

III

俄歇电子能谱(AES)

一、AES的基本原理	3
二、固体的俄歇电子发射	7
三、化学效应	11
四、仪器装备	12
五、定性与定量分析	14
1. 定性分析	14
2. 定量分析	18
六、深度剖析(Depth Profile)和显微分析	21
七、结 论	25

俄歇过程是法国科学家Pierre Auger首先发现的。1922年俄歇完成大学学习后加入物理化学实验室在其准备光电效应论文实验时首先发现这一现象，几个月后，于1923年他发表了对这一现象（其后以他的名字命名）的首次描述。30年后它被发展成一种研究原子和固体表面的有力工具。尽管从理论上仍然有许多工作要做，然而俄歇电子能谱现已证明在许多领域是非常富有成果的，如基础物理（原子、分子、碰撞过程的研究）或基础和应用表面科学。P. Auger有幸长寿看到了他的发现的科学和技术影响。

当原子的内层电子被激发形成空穴后，原子处于较高能量的激发态，这一状态是不稳定的，它将自发跃迁到能量较低的状态——退激发过程，存在两种退激发过程：一种是以特征X射线形式向外辐射能量——辐射退激发，另一种通过原子内部的转换过程把能量交给较外层的另一电子，使它克服结合能而向外发射——非辐射退激发过程（Auger过程）。向外辐射的电子称为俄歇电子。其能量仅由相关能级决定，与原子激发状态的形成原因无关。因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。

一、AES的基本原理

1. 俄歇效应(Auger Effect)

处于基态的原子若用光子或电子冲击激发使内层电子电离后，就在原子的芯能级上产生一个空穴。这一芯空穴导致外壳层 $E'_{L_{2,3}}$ 的收缩。这种情形从能量上看是不稳定的并发生弛豫，K空穴被高能态 L_1 的一个电子填充。剩余的能量($E_K - E_{L_1}$)用于释放一个电子，即俄歇电子。

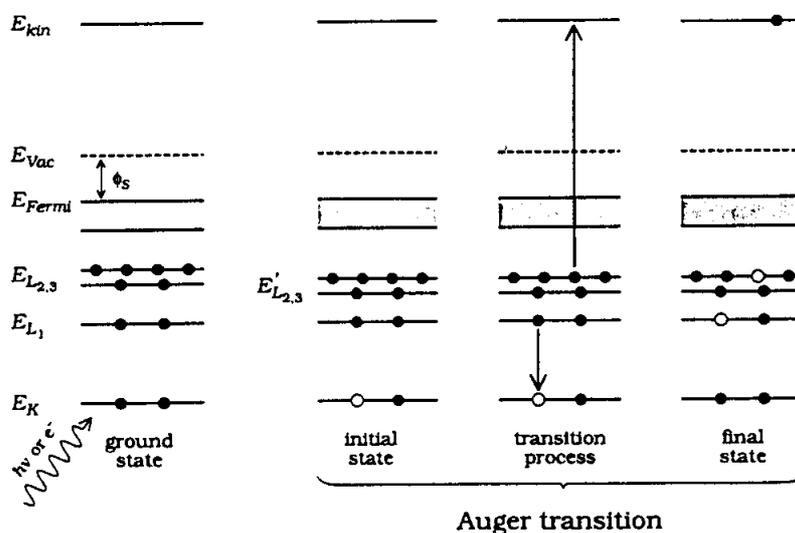
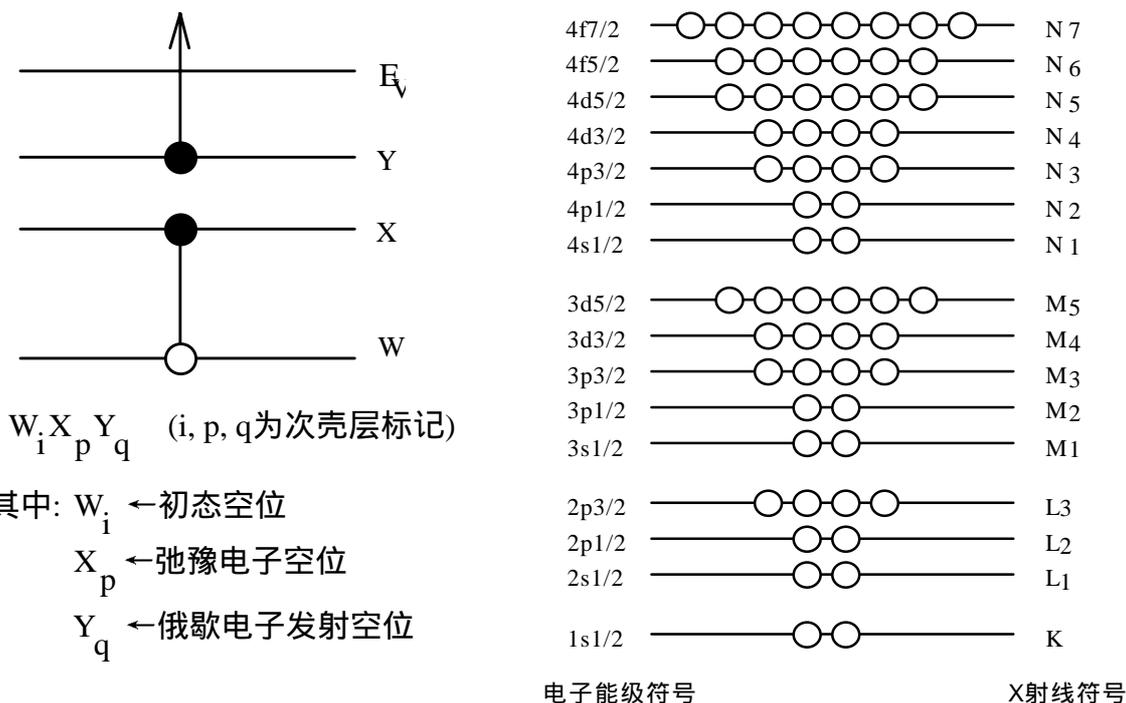


Figure 1. Schematic representation of the KLL Auger process in a solid.

俄歇过程是一三电子过程，终态原子双电离。

- ☞ 与入射激发源的独立性（不与光电发射竞争）。
- ☞ 俄歇电子动能与光电子动能类似，所以有类似的表面灵敏性。
- ☞ 初始芯空穴可由X射线产生(可观察到XPS中的俄歇峰)，也可由电子束(最常用于AES), 谱中包含俄歇电子，入射和非弹性散射电子，但无光电子峰。

俄歇过程的表示：俄歇电子用原子中出现空穴的X射线能级符号次序表示。



各状态电子数和相应的能级符号

通常俄歇过程要求电离空穴与填充空穴的电子不在同一个主壳层内，即 $W \neq X$ 。

若 $W=X \neq Y$ ，称为C-K跃迁(Coster-Kronig跃迁)，($p > i$)，如 $L_1 L_2 M$

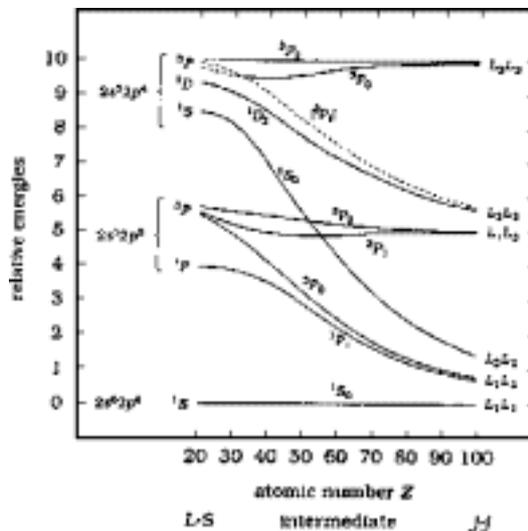
若 $W=X=Y$ ，称为超C-K跃迁，($p > i, q > i$)，如 $N_5 N_6 N_6$

俄歇过程根据初态空位所在的主壳层能级的不同，可分为不同的系列，如K系列，L系列，M系列等；同一系列中又可按参与过程的电子所在主壳层的不同分为不同的群，如K系列包含KLL，KLM，KMM，...等俄歇群，每一群又有间隔很近的若干条谱线组成，如KLL群包括 $KL_1 L_1, KL_1 L_2, KL_1 L_3, KL_2 L_2, KL_2 L_3 \dots$ 等谱线。俄歇谱由多组间隔很近的多个峰组成。

在所有俄歇电子谱线中，K系列最简单。L-，M-系列的谱线要复杂得多，这是因为：(1)产生原始空穴的能级有较多的子壳层，即原子初态有好几个，(2)在L-和M-系列俄歇跃迁发生之前可有其它俄歇跃迁发生，使原子变成多重电离。

发射俄歇电子后原子处于双重电离状态，而俄歇电子的能量与原子的终态有关，而终态能量又取决于终态两个空穴的能级位置和它们间的偶合形式。一个俄歇群所包含的谱线条数取决于两个终态空穴可以构成多少不同的能量状态。如KLL俄歇群，L-S耦合有5条谱线，j-j耦合有6条谱线，中间耦合有9条谱线出现。

元素H和He是不能发生俄歇跃迁的。



2.俄歇电子能量:

俄歇电子的能量, 现有标准手册和数据库可准确查到。

为了建立基本的物理概念, 现给出一种半经验的俄歇电子能量计算方法。

为简化起见, 用单电子图象 (忽略弛豫和终态效应)

$$E_{WXY} = E_W - E_X - E_Y - \Phi$$

首先考虑孤立原子。设原子序数为Z, 俄歇跃迁为WXY, 根据俄歇过程, 从能量上看, WXY俄歇电子能量(动能):

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E'_Y(Z)$$

实际上, 由于俄歇过程内壳层存在一空位, 所以

$$E_Y(Z) < E'_Y(Z) < E_Y(Z+1)$$

$$\therefore E'_Y(Z) = E_Y(Z) + \beta[E_Y(Z+1) - E_Y(Z)]$$

这里: β 是一个修正系数, $0 < \beta < 1$, 因此

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) - \beta[E_Y(Z+1) - E_Y(Z)] \quad (1)$$

从量子力学观点来看, WXY与WYX俄歇过程是不可分辨的, 实际上同一俄歇过程。所以

$$E_{WXY}(Z) = E_{WYX}(Z)$$

交换下标X和Y,

$$E_{WYX}(Z) = E_W(Z) - E_Y(Z) - E_X(Z) - \beta[E_X(Z+1) - E_X(Z)] \quad (2)$$

一种半经验的处理方法是取(1)和(2)两式的平均值作为俄歇电子的能量, 并取 $\beta = \beta = 1$ 。于是,

$$E_{WXY}(Z) = E_{WYX}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} \quad (3)$$

这样就自洽了。此半经验公式所得结果与实测数据符合的很好。

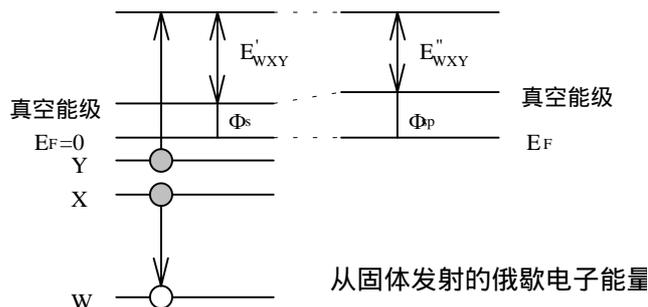
对从固体中发射的俄歇电子能量, 如果俄歇过程不涉及价带, 只需考虑俄歇电子必须克服逸出功才能逸出就行了。所以俄歇电子能量

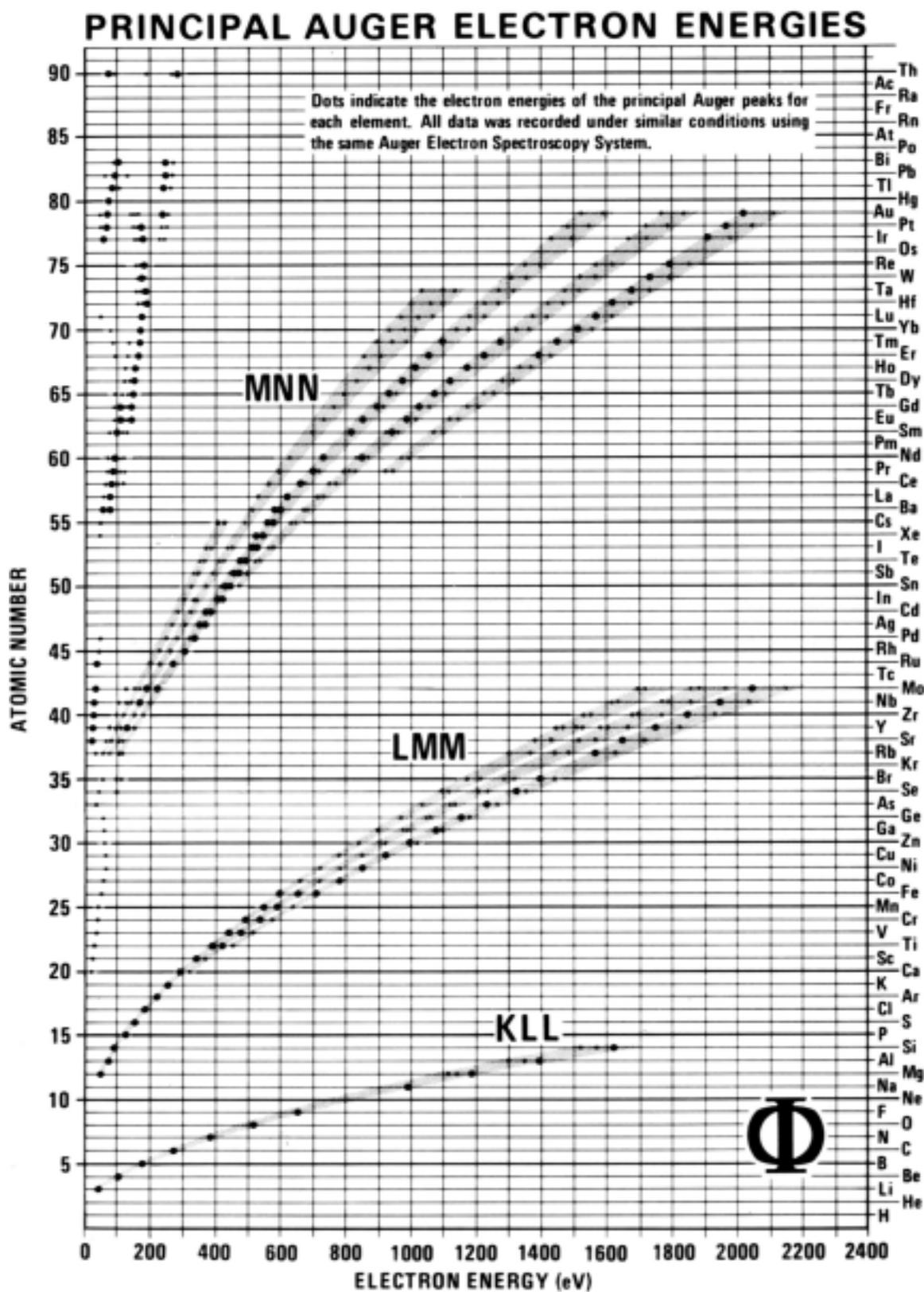
$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_s \quad (4)$$

式中 Φ_s 是固体样品材料的逸出功。注意固体各能级的能量是从费米能级 E_F 算起的, $E_F = 0$ 。

俄歇电子要送到能量分析器进行分析, 分析器与样品之间存在接触电势差。对于导体样品, 当它和谱仪有良好的电接触时, 样品材料和谱仪能量分析器材料的费米能级重合, 这时进到分析器的俄歇电子能量为:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_{sp} \quad (5)$$





二、固体的俄歇电子发射

与原子的俄歇电子发射相比，固体中的俄歇电子发射要复杂的多。因为在固体中原子密度很高，原子和原子之间、电子与原子之间的相互作用都大大增强了，所以在固体情况下，俄歇信号的强度不仅与电离几率和俄歇产额有关，而且还与固体材料本身的性质有关。这就是所谓的基体效应。基体效应包括俄歇电子的逃逸深度、背散射因子、表面粗糙度等。

俄歇电子从固体发射，大体存在三个过程(三步模型):

- (1)原子的电离;
- (2)发生俄歇跃迁;
- (3)俄歇电子向表面输运，然后逸出表面。

下面对每一过程分别进行讨论。

1.电离截面

电子电离: $A + e_p \longrightarrow A^{+*} + 2e^-$ (非分立能量—背景)

电子与物质原子(分子)碰撞后，入射电子将分部能量传给原子中电子，使其电离，自身则携带损失后的能量散射出去。电子电离是一个双电子跃迁过程。剩余的能量(即原一次电子的能量减去电离电子的结合能)为两个电子共享，由于此二电子的相互作用，它们的能量在电离后是连续分布的。

设入射电子(初级电子)的能量为 E_p ，用Born近似计算原子W能级失去一个电子的电离截面。把所得结果与实验数据相比较，加以修正，便可得Worthington-Tomlin公式如下:

$$Q_w = \frac{6.51 \times 10^{-14} \cdot a_w \cdot b_w}{E_w^2} \left(\frac{1}{U} \ln \frac{4U}{1.65 + 2.35e^{1-U}} \right)$$

$$Q_w \propto \frac{f\left(\frac{E_p}{E_w}\right)}{E_w^2}$$

式中 Q_w 为电离截面(单位是 cm^2)， E_w 是W能级电子的电离能(单位是eV)， $U=E_p/E_w$ ，而 a_w 和 b_w 是两个常数，数据如下:

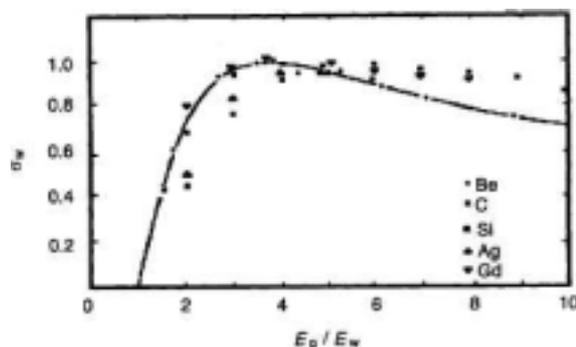
$$W=K: a_w=0.35, b_w=2$$

$$W=L: a_w=0.25, b_w=8$$

$$W=M: a_w=0.25, b_w=18$$

这里 b_w 实际上就是某一主壳层的电子数。

Q_w 是 U 的函数。 E_p 必须大于 E_w ，电离截面才不为零。理论和实验均表明当 $U \approx 3-5$ 时， Q_w 有一最大值。 E_w 随原子序数增加而增大。对同种元素，愈是内层的电子， E_w 也愈大，相应的电离截面也愈小。典型值为 10^{-3} 到 10^{-4}



2.俄歇几率:

电离原子退激发可有两种过程: X射线荧光过程和俄歇过程。

设它们发生的几率分别为 P_x 和 P_a , 则

$$P_x + P_a = 1$$

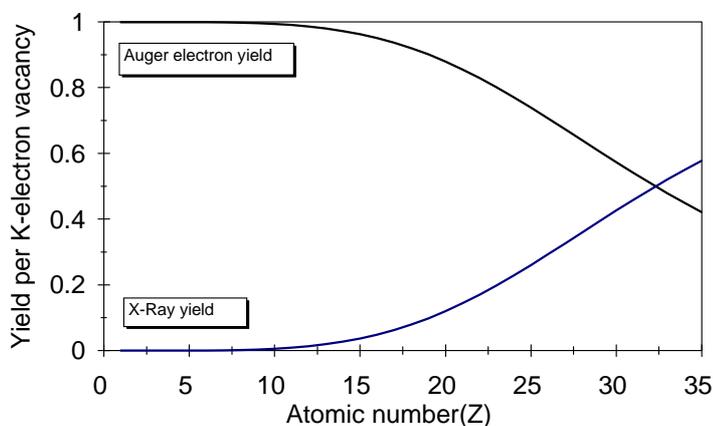
考虑到屏蔽和相对论效应, 对初态空位在K能级的电离原子, E.H.S.Burhop给出:

$$\left[\frac{1 - P_a}{P_a} \right]^n = A + BZ + CZ^3$$

A.H. Wapstra给出:

$$n=1/4, A=-6.4 \times 10^{-2}, B=3.40 \times 10^{-2}, C=-1.03 \times 10^{-6}$$

由上式可算出 P_a 和 P_x 随Z的变化关系。如果 $Z < 19$, P_a 在90%以上。直到 $Z=33$, P_x 才增加到与 P_a 相等。



对低Z元素更利于俄歇发射。几率随Z和芯空穴位置(K, L, M...)而变。

因此, 对 $Z < 15$ 的元素, 采用K系俄歇峰进行分析, 此时 $P_x < 5\% \sim 0$ 。对重元素一般KLL跃迁弱而LMM、MNN等跃迁比较强。

当Z超过15后, 直到 $Z=41$, 采用L系俄歇峰进行分析, 此时荧光过程发生的几率近似为零。

当Z再增加时, 依此类推, 采用其它系列俄歇峰进行分析, 如

K系列 对于原子序数Z在3(Li)和13(Al)之间;

L系列 对于原子序数Z在11(Na)和35(Br)之间;

M系列 对于原子序数Z在19(K)和70(Yb)之间;

N系列 对于原子序数Z在39(Y)和94(Pu)之间;

总之, 在实际进行俄歇分析是, 随Z的增加, 依次选用KLL, LMM, MNN.....等系列, 荧光几率都可近似是零, 退激发过程可近似认为仅有俄歇过程。

实验表明, 同一系列中较强的俄歇峰WXY一般是X、Y主量子数相等, 同时X、Y主量子数比W大1的过程, 如KLL、LMM、MNN、NOO等群在各自的系列中一般都比较强。

3. 电子衰减长度(attenuation length)和逃逸深度(escape depth)

俄歇电子从产生处向表面输运过程中, 可能会遭受到弹性和非弹性散射, 方向会发生变化。若发生非弹性散射, 能量也会受到损失。失去了特征能量的俄歇电子, 不再携带元素的特征信息, 而成为本底信号, 因而输运过程中俄歇信号将发生衰减。

低能电子在固体内的能量损失, 主要有单电子激发和等离激元激发(引起大量价电子的集体振荡)两种过程。

设有 N 个俄歇电子, 在固体中经 dz 距离, 损失 dN 个。显然, dN 应与 N 及 dz 成正比

$$dN = -\frac{1}{\lambda} N dz$$

$$\therefore N = N_0 e^{-z/\lambda}$$

其中 λ 称为电子的**衰减长度**。

实验上由于不能排除固体中弹性散射的影响, 难以直接测定电子的非弹性散射平均自由程, 所以近似地把电子的衰减长度作为电子的非弹性散射平均自由程。有人估计这样的衰减长度可能比非弹性散射平均自由程小30%。

俄歇电子在固体中输运按指数规律衰减, 经过 3λ 便只剩5%, 如果俄歇电子沿与固体表面法线成 θ 角方向输运, 则可大致认为深度超过 $3\lambda \cos\theta$ 处的俄歇电子就不能能量无损地到达表面而逸出。

我们把 λ 沿固体表面法线方向的投影 $\lambda \cos\theta$, 称为出射电子在固体中的**逃逸深度**。逃逸深度可用来估计表面电子谱的信息深度, 以便回答信号电子所携带的信息是来自多厚的表面层。

电子衰减长度 λ 是一个十分重要的参量, 它取决于固体材料和俄歇电子的能量。

4. 背散射因子

典型的 E_p 值在3-30 keV, 可透入固体10 nm深。大量非弹性碰撞产生大量的低能二次电子以及俄歇电子或光子。初级电子射入固体后会遭受到弹性和非弹性散射, 而损失能量和改变运动方向。其中一部分散射角较大的初级电子向固体外部背散射出来, 形成**背散射电子**。背散射电子的能量大小不等, 构成一定的分布。如果背散射电子的能量大于 E_W , 也能使原子 W 能级的电子电离, 而发射出俄歇电子。因其发生在表面区, 则这些俄歇电子也会能量无损地到达表面而逸出, 从而使俄歇信号增强, 俄歇信号比原来增大 r_M 倍。 r_M 称为**背散射因子**。

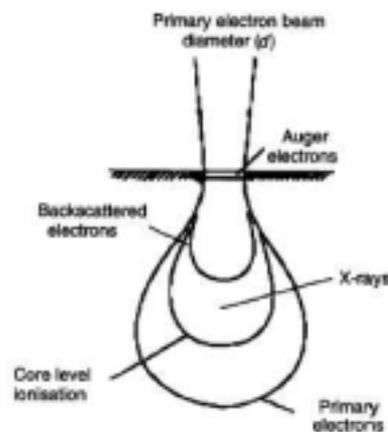


Figure 4.1. Distribution (schematic) of primary, backscattered and Auger electrons together with X-rays

$$I_{total} = I_0 + I_M = I_0(1+r_M)$$

背散射因子不仅与固体材料的性质有关, 而且也与俄歇跃迁过程初始空穴能级 E_W 有关。

$$1+r_M = 1 + 2.8[1 - 0.9E_W/E_P] \times \eta(Z)$$

其中 E_W 为芯能级的电离能, E_P 初级电子束能。

$$\eta(Z) = -0.025 + 0.16Z - 0.00186Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3$$

5. 固体中俄歇发射强度

综上各因素对俄歇信号的影响和贡献, 俄歇信号强度可表示为:

$$I_A = I_P \cdot \text{Sec}\alpha \cdot n_i \cdot Q_W \cdot P_{WXY} \cdot \lambda \cos\theta \cdot (1+r_M) \cdot T \cdot R$$

其中: I_P 为初级电子束流, α 为初级电子束与表面夹角, n_i 为原子密度, Q_W 为原子w能级的电离截面, P_{WXY} 为发生WXY俄歇过程的俄歇几率, $\lambda \cos\theta$ 为俄歇电子的平均逸出深度, r_M 为背散射因子, T 为探测效率, R 为表面粗糙度因子, $R \leq 1$ 。

Table 4.2. Binding energies of some elements

Z	El	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L ₁	2p _{1/2} L ₂	2p _{3/2} L ₃	3s _{1/2} M ₁	3p _{1/2} M ₂	3p _{3/2} M ₃	3d _{3/2} M ₄	3d _{5/2} M ₅
1	H	14								
2	He	25								
3	Li	55								
4	Be	111								
5	B	188			5					
6	C	284			6					
7	N	399			9					
8	O	532	24		7					
9	F	686	31		9					
10	Ne	867	45		18					
11	Na	1072	63		31	1				
12	Mg	1305	89		52	2				
13	Al	1560	118	74	73	1				
14	Si	1839	149	100	99	8				
15	P	2149	189	136	135	16	10			
16	S	2472	229	165	164	16	8			
17	Cl	2823	270	202	200	18	7			
18	Ar	3202	320	247	245	25	12			
19	K	3608	377	297	294	34	18			
20	Ca	4038	438	350	347	44	26			5
21	Sc	4493	500	407	402	54	32			7
22	Ti	4965	564	461	455	59	34			3
23	V	5465	628	520	513	66	38			2
24	Cr	5989	695	584	577	74	43			2
25	Mn	6539	769	652	641	84	49			4
26	Fe	7114	846	723	710	95	56			6
27	Co	7709	926	794	779	101	60			3
28	Ni	8333	1008	872	855	112	68			4
29	Cu	8979	1096	951	932	120	74			2
30	Zn	9659	1194	1044	1021	137	90			9
31	Ga	10367	1299	1144	1117	160	106			20
42	Mo	20000	2866	2625	2520	505	410	393	208	205
46	Pd	24350	36304	3330	3173	670	559	531	340	335
48	Ag	25514	3806	3523	3351	718	602	571	373	367
73	Ta*	67416	11681	11136	11544	*566	*464	*403	*24	*22
79	Au*	80724	14352	13733	14208	*763	*643	*547	*88	*84

* 4s, 4p et 4f levels indicated, respectively

三、化学效应

俄歇能谱中出现的化学效应有如下三种：

- (1) 化学位移：原子的价电子带状态变化引起原子能级的位移；
- (2) 峰形状的变化：价电子带态密度变化引起与价电子带有关的俄歇峰形状的变化；
如果俄歇过程涉及价带，由于价带有一定宽度，会造成俄歇峰的变宽，俄歇峰的形状复杂，与价带的态密度有关。如Si的 $L_{2,3}VV$ 。退卷积与能带结构。
- (3) 峰的低能侧的形状变化：由俄歇电子逸出表面时能量损失机制变化引起。

象在XPS中一样，轨道电子能级对固体中原子的化学环境是敏感的(化学位移)。但化学位移的来源涉及到三个电子能级，情况比较复杂，一般难于对AES谱中的化学位移进行指认，而更依赖于“指纹”谱。在AES中可观察到化学位移，但涉及到的三个电子中的每一个都可能与多重终态或弛豫效应有关。AES数据非常复杂，比XPS更难于解释。

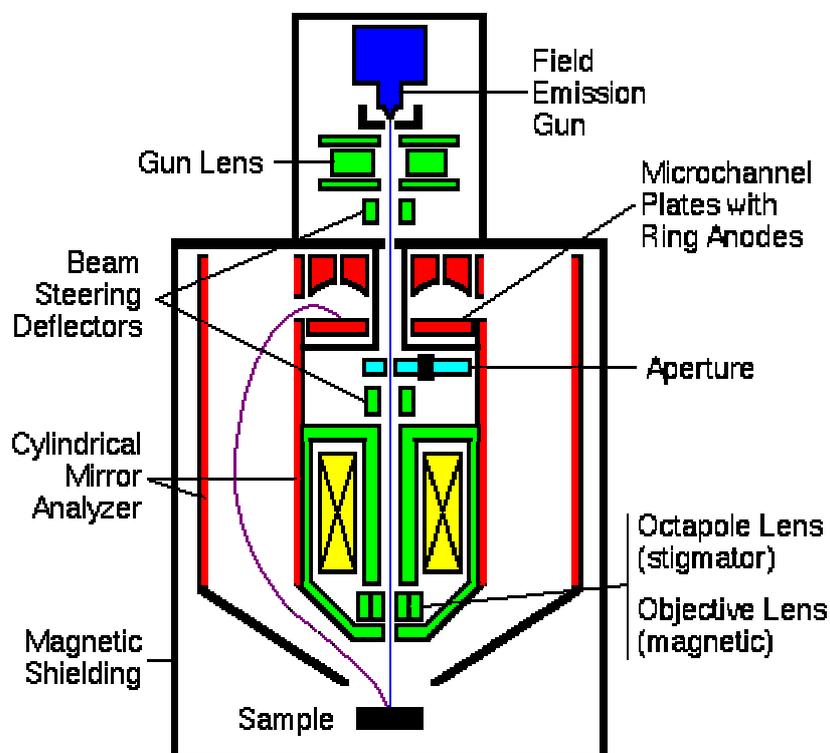
所以AES并不象XPS那样多地用于化学环境信息，而是大量用于定量组分分析。

【例】

元素	俄歇跃迁	俄歇电子能量(eV)	
		单质	氧化物
Li	KVV	52	40
Na	$L_{2,3}VV$	22, 27	19, 23
Mg	$L_{2,3}VV$	34, 45	32
Al	$L_{2,3}VV$	68	55
Si	$L_{2,3}VV$	92	78
Ti	$M_{2,3}VV$	28	40
V	$M_{2,3}VV$	27	25
Cr	$M_{2,3}VV$	35	29, 43
Mn	$M_{2,3}VV$	40	35, 46
Fe	$M_{2,3}VV$	46	42, 51

四、俄歇谱仪

主要由安装在超高真空室中的电子源(枪), 电子能量分析器, 电子检测器以及用于控制谱仪和数据处理的数据系统等组成。



1. 电子源（电子枪）

两种常用类型：热电离发射和场发射。

- (i) 热电离发射是基于在高温下金属中电子能量的玻耳兹曼分布，小部分电子具有足够能量克服功函数而逸出。典型的热灯丝材料包括：W, W(Ir) 或LaB₆ – 低功函数。
- (ii) 场发射枪(FEG)：使用大电场梯度通过隧道效应发射电子，发射材料做成尖点形状以达到最好的电子通量和束径。

在此两种类型中都使用静电透镜来操纵电子束 – 吸出，校准，聚焦和扫描(偏转板)。经典的W灯丝可达到1 μm 的最小束径；LaB₆和FEG可得到20 nm 直径的最小束斑，但束能必须达到20~30 keV。

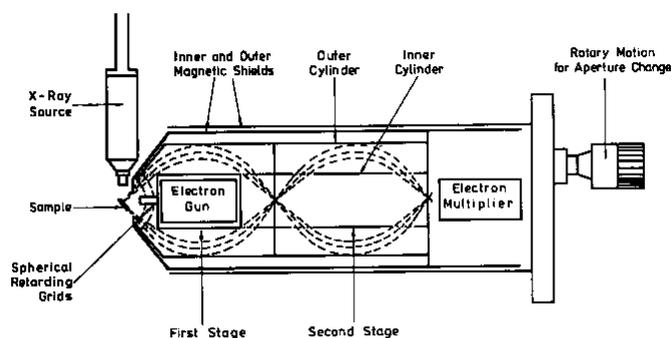
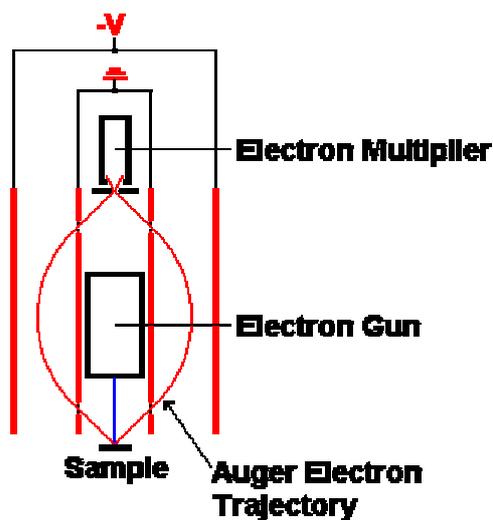
2. 电子能量分析器

常用于AES的分析器有两种类型：柱镜分析器(CMA)和会聚半球球面分析器(CHA)。

CMA较CHA具有较大的传输率。传输率定义为发射的与检测到的俄歇电子之比。由于俄歇峰通常比光电发射峰宽，因而并不需要高分辨分析器(CHA)，需要好的(角)收集效率。独立的俄歇能谱仪常用柱镜分析器(Cylindrical Mirror Analyzer)。

柱镜分析器:

- ☞ 分单通和双通（高分辨）
- ☞ 大接收角
- ☞ 通常包含集成电子枪
- ☞ 通过改变内外柱上的电位来进行扫描
- ☞ 无到固定能量的减速，所以分析器分辨率随电子动能而变。



3. 采集模式

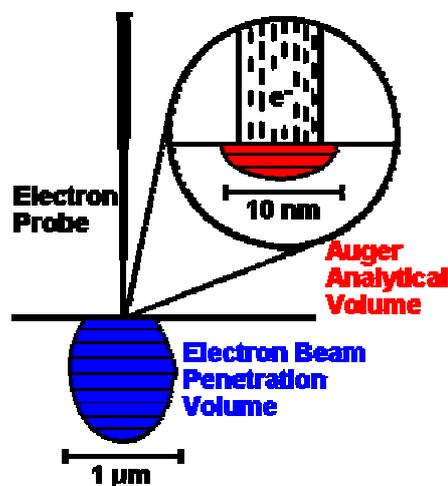
AES有四种操作模式:

- ☞ 点分析(Point analysis)
- ☞ 线扫描(Line scan)
- ☞ 面绘图(Mapping)
- ☞ 深度剖析(Profiling)

4. 检测限与灵敏度

与XPS相类似（俄歇电子动能与XPS光电子动能有相同的数量级）。

检测限: 0.1~1% 原子单层。信息探测深度: < 5 nm.



5. 静电荷电效应

AES由于采用电子枪作激发源，绝缘样品表面荷电严重，一般不适宜做AES分析。除非样品经特殊制备，消除了荷电效应。如样品减薄（<1μm）、嵌入导电材料、Window、UV光持续照射等。

6. 辐射损伤

大通量电子束可引起表面热效应(Heating)，诱导敏感材料的化学变化。电子束亦可诱导表面吸附质脱附(ESD)。

五、实用表面分析

1. 定性分析

任务：根据测得的AES微分谱上负峰的位置识别元素。

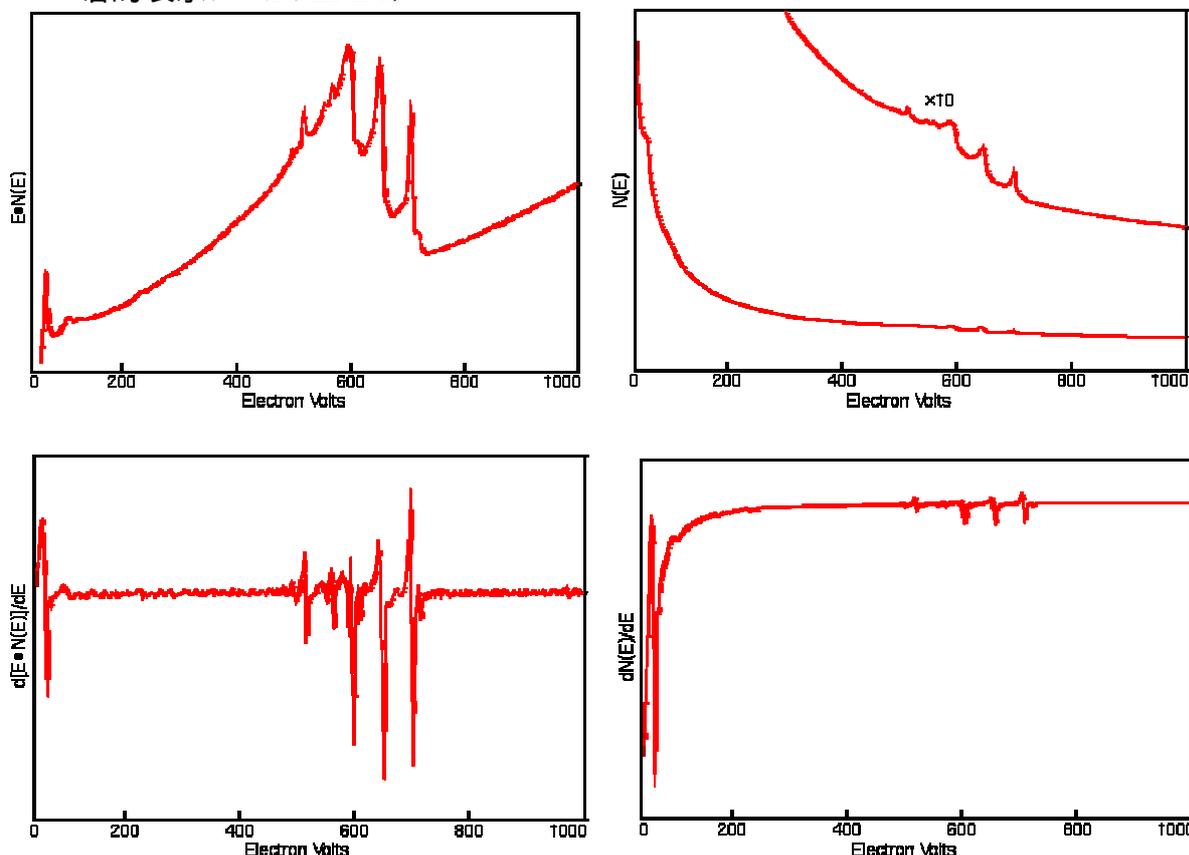
方法：与标准谱图进行对比。

工具：有标准谱图的手册。如Perkin-Elmer公司的《俄歇电子能谱手册》

在标准手册中有主要俄歇电子能量图和各元素的标准谱图。

分析步骤：①首先辨认主要强峰，利用标准手册中有主要俄歇电子能量图把可能的元素减少到二三种，这样与标准谱图对比进行主要俄歇峰的正确识别，同时应考虑到由于化学成键俄歇峰位常会有几个到十几eV的位移；②主要组分确认后，利用标准谱图标记其所有的峰；③对尚未标记的峰，它应为次要组分的俄歇峰，按照前俩步骤进行辨识。由于其浓度低，可能仅可观察到这些元素的最强峰。

谱的表示：(Fe LMM)



AES具有五个有用的特征量:①特征能量;②强度;③峰位移;④谱线宽;和⑤线型。由AES的这五方面特征,可获如下表面特征:化学组成,覆盖度,键中的电荷转移,电子态密度和表面键中的电子能级等。由于弛豫和极化对空穴的屏蔽,初态和终态价电子分布在AES和XPS中是不同的。XPS和AES中的化学位移都可解释为初态效应和弛豫的混合效应。AES由于外原子弛豫,其化学位移的范围可比XPS大,遗憾的是AES的化学位移复杂,较难给出直观解释。

采用俄歇电子能谱可得到的信号种类和知识

信号种类	所得知识
俄歇电子的特征峰	表面定性分析 表面半定量分析 能带结构(能态分析)
能量损失峰	定性分析 电介质膜的厚度 纵向数据 表面形貌
俄歇信号随深度的变化	纵向元素分布
俄歇信号的面分布	二维分析 结合纵向变化可作三维分析
俄歇信号的角分布	纵向数据 表面的晶体性质

(1). 表面检查和污染分析

用俄歇电子能谱很容易检测下列各种表面污染:

- (a) 金属元素 (Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, ...)
- (b) 吸附的、吸收的或离子注入的元素 (B, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, I, Ne, Ar, Kr, Xe, ...)
- (c) 氧化物膜、氮化物膜、碳化物膜、硫化物膜、硅化物膜、卤化物膜等表面无机变质层;
- (d) 不挥发性有机污染。

(2). 在金属、半导体方面的应用

金属材料的许多性质, 如腐蚀、氧化、应力、疲劳、磨损、脆性、粘着、形变、摩擦等, 不但与金属的表面形貌有关, 也同表面组成, 以及吸附、分凝、扩散等表面现象有关, 跟金属晶界和界面情况有关。AES是这方面的一个有力的分析工具。

(a) 表面层的物质迁移

表面层物质迁移包括: ①表面杂质的热脱附、反应生成物的蒸发; ②表面杂质的表面扩散; ③体内向表面的扩散和析出。

【例】高温不锈钢表面杂质硫的析出在550℃附近变得显著

【例】硅-金系统的低温迁移

(b) 合金的表面组分

【如】不锈钢表面上Cr的富集。

(c) 在半导体器件方面的应用

AES可用于分析研究半导体器件, 欧姆接触和肖特基势垒二极管中金属/半导体结的组分、结构和界面化学等, 进行质量控制, 工艺分析和器件失效分析。

(d) 在晶粒间界方面的应用

材料的许多机械性质和腐蚀现象都与晶界化学有关，晶界断裂就是最明显的例子。AES很成功地研究许多钢和铁基合金脆断时晶界偏析的杂质。如含3.5%Ni, 1.6%Cr, 0.4%C, 300ppm Sb(重量比)的低合金钢，其脆断原因是Sb偏析到晶界，若加入0.1%Ti，则Sb偏析减少。又如用粉末冶金法制造的W常常是很脆的，脆化-延展过渡温度高达825℃。过去曾认为脆化原因是氧偏析在晶界，但用AES在脆断口找不到氧富集，却有P富集，而且发现脆化-延展过渡温度与P的俄歇峰高成正比，这说明脆化原因是P的偏析。晶界P浓度与晶粒大小有关，一般偏析在晶界2nm的区域内。

(e) 固体价带能态密度的研究

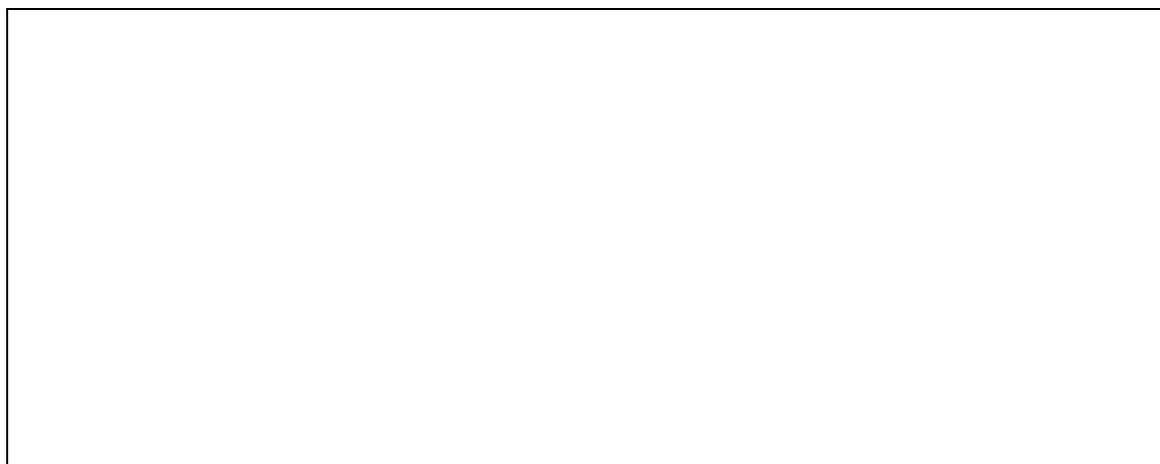
如果俄歇过程涉及到价带能级，那么所发射的俄歇电子谱线的形状就反映了价带V的能态密度。例如解理的GaAs中Ga $M_1M_{45}V$ 谱线形状就反映了Ga的价电子能态密度分布状况，以及经过离子溅射后Ga的价电子能态密度分布所引起的变化情况。通过这种态密度的变化可以研究表面相变和化学吸附。

(3)、吸附和催化方面的应用

(a) 吸附和脱附的研究

在表面吸附研究中，可以用俄歇电子微分谱 $\frac{dN(E)}{dE}$ 的峰—峰高来监视吸附物质在表面的覆盖度。

【例】氧气在单晶Ni(110)表面的吸附



(b) 催化作用的研究

许多物质的催化作用也是一种表面现象，它受物质的表面结构和化学状态的强烈影响，因此杂质的吸附、分凝、污染等都会影响催化活性。例如用在氧化和脱氧反应中的铜催化剂，经AES检验后发现，在催化作用很差时，催化剂中含有4.9%原子数的铅，这个数量是正常催化剂的三倍，这些铅是在催化剂的制造过程中迁移到表面来的。在如，合成甲烷中采用50%Ni-50%Al合金做催化剂，AES分析表明，当合金表面为少量硫所覆盖时，会使催化剂失效，而且AES还表明，这些硫特别喜欢集聚在Ni的位置上。

(4)、在薄膜、厚膜、多层膜方面的应用

AES可用于分析研究多组份膜分凝、退火效应和膜中的杂质分布

(a) 膜表面的分析

(c) 薄膜-衬底界面的观察

【例】 IC pad stripping trouble analysis

【例】 Analysis of organic film stripping trouble on Al plate

2. 定量分析

AES作为一种表面分析技术，除可鉴别表面元素外，还可进行定量分析。

定量分析的任务是根据测得的俄歇峰强度确定元素在表面的含量。

实验上为提高信号信背比和灵敏度常采用微分谱。俄歇峰强度就是微分谱上的峰-峰值。

由

$$I_{i,WXY} = I_p \cdot \text{Sec}\alpha \cdot n_i \cdot Q_{i,W} \cdot P_{i,WXY} \cdot \lambda_{i,WXY} \cos\theta \cdot (1 + r_M) \cdot T(E) \cdot R$$

则表面区*i*元素的原子浓度为:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

虽然上式形式上给出了 $I_{i,WXY}$ 的计算公式，但要把其中每个量都计算出来是极其困难的。实验上常采用**相对灵敏度因子法**：

选取纯Ag标样，取其主峰(351eV的MNN峰)作为标准，在相同条件下测量纯*i*元素的标样和纯Ag标样。测得 $I_{i,WXY}^{std}$ 和 $I_{Ag,MNN}^{std}$ ，比较得出

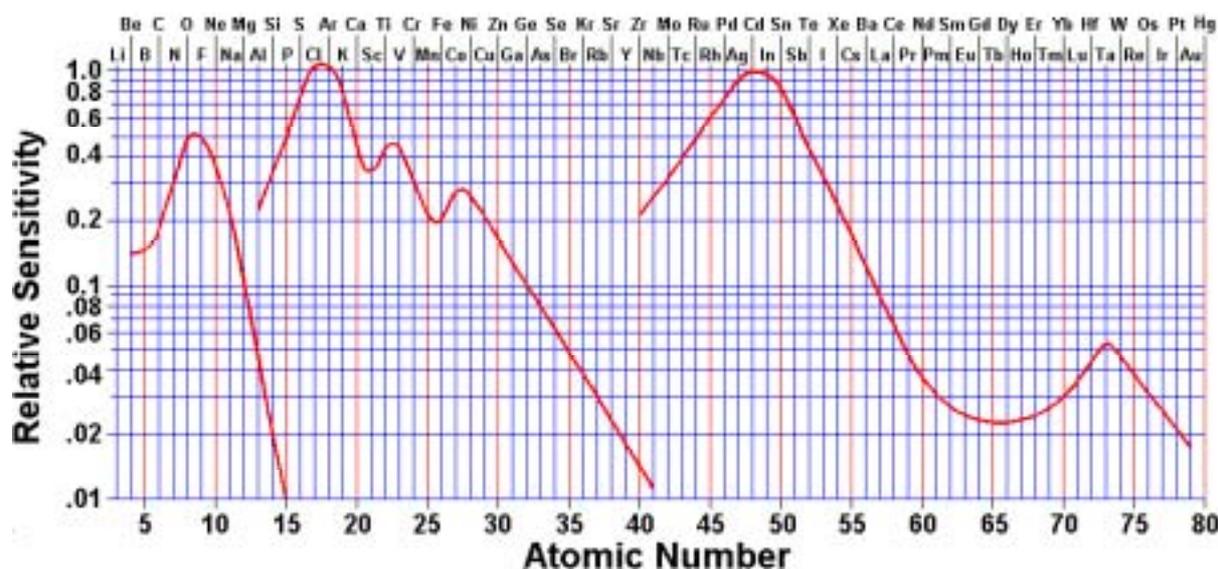
$$S_i = \frac{I_{i,WXY}^{std}}{I_{Ag,MNN}^{std}}$$

S_i 称为*i*元素的**相对灵敏度因子**。它是通过纯元素的比较测得的，与试样无关。现已有较完整的数据库和手册可供查阅。

有了 S_i ，便可测出任何试样表面*i*元素的百分含量，由

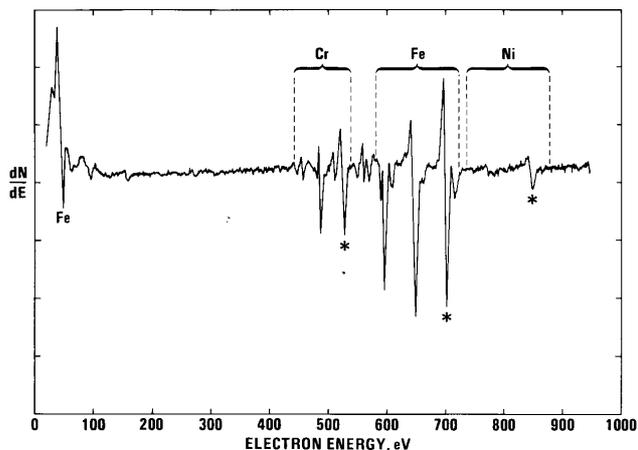
$$C_i = \frac{I_{i,(WXY)_i}}{S_i} \bigg/ \sum_j \frac{I_{j,(WXY)_j}}{S_j} = \frac{I_i}{S_i} \bigg/ \sum_j \frac{I_j}{S_j}$$

由此，只要测出样品表面各元素的俄歇强度，由上式即可算出各元素的表面原子百分浓度。因不需要标样，被广泛使用。但其精度不高，误差有时达30%以上，所以它是一种半定量分析方法。



【例】304不锈钢在超高真空中原位韧性断裂后表面的AES谱如图所示:

如此制备的表面应显示出体相元素的组成。为进行定量分析,我们选择谱峰Fe(703eV)、Cr(529eV)和Ni(848eV)进行峰强测量计算,其相对峰高分别为1010, 470 和150。这些峰的相对灵敏度因子分别为0.20、0.29和0.27。



[解]应用相对灵敏度因子法,我们可以计算出:

$$C_{Fe} = \frac{1010/0.20}{1010/0.20 + 470/0.29 + 150/0.27} = 0.70$$

$$C_{Cr} = \frac{470/0.29}{1010/0.20 + 470/0.29 + 150/0.27} = 0.22$$

$$C_{Ni} = \frac{150/0.27}{1010/0.20 + 470/0.29 + 150/0.27} = 0.08$$

已知这一合金的体浓度为 $C_{Fe} = 0.702$, $C_{Cr} = 0.205$, $C_{Ni} = 0.093$ 。这与AES得到的表面浓度符合得很好。

六、深度剖析(Depth Profile)和显微分析

1. 深度剖析

(1) 对膜厚 ≤ 3 nm的薄膜，采用非结构破坏性深度剖析。
通过改变发射角（检测角）来实现。

(2) 对膜厚 ≤ 200 nm的薄膜，采用结构破坏性离子蚀刻深度剖析。

AES是一种表面灵敏的技术，若把AES和离子溅射蚀刻技术结合起来便可得到元素的深度分布。

由离子束溅射形成了一个直径大于初级电子束的陷口(Crater)，在溅射过程中陷口不断加深，AES则不断地将陷口底部的元素组份测量出来，从而得到一个元素组成按深度分布。

表面用稀有气体离子(Ar^+ , Ne^+ 等)蚀刻的溅射速率

$$\dot{z} = S \cdot \frac{j}{e \cdot \rho \cdot N_A / M} \quad [\text{cm/Sec.}]$$

其中： S =溅射产额(原子/离子)； j =离子电流 (A/cm^2)；
 e =电子电荷； N_A =Avogadro's常数；
 ρ =靶密度 (g/cm^3)； M =靶材料原子量。

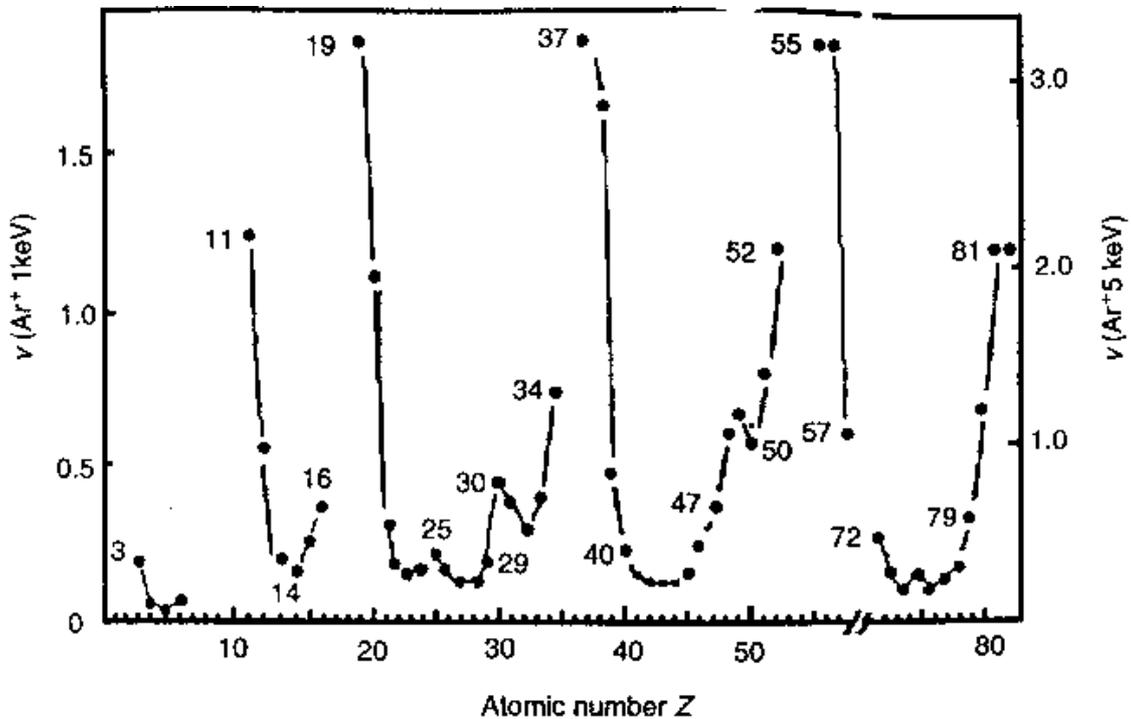
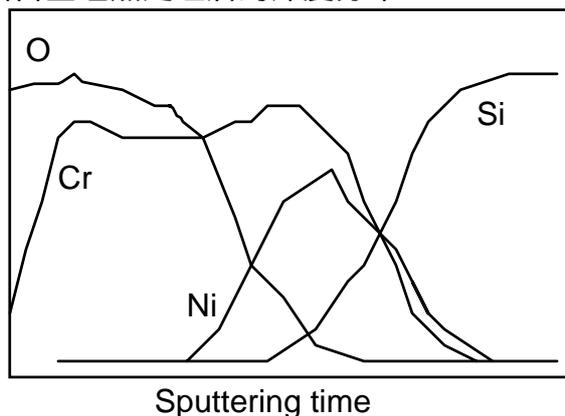


Figure 4.26. Normalized Ar^+ sputter rate in nm/s per $\mu\text{A/mm}^2$ for elements with Z between 3 and 82 for ion beam energies of 1 and 5 keV

【例】Si 片上镍铬合金经热处理后的深度分布:



从图中可得到如下结论: ①表面发生氧化; ②Cr在表面有偏析; ③Ni、Cr都已扩散到Si内。

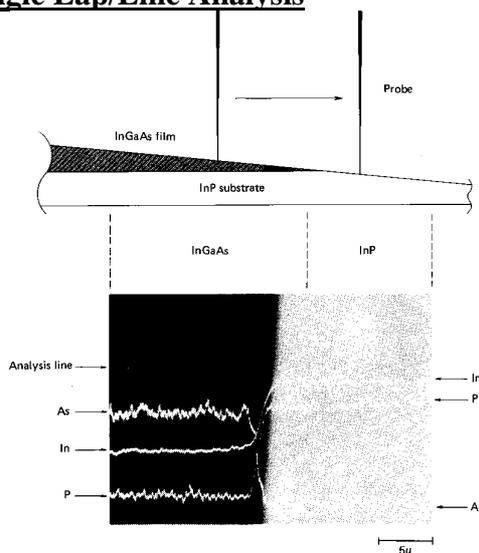
深度分辨率及其影响因素。不均匀组成的表面与界面随深度而改变其组成, 由于俄歇电子或光电子平均自由程的影响, 实测的浓度—深度分布相对于真实分布有所增宽; 经离子溅射引起表面层形貌及组成的改变进一步加剧了这种增宽效应。真实分布 $C(Z)$ 的每一薄层被展宽成 $g(Z-Z')$, 所有薄层贡献的总和即构成了实测的分布 $I(Z)$ 。归一化强度 $I(Z)$ 可以表示成以下卷积积分:

$$I(Z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(Z') \cdot g(Z - Z') dZ'$$

如果分辨函数 $g(Z-Z')$ 已知, 则此积分经去卷积后即可得真实分布 $C(Z)$ 。在 XPS/AES 定量工作中, 分辨函数常表示成高斯型函数。

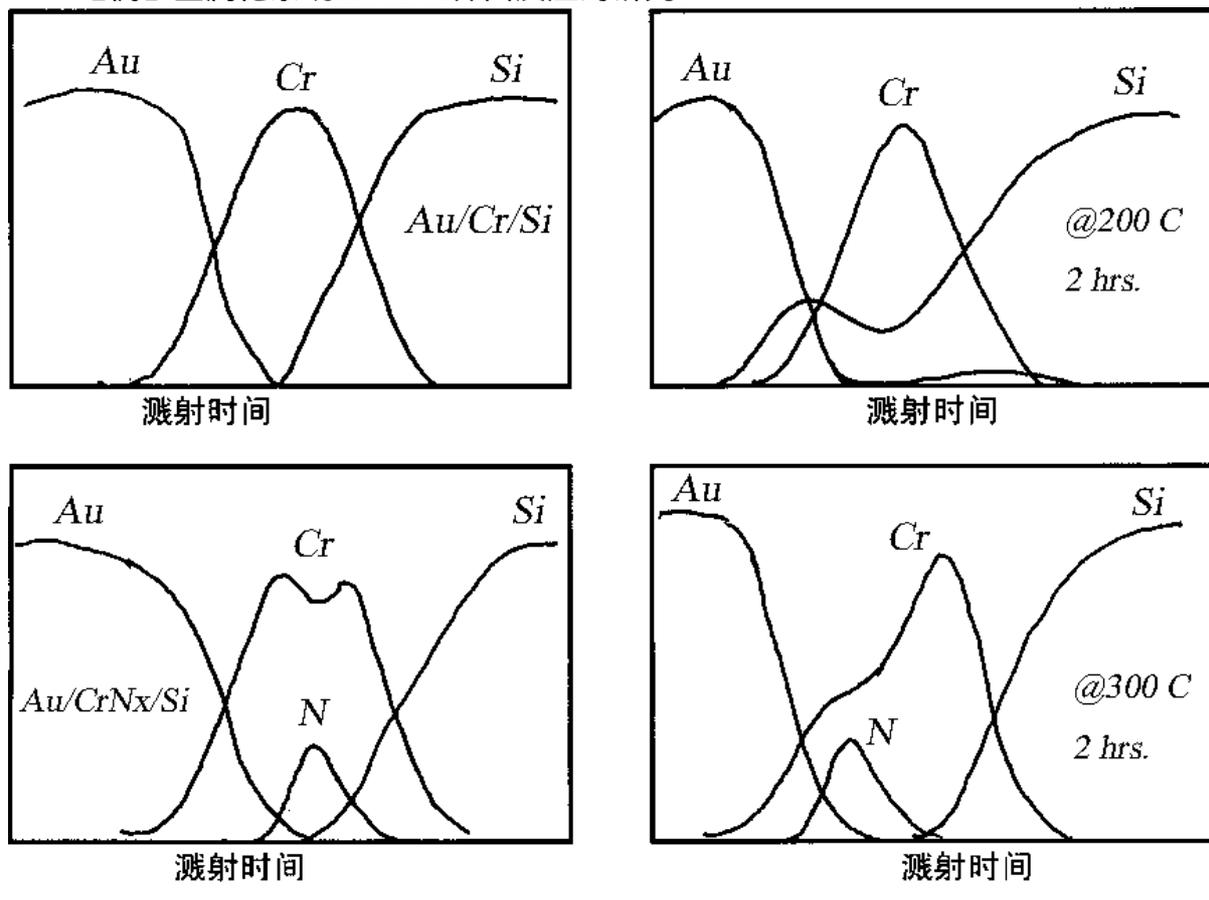
(3) 对膜厚 $\leq 20 \mu\text{m}$ 的薄膜, 线扫描陷口边缘或小角尖楔作深度剖析。

Depth profiling of Angle Lap/Line Analysis



SEM image and line analysis of angle lap section of InGaAs/InP thin film

【例】金属化系统Au/Cr/Si界面反应的研究:



Si上Au/Cr金属化层在热处理前后的深度剖析

【例】薄膜生长机制研究

Layer-by-layer, 3D-islands, Alloying.

2. 显微分析

如让俄歇谱仪中的细聚焦入射电子束在样品表面上进行光栅扫描就可以实现二维空间的表面元素分布图。这种技术就叫扫描俄歇微探针(SAM)(Scanning Auger Microprobe)。从原理上讲,它是俄歇技术和扫描电子显微镜的结合,不过SAM的初级电子束要求细聚焦,目前好的谱仪电子束径已优于20nm。

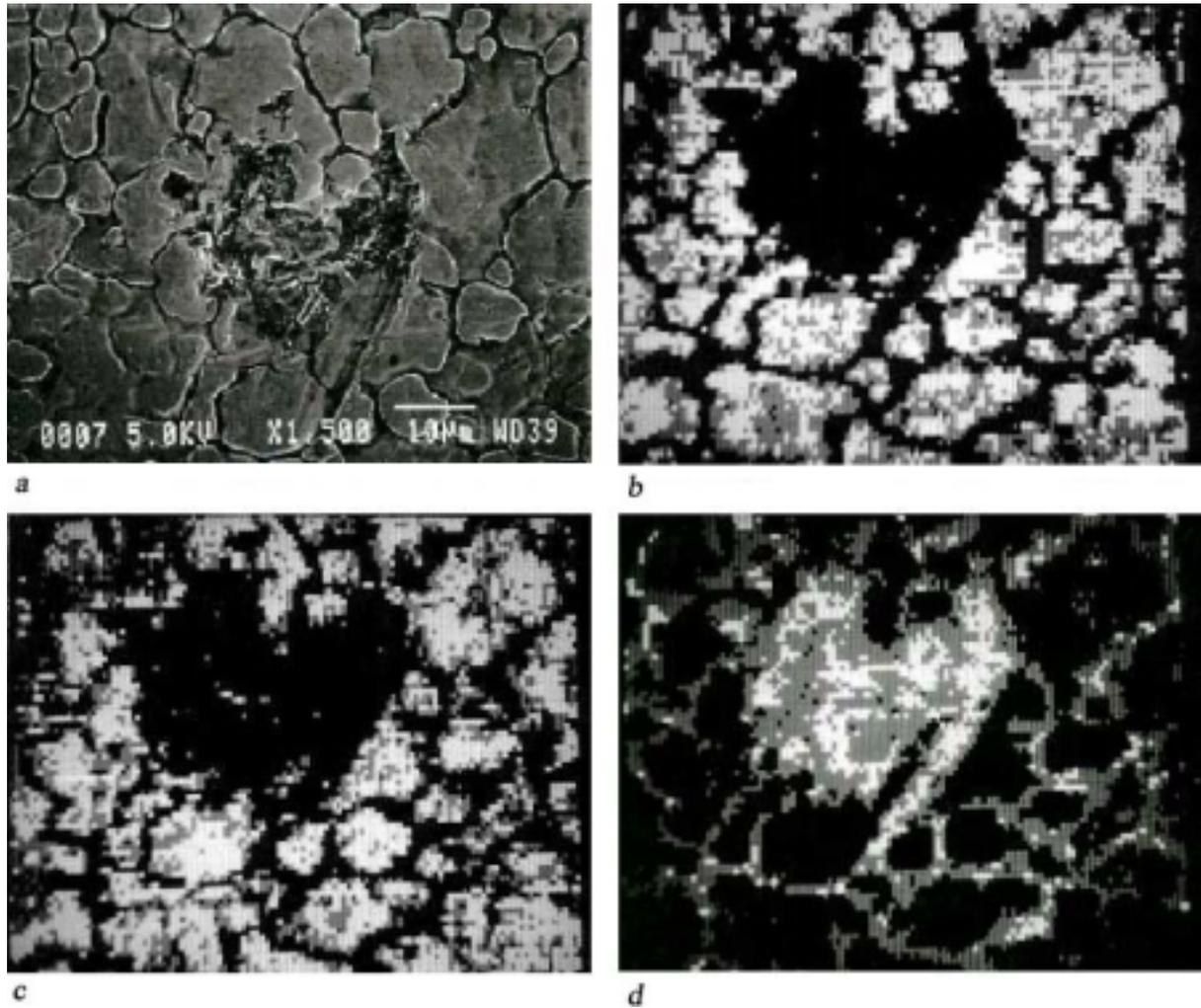
AES + SEM = SAM

操作模式:

0维点分析(Point analysis): 固定x, y, 扫描E, 可得到表面微区内的元素化学信息。

1维线分析(Line scan): 固定y, E, 扫描x, 可得到表面元素沿特定方向的分布信息。

2维面分析(Area map): 固定E, 扫描x, y, 可得到表面元素的二维分布信息图。



- a) 不锈钢表面缺陷（腐蚀点）的SEM像
- b) SAM的Fe LMM 俄歇像
- c) SAM的O KLL 俄歇像
- d) SAM的C KLL 俄歇像

3.三维空间的元素分析

将SAM和离子溅射蚀刻技术结合起来，就可以得到有关元素的三维空间的分布情况。

七、结论

AES的最主要用途是表面的元素成份分析，主要优点是具有高的(亚单层)表面灵敏度，优异的空间分辨率，破坏性小，可分析除H，He以外的所有元素，且可作零维，一维，二维和三维的表面分析，可作快速深度剖析，微区分析和图象扫描都较XPS优，但AES的化学信息可用性差。近十年来AES的应用领域不断扩大，其中包括物理，化学，冶金，化工，微电子工业，环境保护等。

优点：

谱仪简单和廉价

- ☞ 电子枪和CMA。
- ☞ 兼容XPS谱仪(X射线源和CHA)
- ☞ 兼容修改的LEED装置(RFA)

快速分析且有好的信噪比

- ☞ 典型比XPS快速。

对除H和He外的所有元素灵敏，对低Z元素灵敏度 $<1\%$ 单层。

优异的空间分辨力，大量用于微区分析和元素成像(SAM)，分辨率 $<1\ \mu\text{m}$ (最小约5 nm)

- ☞ 比X射线束微聚焦容易得多

快速深度剖析。

半定量分析。

某些化学位移信息

但是：

俄歇谱必须微分才能得到好的灵敏度。

单电子图象比XPS可靠性差。

- ☞ 化学位移信息埋入复杂的谱中。
- ☞ 多终态/损失特性产生复杂的/宽的谱

大电子通量可诱导敏感材料的化学变化。

【问题】

1. 俄歇电子能谱有何主要的特点？可分析哪些元素？灵敏度或检测限是多少？它可给出哪些表面的物理和化学信息？

2. 用AES分析304不锈钢表面，测得Fe、Cr和Ni的LMM俄歇峰的相对强度分别为1010、470和150，已知其相应的相对灵敏度因子分别为0.2、0.29和0.27。试求表面上Fe、Cr和Ni的百分含量。