

当代材料科学与工程译丛

An Introduction to Surface analysis By XPS and AES

表面分析 (XPS和AES)

引论

原著 ● John F. Watts [英]
John Wolstenholme [英]

译 ● 吴正龙
审校 ● 季明荣



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



策 划/胡 景 责任编辑/周永斌 责任校对/金慧娟 封面设计/王晓迪

»»»» 销售分类建议

科技/材料/分析测试

教材/研究生教材/材料

ISBN 978-7-5628-2226-4



9 787562 822264 >

定价：28.00 元

当代材料科学与工程译丛

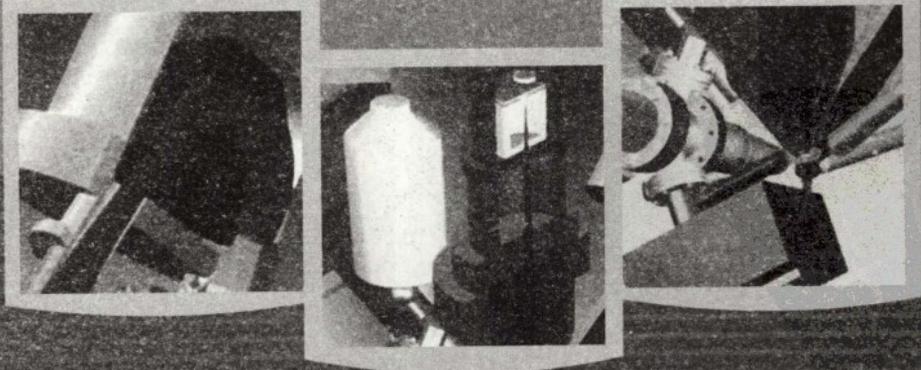
An Introduction to Surface analysis By XPS and AES

表面分析 (XPS和AES)

引论

原著 ● John F. Watts [英]
John Wolstenholme [英]

译 ● 吴正龙
审校 ● 季明荣



图书在版编目(CIP)数据

表面分析(XPS和AES)引论/(英)沃茨(Watts, J. F.), (英)沃斯滕霍姆(Wolstenholme, J.)著;吴正龙译.上海:华东理工大学出版社,2008.1
(当代材料科学与工程译丛)
ISBN 978-7-5628-2226-4

I.表... II.①沃...②沃...③吴... III.表面分析-概论 IV.O655.9

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第183671号

本书由Wiley公司授权华东理工大学出版社在中国大陆出版中文简体版。
著作权合同登记号:图字09-2007-622号。

当代材料科学与工程译丛

表面分析(XPS和AES)引论

.....

原 著 / John F. Watts
John Wolstenholme

译 者 / 吴正龙

审 校 / 季明荣

策划编辑 / 胡 景

责任编辑 / 周永斌

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 王晓迪

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路130号(200237)

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏句容市排印厂

开 本 / 710 mm×1000 mm 1/16

印 张 / 10

字 数 / 198千字

版 次 / 2008年1月第1版

印 次 / 2008年1月第1次

印 数 / 1—3050册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2226-4/TQ·128

定 价 / 28.00元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内 容 提 要

本书讲述了现代电子能谱中的单色化 XPS、小面积 XPS(SAXPS)、成像 XPS、XPS 深度剖析、场发射 AES/SAM 等功能的分析技术,以及在冶金、腐蚀、陶瓷、催化剂、微电子半导体材料、黏合剂、涂料聚合物材料等领域中的应用;介绍了现代电子能谱仪中的微聚焦单色器、场发射体、离子枪、电子枪、能量分析器/传输透镜、荷电补偿器、多通道探测器、平行成像系统、平行数据采集、数据处理系统等等。书中将 XPS 和 AES 技术与其他表面分析技术作了比较。书后附有参考文献、中英文电子能谱分析技术名词术语、网络资源等一些有用的信息。

本书既可供学习电子能谱分析技术的高年级本科生和研究生用作教材,也可供从事电子能谱专业人员以及使用电子能谱分析技术的科研技术人员阅读。

译序

FOREWORD

当今,在现代 X 射线光电子能谱(XPS)仪中,X 射线单色器和 XPS 成像技术得到了很大发展和广泛应用,单色化小面积 XPS (Mono SAXPS)和 XPS 深度剖析已经成为常用的分析手段;在俄歇电子能谱(AES)中,出现了高分辨场发射扫描俄歇微探针谱仪,大大提高了扫描俄歇显微镜(SAM)的空间分辨率。这些都标志着电子能谱又进入了一个崭新的发展和应用时期。现代电子能谱仪不仅仅在功能上得到了扩展,如 Mono XPS、SAXPS、成像 XPS(iXPS)、XPS 深度剖析、角分辨 XPS(ARXPS)、高分辨 SAM 等,而且在性能指标上得到了很大的提高。另外,在能谱仪的使用操作维护、数据处理等方面都有了很大的发展。这些都促成了电子能谱分析技术在实际应用中的进一步拓宽。我国也已经引进了一定数量的现代电子能谱仪。但是,目前国内还没有一本有关现代电子能谱的中文版专著,已有的电子能谱图书内容相对陈旧,涉及的只是双阳极 Mg/Al $K\alpha$ XPS 和热灯丝电子枪 AES 谱仪。显然,这些图书远远不能满足现代电子能谱分析的需要。为此,译者翻译出版本书,以填补国内的这项空白。

原书内容新颖,实用性强,理论联系实际,涉及现代电子能谱的基本理论、仪器结构、实验技术以及有关应用。对于一般性电子能谱基本理论和技术,没有太多赘述,着重讲述了 Mono XPS、SAXPS、iXPS、XPS 深度剖析、先进的 ARXPS、场发射 AES(FE - AES)等,及其在冶金学、腐蚀科学、陶瓷材料、催化剂、微电子半导体材料、黏胶科学、聚合物材料等领域中的应用。书中还介绍了现代能谱仪的结构,X 射线微聚焦单色器、场发射体、新型离子枪、能量分析器/传

输透镜、荷电补偿系统、多通道探测器、平行成像、平行数据采集、数据处理系统等等。这些都是仪器的操作、维护管理人员不可缺少的知识,也是使用电子能谱分析技术的人员需要了解的知识。

本书最后一章,将电子能谱和其他有关分析技术进行了比较,阐明了每种分析技术的特点和应用范围,回答了很多读者所关心的问题。

作为一本导读性的图书,书中还列出大量的专业文献,读者根据需要可选择对某专题进行深入的研究。为了规范电子能谱中的专业术语,书后列出了从 ISO18115 标准中摘录的有关电子能谱的标准术语,并准确地翻译成汉语。书后还介绍了有关表面分析标准的国际化标准组织 ISO/TC201 的工作和一些电子能谱有用的网站和数据库。

正如原著前言中所指出的原著中有关电子能谱名词术语不够规范统一,甚至有相矛盾的定义。为了方便读者阅读,在中文翻译的过程中,译者对中文名词术语的使用,力求准确、规范、统一,并对原著中有些不规范的名词术语作了修改和注释。全国微米标准化委员会表面分析分委员会正在制定我国《表面化学分析名词术语》标准。本书采纳了其中有关的中文名词术语。对于有些还未规范统一的中文名词术语仍沿用原来的习惯用法。书后的索引中,一个条目有几种中文表达就是由于中英文名词术语不规范统一以及中英文表达差异造成的,读者可以试选其中多个中文词条在本书中检索。

本书可作为大学高年级本科生和研究生的教材,也是迫切想了解和现代电子能谱分析技术的研究人员以及仪器操作、管理人员不可多得的专业图书。在内容编排上,本书既可以作为普通电子能谱图书的补充读本,也可以单独使用。

赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)有限公司鼎力支持和资助了本书的中文翻译出版。

感谢赛默飞世尔科技有限公司市场部和分析仪器元素部有关人员的帮助和支持。感谢本书原著者之一 John Wolstenholme 博士在翻译过程中,对有关专业问题上的赐教,以及给予中文翻译此书的鼓励。

覃礼钊和邓洁同学分别完成第 3 章和第 6 章的翻译初稿,为本书做了部分文字录入工作,郑东老师在某些文字翻译中提供了有益的帮助,在此一并表示感谢。

感谢其他为本书的翻译出版付出劳动的人员。正是由于大家的努力,才使得本书很快能与读者见面。

由于时间仓促,译者水平有限,不足之处恳请指正。

北京师范大学分析测试中心

吴正龙

2007 年 5 月

前言

PREFACE

在我们两位作者中, John F. Watts 先写出了一本电子能谱入门读本, 目的是想填补 20 世纪 90 年代那段时间里市场的空白, 献给大学本科生、研究生和一些 XPS 和 AES 的工业用户一本通俗易懂的读本。时隔几年, 电子能谱技术在应用尤其在仪器设计方面都取得了进展。在 XPS 中, X 射线单色器现已成为常规配置, XPS 成像也已成为常用技术。在 AES 中, 场发射源出现在高性能的俄歇谱仪系统中。在此基础上, 很明显随着仪器的更新发展, 需要一本内容更新、知识面更宽的人门读本, 拓宽基本理论和技术应用。

我们希望这本书已经达到了所期望的目标, 它将成为这一领域中初学者的良师益友。既可作为本科生、研究生课程的补充读本, 也可作为从事这方面研究人员单独使用的读本。为了能在合作实验室与 XPS 和 AES 测试人员进行富有意义的对话交流, 读者必须具有从事 XPS 和 AES 两项技术工作的知识(当然不一定要会操作能谱仪)。

在书后的参考书目中可以找到所有专题的进一步的信息。常引用的可指导本书阅读的论文题目及其他信息也都列在了参考书目中。互连网络可以搜索到 XPS 和 AES 方面的有价值的资源, 但没有总结列出这些网站的站点, 读者可参考 UKSAF(英国表面分析协会——译者注)网站(www.uksaf.org)及其很多链接。

由于我们在电子能谱的一些术语上有混淆,还有些相冲突的定义,为了澄清这些地方,我们收录了较为常用的名词术语。这些名词术语取自于 ISO18115,感谢 ISO 准许我们从 ISO 原文本中转载这些词汇。

John F. Watts

Guildford Surrey UK

John Wolstenholme

East Grinstead West Sussex UK

目录

CONTENTS

1 电子能谱：一些基本概念

1.1 表面分析	1
1.2 能谱标识方法	2
1.2.1 谱学家标识方法	2
1.2.2 X射线标识方法	3
1.3 X射线光电子能谱(XPS)	4
1.4 俄歇电子能谱(AES)	5
1.5 扫描俄歇电子显微镜(SAM)	6
1.6 电子能谱中的分析深度	7
1.7 比较 XPS 和 AES / SAM	8
1.8 表面分析设备	9

2 电子能谱仪构造

2.1 真空系统	11
2.2 样品	12
2.3 X射线源	14
2.3.1 双阳极X射线源	14
2.3.2 X射线单色器	15
2.3.3 荷电补偿	18
2.4 AES的电子枪	18
2.4.1 电子源	19
2.4.2 俄歇电子能谱中电子发射体的比较	21
2.5 电子能谱分析器	22
2.5.1 筒镜形分析器	22
2.5.2 半球形分析器	24
2.6 探测器	28

2.6.1	通道电子倍增器	28
2.6.2	通道板	29
2.7	小面积 XPS	29
2.7.1	透镜限定小面积 XPS	30
2.7.2	源限定小面积 XPS	30
2.8	XPS 成像和面分布成像	30
2.8.1	串行采集	31
2.8.2	平行采集	31
2.9	小面积 XPS 的横向分辨率	33
2.10	角分辨 XPS	34

3 电子能谱：定性和定量诠释

3.1	定性分析	37
3.1.1	电子能谱中的干扰特征峰	38
3.1.2	数据采集	39
3.2	化学态信息	40
3.2.1	X 射线光电子能谱	40
3.2.2	电子诱导激发俄歇电子能谱	41
3.2.3	俄歇参数	42
3.2.4	化学态图	43
3.2.5	震激伴峰	44
3.2.6	多重劈裂	45
3.2.7	等高激元	46
3.3	定量分析	47
3.3.1	影响电子能谱定量分析的因素	47
3.3.2	XPS 定量分析	48
3.3.3	AES 定量分析	48

4 组分深度剖析

4.1	非破坏性深度剖析方法	50
4.1.1	角分辨电子能谱	50
4.1.2	分析深度随电子动能的变化	57
4.2	惰性气体离子刻蚀深度剖析	58
4.2.1	溅射过程	58
4.2.2	实验方法	59

4.2.3	溅射产额和刻蚀速率	60
4.2.4	影响刻蚀速率的因素	61
4.2.5	影响深度分辨的因素	62
4.2.6	校准	64
4.2.7	离子枪结构	65
4.3	机械切削	67
4.3.1	斜面磨角	67
4.3.2	球形磨坑	67
4.4	结束语	69

5 电子能谱在材料科学中的应用

5.1	引言	71
5.2	冶金学	71
5.2.1	晶界偏析	71
5.2.2	金属合金电子结构	75
5.2.3	表面工程	77
5.3	腐蚀科学	81
5.4	陶瓷和催化剂	87
5.5	微电子和半导体材料	89
5.5.1	半导体器件表面 AES 组分面分布成像	90
5.5.2	半导体材料的深度剖析	91
5.5.3	超薄层薄膜的 ARXPS 研究	92
5.6	聚合物材料	93
5.7	黏合科学	98

6 XPS, AES 与其他分析技术的比较

6.1	电子显微镜中的 X 射线分析	107
6.2	电子显微镜中的电子分析	108
6.3	表面分析质谱	110
6.4	离子散射谱	113
6.5	结束语	115

名词术语

缩写词表	118
------------	-----

表面分析方法简介	118
表面分析术语	119
因特网上的表面分析资料	126
表面分析中的文字标准	126

附录

附录 1 俄歇电子能量	131
附录 2 用 AlK_{α} X 射线获得的结合能表	132

索引	134
----------	-----

1 电子能谱：一些基本概念

1.1 表面分析

所有固体材料通过它们表面与其所处的环境发生相互作用。这些表面的物理和化学组分决定着界面的性质。材料的表面化学性质将影响许多系数,如腐蚀速度、催化剂活性、黏结特性、浸润性、接触电势和失效机制。所以表面影响许多重要的固体特性。

尽管表面的重要性毋庸置疑,但是在表面原子只占固体原子中的一小部分。例如,1 cm³的典型过渡金属(如镍)大约含有 10²³个原子,其中 10¹⁶个原子在表面,所以表面原子的比例大约为 10⁻⁷。如果我们想探测镍表面 1%的杂质,那么在 1 cm³的体积内该杂质,浓度必须在 10⁻⁹水平以上。表面上原子的精确比例依赖于材料形状和表面粗糙度及其组分,上述数字简单说明了表面分析成功的技术至少有两个特征:①表面分析有很高的灵敏度;②表面分析可以有效地从样品的大多数原子中分离出表面信号。

这本书主要集中于 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)。通过这两种技术都能得到所需的特征信息,并且它们还能回答其他重要的问题。

- (1) 表面存在哪种元素?
 - (2) 这些元素处于什么化学态?
 - (3) 每种元素的每种化学态是多少?
 - (4) 在三维空间上材料的空间分布是什么样的?
 - (5) 若材料在表面上形成薄膜:(a)薄膜的厚度是多大? (b)厚度是否均匀?
- (c)薄膜的化学组分是否均匀?

在电子能谱中,我们关心低能电子(通常为 20~2 000 eV^①)的发射和能量分析。由于 XPS 中光电子发射过程或 AES 和扫描俄歇显微术(SAM)中,电离原子通过俄歇发射过程产生的无辐射退激发跃迁,从被测样品中释放出这些电子。

一台电子能谱仪最简单的组成形式由所研究的样品、一个初级激发源和一个电子能量分析器组成。它们完全安装在真空室内,最好在超高真空(UHV)下

① 1 eV = 1.602 × 10⁻¹⁹ J。

工作。实际上,经常再备有一个 UHV 室安装各种样品制备装置,和可能的辅助分析装置,此外还有数据系统用于数据采集或后期处理。

两种方法所用的初级激发源不同: XPS 采用软 X 射线,通常是 $AlK\alpha$ 或 $MgK\alpha$,而 AES 和 SAM 则采用电子枪。用于俄歇分析的电子枪指标上变化很大,尤其最近最关心的是空间分辨率。对于精细聚焦枪,其分辨率在 $5\ \mu\text{m}$ 和小于 $10\ \text{nm}$ 之间。原理上, XPS 和 AES 可用同一能量分析器;因此,同一分析仪器上经常有这两种分析技术。

在考虑使用这两种技术前,简要回顾一下这两个过程的基本物理知识,介绍一下每种技术的优点和缺点。

1.2 能谱标识方法

XPS 和 AES 测量的是一种材料发射出电子束的能量,因此,必须用一些公式来描述所观察到的每一过程和电子。XPS 所用的谱标识方法不同于 AES, XPS 用的是谱学家或化学家的标识方法,而俄歇电子能谱用 X 射线标识方法来表示。

1.2.1 谱学家标识方法

在这种标识方法中,借助于量子数来描述所观察到的光电子,通常跃迁用符号 nl_j 来标识。这个标识符第一部分为主量子数 n ,取整数 1, 2, 3 等。但是,角量子数通常用一个字母而不用一个数字,见表 1.1。

表 1.1 描述角量子数的标识符

l	通常标识符	l	通常标识符
0	s	2	d
1	p	3	f

在 XPS 谱中,轨道角动量量子数大于 0 的轨道产生的峰通常劈裂成两个峰。这是电子自旋角动量与电子轨道角动量相互作用的结果。每个电子都有一个与它自旋角动量相关的轨道量子数 s^2 。这里的 s 为 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。两个角动量叠加,产生了表达式 nl_j 中的 j ,即 $j = |l+s|$ 。所以一个 p 轨道上的电子 j 为 $\frac{1}{2}$,对应于 $(l-s)$; 或 $\frac{3}{2}$,对应于 $(l+s)$ 。类似地,一个 d 轨道上的电子 j 为 $\frac{3}{2}$ 或 $\frac{5}{2}$ 。轨道耦合形成双重态组分的相对强度依赖于它们的相对态密度分布(简并情况下),可用表达式 $(2j+1)$ 表示。所以对于一个 d 轨道上的电子 $\frac{3}{2}$ 或 $\frac{5}{2}$ 态的相对

强度为 2 或 3。双重态组分间的裂距依赖于自旋轨道耦合的强度。对于给定的 n 和 l , 裂距随 n 和 l 的增加而减少。

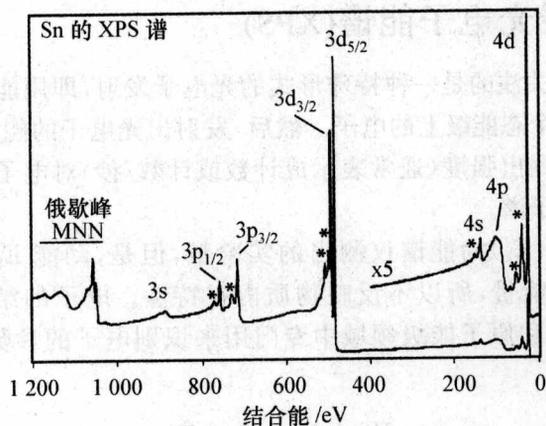


图 1.1 用 $AlK\alpha$ X 射线获得的锡(Sn) XPS 全谱

图中用星号标出的特征峰为由于等离子体激发产生的能量损失峰

图 1.1 给出了 Sn 的 XPS 全谱。图中的谱峰根据谱学家标识法进行标定。可见 3p 和 3d 轨道电子的峰所观察到劈裂峰, 而 4d 和 4p 峰的劈裂太小而无法观察到。

1.2.2 X 射线标识方法

在 X 射线标识法中, 主量子数用字母 K, L, M 等表示, 而上述的 j 参照下标数字, 两个标识法间的关系列于表 1.2。

表 1.2 量子数谱学家标识法和 X 射线标识法间的关系

量子数				谱学家标识符号	X 射线标识符号
n	l	s	j		
1	0	$+1/2, -1/2$	$1/2$	$1s_{1/2}$	K
2	0	$+1/2, -1/2$	$1/2$	$2s_{1/2}$	L_1
2	1	$+1/2$	$1/2$	$2p_{1/2}$	L_2
2	1	$-1/2$	$3/2$	$2p_{3/2}$	L_3
3	0	$+1/2, -1/2$	$1/2$	$3s_{1/2}$	M_1
3	1	$+1/2$	$1/2$	$3p_{1/2}$	M_2
3	1	$-1/2$	$3/2$	$3p_{3/2}$	M_3
3	2	$+1/2$	$3/2$	$3d_{3/2}$	M_4
3	2	$-1/2$	$5/2$	$3d_{5/2}$	M_5
etc.					

后面将看到, 俄歇过程涉及 3 个电子, 所以 X 射线标识法用于表示俄歇过

程。简单地列出 3 个电子能级符号表示俄歇过程,例如:俄歇谱中的峰可以表示成为 KL_1L_3 或 $L_2M_5M_5$ 。为了方便起见,下标有时省略。

1.3 X 射线光电子能谱(XPS)

XPS 中我们关注的是一种特殊形式的光电子发射,即用能量为 $h\nu$ 的 X 射线光子激发出一个态能级上的电子。然后,发射出光电子的能量被电子能谱仪分析,得到数据,画出强度(通常表示成计数或计数/秒)对电子能量的图——X 射线诱导的光电子谱。

电子的动能(E_k)为能谱仪测出的实验量,但是,动能 E_k 依赖于所用的 X 射线的光电子能量,所以不反映物质内在特性。电子的结合能(E_B)是在目前发现的元素和原子能级领域中专门用来识别电子的参数。XPS 实验中参数间的关系为

$$E_B = h\nu - E_k - W$$

式中, $h\nu$ 是光子能量; E_k 是电子的动能; W 为能谱仪功函数。

上述方程右边的三个量是已知量或可测量,所以计算电子的结合能就成为一件简单的事。事实上,通过控制与能谱仪相连接的电子系统或数据系统得到结合能。操作者只需选择结合能标尺或动能标尺,考虑一个更合适的能量标尺。

光电子发射过程见图 1.2 中的示意图,从原子发射一个 K 壳层电子(一个 s 电子),由于所有结合能小于光子能量的电子在光电子谱图中都表现出结构,光电子谱将很精确地再现元素的电子结构。这可以用图 1.3 来说明,图中,铅的

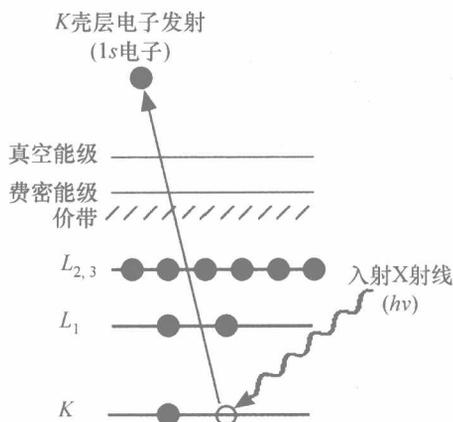


图 1.2 XPS 激发过程的示意图

图中示出了发射一个 s 电子的光电离过程

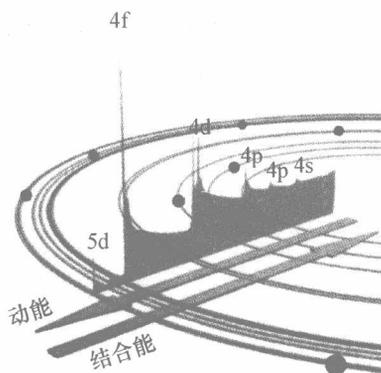


图 1.3 铅光电子能谱

图中示出了从固体中逃逸出的电子形成了不同的峰或受到的能量损失,以及这些电子形成的背景;电子能谱叠加在铅电子结构示意图上,说明每个轨道产生的光电子

XPS 谱叠加在电子轨道上,被激发的这些电子无能量损失地逃逸出来,构成了谱中的特征峰;发生非弹性散射的电子损失了能量,产生谱的背景。一旦一个光电子从壳层能级激发出来,电离态的原子一定会以某种方式弛豫。通过发射 X 射线的弛豫,就是所熟知的 X 射线荧光。另一种可能就是俄歇电子的发射。所以,在 XPS 过程中会产生俄歇电子。通常称作 X - AES(X 射线诱导俄歇电子谱)。X - AES 虽然实际应用不宽广,但可得到有关原子的有价值的化学信息。由于篇幅限制,我们仅限于考虑通常的 AES,即精细聚焦电子束激发的俄歇电子。

1.4 俄歇电子能谱(AES)

用电子辐照样品与 XPS 中 X 射线束激发壳层能级电子的方式一样,同样发出壳层能级电子。不同的是在电子辐照的情况下,二次电子含有不可分析的信息——虽然在扫描电子显微镜中低能电子对于成像很有用。但是,一旦一个原子壳层能级被电离,就会以同样的方式回到基态,而发射 X 射线光子,这是电子探针显微分析(EPMA)的基础,在许多电子显微术中 EPMA 或者通过能量色散(EDX)或者通过波长色散(WDX)X 射线谱仪实现。另一种可能就是壳层能级空穴(例如 K 壳层的空位,见图 1.2)被高能级的电子填充。为了符合能量守恒原理,原子必须释放出另一个电子。如在示意图 1.4 中的 $L_{2,3}$ 能级上的另一个电子,这个电子被命名为 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 俄歇电子。

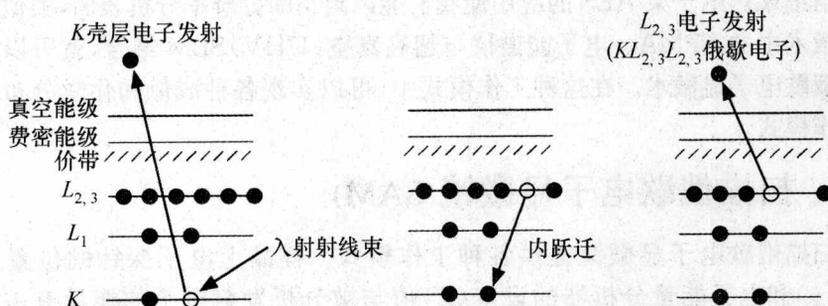


图 1.4 通过发射俄歇电子 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 形成图 1.2 中电离原子发生的弛豫过程

当只涉及相同主量子数的俄歇电子发射群时,通常省去下标。例如, Si KLL 符号是指从 Si 中激发出的整个 KLL 的发射群。类似的通则应用于壳层能级或价带电子的发射中。像 NVV 一样的符号并不少见,所指的是在 N 轨道上激发出的一个电子,被从价壳层中跃迁的电子所取代,从而导致第二个价带电子被激发的过程。更一般的符号 CVV,其中 C 表示任何壳层能级电子。一般的,在俄歇电子能谱中的 CCC 俄歇跃迁提供了化学信息。

$KL_{2,3}L_{2,3}$ 俄歇电子的动能大约等于壳层能级空穴能量和两个较外层电子

能级 $E_{L_{2,3}}$ 的差。在这种情况下,所用符号 $L_{2,3}$ 是因为对于轻元素 L_2 和 L_3 无法分辨。

$$E_{KL_{2,3}L_{2,3}} \approx E_K - E_{L_{2,3}} - E_{L_{2,3}}$$

方程没有考虑最终原子态空穴能级($L_{2,3}$ 和 $L_{2,3}$)间的相互作用能,也没考虑所需额外壳层能级屏蔽而产生的内部和外部的弛豫能。显然俄歇电子跃迁能的计算比上述简单模型要复杂得多。但是考虑到所涉及的原子能级的能量和周期表中下一个原子的能量,得到一个满意的经验方法。

根据这个经验方法,对于原子序数 Z 的原子, $KL_1L_{2,3}$ 跃迁的俄歇电子能量为:

$$E_{KL_1L_{2,3}}(Z) = E_K(Z) - 1/2[E_{L_1}(Z) + E_{L_1}(Z+1)] \\ - 1/2[E_{L_{2,3}}(Z) + E_{L_{2,3}}(Z+1)]$$

对于 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 跃迁,明显可见上述方程的第 2 项和第 3 项相同,表达式简化为:

$$E_{KL_{2,3}L_{2,3}}(Z) = E_K(Z) - [E_{L_{2,3}}(Z) + E_{L_{2,3}}(Z+1)]$$

俄歇电子($E_{KL_{2,3}L_{2,3}}$)的动能为材料特征量,与初级束的组成(即电子, X 射线, 离子)或初级束的能量无关。基于此原因,俄歇电子能谱总是画在动能标尺上。

精细聚焦电子束 AES 的应用使我们能以高空间分辨率分析表面,类似于扫描显微术中的 EPMA。电子能谱仪与超高真空(UHV)SEM 结合,就可以实现扫描俄歇电子显微术。在这种工作模式中,可以实现各种成像和化学分布成像的工作模式。

1.5 扫描俄歇电子显微镜(SAM)

扫描俄歇电子显微镜提供各种工作模式。样品上电子探针的位置变量(x 和 y)和电子能量分析器的设定(E)值与被分析发射电子的能量有关。表 1.3 总结了各种可能的工作模式。

表 1.3 SAM 提供的分析模式

分析模式	扫描量	固定量
点分析	E	x, y
线扫描	x	E, y
化学分布像	x, y	E

由于俄歇电子的产额对电子的飞离角很敏感,俄歇电子强度图像总是恒定地反映了表面的形貌,比化学信息变化可能更强,见图 1.5 中碳纤维俄歇分布图。俄

歇分布图[图 1.5(b)]很类似于 SEM 图像[图 1.5(a)]。通过记录背景(B)和俄歇峰(P)的分布图可以克服上述问题。但是,如图 1.5(c)中所示的(P-B)分布图像,峰强简单地减去背景还不足以消除形貌效应。简单地运用算法如 $(P-B)/B$ 可以校正表面形貌的效应。此处是纤维柱体引起的强度变化完全被压缩,只有化学信息还保留着。

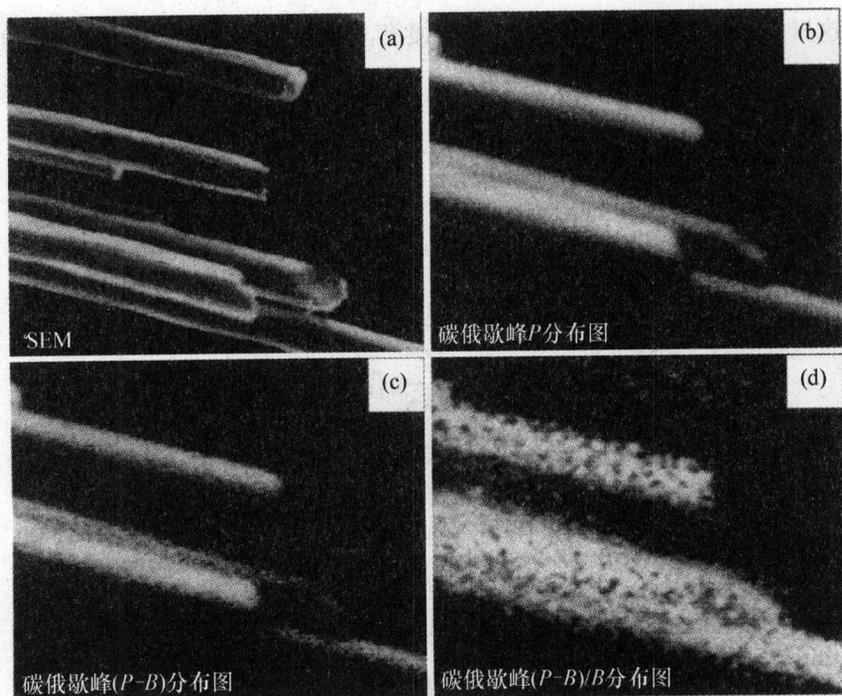


图 1.5 碳纤维扫描俄歇显微分析(纤维直径为 $7\mu\text{m}$)

(a)SEM 图像;(b)碳俄歇谱峰分布图(P);(c)峰的背景图(P-B),
离俄歇峰 40 eV 采集的 B;(d)用 $(P-B)/B$ 算法校正几何效应

1.6 电子能谱中的分析深度

研究中 XPS 和 AES 的分析深度都随电子动能的变化而变化。这可以用熟知的量——电子的衰减长度(λ)来确定。衰减长度与非弹性散射平均自由程(IMFP)有关。电子能谱学中涉及的能量范围内,衰减长度随 $E^{0.5}$ 而变化,科学家们已提出多种关系,描述了 λ 与电子能量和材料的特性有关。英国国家物理实验室 Seah 和 Dench 于 1979 年提出了如下方程:

$$\lambda = \frac{538a_A}{E_A^2} + 0.41a_A(a_A E_A)^{0.5}$$

式中, E_A 为电子能量值,单位为 eV; a_A^3 为原子的体积,单位为 nm^3 ; λ 的单位为 nm。

IMFP 值可以用光谱求出,或者用反射式电子能量损失谱(REELS)求出。

而 λ 值通常从 XPS 和俄歇电子能谱测量中导出。一般情况, 衰减长度 λ 比 IMFP 小大约 10%。从现有各种数据库中能查出 IMFP 和衰减长度的值。

在垂直于表面的方向上, 大于深度 d 的整个深度内发射的电子强度 I 由 Beer - Lambert 关系式给出:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda)$$

这里 I_0 为无限厚且均匀衬底上的强度。对于从相对于表面法向夹角成 θ 的方向发射出的电子, 这个表达式为:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda \cos \theta)$$

对于碳衬底, 电子强度随深度的变化见示意图 1.6。

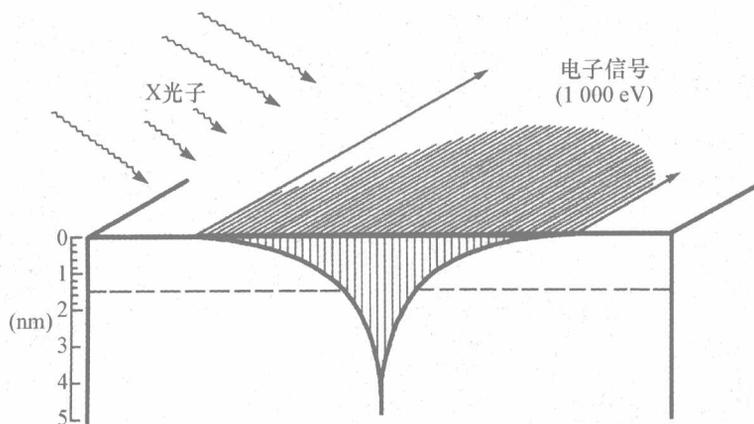


图 1.6 电子强度随深度变化的函数
(从表面到水平虚线的距离表示衰减长度 λ)

能以多种方式运用 Beer - Lambert 方程提供有关覆盖层厚度的信息, 以及能进行无损伤深度剖析(即无需机械、化学或离子减薄方法剥离材料)。适当分析上述方程可见, 考虑相对于样品表面 90° 方向的出射电子, 在电子能谱术中, 大约 65% 的信号来自于小于 λ 的深度内, 85% 来自于小于 2λ 的深度内, 95% 来自于小于 3λ 的深度内, 如图 1.6 所示。非弹性平均自由程值为几个纳米量级, 这就是从样品的大量原子中分离出表面信号的机制(见 1.1 节中所论述的表面分析技术的要求)。

但是, 信号逸出深度为几个纳米, 在角分辨测量中利用这一特性来获得组分深度剖析。更详细的讨论将在后面进行。

1.7 比较 XPS 和 AES/SAM

虽然在没有详细介绍和讨论 XPS 和 AES/SAM 之前很难比较这两种技

术,但是在这里,为了提供背景信息还是描述这两种分析技术的优点和缺点。

XPS 还有大家所熟知的同义词 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)——用于化学分析的电子能谱。这是化学专用的术语。作为一种分析技术,XPS 具有很多优点,因此,XPS 已经是相当的流行了。借助这一技术我们不仅仅能识别所出现的元素,而且还能识别化学态。例如,在铁的分析中, Fe^0 , Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的谱都有点不同,在专家眼里容易区分。但是,只有以牺牲空间分辨率为代价,XPS 中才可以得到这些信息。XPS 通常被认为是一个面积内的平均分析技术。现代仪器能提供小面积 XPS (SAXPS 或称 SAX)。在这种模式下工作,谱的空间分辨率可以达到约 $10\ \mu\text{m}$ 。许多现代仪器提供了成像 XPS, 此类成像的空间分辨率可小于 $3\ \mu\text{m}$ 。除了最新的商业俄歇显微探针的空间分辨率可以达到 $10\sim 15\ \text{nm}$ 外,很明显 XPS 无法达到表面分析中的高空间分辨率。但是 XPS 分析的优点是能提供许多信息(容易进行定量分析,应用于绝缘体分析,容易得到化学态信息),不过经常用不到这么高的空间分辨率。

除了上述提到的化学态信息,XPS 谱能直截了当地进行量化分析,在类似的样品间能作出明确的比较。俄歇数据的定量结果非常复杂,一般所达到的精度不太高。由于两种分析方法的互补性,又能在同一台仪器上容易进行俄歇和光电子分析,在材料科学教材中,这两种方法逐渐被认为是最重要的表面分析方法。所有的电子能谱仪制造商在所生产的系统中都提供了 XPS 和 AES 选项。

1.8 表面分析设备

与大多数电子显微镜相比,XPS/AES/SAM 能谱仪的造价高。一个综合系统,其价格自有历史记载以来为 30 万~50 万英镑。昂贵的系统关系到很陡的认知曲线,这条学习曲线是刚涉及电子能谱技术的新手必须攀登的路线,于是导致产生了作为服务机构表面分析实验室的发展。这样的实验室在全世界都可以找到。它们通常与大学联合起来,但科学研究工作和企业开发工作间的平衡关系变化大。服务机构的运行对于没有经验的用户带来了福音:专家就在用户身边,总能给用户方便的服务,以保证有效地利用机时——这是很重要的一个方面,因为这样一台设备的日常运行费用超过 1 500 英镑。在表面分析领域中,用这种方式从事能谱分析已经并不少见。如果在他们自己的公司内部需要建立这样的实验室(他们有自己的专业要求),可以配备专门的表面分析系统以满足他们的特殊需要。

虽然原先只有研究实验室和研究所才能独占这些设备,但是这些分析设备现在经常会在故障检查和质量控制工作中见到。由于电子能谱表面分析技术的应用越来越广,市场需求增加,制造商很积极地不断开发新能谱仪,所以,XPS

和 AES 一定能开创新的未来。

参 考 文 献

- Briggs, D. and Seah, M. P. (1990). *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy (Second Edition)*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK.
- Brundle, C. R. and Baker, A. D. *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*. Vol. 1 (1977), Vol. 2 (1978), Vol. 3 (1979), Vol. 4 (1981). Academic Press Inc., New York, USA.
- Carlson, T. A. (1976). *Photoelectron and Auger spectroscopy*. Plenum, New York, USA.
- Castle, J. E. (1982). Electron spectroscopy methods. In *Analysis of high temperature materials* (ed. O. Van der Biest), pp. 141 - 188. Applied Science Publishers Ltd, London, UK.
- Ferguson, I. F. (1989). *Auger microprobe analysis*. Adam Hilger Ltd, Bristol, UK.
- Nefedov, V. I. (1988). *X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces*. VSP BV, Utrecht, The Netherlands.
- Riviere, J. C. (1982). Auger techniques in analytical chemistry; a review. *The Analyst*, **108**, 649 - 684.
- Riviere, J. C. and Myra, S. (1998). *Handbook of surface and interface analysis*. Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- Seah, M. P. and Dench, W. A. (1979). Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 2 - 11.
- Siegbahn, K. *et al.* (1967). *ESCA: atomic, molecular, and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*. Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden.

2 | 电子能谱仪构造

电子能谱仪的设计是一项很复杂的工程,世界上只有屈指可数的专业制造商才能完成。虽然许多用户可作少量的修改以满足他们自己特殊的要求,但电子能谱仪必须具备以下模块(除了样品外):激发源(X射线或电子源);电子能量分析器和检测系统,这些均安装在一个真空室内;数据系统现在已成为系统的一个组成部分。

2.1 真空系统

所有商业能谱仪现在都在真空系统平台上工作,设计工作真空为超高真空(UHV—— $10^{-8} \sim 10^{-10}$ mbar^①)。通常 XPS 和 AES 实验都在此真空度范围内进行,原因如下:

(1) 低能电子信号容易受外残余气体分子的散射,除非残余气体分子的浓度保持在一个可接受的水平上,否则整个谱强度就会下降,同时谱中的噪声就会上升;

(2) 更重要的是,电子能谱分析技术本身的表面灵敏度要求必须维持超高真空。在 10^{-6} mbar 环境下,固体表面吸附一个分子单程大约需要 1 s 时间,与典型的采样所需的时间相比这个时间很短,很显然在分析的过程中需要一个 UHV 环境。

获得真空环境所用的方法依赖于用户和制造厂商的精心考虑。真空室和与之相连的管道都是用不锈钢制造的,连接接头用法兰——瓦里安集团(Varian Associates)设计,拥有注册商标,但是现在很多制造商都供应法兰——能有效地起到连接作用,法兰上有刀口,被紧紧压在铜圈上(通常所指连接成整体综合系统叫做 Conflat)。

在现代电子能谱仪中用离子泵来获得 UHV 条件。涡轮分子泵也开始受到一些用户的青睐,尤其是抽取大量惰性气体时,需要使用涡轮分子泵。以前曾非常受用户欢迎的扩散泵在现代电子能谱仪中已难寻踪迹。不管选用哪种类型的主抽泵,通常配备钛升华泵(作为主抽泵的辅助泵,以获得所需的真空度)。所有 UHV 系统都需要时常烘烤,以去除真空室内壁上的吸附层。根据安装在能谱仪上的分析选件确定烘烤温度,但常规使用时烘烤温度通常在 $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 之间。

电子的运动轨迹强烈地受到地磁场的影响。因此样品和电子能量分析器周

① 压强单位,在电子能谱中,压强表示成非 SI 单位 mbar。换算成合适的 SI 单位的换算因子是 $1 \text{ mbar} = 10^2 \text{ Pa}$ 。

围需要某种形式的磁场屏蔽,有两种解决屏蔽问题的方法,其中最好的方法就是,用高磁导率材料(μ 金属)制造整个分析真空室;另一为人们接受的解决方法是制造出屏蔽板在仪器内镶嵌屏蔽板,或者在所需的屏蔽仪器外用螺栓固定屏蔽罩,由仪器制造商来决定选用哪种方法。另外在分析器和传输透镜周围安装有补偿线圈以减少地磁场的影响。

2.2 样品

虽然电子能谱能成功地用于分析气体、液体和固体样品,但气体和液体会得到丰富的分子整体信息和化学信息而非表面化学信息,因此这里只讨论固体样品。AES和XPS的分析要求不同,俄歇能谱样品的要求要稍微严格一点。

XPS和AES的样品在电子能谱仪UHV内必须稳定。分析多孔材料(如一些陶瓷材料和聚合物材料)就有些问题,出现高压或一个组分的分压高(如残留溶剂)。本章节中,认为高压压强为 10^{-7} mbar。

目前最受关注的是XPS,样品只要满足所需的条件,就可以进行分析,但是对于俄歇分析运用的是电子束,要求对于常规分析样品应该导电和有效接地,另外满足上述的真空度要求。有一个规则,如果样品在SEM成像(未喷镀)是没有任何荷电问题,那么类似的样品就可用于俄歇电子能谱分析。用AES分析绝缘体(如聚合物和陶瓷)是可能的,但是分析的成功强烈地依赖于仪器操作者的技巧和经验。通过调节电子束能量(3~5 keV)、样品电流(很小,大约 <10 nA)和电子飞离角,保证入射电子束流严格与发射电子束总和相平衡(所有二次电子包括俄歇电子背散射、弹性散射电子等)。根据最近推出的离子枪出射的离子束能量低于50 eV,现在可以简捷地运用低通量的低能粒子束来控制样品荷电,从而可能获得绝缘体的高质量俄歇数据。用这样的正离子中和表面,此能量很低不足以引起表面的原子溅射。对于导电样品或半导体样品上的薄绝缘膜的特殊情况,运用高能量一次电子束在绝缘层上能诱导产生一个导电区域,消除多余的电荷。

样品安装需要一定的技巧,安装导电样品最好用压簧片或能拧紧的螺栓组件来固定样品。对于XPS用双面胶带,只能用少量,因为有挥发性物质会污染要研究的表面。

对于导电样品,用细纹导电胶条再加上清洁胶带就能防止样品荷电。导电胶中的溶剂蒸发到真空中随着时间的推移被抽出真空。另外也可以用涂上掺有金属导电胶的金属带。大多数实验室选用样品架通常是自制的,可以安装大量的样品和各种形状的样品。分析不连续间断样品是一个相当专业的问题。在粉末样品分析中,最好的办法是将粉末样品包埋到铝箔中,若不能奏效,可以换用另一种方法,将粉末撒到双面胶带上。纤维和丝带状样品跨过一条空隙安装到样品台固定架上以保证在分析中不会检测到样品台本身的信息。

样品台(sample mount)的类型随仪器设计而改变,大多数现代电子能谱仪

使用一个形如树桩似的样品托(类似于扫描电子显微镜中的样品托),或是用一个能放置多个样品的底盘(platter)。为了分析,样品固定在一个沿 (x, y, z) 方向能移动并能相对 z 轴倾斜和旋转(沿方位角旋转)的高分辨率机械装置上,对于扫描俄歇显微镜,收集高分辨图需要约1 h的时间,对样品台平稳度要求严格,因为分析期间,样品台的任何颤动都会降低图像分辨率。用于数据采集中的图像重整软件能缓解图像少量漂移效应。对于角分辨XPS(ARXPS),要求转动偏移量必须小,手动操作的角度刻度标尺按 1° 逐渐增加。

一旦安装好分析样品,在真空室内可进行样品加热冷却。即使提供了液氮样品台,冷却通常也只用液氮温度。使用小电阻加热器可以直接(接触)加热,或使用电子轰击达到高温加热。这样的加热和冷却或者在分析前进行,或者在分析过程中进行(显然电子轰击加热除外)。特别是加热经常在制备室进行,因为在较高温下加热有可能会严重放气。

多个类似样品的AES分析,尤其是XPS分析,是一件费时间的事,需要一些自动装置。制造商提供了这样的自动装置,采用计算机控制样品转盘(carous)或样品平台(table),尤其是在晚上不用看管仪器,可以分析一批样品。图2.1显示了一台现代商业电子能谱仪。

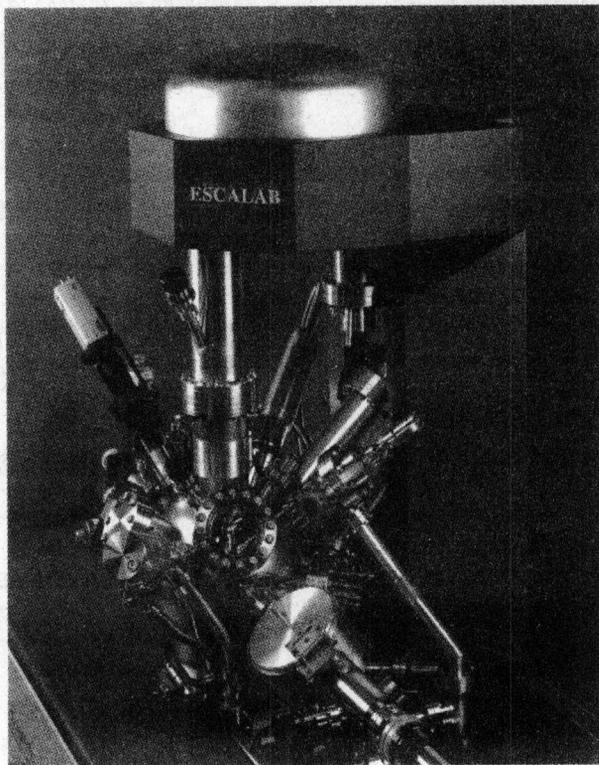


图 2.1 现代电子能谱仪

2.3 X 射线源

2.3.1 双阳极 X 射线源

X 射线是用高能电子轰击阳极靶材激发出来的。电子是从热辐射源发射出来的。热辐射源通常采用电加热钨丝,但某些聚焦 X 射线单色器中,便用六硼化镧发射体。因其具有较高的电流密度(亮度),从阳极发射出的 X 射线的效率由电子能量决定,与 X 射线的能量无关系。例如,如果电子的能量从 4 keV 增加到 10 keV,则从铝阳极发射的 $\text{AlK}\alpha$ 的光子通量增加 5 倍。在给定电子能量的情况下,X 射线阳极靶射出的光子通量正比于轰击处阳极靶上的电子流强度。最大阳极电流由阳极靶上的散热效率决定,因此 X 射线阳极通常要水冷。

XPS 阳极靶材料决定了产生 X 射线跃迁的能量。X 射线具有足够高的光子能量,才能激发出元素周期表中所有元素强光电子峰(除了很轻的元素),同时 X 射线的自然线宽又不会对最终的谱峰造成太大的展宽。最受欢迎的阳极靶的材料是铝和镁。在一个 X 射线枪中装有一对阳极 Al 和 Mg,提供 $\text{AlK}\alpha$ 或 $\text{MgK}\alpha$ 光子,其能量分别为 1 486.6 eV 和 1 253.6 eV。这是可以实现的,因为不像 X 射线衍射(XRD)阳极靶,在 XPS 的 X 射线光枪中处于高电位的是阳极靶而不是灯丝,对于 XRD 灯丝处于高的负电位,而阳极接地;对于 XPS 灯丝处于或接近于地的电位,而阳极处于高的正电位 10~15 keV。如果灯丝不接地(0 电位),在操作切换灯丝时很难操作。

这样的双阳极用于进行适度的深度分析,有机物中碳 1s 电子的分析深度差别约为 1 nm,大于由 $\text{AlK}\alpha$ 和 $\text{MgK}\alpha$ 激发的信号电子的分析深度差。 $\text{AlK}\alpha$ 的分析深度大约为 $7 \cos \theta$ nm, $\text{MgK}\alpha$ 的分析深度为 $6 \cos \theta$ nm(这里 θ 为光电子相对于样品表面法线方向的出射角)。更重要的是在某一激发下俄歇峰与光电子峰重叠时,双阳极可以将它们区分出来。从 $\text{MgK}\alpha$ 切换到 $\text{AlK}\alpha$ 时,XPS 峰在动能标尺上将向高动能方向移动 233 eV,而俄歇峰的能量仍保持不变。当然在结合能标尺上,情况正好相反,见图 2.2。

$\text{AlK}\alpha$ 和 $\text{MgK}\alpha$ 的光子能量和峰宽与其他元素的 X 射线比较见表 2.1。在双阳极中,这些阳极材料中的任何两种材料都能任意组合在一起。

表 2.1 可用于 XPS 的阳极靶材料

元 素	X 射线线形	能量/eV	半高全宽(FWHM)/eV
Y	$\text{M}\zeta$	132.3	0.47
Zr	$\text{M}\zeta$	151.4	0.77
Mg	$\text{K}\alpha_{1,2}$	1 253.6	0.7
Al	$\text{K}\alpha_{1,2}$	1 486.6	0.9

续表

元素	X射线线形	能量/eV	半高全宽(FWHM)/eV
Si	K α	1739.6	1.0
Zr	L α	2042.4	1.7
Ag	L α	2984.4	2.6
Ti	K α	4510.9	2.0
Cr	K α	5417.0	2.1

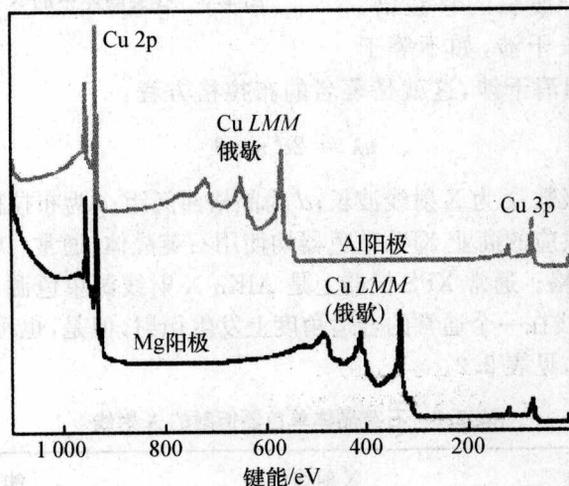


图 2.2 用 AlK α (上)和 MgK α (下)射线源激发的铜 XPS 峰的比较(注意在结合能标尺上,切换两个射线源,XPS 峰保持不变,但 X-AES 峰移动 233 eV)

高能阳极靶有两个优点:(1) 可以提供通常 XPS 无法得到的能级信息——用 AlK α X 射线激发,可以探测到最高的 K 电子是 Mg 1s 电子;用 SiK α X 射线激发,可以延伸至 Al 1s 电子;用 ZrL α X 射线激发,可以延伸至 Si 1s 电子;用 HgL α X 射线激发,可以延伸至 Cl 1s 电子;用 TiK α X 射线激发,可以延伸至 Ca 1s 电子。

(2) 因为使用高能 X 光源增加了发射光电子的能量,作为一个非破坏性分析工具,与常规 XPS 相比,高能 XPS 增加了分析深度,因此,可以只通过变换 X 射线源,检测样品表观组分的变化,建立起样品深度剖析方法。

2.3.2 X 射线单色器

单色器性能的提高,改善了现代能谱仪的灵敏度,因而单色化 X 射线光电子能谱分析得到更普遍的应用。事实上,一些商业能谱仪只安装单色器作为能谱仪的 X 射线源。

X 射线单色器的目的就是通过运用晶格衍射而产生一条线形窄的 X 射

线;图 2.3 说明了此过程。X 射线以 θ 角照射到平行晶面上,以同样的角度发生反射。X 射线光程依赖于 X 射线的反射晶面。图 2.3 示出了 2 个相邻的 X 射线反射晶面,在每个晶面上都反射 X 射线。如果晶面间距为 d ,则 X 射线光程差为 $2d \sin \theta$ 。如果此光程差等于波长的整数倍,那么 X 射线相长干涉,如不等于整数倍则出现相消干涉,这就是著名的布拉格方程:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

式中, n 为衍射级数; λ 为 X 射线波长; d 为晶格面间距; θ 为布拉格角(衍射角)。

目前,所有供应的商业 XPS 单色器均使用石英晶体[通常(10 $\bar{1}$ 0)晶面]作为 X 射线的衍射晶格。通常 XPS 仪器上是 AlK α X 射线源单色源,对于石英晶格的面间距, X 射线在一个通常的合适角度上发生衍射,但是,也可用于其他材料和其他衍射级次,见表 2.2。

表 2.2 石英晶体单色器衍射的 X 射线

衍射级次	X 射线线型	能量/eV
1	AlK α	1 486.6
2	AgL α	2 984.3
3	TiK α	4 510.0
4	CrK β	5 946.7

注意:因为 CrK α X 射线的波长不满足布拉格条件,而使用较弱的卫星线 Cr β 线。

石英是一种方便合适的材料,因为它相对稳定,能安装在 UHV 环境中,能弯曲和/或磨成所需的形状,并且其晶格间距能为 AlK α X 射线提供一个适宜的衍射角。

在 XPS 能谱仪中选用 X 射线单色器有几个理由:

(1) 使用单色化射线源重要的原因就是为减少 X 射线的线宽,如对于 AlK α 线宽可从 0.9 eV 减小到约 0.25 eV;对于 AgL α 可从 2.6 eV 减少到 1.2 eV。X 射线线宽越窄使得 XPS 峰宽越窄,从而得到更好的化学态信息。

(2) 去除 X 射线谱中干扰部分,即 X 射线伴峰(即卫星峰)和韧致辐射产生

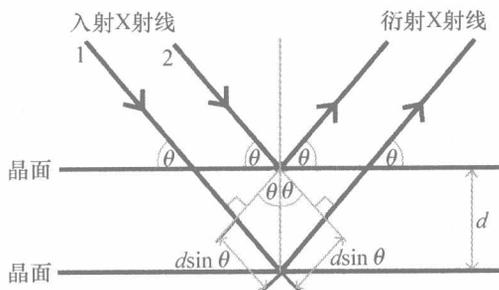


图 2.3 石英晶体中的 X 射线衍射

的连续背景。

(3) 为了得到最高的灵敏度,双阳极 X 射线源通常尽可能地靠近样品位置,因此样品受到射线源内的热辐射,可能会损坏或改变稳定性差的样品表面,当使用单色器时,热源离样品远,并且可以避免热辐射导致的损伤。

(4) 用单色器可以将 X 射线聚焦成小束斑,这就意味着可以实现高灵敏度的小面积 XPS 测量。

(5) 使用聚焦单色器只有被分析的区域受到 X 射线的辐射,所以,许多进入仪器的样品,在等待分析时,不会受到 X 射线的辐照损伤,因而可在同一稳定性差的样品上可进行多点分析。

其中的一些优点可参见图 2.4,图中给出了用单色 X 射线和非单色 X 射线收集的 Ag 3d 电子的 XPS 谱,两个谱所设置的分析器参数相同,但峰宽明显不同,使用非单色化的 X 射线时背景较高并出现 X 射线伴峰。

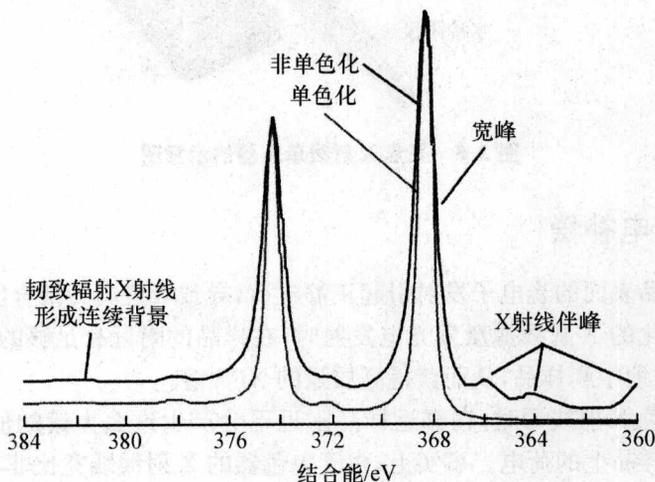


图 2.4 比较用单色化和非单色化 X 射线获得的 Ag 3d 谱(已将谱归一化到最大峰强)

通过使用聚焦 X 射线单色器(图 2.5),可以进行小面积 XPS(SAX)分析。目前,X 射线单色器已成为商业能谱仪的基本配置,其空间分辨率小于 $15 \mu\text{m}$ 。这是实现 SAX 的一种方案,另一种商业化的方案——电子光学光阑限定法将在本章后面讨论。

在图 2.5 中,石英晶体按一种方式弯曲使得能聚焦 X 射线束又能使 X 射线发生衍射。借助这种方法,照射样品表面上的 X 射线束斑大约等于阳极上电子束斑的大小。所以,通过改变电子枪的聚焦,分析者就能改变分析面积。

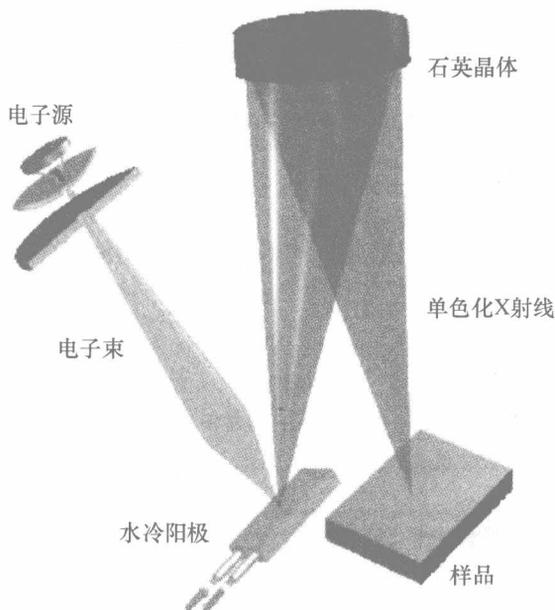


图 2.5 聚焦 X 射线单色器的示意图

2.3.3 荷电补偿

绝缘样品表面的光电子发射引起正静电荷,导致峰位向高结合能方向移动。当用非单色化的 X 射线源激发电光发射时,在样品的附近有足够的低能电子提供,使其有效地中和样品,从而获得高质量的 XPS 谱。

当用单色 X 射线源时,在靠近样品附近不会产生这么大量的低能电子,所以无法中和样品上的荷电。事实上,由于单色器的 X 射线线宽比非单色的 X 射线窄得多,更需要有效的荷电补偿。荷电补偿在分析区域内也必须均匀,以防 XPS 谱峰展宽。

当必须荷电补偿时,正确的方法是给样品补偿低能电子,但通常无法达到精确的电荷平衡,多余的电子在样品表面产生均匀的、大小已知的负电。然后,在数据处理时,将峰位移到正确的位置。此技术将荷电差异或不均匀荷电减到最小。

用于荷电补偿的电子束应该是低能电子以避免损伤样品的表面,但必须有足够高的通量,以充分地补偿荷电。典型的电子能量小于 5 eV。

2.4 AES 的电子枪

AES 因能提供高空间分辨率表面分析技术,自 1969 年(这一年俄歇电子能谱仪在市场上问世)以来已成为深受欢迎的分析技术。这些年来,已经看到电子

枪从 20 世纪 60 年代后期的由示波管(oscilloscope)改装的电子枪($500\ \mu\text{m}$ 分辨率)发展到今天顶尖级的典型俄歇显微探针的电子枪($<10\ \text{nm}$ 分辨率)。其中两个极端 $5\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \text{nm}$ 的电子枪是仪器上使用的典型电子枪。这些仪器(多功能仪器)上俄歇不是主要功能。

电子枪的关键部件是电子源以及用于电子束聚焦、整形和扫描的透镜组。电子源可能是热发射体或场发射体,电子枪的透镜组可能是静电型的,或者对于高分辨率电子枪为电磁型的。

我们首先考虑透镜,区分 AES 电子枪和电子显微术中的常规电子枪的标准就是 AES 电子枪需要工作在 UHV 环境中。在 AES 使用的初期,事实上,这阻碍了电磁透镜应用到 AES 中,因为其线圈不能承受 UHV 的烘烤温度。结果,静电型透镜最合适,并通过逐步改进设计,静电透镜的电子枪空间分辨率可达到 $<100\ \text{nm}$ 的水平。目前扫描俄歇显微术已受到人们的关注,已经开发出可以烘烤的电磁透镜,大大向前迈进了一步。到 20 世纪 70 年代后期,空间分辨率 $50\ \text{nm}$ 的热电子发射体电子枪已经成为常规电子枪。目前,在俄歇电子能谱仪中,电磁透镜和场发射电子源的结合,可提供小于 $10\ \text{nm}$ 的电子束斑。

2.4.1 电子源

用于俄歇电子能谱的电子源必须具有以下特点:

(1) 稳定性 电子源的发射电流在长时间内必须有高稳定性。尽管采集谱只需几分钟,但是如果能谱仪用于深度剖析,则需要长达多个小时,此时稳定性很重要。

(2) 亮度 如果照射在样品上的最终束斑小,则要求从该小束斑发射区内发射的电子流强度高。

(3) 能量单色性 电磁透镜和静电透镜的聚焦长度依赖于电子的能量,这意味着只有动能在很小范围内的电子才能得到最佳聚焦条件,所以能量分散范围宽,则样品被照射的斑点增大。

(4) 寿命 在正常工作条件下,发射体工作几百小时无需更换。更换发射体,需要破坏真空,并且在重新使用前,仪器需要烘烤。因此,在 2~3 天内不能使用仪器。

商品化的仪器使用多种不同类型的电子源,现在将介绍比较重要的电子源。

热电子发射体

热电子源最简单的形式就是 V 形钨丝。当电流通过热电子源,温度上升,使得电子有足够的能量克服功函数,而被释放到自由空间。功函数是一个电子从固体表面逃逸出去所需的能量,对于钨大约为 $4.5\ \text{eV}$ 。减小功函数,单位面积和单位立体角发射的电子数就会增加,因而增加了电子源的亮度。将发射体做成 V 字形,灯丝发射电子束的面积减小,因而束斑减小。束斑的减小部分是

几何因素,部分是由于减小了发射体面上的电压降而减小了能量分散。

热电子发射体简单、价格便宜、耐用,但是亮度小,所以用这类电子源难以达到束斑小于 200 nm 以下的俄歇分析。

六硼化镧发射体

单晶六硼化镧(LaB₆)是广泛使用的高亮度电子源材料。此电子源由一小块能被间接加热的 LaB₆ 单晶组成。晶体呈圆柱体形,一端为锥形,锥顶磨平,形成一个直径约为 15 μm 的圆面,重要的是此平面的暴露表面为(100)晶面。

LaB₆ 的功函数比钨低得多,与钨的功函数 4.5 eV 相比,LaB₆ 的功函数只有 2.6 eV,这就意味着,LaB₆ 即使在很低的温度下也有高的电子发射密度;对于 LaB₆ 发射体工作温度约为 1 800 K,相对于钨典型的温度 2 300 K,工作温度低;发射表面没有电压降使得 LaB₆ 发射体的电子束能量发散度比钨发射体小。为了能稳定地工作,这类发射体比钨发射体需要更高的真空。

冷场发射体

场发射源发射体已经被发现可应用于俄歇电子能谱中。场发射源的工作原理,不是给电子提供足够能量越过功函数势垒(热电子发射过程),而是降低势垒本身的大小,即高度(边界处)和宽度,尤其是降低势垒的宽度。正是降低了势垒的大小,从而增加了电子的发射。因为费密能级附近的电子通过量子力学隧穿,穿越势垒,因而从发射体发出的电子无能量损失。

场发射源的另一个特征就是它的能量分布窄。因为费密能级以上没有电子,费密能级以下电子的逃逸概率迅速下降。实际使用过程中,这一特点意味着有较小的束斑,因为这些电子在透镜内的色差小。

通常,在发射体和引出极加上很大的静电场才能出现场发射。发射体本身必须呈一个针尖形,直径约为 50 nm。与热电子发射相比,虽然场发射体发射的总电流稍低,但是针尖发射面积小,发射立体角小,可得到高亮度。发射体材料通常用钨单晶。

在实际俄歇系统中,冷场发射体提供的束斑很小,所以空间分辨率很好,但缺乏长时间的稳定性,除非工作真空度很好($<10^{-10}$ mbar),因为残余气体靠近发射体时,在以下两个方面破坏其稳定性。

(1) 气体吸附在冷阴极表面,污染表面,影响冷阴极的发射电流,这种源的发射面积小,以致发射面上吸附单个分子都影响发射电流。通过急剧闪蒸(flashing)使针尖去除吸附气体,这一过程就是将针尖加热到接近熔点的温度,使得吸附气体分子脱附。在静电场中发生闪蒸,针尖被整形。这种整形能有效地改善图像质量,但不能频繁使用。闪蒸后,针尖的发射在 1 h 后才会稳定下来。

(2) 电子束中的一些高能电子与残余气体相撞产生正离子,在静电场中加速与针尖碰撞,引起溅射,去除针尖表面的钨原子,就会影响针尖的半径,降低发

射过程的效率。

热场发射体

近年来,热场发射体,也就是所熟知的肖特基场发射体,因亮度高、稳定性好深受人们的欢迎。实际上,这种发射体是热电子发射体和场发射体的结合。它由镀有氧化锆(ZrO_2)半导体材料的一根单晶钨丝组成。 ZrO_2 的作用是为了:

- 进一步降低发射体功函数,增加发射电流;
- 自清洗表面;
- 自愈合表面。

另外,发射表面小(直径约为 20 nm),只需要很小的放大倍数,就可得到高分辨扫描俄歇显微镜中所需的小束斑。在强电场中,针尖加热到约 1 800 K。高温和电场同时导致了电子的发射。尽管在使用此发射体时,通常配有附加泵抽真空,但所需真空度没有冷场发射体严格。

2.4.2 俄歇电子能谱中电子发射体的比较

表 2.3 比较了本节所述的发射体的重要特征。

表 2.3 电子发射体的比较

	热电子发射体	LaB ₆	冷场发射体	肖特基场发射体
功函数/eV	4.5	2.7	4.5	2.95
亮度/(A·cm ⁻² ·s·rad ⁻¹)	<10 ⁵	≈10 ⁶	10 ⁷ ~10 ⁹	>10 ⁸
电子流(10 nm 束斑条件下)	1 pA	10 pA	10 nA	5 nA
最大束流	1 μA	1 μA	20 nA	200 nA
最大能量分散/eV	1.5	0.8	0.3	0.6
工作温度/K	2 700	2 000	300	1 800
短时间稳定性	<1%	<1%	<5%	<1%
长时间稳定性	高	高	<10%/h	<1%/h
所需真空度/mbar	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁶	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻⁸
典型寿命/h	<200	≈1 000	>2 000	>2 000
相对价格	低	中	高	高

冷场发射体对真空的要求严格,稳定性相对较差,使得它很少用于俄歇电子能谱中。对于中高档的商业俄歇谱仪,通常使用 LaB₆ 或肖特基场发射体。

电子枪可达到的束斑大小是初级电子束流强度的函数。例如,对于用电磁透镜的扫描俄歇显微镜,可得到的最小束斑,LaB₆ 灯丝在初级束流(0.1 nA)时为 20 nm,而在 10 nA 时束斑增至 100 nm。俄歇电子发射的强度依赖于样品电流,采集 0.1 nA 样品电流的谱需要较长时间,而采集 10 nA 的才能使分析具有使用性。在空间分辨率与谱峰强度间必须综合平衡考虑,以得到满意的结果。电子枪中场发射源的分辨率高,但由于场发射的亮度很高,束流强度较其他电子枪有明显的改善。此俄歇枪(图 2.6)一直用于高分辨俄歇显微镜。

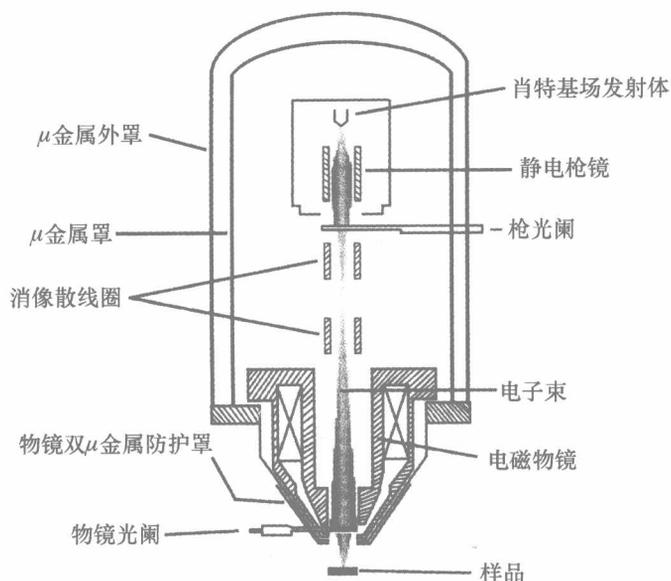


图 2.6 俄歇电子能谱的 UHV 电子枪示意图

当多功能 XPS 仪器中需要安装 SAM 时,最好的配置就是要有一个高亮度、静电透镜的热场辐射源,这样的设备能提供最可靠、最方便的常规操作,并且其分析束斑小于 100 nm。

2.5 电子能谱分析器

在 XPS 和 AES 中,通常使用的电子能量分析器有两类——筒镜形能量分析器(CMA)和半球形能量分析器(HSA)。当不追求最高分辨率,且只是收集小区域(直径<1 mm)内的谱时,采用 CMA。例如,假使不需要分析化学态,则在 AES 中可用 CMA。通常,商业 CMA 能得到能量分辨率大约为 0.4%~0.6%。HAS 分析器分辨率通常高一个数量级。在使用 AES 和 XPS 初期,都是这两种分析器。对于俄歇能谱主要需要高灵敏度(分析器的传输率)。其固有分辨率(分析器对谱的贡献)不太重要,追求的是高灵敏度,才使得 CMA 有了发展。另一方面,对于 XPS,谱分辨率是 XPS 的基础,因为 HSA 具有足够的分辨率,使得 HSA 得到了发展。另外,安装在 HSA 之上的传输透镜和多通道探测增加了灵敏度,使得 XPS 可以既具有高传输率,又具有高分辨率。现在此类 HSA 分析器对 XPS 和 AES 都能得到很好的结果,而 CMA 不能附加传输透镜。

2.5.1 筒镜形分析器

CMA 由两个同心圆筒柱体组成(图 2.7),内柱体保持地(0 V)电位,而外

柱体加负电位。电子枪通常安装在分析器内,与分析器共轴,一定比例的俄歇电子将穿过内柱体上的固定光阑,依赖于外柱体上的电势,使所需能量的电子将通过检测器光阑,被再次聚焦到电子探测器上,因而获得电子能谱——直接谱,即只通过扫描外圆柱体筒上的电势而得到强度(每秒计数)对电子动能的谱。谱中不但包含有俄歇电子,而且也包含有其他发射电子,俄歇能谱信号弱,谱峰叠加在强背景上。

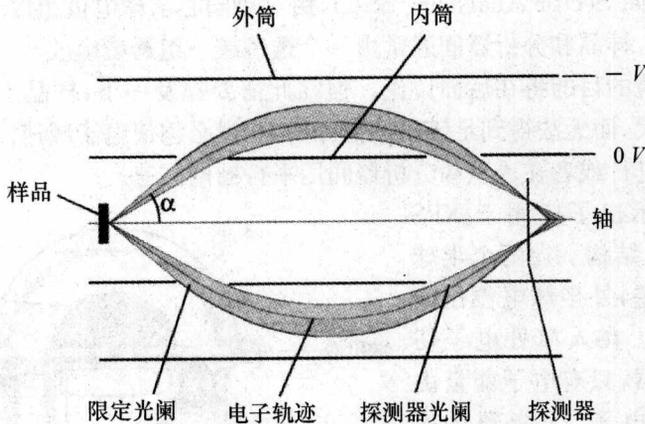


图 2.7 筒镜形分析器(CMA)示意图

由于俄歇信号是叠加在强背景之上的弱信号,因此,AES分析经常收录微分谱,而不收录直接谱。在分析器上,加上一个微小的 ac(交流——译者注)调制信号,借助于相灵敏探测器(锁相放大器)比较探测器的输出信号和标准 ac 信号,而得到微分 AES 谱。最终的信号显示为微分谱。但是在现代俄歇电子能谱中,如需要微分谱可以在数据系统中计算得到。图 2.8 示出了铜箔的直接俄歇电子能谱(脉冲计数谱)和微分俄歇电子能谱的比较。

CMA 虽然能为 AES 提供较好的灵敏度,但是对于 XPS 存在着一些缺点,不完全适合 XPS 分析。

- 用 CMA 分析器无法得到最佳分辨率,难以提供 XPS 的化学态信息;
- CMA 分析器的能量校准依赖于样品的表面在分析器轴上的放置位置;
- CMA 收集电子的面积很小。

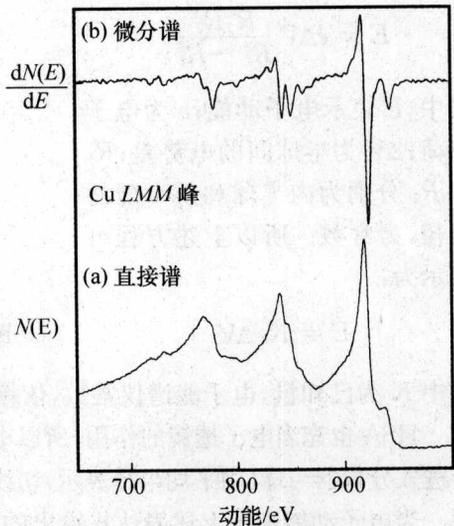


图 2.8 铜的俄歇直接谱(a)和微分谱(b)的比较

为了克服这些缺点,人们曾经开发了双通道 CMA(double pass CMA),但是没有成功。目前,完全现代化的商业 XPS 仪器采用半球形分析器(HSA)。

2.5.2 半球形分析器

半球形分析器(Hemispherical Sector Analyser, HSA),也就是大家所熟知的同心半球形分析器(Concentric Hemispherical Analyser, CHA)或球扇形分析器(Spherical Sector Analyser, SSA),由一对同心半球电极组成,电子从两个半球间通过。样品和分析器间通常由一个透镜或一组透镜组成。

应用透镜的目的将在后面讨论。但在此需要提及一下,样品上发射的电子动能通常太大,而无法得到足够高的谱分辨,所以必须使电子减速。这种减速或者在透镜内进行或者在透镜和分析器间用平行栅网减速。

图 2.9 示出了应用于 XPS 的典型 HSA 结构。在两个半球上加上电势差,外半球电位比内半球的更负。在入口处电子切向进入分析器,只有电子能量由下式给出的电子,才能到达探测器:

$$E = e\Delta V \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2}$$

式中, E 表示电子动能; e 为电子电荷; ΔV 为半球间的电势差; R_1 和 R_2 分别为内半球和外半球的半径,为常数。所以上述方程可表示为:

$$E = Ke\Delta V$$

式中 K 为已知量,电子能谱仪常数,依赖于分析器的设计。

HSA 也充当电子透镜的作用,所以电子在平均半径附近进入分析器,即使电子进入分析器与球(用平均半径表示)切线方向成一个夹角,也会到达出口狭缝。

当电子动能高于上述表达式给出的值时,电子沿大于分析器平均半径的路径行走;当电子动能低于上述表达的值时,电子沿小于分析器平均路径的路径行走。如果电子的能量偏移不大,这些电子也会到达分析器的出口处,所以可在出口处沿径向方向放置一系列探测器。很清楚,每个探测器收集不同能量的电子。但是将信号加到合适的能量通道中,如探测器的大小不改变,仪器的灵敏度随探测器的数目增加。商业仪器可安装多达 9 个分立的通道电子倍增器(Channel-

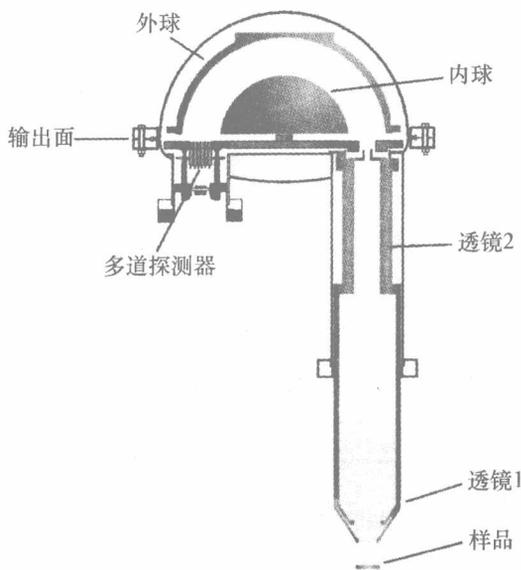


图 2.9 现代 HSA 和传输透镜的示意图

tron),有些仪器安装了两维探测器。用户随时可选择通道的数目。有些仪器上最多能安装 112 个通道,每个通道的宽度小,所以安装 112 个多通道并不意味着其灵敏度是同类单通道仪器的 112 倍。安装大量多通道的优点是无需扫描分析器可收录到高质量的谱。

通常,HSA 工作在两种模式中的一种模式:固定分析器能量(CAE)有时称作固定分析器传输率(FAT),和固定退压比(CRR,或固定减速比),也称作 FRR (Fixed Retard Ratio)。

CAE 工作模式

在 CAE 模式中,电子被加速或减速到用户指定的能量,就是电子通过分析器的能量(通能)。为了在 CAE 模式下进行分析,加在半球上的电压,按图 2.10 变化扫描。

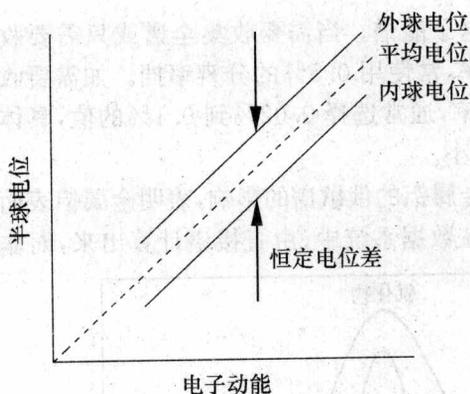


图 2.10 HSA 在固定分析器能量(CAE)模式下的工作方式

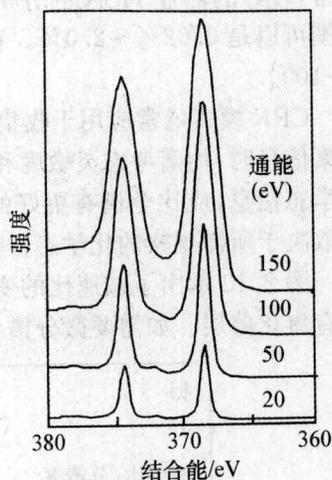


图 2.11 一定通能下 Ag 的 XPS 谱 (通能对 Ag 3d 谱的影响)

通能的选择会影响分析器的传输率和能量分辨率。选择低通能可得到高分辨率,而选择高通能,可得到高传输率,单分辨率较差。在整个能量范围内通能保持不变,谱中谱峰变宽,即分析器对谱的分辨率(用 eV 表示)保持不变。

用户选择通能由能谱仪设计决定,但典型的选择范围从约 1 eV 到几百 eV。图 2.11 给出了一系列通能下银的部分 XPS 谱,这些谱表明通能对能量分辨率和灵敏度的影响,在典型的 XPS 实验中,对全谱(survey)或宽扫谱,用户选择 100 eV 的通能,对于单个壳层能级的高分辨谱,选择 20 eV 通能。窄扫谱用于确定样品上元素的化学状态和用于定量分析。通常使用 CAE 模式收集 XPS 谱。

CRR 工作模式

在 CRR 工作模式中,电子的原始动能按用户指定比率(减速比)被减速,然

后电子通过能量分析器。为了能在CRR模式中进行分析,半球上的电压按图2.12扫描。

在此模式下,通能与动能成正比:

$$\text{通能} = \frac{\text{动能}}{\text{减速比}}$$

这种模式下分辨百分比是固定的,与减速比成反比。比例常数依赖于仪器的加工设计,在典型的仪器中,

$$\text{分辨率} \approx (2/\text{减速比})\%$$

通常,较好的商业HSA的分辨率的选择范围可以是0.02%~2.0%。在上述所指的常规电子能谱仪中,减速比范围是1~100。

CRR模式通常应用于收集俄歇电子能谱。当需要收集全谱或只需要收集元素信息时,均衡考虑灵敏度和分辨率,常使用0.5%的分辨率挡。如需要收集化学态信息,应比全谱有更好的分辨率,通常选择0.02%到0.1%的值,具体选择取决于所需观察的化学态位移的大小。

图2.13示出了减速比的变化对金属铝的俄歇谱的影响,表明金属铝表面覆盖有氧化薄层。如需要微分谱,通常在数据系统中,由直接谱计算出来,而非采

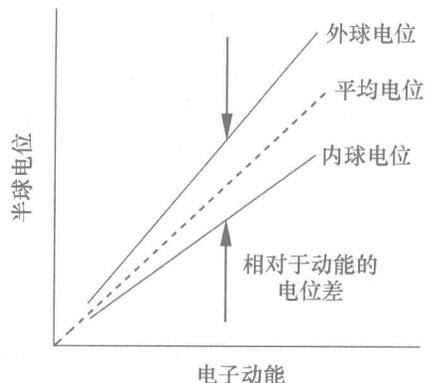


图 2.12 在固定减速比(CRR)模式下的工作方式

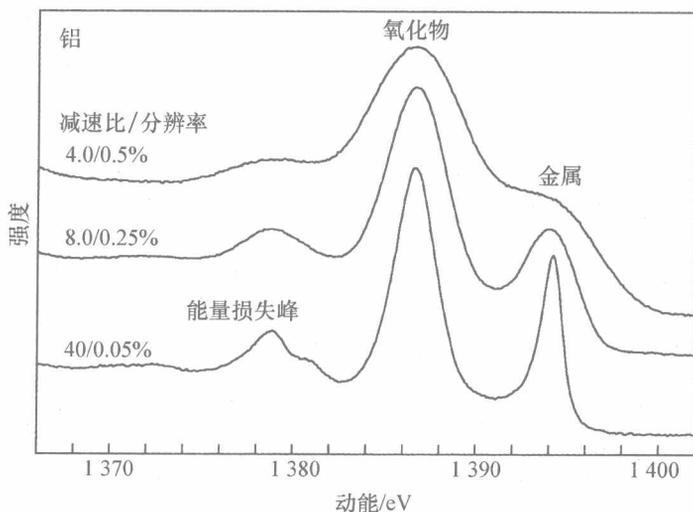


图 2.13 铝及自然氧化铝的俄歇电子能谱

图中示出了减速比的变化对谱的影响;在高减速比时,可分辨出金属、氧化物和能量损失的特征

用过去流行的相灵敏探测方法。

CAE 和 CRR 工作模式比较

图 2.14 示出了用 CRR 和 CAE 工作模式收集的 XPS 谱。由图可知两个谱的传输率和分辨率在动能 $4 \times 100 \text{ eV} = 400 \text{ eV}$ 处是相同的, 相当于位于 1.087 eV 结合能处, 大约是 Cu 2s 峰的位置。

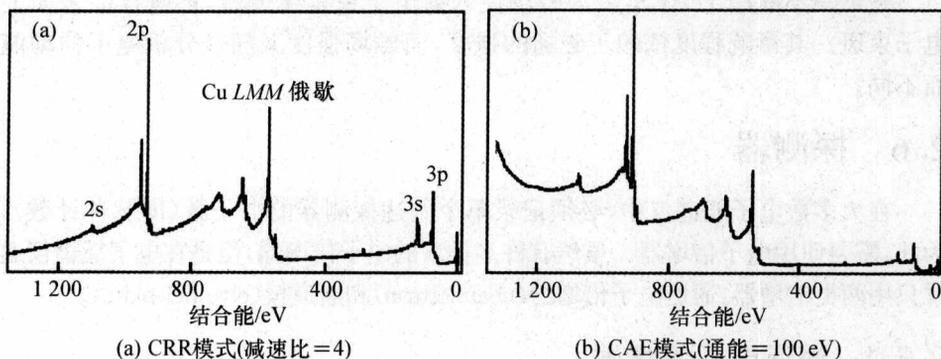


图 2.14 两种不同模式采集的铜 XPS 全谱

在 CRR 模式中, 通能正比于动能, 所以分辨率 ΔE 随动能的增加(结合能的减少)而变化, 但动能 $\Delta E/E$ 的比值在整个能量范围内为常数。传输率随动能增大而增加, 能有效地抑制在谱的低能端相对较高的电子发射率。此工作模式对于俄歇电子能谱较理想。由于谱分辨和传输随电子能量而变化。在 CRR 工作模式中 XPS 谱的定量分析困难, 通常 CAE 适合于 XPS 谱的定量分析。

在 CAE 工作模式中, 在整个扫描能量范围内, 分析器的分辨率(以 eV 为单位)和传输率均为常数。这保证了 XPS 定量分析更可靠, 更凸现了谱中低动能端(高结合能端)的 XPS 谱峰。

传输透镜

HSA 的工作性能强烈地依赖于位于样品和分析器间的传输透镜或传输透镜组的性能和质量。安装传输透镜:

- 可以使分析器远离样品位置, 能安装能谱仪的其他部件, 并使之更靠近样品;
- 得到最大收集角, 以保证有高传输率和高灵敏度;
- 在电子进入分析器前对其进行减速;
- 确定和控制样品上收集电子的区域大小, 进行小面积 XPS 测量;
- 控制接收角——显然可应用于角分辨 XPS 中, 设定角度分辨率; 并且对于小面积 XPS 和成像 XPS 也重要, 因为接收角不但决定传输率, 也决定了空间分辨率。

过去, 这些传输透镜都是精致的静电透镜, 但现代能谱仪也安装磁透镜。磁

透镜具有很大的励磁电流,随被分析电子的动能扫描而变化。使用磁透镜时,样品适合在磁场中分析。这类磁透镜的主要优点是在很大的发射角内收集电子。一般收集角可达到 90° ,而纯静电透镜系统收集角通常为 25° ,因此使用磁透镜代替静电透镜能明显改进仪器的灵敏度。磁透镜比同焦距的静电透镜具有更高的空间分辨率,因为磁透镜像差系数较低。

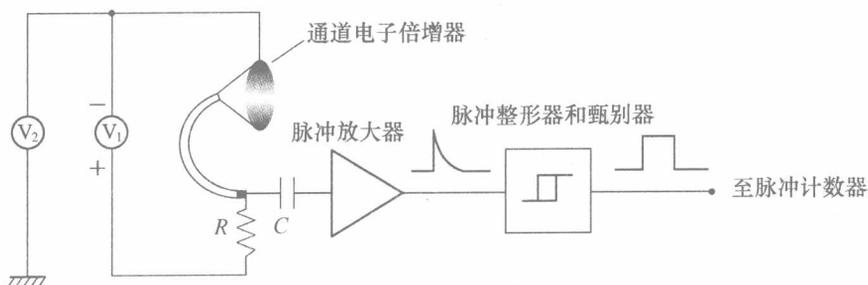
磁透镜不能用于 AES,因为磁场使入射电子束发生偏转,影响样品表面上电子束斑。其影响程度依赖于磁场的强度,而磁场强度又随被分析电子的动能而不同。

2.6 探测器

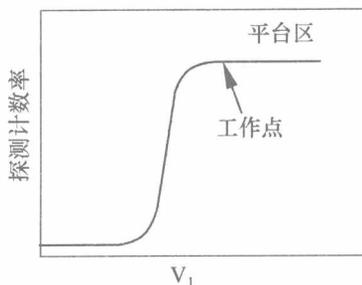
在大多数电子能谱仪中,必须记录单个到达探测器的电子数(即脉冲计数),为此,需要使用电子倍增器。虽然有许多类型的电子倍增器,但是在电子能谱仪通常只用两类倍增器:通道电子倍增器(channeltron)和通道板(channel plate)。

2.6.1 通道电子倍增器

通道电子倍增器由螺旋状的玻璃管组成,一端为锥形收集器,另一端为金属阳极,探测器内壁镀有一层材料,入射到上面的电子超过其动能阈值时能发射出许多二次电子。在通道电子倍增器上加上高电压,锥体为负极(图 2.15)。



(a) 工作原理示意图



(b) 输出特征曲线

图 2.15 通道电子倍增器及其输出特征曲线

当一个电子入射到锥体内表面时,发射很多电子,并被加速进入探测器管中,其中电子与管壁发生更多的碰撞,电子总数级联增加。电子倍增器的增益依赖于两端的电压,如电压低,不会得到输出脉冲,当电压增加超过一定的阈值时,才能探测到脉冲。探测效率连续随电压增加,直至达到平台电压。此电压以上,测量输出计数率不再随通道倍增器两端的电压而变化。工作点应选择刚好在平台的上方。精确工作电压依赖于通道倍增器的“年龄”和设计。典型值为2~4 kV。周期性检查通道倍增器两端的电压是很必要的。

通常到达探测器的每一个电子会产生约 10^8 个电子到达阳极。必须用一个脉冲放大器放大这些电荷脉冲,产生一个用计数率表能测到的方波,用甄别器消除通道倍增器或前置放大器的噪声。

通道倍增器在电子能量色散方向上的采样区域大小约为 5 mm,在非色散方向上约为 15 mm。为了增加仪器的灵敏度,通常采用一个阵列通道倍增器作为探测器。通道倍增器沿色散方向放置,每个通道倍增器探测一个不同的电子动能。数据系统对每一个倍增器计入合适的能量位移后,将每一个倍增器输出计数相加。通道倍增器能探测到约 3×10^6 计数每秒,但是在很高计数率时为非线性计数。

2.6.2 通道板

通道板为一块圆板上有一排排小孔,每一个小孔相当于小通道倍增器。单个通道的增益比通道电子倍增器的增益小得多,因此通常用一对通道板串联起来。目前,二维探测系统中,使用通道板计数的最大计数率约为 3×10^5 计数每秒。然而,对于简单的电子能谱,理论上可达到 1×10^7 计数每秒。

当必须探测二维数据时,才使用通道板。设计电子能谱仪时,使用通道板来检测信号:

- 以 $x-y$ 阵列平行采集光电子图像;
- 以 x -能量阵列平行采集 XPS 线扫描;
- 以能量-角度阵列平行采集角度分辨率 XPS 谱。

2.7 小面积 XPS

我们经常希望分析样品表面的微小结构特征或缺陷。为了有效地进行分析,必须尽可能地剔出小面积周边的信号,通常有下列两种方法。

(1) 用 X 射线大范围照射分析面积,但用传输透镜限定收集光电子区域,此法称为透镜限定小面积分析法。

(2) 通过将单色化的 X 射线束在样品上聚焦成一个小束斑,此法称为源限定小面积分析法。

2.7.1 透镜限定小面积 XPS

在大多数能谱仪中安装在分析器前的透镜上,电子光学镜筒的某点成一个光电子像。如果在该点放置一个小光阑,只有从样品限定面积中发射的电子才能通过光阑到达分析器。如果透镜的放大倍数为 M ,光阑直径为 d ,则分析面积为 d/M 。在某些仪器中,选择固定光阑,而在另一些仪器中为活动光阑,连续可调分析面积的大小。

任何电子光学系统中都存在球差,在分析区域中为了得到高的边缘分辨率,不得不限定接收角,这可以用另一套固定光阑或另一个活动光阑,安装在离透镜成像位置较远的某一点。使用此技术,商业仪器能提供的最小分析区域大约为 $15\ \mu\text{m}$ 。

此技术是一种得到高质量小面积 XPS 数据的有效方法,但是存在一个缺点,减小透镜的接收角度就会减小样品上单位面积上的检测通量。这意味着要花费更长的数据采集时间。在分析整个样品的时间内(或多样品实验中)收到 X 射线的辐照可能会导致样品的损伤。所以,如果要分析许多样品或要分析单个样品上许多点,那么分析者可能要考虑样品表面发生的变化。

2.7.2 源限定小面积 XPS

石英晶体易被加工成所需的形状,所以通过 X 射线晶体衍射,能聚焦 X 射线的光束,并得到单色 X 射线。石英晶体类似于一个凹面反射镜。对于 X 射线聚焦,放大倍数为 1, X 射线在样品上的聚焦斑大约等于 X 射线阳极靶上电子束斑。采用这种方法,商业仪器的分析区域最小可至 $10\ \mu\text{m}$ 。

由于分析面积是用 X 射线激发源限定的,传输透镜的像差将不会影响分析面积。因此传输透镜可以以最大的传输率方式工作。在这种模式下,透镜的传输率与分析面积变化没有关系。因此,能谱仪在此工作模式下的灵敏度比同类仪器在透镜限定下的灵敏度要高得多。源限定工作模式可减少样品在分析时的损伤,避免样品分析面积周围的辐照损伤。

X 射线束的强度正比于阳极靶上电子束的强度,阳极靶电子束的强度受到电子束斑附近散热速率的限制。对于大面积分析 X 射线源的工作功率为几百瓦,而在最小面积分析时,只能用几瓦。

2.8 XPS 成像和面分布成像

合理地开发应用小面积 XPS 是为了得到表面的图像和表面分布像,这种图像或分布展示了样品表面元素的分布或化学态分布,生产厂商应用了两种不同的方法来获得 XPS 分布图。

(1) 串行采集 依次采集图像每个像素点;

(2) 平行采集 同时采集这个分析面积内的数据。

2.8.1 串行采集

图像的串行采集是以小面积 XPS 分析的二维矩阵为基础的,逐点进行图像采集。借助于这种方法可以测得元素的化学态分布。图像的极限空间分辨率由最小分析面积的尺寸确定(这取决于仪器,但是高质量现代源限定能谱仪的极限分辨率为 $10\ \mu\text{m}$)。串行采集数据通常比平行采集数据慢,但其优点就是在每个像素点上可以收集一个能量范围内的数据,而在平行采集每次只能采集一个能量的数据。

通过以下几种方法,可以在图像视野内,扫描分析面积。

(1) 扫描样品台 这种方法的分析位置在空间是固定的,而样品表面相对分析位置移动。该方法的优点是仪器所有的重要参数(如 X 射线束的能量,分析斑点的分辨率以及透镜的传输函数)保持不变。图像的最大视野尺寸只受到样品移动范围的限制。这种方法的缺点是收集图像的数据比其他方法慢,而且需要高精度、后冲小的样品台。

(2) 扫描透镜 这种方法需要在透镜内安装两对偏转极板。在极板间加上电压。光电子像相对于传输透镜内的限定光阑发生偏转,于是在 x 、 y 方向上扫描分析面积,得到分布图。这种方法的优点是比扫描样品台快。但有一个主要缺点,图像的分辨率随远离图像中心距离而迅速变差。这是由于静电透镜固有的球差。

(3) 扫描单色化 X 射线束 正如在讨论小面积 XPS 中所提到的,X 射线阳极靶上的电子束斑会激发出相应 X 射线图像。于是,如果电子束斑在阳极靶上扫描,那么 X 射线束将在样品表面上扫描。并且,传输透镜不会影响空间分辨率,因此可以让传输透镜在传输率最大的工作模式下工作。这种方法的优点与源限定小面积 XPS 相同。缺点是视场范围非常有限,在布拉格角衍射方向上尤其如此。当电子束在阳极上扫描时,衍射角随之变化,所以到达样品上 X 射线的波长也随之变化,这意味着光电子的动能有所改变因此能量分析器调谐出的能量必须随距离作适当调整。如偏转角太大,就得不到所需波长的 $\text{AlK}\alpha$ 射线强度,也就不可能产生所需的光电发射。如需要得到大面积分布像,那么就必须将这种方法与样品台扫描方法结合起来使用。

2.8.2 平行采集

在平行采集光电子图像中,整个视场同时成像,在能谱仪有关的部件上将无需加扫描电压。

为了用这种方法获得图像,需要在能谱仪上安装额外透镜,还必须在该透镜上加装一个二维探测器。图 2.16 给出了这种工作方法的示意图。光电子通过

传输透镜组中的透镜1和透镜2,在镜筒内的每个透镜的后面一平面(像平面)上产生一个样品表面的光电子像。透镜3工作时,焦距等于该透镜到第二透镜像平面间的距离,这就意味着从此像平面上任意一点发射出的电子,经过透镜3后成为平行电子束。电子束与透镜间的夹角只依赖于像平面处电子束偏离透镜轴的距离。然后电子进入能量分析器。能量分析器既充当能量过滤器,也充当了透镜。如分析器的弯曲角为 180° ,那么当电子离开分析器时,仍保留电子的角分布。所以,透镜4的工作方式与透镜3相反。重新还原出图像,成像在透镜4焦平面上的二维探测器上。

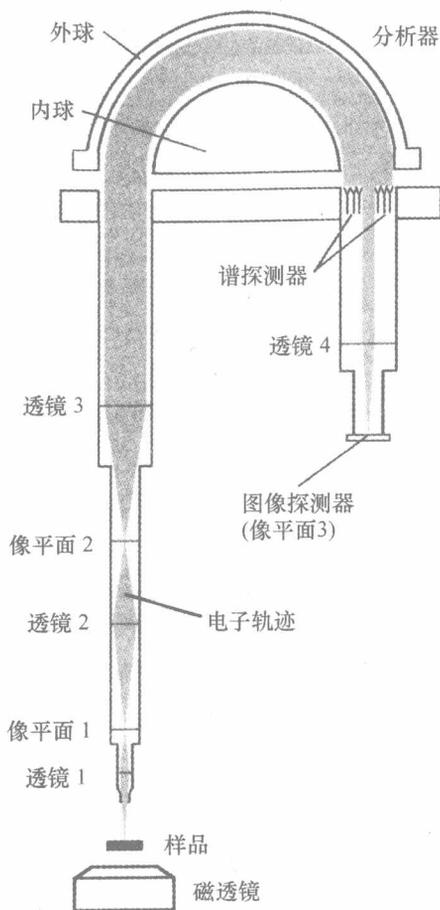


图 2.16 平行采集光电子图像的原理示意图

平行成像的空间分辨率依赖于透镜的球差。限定透镜接收角能减少球差效应,所以以牺牲灵敏度为代价改善分辨率。在取样区内使用磁场浸没式透镜也可减少球差,因此,在一定的分辨率条件下可以得到更高的灵敏度。这种方法成像很快,此类商用仪器成像的空间分辨率小于 $3\ \mu\text{m}$ 。

平行成像提供清晰的最佳图像。它比串行成像方法快,但只是收集某一能量的图像。通常在光电子峰位作一次测量;再在离该峰较远的能量处作第二次测量,此处的信号强度对于等于所需光电子峰的背景信号的强度。通过最高峰的信号减去该背景信号,可以更精确地测量。与串行成像不同,这种方法使用多通道探测器,可以在图像的每一个像素点上得到谱的快照(snapshot)。为了从图像中提取出最多的化学信息,可以用专用现代处理技术处理这样的谱。

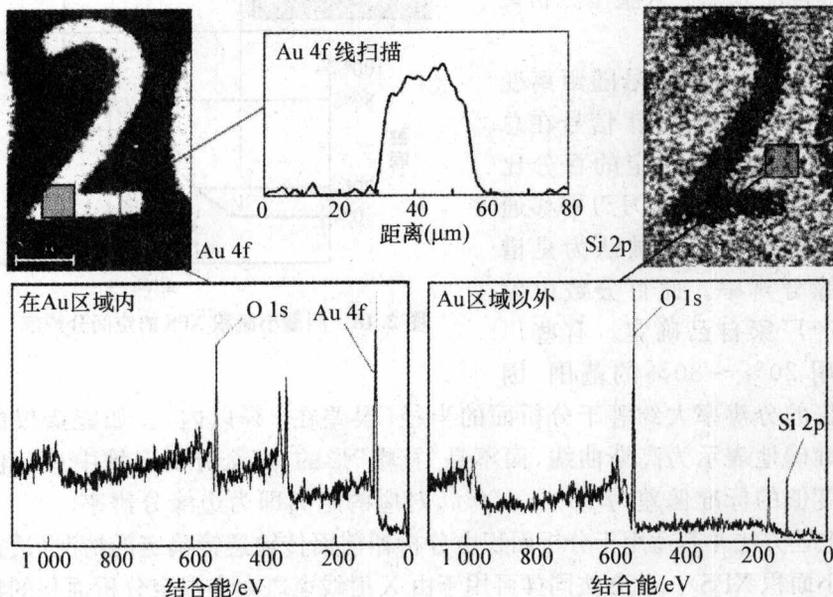


图 2.17 玻璃衬底上金属图形特征的 XPS 平行图像例子

图 2.17 给出了一个用单色 $AlK\alpha$ 射线平行采集的 XPS 图像的例子。样品是玻璃衬底上金的图形结构。Au 4f 和 Si 2p 图像如图所示,并且图中还有从 Au 4f 图像中测到的强度线扫描。此线扫描表明图像的边缘分辨率约为 $3\ \mu\text{m}$ 。这些图像可以用作确定谱的分析区域。从样品的金区域和玻璃区域各选一个 $25\ \mu\text{m}$ 的正方形区域,也能得到相应的谱图,见图 2.17。像这些图像只需要几分钟就可完成采集。采集图 2.17 中的那些图像用了 4 min(谱峰图像 2 min,背景图像 2 min)。采集一张谱在 2 min 内就可完成。由于此样品为绝缘体,所以需要用电中和枪来控制样品的荷电。

2.9 小面积 XPS 的横向分辨率

为了计算小面积 XPS 中的边缘分辨率,采用下列方法。首先,假设在小面积模式中分析面积为圆形,在分析面积以外无光电子发射,在此面积内发射率均匀

(即:发射率是样品上位置的变化函数,类似于“礼帽”的分布),为了确定分析面积的大小。用一个刀刃样品(通常为银)平移通过分析区域,同时测量刀刃的 XPS 信号(如 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 峰信号),见图 2.18。开始信号为零,直到刀刃开始和分析区域相交时,信号开始上升。信号强度一直上升,直到银样品完全进入整个分析区域内。

图 2.18 为银信号随距离变化的图。平移刀刃,银信号在总信号强度的 2 个规定的百分比之间变化时,确定出刀刃平移通过的距离。此距离被认为是谱的边缘分辨率。此百分数由仪器生产厂家自己确定。有些厂家使用 20%~80% 的范围,因为

为报告的分辨率大约等于分析面的半径(误差在 2% 以内)。如能谱仪的响应可准确地表示为高斯曲线,而不是“礼帽”形的,那么分析区域中央部位两边强度值的标准偏差为 16%~84%,对应的距离即为边缘分辨率。

上述方法尤其适用于分析面积由分析器前面传输透镜确定的情况(透镜限定的小面积 XPS)。此方法同样可用于由 X 射线束斑大小限定分析面积的情况(源限定小面积 XPS)。如果分析面积不是圆形,必须在两个垂直方向测量边缘的分辨率。

2.10 角分辨 XPS

如上一章所提到的,电子在固体内有限的平均自由程,决定了 XPS 分析的信息深度为几个纳米数量级。当然,只有在垂直于表面的方向上探测电子,信息深度才为几个纳米的数量级。如果在相对于法向方向以一定的角度探测电子,则信息深度降为表面法向和分析方向夹角的余弦值。这是此有效分析技术——角分辨 XPS(ARXPS)的基础。该技术得到应用的原因之一就是它能用于薄膜分析。这些薄膜太薄,用常规深度剖析技术无法分析。即使使用常规深度剖析技术,会对这些薄层薄膜造成无法挽回的破坏,例如聚合物。另一个使用 ARXPS 的原因它是不同于溅射方法,它是一种非破坏性的分析技术,能提供化学态信息。

为了获得 ARXPS 数据,传输透镜的收集角设置在最佳角分辨附近,半角通

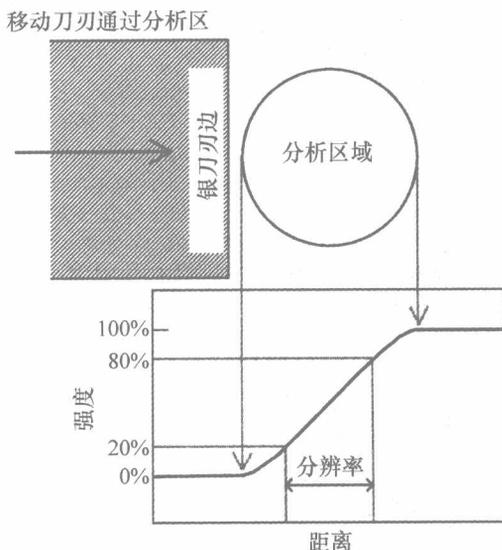


图 2.18 测量小面积 XPS 的空间分辨率

常在 $1^{\circ}\sim 3^{\circ}$ 内,随着样品表面相对于透镜轴的倾斜,可以收集到一系列的谱。图 2.19 示出了如果样品为金属衬底表面的氧化层,每一角度出现的谱都不同。注意在接近掠射的角发射角位置氧化峰相对强度最大。

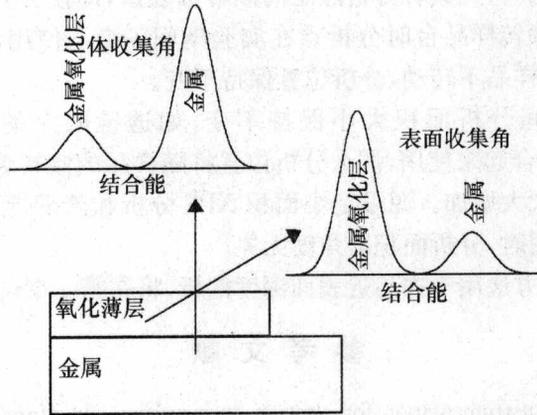


图 2.19 表面法向方向附近收集角(体角度)和掠射角附近收集角(表面角度)收集的金属表面氧化膜的 XPS 谱图

类似的 ARXPS 测量能提供表面层的厚度和化学组分的信息,将在下一章具体介绍这方面的内容。

现在已出现了无需倾转样品就能采集到 ARXPS 谱的商业仪器,这种仪器能平行收集角分辨数据。位于能量分析器输出平面上的二维探测器,在一个方向为光电子能量色散(具有通常透镜分析器的特性),另一个方向上为角度分布(见图 2.20)。此装置的角度范围为 60° ,角度分辨率接近 1° 。这种技术具有多个超过通常分析技术的优点。

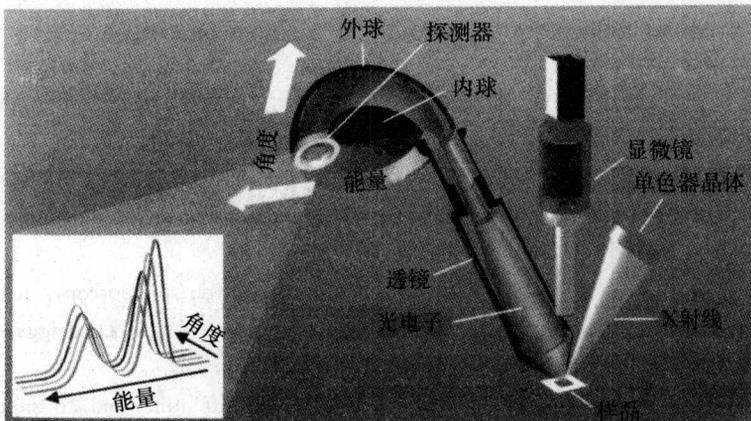


图 2.20 能平行收集角分辨谱的能谱仪结构装置

- 这种 ARXPS 能对很大样品进行测试,如整个半导体片样品很大,不能在 XPS 谱仪内倾转;
- 分析面积在整个角度范围内保持不变。当小面积 XPS 和 ARXPS 结合在一起使用时,尤其若分析点距离倾转轴较远,即使为真中心样品台,也难以保证倾转样品台时分析点在实验期间不变。使用该平行采集数据技术,由于样品不转动,分析位置保持不变。
- 在分析期间分析面积大小保持不变,如透镜限定的小面积 XPS 和 ARXPS 结合起来使用,那么分析位置将随样品的倾转偏离开正常位置,分析面积大大增加。源限定小面积 XPS 分析和该平行采集数据技术结合起来使用时,分析面积与角度无关。

ARXPS 分析方法用于样品近表面深度剖析,将在第 4 章讨论。

参 考 文 献

- Barrie, A. (1977). Instrumentation for electron spectroscopy. In *Handbook of ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy* (ed. D. Briggs), pp. 79 - 119. Heyden and Sons Ltd, London, UK.
- Brooker, A. D. and Castle, J. E. (1986). Scanning Auger microscopy: resolution in time, energy and space. *Surf. Interf. Anal.*, **8**, 113 - 119.
- Brundle, C. R. *et al.* (1974). An ultrahigh vacuum electron spectrometer for surface studies. *J. Elec. Spec.*, **3**, 241 - 261.
- Castle, J. E. and West, R. H. (1980). The utility of bremsstrahlung induced Auger peaks. *J. Elec. Spec.*, **18**, 355 - 358.
- Coxon, P. *et al.* (1990). Escascope - a new imaging photoelectron spectrometer. *J. Elec. Spec.*, **52**, 821 - 838.
- Edgell, M. J., Paynter, R. W. and Castle, J. E. (1985). High energy XPS using a monochromated AgL α source: resolution, sensitivity and photoelectric cross sections. *J. Elec. Spec.*, **37**, 241 - 256.
- Koenig, M. F. and Grant, J. T. (1985). Monochromator versus deconvolution for XPS studies using a Kratos ES300 system. *J. Elec. Spec.*, **36**, 213 - 225.
- Seah, M. P., Anthony, M. T. and Dench, W. A. (1983). Characterization of computer differentiation of AES spectra and its relation to differentiation by the modulation technique. *J. Phys. E.*, **16**, 848 - 857.
- Sherwood, P. M. A. (1983). Data analysis in X-ray photoelectron spectroscopy. In *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (ed. D. Briggs and M. P. Seah), pp. 445 - 475. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK.
- Wagner, C. D. and Joshi, A. (1988). The Auger parameter, its utility and advantages; a review. *J. Elec. Spec.*, **47**, 283 - 313.

3 电子能谱:定性和定量诠释

电子谱仪的测量结果可在多个层面上作出解释,从所含元素简单的定性指认到复杂化学态组成的定量分析及每个元素相分布的确定。实际上,通常成功地用于估测每种元素的相对量。在处理 AES 与 XPS 谱时,所使用的方法存在一定相似性,因此一开始,我们就把它们放到一起讨论,这样也便于对两种分析方法进行比较。

3.1 定性分析

对所研究样品的表面化学分析的第一步是识别所含元素。为此,通常要采集全谱或宽扫描谱。在全谱中,能提供周期表中所有元素的足够强的谱峰。在 AES 与 XPS 两种谱中,通常 0~1 000 eV 的能量范围就足够了。现 IUVESTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications, 即真空科学技术及应用国际联合会) 推荐扩展了 XPS 全谱采集的范围,如表 3.1 所示。

表 3.1 IUVESTV 推荐采集全谱的条件

	MgK α	AlK α
能量范围/eV	0~1 150	0~1 350
能量步长/eV	0.4	0.4

可以借助于附录 1 和附录 2 中的表或图识别各个谱峰。图 3.1(b)给出了典型的微分俄歇谱。在叠加在背景之上的典型俄歇谱中,可以观察到元素产生的谱峰位置,如图中的 Al、O 和 C。可以用直接谱[图 3.1(a)]模式或微分谱[图 3.1(b)]模式采集俄歇谱。最近,直接谱模式随着高空间分辨率的扫描俄歇显微镜的出现而更加受到青睐。从类似样品获得的光电子能谱,见图 3.1(c),由分裂的光电子谱峰和光发射后退激发过程导致的相关俄歇线组成。与图 3.1(b)中的俄歇谱不同,电子能谱背景相对较小[图 3.1(b)中的俄歇谱的背景很高],并且在每一个特征谱峰之后,背景类似台阶状地增加。这是样品基体中特征俄歇电子或光电子散射而导致动能损失的结果。背景的形状包含有价值的信息,并且,对于一个有经验的电子能谱分析专家,还可提供一种评估近表面层结构的方法。对于表面特别干净的情况,光电子峰具有平的背景或轻微负斜率的背景。

如果表面覆盖有薄层,从被覆盖层埋藏的相中出来的谱峰,将产生一个正斜率的背景。在大多数严重的情况下,峰本身看不到,而在适当的能量处,只是背景的斜率改变。

3.1.1 电子能谱中的干扰特征峰

出现没有分析使用价值的一些峰(如 X 射线伴峰和 X 射线鬼线)使 XPS 谱更加复杂。如果用非单色辐射源,将有 X 射线的伴峰出现。出现这个现象是由于 X 射线谱含有少量成分(如 $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ 、 $\text{AlK}\alpha_{5,6}$ 、 $\text{AlK}\beta$)所激发的特征跃迁。这些峰的出现,在我们的意料之中,也只有在含量很少的某元素的结合能与伴峰相同时,才会带来麻烦。解决的方案是换用另一辐射源($\text{MgK}\alpha$),因为它们之间的间距稍微不同。在图 2.14 的 XPS 谱中,对于光电峰很强的 $\text{Cu } 2p$,由于大约在 920 eV 结合能处的小峰,很容易识别为 $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ X 射线的伴峰。在 XPS 谱中的俄歇跃迁没有这种伴峰,这也就提供了一种快速区别两种峰的方法,如图 3.1 中的 $\text{O } \text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 峰。

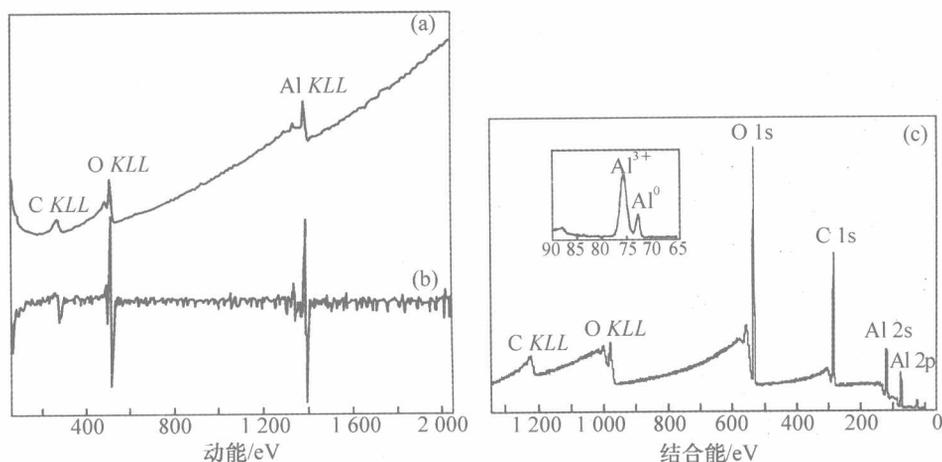


图 3.1 Al 的电子能谱:直接(a)和微分(b)俄歇谱,以及铝箔在空气中暴露后氧化的 XPS 全谱(用单色 $\text{AlK}\alpha$ 线采集)

注意大量的 $\text{C } 1s$ 峰来源于环境中污染碳的附着沉积;内插图是采集的高分辨 $\text{Al } 2p$ 谱,示出了金属(Al^0)和氧化(Al^{3+})组分

毋庸置疑,X 射线鬼线是由杂质 X 射线照射样品产生的;是由双阳极光枪的“交叉污染”而产生的(由于阳极对中出现偏差,产生的少量特征 X 射线),即从未使用的阳极材料上辐射的 X 射线叠加到选定的阳极靶上的 X 射线,或者可能是从损耗的阳极靶裸露出的基材中产生的 $\text{CuL}\alpha$ ($h\nu = 929.7 \text{ eV}$)。每一种情况,均可通过检修和调整 X 光枪来解决这一问题,使其减小到不影

响测试结果的程度。

3.1.2 数据采集

采集完 XPS 或 AES 全谱后,通常围绕所感兴趣的元素,接着采集所需要的元素的谱。由于 XPS 和 AES 谱都包含有价值的化学态信息,在这些采集区域用较高能分辨率收集谱。此时,应适当考虑影响俄歇或光电子峰物理宽度的因素。由于俄歇过程是一个涉及三个电子的退激发过程,任何涉及这三个电子的能量不确定性在最终的谱上都能被观察到。因此,原子能带中的电子参与的俄歇跃迁形成的峰较宽。事实上,在 AES 中为了得到最佳化学态信息,选择包含三个内壳层能级电子的跃迁(CCC 跃迁)。此外,可以从 CVV 俄歇电子能谱中得到最佳化学态信息,如 CuL_3VV 。因此,俄歇跃迁的自然宽度受跃迁过程自身的影响远远超过仪器的因素。

在 XPS 中,自然线宽很小,只有在非常高的能分辨率下收录谱它才会影响谱的形状。为获得很高质量的壳层能级(芯能级 \rightarrow 壳层能级)谱,最好用单色化 $\text{AlK}\alpha$ 光源,其 X 射线线宽最佳值为 0.25 eV(参考非单色化源, $\text{MgK}\alpha$ 为 0.7 eV, $\text{AlK}\alpha$ 为 0.9 eV)。同心半球形分析器非常高的能分辨率模式(CAE 模式下典型通能为 5 eV 或 10 eV)与狭窄的单色源线宽相结合,能观察到芯能谱的精细结构,并在 20 世纪 90 年代早期,单色源的应用激增,从 XPS 壳层能级谱获得信息的分析水平跃上了一个新台阶,特别是在聚合物的分析中。在高分辨率条件下收录的 XPS 壳层能级谱的复杂性增加,使峰拟合程序的综合水平随着发展,使得分析者具有一定程度的信心去指认复杂谱中各种成分。这种分析中的重要参数包含:成分的数目、峰形(通常是一个 Voigt 函数)、非对称程度(在金属中尤为重要,因为金属中的原子壳层空位寿命效应能产生不对称性)、组分峰的宽度(一起被限制或允许变化)以及电子的弹性散射和非弹性散射影响的背景形状。XPS 和 AES 中的化学态信息的产生原因及应用将在第 3.2 节中详细讨论。

上面讨论的是与壳层能级相关的 XPS 峰,但在价带谱范围内包含重要的信息,实际上价带谱范围从费密能级扩展到结合能 30 eV 的位置。正如在任何全谱中所见那样,这个范围的 XPS 谱非常的微弱。最近,使用高强度单色源和高传输率的分析器解决了这一问题。然而,从很早期的 XPS 开始,价带谱已被用作指纹识别区域。其优势可通过检测价带谱来区分具有非常相似或相同壳层能级谱的样品。这可从金刚石、石墨和聚乙烯的价带谱看出,有非常明显的区别,不像 $\text{Cl } 1s$ 谱那样非常的相似。光电离截面小和 X 射线源的线宽限制了 X 射线探测价带谱的应用。这两个缺点都可以通过采用降低光子能量加以克服,如 He I 、 He II 、 Ne I 或 Ne II 之类的低能光子(光子能量分别为 21.2 eV、40.8 eV、16.8 eV 和 26.9 eV),且提供的线宽在 100 meV 内。这种形式的光发

射谱即为所熟知的紫外光电子能谱(UPS)。与 XPS 不同,这是一种分子能谱,它不直接提供元素的信息。

3.2 化学态信息

3.2.1 X 射线光电子能谱

在 XPS 发展成为商用表面分析方法之前很久,已经清楚,处于不同化学环境的原子、离子或分子,在 X 射线照射下相应的光电子能谱的能量有小的差别。这使 Kai Siegbahn 铸造出了化学分析光电子谱(ESCA)这一新词。这个词不再与原来的技术描述相符,但仍然习惯地被广泛应用,也用于各种商用电子能谱仪的名称中。XPS 的化学位移是这一技术的基石。在 AES 必须使用高分辨能量分析器和精确校准的能量标尺很久之前,XPS 早就使用了。

几乎所有周期表中的元素都存在化学位移,从零点几电子伏到几个电子伏不等。显而易见,考虑 XPS 中所用 X 射线源的线宽(0.25~0.9 eV),常常需要一些数据处理以便从谱中得到更多的信息。如前面所指出的,高分辨 XPS 谱的计算机曲线拟合已是一种常用程序,现在正在起草一些国际标准以提供统一的框架,规范使用这类操作方法。

在 XPS 中观察到的能量位移来源于初态或者终态效应。如果是初态效应的情形,光电发射前原子上的电荷在决定化学位移量上起主要作用。例如,在有机聚合物中的 C—O 键相对于非功能化亚甲基(methylene)碳的位移为 1.6 eV,而 C=O 和 O—C—O 都移动了 2.9 eV。实质上,此处电负性原子的键越强,XPS 谱中正化学位移量越大。氟碳样品很明显地说明了这一点,由于氟是一种电负性更强的元素,C1 s 的化学位移大于碳氧化物化学中 C1 s 的化学位移。C—F 功能团移动 2.9 eV,同时 CF₂ 和 CF₃ 功能团分别移动 5.9 eV 和 7.7 eV。遗憾的是,化学位移并不是常常都这样大,通常其值是 1~3 eV。用峰拟合可获得复杂 C1 s 谱,图 3.2 中示出了这种方法的例子。样品是一种有机分子,双酚 A(bisphenol A)中的二环氧甘油醚(diglycidyl ether),这是许多热固化油漆、黏合剂和合成复合材料母体的前体。通过考虑分子结构,有可能得到合成谱,谱中的各个成分的相对强度反映了样品的化学剂量。对聚合物在此能级的混合 XPS,单色 X 射线源的分辨率是绝对重要的。

图 3.2 中环氧产物为双酚 A(bisphenol A)中的二环氧甘油醚(diglycidyl ether)。下面的谱展示了此结构,该谱是用单色化 Al 射线收录的。

终态效应发生在光电子发射之后,如壳层能级空位电荷屏蔽,电子轨道弛豫和周围离子的极化通常是影响化学位移量的决定因素。在多数金属中,在一、

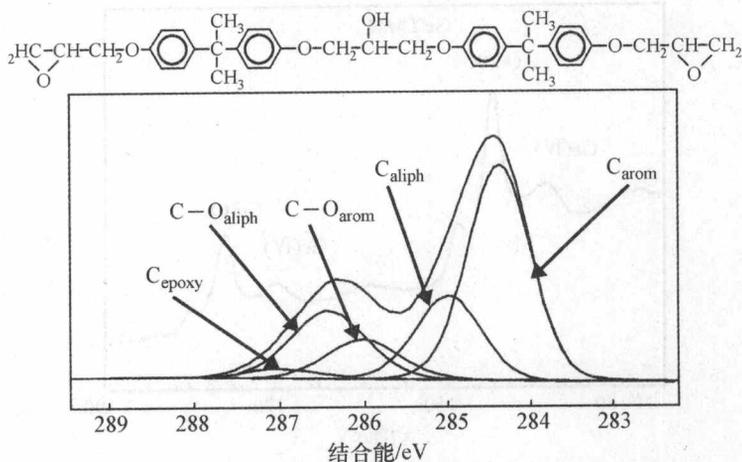


图 3.2 环氧产物的基本功能结构的 C 1s 谱

二、三价离子相对于纯元素之间出现正位移,但对于铈来说,很大的终态效应使得在 Ce 与 CeO₂ 之间出现一个大约 -2 eV 的化学位移。然而这只是例外,多数元素的行为是可预期的。

有许多种关于结合能汇编版本,应用最广的是由美国国家标准和技术研究所(NIST)颁布的,可以通过互联网免费使用(<http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>)。它提供了一种已有的标准数据资源,利用它可在高置信度下指认谱中的每一组成。

3.2.2 电子诱导激发俄歇电子能谱

历史上,不相信电子诱导激发 AES 能获得化学态信息。俄歇谱中化学效应的早期例子通常是由 X 射线激发的准原子电子能谱。忽略这种化学效应的原因有两个方面。AES 的早期发展所依赖的分析器为减速场或筒镜分析器,它们提供高传输率,但是牺牲了电子能谱的分辨率,因此,早期俄歇能谱仪得到的峰都很宽且叠加在一个很强的电子背景上,从而使用相敏感检测来获得微分谱。即使能谱中有明确的化学态信息,用这种方法获得的俄歇电子能谱已经完全抹去了化学信息。另一个原因是在 VVV 和 CVV 的情况下,简并能带结构重叠在俄歇峰的峰形上。这可能导致不同化学环境下俄歇跃迁的峰形发生变化,但通常在 XPS 壳层能级谱中观察到化学位移不受它的影响。如果两个外层电子不是价电子(如 CCC 俄歇跃迁)可观察到尖锐的峰,如 Al 和 Si 的 KLL 系列峰及 Cu、Zn、Ga、Ar 的 LMM 系列峰。如图 3.3 所示,Ge 的 LMM 俄歇谱中属于 Ge⁰ 与 Ge⁴⁺ 的峰分裂达 8 eV。

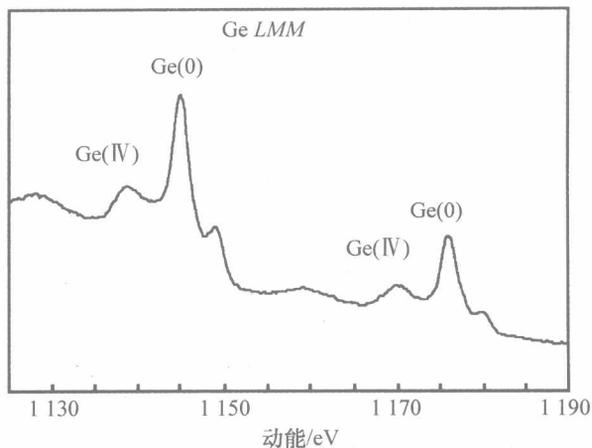


图 3.3 锗(Ge)单晶上覆盖薄氧化层的俄歇化学态信息

3.2.3 俄歇参数

利用谱峰位置提供信息是任何谱分析的基础,因此首先必须要有必要的精度来测定这些峰位,电子能谱中至少有 ± 0.1 eV的误差。产生误差的两个可能的来源是能谱仪的校准和样品的静电。前一个误差来源问题可用Cu和Au的已知(标准)值对能谱仪进行精确校准,而容易克服。后一问题,对于金属样品,可用适当的样品安装方法解决;但对于绝缘体及半导体,总是存在可能因荷电引起的轻微移动。尽管可以使用内标,如污染碳的C 1s峰位,但这不是特别的精确,会随碳的量及形式而有微小的变化。一个更加诱人的方法是利用在同一XPS谱中的俄歇峰和光电子峰的化学位移,记录两种谱峰的分裂值,这一数值即已知的俄歇参数(α),在数值上,它被定义为峰的和:

$$\alpha = E_B + E_K$$

式中, E_B 是最强的光电子峰的结合能; E_K 是俄歇跃迁的动能。所以测量值与样品的任何静电荷电无关。在常规($AlK\alpha$)XPS中,得到有用的俄歇参数的元素有F、Na、Cu、Zn、As、Ag、Cd、In和Te,当采用高能XPS时,上述元素表可扩展到Al、Si、P、S、Cl,直至Ti和V。图3.4为一个常规XPS中俄歇参数的例子,图中显示了对 $F_{1s}-F KLL$ 俄歇参数有贡献的谱峰。除提供化学态信息外,在某些情况下,俄歇参数也能提供晶体结构及弛豫能的信息。其数值应是更严格意义上的终态俄歇参数,是由终态弛豫能决定。一个有用的关系是,俄歇参数相对标准态的变化是弛豫能的两倍。

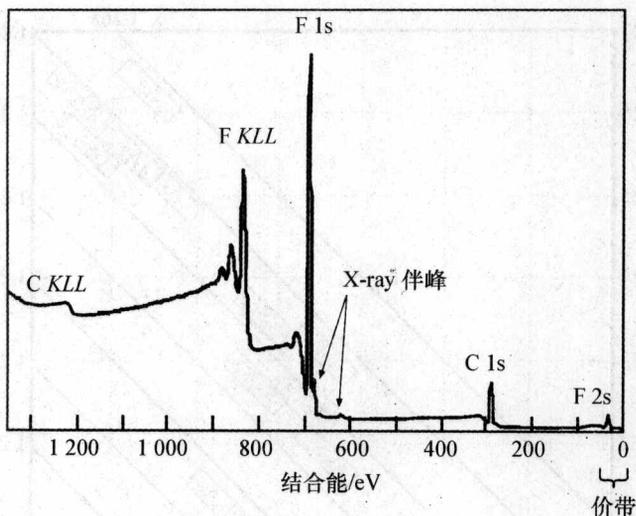


图 3.4 PTFE 的 XPS 全谱

图中示出了 F 和 C 的 KLL 俄歇峰

也可以定义一个初态俄歇参数(ζ),它需要知道俄歇峰的动能和参与退激发过程的两个能级的结合能。因此,对于 ijj 俄歇峰, ζ 俄歇参数定义为:

$$\zeta = E_{K(ij)} + E_{B(i)} + 2E_{B(j)}$$

这个值没有上面所述的俄歇参数 α 可靠,因为预先要有准确荷电参考值。这里只有 1 个动能项,而有 3 个结合能项,因此来自任何静电荷电或荷电参考问题的影响不能准确地抵消。在终态俄歇参数(α)的情形中,任何静电荷电将导致光电子峰结合能的增加,但同时俄歇电子动能明显的减少。这些贡献在数值上相同,从而对俄歇参数没有影响,在初态俄歇参数(ζ)的情形中,因多出的结合能项,而使得其数值发生变化。

3.2.4 化学态图

用终态俄歇参数(α)的图示法通常比较方便。如上所述,绝缘体谱中出现的任何静电荷电用俄歇参数将容易处理。通过在直角坐标系中,画出光电子结合能和俄歇电子动能的图,可以建成一个图形方格表示俄歇参数,沿图形对角线的等值数据点表示相等的 α 值。这个图通常被叫作瓦格纳(Wagner)图,因为是 C. D. Wagner 博士首先用这种方法表示俄歇数据。用 As 3d 和 As LMM 峰画出的 As 化合物的瓦格纳图见图 3.5。可以发现,As 3d 结合能范围(7 eV)比相应的俄歇动能范围(11 eV)小,反映 As 元素的俄歇化学位移值较大。

如果俄歇峰在谱图中不太明显,可利用非单色源的韧致(bremsstrahlung)

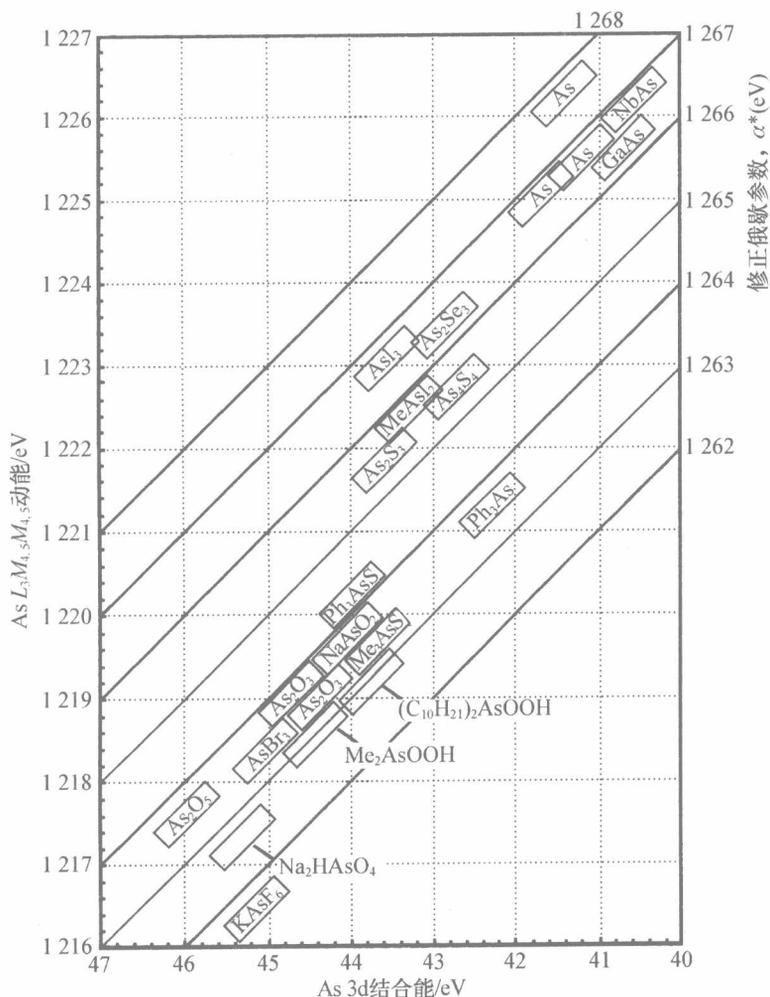


图 3.5 砷化合物的瓦格纳(Wagner)化学态图

辐射。在这种方法中,例如,可以激发 AlKLL、SiKLL、SKLL 和 ClKLL 俄歇峰。实际上,通过将能谱仪的动能范围设置在所感兴趣区域,很容易实现韧致辐射激发俄歇峰。这些韧致辐射诱导峰的强度低并不是一个严重的不足,因为这个区域内的谱(XPS 谱的负结合能区有效)的电子背景非常小。

在单个壳层能级的高分辨谱内,可能存在精细结构,它能给电子能谱分析家提供更多与原子的化学环境有关的信息。在以下两小节中,主要的峰是震激(shake-up)伴峰和多重劈裂峰。

3.2.5 震激伴峰

在光电子从样品向外逃逸的过程中同时与价电子相互作用并将其激发

到更高的能级上,出现震激伴峰;壳层能级光电子的能量因此而有所减小,产生一个比壳层能级位置低(结合能高)几个电子伏的伴峰结构。这些结构并不是很常见,最引人注目的例子是具有d电子能带金属的2p谱,和芳香有机物中C 1s电子引起的 π 分子轨道的成键态到反成键态的跃迁($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)。前者可由Cu 2p谱得到最佳说明,如图3.6所示,可观察到CuO的强震激伴峰,但在Cu₂O和金属Cu中则观察不到。在无机化合物的震激伴峰中,目前,认为终态效应是这些卫星峰产生的决定因素,如壳层能级空位被价电子屏蔽,电子轨道弛豫和周围物质成分(species)的极化。另一类相类似的峰是“震离”伴峰,此处将价电子完全从离子中激发出来。在能谱中很少见到这些震离伴峰为分裂的谱峰,而更常见的是对壳层能级峰的展宽或对非弹性背景的贡献。

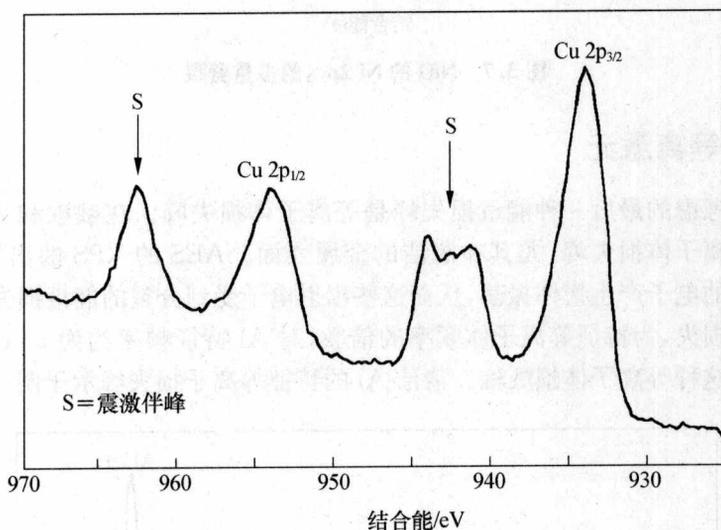


图 3.6 CuO 中的 Cu 2p 的震激伴峰

3.2.6 多重劈裂

化合物中价带存在未配对的电子时,可出现光电子峰的多重劈裂,来源于能带结构中电子具有不同的自旋分布。这会导致所考虑的壳层能级峰的分裂;在Mn、Cr(3s能级),Co、Ni(2p_{3/2}能级)和稀土元素的4s能级中能观察到多重分裂效应。Ni的2p_{3/2}谱峰显示NiO峰多重劈裂,如图3.7所示,但在Ni(OH)₂中没有观察到。在检测Ni上的钝化膜(passive films)中已经证明该峰是非常有用的峰。

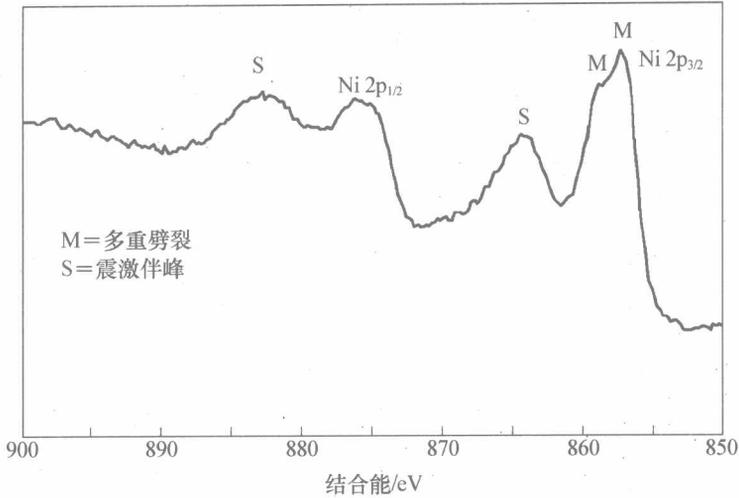


图 3.7 NiO 的 Ni 2p_{3/2} 的多重劈裂

3.2.7 等离子激元

需要考虑的最后一种能量损失峰是等离子体损失峰。在俄歇和 XPS 谱中都出现等离子体损失峰,尤其在清洁的金属表面。AES 的 XPS 的出射电子激发导带中的电子产生集体振荡,从而这些出射电子受到分裂的能量损失(一个或几个能量损失,为特征等离子体频率的倍数,对 Al 特征频率约为 15 eV),如此就产生了这种等离子体损失峰。清洁 Al 的特征等离子体损失峰示于图 3.8。

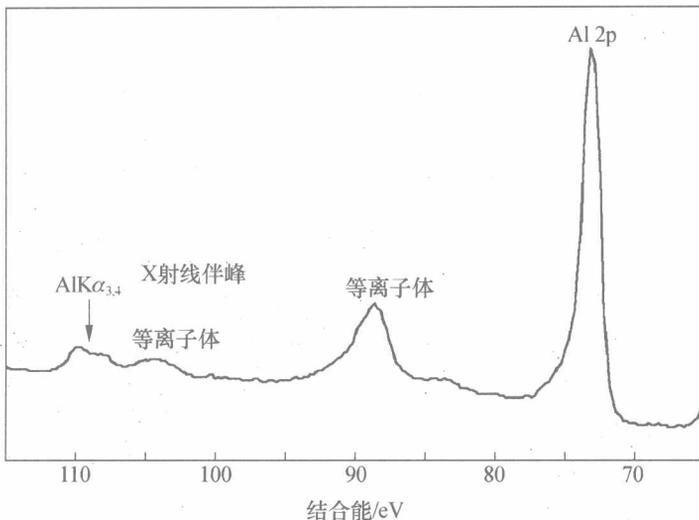


图 3.8 清洁铝的等离子体损失峰

上面描述的损失峰能提供有价值的信息。但是,在等离激元中,只有一些损失峰的作用会使得电子能谱更为复杂。在任何一种情形中,正确识别它们是很重要的,使所有的谱峰都能得到解释,并且指出所有元素,进行表面定量分析计算。

3.3 定量分析

为了对 AES 或 XPS 中进行定量分析,必须将峰强(峰面积或微分俄歇谱中显示的峰-峰高)转换为原子浓度。在这一节中,主要考虑对均匀样品的定量分析。如果样品表面覆盖有膜,且膜的厚度小于 AES 和 XPS 的信息深度或者膜不连续,这些情形都较为复杂。

3.3.1 影响电子能谱定量分析的因素

在试图进行电子能谱的定量分析时必须考虑很多因素,包含与样品相关的因素和与能谱仪相关的因素。

与样品相关的因素有:

- 发射截面,因入射射线(XPS 中为 X 射线光子, AES 中为电子)作用,发射一个电子的概率。发射截面依赖于如下一些因素:要研究的元素;发射电子的原子轨道;激发源的能量。

通常在 XPS 测量中,对于给定的系列壳层能级如 1s、2p 等,一定轨道量子数的光电子发射截面,随原子序数的增加而增加。对 AES 发射截面依赖于原子序数的关系更复杂,对各类跃迁都有一个最大值(KLL、LMM、MNN 等)。

- 从原子发射出来的电子的逃逸深度,依赖于:动能(随着动能的增加,逃逸深度经历一最小值,最小值出现在 20~50 eV 内);样品的性质。

与能谱仪相关的因素有:

- 能谱仪的传输函数,通过能谱仪传输的电子比率,是动能的函数。在现代电子能谱仪中,这一函数复杂,并依赖于透镜的工作模式。传输函数通常由制造厂商测定,并且使用厂家的数据系统进行定量计算时,自动调用。
- 探测器的效率,撞击到探测器上的被探测电子数的比率。
- 杂散磁场,对低能电子的传输的影响比对高能电子的影响强烈,因此在定量分析中必须考虑。通过使用 μ 金属蔽样品周围区域或用 μ 金属制造分析室,可以减小磁场的影响。

在表面成分定量计算时,可采用两个基本方法:基于一级原理(first principles)的计算;基于电离截面或灵敏度因子(可能是公开出版的或用户自己确定的)与经验关系结合在一起的计算。由于 XPS 谱的定量分析更直接且有望更加准确,我们将首先考虑它。

3.3.2 XPS 定量分析

可以用一种非常简单的形式,给出均匀固体的光电子峰强度(I):

$$I = J\rho\sigma K\lambda$$

式中, J 是光子通量; ρ 是固体中原子或离子的浓度; σ 是光电子产生截面(依赖于所考虑的元素及能量); K 是一个与如上所述的包含仪器所有因素的一个量; λ 是电子的衰减长度。所表示的强度是直线或 S 形法扣除背景后峰包络的积分面积。上述方程可直接用于定量计算(即所谓的一级原理方法),但是,更一般的情形是使用的在实验上确定的灵敏度因子(F)。参数 F 包含 σ 、 K 和 λ 项,在标准方程中,还包括光电子谱中另外的特征峰,如特征损失峰。一旦计算出了一套被测元素的峰面积,上述方程中的 I 就确定了。 σ 、 K 和 λ 项被包含在一套灵敏度因子中,这套灵敏度因子只适用于所使用能谱仪;或者明确包含在定量分析的所用的算法中。如果在进行实验的过程中 X 射线的通量保持恒定,就可以确定所关心元素 A 的百分数,用峰面积除以灵敏度因子,表示成为归一化强度之和的分数:

$$[A] \text{ 原子}(\%) = \{[I_A/F_A]/\sum [I/F]\} \times 100\%$$

用此方法计算表面组分,假设样品在 XPS 取样区域内是均匀的。这种情况很少见,但即使这样,上面所述方法仍提供了一种有价值的比较同类样品的方法。为严格地进行分析,使用变角依赖 XPS(即角分辨率 XPS)来保证横向均匀性,以及确定出现覆盖层时的层数。

3.3.3 AES 定量分析

俄歇谱的定量解释不是太直接。首先遇到的问题是谱的形式。在微分模式下,强度测量值是峰-峰高。对低分辨能谱仪,峰-峰高强度大致与峰的面积成正比;对于高分辨研究,谱中出现了明显的精细结构,明显地降低了峰-峰高。正因为如此,AES 定量分析中常采用直接能量谱的积分面积。一张能谱中相对峰面积依赖于分析所用的入射束的能量,也依赖于样品的组分。由于样品的组分效应,即基体效应,难以获得一系列 AES 灵敏度因子,但在 XPS 中灵敏度因子已得到了广泛使用。而对于 AES 灵敏度因子,由于受到基体效应的影响,必须在研究中制备出典型的二元或三元合金和化合物,用类似的俄歇谱来校准灵敏度因子;因此得出的灵敏度因子可应用的范围窄。在这一方法中,可以确定感兴趣元素的密度(N_A),方法如下:

$$N_A = I_A/(I_A + F_{AB}I_B + F_{AC}I_C + \dots)$$

式中, I 是下标所示元素的测量强度; F 是用二元标准样确定的灵敏度因子,如:

$$F_{AB} = (I_A/N_A)/(I_B/N_B)$$

世界各地的实验室使用的是各种各样的半定量方法,这些方法是在相同实验条件下,相对于标准样,测量出俄歇电子强度;这看起来是一种非常满意的方法,但时间和制备相关标准样品的代价无法保障。

尽管表面分析研究至此就要结束了,但通常需要得知近表面元素的浓度。为此,需要通过破坏或非破坏的方法进行一些组分深度剖析,这对最终谱的解释又增加了复杂性,我们随后将论述这一点。

参 考 文 献

- Davis, L. E. *et al.* (1978). *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, USA.
- Fuggle, J. C. and Martenson, N. (1980). Core-level binding energies in metals. *J. Elec. Spec.*, **21**, 275 - 281.
- Hall, P. M. and Morabito, J. M. (1979). Matrix effects in the quantitative Auger analysis of dilute alloys. *Surf. Sci.*, **83**, 391 - 405.
- Hall, P. M., Morabito, J. M. and Conley, D. K. (1977). Relative sensitivity factors for Auger analysis of binary alloys. *Surf. Sci.*, **62**, 1 - 20.
- Seah, M. P. (1979). Quantitative AES: via the energy spectrum of the differential? *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 86 - 90.
- Seah, M. P. (1980). The quantitative analysis of surfaces by XPS: a review. *Surf. Interf. Anal.*, **2**, 222 - 239.
- Seah, M. P. (1983). A review of quantitative Auger electron spectroscopy. *Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc., Chicago, USA, **2**, 521 - 536.
- Wagner, C. D. *et al.* (1979). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, USA.
- Wagner, C. D. *et al.* (1981). Empirical sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf. Interf. Anal.*, **3**, 211 - 225.

4 组分深度剖析

尽管 XPS 和 AES 在实质上都是表面分析方法,但也可以提供组分随深度变化的信息。获得组分深度信息的方法有 3 种:

- 由 Beer - Lambert 方程(第 1 章)可知,整个非破坏性分析的深度可以增加或减少(通过改变实验装置的几何位置,或改变出射电子的能量,从而改变取样信息深度);
- 通过离子溅射原位剥离样品表面的物质——随着表面材料的剥离和分析交替进行,逐渐获得组分深度剖析;
- 通过机械剥离材料并检测新形成的外露表面——常见方法为斜面磨角和球形磨坑。

4.1 非破坏性深度剖析方法

4.1.1 角分辨电子能谱^①

上述 3 种方法几乎专门用于光电子能谱中。尽管这些原理对俄歇电子分析法同样适用,但是用高横向分辨率获得的 AES 和 SAM 的结果表明:在不同的样品分析位置,样品相对于电子分析器方向的不同(因为样品表面粗糙),分析深度会发生变化。此效应被认为是一种实验假象,因此在俄歇分析中,不被俄歇显微镜学家所采用,直到最近,才成为严谨科学研究的课题。

如果我们考虑第 1 章所讨论的 Beer - Lambert 方程,就会很清楚地发现分析深度依赖于电子发射角度^②。在大角度 θ 位置,比如 75° (相对于样品的法向方向),通过记录角度分辨率(Angular Resolution)高的能谱,可以进行非常高的表面灵敏度分析。当相对于法向的电子发射角接近于 $\theta = 0^\circ$ 时,分析深度就会接近极限值 3λ 。 3λ 经常被认为是 XPS 的分析深度,当然,更确切的价值应该是

① 事实上,这里使用变角电子能谱(Angle Depaint Electron Spectroscopy)更为准确,但习惯上使用“角分辨电子能谱”这一术语——译者注。

② 根据国际标准,ISO18115,相对于表面方向的测量角为发射角(angle of emission),而相对于表面平面的测量角为飞离角 take-off angle(见附录名词术语部分)。原文混淆了这两种角度,译者在翻译正文时,已作了更正。

$3\lambda\cos\theta$ 。不同发射角的相对取样深度可用示意图 4.1(a)来说明。通过 Beer - Lambert 表达式,可给出一个薄覆盖层的特征角度分布,见图 4.1(b)。岛状分布与角度无关。因此可以相对容易地区分这两种类型的相分布。

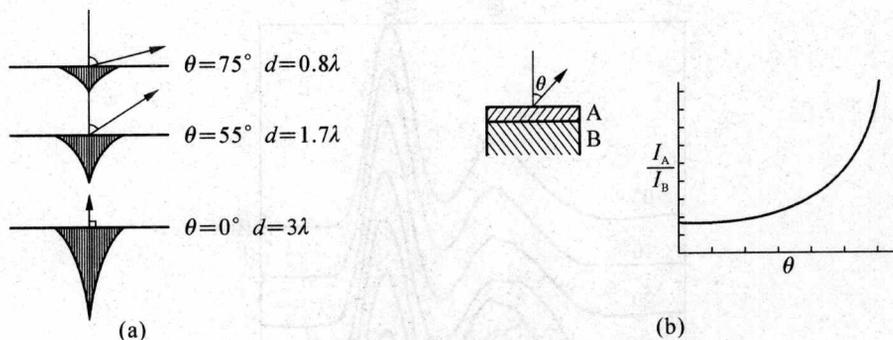


图 4.1 角度电子发射

(a) 采样深度作为电子发射角(θ),阴影部分的宽度表示作为深度函数的发射电子的探测范围;(b) 覆盖层(A)/衬底(B)的样品结构强度比 I_A/I_B 对 θ 角变化的曲线

对非常接近于表面的组分变化,这种深度剖析方法是非常有用的。它用于金属表面上薄层钝化膜的研究和聚合物表面偏析研究。在通常的角分辨 XPS (Angle Resolved XPS, ARXPS)中,用户可减小能谱仪接收角度范围,以得到所需要的角分辨率。很明显,角度分辨率和灵敏度(采谱时间)之间必须要兼顾。通过倾斜样品,测得一系列发射角的能谱,这种实验方法见图 4.2。图 4.3 给出了 GaAs 样品的 ARXPS 数据, GaAs 样品表面覆盖有薄氧化层。

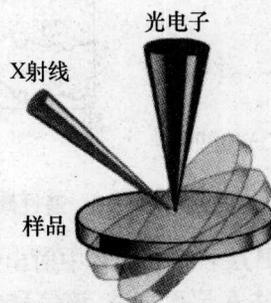


图 4.2 通过倾斜样品测得常规 ARXPS

从 As 3d 谱的蒙太奇(montage)图中,清楚可见在表面氧化物峰为主峰,而在垂直分析角度附近, GaAs 中的 As 峰为主峰。在 Ga 能谱中同样出现这种现象(未给出谱图)。

这些信息为检测近表面层各元素相关含量提供了有效指导,但通常要求提供独立层的厚度。用 Beer - Lambert 方程和类似于图 4.3 的一组 ARXPS 数据,通过数据处理可得到所需信息。相反的,如果覆盖层厚度已知,也可以得到衰减长度。

覆盖层厚度的测量

设某一衬底 B 上有一薄覆盖层材料 A,其厚度为 d 。由第 1 章所讨论过的 Beer - Lambert 方程,从 0 到 d 积分,可以得到 A 中信号强度的表达式为

$$I_A = I_A^\infty [1 - \exp(-d/\lambda_{A,A} \cos \theta)] \quad (4.1)$$

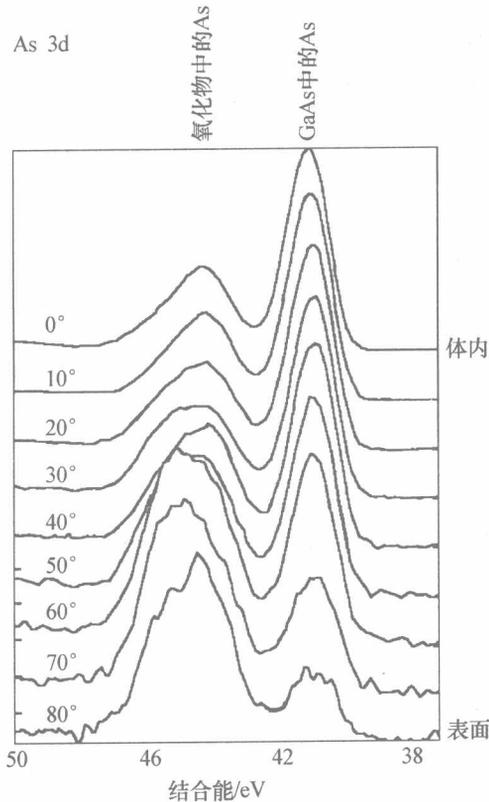


图 4.3 通过倾斜样品得到的 ARXPS 数据(样品为 GaAs)

假设 B 层较厚, 从 B 中射出到达 B-A 界面的信号强度为 I_B^∞ 。这个信号随着射线通过 A 层而衰减, 该信号强度表达式为

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d/(\lambda_{B,A} \cos \theta)] \quad (4.2)$$

将 $\lambda_{B,A}$ 记为从层 B 中发射电子在层 A 中的衰减长度。所得信号强度的比值为:

$$\frac{I_A}{I_B} = R = R^\infty \frac{[1 - \exp(-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos \theta})]}{\exp(-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos \theta})}$$

其中 $R^\infty = \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty}$

$$R = R^\infty \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{d}{\cos \theta} \left[\frac{1}{\lambda_{B,A}} - \frac{1}{\lambda_{A,A}} \right] \right) \right] \quad (4.3)$$

如对金属自身薄氧化层进行测量, 可以近似地认为平均自由程相等, 即 $\lambda_{A,A} = \lambda_{B,A} = \lambda_A$, 则上述方程可简化为:

$$R = R^\infty \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda_A \cos \theta}\right) - 1 \right]$$

重新整理并取自然对数,变为

$$\ln[1 + R/R^\infty] = d/(\lambda_A \cos \theta)$$

如果要计算等效厚度,以氧化物为例,可能将该方程应用于一个 θ 值数据中,但是这仅仅适用于能谱仪可接受的角度较小的情况。方程的形式为:

$$d = \lambda_A \cos \theta \ln[1 + R/R^\infty] \quad (4.4)$$

这个方法假设覆盖在衬底之上使衬底信号衰减的覆盖层是连续的,但实际上并不总是这种情形。一种更加严格的方法是记录一个完整的随角度变化的数据,用来监测一个不连续覆盖层的存在。以方程左边的项(上述取对数后的方程)对 $1/\cos \theta$ 画图,得到一条直线,其斜率等于 d/λ_A ,见图 4.4。

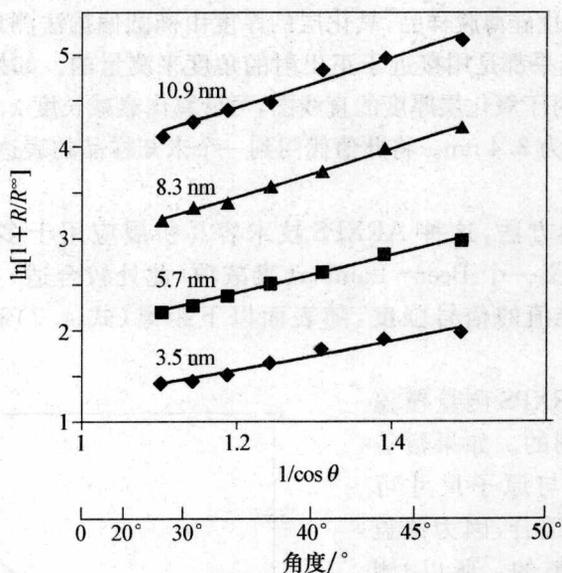


图 4.4 Si 样品上,在不同氧化层厚度范围内,一系列 SiO₂ 的线性标定

这个简单的方程也只能用于当 $\lambda_A \approx \lambda_B$ 时的情况。如果从 A 层和 B 层中探测到的光电子能量大约相等就可以近似认为 $\lambda_A \approx \lambda_B$ (例如,它们都是从 Si 2p 出射的电子)。如果不是这种情况,就必须使用较严格的方程(式 4.3)。 R^∞ 值就是从两种厚材料样品中测得的所需峰的强度比值。在本文中,“厚”就是远大于 100 nm。各峰强度值将依赖于 X 射线通量密度、灵敏度因子、原子密度等。对 Si 上 SiO₂ 的薄层来说,除了两材料中的原子密度和衰减长度以外,大部分这些因子都可略去(假设这两种材料都用 Si 2p 峰)。这就意味着:

$$R^{\infty} = \frac{\sigma_{\text{Si}, \text{SiO}_2} \lambda_{\text{Si}, \text{SiO}_2}}{\sigma_{\text{Si}, \text{Si}} \lambda_{\text{Si}, \text{Si}}}$$

式中, $\sigma_{x, y}$ 是材料 y 中的 x 元素的原子数密度(单位体积中的原子数)。注意 R^{∞} 中包含项 $\lambda_{\text{Si}, \text{Si}}$ 。原子数密度的比值为:

$$\frac{\sigma_{\text{Si}, \text{SiO}_2}}{\sigma_{\text{Si}, \text{Si}}} = \frac{D_{\text{SiO}_2} F_{\text{Si}}}{D_{\text{Si}} F_{\text{SiO}_2}}$$

式中, D_x 是材料 x 的密度(单位体积内的质量), F_x 是 x 的相对分子质量(Formula weight)。如果分子式中的某种元素多于一个原子, 该相对分子质量应该除以(原文为“multiplied by, 乘以”, 现改正为“除以”——译者注)分子式中要分析的原子个数。举例说明, 如果需要求得 SiO_2 中氧原子数密度, 则 F_{SiO_2} 应除以 2。

下面是用 ARXPS 收集的 Si 上 SiO_2 薄层的数据。这些数据来自从一些不同的已知厚度氧化硅薄膜样品, 氧化层的厚度由椭圆偏振法测量出, 画出直线, 见图 4.4, 这些结果都是用接近于正出射的角度来测量的。如果画出这些直线的斜率(d/λ)相对于氧化层厚度的直线图, 可计算出衰减长度 λ , 见图 4.5。根据这些数据算出 λ 为 3.4 nm。将此值代回到一个未知样品的表达式中, 可计算出氧化层的厚度。

通过简单的方法, 这种 ARXPS 技术容易扩展应用于多层样品的分析中, 每一层都定义一个 Beer-Lambert 衰减项(此处较合适), 用于描述相对于无限厚度标准值的信号强度, 随表面以下距离(式 4.2)和等效厚度(式 4.1)衰减。

当然, 用 ARXPS 测量覆盖层厚度是有限制的。如果覆盖层的平均厚度与原子尺寸可比, 这种方法不适合, 因为覆盖层可能是不完整的。所以, 测量厚度最低限大约是 0.2 nm。低于 0.2 nm 的情况可以用其他分析方法解决。在另一个极端情况薄膜最大厚度时, 衬底产生的信号就变得微弱, 甚至在接近垂直发射角度的情形下收集电子也是如此。总之, 用此方法可以分析的最大厚度层大约为 3λ 左右, 对 SiO_2 来说大约

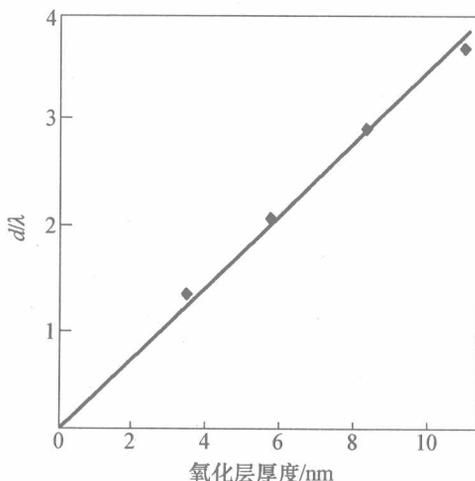


图 4.5 图 4.4 中所示的斜率随氧化层厚度的变化直线, 由此可计算出的衰减长度 λ

是 10 nm(图 4.5)。

4.1.1.1 弹性散射

如果图 4.4 中的数据分布在一个较宽的角度范围内,线性就会被破坏(图 4.6)。这是因为从样品较深处出射的电子发生弹性散射作用的结果。

电子弹性散射的机理来自于样品深处的电子在样品内发生弹性碰撞,电子从相对于表面法向成大角度的方向出射(图 4.7)。因为散射是弹性散射,所以此电子对峰强度有贡献。在金属表面的薄氧化层情况中,金属信号受到的影响比预期的大,并且使氧化层的厚度被低估。然而,如果最大出射角被限制在约 60° 范围内,则通常有希望得到好的线性结果,见图 4.6。

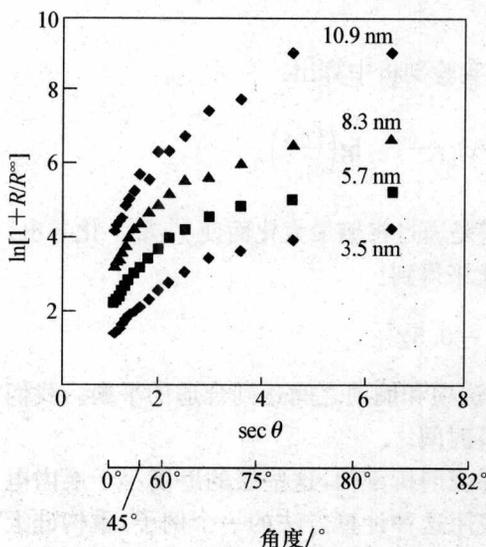


图 4.6 弹性散射导致在较大出射角下图像缺乏线性

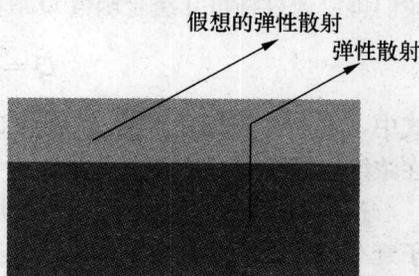


图 4.7 弹性散射图解

4.1.1.2 ARXPS 的组分深度剖析

聚合物在表面分析中存在一些特殊问题。由于样品带电问题或电子束或离子束辐照降解问题,聚合物通常不适合用于 AES 或离子束溅射组分深度剖析。因此,角度分辨 XPS 是少数探测近表面组分梯度的方法之一。可采用许多方法来模拟出剖析,英国国家实验室开发了一种有效的软件——变角 XPS 深度分析数据处理软件,它以扩充工作表格的形式提供有效的证件,此工作表格中包含有几种数据处理方法,用户可选择所需方法从 ARXPS 数据表中得到所要的信息。这个软件称为 ARCTick,在网站 <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/sis/arctick.html> 中有详细的描述。第 5 章还给出了由 ARCTick 计算出结果的例子。

计算方法

不止一种计算方法可以从强度随角度的函数关系变换得浓度深度函数关系。这就意味着最小二乘法对实验数据逼近拟合不能十分精确地确定浓度深度剖析。我们引进了最大熵的概念可得到平滑深度剖析结果,它可以避免用最小二乘法“过分拟合”的现象。

整个过程简述如下。产生一个随机的深度剖析,并由该剖析图计算期望的 ARXPS 强度。深度剖析由一系列有限厚度层组成,可计算出层中所包含的各种元素浓度。通常将层的数量限制在大约 10~20 层,这个值应适合深度分辨率和计算时间。将算出的 ARXPS 数据与实验数据相比较,计算出误差为:

$$\chi^2 = \sum \frac{(I_k^{\text{calc}} - I_k^{\text{obs}})^2}{\sigma_k^2}$$

式中, σ 是标准偏差。熵值(S)就可以从实验剖析中算出:

$$S = \sum_j \sum_i c_{j,i} - c_{j,i}^0 - c_{j,i} \lg \left(\frac{c_{j,i}}{c_{j,i}^0} \right)$$

$c_{j,i}$ 是层 j 中元素 i 的浓度。最大熵的解是通过将熵最大化而使 χ^2 最小化导出。我们可以通过将可几组合函数 Q 最大化来得到:

$$Q = \alpha S - 0.5\chi^2$$

式中, α 是一个正则化常数,使最小二乘法项和熵项之间达到合适的平衡。我们在浓度空间找到 Q 的最佳值来减少计算时间。

这种方法已经成功地应用于多层深度剖析重构,这些层的厚度小于层内电子衰减长度的两倍。图 4.8 中给出了使用这种计算方法的一个例子,重构硅上氮化硅层深度剖析。在这个例子中,可以很清晰地看到超薄层中的 O 和 N 的分布。

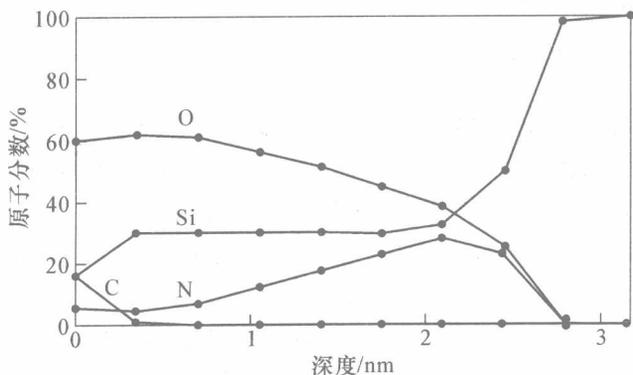


图 4.8 用最大熵法从 ARXPS 数据重构出氮化硅超薄层的深度剖析

4.1.1.3 ARXPS 的进展

如今已经有两项新进展使 ARXPS 将在未来的几年里得到更广泛的使用。第一个进展就是能很好地在实验上评定和在理论上理解弹性散射使得在 ARXPS 算法中可以更严格处理弹性散射现象。将此编写成算法程序,可用于多种样品。该程序已经在 4.1.1.2 节中提到过,现已作为 ARCTICK ARXPS 软件颁布出来。

另一种重要进展涉及记录 ARXPS 数据的硬件。通过简单地倾斜样品方法,使得样品法线与电子能量分析器光轴间的夹角以 $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 的增量增加,测出常规的 ARXPS。这种测量技术见图 4.2。ARXPS 应用于大样品并不那么简单,因为在典型的 XPS 系统中倾斜一个大样品是比较困难的,特别是需要测量靠近样品边缘的数据。最近一种新方法就是利用传输透镜和半球形分析器的聚焦特性,与位置敏感探测器(位敏探测器)结合来平行探测(而非串行探测)ARXPS 剖析结果。在这种方法中,可以在不需要样品机械倾转的情况下,同时获得大于 60° 范围的角度分辨数据,如第 2 章所述。

与常规 ARXPS 方法相比,使用这种 ARXPS 有多种重要的优点。

(1) ARXPS 能应用于大样品,而不会出现上面所提及的困难。

(2) 小面积 ARXPS 是可行的,但是用常规 ARXPS 方法很困难,有如下几种原因:首先,在所有角度上,分析位置必须与所要分析的特征区域精确对准。这是困难的,特别是当分析位置偏离倾斜轴有一定距离时,所要分析区域非常小的时候就更困难。其次,分析区域随着角度而变化,见图 4.9。当用传输透镜来限定分析区域时,情况最糟。而用平行角度采集数据,分析区域和位置完全与发射角度无关。

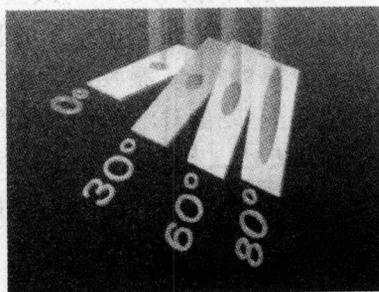


图 4.9 分析区域随着角度而变化,特别是用定义的透镜做小区域的分析

(3) 如果倾斜一个绝缘样品,荷电补偿条件也应相应改变。在峰位或峰形的变化可能导致电荷补偿效率改变。使用平行角度采集数据的方法,补偿条件对所有角度都是相同的,该能谱随着角度变化肯定反映出真正的化学变化。

4.1.2 分析深度随电子动能的变化

用非破坏性方式获得深度信息的另一种方法就是检验相同原子不同能级的电子。非弹性平均自由程随动能而变化,通过选择在 XPS 中都易发生而且能量分离大的两个电子跃迁,可以获得一定程度的深度选择。图 4.10(a)中的 Ge 3d

谱(动能 = 1 450 eV, $\lambda \approx 2.8$ nm)表明 Ge^0 和 Ge^{4+} 组分以及氧化物成分占元素的 80%。如果我们也同时记录 $\text{Ge } 2p_{3/2}$ 区域内的谱(动能 = 260 eV, $\lambda \approx 0.8$ nm), 我们看到元素组分仅在 Ge^{4+} 峰附近出现一个肩峰[图 4.10(b)], 因此可以确认氧化层存在于表面。

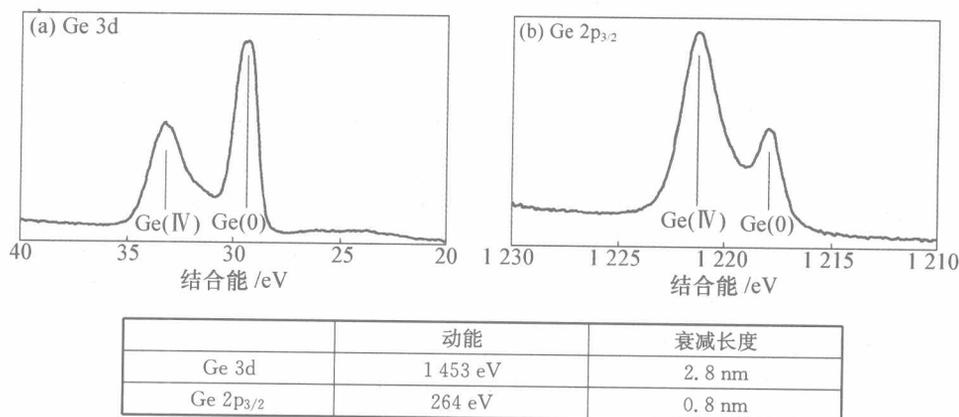


图 4.10 Ge 3d 和 Ge 2p_{3/2} 电子能谱

图中的谱表明取样深度随电子动能而变化

以一系列不同的 X 射线能级去激发相同电子能级上的光电子也可获得类似的效果。举个例子, C 1s 电子的固定结合能为 285 eV, 以 $\text{MgK}\alpha$ 射线中的动能为 969 eV, 以 $\text{AlK}\alpha$ 激发时动能为 1 202 eV, 以 $\text{AgL}\alpha$ 射线激发时动能为 2 700 eV。这些动能对应的分析深度对一个典型的聚合物大约为 6 nm、7 nm 和 10 nm。虽然 XPS 的高能 X 射线源仍然很少, 安装在大多数能谱仪的常规 Al/Mg 双阳极能提供一个适度的深度剖析技术, 通常足以区分一个表面层和一个岛状分布。

4.2 惰性气体离子刻蚀深度剖析

4.2.1 溅射过程

虽然前面论述的非破坏性方法在检测物体表面 1~10 nm 内组分变化方面非常有用, 但是为了获得比 10 nm 更深的信息, 必须在仪器内用离子轰击, 对物体表面进行剥离。

离子束与固体相互作用方面的文章很多(见参考文献)。本节的所有内容是让读者了解一般性原理和剖析偏差的可能原因。离子与固体作用主要的过程是溅射表面原子层, 暴露出下面的原子层。同时, 有些初级离子被注入衬底中, 在时序谱中出现这些离子。原子的(级联)混合是由于初级离子与样品相互作用从而导致了深度分辨变差; 也可能出现增强扩散和偏析, 同样会导致深度分辨变

差。溅射过程本身并不是一个简单过程,可能会出现某一特定类型的离子或原子的择优溅射;可能会出现离子诱导反应,例如:二价铜(Cu^{2+})被低能低剂量离子照射后被还原成一价铜(Cu^+)。随着材料被剥离,刻蚀坑底的粗糙度增加,最终界面会模糊。

如果要得到一个高质量的深度剖析测量结果,高真空是必需的。如活性杂质分压高,被分析的表面就不可能反映材料的组分。这是因为溅射作用使表面活性增高,能从真空吸附残余气体。氧、水、含碳物质是常见的污染,也由于此原因,供给离子枪的气体必须不含杂质。

4.2.2 实验方法

图 4.11 为深度剖析实验过程的流程图。实验通常先用 XPS 和 AES 分析原始表面,然后样品经过一段时间的离子溅射(刻蚀),所用离子能量为几百电子伏至几千电子伏之间。接着关闭离子枪,再对样品进行分析,继续这一过程直到所需要的深度。当深度剖析绝缘样品时,离子刻蚀期间静电表面势与分析时的静电表面势不同,这在分析的初期会导致峰的移动。为了克服此现象,停留一段时间,只在分析条件下照射样品,而不收集数据,这样可以在收集数据以前,使表面势重新处于稳态条件。

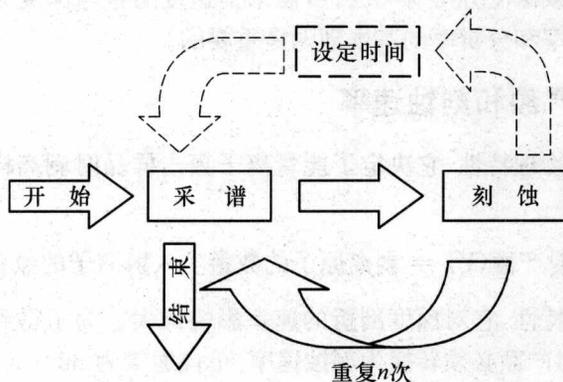


图 4.11 AES 或 XPS 深度剖析实验方法流程
时间设定为可选项,用于对绝缘样品的深度剖析

离子束流密度分布通常不是均匀的,非常接近于高斯横截面。这样的离子束横截面在样品上产生坑的底部不平,从这种坑采集的数据深度分辨率差。为了克服此问题,通常让离子束扫描或光栅式扫描一个比离子束直径大的面积。光栅式扫描产生的坑中心为一块较平坦的区域,从此区域收集组分数据。

当从坑中收集谱数据时,重要的是在坑内选定合适的数据采集区域,避免采集区域靠近坑壁,因为这里坑底部不平坦,但在离开坑壁的中心区域是平坦的。选定合适的采集区域,对于 AES 通常是一件简单的事。因为用于分析的电子束

直径通常比用于刻蚀样品的离子束小得多,所以电子束可以在坑中心区域以定点分析模式工作,或扫描小区域分析模式工作。但对于 XPS,常用小面积分析方法,见第 2 章。图 4.12 给出了一个简单的 XPS 深度剖析的例子,即钽金属片上氧化钽层的深度剖析。

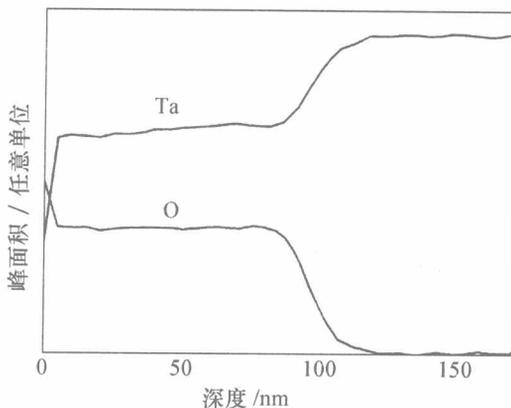


图 4.12 钽金属片上氧化钽层的 XPS 深度剖析

当选择深度剖析实验条件时,有好几个方面需要牢记。大多数实验条件与采集数据的速度或深度分辨率有关联;所需采集速度通常与深度分辨率变化方向相反。掌握剖析速率和分辨率的基本理论是重要的。

4.2.3 溅射产额和刻蚀速率

溅射产额是物理特性,它决定了能量离子轰击样品时剥离样品的速率。溅射产额定义为:

$$\text{溅射产额}(Y) = \text{剥离原子的数量} / \text{入射离子的数量}$$

这是样品的物理特性,它对深度剖析的速率影响最大。为了得到具有实际使用价值的数值,溅射产额必须转换为刻蚀速率,单位通常为 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

$$\text{表面原子的剥离速率} = Y \times \text{离子到达表面的通量}$$

离子到达表面的通量(单位时间内离子入射到样品表面的数量——译者注)为: I/e 。此处 I 为离子束流强度,单位安培; e 为离子电荷,用库仑表示;于是:

$$\text{表面原子的剥离速率} = (YI)/e \text{ (单位时间剥离的原子数量)}$$

为了将此剥离速率转化为深度标尺,需要知道离子束扫描区域和原子层厚度内的原子数量,可以从原子量和样品密度计算出来。

$$\begin{aligned} \text{单位体积}(\text{cm}^{-3}) \text{ 内原子数} &= (\text{靶密度} \times \text{阿伏伽德罗常量}) / \text{相对原子质量} \\ &= (\rho N) / w \end{aligned}$$

式中, ρ 为密度; N 为阿伏伽德罗常量; w 为相对原子质量。

如相对原子质量近似立方排列, 那么 1 cm^2 内的原子数量为 $(\rho N/w)^{2/3}$; 所以, 如果离子束扫描面积为 $A \text{ cm}^2$, 则扫描面积内的表面原子数量为 $A[(\rho N/w)^{2/3}]$ 。类似的, 原子层厚度为 $[w/(\rho N)]^{1/3}$ 。因此, 剥离的原子层数每秒等于剥离的原子数每秒除以离子束扫描区域内样品表面的原子数:

$$\text{剥离原子层数每秒} = \frac{IY}{e} / [A(\rho N/w)^{2/3}] \quad (4.5)$$

为了求出刻蚀速率, 我们必须用原子层厚度乘以以上表达式:

$$\text{刻蚀速率} = \left(\frac{w}{\rho N}\right)^{1/3} \left[\frac{IY}{e}\right] / [A(\rho N/w)^{2/3}] (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (4.6)$$

可简化为:

$$\text{刻蚀速率} = IYw/(Ae\rho N) (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (4.7)$$

为了更方便起见, 如果刻蚀速率表达式以 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 为单位, 束流表达为 μA , 面积以 mm^2 和 eN 为 10^5 库仑(这是较好的近似), 那么上述表达式为

$$\text{刻蚀速率} = 10^{-2} IYw/(\rho A) (\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (4.8)$$

4.2.4 影响刻蚀速率的因素

材料

溅射率依赖于材料的化学特性, 不仅与所含的元素有关, 也与元素的化学态有关。材料的溅射产额难以计算, 但有多种计算机模拟程序, 有些可准确地计算元素材料(即单元素物质)的溅射产额, 但不能准确地用于化合物或合金材料。通常人们一般偏重使用在一定的条件下实验测量得到的溅射产额, 但不能准确地用于化合物或合金材料。通常人们选择在常用的实验条件下用实验测量出溅射产额。

离子流强

从上述式(4.8)可见, 刻蚀速率直接正比于离子流强。所以, 使用允许最大束流强度, 应该可以增加刻蚀速率。但是, 对正常的离子枪, 束斑随束流强度增加而增加。离子束扫描区域必须增加以保证溅射坑底部平坦。注意, 只增加束流强度不一定增加刻蚀速率, 离子流密度比离子流强重要。

离子能量

在 AES 或 XPS 深度剖析正常使用的离子能量范围内, 溅射产额随离子能量而增加。不断提高离子能量, 溅射产额将达成最大值。对于一定的束流强度, 离子能量越高意味着束斑越小。这将会得到更好质量的坑。但是, 刻蚀速率越高伴随深度分辨变差, 因为离子注入材料越深, 而引起的原子混合效应越大。

离子束性质

在 AES 或 XPS 深度剖析中,习惯用惰性气体离子溅射。在正常使用的离子能量范围内,溅射产额随离子质量的增加而增加;氙离子的刻蚀速率比氩离子高,氦离子的刻蚀速率比氩离子低得多。另外,入射离子质量越大,所以能得到更好的深度分辨。这一切都表明,可以运用氙作为离子束,但是由于氙的价格明显较贵,因而很少使用;实际选用氩气。

入射角度

随着入射角度(从样品法线开始测量的角度)的增加,溅射产额增加,在 60° 左右达到最大值,超过此角度溅射迅速下降。溅射产额随角度的变化难以预测,因为与材料和离子束的特性有关。但是,由于 60° 角能提供高溅射产额和好的深度分辨,所以许多商品化仪器的离子入射角度设计成接近于此角度。

4.2.5 影响深度分辨的因素

深度剖析的深度分辨是由于受物理或仪器影响,而使陡峭界面产生展宽的厚度。通常测量深度分辨被认同的方法是测量深度范围 Δz ,即深度剖析一个陡峭浓度变化界面时,总浓度的 16%~84% 变化所对应的距离(图 4.13)。

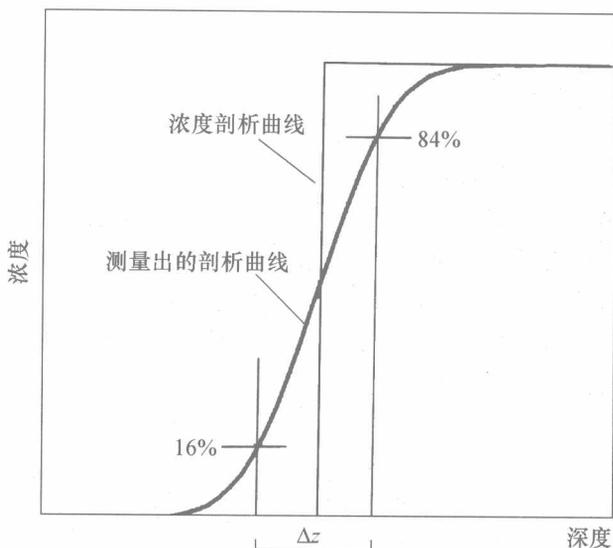


图 4.13 深度分辨定义

许多影响溅射率的因素也影响深度分辨率,其中有些因素与样品特性有关,有些与仪器有关,有些与溅射物理过程有关。

离子束特性

离子束特性影响深度分辨的程度,通常与离子轰击样品的深度有关。这是因为荷能离子穿过固体材料,沿整个离子射程发生离子混合效应。所以,用低能离

子、掠入射角和重离子轰击样品可得到最佳分辨率,因为引起离子混合的深度最小。

溅射坑(弧坑)质量

分析区域内的弧坑部分应该尽可能地平坦。如不是这样,那么收集的信号应该是在一个深度范围内的信号,深度分辨差。通常离子扫描的范围至少应是离子束斑的5倍,才能在弧坑中合适的范围内找到较平坦区域。

离子束中混入的杂质

可以通过使用高纯气体源供气将离子束中的化学杂质(如空气)降低到最少,但要去除其他杂质比较困难,这些杂质包括中性粒子成分和多电荷离子。

高能中性粒子是由荷能离子与气体原子相互碰撞而产生的,这里的相互碰撞只是一个电荷交换过程。然后,中性粒子一直带有动能,几乎不改变,但不带有正电荷。中性粒子不能被聚焦或扫描,所以中性粒子不受控制地溅射样品,破坏了溅射坑(弧坑)的质量。可以通过在离子枪的离子源区附近有效地抽气,使离子束中的中性粒子浓度降低到最小。这意味着高能离子通过高压区的路径短,与气体原子碰撞的可能性降低到最小。有些离子枪在离子轨迹上放置了弯道,离子在静电物作用下沿着弯道偏转,但中性粒子不发生偏转,所以不能到达样品上。

带有双正电荷的离子动能是单电荷的离子动能的两倍,离子能量越高入射到样品中的深度越深。所以,对深度分辨不利。多电荷离子分量与离子源的工作条件有关。

信息深度

如前面我们所看到的,电子是在一个深度范围内收集的,而不只是从材料最上面的单层收集的。收集电子的深度影响深度分辨。在电子能谱分析中,收集电子的动能越低,信号深度越低,所以深度分辨越好。图4.10说明了此现象,图中给出了表面有一层薄氧化层的锗样品的谱。相对于锗的氧化峰(Ge(IV)),Ge 3d谱中有大量的金属锗峰[Ge(0)],而Ge 2p谱中金属锗峰小得多。这是因为Ge 2p谱的电子动能低得多,所以穿过氧化层的比例小。

倾斜样品使得被探测电子以很小的掠射角从表面出射,这也能控制信息深度。图4.14比较了2种不同角度收集到的谱,样品为硅表面的薄氧化层。可见在以掠射角收集的谱(b)中氧化物信号相对强度大得多,这是由于当以掠出射角探测电子时,信息深度减小。以掠出射角收集电子的缺点就是信号强度低,谱(b)的噪声大就可以说明这一点。在溅射剖析中使用掠发射角收集电子的优点是减小了信号深度,改善了深度分辨。

原始表面粗糙度

如果样品表面粗糙,则会影响整个深度分辨,因为在剖析的过程中,粗糙度保持不变(或变得更差)。任何一次收集的信号都是在一个深度范围内的信号。

随着溅射过程,原来粗糙的样品表面可能会变得更粗糙,有以下几个原因:

- 粗糙的表面可能会在离子束入射方向上遮挡部分样品;
- 粗糙的表面也可能可能会出现许多不同的小晶粒平面,这些小晶面朝着离子束方向,每个小晶面有不同的溅射产额;
- 在离子束和样品表面间的入射角有一定的分布范围,导致相应产生一个溅射产额的变化范围。

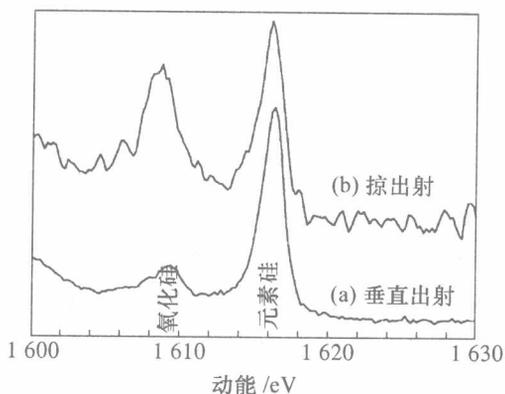


图 4.14 在硅表面,覆盖有一层薄氧化层时,收集到的 $\text{SiKL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ 俄歇谱

(a) 为沿表面法方向收集到的谱;

(b) 是以掠出射角收集到的谱(此谱中氧化峰的相对强度明显大得多)

诱导粗糙度

深度剖析实验期间,溅射使表面变得粗糙,随深度变深分辨率变差。在溅射周期内,离子束溅射的同时,沿方位角旋转样品,可明显缓解或消除深度分辨率随深度变差的问题。许多商业仪器现在能提供沿方位角旋转的样品台。

择优溅射

在多元组分样品中,不同元素有不同的溅射产额。在此情况下,产生的表面粗糙不受样品沿方位角旋转的影响。而且,元素表面浓度与体浓度不同,所以测量结果不同,需要校准因子标准。

被溅射物质的再沉积

必须小心,避免溅射出的组分重新沉积到周围待分析的样品上。而且在同一样品上,如果刻蚀坑小,从坑壁溅射出的物质,也会再沉积到分析区内。

4.2.6 校准

深度剖析数据为元素信号强度对刻蚀时间的变化结果,在溅射深度剖析中的主要问题是将刻蚀时间标尺转化为深度标尺。虽然,在特殊情况下,

用特定的材料可以校准离子枪,但这是一种费时的方法。比较常见的方法是参照国际标准获得溅射速率。现有的标准是具有精确氧化层厚度(30 nm 或 100 nm)的 Ta_2O_5/Ta 箔。所以,用此标准样品做校准时,不但可以报告出溅射率,也可以报告出在任何特定测量工作中所用离子枪和溅射条件溅射的界面宽度。

4.2.7 离子枪结构

在表面分析中,离子枪除了用作组分深度剖析的工具外,安装在能谱仪上还可有其他的用途,如大面积样品的清洁或用作离子束分析方法如 ISS 或 SIMS 中的初级离子束。每一种应用的要求稍有不同,一般使用的离子源有多种不同的设计。

在表面分析中,应用最广泛的离子源有三种,依照性能和造价增加的顺序排列,分别是冷阴极静态束斑枪(cold cathode static spot gun),电子碰撞离子源(离子枪)和双等离子体(duoplasmatron)离子枪。另外,液态金属离子枪也应用于表面分析中,主要应用在小面积深度剖析和成像 SIMS 中,很少应用于 XPS 和 AES 仪器中。

冷阴极离子枪

在冷阴极离子枪中,施加 1~10 kV 的电压,并加上外磁场,在离子枪的电离区内产生放电。氩气或其他惰性气体流入电离区内的压强达到约 10^{-6} mbar。引出正电荷离子,离子束经过一个简单的静电透镜被整形。一般这些枪的静态束斑大小为 5~10 mm,与所加的聚焦电压有关。此枪被推荐用于清洁样品,但在聚焦极下安装一个光阑部件,可以在样品上得到很均匀的刻蚀坑。主要的缺点是有中性粒子产生,通过聚焦电压不能使中性粒子束发生偏转,从而产生一个约为主坑面积的 5%~10%的“副坑”。这种类型的离子枪提供的最大束流约为 50 μA 。

电子碰撞离子枪

电子碰撞离子枪的基础是电子碰撞源,普遍应用于 XPS 和 AES 的深度剖析中。这是因为与双等离子体设计相比,这种离子枪设计紧凑,而且价格低廉。另外,这种离子枪低加速电压下的输出离子流通常比双等离子体离子枪高,在需要很高的深度分辨时这一点是重要的。

在这种离子源中,从热灯丝发出的电子经加速进入圆柱形栅极,与气体原子发生碰撞,形成离子,然后从电离区引出离子。离子动能取决于加在栅极上的电压值(最高可至 5 kV)。此离子源的能量分散小,离子束只有少量中性粒子(即未电离的原子)。在商业离子枪中提供的离子束斑的大小为从 2 mm(束流为 5 μA 时)小至 50 μm (500 nA)。离子束通常在表面上扫描(光栅式扫描),产生高质量的溅射坑。图 4.15 为此类离子枪中一个典型离子枪的示意图。

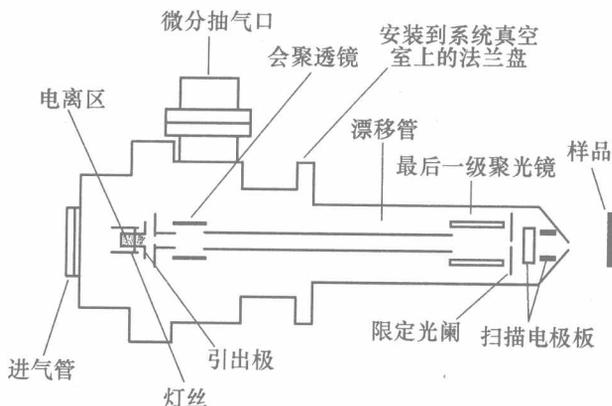


图 4.15 典型电子碰撞离子枪示意图

双等离子体离子枪

为了快速剥离材料和大面积刻蚀样品,有时首选双等离子体离子源。采用磁约束电弧产生一个稠密等离子体,从中引出离子束,聚焦,并通过一套偏转极在样品上扫描。双等离子体离子枪能产生能量分散窄的强离子束,适合于小束斑聚焦。这种离子枪的离子流密度高,因此刻蚀速率高。双等离子体离子源的离子束斑大小可从 2 mm(为 80 μA 离子流,视场约为 15 mm \times 15 mm)变化到小于 5 μm (最大离子束流为 5 μA ,最大视场为 2 mm \times 2 mm)。前者对于大面积非单色化 XPS 深度剖析较理想,而后者小束斑离子束,在离子束材料分析中被广泛用作入射初级离子源。

同时使用双等离子体管和电子碰撞源,可以纯化离子束(即去除离子束中的杂质和多电荷离子)。这是通过附加的 Wien 过滤器(一种相互交叉的磁场和静电场的质量分离器)和枪内一个可以滤除中性粒子小偏转器来纯化的。但如此高纯的离子束并不是高质量 XPS 和 AES 溅射深度剖析的必要条件。一般只要注意供给高纯气体就可以了。

液体金属离子枪

对于有些应用尤其当需要很小的离子束直径时,就需要使用液体金属离子枪。这类枪出射的金属离子通常是 Ga^+ ,但也可以是其他材料的离子。这些枪能在能量 25 keV 时产生小于 50 nm 的离子束斑。虽然在此小束斑时束流很小(典型值约为 50 pA),但束流密度很高,在一个小面积内可得到高刻蚀速率。液态金属离子枪另一个优点是在离子枪工作时在真空系统内不需要充工作气体。此类离子枪通常用于 SIMS 分析,偶尔用于 AES 深度剖析,但很少用于 XPS 剖析。此类枪主要应用于微切削加工,通常被称为聚焦离子束(Focus Ion Beam, FIB)技术,应用举例有:

- 用在经处理过的硅片上溅射一个坑,再用 AES 分析坑的侧壁;

- 在半导体器件中,用于修理半导体器件的印刷掩膜。

4.3 机械切削

为了分析到比离子溅射更深的地方,必须采用异位制样方法,机械加工去除材料。这里介绍两种有关的方法,斜面磨角和球形磨坑。

4.3.1 斜面磨角

当使用斜面磨角时,要以很小的角度($<3^\circ$)研磨样品剥离表面的物质,被埋藏的界面就会暴露出来,然后将样品引入能谱仪。分析前,必须经简单地离子刻蚀,完全清除污染。通过步进方式进行点分析,得到随深度变化的浓度,这实际是一个简单的几何问题,将 $x-y$ 平面内的分析位置转化为距离原始表面 z 平面的距离(图 4.16)。此技术的主要困难是需要研磨成坡度很小的平整斜面,且几何形状规整。

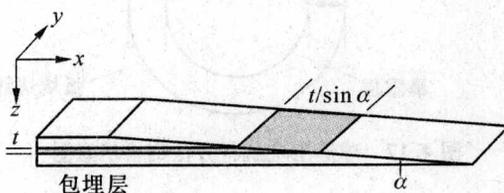


图 4.16 展示一个斜面如何将一个埋藏层厚度 t 放大到 $t/\sin \alpha$

4.3.2 球形磨坑

在很大程度上,用熟知的有关球形磨坑方法可以克服研磨斜面出现的问题。在球形磨坑方法中,用直径已知的旋转钢球(直径通常约为 30 mm),机械研磨样品,钢球表面涂有细金刚砂研磨膏(粒度约 $1 \mu\text{m}$),钢球在样品上旋转,产生一个盘底状的浅坑。不时地挪开球,检查磨坑的坑度,放回球时能自动对准坑的中心。图 4.17 为球形磨坑方法示意图,(a)通过表面和埋层弧坑的截面,(b)样品和露出的亚表面的平面图。

已知球半径为 R ,坑的直径为 D ,则可计算出坑深度 d :

$$d = \frac{D^2}{4(2R + d)}$$

但 d 与 R 相比为小量,可近似为

$$d = \frac{D^2}{8R}$$

如果 x 是从坑边到埋层暴露处的径向距离,表面覆盖层的深度为 z ,可表

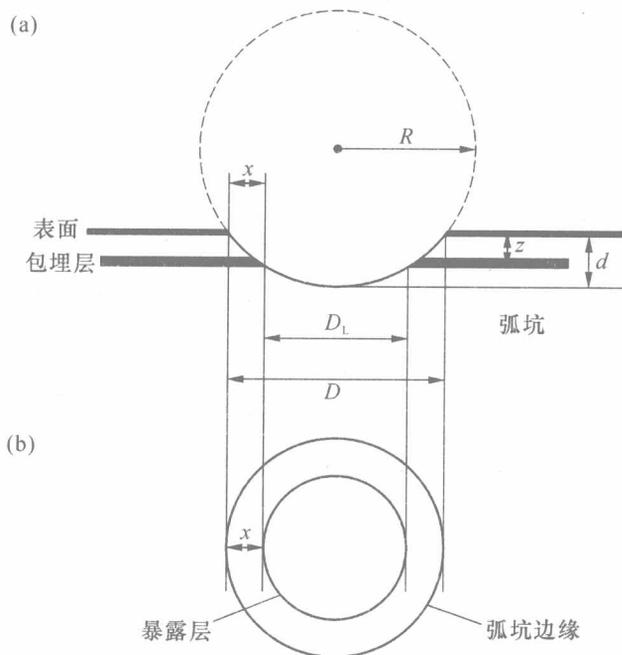


图 4.17 球形磨坑解析方法剖析示意图

示为：

$$z = \frac{x}{2R}(D - x)$$

沿坑表面进行俄歇定点分析,可以确定组分深度剖析。如对埋藏的截面特别感兴趣,可以在坑内靠近界面的点进行离子溅射,以获得更好的深度分辨。

商业提供的磨坑器见图 4.18,它由一个水平杆组成,杆上有一“V”形凹陷圆坑。样品放在水平杆的附近。样品上放一个硬质钢球,由水平杆驱动。通常用金刚砂研磨膏(或抛光膏)作为磨料。在研磨的过程中,可移开球,用磨坑器上方的显微镜观察研磨的坑。如果需要再研磨,小球能轻易地重新放入坑内。

磨坑适用于金属及其氧化物,但不适用软材料和有一定脆性的材料。对聚合物磨坑就非常困难,但用安装有冷冻台的磨坑机能获得一定的成功。

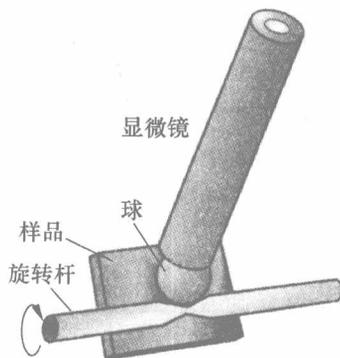


图 4.18 球形磨坑器设备示意图

4.4 结束语

在表面分析中,目前溅射深度剖析是应用最广的组分深度剖析方法。虽然,上述讨论提出了溅射深度剖析存在问题,但是通过细致的实验技术,应该说大多数问题是能够得到解决的或能够减少到一个合理的水平。因此,作为深度剖析的一种方法,溅射深度剖析被广泛应用于研究金属、氧化物、陶瓷和半导体,在第5章会见到这些应用。

溅射深度剖析所分析的深度随样品和所用的分析系统而变化,但上限量级为几个微米。深度剖析的主要问题是实验时间,当所要剖析的层厚很厚或很薄时,溅射深度剖析就不适用。当厚度太厚以至于实验时间过长时,就要考虑斜面磨角或球形磨坑方法。

对于很薄的剖析层,存在所谓的溅射平衡问题,这一问题将会导致溅射产额不确定,而且溅射过程可导致材料化学组分的变化。基于这些情况,运用ARXPS有许多优点,但要记住只适用于10 nm以下的剖析层。

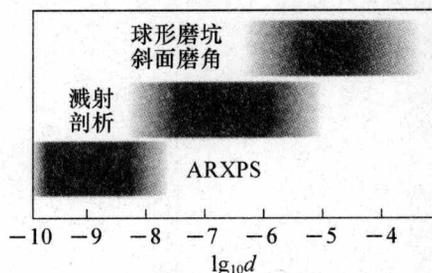


图 4.19 三种深度剖析适用的深度范围
(颜色最黑的表示最适用),图中 d 代表深度

图 4.19 展示了三种深度剖析中每种方法适用的剖析深度范围。在某种程度上,深度范围依赖于所分析的材料,所以图 4.19 仅作参考。

参 考 文 献

- Chang, J. P. *et al.* (2000). Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4449 - 4455.
- Cumpson, P. J. (1995). Angle resolved XPS and AES; depth resolution limits and a general comparison of depth profile reconstruction methods. *J. Elec. Spec.*, **73**, 25 - 52.
- Hofmann, S. (1983). Depth profiling. In *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (ed. D. Briggs and M. P. Seah), pp. 141 - 179. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK.
- Kelly, R. (1985). On the role of gibbsian segregation in causing preferential sputtering. *Surf. Interf. Anal.*, **7**, 1 - 7.

- Lea, C. and Seah, M. P. (1981). Optimized depth resolution in ion-sputtered and lapped compositional profiles with Auger electron spectroscopy. *Thin Solid Films*, **75**, 67 - 86.
- Paynter, R. W. (1981). Modification of the Beer-Lambert equation for application to concentration gradients. *Surf. Interf. Anal.*, **3**, 186 - 187.
- Seah, M. P. (1981). Pure element sputtering yields using 500 - 1000 eV argon ions. *Thin Solid Films*, **81**, 279 - 287.
- Seah, M. P. and Hunt, C. P. (1983). The depth dependence of the depth resolution in composition-depth profiling with Auger electron spectroscopy. *Surf. Interf. Anal.*, **5**, 33 - 37.
- Smith, G. C. and Livsey, A. K. (1992). Maximum entropy: A new approach to non-destructive depth from angle dependent XPS. *Surf. Interf. Anal.*, **19**, 175.
- Walls, J. M., Hall, D. D. and Sykes, D. E. (1979). Compositional-depth profiling and interface analysis of surface coatings using ball-cratering and the scanning Auger microprobe. *Surf. Interf. Anal.*, **1**, 204 - 210.
- Yih, R. S. and Ratner, B. D. (1987). A comparison of two angular dependant ESCA algorithms useful for constructing depth profiles for surfaces. *J. Elec. Spec.*, **43**, 61 - 82.

5

电子能谱在材料科学中的应用

5.1 引言

通过前面的介绍,我们已经了解了电子能谱的应用和对谱的解释,现在我们将关注利用这些表面分析技术,进一步给出专业领域的信息。虽然 XPS 和 AES 及 SAM 广泛应用于纯科学和应用科学的所有分支中,也应用于故障排除和质量保障,但本章所关注的只是 XPS 在材料科学研究中的应用。进一步可分为下列应用专题:冶金学(包括表面工程)、腐蚀科学、微电子材料和器件、聚合物和黏合剂。我们将依次讲解每一领域;在参考书目中列出了每一领域有代表性的参考文献,给感兴趣的读者提供进一步的例证,引导读者步入专业领域。

5.2 冶金学

在冶金学领域,俄歇电子能谱被认为是最常用的分析技术,这一点已经得到了充分的证实。大多数研究关注的是金属基底内元素的扩散。这可以是金属镀层与衬底间的扩散,或者微量元素在氧化或还原气氛中加热出现的表面偏析。然而,尤其在表面分析发展的早期,俄歇电子能谱用于冶金学中,主要用于研究结构钢晶界偏析和脆裂。除此之外,AES 和 XPS 均已用于质量控制,有时还起到“法医”鉴别的作用,保证(如滚压钢板)具有合格的清洁度,或鉴别粉末冶金学处理过程中导致难以压制成形的表面相。

5.2.1 晶界偏析

结构钢的脆裂是在奥氏体晶界形成前,基底材料中某些微量或痕量元素的聚集造成的。晶界很微小,但会成为优先断裂的地方,对材料机械整体性能有毁灭性的影响。研究得最广泛的元素是磷和硫,但已有研究表明硅、锗、砷、硒、锡、锑、碲和铋影响结构钢的断裂。晶界偏析物的量当然很小,可能是亚单层,分布在大小约为 $100\ \mu\text{m}$ 左右的晶粒材料的晶界处。所以,迫切需要表面专业技术及其合适的空间分辨率。为了在表面测量出偏析的量,通常钢必须在或接近于

液氮温度以晶粒方式断裂。断裂在能谱仪的 UHV 环境中进行,以防铁基体氧化,进而淹没偏析物的微弱信号。今天,大多数能谱仪制造厂商提供这种俄歇显微分析用的断裂台,要求俄歇分析装置性能非常优越,可以分析断裂的两个面(图 5.1)。所有这种断裂都采用快速三点弯曲断裂装置[类似的组合构造参看冶金学家所用的艾佐德测试(Izod Test,也称作悬臂冲击测试)装置]。需要控制应变率断裂的科学家必须自己制作设备。

这种低温断裂产生的表面形态,有时是晶粒间界面失效和晶粒截面失效的混合区。能方便地比较基底组分(晶粒截面)和来自脆性失效区晶粒边界的分析结果,从这些区域采集的俄歇谱见图 5.2。

图中出现的氧化峰表明即使 UHV 条件下,有些表面也会污染。

许多系统的研究已经表明晶界处会出现偏析,其服从的基本理论现在也得到了很好的发展,在这方面英国国家物理实验室进行了系统的研究。结果表明,晶界偏析的程度可以用下列基底中偏析物质溶解度方程表示:

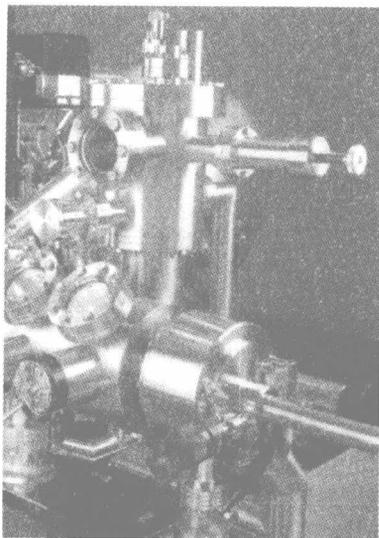


图 5.1 安装在现代俄歇电子能谱仪中的断裂台

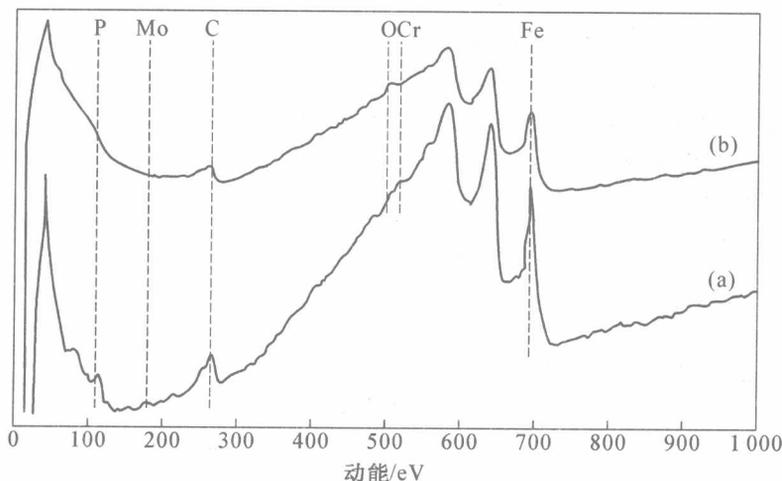


图 5.2 一种合金钢在液氮温度下断裂,其晶粒间界面(a)和晶粒截面(b)的俄歇谱

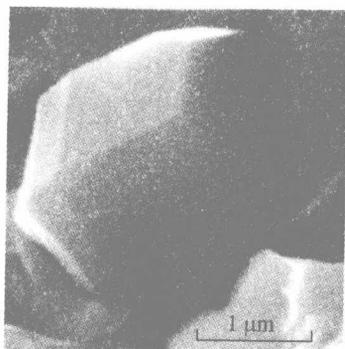


图 5.4 钢断裂面上单晶析出[斯洛文尼亚 Liubljana 金属与技术研究所(Institute of Metals and Technology, Liubljana)Monika Jenko 博士友情提供样品]

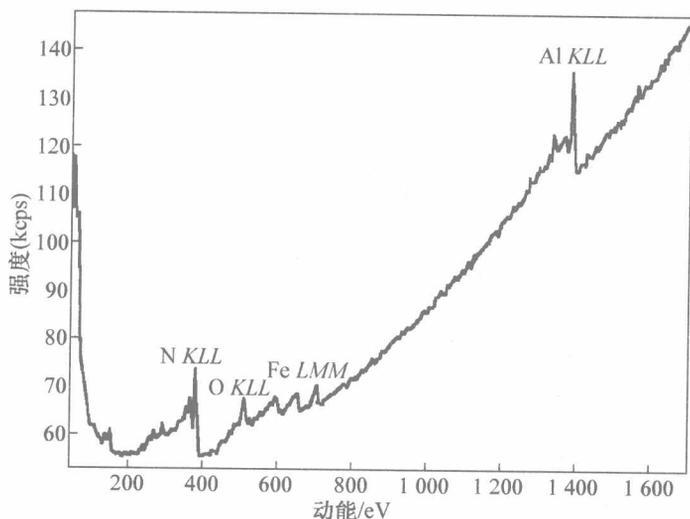


图 5.5 在图 5.4 中所示单晶的俄歇谱(斯洛文尼亚 Liubljana 金属与技术研究所 Monika Jenko 博士友情提供样品)

扫描电子显微像说明了晶界偏析现象,此显微像为易受晶界脆性影响的合金抛光断面的像(图 5.6)。

在此例子中晶界间的偏析为锡(Sn),图 5.7 为 Sn 的俄歇像。结果表明,在电子能谱仪 UHV 室内退火后,此元素也将偏析到自由(抛光)表面。

在俄歇显微镜的分析室内,让样品持续升温,通过监测元素偏析到自由表面,方便地研究偏析的动力学机制,绘制出偏析物浓度随时间的变化曲线,如图 5.8 所示。图中示出了扩散过程快速变化特性,在晶界间失效表面上,在退火时间约 450 s 时测量 Sn 浓度约为 5% (原子分数),大约相当于 Sn 的原子覆盖单层。

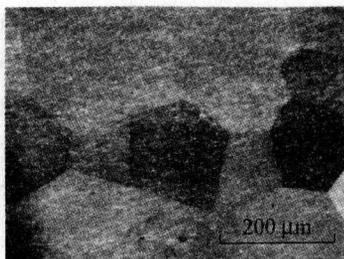


图 5.6 脆性合金抛光面的 SEM 像(斯洛文尼亚 Liubljana 金属与技术研究所 Monika Jenko 博士友情提供样品)

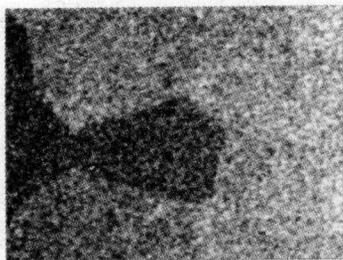


图 5.7 抛光表面的俄歇面分布,反映了晶界间的偏析(斯洛文尼亚 Liubljana 金属与技术研究所 Monika Jenko 博士友情提供样品)

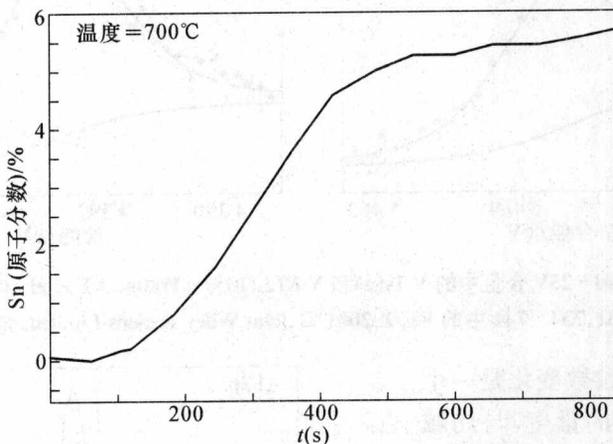


图 5.8 样品在 700°C 下,偏析元素浓度随时间变化的函数关系(斯洛文尼亚 Liubljana 金属与技术研究所 Monika Jenko 博士友情提供样品)

5.2.2 金属合金电子结构

俄歇电子能谱因其超高分辨率被广泛用于冶金研究中,而 XPS 用于获得化学信息和电子能级信息。传统上,合金的设计和开发都是基于经验之上或基于实验和相平衡计算的系统方法之上。动力学模拟已被非常成功地应用了二十多年,但事实上它只是重要的唯象方法,不能提供合适地发生在合金中弛豫电子的变化(像荷电分布)。通过所熟知的第一原理计算容易获得这些数据,但不易提供足够准确的相图,而在合金研究中,非常需要有关伴随合金形成现象的实验事实,如电荷转移和再分布。这些数据可以通过应用合金溶剂元素和溶质元素的俄歇参数(Auger parameter)而获得,也可以通过由 Thomas 和 Weightman 提出的线性电势壳层模型(linear potential core model)得到俄歇参数和电子结构的变化关系。有关此模型描述超出本书范围,读者可参考文献中列出的文章。下面给出 Ti-Al-V 合金例子来说明这一技术的应用。

为了从俄歇参数得到可靠的信息,人们必须运用类壳层能级(core-like)俄歇跃迁,即所有涉及俄歇过程的3个电子来自于类壳层能级轨道,而非来自原子的简并能带结构。为了得到比镁重的金属俄歇参数,必须运用高能X射线源。近年来,有些研究工作运用了CrK β 源,它正好在常用的AlK α 单色器的四级反射位置,提供的光子能量为5946.7 eV,线宽约为1.6 eV。Ti-25Al-25V合金中的V 1s和V KLL谱见图5.9,相对于纯金属的数据,用一些合金1s KLL能量计算的俄歇参数列于表5.1。

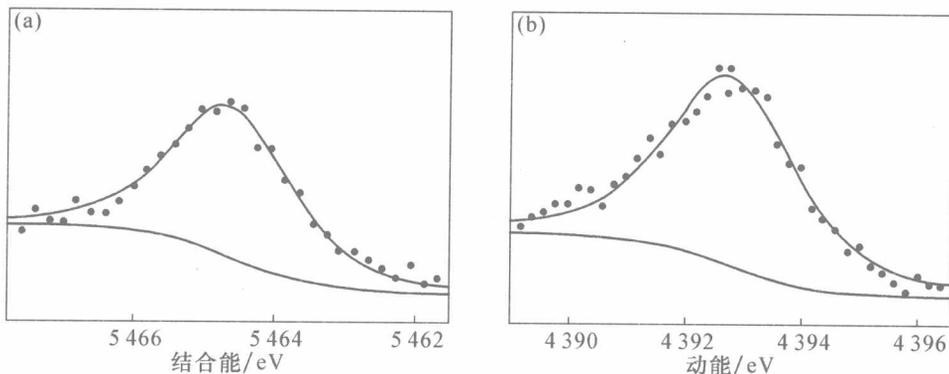


图 5.9 Ti-25Al-25V合金中的V 1s(a)和V KLL(b)谱 [Watts, J F et al. (2001) Surf Inter Anal, 31,734-744 中的 Fig. 1, 2001 © John Wiley & Sons Limited, 允许翻印]

已知俄歇参数变化是一个系统屏蔽效率的度量,与局域壳层能级空位有关。考虑到金属具有完备的屏蔽特征,减少屏蔽意味着原子处于一个“弱金属”环境中。纯金属与表5.1中的合金之间,感兴趣元素的俄歇位移(初态和终态),被认为具有sp价态结构的金属(即Al)在纯元素固体中的屏蔽好于在二元和三元合金中的屏蔽。在纯元素金属Al中和在其合金中Al俄歇参数的差对于具有有序倾向(ordering tendency)的合金系统(Ti-Al, Ti-Al-V)比具有无序倾向的合金系统(V-Al)大。进一步

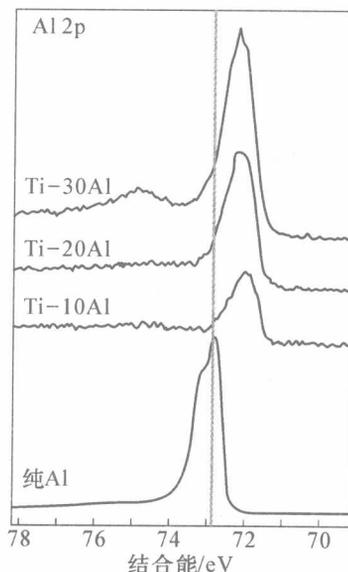


图 5.10 一系列Al-Ti合金的Al 2p谱与纯Al的比较 (Watts, J. F. et al. (2001). Surf Interf Anal, 31,734-744 中的 Fig. 3(b), 2001 © John Wiley & Sons Limited, 允许翻印)

与纯铝相比,所有 Al 合金中 Al 俄歇参数较低,表明合金具有较低的内部原子弛豫和外部原子弛豫,或合金减弱了屏蔽效率。应用这样的高能 X 射线源相对昂贵,但是类似的定量而非定性的观察可应用通常的 X 射线源。图 5.10 示出了与纯 Al 相比的一系列 Al-Ti 合金的 Al 2p 谱。与纯 Al 2p 电子的结合能相比,Ti 合金中 Al 的化学位移明显可见。

表 5.1 相对于纯金属,合金中 Al、V 和 Ti 壳层能级结合能差、初态俄歇参数差和终态俄歇参数差;负号表示与纯金属相比合金的值降低

	Ti-10Al	Ti-20Al	Ti-30Al	Ti-50V	Ti-25V-5Al	Ti-20V-40Al
Aluminium						
$\Delta\alpha$	-0.9	-0.7	-0.7		-0.7	-0.6
ΔE_B Al 1s	-1.1	-1.0	-0.9		-1.0	-0.8
$\Delta\zeta$	-2.1	-1.8	-2.1		-2.5	-2.0
ΔE_B Al 2p	-0.6	-0.6	-0.7			
Titanium						
$\Delta\alpha$	-0.1	0.0	+0.1	-0.3	-0.2	-0.1
ΔE_B Ti 1s	-0.3	-0.1	-0.1	-0.3	-0.2	-0.1
$\Delta\zeta$	-0.4	-0.2	-0.5	-0.5	-0.3	-0.1
Vanadium						
$\Delta\alpha$				+0.3	0.0	-0.1
ΔE_B Ti 1s				+0.2	-0.1	-0.1
$\Delta\zeta$				+0.3	-0.2	-0.5
Structure	A3(hcp)	α 2-DO19	α 2-DO19	A2(bcc)		B2(bcc)

5.2.3 表面工程

金属表面的修饰能提供具有特效耐磨擦特性的防护层。这一技术已经用了一个多世纪,但直到今天我们自己才认为它是一门学科:表面工程。AES 和 XPS 均可应用在金属和非金属镀层的分析中,分析的复杂性程度不同。在钢衬底上电镀锌的分析较容易。镀锌层的厚度为几十微米,可用球形磨坑法制备样品(见第 4.3.2 节)。样品放入能谱仪后,表面简单地进行溅射去除附着的污染,用线扫描记录从坑边扫描到露出的钢衬底,用一个简单几何多边形,将边长转化为深度,画出深度剖析图,见图 5.11。铬出现在外表面,是来自于在 Zn 沉积后用阴极(铬)处理的结果,可见沉积锌的厚度大约为 30 μm 。

在最近的一二十年里,氮化钛(TiN)和氮化硼钛(Ti-B-N)镀层成为最引人注目防腐镀层。许多这方面的研究,常常希望找到镀层组分与一些试验性能的关系,以优化镀层的组分。在 AES 分析 TiN 镀层中,有一个需要研究的问题,常常研究的 N $KL_{2,3}L_{2,3}$ 和 Ti $L_{3}M_{2,3}M_{2,3}$ 峰发生重叠,图 5.12 示出了 Ti、TiN 和 TiB₂ 的微分俄歇谱。

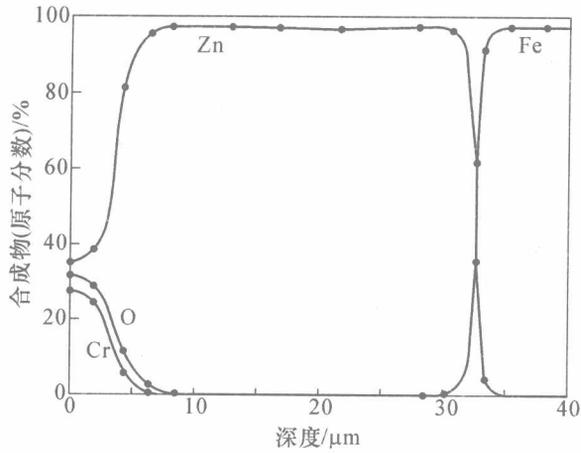


图5.11 采用磨坑实验测量钢衬底上表面锌涂层的深度剖析

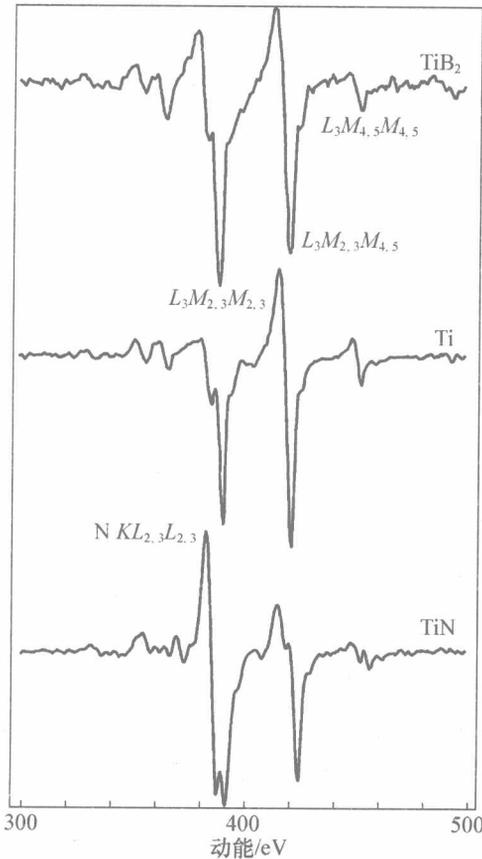


图 5.12 Ti, TiN 和 TiB_2 的俄歇谱(引自 Baker, M. A, et al, Auger electron spectroscopy/X-ray photoelectron spectroscopy study of Ti-B-N thin films (Ti-B-N 薄膜的俄歇电子谱/X 射线谱研究), Journal of Vacuum Science & Technology A, 13(3), 1995, p1633 - 1638, Fig. 5, 1995 年 AVS 版权所有, 准许转载)

为了解决这一问题,必须运用动能稍高的 $Ti L_3M_{2,3}M_{4,5}$ 峰,用已知组分(由 XPS 测定出)的样品建立一条校正曲线,即画出已知组分与俄歇峰-峰强度比 $(N KL_{2,3}L_{2,3} + Ti L_3M_{2,3}M_{2,3}) / (Ti L_3M_{2,3}M_{4,5})$ 的关系曲线,如图 5.13 所示。

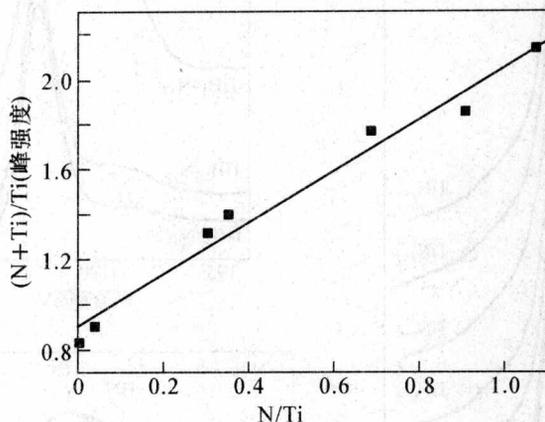


图 5.13 氮和钛混合特征峰强度相对于 XPS 确定的 N/Ti 实际比值的校准曲线(引自 Baker M A, et al., "Auger electron spectroscopy/X-ray photoelectron spectroscopy study of Ti-B-N thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13(3), 1995, p1633 - 1638, Fig. 6. 1995 年 AVS 版权所有, 准许转载)

在这种情况下,可取的方法就是降低分析器分辨率,牺牲俄歇谱的精细结构。另一方法是采集分辨率高的俄歇谱得到的化学效应,只简单运用 $Ti L_3M_{2,3}M_{4,5}$ 跃迁就可以区分出不同的钛。在此区间,只采集直接谱而不采集微分谱,见图 5.14,图中的俄歇谱为 TiN_x 镀层的系列谱,在稍低动能端, $Ti L_3M_{2,3}$ 杂化态的演变在谱中能很好地分辨出来。

杂化态是由于 Ti 3d 价电子(接近费密能级)靠近 N 2p 电子(位于费密能级以下)形成杂化态键。所涉及的俄歇跃迁的特征峰,在俄歇谱中很明显,强度随氮含量的增加而增加。类似于前面的例子,可画出峰面积比率 $(Ti L_3M_{2,3} / Ti L_3M_{2,3}M_{4,5})$ 的校正曲线(杂化),可以证实此方法比上述微分谱的峰-峰高方法更准确。但是有一个小缺陷就是需要细心进行峰拟合和背景扣除,以获得组分比率的准确计算结果。

在氮化硼分析中,可以通过研究 B 1s 和 N 1s 的 XPS 谱,探究复合镀层 TiN、 TiB_2 和 BN 相的化合物,见图 5.15。

三相的相对比率与相图预期的结果符合得很好,即使所讨论的镀层在远离平衡条件下沉积!但是对于硼化钛镀层情况很不相同。在此镀层中,相图上显示有三相结构 TiB_2 、TiC 和碳;碳被认为是类金刚石(DLC)形式中的碳。此 C 1s 谱中没有碳化物的贡献(见图 5.16 中标注的 DLC 峰);但是在碳化物和纯

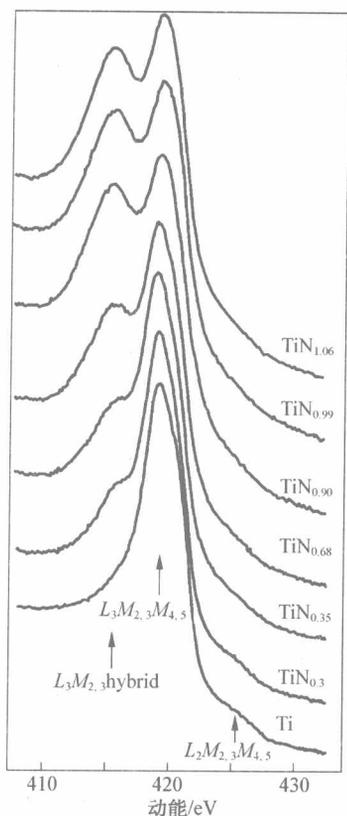


图 5.14 TiN_x 镀层的一系列 $TiL_{3M_{2,3}M_{4,5}}$ 跃迁 (引自 Baker, M A, et al (2001). Surf Interf Anal, 22, 167 - 170, Fig. 2, John Wiley & Sons Ltd. 2001 年版权所有, 准许转载)

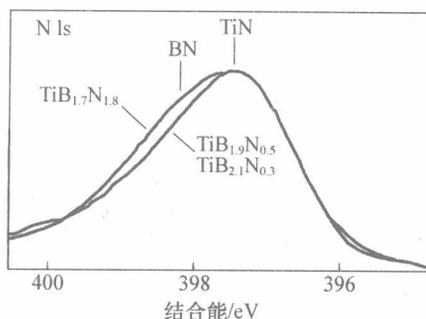
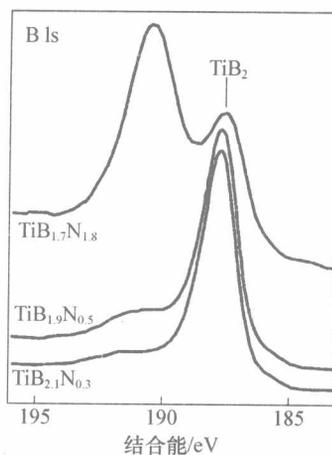


图 5.15 TiN , TiB_2 , BN 和 TiB_xN_y 的 $B1s$ 和 $N1s$ XPS 谱 (引自 Baker M A et al. Combined X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopy glancing angle X-ray diffraction/extended X-ray absorption on fine structure investigation of TiB_xN_y coating, Journal of Vacuum Science & Technology A, 15(2), 1997, p284 - 291, Fig. 2, 1997 年 AVS 版权所有, 准许引用)

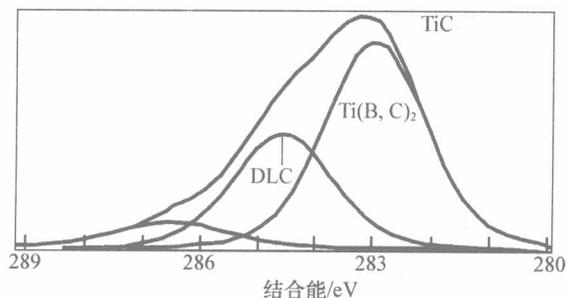


图 5.16 碳化硼钛的 $C 1s$ 谱 (引自 Baker M A, et al. ECASIA '97 Proceedings, p1128, Fig. 3, Olefford, Nyborg and Briggs (eds), 1997. John Wiley & Sons limited 版权所有, 准许引用)

碳结合能之间有一个大的组分峰[见图 5.16 中标注的 Ti(B, C)峰],这是由于碳填入 TiB_2 相中,而不形成两种相碳化物和硼化物结构。

在较低碳浓度的情况下,出现上述结果比形成 DLC 相更容易。DLC 浓度随总碳含量的变化函数可用 XPS 定量确定,且结果说明了为什么非常需要如此高浓度的碳[75%(原子分数)],才能观察到所期望的低摩擦系数和硬度(图 5.17)。

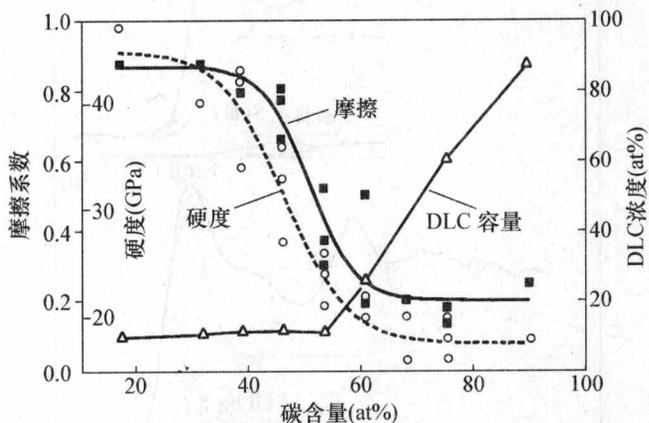


图 5.17 一系列碳硼化钛纤维中总碳和 DLC 含量与摩擦系数和硬度参数的关系(引自 Baker M A, et al. ECASIA '97 Proceedings, p1130, Fig. 5, Olefford, Nyborg and Briggs (eds), 1997. John Wiley & Sons limited 版权所有,准许引用)

这两个例子表明了 XPS 定性、定量检测表面相的能力,可以建立起这些观察结果与镀层中的平衡态相图或亚稳态相图之间的关系。

5.3 腐蚀科学

在腐蚀科学领域中有两个领域受到电子能谱很大的影响:①金属表面与环境的相互作用,可能形成一层钝化覆盖层;②受局部现象影响表面膜破裂,如出现小坑点。前者已经用 XPS 研究过,能在金属谱中将金属与金属氧化物区分开来,可以在合金上明确地鉴别出钝化膜。也可以用第 1 章的 Beer - Lambert 方程计算出超薄层薄膜的厚度。

然而,虽然 XPS 能提供此类薄膜组分和生长动力学可能机制方面的有价值信息,但是,大多数金属环境退化导致的薄膜破裂是一个局域化的现象,需要用高分辨表面分析方法,即亚微米扫描俄歇显微术。提供腐蚀膜组分深度剖析是一项标准需求,将氦离子轰击与 AES 或 XPS 结合起来就可以进行深度剖析。在超薄层薄膜(<4 nm)的情况下,角分辨 XPS 能提供很有用的信息。

虽然在一些情况下,金属和阳离子谱信息的解谱很直截了当,但是对腐蚀科学家非常重要的大多数研究工作需要揭示两种或多种价态的化合物,且在这

些化合物的谱中又出现损失峰结构特征。通常分析过渡金属较困难。在铁的分析中,需要明确区分 Fe(II)和 Fe(III),见图 5.18。

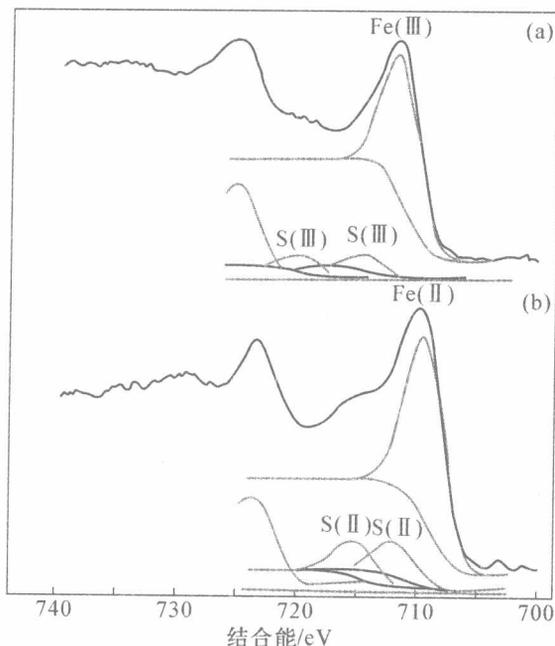


图 5.18 (a)Fe(III)和(b)Fe(II)的 Fe $2p_{3/2}$ 谱的曲线拟合(伴峰为辨认化学态提供了有益的帮助)

铁的这两张谱表明化学价态的 $2p_{3/2}$ 结合能位置差别很小。但是, $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 间“峡谷”内的震激伴峰给出了最可靠的信息。在铜谱中,震激伴峰提供了一个如何判定二价铜[Cu(II)]的清晰路径,见图 3.6,但金属铜和一价铜离子需要用 X 射线诱导激发的俄歇跃迁。

在 Fe(II)情形中,Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 间峡谷内的这些震激特征峰在峡谷内向低结合能侧延伸[图 5.18(b)],而对于 Fe(III),震激峰位于峡谷高结合能侧[图 5.18(a)]。图 5.18 的曲线拟合给出了这些伴峰的相对位置和相对强度。在混合相的情况下,所有这些峰与 Fe(0)峰(如薄膜很薄)一起都要考虑进去,优先考虑两个 2p 峰能自洽地校验。各个信号谱的背景也随深度分布而变化。只有用专门的计算机曲线拟合程序结合峰形和相对强度的丰富知识才能进行混合相的分析。对于腐蚀科学家感兴趣的所有元素,用曲线拟合计算机程序能较好地提供此类信息,不过,在有些情况下也需要考虑分析 XPS 谱中 X 射线诱导激发的俄歇峰。特别对于镁、铜和锌,虽然曲线拟合能提供有益的信息,而此时光电电子峰不能单独提供清晰的化学态信息。

从水溶液中吸附出阳离子和阴离子,通过表面分析监测这些离子,能有

助于确定电化学反应的过程,这种方法虽应用很少见,但有价值。例如,如果金属电极在 $MgCl_2$ 溶液中加入负电压偏置,那么在金属电极的表面上就会优先吸附阳离子。在电子能谱(XPS 或 AES)中,就会见到含量超过氯的过量镁。如果电极加正电压偏置,得到的结果与上述相反。如果出现一个腐蚀坑,就会用到这种方法;或其他腐蚀位置正处于活性阶段或开始进入活性阶段,也能用此方法得到活性小坑周围的电势分布。图 5.19 描述的是上述后一种类型的实验,其中的破折线和右手边的坐标轴表示的是大面积电极上阴离子/阳离子比率,随电极电势变化的函数关系,其中电极上通过的电荷量恒定,图中画出了阴离子/阳离子比率随小腐蚀坑周围预测电势的分布。用俄歇电子谱对三个直径约为 $2\ \mu m$ 的腐蚀坑进行微分析,可以在实验上确定一个腐蚀坑周围的电极电势分布。其结果与破折线预测的结果(XPS 与理论的结合)符合得很好,表明一个活性正电腐蚀坑中心,周围被负电场环绕,见图 5.19。

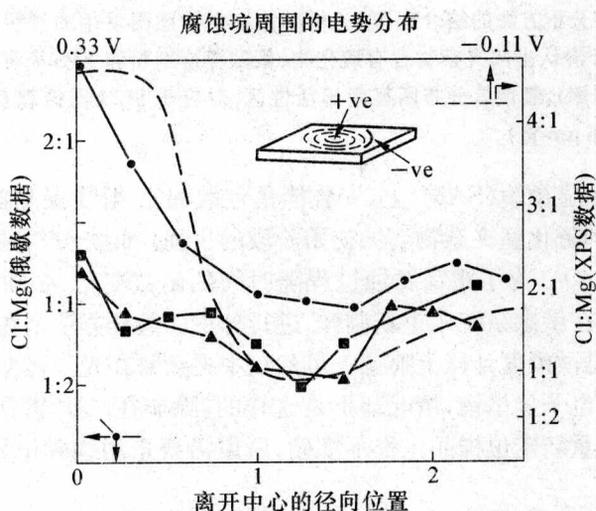


图 5.19 一个小腐蚀坑周围的电极电势:破折线代表从大面积(XPS)分析和考虑到腐蚀坑几何形状得到的电极预测电势的分布(上边的坐标轴和右边的坐标轴);数据点代表在很细小腐蚀坑点上俄歇分析的结果(下边的坐标轴和左边的坐标轴)

如此腐蚀坑的形成与合金的微结构特征有联系,附加安装到扫描俄歇显微镜仪器上的 X 射线分析设备能鉴别出结果中包含的特征,并同时得到表面相所成的图像。在图 5.20 中俄歇和 X 射线所成的分布像(map)结合起来可以辨认出,在 SEM 图像上标明的腐蚀坑是活性的(用表面分析法探测氯的浓度)。由 EDX 辨认出腐蚀坑与含 CuS 夹杂物有关。图 5.20 还总结了在腐蚀研究中其他有价值的信息,即从 XPS 得出的化学态信息,以及由溅射深度剖析在超薄钝化膜层内的组分变化信息。

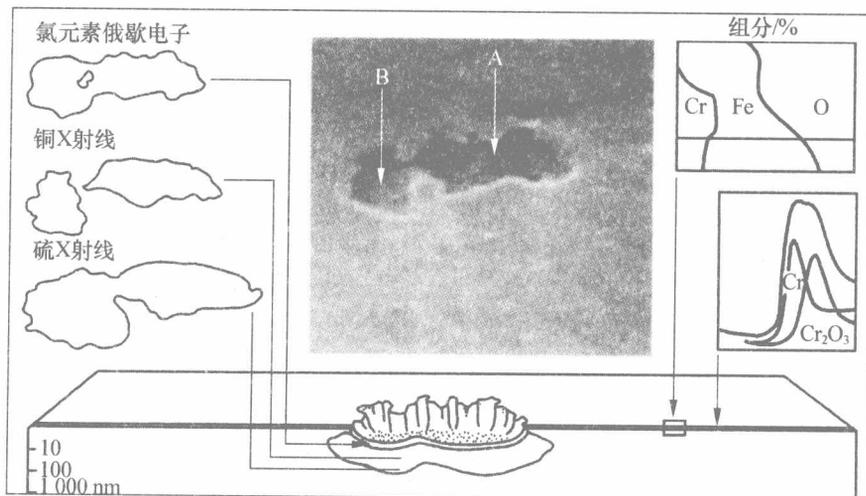


图 5.20 多种分析方法的结合起来,分析腐蚀夹杂物周围发生的过程(中间左侧)。EDX 辨认出此夹杂物含有硫化物;俄歇深度剖析和 XPS 表征了钝化膜(图中右侧),氯俄歇分布图显示出活性区,对应于 SEM 图像观察到的腐蚀坑(为 $6\ \mu\text{m}$ 宽)

在扫描俄歇显微镜(SAM)上,安装能量色散的 X 射线探测器,可以研究不锈钢上氧化物和硫化锰夹杂物腐蚀初始阶段的过程。此类分析系统将在下一章介绍说明(图 6.3)。为了跟踪腐蚀过程随时间的函数变化,必须反复在腐蚀环境中暴露后,再在俄歇系统中重新制样,进行分析。最佳方法是在感兴趣的夹杂物周围仔细用显微硬度计压上痕迹。虽然钢中夹杂物在光学显微镜下有较好的对比度,但是用电子显微镜,情况却不是这样的,除非在二次电子像中腐蚀特征可见,即便如此重新定位样品也很不准确,所以需要采用物理记号,例如显微硬度计压痕。

一种典型的氧化物包裹体在酸化氯化钠溶液中浸泡一天后的情形见图 5.21(a),但是同样的包裹体经过 63 天浸泡后的情况见图 5.21(b)。经过 30 天浸泡,收集了一套可以互相补充的 SAM 和 EDX 图像,见图 5.22。

图 5.21 中的显微图像表明,正如所预想的一样,在氧化物包裹体/金属边界,腐蚀坑已经开始形成。图 5.22 的 X 射线图像表明,包裹体为 Mn/Ti/Al 的氧化混合物。SEM 图像显示靠近包裹体周围有腐蚀物沉积。由俄歇图像可知,腐蚀物表面富集有氧、氯、硅、钛和锰。氧化物金属界面形成的裂缝内 pH 明显减小,该裂缝内包裹体部分溶解,然后钛、锰离子沉积在裂缝附近区域。硅也在这些区域沉积。硅被认为是氧化物包裹体中微量硅化物溶解后出现的。

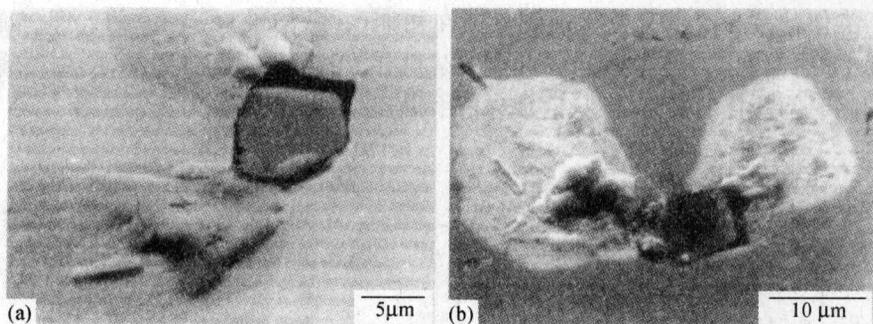


图 5.21 浸泡在酸化氯化钠溶液中(a)1 天后和(b)63 天后的典型氧化物夹杂物的 SEM 显微图像(引自 Baker MA, Castle J E. The initiation and pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. *Corrosion Science*, 33, p1295 - 1312, Fig. 2. Elsevier Science 1992 年版权所有, 准许引用)

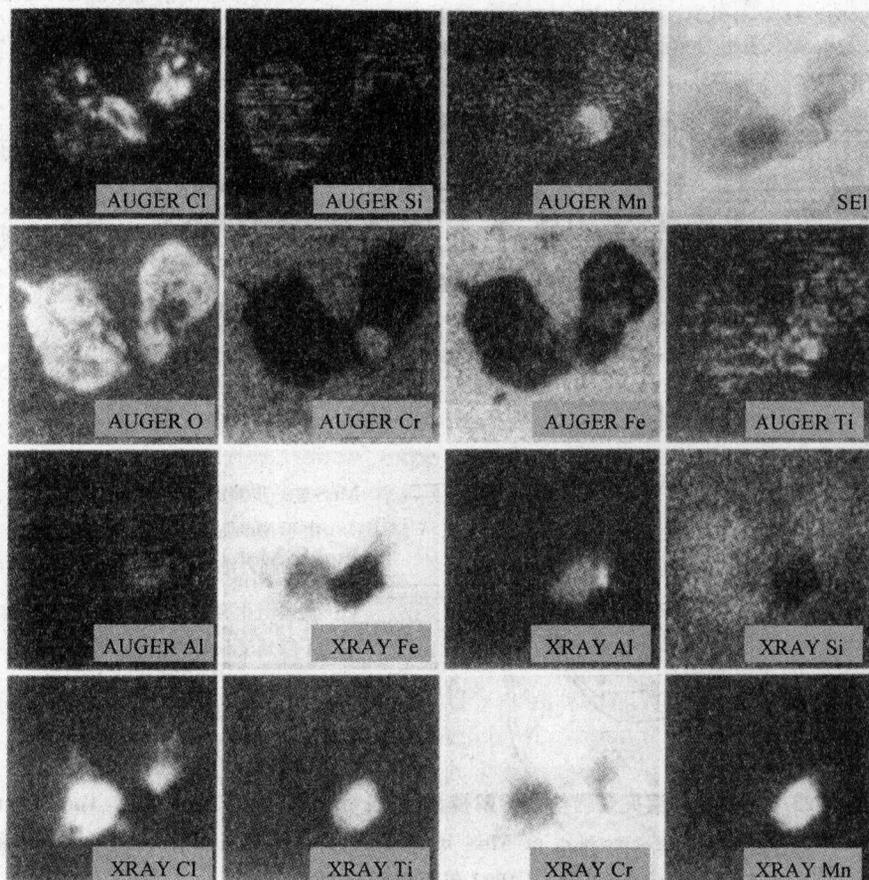


图 5.22 在酸化氯化钠溶液中浸泡 30 天后采集的一套 SAM 和 EDX 互补图像(引自 Baker, M A. Castle, J E. The initiation and pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions. *Corrosion Science*, 33, p1295 - 1312, Fig. 3. Elsevier Science 1992 年版权所有, 准许引用)

类似的方法用于研究钢中硫化锰在初期(在盐溶液浸泡 10 s 后)的溶解。图 5.23 的模型说明了在一个与此类夹杂物有关的坑点中及其周围,反应和输运过程随时间变化的关系,可从俄歇分析中得到此关系。

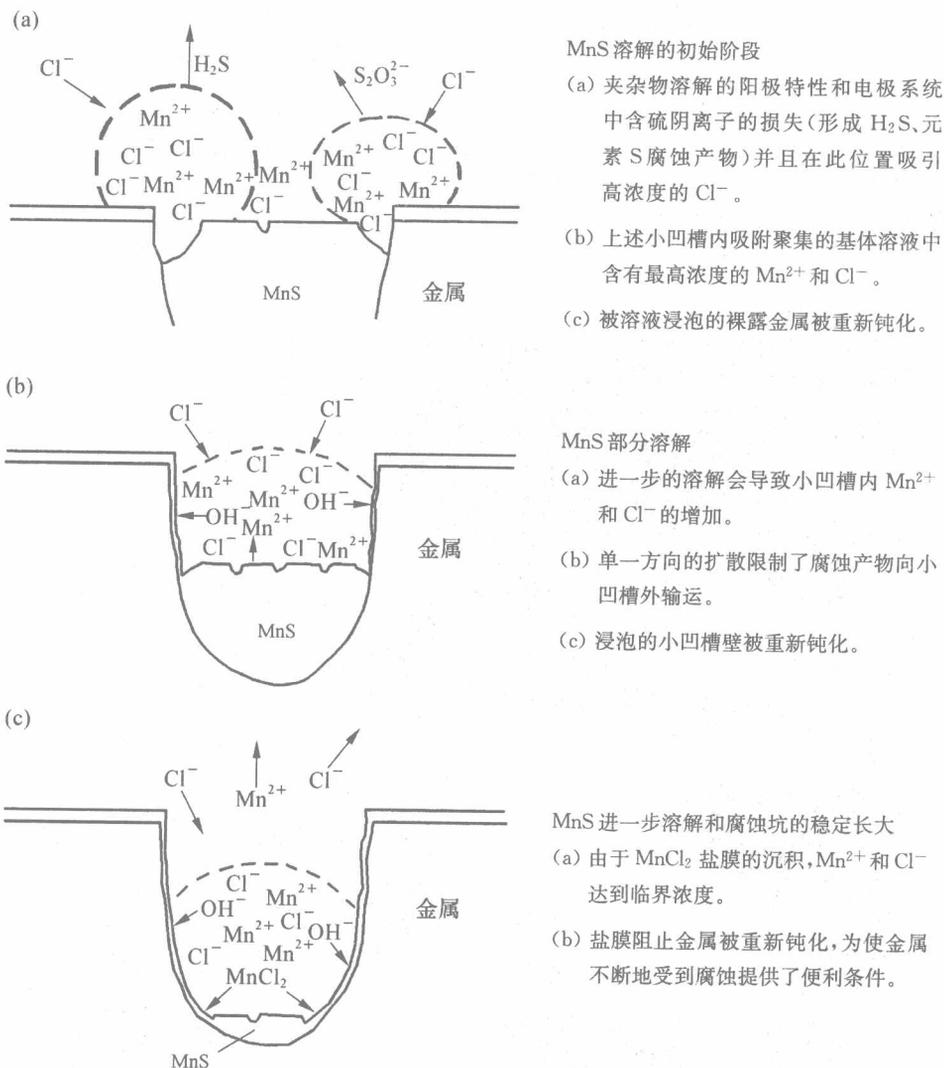


图 5.23 钢中硫化锰夹杂物初期溶解模型(引自 Baker M A, Castle J E. The initiation and pitting corrosion at MnS inclusions. Corrosion Science, 34, p667 - 682, Fig. 10. Elsevier Science 1993 年版权所有, 准许引用)

用这种方法研究腐蚀现象的优点是能原位辨认出与化学反应有关的反应物和产物,并且根据分析的化学结果可得到反应机制,而不是从电化学测量和形貌观察推断出反应机制。

5.4 陶瓷和催化剂

在陶瓷研究领域中,就 XPS 和 AES 两种技术,XPS 用处更大,而 AES 应用受到样品的荷电问题限制。但近年来,俄歇电子能谱在催化剂和矿物学研究领域中已有了很广泛的应用。而且相信这一势头还会继续发展下去。本节中,我们将考虑电子能谱在催化剂样品和天然生长的矿物分析中发挥的作用。

XPS 在催化剂研究应用中,有三方面的贡献:

(1) 各向异性催化剂基础科学的发展已强烈地依赖于纯表面科学的进展,即:暴露在很少量的气体反应物气氛中,制备出金属或者能预先确定晶体取向的无机物单晶。在此方法中,当电子能谱中出现基体或吸附体的修饰物信号时,晶体表面出现随反应变化的电子衍射花样。此类实验在低能电子衍射(LEED)上进行,能给出有关表面结晶信息。

(2) 负载催化剂(supported catalyst)的活性通常是负载介质上的金属或氧化物的分散水平的函数。这种负载晶体的大小有时可以从合适的 XPS 峰强度比值估算出来。但是,确定晶体大小需要相关颗粒的形态,而且大多数有成效的研究是将 XPS 数据和 TEM 研究结合起来。

(3) 表面分析已经做出的最大贡献的领域就是鉴定催化剂中毒和其他故障研究。

图 5.24 示出了一个例子,运用 AES 分析比较了未使用过的催化剂和已使用过的催化剂。图中两张谱取自负载掺有铬和钼助剂(promoter) Al_2O_3 之上的 0.5%Pd 催化剂。比较这两张谱的俄歇谱可知,活性的丧失与铁的浓度有关。在清洁表面上的铁减弱了 Al、Pd、Cr 和 Mo 信号。因此该材料性能下降的原因可能与铁的污染有关。铁可能是从钢管或反应剂中析出的,屏蔽了高活性的 Pd 原子和助剂原子,大大降低了该催化材料的催化活性。

天然矿物的表面分析虽然在理论上并不困难,但在应用中出现了许多问题。XPS 虽然分析表面元素容易,但是要得到所需的化学态信息却较困难。这涉及两个问题。首先,静电荷问题,常常是经荷电校准过的谱峰位置的可靠程度要大于谱窗口(spectral window)包含的化学态信息;其次,有些峰的光电离截面很差(如 Bi 2p 和 Al 2p)。解决这两个问题的方法相互间紧密相连,由英国 Surrey 大学 Castle 研究组首先提出解决方法。

样品的荷电问题可以通过报告两峰的距离而加以解决,而不是报告一个光电子跃迁的绝对结合能。在一些元素中,俄歇化学位移等于(有时大于)XPS 的化学位移。存在荷电位移时,可通过第 3 章定义的俄歇参数(α)得到化学信息:

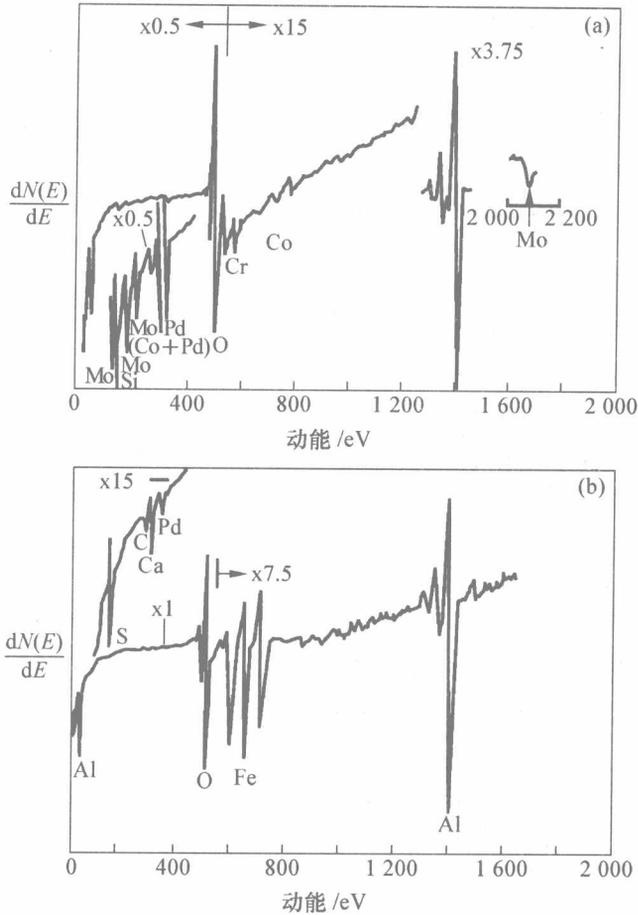


图 5.24 (a)未使用过和(b)已使用过的氧化铝支持的 0.5%Pd 催化剂的 AES 谱(图引自 Bhasin M M. *Journal of catalysis*, 38, 218 - 222, 1975 年 Elsevier Science (USA) 版权所有, 准许引用)

$$\alpha = E_K + E_B$$

此处, E_B 为 XPS 峰的结合能, E_K 为所涉及的俄歇峰(如 $KL_{2,3}L_{2,3}$) 的动能。

但对于 Al、Si, $KL_{2,3}L_{2,3}$ 的俄歇跃迁不能直接获得, 虽然从通常的 X 射线枪出射的韧致辐射也能激发出足够的 1s 电子, 而产生可测量的 $SiKL_{2,3}L_{2,3}$ 峰。用此方法计算的硅俄歇参数与样品的荷电无关, 而与分子结构和晶体结构有很大关系。

Al 2p 和 Si 2p 能级光电截面积小。克服此问题的唯一方法就是运用高能 X 射线阳极靶激发出这些元素的 1s 壳层能级。有多种高能靶包括 $ZrL\alpha$ 和

TiK α ,但最好的是单色化的 AgL α 和 CrK β ,将灵敏度和分辨率最佳组合在一起。用这样的 X 射线源就可以得到 1s KLL 俄歇参数,见图 5.25。

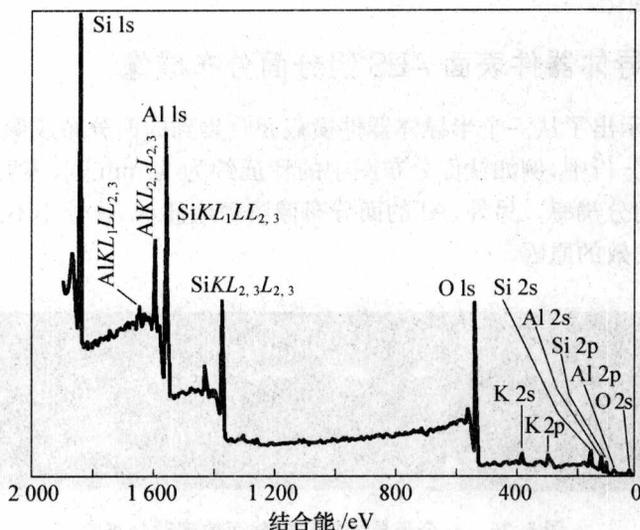


图 5.25 用单色化射线源激发的白云母 XPS 全谱

最后一个 XPS 分析陶瓷方面的应用是光电子前向散射,也就是 X 射线光电子衍射(XPD)。如样品被认为是单晶,光电子从亚表层晶面发射,就会受到周围原子的散射,在光电子发射方向产生随角度的分布。

这种角度调制与第 4 章描述的对材料非破坏性深度剖析不同。事实上要成功地得到前向散射结果,晶体表面必须非常干净,完全在真空中制备晶体,如解理晶体。这种方法能非常成功地应用于研究复杂矿物;也能成功地应用于像砷化镓之类的半导体中。看来,此方法为保证超薄外延层的晶体取向提供了一种非常有效的检测方法。

5.5 微电子和半导体材料

半导体器件继续朝着提高晶体管密度和高工作频率的方向发展。结果芯片上的单个器件变得越来越小、越来越薄,能引起芯片失效的缺陷(临界缺陷)的尺寸也随之变得越来越小。这些器件分布在硅片表面或近表面,这表明表面分析技术已常常应用于半导体工业。

俄歇电子能谱能具有空间分辨率,是器件分析的有用技术。俄歇深度剖析技术也用于鉴别现代半导体器件中的多层结构。XPS 也可用于这一方面的分析,确定制造材料的化学态,有时制造材料为化合物材料。

越来越薄的介电薄膜意味着用 ARXPS 研究更适合。二氧化硅最终要被具有高介电常数的更新材料取代,对 XPS 的需求将不断增加。对于这些薄

层,不但识别膜层化学性质很重要,而且识别硅衬底或氧化硅衬底间界面的化学性质也很重要。可用 ARXPS 来分析,无需溅射材料而避免可能导致其化学状态发生变化。

5.5.1 半导体器件表面 AES 组分面分布成像

图 5.26 示出了从一个半导体器件横截面收集到的面分布成像(即信号分布像)图。在此分析中,例如钛面分布图中的特征约为 50 nm 宽,表明俄歇分析具有很高的空间分辨率。另外,Al 的面分布像清楚地显示 Al 分布不连续,这可能是导致器件失效的原因。



图 5.26 一个半导体器件横截面的俄歇分布像

俄歇面分布像除了能进行元素分析外,还能进行其他分析。如仪器能量分辨率合适可以得到化学态分布像,如果俄歇峰分裂很大,如元素硅和氧化硅(图 5.27)则很容易得到化学态面分布成像。

图 5.28 是某一片硅横截面的另一种俄歇面分布像。如图中所示,有两种硅化学态面分布像,图中结果表明氧化硅层的厚度只有 15 nm。

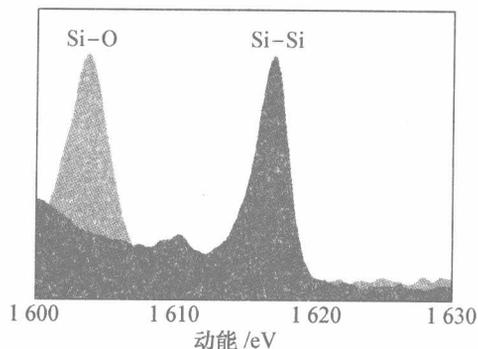


图 5.27 元素硅和氧化硅的俄歇谱(图中示出了氧化硅的化学位移)

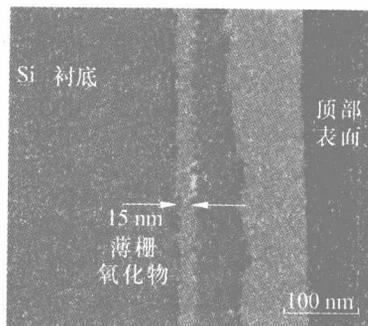


图 5.28 用 AES 能得到硅(元素硅和氧化硅)化学态高分辨率面分布像

使用更好的能量分辨率可以得到掺杂类型的面分布像。图 5.29 显示了 n 型 Si 和 p 型 Si 的 Si KLL 峰间能量差异小。在 XPS 分析中也可以观察到类似的现象。

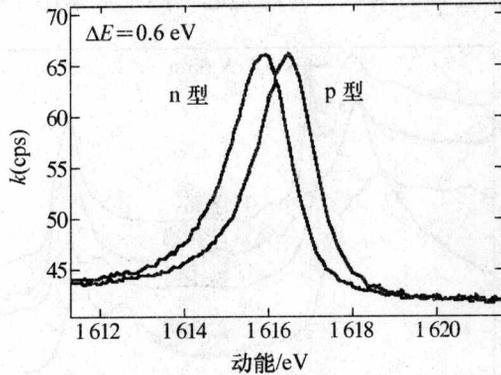


图 5.29 n 型硅和 p 型硅的谱, 谱图显示了峰位微小的化学位移(0.6 eV)

这些材料的掺杂浓度非常小, 远在俄歇电子能谱的检出限以下。尽管如此, 有足够大的能量位移可以得到化学态面分布像。图 5.30 就是一个例子, 图中显示了掺磷的 n 型 Si 样品的横截面分布像。

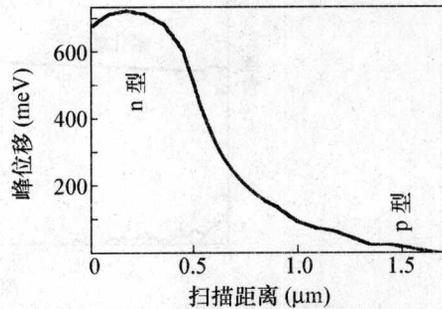
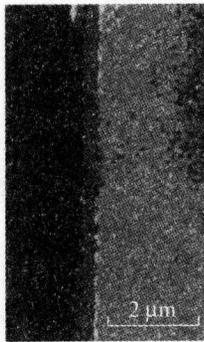


图 5.30 n 型硅(左)和 p 型硅(右)的面分布像

图 5.31 通过 p-n 结的俄歇线扫描

另一个分析此类样品的方法就是用俄歇线扫描扫过掺杂层, 得到峰位移的剖析图。图 5.31 给出了这种线扫描的结果。

5.5.2 半导体材料的深度剖析

俄歇电子能谱的溅射深度剖析常用于半导体材料。正如第 4 章所讨论的, 只要细心选择仪器的所用参数, 许多样品都会出现很平的界面, 表明深度剖析达到了很好的深度分辨率。

元素深度剖析用于检验膜层和界面的纯度、膜层厚度以及从一层到另一层的物质迁移或扩散。但是常常也需要知道化学态信息, 这可从俄歇电子能谱深度剖析获得。图 5.32 给出了元素钛及其一些化合物的俄歇谱。对照这些标准谱图, 然后用最小二乘法拟合出钛谱的深度剖析数据。图 5.33 示出了硅衬底上

多层材料的这一拟合过程的结果。为清楚起见图中只示出了钛组分。

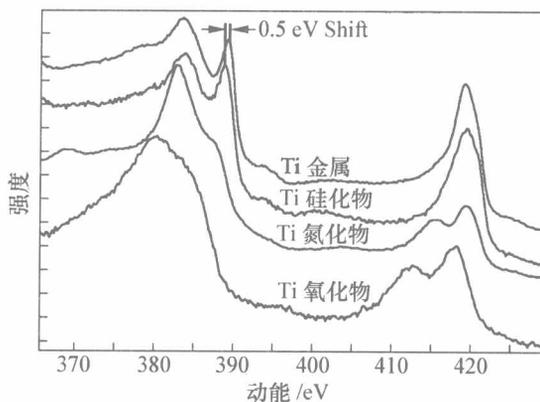


图 5.32 元素钛及其一些化合物的俄歇谱

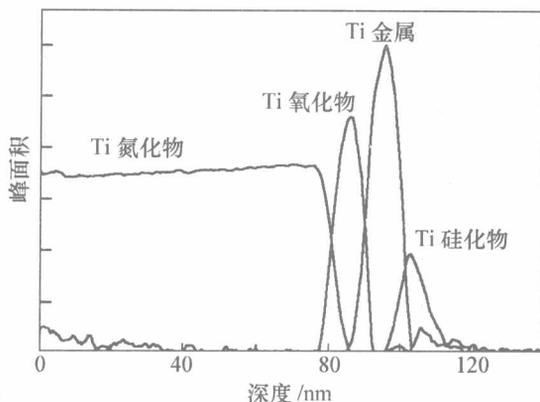


图 5.33 硅上的氮化钛/氧化钛/钛的深度剖析(注意硅界面的硅化物信号)

这种最小二乘法的拟合方法足以区分两种相似的硅化钛和金属钛的钛谱；硅化物谱相对于金属钛谱能量位移只有 0.5 eV。

5.5.3 超薄层薄膜的 ARXPS 研究

用于晶体管门栅的现代介质膜必须非常薄,才能制造出无需高压驱动的快速有效的开关三极管。这些材料的厚度接近于 X 射线光电谱的信息深度。

图 5.34 示出了硅衬底上的氮化硅多层膜的一套图谱。每张图谱是以不同的光电子发射角收集的。在图中,可清晰见到谱图随角度的变化。用 Si、SiO₂ 和 Si₃N₄ 谱作为标准,对数据进行最小二乘法拟合,可以计算出每个图谱中三个组分的相对含量。图 5.35 示出了图 5.34 中一张谱的拟合结果。由此,用第 4 章描述的方法可以计算出膜层的厚度。此处计算出氧化层的厚度为 4 nm、氮化层的为 5 nm。

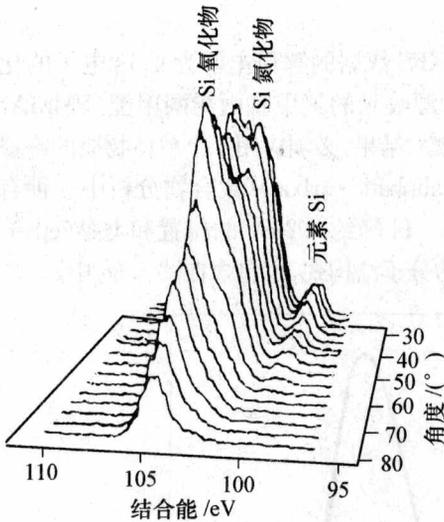


图 5.34 从二氧化硅/氮化硅/硅中采集的一套 ARXPS 谱

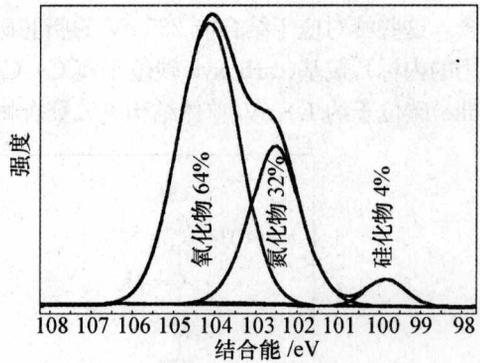


图 5.35 在图 5.34 谱中某一张谱的定量分析结果

5.6 聚合物材料

三十多年前,从 XPS 开始作为商业技术以来,XPS 技术一直广泛应用于聚合物表面化学分析,主要归功于英国都汉姆(Durham)大学的 Clark 研究小组,是他们在 XPS 发展早期负责进行了详细、有标志性的许多项工作。近十年来,XPS 在聚合物分析应用方面有了长足的发展,新型能谱仪的特点是具有单色化 $AlK\alpha$ 源和高传输率电子能量分析器,可对很多种聚合物进行系统的研究。高分辨率 X 射线源的应用并不是一项新技术,其实在十多年前就出现了单色射线源,但是采谱时间总是很长,以致单色器无法用于常规分析。瑞典 Uppsala 大学 K Siegbahn 研究小组开发了高灵敏度分析器和高功率旋转阳极 X 射线源。出现了商品化产品。1989 年英国 ICI 公司的 Wilton 实验室首次安装了此产品。Granham Beamson 和 David Briggs 在 ICI 公司用这种电子能谱仪收录了一百多种同聚物(均聚物)的高分辨谱。后来编辑出版了“High Resolution XPS of Organic Polymers”(有机物高分辨 XPS 谱)一书。现在,其中的部分谱图由曼彻斯特表面图谱有限公司(SurfaceSpectra Ltd, Manchester)出版了电子版图谱(www.surfaceSpectra.com/xps)。

并不是过分夸大这台样机谱仪和在此样机上收集的聚合物 XPS 数据精华手册(即 High Resolution XPS of Organic Polymers)的影响:高分辨率 X 射线源的常规应用比以往的技术能提供更高水平的信息。XPS 聚合物分析中,用电子枪进行高性能的荷电补偿问题也得到了解决。很短的时间内所有主要 XPS 制造厂商都提供性能相近的高分辨 XPS 系统,最终普及面超过了 ESCA 300 型仪器。因此,虽然用双阳极源(非单色化源)能得到高质量 XPS 谱,但是要得到

更高质量的分析结果必须使用单色化源。

由于所有有机聚合物含有大量的碳,其 XPS 数据的解释主要为 C 1s 电子的化学位移的分析。图 5.36 给出了用单色 AlK α 源收录的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) C 1s 谱,为了能得到令人满意的峰拟合实验谱的结果,必须应用 4 个单体物质的峰拟合。这些峰对应于结合能 285 eV 的脂肪碳(aliphatic carbon)(聚合物分析中一种有用的内标),羧基(carboxyl)碳位于离 C—C/C—H 峰约 4.2 eV 的位置和类醚(ether-like)碳位于约 1.8 eV(单体结构见该聚合物的分子结构式,也包含在图 5.36 中)。

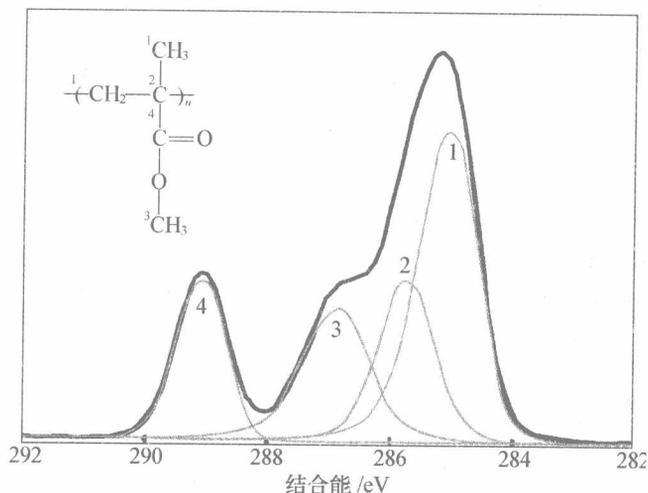


图 5.36 用单色化 AlK α 射线源采集的聚甲基丙烯酸甲酯的 C 1s 谱(图中给出了此聚合物的结构式,且标出了与谱对应的碳原子(High resolution XPS of organic polymers, G. Beamson and D. Briggs, p119 © 1992 John Wiley & Sons Limited, 准许引用))

最后一个组分离脂肪碳 0.7~0.8 eV, 归于二次化学位移是在 C—CO₂R 结构上羧基对不可替代碳原子的影响。这样的二次位移(也是所熟知的最近邻效应)只在最近的文献中有报道,它清楚地表明:以此来指认结构是归于峰拟合方法的改进以及单色 X 射线源的广泛运用。现在,峰拟合常常可以通过计算机来实现,但是早期的多数拟合工作很少用此先进的技术。在此例中只要甲基碳(methyl carbon)峰稍微加宽,强度稍微增大就应考虑二次化学位移。使用 MgK α 时,如果羧基很强,在复杂的峰拟合中,很容易丢失二次化学位移。但是在使用单色源激发高分辨谱时,这种情形就不会发生。

仔细分析 XPS 时,脂肪碳和芳香碳可能不同,有两种方法可以区分。在高分辨 XPS 中,相对于脂肪族的非功能化的碳原子,芳香结构的碳出现一个小而明显的化学位移,约为 -0.5 eV。图 5.37 是聚苯乙烯的谱及其震激伴峰,伴峰来自于苯环中伴随光电子发射的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,与主峰相距约 7 eV。伴峰强度为光电子主峰的强度的函数,恒定保持一常数约 10% 左右,稍微依赖于所涉及聚合物的结构变化。这一特征提供了一种估算表面,尤其是经过表面处理后的苯基

团浓度的方法,也提供了估算表面开环反应修饰特性的一种方法。

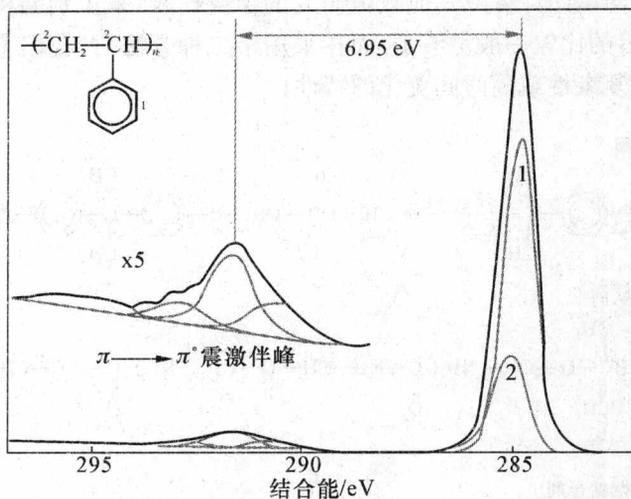


图 5.37 聚苯乙烯 C 1s 谱,图中显示了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的震激伴峰 (High resolution XPS of organic polymers, G. Beamson and D. Briggs, p73 C 1s. © 1992 John Wiley & Sons Limited, 准许引用)

对聚合物,除了运用 C 1s 谱和其他壳层能级谱外,XPS 价带谱特别有用。这里再次推荐使用单色源,价带谱区常常提供非常有用的定性信息。图 5.38 示出了聚乙烯和聚丙烯的价带谱。虽然 C 2p 区类似,但在 C 2s 区可见到有明显的差别。在 12~25 eV 区间,聚乙烯有两个已知可分辨的特征峰,而聚丙烯有三个清晰的结构。虽然由于振动效应两种聚合物的谱均有展宽,但是它们的 C 1s 壳层能级谱很类似。

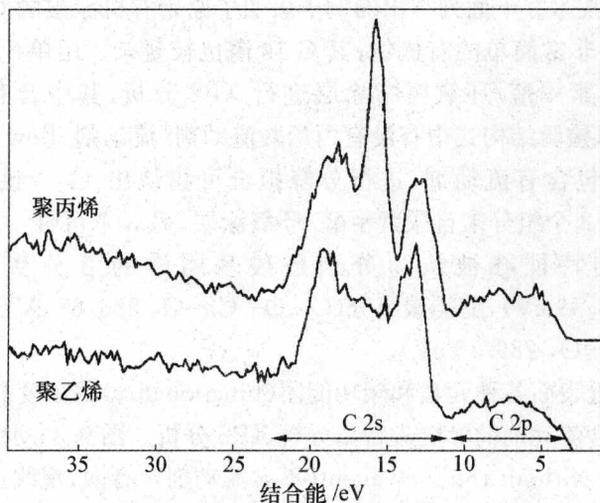


图 5.38 聚乙烯和聚丙烯的价带谱区

在很多实例中,聚合物的价带 XPS 谱用作指纹谱来区分类似的体系,也可能将实验谱图与基团计算或其他数值研究的结果比较,来识别结构。在实用表面分析中,前者的比较一般足够了,而在采用第二种方法时,我们不应该低估实际表面分析的复杂性或随时间变化的特性!

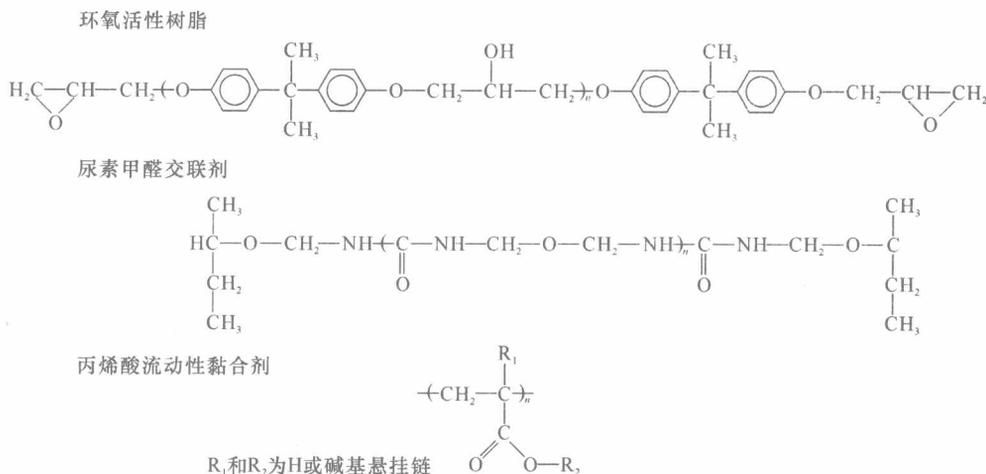


图 5.39 热固尿素甲醛/环氧涂层的组成

虽然 XPS 已广泛应用于研究热塑聚合物,诸如聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯,但是 XPS 还没有广泛应用于研究交联系统。这些物质广泛用作有机镀层和黏合剂,它们常常是由多种组分组成,具有稳定不变的复杂分子式,提供所需的机械特性、热稳定性、加工特性和美观特性。多数有机物结构相当复杂,测得各组分的 C 1s 谱叠加在一起,为了分辨结构式中所有组分,必须运用尽可能高的分辨率 XPS 技术。下面列举出的例子表明了原始有机涂层的 C 1s 谱的复杂性,即使结构是非常简单的有机物,其 C 1s 谱也较复杂。用单色化 AlK α 源激发,对热固的尿素甲醛/环氧树脂涂层进行 XPS 分析,其中含有的组分如图 5.39 所示;可以检验结构式中有没有丙烯酸流动剂(流动剂,flow agent)。结构式的包络谱峰包含有流动剂,进行分峰拟合可指认出 11 个独立的组分(图 5.40)。其中有 8 个组分来自尿素甲醛/环氧涂层,另 3 个可唯一地鉴别为流动剂。流动剂的特征峰被认为分别是羧基团中的 β 位置上的碳原子(C—COO, 285.49 eV),酯类碳组分(C—O—C=O, 286.67 eV)和涉及羧基团碳组分(O=C—O, 289.16 eV)。

为了研究近表面各种元素和碳功能团(functionality)的深度分布,需要对含有流动剂和不含流动剂的涂层进行角分辨 XPS 分析。图 5.41 示出了含流动剂的涂层[原文为 without the flow agent(不含流动剂),有误,现改正——译者注]的角分辨结果,C 1s、N 1s 和 O 1s 的角分辨数据是在平行角分辨能谱仪(即装

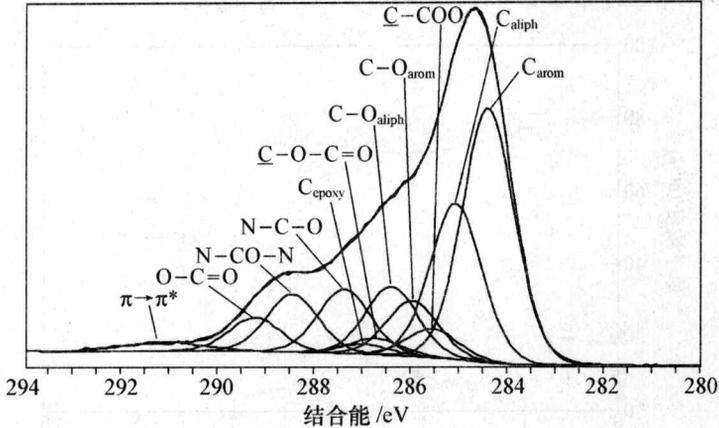


图 5.40 热固的尿素甲醛/环氧涂层的 XPS 谱 [Surf. Interf. Anal., 33(10), Fig. 3, Perruchot C, et al. Copyright 2002 © John Wiley & Sons Limited, 准许引用]

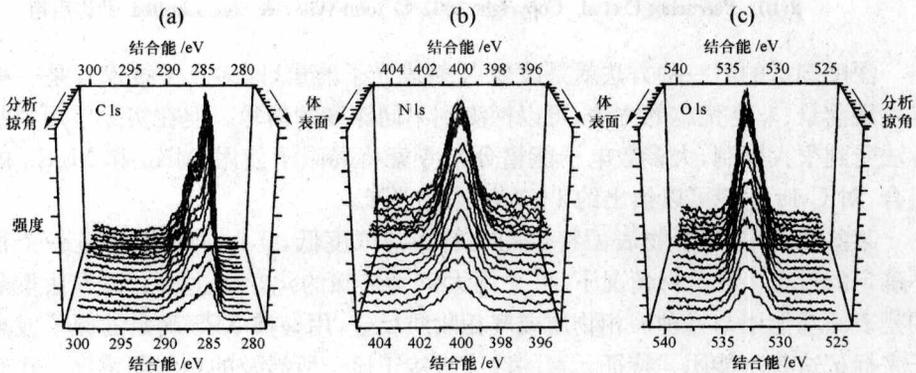


图 5.41 含有流动剂的热凝固尿素甲醛/环氧涂层的 ARXPS 测量结果 [Surf. Interf. Anal., 33(10), Fig. 6, Perruchot C, et al. Copyright 2002 © John Wiley & Sons Limited, 准许引用]

有平行探测器)上收集的。

除很特殊的情况外,用离子溅射聚合物深度剖析是不实用的,因为所有聚合物样品经溅射后会退化变质,通常采用的方法是角分辨 XPS 或多光子技术。从角分辨数据不能直接得到组分深度剖析,而需要通过适当的计算,由定量 XPS 结果重构出深度剖析。计算此结果的其中一种方法就是英国国家物理实验室的程序 ARctick(www.npl.co.uk)。已经应用过此程序,对上述讨论的尿素甲醛/环氧树脂涂层的角分辨 XPS 数据进行了计算,其中的尿素甲醛/环氧树脂涂层含有流动剂,得到的深度剖析见图 5.42。所要得到的涂层中的氮浓度(可用于表示涂层)被压缩在表面以下约 1 nm 的区间内。这是由于丙烯酸流动剂的

表面偏析所导致的,它在表面上形成大约 1 nm 厚的层。

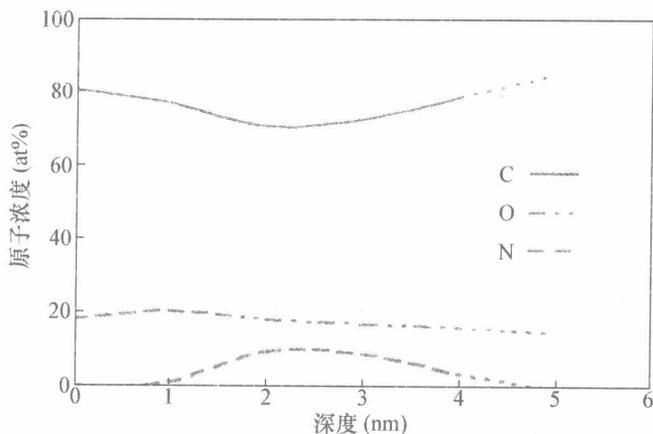


图 5.42 从热凝固尿素甲醛/环氧树脂涂层和角分辨 XPS 结果重构出的深度剖析,其中尿素甲醛/环氧树脂含有流动性黏合剂 [Surf. Interf. Anal., 33(10), Fig. 8(b), Perruchot C et al. Copyright 2002 © John Wiley & Sons Limited, 准许引用]

深度剖析的另一种方法就是改变 X 射线光子能量(即多光子技术),是一种有发展前景、非常优越的方法,可以探测到不同深度的信号。但在实际应用中此方法受到很大限制,大多数电子能谱分析专家将局限于使用 $AlK\alpha$ 和 $MgK\alpha$ 的组合,对 $C 1s$ 谱峰可以给出约 1 nm 的深度选择。

某些实例中,聚合物表面特定的功能团的浓度低, $C 1s$ 谱峰拟合是一个很不确定的过程。在这种情况下,可采用大家所熟知的化学衍生法。该方法重要的是表面功能团与一种液相物质或气相物质反应,用易被 XPS 确定的原子或离子来标记这些功能团。特征元素的浓度直接正比于所涉及的功能团浓度。在有机物和无机物中,都存在许多这样的衍生反应,大多数成功的化学标记是选用 XPS 中有高光电子发射截面的元素,如钡、铊和银。但是应该指出的是随着应用单色化 X 射线源的高分辨 XPS 的出现,多数研究工作已倾向于应用这项分析技术。

在聚合物的科学研究中,大量 XPS 研究报道了表面修饰引起的变化,这些表面修饰或者通过表面处理过程来改善表面特性,如浸润性;或者通过自然出现的现象,如涂层膜的老化。但是,最近的研究工作已关注涉及多组分系统研究中鉴别表面偏析和贫化现象。

5.7 黏合科学

表面分析已经在 3 个不同的方面应用于黏合科学和技术:①涂料或黏合剂实际使用前的表面分析,以及黏合与表面清洁度的相关性;②衬底与聚合物成键的研究;③结合键失效后,失效位置的精确确定。现依次考虑这 3 个方面。

金属衬底与聚合物黏合剂或涂料结合前,清洁度容易用XPS或AES检测出来。虽然污染总体水平,诸如机械加工或防腐保护的油污染,可以轻易地用其他方法检测到,但是XPS或AES是评价清洁方法有效性唯一表面灵敏的技术。例如,图5.43中的谱取自于不锈钢板表面,此不锈钢板经过碱清洗[图5.43(a)]和金刚砂打磨[图5.43(b)]后,再经水溶液清洗。在经碱溶液清洗的表面上碳污染水平仍相当高,从化学的观点来看,这意味着用打磨清洁方法能得到更高质量的表面。二十多年前,美国汽车工业协会研究清楚地表明表面含碳高是某些制造厂家制造的涂层钢(painted steel)的

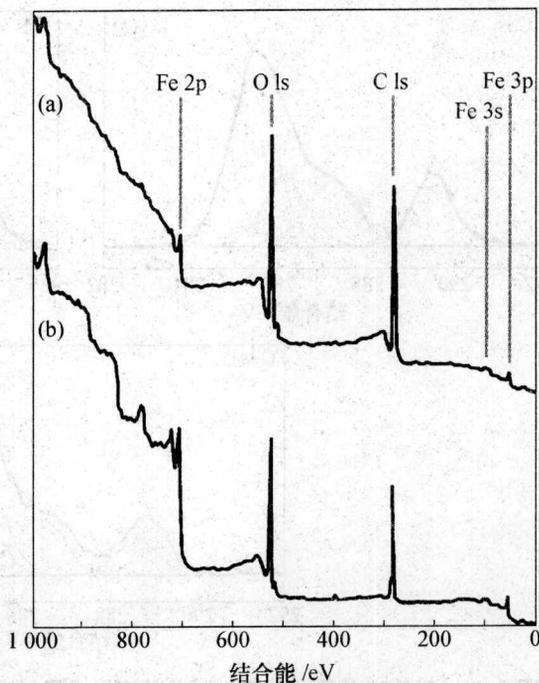


图 5.43 钢板表面的清洁度
碱清洗工艺(a)比用金刚砂清洗工艺
(b)实质上残留的污染物更多

耐用性差的原因。另一个常常引用的例子就是铝镁合金,如果热处理不当,铝镁合金就会形成脆的氧化镁表面薄膜。涂层膜或黏合剂黏合到这样的衬底上结合性变差,很快就会失效。XPS或AES能够鉴别这样的氧化膜层,且在黏结或涂抹前,用这些分析技术能诊断出来以保证黏结达到所需的标准。污染也可能来自于外部——铝表面覆盖的氟碳化合物亚单层,会使黏合剂强度大大减弱。

一旦黏结后,检验界面的任务就非常困难。研究界面有多种方法,用合适的溶剂溶解掉聚合物或在甲醇碘溶液中溶解掉铁衬底,再接着进行溅射深度剖析,从氧化物层直至分析到界面,但是这两种方法都存在着各自的问题。将STEM(扫描透射显微模式)与无窗EDX、电子能量损失谱(EELS)或电子衍射一起进行精确的超显微分析,用于界面分析更为有效,但用这种方法在原子尺度上进行界面分析仍远远达不到要求。大部分富有成果的探测界面化学特性的检测方法,是直接使用从很稀的溶液中沉积出的标准化合物薄层,甚至使用多组分商业稀溶液产品。作为上述前一种方法的检测例子,图5.44给出了在不同金属被氧化后的衬底上聚甲基丙烯酸甲酯薄层薄膜(小于2 nm)的一套C 1s谱。

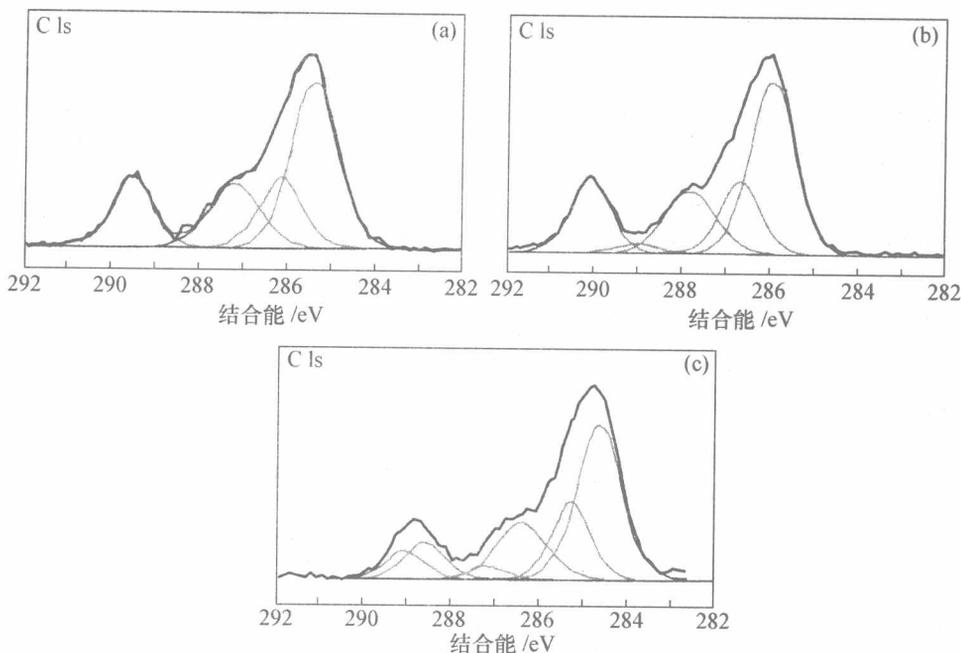


图 5.44 PMMA 薄膜作用到被氧化的不同金属衬底上的 C 1s 谱,不同金属被氧化后,其酸碱特性不同:(a)硅,酸性;(b)铝,弱碱性;(c)镍,强碱性[引自 J. F. Watts, in Handbook of surface and interface analysis (eds J. C. Riviere and S. Myra) p822, Fig. 18, 由 Marcel Dekker Inc 友情提供]

观察到的 C 1s 谱(图 5.44)微小差异,应归于聚合物和氧化物基体间的相互作用特性。图中 3 种衬底为硅、铝和镍,其氧化物分别为酸性、弱碱性和强碱性。图 5.45 所示的相互作用是氢键(硅)、双配位反应(铝)和酰基亲质子反应(镍),这些是从图 5.44 C 1s 谱的基础上推测出来的。

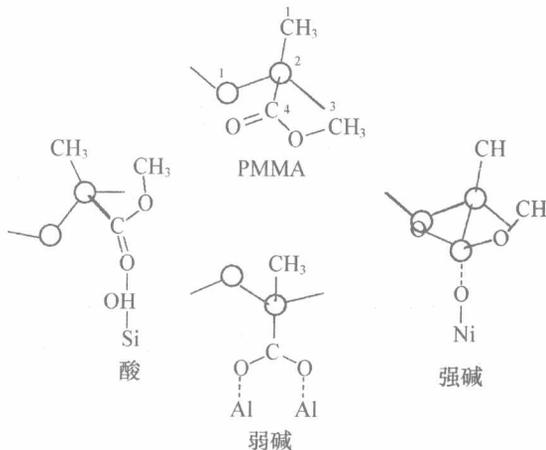


图 5.45 图 5.44 的 C 1s 谱中精细结构的相互作用

类似地,图 5.46 给出了二乙醇胺(DEA)的 N 1s 谱。DEA 是一种方便的凝固环氧树脂。用 DEA 黏合剂缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷(GPS)处理过的被氧化的铝,图 5.46 就是吸附在这种处理过的 Al 上 DEA 的 N 1s 谱。结果出现两种组分的氮,低结合能对应于电荷数(δ^+)的氮,高结合能组分代表四价氮($-\text{C}-\text{NH}_2^+-\text{C}-$)。这表明 DEA 分子参与两种不同方式的反应。荷电 δ^+ 的氮来自于相邻 DEA 分子间(氢键),而四价组分代表 DEA 分子与铝衬底上 GPS 间形式相互作用。高结合能组分相对强度变化来自于吸附分子的形态:在低浓度时,DEA 分子的取向与衬底平行,但在较高浓度时 DEA 分子是类似鬃毛状的取向。在鬃毛状的取向中,界面相互作用的信号在一定程度上,通过覆盖的 DEA 分子层时发生衰减。

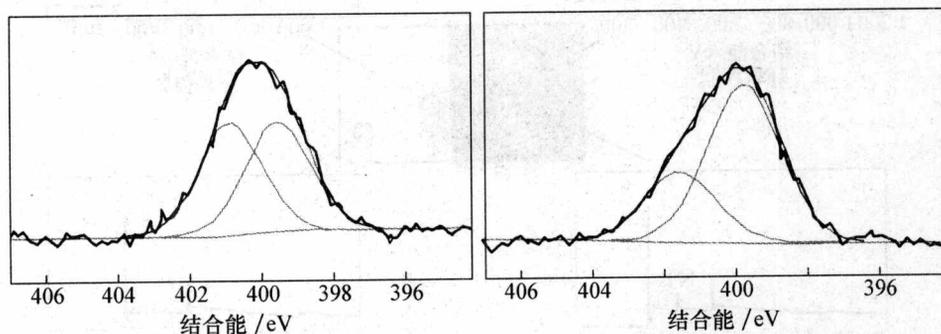


图 5.46 在被氧化铝上,吸附二乙醇胺(DEA)的 N 1s 谱(引自 M. L. Abel et al. Langmuir, 16, p6510 - 6518, Fig. 5, 美国化学协会 2000 年版权所有, 准许引用)

用这种方法,近年来得到了大量有关有机分子黏合剂和有机涂层与氧化金属衬底间的作用信息。在这样的研究工作中,一项重要的补充分析技术就是高分辨时间飞行二次离子质谱(ToF-SIMS)。第 6 章将会讲到 XPS 与 ToF-SIMS 结合是一种有效的检测方法,能全面综合分析聚合物表面化学特性和有机物分子与固体衬底间作用。通过 XPS(或 ToF-SIMS)数据的等温吸附曲线结构,XPS 也能用于监测固体表面在液相中吸附物质组分的能力。这种测试方法的优点就是通过测量表面组分,直接测量吸附量,得到溶液浓度变化——吸附曲线简单地说就是表面组分随溶液浓度变化的函数关系。

在黏合剂科研领域中,通过电子能谱对失效界面进行常规分析,在分子尺度上,直截了当地解释黏结或结合失效的原因。图 5.47 的谱为在 $400 \mu\text{m}$ 点的分析结果,取自图中所示的失效部位。被分析的系统为一个涂有环氧-酚醛树脂漆的不含锡的钢(TFS)衬底,再通过热塑处理后与尼龙衬底相连接。这个系统实际的应用就是将饮料罐的气密封内胆(widgets)黏结到金属饮料罐的内表面。非常令人惊讶,肉眼可见失效表面出现额外的镜向图像。失效的尼龙一侧的表面在白色背景区域(图 5.47 的右边)上可见到左下方出现黑斑;涂层 TFS(不含

锡的钢)衬底(图 5.47 左手边)较暗,带有白色花边沉积物,在该较暗区域的右下方同时还有很暗的区域。只有从少数几个区域内收集的谱才显示有环氧树脂的特征,表明了环氧树脂漆的黏性失效。但是,尼龙(白色)与环氧树脂间的黏性失效能被证明在热塑(thermoplastic)处理的区域之内二者之间原来是在存在黏性的,类似的谱见图 5.47 下方。单独用肉眼观察可以识别油漆与 TFS 间界面的失效和尼龙与油漆间界面的失效。

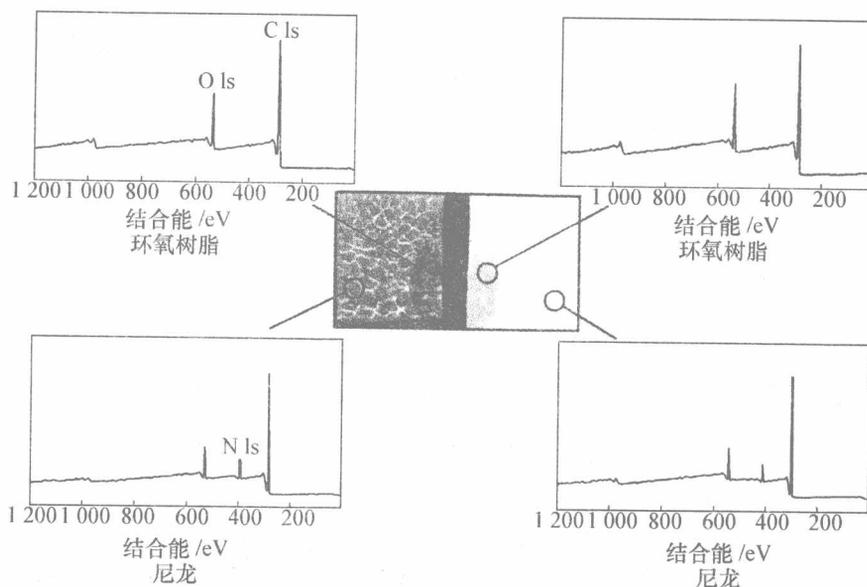


图 5.47 TFS(不含锡的钢)/环氧-酚醛树脂漆/尼龙系统的失效分析

上述所列举的例子都是 XPS 谱而没有 AES 谱。XPS 在黏合剂研究中应用最广泛,通常与 ToF-SIMS 结合起来使用。十多年来,另一个活跃的领域就是用于研究化合物材料。在一个时期内,XPS 曾用于评价碳纤维表面酸度和颗粒度。现在,在能谱仪内可安装原位断裂,可以轻而易举地得到碳纤维物质组分。XPS 和 AES 均已经用于研究金属基体化合物的界面区域。在有些情况下,可见到合金基体中的微量元素在(陶瓷)纤维表面上偏析。

尽管本章引用的例证已经用本书前面所述的技术精心处理过,但是对有些不了解这方面知识的科学家,还不能充分利用所提供的许多新分析技术。第 6 章将描述更常用的分析技术,并与 XPS 和 AES 进行比较。

参 考 文 献

- Baer, D. R. (1984). Solving corrosion problems with surface analysis. *Appl. Surf. Sci.*, **19**, 382 - 396.
- Beamson, G. and Briggs, D. (1992). *High resolution XPS of organic polymers: the Scienta*

- ESCA 300 Database. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK.
- Bhasin, M. M. (1975). Auger spectroscopic analysis of the poisoning of commercial palladium-alumina hydrogenation catalyst. *J. Catalysis*, **38**, 218 - 222.
- Briggs, D. (1998). *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Brinen, J. S. *et al.* (1984). Characterization of fresh and spent HDS catalysts by Auger and X-ray photoelectron spectroscopies. *Surf. Interf. Anal.*, **6**, 68 - 73.
- Castle, J. E. (1986). The role of electron spectroscopy in corrosion science. *Surf. Interf. Anal.*, **9**, 345 - 356.
- Castle, J. E. and Watts, J. F. (1988). The study of interfaces in composite materials by surface analytical techniques. In *Interfaces in polymer, ceramic, and metal matrix composites* (ed. H. Ishida), pp. 57 - 71. Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, USA.
- Diplas, S. *et al.* (2001). XPS studies of Ti-Al and Ti-Al-V alloys using CrK β radiation. *Surf. Interf. Anal.*, **31**, 734 - 744.
- Heckingbottom, R. (1986). Perspectives in surface and interface analysis for electronic devices and circuits. *Surf. Interf. Anal.*, **9**, 265 - 274.
- Holloway, P. H. and McGuire, G. E. (1980). Characterization of electronic devices and materials by surface sensitive analytical techniques. *Appl. Surf. Sci.*, **4**, 410 - 444.
- O'Hare, L. - A. *et al.* (2002). Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated PET film. *Surf. Interf. Anal.*, **33**, 617 - 625.
- Paynter, R. W. and Ratner, B. D. (1985). The study of interfacial proteins and biomolecules by X-ray photoelectron spectroscopy. In *Surface and interfacial aspects of biomedical polymers* (ed. J. D. Andrade), pp. 189 - 216. Plenum Press, New York, USA.
- Perruchot, C. *et al.* (2002). High resolution XPS of crosslinking and segregation phenomena in hexamethoxymethyl melamine polyester resins. *Surf. Interf. Anal.*, **34**, 570 - 574.
- Pijpers, A. P. and Meier, R. J. (1987). Oxygen-induced secondary substituent effects in polymer XPS spectra. *J. Elec. Spec.*, **43**, 131 - 137.
- Prickett, A. C., Smith, P. A. and Watts, J. F. (2001). ToF-SIMS studies of carbon fibre fracture surfaces and the development of controlled Mode in situ fracture. *Surf. Interf. Anal.*, **31**, 11 - 17.
- Reilly, C. N., Everhart, D. S. and Ho, F. F. - L. (1982). ESCA analysis of functional groups on modified polymer surfaces. In *Applied electron spectroscopy for chemical analysis* (ed. H. Windawi and F. F. - L. Ho), pp. 105 - 133. John Wiley and Sons, New York, USA.
- Riviere, J. C. and Myra, S. (1998). *Handbook of surface and interface analysis*. Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- Seah, M. P. and Hondros, E. D. (1977). Segregation to interfaces. *Int. Metal. Rev.*, **22**, 262 - 301.
- Watts, J. F. (1985). Analysis of ceramic materials by electron spectroscopy. *J. Microscopy*,

140, 243 - 260.

Watts, J. F. (1987). The use of X-ray photoelectron spectroscopy for the analysis of organic coating systems. In *Surface coatings I* (ed. A. D. Wilson, J. W. Nicholson and H. J. Prosser), pp. 137 - 187. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, UK.

Watts, J. F. (1988). The application of surface analysis to studies of the environmental degradation of polymer-to-metal adhesion. *Surf. Interf. Anal.*, **12**, 497 - 503.

Watts, J. F. (1998). Adhesion science and technology. In *Handbook of surface and interface analysis* (ed. J. C. Riviere and S. Myra), pp. 781 - 734. Marcel Dekker Inc, New York, USA.

Watts, J. F. *et al.* (2001). Segregation and crosslinking in urea formaldehyde resins: A study by high resolution XPS. *J. Elec. Spec.*, **121**, 233 - 247.

West, R. H. and Castle, J. E. (1982). The correlation of the Auger parameter with refractive index; and XPS study of silicates using $ZrL\alpha$ radiation. *Surf. Interf. Anal.*, **4**, 68 - 75.

The Proceedings of the Biennial European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA) are published as a single bound volume of Surface and Interface Analysis, (ECASIA'99 Vol. 30, ECASIA'01 Vol. 34, earlier conferences are also recorded in this manner). These Proceedings provide a timely overview of the application of surface analysis in all aspects of materials science.

6

XPS, AES 与其他分析技术的比较

几年前,一本物理检测与分析方法汇编,认为可用于材料分析的方法有一百五十多种。这些方法的首字母缩写名词现在也是纷繁复杂,不可避免地让表面科学家们产生混淆。举个例子, SAM 代表扫描俄歇显微术(Scanning Auger Microscopy),但同样这个词,我们可理解为扫描声学显微术(scanning acoustic microscopy)。大多数方法属于专业方法,需要精心制备样品和制定实验方案,而其他方法仅仅是在某种特殊模式下,非常局限于测量元素周期表中一部分元素或部分样品。本章的目的在于,将本书前面的分析方法与科研学术领域内的其他分析方法进行比较。我们只考虑元素分析,而不考虑产生结构信息的过程,比如 X 射线和电子衍射,也不考虑各种基本分子振动光谱学方法,如红外光谱和拉曼光谱。分析方法的分类可以有多种途径,但随着时代的发展,我们可以按初级射线束(入射束)和次级射线束(出射束)来分,表 6.1 从众多可能的方法中列出 10 种。

一些首字母缩写含义如下:

EDX	能量色散 X 射线分析术(energy dispersive X-ray analysis)
EELS	电子能量损失谱(electron energy-loss spectroscopy)
ISS	离子散射谱(ion scattering spectroscopy)
LAMMS	激光烧蚀显微探针质谱(laser ablation microprobe mass spectrometry)
RBS	卢瑟福背散射谱分析(Rutherford backscattering spectrometry)
STEM	扫描透射电子显微术(scanning transmission electron microscopy)
SIMS	二次离子质谱(secondary ion mass spectrometry)
TEM	透射电子显微术(transmission electron microscopy)

表 6.1 文中所讨论的各种分析方法的特征

入射线束	发射射线束	被测特征	可探测元素	分析深度	空间分辨	信息类别 元素化学态	定量分析	可应用于无机物	可应用于有机物
AES	e ⁻	Energy	Li on	3-10 nm	<12 nm	E(C)	✓	0	X
EDX	e ⁻	Energy	Be on	1 μm	1 μm	E	✓	0†	X†
EELS	e ⁻	Energy	Li on	Depends on foil thickness	10 nm	E	0	✓	X
ISS	ions	Energy	Li on	Outer atom layer	100 μm	E	0	✓	0
LAMMS	laser	Mass	All	0.5 μm	1 μm	E, C	X	✓	✓
RBS	ions	Energy	Li on	1 μm	1 mm	E	X	✓	✓‡
SIMS(静态)	ions	Mass	All	1-5 nm	1 μm	C(E)	X	✓	✓
SIMS(动态)	ions	Mass	All	See text	50 μm	E	0	✓	X
SIMS(成像)	ions	Mass	All	See text	50 nm	C(E)	X	0	0
XPS	X-rays	Energy	He on	3-10 nm	STD 1 mm ² small area; 10 μm in-vag XPS; <3 μm	E, C	✓	✓	✓

* ✓=很好, 0=一般, X=差

† 未喷镀导电层

‡ 需要冷冻台

6.1 电子显微镜中的 X 射线分析

在扫描电子显微镜上加一个 X 射线分析器,可以提供—个电子探针装置(即能量或波长色散 X 射线谱仪,EDX 或 WDX)。该装置广泛应用于研究开发的各个领域。它提供了一种非常灵活的显微分析法,并在常规 EDX 模式下可以探测到铍以上的元素;利用 WDX 波谱仪可以改善分辨率和灵敏度。

近来,随着 EDX 探测器的发展,已经拓展到许多轻元素范围,但是真空度要求更为严格以防止探头结冰。然而,尽管现在使用出射的特征 X 射线可进行轻元素分析,但这些分析方法实际上探测的是物质的体组分。从样品出射的电子束,其相互作用范围决定了横向分辨率(在分析模式下)以及分析深度;横向分辨率是初级电子束能量的一个函数,但在 $1\ \mu\text{m}$ 范围内它保持不变。通过减少电子束能量,分析深度会减小到 $500\ \text{nm}$,但仅限于用在此方法中;尽管 $1\ \text{keV}$ 的电子束的穿透深度很小,但它不会激发常规意义下作分析用的 X 射线。图 6.1 给出了在电子能谱中作分析用的特征电子非弹性平均自由程,与电子显微镜中作初级电子束的高能电子的非弹性平均自由程相比较的结果。尽管 X 射线分析法的分析深度由初级射线束的能量决定,但是在电子能谱中是由次级射线束的能量决定其分析深度。

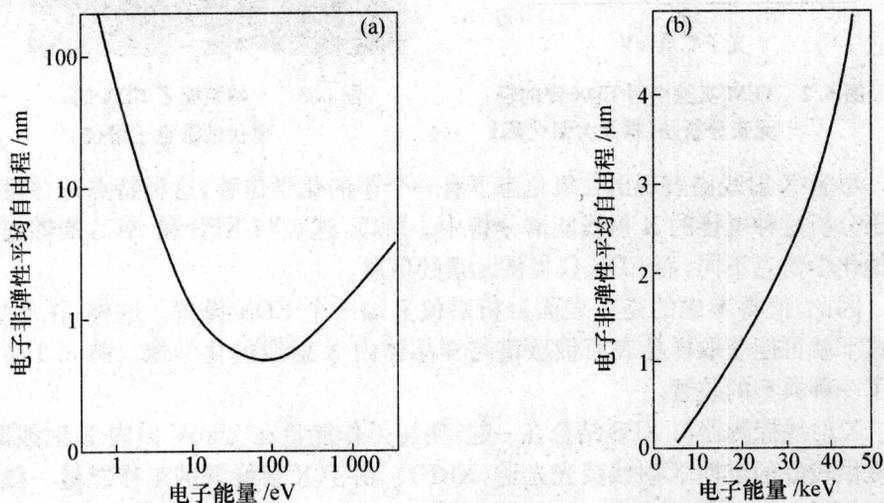


图 6.1 电子能谱中能量的电子平均自由程(a)与电子显微镜中初级射线束能量的电子平均自由程(b)

在 TEM 中,使用薄样品(thin foil specimen)可迅速确定分析深度,梨形作用范围的横断面则突然被截止,大大改善了空间分辨率。当然,由于样品与电子束的相互作用,空间分辨率也会有所降低。图 6.2 中展示了在 TEM 实验中,记录到的一张纯硼 EDX 谱(其表面带有氧化薄层),该能谱中很明显出现了

BK α 线。

在扫描俄歇显微能谱中,分析深度由第 1 章提到的出射电子能量决定,而空间分辨率则取决于电子探针的大小。因此,SAM 得到的空间分辨率在量级上优于用 SEM/EDX 记录的结果。随着亚微米特征在微电子学中的发展,SAM 又有新用途,即作为一种高分辨率的化学成像设备,它不再强调只用作表面分析。

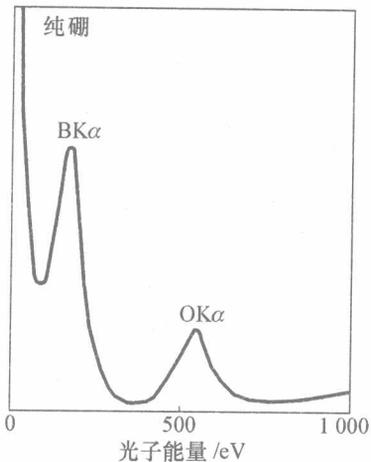


图 6.2 TEM 实验中用 EDX 谱的轻元素分析法(样品为氧化硼)

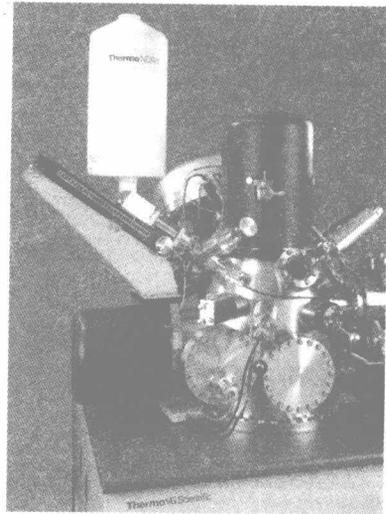


图 6.3 一种装配了 EDX 的现代俄歇电子谱仪

尽管 X 射线谱表现出在氧化态下有一个小的化学位移,这种特点却并没有用于分析这种电镜的 X 射线能谱分析中。所以,这点与 XPS 和 AES 能够提供其他化学信息不同,而 EDX 仅提供元素的信息。

因此,值得考虑的是在表面分析谱仪上加一个 EDX 设备。这样,在 SAM 模式下就可能获取样品表面俄歇谱与样品体内 X 射线的化学像。图 6.3 中列出了一种典型的装置。

X 射线探测器与 XPS 结合在一起,使用工作能量在 2 keV 以内 X 射线源,可提供较好的定性 X 射线荧光光谱(XRF)。由于 X 射线源的工作能量一般在 15 keV 左右,可获得 13 keV 的 X 射线能谱。这种方法特别适用于由 AES/EDX 无法分析的绝缘样品,如涂料薄膜和某些催化剂。XRF 在 XPS 深度剖析中同样有用,可对样品化学性质进行全面的分析,从而详细地研究样品分凝和界面效应。

6.2 电子显微镜中的电子分析

在 TEM 和 STEM 中可分析 X 射线,同样可分析透射电子束能量,该透射

束能量就是 EELS 分析的基础。因为电子束可以穿过一个电子透明样品,也能发射电子,只要其结合能低于初级电子束能量。通过放在样品下的电子能量分析器,可以记录初始电子束的能量损失,得到能量损失谱。该谱具有能量损失值的特征边缘,数值等于壳层能级的结合能。任何能量损失大于结合能的电子可以引起电离,其吸收边缘从结合能开始有个突变阶段,随着损失能量的增加出现拖尾,并且一直下降至等于初级射线束的能量(即几乎损失所有能量)。实际上损失截面下落曲线形状随函数 E^{-4} 变化,如图 6.4 所示, B_2O_3 的 EELS 谱中,内壳层损失边缘组成类似三角形。

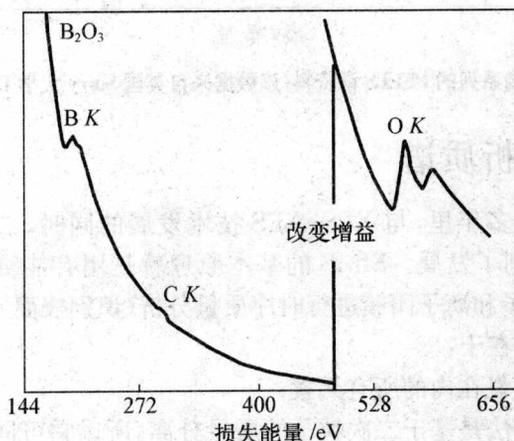


图 6.4 TEM 中 B_2O_3 的 EELS 谱分析法

在 EELS 中观察到的这些损失边能量接近于 XPS 中用到的结合能。例如,碳的 K 吸收边能量是 284 eV, Mg 的 K 特征能量是 1 305 eV, Cu $L_{2,3}$ 的吸收边(Cu $2p_{3/2}$ 与 Cu $2p_{1/2}$ 的卷积)能量是 941 eV。现代能谱仪采取平行的探测方式来收集数据,这项技术也就是所指的平行能量损失谱,即 PEELS。PEELS 在原理上类似于 XPS 方法,可获得化学态信息,该技术的这个特点见图 6.5,图中示出了一系列锰化合物的 Mn $L_{2,3}$ 吸收边。

EELS 谱定量分析的主要问题在于精确地去除背景,再对重叠峰或相邻的谱峰分峰。现在这些问题已经在很大程度上得到了解决,前景很乐观。另外,能在 STEM 中得到 PEELS 的分布图像,从而得到一些很轻元素的化学像。再者,虽然有些元素确实出现了类似于 XPS 的化学位移,如图 6.5 所示,但是 EELS 成像通常不含有发射电子能谱的化学特性。样品制备通常繁重而复杂。EELS 一大优点就是空间分辨率高(在 STEM 中 EDX 或 WEDX 也有此优点),其空间分辨率由电镜分辨率与电子束扩散共同决定。很明显,分析深度由样品薄片厚度决定,此分析深度大概为 10 nm 量级。EELS 的重要任务就是识别那些轻元素的精细结构,如钢中的碳化物、氧化物以及氮化沉淀物。

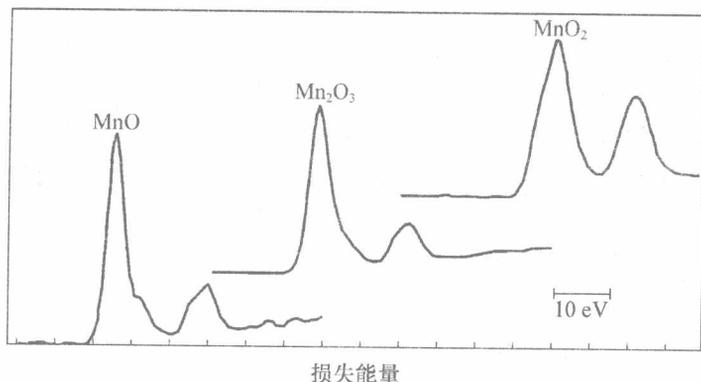


图 6.5 锰化合物系列的 PEELS 谱资料(该数据来自英国 Surry 大学 Dr. Vlad Stolijan)

6.3 表面分析质谱

在过去的三十多年里,与 XPS, AES 技术发展的同时,二次离子质谱技术(SIMS)也已经得到了发展。SIMS 的基本原理就是用有能量离子束去轰击表面,并且对溅射离子和离子团簇进行时序质量分析(识别表面元素)。

该方法的优势在于:

- 能检测包括氢在内的所有元素;
- 因为分析方法是基于二次粒子的质量分离,所以它可同时区分同位素和分子的特征;
- 与 XPS 与 AES 相比,它的元素灵敏度要高得多。

SIMS 的主要缺点在于,定量分析要比电子能谱困难得多。

以下是 SIMS 操作的三种模式:

(1) 静态二次离子质谱(SSIMS)是低离子通量(每平方厘米小于 10^{12} 个离子数),确保原始表面在分析过程中不会被严重损害。SSIMS 能应用于聚合物以及其他绝缘样品并取得了巨大的成功。图 6.6 中是一种典型高聚合物(次乙基-对苯二酸盐)的静态 SIMS 谱,其范围都是位于 $m/z = 0 \sim 200$ 间。

(2) 动态二次离子质谱(DSIMS)是处于高概率下的离子溅射过程(如同 XPS/AES 中组分深度剖析),并且仅对那些感兴趣的质量碎片,绘出随溅射时间的图。图 6.7 示出了一个 DSIMS 深度剖析的例子。

(3) 成像 SIMS 可通过两种不同的方法获取。它或者依靠离子束自身的分辨率,或在依靠二次离子通过磁分析器时,质谱仪所保留的空间信息。在前面的方法中,都是让一束细的亚微米束离子(如 Ga)光栅式地扫描通过表面,然后像扫描俄歇一样,检测特定的碎片,并将检测到的信号按顺序画出一张表面元素分布图。这种采集元素分布图的方式就是扫描离子显微探针。另一种

方法就是众所周知的离子显微术,用选定离子在整个视场中同步成像,类似于 XPS 中的平行成像。这种成像 SIMS 的横向分辨率由离子光学中的光圈大小决定,在最佳分辨率处($0.5 \mu\text{m}$),由仪器自身的电子光学像差决定。

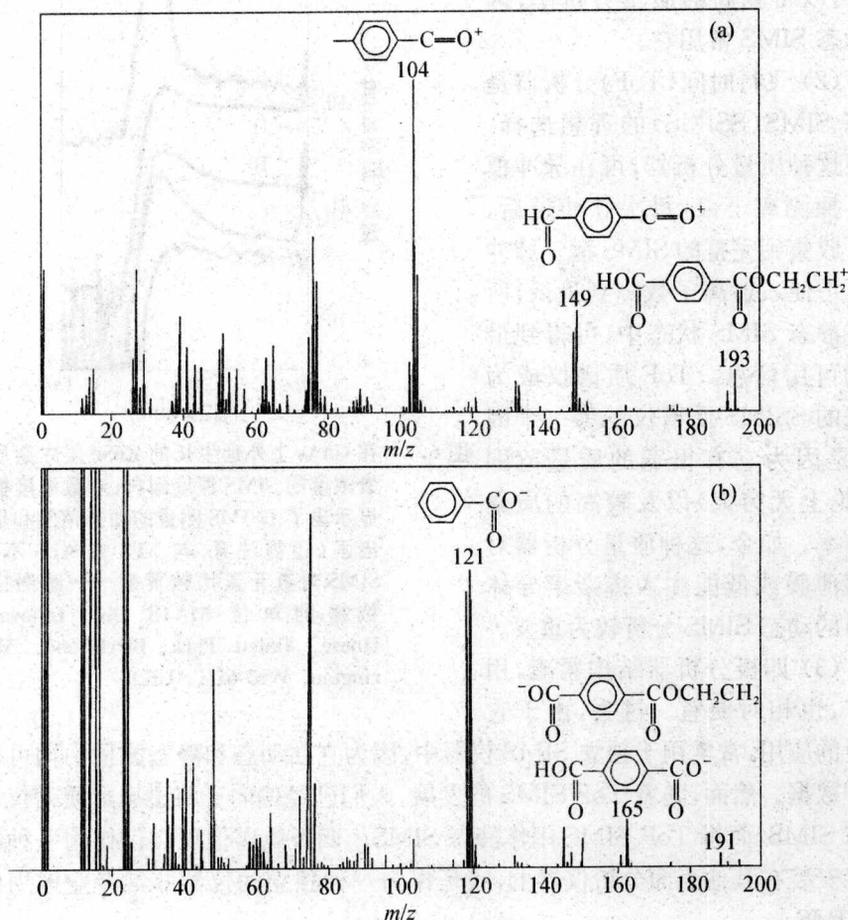


图 6.6 高聚合物(次乙基-对苯二酸盐)的 SSIMS 谱

(a)正离子谱;(b)负离子谱(图(a)中示出了 $m/z=104, 149, 193$ 的特征阳离子结构,图(b)中示出了 $m/z=121, 165, 191$ 的阴离子结构)

所有 SIMS 仪器均由一个真空系统以及安装在真空系统上的一个离子枪和一个质量分析器构成。为了在较宽的各种材料分析范围内得到最佳性能,需要选择合适的离子源。为了使仪器正离子灵敏度达到最大,我们常选用氧离子。同样,铯离子将会改善 SIMS 对负离子的灵敏度。用铯也能有助于定量分析,因为样品对形成 MCs^+ 概率的影响要小于对形成 M^+ 或 M^- 概率的影响。液态金属离子枪也用于那些需要极高空间分辨率的情形。当需要尽量减小离子束与样品间的相互作用时,采用氦和氙离子束作离子源。

在 SIMS 中有三种形式的质谱分析器:

(1) 磁扇形分析器灵敏度很高,可以得到高的质量分辨率;许多动态 SIMS 常用它。

(2) 飞行时间(ToF)分析器是静态 SIMS(SSIMS)的理想选择。使用这种质量分析器,可在脉冲模式下探测离子束,每次脉冲过后,就可收集到完整的 SIMS 谱。脉冲模式可使入射离子数降到最低,所以在静态 SIMS 状态中,可得到最多的可用信息。ToF 质谱仪成为理想的 SSIMS 质谱仪的另一个因素,是因为它有很宽的质量范围(理论上无穷大)以及较高的质量分辨率。如今,这种质量分析器对于超薄膜或低能注入掺杂半导体材料的动态 SIMS 分析较为重要。

(3) 四极分析器结构紧凑,用途广,也相对便宜。过去,由于它广泛的应用,常常用于独立 SIMS 仪器中,因为它在动态和静态测量中均可得到合理数据。然而,随着 ToF SIMS 的发展,人们已经偏向于将磁扇形质谱仪用作动态 SIMS,而将 ToF SIMS 用作静态 SIMS。四极质谱仪现在仅作为一种次要功能安装在其他表面分析仪器上,或是作为一种独立的仪器非常专业地用作动态 SIMS。

SIMS 分析具有极高的表面灵敏度,在静态 SIMS 模式下,分析深度大约为 1 nm。对于动态 SIMS,以一定速率溅射材料,使得实际表面不断地被刻蚀,因而分析深度变得不那么重要;如今,分析深度即深度分辨,成为判别静态 SIMS 分析技术的参数。

元素的检出限可能是本章所讨论的方法中最容易获得的一个参数,在合适条件下为 10^{-9} 量级,比如,注入硅中的硼。与组分非常接近的标准样品相比较,可进行十分精确的定量分析。对于未知样品的常规分析,常常无法进行定量分析。

有一种方法溅射中性粒子质谱(SNMS),虽然检出限差,但可以改善定量分析结果。使用该技术,二次离子从二次粒子束中发射出来,一定比例的

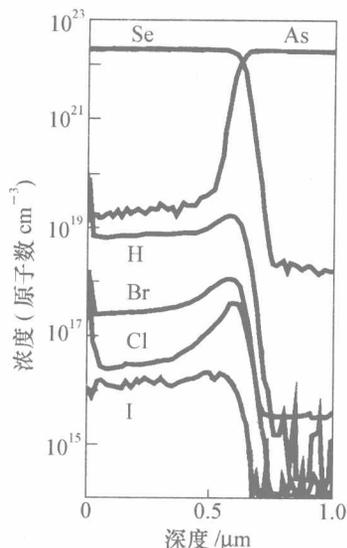


图 6.7 在 GaAs 上外延生长的 ZnSe 层中杂质元素浓度的 SIMS 深度剖析;对数浓度标尺显示出了 DSIMS 测量的动态范围和低检出限(还需注意,与 XPS 或 AES 不同, SIMS 对氢元素比较灵敏——感谢提供数据的单位 MATS UK, Innovation House, Daten Park, Birchwood, Warrington, Wa3 6UT, UK)

中性粒子被电离,并被质量分析器探测到。这就排除了样品基体对电离概率的影响,因此,定量分析更可靠。采用电子束、等离子体或激光电离后,再进一步的电离。

与 SIMS 紧密相连的一种技术是激光烧蚀显微探针质谱术(LAMMS),它可对被发射电离的原子、分子和原子分子团进行质量分析。由 LAMMS 获得的横向与深度分辨率取决于脉冲激光束的功率和聚焦条件。

完全聚焦激光束能提供高的空间分辨率,但是由于样品表面的功率密度很高,形成的弧坑也将相对较深。这就是所说的 LAMMS 中的“硬”激光电离模式。对于同样的输出功率,一个欠焦光束将会产生一个直径较大但深度较浅的弧坑,这就是“软”激光脱附模式(目前 LAMMS 获得的最佳“取样深度”大约为 $0.1\ \mu\text{m}$)。有趣的是这项技术原本是以体相显微探针仪器,即 EDX 的一项补充技术,发展起来的,它可获得元素直至氢元素及其同位素的信息。它既可用于与 SEM/EDX 类似的反射模式,也可用于与 TEM/EDX 一样的透射配置中。尽管 LAMMS 质谱不像与 SSIMS、XPS 或 AES 一样属于表面分析,但是它经常提供与表面相相关的有价值信息。这是因为在蒸发过程中,该弧坑的挥发性物质肯定分布在材料很浅的表面。例如像 SIMS 与 LAMMS 这样的高灵敏度质谱技术,可以保证在质谱结果中可以明确指认出表面上出现的未知元素。目前,LAMMS 的主要优点就是能用作轻元素/同位素的专业显微探针,可用此技术对薄膜进行快速剖析;每次激光入射深度可通过改变操作条件由“软”变为“硬”,使之与薄膜厚度相匹配。与 SEM 和 SIMS 不同的是,对于绝缘样品的分析不需要任何特殊制备或荷电补偿。尽管我们可以用类似组分的标样很成功地得到半定量结果,但最终质谱的定量结果仍是一个主要问题。

6.4 离子散射谱

在本节中,我们将简要讨论入射离子对固体样品的散射。这是两种显著不同的分析方法的基础。在入射离子为低能离子($0.2\sim 3\ \text{keV}$)的情况下,该方法被认为是离子散射谱(ISS),更确切地说,是低能离子散射谱(LEISS)。LEISS 技术是一种表面灵敏度很高的分析手段。当入射离子能量更高($1\sim 5\ \text{MeV}$)时,初级离子受靶背散射,其散射谱不仅可以解释出现的元素,也可以解释深度 $1\ \mu\text{m}$ 左右的深度剖析。高能离子散射谱(HEIS)通常也称为卢瑟福背散射(RBS)。

LEISS 通常安装在有电子能谱的表面系统中,系统中的电子能量分析器可工作在负散射离子探测模式(XPS 或 AES)下,也可工作在正散射离子探测模式下。样品被单能离子束轰击(经常为 He^+ 、 Ne^+ 和 Ar^+ 离子),离子与固体最外层原子发生弹性散射,由能量分析器测得其能量。离子散射过程见图 6.8,其中

惰性气体离子质量为 M_1 、能量为 E_1 ，与样品表面上质量为 M_2 的原子发生碰撞后，离子轨迹的角度改变为 θ (散射角)，离子能量变为 E_2 。

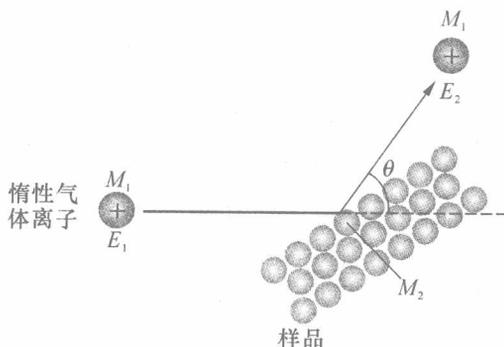


图 6.8 离子散射过程

应用守恒律，可以得出式子：

$$\frac{E_1}{E_2} = \left[\frac{\cos \theta \pm (q^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{1 + q} \right]^2$$

式中，在散射角为 90° 的特殊情况下，方程简化为：

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}$$

离子散射谱即为初级离子束散射的强度，随其能量对初级离子束的归一化值 (E_2/E_1) 而变化的函数，如图 6.9 所示。应用 ISS 技术的一个主要困难是表面很灵敏，因而表面污染会成为严重的问题。这里有多种方法解决此问题，包括通过加热、离子溅射或原位切割制备样品。

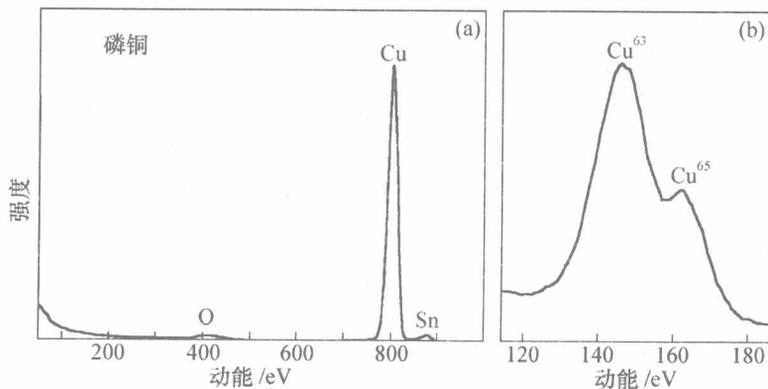


图 6.9 磷铜样品表面的 ISS 谱

(a) 用 He^+ 离子探测并显示广泛的质量范围；(b) 用 Ar^+ 离子探测并显示铜的两种同位素

在 LEISS 中选择初级离子很重要,这是因为如上所述,仅有那些质量比初级离子大的原子能够被探测到。因此,在理论上氦离子能提供最大的质量探测范围。如果要求高质量分辨率,初级离子的质量将应尽可能与表面原子质量接近。经常用两种不同种类的初级离子去分析同一样品。图 6.9 示出两种磷铜样品的 LEISS 谱。用 He^+ 能够探测到铜、锡和掺氧杂质原子。如果用 Ar^+ 代替 He^+ ,铜的两种同位素能够被分离开来。

在卢瑟福背散射 RBS 的情况下,初级离子束的能量更高,实验装置将包括某种加速器给离子提供足够的能量(大约 2 MeV)。RBS 实验包括要用这些高能离子(通常是 He^{++})去轰击样品表面,并同时测量背散射离子的能量。这些离子具有很小的直径,因为它们仅含一个核,并能够穿透样品晶格。大量离子注入固体中,但只有一部分被散射并被探测到。尽管在 RBS 中的离子能量远高于在 LEISS 中的,但散射方程却非常相似。

初级离子与轻元素发生相互作用后,成为低能背散射离子;初级离子与较高质量的粒子发生相互作用的初级离子散射后具有较高能量。然而,就像在 LEISS 中那样,散射不仅发生在表面,而且发生在进入样品的好几个原子层内,并且散射离子在进入和射出样品的过程中发生了衰减。结果,RBS 谱不只包含涉及相互作用范围内原子的种类,而且包含这些离子与自由表面的相关位置信息,从而由 RBS 谱得到深度剖析结果。由于最终的质谱中包含元素和深度信息的卷积,对谱的解释必须小心,且通常将其应用限制在一些已知元素的样品中。然后,用拟合程序精确地得到样品中元素的深度分布。RBS 被广泛应用于掺杂分析和薄膜分析。可以用实验参数和散射截面由一级原理模型对样品做精确地定量分析;典型的检出限在 10^{-4} mol/mol 范围内,但不同基体材料差异很大。图 6.10(a)为计算出的 RBS 谱,它说明了沉积在基底(对 RBS 谱没有贡献)上的单层材料(C 10 : Na 10 : I 1)中的元素,随质量增加散射截面的变化。RBS 谱随深度的变化如图 6.10(b)所示,其中沉积材料(C 8 : H 8 : I 0.8)的厚度为 $1 \mu\text{m}$ 。在此情形中,单个峰显著加宽,可以辨认出样品的正面和背面,因此,在一个微尺度上,提供一种非破坏性的深度剖析样品的技术。

6.5 结束语

本节所讨论的方法中,传统电子显微镜的方法,特别是 EDX 已在大学和研究机构中被普遍采用,而且大多数需要进行微区分析的科学家还将继续使用。而其他方法还没有被广泛推广和普遍采用,除联合研究实验室和大学外,其他部门使用这些方法只能求助于分布在世界上的专业表面分析咨询服务机构。

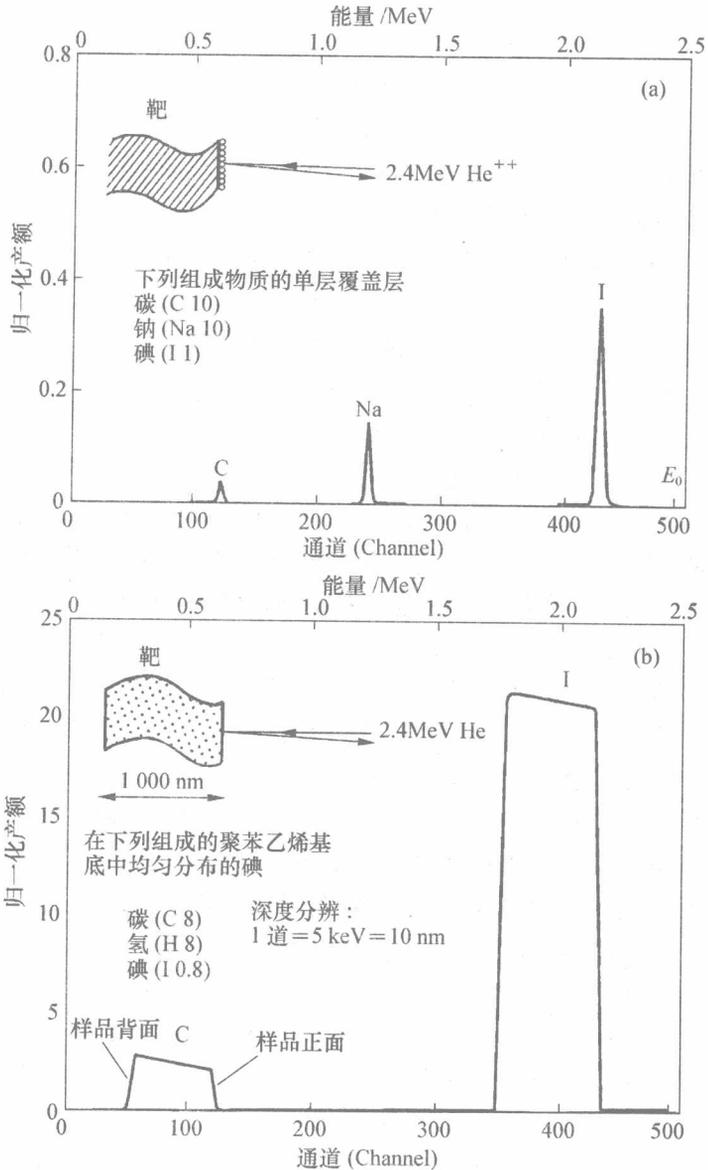


图 6.10 模拟的 RBS 谱图显示

(a) 横截面随着原子数变化(随着 Z^2 变化);(b) 透过 1 mm 薄膜深度剖析的能力

参考文献

- Baun, W. L. (1981). Ion scattering spectrometry: a versatile technique for a variety of materials. *Surf. Interf. Anal.*, **3**, 243-250.
- Budd, P. M. and Goodhew, P. J. (1988). *Light-element analysis in the transmission electron*

- microscope: WEDX and EELS*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Castle, J. E. and Castle, M. D. (1983). Simultaneous XRF and XPS analysis. *Surf. Interf. Anal.*, **5**, 193 - 198.
- Chu, W. K., Mayer, J. W. and Nicolet, M. - A. (1978). *Backscattering spectrometry*. Academic Press Inc., New York, USA.
- Clarke, N. S., Ruckman, J. C. and Davey, A. R. (1986). The application of laser ionization mass spectrometry to the study of thin films and near-surface layers. *Surf. Interf. Anal.*, **9**, 31 - 40.
- Degreve, F., Thorne, N. A. and Lang, J. M. (1988). Metallurgical applications of SIMS. *J. Mater. Sci.*, **23**, 4181 - 4208.
- Goodhew, P. J. and Castle, J. E. (1983). A survey of physical examination and analysis techniques. *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 68 (EMAG)*, pp. 515 - 522.
- Goodhew, P. J. and Humphreys, F. J. (1988). *Electron microscopy and analysis*. Taylor and Francis Ltd, London, UK.
- Vickerman, J. C. (1987). Secondary ion mass spectrometry. *Chemistry in Britain*, **10**, 969 - 974.
- Vickerman, J. C. and Briggs, D. (2001). *ToF-SIMS surface analysis by mass spectrometry*. IM Publications, Chichester, UK/Surface Spectra, Manchester, UK.
- Walls, J. M. (1989). *Methods of surface analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Werner, H. W. and Garten, R. P. H. (1984). A comparative study of methods for thin-film and surface analysis. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, 221 - 344.

名 词 术 语

缩写词表

AES	俄歇电子能谱(术)
ARXPS	角分辨 X 射线光电子能谱(术)
CMA	筒镜(式)(能量)分析器
eV	电子伏
EELS	电子能量损失谱
ESCA	化学分析电子能谱(术)
FABMS	快原子轰击质谱(术)
FWHM	最大高度一半处的全宽(通常简称为半高宽)
HSA	半球形(能量)分析器
LEISS	低能离子散射能谱(术)
RBS	卢瑟福背散射能谱(术)
SAM	扫描俄歇显微镜
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	二次离子质谱(术)
SNMS	溅射中性粒子质谱(术)
SSA	球扇形(能量)分析器
TOF 或 ToF	飞行时间
UPS	紫外光电子能谱(术)
XPS	X 射线光电子能谱(术)

表面分析方法简介^①

俄歇电子能谱术(Auger Electron Spectroscopy, AES)

使用电子谱仪来测量表面所发射的俄歇电子能量分布的一种方法。

通常用能量范围为 2~30 keV 的一束电子去激发俄歇电子。俄歇电子也可

^① 经国际标准化组织(ISO)许可,此处所列术语和定义摘自 ISO18115 标准文件。可向每位 ISO 成员索取此标准,另外 ISO 总秘书处的网站 <http://www.iso.ch/> 也提供此标准。

用 X 射线、离子和其他粒子束激发,但是俄歇电子能谱一词在没有附加修饰时,通常它指的只是电子束诱导激发。用 X 射线源时的俄歇电子能量是以费密能级为参照;但当用电子束激发时,其能量参照既可以是费密能级,也可以是真空能级。俄歇谱通常以直接(或积分)或微分形式表示。

化学分析电子能谱(术)(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

包括 AES 和 XPS 的一种方法。实际上,术语 ESCA 现已很少使用,它仅在过去采用,而现在更清晰地定义为 X 射线光电子能谱(XPS)。现已优先采用 XPS。

二次离子质谱(术)(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

一种用质谱仪测量由荷能离子轰击导致从样品上发射二次离子质荷比和丰度的方法。

紫外光电子能谱(术)(Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy, UPS)

用紫外光子辐照测量从样品表面发射的光电子能量分布的方法。通常使用的紫外光源包括各种类型的放电光源,它们能产生各种气体的共振线(例如 He I 和 He II 发射线的能量分别为 21.2 eV 和 40.8 eV)。为了得到可变能量,可采用同步辐射源。

X 射线光电子能谱(术)(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

用 X 射线光子辐照测量样品表面所发射出的光电子和俄歇电子能量分布的方法。通常用的 X 射线源是非单色的 Al 和 Mg 的 K_{α} X 射线,其能量分别为 1 486.6 eV 和 1 253.6 eV。现代能谱仪也使用单色化的 AlK_{α} X 射线。一些能谱仪使用其他各种阳极靶的 X 射线源或者同步辐射源。

表面分析术语

污染碳参考(Adventitious Carbon Referencing)

用实验上测得样品表面吸附碳氢化合物的 C 1s 结合能与其标准结合能比较,以确定某一样品的荷电电位。虽然一些分析者根据衬底性质倾向于采用 284.6~285.2 eV 的某一特定值,但常常采用公认值 285.0 eV 作为有关 C 1s 谱峰的结合能。

磨角,斜面磨角(Angle Lapping)

相对于原始表面以一定角度,机械研磨样品的制备方法。此角度通常小于 1° ,以使相对于原始表面的深度信息被转换为横向信息。

发射角,出射角(Angle of Emission)

粒子或光子在其离开表面时的轨迹和该处表面法线或平均表面法线之间的夹角。

入射角 (Angle Incidence)

入射束和该处表面法线或平均表面法线之间的夹角。

角分辨 XPS (Angle Resolved XPS, ARXPS) 或变角 XPS (Angle dependent XPS)

测量 X 射线光电子强度随发射角函数变化的方法。

飞离角, 起飞角 (Angle, Take off)

粒子在飞离表面时的轨迹和该处表平面或平均表平面之间的夹角。

衰减长度 (Attenuation Length)

表达式 $\Delta x/\lambda$ 中的 λ 量, 其中 $\Delta x/\lambda$ 为指定粒子平行束或射线平行束通过物质薄层 Δx , 且 Δx 趋近于极限零时的损失分量, Δx 须在粒子束或射线束方向上测量。粒子束强度随距离 x 按 $\exp(-x/\lambda)$ 衰减。

俄歇电子 (Auger Electron)

俄歇过程中原子发射的电子。

俄歇电子能谱图 (Auger Electron Spectrum)

俄歇电子强度随俄歇电子动能变化的函数关系图, 通常为所探测到的部分电子能量的分布。

俄歇参数 (常数) (Auger Parameter)

在一张谱中, 窄俄歇电子峰的动能与同一元素的最强光电子峰动能之差。在本书中我们用的是修正俄歇参数 (α), 数值上等于俄歇电子的动能和光电子峰结合能之和, 即:

$$\alpha = KE_{\text{Auger}} - KE_{\text{PE}} + h\nu$$

俄歇过程 (Auger Process)

电子发射后, 原子内电子壳层出现空穴, 此时原子发生弛豫, 发射具有特征能量的电子, 即为俄歇过程。

俄歇跃迁 (Auger Transition)

涉及指定电子壳层或支壳层的俄歇过程。俄歇过程涉及三个壳层, 用三个字母表示。第一个字母表示含有初始空位的壳层, 用后面两个字母表示俄歇过程所留下的电子空位的壳层 (如 *KLL* 和 *LMM*)。当涉及一个价电子时就用字母 *V* 表示 (如 *LMV*, *KVV*)。如已知所涉及的特定支壳层, 也可标出 (如 KL_1L_2)。如已经知道耦合项也可加上, 以标明最终原子状态 (如 $L_3M_{4,5}M_{4,5}; {}^1D$)。

非弹性散射背景 (Inelastic Background)

原本处于一种能量的粒子, 由于经过一次或多次非弹性散射过程, 以较低能量发射出来, 在谱图中形成的粒子强度分布。

背散射电子 (Back-scattered Electron)

入射电子束与样品相互作用后, 所散射回来的电子。

磨坑,球形磨坑(Ball Cratering)

为了揭示原始表面以下各层的组分变化,研磨样品形成球形弧坑的一种方法,以便将各层的深度和弧坑中的横向位置联系起来。

束流(Beam Current)

dQ 与 dt 之商,此处 dQ 为在时间隔 dt 内,一定极性电荷流过的量。

$$I = dQ/dt$$

束流密度(Beam Current Density)

dI 与 dA 之商,此处 dI 是束流入射到面积 dA 上的分量,粒子束方向垂直于面积。

$$J = dI/dA$$

束斑(束斑直径)(Beam diameter)

与粒子束方向垂直的平面上,圆形截面粒子束中最高粒子强度的一半处的全宽度。

结合能(Binding Energy)

将一个电子从一指定的电子能级移到固体的费密能级或移到自由原子或分子的真空能级,所必须消耗的能量。

韧致辐射(Bremsstrahlung)

入射电子在一种材料内减速,该材料所产生的光辐射。在小于入射电子的能量范围内,韧致辐射产生一个连续的谱分布。在 XPS 中,常规 Mg 或 Al 阳极的 X 射线源韧致辐射产生一个连续光电子背景。在能量上特征 Al 或 Mg 的 $K\alpha$ X 射线不可能电离的内壳层,有时韧致辐射可电离。因此,在负结合能值范围内出现俄歇电子特征峰,另外,其他俄歇特征峰的强度可能会增强,强于该内壳层空位只是由特征 X 射线激发而产生的俄歇峰强度。韧致辐射激发的俄歇电子特征峰有助于计算各种用于指认化学态的俄歇参数。

化学位移(Chemical Shift)

原子的化学环境变化引起的谱峰能量的变化。

组分(组成)深度剖析(Composition Depth Profile)

测量化学或原子组分随垂直于表面的距离变化的函数关系。

固定 ΔE 模式(固定分析器能量模式,CAE 模式或固定分析器传输率模式, FAT 模式)(Constant ΔE Mode, constant analyzer energy mode, CAE mode or fixed analyzer transmission mode, FAT mode)

能量分析器的工作模式,此工作模式改变退压(即预减速电压),使电子在能量分析器的出口处的动能保持恒定。此模式常用于 XPS,在整个能谱中以保持高能量分辨率和恒定能量分辨率。

固定 $\Delta E/E$ 模式(固定减速比模式,CRR 模式或 FRR 模式)(Constant $\Delta E/E$ Mode)

E Mode, Constant retardation ratio mode, CRR mode or fixed retardation ratio mode, FRR mode)

电子能量分析器的工作模式,此模式改变退压(即预减速电压),使在能量分析器的出口处的动能,与以原真空能级为参考值的动能的比值恒定。此模式常用于 AES,对于高能发射电子以牺牲能谱分辨率,来改善信噪比。

深度剖析测量(Depth Profiling)

测量信号强度随一个变量的函数变化关系,此变量与垂直于表面的距离有关,通常用溅射时间表示。

深度分辨率(Depth Resolution)

在两种介质或一种介质的薄层之间,理想界面构成的剖面上,一个确定量的信号变化的深度区间。其精确度依赖于信号深度函数。但是对于常规分析的应用,通常 AES 和 XPS 所用的常见界面深度是指覆盖层或衬底信号在两个平台值之间,从总信号强度的 16%变化至 84%所对应的深度区间。

检出限,检测限(Detection Limit)

在指定分析条件下所能测到的元素或化合物的最小量。

微分谱(Differential Spectrum)

用模拟电极调制方法或对直接谱进行数字微分得到的直接谱对于能量 E 的微分。

直接谱,积分谱(Direct Spectrum)

由能谱仪探测到的电子强度随电子能谱 E 的函数关系。

电子减速(Electron Retardation)

电子进入能量分析器前或在能量分析器中,将发射电子减速,测量其动能分布的方法。

掠出射(Grazing exit, Glancing exit)

粒子的散射(或出射)方向与样品表面法向成接近 90° 的几何位置。此位置通常有助于提高表面灵敏度,也可改善深度分辨率。

掠入射(Grazing Incidence, Glancing Incidence)

入射粒子的方向与样品表面法向成接近 90° 的几何位置。

电子非弹性平均自由程(Inelastic Mean Free Path, Electron)

一定能量的电子在连续两次非弹性碰撞间运动的距离。

非弹性散射(Inelastic Scattering)

一个运动的荷能粒子与第二个粒子或粒子团间的相互作用,其中总动能不守恒。固体中动能的吸收有多种机制,如内壳层电离、等离子体激发和光子激发以及韧致辐射。这些激发通常会导致运动粒子的方向和动能发生变化。

信息深度(Information Depth)

垂直于表面,有用信息采集的最大距离。

可观察界面宽度 (Interface Width, Observed)

在两个不同物质的结合界面上,信号强度变化为 16%~84%,或 84%~16%间所跨越的距离,这两种结合物质的各自厚度比此距离至少大 6 倍。

横向分辨率 (lateral Resolution)

在样品表面内或垂直于成像光轴的平面内,确信能区分组分变化并最小可测量到的距离。

线扫描 (Line Scan)

沿对应于样品表面上的直线,能谱仪所输出信号强度的图,其他探测器的信号强度图或经适用软件处理后的强度信息图。

图像 (Map or Image)

样品表面二维图像,图像上每一点的信息与能谱仪的输出信息有关,与其他探测器的信号或适用软件处理过的强度信息有关。通常情况下,元素分布图像 (map) 主要应用于指认组分信息中;形貌像 (image) 则主要应用于形貌信息中。元素分布图像的强度为归一化强度,例如最大值和最小值,可分别设为全白和全黑,或用色彩来表示。还应该定义好分布图像的对比度。

修正俄歇参数 (常数) (Modified Auger Parameter)

俄歇参数与光子能量之和(为了避免负值),就是本书所指的俄歇参数 α ,

$$\alpha = KE_{\text{Auger}} - KE_{\text{PE}} + h\nu$$

即

$$\alpha = KE_{\text{Auger}} + BE_{\text{PE}}$$

单层 (Monolayer)

以一种物质 (species) 的一个原子层或分子层在衬底上形成的完整覆盖。

多重劈裂 (Multiplet Splitting)

由于俄歇过程产生的原子空位的相互作用,造成俄歇电子谱线劈裂成两个或多个峰结构,或者由于光电发射过程产生的未成对电子与原子中的其他未成对电子的相互作用,造成光电子谱线的劈裂。

噪声 (Noise)

叠加在分析信号上导致信号强度的不确定性的时变涨落扰动。

统计噪声 (Noise, Statistical)

谱中的噪声,只来源于随机探测的单个事件的统计涨落。对于泊松 (Poisson) 统计的单粒子计数系统,在稳恒计数率下,每次测量在相同的时间间隔内的大量测量计数为 N ,则测量标准偏差等于 N 的平方根。

通过能, 通能 (Pass Energy)

在能量分析器的能量色散出口处,被探测粒子的平均动能。

峰拟合 (Peak Fitting)

调节由峰合成产生的谱使之与测量谱相匹配的一种方法。为此,在计算机程序中通常使用最小二乘优化方法。

峰合成 (Peak Synthesis)

用模拟或实验峰形合成谱的一种方法,在此方法中调节峰数目、峰形、峰宽、峰位、峰强以及峰背景的形状和强度来进行峰拟合。

峰背比或信背比 (Peak-to-Background 或 Signal-to-Background Ratio)

背景强度以上最大峰高度与背景强度值之比。

峰宽 (Peak Width)

位于峰高度确定的分数值处的峰宽度,最常见峰宽度测量是最大峰高一半处的峰全宽(FWHM)。

光电效应 (Photoelectric Effect)

光子与原子、分子和固体中束缚电子间的相互作用,产生一个或多个光电子。

光电子 X 射线伴峰 (Photoelectron X-ray Satellite Peaks)

在一张谱中,由特征弱 X 射线激发的光电发射产生的光电子峰。特征弱 X 射线与阳极材料的 X 射线谱有关。

光电发射 (Photoemission)

从原子或分子中,由光电效应诱发的电子发射。

等离子体 (Plasmon)

固体中价带电子产生集体振荡,而产生的价带电子激发。

一次电子,初级电子 (Primary Electron)

从源引出的并直接指向样品的电子。

深度剖析,深度剖面分析 (Profile, Depth)

垂直于表面方向上,测量到的化学或元素组分、信号强度或经适用软件处理过的强度信息随深度的变化。

光栅式扫描图 (Raster)

由一次粒子束偏转产生的二维图案,通常为正方形或长方形。

谱仪相对分辨率 (Relative Resolution of a Spectrometer)

在一定能量、质量或波长的分辨与能量、质量或波长的比率。

二次电子,次级电子 (Secondary Electron)

受电子、光子、离子或中性粒子激发后,离开表面的电子,通常为低能电子。

选区光阑 (Selected Area Aperture)

在电子或离子光学系统中,将探测信号限定在样品表面上一个小区域内的光阑。

震激(Shakeup)

光电离或俄歇过程发生后的多电子过程,在此过程中,原子处于激发态,所以出射电子的特征动能略小于原来的光电子。

信噪比(Signal-to-Noise Ration)

信号强度与在确定该信号中测量出的总噪声的比率。

平滑(Smoothing)

数据处理的数学方法,以减少出现的噪声。

谱仪传输函数(Spectrometer Transmission Function)

分析器传输的粒子数与单位立体角和单位色散参量(如,能量、质量或波长)间隔内该粒子数之商,随色散参量的变化函数。

自旋轨道劈裂(Spin Orbit Splitting)

由于自旋和轨道角动量耦合,原子中能级 p、d 或 f 产生的劈裂。

溅射深度剖析(Sputter Depth Profile)

随着材料溅射剥离,测量表面组分,而获得组分的深度剖析。

溅射(Sputtering)

由于粒子轰击样品,原子和离子从样品上发射出来的过程。

择优溅射(Sputtering, Preferential)

当溅射多组样品时,样品表面组分平衡发生的变化。

溅射率(Sputtering Rate)

粒子轰击样品材料,剥离量除以时间之商。

溅射产额(Sputtering Yield)

样品中被溅射的原子数和离子数与入射粒子总数之比。

真空能级(Vacuum Level)

空间某点的真空电势能。在电子能谱中,空间真空电势能点位于样品之外足够远处,使得表面不同部位的不同功函数引起的电场为零或者非常小。

真空能级参考(Vacuum-level Referencing)

建立动能标尺的方法,动能零点对应于停留在真空能级上一个电子的能量。

价带谱(Valence Band Spectrum)

从样品价带中激发出的光电子能量的分布。

功函数(Work Function)

费密能级和刚好在指定表面以外的最高势能间的电子势能之差。

X 射线单色器(X-ray Monochromator)

用于得到光子窄能量带或窄波长带,而消除其他能量光子的装置。

因特网上的表面分析资料(Surface Analysis on the Internet)

因特网提供了本书所述的表面分析方法的实用资源。特别实用的网站是那些有表面分析活动的大学网站、仪器厂商和服务机构的网站。列出所有有关的网站是一项繁重的任务,不太可能一一列出来。为了简化起见,读者可参考一个网站,即英国表面分析论坛(UK Surface Analysis Forum, UKSAF)网站 www.uksaf.org。该网站包含有一系列的项目,包括技术(Techniques)、演示教学(Tutorials)、数据库(Databases)、软件(Software)、期刊(Journals)、会议(Conferences)、学术动态(Academics)、新进展(What's New)、UKSAF 简报的现刊和旧期刊。UKSAF 于 2000 年由 ESCA 用户协会(成立于 1979 年)和英国二次离子质谱用户论坛(于 UKSAF 论坛成立后不久成立的)共同组建而成,给英国的 XPS、AES 和 SIMS 用户创建一个交流集会的平台,但 UKSAF 成员遍及全球。UKSAF 每 6 个月举行一次为期一天的会议,内容包括讨论、讲座和学生竞赛。有兴趣的团体可通过访问网站加入 UKSAF,并会自动通过电子邮件收到半年一次会议的详细资料。

随着电子能谱分析工作的发展以及因特网(Internet)的发展,网上资源越来越丰富。翻译者在此介绍两个实用的网站,即:网站 XPSDATA(<http://www.xpsdata.com>) 和 NIST 网站(<http://srdata.nist.gov/xps>)。

在 XPSDATA 网站上,可以查找到有关电子能谱学术活动动态、资料书籍、软件、数据库等信息。Wensent 博士在该网站上公布了所做的工作中的部分材料的 XPS 数据,其特点列出了较详细的测试条件,而其他数据库中的绝大部分数据只是简单地罗列了有关参考文献中的数据。

美国 NIST 美国国家标准与技术研究所网站提供了免费在线查询 XPS 数据库,包括俄歇参数,大大丰富了以前 C. D. Wagner 的数据库。NIST 提供的数据库是读者从事电子能谱分析不可多得的参考数据库。还可以向 C. J. Powell 博士索要到非弹性平均自由程(IMFP)数据库、衰减长度数据库和光电离截面(cross-section)数据库。

表面分析中的文字标准

表面分析国际文字标准发布由国际化组织的技术委员会 201(ISO TC201)组负责,在网站 www.iso.ch 上可以找到有关国际文字标准的全面详细的资料。从分析工作方面来看,文字标准对于任何实验室都是很重要的。文字标准可以用于下列几个方面的质量管理:

- (1) 为了改善所提供的分析结果的可靠性;
- (2) 为了减少常规分析对操作水平的要求;
- (3) 如果所有实验室都遵循同一类似的规程,数据能可靠地在不同分析实

验室间交换。

TC201 的职责范围

表面化学分析领域中的标准。涉及电子束、离子束、中性原子或分子束或光子束入射到样品材料上,探测散射或发射的电子、离子、中性原子或分子及光子,所进行分析的标准。

TC201 工作目标

(1) 促进有关仪器指标、仪器操作、样品制备、数据采集、数据处理、定性分析、定量分析以及结果报告要求的协调化发展;

(2) 规范统一名词术语;

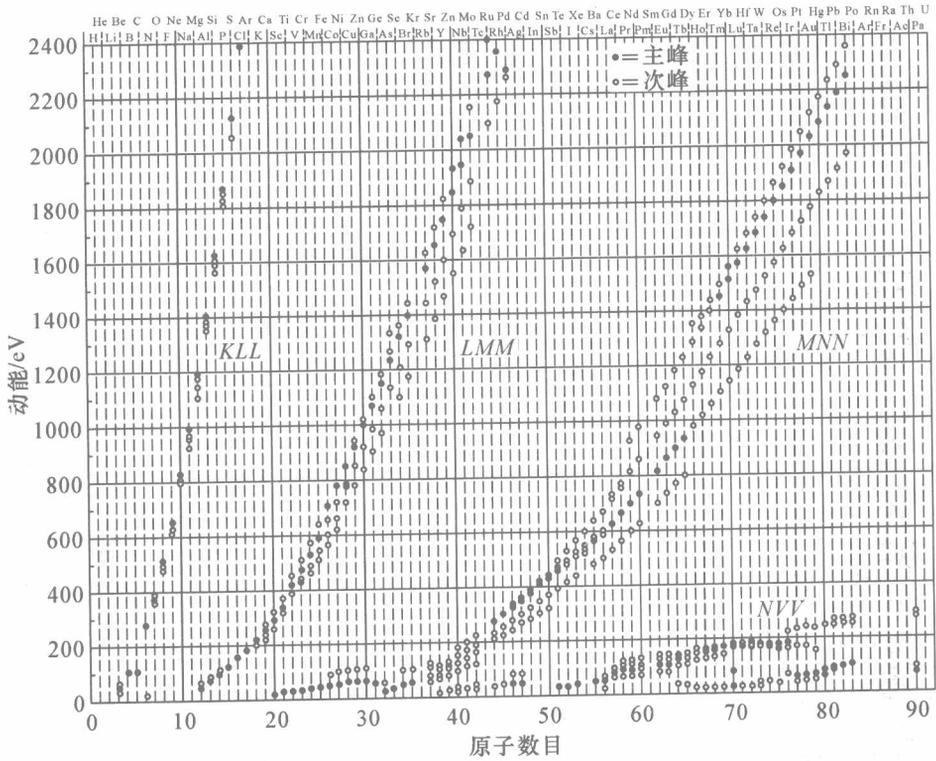
(3) 制定推荐性操作规程,推动开发标准物质和标准数据,以保证表面分析达到所要求的精度和准确度。

1993 年召开了 ISO TC201 成立会。现在 ISO TC201 包括有 8 个分技术委员会(Sub-Committee SC)和一个工作组(Working Group),涵盖了所有表面分析领域。与本书密切相关的有 SC5 AES 分技术委员会(美国国家标准和技术研究所(NIST)的 C. J. Powell 博士任主席)和 SC7 XPS 分技术委员会(由本书的作者之一 J. F. Watts 教授任主席)。本书的名词术语摘自于标准 ISO18115 的名词术语部分,该名词术语标准由英国国家物理实验室的 M. P. Seah 博士率领 SC1 分技术委员会编写。ISO TC201 的现任主席由大阪大学(Osaka University)的清水(Shimizu)教授担任,现任秘书长由日本标准协会(Japanese Standards Association)的广濑辛夫(Yukio Hirose)先生(y_hirose@jsa. or. jp)担任。

附

录

附录 1 俄歇电子能量



附录 2 用 AlK α X 射线获得的结合能表

	$1s^*$ K	$2s_{1/2}$ L_{1-1}	$2p_{1/2}$ L_{2-1}	$2p_{3/2}^*$ L_{2-2}	$3s_{1/2}$ M_{1-1}	$3p_{1/2}$ M_{2-1}	$3p_{3/2}$ M_{2-2}	$3d_{3/2}$ M_{3-2}	$3d_{5/2}^*$ M_{3-3}	$4s_{1/2}$ N_{1-1}	$4p_{1/2}$ N_{2-1}	$4p_{3/2}$ N_{2-2}	$4d_{3/2}$ N_{3-2}	$4d_{5/2}$ N_{3-3}	$4f_{5/2}$ N_{4-3}	$4f_{7/2}^*$ N_{4-4}	$5s_{1/2}$ O_{1-1}	$5p_{1/2}$ O_{2-1}	$5p_{3/2}$ O_{2-2}	$5d_{3/2}$ O_{3-2}	$5d_{5/2}$ O_{3-3}	$5d_{5/2}$ O_{3-3}	$5d_{5/2}$ O_{3-3}		
1 H	14																								
2 He	25																								
3 Li	55																								
4 Be	111																								
5 B	188			5																					
6 C	284			7																					
7 N	399			9																					
8 O	532			0																					
9 F	680			18																					
10 Ne	867			31																					
11 Na	1072			52																					
12 Mg	1305			73																					
13 Al	118	74																							
14 Si	149	100	99																						
15 P	189	136	135																						
16 S	229	165	164																						
17 Cl	270	202	200																						
18 A	320	247	245																						
19 K	377	297	294																						
20 Ca	438	350	347																						
21 Sc	500	407	402																						
22 Ti	564	461	455																						
23 V	628	520	513																						
24 Cr	695	584	575																						
25 Mn	769	652	641																						
26 Fe	846	723	710																						
27 Co	926	794	779																						
28 Ni	1008	872	855																						
29 Cu	1096	951	931																						
30 Zn	1194	1044	1021																						
31 Ga	1298	1143	1116																						
32 Ge	1413	1249	1217																						
33 As	1539	1359	1323																						
34 Se																									
35 Br																									
36 Kr																									
37 Rb																									
38 Sr																									
39 Y																									
40 Zr																									
41 Nb																									
42 Mo																									
43 Tc																									

$6s_{1/2}$ P_{1-1}	$6p_{1/2}$ P_{2-1}	$6p_{3/2}$ P_{2-2}	$6d_{3/2}$ P_{3-2}	$6d_{5/2}$ P_{3-3}
82 Pb	3	1		
83 Bi	8	3		
84 Po	12	5		
85 At	18	8		
86 Rn	26	11		
87 Fr	34	15		
88 Ra	44	19		
90 Th	60	49	43	2

$6s_{1/2}$ P_{1-1}	$6p_{1/2}$ P_{2-1}	$6p_{3/2}$ P_{2-2}	$6d_{3/2}$ P_{3-2}	$6d_{5/2}$ P_{3-3}
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				

索 引

 μ -metal, 18, 75 μ 金属, 12, 48 π - π^* Transition, 71, 123 π - π^* 跃迁, 95

A

Aberration coefficients, 45

像差系数, 28

Aberrations, 49, 173

chromatic, 31

spherical, 48, 50, 53

像差, 30, 112

色差, 20

球差, 30-32

Acquisition

data, 2, 62-64

parallel, 47, 51-54

serial, 50-51

采集, 7, 19, 21, 27, 30, 31, 33, 35, 37, 38, 40,

58, 60, 61, 73, 80, 86, 93, 95, 111, 123

数据采集, 2, 13, 30, 40, 60, 128

平行采集, 并行采集, 29-33, 36

串行采集, 30, 31

Adhesion, 105

黏合, 99, 100, 102

Adhesive, 1, 65, 113, 153

黏合剂, 黏合, 有黏性的, 41, 72, 97, 99, 100,

102, 103

Absorbed layers, 18, 184

吸附层, 11

adventitious carbon, 120

污染碳, 38, 42

alloys, electronic structure, 50, 104

合金电子结构, 76

Analyser, 24

concentric hemispherical(CHA), see

Analyser, hemispherical sector

cylindrical mirror(CMA), 35-37

electron energy, 2, 10, 17, 18, 35-44,
149, 178hemispherical sector(HSA), 35, 37-
44, 90, 184

retarding field, 66

Spherical sector(SSA), see Analyser
hemispherical sector分析器, 12, 17, 22-25, 27, 29-32, 34, 35,
40-42, 51, 80, 94, 108, 111-113, 126同心半球分析器(CHA), 参看分析器,
半球扇形分析器

筒镜(式)分析器(CMA), 42

电子能量分析器, 1, 6, 11, 22, 58, 94,
110, 114, 123

半球形分析器(HSA), 24, 58

减速(电)场分析器, 退压(电)场分析器
球扇形分析器(SSA), 参看分析器, 半球

- 扇形分析器, 24
- Analysis, 9, 10, 104, 105, 120, 127
 depth of, 11 - 14, 80, 176
 point, 10, 26, 107, 109
 qualitative, 59 - 73
 quantitative, 73 - 77
- 分析
 剖析深度, 70
 点分析, 6, 17, 68
 定性分析, 37, 128
 定量分析, 9, 25, 27, 37, 48, 49, 93, 110 - 114, 116, 128
- Angle
 acceptance, 45, 48, 83
 Bragg, 25, 51
 collection, 44, 45, 56 (Fig.)
 lapping, 79, 107, 110, 185
 of diffraction, 25, 51
 of emission, 57, 80, 86, 87 (Fig.), 90, 101, 148, 185
 resolved, 13, 83, 90, 154
 scattering, 178
 take off, 11, 19, 80, 81 (Fig.), 185
- 角度, 13, 15, 16, 27, 34 - 36, 51, 52, 54 - 56, 58, 63, 64, 68, 90, 93, 115, 120
 接收角, 27, 30, 32, 52
 布拉格角, 16, 31
 收集角, 27, 28, 34, 35
 斜面磨角, 50, 67, 69, 119
 衍射角, 16, 31
 发射角, 28, 51, 52, 64, 93, 120, 121
 角分辨, 8, 13, 27, 34, 35, 97, 98, 119
 散射角, 115
 飞离角, 6, 12, 50
- Angular momentum
 orbital, 3, 93
- spin, 4
- 角动量, 2
 轨道角动量, 2, 126
 自旋角动量, 2
- Anode, 22, 28, 45, 46, 49, 50, 141, 149, 184, 187
 twin, 22 - 24, 26, 62, 93, 150
- 阳极, 14, 17, 28, 29, 31, 38, 87, 122, 125
 双阳极, 14, 17, 38, 59, 94
- Asymmetry, 63
 非对称, 40
- Attenuation length, 11, 12, 76, 82 - 85, 89, 185
 衰减长度, 7, 8, 49, 52 - 55, 57, 59, 121, 127
- Auger parameter, 67 - 71, 121, 141, 186
 俄歇参数, 42 - 44, 76 - 78, 88 - 90, 121, 122, 124, 127
- B**
- Background (of spectra), 7, 11, 26, 37, 54
 (谱)背景, 谱本底, 121, 125
- Back-scattered electron, 19, 186
 背散射电子, 121
- Baking, 18
 烘烤, 11, 19
- Ball cratering, 79, 107 - 110, 186
 球形磨坑, 51, 68, 70, 121
- Be am current, 19, 33 (Table), 34, 96 - 98, 186
 束流, 21, 62, 66, 67, 122

Beam current density, 187

束流密度, 60, 122

Beer-Lambert, 8, 51, 52, 55, 71, 82

Binding energy, 6, 23, 28, 62, 63, 66, 68, 69,
92, 122, 129, 131, 141, 150, 159, 170,
185, 187

结合能, 4, 14, 15, 17, 27, 38, 39, 41 - 45, 58,
77, 81, 82, 87, 88, 94, 101, 109, 119 - 121

Bragg angle, 25, 51

布拉格角, 16, 31

Bragg equation, 25

布拉格方程, 16

Bremsstrahlung, 26, 70, 141, 187

韧致辐射, 16, 45, 89, 122, 123

Brightness (of electron source), 30 - 34

(电子源)亮度, 19

C

Catalyst, 1, 139 - 142

催化剂, 1, 87, 88, 109

Ceramics, 19, 110, 139 - 142

陶瓷, 12, 70, 87, 90, 103

Chamber

preparation, 20

vacuum, 2, 17 - 18, 19

室

制备室, 预处理室, 13

真空室, 1, 11 - 13

Channeltron, Channel electron multiplier,

39, 44 - 47

通道(式)电子倍增器, 24, 28, 29

Channel plate, 45 - 47

通道板, 28, 29

Charge compensation, 28, 90, 150, 177

荷电补偿, 17, 18, 58, 94, 114

Charge referencing, 69

荷电参考值, 43

Charging

electrostatic, 19, 28, 54, 67, 69, 88, 139,
141, 184

静电荷电, 43, 44

Chemical shift, 43, 64 - 66, 67, 69, 122, 141,
150 - 151, 170, 172, 181

化学位移, 40, 41, 43, 77, 87, 91, 94, 108,
109, 121

Chemical state plot, 69 - 71

化学态图, 43, 44

Cleaning, 69 - 71

清洁, 12, 46, 65, 71, 87, 98, 99

Constant analyzer energy(CAE), 39 - 40, 43 -
44, 188

固定分析器能量(CAE), 122

Constant retard ratio(CRR), 39, 41 - 44,
188

固定减速比(CRR), 25, 121

Corrosion, 1, 131 - 138

腐蚀, 1, 72, 82 - 85, 87

Crater, 93, 95, 98, 100 - 106, 107 - 110, 177

弧坑, 64, 68, 114, 121, 122

Cross section, 63, 74, 75, 95, 141, 143, 145
截面, 49, 68, 69

Crosstalk, 62
交叉污染, 交叉激发, 38

D

Data system, 2, 6, 17, 37, 47, 75
数据系统, 2, 4, 11, 23, 26, 29, 47

Defects, critical, 143
临界缺陷, 89

Depth of analysis, 11 - 13, 80, 176
分析深度, 7, 14, 15, 50, 57, 58, 107 -
109, 112

Depth profile, 12, 24, 79 - 111, 125, 131, 146 -
148, 155, 157, 173, 178, 180 - 182, 187,
188, 192

深度剖析, 8, 15, 19, 34, 36, 49 - 51, 55, 56,
58 - 62, 64 - 66, 68, 69, 77, 78, 81, 83, 89,
91, 92, 97 - 99, 108, 110, 111, 113, 115,
121, 122, 124, 125

Detection limit, 144, 176, 180, 188
检出限, 检测限, 90, 111, 112, 115, 122

Detector

electron, 36, 38, 39, 45 - 47, 54, 75
position sensitive, 90
电子, 1 - 9, 11 - 15, 17 - 35, 37 - 59, 63, 65,
66, 71, 73 - 79, 81 - 84, 87 - 94, 98, 99,
101, 105, 107 - 111, 113, 118 - 127, 131
电子探测器, 电子检测器, 23
位敏探测器, 位敏检测器, 57

Dielectric, 143, 148
介电, 电介质, 89

Diffraction, 24, 25, 51, 165
X-ray photoelectron, 142
衍射, 14 - 17, 30, 31, 87, 89, 99, 105
X射线光电子衍射, 89

Discriminator, 47
甄别器, 29

E

Electrode, extraction, 32
引出电极, 20

Electron energy loss spectroscopy (EELS),
159, 165, 170 - 172, 184
电子能量损失谱(术)(EELS), 7, 99

Electron microscope, 8, 9, 14, 20, 29, 135
电子显微镜, 5, 6, 9, 12, 84, 107, 108, 115,
118

Electron multiplier, 45 - 47
电子倍增器, 24, 28, 29

Electron probe microanalysis (EPMA), 8,
9, 167
电子探针显微分析(EPMA), 5

Embrittlement, 114 - 120
脆裂, 脆变, 71, 73

Emission

field, 29, 31 - 33
发射, 19 - 21, 23, 24, 27, 28, 30 - 33, 35, 37,
39, 40, 47, 50 - 52, 54, 57, 63, 89, 92, 94,
98, 109, 112, 113, 118 - 120, 122 -
125, 127
场发射, 19 - 21

Emitter

- cold field, 31 - 32, 33
- electron, 29 - 35
- hot field, 32 - 34
- lanthanum hexaboride, 22, 31, 33
- Schottkey, 32 - 34
- thermionic, 29, 30 - 31, 33
- tip, 32

发射体, 19 - 21

- 冷场发射体, 20, 21
- 电子发射体, 21
- 热场发射体, 21
- 六硼化镧发射体, 14, 20
- 肖特基场发射体, 14, 20
- 热电子发射体, 19 - 21
- (发射体) 针尖, (发射体) 灯丝, 20

Energy

- binding, see binding energy
- kinetic, 6, 9, 11, 24, 30, 37, 38 - 39, 41, 45, 46, 51, 68 - 69, 74 - 75, 91 - 93, 101, 185
- pass, 40 - 44, 191

能(量)

- 结合能, 4, 17, 27, 38, 40, 42 - 44, 78, 88, 89, 95, 110, 120 - 122
- 动能, 4 - 7, 14, 19, 23 - 29, 31, 37, 42 - 44, 47, 57, 58, 63, 65, 79, 88, 120 - 123, 125
- 通过能, 通能, 通透能, 5, 25, 47, 123

Energy dispersive X-ray

- spectrometers (EDX), 8, 134 - 137, 159, 165, 169 - 170, 177, 182

能量色散 X 射线, 105

- 能量色散 X 射线能谱仪 (EDX), 能量色散 X 射线分析 (EDX)

- ESCA, 9, 10, 40, 70, 93, 102, 103, 118, 119, 126

Escape depth, 74

逃逸深度, 逸出深度, 47

Etch rate, 96 - 99

刻蚀速率, 60 - 62, 66

F

Fermi level, 31, 63, 127, 187, 194

费密能级, 20, 39, 79, 119, 121, 125

Fixed analyzer transmission (FAT), 39 - 40, 43 - 44, 188

固定能量分析器传输率, 固定分析器能量 (CAE)

Fixed retard ratio (FRR), 39, 41 - 44, 188

固定减速比, 固定减速比, 25, 122

Flood gun, 54, 150

电子中和枪, 33

Fracture stage, 114 - 115

断裂台, 71, 72

Fracture, 114, 117, 164

断裂, 71 - 73, 102

G

Ghosts, X-ray, 60

X 射线鬼线, 38

Gun, 65

- electron for AES, 2, 28 - 35
- 枪, 2, 14, 17 - 19, 21, 22, 38, 65, 66, 88, 93
- AES 电子枪, 18

H

Hole, core, 8, 9, 65, 71, 121

壳层能级空位, 壳层能级空位, 40, 45, 76

I

- Image, photoelectron, 47 - 54
光电子(图)像, 123
- Inclusions, 134 - 135
夹杂物, 83, 84, 86
- Information depth, 190
信息深度, 34, 47, 50, 63, 92, 122
- Insulators, 19
绝缘体, 9, 12, 33, 42, 43
- Ion, 69
bombardment, 93, 96, 131, 172, 184
primary, 93, 178 - 180
离子, 6, 8, 12, 20, 40, 45, 46, 48, 50, 55, 58 - 68, 81 - 84, 86, 97, 98, 101, 105, 110 - 115, 118, 119, 124 - 127
离子轰击, 58, 60, 62, 81, 119
一次离子, 初级离子, 入射离子, 58
- Ion gun, 19, 98, 100, 103, 104 - 106, 174
cold cathode, 104
duoplasmatron, 105 - 106
electron impact, 104 - 105
liquid metal, 106
- 离子枪, 12, 59, 61, 63 - 66, 111
冷阴极离子枪, 65
双等离子体离子枪, 65, 66
电子碰撞离子枪, 65
液态金属离子枪, 65, 66, 111
- Ion scattering spectroscopy(ISS), 104, 165, 178 - 182, 183
离子散射谱(术), 低能离子散射谱(术), 113
- Izod test, 114

冲击试验, 72

L

- LAMMS, 167, 177 see laser ablation microprobe mass spectroscopy, 105, 113
- LAMMS, 见激光烧蚀显微探针质谱(术), 105
- Lapping, angle, 79, 107, 110
斜面磨角, 磨角, 51, 68, 70, 120
- Laser ablation microprobe mass spectroscopy(LAMMS), 167, 177
激光烧蚀显微探针质谱(术), 105, 113
- LEISS, see low energy ion scattering spectroscopy
低能离子散射谱, 113, 115, 118
- Lens
electronmagnetic, 29, 30, 34
electrostatic, 29, 30, 35, 50 - 51, 104
transfer, 18, 35, 44 - 45, 48, 49, 50, 51, 55, 57, 90
透镜, 19, 20, 24, 27 - 32, 34 - 36, 47, 57
电磁透镜, 19, 21
静电透镜, 19, 22, 27, 28, 31, 65
传输透镜, 12, 22, 24, 27, 29 - 31, 34, 57
- Longevity of electron source, 30
电子源寿命, 19
- Low energy electron diffraction(LEED), 139
低能电子衍射(LEED), 87
- Low energy ion scattering spectroscopy (LEISS)
低能离子散射谱(术)(LEISS), 113

M

Magnetic field, 18, 45, 75

磁场, 11, 12, 28, 32, 47, 65, 66

Manipulator, 20

机械手, 操纵器, 8

Maps

chemical state, 9, 143 - 146, 170

(面)分布像, (面)分布成像, 成像, 90

化学(态)面分布(成)像, 化学(态)(成)像

Mass spectrometer, 174, 176, 184

magnetic sector, 175

quadrupole, 176

time of flight, 175

质谱仪, 质量分析器, 110, 112, 119

磁扇形质谱仪, 磁扇形质量分析器, 112

四极(杆)质谱仪, 四极(杆)质量分析器, 112

飞行时间质谱, 飞行时间质量分析器, 112

Maximum entropy, 88 - 89

最大熵, 56

Mean free path

inelastic(IMFP), 11, 13, 56, 91, 167, 189

平均自由程, 7, 8, 34, 52, 57, 107, 122, 126

非弹性(散射)平均自由程(IMFP), 5, 7, 39, 120, 122

Mean radius, 39

平均半径, 24

Metallurgy, 113 - 131

冶金学, 71, 72

Microelectronics, 143 - 149

微电子器件, 微电子学

Monochromator, X-ray, 22, 24 - 28, 49,

121, 149, 194

X 射线单色器, 14 - 17, 125

Monolayer, 18, 101, 120, 182, 191

单层, 分子单层, 原子单层, 63, 71, 74, 99, 115, 123

Multiplet splitting, 71 - 72, 190

多重劈裂, 44, 45, 123

Multiplier, Channeltron

通道倍增器, 见通道电子倍增器(Channel electron Multiplier), 29

N

Notation, 3 - 4

chemists', 3

spectroscopists', 3, 5

X-ray, 3, 5

标识方法, 标识符号, 2

化学家标识方法, 化学家的标识符号, 2

谱学家标识方法, 谱学家标识符号, 2

X 射线标识方法, X 射线标识符号, 2, 3

n-type silicon

n 型硅, 90, 91

P

Passivation, 125

钝化, 45, 51, 81, 83, 86

Peak fitting, 63, 127, 150, 156, 191

峰拟合, 39, 40, 79, 94, 96, 98, 123, 124

Phase diagram, 120, 128, 130

相图, 75, 79, 81

Plasmon, 4, 73, 192

等离子体, 3, 45, 46, 65, 66, 113, 122, 124

Polymer, 19, 63, 64, 80, 87, 92, 113, 149 - 157, 159, 173

聚合物, 12, 34, 39, 40, 51, 55, 58, 68, 71, 93 - 99, 101, 110, 111

Preamplifier, 47

前置放大器, 前放, 29

Profile, depth, see depth profile

深度剖析, 见第 137 页深度剖析, 121, 124, 125

p-type silicon, 144 - 146

p 型硅, 90, 91

Pulse amplifier, 47

脉冲放大器, 29

Pumps, 18

泵, 真空泵, 11, 21

Q

Quantum number

Principal, 3, 5, 8, 74

量子数, 2, 3, 47

主量子数, 2, 3, 5

Quartz, 25, 26, 49

石英, 15 - 17, 30

R

Raster, 95, 192

光栅式扫描, 光栅式扫描图, 59, 65, 124

Redeposition, 103

再沉淀

Relaxation, 8 (Fig.)

弛豫, 5, 6, 40, 42, 45, 75, 77, 120

Residual gas, 17, 93

残余气体, 11, 20, 59

Resolution

angular, 57, 80

depth, 98 - 101, 146, 176, 188

energy, 63, 143

lateral, 29, 32, 45, 54 - 56, 173, 190

mass, 175, 179

spectral, 42, 44

分辨率, 2, 6, 9, 13, 17 - 23, 25 - 28, 30 - 34,

37, 39 - 41, 48, 51, 60, 62, 64, 71, 75, 79,

88 - 90, 93, 96, 107 - 111, 113

角度分辨率, 27, 29, 35, 50, 51

深度分辨率, 56, 59, 62, 64, 91, 113, 122

能量分辨率, 22, 25, 90, 121

横向分辨率, 33, 50, 107, 111, 123

质量分辨率, 112, 115

谱分辨率, 22, 122

Retard ratio, 41

减速比, 退压比, 25, 26, 121

Rotation, azimuthal, 20, 103

沿方位角旋转, 13, 64

Roughness

induced, 103

surface, 102

粗糙度, 1, 63

诱导粗糙度, 64

表面粗糙度, 10, 36, 69, 70, 99, 102 -

104, 117

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS),

167, 178 - 182

卢瑟福背散射谱(术), 113

S

Sample, 19 - 21

heating and cooling, 20
 insulating, 28
 mounting, 20
 preparation, 2, 139, 165, 172, 179
 样品, 1, 5, 6, 8, 9, 11 - 15, 17 - 19, 21, 23 - 25, 27 - 40, 42, 44, 47 - 51, 53 - 55, 57 - 69, 73 - 75, 77, 79, 84, 87 - 89, 91, 97, 105, 107 - 109, 111 - 115, 119, 120, 122 - 125, 127
 样品加热和冷却, 13
 绝缘样品, 17, 57, 59, 108, 110, 113
 安装样品, 样品安装, 12, 42
 制备样品, 样品制备, 1, 109, 127

Satellites
 shake up, 71, 132, 151, 192
 X-ray, 26, 60 - 62, 192

卫星峰, 伴峰, 16, 45
 震激伴峰, 震激卫星峰, 16, 45
 X 射线伴峰, X 射线卫星峰, 16, 17, 38, 124

Scanning Auger microscopy (SAM)
 扫描俄歇显微术 (SEM), 扫描电子显微镜 (SEM), 36

Scanning electron microscopy (SEM),
 扫描电子显微术, 扫描电子显微镜, 5, 12, 107, 118

Scattering
 elastic, 63, 86 - 87, 89
 inelastic, 7, 63, 189
 散射, 11, 12, 37, 55, 89, 105, 113 - 115, 118, 120, 122, 127
 弹性散射, 12, 39, 55, 57, 113
 非弹性散射, 5, 7, 39, 120, 122

Screening, magnetic, 18
 磁场屏蔽, 11

Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)
 dynamic, 173, 176
 imaging, 173
 static, 173
 time of flight (ToFSIMS),
 二次离子质谱(术) (SIMS), 118, 119
 动态二次离子质谱(术), 动态 SIMS, 118, 119
 二次离子质谱成像, SIMS 成像, 118, 119
 静态二次离子质谱(术), 静态 SIMS, 118, 119
 飞行时间二次离子质谱(术), ToFSIMS, 118, 119

Sectioning, 107 - 110
 切削, 66, 67

Segregation
 Grain boundary, 114 - 120
 surface, 80, 114, 157
 偏析, 分凝, 58, 71 - 75, 102
 晶界偏析, 71 - 73
 表面偏析, 表面分凝, 51, 71, 97, 98

SEM, see scanning electron microscopy
 扫描电子显微术

Semiconductor materials,
 半导体材料, 21, 89, 91, 112

Sensitivity factor, see also cross
 灵敏度因子, 47, 48, 53, 也可参见截面

SIMS, see secondary ion mass spectrometry
 二次离子质谱(术), 118, 119

SNMS, see sputtered neutral mass spectrometry
 SNMS, 参见溅射中性质谱(术), 112

Source

- electron, 29 - 35
 field emission, 31 - 34
 high energy X-ray, 92, 121 - 123, 141 - 142
 ion, 104 - 106, 174
 lanthanum hexaboride, 22, 31, 33
 monochromatic X-ray, 24 - 28, 63, 65, 140 - 155
 thermionic, 30 - 31
 twin anode X-ray, 22 - 24, 26, 62, 150
- 源
- 电子源, 11, 19, 20
 场发射源, 20, 21
 高能(量)X射线源
 离子源, 63, 65, 66, 111
 六硼化镧源, 14, 20
 单色化 X 射线源, 98
 热离子源, 63, 65, 66, 111
 双阳极 X 射线源, 14, 17
- Spectrometer
- constant, 39
 electron, 2, 5, 52 - 58
- 能谱仪, 4, 9, 11, 15 - 17, 19, 25, 27, 29 - 31, 34, 35, 41, 42, 44, 47, 48, 51, 53, 58, 65, 67, 71, 72, 77, 93, 96, 102, 109, 119, 122, 123
 能谱仪常数, 24
 电子能谱仪, 1, 4, 6, 9, 11 - 13, 18, 19, 26, 28, 29, 40, 47, 74, 93
- Spectroscopy
- optical, 11
 reflection electron energy loss (REELS), 11
- 谱(术)
- 光谱(术), 108
 反射式电子能量损失谱(术)(REELS), 7
- Spectrum
- core level, 63
 differential, 37, 60, 66, 76, 188
 direct energy, 36 - 37, 76, 189
 fingerprint, 63
 survey, 4 (Fig.), 59, 63, 63
 Valence band, 194
- 谱(图), 118, 119
 壳层能级(谱), 壳层能级谱, 40, 45, 76
 微分谱, 差分谱, 23, 26, 37, 41, 79, 122
 直接谱, 23, 26, 37, 79, 122
 指纹谱, 96
 全谱, 宽扫谱, 3, 25 - 27, 37 - 39, 42, 89
 价带谱, 39, 95, 125
- Spot size of electron beam, 30, 31, 35
 束斑(大小, 尺寸), 34
 电子束斑(大小, 尺寸), 17
- Sputter
- rate, 100, 103, 194
 yield, 96 - 99
- 溅射, 12, 20, 34, 50, 55, 58, 59, 61 - 69, 77, 83, 90, 91, 97, 99, 110, 112, 114, 118, 122, 125
 溅射速率, 65
 溅射产额, 60 - 62, 64, 69, 125
- Sputtered neutral mass spectrometry (SNMS), 176
 溅射中性质谱(术)(SNMS), 112
- Sputtering, 29, 93 - 94, 173, 193
 preferential, 103, 193
- 溅射, 12, 20, 34, 50, 55, 58, 59, 61 - 69, 77, 83, 90, 91, 97, 99, 110, 112, 114, 118, 122, 125
 择优溅射, 59, 64, 125
- Stability of electron source, 29
 电子源稳定性, 19
- Surface engineering, 124 - 131

表面工程, 71, 77

T

Take-off angle, 80

飞离角, 起飞角, 120

Taper section, 107

斜面, 50, 67, 69, 119

Transmission, 35, 44, 45, 54, 75

传输, 透射, 12, 22, 24, 25, 27, 29 - 31, 34, 39, 41, 47, 57, 93, 121, 125

Transmission function, 50, 75, 193

传输函数, 12, 22, 24, 25, 27, 29 - 31, 34, 39, 41, 47, 57, 93, 121, 125

Ultraviolet photoelectron spectroscopy, 64, 66, 149, 183, 184

紫外光电子谱(术), 40

Vacuum

chamber, 2, 17

level, 93, 94

system, 17, 18, 174

ultra high(UHV), 2, 9, 17, 18

真空, 1, 6

真空室, 1, 11 - 13

真空能级, 119, 121, 122, 125

真空系统, 11, 66, 111

超高真空(UHV), 1, 6

Vacuum, 32, 33, 93, 167

真空度, 11, 12, 20, 21, 107

Valence band, 63, 71, 152 - 153, 194

价带, 5, 45, 96, 124, 125

Wagner plot, 69 - 71

瓦格纳图, 43

Wavelength dispersive X-ray spectrometers (WDX), 8, 167

波长色散 X 射线能谱仪, 5

WDX, see Wavelength dispersive X-ray spectrometers

WDX, 见波长色散 X 射线能谱仪

Wettability, 1, 157

浸润性, 1, 98

Wien filter, 106

文氏过滤器, 66

Work function, 6, 30, 33, 194

功函数, 4, 19 - 21, 125

X

XPS

angle resolved (ARXPS), 20, 45, 47, 56

imaging, 13, 45, 49 - 54, 143

mapping, see XPS imaging

small area, 13, 26, 44, 47 - 49, 54 - 56, 58

XPS, 1 - 5, 7 - 9, 11 - 18, 21 - 25, 27, 29 - 31,

33 - 42, 44 - 51, 55, 57 - 61, 65, 66, 69 - 71, 75,

77, 79 - 83, 86 - 90, 93 - 99, 101 - 105, 108 -

111, 113, 117 - 122, 126, 127, 131

XPS 角分辨 (ARXPS), 13, 34

成像 XPS, XPS 成像, 27

组分分布成像, 90

小面积成像, 9

X-ray fluorescence(XRF), 7, 170

X 射线荧光(XRF), 5, 108

X-ray photoelectron diffraction(XPD), 142

X 射线光电子衍射(XPD), 89

致谢

感谢许多人促成了这本书的出版,有学生、研究人员、仪器用户和潜在用户以及英国 Surrey 大学和原 Thermo VG Scientific 公司^①很多同事。由于人员太多,在此无法一一列举。Surrey 大学表面分析实验室的工作人员和学生给本书撰写提供了催人奋进的工作环境。Jim Castle 教授不仅给作者(特别是其中一位作者)鼓励,也给整个应用电子能谱协会予以鼓励。我们俩祝愿他在退休之年健康长寿。还应该感谢原 Andy Brown 和 Steve Greaves 绘制了本书所用的许多谱图及其他图。感谢原 Thermo VG Scientific 公司的 Kevin Robinson 和 Bryan Baynard,在他们职权范围内的积极正确领导,并为本书的某些内容中提供了宝贵的帮助。感谢 Thermo VG Scientific 公司应用实验室现任成员和以往成员协助提供本书中数据和有价值的信息。

有些图和数据是从其他地方引用的,感谢这些作者准许我们引用。原书的封面是由原 Thermo VG Scientific 公司 Paul Belcher 利用原始计算机图形(original computer graphics)设计的。

^① 即原热电表面科学仪器公司,现属赛默飞世尔(Thermo Fisher)科技有限公司——译者注。

[General Information]

书名=表面分析(XPS和AES)引论

作者=[英]JOHN F.WATTS, JOHN WOLSTENHOLME著

页数=145

出版社=华东理工大学出版社

出版日期=2008.1

SS号=11960659

DX号=000006330054

url=<http://book2.duxiu.com/bookDetail.jsp?dxNumber=000006330054&d=53FDE4BF0B6B413B354FD021303BD7A0&fenlei=18060403&sw=%B1%ED%C3%E6%B7%D6%CE%F6%D2%FD%C2%DB>

封面
书名
版权
前言
目录

- 1 电子能谱：一些基本概念 1 . 1 表面分析
 - 1 . 2 能谱标识方法
 - 1 . 2 . 1 谱学家标识方法
 - 1 . 2 . 2 X射线标识方法
 - 1 . 3 X射线光电子能谱 (X P S)
 - 1 . 4 俄歇电子能谱 (A E S)
 - 1 . 5 扫描俄歇电子显微镜 (S A M)
 - 1 . 6 电子能谱中的分析深度
 - 1 . 7 比较 X P S 和 A E S / S A M
 - 1 . 8 表面分析设备
- 2 电子能谱仪构造
 - 2 . 1 真空系统
 - 2 . 2 样品
 - 2 . 3 X射线源
 - 2 . 3 . 1 双阳极 X 射线源
 - 2 . 3 . 2 X 射线单色器
 - 2 . 3 . 3 荷电补偿
 - 2 . 4 A E S 的电子枪
 - 2 . 4 . 1 电子源
 - 2 . 4 . 2 俄歇电子能谱中电子发射体的比较
 - 2 . 5 电子能谱分析器
 - 2 . 5 . 1 筒镜形分析器
 - 2 . 5 . 2 半球形分析器
 - 2 . 6 探测器
 - 2 . 6 . 1 通道电子倍增器
 - 2 . 6 . 2 通道板
 - 2 . 7 小面积 X P S
 - 2 . 7 . 1 透镜限定小面积 X P S
 - 2 . 7 . 2 源限定小面积 X P S
 - 2 . 8 X P S 成像和面分布成像
 - 2 . 8 . 1 串行采集
 - 2 . 8 . 2 平行采集
 - 2 . 9 小面积 X P S 的横向分辨率
 - 2 . 1 0 角分辨 X P S
- 3 电子能谱：定性和定量诠释
 - 3 . 1 定性分析

- 3.1.1 电子能谱中的干扰特征峰
 - 3.1.2 数据采集
- 3.2 化学态信息
 - 3.2.1 X射线光电子能谱
 - 3.2.2 电子诱导激发俄歇电子能谱
 - 3.2.3 俄歇参数
 - 3.2.4 化学态图
 - 3.2.5 震激伴峰
 - 3.2.6 多重劈裂
 - 3.2.7 等离激元
- 3.3 定量分析
 - 3.3.1 影响电子能谱定量分析的因素
 - 3.3.2 XPS定量分析
 - 3.3.3 AES定量分析
- 4 组分深度剖析
 - 4.1 非破坏性深度剖析方法
 - 4.1.1 角分辨电子能谱
 - 4.1.2 分析深度随电子动能的变化
 - 4.2 惰性气体离子刻蚀深度剖析
 - 4.2.1 溅射过程
 - 4.2.2 实验方法
 - 4.2.3 溅射产额和刻蚀速率
 - 4.2.4 影响刻蚀速率的因素
 - 4.2.5 影响深度分辨的因素
 - 4.2.6 校准
 - 4.2.7 离子枪结构
 - 4.3 机械切削
 - 4.3.1 斜面磨角
 - 4.3.2 球形磨坑
 - 4.4 结束语
- 5 电子能谱在材料科学中的应用
 - 5.1 引言
 - 5.2 冶金学
 - 5.2.1 晶界偏析
 - 5.2.2 金属合金电子结构
 - 5.2.3 表面工程
 - 5.3 腐蚀科学
 - 5.4 陶瓷和催化剂
 - 5.5 微电子和半导体材料
 - 5.5.1 半导体器件表面AES组分面分布成像
 - 5.5.2 半导体材料的深度剖析
 - 5.5.3 超薄层薄膜的ARXPS研究

5 . 6	聚合物材料	
5 . 7	黏合科学	
6	X P S , A E S 与其他分析技术的比较	6 . 1
射线分析		电子显微镜中的 X
6 . 2	电子显微镜中的电子分析	
6 . 3	表面分析质谱	
6 . 4	离子散射谱	
6 . 5	结束语	
	名词术语	
	缩写词表	
	表面分析方法简介	
	表面分析术语	
	因特网上的表面分析资料	
	表面分析中的文字标准	
	附录	
	附录 1 俄歇电子能量	
	附录 2 用 A I K X 射线获得的结合能表	
	索引	