

# 俄歇定量分析中确定背散射因子的一种新方法

王 铃 张强基 华中一  
(复旦大学物理系)

1985 年 10 月 30 日收到

## 提 要

背散射因子是俄歇定量分析中要考虑的主要因素。本文提出一种利用微分前俄歇谱  $N(E)$  背景求得背散射因子的新方法。由于使背散射因子的计算与能谱相结合,这种方法不但可以避免 Monte Carlo 的冗长计算,还能进一步提高定量分析的精度。文中列举了用该方法对 Au-Cu 和 Ag-Cu 两种合金的定量分析结果,并与 Monte Carlo 和相对灵敏度因子方法的结果进行了比较。

## 一、引 言

近年来,随着表面物理研究的迅速发展,作为鉴别表面成份最有效手段的俄歇电子能谱仪(AES)和扫描俄歇微探针(SAM)的应用日益广泛。俄歇分析的定量化问题也越来越引起人们的重视。要从俄歇谱的峰高得到表面所含元素的定量结果,目前最常用的是“相对灵敏度因子”方法。但是,由于这种方法没有考虑样品基体效应对俄歇峰强度的影响,计算结果的误差可能高达 30—50%<sup>[1,2]</sup>,只能认为是一种半定量方法。真正的俄歇定量分析方法必需考虑样品的基体效应,包括俄歇电子的逃逸深度  $\lambda$ ,样品中各元素的原子密度  $n$  和背散射因子  $R$  等参量<sup>[1]</sup>。特别是背散射因子  $R$ ,由于它的大小不能用实验方法直接测量,因此, $R$  值的确定是俄歇定量分析要解决的关键问题。目前已提出的求得  $R$  值的方法主要有下面两种。

## 二、确定背散射因子的经验和理论方法

背散射过程可用图 1 来表示。通常认为,当能量为  $E_p$ ,强度为  $I_p$  的一次电子束入射到某样品表面时,样品原子将会受激而向外发射出俄歇电子,它的强度在图上用符号  $\hat{I}$  表示。但这只是产生俄歇发射的一方面原因;另一方面,一次电子束在激发过程中会损失能量和改变运动方向,其中散射角较大的一次电子有可能重新逸出表面而形成背散射电子(参见图 1 中  $I_B$ )。显然,能量较大的背散射电子象一次电子一样,在逸出表面的过程中,可再次使样品原子受激而发射俄歇电子。这部分附加的俄歇发射,其强度用  $\tilde{I}$  表示。因此,背散射的结果将引起俄歇信号的增强。图 1 中的逃逸深度  $\lambda$ ,表示样品内产生俄歇

信号的有效范围。深度大于  $\lambda$  处产生的俄歇电子,在向表面逸出的输运过程中,会因非弹性碰撞而失去特征能量,不再被看成是俄歇信号。因此,在计算俄歇信号强度时,只需考虑  $\lambda$  深度内发射的俄歇电子流  $I$  就可以了<sup>[2]</sup>。

背散射所引起的俄歇信号增强可用背散射因子  $R$  这一物理量来描写,它被定义为增强后的总俄歇信号强度与一次电子束单独产生的俄歇信号强度之比。对样品中  $i$  元素的  $\omega xy$  俄歇跃迁,  $R$  可表示为

$$R = 1 + \frac{\tilde{I}_{i,\omega xy}}{\hat{I}_{i,\omega xy}} \quad (1)$$

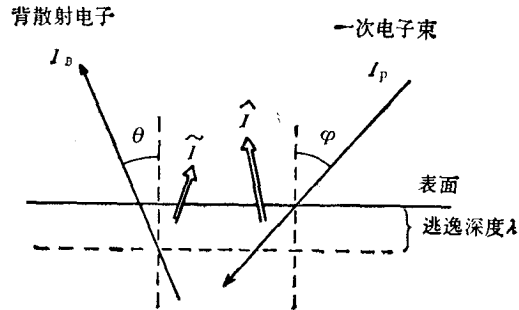


图1 一次电子束背散射引起的俄歇信号增强

背散射所引起的俄歇电子发射,大约是一次电子束的 0.3—1 倍,说明它是定量分析中一个不可忽视的因素。不过,  $R$  值的确定却不是一件容易的事。由于很难用实验方法在总俄歇信号中区别出  $\hat{I}$  或者  $\tilde{I}$ ,因此  $R$  值无法直接进行测量。目前在俄歇定量分析中已提出的确定  $R$  值的方法主要有下面两种:

### 1. 经验公式法

由于缺乏可供使用的实验数据, Hall 等人<sup>[1]</sup> 把电子探针微分析 (EPMA) 中使用的计算  $R$  的经验公式直接沿用到俄歇分析中来,即令

$$R = 1 + 2.8\eta(1 - 0.9E_w/E_p), \quad (2)$$

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 0.000186Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3, \quad (3)$$

(2) 式中的  $E_w$  为  $\omega xy$  俄歇跃迁的初始空位能级  $\omega$  上电子的电离能,  $E_p$  为一次电子束的能量,  $\eta$  为背散射系数。此系数定义为背散射电子流强度  $I_B$  与一次电子流强度  $I_p$  之比 (参见图 1), 即

$$\eta = I_B/I_p. \quad (4)$$

(3) 式是用来计算  $\eta$  值的经验公式, 式中  $Z$  表示样品中元素的原子序数。

这一方法虽然使用简单,但是这些经验公式其实只适用于一次束能量较高 ( $E_p \doteq 20$  keV) 的 EPMA 场合, AES 中的一次束能量要低得多 ( $E_p \doteq 3$  keV),  $R$  又是一个对束能量敏感的参量,故这样的计算方法不可能得到  $R$  的精确数值<sup>[3]</sup>。

### 2. 纯理论计算方法

为了克服经验方法误差过大的缺点, Shimizu 等人采用 Monte Carlo 法模拟电子束在样品内的背散射过程,再通过理论计算求得  $R$  值。可以证明,当一次电子束能量为  $E_p$ , 强度为  $I_p$ , 入射角为  $\phi$  时 (见图 1),  $R$  值可用解析式表示为<sup>[4,5]</sup>

$$R = 1 + \frac{\cos \phi}{\sigma_{i,\omega}(E_p)} \int_{E_w}^{E_p} \int_{\Omega} \frac{d^2\eta}{dE d\Omega} \frac{\sigma_{i,\omega}(E)}{\cos \theta} d\Omega dE, \quad (5)$$

式中  $\sigma_{i,\omega}(E)$  是能量为  $E$  的入射电子使样品中  $i$  元素  $\omega$  能级电子电离的电离截面,  $\theta$  为背散射电子离开表面的逸出角 (参见图 1). 背散射电子的强度对一次电子束归一化后可用背散射系数  $\eta$  表示, 因此  $d^2\eta/dEdQ$  可看成是背散射电子的能量与角度分布. (5) 式对  $Q$  和  $E$  的积分分别表示考虑全空间各方向背散射电子和所有能量高于  $E_\omega$  的电子对激发  $\omega xy$  俄歇信号的贡献.

Shimizu 等人<sup>[5]</sup>在用 Monte Carlo 法模拟一次电子在样品内的背散射轨迹时, 他们用分波展开法计算电子的弹性散射截面; 用 Bethe 阻止本领公式和 Gryzinski 电离函数计算非弹性散射截面. 通过对样品内大量背散射电子轨迹进行统计, 求得所需要的分布  $d^2\eta/dEdQ$ , 再用 (5) 式求得  $R$ .

该方法的理论处理比较严格, 求得结果比经验方法要好. 但 Monte Carlo 的计算过程十分繁复冗长. 为确定一个  $R$  值, 约需统计 5 千条以上的电子轨迹并计算 50 多万次的电子碰撞, 计算工作量十分巨大. 而且, 尽管进行了如此繁复的计算, 由于仅是纯理论的结果, 是否能符合样品中的真实情况, 仍有待于实践的检验.

为了克服上述方法的缺点, 下面我们提出一种新的确定  $R$  值的方法——背景取样法, 利用它可能更简便而有效地求得  $R$  值.

### 三、背景取样法确定样品的背散射因子

在具体说明背景取样法之前, 我们先简述一下它的理论背景. 首先, 我们对  $R$  的计算公式 (5) 作一些变换. 被积函数中的  $d^2\eta/dEdQ$  是背散射电子的角度和能量分布, 实际上背散射电子在空间的强度分布基本上与能量是无关的<sup>[3]</sup>, 因此, (5) 式对  $Q$  的积分可以先行积出. 积分中被积函数里另一个与角度有关的量  $\cos\theta$ , 可按中值定理用背散射电子的平均逸出角  $\bar{\theta}$  代替, 得到<sup>[7]</sup>

$$R = 1 + \frac{\cos\phi}{\sigma_{i,\omega}(E_p)\cos\bar{\theta}} \int_{E_\omega}^{E_p} \frac{d\eta}{dE} \sigma_{i,\omega}(E) dE. \quad (6)$$

经这样变换, 用 (6) 式计算  $R$  时被积函数已被简化为背散射电子的能量分布. 积分号前的平均逸出角  $\bar{\theta}$  是一个统计平均值. 当一次电子束正入射 ( $\phi = 0$ ) 时, Bishop 和 Riviere 得到  $\bar{\theta} = 45^\circ$ <sup>[6]</sup>. 不过, 俄歇谱仪中最常用的电子束入射角却并不是正入射的. 为此, 利用 Monte Carlo 模拟得到的背散射电子角分布, 可以统计出不同入射角  $\phi$  时的平均逸出角  $\bar{\theta}$ , 在  $\phi = 30^\circ$  时, 我们得到  $\bar{\theta} = 56.5^\circ$ .

(6) 式中  $\sigma_{i,\omega}(E)$  可用 Gryzinski 电离截面函数来表示, 即<sup>[8]</sup>

$$\sigma_{i,\omega}(E) = \frac{\pi e^4 k_\omega}{E_\omega E} \left( \frac{E - E_\omega}{E + E_\omega} \right)^{3/2} \cdot \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{E_\omega}{2E} \right) \ln \left( 2.7 + \sqrt{\frac{E}{E_\omega} - 1} \right) \right], \quad (7)$$

上式的  $k_\omega$  表示原子在  $\omega$  能级内所含的电子数.

至此, (6) 式中剩下的最后一个未知量是背散射电子的能量分布  $d\eta/dE$ , 下面我们将通过背景取样方法从能谱背景中求得这一分布.

俄歇谱可以有未微分谱  $N(E)$  及微分谱  $N'(E)$  两种形式, 由于在  $N(E)$  谱上几乎察觉不到的俄歇峰经微分后变得非常突出(参见图 2), 因此, 一般俄歇谱都不用  $N(E)$  谱而采用  $N'(E)$  谱的形式。实际上, 被废弃的  $N(E)$  谱的俄歇峰虽然很小, 但它的背景内却含有丰富的背散射信息, 所以它对于俄歇定量分析来说具有很重要的意义。从  $N(E)$  谱背景中得到  $d\eta/dE$  的具体过程如下:

### 1. 从能谱中扣除二次电子和弹性背散射电子的背景

构成  $N(E)$  谱背景的除了主要是背散射电子以外, 还混有俄歇电子、二次电子和弹性背散射电子, 它们对于  $R$  值没有贡献, 需从背景中除去。如前所述, 由于俄歇峰的强度在  $N(E)$  谱上很弱, 约占总电子产额的  $10^{-4}$ , 因此完全可以忽略它们对背景的影响。二次电子的数目要多得多, 几乎和一次电子数相当(见图 2 曲线  $a$  最左端的一个峰), 但它们的能量都比较低 ( $< 50\text{eV}$ ), 集中在能谱的低能端, 故可用切除低能区的方法把它们从背景中除去。在定量分析中, 一般不选用能量低于  $100\text{eV}$  的俄歇峰, 因为它们易受磁场和表面环境等因素的影响。又根据电离截面公式 (7), 只有散射电子能量达到俄歇电子能量的 3—4 倍时, 电离几率才最大。考虑到这两方面的因素, 我们把切除区的能量上限定在  $200\text{eV}$ , 这样既不会影响背散射电子的贡献, 又能有效地扣除二次电子背景。

在图 2 曲线  $a$  的右端还有一个突出的尖峰, 这个峰的能量位置与一次电子束的能量  $E_p$  相同, 是由散射过程中只有方向发生变化而能量没有受到损失的背散射电子所构成的, 通常称为“弹性峰”。弹性背散射电子的能量没有因散射而发生变化, 当然不可能对俄歇电子的激发有贡献, 故也应当把它们从背景中除去。由于弹性峰的宽度很窄, 采用曲线拟合周围背景的方法很容易把它们除去。图 3 曲线  $a$  就是扣除二次电子和弹性背散射电子后, 从 Al 样品上得到的能谱背景  $N(E)$ 。

### 2. 消除 CMA 对能谱背景的调制

AES 一般用筒镜分析器 (CMA) 对接收到的电子作能量分析。因此, CMA 的工作特性也会对能谱的形状有影响, 这一附加的调制可用下面的方法来消除:

1) 由于 CMA 一般工作在固定分辨率工作状态下, 即  $\Delta E/E = \text{const.}$ , 因此当 CMA 作能量扫描时, 它所允许通过的电子流的能量宽度  $\Delta E$  也会随  $E$  的变化而发生变化。所以, CMA 测得的  $N(E)$  谱, 其纵坐标所表示的不是样品上发射出来的电子数  $N^*(E)$ , 而是  $N^*(E)$  与带宽  $\Delta E$  的乘积(严格地讲, 应该是卷积, 但  $\Delta E$  的范围通常很小,  $\Delta E$  内背景的变化幅度不大, 故可用乘积代替)。因此, 要得到从样品上发射出来电子的真实分布  $N^*(E)$ , 需对  $N(E)$  的幅度作  $1/E$  变换, 即

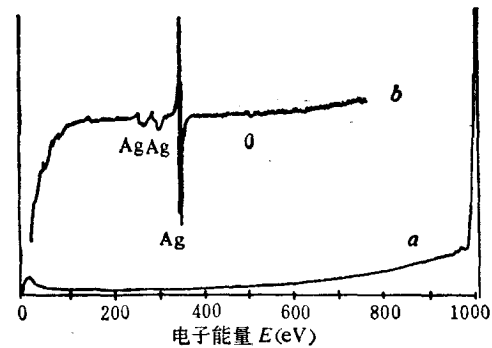


图 2 Ag 的两种俄歇谱  
 $a$  为  $N(E)$  谱;  $b$  为  $N'(E)$  谱

$$N^*(E) = N(E)/E. \quad (8)$$

图 3 曲线 *b* 给出了对  $N(E)$  作  $1/E$  变换后得到的  $N^*(E)$  分布。

2) 上面求得的  $N^*(E)$  分布还不是背散射电子能量分布的定量表示, 因为 CMA 在空间的接收角度是有限的, 它所接收到的电子流只是全空间背散射电子流中的一部分。  $N^*(E)$  与归一化后的背散射电子能量分布  $d\eta/dE$  间相差一个比例系数  $k$ , 即

$$d\eta/dE = kN^*(E). \quad (9)$$

常数  $k$  可用下面方法求出。

分布  $d\eta/dE$  的能量范围为  $200\text{eV} - E_p$ , 它对  $E$  的积分应满足下面的归一化条件, 即

$$\int_{200}^{E_p} \frac{d\eta}{dE} dE = \eta. \quad (10)$$

将 (9) 式的两端对能量  $E$  作积分, 再将 (10) 式代入, 系数  $k$  可表示为

$$k = \frac{\eta}{\int_{200}^{E_p} N^*(E) dE}, \quad (11)$$

式中的背散射系数  $\eta$  可按 (4) 式用实验方法测得,  $N^*(E)$  已在前面求出, 作积分就能求得  $k$ 。把  $k$  代入 (9) 式, 就可以从  $N^*(E)$  得到我们所需要的背散射电子能量分布  $d\eta/dE$ 。图 3 曲线 *c* 表示从  $N^*(E)$  得到的  $d\eta/dE$ 。

把  $d\eta/dE$  代入 (6) 式,  $E_w$  取不同值, 就可以得到相应的背散射因子  $R$ 。图 4 表示用这种方法从 Au, Cu 和 Au-Cu 合金三个样品上得到的  $R-E_w$  曲线。对样品上发射出来的任一俄歇跃迁  $wxy$ , 只要根据该跃迁的  $E_w$  值, 就可以确定对应的  $R$  值。

为了便于使用, 上述背景取样过程和  $R$  曲线的计算已编成专用的 TAESQ 程序。从能谱  $N(E)$  的输入到  $R$  曲线的输出, 在 PDP-11/34 计算机上只需要数分钟的时间, 显然比冗长的 Monte Carlo 计算要方便得多。

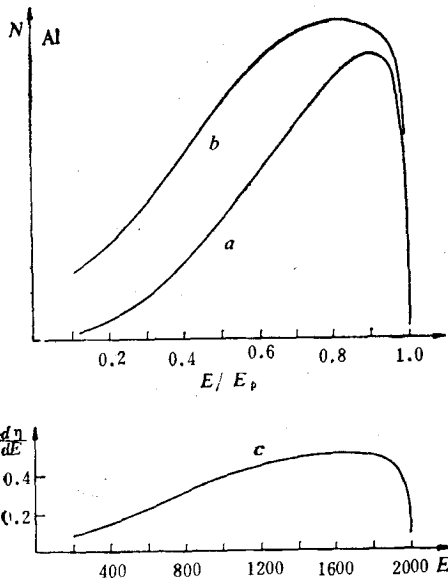


图 3 用背景取样法获得背散射电子的能量分布  $d\eta/dE$  *a* 为扣除二次电子和弹性背散射电子后得  $N(E)$ ; *b* 为作  $1/E$  变换后得到  $N^*(E)$ ; *c* 为乘系数  $k$  后得  $d\eta/dE$

#### 四、定量分析实例

设合金由  $i, j$  两种元素组成, 考虑背散射效应后  $i$  元素的百分比原子浓度可表示为<sup>[5]</sup>

$$c_i = \frac{x_i n_i^f}{x_i n_i^f + x_j n_j^f}, \quad (12)$$

其中系数  $x_i, x_j$  为

$$x_i = \frac{I_i^\beta / R_i^\beta}{I_i^\beta / R_i^\beta + I_j^\beta / R_j^\beta}, \quad x_j = \frac{I_j^\beta / R_j^\beta}{I_i^\beta / R_i^\beta + I_j^\beta / R_j^\beta}, \quad (13)$$

式中  $n$  表示原子密度,  $I$  表示俄歇峰强度,  $R$  即背散射因子. 此外, 用上标  $s$  和  $\beta$  区分纯元素样品和合金样品, 用下标  $i, j$  表示不同的元素种类. 例如,  $I_i^\beta$  就表示合金中  $i$  元素的俄歇峰强度, 其余类推.

从 (12), (13) 式可以看出, 若假定不存在基体效应, 即各元素的  $n$ , 各样品的  $R$  都相同, 则  $c_i$  即退化为只与俄歇峰强度  $I$  有关, 即

$$c_i = \frac{I_i^\beta / I_i^\alpha}{I_i^\beta / I_i^\alpha + I_j^\beta / I_j^\alpha} \quad (14)$$

这就是本文开始时提到的相对灵敏度因子的计算公式.

有了 (12), (13) 式就可以求得合金中的元素含量, 把它与已知值相比较, 就可以判别定量方法的精度. 下面将用背景取样法对 Au-Cu 和 Ag-Cu 两种合金进行定量分析. 选用这两种合金的原因是因为经过表面清洁处理后, 它们的表面成份仍可精确地已知<sup>[8,9]</sup>. 因此, 它们特别适合于鉴别定量分析的精度. 分析中需要的背散射系数  $\eta$  用 (4) 式计算, 其中一次束电流  $I_p$  用法拉第圆筒测量, 背散射电流  $I_B$  用样品上加正偏压的方法<sup>[10]</sup> 测出.

### 1. Au-Cu 样品组

样品组由 Au-Cu 合金 (含 Au50% 百分比原子浓度), 纯 Au(99.9%) 及纯无氧铜 (99.99%) 各一片组成, 每片尺寸为  $5 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$ . 把三样品固定在俄歇能谱仪 (Perkin-Elmer PHI-590) 的样品架上, 电子束入射角为  $30^\circ$ . 用  $\text{Ar}^+$  离子溅射可得与体成份相同的清洁表面<sup>[8]</sup>. 用偏压法测得样品的  $\eta$  值如表 1 所示. 用脉冲计数技术, 当  $E_p = 2 \text{keV}$ ,  $I_p = 0.022 \mu\text{A}$  时测得  $N(E)$  谱背景, 把它输入计算机, 经 TAESQ 程序处理后得到的  $R$  与  $E_w$  关系如图 4 所示. 从图 4 中查得各样品俄歇跃迁的  $R$  值也列在表 1 中.

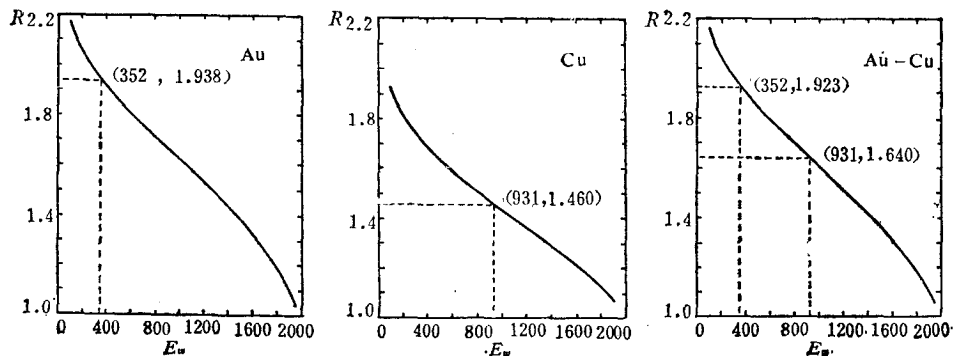


图 4 Au, Cu 和 Au-Cu 合金样品的  $R-E_w$  曲线

用锁相技术,在  $I_p = 3.8\mu\text{A}$ ,  $E_p = 2\text{keV}$ , 调制电压  $V_{pp} = 6\text{V}$  时,从  $N'(E)$  谱上测得各元素的俄歇峰强度亦列在表 1 中。

表 1 Au-Cu 合金组的定量分析数据

样 品	$\eta$	俄歇峰能量 (eV)	峰-峰值	R
Au	0.61	Au-239	2312	1.938
Cu	0.46	Cu-920	12881	1.460
Au-Cu	0.60	Au-239	1493	1.923
		Cu-920	6059	1.640

把上表数据和 Au, Cu 的原子密度 ( $n'_{\text{Au}} = 5.90 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ ,  $n'_{\text{Cu}} = 8.45 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ ) 代入 (12), (13) 式,求得合金中 Au 的百分比原子浓度为 52.1%。

## 2. Ag-Cu 样品组

样品组由 Ag-Cu 合金(含 Ag60% 百分比原子浓度), 纯 Ag(99.99%) 和纯无氧铜(99.99%) 组成。除改用刮削方法获得与体组分相同的清洁表面<sup>[9]</sup> 外,取数据方法均与上一组相同,不再赘述。该组样品的测量结果列于表 2 中(图略)。

Ag 的原子密度  $n'_{\text{Ag}} = 5.85 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ , 用同样方法求得该合金中 Ag 的百分比原子浓度为 59.2%。

表 2 Ag-Cu 合金的定量分析数据

样 品	$\eta$	俄歇峰能量 (eV)	峰-峰值	R
Ag	0.57	Ag-351	10474	1.900
Cu	0.46	Cu-920	2098	1.484
Ag-Cu	0.54	Ag-351	5771	1.843
		Cu-920	608	1.589

## 五、结 论

表 3 列出了对两组合金上测得的俄歇谱,分别用背景取样法, Monte Carlo 法和相对灵敏度因子法作成份分析所得的定量结果。

表 3 不同方法定量分析结果的比较

	已知值	背景取样法	Monte Carlo	相对灵敏度因子
$c_{\text{Au}}$	50%	52.1%	53.1%	57.9%
$c_{\text{Ag}}$	60%	59.2%	58.8%	65.5%

比较结果说明,三种方法中背景取样法的结果最接近已知值,它的分析误差不但远小于相对灵敏度因子法,而且还优于 Monte Carlo 法。

综上所述,背景取样法是一种利用能谱自身提供的信息求得背散射因子的新俄歇定量分析方法。除了可以避免繁复的 Monte Carlo 计算以外,它的突出优点还在于:由于使背散射因子的计算与能谱背景相结合,克服了 Monte Carlo 方法中纯理论计算与实测条件相脱离的弊病,从而进一步提高了定量分析的精度。

总之,理论分析和实测结果表明,背景取样方法对于信息深度(约几十埃)范围内可视作均匀的合金样品是一种方便而有效的定量分析方法。它的分析精度不但远高于常用的相对灵敏度因子法,而且也优于目前认为最好的 Monte Carlo 法。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] P. M. Hall, J. M. Morabito, *Surf. Sci.*, **83**(1979), 391.
- [ 2 ] A. Joshi, L. E. Davis, P. W. Palmberg, *Methods of Surface Analysis*, Elsevier Scientific, New York, (1975), Chap. 5.
- [ 3 ] R. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**(1983), 1631.
- [ 4 ] S. Ichimura, R. Shimizu, *Surf. Sci.*, **112**(1981), 386.
- [ 5 ] R. Shimizu, S. Ichimura, Technical Reports Toyota Foundation, No. I-006, 76-0175, Tokyo, (1981).
- [ 6 ] H. E. Bishop, J. C. Riviere, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 1740.
- [ 7 ] Q. Wang, Q. J. Zhang and Z. Y. Hua, *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**(1985), 160.
- [ 8 ] W. Färber, G. Betz and P. Braun, *Nucl. Instr. and Meth.*, **132**(1976), 351.
- [ 9 ] P. Braun, W. Färber, *Surf. Sci.*, **47**(1975), 57.
- [ 10 ] E. H. Darlington, V. E. Cosslett, *J. Phys.*, **D5**(1972), 1969.

## A NEW METHOD TO DETERMINE BACKSCATTERING FACTORS FOR QUANTITATIVE AUGER ANALYSIS

WANG QIAN ZHANG QIANG-JI HUA ZHONG-YI

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

A new method is proposed for determining the backscattering factor using information provided by the background of an direct Auger spectrum  $N(E)$ . Complicated calculations such as the Monte Carlo method were avoided, and the quantitative Auger analysis accuracy could be further improved since the calculations of backscattering factor was based on the spectra. The examples of determining the compositions of Au-Cu and Ag-Cu alloys are given. These results are compared with that obtained by other methods.