

## 4.2. Moderne Verfahren der Werkstoffanalytik

Mikroskopische und submikroskopische Betrachtungen bzw. Analysen führen zu einem besseren Verständnis der Struktur und Eigenschaft Wechselbeziehung. Mit Hilfe dieser Methoden können werkstoffkundliche Kenngrößen gesichert bzw. genauer beschrieben werden.

Tab.: MM-1 **Liste der Methoden:**

Abkürzung	Langform
LM	Lichtmikroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
AES	Auger - Elektronenspektroskopie
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie

LM / REM	--->	Oberflächentopographie / Gefüge
ESMA	--->	Zusammensetzung, Elementverteilung in der Oberfläche (1µm Schichtdicke) in Kombination mit REM
ESCA/AES	---->	Zusammensetzung und Bindungszustand der Oberfläche und in der oberflächennahen Schicht
SIMS	---->	Konzentration und Elementverteilung an der Oberfläche und Tiefenprofile

Tab.: MM-2

Methode	Primäranregung	emittierte Strahlung	Nachweisgrenze
REM	e <sup>-</sup> (Elektronen)	SE (Sekundärelektronen) BSE (back scattering electrons → Rückstreuelektronen)	>10nm
ESMA	e <sup>-</sup>	Rö-Strahlung EDS (energie-dispersive Spektroskopie) WDS (wellenlängendispersive Spektroskopie)	>1 µm <sup>3</sup> >1% qualitativ > 0,1% mit Standard
ESCA AES	Rö-Strahlung	e <sup>-</sup> Auger-e <sup>-</sup>	>1Vol% Z>20 Z<20
SIMS	Primärionen O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Ar <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	Sekundärionen Positive Negative	ppm - ppb
LM	Licht	Licht	0,2µm

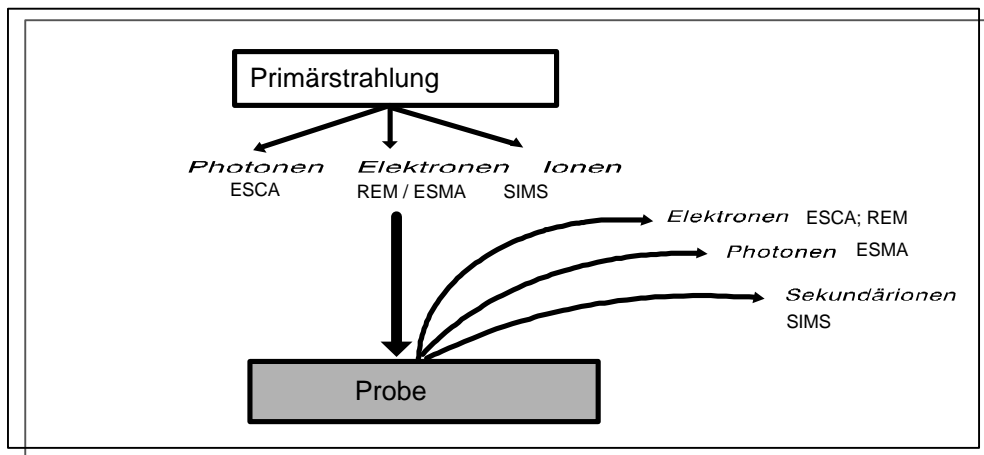
Die geringe Austrittstiefe elektromagnetischer Strahlung ( Photonen = Rö-Strahlen-µm und der Elektronenstrahlung - nm) aus festen Proben, verbunden mit der Möglichkeit der Fokussierung und Rasterung der Primärstrahlung ( e<sup>-</sup> /γ ) erlaubt, von der Volumenanalyse zur Analyse ausgewählter Bereiche - Verteilungsanalyse - überzugehen.

Ergänzende Bewertung und Untersuchung von Problemkreisen wie:

Bruch und Verschleiß  
 Schweiß- und Lötbarkeit  
 Klebbarkeit, Haftverhalten  
 Werkstoffverbunde  
 chemisch und thermisches Verhalten  
 Sinterverhalten  
 u.a.

In Verbindung mit geeigneten Probenpräparationstechniken - Querschliff, Schrägschliff, schrittweises mechanisches Abtragen ( Mikrotom) Sputtern, Ionenstrahlätzen - ist es möglich, auch Konzentrationsverläufe - Gradienten - zu bestimmen.

Grundprinzip:



Primärstrahlung überträgt kinetische Energie in Form von Stoßprozessen auf die Elektronen der Atomhülle (ESMA, ESCA, AES) bzw. die Atome (SIMS). Dabei kommt es zu Diffusion bzw. Streuung aber auch zur Entstehung von Elektronenlücken (ESMA, ESCA, AES) bzw. Atomlücken (SIMS). Die gestreuten  $e^-$  (BSE) und die im Zuge eines Stoßprozesses ausgetauschten  $e^-$  (SE- Sekundärelektronen) werden für die Erzeugung eines Bildes im REM genutzt. Die entstandenen  $e^-$  Lücken werden durch  $e^-$ -Übergänge aus höheren  $e^-$ -Niveaus aufgefüllt, wobei sie wiederum elektromagnetische Strahlung aussenden, die für die Analyse genutzt wird (ESCA, AES).

Die Unterscheidung der verschiedenen Elektronenarten ist auf Grund der Energiebilanz möglich. Die in Folge von  $e^-$ -Übergängen entstehende charakteristische Röntgenstrahlung (Photonen) wird in der Elektronenstrahlmikroanalyse ESMA genutzt. Die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung kann bezüglich der Energie (EDS) bzw. der Wellenlänge (WDS) analysiert werden.

Das EDS – Verfahren ist in der Lage alle Elemente parallel darzustellen und zu analysieren und ist somit für viele Fragestellungen ausreichend. Außerdem ist eine semi-quantitative Analyse bei Vorliegen von entsprechenden Standards möglich. Die in Folge der Wechselwirkung von Photonenstrahlung (Rö-Strahlung) mit der Elektronenhüllen angeregten Photoelektronen werden zur Analyse des Bindungszustandes und der Zusammensetzung mit Hilfe von ESCA bzw. AES genutzt.

Beispiel:

Abb.a: REM – Bild einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gestrahlter Ti-Oberfläche (Semados®)  
(Partikelgröße des Strahlgutes:  $110\mu\text{m}$ )

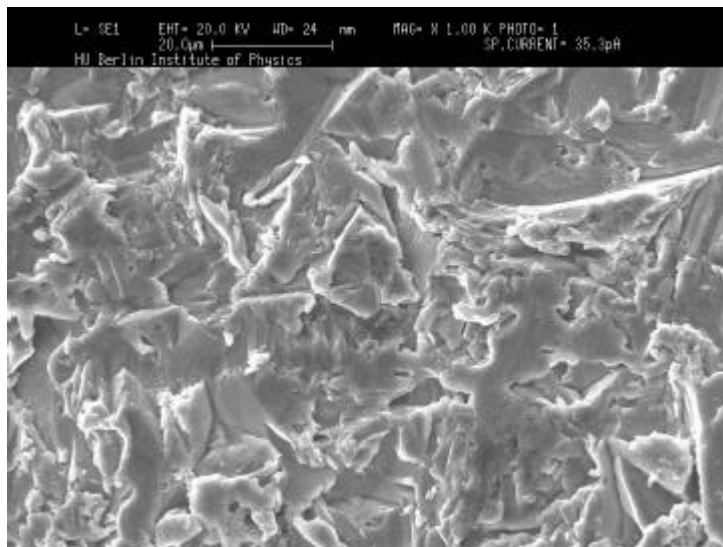
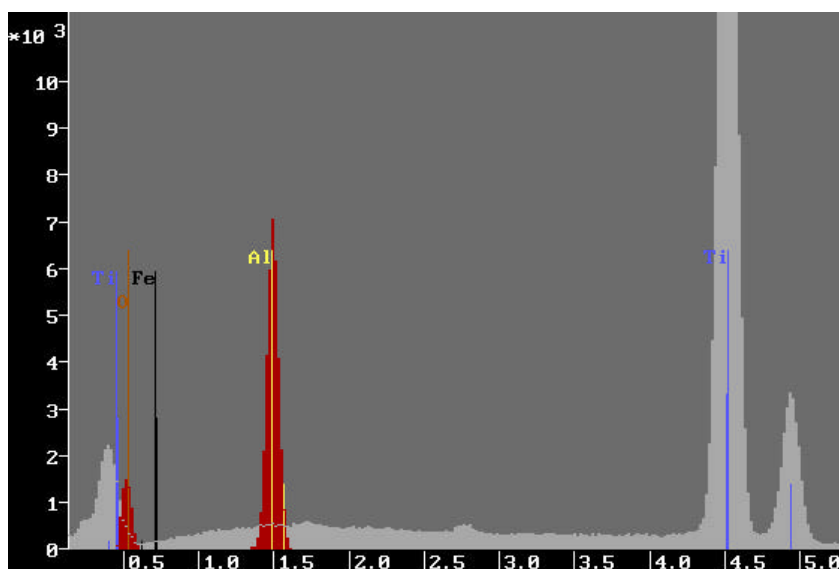


Abb.b: ESMA – Differenzspektrum zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gestrahlter Ti-Oberfläche und unbehandelte Ti-Oberfläche ( Al-Signal = Marker für Korundpartikel)



# ESCA

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

## **Grundgleichung:**

Energiebilanz der Primärstrahlung = Energiebilanz der Sekundärstrahlung

$$h \cdot \nu = E_{\text{kin}} + E_B + \varphi_{\text{sp}}$$

$h \cdot \nu$  Energie der anregenden Strahlung

$E_{\text{kin}}$  kinetische Energie der Photoelektronen

$E_B$  Bindungsenergie der Elektronen in der Probe

$\varphi_{\text{sp}}$  Spektrometerraustrittsarbeit

- $E_{\text{kin}}$  sind charakteristisch für jedes Element. Die Energie des ionisierten Atomniveaus  $E_B$  (Bindungsenergieniveau) ist elementspezifisch.
- Linienintensität, Integral unter dem Signal, ist proportional der Konzentration des jeweiligen Elementes.

Außer H und He können alle Elemente nachgewiesen werden.

Nachweisgrenze :

- 1 Atom-% Volumenkonzentration das entspricht etwa 5% einer Monoschicht.
- 1 - 5 mol% oder 10% der obersten Atomlage, ungeeignet für Spurenanalyse  
Emissionstiefe 2 - 4 nm (  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  ), angeregtes Flächenelement 0,5 - 1 cm<sup>2</sup>,  
neu small spot ESCA mm<sup>2</sup>, Bestimmung der Energieverteilung über Anzahl der emittierten Elektronen.

Durch Einsatz der Sputtertechnik ( Abtrag der Oberfläche durch N<sub>2</sub> oder Ar - Ionenbeschuß ) ist eine Konzentrationsprofil - Bestimmung möglich.

ESCA wird eingesetzt, wenn detaillierte Informationen über chemische Bindungszustände auf der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Schichten benötigt werden. Auf Grund der Tatsache, daß für diese Analysenmethode ein hohes Vakuum erforderlich ist, können nicht alle Materialien damit untersucht werden.

## AES

- kinetische Energie der AES wird durch die an ihrer Entstehung beteiligten Elektronenniveaus bestimmt.
- $E_{KLiLi} = E_K - (E_{Li} - E_{Lii})$
- $e^-$  - Strahlanregung
- Möglichkeit der Fokussierung
- Auflösung  $d = 1\mu\text{m}$ , max. 50 nm
- mittlere Austrittstiefe der AES = 2 nm
- angeregtes Volumenelement:  $2 * 10^{-3} \mu\text{m}^3$
- bevorzugt für Elemente mit Ordnungszahl  $< 20$
- Erfassungsgrenze  $> 1 \text{ mol\%}$  Volumenkonzentration

==> **keine Spurenanalytik**

- 10% der obersten Atomlagen
- Bestimmung der ersten Ableitung der Energieverteilung über der Energie
- in Kombination mit der Sputtertechnik ist die Aufnahme von Tiefenprofilen möglich

$KLiLi$  als Bezeichnung für die Auger - Elektronen bedeutet: Ein Elektron aus dem K-Niveau wurde im Primärprozeß herausgelöst. Der freie Platz wurde durch einen Elektronenübergang eines Elektrons vom Niveau  $L_{ii}$  in das K - Niveau aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wurde strahlungslos einem benachbarten Elektron im  $L_{iii}$  Niveau übertragen, das damit aus diesem Niveau heraus emittierte und detektiert wurde.

Diese Analysenmethode kommt insbesondere bei leichteren Elementen zum Einsatz.

# SIMS

secondary ion mass spectroscopy

Primärstrahlung: Ionen  
fokussierbar, rasterbar

Prozeß: Zerstäubung (Sputtern) des zu analysierenden Materials unter Primärionenbeschuß

Tiefenprofil: nm bis einige  $\mu\text{m}$

Analysemöglichkeiten:

Detektion der Sekundärionen mit dem Ziel der Bestimmung:

1. der Lateralverteilung für jedes gewünschte Isotop = Ionenmikroskop
2. der Massenspektren vom untersuchten Oberflächenbereich
3. der Tiefenverteilungen ausgewählter Isotope

Abtragraten : dynamische SIMS ca. nm/s  
statische SIMS ca. pm/s

Grundgleichung:

$$I^+ = n I_p S^+/S_0 \alpha_0 \eta$$

$I^+$  Sekundärionenstrom  
 $n$  Konzentration des Isotopes in der Probe  
 $I_p$  Primärionenstrom  
 $S^+/S_0$  Ionisierungsquerschnitt  
 $\alpha_0$  Konstante  
 $\eta$  Transmissionskoeffizient (gerätespezifisch)

$I^+$  diese Größe ist von der Massenzahl, dem Matrixeffekt, der Kristallstruktur und - orientierung sowie der Art und Energie der Primärionen abhängig und somit theoretisch und experimentell nicht zugänglich.

Für quantitative Analysen wird daher mit dem Vergleich zu einem Standard gearbeitet.

Nachweisgrenze: ppb bis 100% für die zu analysierende Probe

max. Tiefenauflösung: 2 bis 5 nm  
Voraussetzung: glatte Oberflächen!

Nachweismethoden : Quadrupol  
statisches M-Feld Ionenmikroskop  
Flugzeitmassenspektrometer