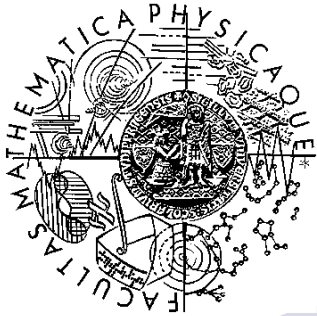
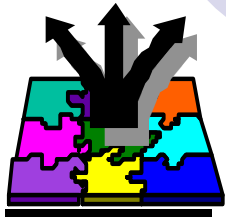


ELEKTRONOVÉ A IONTOVÉ SPEKTROSKOPIE



FNPL145

Měření povrchových vlastností
pevných látek



Doc. RNDr. Karel Mašek, Dr.
Skupina fyziky povrchů KFPP



Základní otázky materiálové analýzy

- Jaké je složení zkoumaného vzorku?
- Jaké jsou koncentrace jednotlivých prvků a v jakém jsou chemickém stavu? Popřípadě koncentrace jednotlivých složek?
- Z jaké oblasti vzorku změřená informace pochází (laterální a hloubkové rozlišení, hloubka informace)?
- Jaká je citlivost a rozlišení použité metody?
- Dochází během měření k poškození zkoumaného vzorku? Mění se s vzorek během měření?
- Za jakých předpokladů jsou data vyhodnocena a jaká je věrohodnost výsledků?



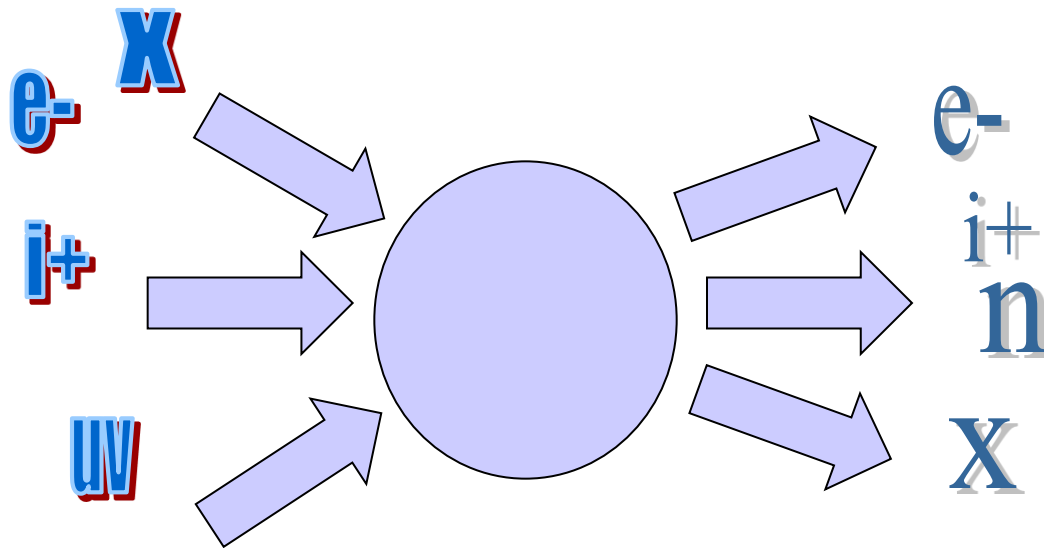
Osnova



- Úvod
- Elektronové spektroskopie (XPS, AES, SRPES, XPD)
 - teoretický základ
 - experimentální vybavení
 - kvalitativní analýza
 - kvantitativní analýza
- iontové spektroskopie (SIMS)
 - teoretický základ
 - experimentální vybavení
 - základní aplikace
- Srovnání metod

Spektroskopie obecně

- Primární činidlo – rtg záření, elektrony, ultrafialové záření, synchrotronové záření, ionty, tepelná energie, elektrické pole, ...

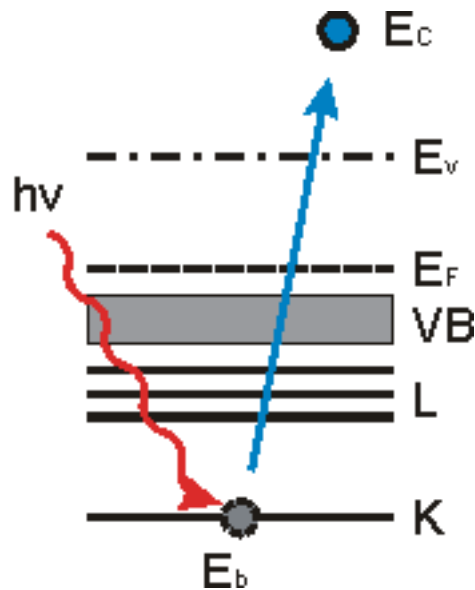


Elektronové spektroskopie

- XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) fotoelektronová spektroskopie
- AES (Auger electron spectroscopy) Augerova elektronová spektroskopie
- UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
- EELS (electron energy loss spectroscopy) spektroskopie charakteristických ztrát a modifikace (HREELS, RHEELS)
- SRPES (synchrotron radiation photoelectron spectroscopy) fotoelektronová spektroskopie buzená synchrotronovým zářením



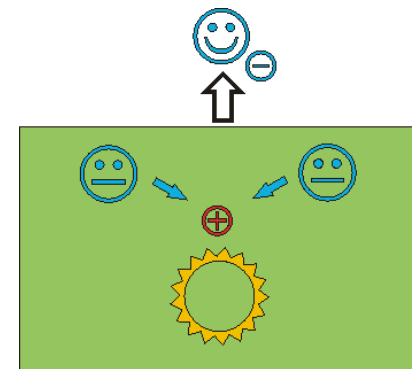
fotoelektrický jev



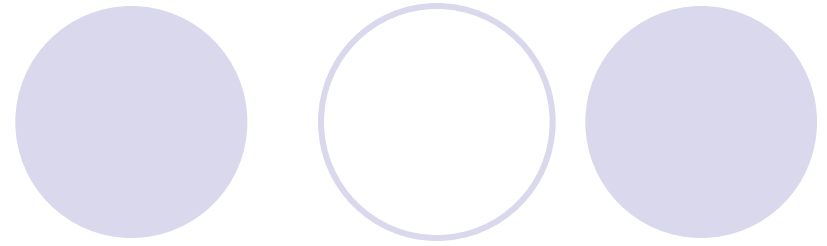
$$E_C = h\nu - E_b - \Phi$$

$$E_C = h\nu - E_b - \Phi - E_{relax}$$

- $h\nu$ energie fotonu
- E_C kinetická energie
- E_v energie vakua
- E_F Fermiho energie
- VB valenční pás
- L, K vnitřní hladiny
- E_{relax} Fermiho energie



Kvantová fyzika

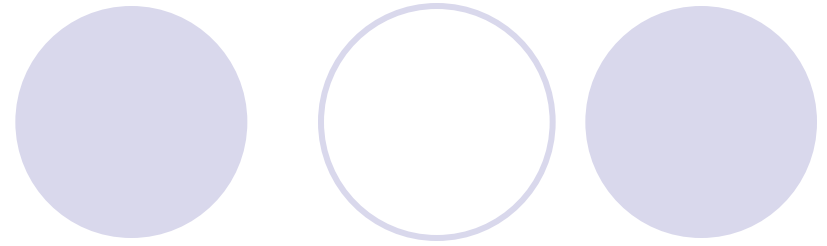


- Hlavní kvantové číslo n
- Vedlejší kvantové číslo $l = 0..n-1$
 - Orbitální úhlový moment elektronu
- Spin elektronu $\pm 1/2$

- Celkový úhlový moment elektronu = vektorový součet orbitálního momentu a spinu – tři metody
- interakce mezi elektrony vede k rozštěpení energetických hladin



Kvantová fyzika



- j-j vazba

- celkový úhlový moment elektronu $j=l+s$
kvantové číslo j

$$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

- celkový atomový úhlový moment $J = \sum j$

- vhodné pro $Z > \sim 75$

- „X-ray“ notace

- $n=0, 1, 2, 3 \dots$

K, L, M, N ...

- $l=0, 1, 2, 3 \dots$

s, p, d, f



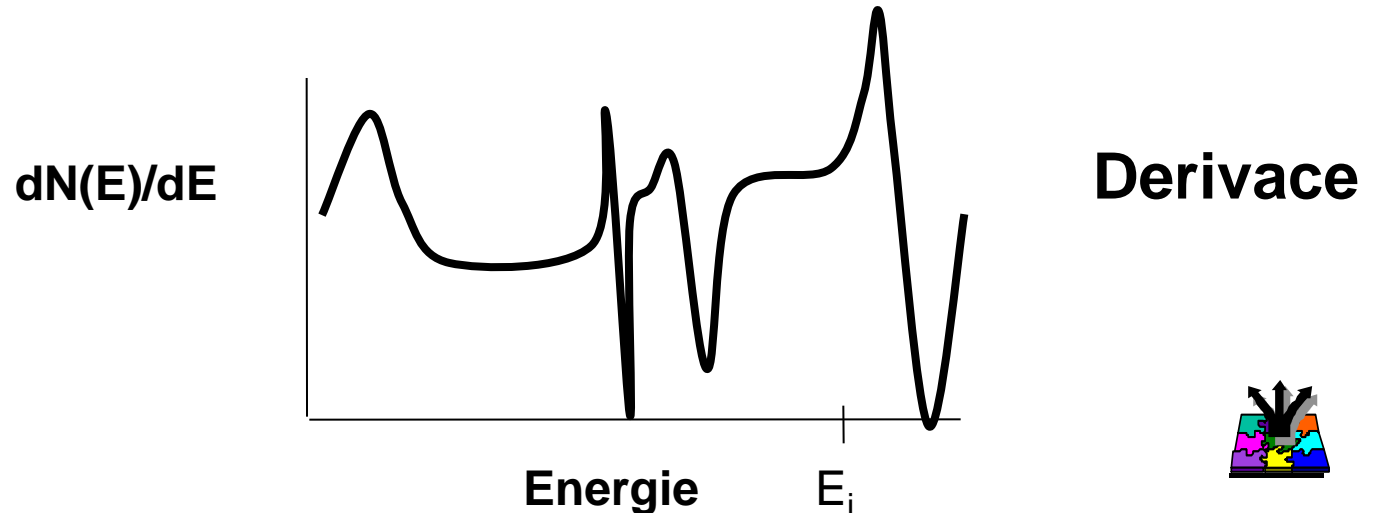
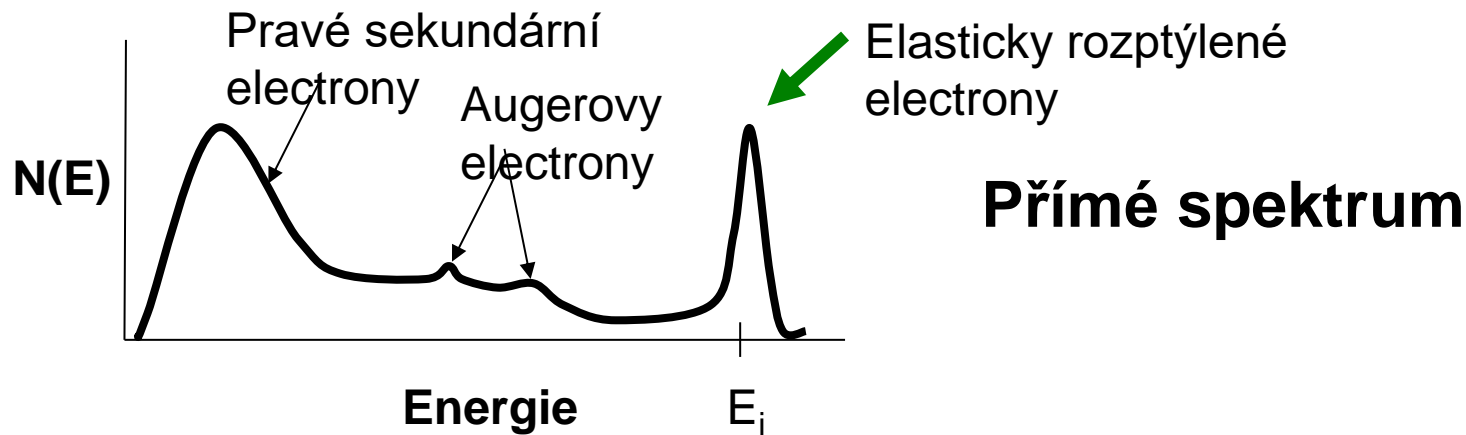
Kvantová fyzika

Table 3.1 X-ray and spectroscopic notation

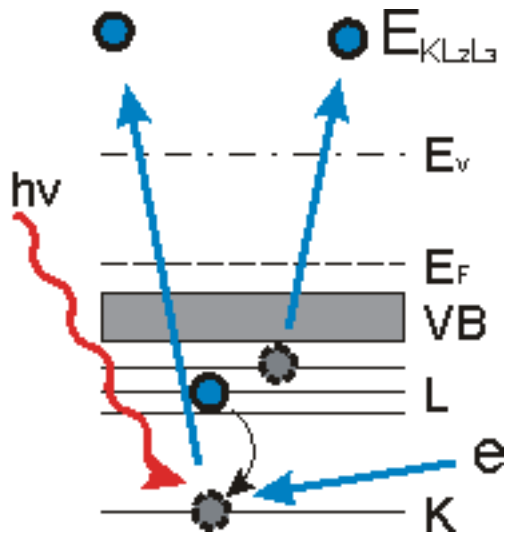
Quantum numbers			X-ray suffix	X-ray level	Spectroscopic level
n	l	j			
1	0	$\frac{1}{2}$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	M_5	$3d_{5/2}$
	etc.		etc.	etc.	etc.



Spektrum sekundárních elektronů



Augerův jev



$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3}$$

hv energie fotonu

E_{KLL} kinetická energie Augerova elektronu

E_v energie vakua

E_F Fermiho energie

VB valenční pás

L, K vnitřní hladiny

Augerova emise

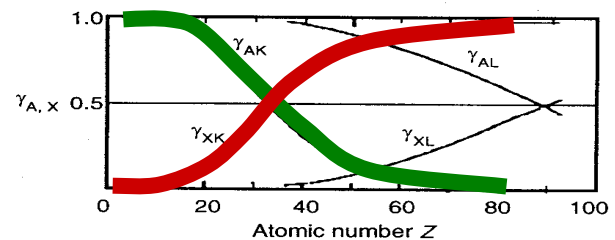
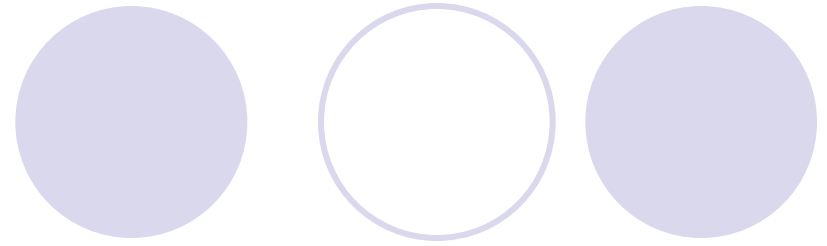


Figure 4.6. Emission probability of an Auger electron (A) or photon (X)

Emise fotonu (rtg fluorescence)



Kvantová fyzika



- L-S vazba

- celkový atomový orbitální moment $L = \sum l$

- celkový atomový spinový moment $S = \sum s$

- celkový atomový úhlový moment $J = |L \pm S|$

- $J \dots |L - S| \dots |L + S|$

- vhodné pro $Z < \sim 20$

- notace $(2S+1)L$

- $L=0, 1, 2, 3 \dots$

S, P, D, F ...



Kvantová fyzika

Practical Surface Analysis

Table 3.2 Notation in L - S coupling

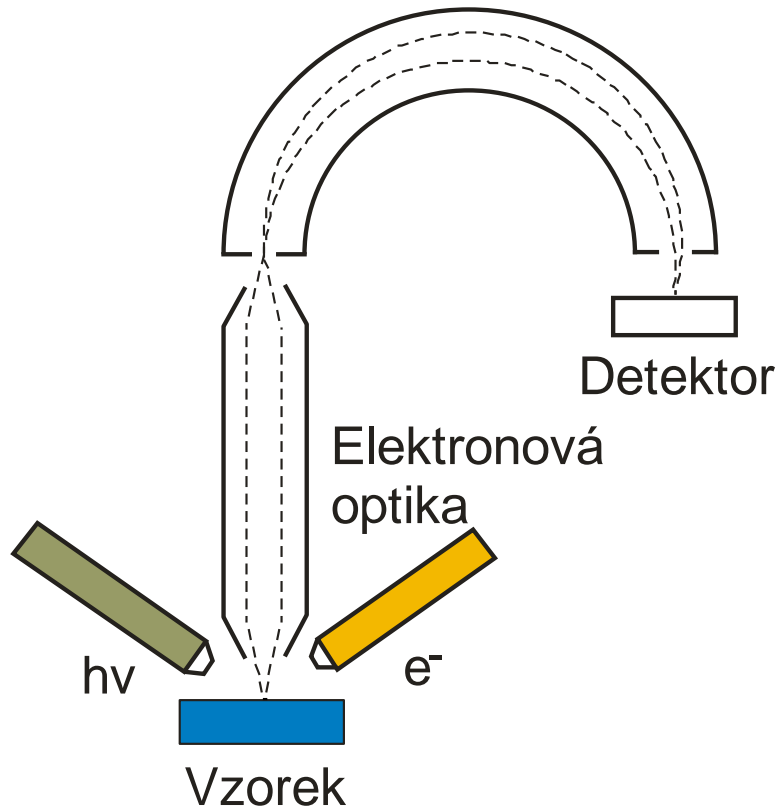
Transition	Configuration	L	S	Term
KL_1L_1	$2s^02p^6$	0	0	1S
$KL_1L_{2,3}$	$2s^12p^5$	1	0	1P
		1	1	3P
$KL_{2,3}L_{2,3}$	$2s^22p^4$	0	0	1S
		[1	1	$^3P]^\dagger$
		2	0	1D

† Forbidden.

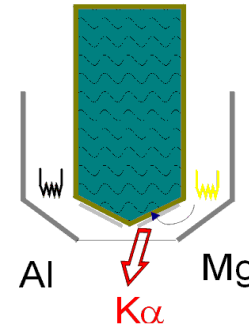


Instrumentální vybavení

Energetický analyzátor



10 - 15 kV



intenzivní čáry K α

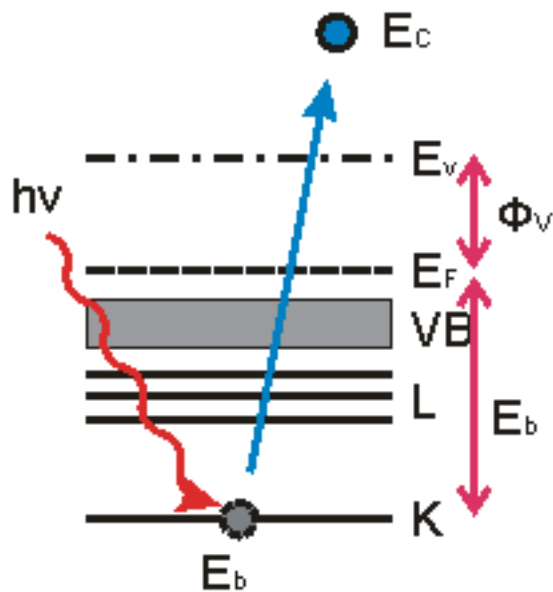
Mg: 1253,6 eV, $\Delta = 0,7$ eV
Al: 1486,6 eV, $\Delta = 0,85$ eV

Primární zdroj

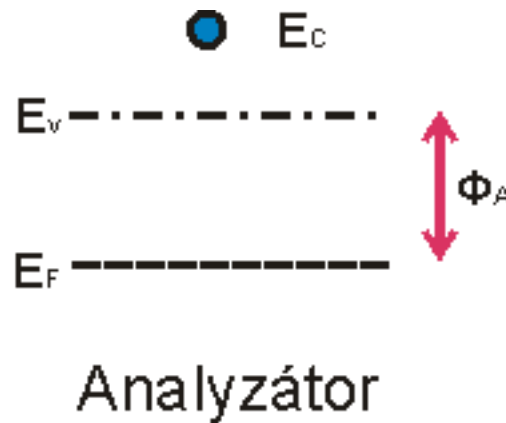
- Rtg záření Al, Mg K α
- elektrony 50 – 5000 eV
- UV záření He výboj
- synchrotronové záření
40 – 1000 eV
- Zdroj iontů 50 – 5000 eV



Elektronové spektroskopie - měření



Vzorek



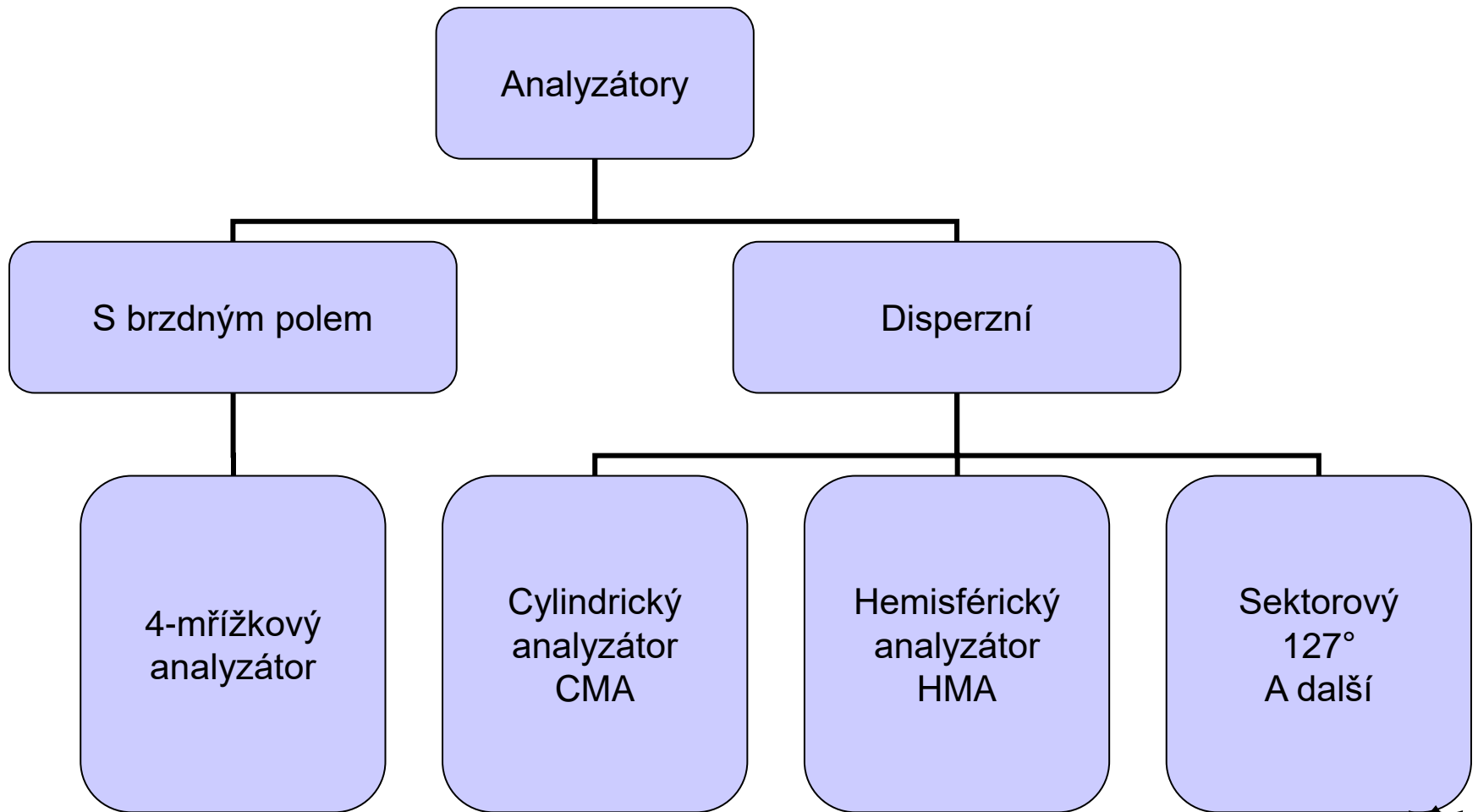
- $h\nu$ energie fotonu
- E_C kinetická energie
- E_V energie vakua
- E_b vazebná energie
- E_F Fermiho energie
- VB valenční pás
- L, K vnitřní hladiny
- ϕ_V výstupní práce vzorku
- ϕ_A výstupní práce analyzátoru

$$E_C = h\nu - E_b - \phi_V - (\phi_A - \phi_V)$$

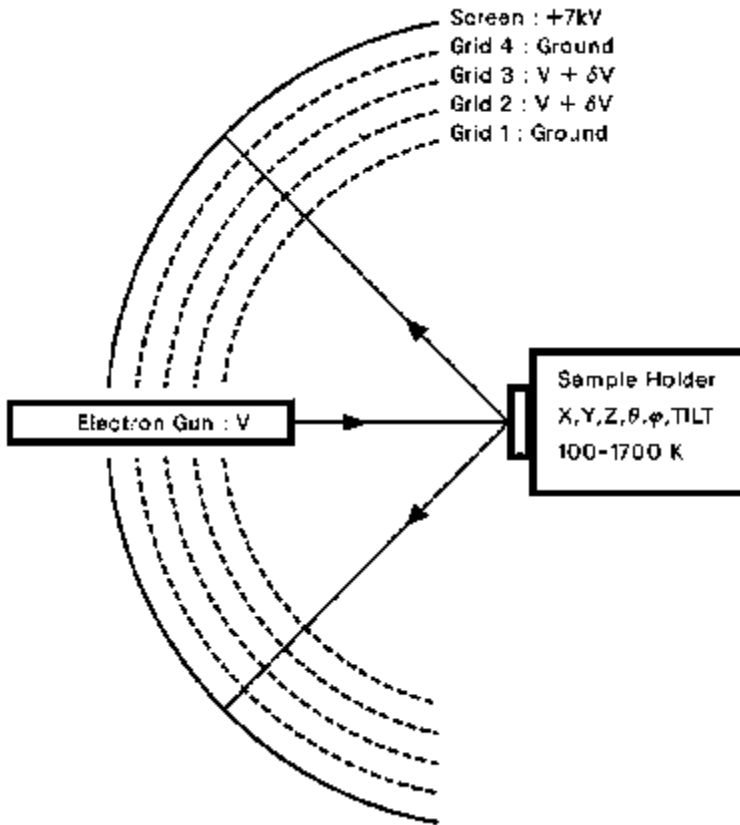
$$E_C = h\nu - E_b - \phi_A$$



Analyzátory energie elektronů



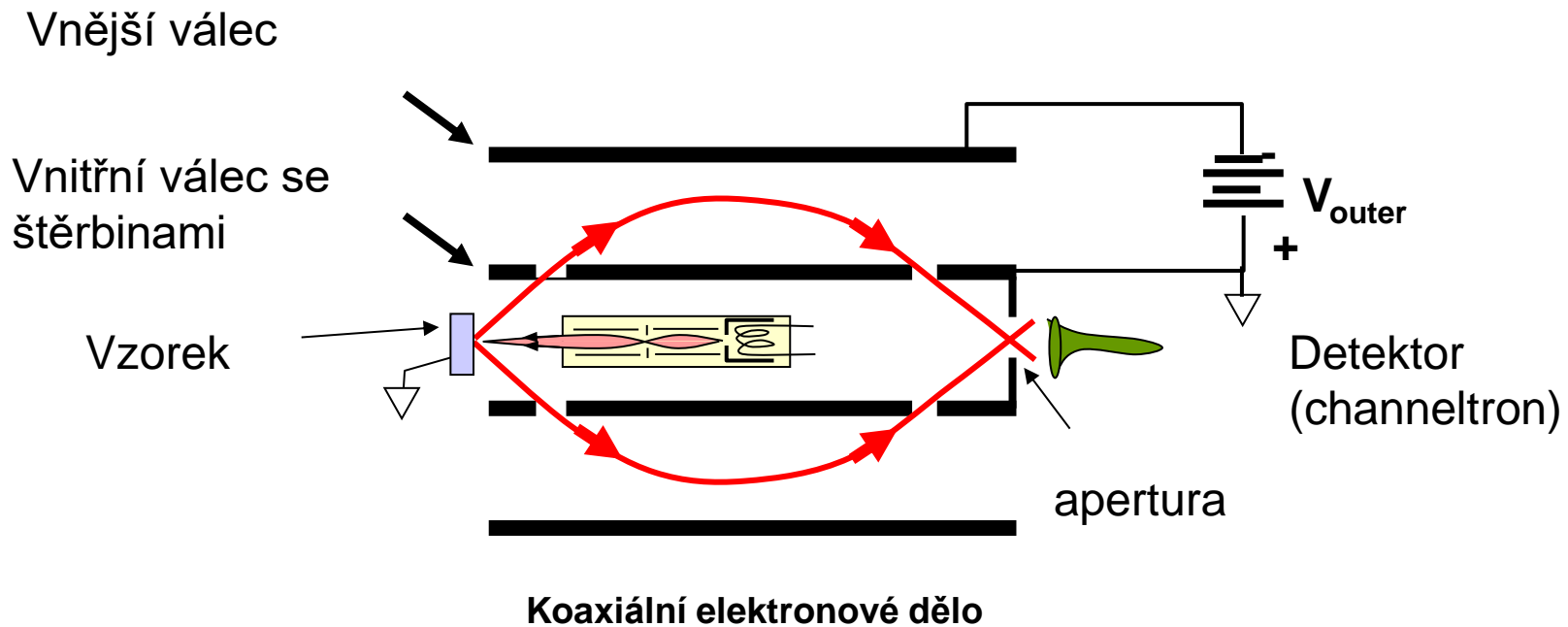
4-mřížkový analyzátor



LEED – difrakce
nízkoenergetických
elektronů
AES – Augerova
spektroskopie

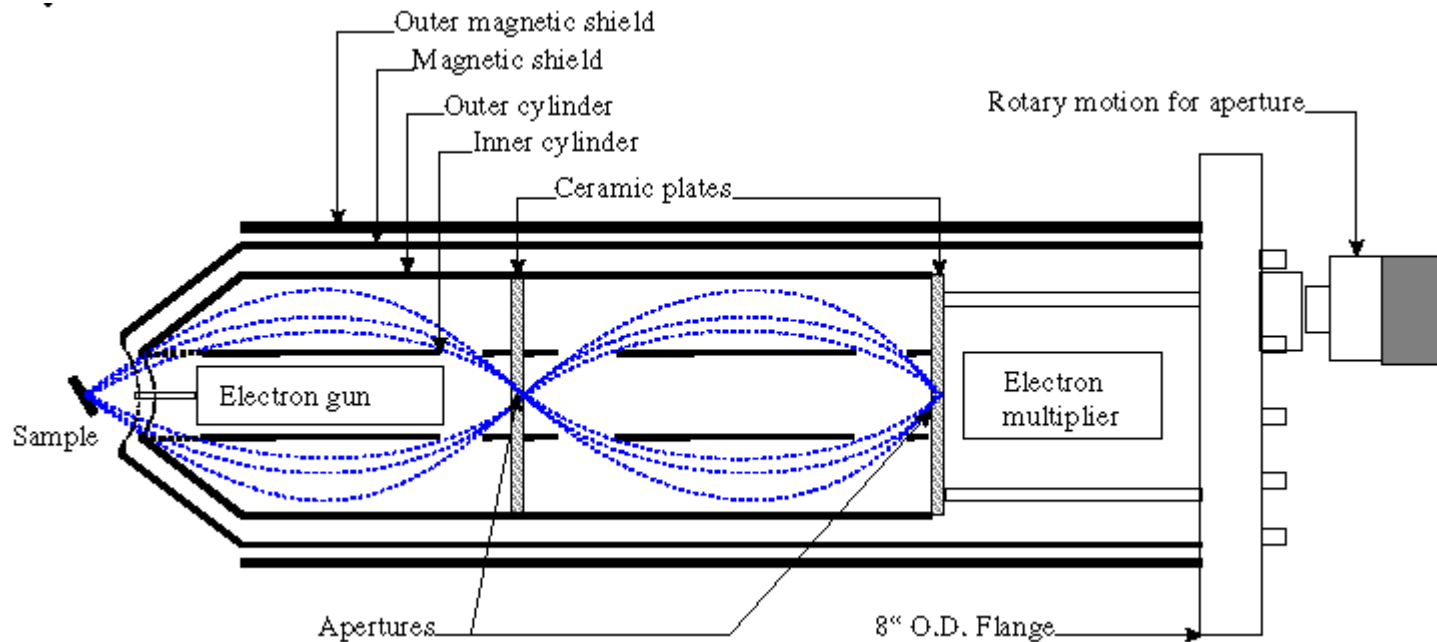
Cylindrický analyzátor (CMA)

Jednoduchý CMA

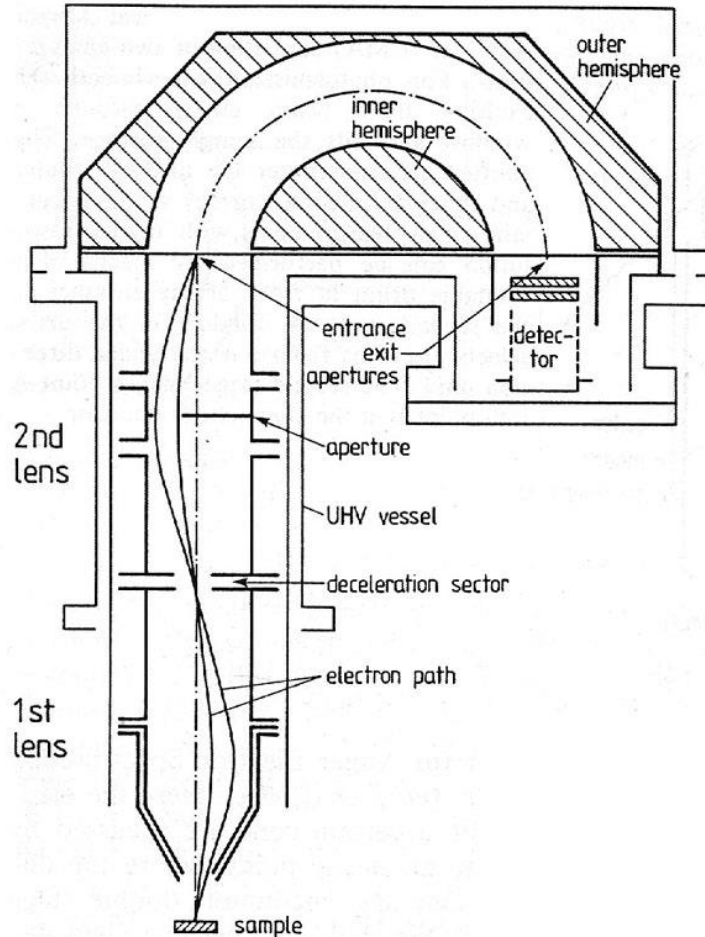


Cylindrický analyzátor (CMA)

Dvojitý CMA (s brzdným polem)



Hemisférický analyzátor HMA

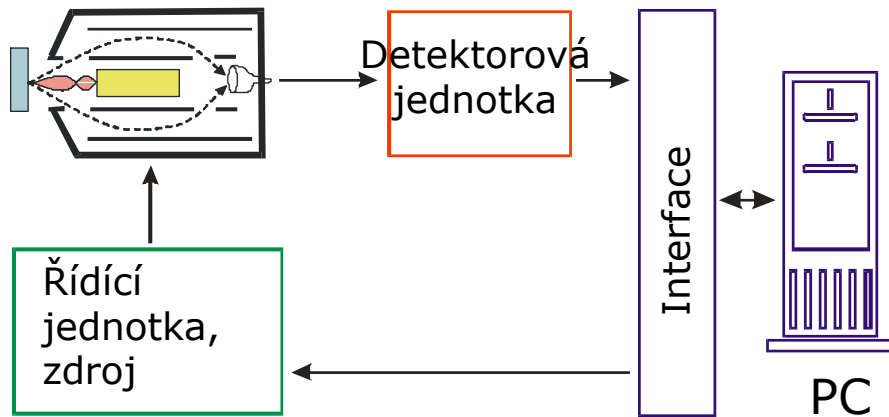


Elektronové spektroskopie –
XPS, UPS, AES, EELS, SRPES
Lepší rozlišení
Citlivost závisí na velikosti sfér



Způsob měření – přímá detekce

- Přímé spektrum – proud nebo počet pulsů za jednotku času
- Derivované spektrum – první derivace (někdy i druhá derivace) signálu, v případě analyzátoru s brzdým polem získáme přímé spektrum



Detektor

- násobič
- kanálek (channeltron)
- pole kanálků
- kanálková destička (channelplate)

Elektronika analyzátoru

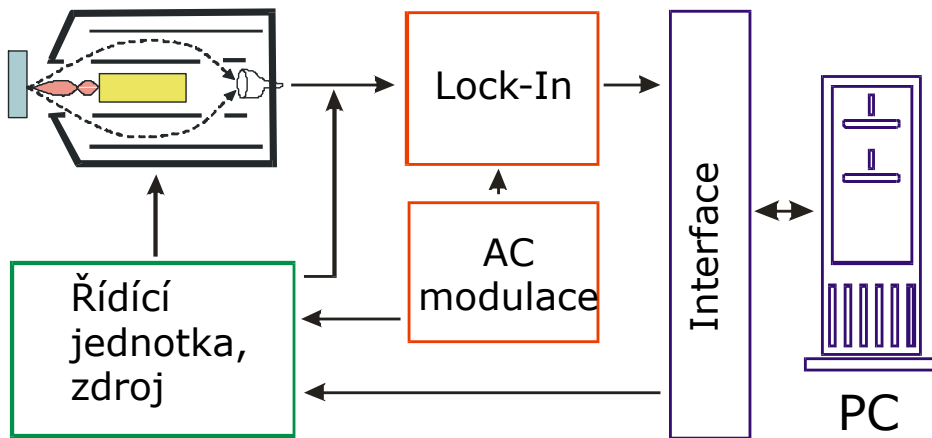
- potřebná řídicí a napájecí napětí
- komunikace s počítačem
- Snímání signálu z detektoru

PC a interface (převodníky, čítače, komunikační karty)

- komunikace s řídicí jednotkou analyzátoru
- generování řídicích příkazů nebo signálů
- akumulace dat, jejich záznam a zobrazení



Způsob měření



Detektor

- násobič
- kanálek (channeltron)
- pole kanálků
- kanálková destička (channelplate)

Elektronika analyzátoru

- potřebná řídicí a napájecí napětí
- komunikace s počítačem
- Snímání signálu z detektoru

PC a interface(převodníky, čítače, komunikační karty)

- komunikace s řídicí jednotkou analyzátoru
- generování řídicích příkazů nebo signálů
- akumulace dat, jejich záznam a zobrazení

Měření pomocí HMA



Nastavení:

- napětí vstupní elektronové optiky
- mód měření
- vstupní a výstupní clona
- nastavení napětí na detektoru
- měřících parametrů

Měřící módy

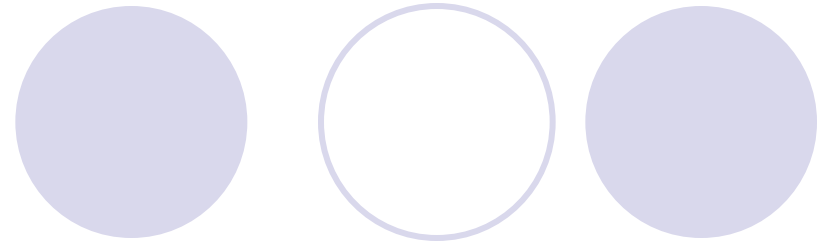
- CPE constant pass energy
 - konstantní absolutní rozlišení
 - měříme $N(E)/E \dots$ XPS
- CRR constant retarding ratio
 - konstantní relativní rozlišení
 - měříme $E \dots$ AES

Typy měření

- široké spektrum
- podrobné měření



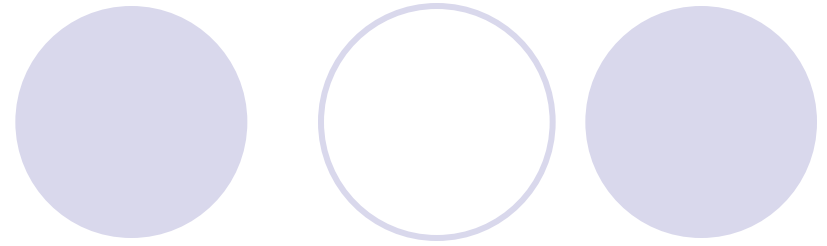
Postup měření



- Příprava vzorku
 - mechanická příprava
 - umístění na držák
 - vložení do komory
 - čištění vzorku (ohřev, iontový bombard, ..)
- Měření
 - výběr záření (Al $K\alpha$ 1486,6 eV/0,85 eV, Mg K 1253,6 eV/0,7 eV)
 - výběr oblasti snímání spekter – mód vstupní optiky
 - široké spektrum (průletová energie)
 - podrobná spektra
- Pomocné operace
 - Kalibrace spektrometru (Cu, Au, Ag)
 - Nastavení napětí na detektorech



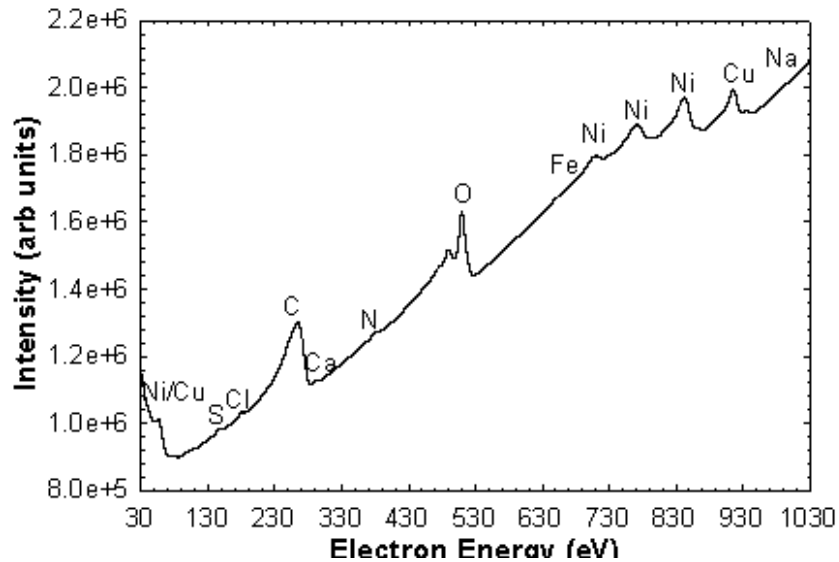
Postup měření



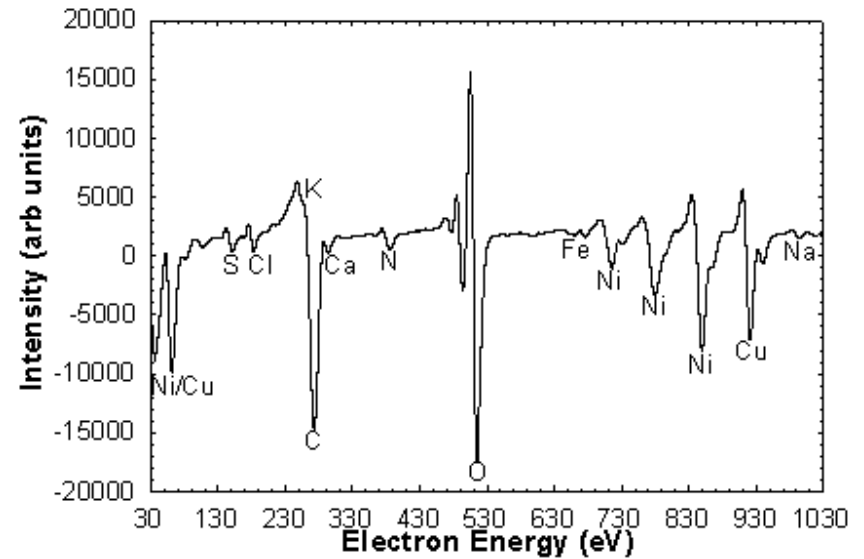
- Zpracování spekter
- Kvalitativní
 - Prvky ve vzorku
 - Jejich chemický stav
 - Pozadí neelasticky rozptýlených elektronů
- Kvantitativní
 - Koncentrace (ASF versus účinný průřez)
 - Hloubkový profil
 - Hloubka informace (určení IMFP)



Příklady spekter - AES



Přímé spektrum

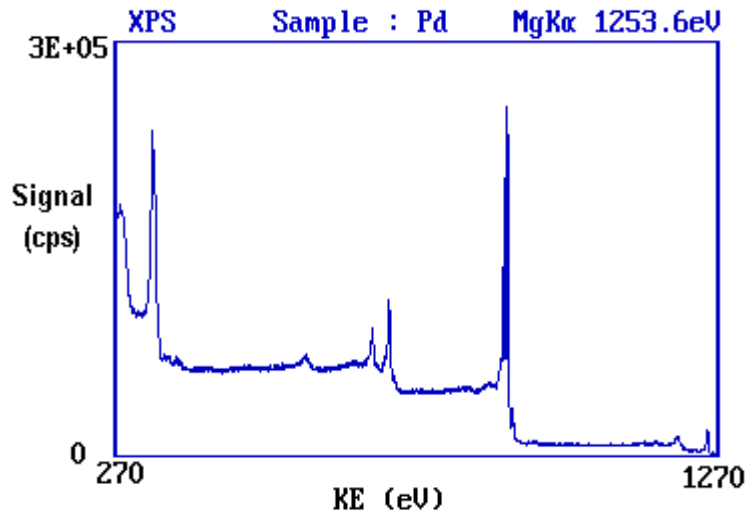


Derivované spektrum

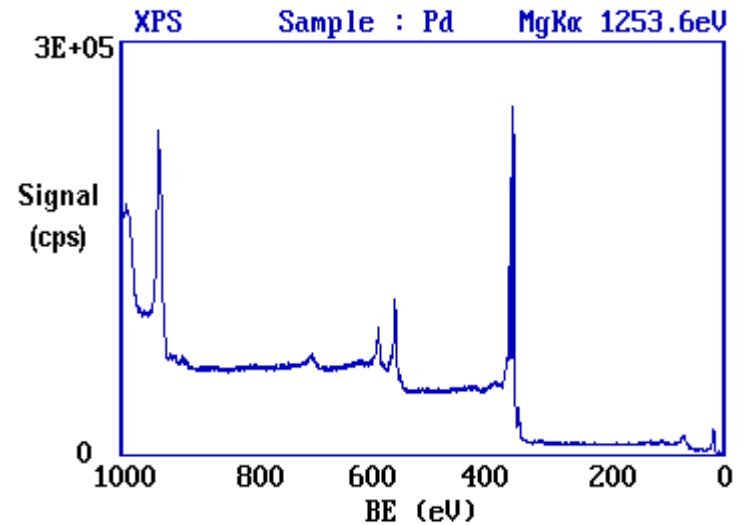


Příklady spekter - XPS

Reálné XPS spektrum ze vzorku Pd, záření Mg K α



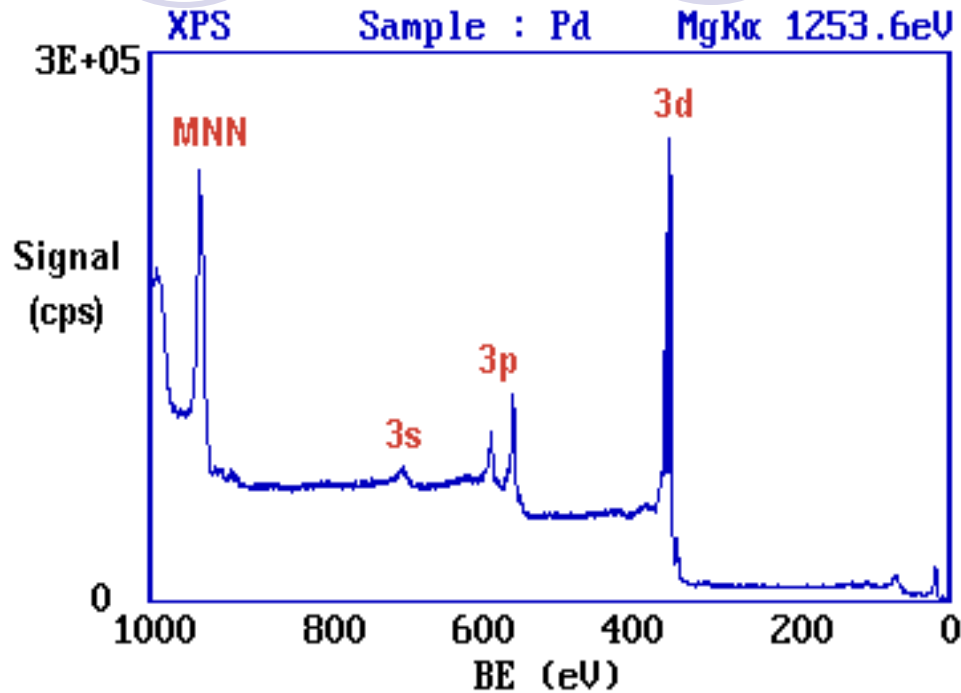
Hlavní maxima při kinetických energiích 330, 690, 720, 910 a 920 eV.



Nejintenzivnější maximum je na vazebné energii 335 eV



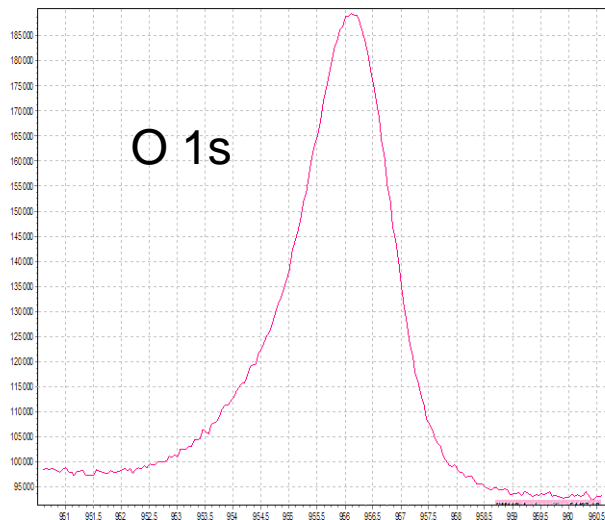
Příklady spekter - XPS



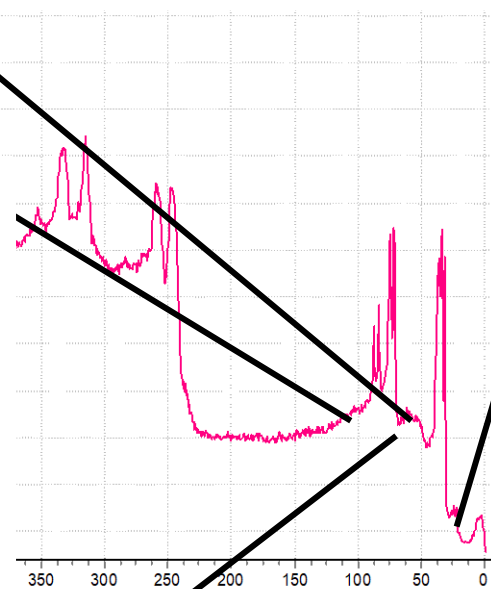
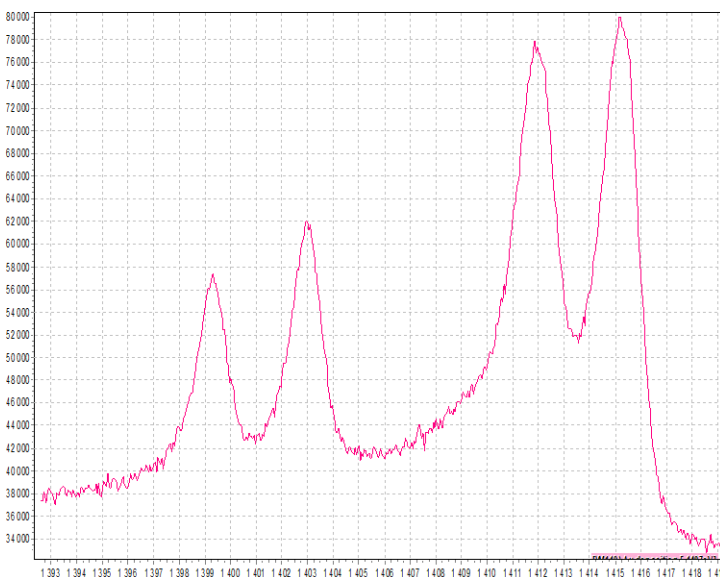
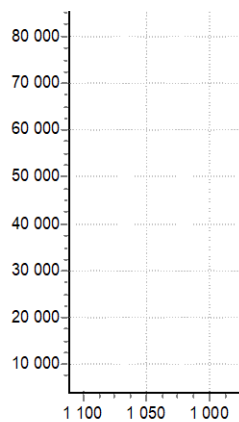
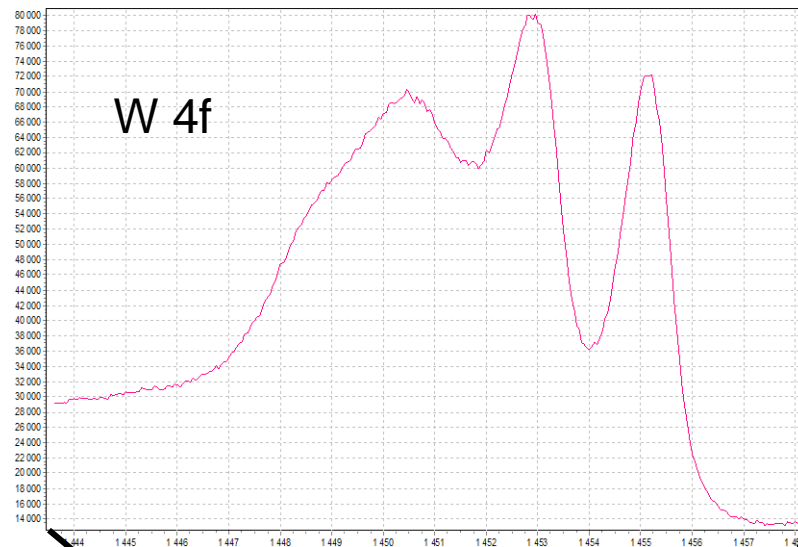
1. Valenční pás (4*d*,5*s*) – vazebné energie 0 - 8 eV (měřeno vzhledem k Fermiho mezi, nebo alternativně na 4 - 12 eV měřeno vzhledem k úrovni vakua).
2. Emise z hladin 4*p* a 4*s* – maxima na energiích 54 and 88 eV
3. Nejintenzivnější maximum na energii 335 eV - emise z 3*d* hladiny atomu Pd, zatímco 3*p* a 3*s* hladiny leží na energiích 534/561 eV a 673 eV.
4. MNN odpovídá maximu Augerových elektronů buzených rtg zářením. Nalézá se na kinetické energii 330 eV.



Příklady spekter - XPS



$\langle W(110) \text{ Al } K\alpha$



Kvalitativní analýza spekter

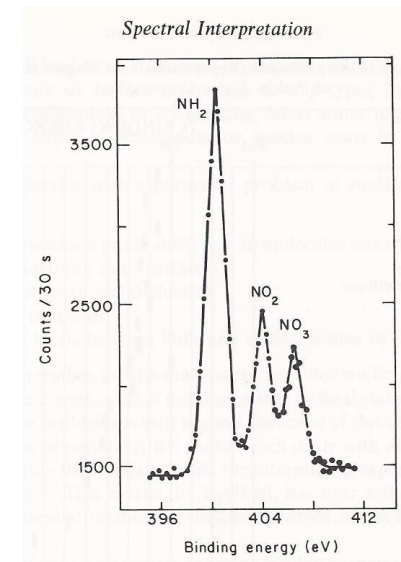
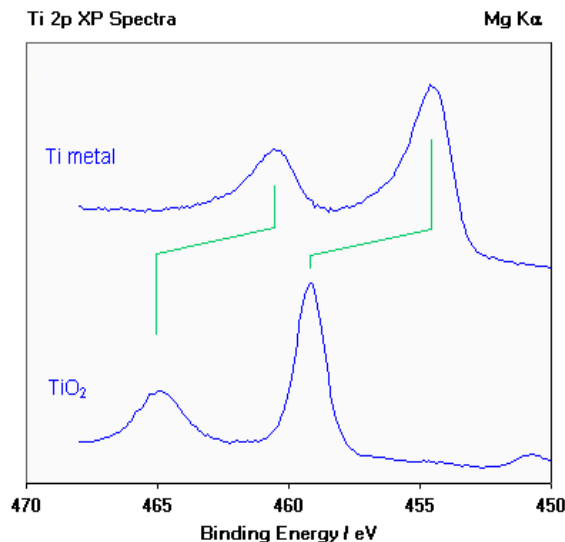
- Vnitřní atomární hladiny

- poloha – vazebné energie: kvalitativní složení vzorku, porovnání s tabulkami, databázemi nebo atlasy spekter

- chemický posuv – chemický stav atomů $E_c = h\nu - E_b - \Phi - E_{relax}$

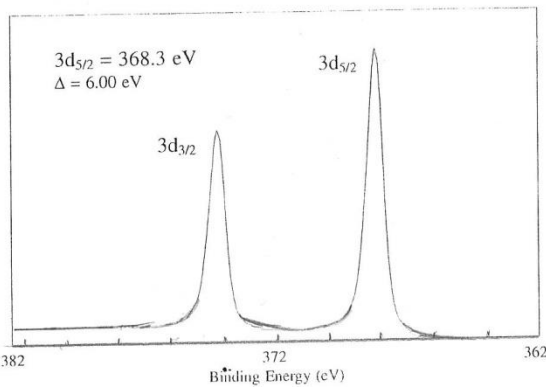
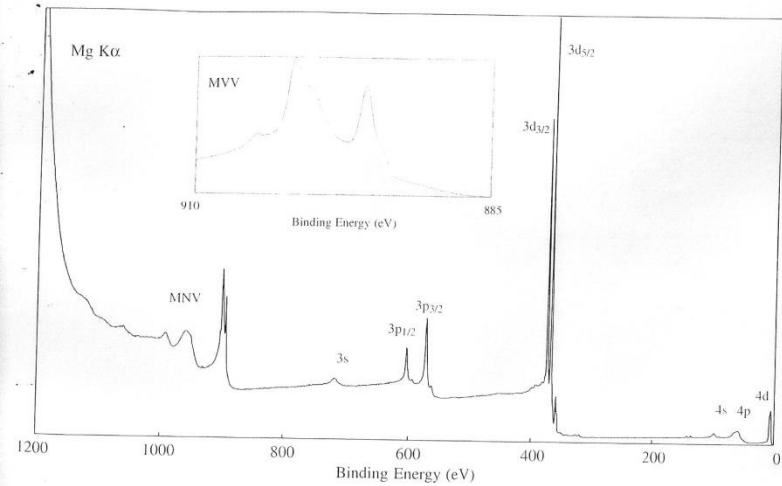
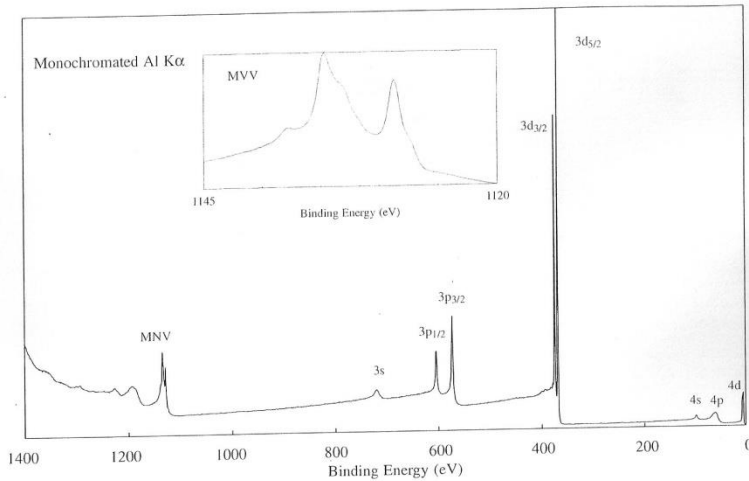
- šířka maxim

$$\Delta E = \left(\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2 \right)^{1/2}$$



Kvalitativní analýza spekter

- Atlas spekter - Silver Ag



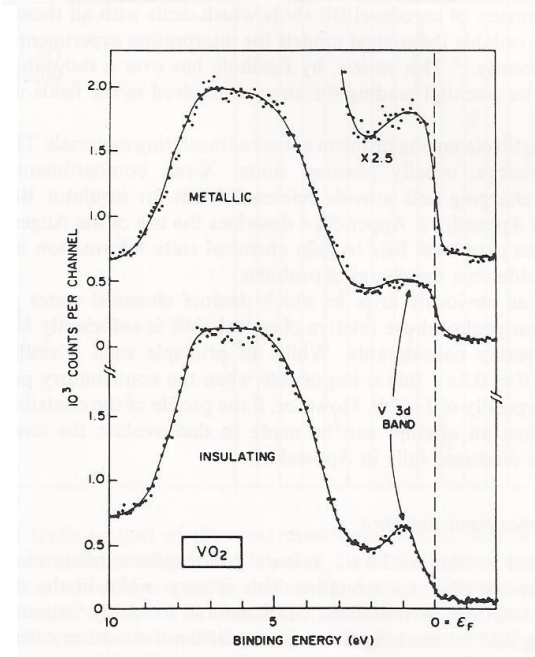
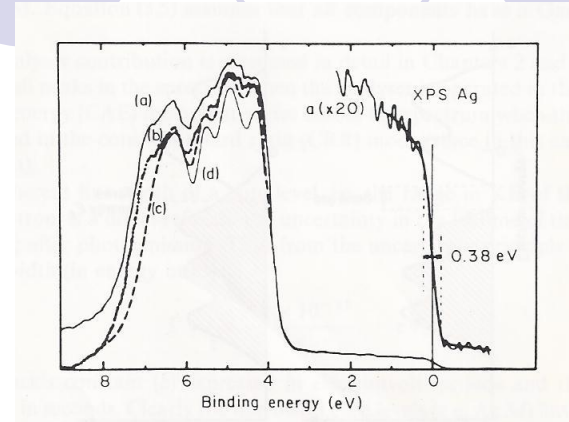
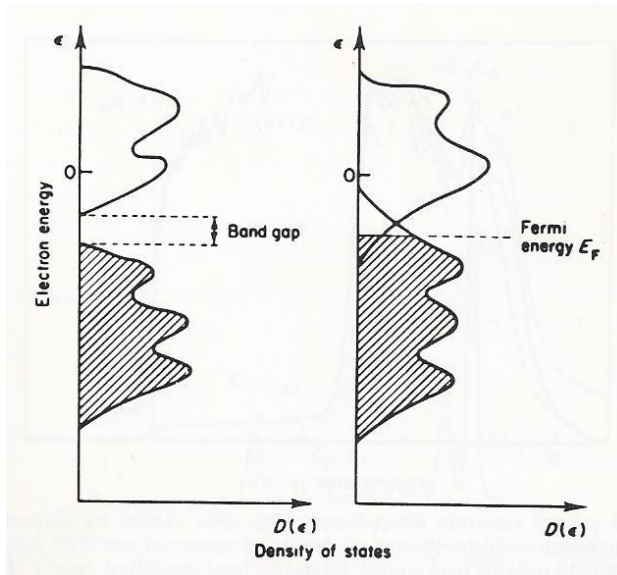
Line Positions (eV)							
<u>Photoelectron Lines</u>							
3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p	
719	604	573	374	368	98	60	
<u>Auger Lines</u>							
	M ₄₅ N ₂₃ V	M ₅ VV	M ₄ VV				
	1191	1135	1129	(Al)			
	958	902	896	(Mg)			

Compound Type	3d _{5/2} Binding Energy (eV)		
	367	368	369
Ag		█	
Alloys		█	
Ag ₂ S		█	
AgI		█	
AgF		█	
AgF ₂		█	
Oxides	█	█	
Ag ₂ CO ₃		█	
Sulfate	█	█	
AgOOCFC ₃		█	
Ag(OAc)		█	



Kvalitativní analýza spekter

- Valenční pás
 - kov x nevodíč
 - měření rozlišení exp zařízení na E_F



Kvalitativní analýza spekter

- Augerovy linie

- chemický posuv

- tvar emisních linií zejména ve valenčním pásu

- Augerův parametr α

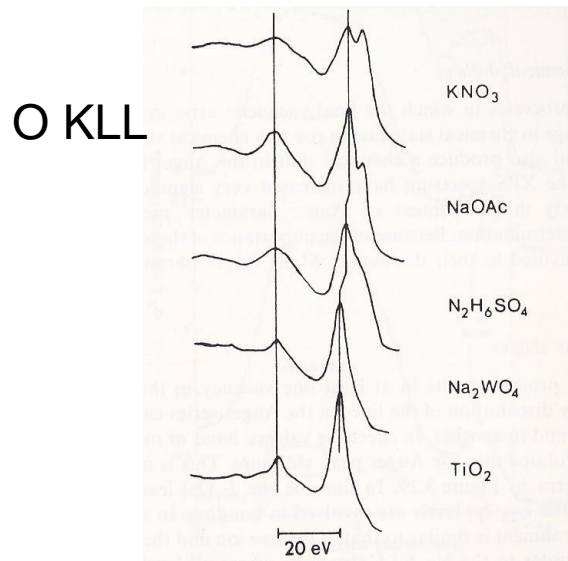
- Odstraňuje efekt nabíjení

- Graf $KE(A)$ versus $BE(P)$ je nezávislý na energii fotonů

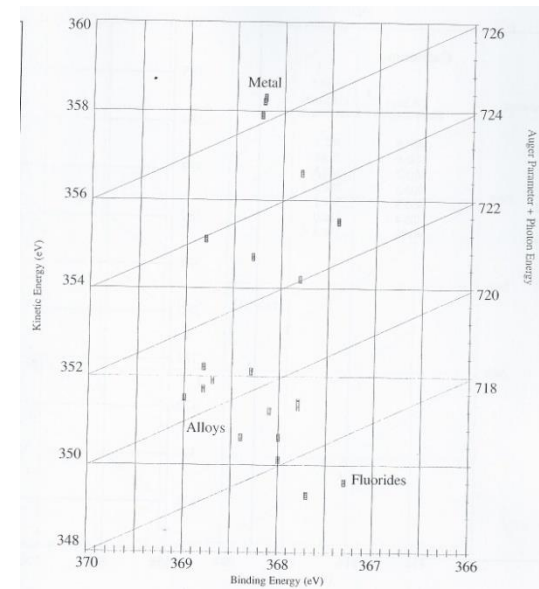
$$\alpha = KE_A - KE_P,$$

$$KE = h\nu - BE$$

$$KE_A + BE_P = h\nu + \alpha$$

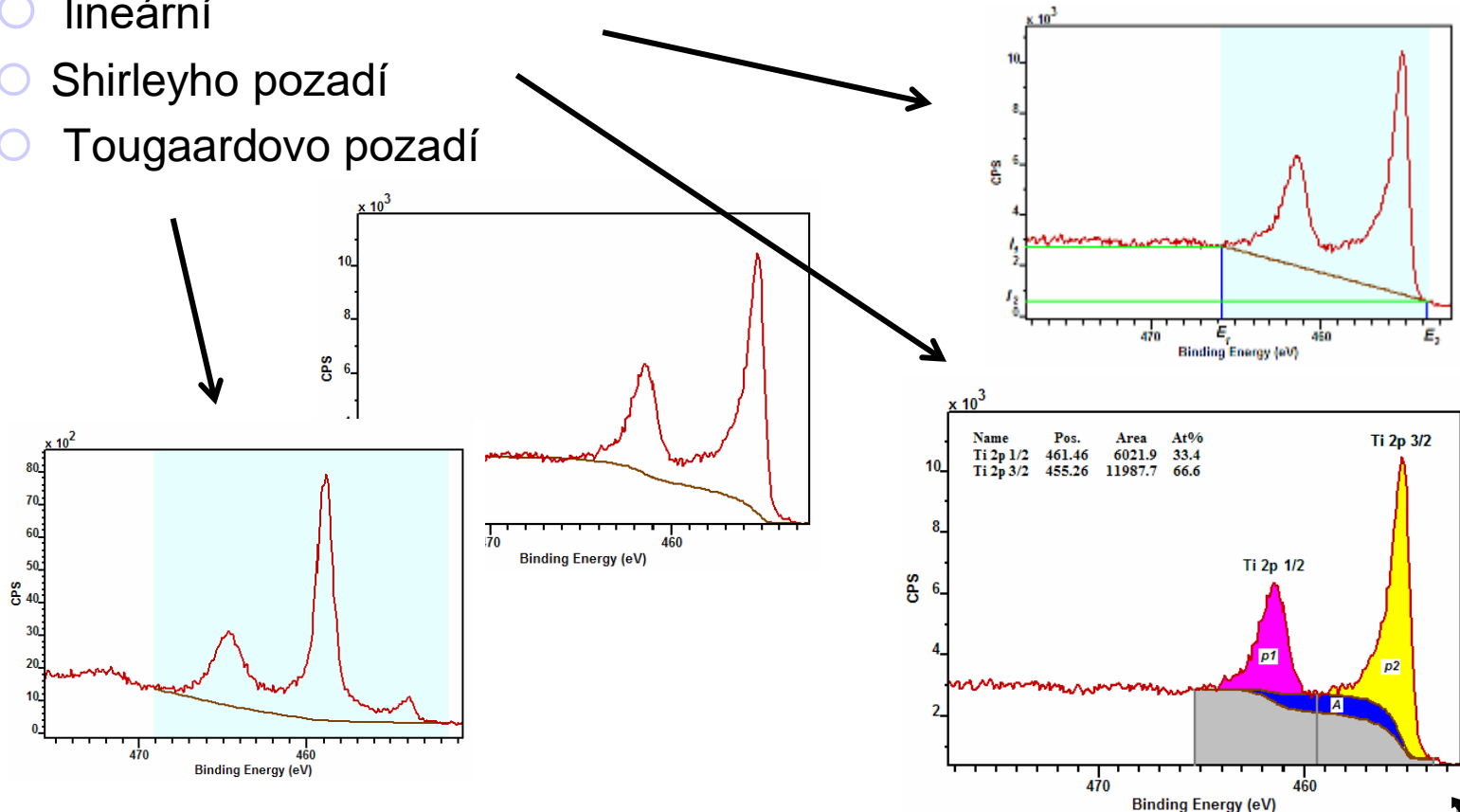


Ag 3d MNN



Kvalitativní analýza spekter

- Tvar pozadí násobně neelasticky rozptýlených elektronů
 - lineární
 - Shirleyho pozadí
 - Tougaardovo pozadí



Kvalitativní analýza spekter

- Sekundární struktura spekter
 - satelity primárního rtg záření
 - plazmonové ztráty
 - rozštěpení hladin („multiplet splitting“)
 - „shake-up“ satelity
 - asymetrie vnitřních hladin kovů
 - asymetrie hladin nekovových prvků – vibrační rozšíření
 - „shake-off“ satelity
- Další problémy
 - časová závislost spekter
 - zvýšení povrchové citlivosti
 - nabíjení nevodivých vzorků
 - vliv struktury – difrakční jevy



Kvantitativní analýza spekter

- Intenzita měřená analyzátozem

$$I_{\alpha} = F * n_{\alpha} * \sigma_{\alpha} * T * \int e^{-z/a} dz$$

- F je tok fotonů
- n_{α} je koncentrace emitujících atomů
- σ_{α} je účinný průřez fotoemise elektronu z určité hladiny
- T je transmisivita analyzátoru
- poslední člen vyjadřuje pokles signálu s hloubkou z

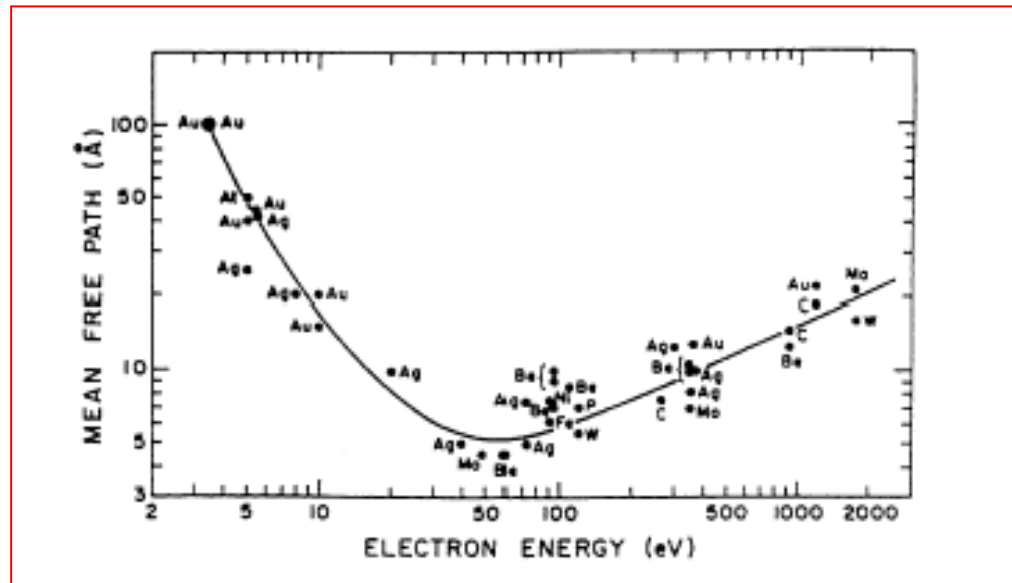


Kvantitativní analýza spekter

- Hloubka informace d

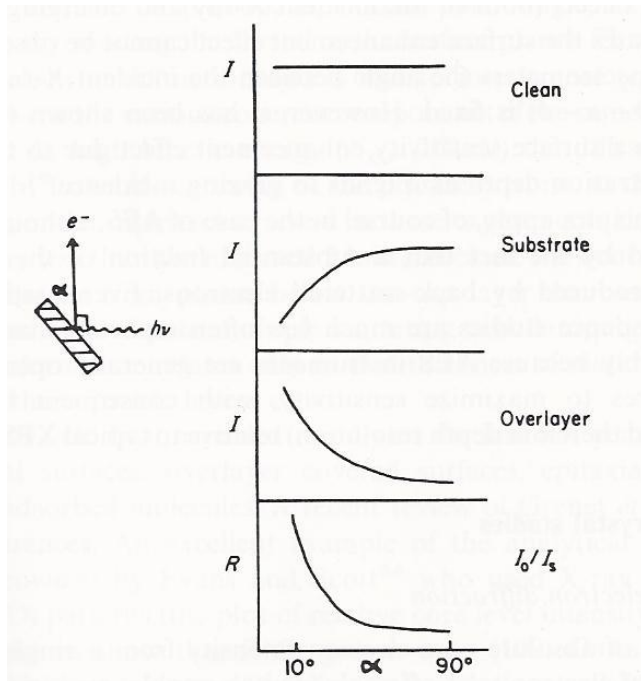
$$d = \lambda * \cos \Theta$$

- λ neelastická střední volná dráha elektronů



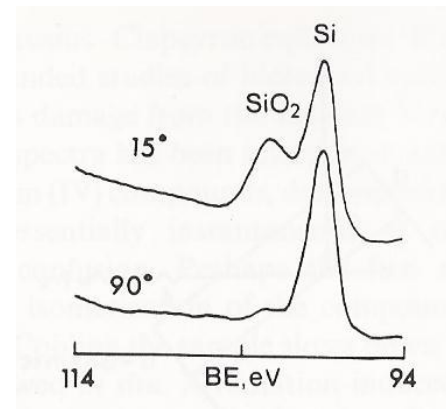
Kvantitativní analýza spekter

- Náklon vzorku – zvýšení povrchovosti metody



$$I_S^d = I_S e^{-d/\lambda \sin \alpha}$$
$$I_O^d = I_O (1 - e^{-d/\lambda \sin \alpha})$$

S ... podložka
O ... vrstva



Příklad: vrstva SiO_2/Si



Kvantitativní analýza spekter

- Metoda citlivostních faktorů

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$$

- C_x atomární podíl prvku ve vzorku
- S_x citlivostní faktor
- I_x změřená plocha emisní linie

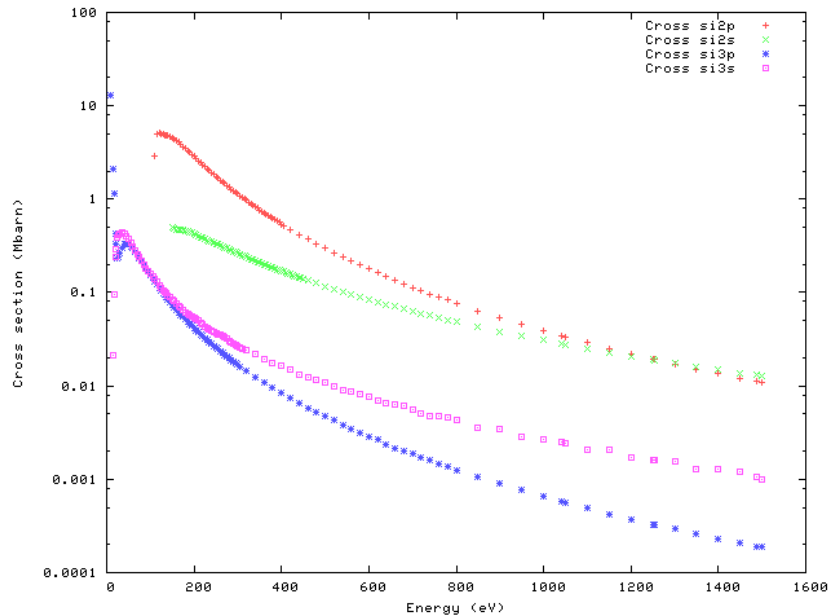
- S_x ... v tabulkách, pro určitý typ analyzátoru a experimentální uspořádání, data korigovaná na transmisní funkci ($1/E$ pro hemisférický analyzátor)
- Použití hodnot účinných průřezů z tabulek (např. počítané pro jednotlivé atomy)



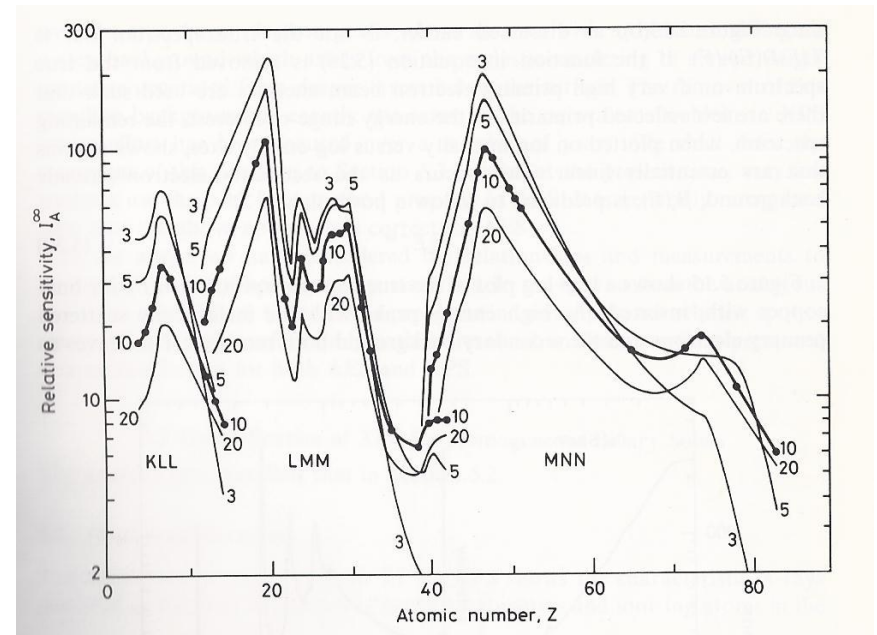
Kvantitativní analýza spekter

- Metoda citlivostních faktorů

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$$



XPS Si 3p,3s,2p,2s

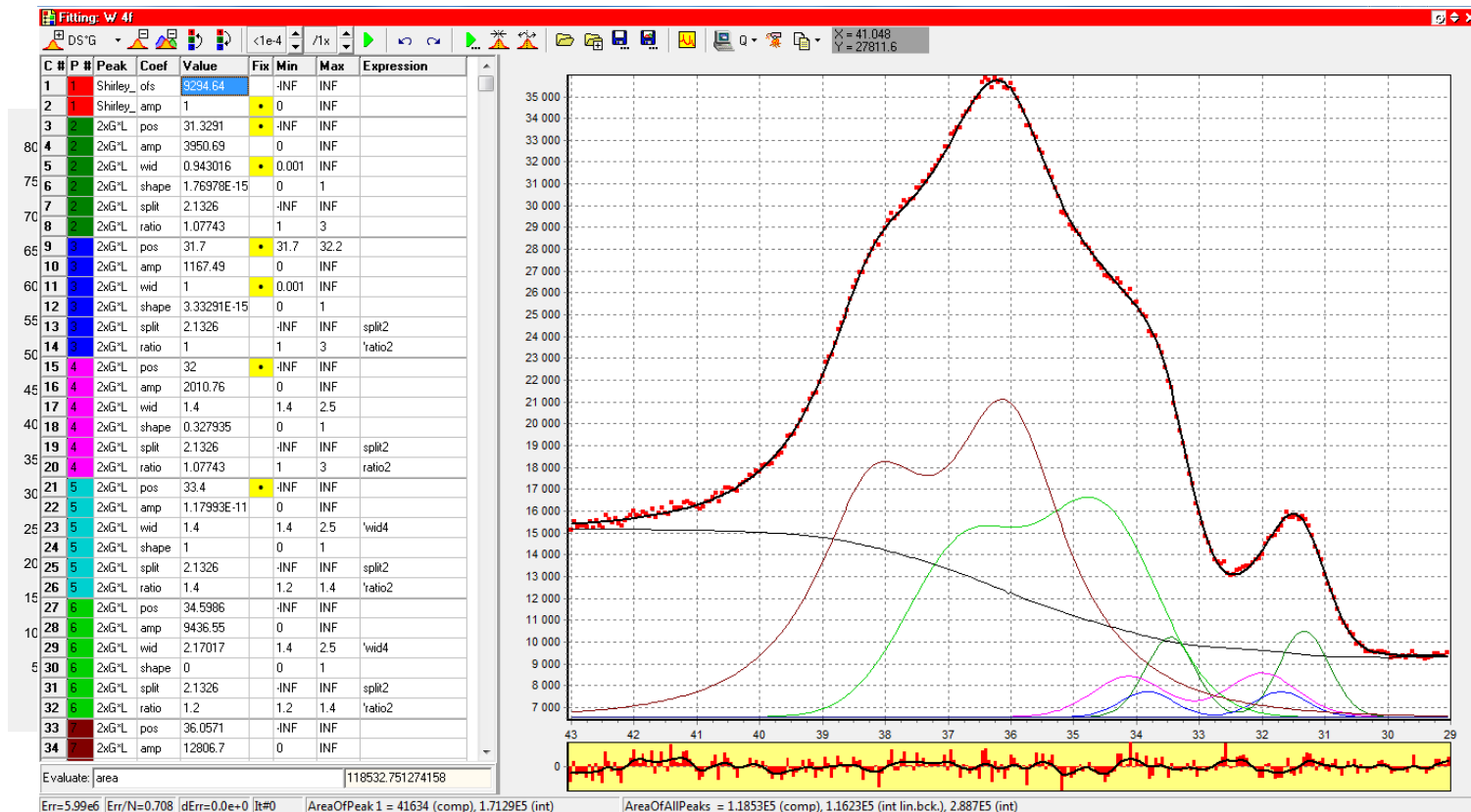


AES



Kvantitativní analýza spekter

- Fitování fotoelektronových spekter



Kvantitativní analýza spekter

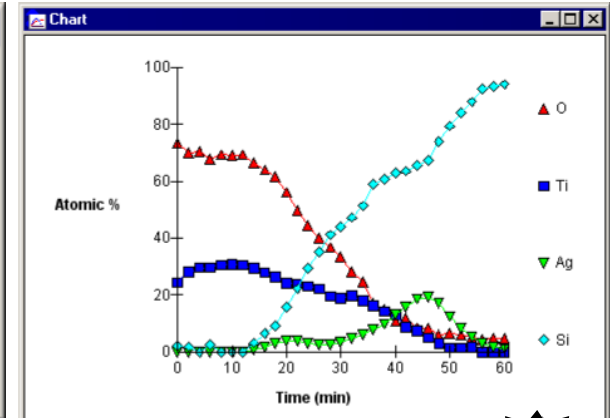
- Zpracování dat
- XPS Multiquant – Miklós Mohai

Elements									
	Symbol	Line	State	B. E.	Cross s.	Asymm.	Atomic w.	Valence	Oxygen
1	O	1s		531.0	0.624	2.000	16.00	2	
2	Cr	2p		574.0	2.340	1.459	52.00	3	
3	C	1s		285.0	0.225	2.000	12.01	4	
4	Si	2p		99.0	0.230	1.106	28.09	4	
5									
6									
7									
8									

Results						
<input type="checkbox"/> Merge chemical states						
Number <input type="text" value="1"/> Atomic %						
	Time (min)	O	Ti	Ag	C	Si
1	0	73.4	24.4	0.0		2.2
2	2	69.9	28.2	0.0		1.9
3	4	70.4	29.6	0.0		0.0
4	6	67.7	29.7	0.0		2.6
5	8	69.4	30.6	0.0		0.0
6	10	69.2	30.8	0.0		0.0
7	12	69.3	30.6	0.1		0.0
8	14	66.6	29.4	0.7		3.2
9	16	64.0	27.9	1.7		6.5
10	18	61.7	26.2	2.9		9.1

Intensity					
	Time (min)	O	Cr	C	Si
1	0	837624	669910	41853	213533
2	10	467572	936964	20378	296118
3	20	436508	936100	21494	293938
4	30	422376	938868	15150	302254
5	40	424544	955776	16565	290347
6	50	417772	942724	13359	292522
7					
8					
9					
10					

Contamination				
Time (min)	Class	At. weight	Density	Contam.
	Polymer		1.00	
	Inorganic		2.50	
	Inorganic		2.50	
	Inorganic		2.50	
	Element		4.20	
	Element		4.20	



Kvantitativní analýza spekter

- XMQ parametry

Parameters [?] [X]

Cross section IMFP Angular Transmission

Contamination Model **Labels** General

Sequence number

Name

Time min

Tilt °

Temperature °C

Treatment

Other text TextLabel

Other numeric NumLabel

Convert to
Sputter rate

Print Cancel Apply

Applied IMFP [X]

	Time (min)	O	Cr	C	Si
1	0	26.88	26.07	31.12	33.98
2	10	26.88	26.07	31.12	33.98
3	20	26.88	26.07	31.12	33.98
4	30	26.88	26.07	31.12	33.98
5	40	26.88	26.07	31.12	33.98
6	50	26.88	26.07	31.12	33.98
7					
8					
9					

Parameters [?] [X]

Contamination Model Labels General

Cross section **IMFP** Angular Transmission

Method Explicit

Exponent 0.7

Material class Inorganic

Density 1.5 g/cm³ Use separate values

Mean atomic weight 20 Calculate mean atomic weight

Show

Print Cancel Apply OK



Kvantitativní analýza spekter

- Model struktury vzorku

	Layer 1	Layer 2	Layer 3	Layer 4	Layer 5	Bulk	Omit
Name	CH-1	Pb-Ac	CH-2			SiO2	
Type	Layer	Island	Layer				
Link to			Layer 1				
Mol. weight	432.36	319.24	432.36			60.09	
Density	0.780	3.250	0.780			2.200	
0 No. H	72.00	4.00	72.00				
1 O		4.00				2.00	X
2 Pb		1.00					
3 C	36.00	4.00	36.00				
4 Si						1.00	
1 IMFP O	25.17	18.75	25.17			21.08	
2 Pb	35.56	26.12					
3 C	31.73	23.40	31.73				
4 Si	36.53	26.81	36.53			30.18	

Atom location matrix

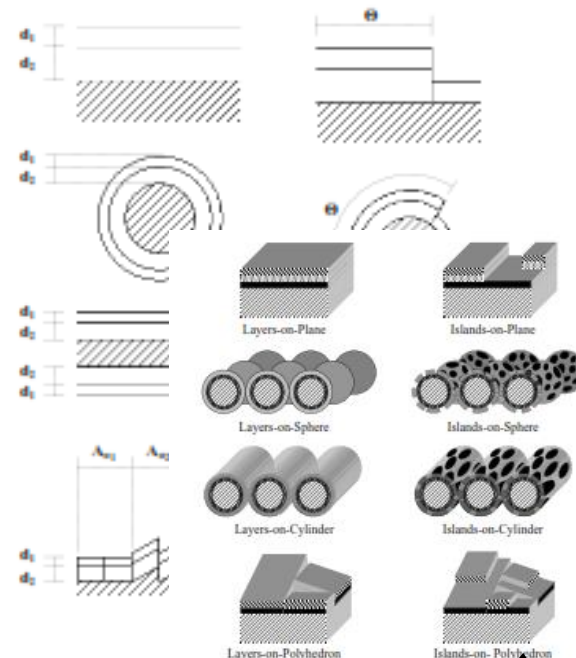
IMFP matrix

	Layer 1	Layer 2	Layer 3	Layer 4	Layer 5	Bulk
Name	CH-1	Pb-Ac	CH-2			SiO2
class	Polymer	Inorganic	Polymer			Inorganic
Mol. weight	432.36	319.24	432.36			60.09
Density	0.780	3.250	0.780			2.200
Energy	6.000	6.000	6.000			6.000
Electrons	144	44	144			16

	Elements	Measured	Diff. %	Calculated relative intensity		
1	Si	1.000	0.00	1.000	1.000	0.000
2	Si ox	0.440	0.00	0.440	0.328	0.000
X	O	0.747	-14.54	0.638	0.514	0.000
4	C	0.972	0.00	0.972	0.591	0.000
	Layers	[nm]	Q sum	0.0118	0.2124	2.6963
1	CH		d1 =	1.39	1.00	0.00
2	SiO2		d2 =	2.57	2.00	0.00
F	Coverage			0.800	0.800	1.000

Element intensity

Layer thickness & Coverage

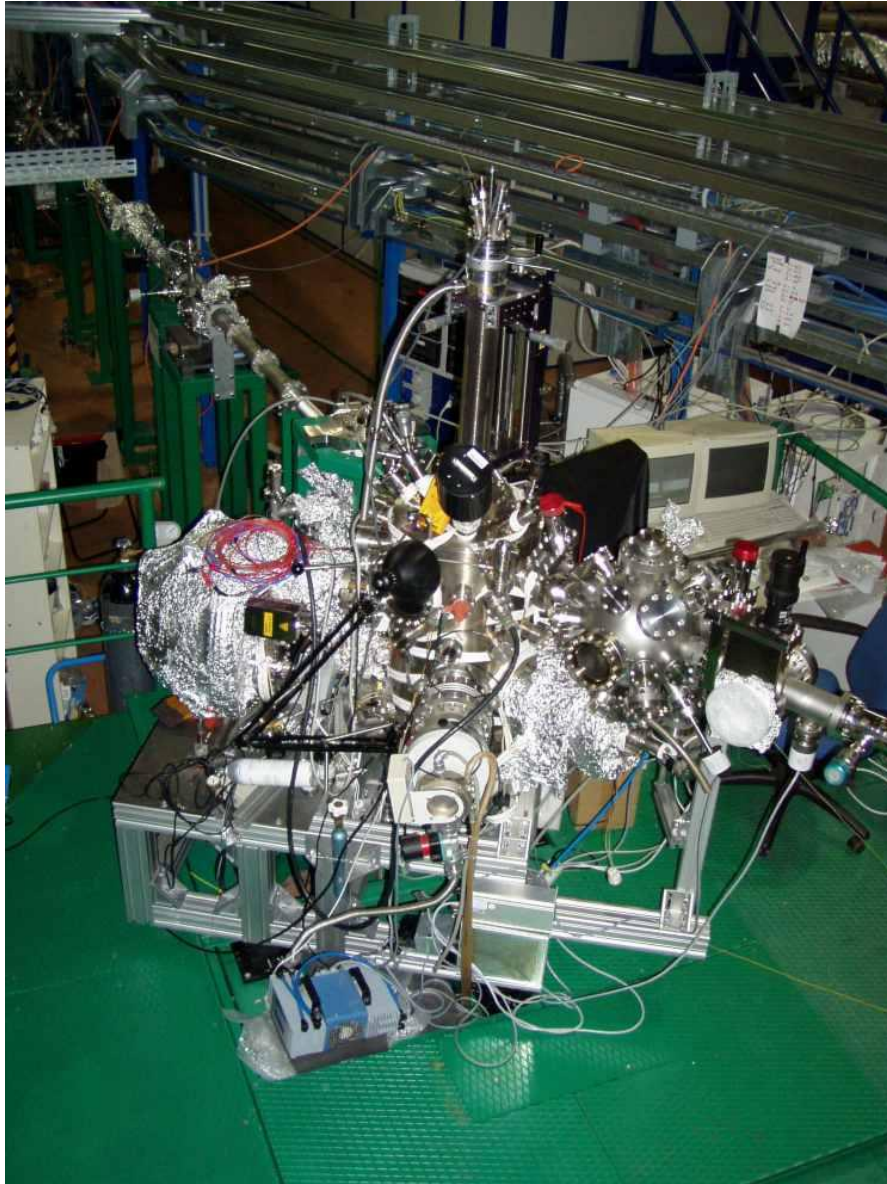


Zpracování spekter



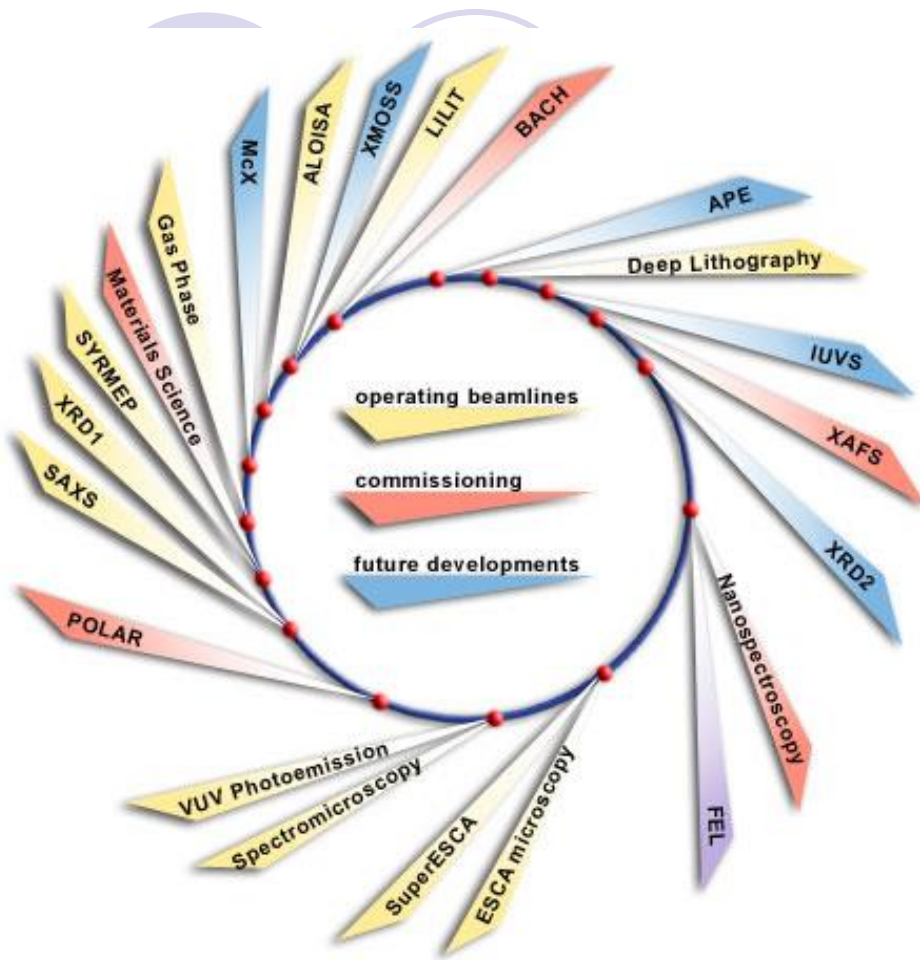
- Jednoúčelové programy pro snímání spekter – SPECTRA, SPEC SLAB, EIS
- Jednoúčelové programy pro zpracování spekter – CasaXPS, XPSpeak, FITT
- Víceúčelové programy – tabulkové procesory – Excel, Origin, Igor, MatLab, IDL, Mathematica

2D surface structure study - SRPES, LEED



Material Science Beamline
Joint project of
Charles University
and Synchrotron Elettra in
Trieste



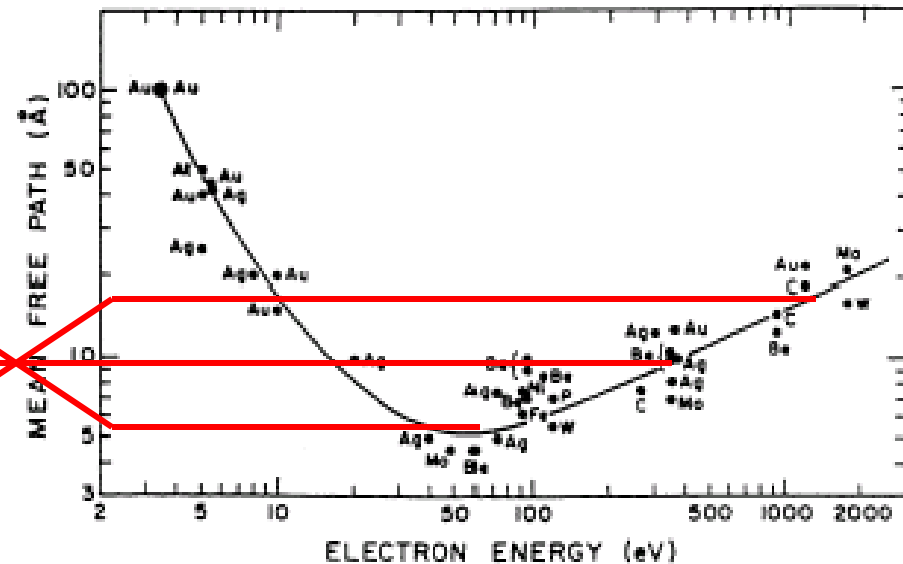
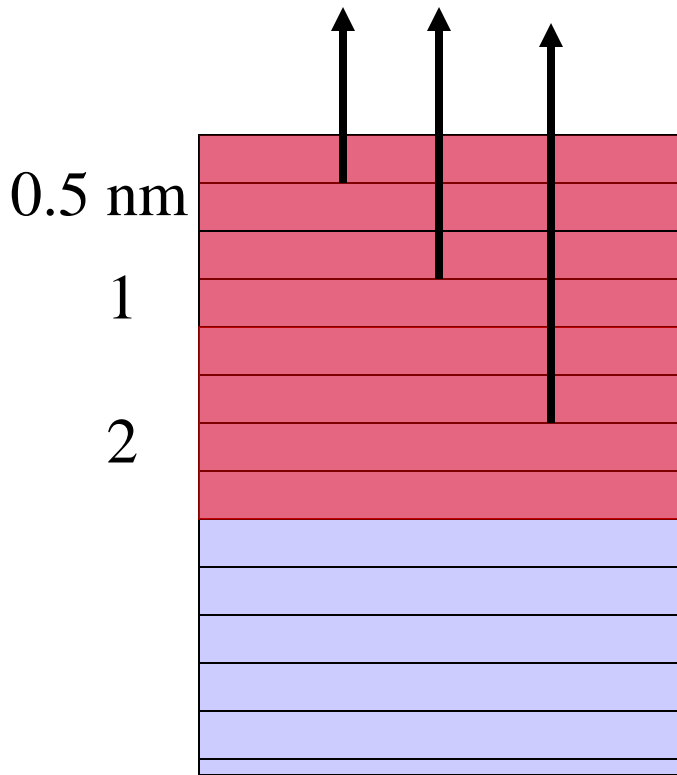


ELETTRA BEAMLINES

SRPES depth profiling

Zr3d (BE = 180 eV)

$$E_c = h\nu - BE - \Phi_s$$

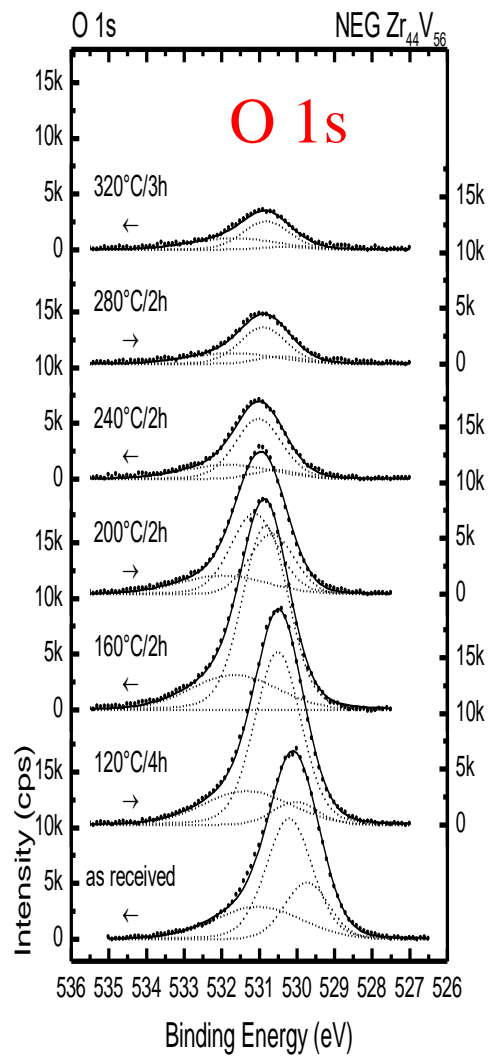


$$65 = 250 - 180 - 5$$

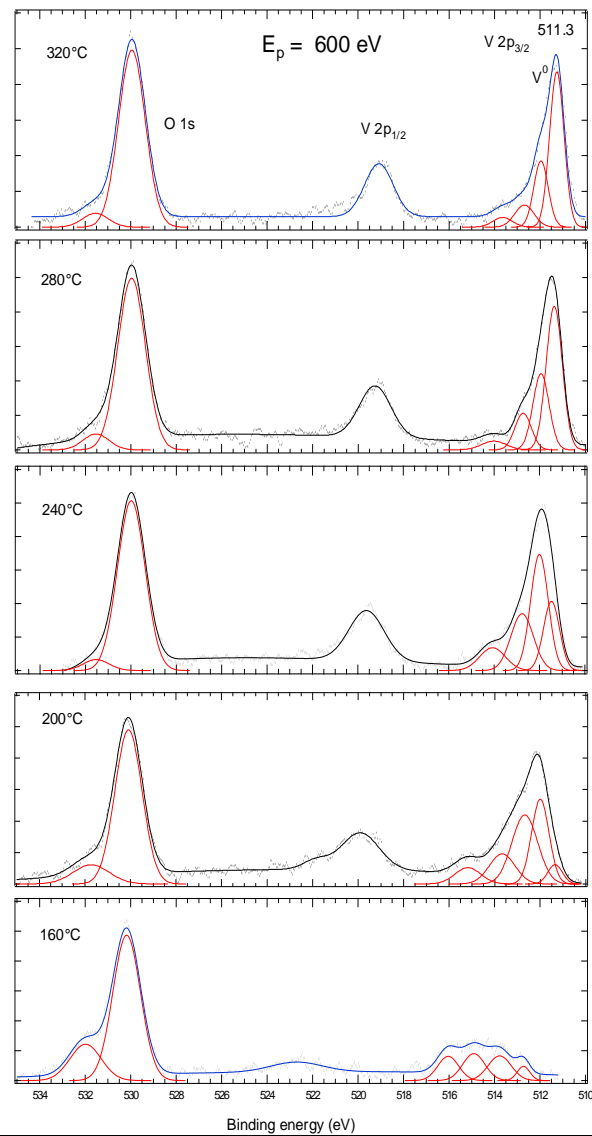
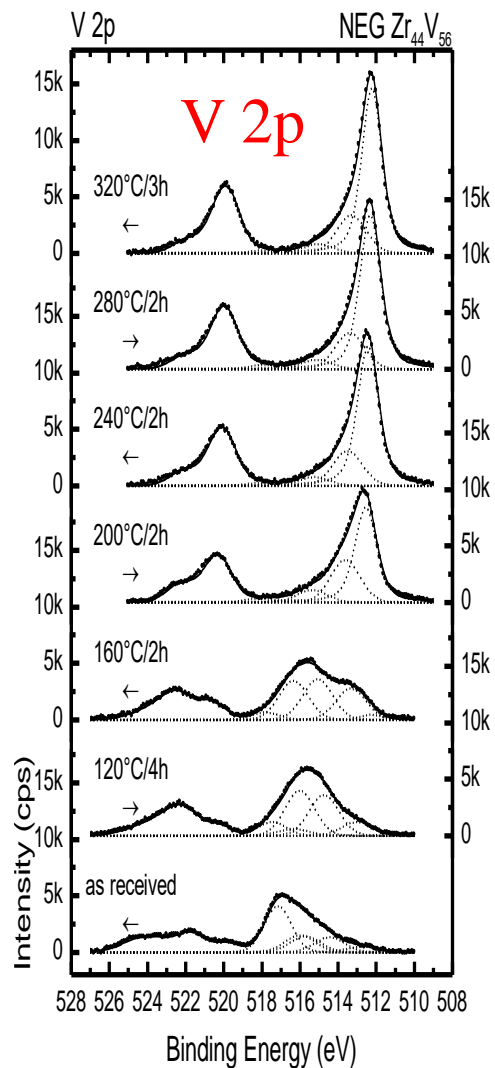
$$415 = 600 - 180 - 5$$

$$1068 = 1253 - 180 - 5$$

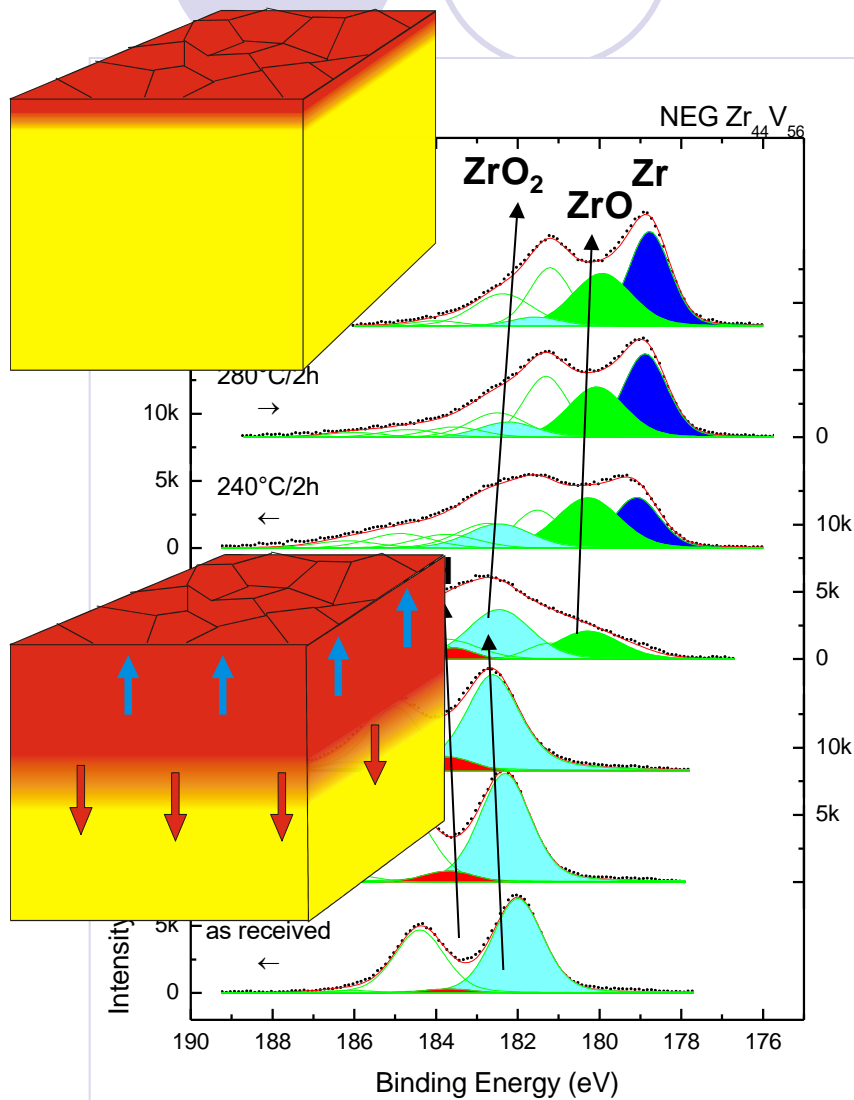
XPS, $h\nu = 1253 \text{ eV}$, 2 nm



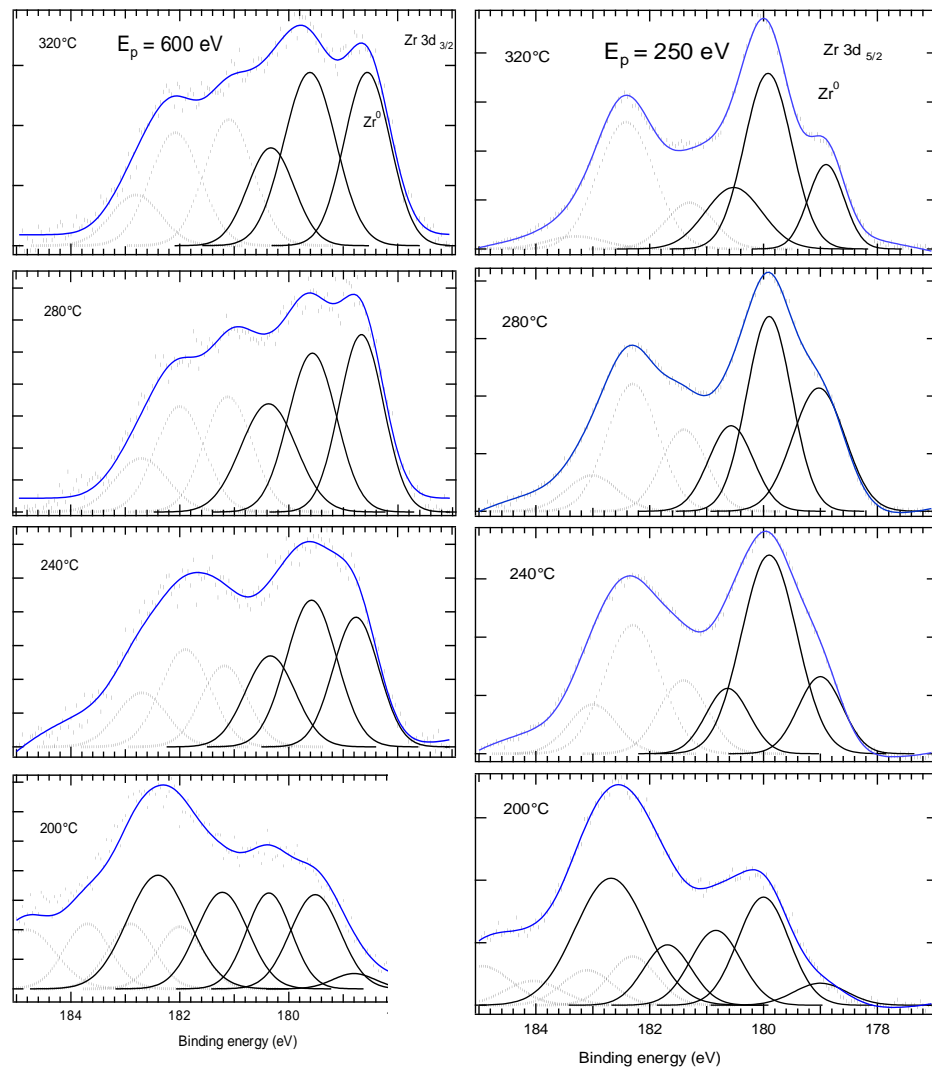
SRPES, $h\nu = 600 \text{ eV}$, 0.5 nm

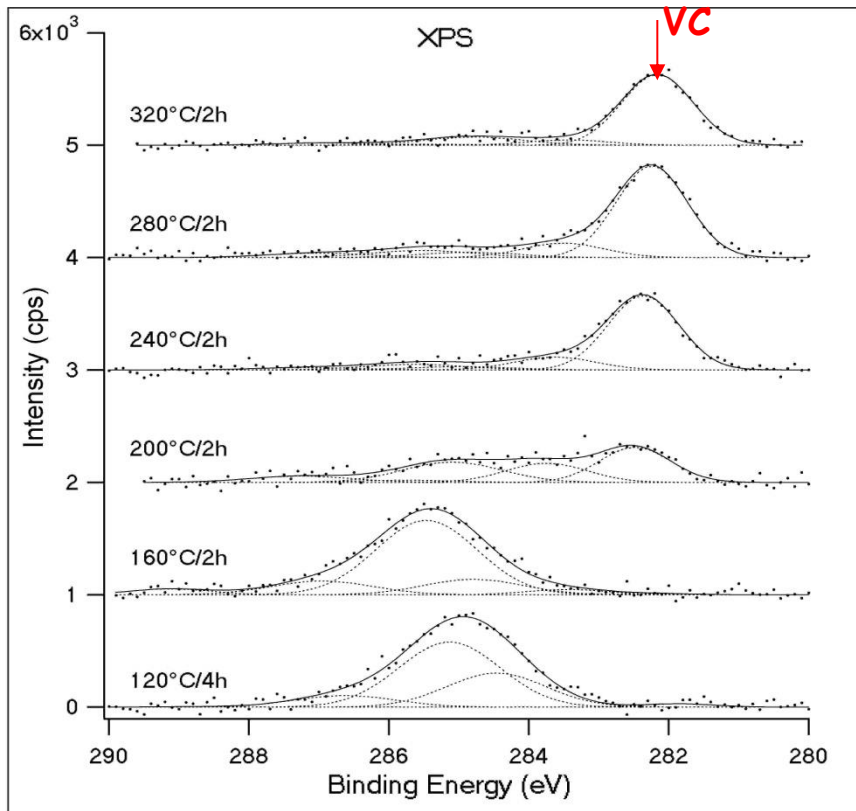


XPS, $h\nu = 1256 \text{ eV}$
Zr 3d (180 eV), 2 nm

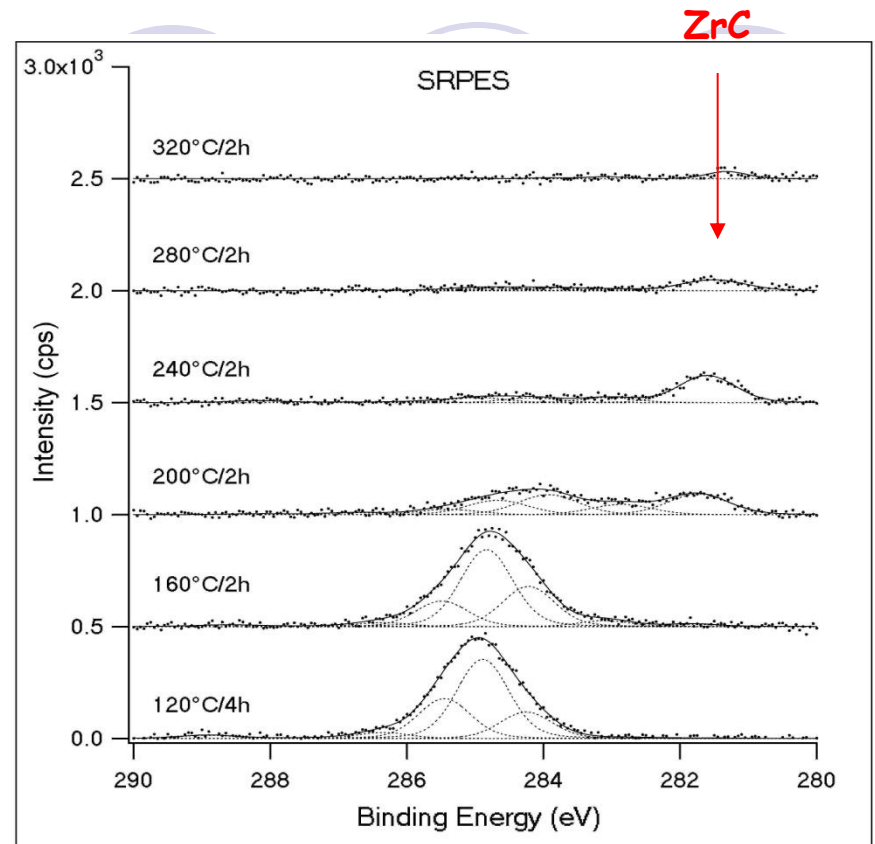


SRPES, $h\nu = 600 \text{ eV}$ SRPES, $h\nu = 250 \text{ eV}$
1 nm 0.5 nm





XPS spectra of core-level peak C 1s on ZrV measured during heating cycles.



SRPES spectra of core-level peak C 1s on ZrC measured during heating cycles

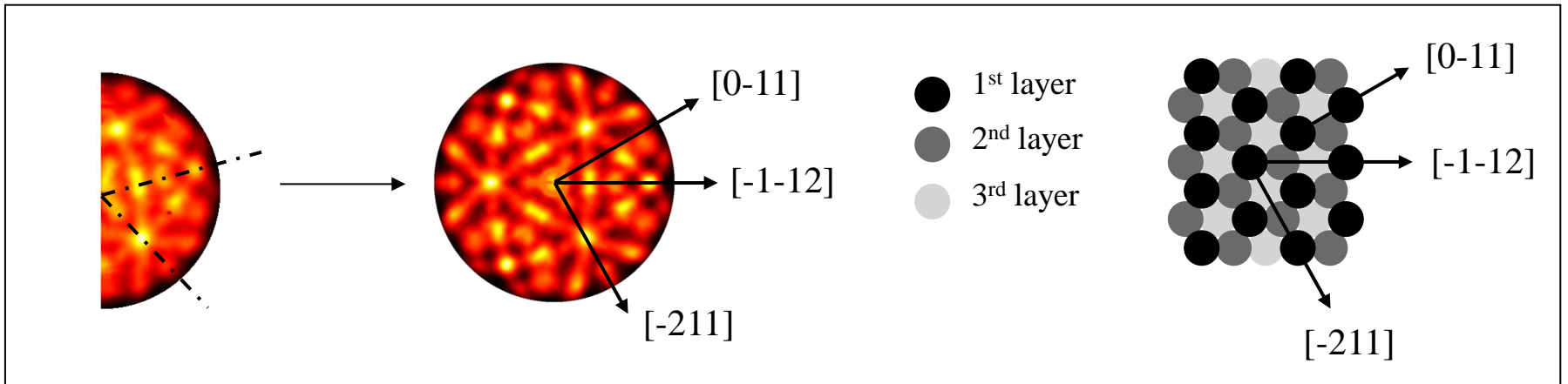
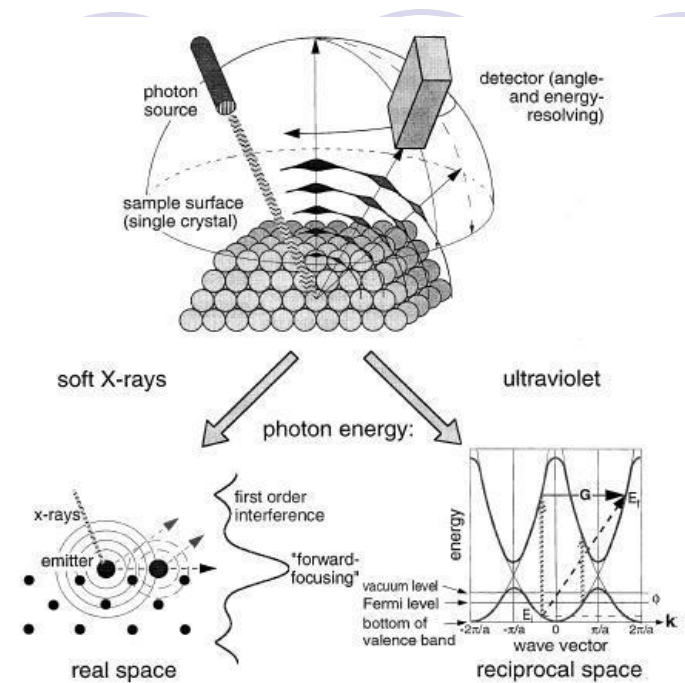
The **XPS** experiment shows the stoichiometry across several surface layers indicating that vanadium is the main element considered by carbon metal bonding.

SRPES of C 1s with photon energy 600 eV is more top layer sensitive technique (2 - 3 ML) and it shows that ZrC is the most abundant carbidic species disappearing from the analyzed region with increasing temperature.

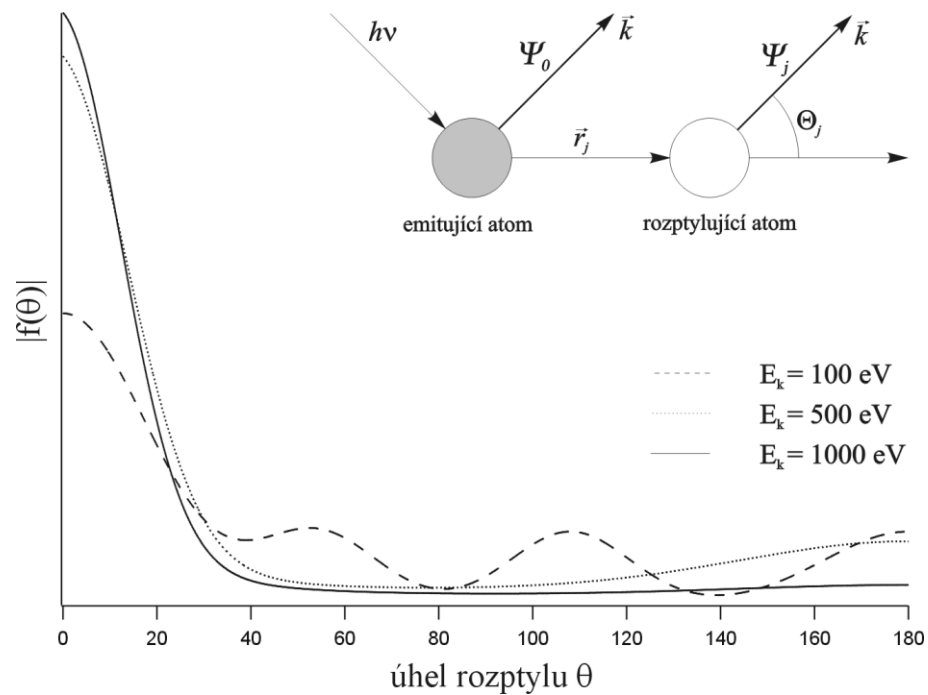
Metoda XPD

X-ray Photoelectron Spectroscopy

Fotoelektronová difrakce



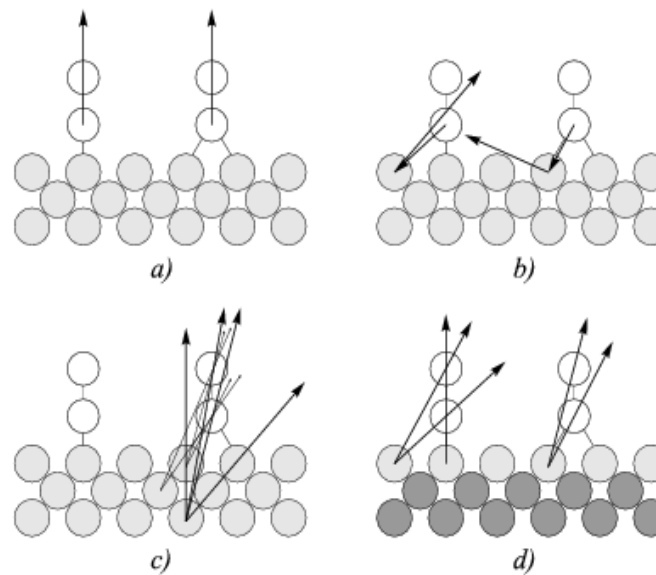
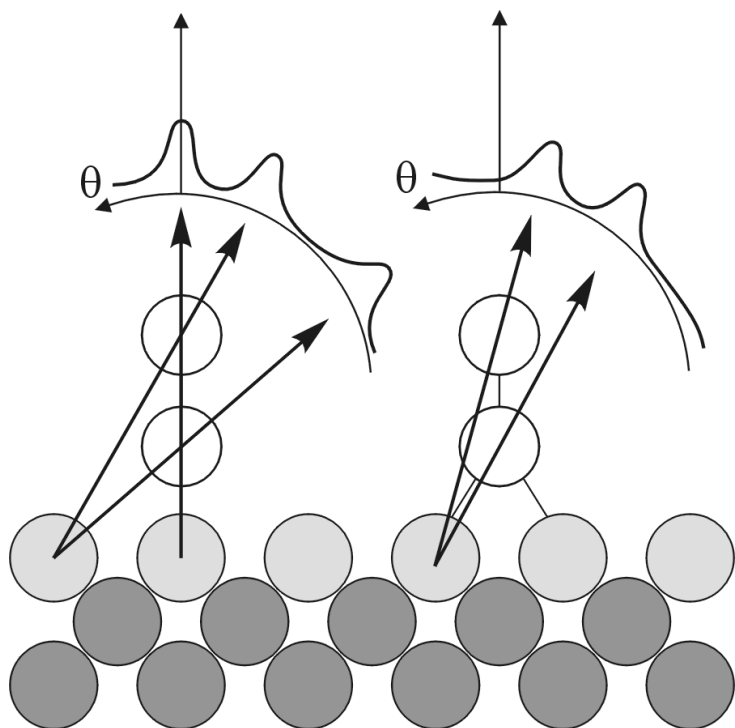
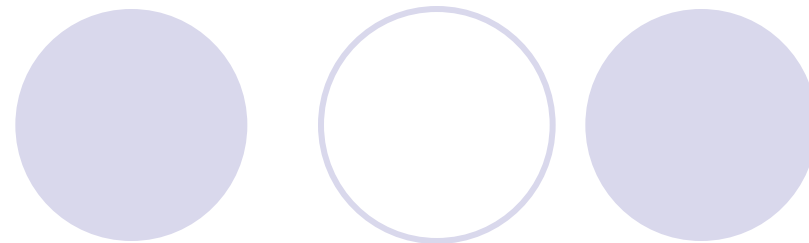
Metoda XPD



Dominující dopředný rozptyl



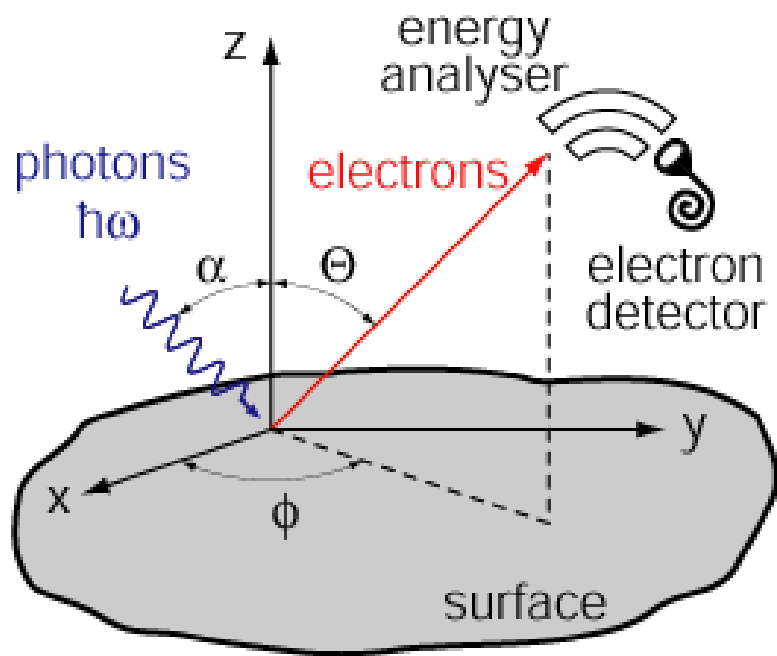
Metoda XPD



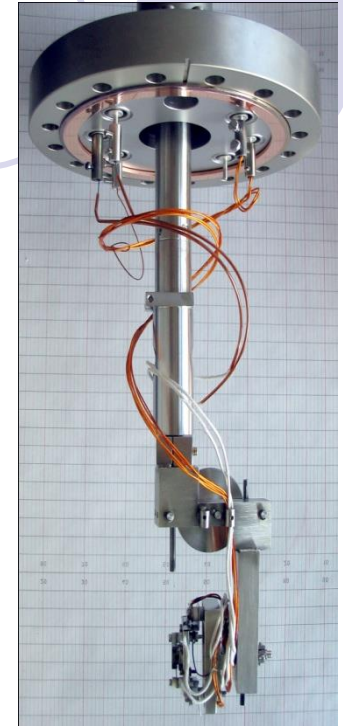
Studium adsorbátu



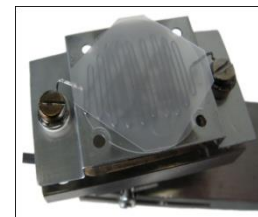
Metoda XPD



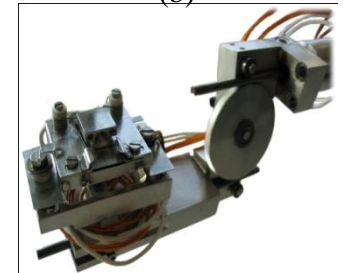
(a)



(b)



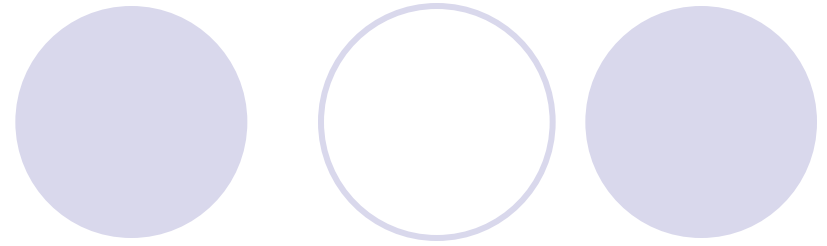
(c)



(d)



Metoda XPD

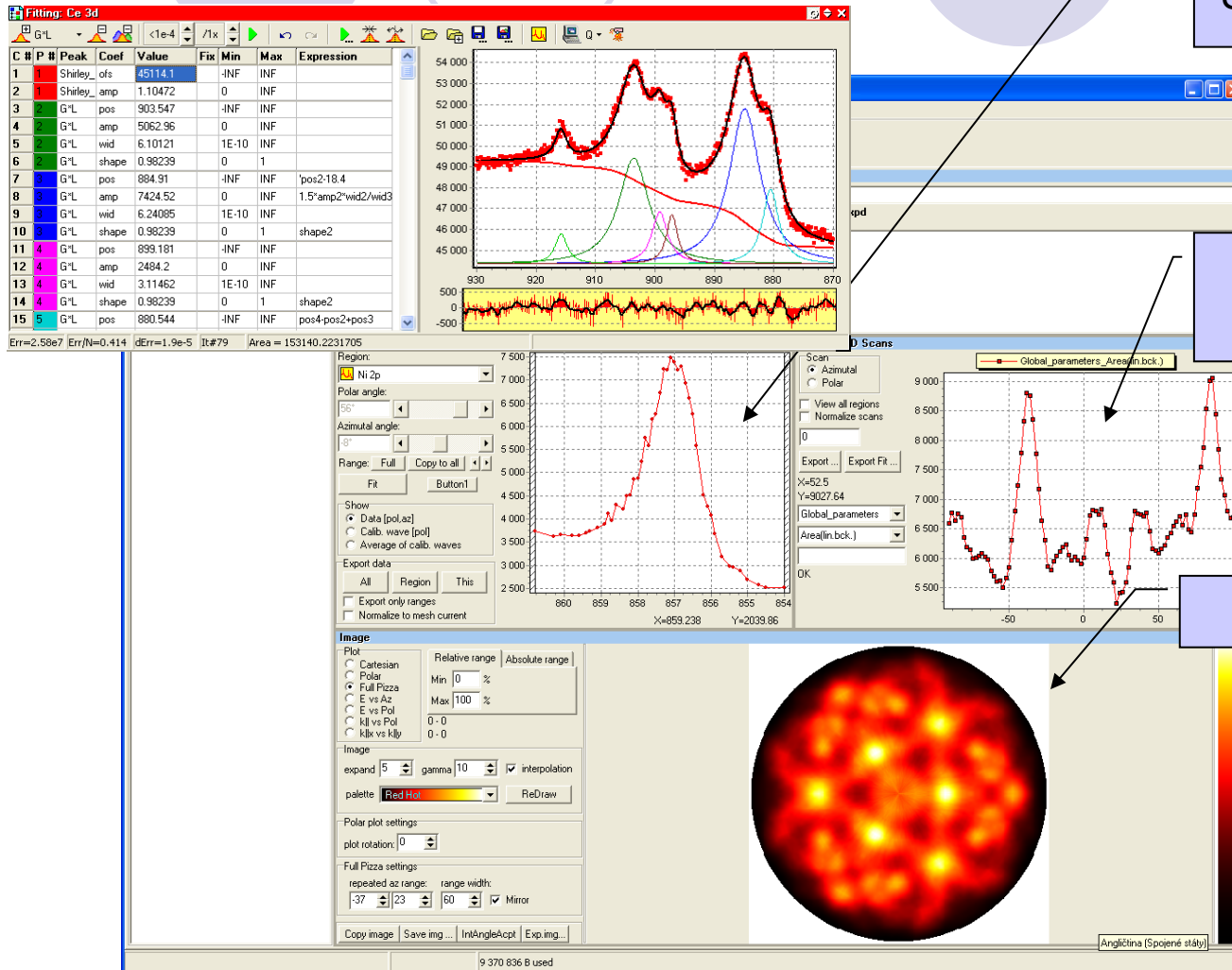


● Postup měření

- výběr emisní linie (prvku)
- rychlé zorientování vzorku
- výběr polárních a azimutálních úseků měření
- dopočtení dle symetrie povrchu
- porovnání s modelovým difrakčním obrazcem



Metoda XPD



Spektrum pro každý krok

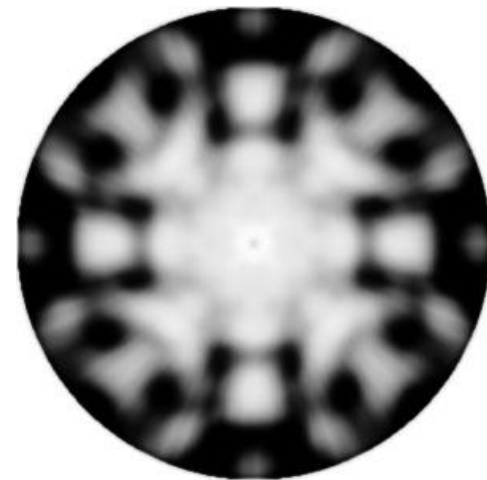
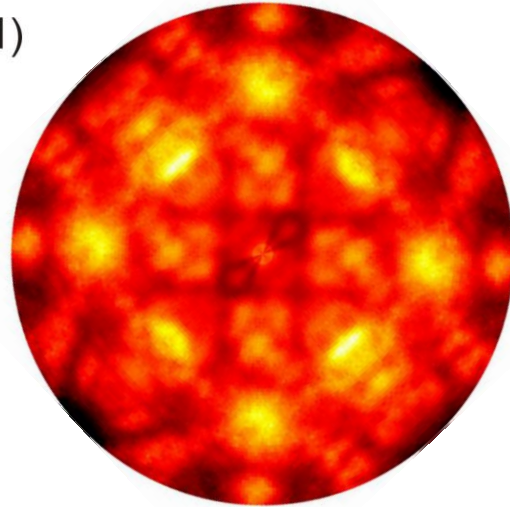
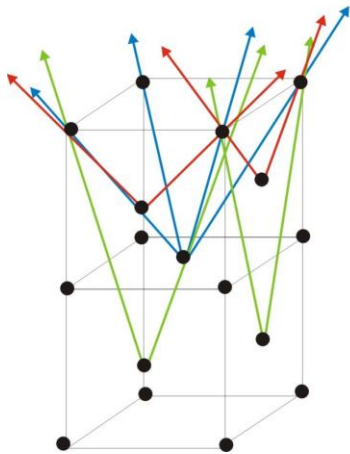
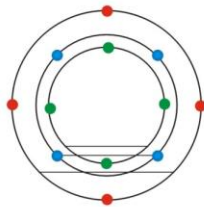
Polární nebo azimutální profil

2D XPD obrazec



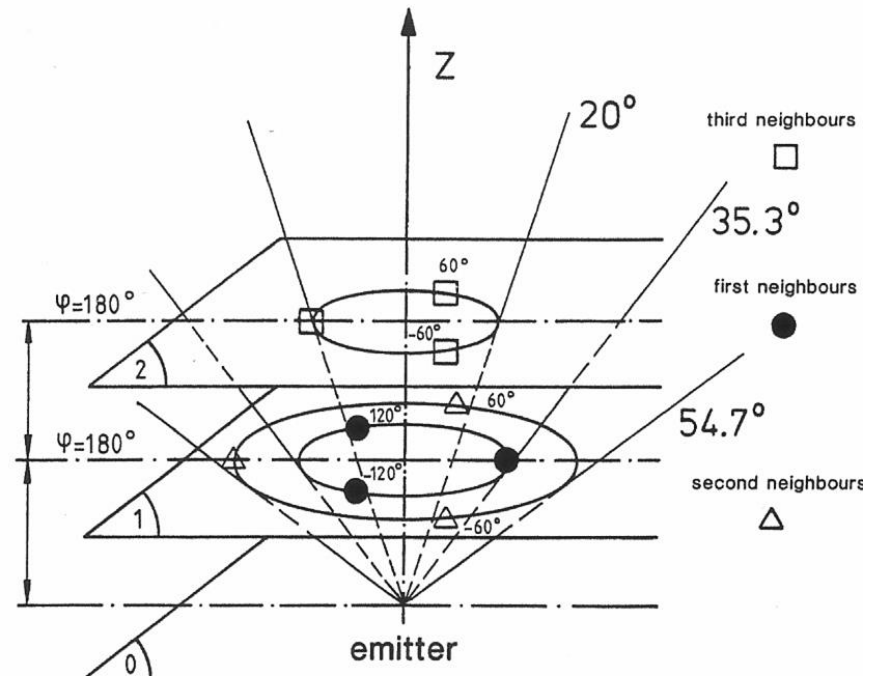
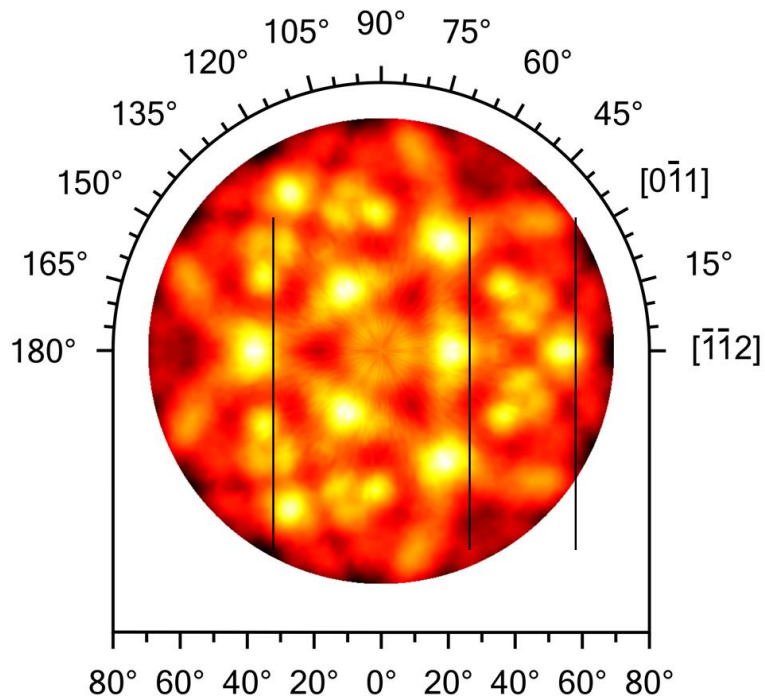
Metoda XPD

XPD Cu(001)



Metoda XPD

Pb/Ni(111) alloy = Ni(111)



XPD Ni $2p_{3/2}$



Závěr

- Metody XPS a AES jedny z nejrozšířenějších metod materiálové analýzy
- Informace o složení a chemickém stavu
- Přesnost silně závisí na struktuře vzorku



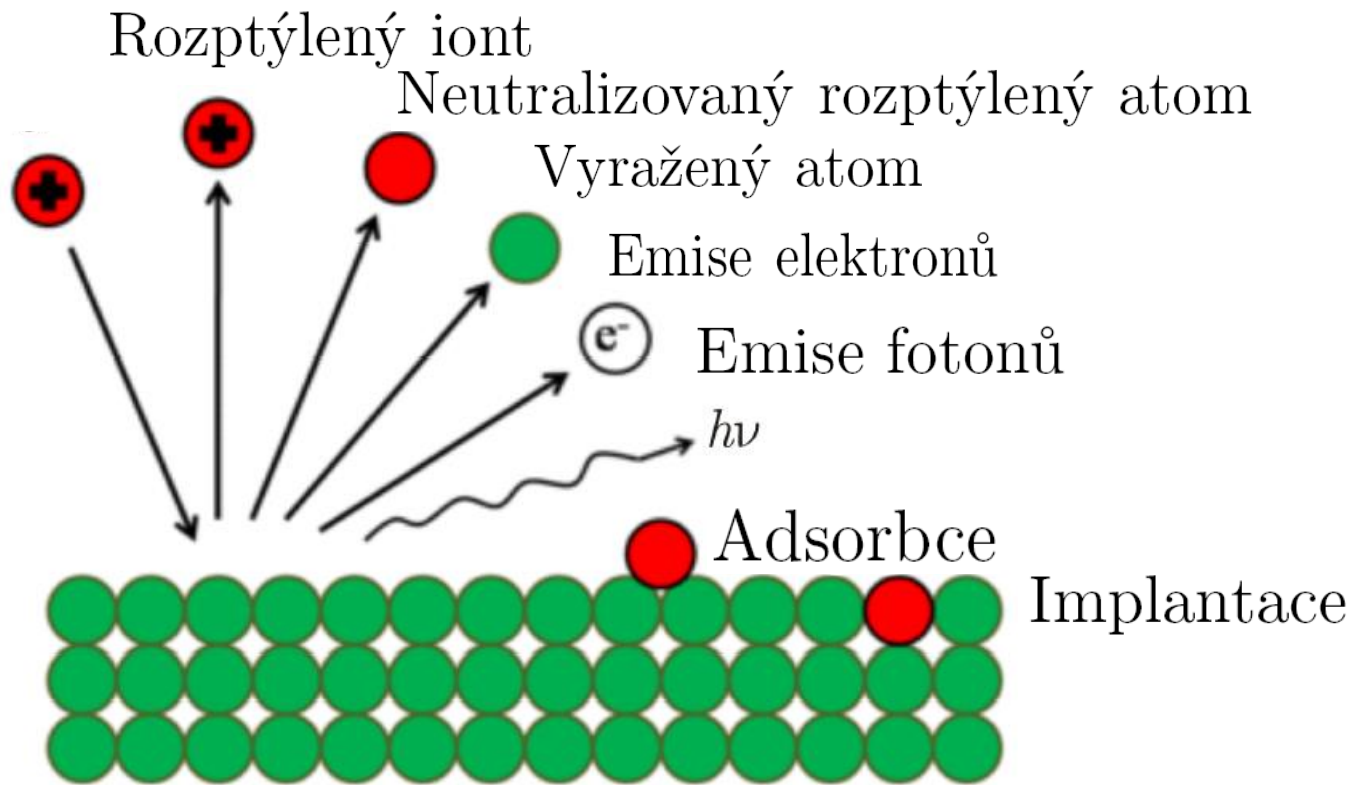
Iontové spektroskopie



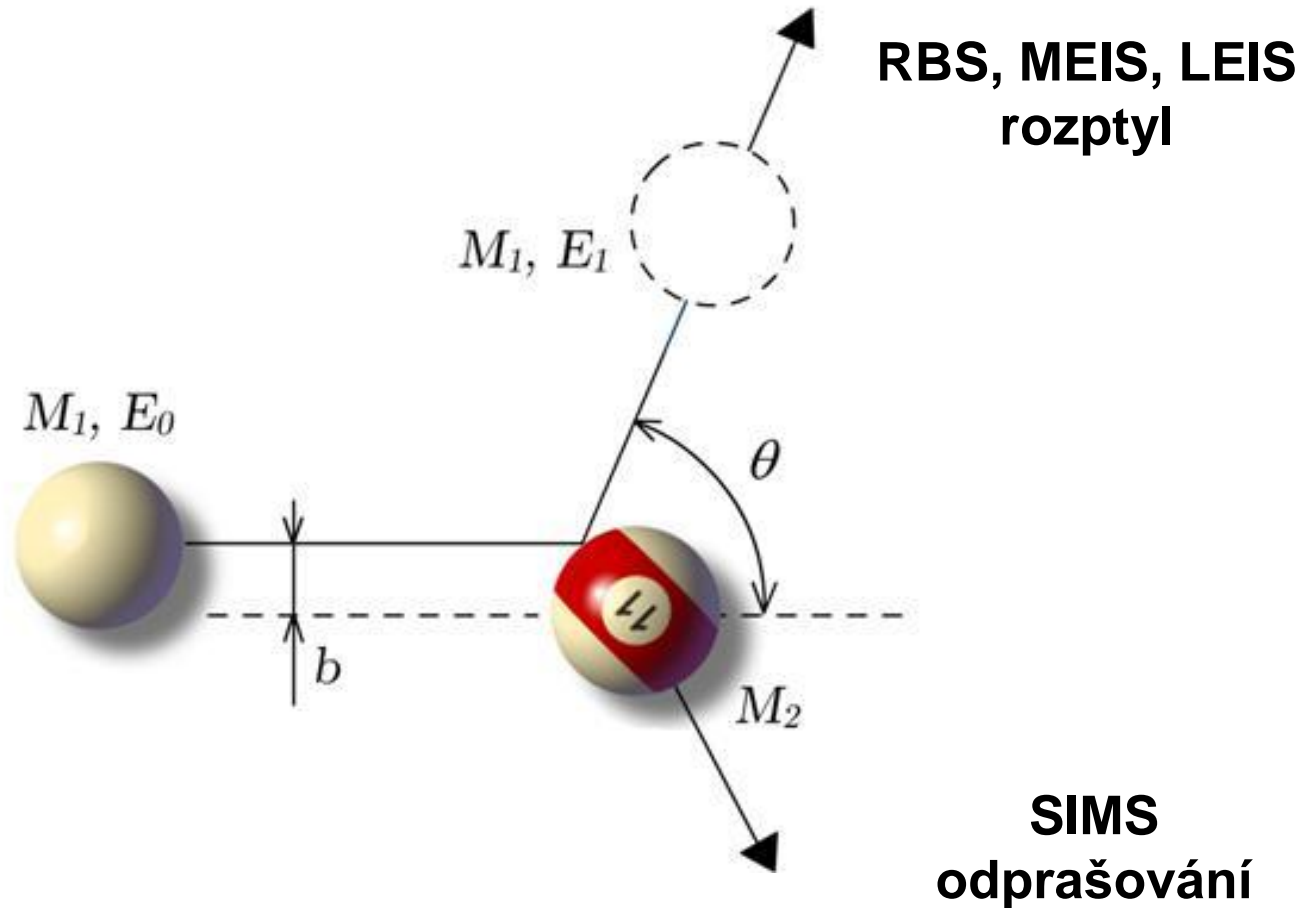
- SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů, typy SSIMS a DSIMS
- ISS (Ion Scattering Spectroscopy) spektroskopie rozptýlených iontů
- LEIS (Low Energy Ion Spectroscopy) spektroskopie nízkoenergetických iontů
- RBS (Rutherford Back Scattering) Rutherfordův zpětný rozptyl
- TDS (Thermodesorption Spectroscopy) termodesorpční spektroskopie
- TPR (Temperature Programmed Desorption) Teplotně programovaná reakce

Interakce iontů s pevnou látkou

IONT



Interakce iontů s pevnou látkou



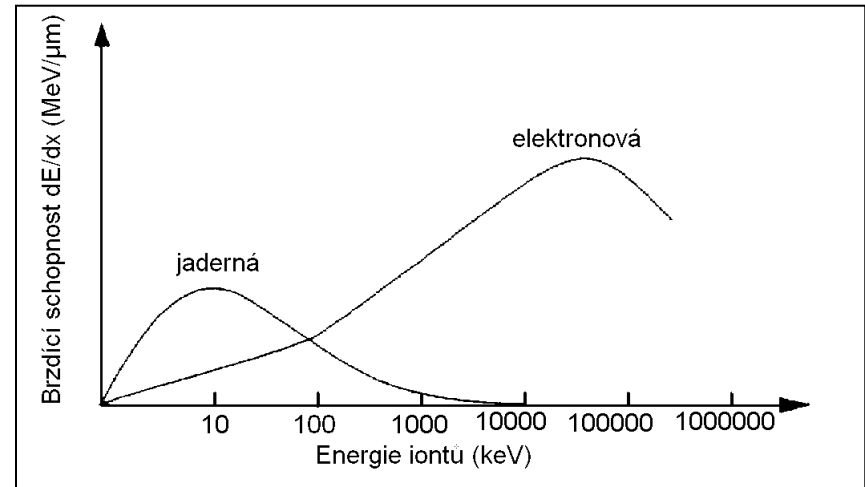
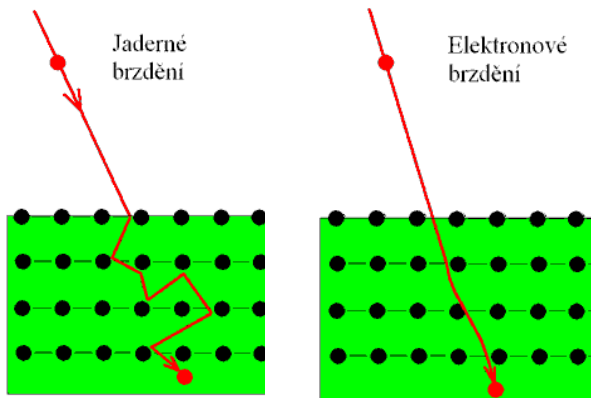
Některé obrázky v této prezentaci pocházejí z přednášek Petra Bábora, FSI VUT Brno

Interakce iontů s pevnou látkou

Celková brzdná schopnost – jaderná, elektronová (excitace, ionizace)

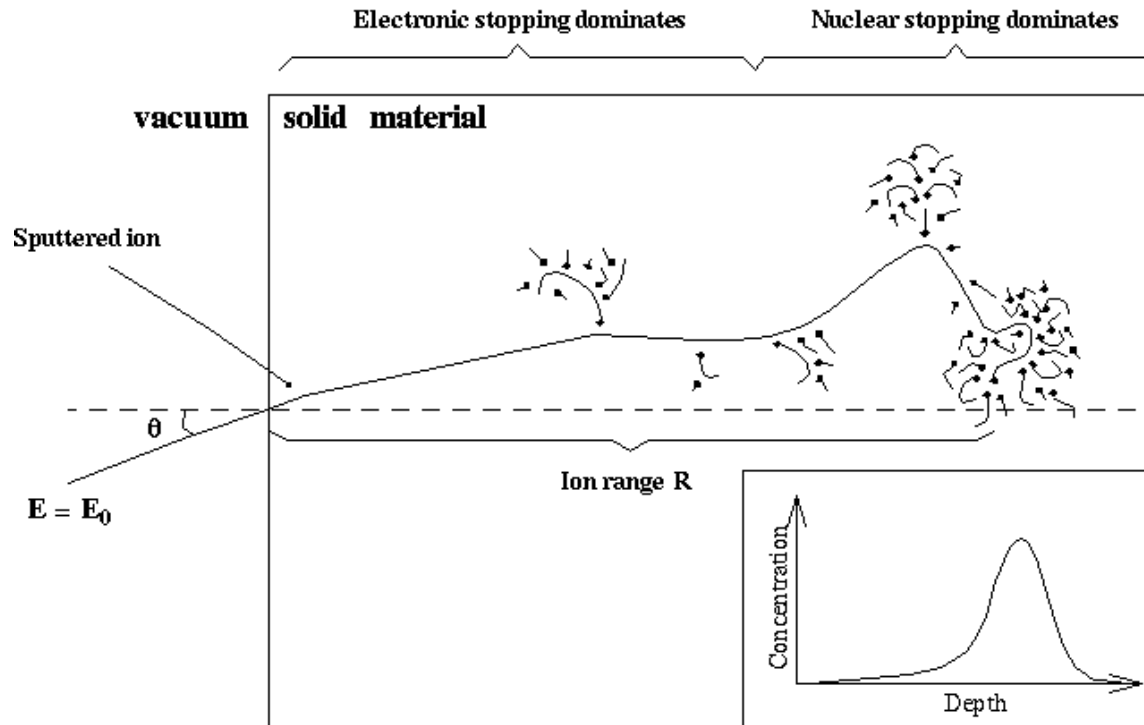
$$S(E) = -\frac{dE}{dx}$$

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E)$$



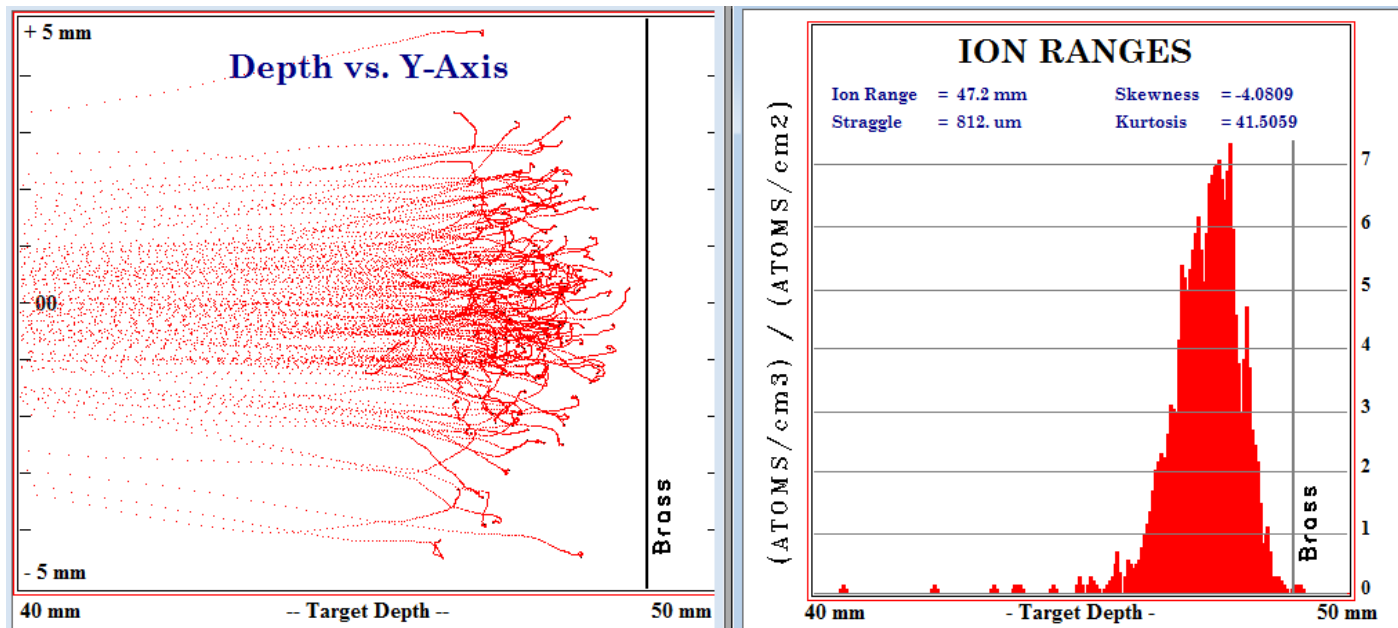
Interakce iontů s pevnou látkou

Hloubka průniku iontů do PL



Interakce iontů s pevnou látkou

Implantace a kanálování iontů



Interakce iontů s pevnou látkou

Odprašování

Odprašovací výtěžek

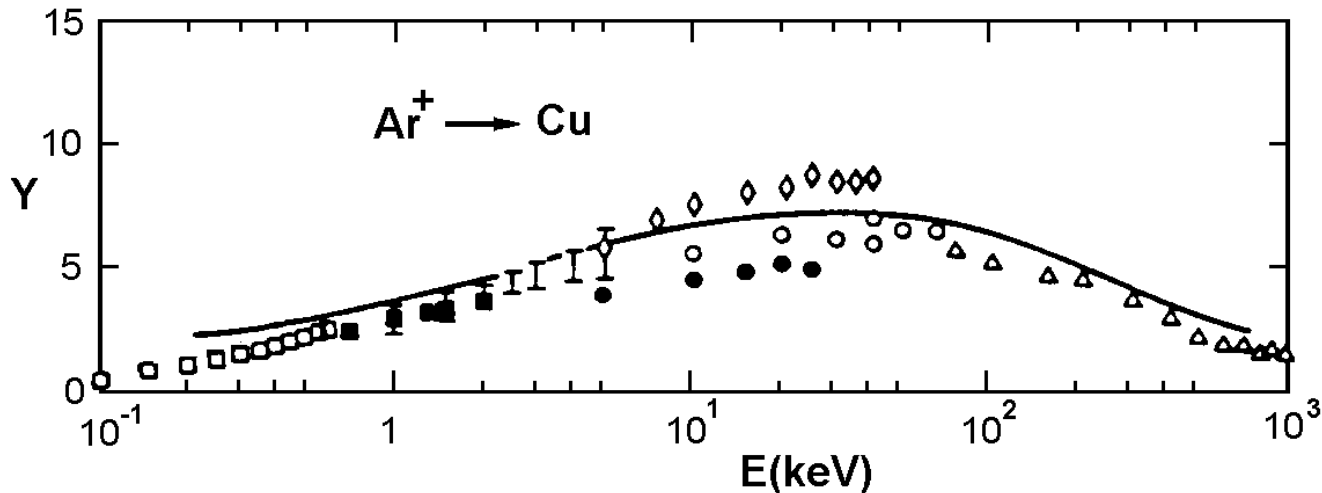
$$Y(E_0) = C \cdot \alpha(\Theta, M_1, M_2) \cdot S_n(E_0) / U_S$$

C ... konstanta [$4.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$]

α ... bezrozměrná funkce úhlu dopadu Θ a M_2/M_1

U_S ... povrchová vazebná energie [eV]

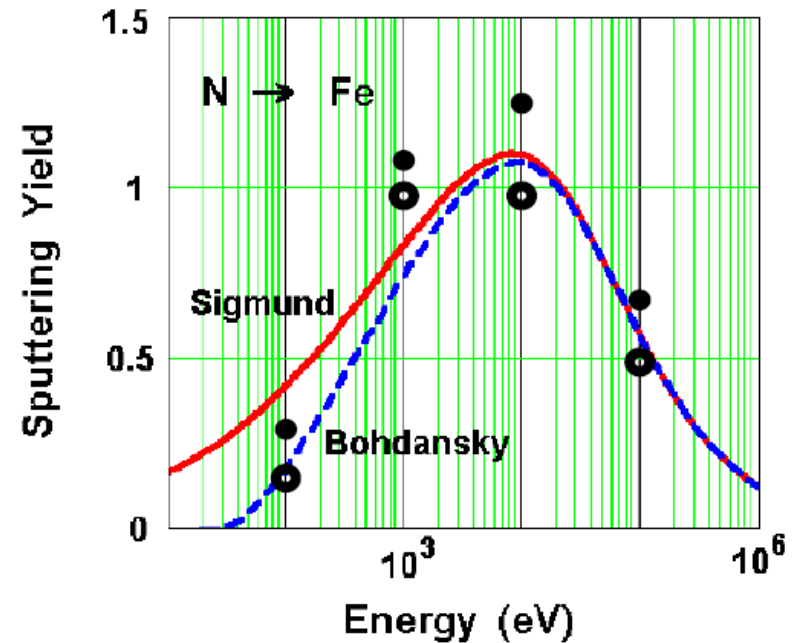
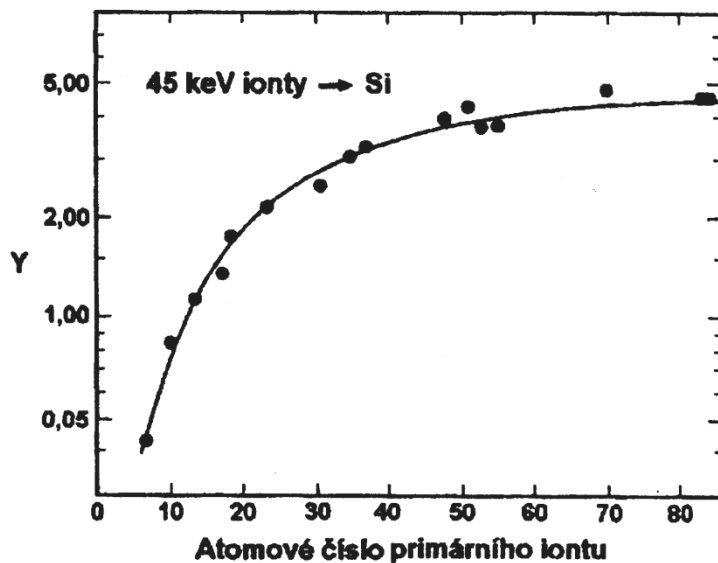
S_n ... jaderný brzdňný účinný průřez [$\text{eV} \cdot \text{cm}^2$] [P. Sigmund]



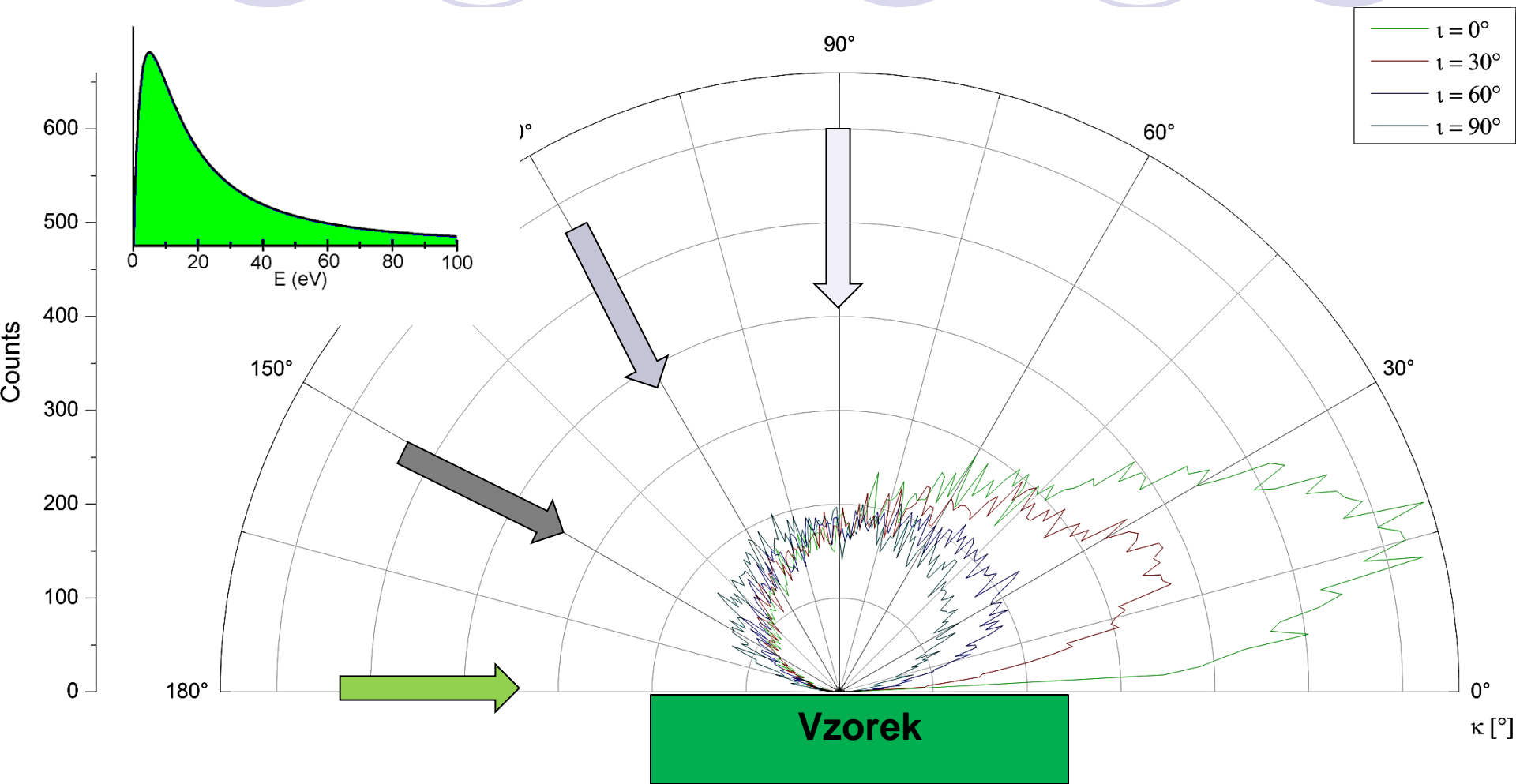
Interakce iontů s pevnou látkou

Odprašování

Odprašovací výtěžek – závislost na atomovém čísle iontu a jeho energii



Interakce iontů s pevnou látkou

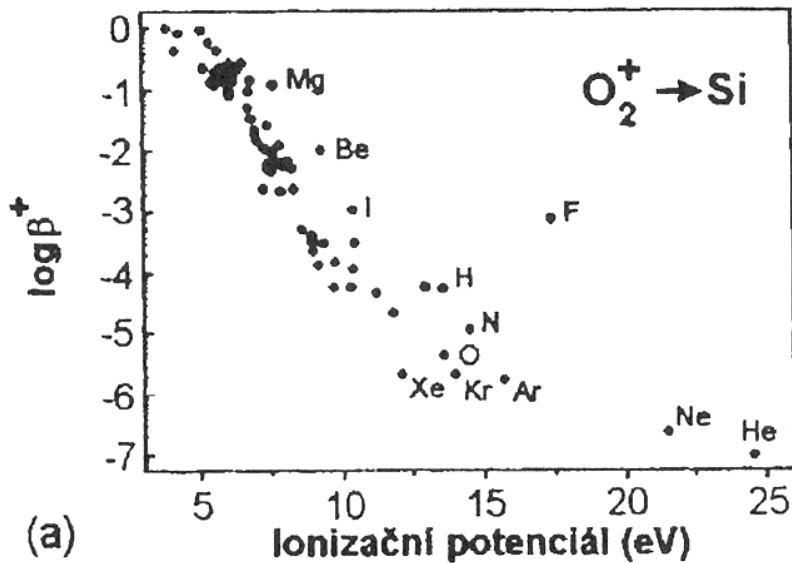


Odprašování – závislost na úhlu dopadu, rozdělení energií

Interakce iontů s pevnou látkou

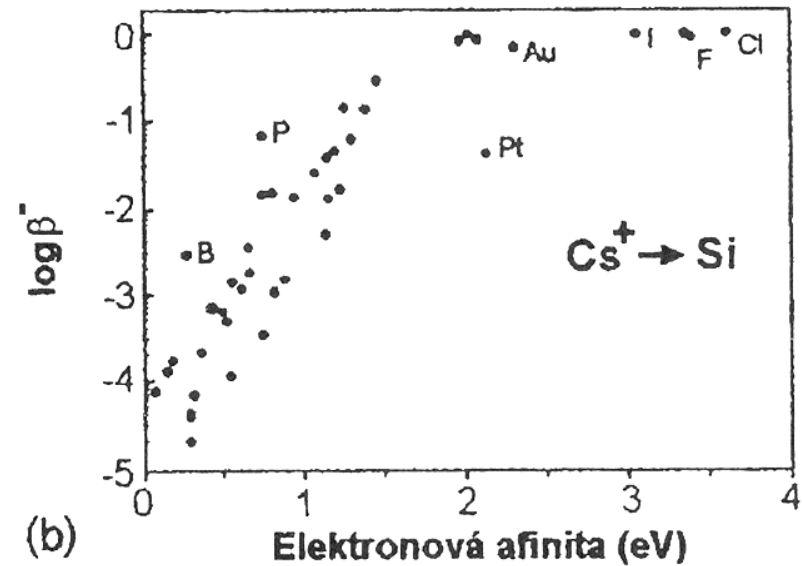
Odprašování

Stupeň ionizace β prvků v Si matrici



$$\beta^+ \propto e^{\frac{\phi - I}{C_1}}$$

O_2^+ zvyšuje ionizaci
 elektropozitivních prvků
 ϕ výstupní práce
 I ionizační potenciál

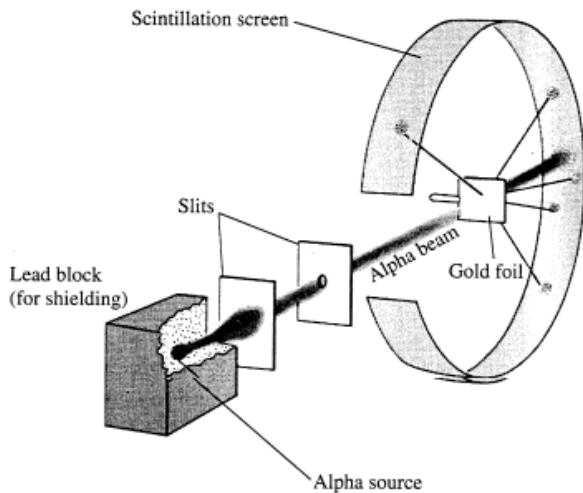


$$\beta^- \propto e^{\frac{A - \phi}{C_2}}$$

Cs^+ zvyšuje ionizaci
 elektronegativních prvků
 ϕ výstupní práce
 A elektronová afinita

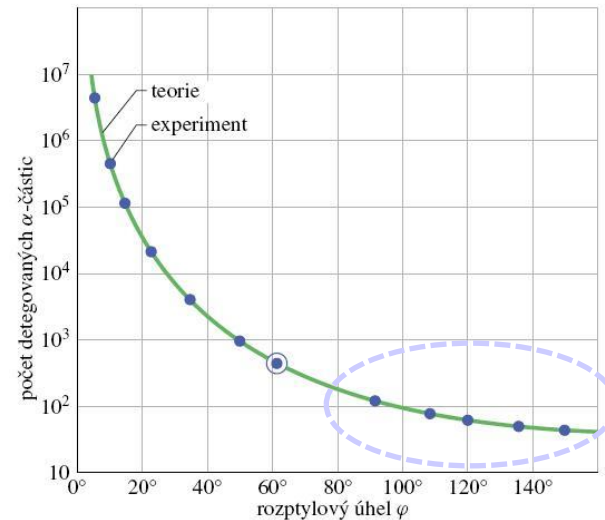
Interakce iontů s pevnou látkou

Ernest Rutherford: *The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Philosophical Magazine, Series 6, volume 21, (květen 1911), p. 669-688.

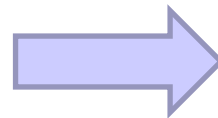


RBS: He^+ , 2MeV

Neočekávaný výsledek: některé částice rozptýleny v úhlech větších než 90°



Thomsonův model atomu



Rutherfordův model atomu

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

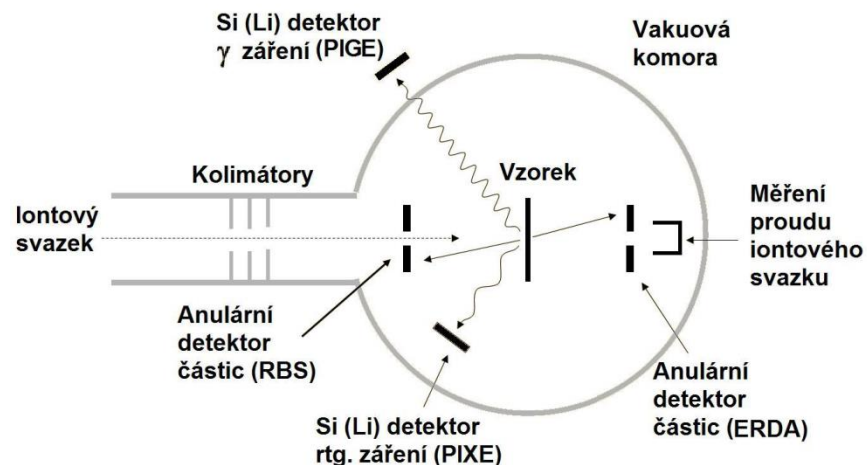
- amorfni i krystalické materiály
- tenké vrstvy, multivrstvy
- nedestruktivní metoda

- prvkové složení povrchové vrstvy
- koncentrace
- protony, částice alfa, ionty C – lehké ionty s vysokou energií

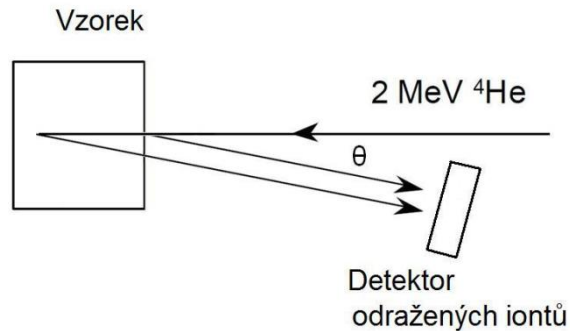
RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Prvky	Be-U
Standardní parametry	2 MeV ⁴ He+svazek, Si detektor, 10 min./vzorek
Přesnost	Stechiometrie: < 1% rel., Tloušťka: < 5%
Citlivost	Objem: 1 až 0.01% v závislosti na Z Povrch: 1 až 10 ⁻⁴ monovrstvy
Hlubkové rozlišení	1 až 10 nm
Poznámky	Dosažitelná hloubka cca 1 um Lehké prvky na těžkých vzorcích obtížně měřitelné

Schema jaderných metod



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry



- Dopadající částice M_1 , E_1
- Částice terče M_2
- Energie po srážce E_2
- Rozptylový úhel Θ

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right)^2$$

- Pružný rozptyl
- Coulombická interakce
- Rutherfordův diferenciální účinný průřez
- Kinematický faktor K

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \Theta/2}$$

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

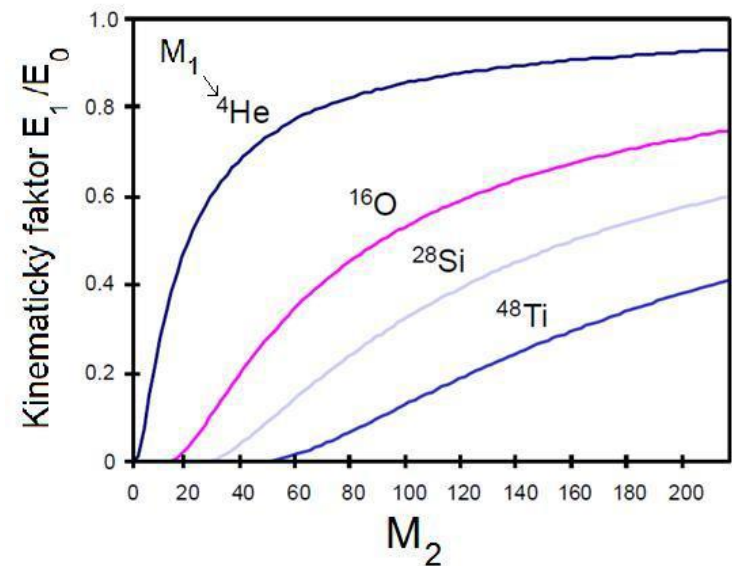
Počet rozptýlených iontů je dán vztahem:

$$Q_D = \sigma(\Theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_S$$

N_S plošná hustota terče

Ω prostorový úhel detektoru

Kinematický faktor binární srážky

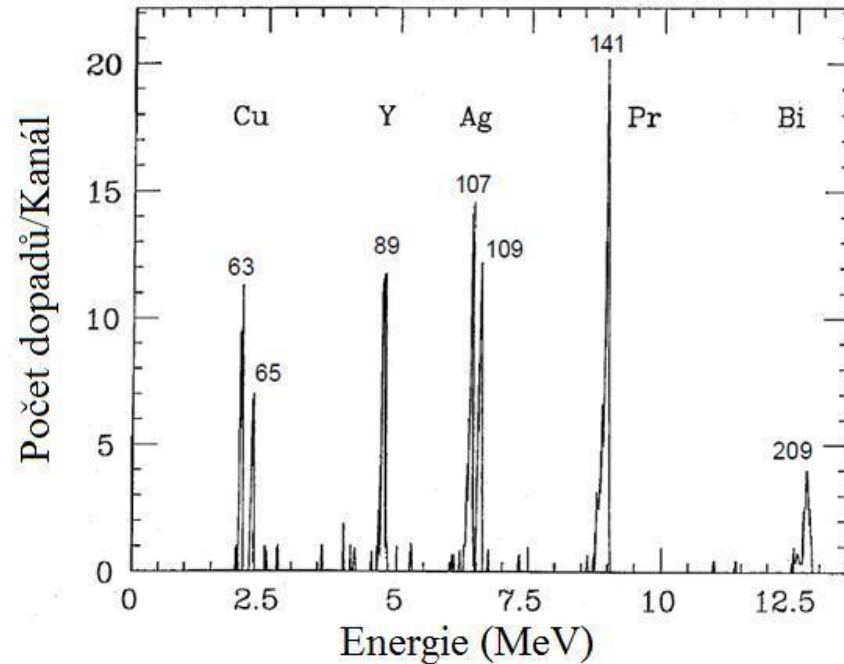


Metoda umožňuje hmotnostní identifikaci M_2

Problémem je rozlišení těžkých prvků pomocí lehkých primárních částic – viz později

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Spektrum naměřené na velmi tenké terči



kinematický faktor

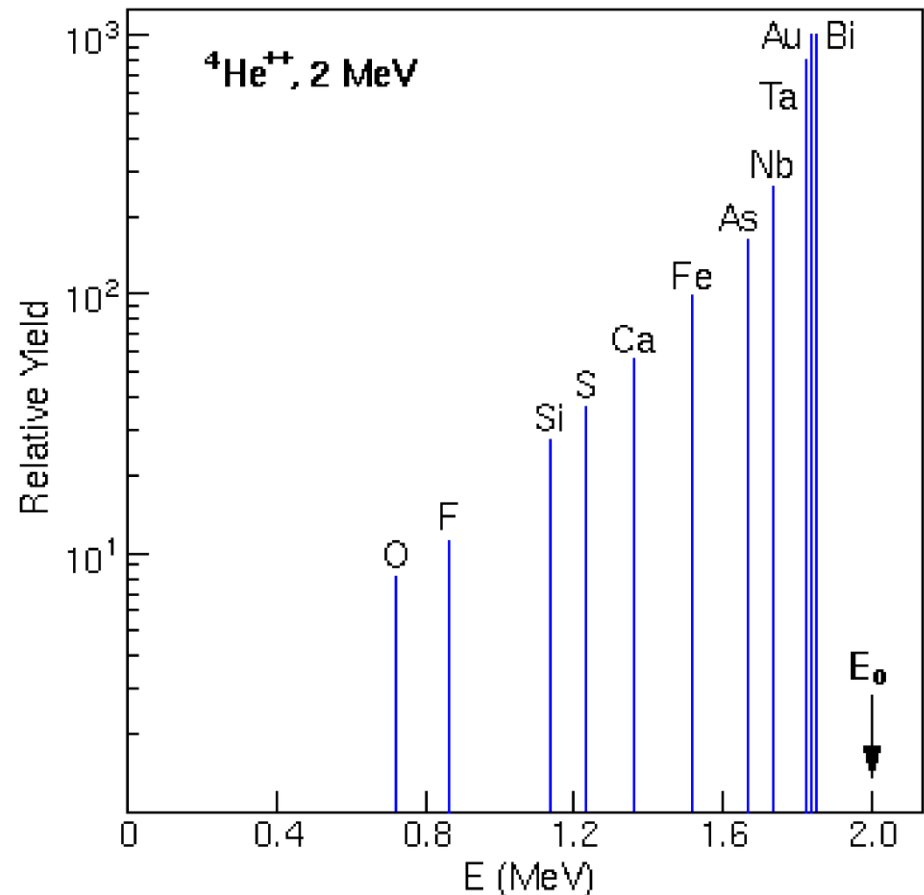


hmotnostní osa

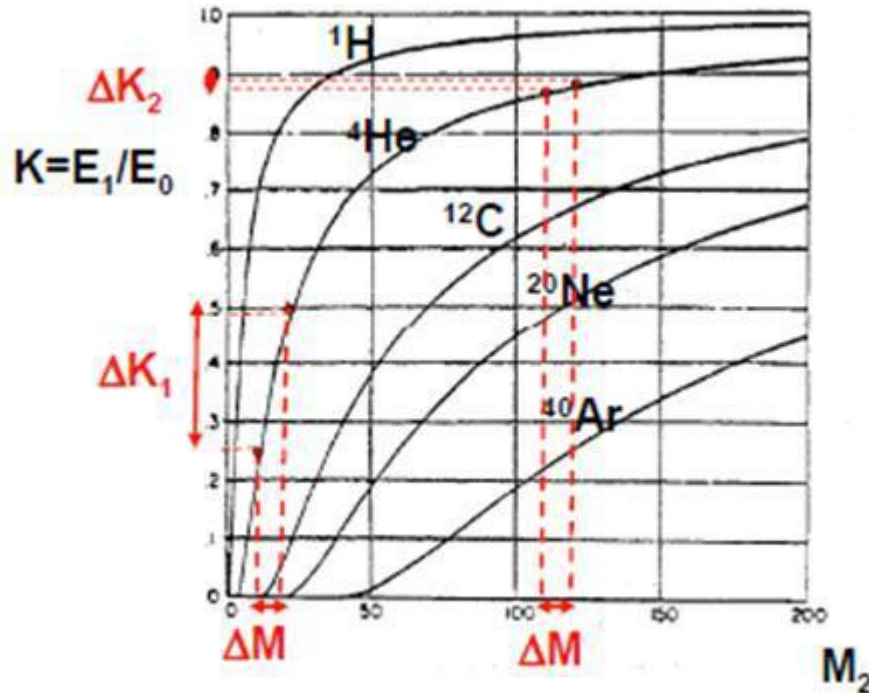
RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Účinný průřez pro Alfa částice

- metoda je 100x citlivější pro těžké prvky



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry



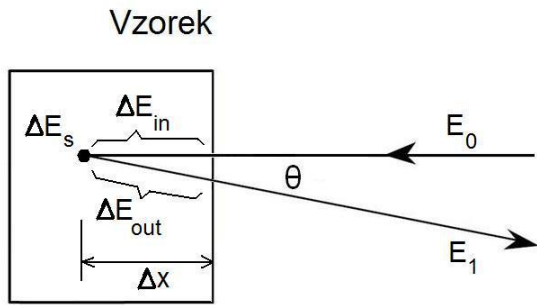
$$\Delta K = \Delta E_1 / E_0$$

$$\Delta K_1 \gg \Delta K_2$$

$$\Delta E_{1(1)} \gg \Delta E_{1(2)}$$

- Rozlišení pro lehké prvky je mnohem vyšší než pro těžké prvky.
- Rozlišení těžkých prvků je možné zvýšit použitím těžších primárních iontů.

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry



Ztráta do místa srážky

$$\Delta E_{in} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \cdot \Delta x$$

Změna energie při srážce

$$\Delta E_S = (1 - K)(E_0 - \Delta E_{in})$$

Ztráta energie při úniku z terče

$$\Delta E_{out} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \cdot \frac{\Delta x}{\cos \Theta}$$

Změřená energie

$$E_1(x) = K \cdot E_0 - S \cdot x$$

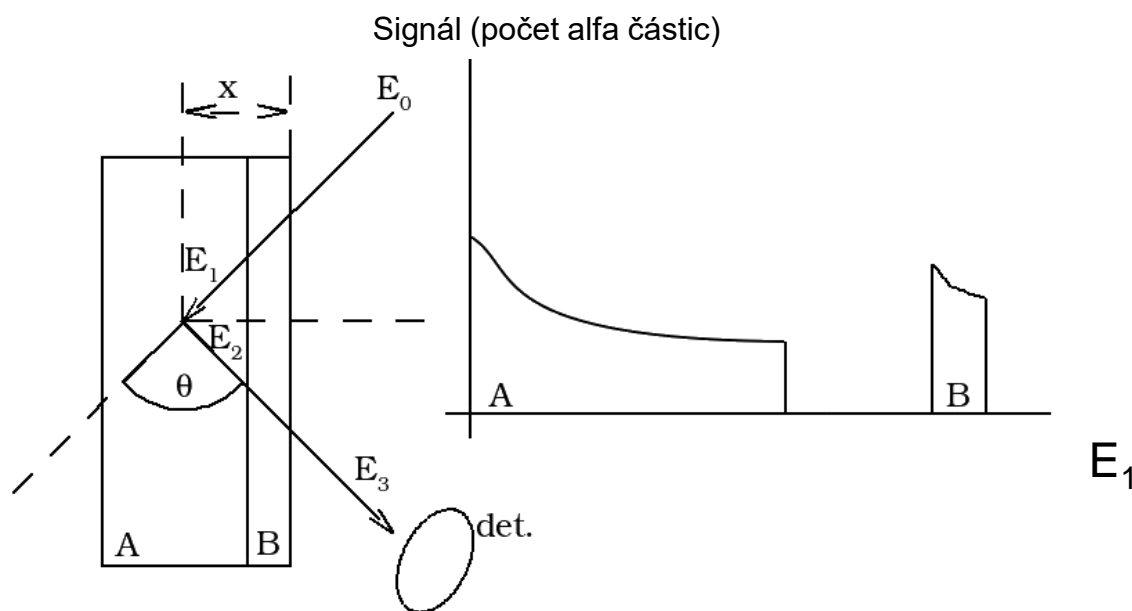
$$E_1 = E_0 - \Delta E_{in} - \Delta E_S - \Delta E_{out}$$

$$\approx KE_0 - \underbrace{\left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \cdot K + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \cdot \frac{1}{\cos \Theta} \right]}_S \cdot x$$

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Analýza vrstevnatých terčů

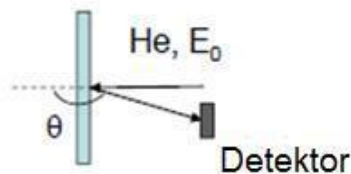
Vrstva složená z atomů typu A a vrstva typu B



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

Kvalitativní interpretace

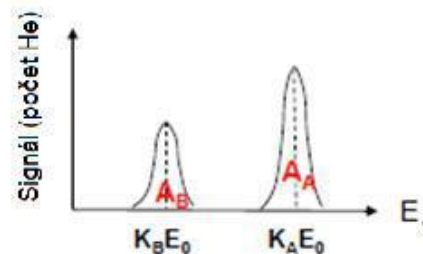
Velmi tenká vrstva (několik atomárních rovin)



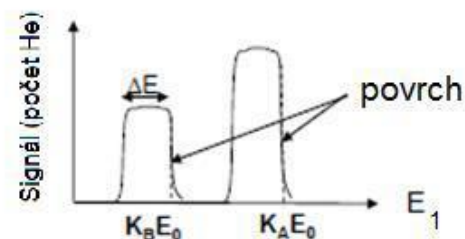
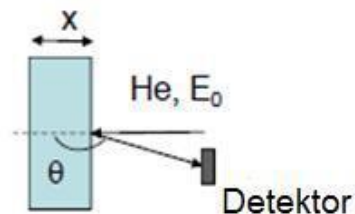
2 prvky A a B, oba o koncentraci 50%

$$\begin{aligned} M_A > M_B &\rightarrow K_A > K_B &\rightarrow E_{1A} > E_{1B} \\ Z_A > Z_B &\rightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A > \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B &\rightarrow A_A > A_B \end{aligned}$$

A ... plocha píku



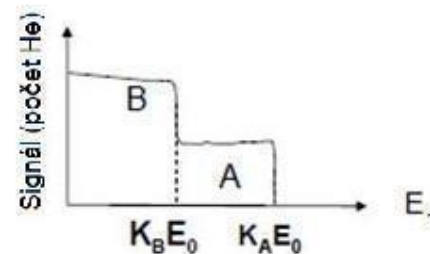
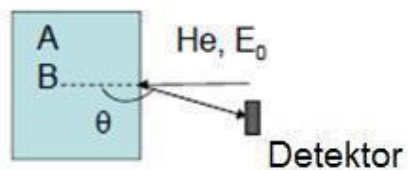
Tenká vrstva (několik stovek až tisíců atomárních rovin)



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

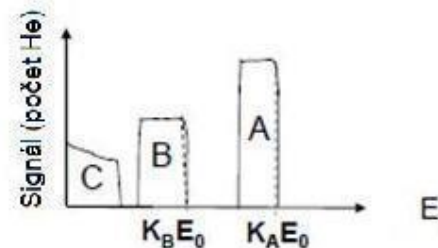
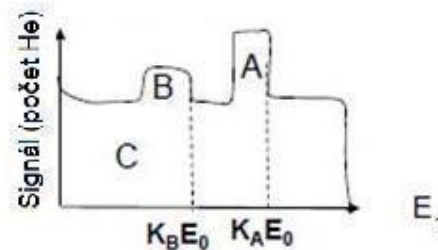
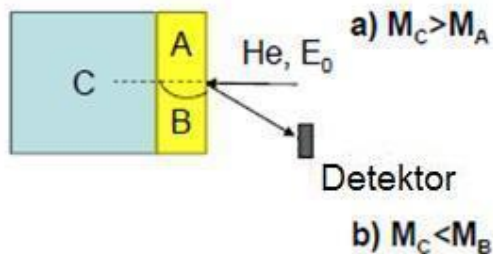
Kvalitativní interpretace

Tlustá vrstva



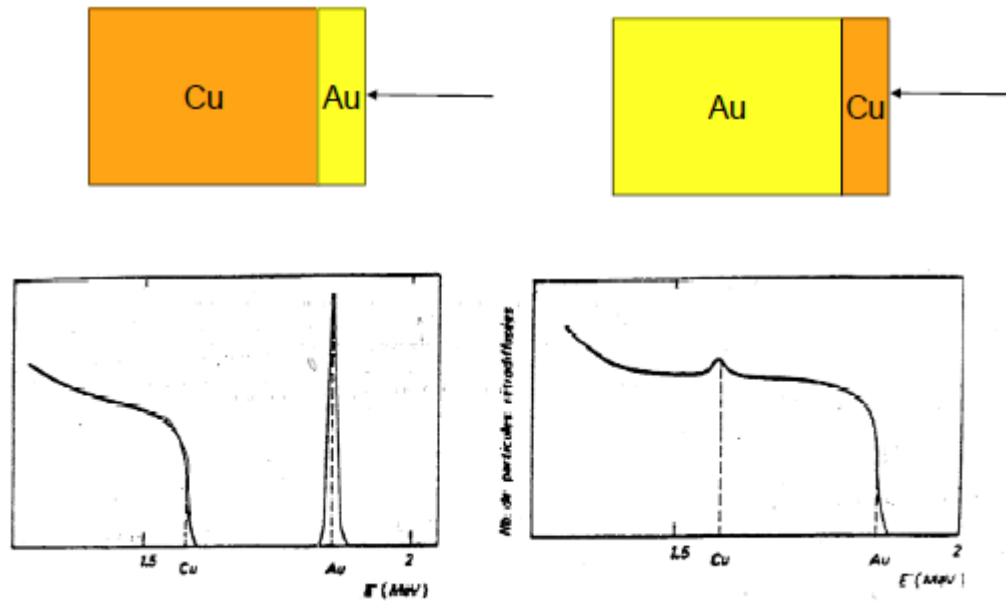
$$M_A > M_B$$

Tenká vrstva na tlustém vzorku



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

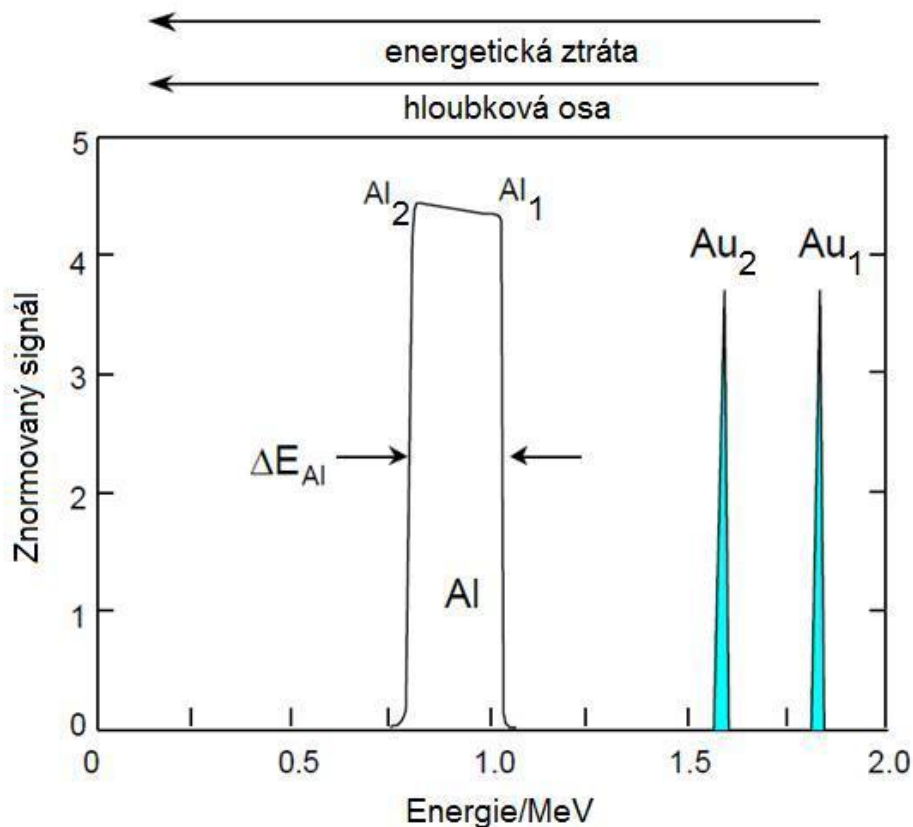
Příklad: vrstva na podložce



Vhodnější je analyzovat vrstvu těžkých prvků na podložce z lehkých prvků

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

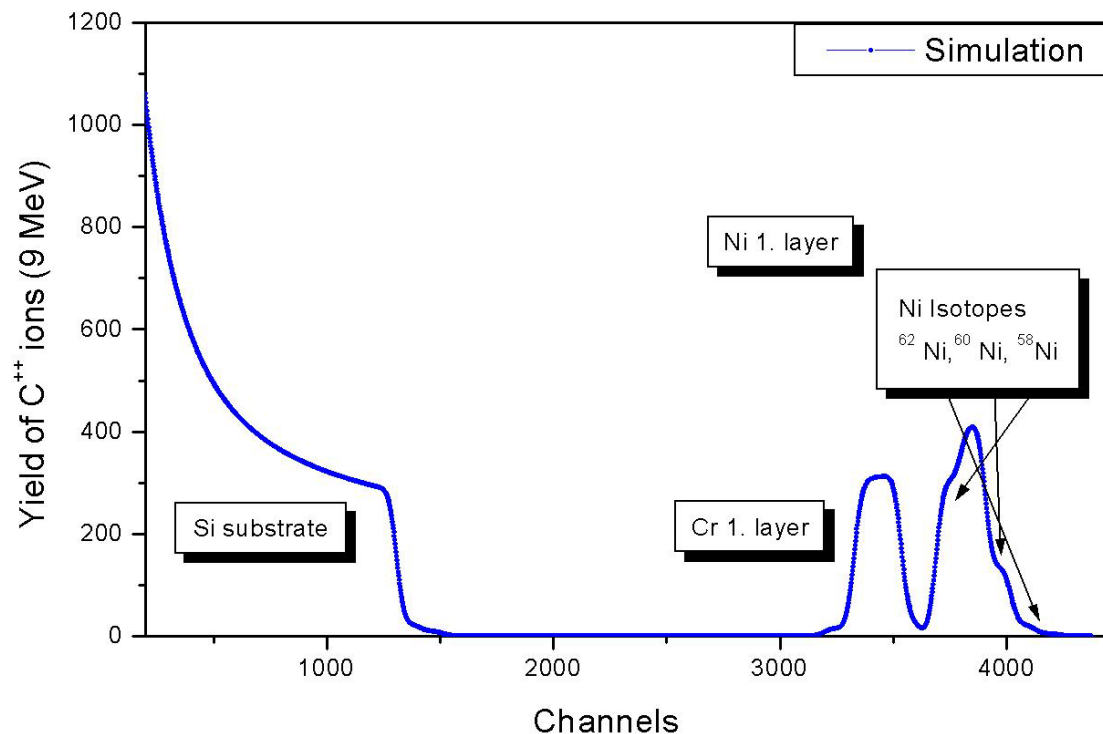
Příklad: struktura Au / Al / Au



RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

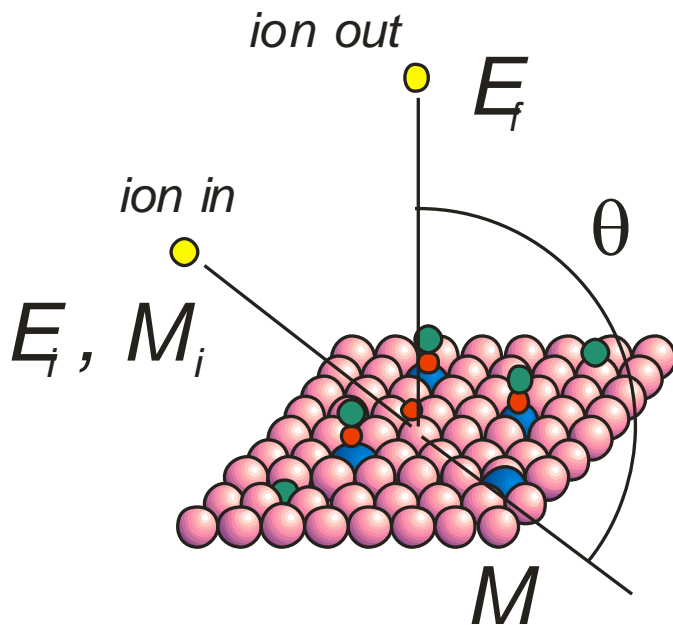
Příklad: vrstva Cr/Ni na Si

Srovnání naměřených dat se simulací – určení koncentračních profilů ve vzorku



Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

$$\frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{(M^2 - M_i^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_i \cos \theta}{M + M_i} \right)^2$$

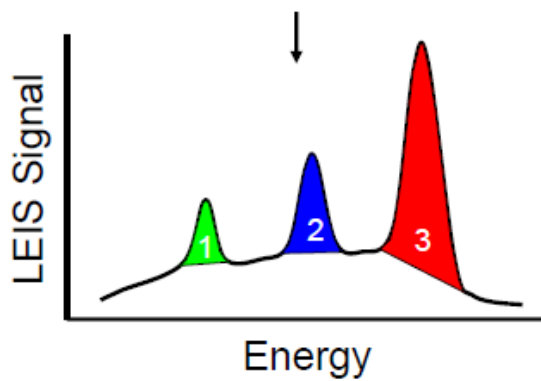
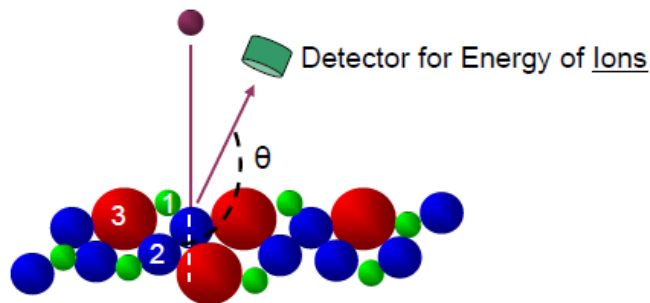


E_i
 E_f
 M_i
 M
 q

energie dopadajících iontů
energie rozptýlených iontů
hmotnost dopadajících iontů
hmotnost rozptýlených iontů
úhel rozptylu

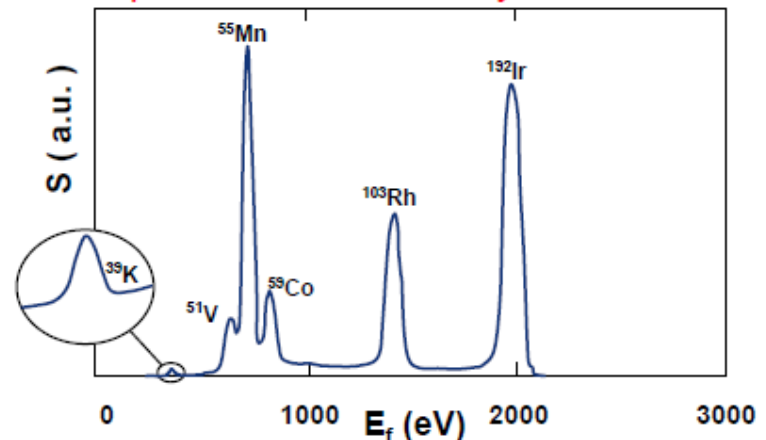
Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

Parametry metody

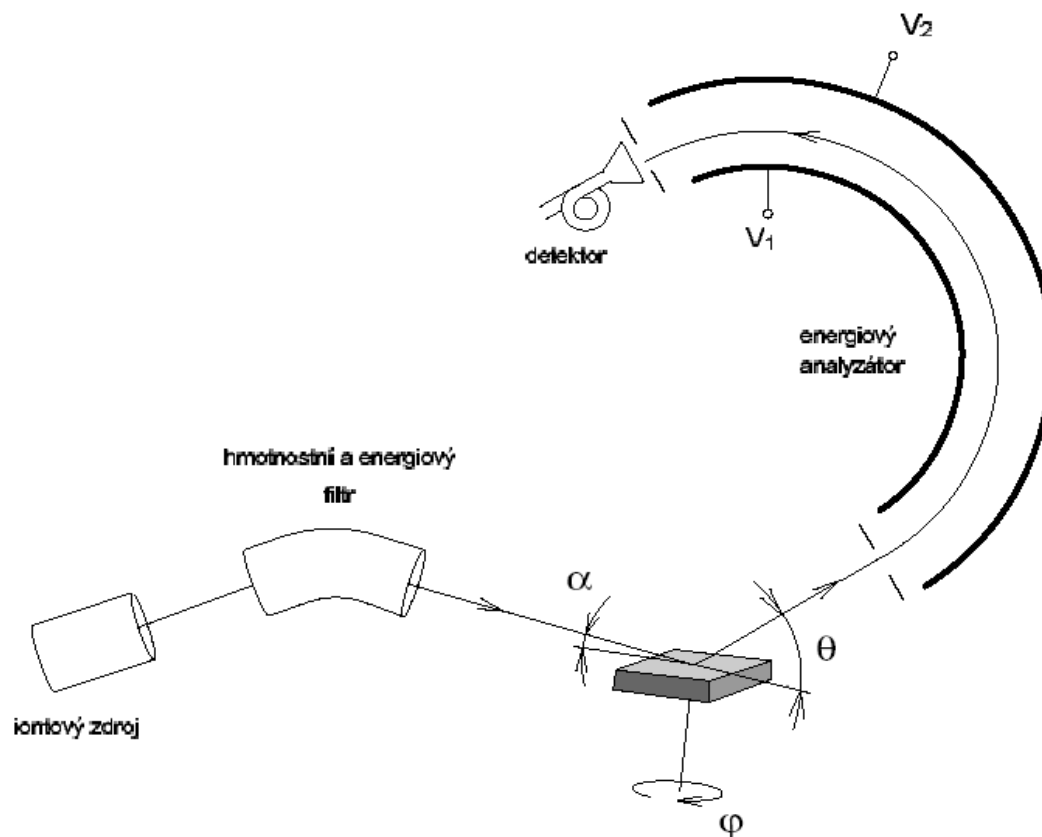


Prvky	Li – U
Standardní parametry	2 KeV svazek He+, Ne+, Ar+, Kr+, Na+, Li+
Přesnost	Stechiometrie: < 5% rel. Používá se pro analýzu prvků na povrchu
Citlivost	10 ppm až 1% v závislosti na Z
Hloubkové rozlišení	~1 monovrstva
Poznámky	Informační hloubka 1 monovrstva (~ 0.2 nm) – 10 nm Jednoduchá kvantifikace Poskytuje strukturální informace v reálném prostoru Není ovlivněna maticovými efekty

Example: 3 keV Ne → alloy



Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

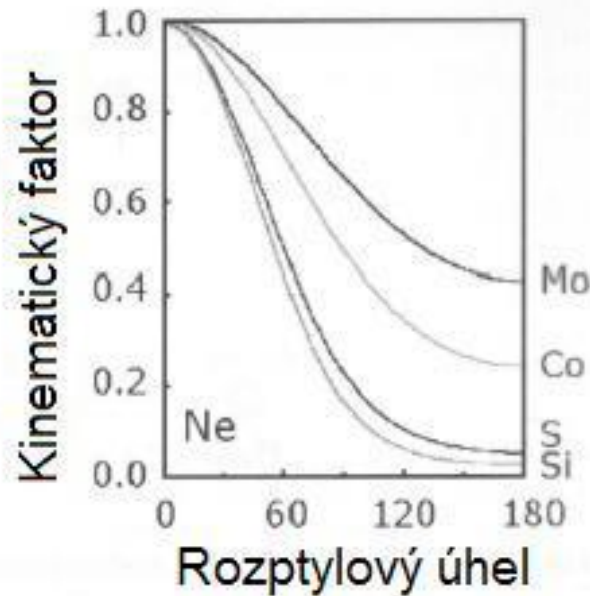
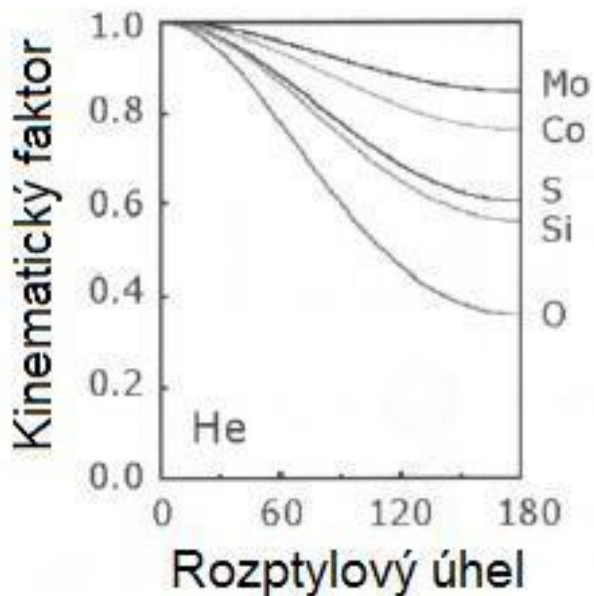


Princip metody – použití HMA

Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

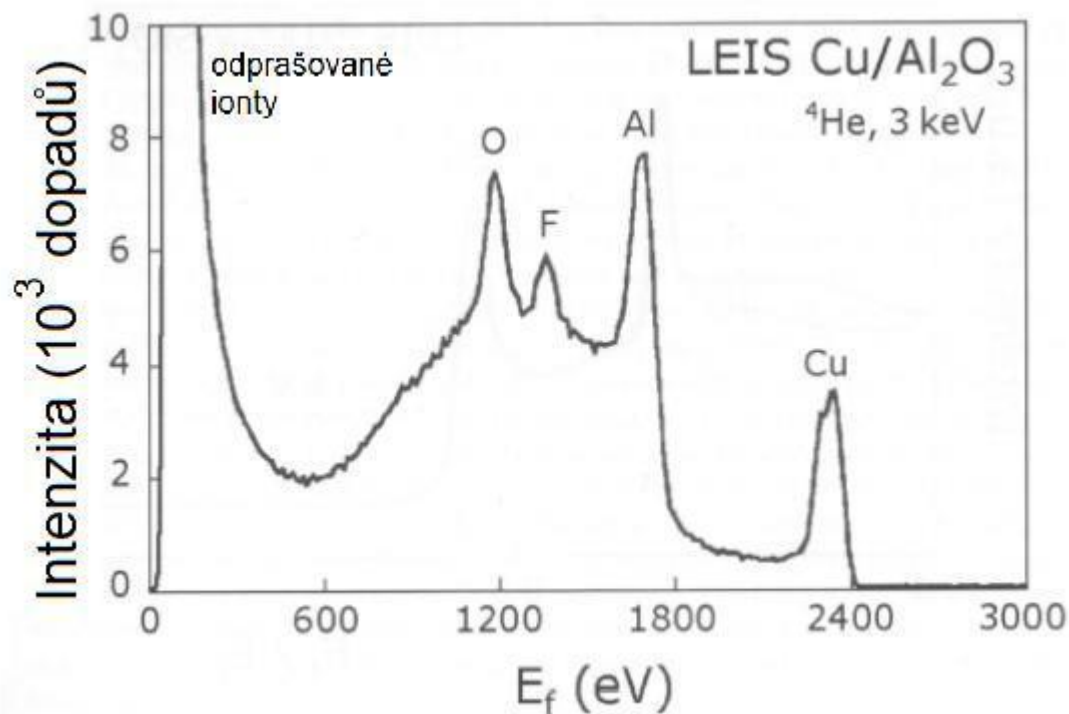
Hmotnostní analýza

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right)^2$$

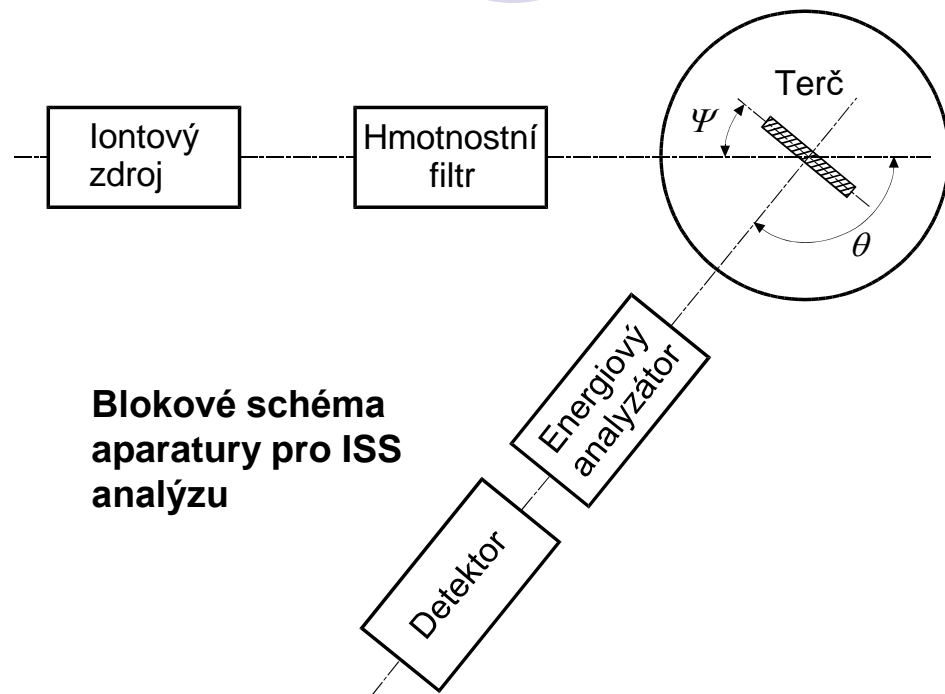
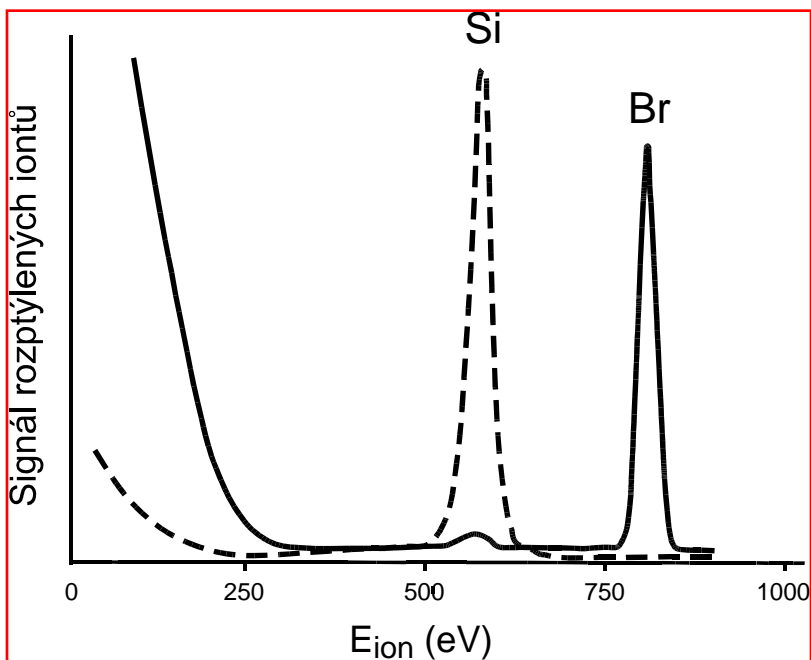


Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

Příklad LEIS spektra

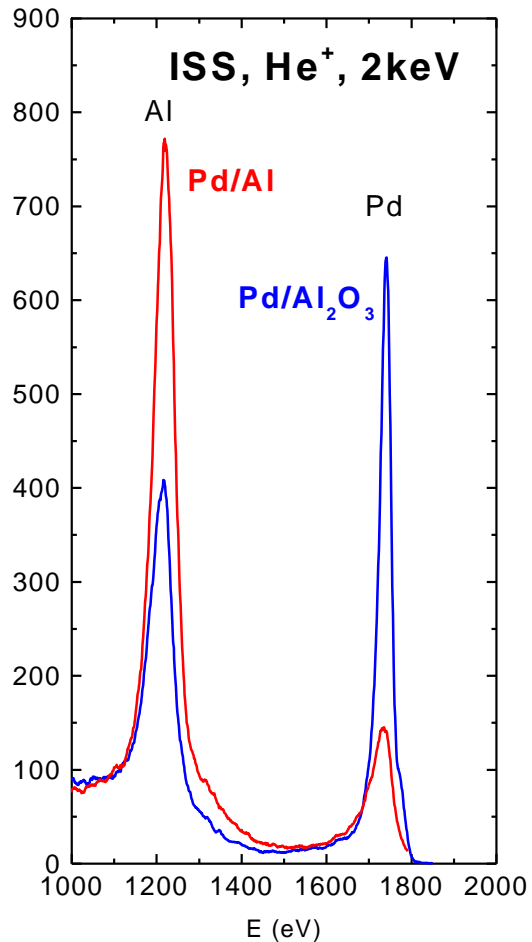


Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)



Demonstrace citlivosti ISS vůči povrchům. Přerušovaná čára odpovídá spektru čistého povrchu Si (111) získaného ionty He^+ o energii 1 keV rozptýlených pod úhlem 142° , plná čára pak spektru získaného těmito ionty od povrchu Si (100) pokrytého jednou monovrstvou atomů Br. Ve spektru vyznačeném plnou čarou zcela vymizel pík od substrátu Si (100), neboť ionty nepronikají přes atomy Br k níže ležícím atomům Si.

Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)



Tenká vrstva Pd (1 ML)
připravená na podložku Al /
 α -Al₂O₃

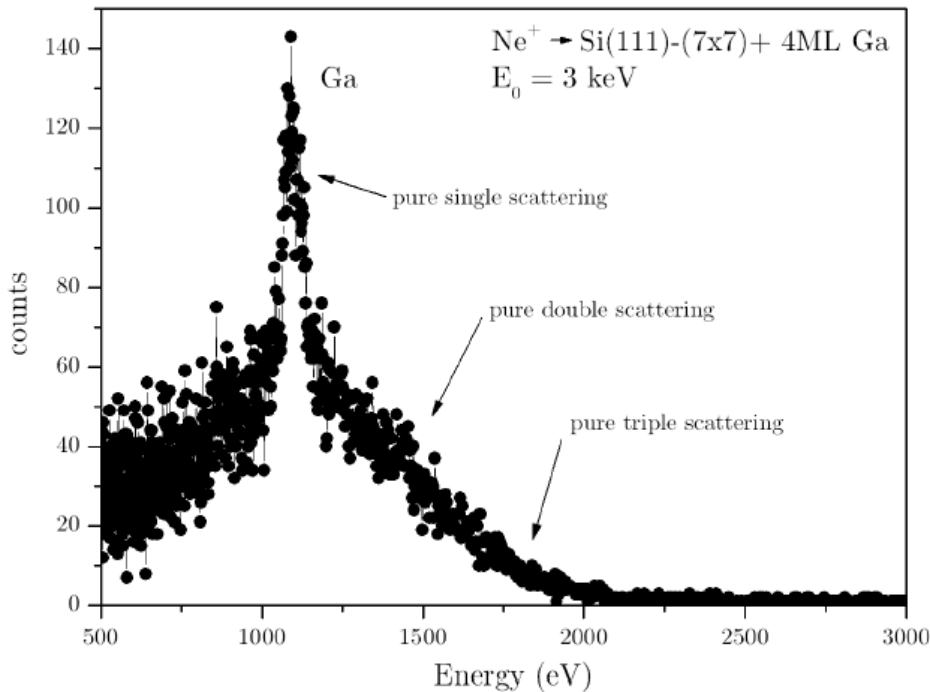
Nižší pokrytí povrchu Al vrstvou Pd
po ohřevu – difúze do
podpovrchových vrstev a tvorba
binární slitiny Pd-Al.

Spektroskopie rozptýlených iontů (TOF – LEIS)

Měření doby letu odražených částic

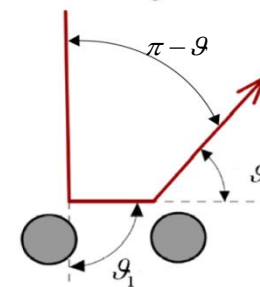


He neutrály a ionty

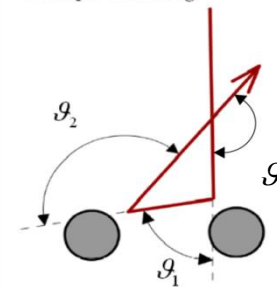


detektor

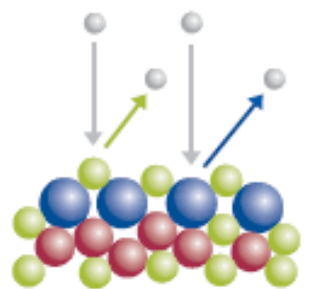
Plural scattering:



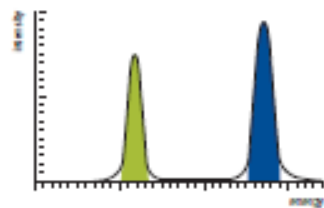
Multiple scattering:



Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)



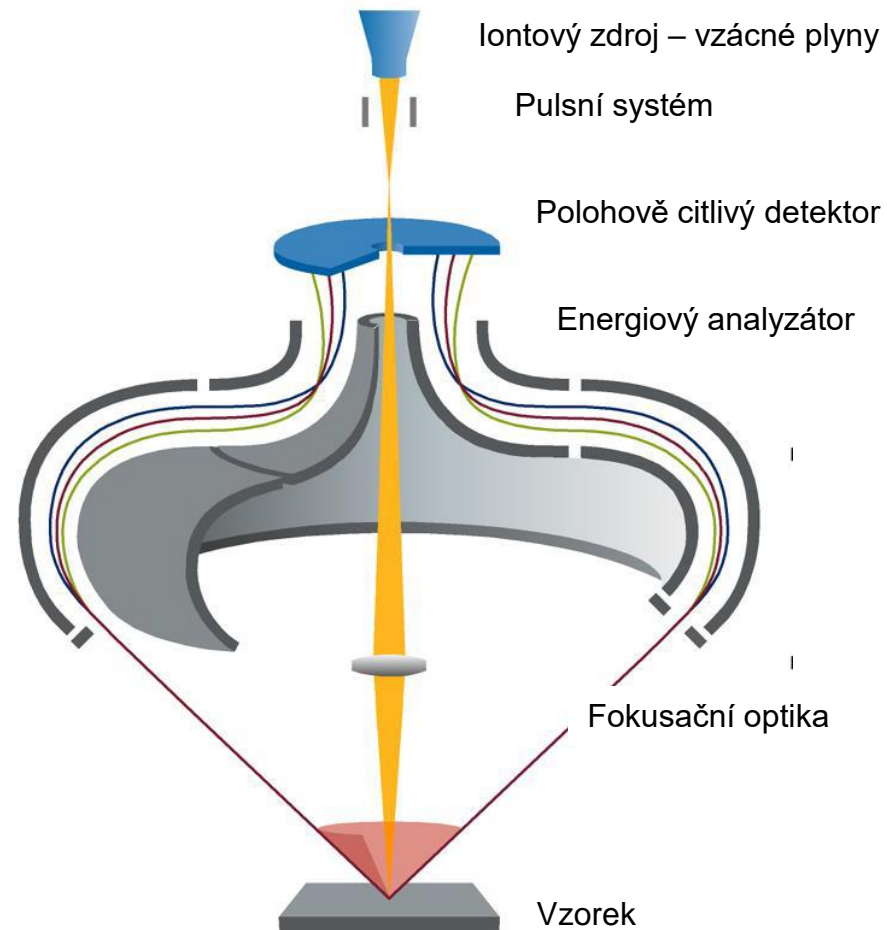
Scattering of noble gas ions by surface atoms



Energy spectrum of the scattered ions corresponding to the masses of the surface atoms

- Velký akceptační úhel
- Paralelní detekce (energiová)
- Statický LEIS (nízké dávky)
- TOF – eliminace SIMS iontů

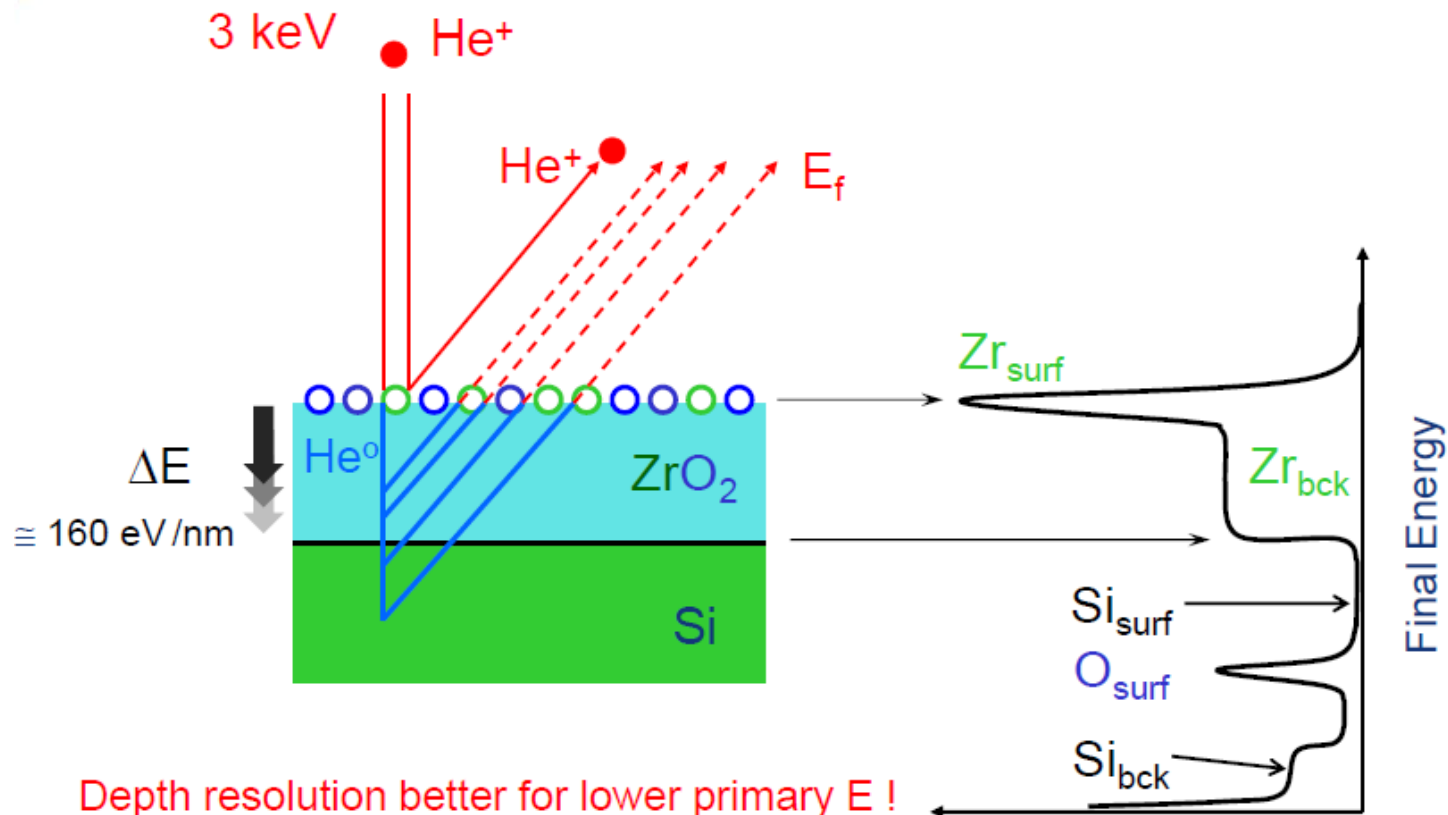
3000x vyšší citlivost než konvenční
LEIS přístroj



[LEIS - H. Brongersma]

Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

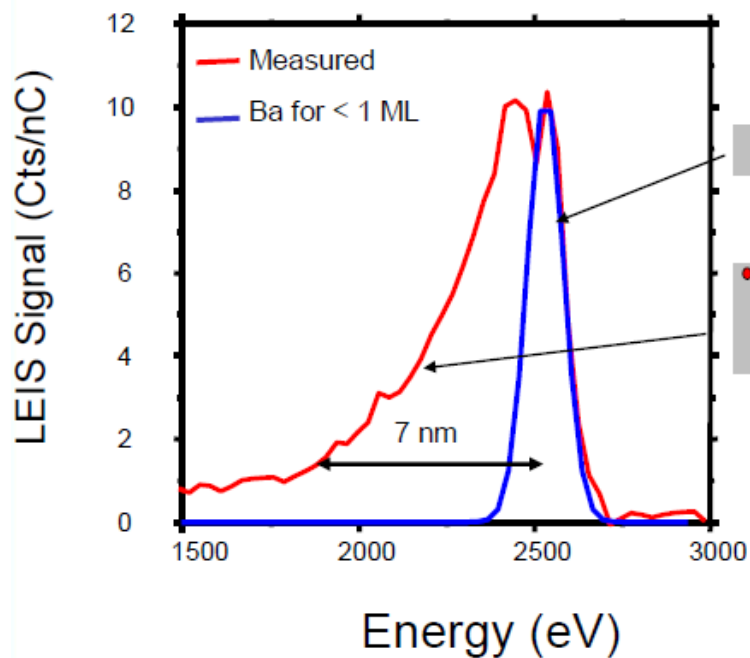
Nedestruktivní hloubková informace



Depth resolution better for lower primary E !

Spektroskopie rozptýlených iontů (ISS – LEIS)

Nedestruktivní hloubková informace



Modrá křivka – submonovrstva Ba
Červená křivka – Ba na PPV
(poly phenylen vinylen)

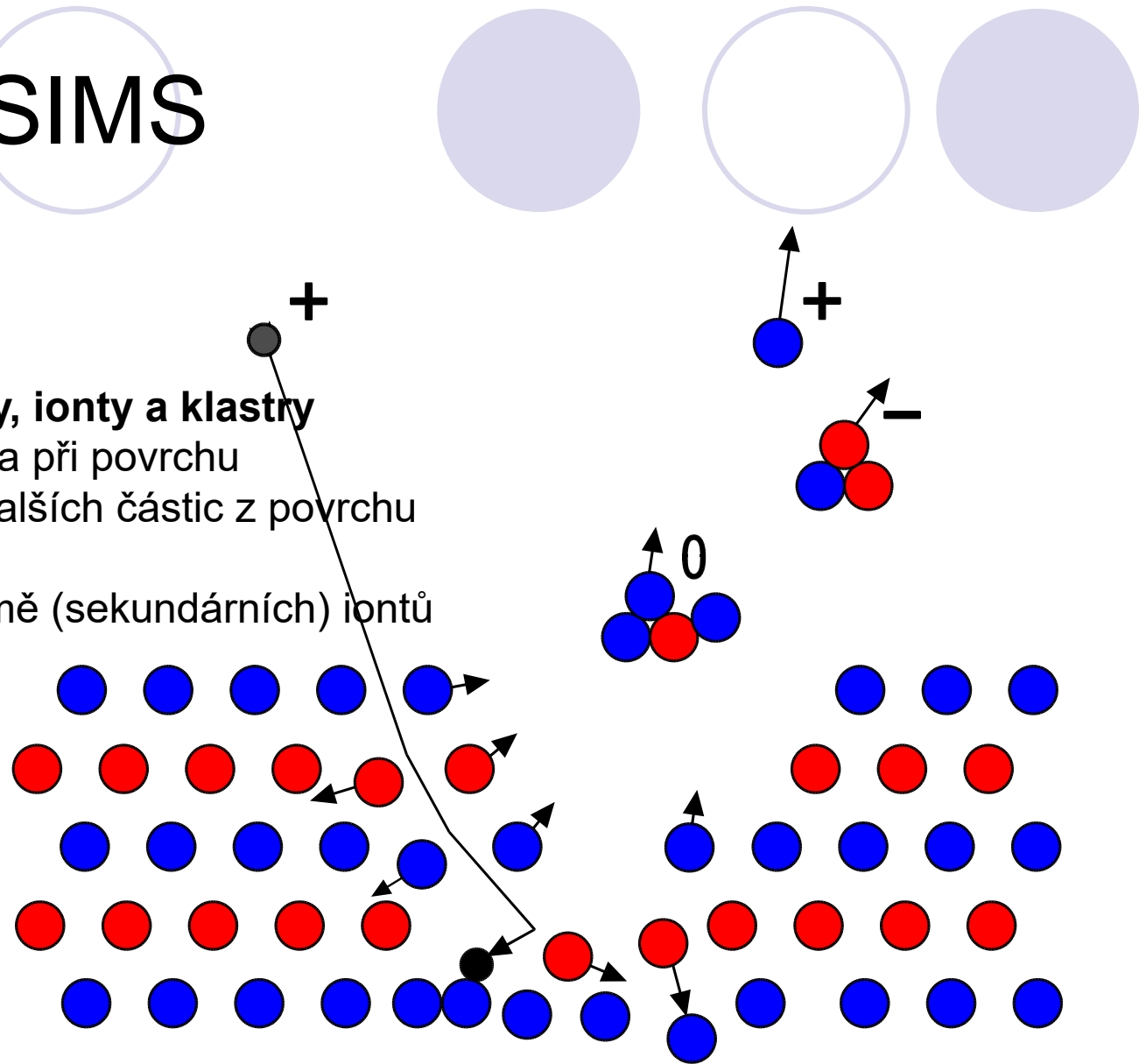
Tvar křivky odpovídá
hloubkovému rozdělení

Kov – polymer interface
Depozice Ba na povrch PPV
Difúze Ba do podložky

Metoda SIMS

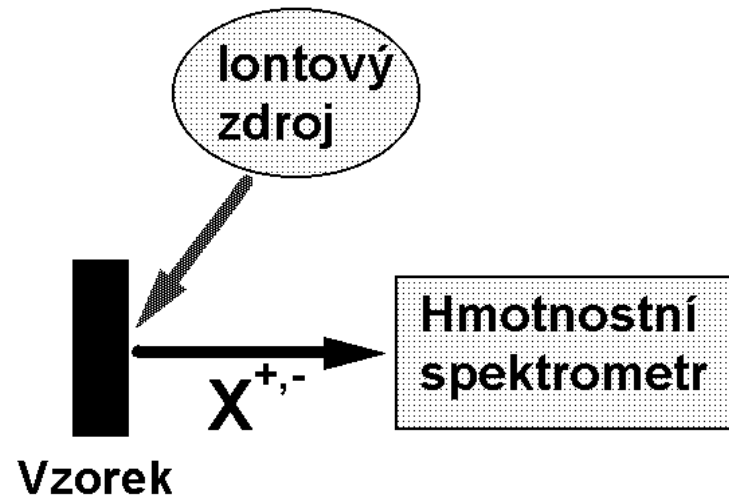
Odprášené atomy, ionty a klastry

- srážková kaskáda při povrchu
- emise atomů a dalších částic z povrchu vzorku
- malá část ve formě (sekundárních) iontů



Metoda SIMS

- Secondary Ion Mass Spectroscopy
- Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů

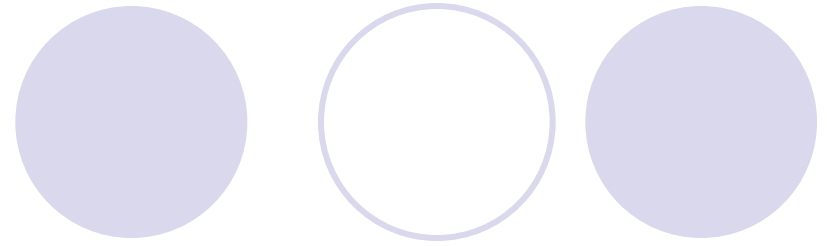


Sekundární ionty

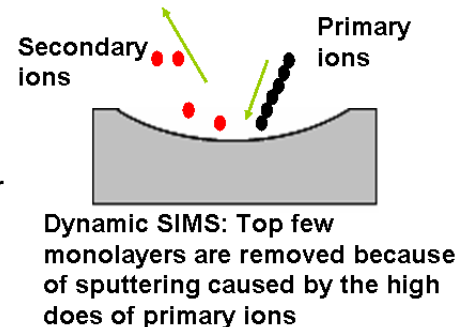
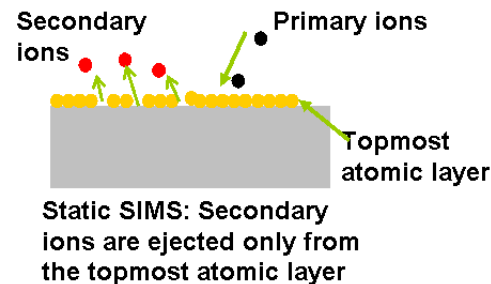
- separovány v hmotnostním filtru na základě poměru hmotnosti a náboje
- charakterizují chemické složení povrchu jsou



Metoda SIMS



- Statický SIMS - SSIMS
 - Dávka primárních iontů $<10^{12} \text{ cm}^{-2}$
 - Každý iont dopadne na nepoškozené místo
 - Desorpce molekul z povrchu
 - Informace o molekulárním složení povrchu
- Dynamický SIMS -DSIMS
 - Dávka primárních iontů $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$
 - Každý iont dopadne na fyzikálně i chemicky změněný povrch
 - Informace o prvkovém a izotopickém složení



Metoda SIMS

Experimentální vybavení –

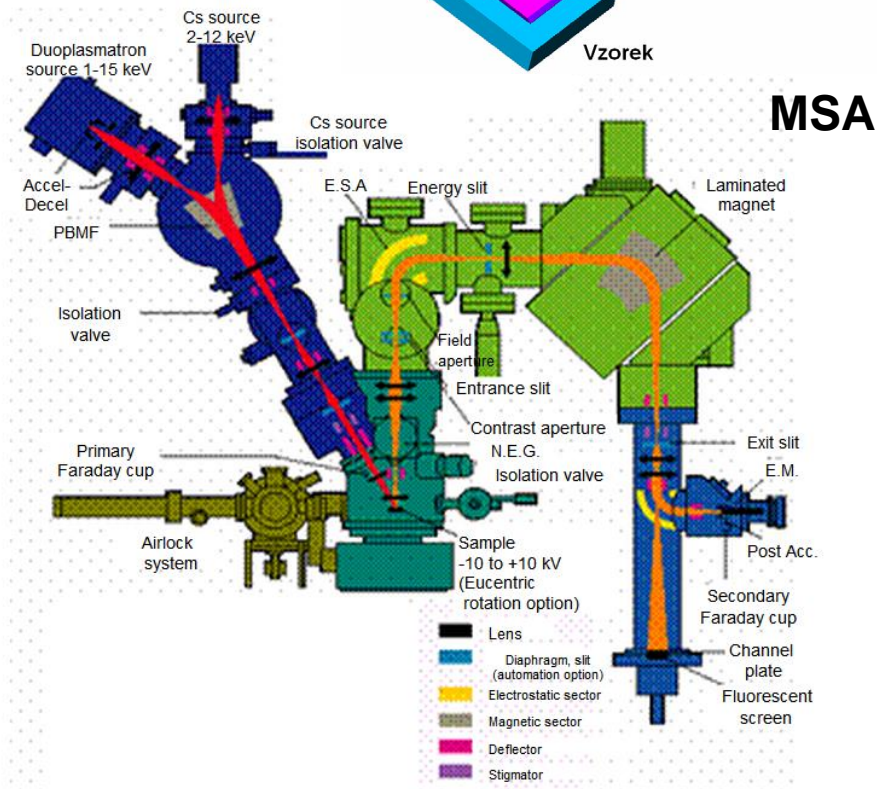
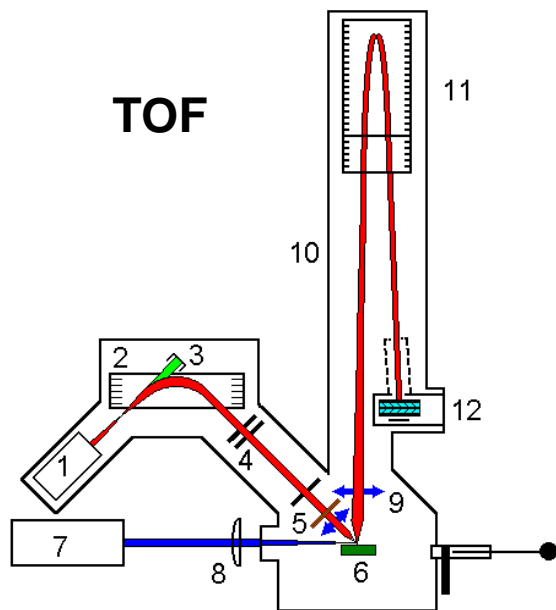
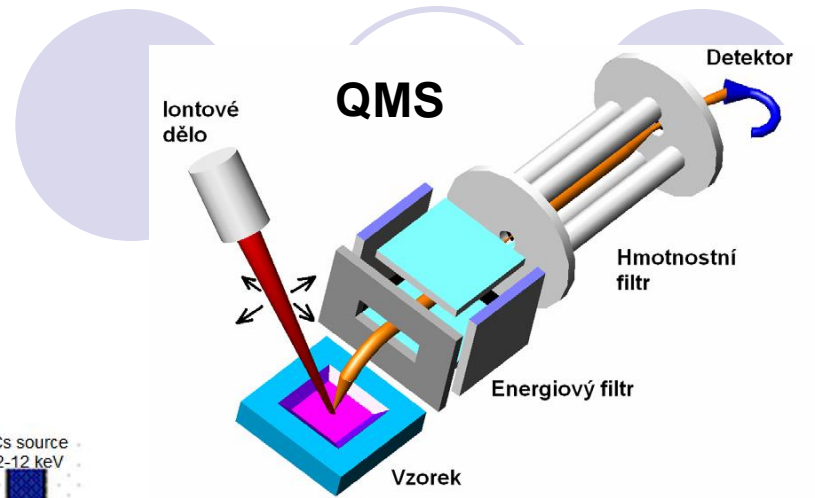
- Zdroj primárních iontů (Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O_2^+)
- Držák vzorků, manipulátor
- Iontová optika pro extrakci sekundárních iontů
- Energetický filtr
- Hmotnostní analyzátor
- Detektor
- Vakuová komora

Hmotnostní analyzátor

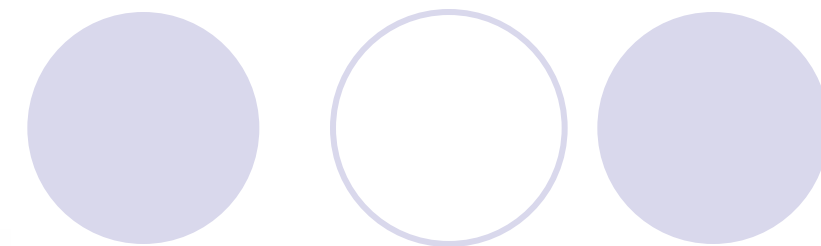
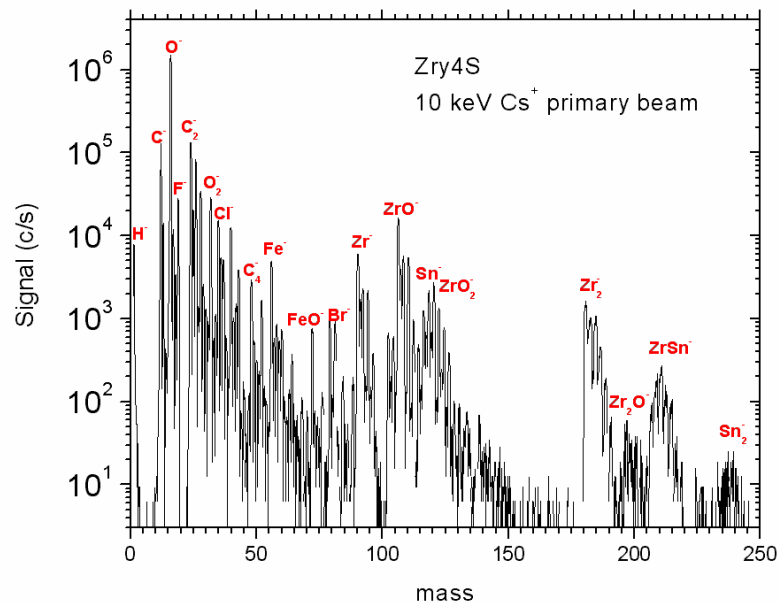
	Quadrupole	Time of Flight	Magnetic Sector
Mass resolution $m/\Delta m$	<600	>20,000	<20,000
Mass range	Up to 1000 amu	Thousands of amu	1-280 amu (typical)
Type of analysis	Static & Dynamic	Static (also shallow implant profiles)	Dynamic & Static
Data sequence	Sequential	Burst	Sequential
Cost	Least expensive	Medium cost	Most expensive



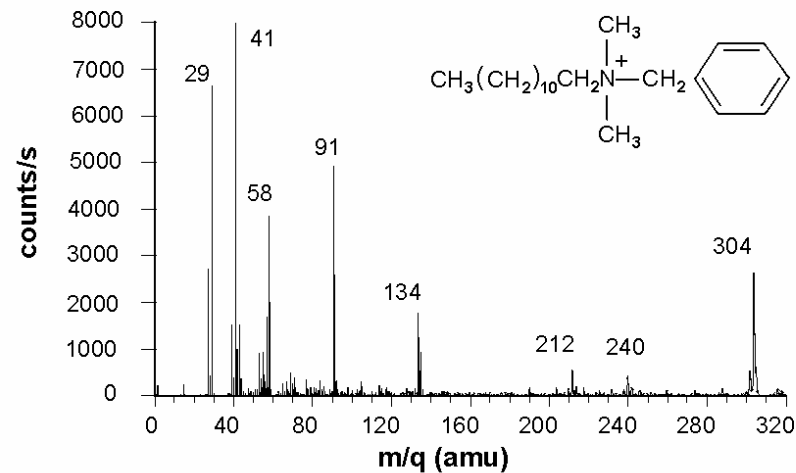
Metoda SIMS



Metoda SIMS



Benzalkonium



Hmotnostní spektrum

- separace podle m/q
- izotopy, klastry
- interference na různých hmotách



Metoda SIMS

● Výstupy metody SIMS

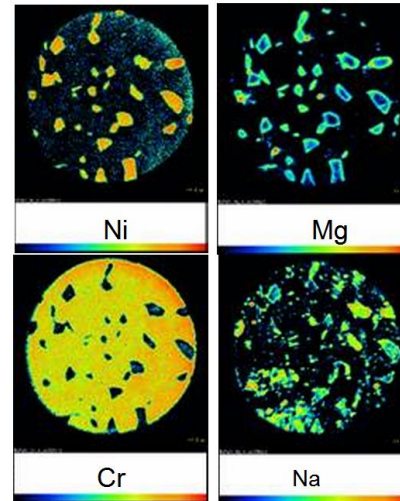
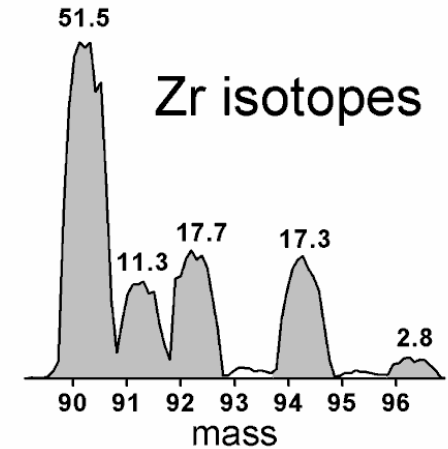
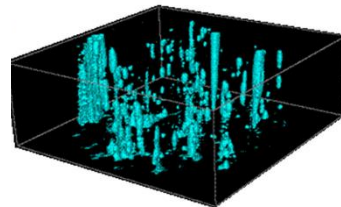
- hmotnostní spektrum
- hloubkový profil
- izotopové složení
- 2D povrchové složení
- 3D SIMS

Scanned Primary Ion Beam

Secondary Ions:
x, y, z, mass

TIVE ANODE ENCODER ACCESSORY

Successive Ion Images



RESISTIVE ANODE ENCODER ACCESSORY

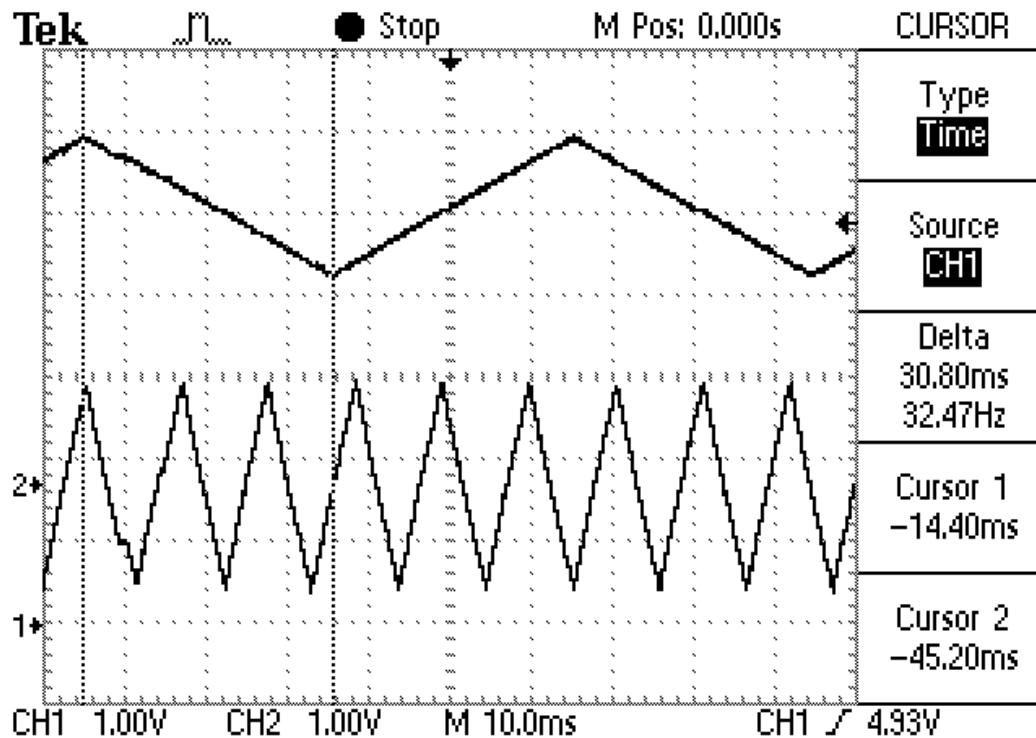
NiFeCr Stainless Steel images

150µm diameter,
O₂⁺Primary ions, impact energy 5keV Acquisition Time: 60s for trace elements
Elements analysed: Ni, Al, Mg, Cr, K, Na

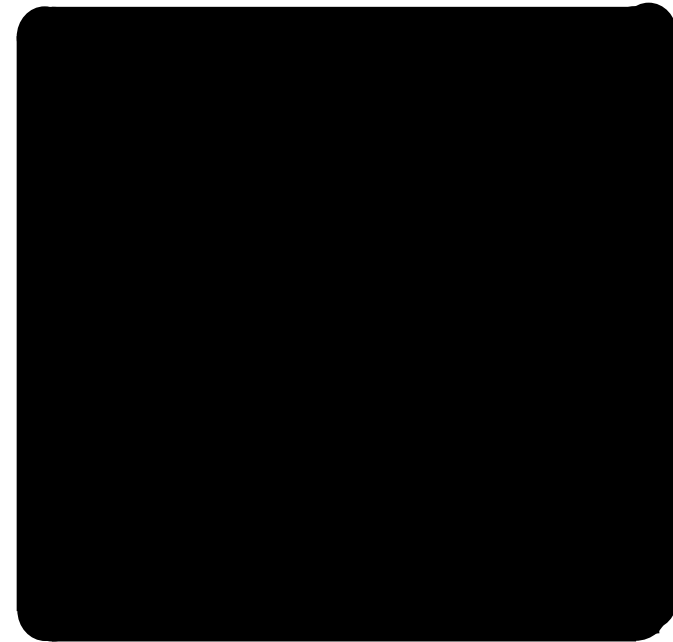


Metoda SIMS

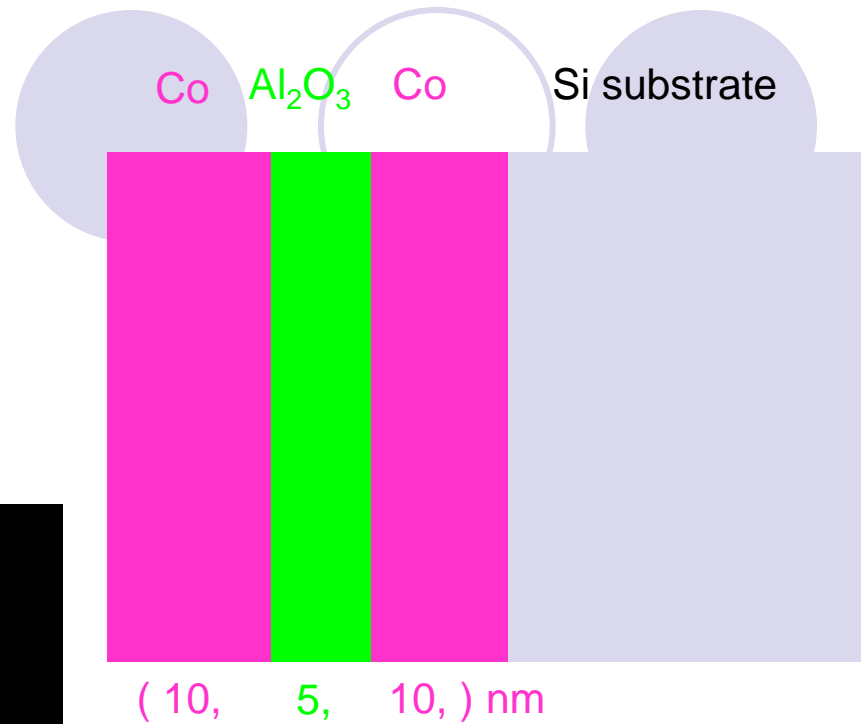
Signál generovaný počítačem



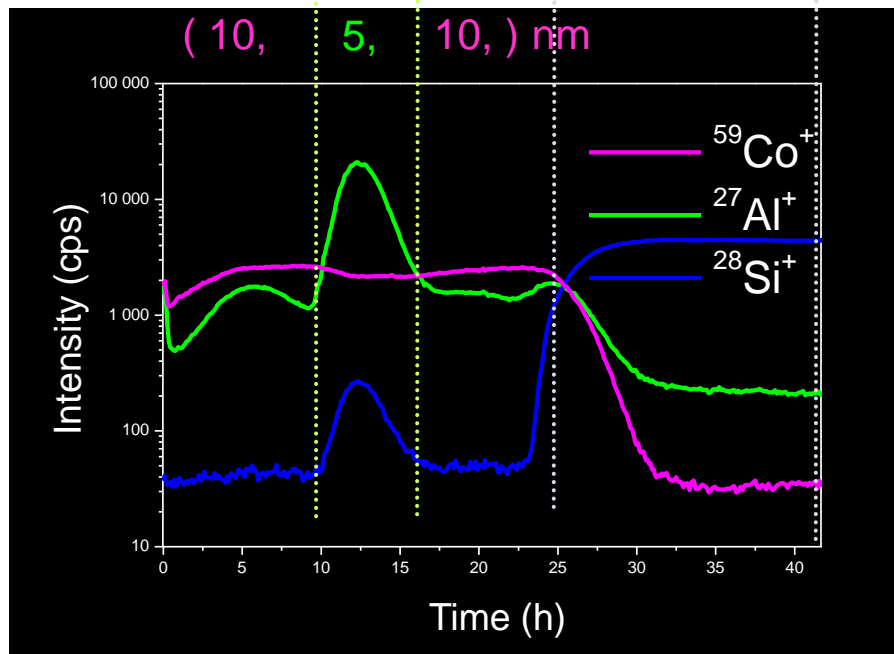
Trajektorie primárního svazku na vzorku během profilování



Metoda SIMS



Hloubkový profil



Rastrovaná plocha 3 mm²



Metoda SIMS

$$J_S = J_P c Y \beta^{\pm} f$$

J_S – proud sekundárních iontů

J_P – proud primárních iontů

c – relativní atomová koncentrace

Y – korigovaný výtěžek odprašování daného prvku

β^{\pm} – pravděpodobnost ionizace (efekt matrice)

f – kolekční účinnost (transmisivita) přístroje



Metoda SIMS

Metoda kalibračních standardů

- Příprava kalibračního standardu
- Změření kalibračního standardu za stejných podmínek jako „reálného“ vzorku
- Výpočet relativního citlivostního faktoru (RSF)
- Převod škály intenzit (counts/s) na koncentrace (at/cm³) u „reálného“ vzorku

Nutné podmínky kvantitativní SIMS analýzy:

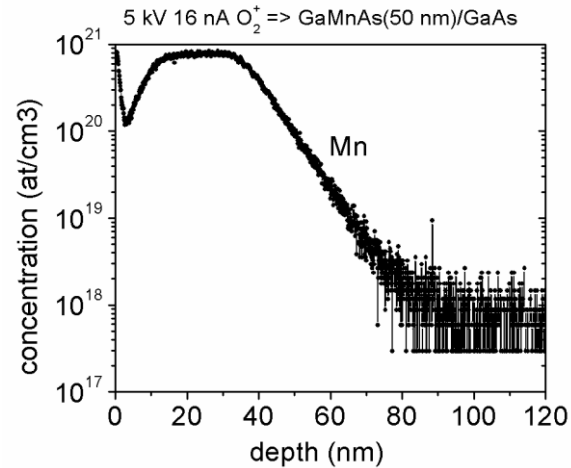
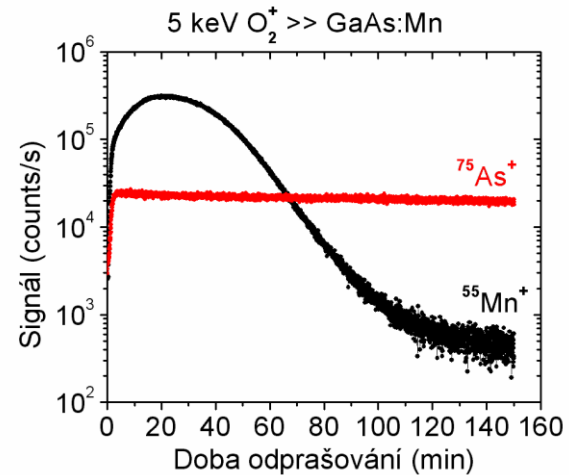
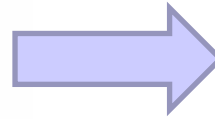
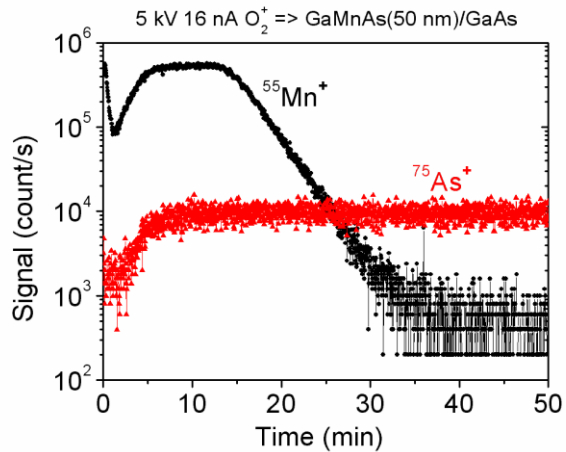
- rovnovážný stav odprašování
- lineární závislost signálu na koncentraci - nízké koncentrace (do několika procent)



Metoda SIMS

Implantovaný kalibrační standard:
 ^{55}Mn v GaAs
360 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Vzorek: 50 nm GaMnAs/GaAs



Metoda SIMS

Kvantitativní analýza je ovlivněna zejména:

- Kráterový jev
- Promíchávání atomů ve srážkové kaskádě
- Povrchová morfologie
- Nabíjení povrchu (u málo vodivých vzorků)
- Kontaminace povrchu
- Informační hloubka




Metoda SIMS - závěr

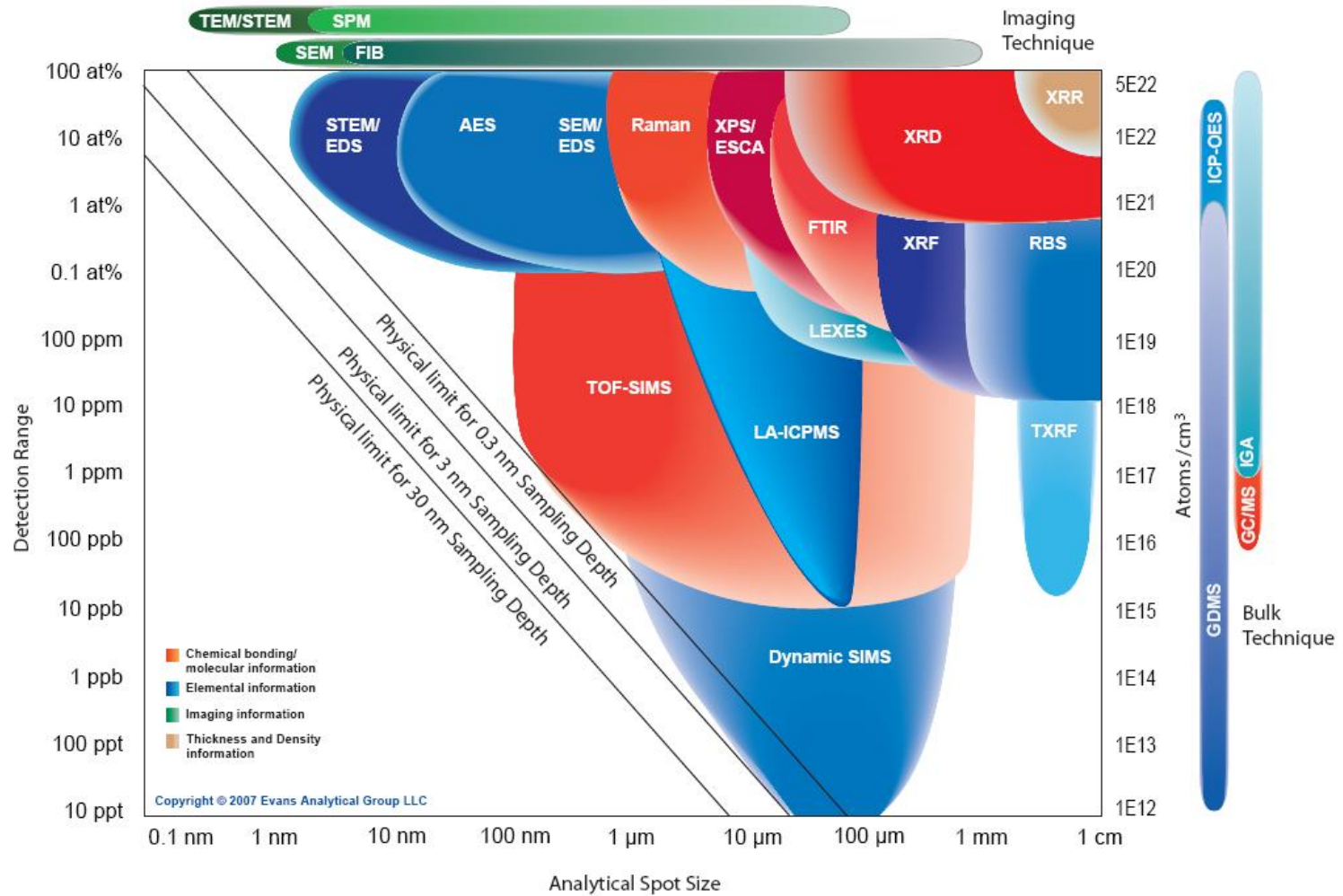
- Proč používat SIMS
 - nízký detekční limit
 - detekce všech prvků a jejich izotopů
 - povrchová citlivost
 - 3D analýza, hloubkové profilování
 - možná kvantifikace



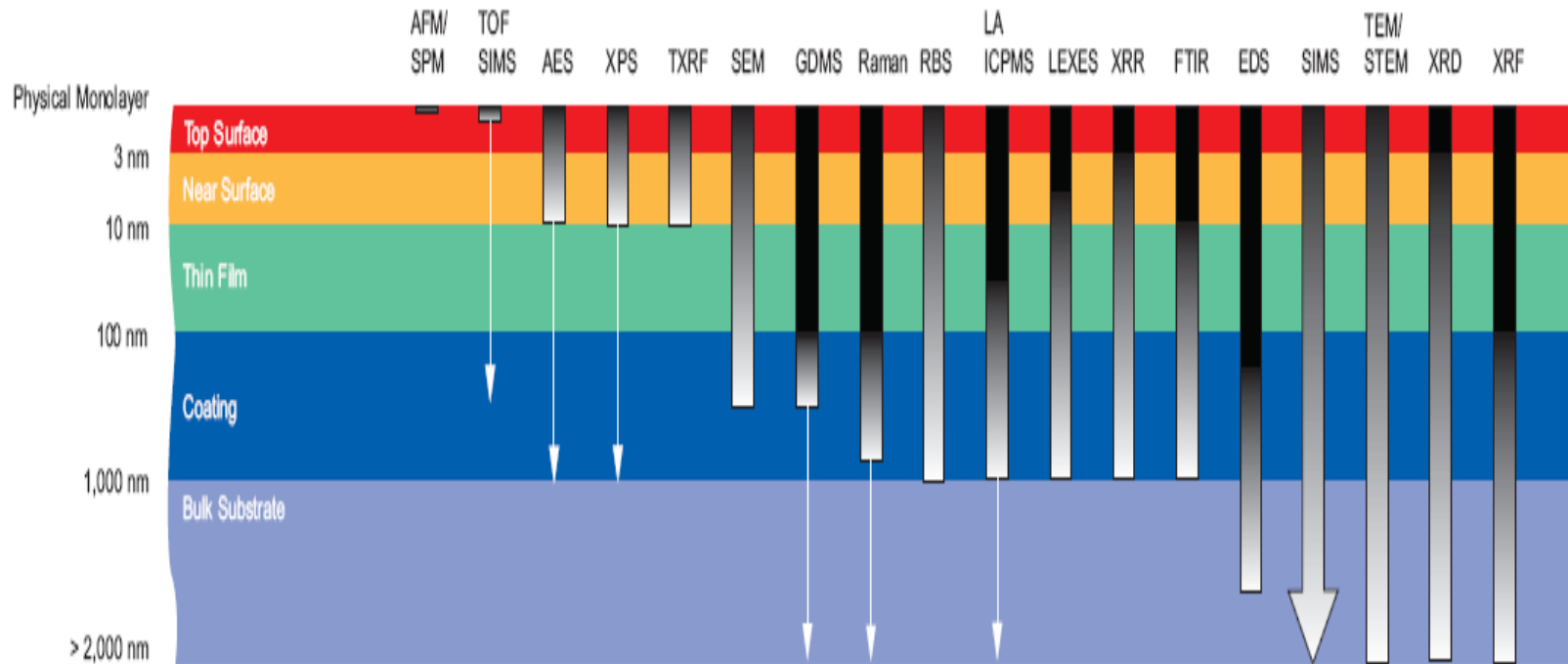
Srovnání metod

method	AES	XPS	UPS	SSIMS	DSIMS	ISS	REIS
základní informace	chemické složení	chemické složení	struktura val. pásu povrchové chemické	chemické složení (izotopy)	chemické složení (izotopy)	chemické složení	chemické složení
citlivost (det. limit) ppm	1000	1000	10 ⁻² až 10 ⁴	10	10 ⁻³	10 ⁴	10 ⁴
povrchová citlivost (hloubkové)	1	1	0.3	0.6	10	0.3	10
rozlišení laterální (nm)	25 nm	0.1 mm	1 mm	1 mikron	50 nm	1 mm	1 mm
rozlišení							
nedestruktivní?	víceméně	ano	ano	víceméně	ne	víceméně	ano
hloubkový profil	v kombinaci s odprašováním, nebo změnou energie a úhlu dopadu	v kombinaci s odprašováním, nebo změnou energie fotoelektronů a úhlu detekce	-	ano (pomalý)	ano	v kombinaci s odprašováním	ano
další informace	valence, chemický stav	valence, chemický stav, struktura (ARPES)	vazebná geometrie (ARUPS)	povrchové sloučeniny	povrchové sloučeniny	struktura (LEIS)	struktura
modifikace	mapování a zobrazení prvků (SAM)				zobrazení		mil

Srovnání metod



Srovnání metod



- Sampling Volume
(typical data point)

- SIMS Depth Profile

- Typical Profile Depth



Závěr

