

不同表面状态下的扫描电子显微镜能谱分析方法

胡笑钊^{1,2}, 黄逸清¹, 陈彦璋¹, 吕毅²

(1. 长安大学能源与电气工程学院, 710064, 西安; 2. 西安交通大学医学部, 710065, 西安)

摘要: 针对样品表面吸附和污染导致扫描电子显微镜能谱仪成像质量和检测精度下降的问题, 提出了一种扫描电镜能谱分析方法——吸附表面二次电子发射数值计算模型。首先, 采用 Polanyi 位势理论在 Cu 表面构造了 N_2 多层吸附模型; 其次, 考虑吸附对功函数及电子散射过程的影响, 采用 Monte Carlo 方法追踪电子在材料和吸附层内的散射轨迹, 建立了电子与 N_2 分子散射模型; 最后, 将 N_2 多层吸附模型与电子与 N_2 分子散射模型合并, 建立了吸附表面二次电子发射的精确模拟模型, 用于计算 N_2 吸附分子对能谱的影响规律。数值计算结果表明, 当 N_2 分子吸附量增大至 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 二次电子能谱的最可能能量和半峰宽分别增大了 3.16、4.76 倍, 二次电子比例减少至原来的 215。采用所提模型对探测器进行优化设计, 能够提高二次电子信号收集效率、降低噪声信号、提高分辨率。相比以往模型, 所提模型突破了仅适用于分子吸附量小于 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的限制, 并更真实地描述吸附对电子散射的影响, 为研究扫描电镜环境下复杂表面状态的能谱提供了可靠的分析方法。

关键词: 扫描电子显微镜; 能谱; 二次电子发射; N_2 气体; Monte Carlo 模拟

中图分类号: TN16 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202212015 **文章编号:** 0253-987X(2022)12-0144-09

Scanning Electron Microscope Energy Spectrum Analysis Method under Different Surface Conditions

HU Xiaochuan^{1,2}, HUANG Yiqing¹, CHEN Yanzhang¹, LÜ Yi²

(1. School of Energy and Electrical Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. Health Science Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Aiming at the decreasing imaging quality and detection accuracy of scanning electron microscope (SEM) energy dispersive spectrometer caused by surface adsorption and contamination, an analysis method of SEM energy spectrum based on a numerical calculation model of secondary electron emission from adsorbed surface was proposed. Firstly, a multilayer N_2 adsorption model was constructed on the Cu surface by the Polanyi potential theory. Secondly, considering the effect of adsorption on the work function and electron scattering process, a Monte Carlo method was applied to track the electron scattering trajectory to develop the electron and N_2 molecule scattering model. Finally, combining the N_2 multilayer adsorption model with the scattering model, an accurate simulation model of secondary electron emission on the adsorbed surface was developed, which was used to study the influence of N_2 adsorbed molecules on the energy spectrum. The numerical results show that when the adsorption capacity

收稿日期: 2022-05-26。 作者简介: 胡笑钊(1987—), 女, 副教授; 吕毅(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2021M702629); 国家自然科学基金资助项目(81727802)。

网络出版时间: 2022-08-17

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20220816.1234.002.html>

of N_2 molecule increases to $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, the maximum peak energy and the full width at half maximum of the secondary electron spectrum increase by 3.16 and 4.76 times, respectively, and the ratio of secondary electron decreases by 0.58 times. Using the proposed model for optimizing the detector design can improve the efficiency of secondary electronic signal collection, reduce the noise signal and improve the resolution. Compared with the previous models, the proposed model breaks through the restriction that the adsorption capacity of molecules needs to be less than $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, and can more realistically describe the effect of adsorption on electron scattering, which provides a reliable analysis method for studying the energy spectrum of complex surface under the SEM condition

Keywords: Scanning electron microscope; energy spectrum; secondary electron emission; nitrogen; Monte Carlo simulation

在电子、离子或光子照射下,从样品发射的能量为 $0 \sim 50 \text{ eV}$ 的电子称为二次电子。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)主要通过检测电子诱导的二次电子信号对样品表面的形貌、成分及结构进行观察和分析^[1-3]。由于二次电子产额(secondary electron yield, SEY)与绝缘样品的表面充电现象密不可分,以往大多数工作集中研究 SEY 随入射电子能量的变化^[4-5]。近年来人们认识到,二次电子能谱(secondary electron spectrum, SES)能够完整地描述二次电子的能量分布特征,包含了关于电子固体和电子表面相互作用的重要信息,可以用于探测固体表面和化学环境的电子结构^[6-8],其峰强度和形态在表面电子能谱分析技术中已成为改进电子探测器的一个重要校正因子^[9-10]。

然而,现有的 SES 相关数据是在超高真空环境中获得的,样品表面清洁度较高^[11-12]。实际大多数 SEM 的样品室真空度较差,样品表面总是覆盖着几纳米至几百纳米的吸附层^[13],包括氮气、碳氢化合物、氧化物和水的薄膜,其厚度与电子和金属原子的作用范围相当,不可避免地对 SES 产生干扰^[14],通常表现为图像失真、光强闪烁和闪烁噪声等^[15]。尤其在低温 SEM 中,样品台温度可低至 -185°C ,液氮在给样品降温的同时也会吸附在样品表面,实际气体吸附量可高达 10^{16} cm^{-2} ^[16]。Yokoyama 等指出,低温 SEM 液氮吸附形成的玻璃状膜厚度是影响高分辨率结构成像的关键因素^[17]。

为了获得表面吸附对 SES 的影响规律,需要考虑吸附物对二次电子发射的影响,模拟电子在吸附物中的运动轨迹,从而判断二次电子是经过吸附层返回材料表面,或是生成了二次电子信号。吸附层对二次电子发射的模拟需要从电子-吸附层散射和表面功函数两方面考虑。首先,在电子入射及出射

过程中会与表面吸附分子发生散射,从而改变原电子的能量及运动方向,或产生新电子^[18],影响电子的运动状态;其次,吸附分子与金属表面原子结合生成共价键,通过改变金属表面功函数影响二次电子出射概率^[19-21]。然而,以往的研究大多集中在表面功函数变化方面,有关吸附的散射过程现有的系统性理论研究仍然匮乏。Chung 等最早建立了 SES 的计算模型(CE 模型)^[22],并将功函数引入其中,认为表面吸附对 SES 的影响均可以通过功函数来反映,即对于同种材料,功函数直接决定了 SES 的形态。但是,该理论有明显的不足之处,例如当 Cu 表面吸附 N_2 时,表面功函数会增大^[23],采用 CE 模型得到 SES 的最可能能量(maximum peak energy, MPE)右移,伴随半峰宽(full width at half maximum, FWHM)增大,而 Zhang 等在实验中观察到,当清洁 Cu 表面在 N_2 环境中放置一段时间后,MPE 左移且 FWHM 变窄^[24],与 CE 模型的结果偏差较大。因此,仅通过功函数改变难以完整地描述气体对二次电子发射及放电影响的物理过程,有必要考虑电子-吸附层的散射过程,可以更全面地反映大吸附量下的 SES 特征,理解吸附层影响二次电子发射的底层相互作用过程。

吸附表面的二次电子发射 Monte Carlo(MC)数值模拟不仅需要研究数值算法、粒子追踪等相关内容,更重要的是建立精确的吸附模型及散射模型。本文以 N_2 在 Cu 表面吸附为例,采用 Polanyi 吸附位势理论建立了多层物理吸附模型;采用 Helmholtz 方程,获得了吸附量与功函数之间的表达式;考虑了电子在吸附层-金属界面处的循环散射过程,建立了电子与 N_2 分子散射的 MC 数值计算模型。最后,统计了吸附量为 $0 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内的 SES,阐明了吸附层的散射作用和功函数变化两种

因素的作用机理和影响范围,并探讨了吸附量变化对 SES 的影响规律。

1 数值模拟模型

1.1 N₂ 多层吸附模型

考虑 N₂ 在理想平整金属表面为多层吸附,假设吸附分子在与无限大金属表面平行的方向均匀分布,因此吸附气体层的密度分布仅与金属表面法向距离 z 有关。Dubinin 等温式是 Polanyi 位势理论的特殊形式,避开了其他理论所受的条件限制,适用于表征大吸附量下的多层物理吸附^[25]。该理论认为,在物体表面存在一个很强的吸聚力场,吸附的多层气体分子层处在一种被压缩的状态下,适用于高覆盖度的情况。在吸附表面第一层吸附分子受力最大,第二层次之,然后逐层降低,直到最外一层不再受到表面的影响。如果吸附层数较多或吸附量较大时,吸附密度函数可近似认为是连续的指数下降形式,即

$$\rho(z) = C_1 \exp(-C_2 z) + \frac{P}{k_B T} \quad (1)$$

式中: P 为环境压强,Pa; T 为环境温度,K; k_B 为玻尔兹曼常数; C_1 、 C_2 为常数。吸附气体密度随 z 的变化如图 1 所示,在固气界面处($z=0$)最高,随着 z 的增加迅速减小直至远离吸附层的自由空间分子密度 $p/k_B T$,与位置无关。

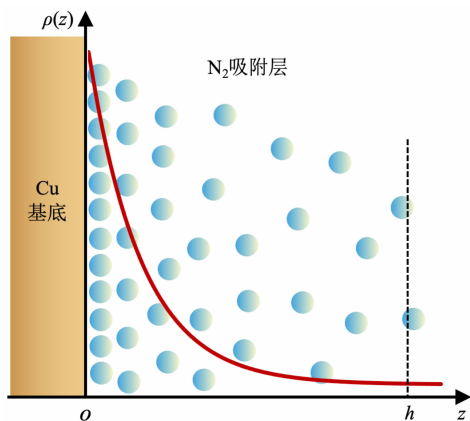


图 1 多层气体吸附密度沿着表面法向的变化规律

Fig. 1 Variation of adsorption density of multilayer gas along surface normal

吸附层厚度 h 为式(1)指数部分下降 99% 时 z 的取值,因此

$$\int_0^\infty [C_1 \exp(-C_2 z)] dz = Q \quad (2)$$

式中 Q 为给定 P 、 T 条件时单位面积的吸附量。

将 Dubinin 等温式高斯分布形式与吸附位势表达式联立,可得 Q 与 P 、 T 的关系式

$$\lg Q = \lg Q_m - AT^2 \left(\lg \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (3)$$

$$A = \frac{BR^2}{\lg e} \quad (4)$$

式中: Q_m 为最大吸附量; P_0 为 N₂ 的饱和蒸气压; R 为普适气体常数; e 为自然常数; B 为常数。计算了 $4.7 \leq T \leq 600$, $0 \leq P \leq 0.3$ 范围内 Q 随 P 、 T 的变化关系,如图 2 所示。在已知 P 、 T 的情况下可以通过求解 Q ,得到不同 z 处的吸附分子密度,用以计算电子与 N₂ 分子散射平均自由程。

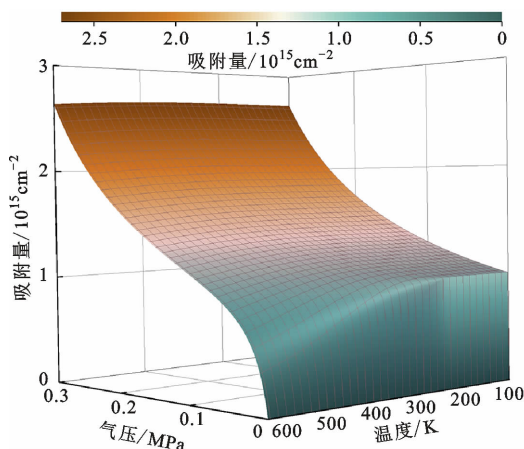


图 2 Cu 表面不同气压和温度下的 N₂ 吸附量

Fig. 2 Adsorption capacity of N₂ on Cu surface at different pressure and temperature

1.2 电子与 N₂ 分子散射模型

本文考虑了电子与 N₂ 分子的主要散射类型有弹性散射、振动激发、电子激发、离解、电离、离解电离,如表 1 所示。不同散射类型下的微分散射截面数据来自文献[26-27]。在 MC 模拟中,弹性散射只改变电子的运动方向,电子能量几乎不变。激发一般可分为旋转激发、振动激发和电子激发。旋转激发的能量阈值很低,对二次电子发射过程的影响非常微弱,可以忽略不计;振动激发比旋转激发需要更高的能量,但只引起分子的原位振动,对原子的价电子扰动很小;电子激发是指电子将其能量转移到原子的价电子上,价电子被激发到更高的能级,原子从基态被激发到激发态。在这个过程中,价电子不会脱离原子核,因此不产生新的电子。而发生电离时,价电子吸收足够的能量,它们就会脱离原子核,形成独立的自由电子,这些电离电子是二次电子的主要组成部分。

表 1 模型中考虑的散射类型

Table 1 Scattering types considered in the model

序号	散射类型	散射过程	电子运动状态
1	弹性散射 ^[26-27]	$e + N_2 \rightarrow N_2 + e$	入射电子的运动方向改变
2	振动激发 ^[27]	$e + N_2 \rightarrow N_2^*(v) + e$	入射电子能量
3	电子激发 ^[26]	$e + N_2 \rightarrow N_2^* + e$	损失、运动方
4	离解 ^[26]	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	向改变
5	电离 ^[27]	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$	产生电离电子；入射电子能量
6	离解电离 ^[27]	$e + N_2 \rightarrow N^+ + N + 2e$	损失、运动方向改变

N₂ 吸附的二次电子发射 MC 模拟流程如图 3 所示。具有一定能量的电子入射材料表面,当电子进入吸附层时,采用三次样条插值获得不同能量及角度下的微分散射截面,确定散射类型,计算能量损失及散射角度,利用电子自由程分布函数抽样计算电子与吸附分子散射步长,产生的电离电子同样会与材料原子或吸附分子发生散射,因此电离电子与原电子均全程跟踪至其最终状态,即被吸收或出射后不再返回,具体计算方法见文献[14,28],金属内部的散射模型见文献[29]。特别指出的是,当电子首次入射至吸附层表面处,首先根据吸附量确定电子的行进步长和方向,然后判断电子的位置。当吸

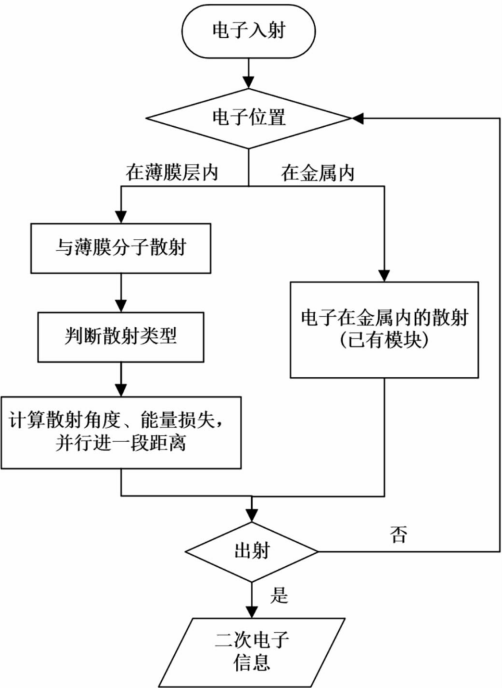


图 3 MC 模拟流程图

Fig. 3 MC simulation flow chart

附量为 0 时,电子直接与 Cu 表面作用,而当吸附量较大时,电子会先与吸附分子散射再进入材料内部。采用本文模型,吸附量 $Q=0\text{ cm}^{-2}$ 的散射概率为 0,当 Q 从 0 增大至 $1\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$,散射概率迅速增大至 85.3%,当吸附量 $Q>3\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 时,电子与吸附层散射的概率接近 100%。

该模型在本团队以往模型^[14,28]的基础上,增加了电子在吸附层-金属界面处的多次往返过程计算,并考虑了电子跨越界面势垒的能量损失,建立了界面处循环散射模型,模拟电子在界面处多次散射过程,直至出射或能量耗尽。图 4 为循环散射模型示意图,定义 i 为电子进入吸附界面的次数, G_i 表示第 i 代二次电子,对所有出射电子进行统计,可得到完整的出射二次电子能量分布信息,精确呈现 SES 的分布特征。

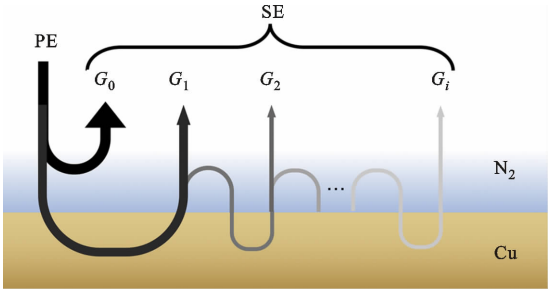


图 4 界面处循环散射模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of cyclic scattering model at interface

1.3 表面功函数的改变

由于固体原子和吸附分子的半径不同,以及它们各自占据的高能电子状态不同,分子被吸附后,共有化电子的分布概率就发生变化,形成不同取向的大小偶极子,它们的偶极矩会影响 Cu 表面功函数。在以往模型^[14]中,Cu 表面功函数数据从文献[23]中获得,仅适用于 Q 较小的情况 ($Q<3\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$)。采用 Helmholtz 方程可以获得较大吸附量下功函数的变化^[20]

$$\Delta\phi = \frac{12\pi\mu_0^s Q}{A}$$

(5)

$$\mu_0^s = \frac{\mu_0}{1 + 9\alpha_0 Q^{3/2}}$$

(6)

式中: A 为 Cu(111)-(1×1)表面单胞面积; μ_0^s 为静态偶极矩; μ_0 为 $Q=0$ 时的静态偶极矩,可由文献[30]获得; α_0 为静态电子极化率,取决于分子轴向相对于金属表面的方向。由于本文的吸附系统取向是随机的,可以采用平均极化率 $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_L + 2\alpha_T)$ 代

替 α_0 , 其中 α_L 、 α_T 分别是 α 沿分子轴和垂直分子轴方向的分量。通过文献[31]可知 $\bar{\alpha}_0 = 11.8\alpha_0^3$ 。Cu 表面 N_2 吸附量 Q 对 $\Delta\phi$ 的影响规律如图 5 所示, Q 从 0 增大至 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $\Delta\phi$ 在 $Q = 3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 处出现了极大值 5.19 eV, 随后降低至 1.9 eV。将本文的模型结果与文献[30]进行对比, 在 $0 < Q \leq 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 范围内最大误差仅为 2.65%。

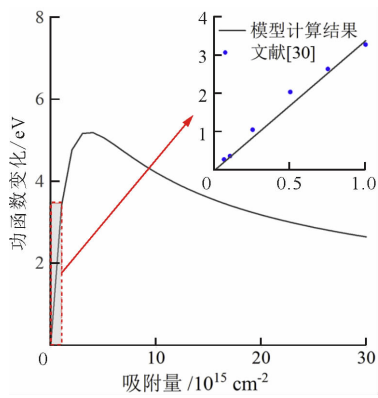


图 5 Cu 表面 N_2 吸附引起的功函数变化
Fig. 5 Change of work function induced by N_2 adsorption on Cu surface

2 数值模拟结果与分析

2.1 模型可靠性验证

为了验证模型的可靠性, 将本文 MC 模拟结果与文献实验结果进行对比, 如图 6 所示。张娜等将 Ar 离子清洗后的 Cu 样品在温度 300 K, 气压为 0.1 MPa 的 N_2 环境中放置 12 h 后, 将样品放入真空度为 $1.3 \mu\text{Pa}$ 的真空腔中测试其 SES^[25]。文中并未给出在该条件下的吸附量, 参照 Ellmer 等的吸附实验结果^[32], 推算在该条件下的吸附量大约为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。当表面吸附 N_2 后, MC 结果与实验结果均表现出了 MPE 左移、FWHM 减小的趋势, 且

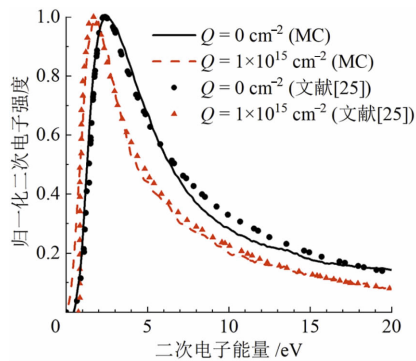
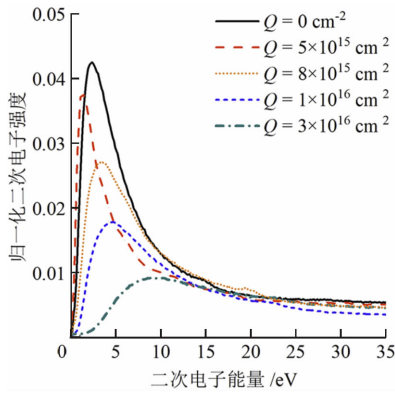


图 6 SES 的 MC 模拟结果与实验结果^[25] 对比
Fig. 6 Comparison between MC simulation results and experimental results^[25] of SES

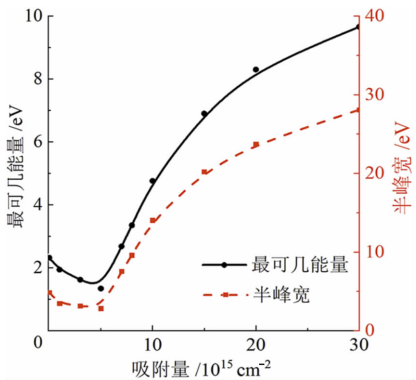
SES 的形态符合得较好, 验证了本文 MC 模型的可靠性。

2.2 吸附量对 SES 的影响

为了获得吸附量对 SES 的影响规律, 进一步计算了 Q 在 $0 \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内的 SES, 考虑 Cu 表面二次电子发射系数在 $E_{PE} = 300 \text{ eV}$ 附近达到最大值^[33], 设置 $E_{PE} = 300 \text{ eV}$, 入射电子数 $N_{PE} = 10\,000$ 。吸附量对 SES 的影响如图 7 所示。图 7(a) 为 Q 取 $0, 5 \times 10^{15}, 8 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}, 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时的 SES, 并将其按照二次电子总数为 1 进行归一化, 随着 Q 从 0 增大至 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, SES 峰值逐渐下降, 对应 MPE 向左移动, FWHM 变窄。然而, 当 Q 从 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 增大至 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 峰值继续下降, 但 MPE 右移, FWHM 变宽。由图 7(b) 可知, 当 Q 从 0 增大至 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, MPE 从 2.32 eV 向低能段移动至 1.34 eV, FWHM 从 4.88 eV 变窄至 2.84 eV。当 Q 继续增大至 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, MPE、FWHM 分别增大至 9.66、28.10 eV。



(a) 不同吸附量下的归一化 SES



(b) 最可几能量和半峰宽随吸附量的变化规律

图 7 吸附量对 SES 的影响

Fig. 7 Effect of adsorption capacity on SES

多层吸附下的能谱结果尚未见报道, 因此无法直接和已有文献对比。SEY 与能谱均为表征二次

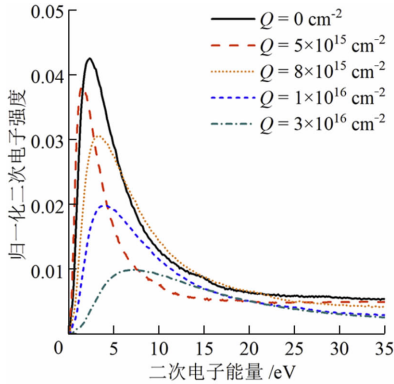
电子发射特性的参数,能谱的最可几能量和半峰宽在一定程度上与 SEY 相关。Kucuzan 等测量了 N_2 在 Cu 表面吸附量为 $0\sim3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 范围的 SEY, SEY 最大值随吸附量先减小后增大,在 $Q=5\times10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 处出现极小值^[16]。该结果与本文图 7(b)的变化趋势一致,从一定程度验证了本文多层吸附模型计算结果的合理性。

2.3 吸附层散射和功函数变化对 SES 的影响

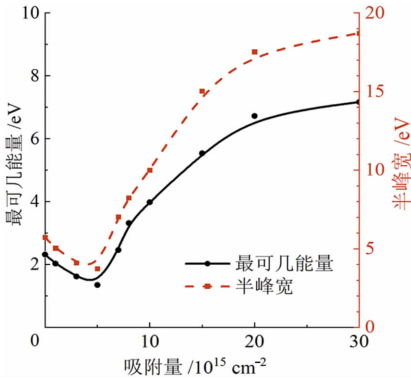
吸附引起 SES 的变化是电子与吸附分子散射和功函数变化共同作用的结果。定义 A、B 分别为仅考虑散射作用、仅考虑功函数变化的情况。

2.3.1 吸附层散射对 SES 的影响

计算了 A 情况下 Q 在 $0\sim3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 范围内的 SES,设定 $\Delta\phi=0$, $E_{PE}=300\text{ eV}$,入射电子数 $N_{PE}=10\ 000$,如图 8 所示。由图 8(a)可以看出,随着 Q 从 0 增大至 $3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$,SES 的峰值逐渐降低,当 $Q=3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时,峰几乎消失。由图 8(b)可以看出,当 Q 从 0 增大至 $5\times10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 时,MPE、FWHM 缓慢降低,当从 $5\times10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 增大至 $2\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$,二者迅速增大, Q 增大至 $3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 时,几乎达到饱和。因为 Q 较小时,电子与 N_2 分子



(a)不同吸附量下的归一化 SES



(b)最可几能量和半峰宽随吸附量的变化规律

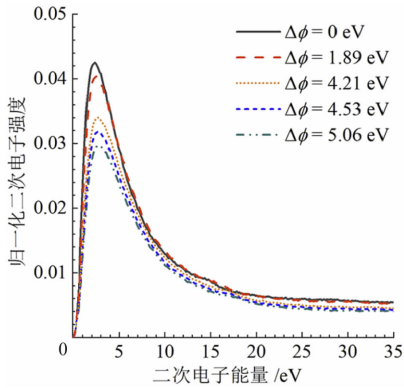
图 8 A 情况下吸附量对 SES 的影响

Fig. 8 In case A, the effect of adsorption capacity on SES

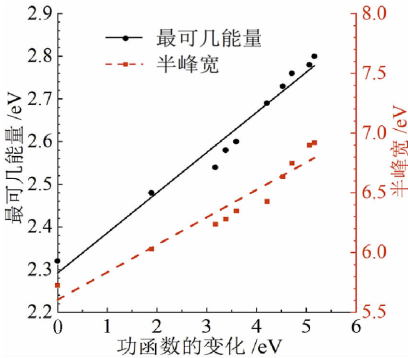
电离过程中会产生能量较低的新电子,出射二次电子中低能电子增多;但当 Q 增大至 $2\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$,低能电子由于在吸附层内散射损失能量,无法出射,MPE、FWHM 增大;当 Q 增大至 $3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$,吸附层的厚度超过电子的入射深度,电子仅在吸附层内散射,MPE、FWHM 不再随 Q 变化。

2.3.2 表面功函数变化对 SES 的影响

在 B 情况下,忽略吸附层的散射作用,计算了在 $Q=0\sim3\times10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 对应不同功函数情况下的 SES,设定 $E_{PE}=300\text{ eV}$,入射电子数 $N_{PE}=10\ 000$,如图 9 所示。由图 9(a)可以看出,随着 $\Delta\phi$ 增大,SES 的峰值逐渐降低,且 MPE 向高能段移动,表明功函数增大会阻挡一部分二次电子出射,使得二次电子减少。由图 9(b)可以看出,MPE、FWHM 随着 $\Delta\phi$ 近似线性增大,因为当 $\Delta\phi$ 增大时,电子需要克服更高势垒才能出射,部分能量小电子被势垒阻挡,因此二次电子中低能电子减少,MPE、FWHM 向高能段移动并扩展。



(a)不同功函数的归一化 SES



(b)最可几能量和半峰宽随功函数的变化规律

图 9 B 情况下吸附量对 SES 的影响

Fig. 9 In case B, the effect of adsorption capacity on SES

2.4 不同因素作用下的二次电子比率

二次电子比率反映了电子发生非弹性散射的比

例,是表征能谱特征的一个重要因子,在提高表面二次电子成像清晰度及抑制高功率微波器件放电中起到关键的作用。为了分析不同影响因素对二次电子出射的影响规律,分别统计了 A、B 和 AB 情况下的二次电子比率 η_X ($X=A, B$ 或 AB),其中 AB 为同时考虑吸附层散射作用和功函数变化的情况,如图 10 所示。在 A 情况下, η 随 Q 呈现近似指数下降的规律,这是因为电子在穿越吸附层时与吸附分子发生散射,能量较低的内二次电子在多次散射中能量耗尽,导致 η 降低。而当 Q 足够大 ($Q > 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 时,电子仅在吸附层内散射,SES 为纯 N_2 环境下的结果,不再随 Q 而变。在 B 情况下, η 随 Q 先减小后增大,在 $Q = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 处出现极小值,这是由于 $\Delta\phi$ 此时接近极大值,更多二次电子因表面功函数升高无法出射。因此,在 AB 情况下, η 在 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} < Q < 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 范围内出现了略微增大的情况。

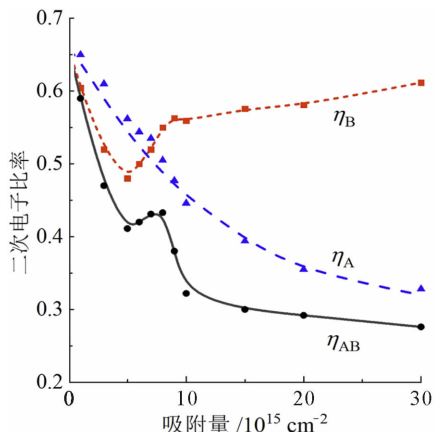


图 10 A、B 和 AB 情况下吸附量对二次电子比率的影响

Fig. 10 Effect of adsorption capacity on intrinsic secondary electron ratio in A, B, and AB cases

2.5 不同因素对 SES 的影响率分析

为了量化这两种因素对 SES 影响的比重,定义 η_X 的变化率为 $\Delta\eta_X(Q) = \eta_X(Q) - \eta_X(0)$ 。因此, A、B 对 SES 的影响率可表示为 $f_X(Q) = \frac{\Delta\eta_X(Q)}{\Delta\eta_{AB}(Q)}$, 并对其进行归一化, $f'_X(Q) = \frac{f_X(Q)}{f_A(Q) + f_B(Q)}$, 结果如图 11 所示。随着 Q 的增大, f'_A 和 f'_B 分别呈现近似指数增大和减小的规律。特别地, 当 $Q \leq 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 功函数变化为影响 SES 的主要因素, 而当 $Q > 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, 散射上升为主要因素。这是因为当 Q 较小时, 功函数随 Q 的增加急剧上升, 而此时电子与吸附分子发生散射的几率较少, 表现为功

函数影响较大;然而, 当 Q 增大时, 功函数的变化减小甚至趋近于 Cu 的功函数, 其影响减弱, 但电子与吸附分子的散射几率随着吸附量的增加显著增大, 成为影响 SES 的主要因素。

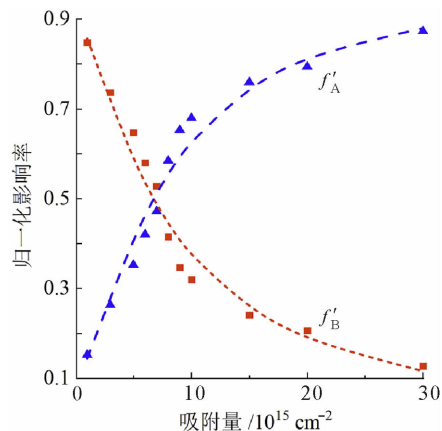


图 11 不同吸附量下 A 和 B 情况对 SES 的影响

Fig. 11 Effects of A and B cases on SES under different adsorption capacities

3 结 论

本文同时考虑了功函数的变化和电子-气体的散射过程, 首次建立了吸附表面二次电子发射的模拟模型, 用于分析 SEM 环境下吸附对样品表面 SES 的影响规律。在电子-气体 MC 模拟中, 考虑了 6 种散射类型, 其中微分散射截面数据直接来自实验数据, 比理论公式和经验公式更简单、更准确。为了系统地研究表面吸附气体对 SES 分布的影响, 采用 Polanyi 吸附位势理论, 建立了 Cu 表面的多层 N_2 物理吸附模型, 通过追踪大量电子轨迹, 精确模拟了电子与吸附 N_2 分子的散射过程。在以往模型的基础上, 增加了电子在吸附层-金属界面处的循环散射模型, 更真实地描述电子在界面处的微观散射过程; 并且, 可用于大吸附量下的 SES 计算, 突破了以往仅适用于 $Q < 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的限制。

基于本文模型的计算结果可知, 当 $Q < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, MPE、FWHM 均减小, 但当 $Q > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 时, MPE、FWHM 增大。为了阐明 SES 变化的物理机制, 计算了仅考虑吸附层散射作用和仅考虑功函数变化情况下的 SES, 发现电子与吸附层散射的过程中, 一方面会产生一些能量较低的电离电子, 另一方面会由于多次散射损失能量, 二次电子减少; 功函数增加会造成低能电子由于无法克服表面势垒而被材料吸收。通过对二次电子比率的分析, 可以发现 Q 较小时, 由于功函数变化剧烈, SES 主

要受功函数变化影响,但 Q 较大时,功函数趋于稳定,几乎不再影响 SES,但此时电子与吸附层的散射作用明显增强,因此吸附层散射上升为影响 SES 的主导因素。

不同表面状态的 SES 表现出的特征各不相同,除了能够用于分析解释 SEM 图像,改进探测器设计,这项技术在表面微量分析技术中也有很大的应用潜力,可实现表面吸附的定量表征。目前所用的电子辐照下荧光 X 射线的产额为 10^{-5} ,而电子产额通常为 $0.1 \sim 1$ 。这种增强的电子发射能够将检测时长从几十秒缩短至几分之一秒,极大提高了检测效率。此外,由于 SEY 会随着入射电子能量而变化,尤其在低能情况下,但 SES 不依赖于入射能量,因此该技术将非常适合用于在低能下工作的电子束分析领域。

本文的表面吸附 MC 模拟模型能够综合考虑功函数的变化及电子-吸附层散射过程的影响,为研究 SEM 环境下,复杂表面状态的 SES 提供可靠的分析方法,这些数据对 SEM 图像的解释和二次电子探测系统的优化设计具有重要的应用价值,也有望将其应用拓展至低能电子束分析工具中,成为一种新型高效的表面微分析技术。

参考文献:

- [1] SEILER H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(11): R1-R18.
- [2] 余凌竹, 鲁建. 扫描电镜的基本原理及应用 [J]. *实验科学与技术*, 2019, 17(5): 85-93.
YU Lingzhu, LU Jian. The fundamental principles and applications of scanning electron microscopy [J]. *Experiment Science and Technology*, 2019, 17(5): 85-93.
- [3] 罗昔联, 汪怡珂, 韩霁昌, 等. 实验年限对砒砂岩改良风沙土微观结构的影响 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(12): 172-179.
LUO Xilian, WANG Yike, HAN Jichang, et al. Influence of planting years on microstructure of sandy Soil amended by soft rock [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(12): 172-179.
- [4] JOY D C, JOY C S. Study of the dependence of E2 energies on sample chemistry [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 1998, 4(5): 475-480.
- [5] TOTH M, THIEL B L, DONALD A M. Interpretation of secondary electron images obtained using a low vacuum SEM [J]. *Ultramicroscopy*, 2003, 94(2): 71-87.
- [6] 孙秋香, 宋庆军, 卢慧粉, 等. 扫描电镜能谱仪谱峰鉴别方法 [J]. *理化检验(物理分册)*, 2018, 54(10): 754-756.
SUN Qiuxiang, SONG Qingjun, LU Huifen, et al. Spectral peak identification method of energy dispersive spectrometer in scanning electron microscope [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis: Part A Physical Testing*, 2018, 54(10): 754-756.
- [7] GEORGET F, WILSON W, SCRIVENER K L. Edx-ia: microstructure characterisation from quantified SEM-EDS hypermaps [J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 141: 106327.
- [8] 夏江南, 高建辉, 姜宁, 等. 带能谱分析的扫描电子显微镜对材料中微量物分析的应用 [J]. *信息记录材料*, 2017, 18(3): 1-3.
XIA Jiangnan, GAO Jianhui, JIANG Ning, et al. Identification of a trace phase in material by the SEM with EDX [J]. *Information Recording Materials*, 2017, 18(3): 1-3.
- [9] DAPOR M, MASTERS R C, ROSS I, et al. Secondary electron spectra of semi-crystalline polymers: a novel polymer characterisation tool? [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2018, 222: 95-105.
- [10] EGGERT F, RAFAELSEN J, REINAUER F, et al. The detector efficiency question with EDS [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2021, 27(S1): 1674-1676.
- [11] 王芳, 黎东杰, 翁明, 等. 电子辐照介质材料二次电子发射系数与能谱测量数据库 [J]. *真空科学与技术学报*, 2021, 41(12): 1142-1156.
WANG Fang, LI Dongjie, WENG Ming, et al. Database of secondary electron yield and energy spectra for dielectric samples by electron irradiation [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2021, 41(12): 1142-1156.
- [12] 张恒, 崔万照. 二次电子发射能谱研究进展 [J]. *空间电子技术*, 2016, 13(3): 7-15.
ZHANG Heng, CUI Wanzhao. Review of research on the secondary electron emission energy spectrum [J]. *Space Electronic Technology*, 2016, 13(3): 7-15.
- [13] MORTENSEN J J, GANDUGLIA-PIROVANO M V, HANSEN L B, et al. Nitrogen adsorption on Fe (111), (100), and (110) surfaces [J]. *Surface Science*, 1999, 422(1/3): 8-16.
- [14] HU Xiaochuan, XIAO Jian, ZHU Wei, et al. Secondary electron yield of Cu (110) with adsorbed nitrogen;

- a 3D Monte Carlo simulation [J]. *Journal of Physics: Applied Physics*, 2018, 51(38): 385203.
- [15] NOVIKOV Y A. Effect of contamination on a test object for SEM calibration [J]. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2020, 14(6): 1387-1393.
- [16] KUZUCAN A, NEUPERT H, TABORELLI M, et al. Secondary electron yield on cryogenic surfaces as a function of physisorbed gases [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology: A*, 2012, 30(5): 051401.
- [17] YOKOYAMA Y, TERADA T, SHIMIZU K, et al. Development of a deep learning-based method to identify “good” regions of a cryo-electron microscopy grid [J]. *Biophysical Reviews*, 2020, 12(2): 349-354.
- [18] NGUYEN H K A, MANKOWSKI J, DICKENS J C, et al. Calculations of secondary electron yield of graphene coated copper for vacuum electronic applications [J]. *AIP Advances*, 2018, 8(1): 015325.
- [19] CUI Wanzhao, ZHANG Heng, LI Yun, et al. An improved secondary electrons energy spectrum model and its application in multipactor discharge [J]. *Chinese Physics: B*, 2018, 27(3): 038401.
- [20] GUSTAFSSON K, ANDERSSON S. Dipole active vibrations and dipole moments of N_2 and O_2 physisorbed on a metal surface [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(4): 044717.
- [21] 虞阳焯, 曹猛, 张海波. 金属二次电子发射能谱的表面吸附势垒模型 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(10): 97-102.
- YU Yangye, CAO Meng, ZHANG Haibo. A model of surface adsorption barrier on secondary electron spectrum of metal [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(10): 97-102.
- [22] CHUNG M S, EVERHART T E. Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under electron bombardment [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(2): 707-709.
- [23] SOON A, WONG L, DELLEY B, et al. Morphology of copper nanoparticles in a nitrogen atmosphere: a first-principles investigation [J]. *Physical Review: B*, 2008, 77(12): 125423.
- [24] ZHANG Na, WANG Fang, CAO Meng, et al. Experimental research on influence of gas adsorption on secondary electron emission of copper surface [J]. *Micron*, 2021, 142: 103009.
- [25] DUBININ M M. In progress in membrane and surface science [M]. New York, USA: Academic Press, 1975.
- [26] YOON J S, SONG M Y, HAN J M, et al. Cross sections for electron collisions with hydrogen molecules [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2008, 37(2): 913-931.
- [27] TABATA T, SHIRAI T, SATAKA M, et al. Analytic cross sections for electron impact collisions with nitrogen molecules [J]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2006, 92(3): 375-406.
- [28] HU Xiaochuan, ZHANG Xiaowei, ZHANG Rui, et al. Monte Carlo simulation of secondary electron emission from an N_2 -adsorbed layer on a Cu surface [J]. *Results in Physics*, 2020, 19: 103475.
- [29] CAO Meng, ZHANG Na, HU Tiancun, et al. Secondary electron emission from rough metal surfaces: a multi-generation model [J]. *Journal of Physics: Applied Physics*, 2015, 48(5): 055501.
- [30] SOON A, WONG L, LEE M, et al. Nitrogen adsorption and thin surface nitrides on Cu(111) from first-principles [J]. *Surface Science*, 2007, 601(21): 4775-4785.
- [31] MAROULIS G. Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N_2 [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118(6): 2673-2687.
- [32] ELLMER H, REPAIN V, ROUSSET S, et al. Self-ordering in two dimensions: nitrogen adsorption on copper (100) followed by STM at elevated temperature [J]. *Surface Science*, 2001, 476(1/2): 95-106.
- [33] ZHANG Haibo, HU Xiaochuan, WANG Rui, et al. Note: measuring effects of Ar-ion cleaning on the secondary electron yield of copper due to electron impact [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(6): 066105.

(编辑 赵炜 刘杨)