

## Auger elektronspektroskoopia (AES) ja röntgen fotoelektronspektroskoopia (XPS)

Professor Jüri Krustok

[juri.krustok@ttu.ee](mailto:juri.krustok@ttu.ee)

<http://staff.ttu.ee/~krustok>

## XPS ja AES

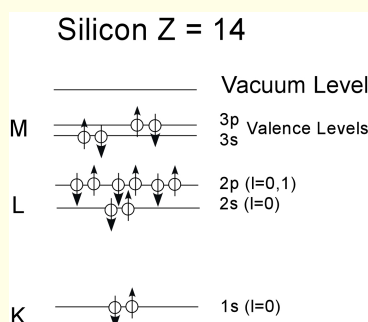
- Üldiselt on mõlemad meetodid realiseeritud ühes ja samas aparatuuris.
- Ühine on seega vaakumsüsteem ja ka emiteeritud elektronide analüsaator.
- AES vajab elektronkahurit
- XPS vajab X-ray allikat
- On võimalik aatomeid ioniseerida ka ultraviolettkiirgusega. Sel juhul on meetodi nimeks: **Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)**

# XPS ja AES

**Kvantmehhaanika ennustab joonspektreid aatomis.**

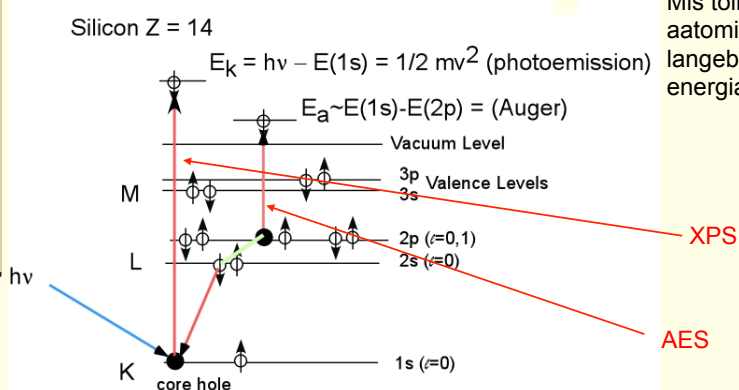
Näide: Si aatom

14 elektroni



# XPS ja AES

## X-ray Absorption by Atoms (Silicon Example)



Mis toimub Si aatomis, kui sinna langeb piisavalt energiat?

## AES ajaloost

---

- Esimesed sellealased tööd ilmusid 1920-ndate aastate alguses, kui C. Davisson ja H.E. Farnsworth uurisid sekundaarseid elektrone, mis tekkisid metallide pinna pommitamisel elektronidega, millede energia ulatus sadadesse elektronvoltidesse.
- Kuigi need ja ka paljud edaspidised tööd ei viinud otseselt AES meetodini, stimuleerisid nad siiski aeglase elektronide difraktsiooni uurimist kristallides.

## AES ajaloost

---

- Alles 1967. a. ilmus L.A.Harris'e sulest 2 firma "General Electric" aruannet, milles toodi AES meetodi põhimõtted.
- Meetodi põhiidee seisneb kristalli pinna pommitamises elektronidega, millede energia küünib 1-10 keV.

## Auger efekt



Pierre Auger  
(1899 - 1993)



Lise Meitner  
(1878 - 1968)

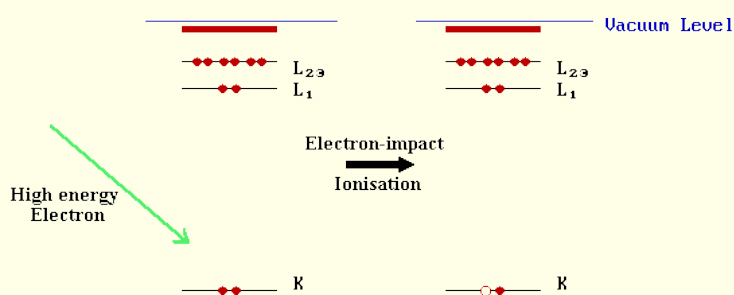


Kiiritas 1923. aastal krüptooni röntgenkiirgusega. Pildistades leidis ta, et Kr aatomi ioniseerimisel väljub vahel 2 elektroni erineva energiaga.

Esimene on tavaline elektron, mis vabastati K- kihilt  
Teine aga väiksema energiaga.

Nimetati hiljem Auger elektroniks, kuigi juba ammu enne oli Lise Meitner sama efekti avastanud.

## Auger protsess (1)



1. K- taseme ioniseerimine kas elektronidega (2-10 keV) või röntgenkiirgusega (1000 - 2000 eV). Siis kutsutakse seda meetodit vahel ka **XAES**

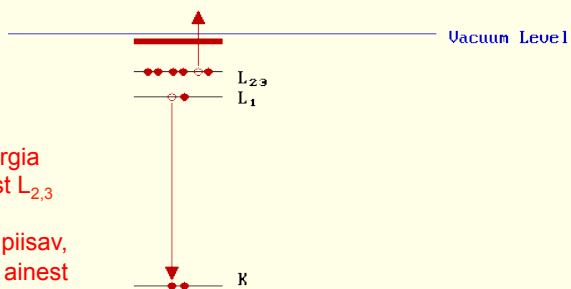
K-kihti jääb vakants!

## Auger protsess (2)

2. Üleminek  $L_1$  - K

3. Vabanenud energia saab elektron kihist  $L_{2,3}$

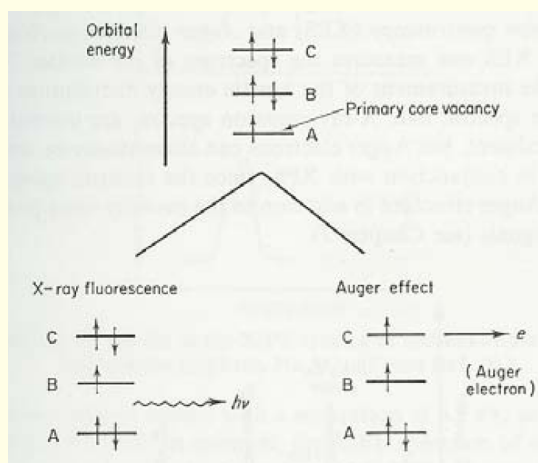
4. See energia on piisav, et elektron väljuks aineist kineetilise energiaga KE.



$$KE = (E_K - E_{L1}) - E_{L2,3}$$

Kõik need energiad on igale aatomile erinevad--- saab kasutada analüüsiks!

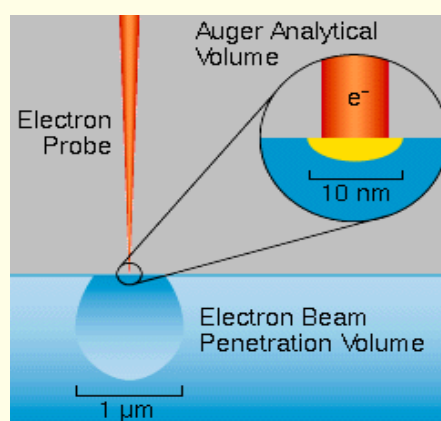
## XRF vs. AES



Üldiselt võib K-kihi vakantsi täitmisel esineda ka kiiruslik protsess, s.t. kiiratakse röntgenkvant.

Seda meetodit kutsutakse **XRF** ehk **X-ray fluorescence**

## AES on pinnaanalüüsi meetod

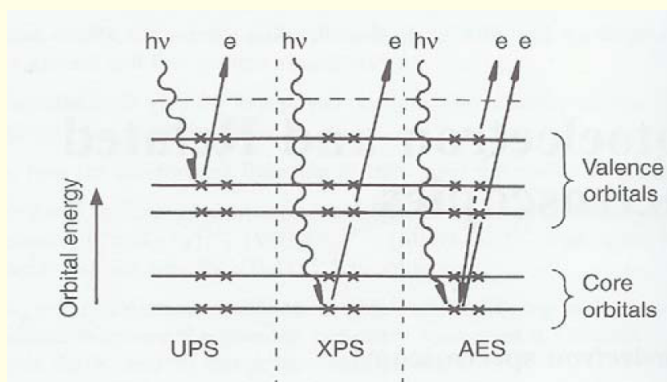


Ref: Charles Evans & Assoc. web page tutorial by Ron Fleming  
<http://www.cea.com>

## AES on elektronspektroskoopia

- Mõõdetakse ainekst väljunud elektronide kineetilist energiat.

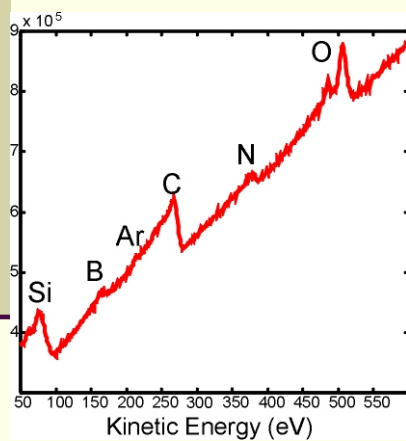
## UPS, XPS, AES võrdlus



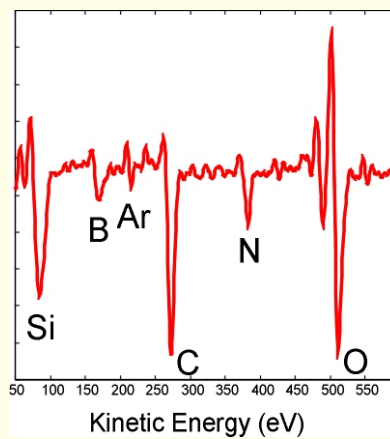
## AES põhiparameetrid

- Primaarne elektronide kiir = 3 - 20 KeV
- Detekteerimise tundlikkus = ~1 aatom %
- Analüüsi sügavus = 2 - 4 nm
- Analüüsitava ala läbimõõt = 80nm kuni mitu mm
- Detekteeritavad elemendid = Li (3. element) ja raskemad

## AES spektrite nüited

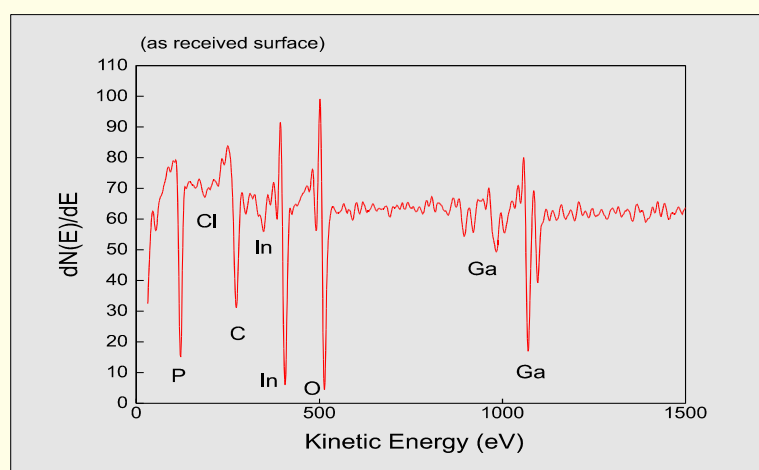


Otse mõõdetud



Diferentsiaalkujul esitatud,  
ajalooline harjumus!

## AES võimaldab määrata elemente

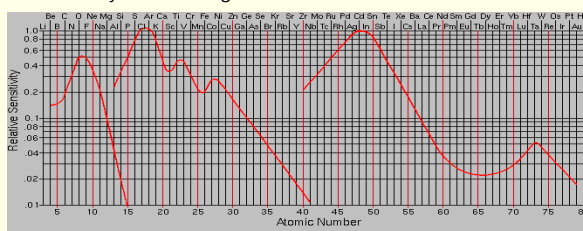




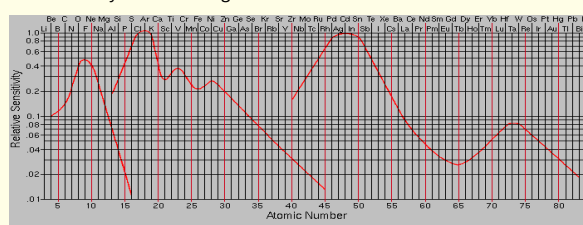
## AES tundlikkus elementidele

### Elemental variation in sensitivity factors

3kV Primary Beam Voltage



5kV Primary Beam Voltage



Ref: Charles Evans & Assoc. web page tutorial by Ron Fleming  
<http://www.c.e.a.c.o.m>

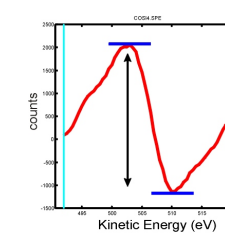
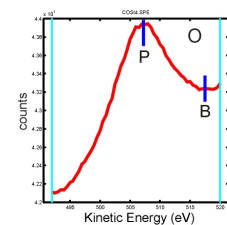
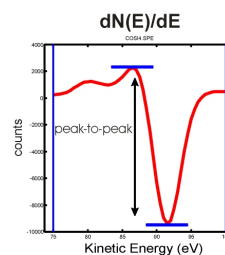
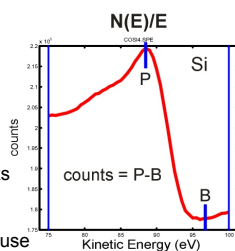
## Elementide kontsentratsioonide määramine

### Determining Peak Intensity

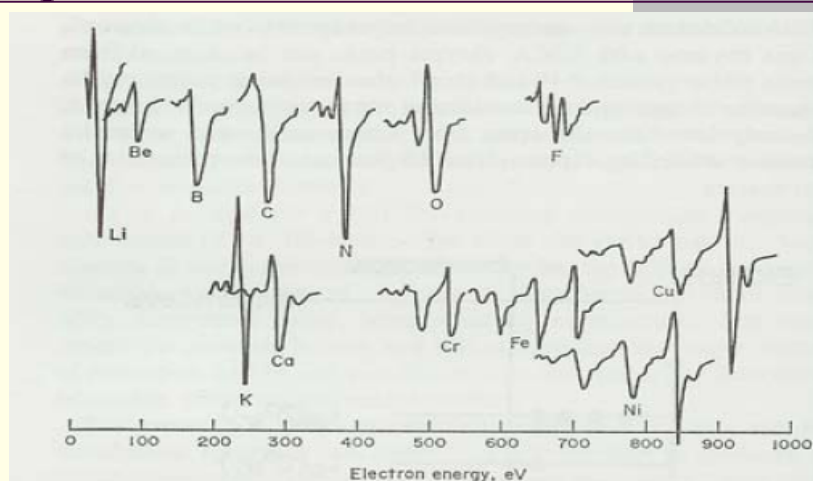
Kontsentratsioonide määramiseks kasutatakse piikide kõrgust.

Arvestama peab ka AES tundlikkuse kõveraid elementidele.

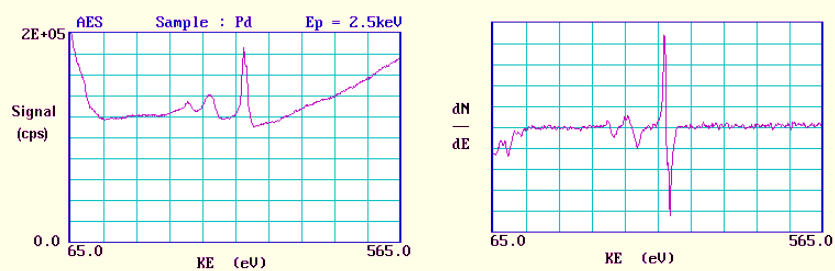
Üldiselt ikka raske!



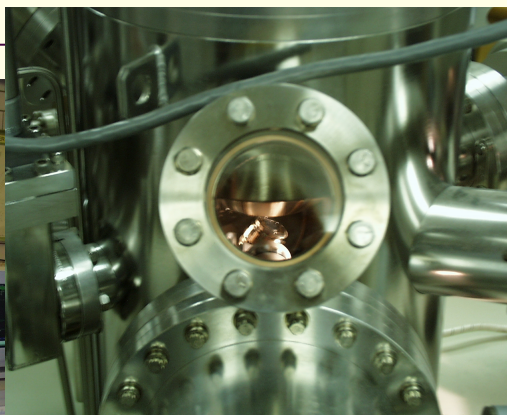
## Mõningate elementide AES spektrid



## AES spektrid

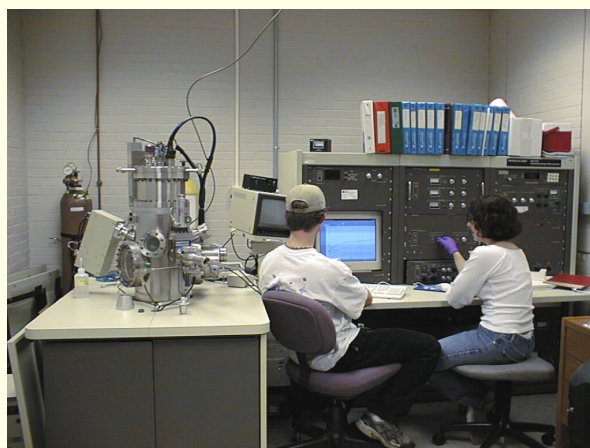


## **AES aparatuur**



PHI Model 660 Scanning Auger Microprobe

## **AES aparatuur**



Hinnaklass: \$300,000 - \$900,000

## AES aparatuur

Microlab 350 from Thermo VG Scientific is a high-performance scanning Auger Electron Spectrometer (AES)

### MICROLAB 350 Features

Secondary Electron Mapping (SEM) at <7 nm Resolution

Scanning Auger Mapping (SAM) at <12 nm Resolution

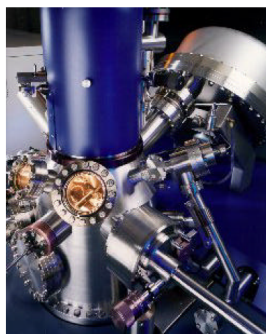
High Sensitivity

Spherical Sector Analyser Allows High Energy Resolution for:

- Chemical state determination
- Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy (REELS)
- Measurement of dopants in silicon

Multitechnique Capability Including:

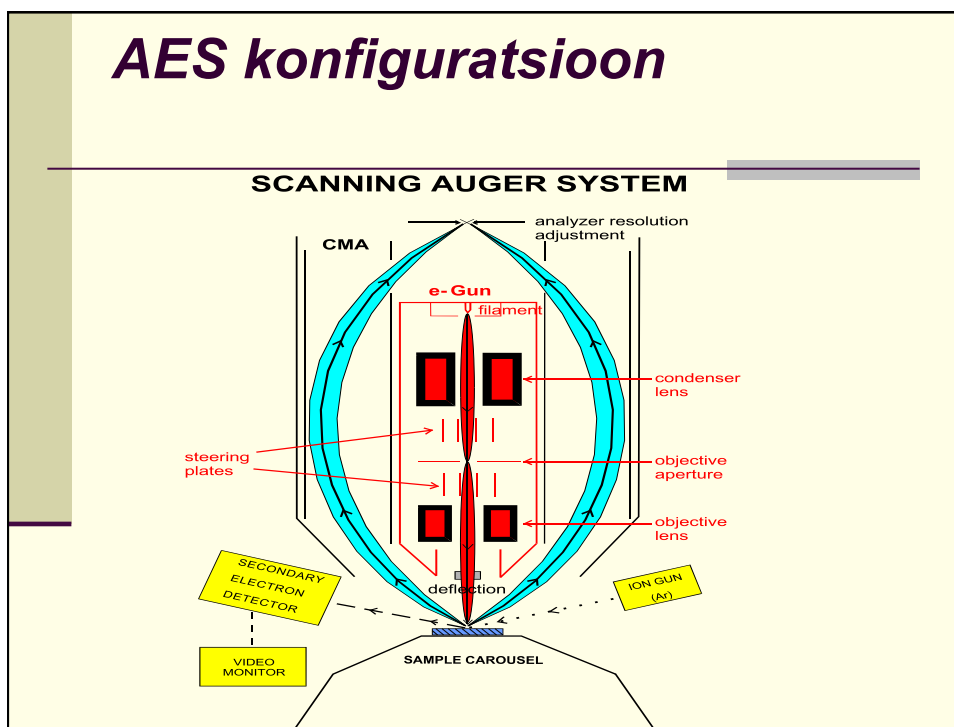
- X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
- Backscattered electron detection
- FIB



## AES aparatuur

- 3 põhilist komponenti:
  - Elektronkahur
  - Elektronide KE analüsaator (silindrilise peegli tüüpi (CMA) või hemisfääri tüüpi (HSA))
  - Detektor
  
- Vajalik ülikõrge vaakum!

## AES konfiguratsioon



## Miks ülikõrge vaakum?

Vaakumi tase	Rõhk Torr	
Madal vaakum	$10^2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Eemaldab absorbeerunud gaasid pinnalt ja ei lase neid sinna sadestuda.</li> <li>■ Suurendab elektronide vaba tee pikkust.</li> </ul>
Keskmine vaakum	$10^{-1}$	
Kõrge vaakum	$10^{-4}$	
Ülikõrge vaakum	$10^{-8}$	
	$10^{-11}$	

## Ülikõrge vaakum

- Kuna vaakumi piirväärtus on määratud vaakumkambri seintest eralduva gaasi hulgaga, siis kõigepealt on vaja viia see suurus miinimumini.
- Seda tehakse kogu vaakumkambri kuumutamise ja mõnesaja kraadini, mistõttu gaaside eraldumine kasvab mitmekordselt. Pärast seda jahutatakse kamber uuesti toatemperatuurini ja siis on vaakumpumbad juba võimelised hoidma nõutud vaakumi.

## Ülikõrge vaakum

- Sellise vaakumkambri termotötluse tõttu ei ole võimalik kasutada ka tavalisi tihendeid, vaid peaaesjalikult kasutatakse vaske.
- Vaakumkambrid ise on aga valmistatud roostevabast terasest ja nad läbivad pärast valmistamist veel eritötluse.
- Ülikõrgvaakumi saamiseks kasutatakse põhiliselt 3 tüüpi vaakumpumpi mitmesugustes kombinatsioonides. Need on difusioon-, ion- ja turbomolekulaarpumbad.

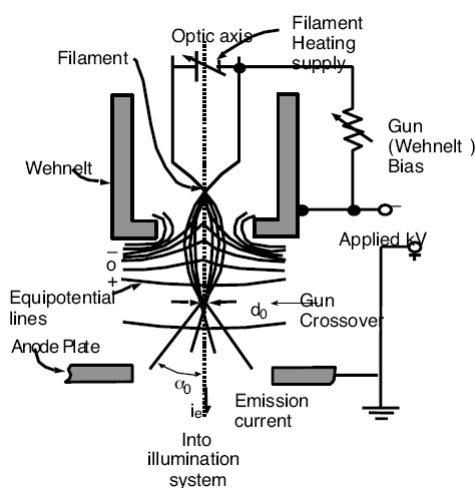
## Ülikõrge vaakum

- Kõige lihtsamad ja ka kindlamad on diffusioonpumbad, mis on täidetud eriti kvaliteetse õliga.
- Mõõteobjektide sisestamiseks ülikõrgvaakumisse kasutatakse tavaliselt mitmekordset lüüside süsteemi, mis võimaldab vahetada objekte ilma, et kogu vaakumkambri rõhk oluliselt suureneks.

## Ülikõrge vaakum

- Pärast objekti sisestamist on vaja tema pind puhastada sinna juhuslikult sattunud lisanditest. Selleks kasutatakse argooni ioone, millega pommitatakse enne analüüsi objekti pinda, kuid on veel mitmeid võimalusi puhta pinna saamiseks ja millede kasutamine sõltub analüüsitavast materjalist.

## Elektronkahur



### -Kuumutatud volframspiraal

- 0.1 mm diameeter
- hoitakse potentsiaalil 1 -50 kV

### -Wehnelti silinder

- ümbritseb spiraali
- negatiivne pinge spiraali suhtes (0-3000V)

### -tekitab elektronide voo energiaga 1 - 10 keV

- saab koondada pinnale täpiks 500 - 5  $\mu\text{m}$

## XPS röntgenallikad

XPS

Mg  $K_{\alpha}$  = 1253.6 eV

Al  $K_{\alpha}$  = 1486.6 eV

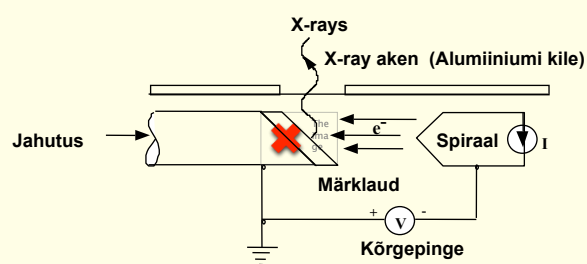
Ti  $K_{\alpha}$  = 2040 eV

Moodsates seadmetes kasutatakse kvartsikristalle röntgenkiirguse monokromaatoritena, et eraldada soovitud joon. Saavutatakse röntgenkiirgus poollausega umbes 0.7 eV.

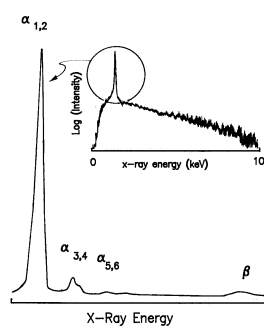
Väga sageli kasutatakse topeltanoodiga röntgentoru (Mg ja Al), et mõõta spektreid erineva ergastusenergiaga.



## XPS-i röntgentoru



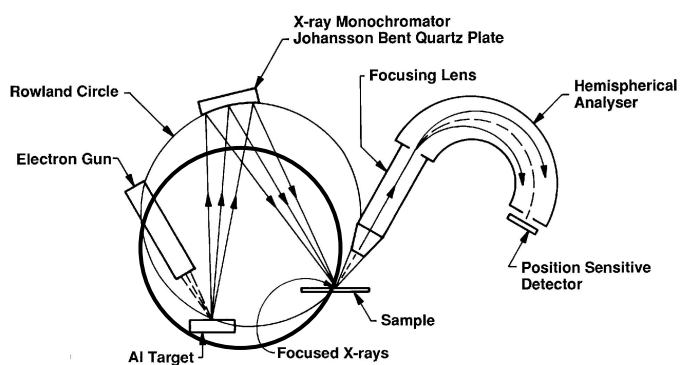
## Monokromaatorita X-ray kiirgus Al märklaualt



Aluminum X-Rays  
(at 10 keV excitation)

from: JH Thomas, Photoelectron Spectroscopy Chapter 5

## Monokromaator Al $K_{\alpha}$ joone jaoks

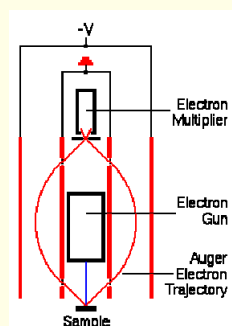


- Spot Size <math><0.2\text{mm}</math> Diameter
- Flux at Sample  $\sim 6\times$  Non-Focused X-rays at  $0.2\text{mm}$
- Match X-ray Spot with Collection Lens Image

## UPS ultravioletkiirguse allikas

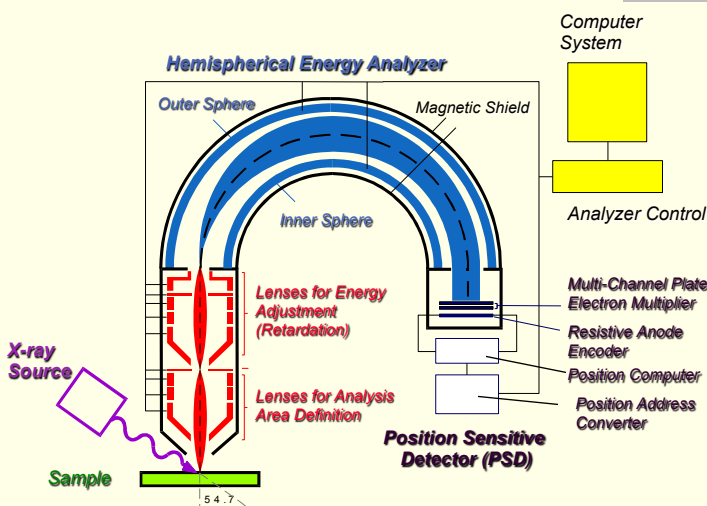
- Kasutatakse He- lampi (gaaslahendus), mis annab tugeva UV joone energiaga  $21.2\text{ eV}$ .

## Silindrilise peegli tüüpi analüsaator



CMA

## Hemisfääriline elektronide analüsaator



## Detektorid

---

Nii röntgenkiirguse kui ka elektronide detekteerimiseks kasutatakse:

- Fotoelektronkordisteid
- Channeltrone
- Mikroanalplaat

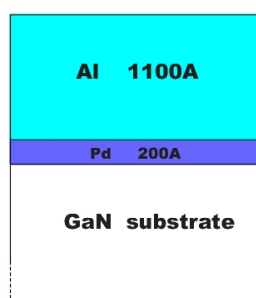
## Sügavuse profiling.

---

- Kui pinnakihte eemaldada, võib saada ka elementide jaotuse pinna sügavuse funktsioonina.

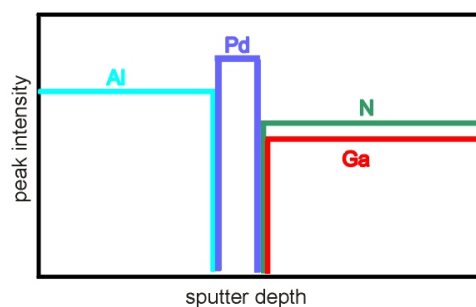
## Al/Pd/GaN näide

Al/Pd/GaN sample: as grown



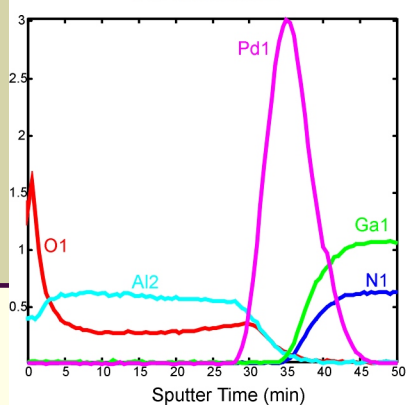
(cross section)

Schematic of Profile

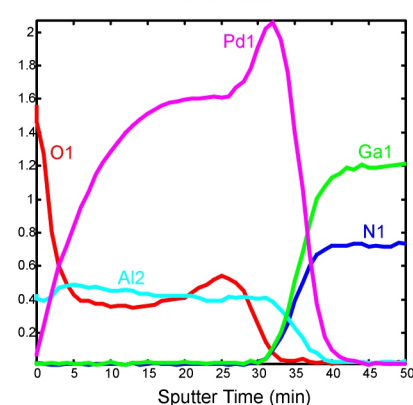


## Al/Pd/GaN profiilingu tulemused

As Received



Annealed



## XPS ajalugu

---

- 1918: Esimene XPS artikkel hiina päritolu uurijalt Harvardi Ülikoolis Mang-Fuh Hu'lt, milles kanti ette: "some preliminary results in a determination of the maximum emission velocity of the photoelectrons from metals at X-ray frequencies" (Phys. Rev. 11, 505(1918)).

## XPS ajalugu

---

- Olgugi, et XPS põhimõtted olid teada juba ammu, katkesid sellealased uurimistööd, kuna peale tungis röntgenspektroskoopia.
- Alles 1954. aastal ehitas Kai Siegbahn Uppsala Ülikoolis Rootsis esimese korraliku XPS spektromeetri.

## XPS ajalugu

### X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS)

või ESCA (Electron Spectroscopy  
for Chemical Analysis)



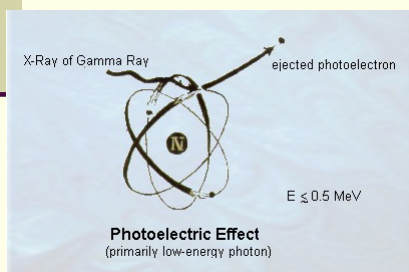
Kai Manne Borje Siegbahn

Nobeli preemia 1981. aastal!

## XPS

- XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ehk ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
- Fotoelektronspektroskoopia põhineb fotoelektrilisel efektil, XPS kasutab footonite allikana röntgenkiiri (50 eV – 100 KeV)
- Fotoelektrilise efekti käigus toimub kogu footoni energia ( $h\nu$ ) ülekandumine kokkupõrgatud elektronile. Elektron liigub aatomist välja kineetilise energiaga  $E_{kin}$ ,

$$E_{kin} = h\nu - E_B$$

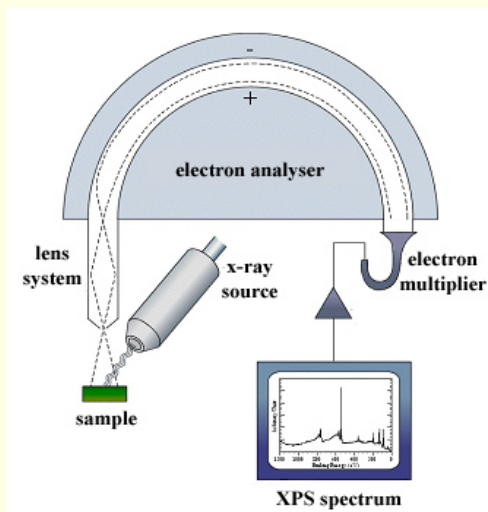


XPS-s mõõdetakse aatomi  $E_{kin}$  ja selle kaudu määratakse aatomi sidumisenergia  $E_B$

$$E_B \cong \varepsilon \quad (\varepsilon - \text{aatomorbitaali energianivoo})$$

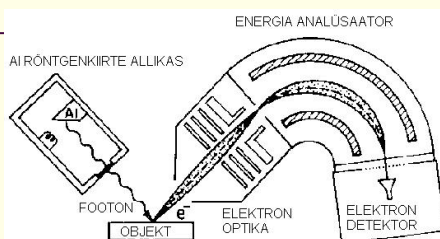
$\varepsilon$  väärtus on iga elemendi kohta diskreetne, mis võimaldab identifitseerida konkreetset aatomit.

## XPS põhimõte

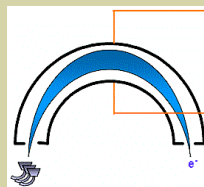


## XPS põhiaparatuuri skeem

- Röntgenkiirte saamiseks elektronpommitatakse Al või Mg.
- Saadakse pehmed  $K\alpha$  röntgenkiired energiaga  $\sim 1$  KeV.
- Fotoelektrilise efekti tulemusena eemaldunud elektronid läbivad läätsed, mis suunavad nad analüsaatorisse.
- Energia analüsaatoris määratakse elektronide energia vastavalt nende kõrvalekaldele elektrostaatilises või magnetväljas.
- Detektoris kogutakse spektrometrist tulev informatsioon kineetilise energia kohta, mis väljastatakse arvutis graafiku kujul.



Energia analüsaatoris:  $F = qE = m(V^2/R)$



$F$  : jõud  
 $V$  : kiirus  
 $R$  : trajektoori raadius  
 $E$  :  $U$  potentsiaali poolt kujundatud elektriväljad  
 $m$  : elektroni mass  
 $q$  : elektroni laeng

Antud elektrivälja /  $U$  potentsiaal vastab antud kineetilisele energiale

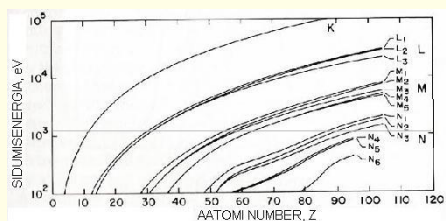
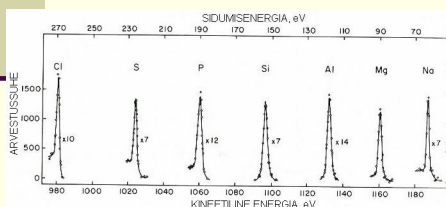


## Mõõtmistulemuste analüüs

1. Aatomorbitaali kõige madalamalt tasandilt pärinevad elektronid identifitseerivad vastava keemilise elemendi tema  $E_B$  järgi.
2. Väikesed "keemilised nihked" sidumisenergiate graafikutel annavad täiendavat informatsiooni aine keemilise oleku kohta.
3. Piikide intensiivsuste järgi saab määrata elementide suhtelist kontsentratsiooni objekti pinnal.

## Aatomi identifitseerimine sidumisenergia järgi

Sidumisenergiate ( $E_B$ ) järgi on lihtne materjali pinna aatomeid identifitseerida, kuna ka perioodilises tabelis kõrvuti asetsevate elementide  $E_B$  väärtused on omavahel piisavalt erinevad.



Element	K	L-I	L-II	L-III	M-I	M-II	M-III
	1s	2s	2p1/2	2p3/2	3s	3p1/2	3p3/2
1 H	13.6						
2 He	24.6						
3 Li	54.7						
4 Be	111.5						
5 B	188						
6 C	284.2						
7 N	409.9	37.3					
8 O	543.1	41.6					
9 F	696.7						
10 Ne	970.2	48.5	21.7	21.6			
11 Na	1070.8	63.5	30.4	30.5			
12 Mg	1303.0	88.6	49.6	49.21			
13 Al	1559.0	117.8	72.9	72.5			
14 Si	1839	149.7	99.6	99.2			
15 P	2145.5	189	136	135			
16 S	2472	230.9	163.6	162.5			
17 Cl	2822.0	270	202	200			
18 Ar	3205.9	326.3	250.6	249.4	29.3	15.9	15.7
19 K	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3

## Keemilise nihke kontseptsioon

Elementaarses aines (näiteks kullas) on XPS piigid paigas täpselt.

Ühendites, kus tekivad ioonilised või kovalentsed sidemed, võivad XPS piigid nihkuda.

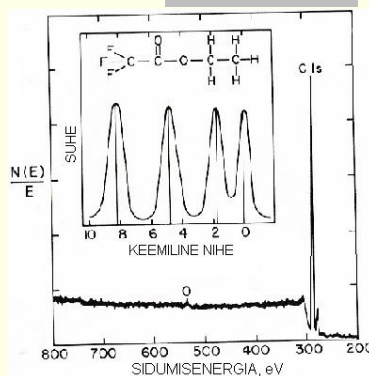
**See teeb XPS -ist võimsa meetodi!**

## Keemilise oleku määramine nihete järgi sidumisenergia graafikul

Konkreetselt elektronide täpne sidumisenergia sõltub aatomi väliskihi elektronide keemiliste sidemete iseloomust – olenevalt keemilise sideme tüübist, asuvad valentskihi elektronid tuumale lähemal või eemal.

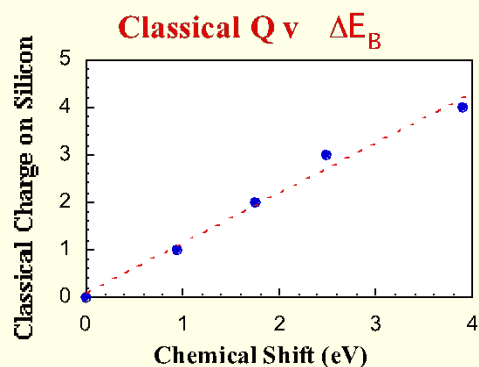
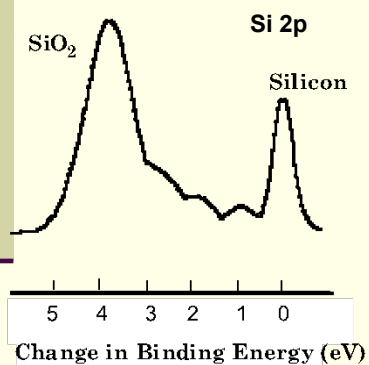
Mida suurem on ümbritsevate aatomite elektronegatiivsus, seda enam paigutuvad elektronlaengud aatomis ümber ja seda suuremad  $E_B$  väärtused sisemise kihi elektronidelt mõõdetakse.

Keemiliste nihete järgi saab määrata materjalis esinevaid keemilisi sidemeid ja keemiliste ühendite olemasolu.



Etültrifloroatsetaadi molekulis olevate C aatomite 1s elektronide keemilised nihked

## Räni erinevas oksüdatsiooniastmes



## Kvantitatiivne analüüs

Spektri joonte intensiivsustest ja fotoelektriliste piikide pindalade järgi saab määrata elementide suhtelist kontsentratsiooni objekti pinnal.

Koostise suhe :

$$n_A/n_B = I_A \sigma_B / (I_B \sigma_A)$$

$n_A/n_B$  – elementide A ja B suhtelised kontsentratsioonid,  
 $I_A/I_B$  – joonte intensiivsuste suhe,  
 $\sigma$  – fotoelektriline ristlõige

## Kontsentratsioonide määramine pole sugugi lihtne!

Umbes selline valem:

$$dI_i = X_i \sigma_i(n, l, s) \Phi F(\theta) T(E_k) e^{(-z/\lambda \cdot \sin \theta)} K dz$$

where

$I_i$  = integrated intensity of the  $i^{\text{th}}$  component

$X_i$  = atomic concentration

$E_k$  = kinetic energy (eV)

$\lambda$  = escape depth

$\sigma$  = Scofield sensitivity factor or photoionization csa

$F$  = angular dependent function .. well known

$T$  = Transmission function of the analyzer  $\propto E_k^{\pm 1.0}$

Depends on the analyzer mode (FRR or FATE)

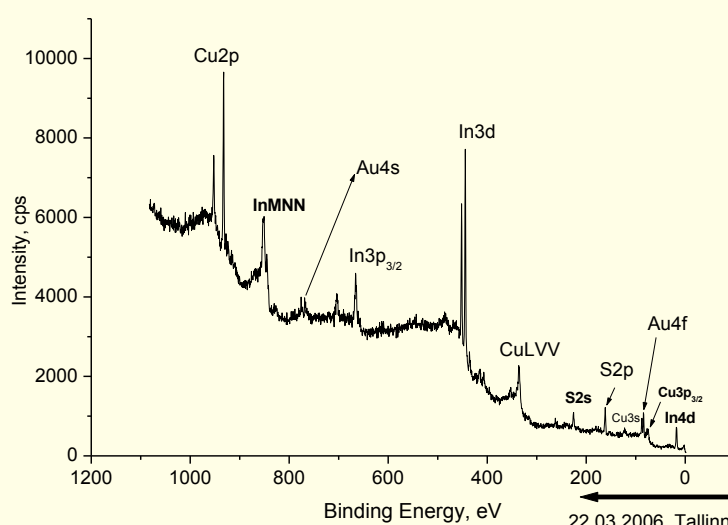
$z$  = depth into the surface of a smooth sample

$\Phi$  = x - ray flux

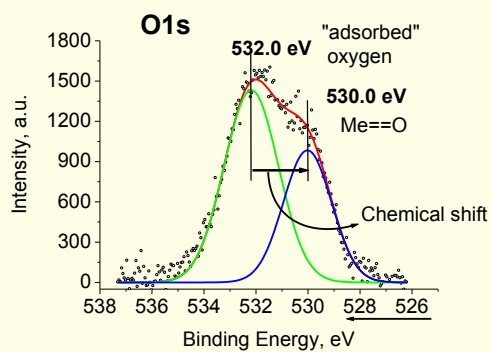
$K$  = constant

Slide 55

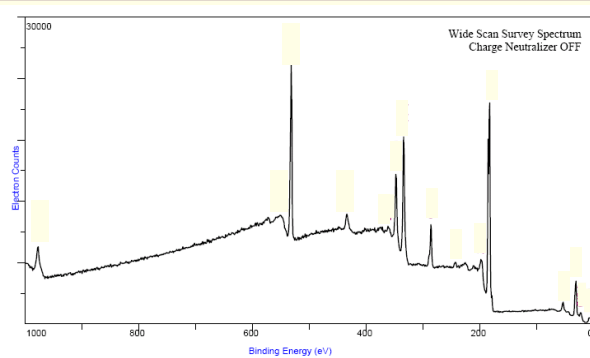
## CuInS<sub>2</sub> XPS spekter



## Kõrge lahutusega CuInS<sub>2</sub> spekter



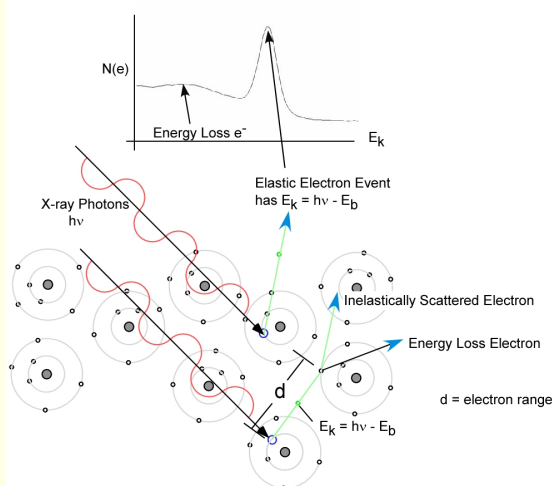
## XPS spekter ja foon



XPS spekter koosneb teravatest piikidest ning ühtlasemast foonist.

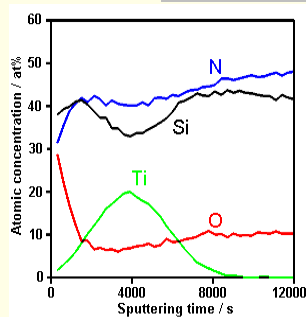
## XPS spekteri fooni tekkimine

### Photon Absorption and Electron Excitation at a Surface



## Sügavus-profiil

- Kuna XPS on pinnaanalüüsimeetod, mis annab informatsiooni kuni 25 aatomkihi sügavusel materjalis, siis on tema abil võimalik uurida materjali koostist kiht-kihi kaupa.
- Selleks söövitatakse peale igat määramist objekti kihti Ar-iiooni vooga soovitud aja jooksul. Nii on võimalik saada informatsiooni materjali kohta kogu objekti ulatuses.

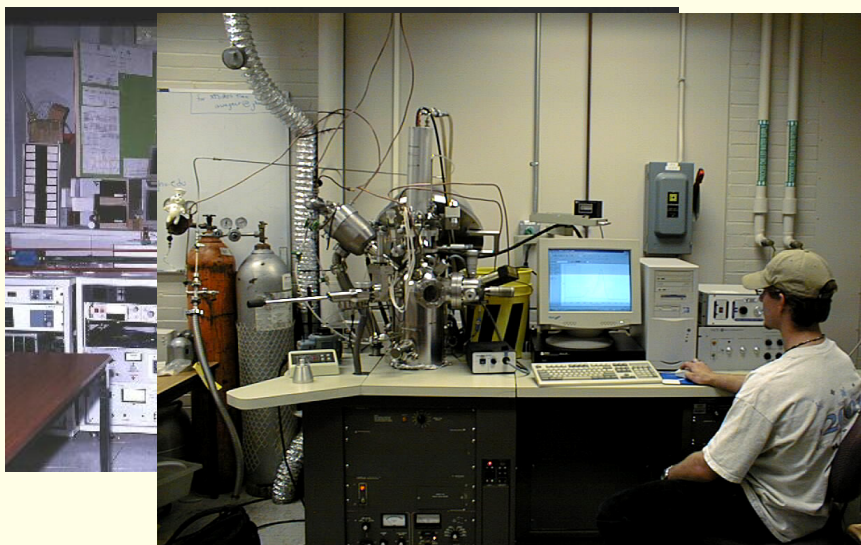


XPS sügav-profiil Ti-ga rikastatud  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  keraamilise materjalile

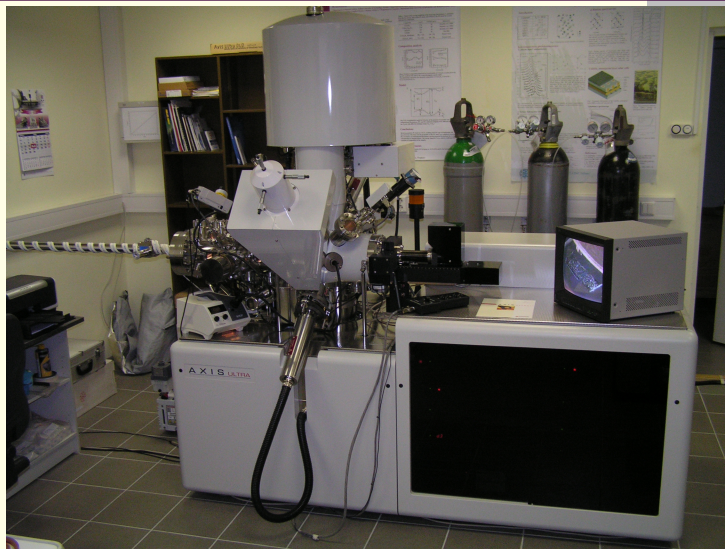
## XPS eelised

- Võimalik määrata kõiki perioodilises tabelis esinevaid elemente, v.a. H ja He.
- Suurepärane keemilise oleku määramise võime.
- Hea aine kvantitatiivse määramise võime.
- Objekt võib olla gaasilises, vedelas või tahkes olekus.
- Rakendatav bioloogiliste, orgaaniliste, polümeermaterjalide, metallide, keraamiliste ja pooljuhtmaterjalide puhul.
- Objekti siledus pole väga oluline.
- Suhteliselt objektsõbralik meetod.

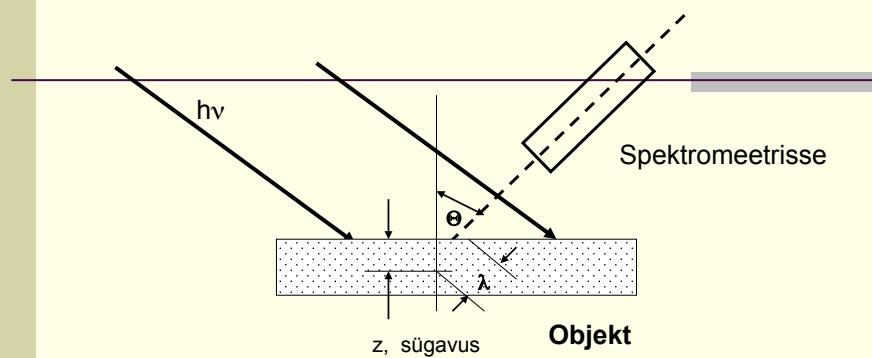
## Erinevad XPS spektromeetrid



## TTÜ XPS spektromeeter firmalt Kratos (U06-I korrus)



### Nurklahutusega XPS



Efekttiivne sügavus  $z = \lambda \cos\theta$

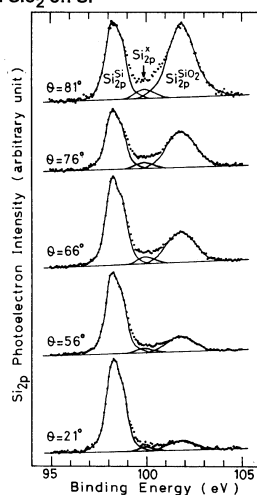
Suurendades nurka võib analüüsida väga lähedal pinnale.

Muutes nurka saab analüüsida erinevaid sügavusi.



## Näide nurklahutusega sügavusprofilingust

### • Thin SiO<sub>2</sub> on Si\*



- Mathematical Model  
 $I \propto \exp(-x/\lambda \cos \theta)$
- Interface is  $\sim 3\text{\AA}$
- Data:  $\ln I/I_0$  v.  $1/\cos \theta$
- Solutions:  $t/\lambda$

\* A. Ishiyaki and S. Iwata, Appl. Phys. Lett. **36**, 71 (1980)

## Mõned kasulikud viited XPS ja AES meetodite kohta

**Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy** by D. Briggs, M.P. Seah, Second Edition (1990)

**Modern ESCA The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy** by T. L. Barr, CRC Press, Inc. (1994)

**An introduction to surface analysis by XPS and AES** by J. F. Watts and J. Wolstenholme (John Wiley & Sons Chichester England 2003)

**Practical Surface Analysis: By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy**

by D. Briggs (1983)

**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**

by T. A. Carlson (1978)

**Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**

by John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben (1995)

**Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (Progress in surface science)**

by Charles S Fadley Progress in Surface Science (1984)

**Physical Chemistry of Surfaces**

By A. W. Adamson, Wiley Interscience, 1990 (5th edition)

**Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Polymers and Polymers Damaged by X-Rays** by B. Vincent Crist, John Wiley & Sons; 2 edition (October 2, 2000)

**Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis** by L. Feldman and J. Mayer, Prentice-Hall (1986)

#### Web Pages:

<http://srdata.nist.gov/xps>

<http://www.lasurface.com>

<http://www.chemres.hu/aki/XMQpages/XMQhome.htm>

<http://www.npl.co.uk/nanoanalysis/index.html>

<http://www.iac.bris.ac.uk/scripts/tech1.html>

<http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/sccinfo.htm>

<http://www.xpsdata.com/fundxps.pdf>

<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/tutorial.htm>