

俄歇电子谱及其应用

伍乃娟 刘振祥

陈克铭

(中国科学院物理研究所) (中国科学院半导体研究所)

1925年俄歇(M. P. Auger)研究威尔逊云室中被X射线所电离的惰性气体的光电效应时,发现双径迹现象。这两条径迹从同一处出发,其中一条是被X射线照射后原子内壳层释放出一个光电子所引起的,它的长度随照射的X射线能量的增加而拉长。另一条径迹的长度却并不随着照射的X射线的能量变化而变化,仅同被照射的原子种类有关。俄歇对后者作了正确的解释,认为它是由一个外壳层电子填补内壳层空穴释放出来的能量,激发外壳层另一个电子所引起的,后来称这种电子为俄歇电子。长期以来,这种物理现象未能找到应用。直到1953年,兰德(J. J. Lander)^[1]才首次提出俄歇电子能谱学可以作为表面分析手段,但离开实用还相当遥远。1967年哈里斯(L. A. Harris)^[2]采用电子能量微分方法,使能量分布曲线上的俄歇峰同本底区分开来,才使俄歇电子能谱作为表面分析工具进入了实用阶段。六十年代末到现在,一方面由于电子分析器有了相当大的改进,超高真空的条件已普遍获得。另一方面随着科研和生产的发展,表面研究的重要性突出了,因而俄歇电子谱仪急速发展起来。目前已广泛应用于冶金、触媒、电子学、材料生长、半导体工艺和基本化学物理等方面的研究。

一、二次电子能量分布和俄歇电子能谱

1. 二次电子能量分布

原则上任何能量大于内壳层电子结合能的电子束

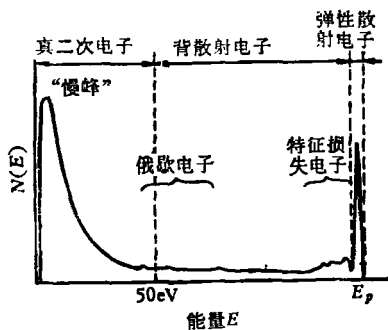


图1 入射电子束在固体中激发的一般二次电子能谱

(还有X射线或高能离子束)打到待分析的试样上,可以激发试样原子的内壳层电子到费米能级上面的非占据态,外层电子迅速填补内壳空穴,激发离子将经历一系列跃迁趋向稳定终态。这时由样品表面发出具有不同能量的二次电子。二次电子能量分布 $N(E, E_p)$ 的典型曲线如图1所示^[3,4]。其中 E 为二次电子的能量, E_p 为入射电子的动能。

$N(E, E_p)$ 分布可分为三部分。第一部分是在高能末端 $E = E_p$ 附近有一个尖锐电子峰(包括分辨不开的声子吸收峰)。弹性散射电子是低能电子衍射仪的主要研究对象,在俄歇电子谱仪中它仅提供能量标准。第二部分是在 $E = 10\text{eV}$ 附近的低能端有一个强电子峰,通常称为“真”二次电子峰,或“慢”峰。这是由于入射电子束从样品里激发电子,这些电子又激发别的电子,一连串内部激发产生出某些电子,具有足够的能量来克服表面势垒而由表面逸出,形成“慢峰”。“慢峰”的尺寸、精细结构和“截止”能量对内部能量分布和功函数十分敏感。

使用高分辨、高灵敏仪器可在“慢峰”和弹性峰之间广阔的二次电子背景上检测出特征能谱结构,这是第三部分。这些特征能谱又分为两类:第一类是能谱峰位置与入射能量 E_p 无关,也即二次发射电子能量已经没有入射电子能量的信息了,但谱峰的大小将随 E_p 不同而有一定的变化。俄歇电子和“真”二次电子属于这一类。第二类是 E_p 改变时,能谱峰的位置也随之而变。这些峰出现在 $E = E_p - E'$ 处,其中 E' 为产生此峰机制的特征能量。例如弹性峰($E' = 0$)和各种损失峰属于这一类。此外,还存在各种复合过程,如经受俄歇跃迁和能量损失两者的电子发射。

在间断能量损失峰中,我们常研究的是离化损失峰和等离子体损失峰。若入射电子引起内壳层能级离化,然后入射电子离开样品而没有遭受别的非弹性散射时,所得的能谱为离化损失谱。能量分布的特点为 $E = E_p - E_B$,其中 E_B 为被离化的那个能级的结合能。图2(d)为离化损失过程的示意图。当入射电子通过样品时,正常情况价带电子经受的电位受到扰动,电子以相等且相反于外加电场的极化来响应,形成价电子以等离子体频率作集体振荡,体等离子体的能量 $E' =$

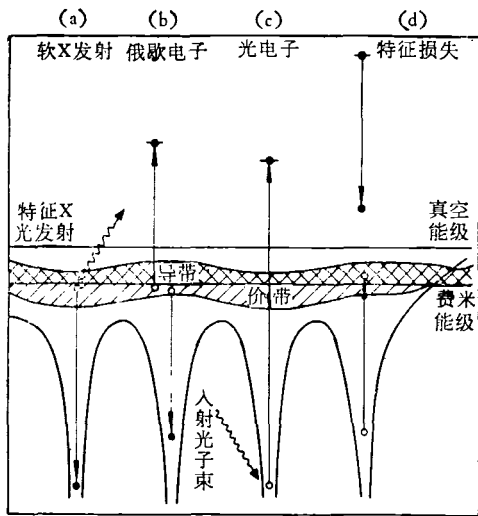


图2 与内壳能级有关的电子光子发射示意图

- a) 软X射线发射, b) 俄歇电子发射,
c) 光电子发射, d) 特征损失

$$h\omega_p = h \left(\frac{4\pi n e^2}{m_e} \right)^{1/2}$$
 面等离子体的能量为 $E' = h\omega_p = \frac{h\omega_p}{\sqrt{2}}$, 其中 n 为电子密度, e 为电子电荷, m_e 为电子质量。入射电子激发一个等离子体时, 等离子体损失峰为 $E = E_p - E'$ 。入射电子与样品相互作用经常激发不止一个等离子体, 从而出现 $E - 2E'$, $E - 3E'$ 等附加等离子体损失峰。

2. 俄歇电子能谱分析原理

受激离子退激发过程中, 若外层电子向内层空穴跃迁释放的能量足以使另一外层电子脱离该原子, 则第二个电子就是俄歇电子。详细点说, 当一个原子处于基态时, 核外电子按一定规律分布在 K 、 L 、 M 等壳层上。由许多原子组成固体时, 原子能级展宽成能带, 特

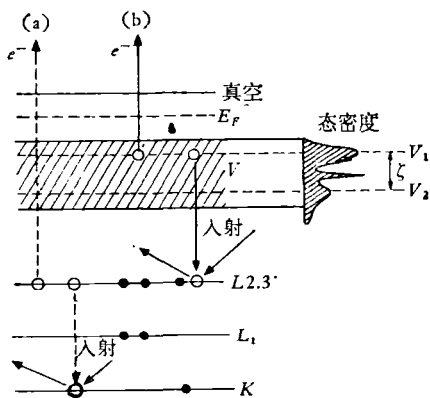


图3 俄歇电子发射原理

- (a) $KL_{2,3} L_{2,3}$ 俄歇过程, (b) $L_{2,3} VV$ 俄歇过程

别是最外层的价电子带 V 比较宽。硅(Si)能级简图如图3所示。参看图3(a)过程, 用具有几千电子伏特能量的入射电子轰击试样, 若表面原子失去 K 壳层电子, 称此过程为 K 激发或 K 电离。这种激发态是不稳定的。外层电子, 例如 $L_{2,3}$ 能级的电子填补了 K 能级空穴, K 电离就变为 $L_{2,3}$ 电离, 同时释放出能量 $E_{KL_2} = E_K - E_{L_2}$ 。能量的释放可采取两种方式, 一种是产生特征X射线辐射, 光子能量 $h\omega = E_{KL_2}$ 。另一种退激发方式是发射另一外层电子, 例如发射另一 $L_{2,3}$ 电子, 称此电子为 KL_2L_2 俄歇电子, 它的能量近似为 $E = E_K - E_{L_2} - E_{L_2}$ 。 E_{L_2} 为逃逸电离能, 一般比 E_{L_1} 大些。 E_K , E_{L_2} 等都是具有特定数值的能量, 随元素而异。对于大多数元素, 入射电子可以产生不同的内壳空位, 对于每个特定的内壳层空位, 又可以引起很多不同的俄歇跃迁, 因此每种元素都有一组不同的俄歇电子能谱。另外, 内壳层电子电离可在小于 10^{-16} 秒的时间里完成, 内壳空穴的寿命典型值大于 10^{-13} 秒, 比特征电离时间长10倍。因此, 俄歇电子的能量分布与入射电子的能量无关, 而只反映激发原子的特性。由此可知, 检测出俄歇电子能量分布, 就可以确定试样表面的组份, 这种分析方法称为俄歇电子能谱分析, 常缩写为 AES。

俄歇跃迁通常为三个能级参与的过程, 至少也得两个能级参加。氢和氦原子只有 K 壳层电子, 不能产生俄歇电子, 所以不能用俄歇电子谱分析。

如上所述, 对于处在某激发态的原子而言, 只能产生特征X射线或发射俄歇电子这两个过程中的一个, 如图2(a), (b)所示。设 ω 是X射线的发射几率, 或称荧光产额; α 为俄歇电子发射几率, 则有:

$$\alpha_K + \omega_K = 1. \quad (1)$$

由于X射线发射是电磁辐射过程, 依赖于轨道电子所经受的加速度, 俄歇跃迁是由不满壳层所产生的静电力所致, 所以随着入射束能量的降低, X射线荧光产额也降低, 对于任何小于2千电子伏特的电离, 平均荧光产额小于10%。另外, 即使入射电子能量较高, ω 还随原子序数减小而剧烈降低。譬如对铝、镁等轻元素 ($Z_{Al} = 12$, $Z_{Mg} = 13$) ω 约为百分之一, 对于超轻元素, 如碳 ($Z_{C} = 6$), ω 下降到大约千分之一。因此, 用X射线谱进行超轻元素分析灵敏度不高, 相反产生俄歇电子的几率却非常高, 而且 Z 小的元素的俄歇谱线简单易识, 可见俄歇电子谱分析特别适用于轻元素和超轻元素(氢和氦除外)。附带说明一下, 尽管俄歇跃迁大体上可用X射线能级指标来标识, 但这样做并不完全正确, 特别是原子序数 Z 小的情形, 自旋-轨道相互作用相对来说不是主要的, 因此需加注双离子终态指标^[5]。

俄歇电子能量低, 平均自由程非常短, 其范围约在3埃至30埃之间。俄歇电子由表面逸出的几率随深度增加而迅速降低, 这样只有表面3—5个单原子层的

浅范围内,具有特征的俄歇电子可能被检测到。当检测体积内包含不只一种元素时,不同元素的分布布局和所处的环境的微小变化都对俄歇电子峰产生很大影响,也即俄歇电子能谱对表面非常敏感。加之,近年来分析器灵敏度可达到0.1%单原子层(相当于可检测的最小面浓度 $n = 1 \times 10^{11}$ 原子/厘米² 或体浓度 $n = 2 \times 10^{17}$ 原子/厘米³),这使得俄歇电子能谱仪成为灵敏的表面分析探针。当然对表面灵敏也带来缺点,这要求谱仪必须工作在超高真空(如 10^{-10} 托)条件下。因为在 10^{-6} 托高真空环境中,几秒内试样表面已为残余气体、油蒸汽分子所覆盖,造成假象,使分析失真。

俄歇电子能谱分析,除能鉴别固体表面每一种元素外,还给出一些化学信息,例如,因原子发生电荷转移,内壳层能级移动,谱峰将显示化学位移,不同的化学环境将引起价电子态密度的变化(参看图3(b)),从而引起涉及价带谱峰的形状的变化,甚至形成新的化学键而改变价谱。此外俄歇峰的强度和面积还可给出表面元素浓度的定量估计。但是,由于产生二次电子过程很复杂,背射电子和X射线也能产生俄歇电子,还存在多重俄歇电子发射,俄歇跃迁和能量损失复合过程等,使俄歇电子能谱分析迄今不能给出严格定量分析。而且由于俄歇电子产生的机理复杂,特别是对于原子序数大的元素,谱线很多,识别谱线已不容易,确定能级结构就更困难了。

此外,测量俄歇电子发射的角分布还可给出表面结构的信息,这方面的实验和机理仍在探讨中。

二、俄歇电子谱仪装置和实验

图4给出一种俄歇电子谱仪和低能电子衍射仪装置的示意图在清洁的超高真空(10^{-9} — 10^{-11} 托)工作室中,试样放在可灵巧操作的样品架上。根据所选择谱仪的类型,按一定组合方式装有电子枪和氦离子枪。为获得新鲜表面,提高测试速度和进行不同条件下物性的测量,系统具有样品加热和液氮冷却装置、断裂解理

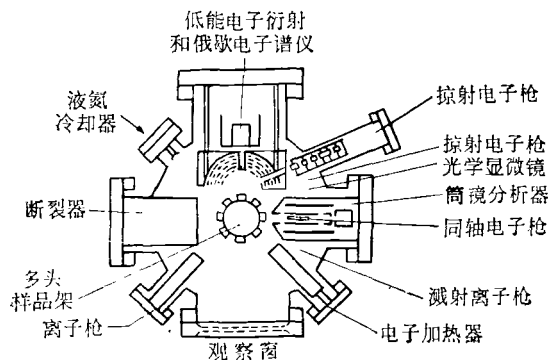


图4 俄歇电子谱仪剖面示意图

样品机构。系统还常附有样品制备室和空气锁样品传递装置。此外,装置具备各种检测电路,记录显示系统和光学显微镜等。

1. 电子枪

目前通用的俄歇电子谱仪常装二个入射电子枪,一个枪装在分析器内,称为同轴枪。这种枪装配紧密细致,易于对中,而且一般距样品近,束斑小,空间分辨率高。另外装一个斜射枪,电子束与试样表面成 10° — 30° 角掠射入射,以便提高二次电子的发射效率。特别是当试样为绝缘体时,只能用斜射枪,以消除表面电荷所造成的困难。实验表明入射电子能量为俄歇电子能量的2—5倍时所产生的俄歇电子电流最大,因此,一般入射电子的能量在 10 — 5000eV 范围。

2. 分析器

电子能量分析器有许多类型。磁场型分析器有很高的分辨率,但因结构复杂、磁屏蔽要求严格,已很少采用。电场型分析器分能量色散型和阻滞电位型两类。色散型分析器又有球面型、扇型、平行板型、筒镜型等。阻滞型分析器有各种栅网型的。根据灵敏度高,结构相对简单,便于与其它测量技术联合等要求,现在主要采用的是筒镜型分析器和球面四栅型分析器及它们的组合系统。下面简单叙述这两种分析器的原理。

(1) 球面四栅型分析器

图5表示球面四栅型分析器,试样放在半球形接收极中心的样品架上,在接收极前有四个半球形栅网,其中为消除交流干扰, G_1 与 G_2 接地, G_2 与 G_3 并联,接 0 — 1000V 负电位 u , 形成阻滞场。只有能量超过阻滞电位的电子才能穿过栅极到达接收极。如果接收极是荧光屏,此装置就是低能电子衍射仪。若接收极接正电位 (100 — 300V),可测量二次电子发射。凡能量大于 $E = eu$ 的电子可越过栅网到达收集极。收集极

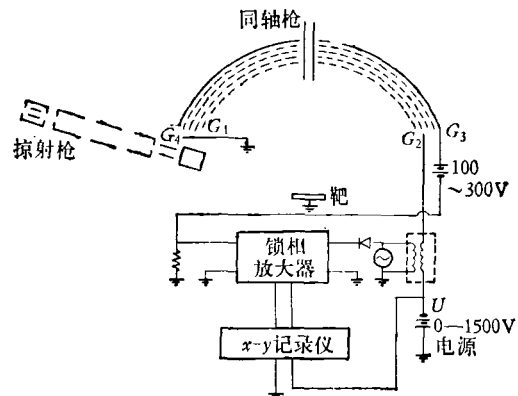


图5 球面四栅型分析器

电流为:

$$\begin{aligned}
 I(E) &\propto \int_E^{\infty} N(E) dE, \\
 N(E) &\propto dI(E)/dE, \\
 dN(E)/dE &\propto d^2I(E)/dE^2.
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

式中 $I(E)$ 为收集电流, $N(E)$ 是能量为 E 的电子数。

为提高测量灵敏度, 在直流阻滞电路上叠加一个交流微扰电压 $\Delta E = K \sin \omega t$ (K 很小), 收集电流 $I(E + \Delta E)$ 也受到微弱调制, 作泰勒展开可得:

$$\begin{aligned}
 I(E + \Delta E) &= I(E) + I'(E) \Delta E \\
 &\quad + \frac{I''(E)}{2} \Delta E^2 + \frac{I'''(E)}{3!} \Delta E^3 + \dots \\
 &\approx I_0 + I'(E) \sin \omega t - \frac{1}{4} I''(E) K^2 \cos 2\omega t + \dots
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

其中 $I'(E)$, $I''(E)$... 代表 $I(E)$ 对 E 的一次微分, 二次微分... 采取相敏检波器可将频率为 ω 和 2ω 的信号检测出来, 进行滤波放大, 获得 $\frac{dI(E)}{dE}$ 或 $\frac{d^2I(E)}{dE^2}$ 随阻

滞电场 E 的变化曲线。由 (2) 式可知, 这就给出了 $N(E)$ 随 E 的变化和 $dN(E)/dE$ 随 E 变化的曲线。如图 6 中曲线 (b), (c)。曲线 (c) 可以看作是电子随能量分布的一次微分, 背景低、峰尖锐, 容易辨识, 这就是著名的微分方法。现在广泛采用锁相放大器, 根据上述的微分法原理, 将淹没在较大噪声电平内的较小讯号检测出来。四栅型分析器相当于一个高通滤波器, 对于能量为 E 的俄歇电子, 分析器计量了大于等于 E 的全部电子, 而能量大于 E 的电子只产生噪声, 增高了背景, 对讯号没有贡献, 所以这种分析器灵敏度不高。尽管如此, 由于这一套电子光学系统联合了低能电子衍射仪和俄歇电子谱仪, 使它成为一种非常有用的表面分析仪器。

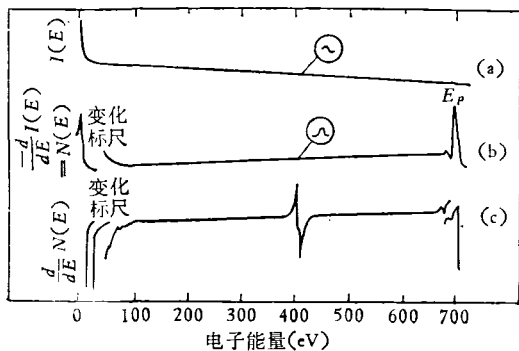


图 6 接收极信号的三种表达方式

(2) 筒镜型静电分析器

图 7 是筒镜型静电分析器示意图。由同轴的内外

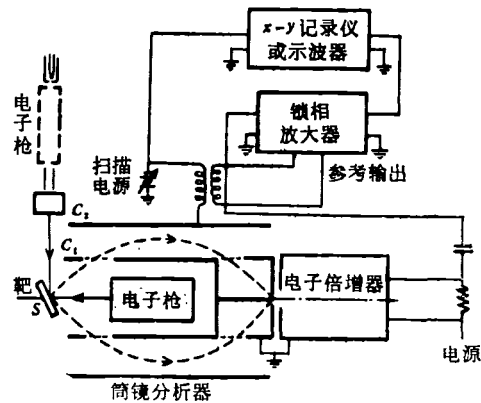


图 7 筒镜型分析器

两筒 C_1 和 C_2 组成, 试样置于轴上 S 处。外筒接负电位, 内筒接地。内筒上有两个环形缝, 即入口缝和出口缝。由靶面发出的二次电子经入口缝进入两筒之间的电场, 不同能量的电子受到不同程度的偏转而发生能量“色散”。只有那些与外筒负电位相适应的, 能量范围在 E 到 $E + \Delta E$ 之间的电子通过出口缝, 到达收集极, 经电子倍增器放大再进行显示^[6,7]。其它能量的电子打到筒壁上被滤掉了, 因此筒镜型分析器是“带通滤波器”。此时收集极收集的电流为 $I(E) \propto N(E)$ 。另外, 筒电位扫过有兴趣的能量范围, 通过锁相放大器同步检测 ω 频率的讯号, 由 (3) 式可知可获得 $\frac{dN(E)}{dE}$ 随 E 变化的曲线, 检测 2ω 频率的讯号, 给出 $\frac{d^2N(E)}{dE^2}$ 随 E 变化的曲线, 这点与球面栅型分析器不同。由于筒镜形分析器是“带通滤波器”, 理论上灵敏度比球面栅形分析器提高二个数量级, 可检测的最小面浓度极限达 $n = 10^{10}$ 原子/厘米², 相当于 0.01% 单原子层。但因多种因素限制, 实用筒形分析器灵敏度一般为 0.1% 单原子层。

分析器灵敏度高不仅有利于提高分析速度和减小入射束的强度, 以保护试样表面不受损伤, 而且使快速扫描和微区(或选区)俄歇电子能谱分析成为可能。近几年已迅速发展了几种形式的扫描俄歇电子谱仪^[8,9]。例如, 扫描俄歇电子微探针是将入射电子束聚焦成直径约 5 微米的束斑, 在分析器光轴附近的样品表面上扫描入射电子束, 逐点同步记录, 显示扫描面积上的俄歇电子谱峰。另有一种扫描俄歇电子谱仪是将电子能量分析器附加于超高真空扫描电子显微镜系统中, 它可以获得亚微米的分辨率, 并成为另一种多功能的表面分析仪器。

为了进一步提高灵敏度, 可将二个筒镜型分析器串联, 如图 8 所示。而且只要适当配置不同的入射束源和改变检测电路, 这种系统就可以联合俄歇电子能

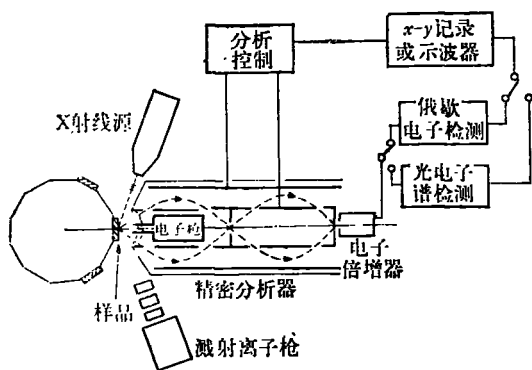


图8 双筒型分析器

谱仪(入射电子束)和光电子谱仪¹⁾(入射X射线或紫外光),既便于鉴定表面元素组成,又易于获得化学结合能态资料,成为第三种综合研究表面的组合装置。

近来,也有采用150°球面扇形分析器制作光电子谱仪和俄歇电子谱仪联合系统的。

3. 其它部分

俄歇电子谱仪装有惰性气体离子枪,根据需要选择适当的束流和离子束能量溅射试样,可用来清除表面吸附或污染物。也可用它来蚀刻表面,观测组分的深度分布。

除调制分析器电位,测量微分曲线外,前已述及,二次电子能谱可分为与入射电子能量有关和不随入射电子能量而变两类,因此还可采取各种精巧调制技术来区分这些能谱。例如离子损失能谱有时模糊了俄歇电子峰。可通过调制样品电位,同步检测收集电流来显示俄歇电子峰。只简单经受特征损耗的电子能量不受调制电位的影响,而没有被检测。同样,调制入射电子束能量 E ,只检测损失峰,而不观察俄歇电子峰。

此外谱仪常附有小型计算机系统,自动操纵电子枪,离子枪和分析器的工作,对二次发射电子和荧光等进行数据存储、背景减除、能谱积分,同步显示等工作,实现自动操作,大大提高分析速度。

三、俄歇电子能谱仪的应用

俄歇电子谱仪因其小巧,对“痕量”(极微量)元素的测定灵敏度高、分析速度较快,成为目前表面分析的强有力工具之一。本文仅简单举例说明俄歇电子谱仪的主要应用方式及最近的发展。

1. 测定表面化学组成,进行“痕量”元素分析

任何涉及表面的研究首先需要估价表面的清洁程度和化学组成。触媒反应和半导体工艺中要研究清洗、腐蚀、离子轰击和退火等操作后衬底上残留物的状况

及影响。材料生长和器件制备中需要掌握制备条件与样品的化学配比,扩散元素的浓度及杂质含量等之间的关系。冶金研究中要分析氧化、腐蚀和热处理的效果及微量元素对合金钢、难熔金属的影响等。俄歇电子谱仪灵敏地辨明金属、半导体和绝缘体的表层元素组成,为这些研究提供了基础。若材料生长或其它操作是在超高真空环境中进行的,还可使用俄歇电子谱仪进行“原地”测量。对各流程的质量给出评定。

例如,在催化研究中^[10]用俄歇电子谱分析氨、氮气和氮化物在钼箔上的化学吸附过程时发现,经过不同的预处理钼箔表面存在不同的杂质元素,如加热到700°C以上,S将在表面凝,而在700°C以下表面上存在C。表1列出不同预处理表面上分别存在C、S、O元素,此后,分别在25°C或450°C的表面温度下研究NH₃和N₂的吸附和形成氮化物的状况。可以看出在不同处理条件下钼箔催化效果大不相同。

表1 表面上存在C、S、O对NH₃、N₂和氮化物的影响

气体	表面温度	预处理后表面存在元素			清洁表面	注
		C	S	O		
NH ₃	25°C	×	○	○	○	吸附
NH ₃	450°C	×	×	○	○	氮化物
N ₂	25°C	×	×	×	○	吸附

○——表示可以进行, ×——表示不能进行

又如,在断口金相研究中发现,合金钢的回火脆及难熔金属的一些典型晶间脆断,在电子显微镜放大几十万倍下观察,仍未能在晶界处发现有沉淀析出。人们一直设想这类脆断是有害杂质原子在晶界富集所致,但直到近几年使用俄歇电子能谱分析才直接证明,总含量很少的元素(约为体浓度百万分之几十),聚集在晶界两侧几十埃区域内,从而引起晶界脆性。图9是

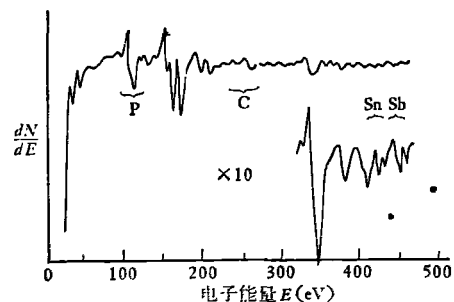


图9 钨(W)晶界断口表面上的俄歇电子能谱。显示断口面上存在P, Sn, Sb的分凝

1) 光电子能谱技术是将X射线或紫外光入射到试样表面,打出内壳层电子或价电子,收集那些足够接近表面,不损失很多能量就能逸出的光电子,并记录分析光电子能谱。参看图2(c)。

钨材料的晶间断口表面上的俄歇电子能谱,显示断口表面上存在磷、锡和锑的分凝^[11]。

2. 用离子枪溅射剥层,分析试样化学组成的深度分布

根据需要选择 Ar, Xe 等惰性气体离子,调整离子能量和束流密度,可以按预定的速度蚀刻表面,进行深度测量。这对研究界面之间的元素扩散,金属疲劳和脆性断裂,杂质的渗透和聚集,腐蚀或污染的来源等非常有用。

例如,在研究有 Au/Pt 金属化工艺的 GaAs 微波器件的老化问题时,发现它与 Pt/GaAs 肖特基二极管反向伏安击穿曲线的显著“变软”有关。曾提出各种退化机理,如可能是由于 Au, O 或 Ga 空穴扩散到 GaAs 中去所致,也可能是由于 Pt/GaAs 界面附近的缺陷或扩散突尖处的场发射引起的等。正确地确定退化机制才能采取有效的解决办法。采用俄歇电子能谱的深度分析可用来研究 Au/Pt/GaAs 的相互扩散,探测金属化不同反应阶段中 Au/Pt/GaAs 系统里元素的细致分布^[12]。用 1keV 的氩离子束,以 100 埃/分的速率蚀刻样品,进行俄歇电子能谱测量及定量估计。设 $dN(E)/dE$ 型能谱中俄歇峰到峰的高度与俄歇电子电流成正比,令第 i 种元素的峰高为 I_i , 则有:

$$A_i = \alpha_i I_i / \sum_j \alpha_j I_j$$

其中 A_i 为第 i 种元素的表面浓度, α_i 为此元素的灵敏度倒数, \sum_j 表示对表面上所有存在元素求和。实验结果之一示于图 10,表明对 Pt/GaAs 反应膜(250—435 Å Pt)进行深度分析时,观察到在 GaAs 衬底上含有 Pt—

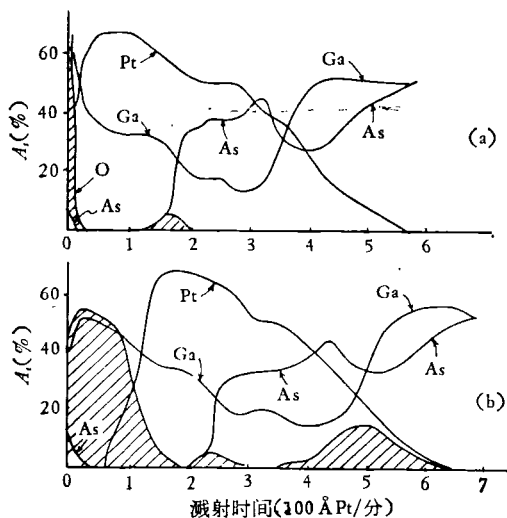


图 10 250 Å Pt/GaAs 分别经真空和空气中 350°C 下退火后引起的不同影响 (a) 在真空中, (b) 在空气中

As, Pt—Ga 和 Ga—O 层结构。这与其他测量认为表面含有 PtAs₂; PtGa 和氧化物层的结果一致。在真空中退火的 Pt/GaAs 膜未形成厚氧化层(图 10(a)),但在空气中退火 50 小时的样品,在 Pt/GaAs 交界面处开始形成氧化物层(图 10(b))。因此氧可通过 Pt 膜进行扩散,并使 GaAs 氧化。由此得到因氧迁移到 Pt/GaAs 交界面引起器件退化机理的直接证据。

3. 观察俄歇电子能谱随反应过程或随时间的变化

俄歇电子能谱的深入研究表明不仅可以测量俄歇电子谱峰的大小和形状随时间的变化,而且在某些情况下非常明显地观察到谱峰位移或出现新峰,这些反映了内壳结合能和价谱,包括分子轨道谱的变化。与光电谱分析比较,俄歇电子能谱分析速度较快,因此俄歇谱峰变化的观测对研究吸附过程,触媒反应和腐蚀、氧化及分凝等在表面上的动力学过程是有用的。

例如,对 Cr, Mn, Fe 等元素及 18/8 不锈钢氧化前后进行俄歇电子能谱分析时发现,在 30—60eV 的低能范围,在清洁金属表面上,这些元素的 MVV 跃迁为单峰,氧化后都变为双峰,分别在单峰的较高端和较低端,如图 11 所示^[13]。

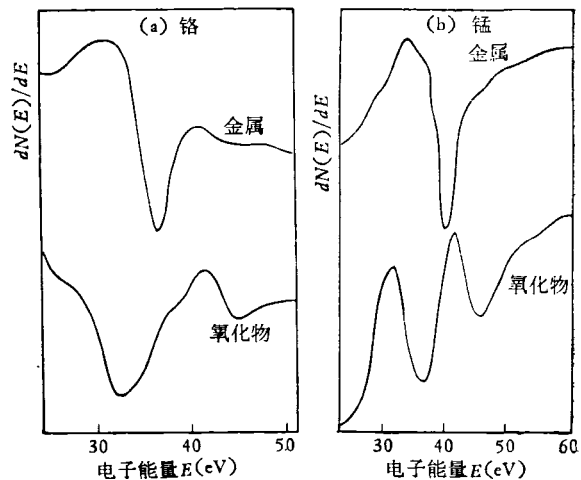


图 11 金属表面和氧化金属表面的俄歇电子能谱

4. 用扫描俄歇电子能谱研究二维表面组份分布,配合离子束蚀刻可进行三维组份分析

扫描俄歇电子谱除了提供表面元素分析及其随深度变化外,还可以在扫描期间,测量因吸收电子而形成的样品电子流,获得一个类似于传统显微镜所得的显微图象,选择需要仔细分析的奇异部位。更有意义的是通过调整电子能量分析器,使之仅监测某元素,逐点测量它的俄歇电子峰,确定在分析体积内,各点元素分

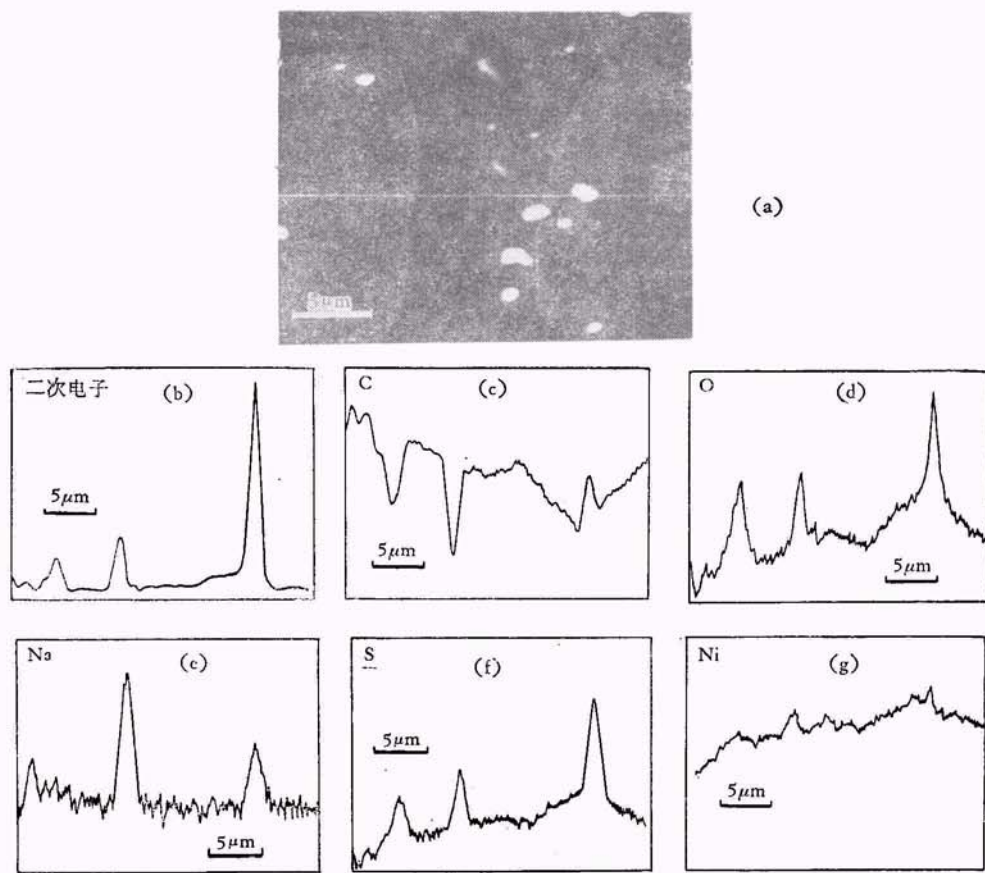


图 12 铁镍薄膜表面的二次电子像和俄歇电子谱

- (a) 用扫描电子显微镜测表面的二次电子像
 (b) 用扫描俄歇电子谱仪沿图 (a) 直线测二次电子谱。
 (c) 至 (g), 测 C, O, Na, S 和 Ni 的俄歇电子谱强度分布。

布的相对浓度。若能配备电子计算机控制和存储,可描绘出各种俄歇电子能谱地图。

例如,在制作磁泡存储器件的研究中发现,如无适当防护薄膜,存储器件中所用的铁镍材料将受到腐蚀。有人用高灵敏度扫描俄歇电子谱仪观测,石英衬底上 1000 埃厚的铁镍薄膜 (80Ni-20Fe) 在相对湿度 75% 大气中暴露 100 小时后的腐蚀情况。二次电子像如图 12(a),亮斑为缺陷,沿着图 12(a) 上划的那条线,测量出二次电子谱如图 12(b) 所示,发现微米大小的缺陷中存在 C, O, Na, S 等元素。分别检测各元素的俄歇电子谱强度沿线的分布,得图 12(c)~(g)。若用离子束轻微溅射样品,再测俄歇电子谱分布,发现 C 和 Cl 没有了,但 S 和 Na 仍存在^[14]。

5. 利用俄歇电子能谱仪研究离化损失谱、等离子损失谱和低能电子损失谱

离化损失谱一般没有俄歇电子复杂,对荧光产额

高的元素比俄歇电子谱灵敏,因此常用以补充俄歇电子能谱分析。体等离子和表面等离子体损失谱对了解金属或离子晶体的价电子状态和吸收现象有一定意义。

低能二次电子强烈地依赖表面状态,测量低能电子损失谱来研究表面态是表面研究的一个方面。可以通过一些办法,将清洁有序表面与清洁无序表面比较或人为地修正一些参数,譬如有计划地吸收杂质或用离子轰击等手段破坏晶格的有序度等来探讨在表面附近体材料各微观态之间和表面态之间的带间跃迁的详细情况。

四、展 望

俄歇电子谱仪已获得广泛的应用,但分析技术和仪器本身仍在发展中。由于入射电子束长时间对样品的轰击,在样品表面上可能引起解吸附,感应吸附,原

子扩散和温升等现象,测量结果不能反映表面本来面貌。因此,降低入射电子束流,提高分析灵敏度和分析速度,同时努力提高空间和能量的分辨率是俄歇谱仪发展的一个方面。第二,俄歇电子能谱分析只能给出定性和半定量的分析,提高定量分析的精度是扩大俄歇谱仪应用范围所急需解决的问题。第三,近几年为了提高综合分析表面特性的能力,俄歇电子谱仪和低能电子衍射仪,俄歇电子谱仪和光电子谱仪,俄歇电子谱仪和扫描电子显微镜,扫描俄歇电子谱和光电子谱仪以及二次离子谱仪,离子散射谱仪等联合装置如雨后春笋般迅速发展起来,预期这些装置对表面科学和国民经济的某些研究领域将起很大的作用。

参 考 文 献

[1] Lander, J. J., *Phys. Rev.*, **91** (1953), 1382.
 [2] Harris, L. A., *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 1419.
 [3] 越川孝范,志水隆一,《応用物理》, **44** (1975), 215.

[4] Tracy, T. C., *Electron Emission Spectroscopy*, Ed. W. Dekeyker et al., (U.S.A.), (1973), 295.
 [5] Chang, C. C., *Surface Sci.*, **25** (1971), 53.
 [6] Замятара, B. B., *Ж.Т.Ф.*, **36** (1966), 132.
 [7] Sar-el, H. Z., *Rev. Sci. Instr.*, **38** (1967), 1210.
 [8] 早川和延等,《表面》(日), **12** (1974), 518.
 [9] Venables, J. A., Jaussen, A. P., Harland, C. J. and Joyce, B. A., *Philos. Mag.*, **31** (1976), 495.
 [10] Kawai, T. et al., *Japan J. Appl. Phys., Supplement 2, Part 2*, (1974), 513.
 [11] Haas, T. W. and Poeker, D. J., *J. Vac. Sci. Techn.*, **11** (1974), 1087.
 [12] Chang, C. C. et al., *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), 4237.
 [13] Allen, G. C. and Wild, R. K., *Electron Spectroscopy Progress in Research and Application*, Ed. R. Caudano and J. Verbist, (New York), (1974), 409.
 [14] Gerlach, R. L. and MacDonald, N. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977), 242.

集成电路和大规模集成电路

李 致 洁

(中国科学院半导体研究所)

一、集成电路的概念

在过去很长时间里,各种电子电路都是由一个个分立的电子元件构成的。制作者把有源元件(如电子管、晶体三极管等)和无源元件(如电阻、电容、电感等)用金属导线一个一个地焊接起来,组成一个有一定电学功能的电子电路。这样的电子电路体积大,制作时耗资工时多,电路的寄生参量大;由于焊点多,可靠性也差。这样的电路是不可能满足像今天的许多功能齐全、性能优良、极其复杂的电路系统的要求的。多少年来,人们一直在想尽办法把元件做小,把电路做小。于是电子学领域里出现了一门新的学科分支——微电子学。1948年出现了“电子在固体中传递信息”的固体器件——晶体管,给微电子学的建立和发展提供了可能。由于晶体管的体积和功率耗散比电子真空管成数量级的减小,就可以把晶体管和一些电阻、电容之类的无源元件封装在一起,构成一个具有一定电路功能的“组合件”。这种“组合件”从外部来看就像一个电子管或一个晶体管一样是一个整体,但它具有的是电路功能,而不是电子管或晶体管所具有的“放大”功能。这种“组合件”从某种意义上讲就是集成电路的一种。所谓集

成电路,就是把电路元件(晶体三极管、晶体二极管、电阻、电容、电感等)用某种工艺技术集装在一起,成为一个有一定电路功能的微型整体。

二、集成电路的种类

集成电路按其结构可分为三大类(请参见表1),下面分别简述。

1. 半导体集成电路

1960年前后,半导体工艺技术有了飞跃的发展,出现了建立在氧化、扩散、光刻、外延、蒸发等工艺上的“平面技术”,制造出了硅平面晶体管。这给半导体集成电路的发展奠定了坚实的基础。所谓半导体集成电路,就是利用“平面技术”,将电路中的各种电子元件做在同一块硅单晶芯片上,组成一个具有一定电路功能的微型整体,封装在一个多脚(一般为14个或16个管脚)管壳里。半导体集成电路有两大类。一类是双极型集成电路,这种电路中的有源元件晶体三极管是双极型的,双极型晶体三极管是由PN结组成的,工作时是由两种不同极性的载流子(电子和空穴)参与电荷的输运过程。半导体集成电路的另一类是绝缘栅金