

# 第十三章 俄歇电子能谱

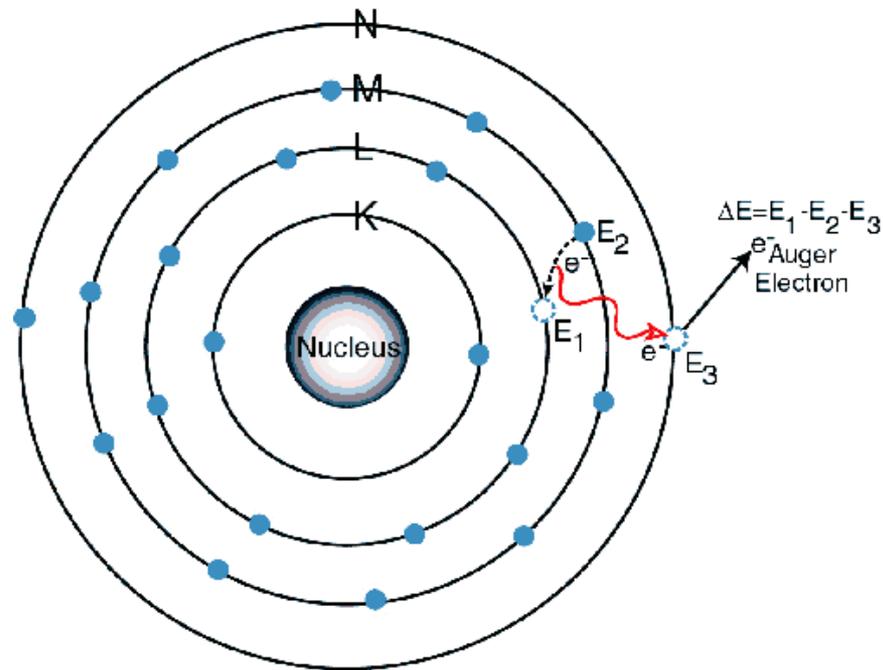
---

# 1. 俄歇过程理论

---

- 1.1 俄歇电子的能量
- 1.2 俄歇电子的强度

# 1.1 俄歇电子的能量



$$\Delta E \approx E_1(Z) - E_2(Z) - E_3(Z)$$

## 1.2 俄歇电子的强度

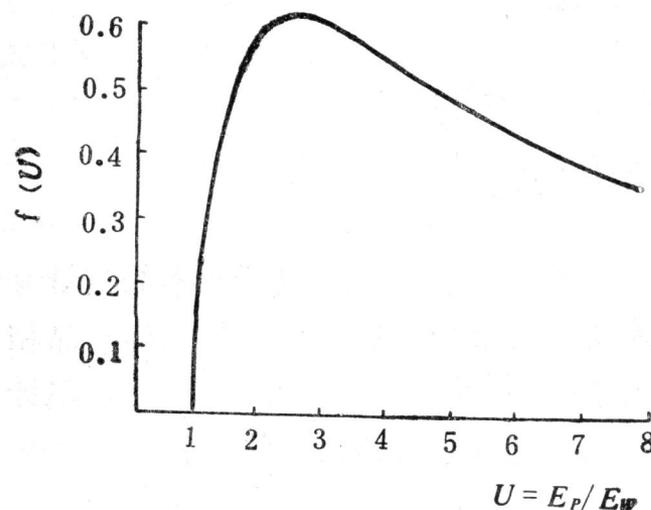
### 1) 内壳层产生空位

用电离截面来表示原子与外来粒子相互作用时发生电子跃迁产生空穴的几率。

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

入射电子的能量为 $E_p$ ， $E_w$ 是W能级电子的电离能，单位是eV； $U = E_p / E_w$

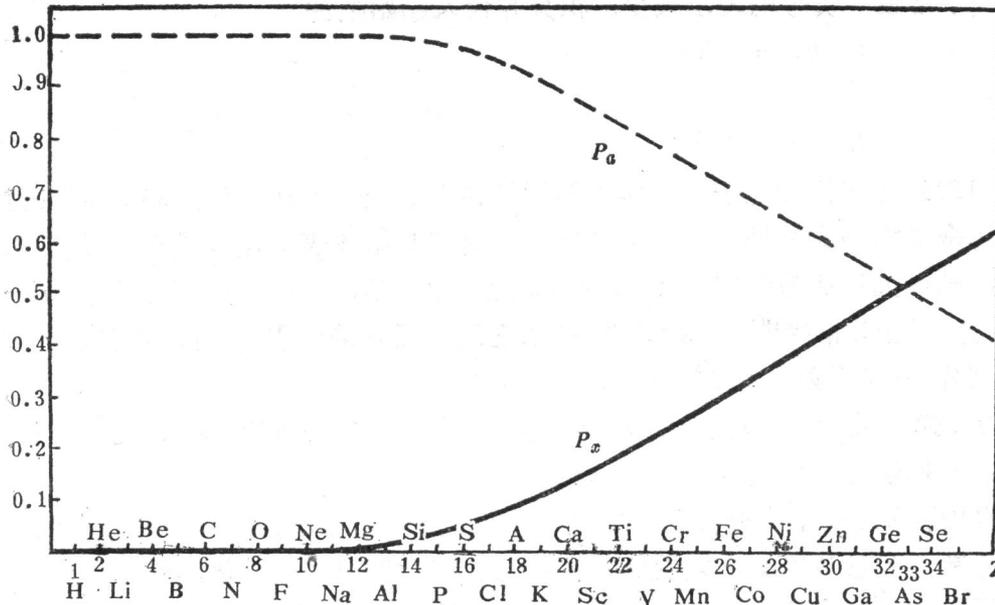
从图中可见，当U为2.7时，即激发源的能量为电离能的2.7倍时，才能获得最大的电离截面和俄歇电子强度。



## 1.2 俄歇电子的强度

2) 发生俄歇跃迁。

- 电离原子去激发的两种方式：荧光过程、俄歇过程。
- 发生荧光过程的几率为 $P_x$ ，发生俄歇过程的几率为 $P_a$ ，则： $P_x + P_a = 1$

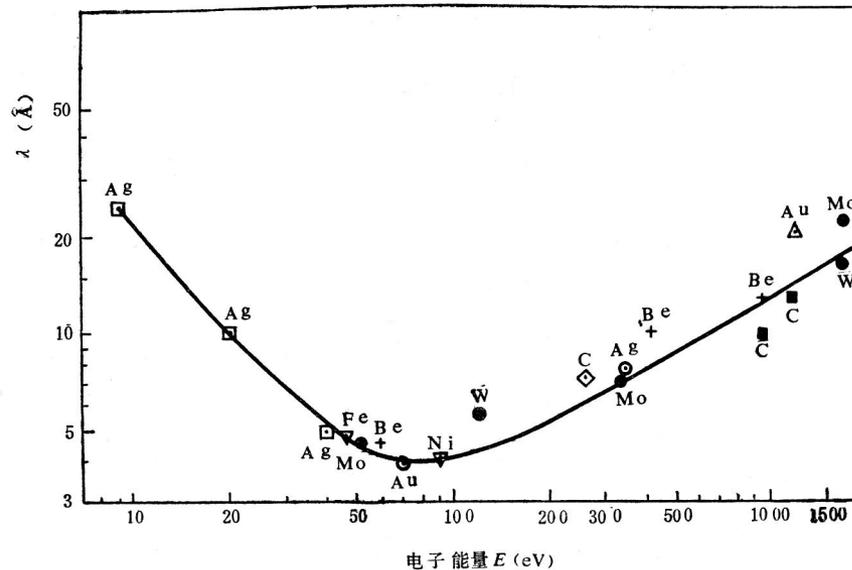


## 1.2 俄歇电子的强度

3) 俄歇电子从产生处传输到表面，从固体表面逸出。

俄歇电子从产生处向表面输运，可能会遭到弹性散射或非弹性散射，方向会发生变化，能量会受到损失。

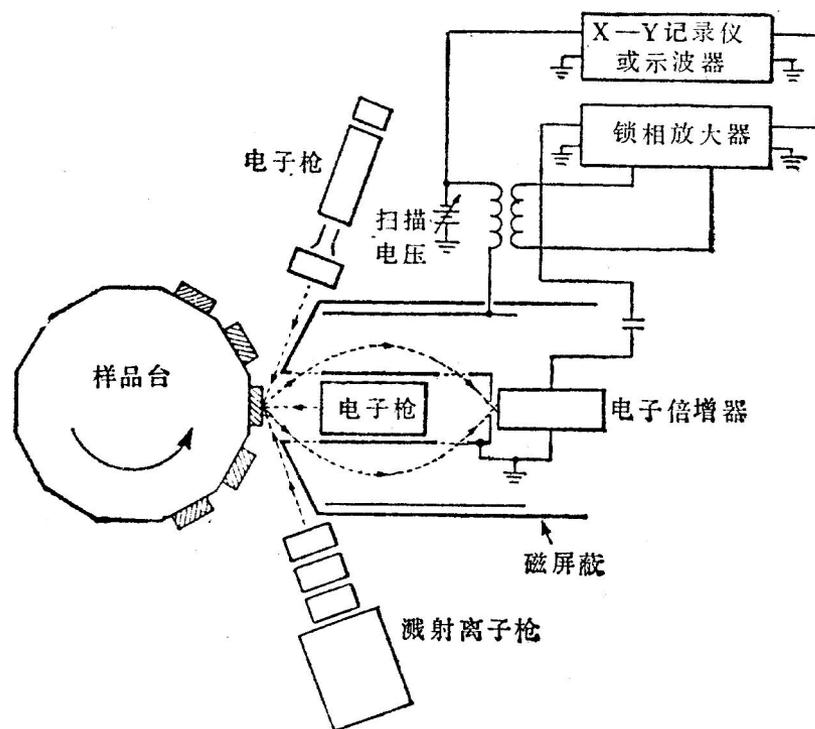
用来进行分析的俄歇电子，应当是能量无损地输运到表面的电子，因而只能是在深度很浅处产生的，这就是用俄歇谱能进行表面分析的原因。



俄歇电子平均自由程的普适曲线

## 2. 俄歇电子谱仪

- 初级探针系统
- 能量分析系统
- 测量系统



## 2.1 初级探针系统

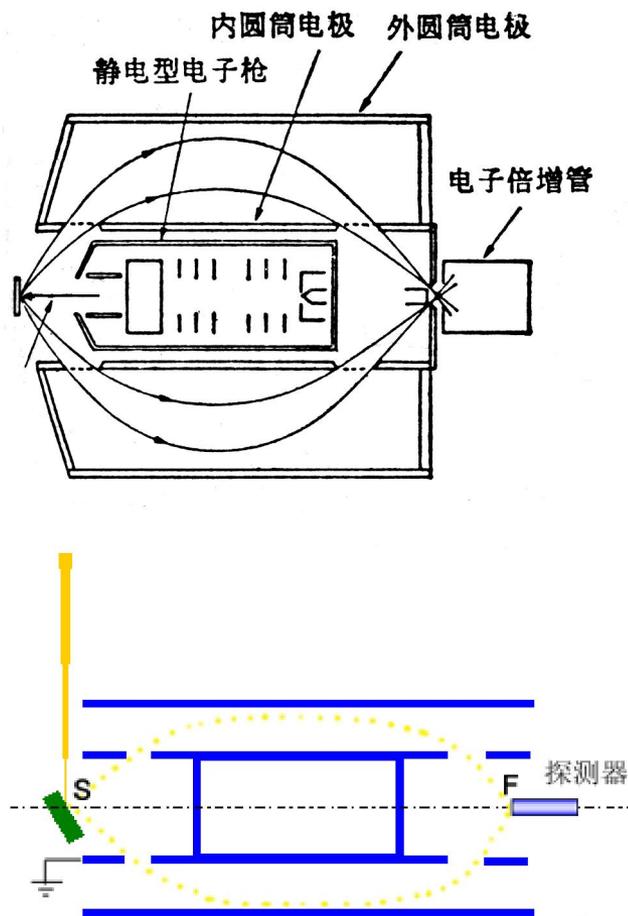
---

电子光学系统的作用是为能谱分析提供电子源，它的主要指标是入射电子束能量，束流强度与束直径三个指标。

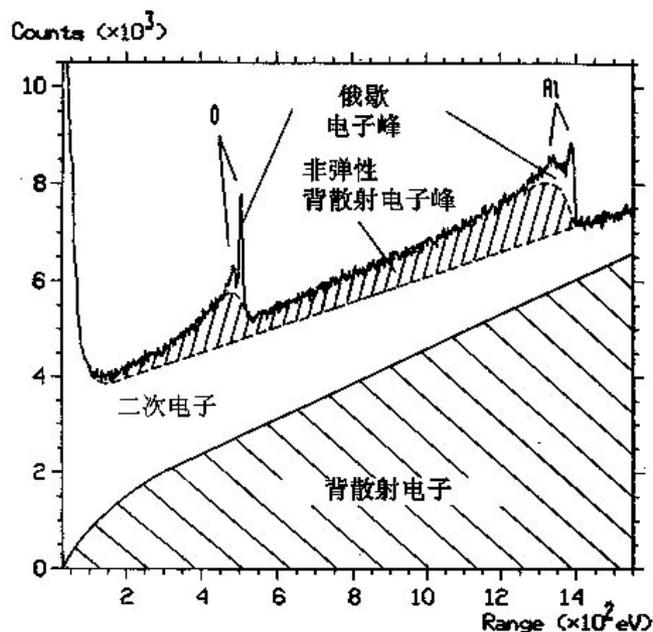
- 1) 电子能量。要产生俄歇电子首先要使内壳层的电子电离，求初级电子束具有一定的能量。初级电子束的能量，一般取初始电离能的3~4倍，应按俄歇电子能量不同而变化。
- 2) 电子束流。探测灵敏度取决于束流强度。
- 3) 束斑直径。**AES**分析的空间分辨率基本上取决于入射电子束的最小束斑直径。
- 这两个指标通常有些矛盾，因为束径变小将使束流显著下降，因此一般需要折中。电子束流不能过大。束流过大会对样品表面造成伤害。另外电子束流大，束斑直径也大。

## 2.2 能量分析器及信号检测系统

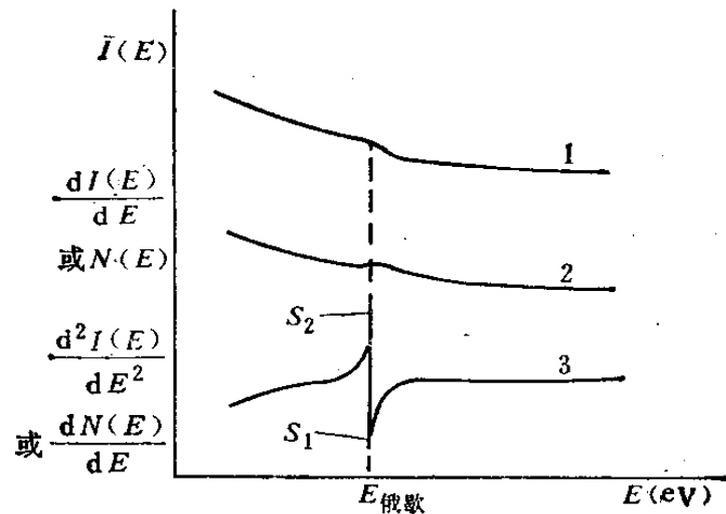
- AES的能量分析系统一般采用筒镜分析器（CMA）。
- 两个同心的圆筒。样品和内筒同时接地，在外筒上施加一个负的偏转电压，内筒上开有圆环状电子入口和出口。
- 激发电子枪放在镜筒分析器的内腔中，也可以放在镜筒分析器外。
- 俄歇电子从入口位置进入两圆筒夹层，因外筒加有偏转电压，最后使电子从出口进入检测器。若连续地改变外筒上的偏转电压，就可在检测器上依次接收到具有不同能量的俄歇电子。 $\frac{E}{U} = 1.31 \ln \left( \frac{r_1}{r_2} \right)$
- 从能量分析器输出的电子经电子倍增器、前置放大器后进入脉冲计数器，最后由X-Y记录仪或荧光屏显示俄歇谱—俄歇电子数目N随电子能量E的分布曲线。



# 微分法

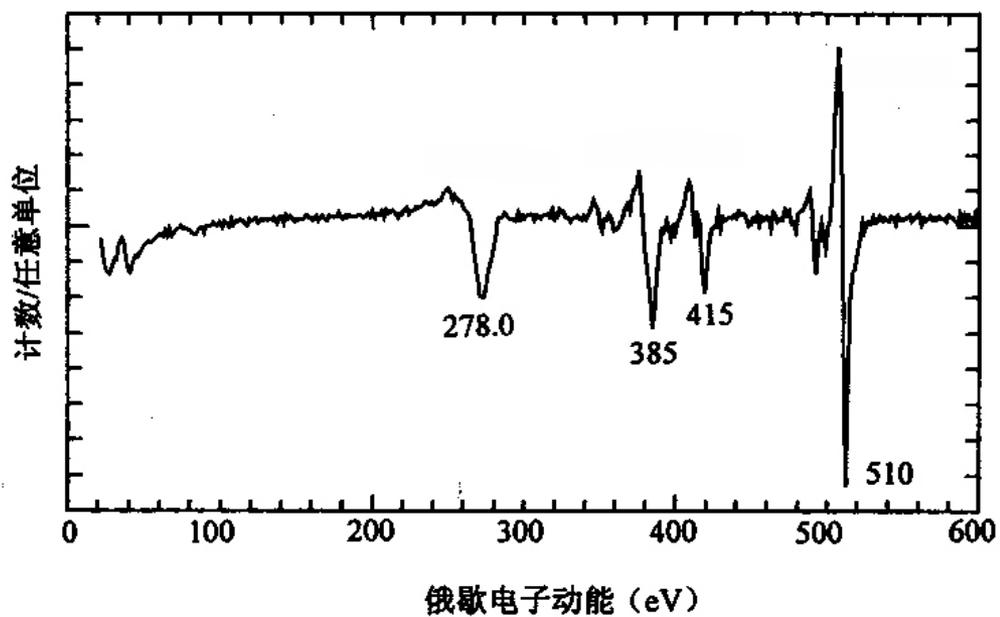


俄歇电子有很强的背底噪音.



俄歇图谱采用微分后曲线的负峰能量作为俄歇动能进行标定

# 俄歇谱图的形式



## 2.3 俄歇谱仪的分辨率和灵敏度

---

- 谱仪的能量分辨率由CMA决定，通常CMA的分辨率 $<0.5\%$ ， $E$ 一般为1000~2000eV，所以 $\Delta E$ 约为5~10eV。
- 谱仪的空间分辨率与电子束的最小束斑直径有关。目前一般商品扫描俄歇的最小束斑直径小于500Å。采用场发射俄歇电子枪束斑直径可以小于60Å。
- 检测极限（灵敏度）。由于俄歇谱存在很强的本底，它的散射噪音限制了检测极限，一般认为俄歇谱仪典型的检测极限为1000ppm，即0.1%。

## 俄歇电子能谱的特点：

---

- 1、 逸出深度范围小 1nm
- 2、 空间分辨率小 10nm
- 3、 和离子刻蚀结合可以分析深度成分分析
- 4、 要求高真空。
- 5、 定量分析不是很准确。

## 3.1 俄歇电子能谱的定性分析

---

- 1) 根据最强的俄歇峰能量，查《俄歇电子能谱手册》，确定元素。
- 2) 标注所有此元素的峰。
- 3) 微量元素的峰，可能只有主峰才能在图谱上观测到。
- 4) 未标识峰可能是能量损失峰。通过改变入射电子能量辨别。

## 3.2 表面元素的半定量分析

- 从样品表面出射的俄歇电子的强度与样品中该原子的浓度有线性关系，因此可以利用这一特征进行元素的半定量分析。
- 因为俄歇电子的强度不仅与原子的多少有关，还与俄歇电子的逃逸深度、样品的表面光洁度，元素存在的化学状态以及仪器的状态有关。因此，AES技术一般不能给出所分析元素的绝对含量，仅能提供元素的相对含量。
- 最常用和实用的方法是相对灵敏度因子法。该方法的定量计算可以用下式进行。

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} I_i/S}$$

- 式中  $C_i$  — 第*i*种元素的摩尔分数浓度；  $I_i$  — 第*i*种元素的AES信号强度；  $S_i$  — 第*i*种元素的相对灵敏度因子，可以从手册上获得。

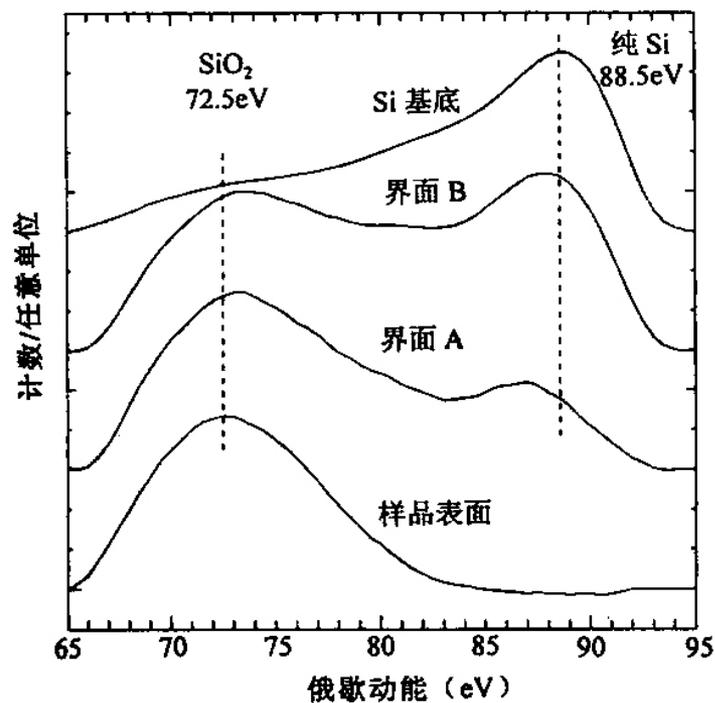
## 3.3 表面元素的化学价态分析

---

- 由于原子内部外层电子的屏蔽效应，芯能级轨道和次外层轨道上的电子的结合能在不同的化学环境中是不一样的，有一些微小的差异。这种轨道结合能上的微小差异可以导致俄歇电子能量的变化，这种变化就称作元素的俄歇化学位移。
- 利用这种俄歇化学位移可以分析元素在该物种中的化学价态和存在形式。
- 与XPS相比，俄歇电子能谱虽然存在能量分辨率较低的缺点，但却具有XPS难以达到的微区分析优点。此外，一般来说，由于俄歇电子涉及到三个原子轨道能级，其化学位移要比XPS的化学位移大得多。显然，俄歇电子能谱更适合于表征化学环境的作用。

## 3.4 元素深度分布分析

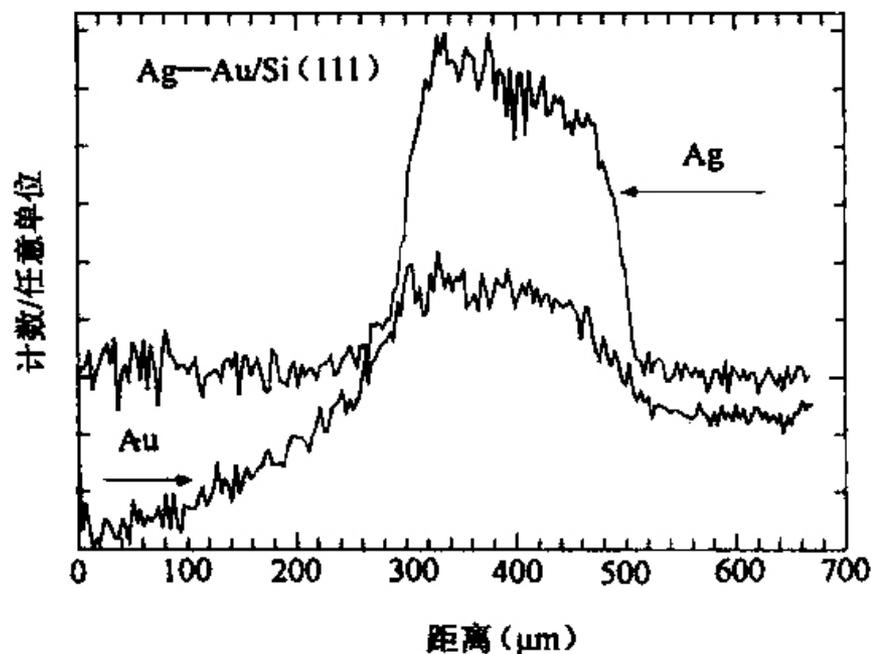
- 采用Ar离子束进行样品表面剥离的深度分析方法。一般采用能量为500eV到5keV的离子束作为溅射源。
- 该方法是一种破坏性分析方法，会引起表面晶格的损伤，择优溅射和表面原子混合等现象。但当其剥离速度很快和剥离时间较短时，以上效应就不太明显，一般可以不用考虑。



在 SiO<sub>2</sub>/Si 界面不同深度处的 Si LVV 俄歇谱

## 3.5 微区分析

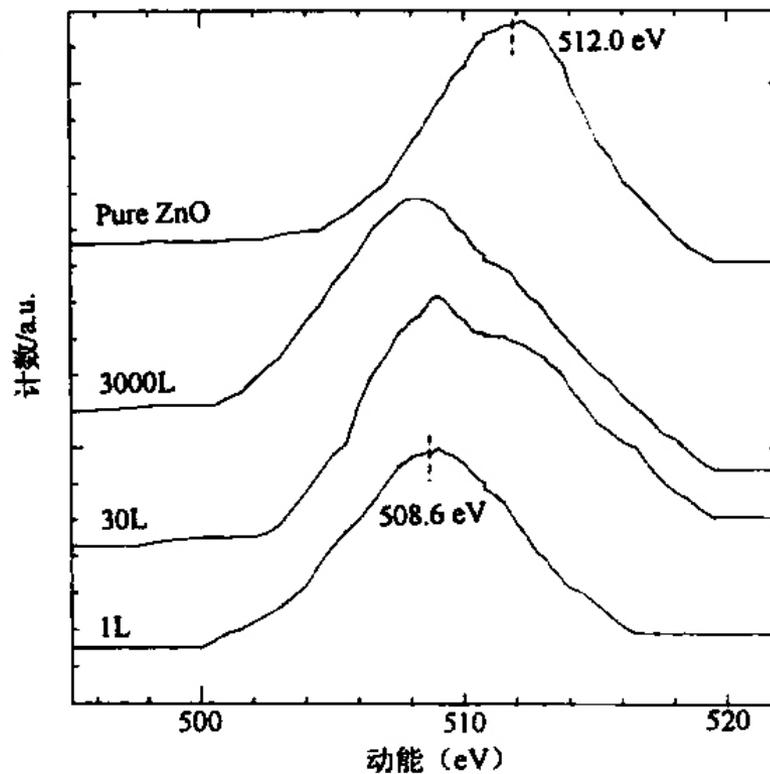
- 1) 选点分析。
- 2) 线扫描分析。
- 3) 面分布分析。



典型的俄歇线扫面分布图

## 4. 俄歇电子能谱的应用

由于俄歇电子能谱具有很高的表面灵敏度，采样深度为1—3nm，因此非常适用于研究固体表面的化学吸附和化学反应。

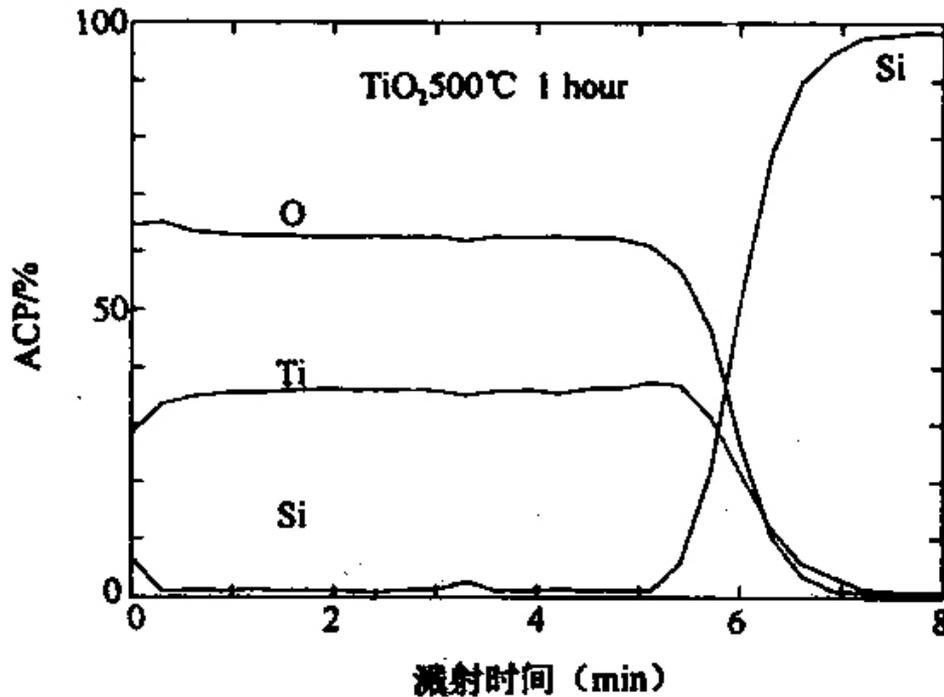


表面初始氧化过程的O KLL谱

在低氧分压的情况下，只有部分Zn被氧化为ZnO，而其他的Zn只与氧形成吸附状态。

## 俄歇电子能谱

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

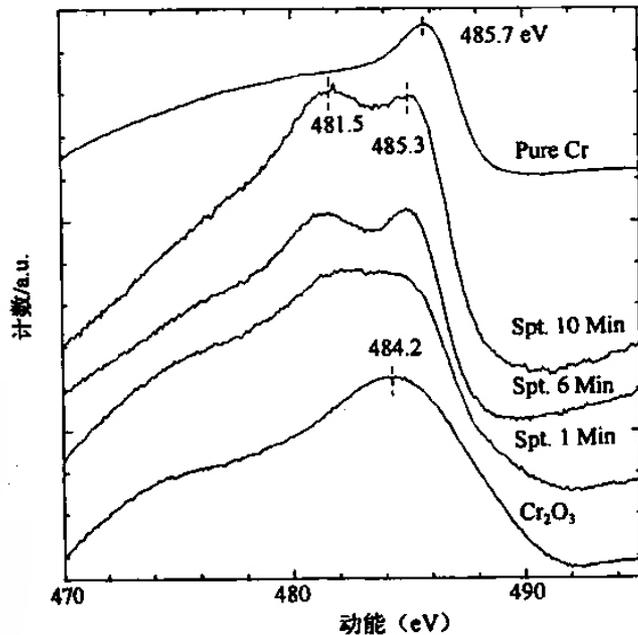


AES测定 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂的厚度

离子枪的溅射  
速率为  
30nm/min, 所  
以薄膜的厚度  
约为180nm。

## 俄歇电子能谱

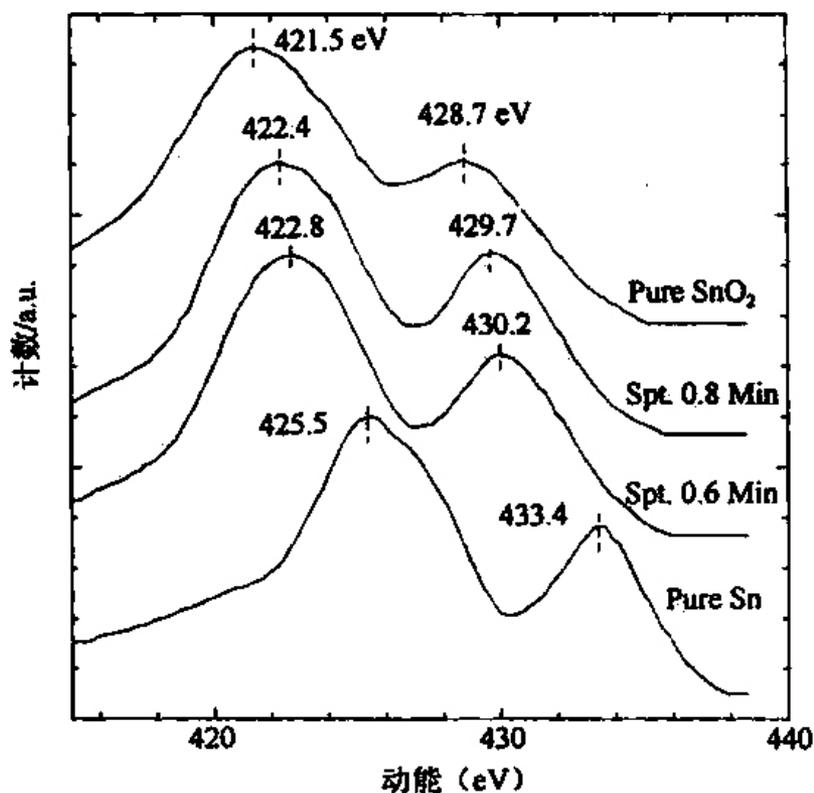
薄膜材料的制备和使用过程中，不可避免会产生薄膜间的界面扩散反应。有些情况希望有较强的化学结合力，有的时候希望避免界面扩散反应。通过俄歇电子的深度剖析，可以对截面上各元素的俄歇线形研究，获得界面产物的化学信息，鉴定界面反应产物。



图为CrSi<sub>3</sub>薄膜不同深度的Cr LMM俄歇线形谱。Cr的存在形式为CrSi<sub>3</sub>，与纯Cr和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在形式有很大差别。

## 俄歇电子能谱

通过俄歇电子能谱的深度剖析，可以研究离子注入元素沿深度方向的分布，还可以研究注入元素的化学状态。

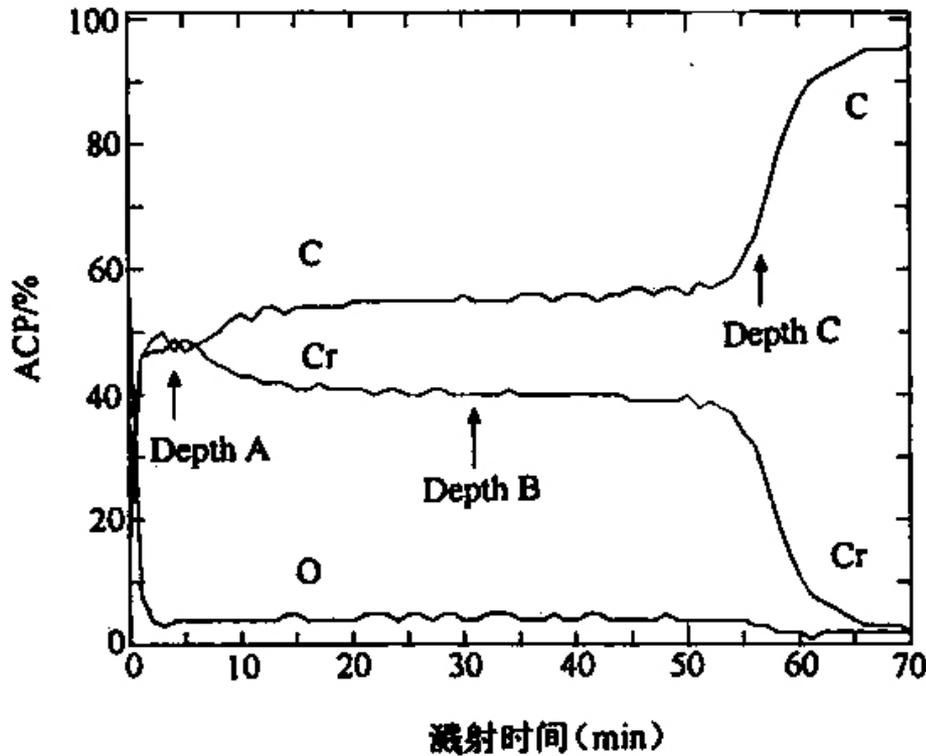


离子注入 Sb 薄膜层中的 Sn MNN 线形

注入Sb元素后，Sn元素MNN俄歇动能发生变化，介于Sn和SnO<sub>2</sub>之间。说明Sn外层获得部分电子。

## 俄歇电子能谱

俄歇电子能谱在研究固体化学反应上也有着重要的作用。



金刚石耐磨颗粒通常在表面进行预金属化，以提高与基底金属的结合强度。图中看出界面层有两层。结合其他方法分析得出，分别为 $\text{CrC}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_4$ 。

Cr/金刚石薄膜经真空热处理后的俄歇深度分析