

AES 深度分布测量的精确分析 和电子逃逸深度的测定

邢 益 荣 W. Ranke*

(中国科学院半导体研究所)

1982年8月13日收到

提 要

根据界面区俄歇信号随深度变化的测量结果 $J(x)$ 精确地计算相应的元素浓度的相对变化 $n(x)$, 其中考虑了入射电子的贯穿深度和俄歇电子的逃逸深度的影响。对 SiO_2/Si 、 SiO_2/GaAs 和阳极氧化物/ GaAs 三种界面的测量结果表明: 这种分析不仅给出 $n(x)$ 与 $J(x)$ 之间的精确位移, 而且当电子的逃逸深度同界面的过渡区厚度相接近时, 看到预期的 $n(x)$ 曲线比 $J(x)$ 曲线变陡的效果。另外, 利用这种分析方法还可确定电子的逃逸深度 λ 。对 SiO_2 测得的结果是: $\lambda(510\text{eV}) = 26 \pm 4 \text{\AA}$ 和 $\lambda(1619\text{eV}) = 62 \pm 9 \text{\AA}$ 。这些数值明显地大于对大量不同材料测得的平均值。

一、引言

俄歇电子能谱 (AES) 在化学组分深度分析中起着很重要的作用。这个方法很适合于对某些半导体器件(例如 MOS 器件和金属-半导体接触势垒器件等)中的界面进行化学组分分析。

在 AES 深度分布测量中, 其结果受到俄歇电子的有限逃逸深度以及入射电子的有限贯穿深度的影响。因此, 测得的同一元素但对应于不同能量(也即不同逃逸深度)的各个俄歇峰强度的深度分布 $J(x)$ 将不重合一致。为了修正这种影响, 通常只是把整个 $J(x)$ 曲线位移一个相当于电子逃逸深度的值^[1,2], 经位移后的 $J(x)$ 曲线就认为是代表相应的元素浓度的深度分布 $n(x)$ 。近年来, 已经有人解析地考虑了电子逃逸深度的影响^[3]。

本文提出从测得的 $J(x)$ 精确地计算出元素浓度相对变化 $n(x)$ 的方法, 其中不但考虑到俄歇电子逃逸深度, 而且还考虑到入射电子贯穿深度的影响。同时, 以 SiO_2 材料为例子, 表明这种分析方法也可用来确定某些材料中的电子逃逸深度。

二、基本原理

AES 深度分布测量的原理如图 1 所示。 z 轴是样品的深度坐标, 样品的原始表面位

* 现在地址: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33, Germany

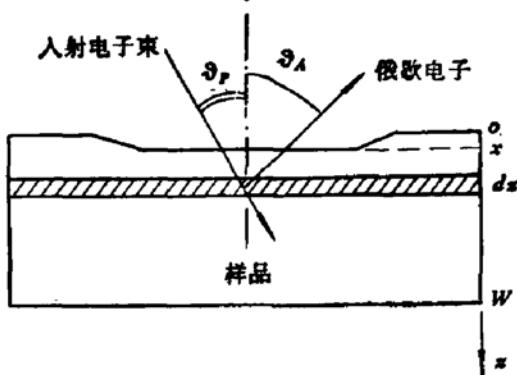


图1 AES 深度分布测量的原理图

于 $z = 0$ 处, x 表示被离子溅射剥离后的表面位置, 它随溅射时间而沿 z 轴移动。当样品受束流为 I_p 的入射电子照射时, 在深度为 z 处的薄层 dz 中, 被测元素对俄歇信号的贡献可表示为:

$$\begin{aligned} dJ(z) &= cn(z) I_p \exp \left[-(z-x) \left(\frac{1}{\lambda_p \cos \theta_p} + \frac{1}{\lambda_A \cos \theta_A} \right) \right] dz \\ &= cn(z) I_p \exp [-(z-x)/l] dz, \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{\lambda_p \cos \theta_p} + \frac{1}{\lambda_A \cos \theta_A}.$$

(1)式中, C 是一个常数; $n(z)$ 是在深度 z 处的元素浓度; λ_p 和 λ_A 分别为人射电子的贯穿深度和俄歇电子的逃逸深度; θ_p 和 θ_A 分别为人射电子束的人射角和俄歇电子的发射角。我们在(1)式中假设: 入射电子和俄歇电子在贯穿和逃逸过程中都是按指数规律衰减的。

总的俄歇信号 $J(x)$ 应为(1)式的积分, 即

$$J(x) = \int_x^w cn(z) I_p \exp [-(z-x)/l] dz, \quad (2)$$

积分的上限 w 是样品厚度。把上式两边对 x 求微分, 便得到深度 x 处的元素浓度 $n(x)$ 为

$$n(x) = \frac{1}{clI_p} \left[J(x) - l \frac{dJ(x)}{dx} \right], \quad (3)$$

或

$$n(x) \propto \left[J(x) - l \frac{dJ(x)}{dx} \right]. \quad (4)$$

把参数 l 的定义式子代入上式, 我们得到最后的计算公式:

$$n(x) \propto \left[J(x) - \frac{\lambda_p \lambda_A \cos \theta_p \cos \theta_A}{\lambda_p \cos \theta_p + \lambda_A \cos \theta_A} \frac{dJ(x)}{dx} \right]. \quad (5)$$

这就是联系元素浓度和相应的俄歇信号的数学表达式, 两者都是深度 x 的函数。若参数 l 的值已知, 利用该式可以根据俄歇信号随深度的变化 $J(x)$ 精确地计算出相应元素的浓度分布 $n(x)$ 。在某些场合, 也可根据这种分析来求 λ 的值。为此目的, 只需同时测量同一元素的两种不同能量(即不同能级的俄歇跃迁)的俄歇信号随深度的变化, 然后适当选择 λ 的值, 使两者分别变换为 $n(x)$ 时能够最好地重合一致。应用这个方法推算 λ 的值,

虽然不如通常测量 λ 值的方法^[4]那样直截了当，但它避免了制备和测量(厚度)很薄的(与 λ 的值同数量级)覆盖层的困难。

当参数 l 的值比界面过渡区的厚度小得多时，(4)式右边可以看做是泰勒展开式略去线性项以后的项，故可近似写为

$$n(x) \propto J(x - l). \quad (6)$$

该式表明，在这种情况下，我们可以把测得的 $J(x)$ 曲线在深度方向简单地位移一个 l 的量，从而得到相应元素的浓度分布曲线 $n(x)$ 。但是 l 的值并不总是比过渡区厚度小得多，特别是在很陡的界面场合，或者是被测的俄歇电子具有较高的能量(逃逸深度相应地较大)时，必须根据(5)式进行精确的分析。

三、实 验

利用 PHI 550 型电子能谱仪对 $\text{SiO}_2/(111)\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2/(110)\text{GaAs}$ 和阳极氧化物/(100)

GaAs 三种界面进行了俄歇深度分布的测量。 Si 衬底上的 SiO_2 是在 $\sim 1100^\circ\text{C}$ 用热氧化方法生长的； GaAs 衬底上的 SiO_2 是采用 CVD 方法在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 下淀积的。

样品与圆筒镜分析器(CMA)的位置关系如图 2 所示。一次电子束的入射角 $\vartheta_i = 30^\circ$ 。由于 CMA 的接收角为 42° ，故被 CMA 接收到的俄歇电子的发射角 ϑ 的值是在 12° 至 72° 之间变化。根据上述几何关系，对 $\cos \vartheta_A$ 求平均，得到 $\bar{\vartheta}_A \approx 50^\circ$ 。

为了减小溅射离子的影响，选择较低的溅射电压，即 1kV ，溅射面积约为 $2 \times 2\text{mm}^2$ 。

为了避免长时间的溅射过程所可能引起的表

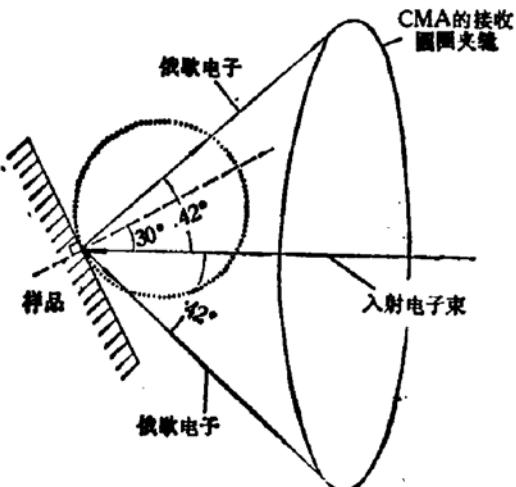


图 2 样品与 CMA 的几何位置关系。
点线给出的球面表示俄歇电子强度随发
射角的余弦分布

面粗化，我们选择尽可能薄的氧化膜： Si 衬底上的 SiO_2 为 280\AA ， GaAs 衬底上的 SiO_2 为 1100\AA 和 GaAs 衬底上的自生阳极氧化膜为 85\AA 。氧化层的厚度是用椭圆偏光仪测量的。入射电子的能量为 5keV 。为了限制电子束引起氧化物的分解作用^[5]，选择较低的入射电子流，即 $I_p = 5\mu\text{A}$ 。当样品进行溅射剥离时，被测物质逐渐从氧化膜过渡到衬底。在这个过程中，俄歇微分谱图 dN/dE 双峰结构中的正峰可能受能量损失机构发生变化所造成的影响，因此，我们一般测量负峰的振幅作为俄歇信号的强度。例外的情况是，对于被氧化了的 $\text{Si KLL}(1606\text{eV})$ 这个峰，由于它的负峰与元素的 $\text{Si KLL}(1619\text{eV})$ 峰相重叠，我们只好测量它的正峰振幅作为俄歇信号的强度。

四、结果及讨论

图 3—5 表示三种界面的俄歇深度分析结果。图中的点符号是被归一化的俄歇信

号测量值,各曲线是选择适当的参数 λ 并根据公式(5)计算的相应元素浓度的相对变化。不同能量 E 的 λ 值是按照 Wagner 等人^[6]所总结的经验公式确定的,即当 $E > 300\text{eV}$ 时, $\lambda(E) = CE^K$, 其中 C 为常数, 指数 K 随材料而异, 一般在 0.5 至 0.8 之间。在每个图注中给出了从 $J(x)$ 至 $n(x)$ 变换时所利用的 $\lambda(E)$ 数值。根据这种分析方法确定 λ 值的相对误差估计约为 $\pm 15\%$ 。

在计算中,对于入射电子的贯穿深度,我们取与俄歇电子逃逸深度相同的含义,也就是说,一旦入射电子经受非弹性散射之后,便损失了大部分能量,不能再产生俄歇电子。显然,这对于能量较高的俄歇跃迁(如 Si KLL)是合理的。实际上,根据文献[7]中的数据计算得出,当入射电子能量从 5keV 减小到 2.5 keV 时, Si KLL 俄歇电子的产额减小到原来的 37% 左右。但是,对于诸如 Si LVV 的能量较低的俄歇跃迁,尽管入射电子经受一次非弹性散射而损失大部分能量之后,一般仍能产生俄歇电子。所以,在这种场合,入射电子贯穿深度 λ_p 的影响可以忽略不计。实际上,这时的 λ_p 比 λ_A 大得多,式(1)中包含 λ_p 的项已经不起作用。

Si 和 SiO_2 材料的溅射速率很接近^[8]。在我们的分析中,对于三种样品的氧化物及其界面系统,都假设溅射速率是常数,即等于氧化层厚度除以溅射至界面处所需要的时间。至于界面位置的确定,对 SiO_2/Si 和 SiO_2/GaAs 两种场合,是取 Si LVV 俄歇信号曲线 $J(x)$ 的半高点所对应的深度;对氧化物/GaAs 界面的场合,是取 O(510) 俄歇信号曲线 $J(x)$ 的半高位置再向右平移 6—7 Å(估计的 l 值)的点所对应的深度。

图 3 给出对 SiO_2/Si 界面测得的 Si(92eV) 和 Si(1619eV) 俄歇峰强度的深度分布,当根据公式(5)把它们分别变换为元素浓度分布 $n_{\text{Si}(92)}(x)$ 和 $n_{\text{Si}(1619)}(x)$ 时,两者重合得相当好,说明这里所选择的参数 $\lambda(E)$ 是正确的。另外,如果把浓度曲线 $n(x)$ 的半高点作为 SiO_2/Si 交界面的位置,则从图中看出, $n_{\text{O}(510)}(x)$ 、 $n_{\text{Si}(92)}(x)$ 和 $n_{\text{Si}(1619)}(x)$ 三条曲

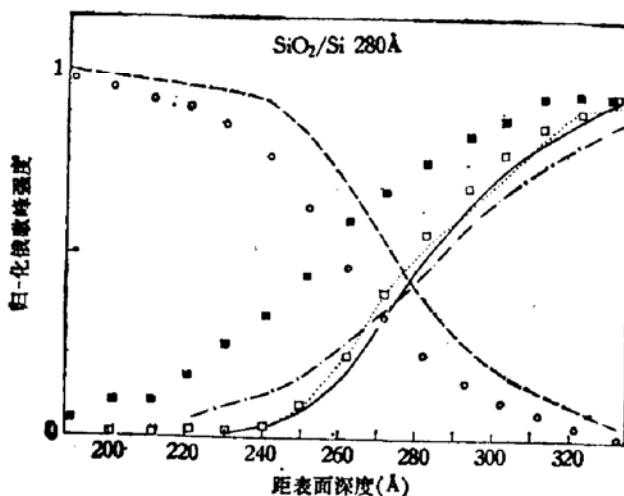


图 3 SiO_2/Si 界面的俄歇深度分布的分析结果

○---O(510); ■---Si(1619);

□—Si(92); -·-·-Si(1619)

俄歇信号平移 30 Å, 计算取

$\lambda(510\text{eV}) = 26\text{\AA}$, $\lambda(1616\text{eV}) = 62\text{\AA}$

$\lambda(920\text{eV}) = 6\text{\AA}$ 和 $\lambda(5000\text{eV}) = 148\text{\AA}$

线给出的结果很好一致，仅有大约 10 \AA 的误差。在 SiO_2 中 $\lambda(E)$ 的值已经有过一些测量^[9-12]，我们得出的数值偏大，而比较接近于 Klasson 等人报道的结果^[9]。

前面已经说过，本文所讨论的“深度效应”对于分析其界面过渡区宽度小得与参数 λ 可以相比拟的陡界面时是重要的。在这种场合，必须根据公式(5)把测量的俄歇信号 $J(x)$ 变换为元素浓度分布 $n(x)$ ，而不能只根据公式(6)作简单的位移。为了进行比较，在图 3 中同时画出把 $\text{Si}(1619\text{eV})$ 俄歇信号的测量曲线简单地位移一个 λ 值(30 \AA)后所得的结果。很明显，根据公式(5)精确计算的 $n(x)$ 曲线给出比简单位移的 $J(x)$ 曲线更陡的深度分布，这正是考虑俄歇电子逃逸深度和入射电子贯穿深度的影响后所预期的结果。但是，随着参数 λ 的减小， $n(x)$ 曲线比 $J(x)$ 曲线变陡的效果越来越小。例如，对于 $\text{O}(510\text{eV})$ 俄歇峰来说， λ 的值约为 7 \AA ，远小于界面过渡区的宽度(约 70 \AA)。从图中可以看出，氧的 $n(x)$ 曲线比 $J(x)$ 曲线变陡的效果已几乎看不出来了。

图 4 是 SiO_2/GaAs 界面的深度分析结果。若取与图 3 相同的 $\lambda(E)$ 数值，把俄歇信号的深度分布变换为元素浓度的深度分布，则 $n_{\text{O}(510)}(x)$ 和 $n_{\text{Si}(1606)}(x)$ 两条曲线也重合得很好，这也说明我们对 SiO_2 材料所选择的 $\lambda(E)$ 数据是正确的。但由于这个 SiO_2/GaAs 界面的过渡区宽度较大(约 200 \AA)，已看不到 $n(x)$ 曲线的变陡效果。图中的 $n_{\text{As}(1228)}(x)$ 和 $n_{\text{As}(34)}(x)$ 曲线不重合，可能是由于 GaAs 材料的俄歇峰结构比较复杂，导致俄歇信号强度测量的不准确性引起的。

图 5 是关于 GaAs 氧化物的情况。由于这种氧化物的组分比较复杂，各种元素的俄歇信号测量值比较分散，只有氧元素是例外，因此在图中只给出氧的深度分析结果。当我们根据公式(5)计算氧的浓度 $n_{\text{O}(510)}(x)$ 曲线时，选择了几个不同的 λ 值。可以看出，如

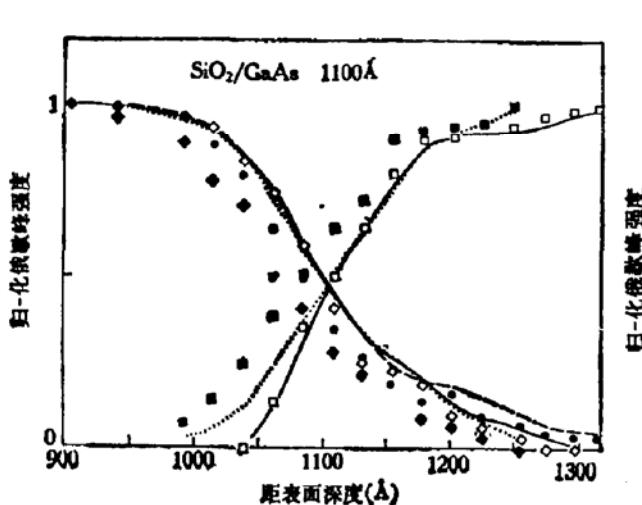


图 4 SiO_2/GaAs 界面的俄歇深度分布的分析结果
 ●——— $\text{O}(510)$ ； ◇——— $\text{Si}(76)$ ；
 ◆——— $\text{Si}(1606)$ ； □——— $\text{As}(34)$ ；
 ■——— $\text{As}(1228)$ 。计算中取 $\lambda(76\text{eV}) = 6 \text{ \AA}$ ，
 $\lambda(1606\text{eV}) = 62 \text{ \AA}$ ， $\lambda(34\text{eV}) = 7 \text{ \AA}$ 和
 $\lambda(1228\text{eV}) = 50 \text{ \AA}$ ，其他同图 3

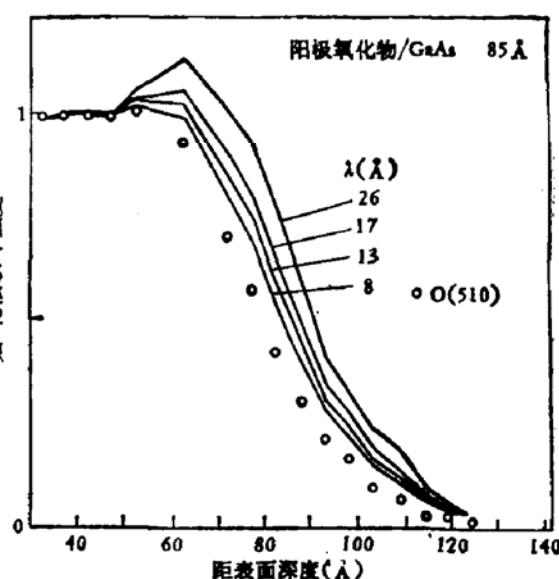


图 5 在阳极氧化物/ GaAs 界面区中氧的俄歇深度分布的分析结果

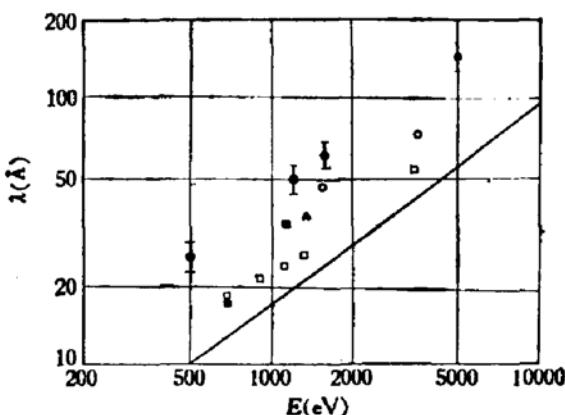


图 6 在 SiO_2 中电子逃逸深度 λ 与能量 E 的关系。 (●) 本文结果; (○) 文献[9]结果; (□) 文献[10]结果; (▲) 文献[11]结果; (■) 文献[12]结果; ——对大量不同材料测得的平均值

果选取与 SiO_2 材料相同的值, 即 $\lambda(510\text{eV}) = 26\text{\AA}$, 则 $\pi_{0(510)}(\lambda)$ 曲线出现明显的“过冲”, 这种曲线不大可能是代表真正的组分分布。这个结果表明: 在 GaAs 氧化物中, 电子的逃逸深度显著地低于 SiO_2 中对应的值。根据图中的变换曲线, 似乎可粗略估计, 在 GaAs 氧化物中的 $\lambda(510\text{eV})$ 大致在 8—13 \AA 之间, 这个值接近于对大量不同材料测得的平均值^[13]。当然, 根据是否出现“过冲”现象, 只能得到 λ 值的大致范围, 而不能给出准确的值。

在图 6 中, 综合给出了本文得到的以及其它文献报道的关于 SiO_2 材料的电子逃逸深度的数据。可以看出, 这些数值明显地大于对大量不同材料测得的平均值^[13]。

本工作得到黄昆教授的指导; 王维明、黄瑞兰、虞家峰、龚秀英和金才政等同志在实验和提供样品方面给予各种帮助, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. S. Johansen, W. E. Spicer and Y. E. Strausser, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3028 (1976).
- [2] J. M. Guglielmacci and M. Gillet, *Surface Sci.*, **94**, 424 (1980).
- [3] S. Hofmann, *Surface and Interface Analysis*, **2**, 148 (1980).
- [4] Y. Bear, P. F. Heden, J. Hedman, M. Klasson and C. Nordling, *Solid State Commun.*, **8**, 1479 (1970).
- [5] S. Thomas, *J. Appl. Phys.*, **45**, 161 (1974).
- [6] C. D. Wagner, L. E. Davis and W. M. Riggs, *Surface and Interface Analysis*, **2**, 53 (1980).
- [7] G. E. McGuire, *Auger Electrospectroscopy Reference Manual*, N. Y. Plenum Press (1979).
- [8] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg (ed.), “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota, U. A. A., 25 (1979).
- [9] M. Klasson, A. berndsson, J. Hedman, R. Nilsson, R. Nyholm and C. Nordling, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*, **3**, 427 (1974).
- [10] R. Flitsch and S. I. Raider, *J. Vacum Sci. Technol.*, **12**, 305 (1975).
- [11] J. M. Hill, D. G. Royce, C. S. Fadley, L. F. Wagner and F. J. Grunthauer, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 225 (1976).
- [12] A. Ishizaka, S. Iwata and Y. Kamigaki, *Surface Sci.*, **84**, 355 (1979).
- [13] Grtl and J. Küppers, “Low Energy Electrons and Surface Chemistry”, Verlag Chemie, Weinheim, 7 (1974).

Accurate Analysis of AES Depth Profiles and Determination of Electron Escape Depth

Xing Yirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

W. Ranke

(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Germany)

Abstract

The exact composition variation $n(x)$ at the oxide/semiconductor interfaces is determined according to the Auger signal profile $J(x)$ with consideration of the finite penetration and escape depth λ of the electrons. It is shown with examples of the SiO_2/Si , SiO_2/GaAs and the oxide/GaAs interfaces that this consideration not only gives a simple shift, but the expected sharpening of the profiles when the λ -value is comparable with the thickness of the transition region. In addition, information on the numerical values of escape depths can be deduced from this method. The results indicate that $\lambda(510 \text{ eV})=26 \pm 4 \text{ \AA}$ and $\lambda(1619 \text{ eV})=62 \pm 9 \text{ \AA}$ for SiO_2 . These values are considerably larger than those for the average of a large number of other materials.