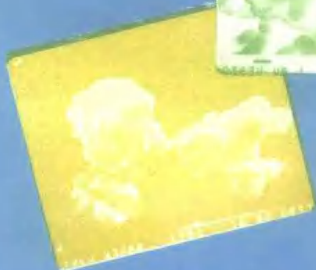
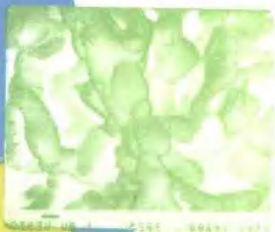




GH

高等 学校 规划教材
工 科 电 子 类



表面与界面物理

恽正中 主编

电子科技大学出版社

BIAOMIANYUJIEMIANWULI

C485
Y99

441760

高等学校教材

表面与界面物理

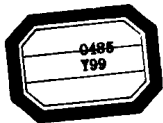
辉正中 王思信 完利祥



00441760

电子科技大学出版社

• 1993 •



[川] 新登字 016 号

2084/33

表面与界面物理

恽正中 王恩信 完利祥 编

电子科技大学出版社出版

(成都建设北路二段四号) 邮编 610054

电子科技大学出版社激光照排中心照排

四川省棉麻公司印刷厂胶印

四川省新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 14.25 字数 340 千字

版次 1993 年 11 月第一版 印次 1993 年 11 月第一次印刷

印数 1—1000 册

中国标准书号 ISBN 7-81016-518-6/TN·135

定价: 9.80 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,以“全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划,列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前 言

本书系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《电子材料与元器件》编审小组审定并推荐出版。

本书由电子科技大学恽正中(主编)、王恩信和完利祥编写,华中理工大学李标荣教授主审。编者都是依据《电子材料与元器件》编审小组审定的大纲进行编写与审定的。

表面界面物理课程是电子材料与元器件专业的研究生课程,也可供高年级本科生作为选修课。参考教学时数为60学时。本书由表面分析概述、表面界面的原子结构、表面界面的电子过程和表面界面现象等四章组成。书中叙述了目前常用的表面分析方法的原理和特点;介绍了表面的原子排列,表面的组成,晶界和交界面的原子组态和性质,表面界面的电子态,电子的输运、复合等理论;对于与电子材料和元器件关系密切的吸附、偏析、表面扩散和氧化等表面界面现象也作了较为深入的讨论。在定稿时,还增加了表面力、分形、逾渗和有效媒质等与表面界面有关的新内容。

本书是根据主编者恽正中1983年以来,在电子科技大学为研究生开设的《固体表面与界面物理》课程的讲稿和1987年出版的《固体表面与界面物理》为基础,经修改、补充而成的。王恩信负责编写第二章§2.2、§2.3和第四章§4.1、§4.2、§4.3,完利祥负责编写第一章,其余部份为恽正中编写。最后由恽正中定稿,王恩信对全书进行统编。

在编写时,考虑到工科院校的特点,尽可能使之与实际相联系,既要有一定的理论深度又要避免过多的数学推导。

曲喜新教授在本书的编写中给予了很大的关心和支持;李标荣教授在审阅本书时,提出了许多宝贵、有益的建议和意见;本书出版过程中,还得到电子科技大学出版社的大力支持和帮助。在此向他们表示衷心的感谢。编写本书时,还参考了若干有关表面界面的书籍和论文,得到许多启发和教益,限于篇幅,不能一一列举,在此仅向本书所引用和参考过的书籍和论文的作者表示深切的谢意。

由于我们水平所限,在取材和教材内容上一定还有疏漏甚至错误之处,殷切希望读者给予批评、指正。

编 者

1992.12

目 录

绪论	1
第一章 表面分析概述	
§ 1.1 表面分析的目的、步骤和原理	4
1.1.1 表面分析的目的	4
1.1.2 材料的表面分析	4
1.1.3 表面信息的获得和重要的表面分析技术	6
§ 1.2 电子束技术和电子能谱	8
1.2.1 电子束获取表面信息的特点	8
1.2.2 电子衍射	8
1.2.3 光电子能谱	10
1.2.4 俄歇电子能谱	14
1.2.5 其它电子能谱技术	18
§ 1.3 离子束技术	19
1.3.1 离子束获取表面信息的特点	19
1.3.2 离子散射谱	20
1.3.3 二次离子质谱	23
1.3.4 其它离子束技术	25
§ 1.4 其它表面分析技术	28
1.4.1 红外吸收谱	28
1.4.2 椭圆光测量	28
1.4.3 核磁共振谱	29
1.4.4 电子顺磁共振谱	30
1.4.5 几种表面分析新技术	30
第二章 表面与界面的原子结构	
§ 2.1 清洁表面	32
2.1.1 描述清洁表面的符号	32
2.1.2 清洁表面的原子排列	34
2.1.3 清洁表面的缺陷	39
§ 2.2 实际表面	41
2.2.1 表面的外形和表面粗糙度	41
2.2.2 表面的组织	43
2.2.3 表面的成份	45
2.2.4 高温下实际固体表面和薄膜	48
2.2.5 粉体	51

2.2.6	超微粒子与纳米材料	54
2.2.7	实际表面对电子元器件性能的影响	55
§ 2.3	晶粒间界	57
2.3.1	晶界的主要模型	57
2.3.2	相界	63
2.3.3	单晶中的层错	65
2.3.4	多晶体中的晶粒分布和晶界	66
§ 2.4	分界面	71
2.4.1	Si-SiO ₂ 分界面	71
2.4.2	硅-金属的分界面	72
2.4.3	金属薄膜间的分界面	73
2.4.4	金属-非金属分界面	75
2.4.5	金属-聚合物分界面	79
第三章 表面与界面的电子过程		
§ 3.1	晶体电子的表面势	81
3.1.1	表面势的主要成份	81
3.1.2	V_s 、 V_m 和 V_{ms} 对总表面势的贡献	84
§ 3.2	表面态	85
3.2.1	表面态的产生原因和特征	85
3.2.2	Tamm 态和 Shockley 态	87
3.2.3	悬挂键表面态和 Madelung 势法	90
3.2.4	表面态的种类	92
§ 3.3	清洁表面的电子结构	94
3.3.1	金属清洁表面的电子结构	94
3.3.2	半导体清洁表面的电子结构	96
3.3.3	氧化物表面的电子结构	97
§ 3.4	表面空间电荷层	103
3.4.1	表面空间电荷的形成及表面能带的弯曲	104
3.4.2	能带图和载流子密度	106
3.4.3	电场、电荷和电势的分布	110
§ 3.5	表面电导	112
3.5.1	关于电导的讨论	112
3.5.2	表面态电导	115
3.5.3	表面空间电荷层电导	118
§ 3.6	表面复合	120
3.6.1	过剩载流子和准 Fermi 能级	120
3.6.2	表面态的复合作用	123
3.6.3	电子和空穴在表面的复合	125
§ 3.7	界面和晶界的电子过程	125
3.7.1	金属-半导体界面	126
3.7.2	氧化物-半导体界面	128
3.7.3	晶界的电学性质	132

第四章 表面与界面现象

§ 4.1 吸附与偏析	142
4.1.1 吸附现象和偏析现象	142
4.1.2 吸附类型和吸附能曲线	143
4.1.3 吸附曲线和吸附公式	149
4.1.4 吸附的微观描述	153
4.1.5 偏析	162
§ 4.2 表面扩散和界面扩散	168
4.2.1 扩散规律和机理	168
4.2.2 表面扩散	170
4.2.3 晶界扩散	173
4.2.4 界面扩散	174
§ 4.3 金属和合金的氧化	176
4.3.1 氧化作用	176
4.3.2 金属的氧化	177
4.3.3 合金的氧化	184
4.3.4 III-V 族化合物半导体的热氧化	185
§ 4.4 表面力	186
4.4.1 表面力及其主要类型	186
4.4.2 影响表面力的主要因素	190
4.4.3 表面力对材料工程的影响	191
§ 4.5 分形、逾渗和有效媒质理论	193
4.5.1 分形的概念	193
4.5.2 分维	193
4.5.3 表面分形	195
4.5.4 逾渗	199
4.5.5 有效媒质理论	205
§ 4.6 电迁移	209
4.6.1 电迁移现象和规律	209
4.6.2 电迁移的机理	210
4.6.3 平均失效时间 MTF	212
4.6.4 增强抗电迁移能力的主要措施	213
参考文献	215

绪 论

两种不同相的交界区称表面(surface),习惯上“表面”这一术语主要用来描述固相气相、固相-液相或液相-气相等交界区的。两个固相凝聚相的交界地区称界面(boundary)或分界面(interface)。表面与界面物理主要是研究表面和界面区的物理现象,是表面科学的一个重要分支。

表面科学是七十年代才形成的一门新兴的综合性的科学,它主要由表面物理、表面化学和表面分析技术三个方面所组成,是当前材料科学的前沿。

表面与界面这个概念很早就提出来,因为它们除了与人们日常生活有关外,还与很多物理、化学、冶金和地质等现象有关。吉布斯(Gibbs)早在1877年在研究物理化学时,从理论的角度提出了表面相;塔姆(Tamm)和肖克莱(Shockley)在1932年和1939年分别提出了表面态的概念。二十世纪初,人们在研究多相催化(heterogeneous catalysis)时就认识到表面的重要性。但是系统地研究表面,将表面作为一门学科来对待,是本世纪六十年代才开始的。随着半导体和电子元器件的发展,元器件和电路的尺寸愈来愈小,于是表面和界面的作用就愈来愈明显。人们从不重视表面到“避开”表面(如一些台面器件和平面型器件),进一步又发展到利用表面(如MOS器件和一些传感器)。为了能达到这些目的,必须对表面加以研究。从技术上来讲,到六十年代中期,超高真空技术和电子测量技术发展得比较成熟,并研制出众多的表面分析仪,可以对表面及微区进行定性定量分析,这样才使表面物理成为一门学科。一般认为表面物理的发展与半导体表面的研究是密切相联的,它大致可以分为三个阶段。

1. 1947年以后(点接触二极管于1946年发明),人们开始意识到半导体表面的重要性,研究了干燥空气、湿空气、含臭氧(O_3)空气等对锗表面的影响。经过这段时间的研究,证实了表面态的存在,但对它的来源仍不清楚。为了避开表面对半导体器件的影响,发展了保护半导体表面的台面工艺和平面工艺等。

2. 1957年左右,超高真空技术发展得到可以获得 10^{-9} 托^①左右的真空度,通过解理、离子轰击、场致蒸发等方法,可以得到一个清洁的表面。人们的注意力集中在清洁表面的原子排列,发现在表面原子存在重构或弛豫,这个时期还用物理方法测量了表面的光、电、磁等特性,发现与体性质有明显区别,但总的来说仍处于唯象的阶段。

3. 1968年Harris发现Auger电子能谱(AES)可以用来确定表面原子的化学态和成份。随后光电子能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)等表面分析技术的相继出现,使人们可以了解表面几十个原子范围和微区($1\mu m$ 或更小)的成份和它们的化学态。六十年代末期以来,随着计算机、电子测量技术和超高真空技术的发展,表面科学也以极其迅猛的速度发展。

表面与界面物理与晶体学、冶金金属学、电化学、半导体技术、低温技术、石油化工技术、

① $1 \text{ Torr} = 133.332 \text{ Pa}$

催化、生物医学等有紧密的联系,特别对电子材料和电子元器件有非常密切的关系。

当前的表面科学研究的对象极为广泛,它包括各种固体材料的表面,表面吸附和分凝层,晶界相界,内表面,固态微粒、超微粒纳米材料及各种薄膜等。它的主要领域如下图所示。由图可见,目前表面研究的领域分为以下四个方面:

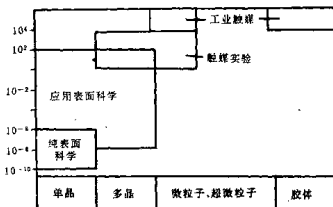


图1 当前表面研究的主要领域

1. 纯表面科学

在 $10^{-15} \sim 10^{-11}$ 托真空度下研究单晶平滑晶面,单晶台阶面。主要是对 Ge、Si、GaAs 等半导体材料和 Pt、W 等金属材料的光洁表面进行研究。这个领域的主要目的是发现清洁表面的特征,核实理论研究结果的正确程度。

2. 应用表面科学

在 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 托真空度范围内研究单晶、多晶、非晶材料的表面,其主要目的是分析怎样得到洁净表面或工业清洁表面,使产品的性能好,重复性好,成品率高,可靠性高。多晶材料的相界或晶粒间界的结构及特征以及纳米材料、梯度材料和各种复合材料等也属于这个领域。晶界和相界同许多结构材料、敏感材料与传感器有关。两种不同材料的接触反应、吸附、氧化、外延、扩散、烧结、电迁移等也属应用表面科学研究的范围。

3. 触媒实验

在 $10^0 \sim 10^2$ 托真空度下,用多晶、非晶和超微粒来研究吸附和催化的机理,然后用于工业生产和医药制造产生实际效应。

1. 工业触媒反应

在 $10^2 \sim 10^4$ 托压力下,用微粒、超微粒(如海绵状 Pt)和胶体等作触媒,进行高温高压下的化工生产、石油裂变、制造人造金刚石和超硬合金等方面的研究。在目前来看,这方面的工作主要靠实际经验来进行,理论远落后于实践。

由上图可见,表面科学还有很多领域有待发展。

最近几十年来,表面科学发展非常迅速,人们进行了大量的理论研究和分析测量,国际上定期举行表面界面科学学术会议,交流表面研究的成果。人们普遍认为超大规模集成电路发展到如此高的水平是与表面科学的进步直接有关的。目前的表面科学虽然对 Si、Ge、GaAs 等单晶材料研究得比较彻底,在理论上取得了较大进展;但是对多晶材料(特别是氧化物材料)表面的研究还刚刚开始;对非晶表面的研究基本上还是空白。从总的来说人们对于表面

的认识还很初步,有待进一步去研究和开发。

随着现代科学技术的进步,微电子技术和计算机技术的进展,新的有效的测量技术和更精确的理论计算方法不断出现,将使人们对表面的认识继续扩展和深化,以更好地控制表面、界面的性质,更多地应用和开发新材料、新器件,促进科技和工农业的发展。表面科学本身也将得到更大的发展,并造福于人类。

第一章 表面分析概述

§ 1.1 表面分析的目的、步骤和原理

1.1.1 表面分析的目的

通过对表面的分析,一般可获取以下四个方面的信息:

1. 表面结构(*surface atomic arrangement*)

表面原子的密度为 10^{15} atoms/cm², 面体原子密度为 10^{23} atoms/cm³。表面结构着重从原子排列的角度来研究表面区晶胞(原胞)与体内的异同、晶格常数的差别;表面的晶向、键长、键合几何学(键合位置和键角);台阶和其它表面缺陷,吸附(偏析)原子的位置及其排列,以及表面非晶态和表面畴结构等。

2. 表面组分(*surface atomic composition*)

研究原子在表面上和表面区的分布,表面的化学成分,化合态等。分析吸附、偏析、氧化层、污染物等在表面区的浓度、化学态和元素分布等。此外也研究由内表面(*inter face*)间的互扩散而生成的固溶体或金属间化合物的成分。

3. 表面的电子结构(*surface electronic structure*)

主要研究表面的电子状态,原子间的键合关系,表面能级,表面能带,陷阱,复合中心,表面势垒和表面空间电荷层等。

4. 表面原子动态和受激态(*dynamic of surface excitations state*)

主要研究表面扩散,外延生长,吸附和催化,氧化过程,表面声子谱,表声波,表面激子和等离子区以及表面磁子等。

1.1.2 材料的表面分析

从材料科学来讲,特别是对于电子材料与元器件,材料的表面(界面)性质是至关重要的。它们同新材料的研究与开发,制造工艺的制定与修改以及元器件的老化、退化和失效等关系非常密切。表 1-1 列出了材料科学中与表面分析有关的几个方面。从材料的研究、开发和应用的角度来看,材料与元器件工作者既要了解材料的大面积内的性质,又要知道材料的细节(即微区)的特性。对材料进行表面分析,主要是了解它的成分、组织和形貌,然后再进一步研究它的物化性能和在元器件中的作用。通常在对材料进行表面分析前应该进行必要的物性(力、光、电、磁等)测量,这样才能对表面分析的结果有正确和合理的解释。材料分析的一般步骤如下:

表 1-1 材料科学研究中与表面分析有关的几个方面

表 面	界 面	薄 膜
偏析	偏析	剖面分布
扩散	扩散	内扩散
吸附	晶界裂缝	离子注入
氧化	内晶粒腐蚀	反应层(氧化,钝化层等)
磨损	烧结	
催化	附着	淀积层
污染	晶界成分	微电子器件结构

1. 性能测试和取样

要对所研究的材料进行力学、光学、电学、磁学等性质的测量,从中找出典型的试样进行表面分析。取样时应注意到“自相似”(self-similarity)。有的表面分析结果,若没有物性测量的数据来补充,是无法得到正确解释的。如陶瓷材料表面区的气孔和玻璃相,只有通过电测,才能将它们区分开来。

2. 成分分析

(1)如果材料量较多而且可以破坏,采用发射光谱作定量分析较为经济。若材料较少,则可用微区发射光谱或微区激光分析。发射光谱主要用来分析微量元素的含量;X射线荧光分析含量较高的元素的含量;原子吸收光谱能分析的含量,则在两者之间。微区光谱分析的最小尺寸约 $30\mu\text{m}$ 。

(2)当材料量少或元件尺寸小同时又不宜作破坏性的分析时,则可用电子探针或带有能谱仪的扫描电镜或透射电镜来进行分析。对于粉末样品和有镀层、渗层、涂层或氧化层的样品,则可在X射线仪、AES、XPS、SIMS上进行。

(3)电子探针能进行定性和定量分析,分析的范围为 $1\mu\text{m}$ 。对Be⁹到U⁹²之间的元素可以进行定量分析。对轻元素和元素浓度较小时,误差为5%,对于含量较大而又非轻元素,误差可小于2%。带有能谱的扫描电镜和透射电镜能分析元素的范围与探针的波谱相当,分析的区域也是 $1\mu\text{m}$ 。

3. 显微组织分析

采用不同工艺或经热处理后,会在材料或元器件表面的显微组织上留下痕迹,形成不同的金相组织。因此采用显微组织分析手段可以检查工艺的合理性,研究热处理产生的影响。从元器件的解剖显微组织图上,可以推测元器件加工情况,也可寻找其失效机理。因此显微组织分析是一种非常有效的方法。

显微组织可以用X射线形貌图观察,也可在扫描电镜或透射电镜上观察。扫描电镜可以很方便地观察20倍到几万倍的形貌图形,景深长,有立体感,目前已用作显微组织分析的主要工具。但从经济和快速的角度上看,不能轻视金相显微镜在显微组织分析上的作用。

金相显微镜一般用可见光作光源,特殊场合用红外光或紫外光。用可见光源时,其分辨率 $2500\sim 5000\text{\AA}$,可放大5~2000倍。可采用明场、暗场、偏振光、透射光、干涉、相衬、显微硬度等方法进行观察。例如可观察材料的表面形貌、表面损伤、平整度、表面硬度、晶粒度等级以及再结晶、固溶情况等;也可对粉体进行粒度测定。

高温金相显微镜的放大倍数为80~800,可以用来研究从室温到1600℃(有的可达2300℃)的表面。配合目前较为普及的录象技术,能将升温(降温)保温期间材料表面的变化

记录下来。这是研究烧结、热处理和高温固相反应的一个十分有效的方法。

严格说来,上面我们介绍的有些方法不能用于表面分析(如光谱分析),但对了解材料的全面性质却是很必要的。虽然目前元器件越来越小,但对材料的要求是整体上的均匀性和一致性。只有对材料进行大面积的检测,找出其典型区或典型样品后,再进行下面要进一步介绍的XPS、AES、SIMS等表面分析,其结果才有真实意义。

1.1.3 表面信息的获得和重要的表面分析技术

可以由光子、电子、离子、声、热、电场、磁场等与表面作用,来获得表面的种种信息,这些作用物一般称为“探针”(probe)。

目前表面分析技术中,用荷能的电子、离子、光子作“探针”。如图1-1所示,根据入射粒子和出射粒子间的类型转换、能量变化、粒子的分布等关系,可以获取表面的信息,从而得到多种表面分析方法。

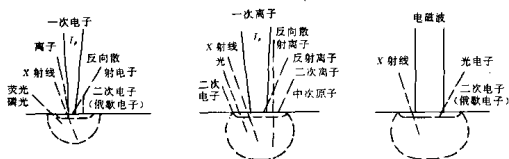


图1-1 荷能电子、离子和光子(电磁波)与固体表面的作用

如上图所示,若以荷能电子作探针,当电子与表面作用后,能从表面激发出电子、离子和光子。可以采用不同的仪器来测量这些激发粒子的能量分布和角度分布,然后,推算出表面的原子排列、成分、缺陷、原子价态等信息。这就是目前各类表面分析仪的主要依据。我们将在§1.2、§1.3中介绍目前在表面分析中广泛使用的电子能谱仪和离子谱仪。

表1-2列出了一些表面分析技术的中英文名称及其缩写。这些分析技术是八十年代先进的表面分析实验室中所使用的,其中有少数还处于实验室阶段。带有*的分析厚度大于1 μ m。

表面分析是一种专门的技术,作为一般的材料科学与元器件工作者,应该了解表面分析技术的基本原理和方法特点;了解对样品的要求和分析的条件;具有初步的读谱和识别图象的能力,即要求博而不是精。本章我们就是按照这一设想来编写的。有兴趣对表面分析作进一步了解的读者可参阅本书的参考文献。

表1-2 常用表面分析技术的中英文名称及缩写

AEAPS	俄歇电子出现电势谱(Auger electron appearance potential spectroscopy)
AES	俄歇电子谱(Auger electron spectroscopy)
APFIM	原子探针式场离子显微镜(Atom-probe field ion microscope)
APS	出现电势谱(Appearance-potential spectroscopy)

ARPES	角分辨光电子谱(Angular resolved photoemission electron spectroscopy)
ARUPS	角分辨紫外光电子谱(Angular resolved UPS)
DAPS	消隐电势谱(Disappearance potential spectroscopy)
EDAX	(见 EPMA)
EELS	电子能量损失谱(Electron energy loss spectroscopy)
ELL	椭圆偏振术(Ellipsometry)
EPMA*	电子探针微区分析(Electron probe micro-analysis), 亦称 EDAX(Electron dispersion X-ray analysis)
ESCA	(见 XPS)
ESD	电子致脱附(Electron-stimulated desorption)
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure)
FDS	场致脱附谱(Field-desorption spectroscopy)
FEM	场发射显微镜(Field-emission microscope)
EIM	场离子显微镜(Field ion microscope)
HREELS	高分辨率电子能量损失谱(High-resolution electron energy loss spectroscopy)
IEAES	离子激发俄歇电子谱(Ion-excited Auger electron Spectroscopy)
ILS	电离损失谱(Ionization loss spectroscopy)
IMMA*	离子微探针质量分析器(Ion microprobe mass analyzer)
INS	离子中和谱(Ion neutralization spectroscopy)
IPES	反光电发射谱(Inverse photoemission spectroscopy)
IRAS	红外反射吸收谱(Infrared reflection-absorption spectroscopy)
ISS	离子散射谱(Ion scattering spectroscopy)
LEED	低能电子衍射(Low energy electron diffraction)
LEELS	低能电子能量损失谱(Low energy electron loss spectroscopy)
LEIS	低能离子散射(Low energy ion scattering)
MEED	中能电子衍射(Medium energy electron diffraction)
NIIR	中性粒子及离子轰击辐射(Neutral and ion impact radiation)
NEXAFS	X 射线吸收近边精细结构(Near edge X-ray absorption line structure)
PDMS	光子解附质谱(Photon-desorped mass spectroscopy)
PIAES	质子感生俄歇电子谱(Proton-induced Auger electron spectroscopy)
PIXE*	质子感生 X 射线发射(Proton-induced X-ray emission)
PYS	光电子产额谱(Photoelectron yield spectroscopy)
RBS*	卢瑟福背散射(Rutherford backscattering)

RHEED	反射高能电子衍射(Reflective high-energy electron diffraction)
RPAPS	共振光电子出现电势谱(Resonance photoelectron appearance potential spectroscopy)
SAM	扫描俄歇微探针(Scanning Auger microprobe)
SEELFS	表面广延能量损失精细结构(Surface extended energy loss fine structure)
SIMS	二次离子质谱(Secondary ion mass spectroscopy)
SNMS	溅射中性粒子质谱(Sputtered neutrals mass spectroscopy)
STM	扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscopy)
SXAPS	软X射线出现电势谱(Soft X-ray appearance potential spectroscopy)
UPS	紫外光电子谱(Ultraviolet photoelectron spectroscopy)
XPAPS	X射线光电子出现电势谱(X-ray photoelectron appearance potential spectroscopy)
XPS	X射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy) 亦称 ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis)

§ 1.2 电子束技术和电子能谱

1.2.1 电子束获取表面信息的特点

电子束与表面作用后,将产生丰富的信息,如电子、光子或离子的发射等。它们都可以作为表面分析的依据。电子束获取表面信息的特点可以概括为以下几点:

1. 电子束的能量可以由加速电压精确地控制。通过电磁透镜,可以将电子束很好地聚焦,因此它可用于微区分析(几微米到几十埃)。

2. 在固体材料中,由于原子对电子的非弹性散射很大,对于 $10\sim 500\text{eV}$ 的电子,其平均自由程只有几埃至几十个埃,因此电子束特别适合于表面分析。电子平均自由程与入射电子的能量有关,而电子的能量可以通过加速电压来控制,这样电子束的探测深度便可以控制。一般来说,电子的平均自由程对于金属为 $5\sim 20\text{\AA}$,氧化物 $15\sim 40\text{\AA}$,而有机聚合物为 $40\sim 100\text{\AA}$ 。

3. 电子束能有效地被各种仪器检测和计量。采用现代电子技术和电子计算机,很容易收集和分析由电子束探测到的表面(或微区)的信息。

4. 通过电子透镜和偏转系统,可以较容易地测量出电子束的角度分布和能量分布。

5. 当电子束经过各种收集仪接收、分析后,它在真空中以电流形式消失,不会遗留下任何残留物(如离子)或其它放射性物质。

6. 电子束分析设备比离子束简单,价格也较便宜。目前电子束分析设备已逐渐成为常规设备。

1.2.2 电子衍射

早在 1927 年, Davisson 和 Germer 就用低能电子衍射首先证实了德布罗依(De Broglie)

关于物质波的假说。由德布罗依关系,电子的波长与其加速电压有如下关系:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \quad (\text{\AA}) \quad (1-1)$$

当电子的加速电压为 150V 时,其波长 λ 为 1.1 \AA ,这与晶格常数同数量级。和 X 射线一样,电子束在晶体中运动时,必然产生衍射(或布拉格反射)。由得到的衍射图样,可以对材料的结构进行分析。

1. 低能电子衍射(Low Energy Electron Diffraction——LEED)

(1) 分析原理

低能电子衍射是利用 10~500eV(波长为 0.5~4 \AA) 的电子入射,通过弹性散射,电子波间的相互干涉产生衍射图样。由于晶体中的原子对电子有很大的散射截面,因此参与衍射的只限于 2~3 层原子。LEED 是目前研究固体表面晶体结构的主要技术。

LEED 实际上是一种二维衍射。首先考虑由散射质点构成的一维周期性点阵(单位平移矢量 a),波长为 λ 的电子波的垂直入射,如图 1-2 所示。在与入射方向成交 φ 角的背散射方向上,将得到相互加强的散射波,其衍射条件为:

$$a \sin \varphi = h \lambda \quad (1-2)$$

式中 h 为整数。如果考虑二维情况,其平移矢量分别为 a 和 b (如图 1-2 所示),则衍射条件还需满足:

$$b \sin \varphi' = k \lambda \quad (k \text{ 为整数}) \quad (1-3)$$

此时衍射方向为以入射方向为轴,半顶角为 φ 和 φ' 的两个圆锥面的交线,这就是熟知的二维劳厄条件。

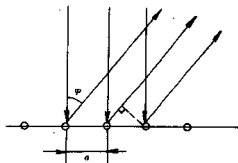


图 1-2 垂直入射的一维点阵的衍射

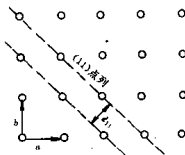


图 1-3 二维点阵示意图

LEED 图样是与二维晶体结构相对应的二维倒易点阵的直接投影,因此,LEED 特别适用于清洁晶体表面和有序吸附层等的结构分析。

(2) LEED 的应用

LEED 可从两个方面获取表面的信息。根据衍射图样是点、环或模糊图案等,可以了解表面是单晶、多晶还是非晶态。由衍射点的具体图案,可以了解表面分析区晶胞的形状和尺寸。另外,通过对衍射强度的分析,还可以了解多晶表面是否有择优取向(结构)。

LEED 还可用来研究表面覆盖层小于一个原子层的吸附,可以了解吸附层的形成和吸附位置。对电子束来说,如果表面有台阶,则由各台阶衍射之间会发生干涉现象。规则的台阶使一些衍射斑点分裂成双重的,如果台阶是不规则的排列,则使一些衍射点弥散,一些斑