

RENTGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA Z VISOKO LATERALNO LOČLJIVOSTJO - mikro XPS

Janez Kovač, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

X-Ray Photoelectron Spectroscopy with high lateral resolution - micro XPS

ABSTRACT

The phenomena on the microscopic scale have been recognized to play an important role in the field of surface and interface engineering and thin film technologies. The lack of a suitable technique to characterize these phenomena forces the development of different approaches how to obtain high spatial resolution with XPS technique. Some of them are described in this article. In more details the new Scanning Photoemission Microscope (SPEM) installed at ESCA Microscopy beamline at synchrotron Elettra is presented. Some typical results obtained by small spot XPS technique are given at the end.

POVZETEK

Na mnogih tehnoloških področjih, kjer stopajo v ospredje lastnosti površin, tankih plasti in faznih mej, se je pokazalo, da igrajo velikokrat pomembno vlogo procesi in pojavi na mikroskopskem nivoju. Potreba po karakterizaciji teh pojavov je narekovala razvoj lateralno visoko ločljive tehnike XPS. V prispevku so na kratko podane osnovne značilnosti tehnike XPS, potrebna instrumentalna oprema in različne izvedbe, ki omogočajo visoko lateralno ločljivost te tehnike. Nekoliko podrobneje je opisan rastrski fotoemisijski mikroskop na žarkovni liniji ESCA Microscopy na sinhrotronu Elettra. Podano je tudi nekaj rezultatov, dobljenih s tehniko mikro XPS.

1 Uvod

V zadnjem desetletju se je močno razširila uporaba različnih tehnik za preiskavo površin trdnih teles, tako pri temeljnih študijah fizikalnih in kemičnih procesov na površinah, kot pri raziskavah v industrijskem okolju. Spoznanje, da je dogajanje na površinah in notranjih faznih mejah velikokrat povezano z nehomogeno sestavo površine, narekuje uporabo tehnik z visoko lateralno ločljivostjo.

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS ali Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - ESCA) se je pokazala kot ena od najbolj primernih analitičnih tehnik pri preiskavi elementarne sestave, kemičnega stanja elementov ter elektronske strukture na površini trdne snovi [1-4]. Tehniko odlikuje izredna površinska občutljivost, zato je njena uporaba posebno pomembna tam, kjer stopajo v ospredje pojavi na površinah in v tankih plasteh, npr. pri študiju kemičnih reakcij, difuzije, korozije, adhezije, adsorpcije, katalitičnih reakcij. V kombinaciji z nekaterimi drugimi tehnikami zagotavlja XPS zelo široko informacijo o površini preiskovanega vzorca.

Donedavnega je XPS tehniki manjkala lateralna ločljivost. Zato je bila potrebna uporaba drugih komplekmentarnih mikroskopskih tehnik. Poleg tega pa je bilo v zadnjih letih veliko narejenega v smeri zagotavljanja mikroskopske informacije tudi pri razvoju same tehnike XPS. Izboljšano lateralno visoko ločljivo tehniko XPS lahko poimenujemo *mikro XPS* ali *mikro ESCA*. Tako je sedaj dosegljiva lateralna ločljivost tehnike *mikro XPS* od nekaj desetink do nekaj deset mikrometrov, odvisno od izvedbe. Namen tega članka je opisati nekaj

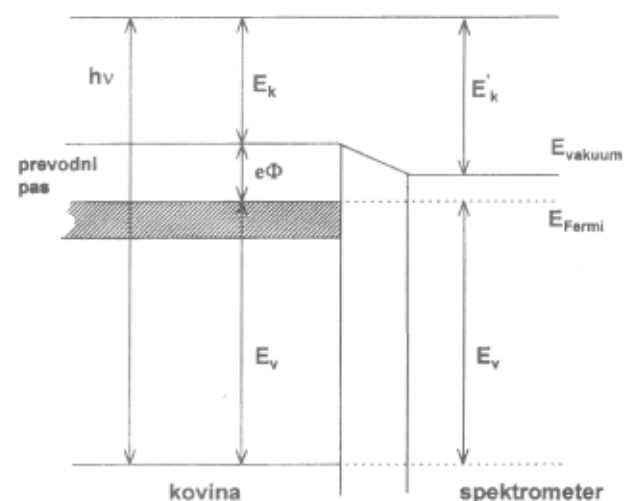
načinov, kako z rentgensko mikroskopijo doseči tako visoko ločljivost. Prvič to lahko dosežemo s fokusiranjem žarka rentgenske svetlobe na mikro področje, in drugič z veliko povečavo mikro področja, tako da razklonimo trajektorije fotoelektronov z električnim ali magnetnim poljem.

2 Osnove rentgenske fotoelektronske spektroskopije - XPS

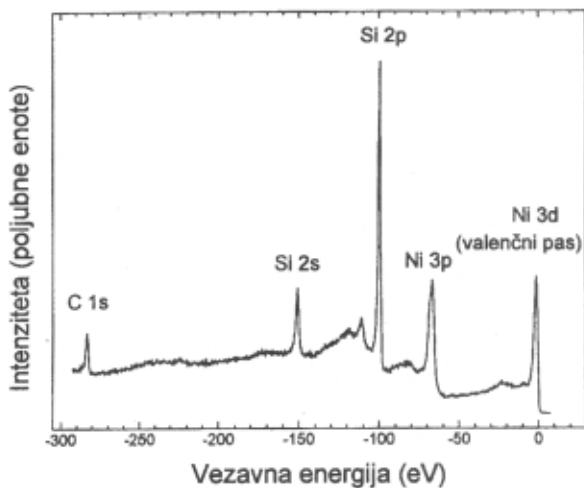
Ekspiriment temelji na pojavu fotoefekta. Foton z energijo $h\nu$ izbije elektron iz enega od notranjih atomskih energijskih nivojev ali pasov, ki ga imenujemo fotoelektron. Izsevani fotoelektron, ki ima dovolj veliko energijo, da zapusti površino, detektiramo pri meritvi v prostoru nad površino z elektronskim energijskim analizatorjem. Shema energijskih nivojev pri fotoefektu je prikazana na sliki 1. Velja naslednja zveza med kinetično energijo fotoelektrona E_K , energijo fotona $h\nu$ in vezavno energijo elektrona v snovi E_V :

$$E_V = h\nu - e\Phi - E_K \quad (1)$$

$e\Phi$ je izstopno delo, potrebno da elektron zapusti vzorec. Po meritvi E_K poznamo vse količine na desni strani enačbe, tako da lahko izračunamo vezavno energijo elektrona E_V v snovi. Pri detekciji ne zaznamo samo enega elektrona, temveč množico izsevanih elektronov. Z elektronskim energijskim analizatorjem posnamemo elektronski spekter, to je porazdelitev izsevanih fotoelektronov po kinetični energiji. V spektru so različni vrhovi, ki so povezani s fotoelektroni, izsevanimi iz različnih elektronskih nivojev v atomu (slika 2). V primeru, ko je na površini več vrst atomov, lahko da analiza spektra kvantitativno informacijo o različnih elementih na površini vzorca. Intenziteta vrhov v spektru, ki pripada atomom nekega elementa, je



Slika 1. Shema energijskih nivojev pri emisiji fotoelektrona



Slika 2. Pregledni spekter XPS površine Ni/Si, vzbujen s sinhrotronsko svetlobo energije 492 eV

sorazmerna s številom atomov na površini. Pri tem je treba upoštevati še sevalni presek za izsevanje fotoelektrona tega elementa in instrumentalni faktor, ki opisuje učinkovitost detekcije.

Poleg tega lahko izluščimo tudi informacijo o kemični vezavi elementov na površini. Položaj vrha v spektru oziroma vezavna energija fotoelektrov sta zelo občutljiva na spremembe kemičnega okolja, od koder so bili izsevani fotoelektroni. Ravno tako lahko iz analize fotoelektronskega spektra v bližini Fermijevega energijskega nivoja sklepamo na porazdelitev elektronskih stanj v valenčnem in prevodnem pasu. Iz tega lahko sklepamo o elektronskih lastnostih površine vzorca (kovinski ali polprevodniški značaj). Omeniti je treba, da tehniko XPS odlikuje tudi izjemna površinska občutljivost, ki je določena s srednjo prosto potjo fotoelektronov v snovi (od 0,3 do 2,0 nm).

3 Sestava rentgenskega fotoelektronskega spektrometra

Instrument za rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo je sestavljen iz vakuumskega sistema, izvira rentgenskega sevanja, elektronskega energijskega analizatorja, manipulatorja vzorca in priprav za obdelavo vzorca.

Vakuumski sistem, v katerega je vgrajen spektrometer, mora biti narejen za delo v ultra visokem vakuumu - UVV, kar pomeni za tlake pod 10^{-9} mbar. Za to sta dva razloga. Prvič se nizkoenergijski elektroni, kot so fotoelektroni, sipljejo na molekulah v residualni atmosferi. To sipanje zmanjšuje velikost signala in povečuje nivo šuma. Drugi razlog je v tem, da pri študiju lastnosti površin opazujemo resnično čiste površine. To pomeni, da se med meritvijo na njih ne smejo adsorbirati molekule raznih residualnih plinov.

Za študij pojavov na površinah je primerna predvsem mehka rentgenska in ultravijolična svetloba. Vzrok za to je, da ima takšna svetloba ravno primerno energijo (od nekaj 10 eV do 1,5 keV), da omogoča detekcijo

fotoelektronov samo iz nekaj zadnjih atomskih plasti, kar daje tej tehniki visoko globinsko ločljivost. Poleg tega mora biti ta svetloba še monokromatizirana, kar pomeni, da ima le določeno valovno dolžino oziroma energijo. V laboratorijih se kot izvir rentgenskih žarkov uporablja magnezijeva ali aluminijeva anoda, ki sevata rentgensko svetlobo pri 1253,6 in 1486,6 eV. Energijska širina Al-črte je 0,85 eV, medtem ko je širina Mg-črte 0,71 eV. Ta širina se izraža tudi v ločljivosti celotnega instrumenta. Lahko jo izboljšamo z uporabo monokromatorja rentgenske svetlobe, s čimer dosežemo, da je širina velikosti 0,3 eV - 0,4 eV.

Izvir rentgenske svetlobe je tudi sinhrotronska svetloba. Nasprotno od navadnih izvirov je tej svetlobi možno zvezno spreminjati energijo. Intenziteta sinhrotronskega žarka je navadno nekaj velikostnih redov večja od intenzitete laboratorijskih izvirov. Energijska ločljivost je za značilne energije, uporabljane pri površinskih raziskavah, reda velikosti 0,1 eV.

Eden bistvenih delov rentgenskega fotoelektronskega spektroskopa je elektronski energijski analizator. Z njim izmerimo energijsko porazdelitev fotoelektronov, izsevanih pri fotoemisiji. V uporabi sta dva tipa analizatorjev: cilindrični zrcalni in hemisferični uklonski analizator. Cilindrični zrcalni ima visoko presevnost, vendar je pri njem možna le enokanalna detekcija. Hemisferični analizator ima manjšo presevnost kot cilindrični. V hemisferičnem analizatorju z elektronsko lečo zberemo in fokusiramo elektrone na vstopni zaslonki energijsko disperzivnega dela, kjer jih nato razklonimo in tako razločimo po njihovi energiji. To omogoča večkanalno detekcijo.

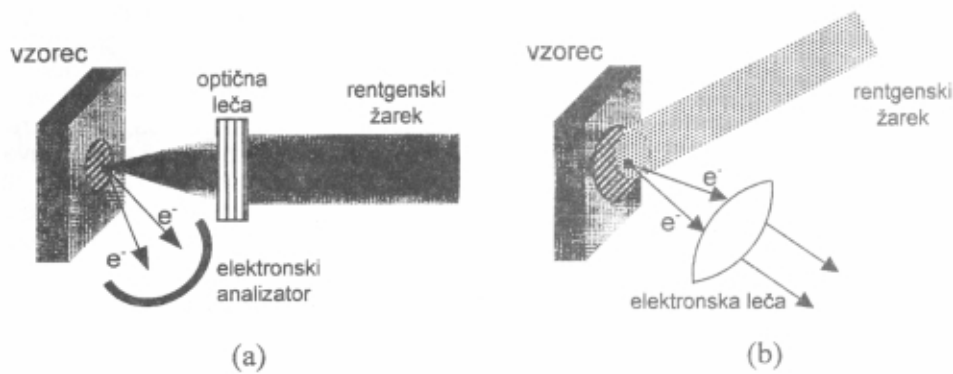
S tehniko XPS preiskujemo vzorce v trdnem stanju. Vzorec, ki ga želimo analizirati, mora biti primeren za vgradnjo v UVV okolje. Mora biti tudi vsaj do neke mere prevoden, da se nadomesti naboj, ki je bil odstranjen z emisijo fotoelektronov, sicer pride do presežka pozitivnega naboja na površini vzorca, kar otežuje ali celo onemogoča meritve.

Vzorec je navadno postavljen na manipulatorju, ki je bolj ali manj zahteven. Z njim opravljamo premike v smeri x, y in z osi in spreminjamo polarni kot θ in azimut ϕ . Včasih je zaželeno tudi spreminjanje temperature vzorca. Ogrevamo ga lahko neposredno z električnim tokom, s stikom z grelcem ali pa posredno z bombardiranjem z elektroni. Hlajenje je navadno izvedeno s pretokom tekočega dušika.

Za pripravo čiste površine vzorca oziroma za pridobivanje informacij po njegovi globini uporabljamo jedkanje z ionsko puško. Pri tem obstreljujemo vzorec z ioni argona, neona ali kakšnega drugega žlahtnega plina kinetične energije do nekaj keV.

4 Izvedbe lateralno visoko ločljive XPS

Po opisu osnov rentgenske fotoelektronske spektroskopije pogledjmo nekaj različnih načinov izvedb lateralno visoko ločljive XPS ali mikro XPS. Na sliki 3 sta prikazana osnovna principa mikroskopske analize. Pri prvem z optičnim elementom fokusiramo žarek rentgenske svetlobe na mikro področje, medtem ko pri drugem povečamo sliko fotoelektronov s preiskovalnega mikro področja /5-7/.



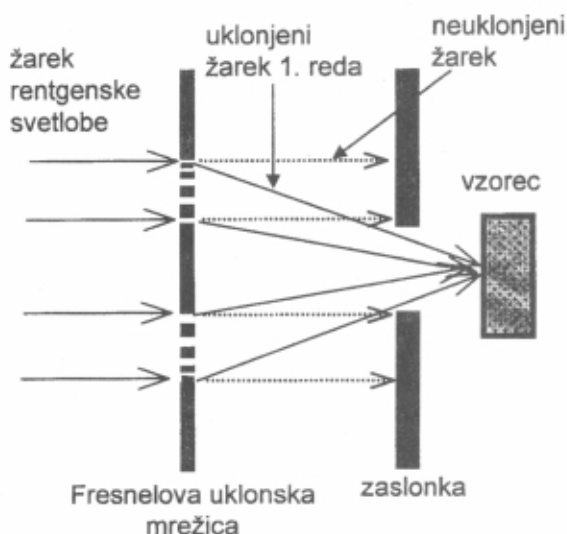
Slika 3. Dva osnovna principa izvedbe tehnike mikro XPS: (a) fokusiranje rentgenskega žarka, (b) povečava mikro področja

4.1 Fokusiranje rentgenskega žarka

Obstaja več načinov, kako fokusirati rentgensko svetlobo, vendar je zaradi njene narave to precej zahtevna naloga. Med seboj se razlikujejo po uporabljenem optičnem pojavu. Lahko je to lom valovanja pri prehodu med optično različnimi sredstvi ali pa uklon na neki pravilni geometrijski strukturi. Optični elementi, ki se uporabljajo za rentgensko svetlobo, se precej razlikujejo od tistih za vidno svetlobo. Razlika temelji na drugačni interakciji rentgenske svetlobe z materialom optičnega elementa. Pri rentgenski svetlobi gre predvsem za zelo močno absorpcijo in majhen lomni količnik. S tem so povezane velike izgube svetlobnega toka žarka in razmeroma velike goriščne razdalje optičnih elementov. Zaradi omenjenih izgub je nujno potrebna uporaba močnih izvirov rentgenske svetlobe.

4.1.1 Fokusiranje rentgenske svetlobe z uklonom

Rentgensko svetlobo lahko fokusiramo z difrakcijskim optičnim elementom, kot je Fresnelova uklonska mrežica (slika 4). Zaradi absorpcije rentgenske svetlobe pri prehodu skozi njen material je ta način fokusiranja omejen le na uporabo sinhrotronske svetlobe z veliko gostoto svetlobnega toka. V rentgenski



Slika 4. Fresnelova uklonska mrežica

mikroskopiji se uporablja mrežica s koncentričnimi kolobarji. Ko pade vzporedni žarek rentgenske svetlobe na pravilno geometrijsko strukturo prepustnih in neprepustnih kolobarjev mrežice, pride do uklona svetlobe. Del žarka se odkloni od geometrijske osi za uklonski kot, ki je odvisen od energije žarka in razdalje med kolobarji. Ta razdalja se proti obodu manjša, kar povečuje uklonski kot za žarke, ki so bolj oddaljeni od optične osi. S pravilno razporeditvijo kolobarjev dosežemo, da se vsi uklonjeni žarki sekajo v eni sami točki, ki je žarišče uklonske mrežice.

4.1.2 Fokusiranje rentgenske svetlobe z odbojem

Za fokusiranje žarka rentgenske svetlobe lahko uporabimo tudi odboj na primerno ukrivljenem zrcalu. Uporaba zrcal pri rentgenski mikroskopiji je povezana s problemom njihove izdelave. Težava je v majhni odbojnosti kovinskih zrcal pri kratkih valovnih dolžinah in v končni hrapavosti površine zrcala, ki pomeni kritično omejitev za doseganje dobrega žarišča. Majhno odbojnost kovinskih zrcal do neke mere izboljšamo z uvedbo večplastnih nanosov. Dosegljiva velikost žarišča je reda od $0,5 \mu\text{m}$ do nekaj deset mm, odvisno od oblike zrcala in valovne dolžine rentgenske svetlobe.

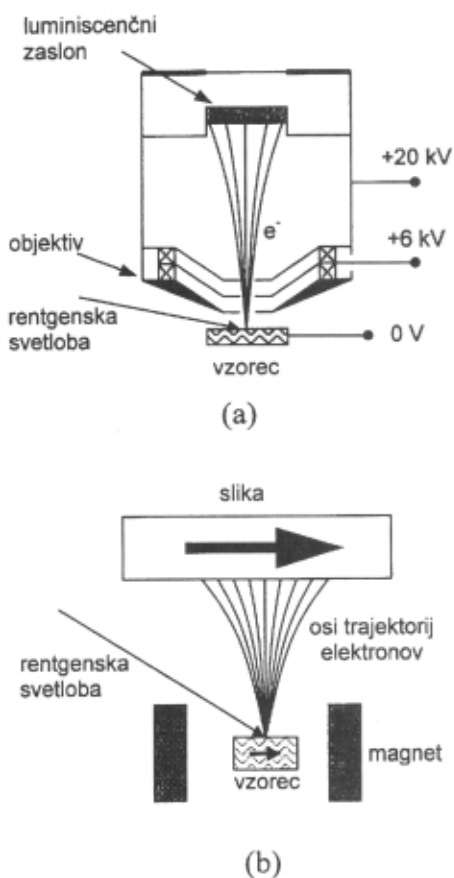
Pri laboratorijskih izvirov rentgenske svetlobe se uporabljajo zrcala tako za fokusiranje kot za monokromatiziranje energije karakteristične črte rentgenske svetlobe, kot sta npr. črti K_{α} magnezijeve ali aluminijeve anode. Učinek odboja svetlobe namreč ni samo v fokusiranju svetlobe, temveč tudi v tem, da dobimo po odboju svetlobo z bolj določeno energijo, kar pri spektroskopiji XPS prispeva k večji energijski ločljivosti. Navadno gre za nekaj kremenovih kristalov, ki zbirajo rentgensko svetlobo, ki prihaja iz anode, obstreljevane z elektronskim curkom, in jo nato usmerijo na preiskovano področje površine vzorca. Če obstreljujemo anodo samo s statičnim elektronskim curkom, dobimo na vzorcu le eno osvetljeno mesto. Takšna je bila izvedba dosedanjih monokromatorjev rentgenske svetlobe, medtem ko novejša izvedba vključuje tudi dodatno rastriranje elektronskega curka po površini anode [8]. Tako se spreminja mesto, kjer nastaja rentgenski žarek. Monokromatorsko zrcalo ga nato preslika na vzorec in tako prenese omenjeno rastriranje curka elektronov v rastriranje rentgenskega žarka po površini vzorca.

4.2 Povečava preiskovanega mikro področja z divergentnim magnetnim in elektrostatičnim poljem

Podobno kot pri fokusiranju rentgenske svetlobe na mikro področje tudi pri povečavi le-tega obstaja več načinov, kako ga povečati. To lahko naredimo z elektrostatičnim lečjem ali pa z divergentnim magnetnim poljem okoli vzorca, tako da močno razklonimo tirnice elektronov, ki izvirajo iz različnih delov opazovanega področja.

Da bi dobili povečavo slike fotoelektronov, namestimo vzorec znotraj divergentnega magnetnega polja, ki ga ustvarimo s tuljavo /9/. Silnice polja divergirajo iz središča tuljave navzven (slika 5(b)). Potrebna gostota magnetnega polja je okoli 7 T, kar dosežemo s tuljavo s supermagnetnim navitjem. Z vzorca emitirani fotoelektroni se gibljejo po spiralah, ki imajo osi vzporedne z divergentnimi silnicami magnetnega polja, dokler ne vstopijo v prostor elektronskega analizatorja. Povečava je podana z razmerjem med jakostjo magnetnega polja na vzorcu in tisto na vhodu v elektronski analizator.

Pri povečavi mikro področja s fotoelektronskim emisijskim mikroskopom (Photoemission Electron Microscope-PEEM) je vzorec postavljen v močno električno pospeševalno polje, ki izvleče izsevane fotoelektrone /10/. Za tem poljem je serija elektronskih elektrostatičnih ali magnetnih leč (slika 5(a)). Na luminiscenčnem zaslonu, ki je na koncu lečja, se projicirajo



Slika 5. (a) Skica fotoelektronskega emisijskega mikroskopa - PEEM. (b) Povečava mikro področja z divergentnim magnetnim poljem

močno razklonjene tirnice elektronov, izvirajoče iz mikro področja. S kamero posnamemo sliko kemične sestave (mikrograf), nastalo na zaslonu. Kontrast na sliki oziroma mikrografu je rezultat večje ali manjše emisije fotoelektronov, ki je lahko zelo občutljiva na lokalne vrednosti izstopnega dela $e\phi$. Ravno te spremembe izstopnega dela so eden najbolj občutljivih pokazateljev dogajanj na površini, kot so različne vrste adsorbiranih atomov, kemične reakcije, površinska difuzija itd. Že ena nepopolna atomska plast adsorbirane plina na površini vzorca prispeva odličen kontrast pri snemanju mikrografa s takšnim mikroskopom. Slabost mikroskopa PEEM je, da ne deluje kot energijski filter. To pomeni, da na zaslonu lahko dobimo prispevek elektronov z vsemi velikostmi kinetične energije, od izstopnega dela $e\phi$ do energije vzbujevalnih fotonov $h\nu$. Njegova prednost pa je, da vse točke slike detektiramo hkrati in je zato snemanje precej hitro.

Na tržišču obstajajo tudi izvedbe hemisferičnih elektronskih energijskih analizatorjev (HSA), ki imajo veliko povečavo /11,12/. Na izhodni ravnini analizatorja tako dobimo prostorsko povečano sliko fotoelektronov samo določene energije s preiskovanega mikro področja. Sliko detektiramo s pozicijsko občutljivim detektorjem, ki je luminiscenčni zaslon z video kamero. Taka izvedba analizatorja daje hkrati energijsko in prostorsko analizo. Prostorska ločljivost omenjenih analizatorjev je nekaj mikrometrov.

4.3 Nekatere značilnosti analize s tehniko mikro XPS

Podobno informacijo o porazdelitvi kemijskih elementov, kot jo daje tehnika mikro XPS, sicer omogočata tudi rastrska Augerjeva mikroskopija (Scanning Auger Microscopy - SAM) in elektronska mikroanaliza (Electron Probe Micro Analysis - EPMA) v povezavi z rastrsko elektronsko mikroskopijo (Scanning Electron Microscopy - SEM). Vendar je prednost tehnike mikro XPS pred drugima dvema, da navadno lahko loči in posname slike različno vezanih kemičnih stanj danega elementa. To je posledica mnogo boljše ločljivosti pri detekciji fotoelektronskih vrhov v primerjavi z ločljivostjo detekcije vrhov rentgenskih žarkov pri elektronski mikroanalizi. Drugi razlog pa je, da so sami vrhovi v fotoelektronskem spektru mnogo bolj občutljivi za različno kemično vezavo, kot pa je to primer za izsevane rentgenske žarke in Augerjeve elektrone pri tehniki SAM.

Pri tehniki mikro XPS se lahko pojavijo težave zaradi visoke gostote energije, zbrane v žarišču, ki lahko povzroči nehomogeno elektrostatično nabijanje površine vzorca. Še posebno se to lahko zgodi pri uporabi rentgenskega žarka sinhrotronskega izvira.

5 Rastrski fotoemisijski mikroskop pri sinhrotronu Elettra

Sinhrotron Elettra, ki deluje od leta 1993 pri vasi Bazovica na Tržaškem Krasu, je zelo močen izvir ultravijolične in mehke rentgenske svetlobe in zato primeren tudi za opravljanje poskusov z rentgensko mikroskopijo /13/. Zaradi zelo velike gostote svetlobnega toka v žarku lahko vanj postavimo optične elemente, kot so zbiralne leče in zrcala. Kljub znatni absorpciji (do 95%)

po prehodu teh elementov ostane za izvedbo poskusov dovolj svetlobe v žarišču.

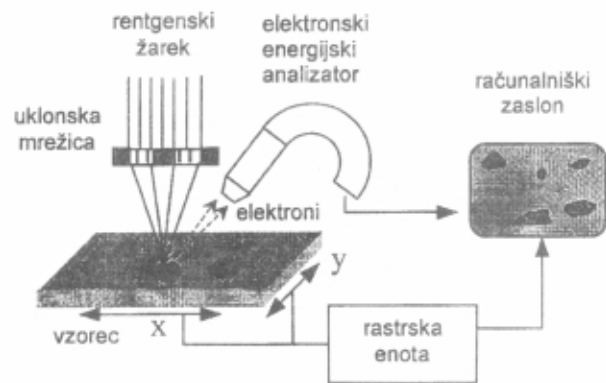
V sinhrotronu Elettra se najprej pospešijo elektroni z linearnim pospeševalnikom do energije 1,5 GeV, nakar se injicirajo v shranjevalni obroč, kjer se nadalje pospešijo do energije 2 GeV, s katero potem krožijo v obroču. Pod vplivom zunanega magnetnega polja v uklonskih magnetih na krivinah shranjevalnega obroča ter v posebnih periodičnih magnetnih strukturah (undulatorjih in viglerjih) nato ti elektroni sevajo sinhrotronsko svetlobo /14/. Ta svetloba je potem speljana iz shranjevalnega obroča v žarkovne linije, kjer se uporablja pri različnih poskusih s področja fizike in kemije trdne snovi, površin, tankih plasti, v znanosti o materialih, molekularni fiziki, mikrobiologiji itd. Na sinhrotronu Elettra uporabljajo rentgensko svetlobo energije od 20 eV do 30 keV. Je zelo monokromatska, polarizirana in lahko ji spreminjamo valovno dolžino oziroma energijo.

Žarkovna linija ESCA Microscopy je bila izgrajena prva od serije linij, namenjenih rentgenski mikroskopiji na Elettri /15/. Namenjena je študiju procesov in reakcij na površinah na submetrskem nivoju. Kot izvir svetlobe uporablja 4,5 m dolg undulator. Pomemben element žarkovne linije je monokromator, sestavljen iz sferične mrežice in dveh zrcal. Na koncu linije je postavljen rastrski fotoemisijski mikroskop (Scanning Photoemission Microscope - SPEM) /16/. Deluje po principu fokusiranja svetlobe z uklonom, tako da gre žarek skozi krožno Fresnelovo uklonsko mrežico, kot je to opisano v razdelku 4.1. Žarišče tega optičnega elementa je podano z naslednjo zvezo:

$$f = \frac{N \cdot D \cdot \delta_r \cdot E}{1,24 \cdot 10^{-7}} \quad (2)$$

kjer je f goriščna razdalja mrežice, E energija rentgenskega žarka, δ_r razdalja med kolobarji, D premer največjega kolobarja in N red uklonskega maksimuma. Pri uklonu dobimo namreč več redov uklonskih maksimumov, ki se med seboj razlikujejo po gostoti svetlobnega toka in po goriščni razdalji. Ni pripravno delati z več uklonskimi redi hkrati, ker bi imeli več gorišč. Zato je treba za Fresnelovo uklonsko mrežico postaviti zaslonko, ki zadrži vse uklonske maksimume, razen prvega. Sama uklonska mrežica je sistem kovinskih koncentričnih kolobarjev, napršenih na tanki podlagi Si_3N_4 po metodi visoko ločljive elektronske litografije. Goriščna razdalja Fresnelove uklonske mrežice je sicer odvisna od energije vpadnih fotonov v žarku, vendar je premik gorišča majhen in se lahko sorazmerno hitro popravi. Na žarkovni liniji ESCA Microscopy se uporablja rentgenska svetloba v energijskem intervalu od 200 eV do 1000 eV. Premer žarka v žarišču je 150 nm, kar je hkrati lateralna ločljivost tega instrumenta. Pri tem nam v žarišču uspe zbrati okoli 10^9 - 10^{10} fotonov/s.

Drugi del mikroskopa SPEM je rastrski sistem za premikanje vzorca, vrstico za vrstico, ki je podoben sistemu, ki se uporablja pri tunnelskem rastrskem mikroskopu (STM), in hemisferični elektronski energijski analizator za detekcijo izsevanih fotoelektronov (slika 6). Mikroskop je postavljen v UVV-komori in je povezan s predkomorami, kjer so razne druge analitične tehnike, kot npr. LEED, AES, masni spektrometer in orodja za pripravo vzorcev (naparevalniki kovin, puška za ionsko jedkanje).



Slika 6. Skica rastrskega fotoemisijškega mikroskopa - SPEM, postavljenega na žarkovni liniji ESCA Microscopy na sinhrotronu Elettra

5.2 Način zajemanja podatkov pri mikroskopu SPEM

V mikroskopu SPEM s fokusiranim žarkom rentgenske svetlobe osvetlimo mikro področje na površini vzorca. Vzбудitvi znotraj preiskovanega mikro področja sledi detekcija fotoelektronov z elektronskim energijskim analizatorjem. Pri tem lahko opravimo *točkovno analizo* na izbranem mestu, tako da tja fokusiramo žarek in posnamemo celotni energijski spekter izsevanih fotoelektronov. Lahko pa s premikanjem vzorca pod mirujočim žarkom posnamemo prostorsko porazdelitev fotoelektronov z neko energijo. Tako dobljeni posnetek imenujemo *mikrograf* (posnetek kemične sestave površine). Pri tem uglasimo analizator na željeno energijo in detektiramo le elektrone znotraj energijskega okna analizatorja okoli te izbrane energije. Širina okna je določena z energijsko ločljivostjo analizatorja in hkrati določa tudi velikost signala. Navadno si izberemo za srednjo vrednost energije okna energijo enega od fotoelektronskih vrhov v spektru iskanega elementa. Če je neki element na površini v dveh kemičnih stanjih, ki se izražata v dveh vrhovih v spektru, ki ju z analizatorjem še ločimo, potem lahko posnamemo dva mikrografa prostorske porazdelitve obeh kemičnih stanj tega elementa, tako da uglasimo analizator na energiji odgovarajočih vrhov.

6 Primer uporabe tehnike mikro XPS

Fazna meja na stiku polprevodnik/kovina je eden od tehnološko pomembnih, vendar kompleksnih in nehomogenih sistemov, kjer sestava submikrometrskih faz lahko določa vedenje in aplikacijo elektronskih naprav. Med procesom formiranja fazne meje se pojavijo lokalne spremembe v sestavi, ki se kažejo kot različne kemične faze na stiku kovina/polprevodnik in vplivajo na električne lastnosti stika. Ena od takih lastnosti je na primer višina Schottkyjeve bariere stika kovina/polprevodnik. Metoda mikro XPS je zaradi svojih opisanih lastnosti primerna za študij takšnih sistemov. Naslednja primera prikazujeta uporabnost te metode, ki dovoljuje visoko lateralno ločljivo analizo površine in hkrati razlikuje različna kemična stanja površine. V prvem primeru je bila uporabljena sinhrotronska svetloba,

medtem ko je bila v drugem uporabljena svetloba laboratorijske devterijeve svetilke.

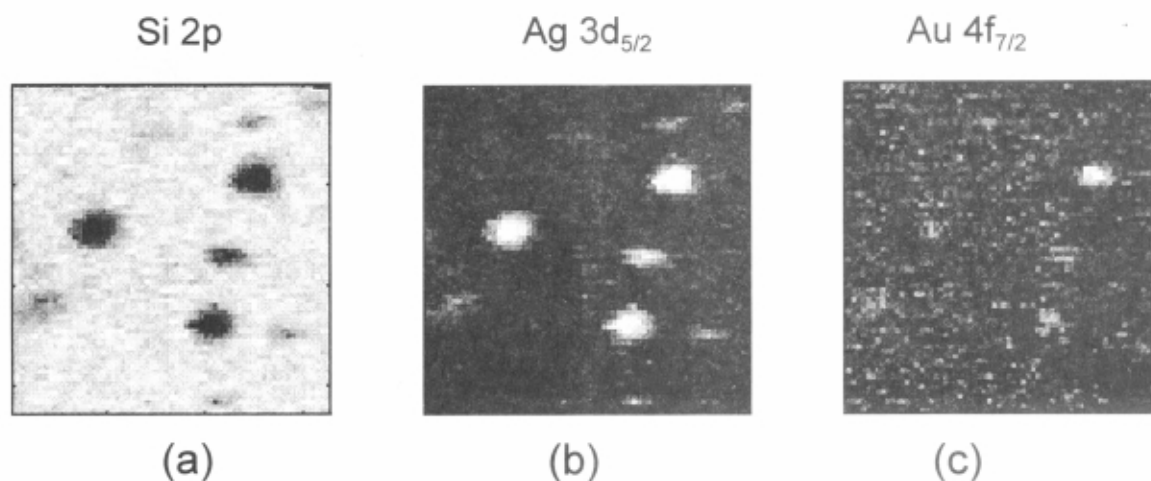
6.1 Primer točkovne analize z mikro XPS in snemanje mikrografa, temperaturni razvoj tanke plasti Ag in Au na Si(111)

Preiskali smo interakcije, ki potekajo na fazni meji med tankim dvokomponentnim kovinskim nanosom in silicijevo polprevodniško podlago. Obravnavali smo sistem Au in Ag na silicijevi površini Si(111) /17,18/. Zanimala nas je reaktivnost in tvorba kovinskih silicidov v navzočnosti dveh kovin na silicijevi podlagi. Za obe kovini je značilen Stransky-Krastanov način rasti v prvih nekaj atomskih plasteh pri zvišani temperaturi.

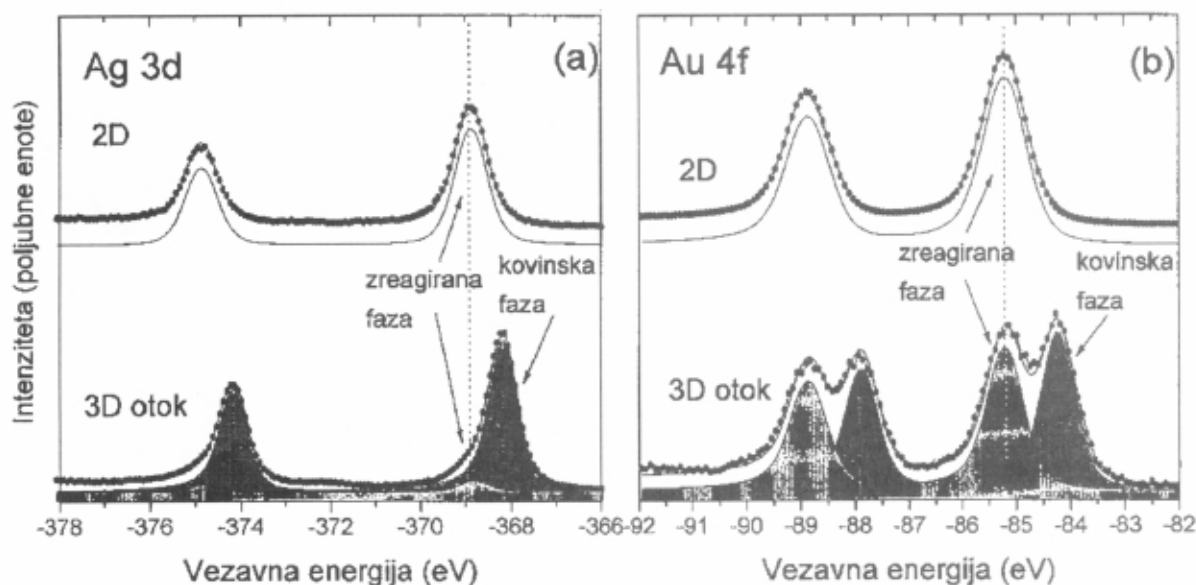
Preiskava je bila narejena s sinhrotronsko svetlobo z energijo 492 eV pospeševalnika Elettra na žarkovni liniji ESCA Microscopy. Uporabili smo način mikroskopije, ki je opisan v poglavju 4.1.1. Žarek rentgenske svetlobe

smo fokusirali na površino vzorca s Fresnelovo uklonsko mrežico. Lateralna ločljivost instrumenta je bila 150 nm.

Na silicijevi podlagi smo najprej pripravili površino Si(111)-(7x7). Nato smo nanjo nanесли 4 atomske plasti (ML) srebra pri sobni temperaturi in segreti nanos na 870 K. Po reakciji smo na površini našli dve fazi, kar je značilno za zgoraj omenjeni način rasti. Prva faza je bila urejena dvodimenzionalna (2D) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Ag/Si faza in je prekrivala večino površine. Drugo so bili tridimenzionalni (3D) otoki srebra z velikostjo približno mikrometer. Po tem koraku smo dodatno nanесли še 2 ML zlata. Po segretju površine s tem novim nanosom na 770 K smo posneli mikrografe s signalom, uglasenim na Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2} in Si 2p. Rezultati so prikazani na sliki 7. Kontrast na slikah izraža razliko sestave v 2D- in 3D-fazah zaradi nehomogene razporeditve elementov. 3D-strukture so bogatejše s srebrom kot s silicijem ali zlatom. Na prevladujoči 2D-fazi sta bila oba kovinska elementa in silicij.



Slika 7. Mikrografi razsežnosti 12,8 x 12,8 mm, posneti na površini AuAg/Si po metodi mikro XPS na žarkovni liniji ESCA Microscopy sinhrotrona Elettra po segretju na 770 K. (a) Posnetek, dobljen z nastavitvijo analizatorja na energijo vrha Si 2p, (b) Ag 3d_{5/2} in (c) Au 4f_{7/2}



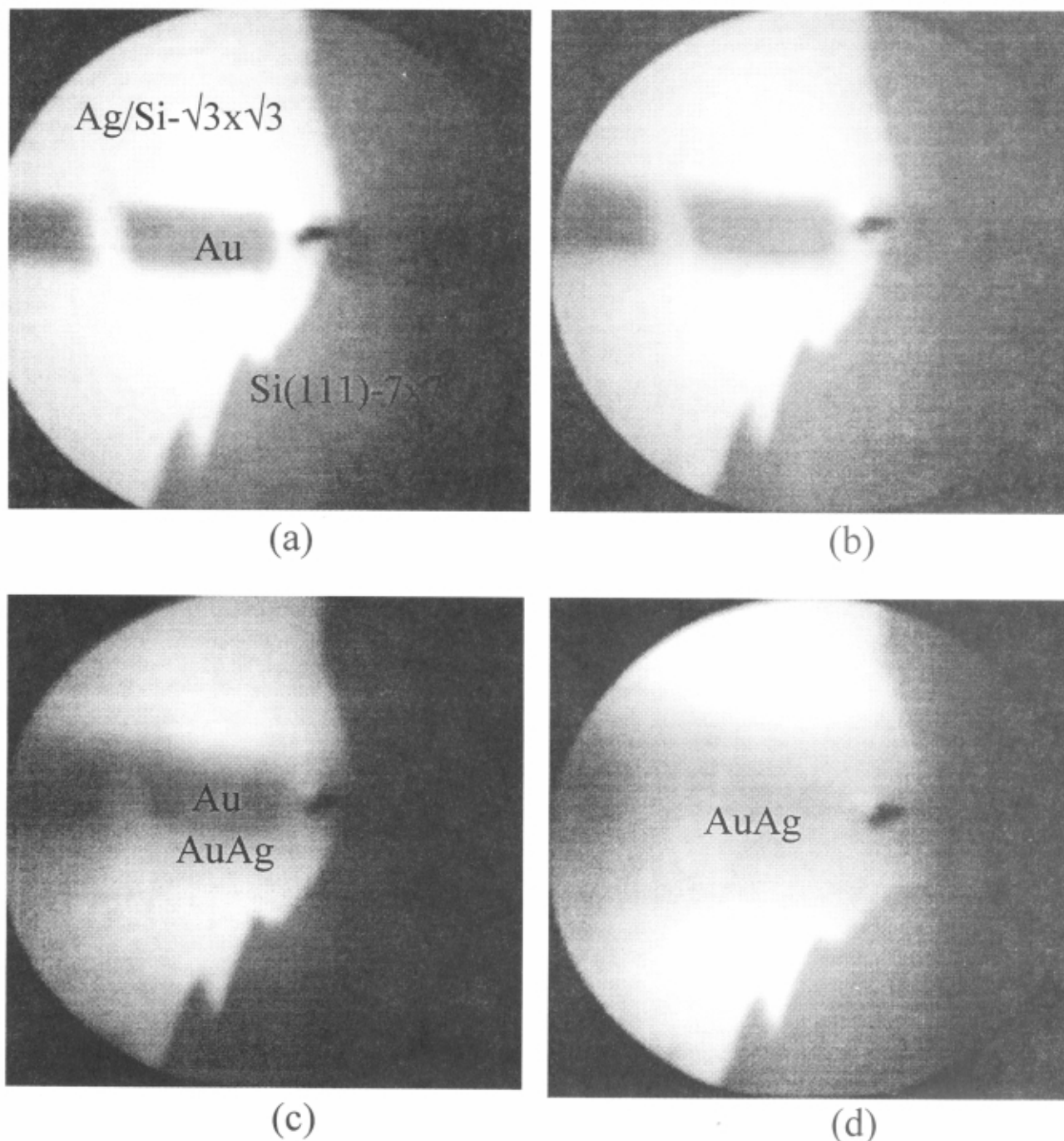
Slika 8. Spektri XPS posneti na 3D- in 2D-fazah na površini AuAg/Si po segretju na 770 K. (a) spektri Ag 3d in (b) Au 4f

Po posnetju mikrografov s slike 7 sta bila s točkovno analizo posneta XPS-spektra srebra Ag 3d in zlata Au 4f enkrat na 3D in drugič na 2D fazi. Spektri so prikazani na sliki 8. Spekter zlata iz 3D-otoka vsebuje dve kemični komponenti (slika 8(b) spodaj). Prva, pri vezavni energiji 84,0 eV, odgovarja kovinski (nezreagirani) fazi zlata, in druga, pri vezavni energiji 85,1 eV, odgovarja silicidni (zreagirani) fazi zlata. To kaže, da je bilo zlato v otokih večinoma nezreagirano, vendar pa so bili otoki prekriti z novo nastalo silicidno plastjo. Spekter Au 4f iz 2D-faze vsebuje samo eno komponento pri 85,1 eV in ima značaj zreagirane faze (slika 8(b) zgoraj). Iz podobnih

spektrov XPS srebra Ag 3d (slika 8(a)) pridemo do sklepa, da atomi obeh kovin tvorijo na 2D-fazi silicidno prevleko ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-AgAu/Si, medtem ko v 3D otokih ostanejo kot AgAu zlitina.

6.2 Povečava mikro področja z elektrostatičnim lečjem, lateralna difuzija nanosa AuAg na Si(111)

Drugi primer uporabe tehnike mikro XPS je prikazan na sliki 9. Preiskan je bil podoben sistem, kot je opisan v prejšnjem poglavju. Opazovali smo lateralno difuzijo na



Slika 9. Lateralna difuzija nanosa Au na ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag/Si v odvisnosti od temperature. Posnetki površinskih faz, dobljeni z instrumentom PEEM so veliki $550 \times 550 \text{ nm}^2$. Na površino Si (111)-(7x7) (temno področje na desni strani slik) je bilo najprej nanoseno srebro (svetlejša področja na levi strani). Po reakciji je bilo na srebro nanoseno še zlato v obliki pravokotnih področij (a) ($65 \times 150 \text{ nm}^2$, temnejši odtonek). Nato je bil vzorec ogrevan na: (b) 630 K, (c) 750 K in (d) 800 K.

fazni meji med dvokomponentnim kovinskim nanosom in silicijevo podlago pri različnih temperaturah /19/. Lateralni temperaturni razvoj fazne meje je bil analiziran s fotoelektronskim emisijskim mikroskopom (PEEM instrumentom). Izvedba tega instrumenta je opisana v poglavju 4.2.

Vzorec je bil pripravljen tako, da smo na površino Si (111)-(7x7) (temno področje na desni strani slik 9) najprej skozi zaslonko omejeno nanесли srebro. Po reakciji med srebrom in silicijem pri temperaturi 650 K se je srebro razlezlo (razmazano svetlejšje področje na levi strani slik 9) in nastala je 2D faza s strukturo površine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag/Si. Nanjo je bilo naneseo še zlato v obliki omejenih pravokotnih področij (65 x 150 nm², temnejši odtенок pravokotne oblike na sliki 9(a)). Nato smo ta vzorec segrevali na 650 K, 750 K in 800 K. Opazovali smo lateralno difuzijo zlata ter reakcije med zlatom, srebrom in silicijem. Prišlo je do tvorbe mešane enoatomske plasti srebra in zlata, ki je reagirala s silicijevo podlago.

Kot je bilo omenjeno v poglavju 4.2 pri različnih izvedbah tehnik mikro XPS, dobimo pri instrumentu PEEM v vsakem trenutku celotni posnetek mikrografa, medtem ko pri točkovni analizi šele sestavimo mikrograf s premikanjem vzorca v žarišču rentgen-skega žarka (slika 7). Uporabili smo instrument PEEM proizvajalca "Steib Instrumente", kjer smo posnetke snemali z video kamero v realnem času. Za vzbuditev fotoelektronske emisije smo uporabili svetlobo devterijeve svetilke z močjo 30 W. Svetilka je bila postavljena zunaj vakuum-ske analitične komore. Kremenovo okno je prepuščalo svetlobo te svetilke, ki je imela energijo med 3,3 in 6,7 eV. Vzbujanje s svetlobo teh energij je dovoljevalo le emisijo fotoelektronov s prevodnega pasu okoli Fermijeve energije. Vendar pa je to že zadostovalo za posnetek mikrografa. Kontrast med elementi dobimo namreč zaradi različne emisije fotoelektronov iz valenčnega pasu, ki je posledica različnega izstopnega dela različnih elementov.

7 Sklep

Potreba po karakterizaciji mikroskopskih pojavov na površinah, ob faznih mejah in v tankih plasteh je pripeljala do različnih izvedb visoko lateralno ločljive tehnike XPS. Ta se je že v preteklosti izkazala za zelo primerno pri študiju omenjenih pojavov, vendar ni imela primerne lateralne ločljivosti. V prispevku je opisanih nekaj izvedb, kjer fokusiramo žarek rentgenske svet-

lobe oziroma povečamo sliko fotoelektronov iz preiskovanega področja. Oba načina imata nekatere prednosti in slabosti, kot npr. hitrost zbiranja podatkov, zmanjšanje signala zaradi absorpcije, zapletenost instrumenta, kar vse je treba upoštevati pri izvedbi poskusov. Vsekakor je skupna značilnost pri vseh teh izvedbah potreba po čim močnejšem izviro monokromatizirane rentgenske svetlobe. Eden od takšnih izvirov je tudi tržaški sinhrotron Elettra, kjer je postavljen mikroskop SPEM, ki smo ga ravno tako opisali v tem prispevku.

Literatura

- /1/ K. Siegbahn, Prix Nobel, 1981, 114; Science, 217, 1982, 1117
- /2/ D. Briggs, M. P. Seah (urednika), Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1990
- /3/ H. Luth, Surfaces and Interfaces of Solid Materials, 3. izdaja, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1995, 115-121
- /4/ I. Milošev, Vakuunist, 14, 1994, 2, 8
- /5/ B. P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay, J. Kikuma, J. Denlinger, E. Rotenberg, A. Warwick, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 75, 1995, 309
- /6/ N. Gurker, M. F. Ebel, H. Hedrich, G. Giefing, Surf. Interface Anal. 14, 1989, 163
- /7/ C. Coluzza, R. Moberg, Surface Review and Letters, 2, 1995, 619
- /8/ Prodajni prospekt firme Physical Electronics, Inc., Quantum 2000, 1995
- /9/ P. Pianetta, P. L. King, A. Borg, C. Kim, I. Lindau, G. Knapp, M. Keenlyside, R. Browning, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 1990, 797
- /10/ W. Engel, Ultramicroscopy 36, 1991, 148
- /11/ P. Coxon, J. Krizek, M. Humpherson, I. R. M. Wardell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 1990, 821
- /12/ N. Martensson, P. Baltzer, P. A. Bruhwiler, J. O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 70, 1994, 117
- /13/ M. Pleško, Informacije MIDEM, 4, 1995, 280
- /14/ M. Mozetič, Vakuunist, 4, 1993, 9
- /15/ L. Casalis, W. Yark, M. Kiskinova, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia et al, Rev. Sci. Instr. 66, 1995, 4870
- /16/ M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovač, D. Lonza and M. Kiskinova, J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom. 84, 1996, 73
- /17/ J. Kovač, A. Kolmakov, S. Guenther, L. Casalis, L. Gregoratti, M. Marsi, M. Kiskinova, 16th European Conference on Surface Science, Genova, Italy, 9.-13. 1996
- /18/ S. Gunther, A. Kolmakov, J. Kovač, M. Marsi, M. Kiskinova, Phys. Rev. B, 56, 1997, 5003
- /19/ A. Kolmakov, M. Bertolo, S. Fontana, S. Günther, J. Kovač, M. Marsi and M. Kiskinova, Surf. Sci. 377/379, 1997, 969