

11. Oxid rétegek vizsgálata XPS-sel,

A Fotoelektron spektroszkópia elve:

Fotoelektron spektroszkópiának monokromatikus fotonokkal kiváltott fotoelektronok energia szerinti eloszlásának mérését nevezzük. Az alkalmazott gerjesztő sugárzás jellegétől függően beszélünk ultraibolya gerjesztéssel dolgozó *UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)* illetve röntgensugárzás-gerjesztést használó *XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)* módszerekről. Az *XPS* és *ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)* elnevezéseket gyakran szinonimaként használják.

Az XPS módszer alapja az ún. *fotoionizáció*. A vizsgált mintát 150-1500 eV energiájú fotonokkal (röntgensugárral) gerjesztjük és a sugárzás által keltett elektronokat detektáljuk energiájuk szerint szétválasztva. A primer energia elegendően nagy ahhoz, hogy a fotonok a minta atomjainak belső héjain elhelyezkedő elektronokat is el tudják távolítani, ionizálva a minta atomjait. A fotonok behatolási mélysége az anyagba 1-10 μm közé esik, azonban az elektronok a rendkívül nagy szóródási hatáskeresztmetszetük miatt többszörös szóródást szenvednek, és csak a legfelső atomsorból képesek kilépni. A nagy energiájú fotonok a 0-25eV energia közé eső vegyértéksávból és a 25-1500 eV kötési energiájú atomi nívókról (törzs nívókról) is képesek elektronokat kiszakítani. Így az XPS alkalmas a szilárd test felületek elektronszerkezetének leképezésére.

A fotoelektromos folyamat energiaegyenlege:

$$h\nu = E_i^F + E_k + \Psi_{sp}$$

ahol $h\nu$ a röntgen foton energiája E_i^F az elektronoknak a Fermi szinthez viszonyított ionizációs energiája, Ψ_{sp} a spektrométer kilépési munkája és E_k a fotoelektronok mozgási energiája. Ψ_{sp} -t azért kell figyelembe venni, mert a minta és spektrométer detektora egymással fémes kontaktusban van és a Fermi-nívók kiegyenlítődése kontakt potenciál kialakulását okozza.

A fenti egyenletből a sugárforrás energiáját ismerjük, Ψ_{sp} nemesfém etalonok ismert energiájú fotoelektron csúcsának energiájához kalibrálható, E_k -t pedig mérjük. Így a E_i^F ,

amit az elektron kötési energiájának szokás nevezni, meghatározható. Ebből pedig következtetni lehet a vizsgált minta összetételére. Szigetelő minták a mérés során feltöltődhetnek, amit a fenti összefüggésben egy Ψ_t feltöltődési potenciális energiával veszünk figyelembe.

Az XPS módszer felület érzékeny, nem destruktív, kvantitatív és kémiai kötésállapot meghatározására is alkalmas. Szigetelők is vizsgálhatók vele.

XPS berendezések felépítése

Az XPS mérések ultravákuum körülményeket igényelnek. A XPS berendezések két fő egysége - a röntgenforrás és az energia analizátor a detektorral - UHV kamrában helyezkedik el.

Röntgen forrás

A röntgen sugárzás előállításához 10-15keV energiájú elektronokat használnak, amit egy izzó volfrám szálból (katódból) kilépő termikus elektronok elektrosztatikus gyorsításával nyernek. Ezen elektronok egy megfelelően megválasztott fémmel bevont anódot bombáznak, amelyből a folytonos eloszlású fékezési sugárzás mellett karakterisztikus röntgen fotonokat is kiválnak. Leggyakrabban réz hordozóra párologtatott magnézium vagy alumínium fémet alkalmaznak anódként, ugyanis ezek $MgK\alpha$ illetve $AlK\alpha$ vonalai nagy intenzitásúak és kis félértékszélességűek, így megfelelő érzékenység és jó felbontóképesség biztosítható. A $MgK\alpha$ sugárzás energiája 1253,6eV és félértékszélessége 0,7eV, az $AlK\alpha$ vonal energiája 1486,6eV és a félértékszélesség 0,85eV. A $MgK\alpha$ sugárzás energiája elegendően nagy ahhoz, hogy a legtöbb elemet ki tudjuk mutatni vele, bizonyos elemek illetve anyagok esetében szükséges az Al anód alkalmazása. Például a Mg vagy Ge megfelelő érzékenységgel csak $AlK\alpha$ sugárzás segítségével mutatható ki.

A felbontóképesség javítható monokromátor alkalmazásával. Igen jó energia felbontás érhető el szinkrotron sugárzással.

Elektron energia analizátor

Az elektronok energia szerinti analizisét elektrosztatikus eltérítésű analizátorokkal lehet elvégezni. Az analizátorban az elektromos tér az elektronokat mozgási energiájuk függvényében más és más pályára kényszeríti, és ez teszi lehetővé szeparációjukat. Az energiafelbontást (tehát azt, hogy milyen energiakülönbségű elektronokat tudunk egymástól elkülöníteni) az analizátor típusa és műszaki paraméterei (pl. mérete) határozzák meg.

Gyakran használják a CMA (hengeres tükör) analizátorokat, melyekben az elektronok szétválasztása két koaxiális henger közötti logaritmikus elektromos térben zajlik. CMA-val jó intenzitású, de gyengébb felbontású spektrumok vehetők fel. A CMA-nál a minta elhelyezésére szigorú geometriai megszorítások vonatkoznak.

A koncentrikus félgömb (vagy hemiszférikus) analizátorok (CHA) jobb felbontást ad az elérhető intenzitás viszont romlik.

Az energia analizátoron másodpercenként $<10^6$ elektron jut át. Ilyen kis áramok ($<10^{-13}$ A) detektálásához elektronsokszorozókat (manapság úgynevezett channeltronokat) alkalmaznak. Ezekkel $\sim 10^7$ -szeres erősítést lehet elérni.

Az XPS méréseknél használt készülék műszaki adatai

A laborméréseket a BME Atomfizika Tanszékén található berendezésen végezzük. A Budapesti Műszaki Egyetem Atomfizika Tanszékének Felületfizikai Laboratóriumában egy VG Microtech gyártmányú XPS-SAM komplex felületanalitikai nagyműszer működik, melyben XPS és Auger elektron spektroszkópiái vizsgálatok is végezhetőek.

Az elektron energia analizátor egy CLAM 2 típusú, VG gyártmányú, csonkított hemiszférikus, 180° -os szektoranalizátor. Adatgyűjtési területe 4×4 mm. Ez a terület szűkíthető 1×1 mm-ig, de ez természetesen az érzékenység csökkenéséhez vezet. A hozzá kapcsolódó detektor 10^6 - 10^8 -szoros erősítésű channeltron. A spektrumvonal végső felbontása $1,447$ eV.

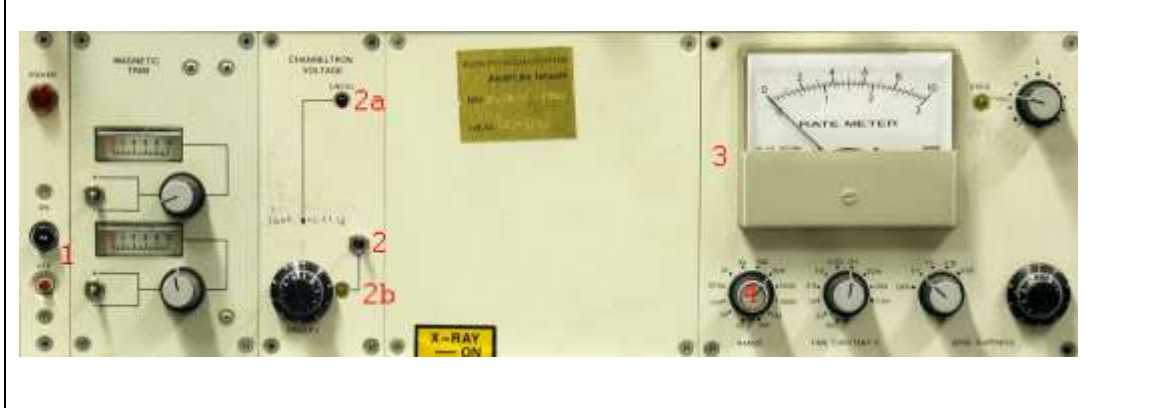
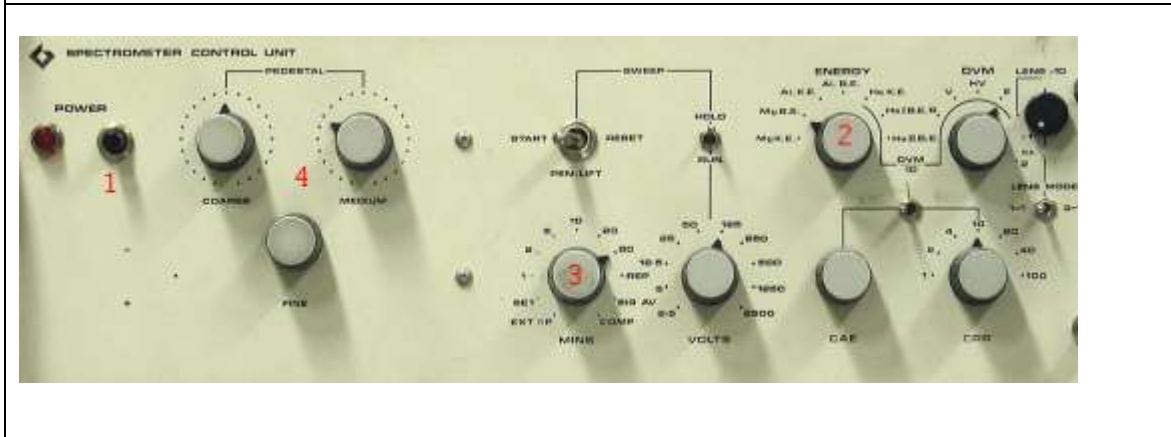
A gerjesztéshez VG XR70X típusú kétanódos (Mg, Al) röntgenforrás áll rendelkezésre. A röntgenforrás teljesítménye 300W (az elektronokat gyorsító feszültség: 15kV, elektron emisszió: 20mA).

A minták felületének in-situ tisztításához az Atomfizika Tanszéken fejlesztett, differenciálisan szivott, elektronütközéses argon ionágyút használunk. A tipikus porlasztó ionáram 1-1.5 μ A, a porlasztott terület nagysága ionoptika segítségével 1x1-től 5x5mm-ig változtatható.

Az analitikai kamrában a vákuumot egy Varian gyártmányú VacIon Plus 300 típusú iongetter szivattyú és egy Pfeiffer gyártmányú TMU071P típusú turbomolekuláris szivattyú (mely elővákuumát Pfeiffer gyártmányú membrán szivattyúk állítják elő) biztosítja. A mérési pozíció megfelelő megválasztását a mintatartó manipulátor teszi lehetővé, amely a 3 térbeli irányban (x, y és z mentén) elmozdítható, és a tartószerkezet vákuumtérbe benyúló tengelye körül elforgatható. A beállítás az x, y, z tengelyeken 0,01mm-, a forgatásnál 1° pontossággal kivitelezhető. A mintákat egy Edwards gyártmányú EXT 250 típusú turbomolekuláris szivattyúval szivott zsilipkamrán keresztül juttatjuk az analitikai kamrába.

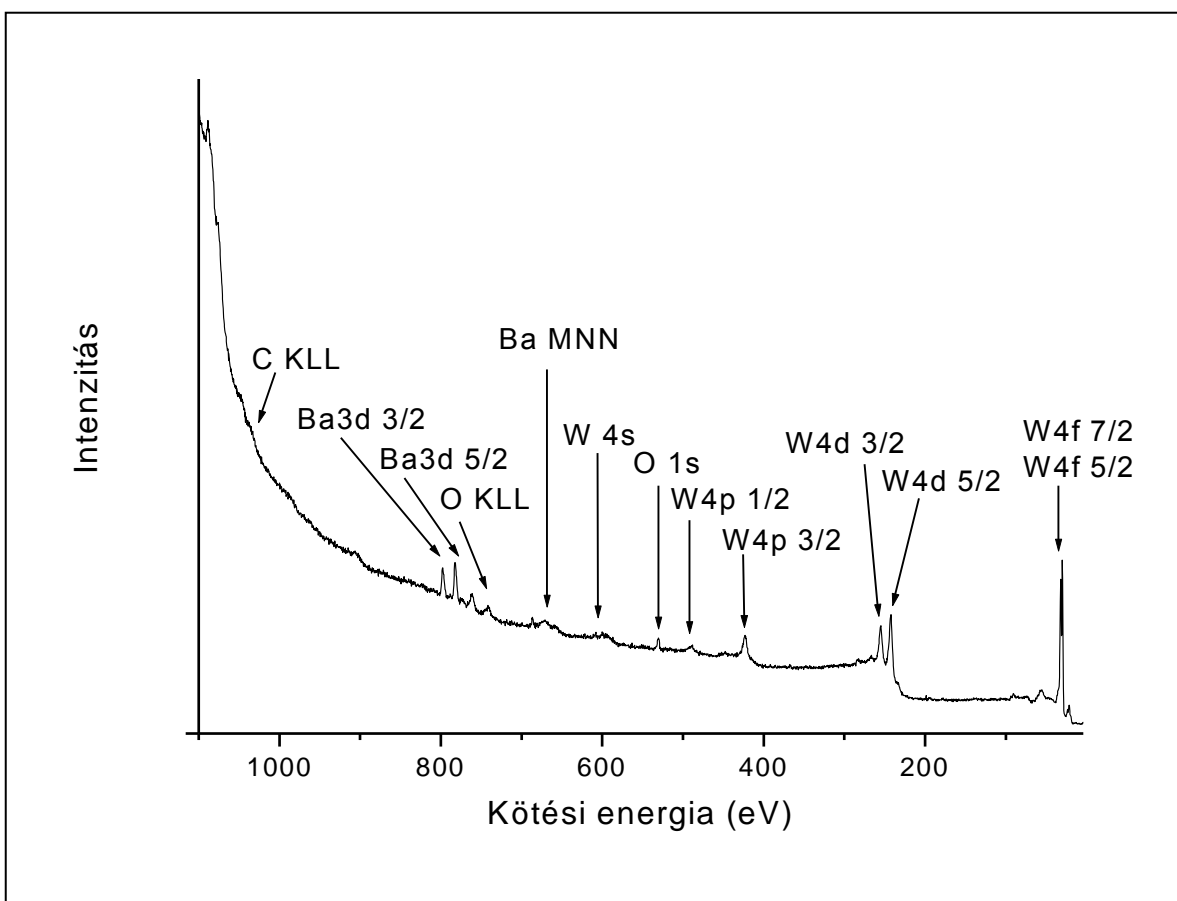
A mérés-adatgyűjtés a VGX900 nevű szoftver segítségével automatizált. A detektorok által észlelt jelet megfelelő erősítés után a számítógép regisztrálja. A számítógép lépteti megadott diszkrét értékekkel a spektrométer energia-analizátorát, és lépésenként tárolja a jelintenzitást. A program rendelkezik adatfeldolgozási funkciókkal is, de a részletes feldolgozás általában CasaXPS program segítségével történik.

Ugyanezen kamrában helyezkedik el egy elektron agyú és egy szcintillátor, melyekre az AES vizsgálatoknál van szükség. Jelen méréseknél nem használjuk.



Az XPS spektrumok szerkezete és kiértékelése

Az XPS mérések során először az összes, a mintában jelenlévő elem felderítésére szolgáló, 1-1100 eV-ig terjedő (a Mg anód által biztosított teljes energiatartomány kihasználásával) áttekintő spektrumot (ld.: 1. ábra) rögzítjük. Az elektron intenzitást a XPS vizsgálatoknál kötési energia függvényében szokás ábrázolni. (A számítógépes program a kinetikus energia értékeket az alkalmazott fotonenergiának megfelelően átszámolja.) Az ilyen széles tartományt átfogó spektrumok felvételénél az a cél, hogy minél nagyobb legyen az érzékenység, nagy energia felbontásra nem törekszünk. Ezért a spektrométer felbontását kisebbre a lépésközt az energia skálán nagyobbra vehetjük, ugyanakkor növeljük a tartózkodási időt az egyes energiaértékeken. A spektrumon látható csúcsokat (intenzitás maximumokat) a VGX900 adatgyűjtő szoftver vagy a CasaXPS kiértékelő program adatbázisának segítségével azonosíthatjuk.



1. ábra: Ba tartalmú anyaggal bevont volfrám lemezen mért áttekintő spektrum.

Az 1. ábrán bemutatott spektrumon megfigyelhetjük a W, Ba és O különböző héjairól származó fotoelektron csúcsokat. Ezek mellett detektáljuk az O(KLL) és Ba(MNN) röntgensugárzás által gerjesztett Auger átmeneteiből származó csúcsokat is. Ilyen áttekintő spektrumok felvételével 0,1% koncentráció határig fel tudjuk deríteni a mintában jelenlévő szennyezőket.

Mennyiségi elemzés

A mért fotoelektron csúcsok alatti területekből a minta mennyiségi összetételét is meg lehet határozni. Az adott csúcshoz tartozó fotoelektronok száma, amennyiben a minta analizált térfogata homogén:

$$I = n f \sigma \lambda A T,$$

ahol n az adott elem atomjainak térfogategységre eső száma, f a röntgensugárzás fluxusa, σ az adott atomi pálya fotoionizációs hatáskeresztmetszete, λ a fotoelektronok szabad úthossza a mintában, A a minta vizsgált területe és T a berendezés transzmissziós tényezője. A fenti egyenletből kifejezhető az adott elem atomsűrűsége:

$$n = \frac{1}{f \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot A \cdot T}$$

A nevezőben szereplő mennyiségek szorzatát S -sel jelöljük és atomi érzékenységi faktornak nevezzük. Ennek segítségével felírva két elem koncentráció aránya:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \cdot S_2}{I_2 \cdot S_1}$$

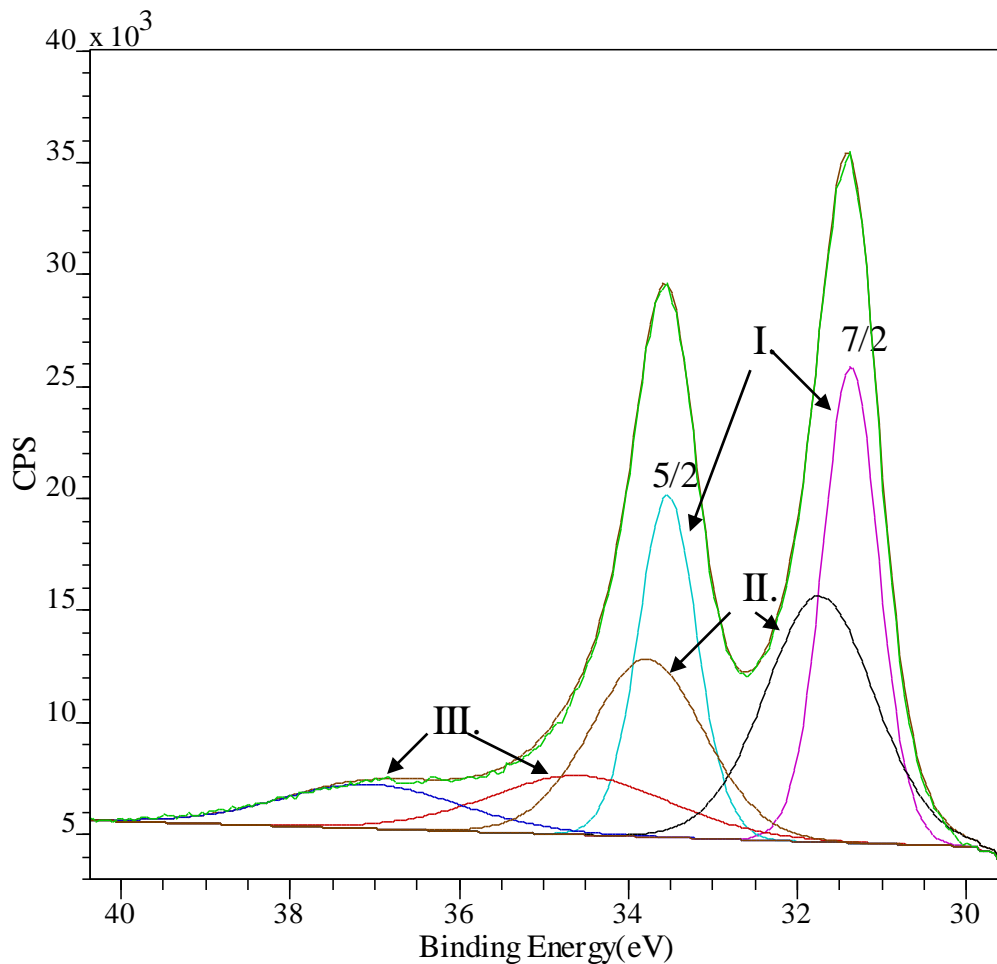
Az S_1/S_2 hányados jó közelítéssel mátrix függetlennek vehető. Bizonyos esetekben anyagról anyagra változik a σ vagy a λ értéke, azonban két elemre vett arányuk már gyakorlatilag állandó. Így a relatív érzékenységi faktorok (RFS) egy adott berendezésre kimérhetők minden elemre (általában C-re vagy F-re vonatkoztatva), és a vizsgált mintában található x -edik elem koncentrációja a csúcsok alatti területekből (I_x) meghatározható:

$$c_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$$

A CasaXPS kiértékelő program adatbázisában az S relatív érzékenységi faktorok megtalálhatóak.

Kötésállapot meghatározása

A kémiai kötések megváltozása nemcsak a külső elektronhéjat érintik, hanem a törzsnívók kötési energiájának akár néhány eV-os változását is okozzák, ami az XPS spektrumokon a fotoelektron csúcsok eltolódásában is megmutatkozik. Így ezek pontos helyzetéből következtetni lehet a vizsgált mintában lévő atomok kötésállapotára. A kötésállapot meghatározásához jó energia felbontást kell elérnünk, ezért a spektrométer felbontását nagyra választjuk és az adott fotoelektron csúcs szűk környezetében kis lépésközzel veszünk fel spektrumokat.



2. ábra: A W 4f fotoelektron csúcs felbontása a különböző oxidáltsági foknak megfelelően

A 2. ábrán a W4f csúcs környezetében felvett XPS spektrum látható (zöld görbe). A mért görbe hat különböző energiánál elhelyezett Gauss görbe összegéből szintetizálható. 31,4eV-nál és 33,5eV-nál lévő (kék és lila) csúcsok a fémes állapotban lévő kötésállapottal azonosíthatók. (A spin-pálya csatolásnak köszönhetően a nem gömbszimmetrikus (tehát az s kivételével a többi p, d, f) atompályák a teljes j impulzuszómomentum értékei szerint energiában felhasadnak ($|j| = 1 \pm 1/2$) és dublettként jelennek meg.) A 34,6eV-nál és 37,1eV-nál jelentkező dublett (piros és kék görbe) WO_3 -ból származik, míg a 31,7eV-nál és 33,7eV-nál illesztett csúcs (fekete és barna görbék) egy alacsonyabb oxidáltsági állapotnak felel meg. A csúcsok felbontásához a CasaXPS programot használjuk, a kötésállapotok azonosításához adatbázisok állnak rendelkezésre (ld.: ajánlott irodalom).

Mérési feladatok

1) Anódos oxidációval növesztett Nb oxid XPS vizsgálata.

Cél: Tanulmányozni a Nb oxidációs állapotát (a mélység függvényében is), a réteg illetve a hordozó szennyezőinek meghatározása.

Feladatok: Az anódos oxidréteg növesztés során növesztett legvékonyabb réteg (20-30nm) és egy, csak natív oxiddal borított Nb lemez tisztítása, bezsilipelése az analitikai kamrába.

Mindkét mintán

- Felületi spektrumok felvétele 1100-0eV kötési energiatartományban valamint az O1s és Nb3d fotoelektron csúcsok környezetében $MgK\alpha$ röntgensugár gerjesztéssel.
- Ionporlasztás (1 μ A áramerősség, 15 perc, pásztázással) a felületi szennyezők, illetve a natív oxid eltávolítása érdekében.
- A porlasztás leállítás után újabb spektrumfelvételek az a. pontban megadott energia tartományokban.
- Mennyiségi kiértékelés, kötésállapotok meghatározása Casa program segítségével.

Ajánlott irodalom

D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis, Vol 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1992.

- O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider: Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárzással. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.
- D. Briggs Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Cambridge University Press 1998.