

Auger elektron spektroszkópia alkalmazása híradás- és vákuumtechnikai alkatrészek vizsgálatánál

MENYHÁRD MIKLÓS, GERGELY GYÖRGY

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
menyhard@mfa.kfki.hu

Lektorált

Kulcsszavak: AES mélységi feltérképezés, vékonyréteg ellenállások, GMR, volfrám

Az MTA MFA felületfizikai kutatásait (utóbbi negyven év) foglaljuk röviden össze a híradástechnikai anyagok szempontjából. Megmutatjuk, hogy a felületelemzés AES-sel és a mélységi feltérképezés az kezdeti egyszerűbb formájában is értékes információkat adott a vékonyréteg ellenállások oxidációs folyamatairól, míg az általunk bevezetett fejlettebb változata (minta forgatás, illetve sűrűlódó beesésű, kis energiájú ionbombázás) nm-es mélységi felbontást tesz lehetővé, ami már alkalmas GMR rétegek vizsgálatára. A volfrámkutatásokat és felületfizika kapcsolatát külön fejezetben tárgyaljuk.

1. Bevezetés

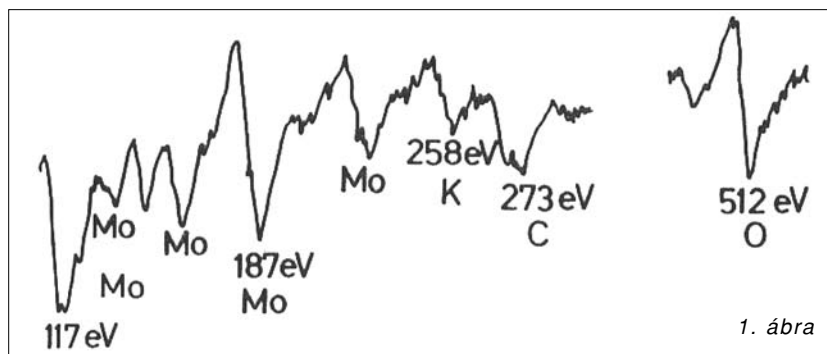
Az Auger elektron spektroszkópiával (AES) [1] meg tudjuk határozni a felület 1-3 atomi rétege vastag tartományának összetételét. Mivel egyszerű és viszonylag nem túlságosan költséges, talán a legelterjedtebb felület analitikai módszer. A fizikai paraméterek (információs mélység, gerjesztési hatáskeresztmetszetek, Auger visszaszórási tényező stb.) ismerete mellett a spektrumok kiértékelése sem túlságosan bonyolult. A paraméterek meghatározásának hatékony eszköze az MFKI-ban kifejlesztett rugalmas elektronszórás spektrometria (EPES) [2], az AES egyik kiegészítő módszere.

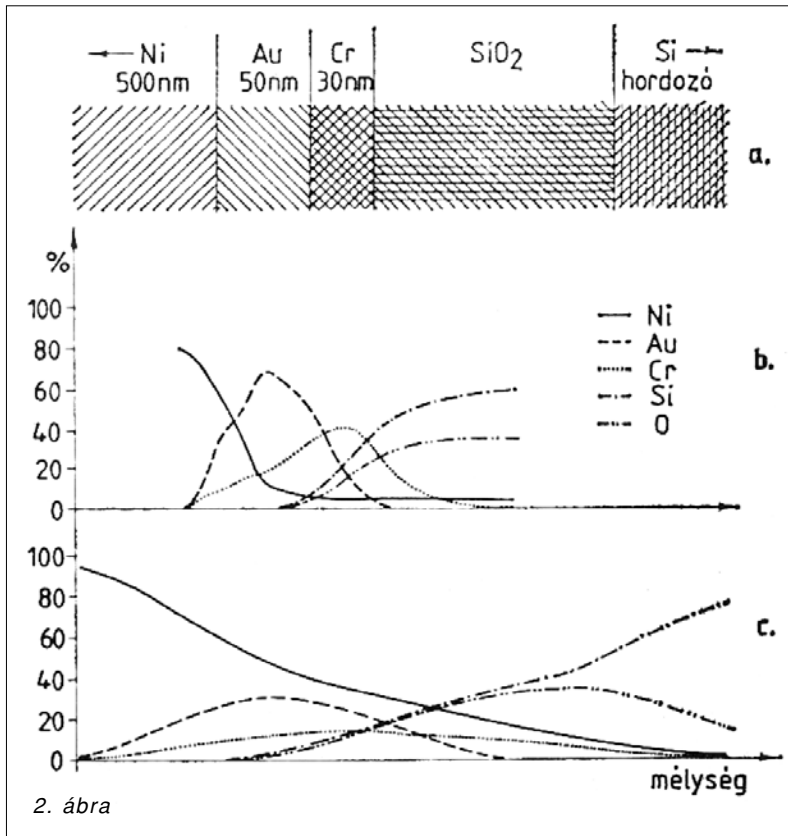
A módszer Harris 1968-as AES közleménye után indult viharos fejlődésnek [1]. Az MFKI-ban felismerve, hogy a jövőben a felületanalitika alapvető fontosságú lesz, a legváltozatosabb területeken törekedtünk az AES mielőbbi megvalósítására. Első lépésként a Vacuum Generators (VG) gyártmányú LEED berendezésünket bővítettük úgy, hogy AES spektrumok felvételére is alkalmas lett. Ez 1973-ban történt, amikor is ez lett az első Auger spektrométer hazánkban [3]. A hengeres tükör analízátort (CMA) alkalmazó Riber OPC 103 spektrométert, aminek energia-felbontása sokkal jobb, mint LEED-ből átalakított fékezőrácscos spektrométeré, 1977-ban állítottuk üzembe. Ekkor már világos volt, hogy az Auger fraktográfia, ami a tört felületek AES analízisét jelenti, igen jól alkalmazható fémkutatásban. Ehhez természetesen be kellett szerezni UHV-ben működő törőszerszámot (a törés cseppfolyós N_2 hőmérsékleten történik), ami a tört felületek in-situ AES vizsgálatát teszi lehetővé. Az akkori deviza nehézségek miatt az UHV mérőkamrát a Tungstram Kutató építette meg. A teljes elektronikát a KFKI (Tóth Ferenc) készítette el, a KFKI NV-255 szinkron detektorát alkalmaztuk a derivált üzemmódban [4]. Emellett megépítettük az analóg üzemmódra alkalmas detektort is [5].

Rövidesen az AES egyik fő alkalmazási területe vékonyrétegek és multirétegek mélységi elemzése lett. Ennek elve egyszerű; Ar^+ ionbombázással a paraméterek kedvező beállításával (ionáram, energia, beesési szög) szabályozott vastagságú rétegeket lehet lehántolni a mintáról, melynek felületét AES-sel elemzik. Így az idő függvényében az AES a minta mélységi összetételét adja [6]. Az ionbombázás az anyageltávolításon túl roncsolja és így megváltoztatja a mérendő mintát. A módszer eredeti változatában a roncsolódás mértéke függ az eltávolított anyag mennyiségétől és így a vizsgálható vastagság korlátozva volt. Ezen segített az A. Zalar által bevezetett mintaforgatás [7]. Ezt a módszert valószínűsítettük meg Barna Árpád segítségével először ex-situ [8] majd in-situ módon. Tovább javítja a mérés mélységi felbontását a sűrűlódó beesésű ionbombázás és a alacsony ionenergia használata, amit szintén Barna Árpád valószínűsített meg. Az általa épített kisenergiájú ionágyúval (amit egy magyar vállalkozás, a Technoorg Linda gyárt) 1-2 nm-es mélységi feloldást valószínűsítettünk meg.

2. AES vizsgálatok híradástechnikai anyagokkal

Az első AES vizsgálatokat W huzal felületén, tűzjelző fotócellák Mo fotókatódján (Tungstram Kutató), továbbá Si oxid és nitrid rétegeken (HIKI) végeztük [8]





A feladatok által megkövetelt módon folyamatosan fejlesztettük az AES kiértékelési eljárásokat. Például a fenti vizsgálatoknál először az r_B Auger visszaszórási tényezőt a Shimizu képlettel számítottuk, később saját kutatási eredményünkből vettük [9].

Az 1. ábra a Mo fotókatód spektrumában K, C és O-t mutat, ami a fotókatód nem kívánt szennyezése. A spektrumot derivált üzemmódban vettük fel.

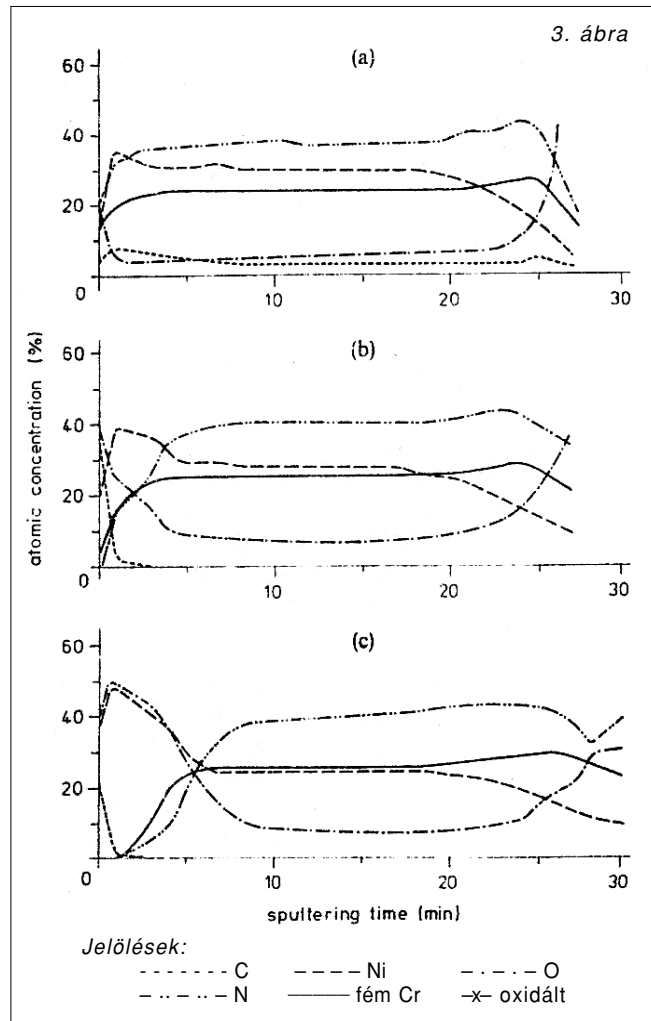
A 2. ábrán az AES mélységi feltérképezés egy korai alkalmazását mutatjuk Si félvezető kristály felületén kialakított többrétegű kontaktus esetén. A 2/a. ábra a minta felépítését mutatja. A 2/c. ábrán a hagyományosan felvett (nem forgatott minta 3 keV ion energia) mélységi profilt mutatjuk; a rétegszerkezet szinte nem látszik. Ha a vastag Ni réteg egy részét úgy távolítjuk el, hogy ionbombázás közben forgatjuk a mintát, akkor a profil minősége jelentősen megjavul, 2/b. ábra [8], de a rétegek közötti átmenetek még mindig jelentősen szélesebbek, mint amit az elektronmikroszkópos kép alapján várunk. Ezért volt szükség a módszer fent említett további fejlesztésére.

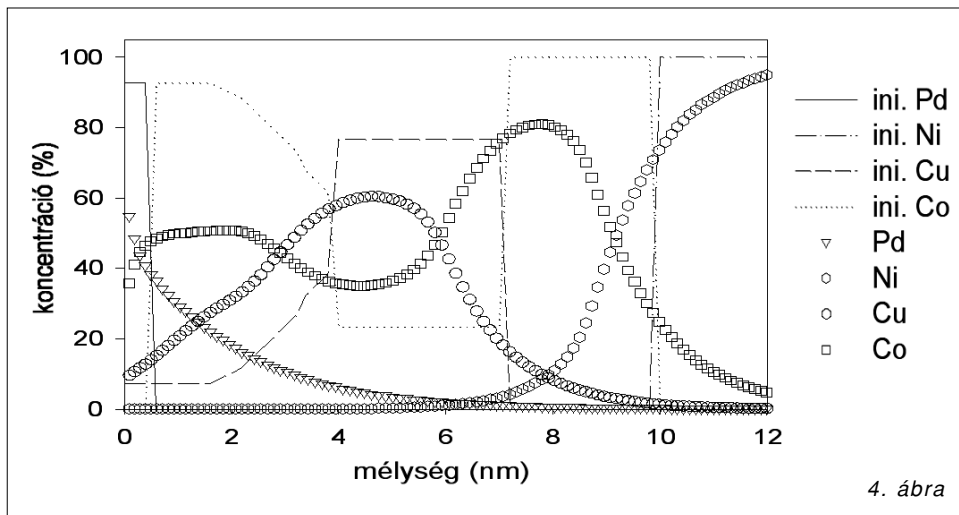
Érdekes módon a módszer még ebben a viszonylag fejletlen állapotában is értékes eredményeket adott. 50%Ni-50%Cr rádiófrekvenciás porlasztással készített vékonyréteg ellenállások rétegszerkezetének hőkezelés hatására történő változását vizsgáltunk AES mélységi feltérképezéssel [10]. Megmutattuk, hogy a hőkezelés hatására a felületi rétegben feldúsul a Cr_2O_3 és annak hosszával az oxid réteg vastagsága nőtt. Az AES mélységi elemzést hőkezelés előtt (3/a. ábra), 563 K 6 óras (3/b. ábra) és 100 óras hőkezelés után végeztük (3/c. ábra).

Hasonló vizsgálatokat végeztünk Ta alapú vékonyréteg ellenállások hőkezelésénél [11], ahol az AES mélységi elemzés hasonló oxidálási folyamatokat tárt fel.

A merevlemezek olvasófejében lévő alkalmazott óriási mágneses ellenállású (GMR) rétegszerkezet van. Az óriás mágneses ellenállást a Co/Cu/Co rétegek adják. Ezeknek tipikus vastagsága 1 (Co illetve 2,3 (Cu) nm, azaz a Co réteg mindössze öt atomi réteg vastag. Ilyen méreteknél alapvető fontosságú tudni, hogy a határfelület hogyan néz ki. Egy modellkísérletben ilyen réteget rendszert növesztettünk, amit AES mélységi feltérképezéssel vizsgáltunk.

Az eredményt a 4. ábra mutatja, a következő oldalon. Az ábrán feltüntettük a mért koncentráció-eloszlásokat és az azokból származtatható eredeti (ini.) koncentráció eloszlásokat. A megdöbbentő eredmény az volt, hogy a Co/Cu határfelület elkenet, míg a Cu/Co határfelület éles [12]. Működőképes GMR rétegek készítésekor ezért a két határfelület készítésekor más technológiát kell alkalmazni.





4. ábra

3. Auger elektron spektroszkópia a volfrámkutatásban

Külön fejezetet szentelünk a volfrám AES vizsgálatainak. A W az izzólámpákban az izzószál anyaga, de a fénycsövek, színes TV képcsövek és a teljesítmény elektroncsövek katódjaként ma is különösen fontos. Az MFKI a hazai W kutatásokban jelentős tudományos eredményeket ért el.

Teljesen nyilvánvaló volt, hogy az Intézetben frissen bevezetett AES-t próbáljuk alkalmazni az Intézet tradicionálisan művelt volfrámkutatásban. Csak érdekességként említjük meg, hogy a Harris által a GE-ben épített első LEED-re alapozott rácsos AES első vizsgálata éppen volfrámszálon történt; a felületi szegregációt vizsgálta.

Mi két kérdéskörhöz kívántuk az AES vizsgálatokkal hozzászólni; az igen izgalmas és akkor még részben nyitott káliumfázisok kérdéséhez (amik alapvetők a megfelelő csúszási szilárdság eléréséhez), és hogy a szemcsehatárokon jelenlévő szennyezők befolyásolhatják-e a szemcsehatárok mechanikai tulajdonságait.

A káliumvizsgálatokhoz elsőként hazánkban és akkor az egész szocialista táborban mi alkalmaztuk az AES fraktográfiát. A módszer az AES igen jó felületi érzékenységére épül és az AES készülék fejlesztésének a legfőbb indoka volt. Azon alapul, hogyha egy anyag egy kitüntetett felület mentén törik, akkor ennek a felületnek a kémiai analízise AES-sel kényelmesen elvégezhető. Itt azt kell hangsúlyozni, hogy egy normál polikristályos fémekben a szemcsehatárok koncentrációja 1 ppm alatt van, tehát ha ezeket 100% idegen anyag fedi be, akkor ennek az anyagnak a mennyisége kisebb 1 ppm-nél, ami térfogatanalízissel alig észlelhető, viszont az adott elrendezésben a fém tulajdonságait a szegregált anyag határozhatja meg.

Az irodalom azt találta, hogy a volfrám tört felületén mindig van kálium. Ez a megállapítás ellentmondott a kálium-volfrám rendszerről kialakult tudásunknak. Vizsgálataink az utóbbit támasztották alá. Azt sikerült ugyanis megmutatnunk, ami akkor AES fraktográfiában is újnak számított, hogy a kétségtelenül helyes AES vizsgálatok interpretációjában van a hiba.

Ugyanis ahogyan azt korábban említettük, a módszer azt feltételezi, hogy az AES-sel a felületen talált anyag az, ami ott volt a törés előtt is. Ez sok esetben igaz is, de nem az igen speciális volfrám-kálium rendszer esetében. Itt ugyanis egy igen furcsa helyzetben vagyunk. A kálium, ahogy ezt az MFKI volfrám-kutatói jól tudták, az újrakristályosodott huzalban, buborékokban található. Másoldalról viszont azt jól tudtuk, hogy a kálium a volfrám felületé-

hez egy atomos rétegben igen erősen kötődik, hiszen a kilépési munkát elektronvoltokkal csökkenti. Ezért ha a huzal törésekor egy káliumbuborék kinyílik, az abból származó kálium még szobahőmérsékleten is igen gyorsan diffundálva betérítheti a felületet.

Ezt mutattuk meg úgy, hogy a káliumbuborékok mennyiségét változtattuk hőkezeléssel és az elképzéseknek megfelelően ekkor a tört felületeken kialakuló fedettség a hőkezeléssel, azaz a buborékok számával változott. Ezen vizsgálatok során azt is megmutattuk, hogy a huzalban igen alacsony hőkezelés után még két-dimenziós elterült káliumfázis is található. Ezek a vizsgálatok az [13,14] közleményekben ismertették.

További izgalmas téma a volfrám területen: ellenállásmérésekkel megállapították (Gaál, Uray és munkatársai), hogy újrakristályosodás során az oldott vas mennyisége csökken a volfrámban. Mivel a szennyező vas kipárolgáshoz a hőmérséklet túl alacsony, ezért az oldott vas csökkenésének magyarázatához más mechanizmust kellett keresni. Felvetődött, hogy a szemcsehatáron gyűlhetnek fel a hiányzó oldott anyagok. A hőmérséklet azonban a szokásos szegregációhoz alacsony, azaz diffúzióval az oldott anyag nem kerülhet a szemcsehatárokra.

A volfrám újrakristályosodásakor azonban a szemcsehatárok igen nagy területeket „sepernek” át. Elképzelhető, hogy a szemcsehatár szegregáció nem a szokásos módon történik, azaz nem az oldott anyag megy a szemcsehatárhoz, hanem a szemcsehatár mozgása során „felveszi” az oldott anyagot. Ennek a modellnek a következménye, hogy elhanyagolható diffúzió esetén is kialakulhat szemcsehatár szegregáció [15-20].

A 70-es években az intézetben kezdődött alap- és alkalmazott kutatások alapozták meg azt az MFKI-TUNGSRAM ipari-kutatási együttműködést, amit a jogutódok, az MFA és a GE, máig intenzíven folytatnak. Ennek keretében legutóbb a tóriumoxiddal adalékolt huzalokat vizsgálva megállapítottuk, hogy a mátrixban lévő tóriumoxid nem képes a szál felületén olyan tórium fedettséget létrehozni ami a begyújtást a lámpa későbbi életében elősegíti [21].

Irodalom

- [1] Gergely Gy.,
Szekundéremisziós spektrometria, AES, SEES, ELS.
A szilárdtestkutatás újabb eredményei 6.
Akadémiai Kiadó (1979), pp.107–274.
- [2] Gergely Gy.,
25 éves a rugalmas elektronszórás spektrometria.
Fizikai Szemle, 2006/11.
- [3] Gergely Gy., Menyhárd M., Németh K.,
Az elektronspektroszkópia alkalmazása
a felületvizsgálatoknál.
A szilárdtestkutatás korszerű berendezései.
GTE Konferencia, Budapest (1973), p.21.
- [4] Gergely Gy.,
Auger továbbá SIMS spektrométerek megépítése
hazai erőforrásokra támaszkodva, vékonyréteg és
felületi analitikai vizsgálatok céljára.
Finommechanika-Mikrotechnika 22. (1983), p.60.
- [5] Gergely Menyhárd M.,
Auger elektronspektroszkópia,
MFKI'77 Évkönyv, p.151.
- [6] Menyhárd M.,
Mélyégi feltérképezés Auger elektronspektroszkópiával
Fizikai Szemle, 2004/6., p.177.
- [7] A. Zalar,
Thin Solid Films 124, 223. (1985).
- [8] Gergely Gy., Sulyok A., Barna Á.,
Szekundéremisziós spektroszkópia alkalmazásai
fémek felületelemzésénél.
Csepeli Műszaki Gazdasági Szemle, 1988/2., p.3.
- [9] G. Gergely, B. Gruzza, M. Menyhard,
Cannes: Backscattering spectra of medium energy
electrons. Le Vide, les Couches Minces,
No.201, (1980), p.1392.
- [10] Koltai, O. Geszti, M. Menyhard,
The effect of nitrogen doping on properties of
thin 50%Ni-50%Cr films,
Thin Solid Films 16. (1984), p.221.
- [11] V.P. Kolonits, M. Czermann, O. Geszti, M. Menyhárd,
The oxidation of Tantalum based thin films.
Thin Solid Films, 123. (1985), p.45.
- [12] M. Menyhard, G. Zsolt, P.J. Chen, C.J. Powell,
R.D. McMichael, W.F. Egelhoff, Jr.,
Structural effects in the growth of
Giant Magnetoresistance (GMR) spin valves.
Appl. Surf. Sci. 180 (2001), p.315.
- [13] A. Kele, M. Menyhard, L. Uray, I. Gaal,
State of bonding and distribution of impurities
in K-Al-Si doped tungsten wires. Planseeber.
Pulvermetallurgie 26 (1978), p.3.
- [14] M. Menyhard,
Potassium on the fracture surface of tungsten wires
studied by AES,
Surface and Interface Analysis 1 (1979), p.175.
- [15] M. Menyhard,
Investigation of tungsten wire by AES,
Proc. of „Surface Analysis'79”, Karlovy Vary 1979.
(ed. D. Stulik), Vol.2, p.38.
- [16] Gergely Gy., Menyhárd M.,
Auger spektrometriai vizsgálatok fémek törési
felületén. Hazai kutatóintézetekben kifejlesztett
mérési módszerek és mérőeszközök.
(szerk.: Groma G. et al.),
METESZ-ELFT, (1980), p.113.
- [17] A. Kele, M. Menyhard,
On the fracture of doped tungsten,
Acta Physica Hungarica 49 (1980), p.127.
- [18] M. Menyhard,
On the fracture of doped tungsten; an AES study.
Proc. of 10th Plansee Seminar (Reutte, 1981),
Vol.1, p.31.
- [19] M. Menyhard, L. Uray,
Grain boundary segregation produced by
grain boundary movement,
Scripta Metall. 17 (1983), p.1195.
- [20] L. Uray, M. Menyhard,
The segregation of iron in tungsten,
Physica Status Solidi 84 (1984), p.65.
- [21] Á. Böröczki A., Gaál I., Gurbán S., Menyhárd M.,
Horváth E., Tóth A.L., Petrás L., Balázs L.,
Electron stimulated thorium adatom enrichment
on the surface of thoriated tungsten below 2300K,
Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials
No.24. (2006), pp.343–349.