutzen läßt.

Literaturverzeichnis

- [1] "Die TA Luft '86 - Technischer Komentar", P. Davids, M. Lange, VDI Verlag, Düsseldorf, 1986.
- [2] "Sensors: a comprehensive survey, Vol. 3: Chemical an biochemical sensors", W. Göpel (Edt.), Verlag Chemie, Weinheim, 1991.
- [3] W. Göpel, "Entwicklung chemischer Sensoren: Empirische Kunst oder systematische Forschung?", Technisches Messen, 52. Jahrg., Heft 2/1985, S. 317, Heft 3/1985, S 329.
- [4] G. Wiegleb and J. Heitbaum, "Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic", Sensors and Actuators B, 17 (1994) 93-99.
- [5] T. Nomura, H. Muramaya, T. Amamoto, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, "Development of Auto-damper Control System using Metal Oxide Gas Sensor", Extended Abstact No. 2019, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 16.-21.5.1993.
- [6] P. T. Moseley and B. C. Tofield (eds.), "Solid State Gas Sensors", Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [7] M. J. Madou and S. R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press, Boston, 1989.
- [8] D. Kohl, "Survace processes in detection of reducing gases with SnO_2 -based devices", Sensors and Actuators 18 (1989) 71-113.
- [9] G. Heiland and D. Kohl, "Physical and chemical aspects of semiconductor gas sesors", in "Chemical Sensor Technology", Volume 1, Ed. T. Seiyama, Elsevier, 1988.
- [10] M. Lipp, KfK-Bericht Nr. 5257, 1993.
- [11] D. Briggs and M. P. Seah (eds.), "Practical Surface Analysis", Vol. 1, Wiley, Chichester, (1990).
- [12] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg (edt.), "Handbook of X-ray Photoelektron Spectroscopy", Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, (1978).

CHARAKTERISIERUNG VON MITTELS GLIMMENTLADUNG OBERFLÄCHENMODIFIZierter WOLLE

R.Kaufmann

Deutsches Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen, Veltmanplatz 8, 52062 Aachen

Zusammenfassung: Die Oberflächen von Challis-Wollgeweben wurden mit einem Sauerstoffplasma modifiziert und mittels oberflächen- bzw. struktursensitiver Meßtechniken wie der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) analysiert. Die auf der Oberfläche der Wollfaser befindliche und wenige Nanometer dicke Epicuticula, die der Faser ein hydrophobes Verhalten verleiht, kann mit Hilfe einer Plasmamodifizierung verändert werden, so daß die Wollfasern hydrophiler werden. Die technologischen Eigenschaften der Wolle wie z. B. die Färbbarkeit werden dadurch positiv beeinflusst.

Schlüsselwörter: Plasmamodifizierung, Glimmentladung, Wollgewebe, XPS, TEM, Hydrophilisierung

1. Einleitung

Die Oberflächenbeschaffenheit und -zusammensetzung spielt für viele Veredelungsverfahren der Wolle (z. B. Färben, Bedrucken oder Filzfreiausrüstung) eine bedeutende Rolle. Die für die Filzfreiausrüstung und Druckvorbehandlung notwendigen Oberflächenveränderungen werden derzeit durch naßchemische Vorbehandlungen (z. B. Chlorierung) erreicht, jedoch sind im Hinblick auf die immer strenger gefaßte Abwassergesetzgebung umweltfreundlichere Vorbehandlungen dringend erforderlich. Vielversprechende Alternativen stellen z.B. die Behandlungen mit elektrischen Gasentladungen (Plasmen) dar [1-3]. Für die Modifizierung der Wolloberflächen in den äußersten molekularen Schichten wurde die sog. Glimmentladung eingesetzt. Zur Erfassung der Faserveränderungen werden die plasmamodifizierten Wollen mit den Meßtechniken Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Veränderungen der Faseroberfläche durch die Glimmentladung (Plasmagas: Sauerstoff) werden in Abhängigkeit von der Plasmabehandlungszeit diskutiert.

2. Experimentelles

Challis-Wollgewebe ($9 \times 9 \text{ cm}^2$) wurde in einem Glimmentladungsplasma unterschiedlich lange bis zu 40 Sekunden beidseitig behandelt. Der Abstand zwischen Probenhalter und Reaktor betrug 65 mm, der Minimaldruck des Rezipienten betrug 20 mbar und mittels Plasmagas (Sauerstoff) wurde ein Enddruck von 50 mbar eingestellt. Die Leistung des Mikrowellengenerators betrug 360 W.

Für die XPS-Untersuchungen wurden die Proben mit monoenergetischer Al- K α -Strahlung (1486,6 eV) bei einer Gesamtleistung von 175 W angeregt. Die kreisförmige Anregungsfläche beträgt im Durchmesser 1000 μm . Die Aufladungsverschiebung wurde an der Photolinie des aliphatisch gebundenen Kohlenstoffs (C-C, C-H) bestimmt, dessen Linie auf eine Bindungsenergie von 285.0 eV festgelegt wird.

Für die TEM-Untersuchungen wurden einzelne Fasern drei Tage in einer 0,1 N ammoniakalischen Silbernitratlösung kontrastiert (unter Lichtausschluß) und in ein Acrylatharz eingebettet. Die mit einem Ultramikrotom hergestellten Dünnschnitte hatten eine Dicke von ca. 100 nm.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden zunächst die Veränderungen in der Wollfaseroberfläche durch Glimmentladungsbehandlung diskutiert, die mit der oberflächensensitiven Meßtechnik XPS detektiert werden. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der TEM vorgestellt.

3.1. Oberflächencharakterisierung von glimmentladungsmodifizierter Wolle mit XPS

Abb. 1 zeigt Übersichtsspektren von einer unbehandelten und 10 sec glimmentladungsbehandelten (Plasmagas: Sauerstoff) Wolle. Im einzelnen sind beim Spektrum der unbehandelten Wolle verschiedene Photolinien von Schwefel bei einer Bindungsenergie von 164 eV (S 2p) und bei 229 eV (S 2s) zu erkennen, sowie die 1s-Photolinien von Kohlenstoff (285 eV), Stickstoff (400 eV) und Sauerstoff (531 eV). Nach der Glimmentladungsbehandlung ist deutlich zu erkennen, daß der Kohlenstoffgehalt stark abnimmt und der Gehalt an Sauerstoff stark zunimmt. Die Konzentration von Stickstoff nimmt ebenfalls zu und selbst im Übersichtsspektrum läßt sich das Vorliegen einer weiteren oxydierten Schwefel-Spezies erkennen.

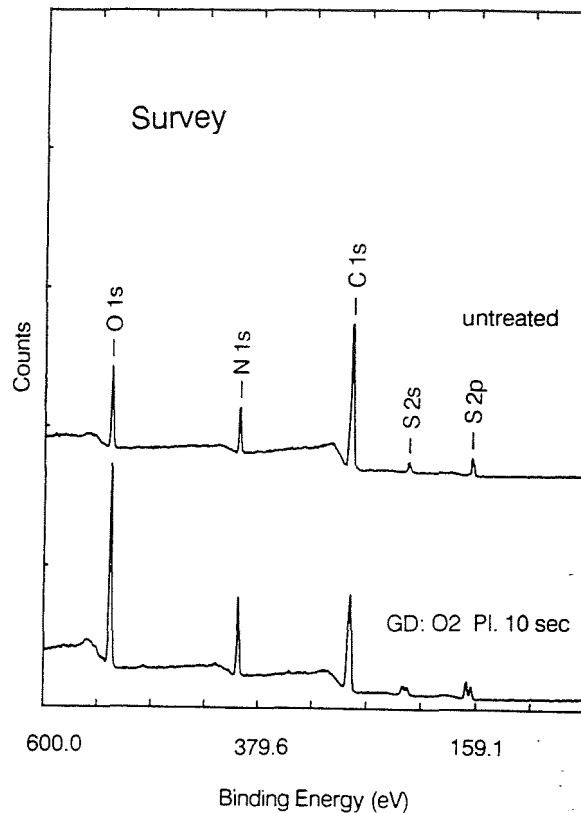


Abb. 1: Übersichtsspektrum eines unbehandelten und 10 s in einer Glimmentladung (Plasmagas: Sauerstoff) behandelten Wollgewebes

Die Abb. 2 zeigt die Elementzusammensetzung der unbehandelten und modifizierten Wollfasern in Abhängigkeit der Plasmabehandlungsdauer in quantitativer Form. Signifikant ist die starke Abnahme der Kohlenstoff- und die starke Zunahme der Sauerstoffkonzentration, sowie der geringe Anstieg der Konzentration von Stickstoff und Schwefel im Vergleich zur unbehandelten Probe. Ein Vergleich der glimmentladungsbehandelten Proben zeigt nahezu keinen Unterschied in der Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Behandlungsdauer in diesem Zeitraum ("Steady State-Zustand").

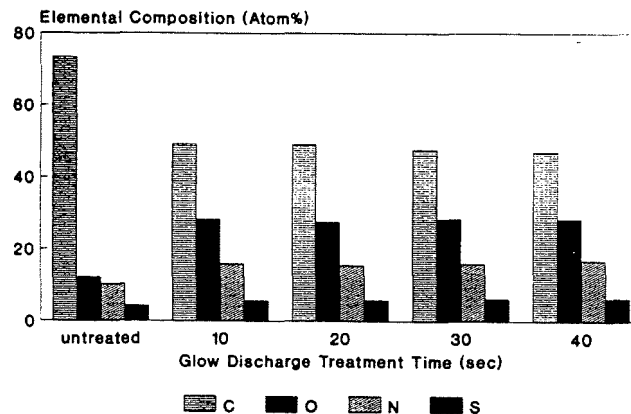


Abb.2: Elementzusammensetzung einer unbehandelten und verschiedenen unterschiedlich lange glimmentladungsbehandelten Wollen

Die durch die Glimmentladung induzierten Veränderungen spiegeln sich auch in den hochaufgelösten Spektren des Kohlenstoffs und Schwefels wider. In Abb. 3 sind die C 1s-Spektren von unbehandelter und 10 s glimmentladungsmodifizierter Wolle gegenübergestellt. In der unbehandelten Wollfaser sind drei Kohlenstoffkomponenten zu erkennen. Bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV wird aliphatischer (C-C, C-H), bei 286,4 eV wird C-O, C-N- gebundener und bei 288,3 eV Kohlenstoff der Amidgruppe (NH-C=O) detektiert. Im Spektrum der glimmentladungsbehandelten Probe ist eine deutliche Abnahme des Gehaltes an aliphatischem Kohlenstoff nachzuweisen, sowie die Detektion einer vierten Kohlenstoff-Spezies bei einer Energielage von 289,6 eV zu beobachten, die aufgrund der Bindungsenergie, Kohlenstoff in einer Estergruppe (COOR) zuzuordnen ist.

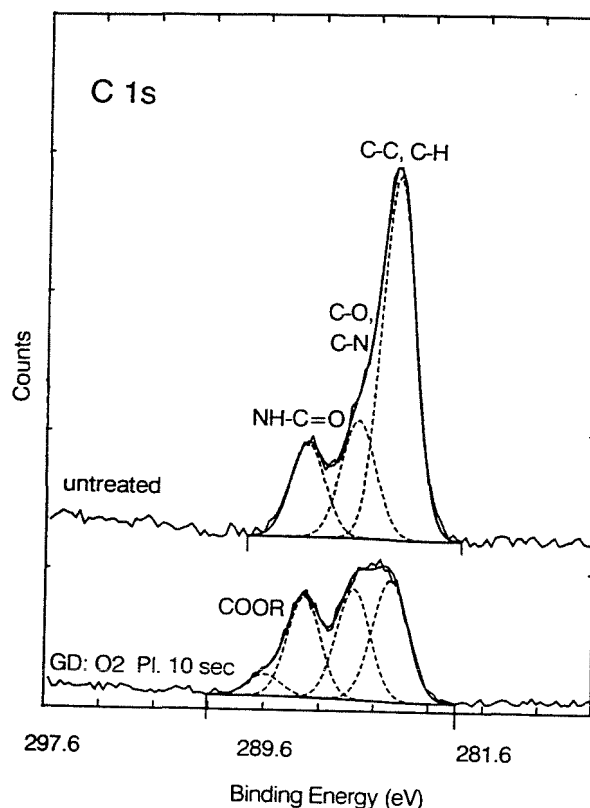


Abb.3: C 1s-Spektrum einer unbehandelten und 10 s mit Glimmentladung (Plasmagas: O₂) behandelten Wolle

Die Anteile der Kohlenstoffkomponenten ist in Abb. 4 nochmals für die unbehandelte und die glimmentladungsbehandelten Proben aufgezeigt. Im Vergleich zur unbehandelten Wollfaser nehmen die aliphatischen Anteile stark ab und es zeigt sich bei allen Proben eine vierte Kohlenstoff-Spezies (Esterkohlenstoff). Alle glimmentladungsbehandelten Proben haben die gleichen Gehalte an den je-

weiligen Kohlenstoff-Spezies, so daß auch hier von einem "Steady State-Zustand" gesprochen werden kann.

Die Schwefel-Spektren einer unbehandelten und plasmabehandelten Probe werden in Abb. 5 gezeigt. Die unbehandelte Wolle zeigt bei einer Bindungsenergie von 164.0 eV (S 2p_{3/2}-Linie) eine Photolinie die dem Disulfidschwefel (S-S) und bei 168,2 eV (S 2p_{3/2}) eine weitere Linie mit sehr geringer Intensität, die oxidiertem Schwefel (SO₂/SO₃H) zugeordnet werden kann.

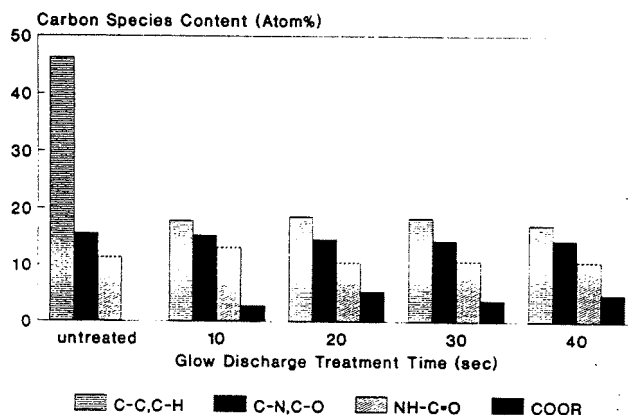


Abb.4: Anteile der Kohlenstoff-Spezies von un behandelter und glimmentladungsbehandelter Wolle

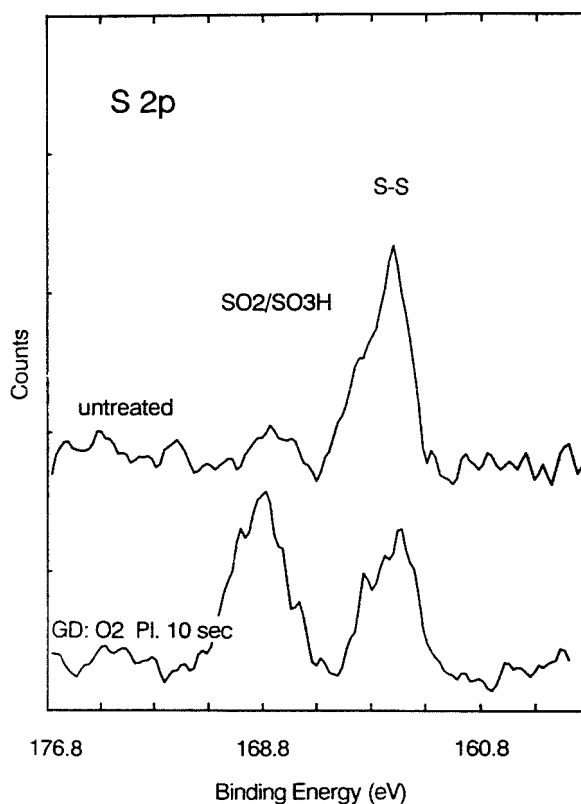


Abb.5: S 2p-Spektrum einer un behandelten und 10 s glimmentladungsbehandelten Wolle

Die beiden oxydierten Schwefel-Spezies (SO₂/SO₃H) sollten theoretisch - aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebung - verschiedene Energielagen aufweisen. An geeigneten Referenzmaterialien konnte aber keine unterschiedliche Energielage festgestellt werden, so daß diese oxidische Schwefelgruppen röntgenphotoelektronenspektroskopisch nicht zu differenzieren sind. Dies steht in Einklang mit [4]. Durch die Behandlung mit der Glimmentladung nimmt der Anteil der oxydierten Schwefel-Spezies signifikant zu, während der Anteil des Disulfid-schwefels

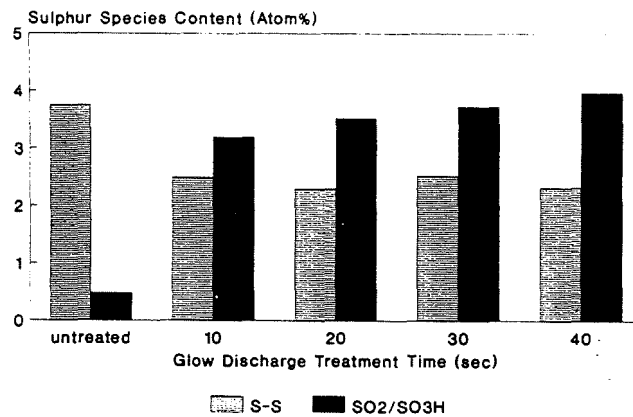


Abb. 6: Anteile der Schwefel-Spezies von unbehandelter und glimment-ladungs-behandelter Wolle

abnimmt. Abb. 6 zeigt die Veränderungen in den Gehalten der Schwefel-Spezies der glimmentladungsbehandelten Proben und der unbehandelten Wolle. Im Vergleich zur unbehandelten Probe nimmt der Disulfidschwefelanteil ab und bleibt über die Behandlungszeit (bis zu 40 s) konstant, während der Anteil des oxydierten Schwefels zunächst stark ansteigt (Behandlungszeit 10 s) und danach nur noch langsam zunimmt. Die konstante Disulfidkonzentration der glimmentladungsbehandelten Proben deutet daraufhin, daß das Plasma die Wollfaser nur in Schichten modifiziert, die dünner sind als die Informationstiefe der Meßtechnik (Reaktionsschicht ca. 4-5 nm). Dies stimmt in ausgezeichneter Weise mit Ergebnissen von [5] überein, die beim Studium der Behandlung von Baumwollfasern mit einem kalten Sauerstoffplasma von bis zu 30s eine Begrenzung der Reaktionsschicht auf einige Monolagen fanden. Der steigende Gehalt an oxydiertem Schwefel läßt sich wie folgt erklären: Durch den Angriff der reaktiven Teilchen in der Glimmentladung können Schichten der Epicuticula angegriffen und abgetragen werden [6,7]. Einen Anstieg des oxydierten Schwefels könnte somit durch eine langsamere Abspaltung der oxydierten Schwefelgruppen bzw. durch ein weiteres Vordringen in tiefere schwefelreichere Schichten der A-Layer der Exocuticula bewerkstelligt werden.

3.2. Ermittlung von Veränderungen der Cuticula an glimmentladungs-modifizierter Wolle mit TEM

Morphologische Veränderungen in den äußersten Schichten der Cuticula lassen sich mit Hilfe der TEM detektieren. Die Abb. 7 und 8 zeigen die TEM-Aufnahmen von einer unbehandelten und 10s in der Glimmentladung (Plasmagas: Sauerstoff) behandelten Wolle. Im Vergleich zur unbehandelten Faser zeigt die modifizierte Faser einen partiellen Angriff in der A-Layer der Cuticula. Aus der ehemals gleichmäßig dicken A-Layer (Abb. 7: dunkelschwarz/ Schichtdicke: 0,1 μm) resultiert eine "perlenkettenartige Struktur" (Abb. 8). Dies scheint im Widerspruch zu stehen, zu den oben diskutierten Resultaten der XPS-Untersuchungen, die eine Reaktionsschicht von wenigen Nanometern postulieren. Möglicherweise ist dies jedoch eine Folge (Artefakt) der nachträglich durchgeführten ammoniakalischen Konstrastierung. Durch die Verminderung der Querbrückendichte (oxidative Spaltung) der Disulfidbrücken bei der Glimmentladungsbehandlung könnte ein Angriff der ammoniakalischen Konstrastierlösung bis in tiefere Schichten der Faser erleichtert werden.

4. Schlußbemerkung

Die Modifizierung der Wolle mittels Glimmentladung zeigt, daß die starke Abnahme des Kohlenstoff vornehmlich durch den aliphatischen, hydrophoben Kohlenstoff in der Wollfaseroberfläche bewerkstelligt wird, bei gleichzeitiger Zunahme des Sauerstoff. Diese drastischen Änderungen in der Oberflächenzusammensetzung der Faser wird Auswirkungen auf das Benetzungsverhalten und damit auf die gesamten Färbbeeigenschaften der Wolle haben, die von bedeutendem technologischen Interesse sind [1]. Das zugrundeliegende Verfahren, das noch über weite Bereiche (nicht nur Behandlungsdauer, sondern auch unterschiedliche Plasmagase) variiert werden kann, erreicht eine Hydrophilisierung der Faseroberfläche und kann somit den Verfahrensschritt der Chlorierung ersetzen, ohne selbst Schadstoffe wie adsorbierbare, organische und halogenierte Kohlenwasserstoffe (AOX) zu produzieren.

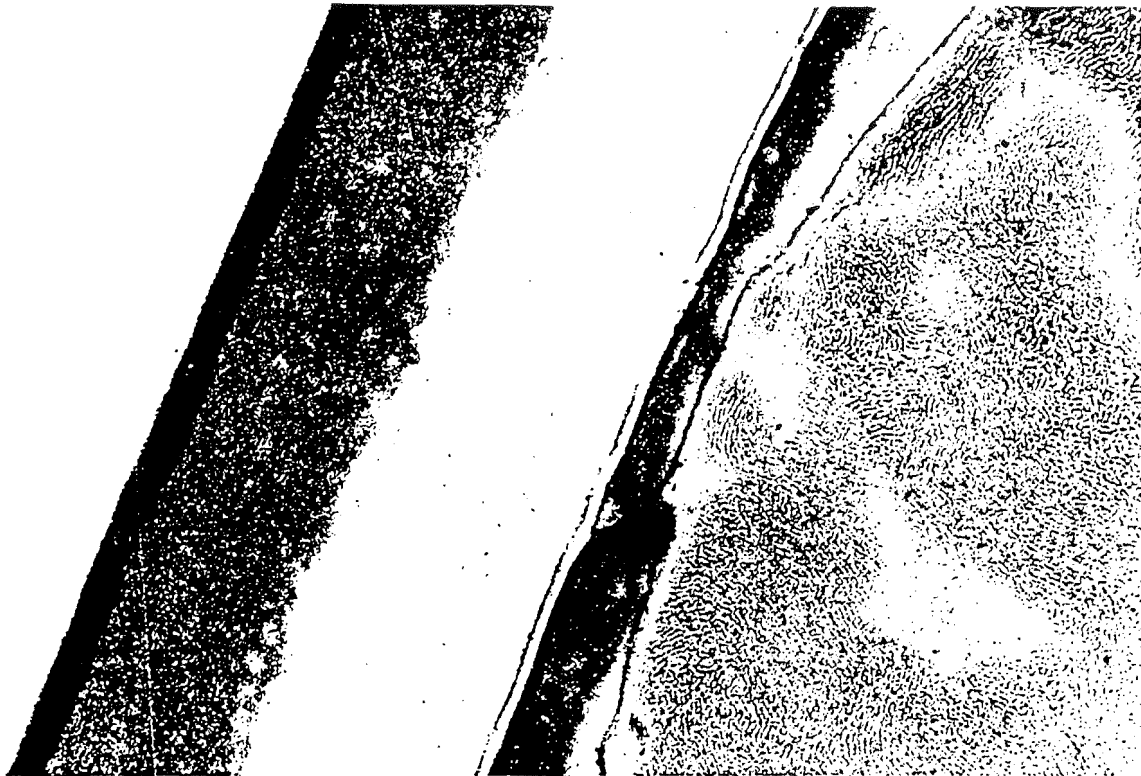


Abb. 7: TEM-Aufnahme eines Querschnittes einer unbehandelten Wollfaser (Vergrößerung: 49000x)

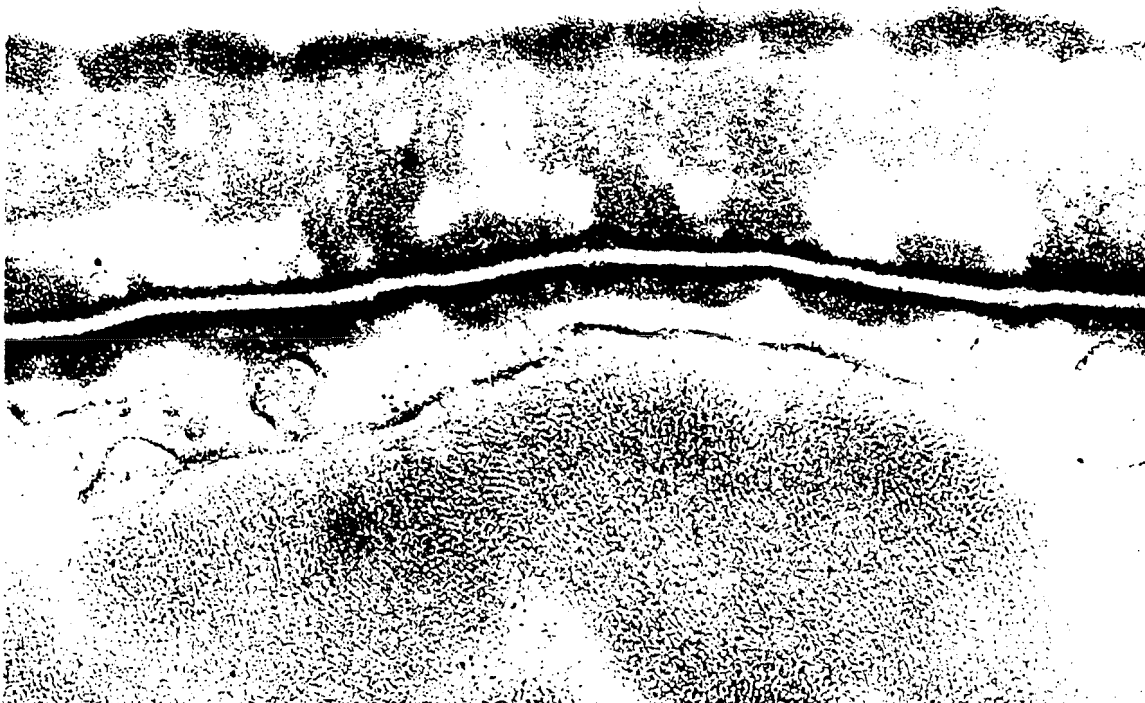


Abb. 8: TEM-Aufnahme eines Querschnittes einer 10s glimmentladungsbehandelten Wollfaser (Vergrößerung: 49000x)

5. Literatur

- [1] H. Thomas, J. Herrling, R. Kaufmann, W. Rakowski, J. Knott, H. Höcker, DWI Reports 111 (1993), 315
- [2] R. Kaufmann, J. Herrling, H. Thomas, T. Klausen, H. Höcker, DWI Reports 111 (1993), 297
- [3] H. Thomas, R. Kaufmann, K.H. Phan, A. Körner, B. Müller, D. Klee, K. Gerstenberg, H. Höcker, DWI Reports 109 (1992), 211
- [4] 14. K. Siegbahn, C. Nording, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlson, I. Lindgren, in "ESCA, Atomic, Molecular and Solide Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist & Wiksells, Uppsala, Schweden, (1967).
- [5] Yang Yezhi, Mo Shaobo, He Xiang, Fenxi Cheshi Tongbao 10 (6), (1991)
- [6] J.W. Chin, J.P. Wightman, J. Adhesion 36 (1) (1991), 25
- [7] Q. Li, G. Zhang et al, Gaofenzi Cailiao Kexue Yu, Gongcheng 8 (1), (1992), 113

KORROSION AN METALLEN: ATMOSPHÄRISCHE SCHÄDIGUNG AN METALLOBERFLÄCHEN UND PASSIVIERUNG VON STÄHLEN IN AGGRESSIVEN MEDIEN

H. Klewe-Nebenius

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung: Korrosionsuntersuchungen sind ein wichtiges Einsatzgebiet für Oberflächen- und Dünnschichtanalysemethoden. Wegen der Komplexität der ablaufenden Reaktionen ist es oft unerlässlich, mehrere analytische Verfahren mit unterschiedlichen Aussagen zu kombinieren, um ein möglichst umfassendes Bild der zugrunde liegenden Mechanismen zu erhalten. Dieser Beitrag zeigt an Beispielen zur atmosphärischen und Säurekorrosion die Kombination von XPS mit mikroanalytischen Methoden wie Aktivierungsanalyse, Radionuklidtechnik oder Röntgenfluoreszenz auf.

Schlüsselwörter: Korrosion, Patina, XPS, Tiefenprofile, Methodenkombination

Einleitung

Korrosionsvorgänge an metallischen Werkstoffen beim Kontakt mit aggressiven Medien spielen in technischer und volkswirtschaftlicher Hinsicht eine bedeutende Rolle. Hierbei sind neben Wertverlust, verringerter Standzeit und Zuverlässigkeit von technischen Werkstoffen durch korrosiven Angriff im Zusammenhang mit der zunehmenden Luftverschmutzung auch die atmosphärische Korrosion an kulturell wertvollen künstlerischen und technischen Monumenten von wachsendem Einfluß.

Maßnahmen zur Verhinderung oder Eindämmung derartiger Korrosionsschäden bestehen außer in der Aufbringung externer dünner Schutzschichten vielfach auch in der Zulegierung spezieller Werkstoffkomponenten, die beim Kontakt mit dem aggressiven Medium zur Ausbildung intrinsischer Schutzschichten führen (Passivierung, Patinierung). Zur Entwicklung und Kontrolle solcher Schutzmaßnahmen sind neben technisch-industriellen Prüfungen meist grundlegende Untersuchungen über das Korrosionsverhalten und die beteiligten Mechanismen erforderlich. Damit ist es u.a. möglich, Artefakte zu erkennen und Vorgaben zur Neu- und Weiterentwicklung von Korrosionsschutzverfahren zu machen.

Korrosive Vorgänge sind dynamische, von der Festkörperoberfläche ausgehende Prozesse, die aus einer Vielzahl von zum Teil sehr unterschiedlichen chemischen Einzelreaktionen bestehen. Wesentliche Einschränkungen in den Aussagen klassi-

scher Meß- und Prüfmethode - wie Gewichtsverlustmessungen, naßchemische Analysen oder spektroskopische Methoden - liegen zum einen in deren meist sehr großem Informationsvolumen, was keine Differenzierung zwischen Deckschicht und Probenvolumen ("Bulk") erlaubt. Zum anderen werden durch Probennahme und Meßmethode sehr oft Veränderungen induziert, deren Einfluß meist schwer erkennbar ist. Darüber hinaus sind manche Proben - wie z.B. von patinierten Bronzemonumenten - nicht oder nur in sehr kleinen Mengen verfügbar. Diese und andere Probleme machen es notwendig, oberflächensensitive Methoden einzusetzen, um Informationen über Entstehung, Aufbau und Veränderungen von Korrosions(schutz)schichten auf mikroskopischer Basis zu erhalten. Die Kombination mehrerer sich in der analytischen Aussage ergänzender Verfahren liefert dabei oft ein umfassendes Bild des Korrosionsverhaltens.

Im vorliegenden Beitrag soll anhand von Arbeiten aus dem Institut für Radiochemie des FZK der Einsatz kombinierter Methoden zur Aufklärung von Korrosionsmechanismen sowie der Entstehung und des Aufbaus von (passivierenden) Korrosionsschichten verdeutlicht werden. Dabei handelt es sich zum einen um Studien an durch atmosphärische Korrosion auf Kupferobjekten (Cu-Dächer, Bronzemonumente) entstandener Patina, deren Schutzwirkung durch die zunehmende Luftverschmutzung immer stärker abnimmt. Zum anderen wird über Untersuchungen zur Korrosion eines Si-haltigen Sonderstahls in konzentrierter Salpetersäure berichtet. Solche Stähle sind als Behälter- oder Strukturmaterial für die chemische Aufarbeitung von Metallgemischen nach Auflösung in Säure von großer Bedeutung.

Kombination von Dünnschichtanalysemethoden für Korrosionsuntersuchungen

Zur Untersuchung von Korrosionsprozessen ist primär eine Charakterisierung von physikalischen und chemischen Schichteigenschaften erforderlich. Hierzu gehören u.a. Dicke, Elementzusammensetzung und -verteilung, chemische Verbindungen, elektrochemische Eigenschaften, dynamisches Verhalten (Schichtaufbau, -wachstum, Veränderungen bei Kontakt mit aggressiven Medien). Analytische Methoden, die diese Aufgaben lösen können, müssen einer Reihe von Anforderungen genügen, so u.a. weitgehend zerstörungsfreie qualitative und quantitative Element-, Verbindungs- und Verteilungsanalysen liefern, mit geringen Probenmengen auskommen sowie die Beobachtung dynamischer Prozesse erlauben.

Als Ergänzung der oberflächenanalytischen Methoden XPS und AES zur chemischen Charakterisierung und - in Verbindung mit Ionenstrahlätzen (Sputtern) - zur Messung von Tiefenverteilungen sind eine Reihe von nuklearen Meßmethoden gut

geeignet, detaillierte Informationen im mikroskopischen Maßstab zu liefern. Hier sind u.a. zu nennen:

- Protonen-/Neutronenaktivierungsanalyse zum empfindlichen Nachweis vieler (Spuren)Elemente.
- Radionuklidtechnik zur Bestimmung des Massenabtrags chemisch oder mechanisch belasteter Proben nach radioaktiver Markierung geeigneter Festkörperkomponenten.

Im Gegensatz zu vielen oberflächenanalytischen Methoden, die mehr oder weniger destruktiv auf die Proben einwirken, erzeugen die nuklearen Methoden praktisch keine irreversiblen Veränderungen in den zu untersuchenden Schichten. Außerdem können z.B. Elektrochemie und Radionuklidtechnik als "in-situ" Methoden eingesetzt werden (Messungen während des Korrosionsvorgangs) und erlauben damit, dynamische Prozesse unter praxisrelevanten Bedingungen zu beobachten.

Atmosphärische Korrosion (Patinierung) von Kupfer und Kupferbronze

Untersuchungen zur umweltbedingten Korrosion historischer Bronzeobjekte und zu ihrer Konservierung wurden mittels Kombination von oberflächenanalytischen mit weiteren mikroanalytischen Methoden durchgeführt. Da zur Optimierung der analytischen Methoden sowie zur Kalibrierung und Quantifizierung nicht genügend Originalproben zur Verfügung stehen, können natürlich patinierte Kupferbleche, die bei der Renovierung historischer Gebäude anfallen, die erforderlichen Probenmengen liefern. Im vorliegenden Fall wurden Proben vom Dach des Stockholmer Rathauses eingesetzt [1]. Zur Charakterisierung wurden folgende Methoden angewandt:

- XPS (Röntgenstrahl-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie) zur quantitativen Elementanalyse, chemischen Speziation und Tiefenprofilmessung. Es wurden patinierte Innen- und Außenseiten der Proben sowie das Substratmaterial charakterisiert, die Hauptkomponenten speziiert und ihre Tiefenverteilung verfolgt.
- RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) zur quantitativen Elementanalyse mit hoher Sensitivität im Substrat. Zusätzlich konnte unterschieden werden, ob Bestandteile der Patina durch Abtrag aus dem Substrat oder durch Eintrag aus der Atmosphäre zu erklären sind.
- PAA (Protonenaktivierungsanalyse) zum selektiven Nachweis von Spurenlementen. In Anwesenheit von Blei ist der RFA-Nachweis von Arsen, das oberflächenanalytisch gefunden wurde, erschwert. Deshalb wurde das Substrat unter Bedin-

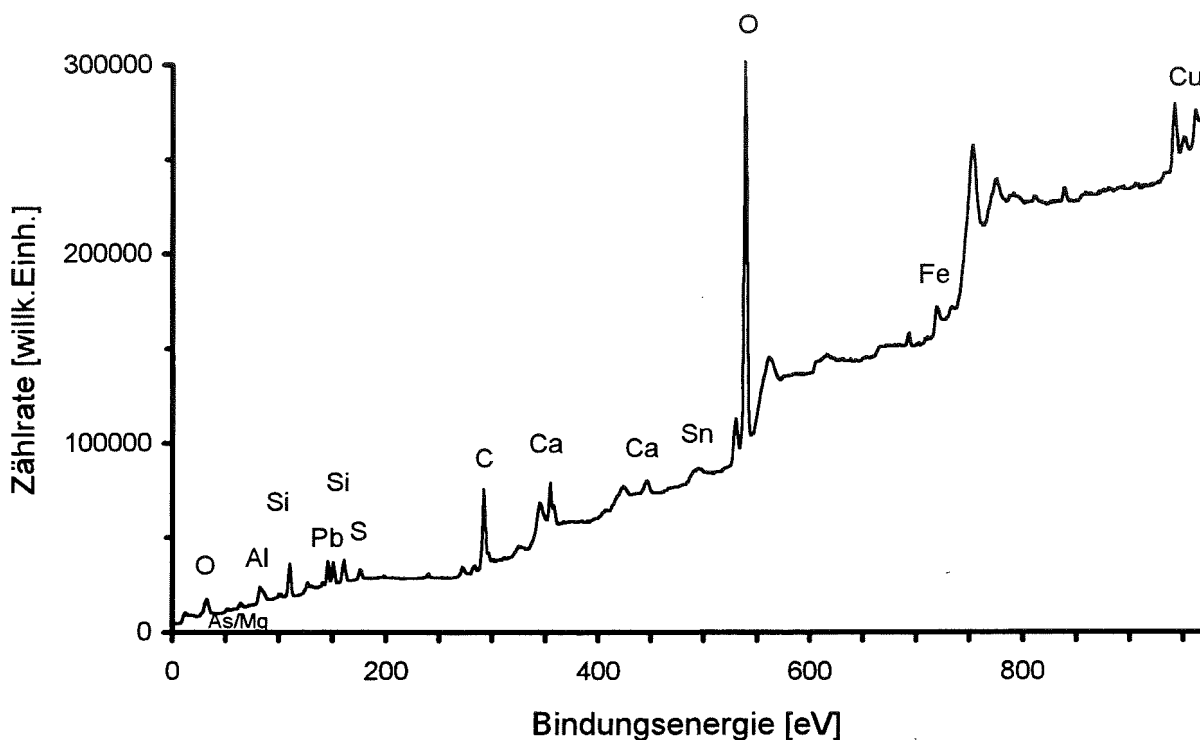


Abb. 1: XPS-Übersichtsspektrum der grünen Patina einer Cu-Dach-Probe. Wesentliche Photoelektronen-Linien sind bezeichnet.

gungen, die selektiv für As waren, mit Protonen am Kompakt-Zyklotron des Forschungszentrums aktiviert.

Ein Beispiel für die oberflächenanalytische Charakterisierung mit XPS zeigt Abb. 1.

Die Kombination von XPS, RFA und PAA liefert einen detaillierten Einblick in Patina- und Substratzusammensetzung. Das Substrat besteht überwiegend aus Cu mit Verunreinigungen durch As, Pb und Ag und Spuren an Sb und Ni. Hierbei konnte insbesondere As mit Hilfe der PAA-Messungen als Bestandteil des gesamten Substrats identifiziert werden. In der grünen Patina der Außenseite finden sich neben den Substratbestandteilen Cu, As und Pb noch Si, S, Mg, N und O. Hauptbestandteil ist eine CuSO_4 -Verbindung, wobei die Intensitätsverhältnisse Cu/S/O im Rahmen der Genauigkeit auf die unter atmosphärischen Bedingungen thermodynamisch stabilste Modifikation Brochantit, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, hinweisen. As liegt in der Patina als As_2O_3 , Pb, Mg und Si liegen ebenfalls nur in gebundener Form vor, und zwar vermutlich auch als Oxide, da sowohl MgO als auch SiO_2 Bestandteile von Aerosolen sind.

Zum Verständnis des Bildungsmechanismus von Cu-Patina ist es notwendig, ihre Zusammensetzung als Funktion der Tiefe zu kennen. Informationen dazu können XPS-Tiefenprofile liefern (Abb. 2). Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen sputterinduzierte Effekte beachtet werden, wie Schädigung der Struktur oder Vermischen mehrerer Atomlagen. In Abb. 2 ist die Elementzusammensetzung in Abhän-

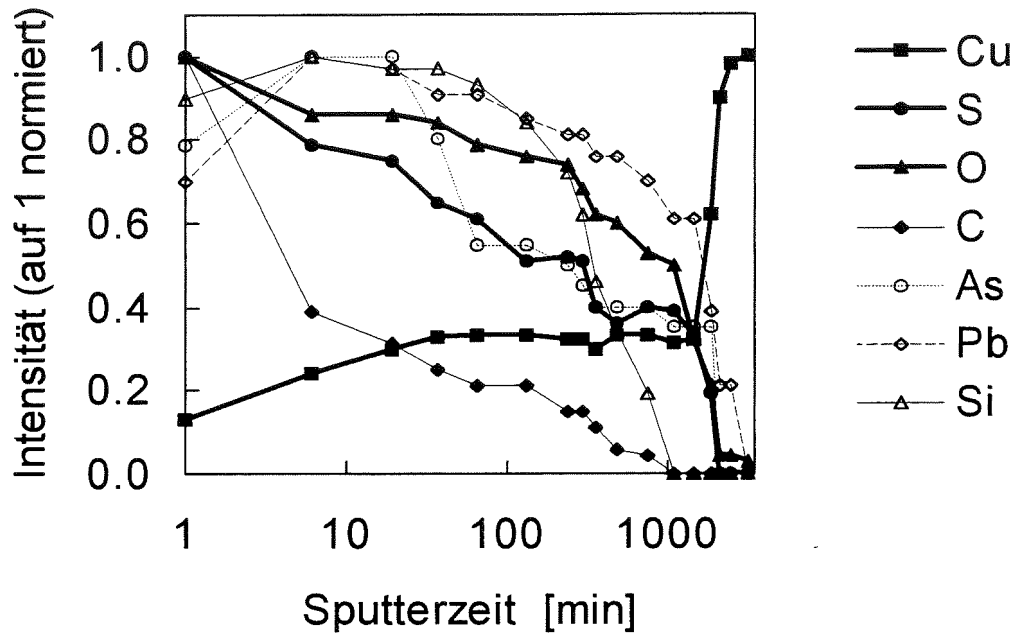


Abb. 2: XPS-Tiefenprofile der grünen Patina einer Cu-Dach-Probe. Die jeweils höchsten Werte aller Profile sind auf eins normiert.

gigkeit von der Sputterzeit dargestellt. Der höchste Intensitätswert für jedes Element wurde auf eins normiert, um die Kurvenverläufe vergleichbar zu machen.

Der weitgehend auf atmosphärische Kontamination zurückzuführende Kohlenstoff nimmt mit der Tiefe schnell ab. Si, Mg und N nehmen innerhalb der Patina langsamer ab, leisten aber keinen Beitrag zur Schicht in der Nähe des Substrats. Der Kurvenverlauf von S und O ist ähnlich, beide sind jedoch am Aufbau der Deckschicht auch in Substratnähe beteiligt. As ist an der Patinaoberfläche unterhalb der Kohlenstoffschicht angereichert, Pb liegt mehr oder weniger homogen verteilt in der Patinaschicht vor. Der Cu-Gehalt innerhalb der Patina ist nahezu konstant und zeigt in der Grenzschicht zwischen Patina und Substrat einen steilen Anstieg.

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Das natürlich patinierte Cu-Dach zeigt eine kohlenstoff-haltige Deckschicht, die auf Luftverschmutzungsanteile zurückgeführt werden kann. Weitere Einträge in die Patina aus der Umwelt sind Si, Mg, stickstoffhaltige Verbindungen und S, wobei der Einbau von Si, Mg und N in die Patina erst nach einiger Zeit erfolgte. Schwefel scheint dagegen in Form sulfatischer Komponenten schnell eine schützende und bedeckende Schicht auf dem Substrat zu bilden. Cu, As und Pb sind Substratbestandteile, die zur Patina beitragen und somit eine Rolle für den Korrosionsmechanismus spielen. Die weiteren Substratbestandteile Ag, Sb und Ni sind nicht am

Deckschichtaufbau beteiligt. Die Hauptkomponente der der Atmosphäre ausgesetzten Patina ist CuSO_4 - vermutlich als Brochantit.

Säurekorrosion und Passivierung von Stahl

Salpetersäure stellt als Korrosionsmedium durch die Komplexität der ablaufenden Reaktionen hohe Anforderungen an Behälter- und Anlagenmaterialien. Bisherige Untersuchungen zeigten, daß bei Beanspruchung von Cr/Ni-Stählen durch konzentrierte Salpetersäure selektive Korrosion stattfindet. Durch Zulegieren von etwa 4% Si zu einer 18/15-Cr/Ni-Legierung (Werkstoff-Nr. 1.4361) kann der korrosive Angriff vermindert werden. In dieser Untersuchung sollten detaillierte Informationen über Korrosionsverhalten und -mechanismus des Stahls 1.4361 in konzentrierter Salpetersäure durch Kombination von elektrochemischen Methoden (EC), Radionuklidtechnik (RNT) und Oberflächenanalytik (XPS/AES) erhalten werden [2].

Bestimmung von Massenabtragsraten

Integrale Korrosionsprüfung (Huey-Test): Zur Bestimmung der Standzeiten von Stählen bei Salpetersäurebeanspruchung werden in der Industrie Materialabtragsraten im sog. Huey-Test bestimmt. Der Abtrag wird durch Messungen des Gewichtsverlusts mit zunehmender Expositionszeit ermittelt. Mit diesem Test kann jedoch aufgrund der Differenzwägungen nicht zwischen korrosivem Abtrag und Passivschichtaufbau unterschieden werden. Darüber hinaus können als Folge der periodischen Verletzungen der Passivschicht (Entfernung aus dem Elektrolyten, Trocknen, Wägung, etc.) z.B. höhere Abtragsraten vorgetäuscht werden.

Selektive Bestimmung (Radionuklidtechnik): Von großem Vorteil bei Korrosionsuntersuchungen sind "in-situ"-Meßmethoden, die es ermöglichen, praxisrelevante Bedingungen einzuhalten, ohne in das Korrosionssystem einzugreifen. Eine solche "in-situ"-Methode ist die Radionuklidtechnik (RNT), bei der der Anteil des durch Korrosion gelösten Elektrodenmaterials, das durch Bestrahlung mit Neutronen oder geladenen Teilchen radioaktiv markiert wurde, aus der jeweiligen Aktivitätskonzentration des betreffenden Isotops im Elektrolyten ermittelt werden kann. Der Hauptvorteil der RNT liegt somit in der separaten Erfassung der radioaktiv markierten Stahlkomponenten, so daß Aussagen zur selektiven Korrosion möglich werden (s. Abb. 3). Außerdem läßt sich zwischen der durch Korrosion gelösten und der zum Oxid-schichtaufbau benötigten Substanzmenge differenzieren.

Charakterisierung und chemische Speziation der Deckschichten

Zur Charakterisierung der verschiedenen Deckschichten sowie zur Interpretation der mittels EC und RNT gewonnenen Ergebnisse wurden XPS-Spektren der Oberflächen und XPS- bzw. AES-Tiefenprofile der Deckschichten aufgenommen und ausgewertet. Ein Beispiel zur chemischen Speziation der verschiedenen Si-O-Verbindungen zeigt Abb. 4. Man sieht, daß auch zwischen unterschiedlichen Strukturen differenziert werden kann.

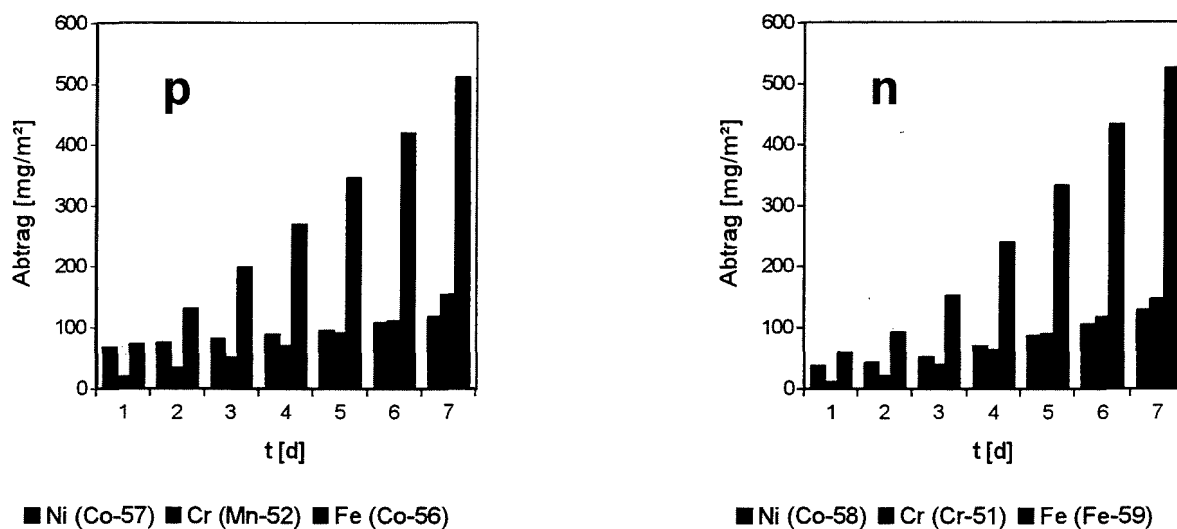


Abb. 3: Selektiver Abtrag der Stahlkomponenten beim Ruhepotential nach Protonen- bzw. Neutronenaktivierung mit zunehmender Korrosionszeit

Die Speziation der in der Korrosionsschicht vorliegenden Verbindungen liefert Hinweise zum Korrosionsmechanismus. Bei den untersuchten Proben setzt sich die Korrosionsschicht immer aus mehreren Schichten zusammen. Fe und Ni lösen sich zu Korrosionsbeginn bevorzugt, wobei ein Teil des Eisens als Fe_2O_3 zur Bildung der primären Deckschicht verwandt wird. Ni ist am Deckschichtaufbau nicht beteiligt, sondern an der Grenzschicht zwischen Substrat und oxidischer Deckschicht angereichert. Cr wird durch Herauslösen von Fe und Ni an der Oberfläche angereichert und bildet als Cr_2O_3 den Hauptbestandteil der primären Korrosionsschicht. In dieser Schicht ist durch Korrosion freierwerdendes Si als glasartiges SiO_2 vorhanden.

Deckschichtaufbau des Stahls 1.4361 nach verschiedenen Korrosionsprozeduren

Den schematischen Aufbau der Deckschichten nach unterschiedlichen Korrosionsbehandlungen zeigt Abb. 5. Nach Luftoxidation befindet auf einer an Ni angerei-

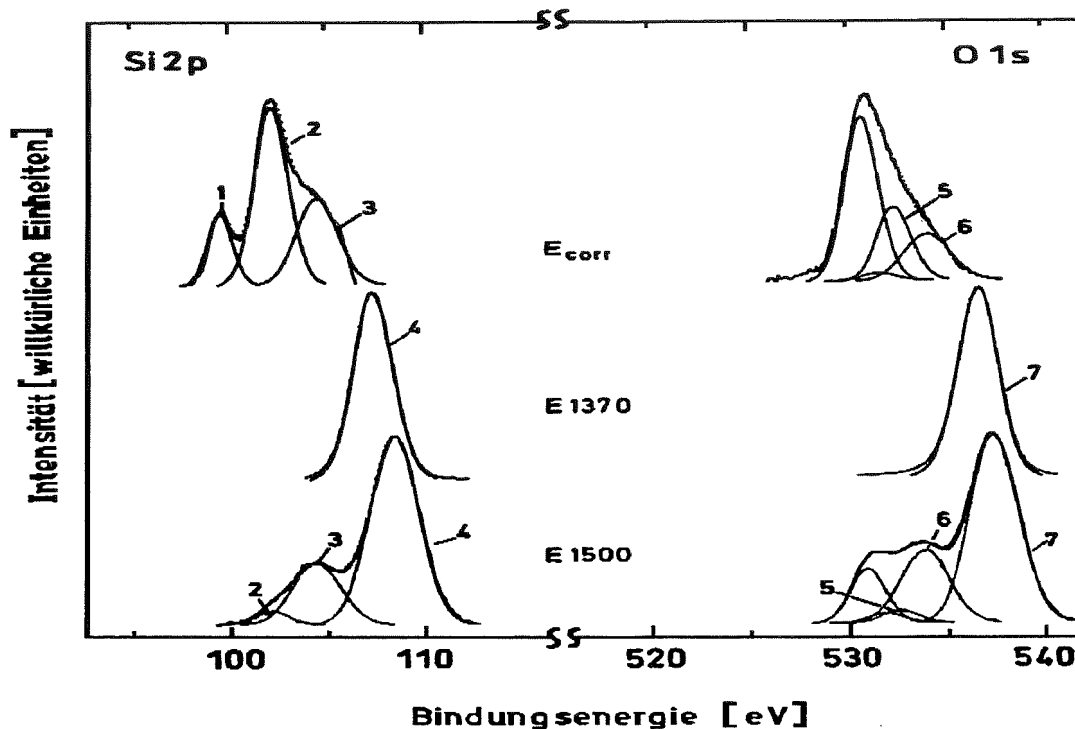


Abb. 4: Multipliettanalysen der Si 2p- und O 1s-Spektren des Stahls nach Korrosion bei unterschiedlichen Potentialen (E_x). Si-Spezies: 1: Metall, 2: glasartig, 3: gelartig leitend, 4: gelartig isolierend; Si-Oxidkomponenten: 5: glasartig, 6: gelartig leitend, 7: gelartig isolierend

cherten Grenzschicht (Interface) die primäre Korrosionsschicht aus Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und eingelagertem glasartigem SiO_2 . Einen entsprechenden Aufbau zeigt die primäre Korrosionsschicht nach Korrosion bei den drei Potentialen E_{corr} , E_{1370} und E_{1500} . Zusätzlich treten hier durch den stetigen Metallabtrag die spezifischen Eigenschaften des Si-haltigen Stahls hervor, indem auf dieser primären Korrosionsschicht eine weitere gelartige SiO_2 -Schicht aufwächst, die mit steigendem Potential immer dicker wird und gleichzeitig mehr Wasser aufnimmt. Im Grenzbereich zur primären Korrosionsschicht ist diese Gelschicht geschlossen und stabil und besitzt leitenden Kontakt zum Substrat.

Je dicker die gelartige Schicht wird, desto geringer wird ihre mechanische Stabilität. Dies wurde auch bei den Huey-Test-Proben nachgewiesen, deren Deckschicht nur aus einer glasartigen SiO_2 -Schicht direkt auf dem Substrat und einer darüber liegenden gelartigen SiO_2 -Schicht besteht. Im Gegensatz zu den anderen Proben liegt hier keine primäre Korrosionsschicht aus Chrom- und Eisenoxid mit eingelagertem glasartigem SiO_2 vor.

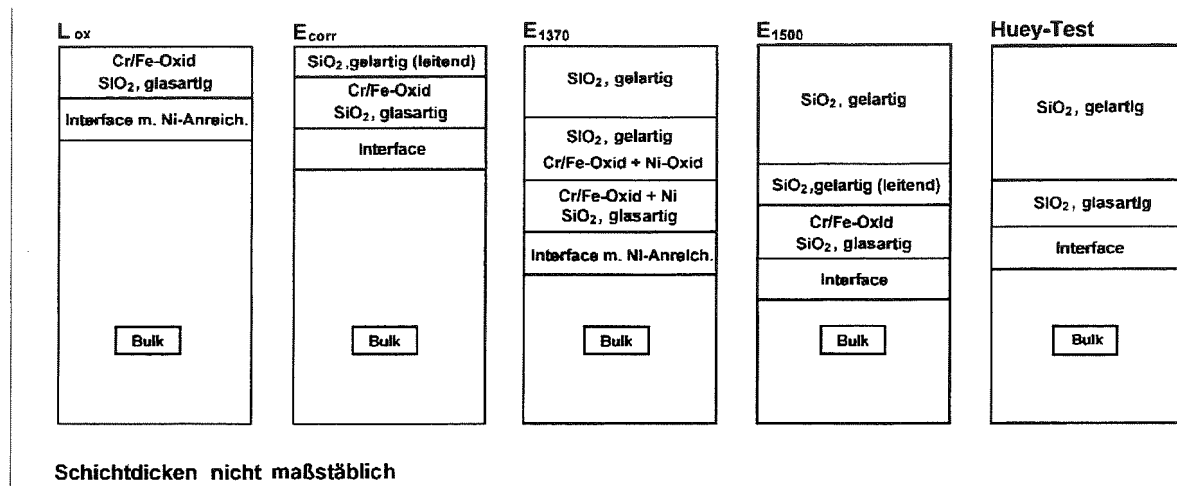


Abb. 5: Schichtaufbau des Stahls 1.4361 für verschiedene Korrosionsbedingungen.

Schlußbemerkungen

Die vorgestellten Beispiele sollten zeigen, daß oberflächen- und dünnschichtanalytische Methoden vielfach erfolgreich zur Untersuchung sehr unterschiedlicher Korrosionsphänomene eingesetzt werden können. Kombiniert man sie mit anderen mikroanalytischen Verfahren, so lassen sich oft umfassende Einblicke in mechanistische Details gewinnen, die insbesondere zur Entwicklung von Schutzmethoden gegen korrosiven Angriff erforderlich sind. Wesentliche Vorteile der oberflächenanalytischen Methoden liegen in ihrer Empfindlichkeit auf die obersten Atomlagen (Ausgangsstellen für den korrosiven Angriff, einzige Nachweismöglichkeit bei sehr dünnen Passivschichten), in der Erkennung von Artefakten (z.B. bei Gewichtsverlustanalysen) sowie in der Möglichkeit zur Untersuchung dynamischer Prozesse. Außerdem sind Mikrobereichsanalysen (vertikal und lateral) möglich und nur kleine Probenmengen erforderlich. Nachteile bestehen in der Notwendigkeit von meist umfangreichen Voruntersuchungen zum Einfluß der Meßmethoden auf das System, da die Methoden nicht zerstörungsfrei sind, sowie in dem relativ hohen Aufwand für Auswertung und Interpretation.

Literatur

- [1] M. Maar-Stumm, H. Klewe-Nebenius und H.-J. Ache, in: Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst (Hrsg.: A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach und G. Banik), Band 6/7/8 (1989-1991), pp. 181-190 (ISCA, Hochschule für angewandte Kunst in Wien)
- [2] M. Maar-Stumm, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe (1990) und KfK-Bericht Nr. 4704 (März 1990)

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE VERFAHREN IN DER MATERIALPRÜFUNG

P. Schloßmacher und E. Materna-Morris
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

In diesem Beitrag sollen einige der neueren, größtenteils schon routinemäßig in der Materialforschung und -prüfung eingesetzten elektronenmikroskopischen Verfahren vorgestellt werden. Der Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden anhand von Beispielen ausführlicher erläutert, die Rastersondenmethoden (SXM) dagegen nur kurz vorgestellt.

Schlüsselwörter: REM, TEM, FRAKTOGRAPHIE, EDX, EELS

1. Einleitung

Für die gezielte Entwicklung und Prüfung moderner Materialien und Werkstoffe sind zunehmend Verfahren vonnöten, die über die traditionellen Untersuchungsmethoden wie chemische Analyse (Identifizierung der Atomsorten), Röntgenbeugung (zur Strukturbestimmung) und Lichtmikroskopie (für Gefügeuntersuchungen) hinausgehen. Dies liegt zum einen daran, daß man gezielt Werkstoffe mit speziellen Eigenschaften entwickeln möchte, wozu ein vollständiges Bild des mikroskopischen Aufbaus notwendig ist. Andererseits sind heute viele verwendete Materialien und Werkstoffe so komplex und feinstrukturiert aufgebaut, daß das Auflösungsvermögen der oben genannten, herkömmlichen Verfahren nicht mehr ausreichend ist, um z.B. nanokristalline Materialien, Verbundgefüge oder mehrphasige Werkstoffe, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, umfassend mikrostrukturell zu charakterisieren. Darüber hinaus erlauben die analytischen Zusatzeinrichtungen der modernen Elektronenmikroskope neben der verbesserten Abbildung auch zusätzliche Informationen über z.B. die lokale Zusammensetzung einer Probe.

2. Rasterelektronenmikroskopie (REM) [1,2]

2.1 Prinzip/Bildentstehung

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) werden aus einer Kathode emittierte Elektronen durch eine Spannung von bis zu 30 kV beschleunigt, durch mehrere elektro-

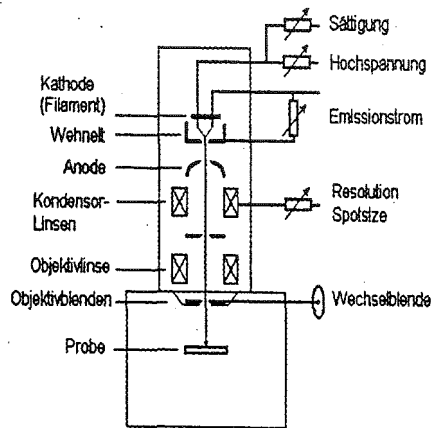


Abb. 1: Aufbau eines REMs (Schema)

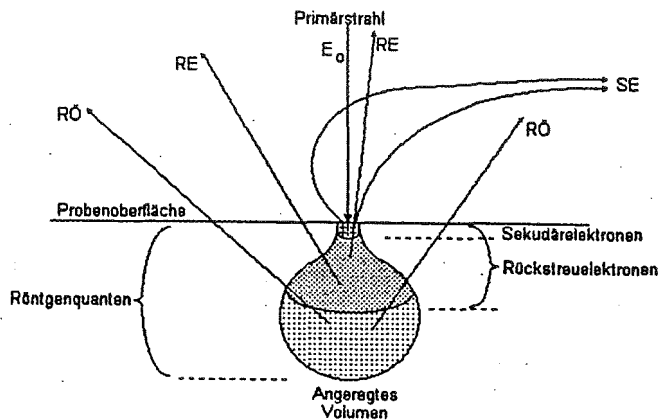


Abb. 2: Wechselwirkung Elektronenstrahl - Probe

magnetische Linsen zu einem Strahl fokussiert und zeilenweise (wie beim Fernsehbild) über eine Probe "gerastert". Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines REMs. Zur Elektronenstrahlerzeugung werden gewöhnlich Wolfram-Haarnadelkathoden oder Lanthanhexaboridkristalle (LaB_6) verwendet, die beide durch elektrischen Stromdurchfluß geheizt werden und so Elektronen aussenden. In modernen Geräten werden neuerdings auch Feldemissionsquellen (FEG - field emission gun) eingesetzt, die sich durch höhere Elektronenausbeute (Helligkeit) und feinere Strahldurchmesser auszeichnen, was zu einer verbesserten Auflösung führt. Zur Abbildung der untersuchten Probe(noberfläche) kann man entweder die Rückstreu- (BSE - back scattering electrons) oder die Sekundärelektronen (SE - secundary electrons) verwenden (siehe Abb. 2), die an jedem Ort der Probe durch den einfallenden Elektronenstrahl erzeugt werden. Entsprechende Detektoren sammeln diese Elektronen auf und geben sie (signalverstärkt) auf einen Bildschirm. Dabei ergeben die Sekundärelektronen einen topographischen Kontrast mit hoher Tiefenschärfe, da die Austrittswahrscheinlichkeit der SE von der Oberflächenmorphologie abhängt. Die Rückstreuelektronen können zur Darstellung unterschiedlicher Phasen verwendet werden („Massen-“ oder „Materialkontrast“), da ihre Intensität mit der Masse (Ordnungszahl) der Atome in der Probe zunimmt. Um die Ortsauflösung beider Abbildungsmethoden zu verbessern, ist es wichtig, die Energie E_0 des Elektronenstrahls abzusenken, um das Anregungsvolumen (für beide Signale) klein zu halten. Ein stabiler und ausreichend intensiver Strahl in einem REM bei Energien von wenigen Kilovolt ist jedoch nur mit den erwähnten FEGs als Elektronenquellen möglich.

2.2 Probenpräparation

Für REM-Untersuchungen sind Probendimensionen abhängig von der Größe der zur Verfügung stehenden Probenkammer erforderlich. Metallische oder sonst gut leitende Proben können direkt in das REM eingeschleust werden (wegen der kurzen

Reichweite von Elektronen in Luft ist Vakuum in Säule und Probenkammer erforderlich). Nicht oder nur schlecht leitende Proben wie Keramiken, Kunststoffe oder Halbleiter werden zur Verhinderung von störenden Aufladungseffekten mit Gold oder Kohlenstoff leitend bedampft. Auch bei metallischen Proben kann eine Goldbeschichtung die Brillanz der REM-Abbildung deutlich verbessern.

2.3 Analyseeinrichtungen

Wie man Abb. 2 weiterhin entnehmen kann, werden neben den BSE und SE auch Röntgenquanten (RÖ) in der Probe erzeugt. Die hohe Energie des Elektronenstrahles reicht aus, um Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome herauszuschlagen. Diese Lücke wird durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, welches seine überschüssige Energie in Form eines Röntgenquants abgibt. Treffen diese Röntgenquanten auf einen Silizium- oder Germaniumdetektor, so lassen sich aus den aufgenommenen Spektren Rückschlüsse über die an der betreffenden Stelle in der Probe befindliche(n) Atomsorte(n) ziehen. Diese sogenannte "energiedispersive Röntgenanalyse" (EDX - energy dispersive X-ray analysis) ist weitverbreiteter Standard und an fast jedem REM verfügbar [1,2,3]. Das laterale Auflösungsvermögen ist nicht so sehr vom Strahldurchmesser (weniger als 10 nm möglich) limitiert, sondern mehr von der Größe des Anregungsvolumens (1-2 µm). Auch hier wäre eine geringere Hochspannung wünschenswert, der jedoch entgegensteht, daß zur Anregung einer Röntgenquanten einer bestimmten Energie die Energie E_0 des Elektronenstrahls mindestens doppelt so groß sein sollte, um hohe Ausbeuten zu erzielen.

2.4 Anwendung: Bruchanalyse (Fraktographie) im REM

Die Untersuchungen dienen zunächst zur Bestimmung der Bruchart, nachdem die makroskopische Beurteilung vorgenommen wurde [4]. Die Art und die Ausbildung des Bruches geben Hinweise auf die Beanspruchung, möglicherweise auf den Werkstoffzustand, und somit die Ursachen des Versagens [5,6].

Nach Art der Beanspruchung werden die Brüche wie folgt klassifiziert.

1. Brüche durch mechanische Beanspruchung:

- Gewaltbruch
 - Gleitbruch=Wabenbruch (transkristallin und interkristallin) (Abb. 3)
 - Trennbruch (transkristallin und interkristallin) (Abb. 4, Abb. 5)
 - Mischbruch
- Schwingbruch (Abb. 6)

2. Korrosionsbedingte Risse und Brüche:

- Interkristalline Korrosion
- Interkristalline Spannungsrisskorrosion
- Anodische Spannungsrisskorrosion
- Wasserstoffinduzierte Risse und Brüche
- Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion
- Schwingungsrisskorrosion
- Lötbruch

3. Thermisch bedingte Risse und Brüche:

- Kriechbrüche
- Schweißrisse
- Heißrisse
- Härterisse
- Schleifrisse
- Wärmeschockrisse

Jede Bruchart ist durch eine Reihe von Merkmalen gekennzeichnet, die auch auf Belastungs- und Werkstoffzustand rückschließen lassen. Hierzu gehören der Verlauf des Bruches durch das Bauteil, makroskopische Deformation des Bauteils, sowie Struktur und Beschaffenheit der Bruchfläche.

Beispiel: Untersuchungen zum Spröbruchverhalten von deltaferrithaltigen, martensitischen 9 - 14% Chromstählen.

Mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Methoden konnte ein Beitrag zur Klärung des Spröbruchverhaltens des Deltaferrits geleistet werden [7,8]. In martensitischen 9 - 14% Chromstählen kann Deltaferrit entstehen. Obwohl es sich hierbei um eine weichere Phase gegenüber dem Martensit handelt, bricht das Material mit zunehmendem Chromgehalt spröde. Allein die Bruchanalyse mit dem REM konnte dabei keinen Aufschluß geben (Abb. 7). Durch Tiefenätzungen an den unterschiedlichen Legierungen wurden die Phasengrenzen des Deltaferrits deutlich. Im REM konnten dendritische Strukturen wie „Wände“ um die Deltaferritkörner erkannt werden (Abb. 8). Es handelte sich um Fe-Cr-V-Mo-reiche $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen, die als die Ursache für das Spröbruchverhalten erkannt wurden. Diese Ausscheidungen entstanden während der relativ langsamen Abkühlung aus dem Austenitzustand. Wurde das Material schneller „abgeschreckt“, wurde die Ausbildung der dendritischen Strukturen weitgehend verhindert. Bei Untersuchungen von Proben mit nur geringer Menge an $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen konnte die weichere Deltaferritphase ausgenutzt werden. Der Duplexstahl Martensit-Deltaferrit zeigte ein duktileres Verhalten.

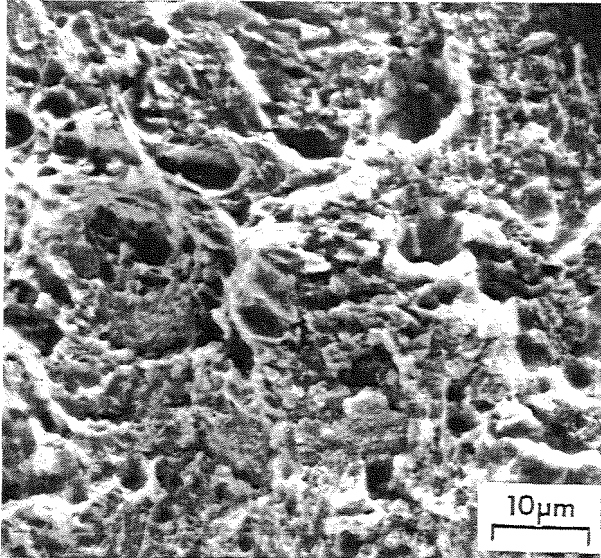


Abb. 3: Wabenstruktur eines transkristallinen Gleitbruches

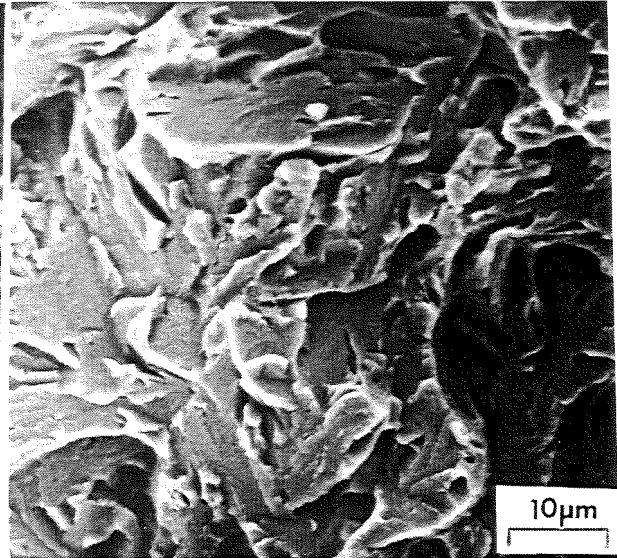


Abb. 4: Spaltflächen eines transkristallinen Trennbruches

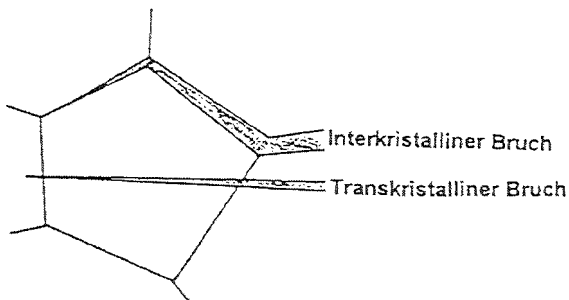


Abb. 5: Schematische Darstellung eines transkristallinen und eines interkristallinen Bruchverlaufs

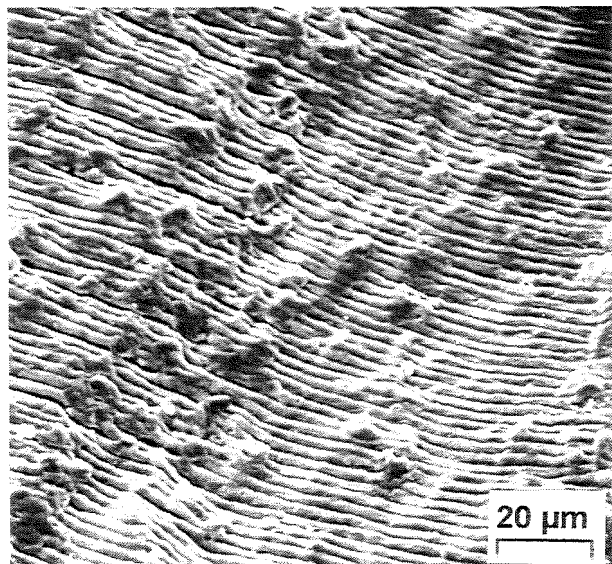


Abb. 6: Schwingungsstreifen eines transkristallinen, duktilen Schwingbruches

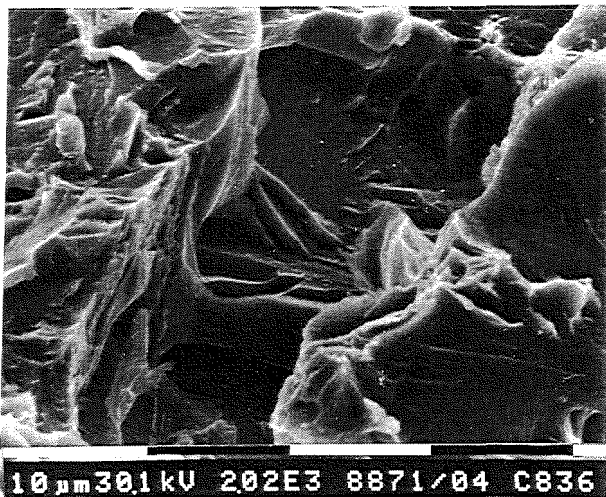


Abb. 7: Spaltflächen im Deltaferrit



Abb. 8: $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen als „Wände“ um den Deltaferrit

3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [9-12]

In der Transmissions- oder Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM) hat man einen apparativen Aufbau vergleichbar dem eines Lichtmikroskops in Durchstrahlung. Statt des sichtbaren Lichtes werden in einem TEM jedoch hochenergetische Elektronen (100-400 keV) verwendet, mit denen eine optische Abbildung analog zur konventionellen Lichtmikroskopie durchgeführt wird. Da die Reichweiten selbst von schnellen Elektronen in Materie sehr klein sind, müssen Präparate mit sehr dünnen (≤ 200 nm) Bereichen hergestellt werden. Präparationsverfahren für verschiedenste Materialklassen (Metalle, Keramiken, Halbleiter) sind etabliert.

Bei Materialien mit unregelmäßiger Atomanordnung (Gläser, amorphe Metalle) hängt der Kontrast lediglich von der Massendichte (Dichte- und/oder Dickenunterschiede) ab. In kristallinen Materialien gibt es zusätzlich noch Beugungskontraste, die durch kohärente Streuung der Elektronen an den regelmäßig angeordneten Atomen zustande kommt. Damit lassen sich Versetzungen und andere Baufehler in Werkstoffen analysieren [9-12].

Geht man von den Beugungskontrasten zur hochauflösenden Abbildung über, indem man mehrere, durch die Probe abgelenkte Elektronenstrahlen miteinander wechselwirken lässt, so erschließt sich der Gitteraufbau bis hinunter zu atomaren Dimensionen. Im Energiebereich von 100-400 keV erreicht man ein laterales Auflösungsvermögen von bis zu 0,16 nm, welches das Studium fast aller Defekte und Strukturen erlaubt [9,13]. Eine weitere Steigerung der Auflösung bis hinunter zu 0,1 nm ist durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung, durch Korrekturlinsen oder durch Elektronenholographie möglich.

Für die hochauflösende Abbildung ist der regelmäßige Aufbau und die Orientierung der Probe in symmetrische Einstrahlrichtungen immer notwendige Voraussetzung. Darüber hinaus bietet jedes TEM auf Knopfdruck die Möglichkeit, in den Beugungsmodus umzuschalten. Hierbei wird nicht das erste vergrößerte Zwischenbild, sondern die Brennebene mit dem darin enthaltenen Beugungsbild vergrößert abgebildet. Damit können Kristallstruktur und Orientierung an Bereichen von wenigen 100 nm bestimmt werden. Fokussiert man den Strahl auf die zu untersuchende Stelle, so kann man von

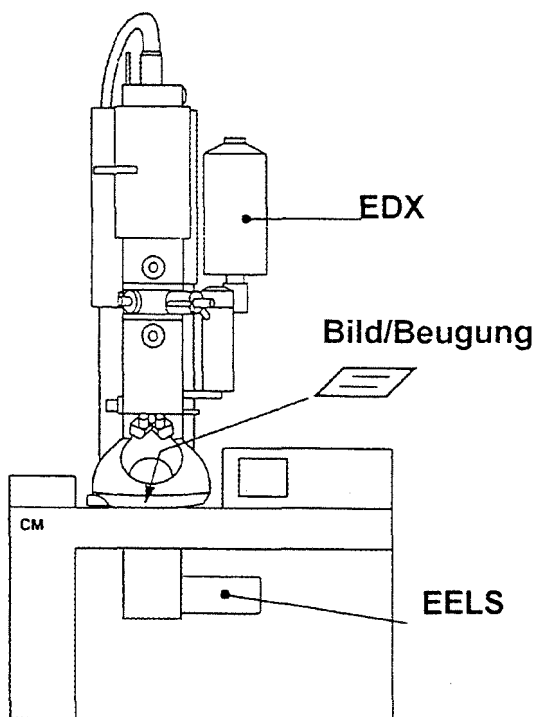


Abb. 9: TEM mit Analytik (Schema)

Strukturen bis in den Nanometerbereich hinein Beugungsbilder aufnehmen, die auch dreidimensionale Informationen über die Kristallstruktur enthalten [14].

Wie am REM steht das EDX-Verfahren auch am TEM zur Verfügung (s. Abb. 9). Da die TEM-Proben - wie erwähnt - sehr dünn sein müssen, ist die laterale Auflösung trotz der sehr hohen Beschleunigungsspannungen um ein Vielfaches besser als im REM und nur noch durch den Strahldurchmesser (bis hinunter zu 1 nm) begrenzt.

Neben der EDX-Analyse gibt es für die TEM auch noch die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS - electron energy loss spectroscopy) [15]. Dabei werden die Elektronen nach dem Durchgang durch die Probe nach ihren Energieverlusten sortiert. Das Spektrometer ist unterhalb des Leuchtschirms angebracht (s. Abb. 9). Findet beim Durchgang eines Elektrons durch die Probe eine Anregung eines Probenatoms statt, verliert das Elektron genau die Energie, die für die Anregung nötig war. Demzufolge sind die Energieverluste charakteristisch für die Atome in der Probe - analog zum EDX. Im Gegensatz zum EDX, welches beim Nachweis leichter Atome immer unempfindlicher wird, hat die Verlustspektroskopie gerade für leichte Elemente ihre Stärke und ist somit zur EDX-Methode eine sinnvolle Ergänzung.

3.1 Gefügeuntersuchungen

Fragestellung/Problem: Bei der Laserbearbeitung (Dr. A. Schüßler, IMF I) einer nahezu stöchiometrischen NiTi-Formgedächtnislegierung [16] wurden über gezielten Abtrag durch lokale Materialverdampfung dreidimensionale Strukturen in die Oberfläche "geschrieben". Metallkundliche Messungen ergaben, daß die Oberfläche nach der Laserbearbeitung eine um den Faktor 2 erhöhte Vickershärte aufwies. Sowohl metallographische Schliffe als auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen konnten das Gefüge der etwa 10 µm dicken Oberflächenschicht nicht aufklären. Röntgenographisch war die Schicht amorph.

Lösung: Es wurde durch einseitiges Elektropolieren eine TEM-Probe derart angefertigt, daß die Präparation ausschließlich von der Rückseite vorgenommen wurde, und die elektronentransparenten Bereiche folglich in der zu untersuchenden Schicht lagen. Abb. 10 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme der Oberflächenschicht. Das Gefüge besteht aus Körnern mit mittleren Durchmessern von etwa 100-150 nm. Ein solches Gefüge ist mit einem Lichtmikroskop nicht mehr auflösbar. Auch im REM erhält man keinen Gefügekontrast, wenn es nicht gelingt, durch ein geeignetes Ätzmittel die Korngrenzen anzuätzen. Das TEM liefert sofort die gewünschte Information. EDX-Analysen und Beugungsaufnahmen dieser Körner ergaben, daß es sich um die stabile Phase Ti_2Ni handelt, die dadurch entsteht, daß beim Materialabtrag durch Laserbeschuß bevorzugt Ni als diejenige Komponente mit dem geringeren Schmelzpunkt verdampft, und somit das verbleibende Material Ti-reicher wird.

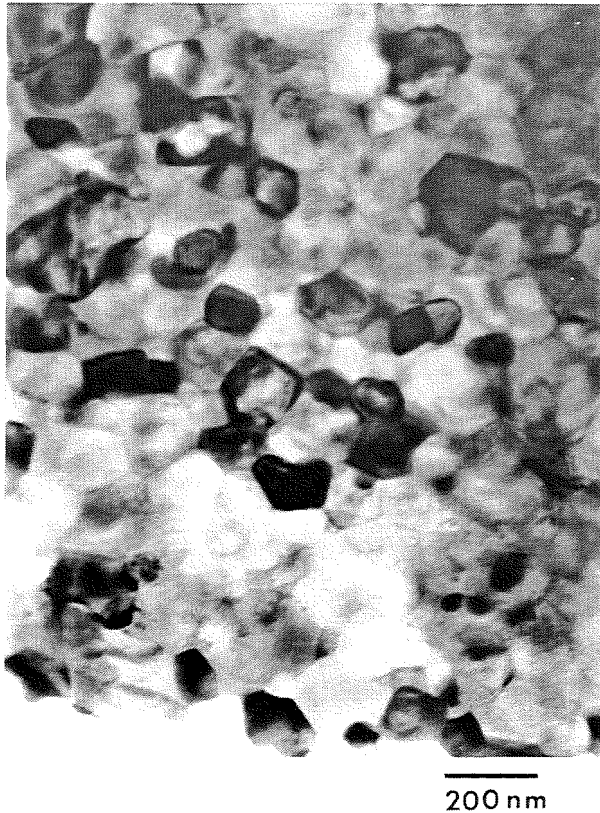


Abb. 10: Ti_2Ni -Gefüge einer laserbearbeiteten Oberflächenschicht auf NiTi

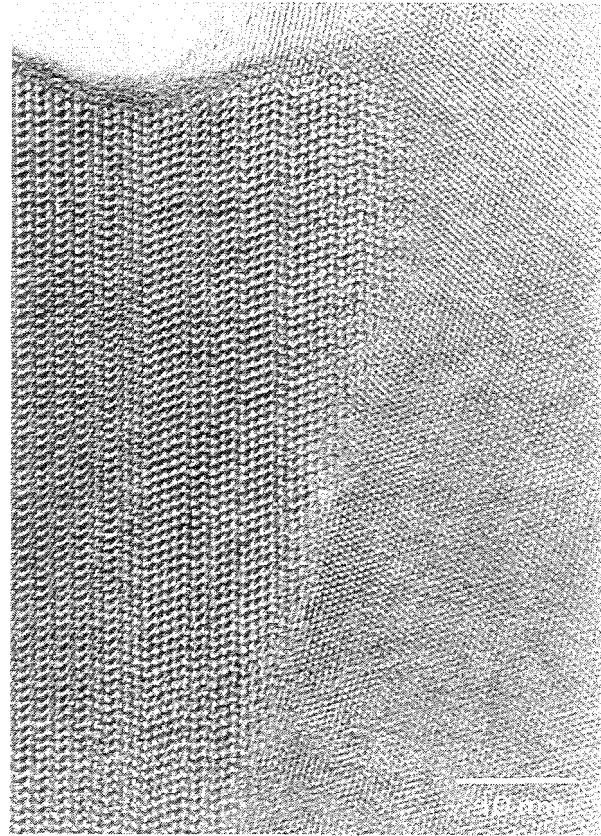


Abb. 11: Hochauflösende Abbildung einer Korngrenze in einem C_{60} -Film

3.2 Strukturuntersuchungen

Fragestellung/Problem: Im INFP des FZK laufen Experimente, verschiedene Fullere-ne als Dünnschichten abzuscheiden. Diese recht neue Kohlenstoffmodifikation der Fullere-ne ist grundlagenphysikalisch hochinteressant und verspricht darüberhinaus zahl-reiche Anwendungen bis hin zur Supraleitung. Im Rahmen einer TEM-Untersuchung sollte mittels hochauflösender Abbildung die Struktur und die Korngröße eines C_{60} -Films aufgeklärt werden, um die optimalen Herstellungsparameter zu finden. Für Röntgenmethoden sind die Korngröße und das Streuvermögen nicht ausreichend.

Lösung: Da Dünnschichten zumal aus leichten Elementen wie Kohlenstoff keiner wei-teren Präparation mehr bedürfen, können sie - auf ein Trägernetzchen aufgebracht - direkt im TEM betrachtet werden. Abb. 11 zeigt eine (Großwinkel-)Korngrenze in einem C_{60} -Film. Die Korngröße beträgt einige 100 nm, was in dem kleinen Aus-schnitt bei der hohen Vergrößerung von Abb. 11 jedoch nicht zu erkennen ist. Statt-dessen sieht man im linken Korn mehrere "Störungen" der Stapelfolge (sogenannte Stapelfehler) der dicht-gepacktesten Ebenen, welche im Bild von oben nach unten verlaufen. Das rechte Korn in Abb. 11 ist derart orientiert, daß Stapelfehler der direk-ten Beobachtung nicht zugänglich sind. Die Korngrenze selber ist dicht und weist keinerlei Facettierungen auf.

3.3 Defektanalyse mittels hochauflösender Abbildung

Fragestellung/Problem: Im IMF I werden durch gerichtete Erstarrung massive Proben aus dem Hochtemperatursupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hergestellt (Dr. Nazaré, IMF I). Die gemessenen kritischen Stromdichten im Magnetfeld weisen dabei sehr hohe Werte auf. Gesucht wurden Defekte mit Dimensionen im atomaren Bereich, die durch Fluß"pinning" ein frühes Eindringen von Magnetfeldlinien in den Supraleiter und damit den Zusammenbruch der Supraleitung verhindern. Lediglich abbildende Verfahren mit atomarer Auflösung wie die hochauflösende TEM sind hierbei erfolgversprechend anwendbar.

Lösung: Abb. 12 zeigt in zwei Teilbildern dieselbe Probenstelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in [010]-Orientierung. Zwischen beiden Bildern wurde nur der Fokus der Objektivlinse verändert. Dadurch werden jeweils andere strukturelle Details abgebildet. An den mit weißen Pfeilen in (a) markierten Stellen haben die BaO-Ebenen einen größeren Abstand voneinander als in der ungestörten Struktur. Der offene schwarze Pfeil deutet hin auf eine Stelle, an welcher diese Aufweitung gerade stattfindet: oberhalb des Pfeiles ist der Abstand beider Reihen normal, unten aufgeweitet. Betrachtet man das Teilbild (b), so erkennt man, daß an diesen besagten Stellen statt einer CuO-Ebene, wie es der perfekten Struktur entspräche, plötzlich zwei, zueinander versetzte CuO-Ebenen vorliegen, also lokal eine zusätzliche CuO-Ebene eingeschoben ist. Man könnte auch sagen, lokal liegt die Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ vor. Diese atomaren Defekte mit ihren Verzerrungsfeldern, vor allem an den Aufweitungsstellen (siehe schwarzer Pfeil), könnten die für das oben erwähnte Fluß"pinning" verantwortlichen Gitterbaufehler auf atomarem Niveau sein.

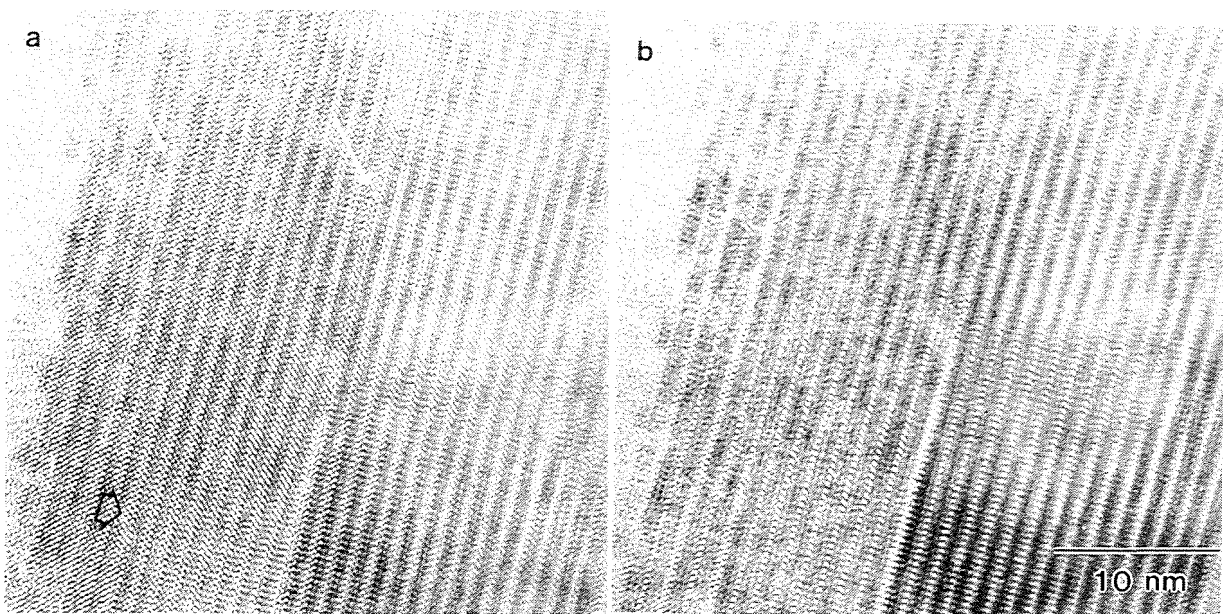


Abb. 12: Dieselbe Probenstelle von YBaCuO in [010]-Orientierung: Teilbild (a) zeigt die BaO-Ebenen, (b) die CuO-Ebenen; die Pfeile markieren Stellen mit Defekten. Für Details siehe Text.

3.4 Struktur- und Phasenanalyse

Fragestellung: Bei der Herstellung von dünnen (7-10 μm) NiTi-Filmen mit Formgedächtniseffekt(en) müssen zur Optimierung der Eigenschaften einige Parameter des Magnetron-Sputterverfahrens und der anschließenden Wärmebehandlungen systematisch variiert werden [17]. Mit Röntgenverfahren lassen sich zwar die vorhandenen Phasen bei ausreichender Korngröße nachweisen, aber direkte Informationen über Korngrößen, Häufigkeiten der auftretenden Phasen und deren chemische Zusammensetzung lassen sich nur mit analytischen und abbildenden Verfahren mit Ortsauflösungen im Submikrometerbereich ermitteln.

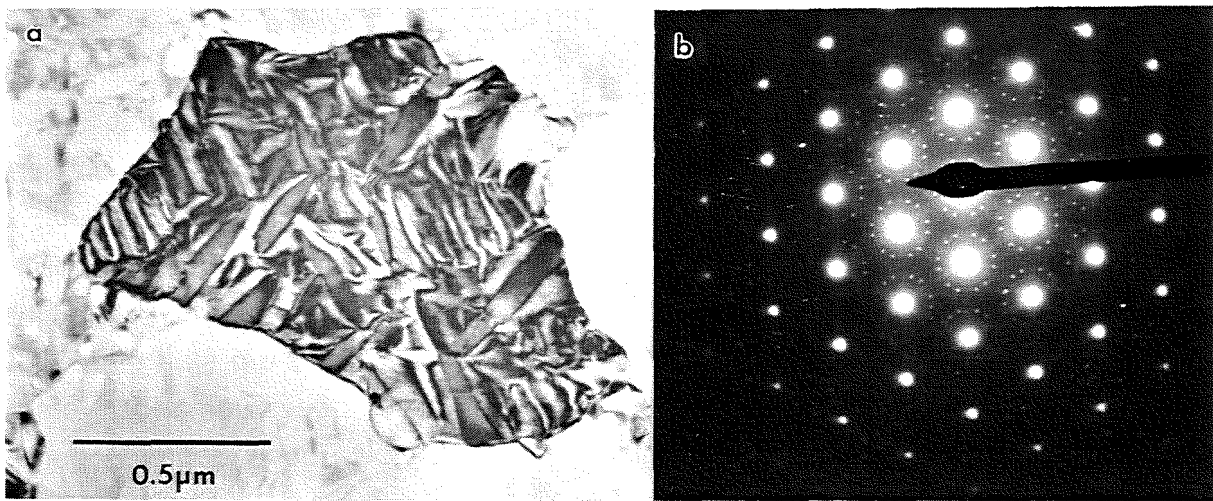


Abb. 13: Hellfeldbild (a) und Beugungsaufnahme (b) eines NiTi-Korns in B2-Struktur; die im Bild als längliche Ausscheidungen zu erkennende Phase Ni_4Ti_3 taucht in (b) als Satellitreflexe um die hexagonal angeordneten B2-Struktur-Reflexe auf.

Lösung: Im TEM können die Dünnsfilme direkt mit nur geringem Präparationsaufwand betrachtet werden. Abb. 13(a) zeigt ein NiTi-Korn in B2-Struktur (Ordnungsgitter; kubisch raumzentriert) nahe der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung und in (b) das dazugehörige Beugungsbild in exakter $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Die mittlere Korngröße im gesamten Dünnsfilm beträgt etwa 1 μm . Die benachbarten Körner in Abb. 13(a) sind anders orientiert und deswegen kaum zu erkennen. Alle Körner enthalten die Ausscheidungsphase Ni_4Ti_3 aufgrund eines leichten Ni-Überschusses der Filme, was mit EDX-Analysen und Beugungsexperimenten bestätigt wurde; diese Ausscheidungsphase führt zu den feinen Satellitreflexen um die hexagonal angeordneten Beugungsreflexe der B2-Struktur in (b). Aus Aufnahmen wie in Abb. 13(b) kann man entnehmen, daß sich die Ausscheidungsphase orientiert in der Matrix gebildet hat und nicht statistisch verteilte, zufällige Orientierungen annimmt.

3.5 Nachweis von Sauerstoff in Ti_2Ni -Ausscheidungen in NiTi

Fragestellung/Problem: Bei den NiTi-Formgedächtnislegierungen spielt die Verunreinigung Sauerstoff eine wichtige Rolle. Ein zu hoher Sauerstoffgehalt kann die Umwandlungstemperaturen des Formgedächtniseffektes soweit herabsenken, daß

eine Anwendungsmöglichkeit bei Raumtemperatur ausgeschlossen ist. Das geschieht dadurch, daß der Sauerstoff die Bildung einer Ti-reichen Ausscheidungsphase begünstigt, die die Stöchiometrie der Matrix Ni-reicher werden läßt, was zur genannten Absenkung der Umwandlungstemperaturen führt. Deswegen ist es wichtig, den Sauerstoffgehalt genau zu kennen. Naßchemische Analyseverfahren ermitteln jedoch nur die Gesamtkonzentration an Sauerstoff in einer (mindestens 100 mg) Probe. Durch Formgebung der Legierung (Walzen) bei erhöhten Temperaturen gelangt Sauerstoff in die Legierung, der sich aber anders verhält wie Sauerstoff, der bereits beim Erschmelzen der Legierung in diese (unbeabsichtigt) hineingelangt. Deswegen ist ein ortsauflösender Nachweis des Sauerstoffs vonnöten.

Lösung: Mit EELS an TEM-Proben aus NiTi konnte nachgewiesen werden, daß nur ein Teil des integralen Sauerstoffgehaltes in der sauerstoffstabilisierten Ausscheidungsphase gebunden ist. Dazu wurden EELS-Spektren dieser Ausscheidungsphase im Vergleich zur umgebenden Matrix aufgenommen.

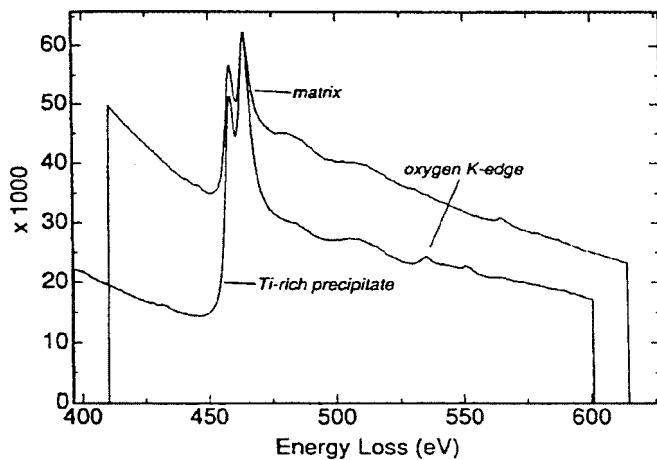


Abb. 14: EELS-Spektren einer Ti-reichen Ausscheidung und der umgebenden Matrix: Sauerstoffkante bei der Ausscheidung deutlich sichtbar.

phase im Vergleich zur umgebenden Matrix aufgenommen. Abb. 14 zeigt zwei Spektren einer Ti-reichen Ausscheidung und der Matrix übereinander gelegt. Dabei ist die Intensität (Anzahl der Elektronen eines bestimmten Energieverlustes) über dem Energieverlust aufgetragen. Im Bereich der Sauerstoff-K-Kante (bei 532 eV) erkennt man im Spektrum der Ti-reichen Ausscheidung einen

deutlichen Peak. Eine Bestimmung der Volumenkonzentration dieser Ausscheidungen in der NiTi-Legierung ergab, daß nur etwa ein Drittel des Sauerstoffs in diesen Ausscheidungen gebunden ist und somit die Stöchiometrie beeinflusst. Der Rest sitzt im Zwischengitter und ist für die Formgedächtniseigenschaften unkritisch.

4. Rastersondenmikroskopie (SXM)

Die Rastertunnelmikroskopie (STM - scanning tunneling microscopy) [18,19] ist unter den als Rastersondenmikroskopie-Methoden (SXM - scanning X microscopy; X steht für die Art der detektierten Wechselwirkung) zusammengefaßten Techniken [20] die einzige, bei der Elektronen bzw. elektrische Ströme als detektiertes Signal verwendet werden, und die somit unter die Rubrik "elektronenmikroskopische Verfahren" fällt. Eine Wolframspitze wird dabei so nahe an eine leitende Oberfläche

(eines Metalls oder eines hochdotierten Halbleiters) herangeführt, daß die Elektronen der Spitze bei einer angelegten Spannung in die Probe "tunneln" können (oder umgekehrt bei entgegengerichteter Spannung). Rastert man nun über die Oberfläche und hält z.B. den Tunnelstrom konstant ("Konstantstrom-Betrieb"), so erhält man ein Bild der Oberflächentopographie der Probe. Darüberhinaus liefert die STM auch Aussagen über die lokale elektronische Struktur der Oberflächen, wobei die beiden Informationen - Topographie und elektronische Struktur - im allgemeinen nicht getrennt voneinander erhalten werden können. Um die Sauberkeit der zu untersuchenden Oberflächen zu gewährleisten, arbeitet man im STM häufig unter UHV-Bedingungen. Bei geeigneten Materialien werden Untersuchungen auch an Luft oder in Flüssigkeiten durchgeführt, jedoch nur mit geringerer Ortsauflösungen. Die anderen, aus der STM abgeleiteten Techniken wie Rasterkraftmikroskopie (SFM - scanning force microscopy), magnetische Kraftmikroskopie (MFM - magnetic force microscopy), nahfeldakustische Rastermikroskopie (SNAM scanning near-field acoustic microscopy) und Rasternahfeldoptische Mikroskopie (SNOM - scanning near-field optical microscopy) haben die Untersuchung nichtleitender und magnetischer Materialien erschlossen. Alle diese Techniken bieten die Möglichkeit der berührungslosen Messung und sind somit auch für die Praxis interessant [20].

Literatur

- [1] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy* (Springer, Berlin 1985)
- [2] P.F. Schmidt u.a., *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Reihe Kontakt & Studium, Bd. 444 (expert verlag, Renningen-Malmsheim 1994)
- [3] S.J.B. Reed, *Electron Microprobe Analysis* (University Press, Cambridge 1975)
- [4] L. Engel, H. Klingele, *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschäden* (Carl Hanser Verlag, München 1982)
- [5] G. Lange, *Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle* (DGM, 1983)
- [6] VDEh, DVM, DGM: *Riß- und Brucherscheinungen bei metallischen Werkstoffen* (Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1983)
- [7] E. Materna-Morris, *Scanning Microscopy* 4 (1990) 287-296.
- [8] E. Materna-Morris und H. Finkler, *Prakt. Metallogr.*30 (1993), 441.
- [9] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (Springer, Berlin 1989)
- [10] P. Hirsch u.a., *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Butterworths, London 1965)
- [11] M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie* (Vieweg, Braunschweig 1970)
- [12] E. Hornbogen, *Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe* (Chemie, Weinheim 1971)
- [13] J.C.H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy* (Oxford University Press, London 1988)
- [14] J.C.H. Spence u. J.M. Zuo, *Electron Microdiffraction* (Plenum Press, New York 1992)
- [15] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York 1986)
- [16] K.D. Skrobanek und A. Schüßler, *LASER MAGAZIN* 2-3/94, 58 (1994)
- [17] P. Schloßmacher und S. Kirchner, *Proc. ICEM* 13, Paris (1994), 715-716
- [18] C. Hamann und M. Hietschold, *Rastertunnelmikroskopie* (Akademie-Verlag 1991)
- [19] G. Binnig und H. Rohrer, *Phys. Bl.* 43 (1987), 282-290
- [20] H. Fuchs, *Phys. Bl.* 50 (1994), 837-843

QUANTITATIVE RÖNTGENMIKROANALYSE VON PVC-SCHICHTEN FÜR DIE MIKROSYSTEMTECHNIK

H.Kleykamp

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung I, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Röntgenmikrosonde als elementanalytisches Gerät zur Untersuchung fester Materie in Bereichen mit einer lateralen und einer Tiefenauflösung von etwa 1 μm wird vorgestellt. Die Leistungsfähigkeit der wellenlängendispersiven Analyse mit Kristallspektrometern unter Verwendung von synthetischen Kristallen wird insbesondere für die quantitative Bestimmung der leichten Elemente B, C, N und O demonstriert. Das spektrale Auflösungsvermögen liegt zwischen 3 eV (Cr $K\alpha$) und 15 eV (O $K\alpha$); die Nachweisgrenze beträgt 0,01 Massen-%. Es wird gezeigt, daß PVD-gesputterte Schichten in einer Dicke von einigen μm mit hoher Genauigkeit analysiert werden können und diese Ergebnisse eine unverzichtbare Rückkopplung mit dem Sputterprozeß mit Hinblick auf eine Optimierung der Targetzusammensetzung haben.

Schlüsselworte: Röntgenmikrosonde, quantitative Analyse, PVD-Schichten

Die Elementanalyse fester Stoffe mit der Röntgenmikrosonde beruht auf der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe und der Emission von Röntgenstrahlung [1,2]. Das diesem Prinzip zugrunde liegende Gerät besteht aus einer elektronenoptischen Strahlerzeugungseinheit und einer röntgenoptischen Analyseinheit, mit der die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probenoberfläche entstehende charakteristische Röntgenstrahlung nach Wellenlänge bzw. Energie und nach Intensität analysiert wird. Ein wesentliches Hilfsmittel ist ein lichtoptisches Mikroskop, mit dem die Probe während der Analyse beobachtet werden kann (Abb. 1). Die Röntgenmikrosonde gehört zu den mikroereichsanalytischen Geräten mit einem Lateral-Auflösungsvermögen im μm -Bereich, jedoch nicht zu den oberflächenspezifischen Geräten (Abb. 2). Lateral- und Tiefenauflösung liegen bei etwa 1 μm . Quantitative Analysen von Volumina in dieser Größenordnung sind möglich, weil die erzeugte Röntgenstrahlung aus diesem Tiefenbereich der Probe austritt. Der absorbierte Anteil des Primär-

elektronenstrahls kann eine Röntgenemission oder eine Augerelektronenemission hervorrufen. Die Fluoreszenzausbeute w bei der Röntgenemission ist von der Ordnungszahl für nicht zu großes Z in der Form Z^4 abhängig, so daß bei leichten Elementen die Fluoreszenzausbeute $1-w$ bei der Augerelektronenemission bevorzugt ist. Da die Röntgenquantbildung aber der Primärelektronenanregung ($\sim e^{-z}$) und der Fluoreszenzausbeute proportional ist, durchläuft die Röntgenquantproduktion bei Sauerstoff ein Maximum, so daß dieses Element besonders gut analysierbar ist (Abb. 3). Die Analyse ist möglich im Elementbereich von Beryllium ($Z = 4$) bis zu den Transuranen und wird für leichte Elemente problemlos wellenlängendispersiv mit einem Kristallspektrometer durchgeführt (Abb. 4). Für schwere Elemente ist eine quantitative Analyse jedoch auch energiedispersiv mit einem Si(Li)-Detektor möglich. Das spektrale Auflösungsvermögen als weiteres Leistungskriterium ist bei der wellenlängendispersiven Analyse, z. B. von Mangan, mit einer Halbwertsbreite der $K\alpha$ -Linie von 4 eV der energiedispersiven Analyse mit 150 eV weit überlegen (Abb. 5). Bei der Analyse leichter Elemente, z. B. Sauerstoff, mit dem Kristall eines Salzes einer Fettsäure (z.B. Bleistearat, $2d = 10$ nm) liegt das spektrale Auflösungsvermögen bei 15 eV. Die organischen Kristalle mit einem $2d$ -Wert zwischen 10 und 15 nm sind in der letzten Zeit durch synthetische Vielschichtkristalle, z. B. Ni-C, abgelöst worden, in denen die C-Schichten wie ein $2d$ -Gitterabstand zu den alternierend aufgedampften monomolekularen Ni-Schichten wirken. Der Vorteil dieser Kristalle besteht darin, daß Linien höherer Ordnung von schweren Elementen in einer Probe unterdrückt werden und die Analyse leichter Elemente nicht stören (Abb. 6). Ein weiterer Vorteil dieser Kristalle liegt in der hohen Nutzimpulsausbeute, der durch eine leicht erhöhte Untergrundimpulsausbeute nur geringfügig gemindert wird. Maßgebend für die Nachweisgrenze ist die Grenzkonzentration C_{gi} des Elements i in einer Probe, die gegeben ist durch $C_{gi} = [2\sqrt{2B/(P-B)}] \cdot C_{oi}$. Dabei sind P die Gesamtimpulse pro Meßzeit, B die Untergrundimpulse pro Meßzeit und C_{oi} die bekannte Konzentration des Elements i in der Probe. Diese rechnerisch bestimmte Nachweisgrenze liegt bei sorgfältiger Messung mit optimierter Spannung zwischen 10 und 15 kV des anregenden Elektronenstrahls bei 0,01 Massen-%.

Die wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse ist trotz der Neuentwicklung von Geräten, die andere elementspezifische Signale als Röntgenquanten verarbeiten, auch heute noch die leistungsfähigste Methode zum quantitativen Nachweis der Elemente (auch der leichten) in Mikrometerbereichen mit Hinblick auf Genauigkeit und Nachweisgrenze [3]. Die quantitative Analyse einer Phase erfordert jedoch einen vollständigen Satz von geeigneten Standards für alle Komponenten und ein gutes Korrekturprogramm zur Konversion der gemessenen relati-

ven Intensitäten der Komponenten in Probe und Standard in Massenkonzentrationen. Die Standards brauchen nicht Elemente zu sein, sondern können mit der zu analysierenden Komponente als beliebige Verbindungen bekannter Zusammensetzung vorliegen. Als Voraussetzung für einen geeigneten Standard sind zu nennen: vollkommene Homogenität; 100 %ige Dichte, weil Poren i. a. die Impulsausbeute verringern; Oxidationsunempfindlichkeit, weil eine oberflächliche Oxidschicht die Impulsausbeute verringert; ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Nichtleitende Proben werden mit Kohlenstoff oder Gold in einer Dicke von etwa 20 nm bedampft. Damit ist bei der Analyse leichter Elemente ein Intensitätsverlust von etwa 10 % verbunden. Um die quantitative Analyse fehlerfrei durchführen zu können, müssen Standard und Probe unter gleichen Bedingungen bedampft werden. Die Konversion aller gemessenen, relativen Intensitäten der Komponenten in Massenkonzentrationen kann nur iterativ erfolgen und wird mit einer sogenannten ZAF-Korrektur, aus der sich in letzter Zeit eine verbesserte $\phi\rho Z$ -Korrektur entwickelt hat, durchgeführt. Der physikalische Hintergrund für die Korrektur liegt im höheren Rückstreuvermögen der Primärelektronen und im stärkeren Abbremsvermögen der absorbierten Elektronen in den schwereren Elementen (Ordnungszahlkorrektur Z), in den unterschiedlichen Massenabsorptionskoeffizienten der jeweiligen Strahlung in den verschiedenen Komponenten der analysierten Phase (Absorptionskorrektur A) und in der möglichen Sekundärfluoreszenz, zu der ein Element höherer Ordnungszahl ein Element niedrigerer Ordnungszahl anregt (Nickel regt z. B. Eisen in einer Fe-Ni-Legierung an, Fluoreszenzkorrektur F). Die Einzeleinflüsse im Korrekturverfahren sind schematisch in Abb. 7 dargestellt.

Für die Entwicklung von schichtförmigen Hochtemperatursupraleitern, wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, sowie von magnetostriktiven, piezoelektrischen und Formgedächtnislegierungen für Aktoren in der Mikrosystemtechnik, aber auch zur härtesteigernden Oberflächenbeschichtung von Bauteilen wird im IMF I das Sputter-Verfahren durch "physical vapour deposition" (PVD) eingesetzt, in dem durch Argon-Ionenabtrag von einem Target Schichten auf einen Träger in einer Dicke von einigen μm hergestellt werden. Die gewünschte Zusammensetzung der Schicht wird aus einem Target identischer Zusammensetzung, aber auch aus rotierenden Elementtargets mit unterschiedlichem Anteil der Komponenten unter verschiedenen Bedingungen, wie Spannung, Partialdruck und Bias, hergestellt. Ein Beispiel für die Genauigkeit der Analyse einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Schicht ergibt sich aus Tab. 1. Die Geräteparameter sind $\alpha = 40^\circ$ und $U = 15 \text{ kV}$; es sind die gemessenen Röntgenemissionslinien, die verwendeten Standards und die Massenkonzentrationen angegeben. Deren Summe wird nicht auf 100 % normiert, so

daß die tatsächliche Summe ein Indikator für die Qualität des Ergebnisses ist. Beim Hochfrequenzsputtern mit verschiedenen Bias-Spannungen wurde zunächst festgestellt, daß die Summe der Massenkonzentrationen niedriger als 100 % ist. Die Differenz beruht auf dem implantierten Argon. Dieses Element wird quantitativ mitbestimmt. Abb. 8 zeigt die Argon-Konzentration in gesputterten Ti(C,N)-SiC-Schichten, die bei hohen Bias-Spannungen bis zu 6 At. % betragen kann. Ein weiteres Beispiel aus der Entwicklung von (Ti, Sn)O₂-Sensorschichten in Tab. 2 zeigt, daß bei Verwendung von TiO₂-SnO₂-Targets die Zusammensetzung der Schicht von der Zusammensetzung des Targets, aber auch von der Position innerhalb der gesputterten Schicht von etwa 120 mm Durchmesser abhängt. Die Analyseergebnisse der Schichten haben eine unmittelbare Bedeutung für den Sputterprozeß, weil bei einer Abweichung von der gewünschten Zusammensetzung der Herstellungsprozeß geändert werden muß.

Literatur

- [1] O. Brümmer, Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980
- [2] K.F.J. Heinrich, Electron Beam X-ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981
- [3] H. Kleykamp, Röntgenmikroanalyse leichter Elemente in keramischen Werkstoffen mit einem PbSt-Hochleistungs- und einem Ni-C-Vielschicht-Kristall, in Beitr. Elektronenmikrosk. Direktabb. Oberfl. 22 (1989) 133 - 138

Tab. 1: Quantitative Analyse einer kristallinen Y-Ba-Cu-O-PVD-Schicht mit verschiedenen Korrekturprogrammen und Standards.

Element Linie	Y L α	Ba L α	Cu K α	O K α	Σ -	Korrekturprogramm
Standard	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	BaTiO ₃	Cu	UO ₂	-	-
Konz. in Massen %	14,4 14,2	43,7 42,7	26,8 26,1	14,9 12,3	99,8 95,3	ZAF $\phi\rho z$
Standard	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	BaTiO ₃	Cu	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	-	-
Konz. in Massen %	14,4 14,4	43,2 42,9	26,8 26,7	15,5 16,2	100,0 100,2*	ZAF $\phi\rho z$

tetr. YBa₂Cu₃O₆: 13,7 % Y, 42,2 % Ba, 29,3 % Cu, 14,8 % O
 orth. YBa₂Cu₃O₇: 13,3 % Y, 41,2 % Ba, 28,6 % Cu, 16,8 % O
 * Summenformel: (Y, Ba, Cu)₆O_{6,8}

Tab. 2: Quantitative Analyse einer amorphen (Sn, Ti)O₂-PVD-Schicht auf einem SiO₂-Substrat in Abhängigkeit von der Position der Schicht.

Position	Konzentration in Massen-%					
	Sn	Ti	O	Si	Σ	O/(Sn+Ti)
1	79,1	0	21,2	0,02	100,3	1,99
2	76,0	2,1	21,6	0,04	99,7	1,98
3	71,0	4,6	24,7	0	100,3	2,21
4	58,9	11,3	28,8	0,7	99,7	2,45

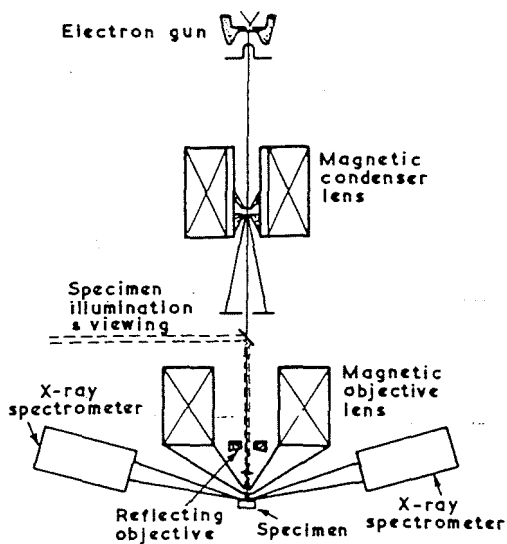


Abb. 1: Grundelemente der Röntgenmikrosonde: Elektronen-, Röntgen- und Lichtoptik (nach Castaing).

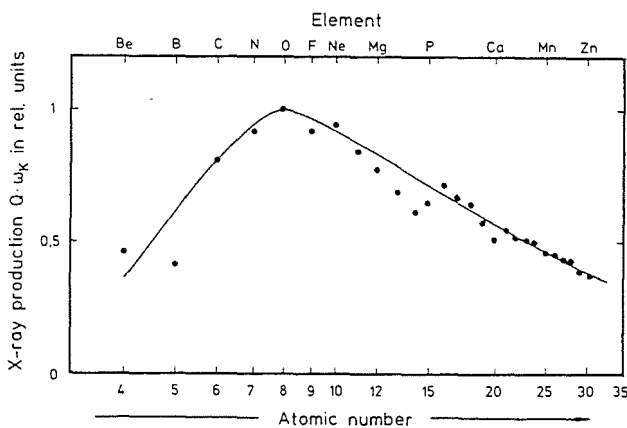


Abb. 3: Relative Röntgenquantbildung als Produkt der Primärelektronenanregung und Fluoreszenzausbeute der Röntgenemission in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elements.

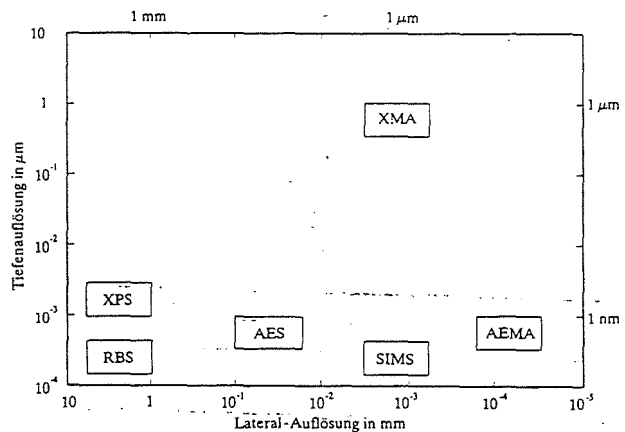


Abb. 2: Lateral- und Tiefenauflösung elementanalytischer Verfahren.

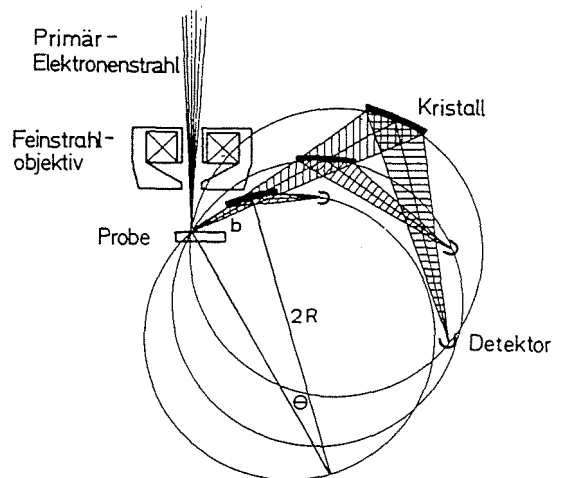


Abb. 4: Prinzip des Linearspektrometers: Probe, Kristall und Zählrohr müssen für jede Röntgenemissionslinie auf dem Rowland-Kreis liegen.

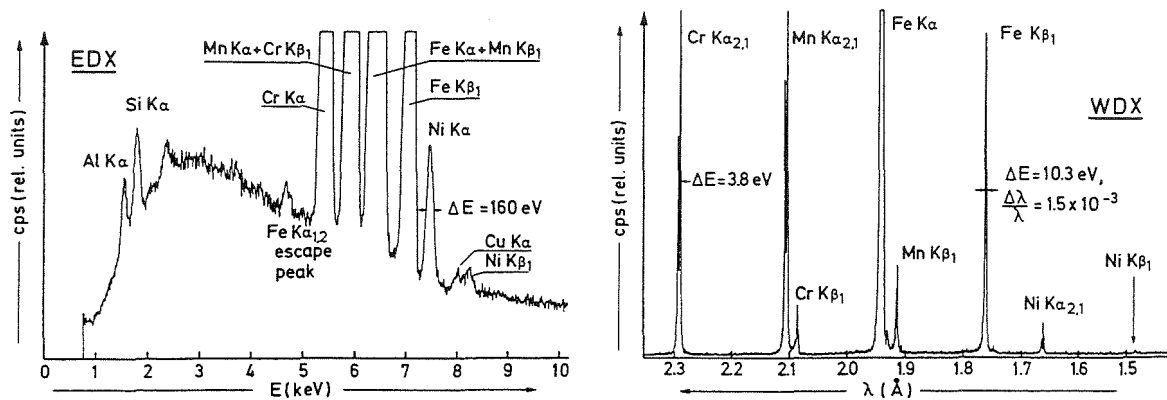


Abb. 5: Energie- und wellenlängendispersives Röntgenspektrum des Manganstahls 1.4451 MnCr 1810.

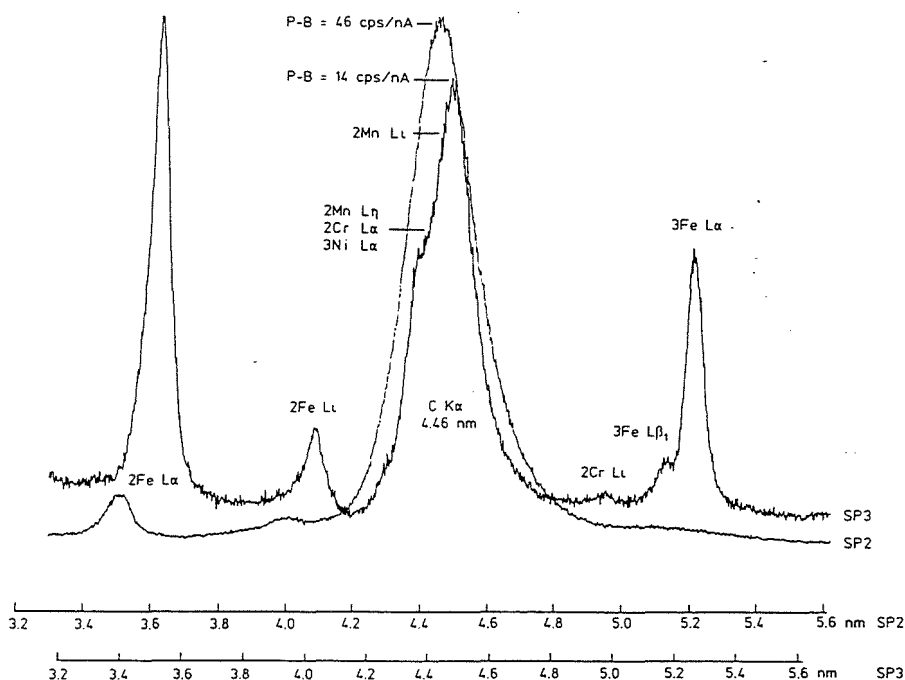


Abb. 6: Wellenlängendispersives Röntgenspektrum des austenitischen Stahls 1.4988 im Bereich der C K α -Linie, Vergleich zwischen dem Bleistearat-Kristall (SP3) und dem Ni-C-Vielschichtkristall (SP2).

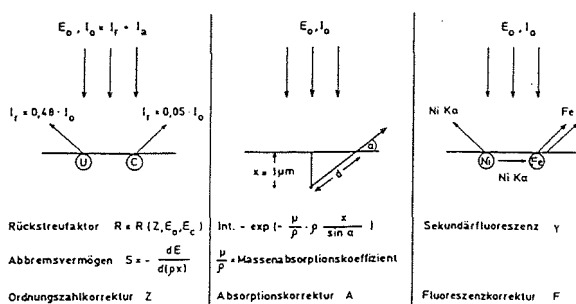


Abb. 7: Physikalischer Hintergrund für die ZAF-Korrektur bei der quantitativen Analyse mit der Röntgenmikrosonde.

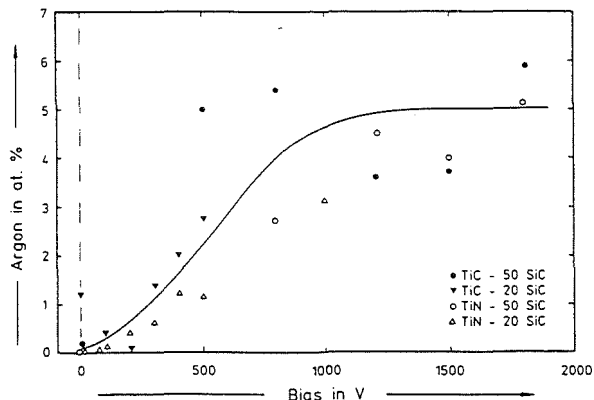


Abb. 8: Argon-Konzentration in HF-PVD-gesputterten Ti(C, N)-SiC-Schichten in Abhängigkeit von der Bias-Spannung.

PHOTOTHERMISCHE ANALYSE VON METALLOBERFLÄCHEN NACH ATMOSPHERISCHER KORROSION

Werner Faubel

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung: Photothermische Oberflächenprüfverfahren stellen eine dreidimensionale Untersuchungsmethode von Feststoffen dar. Ihr Prinzip beruht auf einer periodischen Bestrahlung einer Prüfoberfläche mit Licht und der Auswertung der dadurch in den oberflächennächsten Schichten erzeugten Wärmesignale. So können Tiefeninformationen zwischen 0.1 µm und ca. 1 mm Schichtdicke und Informationen über die Materialbeschaffenheit der Oberfläche, wie z.B. Änderungen der Schichtdicke, aber auch Risse, Einschlüsse, Delaminationen, Temperaturleitwerte und Absorptionen zerstörungs- und berührungsfrei gemessen werden. Als ein Beispiel dafür werden die photothermischen und photoakustischen Untersuchungen der patinierten Kupferdachziegel des Rathauses von Stockholm (Schweden) präsentiert. Die Messungen der thermischen Diffusivitäten und Schichtdicken erlauben sowohl für die äußere als auch für die innere Seiten der Ziegel Aussagen über die Morphologie und die Mikrostruktur von Einschlüssen, die im Laufe der Jahrzehnte unter dem Einfluß der Umweltatmosphäre als grüne dünne Korrosionsschichten entstanden sind.

Schlüsselwörter: Photothermische Verfahren, Photoakustik, Mirageeffekt, Oberflächenprüfung, Tiefen- und laterale Profile.

Einleitung

Das photothermische Meßprinzip ist außerordentlich einfach und beruht auf der thermischen Umsetzung von Licht, Laser oder konventionellen Lampen, durch die zu untersuchende Substanz. Die Absorption von Strahlung erhöht die innere Energie eines Moleküls. Der absorbierte Energieanteil wird zum größten Teil in Form von potentieller Energie zur Anhebung eines Valenzelektrons in einen energetisch höheren Zustand verbraucht. Im Falle strahlungsloser Desaktivierung verwandelt sich dieser Energiebetrag in kinetische Energie und verteilt sich auf alle Freiheitsgrade der Rotation, Schwingung und Translation des Moleküls, wobei die Anteile der Rotations- und Schwingungsenergien häufig vernachlässigbar sind. Entscheidend ist allein der Translationsanteil. Diese Anregungsenergie wird über strahlungslose Relaxation durch Stöße 2. Art auf die Umgebung eines Moleküls – dies kann ein Feststoff, ein Gas oder ein Lösungsmittel sein – übertragen und führt zu einer Temperaturerhöhung, die mit geeigneten Temperatursensoren nachgewiesen werden.

An dieser Stelle soll auf die Photothermische Ablenkung (engl. Photothermal Deflection Spectroscopy PDS) und die Fast Fourier Infrarot/Photoakustische Spektroskopie FTIR/PAS näher eingegangen werden. Sie sind ein Beispiel für das Potential, das die neu entwickelten thermischen Techniken zur zerstörungsfreien und berührunglosen, dreidimensionalen Oberflächenprüfung von Feststoffen – in diesem Fall der Patina auf dem Kupferdach des Rathauses von Stockholm – Schweden – beitragen können.

Im allgemeinen werden heute sehr moderne Analysemethoden verwendet, wie z.B. Auger-elektronen-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, Röntgenbeugung etc. Allerdings mit dem Nachteil, daß diese Verfahren meist mehr chemische und mineralogische Daten liefern, als Informationen über die makrophysikalischen Eigenschaften der Patina. Hinzu kommt noch, daß sie recht teuer sind und lediglich im Laboratorium verwendet werden können. Wünschenswert ist eine kostengünstige und zerstörungsfreie Analysemethode, die auch am Objekt selbst, d.h. „on site“, eingesetzt werden kann.

Eine mögliche Lösung dieses Problems stellen die photothermischen Verfahren dar. Die Ursprünge gehen auf A.G.Bell zurück, der bereits 1881 [1] den photoakustischen Effekte entdeckte und hörbar machte. Nach fast hundertjähriger Pause erlebte die Photoakustik eine Renaissance durch Rosencwaig [2], und inzwischen gibt es ca. 15 verschiedene Methoden, die sich prinzipiell durch ihre unterschiedlichen Detektionsverfahren unterscheiden.

Prinzip der photothermischen Ablenkung

Die photothermische Ablenkung an Feststoffen wurde 1980 von Boccara [1] entdeckt und als „Mirageeffekt“ (franz. mirage = Fata Morgana) bezeichnet. Abb.1 verdeutlicht in einem schematischen Diagramm das physikalische Prinzip der photothermischen Ablenkung: Ein modulierter Anregungs- (Pump-) Laserstrahl wird an der Oberfläche absorbiert und bewirkt somit periodische Erwärmung einer Probe. Die Wärme breitet sich in die Probe hinein aus und diffundiert wiederum zur Oberfläche zurück, wobei sie auf das angrenzende Gas (hier Luft) übertragen wird. Dies bewirkt eine periodische Variation des Brechungsindex n der Luft. Diese lokale, temperaturabhängige Dichteoszillation der Luft wird durch einen Meßstrahl (Probekaser) nachgewiesen, der oberhalb der Probenoberfläche durch die erwärmte Region hindurchstreicht. Die infolge des Brechungsindex-Gradienten der überstehenden Luft bewirkten, periodischen Ablenkungen des Probestrahls werden mit einem positionsempfindlichen, optischen Detektor nachgewiesen. Der Ablenkungswinkel Φ des Detektionsstrahls läßt sich durch folgende mathematische Gleichung beschreiben :

$$\Phi = \int_p (1/n) (dn/dT) \nabla T_g dl$$

wobei dn/dT der Temperaturgradient des Brechungsindex, T_g die periodische Temperaturverteilung in der Luft, P die Weglänge des Probestrahls und dl der inkrementale Abstand entlang P ist. Meistens ist diese Ablenkung nicht größer als einige Milliradianen. Da die Temperaturänderungen recht klein sind, kann der Ausdruck dn/ndT in erster Näherung als konstant angesehen und somit aus dem Integral herausgenommen werden. Die Ablenkung Φ läßt sich in zwei Komponenten zerlegen, Φ_n senkrecht zur Probenoberfläche und Φ_t parallel zur Probenoberfläche. Für Messungen in der Nähe der Oberfläche gilt [4] :

$$\Phi_n \propto \text{gewichteter Mittelwert von } T \text{ entlang von } P$$

$$\Phi_t \propto \text{gewichteter Mittelwert von } (\delta T/\delta y) \text{ entlang von } P$$

Da die senkrechte Komponente Φ_n sensitiv zur Oberflächentemperatur ist, zeigt sie thermische Diskontinuitäten auf, das sind: Coatings, Delaminationen und Einschlüsse mit lateralen Dimensionen, die groß genug sind, um die Hitzeausdehnung in das Material vertikal zur Oberfläche zu stören. Die transversale Komponente Φ_t ist sensitiv zum lateralen Wärmefluß und weist somit auf vertikale oder nahezu vertikale thermische Grenzflächen, wie z.B. Risse oder rissartige Störstellen hin. Ein weiterer, vielleicht sogar der wichtigste Vorteil der Photothermischen Ablenkungstechnik ist die Möglichkeit, die Probentiefe zu variieren. Die Amplitude der thermischen Wellen schwächt sich umso mehr ab, je weiter sie in die Probe eindringen. Über eine thermische Diffusionslänge μ reduziert sie sich zu einem Wert von e^{-1} des ursprünglichen Wertes (Abb.1). Der Abstand μ ist wie folgt definiert:

$$\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$$

wobei α die thermische Diffusivität ($\alpha=\kappa/\rho c$, mit den Größen α , ρ und c für die thermische Leitfähigkeit, die Dichte und die Wärmekapazität) und f die Modulationsfrequenz des Pump lasers bedeuten. Die thermische Diffusionslänge hängt von den Materialeigenschaften und der Modulationsfrequenz ab und entspricht ungefähr der Eindringtiefe der thermischen Wellen in die Probe. Aus diesem Grunde eignet sich der „Mirageeffekt“ in idealer Weise für Oberflächenuntersuchungen von Tiefenprofilen durch Variation der Modulationsfrequenz des Anregungslasers.

Experimentelles

Den apparativen Aufbau des PDS-Oberflächenprüfgerätes ist in Abb.2 dargestellt; er entspricht dem Stand der Technik, und ist kommerziell erhältlich (Dr. Petry, Phototherm, Saarbrücken). Als Pumplichtquellen wurden drei verschieden Laser benutzt : Nd : YAG ($\lambda=1064$ nm), HeNe ($\lambda=633$ nm) und ein frequenzverdoppelter Nd : YAG ($\lambda=532$ nm). Der mittels eines mechanischen Choppers im Bereich von 10 Hz bis 10 kHz) modulierte Anregungsstrahl wurde über optische Komponenten, wie z.B. Lin-

sen) auf die Probenoberfläche fokussiert. Seine Größe in der Probenebene wird über ein „scanning pinhole“ mit variablem Durchmesser von 30 μm bis 200 μm kontrolliert. Der Größe der Ablenkung des Meßstrahls wird durch einen vier-quadranten, positionsempfindlichen Detektor bestimmt; das PDS-Signal wird für beide Komponenten (Φ_n und Φ_t) über einen Lock-in Verstärker erfaßt und ausgewertet. Eine Photodiode mißt die Intensität des Pumplasers und ein „Scanning System“ gestattet das „Abfahren“ der Probe mit einer Genauigkeit von 0.5 μm .

Die untersuchten Patina-Proben haben eine Dicke von ca. 600 μm und sind als kleine Stücke von 10x10 mm aus einer alten Kupferdachziegel entnommen, die 65 Jahre auf dem Dach des Stockholmer Rathauses der Witterung ausgesetzt waren. Jede Ziegel hatte zwei patinierte Oberflächen: eine grüne Außenseite, die ständig der Außenatmosphäre ausgesetzt war, und eine braune Innenseite. Die grüne Farbe der Außenseite wird durch die allgegenwärtige Anwesenheit von Brochantit, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_6$, in der Patina hervorgerufen. Der Brochantit in den Außenproben wurde mit einem neuen zerstörungsfreien Analyseverfahren, der Fast Fourier Transformierten Infrarot Spektroskopie in Verbindung mit Photoakustischen Spektroskopie (FT-IR/PAS) durchgeführt. Erzeugt wird das Photoakustische Signal durch Absorption von IR Strahlung mit nachfolgender Konversion in Wärme innerhalb der Probe. Die Wärme diffundiert von der Probenoberfläche in die darüberstehende Luft. Die thermische Expansion der Luft bewirkt ein photoakustisches Signal, das mit einem Mikrofon nachgewiesen wird (Abb.3). Für diese Untersuchungen wurde ein Bruker FT-IR (DSY 66) in Verbindung mit einer photoakustischen Apparatur (MTEC photoacoustics, Ames, Iowa, USA) benutzt. In Abb.4 ist als Beispiel ein solches FTIR/PAS Ergebnis der Außenpatina-Schicht dargestellt. Eine Spektrumsanalyse identifizierte direkt als Hauptkomponente den Brochantit, was bedeutet, daß es sich bei der Probe auch tatsächlich um eine Patina handelt und nicht um ein Artefakt.

Zerstörungsfreie Evaluierung der thermischen Eigenschaften

An dieser Stelle soll aus Platzgründen nur die Möglichkeit der photothermischen Verfahren zur Bestimmung von Tiefenprofilen am Beispiel der Patinaprobe (innen und außen) demonstriert werden. Die Messung der thermischen Diffusivität und das Photothermal Imaging, die von uns ebenfalls durchgeführt wurden, sind in der Publikation [5] detailliert beschrieben. Zur Schichtdickenbestimmung wurden die Amplitude und die Phase der normalen Φ_n Komponente des PDS-Signals als Funktion der Pumplaser-Modulation ermittelt. Typische Frequenzabhängigkeiten der PDS Amplitude und PDS Phase der Außenseite einer Patinaprobe sind in Abb.5a (Amplitude) und Abb.5b (Phase) dargestellt. Abb. 5a z.B. ist ein signifikantes Beispiel für drei Frequenzgebiete, die mit verschiedenen Schichten der Probe korrespondieren. Unterhalb der ersten charakteristischen Frequenz ($f_1=80$ Hz) ist die thermische Diffusionslänge μ höher als die Gesamtdicke der Probe (Abb.6). Bei f_1 ist μ ungefähr gleich groß wie das Kupferbacking, und oberhalb der zweiten charakteristischen

Frequenz ($f_2=1600$ Hz in diesem Falle) verbleiben die thermischen Wellen vollständig innerhalb der äußeren Patinaschicht. Man erkennt somit leicht, daß die Variation der Modulation der Anregungsfrequenz die durch zwei unterschiedliche Schichten hervorgerufenen Wechsel in den thermischen Wellen sehr gut sichtbar macht. Die Schichtdicke l der äußeren Patina läßt sich durch folgende, einfache Gleichung berechnen:

$$l=(\alpha/\pi f_2)^{1/2}$$

wobei thermische Diffusivität α unabhängig zu bestimmen ist. Andererseits kann die thermische Diffusivität bei Kenntnis der Schichtdicke l berechnet werden. Bei Betrachtung der beiden Kurvenverläufe in Abb.4 und Abb.5 fällt auf, daß die Phase, die ja im wesentlichen die Ausbreitungszeit der thermischen Wellen im Material darstellen, einen deutlich ausgeprägteren Kurvenverlauf aufzeigt, als die Amplitude. Außerdem ist sie unabhängig von der Energie des Anregungslasers und somit für weitere Berechnungen vorteilhafter. Die gleichen Messungen wurden auch für die innere Patina durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen für die zweite charakteristische Frequenz sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Parameter der äußeren und inneren Patinaschichten, bestimmt mit der PDS-Methode.

Parameter	Außen	Innen
Thermische Diffusivität $\alpha, \text{cm}^2/\text{s}$	0.025	0.6
2. charakt Frequenz. f_2, kHz (Abweichung)	1.5 (0.3)	5.0 (0.8)
Mittlere Schichtdicke $l, \mu\text{m}$ (Abweichung)	23 (5)	62 (10)

Literaturverzeichnis

- [1] A.G. Bell, Phil. Mag. **11**, 510 (1881).
- [2] A. Rosencwaig, Science **181**, 657 (1973).
- [3] A.C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, Appl. Phys. Lett. **36**, 130 (1980).
- [4] L.C. Aamodt, J.C. Murphy, J. Appl. Phys., **52**, 4903 (1981).
- [5] A. Salnick, W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, A. Vendl, H.J. Ache, Corrosion Science (1994) in press.

Abbildungsverzeichnis

- Abb.1:** Physikalisches Prinzip der Photothermischen Oberflächen Prüfmethode.
- Abb.2:** Apparativer Aufbau des Photothermischen Ablenkungssystems.
- Abb.3:** Schematische Darstellung der Photoakustischen Meßanordnung.
- Abb.4:** PAS-FTIR Absorptionsspektrum der äußeren Patinaprobe. Die Hauptabsorptionsbanden des Brochantits und der CO₂-Atmosphäre sind angezeigt.
- Abb.5:** Frequenzabhängigkeiten der PDS-Amplitude (5a) und PDS-Phase (5b).
- Abb.6:** Schematische Darstellung der thermischen Wellen für zwei charakteristische Modulationsfrequenzen.

ANWENDUNGEN DES RASTERKRAFTMIKROSKOPS AUF BIOLOGISCHES MATERIAL

G.Polzer, A.Seidel

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Toxikologie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Zusammenfassung: Mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) können nahezu beliebige Proben in bisher nicht erreichbarer Vergrößerung (atomare Auflösung) abgebildet, 3-dimensional dargestellt und vermessen werden. Zusätzlich sind damit einige physikalische Eigenschaften, wie z.B. Rauigkeit, Härte und Elastizität bestimmbar. Biologische Proben (z.B. Zellen) können lebend unter Flüssigkeit abgebildet und dynamische Prozesse direkt sichtbar gemacht werden.

Schlüsselwörter: Rasterkraftmikroskop, Kraft-Abstandskurve, Zelltopographie

1. Einleitung

Das Rasterkraft- oder Atomkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) gehört zu der immer größer werdenden Familie der Rastersondenmikroskope (Scanning Probe Microscopes, SPM) (Tabelle 1), als deren Stammvater das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) angesehen werden kann.

1981.....	Scanning Tunneling Microscope
1982.....	Scanning Near-Field Optical Microscope
1984.....	Scanning Capacitance Microscope
1985.....	Scanning Thermal Microscope
1986.....	Atomic Force Microscope
1987.....	Scanning Attractive Force Microscope
1987.....	Magnetic Force Microscope
1987.....	"Frictional" Force Microscope
1987.....	Electrostatic Force Microscope
1987.....	Inelastic Tunneling Spectroscopy STM
1987.....	Laser Driven STM
1988.....	Ballistic Electron Emission Microscope
1988.....	Inverse Photoemission Force Microscope
1989.....	Near Field Acoustic Microscope
1989.....	Scanning Noise Microscope
1989.....	Scanning Spin-precession Microscope
1989.....	Scanning Ion-Conductance Microscope
1989.....	Scanning Electrochemical Microscope
1989.....	Absorption Microscope/Spectroscope
1989.....	Phonon Absorption Microscope
1990.....	Scanning Chemical Potential Microscope
1990.....	Photovoltage STM
1991.....	Kelvin Probe Force Microscope

Tab.:1 SPM Techniken und Möglichkeiten (v. Prof.Dr.H.Fuchs, Universität Münster; Stand:1991)

Im Vergleich zu anderen mikroskopischen Techniken (Tab.2) ermöglichen die SPM deutlich höhere Vergrößerungen, die auch in der natürlichen Umgebung der Proben, z.B in Luft oder in Flüssigkeiten, erhalten werden können. Zudem ist eine dreidimensionale Bilddarstellung möglich.

Mikroskop	Vergr.-Faktor	Umgebung	Bild
Optisch	10^3	Luft, Flüssigkeit	2-dimensional
Laser Scan	10^4	Luft	2-dimensional
REM	10^6	Vakuum	2-dimensional
SPM	10^9	Vakuum, Luft, Flüssigkeit	3-dimensional

Tab.2 Vergleich verschiedener Mikroskopietechniken

Je nach Art der Probe ist bei einigen Meßparametern sogar atomare Auflösung möglich, wie z.B. bei der topographischen Darstellung sehr flacher Proben mittels Atomkraftmikroskopie (Abb.1)

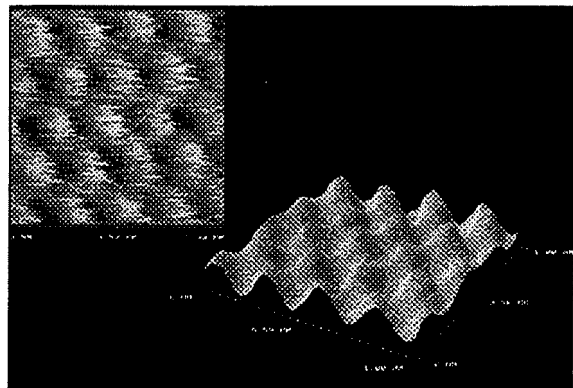


Abb.1 Graphit in atomarer Auflösung
(Aufnahme von Dr. Ulmer, KfK, INFP)

Allgemeines Funktionsprinzip

Das Grundprinzip aller Rastersondenmikroskope besteht darin, daß die zu untersuchende Probe Zeile für Zeile mit einer Prüfsonde abgerastert wird (Abb.2) und dabei eine bestimmte, meist abstandsabhängige Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze gemessen wird.

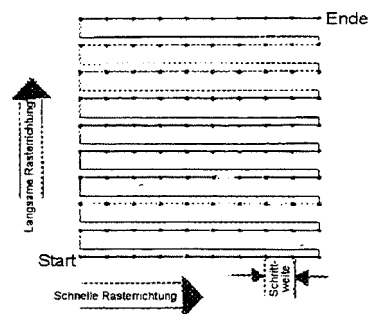


Abb.2 Rasterschema der SPM

Mit den so erhaltenen x, y, z-Daten kann nachfolgend ein 3-dimensionales Abbild der Probenoberfläche erstellt werden. Die Realisierung dieses Prinzips wurde jedoch erst mit der Verfügbarkeit von piezo-elektrischen Keramiken möglich mit deren Hilfe es 1981 G. Binnig und H. Rohrer [1] gelang, das erste STM zu bauen, wofür ihnen 1986 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde.

Ein entscheidender Nachteil des STM besteht allerdings darin, daß nur elektrisch leitende Proben untersucht werden können und es somit in einigen Fragestellungen nicht einsetzbar ist. Diese Einschränkung wurde 1986 von G. Binnig, C.F. Quate und C. Gerber [2] durch die Entwicklung des AFM überwunden, mit dem sowohl die Oberflächen von elektr. Leitern als auch von Halbleitern und Isolatoren abgebildet werden können. Da das AFM zudem sowohl in Luft als auch in Flüssigkeiten betrieben werden kann, fand es bereits kurz nach seiner Entwicklung großes Interesse bei Biologen und Chemikern.

2. Funktionsweise des Atomkraftmikroskops

Die **Prüfsonde** bei der Atomkraftmikroskopie besteht aus einer scharfen Spitze (Länge: einige μm ; Dicke: einige 10 nm), die an einem 100-200 nm langen Träger (sog. Cantilever) befestigt ist.

Der Cantilever fungiert als Feder mit einer sehr niedrigen Federkonstanten (ca. 40mN/m), mit der die Spitze während des Abrasterns gegen die Probenoberfläche gedrückt wird. V-förmige Cantilever aus Siliziumnitride sind am gebräuchlichsten, denn sie besitzen eine hohe Steifheit gegenüber lateralen Verdrehungen und eine niedrige gegenüber vertikalen Ablenkungen.

Die Spitzen sind in verschiedenen Geometrien erhältlich, wobei pyramidale und konische Spitzen am verbreitetsten sind (Abb.3).

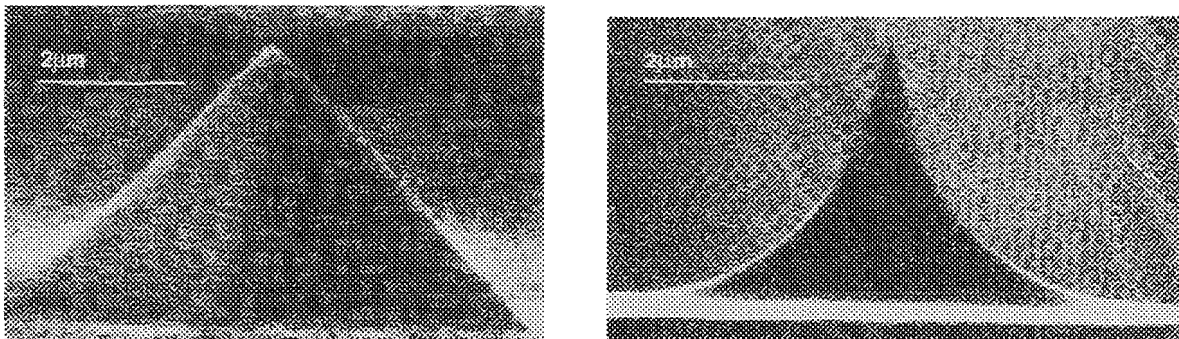


Abb.3 Cantilever mit pyramidalen und konischer Spitze

Die max. **Auflösung** in x,y-Richtung (lateral) beträgt ca. 10-20 nm und hängt neben der Schrittweite des Rastergitters (Abb.2) auch vom Radius der Spitze und der Probengeometrie ab. Demgegenüber hängt die Auflösung in z-Richtung (vertikal) hauptsächlich vom Hintergrundrauschen des Gerätes ab und liegt etwa bei 0.1 nm.

Als **Meßparameter** werden die abstandsabhängigen Kräfte gemessen, die u.a. dadurch entstehen, daß einzelne Atome (bzw. ihre Elektronenwolken) der Proben-

oberfläche und der Sondenspitze bei starker Annäherung miteinander in Wechselwirkung treten (intermolekulare Wechselwirkungen; (Abb.4)). Dabei spielt auch die Art der Probe, die Geometrie der Spitze und Kontaminationen der Probenoberfläche, vor allem Wasser, welches durch Kapillarkräfte stark attraktive Wirkungen ausübt, eine wichtige Rolle. Die Summe der Kräfte kann sowohl anziehend als auch abstoßend wirken und führt zur Ablenkung des Cantilevers.

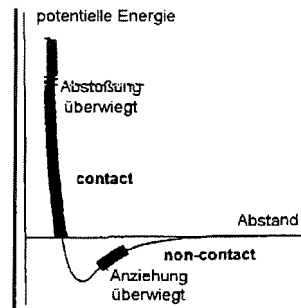


Abb.4 Das typische Verhalten einer intermolekularen Wechselwirkung als Funktion des Abstandes.

Ein Detektor mißt diese Cantileverauslenkungen kontinuierlich, während die Spitze über die Probe geführt wird. An Hand dieser Daten kann direkt das Oberflächenprofil der Probe errechnet und eine Art Landkarte der Topographie erstellt werden.

Die gebräuchlichsten Detektionsarten sind :

Optische Messung: Ein Laserstrahl wird nach seiner Reflexion an der Rückseite des Cantilevers mit einem positions-sensitiven Photodetektor erfaßt (Abb.5).

Widerstandsmessung: Der Cantilever ist selbst aus piezo-restistiven Material, so daß seine Auslenkung in einer Widerstandsänderung resultiert, die gemessen werden kann.

Optische Interferenzmessung

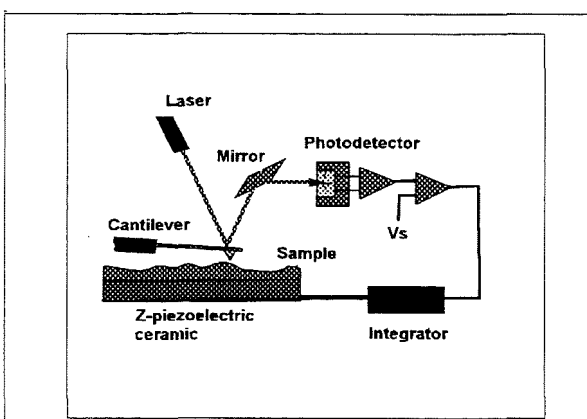


Abb.5 Funktionsschema des AFM

Zur **Bilderstellung** können die Daten prinzipiell auf zwei Arten gewonnen werden:

Constant force mode: Die Auslenkung des Cantilevers wird für die Ansteuerung eines Rückkopplungsmechanismus benutzt, der die Probe bzw. die Sonde auf und ab bewegt, so daß die Kraft zwischen Sonde und Probe konstant bleibt. Das Bild wird hierbei durch die Spannungsänderungen am piezo-elektrischen Stellelement erstellt. In diesem Modus ist die Kraft, die auf die Probe wirkt, gut kontrolliert, aber die Rastergeschwindigkeit durch den Regelkreis limitiert.

Constant height mode: Die Auslenkung des Cantilevers wird ohne Mitwirkung eines Regelkreises direkt zur Bilderzeugung benutzt. Dieser Modus eignet sich vor allem für sehr flache Proben, um kleinste Höhenunterschiede darzustellen.

Drei verschiedene **Betriebsweisen** sind möglich.

Contact Mode: Das Scannen erfolgt im repulsiven Kraftbereich der intermol. Wechselwirkungen (Abb.4). Die Spitze hat sanften physikalischen Kontakt mit der Probe, wobei Kräfte zwischen 1 und 100 nN wirksam werden.

Taping Mode: Der Cantilever oszilliert während des Rasterns mit einer rel. großen Amplitude (ca.100nm), wobei die Spitze bei jeder Abwärtsbewegung die Probe berührt. Der Vorteil hierbei ist, daß laterale Kräfte ausgeschlossen werden und die Probe so geschont wird. Nachteilig ist allerdings, daß die Bilder meist eine Mischung aus Topographie und Elastizität der Probe darstellen.

Non-Contact Mode: Das Scannen erfolgt im attraktiven Kraftbereich (Abb.4), d.h. der Abstand zwischen der Probe und der Spitze ist relativ groß (ca. 5-10 nm). Der Cantilever schwingt nahe seiner Resonanzfrequenz (200-300 kHz) mit einer Amplitude von ca. 0.05 nm. Da im oberen Bereich der Schwingung schwächere Kräfte auf den Cantilever wirken, als im unteren Bereich, und diese Kräfte vom Abstand des Cantilevers zur Probe abhängen, ist die Frequenz ebenfalls abstandsabhängig. Die Frequenzänderungen werden detektiert und zur Bilderzeugung benutzt. Bei dieser Betriebsweise wirken nur sehr geringe Kräfte (ca. 0.01 nN) auf die Probe ein.

Die **Scanner** aus piezoelektrischen Keramiken (-Materialien, die sich ausdehnen oder zusammenziehen, wenn man eine elektrische Spannung anlegt-) sind die Kernstücke des AFM, die eine extrem präzise Positionierung der Probe in x,y,z-Richtung und damit eine sehr hohe Auflösung ermöglichen. Scanner werden

normalerweise aus Blei-Zirkoniumtitanat mit verschiedenen Dotierungen hergestellt. Die maximale Auslenkung hängt von der Scannergeometrie ab und beträgt in x,y-Richtung ca. 100 μm , in z-Richtung ca. 10 μm .

Zwei verschiedene Scannertypen sind im Handel erhältlich:

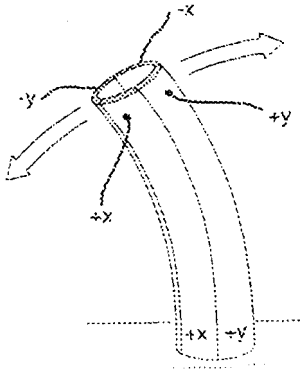


Abb.6a Röhrenscanner

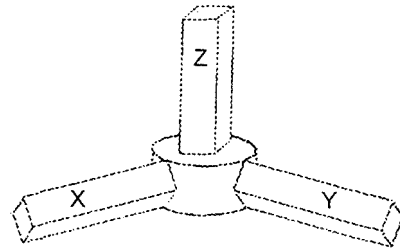


Abb.6b 3-pol Scanner

Tubuläre oder Röhrenscanner (Abb.6a): Diese bestehen aus einer hohlen Röhre mit 4 Elektroden an der Außenseite und einer in der Mitte zur z-Achsenauslenkung. Röhrenscanner werden häufig für kleine Objekte (<10 μm) bzw. hohe Vergrößerungen benutzt, da bei größeren Bereichen relativ lange Röhren gebraucht werden und die nicht planaren Bewegungen eine erhebliche Rolle spielen würden.

3-pol Scanner (Abb.6b): Diese bestehen aus 3 orthogonal angeordneten Einzelscannern und führen über weite Bereiche (ca.100 μm) relativ planare Bewegungen aus.

Idealerweise sollte die Längenausdehnung der Scanner linear verlaufen, aufgrund ihrer speziellen Materialeigenschaften, wie z.B. "Hysterese", "innere Nichtlinearität" und "Creeping", ist dies in der Praxis jedoch nicht gegeben. Deshalb werden die gewonnenen Daten entweder mit Software-Programmen (non-linear drive voltages oder post image correction) korrigiert oder die aktuelle Position des Scanners wird mit Hilfe äußerer Sensoren kontinuierlich bestimmt. Während bei ersterem die Fehlerquote bis zu 10% betragen kann, liegt sie bei der Hardwarekorrektur nur bei etwa 1%.

Weitere interessante Einsatzmöglichkeiten des AFM sind:

Lateral Force Microscopy (LFM): Bei der LFM werden die lateralen Kräfte aufgezeichnet, die beim Scannen parallel zur Probenoberfläche auftreten und für Rauheitsanalysen benutzt. Dazu muß allerdings der Photodetektor viergeteilt sein, um

diejenigen lateralen Ablenkungen des Cantilevers, die durch Änderungen der Rauigkeit verursacht werden, von denen unterscheiden zu können, die durch Änderungen der Oberflächensteigung erfolgen.

Kraft-Abstand-Kurven (F/S-curve): Die F/S-curves können dazu benutzt werden, die mechanischen (Härte bzw. Elastizität) und die adhäsiven Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. Zur Erstellung der Kurven wird der Abstand zwischen der Probe und dem Cantilever verkleinert bzw. vergrößert, währenddessen die Kraft, die dabei auf den Cantilever wirkt kontinuierlich gemessen wird. Diese Kurven können dann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden, aus denen jeweils Rückschlüsse auf evtl. Deformationen bzw. auf die Härte und auf adhäsive Eigenschaften der Probe gezogen werden können.

3. Biologische Anwendungen

Bei der Untersuchung von organischen und biologischen Proben besitzt das AFM neben seinem sehr großen Auflösungsvermögen, den Vorteil, daß diese in ihrer natürlichen Umgebung untersucht werden können. Dadurch können biochemische und physiologische Prozesse direkt in ihrer Dynamik beobachtet werden.

Als eine der ersten organischen Proben wurden Kristalle von Aminosäuren und kristalline Polymere untersucht. Später kamen Langmuir-Blodgett-Filme, planare Membranen mit eingebauten Proteinen, native Membranfragmente, DNA-Stücke, Plasmide und Aktinfilamente hinzu. 1991 gelang es zum ersten Mal mit dem AFM lebende Zellen abzubilden [3]. Mittlerweile können einzelne Membrankomponenten (z.B. Ionenkanäle, Transmembranproteine) und subzelluläre Strukturen (Cytoskeletale Elemente, Mikrovilli, Mitochondrien, Chromatin) dargestellt werden. Dynamische Prozesse in biologischen Systemen, wie z.B. die Aktivierung von Thrombozyten und die damit verbundene Polymerisation von Fibrinogen, das Austreten von Viren aus den Zellen, die Phagozytose von Partikeln, Biomineralisationsprozesse beim Wachstum der Perlmutterhaut bei Meerestiere konnten ebenso dokumentiert werden wie das Wachstum von Kristallen und deren Auflösung [4, 5]. Aufgrund der Weichheit vieler biologischer Proben, wie z.B. Zellen, muß die Kraft ($<10\text{nN}$) und die Geschwindigkeit (1-5 Hz) beim Scannen möglichst klein gehalten werden. Dennoch treten beim Abbilden lebender Zellen regelmäßig Deformationen der Zelloberfläche bzw. "Verschmierungen" auf. Um dies zu umgehen wird oftmals mit fixierten Zellen gearbeitet. Abb.7 zeigt solch eine fixierte Zelle in einer Übersichts- und 2 Detailaufnahmen in 3-dimensionaler Darstellung.

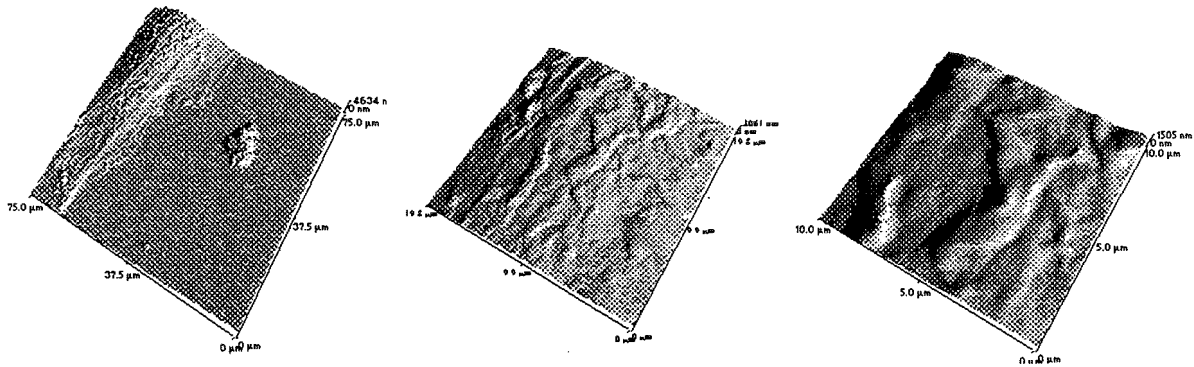
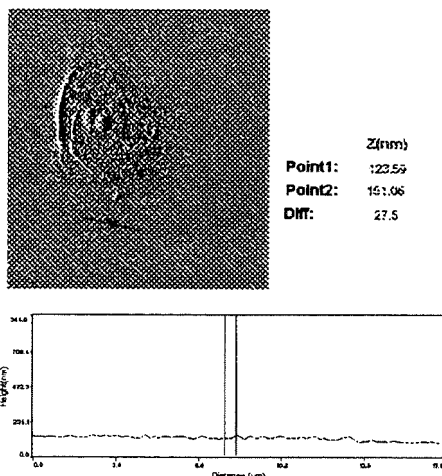


Abb. / Bronchialepithelzellen der menschlichen Lunge

Nach der Darstellung ihrer Oberflächentopographie können die gescannten Objekte mittel spezieller Computerprogramme direkt vermessen werden. Als ein Beispiel hierfür ist in Abb.8 das freipräparierte Zytoskelett einer Zelle sowie die Höhenmessung einzelner Filamente dargestellt.



Die Messungen zeigen, daß die einzelnen Filamente ca. 28 nm hoch und ca. 80 nm breit sind. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die sog. Convolution die Durchmesser kleiner Objekte deutlich breiter abgebildet werden, wie sie in der Realität sind.

Abb. 8 Zytoskelett einer Nierenepithelzelle der Ratte

4.Literatur

- [1] Binnig, G., Rohrer, G. (1982) *Helv.Phys.Acta*, **55**, 726-735.
- [2] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C. (1986) *Phys.Rev.Lett.*, **56**, 930-933.
- [3] Häberle, W., Hörber, J., Binnig, G. (1991) *J. Vac.Sci.Technol.*, **B9**, 1210-1213.
- [4] Lal, R., John, S.A. (1994) *Am.J.Physiol.*, **266**, C1-C21.
- [5] Haggerty, L., Lenhoff, A.M. (1993) *Biotechnol.Prog.*, **9**, 1-11.