

# ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.Н. Тронин

презентация к лекциям по курсу «Физические методы  
исследования поверхности и наноструктур»



Pierre Auger (1899-1993)



- 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.

# Лекция 1

## Рентгеновские и спектроскопические обозначения электронных уровней

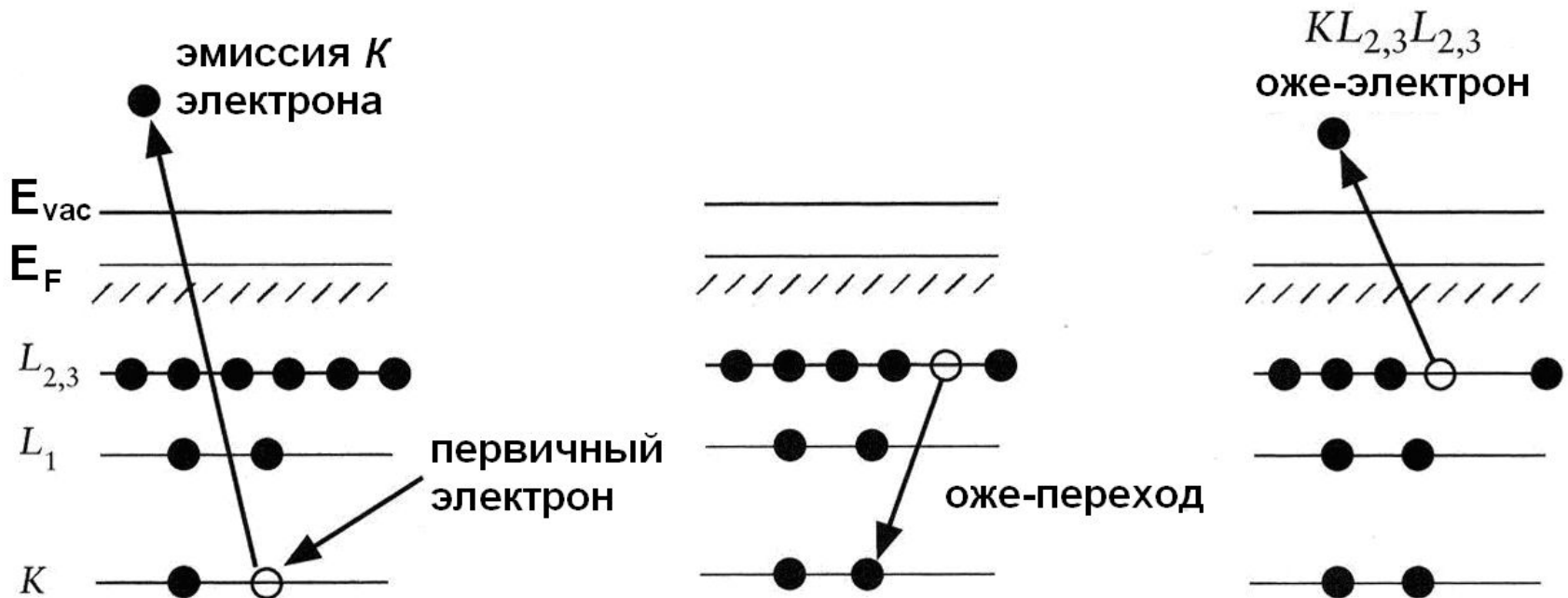
Число электронов в оболочке	Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Спектроскопическое обозначение уровня (РФЭС)	Рентгеновское обозначение уровня (ОЭС)
	$n$	$l$	$j$			
2	1	0	1/2	1	$1s_{1/2}$	$K$
6	2	0	1/2	1	$2s_{1/2}$	$L_1$
		1	1/2	2	$2p_{1/2}$	$L_2$
			3/2	3	$2p_{3/2}$	$L_3$
		10	3	0	1/2	1
1	1/2			2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



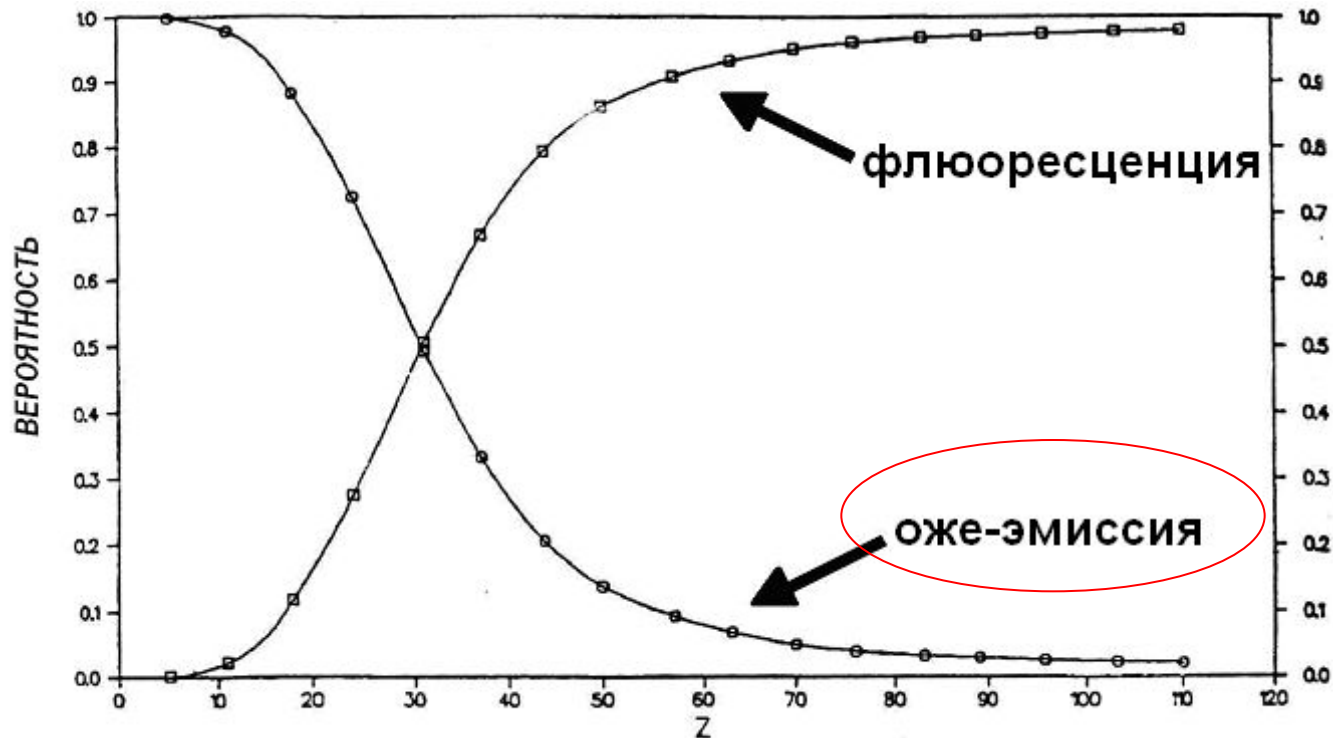
# Лекция 1    Физический принцип ОЭС. Оже-эффект.

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

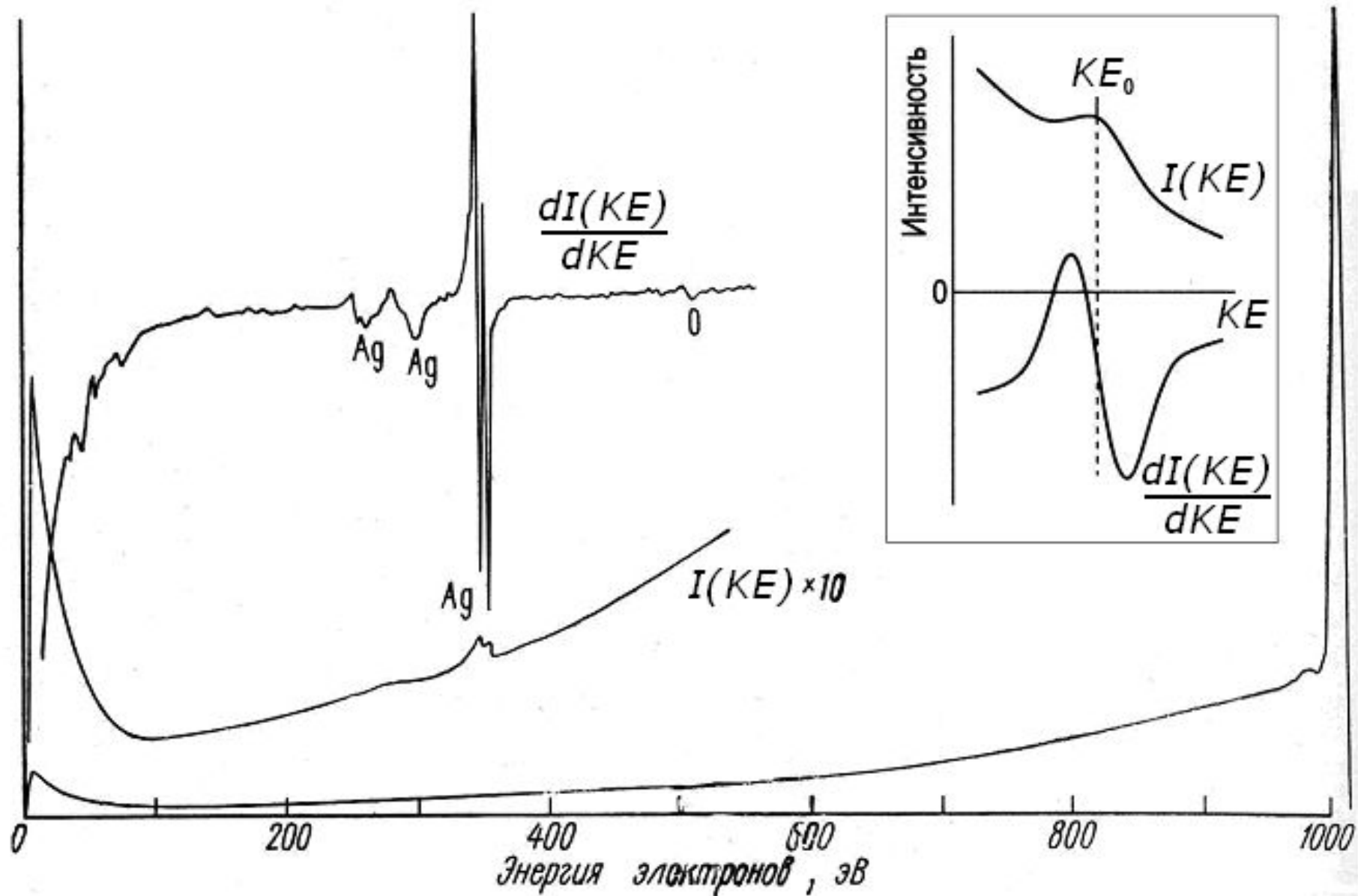


## Преимущества использования электронного пучка:

- простота получения электронного пучка нужной энергии кэВ и интенсивностью ;
- возможность фокусировки электронного пучка (до единиц микрон) и сканирования им поверхности образца, позволяющая получать информацию о локальном элементном составе образца (оже-электронная микроскопия).



# Лекция 1 Общий вид электронного спектра в ОЭС



## Представление спектров в дифференциальном виде позволяет:

- увеличить интенсивность слабых пиков, так как производная не зависит от интенсивности самого пика ;
- подавить фон неупругорассеянных электронов, который слабо зависит от энергии в окрестности анализируемого оже-электронного пика;  $dI_{\text{фон}} / dKE \sim 0$
- облегчить определение положения широких оже-электронных линий.



## Лекция 2 Расчет кинетической энергии оже-электрона

1. «Нулевое» приближение  $KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi$

2. Приближение эквивалентных остовов

$$KE_{jkl}^Z = BE_j^Z - BE_k^{Z+1} - BE_l^{Z+1} - \varphi$$

3. Учет взаимодействия двух дырок в конечном состоянии

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k(j^+) - BE_l(k^+) - F(k,l) - \varphi$$

или

$$KE_{jkl} = \varepsilon_j - R_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l + R_{k,l}^T - F(k,l) - \varphi$$

$$\Delta R^T = R_{k,l}^T - R_k - R_l$$

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l + \Delta R^T - F(k,l) - \varphi$$

Элемент	$KE (L_3VV)$ , эВ	$\Delta R^T$ , эВ	$F$ , эВ	$\Delta R^T - F$ , эВ	Вклад $\Delta R^T - F$ в $KE$ , %
Ni	846	28.1	26.6	1.5	0.2
Cu	919	21.6	26.3	-4.7	0.5
Zn	992	21.9	29.4	-7.5	0.8



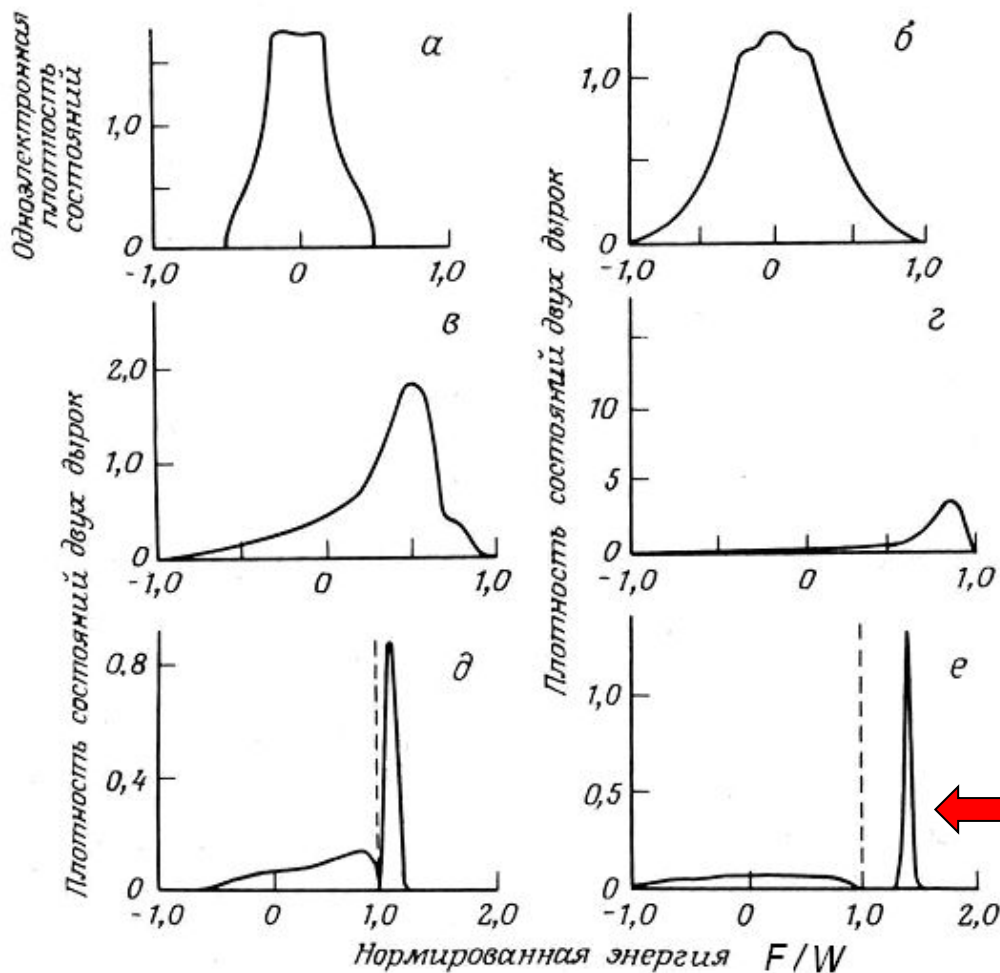


# Лекция 2 Форма оже-электронных спектров

1. CCV оже-переходы  $I(E) \sim P_{CCV} \sim \rho(E)$

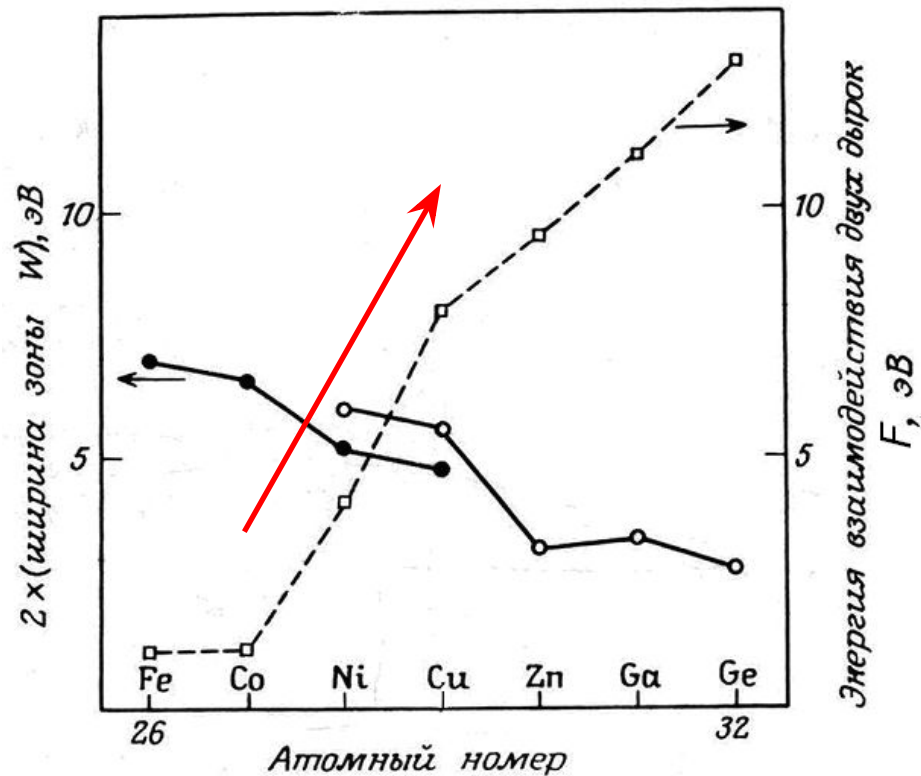
2. CVV оже-переходы  $I(E) \sim P_{CVV} \sim \int \rho(E - E')\rho(E')dE'$

Учет взаимодействия дырок в конечном состоянии (d-металлы)



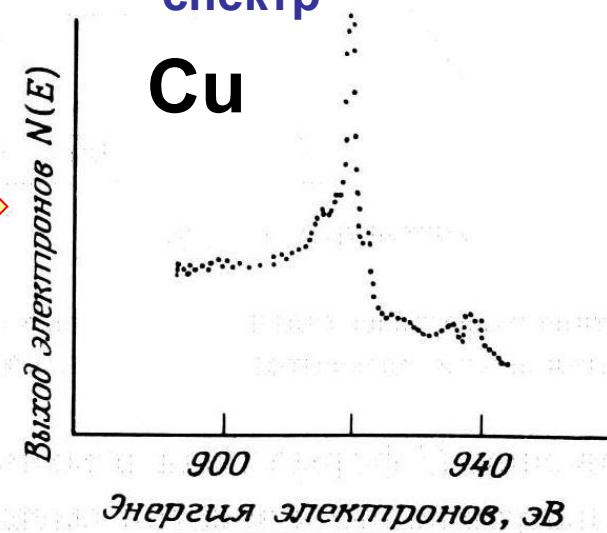
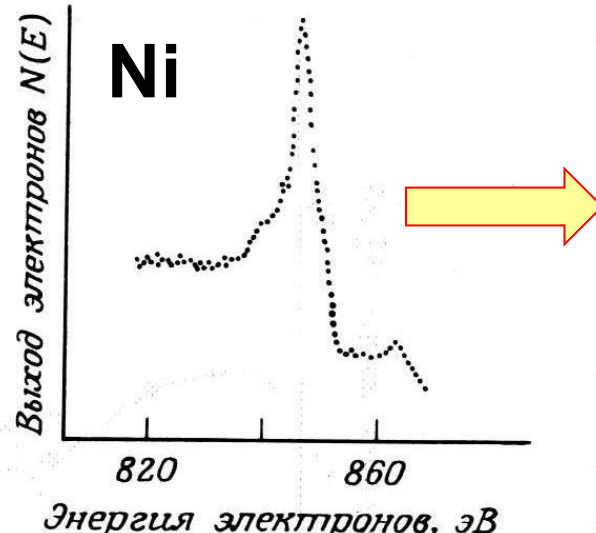
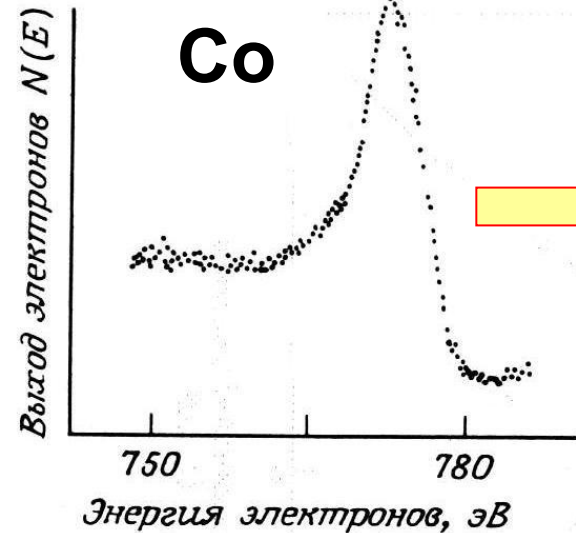
Увеличение энергии взаимодействия двух дырок  $F$  по отношению к ширине валентной зоны  $W$

Локализованное экситоноподобное двухдырочное состояние



Широкий спектр

Узкий «атомоподобный» спектр



# Лекция 2 Интенсивность оже-электронных линий

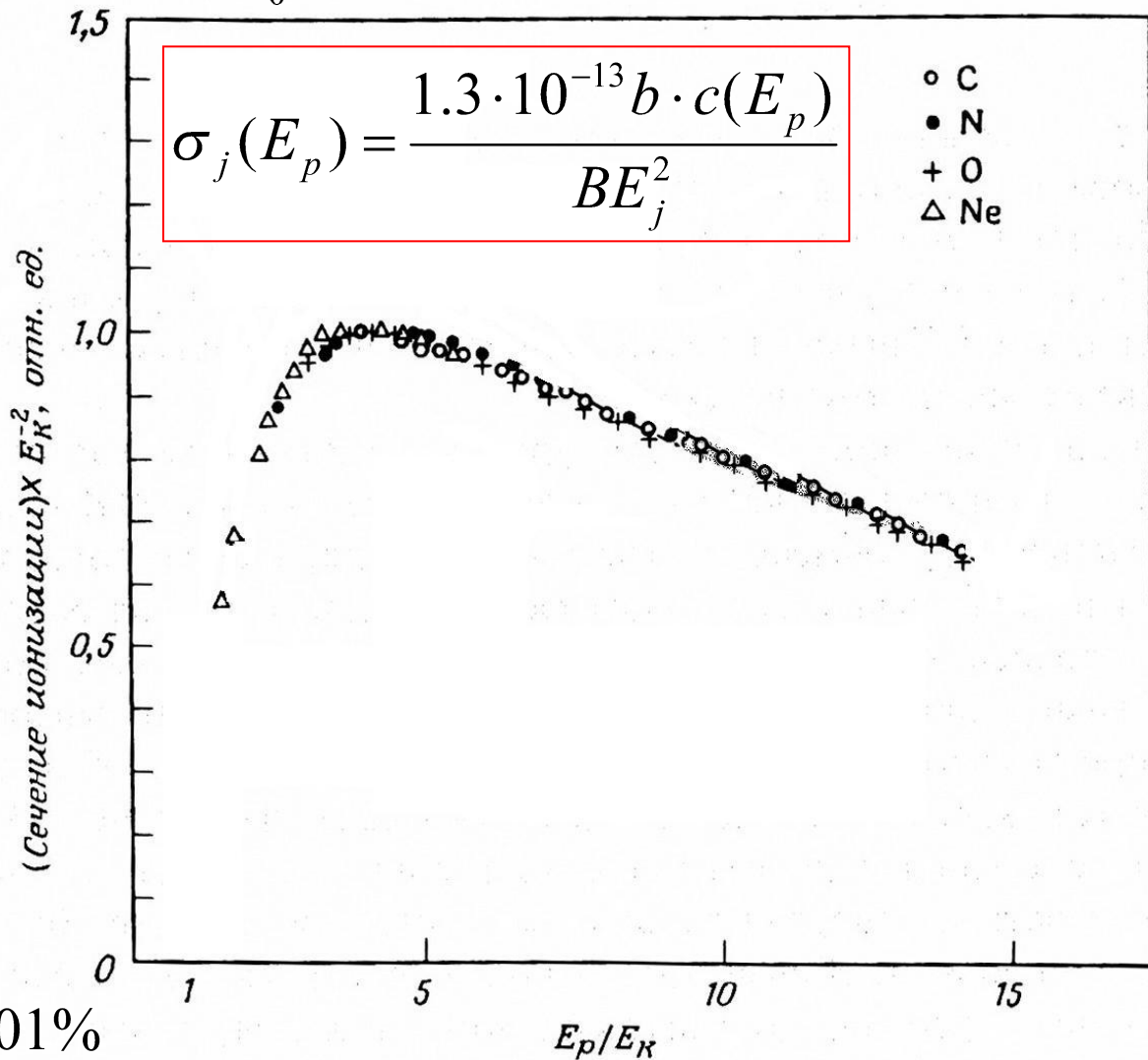
$$I(E) = I_p \tilde{\sigma}_j(E_p) T(E) D(E) \int_0^h n(x) e^{-x/\lambda(E)} \cos \theta dx$$

Сечение ионизации электронным ударом

$$\sigma = \frac{1.3 \cdot 10^{-13} \cdot 0.3 \cdot 0.5}{500^2} \sim \sim 10^{-19} \text{ см}^2$$

$$I \sim I_p \sigma n \sim 10^{-9} \text{ А}$$

$$I/I_p \sim 10^{-9} \text{ А} / 10^{-5} \text{ А} = 0.01\%$$



## Лекция 2    **Интенсивность оже-электронных линий**

$$\tilde{\sigma}_j(E_p) = \sigma_j(E_p) + \int_{BE_j}^{E_p} f(E)\sigma_j(E)dE = \sigma_j(E_p) \cdot [1 + r(E_p, BE_j)]$$

**Увеличение сечения ионизации за счет вторичных и обратно рассеянных электронов.**



$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot F(\sigma_A, \sigma_B, E_p)$$

## Сравнение РФЭС и ОЭС

Характеристика	РФЭС	ОЭС
Относительная чувствительность	$\leq 1$ ML, не чувствует H и He	$\leq 1$ ML, не чувствует H, He и атомарный Li
Глубина анализируемого слоя	3-10 нм	3-10 нм
Пространственное разрешение	Стандартный РФЭС $\sim 1$ мм; «наноЭСХА»: $\sim 100$ нм	$< 12$ нм
Количественный анализ тонкой структуры спектров	+	+/-
Качественный анализ	+	+

# Оже-электронный спектрометр РНИ-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.



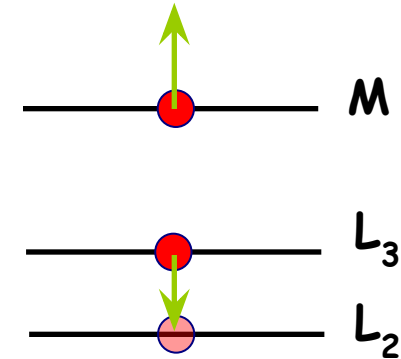
# Лекция 4    **Применение ОЭС для исследования нанобъектов**

## Методика исследования перехода металл-неметалл в нанокластерах Си на основе оже-процесса Костера-Кронига (КК)

Кинетическая энергия оже-электрона:

$$KE \approx BE(L_2) - BE(L_3) - BE(M^*)$$

BE - энергия связи электрона (относительно уровня Ферми),  
IP - потенциал ионизации (относительно уровня вакуума)



Переход Костера-Кронига происходит если:

$$KE_{КК} > 0 \Rightarrow BE(L_2) - BE(L_3) > BE(M^*)$$

Для меди:

Металл:

$$BE(L_2) - BE(L_3) = \Delta BE(2p) = 19.8 \text{ эВ}$$

$$BE(M^*) = E(3d) = 10.2 \text{ эВ} \quad \Delta BE(2p) > E(3d) \rightarrow \text{переход КК есть}$$

Атом:

IP играет роль BE

$$IP(3d) \approx 20 \text{ эВ}$$

$\Delta E < IP \rightarrow$  **перехода КК нет**

**$\Rightarrow$  Для нанокластеров Си процесс Костера-Кронига можно использовать для наблюдения перехода металл-неметалл!**



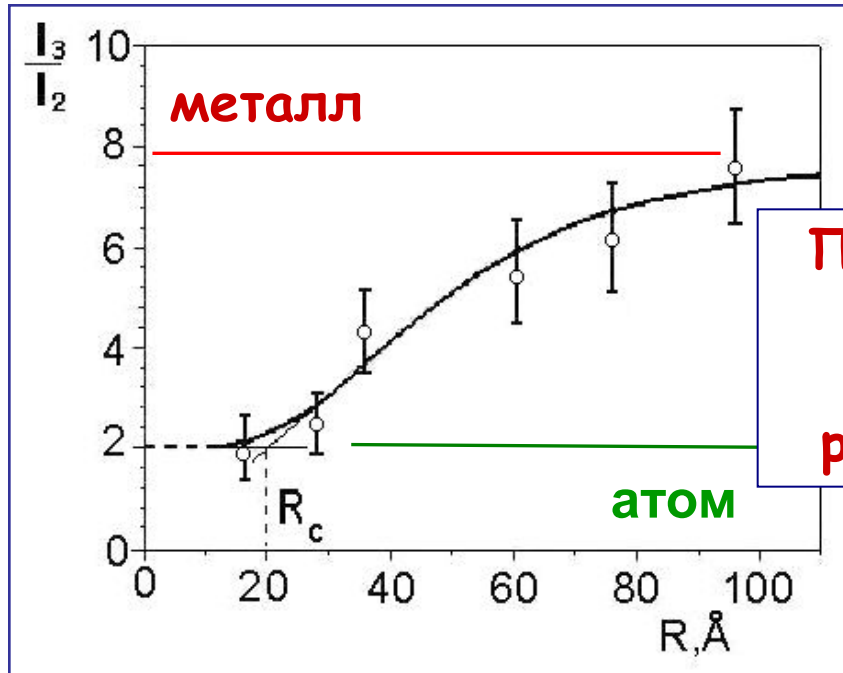


**Нанокластеры Си на поверхности графита**

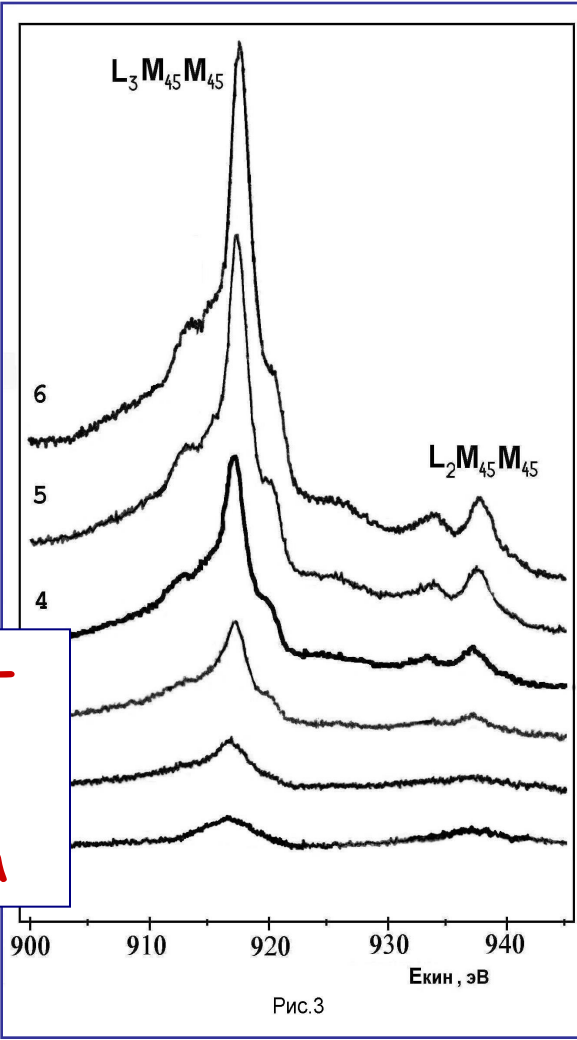
**Си металл (есть КК):**       $I_3/I_2 \approx 8$

**Си кластер:**       $8 > I_3/I_2 > 2$

**Си атом (нет КК):**       $I_3/I_2 \approx 2$



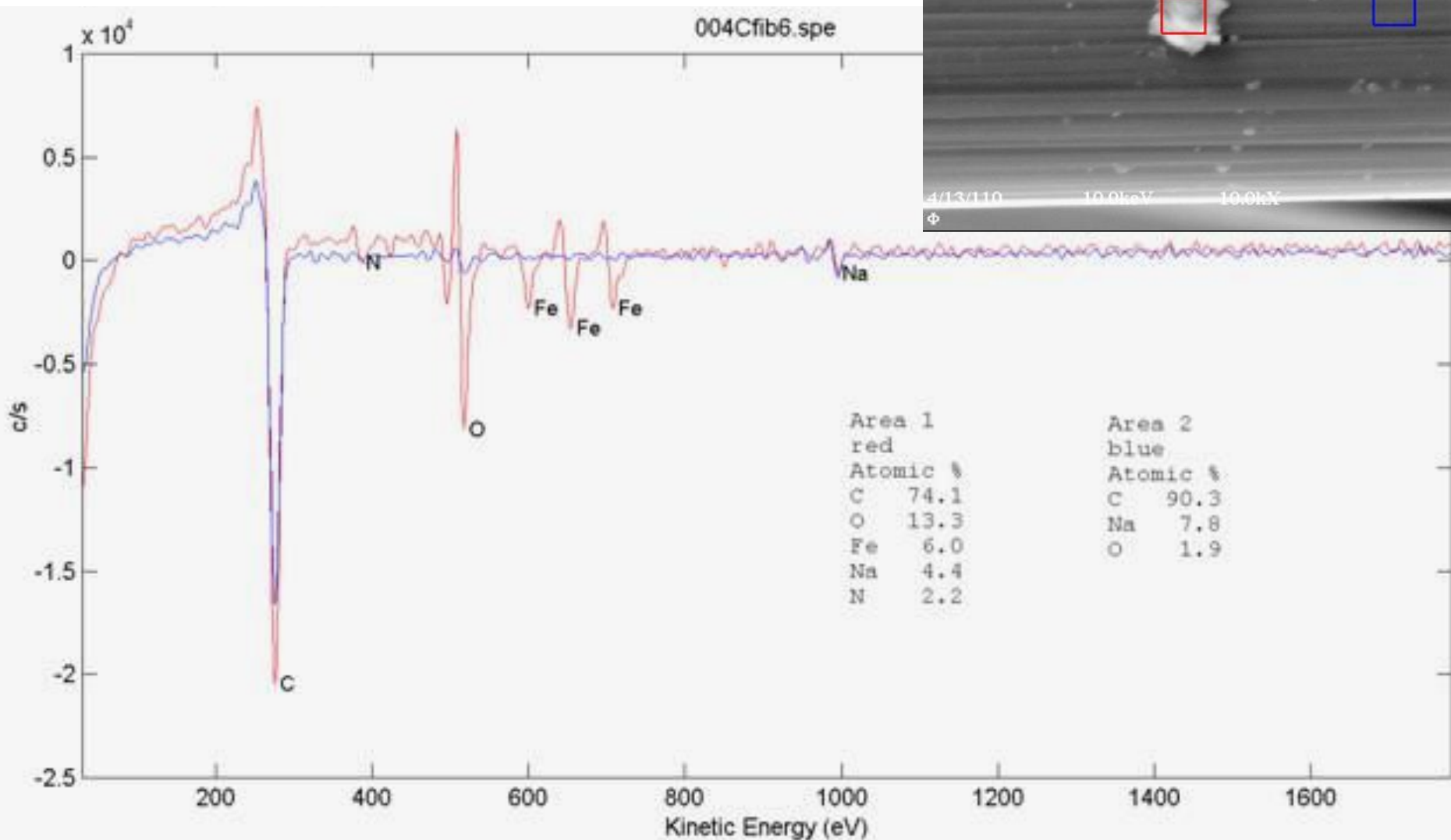
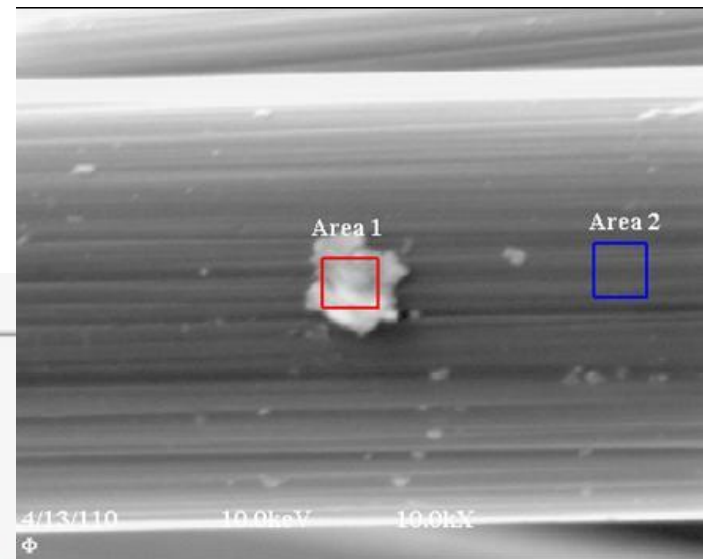
**Переход металл-  
неметалл в  
кластерах Си  
размером ~ 2 нм**



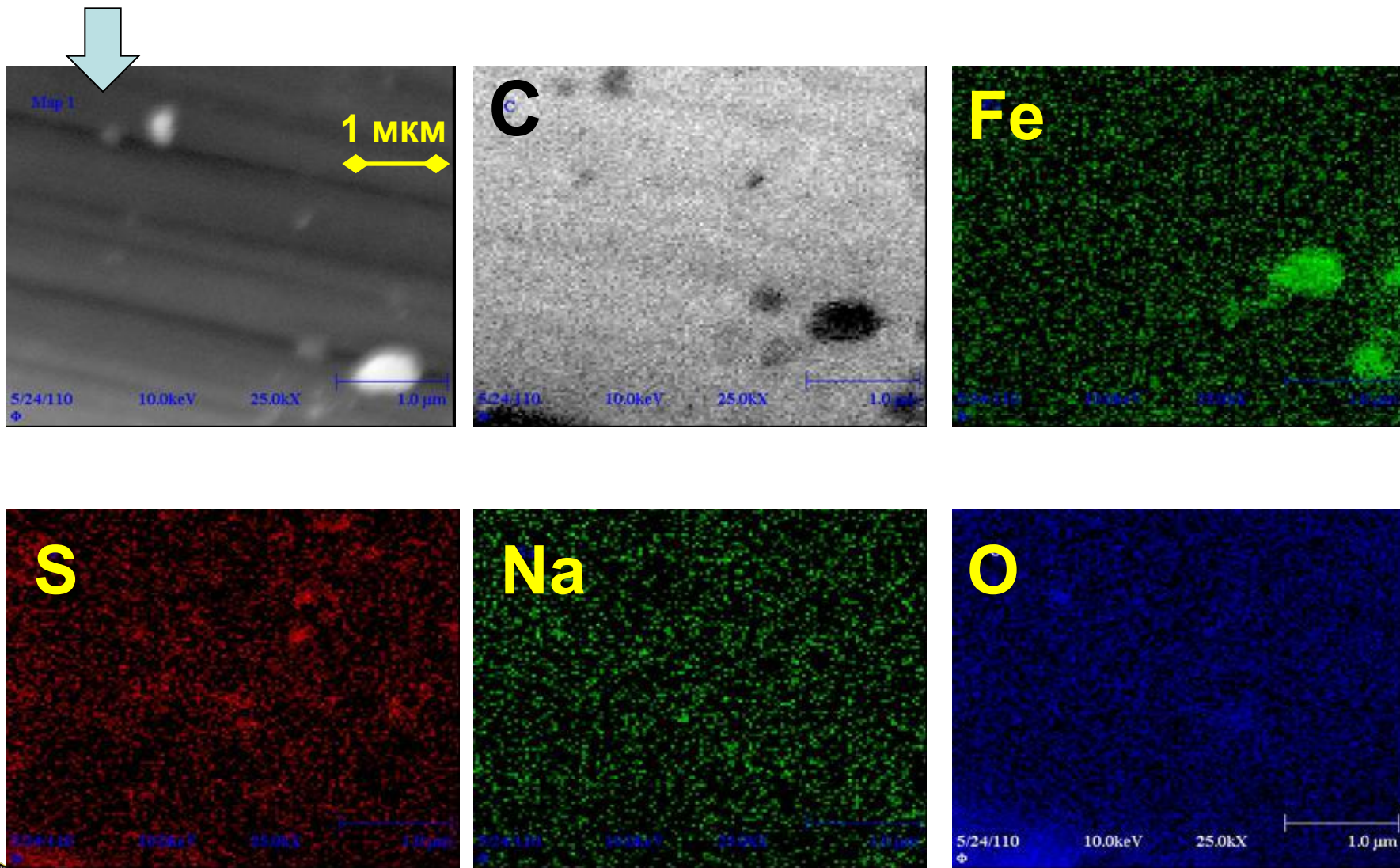
Оже-спектры  $L_3$  ММ и  $L_2$  ММ кластеров Си размером 2 → 10 нм

Отношение интенсивности линий  $L_3$  ММ и  $L_2$  ММ в зависимости от размера кластеров R

**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 С, S, Ca, Na, O.

