

Dichtheit in dünnen Aufdampfschichten

H. EBEL und F. HENGSTBERGER

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. 25 a, 1984—1986 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Vor kurzer Zeit wurde über Messungen der Dichte ebener dünner Aufdampfschichten berichtet¹. Es zeigt sich, daß diese Dichte, abhängig von den Aufdampfbedingungen, um einige Prozente (5—10%) geringer als die des kompakten Materials ist. Als Ursache für den Dichtedefekt kommen Fehlordnungen, Gaseinschlüsse, Gitterstörungen und die Tröpfchenkondensation in Frage. Diese Aussage ist auf Grund röntgenographischer Linienbreitenuntersuchungen², sowie elektronenmikroskopischer Aufnahmen³ gesichert. Hier soll nun die Abhängigkeit der Dichte von der Schichtdicke behandelt werden. Die Variation der Schichtdicke empfiehlt sich deshalb, da die Schicht besonders in der Nähe des Trägers fehlerhaft ist und somit ein Dichtheitgradient in Richtung der Flächennormale zu erwarten ist.

Theorie

Die Dichte ϱ_x des Schichtelements dx im Abstand x vom Träger der Schicht ist bei einer Fläche A der Schicht durch

$$\varrho_x = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dx}$$

gegeben (dm ist die Masse des Schichtelements).

Hängt ϱ_x von x ab, dann beträgt die mittlere Dichte ϱ_f einer Schicht der Dicke D

$$\varrho_f = \frac{1}{D} \cdot \int_0^D \varrho_x dx = \frac{1}{D A} \int_0^D dm = \frac{m}{D A}.$$

Allgemein wird ϱ_x ungleich ϱ_f sein, und zwar ist ϱ_x nahe dem Träger kleiner und an der Schichtoberfläche größer als ϱ_f . Umgekehrt ist — wie bereits erwähnt — ϱ_f kleiner als die Dichte ϱ_c des kompakten Materials.

Der Messung entziehen sich nun die Massen dm der Schichtelemente dx . Das bedeutet, daß nur die Gesamtmasse m in Abhängigkeit von der Schichtdicke D experimentell erfassbar ist. ϱ_x errechnet sich aus $m(D)$ zu

$$\varrho_x = \frac{1}{A} \cdot \frac{d}{dD} m(D).$$

Experiment

1. Bestimmung von m

Von den möglichen Methoden zur Ermittlung der Gesamtmasse m der Schicht wurden die beiden folgenden ausgewählt:

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

¹ H. EBEL, A. WAGENDRISTEL u. H. JUDTMANN, Z. Naturforsch. 23 a, 1863 [1968].

a) Gravimetrie

Wird eine Schichtfläche von 10 cm^2 angenommen und Kupfer als Schichtmaterial verwendet, so beträgt die Masse einer Schicht von 1000 \AA Dicke etwa $0,90 \text{ mg}$. Eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von $0,01 \text{ mg}$ gestattet es, diese Masse mit einem Fehler von 1% zu bestimmen.

b) Lösungs-RFA

Die untere Grenze der Röntgen-Fluoreszenzanalyse wäßriger Lösungen wird durch den statistischen Fehler der Messungen bestimmt und ist annähernd gleich jener des gravimetrischen Verfahrens.

2. Bestimmung von A

Die Schichtflächen wurden im Meßmikroskop vermessen. Die Genauigkeit der Flächenbestimmung war durchwegs besser als 1%.

3. Bestimmung von D

Die Schichtdicken wurden interferometrisch nach TOLANSKY⁴ vermessen. Dazu war in die Schicht eine Furche bis zum Träger zu ritzten und anschließend mit Antimon zu überdampfen, um so den unterschiedlichen Phasensprung am Glasträger und der Kupferschicht auszuschalten. Die Auswertung des Interferenzbildes erfolgte am Mikrophotometer mit automatischer Registrierung des Schwärzungsvorlaufes. Die erzielbare Genauigkeit ist bei einer Schichtdicke von 400 \AA besser als 2%.

4. Herstellung der Schichten

Das Bedampfen der Glasträger erfolgte unter einem Vakuum von 10^{-5} mm Hg mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 100 \AA/min . Zu Kontrollzwecken wurden jeweils mehrere Glasplättchen gleichzeitig bedampft. Als Schichtmaterial wurde Kupfer gewählt.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 1 und 2 dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Masse und

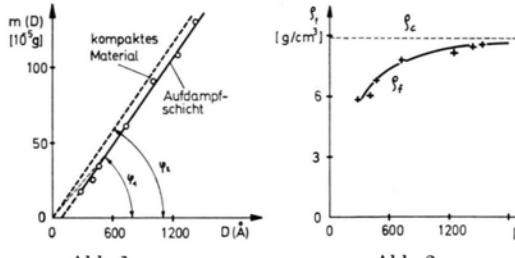


Abb. 1.

Abb. 1. Gemessene Abhängigkeit der Schichtmasse m von der Schichtdicke D .

Abb. 2. Aus Abb. 1 abgeleitete Abhängigkeit der Schichtdichte ϱ_f von der Schichtdicke D .

² F. LIHL, H. EBEL u. G. STAHL, Acta Phys. Austr. 28, 279 [1968].

³ P. SKALICKY, private Mitteilung.

⁴ S. TOLANSKY, Proc. Roy. Soc. London A 186, 261 [1945].

Dicke ist bis zum letzten Meßpunkt (bei etwa 250 Å) linear. Wird die Gerade $m(D)$ über diesen Punkt hinaus verlängert, so schneidet sie die D-Achse bei einem Wert D_0 .

Diskussion

Für kompaktes Material gilt $\varrho_x = \varrho_c = \text{const}$. Mit

$$\varrho_x = \varrho_c = \frac{m(D)}{D A}$$

ergibt sich für

$$\tan \varphi_2 = \frac{m(D)}{D} = A \varrho_c = \text{const}$$

und damit der im $m(D)$ -Diagramm gefundene lineare Verlauf. Bei dünnen Aufdampfschichten ist

$$\begin{aligned} \tan \varphi_1 &= \frac{m(D)}{D} = \frac{m(D)}{D' + D_0} = \frac{m(D)}{D'} \cdot \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} \\ &= \tan \varphi_2 \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} = A \varrho_c \left(1 + \frac{D_0}{D'}\right)^{-1} \neq \text{const} \end{aligned}$$

mit

$$D = D' + D_0.$$

Daraus folgt

$$\varrho_f = \frac{m(D)}{(D' + D_0) A} = \frac{\tan \varphi_1}{A} = \varrho_c \left(1 + \frac{D_0}{D - D_0}\right)^{-1}.$$

Es gilt schließlich noch

$$\lim_{D_0 \rightarrow 0} \varrho_f = \varrho_c, \quad \lim_{D \rightarrow \infty} \varrho_f = \varrho_c.$$

Für das in Abb. 1 dargestellte Versuchsergebnis sind $\varrho_c = 8,93 \text{ g cm}^{-3}$ und $D_0 = 110 \text{ \AA}$. Bei obiger Ableitung wurde die aus dem Experiment folgende Tatsache benutzt

$$\frac{m(D)}{D'} \Big|_f = \frac{m(D)}{D} \Big|_c.$$

Man erkennt dies im m - D -Diagramm daraus, daß beide Gerade dieselbe Steigung haben, also nur um D_0 parallel verschoben sind.

Kompaktes und aufgedampftes Material unterscheiden sich in der Dichtefunktion durch das Auftreten der Größe D_0 . Es ist somit eine Interpretation dieser Größe erforderlich. Die folgenden Erklärungen stehen zur Wahl.

a) Bei der Massenbestimmung wurde ein systematischer Fehler begangen. Dieser Fall ist, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, auszuschließen.

1. Die gravimetrische Massenbestimmung wurde als Relativmessung zwischen dem unbedampften und dem bedampften Probenträger durchgeführt, wodurch ein systematischer Fehler der genannten Art unwahrscheinlich ist.
2. Die Massenbestimmung mittels der röntgenographischen Lösungsanalyse könnte von einem systematischen Fehler dieser Art behaftet sein, doch ist es nahezu unmöglich, bei beiden Methoden einen gleich großen systematischen Fehler zu begehen. Dies müßte jedoch der Fall sein, da beide Methoden identische Resultate liefern.

b) Bei der Dickenbestimmung entstand ein systematischer Fehler. Da zur Dickenbestimmung nur das optische Interferenzverfahren verwendet wurde, kann nicht so wie in Fall a) durch Vergleich zweier Verfahren die Unwahrscheinlichkeit eines solchen Fehler belegt werden.

Der Probenträger aus Glas wurde mit der zu untersuchenden Kupferschicht bedampft und in diese Schicht eine Furche der Breite von 0,5 mm quer über den ganzen Probenträger geritzt. So konnten längs der gesamten Furche Dickenmessungen erfolgen und durch Mittelung der Ergebnisse die Genauigkeit erheblich gesteigert werden. Da an Glas und Kupfer nicht derselbe Phasensprung auftritt, war die Probe mit Antimon zu überdampfen. Das erwünschte Schichtprofil zeigt Abb. 3. Durch das Ritzen könnte aber auch ein Profil entsprechend Abb. 4 entstehen. Um diese Möglichkeit auszu-

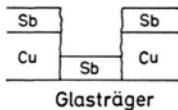


Abb. 3.

Abb. 3. Referenzstufe mit unbeschädigter Trägeroberfläche.
Abb. 4. Referenzstufe mit beschädigter Trägeroberfläche.

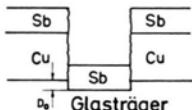


Abb. 4.

schalten, mußte ein Verfahren gesucht werden, bei dem die als Bezugspunkt dienende Oberfläche des Probenträgers sicher keine Beschädigung erlitt. Es liegt nahe, während des Aufdampfens der Schicht die Bedämpfung längs der für die Dickenmessung vorgesehenen Stellen durch Abdecken zu verhindern. Dies kann mit Hilfe eines scharfkantigen Plättchens erfolgen. Der nach dieser Methode gefundene Wert von $D_0 = 60 \text{ \AA}$ liegt tatsächlich unter dem vorerst genannten von 110 \AA. Demnach kann es als erwiesen gelten, daß das Ritzen eine oberflächliche Beschädigung des Glasträgers zur Folge hat.

Somit steht noch die Begründung für den verbleibenden D_0 -Wert aus. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Antimonschichten mit Dicken kleiner als 200 \AA ergaben, daß der Begriff „Schichtdicke“ bei so

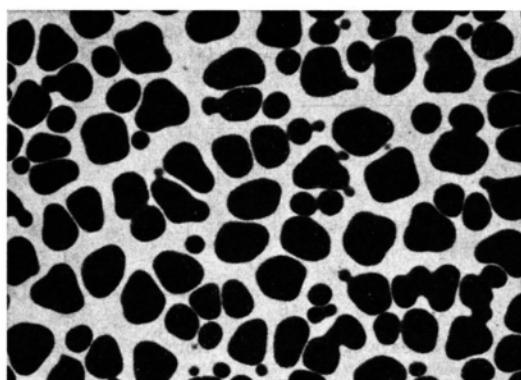


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer dünnen Antimonschicht.

dünnen Schichten nicht mehr gerechtfertigt ist. Die folgende Abb. 5 möge diese Aussage illustrieren. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es dann zur Brückebildung zwischen den Inseln. Bei weitergehender Beschichtung bilden sich immer mehr Brücken, bis schließlich die gesamte Oberfläche mit einem System aus den ursprünglichen Inseln und den sie verbindenden Brücken überzogen ist. Es gibt also an der Oberfläche des Probenträgers Stellen bevorzugter Kondensation. Die Inseln lagern sich aber nicht völlig aneinander an, sondern bei einem gewissen Abstand verbinden sich die an den einzelnen Inseln gebildeten Überhänge brückenförmig und verhindern dadurch die Bedampfung der restlichen freien Stellen. So entsteht eine erste defekte Schicht mit vielen, wenn auch nicht sehr großen Hohlräumen. Mißt man die Dicke und die Masse dieser Schicht und bestimmt daraus die Dichte, so wird ein Wert gefunden, der nicht für das aufgedampfte Material, sondern für ein Mittel aus dem Material und den Hohlräumen repräsentativ ist. Über dieser Grundsicht wächst die Schicht fehlerfrei weiter, da — bedingt durch die am eigenen Material anders geartete Kondensation — keine Inselbildung mehr auftritt.

Es ist also die hier behandelte Dichte ϱ_t als Funktion von der Dicke D eine gewichtete Zusammensetzung aus der Dichte fehlerfreier Schichten mit $\varrho = \varrho_c$ und der

Dichte der fehlerhaften Grundsicht, wobei deren Anteil mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Für Dicken kleiner als die erste zusammenhängende Schicht nimmt mit abnehmender „Schichtdicke“ die Größe der freien Flächen mit $\varrho = 0$ im Vergleich zur Größe der Inseln mit $\varrho = \varrho_c$ immer mehr zu. Damit ist das Versuchsergebnis so zu verstehen, als befände sich eine ideale Schicht der Dicke D' und Dichte $\varrho = \varrho_c$ auf einem fiktiven Schichtelement der Dicke D_0 und der Dichte $\varrho = 0$.

Aus den Versuchsergebnissen kann über die Dichte ϱ_t im Gebiete kleinster Schichtdicken keine Aussage erfolgen. Es ist aber ein Wert größer als Null anzunehmen und ebenso wird dieser Wert unterhalb des kleinsten gemessenen liegen.

Herrn Dr. WEISS vom Atominstitut der Österreichischen Hochschulen danken wir für den Hinweis auf Arbeiten^{5, 6}, die sich mit diesem Thema ebenfalls beschäftigen. Aus Röntgen-Totalreflexionsmessungen wird gleichfalls auf einen Dichtedefekt der Schichten, allerdings an der Oberfläche, geschlossen. Dies scheidet jedoch bei unseren Schichten aus, da elektronenmikroskopische Untersuchungen an Oberflächenabdrücken dicker Schichten keine Topographie erkennen ließen. Trotzdem ist anzunehmen, daß abhängig vom Schichtmaterial und den Aufdampfbedingungen sowohl an der Trennfläche Schicht-Träger als auch der Schichtoberfläche Störungen auftreten können.

⁵ M. S. BLOIS JR. u. L. M. RIESER JR., J. Appl. Phys. **25**, 338 [1954].

⁶ N. WAINFAN, NANCY J. SCOTT u. L. G. PARRATT, J. Appl. Phys. **30**, 1604 [1759].

Quantitative Untersuchung des Bremskontinuums

H. EBEL und P. FALOUT

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1986—1987 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

GILFRICH und BIRKS¹ veröffentlichten kürzlich die Ergebnisse von Messungen der spektralen Intensitätsverteilung des Bremskontinuums von Röntgen-Röhren mit verschiedenem Anodenmaterial. Sie fanden — im

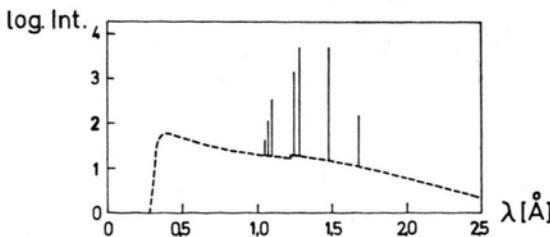


Abb. 1. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach¹.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

Gegensatz zur bisherigen Auffassung über die Spektralverteilung — ein zweites Maximum von allerdings vergleichsweise geringerer Intensität. Dieses liegt beispielsweise für Wolfram bei 1,5 Å (siehe Abb. 1).

Es hat nun die quantitative Röntgen-Fluoreszenzanalyse mit Computerauswertung des Anregungsintegrals Eingang in die Literatur gefunden². Eine möglichst genaue Kenntnis von x_λ , der spektralen Häufigkeitsverteilung der Quanten des Primärstrahls, zusammen mit einer analytischen Darstellung des Kurvenverlaufes ist, da x_λ die Fluoreszenzintensität bestimmt, von Bedeutung. Die bisher verwendeten, auf quantenmechanischen Überlegungen aufbauende analytische Näherung für das Kontinuum wurde von KRAMERS³ angegeben. Sie lautet

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 \lambda^2.$$

Um diesen Ausdruck besser an die jeweils verwendete Versuchsanordnung anpassen zu können, erscheint es uns sinnvoll, die Exponenten von λ_0 und λ im Nenner durch m und n zu ersetzen und diese Exponenten experimentell zu bestimmen. Aus der Kramersschen Näherung folgt dann der empirische Ausdruck

$$x_\lambda \propto (\lambda - \lambda_0)/\lambda_0^m \lambda^n.$$

¹ J. V. GILFRICH u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1077 [1968].

² J. W. CRISS u. L. S. BIRKS, Anal. Chem. **40**, 1080 [1968].

³ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].

Das Ziel der hier behandelten Untersuchungen war es, festzustellen, ob das „secondary peaking“ auch mit anderen Versuchsmethoden reproduzierbar sei und so dann für den empirischen Ausdruck Zahlenwerte für m und n zu finden.

1. Gilfrich und Birks untersuchten das weiße Spektrum auf nichtdispersivem Wege, also mit Hilfe der Impulshöhenanalyse.

2. Die eigenen Messungen erfolgten dispersiv. Die zweite und auch die dritte Ordnung läßt sich durch das experimentell bestimmte Verhältnis von 1. und 2. Ordnung der Strahlung charakteristischer Linien ab trennen. Der Einfluß der dritten Ordnung ist nur gering. In Abb. 2 ist das Ergebnis einer solchen Messung für eine Röntgen-Röhre mit Wolframanode und einer Röhrenspannung von 54 kV wiedergegeben. Es zeigt sich,

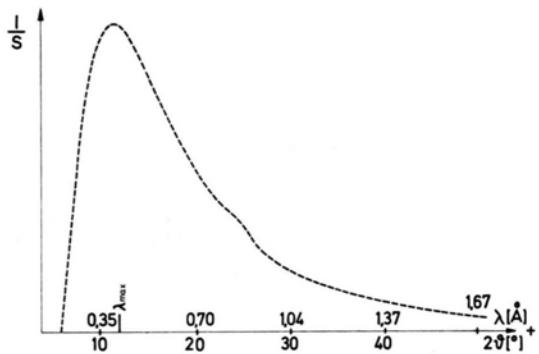


Abb. 2. Weißes Spektrum einer W-Röhre (45 kV) nach eigenen Messungen.

dass das „secondary peaking“, welches bei etwa 1,5 Å zu erwarten wäre, mittels dieser Versuchsmethode nicht reproduziert werden konnte. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Kurven zeigten in der Lage der Maxima und in ihrer Form gute Übereinstimmung und nur ein schwaches zweites Maximum. Dieses dürfte allerdings, da es im hier gezeigten Beispiel bei $2\lambda_{\max}$ zu finden ist, auf eine nicht einwandfreie Abtrennung der zweiten Ordnung des Spektrums zurückzuführen sein.

Bei Vergleich nach der Kramerschen Näherung fanden wir für die Lage des Maximums ein gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten, wenn $n = 2,25$ gesetzt wurde. Die Konstante m bestimmt den Maximalwert der Verteilung und ist somit spannungsabhängig. Der Wert $m = 1$ beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse in guter Näherung.

Als Ergebnis der hier behandelten Versuche empfiehlt sich für die quantitative RFA mit Computerauswertung die Verwendung der Kramerschen Näherung in der von uns modifizierten Form, wobei abhängig vom Gerät die Konstanten m und n zu ermitteln sind. Allerdings hat es sich bei zahlreichen Versuchen gezeigt⁴, daß eine Variation der Größen m und n um 30% nur in geringem Ausmaße (in der Größenordnung von < 1 At.-Proz.) das Analysenergebnis beeinflussen. Dies deshalb, da bei den für die Analyse erforderlichen Relativmessungen der Fluoreszenzzähleraten (Probe, Eichprobe) die von x_i herrührenden Fehler in der Berechnung des Intensitätsquotienten einander in erster Näherung aufheben.

⁴ G. POLLAI, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien 1970.

Genauigkeitsbetrachtungen zur Lösungs-Röntgen-Fluoreszenzanalyse

HORST EBEL und GERHARD GRUNDSCHOBER

Institut für Angewandte Physik, Technische Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. 25 a, 1987—1988 [1970]; eingeg. am 1. Oktober 1970)

Herrn Prof. Dr. F. REGLER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Im Bereich geringer Konzentrationen kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration c_i und der Fluoreszenzausbeute x_i angenommen werden (BERTIN¹).

Das Anregungsintegral²

$$x_i = c_i \frac{\varrho_c}{\varrho_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} W_{ki} p_{ai} \mu_{ki} q \frac{S_{xi}-1}{S_{xi}} x_0(\lambda) \int_0^{t_0} \exp \left[-t \left(\frac{\mu_{ic}}{\cos \alpha} + \frac{\mu_{ic}}{\cos \beta} \right) \right] d\lambda dt$$

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. EBEL, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, A-1040 Wien, Österreich, Karlsplatz 13.

¹ E. P. BERTIN, Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York—London 1970.

gibt unter den Bedingungen $t_0 \rightarrow \infty$, $\alpha = \beta = 45^\circ$ und unter Zusammenfassung der von der Konzentration unabhängigen Größen in ε_{ki}

$$x_i = c_i \frac{\varrho_c}{\varrho_i} \int_{\lambda_0}^{\lambda_{ki}} \frac{\varepsilon_{ki} x_0(\lambda)}{\mu_{ic} + \mu_{ic}} d\lambda .$$

Dieses Integral führt nach Anwendung des Mittelwert-satzes der Integral-Rechnung und unter der Annahme, daß die Schwergewichtswellenlänge λ_s von der Konzentration unabhängig ist (TERTIAN³) zu einem linearen Zusammenhang zwischen x_i und c_i .

Für die praktische Messung ist es aus Gründen der Meßgenauigkeit günstig, mit relativ hohen Konzentrationen zu arbeiten. Es soll jedoch der durch die obige Vereinfachung bedingte Fehler wesentlich kleiner als der von der Zählstatistik herrührende sein. Aus diesem Grund wird nachstehend eine Abschätzung des verfahrensbedingten Fehlers gegeben.

² R. O. MÜLLER, Spektrochemische Analysen mit Röntgen-Fluoreszenz, Oldenbourg, München 1967.

³ R. TERTIAN, Spectrochim. Acta 23 B, 305 [1968].

Der Zusammenhang zwischen x_i und c_i kann im ganzen Bereich $0 \leq c_i \leq 1$ durch die Regressionshyperbel

$$x_i = \frac{k c_i}{c_i + (1 - c_i) R}$$

angenähert werden (MÜLLER²). Eine optimale lineare Approximation erfolgt jetzt durch eine Sehne an die Regressionshyperbel, und zwar derart, daß bei der Konzentration c_1 die Differenz

$$\Delta x_i = x_H - x_G \mid_{c=c_1}$$

maximal sein soll (Abb. 1). Der maximale Fehler ist dann

$$p = \Delta x_i / x_{iG}.$$

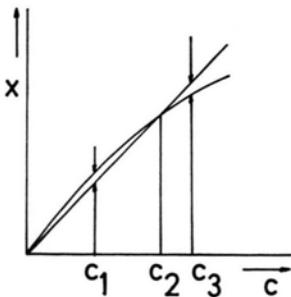


Abb. 1. Charakteristische Werte für die Annäherung der Regressionshyperbel durch eine Gerade.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Hyperbel möge bei c_2 sein und die Abweichung der Geraden von der Hyperbel soll bei c_3 wieder p betragen.

$$p = (x_{3G} - x_{3H}) / x_{3G}.$$

Die Abweichung der Geraden von der Hyperbel ist dann für $0 \leq c \leq c_3$ kleiner als p .

Die Bedingungen

$$\Delta x_i \mid_{c=c_1} \rightarrow \text{Max}, \quad p = \Delta x_i / x_{iG} \quad (i=1, 3)$$

ergeben

$$c_1 = R p / (1 - R), \quad c_2 = \frac{2 R p + R p^2}{1 - R},$$

$$c_3 = \frac{3 R p + R p^2}{1 - R - p - R p}.$$

Der Regressionskoeffizient R läßt sich abschätzen (MÜLLER²) und liegt für die meisten Metalle in HNO_3 -Lösung in der Größenordnung von 10^{-1} bis 10^{-2} . Für $p = 10^{-2}$ lassen sich die Formeln zu

$$c_1 \doteq R p, \quad c_2 \doteq 2 R p, \quad c_3 \doteq 3 R p$$

vereinfachen. c_3 steht somit für die Grenzkonzentration, bis zu welcher eine lineare Approximation sinnvoll ist. Weiters zeigt es sich, daß man die Konzentration der Eichlösung am besten zu etwa $2/3$ der maximal in

⁴ W. H. McMASTER, Compilation of X-ray Cross-sections, Clearinghouse U.S. Department of Commerce, Springfield, Virginia 1969.

einem Analysensystem zu erwartenden Konzentration wählt.

Eine weitere Möglichkeit der Fehlerabschätzung besteht darin, das Anregungsintegral mit Hilfe eines Computers numerisch auszuwerten. Die Impulsrate x_i ist proportional zu

$$c_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K1}} \frac{\tau_{\lambda i} x_0(\lambda)}{\mu_{ic} + \mu_{ic}} d\lambda.$$

Die Werte von $\tau_{\lambda i}$ und μ_{kl} können aus Tabellen (MASTER⁴) entnommen werden. Für die spektrale Quantenzahlverteilung kann — wie experimentell bereits verifiziert wurde (FALOUT⁵) — die Kramersche Näherung⁶ angesetzt werden. Das Integral wurde für verschiedene Metalle in HNO_3 -Lösung errechnet und die Grenzkonzentration für vorgegebene Fehlerintervalle bestimmt. Es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung mit der bereits behandelten Abschätzung für die Grenzkonzentration c_3 .

Wird allerdings der numerisch errechnete Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Fluoreszenzausbeute mit der Regressionshyperbel verglichen, so ergibt sich im Konzentrationsintervall $0 \leq c \leq 10\%$ eine Abweichung zwischen den beiden Kurven. Der maximale Fehler beträgt etwa $\pm 0,5\%$ und liegt somit in der Größenordnung der Analysengenauigkeit. Der verfahrensbedingte Fehler röhrt somit von der Linearapproximation der Regressionshyperbel und deren Abweichung vom theoretischen Zusammenhang zwischen x_i und c_i her. Er kann in ungünstigen Fällen die Prozentgrenze überschreiten.

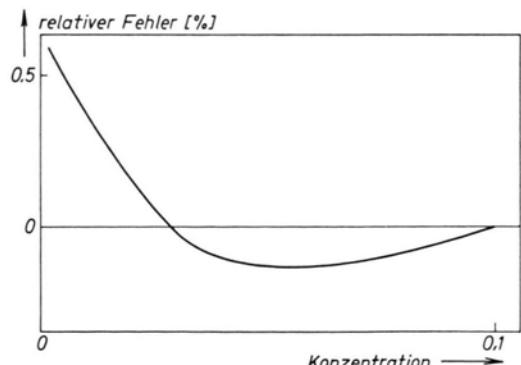


Abb. 2. Relativer Unterschied zwischen der theoretischen Fluoreszenzausbeute und der Hyperbelnäherung.

Abbildung 2 zeigt den mit dem Computer berechneten relativen Fehler, wenn an Stelle der theoretischen Abhängigkeit der Fluoreszenzzählrate von der Konzentration eine Regressionshyperbel verwendet wird.

⁵ P. FALOUT, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Wien 1970.

⁶ H. A. KRAMERS, Phil. Mag. **46**, 836 [1923].