

# Der Einfluß von Matrix-Effekten auf die quantitative Analyse durch ESCA-Messungen

Von H.-J. Freund, H. Gonska und H. D. Polaschegg\*. Eingegangen am 21. 2. 1979

## Zusammenfassung

Eine quantitative Untersuchung an Gold-Silber-Legierungen zeigt, daß in diesem System ein kleiner aber signifikanter Matrix-Effekt auftritt, der auf die unterschiedlichen Ausdringtiefen der Photoelektronen zurückgeführt werden kann. Dies geht aus dem Vergleich der Summe der standardisierten Intensitäten der Au 4f und der Ag 3d-Linien von sechs Au-Ag-Legierungen mit den Intensitäten der reinen Metalle hervor.

## Summary

### The influence of Matrix effects on Quantitative ESCA Analysis

A quantitative study of gold-silver alloys has revealed a small but significant matrix effect due to changes in the mean free path of the photoelectrons. This was shown by comparison of the sum of the standardized intensities of the Au 4f and Ag 3d lines for six Au-Ag alloys with the line intensities of the pure metals.

## Résumé

### L'influence d'effets matriciels sur l'analyse quantitative par spectroscopie ESCA

Une analyse quantitative d'alliages d'or et d'argent a révélé un léger effet matriciel ayant toutefois une importance considérable. On l'attribue aux différentes profondeurs de sortie des photoélectrons. On le met en évidence en comparant la somme des intensités normalisées des lignes Au 4f et Ag 3d de six alliages d'or et d'argent et les intensités des métaux purs.

## Einleitung

Die in der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) gemessenen Bindungsenergien innerer Elektronen weichen in Legierungen nur wenig von denen der reinen Metalle ab [1]. Für die Linienintensitäten stimmt dies im allgemeinen nicht. Die gemessene Intensität einer charakteristischen Linie einer Atomsorte  $i$  ist gegeben durch [2]:

$$I_i = I_0 \eta_i \sigma_i \lambda(\varepsilon_i) D(\varepsilon_i) \quad (1)$$

wobei  $I_0$  die Intensität der Röntgenstrahlung darstellt,  $D(\varepsilon_i)$  die energieabhängige Spektrometerfunktion,  $\eta_i$  die Dichte der Atomsorte  $i$ ,  $\sigma_i$  den Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation und  $\lambda(\varepsilon_i)$  die mittlere Ausdringtiefe der Elektronen der Energie  $\varepsilon_i$ .

Um die quantitative Analyse eines Mehrkomponenten-Systems hinsichtlich des Elements  $i$  vornehmen zu können, untersucht man das Verhältnis

$$\frac{I_i}{I'_i} = \frac{I_0 \eta_i \sigma_i \lambda(\varepsilon_i) D(\varepsilon_i)}{I'_0 \eta'_i \sigma'_i \lambda'(\varepsilon_i) D(\varepsilon_i)} \quad (2)$$

wobei die gestrichelten Größen sich auf die Messung an einem Standard beziehen, die ungestrichelten auf das zu untersuchende System. Ändern sich die eingehenden Faktoren nicht, wenn man die Atomsorte  $i$  in

eine andere Umgebung bringt, so erhält man die einfache Relation

$$\frac{I_i}{I'_i} = \frac{\eta_i}{\eta'_i} \quad (3)$$

Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang, die nicht auf Änderungen der apparativ bedingten Größen speziell  $I_0$  und  $D(\varepsilon_i)$  zurückzuführen sind, bezeichnet man als Matrix-Effekte.

Diese Effekte beruhen also gerade auf der Abhängigkeit von  $\sigma_i$  und  $\lambda(\varepsilon_i)$  von der Umgebung des emittierenden Atoms im Festkörper. Während der Wirkungsquerschnitt  $\sigma_i$  für innere Elektronen praktisch konstant bleibt, muß die Änderung der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  fast immer berücksichtigt werden [3]. Bei der experimentellen Überprüfung vergleicht man die an den reinen Elementen gewonnenen Linienintensitäten mit denen in Systemen bekannter Zusammensetzung. Treten Matrix-Effekte auf, so hat die Summe der normierten Linienintensitäten aller Komponenten des Systems nicht konstant den Wert eins. Für die Dauer der Untersuchung müssen unkontrollierte Änderungen der Versuchsbedingungen ausgeschlossen sein. Einmal muß die Intensität  $I_0$  der Röntgenstrahlung konstant gehalten werden. Die Abhängigkeit der Linienintensität von der Spannung an der Röntgenröhre bei stabilisiertem Strom betrug in unserem Experiment bei 8 kV etwa 30% pro kV. Die Re-

\* Dr. H.-J. Freund, Dr. H. Gonska, Lehrstuhl für theoretische Chemie der Universität Köln.

Dr. H. D. Polaschegg, Leybold-Heraeus GmbH Köln.

produzierbarkeit lag in der Nähe von 1%, die Konstanz war noch besser.

Experimentell kritisch und oft unterschätzt ist die Abhängigkeit der Intensität von der Probengeometrie. Für kleine Drehungen  $\Delta\alpha$  des Probenträgers um die Betriebslage ergab sich folgende Beziehung

$$\frac{\Delta I_0}{I_0} \approx 0,04 \cdot \Delta\alpha [\alpha \text{ in Grad}]$$

Beim Erhitzen der Probe können sich durch unterschiedliche Ausdehnung der Materialien Faltungen und Verschiebungen der Probe ergeben, die demnach einen großen Einfluß auf die Linienintensität haben. Auch ist auf eine genaue Einhaltung der Probenabmessungen, speziell bei kleinen Proben, zu achten.

Für die Untersuchung sind die Gesamtflächen der Linien zu vergleichen, was exemplarisch auch durchgeführt wurde. Linienform und Linienbreite waren bei jeder Atomsorte jedoch so konstant, daß lediglich die Linienmaxima zur Auswertung herangezogen wurden, was sich im Hinblick auf die Ungenauigkeit bei der praktischen Durchführung der Integration eher als Vorteil erwies. Die Messungen wurden bei mittlerer Spektrometerrauflösung durchgeführt. Für die Au 4 f 7/2 Linie ergab sich dabei eine HWB\* von 1,35 eV für die Ag 3 d 5/2 Linie von 1,15 eV.

Chemische Verschiebungen der Linien konnten innerhalb der Legierungsreihe nicht beobachtet werden. Da die Probe in direktem elektrischen Kontakt mit dem Spektrometer steht, ergaben sich keine Aufladungsprobleme.

## Experimente

Grundlage der Untersuchung war die Frage, ob wenigstens in einem fast idealen binären System wie Au-Ag der Einfluß des Matrixeffektes vernachlässigt werden kann [5]. Ferner sollte untersucht werden, inwieweit Oberflächensegregation Einfluß auf die mittlere Ausdringtiefe hat [6].

Sechs von der Firma Degussa hergestellte Au-Ag-Legierungen (A bis F), deren Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben ist, wurden unter UHV-Bedingungen bei etwa  $10^{-9}$  mbar in einem ESCA-Spektrometer LHS 10 der Firma Leybold-Heraeus mit Mg-K Strahlung untersucht. Die Proben wurden mit 3 keV Argonionen gesputtert und bei verschiedenen Temperaturen vermessen.

Die Proben waren wie folgt vorbehandelt:

- I wie angeliefert
- II getempert, 1 h bei 300 °C
- III nach 15 min. sputtern mit Argonionen von 3 keV bei einer Stromdichte von etwa 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,
- IV nochmals für 1 h bei 300 °C getempert.

\* HWB ... Halbwertsbreite.

Abb. 1 zeigt die standardisierten Intensitäten für Au und Ag, d. h. die auf die Intensität des reinen Metalls bezogenen Linienintensitäten und die Summe der so standardisierten Intensitäten in Abhängigkeit von der Probenpräparation. Man findet, daß die Proben im angelieferten Zustand an der Oberfläche einen erheblich höheren Silbergehalt aufweisen, als dies auf Grund der chemischen Zusammensetzung zu erwarten wäre.

Beim Erhöhen der Temperatur zeigt sich ein starkes Anwachsen der Linienintensitäten, was auf die Verringerung der Kontamination der Probe zurückgeführt werden kann. Es sei auch erwähnt, daß aus der gleichzeitigen Untersuchung der 0 1s-Linie zu schließen ist, daß die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff proportional zur Silberkonzentration verläuft. Nach dem Sputtern zeigt sich der bekannte Effekt, daß die Silberkonzentration selektiv reduziert wird [7].

Sauerstoff wird vollständig von der Oberfläche entfernt. Beim abermaligen Tempern bei 300 °C heilt die Oberfläche schon nach wenigen Minuten aus.

In Abb. 2 ist die von Degussa angegebene Zusammen-

Symbole	A	B	C	D	E	F
Au/Ag (Gew.%)	99/1	90/10	80/20	60/40	20/80	1/99
Au/Ag (At.%)	98,2/1,8	83,1/16,9	68,7/31,3	45,1/54,9	12/88	0,6/99,4

Tab. 1: Zusammensetzung der Proben und Symbole.

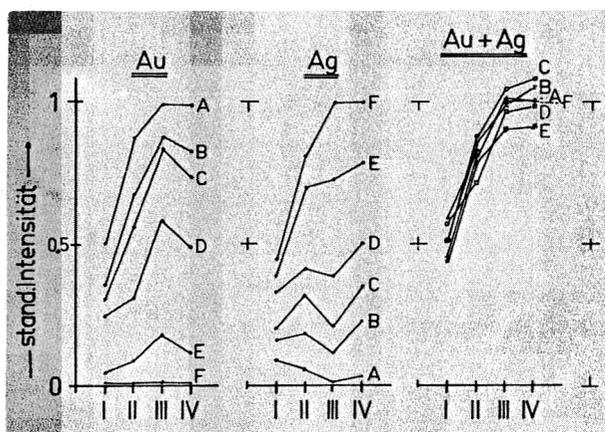


Abb. 1: Standardisierte Intensitäten für Au und Ag sowie deren Summe in Abhängigkeit von der Probenbehandlung.

setzung gegen die gemessene Zusammensetzung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Probenbehandlung dargestellt.

Die Linien wurden hierbei nicht standardisiert, sondern vielmehr auf die Gesamtintensität eins normiert.

Probenbezeichnung	A	B	C	D	E	F
Atomkonzentration angeg. Analyse Au/Ag	98,2/1,8	83,1/16,9	68,7/31,3	45,1/54,9	12,0/88,0	0,6/99,4
Oberfl.-Konzentration in Abhängigkeit von d. Vorbereitung						
nach I	84,8/15,2	69,1/30,9	60,7/39,3	42,8/57,2	11,3/88,7	0,61/99,4
nach II	93,5/6,5	78,3/21,7	64,0/36,0	43,0/57,0	11,3/88,7	0,35/99,6
nach III	99,0/1,16	88,6/11,4	80,2/19,8	60,5/39,5	19,6/80,4	0,85/99,1
nach IV	98,3/1,73	78,5/21,5	68,1/31,9	46,9/53,1	12,8/87,2	0,54/99,5

Tab. 2: Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (Au/Ag in Atom-Prozent).

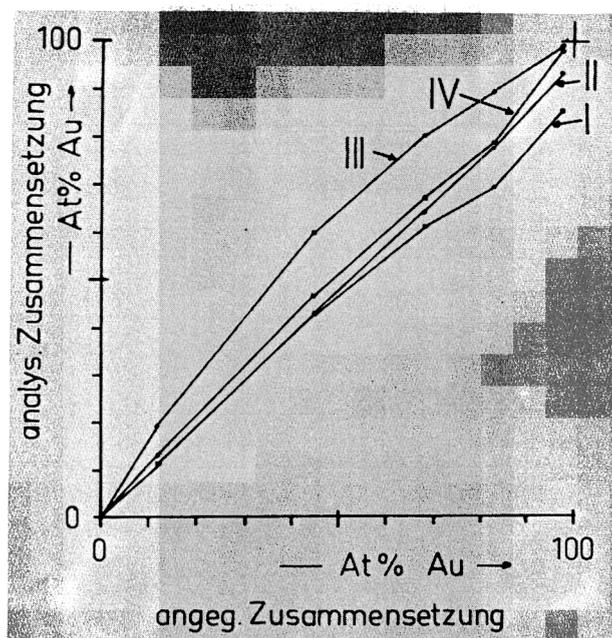


Abb. 2: Gemessene Zusammensetzung an der Oberfläche nach verschiedener Probenbehandlung gegen angegebene Zusammensetzung der Proben.

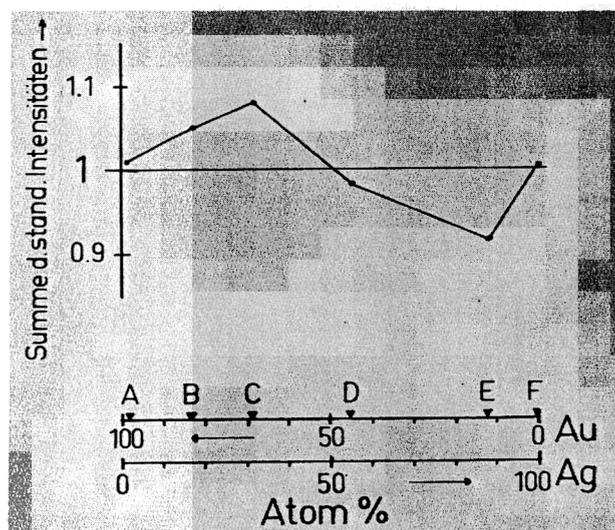


Abb. 3: Summe der standardisierten Intensitäten nach Vorbehandlung IV in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung.

Der von anderen Autoren [5] gefundene lineare Zusammenhang für gesputterte Proben konnte nicht reproduziert werden, während die getemperten Proben in guter Näherung einen linearen Zusammenhang zeigen.

Zusammenfassend zeigt Abb. 3 die Summe der standardisierten Linienintensitäten für alle untersuchten Legierungen des Systems nach der Behandlung IV. Aus der Interpolation der gemessenen Werte ergibt sich, daß nur bei einer Zusammensetzung um 50% Au und 50% Ag Gleichung 3 Gültigkeit hat. Die anderen Summenintensitäten liegen für geringe Goldkonzentrationen bis zu ca. 10% zu niedrig, bei hohen Goldgehalten um etwa den gleichen Prozentsatz zu hoch.

Der zeitliche Verlauf des Ausheilungsprozesses der sauberen Oberfläche während des Temperns, also zwischen den Behandlungen III IV, ist in Abb. 4 für die Proben C und E beispielhaft veranschaulicht.

Man erkennt deutlich das Absinken der Goldkonzentration mit steigender Tempordauer, gleichzeitig steigt der Silbergehalt an. Bei der silberreicheren Probe ist dies weniger stark ausgeprägt. Im Verlauf der Summe der standardisierten Intensitäten läßt sich die Änderung des Matrix-Effektes mit der sich ändernden Probenzusammensetzung verfolgen. Nach dem Sputtern hat die Probe C eine ähnliche Zusammensetzung wie die reine Probe B und zeigt auch deren Matrix-Effekt in der Summenintensität von ca. 1.04, die sich während des Ausheilens auf den Endwert 1.08 erhöht. Bei der Probe E zeigt sich nur eine geringe Abhängigkeit, was auf einen flacheren Verlauf der Summenintensitäten zwischen E und D schließen läßt, als durch die lineare Interpolation in Abb. 3 angedeutet ist.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Tempern von Au-Ag-Legierungen bei 300 °C führt zu einer starken Verringerung der Kontamination der Proben und damit zu einer Zunahme der Linienintensitäten auf etwa 80–90% der Intensitäten der reinen Oberflächen.

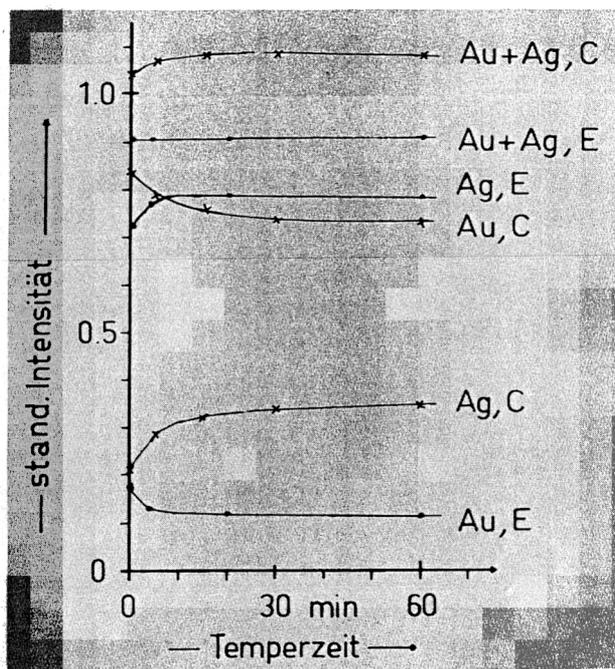


Abb. 4: Scheinbare Zusammensetzung der Proben C und E nach Behandlung III in Abhängigkeit von der Temperzeit bei 300°C.

Die unbehandelten Proben zeigen eine Silberanreicherung an der Oberfläche, die relativ um so stärker ist, je geringer der Silbergehalt der Legierung ist.

Selbst im Au-Ag-System besteht ein signifikanter Matrix-Effekt. Gute quantitative Analysen der Au-Ag-Legierungen erhält man, wenn diese im Vakuum etwa 1 h bei 300°C getempert werden. Abweichungen von der tatsächlichen Zusammensetzung liegen dann bei ±5%. Die besten Ergebnisse mit Abweichungen von ±2% erzielt man durch Tempern der Probe nach dem Sputtern mit Argonionen von 3 keV bei einer Dosis von 10 mCb/cm<sup>2</sup>.

**Literatur**

[1] Gelius, U. et al. Physica Scripta 3 (1971) 237  
 [2] Penn, D. R., J. Electr. Spectr. 9 (1976) 29  
 [3] a) Nefedov, V. I. et al., J. Electr. Spectr. 2 (1973) 383  
 b) Wyatt, D. N. et al., Anal. Chem. 47 (1975) 1297  
 c) Wagner, C. D., Anal. Chem. 44 (1972) 1050  
 [4] Janghorbani, M. et al., Anal. Chem. 47 (1975) 2200  
 [5] Ebel, H. und Ebel, M. F., Microchimica Acta Suppl. 6 (1975) 441  
 [6] Stüwe, H. P. und Jäger, I., Acta Met. 24 (1976) 605  
 [7] a) Färber, W. und Braun, P., Vakuumtechnik 23 (1974) 239  
 b) Färber, W., Vakuumtechnik 25 (1976) 104

**VAKUUM-TECHNIK**

**Jahresabonnement 1979 (XXVIII. Band, 8 Hefte)**

DM 140,— zuzüglich Versandkosten und MwSt. (Inland)  
 DM 149,— zuzüglich Versandkosten . . . (Ausland)

noch lieferbar:

BAND I	1952 (Heft 1 und 6 vergriffen)	DM 28,—
BAND II	1953 komplett	DM 33,—
BAND III	1954 (Heft 1 vergriffen)	DM 33,—
BAND IV	1955 (Heft 3 vergriffen)	DM 40,—
BAND V	1956 (Heft 4, 7, 8 vergriffen)	DM 40,—
BAND VI	1957 komplett	DM 40,—
BAND VII	1958 (Heft 1 vergriffen)	DM 40,—
BAND VIII	1959 komplett	DM 49,—
BAND IX	1960 komplett	DM 49,—
BAND X	1961 komplett	DM 49,—
BAND XI	1962 komplett	DM 49,—
BAND XII	1963 komplett	DM 60,—

BAND XIII	1964 komplett	DM 60,—
BAND XIV	1965 komplett	DM 60,—
BAND XV	1966 komplett	DM 73,—
BAND XVI	1967 komplett	DM 73,—
BAND XVII	1968 komplett	DM 73,—
BAND XVIII	1969 komplett	DM 73,—
BAND XIX	1970 komplett	DM 78,—
BAND XX	1971 komplett	DM 78,—
BAND XXI	1972 komplett	DM 84,—
BAND XXII	1973 komplett	DM 88,—
BAND XXIII	1974 komplett	DM 95,—
BAND XXIV	1975 komplett	DM 120,—
BAND XXV	1976 komplett	DM 128,—
BAND XXVI	1977 komplett	DM 134,—
BAND XXVII	1978 komplett	DM 134,—

RUDOLF A. LANG VERLAG · Postfach 1228 · 6270 IDSTEIN

Einbanddecken für alle Jahrgänge erhältlich