

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程 研究生教学用书

表面化学分析

黄惠忠 等编著



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

表面化学分析

黄惠忠 等编著

 华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面化学分析/黄惠忠 等编著. —上海:华东理工大学出版社,2007. 1
(材料科学与工程研究生教学用书)
ISBN 978 - 7- 5628 - 2001 - 7

I. 表... II. 黄... III. 表面化学—化学分析—研究生—教材 IV. O647. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 122798 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程研究生教学用书

表面化学分析

.....

编 著 / 黄惠忠 等

责任编辑 / 胡 景

责任校对 / 金慧娟

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 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 26. 5

字 数 / 591 千字

版 次 / 2007 年 1 月第 1 版

印 次 / 2007 年 1 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 978 - 7 - 5628 - 2001 - 7 / TB · 11

定 价 / 42. 00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换)

序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20世纪70年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入了我国“863”高新技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于19世纪中叶。随着物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及X射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展:在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,也由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,也从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点:首先,广义上更多的学科交融。涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快。电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。



前 言

自 20 世纪 70 年代以来,随着表面科学技术在科技、生产尤其在高新技术产品领域中的迅速发展,表面分析也有了长足的发展。有关表面化学分析的书刊不断涌现,其中涉及的多为应用类。迄今为止,尤其在我国的,尚缺少一本适合研究生教学需要的有关表面化学分析内容的教科书。应出版社按科学性、原创性、先进性和实用性的要求,据作者的工作和教学实践,讲述了国内外有关书刊中反映的基础知识、基本原理、重要应用和最新进展,撰写了本书。

需提及的是,在国际标准化组织(the International Organization for Standardization, ISO)中,有相应的技术委员会(Technical Committee, TC)制定国际标准。其中 ISO/TC201 专门从事表面化学分析工作。

表面化学分析工作是利用表面物理原理及其制造的仪器和衍生的技术才得以进行的。所以本书内容中必然含有表面物理分析的内容。

本书是供硕士研究生用的教材,也可供表面分析工作者阅读和使用。内容编排上首先遵从教科书要求,如讲述基本原理、基础知识、基本实验技术,并附有思考题;但又把一些有应用价值的原理、要点及实例等编排在有关章节(和附录)中,供有意深入了解者阅读。

在内容上,按表面化学分析的使用范围,编排如下:第 1 章表面化学分析绪论,第 2、3 章讲述电子能谱,第 4~7 章专门讲述 XPS,第 8 章专门讲述 UPS(紫外光电子能谱学),第 9 章讲述 AES(俄歇电子能谱学),第 10 章讲述电子能谱中的理论,涉及定量表面分析中的计算与模拟,第 11、12 章讲述离子诱生的表面化学分析,第 13、14 章讲述 STM 和 AFM。其中第 1~5 章和 9 章为基本内容,以后各章和附录为选学内容。

本书中,吴正龙(北京师范大学分析测试中心)撰写第 7 章(XPS 在半导体材料科学中的应用)、3.8 节(XPS 实验报告)和 6.2.6 节(全反射 X 射线光电子能谱(TR-XPS))的部分内容;丁泽军、张增明(中国科学技术大学物理系)撰写第 10 章(定量表面分析中的计算与模拟);沈电洪(中国科学院物理研究所表面物理重点实验室)撰写附录 1(表面化学分析和国际标准化工作)。考虑到各个教学单位课程安排和课时的差异,本书的讲授时间和内容可根据各院校和研究所的具体情况灵活安排。

由于表面化学分析的进展日新月异,加之作者从事工作的局限,书写的内容难免挂一漏万。恳请各位同仁和读者批评指正。

还需指出,Shimadzu-Kratos 公司为本书提供了有价值的资料,丰富了本书的内容。

在编写过程中,河南大学特种功能材料实验室的研究生李宗惠、陈海涛、余腊锋、胡彬彬等给予作者许多帮助,在此深表谢意。

符号说明

h	普朗克常数	σ	电离截面
\hbar	$\hbar = h/2\pi$	Ω	立体角
ν	频率	b	体相
ω	角频率	B	(能)带
$h\nu, \hbar\omega$	光子能量	Z	原子序数
E_F	费密能级	ϵ	介电常数
E_{vac}	真空能级	τ	寿命
E_{val}	价带顶, 价带能级	A	原子
E_c	内层能级	c	浓度
M^0	中性分子	c	计数
M^+	激发态离子	cps	计数/秒
e	电子, 电子电量	I	强度(峰高或峰面积, 常指后者)
E	能量	ML	单原(分)子层
E_i	初态能量	ad	吸附
E_f	终态能量	des	脱附
E_g	带隙, 禁带宽度	I^+, i^-	离子, 离子流强度
θ	极(化)角, 散射角	L	朗谬, 吸附量单位
φ	方位角	mb	毫巴, 压强单位
ψ	波函数	Rel, rel	弛豫
k	波矢	E_{rel}	弛豫能
N, n	电子主量子数, 原子数	G	真空规
L, l	电子轨道角量子数	S/N	信(号)噪(声)比
S, s	电子自旋量子数, 灵敏度因子, 表面	S/B	信(号)本(底)比
J, j	电子总角动量量子数	R. F	可靠性因子
BE, E_B	电子结合能	ASF	原子灵敏度因子
KE, E_K	电子动能	RSF	相对灵敏度因子
β	各向异性角度因子	rms	均方根
S	离子溅射率	AR	角分解
ΔE	能量差	PE	能量分析器通过能量
$FWHM, fwhm$	能谱曲线半高宽	R, r	速率, 比值
χ	电负性	TOF	飞行时间
χ^2	曲线拟合中方差函数值	DP, dp	深度剖析
Q, q	电量	VT	变温
T	温度, 传输函数	DOS	态密度
M	摩尔数	α	俄歇参数
		α'	修正型俄歇参数

内 容 提 要

从表面化学分析的性质、内容和特点出发,论述以一定能量的粒子(光子、电子和离子)以及(电、力)场与物质相互作用的机理产生的各种谱学的基本原理、装置和技术、谱图分析以及应用举例。重点在基础知识的讲解,并引入定量表面分析中的计算和模拟理论。本书主要用作化学、化工专业研究生专业基础教材,也可供从事表面物理、化学分析及材料研究工作阅读。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 表面的重要性	1
1.1.1 表面含义	1
1.1.2 与固体表面有关的现象	1
1.2 表面特性	2
1.3 表面科学与表面分析	2
1.3.1 表面形貌	3
1.3.2 表面组成及结合状态	3
1.3.3 表面结构	3
1.3.4 表面原子态	3
1.3.5 表面电子态	3
1.4 表面分析技术	4
1.4.1 表面形貌分析	4
1.4.2 表面组分分析	4
1.4.3 表面结构分析	4
1.4.4 表面电子态分析	6
1.4.5 表面原子态分析	6
思考题	6
参考文献	6
第2章 电子能谱学	7
2.1 基本原理	7
2.1.1 电离过程	7
2.1.2 光电子能谱线	12
2.2 结合能的实验测定	18
2.3 表面化学位移	20
2.4 金属原子簇	20
2.5 荷电效应及其补偿	21
2.5.1 装置和技术	22

2.5.2 制样方法	24
2.5.3 谱图校正	24
2.6 反向光电电子能谱	25
思考题	26
参考文献	26
第3章 电子能谱仪的结构与实验技术	27
3.1 电子能谱仪结构框图	27
3.2 激发源	27
3.2.1 光子源	27
3.2.2 电子源	31
3.2.3 离子源	32
3.3 能量分析器	32
3.4 检测器系统	35
3.5 真空系统	36
3.6 实验技术	39
3.6.1 谱仪能量标尺校正	39
3.6.2 样品处理	40
3.6.3 荷电校正	40
3.6.4 操作事项	41
3.7 计算机收谱及数据处理	41
3.7.1 计算机对谱仪的控制及收谱	41
3.7.2 计算机对接收数据的处理	41
3.8 XPS实验报告	42
3.8.1 原始样品来源	42
3.8.2 样品预处理和安装	42
3.8.3 仪器设备	42
3.8.4 检定规程、检测方法通则及其他标准	43
3.8.5 实验过程	43
3.8.6 谱图的后处理	43
3.8.7 XPS报告的编写	44
3.9 电子能谱仪的最新进展	44
思考题	44
参考文献	45

第4章 XPS谱图分析	46
4.1 终态效应及电子谱线的伴线结构	47
4.1.1 终态效应	47
4.1.2 XPS中的伴线结构	49
4.2 化学位移与化学态	62
4.3 固体表面能谱	73
4.3.1 价带光电发射	73
4.3.2 表面态	75
4.3.3 内层能级能谱图	76
4.3.4 费密能级的光电子能谱测定	78
4.3.5 温度关系的光电发射	79
4.3.6 表面和体相强度、深度剖析	79
4.3.7 多晶Zn的初始氧化	81
4.3.8 多晶Ni上的吸附研究	83
4.3.9 铂单晶上有机分子的吸附	83
4.3.10 同步辐射应用举例	85
思考题	88
参考文献	88
第5章 XPS的定性、定量分析	90
5.1 定性分析	90
5.1.1 元素组成的鉴别	90
5.1.2 元素化学态的鉴别	90
5.1.3 俄歇参数法	91
5.2 定量分析	97
5.2.1 影响定量分析的因素	99
5.2.2 半定量分析中的影响因素	101
5.2.3 数据收集和强度测量	111
5.2.4 XPS半定量分析方法	113
思考题	122
参考文献	122
第6章 XPS的应用	124
6.1 XPS的常规应用	124
6.1.1 生物体系	124
6.1.2 生物医用材料	125

6.1.3	生物体系表面研究中的实验问题	129
6.1.4	天体地质学	130
6.1.5	环境研究	130
6.1.6	表面研究	131
6.1.7	金属及合金体系	133
6.1.8	聚合物	133
6.1.9	XPS 中的溅射深度剖析	139
6.1.10	应用实例	141
6.2	XPS 的特殊用途	143
6.2.1	同步辐射的 XPS	144
6.2.2	角分解 XPS	146
6.2.3	光电子衍射的结构效应	156
6.2.4	XPS 峰形分析测定表面纳米结构	163
6.2.5	成像 XPS	164
6.2.6	全反射 X 射线光电子能谱学	170
	思考题	174
	参考文献	175
第 7 章	XPS 在半导体材料、表面薄膜和微电子器件中的应用	178
7.1	前言	178
7.1.1	电子在材料中的非弹性散射平均自由程和表面灵敏度	178
7.1.2	电子能谱能量参考零点	179
7.1.3	荷电积累	179
7.2	XPS 检测半导体表面污染	179
7.2.1	Si 表面的污染氧化	179
7.2.2	GeSi 表面的氧化	180
7.2.3	GaN 表面的污染氧化	181
7.2.4	GaAs 表面的污染氧化	182
7.2.5	XPS 用于半导体集成芯片的分析	182
7.2.6	XPS 检测半导体晶片清洗后的残留物	183
7.3	角分解 XPS (ARXPS 或可变极角 XPS) 的应用	183
7.3.1	电子在固体中非弹性散射平均自由程和衰减长度	184
7.3.2	均匀覆盖薄膜	187
7.3.3	Si 表面氧化层的测量分析	187
7.3.4	富 Ge 的 SiO ₂ 材料表面氧化层的测量分析	189
7.3.5	纵向非均匀相薄层和 ARXPS 深度剖析	190

7.3.6 物相分散在基体上的覆盖度	192
7.4 富 Si 氧化硅纳米材料 XPS 分析	193
7.5 III-V 族化合物半导体及薄膜的 XPS 分析	194
7.5.1 GaP/p-Si(100)薄膜的 XPS 分析	194
7.5.2 GaN 的 XPS 分析	197
7.6 硅基稀土薄膜 CeO ₂ 的 XPS 分析及 XPS 深度剖析	199
7.6.1 铈的 XPS 谱特点	199
7.6.2 CeO ₂ /Si 界面深度剖析	201
7.7 氧化锌的 XPS 分析	202
7.8 光电子能谱测量半导体的能带	204
7.8.1 Schottky 势垒高度的测量	204
7.8.2 半导体异质结能带偏移量的测量	205
7.8.3 用重掺杂方法测量异质结界面 Si/Si _{1-x} Ge _x 的能带偏移量	207
7.9 CoSi ₂ 薄膜在图形衬底上选择生长的研究	208
7.9.1 样品制备及测量	209
7.9.2 SAM 结果	209
7.9.3 分析讨论	212
思考题	212
参考文献	213
第 8 章 紫外光电子能谱和 XPS 价带谱	216
8.1 光电子谱的分类及紫外光电子谱的特点	216
8.1.1 光助场发射	216
8.1.2 阈值光电子谱	216
8.1.3 能带结构及价电子谱	216
8.1.4 紫外光电子谱	217
8.1.5 X 射线光电子谱	217
8.2 基本过程	217
8.3 紫外光源	217
8.3.1 放电灯	217
8.3.2 单色器和偏振器	219
8.3.3 专用的同步辐射源	221
8.4 UPS 的应用	221
8.4.1 谱峰与样品结构的关系	221
8.4.2 空态分布和能带结构	226
8.4.3 表面态分析	229

8.4.4 谱图与能级(带)之间的关联	233
8.5 XPS 价带谱及其应用	236
8.5.1 和光子源(XPS、UPS 和同步辐射)有关的价带区	236
8.5.2 价带 XPS 的化学信息	237
8.5.3 金属价带谱	237
8.5.4 无机物及有机物的价带谱	238
思考题	242
参考文献	242
第9章 俄歇电子能谱	243
9.1 原理	243
9.2 AES 实验	244
9.3 俄歇谱类型:直接谱和微分谱	244
9.4 样品对准	246
9.5 定性分析	246
9.6 定量分析	246
9.7 化学效应	247
9.8 俄歇线扫描	248
9.9 俄歇像或图	248
9.10 深度剖析	249
9.11 数据处理	250
9.12 电子束效应	251
9.13 电离损失峰	252
9.14 等离子体激元损失峰	252
9.15 $j-j$ 、 $L-S$ 耦合	253
9.15.1 $j-j$ 耦合	253
9.15.2 $L-S$ 耦合	254
9.16 AES 线形的化学信息和化学指纹	256
9.16.1 化学指纹	257
9.17 表面扩展能量损失精细结构谱	263
9.17.1 背散射电子能谱	264
9.17.2 SEELFS 机理	265
9.17.3 SEELFS 数据处理	265
9.18 正电子湮灭诱生的 AES	267
9.19 离子激发的俄歇电子能谱	269
9.19.1 引言	269

9.19.2 离子激发的 AES 对含 Mg、Al 或 Si 物种深度剖析的影响	271
9.20 电子符合测量	273
9.20.1 引言	273
9.20.2 APECS 实验设计	274
思考题	274
参考文献	274
第 10 章 定量表面分析中的计算与模拟	277
10.1 电子与物质的相互作用机理	277
10.1.1 弹性散射	277
10.1.2 非弹性散射	282
10.1.3 介电函数方法	285
10.2 表面电子能谱中的信息深度	291
10.2.1 ISO 定义	291
10.2.2 非弹性平均自由程	293
10.3 电子与固体相互作用的 Monte Carlo 模拟	296
10.3.1 Monte Carlo 方法	296
10.3.2 电子轨迹的模拟步骤	298
10.4 俄歇电子能谱学中的模拟	300
10.4.1 背散射电子能谱	300
10.4.2 背散射因子的计算	305
10.5 反射电子能量损失谱的模拟	309
10.5.1 表面激发理论	310
10.5.2 反射电子能量损失谱的正向模拟	312
10.5.3 反射电子能量损失谱的反向模拟	314
10.6 X 光电子能谱中的模拟	316
10.6.1 X 光电子的模拟	317
10.6.2 XPS 线型	321
10.7 表面电子能谱的定量分析	322
10.7.1 一级原理模型	323
10.7.2 纳米结构的电子能谱定量分析	324
10.7.3 电子能谱线型分析	326
10.7.4 本底扣除求峰面积	327
思考题	330
参考文献	331

第 11 章 二次离子质谱	335
11.1 概况	335
11.2 离子溅射基本规律	337
11.2.1 溅射产额与入射离子原子序数的关系	337
11.2.2 溅射产额与入射离子能量的关系	337
11.2.3 溅射产额与入射角的关系	337
11.2.4 溅射产额与靶原子序数的关系	337
11.2.5 溅射速率	338
11.3 二次离子发射的基本规律	339
11.3.1 发射离子的类型	339
11.3.2 二次离子产额	339
11.3.3 二次离子的能量分布和角分布	341
11.3.4 二次离子发射理论模型	342
11.4 SIMS 分析模式	342
11.4.1 “动态”SIMS	342
11.4.2 “静态”SIMS	343
11.4.3 SIMS 的基本关系式和相对灵敏度因子	344
11.5 二次离子谱仪	345
11.5.1 离子源	345
11.5.2 二次离子质量分析系统	346
11.6 SIMS 分析方法和应用	347
11.6.1 痕量杂质的分析	347
11.6.2 SIMS 定量分析	348
11.6.3 深度剖析	348
11.6.4 面分布成分分析	350
11.6.5 绝缘样品的分析及“中和”问题	350
11.6.6 有机物分析	351
11.6.7 静态 SIMS 表征新型催化剂 $\text{MoO}_3 - \text{CaO}/\text{TiO}_2 - \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的 表面状态和结构层次	352
11.7 二次离子质谱学的发展	352
思考题	354
参考文献	355
第 12 章 离子散射谱	356
12.1 概况	356
12.2 机理	356

12.3 装置和技术	357
12.4 分析条件	358
12.4.1 入射离子及其能量选择	358
12.4.2 入射角度选择	358
12.4.3 质量分辨率	358
12.4.4 不存在基体效应和定量分析	358
12.4.5 多重散射和沟道效应	359
12.4.6 低能高本底	359
12.4.7 荷电效应及其处理	359
12.5 应用	360
12.5.1 表面成分的定性和定量分析	360
12.5.2 表面结构分析	360
12.5.3 原子间相互作用的测试	360
12.6 展望	362
12.6.1 前向散射	362
12.6.2 背向散射	362
思考题	362
参考文献	363
第 13 章 超高真空扫描隧道显微学	364
13.1 概况	364
13.2 基本原理	365
13.2.1 真空隧穿	365
13.2.2 隧穿的 Hamiltonian 近似	366
13.3 超高真空变温 STM 装置和技术	368
13.3.1 UHV VT STM 机械结构	368
13.3.2 UHV VT STM 控制系统	370
13.4 STM 工作模式	370
13.5 STM 针尖制备	370
13.6 应用	371
13.6.1 半导体表面	371
13.6.2 金属表面	374
13.7 扫描隧道谱	374
13.7.1 STS 基本原理	374
13.7.2 STS 的基本方式	375
13.8 原子操纵	377

思考题	378
参考文献	379
第 14 章 扫描力显微学	380
14.1 概况	380
14.2 原子、分子间作用势	380
14.3 分子间和表面力	383
14.3.1 Van der Waals 力	383
14.3.2 排斥力	385
14.4 针尖和悬臂	386
14.5 悬臂偏转的探测方法	387
14.6 AFM 成像模式	388
14.6.1 接触模式	388
14.6.2 非接触模式	389
14.7 AFM 应用	391
思考题	391
参考文献	391
附录 1 表面化学分析和国际标准化工作	393
附录 2 表面结构的命名	398
附录 3 高聚物 C 1s 化学位移表	400
主题索引	403