

ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

С. С. ЕЛОВИКОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

S. S. ELOVikov

Auger electron spectroscopy is one of the most widely used modern techniques of the surface analysis of solids. The underlying physical principles of the technique are presented in a clear form, along with possible application areas and future trends.

В статье даны представления об одной из самых распространенных методик исследования поверхности твердых тел – оже-электронной спектроскопии. В доступной форме изложены физические основы метода, показаны возможные области применения и перспективы развития.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования твердых тел используется множество различных методов, позволяющих получать исчерпывающую информацию о химическом составе, кристаллической структуре, распределении примесей и многих других свойствах, представляющих как чисто научный, так и практический интерес. В настоящее время особое значение придается методам анализа поверхности (под поверхностью подразумевается граница раздела фаз, см. [1]). Когда говорят о поверхности твердого тела, то чаще всего имеется в виду граница раздела между газообразной и твердой фазами. Столь пристальное внимание к поверхности связано с ее уникальными свойствами, которые, с одной стороны, в сильной степени влияют на характеристики самого твердого тела, а с другой — могут быть использованы для создания приборов и устройств нового поколения.

В подавляющем большинстве методов анализа поверхности используются различного рода явления, происходящие при воздействии на нее корпускулярных частиц и электромагнитных излучений. Если такого рода воздействия приводят, например, к испусканию электронов, а информацию о свойствах поверхности получают при анализе электронных спектров, то говорят о методах электронной спектроскопии. В отличие от других частиц электроны не изменяют состава остаточной атмосферы сверхвысоковакуумных камер, в которых проводятся исследования, легко регистрируются и поддаются счету. Последнее обстоятельство позволяет достаточно просто проводить количественный анализ поверхности, то есть получать, например, данные о концентрациях атомов различных элементов.

Среди всех электронно-спектроскопических методик особое место занимает оже-электронная спектроскопия (ОЭС), которая, пожалуй, является самой распространенной методикой.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Эффект Оже

Эффект, на котором основана ОЭС, был открыт в 1925 году французским физиком Пьером Оже (P. Auger) (отсюда и название метода). Суть его состоит в следующем.

На рис. 1 показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рис. 1 они обозначены как K , L_1 , L_2). Если атом обстреливается ускоренными электронами e , энергия которых выше потенциала ионизации уровня K , то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком). Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня L_1 (переход обозначен стрелкой 1). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях K и L_1 . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне L_2 . Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня L_2 , в результате чего будет испущен электрон (стрелка 2 на рис. 1). Реализация второй возможности и есть собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон называют оже-электроном.

Оказывается, что, измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу Периодической таблицы Менделеева соответствуют обстреливаемые электронным пучком атомы. Такая возможность объясняется тем, что энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

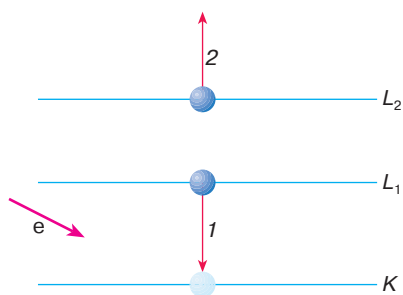


Рис. 1. Схематическое изображение оже-процесса в атоме

Если обозначить оже-процесс обычным образом через последовательность уровней, принимающих в нем участие, KL_1L_2 , то в первом приближении энергия оже-электронов $E(KL_1L_2)$ определяется формулой

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2), \quad (1)$$

где $E(K)$, $E(L_1)$ и $E(L_2)$ — энергии связи электронов на уровнях K , L_1 , L_2 .

При более строгом подходе для энергии оже-электронов вводят поправку ΔE , связанную с тем, что после оже-процесса в атоме образуются две дырки. Существуют различные способы определения ΔE . Самым простым является способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером. Тогда в общем случае для любого оже-процесса ABC , происходящего в атоме с порядковым номером Z , можно записать

$$E^Z(ABC) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^{Z+1}, \quad (2)$$

где через A , B и C по-прежнему обозначены уровни, участвующие в процессе.

В твердых телах наличие двух дырок приводит к перераспределению зарядов и возникающая при этом поляризация увеличивает энергию эмитируемых электронов по сравнению со свободными атомами. Этот сдвиг в некоторых случаях может достигать 10–20 эВ.

Глубина выхода оже-электронов

Главным преимуществом ОЭС по сравнению с многими другими методами является очень малая глубина анализа, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих взаимодействий. Понятно, почему это так. Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии и не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. То есть оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2–3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При

этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает ОЭС уникальным методом исследования поверхности.

РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА

Регистрация оже-электронов

Если оже-эффект был открыт в 1925 году, то первые приборы, в которых он был использован для исследования поверхности, появились лишь в 60-х годах XX века. Для того чтобы объяснить такую большую задержку во времени, нам придется узнать, что представляет собой спектр вторичных электронов, образующихся при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Оказывается, что в области энергий, в которой находятся оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток оже-электронов, поэтому возникает обычная труднорешаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые была решена в 1962 году Л.А. Харрисом, после чего начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии.

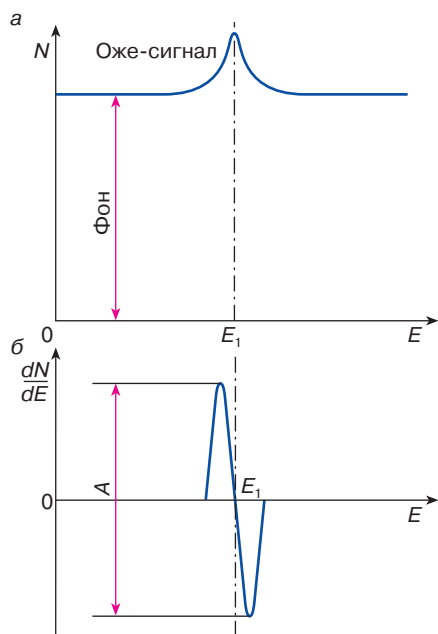


Рис. 2. Участок энергетического спектра вторичных электронов: *а* – до дифференцирования, $N(E)$, *б* – после дифференцирования, $\frac{dN}{dE}(E)$

Чтобы понять, как была решена эта задача, обратимся к рис. 2, *а*, на котором изображен участок энергетического спектра (N – число электронов, E – их энергия) вторичных электронов, в который попадают и оже-электроны с энергией E_1 .

Как видно из рис. 2, *а*, оже-электроны образуют однополярный пик очень малой интенсивности, который накладывается на большой фоновой ток неупругорассеянных электронов, при этом последний относительно слабо зависит от энергии. Харрис предложил продифференцировать спектр $N(E)$, то есть превратить его в dN/dE , в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой A (рис. 2, *б*), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

Получение энергетического спектра

Для обнаружения оже-электронов необходимо уметь выделять электроны, находящиеся в очень узком интервале энергий. Для этих целей используют специальные устройства, называемые энергоанализаторами. В оже-спектроскопии чаще всего используют электростатические анализаторы, и в частности анализаторы типа “цилиндрическое зеркало”. На рис. 3 приведено схематическое изображение такого анализатора, позволяющее понять принцип его действия.

Одновременно с этим показан образец 1, бомбардируемый ускоренными электронами, который в данном случае является источником вторичных электронов, в том числе и оже-электронов.

Основными элементами анализатора служат два металлических коаксиальных цилиндра 2 и 3 с радиусами r_1 и r_2 . Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на

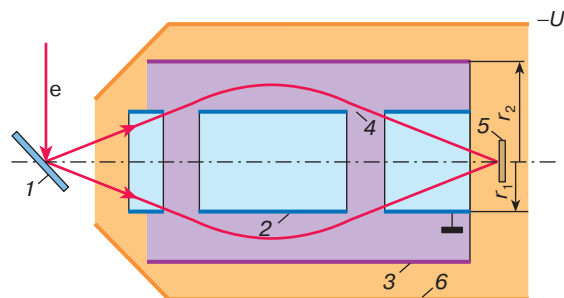


Рис. 3. Схематическое изображение энергоанализатора типа “цилиндрическое зеркало”: 1 – образец, 2 – внутренний цилиндр, 3 – внешний цилиндр, 4 – окна для входа и выхода электронов, 5 – коллектор, 6 – магнитный экран

внешний подается отрицательный (относительно земли) потенциал, который может быть изменен в достаточно широких пределах. Таким образом, между цилиндрами формируется анализирующее поле. Вторичные электроны через специальные входные окна во внутреннем цилиндре попадают в это поле и при своем движении отклоняются к оси цилиндра. При некотором значении потенциала U на внешнем цилиндре только электроны с энергией E проходят в выходные окна во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор. Изменение потенциала U приведет к тому, что на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии. Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов. Это сильно упрощенное описание принципа работы анализатора. На самом деле движение электронов происходит по достаточно сложным траекториям, а регистрируются электроны не с фиксированной энергией (даже при $U = \text{const}$), а в некотором интервале энергий, который определяется конструкцией анализатора, качеством его изготовления и другими факторами. Этот интервал определяет энергетическое разрешение анализатора, то есть минимальное расстояние между двумя близко лежащими пиками в спектре, которые еще могут быть различимы.

На точность измерений энергий влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Это связано с тем, что легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях. Для защиты от них используется специальный магнитный экран b (см. рис. 3).

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Основной задачей количественной ОЭС является определение концентраций атомов, входящих в состав многокомпонентных образцов. Понятно, что интенсивность оже-сигналов (ток электронов, появляющихся в результате оже-процесса ABC в атомах какого-либо сорта) и концентрация атомов взаимосвязаны. Для того чтобы установить эту связь, коротко рассмотрим основные факторы, влияющие на величину этого тока.

Сечение ионизации

Первым и необходимым этапом любого оже-процесса является ионизация внутреннего уровня первичным электроном. В качестве характеристики эффективности ионизации используют величину сечения ионизации σ , которая зависит как от глубины залегания уровня, так и от энергии первичного электрона. Сечение ионизации есть не что иное, как вероятность ионизации в расчете на один атом. Зависимость σ от энергии имеет достаточно сложный характер, и универсальной

формулы для его определения не существует. Чаще всего пользуются полуэмпирическими формулами, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Согласно этим выражениям существует энергетический порог, совпадающий с энергией связи электрона $E(A)$ на уровне A . При энергии первичного электрона E_p , равной $(3-4)E(A)$, характерен максимум, после которого наблюдается медленный спад. Из такого упрощенного описания уже можно сделать вывод о том, что максимальное число оже-электронов, а следовательно, и максимальная чувствительность метода реализуется в случае, когда $E_p = (3-4) \cdot E(A)$.

Вероятность оже-процесса

Следующий этап — сам оже-процесс, характеризуемый вероятностью γ , от которой также зависит количество образующихся оже-электронов. Вспомним, что конкурирующим процессом после ионизации уровня является излучение фотона (флуоресценция). Оказывается, что гораздо проще определить выход флуоресценции ω , чем величину γ . Поэтому для описания вероятности оже-процесса пользуются величиной $1 - \omega$. Надо заметить, что для большинства оже-переходов ω близок к нулю.

Глубина выхода оже-электронов

Количество оже-электронов зависит также от того, с какой глубины они выходят. Образовавшийся на какой-то глубине оже-электрон при движении к поверхности может испытать неупругое столкновение и потерять часть своей энергии. Такие электроны выпадают из рассмотрения, поэтому часто за глубину выхода оже-электрона принимают среднюю длину пробега для неупругих столкновений λ , зависящую от $E(ABC)$. Глубина выхода, пожалуй, наименее изученный параметр, используемый в количественном оже-анализе.

Коэффициент обратного рассеяния

Ионизация атомов в зоне выхода оже-электронов может осуществляться не только электронами первичного пучка, но и частью обратнорассеянных электронов, имеющих достаточно большую энергию. Это приводит к увеличению выхода оже-электронов, что может быть учтено введением коэффициента обратного рассеяния R , который определяется как теоретически, так и экспериментально. Однако для многокомпонентных объектов это далеко не всегда просто сделать.

Основное уравнение оже-спектроскопии

Обсудив различные факторы, влияющие на выход оже-электронов, можно записать выражение, связывающее ток I_i оже-электронов, эмитируемых твердым телом

под углом θ к его поверхности, и концентрацию атомов в твердом теле N_i (i – индекс элемента).

$$I_i = \text{const} \cdot I_p \cdot G_i \cdot N_i \cdot \sigma_i \cdot (1 - \omega_i) \cdot R_i \cdot \lambda_i \cdot \sec \theta, \quad (3)$$

где G_i – величина, учитывающая эффективность сбора электронов, зависящая от типа анализатора.

Эта формула дает полный оже-ток для всех возможных оже-переходов, возникающих при ионизации уровня E_A . Если измеряется конкретный оже-пик, в формулу (3) необходимо добавить множитель, учитывающий относительную вероятность оже-перехода.

На самом деле при расчете концентрации атомов формулой (3) пользуются достаточно редко. Это связано с тем, что, как уже указывалось, величины λ и R сильно зависят от матрицы, в которой находятся атомы с неизвестной концентрацией. На практике чаще всего применяют метод с использованием эталонов и метод, учитывающий факторы элементной чувствительности.

Метод эталонов

Для реализации метода эталонов необходим контрольный образец с идентичной матрицей и известной концентрацией атомов исследуемого элемента. Тогда трудноопределимые величины λ и R приблизительно одинаковы. При этом условия эксперимента в обоих случаях должны быть строго одинаковыми, то есть необходимо постоянство I_p , G_i и θ . Если для обозначения эталона ввести индекс “э” и для образца с неизвестной концентрацией атомов индекс “х”, то, применяя уравнение (3) для исследуемого объекта и эталона и деля одно выражение на другое, получим

$$N_{ix} = \frac{N_{iэ} \cdot I_{ix}}{I_{iэ}}. \quad (4)$$

Основной проблемой (порой неразрешимой) в этом методе является изготовление эталонных образцов, поэтому на практике чаще используют второй из упомянутых выше методов.

Метод, учитывающий факторы элементной чувствительности

Сразу заметим, что в методе не учитывается тот факт, что атомы элемента, концентрацию которых мы хотим определить, внедрены в некоторую матрицу, которая, как вы уже знаете, в сильной степени влияет на λ и R . По этой причине он, строго говоря, не является количественным (ошибка может достигать 30%) и служит лишь для оценочных расчетов.

Идея метода чрезвычайно проста. Атомная концентрация какого-либо сорта атомов N_i в многокомпонентном образце, содержащем n сортов атомов, может быть выражена следующим образом:

$$N_i = \frac{a \cdot I_i}{S_i}. \quad (5)$$

Здесь a – некоторая константа, I_i – соответствующий ток оже-электронов, а S_i – фактор элементной чувствительности, который показывает, во сколько раз величина оже-сигнала от образца, состоящего исключительно из атомов i -го сорта, отличается от той же величины для некоторого стандарта (в качестве стандарта обычно выбирается чистое серебро). При этом соответственно подразумевается, что все измерения сделаны при одинаковых условиях. Величина S_i либо берется из таблиц, либо определяется непосредственно в эксперименте. Тогда для полной концентрации N всех атомов, входящих в состав образца, можно записать:

$$N = \sum_{i=1}^n \frac{a \cdot I_i}{S_i}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) легко определяется относительная атомная концентрация C_x (выраженная в долях единицы) для атомов любого сорта:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{S_x} \bigg/ \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}. \quad (7)$$

Для иллюстрации метода приведем один пример. На рис. 4 показан спектр оже-электронов (в дифференцированном виде), полученный от поверхности образца из нержавеющей стали, в состав которой входят Fe, Ni и Cr. Из рисунка видно, что у хрома имеются два, а у железа три оже-пика. Для расчета были использованы наиболее интенсивные линии железа и хрома и одна-единственная линия никеля (эти линии на рисунке отмечены звездочками). В результате расчета получены следующие концентрации компонентов в относительных единицах: Fe 0,68(0,702), Ni 0,09(0,093), Cr 0,22(0,205).

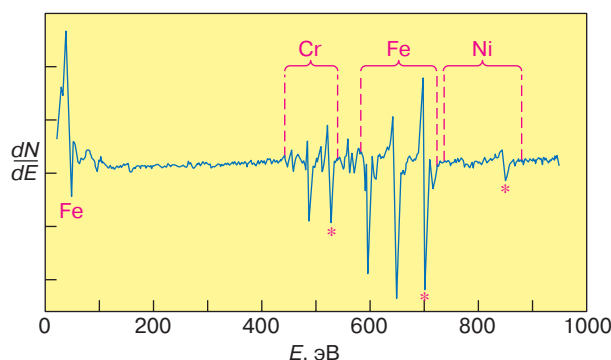


Рис. 4. Спектр оже-электронов от поверхности нержавеющей стали

В скобках указаны истинные концентрации компонентов нержавеющей стали. Приведенный пример наглядно свидетельствует о том, что с помощью метода ОЭС достаточно быстро и с хорошей точностью может быть проведен элементный анализ приповерхностных слоев твердых тел.

Несколько слов следует сказать об абсолютной чувствительности метода ОЭС. Если говорить о минимально регистрируемой объемной концентрации атомов ($\sim 10^{-19} \text{ см}^{-3}$), то ОЭС по этому параметру сильно уступает другим методикам. Главное преимущество оже-электронной спектроскопии заключается в другом — в возможности обнаружения малых примесей на поверхности (точнее, в слое толщиной $\sim 0,5\text{--}1,0 \text{ нм}$). В массовом измерении чувствительность метода составляет $< 10^{-14} \text{ г}$. Если распределить столь малое количество вещества на поверхности в один слой атомов, то оно будет соответствовать всего лишь 10^{-3} монослоя.

РАСТРОВАЯ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Оже-электронная спектроскопия дает нам информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках. В оже-спектрометрах первого поколения диаметр электронного пучка составлял десятки (в лучшем случае сотые) доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка.

В настоящее время выпускаются так называемые сканирующие оже-спектрометры, в которых два прибора объединены вместе. Основой такого комплекса является сканирующий (растровый) электронный микроскоп (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколько нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке). Величина возникающего при этом тока вторичных электронов зависит от различных свойств поверхности. Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок. Если сигнал, пропорциональный току вторичных электронов, подать на модулирующий электрод электронной пушки трубки, то на экране мы увидим изображение поверхности в так называемом режиме вторичных электронов.

Такой прибор позволяет получить картину, отражающую эмиссионные свойства объекта (более подробно о сканирующей микроскопии можно узнать в [2]). При этом сказать что-либо об элементном составе оказывается непростой задачей.

Если наряду с коллектором, служащим для сбора вторичных электронов, установить энергоанализатор, то получится прибор, на котором можно получать изображение поверхности не только во вторичных электронах, но и в оже-электронах. Для этого энергоанализатор необходимо настроить на энергию интересующих нас оже-электронов, а на экране мы увидим распределение соответствующего элемента на поверхности. Если мы хотим получить информацию о распределении всех примесей, надо поочередно настраиваться на другие энергии оже-электронов. На рис. 5 приведено упрощенное схематическое изображение такого комбайна.

Существенным отличием сканирующего оже-спектрометра от обычного РЭМа является конструкция вакуумной системы, позволяющая достигать давлений $p < 10^{-8} \text{ Па}$ (в обычных РЭМах $p \sim 10^{-3}\text{--}10^{-4} \text{ Па}$). Такой сверхвысокий вакуум необходим по той причине, что глубина выхода оже-электронов составляет $(0,5\text{--}1) \text{ нм}$ и любые загрязнения, в том числе и адсорбированные из остаточной атмосферы аналитической камеры частицы, приводят к сильному искажению результатов.

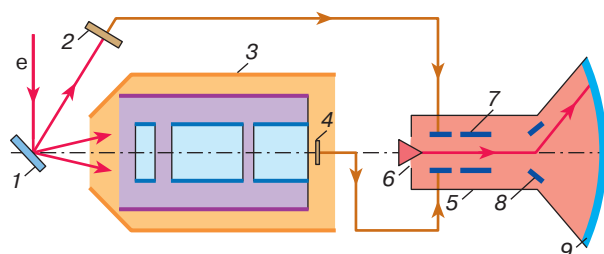


Рис. 5. Схематическое изображение растрового оже-спектрометра: 1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов, 3 – энергоанализатор электронов, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения растра, 9 – экран электронно-лучевой трубки

ПРИМЕНЕНИЕ ОЭС

Традиционные области применения ОЭС — изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твердых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе, контроль за

чистотой поверхности в различных технологических процессах.

С появлением сканирующих оже-спектрометров ОЭС широко используется и в микроэлектронике, в том числе для выявления причин отказа различных элементов микросхем.

Этот список применений можно продолжать сколько угодно, поскольку буквально с каждым днем у этой уникальной методики открываются новые возможности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье сделана попытка в доступной и наглядной форме рассказать об одной из основных методик исследования поверхностей твердых тел — оже-электронной спектроскопии. Кратко описаны физические явления, лежащие в основе метода, показано, каким образом извлекается информация о составе поверхности и как проводить количественный анализ. Также указаны основные области применения ОЭС, которые непрерывно расширяются по мере совершенствования самого метода. Примером этого может служить появление сканирующей оже-спектроскопии, позволяющей получать карты распределения различных элементов с разрешением в несколько десятков нанометров, в результате чего стало возможно использовать ОЭС в микроэлектронике. Современные приборы дополнительно снабжены источниками ускоренных ионов, которые могут послойно стравливать образцы. Благодаря этому по-

явилась возможность проводить трехмерный анализ состава объектов. Следует отметить, что в настоящее время удается получать недифференцированные оже-спектры, что существенно упрощает изучение тонкой структуры самих оже-линий, которая связана с наличием химических связей. Таким образом, ОЭС в перспективе может превратиться из метода анализа элементного состава в количественный метод анализа химического состава поверхности, что сделает его еще более универсальным инструментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еловигов С.С. Разрушение поверхности твердого тела медленными электронами // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 10. С. 100–107.
2. Петров В.И. Католюминесценция полупроводников в узких электронных пучках в сканирующем электронном микроскопе // Там же. 1997. № 10. С. 126–132.

Рецензент статьи В.И. Петров

* * *

Сергей Сергеевич Еловигов, кандидат физико-математических наук, доцент МГУ. Область научных интересов — тонкие пленки, электронная спектроскопия, взаимодействие электронов с веществом. Соавтор более 100 научных публикаций и двух учебных пособий.