

Tiefenabhängige Stöchiometriebestimmung mit RBS
an
modernen Hochleistungskeramiken

von

Arndt Christian Dürr

Diplomarbeit in Physik
angefertigt im
Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn

im Januar 1998

Referent: Priv. Doz. Dr. R. Vianden
Korreferent: Prof. Dr. M. Forker

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 13. Januar 1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie der RBS	2
2.1	Einleitung	2
2.2	Physikalische Konzepte der RBS	4
2.2.1	Der kinematische Faktor K	5
2.2.2	Der (differentielle) Wirkungsquerschnitt	7
2.2.3	Energieverlust in Materie	9
2.2.4	Stragglings	11
2.3	Interpretation von RBS-Spektren	12
2.3.1	Das RBS-Spektrum	12
2.3.2	Tiefenskala	12
2.3.3	Zählraten und Stöchiometrie	15
2.3.4	Computergestützte Analyse von RBS-Spektren	16
3	Versuchsanordnung	19
4	Messungen	22
4.1	Einleitung	22
4.1.1	Herstellung der Keramikproben	22
4.1.2	Motivation	23
4.1.3	Keramikproben und Meßserien	24
4.2	Die computergestützte Auswertung	25
4.2.1	Experimentelle Parameter	25
4.3	Auswertung	28
5	Diskussion	42
6	Zusammenfassung und Ausblick	47
	Abbildungsverzeichnis	48
	Tabellenverzeichnis	49
	Literaturverzeichnis	50
	Danksagung(en)	52

meinen Eltern

1 Einleitung

In jüngster Zeit hat die Untersuchung keramischer Werkstoffe in der materialwissenschaftlichen Forschung infolge sehr hoher Erwartungen hinsichtlich ihres Anwendungspotentials eine immer größere Bedeutung erlangt. So werden in der Industrie neben großer mechanischer Belastbarkeit (Zug- Biege- und Bruchfestigkeit) und geringer Dichte hohe Einsatztemperaturen unter Luftumgebung verlangt.

Syntheseverfahren auf der Grundlage anorganischer Polymere oder des Sol-Gel-Verfahrens ermöglichen die Anfertigung derartiger keramischer Werkstoffe unter Umgehung von Problemen wie sie bei der Herstellung von Keramiken aus Pulvern auftreten (z.B. Formgebung, Notwendigkeit extrem hoher Homogenität der Morphologie der Ausgangspulver, etc.). In den letzten Jahren führten diese Techniken zur Entwicklung von Hochleistungskeramiken auf der Basis amorpher anorganischer Netzwerke, die die oben angeführten Anforderungen erfüllen. Insbesondere eine Keramik der ungefähren Zusammensetzung SiBN_3C zeichnet sich dabei neben geringer Dichte ($1,83 \text{ g/cm}^3$), kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), großer Härte und mechanischer Belastbarkeit sowie extremer Thermoschockbeständigkeit durch eine außerordentlich hohe Stabilität gegen Oxidation und Kristallisation aus und bleibt unter inerten Bedingungen bis 1900°C amorph [Bal97].

Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ wird seit 1995 die Struktur dieser röntgenamorphen Keramik mit verschiedenen Methoden aus der Physik und der physikalischen Chemie untersucht sowie ihre Zusammensetzung analysiert. Die quantitative Analyse von SiBN_3C bereitet große Schwierigkeiten, da sich die Substanz infolge ihrer extremen thermischen Belastbarkeit und hohen chemischen Resistenz nur schwer für chemische Analysen aufschließen läßt. Bisher erfolgte Analysen an ein und derselben Synthesecharge weichen daher teilweise stark voneinander ab und sind mit recht großen Fehlern behaftet [Man97]. Darüber hinaus machen sie keine Aussagen, ob sich die Zusammensetzung (und damit auch ihre Struktur) von der Oberfläche in die Tiefe hinein ändert, was für einige oberflächensensitive physikalische Untersuchungsmethoden zur Strukturaufklärung von Bedeutung ist.

Einen Lösungsansatz stellen Stöchiometriebestimmungen auf physikalischer Basis durch Rückstreuexperimente oder Kernreaktionen dar. Diese Methoden erlauben zerstörungsfrei und mit guter Genauigkeit eine tiefenabhängige Analyse von Zusammensetzungen. In dieser Arbeit wird die Zusammensetzung keramischer Proben in Abhängigkeit von der Tiefe sowie die Änderung der Oberflächenzusammensetzung einer SiBN_3C -Probe durch Tempern bei hoher Temperatur in Atmosphärenumgebung mit Rutherford-Rückstreuung untersucht. Die Experimente wurden am „Institut Physique Nucléaire“ der Université Claude Bernard in Lyon durchgeführt.

2 Theorie der Rutherford Rückstreu Spektrometrie

2.1 Einleitung

Rutherford Rückstreu Spektrometrie – RBS

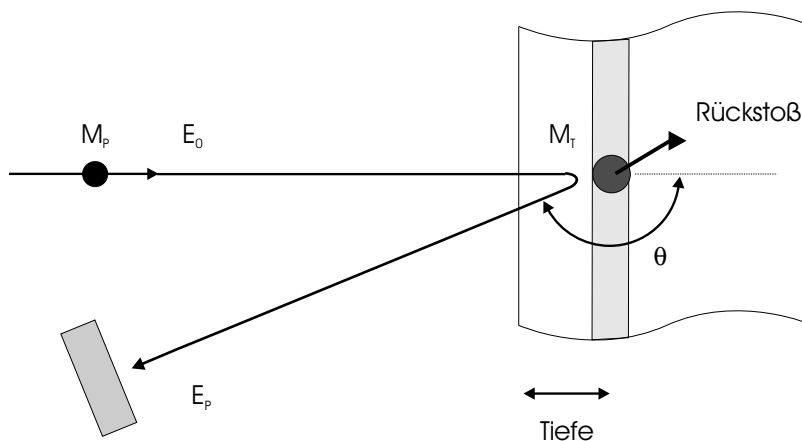


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer RBS-Messung. Der einfallende Ionenstrahl (aus Ionen der Energie E_0 und der Masse M_P) wird im Target aus Atomen der Masse M_T gestreut. Gemessen wird die Energie E_P der unter einem bestimmten Winkel (Streuwinkel Θ) rückgestreuten Projektile.

Mit Rutherford Rückstreu Spektrometrie (RBS – von engl.: **R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry) bezeichnet man eine Analysemethode der Nuklearen Festkörperphysik, bei der die Rückstreuung von Ionen an einer Probe ausgenutzt wird, um Diffusionsprofile, Schichtdicken oder die Zusammensetzung der Probe in Abhängigkeit von der Tiefe zu untersuchen. Dabei werden Eindringtiefen im μm -Bereich erreicht. Das Prinzip einer RBS-Messung ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht: ein monoenergetischer Teilchenstrahl (Ionen der Masse M_P und der Energie E_0) fällt auf das zu untersuchende Target (bestehend aus Atomen der Masse M_T). Bestrahlt man, wie Rutherford es in seinen Originalexperimenten getan hat, sehr dünne Targets, so fliegen fast alle Teilchen unter geringem Energieverlust hindurch; nur einzelne werden unter mehr oder weniger großen Winkeln gestreut und weisen anschließend eine größere Energieänderung auf. Hat man es mit dicken Targets zu tun, so lassen sich

nur noch rückgestreute Teilchen registrieren, die übrigen werden im Target absorbiert. In der Praxis registriert man mit einem Halbleiterdetektor, der unter einem festen Winkel zur Strahlrichtung, dem *Streuwinkel* Θ , angebracht ist, die Energie E_P der unter diesem Winkel rückgestreuten Teilchen. Eine nachgeschaltete Elektronik aus Verstärkern, einem Analog-Digital-Wandler (ADC) und einem Vielkanalanalysator (MCA) nimmt das Energiespektrum auf. Ein ideales RBS-Spektrum ist in Abbildung (2.2) dargestellt.

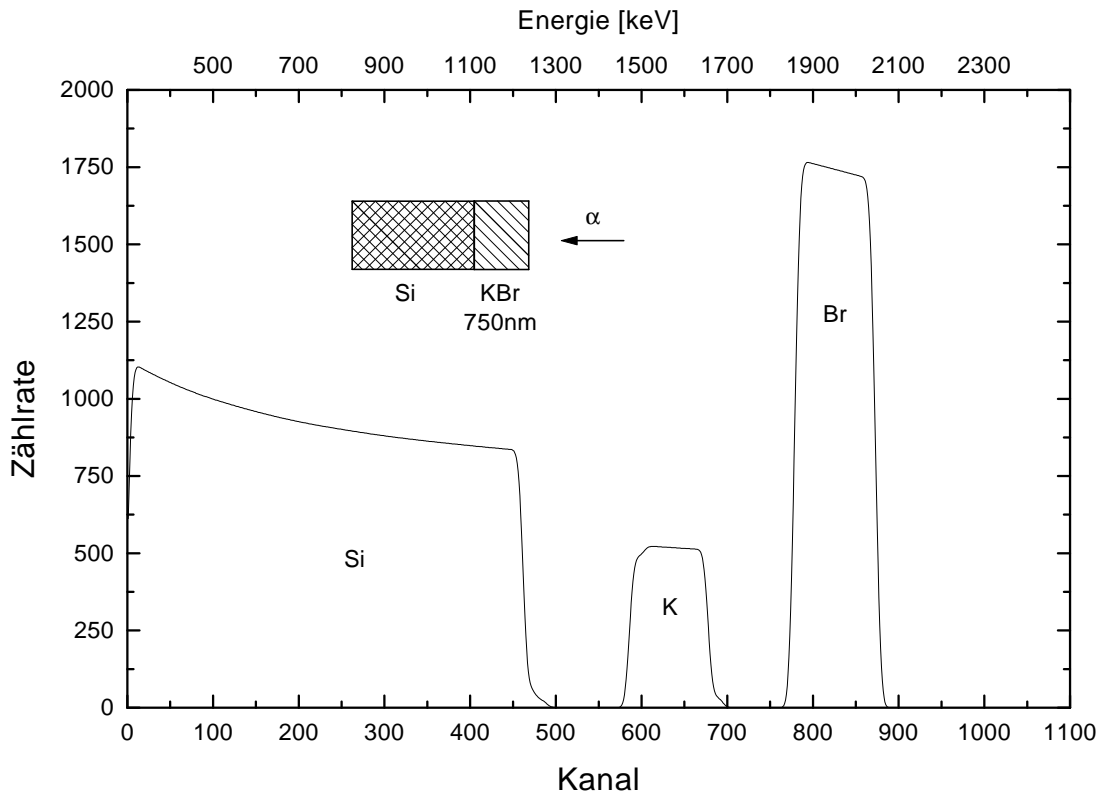


Abbildung 2.2: Ideales RBS-Spektrum einer 750 nm dicken KBr-Schicht auf einem Si-Substrat; $E_0 = 2,5$ MeV, $\Theta = 172^\circ$, Projektile: α -Teilchen, Detektorraumwinkel $\Omega = 3,4$ msr, $Q = 20$ μ C.

Eine kurze Geschichte der RBS

Im Jahre 1911 postulierte Rutherford sein Atommodell, das er aus den berühmten Streuexperimenten entwickelte. In den folgenden Jahren begannen sich immer mehr Wissenschaftler für den Atomkern zu interessieren, was ab den 20er Jahren zur Entwicklung und zum Bau von Beschleunigern führte, die die Forscher unabhängig von den radioaktiven α -Quellen machte, die man bis dato benutzen mußte. Diese Beschleuniger ermöglichten nicht nur höhere Strahlintensitäten als die radioaktiven Quellen, sondern erlaubten auch eine Variation der Teilchenenergie über große Energiebereiche hinweg. Bereits zu dieser Zeit waren sich die Forscher über das Analysepotential der RBS vollkommen im klaren. Nach dem zweiten Weltkrieg wuchs die Zahl der zur Verfügung stehenden Beschleuniger im Energiebereich von 1 – 3 MeV stark an. Die ersten Anwendungsversuche der RBS-Technik stammen aus den 50er Jahren. So untersuchte Rubin Spurenelemente auf dünnen und dicken Targets [Rub57]; Sippel maß die Diffusion von Gold in Kupfer [Sip59]. Anfang der 60er Jahre kamen die ersten Halbleiterdetektoren auf den Markt und lösten die bis dato

verwendeten, sperrigen und zeitintensiven Magnetspektrometer ab, die zur Energiemessung gedient hatten. Die neuen Detektoren sind relativ billig, bieten eine gute Energieauflösung und Linearität, sie sind schnell und erfassen einen breiten Energiebereich. Diese Entwicklung erst machte effektive RBS-Versuche möglich. 1961 bewies Turkevich in Voruntersuchungen, daß RBS-Messungen zur Oberflächenanalyse von Gesteinen bei Weltraummissionen geeignet sind [Tur61]. Er und Patterson entwickelten anschließend eine kompakte Anlage, mit deren Hilfe 1967 auf der „Surveyor V“ Mission die Zusammensetzung der Monderde analysiert wurde [Tur68]. Diese Anwendung fand eine sehr weite publizistische Verbreitung. Hauptträger der Weiterentwicklung war aber die Halbleiterindustrie, die sich stürmisch entwickelte und Techniken zur Kontrolle dünner Schichten und ihrer Dotierung benötigte. RBS war die geeignete Methode und profitierte im Folgenden von den Fortschritten dieses Industriezweiges durch bessere Detektoren und schnellere Rechner, die ab Anfang der 80er Jahre zur Entwicklung leistungsfähiger Simulations- und Analyseprogramme führte; diese erweiterten wiederum die Anwendungsbereiche der RBS auch auf kompliziertere Proben. Zuletzt geriet die RBS – eher versteckt – Anfang 1997 in die Schlagzeilen: wiederum im Rahmen einer Weltraummission und unter großer öffentlicher Anteilnahme wurde die Oberfläche der Marserde unter anderem von einem RBS-Spektrometer an Bord des Marsmobils „Pathfinder“ analysiert. Wie bei den anderen Weltraummissionen kehrte man bei der Wahl der α -Quelle auch hier wieder zu den Anfängen zurück: eine radioaktive Quelle (^{244}Cm) stellte den monoenergetischen Teilchenstrahl bereit.

2.2 Physikalische Konzepte der RBS

Für eine Beschreibung der bei der RBS ablaufenden Vorgänge benötigt man nur vier physikalische Konzepte, von denen jedes die Wurzel bestimmter Stärken oder Beschränkungen der Methode ist und mit einem spezifischen physikalischen Phänomen zusammenhängt. Diese vier Phänomene sind:

1. Der Energieübertrag eines Projektil-Ions auf einen Targetkern in einem elastischen Zweikörperstoß. Dies führt zum Konzept des *Kinematischen Faktors* K und zur Diskriminierbarkeit verschiedener Targetmassen.
2. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen Zweikörperstoßes. Sie führt zum Konzept des *Streu-Wirkungsquerschnittes* und zur Möglichkeit, quantitative Analysen von Probenzusammensetzungen durchzuführen.
3. Der physikalische Energieverlust eines Atoms beim Durchqueren eines dichten Mediums. Er führt auf das Konzept des *Brems-Wirkungsquerschnitts* und erlaubt eine Tiefenauflösung.
4. Statistische Schwankungen im Energieverlust eines Atoms beim Durchqueren eines dichten Mediums. Sie führen zum Konzept des *Energy Straggling* und beschränken die Massen- und Tiefenauflösung bei RBS-Messungen.

Im Folgenden werden diese vier Konzepte diskutiert und in einen mathematischen Zusammenhang gestellt.

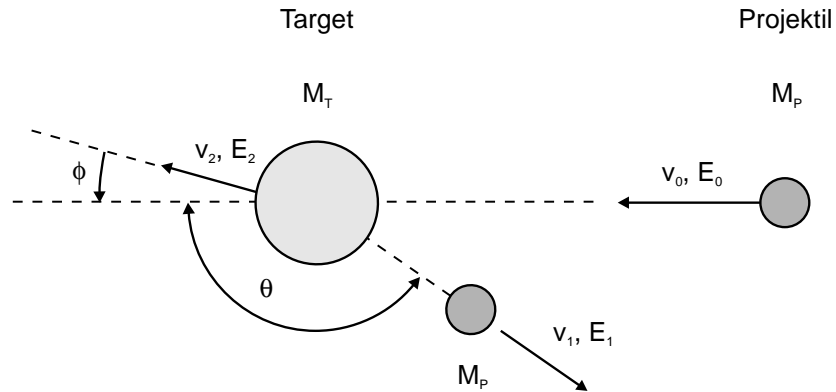


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines elastischen Stoßprozesses zweier Teilchen im Laborsystem. Dabei ist das Teilchen mit Masse M_T zunächst in Ruhe und hat nach dem Stoß die Geschwindigkeit v_2 , sowie die Energie E_2 . Das Projektilteilchen mit der Masse M_P hat vor dem Stoß Geschwindigkeit und Energie v_0 und E_0 , nach dem Stoß v_1 und E_1 .

2.2.1 Der kinematische Faktor K

Beim elastischen Stoß zweier Massen (eines Projektils der Masse M_P und eines Targets der Masse M_T) tritt ein Energieübertrag vom Projektil auf das Target auf. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung (2.3) veranschaulicht. Das Verhältnis der Projektil-Energie E_1 nach dem Stoß zur Projektil-Energie E_0 vor dem Stoß wird als *Kinematischer Faktor* K definiert:

$$K \equiv E_1/E_0. \quad (2.1)$$

Für $M_P \leq M_T$ berechnet sich K aus Energie- und Impulserhaltungssatz zu

$$\begin{aligned} K_{M_T} &= K_{M_T}(\Theta, M_P/M_T) \\ &= \left[\frac{\sqrt{1 - [(M_P/M_T) \sin \Theta]^2} + (M_P/M_T) \cos \Theta}{1 + (M_P/M_T)} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der kinematische Faktor wird dabei mit der Targetmasse indiziert.

In der RBS handelt es sich bei den Stoßpartnern um zwei Atomkerne; das Projektil ist ein Ion aus dem Beschleuniger, das Targetatom befindet sich ruhend in der Probe. Wählt man die Einschußenergie so niedrig, daß keine Kernkräfte auftreten, dann tritt als Wechselwirkung zwischen beiden Teilchen nur die Coulomb-Abstoßung in Erscheinung – der Stoß erfolgt elastisch und es gilt Formel (2.2). Als Index an K wird in der RBS oft das chemische Symbol des Target-Atoms anstelle seiner Masse verwendet, also z.B. K_{Si} statt K_{28} .

K hängt nur vom Streuwinkel Θ und dem Verhältnis der beteiligten Massen M_P/M_T ab. Außerdem läßt sich zeigen, daß *Rückwärtsstreuung*, d.h. $\Theta > 90^\circ$, nur für $M_T > M_P$ möglich ist. Bei RBS-Messungen verfolgt man zwei Ziele: Erstens soll der Energieverlust der Projektile bei der Streuung möglichst groß werden, damit die

endliche Energieauflösung des Detektors einen möglichst kleinen Fehler ausmacht (d.h.: K soll möglichst klein werden). Zweitens soll die Massenauflösung möglichst gut sein, d.h. die Differenz ΔM_T zweier gerade noch unterscheidbarer Massen M_T und $M_T + \Delta M_T$ soll möglichst klein werden (das bedeutet: für welchen Streuwinkel Θ und welche Projektilmasse M_P wird $\left. \frac{dK}{dM_T} \right|_{M_T}$ maximal?). Um diese Ziele zu erreichen, muß man für eine optimale Einstellung von Streuwinkel und Projektilmasse (bei gegebener Targetmasse) sorgen. Es zeigt sich, daß die erste Forderung für einen Streuwinkel Θ von 180° , d.h. für Rückstreuung, erfüllt wird; K ist dann stets minimal:

$$K_{M_T}(\Theta = 180^\circ) = \left[\frac{1 - (M_P/M_T)}{1 + (M_P/M_T)} \right]^2. \quad (2.3)$$

Das Ziel, eine optimale Massenauflösung zu erreichen, wird ebenfalls für $\Theta = 180^\circ$ erfüllt, solange für das Massenverhältnis $M_T/M_P \geq 3$ gilt. Die ideale Detektorstellung wäre also bei $\Theta = 180^\circ$ gegeben. In der Realität ist dieser Winkel nicht zu erreichen, da der einfallende Ionenstrahl sonst vom Detektor abgeschirmt würde. In der Praxis arbeitet man mit Winkeln um $\Theta = 170^\circ$.

Die Wahl der Projektilsorte wird vor allem durch die Forderung nach bestmöglicher Massenauflösung bestimmt. Bei der Verwendung von Proben, die unterschiedliche Atomsorten aufweisen, muß man abwägen, in welchem Massenbereich die Massenauflösung optimal sein soll, bevor man eine Projektilsorte auswählt. In Abbildung (2.4) ist die Abhängigkeit des K -Faktors von der Targetmasse für $\Theta = 172^\circ$ dargestellt. Sucht man sich eine Targetmasse aus, so ergibt sich aus der Parameterkurve mit der größten Steigung an der Stelle M_T das optimale Projektil.

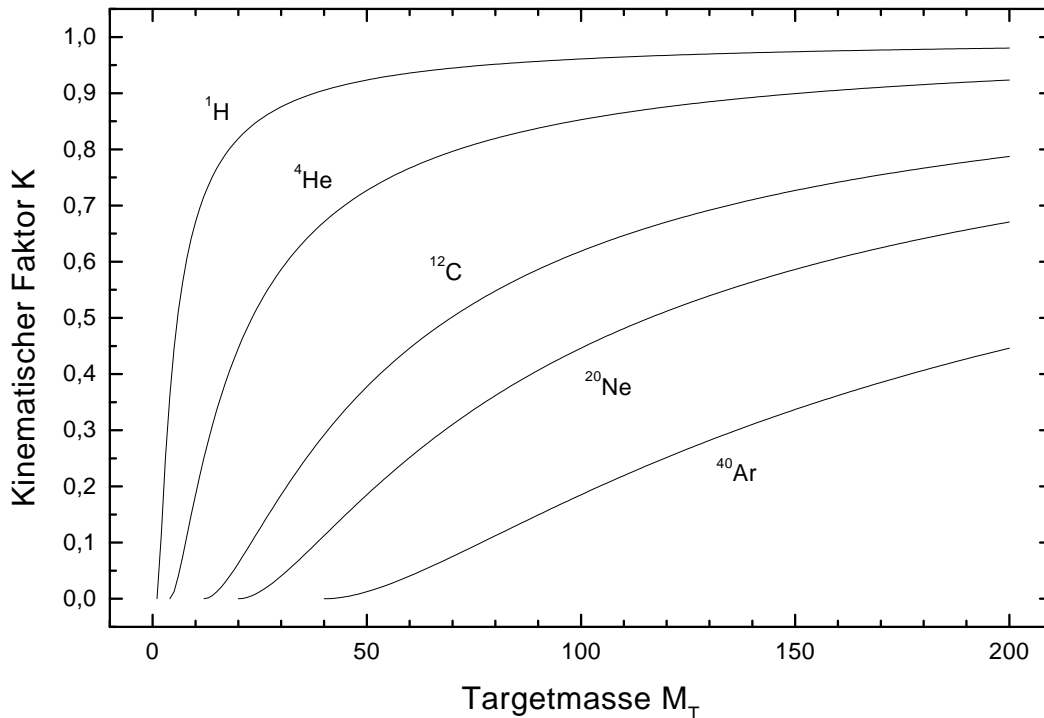


Abbildung 2.4: Kinematischer Faktor K bei einem Streuwinkel von $\Theta = 172^\circ$ (wie er in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde) in Abhängigkeit von der Masse des Targetatoms für verschiedene Projektile

2.2.2 Der (differentielle) Wirkungsquerschnitt

Der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte kinematische Faktor beschreibt die Energieänderung des Projektils bei einem Stoß. Er sagt jedoch nichts darüber aus, **wie wahrscheinlich** ein Stoßprozeß mit anschließender Streuung um den Streuwinkel Θ ist. Die Wahrscheinlichkeit W für eine Streuung wird gegeben durch den *Wirkungsquerschnitt* σ und die Anzahl der Streuzentren S pro bestrahlter Targetfläche A :

$$W = \frac{S}{A} \cdot \sigma. \quad (2.4)$$

Der Wirkungsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung (2.5) veranschaulicht: man stellt sich vor, das Targetatom besitze eine Streufläche σ . Treffen einfallende Teilchen innerhalb von σ auf das Atom, so werden sie gestreut; andernfalls fliegen sie ungehindert weiter. Gleichung (2.4) gilt allerdings nur, wenn die bestrahlte Probe so dünn ist, daß sich die theoretischen Streuflächen nicht überlappen.

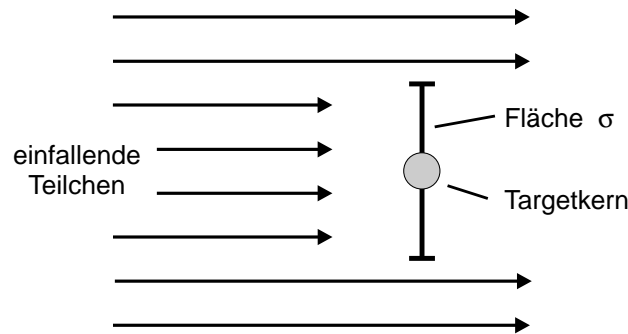


Abbildung 2.5: Veranschaulichung des Wirkungsquerschnittes

Die Anzahl der Streuereignisse pro Zeiteinheit ergibt sich somit zu

$$I = I_0 \cdot W = \frac{I_0 S}{A} \cdot \sigma. \quad (2.5)$$

Hier ist I_0 die Anzahl der pro Zeiteinheit einfallenden Teilchen. Man kann nun den *differentiellen Wirkungsquerschnitt* definieren:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{A}{I_0 S} \frac{dI}{d\Omega}. \quad (2.6)$$

$dI/d\Omega$ sind die im Raumwinkelement $d\Omega$ pro Zeiteinheit beobachteten Streuereignisse. Der differentielle Wirkungsquerschnitt beschreibt also sozusagen die Fläche, die das streuende Atom dem einfallenden Teilchen für eine Streuung in einen bestimmten Raumwinkel $d\Omega$ bietet. Diese Fläche ist von Θ abhängig.

Um den differentielle Wirkungsquerschnitt für eine Streuung zu berechnen, muß man neben der Energie- und Impulserhaltung noch die Wechselwirkung berücksichtigen, die die Streuung bewirkt. Dies ist im Falle der Rutherford-Streuung die Coulomb-Wechselwirkung. Die kinetische Energie E der Projektile soll dabei so klein sein, daß keine Kernkräfte auftreten und so groß, daß Einflüsse der Elektronenhülle

auf das Streupotential unterbleiben. Dann kann man mit reiner Coulomb-Streuung rechnen. Rutherford fand bereits 1911 [Rut11] für den nach ihm benannten *Rutherford'schen Streuquerschnitt* im Schwerpunktsystem der Stoßpartner (der Index C drückt dies aus) folgende Gleichung

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_C = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E_C}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)}. \quad (2.7)$$

Hierbei sind Z_P und Z_T die Kernladungszahlen des Projektil- bzw. des Targetatoms und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante. Allerdings gilt diese Gleichung im Laborsystem nur für den Fall $M_P \ll M_T$ (dann sind Labor- und Schwerpunktsystem identisch). Für den allgemeinen Fall führt die Transformation von Gleichung (2.7) ins Laborsystem zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left[\sqrt{1 - [(M_P/M_T) \sin \Theta]^2} + \cos \Theta\right]^2}{\sqrt{1 - [(M_P/M_T) \sin \Theta]^2}}. \quad (2.8)$$

Die Berechnung des totalen Wirkungsquerschnittes σ wirft angesichts der unendlichen Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung ein Problem auf: σ würde unendlich. Die Lösung dieses Widerspruchs zur Realität liegt darin, daß Streuung nur bei kernnahen Stößen stattfindet, da die Ladung eines Atomkerns durch seine Elektronenhülle abgeschirmt wird und ihn neutral erscheinen läßt; das Streupotential ist also gewissermaßen abgeschnitten.

Als Beispiel für die Größenordnung von $d\sigma/d\Omega$ diene der differentielle Wirkungsquerschnitt eines Siliziumatoms bei Beschuß mit α -Teilchen der Energie $E_0 = 2 \text{ MeV}$ und einem Streuwinkel von $\Theta = 172^\circ$: $d\sigma/d\Omega = 2,781 \times 10^{-29} \text{ m}^2 = 0,2781 \text{ barn}$ (1 barn = 10^{-24} cm^2). Legt man noch einen Detektorraumwinkel von $\Omega = 1,2 \times 10^{-3} \text{ sr}$ zugrunde und berücksichtigt, daß in einer Monolage ca. $10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ liegen, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit einer Streuung des Projektils um 172° an einer solchen Schicht zu $p = 3,337 \times 10^{-13}$. Beschießt man die Probe nun mit einer Ladung von $Q = 50 \mu\text{C}$ ($\equiv 1,563 \times 10^{14} \alpha$ -Teilchen), so werden an der Monolage 52 dieser α -Teilchen gestreut.

Aus den obigen Gleichungen (2.7) und (2.8) können einige wichtige Schlüsse gezogen werden:

1. $d\sigma/d\Omega$ ist proportional zu Z_P^2 . Projektilen mit größerer Kernladungszahl bewirken daher deutlich höhere Streuraten.
2. $d\sigma/d\Omega$ ist proportional zu Z_T^2 . Das bedeutet, daß Elemente mit höherer Ordnungszahl bedeutend mehr Teilchen streuen als Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl. Die Streuraten für zwei unterschiedliche, in der Probe gleich häufig vorkommende, Elemente können also beträchtliche Unterschiede aufweisen. Dies ist in Abbildung 2.2 sehr gut beim Vergleich des Br- mit dem K-Peak zu erkennen.
3. $d\sigma/d\Omega$ ist umgekehrt proportional zur Projektilenergie ($\propto E^{-2}$). Bei höheren Einschußenergien sinkt deshalb die Streuraten erheblich ab.
4. $d\sigma/d\Omega$ ist achsensymmetrisch in Bezug auf die Achse des einfallenden Strahls.

5. $d\sigma/d\Omega$ ist für $M_P \ll M_T$ ungefähr umgekehrt proportional zu $\sin^4(\Theta/2)$. Das führt zu drastisch wachsenden Streuraten, wenn man den Streuwinkel verkleinert.

2.2.3 Energieverlust in Materie

Das spezifische Bremsvermögen

Die im vorangehenden Abschnitt diskutierte Rückstreuung der einfallenden Ionen ist in hohem Maße unwahrscheinlich, wie das Beispiel gezeigt hat. Was passiert also mit den Ionen? Sie dringen in das Targetmaterial ein und verlieren dabei längs ihres Weges Energie. Der Energieverlust ΔE pro zurückgelegter Weglänge Δx hängt dabei von der Art des Projektils und seiner Energie, sowie von Dichte und Zusammensetzung des Targetmaterials ab. Man bezeichnet deshalb den Energieverlust pro Weglänge als *spezifisches Bremsvermögen* dE/dx , das wie folgt definiert ist:

$$-\frac{dE}{dx}(E) \equiv - \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta E / \Delta x. \quad (2.9)$$

Vor allem zwei Prozesse tragen zu diesem Energieverlust bei: das *elektronische Bremsen* und das *nukleare Bremsen*. Der erste Bremsprozeß ist für RBS der wichtigere und tritt hauptsächlich bei höheren Energien auf. Es handelt sich um die Streuung der einfallenden Teilchen an den Elektronenwolken der Targetatome. Dabei werden diese Atome angeregt oder ionisiert. Vielfache (Kleinwinkel-)Streuung an Targetatomkernen (Rutherford-Streuung) kennzeichnet den zweiten Prozeß; allerdings ist er für die üblicherweise verwendeten RBS-Projektile (Protonen, α -Teilchen, ...) oberhalb von $E = 1$ MeV/Nukleon zu vernachlässigen.

Das elektronische Bremsen bei höheren Energien wurde in den 30-er Jahren von Bethe und Bloch berechnet [Bet30], [Blo33]. Die nach ihnen benannte Bethe-Bloch-Gleichung gilt für elementare Targets:

$$-\frac{dE}{dx}(E) = N \frac{Z_P^2 Z_T e^4}{4\pi \epsilon_0^2 v^2 m_e} \left[\ln \frac{2m_e v^2}{\bar{I}} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right]. \quad (2.10)$$

Es sind hier Z_P die Kernladungszahl und v die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen, N die Atomdichte der Targetatome mit Kernladungszahl Z_T , sowie \bar{I} das mittlere Ionisationspotential der Elektronen, das man mit $\bar{I} = 11,5 \cdot Z_T$ (eV) abschätzen kann. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und m_e ist die Elektronenruhmase.

Bei den in RBS-Experimenten verwendeten Energien sind die Projektilgeschwindigkeiten so klein gegen c , daß die relativistischen Terme von Formel (2.10) vernachlässigt werden können. Für kleinere Energien weicht dE/dx von der Bethe-Bloch-Gleichung ab, da sie Wechselwirkungen des Projektils mit schwach gebundenen Elektronen und Stöße der Projektile an Atomkernen (nukleares Bremsen) nicht berücksichtigt. In diesem Bereich muß man experimentell bestimmte bzw. extrapolierte Werte verwenden, die in Tabellenwerken zusammengestellt sind (z.B. [Zie77]).

Der Bremsquerschnitt ϵ

Im obigen Abschnitt wurde gezeigt, daß der Energieverlust der Projektile auf ihrem Weg durch das Target von der Wechselwirkung mit den Atomen auf diesem Weg bewirkt wird. Der Energieverlust

$$\Delta E = (dE/dx)\Delta x \quad (2.11)$$

hängt also nur von der Anzahl der Atome (und deren spezifischem Bremsvermögen) ab, die das Projektil auf seinem Weg passiert.

Die Anzahl der Atome auf dem Weg des Projektils ist gegeben durch $n = AN\Delta x$. A bezeichnet dabei die vom Ionenstrahl bestrahlte Fläche auf der Probe, N die Atomdichte und Δx die Dicke der Probe. Bezogen auf die Fläche A erhält man die Oberflächendichte $N \cdot \Delta x$ des Targets.

Man kann nun den Energieverlust ΔE zur Oberflächendichte $N\Delta x$ proportional setzen und als Proportionalitätsfaktor den *Bremsquerschnitt* ϵ definieren:

$$\epsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{eV} \cdot \text{cm}^2}{\text{Atom}} \right) \quad (2.12)$$

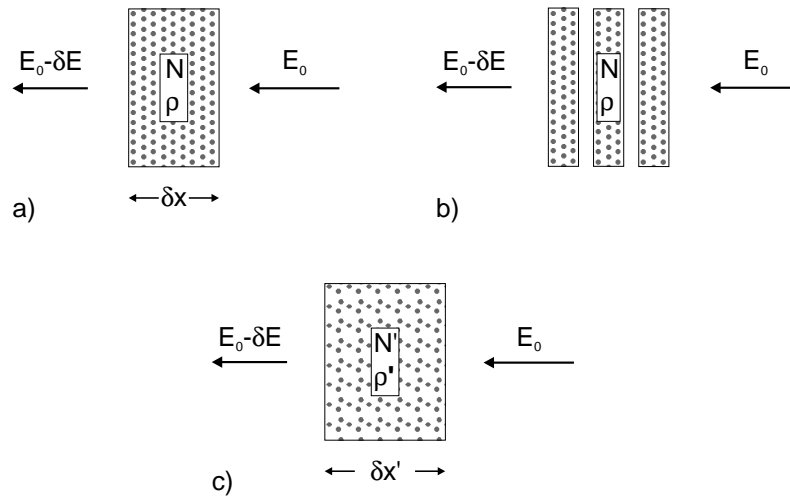


Abbildung 2.6: Drei unterschiedliche Proben desselben Materials mit unterschiedlicher Gesamt- aber gleicher Oberflächendichte. Der Energieverlust δE ist in allen drei Proben identisch, alle drei Proben erzeugen dasselbe RBS-Spektrum. N und N' sowie ρ und ρ' sind die je nach Probe unterschiedlichen Atomdichten bzw. spezifischen Dichten. Mit δx bzw. $\delta x'$ ist die Dicke der jeweiligen Probe bezeichnet.

Der Vorteil des Gebrauchs von ϵ zeigt sich anhand des in Abbildung (2.6) durchgeführten Gedankenexperiments: In Abb. (2.6a) ist die Probe ein dünner Film der Atomdichte N , der spezifischen Dichte ρ und der Dicke δx . Nach Durchqueren des Targets beträgt die Teilchenenergie statt ursprünglich E_0 nur noch $E_0 - \delta E$. Schneidet man die Probe in dünne Scheiben und schiebt diese auseinander (Abb.(2.6b)), so ist die Endenergie des mit E_0 einfallenden Teilchens wieder $E_0 - \delta E$, da im „Vakuum“ zwischen den Scheiben keine Energie verloren geht. Verteilt man nun den Leerraum wie in Abb.(2.6c) gleichmäßig über die ganze Probe, so bleibt der Energieverlust des Teilchens beim Durchqueren der Probe wieder δE ; nur die Atomdichte und spezifische Dichte ρ sind gesunken.

In der ursprünglichen Formel (2.11) müssen für den betrachteten Fall die Änderungen von N und ρ berücksichtigt werden: $\delta E = \left(\frac{dE}{dx}\right) \cdot \delta x = \left(\frac{dE}{dx}\right)' \cdot \delta x'$. Da nun aber die Anzahl der Atome unter der Probenoberfläche in allen Fällen gleich groß war und somit $N\delta x = N'\delta x'$ gilt kann man die Gleichungen für den Energieverlust auch umschreiben:

$$\delta E = \epsilon \cdot N\delta x \quad (2.13)$$

Dieser Ausdruck beschreibt den Energieverlust als Produkt der zwei physikalisch relevanten Größen: ϵ , dem spezifischen Energieverlust pro Atom und $N\delta x$, der Oberflächendichte (\equiv Anzahl der Atome pro Einheitsfläche). ϵ macht außerdem das Bremsvermögen unterschiedlicher Atomsorten vergleichbar.

Energieverlust in zusammengesetzten Proben

Um das Bremsvermögen von Substanzen zu bestimmen, die aus mehr als einer Atomsorte zusammengesetzt sind, geht man vom *Prinzip der Additivität der Bremsquerschnitte* aus, wie es 1905 von Bragg und Kleeman formuliert wurde [Bra05]. Entscheidend für dieses Modell ist die Annahme, daß die zum Energieverlust führende Wechselwirkung immer nur zwischen dem Projektil und einem Targetatom gleichzeitig stattfindet. Die *Bragg-Kleeman-Regel* besagt, daß der Bremsquerschnitt $\epsilon^{A_mB_n}$ eines Moleküls A_mB_n oder eines Stoffs mit der Zusammensetzung A_mB_n durch

$$\epsilon^{A_mB_n} = m\epsilon^A + n\epsilon^B \quad (2.14)$$

gegeben wird, wobei ϵ^A und ϵ^B die Bremsquerschnitte der atomaren Bestandteile A und B sind.

Wenn die Volumendichte der Moleküleinheiten A_mB_n in der zusammengesetzten Probe $N^{A_mB_n}$ ist, dann erhält man das spezifische Bremsvermögen zu

$$dE^{A_mB_n}/dx = N^{A_mB_n} \cdot \epsilon^{A_mB_n}. \quad (2.15)$$

Dieser Zusammenhang stimmt i.a. gut mit der Realität überein. Größere Abweichungen können allerdings in zusammengesetzten Proben auftreten, in denen ein Element vorkommt, das in elementarer Form als Gas vorliegt (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, ...). Das Bremsvermögen für verschiedene Projektil-Targetatom-Kombinationen ist im Tabellenwerk von J. Ziegler [Zie77] zusammengestellt. Dort findet man auch Näherungsformeln für das Bremsvermögen.

2.2.4 Straggling

Ein Teilchen, das sich durch Materie bewegt, verliert Energie durch viele einzelne Stoßprozesse. Die Anzahl und der Zeitpunkt dieser Stoßprozesse unterliegt statistischen Fluktuationen. Das bedeutet, daß Teilchen mit gleicher Ausgangsenergie nach dem Durchgang durch Materie der Dicke Δx verschiedene Endenergien haben. Ein vorher monoenergetischer Teilchenstrahl besteht nun aus Teilchen der Energie $E \pm \Delta E$, ist also energetisch aufgefächert. Man spricht vom *Energy Straggling*.

Diese „Verschmierung“ der Energie begrenzt die Tiefenauflösung, d.h. die Schichtdickenbestimmung, sowie die Massenauflösung. Da im Rahmen dieser Arbeit die exakte Bestimmung von Schichtdicken nicht notwendig war und sich die in den Proben vorhandenen Massen in ihren K-Faktoren deutlich unterschieden, ist das Energy Stragglings vernachlässigbar. Es wird an dieser Stelle daher nicht weiter darauf eingegangen, sondern auf einschlägige Literatur verwiesen [Chu78].

2.3 Interpretation von RBS-Spektren

Die vorhergehenden Abschnitte haben die physikalischen Konzepte vorgestellt, die notwendig sind, um das Entstehen eines RBS-Spektrums zu verstehen. Wie sich jedoch ein RBS-Spektrum dem Beobachter darstellt und wie man es interpretieren muß, soll im folgenden erläutert werden.

2.3.1 Das RBS-Spektrum

Führt man eine RBS-Messung durch, mißt man die Energie und Anzahl der zurückgestreuten Projektil-Ionen. Dafür verwendet man üblicherweise einen Silizium-Halbleiterdetektor. Seine Signale werden verstärkt und von einem Analog-Digital-Wandler (ADC) den Kanälen eines Vielkanalanalysators (MCA) zugeordnet. Dieser zählt die jedem Kanal zugeordneten Ereignisse. Signale des Energieintervalls $(E_i \dots E_i + \mathcal{E})$ werden dabei vom ADC dem Kanal Ch_i zugeordnet. Je höher die Teilchenenergie ist, desto größer ist die Kanalnummer. Mit \mathcal{E} bezeichnet man die Kanalbreite. Sie ist eine variable Größe und muß vor jedem Experiment durch eine Eichmessung bestimmt werden.

Man erhält ein Histogramm, das für jeden Kanal Ch_i eine Zählrate H_i aufweist: das RBS-Spektrum (siehe auch Abbildung 2.2). Aus den Energien, bei denen sich im Spektrum *Kanten* zeigen, kann man die Art der in der Probe vorhandenen Elemente bestimmen. Die *Höhe* der Kanten ist ein Maß für die Häufigkeit dieser Elemente und die *Breite* des Energieintervalls ΔE eines Peaks läßt Rückschlüsse auf die Dicke der Schicht zu, die diesen Peak verursacht. Ist ein Peak sehr breit, so bezeichnet man seine Oberfläche als *Plateau* (in Abbildung 2.2 liegt das Silizium-Plateau im Bereich der Kanäle 0 – 450).

2.3.2 Tiefenskala

Um aus dem Spektrum ein Tiefenprofil der Probe zu erstellen, muß man die Energie des gestreuten Teilchens E_1 zur Tiefe x des Streuortes in der Probe in Beziehung setzen. In Abbildung (2.7) stellt E_0 die Energie der einfallenden Teilchen dar, die Energie unmittelbar vor der Streuung in der Tiefe x ist E und die Energie des gestreuten Teilchens bei seinem Austritt aus der Probe ist E_1 . Wenn die Wege des einfallenden und gestreuten Teilchens mit der Normalen auf der Probenoberfläche in einer Ebene liegen, gilt für die Weglängen l_1 (Weg vom Eintritt in die Probe bis zur Streuung, *Hinweg*) und l_2 (Weg vom Streuort bis zum Austritt aus der Probe, *Rückweg*) folgender Zusammenhang:

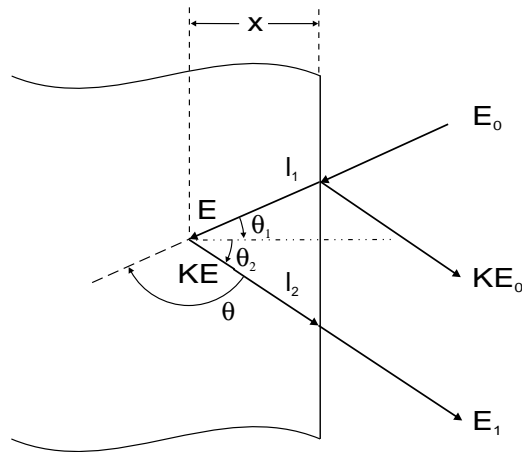


Abbildung 2.7: Energieverhältnisse bei Streuung in der Tiefe x . E_0 ist die Einfallenergie, KE_0 die Energie der an der Probenoberfläche gestreuten Ionen, E ist die Energie der einfallenden Ionen in der Tiefe x unmittelbar vor ihrer Streuung, KE die Energie derselben Teilchen unmittelbar nach ihrer Streuung. Im Detektor mißt man schließlich für diese Teilchen die Energie E_1 . Mit Θ_1 und Θ_2 wird der Einfalls- und Ausfallswinkel der Ionen bezüglich der Probenoberfläche bezeichnet.

$$l_1 = \frac{x}{\cos \Theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{dE/dx} \quad (2.16)$$

und

$$l_2 = \frac{x}{\cos \Theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx}. \quad (2.17)$$

Die negativen Vorzeichen vor den Integralen treten auf, weil $E < E_0$ und $E_1 < KE$. Die Differenz $E_0 - E$ ist also der Energieverlust des Teilchens auf dem Hinweg, $KE - E_1$ ist der Energieverlust auf dem Rückweg.

In beiden Integralen taucht die Energie E auf, d.h. die Energie, die das Teilchen unmittelbar **vor** der Streuung besitzt. Diese Energie ist nicht direkt zugänglich, da man sie nur unter Kenntnis der gesuchten Größe x direkt berechnen kann. Nimmt man den Wert dE/dx auf Hin- und Rückweg des Teilchens jeweils als konstant an, reduzieren sich die Gleichungen (2.16) und (2.17) zu

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \Theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{Hin} \quad (2.18)$$

und

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \Theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{Rück}. \quad (2.19)$$

Die Indizes „Hin“ und „Rück“ beziehen sich dabei auf die Werte von dE/dx entlang des Hin-/Rückwegs.

Definiert man nun die Differenz aus der Energie eines an der Probenoberfläche gestreuten Projektils (KE_0) und der Energie eines in der Tiefe x gestreuten Projektils (E_1) als ΔE , $\Delta E := KE_0 - E_1$, so ergibt sich für eine elementare Probe durch Umformen und Einsetzen der Gleichungen (2.18) und (2.19), sowie unter Verwendung von $N\epsilon$ statt dE/dx folgender Zusammenhang:

$$\Delta E = [\epsilon]Nx. \quad (2.20)$$

Die neu eingeführte Größe $[\epsilon]$ wird als *Bremsquerschnittfaktor* bezeichnet und ist die Abkürzung für

$$[\epsilon] = \left[K\epsilon_{Hin} \frac{1}{\cos \Theta_1} + \epsilon_{Rück} \frac{1}{\cos \Theta_2} \right]. \quad (2.21)$$

Die Konstanten ϵ_{Hin} und $\epsilon_{Rück}$ bezeichnen hier die in Gleichung 2.12 eingeführten Bremsquerschnitte. Durch Auflösen von Gleichung 2.20 nach x kann man unter Kenntnis von N , $[\epsilon]$ und der Energiebreite eines Peaks ΔE die Schichtdicke, die diesen Peak verursacht bestimmen.

In zusammengesetzten Proben hängt die Tiefe-Energie-Beziehung vom getroffenen Atom ab, denn das Bremsvermögen ist energieabhängig und die Energieänderung des Projektils hängt von der Masse des Targetatoms ab. Für jedes Element wird daher eine eigene Beziehung berechnet. Im Falle einer Probe der Zusammensetzung $A_m B_n$ benutzt man für N die molekulare Dichte N^{AB} (*Moleküle/cm³*). Außerdem werden für K und $\epsilon_{Rück}$ die zum jeweiligen Streuatom A oder B gehörigen Werte eingesetzt. Für Element A erhält man somit folgende Zusammenhänge:

$$\Delta E_A = [\epsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (2.22)$$

$$[\epsilon]_A^{AB} = \left[K_A \epsilon_{Hin}^{AB} \frac{1}{\cos \Theta_1} + \epsilon_{Rück,A}^{AB} \frac{1}{\cos \Theta_2} \right] \quad (2.23)$$

Der untere Index bezieht sich in diesen Gleichungen auf das streuende Element, der obere steht für das die Abbremsung bewirkende Material. Die Gleichungen für Element B findet man in äquivalenter Weise. Auch eine Verallgemeinerung auf Proben, die aus mehr als zwei Elementen bestehen, läuft nach demselben Schema ab.

Obwohl der Bremsquerschnitt-Faktor energieabhängige Parameter beinhaltet und genaugenommen eine exakte Tiefen-Energie-Beziehung nur durch (numerische) Integration der Gleichungen (2.16) und (2.17) zu erhalten wäre, genügt oft die Berechnung nach Gleichung (2.20) mit konstantem dE/dx . So kann man zur Berechnung des Bremsquerschnittfaktors für dünne Filme oder oberflächennahe Regionen der Probe die sog. *Oberflächennäherung* benutzen. In diesem Fall wird ϵ_{Hin} bei der Energie E_0 und $\epsilon_{Rück}$ bei der Energie $K \cdot E_0$ berechnet. Den so gefundenen Bremsquerschnittfaktor schreibt man gewöhnlich als $[\epsilon_0]$. Bei einem anderen Verfahren benutzt man zur Berechnung von $[\epsilon]$ den dE/dx -Wert an der Stelle der mittleren Teilchenenergie in der Probe (*Mittelenergie-Näherung*).

2.3.3 Zählraten und Stöchiometrie

Die ein RBS-Spektrum kennzeichnenden Größen sind die Zählraten H_i in jedem Kanal Ch_i , d.h. im Energieintervall $(E_i \dots E_i + \mathcal{E})$. Man kann diese Zählrate für eine elementare Probe unter Verwendung von Gleichung (2.6) herleiten:

$$H_i = \frac{1}{\cos \Theta_1} \frac{dI}{d\Omega} \Omega t = \frac{1}{\cos \Theta_1} \frac{Q}{z} \sigma(E_i) \Omega N \tau_i \quad (2.24)$$

Hier ist $I_0 t$ durch Q/z (I_0 ist die Anzahl der pro Zeiteinheit einfallenden Teilchen, t die Dauer der Bestrahlung, Q ist die Gesamtladung der eingestrahlenen Ionen, z die Ladung eines einzelnen Projektil-Ions) ersetzt worden, $\sigma(E_i)$ steht für $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_i}$, N ist die Dichte der Targetatome im bestrahlten Volumen, E_i die zu H_i gehörende Energie und τ_i die zum Energieintervall $(E_i \dots E_i + \mathcal{E})$ gehörende Schichtdicke. Das Produkt $N \cdot \tau_i$ entspricht damit der Flächendichte S/A in Gleichung (2.6). Die Schichtdicke τ_i läßt sich über die Tiefenskala berechnen und der Faktor $\frac{1}{\cos \Theta_1}$ trägt dem verlängerten Weg der Teilchen auf dem Weg in die Probe bei nicht senkrechtem Einfall Rechnung. Es sei noch erwähnt, daß sich die Anzahl der aus tieferen Schichten rückgestreuten Teilchen i.a. erhöht, weil für abnehmende Energien der Streuwirkungsquerschnitt ansteigt (dies ist z.B. in Abbildung 2.2 am Br-Peak gut zu erkennen).

Eine wichtige Größe für die Stöchiometriebestimmung ist die Oberflächenpeakhöhe (=Anzahl der in der Oberflächenschicht rückgestreuten Teilchen), H_0 . Mit Hilfe der in Abschnitt 2.3.2 hergeleiteten Oberflächennäherung erhält man für das Energieintervall $(KE_0 \dots KE_0 - \mathcal{E})$ folgenden Zusammenhang (\mathcal{E} ist die Energiebreite eines Kanals und τ_0 die Dicke der Oberflächenschicht; alle in dieser Schicht gestreuten Ionen werden einem Kanal zugeordnet):

$$\mathcal{E} = [\epsilon_0] \cdot N \tau_0 \quad \Rightarrow \quad \tau_0 = \frac{\mathcal{E}}{[\epsilon_0] \cdot N} \quad (2.25)$$

Daraus resultiert für H_0 (aus Gl.(2.24)):

$$H_0 = \frac{\sigma(KE_0) \Omega Q \mathcal{E}}{z [\epsilon_0] \cos \Theta_1} \quad (2.26)$$

Diese Überlegungen gelten nur für elementare Proben. Im Falle zusammengesetzter Proben gilt die Additivität der Zählraten. Nimmt man also eine Probe der Zusammensetzung $A_m B_n$ an, so besteht das RBS-Spektrum aus der Überlagerung der Signale von Element A und Element B. Die Lage der Signale auf der Energieskala und ihre Kanten werden dabei durch die K -Faktoren festgelegt. Sei $H_A(E_1)$ die Zählrate für Element A bei der Energie E_1 und $H_B(E_1)$ diejenige für Element B bei der Energie E_1 , so gilt für die Gesamtzählrate $H(E_1)$

$$H(E_1) = H_A(E_1) + H_B(E_1) \quad (2.27)$$

Für die Stöchiometriebestimmung mit Hilfe der Oberflächenpeakhöhe schreibt man zunächst Gleichung (2.26) für jedes Element einzeln:

$$H_{A,0} = \frac{\sigma_A(E_0) \Omega Q N_A^{AB} \tau_{A,0}}{z \cos \Theta_1} \quad (2.28)$$

$H_{B,0}$ wird analog gebildet. Mit N_A^{AB} ist hier die Anzahl der Atome A im Einheitsvolumen der Substanz AB bezeichnet. $\tau_{A,0}$ bzw. $\tau_{B,0}$ sind die zum Energieintervall

$(K_A E_0 \dots K_A E_0 - \mathcal{E})$ bzw. $(K_B E_0 \dots K_B E_0 - \mathcal{E})$ gehörenden Oberflächenschichtdicken, die für die Elemente A und B verschieden sein können.

Benutzt man noch die Zusammenhänge:

$$[\epsilon_0]_A^{AB} N^{AB} \tau_{A,0} = \mathcal{E} = [\epsilon]_B^{AB} N^{AB} \tau_{B,0} \quad (2.29)$$

und

$$N_A^{AB} = m N^{AB} \quad , \quad N_B^{AB} = n N^{AB} \quad (2.30)$$

so erhält man für $H_{A,0}$ und $H_{B,0}$ die Gleichungen:

$$H_{A,0} = \frac{\sigma_A(E_0) \Omega Q m \mathcal{E}}{z [\epsilon_0]_A^{AB} \cos \Theta_1} \quad (2.31)$$

$$H_{B,0} = \frac{\sigma_B(E_0) \Omega Q n \mathcal{E}}{z [\epsilon_0]_B^{AB} \cos \Theta_1} \quad (2.32)$$

mit $[\epsilon]_A^{AB}$ und $[\epsilon]_B^{AB}$ als Bremsquerschnitts-Faktoren der zusammengesetzten Probe in Oberflächennäherung (wie in Gl.(2.21) definiert).

Daraus läßt sich das stöchiometrische Verhältnis folgendermaßen berechnen:

$$\frac{m}{n} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{H_{A,0}^{AB}}{H_{B,0}^{AB}} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{[\epsilon_0]_A^{AB}}{[\epsilon_0]_B^{AB}}, \quad (2.33)$$

wobei sich der Ausdruck für $[\epsilon_0]_A^{AB}$ unter Zuhilfenahme der Bragg-Kleeman-Regel (Gl.(2.14)) und Gleichung (2.23) berechnen läßt:

$$[\epsilon_0]_A^{AB} = m \left[\frac{K_A \epsilon^A(E_0)}{\cos \Theta_1} + \frac{\epsilon^A(K_A E_0)}{\cos \Theta_2} \right] + n \left[\frac{K_A \epsilon^B(E_0)}{\cos \Theta_1} + \frac{\epsilon^B(K_A E_0)}{\cos \Theta_2} \right]. \quad (2.34)$$

Den Ausdruck für $[\epsilon_0]_B^{AB}$ erhält man in analoger Weise, indem man A mit B, sowie m mit n vertauscht.

Das Verhältnis $[\epsilon_0]_A^{AB}/[\epsilon_0]_B^{AB}$ enthält das gesuchte Verhältnis m/n . Da die Werte des $[\epsilon_0]$ -Verhältnisses selten stark von 1 abweichen, kann man das m/n -Verhältnis iterativ berechnen. Hierzu sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [HIA95a].

2.3.4 Computergestützte Analyse von RBS-Spektren

Eine Auswertung von RBS-Spektren „zu Fuß“ mit den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methoden erweist sich als mühsam und ist bereits bei mäßig komplizierten Probenzusammensetzungen nicht mehr zufriedenstellend zu lösen, insbesondere bei Stöchiometriebestimmungen mit sich überlagernden Signalen. Es wurden daher Algorithmen entwickelt, mit deren Hilfe die Analyse der Spektren relativ einfach durchgeführt werden kann oder sogar automatisch erfolgt (je nach Komplexität der Proben). Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Programm (SIMU) verwendet, das an der Universität Lyon von Jaffrezic [Jaf97] geschrieben wurde. Es arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Das Programm simuliert RBS-Spektren anhand der

ihm vorgegebenen Daten. Hierzu zählen Experimentalparameter (Streuwinkel Θ , Detektorraumwinkel Ω , eingestrahlte Ladung Q , Einstrahlenergie E_0 , Energie-Kanal-Umrechnung des MCA's, Energieauflösung des Detektors, ...), sowie die vermutete Zusammensetzung der Probe (sie wird beschrieben als System einer oder mehrerer Schichten unterschiedlicher Dicke mit jeweils konstanter Zusammensetzung).

Zur Auswertung eines RBS-Spektrums vergleicht man es mit dem von SIMU simulierten Spektrum und verändert die Zusammensetzung der Simulation solange, bis eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Simulations-Spektrum und RBS-Spektrum erreicht ist.

Funktion der Simulationsalgorithmen

Die Programme berechnen zunächst Polynome für den Energieverlust $dE/dx(E)$ anhand tabellierter Werte und unter Verwendung der Bragg-Kleeman-Regel. Anschließend zerlegt es die vorgegebenen Schichten der Probe in viele sehr dünne Unterschichten, innerhalb derer der Energieverlust als konstant betrachtet wird. Zu jedem Element jeder dieser Unterschichten wird nun ein Teil-Spektrum erstellt. D.h. es wird erst berechnet, welche Energie ein an der Vorder- bzw. Rückseite von Schicht i – bestehend aus Element X – gestreutes Teilchen hat; anschließend ermittelt das Programm unter Berücksichtigung der eingestrahlten Ladung die Anzahl der Streueignisse in dieser Schicht und verteilt sie in sinnvoller Weise über die Schicht. Zuletzt ordnet ein simulierter MCA die Zählereignisse dieser vielen Teil-Spektren den einzelnen Kanälen zu. Aus dieser Überlagerung der Teil-Spektren ergibt sich schließlich ein Gesamtspektrum, das noch mit der Energieauflösung des Detektors gefaltet werden kann.

Probleme bei der Computeranalyse

Die Verwendung von Computerprogrammen zur Analyse der RBS-Spektren garantiert nicht ohne weiteres aussagekräftige Ergebnisse. Um die Qualität der Ergebnisse genauer beurteilen zu können (insbesondere bei komplizierten Probenzusammensetzungen) muß man die möglichen Fehlerquellen kennen:

Das in dieser Diplomarbeit verwendete Programm SIMU berücksichtigt nicht alle physikalisch relevanten Prozesse, die zur Entstehung des Spektrums beitragen. Daher ist ein simuliertes Spektrum von vornherein nicht „vollständig“, was sich jedoch relativ selten bemerkbar macht. So werden Gitterführungseffekte („Channeling“) ebensowenig in die Simulation miteinbezogen wie „Abschirm“-Effekte oder nukleares Bremsen beim Bremsquerschnitt. Außerdem gehen die Programme von der Gültigkeit der Bragg-Kleeman-Regel aus, die jedoch Bindungseffekte in zusammengesetzten Proben nicht berücksichtigt. Eine große Ungenauigkeit stellt auch die Berechnung der $dE/dx(E)$ -Werte aus tabellierten Werten dar. Für in der Natur gasförmig vorliegende Elemente wie z.B. Stickstoff stimmen die tabellierten Werte nicht sehr gut mit den Werten für dieselben Elemente überein, wenn diese in der festen Phase in Verbindungen vorkommen, siehe auch Abschnitt 2.2.3.

Ein ebenfalls unberücksichtigter Effekt ist die sogenannte „*Vielfachstreuung*“ (MS, für engl.: „Multiple Scattering“). Es handelt sich hierbei um die Erhöhung der Zählrate v.a. im niederenergetischen Bereich durch Teilchen, die zwei oder mehr Streuun-

gen (nicht Kleinwinkelstreuungen) erlitten haben, bevor sie im Detektor registriert werden (siehe Abbildung (2.8)). Die gemessene Energie ist dabei wesentlich niedriger als die Energie, die der Tiefe des ersten und der folgenden Streuorte zuzuordnen ist. SIMU vernachlässigt diesen Effekt jedoch vollständig und geht davon aus, daß jedes detektierte Teilchen genau einmal gestreut wurde. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Effekt hängt von der mittleren freien Weglänge des Teilchens in der Probe ab; deshalb tritt er mit zunehmender Eindringtiefe zunehmend häufig auf. Da es keine analytischen Korrekturformeln für diese Störung gibt, kann man ihr nur durch empirisch erstellte Korrekturfaktoren zu Leibe rücken [Moo80].

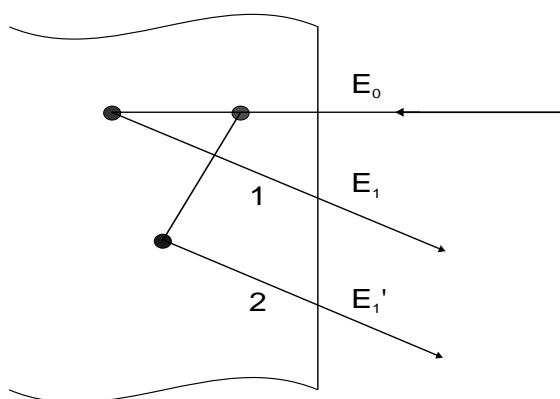


Abbildung 2.8: Veranschaulichung eines Multiple Scattering Prozesses

Neben dem MS tragen noch andere nicht simulierte Faktoren zu den – im Vergleich zu simulierten Spektren – überhöhten Zählraten im RBS-Spektrum bei niedrigen Energien, dem sog. Low Energy Tail (LET), bei. Dazu gehören u.a. die oft nur näherungsweise bekannten Bremsquerschnitte, die Energieunschärfe des Teilchenstrahls und die Streuung von Projektilteilchen an den Kollimatorschlitz für die Strahlfokussierung mit entsprechendem Energieverlust [Var86].

Weiterhin müssen die simulierten Spektren mit Vorsicht betrachtet werden, da sie nicht unbedingt eindeutig sind, d.h. unterschiedliche theoretische Probenzusammensetzungen können dasselbe Simulations-Spektrum erzeugen. Welche von mehreren „passenden“ Zusammensetzungen der Probe am ehesten entspricht kann dann nur durch Experimente mit anderen Parametern (z.B. E_0 , Θ , etc.) entschieden werden [Rau87].

Zuletzt muß darauf hingewiesen werden, daß für richtige Simulationsergebnisse sämtliche Experimentalparameter, die in die Simulation eingehen, genau bekannt sein müssen, oder durch Eichmessungen zu bestimmen sind. Dazu gehört eine gute Energie-Kanal-Eichung (für eine präzise Tiefenskala). Da die Messung der aufgebrauchten Ladung Q oft nicht sehr genau ist, sollte sie durch Eichmessungen kontrolliert werden; Q geht in die simulierte Zählrate jedes Kanals ein, so daß die Verwendung eines falschen Q -Werts zu völlig falschen Stöchiometrien führen kann.

3 Versuchsanordnung

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden im Rahmen eines ERASMUS-Aufenthaltes von März bis Juli 1997 am „Institut de Physique Nucléaire“ der Université Claude Bernard, Lyon durchgeführt. Hierzu stand ein 8 MeV van-de-Graaff-Beschleuniger zur Verfügung. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

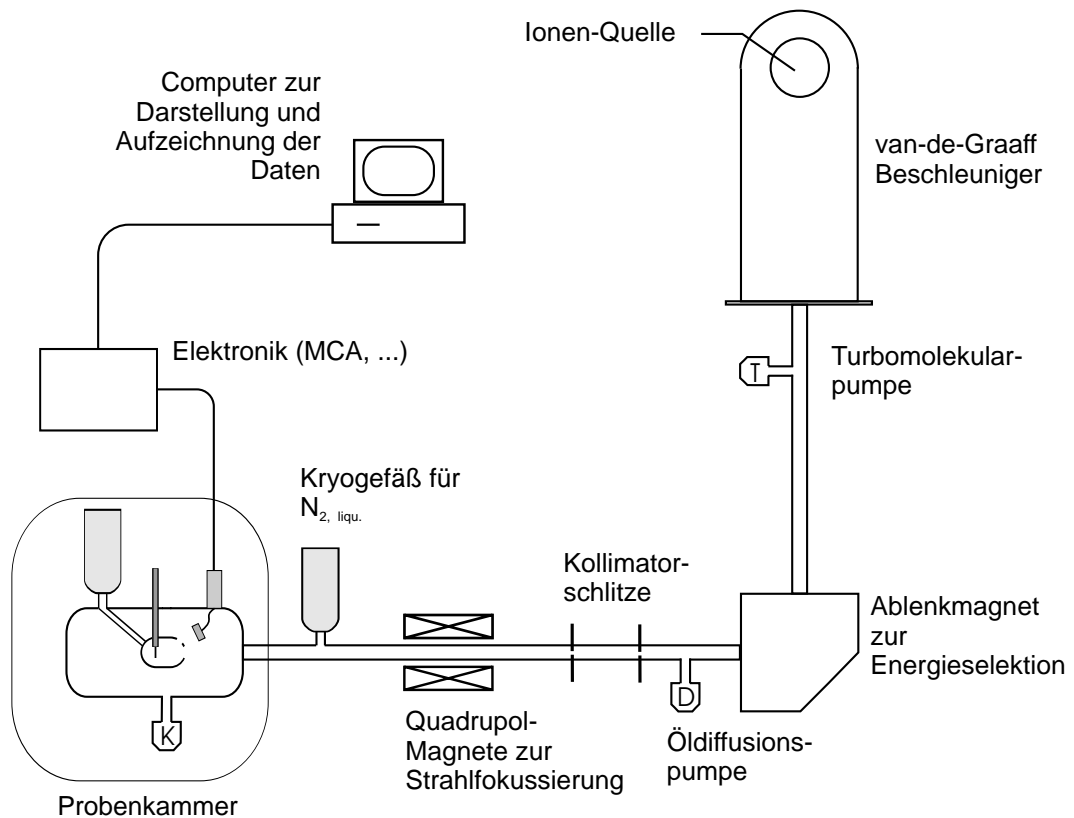
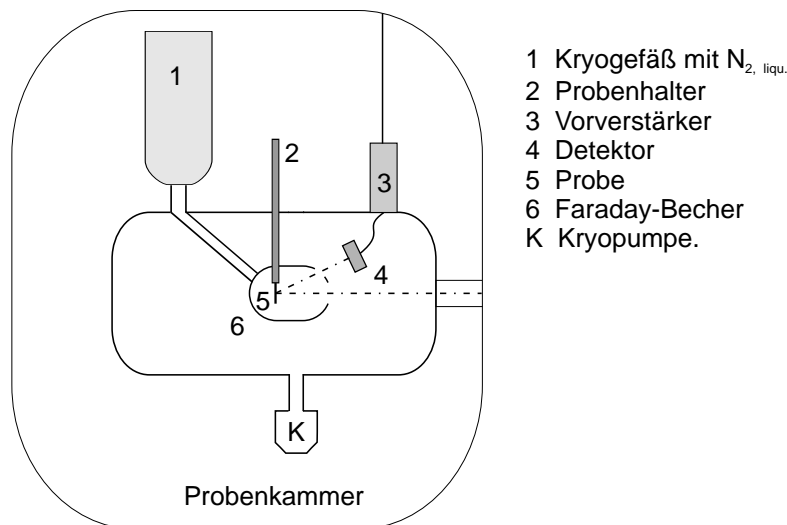


Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau



- 1 Kryogefäß mit N_2 , liqu.
- 2 Probenhalter
- 3 Vorverstärker
- 4 Detektor
- 5 Probe
- 6 Faraday-Becher
- K Kryopumpe.

Abbildung 3.2: Die Probenkammer

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden vom senkrecht stehenden van-de-Graaff-Beschleuniger zunächst beschleunigt. Ein Ablenkmagnet lenkt die Ionen in das waagerechte Strahlrohr um und sorgt gleichzeitig für eine Energieselektion, die einen quasi-monoenergetischen Ionenstrahl entstehen läßt. Der Strahlstrom beträgt in der Regel $25 - 30 \text{ nA}$. Durch Kollimatorschlitze und Quadrupolmagnete wird dieser Ionenstrahl auf die Probe in der Probenkammer fokussiert – von dort unter $\Theta = 172^\circ$ zurückgestreute Teilchen werden von einem Silizium-Halbleiterdetektor registriert, dessen Signale anschließend verstärkt und von einer Elektronik verarbeitet (MCA, etc.) werden. Die so bearbeiteten Daten werden in einen Computer gespeist, der die Speicherung und die Darstellung der Spektren auf einem Bildschirm ermöglicht. Damit möglichst viele Projektil-Ionen von der Ionenquelle bis zum Ziel gelangen, wird das Strahlrohr durch mehrere Vakuumpumpen bis auf einen Restdruck von ca. $(3 - 4) \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ evakuiert. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zwischen Projektil-Ionen und Restgas im Strahlrohr stark verringert. In der eigentlichen Probenkammer wird mittels einer Kryopumpe sogar ein Druck von nur $(3 - 4) \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ erreicht. Um zusätzlich Verunreinigungen der Probenoberfläche vor allem durch Kohlenstoff aus Öldämpfen der Diffusionspumpen oder durch Adsorption von Restgasen zu vermeiden, sind zwei Kühlfallen vorhanden: Die erste umschließt das Strahlrohr unmittelbar vor der Probenkammer und kann mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Die zweite kühlt in der Probenkammer (siehe Abbildung 3.2) den Faradayschen Becher, in dem die Probe angebracht ist, auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff und verbessert dadurch außerdem das Vakuum in unmittelbarer Probenumgebung.

Der Faradaysche Becher wird auf eine Spannung von -50 V gelegt, um aus der Probe herausgeschlagene Sekundärelektronen wieder auf diese zurückzulenken und so eine zuverlässige Ladungsintegration durchführen zu können. Die präzise Messung der auf die Probe geschossenen Ladung (und damit der Anzahl der Projektil-Ionen), sowie das Design des Faradayschen Bechers sind äußerst diffizil [HIA95b].

Der Silizium-Halbleiterdetektor weist eine Energieauflösung von $\Delta E = 15 \text{ keV}$ auf und deckt einen Raumwinkel von 12 msr ab. Es wird immer in der sogenannten IBM-Geometrie gemessen, in der einfallender Strahl, gestreuter Strahl und die Normale auf der Probenoberfläche in einer Ebene liegen.

Die zu messende Probe wird auf einem Probenhalter (siehe Abbildung 3.3) befestigt, der bis zu drei Proben aufnehmen kann. Er wird von außen in die Probenkammer eingebracht und ist über eine Rasterung so justierbar, daß die jeweils zu messende Probe vom Ionenstrahl getroffen wird. Außerdem ist er mit einem Quarzplättchen bestückt, das vor Beginn der Messungen in den Strahl gehalten und bei der Justierung des Strahls benötigt wird (der Auftreffpunkt des Strahls erzeugt ein blaues Glimmen, das durch ein Sichtfenster an der Probenkammer beobachtet werden kann; der Strahl wird so lange positioniert, bis er das Plättchen genau im Zentrum trifft). Der Probenhalter ist drehbar gelagert, so daß Messungen unter verschiedenen Einfallswinkeln (Θ_1) durchgeführt werden können. An seinem aus der Probenkammer ragenden Ende wird ein Kabel befestigt, das mit einem Ladungsintegrator verbunden ist.

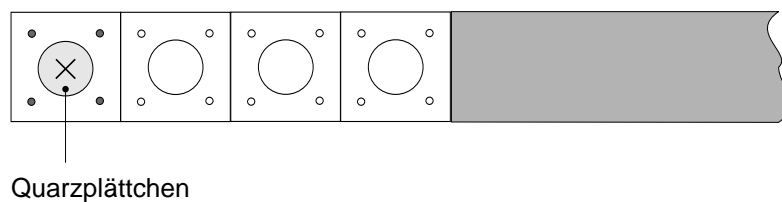


Abbildung 3.3: Der Probenhalter – ganz links ist das zur Strahljustierung notwendige Quarzplättchen angeschraubt, daneben bietet sich Platz für 3 weitere Proben; der Durchmesser der Mittellöcher beträgt ca. 1 cm.

4 Messungen

4.1 Einleitung

4.1.1 Herstellung der Keramikproben

Wie bereits in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, sind die hier untersuchten neuartigen Hochleistungskeramiken „SiBN₃C“ und Si₃B₃N₇ aus amorphen anorganischen Netzwerken aufgebaut und zeichnen sich durch eine ungewöhnlich hohe Resistenz gegen Kristallisation aus – die Bezeichnung SiBN₃C steht oben in Anführungszeichen, da diese Summenformel nur näherungsweise gilt. Aus chemischen Analysen (siehe auch Kapitel 5) ergibt sich als Summenformel SiBN_{2,35}C_{0,78} [Man97]; im Text wird weiterhin die Bezeichnung SiBN₃C für die Keramik benutzt. Die Herstellung dieser Keramiken unterscheidet sich stark von derjenigen herkömmlicher Keramiken: Werden diese durch Mischung der meist pulverförmigen Ausgangsstoffe und anschließende Pyrolyse hergestellt, so beschreitet man im Falle der „neuartigen“ Keramiken einen Weg, der an Verfahren aus der organischen Chemie erinnert. Die Elemente, aus denen die Keramik besteht, werden in einem polymerisationsfähigen Trägermolekül vorgegeben. Über die Polymerisation solcher Moleküle mit anschließender Pyrolyse erhält man als Endprodukt je nach Gasumgebung die gewünschte Keramik, d.h. unter Inertgasatmosphäre SiBN₃C und unter Ammoniakatmosphäre Si₃B₃N₇. Die Vorteile des Verfahrens sind offenkundig, hängen doch die Materialeigenschaften der „herkömmlichen“ Keramiken sehr stark von Reinheit und definierter Morphologie der Ausgangspulver ab. Die Herstellungsweise der hier untersuchten Keramiken umgeht diese schwer kontrollierbaren Parameter, da die Trägermoleküle mit ihren Liganden gezielt angefertigt und durch Destillation gut gereinigt werden können und die Durchmischung der Edukt-Flüssigkeit ebenfalls keine Probleme bereitet. Allerdings erfordert die hohe Reaktivität der Edukte und der Zwischenprodukte mit Sauerstoff und Feuchtigkeit, daß der komplette Syntheseweg unter einer Schutzgasatmosphäre stattfinden muß.

Im Augenblick können die Synthesen im 10g-Maßstab für SiBN₃C und im 500mg-Maßstab für Si₃B₃N₇ durchgeführt werden. Das Endprodukt, d.h. die fertige Keramik fällt schließlich als spröder, großporiger Schaum oder als Pulver an, das im Falle von SiBN₃C schwarzglänzend und im Falle von Si₃B₃N₇ weiß ist [SFB97a]. Die Struktur dieser Keramiken wird im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 408 (SFB 408) „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ untersucht. Da für einige physikalische Untersuchungen im Rahmen des SFB (z.B. Photoelektronenspektroskopie (PES) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)) weder „Schaum“ noch das Pulver geeignet sind und sich das Pulver auch nicht zu Preßlingen verarbeiten läßt, wurden für diese Untersuchungen Probenchargen mit einem leicht abgewandelten Syntheschema erzeugt: Das Polymer wird hierbei unter Schutzgasatmosphäre

vorpyrolysiert, anschließend gemahlen, gepreßt und endpyrolysiert. Man erhält so relativ kompakte Formkörper, von denen sich durch Kratzen recht einfach pulveriges Material ablöst. Sie eignen sich gut für RBS-Messungen und beeinträchtigen auch das Hochvakuum im Strahlrohr nicht.

4.1.2 Motivation

Die oben beschriebene Keramik SiBN_3C gehört mit ihren herausragenden Eigenschaften (Temperaturresistenz gegen Kristallisation bis ca. 1900°C) zu den Materialien, die in näherer Zukunft größte Bedeutung in der Technik erlangen könnten. Allerdings ist es nicht einfach, quantitative Analysen der dargestellten Substanz durchzuführen. Sie verknüpft extreme thermische Belastbarkeit mit hoher chemischer Resistenz; daher ist es äußerst schwierig, die Substanz für eine Analyse aufzuschließen.

Für eine Vollanalyse ihrer Bestandteile werden mehrere verschiedene Methoden benötigt, da beim Aufschluß zugesetzte Elemente nicht mehr quantitativ bestimmt werden können; diese Methoden zerstören überdies allesamt das Probenmaterial. Da die Analysenergebnisse verschiedener Labors teilweise erheblich voneinander abweichen, lag es nahe, andere Analysemethoden in Betracht zu ziehen. Die RBS bietet für die Analyse der Keramiken gute Voraussetzungen:

- Mit RBS können die Konzentrationen aller in der Probe vorhandenen Elemente gleichzeitig quantitativ mit guter Genauigkeit bestimmt werden.
- Die Spektren beinhalten die Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Tiefe.
- Die Messungen sind einfach durchzuführen und dauern nicht sehr lange (ca. 20 Minuten pro Spektrum), da auf ein aufwendiges Aufschließen der Probe verzichtet werden kann.
- Die Bestimmung der Stöchiometrie mit RBS ist zerstörungsfrei; das erlaubt die uneingeschränkte Weiterverwendung der analysierten Probestücke für weitere Untersuchungen.

Im Rahmen des SFB werden zur Strukturaufklärung von SiBN_3C u.a. auch oberflächensensitive Untersuchungsmethoden eingesetzt (z.B. Gestörte Winkelkorrelation (PAC), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), PES und XAS). Mit den chemischen Analysemethoden kann nur die Volumenstöchiometrie untersucht werden. Mögliche Unterschiede der Zusammensetzung (und damit auch der Struktur) zwischen Volumen und der für die genannten Untersuchungsmethoden relevanten Oberflächenschicht bleiben unberücksichtigt, obwohl sie für die Aussagekraft der gewonnenen Strukturdaten von Bedeutung sind.

Ziel dieser Arbeit war es daher, zu untersuchen, ob und wie sich die Stöchiometrie (und damit auch die Struktur) der Keramik in Abhängigkeit von der Tiefe ändert. Die für das Volumen gewonnenen Daten sollten mit den durch chemische Analysen gewonnenen Daten verglichen werden, um zu untersuchen, inwieweit RBS-Analysen eine Alternative zu den chemischen Analysemethoden an diesen Substanzen darstellen könnten. Außerdem sollte ausgehend von der Oxidationsbeständigkeit von

SiBN₃C bei hohen Temperaturen untersucht werden, wie sich die Stöchiometrie der Keramik durch die Einwirkung hoher Temperaturen bei Atmosphärenumgebung in Abhängigkeit von der Tiefe verändert.

Dazu wurden die zu untersuchenden Proben jeweils zweimal mit unterschiedlichen Energiebereichen des MCA's gemessen: In der ersten Messung wurde ein großes Energiefenster gewählt, um die Art und Menge aller in der Probe befindlicher Elemente zu bestimmen (es sind Verunreinigungen aus Eisen aus dem Mahlprozeß nach dem Vorpyrolisieren in der Keramik zu finden). In der zweiten Messung wurde die obere Schranke des Energiefensters herabgesetzt und zwar auf Energien knapp oberhalb der Si-Kante im Spektrum, d.h. $K_{Si}E_0$. Dadurch verkleinerte sich auch die Kanalbreite \mathcal{E} und die Tiefenauflösung stieg.

4.1.3 Keramikproben und Meßserien

In dieser Arbeit werden Messungen an 3 Probenstücken vorgestellt. Es handelt sich dabei um zwei SiBN₃C-Proben aus unterschiedlichen Synthese-Chargen, sowie um eine Si₃B₃N₇-Probe. Eine der SiBN₃C-Proben wurde nach der ersten Messung bei 1500°C für 48 Stunden an Luft getempert, um den Einfluß hoher Temperaturen auf die Zusammensetzung der Oberflächenschichten zu untersuchen. Die Temperparameter wurden dabei nach einer Literaturvorgabe gewählt [Bal97], um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Die Proben werden im Text gemäß Tabelle 4.1 bezeichnet.

Probe	Bezeichnung Messung 1	Bezeichnung Messung 2
SiBN ₃ C – Nr.1	NOIR-1a	NOIR-1b
SiBN ₃ C – Nr.1, getempert	NOIR-1ta	NOIR-1tb
SiBN ₃ C – Nr.2	NOIR-2a	NOIR-2b
Si ₃ B ₃ N ₇	BLANC	

Tabelle 4.1: Probenbezeichnungen

Neben diesen Proben, die analysiert werden sollten, wurden bei jeder Änderung der Energiefenster die RBS-Spektren dreier Eichproben aufgenommen. Es handelte sich dabei um je eine Probe aus reinem Silizium, eine reine Kohlenstoffprobe und eine Probe, bei der eine dünne Al₂O₃-Schicht auf ein Kohlenstoffsubstrat gedampft worden war. Die Meßserie NOIR-1ta, NOIR-2a und BLANC, sowie die Meßserie NOIR-1tb und NOIR-2b wurden jeweils unter denselben Eichbedingungen durchgeführt. Die Zuordnung der Eichmessungen zu den Meßserien kann aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Eichserie	Gültigkeit für Meßserie
A	NOIR-1a
B	NOIR-1b
C	NOIR-1ta, NOIR-2a, BLANC
D	NOIR-1tb, NOIR-2b

Tabelle 4.2: Zuordnung der Eichserien zu den Proben

4.2 Die computergestützte Auswertung

4.2.1 Experimentelle Parameter

Nach der Datenaufnahme im Experiment wurden die Spektren mit Hilfe des Simulationsprogramms SIMU, wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, ausgewertet. Um die Simulation starten zu können, muß man dem Programm die experimentellen Parameter mitteilen. Benötigt werden

- die Einschußenergie E_0 (hier: $E_0 = 2000$ keV)
- die Art der Projektile (hier: ${}^4\text{He}^{2+}$)
- der Streuwinkel Θ und die Streugeometrie (es wurde unter $\Theta = 172^\circ$ in der sogenannten IBM-Geometrie gemessen, d.h. einfallender und rückgestreuter Strahl liegen in einer Ebene mit der Normalen auf die Probenoberfläche)
- die Energieauflösung des Detektors (hier: FWHM = 15 keV)
- der Zusammenhang zwischen Energie und Kanalnummer (Kanal = F(E) als Polynom 2. Grades)
- der Detektorraumwinkel Ω und die eingestrahlte Ladung; beide Größen zusammengefaßt als Normierungsfaktor

Die beiden letztgenannten Parameter, der Energie-Kanal-Zusammenhang und der Normierungsfaktor, müssen bei jeder Veränderung des Energiefensters aus Eichmessungen neu bestimmt werden.

Die Energie-Kanal-Eichung

Aus den Eichspektren bestimmt man die Kanalnummer, bei der die Oberflächenkanten der Eichelemente liegen (die zugehörigen Energien sind dann $K_{Si}E_0$, $K_{Al}E_0$, ...). Für die 4 Eichmessungen ergaben sich folgende Werte:

Element	KE_0 [keV]	Kanal bei Eichserie			
		A	B	C	D
Si	1129,72	631	824	572	884
Al	1103,24	617	805	561	864
O	722,97	382	501	362	558
C	503,46	252	332	251	381

Tabelle 4.3: Zusammenhang von Oberflächenrückstreu-Energie und Kanalnummer bei den 4 Eichmessungen

An diese Werten kann nun für jede Eichmessung die Funktion $Kanal = a_0 + a_1 \cdot E + a_2 \cdot E^2$ angeglichen werden. Für die Koeffizienten erhält man:

Eichserie	a_0	a_1	a_2 ($\times 10^{-5}$)
A	-34,9219	0,5530	3,3280
B	-41,9332	0,7224	3,9930
C	-17,8664	0,5380	-1,3200
D	-27,906	0,8157	-0,7055

Tabelle 4.4: Koeffizienten für Energie-Kanal-Umrechnungsfunktion. Die Einheit von a_1 ist $(\text{keV})^{-1}$, die von a_2 ist $(\text{keV})^{-2}$.

Der Normierungsfaktor

Den Normierungsfaktor (NF) gewinnt man, indem man das RBS-Spektrum für die Eichproben, deren Zusammensetzung genau bekannt ist, mit Hilfe von SIMU simuliert und den NF solange variiert, bis sich simuliertes und gemessenes Spektrum hinreichend gut überlagern. Da in den NF die auf das Target gestrahlte Ladung Q multiplikativ eingeht, wird der NF im folgenden Text – wenn nicht ausdrücklich anders gesagt – relativ auf die Ladungsmenge $Q = 10 \mu\text{C}$ bezogen angegeben.

Eichserie	NF(C)	NF(Al_2O_3)	$\overline{\text{NF}}$
	pro $10 \mu\text{C}$		
A	7.250	7.250	7.250
B	5.625	5.750	5.688
C	9.100	8.900	9.000
D	5.700	5.500	5.600

Tabelle 4.5: Normierungsfaktoren - die ersten beiden Spalten geben die Normierungsfaktoren der Eichproben an, die dritte stellt den Mittelwert dieser beiden dar und wird für die Keramikproben verwendet.

Die monokristalline Si-Eichprobe wurde für die Bestimmung des Normierungsfaktors nicht herangezogen, da nicht ausgeschlossen werden konnte, daß in ihrem RBS-Spektrum Channeling-Effekte auftreten, die eine erhöhte (Dechanneling) oder stark erniedrigte (Channeling) Zählrate zur Folge haben und von SIMU nicht berücksichtigt werden. Als Konsequenz ergäbe sich ein falscher Wert für den Normierungsfaktor, der sich auf die Stöchiometriebestimmung auswirken würde. Berücksichtigt man nun die Ladung, die auf die einzelnen Keramikproben geschossen wurde, so ergeben sich folgende absolute Normierungsfaktoren:

Der relative Fehler in der Bestimmung der Normierungsfaktoren liegt bei ca. 3% – 4%. Die qualitativen und quantitativen Auswirkungen eines falschen Normierungsfaktors werden später diskutiert.

Multiple-Scattering-Korrekturen

Bereits in Abschnitt 2.3.4 wurde auf das Problem hingewiesen, daß im niederenergetischen Bereich der RBS-Spektren gewisse – von SIMU nicht berücksichtigte – Effekte für den Low-Energy-Tail (LET) sorgen; mit abnehmender Energie weichen simuliertes und gemessenes Spektrum zunehmend voneinander ab. Denjenigen Teil des LET, der durch das Multiple-Scattering (MS) verursacht wird, kann man jedoch

Eichserie	Meßserie	Q [μC]	absoluter NF	NF/10 μC
A	NOIR-1a	40	29.000	7.250
B	NOIR-1b	80	45.500	5.688
C	NOIR-1ta	50	45.000	9.000
	NOIR-2a	50	45.000	
	BLANC	50	45.000	
D	NOIR-1tb	40	22.400	5.600
	NOIR-2b	50	28.000	

Tabelle 4.6: In den Simulationen verwendete Normierungsfaktoren

korrigieren: Dazu wird ein kanalabhängiger Korrekturfaktor KF erstellt (in Form eines Polynoms $KF = F(\text{Kanal})$) und mit dem simulierten Spektrum multipliziert. In dieser Arbeit wurde ein Korrekturpolynom aus dem Si-Eichspektrum folgendermaßen bestimmt: Das gemessene RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum wurden überlagert. Durch den MS-Effekt weicht das Simulations-Spektrum unterhalb eines Grenzkanals signifikant vom RBS-Spektrum ab. In einem für die weitere Auswertung relevanten Kanalbereich unterhalb des Grenzkanals wird das RBS-Spektrum durch ein Polynom 3. Grades angefitet (Glättung); anschließend wird kanalweise der Quotient aus diesem Polynom und dem Simulations-Spektrum gebildet. Die so erhaltenen Werte werden dann noch durch Angleich eines Polynom 4. Grades geglättet; dieses Polynom stellt das Korrekturpolynom dar. Man erhält für die Koeffizienten des Korrekturpolynoms $KF(\text{Ch}) = a_0 + a_1 \cdot \text{Ch} + a_2 \cdot (\text{Ch})^2 + a_3 \cdot (\text{Ch})^3 + a_4 \cdot (\text{Ch})^4$ (Ch steht hier für die Kanalnummer) die in Tabelle (4.7) dargestellten Werte.

Eichserie	Kanalbereich	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
			($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-5}$)	($\times 10^{-7}$)	($\times 10^{-10}$)
B	100 ... 400	0,950873	4,3762	-3,6097	1,0768	- 1,1010
D	120 ... 450	1,255551	4,0737	-4,4021	1,3333	-1,3005

Tabelle 4.7: Koeffizienten für die MS-Korrekturpolynome

Die Korrekturpolynome wurden nur für die Messungen mit dem kleineren Energiefenster und der damit verbundenen besseren Tiefenauflösung berechnet.

Die Beschränkung auf die Berechnung des Silizium-Anteils des MS-Effekts hat folgende Gründe: Erstens ist Si in allen untersuchten Proben anteilmäßig recht stark vertreten. Zweitens tritt der Effekt erst unterhalb einer gewissen, elementspezifischen Energie (etwa ab $0,7K_x^2 E_0$ [Moo80]) auf. Damit wirkt sich vor allem der MS-Effekt des Si auf den relevanten Bereich des Spektrums aus. Drittens stehen weder O noch N als Reinelemente in für RBS-Messungen geeigneter Form zur Verfügung, um den Anteil ihres MS-Effekts auf das Gesamtspektrum zu bestimmen. Der MS-Effekt von B und C wirkt sich nicht auf die Auswertung aus, da er erst bei Energien einsetzt, die tiefer sind, als die für die Auswertung noch relevante Energie.

In der Auswertung werden die simulierten Spektren im für sie angegebenen Kanalbereich (siehe Tabelle 4.7) mit dem auf den Atomanteil an Si in der Probe normierten Polynom multipliziert (ist z.B. der atomare Anteil an Si in der Probe 25% und be-

trägt der Wert des Korrekturpolynoms für einen bestimmten Kanal 1,20, so wird die Zählrate dieses Kanals im simulierten Spektrum mit 1,05 multipliziert). Erst danach vergleicht man das simulierte mit dem gemessenen Spektrum.

4.3 Auswertung

Nach diesen Vorbereitungsschritten werden die Probenspektren ausgewertet. Die Zusammensetzungen, die jeweils die bestmögliche Anpassung an die gemessenen Spektren ergeben, sind nachfolgend dargestellt (alle Angaben in Massenprozent). Neben den Daten zur Zusammensetzung und dem χ^2 -Wert der Simulation sind zu jeder Probe noch das zugehörige RBS-Spektrum (aus der Messung mit dem kleineren Energiefenster) samt Simulations-Spektrum sowie das Differenzspektrum aus diesen beiden Spektren abgebildet. Der χ^2 -Wert der Simulationen für die Proben NOIR-1, NOIR-1t und NOIR-2 wurde jeweils für dasselbe Energieintervall ermittelt (329 keV – 1275 keV), um die Werte vergleichbar zu machen. Der Energiebereich unterhalb von $E = 329$ keV wurde nicht berücksichtigt, da hier RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum auf Grund des LET stark divergieren.

Fehlerbetrachtung

Bei der Bestimmung der Fehler in den Elementkonzentrationen wurden verschiedene Fehler berücksichtigt:

- Der Fehler bei der Bestimmung des Normierungsfaktors (NF, siehe auch Abschnitt 4.2). Der NF ist proportional zum Detektorraumwinkel Ω und zur eingestrahlten Ladung Q ($NF \propto \Omega \cdot Q$), wirkt sich also direkt auf die Zählrate jedes Kanals des Simulations-Spektrums aus (siehe auch Gl. 2.24) und geht damit indirekt in die Stöchiometrie ein. Als gute Abschätzung kann man den relativen Fehler in der Bestimmung des Normierungsfaktors als relativen Fehler bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen übernehmen. Der relative Fehler in der Bestimmung des Normierungsfaktors beträgt ca. 3 %. Daher wird für alle Elemente aller Proben von einem relativen Fehler von 3 % in der Konzentration als Folge des Normierungsfaktor-Fehlers ausgegangen.
- Die statistischen Schwankungen der Zählrate in den RBS-Spektren, die zu Plateaubändern statt Plateaulinien führen. Der Fehler, der sich hieraus für die Konzentration der einzelnen Elemente in den einzelnen Schichten ergibt, wurde folgendermaßen bestimmt (das Verfahren funktioniert nur, solange man ein ausreichend großes Plateaustück (≥ 30 Kanäle) eindeutig einem Element aus einer Schicht zuordnen kann und gleichzeitig das Simulations-Spektrum hinreichend gut mit dem RBS-Spektrum übereinstimmt):
 1. Zunächst sucht man sich einen Kanalbereich ≥ 30 Kanäle in dem Plateau aus, das zum gewünschten Element (z.B. Si) in der gewünschten Schicht (z.B. in Schicht 2) gehört.
 2. Man bestimmt den Fehler des Mittelwerts der Zählrate, σ_{MW} , des RBS-Spektrums in diesem Kanalbereich. Je größer der Kanalbereich ist, desto kleiner wird σ_{MW} .

3. Man variiert in der Simulation die Konzentration des gewünschten Elements in der gewünschten Schicht so lange nach oben/unten, bis sich das Simulations-Spektrum im gewählten Kanalbereich um σ_{MW} Ereignisse nach oben/unten gegenüber der besten Simulation verschoben hat. Der Fehler in der Elementkonzentration ergibt sich aus der Differenz des Elementanteils der variierten und der besten Simulation (Beispiel: Si in der 2. Schicht. Um eine Verschiebung des Simulations-Spektrums um 6 Ereignisse nach oben/unten zu erzielen, muß der Si-Anteil von 40 Massenprozent (m%) des besten Fits auf 41 m% bzw. 39 m% geändert werden. Der absolute Fehler beträgt in diesem Beispiel also 1 m%).
- Systematische Fehler durch die nicht-simulierten Effekte des LET, die im niederenergetischen Kanalbereich zu einer starken Divergenz des RBS-Spektrums gegenüber dem Simulations-Spektrum führen. In diesem Bereich macht die Bestimmung des Fehlers aus den statistischen Schwankungen keinen Sinn mehr; die Fehler, die sich für die Konzentrationsbestimmung aus den LET-Effekten ergeben, werden für jede Probe einzeln diskutiert. Sie wirken sich vor allem für die Konzentrationsbestimmung der leichtesten Elemente aus, da deren Oberflächenrückstreuenergie $K_x E_0$ im LET-Bereich liegt.

Zur Bestimmung des Gesamtfehlers werden die einzelnen, oben erwähnten, unabhängigen Fehler nach Gauß addiert.

Indizierung der Spektren

In den nachstehenden Abbildungen ist die Zugehörigkeit der einzelnen Kanten (\equiv Plateaubeginn) zu den Elementen und Schichten durch Pfeile gekennzeichnet. So bedeutet z.B. Si,#3 den Beginn desjenigen Plateaus, das vom Siliziumanteil der dritten Schicht bewirkt wird. Lassen sich zwei Schichten im Spektrum optisch nicht gut trennen, so werden beide in der Indizierung aufgeführt (z.B.: Si, #1/#2). Liegen die Kanten zweier verschiedener Elemente aus unterschiedlichen Schichten zufälligerweise an derselben Stelle im Spektrum, so werden beide Elemente mit den dazugehörigen Schichten im Spektrum indiziert (z.B.: N,#1 / O,#3).

In den ersten drei Spektren ist außerdem durch eine gestrichelte Linie der Kanal im Spektrum gekennzeichnet, unterhalb dessen die Multiple-Scattering-Korrektur durchgeführt wurde („MS-Korrekturbereich“).

NOIR-1

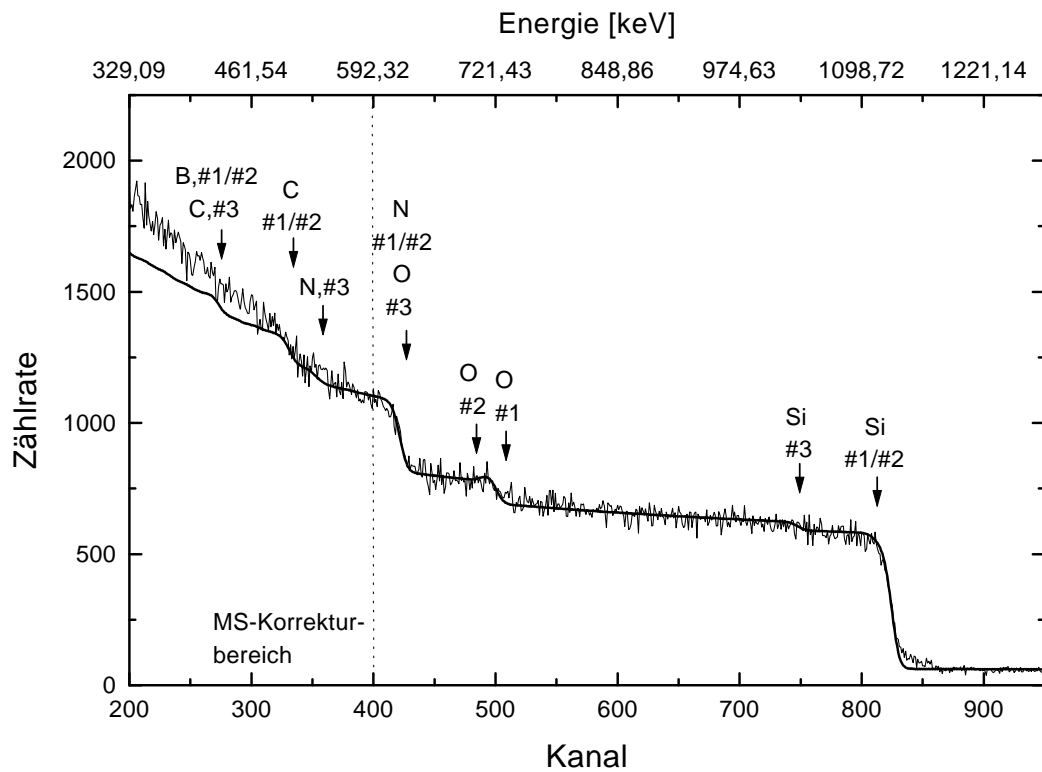


Abbildung 4.1: RBS-Spektrum der Messung NOIR-1b, überlagert vom Multiple-Scattering-korrigierten Simulations-Spektrum, das als 3-Schicht-Fall ausgeführt ist.

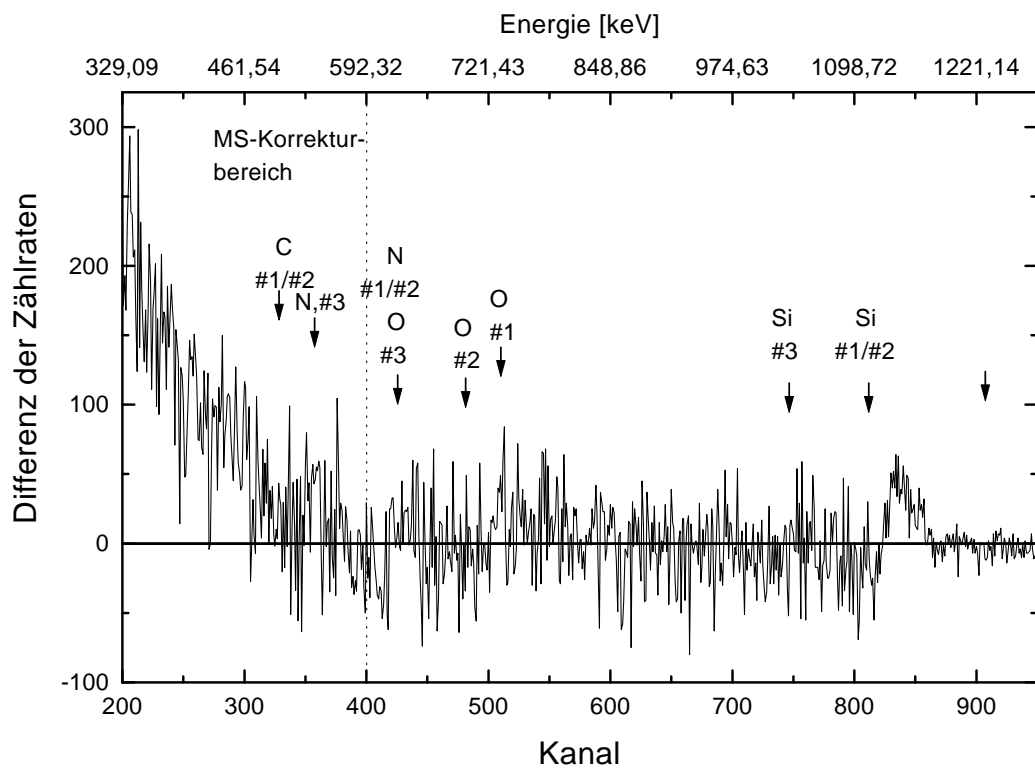


Abbildung 4.2: Differenzspektrum aus RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum der Messung NOIR-1b

Die Probe NOIR-1 ist eine SiBN₃C-Probe und stammt aus der Synthesecharge, die im Rahmen des SFB 408 von mehreren Gruppen u.a. auf ihre Zusammensetzung hin untersucht wurde. Die meisten Veröffentlichungen des SFB zu SiBN₃C beziehen sich auf diese Synthesecharge. Es gibt allerdings einen kleinen Unterschied in der Herstellungsweise der Proben dieser Charge: Um den apparativen Anforderungen einiger Meßmethoden gerecht zu werden, wurde ein Teil der Charge wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben als Preßling hergestellt. Auch die Probe NOIR-1 wurde als Preßling hergestellt.

Element	Schichtdicke in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$		Volumenschicht
	7 (Schicht 1)	34 (Schicht 2)	
Fe	1,99	1,90	$1,89 \pm 0,07$
Si	26,54	$29,50 \pm 0,93$	$31,00 \pm 0,94$
O	11,39	$8,50 \pm 0,68$	$8,30 \pm 1,03$ †
N	32,20	$32,80 \pm 3,16$ †	$37,50 \pm 3,49$ †
C	14,08	14,30	11,00
B	13,80	13,00	10,31

Tabelle 4.8: Zusammensetzung von NOIR-1a/b, mit der SIMU das Simulations-Spektrum erstellt. Die Angaben der Konzentrationen erfolgt für jede der drei Schichten in Massenprozent. Die mit † gekennzeichneten Fehler wurden nicht nach dem Standardverfahren bestimmt.

In Abbildung 4.1 sind das RBS-Spektrum und das beste Simulations-Spektrum dargestellt, in Abbildung 4.2 das Differenzspektrum aus Messung und Simulation. Das Simulations-Spektrum weist einen χ^2 -Wert von $\chi^2 = 3,09$ (Kanalbereich 240 – 945) auf. In Tabelle 4.8 steht die Zusammensetzung, die dem Simulations-Spektrum zugrunde liegt; deshalb sind die Elementanteile auch bis zur zweiten Nachkommastelle angegeben. Für die Simulation wurde ein 3-Schicht-Fall verwendet. Die dritte Schicht entspricht dem Volumen. Die drei Schichten weisen deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Man findet sie im RBS-Spektrum wieder: die Oberflächenschicht (Schicht 1) bewirkt dabei den Hubbel am Anfang des O-Plateaus (ca. Kanäle 485 – 510). Im Si-Plateau (ca. Kanal 750) fällt – ebenso wie schwach im N-Plateau (ca. Kanal 360) – eine kleine Stufe auf, die ohne Annahme einer dritten Schicht nicht zu erklären wäre. Im Simulations-Spektrum wird unterhalb von Kanal 400 die Multiple-Scattering-Korrektur berücksichtigt.

Das Simulations-Spektrum stimmt von etwa Kanal 350 an hervorragend mit dem RBS-Spektrum überein. Unterhalb dieser Kanalzahl machen sich die nicht-simulierten LET-Effekte immer stärker bemerkbar, was zum Divergieren von RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum führt und die Bestimmung der Konzentrationen von C und B erschwert. Sie lassen sich durch die Forderung $\sum c_i = 100\%$ bestimmen (mit c_i ist dabei die Konzentration von Element i gemeint). Die Abweichung zwischen RBS- und Simulations-Spektrum oberhalb der Siliziumkante (Kanalbereich 830 – 860) ist auf Pile-Up-Effekte in der Elektronik zurückzuführen. Die Zählraten jenseits von Kanal 860 stammen von Eisenatomen, die durch den Mahlprozeß beim Herstellen der Preßlinge in die Probe gelangt sind.

Die Fehler für die nicht mit \dagger bezeichneten Elemente wurden wie oben angegeben bestimmt. Es handelt sich um die quadratische Addition des Fehlers, der von der Normierungsfaktorbestimmung herrührt (im Folgenden NF-Fehler genannt) und des Fehlers aus den statistischen Schwankungen der Zählrate. In Tabelle 4.9 sind die Kanalbereiche und die Fehler des Mittelwerts σ_{MW} der RBS-Zählraten in diesen Kanalbereichen angegeben, die zur Bestimmung des letztgenannten Fehlers verwendet wurden. Der statistische Fehler von N aus der zweiten Schicht und von O in der dritten Schicht konnte auf diese Weise nicht bestimmt werden, da das Plateau im Kanalbereich 350 – 425 von beiden Elementen aus verschiedenen Schichten gleichzeitig und untrennbar gebildet wird. Die beiden Größen sind nicht mehr unabhängig voneinander, da ein Anstieg der einen Konzentration auf Kosten der anderen das Plateau auf einer konstanten Höhe halten kann. Durch systematische Variation der Konzentrationen der beiden Elemente und durch Plausibilitätsüberlegungen (z.B. ist nicht anzunehmen, daß der O-Anteil nach dem Abfall von der ersten zur zweiten Schicht wieder stark ansteigt) lassen sich die Fehler trotzdem abschätzen (O, #3: $c_O \pm 1,00\text{m}\%$; N, #2: $c_N \pm 3,00\text{m}\% - c_O$, c_N sind die Anteile an O bzw. N in der Schicht). Die in Tabelle 4.8 angegebenen Fehler für O aus der dritten Schicht und N aus der zweiten Schicht beinhalten die nach Gauß addierten Werte des NF-Fehlers und des abgeschätzten statistischen Fehlers. Der in Tabelle 4.8 für N aus der dritten Schicht angegebene Fehler setzt sich ebenso aus dem NF-Fehler und einem abgeschätzten Fehler ($c_N \pm 3,30\text{m}\%$) zusammen. Der Fehler wurde auch hier abgeschätzt, da für die Bestimmung des statistischen Fehlers das Plateau der dritten N-Schicht erstens schon im LET-Teil des Spektrums liegt und zweitens durch die Überlagerung mit dem Beginn der ersten C-Schicht zu kurz ist. Variiert man die Element-Anteile in den entsprechenden Schichten um die abgeschätzten Werte, so ändert sich das Simulations-Spektrum so stark, daß es offensichtlich in Widerspruch zum RBS-Spektrum gerät. Auf die Angabe des Fehlers der Anteile von C und B in der Volumenschicht wurde in Tabelle 4.8 verzichtet, da sich in diesem Bereich des RBS-Spektrums die LET-Effekte stark bemerkbar machen. Er wird für beide Elemente mit relativ 35% abgeschätzt. Auch für die erste Schicht wurde kein Fehler angegeben, da sie zu dünn ist, um den Fehler aus den statistischen Zählratenschwankungen zu bestimmen. Als Abschätzung können die relativen Fehler der Anteile in der zweiten Schicht dienen.

Element, Schicht	Kanalbereich	σ_{MW}
Fe, 3	880 ... 990	1
Si, 2	760 ... 790	5
Si, 3	540 ... 730	2
O, 2	440 ... 470	7

Tabelle 4.9: Für die Fehlerbestimmung bei NOIR-1 verwendete Kanalbereiche und Fehler des Mittelwerts σ_{MW} des RBS-Spektrums von NOIR-1b.

Die Schichtdicken lassen sich gemäß Gleichung (2.20) in Oberflächennäherung berechnen. Also:

$$x = \frac{\Delta E_A}{[\epsilon_0]_A^{\text{NOIR-1}} N^{\text{NOIR-1}}} \quad (4.1)$$

Die Atomdichte ergibt sich zu

$$N^{\text{NOIR-1}} = \frac{\rho^{\text{NOIR-1}}}{\text{Molmasse}_{\text{NOIR-1}}}. \quad (4.2)$$

Die Werte für $[\epsilon_0]_A^{\text{NOIR-1}}$ kann man mit Hilfe der Ziegler-Formel und Ziegler-Koeffizienten [Zie77] für die ϵ -Werte, sowie der in Tabelle 4.8 angegebenen Zusammensetzung gemäß Gleichung (2.34) berechnen. A steht hierbei für das Element, an dessen RBS-Peak ΔE bestimmt wurde. Für die Dickenbestimmung von Schicht 1 wurde die Energiebreite dieser Schicht im RBS-Spektrum bei Si und O verwendet, für die Dickenbestimmung von Schicht 2 die Energiebreite dieser Schicht im Si-Plateau des RBS-Spektrums. Die zur Schichtdickenberechnung verwendeten Werte sind in Tabelle 4.10 wiedergegeben. Für die Berechnung der Atomdichte N wurde die Massendichte von SiBN_3C ($\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$) verwendet.

Schicht	an	ΔE		N [$\frac{10^{21} \text{ Atome}}{\text{cm}^3}$]
		[keV]	[$\frac{[\epsilon_0]}{10^{15} \text{ Atome}}$]	
1	Si	25	59,43	70,99
	O	20	56,59	
2	Si	89	60,01	69,97

Tabelle 4.10: Größen, die für die Schichtdickenbestimmung von NOIR-1 verwendet wurden.

Mit diesen Werten ergeben sich die Schichtdicken d_1 für Schicht 1 und d_2 für Schicht 2 wie folgt:

$$\begin{aligned} d_1 &= 546 \pm 120 \text{ \AA} \\ d_2 &= 2112 \pm 119 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Schichtdicke d_1 ist dabei das arithmetische Mittel der am Si-Peak und am O-Peak bestimmten Schichtdicken. Die Fehler wurden unter der Annahme berechnet, daß die Energiebreite ΔE nur auf 5 keV bestimmt werden kann.

NOIR-1ta/b

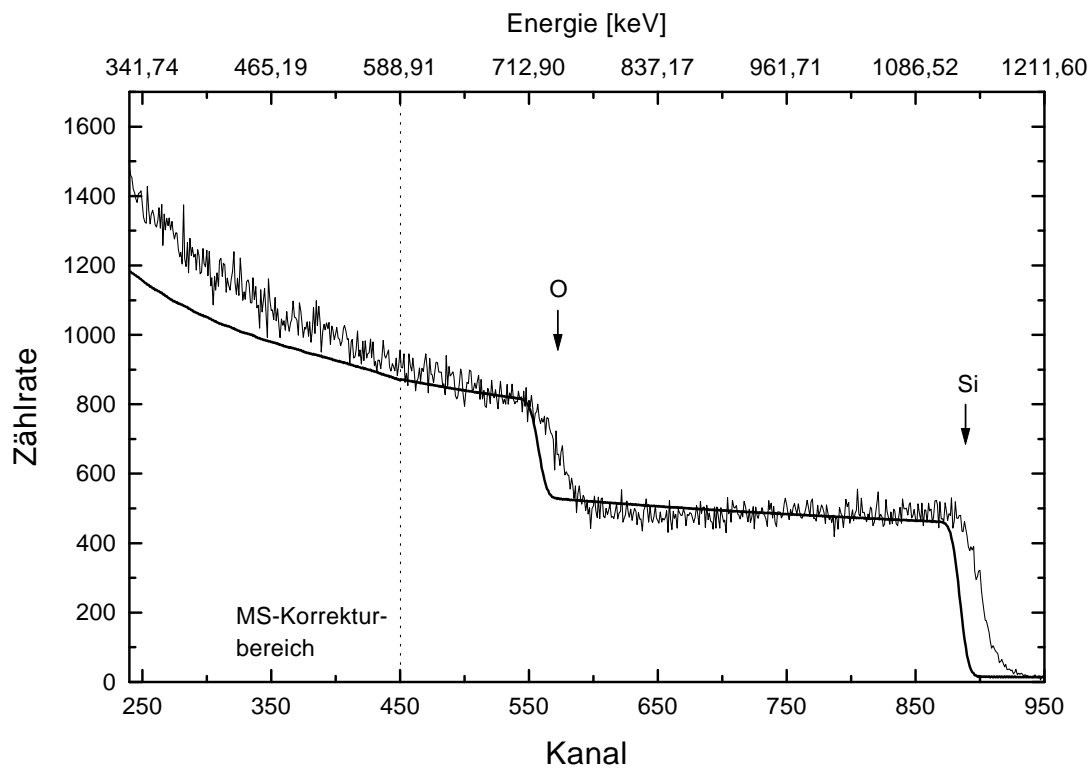


Abbildung 4.3: RBS-Spektrum der Messung NOIR-1tb, überlagert vom Multiple-Scattering-korrigierten Simulations-Spektrum

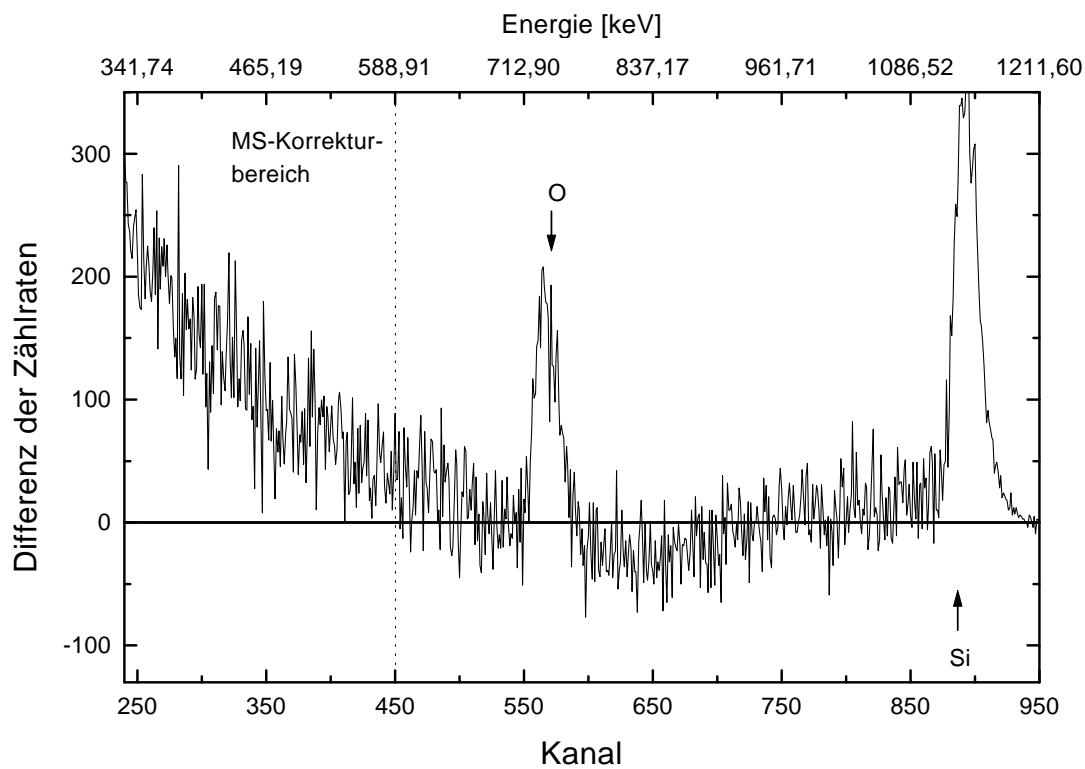


Abbildung 4.4: Differenzspektrum aus RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum der Messung NOIR-1tb

Die Probe NOIR-1 wurde nach der Messung für 48 Stunden bei 1500°C an Luft getempert und wird im Folgenden NOIR-1t genannt. Die Temperparameter wurden gleich den in [Bal97] verwendeten gewählt, um die Auswirkungen des Temperns auf die Probe mit den dort vorgestellten Ergebnissen vergleichen zu können. Nach dem Tempern war die ursprünglich zylinderförmige, bröckelig schwarze Probe von einer dicken, durchsichtigen und glatten Schicht überzogen und hatte an der Oberfläche Linsenform. Unter dem Überzug war die Probe wieder schwarz.

Element	Zusammensetzung
Fe	0,85
Si	46,75
O	52,40

Tabelle 4.11: Zusammensetzung von NOIR-1ta/b, mit der SIMU das Simulations-Spektrum erstellt. Die Angaben der Konzentrationen erfolgt in Massenprozent.

In Abbildung 4.3 sind das RBS-Spektrum und das beste Simulations-Spektrum dargestellt, in Abbildung 4.4 das Differenzspektrum aus RBS- und Simulations-Spektrum. Das Simulations-Spektrum weist einen χ^2 -Wert von $\chi^2 = 14,75$ (Kanalbereich 240 – 1000) auf. Tabelle 4.11 gibt die Zusammensetzung wieder, die dem Simulations-Spektrum zugrunde liegt – daher wiederum die Angabe auf zwei Nachkommastellen. Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich genau SiO_2 . Man beobachtet also an der Probenoberfläche die Umwandlung der Keramik in SiO_2 . Dieses Ergebnis deckt sich auch mit dem Augenschein (SiO_2 -Überzug der Probe), weshalb auf eine Fehlerangabe bei den Elementanteilen in Tabelle 4.11 verzichtet wurde. Der Überzug ist dabei so dick, daß die Eindringtiefe der α -Teilchen (ca. 2 μm) nicht ausreichte, um durch den Überzug hindurch die eigentliche SiBN_3C -Probe zu erreichen. Eine Abschätzung der Dicke des Überzugs unter einem Lichtmikroskop ergab eine Schichtdicke von $d \geq 0,1$ mm.

In Abbildung 4.3 fallen drei Dinge auf:

1. Die Oberflächenkanten von Si und O im RBS-Spektrum liegen rechts von denen des simulierten Spektrums.
2. Nämliche Kanten im RBS-Spektrum sind nicht so steil wie normal - sie sind über einen größeren Energiebereich „verschmiert“.
3. Die Zählraten im RBS-Spektrum bei höheren Kanälen des Si-Plateaus liegen deutlich über denen des Simulations-Spektrums.

Diese Punkte haben eine recht einfache Erklärung: die SiO_2 -Schicht weist eine sehr geringe Leitfähigkeit auf. Deshalb kann sie die ihr durch den Ionenbeschuß zugeführte Ladung nicht schnell genug an den Integrator abführen – sie lädt sich positiv auf. Die eintreffenden Ionen erfahren ein zusätzliches, abstoßendes Coulomb-Potential, gegen das sie anlaufen müssen und in dem sie zunächst kinetische Energie verlieren. Wird ein derart abgebremstes Teilchen gestreut, erfolgt der Stoß mit einer Energie, die kleiner ist, als ohne das Zusatzpotential – dementsprechend ist auch der absolute Energieübertrag auf das Target-Atom kleiner. Beim Verlassen der Probe

gewinnt das Projektil die gesamte vorher abgegebene Energie aus dem Zusatzpotential zurück. Seine Endenergie im Detektor ist höher als ohne die Aufladung der Probe. Dies erklärt Punkt 1. Ebenso sind die „Verschmierung“ der Oberflächenkanten und die überhöhte Zählrate im höherenergetischen Teil des Si-Plateaus auf die Probenaufladung zurückzuführen [HIA95b].

NOIR-2a/b

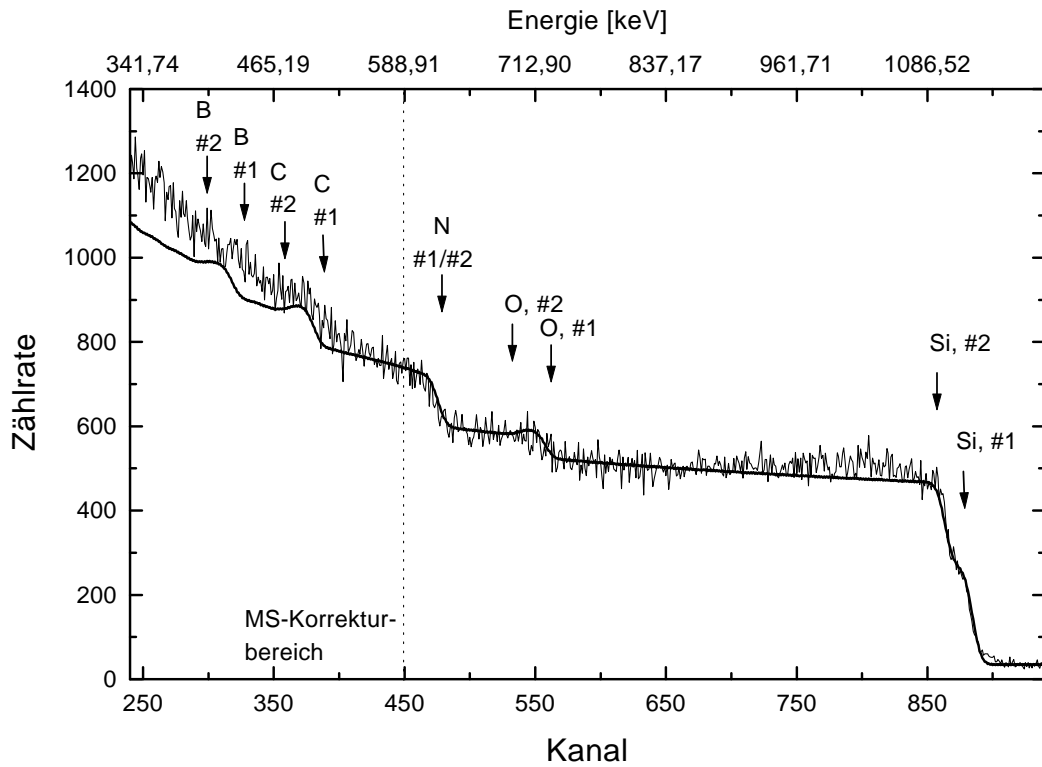


Abbildung 4.5: RBS-Spektrum der Messung NOIR-2b, überlagert vom Multiple-Scattering-korrigierten Simulations-Spektrum, das als 2-Schicht-Fall ausgeführt ist.

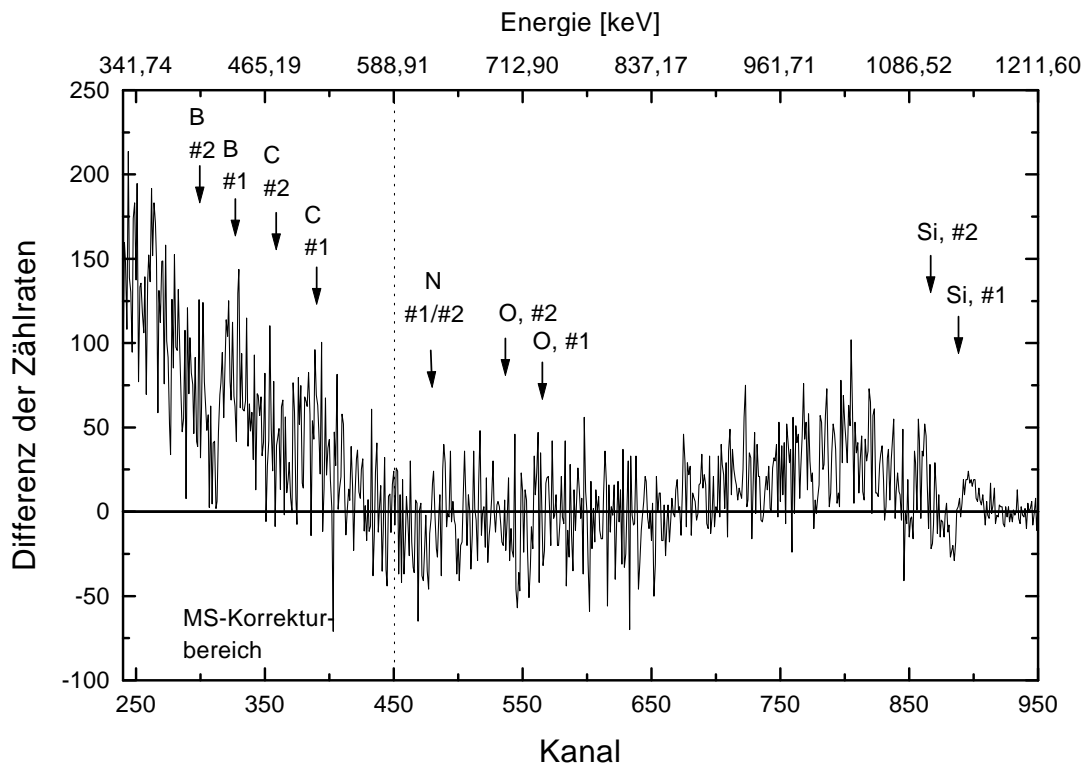


Abbildung 4.6: Differenzspektrum aus RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum der Messung NOIR-2b

Die Probe NOIR-2 ist ebenfalls eine SiBN_3C -Probe, die aber einer anderen Synthesecharge als die Probe NOIR-1 entstammt. Auch sie wurde als Preßling hergestellt.

Element	Schichtdicke in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	11,00 (Schicht 1)	Volumen- schicht
Fe	2,10	$1,67 \pm 0,06$
Si	22,00	$39,00 \pm 1,20$
O	11,10	$8,00 \pm 0,55$
N	24,00	$24,60 \pm 1,05$
C	20,40	13,80
B	20,40	12,93

Tabelle 4.12: Zusammensetzung von NOIR-2a/b, mit der SIMU das Simulations-Spektrum erstellt. Die Angaben der Konzentrationen erfolgt für beide Schichten in Massenprozent.

In Abbildung 4.5 sind das RBS-Spektrum und das beste Simulations-Spektrum dargestellt, in Abbildung 4.6 das Differenzspektrum aus RBS- und Simulations-Spektrum. Das Simulations-Spektrum weist einen χ^2 -Wert von $\chi^2 = 2,84$ (Kanalbereich 240 – 1000) auf. Tabelle 4.12 gibt die Zusammensetzung wieder, die dem Simulations-Spektrum zugrunde liegt (deshalb erneut die Angabe der Elementanteile bis auf die zweite Nachkommastelle trotz der teilweise hohen Fehler). Für die Simulation wurde ein 2-Schicht-Fall verwendet, wobei die zweite Schicht dem Volumen entspricht. Die beiden Schichten werden im RBS-Spektrum beim Silizium und beim Sauerstoff durch eine Stufenstruktur deutlich (Kanäle 870 – 875 bzw. 540 – 550). Diese Stufen lassen sich durch einen Zweischichtfall erklären und unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung deutlich voneinander. Im Simulations-Spektrum wird unterhalb von Kanal 450 die Multiple-Scattering-Korrektur berücksichtigt.

Das Simulations-Spektrum stimmt oberhalb von Kanal 400 sehr gut mit dem RBS-Spektrum überein. Unterhalb von Kanal 400 führen die nicht-simulierten LET-Effekte zum Divergieren von Simulations- und RBS-Spektrum, was die Bestimmung der C- und B-Anteile in der Probe stark erschwert. Sie lassen sich wieder über die Forderung $\sum c_i = 100\%$ bestimmen. Im Kanalbereich 700 – 850 weicht das simulierte Spektrum signifikant vom RBS-Spektrum ab – hier zeigt es einen unerwarteten Zählratenanstieg. Um ihn simulieren zu können benötigte man mindestens einen 5-Schicht-Fall. Da der Anstieg im Spektrum NOIR-2a (aus der 1. Messung mit dem größeren Energiefenster) fehlt und im gezeigten Spektrum bei den anderen Elementen eine Mehrschichtstruktur nicht ersichtlich ist, kann man davon ausgehen, daß das Phänomen auf Pile-Up-Effekten und Nichtlinearitäten in der Elektronik beruht. Der Eisenanteil (ab Kanal 900) stammt aus dem Mahlprozeß bei der Herstellung der Proben.

Die in Tabelle 4.12 angegebenen Fehler wurden gemäß dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt; der NF-Fehler und der aus den statistischen Schwankungen der Zählraten stammende Fehler wurden nach Gauß addiert. Die für die Bestimmung des letztgenannten Fehlers verwendeten Kanalbereiche und Fehler des Mittelwerts σ_{MW}

sind in Tabelle 4.13 aufgeführt. Der hier vorliegende 2-Schicht-Fall stellt gegenüber dem 3-Schicht-Fall bei NOIR-1 eine erhebliche Vereinfachung in der Konzentrations- und Fehlerbestimmung dar, da sich die Plateaus allesamt eindeutig je einem Element aus der Volumenschicht zuordnen lassen. Auf die Angabe des Fehlers der Anteile von C und B in der Volumenschicht wurde in der Tabelle verzichtet, da sich in diesem Bereich des RBS-Spektrums die LET-Effekte stark bemerkbar machen. Er wird für beide Elemente mit relativ 35% abgeschätzt. Auch für die erste Schicht wurde kein Fehler angegeben, da sie zu dünn ist, um den Fehler aus den statistischen Zählrauschschwankungen zu bestimmen. Als Abschätzung können die relativen Fehler der Anteile in der Volumenschicht dienen.

Element	Kanalbereich	σ_{MW}
Fe	910 ... 990	1
Si	570 ... 650	3
O	490 ... 530	4
N	390 ... 450	5

Tabelle 4.13: Für die Fehlerbestimmung bei NOIR-2 verwendete Kanalbereiche und Fehler des Mittelwerts σ_{MW} des RBS-Spektrums von NOIR-2.

Die Schichtdickenbestimmung wird wie bei NOIR-1 durchgeführt. Die dafür verwendeten Werte sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Für die Bestimmung der Atomdichte N wurde wieder die Massendichte von SiBN_3C ($\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$) verwendet.

Schicht	an	ΔE		N [$\frac{10^{21} \text{ Atome}}{\text{cm}^3}$]
		[keV]	[$\frac{eV \cdot \text{cm}^2}{10^{15} \text{ Atome}}$]	
1	Si	25	57,16	75,10
	O	21	54,59	

Tabelle 4.14: Größen, die für die Schichtdickenbestimmung von NOIR-2 verwendet wurden

Mit diesen Werten ergibt sich die Schichtdicken d_1 für Schicht 1 zu:

$$d_1 = 547 \pm 120 \text{ \AA}$$

Die Schichtdicke d_1 ist dabei das arithmetische Mittel der am Si-Peak und am O-Peak bestimmten Schichtdicke. Der Fehler wurde unter der Annahme berechnet, daß die Energiebreite ΔE nur auf 5 keV bestimmt werden kann.

BLANC

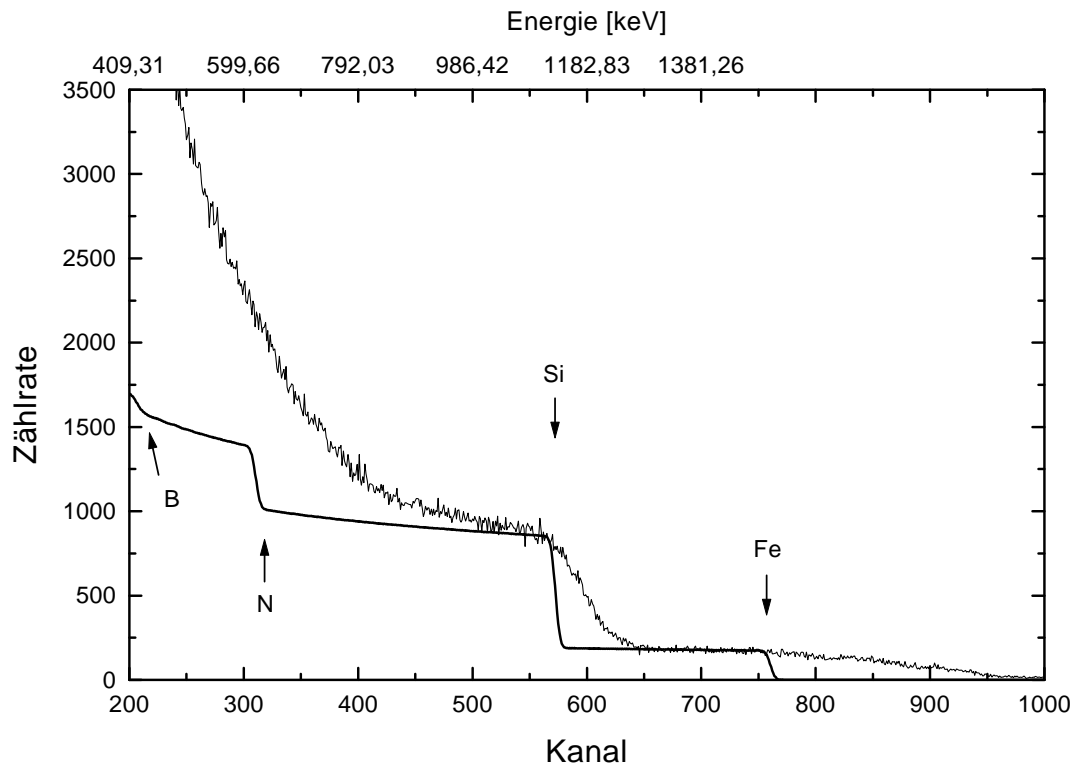


Abbildung 4.7: RBS-Spektrum der Messung BLANC, überlagert vom Simulations-Spektrum.

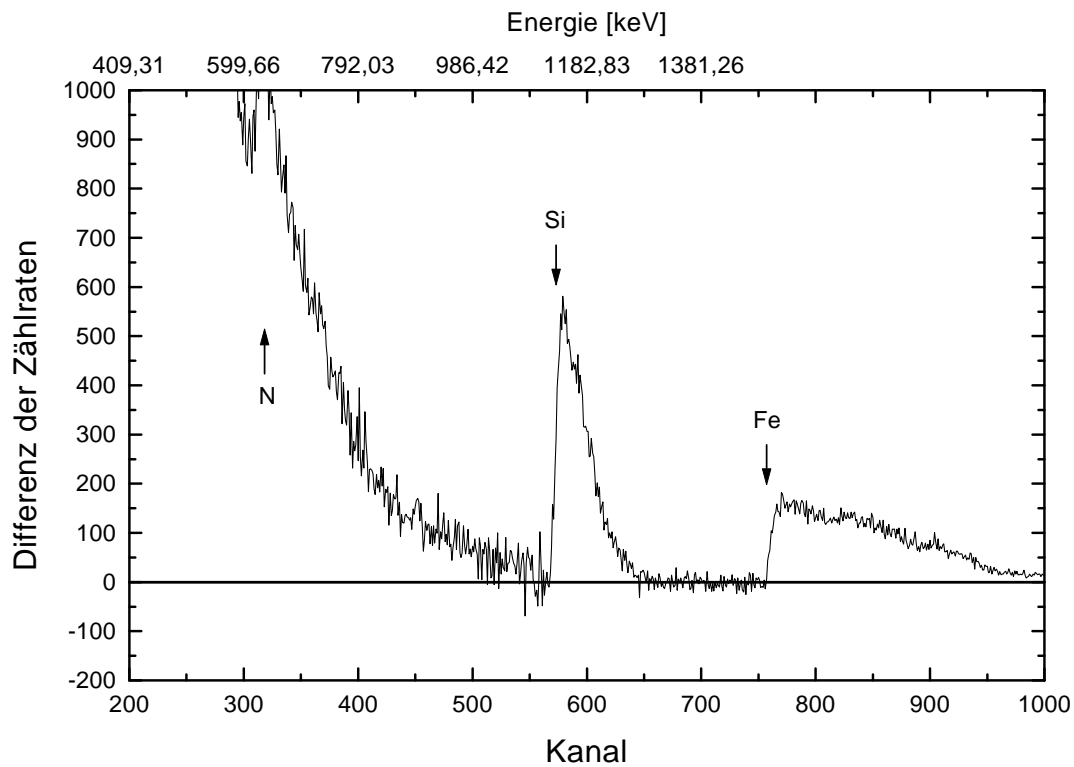


Abbildung 4.8: Differenzspektrum aus RBS-Spektrum und Simulations-Spektrum der Messung BLANC

Die Probe BLANC ist ein $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Preßling. Durch ein anderes Trägergas bei der Pyrolyse (NH_3) wird der Kohlenstoff vollständig ausgetragen. Die Stöchiometrie dieser Keramik ist ziemlich genau bekannt - diese Probe sollte daher als Test für die Qualität der RBS bei der Stöchiometriebestimmung an Proben mit leichten Elementen dienen.

Element	Zusammensetzung
Fe	5,60
Si	37,20
N	42,90
B	14,30

Tabelle 4.15: Zusammensetzung von BLANC, mit der SIMU das Simulations-Spektrum erstellt. Die Angaben der Konzentrationen erfolgt in Massenprozent.

In Abbildung 4.7 sind das RBS-Spektrum und das Simulations-Spektrum dargestellt, in Abbildung 4.8 das Differenzspektrum aus RBS- und Simulations-Spektrum. Das Simulations-Spektrum weist einen χ^2 -Wert von $\chi^2 = 293,46$ (Kanalbereich 240 – 750) auf. Tabelle 4.15 gibt die Zusammensetzung wieder, die dem Simulations-Spektrum zugrunde liegt; es wurde die theoretische Zusammensetzung von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ verwendet, nur ergänzt durch den Eisenanteil, der wiederum durch den Mahlprozeß bei der Herstellung in die Probe gelangt ist.

Das RBS-Spektrum der Probe BLANC weist einen sehr starken Aufladungseffekt auf. Die Ursache ist in der äußerst geringen Leitfähigkeit von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ zu finden. Der Aufladungseffekt bewirkt neben der extremen Verschmierung der Fe- und Si-Kante einen nicht-simulierbaren Zählratenanstieg bei niedrigen Energien, der schon die Stickstoffkante im Untergrund verschwinden läßt (die Zählrate steigt bei Energien um 260 keV auf über 30.000(!) an). Bei der Messung trat in Folge der geringen Leitfähigkeit auch erstmals die Totzeit des Detektors in Erscheinung. Durch die extrem hohen Zählraten lag sie zunächst bei ca. 15% (Strahlstrom ca. 30 nA). Um die Totzeit zu reduzieren wurde der Strahlstrom auf 10 nA heruntergefahren. Anschließend lag die Totzeit des Detektors bei 3% – 4%. Im Vergleich zu den anderen Messungen ist das immer noch sehr viel, da dort die Totzeit überhaupt nicht in Erscheinung trat (Totzeit $\leq 1\%$). Für die Bestimmung der Stöchiometrie mittels RBS ist diese Probe daher nicht geeignet. Deshalb wurde auch auf eine Fehlerangabe in Tabelle 4.15 verzichtet.

5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Diskussion der im letzten Kapitel vorgestellten Ergebnisse stehen folgende vier Punkte im Vordergrund:

1. Der Vergleich der für die Probe NOIR-1 erhaltenen Stöchiometrie mit den im SFB erhaltenen Ergebnissen ihrer Schwesterproben.
2. Der Vergleich der für die Probe NOIR-2 erhaltenen Stöchiometrie mit den an derselben Probe durchgeführten Analysen von Kroschel.
3. Eine Diskussion der Tiefenabhängigkeit der Stöchiometrie der beiden SiBN_3C -Proben.
4. Der Vergleich des Verhaltens der Probe NOIR-1 beim Tempern (führt zu NOIR-1t) mit dem in der Literatur angegebenen Verhalten.

Die Stöchiometrie von NOIR-1

Im Rahmen des SFB 408 wurden mehrere SiBN_3C -Proben ein und derselben Charge – zu der auch die Probe NOIR-1 gehört – von verschiedenen Labors mit teilweise unterschiedlichen Methoden auf ihre Stöchiometrie hin untersucht. Tabelle 5.1 gibt die im SFB gefundenen Analysenergebnisse wieder [SFB97b].

Die fett gedruckten Werte trugen zum gewichteten Mittelwert bei. Bei der Bestimmung der Si- und B-Anteile wurde mit Ausnahme der Analysen Nr. 10 und Nr. 15 die ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) angewandt. Bei Nr. 10 wurde der Si-Anteil gravimetrisch nach einem Schmelzaufschluß bestimmt. Der N-Anteil wurde ausschließlich durch das Heißextraktionsverfahren und anschließender Wärmeleitfähigkeitsmessung gemessen. Die Anteile an C und O wurden durch Infrarotabsorptionsmessungen des bei der Verbrennung der Probe entstehenden CO_2 bestimmt. Um das ICP-AES-Verfahren anwenden zu können, muß die zu analysierende Probe zunächst in Lösung gebracht werden. Dies gestaltet sich angesichts der Stabilität der untersuchten Keramik als schwierig. In [Man97] werden die für einen Aufschluß geeignetesten Verfahren erörtert; die in derselben Arbeit vorgestellten Analysenergebnisse entsprechen den Analysen Nr.6 – Nr.9 in Tabelle 5.1.

In Tabelle 5.2 sind nochmals die mit RBS gefundenen Analysenergebnisse der Volumen-Schicht zusammengestellt. Dabei wurde der Fe-Anteil anteilmäßig auf die anderen Elemente verteilt.

Der Vergleich mit dem gewichteten Mittelwert der chemischen Analysen, die im Rahmen des SFB durchgeführt wurden, zeigt für Si, N und C eine innerhalb der

Nr.	Methode	Si	B	N	C	O
1	Auftragsanalyse	35,7/35,8	–	–	–	–
2	Auftragsanalyse	–	12,6/12,7	–	–	–
3	Auftragsanalyse	–	–	38,7/38,3	–	–
4	Auftragsanalyse	–	–	–	10,6/10,5	–
5	Auftragsanalyse	–	–	–	–	0,67/0,66
6	ICP-AES	31,3 ± 0,8	13,6 ± 0,3	–	–	–
7	ICP-AES	32 ± 1	12,7 ± 0,3	–	–	–
8	ICP-AES	33,4 ± 0,6	13,1 ± 0,2	–	–	–
9	ICP-AES	33 ± 2	13,4 ± 0,3	–	–	–
10	Fa. Krupp	33,23	–	–	–	–
11	Fa. Krupp	–	12,77	–	–	–
12	N/O-Analysator	–	–	39 ± 1	–	0,59 ± 0,03
13	C-Analysator	–	–	–	11,1 ± 0,3	–
14	Fa. Elementar	–	–	38,09	11,57	–
15	Fluoraufschluß +FTIR (MPI)	34,4 ± 0,4	17,7 ± 0,3	–	–	–
gew. Mittelwert		33 ± 2	12,9 ± 0,5	39 ± 1	11,1 ± 0,3	0,59 ± 0,03

Tabelle 5.1: SFB-Analysenergebnisse von SiBN₃C. Angaben in Massenprozent.

Element	Anteil	rel. Fehler [%]
Si	31,6 ± 1,0	3,0
O	8,5 ± 1,1	12,4
N	38,2 ± 3,6	9,3
C	11,2 ± 4,0 [†]	35 [†]
B	10,5 ± 3,7 [†]	35 [†]

Tabelle 5.2: NOIR-1, RBS-Analysenergebnis der Volumen-Schicht ohne Fe-Anteil. Angaben in Massenprozent. Die Fehler der mit [†] bezeichneten Elemente sind abgeschätzt.

Fehlergrenzen gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Bestimmung des Si-Anteils mit RBS weist darüberhinaus auch noch einen deutlich kleineren Fehler auf als die chemischen Analysen. Auch für B liegt der SFB-Wert innerhalb der Fehlergrenzen des RBS-Werts. Dieser RBS-Wert ist allerdings – wie auch der C-Wert – mit einem sehr hohen (geschätzten) Fehler behaftet. Deutlich aus dem Rahmen fällt dagegen der Sauerstoffanteil. Den 0,59% des SFB stehen 8,5% der RBS-Messung gegenüber. Trotz des recht hohen relativen Fehlers der RBS-Messung von 12,4% ist nicht daran zu zweifeln, daß der O-Anteil im Volumen der Probe NOIR-1 so hoch ist. Die Lösung dieses Widerspruchs liegt wahrscheinlich in der Synthese: um die für die RBS-Messungen benötigten Preßlinge herzustellen wird der Pyrolyseprozeß in einem Stadium unterbrochen, in dem das Zwischenprodukt noch eine starke Reaktivität mit Sauerstoff zeigt. Während das Zwischenprodukt gemahlen wird arbeitet man zwar unter Schutzgasatmosphäre, eine vollständige Abdichtung gegen Luft bei diesem Vorgang ist jedoch nicht möglich, so daß der hohe Sauerstoffanteil bei diesem Syntheseschritt in die Probe gelangt [Kro97a]. Der Vergleich mit dem ebenfalls sehr hohen O-Gehalt der Probe NOIR-2 (auch als Preßling synthetisiert) kann als

Bestätigung dieser Hypothese angesehen werden. Als Folge dieses hohen O-Gehalts stellt sich die Frage, ob die als Preßling erzeugte Keramik noch dieselbe innere Struktur und dieselben Eigenschaften aufweist, wie die auf „normalem“ Wege hergestellte Keramik SiBN_3C . Diese Frage ist vor allem deshalb interessant, da einige im Rahmen des SFB zur Strukturaufklärung eingesetzte Methoden wie z.B. die Photoelektronenspektroskopie (PES) oder die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) auf die Verwendung von Preßlingen angewiesen sind. Ändern sich Struktur und Eigenschaften der Keramik durch den hohen O-Gehalt (was u.a. durch das Oxidationsverhalten der Proben nahegelegt wird), so müssen die Ergebnisse der betroffenen Methoden in Bezug auf die SiBN_3C -Strukturaufklärung zumindest überprüft und eine verbesserte Herstellungsmethode für Preßlinge mit der „normalen“ SiBN_3C -Stöchiometrie gefunden werden.

Weiterhin zeigt sich, daß RBS für die Analyse des Si-Gehalts angesichts des – verglichen mit den SFB-Ergebnissen – recht geringen Fehlers eine echte Alternative zu den üblicherweise verwendeten Verfahren darstellt; auch von der Analysendauer her kann RBS durchaus mit den naßchemischen Analysenmethoden mithalten, da die Proben nicht erst aufwendig aufgeschlossen werden müssen; zudem sind die Probenstücke nach der Analyse unbeschädigt und können problemlos weiteruntersucht werden.

Die übrigen in der RBS-Analyse angegebenen Fehler erscheinen dagegen auf den ersten Blick relativ groß gegen die Fehlerangaben der SFB-Ergebnisse zu sein. Zwei Punkte sind jedoch zu berücksichtigen:

1. Die Summe der Massenanteile der 5 Elemente in den SFB-Ergebnissen beträgt $\Sigma c_i = 96,59\%$. D.h., daß durch die verschiedenen Meßmethoden, die zur Bestimmung der 5 Elemente notwendig sind, am Ende 3,41% in der Summe fehlen. Dieses Defizit wird bei der Fehlerangabe für die einzelnen Elemente nicht berücksichtigt. Mit RBS wird die Konzentration aller in der Probe enthaltenen Elemente gleichzeitig analysiert; ihre Summe beträgt am Ende 100%.
2. Die angegebenen Fehler der SFB-Ergebnisse sind rein statistische Fehler, d.h. sie ergeben sich als Standardabweichung des Mittelwerts mehrerer Messungen nach demselben Verfahren. Systematische Fehler werden als vernachlässigbar gering oder als „weggeeeicht“ angenommen. Diese Vorgehensweise erscheint – auch unter Berücksichtigung der zum Teil deutlich auseinanderliegenden Ergebnisse, z.B. der Si-Anteil in Nr.1 und Nr.6 von Tabelle 5.1 – zumindest bedenklich. Die Fehler der RBS-Messung beinhalten dagegen systematische Fehler. Unter diesem Gesichtspunkt gewinnt auch das RBS-Ergebnis für N neues Gewicht – gerade die Bestimmung des Anteils von N über die Wärmeleitfähigkeit wird bei [Man97] als relativ ungenau beschrieben.

Die Stöchiometrie von NOIR-2

Die RBS-Analysenergebnisse von NOIR-2 können nicht mit einer so breiten Datenbasis wie diejenigen von NOIR-1 verglichen werden. Dafür wurde die Probe nach den RBS-Messungen von Kroschel auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Element	Messung			Mittelwert
	Nr.1	Nr.2	Nr.3	
Si	32,7	32,7	–	32,7
O	12,49	<i>13,47</i>	12,79	12,6
N	34,47	<i>29,32</i>	34,5	34,50
C	10,6	–	–	10,6

Tabelle 5.3: NOIR-2, Analysenergebnisse der Probe NOIR-2 von Kroschel. Angaben in Massenprozent [Kro97b].

Die Bestimmung des Si-Anteils wurden von einem Fremdlabor durchgeführt. Die Elemente C und O wurden über Infrarotabsorption, N durch Wärmeleitfähigkeitsmessung – jeweils nach Heißextraktion – bestimmt. In der Tabelle kursiv dargestellte Werte sind Ausreißer und wurden bei der Bestimmung des Mittelwerts nicht berücksichtigt. Der Fehler berechnet sich als Standardabweichung des Mittelwerts der Messungen. Da nur maximal 3 Messungen durchgeführt wurden, ist eine Fehlerangabe noch nicht gut möglich; der geschätzte relative Fehler liegt jedoch ungefähr bei $\leq 3\%$ [Kro97b].

In Tabelle 5.4 sind nochmals die mit RBS gefundenen Analysenergebnisse der Volumen-Schicht zusammengestellt. Dabei wurde der Fe-Anteil anteilmäßig auf die anderen Elemente verteilt.

Element	Anteil	rel. Fehler [%]
Si	$39,7 \pm 1,2$	3,1
O	$8,1 \pm 0,6$	6,9
N	$25,2 \pm 1,1$	4,3
C	$14,0 \pm 4,9^\dagger$	35 [†]
B	$13,2 \pm 4,5^\dagger$	35 [†]

Tabelle 5.4: NOIR-2, RBS-Analysenergebnis der Volumen-Schicht ohne Fe-Anteil. Angaben in Massenprozent. Die Fehler der mit [†] bezeichneten Elemente sind abgeschätzt

Die mit der RBS gefundenen Elementkonzentrationen weisen für den Si- und N-Anteil recht geringe Fehler auf. Die RBS-Analyse und die von Kroschel chemisch bestimmten Werte weichen stark voneinander ab. Allerdings ist die Datenbasis der chemischen Analysen nicht mit der für NOIR-1 vorhandenen vergleichbar. Eine Aussage über die Qualität der einzelnen Meßmethoden ist deshalb anhand dieser Probe nicht möglich. In beiden Analysen fällt jedoch wieder der hohe Sauerstoffanteil auf, der deutlich über dem „Soll“ für die SiBN_3C -Stöchiometrie liegt. Dies stützt die oben aufgestellte Hypothese, nach der das Preßling-Herstellungsverfahren zu einer Sauerstoffanreicherung in der gesamten Probe führt.

Die im Vergleich zur Probe NOIR-1 stark abweichende Zusammensetzung von NOIR-2 (insbesondere bei Silizium und Stickstoff) zeigt außerdem, daß – zumindest in der Preßlingherstellung – unterschiedliche Syntheschargen von SiBN_3C signifikant unterschiedliche Stöchiometrien aufweisen können.

Tiefenabhängigkeit der Stöchiometrie

Die Messungen an den Proben NOIR-1 und NOIR-2 ergaben deutliche Unterschiede der Stöchiometrie in Abhängigkeit von der Tiefe. Beiden Proben gemeinsam ist eine ca. 400 – 600 Å dicke Oberflächenschicht, in der der Anteil an O (wahrscheinlich auch von C und B) höher liegt als im Volumen. Demgegenüber ist der Si- und N-Anteil in ihr deutlich verringert. Diese Oberflächenschicht läßt sich teilweise mit der Lagerung der Proben an Luft und evt. C-Kontamination (durch Hantieren mit der Probe) erklären.

Bei NOIR-1 liegt unter der Oberflächenschicht eine weitere, ca. 2100 Å dicke Schicht, die eine von Volumen- und Oberflächenstöchiometrie signifikant verschiedene Zusammensetzung aufweist. Die endgültige Volumenzusammensetzung wird somit erst in einer Tiefe von ca. 2500 Å erreicht. Für Strukturuntersuchungen an SiBN₃C mit oberflächensensitiven Methoden – z.B. mit der Gestörten Winkelkorrelation (PAC), der Photoelektronenspektroskopie (PES), der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) oder der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) – ist dieser Punkt wieder von Bedeutung, da sich die Struktur von Volumen und Oberflächenschicht in Folge der unterschiedlichen Stöchiometrien vermutlich unterscheidet. Ergebnisse von Strukturuntersuchungen mit den oben genannten Methoden sind daher nicht ohne weiteres für die Struktur des Volumens, d.h. für die Struktur der eigentlichen Keramik zu übernehmen.

Temperverhalten von NOIR-1

Als letzter Punkt in der Diskussion soll das Temperverhalten der Probe NOIR-1 (zu NOIR-1t) im Vergleich mit der Literatur untersucht werden. Im Ergebnisteil wurde bereits die Veränderung der Probe nach dem Tempern für 48 Stunden bei 1500°C an Luft beschrieben. Die Oberfläche der Probe schmolz dabei auf und es bildete sich ein glasartiger Überzug aus SiO₂, der zu den Seiten hin abfloß und der Probe an der Oberfläche eine linsenartige Struktur gab. Die gewählten Temper-Parameter entsprachen denen aus [Bal97]. Die dort referierten Temperversuche ergaben jedoch ein anderes Ergebnis: zwar bildete sich auch in den beschriebenen Versuchen eine Deckschicht aus SiO₂; sie war jedoch nur ca. 1,2 – 1,4 µm dick. Darunter lag die normale SiBN₃C-Zusammensetzung vor. Hätte auch die Probe NOIR-1t diese Struktur, so müßte sie mit RBS zumindest qualitativ erkennbar sein. Das RBS-Spektrum (Abbildung 4.3) zeigt jedoch deutlich, daß die SiO₂-Schicht dicker als die maximale Analysetiefe (≈ 2µm) ist. Die Dickenabschätzung unter einem Lichtmikroskop ergab als untere Grenze der Dicke $d = 0,1$ mm.

Zu erklären ist dieses Verhalten der Probe NOIR-1 beim Tempern durch ihren hohen Sauerstoffgehalt, der durch das Preßling-Herstellungsverfahren in die Probe gelangt. Gerade der niedrige Sauerstoffgehalt in den normal synthetisierten SiBN₃C-Proben macht deren Oxidationsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen aus. Die Preßling-Probe verliert durch ihren hohen Sauerstoffanteil eine der herausragenden Eigenschaften, die die Keramik SiBN₃C auszeichnet. Damit wird wiederum die Frage aufgeworfen, inwieweit die innere Struktur der Preßling-Keramik derjenigen der „normalen“ SiBN₃C entspricht. Die Ergebnisse von Untersuchungsmethoden, die auf die Verwendung von Preßlingen angewiesen sind, müssen daher bis zum Vorliegen einer verbesserten Preßling-Herstellungsmethode mit Vorsicht betrachtet werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bestimmung des Si-Anteils (mit Einschränkungen auch des N-Anteils) in SiBN_3C -Proben mit RBS eine Alternative zu den bisher im SFB verwendeten naßchemischen Analysemethoden darstellt. Dies gilt nicht nur im Hinblick auf die Fehlergröße. Auch die für eine Analyse benötigte Zeit hält dem Vergleich mit den naßchemischen Verfahren stand (mit Routine ließen sich folgende Zeiten realisieren: Eichmessungen inklusive der Eichgrößenbestimmung – ca. 2 Stunden. Mit dieser Eichung können dann beliebig viele Proben analysiert werden; jede Messung dauert etwa 20 Minuten, die anschließende Auswertung etwa 1 Stunde). Zudem bestimmt man bei der Auswertung die Konzentrationen aller in der Probe vorhandener Elemente gleichzeitig und tiefenabhängig und die Probe kann nach der zerstörungsfreien Analyse weiterverwendet werden.

Als weiteres Ergebnis bleibt festzuhalten, daß sich die Zusammensetzung der SiBN_3C -Proben von der Oberfläche zum Volumen hin tatsächlich stark ändert; die Schichtdicke, nach der die Probe ihre Volumenstöchiometrie erreicht, liegt im Bereich von ca. 400 – 2500 Å. Dies muß bei Anwendung oberflächensensitiver Untersuchungsmethoden zur Strukturaufklärung wie PAC, PES, TEM oder XAS besonders berücksichtigt werden, da deren Ergebnisse sonst nur für die Struktur dieser oberflächennahen Schicht(en), nicht jedoch für die eigentliche Keramikstruktur gelten.

Es zeigte sich auch, daß das zur Herstellung von Preßlingen gewählte Syntheseverfahren zu hohen Sauerstoffeinlagerungen in das Endprodukt führt, die das Oxidationsverhalten der Keramik bei hohen Temperaturen stark verändern. Untersuchungsmethoden zur Strukturaufklärung, die auf die Verwendung nicht pulverförmiger Probenmaterialien angewiesen sind, müssen berücksichtigen, daß die Stöchiometrie der Preßling-Keramik (und damit wahrscheinlich auch ihre innere Struktur) von der auf „normalem Wege“ synthetisierten Keramik verschieden ist.

Im Hinblick auf weitere Untersuchungen zur (tiefenabhängigen) Stöchiometriebestimmung könnte man zur besseren Bestimmung der Konzentration von Bor und Kohlenstoff auf ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) zurückgreifen, die gerade zur Analyse leichter Elemente (im Gegensatz zur RBS) geeignet ist. Der Bor-Anteil könnte auch mittels NRA (Nuclear Reaction Analysis) über die 163 keV-Resonanz der $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$ -Kernreaktion in Abhängigkeit der Tiefe bestimmt werden. Durch eine Kombination dieser Methoden – die allerdings alle nur an Proben in Preßlingform durchführbar sind und daher eine Verbesserung des Preßling-Herstellungsverfahrens erfordern würden – ließe sich die Stöchiometrie von SiBN_3C mit hoher Genauigkeit, tiefenabhängig, unter vertretbarem Zeitaufwand und zerstörungsfrei analysieren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	RBS-Prinzip	2
2.2	Ideales RBS-Spektrum	3
2.3	Stoßprozeß schematisch	5
2.4	K-Faktor	6
2.5	Wirkungsquerschnitt, veranschaulicht	7
2.6	Bedeutung der Größe ϵ	10
2.7	Streuung in der Tiefe	13
2.8	Multiple Scattering	18
3.1	Versuchsaufbau	19
3.2	Probenkammer	20
3.3	Probenhalter	21
4.1	NOIR-1b – RBS- und Simulations-Spektrum	30
4.2	NOIR-1b – Differenzspektrum	30
4.3	NOIR-1tb – RBS- und Simulations-Spektrum	34
4.4	NOIR-1tb – Differenzspektrum	34
4.5	NOIR-2b – RBS- und Simulations-Spektrum	37
4.6	NOIR-2b – Differenzspektrum	37
4.7	BLANC – RBS- und Simulations-Spektrum	40
4.8	BLANC – Differenzspektrum	40

Tabellenverzeichnis

4.1	Probenbezeichnungen	24
4.2	Zuordnung der Eichserien zu den Meßserien	24
4.3	Meßwerte für die Energie-Kanal-Eichung	25
4.4	Energie-Kanal-Eichung	26
4.5	Normierungsfaktoren der Eichproben	26
4.6	Normierungsfaktoren für die Simulation	27
4.7	MS-Korrekturpolynome	27
4.8	Zusammensetzung von NOIR-1a/b	31
4.9	Für die Fehlerbestimmung von NOIR-1 verwendete Werte	32
4.10	Werte für die Schichtdickenbestimmung von NOIR-1	33
4.11	Zusammensetzung von NOIR-1ta/b	35
4.12	Zusammensetzung von NOIR-2a/b	38
4.13	Für die Fehlerbestimmung von NOIR-2 verwendete Werte	39
4.14	Werte für die Schichtdickenbestimmung von NOIR-2	39
4.15	Zusammensetzung von BLANC	41
5.1	SFB-Analysenergebnisse von SiBN ₃ C (NOIR-1)	43
5.2	RBS-Analysenergebnis (NOIR-1) ohne Fe	43
5.3	NOIR-2 – Analysenergebnis von Kroschel	45
5.4	RBS-Analysenergebnis (NOIR-2) ohne Fe	45

Literaturverzeichnis

- [Bal97] Baldus, H. P.; Jansen, M.: *Angewandte Chemie* **109** (1997) 338
- [Bet30] Bethe, H. A.: *Ann. Phys.* **5** (1930) 325
- [Blo33] Bloch, F.: *Ann. Phys.* **16** (1933) 285;
Zeitschr. f. Phys. **81** (1933) 363
- [Bra05] Bragg, W. H.; Kleemann, R.: *Phil. Mag.* **10** (1905) 318
- [Chu78] Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A.: *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978
- [Fel86] Feldman, L. C.; Mayer, J. W.: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publ., New York, 1986
- [Jaf97] Jaffrezic, H.: persönliche Mitteilung
- [HIA95a] Leavitt, J. A.; McIntyre, L. C.; Weller, M. R. in: *Handbook of Ion-Beam-Analysis* (Hrsg. Tesmer, J. R.; Nastasi, M.), Material Research Society, Pittsburgh, 1995, S. 37-81
- [HIA95b] Davies, L. A.; Lennard, W. N.; Mitchell, I. V. in: *Handbook of Ion-Beam-Analysis* (Hrsg. Tesmer, J. R.; Nastasi, M.), Material Research Society, Pittsburgh, 1995, S. 343-363
- [Kro97a] Kroschel, M.: persönliche Mitteilung
- [Kro97b] Kroschel, M.: persönliche Mitteilung
- [Man97] Mann, S.; Geilenberg, D.; Broekaert, J. A. C.; Jansen, M.: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12** (1997) 975
- [Moo80] Moore, J. A.: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **174** (1980) 577
- [Rau87] Rauhala, E.: *Journal of Applied Physics* **62** (1987) 2140
- [Rub57] Rubin, S.; Passell, T. O.; Bailey, L. E.: *Anal. Chem.* **29** (1957) 736
- [Rut11] Rutherford, E.: *Phil. Mag.* **21** (1911), 669
- [Scha92] Schatz, G; Weidinger, A.: *Nukleare Festkörperphysik*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1992
- [SFB97a] *Sonderforschungsbereich 408 – Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie, Arbeits- und Ergebnisbericht 1995-1997*, Bonn 1997, S. 114

-
- [SFB97b] *Sonderforschungsbereich 408 – Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie, Arbeits- und Ergebnisbericht 1995-1997*, Bonn 1997, S. 129
- [Sip59] Sippel, R. F.: *Physical Review* **115** (1959) 1441
- [Tur61] Turkevich, A. L.: *Science* **134** (1961) 672
- [Tur68] Turkevich, A. L. et al. in: *Surveyor Project Final Report, Part II. Scientific Results*, Nat. Aeronaut. and Space Administration Technical Report 32-1265, Jet Propulsion Lab., California Inst. of Technol., Pasadena, California, 1968, S. 303-387
- [Var86] Varga, L.: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B17** (1986) 260
- [Zie77] Ziegler, J. F.: *The Stopping and ranges of ions in matter*, Vol. 4, Pergamon Press, New York - Oxford - Frankfurt - Paris, 1977

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Diplomarbeit und die Ermöglichung des Forschungsaufenthaltes in Lyon.

Herrn Prof. Dr. M. Forker danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Gilbert Marest, Nathalie Moncoffre, Henri Jaffrezic, Jean Claude Duclot und der Lyoner Gruppe danke ich für die freundliche Aufnahme, die Geduld mit mir und „mon Diplomarbeit“, sowie ihr offenes Ohr für alle möglichen Fragen.

Christian Biber danke ich für den regen Gedankenaustausch während unseres gemeinsamen Aufenthaltes in Lyon – „das glaubste aber ...“.

Matthias Kroschel aus der Arbeitsgruppe Jansen am Institut für Anorganische Chemie danke ich für die Diskussionen über die RBS-Ergebnisse, die Anfertigung chemischer Analysen als Cross-Check für die RBS und die Frage, ob ein Monitor im Hochofen im Minimum der Enthalpiehyperfläche verdampft. Schön gesagt!

Meiner Arbeitsgruppe in Bonn danke ich für Tee, Tischtennis, Tratsch und die tatkräftige Unterstützung bei dieser Arbeit. Besonders bedanken möchte bin mich bei Peter Friedsam, Jörn Bartels, Monika Risse – außerdem bei Tanja Dessauvague für das Korrekturlesen der Arbeit und bei Christoph Nathusius. Er hinterließ durch sein Lektorat, die stundenlangen Diskussionen mit mir über die Ergebnisse und durch seine konstruktive Kritik einen deutlichen Nach-Hall-Effekt in dieser Arbeit.

Dank gebührt auch den vielen Menschen, die mir den Alltag im letzten Jahr versüßt haben und mich auch in Durchhängephasen unterstützten: meinen MitbewohnerInnen (v.a. Bettina Henzler und Daniel Nettels), meiner Schwester Eva, Detlev Pröbldorf, der bald nach Meppen fahren muß, Florian Cremers, Jörg Fischer, Sven Bayer und allen Pfingstwanderern; außerdem Anja Dove für eine sehr schöne Zeit.

Last but not least will ich mich noch bei Tante Dora für die häufigen Einladungen und das rege Interesse an meinem Studium und Lebenswandel bedanken, sowie bei meinen Eltern, Anna-Maria und Hans-Karl Dürr, die meine Entwicklung liebevoll und mit voller Unterstützung aus der Ferne verfolg(t)en, mich während der Bonner Zeit durch Höhen und Tiefen begleiteten, immer für mich da waren und mir das Studium ermöglichten. Ihnen ist deshalb diese Arbeit gewidmet.