

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

Analýza vrstev pomocí elektronové spektroskopie a podobných metod

Pavel Souček

1. 4. 2010

Obsah

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

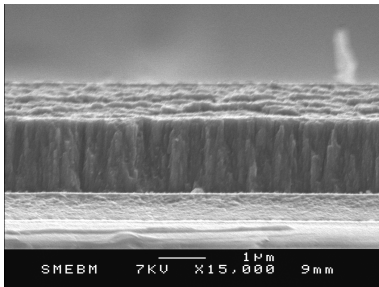
XPS

Závěr

- ▶ metoda analýzy textury povrchu, chemického složení a krystalové struktury[1]
- ▶ využívá svazek vysokoenergetických elektronů, které dopadají na vzorek, kde ztrácejí energii a vyvolávají odezvu ve formě několika druhů měřitelného signálu
- ▶ sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, charakteristické rentgenové záření a záření ve viditelné oblasti (katodoluminiscence)

Sekundární elektrony

- ▶ elektrony emitované ozářeným vzorkem, mají energii 0 až 50 eV
- ▶ kvůli jejich nízké energii se můžou uvolňovat jen z tenké vrstvy pod povrchem vrstvy (3 – 10 nm)[2]
- ▶ detekce sekundárních elektronů není obtížná, obsahují informaci o topografii povrchu, u vhodných vzorků obsahují i informaci o chemickém složení, elektrických i magnetických polích
- ▶ můžeme dosáhnout rozlišení až 1 nm



SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

- ▶ elektrony, které opouštějí vzorek s energií 50 eV až s energií dopadajícího svazku
- ▶ dopadající elektrony, které byly ve vzorku rozptýleny o úhel blížící se 180°
- ▶ výtěžnost zpětně odražených elektronů silně závisí na protonovém čísle prvků vzorku a proto se zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů používá pro zjištění povrchového složení vzorku vzhledem k protonovému číslu
- ▶ detekce zpětně odražených elektronů je vzhledem k jejich výrazně vyšší energii obtížnější
- ▶ detektor tak musí být umístěn ve vhodné pozici nad vzorkem a musí být dostatečně velký, aby pochytil co největší část elektronů

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

Porovnání SE a BSE

SEM

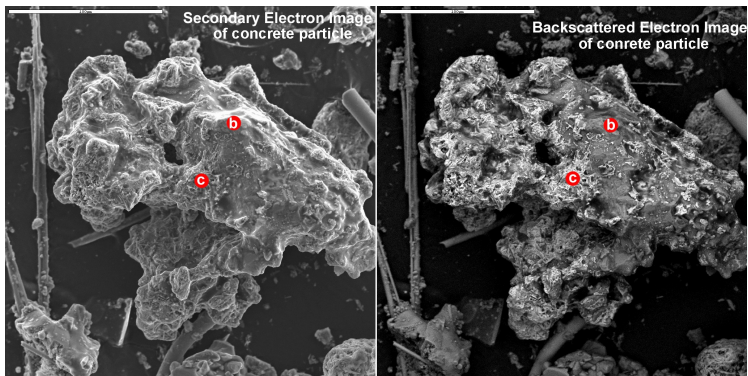
TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr



¹<http://pubs.er.usgs.gov/>

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

- ▶ skládá se ze zdroje elektronů (nejčastěji elektronové dělo se žhavenou wolframovou katodou), elektronové optiky, držáku vzorku a jednoho nebo více detektorů požadovaného signálu
- ▶ elektronová optika se skládá ze zhušťovacích cívek, které elektrony emitované ze zdroje usměrňují do jednoho směru, objektivových cívek, které zaostřují elektronový svazek na velmi malou plochu a skenovacích cívek, které umožňují vychylování paprsku a tedy skenování vzorku
- ▶ celý systém je z důvodu použití žhaveného elektronového zdroje a nutnosti vést elektronový svazek pod vakuem

Mikroskop II

SEM

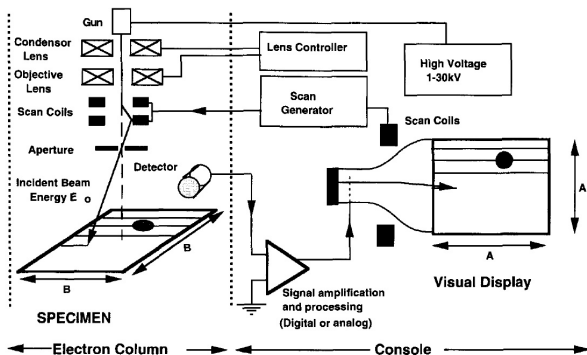
TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr



SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

- ▶ metoda analýzy struktury, složení a krystalové struktury vzorku[1]
- ▶ elektronový svazek interaguje s velmi tenkým vzorkem
- ▶ kontrast je způsoben jednak (při nižším zvětšení) absorpcí elektronů ve vzorku, jednak (při vyšším zvětšení) komplexními vlnovými interakcemi mezi elektrony a vzorkem
- ▶ dva zobrazovací módy - obrazový a difrakční

SEM

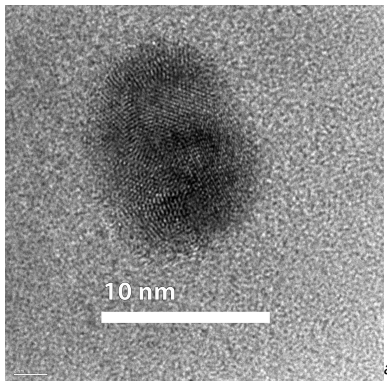
TEM

EDX (EDS)

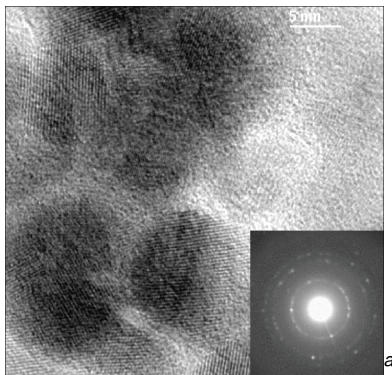
WDX a AES

XPS

Závěr



^a<http://www.temwindows.com/default.asp>



^a<http://spie.org/x17488.xml?ArticleID=x17488>

SEM

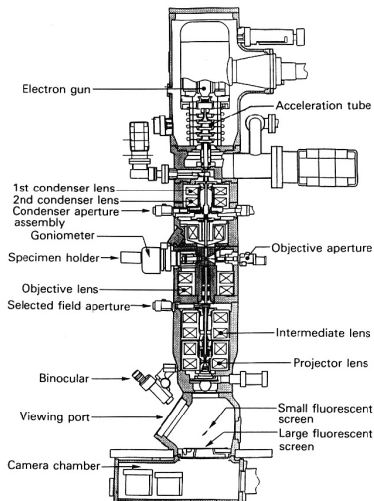
TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

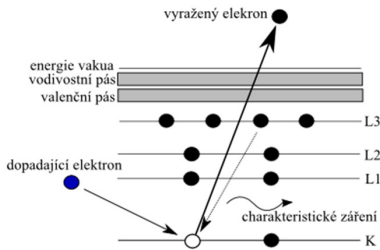


2

²FULTZ, B., HOWE, J.M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*

Energy-dispersive X-ray Spectroscopy

- ▶ kvalitativní i kvantitativní metoda analýzy chemického složení[3]
- ▶ na základě detekce charakteristického rentgenového záření vydávaného vzorkem
- ▶ záření buď opouští elektronový obal bez další interakce a může dopadnout do detektoru, nebo může dále svou energii předat elektronu na jiné hladině a ten vyrazit (Augerovský elektron)



SEM

TEM

EDX (EDS)

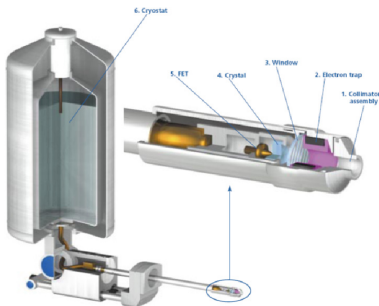
WDX a AES

XPS

Závěr

Přístroj

- ▶ rentgenové paprsky unikají v porovnání se zpětné odraženými, sekundárními a Augerovskými elektrony z největší hloubky materiálu, proto se používá tato metoda na měření složení objemu
- ▶ nemůžeme detekovat prvky lehčí než berylium
- ▶ problémem je překrývání čar různých prvků, to je obzvláště patrné, pokud jde o čáry vznikající při přechodu elektronů z různých energiových slupek[4]



SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

Měření

SEM

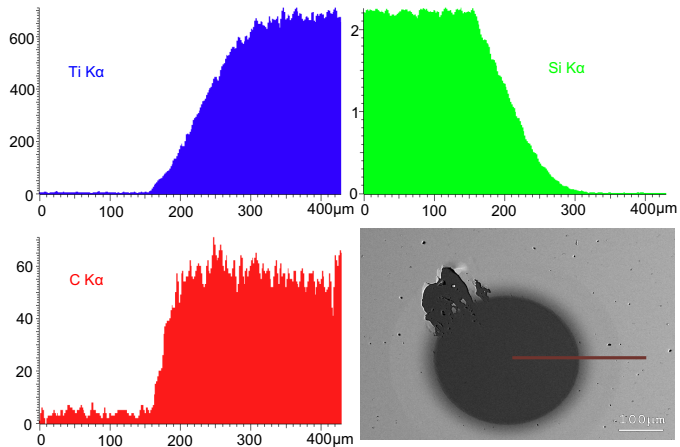
TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr



Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

- ▶ princip je stejný jako EDX
- ▶ rentgenové záření prochází filtrem pro jednu specifickou vlnovou délku a tedy měření probíhá vždy jen pro jednu vlnovou délku[3]
- ▶ měření tak tedy trvá mnohem déle a nehodí se pro kvalitativní zjišťování složení vzorku
- ▶ výhodou je však mnohem vyšší citlivost oproti EDX (řádově až 10 ppm) a mnohem vyšší rozlišovací schopnost jednotlivých píků

SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

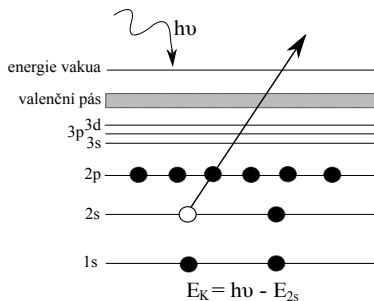
XPS

Závěr

- ▶ Augerovské elektrony jsou jedním ze signálů vystupujících ze vzorku po ozáření vysokoenergetickými elektrony
- ▶ střední volná dráha Augerovských elektronů je velmi malá (0,1 - 2 nm), proto je tato metoda povrchová[5]
- ▶ energie Augerovských elektronů je, stejně jako energie charakteristického rentgenového záření, charakteristická pro každý prvek

X-ray Photoelectron Spectroscopy

- ▶ metoda kvantitativní analýzy chemického složení, empirického vzorce, chemického a elektronového stavu prvků přítomných ve vzorku[6]
- ▶ založena na fotoefektu, konkrétně měření kinetické energie elektronů, které jsou dopadajícím rentgenovým zářením vyraženy z hluboké slupky prvku



SEM

TEM

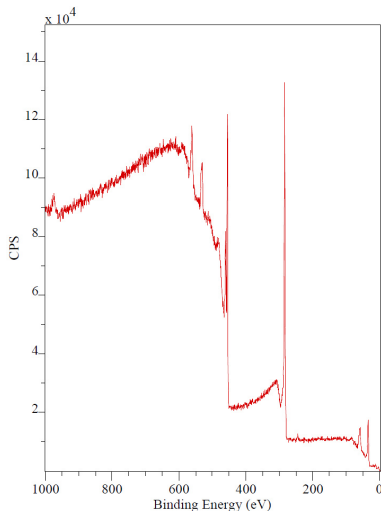
EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

- ▶ kinetická energie fotoelektronů je však závislá na energii dopadajícího rentgenového záření a není tak pouze vlastností materiálu
- ▶ v praxi se uvádí vazebná energie, která je charakteristikou orbitalu, ze kterého elektron pochází
- ▶ $E_B = h\nu - E_K - \Phi$
- ▶ kde E_B je vazebná energie, $h\nu$ je energie dopadajícího rentgenového záření, E_K je kinetická energie elektronů a Φ je přístrojová funkce[7]



SEM

TEM

EDX (EDS)

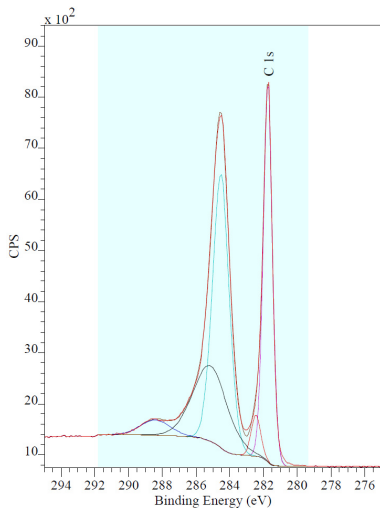
WDX a AES

XPS

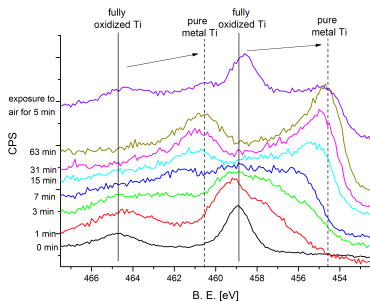
Závěr

Možnosti

- ▶ můžeme měřit všechny prvky kromě vodíku a helia
- ▶ fotoelektrony se ze vzorku uvolňují jen, pokud jsou vyraženy v hloubce přibližně do 10 nm
- ▶ nejvyšší dosažitelné rozlišení je přibližně 100 ppm, v praxi se pohybuje spíše v řádu 1000 ppm
- ▶ problémem je při měření nevodivých vzorků jejich nabíjení



- ▶ XPS spektrometr se skládá ze zdroje rentgenového záření, držáku vzorku, elektronové optiky, analyzátoru energie elektronů a detektoru elektronů
- ▶ systém pracuje při UHV podmínkách — 10^{-7} až 10^{-9} Pa



SEM

TEM

EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

SEM

TEM





EDX (EDS)

WDX a AES

XPS

Závěr

- ▶ struktura — SEM (SE), TEM
- ▶ složení objemové — EDX, WDX
- ▶ složení povrchové — SEM (BSE), AES, XPS

-  AMELINCKX, S. et al. *Electron microscopy: Principles and Fundamentals*. Weinheim: VCH, 1997. 515 s. ISBN 3-527-29479-1
-  SWAPP, S. *Scanning electron microscopy (SEM)* [online], 2009. [Cit. 2009-6-10]. Dostupné na: <<http://serc.carleton.edu/18401> >
-  HAFFNER, B. *Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer* [online], 2007. [Cit 2010-21-1]. Dostupné na: <http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf>
-  GOODGE, J. *Energy-dispersive detector* [online], 2009. [Cit. 2009-6-10]. Dostupné na: <<http://serc.carleton.edu/18414> >

-  DARRELL, H. *Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS)* [online], 2010. [Cit. 2010-21-1]. Dostupné na: <
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html>
-  NIX, R. *5.3 Photoelectron Spectroscopy* [online], 2009. [Cit. 2009-7-10]. Dostupné na: <
http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_3.htm >
-  VIJ, D. R. *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. New York: Springer Science+Business Media, 2006. 741 s. ISBN 0-387-32497-6