

Oberflächen- und Dünnschichtanalysen an Glasoberflächen und Oberflächenbelägen¹⁾

Teil 3²⁾. Anwendung der Analysenverfahren in Entwicklung und Produktion

Von Hans Bach, Mainz

(Mitteilung aus dem Zentralbereich Forschung und Entwicklung der SCHOTT GLASWERKE, Mainz)

(Eingegangen am 12. Juli 1982)

Es werden Ergebnisse der Anwendung von Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren auf Glasoberflächen, -oberflächenschichten und -beläge referiert, die den Nutzen dieser Verfahren für Entwicklung und Produktion in der Glasindustrie verdeutlichen. Häufig müssen gleichzeitig mehrere dieser Verfahren angewendet werden, um die einzelnen Analysen zu ergänzen und zu sichern. Dabei wird durch diese Verfahrenskombinationen das Studium von Transportreaktionen in dünnen Oberflächenschichten und -belägen mit Dicken von wenigen Nanometern möglich. Die Kenntnis der Transportreaktionen ist dann von besonderem Interesse, wenn durch sie Produkteigenschaften festgelegt oder verändert werden können. Falls die Produkteigenschaften mit Gefüge, Feinstruktur, Koordination und Bindung in Oberflächenschichten und -belägen verknüpft sind, müssen die Element- und

Element-Tiefenprofile durch entsprechende physikalische Messungen ergänzt werden. Die Kombination dieser zusätzlichen Ergebnisse mit den Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen kann dazu dienen, Verknüpfungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte aufzuklären, soweit diese durch die Produktoberfläche und Oberflächenbeläge festgelegt werden. Aus den Ergebnissen physikalischer Messungen, der Änderung der Konzentrationsgradienten an der Oberfläche sowie der Produkteigenschaften als Funktion der Produktionsparameter erhält man Hinweise darauf, wie durch die geeignete Wahl der Produktionsparameter Produkteigenschaften gezielt verändert und reproduzierbar eingestellt werden können.

Surface and thin film analysis of glass surfaces and surface coatings Part 3. The use of the methods of analysis in development and production

The use of methods of surface and depth profile analysis in development and production in the glass industry is indicated by reference to results for glass surfaces and surface coatings. In general several of these methods must be used simultaneously to obtain and confirm the individual analyses. By using these combinations of methods the study of transport reactions in surface layers and coatings only a few nanometers thick becomes possible. Knowledge of transport reactions is of particular interest if product properties are determined or altered by them. If product properties are related to texture, fine structure, coordination, and bonding in the surface layers or coatings, element and composition depth

profiles must be supplemented by corresponding physical measurements. Such additional results together with the surface and depth profile analyses can serve to clarify connexions between chemical composition and chemical as well as physical properties of the products in so far as these are influenced by the product surface or surface coatings. From the results of physical measurements the changes in concentration gradients at the surface and product properties produced by variations in production parameters can be established and show how suitable control of production parameters can give changed and reproducible properties.

Analyses de surfaces et de couches minces sur des surfaces de verre et des revêtements superficiels 3e partie. L'emploi des méthodes d'analyse en développement et en production

On présente les résultats de l'application des méthodes d'analyse des surfaces et des profils en profondeur sur des surfaces de verre, des couches superficielles de verre et des revêtements de verre, qui mettent en évidence leur utilité pour la recherche et le développement et la production dans l'industrie verrière. Bien souvent il faut employer plusieurs de ces méthodes en même temps pour compléter et garantir les résultats donnés par chaque analyse. En outre, ces combinaisons des méthodes rendent possible l'étude des réactions de transport dans des couches minces superficielles et des revêtements superficiels ayant une épaisseur de quelques nanomètres. La connaissance des réactions de transport est alors d'un intérêt tout particulier si, grâce à elle, peuvent être déterminées et modifiées les propriétés d'un produit. Lorsque ces propriétés sont liées à la texture, la structure fine, la coordination

et la nature des liaisons dans les couches et revêtements superficiels, il faut compléter les profils en profondeur et en surface des éléments par les mesures physiques adéquates. La combinaison de ces résultats complémentaires avec les analyses des surfaces et des profils en profondeur, peut permettre d'expliquer les relations entre la composition chimique des produits, pour autant que celle-ci est déterminée par la surface des produits et les revêtements superficiels. Les résultats des mesures physiques, de la variation des gradients de concentration à la surface ainsi que des propriétés du produit en fonction des paramètres de production, indiquent qu'il est possible, en choisissant ces paramètres de façon appropriée, de modifier et reproduire les propriétés du produit dans le sens désiré.

¹⁾ Erweiterte Fassung eines anlässlich der 55. Glastechnischen Tagung am 19. Mai 1981 in Travemünde gehaltenen Vortrags.

²⁾ Teil 1. Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren.

Teil 2. Bewertung der Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren und die gleichzeitige Anwendung mehrerer Verfahren. Glastechn. Ber. 56 (1983) Nr. 1, S. 1–18; Nr. 2, S. 29–46.

1. Einleitung

In Teil 1 dieser Arbeit [1] wurde beschrieben, wie man die in den letzten Jahrzehnten entwickelten Oberflächenanalysenmethoden zur Analyse von Glas- und Oxidoberflächen und deren Belägen anwenden kann. In Teil 2 [2] wurde an Hand tabellarischer Übersichten dargestellt, daß häufig Ergebnisse mehrerer Analysenverfahren miteinander kombiniert werden müssen, um den Nachweis aller Elemente und die Aufnahme ihrer Tiefenprofile mit ausreichender Nachweisempfindlichkeit und Tiefenauflösung in dünnen Oberflächenschichten oder -belägen eines Glases oder Oxids zu ermöglichen. Die Anwendung mehrerer Analysenverfahren in Kombination ist besonders dann erforderlich für die Element- und Konzentrationstiefenprofilanalysen, wenn zur Element- oder Konzentrationstiefenprofilanalyse eine Projektilstrahlätzung zur stufenweisen oder kontinuierlichen Abtragung der zu analysierenden Oberflächenschichten und -beläge erforderlich ist [1 und 2].

Im vorliegenden Teil 3 werden überwiegend Ergebnisse von Arbeiten referiert, die in Tabelle 2 von [2] als Beispiel für die Anwendung von Oberflächenanalysenverfahren in Kombination zitiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren in Entwicklung und Produktion mit Erfolg eingesetzt werden können und daß dazu häufig eine Kombination mehrerer Verfahren sowie weitere physikalische Messungen verwendet werden müssen (siehe auch [2, Tabelle 2, Spalte e.]).

2. Konzentrationsprofile und Transportprozesse in Oberflächenschichten und -belägen und ihre Verknüpfung mit Produkteigenschaften

Eine wichtige Anwendung der Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren ist das Studium von Transportprozessen, wie die in Tabelle 2 in [2] angegebenen Arbeiten belegen, siehe dazu auch Ergebnisse, die vom Unterausschuß „Transportprozesse“ des FA I der DGG publiziert wurden [3 bis 5].

Beispiele dafür, daß Produkteigenschaften mit Transportreaktionen verknüpft sind, liefern u. a. die Ergebnisse über die chemische Resistenz der Gläser. Grundlegende Kenntnisse über die chemische Resistenz und die Transportreaktionen, die die Glaskorrosion in Lösungen steuern, konnten aus der Bestimmung der Element-Tiefenprofile der Glaskomponenten erhalten werden. Zu diesen Untersuchungen wurden meist mehrere Meß- und Analysenverfahren gleichzeitig eingesetzt [6 bis 12].

Weitere grundlegende Untersuchungen über die Bedeutung des Wasserstoffs und des Hydroxylions für die Diffusion oder Interdiffusion geben [6, 13 bis 16]. Es konnte für ein Natriumsilicatglas gezeigt werden, daß der Austausch von Na^+ - aus dem Glas gegen H^+ - oder H_3O^+ -Ionen als Interdiffusionspro-

zeß beschrieben werden kann [17]. Hierzu sei aber bemerkt, daß zwar bei diesen Untersuchungen der Nachweis des Wasserstoffs mit den dazu geeigneten Oberflächenanalysenverfahren SIMS, SNMS und NRA möglich ist [2], daß aber für das Verstehen der Wechselwirkung wäßriger Lösungen mit Glasoberflächen weitere Analysen- und Meßverfahren herangezogen werden müssen. Ob jeweils OH^- , H_2O - oder H_3O^+ -Moleküle an diesen Diffusionsprozessen beteiligt sind und wie diese im Glas oder Oxid gebunden sind, muß z. B. zusätzlichen IR-Messungen entnommen werden. Ein besonderer Vorteil in der Anwendung elektromagnetischer Strahlung zur Analyse und Messung liegt dabei auch darin, daß die verursachte Schädigung und Änderung der ursprünglichen Konzentration an der Oberfläche und des Konzentrationstiefenprofils klein bleibt.

Ein wichtiges analytisches Werkzeug, um die Deutung der Änderung in der Glasoberfläche und in den Belägen zu sichern, ist für das Studium der Transportreaktionen zwischen Glas und wäßriger Lösung die klassische Analyse des aus der Glasoberfläche Gelösten, z. B. [6 und 16] oder auch die Analyse mittels stabiler Isotope [18].

Beiträge zum Verständnis der Eigenschaften von Glaselektroden haben Messungen der Konzentrationsgradienten mobiler Komponenten erbracht, die sich an der Oberfläche verschiedener Elektrodengläser ausbilden. Diese bestimmen nämlich die sich einstellende EMK in Lösungen mit verschiedenem pH-Wert [19].

Andere Arbeiten berichten über Reaktionen zwischen Komponenten in Gasen und den Komponenten an der Glasoberfläche oder in Belägen, die Änderungen der Produkteigenschaften bewirken können. In [20] werden die Transportprozesse dargestellt, die während der Einwirkung von HCl -Gas in einer Oberflächenschicht eines Na_2O - CaO - SiO_2 -Glases ablaufen. Über die Bildung einer Li_2CO_3 -haltigen Schicht auf der Oberfläche eines lithiumhaltigen Glases bei Einwirkung von CO_2 in feuchter Atmosphäre berichtet [21].

Diffusionsreaktionen zwischen dem Quecksilber in einer Quecksilber-Niederdruckentladung und der Glasoberfläche eines Lampenkolbens können zu einer „Vergrauung“ des Glases durch Einlagerung von Quecksilber in die Glasoberflächenschicht unter der Oberfläche der Kolbeninnenwandung führen [22].

Es konnte nachgewiesen werden, daß während der Behandlung in reduzierender Atmosphäre Metallionen von Metalloxiden in Glasfasern zur Oberfläche diffundieren, diese Reaktion ändert die spektrale Absorption merklich. Aus der Verschiebung der Peaks bei XPS-Untersuchungen an Oberflächen von Glasfasern, die mit Silber und Kupfer dotiert worden waren, ergaben sich Hinweise darauf, daß die Diffusion von Silber und Kupfer durch deren Reduktion ausgelöst wurde [23].

Aus der Verschiebung der Absorption von Mößbauer-Spektren in Kombination mit Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte das Vorhandensein von SnO_2 in dünnen SnO -Belägen festgestellt werden, die durch Sputtern in O_2 -Atmosphäre hergestellt worden waren [24]. Segregationsbeläge, das sind Beläge, die sich während des Lagerns auf der Glasoberfläche allein durch Transport von Glaskomponenten aus dem Glasinnern gebildet haben, wurden ebenfalls beobachtet [25], siehe auch die Angaben in [26]. Notwendig und hinreichend zur Ausbildung solcher Beläge ist, daß Komponenten, aus denen sie gebildet werden können, bei der angewendeten Temperatur eine ausreichende Mobilität haben und die entstehende Verbindung einen negativen Wert der freien Enthalpie (Gibbsche freie Energie) hat [27].

Die Verfärbung von WO_3 , die durch Injektion von H^+ -Ionen in WO_3 -Beläge mit Hilfe eines elektrischen Feldes verursacht wird, behandelt [28]. Mit der Injektion von Ionen in Glasoberflächen befassen sich auch [19, 29 und 30].

Die Ausbildung einer dünnen Bleimetasilicatschicht auf einem Kieselglassubstrat durch Interdiffusion zwischen einem dünnen PbO -Belag und dem Kieselglas wird in [31] beschrieben. Die quantitative Analyse der Interdiffusionsschicht wurde hierbei durch Messungen der spektralen Transmission vorgenommen. Es zeigte sich überdies, daß der UVTS-Absorptionspeak der Pb^{2+} -Ionen in dieser Schicht die Position einnimmt, wie sie auf Grund der Sauerstoffumgebung sein sollte [32]. Solche Interdiffusionsreaktionen können z. B. zur Herstellung von planaren Lichtleitern angewendet werden [33]. Da die Nachweisempfindlichkeit von UVTS wesentlich größer ist als die der zur Untersuchung der Interdiffusion angewendeten spektrochemischen Analyse (IBSCA), ist es nützlich, UVTS mit IBS-CA-Untersuchungen zu kombinieren [32 und 34].

Über die Verknüpfung der optischen Eigenschaften dünner Oberflächenschichten mit Konzentrationsgradienten in der Glasoberfläche, die durch Polieren entstanden sind, berichten [35 und 36].

Die Verknüpfung der Haftfestigkeit von Glas-Eisen-Verschmelzungen mit Grenzflächenreaktionen wurde mit Auger-Tiefenprofilanalysen gefunden [37].

Zu den Kenntnissen über die Grundlagen der chemischen Vorspannung trugen Profilanalysen in Kombination mit Festigkeitsänderungen bei. Die Festigkeitsänderungen, die bei Ionenaustauschprozessen an Glasoberflächen stattfinden, werden durch Ergebnisse von Konzentrations-Tiefenprofilmessungen erklärbar [38]. Die Zeit, die für die Ausbildung des Druckspannungsprofils während der chemischen Vorspannung durch Ionenaustausch zur Verfügung steht, ist ein wichtiger Parameter. So ist z. B. die Druckspannung an Floatglasoberflächen eine Funktion des Natriumkonzentrationsprofils in einer Ober-

flächenschicht des Glases, und dieses wird von der Verweildauer des Glases auf dem Zinnbad eingestellt [39]. Man beobachtet auch, daß für die Festigkeitsänderungen von Flachglas, die durch die Entalkalisierung der Oberfläche mit Dämpfen eingestellt werden, ebenfalls die Dauer der Behandlung ein wichtiger Parameter ist [20].

Einige der Verfahren ließen den Einfluß der Bindung und der Koordination auf den jeweils untersuchten Transportprozeß erschließen. Aus der Verschiebung des XPS-Peaks von Chlor konnte darauf geschlossen werden, daß bei der Extraktion von Natrium aus der Oberfläche eines Na_2O - CaO - SiO_2 -Glases durch HCl -Dämpfe das in die Glasoberfläche eingedrungene Chlor z. T. eine Bindung mit Silicium eingegangen ist, wodurch die Natriumextraktion beschleunigt wird [20]. Bei Untersuchungen der Interdiffusion von Natrium und Aluminium in Natrium-Alumosilicatschmelzen ließen sich aus der Änderung der Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Temperatur qualitative Aussagen über Bindung und Koordination von Al^{3+} -Ionen in Natrium-Alumosilicatschmelzen gewinnen [40].

Die hier angeführten Transportreaktionen lassen sich meist als Diffusions- und Interdiffusionsreaktionen beschreiben [3, 17, 31, 41 und 42] oder als Oberflächensegregation [25 und 26]. Diese mit Materietransport verbundenen Reaktionen werden durch chemische Potentiale ausgelöst, wobei die ausreichende Beweglichkeit der beteiligten Komponenten eine wesentliche Voraussetzung dafür ist, daß eine Reaktion abläuft.

Da bei Gläsern und Oxiden die Beweglichkeit der Komponenten bei Normalbedingungen klein ist, benötigt man zum Nachweis dieser Transportvorgänge solche Methoden, die eine hohe Tiefenauflösung haben, da die etwa durch Festkörperreaktionen oder Reaktionen des Festkörpers mit der Atmosphäre oder wäßrigen Lösungen gebildeten Oberflächenschichten oft nur Dicken von wenigen Nanometern bis 100 nm erreichen [15, 17, 21, 36 und 43]. Gleichmaßen sind dünne Schichten nur dann zu erwarten, wenn zwar höhere Temperaturen unterhalb oder sogar oberhalb T_g angewendet werden, die Reaktionen aber nach kurzer Zeit durch Temperatursenkung wegen der dann geringen Beweglichkeit der Glaskomponenten wieder zum Stillstand kommen [31, 41 und 44]. Diese absichtlich oder unabsichtlich entstandenen Änderungen der Konzentrationsgradienten in dünnen Oberflächenschichten und -belägen können aber ebenfalls die Produkteigenschaften verändern und müssen deshalb zumindest qualitativ analysiert werden. So z. B. kann die optische Dicke dünner MgF_2 -Beläge durch Reaktionen des MgF_2 mit der Kieselsäure von Gläsern, bei denen sich u. a. $(\text{MgO})_2\text{SiO}_2$ (Forsterit) bildet, merklich verändert werden [45].

Die Ergebnisse der hier zitierten Arbeiten zeigen, daß die Tiefenauflösung der derzeit verfügbaren

Oberflächen- und Profilanalysenmethoden ausreichend, Reaktionsschichten, die in Entwicklung und Produktion von Bedeutung sind, zu analysieren. Der Einsatz von Analyseverfahren mit hoher Tiefenauflösung ist dann unumgänglich, wenn die Produkteigenschaft während des Gebrauchs der Produkte mit Transportreaktionen in dünnen Oberflächenschichten und -belägen verknüpft ist, oder wenn Produkteigenschaften während der Produktion durch Transportreaktionen in dünnen Schichten ausgebildet werden. Fallweise müssen wegen der Informationsbeschränkungen der Einzelmethoden mehrere Verfahren zur Lösung der analytischen Aufgabe herangezogen werden. Die qualitative Analyse der an den Transportreaktionen beteiligten Elemente oder die Bestimmung von Reaktionsprodukten reicht oft bereits aus, die beobachteten Eigenschaftsänderungen zu deuten und die notwendigen Folgerungen für die Produktion zu ziehen.

3. Feinstruktur, Koordination, Bindung und Produkteigenschaften

Es gibt Produkte, bei denen die Änderung einer Produkteigenschaft anders als bei den in Abschnitt 2. referierten Arbeiten nicht überwiegend durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche oder des Oberflächenbelags verursacht wurde. So sind einige Produkteigenschaften, wie z. B. die spektrale Transmission oder der Brechungsindex, mit der Koordination der Elemente, ihrer Bindung oder einer charakteristischen Feinstruktur und Struktur kristalliner Substanzen verknüpft. Einige der in Tabelle 2 von [2] angegebenen Arbeiten über Oberflächenschichten befassen sich deshalb auch mit der Aufklärung der Wirkung der Feinstruktur, der Koordination und der Bindung auf die Materialeigenschaften.

Durch thermisches Vorspannen kann man z. B. die Feinstruktur in Glasoberflächen nach Temperaturbehandlung oberhalb T_g durch schnelles Abkühlen der Oberfläche einfrieren, ohne daß ein Materialtransport beobachtet wird [46 und 47], die dabei erzeugten Spannungsprofile werden optisch bestimmt [48 und 49].

Es kann die Änderung der Festigkeit von Flachglas auch dadurch verursacht werden, daß nicht der Konzentrationsgradient in dieser Oberflächenschicht geändert wird, sondern die Feinstruktur. Bei Kristallisation einer Oberflächenschicht eines Lithium-Alumosilicatglases kann z. B. der Wärmeausdehnungskoeffizient dieser Oberflächenschicht sehr viel kleiner werden als der des kompakten Glases, und bei geeigneter Grundglaszusammensetzung bleibt der Konzentrationsgradient in dieser Schicht fast unverändert. Wird dieses Glas nach Kristallisation seiner Oberflächenschicht abgekühlt, so steht diese unter Druck, weil das Innere des Glases mit dem wesentlich größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen stärker kontrahiert [38 und 50].

Zur Untersuchung des Einflusses von charakteristischen Oberflächendefekten auf die Festigkeit von Glas wurde eine Kombination von optischen mit elektronenmikroskopischen Untersuchungsverfahren entwickelt [51 bis 54]. Die Verdichtung von Glasoberflächenschichten durch Einwirkung hochenergetischer Edelgasionen, von denen nur ein Bruchteil in der Oberfläche bleibt, führt zu einer Änderung des Brechungsindexprofils in einer Oberflächenschicht [55], der Brechungsindex ist gegenüber dem Ausgangsglas erhöht. XPS-Untersuchungen entnimmt man, daß die Haftfestigkeit von Metallschichten auf Kieselglas mit dem Auftreten von nichtbrückenbildendem Sauerstoff an der Kieselglasoberfläche verknüpft ist [56] (nach [57] kann der nichtbrückenbildende Sauerstoff an einem niederenergetischen Maximum im O 1S-Spektrum erkannt werden).

Sofern die zu untersuchenden Schichten oder Inhomogenitäten in der Glasoberfläche kristallin sind, liefert die Elektronenbeugung oder die Feinbereichselektronenbeugung Informationen über die Feinstruktur und damit auch die Koordination. Die Kristallstruktur leitfähiger SnO_2 -Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen auf Pyrexunterlagen durch Niederschlagen aus der Dampfphase hergestellt worden waren, wurde mit XRD und HEED untersucht [58] (siehe auch [24]).

Andere Arbeiten behandeln die Eigenschaftsänderungen dünner Oberflächenbeläge als Folge von Änderungen sowohl ihrer Feinstruktur [31, 57, 59 bis 61] als auch der Konzentrationsgradienten in Glasoberfläche und -belag [9, 31, 62 und 63]. Beispiele für solche Untersuchungen sind Arbeiten, die zeigen, daß die spektrale Reflexion optischer Flächen durch Bildung von zusätzlichen Oberflächenschichten infolge chemischer Behandlung [64] oder Politur [36] zwischen Glassubstrat und -belag geändert werden kann.

Ein weiteres Beispiel dafür, daß die Feinstruktur von Oberflächenbelägen und die gleichzeitige Untersuchung ihrer Struktur und von Gradienten in diesen Schichten mit mehreren Methoden bei einer Produktentwicklung von besonderer Bedeutung sein kann, bietet die Entwicklung von TiO_2 -Belägen von Sonnenschutzscheiben nach einem in [59] beschriebenen Tauchverfahren (siehe auch [65]). Bei diesem Produkt müssen zur Einstellung der gewünschten spektralen Transmission und Reflexion der Brechungsindex und die geometrische Schichtdicke exakt eingehalten werden [59].

Während der Entwicklung der Schichten zeigte sich u. a., daß der Brechungsindex der dünnen Schichten nicht auf allen Glasunterlagen gleich war. Zur Aufklärung dieser Erscheinung mußten Ergebnisse von Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop und von weiteren Messungen miteinander kombiniert werden, die typisch für diese Art von Analysen sind und deshalb hier in Kürze dargestellt werden sollen:

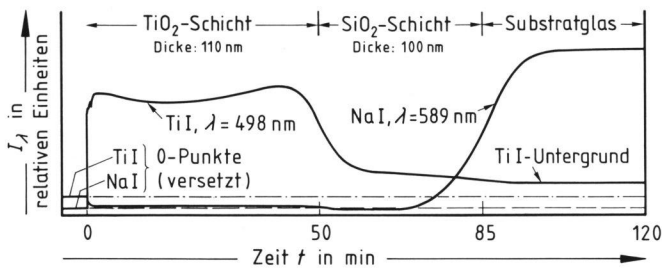


Bild 1. Intensitätstiefenprofile einer Ti I-Linie, $\lambda = 498 \text{ nm}$, und einer Na I-Linie, $\lambda = 589 \text{ nm}$, die während des kontinuierlichen Abtragens eines Oberflächenbelags auf einem $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas registriert wurden. Die SiO_2 -Schicht wurde nach einem Tauchverfahren [59] unmittelbar auf die Glasoberfläche aufgebracht und die TiO_2 -Schicht in der gleichen Weise darübergelegt. Die stufenförmigen Konzentrationsänderungen an den Schichtgrenzen erscheinen vor allem wegen der ungleichmäßigen Abtragung der TiO_2 -Schicht als s-förmige Intensitätsänderungen [1].

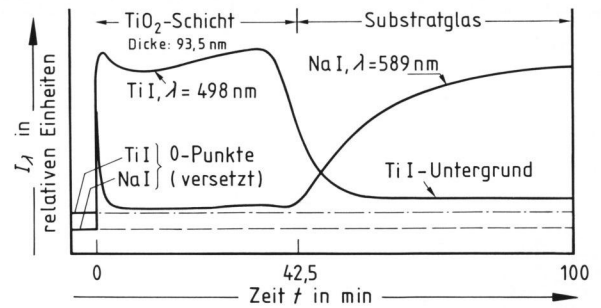


Bild 2. Intensitätstiefenprofile einer Ti I-Linie, $\lambda = 498 \text{ nm}$, und einer Na I-Linie, $\lambda = 589 \text{ nm}$, die während des Abtragens einer TiO_2 -Schicht registriert wurden, die unmittelbar auf die Oberfläche eines $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Glases nach einem Tauchverfahren aufgebracht wurde. Während der Ionenstrahlätzung des TiO_2 -Belags zeigte die Na I-Strahlung eine wesentlich höhere Intensität als in Bild 1. Überdies wird ein relatives Maximum der Na I-Strahlung unmittelbar an der Oberfläche beobachtet, das teilweise auf die Reaktion des Natriums mit CO_2 und H_2O der Atmosphäre zurückzuführen ist.

Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (Vergrößerungen der Schichtkristallite, HEED, RHEED) ergaben [60]

- die Kristalle haben verschiedene Formen,
- dieser deutlich unterscheidbare Kristallhabitus ist Unterschieden in der Feinstruktur und damit einem abweichenden Brechungsindex n zuzuordnen (TiO_2 zeigt Polytypie [60]).

Weiter wurde beobachtet, daß

- die Kristallstruktur und damit der Brechungsindex von einer Diffusion des Natriums in die während des Einbrennens nach dem Tauchen sich verfestigenden dünnen Schichten bestimmt wird. Und zwar bildeten sich z. B. bei Lösungen aus Titanäthylen Anatasschichten, wenn eine Natriumeindiffusion aus dem Grundglas nicht möglich war mit $n \approx 2,2$ und Brookit mit $n \approx 2,17$, wenn Natrium eindiffundierte.

- Auch wenn eine Sperrschicht z. B. aus SiO_2 das Eindiffundieren von Natrium aus dem Grundglas in die sich verfestigende Schicht verhinderte, erhielt man auch auf natriumhaltigen Gläsern Anatas.

- Die Sperrschichtwirkung des SiO_2 kann an Hand eines mit IBSCA aufgenommenen Na I-Tiefenprofils demonstriert werden: Eine SiO_2 -Schicht zwischen Glasunterlage und TiO_2 -Schicht sperrt Natrium aus der Glasunterlage fast völlig ab, wie das Natrium-Tiefenprofil in Bild 1 zeigt. Wird dagegen die TiO_2 -Schicht direkt auf die Glasunterlage aufgebracht, diffundiert Natrium in die sich verfestigende Schicht ein (Bild 2), und es entsteht Brookit [60].

Auf Grund dieser Kenntnisse über den Einfluß des Natriums auf Keimbildung und Kristallisation war es möglich, die Produktionsparameter gezielt so zu ändern, daß die hier gewünschte Produkteigenschaft – die geforderte spektrale Reflexion des belegten Flachglases – reproduzierbar eingestellt werden konnte (zur Charakterisierung optischer Schichten

mit nichtoptischen Verfahren siehe auch [66]). Dieses Anwendungsbeispiel verdeutlicht, daß die Element-Tiefenprofilanalyse (Bilder 1 und 2) allein nicht ausgereicht hätte, die Verknüpfung der Produkteigenschaft Brechungsindex mit dem Materialtransport (dem Natriumtransport) aufzuklären. Zunächst mußte gezeigt werden, daß die Bildung der Polytypen des TiO_2 mit den Unterschieden im Brechungsindex, die die Produkteigenschaft bestimmten, durch Spuren von Natrium während der Hydrolyse und Keimbildung der im Tauchverfahren gefertigten TiO_2 -Schichten von der Dotierung mit Natrium in der geschilderten Weise gesteuert werden kann [67].

Ergebnisse an anderen optischen Belägen zeigen, daß der unbeabsichtigte Einbau von H_2O in den Belag [61, 62 und 68] oder Änderungen von Konzentrationsgradienten, die als Folge einer Änderung der Zerstäubungsparameter während des Aufbringens einer Mehrschicht auftraten, die Produkteigenschaften merklich ändern können [69]. Weitere Beispiele für den kombinierten Einsatz physikalischer Messungen und Oberflächenanalysenmethoden zur Untersuchung dünner Schichten werden in [70 und 71] referiert.

Die in Abschnitt 3. zitierten Arbeiten belegen, daß die physikalischen Eigenschaften der Produkte und weitere Eigenschaften von Oberflächenschichten und -belägen häufig durch die Produktionsparameter und durch Reaktionen zwischen Schicht und Unterlage sowie chemische Reaktionen mit der Atmosphäre oder auch durch Betriebsbedingungen während des Einsatzes des Produkts festgelegt werden. Dadurch wird es häufig notwendig, zusätzlich zu den chemischen Eigenschaften, den Elementanalysen und den Element-Tiefenprofilen auch die physikalischen Eigenschaften der Produkte und deren Änderung als Funktion der Produktionsparameter, der Reaktion mit angrenzenden Stoffen oder der Betriebsbedingungen und von anderen Einflüssen, zu

kennen. Oft werden zusätzlich Kenntnisse über Struktur, Feinstruktur, Koordination und Bindung benötigt. Eine quantitative Elementanalyse der Schichtkomponenten ist dagegen nicht immer erforderlich.

4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der in den Abschnitten 2. und 3. referierten Anwendungen der Oberflächenanalysenverfahren in Kombination untereinander und mit physikalischen Messungen verdeutlichen Folgendes:

a) Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Oberflächenanalysenverfahren in der Glastechnik ist das Studium von Transportprozessen in oberflächenparallelen Schichten und Belägen sowie an Grenzflächen zwischen Gläsern und besonders dann, wenn diese Prozesse die Produkteigenschaften ändern oder sogar bestimmen. Wegen der z. T. geringen Dicke der während der Transportprozesse auftretenden Änderungen in den Element-Tiefenprofilen ist oft die Anwendung von Verfahren, die eine hohe Tiefenauflösung von wenigen Nanometern haben, unabdingbar. Um den Einfluß von Transportprozessen auf die Produkteigenschaften kennenzulernen, ist der Vergleich der Oberflächen- und Tiefenprofilanalysergebnisse der Elemente mit der Messung der Produkteigenschaften erforderlich. Dabei bildet z. B. die Kenntnis der Änderungen von Elementtransport und Produkteigenschaft als Funktion der Produktionsparameter die Grundlage für eine gezielte Änderung der Produkteigenschaften. Manchmal reicht es aus, ein Verfahren allein zusammen mit einer Variation der Produktionsparameter anzuwenden, um eine für Entwicklung und Produktion notwendige Information zu erhalten. Es ist somit die absichtliche Änderung von Produktionsparametern gleichfalls eine wichtige Maßnahme zur Analyse und damit zur Aufklärung von physikalisch-chemischen Vorgängen, die die Produkteigenschaften festlegen.

b) Wegen der Beschränkungen in der Anwendbarkeit der einzelnen Verfahren [1 und 2] ist die kombinierte Anwendung mehrerer sich ergänzender Verfahren fallweise unvermeidlich. Es wurden häufig die Verfahren XPS, AES, SIMS und die Röntgenmikrosonde zusammen mit den Verfahren der analytischen Elektronenmikroskopie zur Untersuchung von Glasoberflächen und Oxidschichten mit Erfolg gleichzeitig angewendet.

Die Kombination der Oberflächenanalysenverfahren mit den Mikroanalysenverfahren der Elektronenmikroskopie ist dann unabdingbar, wenn Mikroinhomogenitäten oder -kristallite in den Oberflächenschichten und -belägen die Produkteigenschaften merklich beeinflussen, weil diese Verfahren die dann erforderliche Lateralauflösung haben. Zur Elementanalyse in Mikroinhomogenitäten werden vor allem die Verfahren EDS im REM, die Ionenmikrosonde,

die Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit den Methoden der Elektronenbeugung (HEED, RHEED, SAD) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEELS) erfolgreich eingesetzt. Dabei kann auch die Kombination der elektronenmikroskopischen Methoden mit Oberflächenanalysenverfahren sehr vorteilhaft sein, weil sich diese Verfahren hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit oder Nachweisbarkeit der Elemente ergänzen. Wegen der großen Bedeutung kombinierter Untersuchungen wurden handelsübliche Geräte für die Präparation von Proben für die Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie entwickelt, die gleichermaßen für SIMS/IBSCA-Analysen und Tiefenprofilanalysen sowie die Präparation von besonders dünnen Proben für die optische Transmission geeignet sind [72].

c) Die aufwendige quantitative Analyse der Elemente ist nicht immer erforderlich, da häufig bereits Kenntnisse über die Verknüpfung von Produkteigenschaften mit der qualitativen chemischen Analyse oder Tiefenprofilanalyse einerseits und den Produktionsparametern andererseits ausreichen, um Produkteigenschaften gezielt zu ändern und reproduzierbar fertigen zu können, dazu siehe a).

d) Die Kombination der Ergebnisse von Element- und Element-Tiefenprofilanalysenverfahren mit weiteren physikalischen Messungen und mit den Ergebnissen der Bestimmung von Feinstruktur, Koordination und Bindung ist dann unumgänglich, wenn die Produkteigenschaften nicht überwiegend aus der Elementkonzentration oder den Konzentrations-Tiefenprofilen erschlossen werden können. Zusätzlich zur Nutzung der Ergebnisse von Elementanalysen (siehe Abschnitt 4., a)) ist dann auch die Korrelation der physikalischen Messungen mit den Produktionsparametern einerseits und den Produkteigenschaften andererseits erforderlich. So ist es z. B. notwendig, die Änderung des Brechungsindex der Beläge optischer Flächen als Folge einer Änderung der Temperatureinwirkung während oder nach dem Belegen zu kennen und zur Einstellung der Temperaturbehandlung in der Produktion zu nutzen.

Physikalische Messungen oder die Bestimmung der Feinstruktur können auch dazu dienen, das Ergebnis der Analysen und Tiefenprofilanalysen der Elemente zu stützen. Z. B. kann sich die aufwendige quantitative chemische Analyse dünner Schichten und Beläge erübrigen, wenn einem Meßwert für den Brechungsindex einer dünnen Schicht die chemische Zusammensetzung zugeordnet werden kann oder die Identifikation der Schichtsubstanz aus ihrem Beugungsdiagramm gelingt.

e) Eine allgemeine Empfehlung, bestimmte Verfahren bevorzugt anzuwenden, kann wegen der Vielgestaltigkeit der Anforderungen der Glastechnik nicht gegeben werden. Die Auswahl der zur Lösung einer Analysenaufgabe hinreichenden ökonomisch vertret-

baren Verfahren erfordert stets eine eingehende Bewertung der Verfahren für die spezielle Aufgabe [2]. Diese muß alle Informationen, die die einzelnen Analysenverfahren geben, berücksichtigen und auch die Notwendigkeit der Absicherung der mit einzelnen Verfahren erzielten Ergebnisse durch Kombination von Ergebnissen mehrerer Verfahren und die Messung zusätzlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften der Materialien oder Produkte. Die mit den in dieser Arbeit besprochenen Methoden

erhältlichen Ergebnisse sind über die Anwendbarkeit in Entwicklung und Produktion hinaus von allgemeiner Bedeutung für die Materialwissenschaften [73].

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (Förderungskennzeichen 13N5226), Bonn, gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein beim Autor.

5. Literatur

- [1] Bach, H.: Oberflächen- und Dünnschichtanalysen an Glasoberflächen und Oberflächenbelägen. Teil 1. Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren. *Glastechn. Ber.* **56** (1983) Nr. 1, S. 1–18.
- [2] Bach, H.: Oberflächen- und Dünnschichtanalysen an Glasoberflächen und Oberflächenbelägen. Teil 2. Bewertung der Oberflächen- und Tiefenprofilanalysenverfahren und die gleichzeitige Anwendung mehrerer Verfahren. *Glastechn. Ber.* **56** (1983) Nr. 2, S. 29–46.
- [3] Engelke, H. und Schaeffer, H. A.: Chemische Diffusion in Oxidgläsern. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 45–57.
- [4] Bach, H.: Analyse von Gläsern, Oxiden und Konzentrationsprofilen in Oberflächen und Oberflächenbelägen mit den von hochenergetischen Projektilionen ausgelösten Sekundärionen (SIMS), Photonen (IBSCA, SCANIIR) sowie mit reflektierten Projektilionen (LEISS, HEISS). *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 58–62.
- [5] Knödler, H.: Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) als Verfahren der Oberflächen- und Tiefenprofilanalyse an Oxidgläsern und Kristallen: Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Photo-Elektronen-Spektroskopie (PES). *Glastechn. Ber.* (In Vorb.)
- [6] Scholze, H.; Helmreich, D. und Bakardjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) S. 237–247.
- [7] Clark, D. E.; Pantano, C. G. jr. und Hench, L. L.: Corrosion of glass. New York: Books for Ind. 1979. [Ref. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) 81R0212.]
- [8] Clark, D. E. und Yen-Bower, E. L.: Corrosion of glass surfaces. *Surface Sci.* **100** (1980) S. 53–70.
- [9] Pederson, L. R.; Thomas, M. T. und McVay, G. L.: Application of ESCA to corrosion studies of glasses containing simulated nuclear wastes. *J. Vacuum Sci. Technol.* **18** (1981) S. 732–736.
- [10] Isard, J. O. und Patel, A. R.: A comparison between weathering and water leaching tests on glasses of simple compositions. *Glass Technol.* **22** (1981) S. 247–250. [Ref. *Glastechn. Ber.* **55** (1982) Nr. 4, 82R0804.]
- [11] Hench, L. L. und Clark, D. E.: Physical chemistry of glass surfaces. *J. Non-Crystalline Solids* **28** (1978) S. 83–105. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R2395.]
- [12] Brückner, R. und Scholze, H.: Über Ultrarotbanden von frisch hergestelltem und verwittertem B_2O_3 -Glas. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 417–422.
- [13] Brückner, R.: Der Einfluß des Hydroxylgehaltes auf die Dichte und auf den Diffusionsmechanismus in Kieselgläsern. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 153–156.
- [14] Ernsberger, F. M.: Molecular water in glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **60** (1977) S. 91–92. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R0844.]
- [15] Mikkelsen, J. C. jr.; Galeener, F. L. und Mosby, W. J.: Raman characterization of hydroxide in fused silica and thermally grown SiO_2 . *J. electron. Mater.* **10** (1981) S. 631–651.
- [16] Boksay, Z.; Bouquet, G. und Dobos, S.: Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 140–144. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 374.]
- [17] Franek, H. J.; Frischat, G. H. und Knödler, H.: Reactions between aqueous solutions and glass surfaces. *J. Non-Crystalline Solids* **42** (1980) S. 561–567.
- [18] Schaeffer, H. A.: Einsatz stabiler Isotope zur Diffusionsmessung in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) S. 155–163.
- [19] Baucke, F. G. K.: Contribution to the electrochemistry of pH glass electrode membranes. In: Pungor, E. (Hrsg.): Ion selective electrodes. Vol. I. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier 1978. S. 215–234.
- [20] Schaeffer, H. A.; Mecha, J.; Freude, E. u. a.: Entalkalisierung von Na_2O - CaO - SiO_2 -Glasoberflächen bei Einwirkung chlorhaltiger Gase. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) S. 247–256.
- [21] Bach, H. und Baucke, F. G. K.: Investigations of reactions between glasses and gaseous phases by means of photon emission induced during ion beam etching. *Physics Chem. Glasses* **15** (1974) S. 123–129. [Ref. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) 75R1460.]
- [22] Mulder, B. J. und Van Heusden, S.: Mechanism of the darkening of soda-lime glass by a low-pressure mercury vapour discharge. *phys. stat. sol. (a)* **63** (1981) S. 137–141.
- [23] Brion, D.; Escard, J.; Winter, C. u. a.: Photoelectron spectroscopy of E and A glass fibers. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **57** (1978) S. 444–447, 451.
- [24] Leja, E.; Korecki, J.; Krop, K. u. a.: Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive D.C.-sputtering. *Thin Solid Films* **59** (1979) S. 147–155.
- [25] Hähnert, M.; Müller, W.; Richter, K. u. a.: ESCA- und SIMS-Untersuchungen an ionenaustauschten Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **55** (1982) Nr. 1, S. 9–12.
- [26] Kelly, R.: Phase changes in insulators produced by particle bombardment. *Nuclear Instrum. Methods* **182/183** (1981) Part I, S. 351–378.
- [27] Sanfeld, A.: Thermodynamics of surfaces. In: Eyring, H.; Jost, W. und Henderson, D. (Hrsg.): Physical chemistry. Vol. 1. Thermodynamics. New York, London: Acad. Press 1971. S. 245–291.
- [28] Gerard, P.; Deneuille, A. und Courths, R.: Characterization of a - WO_3 thin films before and after colouration. *Thin Solid Films* **71** (1980) S. 221–236.
- [29] Götz, H.; Helland, G. und Schaeffer, H. A.: Chemische Veränderung von Glasoberflächen durch Ionentransport im elektrischen Feld. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) S. 99–104.
- [30] Carlson, D. E.: Ion depletion of glass at a blocking anode: I, Theory and experimental results for alkali silicate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **57** (1974) S. 291–294. [Ref. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) 76R0034.]
- [31] Bach, H.; Schröder, H. und Schaeffer, H. A.: The reaction behaviour of thin lead oxide layers on silica glass. *Thin Solid Films* **48** (1978) S. 201–213. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) 79R0519.]

- [32] Duffy, J. A. und Bach, H.: Use of ultraviolet spectroscopy for studying interdiffusion reactions of PbO on vitreous surfaces. *Thin Solid Films* **48** (1978) S. 377–383. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R1494.]
- [33] Butusov, M.; Jussila, K. und Leppihalme, M.: Optical waveguides on SiO₂ substrates prepared by Pb-Si counter diffusion. *Appl. Phys.* **21** (1980) S. 159–162.
- [34] Bach, H. und Duffy, J. A.: Study of PbO films on sodium borate glasses. Part (I): Penetration of Pb²⁺ ions deeply into the glass. Part (II): Formation of interdiffusion layers at the glass surface. Part (III): Effect of moisture on the glass-PbO film interaction. *J. Non-Crystalline Solids* **29** (1978) S. 77–83; **30** (1979) S. 229–240; **48** (1982) Nr. 2/2, S. 367–374. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R2247; **53** (1980) 80R0826.]
- [35] Fukuyo, H.; Oura, N.; Kitajima, N. u. a.: The refractive index distribution normal to the polished surface of fused quartz measured by ellipsometry. *J. appl. Phys.* **50** (1979) S. 3653–3657.
- [36] Günther, K. H.: Color variations of AR coatings caused by a leached layer on the substrate. *Appl. Opt.* **20** (1981) S. 48–53.
- [37] Jach, J.; Joshi, A. und Sengupta, D.: The use of Auger spectroscopy in the study of the interface in glass-metal seals. *Semiconductors Insulators* **5** (1980) S. 111–122. [Ref. Glastechn. Ber. **55** (1982) Nr. 3, 82R0535.]
- [38] Tomozawa, M.: Surface treatments. In: Herman, H. (Hrsg.): *Treatise on materials science and technology*. Vol. 9. Wang, F. Y. (Hrsg.): *Ceramics fabrication processes*. New York, London: Acad. Press 1976. S. 227–239.
- [39] Gebhardt, F. und Graff, U.: Beitrag zur Verflüchtigung von Alkalien aus Floatglas. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) S. 1–7.
- [40] Hunold, K. und Brückner, R.: Chemische Diffusion von Natrium- und Aluminiumionen in Natrium-Alumosilicat-schmelzen. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 207–219.
- [41] Sockel, H. G. und Hallwig, D.: Ermittlung kleiner Diffusionskoeffizienten mittels SIMS in oxydischen Verbindungen. *Microchim. Acta* (Wien) (1977) Suppl. 7, S. 95–107.
- [42] Frischat, G. H.: *Ionic diffusion in oxide glasses*. Bay Village, Ohio; Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R0345.]
- [43] Scheidt, H.; Glöbl, M. und Dose, V.: The oxidation of nickel: A study of empty electronic states by inverse photoemission and soft x-ray appearance potential spectroscopy. *Surface Sci.* **112** (1981) S. 97–110.
- [44] Bach, H.: Ion-beam-induced radiation applied to investigations of thin surface layers on glass substrates. *J. Non-Crystalline Solids* **19** (1975) S. 65–74.
- [45] Bach, H.: Veröff. in Vorb.
- [46] Gardon, R.: Thermal tempering of glass. In: Uhlmann, D. R. und Kreidl, N. J.: *Glass: Science and Technology*. Vol. 5: *Elasticity and strength in glasses*. New York, London: Acad. Press 1980. S. 145–216.
- [47] Gora, P.; Kiefer, W.; Sack, W. u. a.: Thermisches Vorspannen von Spezialgläsern durch Abschrecken in Mineralölen und geschmolzenen Salzen. *Glastechn. Ber.* **50** (1977) S. 319–327.
- [48] Kerkhof, F.: Verfahren zur Untersuchung von Spannungen. In: Jeben-Marwedel, H. und Brückner, R. (Hrsg.): *Glastechnische Fabrikationsfehler*. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1980. S. 106–116.
- [49] Caimann, V.: Registrierende automatische Spannungsprüfung an Flachglas. In: Jeben-Marwedel, H. und Brückner, R. (Hrsg.): *Glastechnische Fabrikationsfehler*. 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1980. S. 116–120.
- [50] Kiefer, W.: Hochfeste Spezialgläser mit kristallinen Oberflächenschichten. In: Coenen, M.; Gliemeroth, G.; Kiefer, W. u. a.: *Gläser und Glaskeramik mit erhöhter mechanischer und/oder thermischer Resistenz*. Mainz: Jenaer Glaswerk Schott & Gen. 1980. S. 44–66. (Bundesmin. Forsch. Technol. Forschungsber. BMFT-FB-T 80-131.)
- [51] Hinz, W.; Boden, G.; Novak, V. u. a.: A study of the structure of defects on the surface of glass. *Soviet J. Glass Physics Chem.* **1** (1975) S. 544–548.
- [52] Tomandl, G.: Determination of light-scattering properties of glass surfaces. *J. Non-Crystalline Solids* **19** (1975) S. 105–113.
- [53] Varner, J. R. und Oel, H. J.: Surface defects: Their origin, characterization and effects on strength. *J. Non-Crystalline Solids* **19** (1975) S. 321–333.
- [54] Doremus, R. H.: Fatigue in soda-lime silica glass: influence of surface treatment. *J. Mater. Sci.* **15** (1980) S. 2959–2964. [Ref. Glastechn. Ber. **55** (1982) Nr. 3, 82R0582.]
- [55] Heibei, J. und Voges, E.: Refractive index profiles of ion-implanted fused silica. *phys. stat. sol. (a)* **57** (1980) S. 609–618. [Ref. Glastechn. Ber. **54** (1981) 81R1232.]
- [56] Ohno, H.; Ichikawa, T.; Shiokawa, N. u. a.: ESCA study on the mechanism of adherence of metal to silica glass. *J. Mater. Sci.* **16** (1981) S. 1381–1390.
- [57] Brückner, R.; Chun, H.-U. und Goretzki, H.: Unterscheidung zwischen brücken- und nichtbrückenbildendem Sauerstoff in Natriumsilicatgläsern mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA). *Glastechn. Ber.* **49** (1976) S. 211–213.
- [58] Sundaram, K. B. und Bhagavat, G. K.: X-ray and electron diffraction studies of chemically vapour-deposited tin oxide films. *Thin Solid Films* **72** (1981) S. 35–40.
- [59] Schröder, H.: Oxide layers deposited from organic solutions. In: Hass, G. und Thun, R. E. (Hrsg.): *Physics of thin films*. Vol. V. New York, London: Acad. Press 1969. S. 87–141.
- [60] Bach, H. und Schröder, H.: Kristallstruktur und optische Eigenschaften von dünnen, organogenen Titanoxidschichten auf Glasunterlagen. *Thin Solid Films* **1** (1967/68) S. 255–276. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 150.]
- [61] Mochel, P.; Allison, C. und Williams, W. S.: Study of titanium carbide precipitates in titanium diboride by electron energy loss spectroscopy. *J. Amer. ceram. Soc.* **64** (1981) S. 185–187.
- [62] Zolotarev, V. M.; Shirokshina, Z. V. und Tikhomirov, G. P.: The moisture content and structure of thin oxide films. *Soviet J. opt. Technol.* **41** (1974) S. 457–459.
- [63] Simonov, B. M.; Pelipas, V. P.; Balagurov, A. Y. u. a.: Determination of moisture contents in thin films of MgF₂, ZnS, and Na₃AlF₆ by means of infrared spectroscopy. *Inorg. Mater.* **16** (1980) S. 293–295.
- [64] Smay, G. L. und Wasylyk, J. S.: Effects of alkaline solutions on tin oxide coated glass surfaces. *Glass Technol.* **22** (1981) S. 251–255. [Ref. Glastechn. Ber. **55** (1982) Nr. 7, 82R1474.]
- [65] Dislich, H. und Hussmann, E.: Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical processes and products. *Thin Solid Films* **77** (1981) S. 129–139.
- [66] Günther, K. H.: Nonoptical characterization of optical coatings. *Appl. Opt.* **20** (1981) S. 3487–3502.
- [67] Bach, H.: Zur Bildung von Brookit in dünnen TiO₂-Schichten. *Naturwiss.* **51** (1964) S. 10–11.
- [68] Pulker, H. K.: Characterization of optical thin films. *Appl. Opt.* **18** (1979) S. 1969–1977.
- [69] Kienel, G.; Meyer, B. und Münz, W. D.: Moderne Beschichtungstechnologien von Architekturglas. *Vakuum-Techn.* **30** (1981) S. 236–246.
- [70] Blasek, G.: Oberflächenanalyse an Festkörpern und dünnen Schichten – Bedeutung und Einsatzbeispiele. *Technik* **34** (1979) S. 614–618.
- [71] Grasserbauer, M.: Physikalische Mikroanalyse von Festkörpern – allgemeine Bedeutung, neuere Entwicklungen und Limitierungen. *Angew. Chem.* **93** (1981) S. 1059–1068.
- [72] Bach, H.: Präparation und Analyse kompakter Proben und dünner Schichten mit der Universal-Ionenstrahlanzeinrichtung IEU 100 von Balzers. *Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberflächen* **12/1** (1979) S. 277–306.
- [73] Anseau, M. R.: Considerations of some key concepts in fundamental material science. *J. Mater. Sci.* **17** (1982) S. 1–9. 83R0464