

用于表面分析的俄歇电子谱仪

R. K. Wild

1. 前言

近十年来,人们对与表面研究有关的技术呈现了日益浓厚的兴趣。60年代,真空技术的进展已使获得 $\sim 5 \times 10^{-8}$ 帕并使表面维持1个多小时的超清洁条件成为实际可能。低能电子衍射(LEED)最先用于确定单晶面的结构及其所吸附原子的排列^[1]。接着,这类装置也用于检测俄歇电子^[2],从而用来鉴别晶面上的元素。与此同时,对于确定表面原子的化学特性感到兴趣的科学家正研制x射线光电谱仪(XPS)新技术^[3],即化学分析电子谱仪(ESCA)。还研制了多种表面分析技术,如:出现电势谱仪(APS)^[4]、x射线出现电势谱仪(XAPS)^[5]、离子散射谱仪(ISS)^[6],这些非破坏性技术提供了AES和XPS所不能获得的信息。二次离子质谱仪(SIMS)这类破坏性技术常与其它仪器联用,可以得到很灵敏的某些元素随表面深度的变化情况。

而在材料表面的研究中,已经广泛采用了两种技术。即x射线光电谱仪(XPS)和俄歇电子谱仪(AES)。用于组分分析、表面化学信息随深度(即深度剖面)的变化、确定晶格界面的组分、提供元素向表面扩散以及气体的吸附动力学数据。XPS和AES有各自的优缺点,可以互相补充,联用是表面研究的十分有效的方法。本文主要介绍AES技术,给出一些可与采用XPS相比较的实例。

2. 俄歇过程

1925年,皮埃尔·俄歇在威尔逊云室中观测宇宙线产生的踪迹时发现了这个后来以他的名字命名的俄歇效应^[8]。已有不少极好的评述详细介绍了俄歇过程^[9-12],主要情况如下所述。俄歇电子形成的基本步骤如图1所示。如果一个原子因失去一个内层电子而电离,那么电子将从外层跃入初始空穴而重新排列。同时释放出能量 $E(K) - E(L_1)$,以产生一个光子,即x射线荧光,这个能量也可以传给外层的另一个电子,如果此电子有足够的能量,足以从原子逸出。这类电子就叫做俄歇电子,所具有的能量为

$$E(Z) = E_K(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_2}(Z + \Delta) - \phi \quad (1)$$

其中,Z是原子的原子序数, ϕ 是表面的功函数。(1)式右端第三

项有一个附加项 Δ ,表明电子最后逸出时原子处于带电状态,实验求出的 Δ 值为 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ ^[13]。

俄歇电子由产生时所发生的跃迁来描述。ABC俄歇电子就表示A电子层电离后,B层电子跃入形成的空穴,一个电子从C层逸出。俄歇电子跃迁的能量与原子序数的关系如图2所示。跃迁ABC所测出的最强俄歇峰是 $B = C = A + 1$,即KLL、LMM、MNN等,这表明邻近

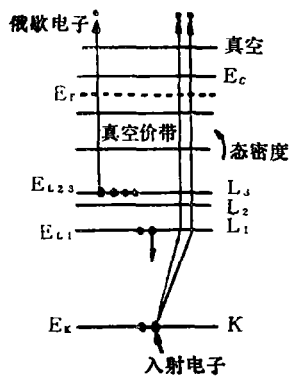


图1 KL₁L₂俄歇过程

轨道电子间的相互作用最强。

任何一个由于内层电子逸出而电离的原子都能产生俄歇电子。这种电离可以用电子、光子或离子轰击原子而产生，只要其能量大于初始电离时逸出电子的束缚能。因此，在 XPS 中，表面受 x 射线照射时，将可能观测到俄歇峰。仪器的使用者常常把这些峰当做干扰，实际上从它可以获得很多有用的信息。俄歇电子谱仪中常常用电子束使表面原子产生初始电离。其优点是电子束可以聚焦，从而有较高的空间分辨率。其次，电子束的能量不像 XPS 那样必须精确地知道，在 XPS 中，精确地知道能量和较小的分散对所获得的入射光子有很大的影响。只要入射电子能量大于俄歇电子能量的三倍左右就够了。这是因为当入射电子能量与俄歇电子能量之比约为 3 时，电离截面最大，而后随着比值的增加而缓慢下降^[14]。因之，不需要有一个能量分散小的入射电子束，这正好是一个优点，因为入射电子束能量确定时，峰值损耗明显，感兴趣的俄歇峰会模糊不清。

3. 俄歇电子分析器

3.1 阻滞场分析器 早期研制的俄歇电子谱仪采用三栅或四栅的低能电子衍射电子光学系统作为阻滞场分析器 (RFA)^[15]。一种典型的系统如图 3 所示。被检测表面用 $\sim 3\text{KeV}$ 的电子束轰击，既可用 LEED 实验中的法向入射枪，也可用斜射枪。三栅系统中，负电位 ($-V$) 加在中心栅极上，四栅系统中，加于中间两个栅极，外栅接地，以提供一个无电场区。来自样品表面的大于 V 的能量的二次电子通过栅极被具有正偏压的屏收集。在预期的产生能量范围内，以扫描电压 V 产生一条谱线。采用这个系统，

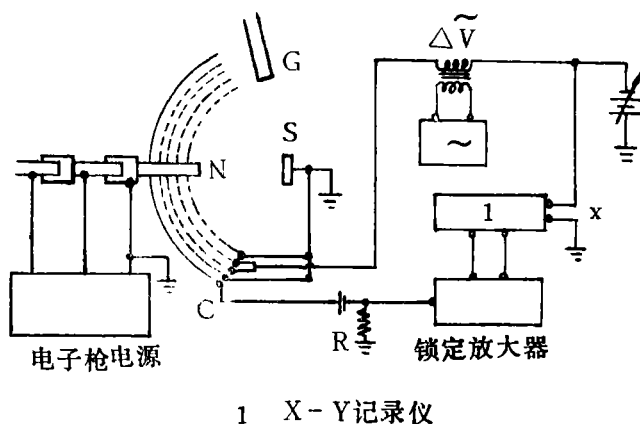


图3 检测俄歇电子的低能电子衍射电子光学系统

E 的函数关系。微分是这样完成的：在阻滞电压上加一个较小的正弦可变电压 ($-K\sin\omega t$)，采用一个锁定放大器和相灵敏检波器检测收集信号的二次谐振项。经代数整理后，信号的泰勒展开式所表达的一次和二次谐振项分别为：

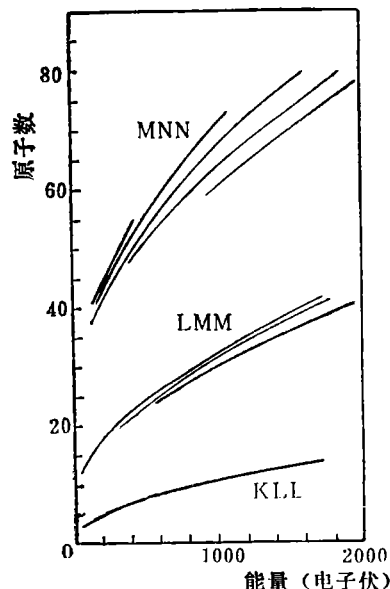


图2 主要的俄歇电子能量

俄歇电子峰在连续上升的本底上呈俄歇较小的弯曲。为获得二次电子数 $N(E)$ 与能量的关系，必须微分所收集的信号。但是，这样处理后，俄歇电子峰会重叠于许多缓慢变化的本底上，因此，用再次微分的方法去除本底是方便的，这就给出了 $dN(E)/dE$ 与能量

$$K \frac{dI}{dV} + \frac{K^3}{8} \cdot \frac{d^3I}{dV^3} + \dots \quad \text{和} \quad \frac{K^2}{4} \cdot \frac{d^2I}{dV^2} + \frac{K^4}{48} \cdot \frac{d^4I}{dV^4} + \dots$$

假设 $K \ll V$ ，峰高与收集电流的一阶和二阶导数成正比。灵敏度随振幅 K 的增加而改进，但应以不降低分辨率为前提，对两者应作折衷选择。

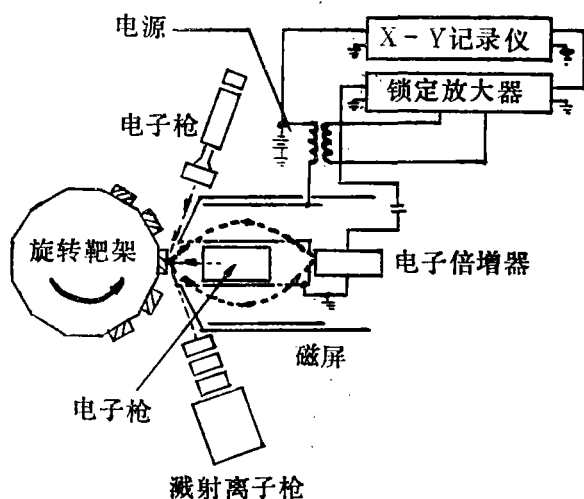


图4 桶镜俄歇分析器示意图

3.2 桶镜分析器 (CMA) 作为表面分析技术的俄歇电子谱仪的电压可以迅速测出，采用专门检测俄歇电子的分析器。桶镜分析器是主要的分析器，如图4所示。用法向或斜射式入射枪轰击样品。常用的一次束能量为2~10千电子伏，电子束可会聚到直径小于1微米的一点上。来自样品的二次电子通过两个同轴圆桶的内桶入口缝。负电位 V 加在外桶上，具有相应能量的电子被偏转，通过出口缝，用电子倍增器收集。在期望的能量范围内，用扫描 V 可以得到一条谱线。用此装置可直接得到 $N(E)$ 的谱线与能量的函数关系，并用类似于

RFA 中所用的方法，可得到微分谱线。不过，这是在外桶上加一个微小的可变正弦信号，锁定放大器被调到一次谐波（见泰勒级数展开式）。这类分析器具有很高的收集效率，高传输率，因为只有那些具有相应能量的电子通过分析器后信噪比与 RFA 相比较大有改进。这因为分析器内噪声是由散粒噪声造成的，散粒噪声由下式给出

$$I_N = \sqrt{2eIB}$$

式中， e 为电子电荷， I 为信号电流， B 为带宽。CMA 的带宽比 RFA 窄得多，因此，噪声低得多。谱线可以很快得到，因之，可用示波器显示。这对于偏析出来的原子向表面扩散、观测气体吸附的初始阶段和氧化等动力学研究特别有用。这类分析器的分辨率为 $\Delta E/E$ ，多数 CMA 分析器为 ~ 0.005 。对 100 电子伏的电子给出满足要求的分辨率（峰值分辨率为 0.5 电子伏），当记录 1000 电子伏区域跃迁的谱线时，峰值分辨率大约降至 5 电子伏。因此，需要较好的峰值分辨率的化学信息只能从低能 (< 300 电子伏) 俄歇峰得出。故这些分析器完全适用于迅速得到表面组分的分析，常与深度剖面分析相结合。为此，多数俄歇谱采用桶镜设计。

3.3 半球形分析器 (HSA) 为能获得化学信息，最初的 x 射线光电谱仪总用分辨率最好的电子分析器。于是半球形分析器便被用来确定电子的能量，因为其分辨率高于 CMA 分析器。HSA 以两种模式工作，即固定分析器传输率 (FAT) 和固定减速比 (FRR)。在 FAT 模式下，电子进入分析器前，被阻滞一个固定的能量，整个谱线的分辨率恒为常数。在 FRR 模式下，分辨率有与 CMA 分析器相类似的函数关系，虽然 HSA 中其绝对值已降低很多。这类分析器常用来检测光电子峰值；在此系统中，可以研究存在于 XPS 谱线上的俄歇谱。用电子束轰击表面没有电子峰，可以产生俄歇谱。一种典型的装置如图5所示。这时，电子

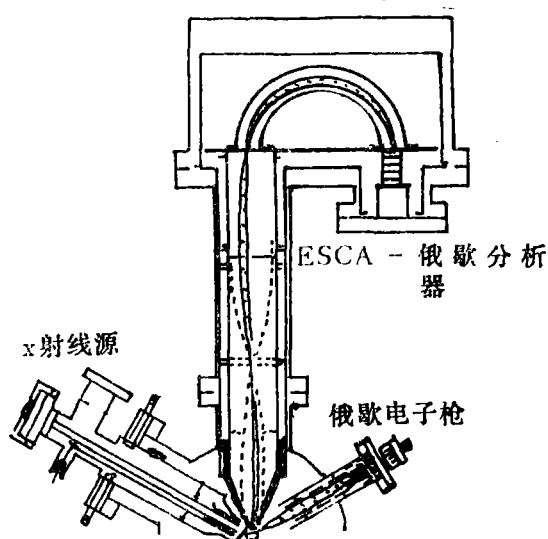


图5 XPS和光电激发俄歇分析用的半球形分析器示意图

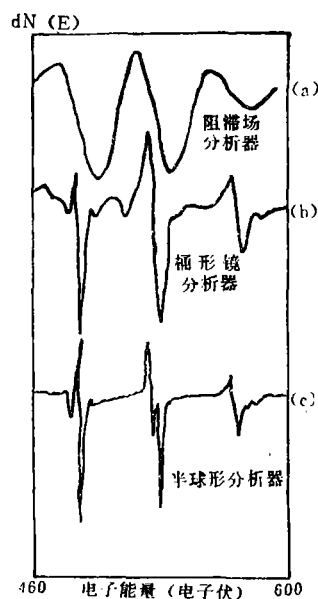


图6 以 $N(E)$ 形记录的镍铬 80A 型合金断口的俄歇谱和计算机微分

束斜射到样品表面。二次电子用静电透镜系统聚焦，通过同心半球形分析器的入口缝前被减速。然后，被加于外球的负电位所偏转，通过出口缝并由一个管形倍增器所收集。这类分析器获得最佳分辨率的俄歇峰，但是，收集和传输效率大大低于CMA。由于获得谱线的时间较长，它用于动力学研究时常有困难。而当同时选用空间分辨率较好的电子激发俄歇谱仪时，从俄歇峰能得到有用的化学信息，将使它成为很有用的分析工具。

4. 俄歇谱

人们对于能够比较从这些仪器所得到的不同类型的谱线深感兴趣。现代分析器常用多通道分析器来记录以 E 对应于 $N(E)$ 表示的谱线，用磁带或盒式磁盘贮存数据，然后

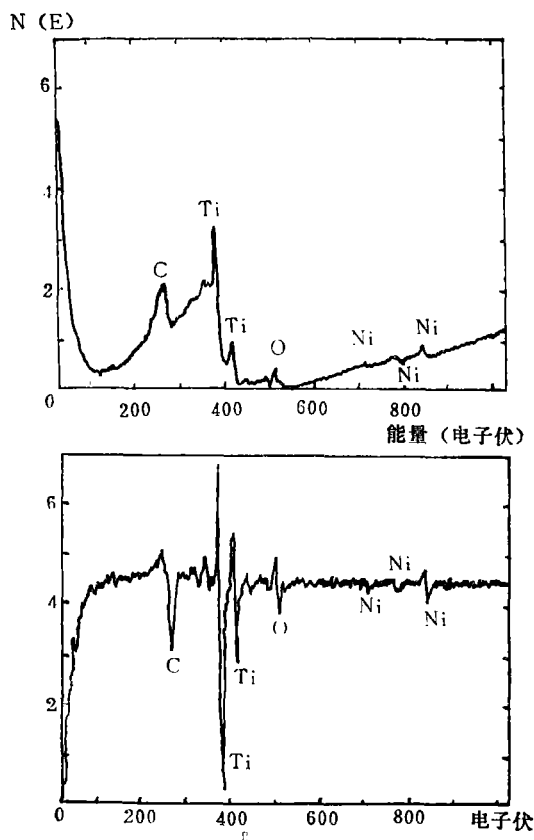


图7 用图3—5所示的不同能量分辨率的分析器记录的铬 LMM 俄歇峰

用机内控制装置进行原始数据加工。从镍铬 80A 型合金样品的断口,以这样的方法记录的谱线如图 6 所示。谱线(a)是 $N(E)$ 形式的原始数据,经过数据控制系统微分以后,重新获得的谱线为(b)。镍和钛的 LMM 跃迁与氧和碳的 KLL 跃迁都很容易辨认。图 7 清楚的阐明了这个问题,它以不同的分析器记录了铬的 LMM 跃迁:(a)系用阻滞场分析器(LEED)记录;(b)系采用桶镜分析器记录;(c)系采用半球形分析器记录。在相同的条件下记录了整个谱线,即大约 1000 秒记录一次,尽可能好的分辨率与最优信噪比相结合。都是从清洁的铬上记录的,采用 RFA 时,难以从氧的 KLL 跃迁区分铬的 LMM 跃迁。采用 CMA 就不存在这个问题,但这样的峰分辨率约为 3 电子伏。 HSA 能分辨出十分精细的用 CMA 不能检测的结构。为获得谱线(c), HSA 在分辨率约为 0.1 电子伏时工作。

5. 表面灵敏度

确定分析技术的表面灵敏度十分重要。俄歇电子能够来自所研究的表面多深的位置呢?深度与俄歇电子的能量,入射电子能量和表面原子的组分有何关系呢?由 Tracy 早期的工

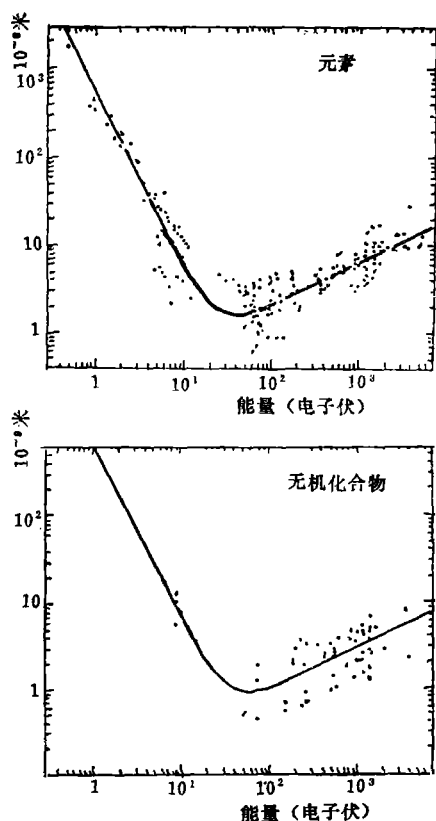


图 8 元素和无机化合物的电子平均自由程^[18]

作可知^[17]: 能量为 70 电子伏的电子的平均自由程为 4 埃, 能量为 1000 电子伏时增至 15 埃。Seah 和 Dench 所完成的较新的工作业已证实这一早期观测^[18], 还应用到纯元素、氧化物、合金等方面。图 8 给出纯元素及其氧化物的电子的平均自由程与电子能量的关系, 电子平均自由程的单位用原子层 λ 来表示。所测出的 10 电子伏能量的电子的平均自由程为 100 埃, 70 电子伏时减至 10 埃, 能量为 2000 电子伏时, 近似地按 $\sqrt{E}$ 的增加而增加。作为一次近似, 入射电子的平均自由程的长度可以忽略不计, 这是因为入射束的能量高于 3 千电子伏, 其平均自由程比俄歇电子大得多。这亦可用于光激发俄歇谱仪, 因为 x 射线的平均自由程与电子相比大得多。

电子平均自由程的变化可用来获得表面以下的内部信息。例如: 钼约在 60 和 1400 电子伏处有俄歇峰, 平均自由程约为 10 埃和 100 埃。在表面用 60 电子伏的峰确定了钼的量值并与 1400 电子伏的峰相比较。前几个原子层的浓度可与前 30 个原子层相比较并获得定性的深度剖面。

6. 定量俄歇

由于早期的俄歇谱仪是作为测量表面原子的数量而研制的, 已作出极大的努力使之成为定量技术。早期力求获得可以预知表面元素的俄歇产额的理论^[19~24], 是以俄歇电流的方程为基础, 俄歇电流由下式给出:

$$I = \phi(1 - \omega) I_P [\csc \phi_P] ART \sum_i N_i B_i D_i \quad (2)$$

其中, ϕ = 电离截面; $1 - \omega$ = 产生俄歇电子的电离几率 (≈ 1); I_p = 一次电子电流; $\phi_p = I_p$ 的入射角; A = 入射束的面积; T = 分析器的传输率; R = 表面粗糙度常数 ≤ 1 ; N_i = 表面中的原子数; B_i = 背散射系数; D_i = 逃逸深度。

虽然(2)式中的多数项可以计算或测出,但有些仍十分困难(即表面粗糙度、背散射系数),因此,一般地说,采用这个方法仍不可能获得定量数据。其它因素如凝聚材料、电子轨道等方面的效应也应考虑,已经力求包含这些效应^[20]。现在,确定表面元素浓度的一个成功的方法建立在获得这个纯元素的灵敏度系数的基础上。这个方法中,对所能获得的最纯元素的某个发射的峰高或峰区进行测量。对被分析的样品中可能出现的元素重复这个测量。原子均匀分布时,元素 i 的原子浓度 X_i 为

$$X_i = \frac{\alpha_i I_i}{\sum_i \alpha_i I_i} \quad (3)$$

其中, I_i = 所有元素的俄歇电流的总和; α_i = 各自的俄歇灵敏度系数。(3)式中假设灵敏度系数恒为常数,基体效应可以忽略不计。取值为 0.1~0.6 的背散射系数应包括在内,通常认为有相同值,因此,(3)式中已不再包含。许多所研究的表面中,组分沿深度的分布并不是均匀的。要求从衬底到一个沉积或吸附形成的薄原子层进行分析。这种情况已由 Seah 和 Dench 研究过^[18]。对于吸附层 A , 单层厚度,基底 B 的表面复盖度 X , 特征电子的强度,沿与表面法向所成的夹角 θ , 有:

$$I_A = X I_\infty^A \left[\frac{1 + r_B(E_A)}{1 + r_A(E_B)} \right] \left[1 - \exp\left(\frac{-S\theta}{\lambda_m^A(E_A)}\right) \right] \quad (4)$$

$$\text{和} \quad I_B = I_\infty^B \left[1 - X + X \exp\left(\frac{-S\theta}{\lambda_m^A(E_B)}\right) \right] \quad (5)$$

其中, $\lambda_A(E_B)$ 和 $\lambda_B(E_A)$ 是背散射系数, $\lambda_m^A(E_A)$ 和 $\lambda_m^A(E_B)$ 是电子的非弹性平均自由程。这种近似已用于获得二元合金^[23]和更复杂系统^[26,27]的定量表面分析。图9是取自一个镍基合金的氧化物的研究的一个例子。这时,合金在 $\sim 5 \times 10^{-8}$ 牛顿/米² 的真空中被加热到 1070K,记录来自表面的俄歇谱。测量峰高、校准灵敏度系数、获得表面的定量组分。高温下,合金暴露于 10^{-5} 牛顿/米² 的氧氛围中,在一定的时间间隔内测定合金表面的组分。对多数金属和合金而言,只当硫和碳从表面逸出后才有一个完全的氧化过程。表面的氧组分约占 60%。所测量的金属为钛、锰、铬,金属与氧原子百分比的期望值在 $\pm 5\%$ 以内。与其它的定量分析技术相比较,此值已很理想,对简单合金,精度可达 $\pm 5\%$,更复杂的合金为 $\pm 10\%$ 。不过,使用这个方法时必须仔细检验。一种仪器所获得的灵敏度系数不能用于不同的仪器。当化合物或合金形成峰高改变时,峰高也可能变化。峰可能重叠,因此,影响测量的峰高,退卷积方法可能是必须的。如果采用不同的溅射率进行溅射,对结果会有影响。由于电子通过表面的能量损耗,峰形会有变化。为此,应合理测量微分俄歇峰的高能边与本底的高,而不是峰-峰高。

7. 化学信息

当两个或两个以上的元素形成化合物时,由于各个原子有效电荷的变化,电子的结合能将发生变化。从而使俄歇峰位置发生变化,即

$$\Delta E_{Auger} = \Delta E(A) - \Delta E(B) - \Delta E(C) \quad (6)$$

式中 $\Delta E(A)$ 、 $\Delta E(B)$ 、 $\Delta E(C)$ 为(1)式中 A 、 B 、 C 层电子结合能的变化。

这是一个理想化的情况,假设化合物和元素中有相同数目的电子自由参加跃迁,实际并非如此,特别对于价带电子。例如,铀的中性原子的基态具有形如 $5f^36d^17s^2$ 的外层电子, 6

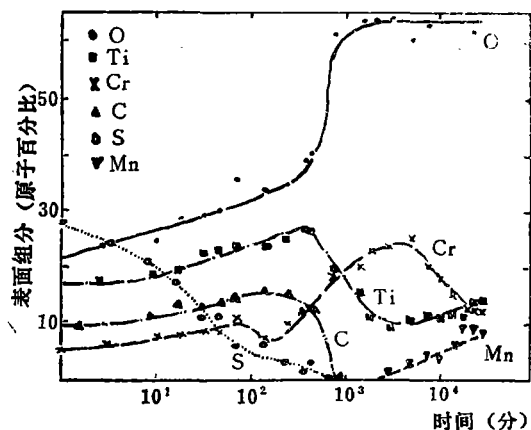


图9 1070K, 氧氛围为 10^{-5} 牛顿/米² 的800型合金的表面组分

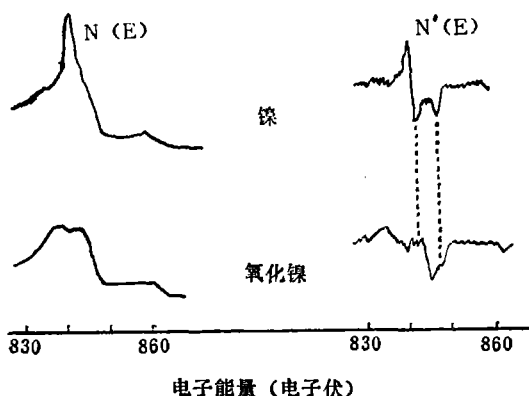


图11 纯镍和氧化镍的LMM俄歇峰的变化

个电子可自由参与俄歇跃迁,反之,氧化物中的铀只有两个 $5f$ 电子是合适的^[28]。俄歇峰的位置有引人注目的变化并且反复观测到10电子伏的位移。这个位移的预测和说明相对而言更加复杂^[29], 尽管 Somorjai 已经预测了与氧原子数有关的钒的几种氧化物所能观测到的位移^[30]。更常用的是从俄歇谱鉴别化合物的“指纹”技术。图10给出了两种金属的氧化物^[31]和碳化物^[10]的峰值位置和峰形的变化的实例。

随着高分辨率半球形分析器用量的增加,现在可以检测包括芯电子跃迁的峰值和峰形的变化,而过去用RFA和CMA是难以分辨出的^[32]。金属和氧化镍中的镍的LMM跃迁的 $N(E)$ 和 $dN(E)/dE$ 的谱线如图11所示。很容易地观测峰形和位置的变化,从氧化镍表面所记录的谱线中仍能检测到金属镍的峰值。采用CMA分析器也能获得不锈钢表面的许多化学信息,鉴别出一些元素结合为氧化物,一些元素仍处于中性态^[31],但不能区分铁、铬和镁的各种氧化物。最近的一篇文章中已谈到 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中铁的MNN跃迁的差别^[33]。

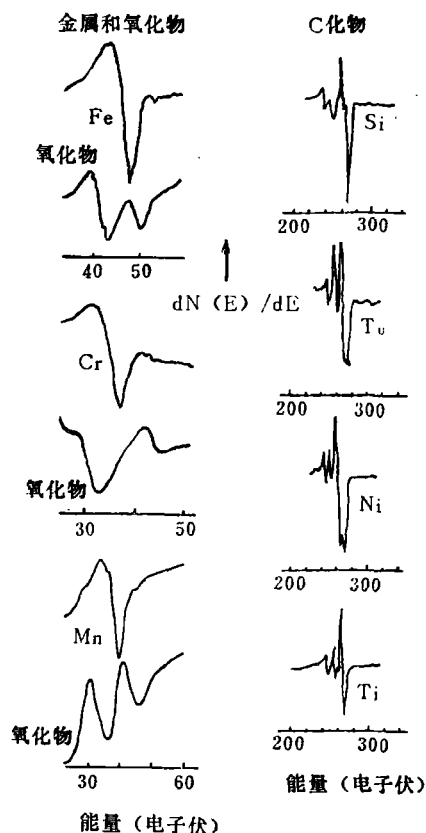


图10 某些金属、氧化物和碳的俄歇峰形和峰位置的化学效应

8. 深度剖面

超高真空系统中清洁表面的标准方法是用具有一定能量的惰性气体离子(0~10 电子伏)

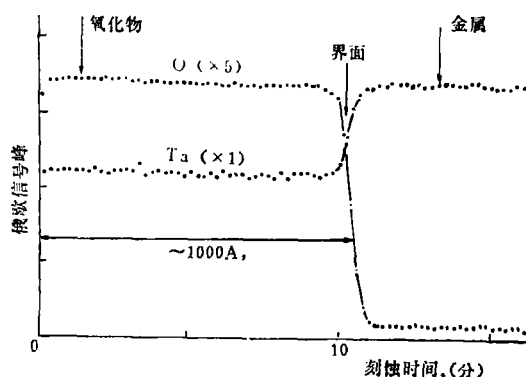


图 12 钽的氧化膜的深度组分剖面

系统也获得不少有用的结果。图 13 获得的是经过 850°C 预处理的不锈钢上形成的氧化物的一个深度剖面。这时, 峰高已精确地给出元素的深度剖面, 刻蚀时间用微米来标定。这个例子中, 随着表面污染的消除, 到 0.4 微米以前, 氧化物由铬和镁组成。这时有一个界面层, 界面上镁的浓度降到零, 铬的浓度升至 33%。这些变化伴有碳峰出现。铬-氧的比值保持不变, 直到金属—氧化物界面, 深达 0.8 微米。这些结果可用下述方法进行解释。

本质上, 铬的氧化物是双重氧化物, 外层是 MnCr_2O_4 尖晶石, 内层是 Cr_2O_3 。同时用 x 射线衍射和俄歇谱可以确定其深度剖面。刻蚀前先获得衍射图形, 剖面深度到 0.4 微米就取第二批 x 射线衍射。第一个 x 射线图形含有金属基底、 Cr_2O_3 、 MnCr_2O_4 的谱线。第二个 x 射线图形只有 Cr_2O_3 和金属的谱线^[34], 这就表明已刻蚀掉表层的尖晶石。

图 12 和 13 说明了深度剖面的优点, 与这个技术有关的一些问题也被观测到。氧化钽—金属界面很薄 (小于 100 埃), 但不锈钢样品上金属—氧化物界面厚达 0.4 微米。对此有两种解释:

(a) 随着刻蚀的加深, 表面层已逐渐减少, 在某一位置首先遇到金属——沿特性面已观测到若干例这类氧化物的峰; (b) 氧化物本身不均匀, 特别是在金属/氧化物界面上, 实际上界面可以延展到较大的范围。图 13 中, 氧的浓度比 MnCr_2O_3 或 Cr_2O_3 的氧化物的预期值要少一些。可能是氩离子束部分地还原了金属氧化物, 产生金属过剩。换句话说, 离子束可使氧以不同的速率从金属中逸出。这均会使真实的氧化物组分发生变化。

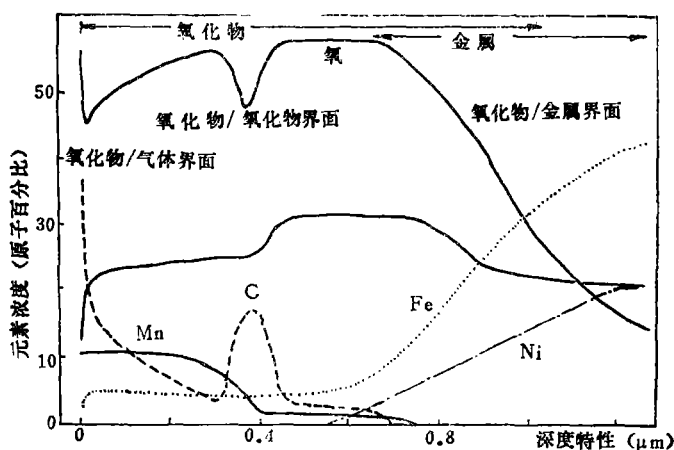


图 13 850°C 时, 20—25 镍不锈钢在二氧化碳氛围中形成的氧化层的深度组分剖面

9. 断口研究

金属和合金中含量低于 1% 的微量元素能够扩散到晶格边界, 从而影响界面的强度, 使材料的机械特性发生巨大的变化。对钢的机械特性产生不良影响的元素有磷、硫、锡、铋。经过热处理以后, 它们有可能富集于晶粒的边界 Hondros 和 Seah 已对此作过很好的评述^[35]。已经证实断口表面曝于大气时, 界面的元素组份有明显的变化。为确定晶粒边界上元素的浓度, 必须在处于超高真空的条件下的谱仪内, 将结晶状态下的断口样品破断, 同时对断口进行原位分析。入射电子束应当能会聚到直径小于 1 微米, 从而获得清晰的扫描电子象。这对于表面上的晶粒和微小细节的辨别是十分重要的。

现在将以一个实例来说明一个典型的现代扫描俄歇分析器的扫描装置和破断系统的优点。机械特性不好的镍铬 80A 型合金样品在物理电子学公司的 590 型谱仪中被破断。以射向裂痕表面的入射电子束拍得的扫描电子显微照片如图 14(略)所示。高放大倍数的显微照片说明了空间分辨率约为 0.2 微米, 低放大倍数的照片只给出大致轮廓。在照片(d)上的不同位置记录下的谱线如图 15(略)所示。记录下的基体的谱线表明主要由含有一定数量的碳的镍、铬、钛所组成。然而整个表面的谱线与基体和单一粒子表面的谱线是不同的。某些区域含铬多, 而多数夹杂物是钛含量多。氮 *KLL* 跃迁和钛的低能 *LMM* 跃迁在相近的能量处发生(分别为 379 电子伏、387 电子伏)。减去由高能 *LMM* 跃迁和已知的钛的 *LMM* 峰高的比值所确定的钛的贡献后, 有可能确定氮的贡献。

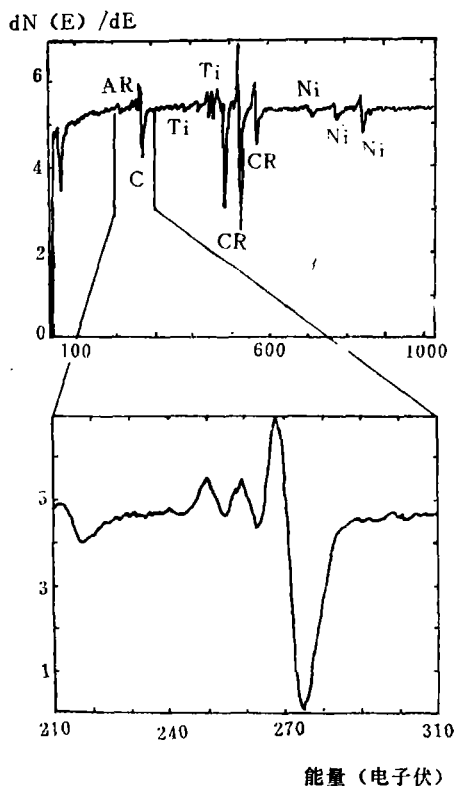


图 17 氦离子刻蚀含铬量大的断口并延展到碳 *KLL* 区域的俄歇谱

为了从表面各点获得更多的谱线, 需要一定的时间, 常常是快速而简便地取几条谱线, 然后得出感兴趣的元素分布图。这是固定在某元素的最强峰位置上的在表面上扫描入射电子束, 用数据处理装置获得的。峰高和本底间的差异由强度或位移关系显示出。这时获得了元素强度随浓度而变化的图形, 四个元素的强度值按顺序依次增加。结果如图 16(略)所示。图 16(a) 为二次电子的图象, 图 16(b)、(c)、(d)、(e) 分别是镍、铬、钛、碳的图形。图 16(f) 是根据二次成象和元素的图形绘出的组份图。这表明具有一种粒子的镍铬 80A 合金的本底表面主要是氮化钛, 其次是碳化铬和碳化钛。

碳可以参考图 10 所示的谱线进行辨别。碳 *KLL* 跃迁放大后示于图 17, 清晰地表明预期的碳化物的结构比石墨或碳的宽峰有更好的固定的波形, 波形是碳化铬的形式。尽管这样的结论并不能反映出这种合金的较差的机械特性, 但在非晶态和硫的辨别的研究中这些特性更为相同^[37], 这也表明

电子激发俄歇谱仪的某些特点。还可以研制成为冶金、腐蚀、半导体、粘附等领域内的常规分析工具。

10. 结 论

俄歇电子谱仪是一种有效的,能提供前几个原子层的元素组分和化学信息的表面分析技术。也是目前唯一能够给出较好的空间分辨率的表面技术。现有产品中的分析器允许采用束径小于 500 埃的入射束进行分析,与常用的电子微探针(EPMA)体分析技术和采用能量色散 x 射线分析(EDX)的扫描电子显微镜相比较要方便得多。分析小面积的能力意味着可以把聚焦的氦离子枪用于深度剖面的研究,取得剖面的时间至少要缩短一个数量级。把强电子束会聚到一个微小区域而对本身毫无损耗,但所研究的表面总有被入射束损耗的危险,特别是氧化或电导表面的情况。使表面损耗保持最小对于采用诸如 x 射线光电谱仪这类更复杂的表面分析技术是重要的,用低强度的光子束轰击较宽的表面。其次,这种方法还能提供俄歇谱仪所无法获得的化学信息。正因为如此,多数 XPS 系统配有 AES,而 AES 常常包含有 x 射线源作标准附件。

今后,可期望俄歇谱仪的研制继续沿过去几年的方向发展。空间分辨率还会进一步改进:随着检测器件的效率的改进,入射束造成的损耗将会降低,也可能采用强度更低的电子束。扫描俄歇微探针对于直径为 100 埃,深度为 10 埃的区域或 10^{-25} 米³ 的总分析容积更为合适,毫无疑问,将成为最精密的分析技术。

参 考 文 献

- [1] A.U.MacRae, Surf Sci, 1, 319(1964).
- [2] L.A.Harris, J Appl Phys, 39, 4862(1968).
- [3] K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, L.Lindgren and B.Lindberg, ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy Almquist and Wiksells, Uppsala(1967).
- [4] J.E.Houston and R.L.Park, J Chem Phys, 35, 4601(1971).
- [5] R.L.Park, Surf Sci, 86, 504(1979).
- [6] T.M.Buck, Methods of Surface Analysis, (Edited by A W Czanderna), vol 1, p.75 of Methods and Phenomena, Elsevier, New York(1975).
- [7] A.Benninghoven, Surf Sci, 53, 596(1975).
- [8] P.Auger, J Phys Radium, 6, 205(1925).
- [9] C.C.Chang, Characterisation of Solid Surfaces, p.509, Plenum Press, New York(1974).
- [10] E.Bauer, vacuum, 22, 539(1972).
- [11] T.A.Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy, Plenum Press, New York(1975).
- [12] D.M.Hercules, Analyt Chem, 48, 294(1976).
- [13] K.D.Sevier, Low Energy Electron Spectroscopy, Interscience, New York(1972).
- [14] C.R.Worthington and S G Tomlin, Proc phys Soc, A69, 401(1956).
- [15] P.W.Palmberg and T N Rhodin, J appl Phys, 39, 2425(1968).
- [16] P.W.Palmberg, F K Bohn and J C Tracy, Appl Phys Lett, 15, 254(1969).
- [17] J.C.Tracy, NATO Summer School Lectures, Ghent(1972).
- [18] M.P.Seah and W.A.Dench, NPL Rep Chem, 82(1978).
- [19] H.E.Bishop and J.C.Riviere, J appl Phys, 40, 1740(1969).
- [20] M.P.Seah, Surf Sci, 32, 703(1972).
- [21] J.J.Vracking and F.Meyer, Surf Sci, 35, 34(1973).
- [22] P.M.Hall, J.M.Morabito and D.K.Conley, Surf Sci, 62, 1(1977).
- [23] P.M.Hall and J.M.Morabito, Surf Sci, 83, 391(1979).
- [24] C.A.Shell and J.C.Riviere, Surf Sci, 40, 149(1973).
- [25] C.C.Chang, Surf Sci, 48, 9(1975).

- [26] R.K.Wild, Corrosion Sci 17, 87(1977).
- [27] R.J.Pearce and R.K.Wild, J nucl Mat 91, 156(1980).
- [28] G.C.Allen and R.K.Wild, J chem Soc, Dalton, 493(1974).
- [29] J.P.Coad and R.C.Riviere, Proc R Soc, Lond A331,403(1972).
- [30] G.A.Somorjai, Surf Sci, 34, 156(1973).
- [31] G.C.Allen and R K Wild, J electron Spectrosc, 15, 409(1974).
- [32] G.C.Allen, P.M.Tucker and R.K.Wild, Proc 7th Int Vac Conf and 3rd Int Conf Solid Surf, Vienna, 959(1977).
- [33] D.Buczek and S Sastri, J Vac Sci Technol, 17, 201(1980).
- [34] P.Tempest and R.K.Wild, to be published.
- [35] E.D.Hondros and M.P.Seah, Int.Metal Rev.222, 262(1977)
- [36] M.P.Seah, Surf Sci, 53, 168(1975).
- [37] B.King, to be published.

(陈隆智译自 Vacuum 31 4~5 (1981)183, 范垂楨 校)