

Methods of surface and thin film analysis of chemical composition, photoelectron diffraction

## METODY POVRCHOVÉ A TENKOVSTVOVÉ ANALÝZY PRVKOVÉHO SLOŽENÍ (XPS, AES, SIMS), DIFRAKCE FOTOELEKTRONŮ

K. Mašek<sup>1</sup>, P. Bátor<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Praha 8, V Holešovičkách 2<sup>2</sup>Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2<sup>3</sup>CEITEC - Středoevropský technologický institut, Vysoké učení technické v Brně  
karel.masek@mff.cuni.cz

### Keywords:

XPS, AES, SIMS, fotoelektronová difrakce

### Abstract

The goal of this article is to provide basic information on the physical principles and applications of the methods mentioned below. Chemical composition belongs to the basic characterization of materials used in many technological applications. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) are widely used for the investigation of chemical composition as well as of chemical state of solid surfaces. X-ray photoelectron diffraction (XPD) is a technique providing information on the detail crystallographic structure of single-crystal surfaces and epitaxial thin films and bonding geometry of ordered adsorbates. Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) is more sensitive for measurement of low concentration species comparing to the electron spectroscopy techniques and, in addition, it permits elemental and compositional depth profiling.

### Úvod

Analýza chemického složení patří k základním úkolům materiálové analýzy v mnoha oblastech špičkových technologií. Chemické složení materiálů může být studováno celou řadou metod, z nichž k nejvýznamnějším a nejpoužívanějším patří elektronové spektroskopie a to zejména rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) a Augerova elektronová spektroskopie (AES – Auger Electron Spectroscopy). Obě metody jsou v dnešní době běžnou součástí výzkumných i aplikovaných laboratoří případně slouží jako diagnostické metody ve výrobních procesech.

Rentgenová fotoelektronová difrakce (XPD – X-ray photoelectron diffraction) je experimentální technika rozšiřující metodu XPS o možnost získání informací o geometrické struktuře povrchu pevných látek například o úhlech a délkách vazeb, mezivířinných vzdálenostech, pozicích adsorbovaných atomů apod. Z toho vyplývá, že tato metoda je vhodná zejména pro zkoumání povrchu monokrystalů, epitaxních vrstev a uspořádaných adsorbátů. Tyto informace jsou významné nejen v materiálovém výzkumu, ale i v oblasti heterogenní katalýzy a plynových senzorů a ve vývoji nanotechnologií.

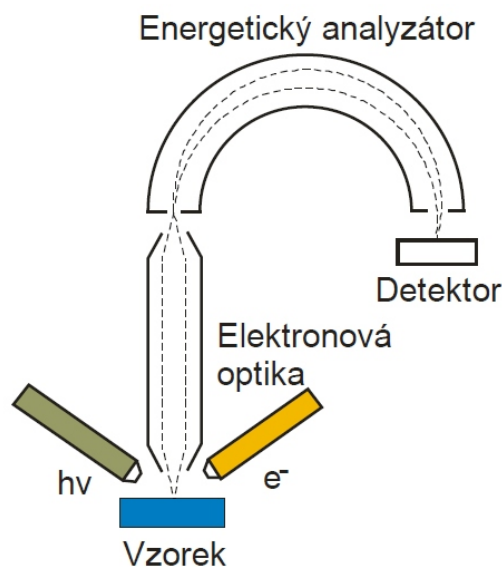
K rozvoji metody spektroskopie sekundárních iontů (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry) vedl požadavek přesného měření polovodičových vzorků s vysokou citlivostí na stopové prvky. Metoda je dnes však používána i v jiných oblastech, např. ke studiu organických

sloučenin. Vývoj iontových zdrojů s velikostí stopy v řádu desítek nanometrů dnes umožňuje analýzu nanoobjektů, tím se metoda stává užitečnou v oblasti nanotechnologií. Jejím většímu rozšíření však často brání vysoká cena špičkových zařízení SIMS.

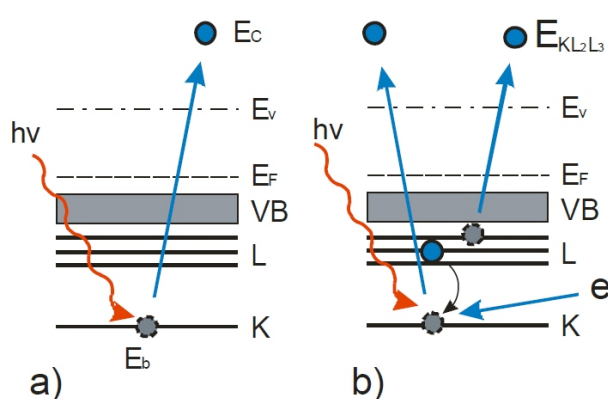
### Metody XPS a AES

Metody XPS a AES jsou založeny na principu měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu pevné látky vlivem ozáření primárními fotony nebo elektrony. Měřicí zařízení se skládá ze zdrojů primárního záření a energetického analyzátoru (viz obrázek 1). Energetické analyzátorů používané v elektronových spektroskopických pracích pracují jako energetické filtry s elektrostatickým polem, které propustí pouze elektrony s danou energií. V dnešní době se používají zejména hemisférické analyzátorů, které mají nejlepší rozlišení i transmisní funkci ve srovnání s ostatními typy analyzátorů. V případě AES se ještě můžeme setkat s jednoduchým nebo dvojitým cylindrickým analyzátořem nebo čtyřmřížkovým analyzátořem, protože tato metoda nevyžaduje tak vysoké rozlišení.

Zdroj rentgenového záření je vybaven dvěma anodami z Al a Mg. Jestliže tyto anody ozařujeme elektrony s energií 10 – 15 keV dochází k intenzivní emisi čar K s energií 1486,6 eV (Al) a 1253,6 eV (Mg). Jako zdroj elektronů se využívá elektrostatického elektronového děla,



Obrázek 1. Obecné schéma měření metodami XPS a AES. Na obrázku je použit schematický náčrt hemisférického elektrostatického analyzátoru.



**Obrázek 2.** Procesy fotoelektronové (a) a Augerovy (b) emise elektronů.  $E_V$  hladina vakua,  $E_F$  Fermiho energie,  $VB$  valenční pás,  $L$ ,  $K$  vnitřní hladiny,  $E_C$  a  $E_{KL2L3}$  kinetické energie.

kteří poskytuje fokusovaný svazek elektronů o energii 1 až 5 keV.

Metoda XPS je založena na procesu fotoelektronové emise (viz obrázek 2a). Ozáříme-li vzorek rentgenovým zářením o energii  $h\nu$ , může dojít k emisi takzvaného fotoelektronu. Vztah mezi kinetickou energií  $E_C$  emitovaného elektronu a jeho původní vazebnou energií  $E_b$  v pevné látce je dán následujícím vztahem:

$$E_c = h\nu - E_b, \quad (1)$$

kde je výstupní práce spektrometru používaného pro měření. Tato rovnice je základním vztahem pro vyhodnocení fotoelektronových spekter.

Příklad fotoelektronového spektra je uveden na obrázku 3. Výrazná maxima ve spektru je možné přiřadit jednotlivým hladinám v atomu s vazebnou energií  $E_b$ . Toto přiřazení dává jednoznačnou identifikaci atomu (prvku), ze kterého emitovaný elektron pochází. Tento jednoduchý vztah ovšem nepočítá s tím, že se emitovaný elektron

pohybuje v poli kladně nabitě emisí vytvořené díry, která ovlivňuje jeho výslednou kinetickou energii. Působení tohoto náboje může být částečně oslabeno stínícím efektem v závislosti na množství volných nosičů náboje v okolí. Proto musíme dodat do vztahu (1) ještě korekční člen  $E_{relax}$ , který nazýváme relaxační energie:

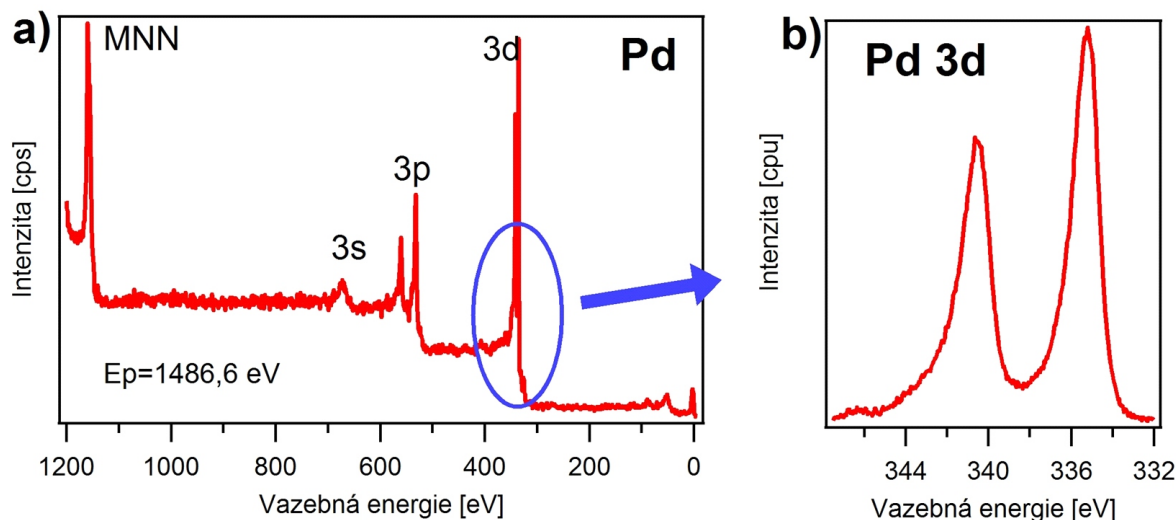
$$E_c = h\nu - E_b - E_{RELAX}. \quad (2)$$

Po vytvoření díry na vnitřní hladině je atom ve vybuzeném (excitovaném) stavu. K přechodu atomu do základního stavu může dojít dvěma procesy: Augerovým jevem (obrázek 2b) nebo emisí rentgenového záření. V případě Augerova jevu atom přejde do základního stavu zaplněním díry například na vnitřní hladině  $E_K$  jiným elektronem z hladiny  $E_{L2}$ . Přebytková energie je předána elektronu na hladině  $E_{L3}$ , který je emitován do vakua s výslednou kinetickou energií  $E_{KL2L3}$  danou vztahem:

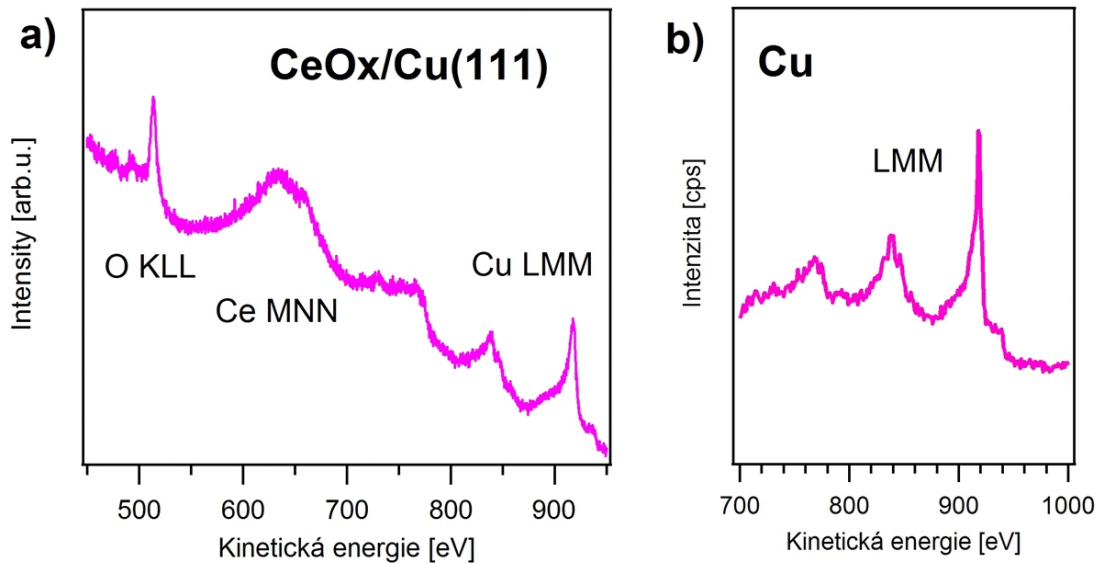
$$E_{KL2L3} = E_K - E_{L2} - E_{L3}. \quad (3)$$

Tato energie je nezávislá na energii primárního záření. K emisi elektronu z vnitřní hladiny atomu může dojít působením rentgenového záření i elektronového svazku s dostatečnou energií. Příklad spektra Augerových elektronů je na obrázku 4. Energie Augerových elektronů závisí na elektronové struktuře atomů a mohou proto být použity k prvkové analýze materiálů. I v tomto případě dochází, podobně jako u metody XPS, k chemickému posuvu energií Augerových elektronů.

Jak už bylo řečeno dříve, změřit elektronové spektrum znamená změřit proud elektronů emitovaných z povrchu pevné látky v závislosti na jejich kinetické energii v rozsahu od několika desítek eV do hodnoty odpovídající energii primárního záření. V případě metody XPS přepočteme kinetickou energii dle jednoduchého vztahu (1) na vazebnou energii. Porovnáním poloh maxim ve spektru s tabulkovými hodnotami nebo atlasem spekter získáme představu, jaké prvky jsou ve zkoumaném vzorku



**Obrázek 3.** Příklad fotoelektronového spektra čistého Pd a) prezentovaného ve vazebných energiích včetně označení emisních linií. Příklad podrobného měření nejintenzivnější hladiny Pd 3d b). Spektra byla změřena pomocí primárního záření Al K s energií 1486,7 eV.



**Obrázek 4.** Příklad spekter Augerových elektronů změřených a) na tenké epitaxní vrstvě oxidu ceru připravené na povrchu Cu(111) a polykrystalické Cu folii. Spektra byla změřena s pomocí primárního elektronového svazku o energii 3keV.

obsaženy. Podrobným měřením hlavních maxim jednotlivých prvků s vysokým rozlišením změříme jejich chemické posuvy, z nichž můžeme určit chemický stav jednotlivých prvků. Podobným způsobem postupujeme i při vyhodnocení spekter Augerových elektronů. Protože kinetická energie Augerových elektronů není závislá na energii primárního záření, můžeme polohy maxim porovnávat s tabulkovými bez dalšího přepočítávání.

Úkolem kvantitativního vyhodnocení fotoelektronových a Augerových spekter se většinou rozumí určení koncentrací jednotlivých prvků ve vzorku a jejich chemického stavu. Při interpretaci dat je vždy třeba brát v úvahu, z jaké hloubky vzorku signální elektrony pocházejí. Jestliže elektron emitovaný z atomu fotoelektronovým nebo Augerovým procesem prodléá na své cestě k povrchu další neelastickou interakci, je již z hlediska metod elektronových spektroskopii bezcenný. S rostoucí hloubkou emise elektronu klesá pravděpodobnost jeho výstupu do vakua bez další interakce. Tato pravděpodobnost souvisí s neelastickou střední volnou dráhou elektronu (IMFP – Inelastic Mean Free Path). Za předpokladu exponenciálního útlumu signálu je informační hloubka  $d$  neboli tloušťka analyzované vrstvy dána vztahem

$$d = \lambda \cos \theta, \quad (4)$$

kde  $\theta$  je úhel vystupujících elektronů vzhledem k normále. Celkový tok fotoelektronů je potom možné vyjádřit vztahem:

$$I_a = F n_a \int_0^d T \exp(-z/\lambda) dz, \quad (5)$$

kde  $F$  je tok fotonů,  $n_a$  je koncentrace emitujících atomů,  $\lambda$  je účinný průřez fotoemise elektronu z určité hladiny,  $T$  je transmisivita analyzátoru. Poslední člen vyjadřuje pokles signálu s hloubkou  $z$ . Pro nekonečně tlustý vzorek

integrujeme v mezích od 0 do nekonečna. Přímá aplikace tohoto vztahu je poměrně obtížná vzhledem k velké nejednoznačnosti určení jednotlivých parametrů. Proto se v praxi většinou používá jednodušší metody citlivostních faktorů. Atomární podíl  $C_x$  nějakého prvku ve vzorku můžeme vyjádřit pomocí rovnice:

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{I_i / S_i}, \quad (6)$$

$S_x$  jsou citlivostní faktory, které vychází z měření plochy jednotlivých emisních linií  $I_x$ . Jejich hodnoty určené z empirických dat je možno nalézt v atlasech fotoemisních spekter. Přesnost výpočtů velmi závisí na celkové složitosti struktury vzorku. Vysoké přesnosti výsledku je možné dosáhnout zejména v případě vzorků s homogenním složením. U vzorků se složitou strukturou zejména v oblasti povrchu může chyba dosáhnout až desítek procent.

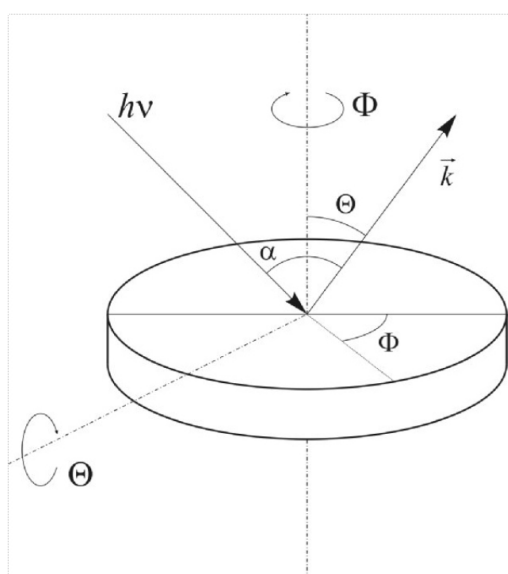
Podobným způsobem je možné vyjádřit i proud emitovaných Augerových elektronů. V tomto případě můžeme uvažovat nejen primární tok fotonů, ale i elektronů, jsou-li použity jako primární zdroj. Proces emise Augerových elektronů je popsán příslušným účinným průřezem. Podobně jako u fotoemise používáme v praktických aplikacích metody citlivostních faktorů. Tyto faktory je možné nalézt ve většině atlasů spekter a databázích.

Podrobné informace o způsobu měření metodami XPS a AES, vyhodnocení a interpretaci spekter je možné získat v řadě publikací (např. [1-4]).

## Metoda XPD

Elektrony emitované působením rentgenového záření z podpovrchových atomárních rovin krystalického vzorku se po cestě k povrchu rozptylují na atomech z okolí emitujícího atomu. Interference šířících se elektronových vln vede k prostorové intenzitní modulaci měřených





**Obrázek 5.** Schematické znázornění měření úhlových závislostí intenzity fotoelektronů. Vektor  $\vec{k}$  představuje směr měření intenzity, úhel  $\theta$  je zpravidla pevně dán konstrukcí měřicího systému.

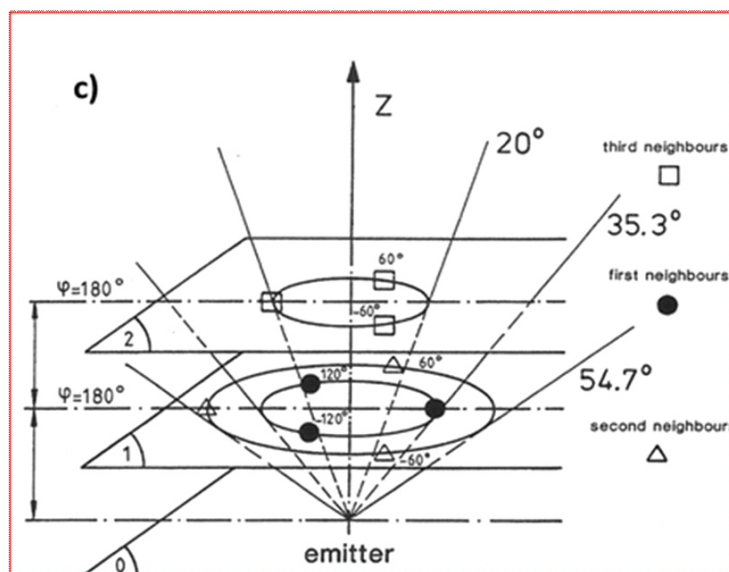
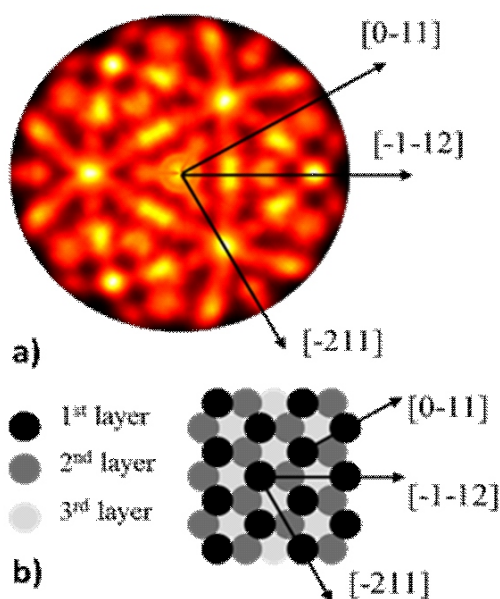
fotoelektronů. Mezi rozptylovými procesy elektronů u nejčastěji používaných kinetických energií (400 – 1500 eV pro metodu XPS) dominuje proces dopředného rozptylu neboli přímé fokusace (forward scattering), při kterém největší intenzitu naměříme ve směru nejhustěji obsazených směrů v krystalové mříži nebo ve směru vazeb adsorbovaných molekul (tzv. maximum nultého řádu). Informace o vazebných délkách je obsažena v maximech prvního a vyššího řádu. Protože je však pravděpodobnost rozptylu vyšších řádů nízká, pozorujeme spíše slabší

jemnou strukturu v difrakčním obrazci. Rozložení hlavních maxim ukazuje základní symetrii zkoumaného povrchu.

Pro měření XPD se používá aparatura obdobné konstrukce jako XPS. Oproti standardní XPS musí být komora vybavena motorizovaným manipulátorem umožňujícím řízení rotace vzorku s danými změnami polárního a azimutálního úhlu (obrázek 5). Vlastní měření spočívá v určení plochy vybrané fotoemisní linie v závislosti na polárním a azimutálním úhlu. Výsledkem měření je tedy dvou dimenzionální mapa intenzit příslušných emitovaných fotoelektronů v azimutálních a polárních souřadnicích. Z toho rovněž vyplývá nutnost vhodného softwarového vybavení, které je schopno ovládat motory rotačních posuvů manipulátoru a současně nastavit měření příslušných fotoemisních linií energiovým analyzátozem. Pro správné určení plochy linií je důležitá volba metody odečtení pozadí násobně neelasticky rozptýlených elektronů. Obvykle se neměří celý rozsah azimutálních úhlů z důvodu časové náročnosti, ale změří se pouze jeho část a zbytek se dopočítá na základě známé povrchové symetrie zkoumaného vzorku. Příklad dvou-dimenzionální intenzitní mapy z povrchu (111) monokrystalu mědi získané metodou XPD je uveden na obrázku 6a) společně s modelem s vyznačenými hlavními povrchovými směry (obrázek 6b).

Obrázek 6c) ukazuje směry pozorovaných nejintenzivnějších difrakčních stop, které vznikají přímou fokusací ve směru vazeb s nejbližšími sousedy v krystalové mříži.

Pro detailní interpretaci difrakčního obrazce je potřeba porovnat naměřená data s fyzikálním modelem. Tyto modely jsou většinou založeny na kinematickém přístupu, kde se zanedbává násobný rozptyl. Model obvykle uvažuje emitující atom spolu s několika málo okolními atomy a výsledná intenzita je pak dána součtem příspěvků od

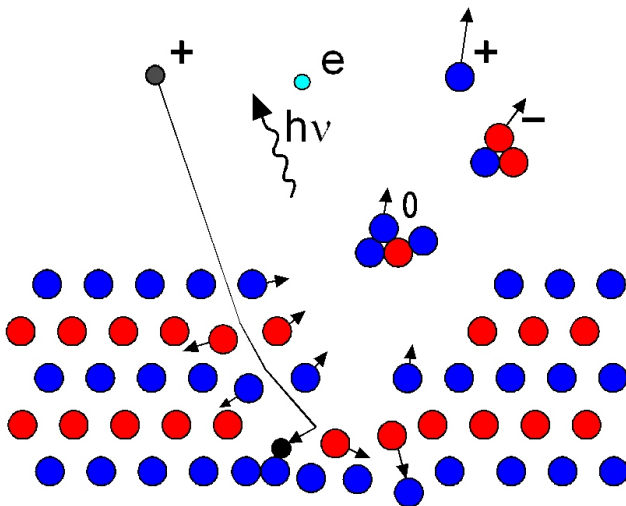


**Obrázek 6.** Příklad dvojdimenzionální intenzitní mapy získané metodou XPD z povrchu monokrystalu Cu(111) (kubická plošně centrovaná mříž - FCC) (a) [5]. Obrazec byl získán měřením Cu 2p emisní linie pomocí primárního záření Al K $\alpha$  s energií 1486,7 eV. Model povrchových vrstev FCC struktury s vyznačením hlavních povrchových směrů (b). Schematické znázornění směrů nejintenzivnějších difrakčních bodů vzniklých přímou fokusací fotoelektronů (c) [6].

jednotlivých atomů tohoto klastru (Single Scattering Cluster – SSC). Cílem aplikace fyzikálního modelu na měřená data je nalezení takových parametrů modelu, aby shoda mezi experimentálními a simulovanými obrázky byla co největší.

## Metoda SIMS

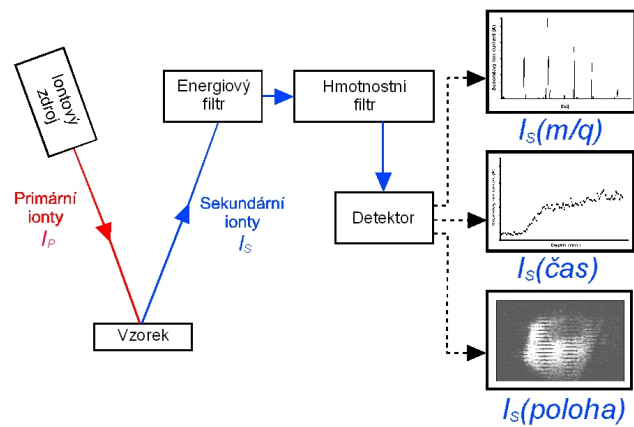
Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů [7-9] využívá energetické svazky částic (0,2 keV – 20 keV) k erozi povrchu studovaného materiálu (obrázek 7). Při bombardování povrchu vzorku ionty dochází k emisi



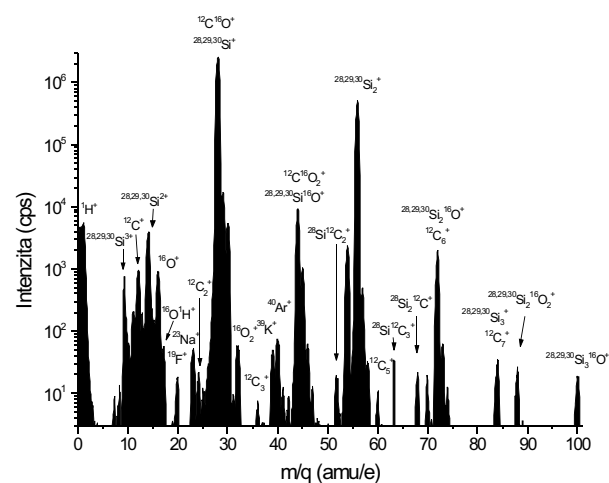
**Obrázek 7.** Fyzikální princip metody SIMS – kladný primární iont po dopadu na povrch způsobí emisi sekundárních částic.

elektronů, fotonů a odprašování povrchových částic v ionizovaném, neutrálním nebo excitovaném stavu [10, 11]. Většina odprašených částic je neutrální, část je ionizována a jen zlomek iontů detekujeme. Nabitě odprašené částice tzv. sekundární ionty nesou informaci o studovaném povrchu materiálu. Analytické zařízení SIMS měří jejich počet a poměr hmotnosti a náboje.

Analytické zařízení pro metodu SIMS se skládá z několika základních částí – zdroje primárních iontů, manipulatoru se vzorkem, hmotnostního filtru, energiového filtru a detektoru iontů (obrázek 8). Analyzovaný vzorek je umístěn na manipulatoru umožňujícím měnit úhel dopadu iontů a místo analýzy. Při bombardování vzorku dochází k odprašování částic povrchu do všech směrů. Ionizované částice jsou pomocí systému elektrostatických čoček extrahovány a fokusovány do vstupní apertury energiového analyzátoru. Energiový filtr propouští nabitě částice v úzkém pásmu energií a tím je zajištěna optimální funkce hmotnostního filtru. Pokud by do hmotnostního filtru vstupovaly částice s vysokou energií, nedošlo by v důsledku jejich rychlého průchodu hmotnostním filtrem k hmotnostní separaci těchto částic nebo by byly detekovány s jinou hmotností. Hmotnostní analýzu lze provést pomocí kvadrupólového nebo magnetického analyzátoru. V poslední době se využívá rovněž analyzátorů založených na měření doby letu iontů tzv. TOF (Time of Flight)



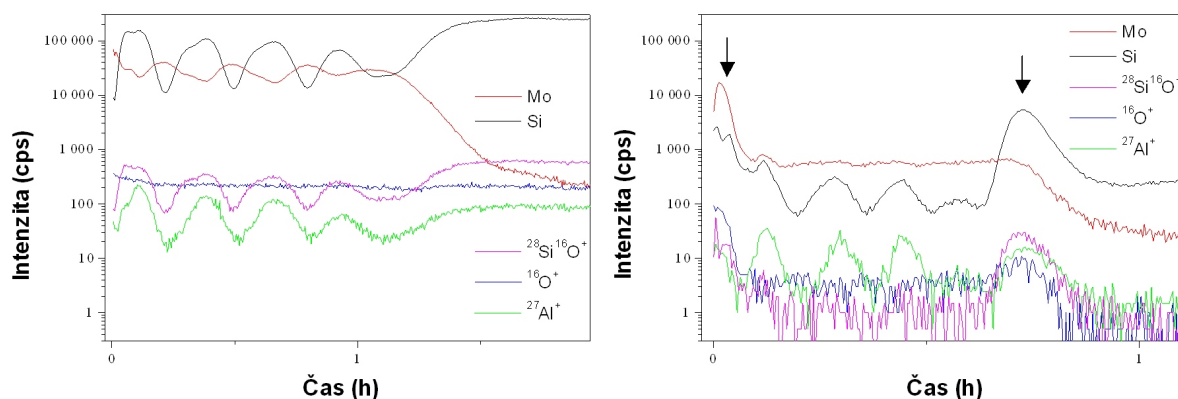
**Obrázek 8.** Schéma zařízení SIMS.



**Obrázek 9.** Ukázka hmotnostního spektra uhlíkových nanotrubic na povrchu Si (logaritmické měřítko).

spektrometrů. Po průchodu hmotnostním filtrem dopadne částice na konverzní elektrodu, kde způsobí emisi elektronu, který následně vstoupí do elektronového násobiče, kde je proud tohoto elektronu zesílen na úroveň měřitelnou citlivými ampérmetry.

Proud sekundárních iontů lze měřit v závislosti na hmotnosti (přesněji poměru hmotnosti a náboje částice) nastavené na hmotnostním filtru a tak dostaneme hmotnostní spektrum (obrázek 9). Dále je možné měřit proud sekundárních iontů v závislosti na čase. S časem dochází k oprašování materiálu a informace pochází ze stále větší hloubky pod povrchem vzorku, po přepočtení času na hloubku pomocí vhodné kalibrační metody dostáváme hloubkový profil. Pokud je měřen proud sekundárních iontů v závislosti na poloze dopadajícího svazku primárních iontů lze vytvořit 2D mapu výskytu měřených částic na povrchu vzorku s informační hloubkou odpovídající množství odprašeného materiálu během měření této mapy. Opakovaným měřením 2D map lze rekonstruovat 3D rozložení výskytu měřených částic s tím, že třetí rozměr je dán hloubkou vytvořeného kráteru během měření. Hloubku je nutné změřit například vhodným profiloměrem.



**Obrázek 10.** Hloubkový profil multivrstvy  $4\times(\text{Mo/Si})/\text{Mo}$  na  $\text{Si}(100)$  substrátu. Tloušťka jednotlivých vrstev je 3 nm ( $1,5$  keV,  $60^\circ$ ,  $\text{Ar}^+$ , vlevo – napouštění kyslíkem při tlaku  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa, vpravo bez přítomnosti kyslíku  $9 \cdot 10^{-6}$  Pa).

Kvantifikace složení analyzovaného materiálu s použitím dat z literatury je možná s chybou od 40 % do 5 %, vyšší přesnost vyžaduje použití standardů a kalibraci konkrétního přístroje. Jeden z nejdůležitějších parametrů pro kvantifikaci je ionizační účinnost, tedy poměr sekundárních iontů daného druhu vůči celkovému počtu těchto odprášených částic. Největší vliv na ionizační účinnost má ionizační potenciál a elektronová afinita. Tyto parametry jsou však zřídka známy pro molekuly. Ionizační účinnost se pro jednotlivé prvky liší až o čtyři řády. Pravděpodobnost ztráty elektronu je vyšší pro elektro pozitivní prvky. Ta se ještě zvýší při použití primárních iontů  $\text{O}_2^+$ , tyto prvky pak analyzujeme jako kladné ionty. Při analýze elektronegativních prvků, které mají vysokou elektronovou afinitu, se často využívá elektro pozitivních vlastností  $\text{Cs}^+$  primárních iontů, prvky pak detekujeme jako záporné ionty. Výtěžek sekundárních iontů silně ovlivňuje poměr ionizačních potenciálů zkoumaného prvku a prvku matrice. Pokud analyzovaný prvek má podobný ionizační potenciál jako matricový prvek, pravděpodobnost získání a ztracení elektronu je stejná. Nezanedbatelný vliv na kvantifikaci mají parametry použitého přístroje, a to propustnost, citlivost detektoru a vlastnosti primárního svazku.

Existuje několik základních přístupů kvantifikace. Mezi nejdůležitější patří kvantifikace pomocí relativních citlivostních faktorů (RSF), vnitřních identifikátorů, detekcí  $\text{MCs}^+$  iontů ( $M$  – libovolný prvek) a pomocí škály standardů s různou koncentrací příměsí. Spolehlivou kvantitativní analýzu lze těmito metodami provádět pouze u koncentrací příměsí do 1 % v matrici. Při vyšších koncentracích dochází k efektům s těžko predikovatelnými trendy.

Nejčastěji používaným módem metody SIMS je hloubkové profilování. Tento mód umožňuje měřit koncentraci dopantů v závislosti na hloubce od povrchu s velkou citlivostí, lze takto stanovit i hloubkový profil multivrstevnatých struktur. Při hloubkovém profilování je velmi důležité, aby odprašování bylo pokud možno rovnoměrné, tedy aby se proudová hustota svazku s polohou na vzorku měnila minimálně. Toho lze dosáhnout například

velkým průměrem svazku, ale výhodnější je svazek rozmítat. V této souvislosti je nutné zmínit tzv. kráterový efekt. Nerovnoměrné odprašování vytváří ve vzorku kráter nevhodného tvaru a hloubkový profil je degradován ionty pocházejícími z jeho stěn.

Eliminaci kráterového efektu je možné provést pomocí tzv. „gatingu“, který umožní detekovat ionty pocházející jen z určité oblasti dna kráteru. Toho lze docílit pomocí elektroniky, která například vypíná detektor iontů, když je svazek mimo předem definovanou oblast dna kráteru („electronic gating“). Další způsob selekce sekundárních iontů spočívá v použití extrakční optiky, která může být navržena tak, aby propouštěla ionty pocházející jen z určité oblasti kráteru („optical gating“). Hloubkové rozlišení je největší v případě současného použití obou způsobů. To však vede k snížení celkového signálu.

Ačkoli sekundární ionty pocházejí z nejvýše dvou až tří povrchových atomárních vrstev, odprášené ionty nenesou informaci pouze z této hloubky. Signál je ovlivněn řadou efektů, jako například promíchávání atomů, které způsobí, že pouze tenká vrstva určitého prvku se bude jevit v hloubkovém profilu tlustší. Během odprašování se vytváří tzv. modifikovaná vrstva („altered layer“), jejíž tloušťka s vyšší energií primárních iontů roste. Pronikání jednotlivých atomů do různých hloubek závisí i na jejich hmotnosti. Pro energii v řádu keV je tloušťka promíchávané vrstvy několik jednotek nm. Při vyšších úhlech dopadu od kolmice povrchu ionty pronikají do menších hloubek od povrchu a hloubkové rozlišení je vyšší. Při použití  $\text{O}_2^+$  nebo  $\text{Cs}^+$  primárních iontů se s rostoucím úhlem snižuje pokrytí povrchu těmito prvky, což dramaticky sníží ionizační pravděpodobnost, tedy i celkový detekovaný signál.

Při měření hloubkového profilu získáváme závislost proudu sekundárních iontů o zvolené hmotnosti na čase. Kalibraci časové osy na hloubku lze provést změřením hloubky kráteru vzniklého při odprašování. Pokud odprašujeme vícevrstvý materiál, je žádoucí zohlednit různé odprašovací rychlosti jednotlivých vrstev. Předpoklad rovnoměrného odprašování nemusí být vždy dostatečně



přesný. Rozdílné rychlosti odprašování mohou být rovněž způsobeny rozdílným chemickým uspořádáním.

Ukázka hloubkových profilů pro energii 1500 eV primárních  $\text{Ar}^+$  iontů bez a s napouštěním kyslíku do komory je na obrázku 10. Při měření v kyslíkové atmosféře je výrazně eliminována závislost ionizační účinnosti na přítomnosti kyslíku v odprašovaném materiálu. Při měření bez kyslíkové atmosféry je však možné podle intenzity signálu odlišit zoxidované vrstvy (označeno šipkami). Multivrstva byla deponována na Si(111), přírodní oxid křemíku nebyl před depozicí odstraněn. Tloušťka přírodního oxidu je přibližně 3 nm, je srovnatelná s tloušťkou deponovaných vrstev. V hloubkovém profilu je možné pozorovat Al kontaminaci způsobenou depozičním procesem.

## Závěr

I přesto, že kvantitativní vyhodnocení fotoelektronových a Augerových spekter dosahuje vysokých nejistot v případě strukturně složitých systémů, jsou metody XPS a AES jedny z nejrozšířenějších metod materiálové analýzy a poskytují řadu cenných informací o studovaných vzorcích. V případě monokrystalických povrchů, epitaxních vrstev a uspořádaných absorbatů lze navíc využít metodu XPD pro získání dalších strukturních parametrů zkoumaných vzorků. Nevýhodou v tomto případě je poměrně složité zpracování a analýza naměřených výsledků. Použití laditelného synchrotronového záření jako primárního záření pro měření fotoelektronových spekter rozšiřuje možnosti aplikace výše zmíněných metod v řadě dalších oblastí a dává vzniknout řadě dalších speciálních metod zkoumání fyzikálně-chemických vlastností pevných látek.

Největší předností metody SIMS je nízký detekční limit. Lze detekovat koncentrace odpovídající jedné částici z milionu a při analýze některých prvků ve vhodné matici je citlivost ještě o tři řády vyšší. SIMS umožňuje detekci všech prvků včetně jejich izotopů, 3D analýzu (hloubkové rozlišení až 1 nm, laterální rozlišení až 20 nm v závislosti na iontovém zdroji). Tato metoda je při nízkých proudcích primárních iontů povrchově citlivá. Metoda SIMS má i své nevýhody. Je důležité si uvědomovat její destruktivnost. Měření nelze zopakovat na stejné části vzorku. S rostoucím hloubkovým rozlišením se snižuje citlivost metody. Velké rozdíly v ionizační pravděpodobnosti pro stejné prvky v různých maticích pevných látek vyžadují pro přesnější kvantitativní analýzu standardy.

## Poděkování

*Tato práce vznikla s podporou výzkumných programů Ministerstva školství České republiky (projekt č. MSM 0021620834, MSM0021630508, LC06040).*

## Literatura

1. L. Eckertová, E. Tomková, Z. Bastl, I. Bartoš, J. Zemek, in *Metody analýzy povrchů – elektronová spektroskopie*, editor Ludmila Eckertová, Academia Praha 1990.
2. D.P. Woodruff, T.A. Delchar, in *Modern Techniques of Surface Science*, second edition, Cambridge University Press 1994.
3. D. Briggs, J.T. Grant, M. Seah, S. Tougaard, L. Kövér, in *Surface Analysis by Auger and X-Ray photoelectron Spectroscopy* edited by David Briggs and John T. Grant, IM Publications and SurfaceSpectra Limited 2003
4. D. Briggs and J.C. Rivičre, in *Practical Surface Analysis, second edition*, Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons 1990.
5. J. Libra, *Studium bimetalických systémů metodami úhlově rozlišené fotoelektronové spektroskopie*, Disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Praha 2007.
6. S. Hüfner, in *Photoelectron Diffraction in Photoelectron Spectroscopy*, Principles and Applications, Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
7. A. Benninghoven, in *Secondary ion mass spectrometry – basics concepts, instrumental aspects, applications and trends*, John Wiley & Sons, NY, volume 86, 1987.
8. R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, in *Secondary Ion Mass Spectrometry – a practical handbook for depth profiling and bulk analysis*, John Wiley, 1989.
9. M. Ch. Barshick, D. C. Duckworth, D. H. Smith, in *Inorganic mass spectrometry – fundamentals and applications*, Marcel Dekker, NY, 2000.
10. R. Behrisch, K. Wittmaack, in *Sputtering by particle bombardment I, II, III* (Topics in applied physics vol. 47,52,64), Springer Verlag (1981, 1983, 1991).
11. M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. in *Hirvonen, Ion-solid interactions: fundamentals and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.