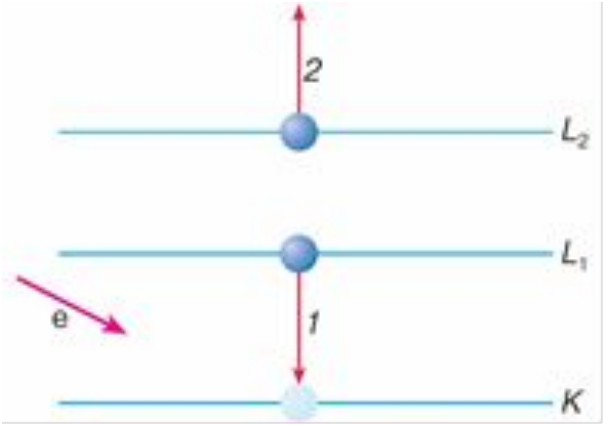
Оже спектроскопия

Горохова Е.О. МН-15

Что такое оже спектроскопия

- Это метод электронной спектроскопии, основанный на анализе распределения по энергии электронов возникших в результате Оже-эффекта.
- Оже-эффект – это явление, в ходе которого происходит заполнение электроном вакансии, образованной на одной из внутренних электронных оболочек атома

Фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (K, L_1, L_2)



Через последовательность уравнений

- Измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу периодической таблицы Менделеева соответствуют обстреливаемые электронным пучком атомы.
- 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
- $E(KL_1L_2) = E(K) – E(L_1) – E(L_2)$,
- где $E(K)$, $E(L_1)$ и $E(L_2)$ – энергии связи электронов на уровнях K, L_1 , L_2.

Более строгий подход

- При более строгом подходе для энергии оже-электронов вводят поправку ΔE, связанную с тем, что после оже-процесса в атоме образуются две дырки.
- Существуют различные способы определения ΔE. Самый простой - способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером. Тогда в общем случае для любого оже-процесса ABC, 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.

Глубина выхода оже-электронов

- Главное преимущество ОЭС - очень малая глубина анализа -> методика пригодной для исследования поверхности
- Глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих взаимодействий

Глубина выхода оже-электронов

- Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие, 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

Глубина выхода оже-электронов

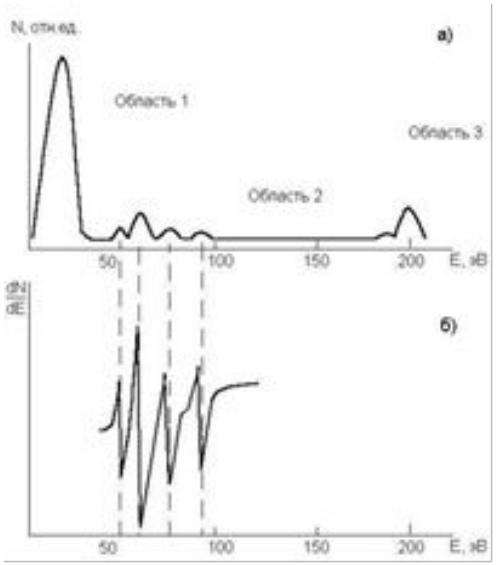
- Оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта
- Длина свободного пробега зависит от скорости движения и от энергии электронов

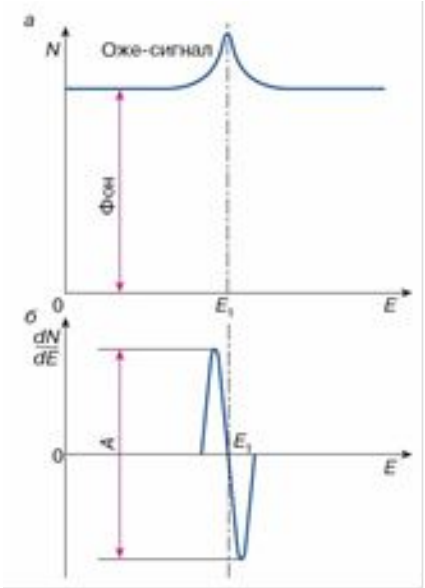
Реализация метода

- ЭОС широко используется для определения элементного состава газов и поверхности твердых тел, для изучения электронного строения и химического состояния атомов в пробе.
- 1. Регистрация оже-электронов
- 2. Получение энергетического спектра

Регистрация оже-электронов

- Типичное распределение вторичных электронов по энергии N(E), наблюдаемое при бомбардировке поверхности мишени первичными электронами с энергией E_0, можно условно разбить на три области





Регистрация оже-электронов

- Область 1 соответствует истинно-вторичным электронам (~90% от числа всех электронов) и характеризуется наличием большого пика с полушириной около 10эВ.
- Область 2 представляют неупруго-рассеянные первичные электроны, которые потеряли часть своей энергии в процессе многократных соударений и поэтому распределены в довольно широкой энергетической полосе.
- Область 3 содержит пик с энергией, равной E_0. Этот пик соответствует упруго-отраженным от мишени электронам, количество которых невелико (~3% от общего числа вторичных электронов).

Регистрация оже-электронов

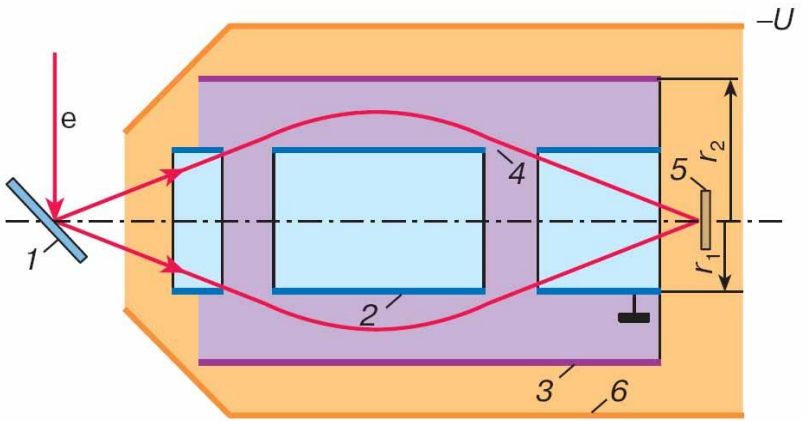
- Вторичные электроны образуются в процессе электронной бомбардировки из электронных оболочек атомов мишени.
- Оже-электроны на кривой N(E)-f(E) расположены на большом фоне вторичных электронов в виде небольших пиков и при фиксированных значениях энергии

Регистрация оже-электронов

- Харрис предложил продифференцировать спектр N(E), то есть превратить его в , в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой A, который легко может быть зарегистрирован

Получение энергетического спектра

- Для обнаружения оже-электронов необходимо уметь выделять электроны, находящиеся в очень узком интервале энергий.Для этого используют энергоанализаторы. В ОС используют анализаторы типа «цилиндрическое зеркало».



Получение энергетического спектра

- Основные элементы: два металлических коаксиальных цилиндра 2 и 3 с радиусами r_1 и r_2
- Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на внешний подается отрицательный потенциал. Между цилиндрами образуется анализирующее поле.
- Вторичные электроны 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 4 во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор 5.

Получение энергетического спектра

- Изменение потенциала U -> на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии
- Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов.
- легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях. Для защиты от них используется специальный магнитный экран 6.

Количественная оже-спектроскопия

- Основная задача - определение концентраций атомов, входящих в состав многокомпонентных образцов
- Идея одного из методов вычисления концентрации заключается в следующем. Атомная концентрация какого-либо сорта атомов N_i в многокомпонентном образце, содержащем n сортов атомов, может быть выражена следующим образом: $N_i = \frac{a \cdot I_i}{S_i}$

Количественная оже-спектроскопия

- a – некоторая константа, I_i – соответствующий ток оже-электронов, а S_i – фактор элементной чувствительности
- для полной концентрации N всех атомов, входящих в состав образца, можно записать:

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

- относительная атомная концентрация C_x:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{C_x} \Big/ \sum_{i=1}^{n} \frac{I_i}{S_i}$$

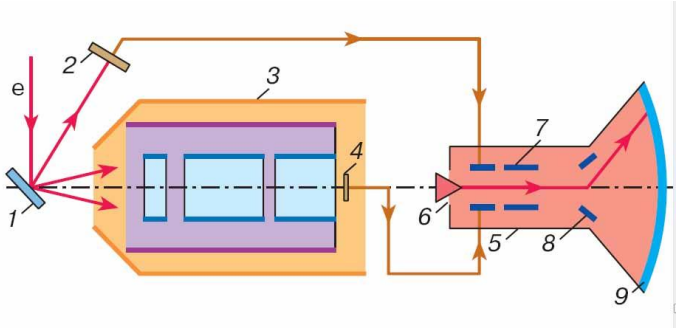
Растровая ОЭС

- Выпускаются сейчас сканирующие оже-спектрометры, в которых два прибора объединены вместе
- Основа – сканирующий (растровый) электронный микроскоп микроскоп (РЭМ) (электронный пучок малого диаметра, передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности
- в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка

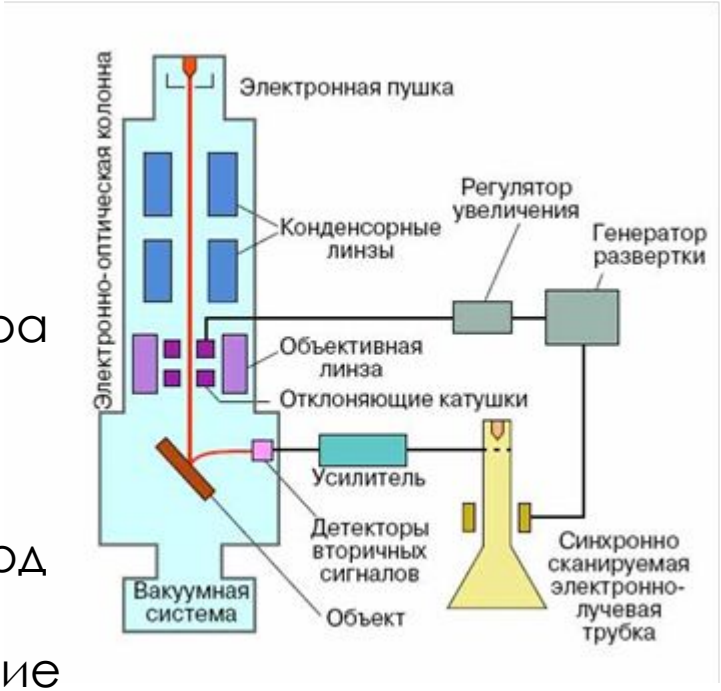
Растровая ОЭС

- Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки, в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок
- Получается картина, отражающая эмиссионные свойства объекта

Растровая ОЭС



1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов, 3 – энергоанализатор электронов, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения растра, 9 – экран электронно-лучевой трубки.



блок-схема

Спектрометры типа ЭСО-3УМ и ЭСО-5УМ

Общие технические характеристики спектрометров:

- - возможность регистрации всех элементов с атомными номерами, большими, чем у гелия;
- - высокая чувствительность для лёгких элементов (Z<11) ;
- - возможность получения изображения во вторичных и поглощённых электронах;
- - возможность измерения профиля распределения элементов и его анализ;
- - энергетическое разрешение 0,3%;
- - рабочий вакуум 2*10-7-3*10-8 Па;
- - рабочий газ для ионных пушек - аргон;
- - максимальный размер растра во вторичных электронах 3 х 3 мм.

Применение ЭОС

- изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твердых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе
- контроль за чистотой поверхности в различных технологических процессах
- в микроэлектронике, в том числе для выявления причин отказа различных элементов микросхем