

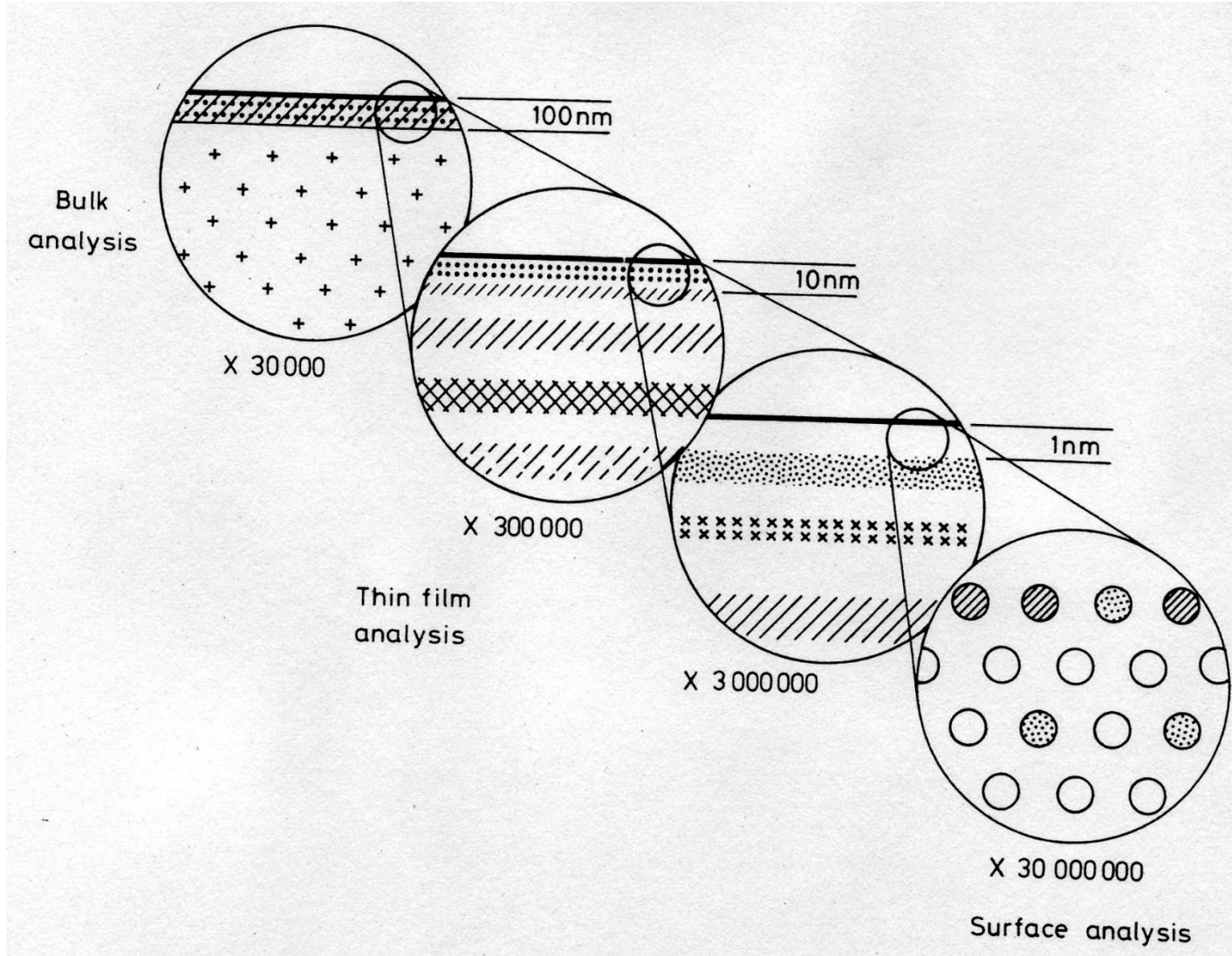
Az XPS és a SIMS módszer

Felületanalitikai mérési módszerek

felület kémiai összetétele (is) meghatározható

- **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
vagy **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
- **SIMS** (Secondary Ion Mass Spectrometry)
- **AES** (Auger Electron Spectroscopy)

Felület



Mikor érdekes a felület?

- Adszorpció/deszorpció
 - Adhézió
 - Diffúzió
 - Vékonyrétegek (határfelületek)
 - Nanoszerkezetű anyagok, stb.
-
- Félvezető ipar
 - Gyógyszeripar
 - Fényforrás ipar
 - Nanotechnológia

Felületanalitikai vizsgálatok

Olyan módszereket kell találni, amik a felületről szolgáltatnak információt!



Az információs mélység legyen összemérhető az atomi méretekkel!

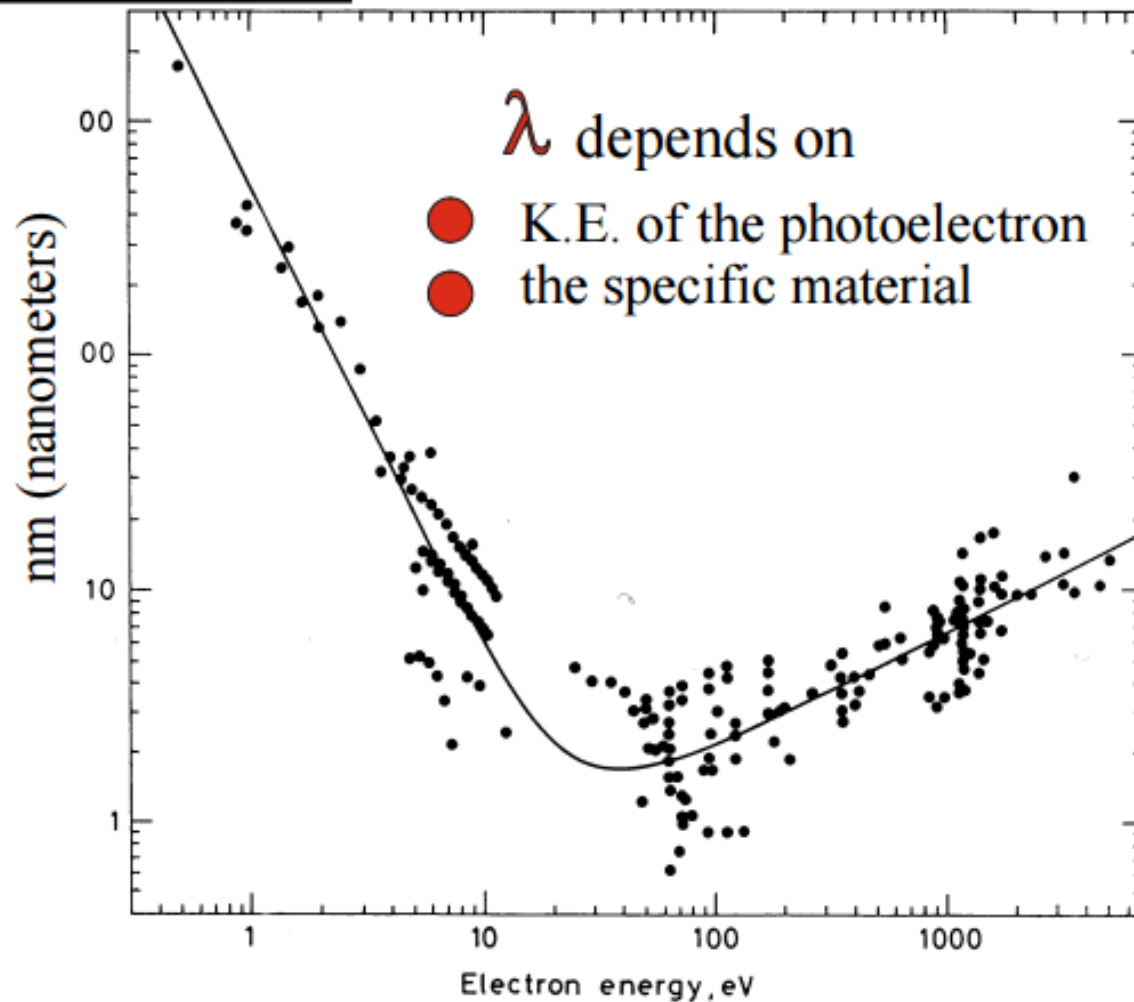


Megoldás: elektronok/ionok
szabad úthosszuk igen rövid a szilárdtestekben

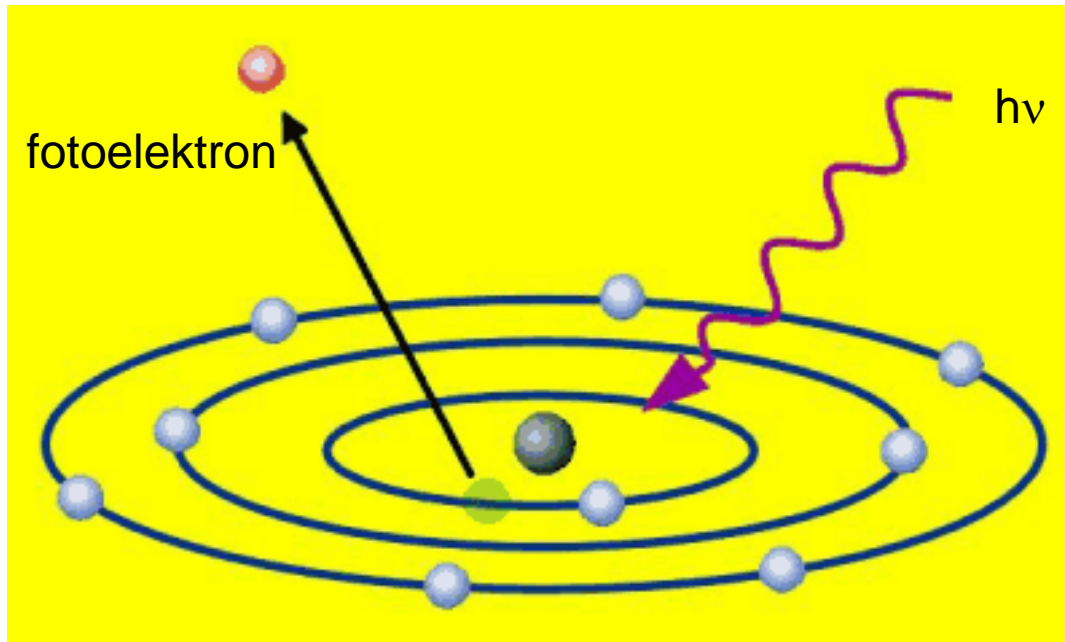
Felületérzékenység

1 monolayer = 0.3 nm

“Universal Curve” for IMFP

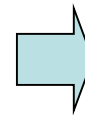


XPS (ESCA), UPS



$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_{\text{kötési},v}$$

Kilépő elektronok energia (E_{kin})
szerinti szétválasztása

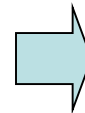


Összetétel

Gerjesztés:

XPS $\text{MgK}\alpha$ (1253.6eV)

$\text{AlK}\alpha$ (1486.6eV)



Fotoelektronok:

Törzsnívókról

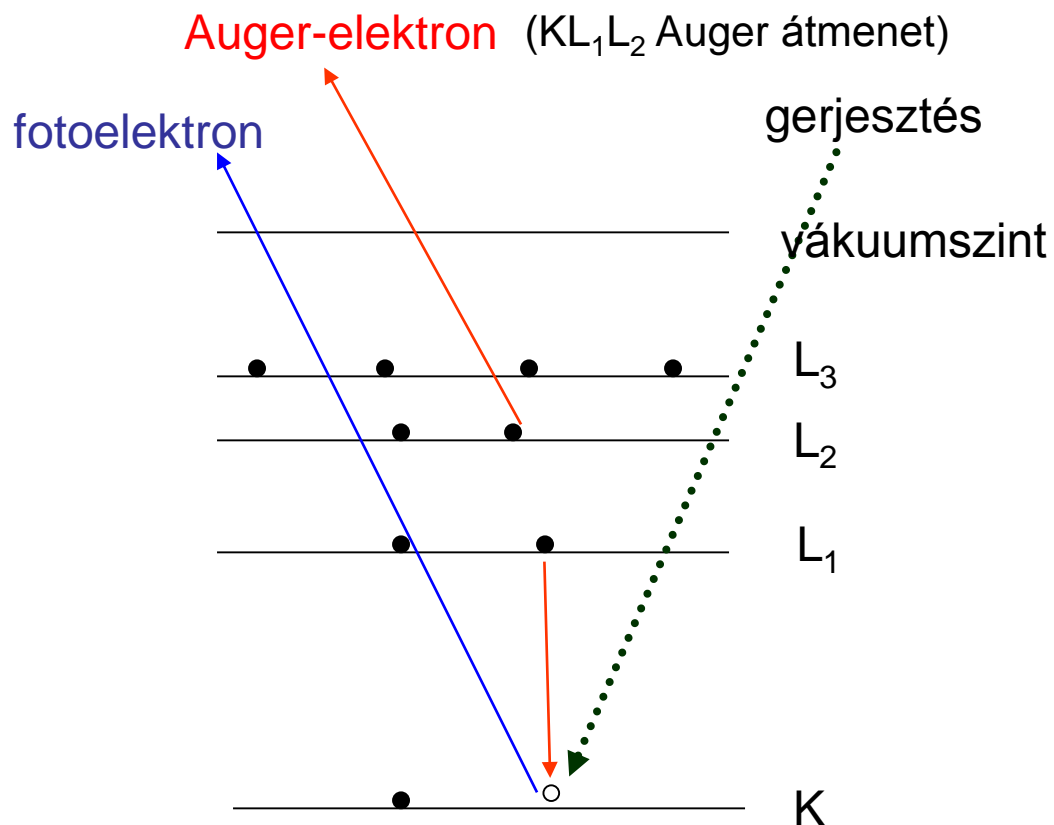
UPS ultraibolya



Vegyértéksávból

n	l	j	AES
1 (K)	0 (s)	1/2	K
2 (L)	0 (s)	1/2	L ₁
2 (L)	1 (p)	1/2	L ₂
2 (L)	1 (p)	3/2	L ₃
3 (M)	0 (s)	1/2	M ₁
3 (M)	1 (p)	1/2	M ₂
3 (M)	1 (p)	3/2	M ₃
3 (M)	2 (d)	3/2	M ₄
3 (M)	2 (d)	5/2	M ₅

•
• stb
•

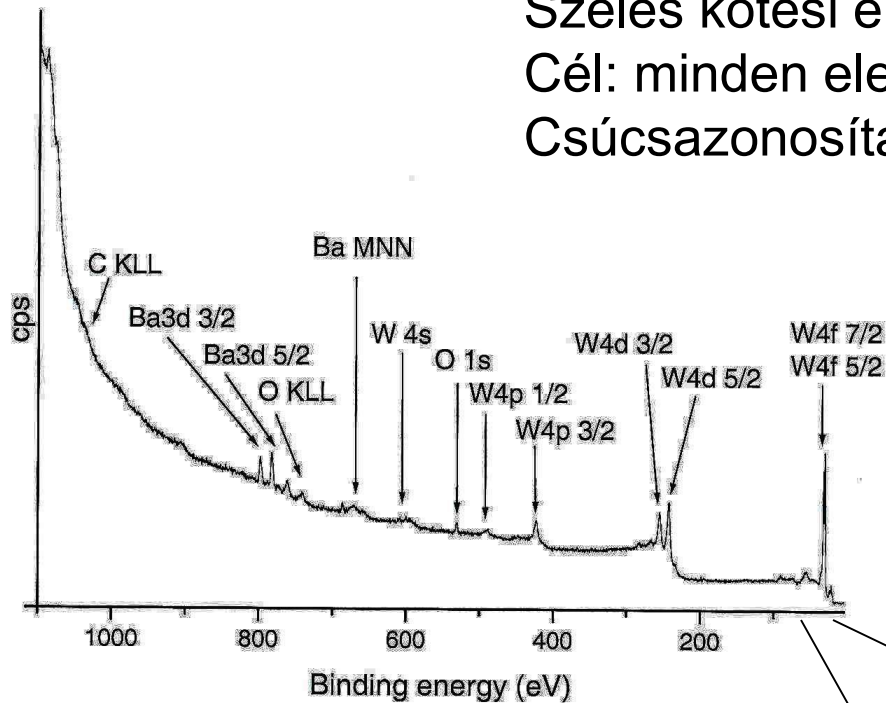


XPS spektrumok

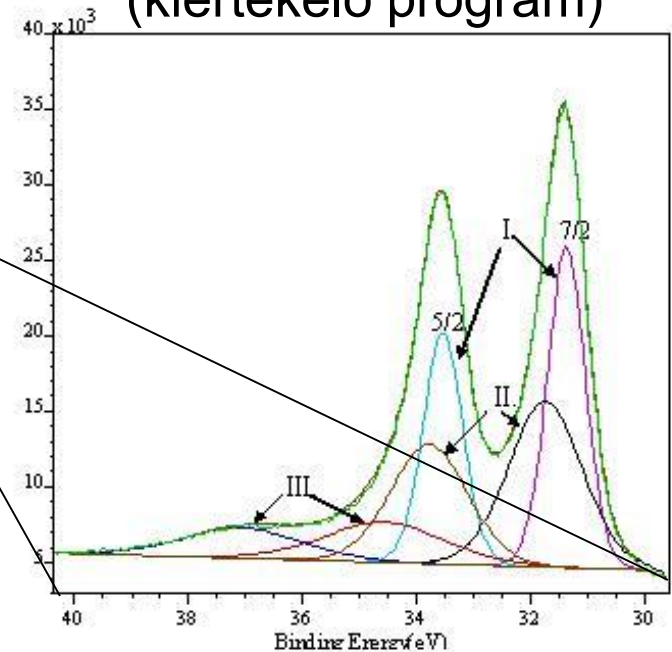
Széles kötés energiataromány

Cél: minden elemet kimutatni (nagy érzékenység)

Csúcsazonosítás - adatbázisok



Csúcs illesztés
(kiértékelő program)



Fotoelektron csúcs szűk környezete

Cél: kémiai kötésállapot meghatározása

Jó energia felbontás.

Kötésállapot azonosítás - adatbázisok

$h\nu = 120 \text{ eV}$

Si $2p_{3/2}$

5 Å

Si³⁺

Si²⁺

Si¹⁺

Intenzitás

11 Å

SiO₂

Si

Si³⁺

Si²⁺

Si¹⁺

5

4

3

2

1

0

-1

Relatív energia (eV)

Szinkrotronsugárzással felvett Si 2p spektrumok szilíciumszelet kezdeti oxidációjáról.

(Hollinger et. al, 1984.)

Mennyiségi elemzés

- háttérlevonás
- Csúcsintenzitás: $I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot A \cdot T$
arányos az adott elem mennyiségével a minta felületén

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

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

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

n : a vizsgált elem atom sűrűsége [cm^{-3}]
 f : a röntgensugárzás fluxusa [foton/ cm^2]
 σ : az adott atomi pályára vonatkozó fotoelektromos hatáskeresztmetszet [cm^2]
 λ : a fotoelektronok szabad úthossza a mintában
 A : a terület, ahonnan az elektronokat összegyűjtjük
 T : transzmissziós koefficiens
 S_i : atomi érzékenységi faktor

- Intenzitások normálása az egyes elemekhez tartozó érzékenységi faktorokkal.
- S_i érzékenységi faktorokat a kémiai kötésállapot (néhány kivételtől eltekintve) nem befolyásolja. Adatbázisokban rendelkezésre állnak.
- Minden elemnél csak egy csúcsot kell figyelembe venni!!!

Kötésállapot meghatározás

Kémiai eltolódás

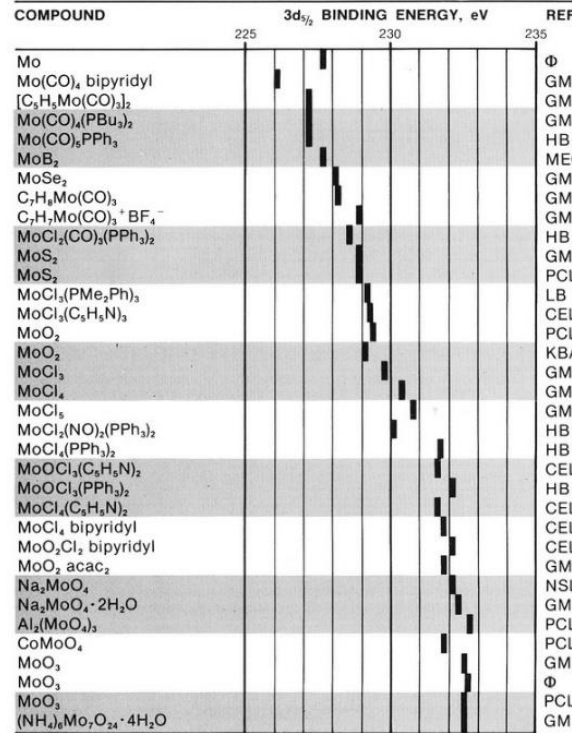
Ha egy atom kémiai kötésben vesz részt, módosul az elektronszerkezete

A törzs-nívók is eltolódnak

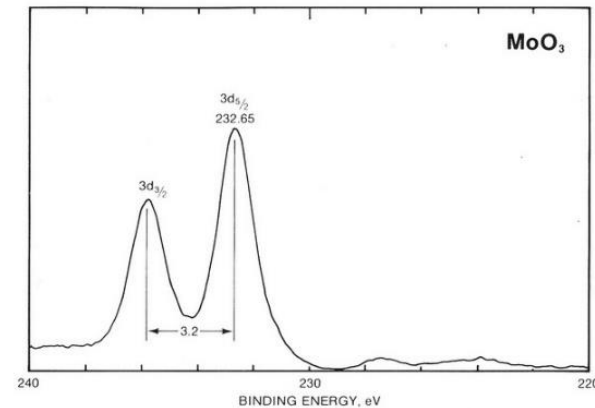
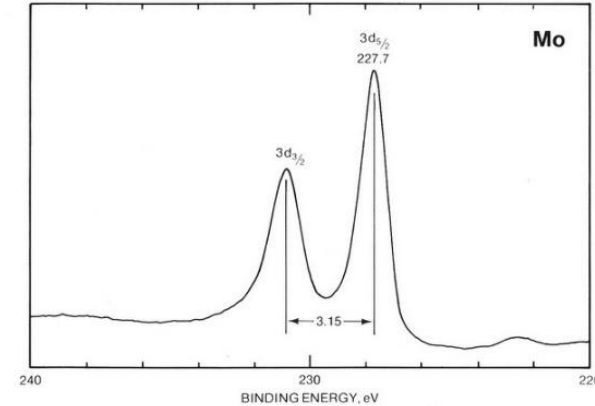
Az XPS csúcsok is eltolódnak

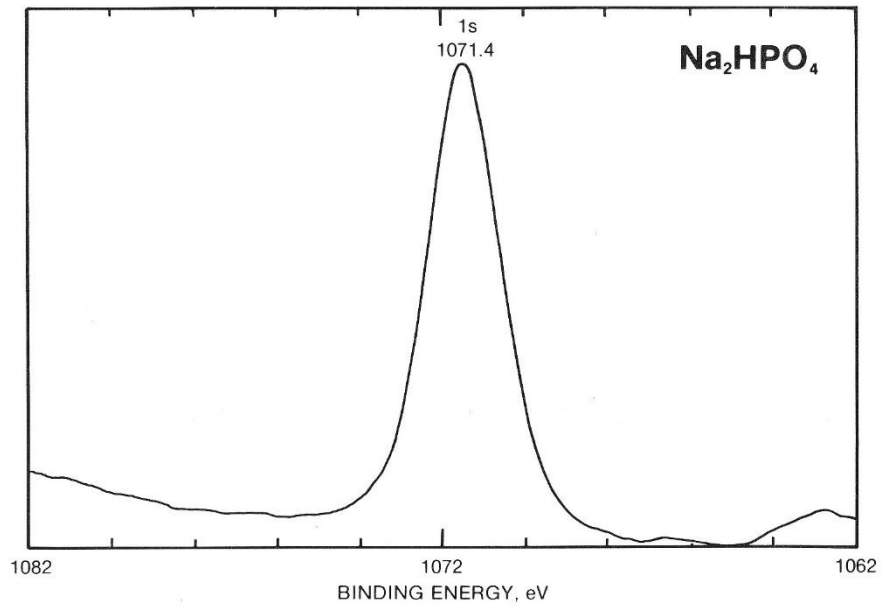
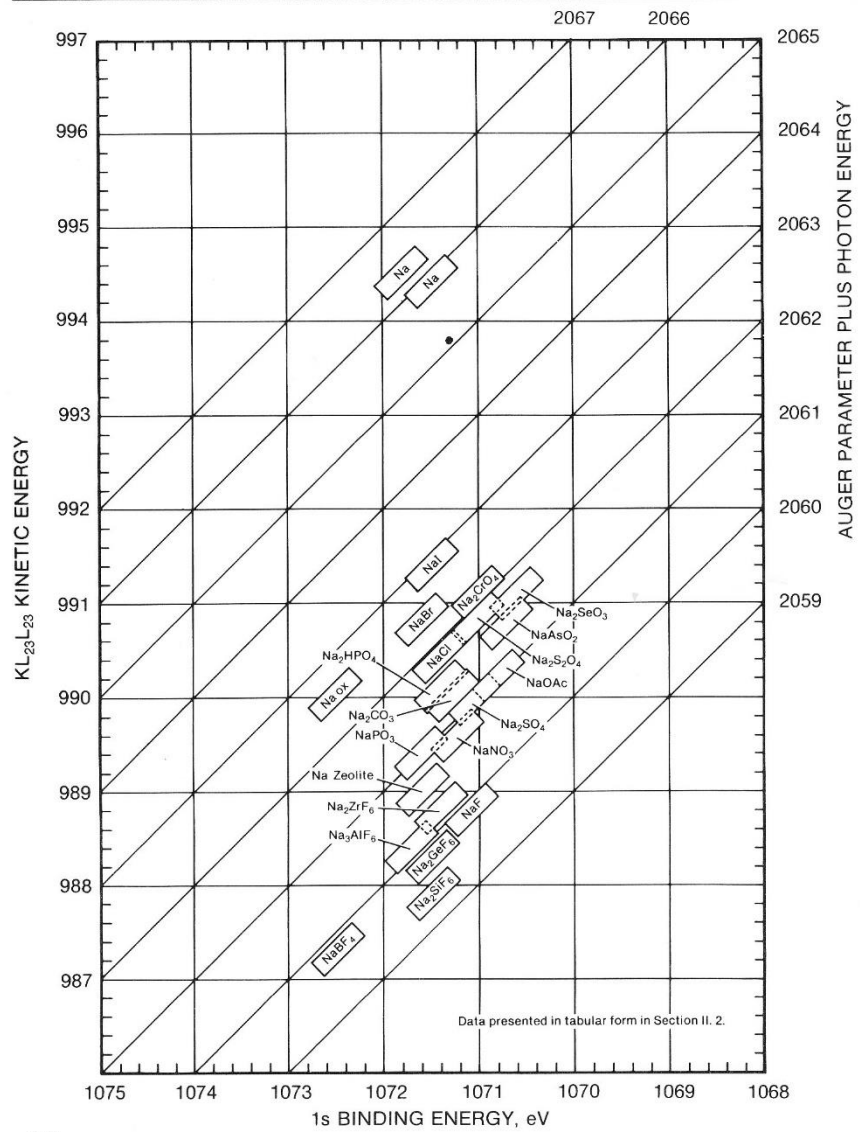
Minél oxidáltabb állapotban van az atom, annál nagyobb a kötési energia

Molybdenum, Mo Atomic Number 42

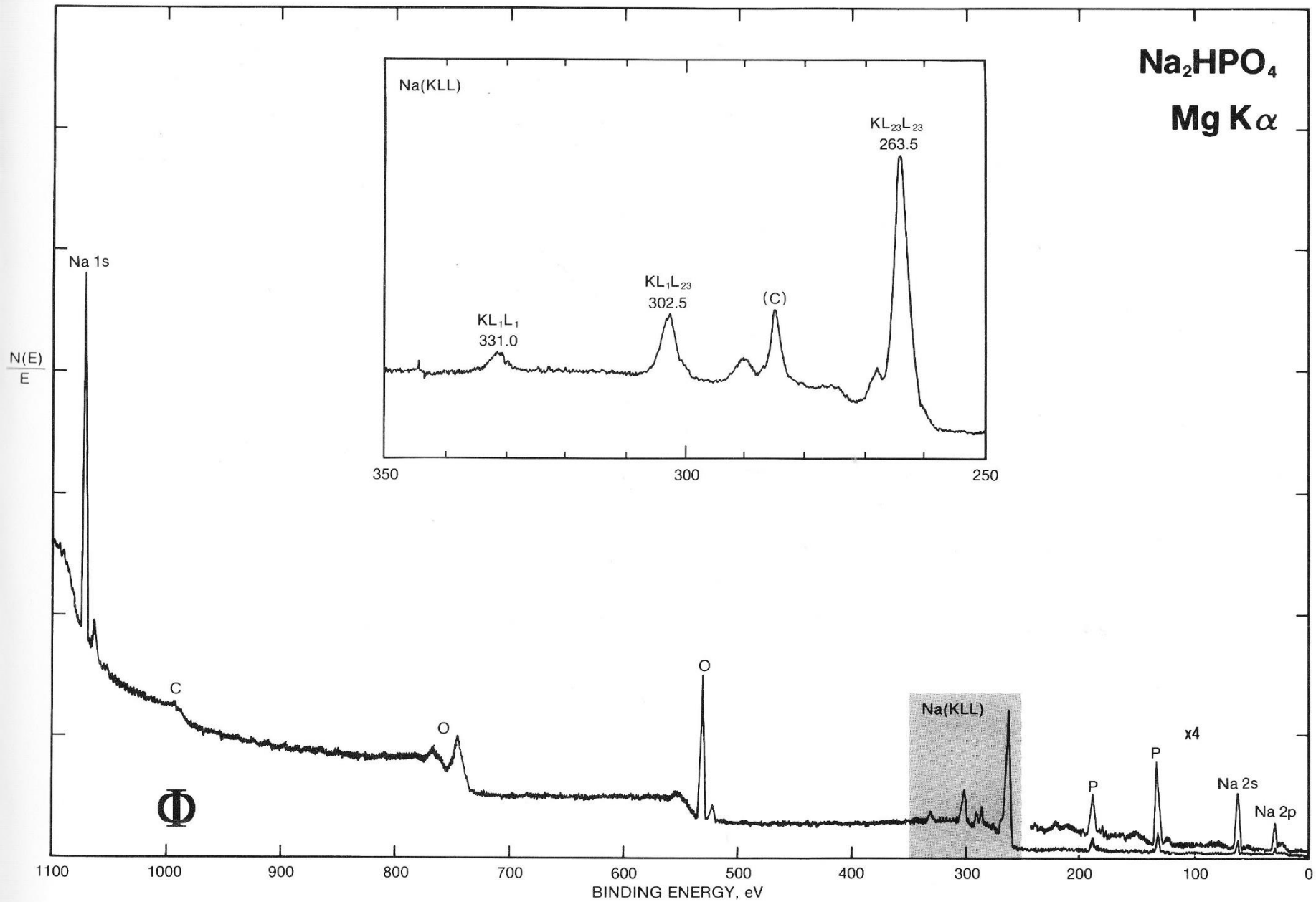


HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY





Na₂HPO₄
Mg K α



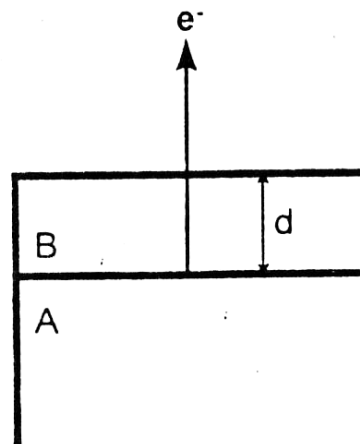
Mélységfüggés

Ionporlasztással

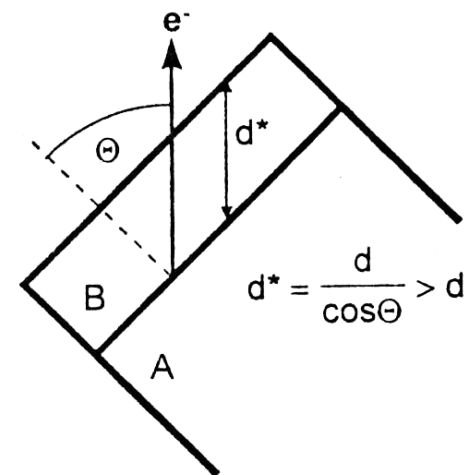
2keV Ar⁺, 100 μA/cm²

Target	Porl. Sebesség [nm/min]
Ta ₂ O ₅	10
Si	9
SiO ₂	8.5
Pt	22
Cr	14
Al	9.5
Au	41

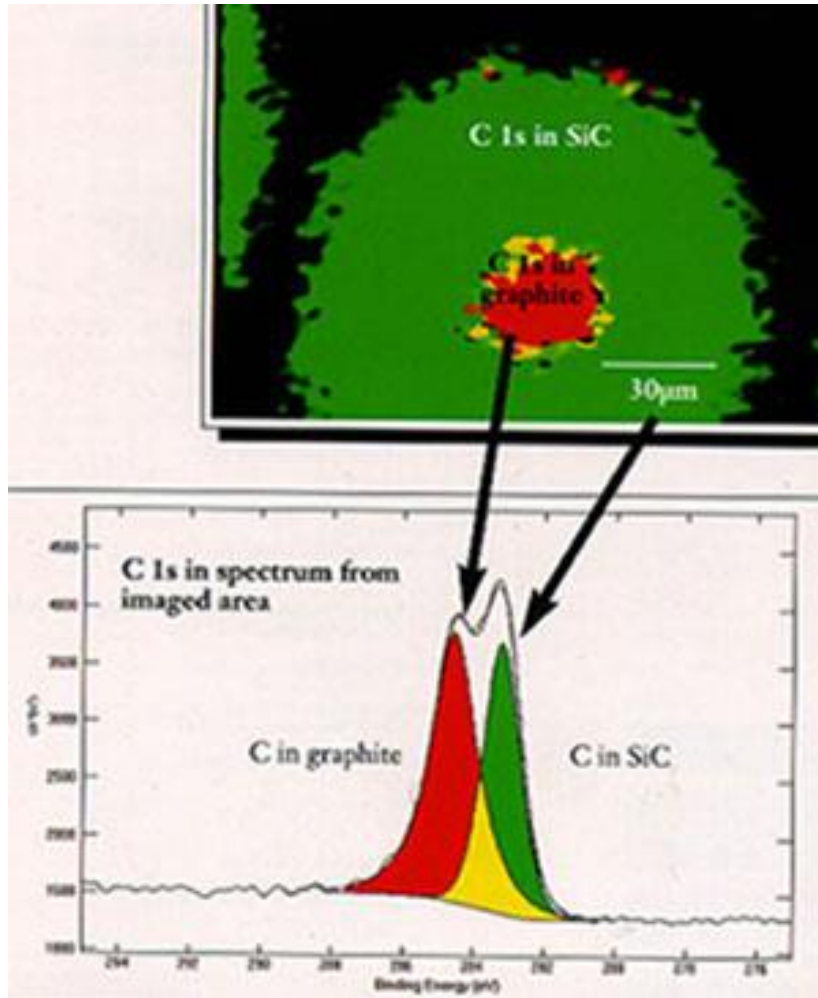
Minta forgatással



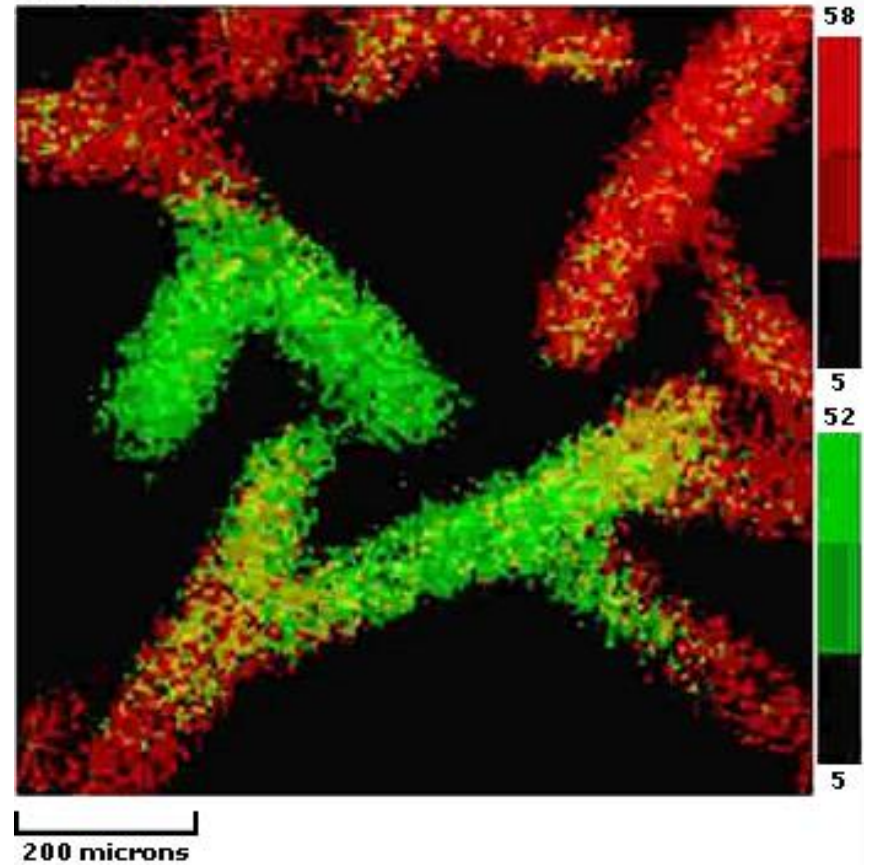
$$I_B \sim \lambda_B (1 - \exp(-d/\lambda_B))$$
$$I_A \sim \lambda_A \exp(-d/\lambda_A)$$



$$I_B \sim \lambda_B (1 - \exp(-d/\lambda_B \cos \Theta))$$
$$I_A \sim \lambda_A \exp(-d/\lambda_A \cos \Theta)$$



C-C p-b2 ■
 C-O p-b3 ■



: <http://www.csma.ltd.uk/techniques/xps-imaging.htm>
<http://www.udel.edu/chem/beebe/surface.htm>

XPS módszer jellemői

H és He kivételével minden elem kimutatására alkalmas.

Érzékenység: 0.1at%

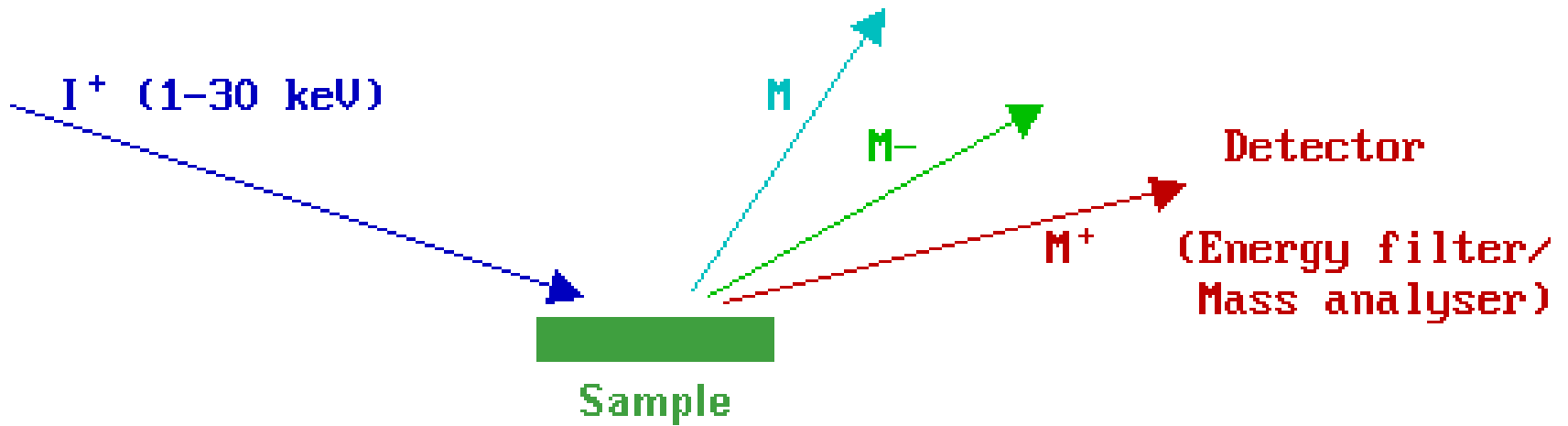
Információs mélység: 5-10 atomi réteg

Nem roncsol

Ionporlasztással kiegészítve mélyebb rétegek is (mélységi profilok)

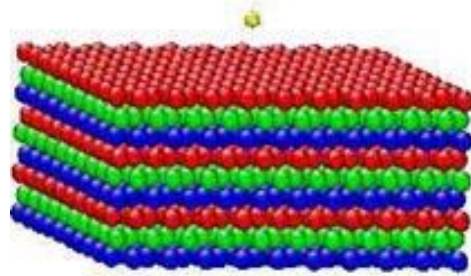
Szigetelő mérésre is alkalmas (néhány eV-os töltődés – kompenzálás)

Szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS)

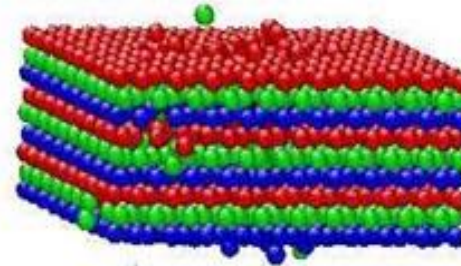


Ion-Surface Interaction

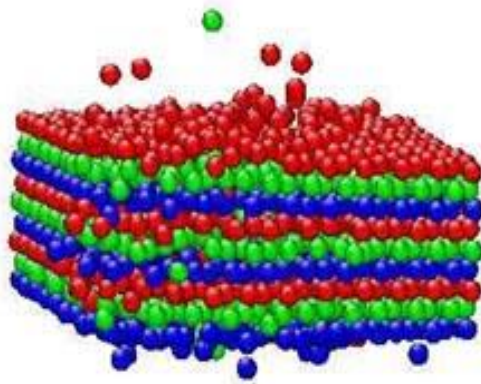
3 keV Ar⁺ → Ni{001}



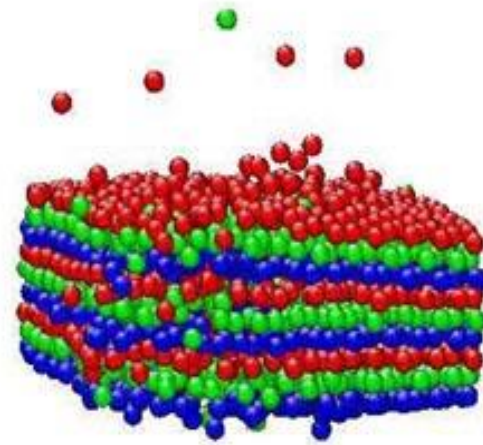
0 fs



40 fs



80 fs



120 fs

Primer ion: Ar^+ (O_2^+ , O^+ , Cs^+ stb.); 1-10 keV

Szekunder ionok (+, -) tömeg szerinti szétválasztás



Minta összetétele

Adott Z rendszámú elem A tömegszámú izotópjának q töltésszámú szekunder ionjainak árama (ezt mérjük):

$$I_{s,Z,A/q}^{\pm} = I_p \cdot S \cdot \gamma_{Z,q}^{\pm} \cdot a_{Z,A} \cdot c_Z \cdot \eta_{A/q}$$

I_p : Primer ion áramerősség [A]

S: Porlasztási hatásfok [atom/ion] → Számítható kráteralakból

c_Z : A vizsgált elem koncentrációja a felületen (0-1) [atomtört]

$a_{Z,A}$: Abundancia (A Z rendszámú elem hányad része az A tömegszámú izotóp) (0-1)

$\gamma_{Z,q}^{\pm}$: Ionizációs valószínűség [ion/atom]

$\eta_{A/q}$: transzmissziós együttható (0-1): a kiporlódott ionok hányad része kerül detektálásra → adott berendezésre meghatározható

Ionizációs valószínűség függ:

(tipikus értéke: 10^{-1} - 10^{-6} ion/atom)

- Szekunder ionok rendszáma, töltése energiája
- Kísérleti körülmények (felület tisztasága, minta környezet gáz összetétel és nyomás, minta lokális összetétele, emisszió körüli mikrostruktúra, stb.)

MÁTRIX-HATÁS

→kvantitatív analízis csak standardokkal

Reaktív SIMS

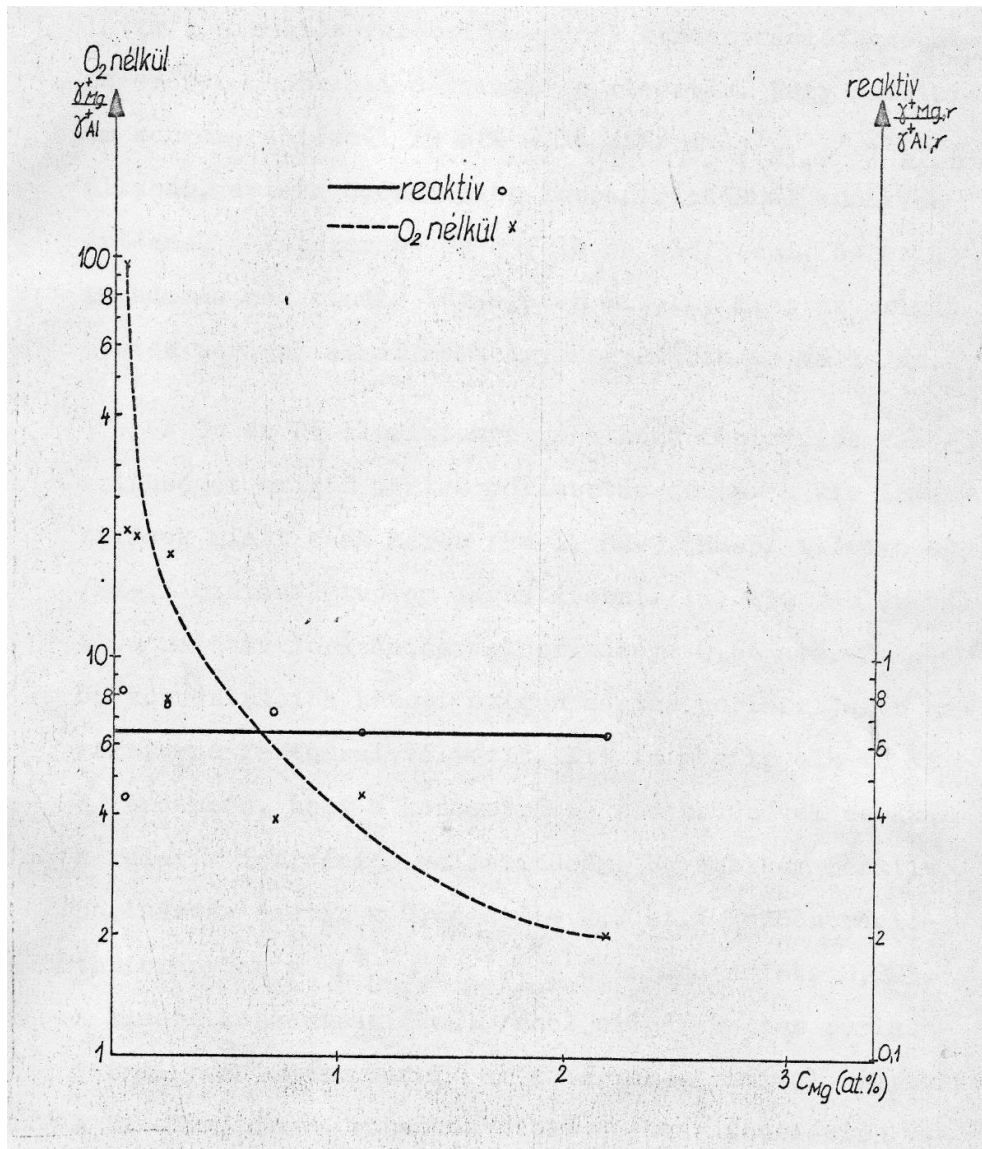
Oxigén alkalmazása:

- Primer ionként
- Megemelt O₂ háttérnyomás

Eredmény:

- Csökken az ionizációs valószínűség mátrixfüggése
- Csökken a mintában jelen levő (változó mennyiségű) oxigén ionhozamot befolyásoló hatása
- Nő az érzékenység (ionhozamok akár több nagyságrendet is nőnek)
- Kvantitatív megoldható etalonokkal

SIMS kvantitatívása



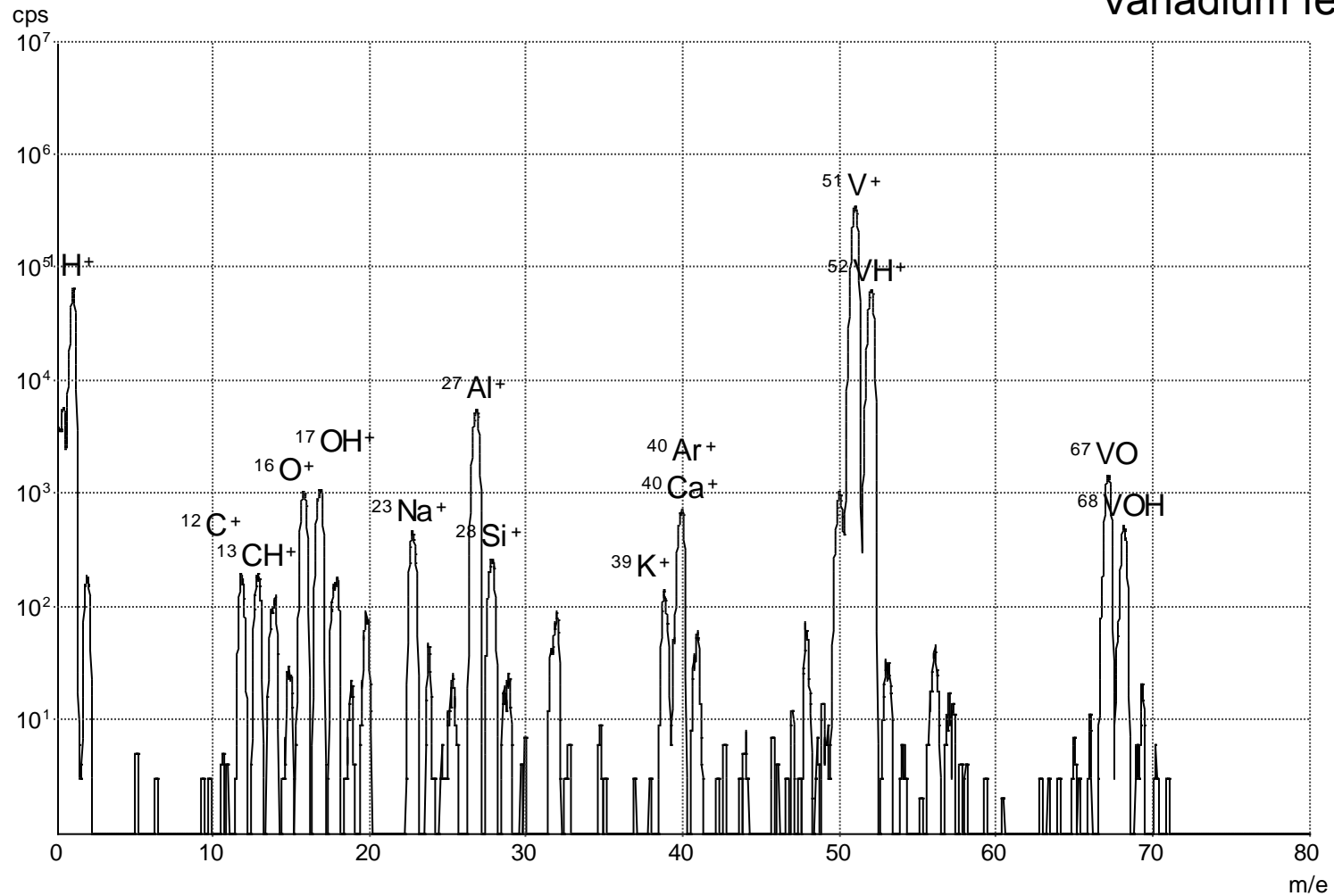
O. Brümmer et. al, Szilárd testek vizsgálata elektronokkal, ionokkal és röntgensugárással. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

SIMS technikák

Technika	Információ	Legjobb laterális felbontás	Információs mélység monorétegben	Érzékenység	Mennyiségi analízis
SSIMS	kémiai	1 μ m	2	0.01%	
SIIMS	elemi, kémiai	20nm	10	<1p.p.m.	standarddal
DSIMS	elemi, kémiai	50 μ m	10	<1p.p.m.	standarddal
SNMS	elemi	50 μ m	10	<1p.p.m.	egyszerű

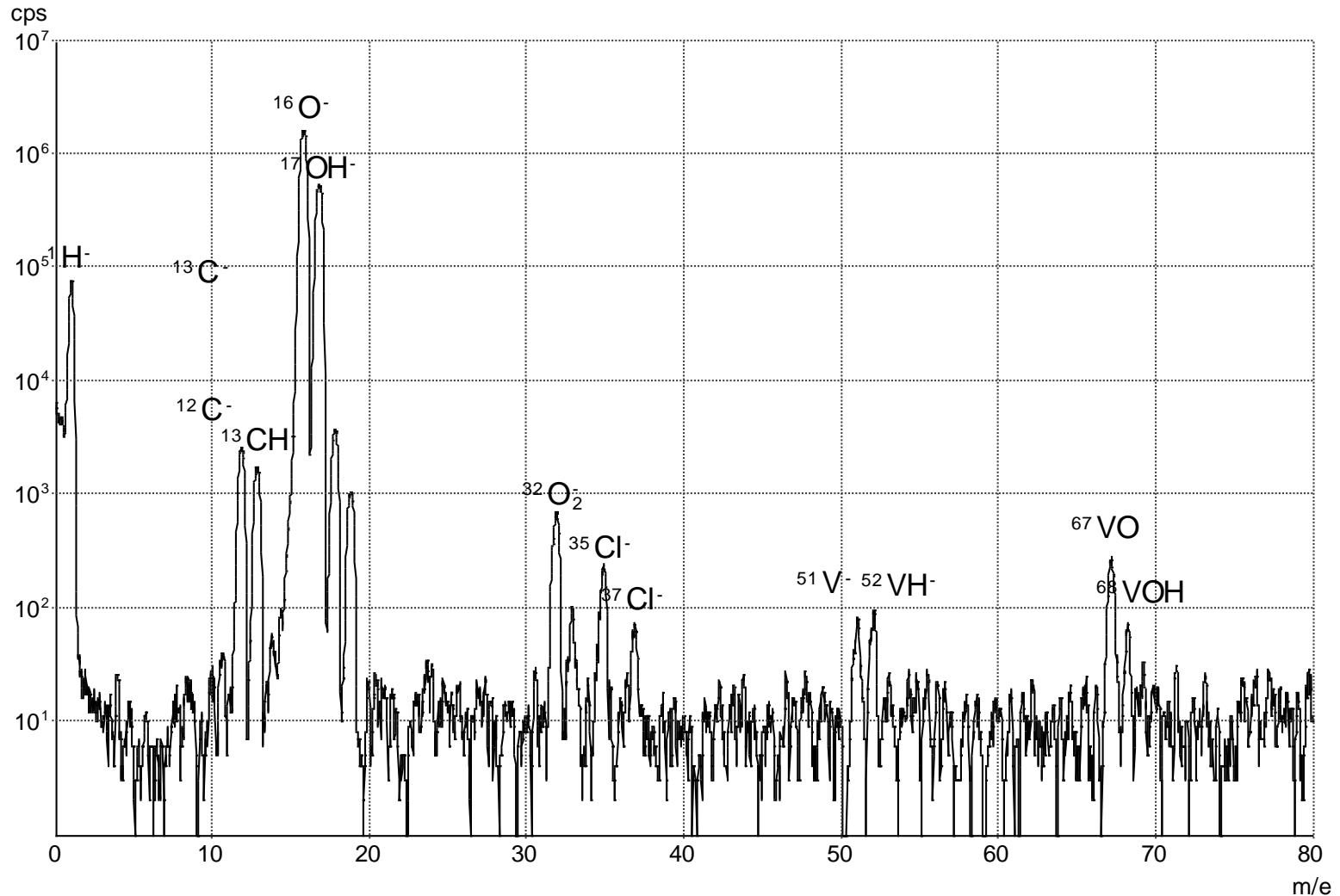
Felületanalízis (SSIMS)

Vanádium felület, + sp.



H, egyatomos ionok ($^{51}\text{V}^+$) és többatomos molekuláris clusterionok ($^{52}\text{VH}^+$, $^{67}\text{VO}^+$),
Kis mennyiségben jelenlévő elektropoz. elemek ionjai (Na, K)

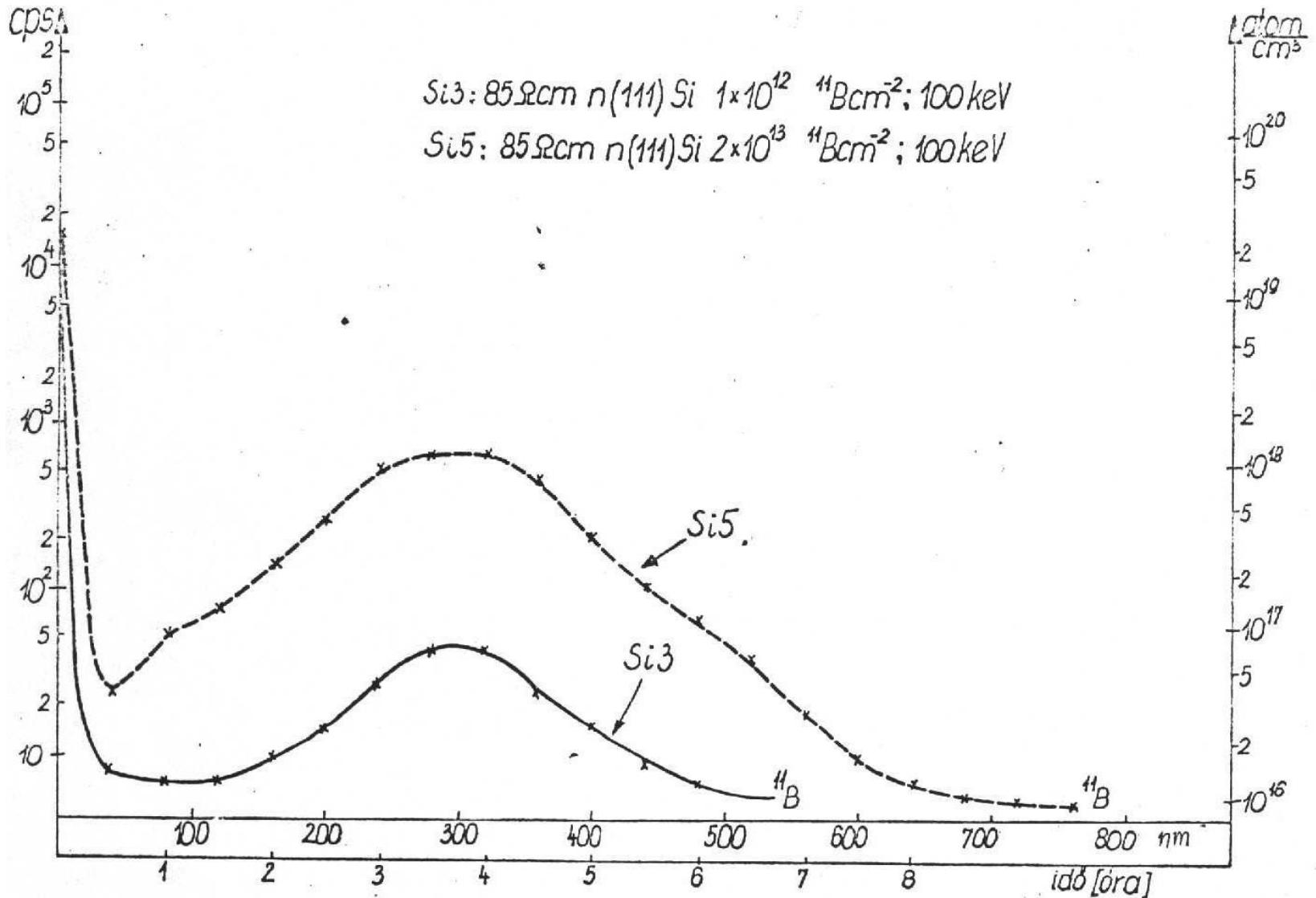
Vanádium minta, - sp.



Elektronegatív elemek ionjai a neg. Spektrumon jelentkeznek nagyobb intenzitással (O^- , OH^- , O_2^- , Cl^-)

De megtalálhatók kisebb intenzitással a $^{51}\text{V}^-$, $^{52}\text{VH}^-$, $^{67}\text{VO}^-$ ionok is.

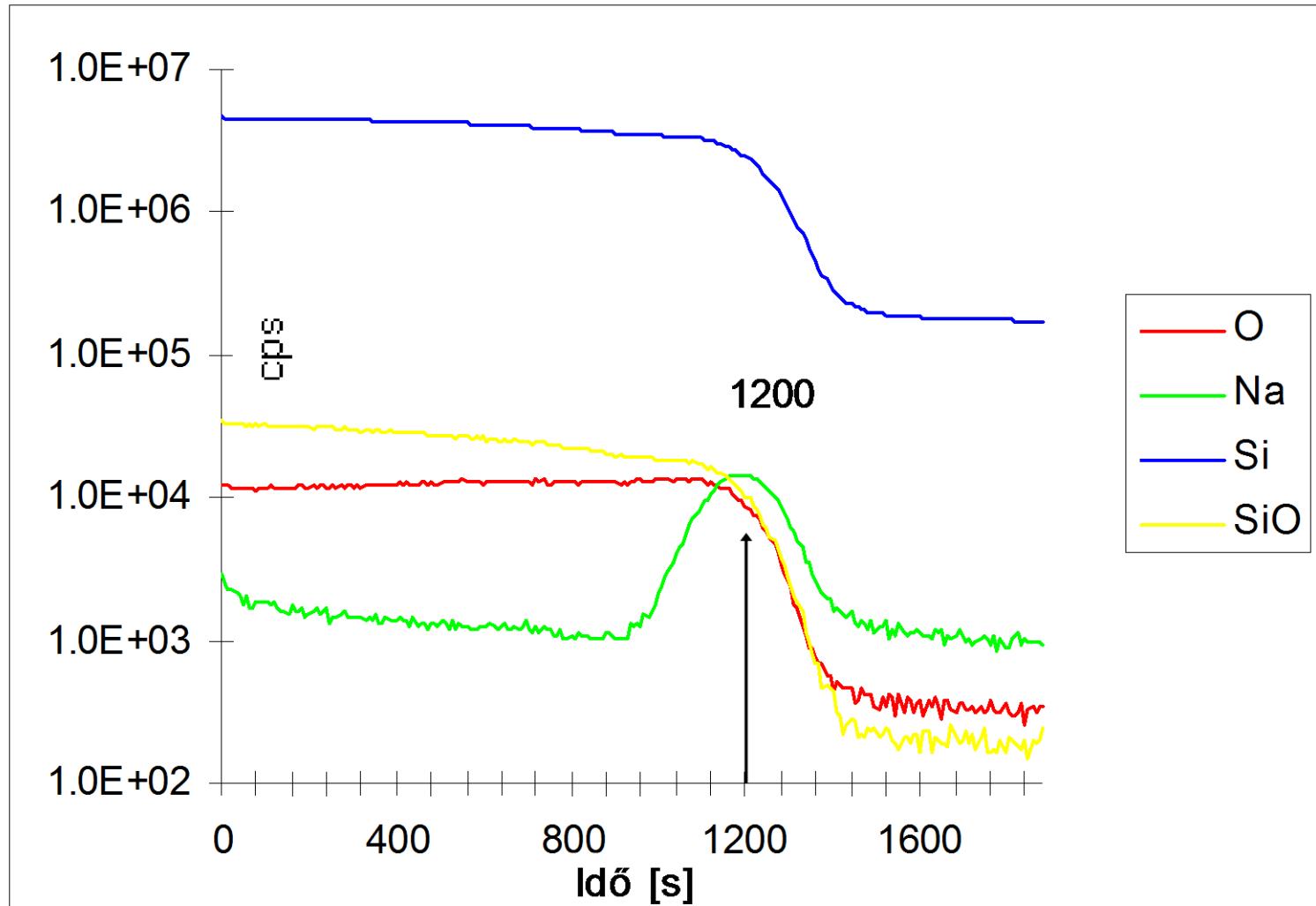
Profilanalízis (DSIMS) (magnövelt oxigén háttérnyomás mellett)



SIMS (folytatás)

Oxigén hatása

Si egykristályon termikusan növesztett 50 nm vastag SiO₂ réteg



SNMS(Sputtered Neutral Mass Spectrometry)

- A minta felületéről leporlasztott atomok csak egy kis része ionizálódik
- Semleges szekunder részecskék utóionizációja
- jelentősen növelhető az érzékenység (ionhozam)
- ionizációs valószínűségnek nincs jelentősége
- alkalmas kalibrációval kvantitatívvá tehető

Laterális eloszlás feltérképezése (SIIMS)

Szekunder Ion mikroszkópia

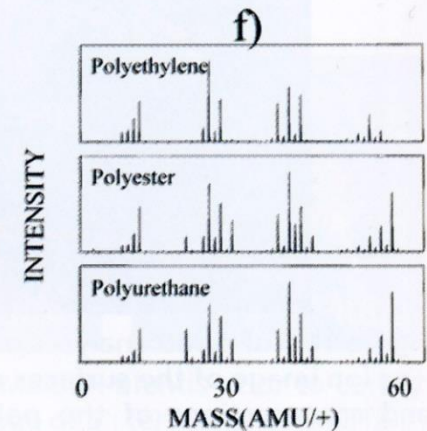
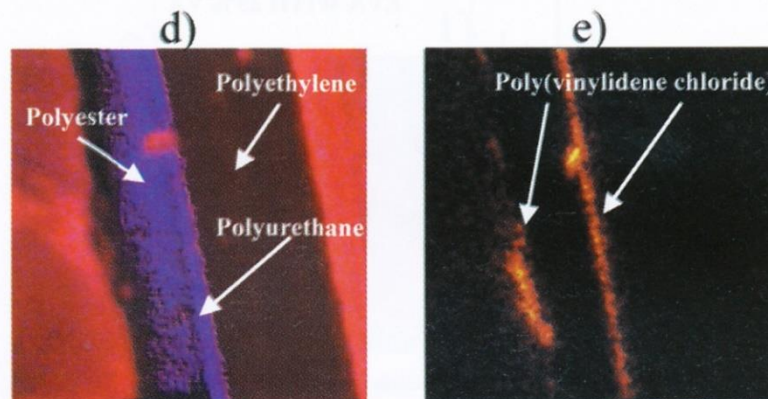
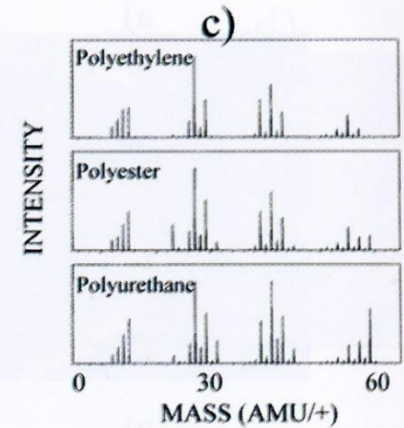
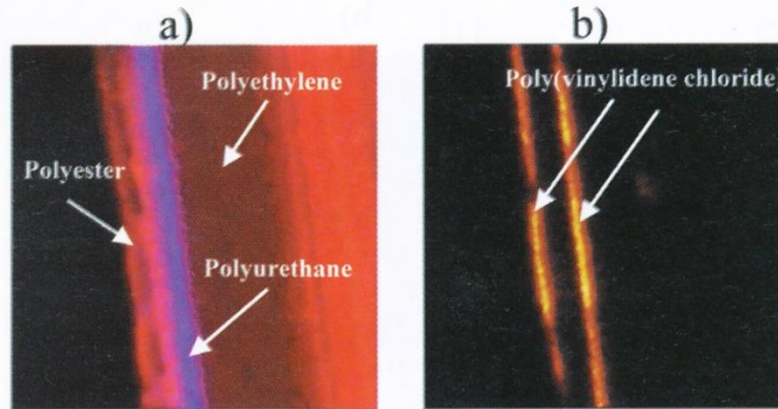
(Secondary Ion Imaging M. S.)

„JÓ”

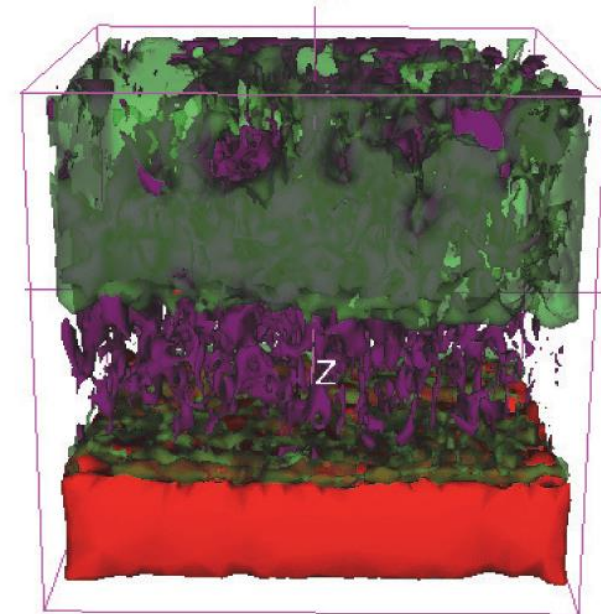
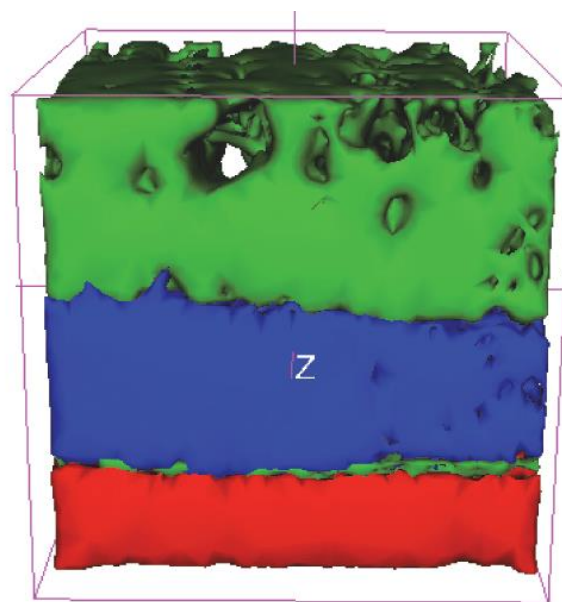
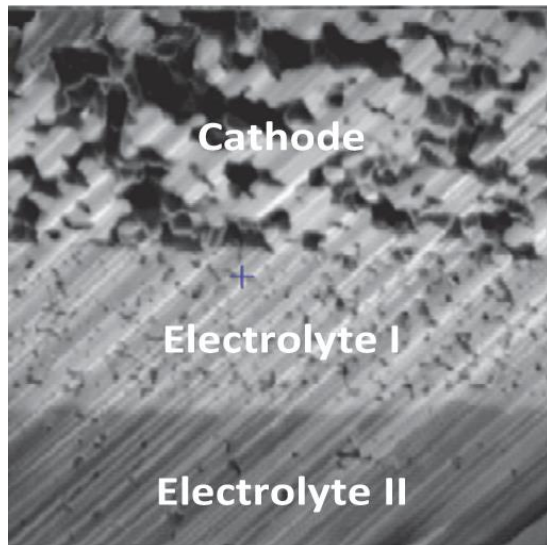
Polietilén/poliuretán/
poliészter laminátum

Poliuretán 2 oldalán
diffúziós gát: Poli-
vinilidén-klorid

„HIBÁS”



Elemek térfogati eloszlásának 3D FIB-TOF SIMS vizsgálata



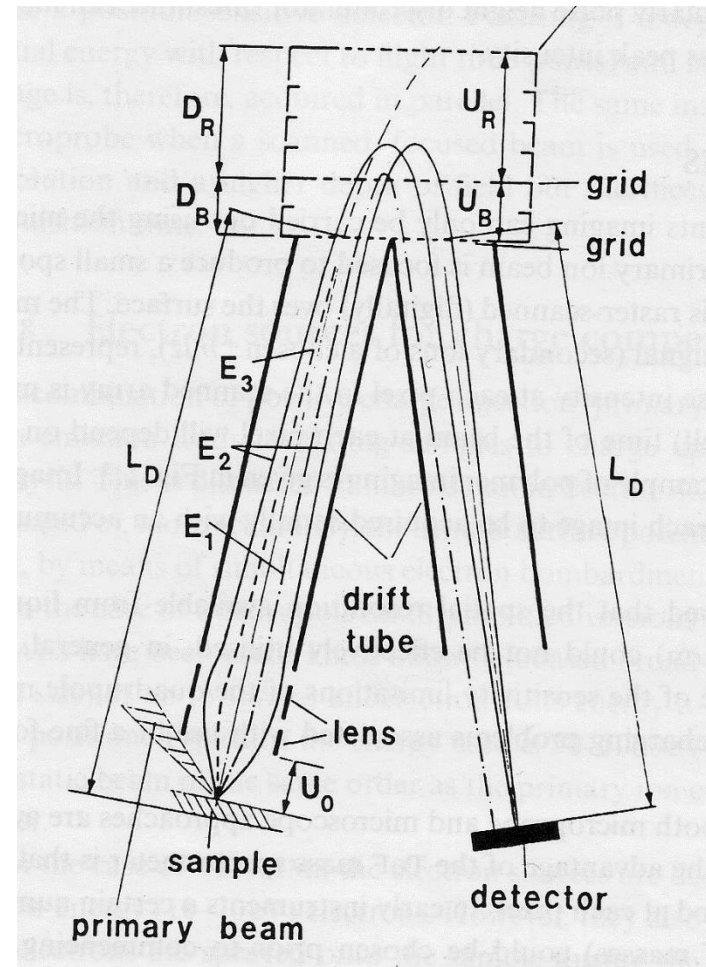
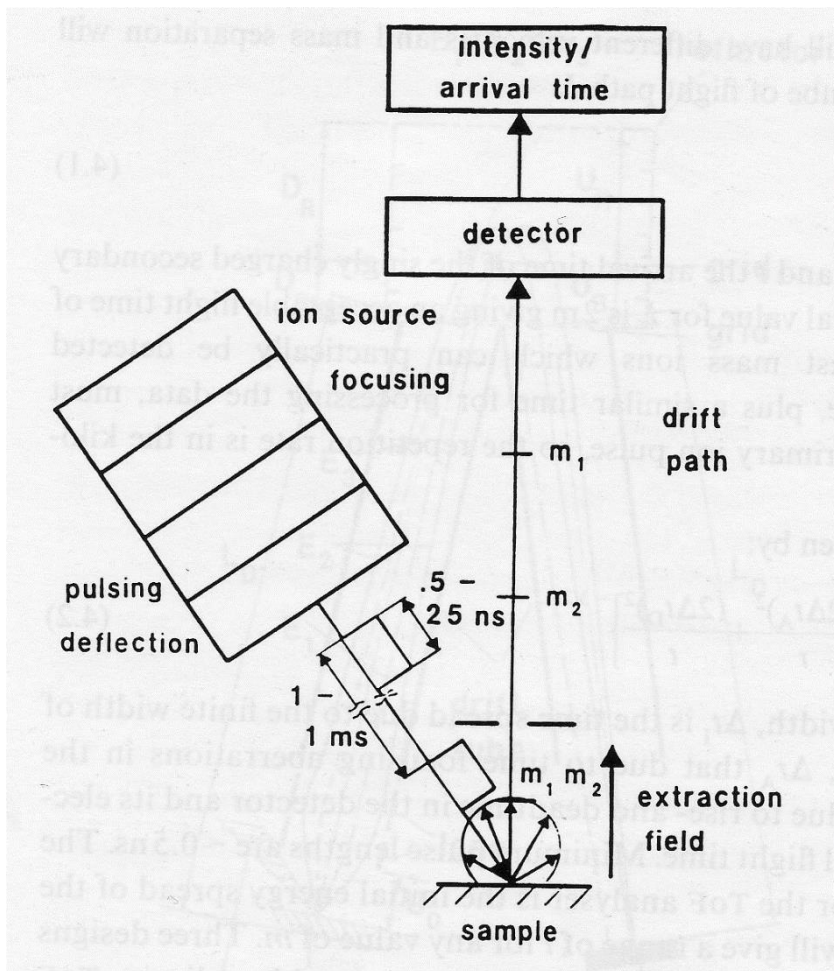
Szilárd oxid üzemanyag
cella, szekunder elektron kép

Sr⁺, Ce⁺, Zr⁺ and K⁺ 3D eloszlása.
Vizsgált térfogat: 50 x 50 x 10 μm

ÜREGEK a Katódban és Elektrolit I-ben –Kálium !

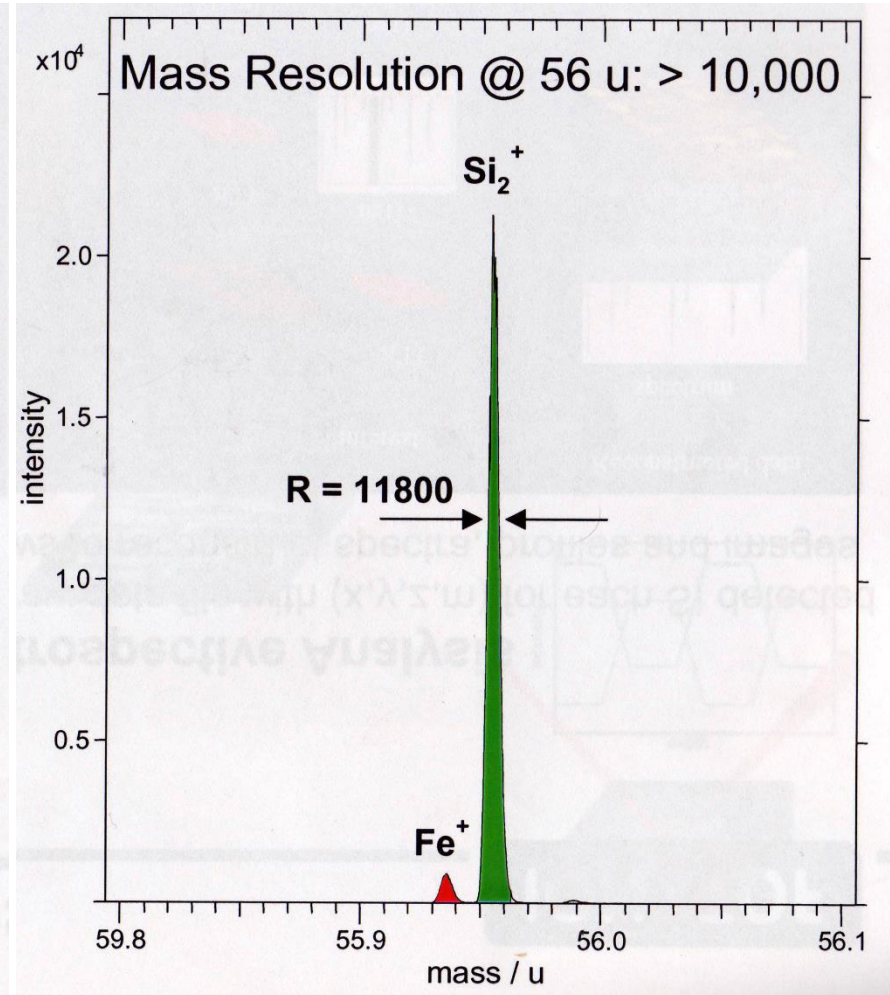
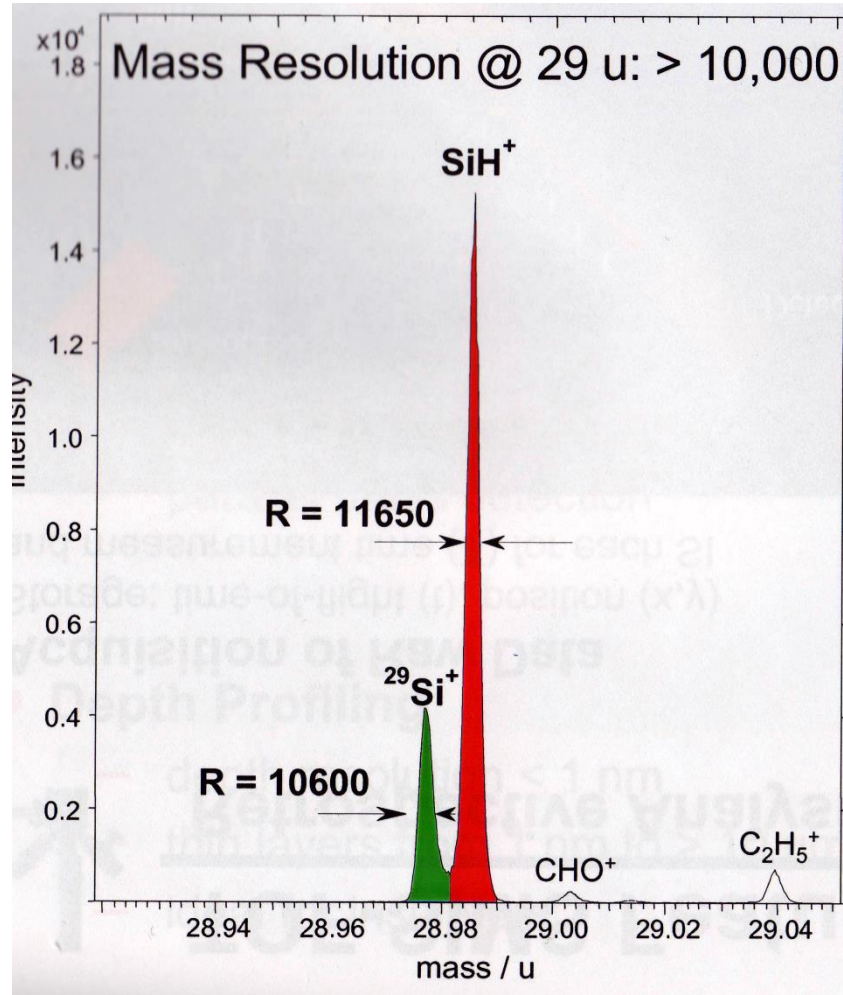
TOF (Time-of-Flight)

tömegtartomány: 20000 ate, $m/\Delta m$: 800-13000



- Pulzus üzemmódú primer ionforrás
- A töltött részecskéket áll. Feszültséggel gyorsítjuk majd erőmentes térben adott úthosszon hagyjuk repülni őket → időben szét húzzuk a kül. Tömegeket
- Tömeg info: indítás – megérkezés közt eltelt idő

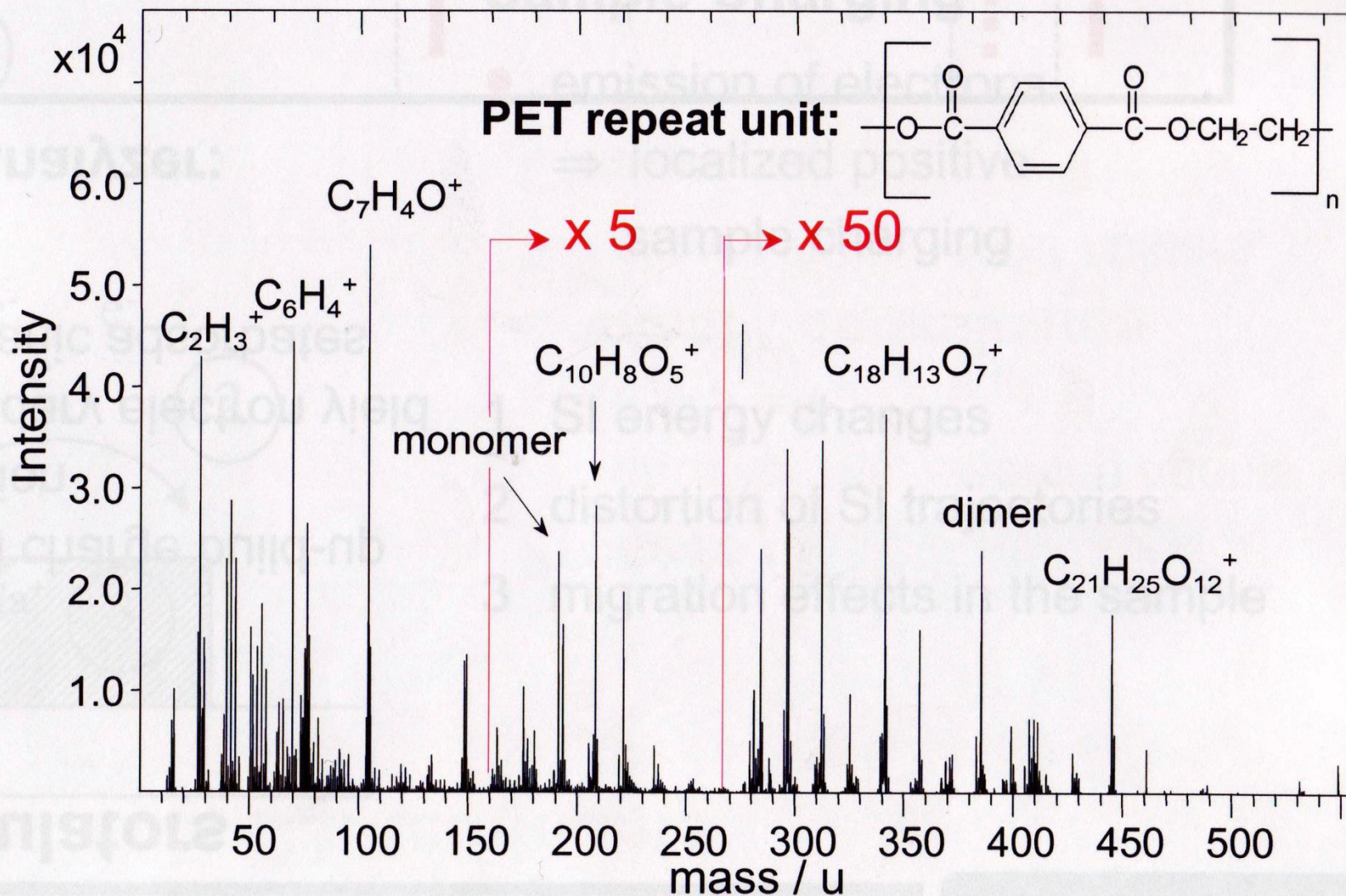
- Igen magas tömegtartományok is vizsgálhatók
- Egyidejűleg több tömegvonal analízise
- Igen jó tömegfelbontás



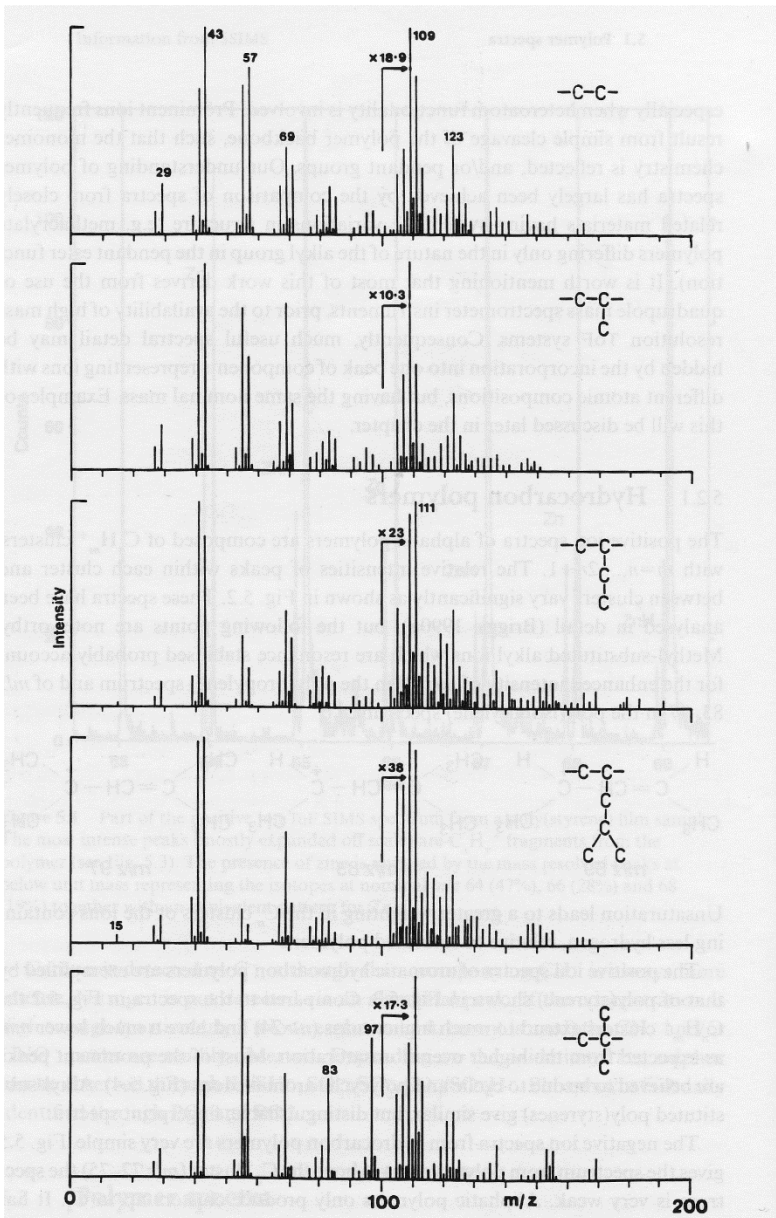
Szerves molekulák és SIMS

- Szerves molekulák ionbombázás hatására széttöredeznek
- A fragmentumok megjelennek a spektrumon
- Ha a molekulához hozzákapcsolódik egy hidrogén, gyakran képződik pozitív ion (proton transfer reaction)
- Fém-atomoknak a molekulához kapcsolódása is pozitív ionokat eredményezhet
 - Alkáli fémek
 - A szubsztrát atomjai
- A molekuláknak jellegzetes „ujjlenyomatuk” van a spektrumon
- A fragmentumok tömege, és a csúcsok aránya alapján azonosítható a vegyület

Example: Bulk PET Sample



Pozitív spektrum hidrokarbon polimerekről



Poly(ethylene)

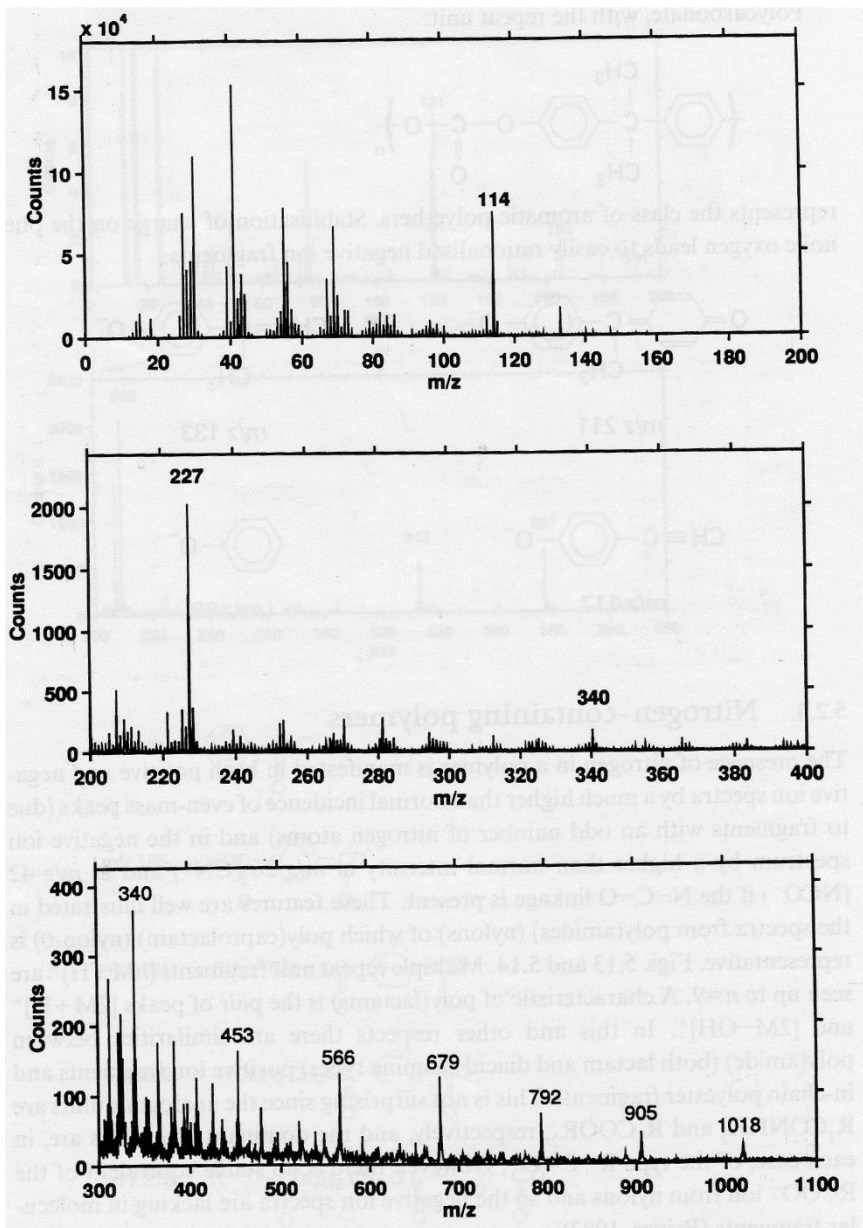
Poly(propylene)

Poly(-butene)

Poly(4-methyl pentene-1)

Poly(isobutylene)

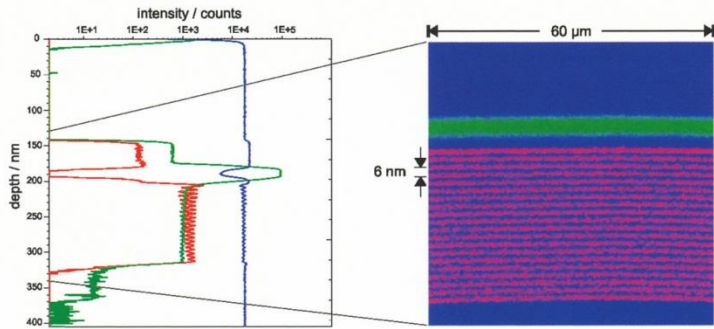
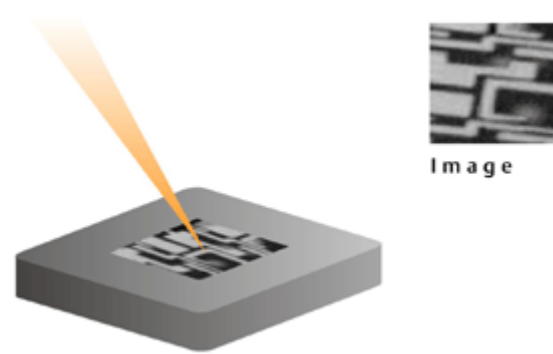
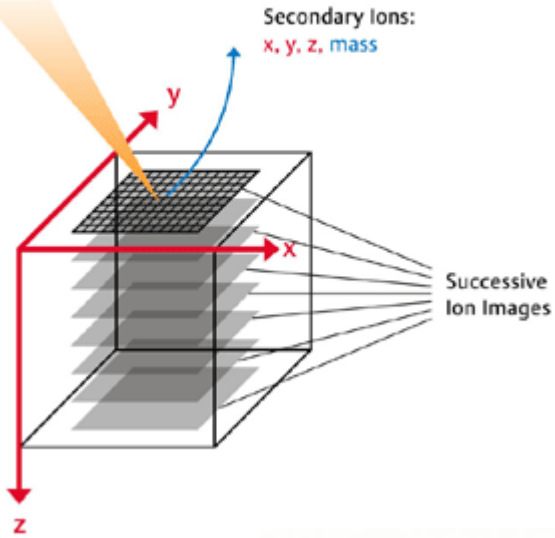
Nylon-6 pozitív spektruma



Az ismétlődő fragment: $[nM+H]^+$

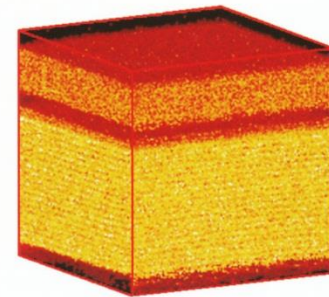
M tömege: 113 ate

Scanned Primary Ion Beam



Depth Profile
 red: Al₂
 green: In
 blue: Ga₂
 grey: GaAl

2D Vertical Section Overlay Image
 red: Al₂
 green: In
 blue: Ga₂



3D Image Al+Al₂+GaAl

SIMS módszer jellemői

Minden elem kimutatására alkalmas.

Érzékenység: ppm

Információs mélység: ~5 atomi réteg

Laterális felbontás: 20nm (elemeloszlás térképek)

Roncsol

Mélységi eloszlás mérésére is alkalmas

Szigetelő mérése nehézkes

Felületanalitikai módszerek összehasonlítása

Módszer	Információ	Információs mélység	Laterális felbontás	Érzékenység	Kvantitatívitas	Kimutatható elemek	Szigetelő mérése
XPS	elemi kémiai	5-10 ML	5 μm	0.1%	√	mind kivéve: H, He	√
AES	elemi (kémiai)	3 ML	5nm	1%	√ (vegyületre nem)	mind kivéve: H, He	nehézségek
SIMS	elemi (kémiai)	2-10 ML	20nm	10 ⁻⁴ %	nehezen	mind	nehézségek

Ajánlott irodalom

Csanády A, Kálmán E., Konczos G.: Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, ELTE Eötvös Kiadó, 2009.

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.