

Оже-спектроскопия, последний анализ

Общая схема анализа

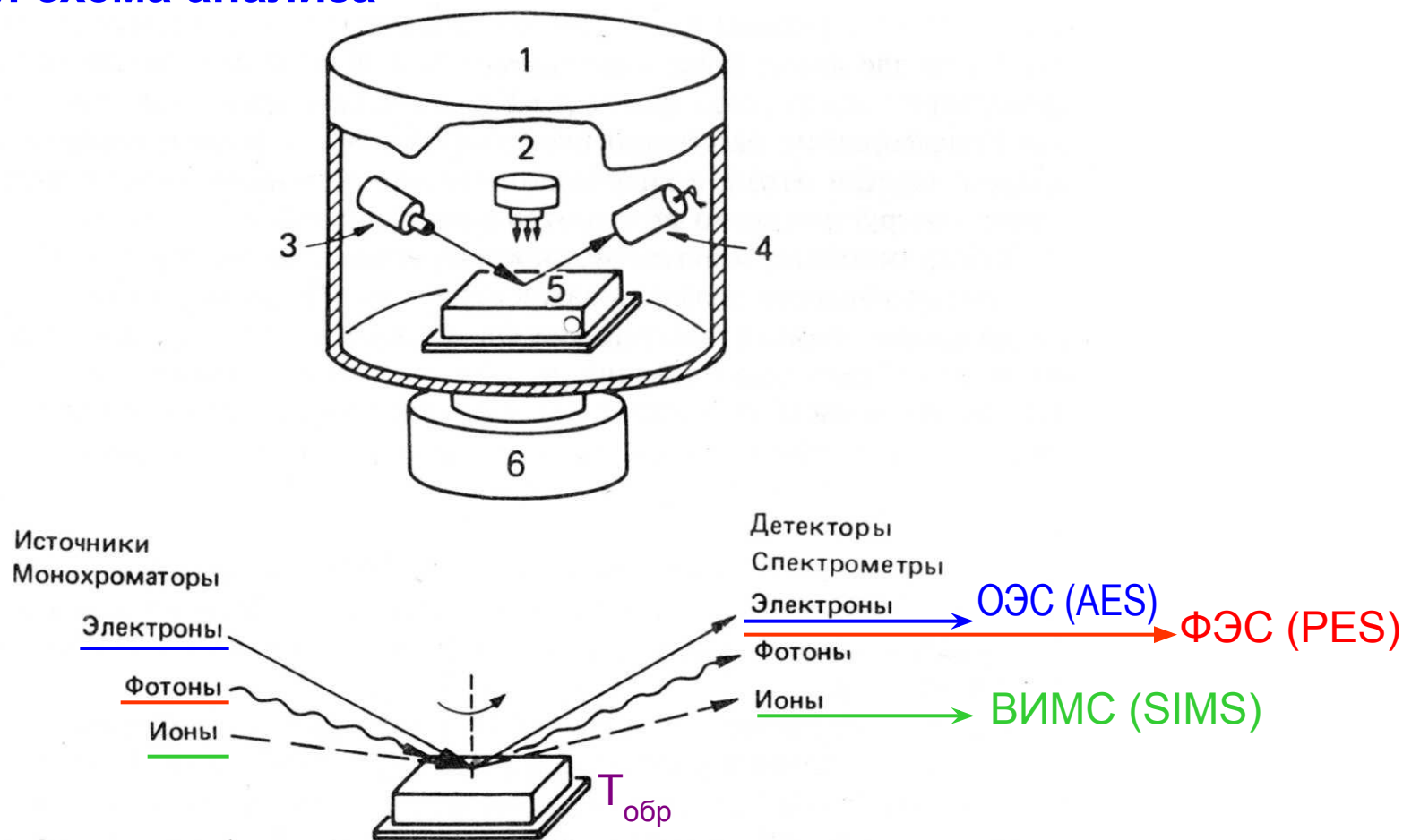


Рис. 1.1. Схема расположения источников излучения и детекторов для исследования материалов методами, описанными в книге. Методы анализа представлены практически любой возможной комбинацией источника излучения и регистрируемого излучения, а именно: электроны на входе и электроны на выходе или фотоны на входе и электроны на выходе. Многие камеры содержат также средства для эрозии поверхности образца, такие как ионный распылитель, а также испарительную аппаратуру для нанесения в вакууме покрытий на чистую поверхность. 1 — рабочая камера; 2 — источник для распыления; 3 — источник излучения; 4 — детектор; 5 — образец; 6 — вакуумная система.

Схематический спектр электронов и типы анализаторов

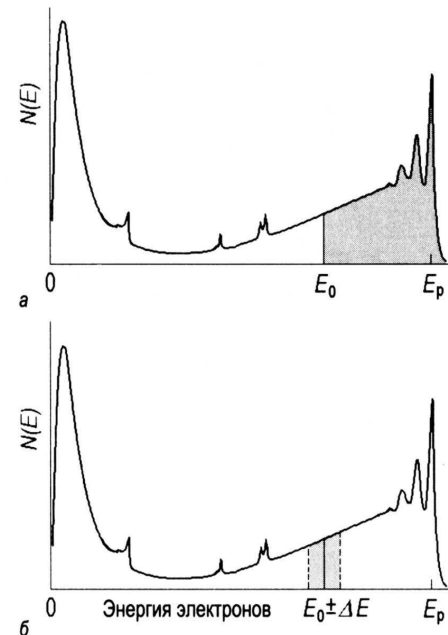
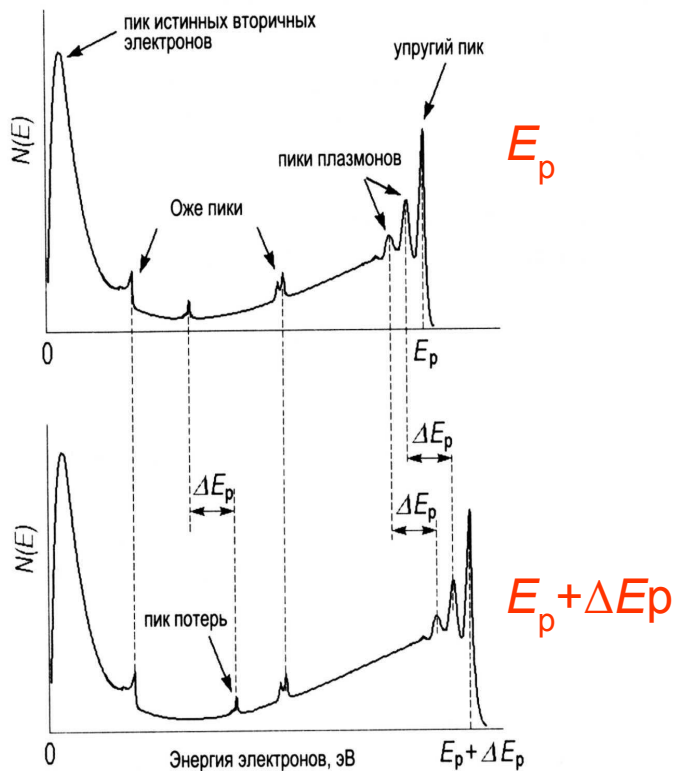


Рис. 4.3. Затемненная область на спектре вторичных электронов соответствует электронам, выделяемым

a – анализаторами задерживающего поля (все электроны с энергией выше E_0); *б* – анализаторами отклоняющего типа (электроны в пределах энергетического окна $E_0 \pm \Delta E$)

Рис. 4.2. Схематическое изображение энергетического спектра электронов, показывающее наличие различных групп электронов, излучаемых образцом

Анализаторы отклоняющего типа

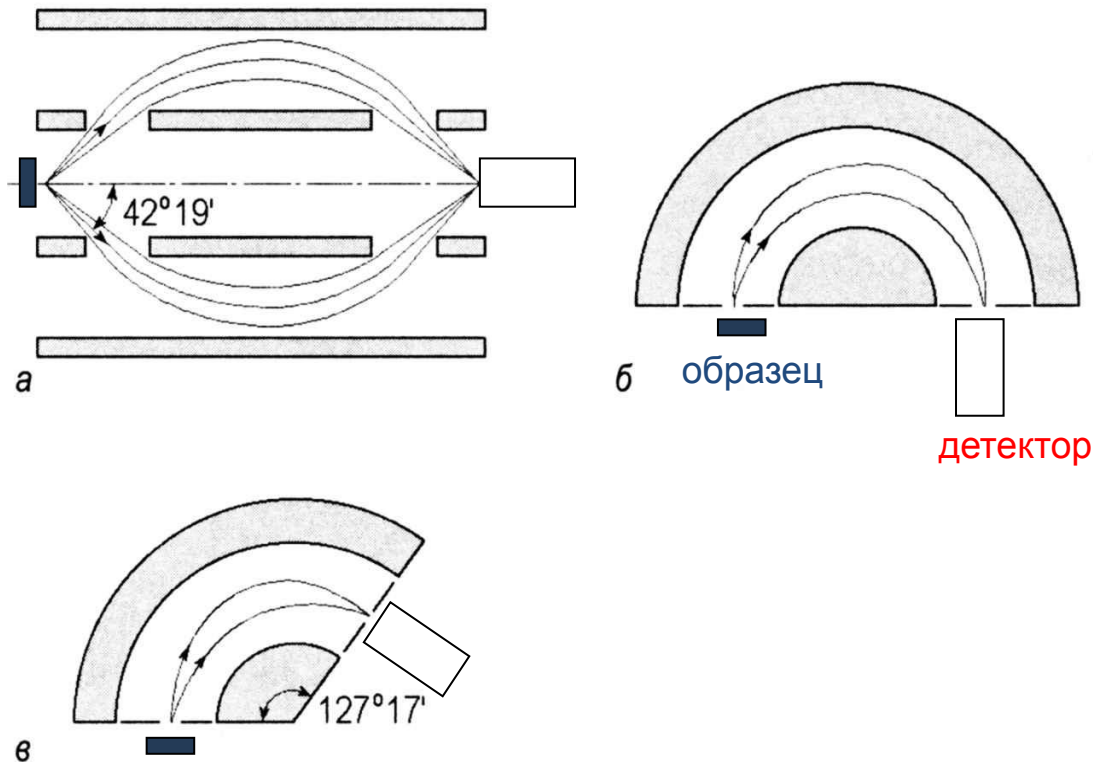


Рис. 4.4. Схематическое изображение основных анализаторов отклоняющего типа,

a – анализатор типа «цилиндрическое зеркало»; *б* – концентрический полусферический анализатор; *в* – 127°-ный секторный цилиндрический анализатор. Во всех анализаторах внешние электроды находятся под отрицательным потенциалом по отношению к внутренним электродам

Оже электронная спектроскопия (ОЭС) - широко используемая методика для исследования химического состава поверхности

Auger (as in 'Pierre') *Electron Spectroscopy*

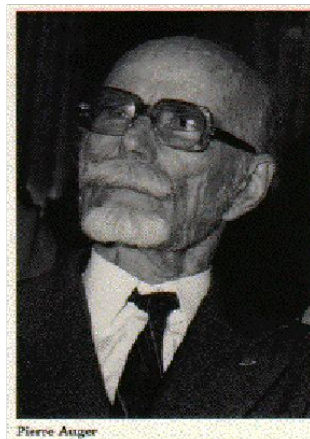
The Machine



The Man

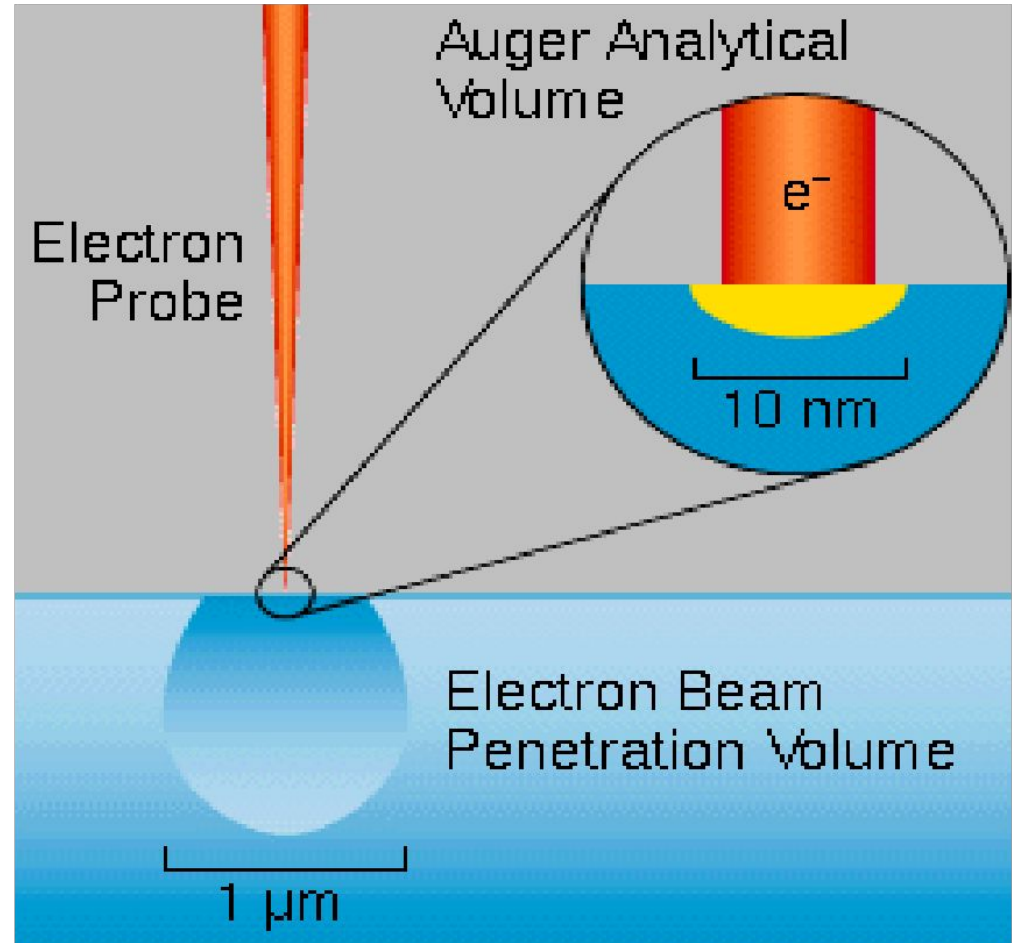
1923:
Pierre Auger discovers
the Auger process

Пьер-Виктор Оже



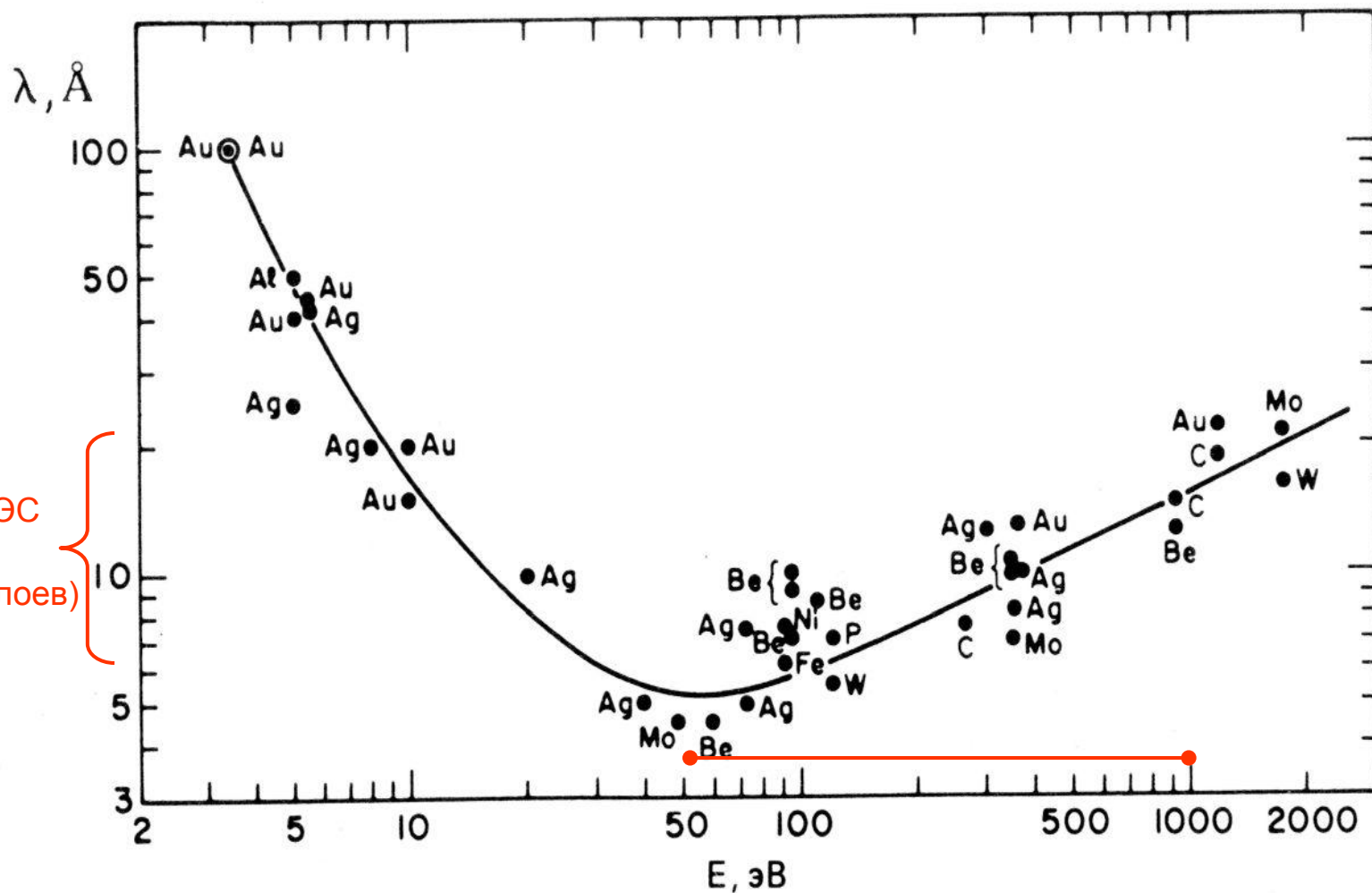
Why is Auger so surface sensitive?

**ОЭС метод
чувствительный
к поверхности**



Ref: Charles Evans & Assoc. web page tutorial by Ron Fleming
<http://www.cea.com>

Зависимость длины свободного пробега электрона от энергии



Глубина ОЭС
анализа!
(5 атомн. слоев)

Рис. 6.4. Универсальная кривая зависимости длины свободного пробега электронов λ от энергии E [11].

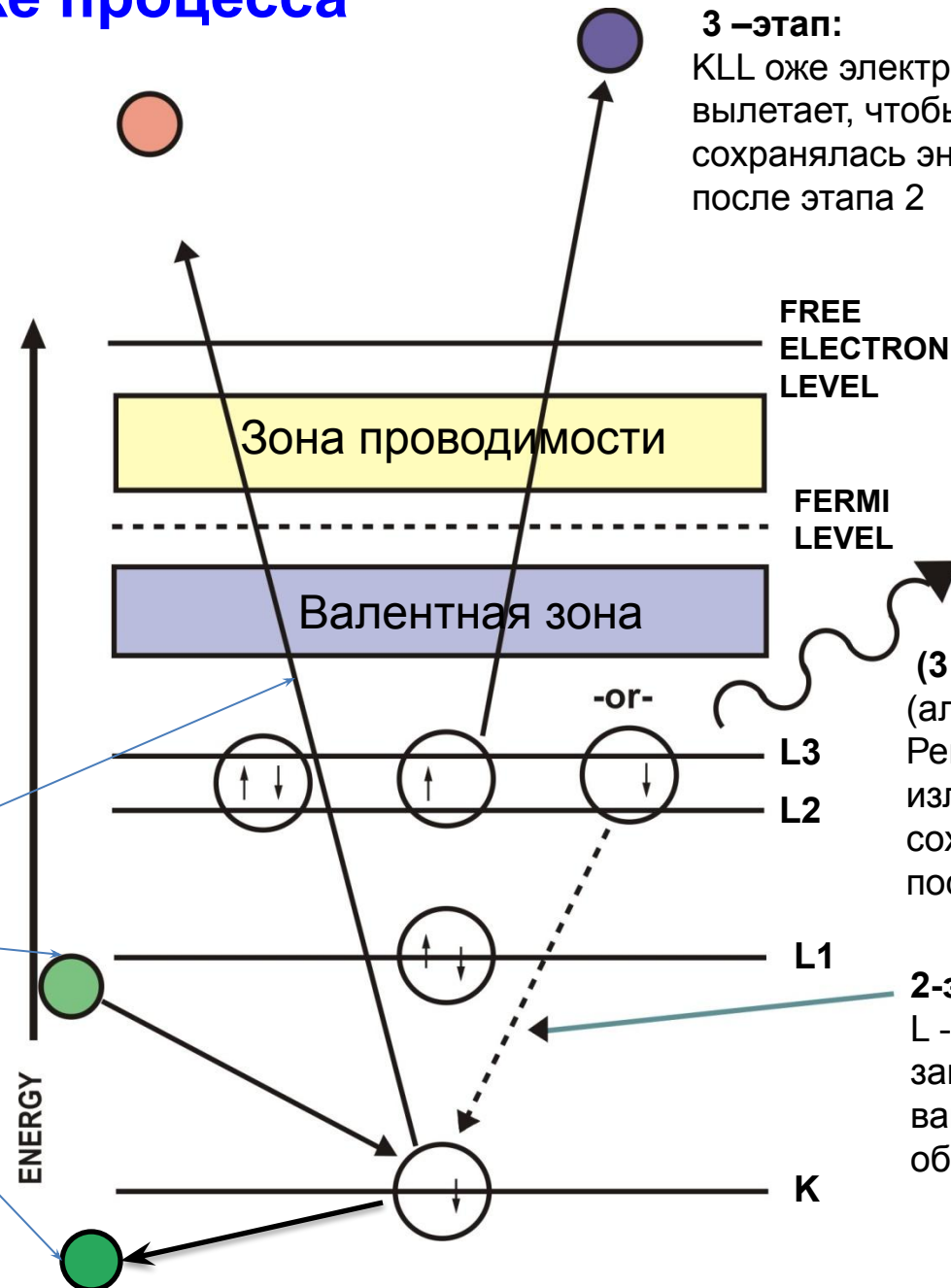
Схема оже процесса

Пример KLL оже -
перехода

$$E(\text{Auger}) = E(K) - E(L2) - E(L3)$$

$$(E(\text{X-ray}) = E(K) - E(L2))$$

1-этап:
выбивание
Электрона из
K-оболочки



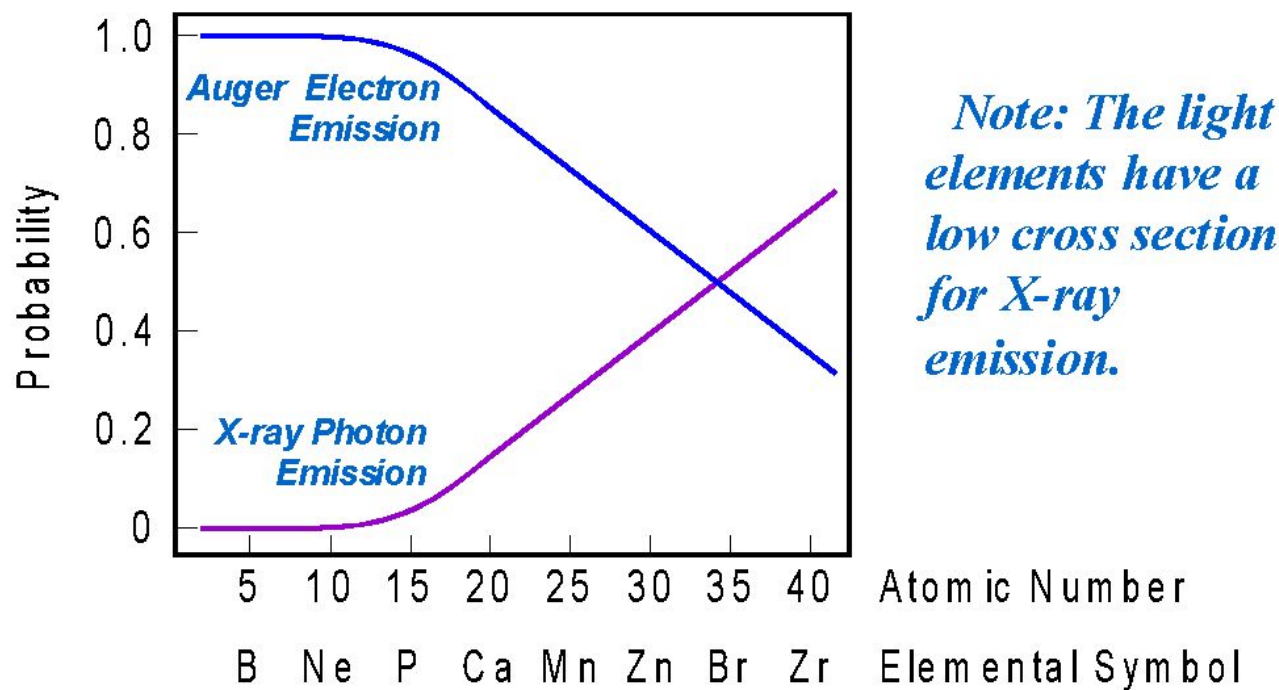
3-этап:
KLL оже электрон
вылетает, чтобы
сохранялась энергия
после этапа 2

(3-этап):
(альтернативный)
Рентгеновск. фотон
излучается, чтобы
сохранялась энергия
после этапа 2

2-этап:
L-электрон
заполняет
вакансию в K
оболочке

Сравнение вероятностей выхода электрона и рентгеновского фотона

Relative Probabilities of Relaxation of a K Shell Core Hole



Варианты оже процессов

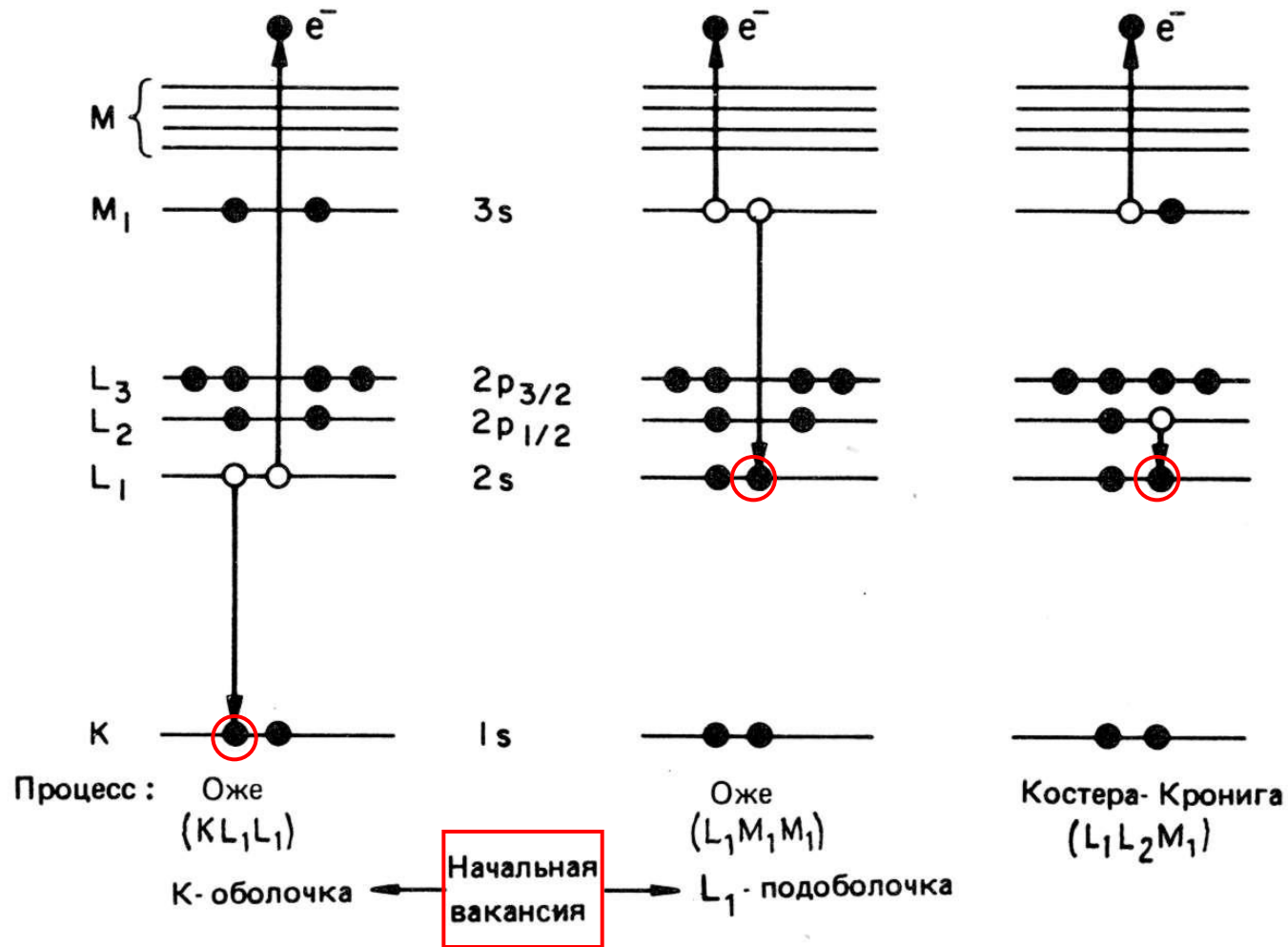
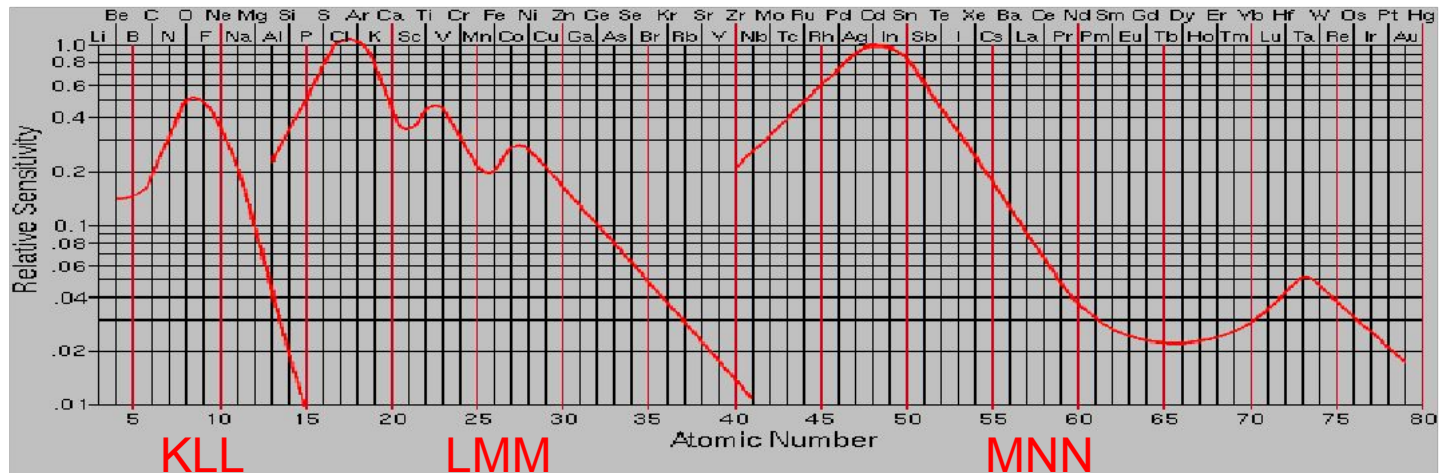


Рис. 11.1. Схематическое представление различных двухэлектронных процессов снятия возбуждения. Оже-переход KL_1L_1 соответствует первоначальной дырке в K -оболочке, которая заполняется электроном с L_1 -оболочки, и одновременно другой L_1 -электрон выбрасывается в вакуум. Оже-переход LM_1M_1 соответствует процессу с первоначальной $2s$ -вакансией. Переход Костера — Кронига $L_1L_2M_1$ отвечает первоначальной дырке в L_1 -оболочке, которая заполняется электроном с той же самой оболочке (но другой подоболочки L_2).

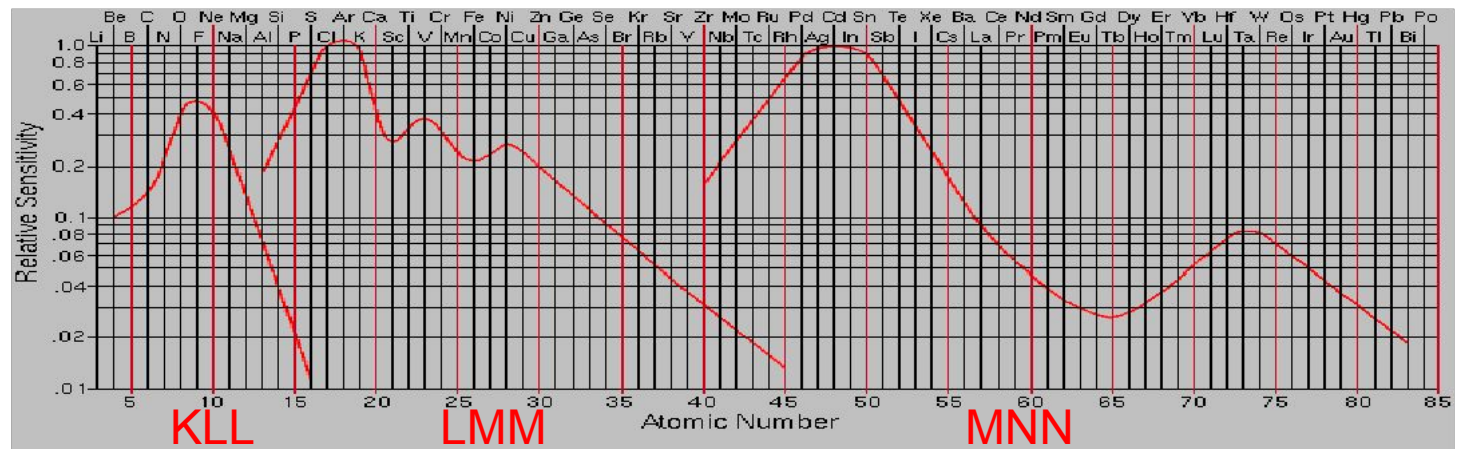
Изменение чувствительности ОЭС сигнала от элемента и энергии первичного пучка

Elemental variation in sensitivity factors

3kV Primary Beam Voltage



5kV Primary Beam Voltage

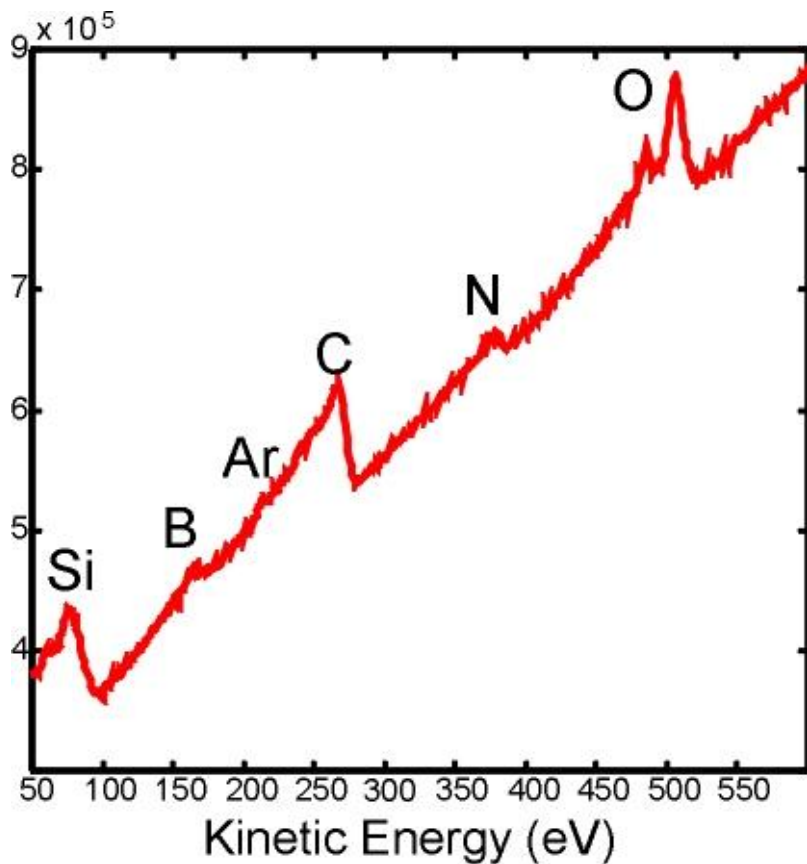


Типичные параметры Оже электронной спектроскопии

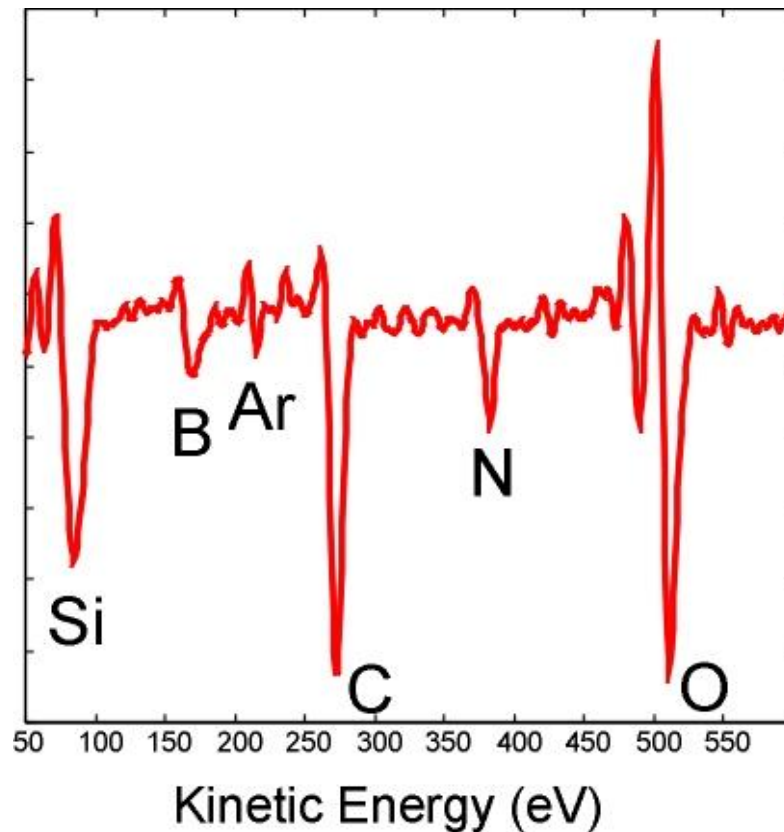
- Энергия первичного пучка электронов (Primary Beam) = 3 - 20 КэВ
- Предельная чувствительность (Detection Sensitivity) = ~1 %
- Глубина анализа (Sampling Distance (depth)) = 2 - 4 нм
- Диаметр пятна анализа (Analysis Diameter) = 80nm ÷ 1 мм
- Регистрируемые Элементы (Elements Detectable) = Li и более тяжелые

Виды оже электронных спектров

Необработанный



Дифференциальный (аппаратное дифференцирование Синхронным детектором)

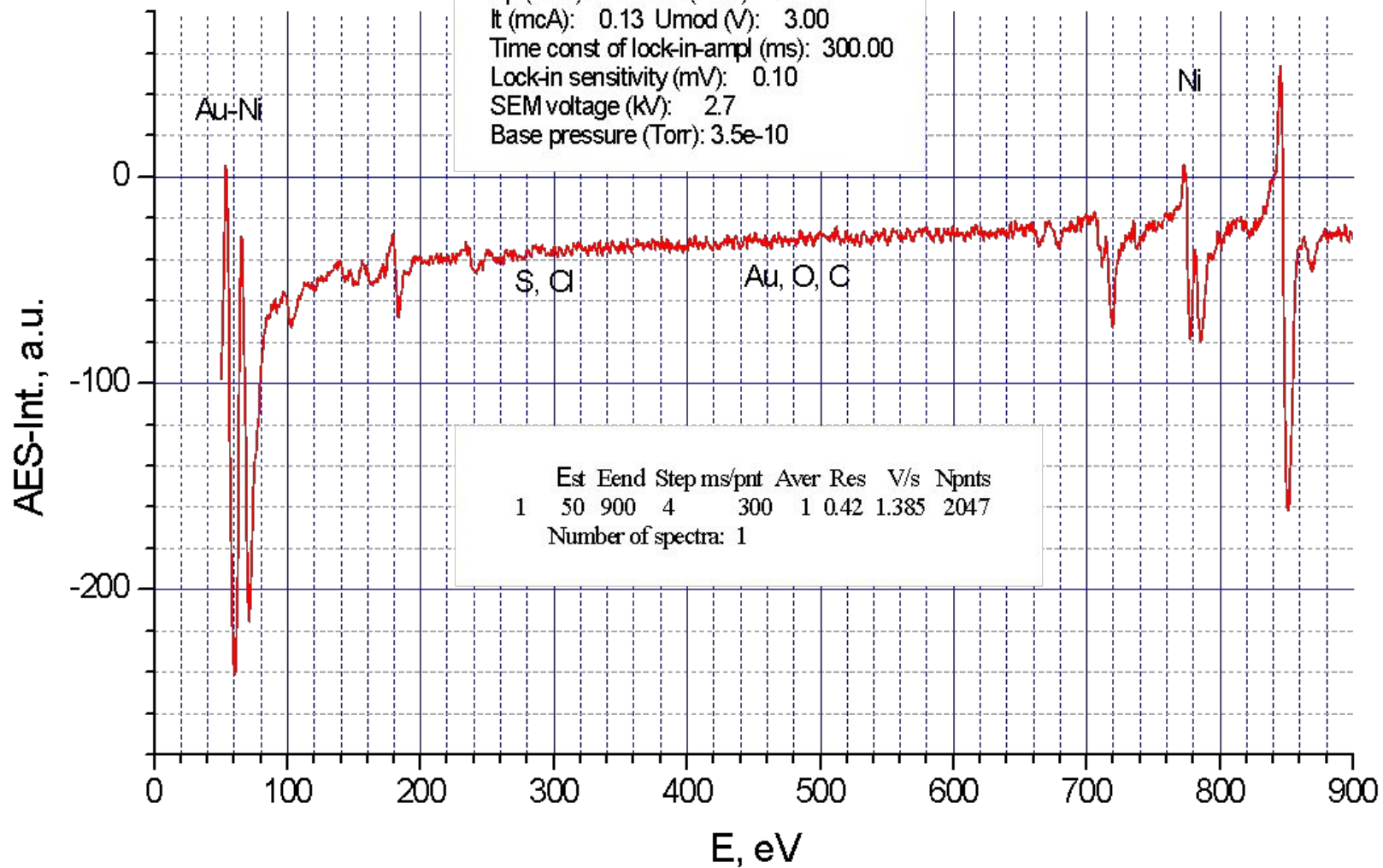


1. Удаляется неинформативный наклон
2. Улучшается отношение сигнал/шум
3. Видно больше деталей в пиках спектра

Пример оже спектра при напылении Au на Ni(111) (Riber OPC-200)

Filename: NIP18OBZ (11.07.07)

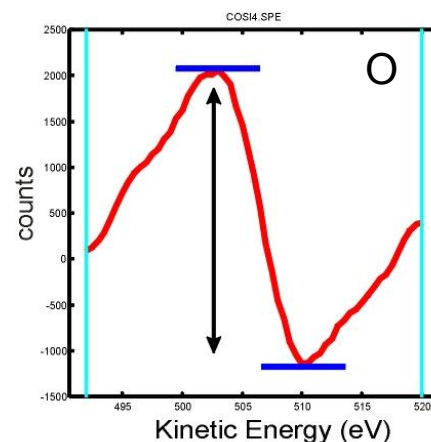
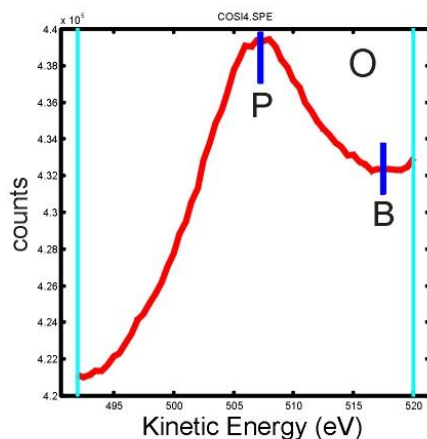
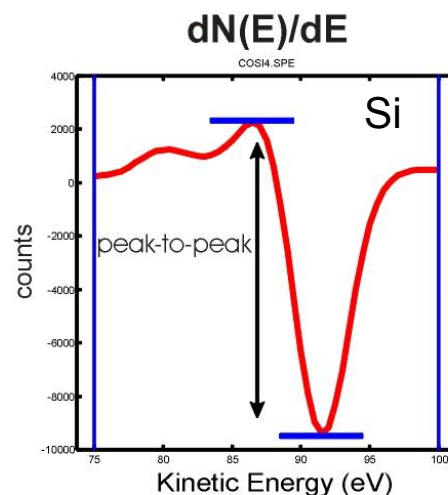
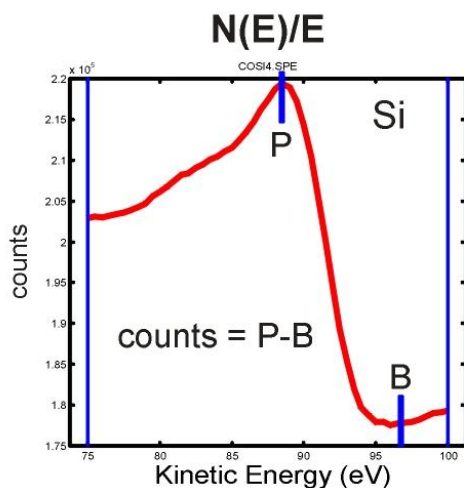
Filename: NIP18OBZ
Comment: Ni P18 after STM scanning
Ep (KeV): 3.0 Ie (mcA): 30.00
It (mcA): 0.13 Umod (V): 3.00
Time const of lock-in-ampl (ms): 300.00
Lock-in sensitivity (mV): 0.10
SEM voltage (kV): 2.7
Base pressure (Torr): 3.5e-10



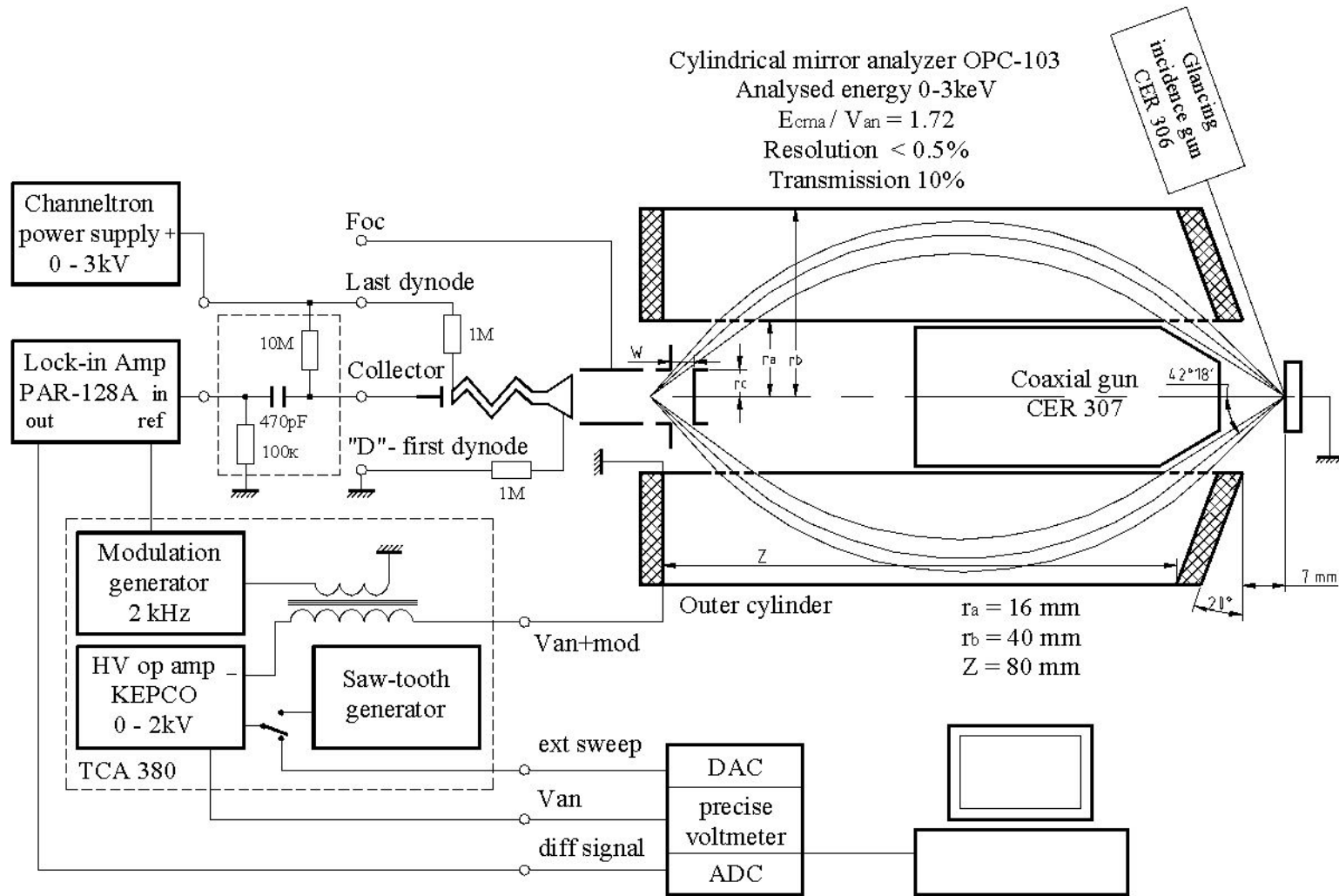
Количественное определение состава образца

- Используются данные в дифференциальной форме
- Используются различные коэффициенты чувствительности для разных элементов
- Сумма интенсивностей всех компонентов нормируется на 100%
- Для сравнения спектров, записанных в разные дни все параметры спектрометра фиксируются, и можно использовать нормировку всех линий на одну линию в спектре

Determining Peak Intensity



Блок-схема электронного Оже-спектрометра Riber OPC-103



Синхронный детектор

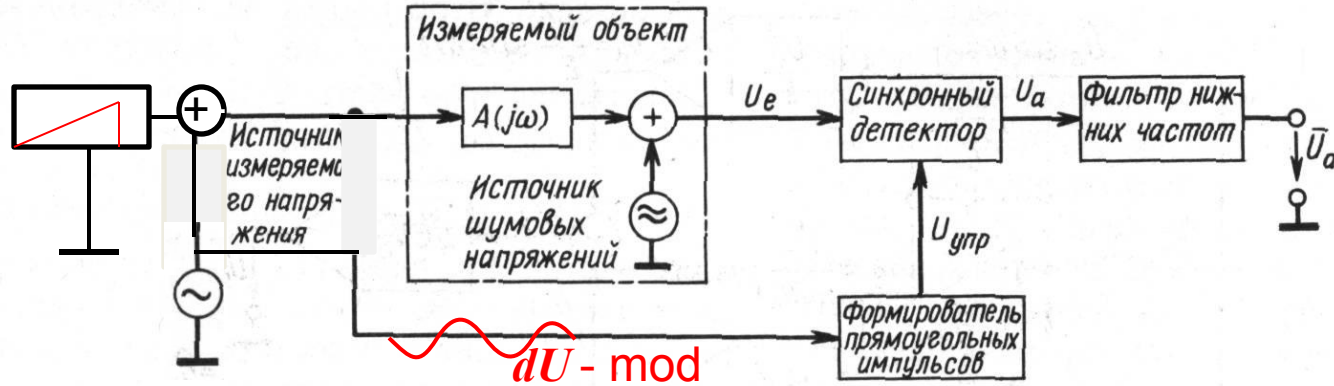


рис. 25.20. Введение синхронного детектора для измерения сигнала, искаженного шумами.

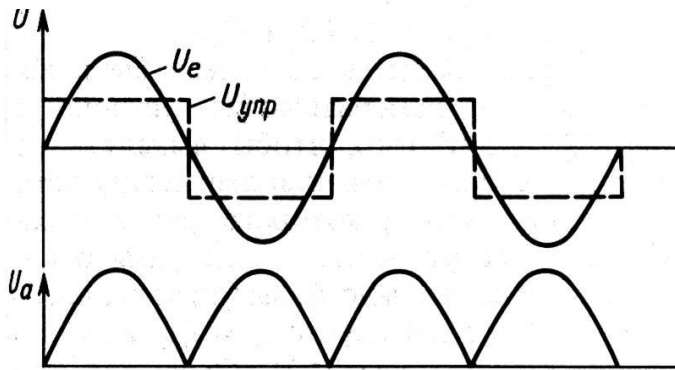
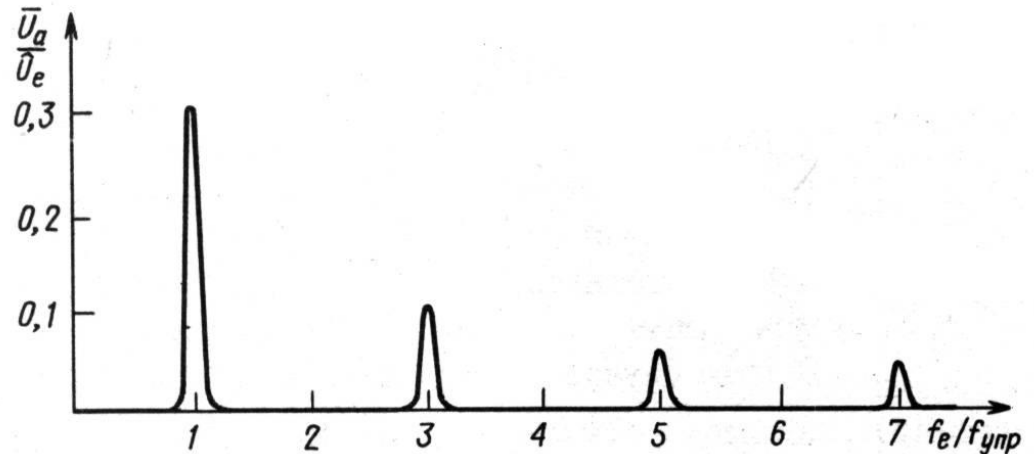


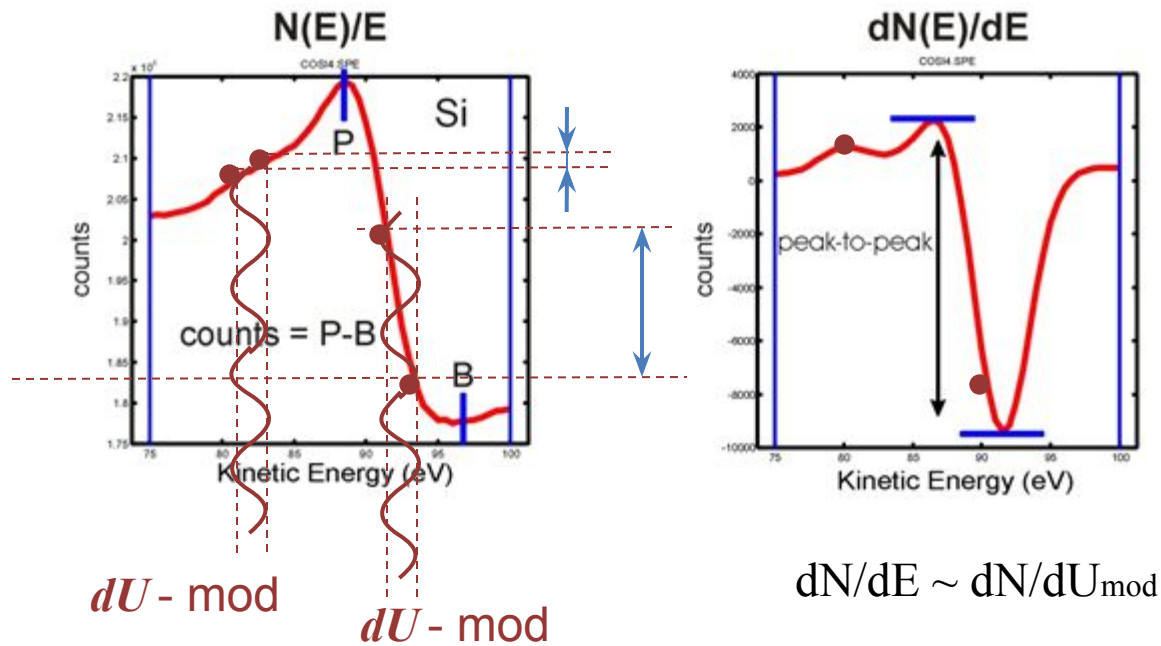
Рис. 25.21. Принцип действия синхронного детектора.



Фильтрация синхронного детектора

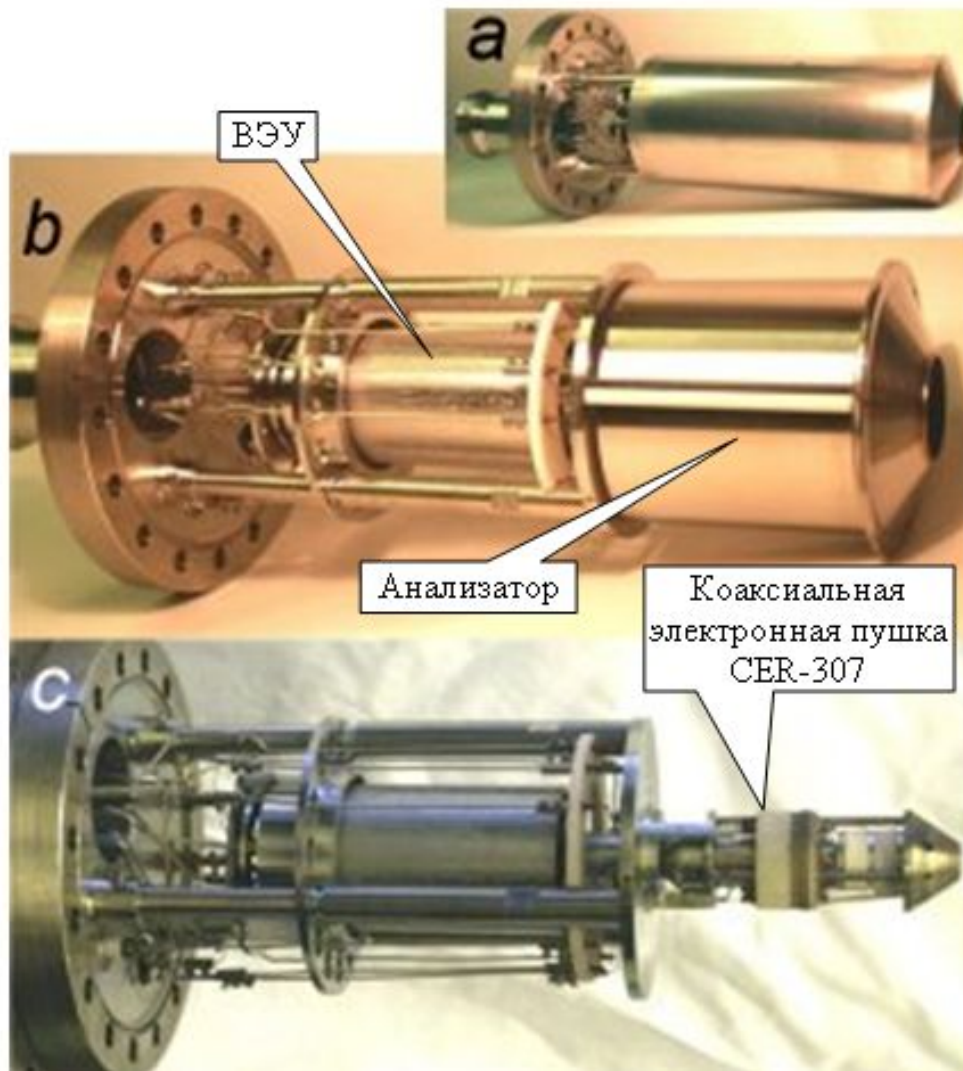
Сужение спектра пропущенных частот – уменьшает шумы

Синхронный детектор – аппаратное дифференцирование



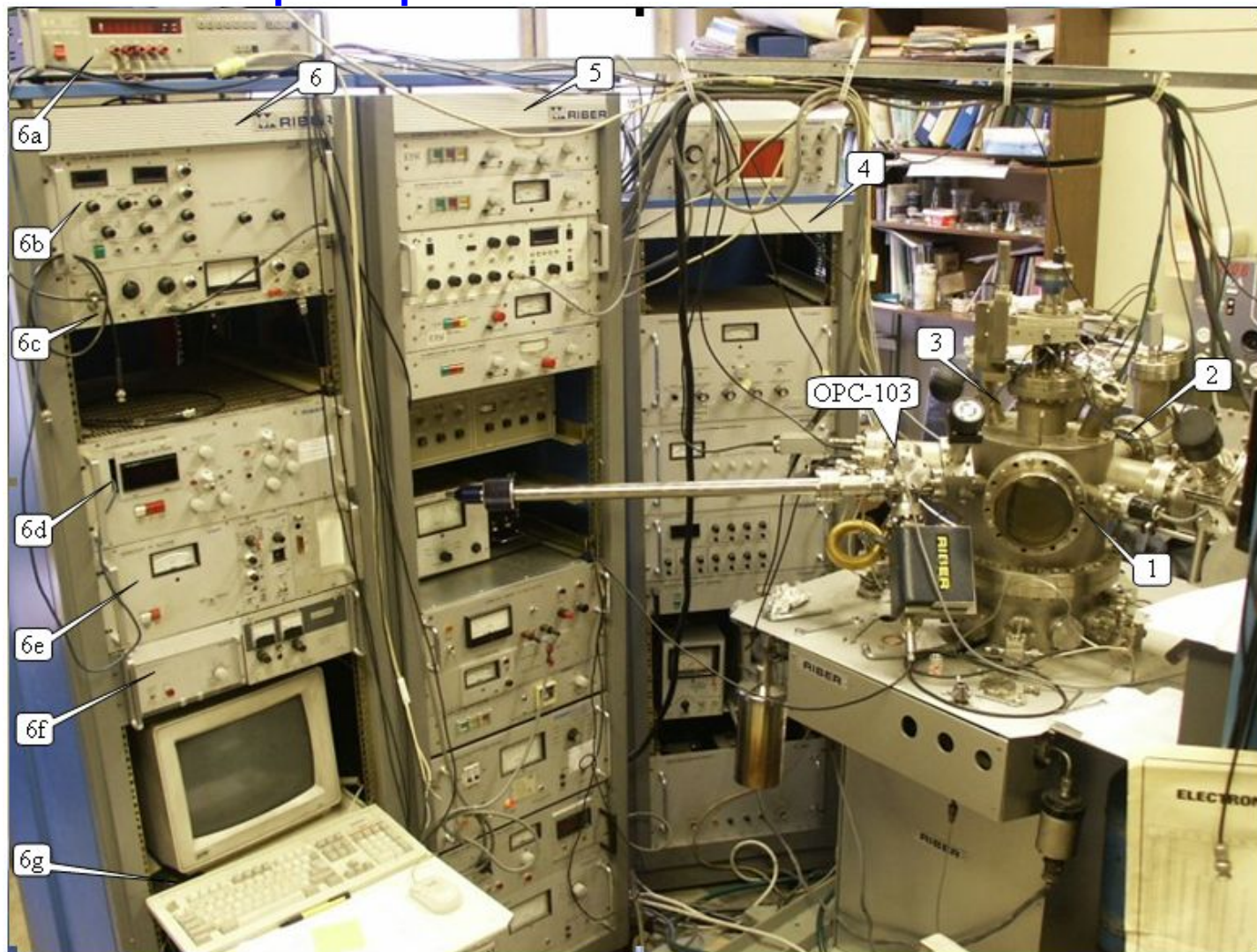
$$U_{ВЫХ-сд} \sim dN/dU_{mod} \sim dN/dE$$

Внешний вид вакуумной части спектрометра ОРС-103.



а – в сборе, б – со снятым кожухом, защищающем от внешних магнитных полей, с – со снятым анализатором

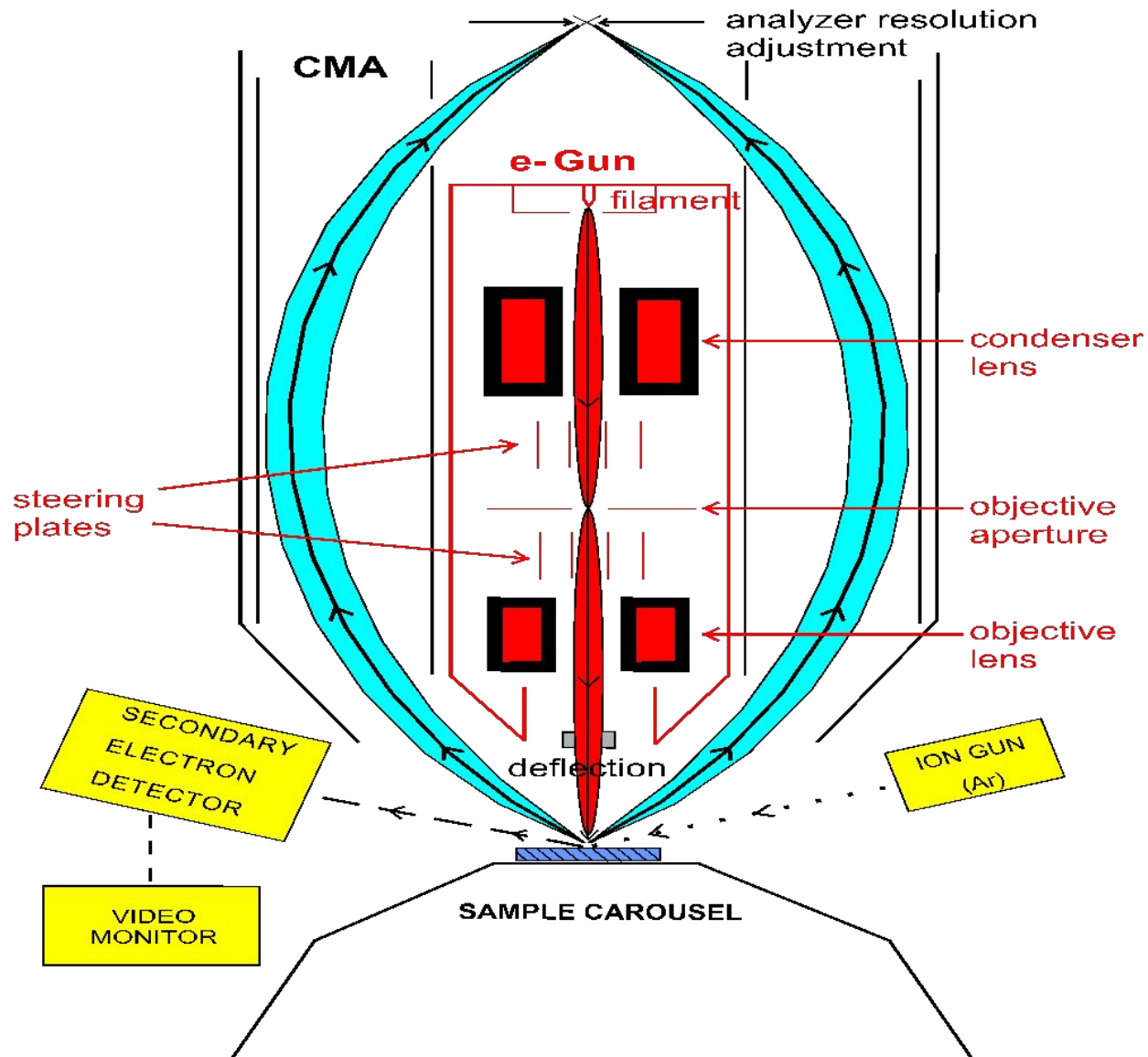
Оже-спектрометр RIBER OPC-103



1 – сверхвысоковакуумная камера, 2 – квадрупольный масс-спектрометр QMM-17, 3 – электронная пушка наклонного падения CER-306, 4 – стойка управления масс-спектрометром, 5 – стойка управления и контроля вакуума, 6 - стойка управления Оже-спектрометром и автоматизации, 6а – прецизионный вольтметр В7-34А (для измерения напряжения непосредственно на АЦЗ), 6б – блок сканирования электронного пучка для получения видео изображения – VSA, 6с – синхронный детектор - PAR 128А, 6d – блок управления электронной пушкой - ACE 376N, 6е – блок развертки напряжения на АЦЗ – TCA 380, 6f – блок питания ВЭУ, 6g – система автоматизации установки на базе КАМАК

Сканирующий ОЭС
анализатор
в комбинации ионной
пушкой

SCANNING AUGER SYSTEM



Сравнение методов анализа

	РФЭС	УФС	ЭОС
Возбуждающие частицы	фотоны	фотоны	электроны
Энергия возбуждающих частиц	~1000 – 500 эВ (MgK _α , Al, Cu, W)	2 – 15 эВ	3 – 10 кэВ
Область, откуда эмитируются характеристичные частицы	Латеральный размер – диаметр рентгеновского пучка Глубина – 0.5 – 2 нм	Латеральный размер – диаметр УФ пучка Глубина – 1–3 нм	Латеральный размер – диаметр электронного пучка Глубина – 0.5 – 2 нм
Энергия регистрируемых частиц	10 – 2 500 эВ	1 – 10 эВ	10 – 2 500 эВ
Естественная ширина линий в спектре, ΔE/E · 100%	~0.2%	~0.2%	~0.5%
Относительный предел обнаружения, %атом (атом/см ²)	~0.1 (~10 ¹³)	~0.1 (~10 ¹³)	~0.1 (~10 ¹³)
Особенности	Значительная величина химсдвига линий спектра. Значение энергий линий в фотоэлектронном спектре зависит от энергии возбуждающих квантов (фотонов)		Энергия линий в спектре не зависит от энергии возбуждающего пучка. Возможна высокая локальность (до 10 нм)
Применение	Исследование природы химсвязи компонентов твердого тела	Исследование электронной структуры валентной зоны твердых тел	Качественный и полуколичественный элементный анализ твердых тел. В отдельных случаях – изучение химсдвигов

Дополнительные преимущества оже электронной спектроскопии

- *Определение состава поверхности и примесей с точностью ~0,1 %*
- *В комбинации с ионной пушкой - при послойном анализе определение изменения состава от глубины залегания.*
- *При использовании хорошо сфокусированной пушки первичных электронов, анализ малых деталей образца с характерными размерами до 50 нм.*
- *Первичный электронный пучок используется двояко: как создающий изображение (аналогично РЭМ) и как первичный возбуждающий пучок. Это позволяет хорошо рассмотреть и выбрать область для оже-анализа.*
- *Возможность изучения сдвигов линий при химических реакциях.*

Литература

1. Праттон, Введение в физику поверхности.
2. Паршин А.С. Физика поверхности и границ раздела. Учебный курс. Сибирский Государственный Аэрокосмический Университет, 1998. - <http://ktf.krk.ru/courses/> или *Паршин5.pdf, Паршин6.pdf, Паршин7.pdf*.
3. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д.Бриггса, М.П.Сиха. - М.: Мир, 1987
4. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. - М.: Мир, 1989.
5. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / под ред. Х.Ибаха, - Рига, Зинатне, 1980.
6. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / под ред. Л.Фирмэнса, Дж.Вэнника и В.Декейсера, - М.: Мир, 1981.
7. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. - М.: Мир, 1989.
8. Трейси Д.К., Баркстренд Д.М. Успехи в исследовании поверхности методами ДМЭ и ЭОС. / в книге «Новое в исследовании поверхности твердого тела» выпуск 2, стр. 83. - М.: Мир, 1977.
9. К.Оура, В.Г.Лифшиц, А.А.Саранин, А.В.Зотов Введение в физику поверхности. – М.: Мир, 2006.