

Mikroreflexionsmessungen zur Untersuchung dünner Oberflächenschichten

Von

Susanne Leinweber*

Aus dem Labor für Werkstofftechnik der Fa. Standard Elektrik Lorenz, Stuttgart

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. März 1971)

Investigation of Thin Corrosion Layers by Microreflexion Measurement

A simple optical method for the determination of thin surface films is described. It is especially suitable for the thin corrosion layer investigation.

Es wird eine einfache optische Methode zur Dickenbestimmung dünner Oberflächenfilme beschrieben, die sich besonders zur Untersuchung von Korrosionsschichten eignet.

Einleitung

Bei Korrosionserscheinungen findet man häufig dünne Oberflächenfilme, deren Dickenbestimmung sehr wichtig sein kann, entweder, um über das Verhalten des Grundmaterials, oder über das der Korrosionsschicht Aussagen machen zu können.

Eine bekannte Methode zur Schichtdickenmessung dünner Oberflächenfilme in der Größenordnung von einigen Å ist die Ellipsometrie. Sie beruht auf der Tatsache, daß linear polarisiertes Licht, welches an einem dünnen Oberflächenfilm reflektiert wird, in elliptisch polarisiertes Licht übergeht, wobei die Elliptizität von den optischen Konstanten des Grundmaterials und der Oberflächenschicht, von der Schichtdicke, dem Lichteinfallswinkel und der Wellenlänge des Lichtes abhängt. Die näheren Zusammenhänge werden in ¹ ausführlich diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die ebenfalls Schichtdickenmessungen bis zu der Größenordnung von einigen Å gestattet, jedoch auf die Verwendung polarisierten Lichtes

* Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. H. Nowotny, gewidmet.

¹ P. C. S. Hayfield, Werkstoff und Korrosion **19**, 11, 950 (1968).

verzichtet. Natürliches, monochromatisches Licht fällt senkrecht auf die Oberflächenschicht ein, als Meßgröße dient die Intensität des senkrecht reflektierten Lichtes, das Reflexionsvermögen des untersuchten Probekörpers. Dieses ist eine Funktion der optischen Konstanten des Grund- und Schichtmaterials sowie der Schichtdicke und der Lichtwellenlänge.

Physikalische Grundlagen

Bei der senkrechten Reflexion einer Oberflächenschicht auf einem massiven Grundmaterial gilt für das Verhältnis der Amplitude der reflektierten zur einfallenden Lichtwelle die Beziehung

$$r_{12} = \frac{E_r}{E_e} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

wobei n_1 der Brechungsindex der Oberflächenschicht und n_2 der des Grundmaterials ist; beides können komplexe Größen sein.

Das meßbare Reflexionsvermögen entspricht

$$R = |r_{12}|^2 \quad (2)$$

Für den Fall der Reflexion einer absorbierenden Schicht auf einer absorbierenden Unterlage lautet der Ausdruck für das Reflexionsvermögen

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^D}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^D} \right|^2 \quad (3)$$

wobei

$$r_{12} = \frac{1 - (n_1 - ik_1)}{1 + (n_1 - ik_1)} \quad (3a)$$

$$r_{23} = \frac{(n_1 - ik_1) - (n_2 - ik_2)}{(n_1 - ik_1) + (n_2 - ik_2)} \quad (3b)$$

$$D = -4\pi i \frac{d_2}{\lambda} (n_1 - ik_1) \quad (3c)$$

d_2 = Schichtdicke
 λ = Lichtwellenlänge
 k_1, k_2 = Absorptionskoeffizienten

Das Reflexionsvermögen ist somit bei gegebener Wellenlänge eine Funktion der Schichtdicke.

Meßmöglichkeiten mit dem Mikroskop-Photometer

Mit dem Mikroskopphotometer hat man ein Gerät zur Hand, welches erlaubt, die Intensität der senkrechten Reflexion, die von einer bestimmten Meßfläche abgestrahlt wird, zu ermitteln.

Das Mikroskopphotometer besteht aus einem Photometerkopf mit Sekundärelektronenvervielfacher, einem Anzeigegerät, einer spannungstabilisierten, mit einem Lichtmodulator versehenen Beleuchtungseinrichtung und einem Mikroskop. Zur Monochromatisierung des Lichtes wird ein Verlauffilter in den Strahlengang gebracht.

Wesentlich bei mikroskopphotometrischen Messungen ist die Ausschaltung störenden Streulichtes. Dazu dient einerseits die Verwendung modulierten Lichtes (nur auf dieses spricht der Verstärker an), andererseits eine Eingrenzung des Meßfeldes durch geeignet eingestellte Aperturblende und spezielle Leuchtfeldblenden. Der Durchmesser des kreisförmigen Meßfeldes kann, je nach Mikroskopvergrößerung, variiert werden, bis herab zu $0,5 \mu$, nahe der Grenze des lichtmikroskopischen Auflösungsvermögens. Bei Reflexionsmessungen ist es notwendig, für jede benützte Wellenlänge eine Eichmessung durchzuführen. Als Reflexionsstandards sind Siliciumcarbid, Bleiglanz, Diamant und einige andere Materialien geeignet. Der Standard sollte nach Möglichkeit so ausgewählt werden, daß er der zu untersuchenden Probe im Reflexionsvermögen ähnlich ist.

Ausführliche Betrachtungen über Mikroskopphotometer mit besonderer Berücksichtigung der Reflexionsmessung findet man in ².

Die Schichtdickenbestimmung

Da aus Gl. (3) die Schichtdicke im allgemeinen nicht explizit darstellbar ist, empfiehlt es sich, für verschiedene Schichtdicken mit den gegebenen Stoffkonstanten und einer gegebenen Wellenlänge das Reflexionsvermögen zu berechnen. In Abb. 1 wird die Veränderung des Reflexionsvermögens mit wachsender Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 400 nm für eine Silbersulfidschicht auf Silber dargestellt. Man ersieht daraus, daß schon Schichten von 5 \AA meßbare Veränderungen des Reflexionsvermögens von einigen Prozent verursachen. Berechnet man das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Schichtdicke für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spektrums, so kann man den Verlauf des spektralen Reflexionsvermögens mit der Schichtdicke als Parameter graphisch darstellen. Diese theoretischen Kurven vergleicht man nun mit den mikroskopphotometrisch gemessenen spektralen Reflexionskurven der zu untersuchenden Probe und kann, im Rahmen

² W. Demirsoy, Zeiss-Mitt. **4**, 254 (1967).

der Meßgenauigkeit, den experimentell ermittelten Werten theoretische Werte zuordnen und feststellen, wie dick die gerade untersuchte Oberflächenschicht des Probekörpers ist.

Was die Genauigkeit der theoretischen Werte betrifft, muß beachtet werden, daß schon kleine Fehler bei der Angabe der optischen Konstanten des Schicht- und Grundmaterials größere Abweichungen der Reflexionswerte ergeben. Weiters ist zu berücksichtigen, daß die optischen

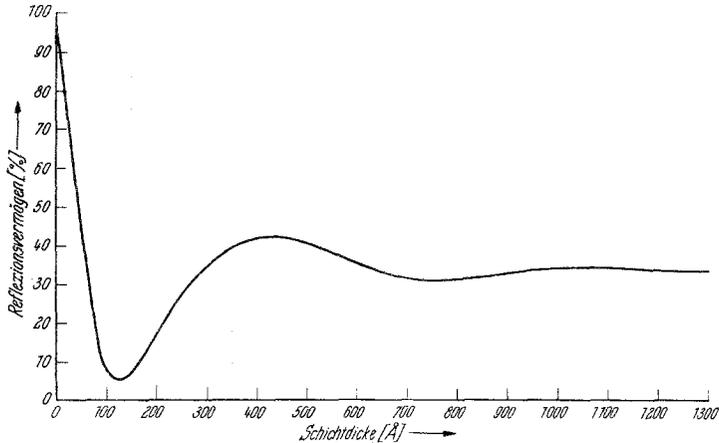


Abb. 1. Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 400 nm

Konstanten eines dünnen Films von jenen des massiven Filmmaterials abweichen können. In vielen Fällen ist zu empfehlen, die optischen Konstanten der dünnen Schicht nach einer der bekannten Methoden³⁻⁵ zu bestimmen. Wenn diese Gesichtspunkte berücksichtigt werden, kann gute Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Werten für das Reflexionsvermögen gefunden werden, wie an einem speziellen Problem, der mikroskopphotometrischen Untersuchung des Wachstums von Silbersulfidschichten auf Silber⁶, nachgewiesen werden konnte.

Ein besonderer Vorteil der beschriebenen Meßmethode ist, daß schon während der Schichtbildung gemessen werden kann, da der Reaktionsablauf während der Messung nur kurz unterbrochen wird. Zusätzlich kann, wegen der kleinen Meßflächen, das Wachstum an verschiedenen,

³ H. Böhme, Z. angew. Physik **25**, 208 (1968).

⁴ H. Piller und K. v. Gehlen, Amer. Mineralogist **49**, 867 (1964).

⁵ J. M. Bennett und M. J. Booty, Appl. Opt. **5**, 41 (1966).

⁶ H. Lang und S. Leinweber, Z. Werkstofftech., im Druck.

charakteristischen Stellen der Oberflächenschicht verfolgt werden, da der Erfahrung nach Korrosionsschichten selten gleichmäßig dick sind.

Für die Möglichkeit der Veröffentlichung dieser Arbeit möchte ich der Firma Standard Elektrik Lorenz und den Herren Obering. *K. Leich*, Dipl.-Physiker *H. Beeskow* und besonders Dr. *H. Lang* herzlich danken.