

FIZIKALNE OSNOVE METOD ZA ANALIZO POVRŠIN TRDNIH SNOVI IN TANKIH PLASTI

Milan Ambrožič, Srednja šola za strojništvo, Aškerčeva 1, 1000 Ljubljana

Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis

ABSTRACT

Material surface and thin film analysis is mainly performed by using various surface spectroscopies. They differ from each other in the type of particles incident and emitted from the sample, as well as in their energies. A general physical description of common spectroscopic methods is given here.

POVZETEK

Za analizo površin in tankih plasti materialov največ uporabljamo različne spektroskopske metode. Te se razlikujejo ena od druge po vrsti vpadnih in izhajajočih delcev iz preiskovanega vzorca ter po njihovi energiji. V tem članku so opisane glavne fizikalne značilnosti spektroskopij.

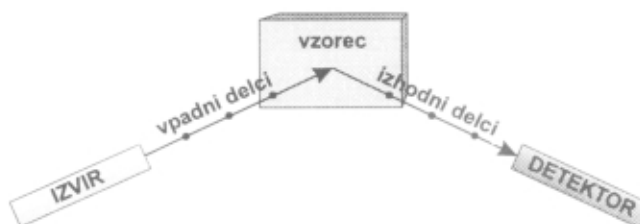
1 Uvod

O zgradbi snovi, predvsem novih materialov, lahko največ izvemo s površinskimi analizami. Fizikalne metode za raziskovanje površin snovi imenujemo spektroskopije, in teh je veliko vrst. S spektroskopijami so se v začetku 20. stoletja znanstveniki dokopali do odločilnih spoznanj o zgradbi snovi. Omenimo le Rutherfordovo pobudo za znameniti poskus leta 1911, s katerim so ovrgli mišljenje, da so v atomih protoni in elektroni zbiti skupaj. Takrat za nevtrone še niso vedeli. Geiger in njegov učenec Marsden sta delala poskuse s hitrimi, pozitivno nabitimi delci alfa (helijevimi jedri). Delce sta usmerjala iz radioaktivnega izvira na tanek kovinski listič in opazovala njihov prehod skozenj pri različnih kotih glede na vpadni curek. Pri spremljanju delcev alfa, prepuščenih skozi vzorec, sta si raziskovalca pomagala z zaslonom iz cinkove svetlice, ki sta ga postavljala na različna mesta. Delec alfa, ki je priletel do zaslona, je sprožil na njem svetlobni blisk. Geiger in Marsden sta v temi preštevala bliske. Večje število bliskov v določenih legah zaslona je pomenilo pogostejše odklanjanje (sipanje) delcev alfa v tistih smereh. Zaslon iz cinkove svetlice jima je torej rabil kot preprost detektor delcev. Raziskovalca sta sprva postavljala svoj zaslon-detektor le na drugo stran vzorca, kot je bil izvir. Raziskovala sta le prepuščene delce alfa, ker odbitih nista pričakovala. Rutherford jima je predložil, naj poskusita z detektorjem na isti strani vzorca, kot je bil izvir. Na njihovo začudenje se je del delcev alfa res odbil. Rutherford je ta izid pojasnil tako, da je skoraj vsa masa atoma zbrana v njegovem jedru. Z rezultati meritev je tudi izračunal velikost jeder. Izračunal je tudi verjetnosti, s katerimi se delci alfa sipajo v različne smeri. Njegov račun sta Geiger in Marsden potrdila z novimi poskusi. Sipanje delcev alfa je osnova Rutherfordove spektroskopije, ki jo še danes uporabljamo za raziskave materialov. Sedaj vemo, da so značilne velikosti atomskih jeder več femtometrov ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$).

2 Fizikalne osnove spektroskopij /1,2/

Vse delčne spektroskopije so si v osnovi podobne. Iz izvira vpadajo delci na preiskovani vzorec (slika 1). Vpadni delci so največkrat elektroni, nevtroni, fotoni

(svetlobni delci) ali lahki ioni (navadno jedra lahkih elementov). Vpadni delci se na vzorcu sipljejo (odbijajo ali grejo skozi), lahko pa iz materiala izbijejo druge delce. Izhajajoči delci pridejo do detektorja. V primeru, da izhajajoči delci niso isti kot vpadni (torej gre za izbijanje drugih delcev iz snovi), imenujemo vpadne delce primarne, tiste, izhajajoče iz vzorca, pa sekundarne. Za sekundarne delce imamo enake možnosti kot za primarne: lahko so to elektroni, nevtroni, fotoni ali ioni. Za vsako vrsto delcev uporabljajo različne detektorje. Z njimi največkrat merijo kinetično energijo izhodnih delcev. Seveda pa detektorji tudi preštevajo ulovljene delce. Vse skupaj: izvir, vzorec in detektor, je v visokem vakuumu. Pogosto se zgodi, posebno pri velikih energijah vpadnih delcev, da izhaja iz vzorca več vrst delcev. Tedaj imamo na izbiro, katere od njih bomo opazovali. Da lahko raziščemo odvisnost sipanja delcev od vpadnega in sipanega kota glede na vzorec, imajo spektroskopske naprave mehanizme za vrtenje izvira, vzorca ali detektorja.



Slika 1. Shema spektroskopske metode

Pri sipanju delcev na vzorcu veljajo osnovni fizikalni ohranitveni zakoni. Pri izoliranem fizikalnem sestavu se ohranjajo njegova skupna energija, skupna gibalna količina in skupna vrtilna količina. Če se npr. pri sipanju nevtrona na kristalu zmanjša njegova hitrost (s tem se mu zmanjšata kinetična energija in gibalna količina), to pomeni, da del njegove energije in gibalne količine prevzame vzorec. Včasih prevzame del energije vpadnega delca med odbojem le en delec (npr. jedro atoma ali en elektron v izbranem atomu) v celem vzorcu, včasih pa se ta energija porazdeli po mnogih atomih. To je odvisno predvsem od velikostnega reda energije vpadnega delca. Če je energija primarnega delca veliko večja od vezavne energije kakega delca v snovi, potem lahko ob njunem trku pozabimo na druge delce. Na primer, foton rentgenske svetlobe ima veliko večjo energijo od vezavne energije elektronov v atomih. Če tak foton trči z enim od elektronov v snovi, ga seveda izbije iz snovi. Pri obravnavi njenega trka ju lahko imamo za izoliran (ločen) sestav in zanemarimo vpliv atoma, v katerem je bil izbiti elektron prvotno vezan. Skupna energija in gibalna količina sestava foton-elektron se ohranjata. Po trku odleti elektron z veliko hitrostjo iz atoma. Elektronu se energija poveča, fotonu se zmanjša. Z energijo se fotonu zmanjša tudi frekven-

ca (poveča pa se mu valovna dolžina). Ta pojav imenujemo Comptonov efekt. Drugače poteka proces izbijanja prevodnih elektronov iz kovine s fotoni, ki imajo ravno dovolj energije za to. Prevodnim elektronom je treba dovesti določeno energijo, da zapustijo kovino. To energijo imenujemo izstopno delo. Če je energija vpadnega fotona večja od izstopnega dela, potem foton lahko izbije en elektron, pri tem pa se foton v kovini absorbira (izgine). Kinetična energija izbitega elektrona je enaka razliki med energijo vpadnega fotona in izstopnim delom. Pri računu sprememb energije in gibalne količine delcev moramo zdaj upoštevati celotno kovino, ne le enega elektrona v njej. Izbijanju prevodnih elektronov iz kovine s fotoni vidne ali ultravijolične svetlobe pravimo fotoefekt. Na primer, izstopno delo elektronov pri ceziju je 1,9 eV (elektronvolta). Fotoefekt lahko povzročijo fotoni, ki imajo energijo vsaj 1,9 eV. Na primer, pri vpadnem fotonu z energijo 3 eV ima izbiti elektron kinetično energijo 1,1 eV. Kakšne delce in kolikšne energije primarnih delcev bomo izbrali, je odvisno od tega, kaj želimo videti. Pri raziskavah v fiziki imamo srečo, da se snov na različnih nivojih povezuje z zelo različnimi energijami. Tako se npr. vezavne energije elektronov v atomih gibljejo v območju elektronvoltov (eV, to je $1,6 \times 10^{-19}$ džula). Na primer, elektron je v vodikovem atomu vezan na jedro (proton) z vezavno energijo 13,6 eV. Tudi energije atomskih vezi v molekulah so velikostnega reda nekaj elektronvoltov. Vezavne energije protonov in nevtronov v jedru so milijonkrat večje. Zato jih izražamo v megaelektronvoltih (MeV, to je 10^6 eV). Če hočemo torej raziskovati elektronsko strukturo materiala, bomo uporabili veliko manjše kinetične energije vpadnih delcev, kot če hočemo "videti" atomska jedra. Omeniti moramo, da je pri sipanju delcev na snovi poleg kinetične energije pomembna tudi njihova gibalna količina, posebno kjer pride do izraza valovna narava vpadnih delcev. Zato ni vsak delec primeren za določen eksperiment. Kinetična energija in gibalna količina delca sta odvisni od njegove mase in hitrosti. Vsak delec ima določeno maso, značilno za tip delca (npr. masa elektrona je 9×10^{-31} kg). Če delcu izberemo hitrost, tako da bo imel ustrezno kinetično energijo, lahko njegova gibalna količina ne bo primerna. Ponovimo, kako izračunamo gibalno količino in kinetično energijo delcev. Če je hitrost delcev manjša od nekako desetine svetlobne hitrosti, računamo obe količini s klasičnimi (Newtonovimi) zakoni. Svetlobno hitrost označujemo s črko "c", njena velikost pa je okrog 3×10^8 m/s. Meja klasične fizike je torej nekje pri hitrosti 3×10^7 m/s = 30000 km/s. Gibalna količina delca v klasični fiziki je:

$$G = mv, \quad (1)$$

kinetična energija pa:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2. \quad (2)$$

Pri tem je "m" masa delca in "v" njegova hitrost. Med kinetično energijo in gibalno količino velja zveza:

$$E_k = \frac{G^2}{2m}$$

Pri večjih hitrostih moramo upoštevati relativistične enačbe. Gibalna količina delca je:

$$G = \gamma mv \quad (3)$$

kinetična energija je

$$E_k = (\gamma - 1) mc^2 \quad (4)$$

Relativistična gibalna količina se od klasične razlikuje po koeficientu γ , ki je večji ali enak 1. γ je odvisen od razmerja med hitrostjo delca in svetlobno hitrostjo:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (5)$$

in gre proti neskončni vrednosti, če se hitrost delca približuje svetlobni hitrosti. Ker bi za neskončno gibalno količino potrebovali neskončen čas pospeševanja delca, sklepamo, da delci z maso ne morejo doseči svetlobne hitrosti. Pri majhni hitrosti preide izraz (3) za relativistično gibalno količino v klasično obliko (1). Prav tako ugotovimo z razvojem relativistične kinetične energije (4) po naravnih potencah kvocienta v/c prehod v klasično kinetično energijo (2) pri majhnih hitrostih. Zveza med relativistično kinetično energijo in gibalno količino je

$$E_k = \sqrt{(cG)^2 + (mc^2)^2} - mc^2.$$

Drugače je z delci brez mase, kot so fotoni ali nevtrini in antinevtrini. Njihova hitrost je enaka svetlobni, sicer ne bi imeli gibalne količine in energije. Zanje sta izraza (3) in (4) neustrezna. Gibalna količina fotona z valovno dolžino λ je:

$$G = \frac{h}{\lambda}, \quad (6)$$

energija pa:

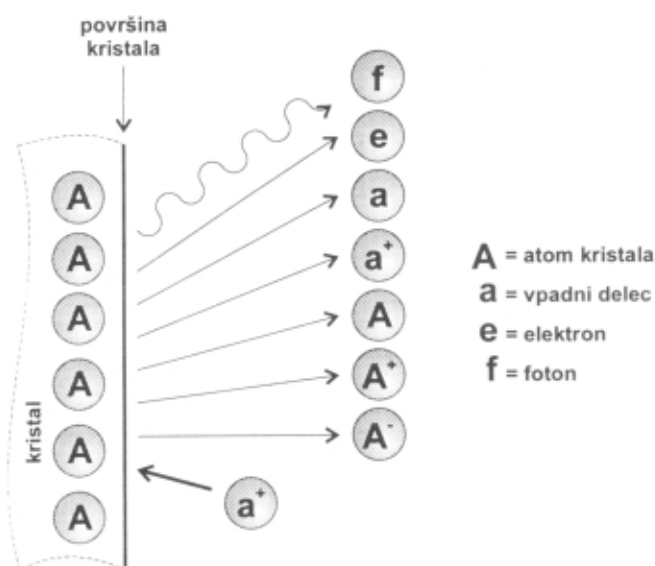
$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (7)$$

kjer je $h = 6,6 \times 10^{-34}$ Js Planckova konstanta. Pri fotonih govorimo le o "energiji", čeprav gre v resnici za kinetično energijo. Imamo namreč samo dve možnosti: foton se giblje s svetlobno hitrostjo in ima določeno energijo ali pa fotona sploh ni. Gibalna količina in energija fotona sta povezani z enačbo $E = cG$. Obe količini lahko izrazimo s frekvenco ν namesto z valovno dolžino, če upoštevamo valovno enačbo $c = \lambda\nu$.

3 Kratek pregled spektroskopij

Glede na vrsto vpadnih in izhajajočih delcev imamo pri spektroskopijah veliko možnosti. Zato ne bomo naštevati vseh, ampak za zgled le, kaj lahko dobimo, če je npr. vpadni delec ion. Ta se na površini kristala lahko siplje elastično ali neelastično. Elastično sipanje pomeni, da je kinetična energija iona po odboju enaka

kot pred njim. Mogoče bo kdo pomislil, da pri trku prevzame nekaj kinetične energije iona tudi kristal, podobno kot pri trku biljardne kroglice z mirujočo. Vendar je masa kristala toliko večja od mase vpadnega iona, da je po trku delež kinetične energije kristala popolnoma zanemarljiv. Pri neelastičnem trku izgubi vpadni ion del začetne kinetične energije. Ta energija lahko gre v spremembo notranje energije iona ali pa kristala. Kinetična energija vpadnega iona se lahko porabi tudi za izbijanje različnih delcev iz kristala. Slika 2 prikazuje, katere delce vse lahko dobimo pri trku iona s kristalom. Prvič je to odbiti ion, drugič pa lahko ta ion izbije iz kristala druge atome ali ione. Vpadni ion lahko pri trku izgubi naboj, da dobimo nevtralni odbiti atom. Ion lahko iz kristala izbija tudi elektrone in fotone.



Slika 2. Trk iona s kristalom

Vpadni ion včasih ostane ujet pod površino kristala, poleg tega lahko povzroča poškodbe kristalne mreže.

Oglejmo si nekaj uporabnih spektroskopij.

3.1 Rutherfordovo povratno sipanje

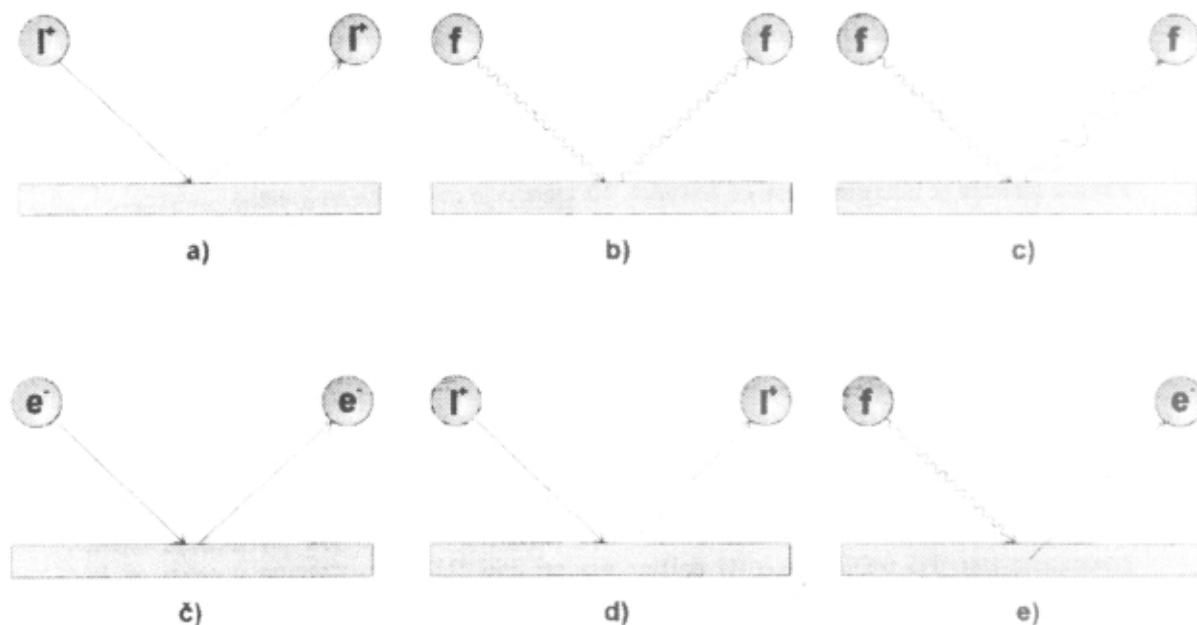
Vpadni delci so tukaj ioni, izhajajoči so odbiti ioni. Pri tej metodi usmerimo lahke ione, največkrat helijeve, lahko tudi vodikove ali ogljikove, proti vzorcu (tarči). Sipanje je "povratno", ker z detektorjem opazujemo delce, ki se od tarče odbijejo nazaj. Značilna kinetična energija vpadnih helijevih ionov je 2 MeV. Pri tej energiji helijev ion zlahka pride skozi elektronski oblak atoma v vzorcu v bližino jedra atoma. Odbojna električna sila med jedrom in helijevim ionom povzroči odklon helijevega iona od vpadne smeri. Kinetična energija sipanega iona je manjša od začetne vrednosti in jo izmerimo z detektorjem. S tem lahko ugotovimo maso (in z njo vrsto) atomov v tarči /4/.

3.2 Rentgenska spektroskopija

Pri rentgenskem sipanju gre za interferenco rentgenske svetlobe, odbite od površine kristala /6/. Za interferenco je značilno, da imamo na zaslonu, na katerega pada odbita svetloba, svetlejša (ojačitve valovanja) in temnejša mesta (oslabitve valovanja). Valovna dolžina svetlobe mora biti primerljiva z razdaljami med sosednjimi atomi v kristalu, to je nekaj desetink nanometra. Če gre za neznan kristal, lahko iz interferenčnih vzorcev določimo medatomske razdalje v kristalu. Če pa poznamo kemijsko sestavo kristala, lahko ugotovimo njegovo usmerjenost (smeri kristalnih ravnin).

3.3 Ramansko sipanje

Tudi ramansko sipanje je sipanje svetlobe na površinah kristalov, le da gre sedaj navadno za vidno lasersko svetlobo. Svetlobo usmerimo na kristal, odbito svet-



Slika 3. Sheme spektroskopskih metod; a) Rutherfordovo povratno sipanje, b) Rentgenska spektroskopija, c) Ramansko sipanje, č) Augerjeva elektronska spektroskopija, d) Sekundarna ionska masna spektroskopija, e) Fotoelektronska spektroskopija. Oznake: f=foton, e⁻=elektron, I⁺=pozitivno nabiti ion, I⁻=negativno nabiti ion.

lobo pa sprejme detektor. Pri ramanskem sipanju pade foton na kristal in pri tem pride do prenosa energije in gibalne količine med kristalom in fotonom. Odbiti foton ima drugačno valovno dolžino kot pred vpadom na kristal. Sprememba valovne dolžine je odvisna od termičnega gibanja atomov v kristalu. Z ramansko spektroskopijo torej opazujemo nihanje atomov v kristalu, ki je skupinski proces - vsi atomi nihajo usklajeno.

3.4 Augerjeva elektronska spektroskopija /3/

Vpadni delci so elektroni, izhodni delci pa elektroni, ki izhajajo iz ene od elektronskih lupin atomov v vzorcu. Vpadni elektron z dovolj veliko kinetično energijo izbije iz atoma elektron v energijskem stanju E_1 . Na izpraznjeno mesto pride elektron iz višjega energijskega stanja E_2 . Pri tem se sprosti dovolj energije, da odleti iz atoma elektron iz energijskega stanja E_3 . Ta elektron imenujemo Augerjev elektron in tega opazujemo z detektorjem. Na primer, pri procesu KLL je energijsko stanje izbitega elektrona E_1 v lupini K, stanje E_2 v lupini L in prav tako izhaja izhodni Augerjev elektron iz lupine L.

3.5 Sekundarna ionska masna spektroskopija /3/

Vpadni delci so zelo lahki ioni, izhodni delci so ioni iz tarče. Energije vpadnih ionov so velikostnega reda kiloelektronvoltov. Kinetična energija primarnih ionov se lahko preko zaporedja dvodelčnih interakcij v snovi prenese na večje število atomov, preden zapusti snov kak atom izpod površine kristala. Del sekundarnih atomov je nevtralnih, del pa ioniziranih in te zaznamo z detektorji.

3.6 Fotoelektronska spektroskopija /5/

Vpadni delci so fotoni, izhodni delci so elektroni iz tarče. Z ultravijolično ali rentgensko svetlobo osvetlimo povr-

šino vzorca. Glede izhajajočih delcev imamo spet veliko možnosti, npr. fotone in elektrone, ki jih dobimo pri različnih procesih. Vendar opazujemo pri tej metodi le elektrone, ki jih fotoni izbijejo iz snovi neposredno s fotoefektom. Z detektorjem ugotavljamo kinetično energijo izbitih elektronov (fotoelektronov) in tako posredno dobimo sliko energijskih stanj elektronov v snovi.

4 Sklep

Analiza površin trdnih snovi ali tankih plasti z različnimi spektroskopijami je nepogrešljivi sestavni del proizvodnje ali raziskav teh snovi. S tem preiščemo samo površinski del vzorcev (razen v primeru uporabe metod za postopno odstranjevanja površinskih plasti materiala). Površinske lastnosti materialov so pomembne pri kemijskih reakcijah, adsorpcijskih pojavih, električnih lastnosti površin (prevodnosti) itd.

Zahvala

Za izdelavo slik se zahvaljujem Slavku Sraki, Proline, d.o.o., Stegne 11, 1000 Ljubljana.

5 Viri

- /1/ L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North-Holland, 1986.
- /2/ Methods of Surface Analysis, Ed. by A.W. Czanderna, Elsevier Sci. Publ. Com., Amsterdam, 1975.
- /3/ A. Zalar, Vakuunist 22 (1991), 6-11.
- /4/ P. Panjan, Ž. Šmit, A. Cvelbar, A. Batagelj, M. Budnar, P. Pelicon, B. Navinšek, G. Dražič, M. Remškar, A. Zalar in B. Praček, Vakuunist 13/3 (1993), 7-11.
- /5/ I. Milošev, Vakuunist 14/2 (1994), 8-12.
- /6/ P. Kump, Vakuunist 14/ 4 (1994), 15-19.

Strokovno izobraževalni tečajji (glej str. 33)

PRIJAVNICA

Podpisani..... zaposlen v.....

na delovnem mestu.....

naslov.....

telefon..... faks..... e-mail.....

se zanimam za izobraževalni tečaj. **1 2 3 4** (obkroži), najraje v terminu.....

Pripombe.....

.....

.....

..... Datum..... Podpis.....