

1.6. Анализ химического состава поверхности образца методом Оже-электронной спектроскопии

Метод Оже-электронной спектроскопии позволяет исследовать состав поверхности твердого тела и приповерхностных слоев толщиной 0,5 – 3 нм со средней чувствительностью к содержанию элементов около 0,1 % (ат). Метод основан на регистрации Оже-электронов, испускаемых атомами при бомбардировке их электронами высокой энергии.

Если электрон первичного пучка выбивает электрон с какого-либо уровня в атоме, например из K -оболочки, то образовавшаяся вакансия очень быстро (за время – $10^{-14} \dots 10^{-16}$ с) заполняется электроном с другого уровня, например L_1 в L -оболочке. Энергия, высвобождаемая при таком переходе, может либо испускаться в виде характеристического рентгеновского излучения, либо передаваться «третьему» электрону на одной из оболочек атома, например, на уровне L_2 в той же L -оболочке, который вылетает в вакуум и который и называют Оже-электроном. Схема такого «безызлучательного» процесса приведена на рис. 1.49.

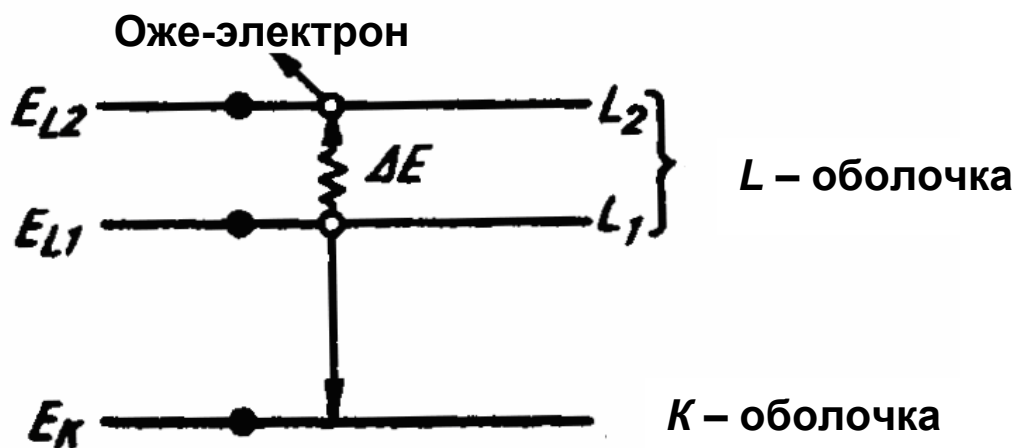


Рис. 1.49. Схема Оже-процесса в атоме (образование KLL -Оже-электронов)

Энергия Оже-электрона в этом случае определяется из соотношения $E_{\text{Оже}} = (E_K - E_{L1} - E_{L2})$, а рассмотренный процесс называется Оже-переходом KL_1L_2 . В атоме возможен одновременно ряд таких переходов, например, KL_1L_2 , $L_1M_{II}M_{IV}$ и т.д. с разными вероятностями каждого перехода. Таким образом,

энергии Оже-переходов, определяющиеся набором энергетических уровней в атоме, являются характеристикой материала и не зависят от энергии первичного пучка.

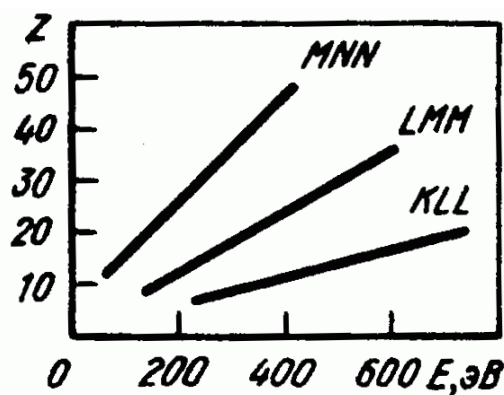


Рис. 1.50. Наиболее интенсивные Оже-пики для различных элементов в зависимости от атомного номера Z

Наиболее интенсивные пики (рис. 1.50) для элементов с атомным номером $3 < Z < 14$ соответствуют KLL переходам, для $14 < Z < 41$ LMM переходам, для $Z > 41$ – MNN переходам. Таким образом, по энергиям Оже-электронов можно однозначно установить, атомам какого элемента они соответствуют, т. е. провести качественный анализ.

Возможность анализа поверхности или тонких приповерхностных слоев толщиной от монослоя до 2 – 3 нм обусловлена малой средней длиной свободного пробега Оже-электронов, т. е. малой глубиной их выхода. Глубина выхода Оже-электронов немонотонно зависит от их энергии и обычно ее определяют экспериментально. На основе данных различных экспериментов была построена кривая зависимости глубины выхода Оже-электронов от их энергии E (рис. 1.51).

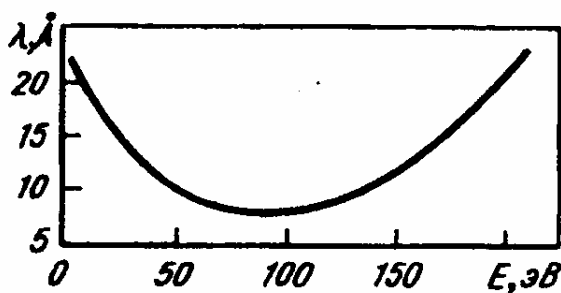


Рис. 1.51. Зависимость глубины выхода Оже-электронов λ от их энергии E

Для проведения точного количественного анализа необходимо знать сечение ионизации, глубину выхода Оже-электронов в исследуемом материале и коэффициент обратного рассеяния, зависящие от состава образца. Часто состав образца неизвестен до анализа, а теоретический расчет этих параметров затруднен, поэтому на практике используют упрощенные методы количественного анализа – так называемые метод эталонов и метод коэффициентов относительной чувствительности.

В методе эталонов Оже-спектры от образца неизвестного состава сравниваются со спектрами эталона, содержание анализируемого элемента в котором известно. При этом предполагается, что глубина выхода Оже-электронов, сечение ионизации и коэффициент обратного рассеяния первичных электронов одинаковы в образце и в эталоне, что справедливо для эталонов, состав которых близок к составу образца. Различие этих параметров в образце и в эталоне приведет к росту ошибки определения концентрации.

Вторым распространенным методом является **метод коэффициентов относительной чувствительности**. Для каждого элемента определяют коэффициент относительной чувствительности записью в одинаковых экспериментальных условиях спектров эталонных образцов из чистых элементов и серебра. Чувствительность к серебру принимается равной единице. Погрешность метода около 30 %.

Устройство Оже-спектрометра. Оже-спектрометр состоит из вакуумной системы, электронной пушки для облучения образца и спектрометра для анализа распределения эмитированных образцом электронов по энергиям. В Оже-спектрометре необходим высокий вакуум 10^{-6} – 10^{-9} Тор из-за высокой чувствительности метода к загрязнению поверхности. Как правило, Оже-спектрометр совмещают со сканирующим электронным микроскопом, поскольку перед проведением анализа настройка на определенный участок образца проводится в режиме изображения.

Электронная пушка создает сфокусированный пучок электронов, который можно направлять на любой интересующий исследователя участок поверхности для анализа состава, либо сканировать электронным пучком по поверхности и получать изображение поверхности в Оже-электронах аналогично изображению поверхности в сканирующем микроскопе.

Спектрометр электронов действует по принципу конденсатора, между обкладками которого пролетает анализируемый электрон, а напряженность электрического поля внутри конденсатора плавно изменяется, фокусируя на регистрирующем устройстве электроны с определенной энергией. Таким образом, можно изучать распределение электронов по энергиям.

Возможен режим, при котором анализируются состав в пределах двух слоев атомов на поверхности. Современные Оже-спектрометры позволяют определить присутствие в приповерхностном слое практически всех элементов периодической системы с чувствительностью 0,1 ат % по площади 0,05 – 0,1 мкм².

Подготовка образцов. Образцы для исследования в Оже-спектрометре могут быть любой формы. Требования к размерам образцов определяются конструкцией держателя образцов и индивидуальны для каждого прибора. Наиболее удобны пластины, толщиной до 2 – 3 мм. Заливка образцов в пластмассы недопустима из-за разложения пластмасс под первичным электронным пучком и потери вакуума.

Исследования в Оже-спектрометре часто проводят с целью определения химического состава областей, примыкающих к границе зерна. В этом случае проводят разрушение образцов непосредственно в высоковакуумной камере спектрометра и проводят анализ свежего излома. Исходная форма образцов определяется конструкцией устройства для излома, например, это небольшие цилиндрические образцы длиной 30 мм и диаметром 4 – 5 мм с надрезом, чтобы облегчить разрушение.

Образец должен быть проводящим (металлы и их сплавы) либо слабопроводящим (полупроводники) для того, чтобы при воздействии

первичного пучка на поверхности не накапливался электрический заряд, который искажает Оже-спектр. Изучение диэлектриков нужно проводить при

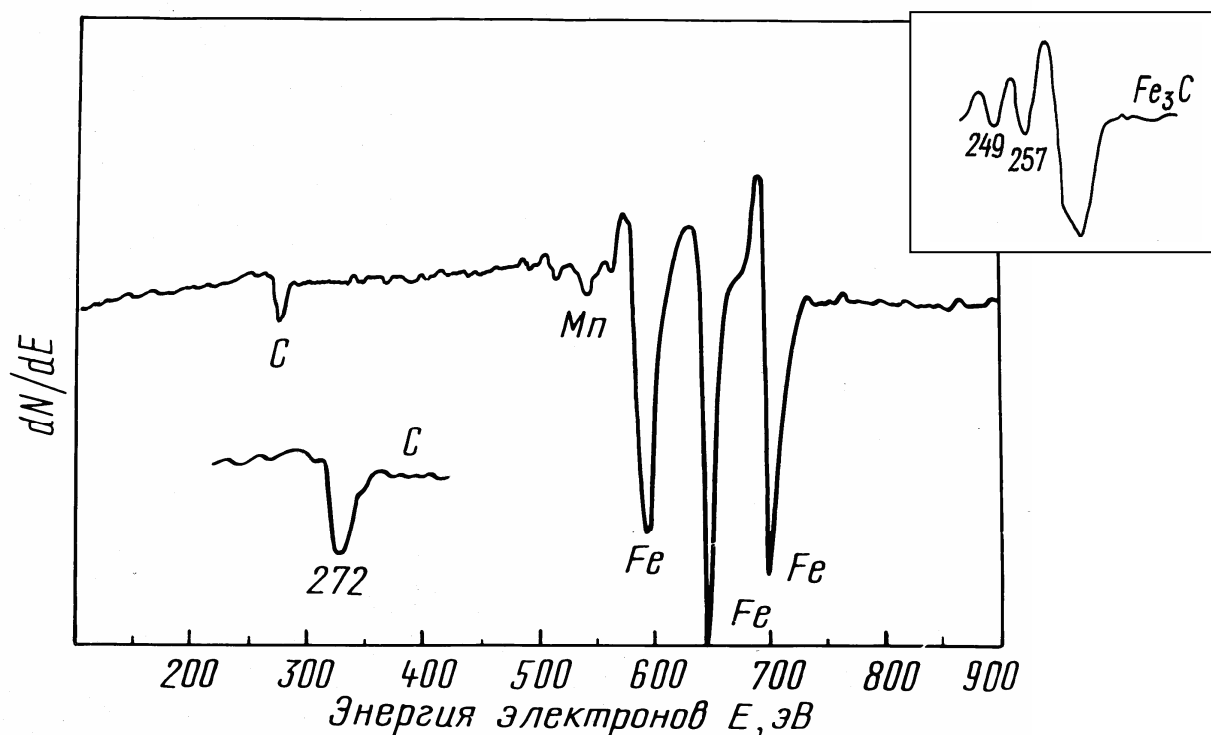


Рис. 1.52. Оже-спектр, полученный от поверхности образца стали Гадфильда 110Г13 после закалки его от 1100°C, твердый раствор Fe-Mn-C.

Вставка: форма Оже-пика для углерода, входящего в карбид типа Fe_3C

очень малых токах первичного пучка, образцы должны быть минимального размера для облегчения стекания заряда.

Поверхность твердого тела на воздухе за доли секунды покрывается слоем адсорбированных газов. Поэтому в приборе обычно имеется система предварительной очистки поверхности ионным пучком.

При обработке экспериментального спектра пользуются справочниками эталонных спектров химических элементов. Как правило, Оже-спектр несет информацию только о химсоставе образца, но в ряде случаев по тонкой структуре Оже-пигов можно судить о том, входит ли данный химический элемент в состав того или иного соединения. Например, форма пика углерода на рис. 1.52 свидетельствует о том, что он находится в твердом растворе. Для углерода, входящего в состав карбида, форма пика иная (см. вставку на рис. 1.52).