

# *Наноэлектроника*

## *Практическое занятие 7*

к.т.н., доц. Марончук И.И.

# ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Диагностика и методы  
исследования  
нанообъектов и наносистем

**Электронная микроскопия**

**Часть 3. Оже электронная  
микроскопия**

Пьер Оже Французский физик, специалист по ядерной физике и космическому излучению.



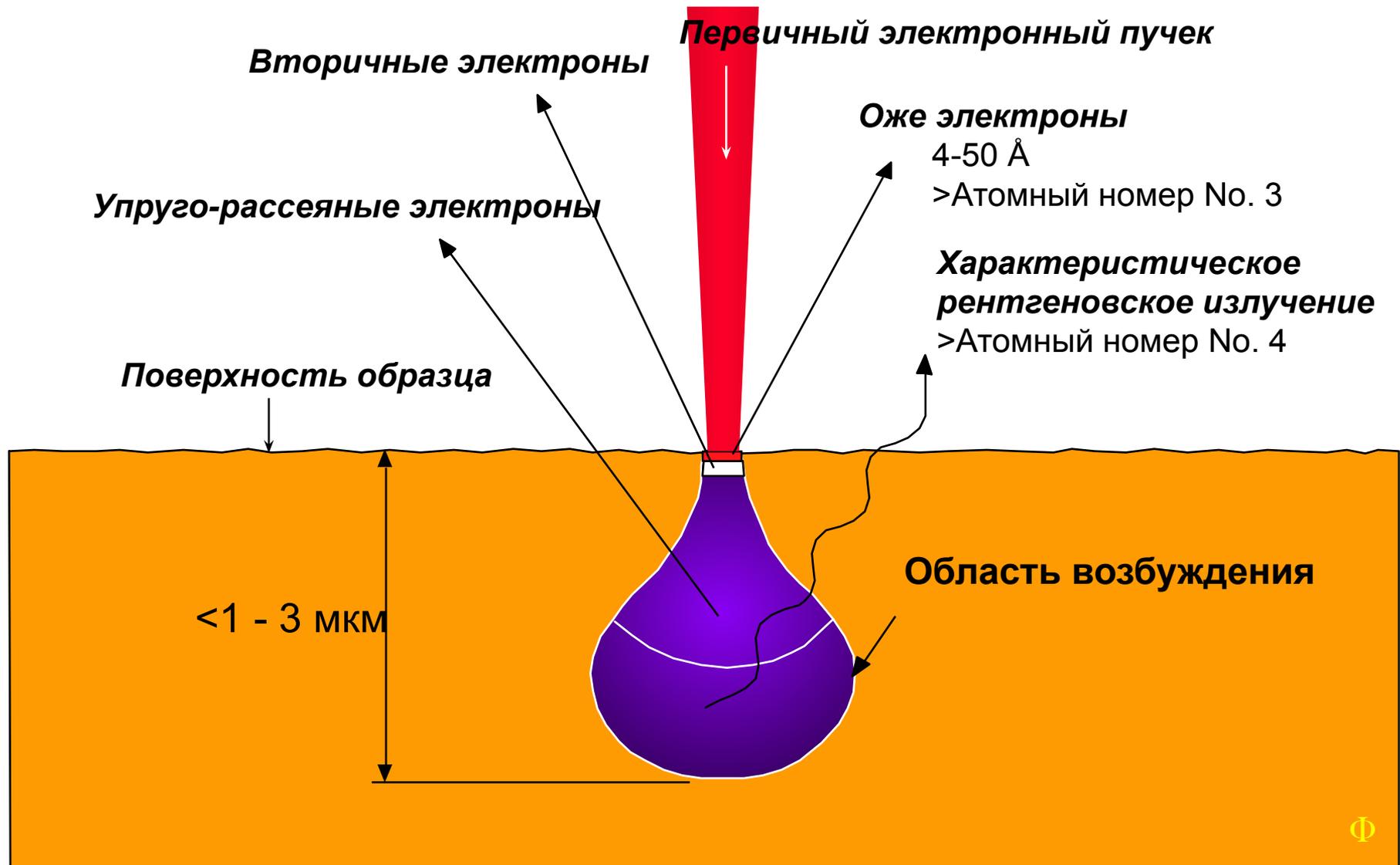
Результатами исследования Оже стал целый ряд интереснейших и важнейших открытий. Обнаруженный им 'эффект Оже' - высвобождение так называемых 'оже'-электронов из атомов под воздействием дополнительной внешней энергии - позже нашел практическое применение в спектроскопии. Разработанный на основе эффекта метод был назван в честь Пьера, 'оже-спектроскопия'; следует отметить, что на самом деле первооткрывательницей данного метода стала еще в 1922-м Лиза Мейтнер (Lise Meitner).

# Оже-электронная спектроскопия



- поверхностная чувствительность метода ОЭС;
- чувствительность к химическому состоянию элементов;
- возможность сканирования образца сфокусированным электронным пучком, позволяющая получать карту распределения элементов по поверхности образца (оже-электронная микроскопия) с субмикронным разрешением;
- использование анализаторов электронов типа цилиндрического зеркала, обладающих большей чувствительностью по сравнению с другими типами анализаторов.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОБРАЗЦА



# Рентгеновские и спектроскопические обозначения электронных уровней

Число электронов в оболочке	Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Спектроскопическое обозначение уровня (РФЭС)	Рентгеновское обозначение уровня (ОЭС)
	$n$	$l$	$j$			
2	1	0	1/2	1	$1s_{1/2}$	$K$
6	2	0	1/2	1	$2s_{1/2}$	$L_1$
		1	1/2	2	$2p_{1/2}$	$L_2$
			3/2	3	$2p_{3/2}$	$L_3$
10	3	0	1/2	1	$3s_{1/2}$	$M_1$
		1	1/2	2	$3p_{1/2}$	$M_2$
			3/2	3	$3p_{3/2}$	$M_3$
	2	3/2	4	$3d_{1/2}$	$M_4$	
		5/2	5	$3d_{3/2}$	$M_5$	

ОЭС

Соответствие между обозначениями атомных уровней,  
 принятыми в электронной оже-спектроскопии и  
 фотоэлектронной спектроскопии

<i>K</i>	<i>1s</i>	<i>N<sub>1</sub></i>	<i>4s</i>
<i>L<sub>1</sub></i>	<i>2s</i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>4p<sub>1/2</sub></i>
<i>L<sub>2</sub></i>	<i>2p<sub>1/2</sub></i>	<i>N<sub>3</sub></i>	<i>4p<sub>3/2</sub></i>
<i>L<sub>3</sub></i>	<i>2p<sub>3/2</sub></i>	<i>N<sub>4</sub></i>	<i>4d<sub>3/2</sub></i>
<i>M<sub>1</sub></i>	<i>3s</i>	<i>N<sub>5</sub></i>	<i>4d<sub>5/2</sub></i>
<i>M<sub>2</sub></i>	<i>3p<sub>1/2</sub></i>	<i>N<sub>6</sub></i>	<i>4f<sub>5/2</sub></i>
<i>M<sub>3</sub></i>	<i>3p<sub>3/2</sub></i>	<i>N<sub>7</sub></i>	<i>4f<sub>7/2</sub></i>
<i>M<sub>4</sub></i>	<i>3d<sub>3/2</sub></i>	<i>O<sub>1</sub></i>	<i>5s</i>
<i>M<sub>5</sub></i>	<i>3d<sub>5/2</sub></i>	<i>O<sub>2,3</sub></i>	<i>5p</i>

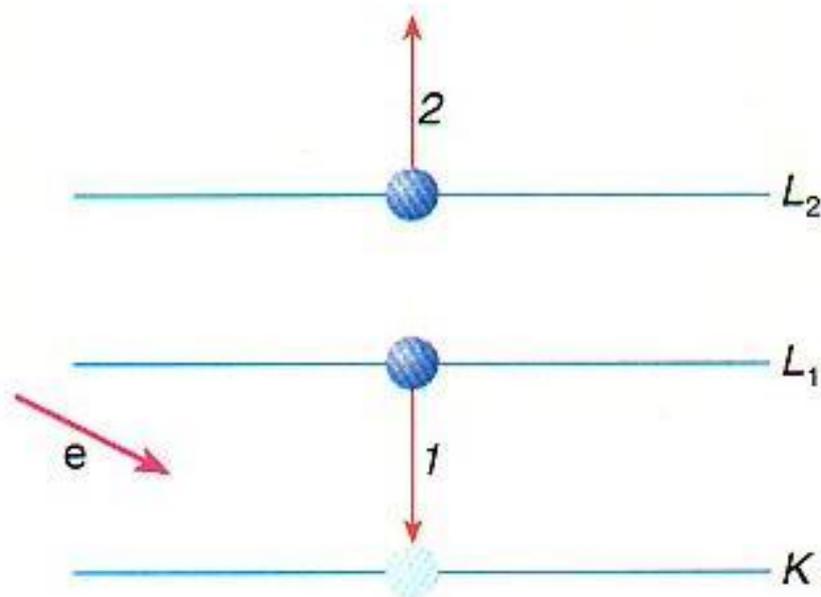
	РФЭС	УФС	ЭОС
Возбуждающие частицы	фотоны	фотоны	электроны
Энергия возбуждающих частиц	~1000 - 1500 эВ (MgK <sub>α</sub> , Al, Cu, W)	2 - 15 эВ	3 - 10 кэВ
Область, откуда эмитируются характеристичные частицы	Латеральный размер - диаметр рентгеновского пучка Глубина - 0.5 - 2 нм	Латеральный размер - диаметр 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, % ат (ат/см <sup>2</sup> )	~0.1 (~10 <sup>13</sup> )	~0.1 (~10 <sup>13</sup> )	~0.1 (~10 <sup>13</sup> )
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

Некоторые характеристики методов РФЭС, УФС и ЭОС.

## Физический принцип ОЭС. Оже-эффект.

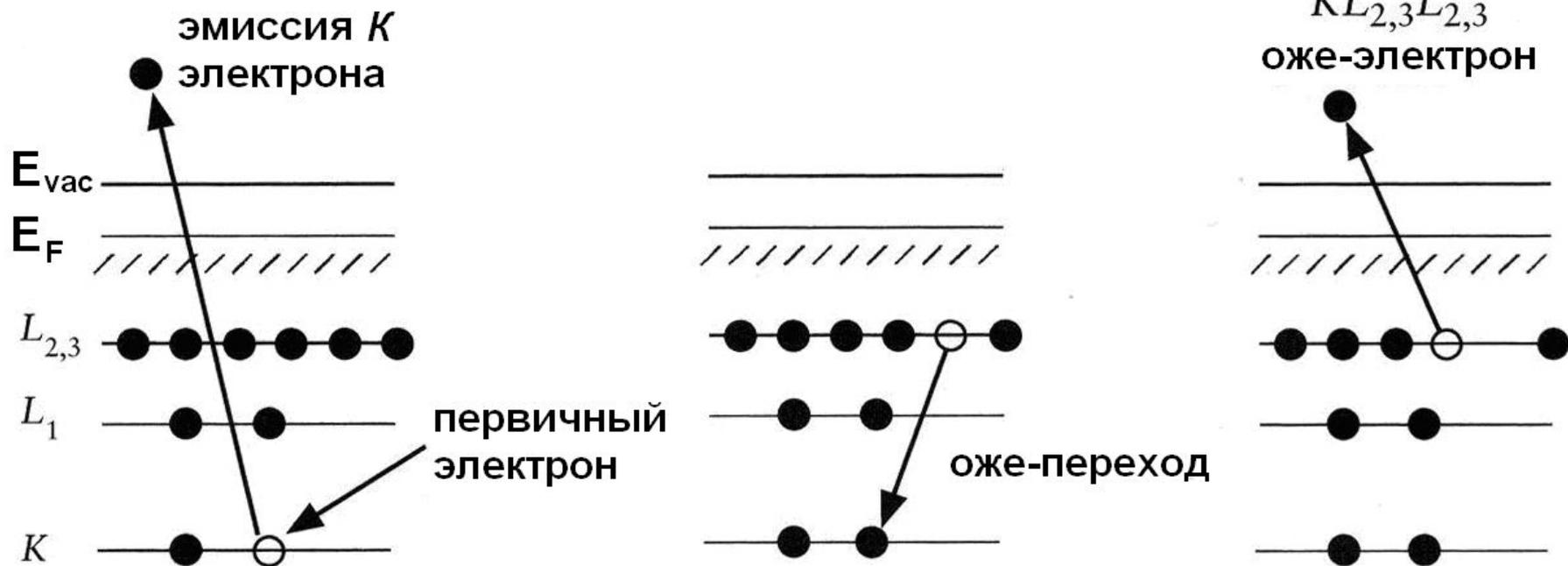
На рис. показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рис. они обозначены как  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ). Если атом обстреливается ускоренными электронами  $e$ , энергия которых выше потенциала ионизации уровня  $K$ , то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком).

Схематическое изображение оже-процесса в атоме



Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня  $L_1$  (переход обозначен стрелкой 1). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и  $L_1$ . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне  $L_2$ . Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня  $L_2$ , в результате чего будет испущен электрон (стрелка 2 на рис. ). Реализация второй возможности и есть собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон называют оже-электроном.

- 1) ионизация остовных электронных уровней первичным электронным пучком;
- 2) оже-рекомбинация (безызлучательный,  $jkl$  оже-переход);
- 3) эмиссия оже-электрона;
- 4) регистрация энергетического спектра оже-электронов, покинувших образец.



Оказывается, что, измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу Периодической таблицы Менделеева соответствуют обстреливаемые электронным пучком атомы. Такая возможность объясняется тем, что энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

Если обозначить оже-процесс обычным образом через последовательность уровней, принимающих в нем участие,  $KL_1L_2$ , то в первом приближении энергия оже-электронов  $E(KL_1L_2)$  определяется формулой

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2), \quad (1)$$

где  $E(K)$ ,  $E(L_1)$  и  $E(L_2)$  - энергии связи электронов на уровнях  $K, L_1, L_2$ .

При более строгом подходе для энергии оже-электронов вводят поправку  $\Delta E$ , связанную с тем, что после оже-процесса в атоме образуются две дырки. Существуют различные способы определения  $\Delta E$ . Самым простым является способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером. Тогда в общем случае для любого оже-процесса  $A, B, C$ , происходящего в атоме с порядковым номером  $Z$ , можно записать

$$E^Z(ABC) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^{Z+1},$$

где через  $A, B$  и  $C$  по-прежнему обозначены уровни, участвующие в процессе.

В твердых телах наличие двух дырок приводит к перераспределению зарядов и возникающая при этом поляризация увеличивает энергию эмитируемых электронов по сравнению со свободными атомами. Этот сдвиг в некоторых случаях может достигать 10-20 эВ.

В оже-процессе с той или иной вероятностью могут принять участие электроны различных атомных оболочек, поэтому энергетический спектр вылетающих из атома оже-электронов (оже-спектр) содержит до нескольких десятков перекрывающихся между собой оже-линий.

Оже-эффект происходит не только в изолированных атомах, но и в молекулах (число оже-линий значительно возрастает), а также в твердых телах. В последнем случае наряду с переходами между внутренними уровнями энергии наблюдаются переходы с участием электронов валентной зоны, причем ширина зоны и плотность состояний в ней влияют на форму оже-линий. Изучение энергетической структуры и осуществление химического анализа вещества - предмет оже-спектроскопии.

Для обозначения оже-переходов применяют правило: если первичная вакансия находилась в электронном  $K$ -слое, ее заполнение произошло путем перехода электрона из  $L$ -слоя, а энергия была передана электрону  $M$ -слоя, то оже-электрон называется  $KLM$ -электроном (так же обозначают и соответствующий переход и оже-линию в спектре).

Переходы с участием электронов валентной зоны обозначают буквой  $V$  (например, переход  $LVV$ ).

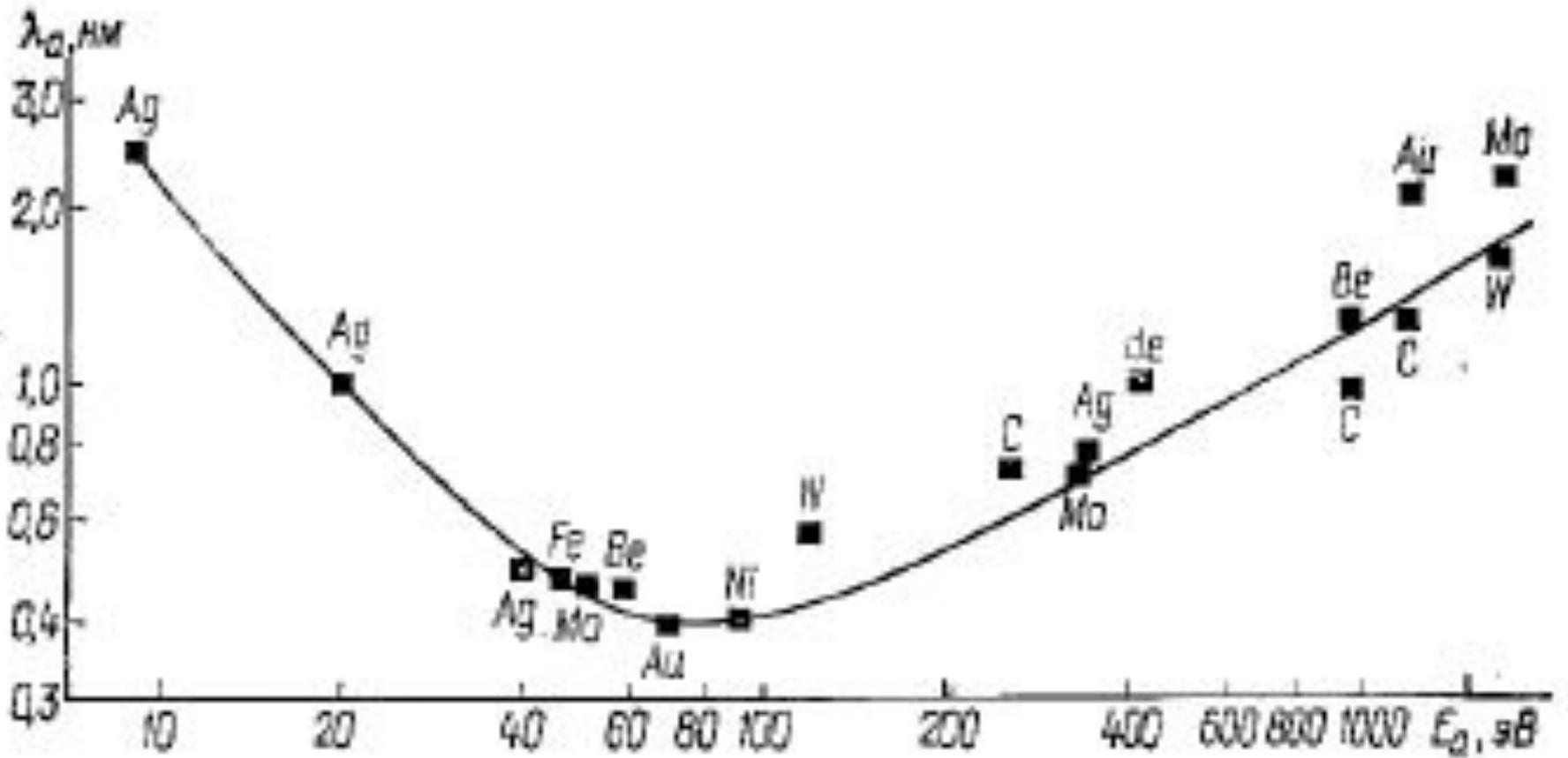
Особый случай оже-эффекта представляет собой процесс, при котором вакансия заполняется электроном того же электронного слоя (т. е. электроном с тем же главным квантовым числом). Такие переходы (например, ) называются переходами Костера-Кронига.

В ядерной физике эффект, аналогичный оже-эффекту, когда энергия передается одному из атомных электронов, носит название внутренней конверсии. В отличие от оже-электронов (50 - 3000 эВ), кинетическая энергия конверсионных электронов составляет несколько МэВ.

## Глубина выхода оже-электронов

Главным преимуществом ОЭС по сравнению с многими другими методами является очень малая глубина анализа, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих взаимодействий. Понятно, почему это так. Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии и не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами.

То есть оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2-3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5-1,0 нм, что и делает ОЭС уникальным методом исследования поверхности.



Зависимости глубины выхода Оже-электронов от энергии.

## Глубина выхода оже-электронов

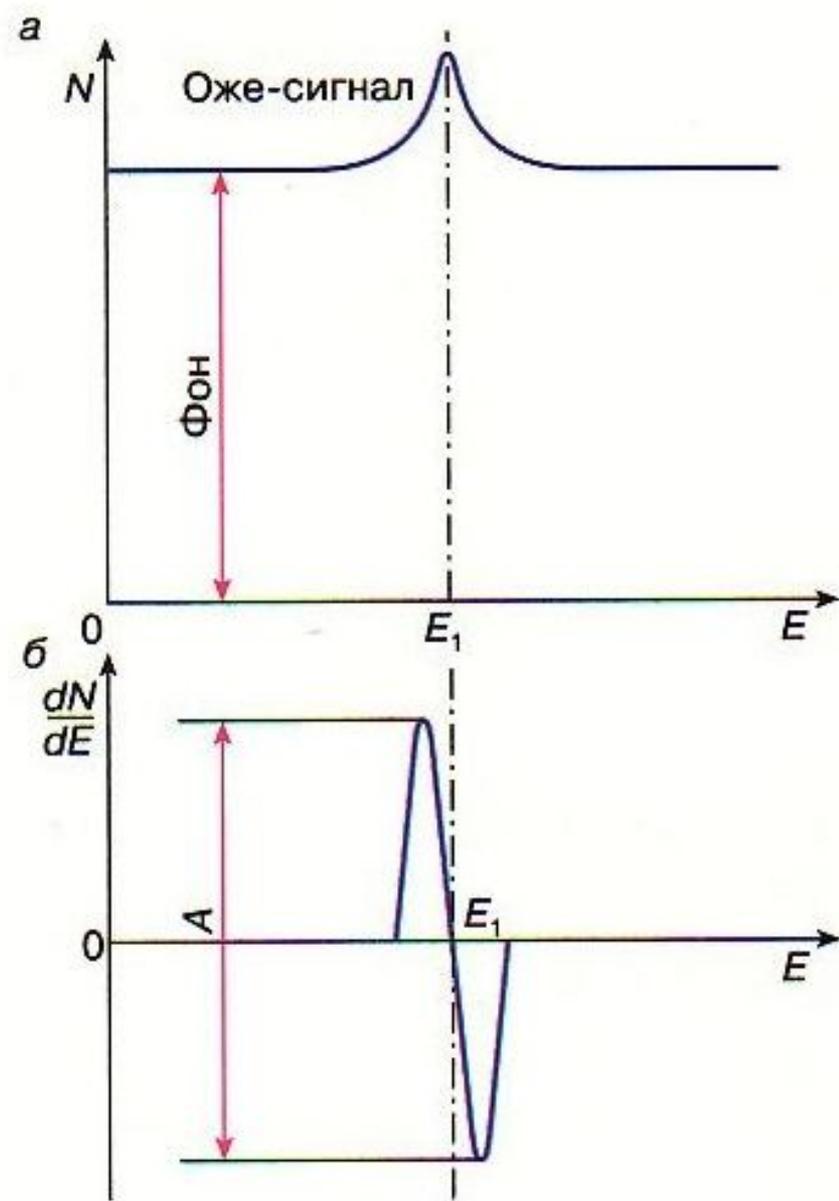
Количество оже-электронов зависит также от того, с какой глубины они выходят. Образовавшийся на какой-то глубине оже-электрон при движении к поверхности может испытать неупругое столкновение и потерять часть своей энергии. Такие электроны выпадают из рассмотрения, поэтому часто за глубину выхода оже-электрона принимают среднюю длину пробега для неупругих столкновений  $\lambda$ , зависящую от  $E(ABC)$ . Глубина выхода, пожалуй, наименее изученный параметр, используемый в количественном оже-анализе.

**Оже-спектроскопия** - область электронной спектроскопии, в основе которого лежат измерения энергии и интенсивностей токов оже-электронов, а так же анализ формы линий спектров оже-электронов, эмитированных атомами, молекулами и твердыми телами в результате оже-эффекта. Энергия оже-электронов определяется природой испускающих атомов с окружающими, что приводит к небольшим изменениям энергии оже-электронов. Поэтому по оже-спектрам можно определить элементарный состав приповерхностных слоев твердых тел, информацию о межатомных взаимодействиях, осуществлять химический анализ газа. Оже-спектроскопия газов используется для исследования механизма оже-эффекта, основных и возбужденных состояний дважды ионизированных атомов, эффектов, связанных с процессом начального возбуждения атома. Анализ элементного состава производится путем сопоставления оже-спектров с табличными данными. Расположение пика в энергетическом спектре оже-электронов несет информацию о химической природе атомов, его амплитуда - об их концентрации. Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме оже-пиков и их энергетических сдвигах.

## Реализация метода Регистрация оже-электронов

Если оже-эффект был открыт в 1925 году, то первые приборы, в которых он был использован для исследования поверхности, появились лишь в 60-х годах XX века. Для того чтобы объяснить такую большую задержку во времени, нам придется узнать, что представляет собой спектр вторичных электронов, образующихся при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Оказывается, что в области энергий, в которой находятся оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток оже-электронов, поэтому возникает обычная труднорешаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые была решена в 1962 году Л.А. Харрисом, после чего начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии.

Чтобы понять, как была решена эта задача, обратимся к рис. а, на котором изображен участок энергетического спектра ( $N$  - число электронов,  $E$  - их энергия) вторичных электронов, в который попадают и оже-электроны с энергией  $E_1$ . Как видно из рис. а, оже-электроны образуют однополярный пик очень малой интенсивности, который накладывается на большой фоновой ток неупругорассеянных электронов, при этом последний относительно слабо зависит от энергии.



Участок энергетического спектра вторичных электронов: а - до дифференцирования,  $N(E)$ , б - после дифференцирования

Харрис предложил продифференцировать спектр  $N(E)$ , то есть превратить его в  $dN/dE$  в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой  $A$  (рис. б), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

## Энергоанализаторы оже-электронов

В оже-спектроскопии атомы возбуждают электронным, фотонным (рентгеновским) и ионным пучками, соответственно различают электронную (ЭОС), рентгеновскую (РОС) и ионную (ИОС) оже-спектроскопию. Регистрация оже-спектров производится с помощью оже-спектрометров, близких по конструкции в случае ЭОС, РОС, и ИОС (рис.).

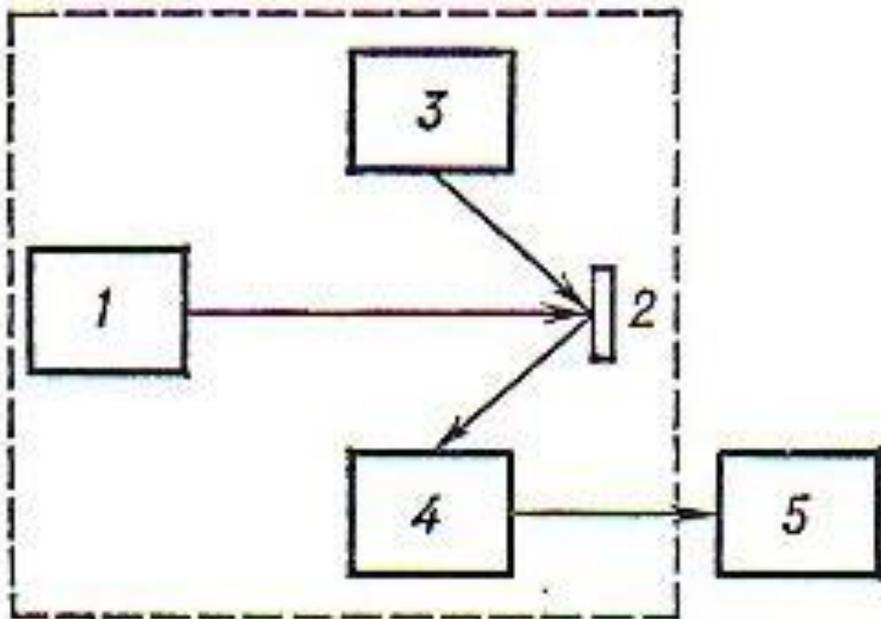


Рис. Блок-схема оже-спектрометра: 1 - источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 - исследуемый образец; 3 - ионная пушка для прослойного распыления образца; 4 - энергетический анализатор электронов; 5 - система регистрации и обработки данных. Пунктиром обведена вакуумная часть прибора

Исследуемый образец помещают в вакуумную (до  $10^{-11}$  мм рт.ст.) камеру и облучают электронными пучками первичных частиц, источниками которых служат электронная пушка, рентгеновская трубка и ионная пушка; они должны обеспечивать потоки частиц, интенсивность которых достаточна для эмиссии оже-электронов в количестве, надежно регистрируемом измерительной аппаратурой. Электронные и ионные пучки легко фокусируются, их можно развернуть в растр по поверхности образца (сканирующие оже-спектрометры), что позволяет изучать распределение по поверхности образца атомов различных химических элементов с высоким пространственным разрешением ( $\sim 30$  нм). Рентгеновский зонд имеет минимальный диаметр  $\sim 150$  мкм, сканирующая РОС пока не используется.

Основной узел оже-спектрометра — энергоанализатор оже-электронов. Чаще всего используется электростатические анализаторы с продольными и поперечными энергетическими полями (рис. ). В анализаторах первого типа направления электрического поля и движения электронов совпадают. К этому типу анализаторов относится многосеточный анализатор с тормозящим полем (рис. а); в нем максимальная энергия электронов, попадающих на коллектор анализатора, определяется по задерживающему потенциалу на сетках 3.

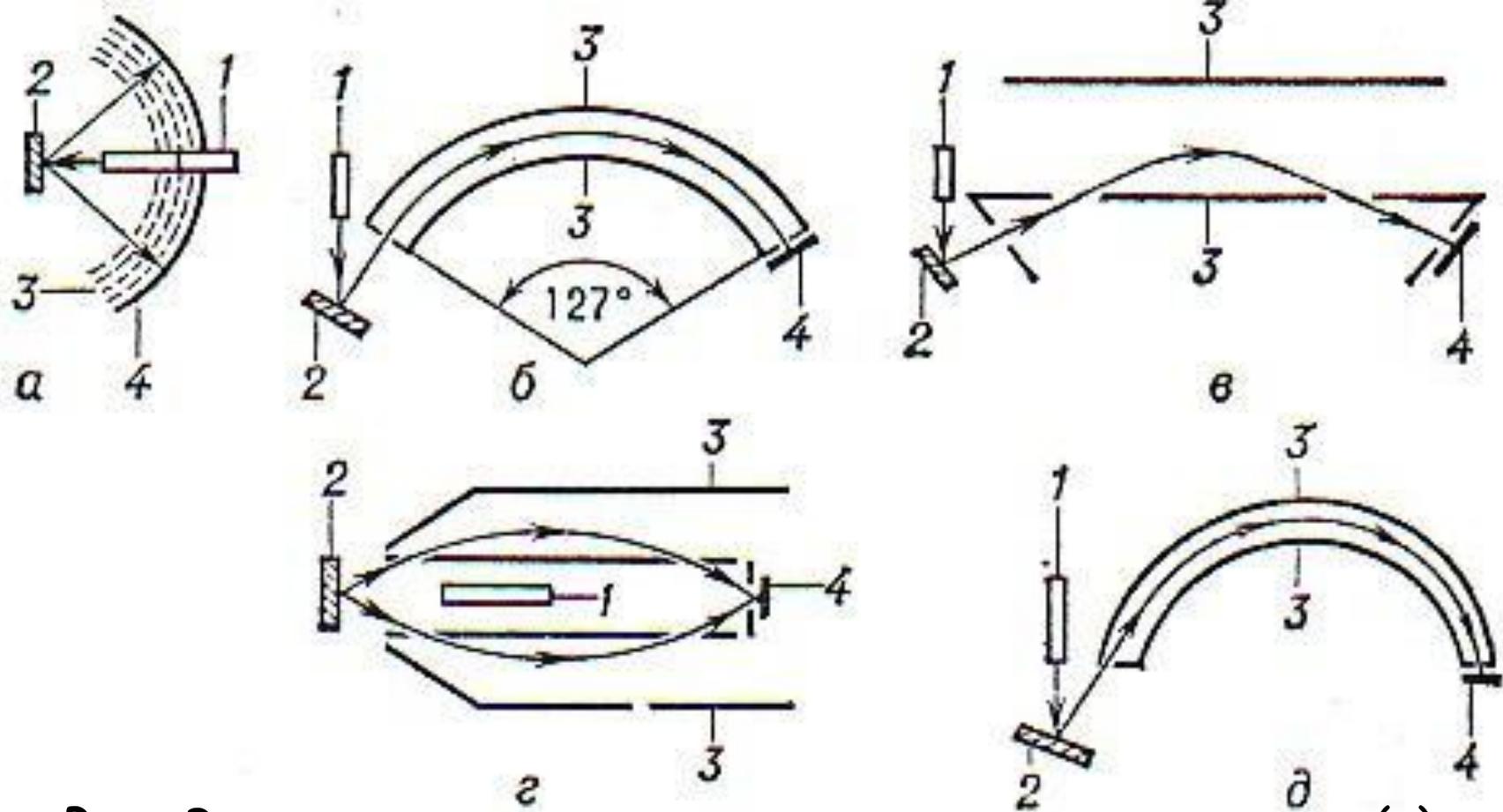


Рис. Энергоанализаторы оже-электронов с продольным (а) и поперечным (б,в,г,д) электрическими полями: а - четырехсеточный анализатор с тормозящим полем; б - 127-градусный анализатор Юза - Рожанского; в, г - плоские, цилиндрические зеркала; д - сферический дефлектор. 1 - источник первичных частиц; 2 - образец; 3 - электроды анализатора - сетки (а), цилиндрические (б, г), плоские (в), сферические (д) поверхности; 4 - коллектор электронов - сферический электрод (а) или электронный умножитель (б,в,г,д).

В анализаторе второго типа (с дисперсией по энергии) электрон движется в поперечном электрическом поле по окружности, радиус которой зависит от его энергии (рис. б, в, г, д). Выделив с помощью диафрагм траекторию определенного радиуса и регистрируя ток электронов, движущихся по этой траектории в зависимости от напряженности электрического поля (изменяя разность потенциалов между внешними и внутренними электродами 3 анализатора), измеряют распределение электронов по энергиям. К анализаторам такого типа относятся, например, 127-градусный цилиндрический анализатор Юза - Рожанского (рис. б), плоское (рис. в), цилиндрическое (рис. г) и сферическое (рис. д) зеркала.

Они обеспечивают чувствительность на два порядка выше по сравнению с многосеточным анализатором с тормозящим полем, однако последний позволяет сочетать методы оже-спектроскопии с дифракцией медленных электронов, что дает возможность наряду с элементарным составом приповерхностных слоев монокристаллических образцов получать сведения об их кристаллической структуре. Обычно регистрируют не энергитическое распределение числа  $N$  эмитированных электронов по энергиям  $E$ , а производную  $dN/dE$  ( $E$  - энергия электронов), что позволяет не только более четко выделить линии оже-спектра (повысить чувствительность метода), но и более детально анализировать их структуру.

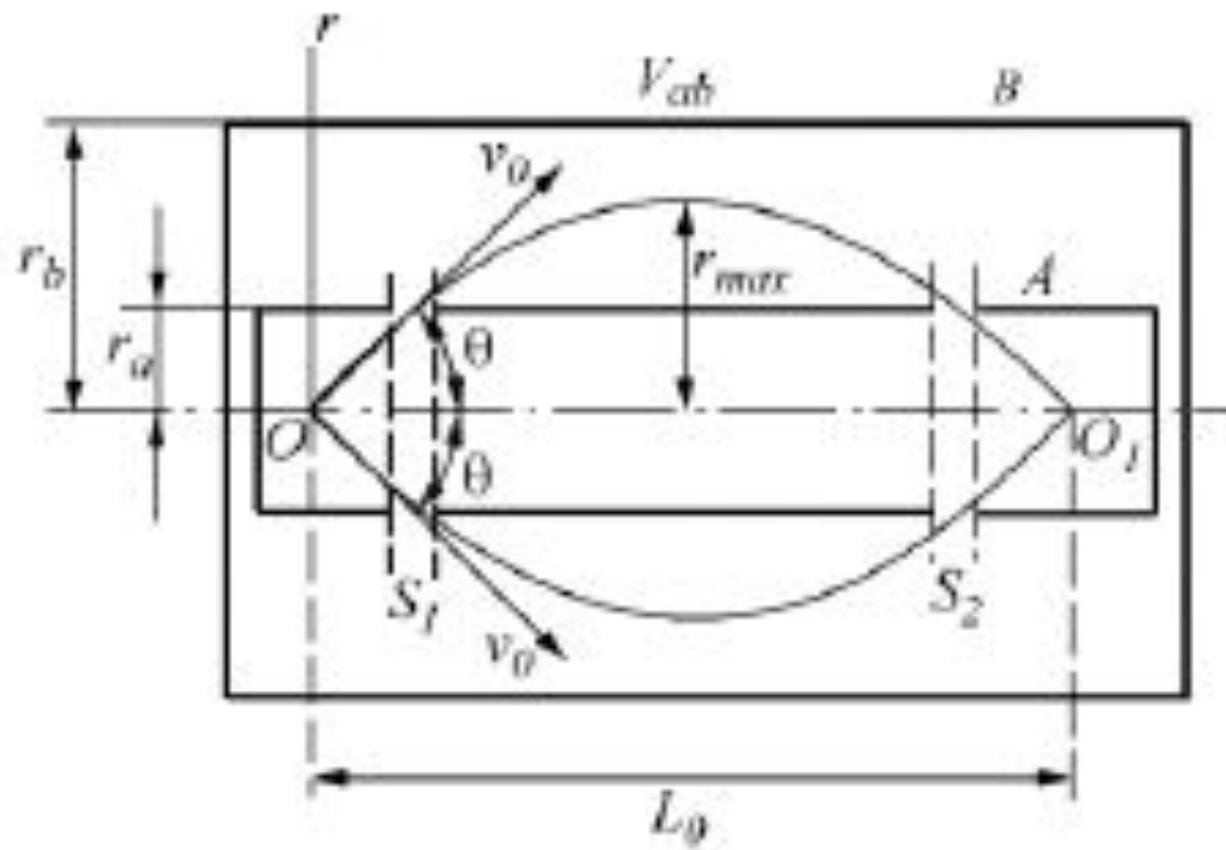
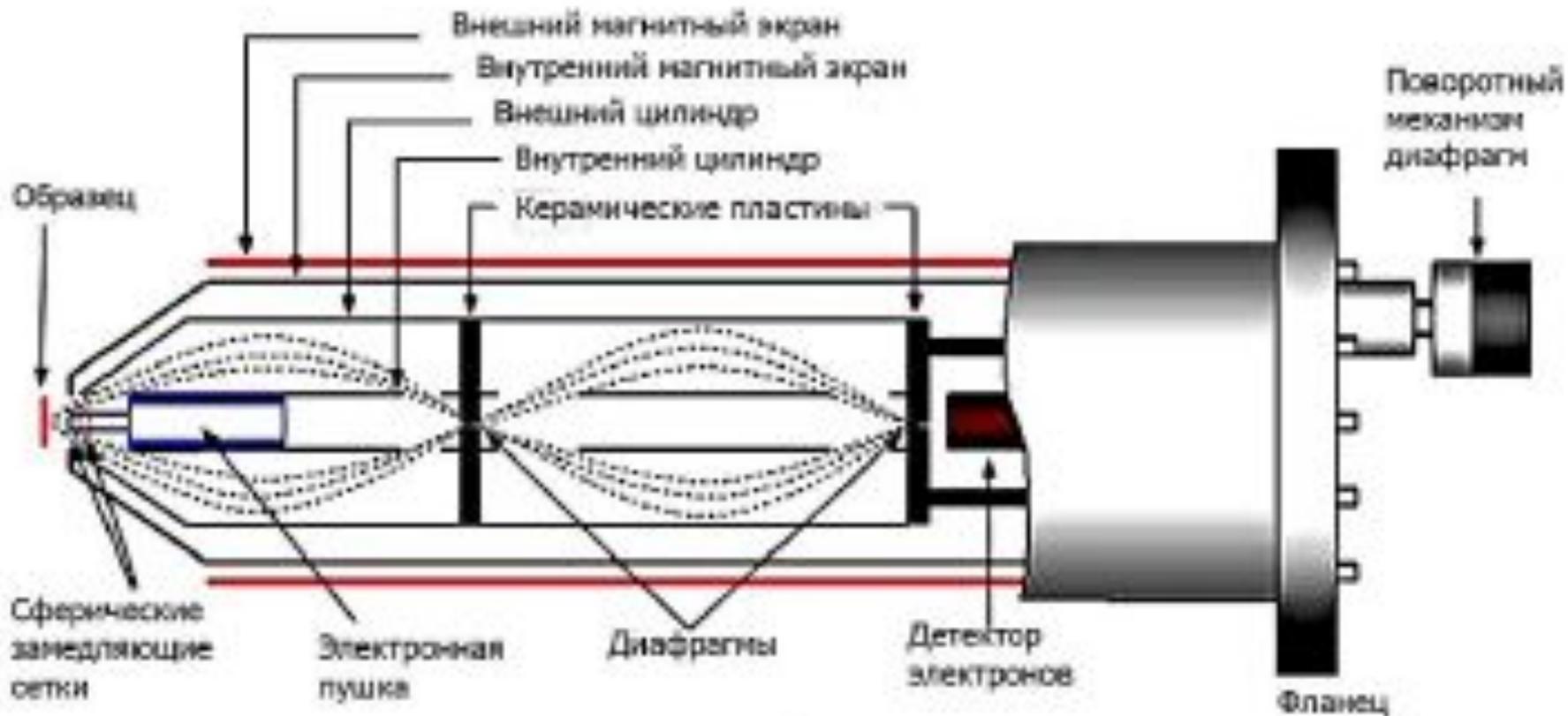
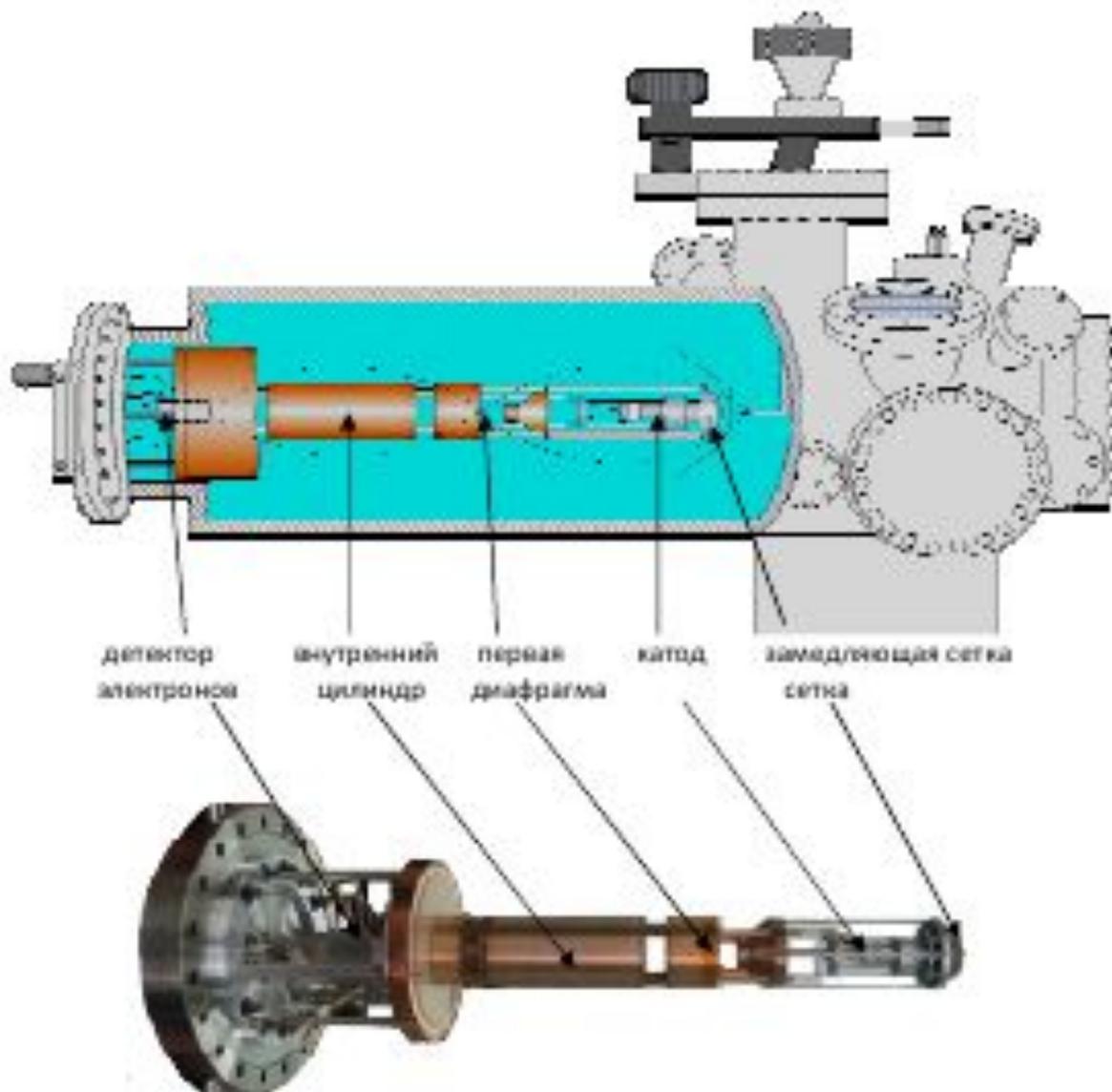


Схема анализатора типа цилиндрическое зеркало



Электронный энергетический анализатор PHI модель 15-255g в разрезе



Электронный энергетический анализатор РНИ модель 15-255g: вид СВВ камеры в разрезе и ее фотография.

Методами ЭОС и РОС осуществляют анализ для всех элементов периодической системы, за исключением H и He. Метод ИОС обладает селективностью: определенные ионы способны возбуждать эмиссию оже-электронов лишь в атомах определенных элементов, что обусловлено механизмом обменной генерации вакансий во внутренних электронных оболочках атомов ионным пучком. Поэтому применение метода ИОС целесообразно, когда необходимо регистрировать наличие на поверхности того или иного элемента, а не проводить полный анализ элементного состава поверхности.

Испускаемые оже-электроны имеют хорошо определенную кинетическую энергию, которая прямо связана с положением уровней в атоме, поэтому по энергетическому положению оже-пика можно идентифицировать этот атом.

Энергии оже-переходов известны для всех атомов (кроме водорода и гелия) сведены в таблицы или представлены графически как на рисунке .

Изменение химического окружения атома меняет энергии связи электронов, вызывая химические сдвиги, и приводит к перераспределению электронной плотности состояний в валентной зоне.

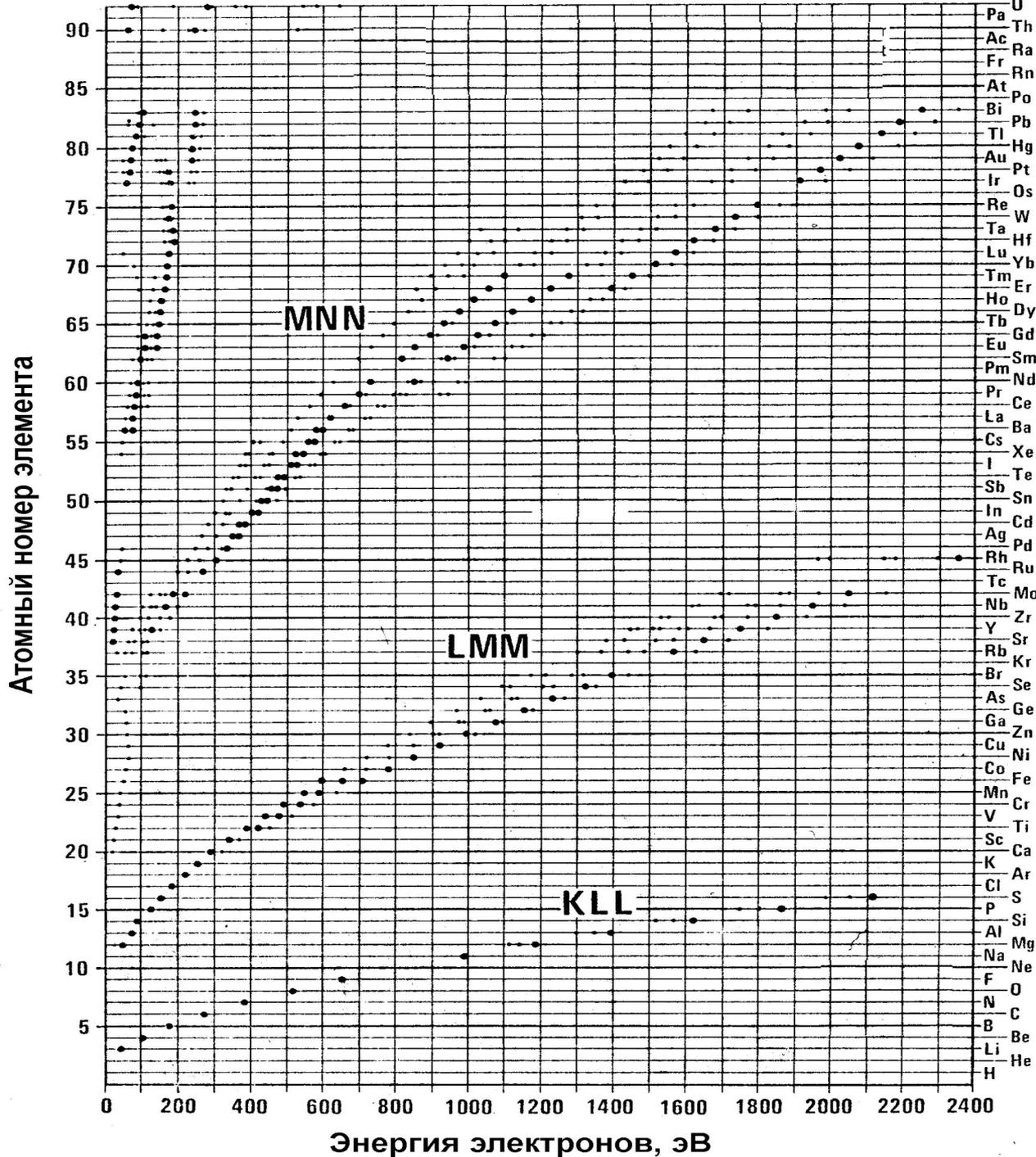
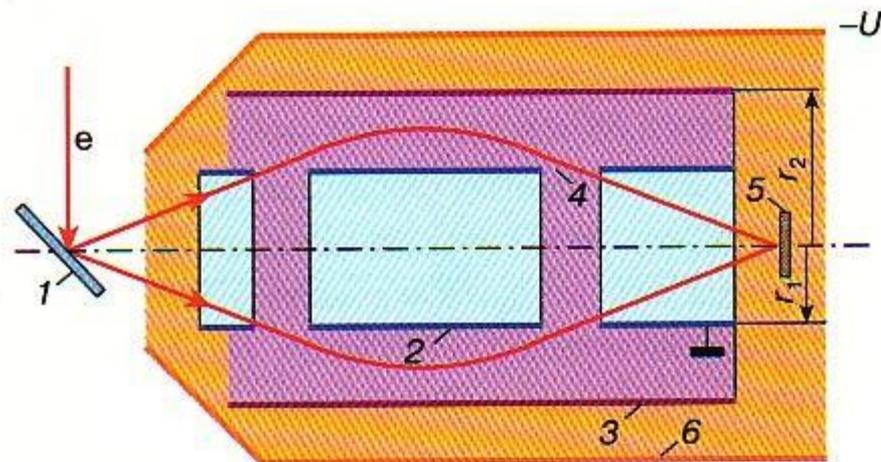


Рис. Основные энергии оже-электронов для разных элементов, используемые для качественного анализа. Указаны три основных серии: KLL, LMM и MNN. Черными точками показано положение наиболее интенсивных пиков, серым - области в которых наблюдаются менее интенсивные пики.

## Получение энергетического спектра

Для обнаружения оже-электронов необходимо уметь выделять электроны, находящиеся в очень узком интервале энергий. В оже-спектроскопии чаще всего используют электростатические анализаторы, и в частности анализаторы типа "цилиндрическое зеркало". На рис. приведено схематическое изображение такого анализатора, позволяющее понять принцип его действия. Одновременно с этим показан образец 1, бомбардируемый ускоренными электронами, который в данном случае является источником вторичных электронов, в том числе и оже-электронов.

Рис. Схематическое изображение энергоанализатора типа "цилиндрическое зеркало": 1 - образец, 2 - внутренний цилиндр, 3 - внешний цилиндр, 4 - окна для входа и выхода электронов, 5 - коллектор, 6 - магнитный экран.



Основными элементами анализатора служат два металлических коаксиальных цилиндра 2 и 3 с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ . Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на внешний подается отрицательный (относительно земли) потенциал, который может быть изменен в достаточно широких пределах. Таким образом, между цилиндрами формируется анализирующее поле. Вторичные электроны через специальные входные окна во внутреннем цилиндре попадают в это поле и при своем движении отклоняются к оси цилиндра. При некотором значении потенциала  $U$  на внешнем цилиндре только электроны с энергией  $E$  проходят в выходные окна во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор. Изменение потенциала  $U$  приведет к тому, что на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии. Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов. Это сильно упрощенное описание принципа работы анализатора.

На самом деле движение электронов происходит по достаточно сложным траекториям, а регистрируются электроны не с фиксированной энергией (даже при  $U = \text{const}$ ), а в некотором интервале энергий, который определяется конструкцией анализатора, качеством его изготовления и другими факторами. Этот интервал определяет энергетическое разрешение анализатора, то есть минимальное расстояние между двумя близко лежащими пиками в спектре, которые еще могут быть различимы.

На точность измерений энергий влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Это связано с тем, что легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях. Для защиты от них используется специальный магнитный экран 6 (см. рис.).

## Количественная оже-спектроскопия

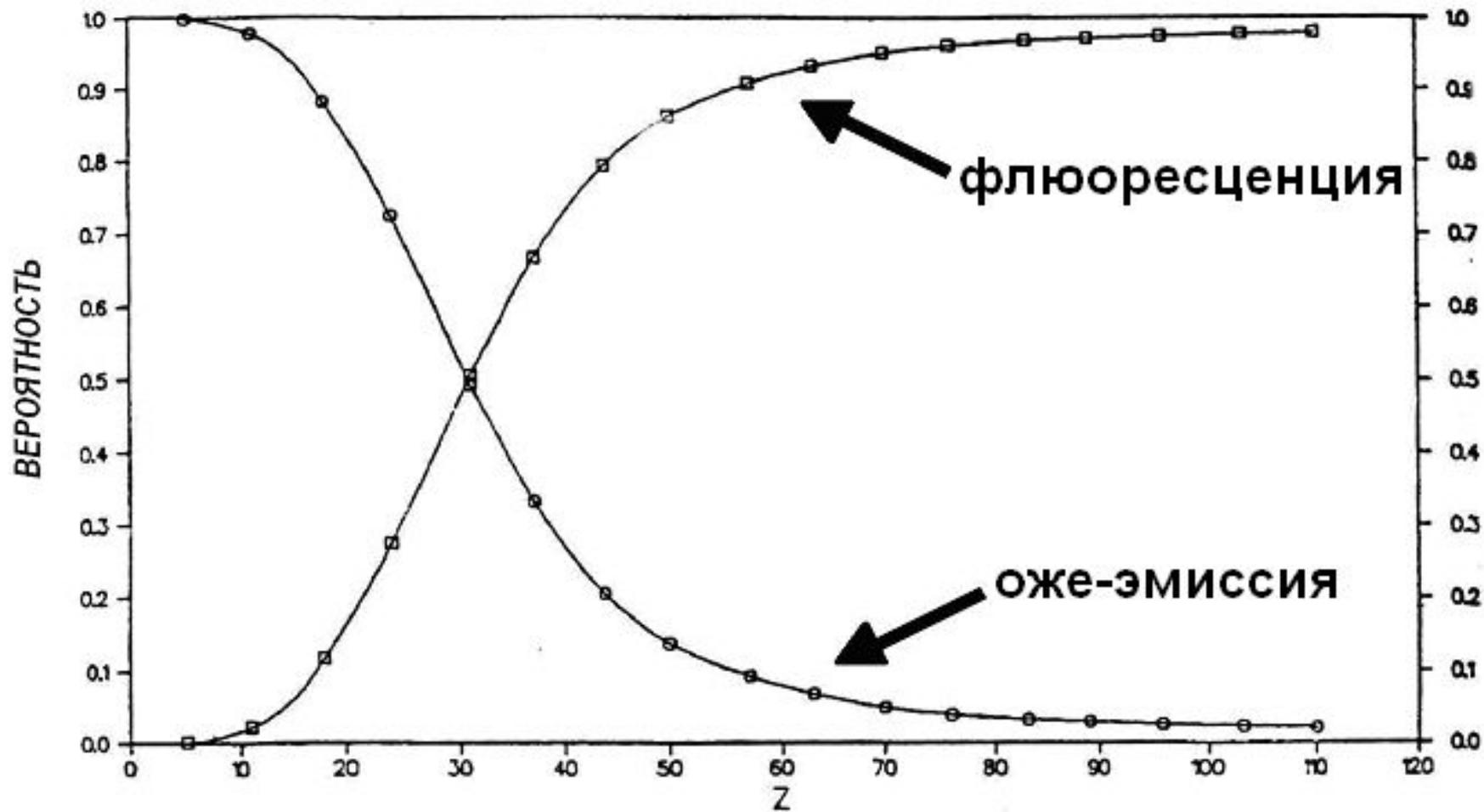
Основной задачей количественной ОЭС является определение концентраций атомов, входящих в состав многокомпонентных образцов. Понятно, что интенсивность оже-сигналов (ток электронов, появляющихся в результате оже-процесса  $ABC$  в атомах какого-либо сорта) и концентрация атомов взаимосвязаны. Для того чтобы установить эту связь, коротко рассмотрим основные факторы, влияющие на величину этого тока.

Первым и необходимым этапом любого оже-процесса является ионизация внутреннего уровня первичным электроном. В качестве характеристики эффективности ионизации используют величину сечения ионизации  $S$ , которая зависит как от глубины залегания уровня, так и от энергии первичного электрона. Сечение ионизации есть не что иное, как вероятность ионизации в расчете на один атом. Зависимость  $S$  от энергии имеет достаточно сложный характер, и универсальной формулы для его определения не существует. Чаще всего пользуются полуэмпирическими формулами, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно этим выражениям существует энергетический порог, совпадающий с энергией связи электрона  $E(A)$  на уровне  $A$ . При энергии первичного электрона  $E_p$  равной  $(3-4)E(A)$ , характерен максимум, после которого наблюдается медленный спад. Из такого упрощенного описания уже можно сделать вывод о том, что максимальное число оже-электронов, а следовательно, и максимальная чувствительность метода реализуется в случае, когда  $E_p = (3-4) \cdot E(A)$ .

## Вероятность оже-процесса

Следующий этап - сам оже-процесс, характеризуемый вероятностью  $\gamma$ , от которой также зависит количество образующихся оже-электронов. Вспомним, что конкурирующим процессом после ионизации уровня является излучение фотона (флуоресценция).

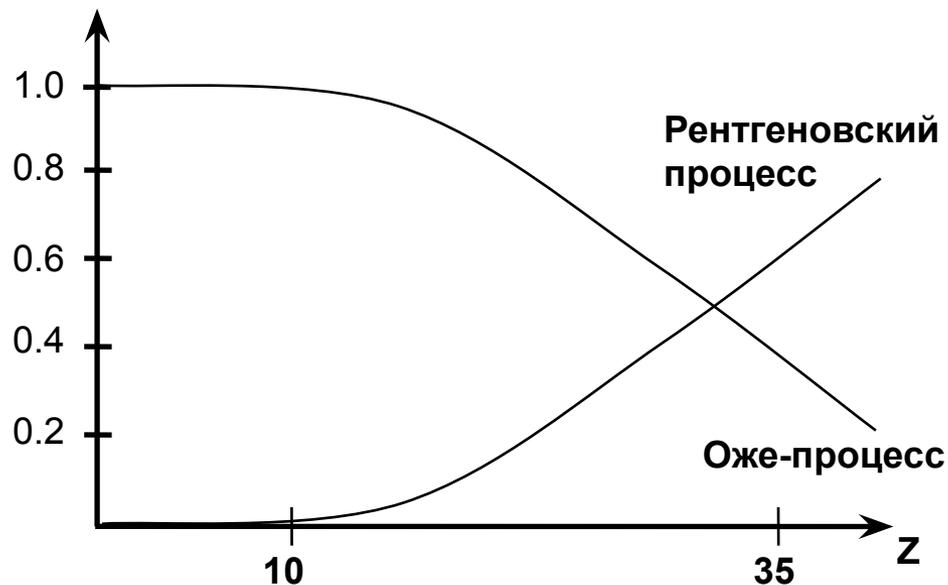
Оказывается, что гораздо проще определить выход флуоресценции  $w$ , чем величину  $\gamma$ . Поэтому для описания вероятности оже-процесса пользуются величиной  $1-w$ . Надо заметить, что для большинства оже-переходов  $w$  близок к нулю.



Как упоминалось выше, заполнение вакансии на внутренних оболочках может происходить как с эмиссией Оже-электрона, так и с излучением рентгеновского кванта (рис.). Вероятность релаксации в результате Оже-эмиссии превышает вероятность испускания рентгеновского кванта для относительно неглубоких уровней с энергией не превышающей  $\sim 2$  эВ. Это утверждение справедливо для всех атомных уровней - K, L, M, N и т.д.

Относительные вероятности релаксации после образования дырки на K-оболочке путем эмиссии Оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией.

Вероятность выхода электронов, относ. ед.



Атомный номер

## Коэффициент обратного рассеяния

Ионизация атомов в зоне выхода оже-электронов может осуществляться не только электронами первичного пучка, но и частью обратнорассеянных электронов, имеющих достаточно большую энергию. Это приводит к увеличению выхода оже-электронов, что может быть учтено введением коэффициента обратного рассеяния  $R$ , который определяется как теоретически, так и экспериментально. Однако для многокомпонентных объектов это далеко не всегда просто сделать.

## Основное уравнение оже-спектроскопии

Обсудив различные факторы, влияющие на выход оже-электронов, можно записать выражение, связывающее ток  $I_i$  оже-электронов, эмитируемых твердым телом под углом  $\theta$  к его поверхности, и концентрацию атомов в твердом теле  $N_i$  ( $i$  - индекс элемента).

$$I_i = \text{const } I_p G_i N_i \sigma_i (1-\omega_i) R_i \lambda_i \sec \theta, \quad (3)$$

Где  $G_i$  - величина, учитывающая эффективность сбора электронов, зависящая от типа анализатора.

Эта формула дает полный оже-ток для всех возможных оже-переходов, возникающих при ионизации уровня  $E_A$ . Если измеряется конкретный оже-пик, в формулу (3) необходимо добавить множитель, учитывающий относительную вероятность оже-перехода.

На самом деле при расчете концентрации атомов формулой (3) пользуются редко. Это связано с тем, что, как уже указывалось, величины  $\lambda$  и  $R$  сильно зависят от матрицы, в которой находятся атомы с неизвестной концентрацией. На практике чаще всего применяют метод с использованием эталонов и метод, учитывающий факторы элементной чувствительности.

## Метод эталонов

Для реализации метода эталонов необходим контрольный образец с идентичной матрицей и известной концентрацией атомов исследуемого элемента. Тогда трудноопределимые величины  $\lambda$  и  $R$  приблизительно одинаковы. При этом условия эксперимента в обоих случаях должны быть строго одинаковыми, то есть необходимо постоянство  $I_p$ ,  $G_i$  и  $\theta$ . Если для обозначения эталона ввести индекс "э" и для образца с неизвестной концентрацией атомов индекс "х", то, применяя уравнение (3) для исследуемого объекта и эталона и деля одно выражение на другое, получим

$$N_{ix} = N_{iэ} \frac{I_{ix}}{I_{iэ}} \quad (4)$$

Основной проблемой (порой неразрешимой) в этом методе является изготовление эталонных образцов, поэтому на практике чаще используют второй из упомянутых выше методов.

## Метод, учитывающий факторы элементной чувствительности

Сразу заметим, что в методе не учитывается тот факт, что атомы элемента, концентрацию которых мы хотим определить, внедрены в некоторую матрицу, которая, как вы уже знаете, в сильной степени влияет на  $\lambda$  и  $R$ . По этой причине он, строго говоря, не является количественным (ошибка может достигать 30%) и служит лишь для оценочных расчетов.

Идея метода чрезвычайно проста. Атомная концентрация какого-либо сорта атомов  $N_i$  в многокомпонентном образце, содержащем  $n$  сортов атомов, может быть выражена следующим образом:

$$N_{i(5)} = \frac{a \cdot I_i}{S_i}$$

Здесь  $a$  - некоторая константа,  $I_i$  - соответствующий ток оже-электронов, а  $S_i$  - фактор элементной чувствительности, который показывает, во сколько раз величина оже-сигнала от образца, состоящего исключительно из атомов  $i$ -го сорта, отличается от той же величины для некоторого стандарта (в качестве стандарта обычно выбирается чистое серебро). При этом соответственно подразумевается, что все измерения сделаны при одинаковых условиях. Величина  $S_i$  либо берется из таблиц, либо определяется непосредственно в эксперименте. Тогда для полной концентрации  $N$  всех атомов, входящих в состав образца, можно записать:

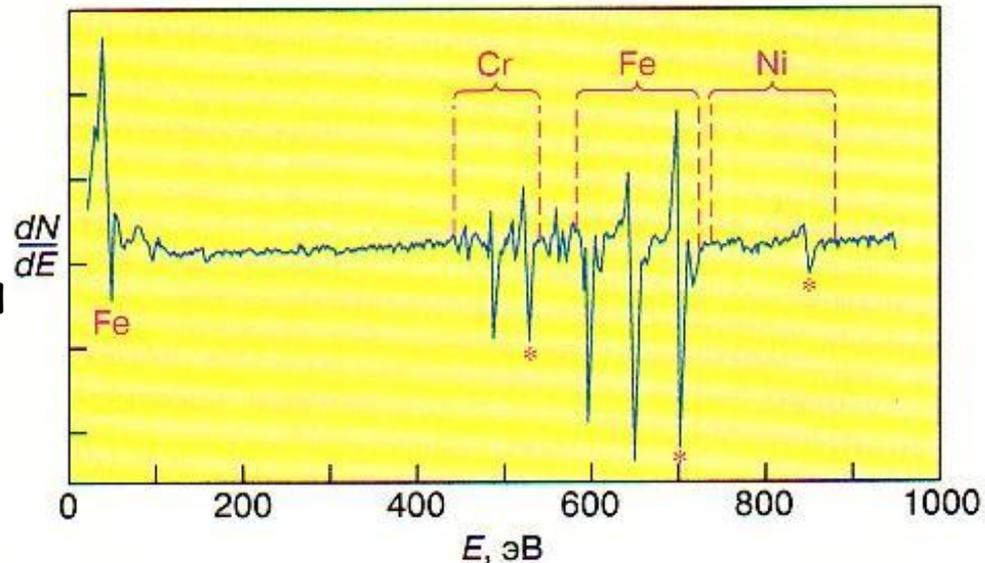
$$(6) \quad N = \sum_{i=1}^n \frac{a \cdot I_i}{S_i}$$

Из (5) и (6) легко определяется относительная атомная концентрация  $C_x$  (выраженная в долях единицы) для атомов любого сорта:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i} \quad (7)$$

Для иллюстрации метода приведем один пример. На рис. показан спектр оже-электронов (в дифференцированном виде), полученный от поверхности образца из нержавеющей стали, в состав которой входят Fe, Ni и Cr. Из рисунка видно, что у хрома имеются два, а у железа три оже-пика. Для расчета были использованы наиболее интенсивные линии железа и хрома и одна-единственная линия никеля (эти линии на рисунке отмечены звездочками). В результате расчета получены следующие концентрации компонентов в относительных единицах: Fe 0,68(0,702), Ni 0,09(0,093), Cr 0,22(0,205). В скобках указаны истинные концентрации компонентов нержавеющей стали.

Приведенный пример наглядно свидетельствует о том, что с помощью метода ОЭС достаточно быстро и с хорошей точностью может быть проведен элементный анализ приповерхностных слоев твердых тел



Спектр оже-электронов от поверхности нержавеющей стали.

Несколько слов следует сказать об абсолютной чувствительности метода ОЭС. Если говорить о минимально регистрируемой объемной концентрации атомов ( $\sim 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ ), то ОЭС по этому параметру сильно уступает другим методикам. Главное преимущество оже-электронной спектроскопии заключается в другом - в возможности обнаружения малых примесей на поверхности (точнее, в слое толщиной  $\sim 0,5-1,0 \text{ нм}$ ). В массовом измерении чувствительность метода составляет  $< 10^{-14} \text{ г}$ . Если распределить столь малое количество вещества на поверхности в один слой атомов, то оно будет соответствовать всего лишь  $10^{-3}$  монослоя.

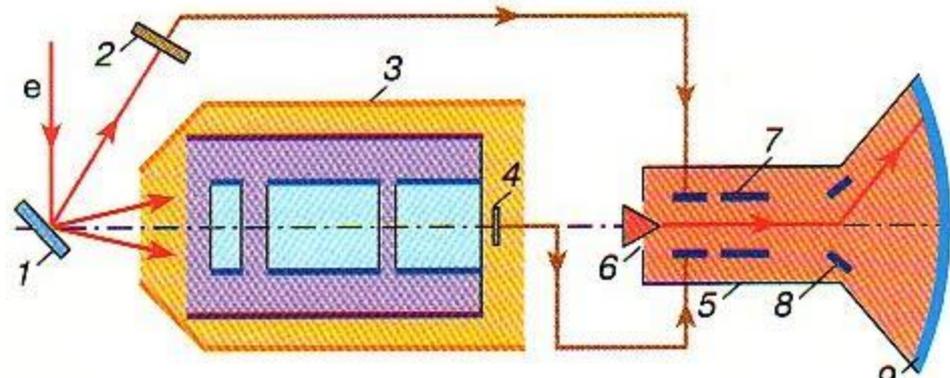
## Растровая оже-электронная спектроскопия

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 электронного пучка составлял десятые (в лучшем случае) доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка.

В настоящее время выпускаются так называемые сканирующие оже-спектрометры, в которых два прибора объединены вместе. Основой такого комплекса является сканирующий (растровый) электронный микроскоп (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (нанометры) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке).

Величина возникающего при этом тока вторичных электронов зависит от различных свойств поверхности. Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок. Если сигнал, пропорциональный току вторичных электронов, подать на модулирующий электрод электронной пушки трубки, то на экране мы увидим изображение поверхности в так называемом режиме вторичных электронов. Такой прибор позволяет получить картину, отражающую эмиссионные свойства. При этом сказать что-либо об элементном составе оказывается непростой задачей.

Если наряду с коллектором, служащим для сбора вторичных электронов, установить энергоанализатор, то получится прибор, на котором можно получать изображение поверхности не только во вторичных электронах, но и в оже-электронах. Для этого энергоанализатор необходимо настроить на энергию интересующих нас оже-электронов, а на экране мы увидим распределение соответствующего элемента на поверхности. Если мы хотим получить информацию о распределении всех примесей, надо поочередно настраиваться на другие энергии оже-электронов. На рис. приведено упрощенное схематическое изображение такого комбайна.



**Рис.** Схематическое изображение растрового оже-спектрометра: 1 - образец, 2 - коллектор для сбора вторичных электронов, 3 - энергоанализатор, 4 - детектор энергоанализатора, 5 - электронно-лучевая трубка, 6 - катод электронной пушки, 7 - модулятор электронной пушки, 8 - отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения раstra, 9 - экран электронно-лучевой трубки.

Существенным отличием сканирующего оже-спектрометра от обычного РЭМа является конструкция вакуумной системы, позволяющая достигать давлений  $p < 10^{-8}$  Па (в обычных РЭМах  $p \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  Па). Такой сверхвысокий вакуум необходим по той причине, что глубина выхода оже-электронов составляет (0,5-1) нм и любые загрязнения, в том числе и адсорбированные из остаточной атмосферы аналитической камеры частицы, приводят к сильному искажению результатов.

## Методика подготовки образцов

Перед проведением исследований методом электронной Оже-спектроскопии поверхность образца необходимо специальным образом подготовить. Как было сказано выше, Оже-электроны эмитируются из поверхностного слоя (толщиной порядка 0.5-2 нм). Следовательно, при наличии на поверхности образца адсорбата и/или окисла, спектр будет содержать линии адсорбата (в частности, углерода) и кислорода, информация о составе анализируемого образца будет искаженной.

Существует ряд способов препарирования поверхности.

- Термический отжиг в вакууме позволяет для некоторых веществ, не критичных к высоким температурам, удалить как пленку адсорбата, так и оксидную пленку.
- Скалывание образца в вакууме позволяет получить моноатомно-чистую поверхность. Этот метод особенно хорошо подходит для анализа монокристаллов, имеющих плоскость спайности, таких, например, как GaAs.
- Ионное травление - стандартный метод очистки поверхности от загрязнений и окисла. Принцип этого метода заключается в распылении поверхностного слоя твердого тела под действием бомбардировки ионами инертного газа (обычно Ar) с энергией  $\sim 5$  кэВ, для чего в состав Оже-спектрометра обычно входит ионная пушка.

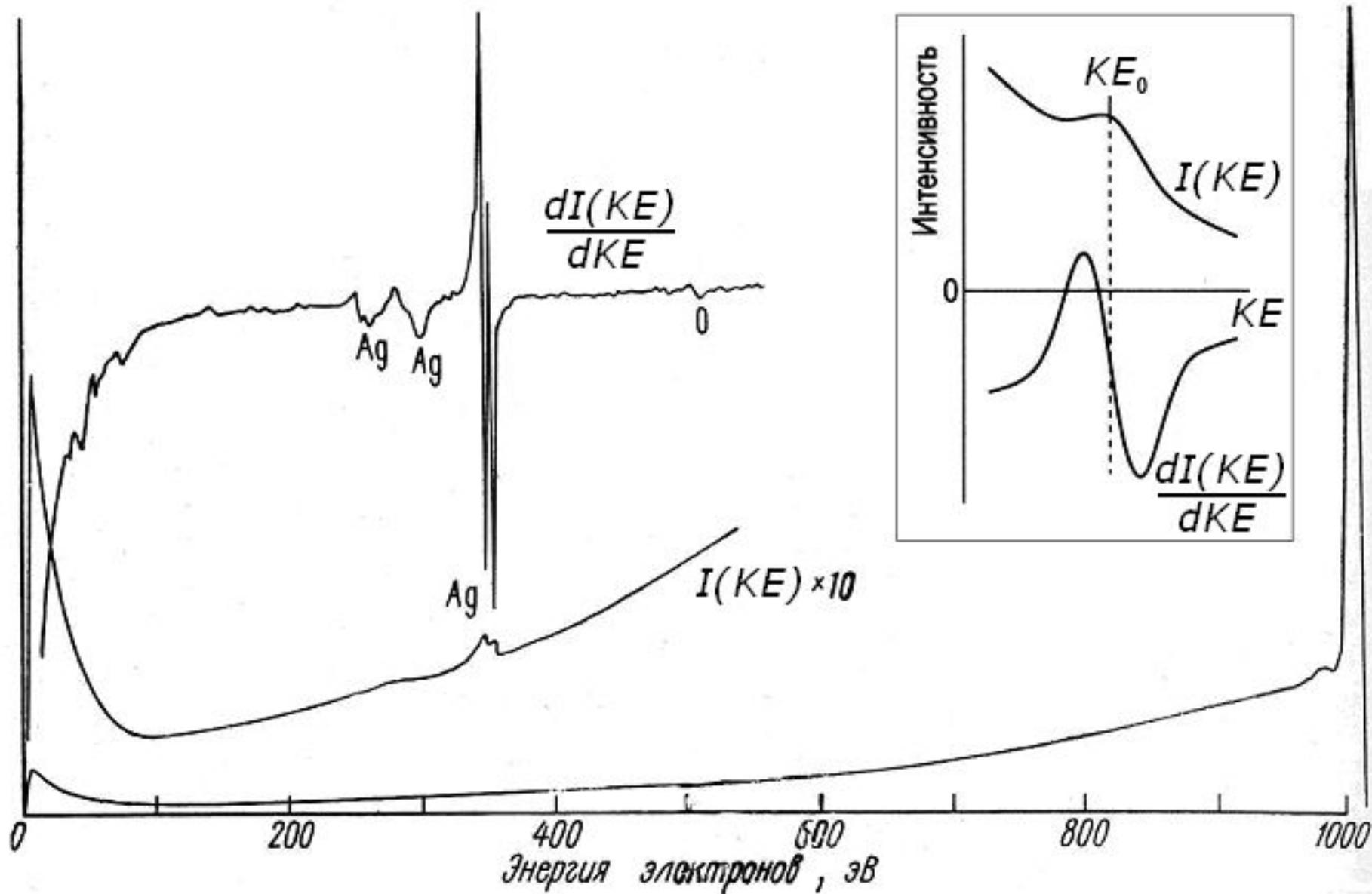
## Применение оже-спектроскопии

Традиционные области применения ОЭС - изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твердых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе, контроль за чистотой поверхности в различных технологических процессах.

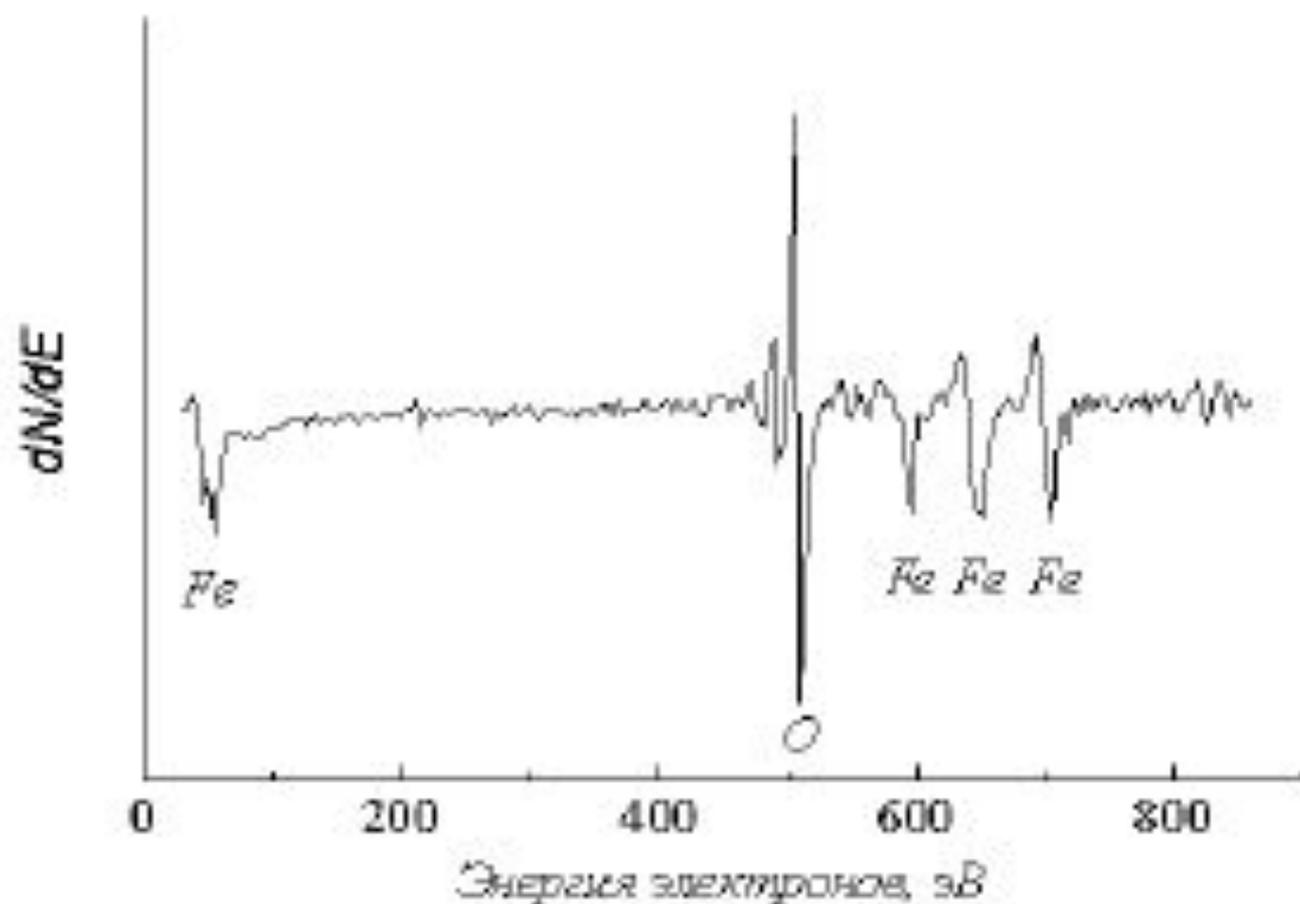
С появлением сканирующих оже-спектрометров ОЭС широко используется и в микроэлектронике, в том числе для выявления причин отказа различных элементов микросхем.

Этот список применений можно продолжать сколько угодно, поскольку буквально с каждым днем у этой уникальной методики открываются новые возможности.

# Общий вид электронного спектра в ОЭС

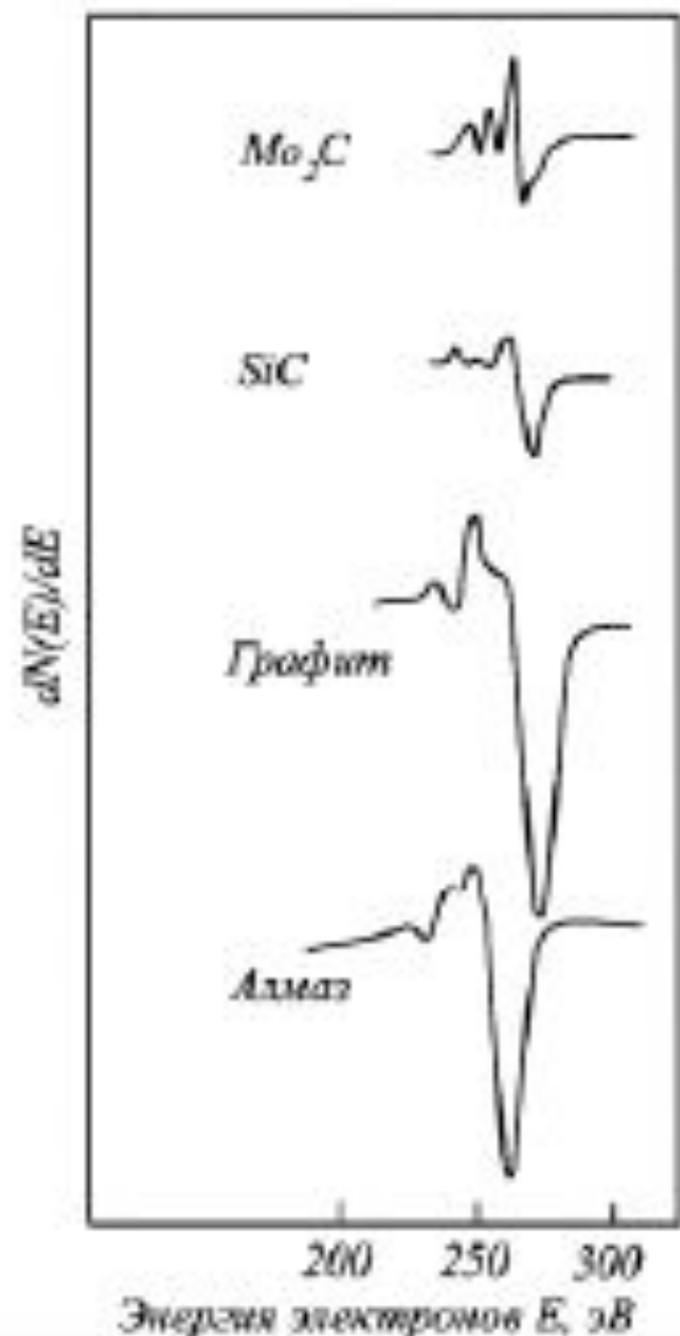


# Оже-спектр эпитаксиальной пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



# Химсдвиги Оже-линий

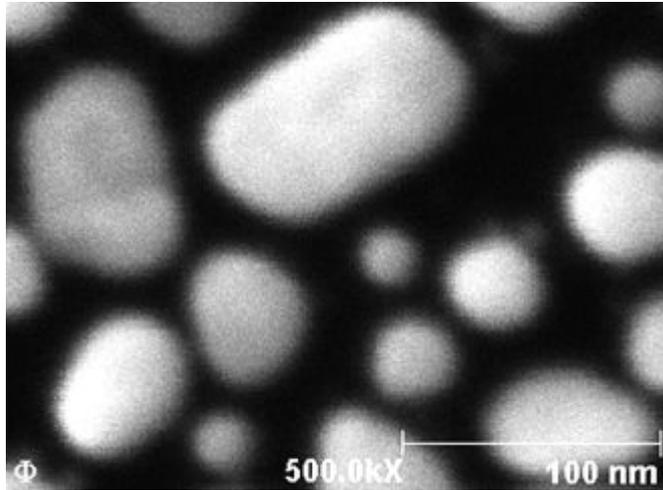
Дифференциальный  
KLL-спектр углерода в  
различных химических  
состояниях



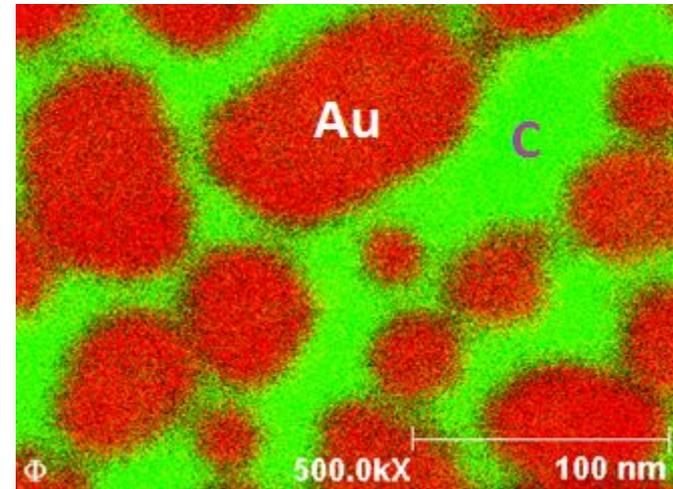
## Оже-карты

Оже-карта получается в результате зондирования электронным пучком поверхности образца в растровом режиме. При этом регистрируется интенсивность оже-сигнала данного элемента в каждой точке сканирования. Далее создается точечное изображение, в котором яркость каждого пикселя определяется интенсивностью оже-сигнала в соответствующей точке сканирования. Таким образом, светлые участки оже-карты свидетельствуют о присутствии искомого элемента в данной области, темные - об отсутствии. Оже-карты могут быть представлены в разных цветовых гаммах.

Далее приведен пример оже-карт.



Изображение поверхности  
образца во вторичных  
электронах,  
увеличение -  $\times 500000$

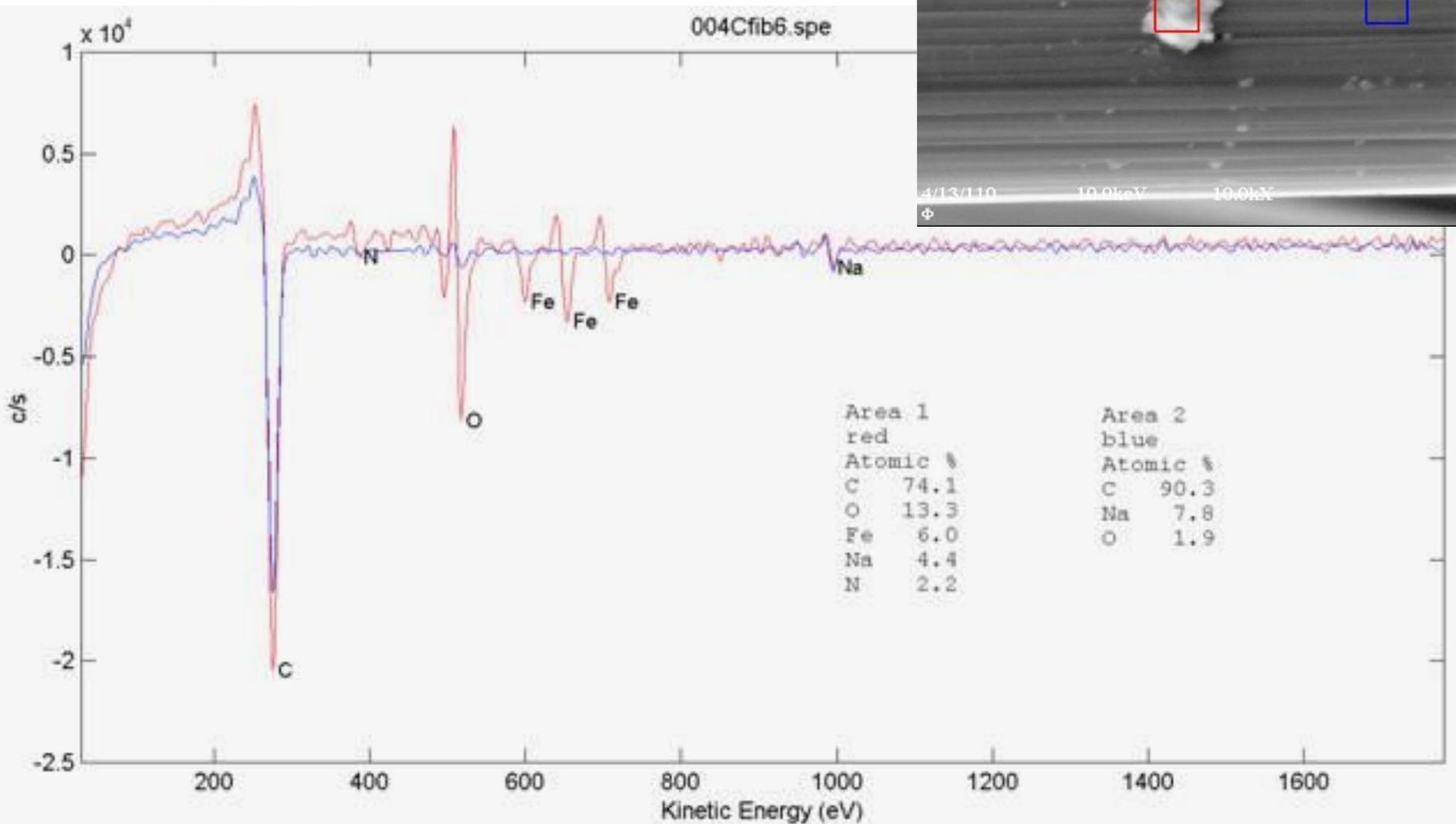


Оже-карта поверхности  
образца,  
увеличение -  $\times 500000$

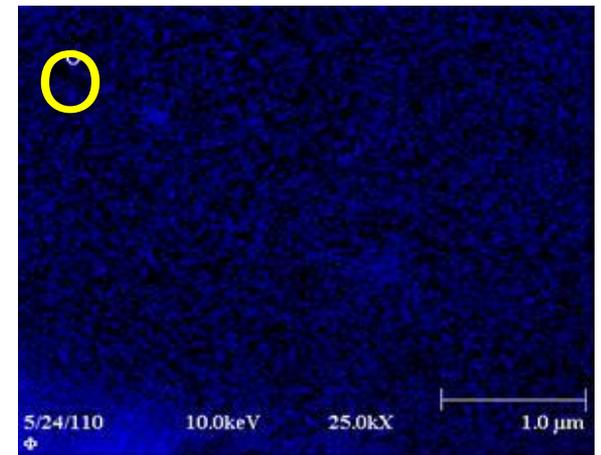
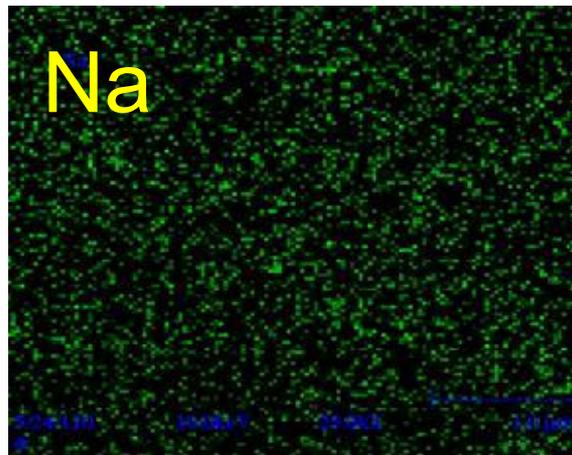
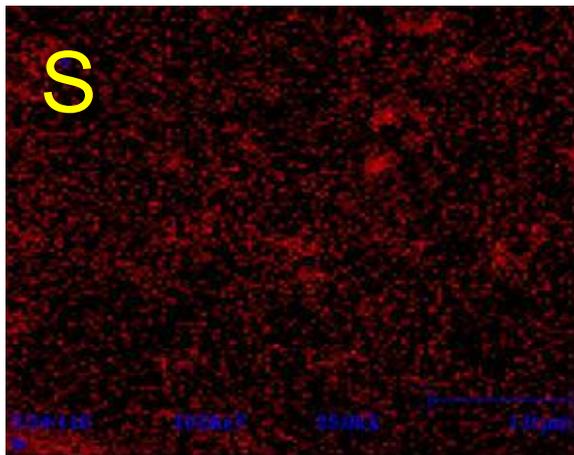
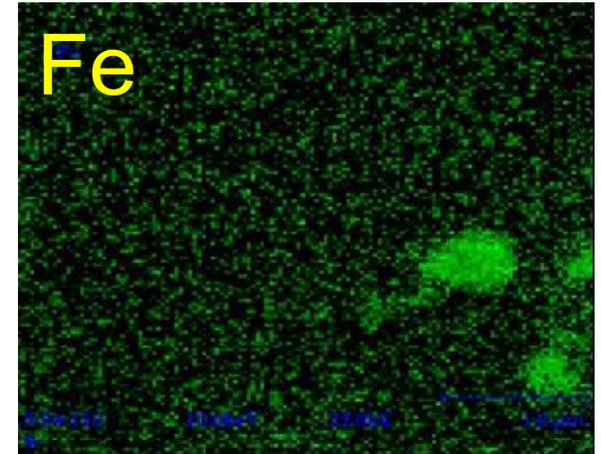
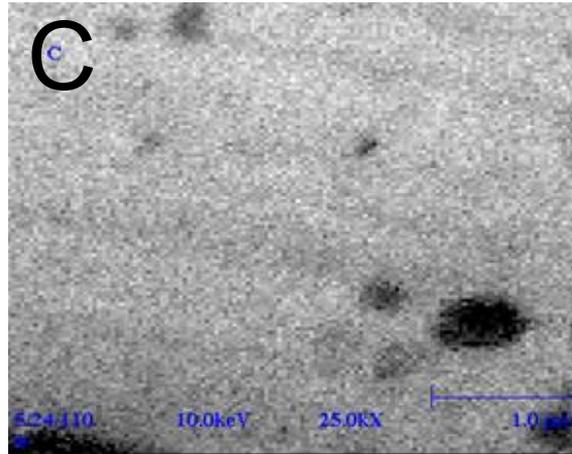
Оже-карты элементов, полученных на образце,  
поверхность которого представляет собой островки  
золота на графите.

# Применение ОЭС: локальный элементный анализ

Оже-спектры **микрочастицы Fe** и чистой поверхности образца

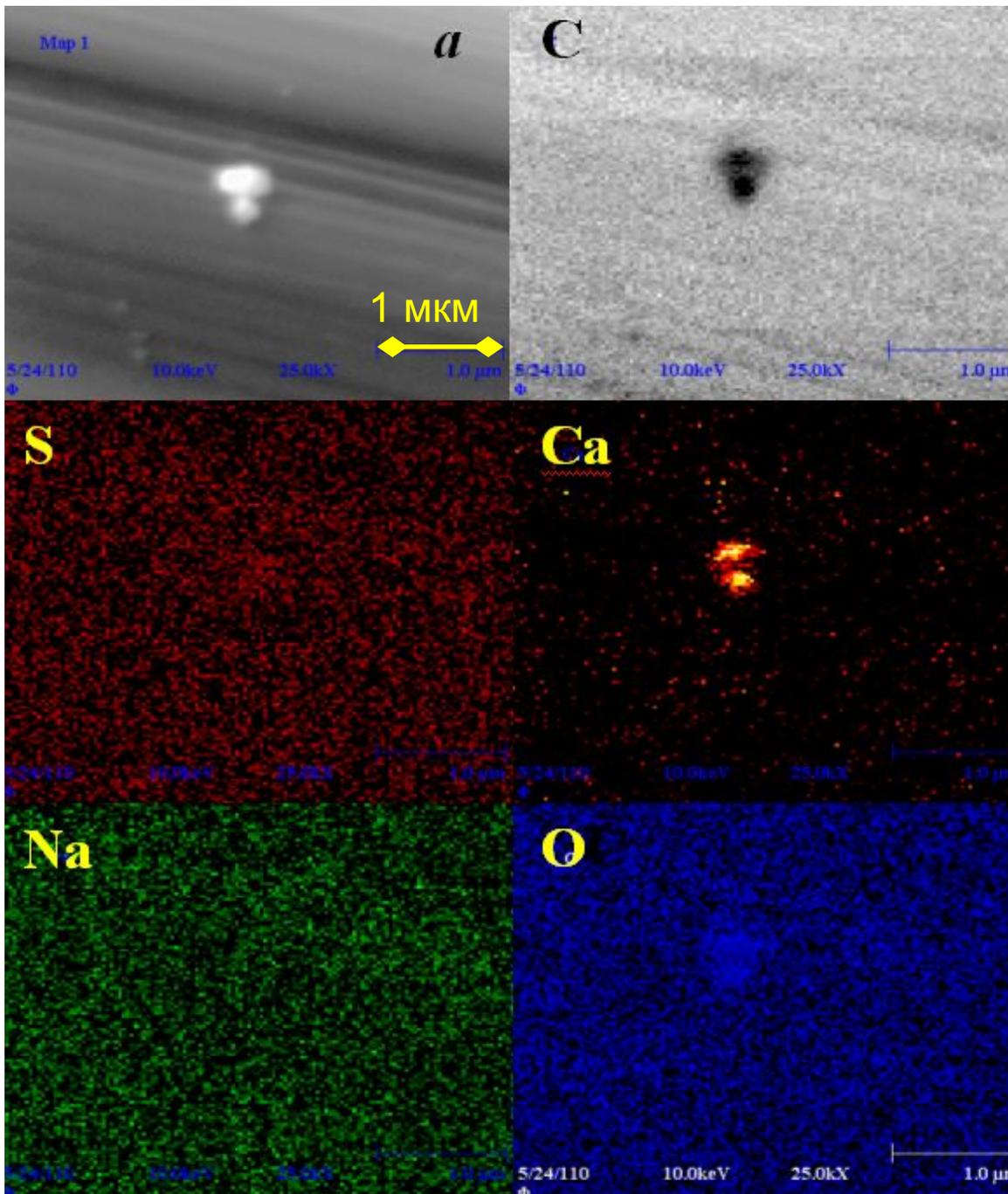


# Электронная оже-микроскопия: изображения участка поверхности образца с микрочастицами Fe во вторичных электронах и карты распределения элементов C, S, Fe, Na, O.



# Электронная оже-микроскопия:

изображения участка поверхности образца с микрочастицами оксида кальция во вторичных электронах и карты распределения элементов C, S, Ca, Na, O.



- Электронная Оже спектроскопия является аналитическим методом дающим комплексную информацию о нескольких поверхностных монослоях твердых материалов
- Детектируются все элементы с атомным номером выше He
- Предел детектирования:  $\sim 1 - 0.1$  атомного %
- Глубина анализа: поверхность - 4-50 Å
- Пространственное разрешение:  $\leq 100$  Å

# ОБЛАСТЬ АНАЛИЗА - ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

- Зависит от аналитического оборудования и условий эксперимента
- В первом приближении зависит от диаметра первичного пучка
- Может зависеть от Оже эффекта из-за упруго-рассеянных электронов

## ОГРАНИЧЕНИЯ

- Требование высокого вакуума (UHV)
- Размер образца / обработка поверхности / подготовка
- Зарядка / диэлектрики
- Повреждения от электронного пучка
- Ограничения количественного анализа

## Заключение

Метод ОЭС постоянно совершенствуется. Примером этого может служить появление сканирующей ОЭС, позволяющей получать карты распределения различных элементов с разрешением в несколько десятков нанометров, в результате чего стало возможно использовать ОЭС в нанoeлектронике. Современные приборы дополнительно снабжены источниками ускоренных ионов, которые могут послойно стравливать образцы. Благодаря этому появилась возможность проводить трехмерный анализ состава объектов. Следует отметить, что в настоящее время удается получать недифференцированные оже-спектры, что существенно упрощает изучение тонкой структуры самих оже-линий, которая связана с наличием химических связей. Таким образом, ОЭС в перспективе может превратиться из метода анализа элементного состава в количественный метод анализа химического состава поверхности, что сделает его еще более универсальным инструментом.

# Оже-электронный спектрометр РНІ-680 (США) с цилиндрическим энергоанализатором



# Характеристики оже-спектрометра РНИ-680

- - пространственное разрешение до 10 нм,
- - глубина анализа 0,5-5 нм,
- - ускоряющее напряжение 0-30 кВ,
- - разрешение по энергии 0.5%,
- - чувствительность 0,3-1,5 ат.% при идентификации всех химических элементов, кроме водорода и гелия.

Технические возможности установки определяются уникальным сочетанием высокодисперсионного цилиндрического анализатора с системой электростатических линз, ограничивающих область анализа, многоканального детектора Оже-электронов, уникального источника электронов.

Ионная пушка с дифференциальной откачкой, встроенная в камеру анализа, позволяет очищать поверхности образцов от адсорбированных на воздухе примесей, а также осуществлять ионное травление образцов на глубину порядка 1 мкм.

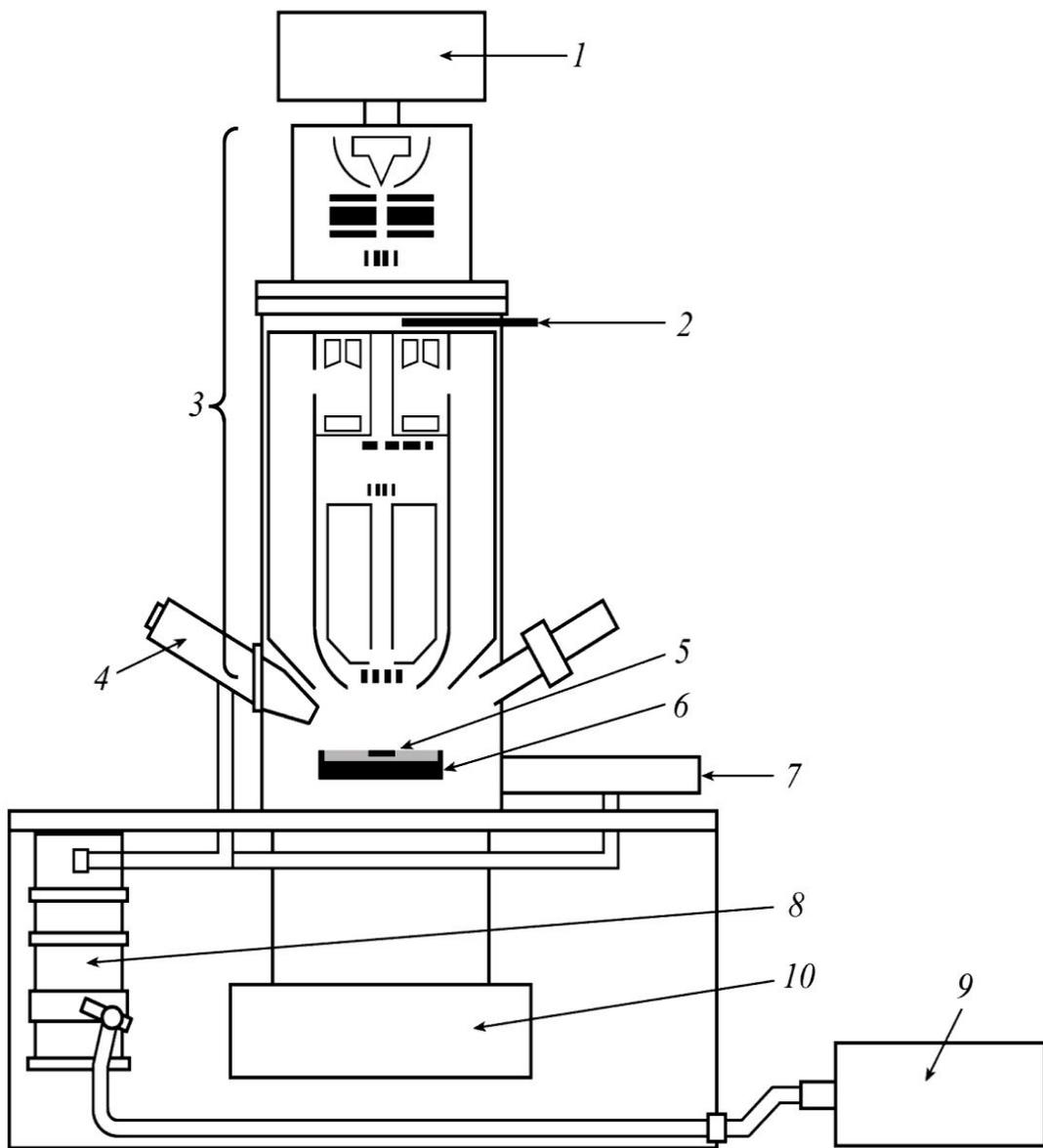
Низкое давление остаточных газов в камере анализа обеспечивается работой ионных насосов с высокой скоростью откачки, а также системой загрузки образца, предусматривающей предварительную его откачку в специальной камере и ввод образца в тестовую камеру без заметного повышения давления.

Наличие устройства для скола образцов позволяет получать атомарно чистые поверхности в сверхвысоком вакууме.

# УСТАНОВКА ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ СПЕКТРОСКОПИИ Scanning Auger Nanoprobe PHI-680 Physical Electronics



# ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ РНІ-680



- 1 - Ионный насос электронной пушки;
- 2 - Изолирующий клапан (механический);
- 3 - Энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало и электронная пушка;
- 4 - Ионная пушка;
- 5 - Образец;
- 6 - Устройство для закрепления образца;
- 7 - Шлюз для установки образца;
- 8 - Турбомолекулярный насос;
- 9 - Электромеханический насос;
- 10 - Ионный насос рабочей камеры.