

DK 666.163:666.175.8:666.1.053.65:620.183.2:539.12.04:543.51:543.423.5/.6:539.122:537.534.7

Probleme bei Untersuchungen von Glasoberflächen mit der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)

Von Helmut Schillalies¹⁾ und Gerd Georg Waldecker, Würzburg

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Horst Scholze zum 60. Geburtstag gewidmet

(Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 1. April 1981)

Bei Oberflächenuntersuchungen an Gläsern mit ESCA und Ionenätzen werden die Konzentrationsstiefenprofile der Alkaliionen systematisch falsch gemessen. Dies wird bei der Analyse von Ultrahochvakuum-Bruchflächen demonstriert und diskutiert.

Auch eine Kühlung der Probe oder ein Überwechseln von Argon auf Heliumionenätzung ändert nichts an den Schwierigkeiten. Trotzdem ist die ESCA-Methode für Relativmessungen geeignet, mit Eichung sind auch quantitative Aussagen möglich.

Problems in the investigation of glass surfaces using electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)

In investigations of glasses by ESCA and ion beam thinning systematic errors occur in the alkali ion concentration profiles. This is demonstrated by analysis of surfaces fractured in ultra-high vacuum and discussed. Furthermore cooling of the sample and

change from argon to helium ion thinning does not affect the difficulties. However, ESCA is suitable for relative measurements and with calibration quantitative results are possible.

Problèmes d'études de surfaces de verre par spectrométrie des photoélectrons en vue de l'analyse chimique (ESCA)

Lors d'études de surfaces de verre par attaque ionique et ESCA, les mesures des profils de concentration, suivant l'épaisseur, des ions alcalins, sont affectées d'erreurs systématiques. Ceci est démontré et discuté dans le cas de l'analyse de surfaces de rupture dans l'ultravide. Même le remplacement de l'argon par

l'hélium dans l'attaque ionique ou un recuit de l'échantillon ne modifient en rien les données du problème. Malgré tout, la méthode ESCA convient pour des mesures relatives et permet également, après étalonnage, d'obtenir des informations quantitatives.

1. Einleitung

Die qualitative und manchmal auch quantitative Erfassung der Konzentrationsveränderungen von chemischen Bestandteilen in Glasoberflächen im Nanometer-Bereich erfolgt mit Hilfe verschiedener Oberflächenspektroskopien. Praktische Bedeutung haben die Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA), die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und die Ion Beam Spectroscopy for Chemical Analysis (IBSCA) erlangt. (Eine Zusammenstellung früherer Arbeiten enthält das Literaturverzeichnis in [1].) Eine kritische Durchsicht der Literatur zeigt, daß hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und der quantitativen Analyse Probleme bestehen. Der Grund hierfür ist zum einen, daß bei der Untersuchung von Isolatoren mit Hilfe von Strahlung Schwierigkeiten auftreten. Die durch Ladungsträger verursachten Aufladungen bzw. elektrischen Felder können die leicht beweglichen Alkaliionen beeinflussen [2]. Zum anderen wird in fast allen Fällen die Tiefeninformation durch Ionenätzen gewonnen. Dieser Ionenbeschuss kann ebenfalls die zu messenden realen Konzentrationsprofile erheblich verzerren. Auch eine Rampen-Ätztechnik bringt hier keine Verbesserung [3]. Als Ursache für diese beobachte-

ten Konzentrationsänderungen werden folgende Prozesse diskutiert:

- a) Einflüsse der Stoßkaskade [4 und 5],
- b) selektive Zerstäubung bzw. Implantation [5],
- c) durch Ionenbeschuss induzierte chemische Reaktionen [6].

Daneben wird durch den Beschuss mit Ionen der Ladungshaushalt der Oberfläche gestört. Zudem treten die diskutierten Prozesse selten allein, sondern meist gekoppelt auf. Durch den Ionenbeschuss kommt es in der Beschusszone auch zu Temperaturerhöhungen, was thermische Verdampfung zur Folge haben kann. Bei üblichen Ionendichten ist dieser Beitrag zur Ätzrate gering.

Die vorliegende Arbeit beschreibt ESCA-Untersuchungen an Gläsern. Das Schwergewicht lag auf der Analyse von Vakuumbruchflächen, um die durch die Untersuchungsmethode bedingten Veränderungen der praktisch relevanten Natriumkonzentrationsprofile herauszuarbeiten.

2. Experimentelles

Zu den Messungen wurde ein ESCA-III-Gerät der Firma Vacuum Generators benutzt. Das Ionenät-

¹⁾ Jetzt: Zentralverwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft, München.

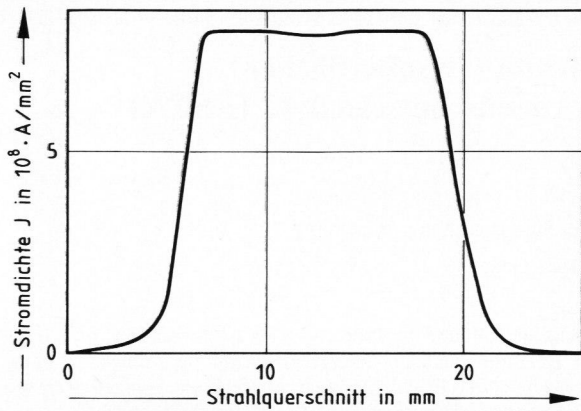


Bild 1. Stromdichteprofil der Penning-Ätzionenquelle (Argonionen, 4,3 keV).

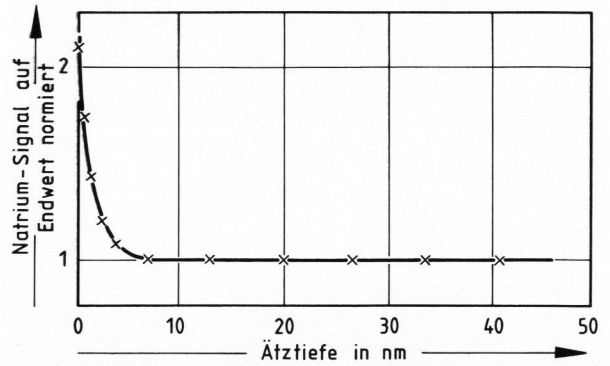


Bild 3. Natriumkonzentrationsprofil einer Vakuumbruchfläche (Leuchtröhrenglas, alternierend ESCA-Analyse und Ionenätzung).

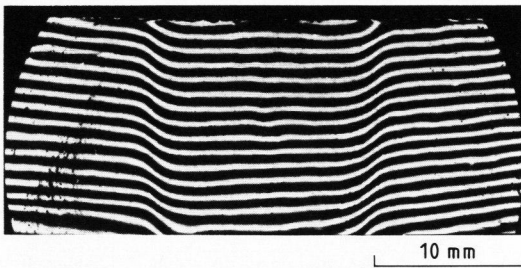


Bild 2. Interferogramm eines Ätzflecks (Ätzzeit etwa 2 h, Wellenlänge des Interferogramms 545 nm).

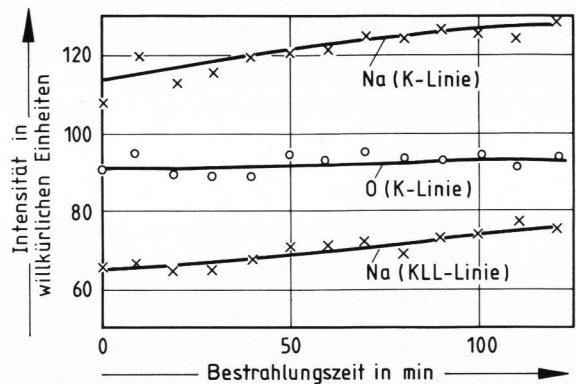


Bild 4. Einfluß der Bestrahlungszeit mit der Primärröntgenquelle auf die Natrium- und Sauerstoffintensitäten (Leuchtröhrenglas, Vakuumbruchfläche, ESCA-Analyse ohne Ionenbeschuß).

Tabelle 1. Zusammensetzungen (Massengehalt in %) der verwendeten Gläser

Oxid	Floatglas	Leuchtröhrenglas
SiO ₂	71,2	71,8
Al ₂ O ₃	0,3	2,2
MgO	4,1	2,9
CaO	9,7	4,3
BaO	—	0,9
Na ₂ O	14,1	16,1
K ₂ O	0,05	1,5
TiO ₂	0,05	—
Fe ₂ O ₃	0,08	0,11
SO ₃	0,4	—

zen erfolgte meist mit Argonionen (selten mit Heliumionen) aus einer Penning-Ionenquelle der Firma Leybold-Heraeus. Mit dieser Einrichtung war es möglich, über einen kreisförmigen Querschnitt von 10 mm Durchmesser gleichmäßig Schichten abzutragen. Die Probenoberfläche wurde zur Ladungskompensation gleichzeitig mit langsamen Elektronen bestrahlt. Die Ätzrate wurde interferometrisch zu 0,035 nm/s ermittelt. Die Ionenenergie betrug 4,3 keV, der Restgasdruck im Rezipienten $8 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die Bilder 1 und 2 zeigen ein Stromdichteprofil der Ätzionenquelle und das dazugehörige Interferogramm eines Ätzflecks.

Durch den Aufbau der Apparatur bedingt mußte die Probe aus der Ätzposition im Ultrahochvakuum (UHV)-Rezipienten mit einem Manipulator etwa 20 cm in die Meßposition des ESCA-Gerätes geschoben werden. Während der Messung wurde eine positive Aufladung von etwa 3 eV gemessen; beim Ionenätzen konnte die Aufladung nicht kontrolliert werden. Aus simultan in der Ätzposition durchgeführten SIMS-Analysen wurde geschlossen, daß die Restaufladung bei etwa 10 eV liegen müßte. Alternierend erfolgte der Vorgang Messen/Ätzen, bis ein Konzentrationstiefenprofil aufgenommen war.

Eine im UHV arbeitende Brecheinrichtung ermöglichte es, frische Bruchflächen herzustellen, die unmittelbar nach ihrer Herstellung unter UHV-Bedingungen analysiert wurden.

3. Proben

Tabelle 1 bringt die Zusammensetzung des untersuchten Floatglases und des ebenfalls analysierten Leuchtröhrenglases (Fabrikations-Nr. 905 der Firma OSRAM). Für Eichzwecke wurden ternäre Kalk-Natron-Modellgläser erschmolzen, wobei durch

mehrere Schmelzyklen deren Homogenität optimiert wurde. Wenn man den Aufwand zur Herstellung von Bruchflächen umgehen will (und kann), hat sich folgende Technik zur Herstellung definierter Oberflächen bewährt: kurzzeitiges Ätzen in verdünnter Flußsäure und nachfolgendes Erhitzen auf Temperaturen von 20 K über T_g .

4. Ergebnisse

Bild 3 zeigt das Natriumkonzentrationsprofil einer mit ESCA analysierten Vakuumbruchfläche des Leuchtröhrenglases. Man beobachtet eine stete Abnahme der Natriumkonzentration mit zunehmender Ätztiefe, erst ab etwa 10 nm Ätztiefe findet man eine konstante Natriumkonzentration. Bei einer Vakuumbruchfläche kann man davon ausgehen, daß von der Oberfläche bis ins Probeninnere eine konstante Natriumkonzentration vorliegt. Das Verfahren mißt aber nur beim allerersten Punkt die wahre Natriumkonzentration. Die dann beobachtete Abnahme muß durch das Meßverfahren induziert sein.²⁾

Um auszuschließen, daß die Primärröntgenstrahlung diesen Effekt verursachen könnte, wurde folgender Versuch unternommen: Mit der Primärröntgenquelle wurde eine frische Glasbruchfläche bestrahlt. Während dieser Behandlung wurden die Natrium- und die Sauerstofflinien registriert. Bild 4 zeigt das Ergebnis. (Es ist üblich, die Bindungsenergien mit den Großbuchstaben (K, L_i, M_i . . .) der ungestörten Elektronenschalen zu bezeichnen; der Index i gibt dabei Unterschalen der Hauptschalen an.) Man stellt keine Abnahme des Natriumsignals

²⁾ Die folgende Diskussion geht nicht auf die Informationstiefe des ESCA-Verfahrens ein. Eine vergleichende Zusammenfassung der Ergebnisse eines Ringversuches der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Frankfurt, zu den Informationstiefen verschiedener Oberflächenanalysenverfahren wird von H. Bach, Mainz, vorbereitet.

fest, eher eine leichte Zunahme. Eine mögliche Erklärung dieses Effektes könnte (wegen der großen Reichweite der Röntgenstrahlung im Material) in einer positiven Aufladung von tieferen Probezonen liegen, aus denen Elektronen zwar verstärkt emittiert, aber nicht kompensiert werden können. Natriumionen diffundieren dann aus dieser Zone an die Oberfläche. Die gesamte beobachtete Veränderung des Natriumprofils durch eine so lange Röntgenbestrahlung ist aber erheblich geringer als durch einen Ionenbeschuß von etwa 2 min. Bei üblichen Meßzeiten (wenige Minuten pro Meßtiefe) kann die Beeinflussung des Natriumprofils durch die anregende Röntgenstrahlung nicht ausreichen, die Verfälschung des Natriumprofils aus Bild 3 zu erklären.

Die relativ langsame Registriertechnik bei Messungen wie in Bild 3 bedingt, daß einzelne Linien (Energiebereiche) nacheinander gemessen werden. Der Aufladungszustand der Probe ist dabei nicht zweifelsfrei feststellbar. Bei Applikationsmessungen in der Firma Leybold-Heraeus konnten dagegen mit einem anderen Gerät ESCA-Messungen während des Ionenätzens durchgeführt werden. Dabei kann auch während des Ionenätzens der Aufladungszustand

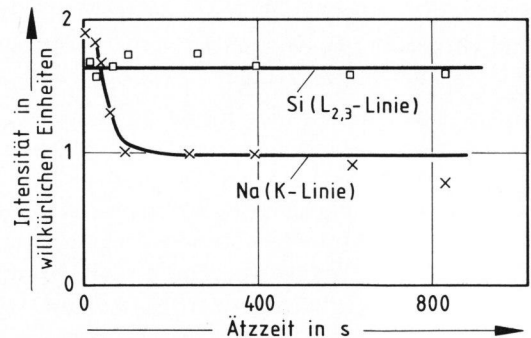
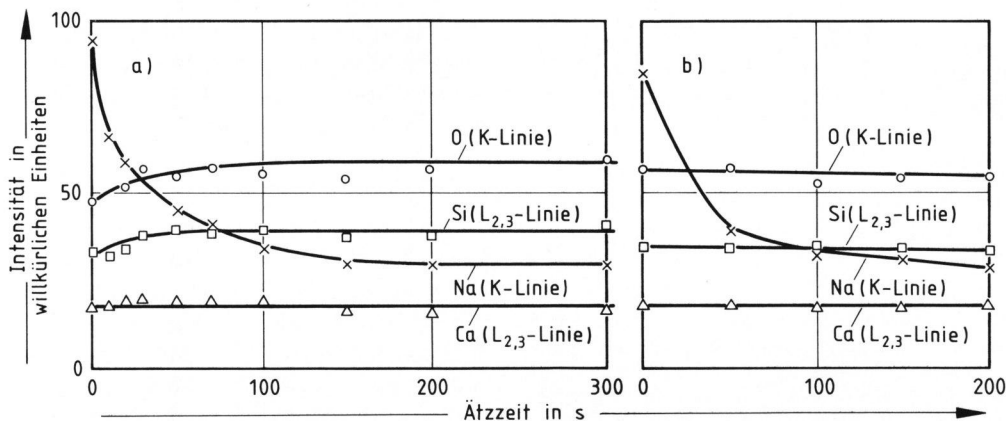


Bild 5. Natrium- und Siliciumkonzentrationsprofile einer Vakuumbruchfläche bei gleichzeitiger ESCA-Analyse und Ätzung (Leuchtröhrenglas, Ätzrate nicht bestimmt).



Bilder 6a und b. ESCA-Analyse eines Floatglases a) bei 300 K; b) bei 170 K (Vakuumbruchfläche, Argonionenätzung).

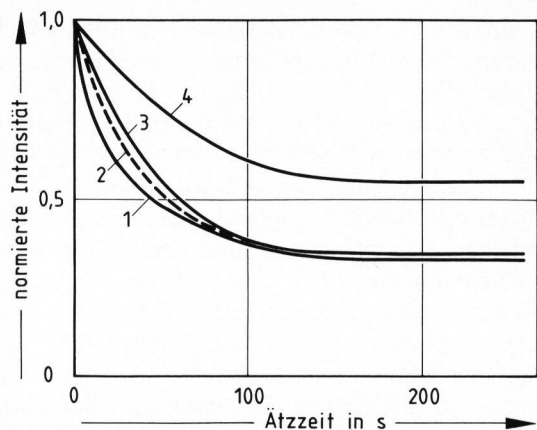


Bild 7. Natriumkonzentrationsprofile relativ zum Anfangswert (Vakuumbbruchflächen, ESCA-Analyse).

- 1: Floatglas
- 2: Leuchtröhrenglas
- 3: Kalknatronglas (75 SiO₂ · 15 Na₂O · 10 CaO)
- 4: Kalknatronglas (65 SiO₂ · 25 Na₂O · 10 CaO)

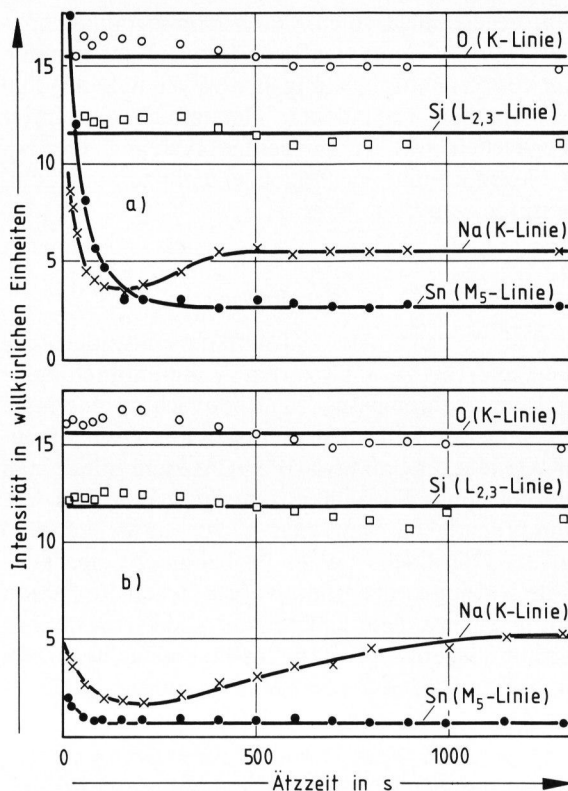
angegeben werden.³⁾ Bild 5 zeigt ein Meßbeispiel. Obwohl nur eine positive Aufladung von 5 eV festgestellt wurde, findet man auch unter diesen vorteilhaften Analysenbedingungen eine Abnahme der Natriumkonzentration mit der Ätzzeit. Falls elektrische Felder bei der Profilverzerrung eine Rolle spielen, kann also deren Einfluß nur bei einer wesentlich genaueren Kompensation – wenn überhaupt – ausgeschaltet werden.

Auch eine Kühlung der Probe auf etwa 170 K ergab denselben Befund, im Gegensatz zu Hinweisen aus der Literatur [8], wo bei Augeranalysen eine Probenkühlung deutliche Vorteile brachte. Die Bilder 6a und b zeigen für eine Floatglas-Vakuumbbruchfläche die ESCA-Ergebnisse. Die Erdalkaliprofile dagegen bleiben bei zunehmender Ätztiefe konstant, werden also durch den Ätzionenstrahl nicht beeinflusst.

Bei einem Übergang auf Heliumionen als Beschußteilchen ändert sich der prinzipielle Verlauf der Alkaliprofile nicht.

Bild 7 vergleicht die Konzentrationsprofile an Vakuumbbruchflächen von vier verschiedenen Gläsern; jedesmal findet man eine Natriumverarmung mit zunehmender Ätztiefe. Ein Vergleich von Probe 1 (Stoffmengengehalt 13,4 % Na₂O) und Probe 2 (Stoffmengengehalt 15,8 % Na₂O) mit Probe 3 (Stoffmengengehalt 15 % Na₂O) demonstriert aber auch, daß man bei Relativmessungen die restlichen Glasbestandteile berücksichtigen muß; im Idealfall

³⁾ Neben einer Verschiebung des gesamten Spektrums durch Aufladung beobachtet man bei ESCA oft eine als „chemische Verschiebung“ bezeichnete Änderung der energetischen Lage einzelner Elementlinien. Hieraus sind Aussagen über den Bindungszustand möglich (z. B. [7]), was in dieser Arbeit aber nicht diskutiert werden soll.



Bilder 8a und b. ESCA-Analyse eines Floatglases (unbehandelte Oberfläche, Argonionenätzung); a) Zinnbadseite, b) Atmosphärenseite.

sollten Eichproben eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Problematisch ist es, ohne weitere Kontrollmessungen allein aus der Intensität einer Linie z. B. auf den Alkaligehalt zu schließen, wenngleich dieses Verfahren oft geübt wird.

Trotz dieser Einschränkungen ist die ESCA-Methode für die Lösung praktischer Probleme einsetzbar. Die Analyse der Oberflächenschichten eines unbehandelten Floatglases ist in den Bildern 8a und b wiedergegeben. Die dem Zinnbad zugewandte Seite zeigt ein beträchtliches Zinnsignal (Bild 8a), aber auch die Atmosphärenseite weist durch Verdampfung aus dem Bad eine, wenn auch geringe, Zinnbelegung auf (Bild 8b). Das Silicium/Sauerstoff-Verhältnis ist auf beiden Seiten wie erwartet gleich und ändert sich mit zunehmender Ätztiefe praktisch nicht. Durch Verdampfung ist die Natriumkonzentration der Atmosphärenseite deutlich geringer. Letztere Beobachtung hatten auch Gebhardt und Graff [9] beschrieben.

Auch Bild 9 zeigt Floatglasoberflächen. Ausgehend von einer durch die in Abschnitt 3. erwähnte Tempertechnik von Witterungseinflüssen gereinigten Oberfläche wurden die Proben für 24 h in feuchter Luft bei 0,03 bar Wasserdampfpartialdruck bei Temperaturen von 25 bzw. 100 °C gelagert. Danach wurden die Oberflächen mit Ethanol (p.a.) abgewaschen und anschließend analysiert. Man sieht bereits

nach der Lagerung bei Zimmertemperatur eine merkliche Beeinflussung des Natriumprofils, ein Effekt, der bei Temperaturerhöhung drastisch zunimmt. Die bekannten Schwierigkeiten bei der Vergütung etwas zu lange gelagerter Flachgläser haben ganz ähnliche Ursachen.

Die Untersuchungen zeigen, daß mit ESCA ermittelte Natriumkonzentrationsprofile, wenn Ionenätzen eingesetzt wird, systematisch verfälscht werden.⁴⁾ Relativmessungen, die für praktische Anwendungen ausreichen, sind aber möglich. Quantitative Messungen sind nur über eine Eichung durchzuführen.

⁴⁾ Das von Scherrer [10] entwickelte Verfahren des Ätzens mit neutralisierten Ionen führt nach Untersuchungen der Autoren ebenfalls zu Profilbeeinflussungen, darüber soll aber an anderer Stelle berichtet werden.

Die Untersuchungen wurden teilweise im Rahmen eines Forschungsvorhabens von der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, gefördert. Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. H.

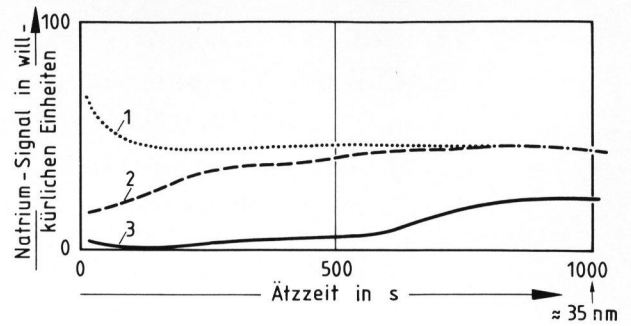


Bild 9. Natriumkonzentrationsprofile einer Floatglasoberfläche (ESCA-Analyse) mit Ethanol (p.a.) gewaschen.

- 1: Vorbehandlung 2 min 5 % HF bei 25 °C, 5 min getempert bei 550 °C
 2: Behandlung wie unter 1 zusätzlich 24 h feuchte Luft (Wasserdampfpartialdruck 0,03 bar) bei 25 °C
 3: Behandlung wie unter 1 zusätzlich 24 h feuchte Luft (Wasserdampfpartialdruck 0,03 bar) bei 100 °C

Scholze für hilfreiche und fruchtbare Diskussion. Sie danken weiterhin den Herren R. Kuklik und Th. Freund für ihre Hilfe bei den Messungen, Herrn Dr. H. Knödler, OSRAM GmbH, München, der einen Teil der Proben freundlicherweise zur Verfügung stellte, Herrn Dr. Berresheim, der die Messungen bei der Firma Leybold-Heraeus, Köln, ermöglichte.

5. Literatur

- [1] Hähnert, M. und Rauschenbach, B.: Moderne Methoden zur Oberflächenanalyse an Gläsern. Teil 1 bis 3. Silikattechn. **28** (1977) S. 369–371; **29** (1978) S. 56–59, 143–147.
 [2] McCaughan, D. V. und Kushner, R. A.: Impurity-movement problems in analysis methods using particle bombardment. In: Kane, P. F. und Larrabee, G. B. (Hrsg.): Characterization of solid surfaces. New York, London: Plenum Press 1974. S. 627–640.
 [3] Chappell, R. A. und Stoddart, C. T. H.: The determination of surface composition profiles in glass by Auger electron spectroscopy and ion etching. J. Mater. Sci. **12** (1977) S. 2001–2010.
 [4] 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.
 [5] Andersen, H. H.: The depth resolution of sputter profiling. Appl. Phys. **18** (1979) S. 131–140.
 [6] Holm, R. und Storp, S.: ESCA studies on changes in surface composition under ion bombardment. Appl. Phys. **12** (1977) S. 101–112.
 [7] 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.
 [8] Pantano, C. G. jr.; Dove, D. B. und Onoda, G. Y. jr.: AES compositional profiles of mobile ions in the surface region of glass. J. Vacuum Sci. Technol. **13** (1976) S. 414–418.
 [9] Gebhardt, F. und Graff, U.: Beitrag zur Verflüchtigung von Alkali aus Floatglas. Glastechn. Ber. **54** (1981) Nr. 1, S. 1–7.
 [10] Scherrer, S. und Naudin, F.: Application de la spectrométrie de masse par émission secondaire à l'étude des matériaux verriers. In: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. Sammelbd. III. Prag: CVTS-Dum. techn. 1977. S. 301–310.