



图5 倍频光斑放大照片,可以看出,由于在光斑范围内折射率的不均匀而引起的光强变化,图片中纵向黑条纹位置随温度变化而移动

离轴散射基波光。它与轴向基波光匹配可以产生倍频光环^[3]。可以用它来检验匹配。我们在LN, BNN 中均观察到这类倍频光环。并且发现倍频光环数与扫描曲线上的峰有对应关系。

(c) 在某些情况下,铁电畴,将会增强倍频光强。我们在几块LN晶体的多畴层带区,均发现倍频光较单畴区有增强效应。

上述种种研究,都只有在较强的基波光强条件下,才能有效地进行。普通的Nd³⁺:YAG器件,因为二次谐波太弱,在实验上很难观察到这些现象。

图2,3为邹峰一同志协助完成,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] R. B. Chesler et al., *IEEE J-QE*, **QE-5**(1969), 345.
- [2] 南京大学物理系晶体物理教研室, *激光*, 2-4 (1975), 27.
- [3] H. E. Bates, *J. Opt. Soc. Amer.*, **61-7** (1971), 904; **63-2** (1973), 146.

背散射技术用于表面微分析

承焕生 汤家镛 徐志伟 杨福家 赵国庆 周筑颖

(复 旦 大 学)

引 言

用离子加速器的离子束进行物质分析是近十年发展起来的有效的实验方法。它包括背散射、质子荧光分析和核反应三种方法。这些方法各有特点,互相补充^[1]。背散射用来分析样品表面下组成的变化或者杂质的深度分布特别合适。其主要优点是简便、直观、定量、可靠,对样品无损伤。与其它方法相比,既不需要对样品进行麻烦的剥层处理(例如离子溅射、化学腐蚀或研磨等),也不需要依赖“标样”。使用1—2兆电子伏的⁴He离子束分析样品深度可达几千埃(采用质子束可增加分析深度达几个微米),通常深度分辨率可达200埃左右(采用掠角散射,深度分辨率可达20—30埃)^[2]。

背散射可以成功地用于电子材料、原子能技术和材料科学研究。电子材料方面,如离子注入、掺杂深度分布、晶体中杂质原子定位和晶

格损伤、热氧化和阳极氧化、接触形式、薄膜沉淀等。原子能技术方面,如反应堆内壁材料的腐蚀和覆盖材料研究,氮和氧的结合研究等。材料科学方面,如杂质溶解度、扩散过程、薄膜反应、氧化和磨蚀、超导及磁性薄膜形成等。

一、基本原理

用具有一定能量的离子束轰击靶物质,入射离子和靶物质的原子核发生库仑相互作用,引起了散射现象,其中有一部分入射离子发生大角度散射。用金硅面垒半导体探测器或静电分析器可以测得背散射离子的能谱。

这里发生的是一个弹性散射过程,利用能量守恒和动量守恒定律即可导出散射的离子能量E为

$$E = KE_0, K = \frac{(m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta})^2}{(M + m)^2}, \quad (1)$$

其中 m, M 分别为入射离子和靶原子的原子量, E_0 为入射离子的初始能量, θ 为实验室坐标系的散射角. 上式中的 K 常称为背散射运动学因子. 由 (1) 式可以看到, 如果固定入射离子种类及其能量、散射角, 则散射离子的能量就决定于靶原子的原子量. 因此, 背散射能谱可以提供靶物质原子种类的信息, 以确定靶物质中含有何种元素 (见图 1).

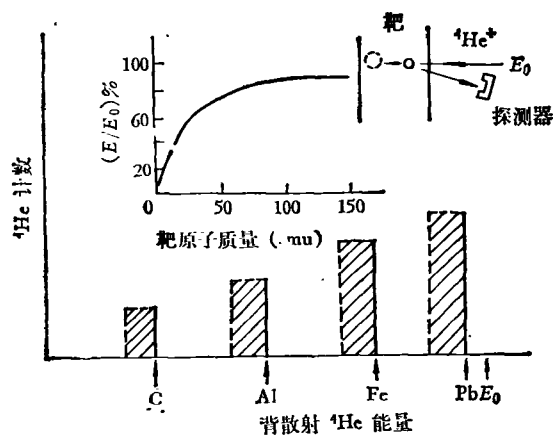


图 1 背散射离子能量和靶原子质量关系

入射离子在靶物质内除因与靶原子核的库仑相互作用而损失能量外, 在射入和射出靶物质的途径上也要损失能量. 这就是电离损失 $\frac{dE}{dx}$, $\frac{dE}{dx}$ 也叫阻止本领. 由于上述物理过程, 使得从靶内一定深度处发生弹性碰撞而背散射的离子能量要小些, 能谱向低能方向扩展, 其宽度决定于靶厚. 从同种原子散射回来的离子, 其能量与发生碰撞的深度相对应. 因此, 对背散射能谱进行分析, 可以得到靶原子深度分布的信息. 对常用的一种实验情况, 例如入射离子束和靶平面相垂直 (见图 2), 则从靶表面第一层靶原子和靶表面下深度 z 处散射时, 散射离子能量差为

$$\Delta E = KE_0 - E = [S]z, \quad (2)$$

其中 $[S] = \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} K + \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \frac{1}{\cos \theta} \right)$, $[S]$ 称为背散射能量损失因子. 从 (2) 式可得, 散射离子的能量差 ΔE 和 z 成线性关系, 从而可以方便地将能谱的能量标度转化为靶物质的深

物理

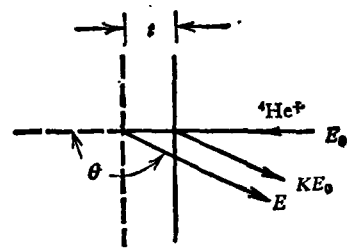


图 2 用背散射进行深度分布测量示意图

度坐标.

从背散射能谱上可以得到另一个重要的信息——靶物质中元素的含量. 背散射是利用入射离子和靶原子核之间的库仑相互作用, 其微分散射截面由下式决定:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (3)$$

上式中的 Z_1, Z_2 分别为入射离子和靶原子的核电荷数, E 为入射离子的能量.

二、实验装置

从我校静电加速器获得 2 兆电子伏 ^4He 离子束 (或质子束), 经准直后, 束点直径为 1 毫米. 在背散射测量中, 采用束流约 1 毫微安. 靶室为两维的, 样品对束线的夹角可以自由选择, 即可以手动调节, 也可以用步进马达控制. 靶室与钛泵相接, 真空度约 10^{-6} 托, 为了避免碳沾污, 在通向加速管的管道上采用液氮冷阱.

背散射离子用直径为 6 毫米的金硅面垒半导体探测器测量, 信号经电荷灵敏前置放大器、主放大器, 再送到 400 道脉冲分析器分析, 整个系统的能量分辨率对 2 兆电子伏的 ^4He 离子为 14 千电子伏 (半高全宽度, FWHM, 常温).

加速器能量用 $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)$ 反应校刻. 测量系统的线性和能量定标用 2 兆电子伏的 ^4He 离子束在金、钽、钴、铝、硅、碳等靶上的背散射离子束校刻. 测量中采用散射角为 160° . 被分析样品的表面必须光滑、平整、清洁.

三、实验结果举例

1. 固体薄膜厚度的测量

我们用背散射方法测量了硅基体上金、钼、钴、铝等金属薄膜的厚度，也测量了硅基体上氮化硅、二氧化硅薄膜的厚度，同时还分析了蓝宝石、尖晶石外延硅层的厚度。图3为尖晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$)外延硅层的背散射能谱。该样品以尖晶石作衬底，在表面用外延方法生长了一层硅层(称为异质外延)。能谱图中标出了相应的硅峰、铝峰、镁峰和氧峰。根据能谱图上硅峰的宽度，按(2)式运算即可求得外延硅层的厚度。该样品的厚度为3760埃 $\pm 5\%$ 。从图3可以看出，硅峰和铝峰基本上分清了，它们的原子量相差为一个原子质量单位。

用背散射方法测量薄膜厚度的结果曾和其它方法作过比较，例如用背散射法测二氧化硅膜厚，与椭圆偏振测厚仪测量结果相比较，两者符合良好。而本方法有一些独特的优点，例如对100埃以下的薄膜或不透明薄膜，光学方法

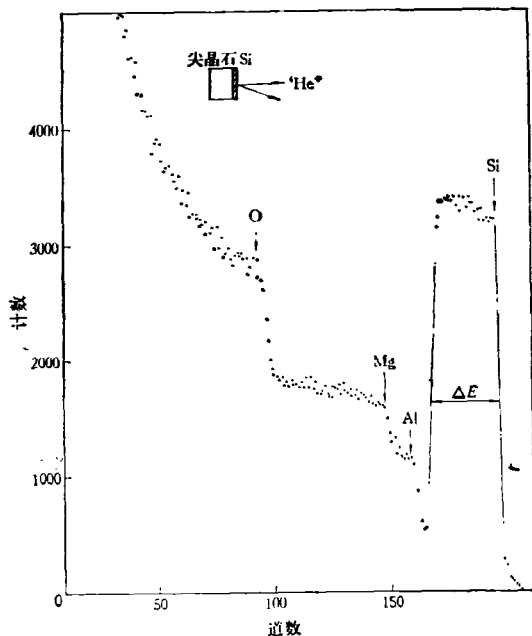


图3 尖晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$)外延硅样品¹⁾的背散射能谱硅层厚3760埃; $E_{\text{He}} = 2.05$ 兆电子伏; $Q = 12$ 微库

很难测量，而背散射方法则不受此限制。

2. 测定化合物的化学配比或混合物成分的相对含量

用背散射可以测定化合物各元素的化学配比，或混合物成分的相对含量。我们分析了半导体工艺中常用的氧化硅膜和氮化硅膜的背散射能谱。图4为氮化硅薄膜样品的背散射能谱，该薄膜以硅片为衬底。从能谱上求得氮化硅薄膜中氮峰面积和硅峰面积，用散射截面和背散射能量损失因子进行校正以后，即可求得硅和氮的原子数比值。对所示样品而言，如果是 Si_3N_4 薄膜，用 AmBn 表示，则 m/n 比值预计为0.75，而实测值为 $0.75 \pm 5\%$ ，两者符合良好。

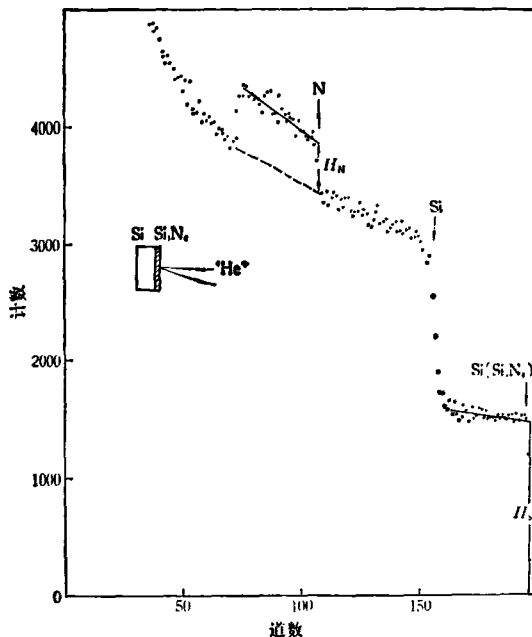


图4 Si_3N_4 薄膜样品的背散射能谱 $E_{\text{He}} = 2.00$ 兆电子伏; $Q = 10.57$ 微库

图5是一种磁泡材料薄膜的背散射能谱，该薄膜用外延工艺生长在钷石榴石基体上。已知此薄膜含有Fe, Ga, Y, Sm和O五种元素，其成分比通常与石榴石一致，即为 X_6O_{12} ，这里X代表除氧以外的所有其它元素，右下脚标为原子比。根据能谱上相应元素的平台高度，再通

1) 此样品由中国科学院半导体研究所提供。

过元素的散射截面和背散射能量损失因子校正以后,可得各元素成分的相对含量。预计值为 $Y_{2.6}Sm_{0.4}Ga_{1.2}Fe_{3.8}O_{12}$; 实测值为 $Y_{2.32}Sm_{0.38}Ga_{1.2}Fe_{3.8}O_{12}$ 。

磁泡薄膜成份的相对含量对性能有影响。通过对样品成分相对含量的分析,可以对原料配方加以合理的调整,以得到最佳的元素成分比例。

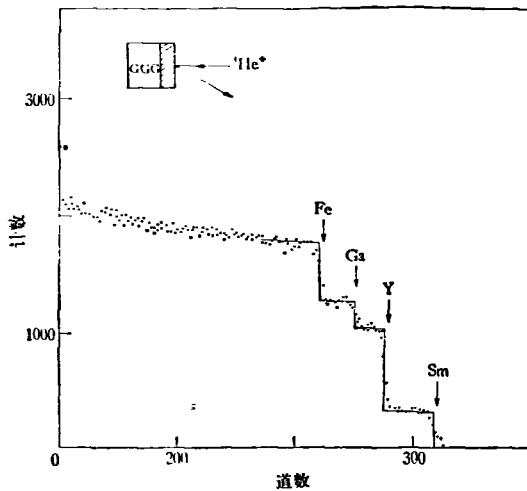


图5 一种磁泡材料¹⁾的背散射能谱 $E_{He} = 2.0$ 兆电子伏

3. 氯离子在二氧化硅中深度分布测量

在制造 MOS 器件的热氧化工艺中适量加氯,对提高 MOS 器件的性能有较明显的效果。测量氯离子在二氧化硅中的深度分布,对了解氯离子的行为是有帮助的。图6为此类样品的典型背散射能谱。图中标出了硅基体的背散射峰、表面二氧化硅层中的硅和氧的背散射峰和氯的背散射峰。天然氯元素中有同位素 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl ,相应的丰度为 24.23% 和 75.77%,它们的背散射峰尚能分开。

根据能谱图可以定出氯峰的深度位置、深度分布、氯峰处的含氯量、样品单位面积上的含氯总量。

氯峰的深度位置可以用下面的方法计算:从能谱上氯峰的能量位置 E_{Cl} 得到氯峰移动能量 δE_{Cl} , $\delta E_{Cl} = K_{Cl}E_0 - E_{Cl}$; 然后由氯在二氧化硅中的背散射能量损失因子 $[S]_{SiO_2}^{Cl}$ 得到

物理

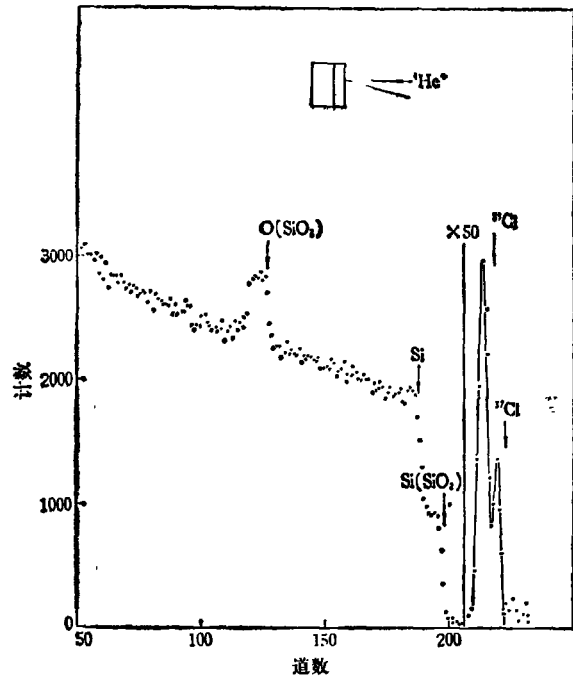


图6 二氧化硅掺氯样品的背散射能谱实验条件: 1180℃; 11'; 100 毫升; 1000 毫升; $t = 1080$ 埃

峰值深度位置 t , $t = \frac{\delta E_{Cl}}{[S]_{SiO_2}^{Cl}}$ 。实验结果发现氯峰位置在基体和二氧化硅界面处,这与用 X 射线光电子谱 (XPS) 方法得到的结果相符合。氯峰处的含氯量用相对法计算^[3]:

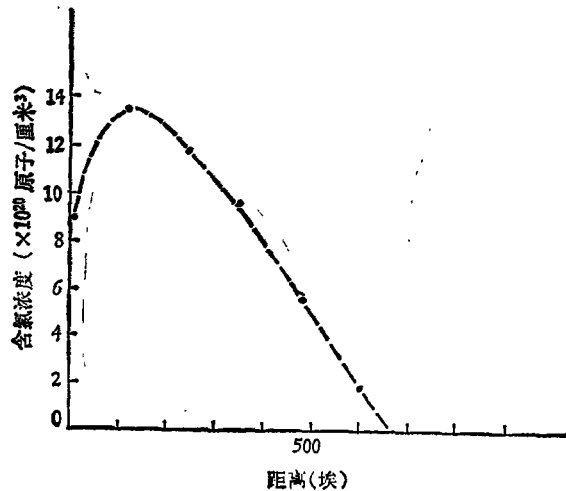


图7 氯离子在 SiO_2 中的深度分布曲线
峰值位置: 120 埃(离 Si-SiO₂ 界面); 峰值处含氯浓度: 1.35×10^{21} 原子/厘米³;
掺氯总量: 2.3×10^{16} 原子/厘米²

1) 此样品由中国科学院上海冶金研究所提供。

$$N_{Cl} = \frac{H_{Cl}}{H_{Si}^{SiO_2}} \cdot \frac{\sigma_{Si}}{\sigma_{Cl}} \cdot \frac{[S]_{Cl}^{SiO_2}}{[S]_{Si}^{SiO_2}} \cdot N_{Si}^{SiO_2}, \quad (4)$$

其中 H_{Cl} , $H_{Si}^{SiO_2}$ 分别为氯峰和 SiO_2 表面峰的高度; σ_{Si} , σ_{Cl} 分别为硅和氯的散射截面; $[S]_{Cl}^{SiO_2}$, $[S]_{Si}^{SiO_2}$ 分别为氯和硅在 SiO_2 中的背散射能量损失因子; $N_{Si}^{SiO_2}$ 为 SiO_2 中单位体积内的硅原子数。对(4)式进行计算时需作两项校正: 一为 ^{37}Cl 和 ^{35}Cl 的同位素丰度校正; 另一个是截面值 σ_{Cl} 的能量校正。由氯峰面积并对截面值加以适当的能量校正以后, 即可得到单位面积下的含氯总量。该样品氯峰处含氯浓度为 1.35×10^{21} 原子/厘米³, 掺氯总量为 2.3×10^{16} 原子/厘米²。图 7 给出了氯离子在上述样品中的深度分布曲线。

4. 离子注入样品分析

离子注入可以改变物质表面层的性质, 也是目前制造半导体器件的有效工艺手段。我们用背散射分析了硅中注砷和砷化镓中注锡样品, 测量了注入离子量、注入离子在表面下的深度及分布; 还和沟道技术相结合, 测量了晶体在离子注入过程中产生的辐照损伤, 以及经热退火或激光退火处理以后晶体结构的恢复情况; 还能给出注入离子处在晶体中的替代位置或间隙位置的信息。图 8 为未经退火处理的硅中注砷样品的背散射能谱。该样品为 $\langle 111 \rangle$ 晶向, 用能量为 150 千电子伏的 As 离子注入, 注入剂量为 1×10^{16} 原子/厘米² (室温下)。图 8 中画出了三条曲线: 一为随机取向谱, 二为定向谱, 三为样品未经注入前的定向谱。随机取向谱是在入射离子束偏离晶体的晶轴方向 (包括各种高、低指数的晶轴) 和晶面的条件下测得的, 此时入射离子和晶格原子的作用和非晶体物质一样。图中 $K_{As}E_0$ 的位置相应于 As 离子在硅表面时的能谱位置。由 As 峰的移动量 $\delta E = K_{As}E_0 - E_{As}$, 再根据 $z = \frac{\delta E}{[S]}$, 即可得到 As 离子的注入深度 (或称贯穿距离 R_p)。将 As 峰面积与随机谱表面硅峰高度进行比较, 即可求得 As 离子的数量。As 峰的半宽度 ΔE 与注入离子在硅中的分布相联系。由能谱上 As 峰的

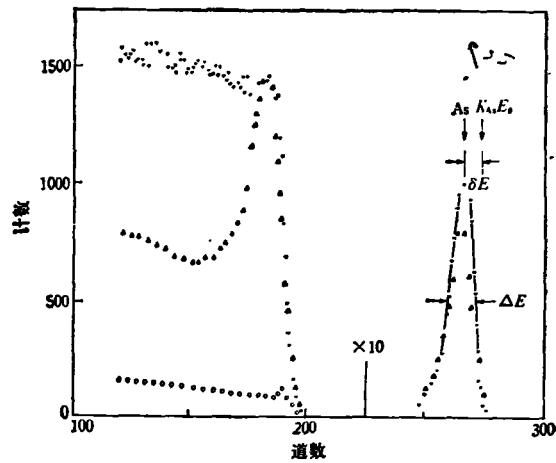


图 8 硅中注砷样品¹⁾在退火前的背散射能谱

$E_{He^+} = 2.0$ 兆电子伏, $Q = 6$ 微库

● 随机取向谱; ▲ $\langle 111 \rangle$ 定向谱;

○ 离子注入前 $\langle 111 \rangle$ 定向谱

半宽度 ΔE 对探测系统的能量分辨率和 He 离子束在贯穿距离 R_p 处的能量弥散进行校正以后, 即可得注入离子的贯穿距离涨落 $\Delta R_p = \Delta E / 2.36$ 。对上述样品, 实验值为: 注入离子量 = 9.6×10^{15} 原子/厘米² (精度 $\pm 5\%$), $R_p = 846$ 埃 ± 50 埃, $\Delta R_p = 404$ 埃。

图 8 中的定向谱是在入射离子方向和晶体的 $\langle 111 \rangle$ 轴严格一致的条件下测量的。分析束的入射离子量和随机谱相一致。在定向入射时, 由于离子是在晶轴间隙中的沟道里振荡式前进, 和晶格原子发生近距作用的几率大大减少, 因而背散射产额亦大大下降。对于完美晶体, 定向谱的背散射产额约为随机谱的 5%。图 8 中, 此晶体在离子注入前的定向谱即为完美晶体的定向谱。经离子注入后, 由于注入离子产生的辐射损伤, 致使大量晶格原子离位。实际上, 经过 10^{16} 原子/厘米² 的高剂量注入以后, 离子注入层已变成无定型层了, 所以其定向谱背散射产额和随机谱相近, 在离子注入层下面的晶体则未受损伤, 其定向谱背散射产额的提高是由于分析束离子经表面损伤层后, 引起大量的定向入射离子退道而造成的。

1) 此样品由北京师范大学协助制备。

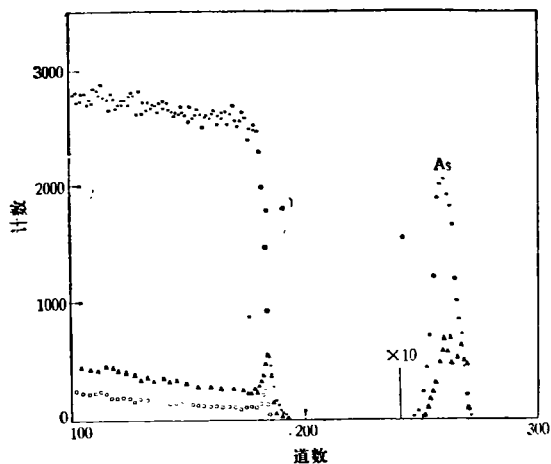


图9 硅中注砷样品在热退火后的背散射能谱
 实验条件: Si<111>; 150千电子伏, As; 1×10^{16} 原子/厘米²; 室温; 900℃, 半小时热退火处理; $E_{He} = 2.0$ 兆电子伏; $Q = 10$ 微库;
 ● 随机取向谱; ▲ <111> 定向谱;
 ○ 离子注入前 <111> 定向谱

此样品在氮气氛中经 900℃ (半小时) 热退火处理以后, 再测 <111> 轴定向谱 (见图 9), 由图 9 可见, 定向谱上晶体表面损伤峰大大下降, 因而晶格损伤得到了恢复, 将此能谱上残留的表面峰和离子注入前定向谱的比较可以算出残留的损伤量。残留损伤量为 $\sim 4 \times 10^{16}$ 散射中

心/厘米²。

注入晶体中的离子可能处于替位, 也可能处于间隙位。若要得到良好的电性能, 则处于替位的比例要高 (即替位率)。从随机谱和定向谱上 As 离子的背散射峰可以得到 As 离子的替位率。对于那些处于间隙位置的注入离子, 不论是随机谱还是定向谱都能测到; 相反, 对于处于替位的那些注入离子, 只有随机谱才可能测到, 通过两者的比较, 即能求得替位率。在图 8 中可以看到, 热退火处理前, 定向谱上 As 峰的面积和随机谱中 As 峰面积几乎相同。由图 9 可见, 经退火处理以后, 定向谱中 As 峰面积比随机谱中 As 峰面积大大减小, 由此面积比较可算得 As 离子的替位率。此样品的 As 离子替位率 $\sim 76\%$ 。

参 考 文 献

- [1] J. F. Ziegler, *New Uses of Ion Accelerators*, Plenum Press, New York, (1975).
- [2] J. S. Williams, *Nucl. Instr. and Meth.*, **126**(1975), 205.
- [3] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978).

单层表面分析方法——低能离子散射和静态二次离子质谱

赵良仲

(中国科学院化学研究所)

固体材料的表面特性, 例如电子或离子的表面发射或表面吸收, 分子的表面吸附, 以及表面化学反应等, 取决于材料的表面层, 特别是最外原子层的组成和结构。自六十年代末期以来, 研究表面组成和结构的方法已获得迅速发展^[1]。这些方法的信息深度范围一般为 1—10 个原子层, 其中低能离子散射和静态二次离子质谱可用于单层表面分析。这两种方法都是用离子束来探测表面的, 和用电子束入射的情形类似, 用离子束入射时也能引起四种类型的粒

子发射: 离子散射和二次离子发射; 中性粒子溅射; 电子发射和光子发射。这些发射原理已构成多种表面的研究方法, 见图 1。在这些方法中, 分析散射离子能量的方法叫离子散射能谱法, 分析二次离子质量的方法叫二次离子质谱法。由于用离子束入射时的穿透深度比电子还浅, 所以在原理上它很适用于表面分析。但是和电子束入射时不同, 离子由于有较大的质量, 因此入射时与表面原子之间有较强的动能交换, 它能造成表面原子溅射, 从而破坏表面。