

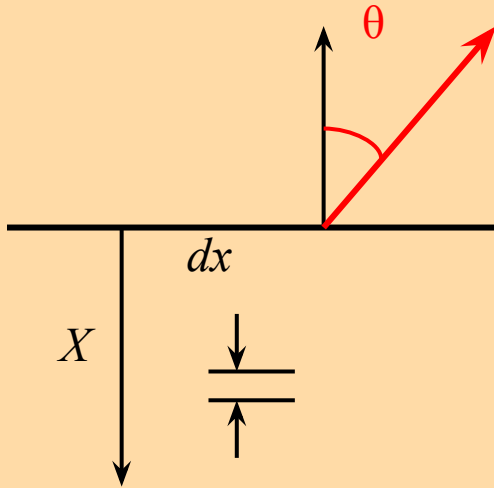
Темы лекции

- 1. Проведение количественного анализа в Оже-спектроскопии методом внешних эталонов и методом коэффициентов элементной чувствительности.*
- 2. Растровая Оже-электронная спектроскопия.*

**Качественный анализ** дает информацию о том, какие элементы входят в состав образца. **Количественный анализ** применяется для определения концентрации присутствующих на поверхности элементов

**Качественный анализ.** По измеренным значениям энергий Оже-электронов необходимо определить, каким именно химическим элементам соответствуют зарегистрированные максимумы спектра. Для этого используются справочники с таблицами энергий Оже-переходов и атласы эталонных Оже-спектров.

**Количественный анализ.** Для проведения количественного анализа методом ОЭС необходимо установить связь между током Оже-электронов данного элемента и его концентрацией в приповерхностной области.



Пусть в состав образца входит элемент, измеренная энергия Оже-пика которого соответствует Оже-переходу  $\alpha\beta\gamma$ .

Данный элемент, находящийся в слое толщиной  $dx$ , расположенном на глубине  $x$ , дает следующий вклад в величину Оже-пика

(в предположении 100% эффективности измерительной системы)

$$dI_A = I_e(x)[1 + r(x)]\sigma_{\text{и}}(x)n(x)W_A e^{-x/\lambda\cos\theta}(\Delta\Omega_A/4\pi)dx$$

где  $I_e(x)$  – ток электронов пучка, которые на глубине  $x$  имеют энергию больше энергии связи  $\alpha$  оболочки/подоболочки данного элемента ( );  $E_{cv}^\alpha$

$r(x)$  – коэффициент, учитывающий отраженные электроны, проходящие слой  $dx$  с энергией большей  $E_{cv}^\alpha$  (не путать с коэффициентом отражения);

$\sigma_i(x)$  – сечение ударной электронной ионизации для электронов, находящихся на глубине  $x$ ;

$n(x)$  – атомная концентрация искомого элемента на глубине  $x$ ;

$W_A$  – вероятность, что в результате ионизации  $\alpha$  оболочки/подоболочки произойдет именно Оже-переход;

$\lambda$  – глубина выхода Оже-электронов;

$\Delta\Omega_A$  – телесный угол сбора электронов электростатическим энергоанализатором.

Полный ток, отвечающий данному Оже-пику

$$I_A = \int_0^{\lambda} I(x)[1+r(x)]\sigma_{\text{и}}(x)n(x)W_A e^{-x/\lambda \cos \theta} (\Delta\Omega_A / 4\pi) dx$$

Так как  $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$ , то основной вклад в интеграл дает экспонента, поэтому формально верхний предел можно заменить на бесконечность и вынести за знак интеграла все сомножители кроме экспоненты.

Поэтому основное уравнение количественного анализа

$$I_A = I_0[1+r]\sigma_{\text{и}}(E_0)nW_A (\Delta\Omega_A / 4\pi) \int_0^{\lambda} e^{-x/\lambda \cos \theta} dx = I_0[1+r]\sigma_{\text{и}}(E_0)nW_A (\Delta\Omega_A / 4\pi)\lambda \cos \theta.$$

где  $I_0$  – ток пучка электронов;  $n$  – концентрация искомого элемента на поверхности образца,  $r$  – коэффициент, учитывающий отраженные электроны, пересекающие поверхность с энергией больше  $E_{\text{св}}^{\alpha}$

Непосредственное определение  $n$  в соответствие с данным выражением сопряжено со значительными трудностями, связанными, в первую очередь, с неопределенностью значения  $r$ , поэтому на практике пользуются следующими приближенными методами, в конечном счете, связанными с использованием эталонных образцов.

**Метод внешних эталонов**

**Метод коэффициентов элементной чувствительности**

**Метод внешних эталонов**

В этом методе амплитуда Оже-пика от интересующего элемента в исследуемом образце сравнивается с амплитудой Оже-пика от моноэлементного образца, имеющего атомную концентрацию  $n_0^3$ .

В эталонном образце ток  $I_A$  для того же перехода

$$I_A^3 = I_0 [1 + r^3] \sigma_{\text{и}}(E_0) n W_A (\Delta\Omega_A / 4\pi) \lambda^3 \cos\theta.$$

Если оба измерения проведены в одинаковых условиях, то

Откуда

$$\frac{I_A}{I_A^3} = \frac{n (1+r) \lambda}{n_0^3 (1+r^3) \lambda^3}$$

$$n = \frac{I_A}{I_A^3} n_0^3 \frac{(1+r^3)\lambda^3}{(1+r)\lambda},$$

где последняя дробь – т.н. **матричный фактор**.

В случае если известно, что исследуемый образец близок по стехиометрии эталонному полиатомному образцу, содержащему те же элементы, что и исследуемый образец, тогда можно считать, что матричные факторы обеих образцов практически совпадают и

$$n = \frac{I_A}{I_A^э} n^э,$$

где  $n^э$  – концентрация искомого элемента в эталонном образце. Проведя подобные измерения по всем элементам, содержащимся в исследуемом образце, мы решим задачу количественного анализа.



## Метод коэффициентов элементной чувствительности

Метод коэффициентов элементной чувствительности основан на допущении, что интенсивность оже-сигнала  $I_i$  элемента  $i$  просто пропорциональна его концентрации на поверхности  $n_i$ . Это соответствует замене всех сомножителей в уравнении (26.3), кроме  $n_i$  и величин  $\Delta\Omega_A$  и  $\theta$ , заданных геометрией измерения и вместе с эффективностью измерительной системы, определяющих **чувствительность спектрометра**  $k$ , константой  $S_i$ , поэтому

Коэффициент  $S_i$  определяет  $I_i = S_i n_i k$  чувствительность метода к данному элементу и поэтому называется **коэффициентом элементной чувствительности**.

Коэффициенты элементной чувствительности приведены в атласах эталонных Оже-спектров. Все спектры, приводимые в атласе, сняты в идентичных условиях и каждый спектр **нормирован на амплитуду Оже-пика перехода  $MVV$  в серебре с энергией  $E_A = 354$  эВ, т.е. коэффициент элементной чувствительности серебра принят за 1.**

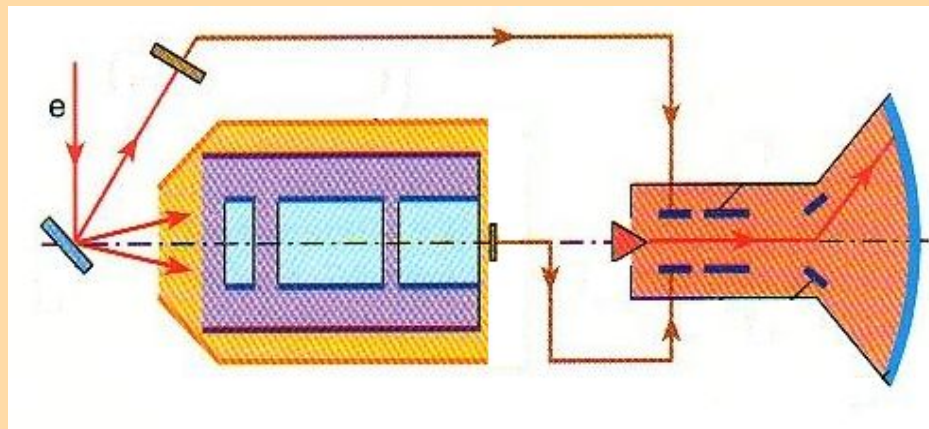
Проведя калибровку по серебру, т.е. определить чувствительность используемого Оже-спектрометра относительно чувствительности, приведенной в атласе, в рамках данного метода можно считать, что атомная концентрация  $i$ -элемента, в исследуемом образце (содержащим всего  $N$  элементов)

$$n_i = \frac{I_i}{S_i \sum_{j=1}^N (I_j / S_j)}$$

## Растровая Оже-электронная спектроскопия

Оже-электронная спектроскопия дает нам информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках. В Оже-спектрометрах первого поколения диаметр первичного электронного пучка составлял десятые доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка. В настоящее время диаметр пучка в Оже-спектрометрах может быть доведен до сотен  $\text{Å}$ . Это дало возможность создать растровый Оже-спектрометр.

## Схема действия растрового Оже-спектрометра



Первичный электронный пучок сканируется по растру на образце, подобно тому, как это сделано в РЭМ. Энергоанализатор настроен на энергию пропускания, соответствующую энергии Оже-пика одного из элементов, входящих в состав образца. Ток с детектора используется для модуляции яркости на экране электронно-лучевой трубки, подобно тому, как это делается в РЭМ. Развертка первичного электронного пучка в растр синхронизована с разверткой ЭЛТ.