

# METODE ZA ANALIZO POVRŠIN

dr. Anton Zalar, c/o Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana

Razvoj metod za analizo površin je bil dolgotrajen in povezan z mnogimi odkritji in izumi ob koncu devetnajstega in v prvih dveh tretjinah dvajsetega stoletja. Pa vendar so vse poznane približne rojstne letnice povezane z rešitvijo tehničnih problemov, ki so preprečevali njihovo poprejšnjo uporabo. Z razvojem vakuumskih črpalk in kovinskih vakuumskih sistemov, ki omogočajo ultra visoki vakuum  $p < 10^{-7}$  Pa ter merilnih sistemov za detekcijo elektronov in ionov, je bila omogočena splošna uporaba teh metod. Spektroskopija Augerjevih (izg. ože-jevih) elektronov (AES) in spektroskopija fotoelektronov, ki jih vzbudimo z rentgenskimi žarki (XPS) (prvotno so jo imenovali kemijska analiza s spektroskopijo elektronov - ESCA), sta se začeli širše uporabljati leta 1969, masna spektrometrija sekundarnih ionov (SIMS) in spektrometrija sipanih ionov (ISS) pa nekaj let pozneje, po letu 1973. Število publikacij s področja znanosti površin, ki jih je bilo leta 1969 okrog trideset, je v naslednjih letih eksponentno naraščalo in v zadnjih letih doseglo število okrog 5000 publikacij na leto.

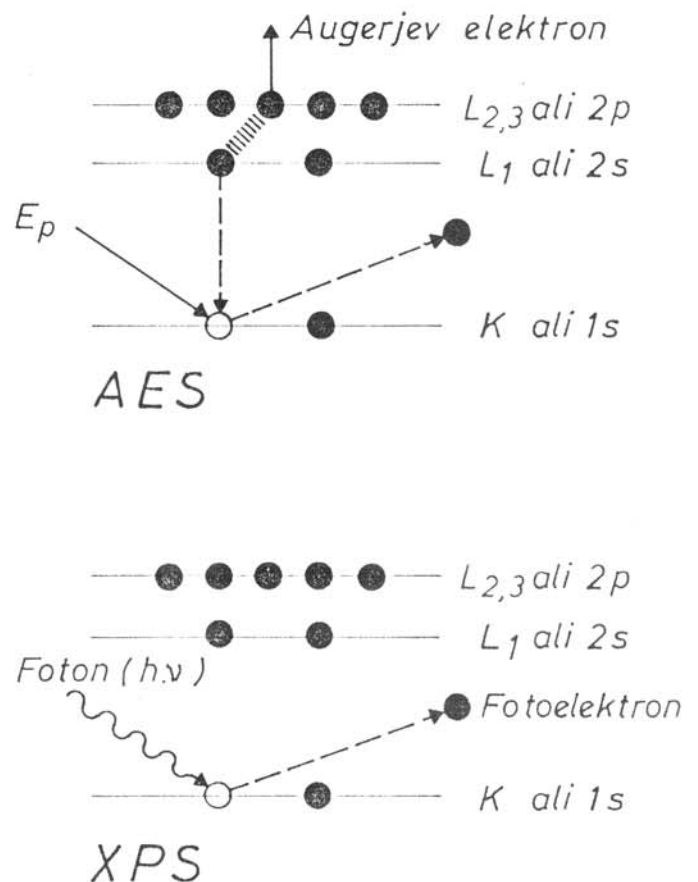
Danes navajajo okrog 80 metod za karakterizacijo površin trdnih snovi, tekočih površin in adsorbiranih plinskih molekul, vendar so nekatere od teh samo izpeljanke osnovnih metod. Tako je na primer metoda HRAES pravzaprav metoda AES z izjemno majhnim premerom vzbujevalnega elektronskega curka (pod  $1 \mu\text{m}$ ), kar zagotavlja veliko lateralno ločljivost (HR = High Resolution), ali pa metoda ARXPS, ki označuje analizo vzorcev z metodo XPS pri različnih emisijskih kotih fotoelektronov, ki jih določa nagibni kot vzorca proti analizatorju (AR = Angle Resolved). Vsled navedenega bomo v tem delu podrobneje obravnavali le metode AES, XPS, SIMS in ISS, ki se danes najpogosteje uporabljajo.

Vsem metodam je skupno, da je za njihovo delovanje potreben ultra visoki vakuum. Glede na srednjo prosto pot elektronov v plinih, bi analizator elektronov deloval že v vakuumu boljšem od  $10^{-2}$  Pa. Vedeti pa moramo, da se pri koeficientu lepljenja okrog ena in pri tlaku  $10^{-4}$  Pa na trdni površini adsorbira plast plinskih molekul že v eni sekundi. Za preprečitev večje adsorpcije reaktivnih plinov, kot so  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_x\text{H}_y$ , se zato zahteva tlak pod  $10^{-7}$  Pa, medtem ko je za inertne pline lahko tlak nekaj velikostnih redov večji, ker na površinah ne pride do kemijske adsorpcije. Vzorci, prineseni v vakuumski sistem iz okolice z zračno atmosfero, so vedno prekriti s kontaminacijsko plastjo, pretežno z oksidi, ki so relativno stabilni pri sobni temperaturi. Zato so metode za analizo površin skoraj vedno kombinirane z ionskim jedkanjem kot dodatnim postopkom pri metodah AES in XPS ali pa kot neizogibni del analiznega postopka pri metodah SIMS in ISS.

Poseben primer mikroanalize je profilna analiza, s katero vzorec analiziramo v smeri pravokotno na njegovo površino. Med profilno analizo vzorec obstreljujemo s curkom ionov žlahtnega plina ponavadi z energijo v mejah od 1 keV do 5 keV. Ioni, ki udarjajo na površino vzorca, odpršujejo atome, ki so prejeli zadostno energijo, na novo nastalo površino pa analiziramo z eno od metod za analizo površin.

## Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

Med obstreljevanjem preiskovanega vzorca z elektroni zadosti velike energije, ponavadi od 1 keV do 10 keV, le-ti prodirajo do globine okrog  $1 \mu\text{m}$  in ionizirajo atome. Pri tem z Augerjevim prehodom nastajajo sekundarni elektroni s kvantizirano energijo, značilno za vsak element (sl.1). Trdno površino (lahko tudi tekočo) zapustijo le Augerjevi elektroni iz zgornjih

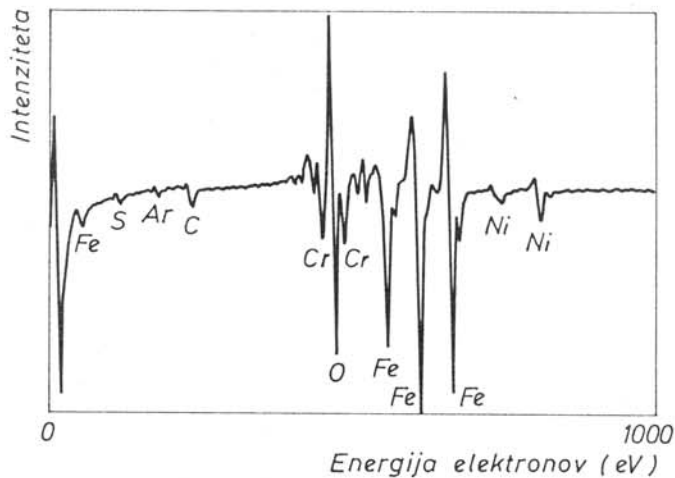


Slika 1: Shema nastanka Augerjevega elektrona (AES) z energijo  $E_{K L_1 L_{2,3}}$  ki nastane po obstreljevanju atoma s primarnim elektronskim curkom z energijo  $E_p$  in fotoelektrona (XPS), ki nastane z vzbujanjem atoma s fotoni z energijo  $h\nu$ .

nekaj atomskih plasti, kar je določeno z izstopno globino elektronov, ki jim nato merimo kinetično energijo. Kinetična energija emitiranega Augerjevega elektrona  $E_{K, L_{2,3}}$  pri prehodu iz elektronskih obel  $K, L_1$  in  $L_{2,3}$  je enaka:

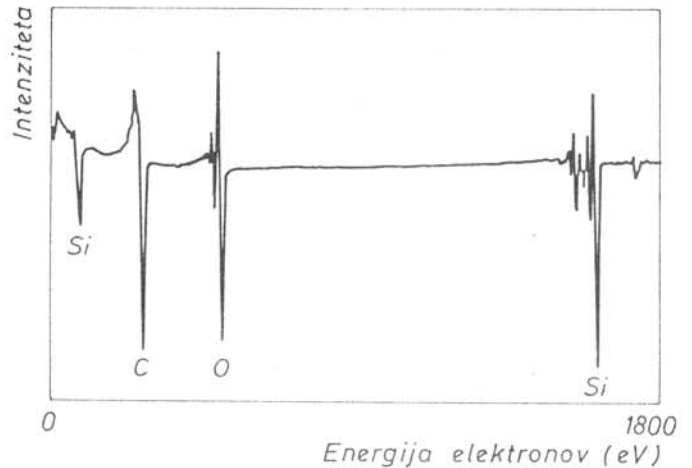
$$E_{K, L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \Delta E \quad /1/$$

Pri tem je  $\Delta E$  korektura zaradi dvakrat ioniziranega atoma, pri meritvi kinetične energije pa je potrebno upoštevati še izstopno delo materiala analizatorja. Optimalna analizna globina se v poprečju ocenjuje na tri atomske plasti, najboljša lateralna ločljivost pri najnovejših napravah pa je ocenjena na 5 nm. Z metodo AES lahko detektiramo vse elemente razen H in He, mejna občutljivost pa je okrog 0,1 at %. Poleg elementne sestave je mogoče pridobiti tudi nekatere kemične informacije in že iz spektrov Augerjevih elektronov lahko razlikujemo med nekaterimi čistimi elementi in njihovimi oksidi, karbidi in nitridi. Z metodo AES je mogoča kvantitativna točkovna in profilna analiza, z vrstično Augerjevo mikroanalizo (SAM) pa je mogoča izdelava slik sestave površine in linijska analiza, ki dajeta kvalitativno oceno sestave površine. Na sl. 2 in sl. 3 sta prikazana spektra Augerjevih elektronov, dobljena z analizo površine jekla in vzorca



Slika 2: Spekter Augerjevih elektronov, ki nam pove da je površina CrNi jekla oksidirana, na njej pa sta v manjši koncentraciji še S in C. Spekter kaže tudi na prisotnost Ar, ki ga uporabljamo za ionsko jedkanje vzorca, in je na površinah adsorbiran ali pa implantiran.

$SiO_2$ . Metoda AES je pogosto kombinirana z drugimi preiskovalnimi metodami. Najnovejši instrumenti z vzbujevalnim elektronskim curkom, premera pod  $1 \mu m$ , omogočajo poleg AES preiskav tudi zelo kvalitetne posnetke, enakovredne onim, izdelanim v elektronskih mikroskopih. Že v svojih začetkih so za meritev kinetične energije elektronov uporabljali LEED mrežno optiko in še danes se ta metoda uporablja v kombinaciji z AES preiskavami. Uklon nizkoenergijskih elektronov (LEED) sicer uporabljamo za ugotavljanje geometrijske razporeditve atomov na površini trdne



Slika 3: Spekter Augerjevih elektronov kaže, da je površina  $SiO_2$  kontaminirana z ogljikom.

snovi. V premožnejših laboratorijih so na istem vakuumskem sistemu kombinirane metode AES in XPS ali AES in SIMS, včasih pa tudi AES in spektroskopija fotoelektronov, vzbujenih z ultravijolično svetlobo (UPS), ki daje informacije o strukturi valenčnih elektronov. V Jugoslaviji imamo tri laboratorije za analizo površin. Že od leta 1977 je na IEVT instaliran vrstični elektronski mikroanalizator firme Physical Electronics, nekaj let kasneje pa so na Inštitutu za elektrokemijo v Beogradu opremili svoj laboratorij z Riber-jevim sistemom, ki omogoča kombinacijo treh metod AES, XPS in LEED, na Inštitutu za fiziko v Zagrebu pa imajo eksperimentalni sistem firme Vacuum Service (GB) z metodami AES, XPS in UPS.

**Spektroskopija fotoelektronov, vzbujenih z rentgenskimi žarki (XPS = ESCA)**

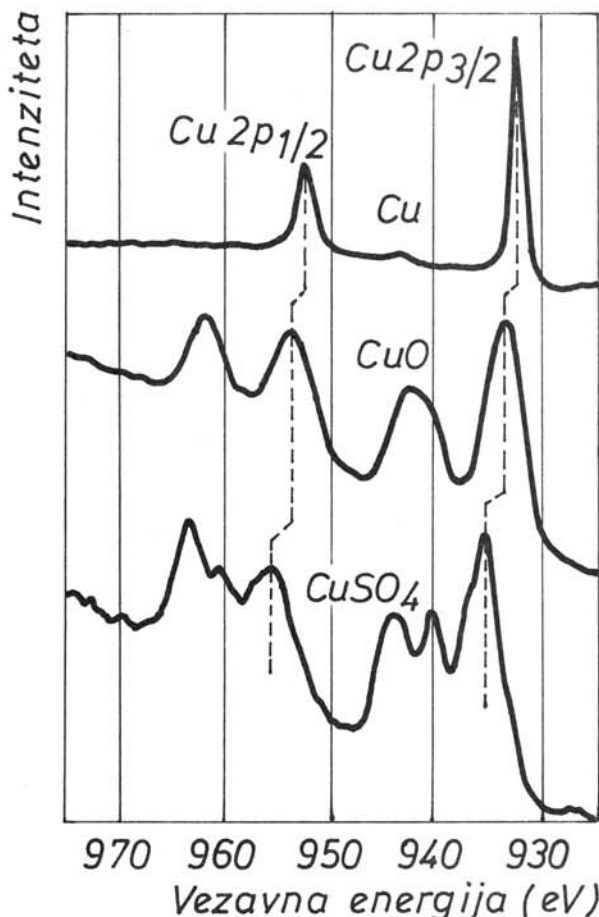
Pri tej metodi, ki je prvenstveno namenjena za ugotavljanje kemijskega stanja elementov, uporabljamo za vzbujanje monoenergijski curek rentgenskih žarkov  $AlK_{\alpha}$  z  $h \cdot \nu = 1486,6$  eV ali  $MgK_{\alpha}$  z  $h \cdot \nu = 1253,6$  eV, detektiramo pa fotoelektrone in Augerjeve elektrone (sl. 1). Kinetična energija fotoelektronov je podana z izrazom /2/:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_V - \Phi_A \quad /2/$$

Z izbiro rentgenskega izvira je energija fotonov  $h \cdot \nu$  določena,  $\Phi_A$  je izstopno delo materiala analizatorja in po meritvi kinetične energije fotoelektronov lahko izračunamo vezavno (ionizacijsko) energijo fotoelektronov  $E_V$ . Verjetnost, da bo fotoelektron zapustil vzorec brez izgube energije, se zmanjšuje eksponentno z globino, iz katere izhaja. Srednja prosta pot fotoelektronov je tako kot pri AES odvisna od njihove energije in vrste atomov ter leži med 0,4 do 3,0 nm, v poprečju pa računamo, da analiziramo naenkrat približno tri atomske plasti. Do sedaj je najboljša dosežena lateralna ločljivost reda velikosti  $5 \mu m$ , sicer pa je velikost analizne površine za različne instrumente od nekaj  $100 \mu m^2$  do nekaj  $mm^2$ . Zaradi

večje analize površine je globinska ločljivost XPS profilne analize precej slabša kot pri AES profilni analizi, s katero dosegamo na vzorcih z gladko površino red velikosti nekaj deset nm.

V XPS spektrih je na abscisno os nanosena vezavna energija, na ordinato pa intenziteta posameznih linij, ki so označene z energijskimi nivoji, iz katerih izvirajo fotoelektroni (sl. 4). Oznaka je sestavljena iz simbola kemijskega elementa, glavnega kvantnega števila elektrona  $n$  (1,2,3,4...), tirnega kvantnega števila  $l$  (s,p,d,f) in vsote tirnega kvantnega števila ter spinskega kvantnega števila ( $j = l \pm 1/2$ ). Na primer, oznaka fotoelektronov, ki povzročata v XPS spektru zlata dublet, je  $Au 4d_{3/2}$ ,  $4d_{5/2}$ . Vezavna energija elektronov v atomih, ki so v kemijski spojini, se spremeni v primerjavi z vezavno energijo atomov čistih elementov, zato lahko iz premikov linij (pikov) v spektrih, ki so navadno v mejah nekaj desetink eV do nekaj eV, ugotavljamo, v kakšni kemijski spojini se elementi nahajajo (sl. 4). Lahko analiziramo vse elemente razen H in He, mejna občutljivost pa je okrog 0,1 at %.



Slika 4: Prednost metode XPS je v njeni zmožnosti prepoznavanja oksidativnega stanja elementov. V tem primeru je prikazana razlika v obliki in legi konic bakra  $Cu2p_{1/2}$  in  $Cu2p_{3/2}$ , ko se ta nahaja v treh različnih kemijskih stanjih, kot Cu, CuO in  $CuSO_4$  (C.D.Wagner et al: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1979).

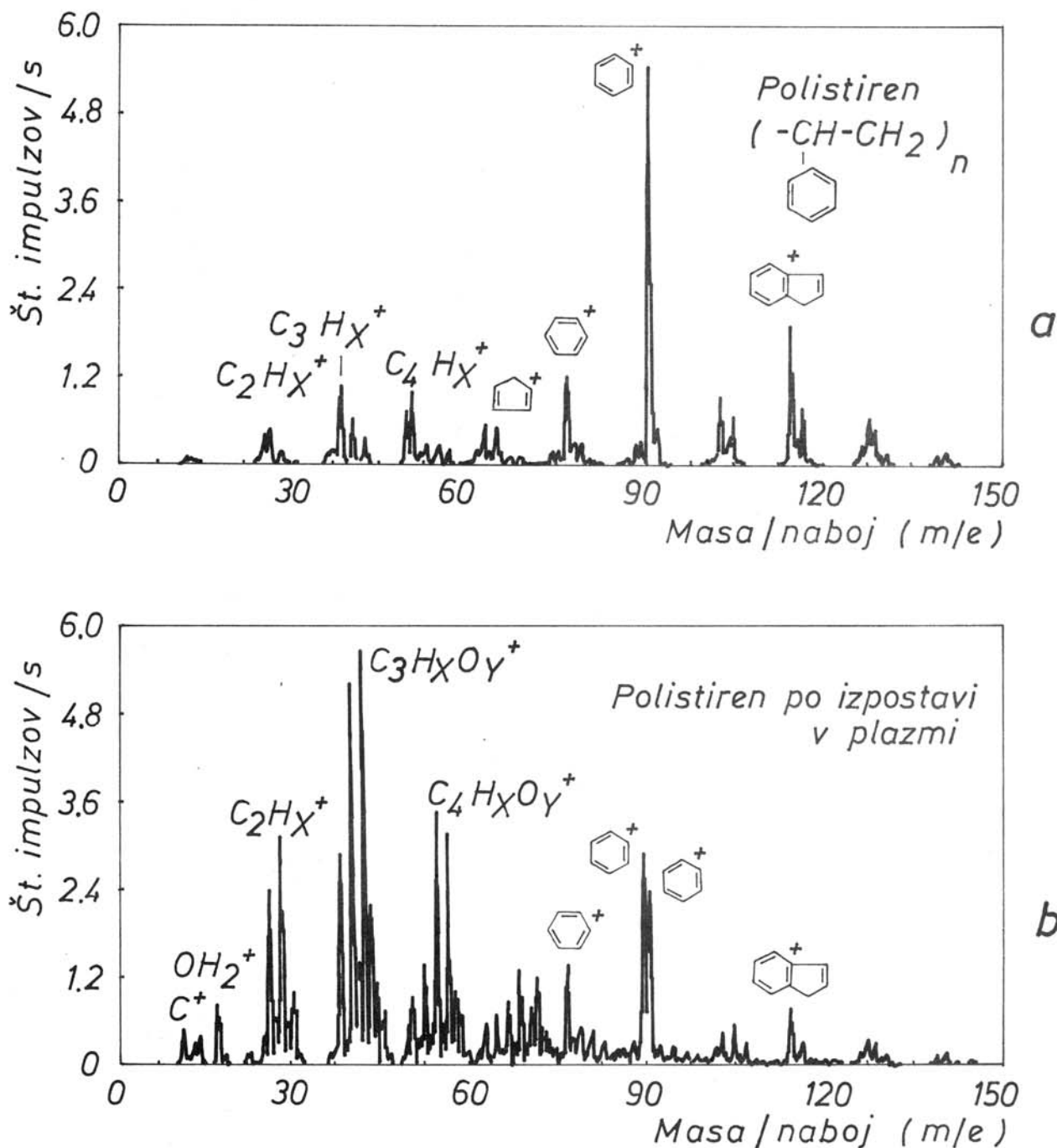
Omogočeni sta kvalitativna in kvantitativna analiza, v kombinaciji z ionskim jedkanjem vzorca pa tudi XPS profilna analiza. Metodo stalno izboljšujejo, v zadnjem času pa že poročajo o fotoemisijemskem mikroskopu z lateralno ločljivostjo 2  $\mu m$  in visoko energijsko ločljivostjo 0,25 eV. Kot je bilo že povedano v poglavju o metodi AES, imamo v Jugoslaviji dva instrumenta, ki omogočata XPS preiskave v Zagrebu in Beogradu, ki pa analizirata razmeroma veliko površino, reda velikosti nekaj  $mm^2$ .

### Masna spektrometrija sekundarnih ionov (SIMS)

Pri metodi SIMS niso vzbujevalni delci tako natančno definirani kot pri metodah AES in XPS. V odvisnosti od namena raziskave uporabljamo za vzbujevalne delce ione, ki imajo energijo v področju od 1 keV do 20 keV, uporabljamo pa lahko ione inertnih plinov, npr.  $Ar^+$  ali reaktivnih ionov kisika ali dušika, lahko pa tudi kovinske ione galija, indija, cezija ali druge. Ionsko obstreljevanje trdne površine povzroči odprševanje delcev, ki to površino sestavljajo, in to v obliki nevtrálnih atomov in pozitivnih ter negativnih ionov, ki so lahko tudi v obliki različnih skupkov (clusters) z večkratnim nabojem. Sekundarne ione vodimo v masni spektrometer, ki jih razvrsti v odvisnosti razmerja mase in električnega naboja ( $M/e$ ), na ordinato spektra SIMS pa je nanosena intenziteta oz. št. impulzov (sl.5 a,b). Danes je razvitih več vrst masnih spektrometrov in se razen kvadrupolnega uporabljajo še magnetni in z velikim uspehom tudi spektrometri, ki delujejo po principu časa preleta ionov. Lahko analiziramo vse elemente in tudi izotope, mejna občutljivost pa je okrog 1 ppm in za nekatere elemente celo do 1 ppb. Kvantitativna analiza je precej bolj zahtevna kot pri AES in XPS metodah. SIMS profilna analiza je mogoča, ločiti pa moramo dva različna postopka, in sicer statični in dinamični SIMS. Pri statičnem SIMS-u uporabljamo nizko gostoto primarnih ionov  $< 10^{-9} A/cm^2$  oziroma  $< 10^{10}$  ionov/ $cm^2s$ , s čimer odstranjujemo iz površine le manjši del vzorca. Pogosteje uporabljen in za profilno analizo bolj primeren je dinamični SIMS, pri katerem uporabljamo gostoto ionov do  $10^{-3} A/cm^2$ , oziroma  $10^{16}$  ionov/ $cm^2s$ , s čimer dosežemo hitrost ionskega jedkanja reda velikosti nm/s. Statični SIMS je bolj primeren za pridobivanje kemičnih informacij o vzorcu. Najboljšo lateralno ločljivost za statični SIMS navajajo 1  $\mu m$  in za dinamični 20-50  $\mu m$ , medtem ko starejše naprave analizirajo površine reda velikosti okrog 1  $mm^2$ . Statični SIMS analizira naenkrat vrhni 2 atomski plasti in dinamični 10 atomskih plasti. Zaradi velikega deleža nevtrálnih delcev je s klasično SIMS metodo težko izvajati kvantitativno analizo, zato je bila razvita masna spektroskopija nevtrálnih sekundarnih delcev (SNMS), pri kateri se nevtrálni delci nad analizirano površino ionizirajo v razelektrivni plazmi in jih nato vodijo v kvadrupolni masni spektrometer kot pri metodi SIMS. Ionski mikroskopi omogočajo slike s sekundarnimi ioni, pri čemer je primarni ionski curek premera 1  $\mu m$ ,

pri uporabi kovinskih ionov pa s še manjšim premerom, okrog 40 nm, s čimer je dosežena izjemna lateralna ločljivost, kar je velikega pomena pri preiskavah metalurških vzorcev s fazami majhnih dimenzij. Metodo SIMS pogosto kombinirajo z drugimi metodami, kot so SEM (vrstična elektronska mikro-

skopija), EPMA (elektronska mikroanaliza), TEM/SEM (TEM = presečna elektronska mikroskopija), XPS in AES. V Jugoslaviji metode SIMS nimamo, kar je eden od pokazateljev naše razvitosti oziroma zaostajanja na tem področju za razvitimi državami (Mimogrede, avtor tega prispevka je že pred leti obiskal laboratorija v



Slika 5 a,b: Prednost metode SIMS je, da lahko detektira izjemno majhne koncentracije elementov, daje kemijske informacije in analizira tudi organske materiale. Spekter (a) kaže rezultate analize površine polistirena s statično metodo SIMS. Po izpostavi polistirena plazmi kisika, ki izboljša omočljivost in adhezijo nekaterih nanosov, analiza s statičnim SIMS-om jasno pokaže spremenjeno sestavo površine (b). (J.G.Newman, *Polymer Surface Characterization and Problem Solving Using Static SIMS*, PHI Interface, Vol.10, No 5, 1988, 6).

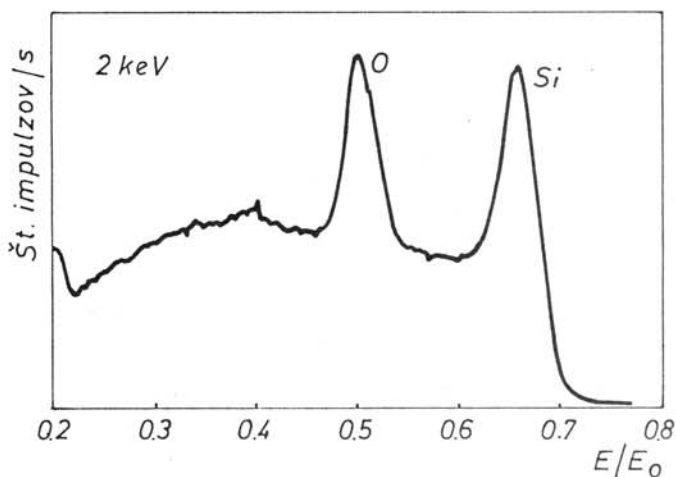
Budimpešti in Bratislavi, opremljena s spektrometroma SIMS). Glede na to, da je prednost metode SIMS, da lahko analizira izjemno majhne koncentracije elementov, jo zelo pogosto uporabljajo v mikroelektroniki za določanje koncentracijskih profilov dopantov. Te možnosti do sedaj jugoslovanski mikroelektroniki v svojih laboratorijih seveda niso imeli, in tudi zato žalosten konec naših večjih mikroelektronskih firm ni slučajen.

### Spektrometrija sipanih ionov (ISS)

Spektrometrija sipanih ionov (Ion Scattering Spectrometry, ISS), včasih imenovana tudi spektrometrija ionov z nizko energijo (Low Energy Ion Scattering Spectrometry, LEIS), temelji na elastičnem sipanju vpadnih primarnih ionov. Njihova relativna izguba energije je odvisna od kota sipanja in od razlike med maso primarnih ionov ( $M_1$ ) in maso atomov tarče-vzorca ( $M_2$ ). Za vpadne ione z energijo  $E_0$  lahko pri devetdeset stopinjskem kotu sipanja izračunamo energijo sipanih ionov ( $E_1$ ) z enačbo /3/:

$$E_1 = E_0 \cdot (M_2 - M_1) / (M_2 + M_1) \quad /3/$$

V diagramih nanašamo na abscisno os razmerje  $E/E_0$  (sl. 6), pri čemer so konice za dano kombinacijo ionov in atomov tarče vedno pri isti vrednosti  $E/E_0$ , neodvisno od  $E_0$ . Enačba /3/ nam kaže, da protonov (H) ne moremo detektirati, prav tako pa tudi ne He, kadar uporabljamo ione  $He^+$  z energijo od 0,3 do 2 keV. Vse



Slika 6: Prednost metode ISS je, da analizira eno samo atomsko plast na površini vzorca. Na sliki je prikazan značilen spekter ISS, posnet na čisti površini  $SiO_2$ . Za analizo so bili uporabljeni ioni  $He^+$  z energijo 2 keV. (L. Salvati, *Analytical Applications of Ion Scattering Spectroscopy*, PHI Interface, Vol. 7, No 1, 1984, 3)

elemente z večjo maso od He pa lahko določamo, vendar močno nelinearno zmanjšanje masne ločljivosti za večje mase omejuje prepoznavanje spektrov do mase okrog 100. Z uporabo večjih kotov sipanja in z uporabo ionov  $Ne^+$  in  $Ar^+$  pa povečamo ločljivost za večje mase, pri tem pa se zmanjša selektivnost za izotope in merimo lahko le tiste z manjšo maso. Z metodo ISS naenkrat analiziramo eno atomsko plast, pri povečanju energije primarnih ionov ( $>2$  keV) pa tudi več plasti. Analizirana površina je velika okrog  $1mm^2$  in poleg kvalitativne analize je mogoča tudi kvantitativna, mejna občutljivost metode je okrog 1 at %. Poleg elementne sestave je včasih mogoče dobiti na monokristalih tudi podatke o geometrijskem položaju atomov na površini in o elektronski strukturi. Profilna analiza je možna, ker vzbujevalni ionski curek lahko površino istočasno tudi jedka. Metodo ISS pogosto kombinirajo z vsemi tremi že navedenimi postopki AES, XPS in SIMS; v povezavi z masnim spektrometrom, ki meri časovni prelet delcev, pa lahko detektira tudi vodik. V Jugoslaviji naprav za spektrometrijo sipanih ionov (ISS) nimamo.

### Primerjava metod

V tabeli 1 so zbrane nekatere značilnosti metod AES, XPS, SIMS in ISS, posebej pa so tu navedene še nekatere prednosti in slabosti teh metod. Metoda AES se odlikuje po svoji razmeroma enostavni kvantitativni analizi, dobri globinski ločljivosti pri profilni analizi, slaba stran pa je nezmožnost analize izolatorjev in organskih materialov. Metoda XPS daje informacije o sestavi in kemijskem stanju elementov, mogoča je tudi analiza organskih materialov, zaradi razmeroma velike analize površine pa sta slabša lateralna in globinska ločljivost. Metoda SIMS, ki prav tako analizira anorganske in organske materiale, se odlikuje zaradi visoke občutljivosti za detekcijo vseh elementov in tudi izotopov, zaradi matričnih vplivov pa je izjemno zahtevna in težavna kvantitativna interpretacija rezultatov. Profilna analiza z metodo SIMS je povezana z uporabo ionov z razmeroma veliko energijo do 20 keV, kar skupaj s predpisano geometrijo vpadnih ionov in razporeditvijo masnega spektrometra povzroča slabo globinsko ločljivost profilnih diagramov. Metoda ISS ima to veliko prednost, da naenkrat analizira samo eno atomsko plast in daje nekatere podatke o razporeditvi atomov. V splošnem je metoda bolj primerna za analizo vzorcev z enostavnejšo sestavo, lahki elementi pa se težje določajo.

Skupna slabost teh metod pa je visoka cena instrumentov, ki jih v Jugoslaviji ne izdelujemo in smo vezani na nakupe pri tujih firmah, predvsem v ZDA, Angliji, Japonski, Franciji in Nemčiji. Naj vrednost instrumentov za analizo površin ilustriramo v duhu današnjih dni: za ceno enega tanka (4 milijone dolarjev) bi lahko kupili instrumente za vse štiri navedene metode in še bi nekaj ostalo za rezervne dele.

TABELA 1: Primerjava metod za analizo površin: AES, XPS, SIMS, ISS.

Metoda	Vzbujanje	Emisija	Meritev	Analiza št. at. plasti	Najboljša lateralna ločljivost	Občutljivost	Ne analizira
AES	el.	el.	energ.	3	5 nm	0,1 at %	H, He
XPS	fotoni	el.	energ.	3	5 $\mu\text{m}$	0,1 at %	H, He
SIMS (stat.)	ioni	ioni	mase	2	1 $\mu\text{m}$	0,01 at %	-
SIMS (dinam.)	ioni	ioni	mase	10	20-50 $\mu\text{m}$	1 p.p.m.	-
ISS	ioni	ioni	energ.	1	1 mm	1 at %	H, He

Bralcem, ki jih metode za analizo površin podrobneje zanimajo, priporočam v branje naslednje knjige in pregledne članke:

- 1.) A.W. Czanderna (Ed.): *Methods of Surface Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 2.) P.F. Kane, G.B. Larrabee (Eds.): *Characterization of Solid Surfaces*, Plenum Press, New York, 1974.
- 3.) M. Thompson, M.D. Baker, A. Christie, J.F. Tyson: *Auger Electron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1985.
- 4.) D. Briggs and M.P. Seah (Eds.): *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1983, 1990.

- 5.) L.C. Feldman, J.W. Mayer: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North Holland, New York, 1986.
- 6.) S. Hofmann: *Practical Surface Analysis: State of the Art and Recent Developments in AES, XPS, ISS and SIMS*, *Surf. Interface Anal.*, **9**, 3-20, 1986.
- 7.) F. Degreve, N.A. Thorne, J.M. Lang: *Metallurgical Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*. *J. Mat. Science*, **23** (1988), 4181-4208.
- 8.) H. Jahrreiss: *Zur Entwicklung der Oberflächenphysik*, *Vakuum in der Praxis* (1990), Nr.3 S, 195-201.