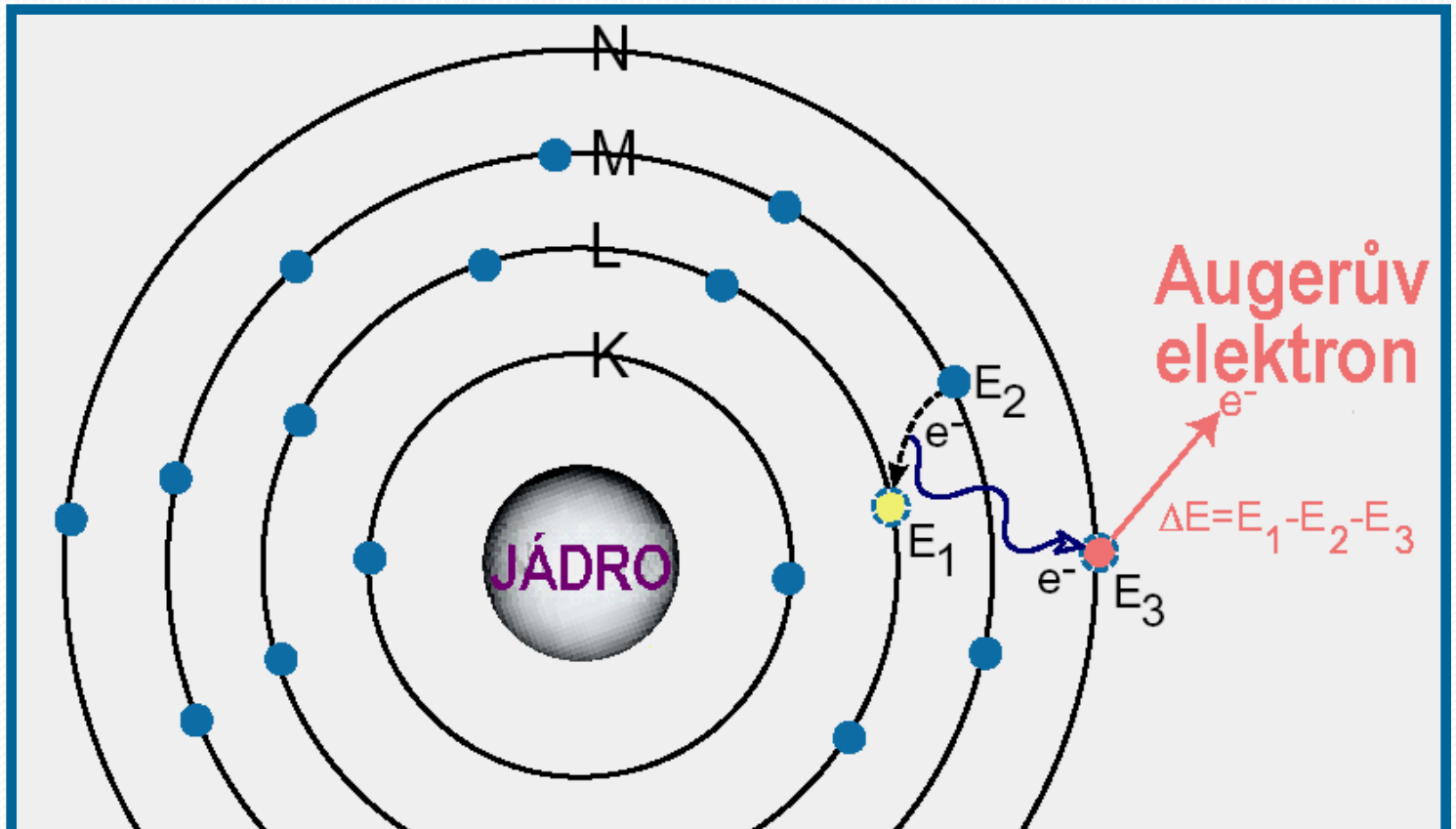


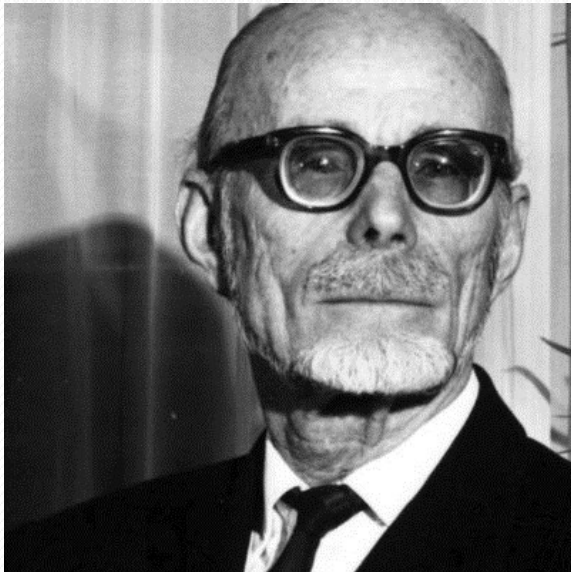
Spektroskopie Augerových elektronů – AES



KINETICKÁ ENERGIE AUGEROVÝCH e^-
NEZÁVISÍ NA ENERGII PRIMÁRNÍHO ZDROJE

Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Jev Augerových elektronů objeven
 - 1923 - Lise Meitner (později s Otto Hahnem – jaderný rozpad)
 - 1925 - Pierre Victor Auger



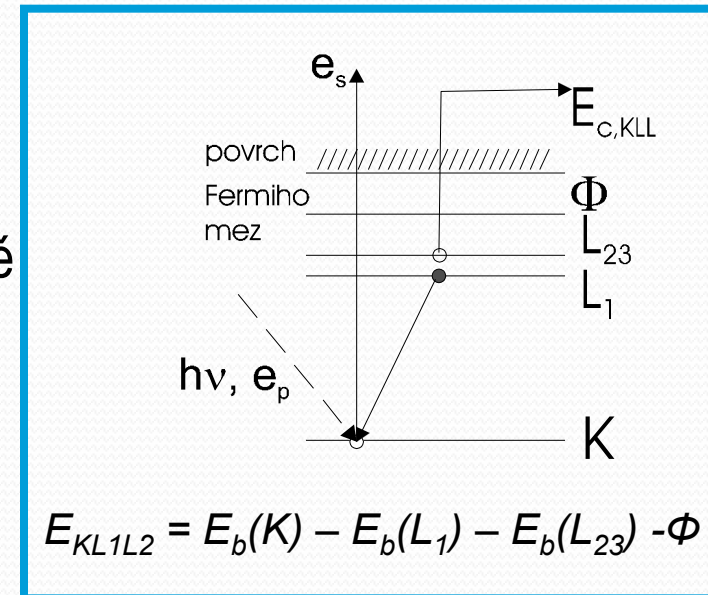
Spektroskopie Augerových elektronů – AES

AES	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁ ...
XPS	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s...

- **E-AES** – excitace pomocí elektronů - vyšší úroveň signálu i pozadí
- **X-AES** – excitace pomocí RTG fotonů - menší riziko poškození povrchu

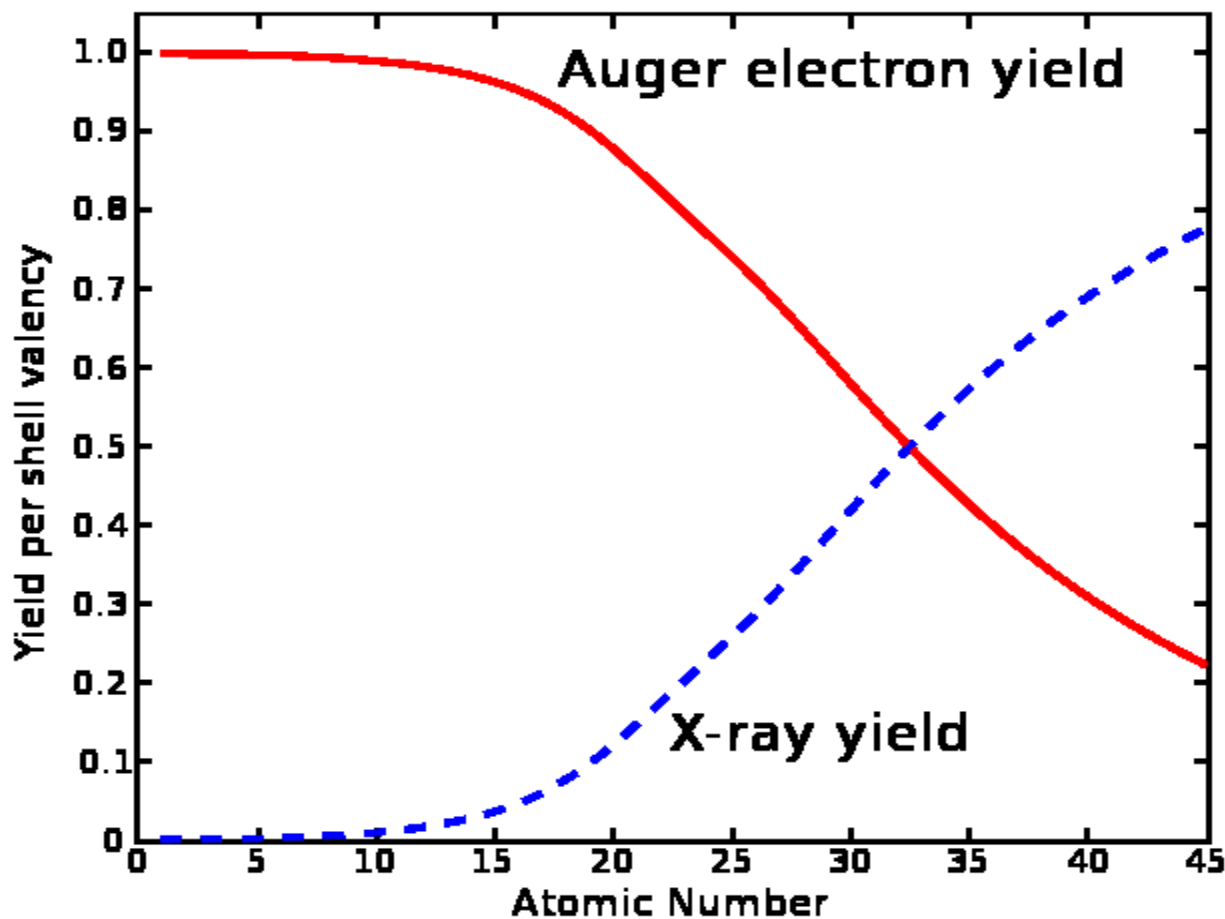
● *není nutné monochromatické záření*

- Obecně uvolnění sekundárního elektronu – celkově dvojnásobná ionizace atomu, nejčastěji uvolnění Augerova elektronu ze stejné slupky odkud byla zaplněna vakance
- Využíváno spíše pro lehčí prvky
- Augerovo spektrum je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii



Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Využíváno spíš pro lehčí prvky – low-mass elements



Spektroskopie Augerových elektronů – AES

SAM – scanning Auger microscopy

- **Silné stránky - Strengths**

- Velmi malé plochy (desítky nm), mapování
- Extrémně tenká povrchová vrstva – od cca 2 nm
- Možnost hloubkového profilu
- Široká škála prvků – Li - U

- **Slabé stránky - Weaknesses**

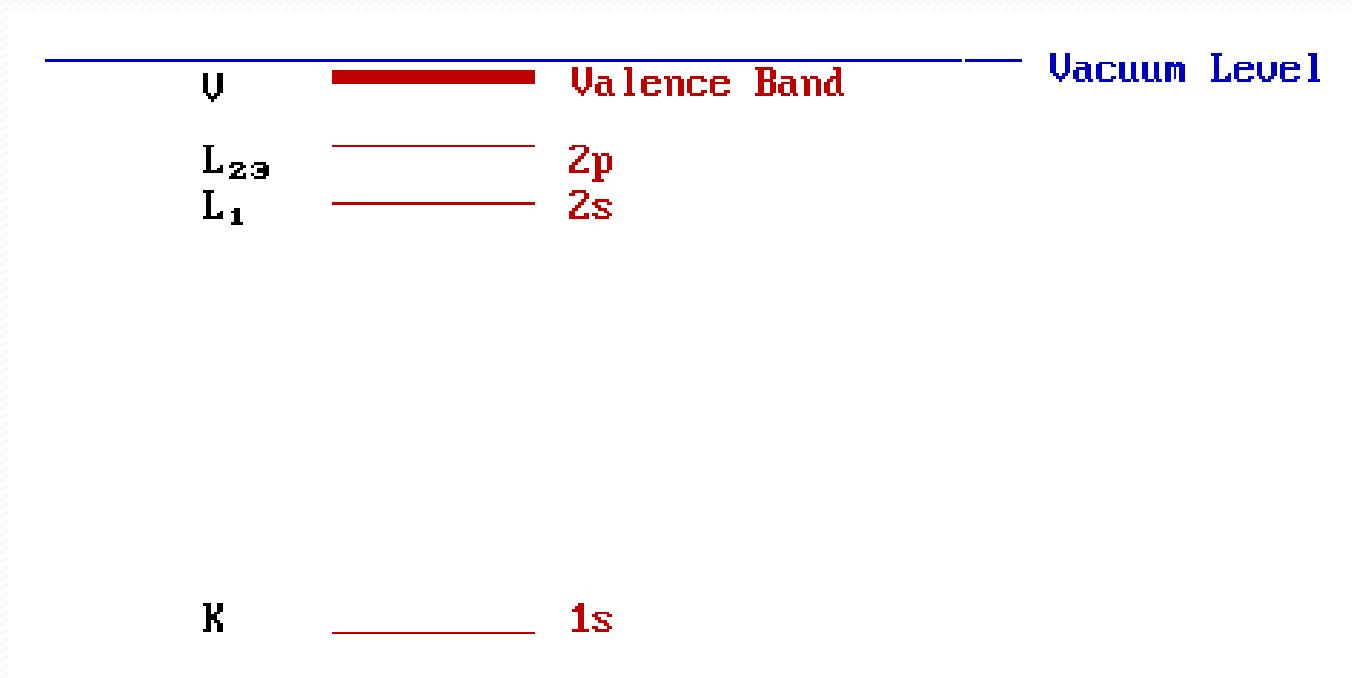
- **Nutné použití standardů pro spolehlivou kvantifikaci**
- **Vzorky musí snést vysoké vakuum**
- **Horší mez stanovitelnosti – nad úrovní 0,1 at. %, spíš okolo 1 %**
- **Nutné speciální postupy pro nevodivé vzorky**

Augerova elektronová spektroskopie

- **Spektra**

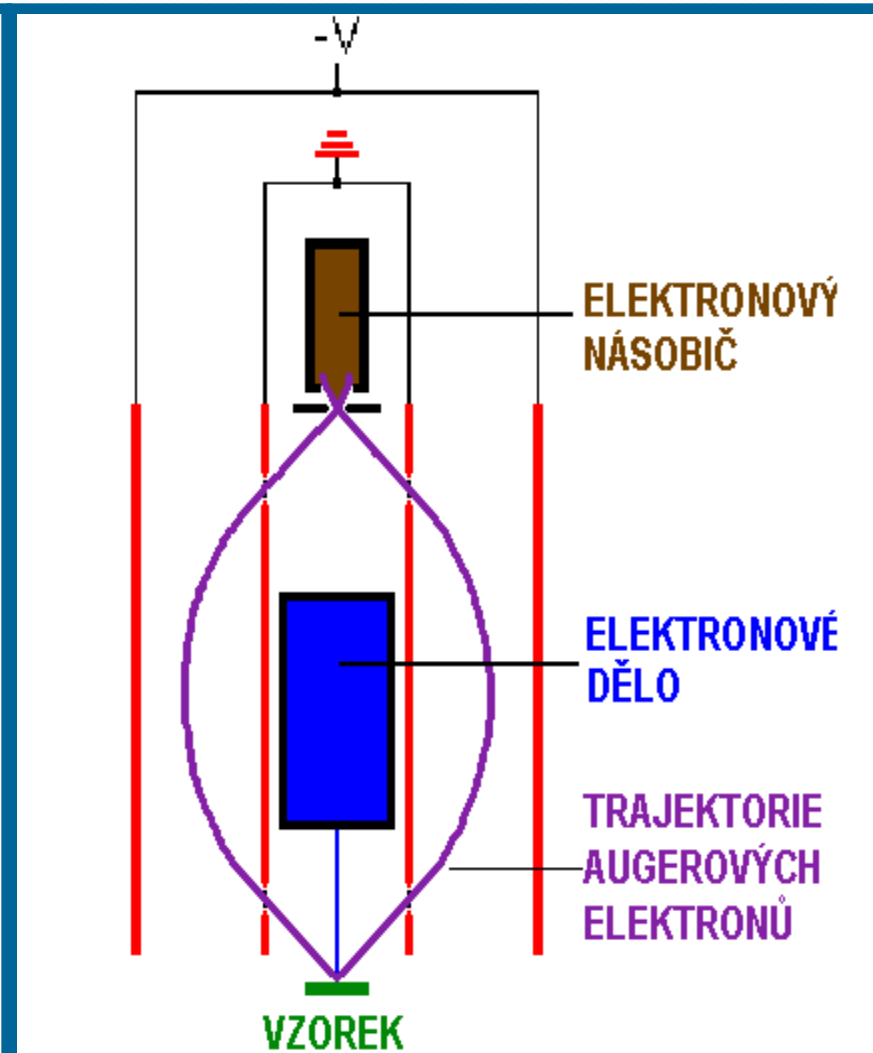
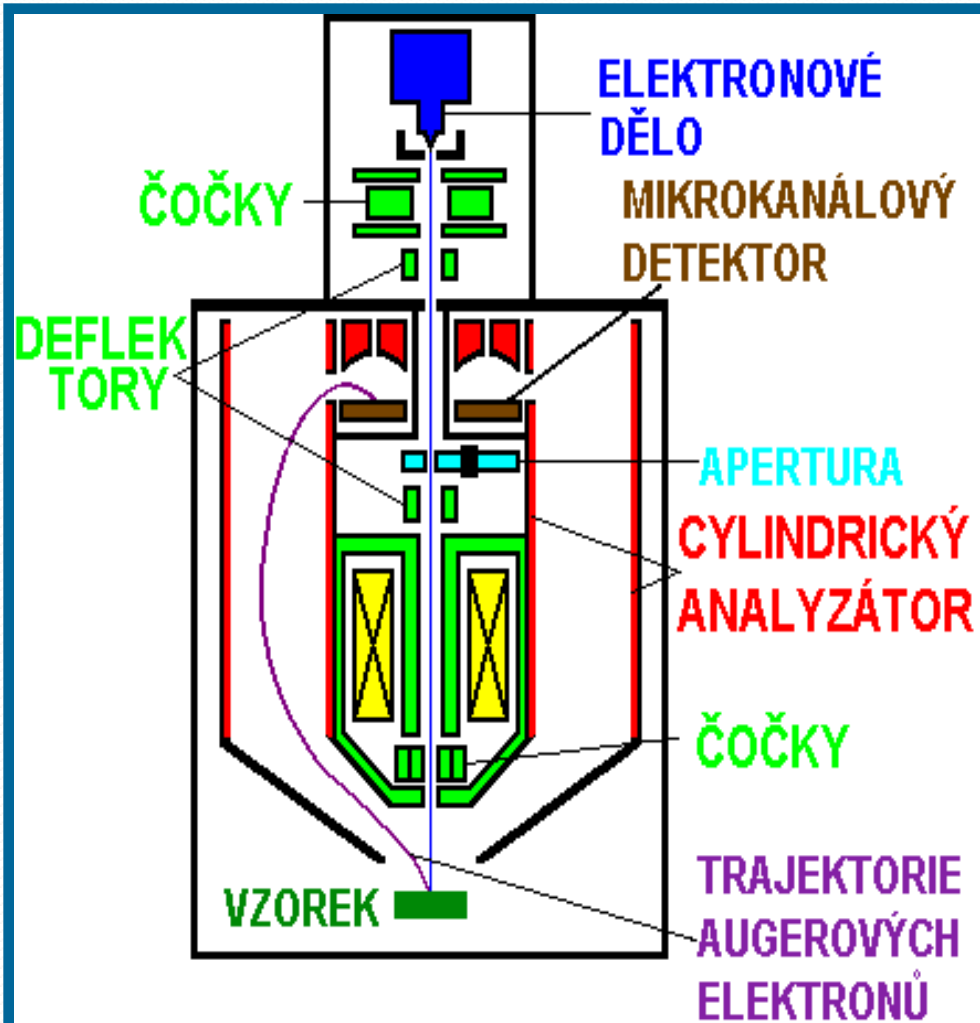
- intenzivní **KVV** přechody – V – valenční pás (**valence band**) u látek v pevné fázi (**solid state**)

- **Příklad – sodík – Na - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ – single atom electron configuration**



Augerova elektronová spektroskopie

Instrumentace - Augerova spektroskopie /
mikrosonda - *detekce analogická jako pro ESCA*

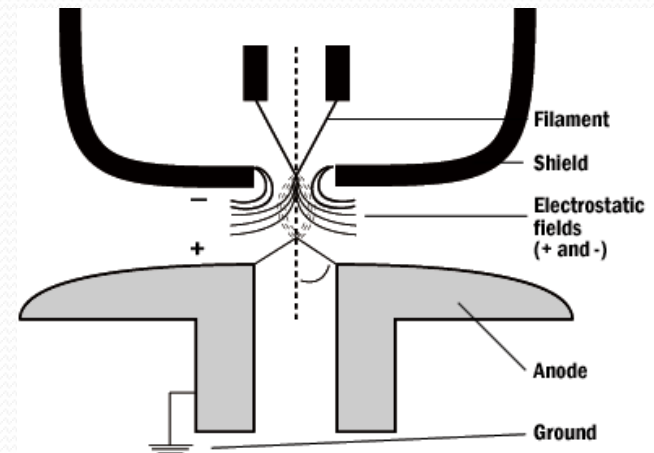
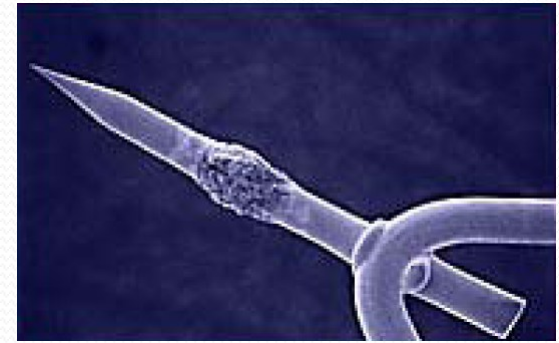
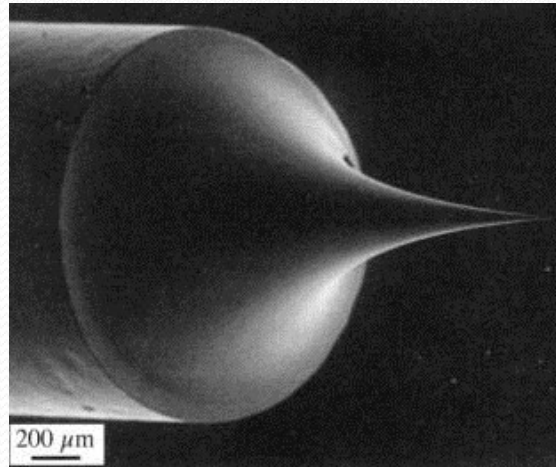
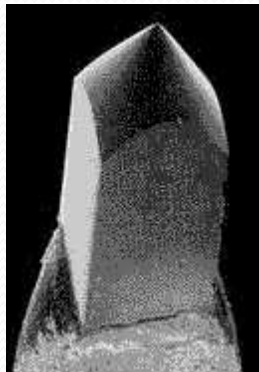
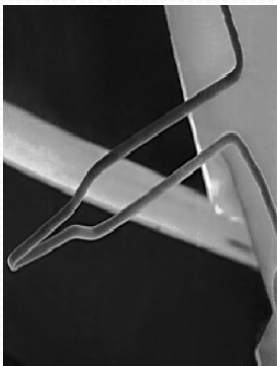


Augerova elektronová spektroskopie

termoemisní

Instrumentace – elektronové dělo – zdroj a fokusace e⁻
(wolframové vlákno, LaB₆, FEG – field emission gun –
wolframový hrot, Schottky emitor, magnetické či
elektrostatické čočky)

autoemisní



- otázka doby analýzy
- otázka plošného/prostorového rozlišení
- otázka rizika destrukce povrchu
- volba proudu elektronového svazku $10^{-9} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

Augerova elektronová spektroskopie - AES

Instrumentace - analyzátoři energie elektronů

- *magnetické, elektrostatické*
 - ***cylindrický (zrcadlový) - CMA***
 - *souosé válce - potenciálový rozdíl mezi válci*
 - ***koncentrický, hemisférický - CHA***
 - *dvě koncentrické hemisféry – potenciál rozdíl mezi nimi*
- *(ochrana před vnějším, mj. zemským polem)*

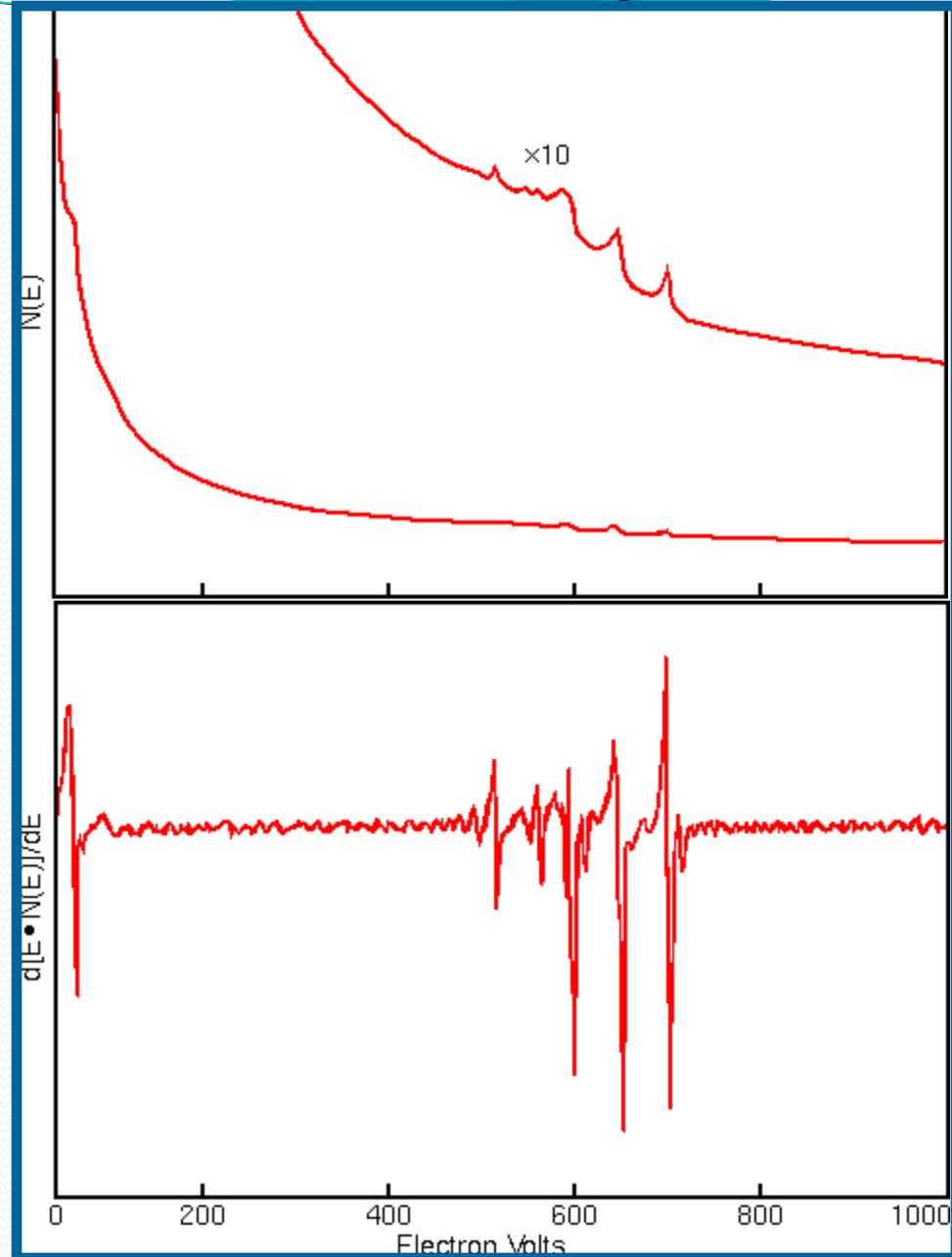
Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Možnost rastrování (skenování) povrchu
 - Zaostřený elektronový paprsek až k cca 10 nm
 - Extrémní plošné rozlišení
 - Možnost hloubkové profilu – v kombinaci s iontovým odprašováním (obdobně jako u XPS)
 - **Aplikace**
 - **Analýza povrchových defektů**
 - **Analýza částic, povrchů a tenkých vrstev**
 - **Letectví, biomedicína, ukládání dat, elektronika, fotonika, polovodiče, telekomunikace, obrana**

Augerova elektronová spektroskopie

Spektra ($\sim 20 - 2000$ eV)

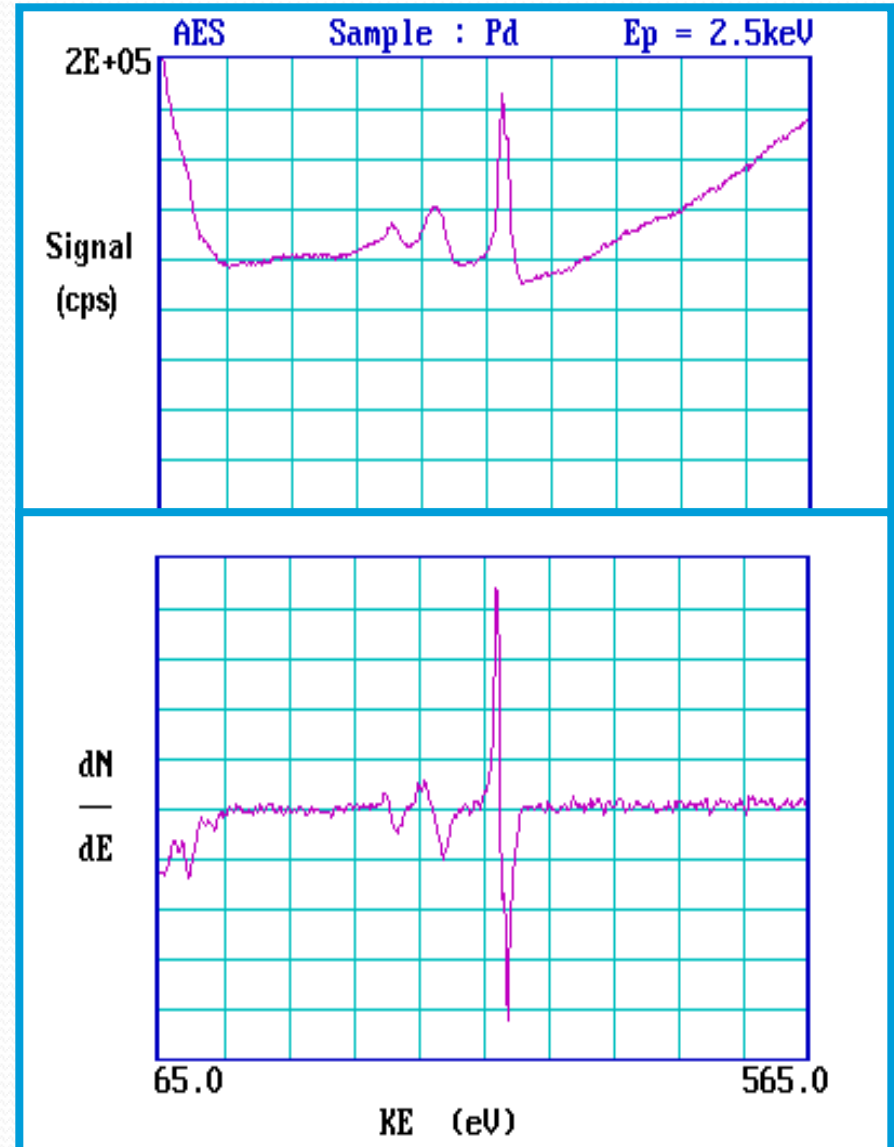
- vysoká úroveň pozadí od fotoelektronů
- přirozená šíře linií větší než v případě XPS
 - méně detailní informace o chemickém stavu
- výnos spekter první derivace
 - korekce průběhu základní linie
 - přesnější určení poloh pásů
 - problematická kvantitativní informace



Augerova elektronová spektroskopie

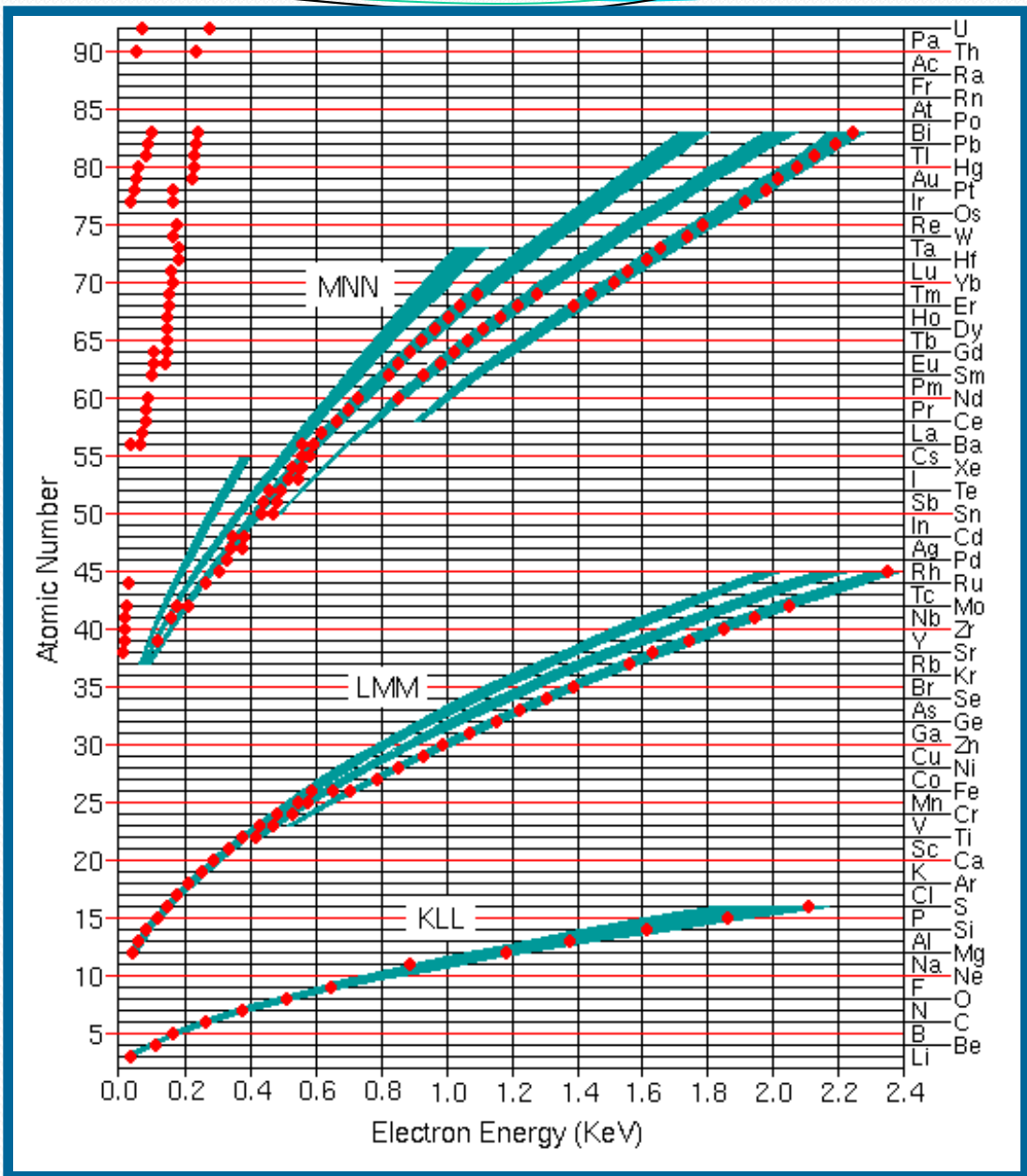
Spektra

- interpretace –
 charakteristická
 poloha linií
- vztah energie
 Augerových
 elektronů a
 atomového čísla



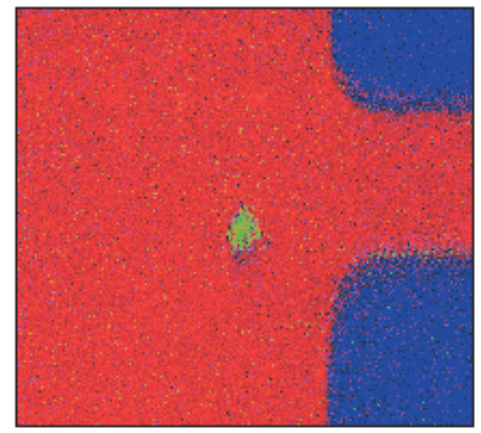
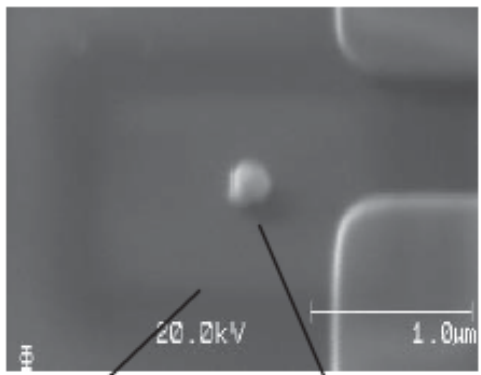
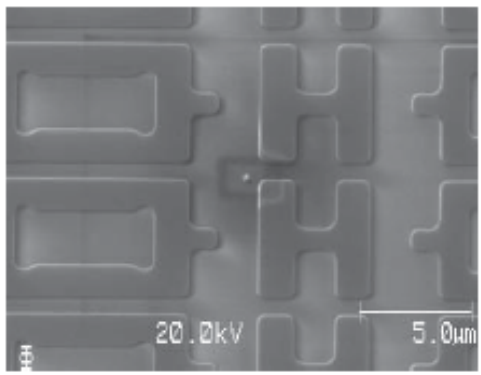
Augerova elektronová spektroskopie

- **Spektra**
- **intenzivní KLL/KVV přechody**
 - **Z = 3 - 14**
- **LMM přechody**
 - **Z = 14 - 40**
- **MNN přechody**
 - **Z = 40 - 79**
- **NOO přechody**
těžší prvky



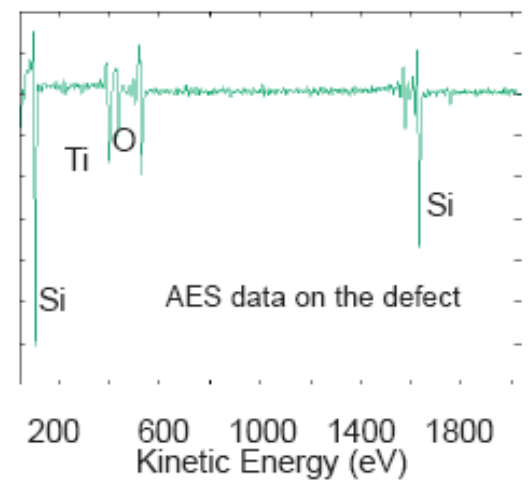
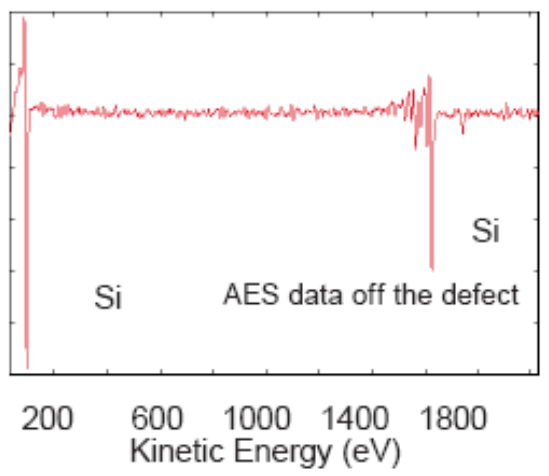
Augerova elektronová spektroskopie

- **Příklad**



Secondary electron micrograph at low magnification (left) and at high magnification (right).

AES Elemental Map: Titanium (Green), Elemental Silicon (Red) and Silicon Nitride (Blue).



Augerova elektronová spektroskopie

- Příklad

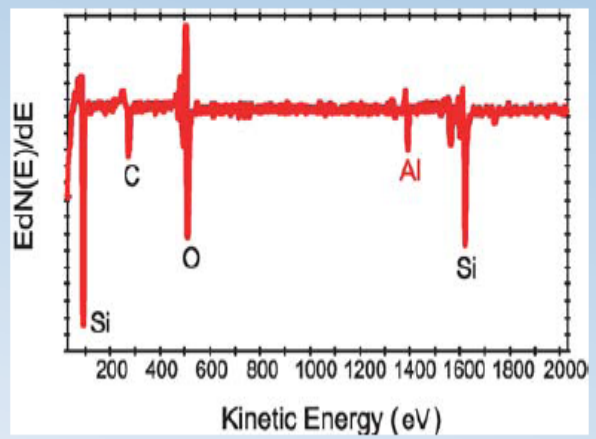
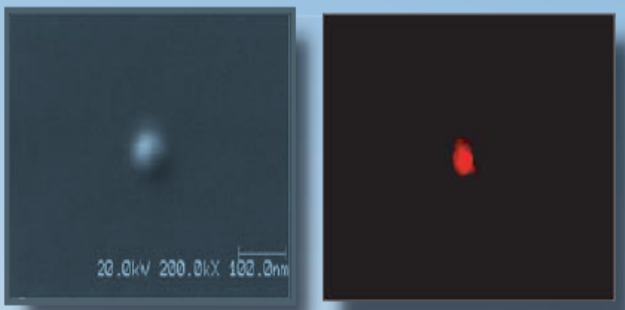
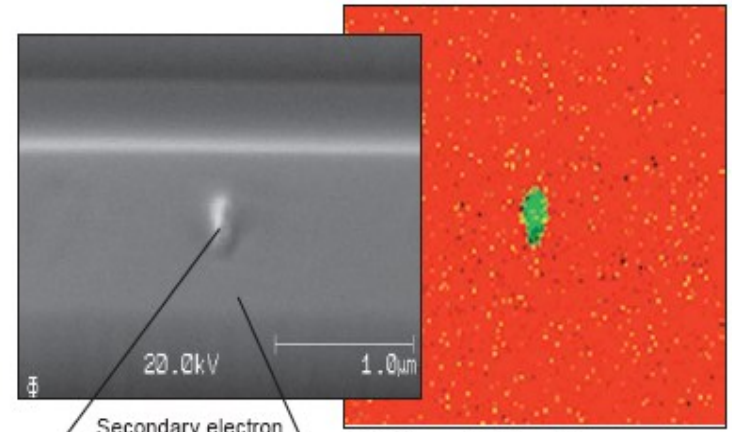
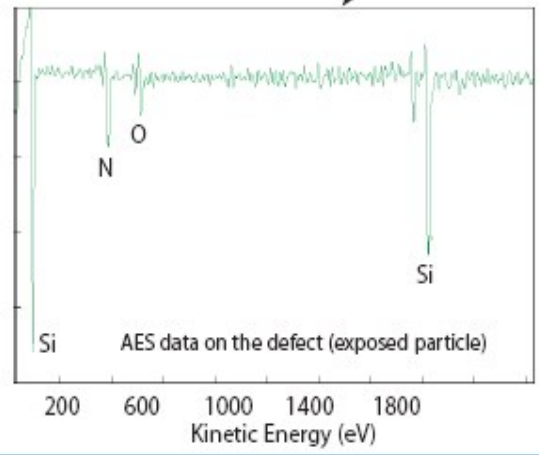


Figure 2. Auger survey spectrum (bottom) of the 500 Å particle shown in the secondary electron image (top-left) reveals aluminum contamination.

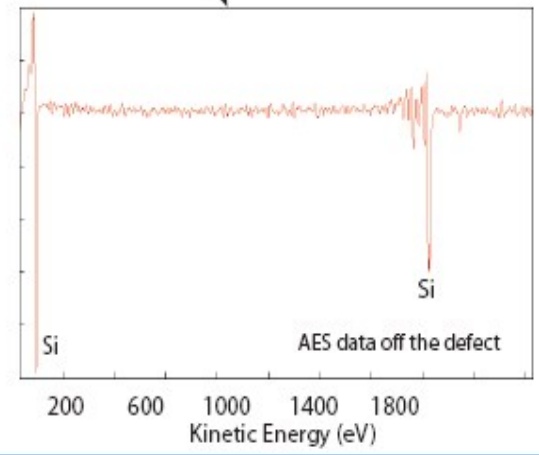


Secondary electron micrograph.

AES Elemental Map: Nitrogen (Green), Elemental Silicon (Red).



AES data on the defect (exposed particle)

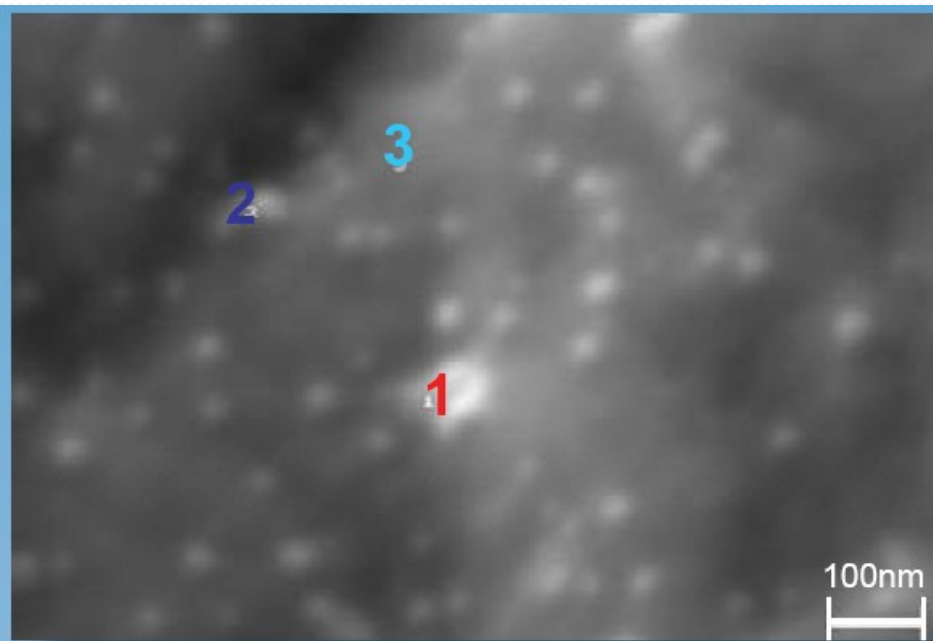


AES data off the defect

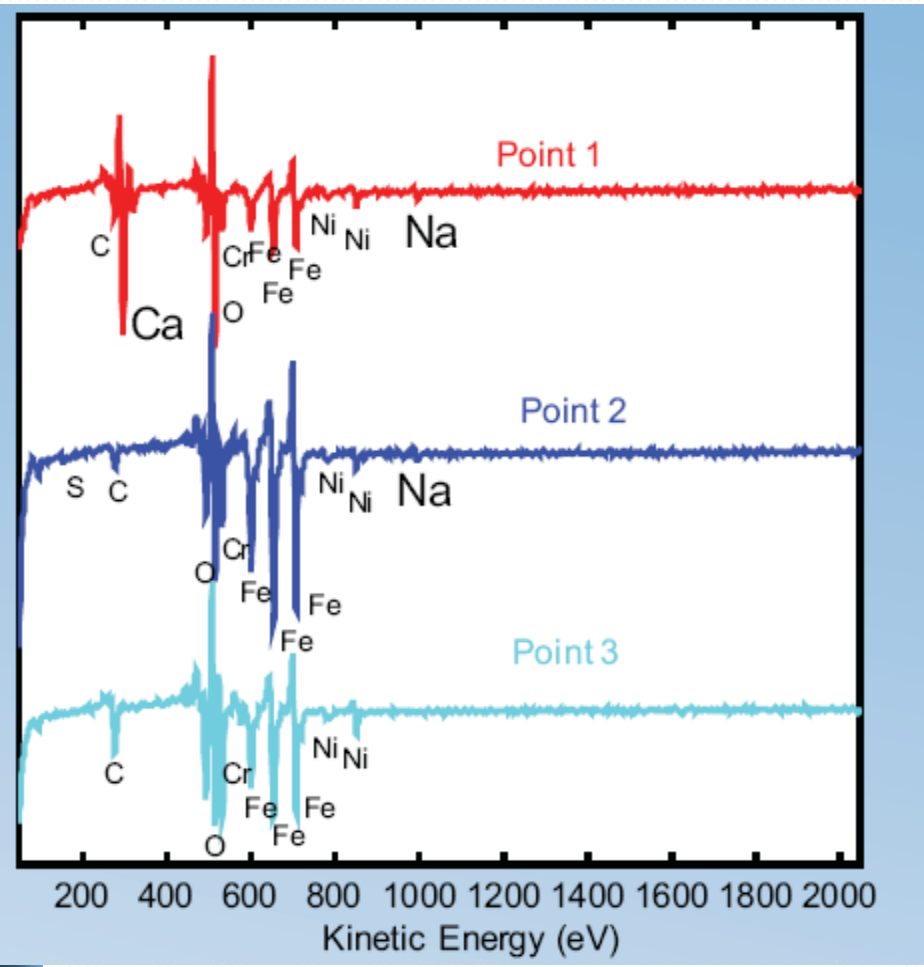
Augerova elektronová spektroskopie

- **Příklad**

Stainless Steel Corrosion:
Medical Device Applications with
Auger Electron Spectroscopy
(AES) Analysis

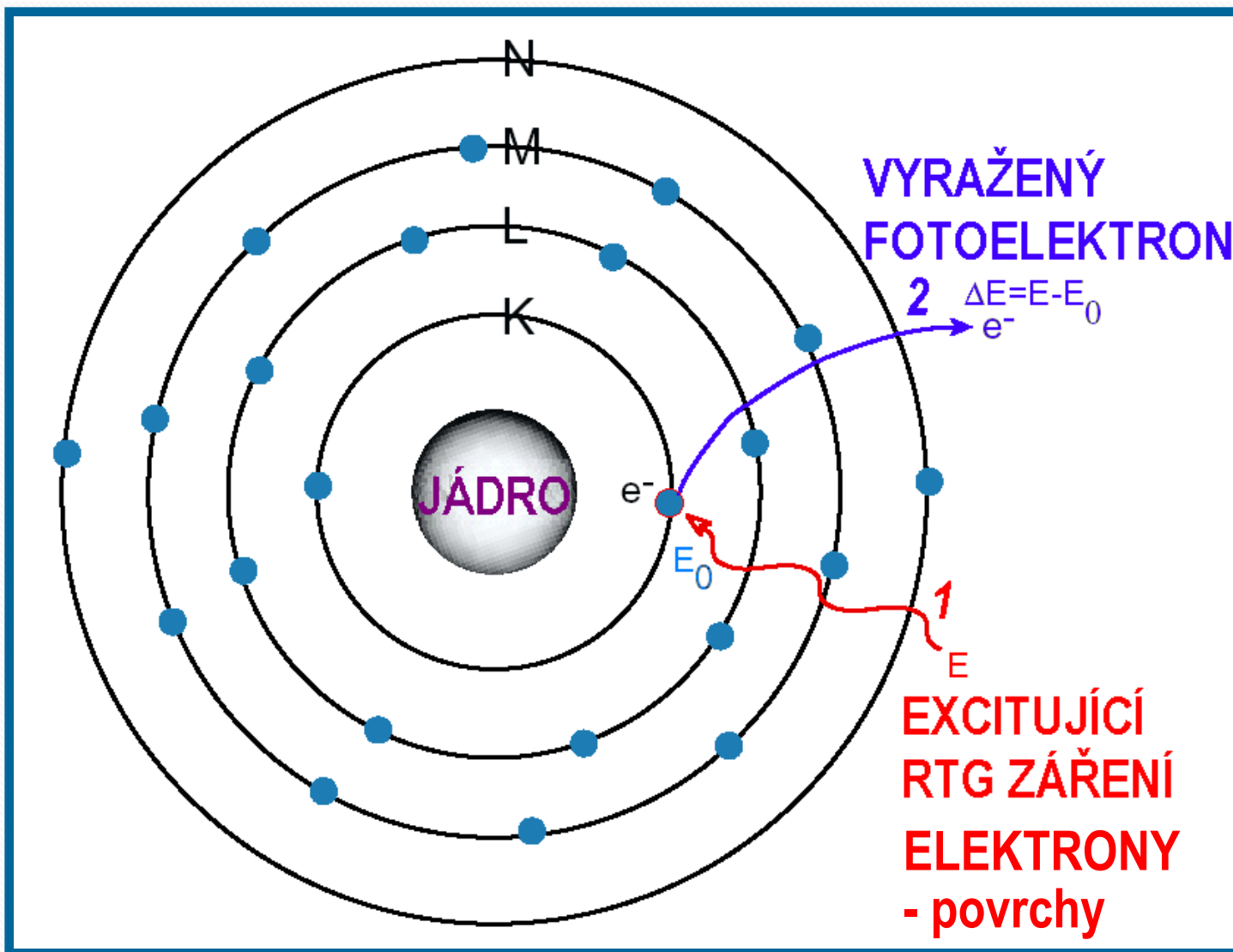


SEM



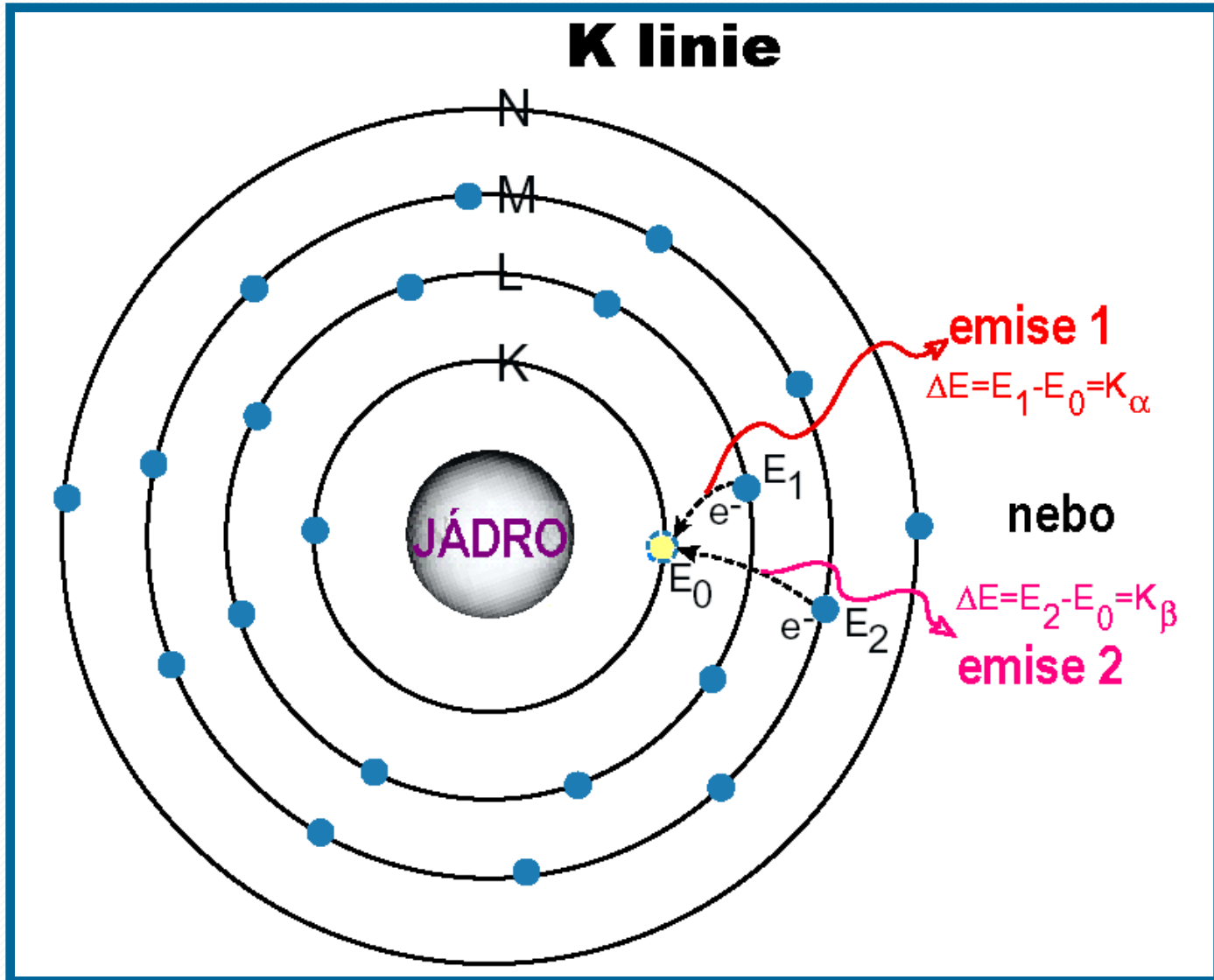
Techniky prvkové (povrchové) analýzy

XRF - PODSTATA JEVU - 1) VZNIK VAKANCE



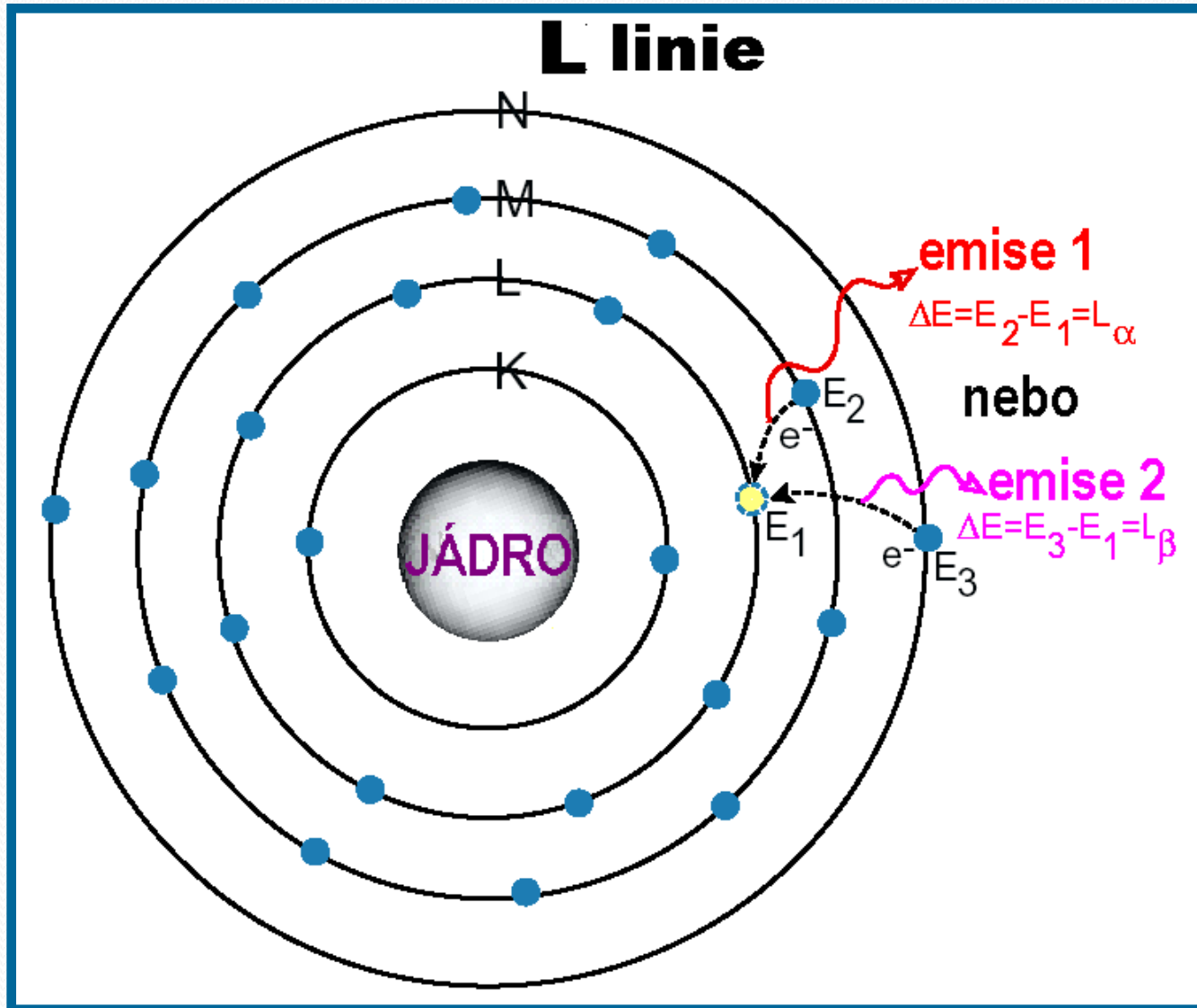
Techniky prvkové (povrchové) analýzy

XRF - PODSTATA JEVU - 2) ZAPLNĚNÍ VAKANCE



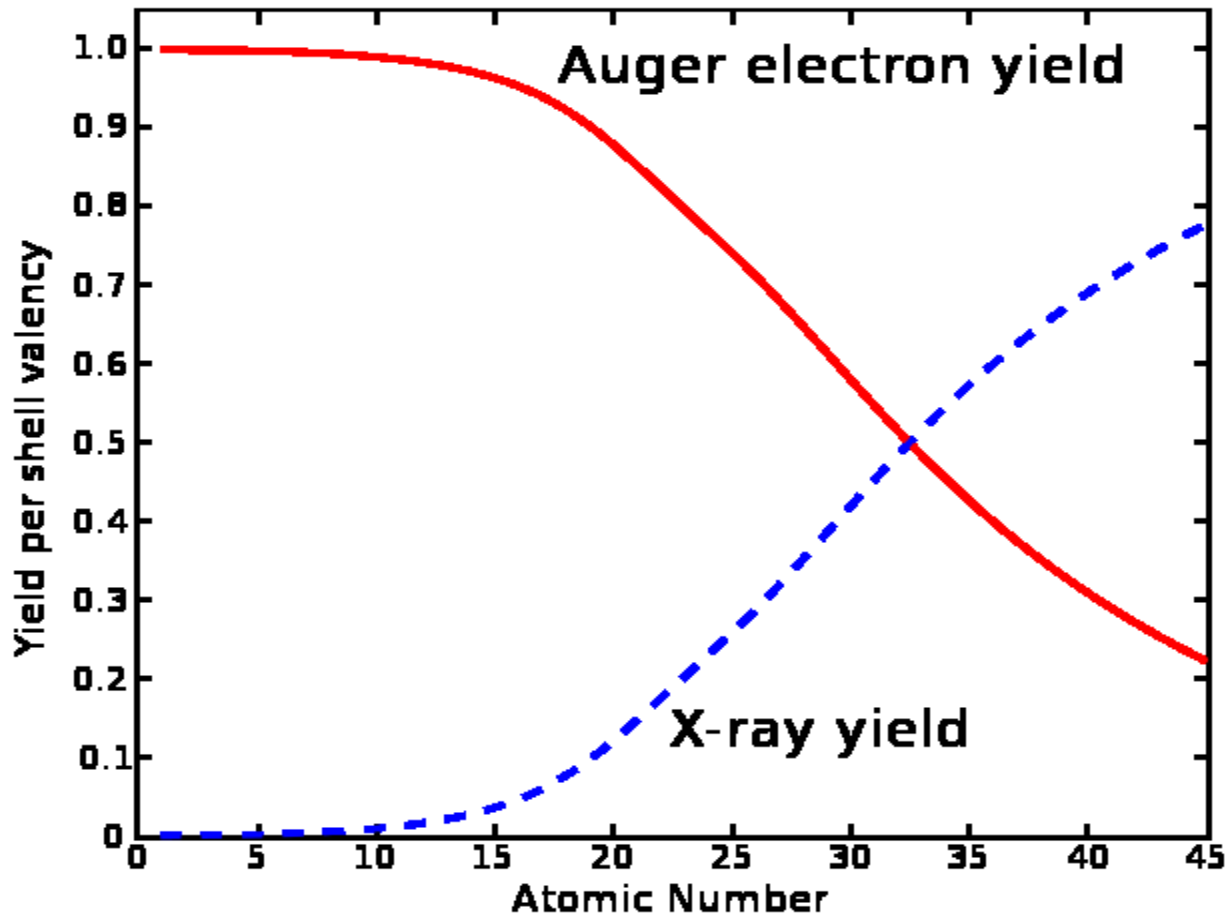
XRF

PODSTATA JEVU - 2') ZAPLNĚNÍ VAKANCE



XRF

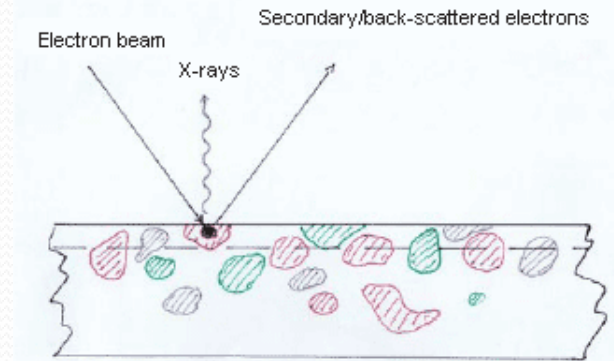
- Využíváno spíš pro těžší prvky



Techniky prvkové (povrchové) analýzy

- Rentgenová fluorescenční analýza – XRF, EDX, WDX
- **EDX, WDX** – integrace se SEM, TEM, STEM

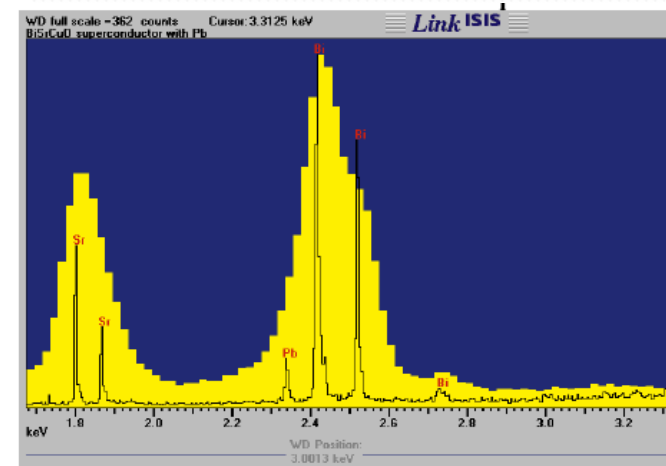
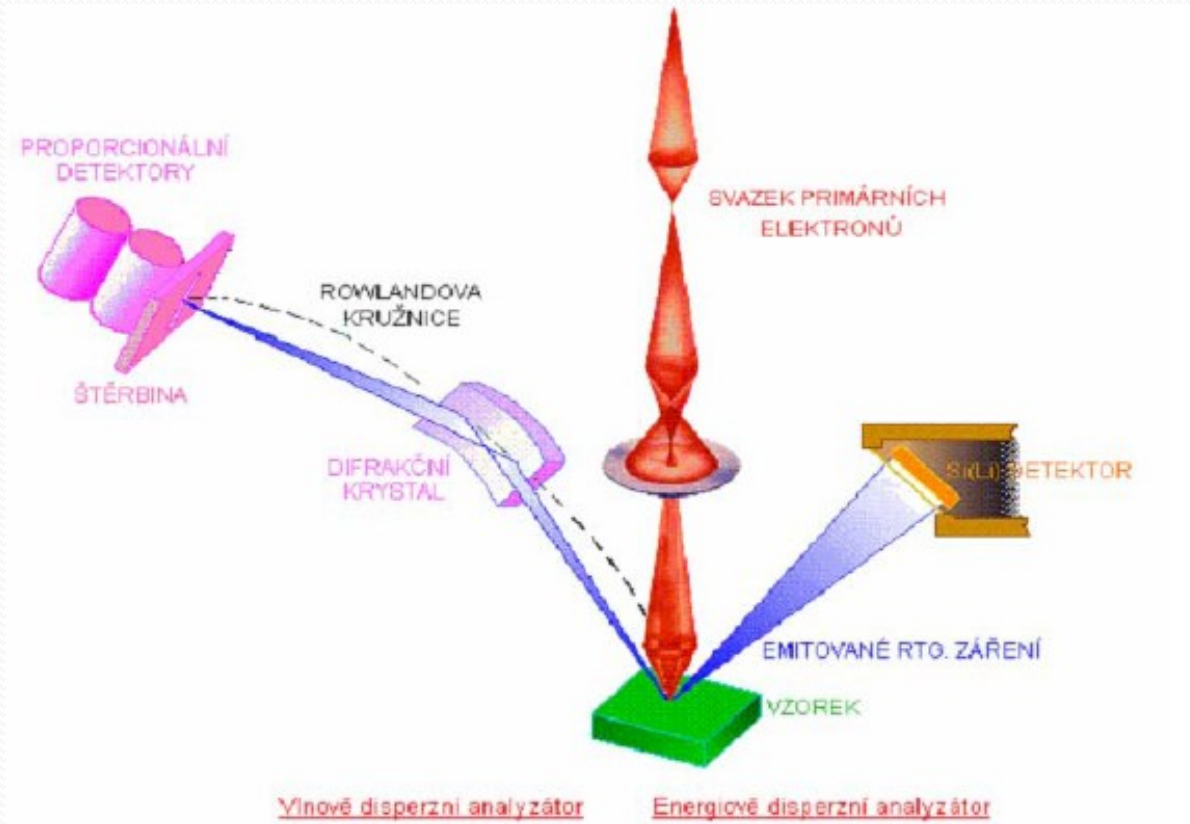
- EDX (EDS) – „energio“ dispersní, SEM-EDAX, SEM-EDX, SEM-EDS
 - Buzení elektrony, RTG emise, detekce



- WDX (WDS) – „vlnově“ dispersní, SEM-WDX, TEM-WDX
 - Buzení elektrony, RTG emise, krystalový analyzátor, detektor
 - Lepší rozlišení píků než v případě EDX
 - Přesnější kvantitativní analýza
 - Delší doba akumulace dat
 - Větší riziko poškození vzorku – nutná vyšší intenzita buzení (zářivý tok větší o dva až tři řády)
 - Vyšší cena

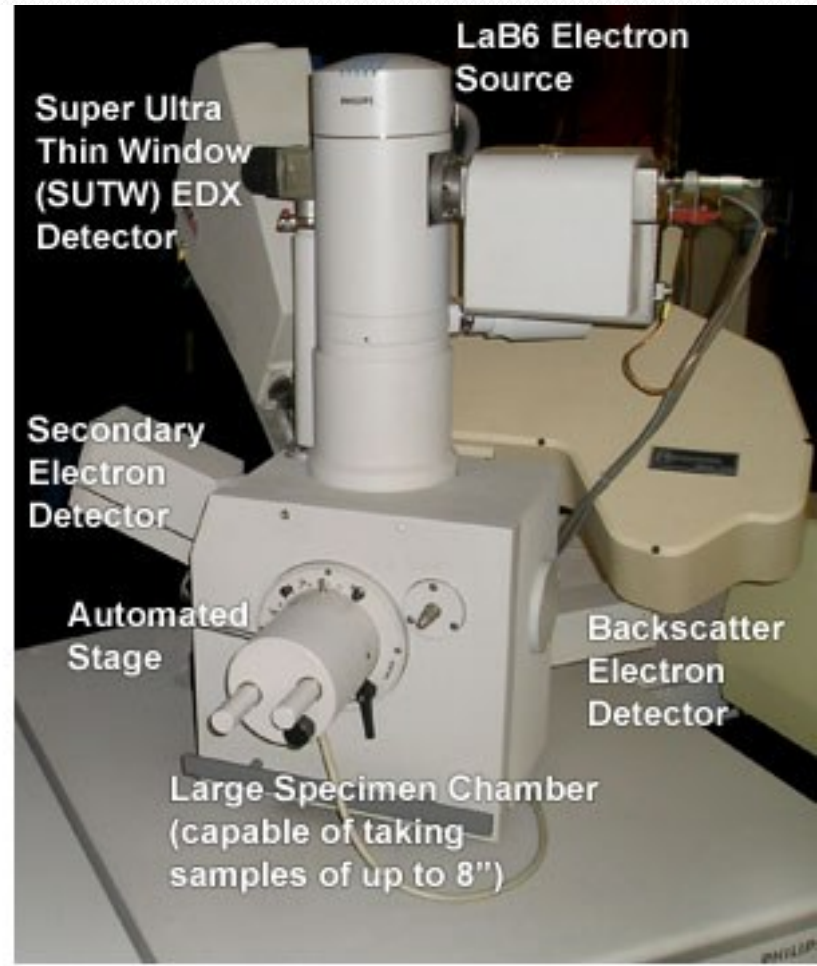
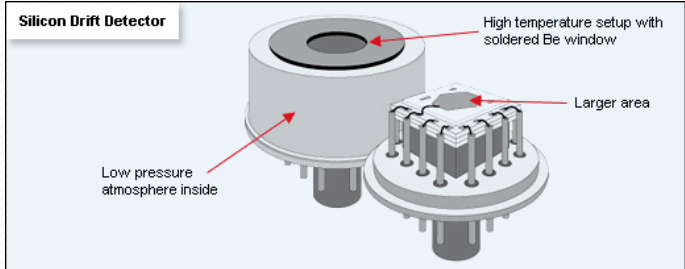
Techniky prvkové (povrchové) analýzy

- Rentgenová fluorescenční analýza – XRF, EDX, WDX
- **EDX, WDX** – integrace se SEM, TEM



WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

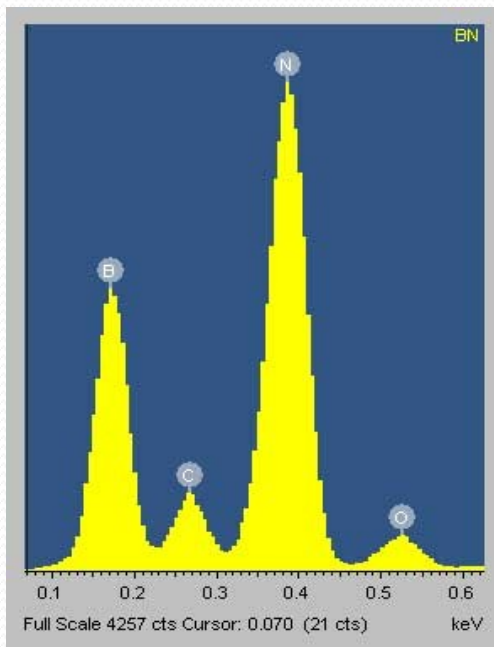
- Zdroj elektronů –
 - např. LaB_6 , W, FEG
- Vzorková komora



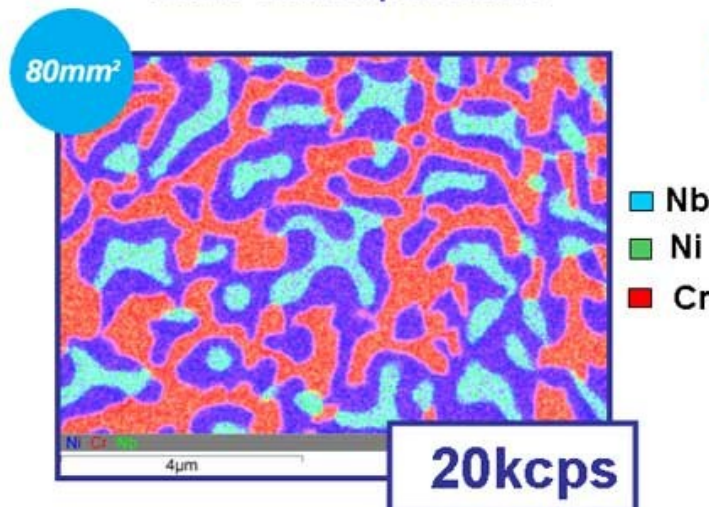
- EDS detekční systém Si(Li) krystal či „silicon drift“ detektory - SSD

WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

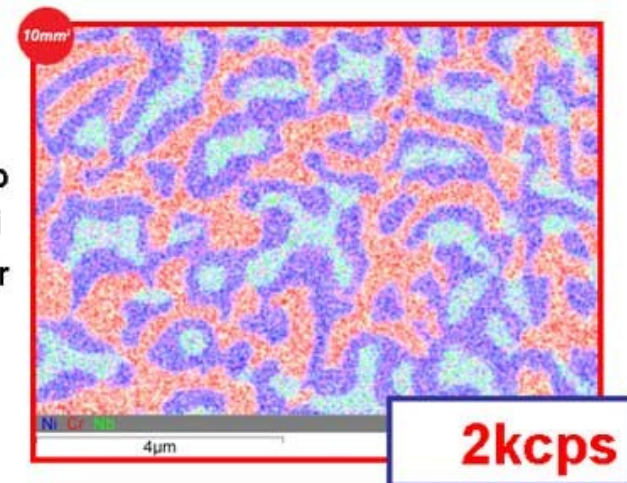
- EDS detekční systém
- Si(Li) krystal (vyžaduje chlazení kapalným dusíkem)
- silicon drift“ detektory – SSD – chlazení termoelektrické (Peltierův jev)
 - dobrá odezva na lehké prvky
 - vhodné i pro mapování



80mm² Mix Map at 3.3nA



10mm² Mix Map at 3.3nA



WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

- EDS detekční systém – FWHM cca 150eV, WDS - cca 5eV
- Si(Li) krystal či SSD

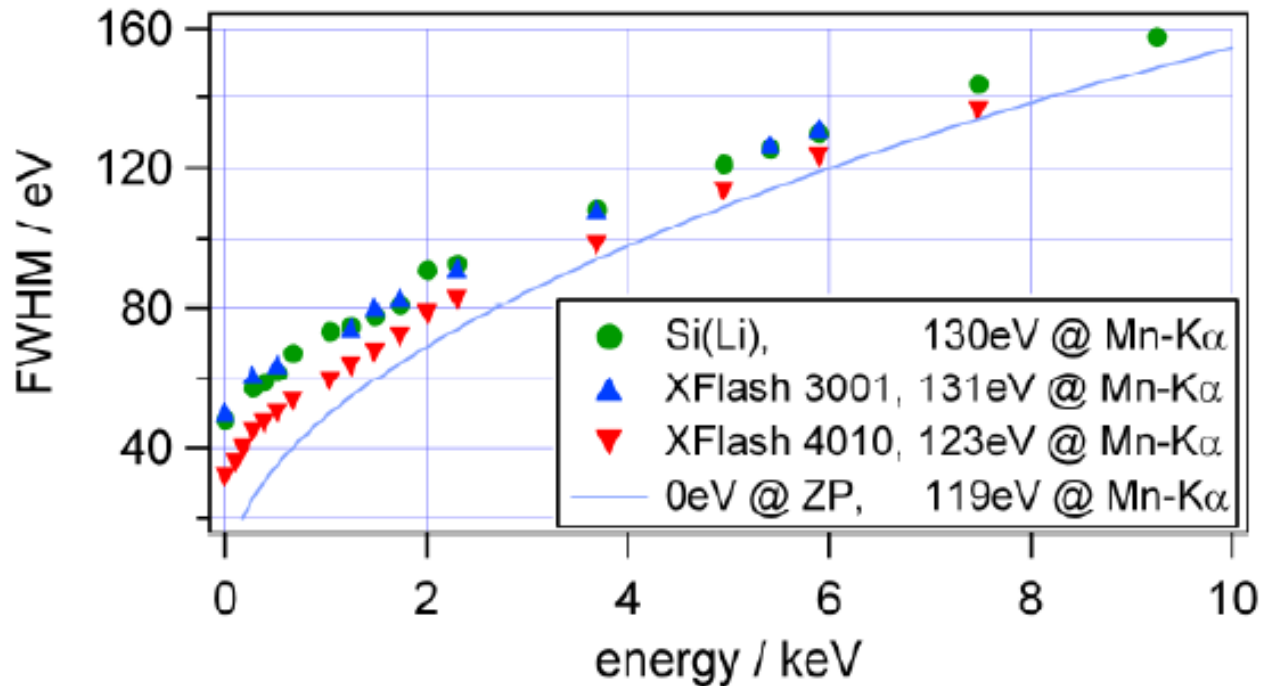
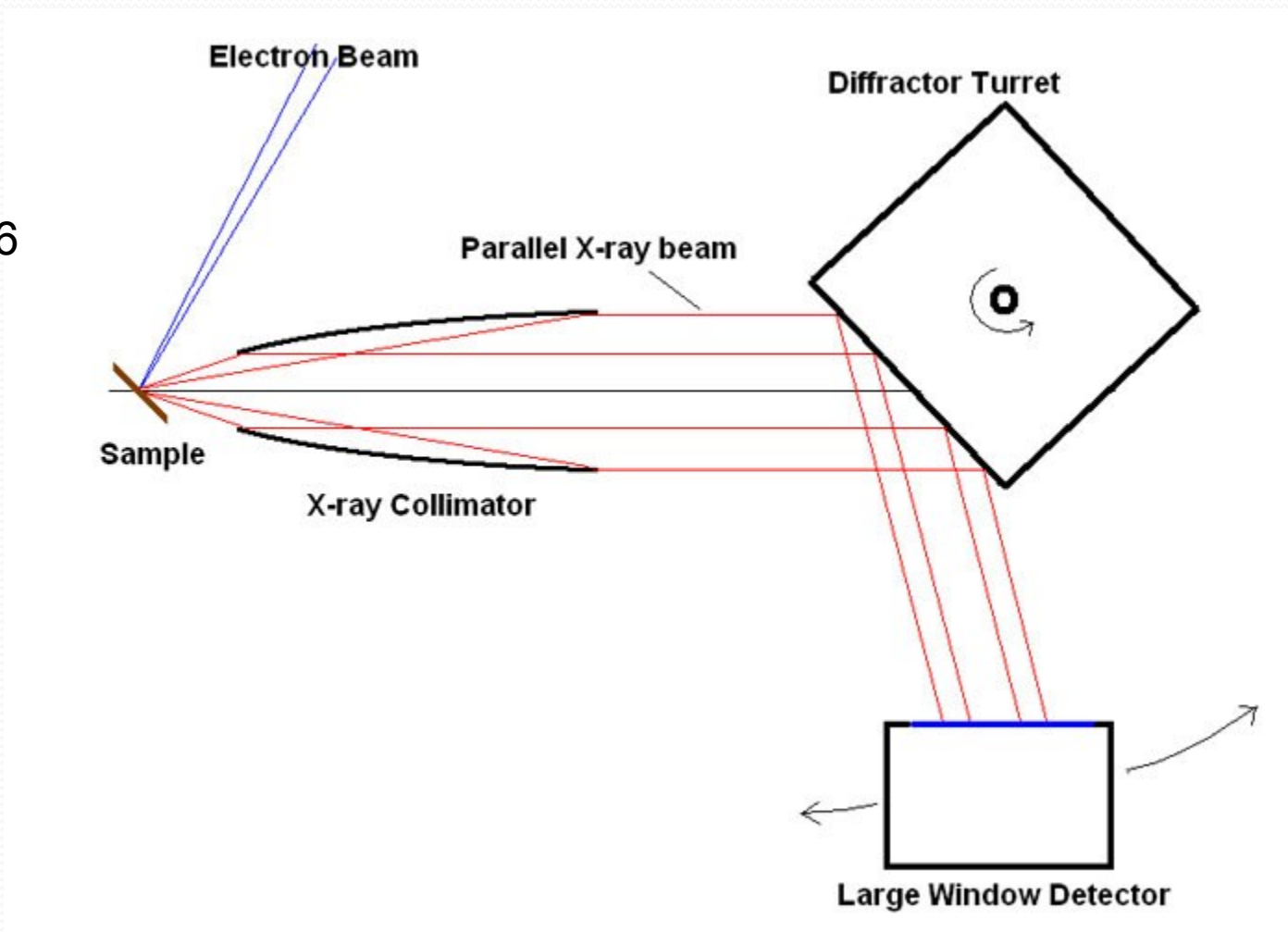


Figure 1. Energy resolution (FWHM) of different SDD in comparison with a Si(Li) and a theoretical detector without electronic noise.

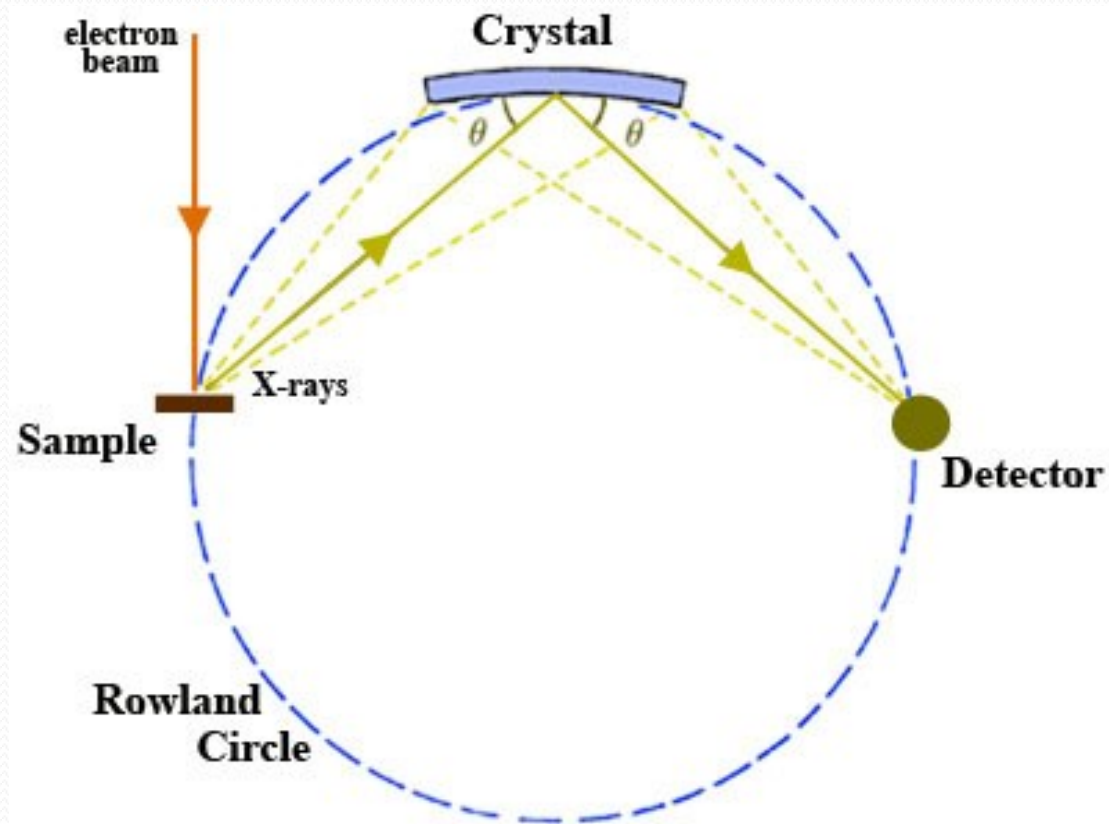
WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

- Zdroj elektronů – např. LaB_6
- Vzorková komora
- WDS detekční systém



WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

- Zdroj elektronů –
např. LaB_6 ,
urychlené e^-
15-20 kV
- Vzorková komora
- WDS
detekční systém
 - různé geometrie



WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

- **Silné stránky**

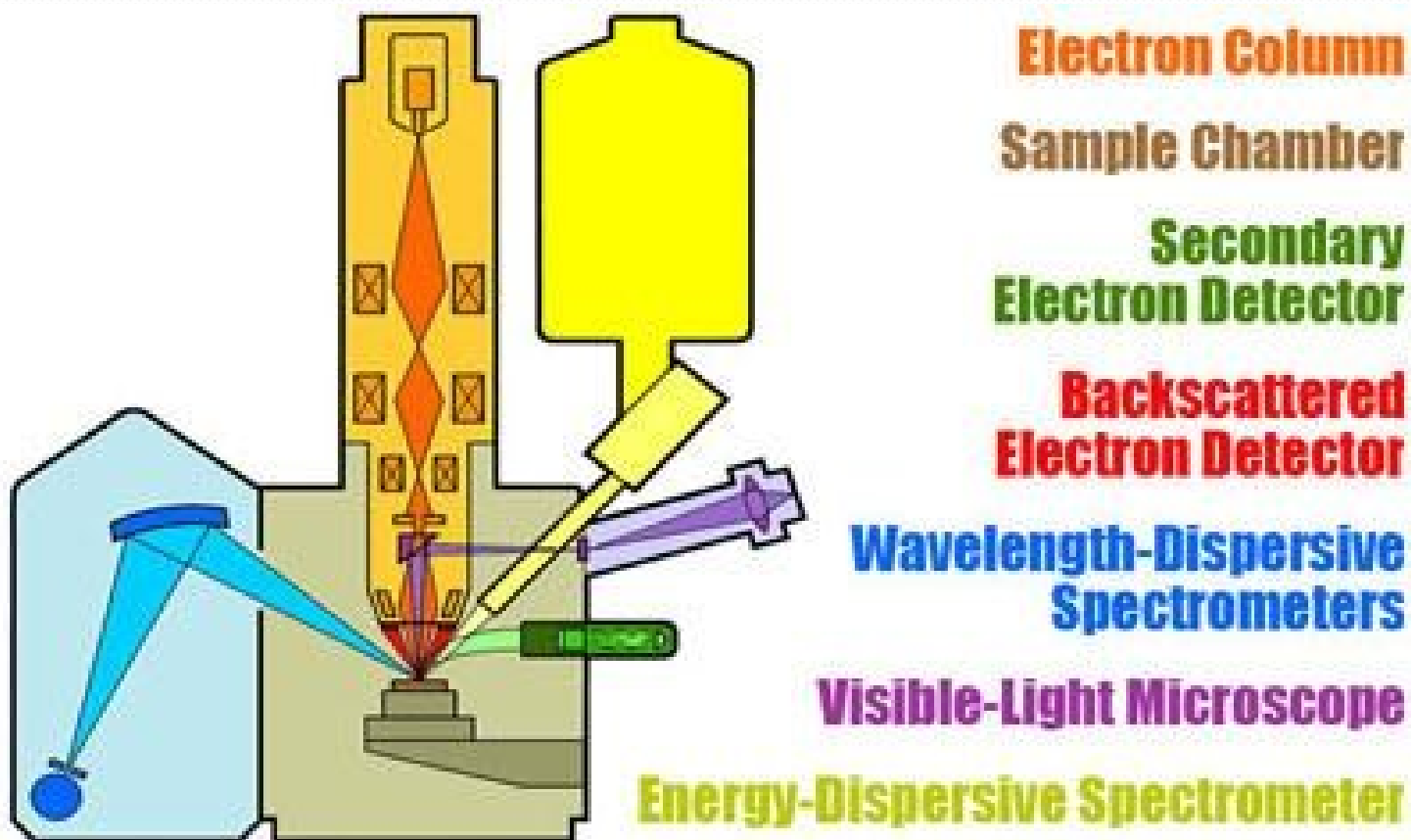
- Plocha - cca několik μm^2
- Detekce – ppm (lepší u WDS, detekce i stopových prvků)
- Od atomového čísla 5 – B
- Pestrá škála materiálů
- Možnost současného mapování řady prvků

- **Slabé stránky**

- **Nelze měřit lehké prvky – (především H, Li, Be)**
- **Problém překryvů čar – především EDS**
- **Nelze rozlišit oxidační stav, vazebné uspořádání**

WDX, EDX - 90% prvků periodické tabulky

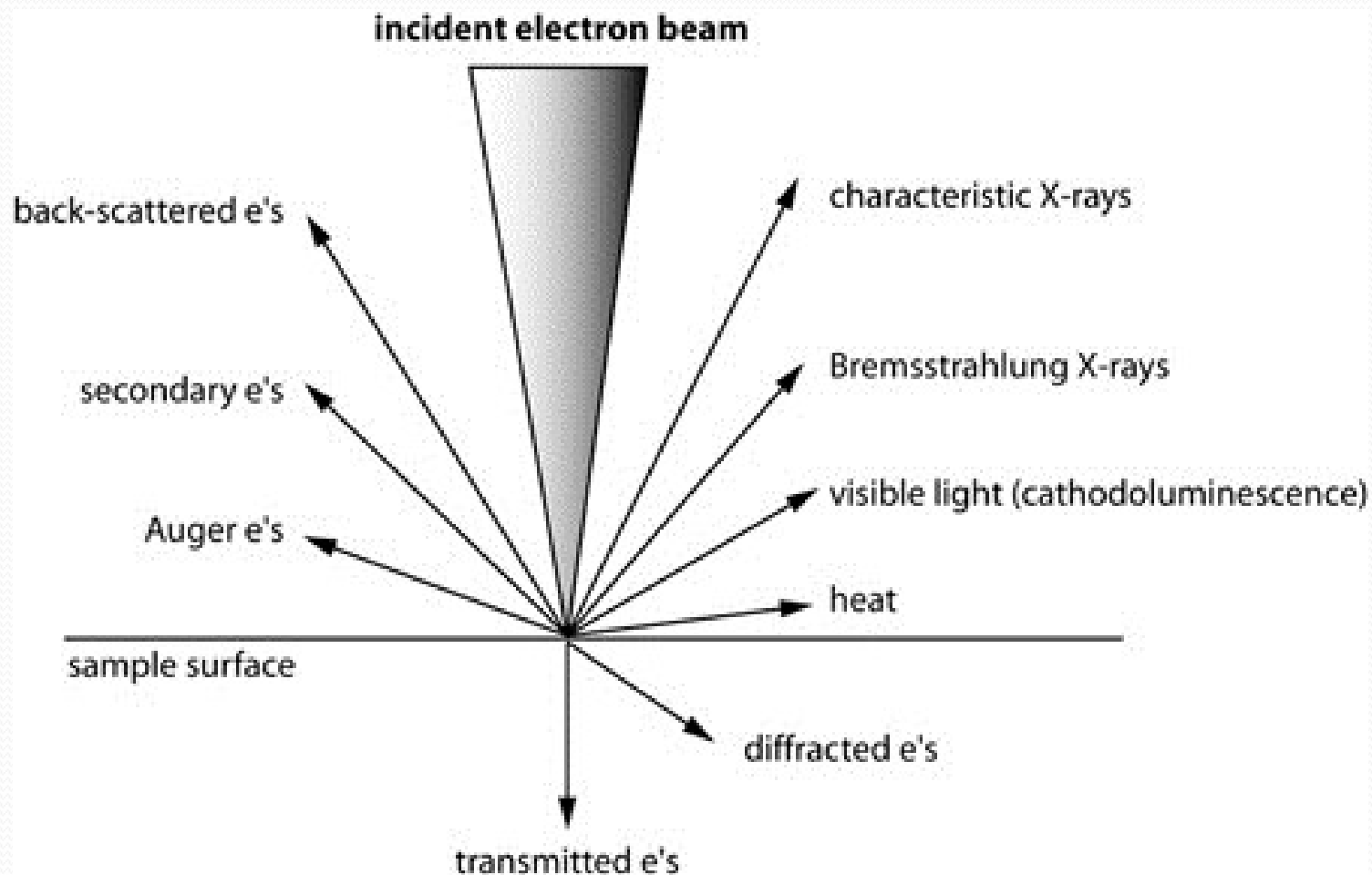
Elektronová mikrosonda – electron microprobe



Elektronová mikroanalýza

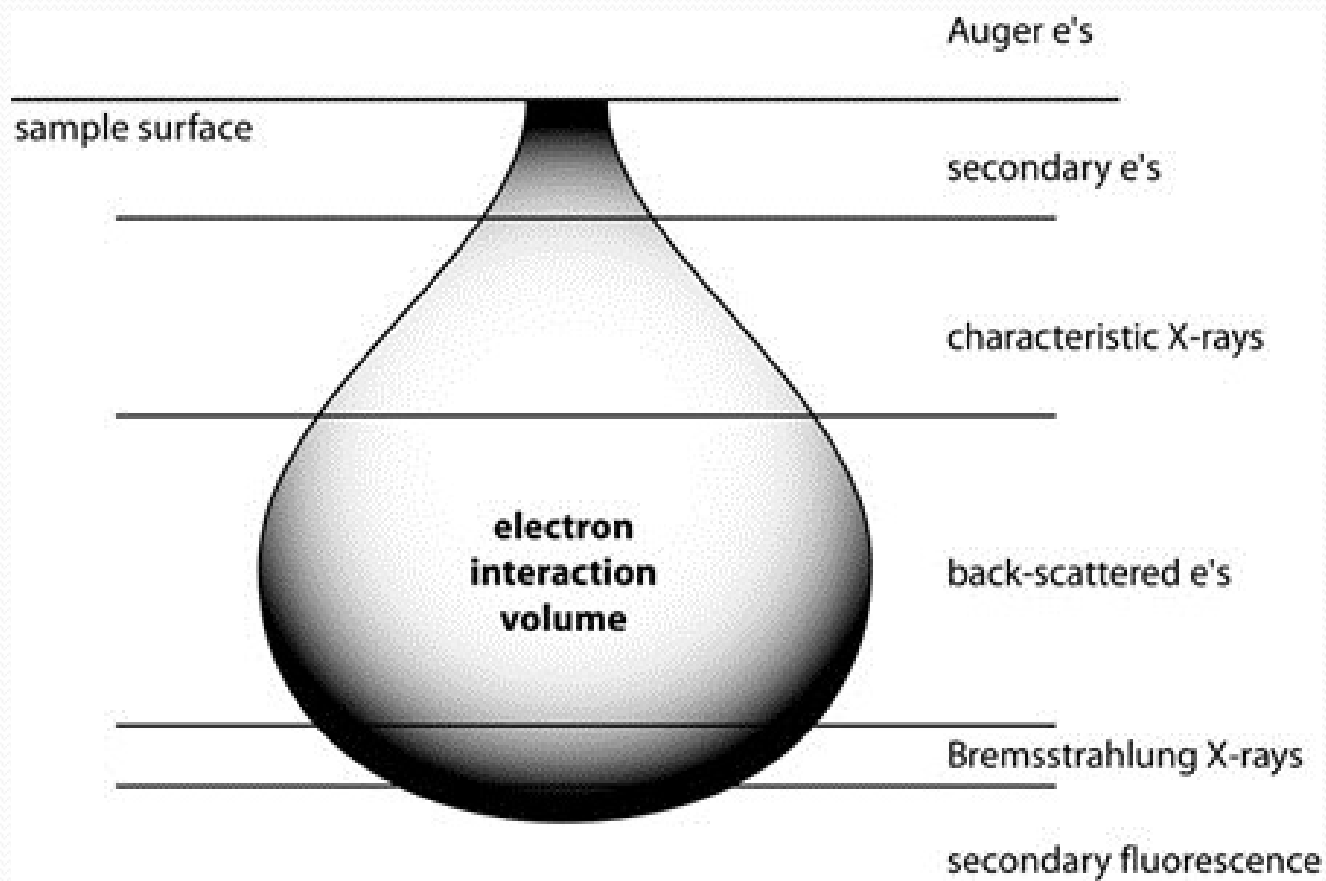
- **Historie**
- **1931 - prototyp elektronového mikroskopu**
 - Ernst Ruska (1906 – 1988) – Nobelova cena 1986, Max Knoll
- **1939 – první komerční TEM**
- **1949 – mikrosonda s vlnově-dispersním spektrometrem, teorie – Raymond Castaing**
 - “Application of electron probes to metallographic analysis,” at the First International Congress of Electron Microscopy held in Delft, the Netherlands
- **1956 – počátek výroby komerčních mikrosond**
- **1965 – komerční SEM**
- **1968 – energiově dispersní detektory**

Spektroskopie elektronů a další jevy generované elektronovým svazkem

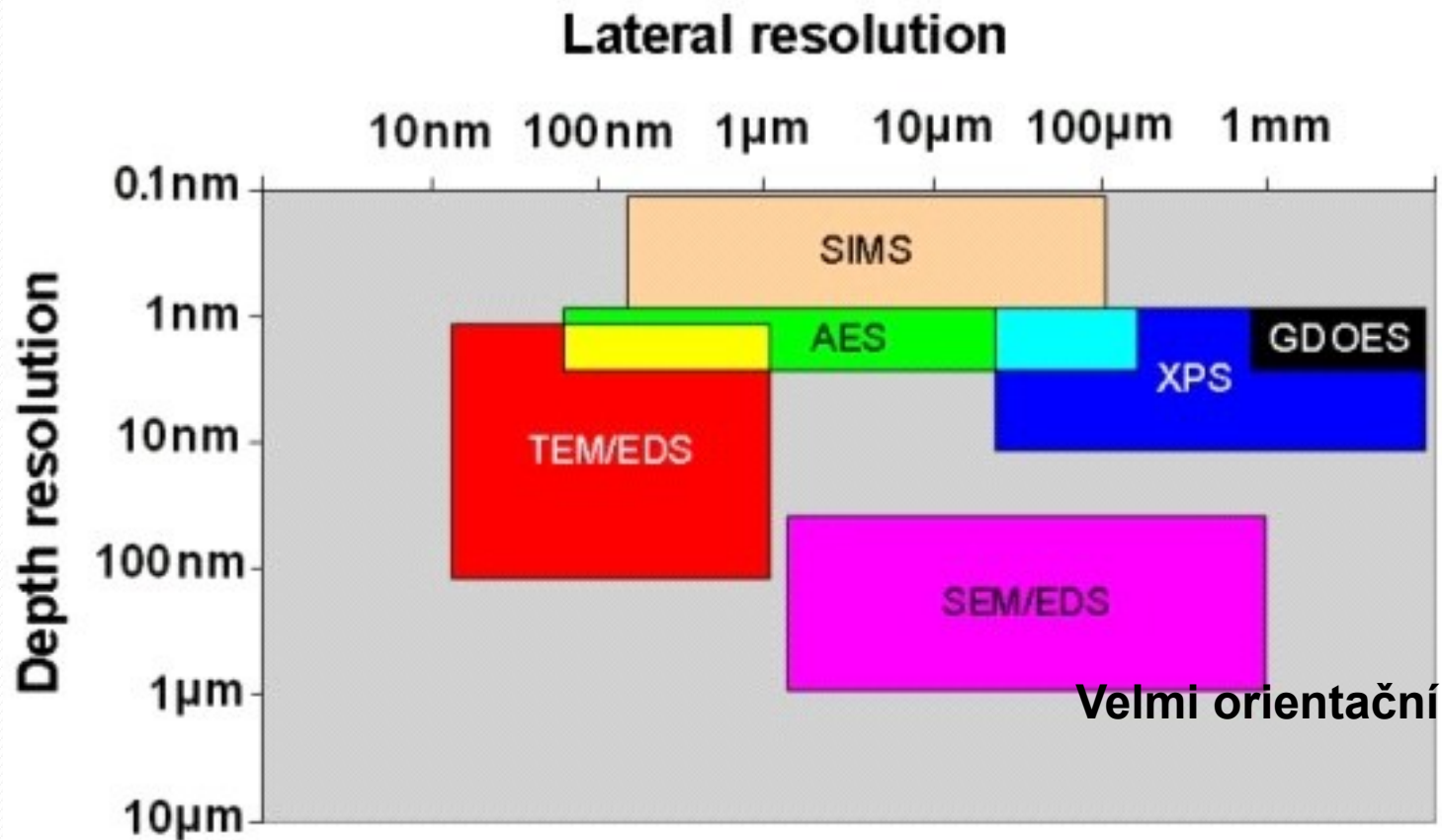


Spektroskopie elektronů a další jevy generované elektronovým svazkem

- Interakční objem klesá s rostoucí hmotností atomů

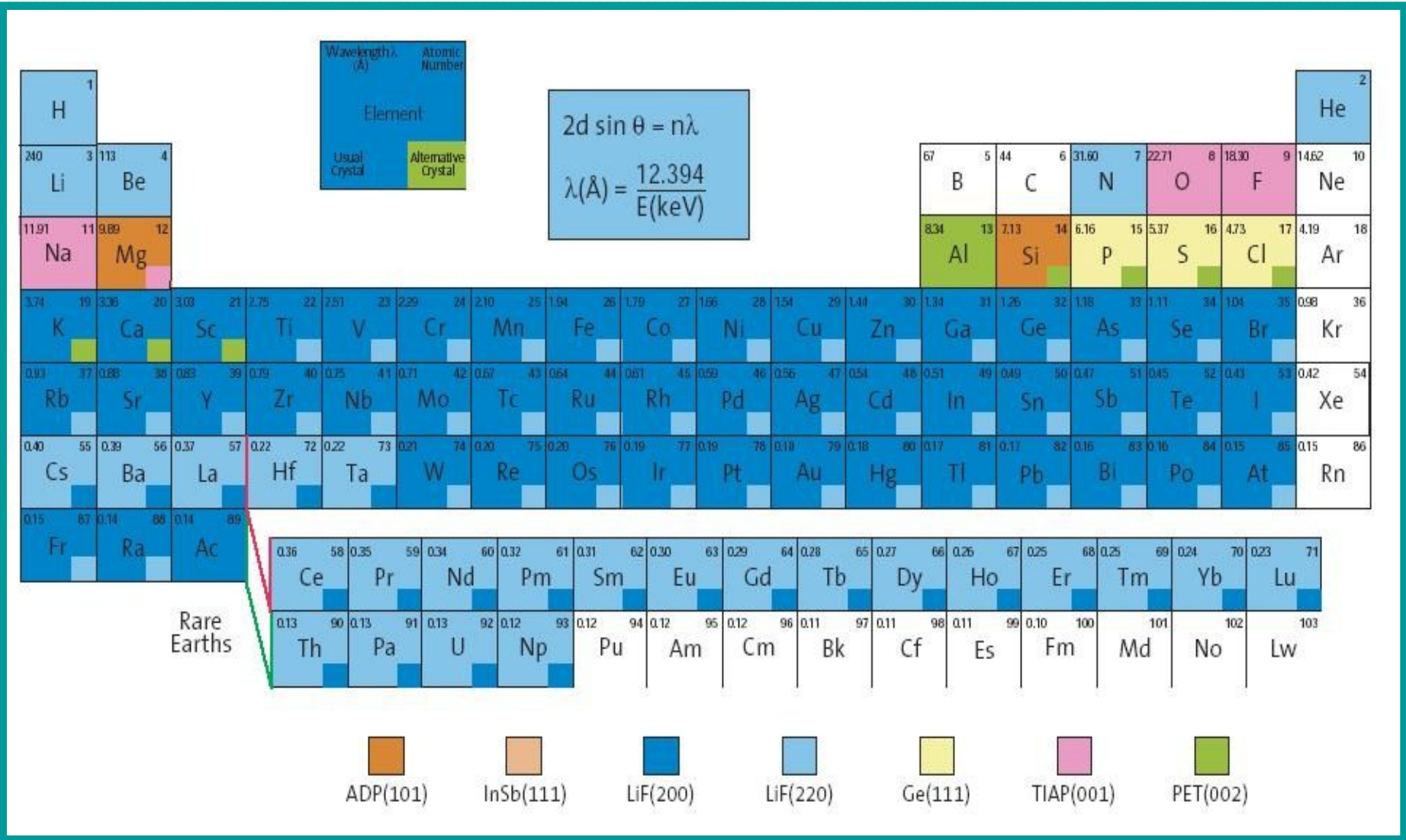


Spektroskopie elektronů a další jevy generované elektronovým svazkem

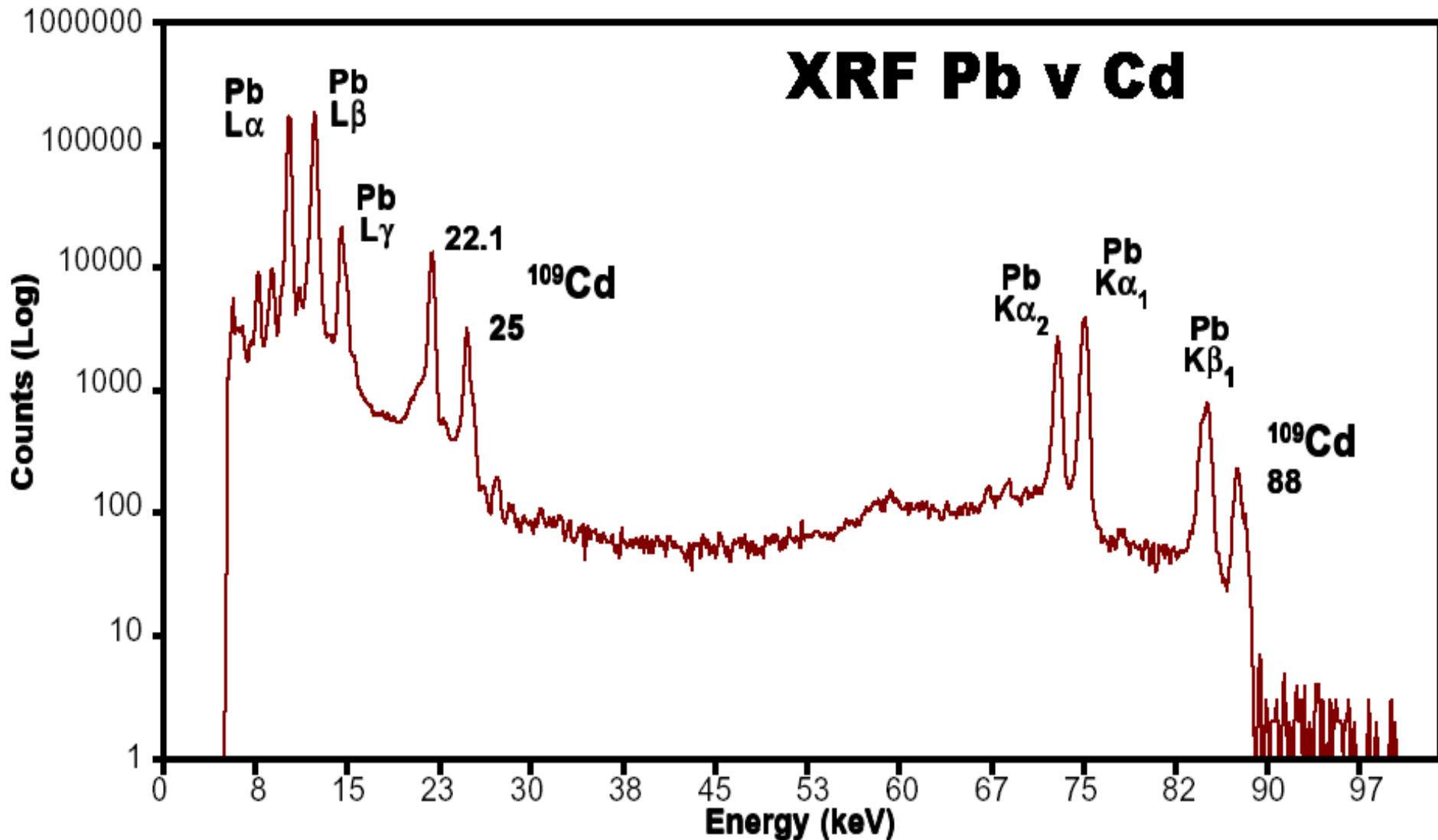


XRF – spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-XRF - 90% prvků periodické tabulky

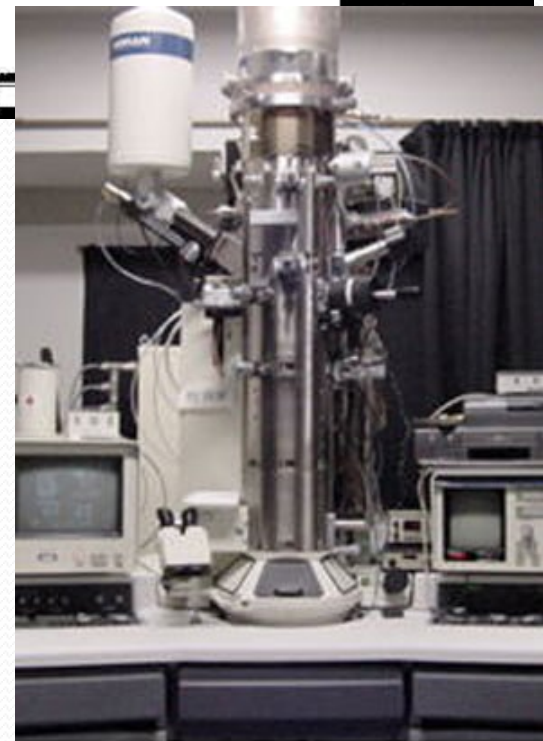
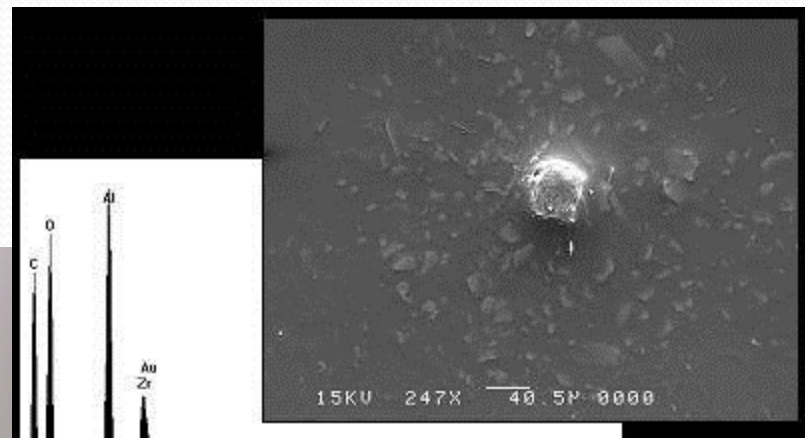


WD-XRF, ED-XRF - 90% prvků periodické tabulky



XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-XRF - 90% prvků periodické tabulky



XRF - spektra a jejich interpretace

WD-XRF, ED-EXRF - 90% prvků periodické tabulky

Other particles in the field of view (in green)

Current particle being investigated (in red)

Dimensions

X (µm)	Y (µm)	Z (µm)
6500	-6100	0.989

Steel Contaminant Particle

Alumino-silicate Filler Particle

EDX spectra revealing particle chemistry

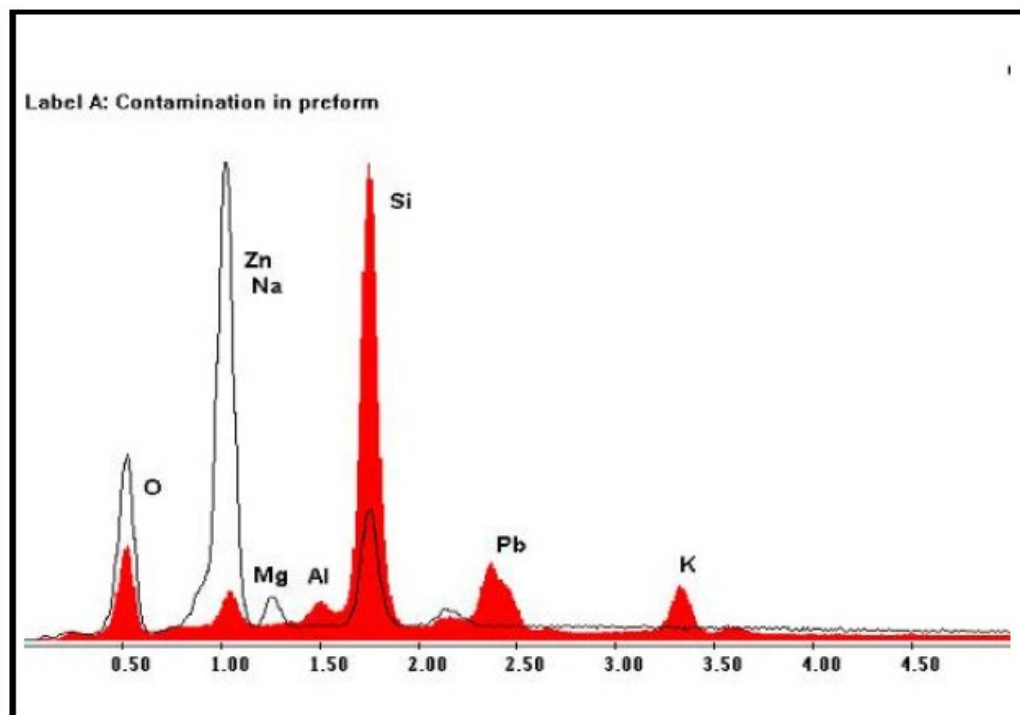
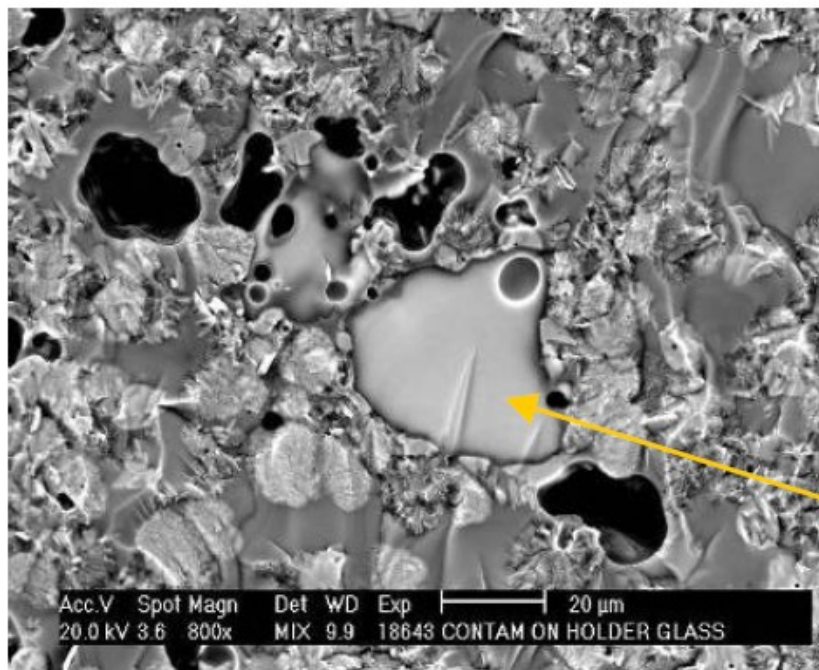
Class, name and quality of fit

Stage Location

X (µm)	Y (µm)	Z (µm)
6500	-6100	0.989

XRF - spektra a jejich interpretace

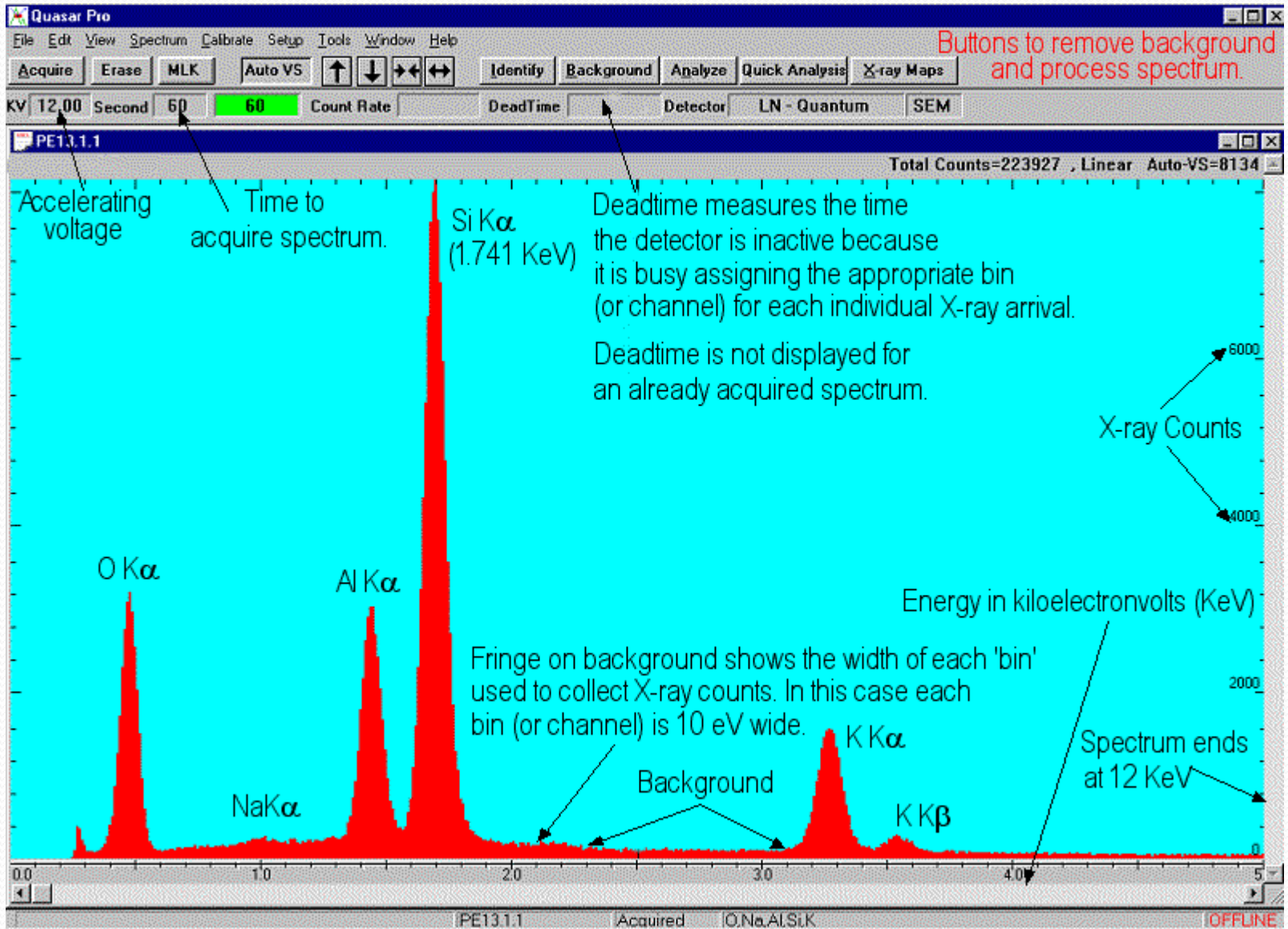
WDX, EDX – příklad – identifikace skla



Contamination inside the holder ceramic

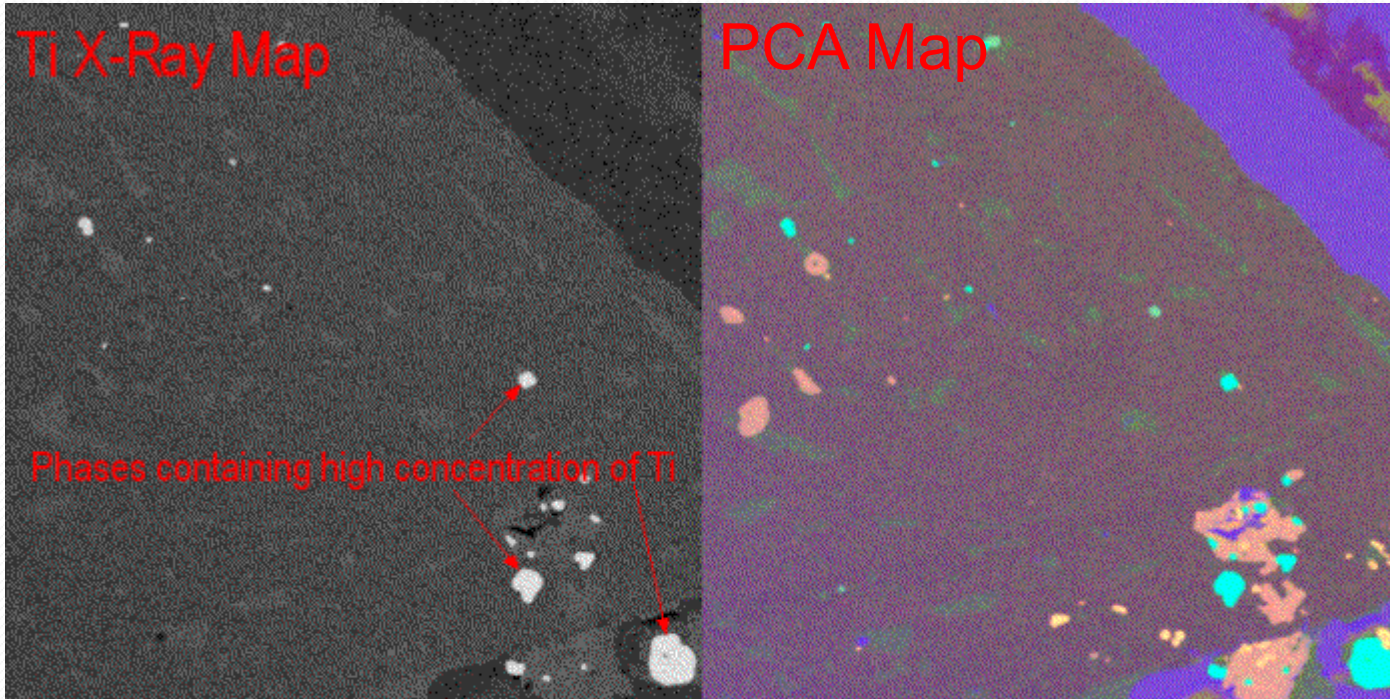
SiO_2	PbO	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	ZnO
64.0	20.8	4.9	4.6	3.4	2.3

WDX, EDX - ukázky



XRF - spektra a jejich interpretace

WDX, EDX – mapy prvků a PCA mapy



To make an X-ray map, the SEM beam is stepped across the field of view, dwelling for a fraction of a second at each point. In this case, 262144 points were individually analyzed. The image is created by mapping the X-ray intensity (at each point) for a specific element. The illustration is Ti in anorthoclase, but any element can be similarly mapped. One way to use these data is to perform a principal components analysis on all elements, creating the phase diagram shown at right.

WDX, EDX

- **Oblasti aplikací**
 - **Letectví, automobilový průmysl, biomedicína, biotechnologie, polovodičová technika, elektronika, obrana, světelné zdroje, fotonika, polymery, telekomunikace**
- **EDS – rychlé, relativně levné, kvantifikace**
- **WDS – pomalejší, dražší, leštěný povrch, kvalitnější spektrální rozlišení, přesnější kvantifikace, detekce i složek s nižším obsahem**
- **Nutná kompatibilita vzorku s vakuem**