

## Informationsblatt

Oberflächenanalyse mit der  
Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA):

Massenbelegungen, dünne Schichten  
und Mehrfachsichten

- Materialanalysen
- Metallographisches Labor
- Feld-Emissions-REM-EDX
- e-Strahl-Mikrosonde-WDX
- Heißgas-Korrosionsprüfstände

## Einführung

In vielen Bereichen der Werkstoffanalyse besteht oft der Bedarf nach quantitativen Analysen oberflächennaher Bereiche im Submikrometerbereich. Als Beispiele sind zu nennen Anlauf-, Reaktions- oder Oxidschichten. Aber insbesondere auch künstlich hergestellte dünne Beschichtungen, z.B. Halbleiterstrukturen, Sensoren, dekorative Schichten, Verschleiß- bzw. Korrosionsschutzschichten.

Die ESMA erlaubt aufgrund ihrer begrenzten lateralen- bzw. Tiefenauflösung im Bereich  $\mu\text{m}$  mit den herkömmlichen Methoden des Querschliffs nur die Analyse von Schichten mit Dicken  $> 1\mu\text{m}$ . Abb. 9a zeigt schematisch, dass die Analyse einer dünnen Schicht im Querschliff nur mit einer Einschussenergie möglich ist, bei der das Anregungsvolumen komplett innerhalb der Schicht liegt, also für Schichtdicken mit  $d_s > 1-2\mu\text{m}$ . Hinzu kommen Probleme der fehlerfreien Querschliffpräparation von dünnen Schichten.

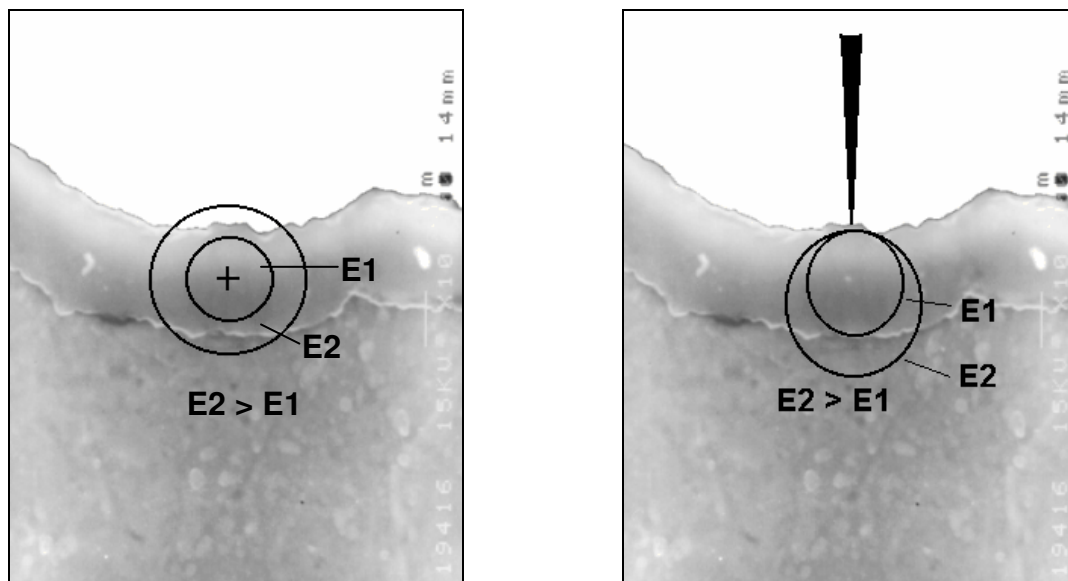


Abb. 9

a) Schematische Darstellung der lateralen Ausdehnung des Anregungsvolumens bei der Analyse einer dünnen Schicht im Querschliff

b) Schematische Darstellung der Ausdehnung des Anregungsvolumens bei der Analyse einer dünnen Schicht mit senkrechtem Strahleinfall

$E_1$  und  $E_2$ : verschiedene Elektronenenergien

Eine zweite, oft praktizierte Möglichkeit der Analyse dünner Schichten ist der senkrechte Einfall des Elektronenstrahls auf die Schicht (Abb. 9b). Für diese Art der Analyse ist keine Probenpräparation erforderlich. Auch hier gilt die Einschränkung, dass wir nur für Anregungstiefen  $< d_s$  eine fehlerfreie und vollständige Information über die Schicht erhalten. Dies ist in Abb. 9b bei der Energie  $E_1$  der Fall. Im Falle  $E_2$  ist die Information über die Schichtzusammensetzung überlagert von eventuellen Beiträgen aus dem Substrat. Die Begrenzung der Analyse dünner Schichten mit herkömmlichen ESMA-Methoden liegt demnach bei 1-2  $\mu\text{m}$  in Querschliff und der maximalen Reichweite der Elektronen bei senkrechtem Einfall zur Schicht (etwa 0,3 bis 1  $\mu\text{m}$ ).

Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gelingt mit ESMA-WDS allerdings auch der Nachweis sehr dünner Belegungen von Elementen auf Oberflächen, die viel dünner sind als 1  $\mu\text{m}$  und bis in den Nanometer-Bereich gehen. Dies können sowohl künstlich erzeugte Schichten als auch Reaktionsprodukte sein. Im Folgenden soll das Prinzip der ESMA von Oberflächenschichten und deren Möglichkeiten und Grenzen erläutert werden.

### Prinzip der Dünnschichtanalyse mit ESMA

Abb. 10 zeigt, welches Prinzip der Oberflächenanalyse mit ESMA zugrunde liegt:

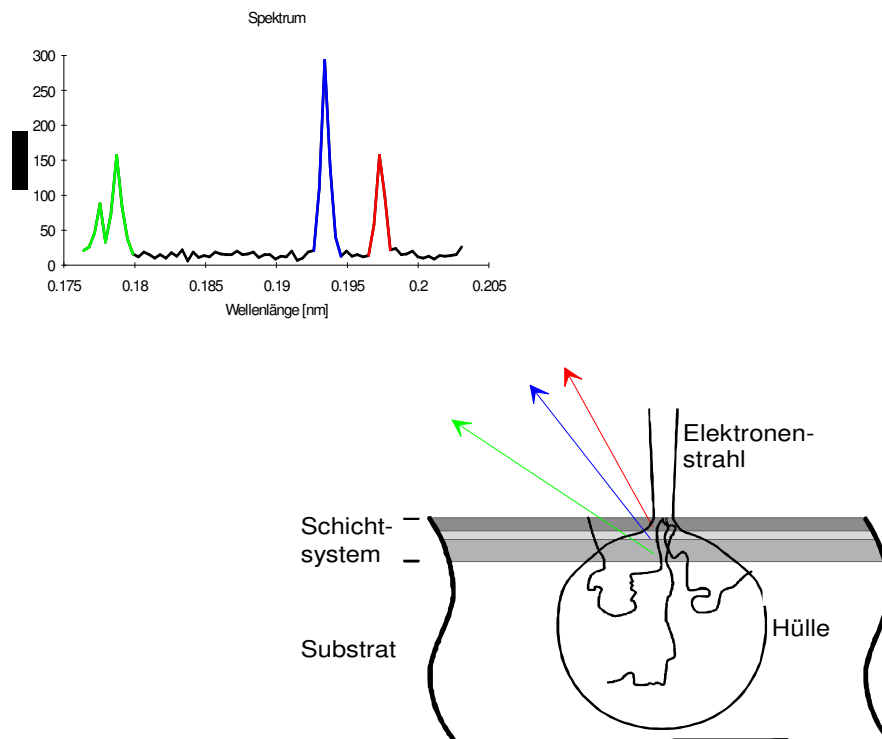


Abb. 10

*Prinzip der Dünnschichtanalyse mit ESMA: Die charakteristischen Röntgenlinien enthalten Information über die Massenbelegung der betreffenden chemischen Elemente der Schicht.*

Die von einer Schicht der Dicke  $d_s$  emittierte charakteristische Röntgenstrahlung eines Elementes  $i$  ist proportional zur Massenbelegung dieses Elementes auf dem Substrat, solange das Element nicht im Substrat vorkommt und die Schichtdicke deutlich kleiner als die Anregungstiefe ist (s. Abb. 10):

$$I_i \propto c_i \cdot \rho \cdot d_s \quad (2)$$

$c_i$ : Massenanteil des Elementes  $i$  in der Schicht,  
 $\rho$ : Dichte der Schicht.

Dabei entspricht das Produkt aus Dicke  $d_s$  und der Dichte  $\rho$  der gesamten Massenbelegung der Schicht auf dem Substrat (z.B. in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Das Produkt  $M_i = c_i \cdot d_s \cdot \rho$  ergibt die partielle Massenbelegung des Elementes  $i$ , also dessen Anteil an der Gesamtbelegung der Schicht.

Ziel einer quantitativen Analyse sollte es sein, die  $M_i$  zu bestimmen. Die Summe aller Belegungen  $M_i$  der in der Schicht vorkommenden Elemente entspricht der Gesamtmassenbelegung, aus der bei bekannter Dichte des Materials die eigentliche Dicke der Schicht in nm berechnet werden kann. Die Zusammensetzung der Schicht kann ebenfalls berechnet werden nach

$$c_i = M_i / \sum_j M_j \quad (3)$$

Allerdings wird hierbei vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung der Schicht über die Schichttiefe homogen ist. Eventuelle Inhomogenitäten über die Schichttiefe kann ESMA nur bedingt auflösen. Der in Gl. (2) aufgezeigte Zusammenhang ist schon sehr früh, sozusagen in den Anfängen der Mikrosondenanalyse, zur Bestimmung von Dicken metallischer Schichten genutzt worden. Abb. 11 zeigt Ergebnisse einer Arbeit von Sweeney, Seebold und Birks, in der Schichtdicken von metallischen Schichten auf Glassubstraten untersucht wurden. Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Röntgenintensität von der Schichtdicke für verschiedene reine Metallschichten. Für kleine Schichtdicken sind die Kurven linear und gehen für Schichtdicken, die etwa 50% der maximalen Erzeugungstiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung entsprechen, kontinuierlich in einen konstanten Wert über (s. Kurve für Au  $L\alpha$ ). Bei diesem Wert ist die Schichtdicke gleich der max. Erzeugungstiefe.

Die in Abb. 11 gezeigten Kurven dienten damals als Eichkurven zur Schichtdickenbestimmung von unbekanntem Schichten mittels ESMA. Die Schichtdicken der Eichproben wurden mit Hilfe der Wägung ermittelt.

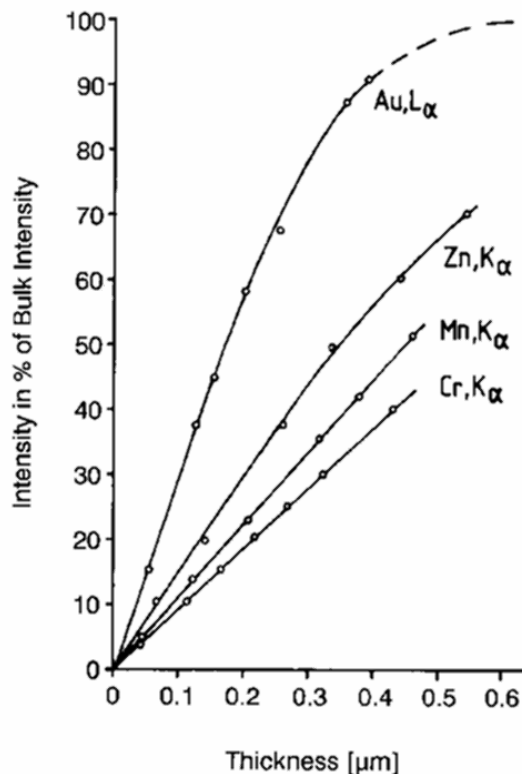


Abb. 11:

Experimentelle Eichkurven zur Bestimmung von Metallschichtdicken auf Glassubstraten:

Charakteristische Röntgenintensität über Schichtdicke für verschiedene Metalle.

Bulk Intensity: Die Intensität des entsprechenden massiven Materials.

Quelle: W.E. Sweeney, R.E. Seebold and L.S. Birks, *Journal of Applied Physics*, **31**, p. 1061 - 1064, 1960.

Zur damaligen Zeit war dies eine elegante und recht genaue Methode zur Bestimmung von Schichtdicken im Bereich von 50 - 500 nm. Heute werden höhere Ansprüche gestellt:

Es sollen Schichten quantitativ analysiert werden

- mit Schichtdicken zwischen 1 nm und 1 µm,
- mit z.T. komplexen Zusammensetzungen, die es zu ermitteln gilt,
- unter Verwendung von massiven Referenzproben zur einfachen Kalibrierung der charakteristischen Röntgenstrahlung und
- mit Hilfe von physikalischen Korrekturmethode zur Berechnung der Zusammenhänge zwischen erzeugter Intensität und Massenbelegungen, die empirische, experimentelle Eichkurven überflüssig machen.

Die Verfahrensweise lässt sich vereinfacht wie folgt darstellen:

$$k_i = \frac{I_i^P}{I_i^S} = \frac{c_i^P \cdot d_s \cdot \rho}{c_i^S} \cdot F_{\text{korrr}}^{\text{phys}}(c_i, d_s, c_{\text{substrat}}) \quad (4)$$

$k_i$  ist die auf die Intensität von einem massiven Standard kalibrierte Röntgenintensität,  $c_i^S$  der Elementgehalt im Standard (bekannt),  $c_{\text{substrat}}$  steht für die Zusammensetzung des Substrats, die entweder bekannt sein soll oder durch Analyse ebenfalls mit dieser Methode bestimmt werden kann.  $F_{\text{korrr}}^{\text{phys}}$  ist ein Korrekturfaktor, der selbst von der Zusammensetzung der Probe und der Schichtdicke abhängt. Er berücksichtigt die unterschiedliche, materialabhängige Wechselwirkung der Strahlelektronen mit dem Material, die teilweise Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung im Material selbst und andere physikalische Effekte. Wegen der Abhängigkeit des

Faktors von den gesuchten Schichtgrößen selbst kann die Gleichung (4) nur iterativ gelöst werden. Methoden hierzu sind seit 1984 bekannt und mittlerweile auch kommerziell verfügbar. Je nach Struktur lassen sich mit diesem Verfahren auch komplexe Mehrschichten, die sich in der Elementzusammensetzung unterscheiden, analysieren. Dabei müssen die  $k$ -Werte allerdings mit mehreren, verschiedenen Elektronenenergien, also mit unterschiedlichen Anregungstiefen, gemessen werden<sup>1)</sup>.

### Nachweisgrenzen und Genauigkeit

In der Literatur werden für die Nachweisgrenzen der Dünnschicht-ESMA, also die noch nachweisbaren Massenbelegungen auf Fremds substraten, Werte von  $5 \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> angegeben. Dies entspricht z.B. einer Aluminiumschicht von etwa 0,02 µg/cm<sup>2</sup>, oder bei einer Dichte von 2,7 g/cm<sup>3</sup> einer Dicke von ca. 0,1 nm. Dies ist die Nachweisgrenze, d.h. dass Dicken von z.B. 1 nm deutlich nachzuweisen sind.

Abb. 12 zeigt als Beispiel für Analysen sehr kleiner Belegungen Spektren der Sauerstoff K $\alpha$ -Linien, die an polierten Reinmetallproben aufgenommen wurden. Bei den Metallen Al, Ti, Fe und Cu sind deutliche Belegungen von Sauerstoff zu messen. Es handelt sich dabei um natürliche Oxidschichten sowie um adsorbierten Sauerstoff. Unter der Annahme, dass es sich um die in Tabelle 1 aufgeführten Oxide handelt, ergeben sich bei Auswertung der in Abb. 12 dargestellten O K $\alpha$ -Intensitäten die dort aufgeführten Schichtdicken. Aus den gemessenen Linien/Untergrundverhältnissen lassen sich die ebenfalls aufgelisteten Nachweisgrenzen berechnen, die alle im Bereich unterhalb von Monolagen liegen. Allerdings hängt die noch nachweisbare Massenbelegung von den Anregungsbedingungen ab.

<sup>1)</sup>Pouchou, J.L. and F. Pichoir, „ Quantitative analysis of homogeneous and stratified microvolumes applying the model „PAP““, in *Electron Probe Quantitation*, K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury, Eds., Plenum Press, New York, 1991, pp 31 - 75

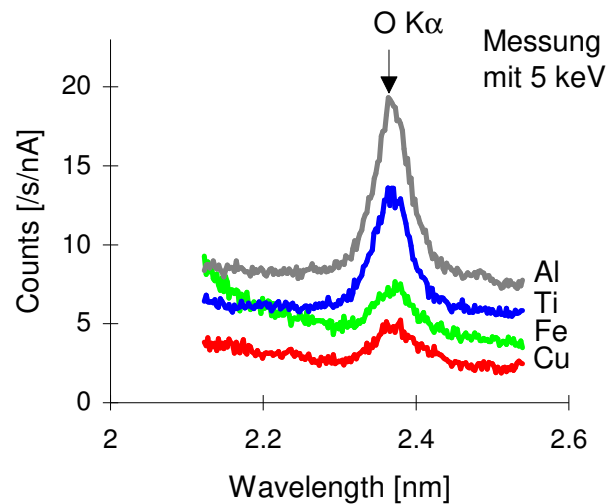


Abb. 12:  
 O K $\alpha$ -Spektren von natürlichen Oxidschichten auf Reinmetallproben: Al, Ti, Fe und Cu. In allen Fällen ist die Sauerstoff- bzw. Oxidbelegung eindeutig nachweisbar.

Mit kleiner werdender Energie der Strahlelektronen verlagert sich die Röntgenanregung näher zur Oberfläche. So liegt das Maximum der Anregung bei Energien um 5 keV in vielen Materialien unter 100 nm. Jedoch sollte die Strahlenergie immer um das 2-3 - fache über der niedrigsten Ionisationsenergie der zu untersuchenden Elemente liegen, um eine ausreichend hohe Ausbeute zu erreichen.

Tabelle 1:

Probe	Oxid	Dicke	Nachweisgrenze
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4.80</b> nm	0.060 nm
Ti	TiO <sub>2</sub>	<b>1.21</b> nm	0.022 nm
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0.52</b> nm	0.024 nm
Cu	Cu <sub>2</sub> O	<b>0.98</b> nm	0.070 nm

## Anwendungen

### 1. Fehleranalyse an einem Temperatursensor

Abb. 13 zeigt den Aufbau eines Sensors zur Temperaturmessung in Gasströmen, wie z.B. in Verbrennungsmotoren. Die Temperaturermittlung erfolgt indirekt über Messung des elektrischen Widerstands einer 1 µm dicken Platinschicht, die sich auf einem Glasträger befindet. Die in Abb. 13 dargestellten Zwischenschichten sollen eine gute Haftung des Platin mit dem Glasträger vermitteln.

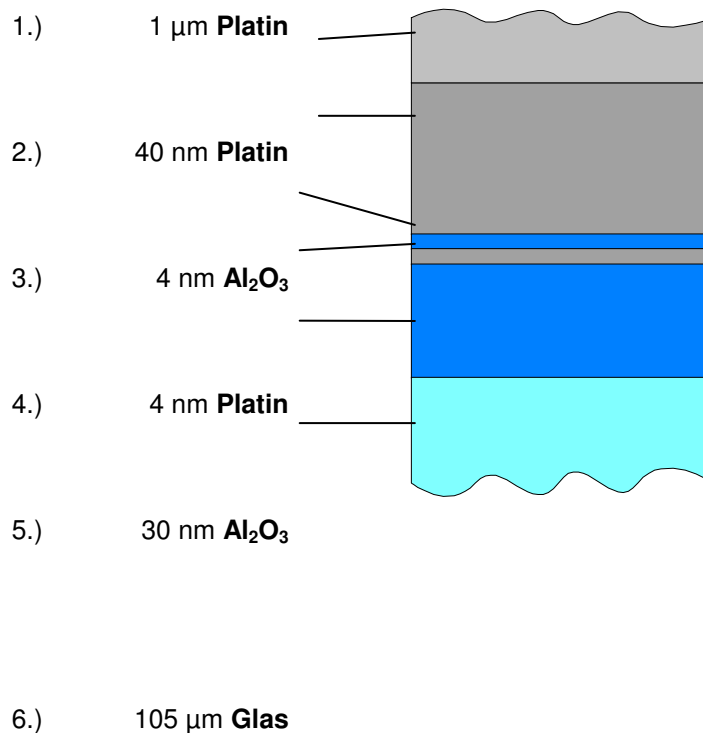


Abb. 13: Aufbau des Temperatursensors: Platin auf einem dünnen Glasträger. Zwischenschichten dienen als Haftverbesserer.

Im vorliegenden Fall wies der Sensor eine schlechte Haftung des Platins auf. Mit der Dünnschicht-ESMA wurde untersucht, in welchem Bereich des Multischichtsystems die Ablösung erfolgte. Dazu wurde der Glasträger nach einem Abzugtest, bei dem die schlecht haftende Platinschicht einfach abgezogen wurde, senkrecht zur freigelegten Oberfläche analysiert. Es sollten die auf dieser freigelegten Oberfläche befindlichen Platinbelegungen quantitativ bestimmt werden, um daraus die fehlerhafte Grenzfläche zu ermitteln. Abb 14 zeigt das Ergebnis einer Linescan-Messung über eine 25 mm lange Strecke, auf der makroskopisch unterschiedlich getönte Belegungen zu sehen waren.

Bei den unterschiedlichen Bereichen handelt es sich um noch vorhandene Platinbelegung von  $3,5 \text{ nm} \pm 0,17 \text{ nm}$  Dicke neben solchen mit Restbelegungen von ca.  $0,23 \text{ nm}$  Platin. Auch diese sehr geringe Belegung ist eindeutig nachweisbar.

Damit konnte aufgezeigt werden, dass die Ablösung abwechselnd zwischen der 3. und der 4. Schicht bzw. zwischen der 4. und der 5. Schicht erfolgt (s. Abb. 13). Im ersten Fall sollte die 4. Schicht auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat verbleiben, was mit dem Ergebnis in Abb. 14 eindeutig belegt ist. In letzterem Fall verbleiben Reste des Platin auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Grenzflächen zwischen den sehr dünnen Schichten nicht um atomar scharfe Ebenen handelt, sondern dass die Schichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. aus Platin miteinander verzahnt sind. Dadurch verbleiben vermutlich Reste Platin in der Verzahnung zurück, wenn sich das Schichtsystem zwischen 4. und 5. Schicht ablöst.

Die Abweichung der gemessenen Platinbelegung von 3,5 nm zum Nominalwert von 4 nm liegt innerhalb der vom Hersteller des Sensors angegebenen Toleranz.

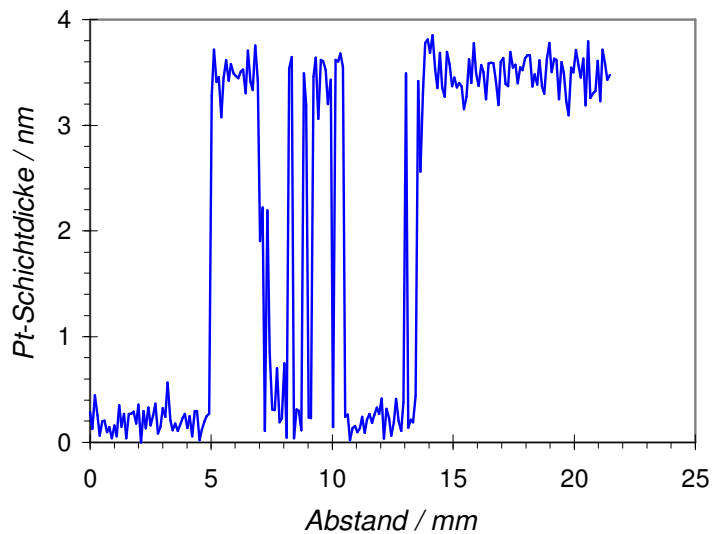


Abb. 14:

Quantitative Dünnschichtanalyse mit ESMA.

Platinbelegung auf Glasträger.

## 2. Analyse einer Schicht aus $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ auf einem Silizium-Substrat

Schichten aus  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  werden epitaktisch auf Siliziumwafer aufgebracht und dienen z.B. als Diffusionssperre zwischen supraleitenden Keramikschichten und dem Siliziumsubstrat. Mit Hilfe des  $(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Anteils  $x$  kann der Gitterparameter des kubischen  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  einfach eingestellt werden und somit bei der epitaktischen Abscheidung auf den Gitterparameter des Substrats angepaßt werden. Insofern kommt der genauen Bestimmung des Yttriumanteils zur Charakterisierung solcher Schichten große Bedeutung zu. ESMA stellte sich als die einfachste, aber genaueste Methode zur Analyse dieser Schichten heraus. Bei diesem Schichtsystem genügt zur eindeutigen Bestimmung von Dicke in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  und Zusammensetzung die Messung bei einer Strahlenergie. Probleme bei der Nachweisbarkeit der vorliegenden Elemente gibt es bei der Nominaldicke von 70 nm nicht. Dennoch wurden zur Überprüfung von Zuverlässigkeit und Konsistenz der bei verschiedenen Strahlenergien erhaltenen Ergebnisse Messungen bei 4, 7, 10, 14 und 20 keV durchgeführt.

Die Ergebnisse von Analysen an Schichten mit einer nominalen Dicke von 70 nm sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Bei Anwendung verschiedener Strahlenergien werden die Massenbelegungen bis auf relative Schwankungen von 2 - 4% reproduzierbar bestimmt (Tabelle 2). Die Schichtdicke beträgt  $49 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , dies entspricht 86 nm bei einer Dichte von  $5\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Streuung der Werte der Messungen mit verschiedenen Strahlenergien liegt bei  $\pm 2.5\%$ . Dies bestätigt, dass die Korrekturrechnungen zur Bestimmung der Schichtparameter aus den Röntgenintensitäten zuverlässig und konsistent sind. Bei der Bestimmung von Schichtdicken kann im Allgemeinfall von einer Unsicherheit der Ergebnisse von ca. 5% ausgegangen werden. Tabelle 3 enthält die Daten über die Zusammensetzung der Schicht.

Aus den ermittelten Massenanteilen läßt sich das atomare Verhältnis Y/Zr zu 0,106 bestimmen. Daraus ergibt sich der Wert  $x$  zu  $0,05 \pm 0,0026$ . D.h. obwohl der Y-Anteil in der Schicht nur 3,0 at.-% beträgt und die Schicht nur 86 nm dick ist, kann die Dotiermenge  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit einer relativen Unsicherheit von nur 5% bestimmt werden. Der Wert  $\text{O}/\text{O}_{\text{st}}$  in Tabelle 3 gibt das Verhältnis zwischen dem bei der Analyse bestimmten Anteil Sauerstoff zu dem aus der stöchiometrischen Formel mit dem ermittelten Wert  $x$  berechneten Sauerstoffanteil an.

Tabelle 2:

Ergebnisse der Schichtanalyse an einer  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ -Schicht auf Silizium: Massenbelegungen der einzelnen Elemente und Schichtdicken.

Eo	Belegung in $10^{16}$ Atome/cm <sup>2</sup>			total	Dicke
	[keV]	Y	Zr		
4	2.05	(19.20)	(40.63)	(42.91)	(75.28)
7	2.20	21.76	50.55	49.66	87.12
10	2.23	21.90	52.02	50.29	88.23
14	2.14	20.54	50.22	47.61	83.53
20	2.34	20.42	52.69	48.38	84.88
<b>Mittelw.</b>	<b>2.23</b>	<b>21.16</b>	<b>51.37</b>	<b>48.98</b>	<b>85.94</b>
$\sigma_{n-1}$	$\pm 0.082$	$\pm 0.78$	$\pm 1.18$	$\pm 1.21$	$\pm 2.13$
$\sigma_{n-1}$ [%]	$\pm 3.68$	$\pm 3.72$	$\pm 2.29$	$\pm 2.47$	$\pm 4.34$

Werte in Klammern bei 4 keV wurden nicht bei der Mittelwertbildung berücksichtigt.

Tabelle 3:

Ergebnisse der Schichtanalyse an einer  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ -Schicht auf Silizium: Zusammensetzung der Schicht, Y- zu Zr-Verhältnis

Eo [keV]	Y [at%]	Zr [at%]	O [at%]	Y/Zr	O/Ost
4	(3.31)	(31.02)	(65.66)	(0.117)	0.979
7	2.95	29.20	67.83	0.101	1.079
10	2.92	28.76	68.31	0.101	1.103
14	2.94	28.17	68.88	0.104	1.133
20	3.10	27.06	69.83	0.114	1.188
<b>Mittelw.</b>	<b>2.98</b>	<b>28.30</b>	<b>68.71</b>	<b>0.105</b>	<b>1.096</b>
$\sigma_{n-1}$	$\pm 0.083$	$\pm 0.93$	$\pm 0.86$	$\pm 0.0061$	$\pm 0.077$
$\sigma_{n-1}$ [%]	$\pm 2.77$	$\pm 3.27$	$\pm 1.25$	$\pm 5.87$	$\pm 7.033$

Werte in Klammern bei 4 keV wurden nicht bei der Mittelwertbildung berücksichtigt.



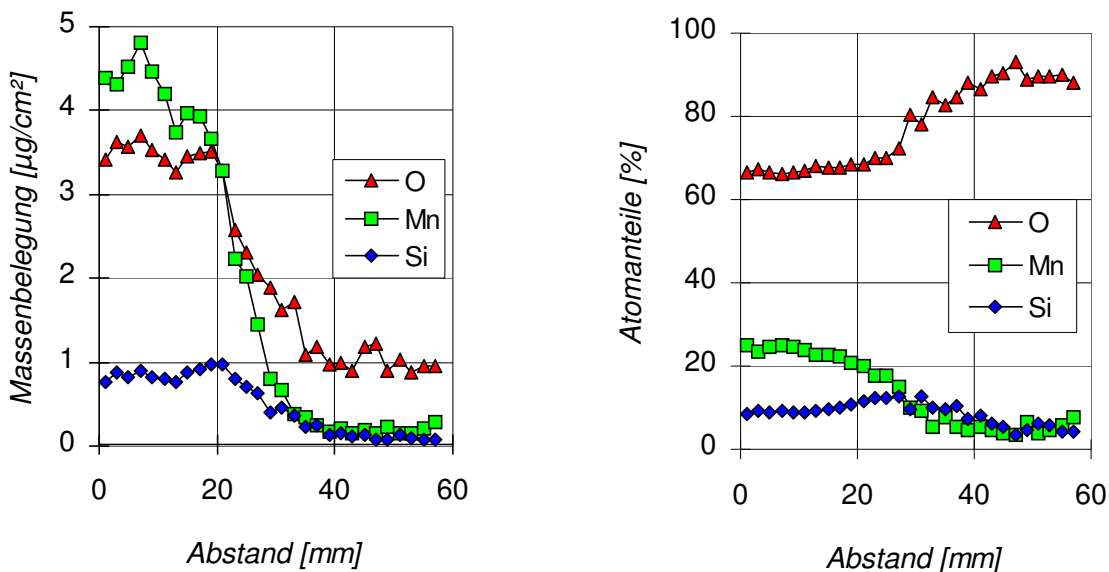
### 3. Untersuchung von so genannten Manganschatten auf Feinblechen (Coils)

Beim Einfahren eines Haubenofens zur Glühung von großen Feinblech-Coils in einer Wasserstoffatmosphäre hatten sich an den Blechkanten bräunliche Beläge von ca. 60 mm Breite gebildet, die auf einen zu hohen Sauerstoffanteil in der Atmosphäre des Haubenofens und auf eine dadurch bedingte Oxidbildung zurückzuführen waren. Solche Erscheinungen werden auch als Manganschatten bezeichnet.

Die Mikrosonde wurde eingesetzt, um nachzuweisen, ob sich im vorliegenden Fall bei den Verfärbungen tatsächlich um Oxidschichten handelt, und falls ja, um welche. Die Aufgabenstellung ist in diesem Fall schwieriger als in den vorher beschriebenen, weil die metallischen Elemente einer gebildeten Oxidschicht auch im Substrat, also dem Stahlblech vorkommen. Eine vollständige und eindeutige Analyse solcher Schichten ist nur möglich, wenn mehrere Messungen mit unterschiedlichen Strahlenergien vorgenommen werden. Dieser Aufwand ist aber häufig zu hoch und auch entbehrlich, wenn qualitative oder semiquantitative Aussagen ausreichen.

Im vorliegenden Fall wurde eine Line-scan-Messung der Elemente O, Si und Mn bei 9 keV vorgenommen. Der Line-scan erstreckte sich von der Blechkante über den gesamten Schatten bis in den nicht veränderten Teil des Bleches hinein. Die Zusammensetzung des Bleches selbst wurde an einer polierten Stelle bestimmt, um diese bei der Bestimmung der Elementbelegungen der Oxidschicht als bekannte Substratzusammensetzung vorgeben zu können.

Abb. 15a stellt die Ergebnisse dar. Im Bereich der Manganschatten (bis 30 mm von der Blechkante) ist das Blech mit ca.  $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Mangan,  $4,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Sauerstoff und ca.  $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Silizium belegt. Damit ist eindeutig die Bildung von Mangan- und Silizium-haltigen Oxiden nachgewiesen.



a)

b)

Abb. 15:

a) Quantitative Bestimmung von O-, Si- und Mn-Massenbelegungen einer Oxidschicht auf Feinblech-Coils (sog. Manganschatten)

b) Aus den in a) dargestellten Massenbelegungen berechnete atomare Zusammensetzung der "Manganschatten".

Abb 15b zeigt das Ergebnis der Berechnung der atomaren Zusammensetzung aus den Massenbelegungen unter der Annahme, dass nur O, Si und Mn im Oxid vorkommen. Das Ergebnis belegt, dass diese Annahme nicht zutreffend ist, denn der Sauerstoffanteil ist im Manganschatten höher, als bei zweiwertigem Mangan und vierwertigem Silizium zu erwarten ist. Außerhalb des Schattens ( $>30 \mu\text{m}$ ) liegt eine restliche Sauerstoffbelegung von ca.  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  vor, für die keine entsprechende Si- oder

Mn-Belegung nachgewiesen wurde. Folglich muß das Ergebnis so interpretiert werden, dass es sich bei der Belegung außerhalb des Schattens um eine quasi natürliche Eisenoxidschicht handelt, und dass die Oxidschicht im Schatten neben Si und Mn auch einen Anteil Eisen enthält. Mit der Annahme, dass die oben genannten Wertigkeiten vorliegen und dass Eisen in der Oxidschicht dreiwertig ist, ergibt sich aus den gemessenen Daten folgende atomare Zusammensetzung: 7,6% Si, 21,0% Mn, 14,0% Fe und 57,4% O. Die Dicke der Schicht beträgt nur 24 Nanometer, wenn für die Dichte ein Wert von  $5 \text{ g/cm}^3$  angenommen wird.

Auch dieses Beispiel zeigt, dass die ESMA eine sehr geeignete Methode zur Oberflächenanalyse an technischen Materialien ist, zuverlässige quantitative Ergebnisse liefert und auch im Nanometerbereich empfindlich genug nachweist.

## Zusammenfassung

Mit ESMA-WDS steht eine oberflächenanalytische Methode zur Verfügung, mit der dünne Elementbelegungen oder Verbindungsschichten auf Substraten quantitativ analysiert werden können. Ermittelt werden hierbei partielle Massenbelegungen von chemischen Elementen auf einem Substrat. Die Genauigkeit und Richtigkeit dieser Analyse kann in der Regel mit Fehlern von nur 2-5% relativ angegeben werden. Bei Annahme, dass Schichten über ihre Tiefe eine homogene Zusammensetzung haben, lassen sich aus den partiellen Massenbelegungen der Elemente Schichtzusammensetzungen bestimmen. Der messtechnische Aufwand entspricht bei Analyse von Einzelschichten dem der konventionellen quantitativen ESMA, es ist also kein Mehraufwand erforderlich. Es wird kommerziell Software zur Auswertung von ESMA-Dünnschichtmessungen angeboten.

Die Nachweisempfindlichkeit der Dünnschicht-ESMA reicht aus, Schichten im Bereich Nanometer bis Mikrometer zu untersuchen. Bei Nutzung der Probentisch- oder Strahlsteuerung können auch Schichtdaten im Linescan oder mit der Flächenanalyse ermittelt werden.

## Literaturhinweise

### Allgemeines zu ESMA

1. "Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen"  
Hrsg. O. Brümmer, H. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider,  
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1980
2. "Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden"  
Hrsg. Otto Brümmer, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
Leipzig, 1977
3. S.J.B. Reed  
"Electron Microprobe Analysis"  
Cambridge University Press, 1975; Neuauflage 1994
4. K.F.J. Heinrich  
"Electron Beam X-Ray Analysis"  
New York, Van Nostrand, 1981
5. "Microanalysis, Scanning Electron Microscopy"  
Edts. F. Maurice, L. Meny, R. Tixier,  
Les Editions de Physique, Orsay, France, 1979
6. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis"  
Edts. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig, Jr., Ch.E. Lyman, Ch. Fiori, E.  
Lifshin, 2nd Edition, Plenum Press, New York, London, 1992
7. L. Reimer  
"Scanning Electron Microscopy"  
Springer Verlag, Berlin, 1985
8. "Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse"  
P. F. Schmidt und 13 Mitautoren, Hrsg. Prof. W.J. Bartz, Technische Akademie Esslingen  
Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
9. "Electron Probe Quantitation", K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury, Eds. Plenum Press, New York,  
1991,
10. V. D. Scott and G. Love  
Quantitative Electron-Probe Microanalysis  
Ellis Horwood Series Physics, Halsted Press, New York (1983)
11. G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers  
Quantitative electron probe microanalysis of carbon in binary carbides  
TU Eindhoven, Laboratory for Physical Chemistry (1984)
12. G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers  
Quantitative electron probe microanalysis of boron in binary borides  
TU Eindhoven, Laboratory for Physical Chemistry (1986)
13. G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers  
Quantitative electron probe microanalysis of nitrogen  
TU Eindhoven, Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science (1988)
14. G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers  
Quantitative electron probe microanalysis of oxygen  
TU Eindhoven, Laboratory of Solid State Chemistry and Materials Science (1989)

### *Anwendung der ESMA*

10. Mikrochimica Acta (Zeitschrift) Supplementbände, 1966-1980, Springer Verlag, Wien.
11. Progress in Materials Analysis, Hrgs. M. Grasserbauer und H.K. Zacherl, Mikrochimica Acta (Supplementbände) seit 1982, Springer Verlag, Wien.
12. Beiträge zur elektronenmikroskopischen Direktabbildung von Oberflächen, (Tagungsbände), seit 1968, Verlag R.A. Remy, Münster
13. Tagungsbände des Deutschen Verbandes für Materialprüfung e.V. (DVM) zu den Sitzungen des Arbeitskreises Rastermikroskopie in der Materialprüfung, jährlich, im Eigenverlag, DVM, Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45

ESMA dünner Schichten und oberflächennaher Bereiche

14. Ammann, N. and P. Karduck, „A further developed Monte Carlo model for the quantitative EPMA of complex samples“, in *Microbeam Analysis - 1990*, J.R. Michael and P. Ingram; Eds., San Francisco Press, San Francisco, pp150 - 154
15. Ammann, N., A. Lubig and P.Karduck, "Quantitative Analysis of  $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$  Films on Silicon by EPMA", *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 12, (1992), 213-219
16. Baumgartl, S., P. L. Ryder, H. E. Bühler, "The detectability limits of thin coatings measured with the electron microprobe", *Z. Metallk.* 64, 655 (1973)
17. Bastin, G.F., H.J.M. Heijligers and J.M. Dijkstra, „Computer programs for the calculation of x-ray intensities emitted by elements in multilayer structures“, in *Microbeam Analysis - 1990*, J.R. Michael and P. INGRAM; Eds., San Francisco Press, San Francisco, pp159 - 160
18. Hunger, H. J., W. Baumann and S. Schulze, "A New Method for Determining the Thickness and Composition of Thin Layers by Electron Probe Microanalysis", *Cryst. Res. Technol.* 20, (1985), 1427-1433
19. Pouchou, J.L. and F. Pichoir, "A new model for quantitative X-ray microanalysis, Part II : Application to in depth analysis of heterogeneous samples", *La recherche aérospaciale*, n<sup>o</sup> 5, (1984), 47
20. Pouchou, J.L. and F. Pichoir, „ Quantitative analysis of homogeneous and stratified microvolumes applying the model „PAP““, in *Electron Probe Quantitation*, K.F.J. Heinrich and D.E. Newbury, Eds., Plenum Press, New York, 1991, pp 31 - 75