

ESCA+AES

Electron Spectroscopy for Chemical
Analysis +
Auger Electron Spectroscopy

Badanie składu chemicznego
powierzchni z wykorzystaniem
elektronów

ESCA – zasada metody

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

Elektron jest wybity z materiału za pomocą kwantu o znanej energii $E = h \nu$.

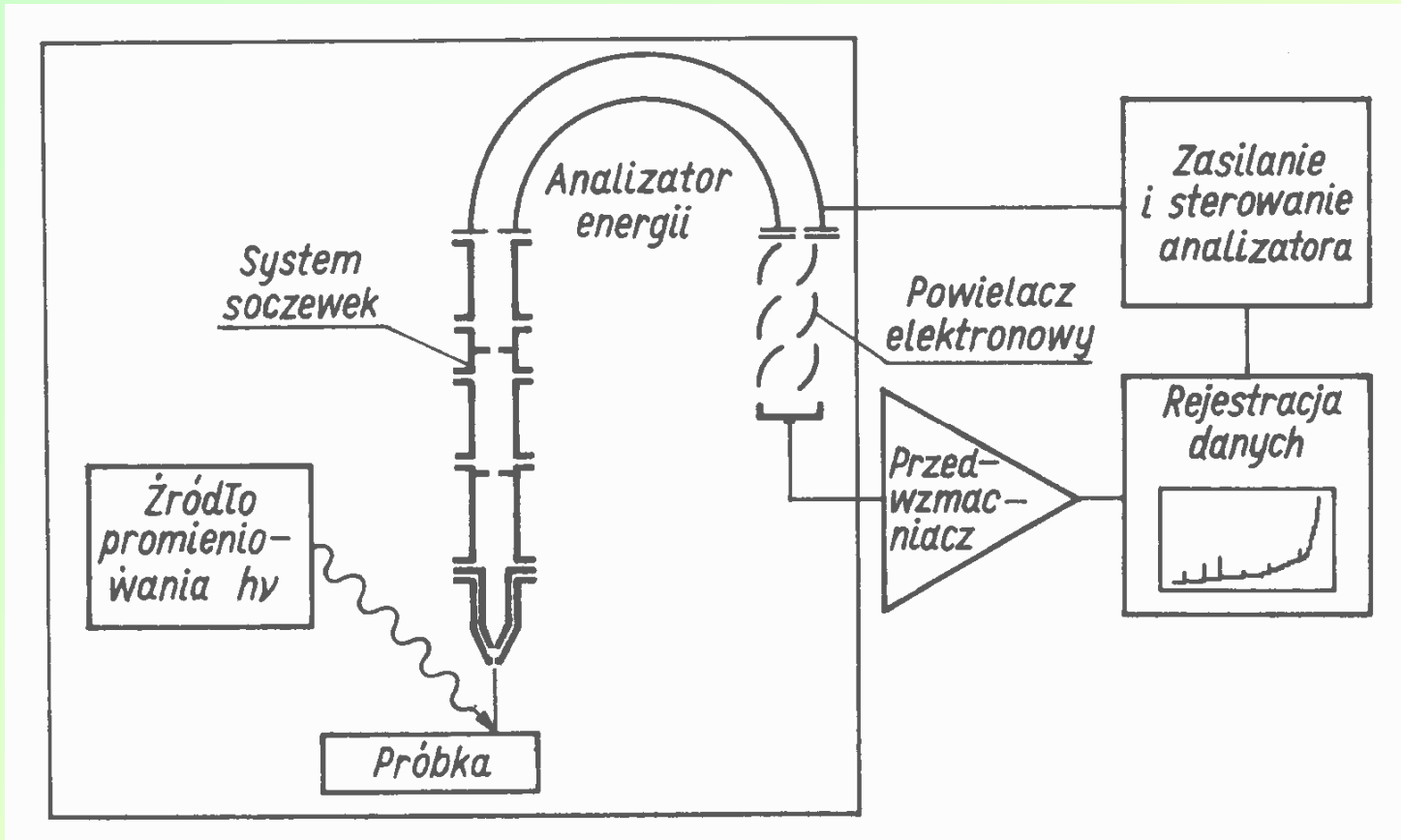
Mierzona jest energia kinetyczna elektronu E_k

Wyliczana jest energia wiązania elektronu E_b

$$E_b = E - E_k$$

E_b zależy od Z i numeru n powłoki -> **identyfikacja atomu**

ESCA – układ pomiarowy



Schemat blokowy spektrometru fotoelektronów

ESCA – właściwości metody

- 1) Badania do tylko zewnętrznej warstwy:
dla organicznych (30-100) nm, dla nieorganicznych :
(10-30) nm
- 2) Źródło promieni – promienie nadfioletowe (**Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**) oraz lampa rentgenowska (Al. $K\alpha$) (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**)
- 3) Układ próżniowy z pompa turbomolekularną (10^{-7} Pa)
- 4) Analizatory energii elektronów – cylindryczny lub hemisferyczne



ESCA – Nobel 1924

Karl Manne Georg Siegbahn
Sweden

b. 1886, d. 1978

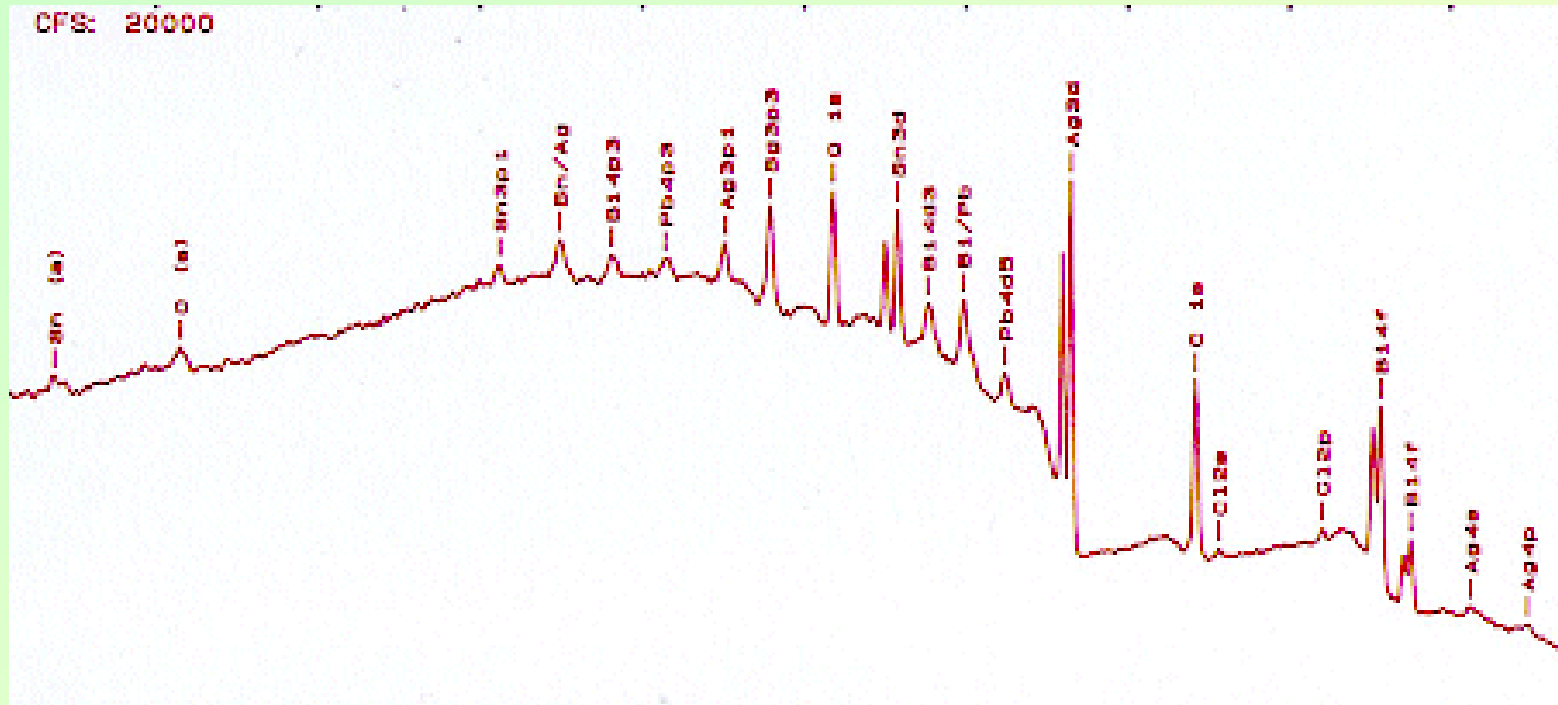
**for his discoveries and research in
the field of X-ray spectroscopy**

<http://nobelprize.org/physics/laureates/1924/>

From 1912 to 1937 his research work was mainly devoted to X-ray spectroscopy. He developed new methods, and designed instruments for this purpose. His improvements and new constructions of air pumps and X-ray tubes enabled a considerable increase of the radiation intensity, and the numerous spectrographs and crystal or linear gratings which he constructed, have resulted in a highly increased accuracy of his measurements. In this way, a large number of new series within the characteristic X-radiations of elements could be discovered. The new precision technique thus developed by Siegbahn led to a practically complete knowledge of the energy and radiation conditions in the electron shells of the atoms, while at the same time a solid empirical foundation was created for the quantum-theoretical interpretation of attendant phenomena

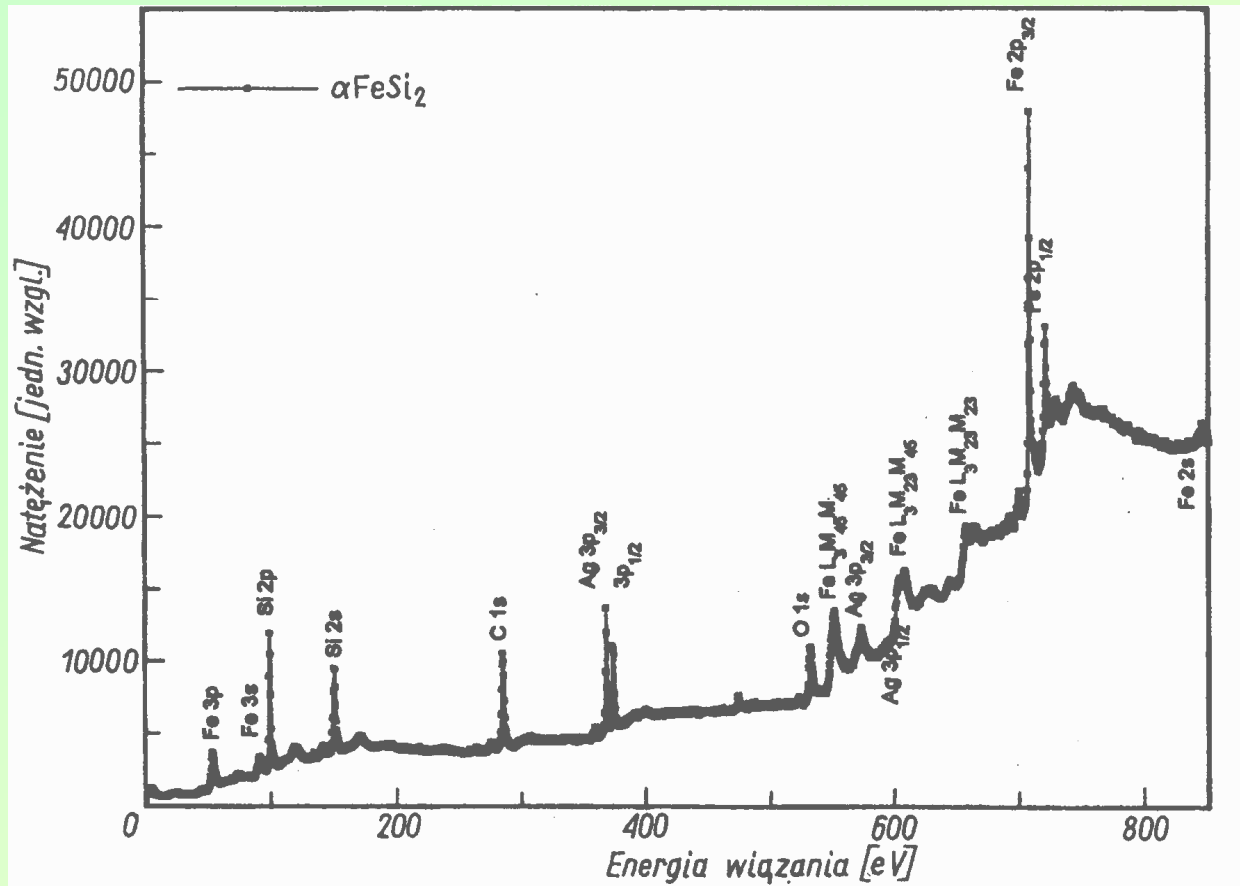
ESCA- spectra

An ESCA spectrum consists of a series of peaks corresponding to the binding energies of the photoelectrons that produced these peaks.



The above ESCA survey scan of a failed solder joint shows multiple peaks of Pb, Bi, Ag, Sn, Cl, C, and O. By measuring the area under the peaks of these elements and multiplying by sensitivity factors, quantitative analysis can be performed.

ESCA – przykład 1



ESCA XPS

Fotoemission
study of
 Mn_5Si_3 and
 $\alpha\text{-Fe-Si}_2$

Wynik pomiarów metodą ESCA

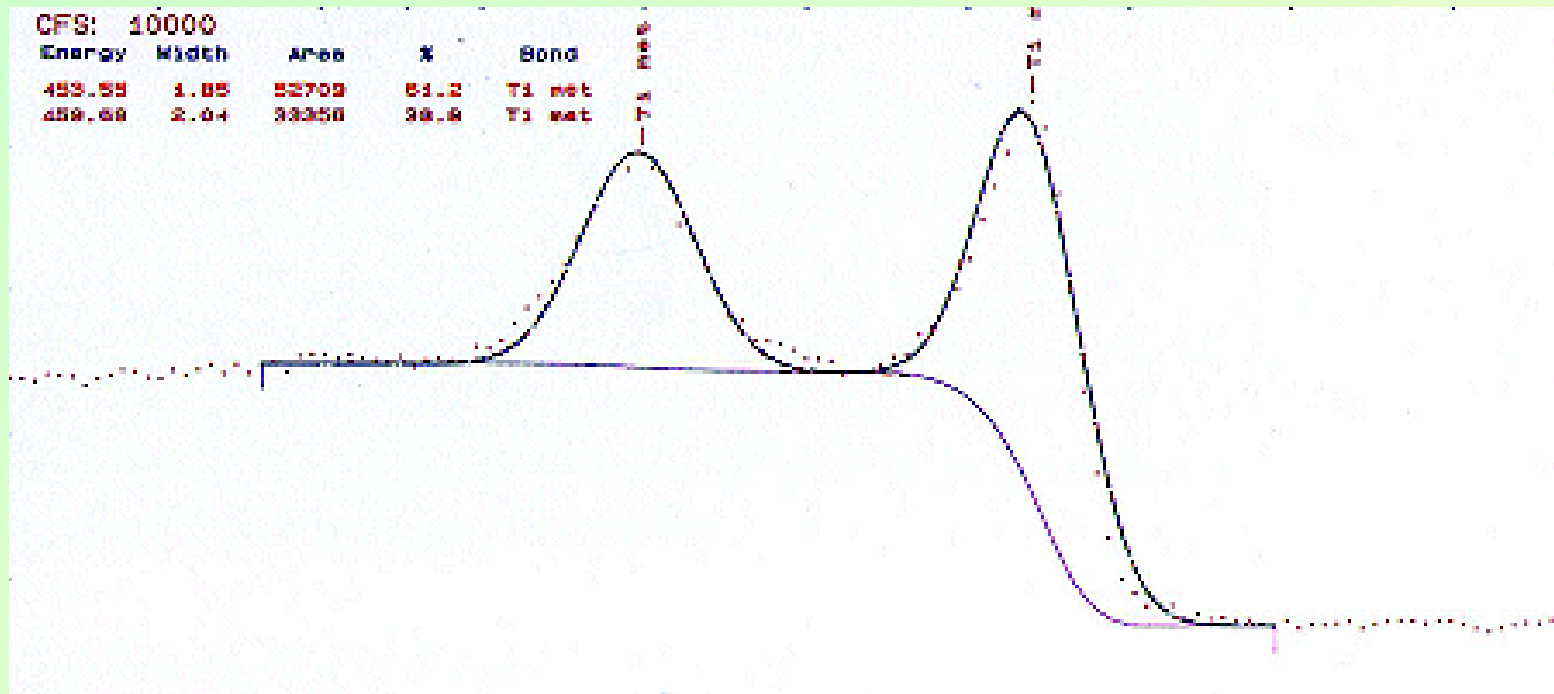
ESCA — analiza otoczenia atomu

ESCA analysis not only provides elemental information, but because the technique is detecting the binding energy of emitted electrons, it can also provide some chemical bonding information.

Depending on what elements the parent atom is bound to, the binding energy of the emitted photoelectrons may shift slightly. The instrument is sensitive enough to detect these electron energy shifts and use them to determine what chemical compounds are present.

<http://www.seallabs.com/howes4.html>

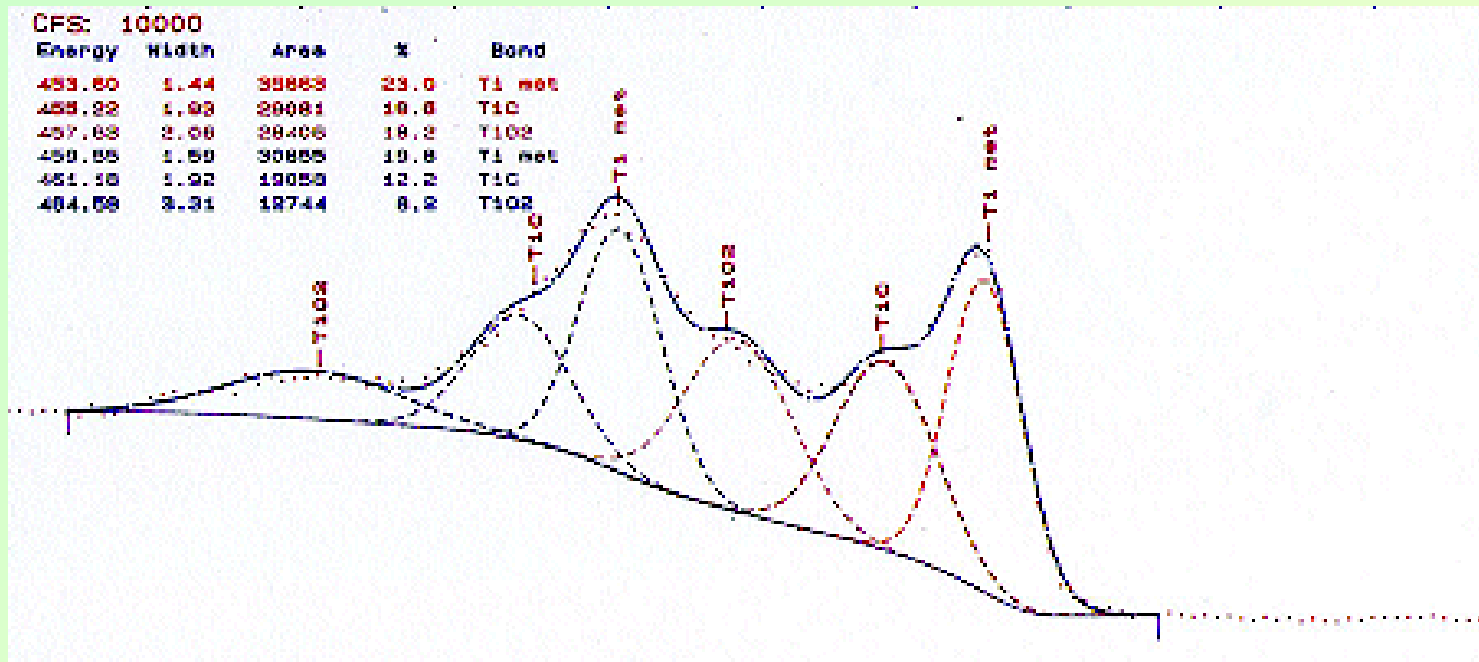
ESCA — analiza otoczenia atomu (2)



The largest ESCA peaks for titanium are produced by the 2p orbital electrons. The spectrum shows two distinct 2p peaks, due to the difference in the 2p₁ and 2p₃ spin on the electrons in this orbital. Since there are only two peaks visible (one from each of the 2p₁ and 2p₃), there is only one chemical species detected. The binding energy of the 2p₃ electron was 453.55 eV, which means this titanium surface is composed of metallic titanium

<http://www.seallabs.com/howes4.html>

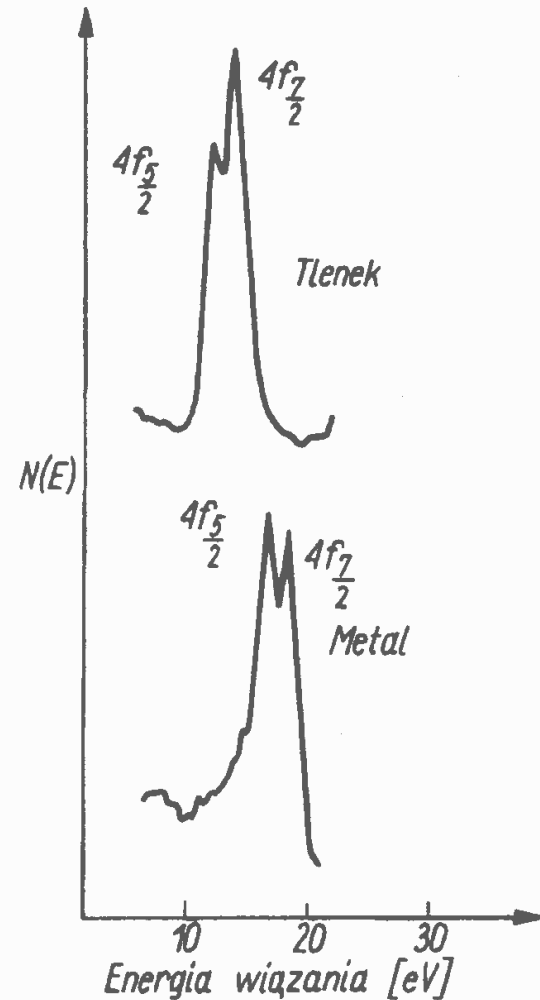
ESCA — analiza otoczenia atomu (3)



The above titanium detail scan is deconvoluted into six distinct peaks. Since the titanium 2p orbital produces two peaks, this means there are three different chemical species present. The 2p_{3/2} binding energy values of these peaks are 453.60 eV, 455.22 eV, and 457.63 eV. These binding energy values correspond to elemental titanium (metallic), titanium carbide, and titanium oxide (TiO₂).

ESCA - otoczenie cd.

Przesunięcie widma czystego tantalu i tlenku
-> obecność tlenu w otoczeniu tantalu



**Widmo elektronów 4f
metalicznego tantalu oraz tlenku
tantalu. (Z prospektu firmy *Physical
Electronics Industries*)**

ESCA – uwagi

Zastosowanie w badaniach:
chemicznych,
medycznych
Metalograficznych (dyfuzja i korozja))

AES

Spektrometria elektronów AUGER'A

Zasada metody: padający na powierzchnię elektron wyzwala elektron znajdujący się na jednym z najniższych poziomów.

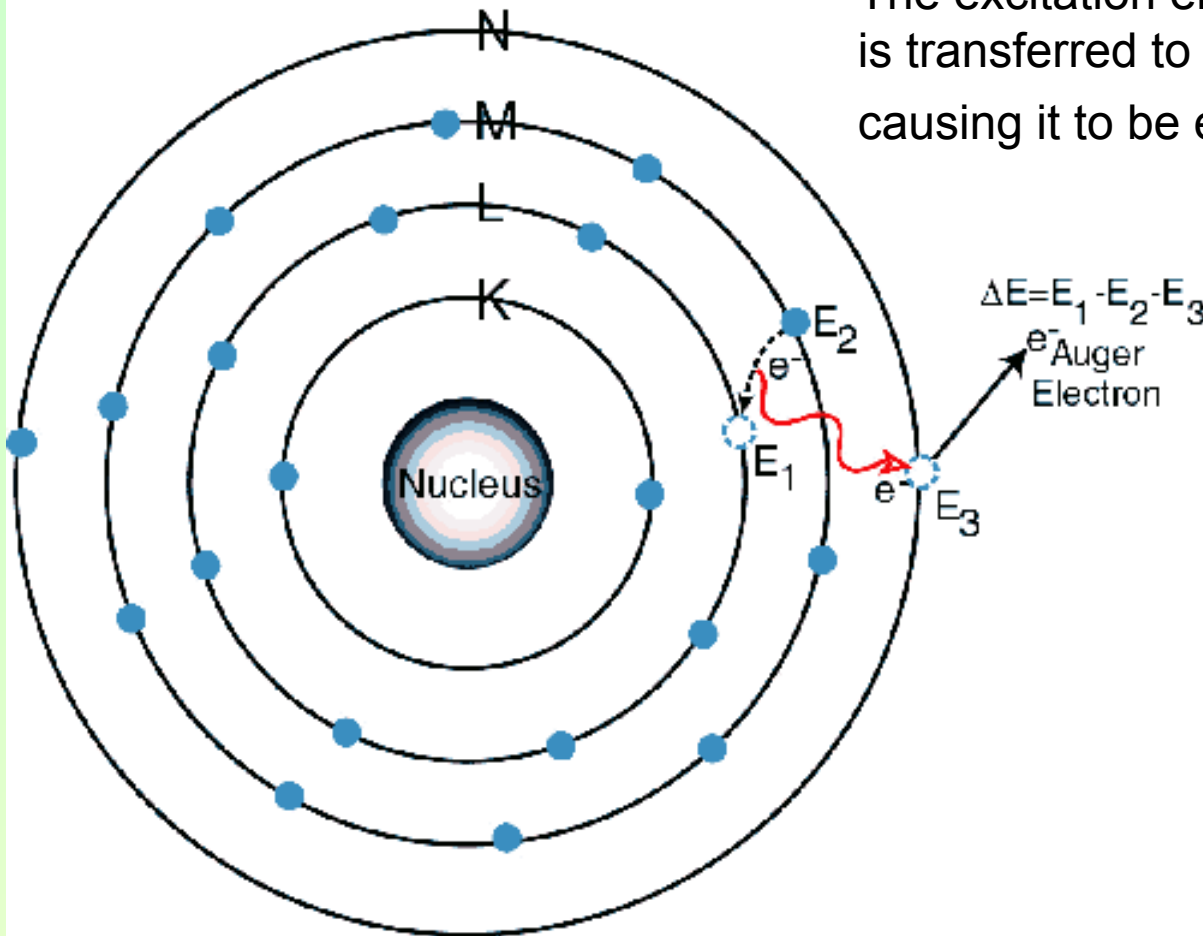
Energia kinetyczna elektronu zależy od poziomów energetycznych danego atomu.

Bada się pochodną widma emitowanych elektronów po energii : $dN(E) / dE$

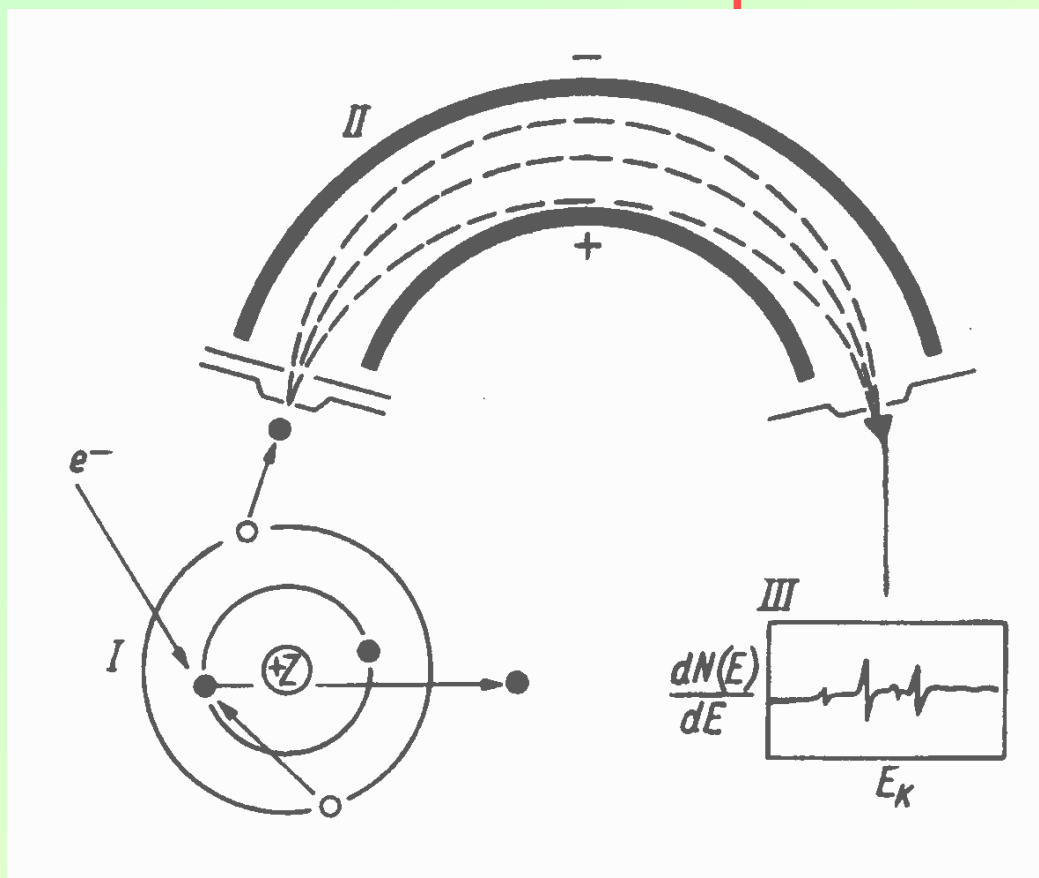
Generacja elektronów Auger'a

Schemat emisji elektronu Auger'a

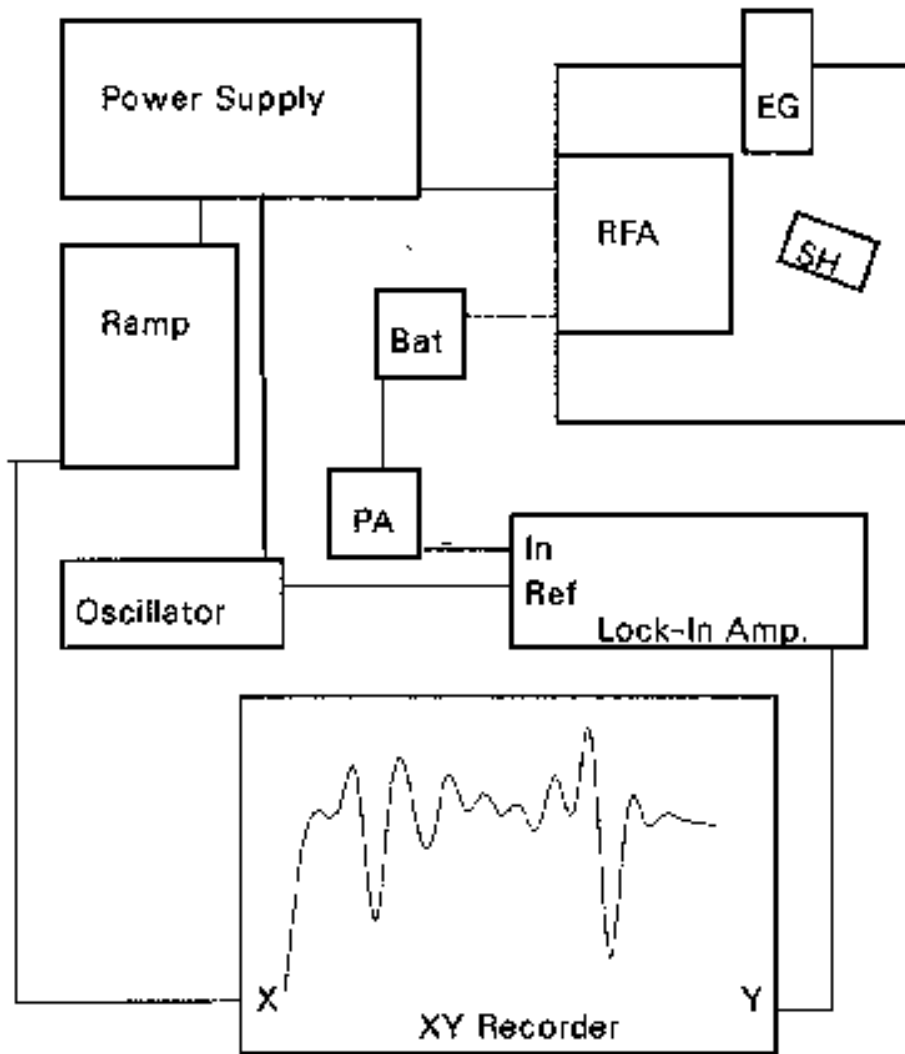
The excitation energy from the inner atom is transferred to one of the outer electrons causing it to be ejected from the atom.



AES – układ pomiarowy



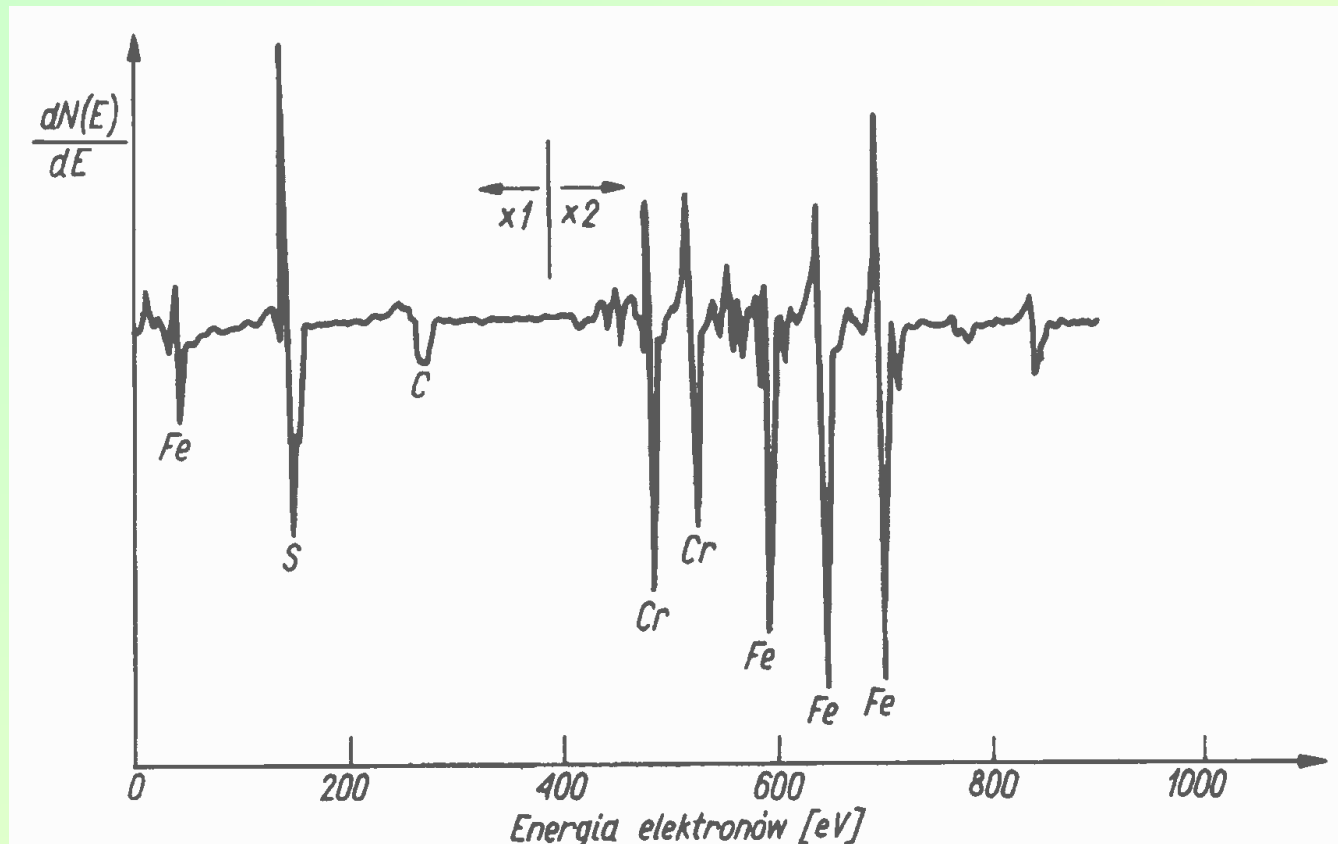
Schemat uwidacznia kolejno: zasadę procesu Augera (I), analizator energii (II), wyznaczane widmo (III)



AES - Układ blokowy

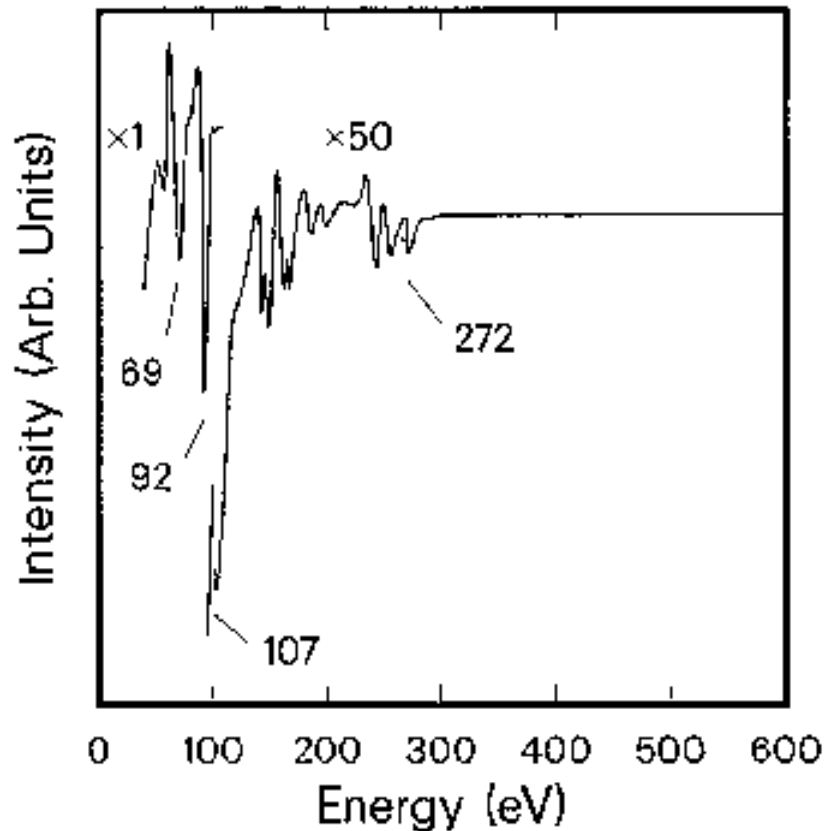
Schematic AES Data Acquisition System. The electron gun (EG) stimulates the sample (SH) to produce Auger-electrons, which are collected on the retarding-field analyzer (RFA).

AES – widmo emisyjne - przykład

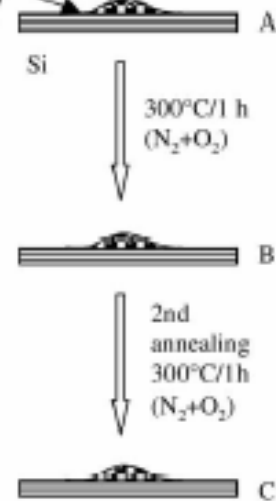
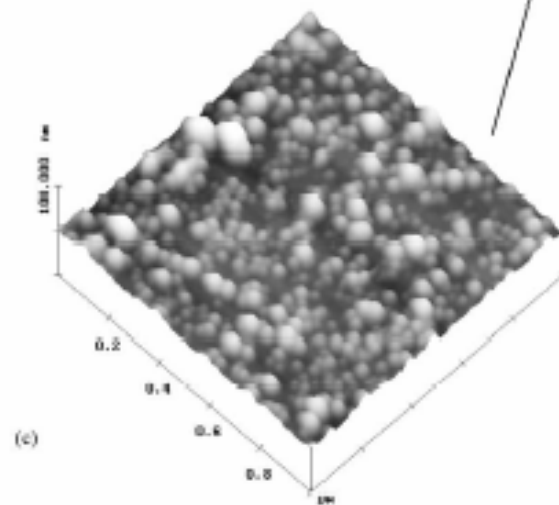
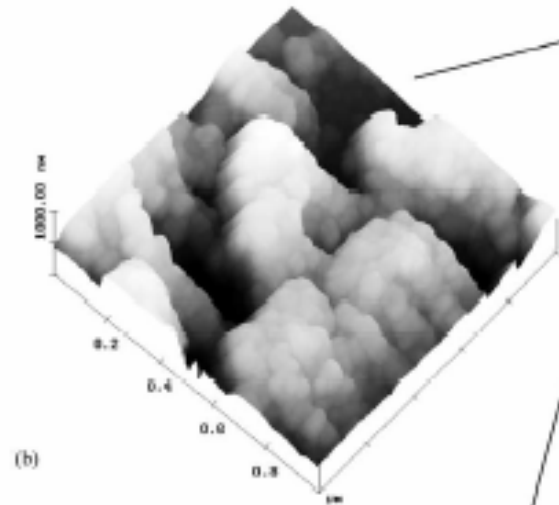
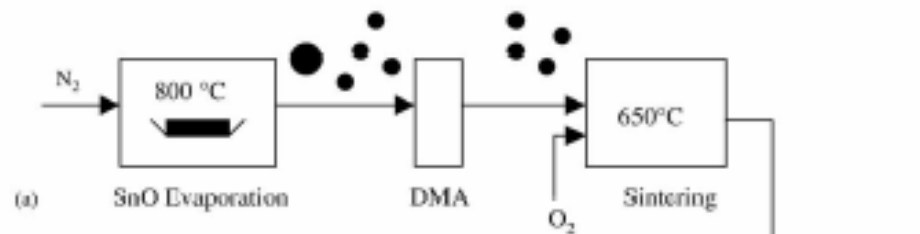


Widmo emisyjne Augera uzyskane przy bombardowaniu elektronami o energii 5 keV powierzchni stali nierdzewnej [25]. Identyfikacja pierwiastków jest zwykle dokonywana na podstawie widm próbek wzorcowych. Przy energii około 400 eV zmiana skali

AES – spectra (1)



Typical Auger-electron spectrum for Au deposited on Si{111}. The peaks at 92 and 107 eV are from silicon; the peak at 272 eV is from carbon contamination; and the remaining peaks are from gold.



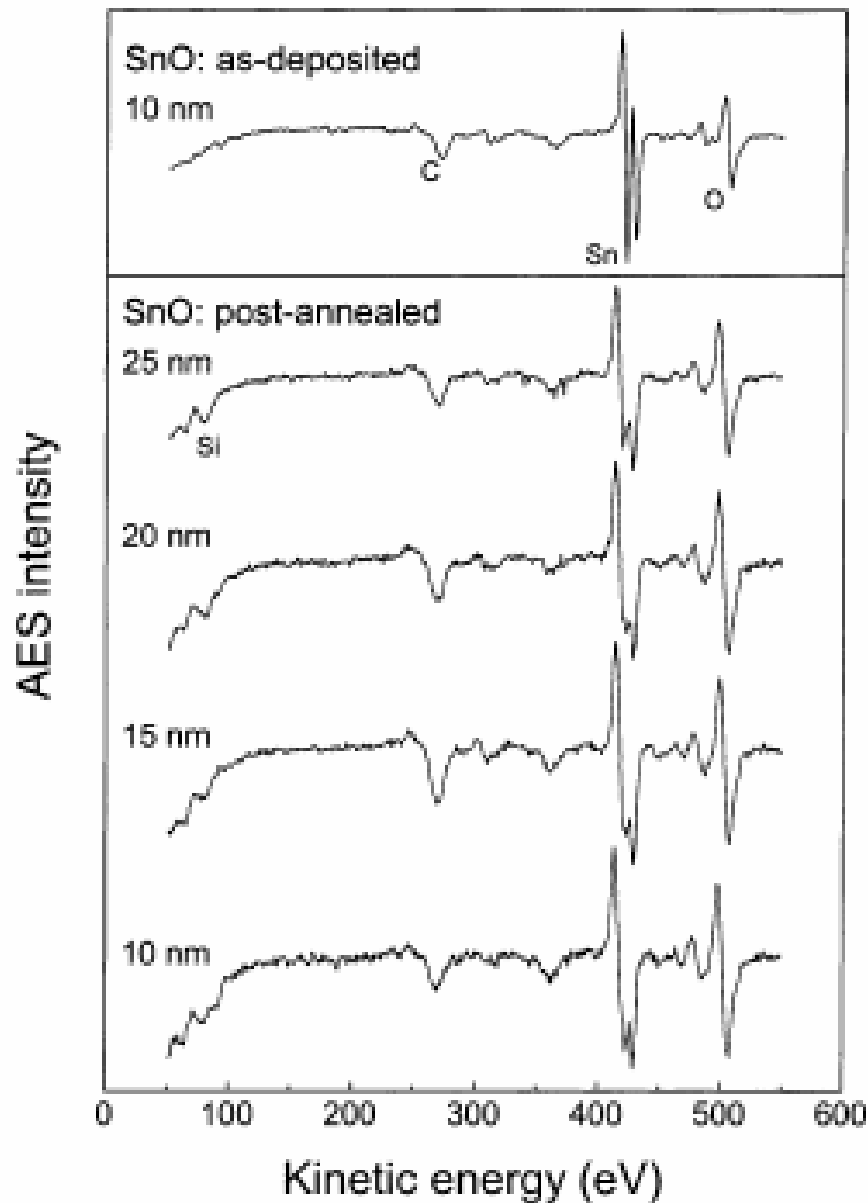
AES – stan powierzchni

Deposition of SnO particles

[http://fkpme246a.uni-
 duisburg.de/ag_lorke/people/lorke/pu-
 blications/Ramamoorthy.pdf](http://fkpme246a.uni-

 duisburg.de/ag_lorke/people/lorke/pu-

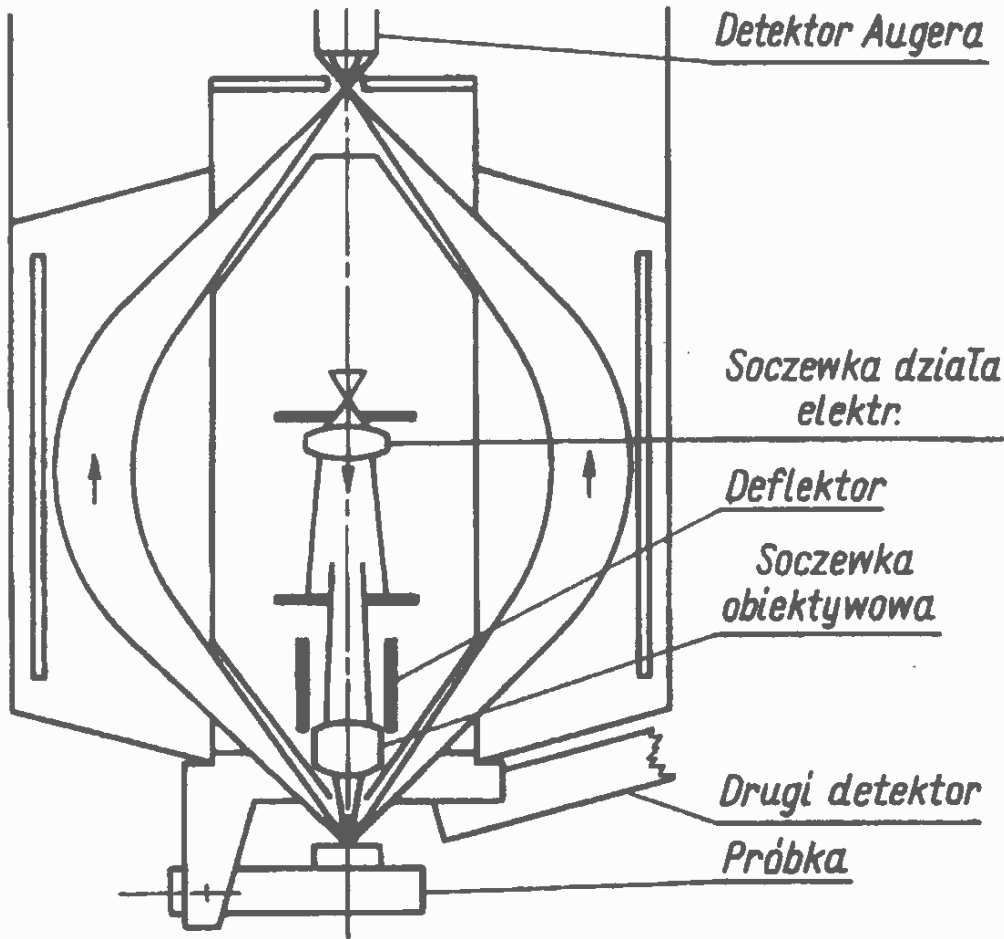
 blications/Ramamoorthy.pdf)



EAS – stan
powierzchni...

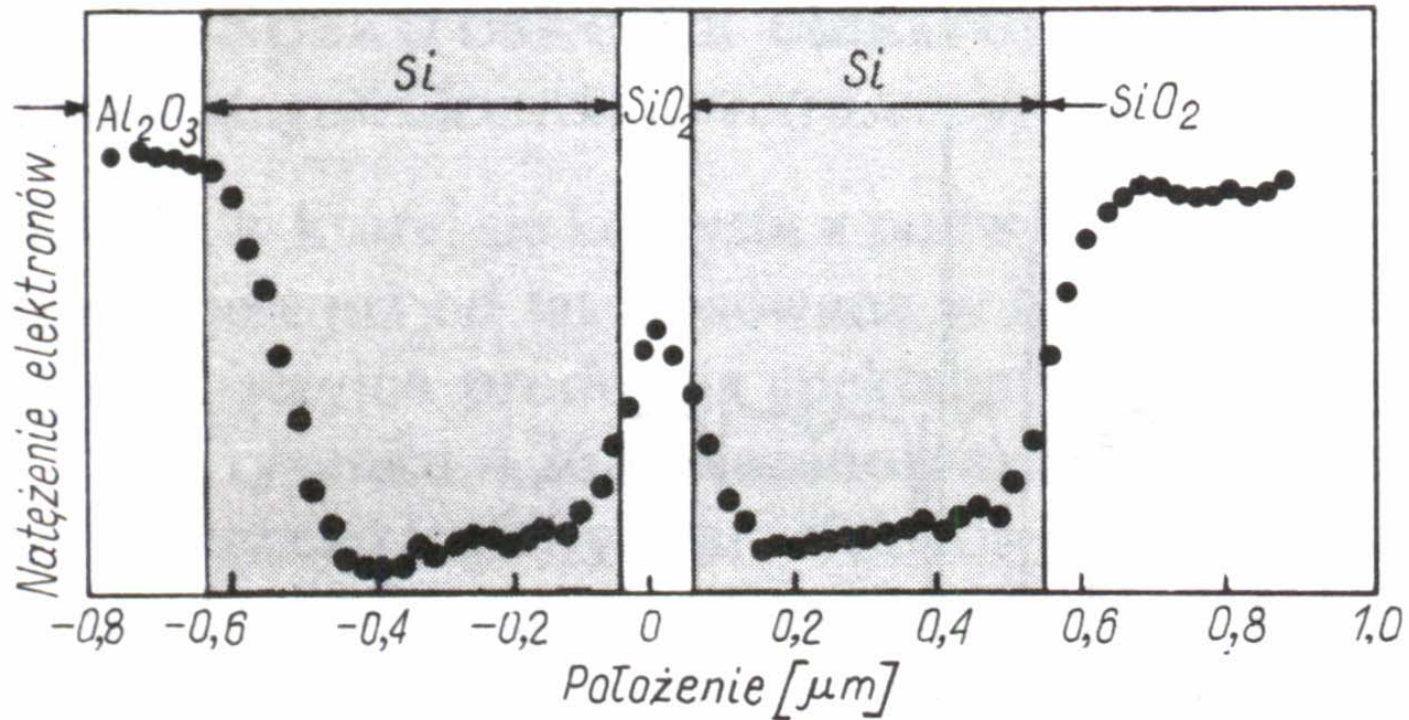
[http://fkpme246a.uni-
duisburg.de/ag_lorke/people/lorke/pu-
blications/Ramamoorthy.pdf](http://fkpme246a.uni-
duisburg.de/ag_lorke/people/lorke/pu-
blications/Ramamoorthy.pdf)

AES – mikroskop skaningowy



Mikroskop skaningowy Augera [20]. Układ soczewek oraz przesłon ogniskuje wiązkę elektronów na próbce. Prąd wiązki zawiera się w granicach (0,2–1000) nA, a energia elektronów (1,5–8,0) keV. Elektrony Augera, dla których jest prowadzona analiza energetyczna, są ogniskowane w górnym detektorze. Drugi, boczny detektor jest przeznaczony do rejestracji elektronów wtórnych oraz niektórych elektronów Augera. Dostarcza on danych topograficznych

AES – rozkład skaningowy



Warstwowa struktura półprzewodnikowa [20]. Próbkę składa się z podkładu Al_2O_3 przykrytego kolejnymi warstwami: Si ($0,6 \mu\text{m}$), SiO_2 ($0,1 \mu\text{m}$), Si ($0,5 \mu\text{m}$), SiO_2 ($1 \mu\text{m}$). Na wykresie przedstawiono wynik skaningu powierzchni przelomu metodą elektronów Augera, przy nastawieniu pomiaru na określoną linię. Na podstawie kilku takich wykresów skaningowych wykonanych dla różnych energii otrzymuje się pełną informację o rozkładzie pierwiastków w próbce

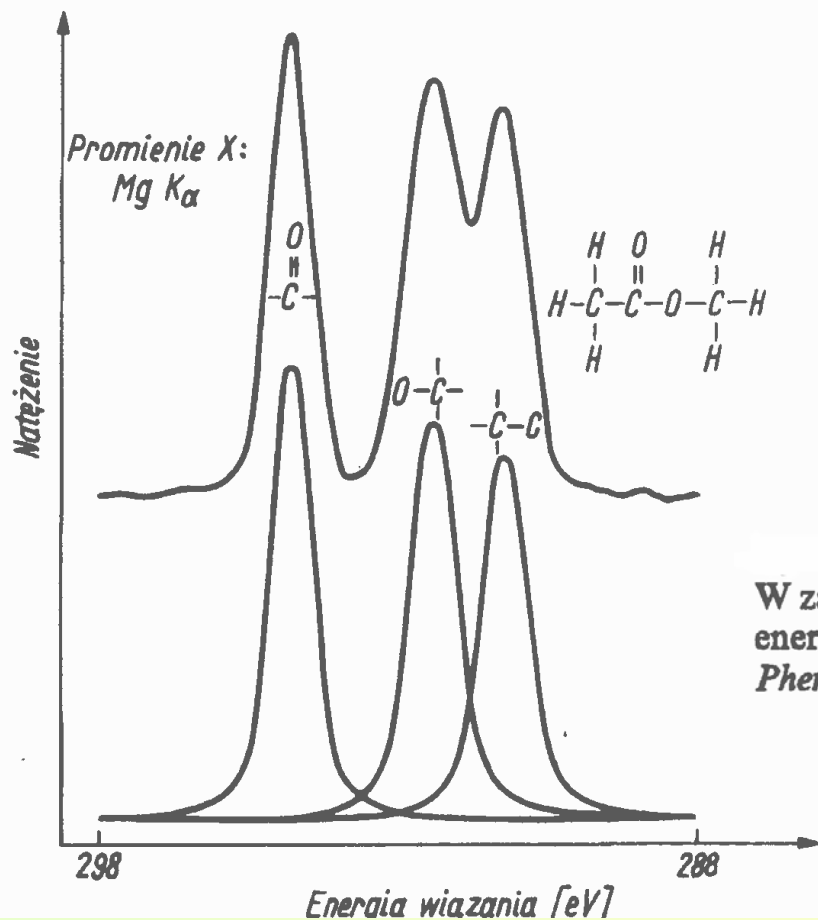
AES - uwagi

- Zalety – informacja o składzie chemicznym w warstwie przypowierzchniowej

- Ograniczenia

Natężanie linii zależy od grubości warstwy

Trudna interpretacja widm (energia elektronu jest funkcją trzech poziomów energetycznych)



Widmo elektronów 1s atomów węgla.
W zależności od otoczenia obserwujemy przesunięcie
energii wiązania. (Z prospektu firmy GCA/Mc
Pherson Instrument)