

氧环境扫描电镜对氧化物的荷电补偿

史佳新, 吉元, 徐学东, 肖卫强, 张隐奇, 郭汉生

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 在 $(5 \times 10^{-3}) \sim (2 \times 10^{-2})$ Pa 的氧环境扫描电镜 (SEM) 中观察到由入射电子束辐照引起的 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物荷电现象得以减轻. 氧化物受激氧解吸, 使样品表面的氧空位成为荷电势阱而产生荷电. 通过氧气氛中提供的氧离子对表面缺陷的修复作用, 使氧化物的荷电现象得到补偿. 氧环境扫描电子显微分析方法是针对氧化物类绝缘材料荷电的一种简便的、自动调节的荷电补偿方法. Al_2O_3 的俄歇电子能谱证明, 在 6×10^{-6} Pa 的氧压下可以完全消除 Al_2O_3 的表面荷电.

关键词: 氧环境; 扫描电镜; 氧化物; 荷电补偿

中图分类号: TN 101

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2003)02-0247-04

采用扫描电镜 (SEM) 直接观察绝缘样品时, 在入射电子束的辐照下, 通常使非导电样品表面的电子不断积累引起荷电现象而难以成像. 常规方法是在表面喷金或碳膜. 然而, 导电膜对样品的成像及微区元素分析均可能造成一些不利影响, 此外, 镀膜的方法仍然不能解决样品的深层荷电问题^[1]. 因此人们找到一些其他替代镀膜的方法, 如采用低能电子枪、低能正离子束^[2]、对样品加热及倾斜等. 这些方法均可以减小绝缘材料的表面荷电问题, 但是功效较低, 而且存在副作用.

环境扫描电镜 (ESEM) 实现了绝缘材料在 SEM 中的直接观察^[3]. 但是, ESEM 更适合对含水、含油等生物样品在其自然状态下的观察, 且仪器价格昂贵. 采用俄歇电子能谱 (AES) 对诸如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 等氧化物类绝缘体的研究表明, AES 氧环境比大气环境和氦气环境对 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物的荷电补偿作用更为有效^[4].

在普通的 SEM 中引入微量氧气, 在样品辐照区周围造成局部的氧气氛, 以减小和消除氧化物类非导电材料在入射电子辐照下的荷电现象. 控制氧气输入量, 使样品室仍然维持高真空. 探测系统和电子光学系统不必进行改动. 氧环境 SEM 中的氧离子对氧化物电荷的补偿过程与 ESEM 中的电离气体对绝缘材料电荷的中和作用不同. 作者结合对 Al_2O_3 的二次电子像的观察, 探讨了氧环境对氧化物类绝缘材料表面荷电现象的补偿作用.

1 实验方法

氧环境扫描电镜工作原理如图 1 所示. 在入射电子束的辐照下, 氧化物表面氧原子的电子受激解吸, 使样品表面出现氧空位, 氧空位区的禁带变窄, 即在电子辐照区样品的导带中形成一系列电子势阱, 势阱俘获电子, 使氧化物样品表面产生荷电现象. 将活性氧引入 SEM 后, 电子束的离子化效应可使环境中的氧离子及时填充样品表面出现的氧空位, 以此达到减少和消除荷电效应的目的.

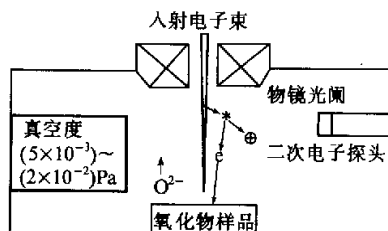


图1 SEM氧环境模式的工作原理

收稿日期: 2003-01-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60171024).

作者简介: 史佳新 (1978-), 男, 硕士生; 吉元 (1949-), 女, 教授.

实验在日立公司 S-450 型扫描电镜 (SEM) 上配置了相应的供氧气路、样品室内的微型送氧喷嘴组件和真空检测装置, 构成了 SEM 的氧环境工作模式. 氧气通过减压阀后, 压强减至 $(0.025 \sim 0.1)$ MPa, 再由针阀使样品室真空度控制在 $(5 \times 10^{-3}) \sim (2 \times 10^{-2})$ Pa 之间. 氧气流量可在 $0 \sim 130$ mL/min 之间连续调整. 氧气通过一个安装在样品室侧壁上的盲板与 SEM 样品室内的微型送氧喷嘴相连. 微型喷嘴由石英毛细管构成. 毛细管长度约为 0.5 m, 内径为 $60 \mu\text{m}$, 因此可产生约 1 Pa 的压差. 石英毛细管固定安装在样品附近, 造成样品表面的局部氧气氛. 在不通氧气的条件下, 真空计实测样品室内的真空度约为 5×10^{-3} Pa; 在氧环境中观察二次电子图像时的真空度维持在 $(5 \times 10^{-3}) \sim (2 \times 10^{-2})$ Pa 之间. SEM 操作参数为: 电子枪加速电压 20 kV, 入射电流 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ A, 工作距离 10 mm. 实验采用 Al_2O_3 、 SiO_2 -Cu、 ZrO_2 等氧化物样品. Al_2O_3 和 ZrO_2 用放电等离子体烧结工艺制备, 再将样品表面抛光. SiO_2 -Cu 是为观察充电现象采用镶嵌工艺制备出的. 制备工艺为: 在 SiO_2 衬底上开出宽为 $4 \mu\text{m}$ 的沟槽, 沉积上 $1 \mu\text{m}$ 的 Cu 膜, 然后用化学机械抛光的方法将表面多余的 Cu 磨掉, 形成 SiO_2 和 Cu 线条相间的布局. 样品表面不镀膜, 直接在 SEM 中观察, 比较在氧环境和无氧环境下氧化物表面的充电现象.

2 结果与讨论

图 2 是在没有通入氧气和通入氧气的条件下, Al_2O_3 的二次电子形貌像. 在未通入氧气, 样品室真空度为 5.1×10^{-3} Pa 时, Al_2O_3 表面出现了严重的荷电现象, 二次电子像出现异常衬度 (见图 2(a)). 在通入氧气, 相应的真空度为 5.9×10^{-3} Pa 时, 荷电现象有所减轻, 但仍然存在 (见图 2(b)). 当通入氧气量进一步增加, 真空度下降至 8.4×10^{-3} Pa 时, 荷电现象已明显减小, 可得到清晰的图像 (见图 2(c)).

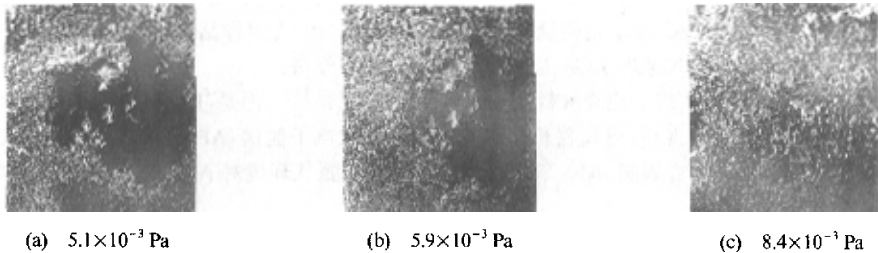


图2 Al_2O_3 充电现象的逐步减轻 (100 \times)

图 3 是在没有通入氧气和通入氧气的条件下, SiO_2 -Cu 的二次电子形貌像. 在不通氧的条件下, 入射电子在 SiO_2 -Cu 线条之间连续扫描, 在 SiO_2 表面造成的充电作用使 Cu 条 (亮线条) 局部发生严重畸变 (见图 3(a) 图像中间的 Cu 线条), 这种现象在文献 [5] 中也有报道. 当通入氧气, 相应的真空度为 6.2×10^{-3} Pa 的情况下, Cu 线条没有发生明显的畸变 (见图 3(b)), 这表明通氧减小了氧化物表面的充电现象.

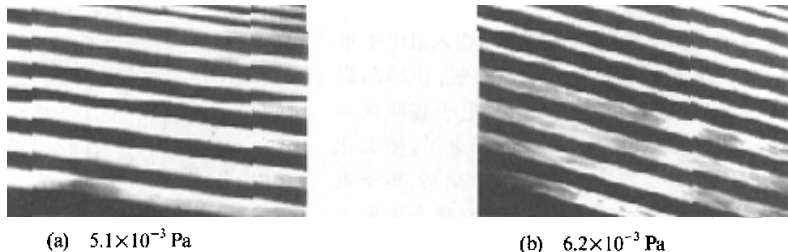


图3 SiO_2 -Cu 荷电现象及在氧气氛中的荷电补偿 (2000 \times)

作为比较, 图 4 给出了俄歇电子能谱 (AES) 对单晶 Al_2O_3 的荷电现象及在氧环境 AES 中的荷电补偿作

用^[4]。结果表明,在没有通入氧气的超高真空 6.7×10^{-8} Pa 条件下,由于 Al_2O_3 表面荷电,使得 Al_2O_3 的 O KL_{2,3}L_{2,3} 峰产生分裂和位移(见图 4(a))。而在氧环境 AES 中,在真空度为 6×10^{-6} Pa 的条件下连续辐照 48 h, Al_2O_3 的 O KL_{2,3}L_{2,3} 峰仍然不产生分裂和位移,说明荷电现象已完全消除(见图 4(b))。总之,氧环境 SEM 和氧环境 AES 在观察 Al_2O_3 的荷电现象及荷电补偿作用的结果可以很好地符合。

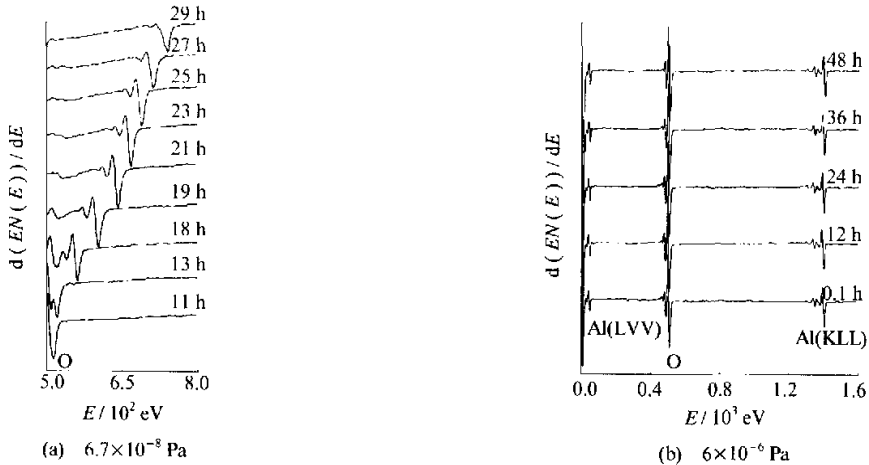
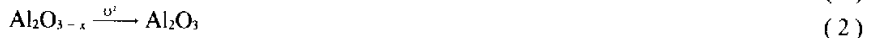


图4 AES中 Al_2O_3 的荷电现象及在氧环境的荷电补偿

绝缘材料的荷电现象主要涉及入射电子对表面缺陷的形成或调制作用^[16]。从化学物理的观点——势阱的形成和俘获电子的机制来解释荷电效应,即对氧化物,以 Al_2O_3 为例,在入射电子连续辐照下, Al_2O_3 表面氧的电子受激解吸总是充电现象的先导。电子受激解吸造成表面氧亏损,辐照区出现大量氧空位,重者氧空位形成尺寸为 $2 \sim 5$ nm的Al-分子簇^[17]。相对于 Al_2O_3 ,Al-分子簇或氧亏损区的禁带变窄,即在电子辐照区样品的导带中形成一系列电子势阱,势阱的深度取决于表面氧亏损程度。电子辐照区的势阱俘获电子,从而导致表面充电。因而能带扭曲是 Al_2O_3 样品表面充电的微观机制^[4]。如果在SEM中造成氧气氛,就可以及时修补氧离子亏损所造成的缺陷,避免能带发生扭曲及在导带中形成电子势阱,从而消除表面荷电效应。式(1)、(2)给出了在电子束辐照下荷电的产生,以及在氧环境中荷电补偿原理。



由此可见,氧环境 SEM 与 ESEM 中的荷电补偿过程是不同的。氧环境 SEM 所提供的氧离子可使氧化物在电子辐照区形成的氧空位及时得到补偿,使畸变能带得到修复。这种方法是按照氧化物表面的电荷积累和氧空位的状况,通过自动调节来补偿受激氧解吸。因此,它是针对减少氧化物类样品电荷积累的一种简便、有效又无副作用的方法。氧环境 AES 谱的测试表明, Al_2O_3 的荷电现象不但可以在氧气氛中被消除,而且在 6×10^{-6} Pa 的氧气环境 AES 中比在 1.3×10^{-2} Pa 的 Ar 气环境 AES 中对氧化物的荷电补偿作用更为有效^[18]。这个测试结果与在氧环境中 SEM 图像的观察结果相符合。

3 结 论

在扫描电镜中,建立起氧环境工作方式,主要解决 Al_2O_3 等氧化物类绝缘材料在入射电子束辐照下产生的荷电现象。实验表明,在 $(5 \times 10^{-3}) \sim (2 \times 10^{-2})$ Pa 的氧气氛中, Al_2O_3 和 SiO_2 等氧化物的 SEM 成像的荷电现象得到明显改善。氧化物表面受激氧解吸形成了俘获电子的势阱,可由氧环境所提供的氧离子得以修复,从而达到补偿和消除荷电效应的目的。氧环境扫描电镜是一种简便的、自动调节氧化物荷电的补偿方法。此外,采用氧环境俄歇电子能谱(AES),在 6×10^{-6} Pa 的条件下,可以消除 Al_2O_3 表面的荷电现象,与氧环境 SEM 的结果相符合。

参考文献:

- [1] CAZAUX J, LEHUEDE P. Some physical descriptions of charging effects of insulators under incident particle bombardment[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1992, 59: 49-71.
- [2] KANAYA K, ICHISE N, ADACHI K, et al. Observation on charging effects of non-conductive and uncoated materials by ion beam pre-bombardment in SEM[J]. *Micron and Microscopia Acta*, 1992, 23: 319-325.
- [3] 邵曼君. 环境扫描电镜及其应用 [J]. *物理*, 1998, 27(1): 48-52.
- [4] 郭汉生, 史佳新. 俄歇电子能谱实验中 Al_2O_3 的荷电现象及其消除办法 [A]. 见: 中国材料研究学会. 2000年材料科学与工程新进展 [C]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 1843-1846.
- [5] MØLLER P L, HE Jian-wei. Electron beam induced charging of Cu/MgO surfaces[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1986, B17: 137-140.
- [6] GRESSUS C L, VALIN F, GAUTIER M, et al. Charging phenomena on insulating materials: mechanisms and applications[J]. *Scanning*, 1990, 12: 203-210.
- [7] RAKHOVSKAYA O V, ELOVIKOV S S, DUBINIA E M. Electron stimulated desorption process from ionic compound surface[J]. *Surface Science*, 1992, 274(1): 190-198.
- [8] GUO Han-sheng, MAUS-FRIEDRICHS W, KEMPTER V. Charging phenomena and charge compensation in AES on metal oxide and silica[J]. *Surf Interface Anal*, 1997, 25: 390-396.

Charging Compensation of Oxides by Oxygen Environmental Scanning Electron Microscope

SHI Jia-xin, JI Yuan, XU Xue-dong, XIAO Wei-qiang, ZHANG Yin-qi, GUO Han-sheng

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Charging phenomena of oxides (such as Al_2O_3 and SiO_2 , etc.) caused by the irradiation of incident electron beam have been reduced in an oxygen environmental scanning electron microscope (SEM) at the O_2 pressure of 5×10^{-3} Pa to 2×10^{-2} Pa. The desorption of stimulated oxygen in oxides makes the oxygen vacancies on the surface of sample become the charging potential trip so as to produce charging phenomenon. The charging phenomena on oxides have been compensated by repairing surface defects by the oxygen ions produced in the oxygen atmosphere. The oxygen environmental scanning electron microscopy is a simple and automatic regulated charging compensation method on insulating oxide materials. Al_2O_3 spectra of Auger electron spectroscopy (AES) prove that the surface charging of the Al_2O_3 can be completely eliminated under the O_2 pressure of 6×10^{-6} Pa.

Key words: oxygen environment; SEM; oxide; charging compensation