Fortschritte bei der Anwendung wasserstoffhaltiger Gasgemische zur Tiefenprofilanalyse dünnster und dickster Schichten

M. Köster [a]

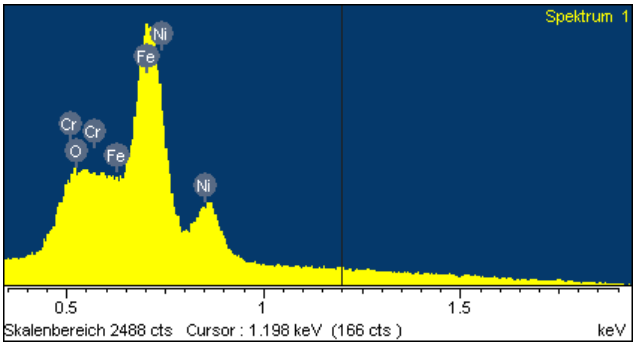
[a] Institut für Umformtechnik, Karolinenstr. 8, D-58507 Lüdenscheid, Germany

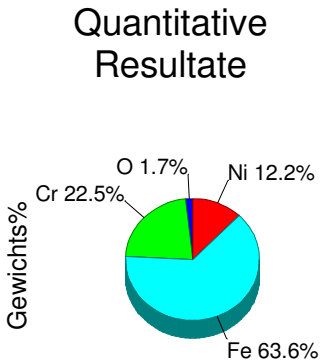
Nach den Erfahrungsberichten der Anwendertreffen ab 2003 haben einige Laboratorien ebenfalls angefangen, mit Argon-Wasserstoff zu experimentieren. Da es kaum Erkenntnisse aus der Anwendung dieses speziellen Gasgemisches gibt, soll hier ein update der am Institut für Umformtechnik gemachten Erfahrungen vorgestellt werden.

Im Falle dünnster Schichten, wie z.B. Passivschichten auf hochlegierten Stählen, stößt man mit verfügbaren alternativen Meßmethoden, wie die Mikrobereichsanalyse am Rasterelektronenmikroskop, schnell an die Grenzen. Unterschiedliche dicke Passivschichten lassen sich zwar halbquantitativ über den Sauerstoffanteil erkennen, hierbei ist aber die Beschränkung auf niedrigste Elektronenenergien, die Auswertung der sich überlagernden L-Linien und eine entsprechend leistungsfähige Software notwendig. Eine Peakentfaltung von O-Ka, Cr-L, Fe-L und Ni-L-Linien verdeutlichen das Problem. Mit Hilfe von Simulationssoftware zur Elektron-Festkörper-Wechselwirkung lässt sich zwar, mit dann noch mehr Aufwand, ein Näherungswert der Oxiddicken angeben. Meist liegen Passivschichten mit Dicken um 5 nm vor.

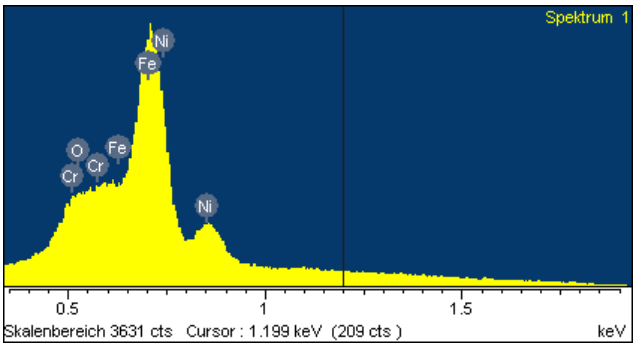
Schneller gelingt eine quantitative Bestimmung mit der GDOES und Anwendung eines Argon-Wasserstoff-Gemisches. Während bei unseren Untersuchungen die Bestätigung der REM/EDX-Untersuchungen gelang, ermöglichen die Tiefenprofilanalysen zudem eine genaue Beschreibung von angereicherten Begleit- und Spurenelementen der Passivschicht. So sind hier, im gezeigten Beispiel, Silicium und Mangan in der Schicht einer stärker oxidierten Probe 4 angereichert. Ein vergleichbares Ergebnis gelingt, wegen der Wasserstoffeffekte zu Messbeginn, bei Anwendung von Reinargon nicht.

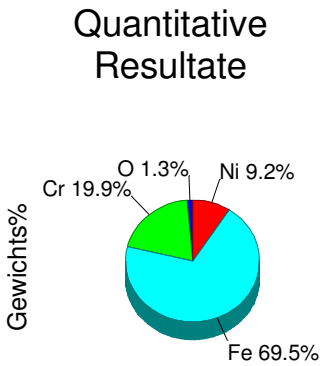
Argon-Wasserstoff eignet sich aber nicht nur zur Messung dünnster Schichten. Bei Langzeitmessungen von mehreren Stunden werden, anders als bei Anwendung von Reinargon, stabile Messabläufe, bessere Kraterprofile und eine reproduzierbare Quantifizierung von Elementen in höheren Konzentrationen erreicht. Allerdings sind dabei die Nachweisgrenzen, aufgrund des höheren Untergrundsignals der wasserstoffhaltigen Gemische, deutlich höher, was eine Spurenanalytik nach wie vor verbietet.



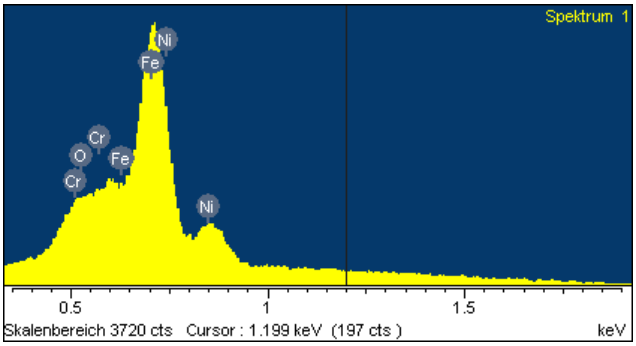


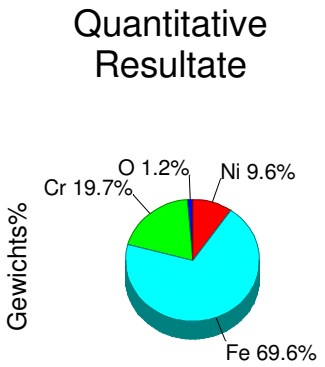
a)



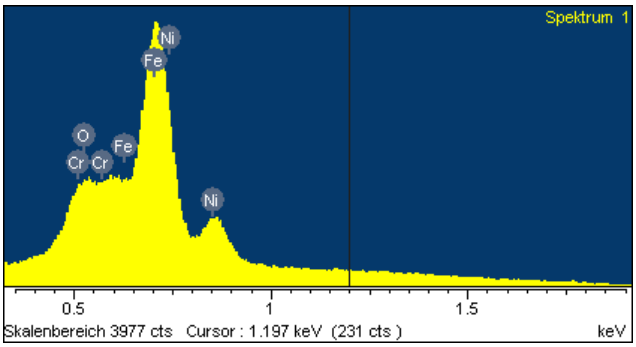


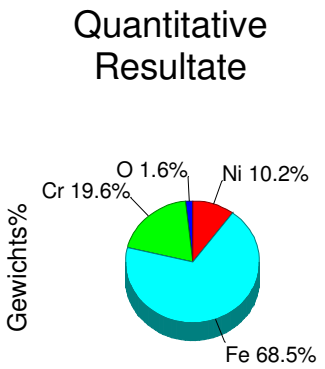
b)





c)





d)

Bild 10: Proben 1 bis 4, Röntgenspektren der in **Bild 2** (a), **Bild 4** (b), **Bild 6** (c) und **Bild 8** (d) gezeigten Flächen (EDX, Anregungsenergie: 2 keV, Auswertungen nach einem Fundamentalparameterverfahren).

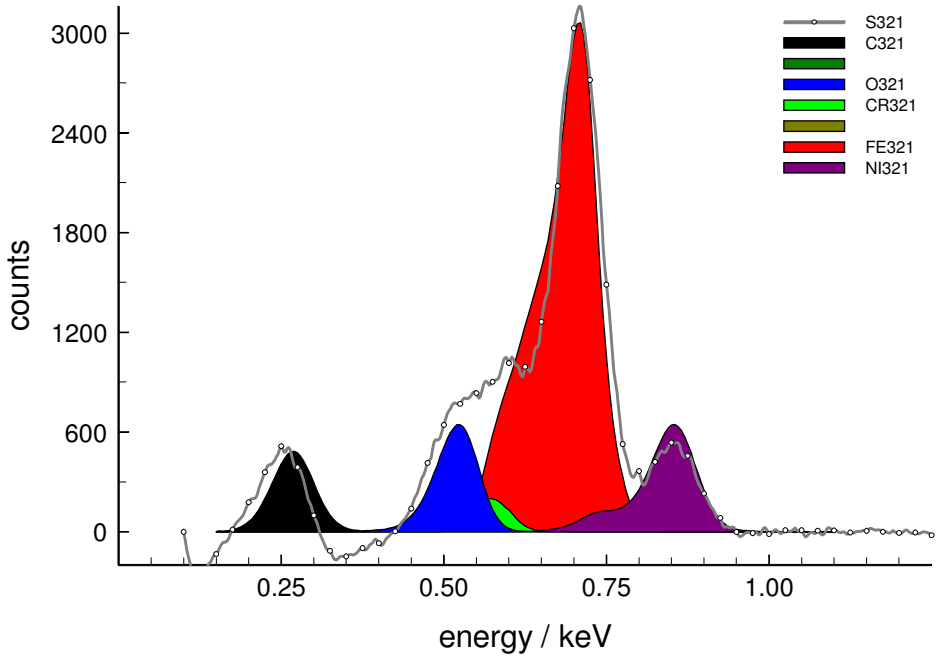


Bild 13: Probe 3, Röntgenspektren der in **Bild 6** gezeigten Oberfläche nach Untergrundabzug, Peakentfaltung mit empirisch ermittelten Daten (REM/EDX, Anregungsenergie: 2 keV).

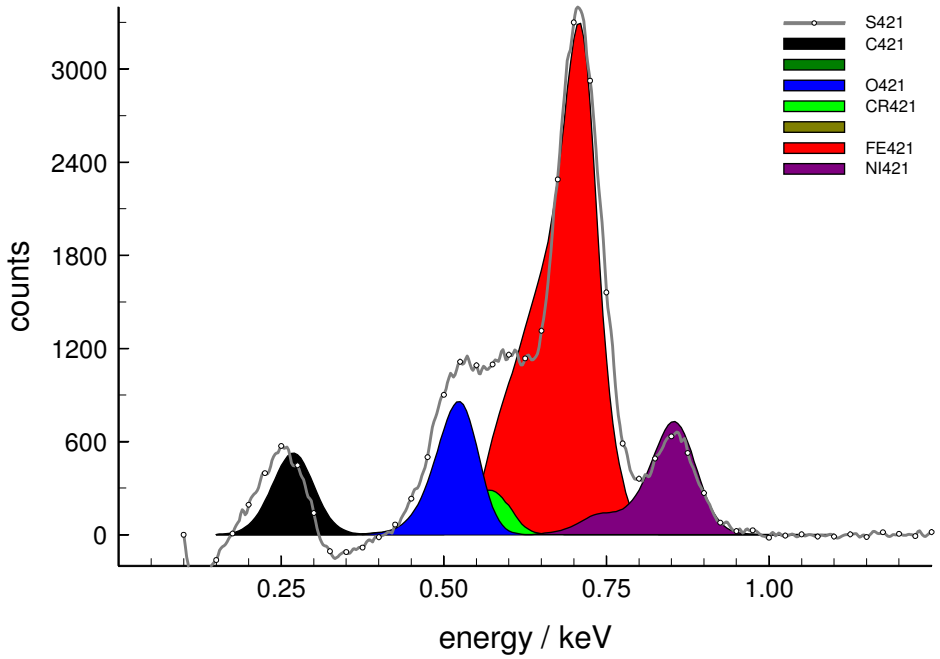


Bild 14: Probe 4, Röntgenspektren der in **Bild 8** gezeigten Oberfläche nach Untergrundabzug, Peakentfaltung mit empirisch ermittelten Daten (REM/EDX, Anregungsenergie: 2 keV).

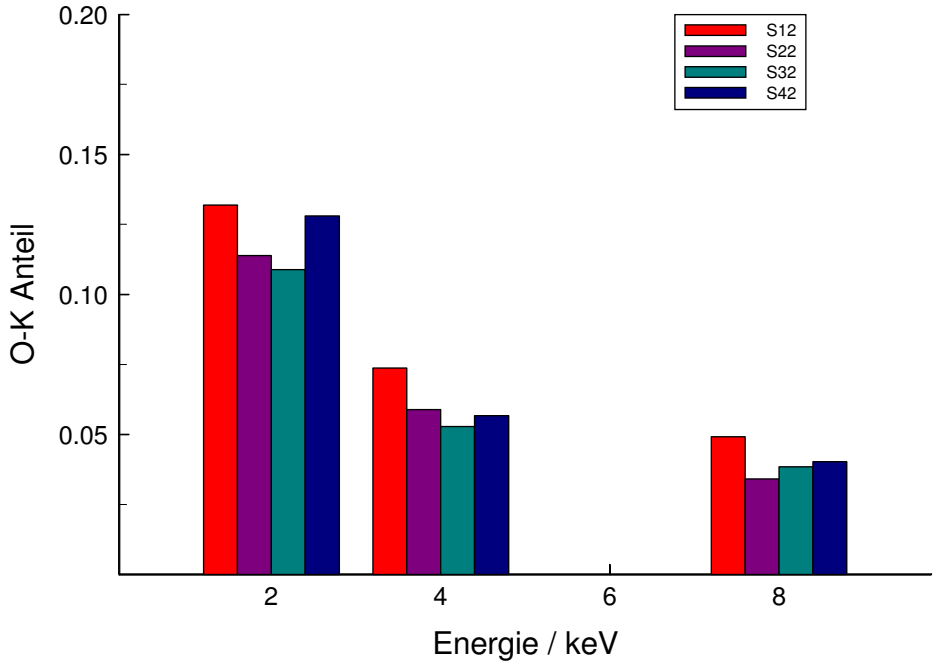


Bild 23: Anteil der Sauerstoff-Röntgenemission in Abhängigkeit von Anregungstiefe/Anregungsenergie, dargestellt für vier Proben (Auswertungen der EDX-Messungen in **Bildern 11 bis 22**).

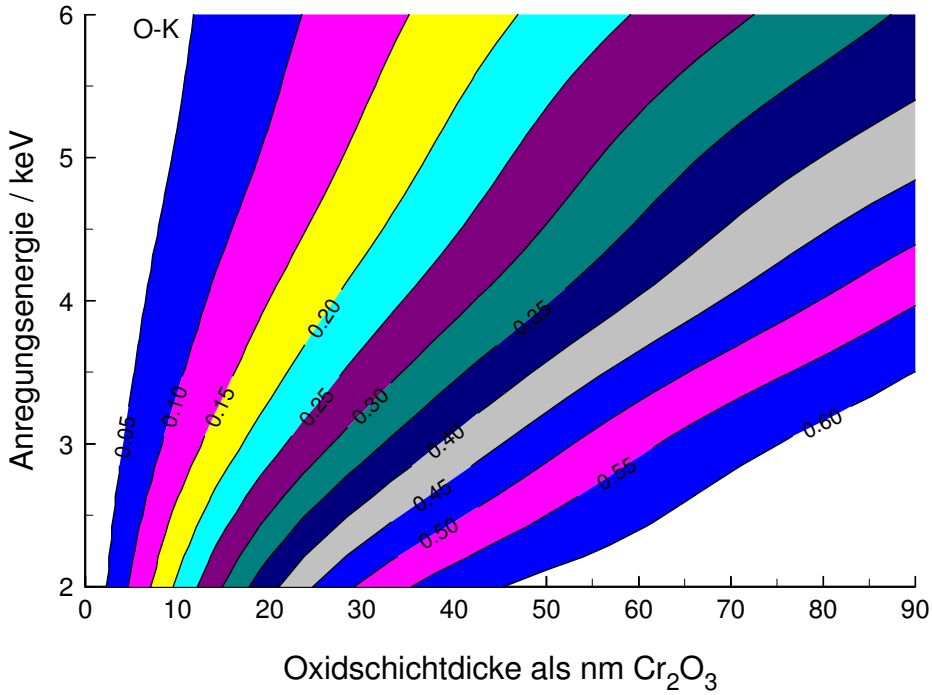


Bild 24: Anteil der vom Sauerstoff- Röntgenemission an der Gesamtstrahlung zwischen 0,4 und 1,0 keV in Abhängigkeit von Oxidschichtdicke und Anregungsenergie (errechnet mittels MC-Simulation für Chromoxid auf CrNi 18/8 – Stahl).

PROBENBEZEICHNUNG:	GDS-BEDINGUNGEN:	DATUM / ZEIT :
Probe 3, Seite 1;	500V,7p / 3	20.04.2006 16:28:42

RAW=L:\06\060354\Daten\060354_03_01.raw : MTH=060354_srf2h-fe508ops-331

Fe
C - (× 10)
O
Si - (× 100)
Cr
Cu - (× 100)
Mn - (× 10)
Ni - (× 10)

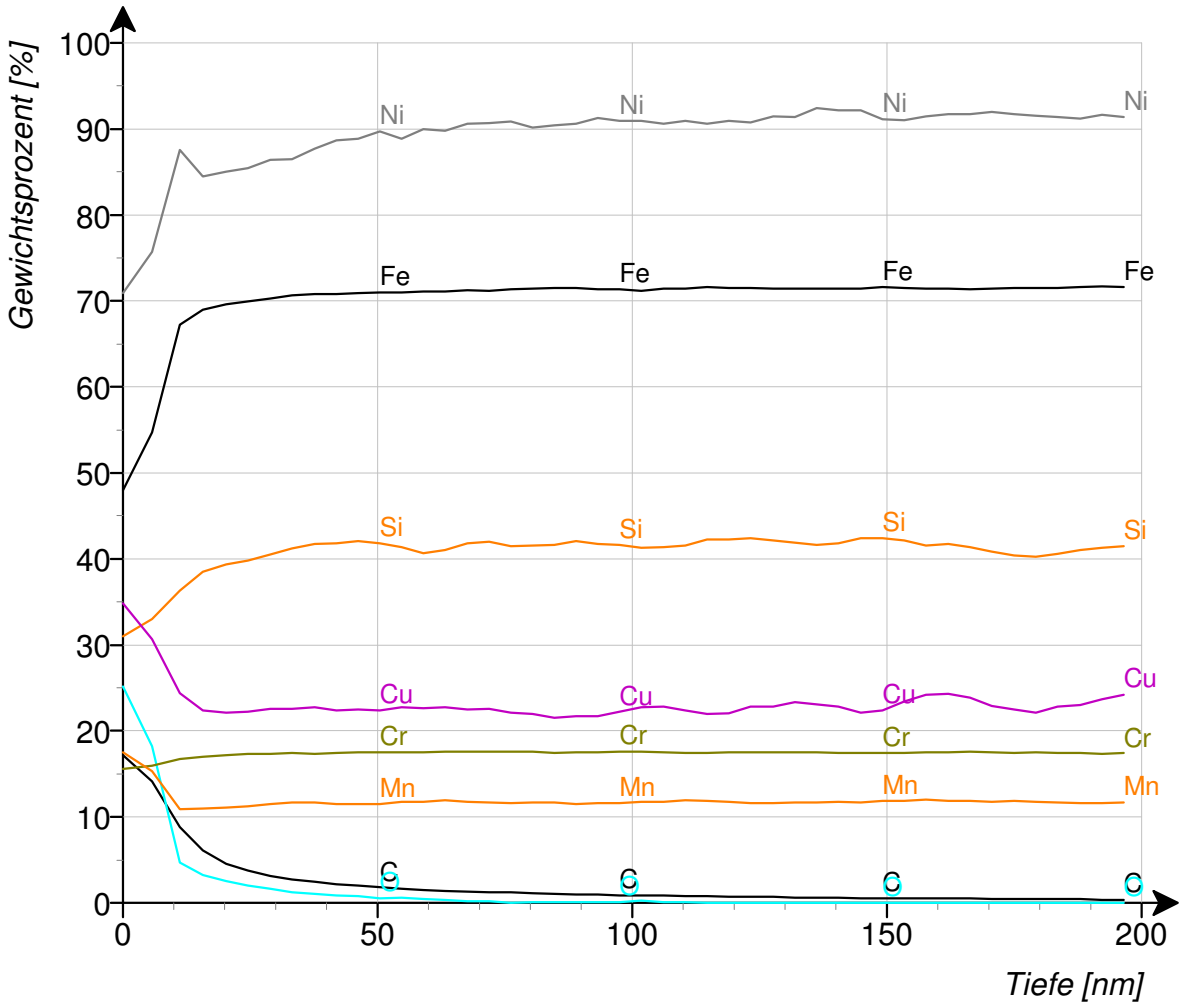


Bild 30: Probe 3, Seite 1, Tiefenprofile der Elemente C, Cr, Cu, Mn, Ni, O, Si (GDOES, Messdauer: 1000 s, gesamte Abtragstiefe: ~8 µm, weitere Angaben siehe Diagrammlegende).

PROBENBEZEICHNUNG:	GDS-BEDINGUNGEN:	DATUM / ZEIT :
Probe 4, Seite 1;	500V,7p / 3	20.04.2006 17:19:39

RAW=L:\06\060354\Daten\060354_04_01.raw : MTH=060354_srf2h-fe508ops-331

Fe
C - (× 10)
O
Si - (× 100)
Cr
Cu - (× 100)
Mn - (× 10)
Ni

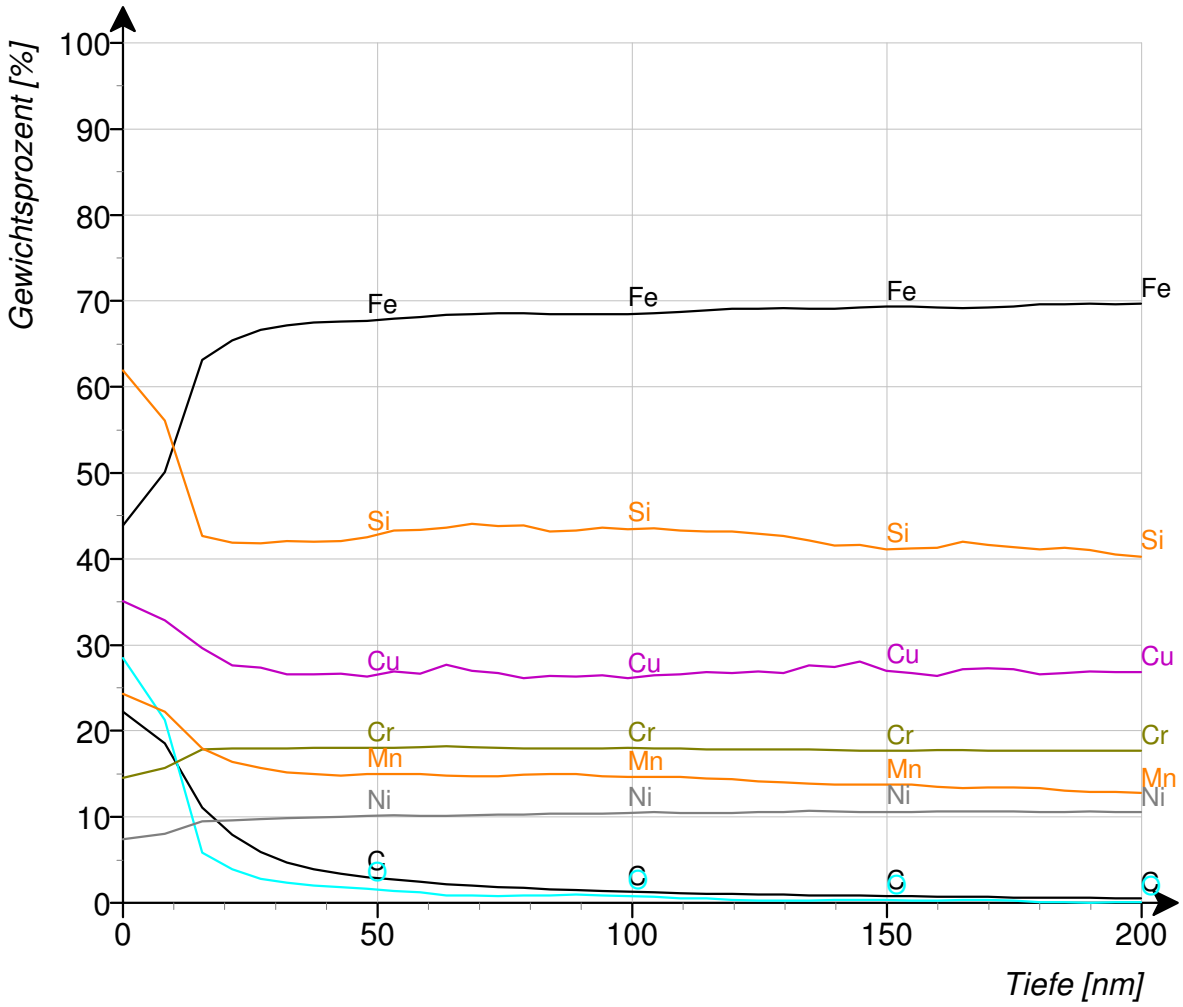


Bild 32: Probe 4, Seite 1, Tiefenprofile der Elemente C, Cr, Cu, Mn, Ni, O, Si (GDOES, Messdauer: 1000 s, gesamte Abtragstiefe: ~8 µm, weitere Angaben siehe Diagrammlegende).

PROBENBEZEICHNUNG:	GDS-BEDINGUNGEN:	DATUM / ZEIT :
Probe 3, Seite 1;	500V,7p / 3	20.04.2006 16:28:42
RAW=L:\06\060354\Daten\060354_03_01.raw : MTH=060354_srf2h-fe508ops-331		

Fe
C - (× 10)
O
Si - (× 100)
Cr
Cu - (× 100)
Mn - (× 10)
Ni - (× 10)

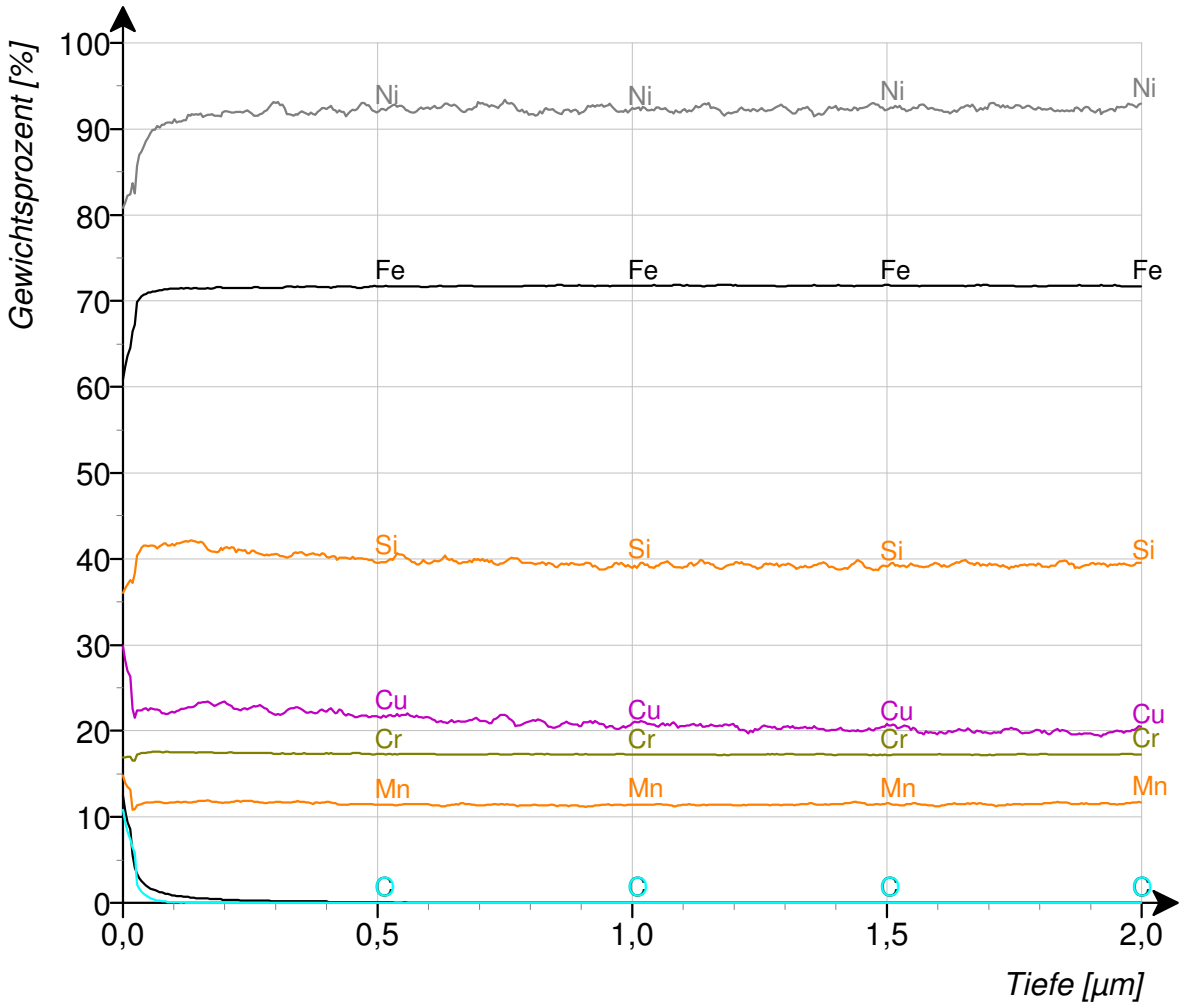


Bild 36: Probe 3, Seite 1, gleiche Messung wie in **Bild 30**, Tiefenprofile der Elemente C, Cr, Cu, Mn, Ni, O, Si, dargestellt bis 2 µm Tiefe (GDOES, Messdauer: 1000 s, gesamte Abtragstiefe: ~8 µm, weitere Angaben siehe Diagrammlegende).

PROBENBEZEICHNUNG:	GDS-BEDINGUNGEN:	DATUM / ZEIT :
Probe 4, Seite 1;	500V,7p / 3	20.04.2006 17:19:39
RAW=L:\06\060354\Daten\060354_04_01.raw : MTH=060354_srf2h-fe508ops-331		

Fe
C - (× 10)
O
Si - (× 100)
Cr
Cu - (× 100)
Mn - (× 10)
Ni

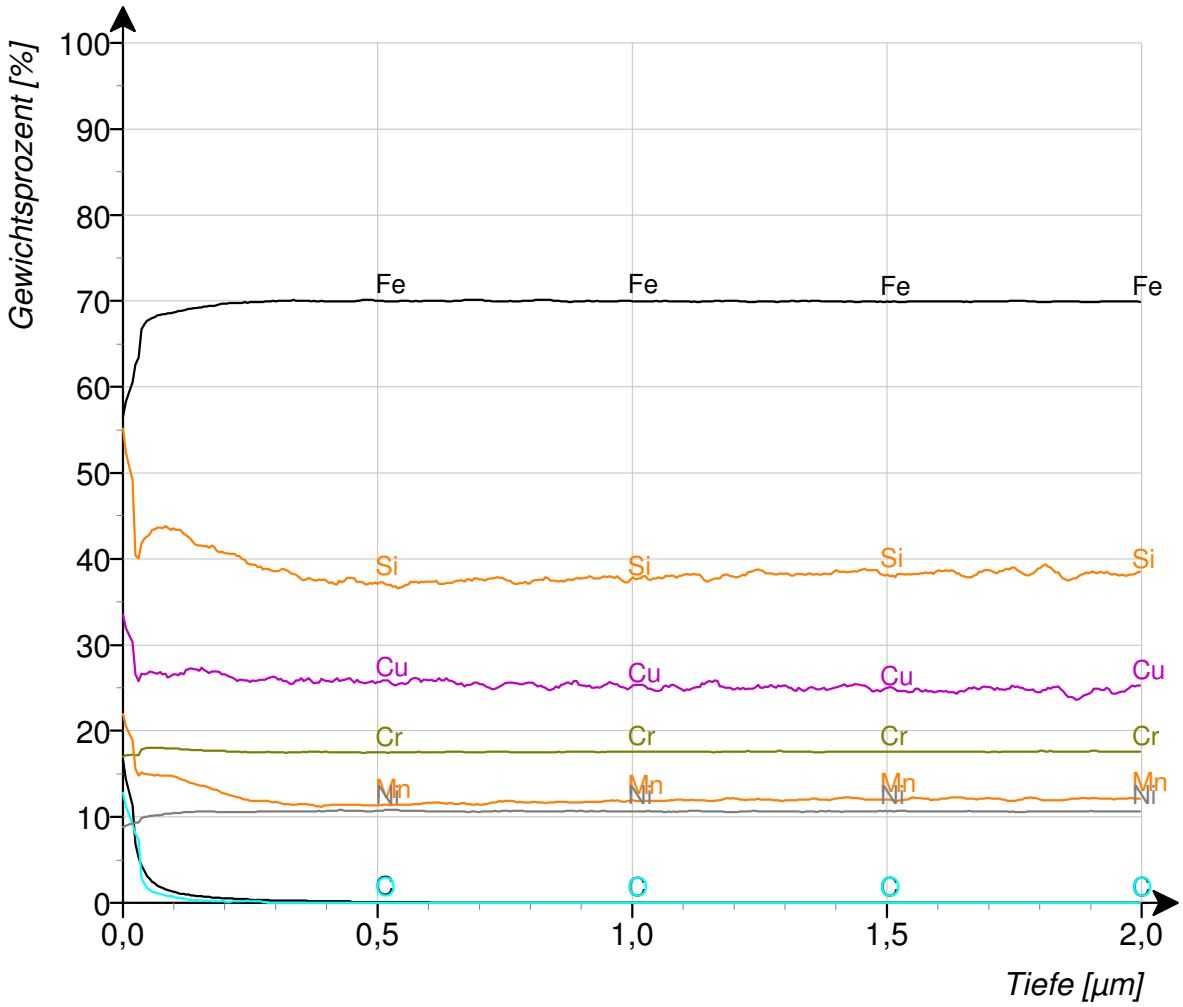


Bild 38: Probe 4, Seite 1, gleiche Messung wie in **Bild 32**, Tiefenprofile der Elemente C, Cr, Cu, Mn, Ni, O, Si, dargestellt bis 2 µm Tiefe (GDOES, Messdauer: 1000 s, gesamte Abtragstiefe: ~8 µm, weitere Angaben siehe Diagrammlegende).

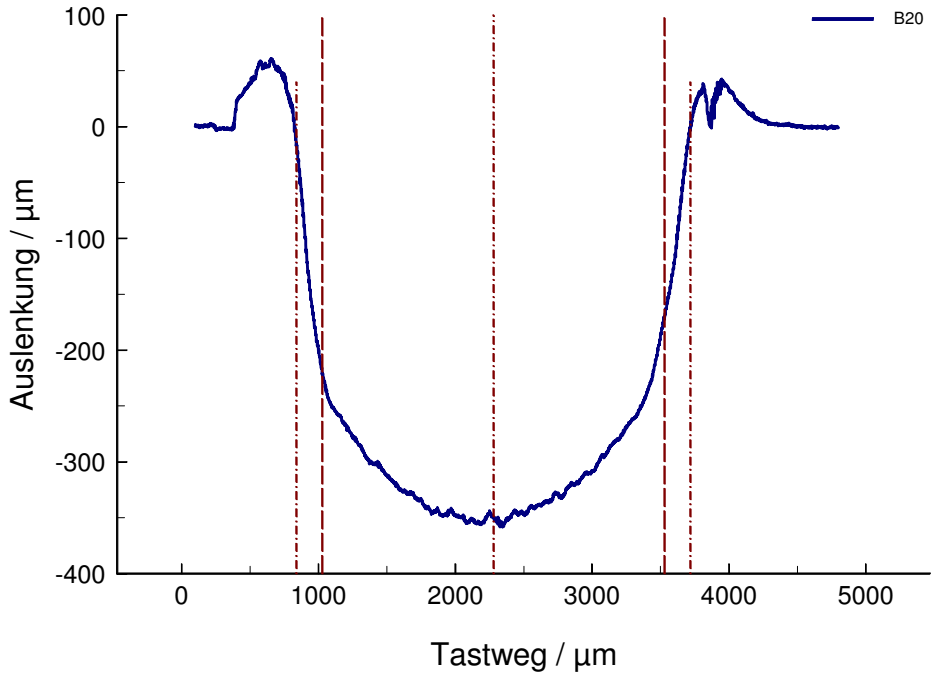


Bild 3: Probe 31, 1.2340, Tastschnittprofil eines Sputterkraters nach 7500 s Abtrag unter Ar/H_2.

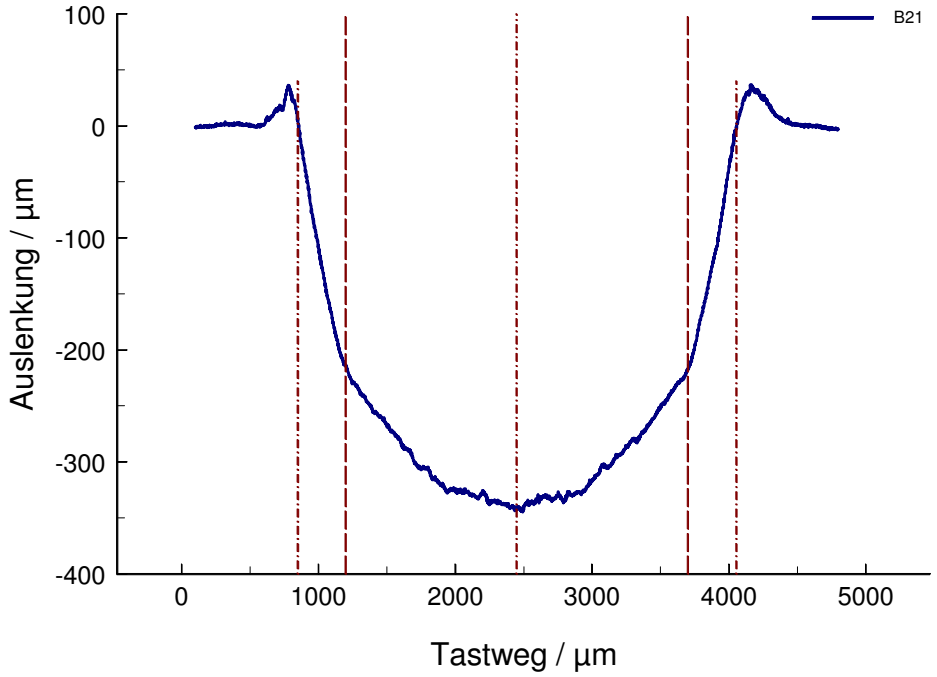


Bild 4: Probe 32, 1.2340, Tastschnittprofil eines Sputterkraters nach 7500 s Abtrag unter Ar/H_2.

PROBENBEZEICHNUNG:	GDS-BEDINGUNGEN:	DATUM / ZEIT :
Probe 11	1400V,6mA / 4	02.08.2006 10:42:30

RAW=L:\06\060324\Daten\060324_11_02.raw : MTH=srf2h-fe1406bcno-330

Fe
C - (× 100)
N - (× 5)
O
Cr - (× 10)
Mn - (× 10)

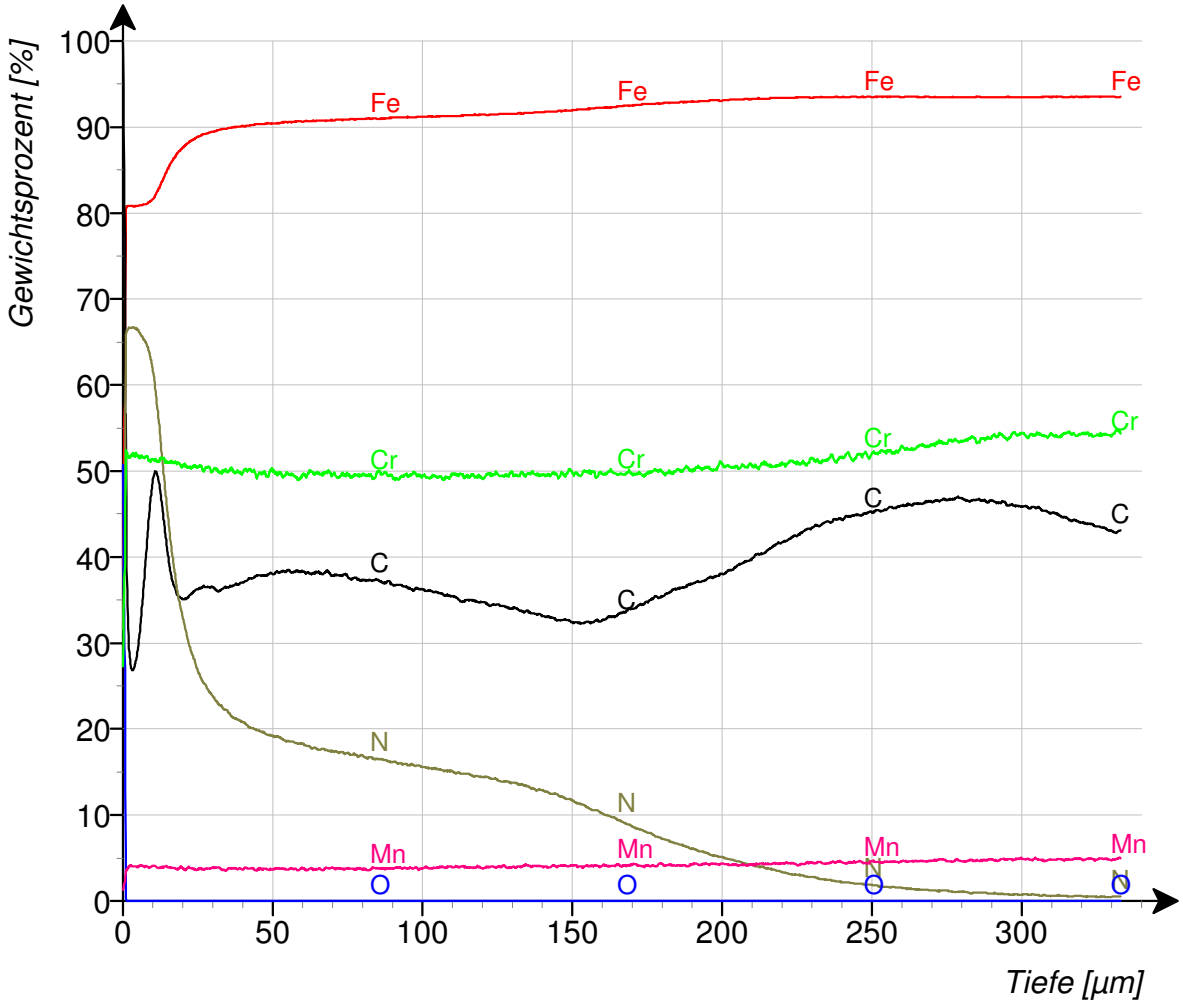


Bild 7: Probe 11, 1.2344, Tiefenprofil, erste ausgewählte Messung, lineare Skalierung der Konzentrationen (GDOES, Abtrag unter Ar/H_2, Skalierungsfaktoren siehe Diagrammlegende).