

Analyse dünner Schichten binärer Verbindungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde

E. Haeussler und E. Saur

Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen, 6300 Gießen

(Z. Naturforsch. 31a, 1572–1583 [1976]; eingegangen am 4. Oktober 1976)

Analysis of Binary Compound Thin Films with the Electron Microprobe

Two methods for the quantitative analysis of binary compound thin films by electron microprobe have been developed and applied on some compounds with A 15-structure. Appropriate calibration curves for these compounds are given and compared with results of three theoretical or semiempirical methods showing fairly good agreement.

I. Einleitung

Die Elektronenstrahlmikrosonde wird vorwiegend zur Bestimmung der Zusammensetzung von Festkörpern verwendet. Eine Stärke dieser Methode ist das zerstörungsfreie Arbeiten, die große Nachweisempfindlichkeit und Analysengenauigkeit sowie das hohe Auflösungsvermögen. Diesen Vorzügen steht die große Eindringtiefe der Elektronen und die Forderung nach Homogenität im strahlenden Volumen als Nachteil gegenüber.

Prinzipiell können auch Schichten mit Dicken kleiner als die Eindringtiefe der Elektronen analysiert werden. Eine Reihe von Ansätzen zur Berechnung des Zusammenhangs von Röntgen-Intensität, Schichtdicke und Probenzusammensetzung lieferten jedoch bis heute bei dünnen Schichten keine befriedigenden Ergebnisse^{1–3}.

Für Untersuchungen an dünnen supraleitenden Schichten mit A 15-Struktur, über deren Ergebnisse an anderer Stelle^{3a} berichtet wird, ist eine hohe Analysengenauigkeit erforderlich. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, für solche Schichten eine empirische Analysenmethode mit ausreichender Genauigkeit zu entwickeln.

II. Grundsätzliches zur Analyse dünner Schichten mit der Elektronenstrahlmikrosonde

1) Bisherige Ansätze

Zahlreiche Versuche zur Berechnung des Zusammenhangs von Röntgen-Intensität, Schichtdicke und Zusammensetzung knüpfen bei Castaing⁴ an. Die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Saur, Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen, Leihgästerner Weg 106, D-6300 Gießen.

Intensität der Röntgen-Strahlung, die in einer differentiellen Schicht der Massenbelegung $d(\varrho x)$ in einer Tiefe x unter der Probenoberfläche erzeugt wird, ist

$$dI = \Phi(\varrho x) d(\varrho x).$$

Dabei ist ϱ die Dichte und $\Phi(\varrho x)$ die Röntgen-Strahlproduktion pro Masseneinheit in der Tiefe x . Unter Berücksichtigung der Absorption gilt bei ortsunabhängiger Dichte für die gesamte aus einer Schicht der Dicke dx unter dem Winkel Θ an der Oberfläche austretenden Intensität:

$$I(\varrho x) = C \int_0^{\varrho x} \Phi(\varrho x') \exp(-\chi \varrho x') d(\varrho x')$$

mit

$$\chi = (\mu/\varrho) \operatorname{cosec} \Theta.$$

(μ/ϱ) ist der Massenabsorptionskoeffizient des Probenmaterials. Zur Lösung des Integrals ist die Tiefenverteilung $\Phi(\varrho x)$ in allgemeiner Form aus Beschleunigungsspannung, kritischer Anregungsspannung, Dichte, Ordnungszahl und Atomgewicht zu berechnen. Ansätze hierzu sind von Philibert und Tixier¹, Colby² und Reuter³ gemacht worden, jedoch zeigt ein Vergleich der berechneten und gemessenen Intensitätsverhältnisse eine Abweichung von 10% und mehr. Dies liegt hauptsächlich an den Schwierigkeiten, die physikalischen Vorgänge rechnerisch genau zu erfassen.

Bei einer von Philibert und Tixier⁵ beschriebenen Methode wird die Berechnung der Tiefenverteilung durch Vergleichsmessungen an Standards möglichst gleicher Dicke und gleicher Unterlage umgangen. Ein Nachteil dieser Methode ist die Notwendigkeit einer großen Anzahl dünner Vergleichsstandards.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2) Empirische Eichmethode

Von großem praktischem Vorteil wäre eine Analysenmethode, die mit dicken Vergleichsstandards auskommt. Eine solche Methode wird im folgenden beschrieben.

Einfach zu handhaben ist ein System von Intensitäts-Schichtdicke-Kurven mit der Zusammensetzung als Parameter. Einem solchen System kann die Zusammensetzung einer Schicht bei Kenntnis der Schichtdicke durch Intensitätsvergleich entnommen werden. Die Erstellung solcher Systeme ist nach zwei Methoden möglich.

Nach dem einen Verfahren werden auf einer Unterlage stufenförmige Schichten konstanter Zusammensetzung niedergeschlagen⁶. Für jede Stufe wird das Intensitätsverhältnis I/I_0 und die Schichtdicke gemessen, wobei I_0 einer Schicht entspricht, deren Dicke größer ist als die zuvor berechnete kritische Eindringtiefe der Elektronen.

Bei der zweiten Methode werden dünne Schichten in abwechselnder Elementfolge A und B (Doppelschichten) oder A – B – A – B usw. (Schichtpakete) auf einer Unterlage niedergeschlagen. Ein Teil der Unterlage wird dabei so abgedeckt, daß auf ihr drei Zonen entstehen: in der Mitte die Elementfolge A und B oder A – B – A – B usw., seitlich die reinen Elemente A bzw. B. Da für die Mikrosondenmessungen eine homogene Elementverteilung erforderlich ist, werden die Proben durch eine nachfolgende Wärmebehandlung homogenisiert. Aus den Schichtdicken der reinen Elemente kann mit Kenntnis der Dichte die Zusammensetzung der Mischzone berechnet werden.

III. Herstellung der Schichten

1) Apparatur

Das Aufstäuben der Schichten erfolgt in einer Vakuumapparatur (Sputron II der Fa. Balzers) durch Trioden-Kathodenzerstäubung in unselbstständiger Gasentladung bei einem Gasdruck von 8×10^{-4} Torr Argon. Die Anlage besteht aus einer doppelwandigen Vakuumglocke, einem Pumpstand mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Typ RO 6 S, Fa. Pfeiffer) und einer Turbomolekularpumpe (Typ THP 900 der Fa. Pfeiffer), einer Hochstromeinheit und einem Schrank mit den Bedieneinheiten zur Steuerung des Sputrons.

Die Anlage erreicht nach einer Ausheizzeit von 7 – 8 Stunden ein Vakuum von ungefähr 8×10^{-7} Torr. Ein Endvakuum von ca. 5×10^{-8} Torr wird

mit einem Getter nach Füllen der Kühlzelle erreicht. Alle Schichten werden mit einer Spannung von 1 kV zwischen Anode und Kathode, einem Ionenstrom von 0,5 Ampere bei einem Druck von 8×10^{-4} Torr Argon (Reinheit 99,99%) und einer Substrattemperatur von 800 °C aufgestäubt. Zunächst wird die Oberfläche der Kathode während einer Vorzerstäubung von 15 min Dauer gereinigt und die Gefahr des Einbaus von Fremdatomen in die Schicht durch Getterung an den frisch auf die Kaltflächen aufgestäubten Schichten verringert.

Der rechteckige Heizschacht ($140 \times 12 \times 40$ mm³) besteht aus 0,5 mm starken Tantalblechstreifen, die auf zwei T-förmige Stenan-Streifen aufgenietet sind. Auf der Vorderseite ist eine Öffnung von 10×65 mm² ausgespart. Der Schacht wird durch direkten Stromdurchgang geheizt.

Der Probenschlitten besteht aus einem Tantalrahmen ($65 \times 12 \times 1$ mm³) zur Aufnahme von zwei optisch polierten Saphirplättchen der Fa. BIEG (Elzach, Schwarzwald). Auf Vorder- und Rückseite ist ein 0,3 mm starkes Tantalblech aufgeschweißt, das an der Vorderseite zehn 2×4 mm² große Öffnungen in Abständen von 3 mm besitzt, wodurch das Auffinden der einzelnen Stufen unter der Elektronenstrahlmikrosonde erleichtert wird.

2) Aufstäubvorgang

Zur Herstellung der Stufenschichten wird der Probenschlitten zunächst über seine volle Länge dem Aufstäubstrom ausgesetzt und dann in zehn Schritten zu je 5 mm in den Heizschacht gezogen. In einem Aufstäubzyklus können so zehn verschiedene dicke Schichten gleicher Zusammensetzung hergestellt werden. Dazu werden Kathoden benutzt, die aus den Komponenten des jeweiligen Systems in einer Elektronenstrahlschmelzanlage (Fa. Heraeus GmbH, Hanau) bei einem Vakuum von 2×10^{-6} Torr erschmolzen werden. Durch mehrfaches Umschmelzen werden die Kathoden homogenisiert. Die Homogenität wird anschließend mit der Elektronenstrahlmikrosonde überprüft.

Zur Herstellung der Schichtpakete wird die Schachtoffnung mit einer Blende, die einen Ausschnitt von 20×5 mm² freigibt, abgedeckt. Der Ablauf der Beschichtung ist der folgende:

Zunächst wird das Element A aufgestäubt, danach werden der Probenschlitten um 5 mm verschoben und das Element B aufgestäubt.

Für die Vielfachschichtpakete wird der Probenschlitten in seine Ausgangslage zurückgeschoben und erneut die Komponente A aufgestäubt. Da-

nach werden der Probenschlitten abermals um 5 mm verschoben und die Komponente B aufgestäubt. Dieser Vorgang ist bis zum Erreichen der gewünschten Gesamtdicke mehrfach zu wiederholen. Durch das Verschieben des Probenschlittens entsteht ein Schichtpaket, dessen Randzonen aus den reinen Elementen bestehen.

Die Homogenisierung der Schichten erfolgt durch Wärmebehandlung in der gleichen Apparatur während 10 h bei einer Temperatur von 700 °C und einem Vakuum von 5×10^{-7} Torr. Zur Bestimmung der unterschiedlichen Verdampfungsverluste der verschiedenen Zonen wird bei einigen Proben die Schichtdicke vor und nach der Wärmebehandlung gemessen.

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Schichten erfolgt für jedes System an drei Schichtpaketen, indem mit der gleichen Kathode unter identischen Bedingungen eine zweite Stufenschicht mit den gleichen Taktzeiten aufgestäubt wird. Bezuglich der Schichtdicke ist die Reproduzierbarkeit 3% und besser. Die Abweichung in der Zusammensetzung beträgt maximal 1%.

IV. Aufnahme von Eichkurven für die Systeme Nb—Ge, Nb—Sn und V—Si

1) Mikrosondenmessungen

Die Eichkurven werden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (Typ JXA-3A, der Fa. Jeol) aufgenommen. Nachgewiesen werden die Elemente Niob, Germanium, Zinn, Vanadium und Silicium durch ihre charakteristischen Röntgen-Linien unter Benutzung der in Tab. 1 aufgeführten Analysendaten und Spektrometerkristalle. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls ist ein Kompromiß zwischen kritischer Anregungsspannung, Intensitätsverhältnis und herstellbarer Schichtdicke. Sie beträgt im System Niob—Germanium 15 kV, in den Systemen Niob—Zinn und Vanadium—Silicium 10 kV.

Tab. 1. Benutzte Analysendaten und Spektrometerkristalle.

Element	Linie	Kritische Anregungsspannung [kV]	Kristall
Niob	$L\alpha_1$	2,68	Glimmer
Germanium	$K\alpha_1$	11,10	LiF
Zinn	$L\alpha_1$	4,49	Quarz
Vanadium	$K\alpha_1$	5,45	Quarz
Silicium	$K\alpha_1$	1,83	Glimmer

Gemessen werden die Impulsraten der charakteristischen Röntgen-Strahlung an zehn verschiedenen Punkten der Schicht jeweils zehnmal. Je nach Höhe der Zählrate werden die Impulse während 10 oder 100 Sekunden aufsummiert. Vor und nach jeder Messung auf der Probe wird zur Überprüfung der Konstanz der Meßbedingungen eine Messung auf den Standards (reine Elemente) vorgenommen. Während der Messung wird die Probe durch einen Servomotor mit einer Geschwindigkeit von $10 \mu\text{m}/\text{sec}$ unter dem Elektronenstrahl weg bewegt.

Zunächst werden die gemessenen Impulsraten gemittelt und einer Korrektur bezüglich Totzeit und Untergrund unterworfen.

Zur Messung der Untergrundintensität werden die Spektrometerkristalle um mindestens eine halbe Linienbreite verstellt und dabei das Linienprofil mit einem Schreiber aufgenommen, um so das Messen einer anderen Linie höherer Ordnung zu verhindern. Aus diesen korrigierten Impulsraten wird das wahre Intensitätsverhältnis I/I_0 berechnet.

Die Zusammensetzung der Stufenschichten wird an der dicksten Stufe, deren Dicke über der kritischen Eindringtiefe liegt, vorgenommen. Die Konzentration C ist:

$$C = \frac{I}{I_0} \frac{1}{F_1 F_2 F_3}.$$

Die Korrekturfaktoren F_1 , F_2 und F_3 werden für die Absorptionskorrektur nach Philibert⁷, für die Atomnummerkorrektur nach Duncumb und Shield⁸ und für die Fluoreszenz korrektur nach Castaing⁴ berechnet.

Die verwendeten Massenabsorptionskoeffizienten sind einer Tabelle von Heinrich⁹ entnommen.

Die Zusammensetzung der Doppel- und Vielfachschichtpakete wird aus der Dicke der Reinelementzonen wie folgt berechnet:

$$C_A = \varrho_A x_A / (\varrho x)_{AB}, \quad C_B = \varrho_B x_B / (\varrho x)_{AB}.$$

ϱ_A und ϱ_B sind die Dichten der Elemente A und B, $(\varrho x)_{AB}$ die Massenbelegung der Mischzone, x_A und x_B die Dicken der Reinelementzonen A und B und C_A und C_B die jeweiligen Konzentrationsanteile in Gewichtsprozent.

2) Schichtdickenmessung

Die Schichtdickenmessung erfolgt mit einer Vielstrahlinterferenzanordnung nach Tolansky¹⁰. Hierzu werden die Stufenschichten mit einer Silberschicht

von ungefähr 100 nm bedampft, die einen Spiegel mit hohem Reflexionsvermögen bildet.

Das Prinzip der Messung beruht auf der Erzeugung lokalisierter Interferenzen gleicher Dicke an einer keilförmigen Luftsicht, die durch die zu untersuchende Oberfläche und einen optisch planen Vergleichsspiegel begrenzt wird. Die Schärfe der entstehenden Linien und somit auch die Meßgenauigkeit sind von der Güte der Objektoberfläche abhängig. Die Vielstrahlinterferenzen werden in einem

Auflichtinterferenz-Mikroskop (Fa. Leitz GmbH, Wetzlar) sichtbar gemacht und fotografiert.

Mit dieser Meßmethode kann die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von ± 2 nm bestimmt werden. Wegen der Oberflächenrauhigkeit ist im System Nb – Sn die Genauigkeit mit ± 5 nm geringer.

3) Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen an den Stufenschichten sind in den Abb. 1 bis 3 für die Legie-

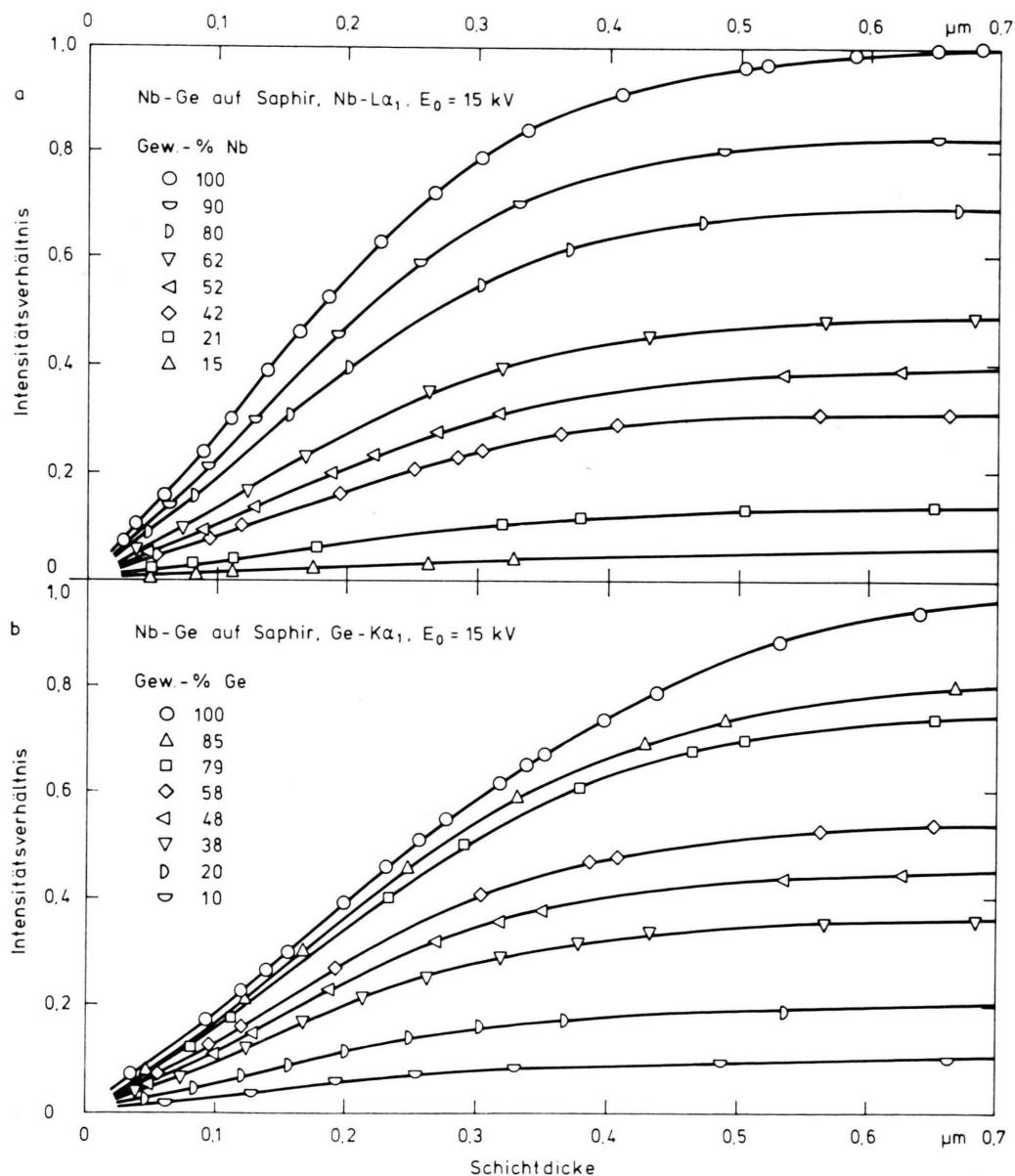


Abb. 1. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) Nb-Gehalt, b) Ge-Gehalt in Gew.-% als Parameter.

rungssysteme Niob – Germanium, Niob – Zinn und Vanadium – Silicium dargestellt. Parameter der Intensitäts-Schichtdicke-Kurven ist die jeweilige Konzentration der Elemente in Gewichtsprozent. Beschleunigungsspannung und kritische Anregungsspannung sind jeweils angegeben. Der Kurvenverlauf beginnt zunächst parabelförmig, um dann für große Schichtdicken gegen einen Maximalwert zu streben. Der Maximalwert entspricht jeweils einem bestimmten Konzentrationswert des Elements und liegt im Bereich zwischen null und eins, wobei eins dem reinen Element entspricht. Die Intensitäts-Schichtdicke-Kurven werden im folgenden der Einfachheit halber mit Eichkurven bezeichnet.

Die Ergebnisse der Messungen an den Doppel- und Vielfachschichten sind in Tab. 2 für das System Niob – Germanium eingetragen. In der letzten Spalte werden diesen Messungen die interpolierten Werte der Stufenschichten gegenübergestellt. Eine Interpolation ist erforderlich, da die Herstellung eines Schichtpaketes mit einer Konzentration, die auf einer der Eichkurven liegt, nur schwer möglich ist.

Unter a) sind die Werte für die Doppelschichten angegeben. Sie zeigen eine große Abweichung von den Ergebnissen der Eichkurven. Der Grund hierfür liegt in einem starken vertikalen Konzentrationsgefälle der Schicht. Bestätigt wird diese Annahme in

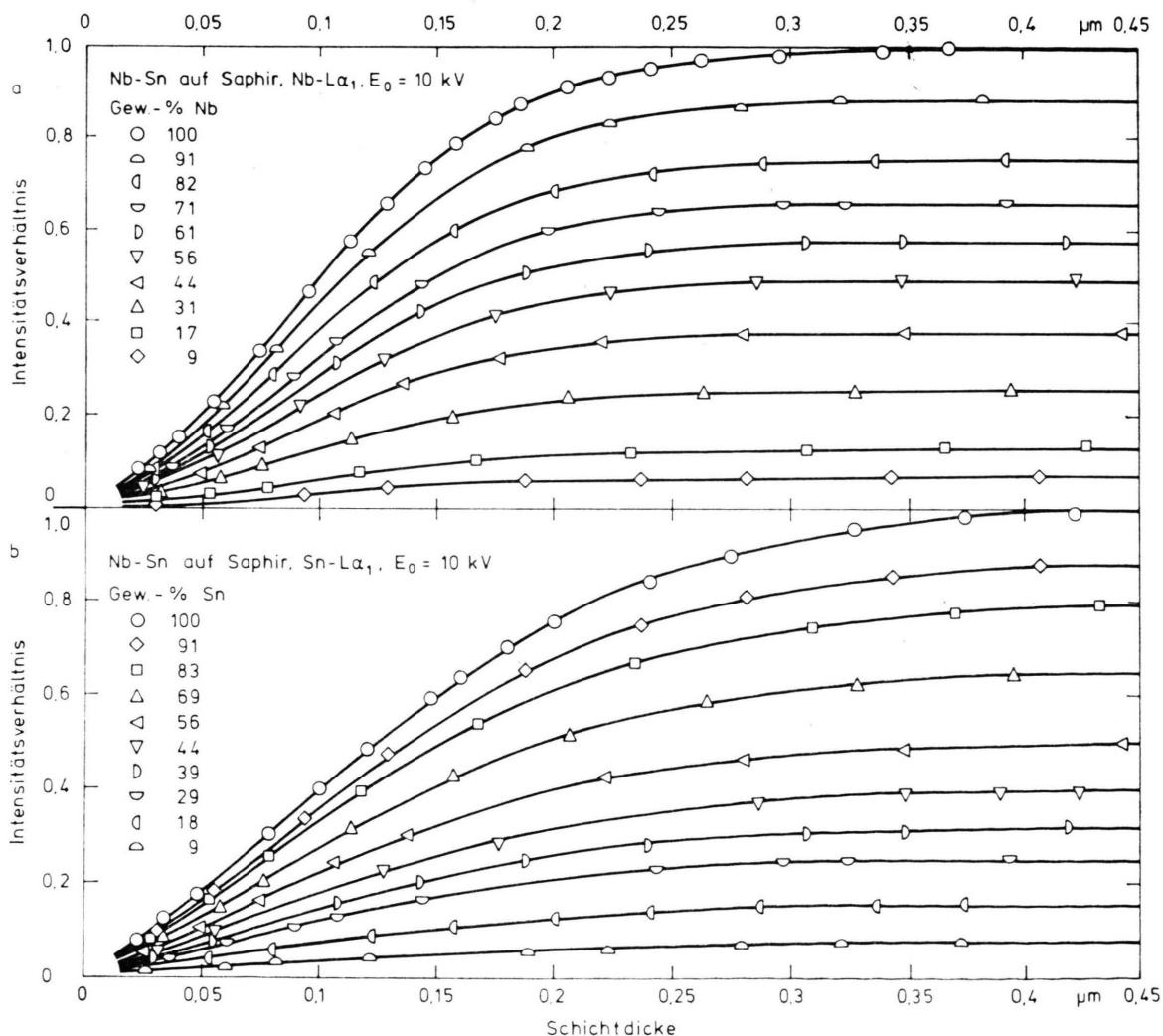


Abb. 2. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) Nb-Gehalt, b) Sn-Gehalt in Gew.-% als Parameter.

Tab. 2. Vergleich der Niob-Germanium Doppel(a)- und Vielfach(b)-schichtpakete mit den Ergebnissen aus den Eichkurven.

Probe	Gesamt-dicke μm	Dicke der Einzellagen μm		Konzentration berechnet Gew.-%		Konzentration aus Eichkurve Gew.-%	
		Nb	Ge	Ge	Nb	Ge	Nb
a)							
9 I	0,2474	0,1480	0,0994	48	52	52	33
9 II	0,2690	0,1496	0,1001	51	49	45	52
10 I	0,2832	0,1430	0,1400	39	61	43	43
10 II	0,3068	0,1495	0,1402	42	58	37	61
11 I	0,3227	0,1491	0,1738	35	65	39	50
11 II	0,3402	0,1482	0,1732	38	62	31	68
12 I	0,3492	0,1485	0,2011	31	69	37	53
12 II	0,3675	0,1491	0,2003	34	66	29	76
b)							
211	0,1473	0,0042	0,0115	79	21	78	23
311	0,5689	0,0043	0,0097	78	22	77	24
411	0,4461	0,0051	0,0100	54	46	51	48
511	0,2560	0,0050	0,0091	41	59	41	60

Tab. 3. Vergleich der Vielfachschichtpakete mit den Eichkurven für Vanadium-Silicium (a) - und Niob-Zinn (b) -Schichten.

Probe Nr.	Gesamt- dicke μm	Dicke der Einzellagen μm		Konzentration berechnet Gew.-%		Konzentration aus Eichkurve Gew.-%	
		V	Si	V	Si	V	Si
a)							
432	0,4493	0,0057	0,0079	43	57	44	57
433	0,2456	0,0061	0,0082	22	78	21	80
434	0,1077	0,0050	0,0082	69	31	70	31
b)							
145	0,1014	0,0062	0,0055	21	79	18	81
146	0,2558	0,0070	0,0060	45	55	41	59
147	0,3606	0,0070	0,0062	57	43	53	46

einer Versuchsreihe, in der auf der gleichen Saphirunterlage zwei Doppelschichten mit jeweils gleichen Schichtdicken, jedoch verschiedener Elementfolge aufgestäubt werden. Die Elementfolge Germanium – Niob ist mit I bezeichnet, die Reihenfolge Niob – Germanium mit II. Als Folge der hohen Verdampfungsverluste des Germaniums (bis zu 12%) ist für die Schichten, bei denen das Germanium vom Niob bedeckt ist, die Gesamtdicke größer als die Summe der Einzellagen. Das Aufstäuben auf denselben Schichtträger gewährleistet eine identische Wärmebehandlung der Schichten. Auf diesen Schichten wird entsprechend einer ungenügenden vertikalen Diffusion der Anteil des zu Beginn der Wärmebehandlung unten befindlichen Elements als zu ge-

ring, der des oben befindlichen als zu groß gemessen.

Bessere Ergebnisse liefern die Vielfachschichtpakete, bestehend aus mehreren dünnen Schichten (b). Hier liefern die verschiedenen Elementfolgen keine Unterschiede im Meßergebnis. Auch der Vergleich mit den Stufenschichten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. In den beiden anderen Legierungssystemen Niob – Zinn und Vanadium – Silicium (Tab. 3) ist die Übereinstimmung ebenfalls sehr gut.

Der Vergleich der verschiedenen Präparationsmethoden zeigt, daß die nach der Methode der Stufenschichten erstellten Eichkurven als experimentell gesichert anzusehen sind.

V. Vergleichende Betrachtungen zu den Eichkurven

Im Interesse einer Weiterentwicklung der Analyse dünner Schichten sollen die Meßergebnisse von Kapitel IV den Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt werden. Hierzu werden die Meßwerte von Castaing und Henoc¹¹ an Aluminium, eine theoretische Berechnung nach Reuter³ und eine empiri-

sche Methode nach Hantsche und Koschnik¹² ausgewählt.

1) Meßwerte nach Castaing und Henoc¹¹

Intensitäts-Schichtdicke-Kurven sind nur in geringem Umfang gemessen worden. Da zudem eine Umrechnung dieser Kurven auf andere Elemente nur über die Röntgen-Strahlproduktion pro Massen-

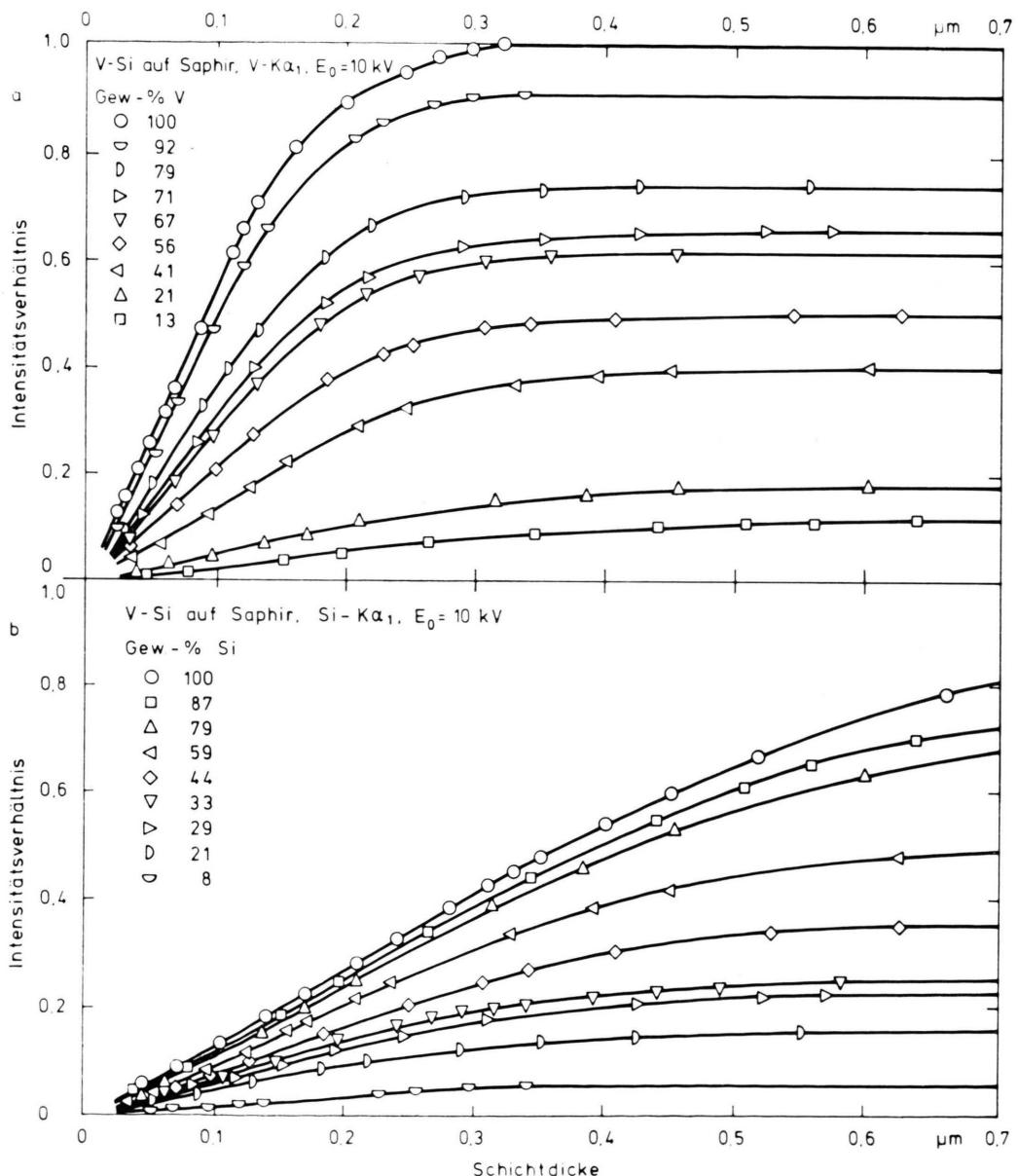


Abb. 3. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) V-Gehalt, b) Si-Gehalt in Gew.-% als Parameter.

einheit möglich ist, ist es sinnvoller, gleich solche Kurven zum Vergleich heranzuziehen.

Eine solche von Castaing und Henoc¹¹ experimentell an Aluminium gemessene Kurve wird für die Beschleunigungsspannung von 10 kV ausgewertet. Die Kurve wird zunächst bezüglich des unterschiedlichen Absorptionsvermögens der verschiede-

nen Elemente korrigiert und anschließend graphisch integriert. Die jeweilige Schichtdicke wird über die Dichte aus der Originalkurve errechnet. Ergebnisse der punktweise umgerechneten Kurven zeigt Abbildung 4.

Bei Silicium, als das zum Aluminium benachbarte Element, ist die Übereinstimmung sehr gut.

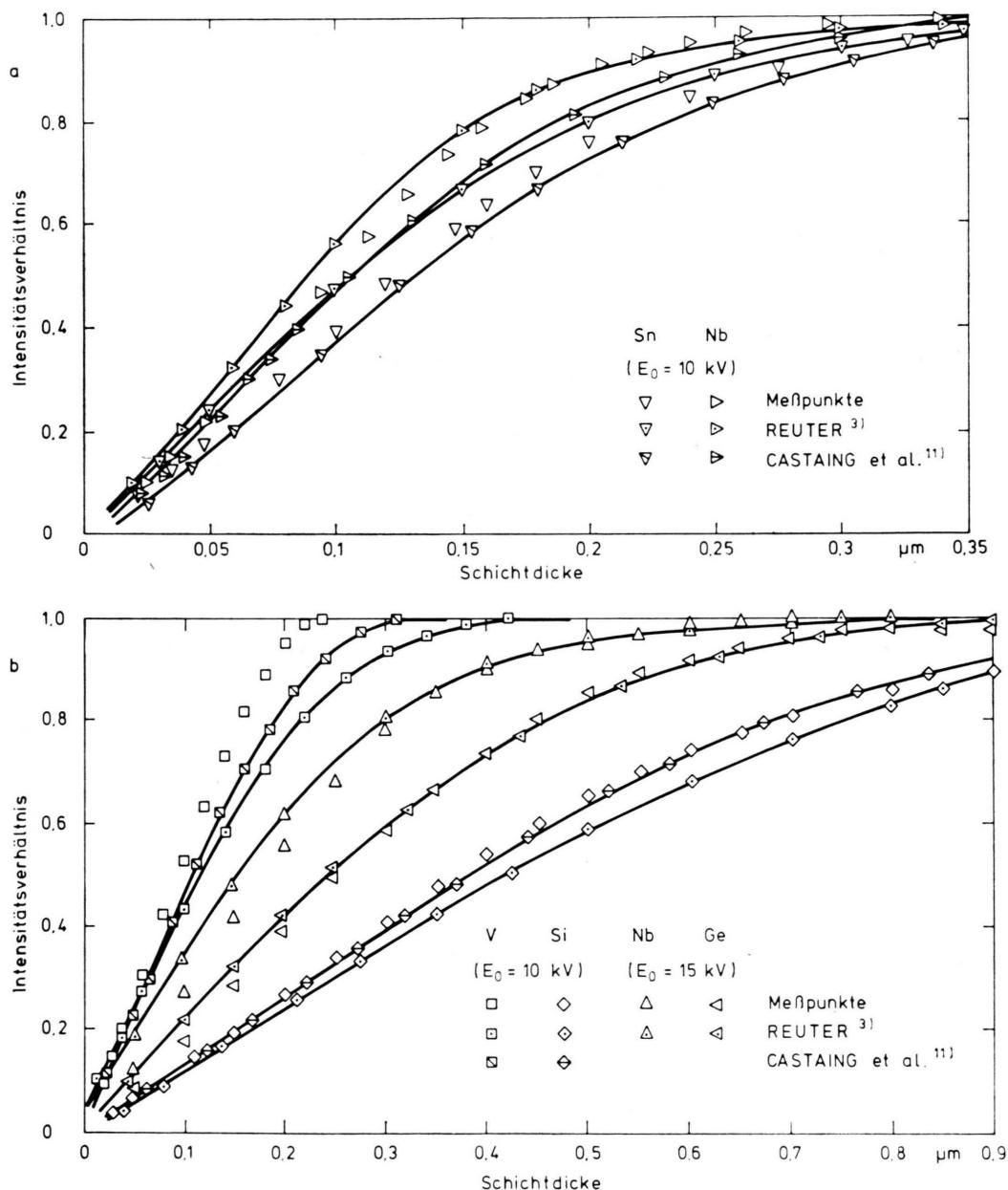


Abb. 4. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke für a) Zinn und Niob, b) Vanadium, Silicium, Niob und Germanium.

Mit steigender Ordnungszahl liegen die errechneten Intensitätsverhältnisse unter den gemessenen Werten. Dies ist eine Folge der stärkeren Abnahme der kritischen Eindringtiefe, als dies die Berechnung über die Dichte berücksichtigt. Mit zunehmender Beschleunigungsspannung wird dieser Einfluß größer. Bei 15 kV können daher die Messungen für Aluminium nicht mehr verwendet werden. Da bei dieser Beschleunigungsspannung keine den Elementen

Niob und Germanium genügend benachbarte Elementkurven zur Verfügung stehen, werden keine Werte angegeben.

2) Theoretische Berechnungen nach Reuter³

Eine Methode zur theoretischen Berechnung der Funktion $\Phi(\varrho x)$ beschreibt Reuter³. Benötigt werden dazu das Atomgewicht, die Ordnungszahl von

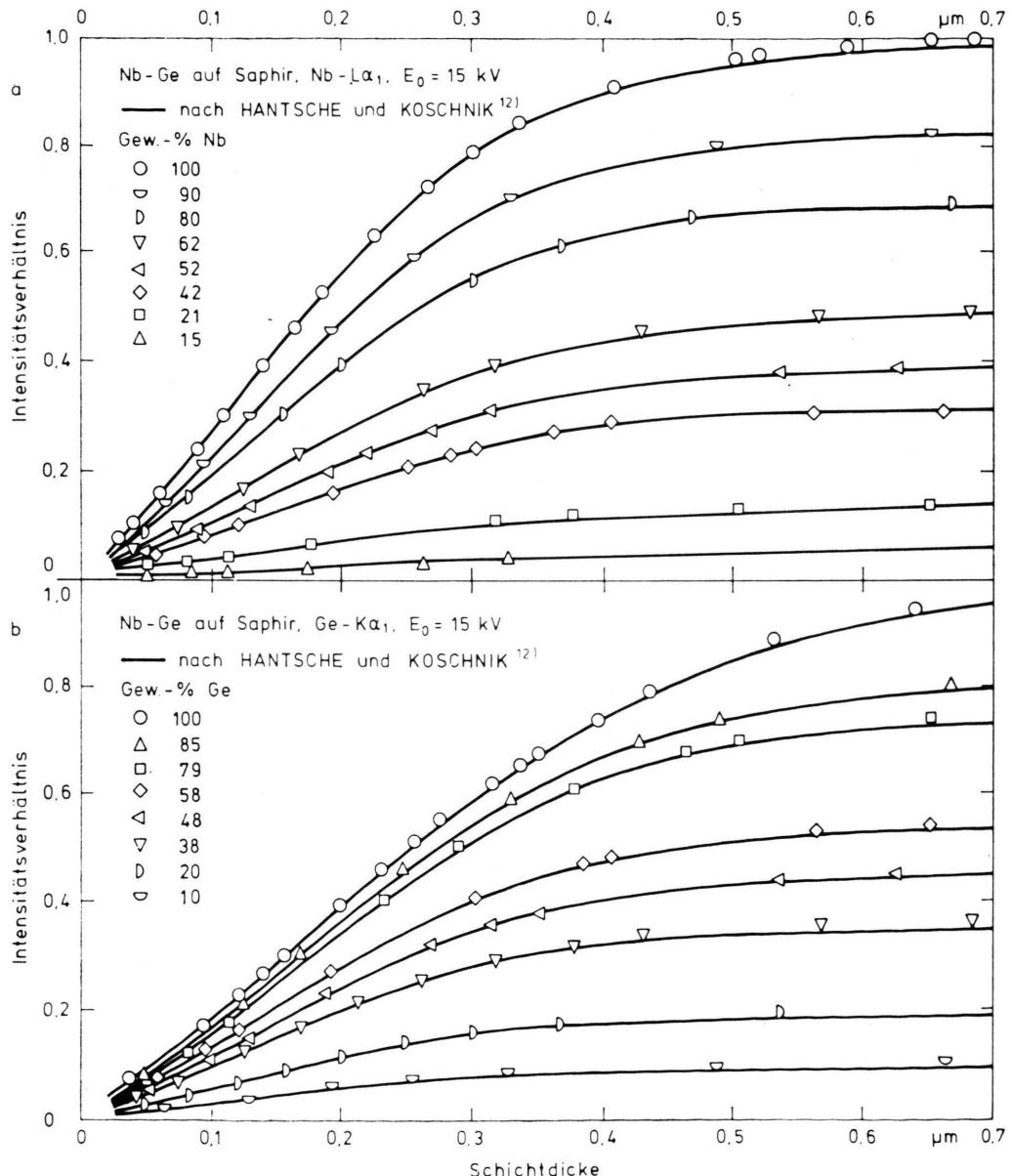


Abb. 5. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) Nb-Gehalt, b) Ge-Gehalt in Gew.-% als Parameter für gemessene und nach Hantsche und Koschnik¹²⁾ berechnete Werte.

Probe und Unterlage, die Beschleunigungsspannung und die kritische Anregungsspannung. Aus diesen Daten werden die Intensitäts-Schichtdicke-Kurven durch Integration der Funktion $\Phi(\varrho x)$ unter Berücksichtigung der Absorption berechnet. Die Integration erfolgt nach Simpson in Schritten von 1 nm. Abbildung 4 zeigt die für die Elemente Silicium, Vanadium, Germanium, Niob und Zinn punktweise errechneten Kurven.

Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten ist recht gut und entspricht der von Reuter³ angegebenen erreichbaren Genauigkeit von 10%. Lediglich für Vanadium ist die Abweichung im Bereich großer Dicken stärker.

Mit zunehmendem Ordnungszahlunterschied wird der Einfluß der Unterlage bei der Rechnung überbewertet. Die berechneten Intensitätsverhältnisse liegen daher bei kleinen Schichtdicken über den gemessenen Werten.

Berechnungen für die Legierungssysteme lassen keine besseren Ergebnisse erwarten und werden daher nicht vorgenommen.

3) Empirisch berechnete Kurven nach Hantsche und Koschnik¹²

Eine mathematische Beziehung von gemessener Intensitäts-Schichtdicke-Kurve und der Funktion

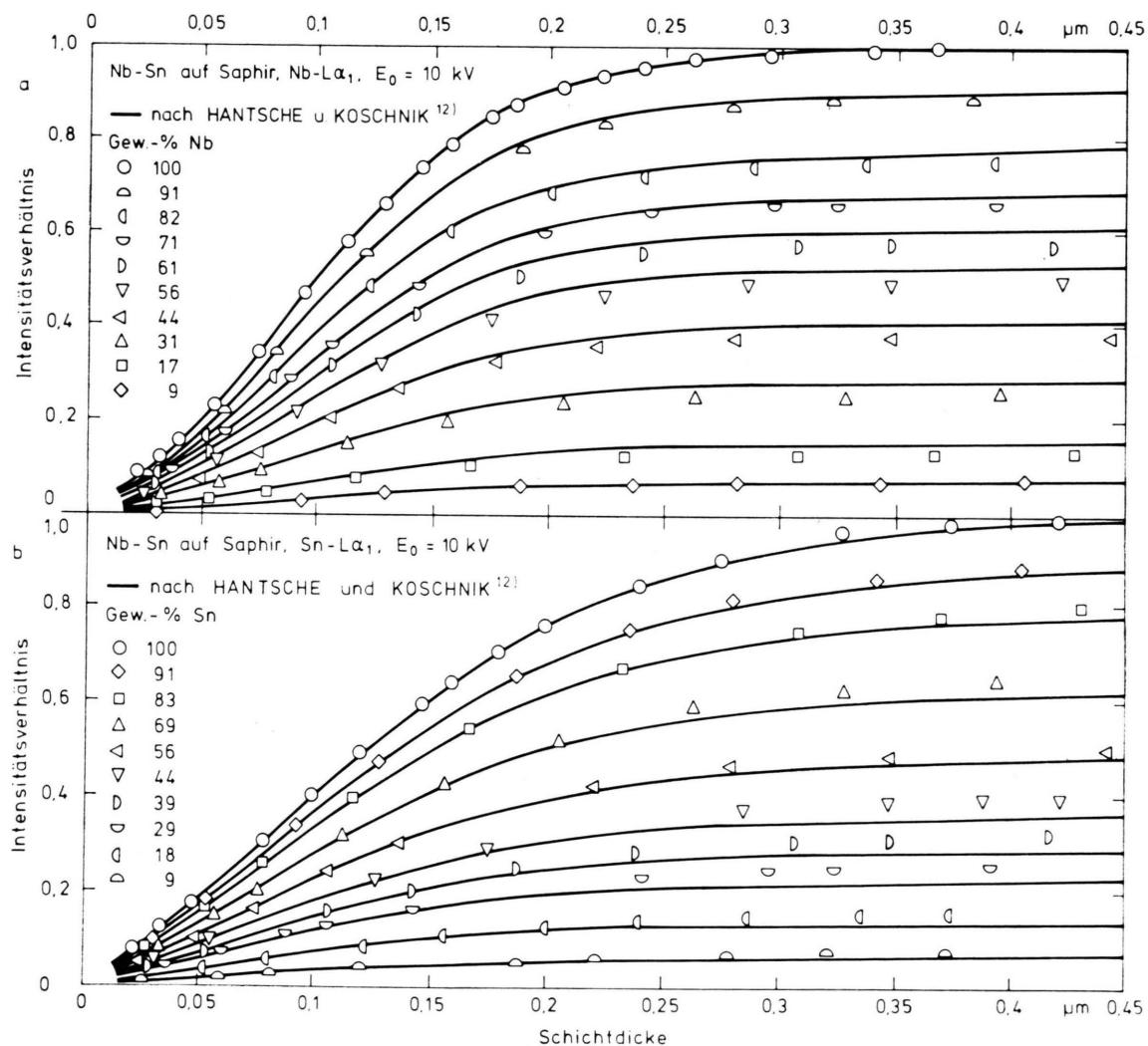
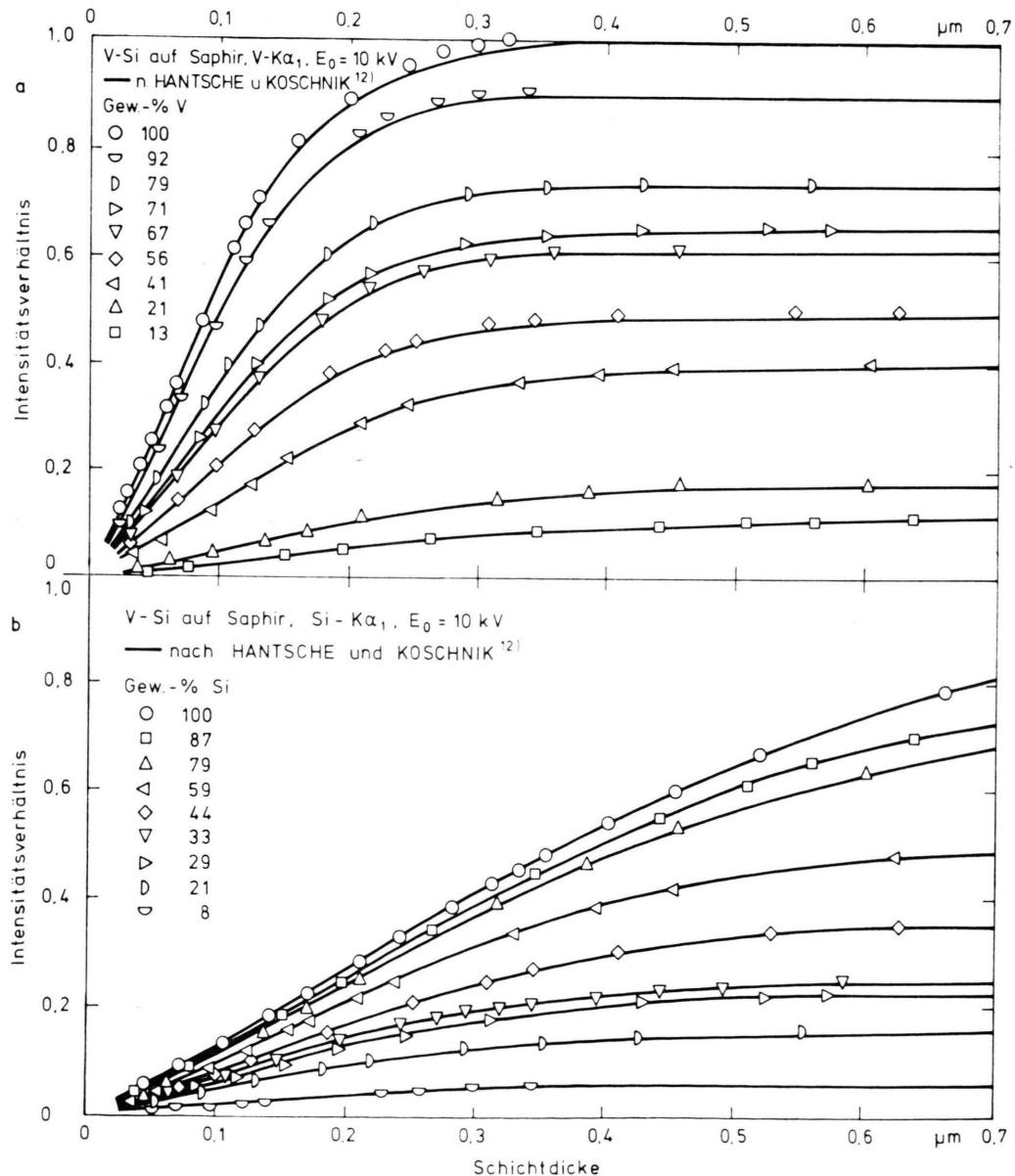


Abb. 6. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) Nb-Gehalt, b) Sn-Gehalt in Gew.-% als Parameter für gemessene und nach Hantsche und Koschnik¹² berechnete Werte.

Tab. 4. Parameter a , c und c_0 , bestimmt nach den Angaben von Hantsche und Koschnik¹², aus den gemessenen Intensitäts-Schichtdicke-Kurven.

Element	Z	Linie	E kV	E_0 kV	a	c nm	c_0 nm
Silicium	14	K α_1	1,83	10	0,71	210,0	233,1
Vanadium	23	K α_1	5,45	10	1,04	70,0	70,0
Germanium	32	K α_1	11,10	15	0,98	180,0	182,2
Niob	41	L α_1	2,68	10	1,62	90,0	96,8
Niob	41	L α_1	2,68	15	1,20	140,0	176,8
Zinn	50	L α_1	4,49	10	1,00	88,0	96,4

Abb. 7. Intensitätsverhältnis I/I_0 in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit a) V-Gehalt, b) Si-Gehalt in Gew.-% als Parameter für gemessene und nach Hantsche und Koschnik¹² berechnete Werte.

$\Phi(\varrho x)$ wird von Hantsche und Koschnik¹² beschrieben. Die Funktion wird von den Autoren in der

folgenden Form angesetzt:

$$\Phi(\varrho x) = b / \cosh a(\varrho x / c_0 - 1).$$

Unter Berücksichtigung der Absorption gilt für die integrale Tiefenverteilung $F(\varrho x)$:

$$F(\varrho x) = \int_0^{\varrho x} \Phi(\varrho x') \exp(-\chi \varrho x') d(\varrho x') = b \int_0^{\varrho x} \frac{2e \exp \left[a \left(\frac{\varrho x'}{c} - \frac{\chi \varrho x'}{a} - 1 \right) \right]}{1 + \exp 2a \left[\left(\frac{\varrho x'}{c} - 1 \right) \right]} d(\varrho x').$$

Der Normierungsfaktor b und die Parameter a, c_0 und c sind von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängig. Dies sind vor allem die Beschleunigungsspannung, die Ordnungszahl und das Absorptionsvermögen.

Die Anpassung an die experimentell gemessenen Werte erfolgt durch Variation des Parameters a . Der Parameter c , der den Wendepunkt der Intensitäts-Schichtdicke-Kurve festlegt, wird den gemessenen Kurven entnommen. In Tab. 4 sind die aus den gemessenen Kurven gewonnenen Parameter für die verschiedenen Elemente zusammengestellt. Der Normierungsfaktor b fällt bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses I/I_0 heraus und wird daher nicht gesondert berechnet.

Mit den Parametern aus Tab. 4 werden entsprechend der Castaing'schen Formel

$$\frac{I(\varrho x)}{I_0} = C \frac{\int_0^{\varrho x} \Phi^*(\varrho x') \exp(-\chi^* \varrho^* x') d(\varrho x')}{\int_0^{\infty} \Phi(\varrho x') \exp(-\chi \varrho x') d(\varrho x')}$$

die Intensitäts-Schichtdicke-Kurven für die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Legierungssysteme berechnet, wobei die Parameter a und c

linear zwischen den Werten der reinen Elemente interpoliert werden. Die Abb. 5 bis 7 zeigen die so berechneten Kurven und die entsprechenden Meßpunkte.

Meßwerte und berechnete Kurven stimmen gut überein. Erst im Bereich großer Schichtdicken (etwa 2/3 der kritischen Eindringtiefe) liegen die Kurven geringfügig unter den Meßwerten.

Lediglich im System Niob-Zinn sind in diesem Dickenbereich die Abweichungen etwas größer (ca. 2%).

Die guten Ergebnisse dieser Methode ermutigen zu einer Ausweitung der Messungen auf weitere Elemente und verschiedene Beschleunigungsspannungen. Bei einer genügenden Anzahl von Meßergebnissen wäre dann vermutlich eine allgemeine Herleitung der Parameter möglich und somit eine umfassende Methode zur Analyse dünner Schichten gegeben.

Wir danken Herrn Dr. W. Pupp für die Möglichkeit, die erforderlichen Eichpräparate an der von ihm betreuten Aufstäubapparatur herzustellen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Reihe von Leihgaben.

¹ J. Philibert u. R. Tixier, Vth Int. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, (1968), p. 180.

² J. W. Colby, Advances in X-Ray Anal. 11, 287 [1968].

³ W. Reuter, Proc. 6th Int. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis (1972), p. 121.

^{4a} H. F. Braun, E. N. Haeussler u. E. J. Saur, Proc. Appl. Supercond. Conf. Stanford 1976 (im Druck). — H. F. Braun u. E. N. Haeussler, Z. Naturforsch. a (in Vorber.). — E. N. Haeussler, J. Low Temp. Phys. (in Vorber.). — H. F. Braun, J. Low Temp. Phys. (in Vorber.).

⁴ R. Castaing, Thesis, Université de Paris 1951.

⁵ J. Philibert u. R. Tixier, J. Phys. D 1, 685 [1968].

⁶ G. S. Anderson, J. Appl. Phys. 40, 2884 [1969].

⁷ J. Philibert, X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Academic Press, New York 1963, p. 379.

⁸ P. Duncumb, Seminar on Quantitative Microprobe Analysis, NBS, Washington 1967.

⁹ K. F. J. Heinrich, The Electron Microprobe, John Wiley and Sons, New York 1966, p. 295.

¹⁰ S. Tolansky, Multiple Beam Interference Microscopy of Metals, London 1970.

¹¹ R. Castaing u. J. Henoc, X-Ray Optics and Microanalysis, Edit.: Castaing, Dechamps u. Philibert, Paris 1966.

¹² H. Hantsche u. P. Koschnik, Microchimica Acta, Wien, Suppl. V, p. 73 [1974].