

- [58] H. Straub, G. Döring, W. Winter, Z. Naturforsch. B 34, 125 (1979).
- [59] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, J. Am. Chem. Soc. 95, 3017 (1973).
- [60] a) R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. 86, 5349 (1964); b) R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.* 89, 1112 (1967).
- [61] a) R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc. 85, 2033 (1963); b) W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, Chem. Ber. 100, 788 (1967); c) W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *ibid.* 101, 69 (1968).
- [62] S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, H. Ona, A. Venot, T. Nakashima, Angew. Chem. 85, 829 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 769 (1973).
- [63] A. V. Kemp-Jones, N. Nakamura, S. Masamune, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 109.
- [64] R. M. Coates, E. R. Fretz, Tetrahedron Lett. 1977, 1955.
- [65] H. Hogeveen, P. W. Kwant, Tetrahedron Lett. 1973, 1665.
- [66] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972, S. 331.  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten betragen für Kopplungen zwischen  $\text{sp}^3$ -,  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}$ -Zentren ca. 125, 160 bzw. 250 Hz. Siehe auch W. A. Bingel, W. Lüttke, Angew. Chem. 93, 944 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 899 (1981).
- [67] H. Hart, R. Willer, Tetrahedron Lett. 1978, 4189.
- [68] Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß einzelne spektroskopische Befunde auch mit der Existenz von rasch äquilibrierenden Systemen verträglich wären. Eine genaue Analyse aller experimentellen und spektroskopischen Daten unter Einbeziehung der theoretischen Resultate legt jedoch den Schluß nahe, daß die Ionen (15), (59), (60) und (69)–(72) Potentialminima entsprechen.
- [69] a) R. M. Coates, K. Yano, Tetrahedron Lett. 1972, 2289; b) W. Kirmse, T. Olbricht, Chem. Ber. 108, 2616 (1975); c) X. Creary, J. Org. Chem. 40, 3326 (1975).
- [70] a) S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, T. Nakashima, Can. J. Chem. 52, 855, 858 (1974); b) W. L. Jorgensen, Tetrahedron Lett. 1976, 3029.
- [71] (59) ist nach MINDO/3-Rechnungen um 2.8 kcal/mol stabiler als (77) (Lit. [55]).
- [72] H. Hart, M. Kuzuya, J. Am. Chem. Soc. 94, 8958 (1972).
- [73] MIKES ist das Acronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy; zur Methode siehe: a) J. H. Beynon, R. G. Cooks, J. W. Amy, W. E. Baitinger, T. Y. Ridley, Anal. Chem. 45, 1023 A (1973); b) U. P. Schlunegger, Angew. Chem. 87, 731 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 679 (1975); c) K. Levens, H. Schwarz, *ibid.* 88, 589 (1976) bzw. 15, 509 (1976).
- [74] a) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. van Dine, Tetrahedron Lett. 1967, 3639; b) G. A. Olah, D. B. Ledlie, M. G. Costopolous, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1973); c) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 588 (1968); d) W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. 1967, 4965; e) D. T. Clark, G. Smale, Tetrahedron 25, 13 (1969); f) W. Kirmse, T. Engbert, Angew. Chem. 91, 240 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 228 (1979); g) Lit. [50].
- [75] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, Acc. Chem. Res. 6, 53 (1973).
- [76] B. J. Stapleton, R. D. Bowen, D. H. Williams, Tetrahedron 34, 259 (1978).
- [77] H. Schwarz, W. Franke, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, Tetrahedron 35, 1969 (1979).
- [78] a) M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 99, 7432 (1977); b) D. A. Krause, R. J. Day, W. L. Jorgensen, R. G. Cooks, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 27, 227 (1978); c) R. J. Day, D. A. Krause, W. L. Jorgensen, R. C. Cooks, *ibid.* 30, 83 (1979); d) R. J. Day, R. G. Cooks, *ibid.* 35, 293 (1980).
- [79] a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester: Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam 1973; b) D. H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977); c) R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 451 (1979).
- [80] a) J. L. Holmes, A. D. Osborne, G. M. Weese, Org. Mass Spectrom. 10, 867 (1975); b) G. Huistendahl, D. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 881; c) J. Am. Chem. Soc. 96, 6753, 6755 (1974); d) W. T. Huntress, Jr., D. K. Sen Sharma, K. R. Jennings, M. T. Bowers, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 24, 25 (1977).
- [81] a) J. C. Polanyi, Acc. Chem. Res. 5, 161 (1972); b) T. Carrington, J. C. Polanyi in J. C. Polanyi: MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem., Ser. 1, Vol. 9, University Park Press, Baltimore 1972; c) N. W. Cole, G. J. Rickard, J. R. Christie, P. J. Derrick, Org. Mass Spectrom. 14, 337 (1979).
- [82] Für mit (131) verwandte Organometall-Verbindungen siehe: a) V. R. Müller, L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc. 96, 3090 (1974); b) L. G. Sneddon, D. C. Beer, R. N. Grimes, *ibid.* 95, 6623 (1973).
- [83] E. D. Jemnis, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

## Physikalische Mikroanalyse von Festkörpern – allgemeine Bedeutung, neuere Entwicklungen und Limitierungen

Von Manfred Grasserbauer<sup>[\*]</sup>

Die Charakterisierung von stofflichen Systemen mit physikalischen Methoden („Physikalische Analyse“) ist eines der wichtigsten und zukunftssträchigsten Gebiete der Analytischen Chemie. Bedeutende Entwicklungstrends zielen auf eine Erhöhung des Informationsgehaltes der analytischen Signale durch Anwendung mathematischer Verfahren und auf die Untersuchung extrem kleiner Stoffmengen (Mikroanalyse) sowie Konzentrationen (Spurenanalyse). Auf dem Gebiet der Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse ermöglichen beispielsweise neue Entwicklungen der analytischen Methodik und der Analysenstrategie die direkte Verbindungsidentifizierung einzelner Phasen in Feststoffen, die quantitative Elementaranalyse von Aerosolteilchen im Submikrometerbereich (Identifizierung von Asbestfasern) und die hochempfindliche Verteilungsanalyse von Spurenelementen in Halbleitern. Wichtige technisch-wissenschaftliche Probleme können so geklärt werden.

### 1. Definition, Bedeutung und allgemeine Charakteristika der physikalischen Mikroanalyse

Ausgehend von der Einteilung der Analytischen Chemie in chemische, physikalische und biologische Analyse nach

Malissa<sup>[1]</sup> und der von einer Gruppe der Working Party on Analytical Chemistry (WPAC) der Federation of European Chemical Societies (FECS) empfohlenen Definition der Analytischen Chemie<sup>[2]</sup> kann man das Gebiet der physikalischen Analyse folgendermaßen abgrenzen:

„Physikalische Analyse ist die Wissenschaft der Gewinnung und Auswertung von chemischer Information über materielle Systeme mit physikalischen Reagentien“.

[\*] Prof. Dr. M. Grasserbauer  
Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)

Das Präfix „Mikro“ zu „physikalischer Analyse“ bezieht sich entweder darauf, daß nur sehr geringe Probemengen verwendet und erfaßt werden (in Anlehnung an das allgemeine Begriffsverständnis der Mikroanalyse), oder daß Mikrobereiche der Dimension Nano- bis Mikrometer charakterisiert werden.

Als „Reagentien“ werden in der physikalischen Mikroanalyse gegenwärtig Photonen, Elektronen, Protonen, Neutronen und freie Ionen verwendet.

Um die Rolle der physikalischen Mikroanalyse bei der Charakterisierung von Festkörpern allgemein beschreiben zu können, muß der Begriff „Charakterisierung“ näher festgelegt werden. Eine sehr gute Definition hat die US National Academy of Sciences gegeben<sup>[3]</sup>:

“Characterization describes those features of the composition and structure of a material that are significant for a particular preparation, study of properties or use and suffice for reproduction of the material”.

Daraus kann gefolgert werden, daß die Charakterisierung eines Festkörpers die Gewinnung von Informationen über die

durchschnittliche chemische Zusammensetzung,  
Verteilung der Elemente und Phasen,  
geometrische Struktur und  
elektronische Struktur umfaßt.

Abbildung 1 enthält die wichtigsten und am häufigsten angewendeten Methoden – überwiegend physikalische Mikromethoden – zur Gewinnung dieser Informationen.

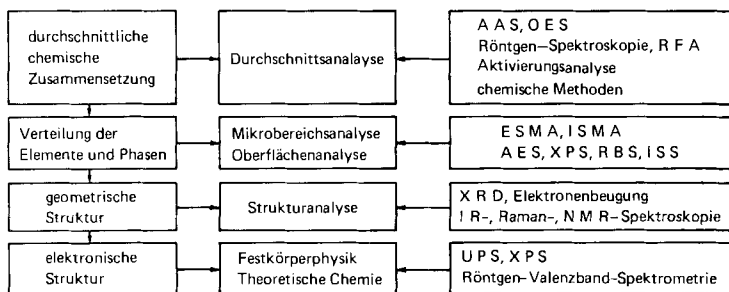


Abb. 1. Analytische Charakterisierung von Festkörpern. Abkürzungen:

AAS = Atomabsorptionsspektrometrie  
OES = Optische Emissionsspektrometrie  
RFA = Röntgen-Fluoreszenzanalyse  
ESMA = Elektronenstrahlmikroanalyse  
ISMA = Ionenstrahlmikroanalyse (auch als SIMS – Sekundärionen-Massenspektrometrie – bezeichnet)  
AES = Auger-Elektronenspektrometrie  
XPS = Röntgen-Photoelektronenspektrometrie  
RBS = Rutherford-Backscattering-Spektrometrie  
ISS = Ionen-Streuspektrometrie  
XRD = Röntgen-Diffraktometrie  
UPS = UV-Photoelektronenspektrometrie

Der chemischen Analyse kommt aber nach wie vor große Bedeutung, insbesondere für Durchschnittsanalysen, zu. Chemische Methoden werden wegen ihrer oft höheren Richtigkeit als Eichverfahren benutzt, die chemische Trennung und Anreicherung von Spurenelementen kann den Anwendungsbereich physikalischer Methoden stark erweitern, und schließlich sind chemische Methoden für eine Reihe von Elementen und Stoffgruppen als einzige geeignet. Während die letzten Jahrzehnte durch eine Verdrängung von chemischen durch physikalische Methoden ge-

kennzeichnet waren, scheint sich jetzt eine Renaissance der chemischen Analytik anzubahnen. Der wesentliche Fortschritt ist dabei die Kombination von chemischer Aufbereitung mit physikalischer Bestimmung, wie Tölg<sup>[4]</sup> eindrucksvoll gezeigt hat.

Trotzdem können die bedeutendsten neuen Entwicklungen der Festkörperanalytik in den letzten Jahrzehnten verallgemeinernd auf die Anwendung physikalischer Mikromethoden zurückgeführt werden. Ihre wichtigsten allgemeinen Charakteristika sind:

1. Hoher Informationsgehalt: Für Durchschnitts-, Verteilungs- und Strukturanalysen existieren geeignete Methoden. Die Information betrifft direkt die Elementarteilchen, deren Art, Zahl und Anordnung die Eigenschaften eines Stoffes bestimmen (Valenzelektronen, Rumpfelektronen, Atomkerne)
2. Hohes absolutes Nachweisvermögen: Typische absolute Erfassungsgrenzen betragen etwa  $10^{-6}$  bis  $10^{-12}$  g. In Extremfällen kann die absolute Erfassungsgrenze bis  $10^{-20}$  g reichen (Mikroanalyse)
3. Hohes relatives Nachweisvermögen: Typische relative Erfassungsgrenzen liegen im Bereich von mg/g bis ng/g. In Einzelfällen können noch pg/g direkt und fg/g nach Anreicherung nachgewiesen werden (Spurenanalyse)
4. Hohe Selektivität, meist sogar Spezifität des analytischen Signals: Dies ermöglicht direkte, eindeutige qualitative und quantitative Analysen komplexer Stoffsysteme meist ohne Trennung
5. Kleine Dimension des Analysenvolumens: Durch Wahl fokussierbarer „Reagentien“, Signale und Anregungsbedingungen können Bereiche von nm bis  $\mu$ m in Festkörpern selektiv erfaßt und analysiert werden (Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse)
5. Automatisierbarkeit: Erst dadurch wird es möglich, die ungeheuer rasch steigende Zahl von Analysen mit erträglichem Zeit-, Personal- und Kostenaufwand zu bewältigen.

## 2. Trends der methodischen Entwicklung der physikalischen Mikroanalyse

Ausgehend von den Charakteristika der physikalischen Mikroanalyse können die Ziele der wichtigsten Entwicklungsarbeiten folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Erhöhung des Informationsgehaltes der Analyse, um weitergehende (detaillierte) Information gewinnen zu können (z. B. verbindungsspezifische Analyse von Mikrobereichen eines Festkörpers mit Röntgen-Valenzbandspektrometrie oder Laser-Raman-Mikrobereichsanalyse<sup>[5]</sup>)
2. Erhöhung des absoluten Nachweisvermögens der Methoden, um noch kleinere Probemengen oder kleinere Bereiche in Festkörperproben charakterisieren zu können (z. B. Phasenanalyse im Submikrometerbereich, Charakterisierung von Oberflächenschichten im nm-Bereich, Mikrobereichs-Oberflächenanalyse mit Scanning-Auger-Elektronen-Spektrometrie<sup>[6]</sup>)

- Erhöhung des relativen Nachweisvermögens der Methoden durch Entwicklung nachweisstärkerer Spurenanalysenverfahren entweder durch Kombination mit chemischen Anreicherungsverfahren (z. B. Hg in Wasser, Luft<sup>[7]</sup>) oder durch Anwendung von in-situ-Spurenmethoden wie der Ionenstrahlmikroanalyse (z. B. Mikrobereichs-Spurenanalyse, Spurenanalyse an Oberflächen oder in dünnen Schichten)
- Erhöhung der Spezifität der analytischen Signale durch mathematische Signalaufarbeitung (z. B. Signal-Entfaltung, Faktorenanalyse, Clustering-Techniken, allgemein: Einbeziehung der Chemometrie<sup>[8]</sup>)
- Steigerung des Automatisierungsgrades von Analysensystemen durch Weiterentwicklung von computergesteuerten Multielementverfahren (z. B. ICP in der Prozeßanalytik<sup>[9]</sup>; ICP=Inductively Coupled Plasma).

### 3. Neue Entwicklungen in der Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse

Ein wesentlicher Teil der heutigen Entwicklung der Festkörperanalytik betrifft das Gebiet der Mikrobereichs- und Oberflächenanalyse. Da es unmöglich ist, hier auch nur annähernd alle wichtigen Fortschritte der letzten Jahre im Detail aufzuführen, wurden drei exemplarische Beispiele ausgewählt. Sie zeigen einerseits die Strategie und Systematik, die in der analytischen Forschung auf diesem Gebiet angewendet werden kann, und andererseits den aktuellen Stand einzelner Teilgebiete.

Die Beispiele befassen sich anhand konkreter Ergebnisse mit

- der direkten verbindungsspezifischen Analyse von Mikrobereichen eines Festkörpers mit der Röntgen-Valenzband-Spektrometrie,
- der quantitativen Röntgen-Mikroanalyse im Submikrometerbereich, und
- der quantitativen Verteilungsanalyse von Spurenelementen.

#### 3.1. Verbindungsspezifische Analyse mit der Röntgen-Valenzband-Spektrometrie

Die direkte verbindungsspezifische Analyse von Mikrobereichen (Phasen) eines Festkörpers ist von grundsätzlichem Interesse für die Klärung der Frage nach dem maximal gewinnbaren Informationsgehalt eines Röntgen-Spektrums, aber auch von praktischer Bedeutung für die Identifizierung von Einschlüssen, die schwer quantifizierbare leichte Elemente (beispielsweise B, N, C, O) enthalten, oder die kleiner sind als das Analysenvolumen der Elektronenstrahlmikrosonde (einige Mikrometer im Durchmesser).

Das Prinzip dieser Analysenmethode besteht darin, mit der Elektronenstrahlmikrosonde im Mikrobereich die Probe anzuregen, das Röntgen-Valenzband-Spektrum zu registrieren und dessen Feinstruktur auszuwerten. Dieses Spektrum gibt in seiner intrinsischen Form die Zustandsdichte der am Übergang beteiligten Elektronen des Valenzbandes wieder und ist damit wegen der Abhängigkeit der

Zustandsdichte von Art und Anordnung der Atome ein Fingerprint der angeregten Verbindung. Das intrinsische Röntgen-Signal enthält somit nicht nur eindeutige Informationen über das angeregte Atom, sondern auch über dessen chemische Bindung und damit über die vorliegende Verbindung<sup>[10]</sup>.

Das gemessene Röntgen-Valenzband-Spektrum ist gegenüber dem intrinsischen durch Faltung mit der Absorptionsfunktion der Röntgen-Strahlung in der Probe und der Spektrometerfunktion (konstant) verzerrt und aufgrund der niedrigen Signalintensität bei konventioneller analoger (Spektrometer-Scanning plus analoge Intensitätsmessung) Aufnahmetechnik stark verrauscht.

Dies ist an den O<sub>K</sub>-Spektren von Cu<sub>2</sub>O, CuO, 2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> und CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> deutlich ersichtlich (Abb. 2). Die direkte Verbindungsidentifizierung war demnach zuerst auf wenige Systeme mit großen Unterschieden in der spektralen Struktur limitiert. Um die Zahl dieser Systeme zu vergrößern, war es notwendig, durch Weiterentwicklung der Meßtechnik eine genauere Wiedergabe der Feinstruktur zu erreichen und nach mathematischen Verfahren zu suchen, die eine Charakterisierung von sehr geringen Unterschieden in der Feinstruktur ermöglichen.

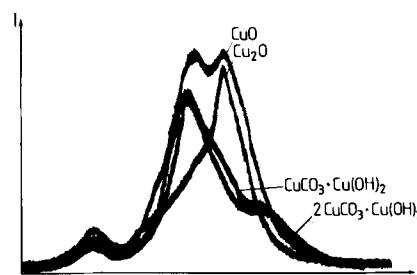


Abb. 2. Röntgen-Valenzband-Spektren (O<sub>K</sub>-Banden) einiger Kupferverbindungen und deren charakteristische Strukturparameter.

Verb.	$\lambda_{\text{max}}$ [Å]	Halbwertsbreite [Å]	Asymmetriefaktor
Cu <sub>2</sub> O	23.662	0.14	1.1
CuO	23.658	0.25	0.8
2CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	23.554	0.17	1.9
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	23.575	0.17	2.2

Die Wiedergabe der Feinstruktur läßt sich durch Anwendung einer digitalen Aufnahmetechnik unter Computersteuerung der Spektrometer und Glättung der Spektren mit einem 5-Punkte-Polynom (nach Savitzky und Golay<sup>[11]</sup>) verbessern. Abbildung 3 zeigt die Cu<sub>Lα</sub>-Spektren von 14 Kupferverbindungen<sup>[12]</sup>. Jedes Spektrum wurde in 512 Meßschritten von je 2 s aufgenommen. Die Richtigkeit der Bestimmung der Wellenlänge des Maximums (als ein Charakterisierungsparameter der Feinstruktur, nämlich der chemischen Verschiebung) beträgt 0.04 pm (= 4 · 10<sup>-4</sup> Å). Die exakte Bestimmung der Wellenlänge reicht jedoch wegen der geringen Verschiebungsunterschiede zwischen ähnlichen Verbindungen nicht aus, um jede einzelne dieser Verbindung eindeutig (nur) anhand des Cu<sub>Lα</sub>-Spektrums zu identifizieren; vielmehr muß die unterschiedliche Form der Banden herangezogen werden.

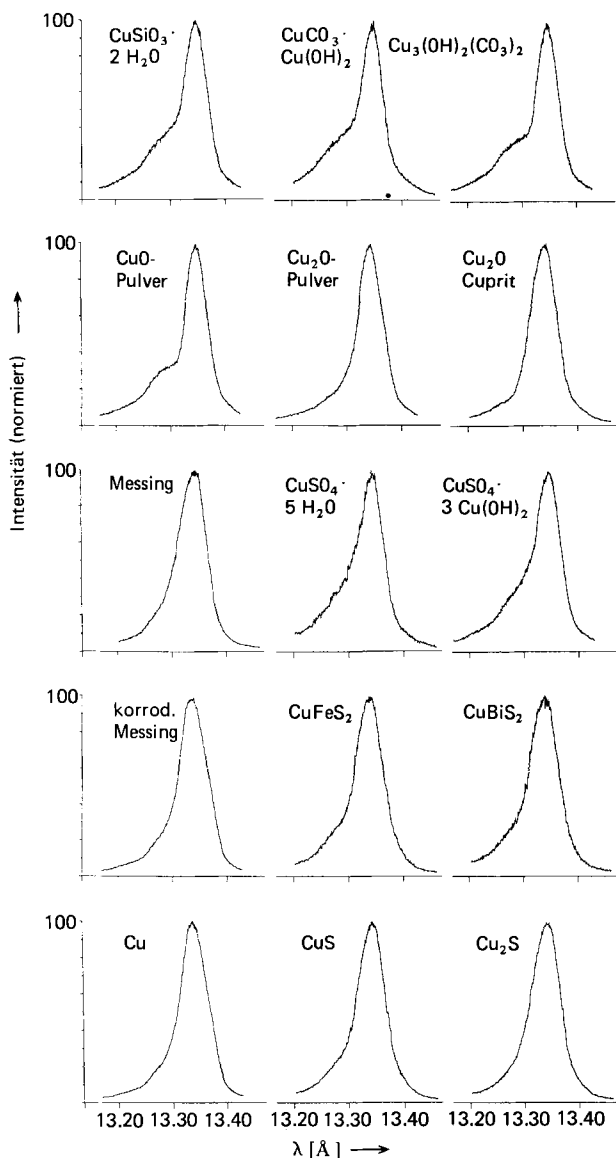


Abb. 3.  $\text{Cu L}\alpha$ -Spektren von Kupfer und mehreren Kupferverbindungen [12]. Aufnahmebedingungen: Mikrosonde ARL-SEMQ, RAP-Kristall, Primärenergie 10 keV, Probenstrom 70 nA, digitale Aufnahmetechnik, Wellenlängeneinkrement 0.049 nm, Meßzeit pro Inkrement 2 s.

Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Unterschiede in der Spektrstruktur möglichst exakt und objektiv mathematisch zu erfassen, da einerseits eine bloße optische Unterscheidung nicht hinreichend genau ist und andererseits

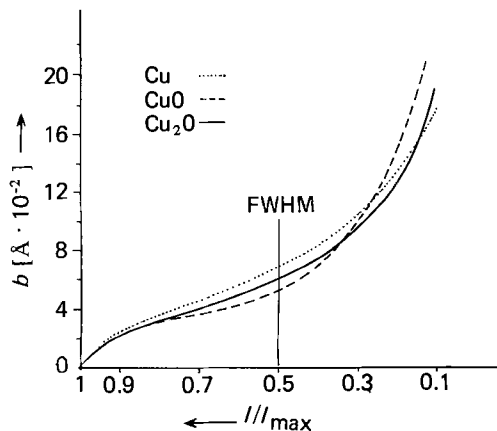


Abb. 4. Bandenkennlinien von  $\text{Cu L}\alpha$ -Spektren von Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO [12].  $b$  = Breite, FWHM = Halbwertsbreite.

eine zahlenmäßige Darstellung der Feinstruktur für die Speicherung in einer Spektrdatei notwendig ist.

Das Prinzip der Charakterisierung der Struktur des Röntgen-Valenzband-Spektrums beruht darauf, daß die Form eines Spektrums durch einen neundimensionalen (Banden-)Vektor dargestellt wird (Abb. 4). Dieser Bandenvektor gibt die Signalbreite als Funktion der Intensität (Signalhöhe) in neun Punkten wieder und läßt geringe Unterschiede in der Form sehr deutlich hervortreten, wie der Vergleich des  $\text{L}\alpha$ -Signals von Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und CuO zeigt. Nach diesem Konzept wird die Feinstruktur eines Signals als Punkt im (abstrakten) neundimensionalen Raum repräsentiert. Zur Informationstransformation unter möglichst geringem Informationsverlust in den anschaulichen zweidimensionalen Raum eignet sich die von Lin und Chen<sup>[13]</sup> beschriebene Methode der Repräsentationsraum-Transformation. Danach wird der Abstand der Punkte im neundimensionalen Raum zu zwei geeignet gewählten Hilfsfunktionen (Gauß-Funktionen) in zwei Richtungen bestimmt und als x,y-Koordinate in der zweidimensionalen Darstellung verwendet. Diese neuen Koordinaten  $p_1^*$  und  $p_2^*$  geben nun in zweidimensionaler Darstellung die Form des Signals wieder (Abb. 5). Die Feinstruktur eines Spektrums und damit die Identität einer bestimmten Verbindung wird als Punkt repräsentiert. Die Reproduzierbarkeit der Messung der Feinstruktur wird als Kreis wiedergegeben (fünf Messungen, 3s-Werte, 99proz. Vertrauensintervall). Die Abstände zwischen den Kreisen entsprechen den Unterschieden in der gemessenen spektralen Struktur und damit der Unterscheidbarkeit der jeweiligen Verbindungen von anderen (ähnlichen).

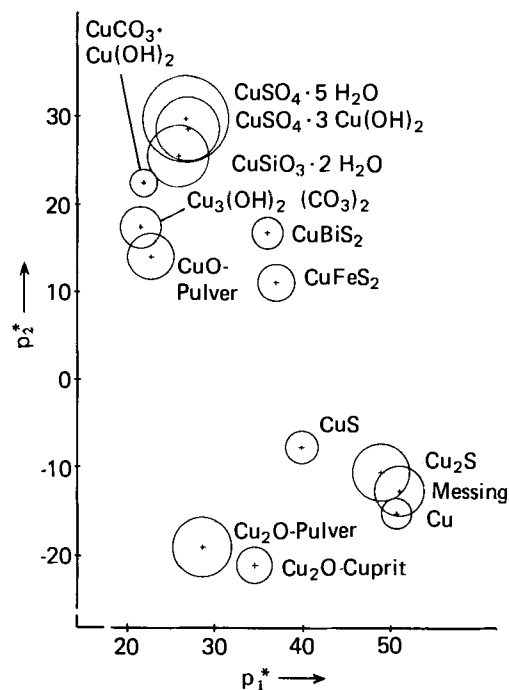


Abb. 5. Charakterisierung von Kupferverbindungen aufgrund der Struktur des  $\text{Cu L}\alpha$ -Valenzband-Spektrums im Repräsentationsraum. Der Durchmesser der Kreise entspricht einem Konfidenzniveau von 0.99 [12].

Wie das Beispiel zeigt, können mit dieser Methode auch Verbindungen mit sehr geringen Unterschieden in der Feinstruktur allein durch Auswertung des Röntgen-Valenzband-Spektrums identifiziert werden. Auch ähnlich zu-

sammengesetzte Verbindungen wie  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  und  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  sind eindeutig zu unterscheiden. Die elementaranalytische Unterscheidung mit der Elektronenstrahlmikrosonde ist aufgrund des ähnlichen Kupfergehaltes (55.1 bzw. 57.2 Gew.-%) sehr schwierig.

Mit dem beschriebenen System ließen sich auch Eisenverbindungen charakterisieren<sup>[14]</sup>.

### 3.2. Quantitative Röntgen-Mikroanalyse im Submikrometerbereich

Die quantitative Röntgen-Mikroanalyse von Einschlüssen und Phasen in Festkörpern kann mit der Elektronenstrahlmikrosonde in den meisten Fällen mit einer Richtigkeit von einigen wenigen Relativprozent durchgeführt werden<sup>[15]</sup> und ist zur Routinemethode geworden. Das laterale Auflösungsvermögen der Methode beträgt aufgrund der Diffusion der Primärelektronen in einer Bulk-Probe einige Mikrometer. Diese Limitierung verhindert in vielen Fällen die Analyse von kleineren – aber ebenfalls eigenschaftsbeeinflussenden – Phasen, da bei deren Anregung Matrixmaterial miterfaßt wird. Praktisch unmöglich ist die quantitative Analyse von Submikrometer-Dimensionen in Bulk-Proben. Für die Identifizierung von derartig kleinen Teilchen ist es notwendig, daß sie isoliert von der Matrix als Einzelteilchen auf einem elektronentransparenten Substrat oder zumindest als Dünnschichtprobe vorliegen. Beide Präparationstechniken werden, zum Teil mit unterschiedlichem Erfolg, angewendet.

Die zweite grundsätzliche Limitierung der Analyse besteht darin, daß aufgrund des geringen Analysenvolumens äußerst niedrige Röntgen-Intensitäten erhalten werden.

Die Elektronenstrahlmikrosonde und das konventionelle Rasterelektronenmikroskop sind für quantitative Analysen im Submikrometerbereich nicht geeignet. Erst durch das Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop, das aufgrund hoher Primärelektronenströme bei sehr kleinem Strahldurchmesser (nA bei 10 nm dank spezieller Objektivlinsenkonstruktion) und großflächiger Halbleiterdetektoren in sehr kurzem Abstand von der Probe (30 mm<sup>2</sup> Detektorfläche) die Erzeugung und hochempfindliche Messung von Röntgen-Spektren ermöglicht, konnte die quantitative Röntgen-Analyse in den Submikrometerbereich vordringen<sup>[16]</sup>.

Da die Probleme bei der Analyse im Submikrometerbereich zum Teil völlig anders als bei der Mikrobereichsanalyse von Bulk-Proben sind, muß jeweils eine sorgfältige analytische Verfahrensentwicklung vorgenommen und eine geeignete Analysenstrategie aufgestellt werden. Dies soll an einem sehr diffizilen und komplexen Analysenproblem erläutert werden – der Identifizierung von Asbestfasern<sup>[17]</sup>.

Asbestfasern kommen in lungengängigen Staubfraktionen in Städten (Bremsabrieb, Fassadenabrieb, Dächer) in einer Konzentration von einigen ng/m<sup>3</sup>, in der asbestverarbeitenden Industrie, in der Nähe von Asbest-Bergwerken sowie in bestimmten Fällen im Trinkwasser (Duluth, Lake Superior, Taconite Mining in Silver Bay) in wesentlich höherer Konzentration vor<sup>[18]</sup>.

Mag der Einfluß derartiger Asbestgehalte auch widersprüchlich beurteilt werden, so steht doch grundsätzlich

fest, daß Langzeiteinwirkung in höheren Dosen Lungenkrebs hervorrufen kann. Auf jeden Fall herrscht Einigkeit darüber, daß – hochempfindliche – analytische Methoden ausgearbeitet werden müssen, die es ermöglichen, die chemische Identität faserartiger Partikeln in Wasser, Luft und Boden festzustellen, die also die Frage beantworten, ob Asbest und gegebenenfalls welche Asbestart und Menge vorliegt. Die Strategie der Asbestanalyse geht von der Problemstellung und den Randbedingungen aus (Abb. 6). Randbedingungen für den Analytiker sind die üblicherweise sehr niedrigen Asbestfaserkonzentrationen in einer Probe, welche die Anwendung einer verbindungsspezifischen Durchschnittsanalyse wie der Röntgen-Diffraktometrie ausschließt, sowie die geringe Größe der Fasern (Dicke ca. 20 bis 500 nm, Länge 100 nm bis 10 µm).

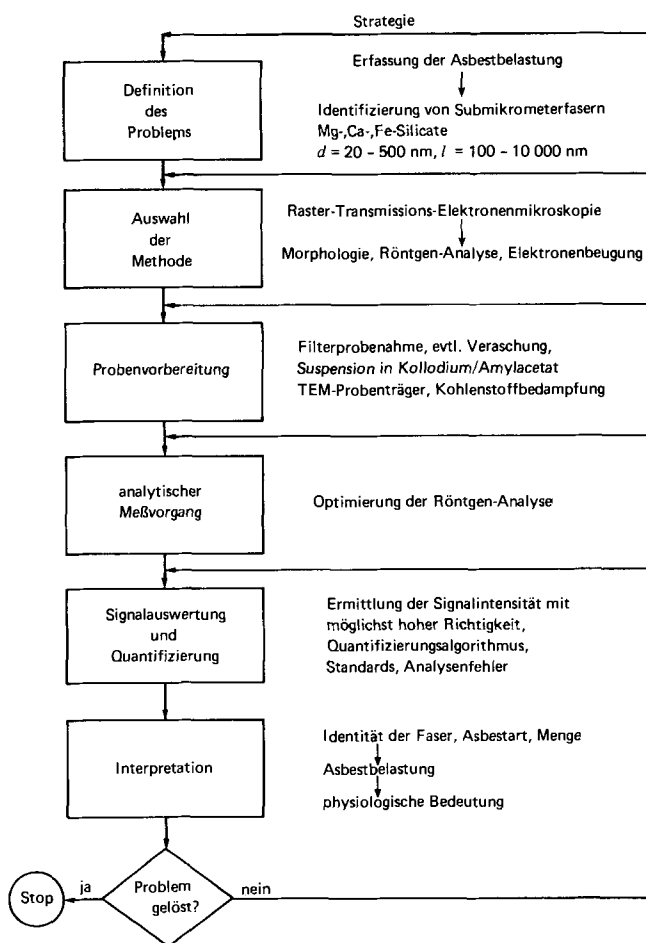


Abb. 6. Analytische Strategie der Identifizierung von Asbestfasern.

Als einzige Analysenmethode bleibt somit die Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie (STEM), die die Erkennung von Fasern im Teilchenkonglomerat ermöglicht (Abb. 7). Die einzelnen Fasern lassen sich anschließend durch quantitative Röntgen-Mikroanalyse und Elektronenbeugung identifizieren.

Für die STEM-Untersuchung müssen die Teilchen isoliert voneinander auf einem elektronentransparenten Substrat vorliegen. Je nach Ursprung der Probe werden verschiedene Probenahmetechniken für diesen Zweck optimiert, z. B. Abscheidung aus Luft oder Wasser mit Nucle-

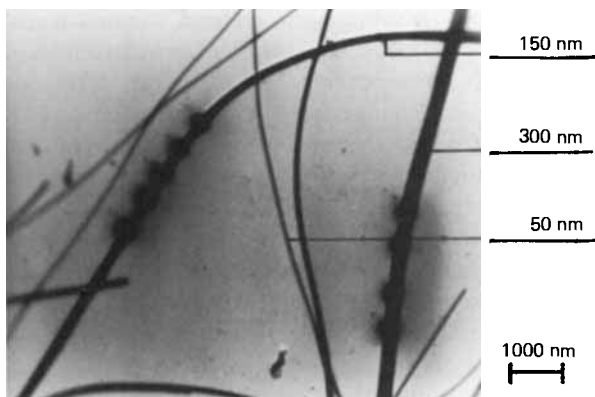


Abb. 7. Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme von Asbestfasern (Chrysotil).

pore-Filtern und darauffolgende Übertragung auf Kohlenstoff-TEM-Netze über eine Suspension in Kollodium und Amylacetat.

Der nächste Schritt ist die Optimierung der Röntgen-Mikroanalyse – im wesentlichen in Richtung höchster Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Optimierte werden Anregungsenergie ( $E_0 = 40$  keV), Strahlstrom ( $i_s \approx \text{nA}$ ), Einfallswinkel des Primärstrahls ( $\alpha = 55^\circ$ ), Abnahmewinkel ( $\theta = 24^\circ$ ), Entfernung des Detektors von der Faser (20 mm).

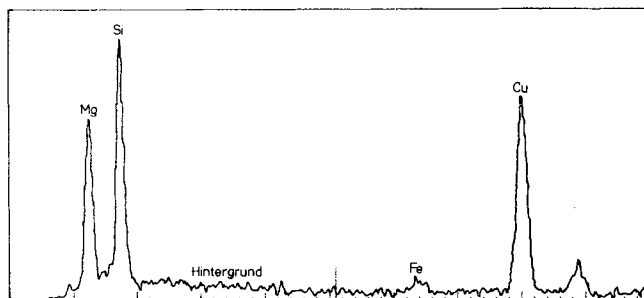


Abb. 8. Röntgen-Spektrum einer Asbestfaser (Chrysotil), Durchmesser 200 nm (Jeol 100°C, Anregungsenergie  $E_0 = 40$  keV, Meßzeit  $t = 200$  s).

Die Messung einer Faser ergibt unter optimierten Bedingungen ein Röntgen-Spektrum, welches sich durch ein niedriges Signal-Hintergrund-Verhältnis auszeichnet (Abb. 8). Aus diesem Röntgen-Spektrum müssen nun unter Anwendung geeigneter mathematischer Verfahren die charakteristischen Intensitäten mit möglichst hoher Richtigkeit bestimmt werden. Dazu sind mehrere Schritte erforderlich:

1. Glättung des Hintergrundes
2. Hintergrundsabstraktion durch lineare Interpolation
3. Signal-Integration

Außerdem müssen die systematischen und statistischen Fehler bei der Bestimmung der charakteristischen Röntgen-Intensität ermittelt werden. Quellen für systematische Fehler sind:

bei der Anregung:

1. Anregung des Kupfernetzes – unwichtig für Asbest
2. Strahlartefakte – Verlust von Alkali und  $\text{H}_2\text{O}$  – gering bei Asbest

3. Kontamination (Abb. 9) – Strahlungsabsorption, abhängig vom Faserdurchmesser, maximal 3%

bei der Auswertung:

1. Unstetigkeiten im Hintergrund
2. nicht-optimierte Integrationsbreite

An statistischen Fehlern sind zu berücksichtigen:

1. statistische Unschärfe der Röntgen-Intensität – besonders bei Elementen in niedriger Konzentration
2. statistische Schwankungen des Hintergrundes



Abb. 9. Raster-Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme von Olivinteilchen; Kontaminationskegel. Bedingungen siehe Abb. 8.

Die Bewertung aller dieser Fehlereinflüsse ergibt, daß für die Messung der Röntgen-Intensität der Hauptelemente in Asbestfasern (Mg, Si, Ca, Al, Fe) die statistischen Fehler dominieren (200 nm-Chrysotil-Fasern: Si 4% rel., Mg 10% rel., Fe 37% rel.).

Bei der Quantifizierung muß nun berücksichtigt werden, daß die gemessenen Röntgen-Intensitäten von der Teilchengröße abhängen, da die Zahl der in die Faser eindringenden Elektronen, deren Energieverlust in der Faser und die Absorption der erzeugten Röntgen-Intensität beim Austritt unter konstanten Analysenbedingungen eine direkte Funktion des Faserdurchmessers sind (Abb. 10).

Als Quantifizierungsmethode bietet sich daher nur eine Verhältnismethode an, bei der das Intensitätsverhältnis zweier Elemente der Faser über einen Empfindlichkeitsfaktor ( $k_{A/B}$ ) mit deren Konzentrationsverhältnis in Verbindung steht<sup>[19]</sup>:

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{A/B} \cdot \frac{I_A}{I_B}$$

Dieser Empfindlichkeitsfaktor hängt für ein spezifisches Elementpaar (A und B) nur vom Faserdurchmesser und der Matrix ab, wobei der Einfluß der Matrix auf die Hauptelemente von Asbestfasern gegenüber der Abhängigkeit vom Faserdurchmesser gering ist.  $k_{A/B}$  muß an definierten homogenen Standardsubstanzen (reinen Asbestfasern) in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser ermittelt werden. Die für einen bestimmten Faserdurchmesser geltenden Werte werden für die Analyse der unbekannten Faser gleichen Durchmessers herangezogen. Die Standard-

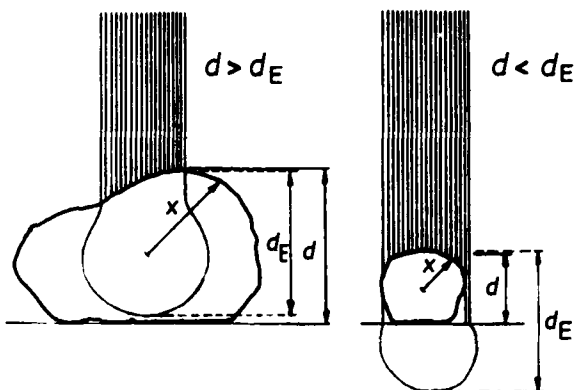


Abb. 10. Erzeugung des Röntgen-Signals in großen Partikeln und in Submikrometerteilchen [16]. Für große Partikel gilt

$$c_A \approx (I_A / I_A^*) c_A^*$$

Für Submikrometerteilchen gilt

$$I_A = f(d)$$

Zu berücksichtigen sind  $N_e$  und Transmission sowie Absorption

$$I_A = I_A^* \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot p \cdot x}$$

$I_A, I_A^*$  = (gemessene) charakteristische Röntgen-Intensität des Elements A in Probe und Standard

$c_A, c_A^*$  = Konzentration des Elements A in Probe und Standard

$d$  = Teilchendurchmesser

$d_E$  = Eindringtiefe der Primärelektronen in die Bulk-Probe (einige Mikrometer)

$N_e$  = Zahl der auf das Teilchen auftreffenden Elektronen

$x$  = Austrittsweglänge der erzeugten Röntgen-Strahlung [cm]

$I_A^*$  = im Teilcheninneren erzeugte charakteristische Röntgen-Intensität von A

$\mu/\rho$  = Massenschwächungskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ]

$\rho$  = spez. Masse [ $\text{g cm}^{-3}$ ].

substanzen (Chrysotil, Krokidolit) wurden durch Atomabsorptionsspektrometrie charakterisiert.

Die Richtigkeit der Analyse hängt vor allem vom statistischen Fehler der Bestimmung der Röntgen-Intensitäten und von der Richtigkeit der Referenzanalyse ab, d. h. von der Homogenität der Eichsubstanzen, da durch AAS etwa 100 mg Probe analysiert werden, durch STEM jedoch nur ca.  $10^{-12}$  mg.

Wenn alle Einflüsse nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berücksichtigt werden, ergibt sich für die quantitative Analyse der Hauptelemente in ca. 200 nm dicken Asbestfasern ein relativer Fehler von ca.  $\pm 25\%$  rel. Dies stimmt mit den Referenzanalysen (AAS) hinreichend gut überein (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich der mit zwei Methoden erhaltenen Analysenwerte von Asbestfasern (Verhältnismethode).

Methode	$c_{Mg}/c_{Si}$	$c_{Fe}/c_{Si}$
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	1.040	0.096
Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie (STEM)	0.726	0.108
Differenz	- 30.2%	+ 12.5%

Die STEM-Analyse ergibt somit einen für viele Fälle ausreichend richtigen Wert für die Konzentrationsverhältnisse der meßbaren Elemente in der Faser und ermöglicht die Angabe einer stöchiometrischen Summenformel (Sauerstoff wird entsprechend der Oxidationsstufe der Katio-

nen zugeordnet,  $\text{H}_2\text{O}$  oder OH sind nicht bestimmbar). Die Summenformel wiederum definiert (so wie die Intensitätsverhältnisse selbst) trotz einer beträchtlichen Mischungsbreite die Asbestart (Tabelle 2).

Tabelle 2. Gängige Asbestarten; Summenformeln sowie charakteristische Konzentrations- und Röntgenintensitätsverhältnisse der Hauptelemente. Anregungsenergie  $E_0 = 40 \text{ keV}$ , Strahlstrom  $i_s = 10 \text{ nA}$ , Faserdurchmesser  $d = 200 \text{ nm}$ .

Asbestart	Summenformel	Konz.-Verh.	Int.-Verh.
Chrysotil	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Mg : Si = 0.73	$0.69 \pm 0.06$
Krokidolit	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{II}\text{Fe}_3^{III}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$	Fe : Si = 1.15	$0.72 \pm 0.08$
Amosit	$(\text{Mg},\text{Fe}^{II})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Mg : Si = 0.21	$0.19 \pm 0.03$
		Fe : Si = 0.88	$0.55 \pm 0.05$
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})$	Ca : Si = 0.22	$0.26 \pm 0.04$
		Mg : Si = 0.27	$0.25 \pm 0.04$
Anthophyllit	$(\text{Mg},\text{Fe}^{II})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$	Mg : Si = 0.31	$0.29 \pm 0.04$
		Fe : Si = 0.41	$0.26 \pm 0.03$

$$k_{Mg/Si} = 1.06 \pm 0.1; k_{Fe/Si} = 1.59 \pm 0.18; k_{Ca/Si} = 0.81 \pm 0.12.$$

Ergänzt wird die Identifizierung von Asbestfasern in Staub- oder Wasserproben durch Elektronenbeugungsanalysen, welche vor allem für Chrysotil ein typisches Diagramm ergeben.

Dies ermöglicht die Aufstellung eines Identifizierungsschemas, welches auf der Kombination von morphologischer (Verhältnis von Länge und Durchmesser), struktureller (Elektronenbeugung) und elementaranalytischer Information beruht (Abb. 11).

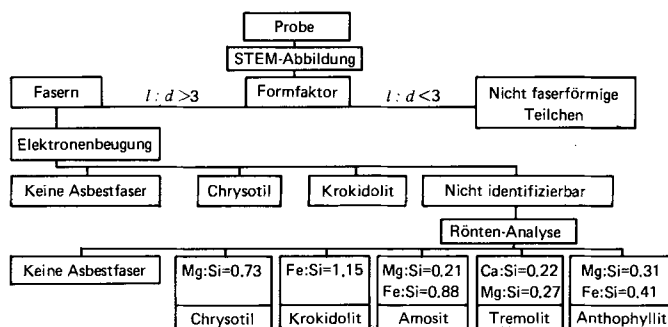


Abb. 11. Identifizierungsschema für Asbestfasern durch Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie. Aus röntgenanalytischen Daten werden die Konzentrationsverhältnisse abgeleitet.  $l$  = Länge,  $d$  = Durchmesser.

Die Menge bzw. Konzentration der Asbestfasern werden anhand der STEM-Bilder bzw. durch stereometrische Verfahren bestimmt. Obwohl es sich bei diesem Analyseverfahren um eine sehr aufwendige Methode handelt, ist sie die einzige, die zu Ergebnissen von ausreichender Richtigkeit für eine Beurteilung der Belastung durch Asbest führt.

### 3.3. Quantitative Verteilungsanalyse von Spurenelementen

Die Charakterisierung der Verteilung von Spurenelementen (Konzentration  $\leq 0.01\%$ ) gehört in vielen Zweigen der Materialwissenschaften zu den wesentlichen Aufgaben der Analytischen Chemie, da Spurengehalte einen großen Einfluß auf die Materialeigenschaften (z. B. bei Hartmetallen und Stahl) ausüben oder aus Menge und Verteilung der

Spurenelemente wichtige Informationen über das untersuchte Stoffsystem gewonnen werden können (z. B. bei geologischen Proben Hinweise auf Genese, Alter und geochemische Prospektionsparameter).

Sind die Spurenelemente lokal über etwa 0.1–1% angereichert, dann kann ihre Verteilung durch Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt werden. Die quantitative Mikrobereichsanalyse ergibt die lokale Konzentration, eine stereometrische Auswertung, z. B. nach dem Prinzip der Röntgen-Mikro-Linearanalyse oder einer automatisierten Flächenanalyse<sup>[20,21]</sup>, deren durchschnittlichen Gehalt und die Verteilung. Bei Anreicherung der Spurenelemente an Festkörperoberflächen können die Methoden der Oberflächenanalyse wie Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES), Röntgen-Photoelektronenspektrometrie (XPS) und Ionenstrommethoden erfolgreich angewendet werden. Die Charakterisierung der Verteilung von lokal angereicherten Spuren gehört bereits weitgehend zur Routineanalytik.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Verteilungsanalyse der Spurenelemente, wenn diese nicht lokal angereichert sind. Die Methoden müssen neben einem hohen lateralen Auflösungsvermögen ein hohes Nachweisvermögen für die Mikrobereichsanalyse haben. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik kommt für die in-situ-Mikro-Spurenanalyse von Festkörperproben vor allem die Ionenstrahlmikroanalyse (ISMA) in Frage<sup>[22]</sup>. Diese Methode verfügt über ein laterales Auflösungsvermögen von einigen wenigen Mikrometern, ein Tiefenauflösungsvermögen von Nanometern und (für viele Elemente) über Nachweisgrenzen von µg/g bis ng/g.

Trotz der an sich hervorragenden Charakteristika für die in-situ-Mikro-Spurenanalyse blieben bisher viele Probleme auf diesem Gebiet ungelöst. Dies beruht vor allem auf praktischen Schwierigkeiten, die in erster Linie durch Interferenzen zwischen den analytischen Ionen und Molekülonen bedingt sind. Erst die jüngste auf dem Markt befindliche Gerätegeneration ermöglicht es, diese Schwierigkeiten (zumindest teilweise) zu eliminieren. Zusätzlich sind die Wechselwirkungsphänomene Primärionen – Festkörper noch nicht hinreichend geklärt, so daß für zahlreiche Elemente und Matrices beträchtliche Quantifizierungsprobleme bestehen. Der größte Fortschritt ist zweifellos bei der Analyse der Verteilung von Dotierungselementen in Halbleitern zu verzeichnen.

Die Kenntnis von Gesamtkonzentration und Verteilung der Dotierungselemente ist für die Halbleitertechnologie von größter Bedeutung. Zusätzlich muß der elektrisch aktive Anteil getrennt charakterisiert werden. Während die Konzentration des elektrisch aktiven Anteils den Maximalstrom und die Tiefenverteilung des aktiven Anteils den Verstärkungsfaktor eines Transistors bestimmt, beeinflusst der inaktive Anteil durch Clusterbildung das Diffusionsverhalten der Dotierungselemente bei der Herstellung. Bei den vielfach üblichen hohen Dotierungskonzentrationen von über  $10^{21}$  Atomen/cm<sup>3</sup> (z. B. für MOS-Transistoren) beträgt der elektrisch inaktive Anteil zum Teil ein Mehrfaches des aktiven Anteils.

Aus diesem Grund sind die heute verwendeten mathematischen Modelle zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens nur für Konzentrationen unter  $5 \cdot 10^{19}$  Atomen/cm<sup>3</sup> einigermaßen exakt<sup>[23]</sup>. Bei stärkerer Dotierung muß die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

ermittelt und in das Modell eingebaut werden. Die Erstellung eines hinreichend richtigen mathematischen Modells für die Diffusion ist deshalb so wichtig, weil damit auch die Diffusionsprozesse kontrolliert werden können, die bei den thermischen Behandlungen der Halbleiterbauelemente während der Herstellung lateral (x,y-Richtung) ablaufen. Wegen der geringen Größe der Lateralstruktur ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) läßt sich die Lateralverteilung praktisch nicht analytisch charakterisieren, doch ist deren Kenntnis notwendig. Analytisch zu erfassen ist zur Zeit nur die Verteilung der Dotierungselemente in relativ großflächigen, planaren Halbleitern (z. B. implantierte Si-Scheiben, mit oder ohne Diffusionsbehandlung).

Zur Charakterisierung der Halbleiterelemente muß nun eine quantitative (Tiefen-)Verteilungsanalyse der Gesamtdotierung und eine getrennte Verteilungsanalyse des elektrisch aktiven Anteils durchgeführt werden; der inaktive Anteil kann nur als Differenz ermittelt werden. Beide Profile sollen mit hoher Richtigkeit (sowohl hinsichtlich des Konzentrations- als auch des Tiefenmaßstabes) bestimmt werden können und einen möglichst großen Konzentrationsbereich umfassen. Da der heute übliche Bereich der (lokalen) Dotierungselementkonzentrationen von etwa  $5 \cdot 10^{21}$  bis ca.  $10^{14}$  Atome/cm<sup>3</sup> reicht, sind der extrem große dynamische Bereich von  $5 \cdot 10^7$  und höchstes Nachweisvermögen erforderlich.

Als Beispiel für die Möglichkeiten und Grenzen der Verteilungsanalyse von Spurenelementen in Halbleitern sollen die wichtigsten Dotierungselemente für Silicium-Halbleiter – Bor und Arsen – behandelt werden. Die analytischen Charakteristika der wichtigsten Methoden für die Analyse des elektrisch aktiven Anteils und der Gesamtdotierung sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Wichtigste Methoden für die Verteilungsanalyse von Dotierungselementen in Halbleitern. NAA = Neutronenaktivierungsanalyse.

Methode	Erfassungsgrenze [Atome/cm <sup>3</sup> ]	Tiefenauflösungsvermögen [nm]
2-Punkt-Widerstandsmessung	$10^{14}$	40
4-Punkt-Widerstandsmessung	$10^{17} - 10^{18}$	15
NAA $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	$10^{14} - 10^{15}$	20
NAA $^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$	$10^{17}$	20

Die Verteilung des elektrisch aktiven Anteils wird durch Messung der Oberflächenleitfähigkeit bestimmt. Die Tiefenverteilung erhält man entweder durch Messung an Schrägschliffen mit einem Neigungswinkel von 1° (2-Punkt-Widerstandsmessung) oder durch wiederholte Messung an der ebenen Probe in Kombination mit einer zwischengeschalteten chemischen Abtragung der obersten Schicht (ca. 10–50 nm) nach definierter anodischer Oxidation mit 30proz. Flußsäure (4-Punkt-Widerstandsmessung).

Der Vorteil der 2-Punkt-Widerstandsmessung ist ihr hohes Nachweisvermögen ( $10^{14}$  Atome/cm<sup>3</sup>). Ihre Nachteile sind die beträchtlichen Probleme bei der Herstellung eines Schliffes mit 1° Neigungswinkel. Die 4-Punkt-Widerstandsmessung ist zwar ebenfalls sehr zeitaufwendig, aber einfacher auszuführen; allerdings ist das Nachweisvermögen beträchtlich geringer (ca.  $10^{17}$  Atome/cm<sup>3</sup>).



Die Verteilung der Gesamtdotierung läßt sich mit elementaranalytischen Methoden bestimmen. Am häufigsten wurde dafür bisher die Neutronenaktivierungsanalyse des Dotierungselementes in Verbindung mit wiederholter chemischer Abtragung der obersten Schicht oder Messung der Energieverteilung der emittierten Teilchen herangezogen. Abgesehen davon, daß die Methode äußerst zeitaufwendig ist, hat die Neutronenaktivierungsanalyse (mit der üblicherweise leicht verfügbaren Flußdichte) oft nicht das erforderliche Nachweisvermögen und den notwendigen dynamischen Bereich von ca.  $10^7$ .

Als zweite Möglichkeit bietet sich die Aufnahme von Tiefenprofilen mit einer Ionenstrahltechnik an<sup>[24–29]</sup>. Diese Methode hat a priori den großen Vorteil, daß Tiefenprofile direkt in kurzer Zeit aufgenommen werden können. Allerdings liegen diese Tiefenprofile in der Form Intensität des gemessenen Sekundärions gegen Zeit vor, so daß Intensitäts- und Tiefenmaßstab kalibriert werden müssen. Dafür müssen wiederum Quantifizierungsverfahren ausgearbeitet werden, die sich durch hohe Richtigkeit auszeichnen. Der zweite Nachteil bestand bis vor kurzem im wesentlichen darin, daß für eine Reihe von Dotierungselementen das Nachweisvermögen nicht ausreichte.

Erst die Entwicklung einer neuen Gerätegeneration (z. B. CAMECA IMS-3F) brachte einen wesentlichen Fortschritt in der direkten Verteilungsanalyse von Dotierungselementen<sup>[30]</sup>. Diese Geräte verfügen über hohe Primärionenintensitäten (einige  $\mu\text{A}$  bei 50  $\mu\text{m}$  Strahldurchmesser), eine empfindlichere Sekundärionenmessung (Fokussierung der von der Probenoberfläche austretenden Sekundärionen in den Eintrittspalt des Massenspektrometers und rauscharmes Detektionssystem) sowie Möglichkeiten der Trennung von analytischem Ion (= Dotierungselement) und interferierenden Molekülonen (Siliciumoxide und -hydride) durch Energiefilterung oder hochauflösende Massenspektrometrie.

Unter optimierten Bedingungen kann beispielsweise die Tiefenverteilung von Bor mit dem notwendigen Tiefenaufhebungsvermögen von 10–50 nm (bei Profiltiefen von 500–

1000 nm) bis zu einer Minimalkonzentration von  $10^{14}$  Atomen/ $\text{cm}^3$  ( $\cong 1$  ng/g) gemessen werden (Abb. 12a).

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Verteilungsanalyse von As, da dieses Ion mit einem Siliciumoxid-Ion interferiert ( $^{75}\text{As}^+$  und  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ ). Diese Interferenz wird durch eine energetische Trennung des Atomions  $^{75}\text{As}^+$  vom Molekülon ausgeschaltet, wobei der Effekt ausgenutzt wird, daß Atomionen eine breitere Verteilung der kinetischen Energie haben als Molekülonen. Durch Setzen eines (sorgfältig optimierten) Energieschwellenwertes können die Molekülonen vor dem Eintritt in das Massenspektrometer ausgefiltert werden. Allerdings geht dabei auch ein Teil der Atomionen (der Teil, dessen Energie im Bereich der kinetischen Energie der Molekülonen liegt) für die Messung verloren. Einem Intensitätsverlust um den Faktor 20 steht aber eine Erhöhung des dynamischen Bereiches um den Faktor  $10^4$  gegenüber.

Durch Energiefilterung in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer kann eine Nachweisgrenze für die Verteilungsanalyse von As in Si von ca.  $10^{16}$  Atomen/ $\text{cm}^3$  ( $\cong 0.5$   $\mu\text{g/g}$ ) erreicht werden (Abb. 12b). Dies ist gegenüber bisher verwendeten Methoden der Elementaranalyse eine Verbesserung um einen Faktor 10 bis 100.

Die Umrechnung der Zeitskala in einen Tiefenmaßstab erfolgt über die Sputterraten, die für die Oxidschicht und Silicium durch Anwendung von Ellipsometrie und Interferenzmikroskopie berechnet werden können.

Die Intensitätsachse läßt sich prinzipiell über die Messung eines externen Standards quantifizieren. Derartige Standards ausreichender Homogenität stehen für Siliciumproben zur Verfügung, da diese bereits bei der Einkristall-Herstellung dotiert werden können. Bei Normierung der Intensität des Dotierungselementes auf ein Matrixion ( $^{28}\text{Si}^{2+}$ ) sind mit dieser Methode, die der Quantifizierung mit relativen Empfindlichkeitsfaktoren entspricht, Richtigkeiten für die Bestimmung der Maximalkonzentration von ca. 5–10% rel. zu erzielen.

Für implantierte Halbleiterproben bietet sich auch die Integrationsmethode an. Die integrierte Intensität eines Tiefenprofils ist der Gesamtkonzentration des Dotierungselementes direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor kann bei bekannter Implantationsdosis (Gesamtkonzentration) nach einer Integration des Profils mit einem geeigneten Polynom bestimmt werden. Mit diesem Faktor wird das Tiefenprofil kalibriert.

Diese Integrationsmethode führt zu Tiefenprofilen hoher Richtigkeit, wie Vergleiche mit Neutronenaktivierungsanalysen und elektrischen Messungen (bei in diesem Fall vernachlässigbar kleiner Clusterbildung) zeigen (Abb. 13).

Grundsätzlich ist durch die Ionenstrahlmikroanalyse die Charakterisierung der Dotierungselemente in Halbleitern und damit allgemein die in-situ-Mikro-Spurenanalyse wesentlich zu verbessern.

Trotzdem hat auch diese Methode ihre Grenzen – beispielsweise hinsichtlich des Nachweisvermögens für As und der Eliminierung des chemischen Matrixeffektes. Trotz der Verwendung von reaktiven Sauerstoff-Primärionen nimmt in Oxidschichten die Sekundärionenausbeute stark zu; dies kann beispielsweise eine Anreicherung des Dotierungselementes in der Oxidschicht vortäuschen (Abb. 13). Eine der wichtigsten Zukunftsaufgaben besteht darin, die Modelle für die quantitative Erfassung der Ma-

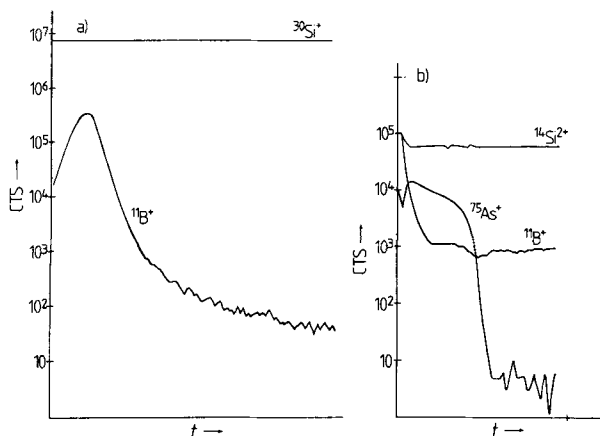


Abb. 12. a) Tiefenprofil von Bor in einem Silicium-Halbleiter, aufgenommen mit der Ionenstrahlmikrosonde. Primärionen  $\text{O}_2^+$ , Primärionenstrom  $i_p = 1000$  nA, Anregungsenergie  $E_0 = 10$  keV;  $c_B = 5.8 \cdot 10^{19}$  Atome/ $\text{cm}^3$ , Tiefe  $d = 1800$  nm; b) Tiefenprofil von Arsen in einem Silicium-Halbleiter, aufgenommen mit der Ionenstrahlmikrosonde. Primärionen  $\text{O}_2^+$ , Primärionenstrom  $i_p = 4000$  nA, Anregungsenergie  $E_0 = 13.0$  keV;  $c_{As} = 4 \cdot 10^{19}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ,  $EG(\text{As}) = 10^{16}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ,  $c_B = 5 \cdot 10^{16}$  Atome/ $\text{cm}^3$ ,  $EG(\text{B}) = 10^{14}$  Atome/ $\text{cm}^3$ . EG bedeutet Erfassungsgrenze, CTS bedeutet Sekundärionenintensität (counts).

trixeffekte zu verbessern oder neue, bessere Modelle zu erarbeiten. Da die Ionenstrahlmikroanalyse die wichtigste Methode für die in-situ-Spurenanalyse ist, hat dies beträchtliche allgemeine Bedeutung.

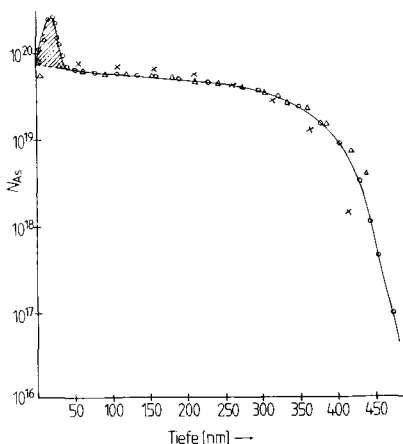


Abb. 13. Verteilung von Arsen in einem Silicium-Halbleiter: Vergleich des quantifizierten ISMA-Profiles (O) mit Ergebnissen elektrischer Messungen (4-Punkt-Widerstandsmessung) ( $\Delta$ ) und der Neutronenaktivierungsanalyse ( $\times$ ). Bei der ISMA-Integration wurde das Anfangssignal nicht berücksichtigt. Die schraffierte Fläche kennzeichnet die Signalerhöhung in der Oxidschicht. ISMA: Primärionen  $O_2^+$ , Primärionenstrom  $i_p = 1000$  nA, Anregungsenergie  $E_0 = 10$  keV.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Fortschritte auf dem Gebiet der physikalischen Mikroanalyse ermöglichen einen immer detaillierteren Einblick in den Aufbau von Stoffen. Beim gegenwärtigen Stand der Technik kann zumindest für „ideale“ oder einfache Stoffsysteme ein wesentlicher Teil der Informationen gewonnen werden, die für eine eigenschaftsrelevante Charakterisierung notwendig sind. Bei der Charakterisierung von „realen“ und komplexen Stoffsystemen – d. h. solchen, wie sie überwiegend in der Technik angewendet werden oder vorkommen – gibt es jedoch noch große Lücken und Probleme, beispielsweise bei der (extremen) Spurenanalyse komplexer Gemische wie luftgetragener Stäube oder der Oberflächencharakterisierung technischer Festkörper wie Katalysatoren.

Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß es einerseits für manche Fragestellungen (noch) keine oder keine hinreichend entwickelten Methoden gibt, andererseits aber die Möglichkeiten der Informationsgewinnung durch Kombination physikalischer und chemischer Methoden nicht optimal ausgeschöpft werden. Die dafür notwendigen analytischen Hochleistungslaboratorien existieren selbst in den höchstindustrialisierten Ländern nur in geringer Zahl.

Außerdem mangelt es vielfach noch an der Einbeziehung von physikalischen, mathematischen oder informationstheoretischen Grundlagen in den Prozeß der Gewinnung von analytisch-chemischer Information über ein vorgegebenes System. Die Integration von neuen Konzepten

oder zusammenschauenden Betrachtungsweisen erscheint sowohl für die Analytische Chemie als Ganzes<sup>[31,32]</sup> als auch für Teilbereiche wie Oberflächen<sup>[33]</sup> sinnvoll. Die Aufgaben der physikalischen Analyse bei der Charakterisierung von Festkörpern werden weiter zunehmen, vor allem wegen der rasanten Entwicklung neuer Technologien. Besonders wichtige zukünftige Anwendungsgebiete dürften die folgenden sein: Energieforschung (z. B. Charakterisierung von photovoltaischen Solarzellen, Werkstoffen für Fusionsreaktoren), Verbundwerkstoffe, Weiterentwicklung der Halbleiterbauelemente (z. B. Dünnschicht- und Oberflächenanalytik optoelektronischer Elemente), Rohstoffprospektion (z. B. Anwendung „teleanalytischer“ Methoden für Rohstoffsuche am Meeresboden) und nach wie vor Umweltfragen (verbindungspezifische Analyse physiologisch aktiver Spurenelemente).

Eingegangen am 15. April 1981 [A 391]

- [1] H. Malissa, Z. Anal. Chem. 271, 97 (1974).
- [2] R. Kellner: Report on the FECHEM-Conference on Education in Analytical Chemistry in a Changing World, IUPAC International Newsletter on Chemical Education, im Druck.
- [3] Report of Materials Advisory Board (MAB), no. 229 M, US National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1967.
- [4] G. Tölg in H. Malissa, M. Grasserbauer, R. Belcher: Nature, Aim and Methods of Microchemistry, Springer, Wien 1981.
- [5] M. Delhaye, P. Dhamelincourt, J. Raman Spectrosc. 3, 33 (1975).
- [6] H.-J. Dudek: Auger-Elektronen-Mikroanalyse – eine neue Gerätegeneration für die Werkstoff-Forschung, Mitteilungen aus dem Institut für Werkstoff-Forschung der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt, Köln 1977.
- [7] G. Tölg, Pure Appl. Chem. 44, 645 (1975).
- [8] B. R. Kowalski, Anal. Chem. 52, 112R (1980).
- [9] K. Ohls, Mikrochim. Acta, Suppl. 9, 49 (1981).
- [10] M. Grasserbauer, Z. Anal. Chem. 273, 401 (1975).
- [11] A. Savitzky, M. J. E. Golay, Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
- [12] H. Drack, S. Kosina, M. Grasserbauer, Z. Anal. Chem. 295, 30 (1979).
- [13] C.-H. Lin, H.-F. Chen, Anal. Chem. 49, 1357 (1977).
- [14] S. Kosina, M. Grasserbauer, H. Drack, Talanta 26, 765 (1979).
- [15] M. Grasserbauer in D. H. Carroll: Proceedings of Euroanalysis III, Dublin 1978, Applied Science Publ., London 1979.
- [16] M. Grasserbauer, Mikrochim. Acta 1978 I, 320.
- [17] Ch. Malami, E. Hoke, M. Grasserbauer, Mikrochim. Acta 1981 I, 141.
- [18] C. C. Gravatt, Ph. D. La Fleur, K. F. J. Heinrich: Proceedings of Workshop on Asbestos: Definitions and Measurement Methods, Gaithersburg 1977, NBS Spec. Publ. 506 (1978).
- [19] D. R. Beaman, H. J. Walker in [18], S. 249.
- [20] H. Malissa, M. Grasserbauer, E. Hoke, Mikrochim. Acta, Suppl. 6, 205 (1975).
- [21] M. Pimminger, W. M. Terenyi, L. Kostelka, I. Cerny, M. Grasserbauer, Mikrochim. Acta, im Druck.
- [22] A. Benninghoven, C. A. Evans, R. A. Powell, R. Shimizu, H. A. Storm: Secondary Ion Mass Spectrometry II, Proceedings of the Stanford Conference 1979, Springer, Berlin 1979.
- [23] R. Tielert, IEEE Trans. Electron Devices ED-27, 1497 (1980).
- [24] H. W. Werner, Mikrochim. Acta, Suppl. 8, 25 (1979).
- [25] T. W. Sigmon in [22], S. 80.
- [26] C. W. Magee in [22], S. 88.
- [27] A. M. Huber, G. Morillot, P. Merenda, N. T. Link in [22], S. 91.
- [28] C. A. Evans, V. R. Deline, T. W. Sigmon in [22], S. 95.
- [29] E. Zinner, Scanning 3, 57 (1980).
- [30] M. Grasserbauer, G. Stingeder, E. Guerrero, W. Fallmann, Mikrochim. Acta, im Druck.
- [31] H. Malissa, Z. Anal. Chem. 297, 243 (1979).
- [32] H. Malissa, Z. Anal. Chem., im Druck.
- [33] G. Resch, V. Gutmann, Mitt. Braunschweigischen Wiss. Ges. 31, 37 (1980).