

طیف‌نگاری الکترون‌های اوزه (AES)

<http://edu.nano.ir/paper/889>

منبع: سایت آموزش فناوری نانو

از آن جایی که برهمکنش الکترون با اتم‌های ماده زیاد است و عمق نفوذ الکترون در ماده اندک است، آنالیزهایی که مبتنی بر فرود الکترون بر سطح ماده است مانند طیف‌نگاری الکترونی اوزه (AES)^۱ برای مطالعه سطح مواد، به کار برده می‌شود. الکترون‌های اوزه برای عنصر سنجی و تعیین ترکیب سطح ماده استفاده می‌شوند. طیف‌نگاری الکترونی اوزه بر اساس اثر اوزه است. اثر اوزه، به فرایند بدون تابشی گفته می‌شود که در آن اتم یا یونی که قبلاً با از دست دادن یکی از الکترون‌های پوسته داخلی یونیزه شده است، جای خالی لایه داخلی را با یک الکترون لایه خارجی پر می‌کند و هم‌زمان یکی دیگر از الکترون‌های لایه خارجی را به بیرون از اتم می‌فرستد. این الکترون‌ها پس از ارسال به تحلیلگر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن‌ها، به آشکارساز هدایت می‌شوند تا تعداد الکترون‌های اوزه تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت با توجه به این که سیگنال اوزه ضعیف است، مشتق شدت الکترون‌های اوزه برحسب انرژی جنبشی الکترون اوزه رسم می‌شود.

۱- مقدمه

طیف‌نگاری الکترونی اوزه (AES) بر اساس اثر اوزه است. در این اثر، الکترونی از لایه‌های درونی اتم با اعمال انرژی ۲ تا ۵۰ الکترون‌ولت، جدا می‌شود. با ترک الکترون از اتم، جای خالی الکترون در این لایه از اتم بر جای می‌ماند. الکترون‌های لایه‌های بالاتر که پراثری‌ترند، می‌توانند به جای خالی الکترون بروند و انرژی آزاد کنند. انرژی آزاد شده می‌تواند یا به صورت فوتون تابش شود یا به الکترون دیگری منتقل شود و آن الکترون را به بیرون از اتم پرتاب کند. الکترونی که به این صورت از اتم خارج می‌شود، الکترون اوزه می‌نامند. بنابراین، با سقوط یک الکترون از لایه بالاتر به جای خالی الکترون در لایه پایین‌تر، الکترون دیگری گسیل می‌شود که الکترون اوزه نام دارد و در طیف‌نگاری الکترونی اوزه به کار برده می‌شود.

در طیف‌نگاری الکترون اوزه، فرایند تحریک الکترون‌ها به وسیله باریکه‌ای از الکترون‌های فرودی که از یک تفنگ الکترونی بیرون می‌آیند، انجام می‌شود و شدت الکترون‌های اوزه برحسب انرژی جنبشی آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود. مقدار انرژی جنبشی الکترون گسیل شده (الکترون اوزه)، به کمک انرژی یونش لایه‌ای که الکترون اوزه در آن لایه قرار دارد و انرژی انتقال الکترون، تعیین می‌شود. بنابراین انرژی الکترون اوزه با تغییر انرژی باریکه الکترون‌های فرودی، تغییر نمی‌کند. توزیع انرژی الکترون‌های اوزه نسبتاً تیز است که انرژی آن‌ها به وسیله تحلیلگرها، آشکارسازی می‌شود. از آن جایی که انرژی‌های الکترون‌های اوزه به اندازه‌ای است که عمق فرار این الکترون‌ها را محدود می‌کند، این طیف‌نگاری یک آنالیز حساس به سطح است که با استفاده از آن می‌توان عمق ۱۰ تا ۳۰ آنگستروم را مطالعه کرد. الکترون‌های اوزه‌ای که از عمق ۱۵ آنگسترومی سطح به تحلیلگر می‌رسند، انرژی برابر با ۱۰۰۰ الکترون‌ولت دارند.

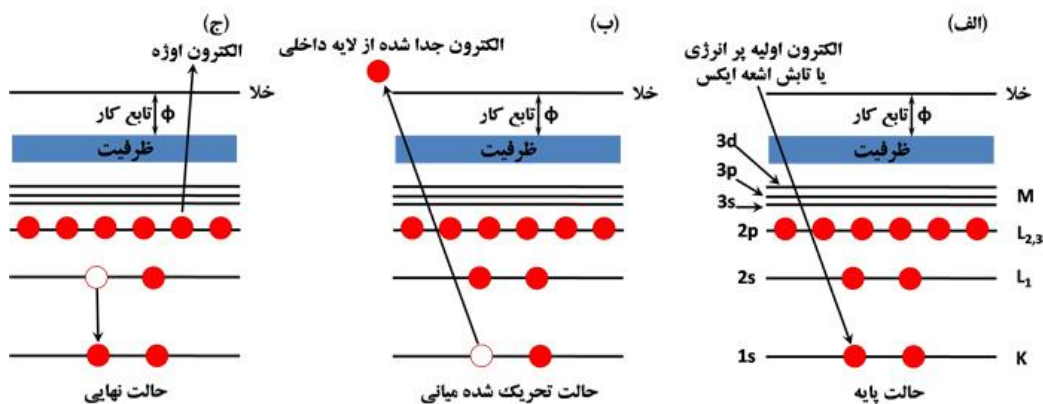
¹ Auger Electron Spectroscopy

با کندن شدن الکترون از لایه داخلی و پرتاب آن به بیرون از اتم، اتم یونیزه می‌شود. از بازآرایی الکترونی اتم یونیزه، الکترون دوم که انرژی آن معین است، آزاد می‌شود و انرژی آن یکی از مشخصه‌های اتم یونیزه است. بازآرایی نتیجه رقابت میان نیروی دافعه ناشی از برهم کنش الکترون - الکترون و نیروی جاذبه ناشی از برهمکنش الکترون - هسته است که در نهایت نیروی دافعه بر جاذبه غلبه می‌کند.

اصول فرایند اوزه در شکل ۱ نشان داده شده است. الکترون فرودی اولیه که انرژی ۲ تا ۵ کیلوالکترون ولت دارد، با یونیزه کردن لایه K یا L و پرتاب یک الکترون به بیرون از اتم، یک جای خالی (حفره) در آن لایه ایجاد می‌کند. الکترون فرودی و الکترون جدا شده از اتم، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می‌کنند. بنابراین ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می‌شود که در این بازآرایی یک الکترون از لایه با انرژی بالاتر این حفره را پر می‌کند. این گذار با آزاد شدن انرژی همراه است که می‌تواند به صورت تابش فوتون اشعه ایکس باشد یا این که به صورت انرژی جنبشی به یکی از الکترون‌ها منتقل شود. این الکترون ثانویه، می‌تواند در همان لایه انرژی یا لایه با انرژی بالاتری باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی به نام انرژی اوزه دارد. با توجه به این که انرژی الکترون اوزه خروجی، به اختلاف انرژی لایه‌های اتم بستگی دارد، با اندازه‌گیری انرژی الکترون اوزه می‌توان نوع اتم را مشخص کرد. چنان چه حفره اولیه در لایه K ایجاد شده باشد، یک الکترون از تراز L_1 این حفره، جای خالی را پر می‌کند و الکترون لایه $L_{2,3}$ به صورت الکترون اوزه از سطح خارج می‌شود. انرژی الکترون اوزه به صورت زیر مشخص می‌شود:

$$E_{kin} \sim E_k - E_{L1} - E_{L_{2,3}}$$

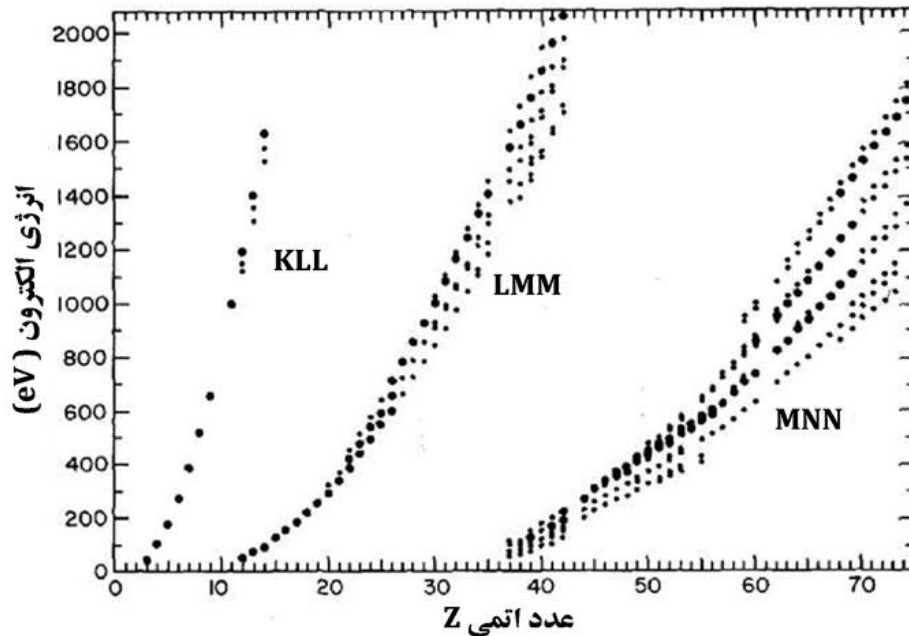
که در آن E_{kin} انرژی الکترون اوزه، E_k انرژی لایه k، E_{L1} انرژی لایه L_1 و $E_{L_{2,3}}$ انرژی لایه $L_{2,3}$ است.



شکل ۱- طرح‌واره مکانیزم یونیزه شدن اتم، بازآرایی اتم و تولید الکترون اوزه. (الف) برخورد الکترون پر انرژی به اتم و تحریک الکترون لایه داخلی اتم (1s). (ب) یونیزه شدن اتم با پرتاب شدن الکترون لایه داخلی (1s) به خارج اتم. (ج) پر شدن جای خالی لایه داخلی (1s) با یک الکترون از لایه خارجی (2s) و پرتاب همزمان یکی دیگر از الکترون‌های لایه خارجی (2p) به بیرون از اتم که همان الکترون اوزه است.

برای هر اتمی، تعدادی گذارهای اوزه اتفاق می‌افتد که گذاری با بیشترین احتمال بی‌شترین شدت را دارد. بنابراین در طیف‌نگاری الکترونی اوزه، هر اتم یک انرژی اوزه اصلی و انرژی‌های اوزه فرعی دارد که به شناسایی اتم کمک می‌کنند. در فرایند اوزه همواره دو

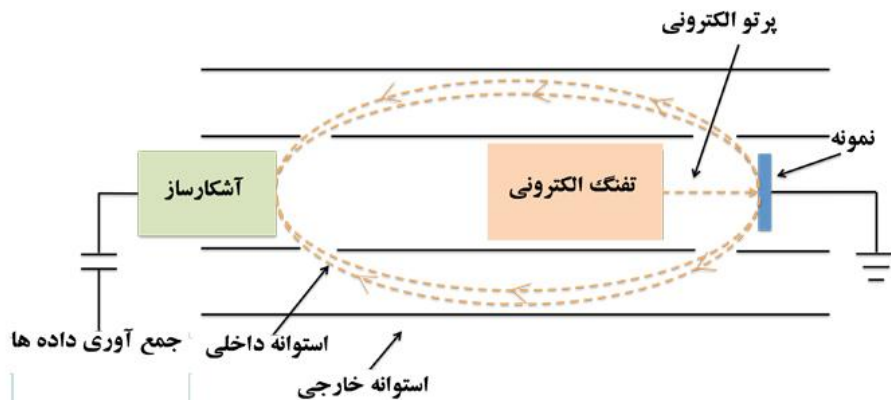
حفره نهایی بر جای می ماند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند. در حالت کلی بیشترین شدت که در فرایند اوزه مشاهده می شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت به وجود آمده باشد. در شکل ۲ انرژی های اصلی اوزه بر حسب عدد اتمی مشخص شده است.



شکل ۲- انرژی های اصلی الکترون اوزه بر حسب عدد اتمی برای گذارهای مختلف KLL، LMM، و MNN. گذار KLL نشان می دهد که حفره اولیه در لایه K ایجاد شده است، یک الکترون از تراز L این حفره یا جای خالی را پر کرده است و الکترون لایه L به صورت الکترون اوزه از سطح خارج شده است.

شکل ۳ طرحواره طیف نگاری الکترون اوزه را نشان می دهد که شامل یک تفنگ الکترونی است که باریکه الکترونی با انرژی ۲ تا ۵ کیلو الکترون ولت تولید می کند. یک تحلیل گر آینه ای استوانه ای (CMA)^۲ برای تعیین انرژی الکترون های اوزه و تعداد آنها به کار برده می شود. تفنگ الکترونی معمولاً به صورت هم محور با CMA نصب می شود که میدان قوی بین دو استوانه هم محور در CMA، الکترون های اوزه را به سمت آشکار ساز هدایت می کند. به کمک یک تبدیل کننده تعداد الکترون ها در واحد انرژی یعنی dN/dE مشخص می شود.

² Cylindrical Mirror Analyzer



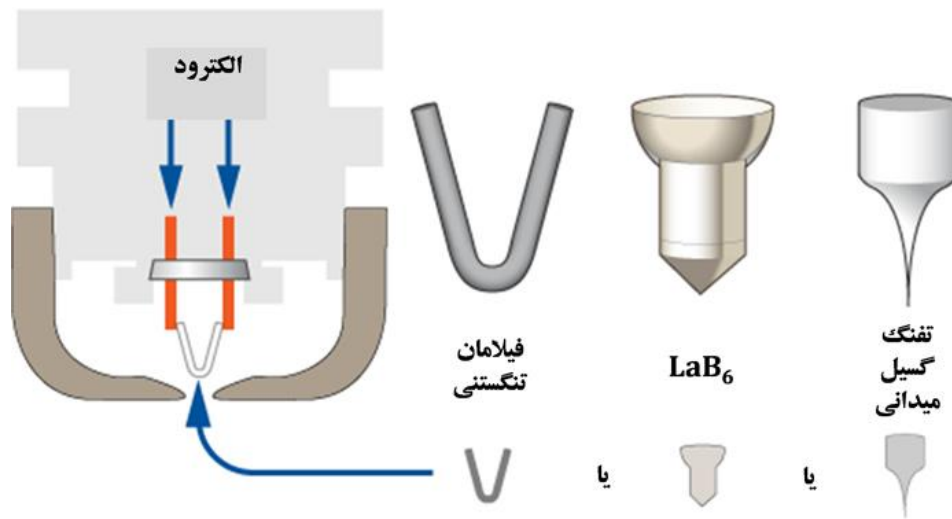
شکل ۳- طرح‌واره یک سیستم طیف‌نگار الکترون اوزه با تحلیلگر CMA.

۲- اجزای تشکیل‌دهنده طیف‌نگار الکترون اوزه

در این بخش، قسمت‌های مختلف دستگاه طیف‌نگار الکترون اوزه توضیح داده می‌شود که شامل منبع تولید الکترون، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

۱-۲- منابع تولید الکترون

برای تولید الکترون از تفنگ الکترونی استفاده می‌شود که از منبع تولید الکترون و لنزهای الکترومغناطیسی تشکیل شده است (شکل ۴). تولید الکترون می‌تواند بر اساس پدیده ترمیونیک باشد که با عبور جریان، فیلامان آن قدر گرم می‌شود که الکترون انرژی کافی برای غلبه بر تابع کار فلز را پیدا می‌کند و گسیل الکترون از فلز رخ می‌دهد. برای این منظور معمولاً از فلز تنگستن استفاده می‌شود که تابع کار آن ۴٫۵ الکترون‌ولت است که دمای مورد نیاز برای گسیل الکترون از آن نیز ۲۳۰۰ کلوین است. ترکیب دیگری که برای گسیل الکترون به دمای کمتری (۱۸۰۰ کلوین) نیاز دارد که ناشی از تابع کار اندک آن (۲٫۶ الکترون‌ولت) است، هگزای بوراید لانتانیم (LaB₆) است. روش دیگر برای تولید الکترون استفاده از پدیده گسیل میدانی است که معمولاً تنگستن تک کریستال به صورت سوزنی با قطر حدود ۵۰ نانومتر در میدان الکتریکی قرار می‌گیرد که بر اساس تابع کار فلز و میدان الکتریکی اعمال شده الکترون‌ها از فلز به بیرون تونل می‌زنند. از لنزهای الکترومغناطیسی برای متمرکز کردن، شکل دادن پرتو الکترونی گسیل شده استفاده می‌شود.

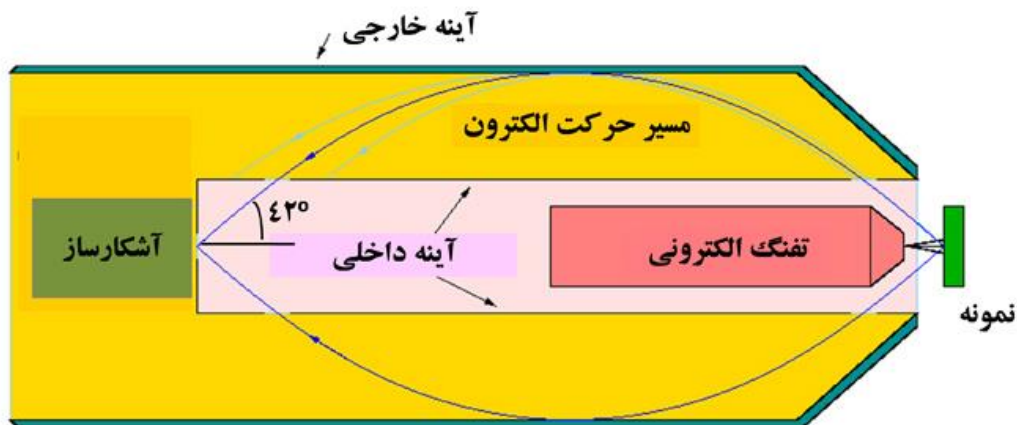


شکل ۴- طرحواره تولید الکترون با استفاده از (۱) فیلامان تنگستنی بر اساس پدیده ترمیونیک، (۲) هگزا بوراید لانتانیم (LaB_6) بر اساس پدیده ترمیونیک و (۳) تفنگ گسیل میدانی بر اساس پدیده تونل‌زنی.

۲-۲- تحلیلگر انرژی

تحلیلگرهای انرژی، الکترون‌ها را بر اساس انرژی آن‌ها با قدرت تفکیک مناسب ($dE/E \cong 0.5-1\%$) جدا می‌کند. یعنی فقط الکترون‌ها با انرژی خاص را از خود عبور می‌دهد. از آن جایی که تفکیک انرژی در میدان الکتریکی انجام می‌شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کمترین حساسیت را به میدان‌های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین یا سایر میدان‌های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولاً تحلیلگرهای انرژی مانند CHA^3 و CMA در AES استفاده می‌شود. شکل ۵ تحلیلگر آینه‌ای استوانه‌ای، CMA را نشان می‌دهد که متشکل از دو استوانه هم‌مرکز است که تفنگ الکترونی درون تحلیلگر قرار گرفته است. با تغییر پتانسیل اعمال شده به استوانه خارجی، تعداد الکترون‌ها بر حسب انرژی جنبشی آن‌ها شمارش می‌شود و شدت آن‌ها تعیین می‌شود dE . به اندازه روزنه‌های تعبیه شده روی استوانه داخلی بستگی دارد که اگر dE بسیار کوچک باشد، تعداد الکترون کمتری از آن عبور می‌کند و در نتیجه سیگنال ضعیفی داریم و اگر dE بسیار بزرگ باشد قدرت تفکیک کاهش می‌یابد. با توجه به این که سیگنال الکترون اوزه ضعیف است، چنان‌چه زاویه محور استوانه با روزنه‌های تعبیه شده روی استوانه داخلی 42° درجه باشد، بیشترین تعداد الکترون به آشکارساز می‌رسد.

³ Concentric Hemispherical Analyzer



شکل ۵- تحلیلگر آینه‌ای استوانه‌ای، CMA.

۳-۲- آشکارساز

الکترون‌هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می‌کنند، در نهایت به آشکارساز برخورد می‌کنند. به علت تعداد کم الکترون‌ها، برای تقویت و افزایش تعداد آن‌ها، از تقویت کننده‌ها (ضرب کننده‌ها) استفاده می‌شود. یک نوع از ضرب کننده‌ها، فوتوضرب کننده‌های^۴ معمولی است که به صورت صفحه‌های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می‌شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می‌کند و هر یک از الکترون‌های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون‌های بیشتری را تولید می‌کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون‌ها صفحات فلوروسان استفاده می‌شود که برخورد الکترون‌ها را به تابش نور تبدیل می‌کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون‌ها را در هر انرژی ثبت می‌کند.

۳- نمونه

نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی قرار می‌گیرد تا الکترون‌های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیلگر، در اثر اعمال میدان الکتریکی به میان استوانه‌ها هدایت شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز، از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند. از آن جایی که در این آنالیز سطح نمونه‌ها بررسی می‌شود بنابراین به خلأ بسیار بالا (UHV)^۵ نیاز است تا سطح با مولکول‌های آب و مولکول‌های دیگر پوشیده نشود.

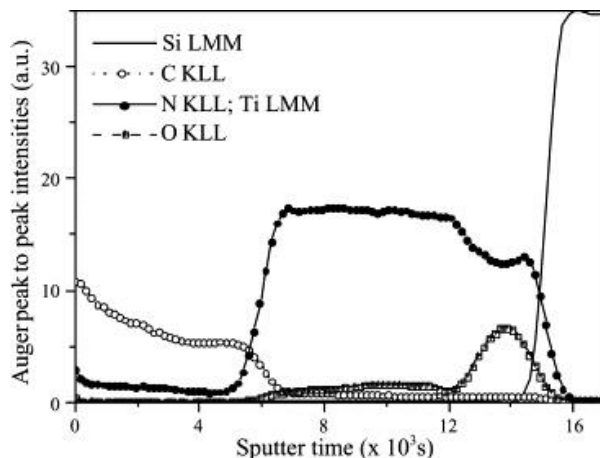
نمونه‌ها می‌توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن‌ها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج الکترون وجود دارد که در اثر باردار شدن نمونه، پیک‌ها حرکت می‌کنند. می‌توان موقعیت پیک‌ها را با طلا که فلزی پایدار است و به راحتی در واکنش‌های شیمیایی شرکت نمی‌کند، کالیبره کرد زیرا جابه‌جایی پیک‌های طلا فقط می‌تواند به دلیل باردار شدن نمونه باشد. در بعضی موارد می‌توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد یا در مواد جامد و رسانا با اتصال مناسب نمونه به زمین می‌توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. در عمل بیشتر نمونه‌ها جامدند که می‌توانند به صورت پودری یا غیرپودری باشند. در مورد نمونه‌های پودری، می‌توان آن‌ها را تحت فشار به صورت قرص در ست کرد یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب

⁴ Photo Multiplier

⁵ Ultra High Vacuum

کربن) ثابت نگه داشت. از آن جایی که اکسیدهای فلزی در خلأ بسیار بالا (UHV) اکسیژن سطحی خود را از دست می‌دهند، بایستی مدت زمان آزمایش آن‌ها کوتاه باشد.

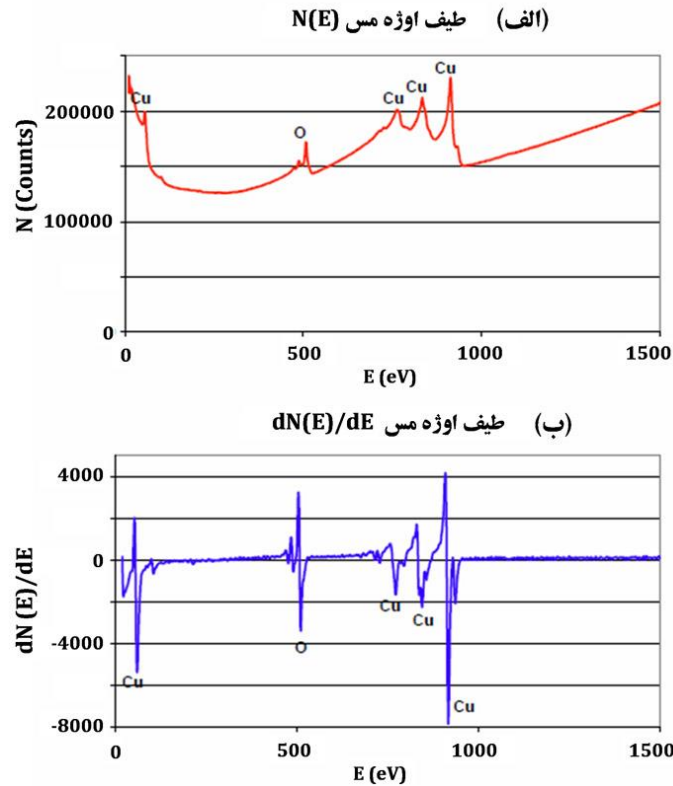
در دستگاه AES امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتویی از یون‌های گاز نجیب مانند آرگون وجود دارد. در این حالت هم زمان با لایه‌برداری از سطح، آنالیز اوزه در عمق نمونه انجام می‌شود و با ثبت فاصله قله تا قله پیک هر عنصر بر حسب زمان (یا محاسبه عمق نمونه با در دست داشتن سرعت و زمان کندوپاش) رفتار هر عنصر بر حسب عمق مشخص می‌شود (شکل ۶).



شکل ۶- تحلیل عمقی اوزه. طیف شدت قله تا قله پیک اوزه بر حسب زمان کندوپاش که غلظت سیلیکون، کربن، نیتروژن و اکسیژن را در نمونه مورد بررسی، نشان می‌دهد.

۴- طیف الکترون اوزه

طیف اوزه بر حسب انرژی جنبشی نمایش داده می‌شود (شکل ۷). الکترون‌های ثانویه جدا شده، یک طیف زمینه نسبتاً بزرگ دارند و الکترون‌های اوزه به صورت قله‌های نه چندان بزرگی روی این طیف زمینه قرار می‌گیرند. همان‌طور که در شکل ۷ ب نمایش داده شده است، برای وضوح بیشتر پیک‌ها، از طیف شدت الکترون‌های اوزه، مشتق گرفته می‌شود.

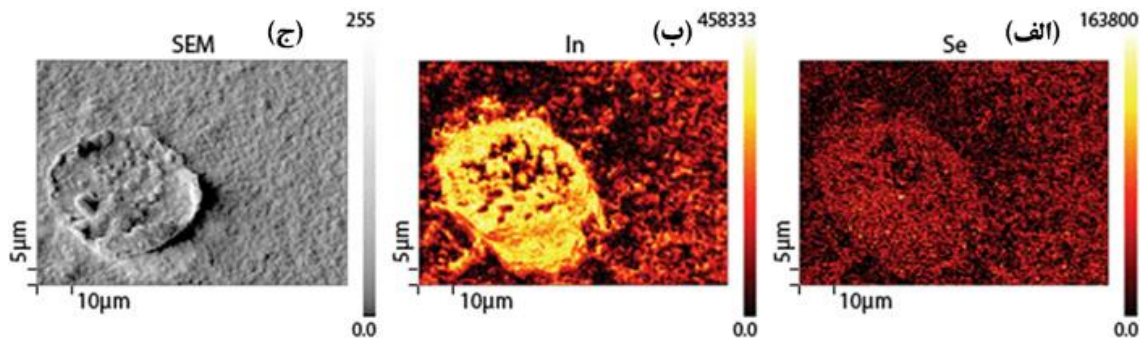


شکل ۷- مقایسه (الف) طیف مستقیم شدت الکترون‌های اوژه و (ب) مشتق طیف شدت الکترون‌های اوژه برای وضوح بیشتر پیک‌های اوژه برای عنصر مس.

۵- میکروسکوپی روبشی اوژه (SAM)^۶

با استفاده از طیف‌نگاری الکترون اوژه می‌توان توزیع اتم‌ها در سطح را به صورت یک تصویر مشخص کرد. برای این منظور باریکه الکترون فرودی سطح نمونه را جاروب می‌کند و در هر نقطه خاص، نوع و غلظت عنصر مورد نظر را مشخص می‌کند. شکل ۸ الف و ب، تصاویر اوژه روبش شده و شکل ۸-ج تصویر الکترون روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS را نشان می‌دهد.

⁶ Scanning Auger Microscopy



شکل ۸- الگوی پیک اوزة برای (الف) سلنیم و (ب) ایندیوم و تصویر میکروسکوپ روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS

منابع و مراجع

1. Watts, J. F., Wolstenholme, J. "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", 2nd Edition, New York, Wiley (2003).
2. Prutton, M. "Surface Physics", 2nd Edition, New York, Oxford University Press (1985).