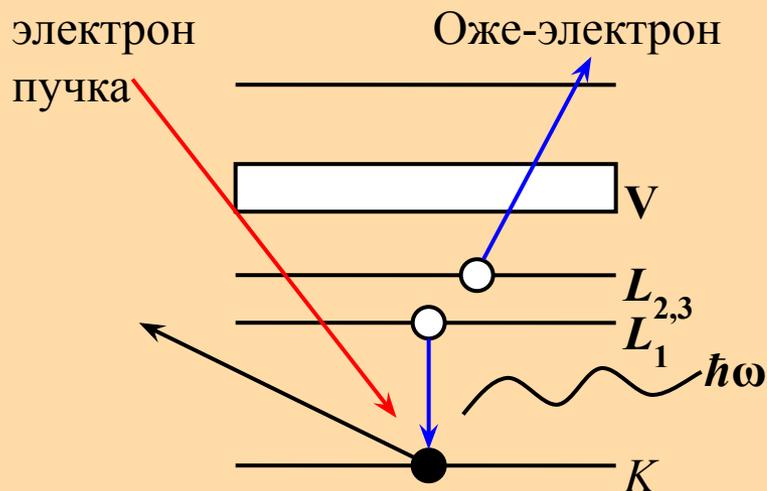


Темы лекции

- 1. Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии.*
- 2. Необходимое оборудование.*
- 3. Модуляционная методика в Оже-электронной спектроскопии.*

Кратко напомним схему образования Оже-электронов. Часть энергии электрона пучка, облучающего образец, может быть передана электрону внутренних оболочек атома. Образовавшаяся за счет ионизации электронным ударом вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание рентгеновского кванта или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом. Схема, иллюстрирующая этот процесс, приведена на рисунке



В случае ионизации K -оболочки возможен Оже-переход (например, $KL_1L_{2,3}$, изображенный на рисунке), либо испускание кванта характеристического рентгеновского излучения $K\alpha_1$ или $K\alpha_2$. То, что энергия Оже-электрона определяется энергиями связи электронов атомных оболочек, лежит в основе метода элементного анализа, называемого **Оже-Электронной Спектроскопией (ОЭС)**, в зарубежной литературе AES).

Т.к. для Оже-процесса нужны, по крайней мере, два энергетических уровня и три электрона, то в атомах H и He Оже-электроны возникать не могут. Точно так же не могут быть источниками Оже-электронов изолированные атомы Li , имеющие на внешней оболочке один электрон. Все остальные элементы могут быть идентифицированы методом ОЭС.

Наиболее вероятные Оже-переходы, наблюдаемые в ОЭС:

KLL,

LMM,

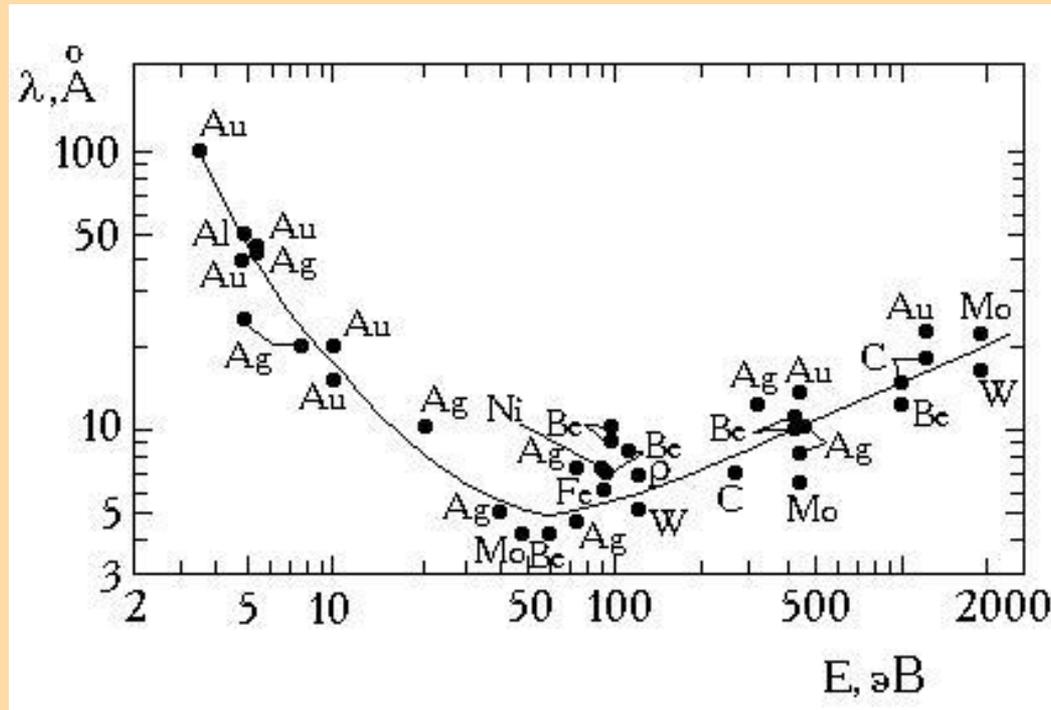
MNN.

Метод ОЭС позволяет получать информацию только о составе приповерхностных слоев образца.

Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для Оже-электронов (50 – 2000 эВ) вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле.

Оже-электроны, возникшие в глубине образца и отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических Оже-пиков и становятся частью фона отраженных электронов, на который накладываются Оже-пики.

Зависимость глубины выхода Оже-электронов, отвечающих различным переходам в различных атомах, от их энергии



Глубина выхода слабо зависит от состава образца, так как основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией атомного номера. Фактически, **вклад в наблюдаемые Оже-пики дают только Оже-электроны, испущенные атомами поверхности и приповерхностных слоев (2 – 5 монослоев).**

В силу этого, **метод ОЭС чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца.**

Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, атомы, составляющие адсорбат, доминируют в Оже-спектре.

Для реализации метода ОЭС требуется сверхвысоковакуумная камера, в которой размещены:

- механизм подачи образца;
- электронная пушка;
- энергоанализатор для регистрации спектра электронов;
- ионный источник для очистки поверхности образца.

Так как ОЭС является поверхностно чувствительным методом, то измерения Оже-спектров необходимо проводить в условиях сверхвысокого вакуума.

Обычно давление в аналитической камере у выпускаемых Оже-спектрометров $\leq 10^{-9}$ Тор. Так как получение такого давления после вскрытия камеры на атмосферу требует длительного времени (\sim десятка часов), то используется **шлюзовой механизм подачи образца** в аналитическую камеру, обеспечивающий ввод образца с атмосферы через промежуточную вакуумную камеру с давлением $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ Тор.

Аналитическая вакуумная камера вскрывается на атмосферу только в экстренных случаях (например, замена катода у электронной пушки).

Электронная пушка, обычно с W термоэммиттером, обеспечивает ток электронов на образец до нескольких десятков мкА при ускоряющих напряжениях до 10 кВ. Диаметр электронного пучка на образце обычно составляет 0.5 – 1 мм.

В качестве **энергоанализатора** применяются электростатические энергоанализаторы с разрешением $\rho_E 10^{-3}-10^{-4}$:

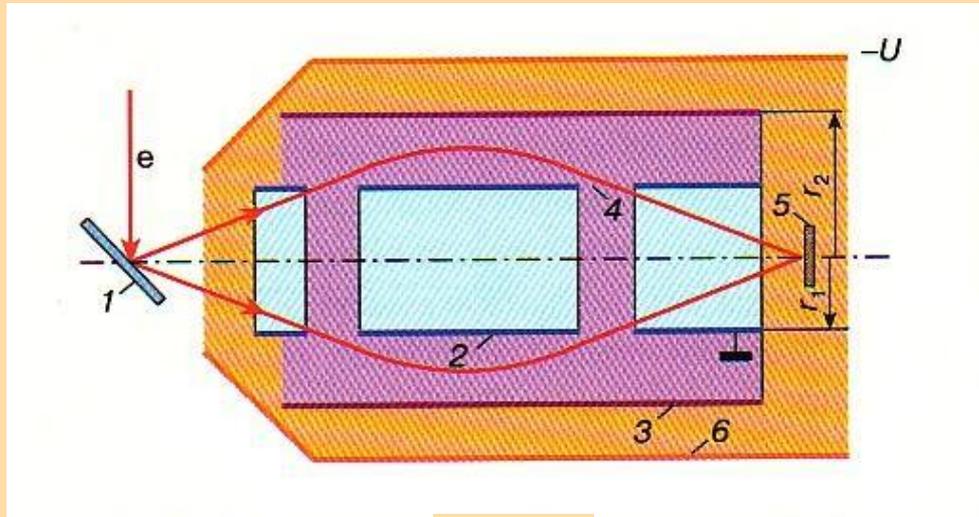
- цилиндрическое зеркало (АЦЗ);
- сферический дефлектор обычно с углом раствора 180° (т.н. полусферический анализатор - ПСА).

Основные отличия АЦЗ и ПСА.

В АЦЗ полный телесный угол сбора электронов составляет около 1 ср, тогда как в обычных ПСА он составляет около 10^{-2} ср. Таким образом светосила АЦЗ примерно в 100 раз больше, чем у ПСА. Естественно, что больший угол сбора приводит к увеличению интенсивности сигнала в спектрометрах с анализатором типа цилиндрическое зеркало.

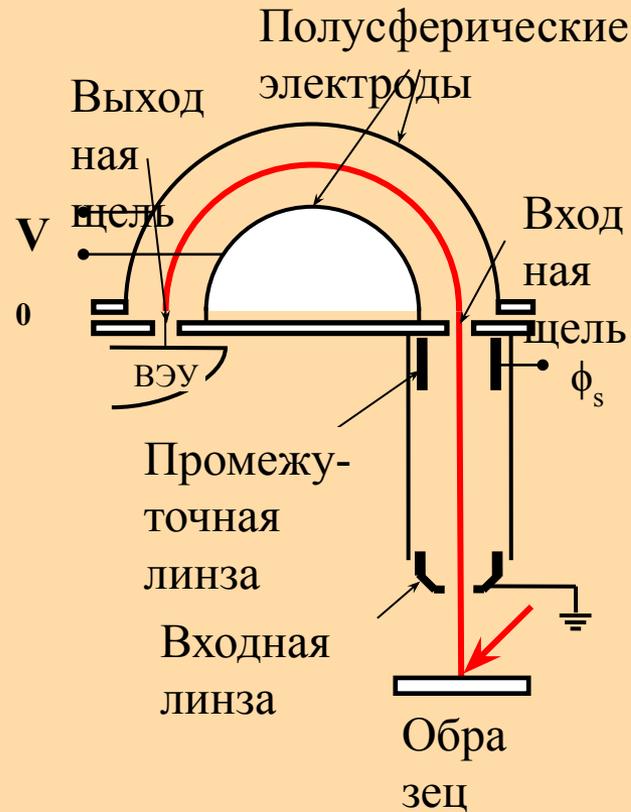
Разрешающая способность ПСА обычно в 2–3 раза лучше для того же отношения сигнала к шуму в спектре, чем при использовании АЦЗ.

Схема измерения спектров Оже-электронов с помощью АЦЗ



Первичный электронный пучок облучает образец – 1. Энергетический спектр вылетающих из образца электронов измеряется АЦЗ, состоящего из внутренних - 2 и внешнего - 3 коаксиального электрода, между которыми приложена разность потенциалов, определяющая энергию прохождения электронов через АЦЗ (красным цветом показаны две возможные траектории - 4). Регистрация электронов прошедших АЦЗ осуществляется детектором – 5 (обычно каналный электронный умножитель или микроканальная пластина). Весь анализатор помещен в экран – 6

В настоящее время большинство выпускаемых Оже-спектрометров оснащается полусферическим дефлектором



Развертка спектра в полусферическом анализаторе энергий может осуществляться двумя способами. В режиме **постоянного задерживающего потенциала** между входной и промежуточной линзой подается постоянное напряжение задержки ϕ_s , а развертка по энергии электронов производится изменением напряжения V_0 между полусферами. Этот режим используется **для анализа электронов с малыми энергиями (до 150 эВ)**, так как в этом случае задерживающим напряжением отсекается интенсивный пик низкоэнергетичных вторичных электронов, и, как следствие, повышается чувствительность и разрешение.

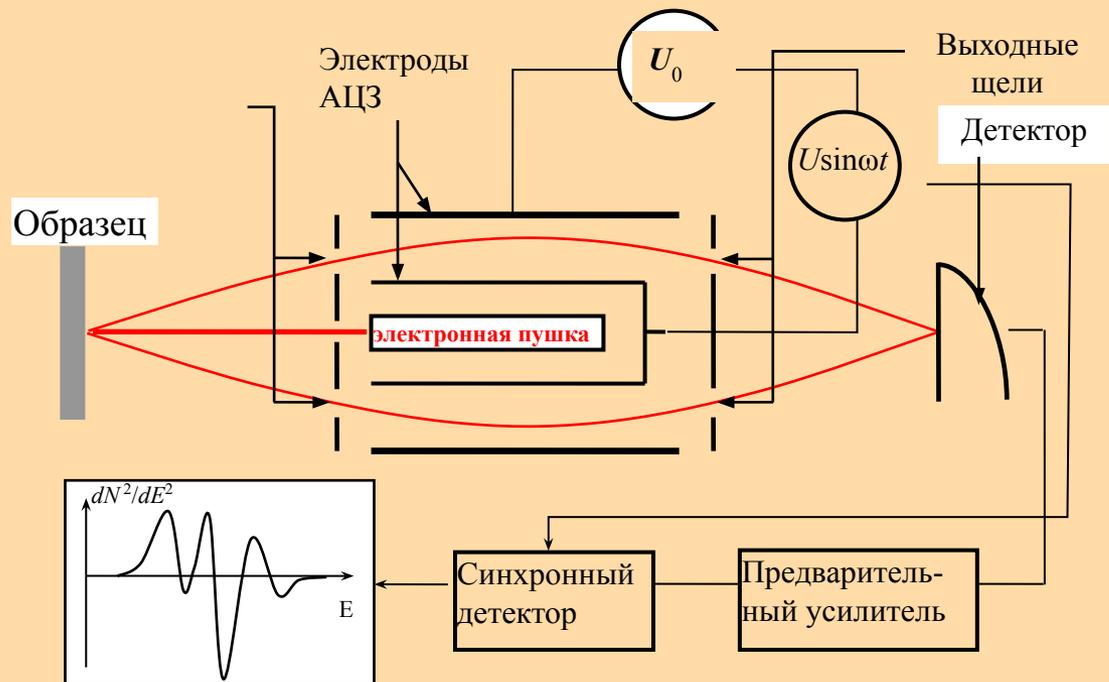
В режиме **постоянного потенциала** напряжение между полусферическими электродами остается постоянным, а развертка по энергии электронов осуществляется изменением напряжения задержки. **Анализ электронов с энергиями свыше 150 эВ.**

В качестве детекторов на выходе анализатора используется вторичный электронный умножитель (ВЭУ).

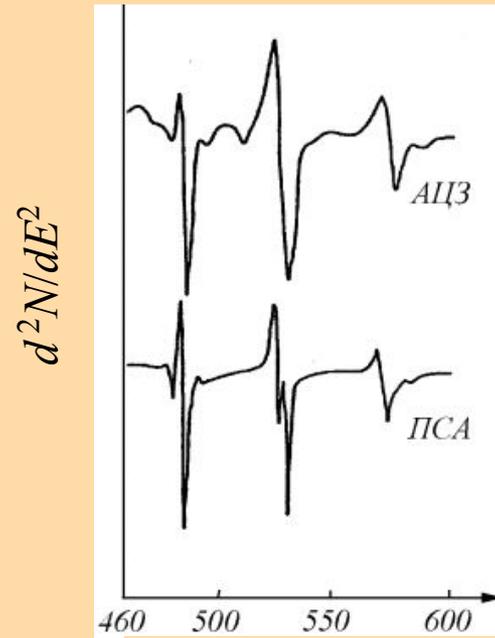
Так как Оже-пики проявляются в энергетическом спектре на большом фоне, обусловленном отраженными электронами, то часто для их записи применяется т.н. модуляционная техника. Суть ее в следующем.

Энергия электронов, проходящих через энергоанализатор, определяется разностью потенциалов между его обкладками U_0 . Изменением этого напряжения осуществляется развертка спектра. Если же напряжение развертки имеет вид $U_0 + U \sin \omega t$, где амплитуда $U \ll U_0$, то в этом случае будет осуществляться **аппаратное дифференцирование спектра**: сигнал, поступающий с выхода синхронного детектора, настроенного на частоту 2ω пропорционален $dN^2(E)/dE^2$. Использование модуляционной методики позволяет значительно повысить величину отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре.

Принципиальная схема модуляционной методики



Оже-спектры хрома, снятые с применением модуляционной методики на разных типах энергоанализаторов



энергия электронов, эВ

Ионный источник используется для очистки поверхности образца за счет ионного травления.

Стандартная схема расположения ионного и электронного пучка



Ионное травление в ОЭС используется не только для очистки поверхности образцов перед измерением, но и для получения профилей изменения состава образца по глубине.

Ионный пучок создает на поверхности образца кратер, диаметр которого (5-20 мм) намного больше диаметра электронного зонда (~ 0,5 мм).

Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления (или после прекращения травления). Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на Оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.