

**Ernst-Moritz-Arndt-Universität**

**Institut für Physik  
Domstraße 10a  
17487 Greifswald**



***Physikalisches Praktikum für  
Fortgeschrittene***

**V 18**

**Oberflächenanalytik mittels  
Röntgenphotoelektronenspektroskopie  
(XPS)**

# Inhaltsverzeichnis

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1</b>   | <b>AUFGABENSTELLUNG.....</b>                                  | <b>3</b>  |
| <b>2</b>   | <b>GRUNDLAGEN.....</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1        | DAS MEBPRINZIP .....  | 4         |
| 2.2        | DATENINTERPRETATION.....                                      | 5         |
| 2.2.1      | <i>Die Natur des Spektrums.....</i>                           | 5         |
| 2.2.1.1    | Allgemeine Bemerkungen.....                                   | 5         |
| 2.2.1.2    | Linientypen .....   | 5         |
| 2.2.1.2.1  | Photoelektronenlinien .....                                   | 5         |
| 2.2.1.2.2  | Auger Linien.....   | 6         |
| 2.2.1.2.3  | X-ray Satelliten.....   | 6         |
| 2.2.1.2.4  | X-ray Ghost Lines.....  | 6         |
| 2.2.1.2.5  | Shake-Up Lines .....  | 6         |
| 2.2.1.2.6  | Multiplet Splitting.....                                      | 6         |
| 2.2.1.2.7  | Energy Loss Lines .....                                       | 7         |
| 2.2.1.2.8  | Valence Lines and Bands.....                                  | 7         |
| 2.2.2      | <i>Linienidentifizierung.....</i>                             | 7         |
| 2.2.3      | <i>Chemische Bindung .....</i>                                | 8         |
| 2.2.4      | <i>Quantitative Analyse.....</i>                              | 9         |
| 2.2.5      | <i>Tiefenaufgelöste Informationen .....</i>                   | 10        |
| <b>3</b>   | <b>VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>                             | <b>11</b> |
| 3.1        | PROBENPREPARATION .....                                       | 11        |
| 3.2        | EINSCHLEUSEN IN DIE ANALYSENKAMMER.....                       | 12        |
| 3.3        | BEDIENUNG DER MEBAPPARATUR.....                               | 15        |
| 3.3.1      | <i>Röntgenquelle, Elektronendetektor und Ionenkanone.....</i> | 15        |
| 3.3.1.1    | Röntgenquelle einschalten.....                                | 15        |
| 3.3.1.2    | Elektronendetektor einschalten .....                          | 15        |
| 3.3.1.3    | Röntgenquelle ausschalten .....                               | 16        |
| 3.3.1.4    | Elektronendetektor ausschalten .....                          | 16        |
| 3.3.1.5    | Saubersputtern und Tiefenprofil.....                          | 16        |
| 3.3.1.5.1  | Ionenquelle einschalten.....                                  | 16        |
| 3.3.1.5.2  | Ionenquelle ausschalten .....                                 | 17        |
| 3.3.1.5.3  | Saubersputtern .....  | 17        |
| 3.3.1.5.4  | Tiefenprofil.....   | 18        |
| 3.3.2      | <i>Bedienung der Meßsoftware .....</i>                        | 18        |
| 3.3.2.1    | Aufnahme einer Messung.....                                   | 18        |
| 3.3.2.2    | Einladen von Spektren .....                                   | 19        |
| <b>4</b>   | <b>AUSWERTUNG.....</b>  | <b>20</b> |
| 4.1        | DATENKONVERTIERUNG .....                                      | 20        |
| 4.2        | FITTEN DER DETAILMESSUNGEN .....                              | 20        |
| 4.2.1      | <i>Dokumentation zu XPSPEAK.....</i>                          | 21        |
| 4.2.1.1    | Features of the program.....                                  | 21        |
| 4.2.1.1.1  | Peak parameters .....   | 21        |
| 4.2.1.1.2  | Peak types: p, d and f.....                                   | 22        |
| 4.2.1.1.3  | Peak constraints .....  | 22        |
| 4.2.1.1.4  | Background.....   | 22        |
| 4.2.1.1.5  | Optimization .....  | 23        |
| 4.2.1.1.6  | Options of the program .....                                  | 23        |
| 4.2.1.1.7  | Region Shift.....   | 23        |
| 4.2.1.1.8  | Import .....  | 23        |
| 4.2.1.1.9  | Export .....  | 24        |
| 4.2.1.1.10 | File I/O .....  | 24        |
| 4.2.1.2    | Limitations .....   | 24        |
| 4.2.1.3    | Warning for peak fitting.....                                 | 24        |
| 4.2.1.4    | Sample Files.....   | 24        |
| <b>5</b>   | <b>LITERATUR.....</b>   | <b>26</b> |

# 1 Aufgabenstellung

Die Oberfläche eines Si-wafers (100) soll mit Hilfe von XPS analysiert werden. Dazu sind folgende Einzelmessungen bzw. -aufgaben durchzuführen:

1. Übersichtsmessung  $90^\circ$
2. Messung ausgewählter Peaks bei  $90^\circ$  (O 1s, C 1s, Si 2p)
3. Winkelaufgelöste Messungen  $80^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $50^\circ$ , (O 1s, Si 2p),  $30^\circ$  (O 1s, C 1s, Si 2p)
4. 15 min Sputtern der Probe
5. Messung ausgewählter Peaks bei  $90^\circ$  (O 1s, C 1s, Si 2p)
6. Auswertung:
  - Bestimmen Sie die Zusammensetzung der Oberfläche aller Einzelmessungen
  - Bestimmen Sie die Dicke der Oxidschicht
  - Diskutieren Sie den Aufbau der Oberfläche

## 1.1 Fragen zur Vorbereitung

- Was ist XPS? Erklären Sie das Funktionsprinzip und den physikalischen Hintergrund.
- Welche Informationen kann man mittels XPS erhalten?
- Wie ist ein XPS-Spektrum aufgebaut? Erläutern Sie die unterschiedlichen Arten auftretender Linien.
- Was ist „chemical shift“?
- Welche Möglichkeiten hat man, um mittels XPS tiefenaufgelöste Informationen zu erhalten?

# 2 Grundlagen

## 2.1 Das Meßprinzip

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) auch als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt ist ein weitverbreitetes Standardverfahren zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen [1,2,3]. XPS wird häufig zusammen mit AES (Auger Electron Spectroscopy) eingesetzt, da Hauptbestandteil in beiden Verfahren ein Elektronen Energieanalysator darstellt. AES und XPS dominieren heute die Szene der Oberflächenanalyse. Weltweit werden einige Tausend Geräte eingesetzt. Der Vorteil von XPS gegenüber anderen Oberflächenanalyseverfahren besteht darin, daß sowohl Elementzusammensetzung als auch chemischer Bindungszustand ermittelt werden können. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1%.

Das Verfahren beruht auf der Emission von Photoelektronen aus der zu untersuchenden Probe, welche mit Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  bestrahlt wird. Üblich sind Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) und Al K $\alpha$  (1486,6 eV) Röntgenquellen.

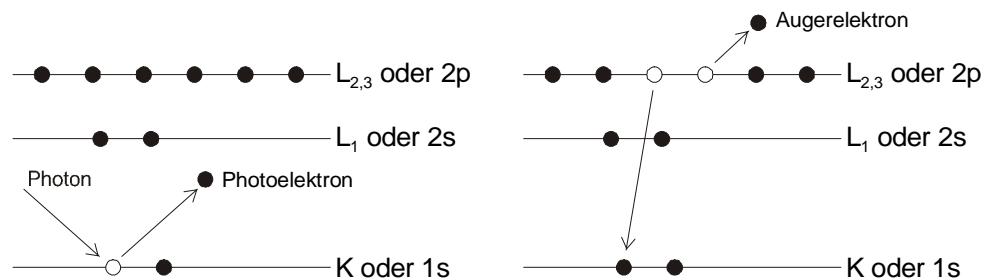


Abb. 1 XPS Prozeß (links): ein Photon verursacht die Emission eines Elektrons aus der 1s Schale  
Auger Prozeß (rechts): der dargestellte Relaxationsprozeß führt zur Emission eines KLL Elektrons

Die kinetische Energie  $E_k$  der Elektronen ist durch die Differenz von Photonenenergie und Bindungsenergie  $E_b$  gegeben:

$$E_k = h\nu - E_b. \quad (1)$$

Da jedes Element einen einzigartigen Satz von Bindungsenergien hat, kann XPS zur Identifizierung und Bestimmung der Konzentration von Elementen in der Oberfläche verwendet werden. Neben der Elementidentifizierung kann häufig auch deren chemischer Bindungszustand nachgewiesen werden.

Die Informationstiefe bei XPS-Messungen wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Photoelektronen im Festkörper bestimmt und ist unabhängig von der wesentlich größeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung (1...10  $\mu\text{m}$ ). Nur solche Elektronen, die ohne Energieverlust durch Stöße die Festkörperoberfläche verlassen, besitzen die für ein Element charakteristische kinetische Energie und tragen zu einem scharfen Peak bei. Der Wert von  $\lambda_e$  ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und vom Schichtmaterial.  $\lambda_e$  beträgt einige nm [1]. Somit ist XPS ein Verfahren, welches seine Informationen aus einer dünnen, oberflächennahen Schicht bezieht.

## 2.2 Dateninterpretation

### 2.2.1 Die Natur des Spektrums

#### 2.2.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Ein XPS-Spektrum zeigt die Zahl der Elektronen über der Bindungsenergie (oder kinetischen Energie) aus einem festen kleinen Energieintervall (0.05 ... 0.5 eV). Die wohl definierten Peaks werden von Elektronen hervorgerufen, die die Probe ohne Energieverlust verlassen haben. Elektronen, die auf ihrem Weg durch den Festkörper Energie verlieren, erhöhen das Niveau des Untergrundes bei Bindungsenergien größer als die Peak-Energie. Der Untergrund ist kontinuierlich, da die Energieverlustprozesse vielfach und zufällig sind. Das Rauschen im Spektrum ist nicht vorrangig durch die verwendete Detektionstechnik bedingt, sondern eine Folge der sowohl in Raum als auch Zeit zufälligen Emission der Elektronen. Das Niveau des Untergrundes ist charakteristisch für die Probe, die Anregungsquelle und die Transmissionsscharakteristik des Detektors.

#### 2.2.1.2 Linientypen

Verschiedene Arten von Peaks werden im XPS-Spektrum beobachtet. Einige hängen von der chemischen und physikalischen Natur der Probe ab. Hierzu gehören insbesondere Linien aufgrund von Photoemission aus Rumpfniveaus, Valence Niveaus und durch X-ray angeregte Auger Serien. Andere sind mit dem Meßverfahren selbst verbunden und treten unabhängig von der untersuchten Probe auf. Ein dritter Typ ist auf den Einfluß des verwendeten Instruments zurückzuführen.

##### 2.2.1.2.1 Photoelektronenlinien

Die intensiven Photoelektronenlinien sind relativ symmetrisch und die schmalsten Linien, die im Spektrum beobachtet werden. Photoelektronenlinien reiner Metalle können jedoch aufgrund der Kopplung mit Leitungselektronen beträchtliche Asymmetrien aufweisen. Die Linienbreite (1.5 eV...) wird bestimmt durch die natürliche Linienbreite (Lebensdauer der Löcher als Folge des Photoeffekts), der Schärfe der Röntgenlinie und einem instrumentellen Anteil. Weniger intensive Linien bei höherer Bindungsenergie sind um 1-4 eV breiter, als die Linien bei niedrigen Bindungsenergien. Alle Photoelektronenlinien von isolierenden Festkörpern sind um etwa 0.5 eV breiter als die Linien von leitenden Proben.

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung treten p, d und f Linien als Doublett auf. Der Betrag des Gesamtdrehimpulses  $j$  kann die Werte  $j=l\pm 1/2$  annehmen. Für die Orientierungsquantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $m_j$  gibt es  $2j+1$  Einstellmöglichkeiten ( $-j...j$  mit  $\Delta|j|=1$ ).

Tabelle 1 Spin-Bahn Kopplungsparameter

| $l$ | Niveau | $j$      | Flächenverhältnis |
|-----|--------|----------|-------------------|
| 0   | s      | 1/2      |                   |
| 1   | p      | 1/2, 3/2 | 1:2               |
| 2   | d      | 3/2, 5/2 | 2:3               |
| 3   | f      | 5/2, 7/2 | 3:4               |

### 2.2.1.2.2 Auger Linien

Es gibt vier Gruppen von Auger-Linien die im XPS-Spektrum beobachtet werden können. Dies sind die KLL, LMM, MNN und NOO Serien. Die KLL Serie hat 9 Linien, die anderen Serien noch mehr.

### 2.2.1.2.3 X-ray Satelliten

Das Röntgenemissionspektrum einer nichtmonochromatischen Röhre weist neben der intensivsten Linie bei der charakteristischen Energie einige Komponenten bei höherer Energie auf. Dies führt zum Auftreten zusätzlicher Peaks im XPS-Spektrum deren Auftreten und Intensität charakteristisch für die verwendete Röntgenquelle ist.

Tabelle 2 X-ray Satelliten und Intensitäten

|    |                     |     |     |      |      |      |      |
|----|---------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Mg | Verschiebung [eV]   | 0   | 8.4 | 10.1 | 17.6 | 20.6 | 48.7 |
|    | rel. Intensität [%] | 100 | 8.0 | 4.1  | 0.6  | 0.5  | 0.5  |
| Al | Verschiebung [eV]   | 0   | 9.8 | 11.8 | 20.1 | 23.4 | 69.7 |
|    | rel. Intensität [%] | 100 | 6.4 | 3.2  | 0.4  | 0.3  | 0.6  |

### 2.2.1.2.4 X-ray Ghost Lines

Ursachen für diese Linien sind Röntgenstrahlen aufgrund von Verunreinigungen in den Anoden (Mg in Al oder umgekehrt), Cu von der Anodenbefestigung, der Oxidation der Anode, Al Fenster. Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung von Röntgenstrahlen in der Probe selbst. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Röntgenstrahlen verglichen mit der des Auger-Prozesses gering.

### 2.2.1.2.5 Shake-Up Lines

Nicht alle Photoelektronenprozesse führen zur Bildung von Ionen im Grundzustand. Verbleibt das Ion in einem angeregten Zustand wird die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons um die Energiedifferenz zwischen angeregtem Ion und Ion im Grundzustand verringert. Dies führt zur Bildung eines Satelliten-Peaks mit einigen Volt niedrigerer kinetischer Energie als der Haupt-Peak.

### 2.2.1.2.6 Multiplet Splitting

Die Emission eines Elektrons aus einem Rumpfniveau, das selbst einen resultierenden Gesamtspin hat (ungepaarte Elektronen im Valenceniveau) kann einen freien Platz auf zwei oder mehrere Arten schaffen. Die Kopplung des zurückbleibenden ungepaarten Elektrons mit anderen ungepaarten Elektronen im Atom kann ein Ion mit verschiedenen möglichen Endzuständen und entsprechenden Energien erzeugen. Multiplet Splitting gibt es auch in p-Niveaus, das Ergebnis ist jedoch komplexer und die Unterschiede feiner. Der häufigste Fall ist ein schwaches Ansteigen der Spin Doublet Separation ( $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  in Übergangsmetallen) und eine leichte Asymmetrie der Linien. Häufig werden diese Effekte jedoch durch Shake-Up Lines überdeckt.

### 2.2.1.2.7 Energy Loss Lines

In einigen Materialien gibt es eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für den Verlust einer bestimmten Energie aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Photoelektronen und anderen Elektronen in der Oberflächenregion der Probe. In Isolatoren erzeugt diese Wechselwirkung einen ziemlich scharfen Buckel bei 20-25 eV höherer Bindungsenergie als der des Haupt-Peak. In Metallen tritt dieser Effekt weit stärker auf als in Isolatoren. Energy Loss Lines aufgrund der Wechselwirkung mit Leitungselektronen werden in wohldefinierten Abständen beobachtet und sind charakteristisch für jedes Metall. Durch die Wechselwirkung der Photoelektronen mit den Leitungselektronen werden Gruppenschwingungen (Plasmonen) angeregt. Die Photoelektronenlinie wird mehrfach zu höheren Bindungsenergien mit abnehmender Intensität gespiegelt. Das Energieintervall zwischen dem Haupt-Peak und dem und dem Loss Peak wird als Plasmonenenergie bezeichnet. Die dominantesten Linien werden durch sogenannte Volumen Plasmonen verursacht. Eine zweite Serie, die sogenannten Oberflächenplasmonen, weist Energiedifferenzen auf, die etwa der Plasmonenenergie geteilt durch  $\sqrt{2}$  entspricht.

### 2.2.1.2.8 Valence Lines and Bands

Linien zwischen dem Fermi Niveau und etwa 10-20 eV werden erzeugt durch die Photoemission aus Molekülorbitalen und Festkörperenergiebändern. Das Spektrum von elektrischen Leitern ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Elektronen aus dem Leitungsband am Fermi Niveau. Valencebandspektren können auch verwendet werden um zwischen Materialien zu unterscheiden deren Rumpfniveaulinien in Form und Lage sehr ähnlich sind (z. B. Polymere).

## 2.2.2 Linienidentifizierung

Ein typisches XPS-Spektrum zeigt Abb. 2. Dargestellt ist ein Übersichtsspektrum für ein Si-wafer(100). Im Übersichtsspektrum erkennt man die Peaks, welche von Elektronen der O 1s-, O 2s-, C 1s-, Si 2s- und Si-2p-Niveaus verursacht werden.

Zur exakten Bestimmung der tatsächlichen Peakpositionen und damit die Zuordnung zu den einzelnen Elementen ist eine genaue Kalibrierung der Energieachse notwendig. Speziell bei isolierenden Proben kann sich während der Messung die Probe positiv aufladen. Dies führt zur Verschiebung des gesamten Spektrums. Um diese Verschiebung der Energieachse zu bestimmen, kann als Näherung meistens die bekannte Lage des C 1s Peaks verwendet werden. Handelt es sich um adsorbierte C-H Gruppen, so muß der C 1s Peak eine Bindungsenergie von  $E_b \approx 284,5$  eV haben [2]. Liegt der Kohlenstoff nicht in adsorbierter Form sondern an die Oberfläche gebunden vor, so kann dieses Verfahren nicht angewandt werden. Abhilfe kann dann eine zusätzlich aufgebrauchte Referenzmarke (z.B. Gold oder Silber) schaffen [1].

Die Interpretation eines XPS-Spektrums beginnt mit der Identifizierung der Peaks der Elemente, die auf fast jeder Probe auftreten. Dies betrifft C und O. Danach werden die stärksten Peaks und die zugehörigen Nebenpeaks identifiziert.

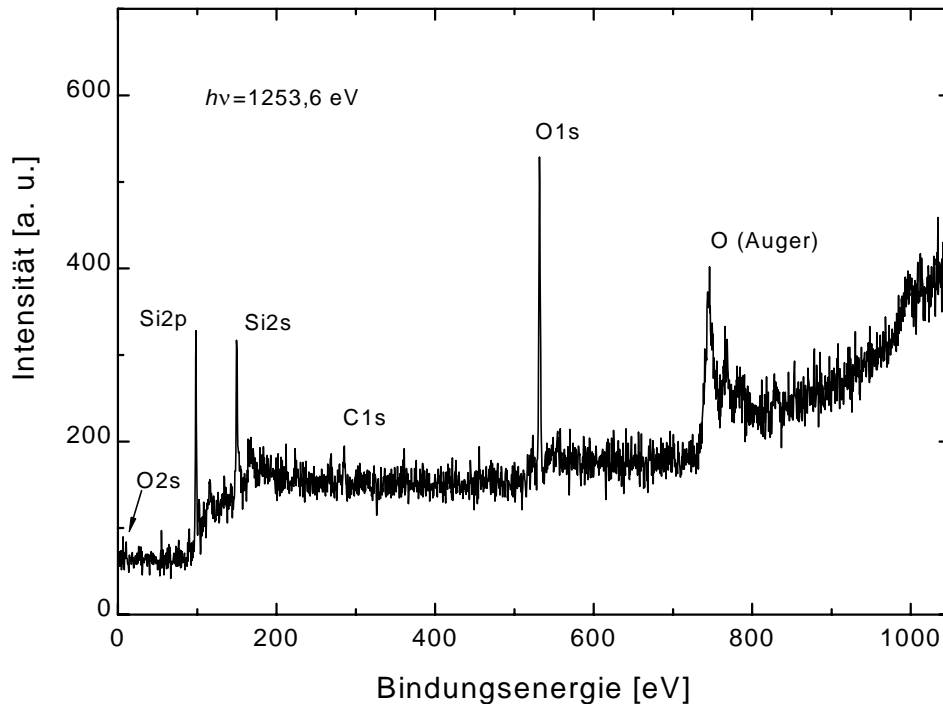


Abb. 2 Typisches XPS-Spektrum eines Si-Wafers ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ,  $0,5 \text{ eV}$ ).

Aus den energetischen Lagen der gemessenen Peaks ist eine Zuordnung zu den Elementen an der Schichtoberfläche möglich. Hierzu werden die gemessenen Peaklagen mit Referenzmessungen aus der Literatur verglichen, welche für fast alle Elemente vorliegen [2]. In den meisten modernen kommerziellen XPS-Geräten steht eine Software zur Peakidentifizierung zur Verfügung. Die Zuordnung einer Peaklage zu einem Element ist nicht immer eindeutig. Einem Peak können unter Umständen mehrere Elemente zugeordnet werden. Eine eindeutige Identifizierung liegt dann vor, wenn zu einem bestimmten Element alle zugehörigen Peaks nachgewiesen werden können. Die Doublets für p-, d- und f-Peaks sollten die in Tabelle 1 angegebenen Flächenverhältnisse aufweisen.

### 2.2.3 Chemische Bindung

Neben der Elementidentifizierung kann häufig auch der chemische Bindungszustand nachgewiesen werden. Voraussetzung hierfür ist, daß die beteiligten Elemente unterschiedliche Elektronegativitäten haben. Ist dies der Fall, so führt eine chemische Bindung zu einer Verschiebung der beteiligten Elektronenbindungsenergien. Dies hat eine Verschiebung des zugehörigen XPS-Peaks zur Folge, die als *chemical shift* bezeichnet wird. So liegt z. B. der Si 2p Peak für eine reine Si-Oberfläche bei  $E_b = 99,15 \text{ eV}$ . Ist dagegen die Oberfläche oxidiert, so liegt Silizium als  $\text{SiO}_2$  vor und der (oder ein weiterer) Si 2p Peak tritt bei  $E_b \approx 103,4 \text{ eV}$  auf (Abb. 3). Da die Verschiebung in der Regel klein ist, muß häufig eine Fitprozedur verwendet werden, um Originalpeak und verschobenen Peak zu trennen.

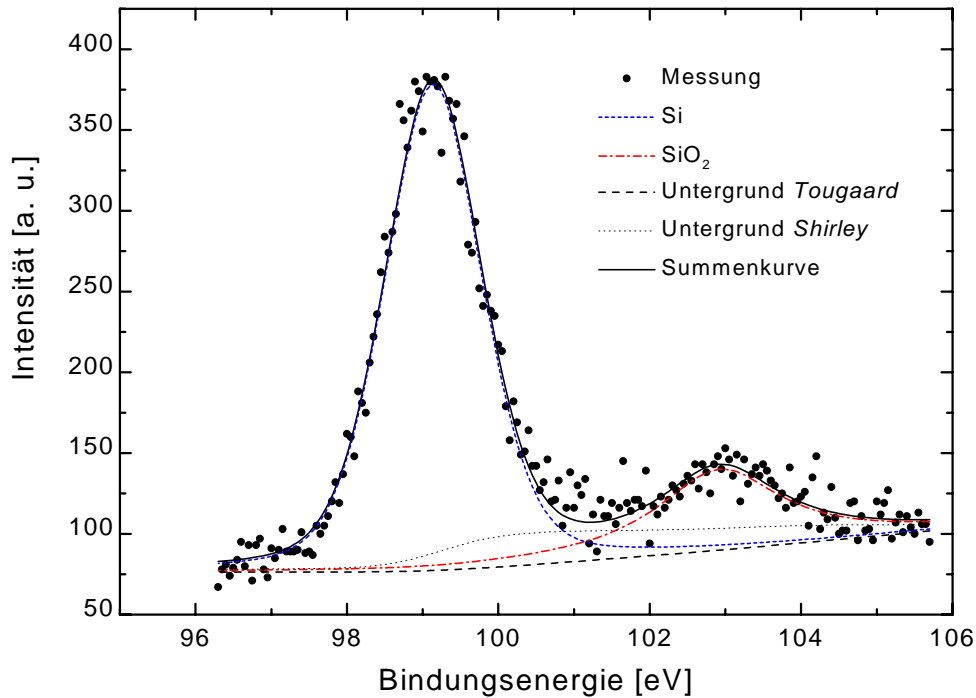


Abb. 3 XPS-Detailspektrum des Si 2p Peaks eines Si-Wafers (0.05 eV). Untergrund nach Shirley und Tougaard

Um den chemischen Zustand eines Elementes in der Untersuchten Probe zu bestimmen können auch shake-up lines und multiplet splitting herangezogen werden (vgl. 2.2.1.2.5 und 2.2.1.2.6).

## 2.2.4 Quantitative Analyse

Eine quantitative Analyse der Schichtzusammensetzung ist über die Peak-Flächen (oder die Peak-Höhe) möglich. Aufgrund der elementabhängigen Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Sekundärelektrons müssen die Peak-Flächen mit Hilfe von tabellierten Sensitivitätsfaktoren (ASF) normiert werden [2]. Mit Hilfe der normierten Peak-Flächen kann mit:

$$C_j = \frac{A_j / ASF_j}{\sum_i A_i / ASF_i} \quad (2)$$

( $C_j$  - Konzentration Element  $j$ ,  $A_{i,j}$  - Peak-Fläche Element  $i$  bzw.  $j$  und  $ASF_{i,j}$  - Sensitivitätsfaktor Element  $i$  bzw.  $j$ ) die quantitative Schichtzusammensetzung berechnet werden [1]. Für das Praktikum werden folgende Sensitivitätsfaktoren benötigt:

Tabelle 3 Sensitivitätsfaktoren ausgewählter Elemente

| Element | Linie | ASF   |
|---------|-------|-------|
| O       | 1s    | 0.711 |
| C       | 1s    | 0.296 |
| Si      | 2p    | 0.339 |

In der Praxis kann sich die Quantifizierung als recht kompliziert erweisen. Zum einen müssen überlappende Peaks entfaltet werden. Ferner muß vor der Berechnung der Peak-Flächen ein geeigneter Untergrund subtrahiert werden. Im allgemeinen ist die einfachste Möglichkeit eines linearen Untergrunds nicht geeignet, da die Peaks häufig eine Stufe im Untergrund aufweisen. Eine empirische Formel für den Untergrund wurde von Shirley [1] erstellt. Nach der Untergrundsubtraktion erhält man aus dem gemessenen Spektrum  $J(E)$  das korrigierte Spektrum  $F_S(E)$  durch Iteration von Gleichung (3),

$$F_{S^n}(E) = J(E) - k_n \sum_{j=E+\Delta E}^{E_{\max}} F_{S^{n-1}}(j)\Delta E \quad (3)$$

angewandt auf ein Energieintervall  $E_{\min} < E < E_{\max}$ . Der Faktor  $k_n$  wird so gewählt, daß  $F_{S^n}(E_{\min}) = 0$  ist. Dieses Verfahren konvergiert schnell und nach wenigen Iterationen ist  $F_{S^n} \approx F_{S^{n-1}}$ . Obwohl bekannt ist, daß diese Methode mit signifikanten Fehlern behaftet ist, wird sie doch eingesetzt. In manchen Fällen werden gute Ergebnisse erzielt und die Berechnung ist recht einfach.

Tougaard [1] berücksichtigt in seinem aufwendigeren Formalismus die inelastischen Stöße der Elektronen die zum Untergrund beitragen. Man erhält als korrigiertes Spektrum  $F_T(E)$ :

$$F_T(E) = J(E) - B \int_E^{E_{\max}} \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} J(E') dE' \quad (4)$$

mit  $B = 2866 \text{ eV}^2$ ,  $C = 1643 \text{ eV}^2$ . Durch Variation des Parameters  $B$  können auch elastische Streuprozesse berücksichtigt werden. In Abb. 3 ist am Beispiel des Si-Peaks die Stufe im Untergrund deutlich zu sehen. Ein Untergrund nach Shirley bzw. nach Tougaard ist eingezeichnet.

## 2.2.5 Tiefenaufgelöste Informationen

Tiefenaufgelöste Informationen über die Schichtzusammensetzung können mit XPS auf unterschiedliche Arten erreicht werden. Variiert man den Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Detektor, so erhält man bei konstantem  $\lambda_e$  unterschiedliche Informationstiefen. So kann im Bereich von der Schichtoberfläche bis zu einer Tiefe von ca.  $3 \lambda_e$  ein zerstörungsfreies Tiefenprofil der Schichtzusammensetzung aufgenommen werden (ARXPS) [1]. Ferner können aus einer genauen Analyse des Untergrundes Rückschlüsse auf das oberflächennahe Profil der Schichtzusammensetzung gezogen werden [1]. Um Tiefenprofile durch die gesamte Schicht zu erhalten, muß die Schicht, z. B. durch Sputtern, abgetragen werden. Dieses Verfahren ist mitunter problematisch, da die einzelnen Elemente mit unterschiedlichem Yield abgetragen werden können (selektives Sputtern) und somit das ursprüngliche Profil verändert wird.

Metall- oder Halbleiteroberflächen sind häufig mit einer Oxidschicht bedeckt. Da die Eindringtiefe in der Regel größer als die oder vergleichbar mit der Oxidschichtdicke ist, erhält man nicht die tatsächliche Zusammensetzung der Oberfläche. Im Spektrum treten zwei chemische Zustände desselben Elements auf. Setzt man eine homogene glatte Schicht voraus, so erhält man für deren Dicke  $d$ :

$$d = \lambda_o \sin \Theta \ln \left\{ \frac{N_b \lambda_b I_o}{N_o \lambda_o I_b} + 1 \right\} \quad (5)$$

mit:  $I_b, I_o$  - Peakflächen des bulk- und des overlayer peak  
 $N_b, N_o$  - Volumendichte der Metallatome im bulk und in der Schicht  
 $\lambda_b, \lambda_o$  - mittlere freie Weglänge der Elektronen im bulk und in der Schicht  
 $\Theta$  - Winkel zwischen Probenoberfläche und Elektronendetektor.

Gl. (5) gilt streng nur für inelastische Streuung. Eine Darstellung der rechten Seite von Gl. (5) über  $1/\sin \Theta$  kann verwendet werden, um die Existenz einer homogenen glatten Oberflächenschicht nachzuweisen und liefert  $d/\lambda_o$ . Bei bekanntem  $\lambda_o$  kann die Schichtdicke berechnet werden [1]. Für die Berechnung der freien Weglänge sind in [1] verschiedene Näherungsformeln angegeben. Für den Fall einer SiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem Si-wafer gilt:  $\lambda_b \approx \lambda_o \approx 2.3$  nm,  $N_b/N_o \approx 6.4$ .

Auch durch Analyse des Untergrundes können Informationen über den Schichtaufbau an der Probenoberfläche erhalten werden. Tougaard hat gezeigt, daß das Verhältnis:

$$\frac{A}{B} = (425 + E) r^{-1.3+1.4 \cdot 10^{-4} E} \quad (6)$$

mit  $A$  als Peak-Fläche eines Elements bei der Bindungsenergie  $E$  und  $B$  als Zunahme des Untergrundsignals bei 30 V höhere Bindungsenergie als der Peak eine Schätzung für den Ort der Spezies in der Schicht  $r$  (in Å) darstellt [1].

## 3 Versuchsdurchführung

### 3.1 Probenpreparation

**Hinweis:** Sämtliche Teile die ins Vakuum eingeschleust werden sollen, d.h. Probe, Probenhalter und Probenträger, dürfen nicht mit ungeschützten Händen berührt werden. Alle Arbeiten an diesen Teilen sind mit Gummihandschuhen und speziellen Werkzeugen auszuführen.

Zur Halterung der Probe während der Messung wird ein spezieller Probenhalter verwendet. Dieser Probenhalter ist in Abb. 4 dargestellt. Die Probe wird mit Leitsilber direkt auf den Probenhalter geklebt. Vor dem Einschleusen in die UHV-Kammer sollte das Leitsilber etwa 30 min trocknen.

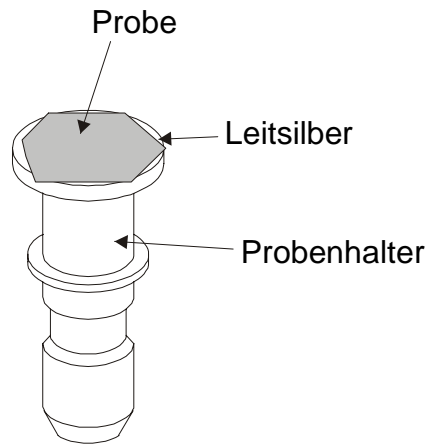


Abb. 4 *Befestigung der Probe auf dem Probenhalter*

Der in Abb. 4 dargestellte Probenhalter wird nach dem Trocknen des Leitsilbers auf einem Probenträger montiert, der mit besonderen Vorrichtungen zum Transport im UHV-System ausgestattet ist.

## 3.2 Einschleusen in die Analysenkammer

Der schematische Aufbau der gesamten Vakuumanlage ist in Abb. 5 dargestellt. Zentrales Bauteil ist ein Probenhandler. Die Analysenkammer und zwei Kammern in denen Experimente zur Schichtabscheidung aus Plasmen durchgeführt werden sind über UHV-Schieber mit dem Probenhandler verbunden. Der Probenhandler ist weiterhin mit einer Schleusenkammer ausgerüstet.

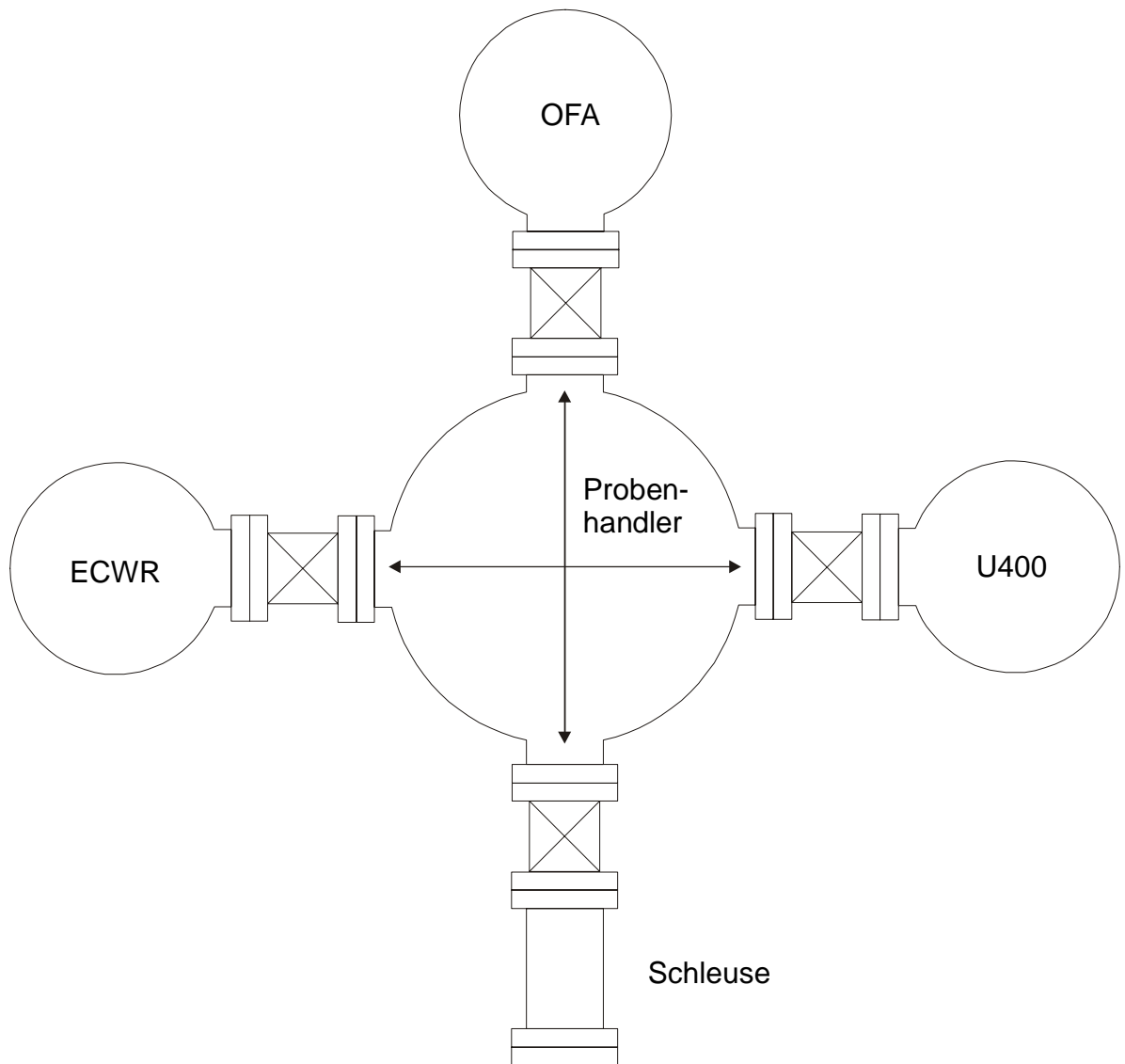


Abb. 5 Schematischer Aufbau der UHV-Anlage

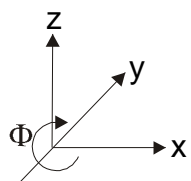
Durch diesen speziellen Aufbau kann ein "schneller" Probenwechsel bei gleichzeitig niedrigem Restgasdruck in den Kammern erfolgen. Im Probenhandler und in den Beschichtungskammern beträgt der Restgasdruck etwa  $10^{-8}$  mbar, in der Oberflächenanalysekammer  $<10^{-9}$  mbar. Bevor der Probenträger an den Probenhändler übergeben werden kann, muß die Schleuse bis auf einen Restgasdruck von  $10^{-6}$  mbar abgepumpt werden. Vor dem Öffnen wird die Schleusenammer mit reinem Stickstoff gespült. Dadurch kann die anschließende Pumpzeit wesentlich verringert werden.

**Arbeitsschritte:**

1. Belüften der Schleuse:  
 Ausschalten des Meßgerätes und der Pumpen für die Schleusenammer  
 Öffnen des Ventils der Stickstoffflasche  
 Belüftung erfolgt automatisch
2. Montage des Probenträgers:  
 Schließen des Ventils der Stickstoffflasche  
 Öffnen der Schleusenammer  
 Montage des Probenträgers an der Kammertür (Probe muß nach oben zeigen)

3. Evakuieren der Schleusenkammer:  
Schließen der Schleuse  
Anschalten der Pumpen und des Meßgerätes
4. Transfer in den Probenhandler:  
bei einem Restgasdruck von  $10^{-6}$  mbar (Pumpzeit etwa 30 min) Öffnen des Schiebers zum Probenhandler  
Übergabe der Probe an den Probenhandler  
Schließen des Schiebers zum Probenhandler  
die Probe sollte etwa 15 min im Probenhandler verbleiben
5. Übergabe an Oberflächenanalysekammer:  
Zur Übernahme von Proben muß der Probenmanipulator der Oberflächenanalysekammer die in Tabelle 4 angegebenen Positionen aufweisen. Die Koordinaten sind auf dem Manipulator vermerkt und in Tabelle 4 erklärt.  
Öffnen des Schiebers zur Oberflächenanalysekammer  
Übergabe des Probenträgers  
Schließen des Vakuumschiebers zum Handler  
Positionierung der Probe zur Messung

Tabelle 4      *Position des Probenträgers beim Aus- bzw. Einschleusen in die Oberflächenanalyseeinheit und während der Messung (schwarze Skala, x muß bei kleineren Meßwinkeln zu kleineren Werten verändert werden)*

|                       | x  | y  | z  | $\Phi$ | Meßwinkel |  |
|-----------------------|----|----|----|--------|-----------|---|
| Ein- und Ausschleusen | 11 | 36 | 11 | 332°   | -         |   |
| Messung               | 9  | 28 | 14 | 317°   | 90°       |   |
|                       | 9  | 28 | 14 | 307°   | 80°       |   |
|                       | 5  | 28 | 14 | 297°   | 70°       |   |
|                       | 5  | 28 | 14 | 287°   | 60°       |   |
|                       | 5  | 28 | 14 | 277°   | 50°       |   |
|                       | 1  | 28 | 17 | 257°   | 30°       |   |

**Hinweis: Die Probe wird bereits vor Beginn des Versuchs von einem Betreuer vorbereitet und in die Kammer eingeschleust, um den Versuchsablauf reibungsloser zu gestalten.**

## 3.3 Bedienung der Meßapparatur

Die Anlage zur Oberflächenanalytik besteht aus den Komponenten Röntgenquelle, Elektronenquelle, Ionenquelle, Elektronendetektor, Ionendetektor und Ionengetterpumpe. Es können XPS-, AES- und SIMS-Messungen durchgeführt werden. Für das Praktikum sind lediglich XPS-Messungen vorgesehen. Die Steuerung erfolgt mit Hilfe eines PC über einen Schaltschrank. Die Daten werden mit dem PC aufgenommen

### 3.3.1 Röntgenquelle, Elektronendetektor und Ionenkanone

#### 3.3.1.1 Röntgenquelle einschalten

- Die Röntgenquelle darf ohne Unterbrechung (etwa 15 min) nicht länger als 2 Stunden betrieben werden
- Druck kleiner  $10^{-7}$  mbar
- *8020 SIMS control unit* muß auch für XPS-Messungen eingeschaltet sein
- Probenposition entsprechend Tabelle 4
- Probe erden (BNC-Stecker am Probenhalter)
- Wasser einschalten (Wasserhahn auf und Schalter *water* nach rechts  
→ rote LED unter dem Schalter leuchtet nach wenigen Sekunden auf
- Magnesiumanode auswählen: Schalter *TWIN ANODE* auf *Mg*
- Drehschalter *EMISSION* auf *START*
- Drehknopf *ANODE VOLTAGE* auf linken Anschlag
- Schalter *MAINS* (neben Drehknopf *ANODE VOLTAGE*) auf *ON*  
→ Zeigerinstrument *FILAMENT CURRENT*: Strom steigt langsam auf ca. 5 A
- Drehknopf *ANODE VOLTAGE*: Hochspannung langsam auf 5 kV regeln, (Anzeige: Zeigerinstrument *ANODE VOLTAGE*)
- Drehschalter *EMISSION* auf *5 mA*
- Drehknopf *ANODE VOLTAGE*: Hochspannung langsam auf 10 kV regeln, (Anzeige: Zeigerinstrument *ANODE VOLTAGE*)
- Drehschalter *EMISSION* auf *10 mA*
- Drehknopf *ANODE VOLTAGE*: Hochspannung langsam auf 12 kV regeln, (Anzeige: Zeigerinstrument *ANODE VOLTAGE*)
- Drehschalter *EMISSION* auf *20 mA*

#### 3.3.1.2 Elektronendetektor einschalten

- *8006 energy display* einschalten: Kippschalter *ON*
- Elektronendetektor (2. Unit von oben, rechts) einschalten.
  - **VORHER:** Vergewissern, daß Kippschalter *CHANNELTRON VOLTAGE* auf *OFF* ist
  - Schalter *POWER* auf *ON*
- spectrometer control unit einschalten:
  - Schalter *POWER* auf *ON*
  - Drehschalter *MINS*: 20
  - Kippschalter: *CAE*
  - Drehschalter *LENS MODE*: 1/1

- Drehschalter *ENERGY: MGK.E.* oder *AIK.E.* (bei Verwendung der Mg- bzw. der Aluminiumelektrode)
- Drehschalter *DVM* auf *HV*
- Mit Drehknopf *CAE* ca. 20 einstellen
- Drehschalter *DVM* zurück auf *E*
- *8008 lens power supply* auf *ON*
- *spectrometer control unit*: Kippschalter *CHANNELTRON VOLTAGE* auf *ON*
- Bei Verwendung der Standardprobenposition können die folgenden Schritte übergangen werden:
  - Durch Drehen an den Drehknöpfen *COARSE, MEDIUM, FINE* an *spectrometer control unit* am *RATE METER* peak suchen (z.B. Sauerstoff bei ca. 720 eV)
  - Signal optimieren durch Verändern der Probenposition und Reinfahren der Röntgenröhre.
- Drehschalter *MINS* auf *COMP*
- Schalter am Verbindungskabel zum PC auf *ESCA* stellen
- Messung mit dem PC starten.
- Während der Messung sollte geprüft werden, ob die kin. Energie, die am Rechner angezeigt wird mit dem Wert am Display übereinstimmt. Korrektur über Potentiometerschrauben (*scale* und *zerro*) auf PC-Karte.
- Von Zeit zu Zeit muß geprüft werden, ob die Peaks an der richtigen Position erscheinen oder ob die Anlage neu kalibriert werden muß. Hierzu wird von Hand (ohne PC-Steuerung) die Peaklagen einer reinen Silberprobe gemessen und mit Literaturwerten verglichen. Korrektur vgl. *OPERATING INSTRUCTIONS CLAM2* von *Fisons Instruments*

### 3.3.1.3 Röntgenquelle ausschalten

- Schalter *MAINS* auf *OFF*
- Drehknopf *ANODE VOLTAGE* auf linken Anschlag zurückdrehen
- Drehschalter *EMISSION* auf *START* zurückstellen
- Röntgenröhre etwas rausdrehen (Schutz vor unbeabsichtigten Beschädigungen)
- Nach ca. 10 Minuten Wasser abstellen (Kippschalter und Wasserhahn)

### 3.3.1.4 Elektronendetektor ausschalten

- Kippschalter *CHANNELTRON VOLTAGE* auf *OFF* stellen.
- Alle restlichen Geräte ausschalten (außer Ionengetterpumpe, Einschub unten links)

### 3.3.1.5 Saubersputtern und Tiefenprofil

Häufig ist es sinnvoll, die Proben vor dem Messen mit Ar-Ionen sauberzusputtern. Hierdurch können dünne Schichten an Verunreinigungen beseitigt werden. Um ein Sputtertiefenprofil aufzunehmen, wird gleichzeitig gesputtert und XPS gemessen.

#### 3.3.1.5.1 Ionenquelle einschalten

- Einschalten *ion gun supply*
- Drehknopf *CURRENT LIMIT* auf *MIN*
- Drehknopf *EMISSION CURRENT* beide Knöpfe auf linken Anschlag
- Schalter *POWER* auf *ON*
- Schalter *FILAMENT* auf *ON*

- Schalter *EXTRAKTOR* auf *HIGH*
- Schalter *SUPPRESS* auf *ON*
- Drehknopf *CURRENT LIMIT* auf *NORMAL*
- Drehschalter *EMISSION CURRENT* schrittweise auf 500  $\mu\text{A}$
- Sputtergas einlassen (Ar):
- Absperrventil zwischen Handler und Ionenquelle öffnen
- Argon bis zu einem Druck von ca.  $1.5 \cdot 10^{-6}$  mbar einlassen
- Potentiometer *ION ENERGY* auf ca. 2 Skt. (1 Skt. = 500 eV)
- Schalter *HV* auf *ON*
- Mit Potentiometer *ION ENERGY* Ionenenergie einstellen (Standard 4 keV)
- Kabel *ION GUN* an Probe anschließen (BNC-Stecker am Probenhalter)
- Am Display der *ion gun supply* wird der Targetstrom angezeigt
- *physical imaging unit* einschalten
- Schalter *MAINS* auf *ON*
- Potentiometer *X-, Y-SHIFT* auf 5 Skt.
- Drehschalter *MAGNIFICATION* auf 1
- Mit Potentiometer *FOCUS* und *CONDENSOR* kann der Ionenstrahl auf die Probe fokussiert werden. Eine gute Fokussierung ergibt beim Sputtern dünner Schichten einen scharfen Rand. Standardeinstellungen: *FOCUS* = 8.92, *CONDENSOR* = 8.90
- Mit Drehschalter *EMISSION CURRENT* den Targetstrom auf ca. 200 nA einstellen.

#### 3.3.1.5.2 Ionenquelle ausschalten

- *physical imaging unit*
- Schalter *MAINS* auf *OFF*
- *ion gun supply*
- Schalter *HV* auf *OFF*
- Potentiometer *ION ENERGY* auf 2 Skt.
- Drehschalter *EMISSION CURRENT* zurückdrehen
- Schalter *FILAMENT* auf *OFF*
- Drehschalter *CURRENT LIMIT* auf *MIN*
- Schalter *POWER* auf *OFF*
- Gas zudrehen

#### 3.3.1.5.3 Saubersputtern

Das Vorgehen zum Starten der Ionenkanone wird im Kapitel 3.3.1.5.1 ausführlich beschrieben. Deshalb werden im folgenden nur typische Parameter für das Saubersputtern aufgeführt.

- *EMMISSION* auf 5-15 mA, >60 %
- *EXTRAKTOR* auf *HIGH*
- *SUPPRESS* auf *OFF*
- *MAGNIFICATION* (*sims imaging unit*) auf 1 ergibt eine gesputterte Fläche von ca. 0.5 ... 0.5 cm<sup>2</sup>
- Die Röntgenröhre muß so weit herausgezogen sein, daß der Ionenstrahl nicht auf sie trifft. Hierzu herausdrehen der Röntgenröhre und messen des Targetstroms bis keine Zunahme beim Herausdrehen mehr zu sehen ist.

### 3.3.1.5.4 Tiefenprofil

Um ein Sputtertiefenprofil aufzunehmen, wird gleichzeitig gesputtert und XPS gemessen.

Das Vorgehen zum Starten der Ionenkanone wird im Kapitel 3.3.1.5.1 ausführlich beschrieben. Deshalb werden im folgenden nur typische Parameter für ein Sputtertiefenprofil aufgeführt.

- Der Strom auf das Target wird durch den Emissionsstrom geregelt und durch die gewünschte Sputterrate festgelegt. Als grobe Abschätzung kann man bei einer Targetstromstärke von  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  eine Sputterrate von ca. 0.1 nm/min annehmen.
- *EXTRAKTOR* auf *HIGH*
- *SUPPRESS* auf *OFF*
- *MAGNIFICATION (sims imaging unit)* auf 1 ergibt eine gesputterte Fläche von ca. 0.5 ... 0.5 cm<sup>2</sup>
- Die Röntgenröhre muß so weit herausgezogen sein, daß der Ionenstrahl nicht auf sie trifft. Hierzu herausdrehen der Röntgenröhre und messen des Targetstroms bis keine Zunahme beim Herausdrehen mehr zu sehen ist.
- Bei der Definition der Regionen muß ein Kompromiß zwischen Signalintensität und Tiefenauflösung gefunden werden. Eine hohe Anzahl an scans ergibt eine gute Intensität aber nur wenig Messungen pro Zeit. Da gleichzeitig gemessen und gesputtert wird, führt dies zu einer geringen Tiefenauflösung.
- Eingabebildschirm: mit *Repeat* die Anzahl der gewünschten Messungen eingeben.
- Vor dem Starten der Messung muß mit *F7* ein Filename eingegeben werden.

Zur Auswertung eines Tiefenprofils steht ein Programm zur Verfügung (*depthpro.pas*), welches die gemessenen Daten einliest, eine lineare Untergrundsubtraktion anbietet (kann manuell variiert werden) und die normierten Daten für das Tiefenprofil abspeichert. Für die Normierung müssen die Empfindlichkeitsfaktoren der Elemente eingegeben werden.

## 3.3.2 Bedienung der Meßsoftware

CD VGX\XPS, VGX900X.EXE unter MS-DOS starten

### 3.3.2.1 Aufnahme einer Messung

- Mit *Pos1* zum Eingabebildschirm wechseln
- Es können bis zu 9 Meßbereiche (*Region*) definiert werden. Hierbei sind:
  - *Start*: Startenergie (kin. Energie) der Messung
  - *End*: Endenergie (kin. Energie) der Messung
  - *Step*: Schrittweite zwischen den einzelnen Meßpunkten
  - *Scans*: Anzahl der Durchläufe pro Meßbereich
  - *Dwell*: Verweilzeit pro Meßpunkt (in ms)
  - *E-Pass*: Energie, auf die die Elektronen vor dem Passieren des Detektors abgebremst werden (2,5, 10, 20, 50, 100, 200, CAE-Mode). Der CRR-Mode wird durch negatives Vorzeichen gekennzeichnet. Es sind folgende Werte möglich: -1, -2, -4, -10, -20, -40, -100.
  - *Tag*: Kommentar, der mit abgespeichert wird
- Durch Anklicken der entsprechenden *Region* kann der Meßbereich aktiviert (*Region* erscheint grün) oder deaktiviert (*Region* erscheint rot) werden.

- Im Feld *Anode* wird die Energie der verwendeten Röntgenröhre eingestellt (1253.6 eV für Mg, 1486.6 eV für Al)
- Im Feld *work function* wird die Austrittsarbeit des Detektors eingestellt.
- Im Feld *Repeats* wird angegeben, wie oft der gesamte Meßzyklus bestehend aus den aktivierten Regionen wiederholt wird.
- Definierte Regionen können im Feld *Save* bzw. *Load* gespeichert bzw. geladen werden. Alte Versionen können nicht überschrieben werden.
- Mit *Esc* zurück zum Anzeigebildschirm
- gewünschten Anzeigemodus (counts oder counts /s) wählen (*Draw/Axis Label*)
- Datenbank einschalten (*Data Base/Esca*)
- *F6* startet die Messung
- *F9* unterbricht bzw. setzt Messung fort
- *F10* beendet unterbrochene Messung endgültig
- *F7* gibt einer beendeten Messung einen Namen. Im Feld *Experiment* kann für das gesamte Experiment ein Kommentar eingegeben werden. Wird kein neuer Name eingegeben, so wird automatisch die Extension um 1 erhöht.
- *F8* speichert beendete Messung ab
- Mit den Cursor-Tasten kann der Bildschirm skaliert werden.
- Liegt bereits ein gemessenes (Übersichts-) Spektrum vor, so kann mit der linken Maustaste eine Box um einen Peak gelegt werden und dann mit *Preset/Region Nr.* dieser Meßbereich an die entsprechende Region übergeben werden. Auf dem Eingabebildschirm müssen dann Schrittweite etc. festgelegt werden.
- Typische Parameter für eine Messung sind:

|           | Start [eV] | End [eV] | Step [eV] | E-Pass | Scans | Dwell |
|-----------|------------|----------|-----------|--------|-------|-------|
| Übersicht | 100        | 1253     | 0.5       | 50     | 10    | 0.05  |
| O 1s      | 713.6      | 728.6    | 0.05      | 50     | 10    | 0.05  |
| C 1s      | 960.6      | 975.6    | 0.05      | 50     | 10    | 0.05  |
| Si 2p     | 1145.6     | 1161.6   | 0.05      | 50     | 10    | 0.05  |

### 3.3.2.2 Einladen von Spektren

- Mit *File/Set Disk* und *File/Set Path* den Pfad eingeben
- *File/Find files*: Es erscheinen die Filenamen, die unter dem gewählten Pfad vorhanden sind. Dabei werden nur die Files angezeigt, für die die Extension \*.1 existiert.
- File auswählen
- Anzeige *press any key*: Zu diesem Zeitpunkt kann mit den Funktionstasten *F1* bis *F9* festgelegt werden, in welche Regionen die Daten eingelesen werden. Es werden immer alle bei einer Messung abgespeicherten Regionen geladen. Beim Laden der Daten werden die Regionen immer in abfallender Reihenfolge besetzt. Deshalb ist es sinnvoll, mit *F9* zu starten.
- Es wird die Nummer der Messung abgefragt (Extension) die eingeladen werden soll.
- Die Daten werden eingeladen und können durch Anklicken der entsprechenden Region angezeigt werden.

## 4 Auswertung

Die Auswertung der Messungen erfolgt unter Windows95/98/2000/XP.

### 4.1 Datenkonvertierung

Zunächst müssen die Messungen in ein spezielles Format konvertiert werden. Die Konvertierung erfolgt mit dem Programm CONV.EXE. Die Software ist weitestgehend selbsterklärend. Die Messungen werden eingelesen und im neuen Format gespeichert. Beim Format kann zwischen LEYBOLD (wird zum Fitten der Messungen benötigt) und ORIGIN (ASCII Datei, wird zur Darstellung der Übersichtsmessungen benötigt) gewählt werden. Eingegeben werden kann außerdem die Energie der verwendeten Röntgenquelle und ein Kommentar. Zoomen ist mit SHIFT+linke Maustaste möglich. Der volle Bereich wird nach SHIFT+Klick linke Maustaste wieder angezeigt. Weiterhin können die Spektren gedruckt werden.

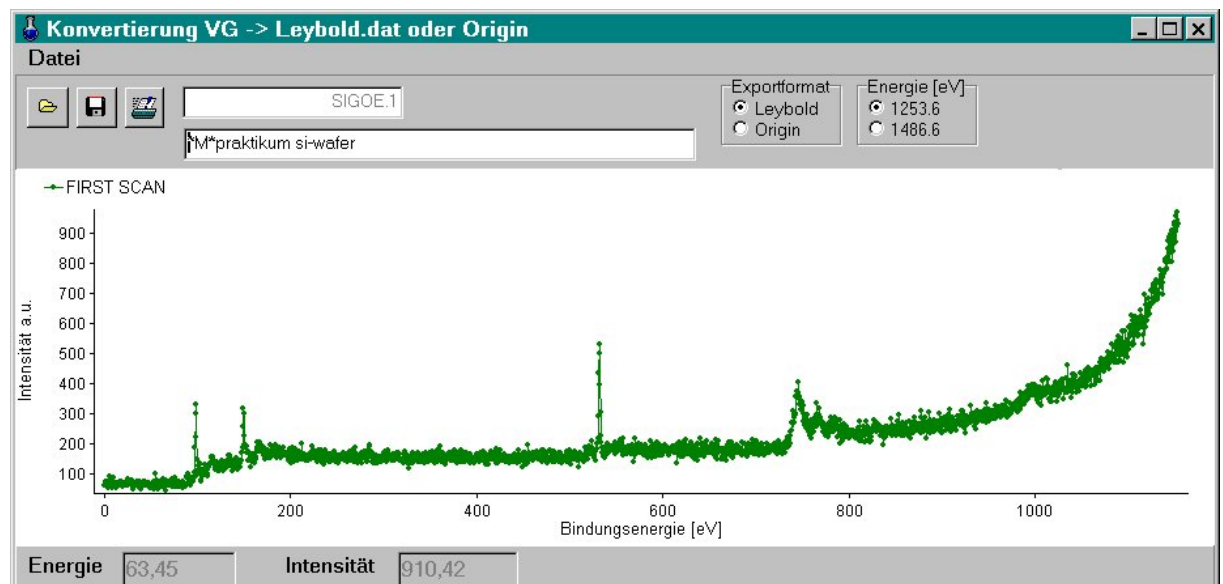


Abb. 6 Beispiel für das Programm CONV.EXE

### 4.2 Fitten der Detailmessungen

Die eigentliche Auswertung der Messungen erfolgt mit XPSPEAK 4.0. Dieses Programm wurde von :

Raymund W.M. Kwok  
Department of Chemistry  
The Chinese University of Hong Kong  
Shatin, Hong Kong  
Tel: (852)-2609-6261  
Fax: (852)-2603-5057  
email: rmkwok@cuhk.edu.hk

geschrieben und ist unter <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/#software> frei verfügbar.

## 4.2.1 Dokumentation zu XPSPEAK

### 4.2.1.1 Features of the program

#### 4.2.1.1.1 Peak parameters

This program uses the following asymmetric Gaussian-Lorentzian sum function

$$AGL(x, p, w, h, m, TS, TL) = h \left\{ (1-m) \cdot e^{-\ln(2) \cdot Q} + \frac{m}{1+Q} + TS \left[ 1 - e^{-\ln(2) \cdot Q} \right] \cdot e^{-\frac{6.9}{TL} \cdot Q} \right\} \quad (7)$$

where

$$Q = \left[ \frac{2 \cdot (x - p)}{w} \right]^2 \quad (8)$$

m=0 for 100% Gaussian

m=1 for 100% Lorentzian

TS and TL are the parameters for the asymmetric tail

TS=0 for symmetric Gaussian-Lorentzian function

and the following symmetrical Gaussian-Lorentzian product function

$$GL(x, p, w, h, m) = h \left\{ \frac{e^{-(1-m) \cdot \ln(2) \cdot Q}}{1 + m \cdot Q} \right\} \quad (9)$$

where

$$Q = \left[ \frac{x - p}{w} \right]^2 \quad (10)$$

m=0 for 100% Gaussian

m=1 for 100% Lorentzian

You can choose the function type in the Options window. Select "GL sum" for the Gaussian-Lorentzian sum function and "GL product" for the Gaussian-Lorentzian product function. For the Gaussian-Lorentzian sum function, each peak can have six parameters, i.e., peak position, area, FWHM, %Gaussian-Lorentzian, TS and TL. Each peak in the Gaussian-Lorentzian product function can have four parameters, i.e., peak position, area, FWHM, and %Gaussian-Lorentzian. Since peak area relates the atomic concentration directly, we use it as a peak parameter and the peak height will not be shown to the user.

For asymmetric peak, the FWHM only refers to the half of the peak that is symmetrical. The actual FWHM of the peak is calculated numerically and is shown after the "actual FWHM" in the Peak Parameter Window. If the asymmetric peak is a doublet (p, d or f type peak), the "actual FWHM" is the FWHM of the doublet.

#### 4.2.1.1.2 Peak types: p, d and f.

Each of these peaks combines the two splitting peaks. The FWHM is the same for both the splitting peaks, e.g. a p-type peak with FWHM=0.7eV is the combination of a  $p_{3/2}$  with FWHM at 0.7eV and a  $p_{1/2}$  with FWHM at 0.7eV, and with an area ratio of 2 to 1. If the theoretical area ratio is not true for the splitted peaks, the old way of setting two s-type peaks and adding the constraints should be used. The "s.o.s." stands for spin orbital splitting.

Note: the FWHM of the p, d or f peaks are the FWHM of the  $p_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$  or  $f_{7/2}$ , respectively. The FWHM of the combined peaks (e.g. combination of  $p_{3/2}$  and  $p_{1/2}$ ) is shown in the "actual FWHM" in the Peak Parameter Window.

#### 4.2.1.1.3 Peak constraints

Each parameter can be referenced to the same type of parameters in other peaks. For example, for four peaks (Peak#0, 1, 2 and 3) with known relative peak positions (0.5eV between adjacent peaks) , the following can be used

$$\text{Position: Peak 1} = \text{Peak 0} + 0.5\text{eV}$$

$$\text{Position: Peak 2} = \text{Peak 1} + 0.5\text{eV}$$

$$\text{Position: Peak 3} = \text{Peak 2} + 0.5\text{eV}$$

You may reference to any peaks except with looped references.

The optimisation of the %GL value is allowed in this program. A suggestion to use this feature is to find a nice peak for a certain setting of your instrument and optimise the %GL for this peak. Then fix the %GL in the later peak fitting process when the same instrument settings were used.

This version also includes the setting of the upper and lower bounds for each parameter.

#### 4.2.1.1.4 Background

This program provides the choices of Shirley, Linear or Tougaard backgrounds. For Tougaard background, the program can optimize the B1 parameter by minimizing the "square of the difference" of the intensities of ten data points in the high binding energy side of the range with the intensities of the calculated background.

Averaging at the end points of the background can reduce the time to find a point at the middle of a noisy baseline. The program includes the choices of None (1 point), 3, 5, 7, and 9 point average. This will average the intensities around the binding energy you selected.

The "Shirley + Linear" background was added for sloped background. The "Shirley + Linear" background is the Shirley background plus a straight line with starting point at the low BE end-point and with a slope value. If the slope value is zero, the original Shirley calculation is used. If the slope value is positive, the straight line has higher values at the high BE side, which can be used for spectra with higher background intensities at the high BE side. Similarly, a negative slope value can be used for a spectrum with lower background intensities at the high BE side. The optimization button may be used when the Shirley background is higher than the signal intensities. The program will increase the slope value until the Shirley background is below the signal intensities. Please see the example: Cu2p\_bg.xps.

I believe that the background subtraction calculation cannot remove exactly the background signals. For quantitative studies, the best procedure is "consistency".

#### 4.2.1.1.5 Optimization

You can optimize a single peak parameter, the peak (the peak position, area, FWHM, and the %GL if the "fix" box is not ticked), a single region (all the parameters of all the peaks in that region if the "fix" box is not ticked), or all the regions. During optimization, you can press the "Cancel" button and the program will stop the process in the next cycle.

#### 4.2.1.1.6 Options of the program

The %tolerance allows the optimization routine to stop if the change in the "difference" after one loop is less than the %tolerance. The default setting of the optimization is Newton's method. This method requires a delta value for the optimization calculations. You may need to change the value in some cases, but I found that the existing setting is enough for all of my data.

For the binary search method, it searches the best fit for each parameter in up to four levels of value ranges. For example, for a peak position, in first level, it calculates the  $\chi^2$  when the peak position is changed by +2eV, +1.5eV, +1eV, +0.5eV, -0.5eV, -1eV, -1.5eV, and -2eV (range 2eV, step 0.5eV). Then, it selects the position value that gives the lowest  $\chi^2$ . In the second level, it searches the best values in the range +0.4eV, +0.3eV, +0.2eV, +0.1eV, -0.1eV, -0.2eV, -0.3eV, and -0.4eV (range 0.4eV, step 0.1eV). In the third level, it selects the best value in +0.09eV, +0.08eV, ..., +0.01eV, -0.01eV, ..., -0.09eV. This will give the best value with two digits after decimal. Level 4 is not used in the default setting. The range setting and the number of levels in the option window can be changed if needed.

The Newton's Method or Binary Search Method can be selected by clicking the "use" selection box of that method.

The selection of the peak function is also in the Options window.

The user can save/read the option parameters with the file extension \*.opa. The program reads default.opa file at the beginning of its running. Therefore, the user can customize the program options by saving the selections into the default.opa file.

#### 4.2.1.1.7 Region Shift

A "Region Shift" parameter was added under the "Parameters" menu. I intend to use this parameter to compensate the charging effect, fermi level shift or change in system work function. This value will be added to all the peak positions in the region for fitting purposes.

An example: A polymer surface is positively charged and all the peaks are shifted to the high binding energy by +0.5eV, e.g. aliphatic carbon at 285.0eV shifts to 285.5eV. When the Region Shift parameter is set to +0.5eV, 0.5eV will be added to all the peak positions in the region during peak fitting. But the listed peak positions are not changed, e.g. 285.0eV for aliphatic carbon.

#### 4.2.1.1.8 Import

The program can read the Kratos's \*.DES files together with the peak fitting parameters in the file, the ASCII files exported from Phi's Multiplex software, the ASCII files of Leybold's software and the VAMAS file format. For the Phi and Leybold, multiple regions can be read. For the VAMAS import, I have tested only the 1988 format exported by the VG ESCALAB-220's software. I guess the program should be able to read the later version of the format, but

only limited to the first region. If someone can provide me a multiple region VAMAS file, I can add this in. The program can also import ASCII file in the following format:

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Binding Energy Value 1 | Intensity Value 1 |
| Binding Energy Value 2 | Intensity Value 2 |
| ..                     | ..                |

The B.E. list must be in ascending or descending order, and the separation of adjacent B.E.s must be the same. However, the file cannot have other lines before and after the data, and sometimes, TAB may cause reading error.

#### **4.2.1.1.9 Export**

The program can export the ASCII file of spectrum (\*.DAT) for making high quality figures using other software (e.g. SigmaPlot). It can export the parameters (\*.PAR) for further calculations (e.g. use Excel for atomic ratio calculations). It can also copy the spectral image to the system clipboard so that the spectral image can be pasted into a document (e.g. MS WORD).

#### **4.2.1.1.10 File I/O**

The program can store all the peak information into a \*.XPS file for later use. The file format of XPSPEAK 4.0 is different from XPSPEAK 3.1, 3.0 and 2.0. However, XPSPEAK 4.0 can read the file format of XPSPEAK 3.1, 3.0 and 2.0, but not the reverse.

The program can also store/read the peak parameter files \*.RPA so that you do not need to re-type all the parameters again for a similar spectrum.

#### **4.2.1.2 Limitations**

This program limits the maximum number of points for each spectrum to 5000 and the maximum of peaks for all the regions to 51. For each region, the maximum number of peaks are 10.

#### **4.2.1.3 Warning for peak fitting**

I found that some graduate students believe that the fitting parameters for the best fitted spectrum is the "final answer". This is definitely not true. Adding enough peaks can always fit a spectrum. Peak fitting only assists the verification of a model. The user must have a model in mind before adding peaks to the spectrum!

#### **4.2.1.4 Sample Files**

- (i) gaas.xps: a file contains 10 spectra  
Use Open to retrieve the file. It includes ten regions, 1-4 for Ga 3d, 5-8 for Ga 3d and 9-10 for S 2p. For the Ga 3d and As 3d, the peaks are d-type with s.o.s.=0.3 and 0.9 respectively. Regions 4 and 8 are the sample just after S-treatment. Other regions are after annealing. Peak width of Ga 3d and As 3d are constrained to those in regions 1 and 5. The fermi level shift of each region was determined using the As 3d<sub>5/2</sub> peak

and the value was put into the "Region Shift" of each region. Since the region shift takes into account the Fermi level shift, the peak positions can be easily referenced for the same chemical components in different regions, i.e. Peak#1, 3, 5 of Ga 3d are set equal to Peak#0, and Peak#8, 9, 10 of As 3d are set equal to Peak#7. **Note that the %GL value of the peaks is 27% using the GL sum function in Version 4.0, while it is 80% using the GL product function in previous versions.**

- (ii) Cu2p\_bg.xps: background subtraction using Shirley method  
The spectrum was sent to me by Dr. Roland Schlesinger.  
Region 1 shows the problematic background when the Shirley background is higher than the signal intensities. In the Shirley calculation routine, some negative values are generated and resulted in a non-monotonic increase background.  
Region 2 shows a "Shirley + Linear" background. The slope value was input by trial-and-error until the background is lower than the signal intensities.  
Region 3 was obtained using the optimization routine.
- (iii) Kratos.des: a Kratos DES file  
Use import Kratos to retrieve the file. Note that the four peaks are all s-type. You may delete peak 2, 4 and change the peak 1,3 to d-type with s.o.s. =0.7. You may also read in the parameter file: as3d.rpa.
- (iv) ASCII.prn: an ASCII file  
Use import ASCII to retrieve the file. It is a As 3d spectrum of GaAs. In order to fit the spectrum, you need to first add the background and then add two d-type peaks with s.o.s.=0.7. You may also read in the parameter file: as3d.rpa.
- (v) Phi.asc: an ASCII file exported from Phi's Multiplex v6.0  
Use import Phi to retrieve the file. It is a Ag 3d<sub>5/2</sub> spectrum. You may try to use the following parameters to fit the Ag 3d<sub>5/2</sub> peak: Shirley background, s-type peak, %GL=50, TS=0.1 and TL=70.
- (vi) Leybold.asc: an ASCII file of Leybold format provided by Bernard J. Flinn. It contains four regions.
- (vii) VAMAS.txt: a VAMAS file exported from the VG ESCALAB-220's software.

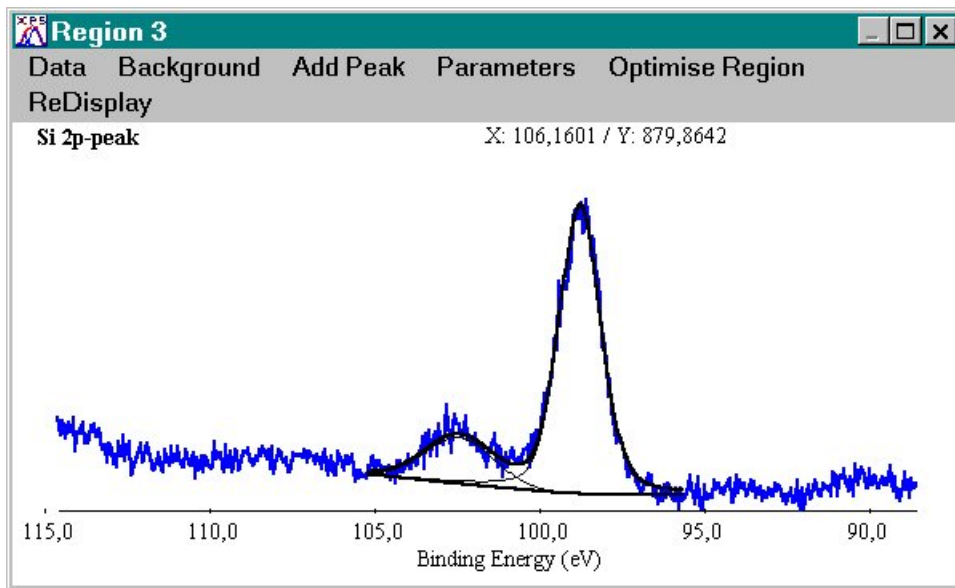


Abb. 7 Beispiel für einen gefitteten Si 2p Peak

Abb. 7 zeigt ein Beispiel für einen gefitteten Si 2p Peak. Zunächst müssen die Detailscans importiert werden (LEYBOLD Format). Danach erfolgt die Berechnung der Untergründe (Tougaard) und die Zuordnung einzelner Peaks zu den gemessenen Regionen. Anhand der Position des C 1s Peaks kann die Energieachse skaliert werden. Nach dem Fitten der einzelnen Regionen erhält man die Peak-Fläche und die Peak-Position als wesentliche Informationen. Die weitere Auswertung erfolgt dann nach den Gleichungen (2) und (5). Eine detaillierte Einweisung in dieses Programm erfolgt durch den Betreuer.

## 5 Literatur

- [1] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1990.
- [2] John F. Moulder et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [3] Terry L. Barr, *Modern ESCA*, CRC Press, 1993.