

# ZMOGLJIVOSTI RENTGENSKEGA FOTOELEKTRONSKEGA SPEKTROMETRA (XPS) NA INSTITUTU "JOŽEF STEFAN"

Janez Kovač, Anton Zalar

Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

## POVZETEK

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS ali Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – ESCA) je ena najpogosteje uporabljenih metod za preiskavo sestave, kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin. Metoda temelji na pojavu fotoefekta: atome površine vzorca najprej obsevamo z rentgensko svetlobo, nato pa elektronom, izbitim iz notranjih atomskih energijskih nivojev, izmerimo energijo. Na Institutu "Jožef Stefan", na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko, je od spomladi leta 2005 postavljen novi XPS-spektrometer, ki je optimiziran za preiskave površin in tankih plasti. Spektrometer omogoča točkovno in linijsko analizo vzorcev, dvodimenzionalne XPS-slike sestave površine in profilno analizo tankih plasti. Najmanjše področje, ki ga lahko analiziramo, ima premer 40  $\mu\text{m}$ . Spektrometer ima tri rentgenske izvire, dva standardna ter enega monokromatskega, ki omogoča snemanje spektrov z visoko energijsko ločljivostjo, to je okoli 0,45 eV. Opremljen je s sistemom za hitro zamenjavo vzorcev in z optičnim mikroskopom za njihovo natančno nameščanje. Med preiskavo lahko vzorec hladimo ali segrevamo v temperaturnem območju od  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . V spektrometer je vgrajena elektronska puška za nevtralizacijo električnega naboja pri preiskavi izolatorjev. Nosilec vzorcev je opremljen z rotacijskim mehanizmom za doseganje optimalne globinske ločljivosti pri profilni XPS-analizi tankih plasti, ki poteka v kombinaciji z ionskim jedkanjem vzorcev. Nagibni nosilec vzorcev omogoča še nedestruktivno preiskavo zelo tankih plasti s kotno ločljivo XPS-preiskavo. Zmogljivost novega spektrometra ponazarjajo visokoločljivi spektri Ag 3d, slike sestave površine vzorca Cu/Ag, preiskava ultratanke plasti Si-oksida, profilni diagrami večplastnih struktur Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si in preiskave izolatorjev, kot so vzorci polimera, teflona in papirja.

## Capabilities of X-ray photoelectron spectrometer (XPS) in Jožef Stefan Institute

### ABSTRACT

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA) is a method often used to characterize the elemental composition, chemical bonding of elements and electronic properties of surfaces. The method is based on photoelectric effect by the irradiation of the specimen surface by an X-ray beam and analyses of energy of the photoelectrons emitted from the surface. In spring 2005 a new XPS spectrometer was installed at the Jožef Stefan Institute in the Department of Surface Engineering and Optoelectronics. The XPS spectrometer can perform single point analyses, line scan analyses, acquire two-dimensional XPS images and perform depth profile analyses. The smallest size of the analysed spot is about 40  $\mu\text{m}$ . The XPS spectrometer has two standard sources and a special monochromatic source for high-energy resolution spectra with a resolution of about 0,45 eV. The instrument has the facilities for fast exchange of samples, an optical microscope for the precise positioning of samples and in-situ sample cooling and annealing in the temperature range from  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  to  $+1000\text{ }^\circ\text{C}$ . A special electron gun on the instrument is used for charge neutralization during the analysis of insulators. XPS depth profiling of thin films can be performed with a high depth resolution obtained by sample rotation during ion sputtering. Non-destructive in-depth analyses of ultra thin films can be performed by angular resolved XPS analyses. Capabilities of the new spectrometer are illustrated by high-energy resolution Ag 3d spectra, photoelectron images of the Cu/Ag sample, by angle-resolved XPS non-destructive depth

profiling of SiO<sub>2</sub> ultra thin film, XPS depth profiles of the Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si structures and analyses of insulators like polymers, teflon and paper.

## 1 UVOD

Spomladi leta 2005 je bil na Institutu "Jožef Stefan" (IJS), na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko (F-4), postavljen in umerjen spektrometer za rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Prizadevanja za nakup tega instrumenta so potekala več let, že odkar se je v Laboratoriju za analizo površin in tankih plasti na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko (IEVT) in kasneje na Inštitutu za tehnologijo površin in optoelektroniko (ITPO) pokazala potreba po posodobitvi obstoječe raziskovalne opreme. Šele po priključitvi inštituta ITPO k IJS se je pokazala realna možnost za nakup tega zahtevnega instrumenta. Sredstva za nakup XPS-spektrometra je prispevala Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije in osem odsekov IJS. Novi instrument dopolnjuje obstoječo raziskovalno opremo, to sta vrstični spektrometer Augerjevih elektronov (AES) in elektronski mikroskop z mikroanalizatorjem, ter je garancija za nadaljevanje tridesetletne tradicije preiskav površin in tankih plasti v našem laboratoriju.

V prispevku bodo na kratko predstavljene osnove metode XPS, novi instrument in izbrani rezultati preiskav, ki kažejo njegove zmožnosti. Omenjene bodo tudi druge možne uporabe tega instrumenta, ki je sedaj na voljo tudi drugim slovenskim raziskovalcem.

## 2 OSNOVE METODE XPS

Metoda XPS, pogosto imenovana tudi ESCA, je zelo uporabna za preiskavo sestave, kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin trdnih snovi <sup>(1-4)</sup>. Metoda temelji na pojavu fotoefekta. Površino vzorca obsevamo z rentgensko svetlobo energije  $h\nu$ . Foton rentgenske svetlobe izbije elektron z enega od notranjih atomskih energijskih nivojev, kjer je vezan z vezavno energijo  $E_v$ . Med kinetično energijo izbitega fotoelektrona  $E_k$ , energijo fotona  $h\nu$ , vezavno energijo elektrona  $E_v$  in izstopnim delom  $e\Phi$  velja naslednja zveza:

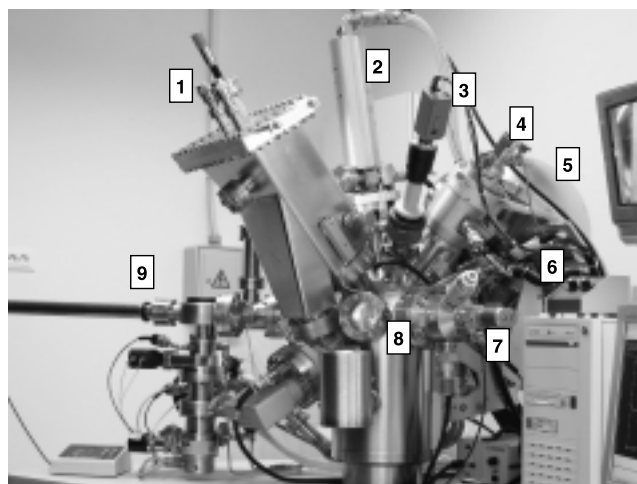
$$E_v = h\nu - E_k - e\Phi$$

Izsevani fotoelektroni, ki imajo kinetično energijo večjo od izstopnega dela, zapustijo površino in jih pri meritvi detektiramo z analizatorjem energije elektronov. Tako dobimo fotoelektronski spekter  $N(E)$ . Vrhovi v spektru so povezani z različnimi atomskimi energijskimi nivoji in jih označimo s simboli teh nivojev, npr.  $2p_{3/2}$  ali  $3d_{5/2}$ . Če je sestava površine vzorca heterogena, so v XPS-spektru vrhovi različnih elementov. Velikost teh vrhov je sorazmerna koncentraciji atomov na površini, zato lahko z metodo XPS določimo sestavo površine z natančnostjo do okoli 1 %. Metoda je občutljiva za vse elemente, razen za vodik in helij. Vrhovi v fotoelektronskem spektru, dobljeni na površinah s heterogeno sestavo, so včasih premaknjeni glede na vezavno energijo, ki jo imajo atomi čistega elementa. Ta premik je povezan z valenčnim stanjem atomov v spojinah, imenujemo ga kemični premik, in kaže na vrsto kemične vezi atomov ter pomaga pri določitvi kemičnih spojin nekega elementa na površini. Pomembne informacije lahko dobimo tudi s področja XPS-spektra med vezavnimi energijami od 0 eV do nekaj elektronvoltov, kjer so vrhovi značilni za hibridizirane orbitale v molekulah spojin ali pa kažejo zasedenost elektronskih nivojev v prevodnem in valenčnem pasu vzorca. Tako lahko iz oblike valenčnega pasu sklepamo tudi na elektronske lastnosti vzorca, kot sta polprevodniški ali kovinski značaj, ter ukrivljenost elektronskih nivojev na površini.

Ena od glavnih značilnosti metode XPS je površinska občutljivost, ki omogoča preiskavo površinskih plasti reda velikosti od 1 nm do 10 nm. Fotoelektroni nastajajo sicer tudi globlje pod površino vzorca, vendar zaradi neelastičnega sipanja jim ne uspe zapustiti vzorca ali pa prispevajo samo k ozadju v XPS-spektru. Druga značilnost metode je, da preiskave potekajo v ultravisokem vakuumu v območju od  $10^{-9}$  do  $10^{-10}$  mbar. Pri višjem tlaku bi se na površini preiskovanega vzorca zelo hitro adsorbirala plast molekul in atomov iz preostale atmosfere v vakuumski posodi, ki bi preprečevala preiskavo čistih površin. Naj omenimo še, da so za preiskavo z metodo XPS primerni samo vzorci v trdnem stanju.

### 3 OPIS XPS SPEKTROMETRA

Novi spektrometer proizvajalca Physical Electronics, Inc., model TFA XPS, je optimiziran za XPS-preiskave površin in tankih plasti. Prikazan je na sliki 1. Sestavljen je iz vakuumske posode, elektronskega energijskega analizatorja, rentgenskih izvirov, ionskega izvira in črpalnega ter kontrolnega sistema. Krogelni kapacitivni analizator energije elektronov premera 280 mm, s posebnimi lečami, omogoča zajemanje spektrov XPS pri točkovni in linijski analizi

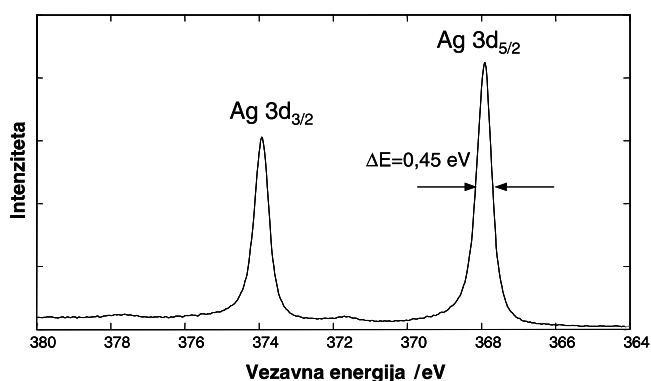


**Slika 1:** Spektrometer za rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) na Institutu "Jožef Stefan": (1) monokromator (2) standardna rentgenska izvira, (3) optični mikroskop, (4) ionska puška, (5) elektronski analizator, (6) elektronska puška za nevtralizacijo naboja, (7) manipulator, (8) položaj vzorca v spektrometru, (9) sistem za hitro vstavljanje vzorcev.

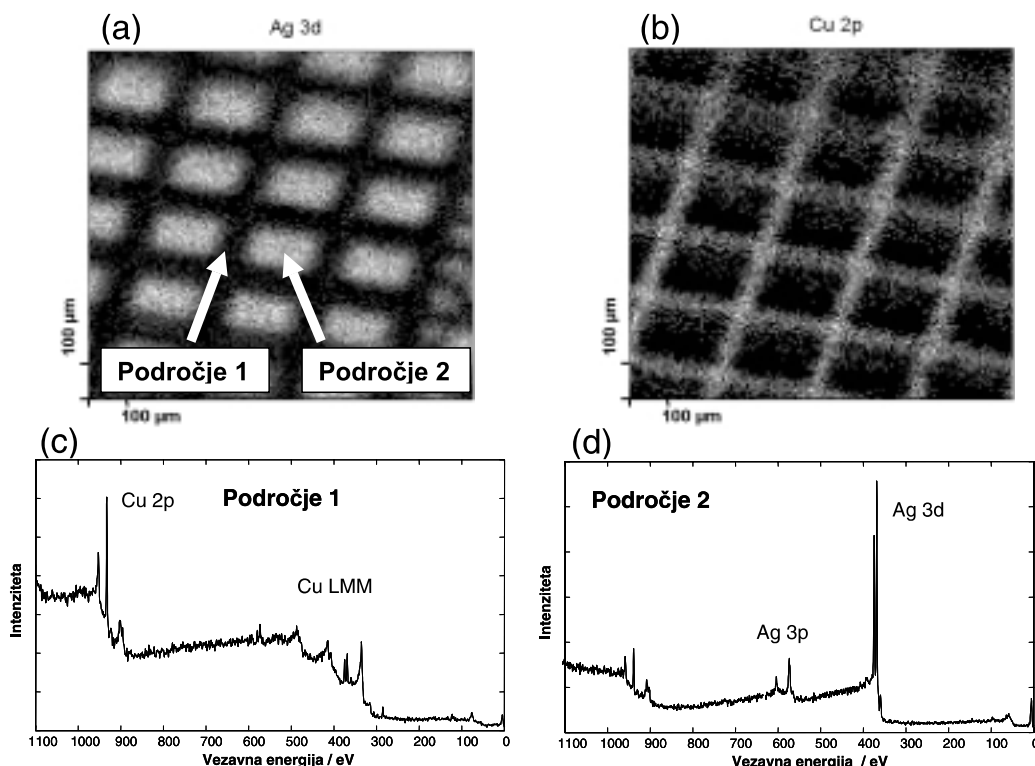
ter izdelavo dvodimenzionalnih XPS-slik sestave površine z lateralno ločljivostjo okoli 40  $\mu\text{m}$ , kar je tudi najmanjše področje, ki ga lahko analiziramo. Analizator je opremljen s 16-kanalnim detektorjem.

Spektrometer ima tri rentgenske izvire. Dva sta standardna, in sicer iz Al- in Mg-anod, tretji izvir pa je opremljen z monokromatorjem, ki na osnovi uklona zmanjša naravno širino rentgenskega žarka iz 0,8 eV na okoli 0,25 eV. Z monokromatorskim izvirom smo posneli spekter Ag 3d, ki je prikazan na sliki 2. Širina vrha Ag  $3d_{5/2}$  na polovični višini (FWHM) je 0,45 eV, kar kaže na visoko energijsko ločljivost spektrometra.

Za ionsko jedkanje med profilno analizo je spektrometer opremljen z diferencialno črpamo ionsko puško, ki zagotavlja ione z energijo od 0,2 keV do 5,0 keV. Sistem za vstavljanje vzorcev omogoča njihovo hitro zamenjavo, saj 20 min po vgradnji vzorec lahko že analiziramo. Vzorec lahko premikamo ročno ali s koračnimi motorji v smereh X, Y, in Z, lahko pa tudi



**Slika 2:** Energijsko visoko ločljiv XPS-spekter Ag 3d, dobljen v novem XPS-spektrometru z monokromatorskim izvirom Al  $K_{\alpha}$ .



**Slika 3:** Slike kemične sestave in XPS-spektri s površine Ag, prekrivane z mrežico iz Cu: (a) slika, dobljena s signalom Ag 3d, (b) slika, dobljena s signalom Cu 2p<sub>3/2</sub>. Velikost preiskovanega področja je bila 1 mm × 1 mm in izstopni kot fotoelektronov 45°. (c) Spekter, posnet na področju 1 (bakrena mrežica), in (d) spekter, posnet na področju 2 (zunaj bakrene mrežice).

spreminjamo njegov nagib. Za doseganje optimalne globinske ločljivosti pri profilni analizi je nosilec vzorcev opremljen z rotacijskim mehanizmom. Med preiskavo lahko vzorec hladimo ali segrevamo v temperaturnem območju od  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Spektrometer je opremljen še z elektronsko puško za nevtralizacijo električnega naboja pri preiskavi izolatorjev. Instrument deluje v ultravisokem vakuumu v območju okoli  $10^{-10}$  mbar.

Povezan je z računalnikom, ki je opremljen z naprednimi orodji za obdelavo podatkov in velikega števila spektrov, ki jih dobimo npr. med profilno analizo. Poleg standardnih orodij, kot so prilagajanje modelnih krivulj izmerjenim podatkom (ang. curve fitting), so na voljo še posebna orodja, kot so faktorska analiza za prepoznavanje spektrov različnih kemičnih spojin in orodje za prepoznavanje spektrov iz standardov v neznanih spektrih z metodo najmanjših kvadratov (LLS fitting). Tretje napredno orodje uporablja signal ozadja v XPS-spektrih in omogoča modeliranje globinske in lateralne porazdelitve struktur na površini po načinu Tougaard, kar omogoča prepoznavanje nanostruktur na površinah.

#### 4 SLIKE KEMIČNE SESTAVE POVRŠIN (ang. XPS MAPPING)

Poleg visoke energijske ločljivosti odlikuje spektrometer tudi dobra lateralna ločljivost, ki je okoli 40

µm. Zaradi težav s fokusiranjem rentgenskega žarkovja, kot je na primer velika absorpcija žarkov na optičnih elementih, je ločljivost tovrstnih laboratorijskih instrumentov bistveno manjša, kot je ločljivost elektronskih in drugih mikroskopov. Kljub temu pa novi instrument omogoča snemanje dvodimenzionalnih slik kemične sestave površine. Namen tega načina zajemanja podatkov je, da se ugotovi lateralna porazdelitev elementov ali spojin na heterogenih površinah, nato pa se izberejo značilna mesta, ki se preiščejo s točkovno analizo, pri čemer dobimo energijsko visokoločljive XPS-spektre. Občutljivost instrumenta, da iz premika vrhov v spektrih razlikuje tudi kemična stanja nekega elementa, omogoča, da posnamemo tudi slike porazdelitve posameznih kemičnih spojin tega elementa. Tega ni mogoče doseči z elektronskim mikroskopom, samo do neke mere je to izvedljivo z vrstičnim AES-spektrometrom.

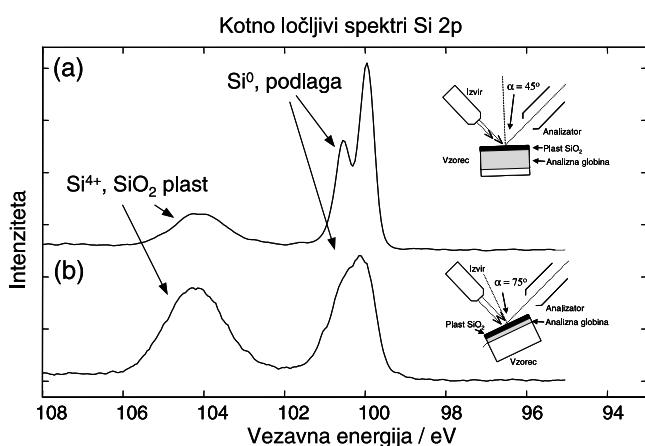
Nekaj slik sestave površine je predstavljenih na sliki 3, kjer je prikazana površina modelne strukture, dobljene s prekritjem površine srebra z bakreno mrežico, ki se uporablja v presevalni elektronski mikroskopiji (TEM) z odprtiniami velikosti 200 µm. Slika 3a je bila dobljena s signalom vrha Ag 3d<sub>5/2</sub> in prikazuje z mrežico nepokriti del srebrne površine. Slika 3b je bila dobljena s signalom vrha Cu 2p<sub>3/2</sub> in prikazuje samo mrežico. Na njej in na nepokriti površini smo nato izbrali dve področji in tam posneli XPS-spektra, ki sta prikazana na slikah 3c in 3d. Po pričakovanju prvi spekter vsebuje vrhove bakra, drugi

pa vrhove srebra. Boljšo lateralno ločljivost, kot jo dosegamo v novem XPS-spektrometru, je mogoče doseči samo s posebnimi izviri rentgenske svetlobe, kot je na primer sinhrotronski pospeševalnik Elettra v Trstu, kjer je dosegljiva ločljivost metode XPS manjša od 100 nm<sup>(5-7)</sup>.

## 5 PREISKAVA SESTAVE IN DEBELINE ZELO TANKE OKSIDNE PLASTI NA Si(111)

Navadno preiskave z metodo XPS niso omejene samo na površino vzorca, to je na nekaj zgornjih atomskih plasti, kolikor je analizna globina metode XPS, ampak sega tudi v območje pod površino, proti notranjosti materiala. To posebej velja za študij tankih plasti in pojavov na notranjih faznih mejah večplastnih struktur. Kemično sestavo v območju pod površino lahko s spektrometrom XPS ugotovimo na dva načina. Prvi je nedestruktivna analiza z nagibanjem vzorca glede na analizator fotoelektronov. Drugi način je profilna analiza z ionskim jedkanjem, s katerim lahko preiščemo plasti do globine okoli 500 nm.

Primer preiskave z nagibanjem vzorca, ki jo imenujejo tudi kotno ločljiva metoda XPS (Angle Resolved XPS – ARXPS), je prikazan na sliki 4. Zanimala nas je sestava, valenčno stanje elementov in debelina ultratanke oksidne plasti na površini Si(111). Na sliki 4a sta prikazana spektra Si 2p, ki smo ju posneli pri dveh različnih izstopnih kotih fotoelektronov, in sicer pri kotu 45° in 75°. V obeh spektrih je mogoče razločiti vrh Si (dublet) pri vezavni energiji 99,9 eV. Ta vrh predstavlja atome Si v elementarnem siliciju (Si<sup>0</sup>), to je iz podlage Si-monokristala. Drugi vrh je pri vezavni energiji 104,0 eV in predstavlja



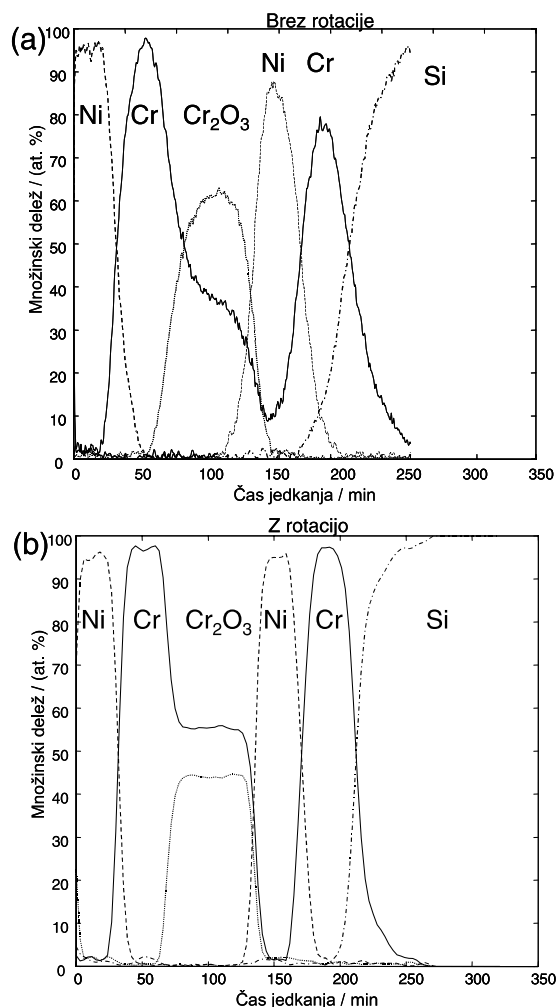
**Slika 4:** Kotno ločljivi spektri Si 2p iz ultratanke oksidne plasti na Si: (a) spekter, posnet pri izstopnem kotu fotoelektronov 45° glede na normalo na površino vzorca in (b) spekter, posnet pri izstopnem kotu 75°. Na sliki sta prikazana tudi položaja vzorca glede na analizator in rentgenski izvir za oba izstopna kota fotoelektronov. V spektrih sta vrhova, povezana z valenčnima stanjema Si<sup>0</sup> in Si<sup>4+</sup>, različno velika, iz česar lahko sklepamo na sestavo, kemijsko stanje in debelino oksidne plasti, ki je bila v tem primeru ocenjena na (0,7 ± 0,2) nm.

atome Si z valenco 4+, kar kaže na spojino SiO<sub>2</sub>, iz katere je tanka oksidna plast na podlagi Si. Razmerje obeh vrhov se spreminja z emisijskim kotom fotoelektronov.

Pri majhnem kotu (slika 3a), ki pomeni večjo analizo globino, prevladuje signal Si iz podlage (Si<sup>0</sup>), pri velikem kotu (slika 3b) pa signal iz vrhnje plasti SiO<sub>2</sub> (Si<sup>4+</sup>). Iz spreminjanja razmerja signalov nam je uspelo izračunati debelino oksidne plasti (0,7 ± 0,2) nm, kar kaže na zmožnost XPS instrumenta, da z njim lahko preiskujemo tudi ultratanke plasti debeline, manjše od 1 nm.

## 6 PROFILNA XPS-ANALIZA VEČPLASTNE STRUKTURE Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si

S kotno ločljivo metodo XPS ne moremo doseči globljih plasti, ki nas pogosto zanimajo, ker smo

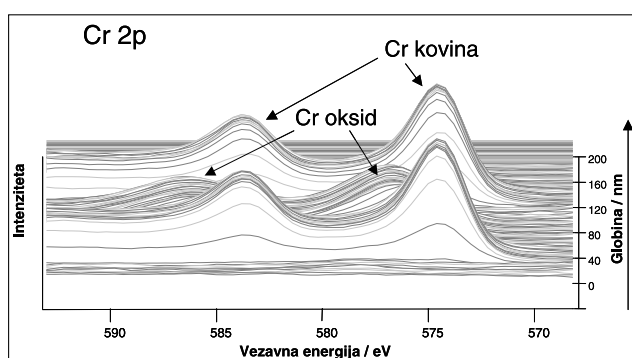


**Slika 5:** Profilni diagram večplastne strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, dobljen (a) brez vrtenja vzorca med profilno analizo in (b) z vrtenjem vzorca. Vzorce smo jedkali z ioni Ar z energijo 3 keV pod kotom 45° glede na normalo na površino. Večplastna struktura je bila pred leti izdelana na IJS v Odseku F3, ki ga vodi dr. Peter Panjan, in sicer kot interni referenčni vzorec za Physical Electronics, Inc.

omejeni s končno analizo globino, ki je za nekatere elemente največ okoli 10 nm. Da bi dosegli večjo globino, jedkamo vzorec z ioni  $Ar^+$  in tako s površine material kontrolirano odstranjujemo. S snemanjem spektrov XPS med prekinjenim jedkanjem analiziramo sestavo v globino tanke plasti. V profilnih diagramih prikazemo sestavo preiskovane plasti v odvisnosti od časa ionskega jedkanja (globine). S profilno XPS-analizo navadno preiskujemo plasti debeline do okoli 500 nm. Med ionskim jedkanjem površine nehote povečujemo tudi njeno hrapavost, kar vpliva na globinsko ločljivost, ki je merilo za kvaliteto profilne analize.

Spektrometer je optimiziran za izvajanje profilne analize z visoko globinsko ločljivostjo, tako da je nosilec vzorca opremljen z mehanizmom, ki med jedkanjem omogoča vrtenje vzorca. Tako se zmanjša hrapavost jedkane površine. To je predvsem pomembno pri preiskavah notranjih faznih mej večplastnih struktur, kjer želimo študirati pojave, kot so reakcije na notranjih mejah, difuzija, elektromigracija in druge. Izboljšanje globinske ločljivosti z vrtenjem vzorca je bilo pred dvajsetimi leti razvito v našem laboratoriju<sup>(8)</sup>, od takrat dalje pa so to tehniko uvedli vsi svetovni proizvajalci instrumentov XPS, AES in SIMS.

Na sliki 5a je prikazan profilni diagram večplastne strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, izdelane na IJS v Odseku F3, ki smo ga posneli z našim XPS-instrumentom brez vrtenja vzorca. Na sliki 5b je profilni diagram iste strukture, dobljen z vrtenjem vzorca. Posamezne plasti v tej strukturi so debele okoli 30 nm. Vzorce smo jedkali z ioni Ar z energijo 3 keV pod kotom 45° glede na normalo na površino vzorca. Iz primerjave obeh diagramov je razvidno, da je širina notranjih faznih mej precej manjša v primeru vrtenja vzorca med profilno analizo, s katero smo dosegli globinsko ločljivost okoli 5 nm. Iz profilnih diagramov na sliki 5 smo izračunali povprečno hitrost jedkanja, ki je bila okoli 0,7 nm/min.



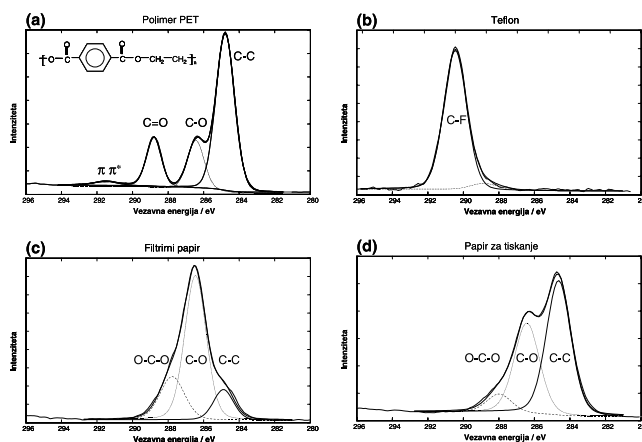
**Slika 6:** XPS-spektri Cr 2p, dobljeni med profilno analizo strukture Ni/Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/Cr/Si, v odvisnosti od globine. Vrhovi Cr, dobljeni v globini okoli 80 nm, so premaknjeni zaradi drugačne kemične vezi atomov Cr v Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot v kovinskih kromovih plasteh.

Slika 6 prikazuje XPS-spektre Cr 2p, dobljene med profilno analizo omenjene strukture v odvisnosti od globine plasti. Vrhovi Cr, dobljeni v globini okoli 80 nm, so nekoliko zamaknjeni zaradi drugačne kemične vezi atomov Cr v Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot v kovinskih kromovih plasteh. Ta primer kaže zmožnost novega XPS-spektrometra za prikaz porazdelitve elementov in njihovih spojin po globini oziroma profilu tankih plasti.

## 7 PREISKAVA NEPREVODNIH VZORCEV IZ POLIMERA, TEFLONA IN PAPIRJA Z METODO XPS

Preiskava površin slabo prevodnih ali električno neprevodnih vzorcev z elektronskimi spektroskopskimi metodami, kot sta XPS in AES, je navadno težje izvedljiva ali celo nemogoča. Pri preiskavi z metodo XPS vzorec obsevamo z električno nevtralnimi rentgenskimi žarki, pri tem pa se zaradi vzbujanja izsevajo fotoelektroni, ki so bili vezani v vzorcu. Tako na površini nastaja presežek pozitivnega naboja, ki zelo vpliva na energijsko lego in obliko vrhov v XPS-spektrih ter navadno onemogoči verodostojne meritve. Da bi se izognili tej omejitvi, je XPS-spektrometer opremljen s posebno elektronsko puško, ki omogoča obstreljevanje površine neprevodnih vzorcev z nizkoenergijskimi elektroni, ki nevtralizirajo pozitivni naboj na površini.

Tu predstavljamo rezultate XPS-analize, dobljene na polimeru polietilen-tereftalatu (PET), na teflonu in na dveh vrstah papirja. Čeprav so vsi ti materiali izolatorji, nam je uspelo posneti energijsko visokoločljive XPS-spektre ogljika C 1s, iz katerih smo prepoznali vrste kemičnih vezi atomov ogljika, ki so osnovna sestavina teh materialov.



**Slika 7:** Visokoločljivi spektri C 1s neprevodnih vzorcev: (a) polimera PET, (b) teflona, (c) filtrnega papirja in (d) papirja za barvno tiskanje. Spektri, ki prikazujejo vrsto kemične vezi ogljikovih atomov, so bili dobljeni z monokromatorskim izvirom Al K $\alpha$ , med analizo pa je bil vzorec obstreljevan z nizkoenergijskimi elektroni iz puške za nevtralizacijo naboja.

V spektru C 1s iz polimera PET, ki je prikazan na sliki 7a, so štiri vrhovi. Največji vrh pri vezavni energiji 284,5 eV je značilen za vezi C-C in C-H v aromatskem obroču organske molekule PET, katere strukturna formula je prikazana na sliki 7a. Poleg aromatskega obroča sta v eni molekuli PET še dva atoma ogljika, ki tvorita enojno in dva atoma ogljika, ki tvorita dvojno vez z atomi kisika. Enojna in dvojna vez med ogljikovimi in kisikovimi atomi sta vzrok za druga dva vrhova v spektru C 1s na sliki 7a. Vrh pri vezavni energiji 286,5 eV je značilen za enojno vez C-O, vrh pri vezavni energiji 288,9 eV pa je povezan z dvojno vezjo C=O. Poleg tega je v spektru še četrti vrh pri 291,5 eV, ki je povezan s prehodi med zasedenimi  $\pi$ - in  $\pi^*$ -orbitalami ogljikovih atomov v aromatskem obroču. Prepoznavanje kemičnih vezi v polimerih kaže na visoko kemično občutljivost, ki jo lahko dosežemo z našim XPS-instrumentom.

Za primerjavo je na sliki 7b prikazan tudi spekter, dobljen z analizo teflona, v katerem so ogljikovi atomi vezani z atomi fluora. Zaradi vezi atomov ogljika z močno elektronegativnimi atomi fluora je vrh C 1s iz teflona močno zamaknjen, in sicer za okoli 6 eV glede na običajni vrh vezi C-C pri 284,5 eV. V teflonu je opažen največji premik vrha C 1s.

Zanimala nas je tudi možnost uporabe metode XPS pri preiskavi papirja. Želeli smo ugotoviti kvalitativno sestavo površine dveh vrst papirja, in sicer filtrirnega iz čiste celuloze, namenjenega za uporabo v kemijskem laboratoriju, z oznako S&S 589 in papirja za barvno lasersko tiskanje z gostoto 100 g/m<sup>2</sup>. Na slikah 7c in 7d sta prikazana spektra C 1s, dobljena na papirjih. Iz preglednih spektrov smo ugotovili, da sta v filtrirnem papirju, ki vsebuje samo celulozna vlakna, samo C in O, medtem ko je v papirju za tisk še Si. Slednji izvira iz barvila ali polnila. V spektrih C 1s (sliki 7c in 7d) lahko dodatno razlikujemo tudi različno vezane atome C v obeh vrstah papirja. Značilna razlika med spektroma C 1s pokaže, da filterpapir vsebuje večinoma atome z vezmi C-O, in v manjši meri O-C-O ter C-C, kar se ujema s podatki iz literature <sup>(9)</sup>. Papir za tiskanje vsebuje večinoma atome ogljika, ki tvorijo vezi C-C. Visoki delež spojin s C-C-vezmi v papirju za tiskanje izvira iz polnil in barvil, ne pa iz osnovne sestavine papirja, to je celuloznih vlaken.

## 8 UPORABNOST METODE XPS

Predstavili smo samo nekatere naše rezultate preiskav, ki smo jih izvedli z novim XPS-instrumentom. Vendar uporabnost metode XPS ni omejena

samo na navedene primere, ampak sega še na mnoga področja. Omenimo naj samo nekatera. V mikroelektroniki se metoda XPS pogosto uporablja za preiskavo tankih dielektričnih plasti na polprevodniških podlagah, za preiskavo kontaminacije površin in ugotavljanje kvalitete metalizacije. Pri preiskavah nanostrukturiranih materialov lahko z instrumentom XPS med poljsko emisijo izmerimo tudi energijsko porazdelitev izsevanih elektronov iz nanoemiterjev in potek katalitičnih in adsorpcijskih procesov na nanostrukturiranih materialih med izpostavo različnim plinom. Lahko analiziramo tudi sestavo takšnih struktur, čeprav zaradi omejene lateralne ločljivosti dobimo samo povprečno sestavo.

## 9 SKLEP

V prispevku smo predstavili novi XPS-spektrometer, postavljen na IJS, na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko, ki ga odlikuje visoka energijska ločljivost (0,45 eV), visoka lateralna ločljivost (40  $\mu$ m) in visoka globinska ločljivost med profilno analizo. Instrument je primeren za preiskave kovinskih materialov, polprevodnikov in izolatorjev, kar bo v prihodnje omogočilo preiskavo materialov, pomembnih za področja kemije, elektronike, mikroelektronike, metalurgije, strojništva in povsod tam, kjer je pomembna natančna karakterizacija površine materialov.

## Zahvala

Zahvaljujemo se za finančna sredstva Ministrstvu za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je omogočilo nakup XPS-spektrometra in preiskave, opisane v tem delu. Tatjana Filipič se zahvaljujemo za tehnično pomoč pri preiskavah z metodo XPS.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol 1., John Wiley & Sons, Chichester (1990)
- <sup>2</sup>D. Briggs, J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and Surface Spectra Limited (2003)
- <sup>3</sup>Vakuumska znanost in tehnika, urednik V. Nemanič, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Ljubljana, 2003, 135–142
- <sup>4</sup>Ingrid Milošev, *Vakuunist* 14 (1994) 2, 8–12
- <sup>5</sup>J. Kovač, *Vakuunist* 18 (1998), 4–11
- <sup>6</sup>S. Gunther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Progress in Surface Science* 70 (2002), 187–260
- <sup>7</sup>J. Kovač, *Vacuum*, 71 (2003), 3–10
- <sup>8</sup>A. Zalar, *Thin Solid Films* 124 (1985), 223
- <sup>9</sup>L. S. Johansson, J. M. Campbell, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), 1018–1022