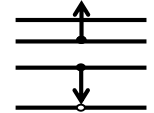


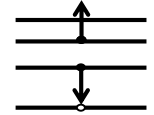
俄歇电子能谱

Auger Electron Spectroscopy (AES)



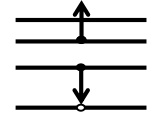
俄歇电子能谱 (AES)

- 一. AES简介和基本原理
- 二. AES主要工作模式
- 三. AES主要部件



一、AES简介和基本原理

1. AES历史发展过程
2. 俄歇效应
3. 俄歇电子能量
4. 俄歇电流
5. 俄歇电流表达式

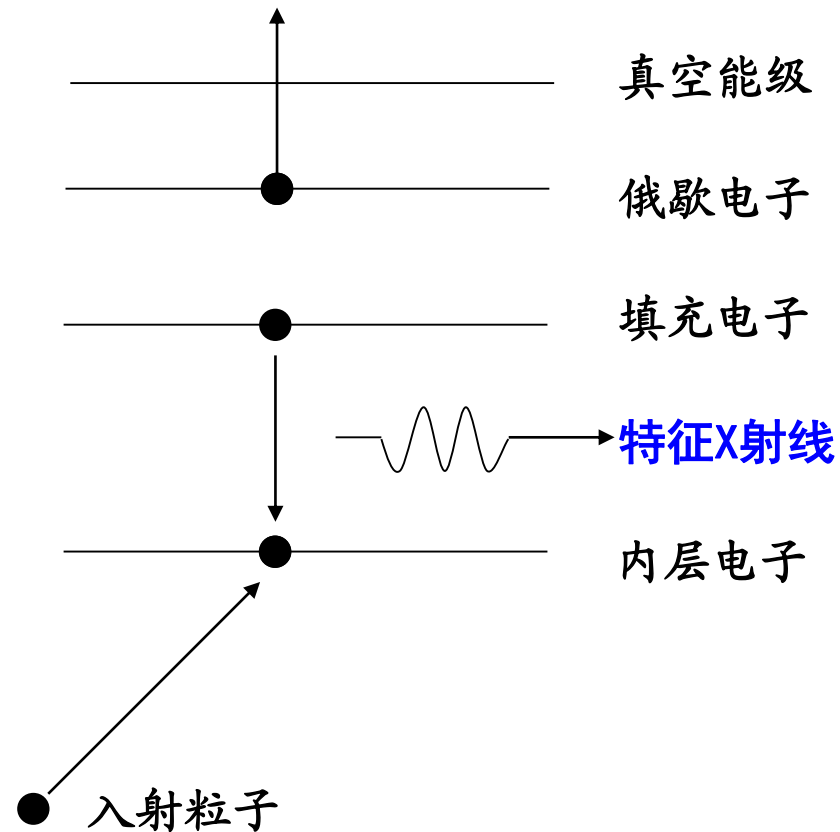


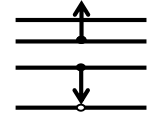
1. AES历史发展过程

- 1925年Pierre **Auger**就在Wilson云室中发现了俄歇效应，并进行了理论解释
- 1953年J.J.Lander首次使用了电子束激发的俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, AES)并探讨了俄歇效应应用于表面分析的可能性
- 1967年在Harris采用了微分锁相技术，使俄歇电子能谱获得了很高的信背比后，才开始出现了商业化的俄歇电子能谱仪
- 1969年Palmberg等人引入了**筒镜能量分析器** (Cylindrical Mirror Analyser, CMA)，使得俄歇电子能谱的信背比获得了很大的改善
- 1970s,把细聚焦扫描入射电子束与俄歇能谱仪结合构成**扫描俄歇微探针**(SAM)配备有二次电子和吸收电子检测器及能谱探头,兼有扫描电镜和电子探针的功能

2. 俄歇效应

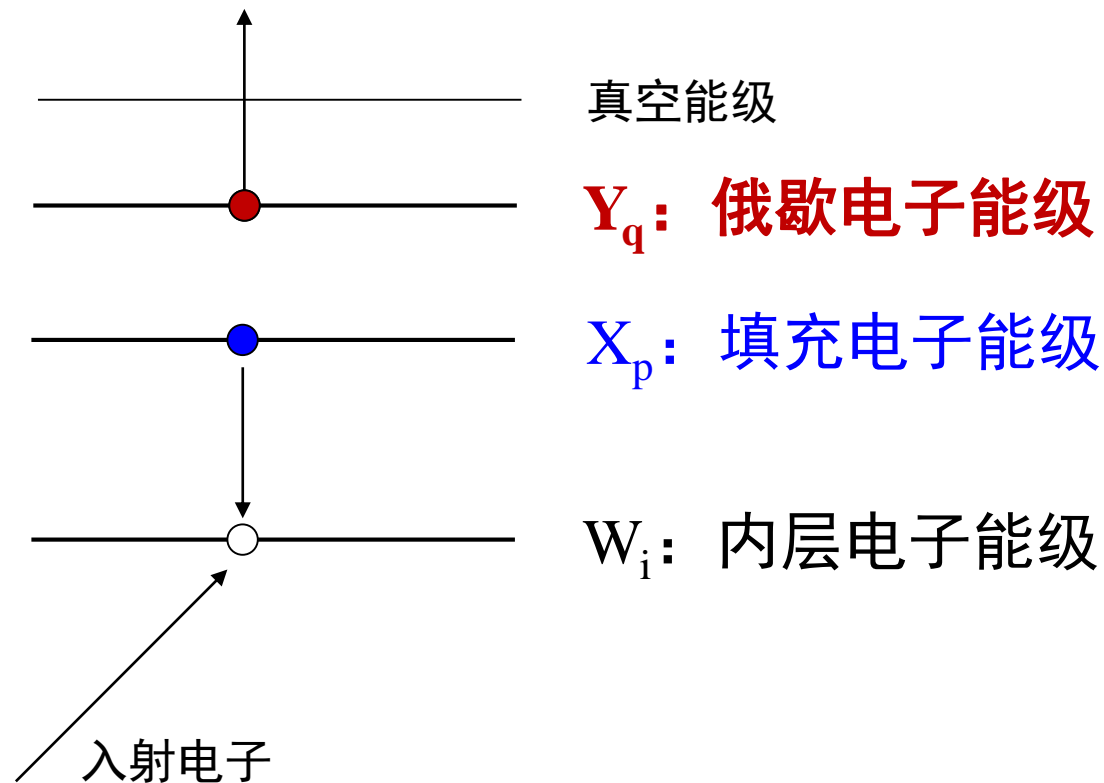
- 采用高能粒子（如电子）轰击样品原子，使某一内层电子电离而形成空位（激发态）
- 去激发态的方式：一个外层电子填充该空位
 - **辐射跃迁**：发出特征电磁波
 - **俄歇跃迁**：使另外一个外层电子（**俄歇电子**）电离发射

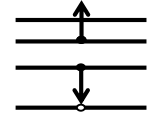




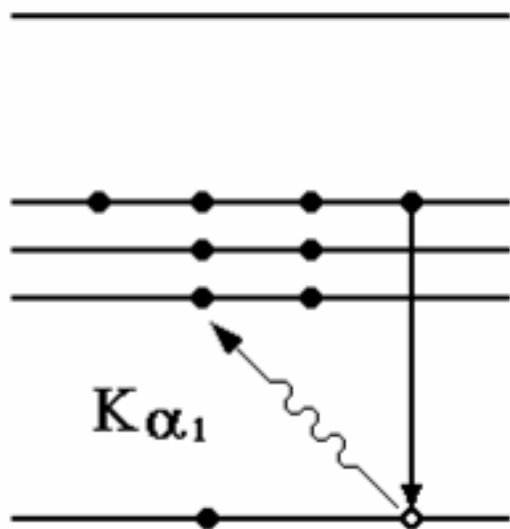
Auger跃迁的标记

- Auger跃迁用 $W_i X_p Y_q$ 来表示



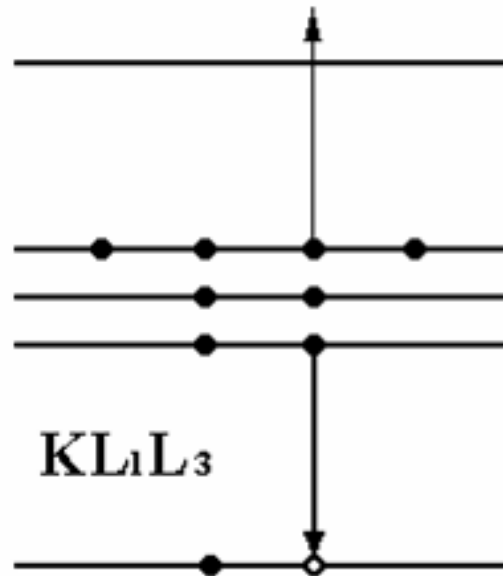


辐射跃迁与Auger跃迁标记举例



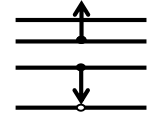
$K\alpha_1$ 辐射跃迁:

初态空位在K能级, L_3 能级上的一个电子向下跃迁填充K空位, 激发出 $K\alpha_1$ 电磁辐射。



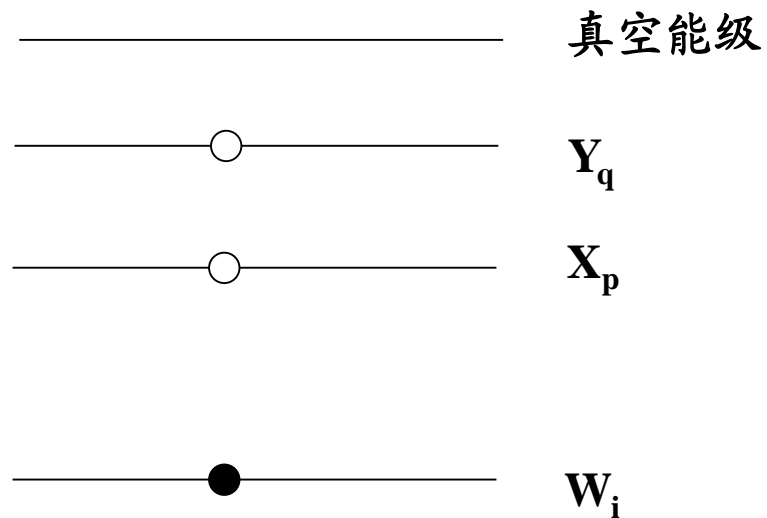
KL_1L_3 Auger 跃迁:

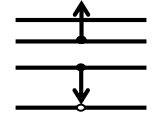
初态空位在K能级, L_1 能级上的一个电子向下跃迁填充K空位, 同时激发 L_3 上的一个电子发射出去。



俄歇跃迁的特点

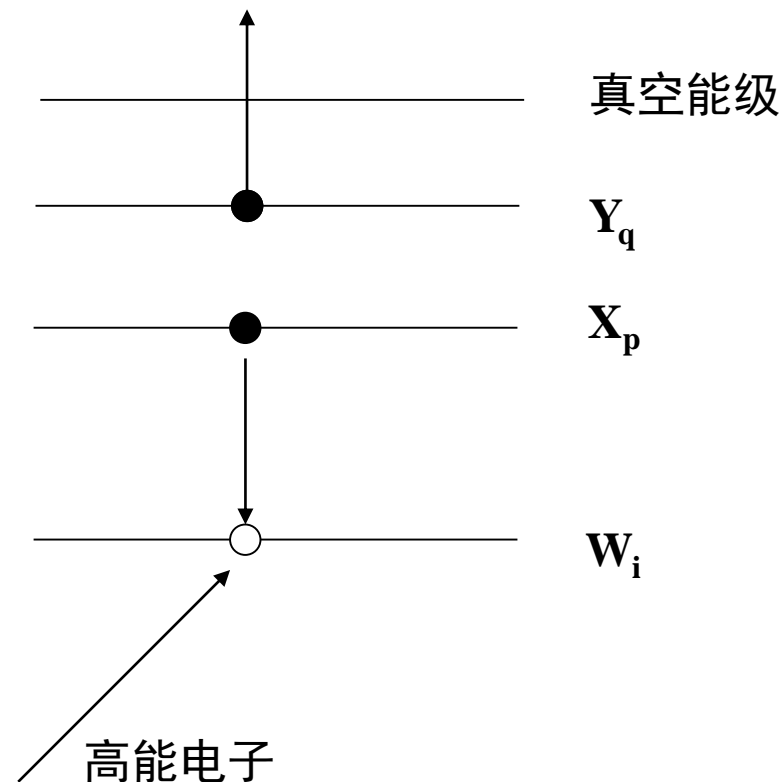
- 三电子过程
 - 填充一个电子空位
 - 产生两个电子空位





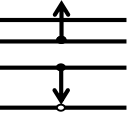
3. 俄歇电子能量

- $X_p - W_i \geq 0 - Y_q$
 - 充填空位的电子在弛豫过程中释放的能量 \geq 发射电子的束缚能
- 俄歇电子能量
 - $E_A = X_p - W_i - (0 - Y_q)$
 $= X_p + Y_q - W_i$
 - X_p, Y_q, W_i 只由样品原子本身的电子能级决定
 - 俄歇电子能量 E_A 是识别元素的重要依据

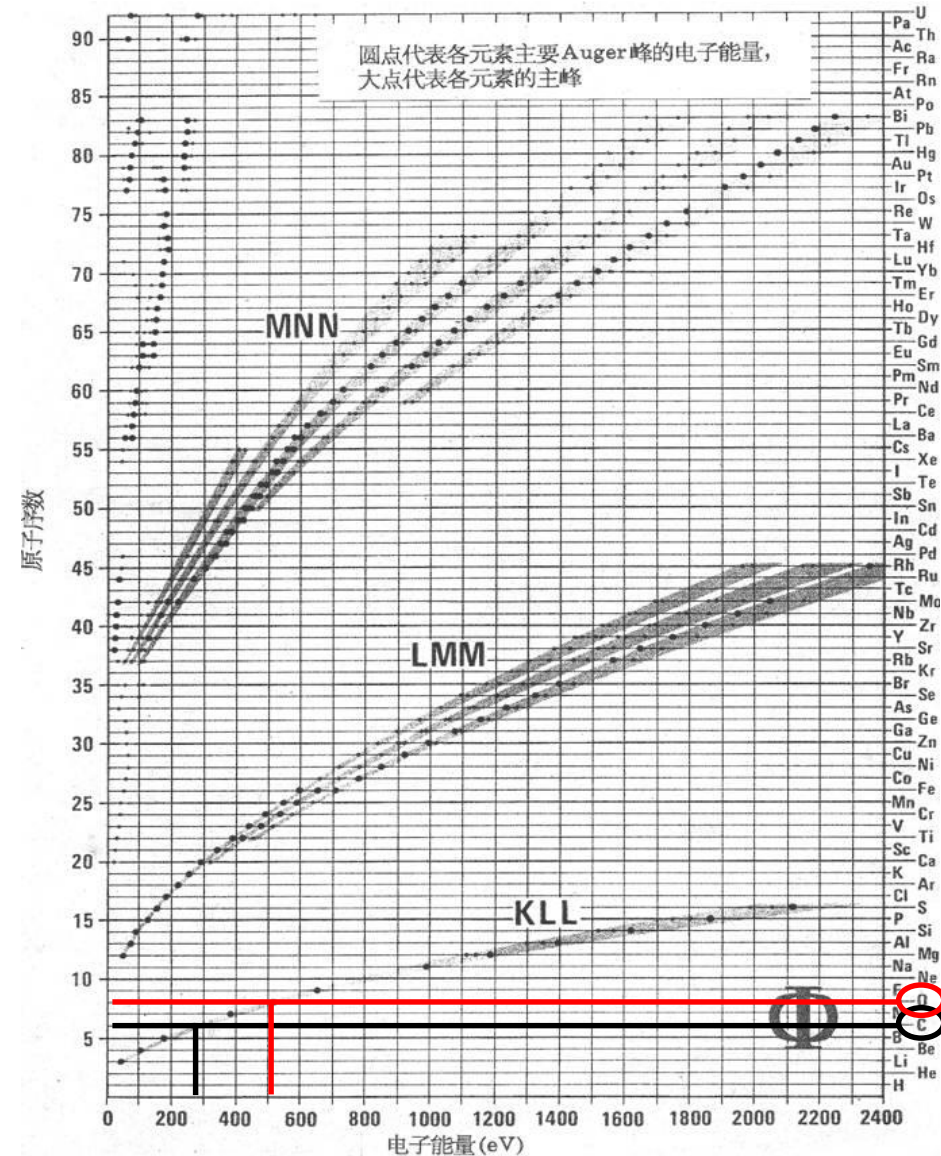


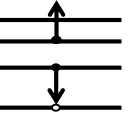


俄歇电子主峰能量图



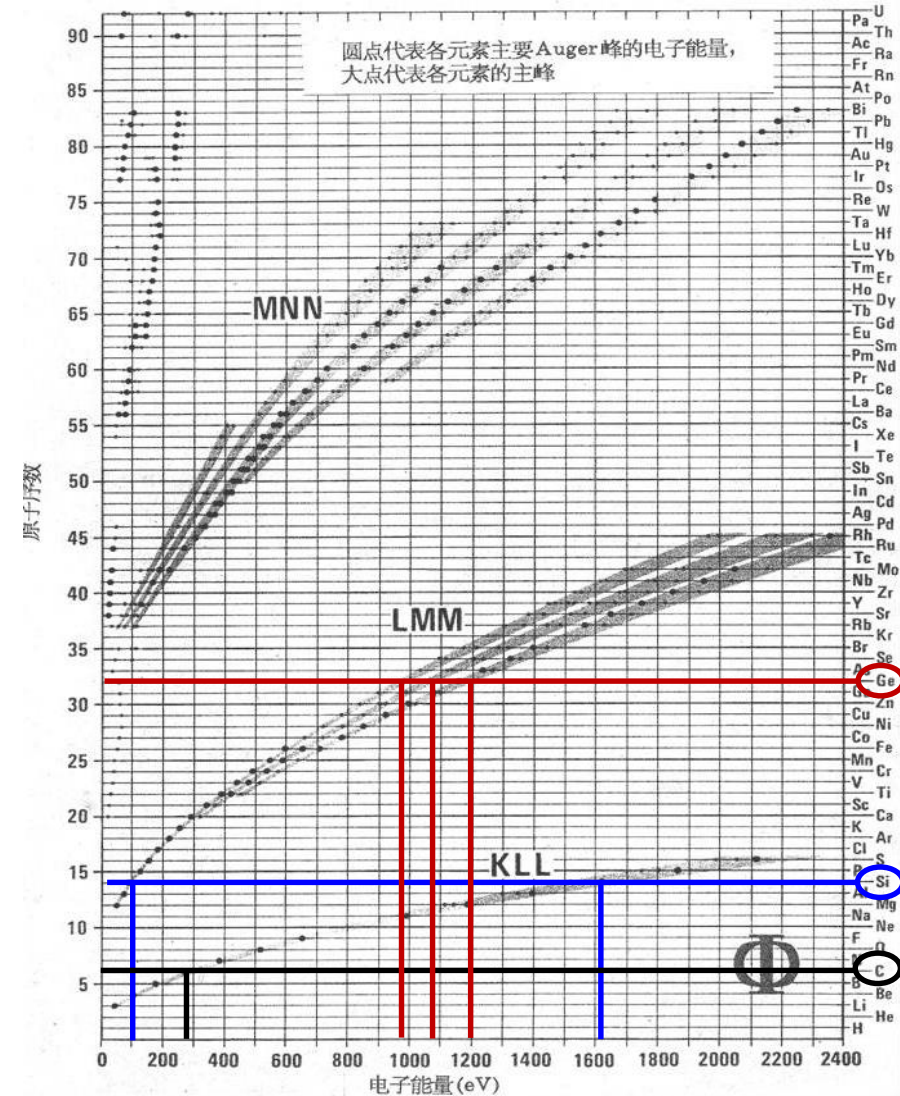
- 俄歇谱仪根据**俄歇电子能量**来识别元素
- 实际应用中俄歇电子能量通过Auger电子能谱手册查找
 - Perkin-Elmer公司的Auger电子能谱手册，给出了各种原子不同系列的Auger电子能量谱峰位置





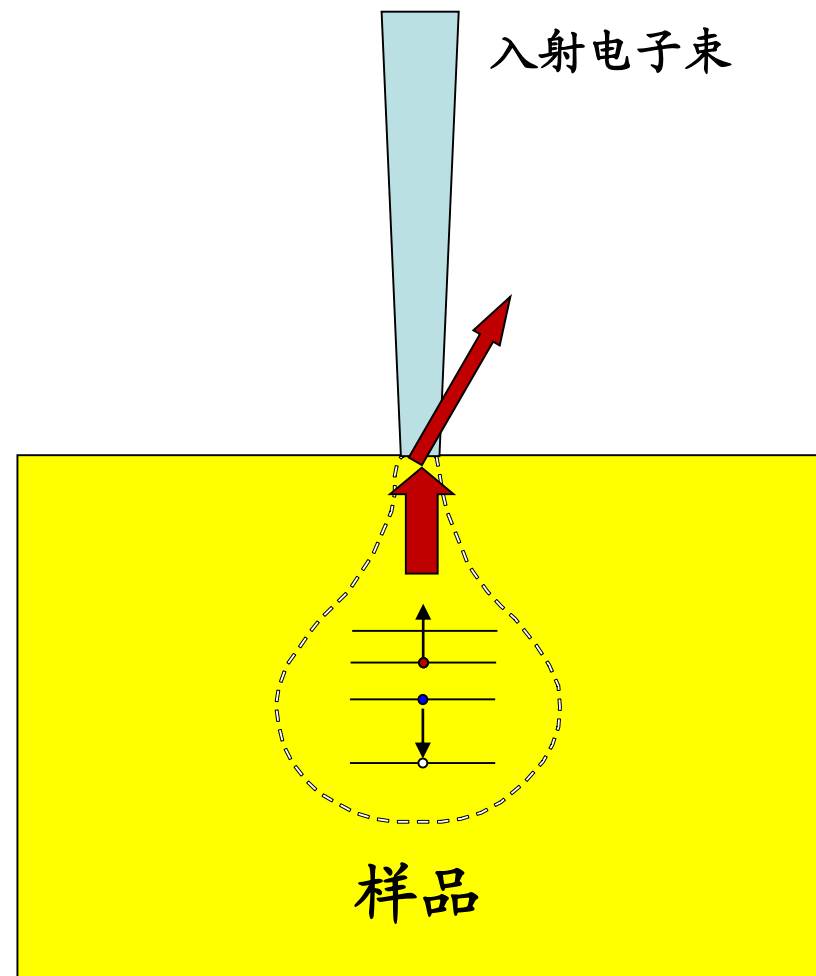
俄歇电子主峰特点

- 俄歇电子的能量在50 ~ 2500 eV，且不随入射电子能量改变
- 一种原子可产生几组不同能级组合的俄歇跃迁，存在若干具有不同特征能量的俄歇电子
- 原子的电子壳层数越大，可能出现的俄歇跃迁数越多



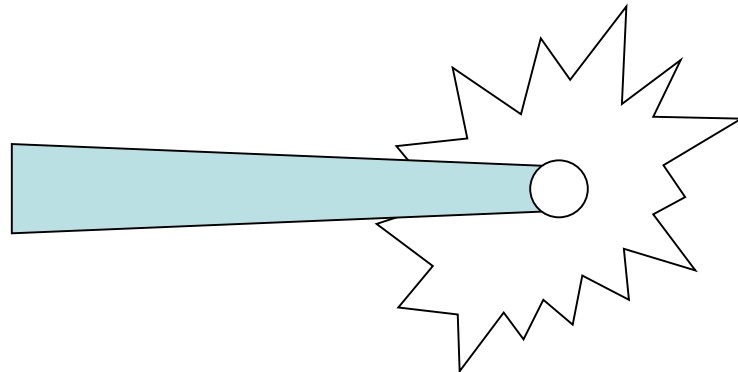
4. 俄歇电流

- 俄歇电流的大小，即俄歇峰所包含的电子数，表示所含元素原子的多少
- 影响俄歇电流的物理过程：
 - 入射电子束轰击样品，使样品某个区域的内层电子电离
 - 电离区域原子发生俄歇跃迁
 - 俄歇电子输运到表面
 - 俄歇电子从表面逸出



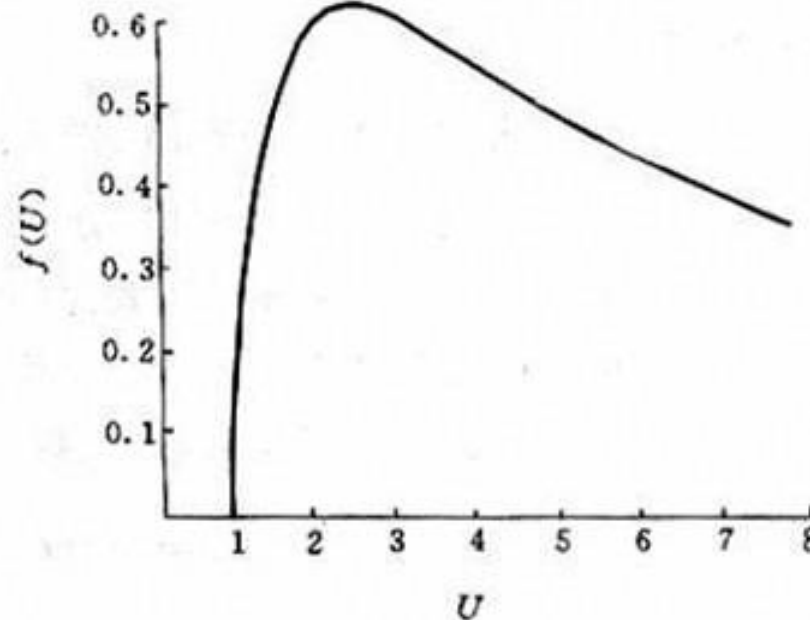
电离过程的物理参数

- 电子碰撞电离截面 Q_w
 - 假设入射电子与样品原子单次碰撞
 - 内层电子被散射电离
 - Q_w : 单位时间内, 散射到单位立体角中的内层电子数与通过垂直入射方向上的单位面积的入射电子数之比



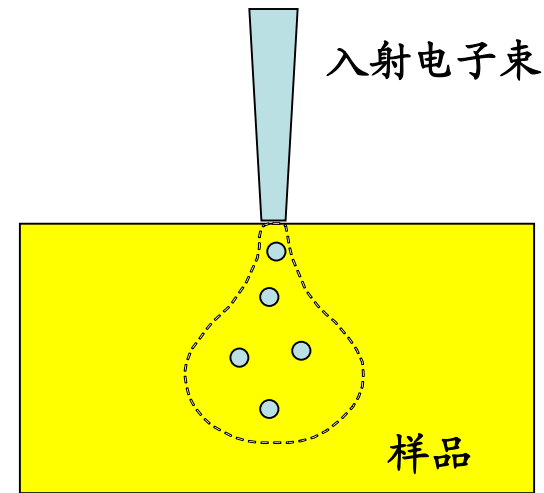
电离过程的物理参数

- $Q_W = \alpha f(U) E_W^{-1}$
 - $U = E_p / E_W$
 - E_p : 入射电子能量
 - E_W : W能级电离能
 - 不同近似条件下公式 $f(U)$ 的形式略有区别, 但变化趋势基本, 即在 $U \sim 3$ 处有一最大值



电离过程的物理参数

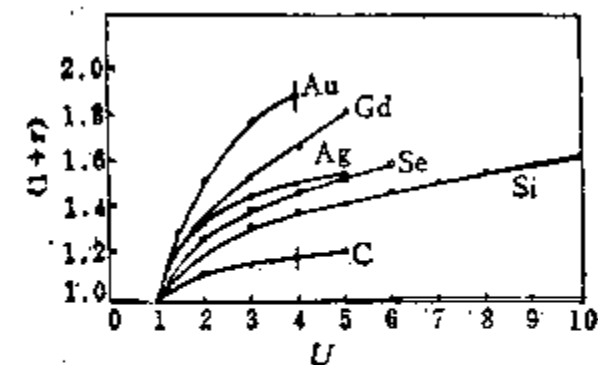
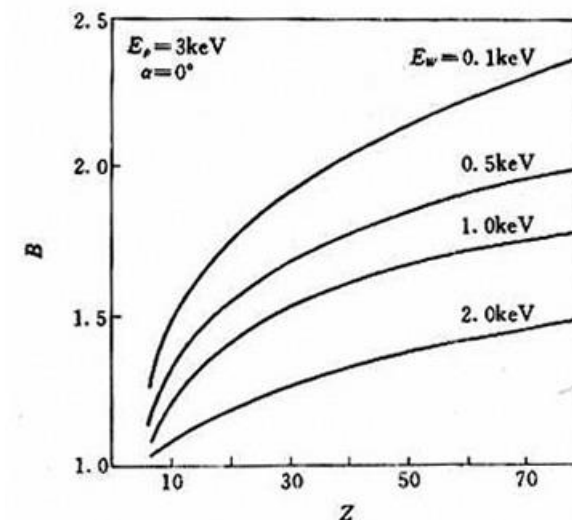
- 背散射增强因子B
 - 入射电子和样品原子发生多次碰撞（散射）
 - 只要散射电子能量大于 E_w ，就能使原子激发，产生俄歇过程
 - B：背向散射增强因子



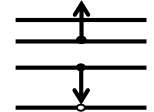
电离过程的物理参数

- 背散射增强因子B
 - 表示多次散射对俄歇电流的增强效果
 - 激发俄歇电子的总电流：

$$I = (1+r) I_p$$
 - I_p : 入射束流
 - r : 背向散射二次发射系数
 - B随 $U=E_p/E_w$ 的增加而增大，并随原子序数 Z 增加而增大



轻元素和重元素 $(1+r)$
 测量值与相对能量 U 的关系 (入射能量 $E_p < 2$ 千电子伏)

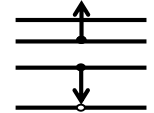


俄歇跃迁的物理参数

- 激发原子跃迁去激发过程的两种方式：**辐射跃迁**；**非辐射跃迁**
- P_R （辐射跃迁几率）+ P_{non} （非辐射跃迁几率）= 1
- 对于内层电子电离，俄歇跃迁是非辐射跃迁的主要方式几率 $P_A \approx P_{non}$
 $\rightarrow P_R + P_A = 1$

$$\left(\frac{P_R}{1 - P_R} \right)^n = A + BZ + CZ^3$$

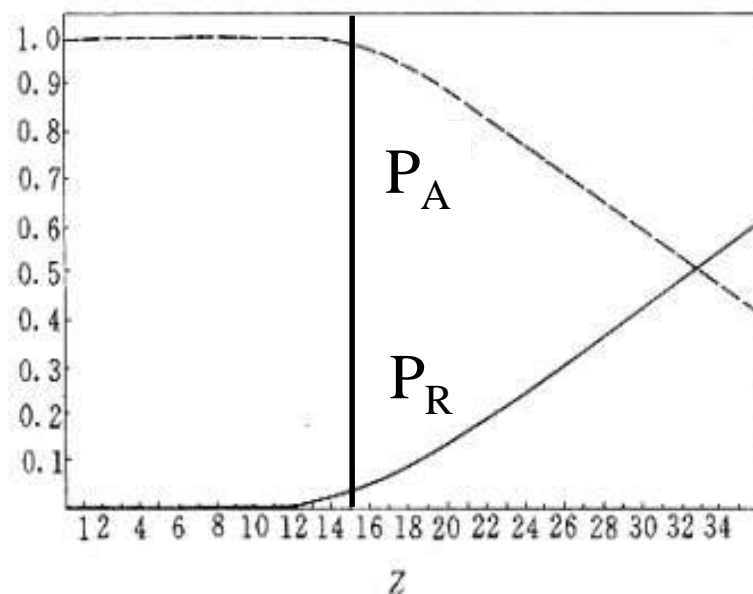
- Z 为原子序数， $n=1/4$ ， A ， B ， C 为常数



俄歇跃迁的物理参数

- $P_A + P_R = 1$
→ AES采用 P_R 小的谱线
- 辐射跃迁几率与原子序数 Z
 - 对于 $Z \leq 15$ ，采用 K 系列，辐射跃迁 (俄歇) 几率很小 (大)

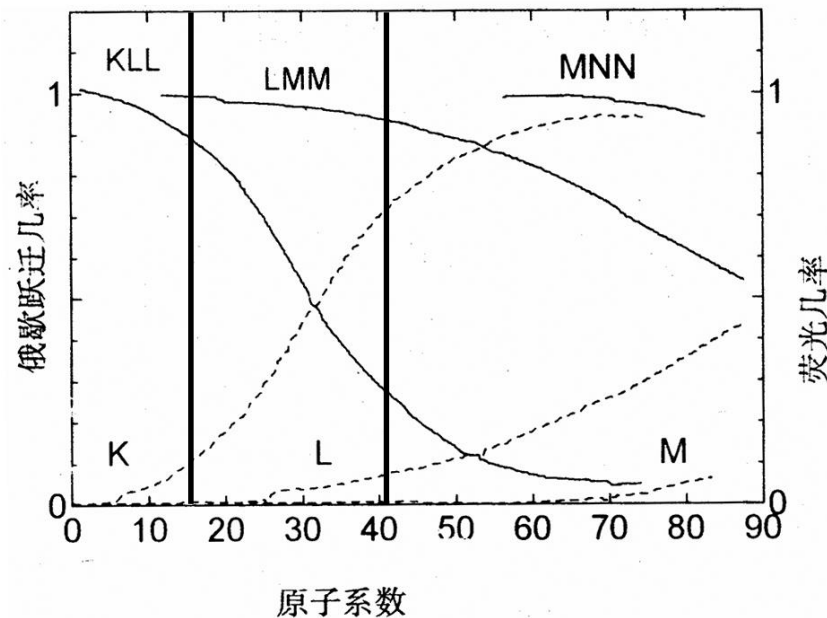
(初态在K层)



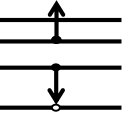
俄歇几率 P_A 、辐射跃迁几率 P_R 与
原子序数 Z 的关系

俄歇系列的选取

- 辐射跃迁几率随束缚能的增大而增大，而束缚能随壳层由内向外逐渐减小
- 选取适合系列，退激发过程可认为仅有俄歇过程
- 随着原子序数的增加，采用K, L, M系列，辐射跃迁几率可保持较小值
 - $16 \leq Z \leq 41$ ，采用 **L 系列**
 - 对于更高的原子序数，为获得尽可能小的辐射跃迁效率，采用**M系列**的俄歇峰



俄歇几率 P_A 、辐射跃迁几率 P_R 与原子序数 Z 的关系



逸出过程的物理参数

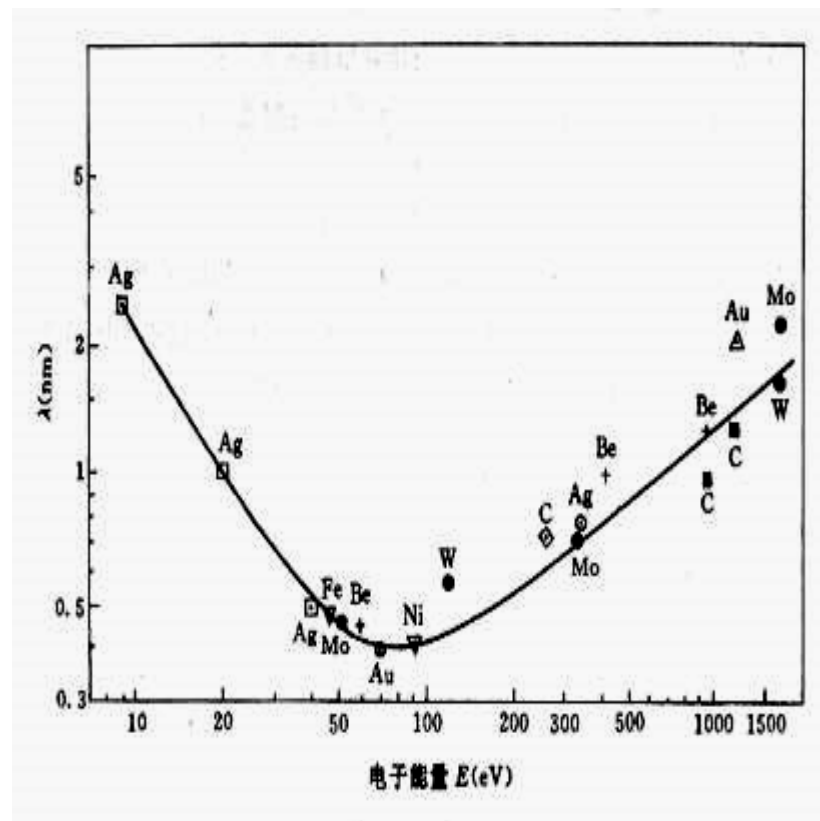
- 俄歇电子逸出深度 λ

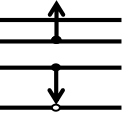
$$N = N_0 e^{-z/\lambda}$$

- N_0 : 产生的俄歇电子个数
- z : 俄歇电子距表面的深度
- λ : 俄歇电子经受非弹性散射的平均距离

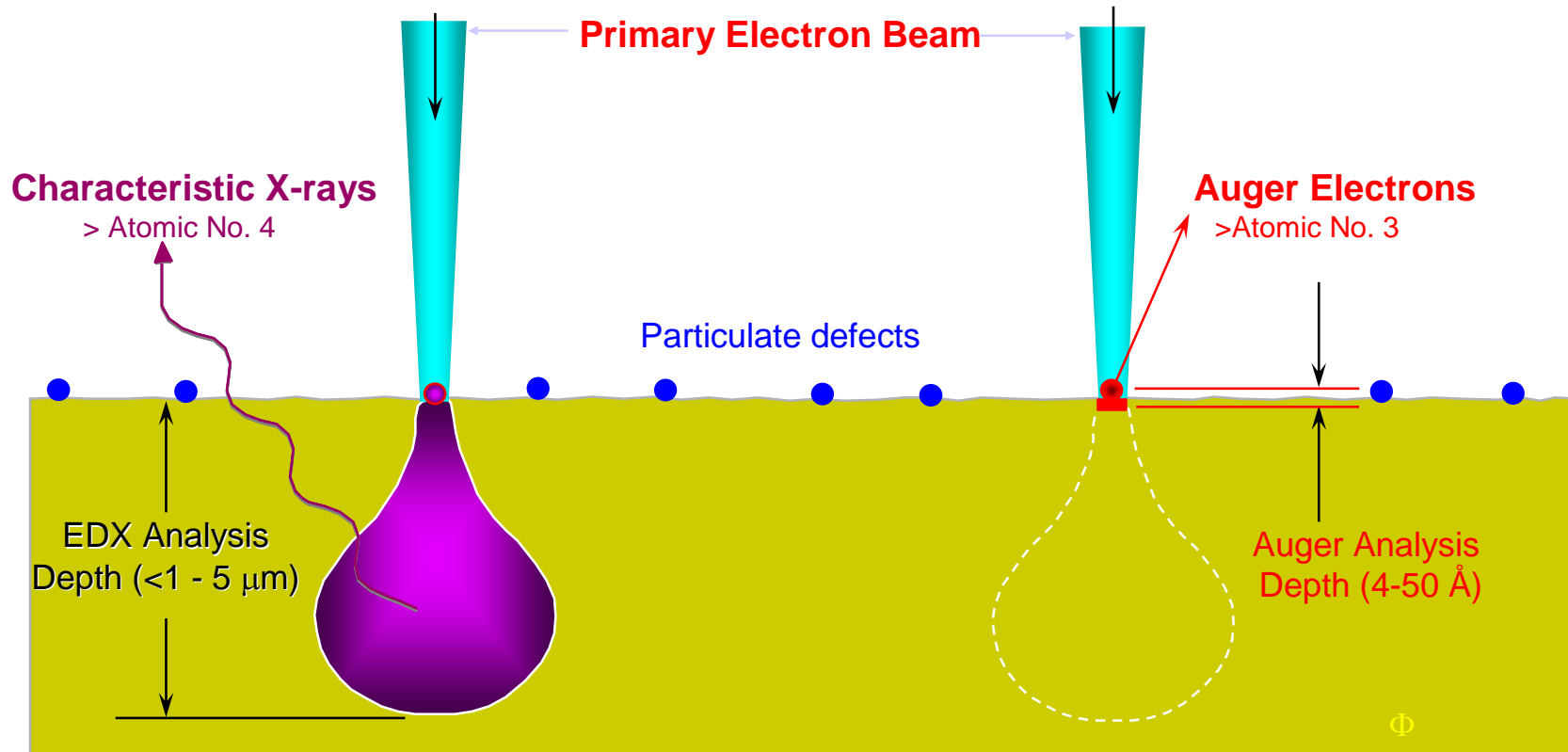
逸出过程的物理参数

- 俄歇电子逸出深度
 - 与元素种类近似无关
 - 与俄歇电子能量有关
 - 在75~100eV有一最小值
 - 在100~2000eV高能段
 $\lambda \propto E^{1/2}$

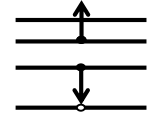




逸出深度 (X射线Vs俄歇电子)

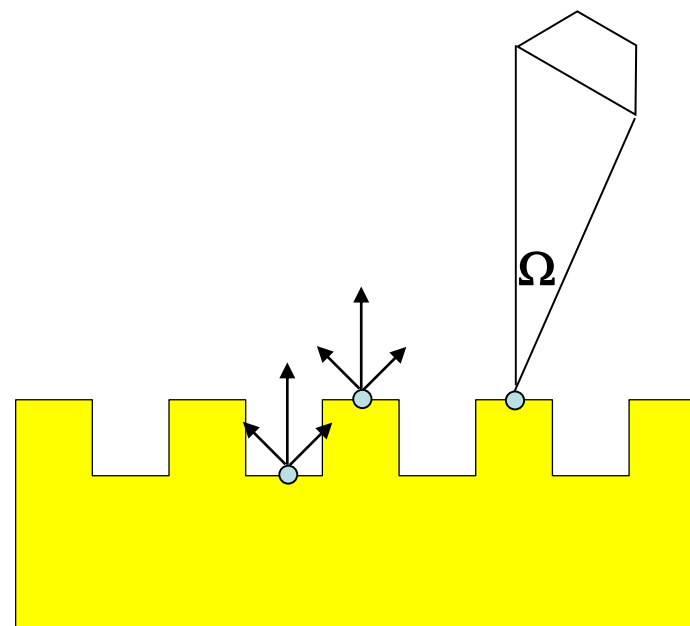


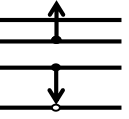
Φ ULVAC-PHI, INC.



逸出过程的物理参数

- 表面粗糙度因子 R
 - 粗糙表面，电子逸出后有可能被固体表面重新俘获
- 探测器接收效率 T
 - 对于逸出固体表面的俄歇电子，探测器（能量分析器）只能探测到接收角 Ω 的部分
 - 俄歇电子辐射为各向同性， $T = \Omega / 4\pi$





4、俄歇电流表达式

$$I_A = \int_0^\infty I_p n_i Q_W P_{WXY} e^{-z/\lambda \cos \theta} TBR \sec \alpha dz$$

I_p : 入射电子束流

n_i : 单位体积内元素 i 的原子数

Q_W : 电离截面

P_{WXY} : $W_i X_p Y_q$ 俄歇跃迁几率

T : 能量分析器的传输率 (检测器的检测效率)

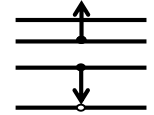
z : 俄歇电子到表面的垂直距离

λ : 俄歇电子逸出深度

B : 背散射增强因子

R : 表面粗糙因子

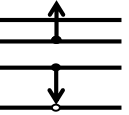
α : 电子束入射角



俄歇电流表达式的物理意义

$$I_A = \int_0^{\infty} I_p n_i Q_W P_{WXY} e^{-z/\lambda \cos \theta} TBR \sec \alpha dz$$

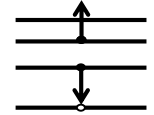
- 俄歇电流与元素 i 的原子密度 n_i 成正比。
- 距表面 z 处，dz 深度范围内所产生的俄歇电子中，只有能量无损地输运到表面、并且处于探测器接收角度范围内的那部分俄歇电子，才能对检测到的俄歇电流有贡献。
- 样品的表面粗糙度、背散射因子对俄歇电流大小有直接的影响。



俄歇电流表达式的近似

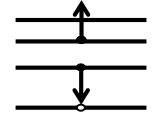
- 由于俄歇电子的逸出深度很小，故假定在表面作用区域范围内 E_p 和 I_p 保持不变，且单位体积内元素 i 的原子数 n_i 在此区域内为常数
- 俄歇电子辐射为各向同性，能量分析器所接收的俄歇电子占各方向总数的 $\Omega/4\pi$ ，近似等于能量分析器的传输率 T

$$\begin{aligned} I_A &= \int_0^\infty I_p n_i Q_W P_{WXY} e^{-z/\lambda \cos \theta} T B R \sec \alpha dz \\ &= I_p n_i Q_W P_{WXY} \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \lambda \cos \theta B R \sec \alpha \end{aligned}$$



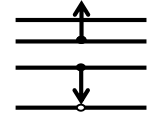
二、AES工作模式

1. AES能谱特点
2. 定性分析
3. 定量分析
4. 俄歇电子探针
5. 深度剖析



俄歇电子能谱的特点

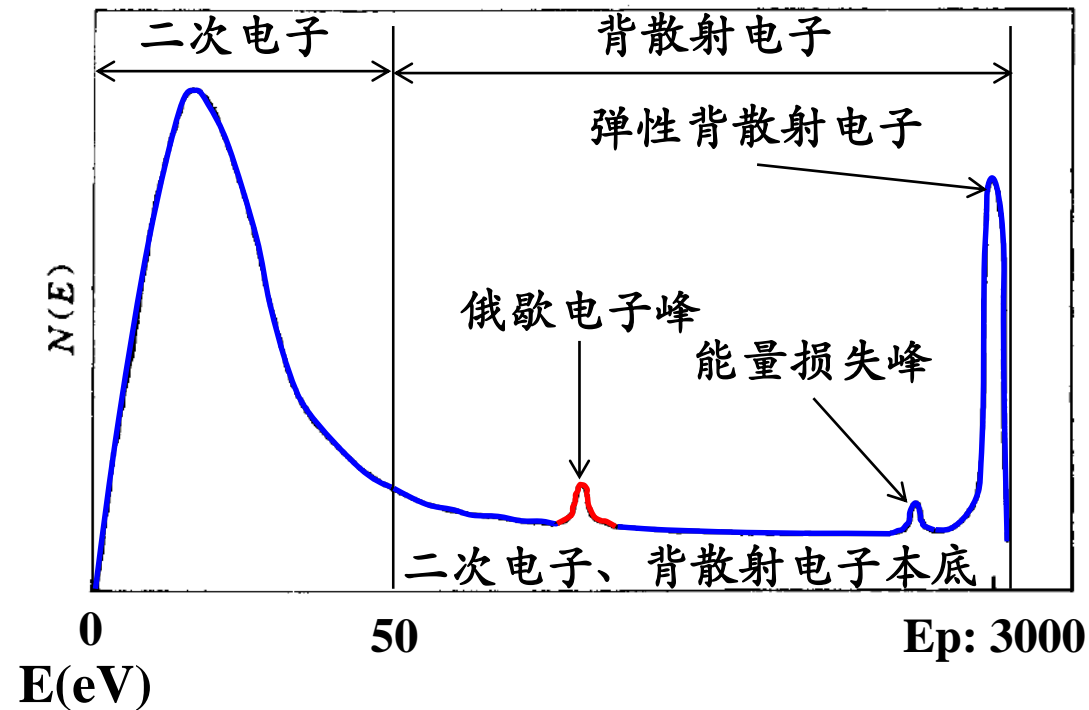
- 是一种重要的材料表面成分分析技术
 - 可分析除氢氦以外的所有元素，是有效的定性分析工具。
 - 具有非常灵敏的表面性，检测深度在0.5~1nm。
 - 采用电子束作为激发源，具有较高的空间分辨率（1~5nm）。
 - 可进行微区分析和深度分析，具有三维分析的特点。
 - 样品要求是导体或半导体材料。



AES工作模式

- AES基本原理：当电子束入射到样品表面时，会从样品表面发射具有样品材料**特征能量**的俄歇电子
- 俄歇电子携带的信息与工作模式
 - 俄歇电子的**能量** \Rightarrow **元素种类**（定性分析）
 - 俄歇电子的**数量** \Rightarrow **元素含量**（定量分析）
 - 电子束偏转和扫描 \Rightarrow **元素面分布**（俄歇电子探针）
 - 离子束溅射刻蚀 \Rightarrow **元素深度分布**（深度剖析）

1. AES能谱特点



粗略的广义二次电子能量密度分布曲线

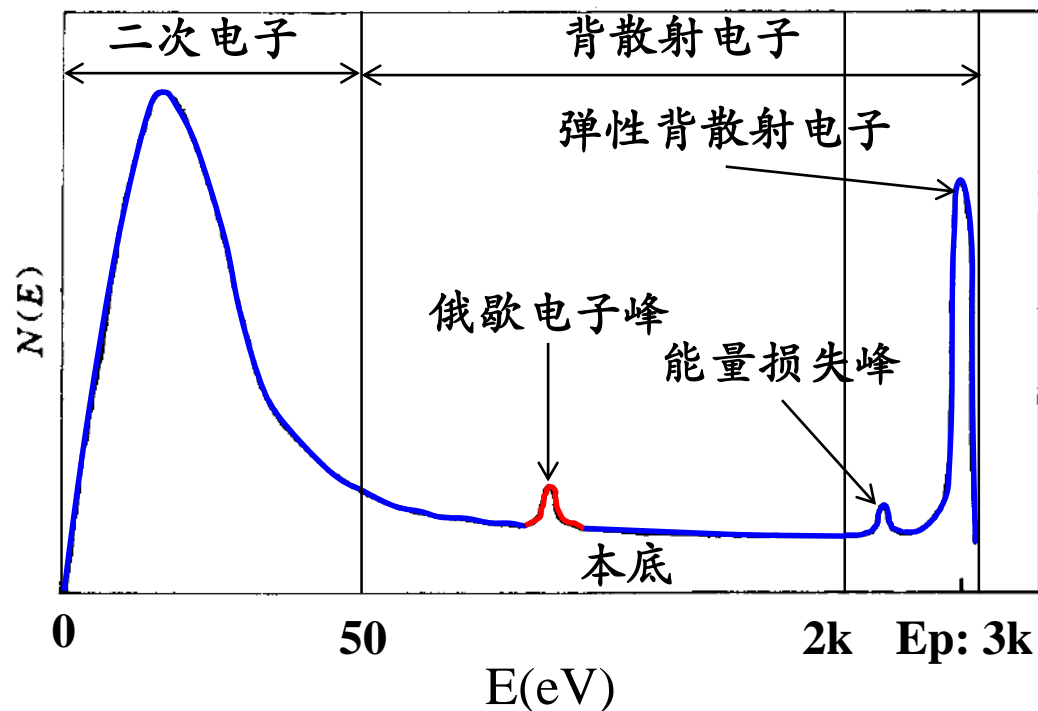
- 俄歇电子谱淹没在强大且变化的二次电子本底、背散射电子以及本底和俄歇电子涨落形成的散粒噪声中。
- 直接扣除 $N(E)$ 的本底噪声——很难做到

微分法——AES分析方法

- 选择合适的能量范围对能谱进行微分

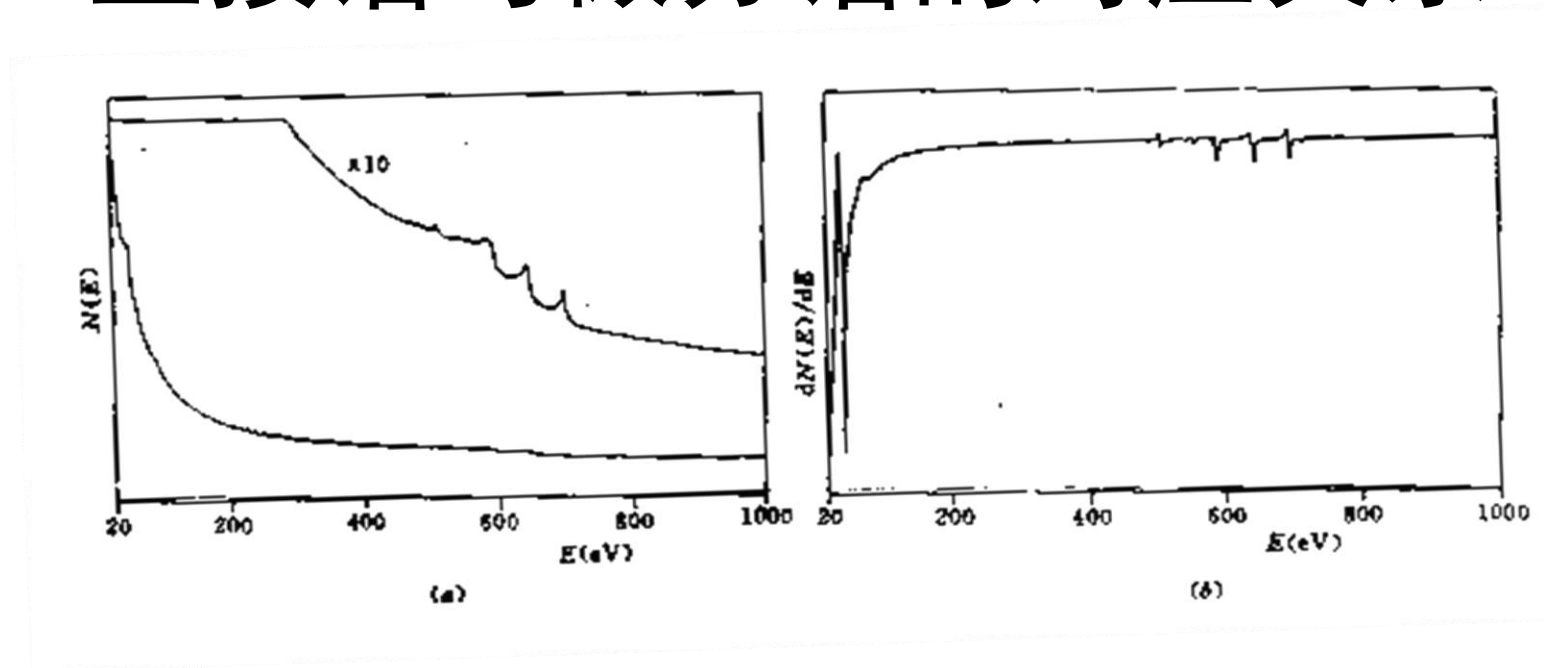
- 大部分二次电子能量 $<50\text{eV}$
- 用来进行表面分析的俄歇电子能量 $<2\text{keV}$
- 入射电子能量 $E_p > 2\text{keV}$
- 在 $[50, 2000]\text{eV}$ 内， $N(E)$ 本底缓慢变化，俄歇电子峰强度较弱变化相对较快

→ $N(E)$ 或 $EN(E)$ 对 E 微分分析



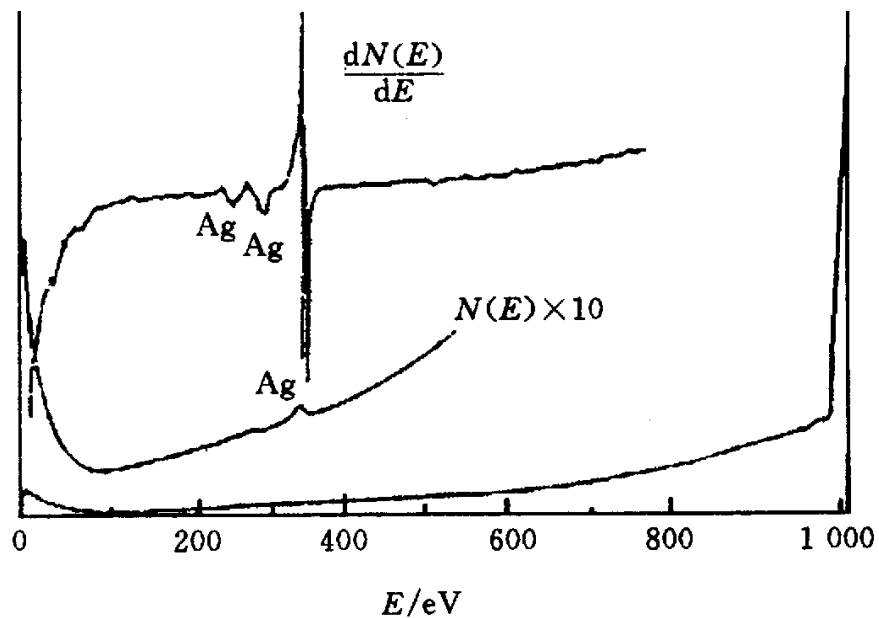
粗略的广义二次电子能量密度分布曲线

直接谱与微分谱的对应关系

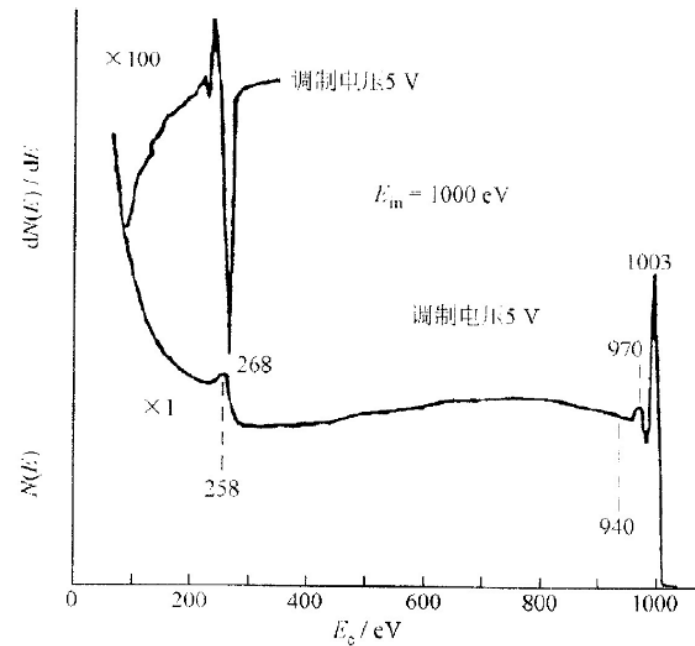


- 直接谱中每一个峰在微分谱将转化为一对正峰与负峰
- 负峰尖锐，正峰较小
- 微分谱的物理意义
 - 规定**负峰能量值**为俄歇电子能量 \Rightarrow 元素识别
 - **峰-峰值**代表俄歇峰强度 \Rightarrow 定量分析

AES直接谱与微分谱举例

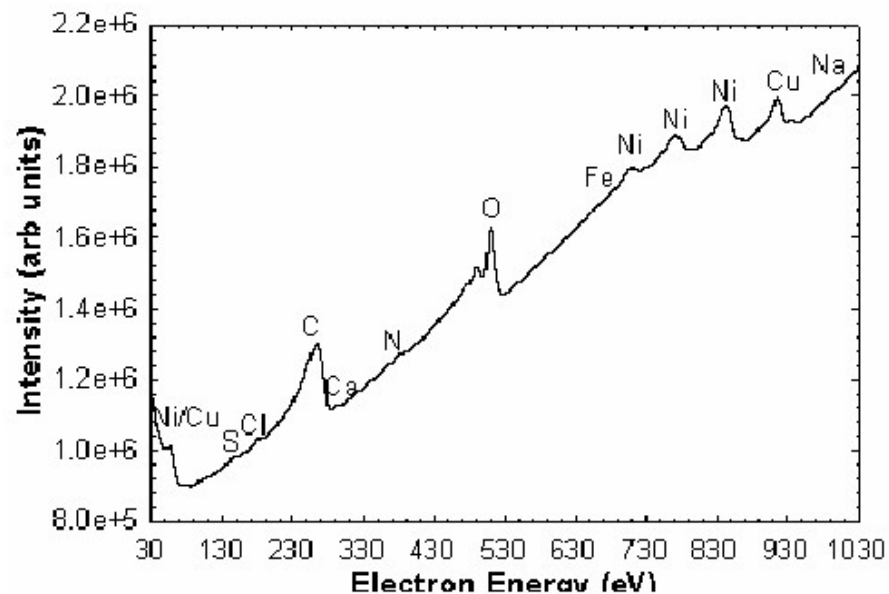


Ag原子的俄歇谱

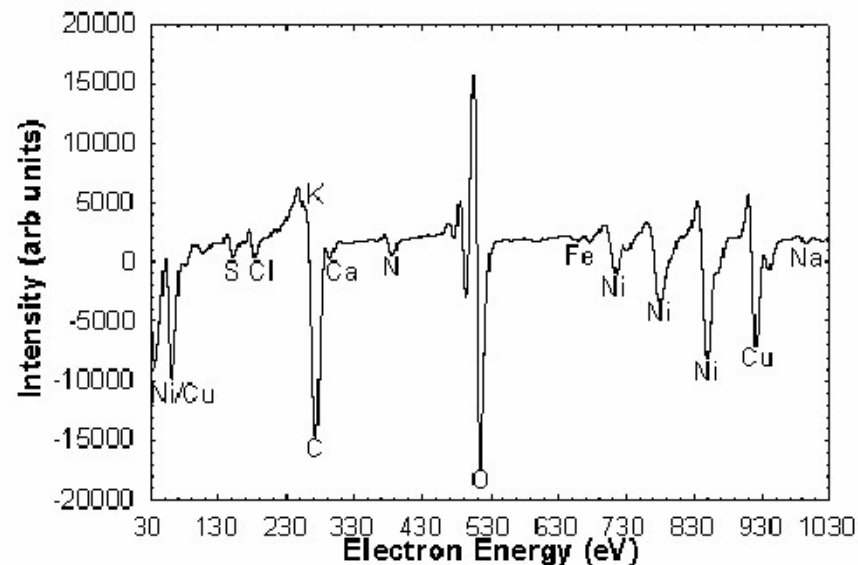


C原子的俄歇谱

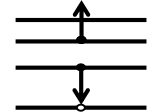
AES直接谱与微分谱举例



直接谱



微分谱

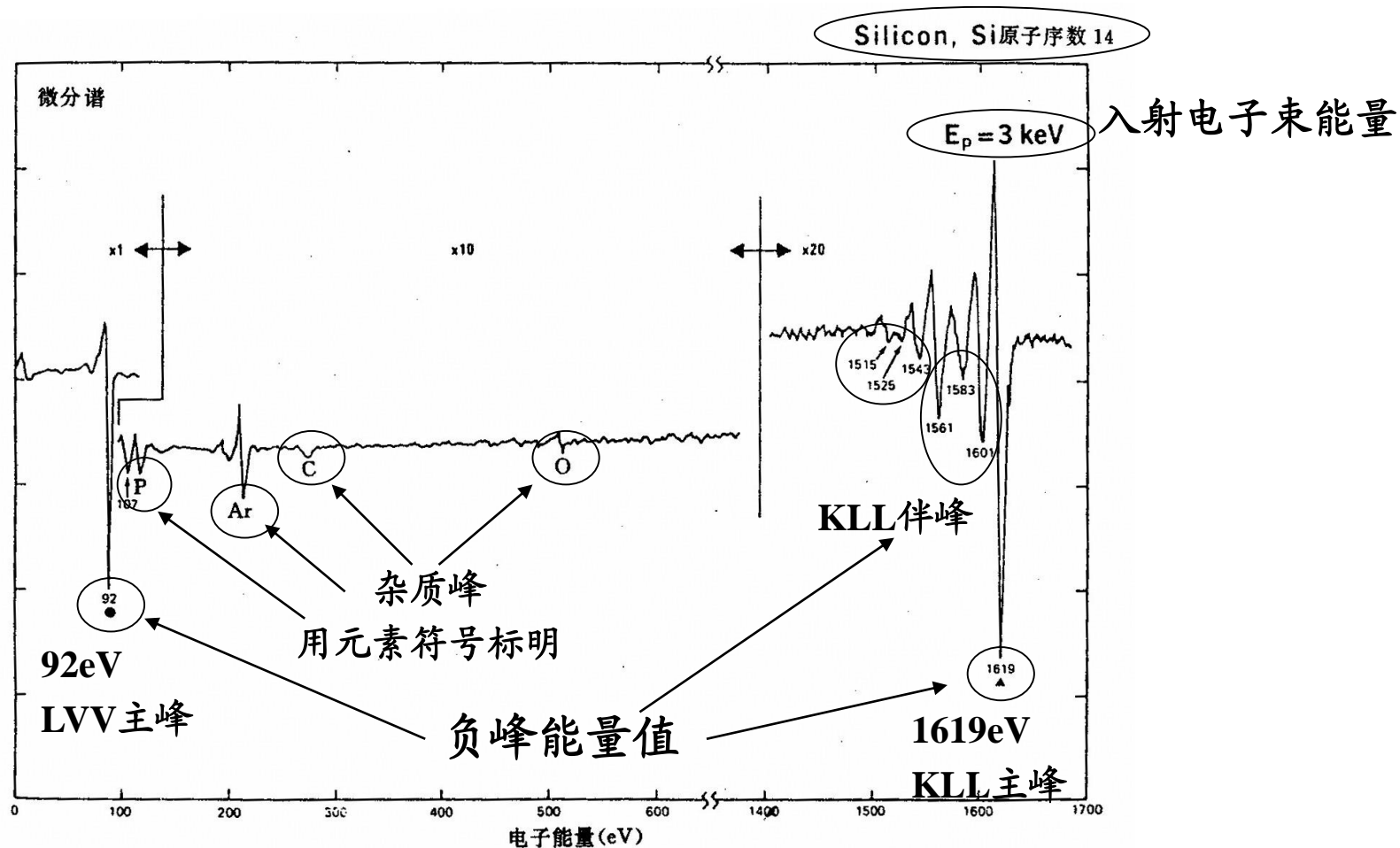


2. 定性分析

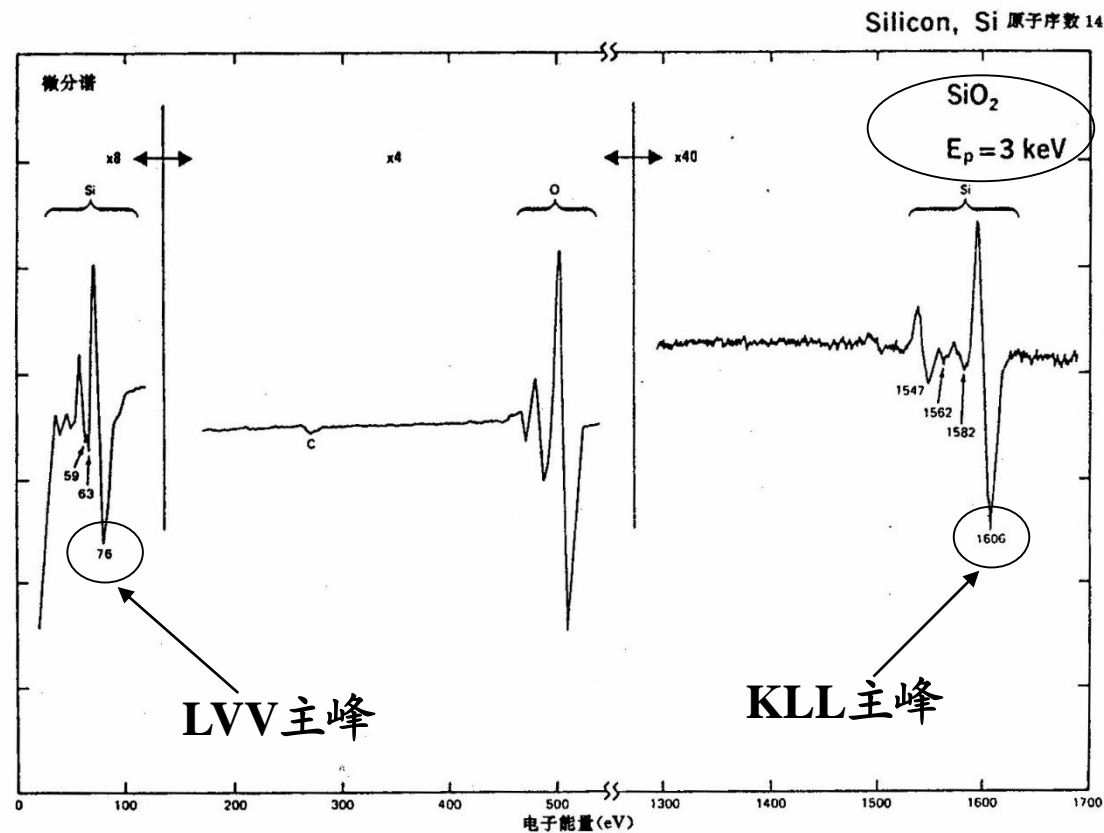
- 根据微分谱的负峰位置识别元素
- 元素鉴定：利用俄歇电子标准谱手册，对除H, He以外的元素进行检测
- 定性分析一般过程
 - 利用“主要俄歇电子能量图”，找出最强峰，把对应于此峰的可能元素减少到2~3种。与可能元素的标准谱进行对比分析，确定元素种类。
 - 由于化学位移的不同，测量峰值和标准峰在能量上会有几个eV的微小差别。

Si元素标准俄歇微分谱

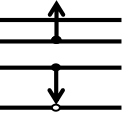
元素及原子序数



SiO₂中Si的俄歇微分谱

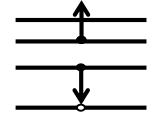


- 化学位移：化学环境（元素价态）对电子能谱的影响
 - E_p=3 keV时，SiO₂中Si的俄歇微分谱
 - KLL主峰，纯Si：1619eV→ SiO₂中Si：1600eV；
 - LVV主峰，纯Si：92eV→ SiO₂中Si：76eV。

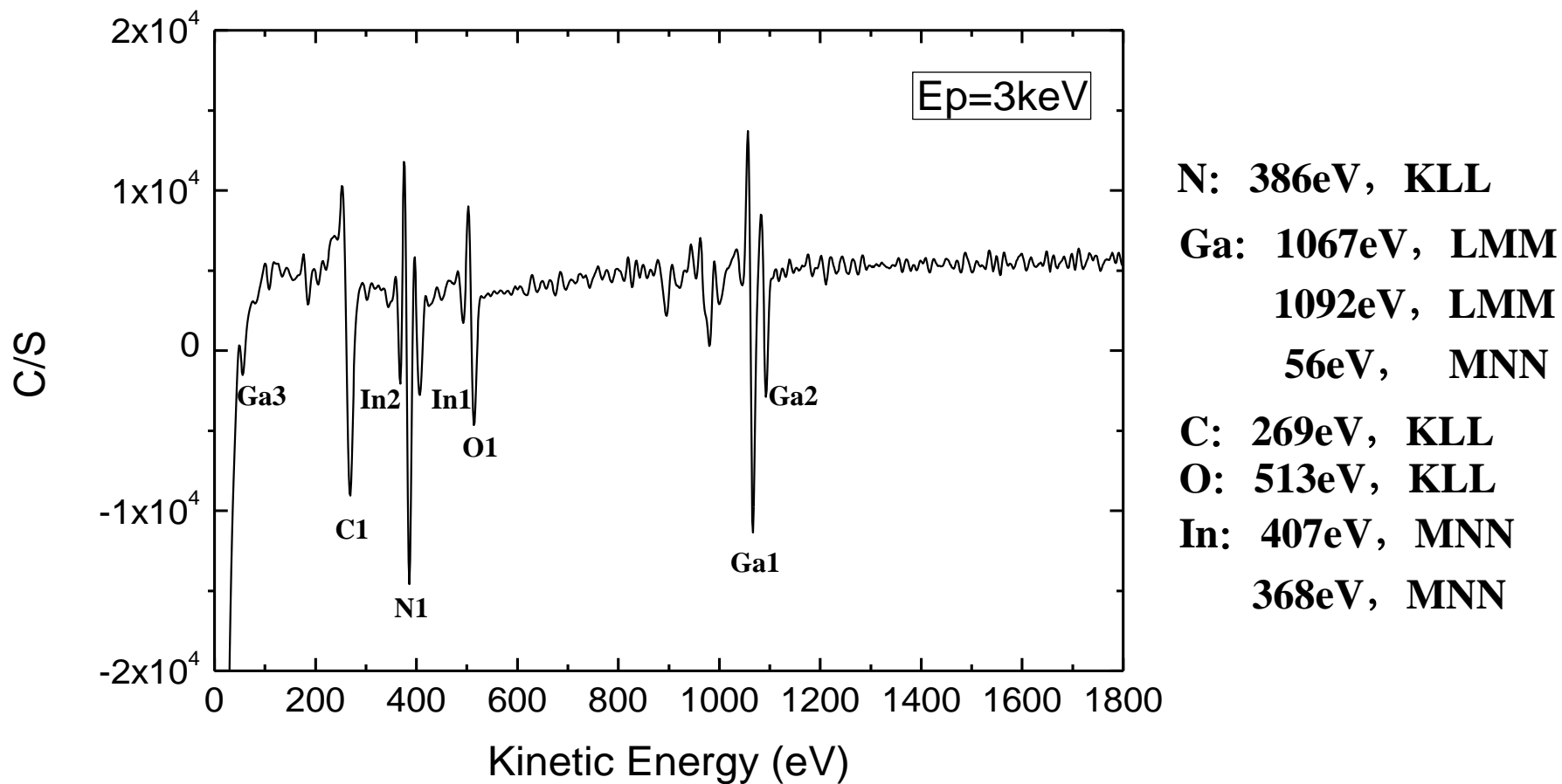


定性分析

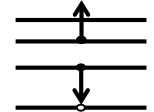
- 定性分析一般过程
 - 利用标准图谱标明该元素的所有谱峰。
 - 继续反复，标识更弱的峰，含量少的元素，可能只有主峰。
 - 若还有峰未确定，可能是入射电子损失特点能量背射出来形成的能量损失峰。改变初级束能量，观察峰是否移动，移动的就不是俄歇峰。



定性分析实例——InGaN薄膜表面

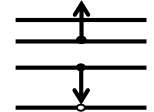


- 横坐标为俄歇电子动能，纵坐标为俄歇电子计数的微分。激发出来的俄歇电子由其俄歇过程所涉及的轨道的名称标记。
- 俄歇跃迁过程涉及到多个能级，大部分元素都可以同时激发出多种俄歇电子，因此非常有利于元素的定性标定，排除能量相近峰的干扰。



定性分析注意事项

- 由于化学位移的不同，测量峰值和标准峰在能量上会有几个eV的微小差别。
- 样品的荷电位移问题。
 - 金属和半导体样品几乎不会荷电，不用校准。
 - 绝缘体薄膜样品，有时必须进行校准，通常以C KLL峰的俄歇动能为278.0eV作为基准。
 - 离子溅射的样品中，也可用Ar KLL峰(214.0eV)来校准。
- 在判断元素是否存在时，应用其所有的次强峰进行佐证，否则应考虑是否为其它元素的干扰峰。

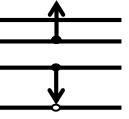


3. 定量分析

- 根据俄歇峰强度确定元素在表面的含量
- 绝对含量 n_i : 在“表面区域”内单位体积的i元素的原子数

$$I_{i,WXY} = B_i R(\sec \alpha) I_p n_i Q_{i,W} P_{i,WXY} T_{i,WXY} \lambda_{i,WXY} \cos \theta$$

- 原则上可由 $I_{i,WXY}$ 求出 n_i , 实际上不可行
- AES 分析中几乎不用绝对含量的概念

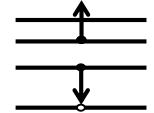


定量分析

- AES 给出的仅是一种半定量的分析结果
- 相对含量 C_i :
 - 在“表面区域”内，单位体积内 i 元素 原子占总原子数的百分数 (原子浓度)

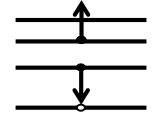
$$C_i = n_i / \sum_j n_j$$

- 通常采用标样法，将样品与标样对比



AES定量分析方法

- 标样分析法：在相同的测试环境（如真空环境）和测试条件下测量标样与待测样品的俄歇电流
- 测试条件
 - 一次电子束能量 E_p ，束流 I_p
 - V_h ：倍增器高压（决定倍增器的增益）采用调制和锁相放大技术
 - E_m ：调制能量峰峰值
 - L ：锁相放大器放大倍数
 - $I_{i,WXY}$ 不与 E_p , V_h 成正比，与 I_p , E_m , L 成正比。
 - 相同的测试条件：保持 E_p , V_h 相同，保持 $(I_p E_m L)$ 相同
 - $(I_p E_m L)$ 称为刻度系数，以 d 表示。

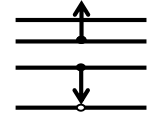


纯元素标样法

- 以纯元素 i 制作标样，在相同条件下，分别测量纯元素标样与待测样品的同一俄歇峰强度 $I_{i,WXY}^{std}$ 和 $I_{i,WXY}$
 - 一般取俄歇峰主峰，要求样品表面清洁可靠
 - 假定标样与试样的 B_i , R , $\lambda_{i,WXY}$, $T_{i,WXY}$ 相同

$$\frac{n_i}{n_i^{std}} = \frac{I_{i,WXY}}{I_{i,WXY}^{std}} \Rightarrow n_i = n_i^{std} \frac{I_{i,WXY}}{I_{i,WXY}^{std}}$$

- 已知 n_i^{std} ，测量 $I_{i,WXY}^{std}$ 与 $I_{i,WXY}$ ，可以求得 n_i
- 待测样品若有 m 种元素，需要 m 种纯元素标样，在相同条件下测量 $(m+1)$ 次，不实用



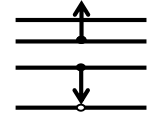
相对灵敏度因子法

- 相对灵敏度因子 S_i ：在相同条件下，纯元素*i* 标样与纯 Ag 标样的俄歇电流的比值

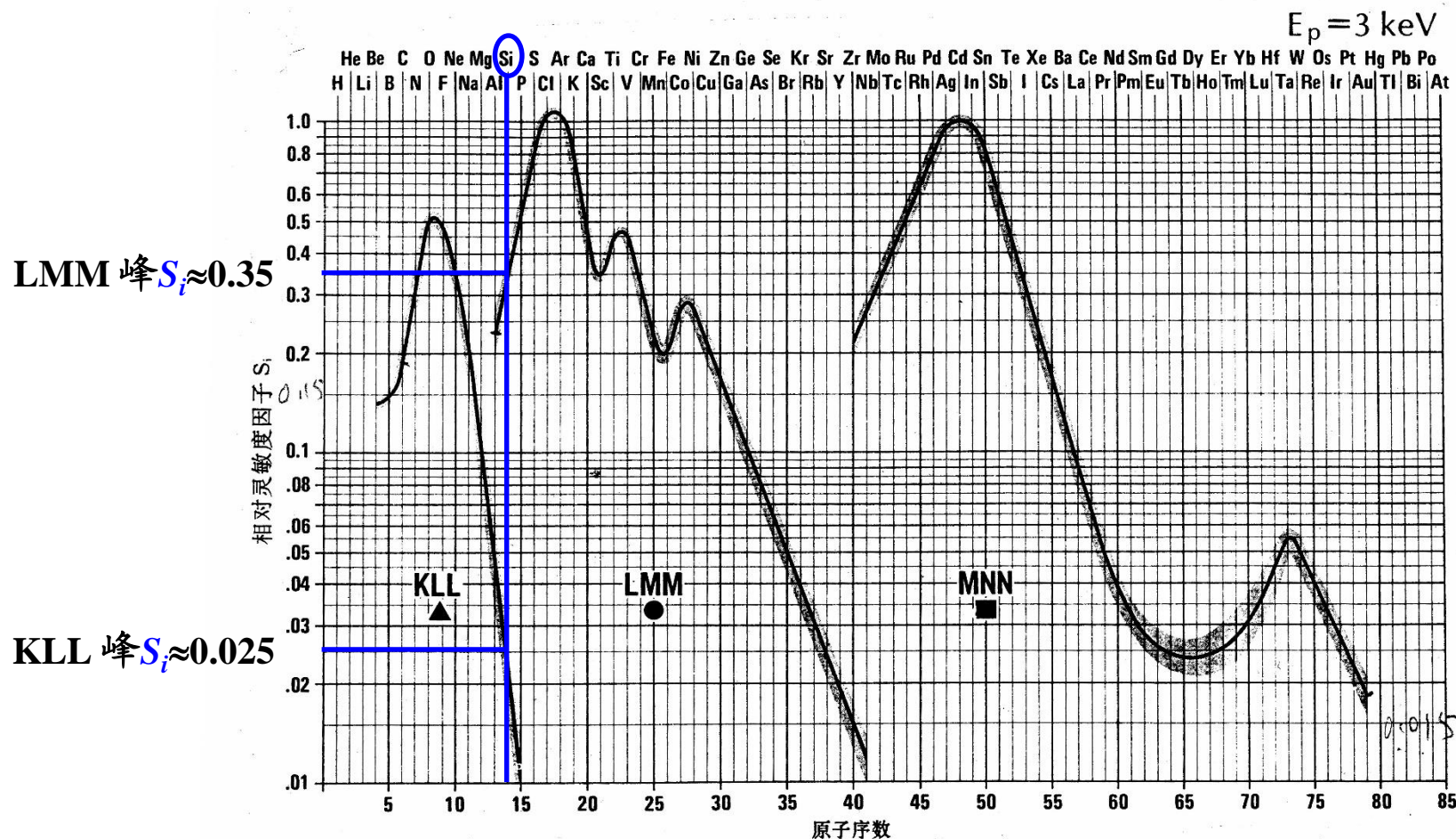
$$S_i = \frac{I_{i,WXY}^{std}}{I_{Ag,351}^{std}} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{纯 } i \text{ 元素标样, WXY峰} \\ \leftarrow \text{纯 Ag 标样 (MNN峰, 351 eV)} \end{array}$$

$$n_i = n_i^{std} \frac{I_{i,WXY}}{I_{i,WXY}^{std}} = \frac{n_i^{std} I_{i,WXY}}{S_i I_{Ag,351}^{std}}$$

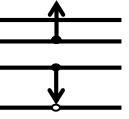
- 若已知 S_i, n_i^{std} ，只需测量 $I_{Ag,351}^{std}$ 和 $I_{i,WXY}$ ，就可得到 n_i
- 待测样品若有 m 种元素，需测量 $I_{Ag,351}^{std}$ 和 m 种元素的 S_i



Perkin-Elmer相对灵敏度因子图



- $E_p = 3 \text{ keV}$, S_i 对应于元素 i 某一特定俄歇峰。
 - KLL峰标有“▲”，LMM峰标有“●”，MNN标有“■”

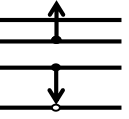


相对灵敏度因子测相对含量

$$C_i = n_i / \sum_j n_j = \frac{I_{i,(WXY)_i} n_i^{std}}{S_i} \bigg/ \sum_j \frac{I_{j,(WXY)_j} n_j^{std}}{S_j}$$

- 只要测得各种元素的 $I_{j,(WXY)_j}$ ，查 S_j 和 n_j^{std} ，无需和纯Ag标样对比测试，就可得到i元素的相对含量。
- 如测量 $I_{i,(WXY)_i}$ 时刻度系数不同， $d_i = I_{pi} E_{mi} L_i$

$$C_i = n_i^{std} \frac{I_{i,(WXY)_i}}{S_i d_i} \bigg/ \sum_j n_j^{std} \frac{I_{j,(WXY)_j}}{S_j d_j}$$



相对灵敏度因子测相对含量

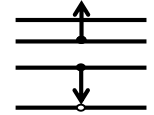
- 如果 $n_i^{std} = n_j^{std}$ ，上式简化为

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

- 当各种元素刻度因子相同时，上式简化为

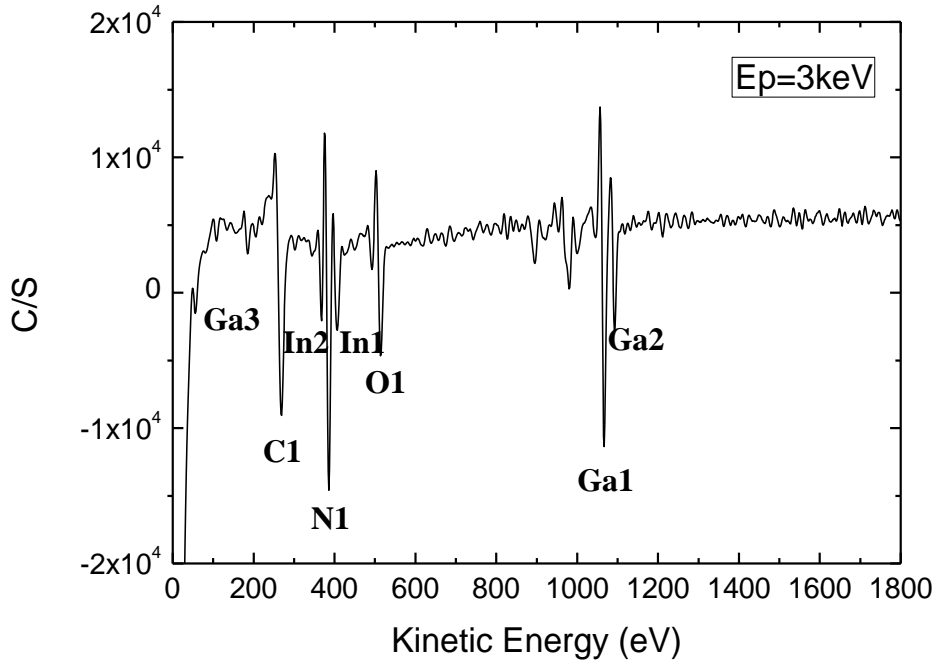
$$C_i = \frac{I_{i,(WXY)_i}}{S_i} \bigg/ \sum_j \frac{I_{j,(WXY)_j}}{S_j}$$

- AES最常用的定量分析公式

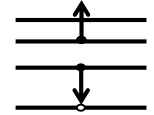


定量分析实例

•InGaN薄膜In, Ga比例分析

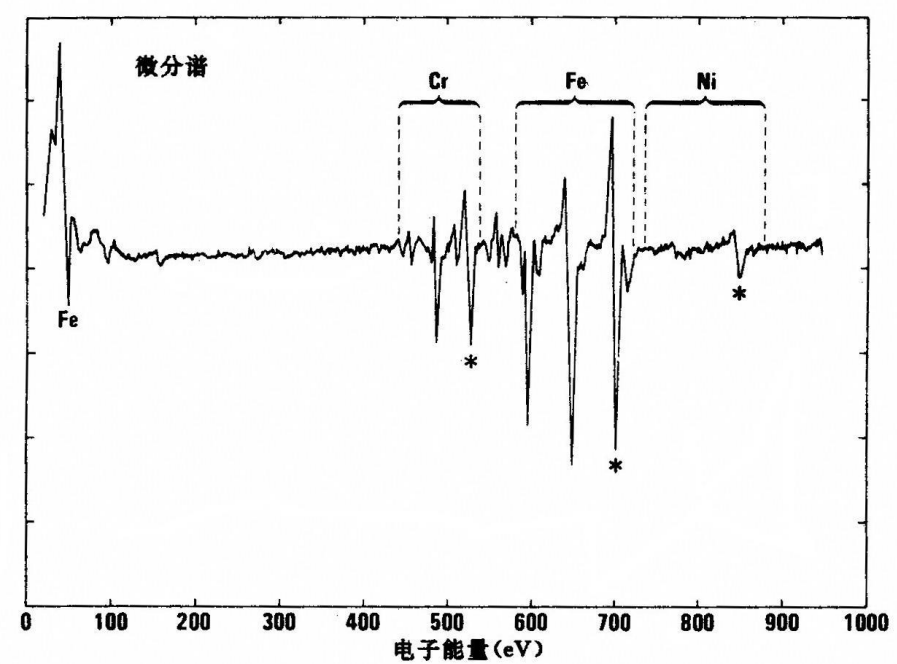


待分析成分	Ga	In
负峰位置 (eV)	1067	407
负峰值	-11361	-2787
正峰值	13711	5844
峰峰值	25073	8631
相对灵敏度因子S	0.13	0.92
I/S	192872	9381
相对比例	0.95	0.05

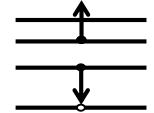


定量分析实例

304不锈钢Fe, Cr, Ni成分分析



待分析成分	Fe	Cr	Ni
负峰位置(eV)	703 LMM	529 LMM	848 LMM
峰峰值I	10.1	4.7	1.5
相对灵敏度因子S	0.2	0.29	0.27
I/S (刻度因子相同)	50.5	16.2	5.56
相对比例	0.7	0.22	0.08



定量分析公式的假设条件

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

$$I_{i,WXY} = B_i R(\sec \alpha) I_p n_i Q_{i,W} P_{i,WXY} T_{i,WXY} \lambda_{i,WXY} \cos \theta$$

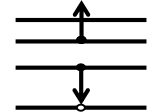
- 试样与纯元素样品背散射因子相同 $B_i = B_i^{std}$
- i元素WXY俄歇电子在试样和纯元素样品中逸出深度相同

$$\lambda_{i,WXY} = \lambda_{i,WXY}^{std}$$

- 试样的i元素WXY峰与纯i元素标样的WXY峰形状相同

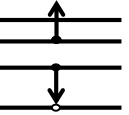
$$T_{i,WXY} = T_{i,WXY}^{std}$$

- 试样与纯元素的表面粗糙程度相同 $R_i = R_i^{std}$



定量分析误差的来源

- 试样与标样的 $B_i, \lambda_{i,WXY}$ 不同, “基体效应”
- 试样与标样的 $T_{i,WXY}$ 不同, “化学效应”
- 试样与标样的 R 不同, “形貌效应”
- 解决方法:
 - 采用成分相近的多元素标样法可以减小基体效应与化学效应的影响, 但制样困难
 - 尽量减少样品表面粗糙度



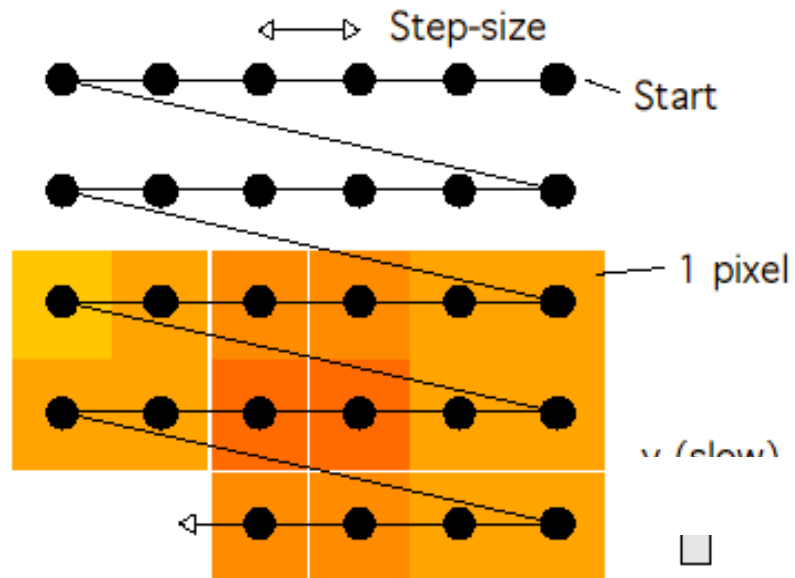
成分相近的多元素标样法

- 标样的成分和试样的成分相近，而且标样中各元素的单位体积原子数 n_i^{std} 已知。
- 在相同条件下测得试样与标样i元素同一俄歇峰 $W_i X_p Y_q$ 的强度，则试样中i元素单位体积原子数

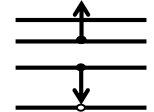
$$n_i = n_i^{std} I_{i,WXY} / I_{i,WXY}^{std}$$

- 成分相近，基体效应与化学效应误差大大减少
- 制样困难

4.表面成分像——扫描俄歇电子探针



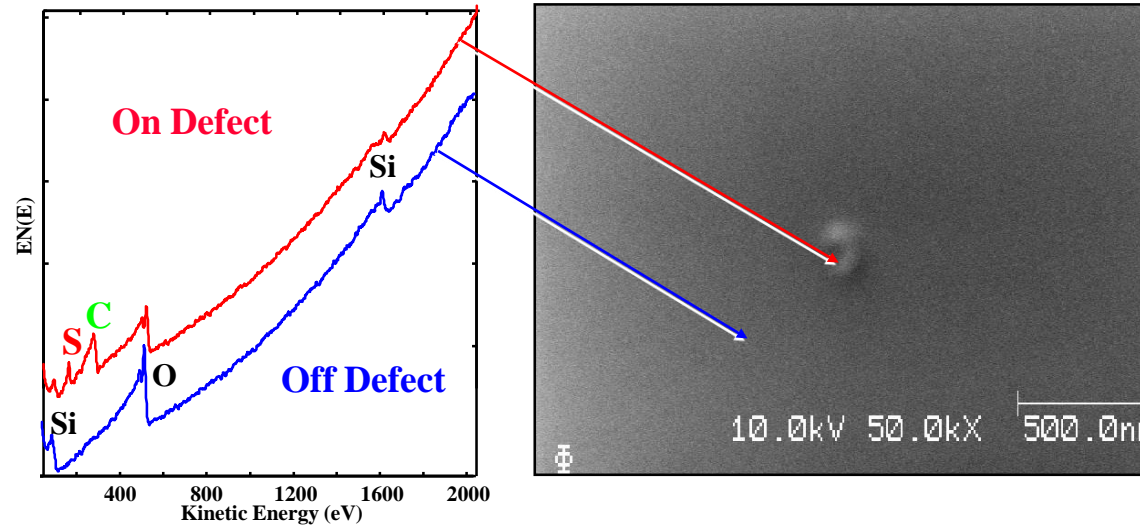
- 入射电子在样品表面扫描，采集扫描位置的俄歇电子的能量和强度。
- 测量样品表面多个点的俄歇电流信号。
- 形成样品表面的各种元素分布图。
- 包括选点分析、线扫描分析、面扫描分析。



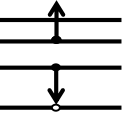
选点分析

- 根据样品表面某个点的俄歇电流，分析该点成分。
- 主要过程：
 - 通过计算机控制电子束的扫描，在样品表面的吸收电流像或二次电流像图上锁定待分析点。
 - 探测该点的俄歇电流，进行表面定性分析、化学价态分析和深度分析。
 - 对于在大范围内的选点分析，采取移动样品的方法，使待分析区和电子束重叠。

选点分析举例



- 多晶硅薄膜沉积光刻后缺陷分析
 - 二次电子像发现表面缺陷
 - 用俄歇电流对正常表面和缺陷位置进行成分分析
 - 正常表面只有Si, O
 - 缺陷表面还含有S,C
 - 初步判断为残留的光刻胶

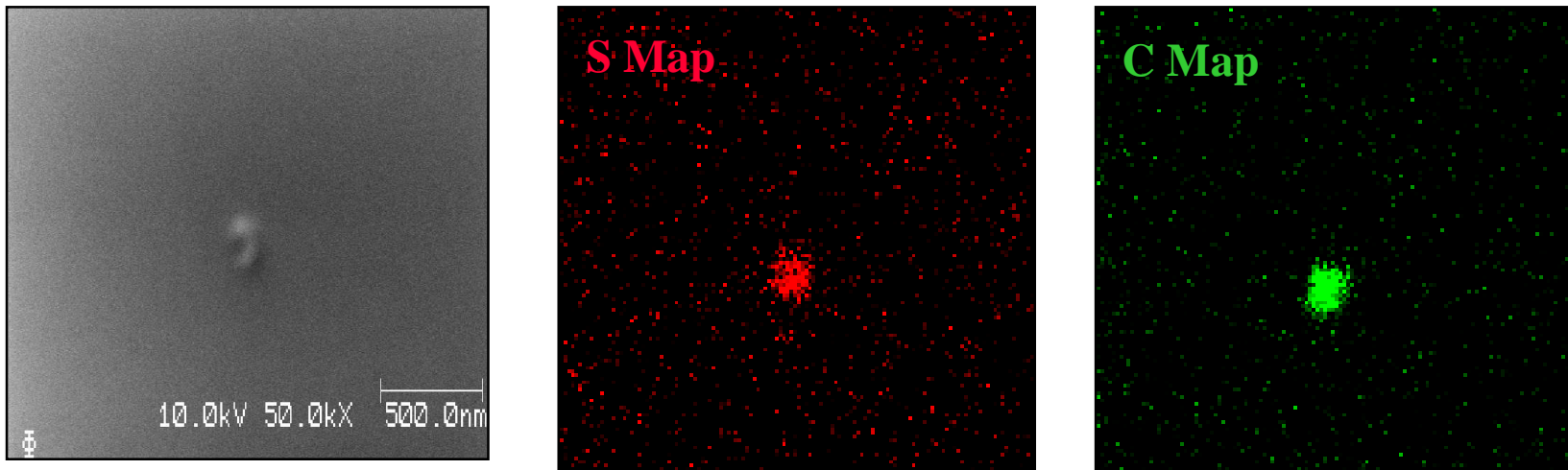


面扫描分析

- 主要过程：
 - 入射电子在样品表面扫描
 - 采集扫描位置的俄歇电子的能量和强度
 - 分析某一元素对应的俄歇电子强度的表面分布
 - 形成样品表面的该元素的分布图
- 与扫描电镜对比
 - SEM, 样品表面的形貌像
 - AES, 样品表面某种元素的分布像

面扫描分析举例

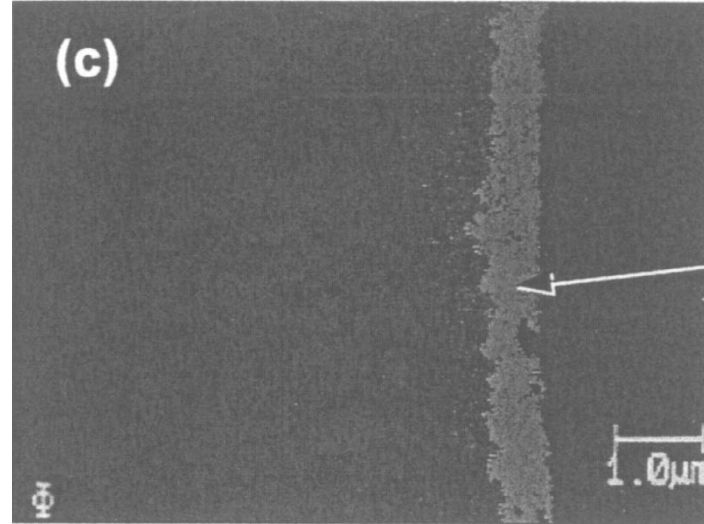
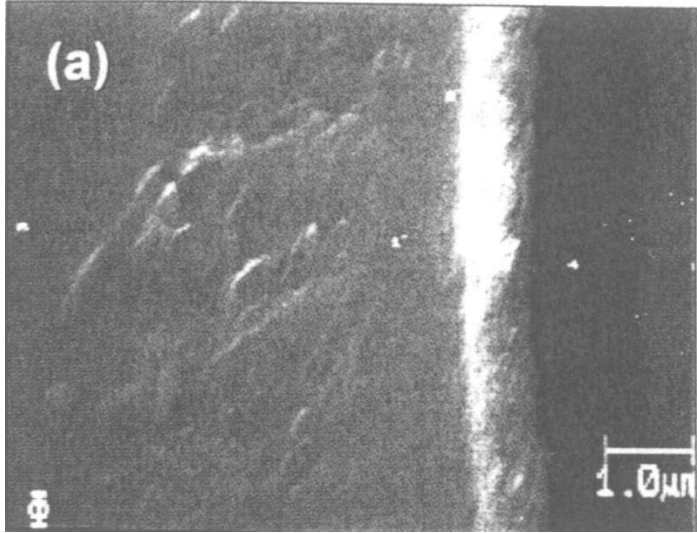
- 多晶硅薄膜沉积光刻后的二次电子像、S元素面分布像、C元素面分布像



- 二次电子像，除光刻胶缺陷外，表面基本平整
- S、C面分布像，在缺陷处最为密集，在无缺陷表面随机分布
- 表面普遍存在光刻胶残留，缺陷处最多

面扫描分析举例

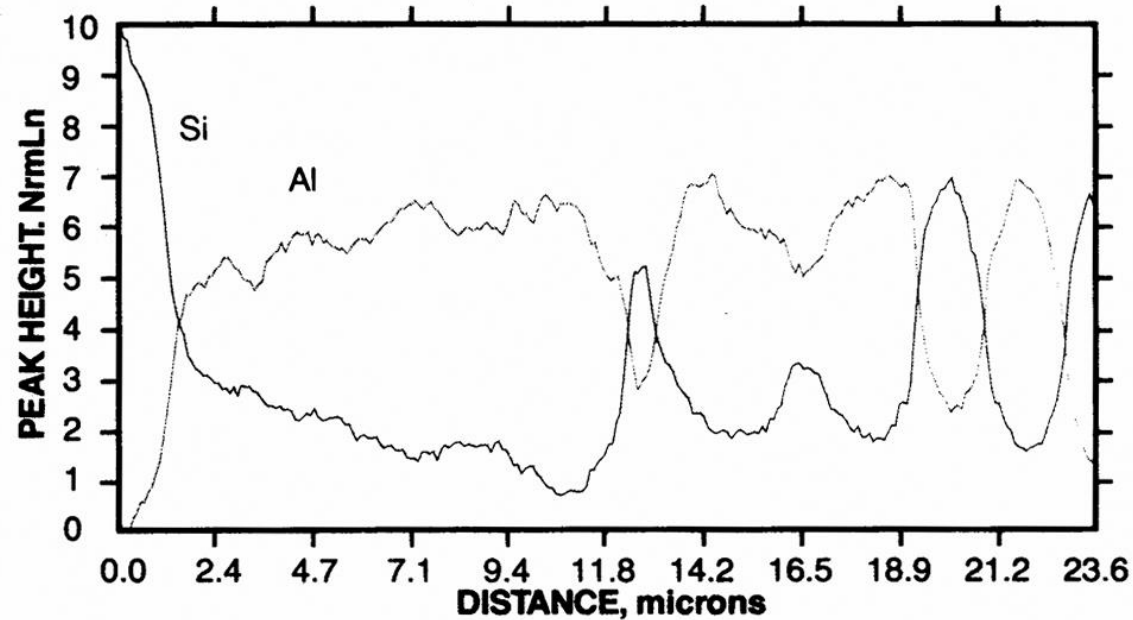
- 钛基合金表面SiC纤维的SEM像和C元素面分布像



- 二次电子像：较暗的背景为钛基合金基底，高亮度是SiC纤维
- C元素的面扫描分布图

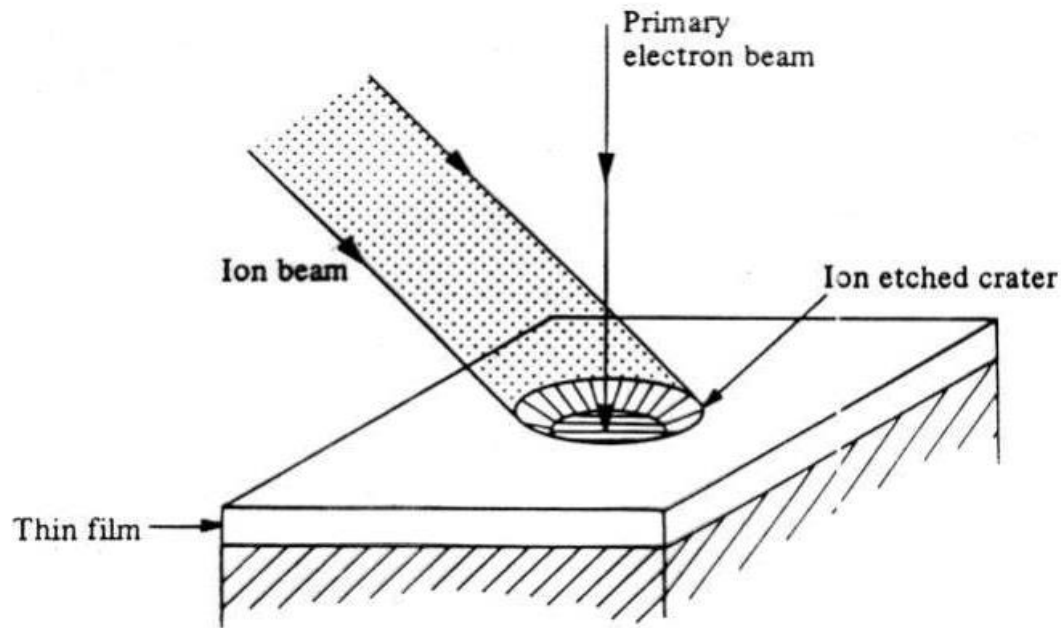
线扫描分析

- 某些元素沿某一方向的分布情况
- 俄歇线扫描分析可在微观和宏观的范围内进行
(1~6000 μm)



Al-Si合金的线扫描 AES分布

5.深度剖析

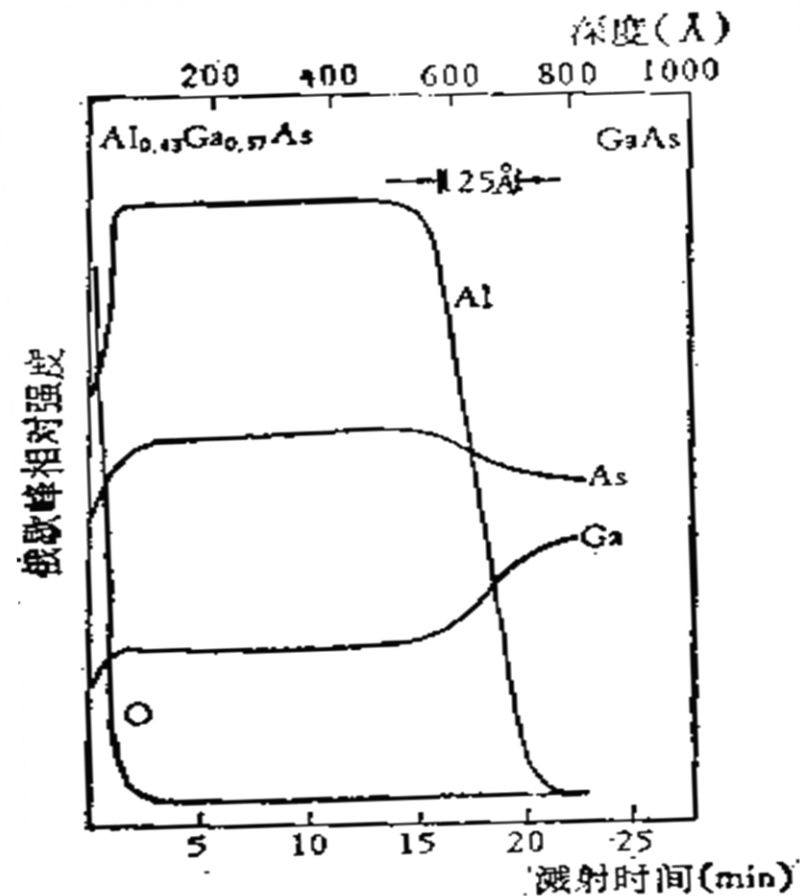
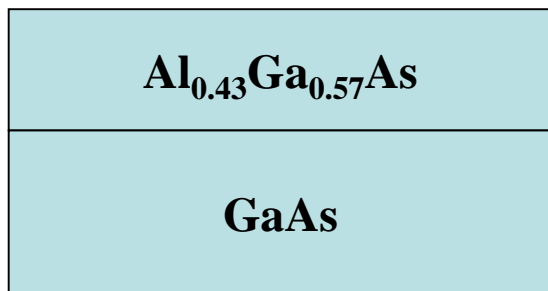


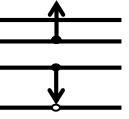
利用离子束溅射进行AES深度剖析示意图

- 利用具有一定能量的离子束对样品表面进行剥离（溅射）
- 同时采集俄歇电子能谱，从而获得各种元素相对含量随刻蚀时间（深度）的变化情况
- 离子枪引出的一般是500eV~5keV的Ar离子

深度剖析举例

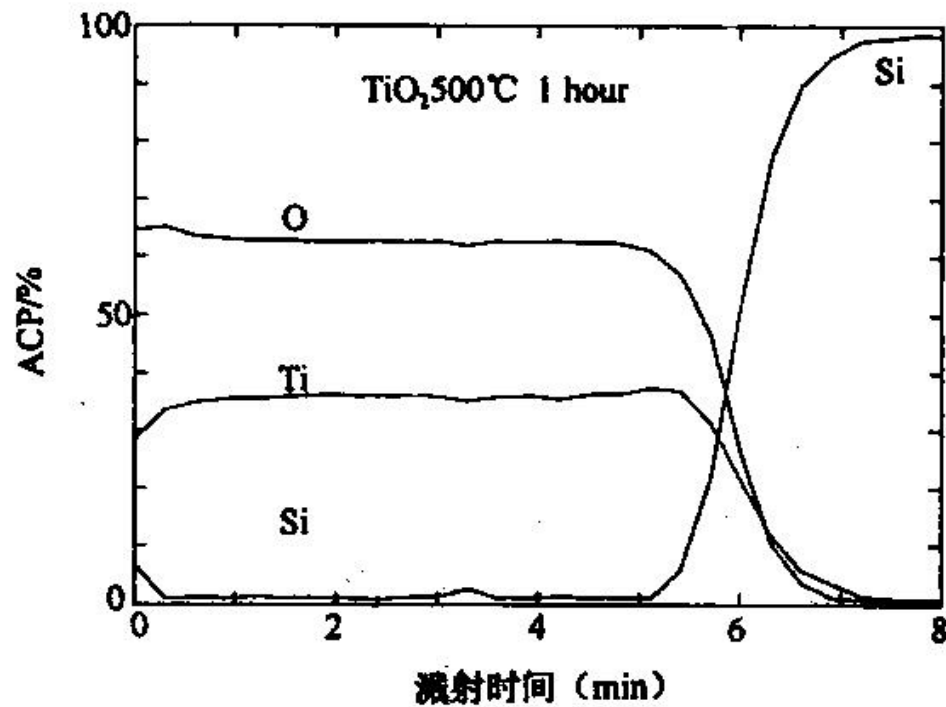
- AlGaAs/GaAs半导体激光器有源层





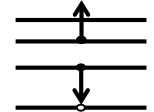
深度剖析举例

- 通过俄歇电子能谱的深度剖析，可以获得多层膜的厚度。尤其适用于很薄的膜以及多层膜的**厚度测定**。



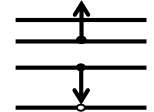
TiO_2 薄膜层的
溅射时间是
6min, 离子枪的
溅射速率为
30nm/min, 所
以薄膜的厚度
约为180nm。

AES 测定 TiO_2 薄膜光催化剂的厚度



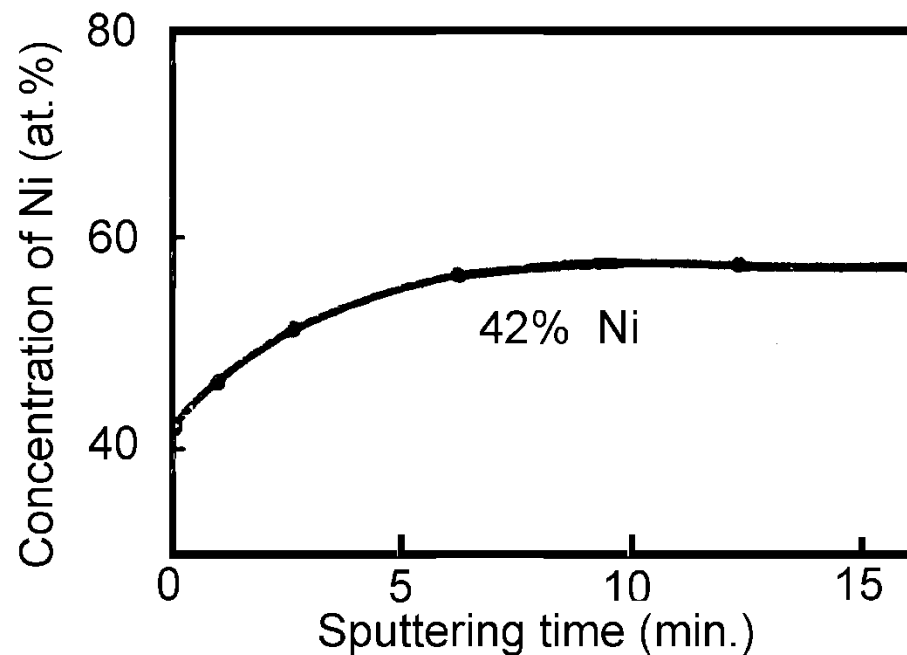
ASE深度剖析注意事项

- 择优溅射：各种元素的溅射产额不同，在多元素材料分析中，溅射产额大的元素被过多地溅射，溅射产率低的元素在表面富集。
- 择优溅射改变了材料表面的成分，在深度分析中要考虑择优溅射的影响。
- 在实际的俄歇深度分析中，如果采用较短的溅射时间以及较高的溅射速率，“择优溅射”效应可以大大降低。

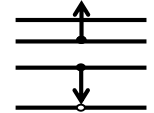


择优溅射举例

- Cu-42%Ni的二元合金中Ni随溅射时间的变化



- 在刚开始溅射时，样品的表面Ni原子浓度与体材料相等。
- Cu溅射速率较高，随着溅射时间的增加，样品表面Cu(Ni)原子相对浓度减少(增加)并达到一个稳定值。

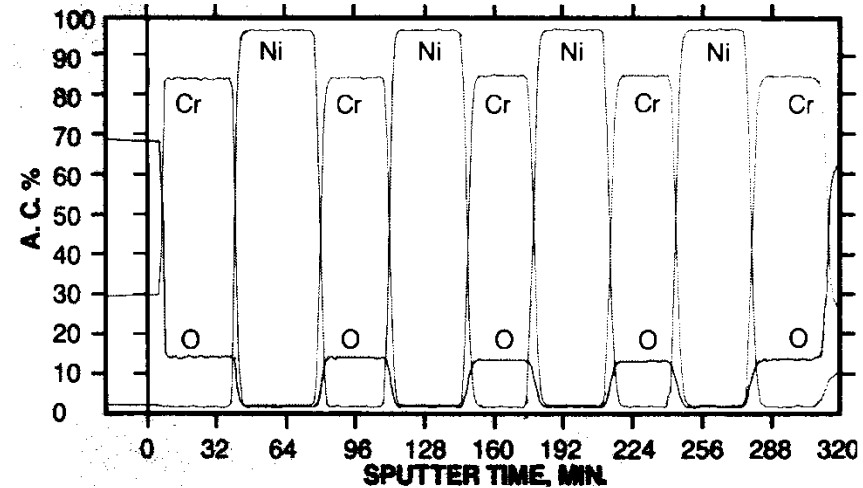
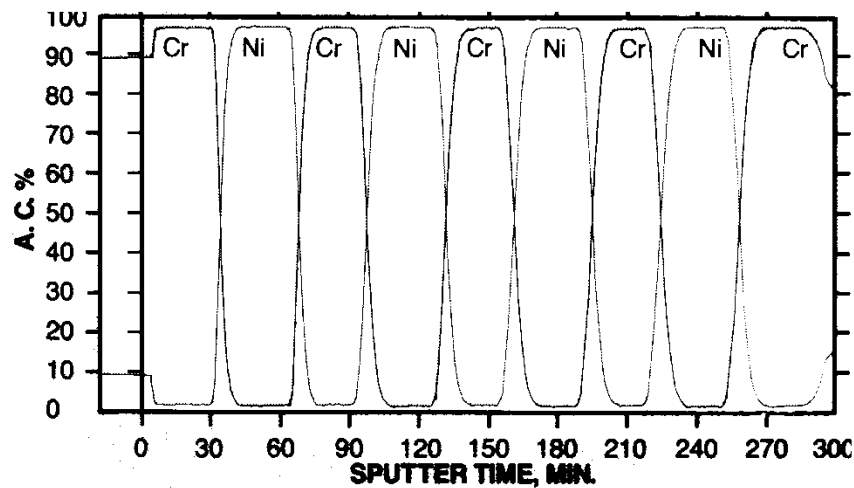


ASE深度剖析注意事项

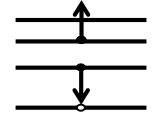
- 原子混合、离子轰击增强扩散和偏析
 - 在离子刻蚀剖面分析中，由于刻蚀离子具有一定的能量，因此，将导致表面附近的原子出现混合效应，改变了元素的分布形状。改变元素分布的因素还有离子轰击增强扩散和离子束溅射偏析及离子束诱导偏析。
- 表面的粗糙度的变化
 - 离子束刻蚀同时还改变试样表面的粗糙度。当离子轰击的剂量比较小的时候，对试样的表面有抛光的作用；当轰击的剂量大到一定的程度，将使试样的表面出现多维形尖角，使得试样表面的粗糙度增加。

Zalar旋转

- 样品旋转装置（Zalar旋转），减少表面粗糙度的影响，提高深度剖析的分辩能力

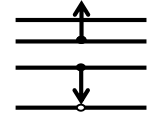


沉积在Si基底的多层Cr/Ni薄膜，左图样品不旋转，右图样品旋转



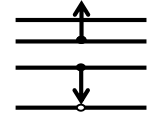
ASE深度剖析注意事项

- 深度剖析是一种破坏性分析方法。
- 由于离子束与样品表面的作用时间较长时，样品表面会产生各种效应。为了获得较好的深度分析结果，应当选用交替式溅射方式，并尽可能地降低每次溅射间隔的时间。
- 为了避免离子束溅射的坑效应，离子束/电子束的直径比应大于100倍以上，这样离子束的溅射坑效应基本可以不予考虑。



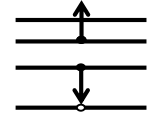
AES制样要求

- 通常情况下只能分析固体导电样品
- 样品大小：长×宽×高 < 10 mm × 10 mm × 5 mm
- 粉末样品，采用导电胶带、粉末压片、金属铟或锡基材
- 绝缘样品，采用分析点周围镀金，或用带小窗口的铝箔包覆样品
- 注意：绝对禁止带有强磁性的样品进入分析室



PHI-690扫描俄歇电子能谱仪外观



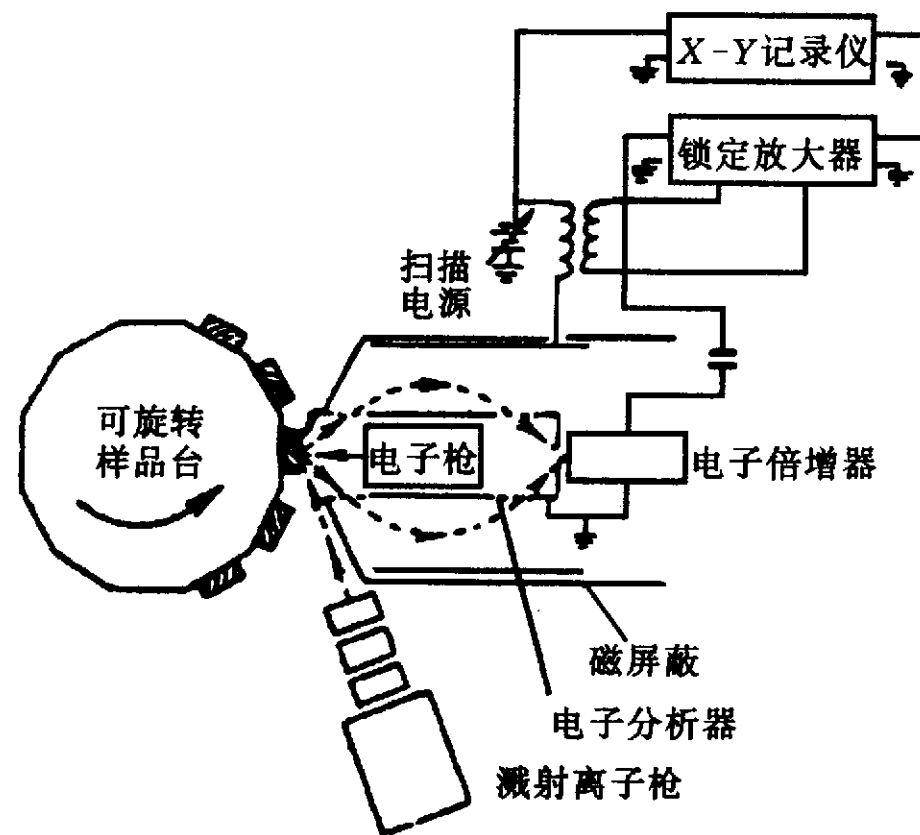


PHI-690基本功能

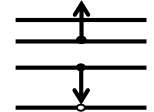
- 可分析单层到十层原子层（10nm以下）的表面；锂（Li）原子序数以后的所有元素都能分析；能分析约10nm的微小区域；能进行在1nm—3nm深度分辨率下分析到 μm 量级深度的深度剖面分析；浓度的检测极限可达0.1at% 。
- 在某些情形下，根据谱峰形状的不同，可区分不同的化学结合状态，虽然存在有电子损伤、绝缘材料带电等问题，但使用低能中和离子枪大大地缓和了绝缘材料带电所带来的分析局限。

四、俄歇能谱仪主要部件

1. 超高真空系统
2. 俄歇电子激发系统——电子枪及扫描系统
3. 俄歇电子能量分析系统——电子能量分析器
4. 数据采集和记录系统
5. 样品清洗、剖析系统——溅射离子枪

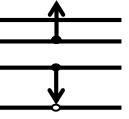


AES结构示意图



1. 超高真空系统

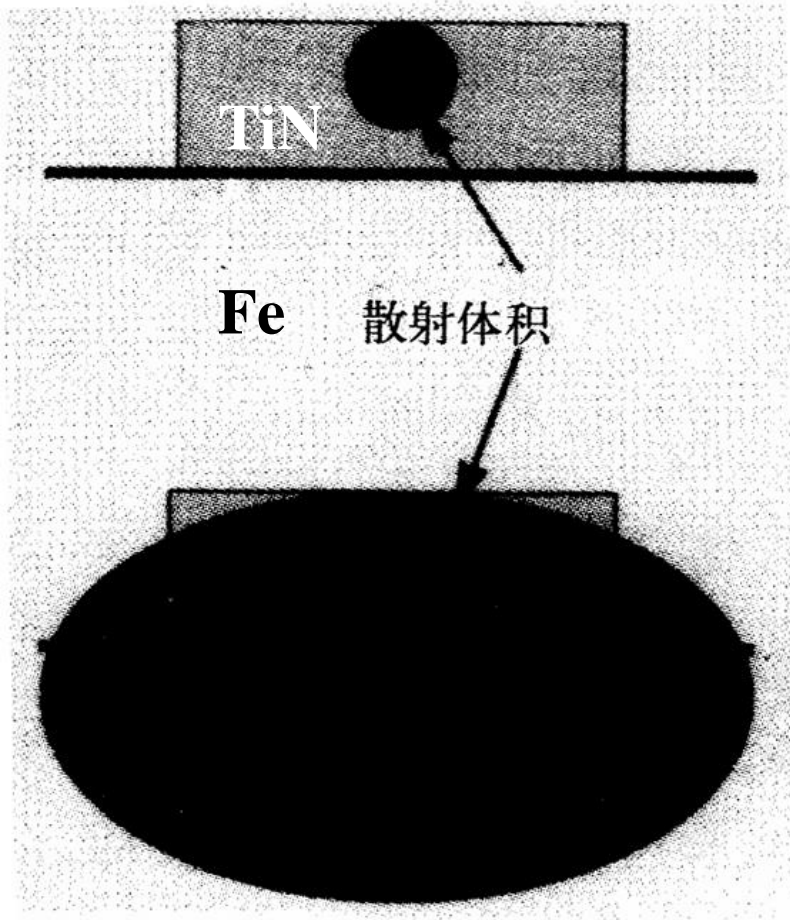
- 一般要求 AES 系统真空在 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa（超高真空），采用无油真空泵系统
- 要求超高真空条件的原因：
 - 减少残余气体分子散射造成俄歇电子的损失
 - 使被分析样品不被表面的气体吸附层所掩盖
- 真空系统一般由主真空室、离子泵、升华泵、涡轮分子泵和初级泵组成。初级泵一般是机械泵或冷凝泵



2. 俄歇电子激发系统 ——电子枪

- AES激发源可采用电子束或光子束（X射线），由于电子束容易**聚焦和偏转**，一般都用电束。
- 随着电子枪技术的发展，场发射或高亮度热发射逐渐代替传统的热阴极发射，并用磁透镜代替静电聚焦，可以得到直径小于30nm入射束，从而使真正的俄歇电子**微区分析**成为可能。

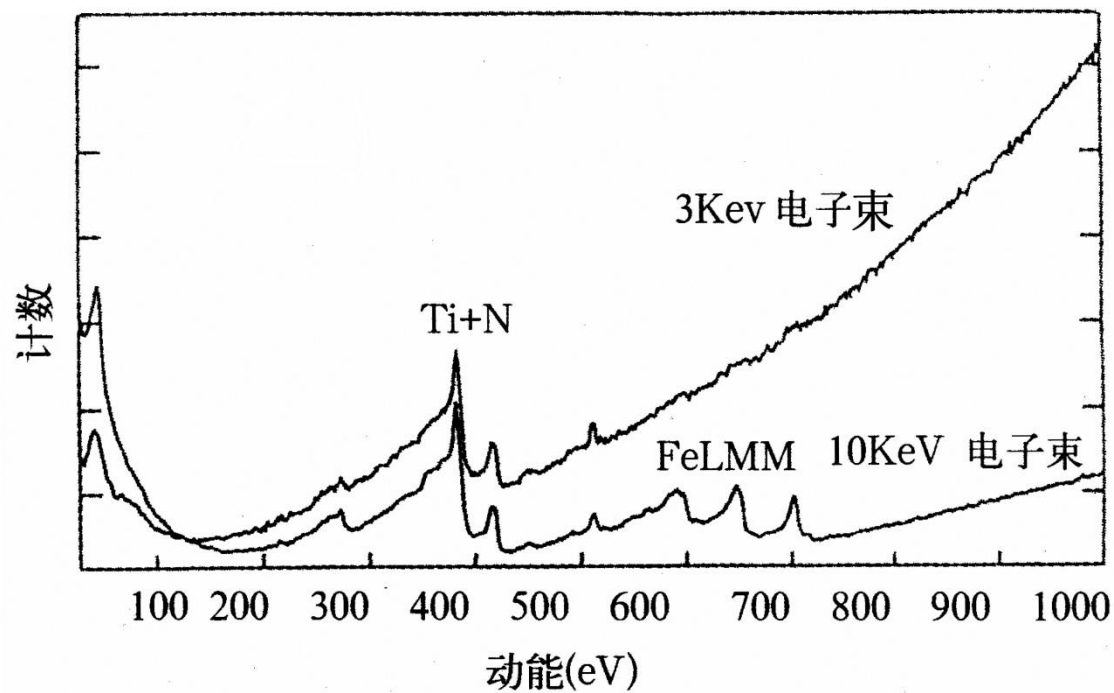
AES电子枪



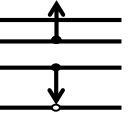
- 电子束源对AES分析影响
- 束斑大小影响微区分析及扫描AES的横向分辨率
- 不同能量电子枪含有TiN颗粒的Fe基体的散射
 - 3 keV束能电子的散射体积大小的尺度约为 100 nm
 - 10 keV束能电子的散射体积大小的尺度约为 1000 nm

AES电子枪

- 电子束源对AES分析的影响
 - 束流大小影响信噪比 (分析灵敏度)

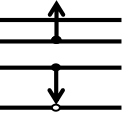


夹杂在钢中 TiN 晶粒的AES谱, TiN晶粒大小 400nm ~700nm



AES电子枪

- 场发射阴极
 - 小束斑 (几百 ~ 几千Å)、高亮度的低能发射源
- 工作条件
 - Auger电子的能量：0~2000eV
 - 入射电子能量：1 ~ 5 keV
 - 一次束流 $I_p > 10^{-8}$ A
 - 束斑直径：30 ~ 50nm，最小15nm
 - 入射角范围：20°~ 45°

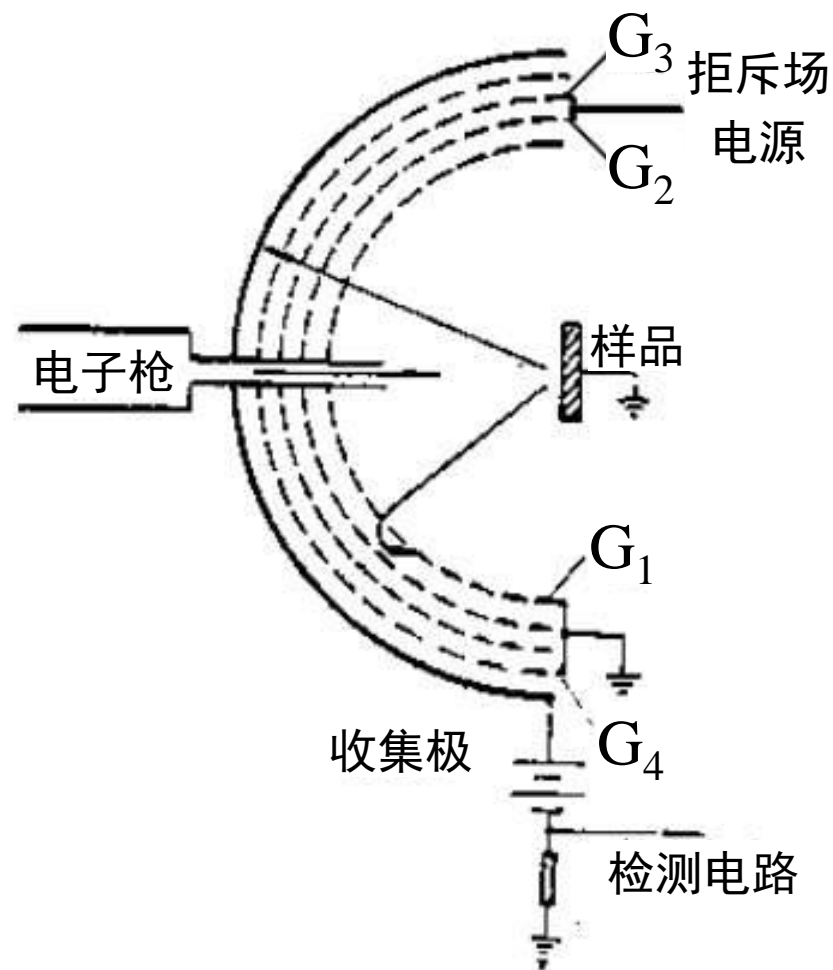


3.电子能量分析器

- 电子能量分析器的分辨率决定AES分辨率
- 电子能量分析器的通过率决定AES灵敏度
- 静电型能量分析器
 - 拒斥场型能量分析器
 - 四栅球形分析器
 - 成像型能量分析器
 - 筒镜分析器 (CMA)

四栅球形分析器

- 能量高通滤波器，只有能量高于拒斥势垒的电子方可被收集检测
- 电极配置
 - G1与样品接地
 - 形成无场空间，电子按原有方向前进
 - G2, G3接负电位
 - 对电子形成拒斥场
 - G4接地
 - 减小电场渗透和电位畸变，提高分辨率
 - 收集极接正高压
 - 收集电子



四栅球形分析器

- 能量分析特性

- 收集电流

$$I_c = \int_{eV_r}^{\infty} N(E) dE$$

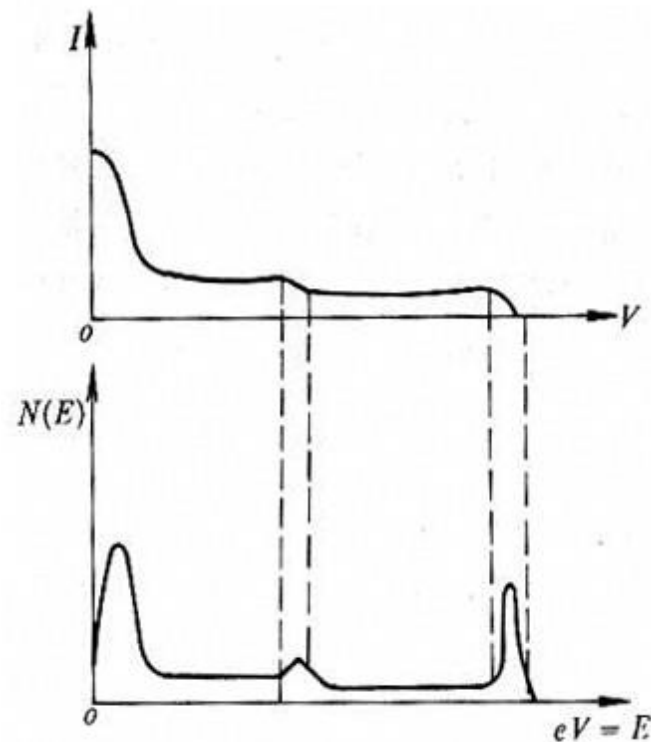
- 直接谱与微分谱的获得

- 对能量 (eV) 取一次微分: $N(E) \sim E$

- 取两次微分: $dN(E)/dE \sim E$

- 缺点:

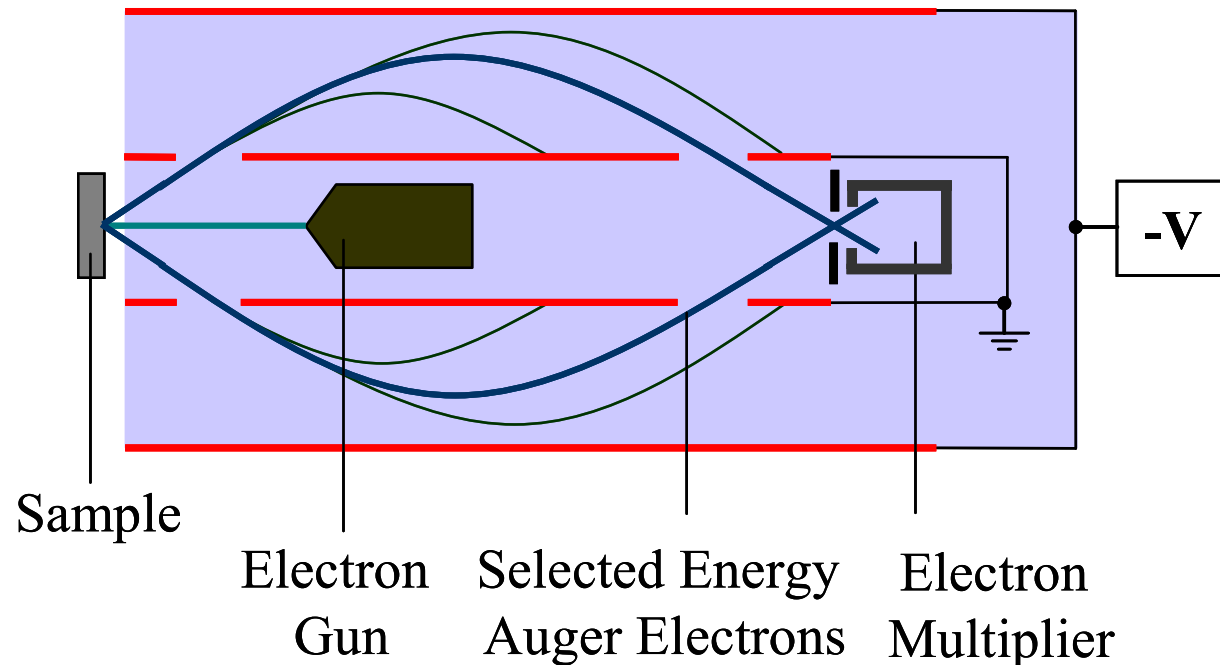
- 分辨率不高, 检测灵敏度低



拒斥场I-V曲线与 $N(E) \sim E$ 曲线

筒镜能量分析器

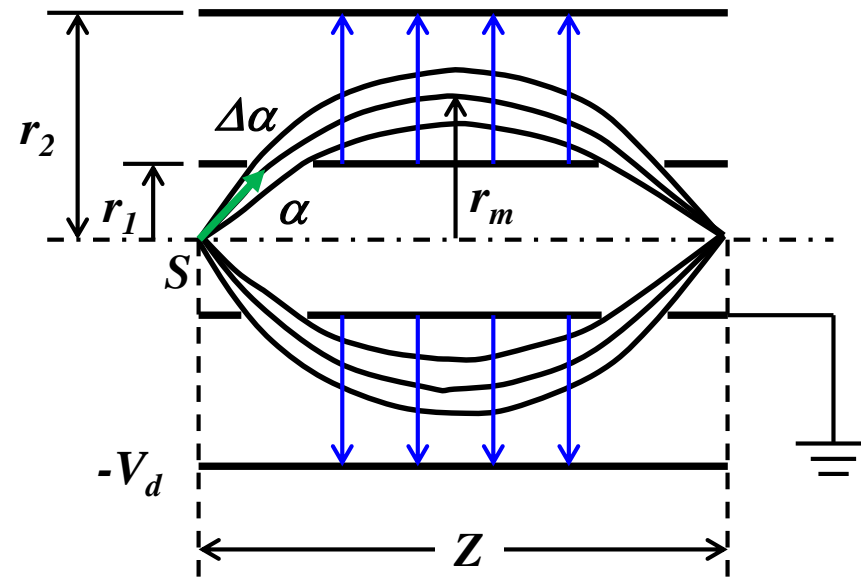
- 能量带通滤波器，利用能量色散特性，只收集能量范围很窄的电子
- 工作原理：利用不同能量的粒子在静电场中偏转轨道半径不同



筒镜能量分析器结构

- 无限长同心双圆筒

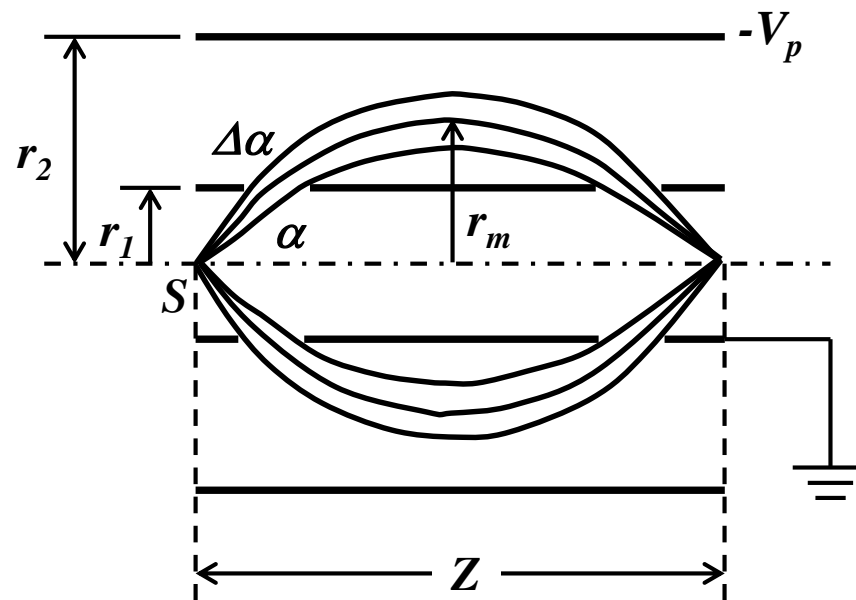
- r_1, r_2 : 内外圆筒半径
- 内筒接地, 外筒加负电位 $-V_d$
- 产生一个径向电场, 电位分布
$$U_r = -V_d \ln(r/r_1) / (\ln(r_2/r_1))$$
- 强度分布 $E_r = -V_d / (r \ln(r_2/r_1))$
- 电子初始能量 $E_0 = eV_e = mv^2/2$, 以与Z轴夹角 α
- 电子透过内筒开口入射到双圆筒电场区域
- 在径向受电场的排斥又转向内筒, 形成一个橄榄球型轨迹



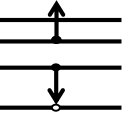
筒镜能量分析器结构示意图

能量分离原理

- $r_m = r_1 \exp(K^2/2)$
 - r_m : 电子在场区距分析器内外筒轴线的最大径向距离
 - $K^2 = 2K_0 \sin \alpha$, $K_0 = \ln(r_2/r_1) V_e/V_p$
 - K_0 : 分析器常数
 - V_p/V_e : 谱仪常数
- $Z = 2r_1 \operatorname{ctg} \alpha [1 + K \exp(K^2/2) \int_s^K \exp(-u^2/2) du]$
 - Z : 点源S(物点)和电子轨迹与Z轴相交的截点(像点)之间的距离, 是电子能量 $E_0(V_e)$ 和入射角 α 的函数
- 能量分离的基本原理: 入射角 α 一定, 不同能量 E_0 的电子对于有不同的 Z 值。



筒镜能量分析器结构示意图



筒镜能量分析器

- 设计要求

- 色散特性 → 获得高分辨率

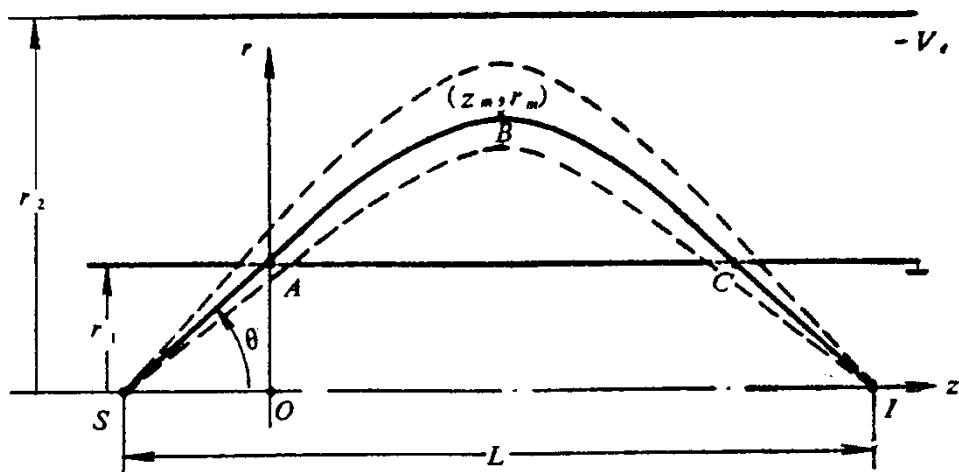
- 不同能量的电子通过分析器后最大限度地被分离，以便选出某种能量的电子

- 聚焦特性 → 获得高灵敏度

- 具有相同能量、不同发射角的电子要尽可能会聚于一点

- 上述要求相互矛盾，根据具体问题做折衷选择

筒镜能量分析器



■ 二阶聚焦的工作参数

$$\theta_0 = 42^\circ 18', L = 6.128 r_1, r_m = 1.81 r_1$$

θ_0 : 入射角, $\Delta\theta$ 一般取 6°

L : 源点 S 和像点 I 的轴向距离

r_1, r_2 : 内、外筒半径, 一般取 $r_2 = 2.1 r_1$

r_m : 电子轨迹的最大径向距离

E_0 : 满足二阶聚焦的电子能量

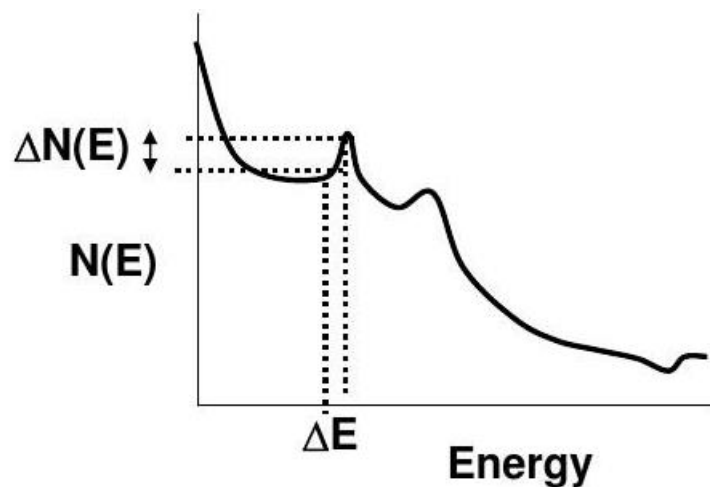
V_d : 外筒电位

$$\frac{E_0}{eV_d} = \frac{1.31}{\ln(r_2 / r_1)}$$

微分谱的获得

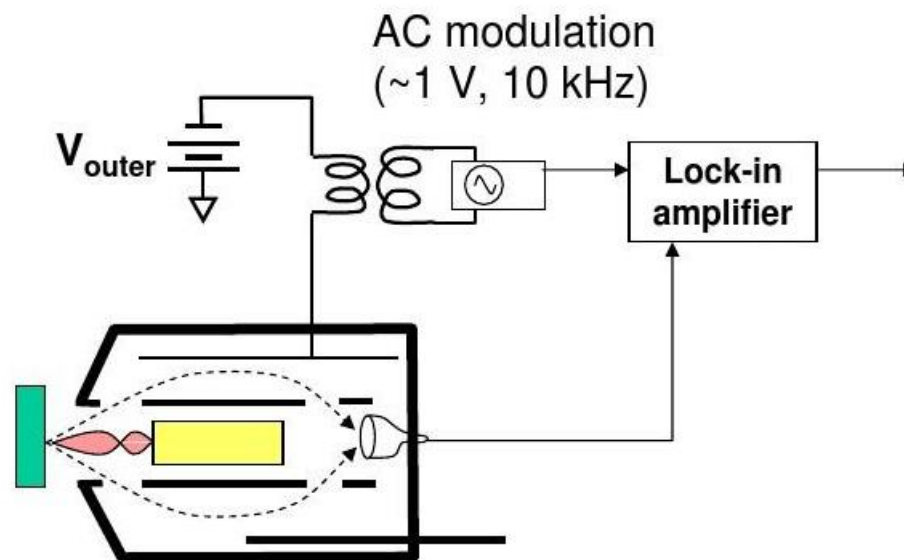
■ 直接谱 $N(E)$

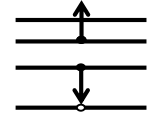
- 俄歇信号 \rightarrow 电子倍增
 \rightarrow 脉冲计数



■ 微分谱 $dN(E)/dE$

- CMA外圆筒电位 V_d 扫描
- 锁相放大





AES主要参数

■ 能量分辨率

绝对分辨率：谱峰的半高宽(FWHM) ΔE

相对分辨率： $R = (\Delta E/E_0) \times 100\%$

E_0 ：通过分析器后电子的能量峰值

分辨本领： $E_0/\Delta E$

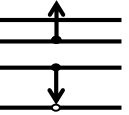
ΔE : 5 ~ 10 eV, E_0 : 1 ~ 2keV

$\Rightarrow R < 0.5\%$

👉 目前俄歇能谱仪的能量分辨率：0.3 ~ 1.2%

■ 空间分辨率：由电子枪束斑决定

■ 厚度分辨率：5 ~ 30 Å



AES主要参数

■灵敏度

●绝对灵敏度

最小可检测量，以克表示

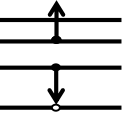
●相对灵敏度

最低检测浓度，即从多组分样品中检测出某种元素的比例，用百分浓度或 ppm, ppb 表示

☞ 俄歇能谱仪的检测极限：1000 ~ 10000 ppm, 或
0.1~1%

●影响检测灵敏度的主要因素

仪器传输率 T 和信噪比 S/N



传输率T

■ 能量分析器的传输率

像点接收到的电子占入射电子的百分比

当入射电子具有均匀的角分布时, $T = \Omega/4\pi$

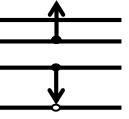
入口立体角大, 传输率高, 灵敏度高

传输率 T 与半角 $\Delta\theta$ 的关系

$$T = \Delta\theta \sin\theta_0$$

为兼顾传输率与分辨率, 一般取 $\Delta\theta$ 为 $6^\circ \sim 10^\circ$

$$\Rightarrow T = 7 \sim 10\%$$



信噪比 (S/N)

■ 筒镜分析器与四栅拒斥场分析器的比较

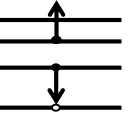
CMA的收集电流为极窄能量间隔内的电流，为取得同样大小的信号，CMA的收集极电流仅为四栅拒斥场分析器的 10^{-4}

$$I_N \propto \sqrt{I_C}$$

I_N : 散粒噪声, I_C : 收集极电流

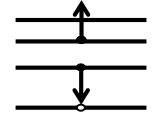
CMA的散粒噪声将比四栅拒斥场分析器减小100 倍，
信噪比提高2个量级

具有筒镜能量分析器的AES，其检测灵敏度为0.1%量级



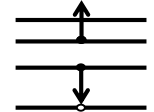
AES优点

- 表面灵敏度高：**0~3 nm**
- 元素分析范围广： **$Z \geq 3$**
- 微区分析能力强：能给出元素在表面的一维和二维分布图像，**横向分辨率~10 nm**
- 经离子溅射可进行**深度剖析**：能给出元素的深度分布



AES局限性

- 不能探测元素H和He
- **定量分析准确度不高**，以**元素灵敏度因子**方法为 **$\pm 30\%$** ，用**成分相似的标样**为 **$\pm 10\%$**
- 对多数元素的**探测灵敏度**为原子摩尔分数的 **$0.1\sim 1.0\%$**
- **电子轰击损伤和电荷积累**问题限制对高绝缘材料、有机材料、生物样品和某些陶瓷材料的分析



AES一般用途

- 一般用途：
 - 在接近表面0~3 nm区域，进行除H和He以外的所有元素的成分分析
 - 深度-成分分布和薄膜分析
 - 高侧向分辨率的表面化学成分分析和不均匀性的研究，以测定 ≥ 100 nm面积内的成分变化
- 分析用时：0~2000 eV的全谱鉴定<5分钟；深度剖面分析时间较长