

表面分析方法

〔美〕 A. W. 赞德纳 主编

强 俊 胡兴中 译 白春涛 校

国防工业出版社

表面分析方法

〔美〕 A.W. 赞德纳 主编

强 俊 胡兴中 译

白春涛 校

国防工业出版社

内 容 提 要

本书全面论述了分析固体表面(界面)化学成分和化学状态的各种现代方法,对表面分析方法的分类、优缺点、适用范围和发展前途作了系统介绍,对低能离子散射谱、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱、原子探针场离子显微镜、场离子质谱和红外反射-吸收谱等方法的基本原理、分析方法及其应用分别作了详细的叙述。

本书可供从事表面科学、半导体、催化和材料科学的科技人员与高等院校有关专业的师生参考。

METHODS OF SURFACE ANALYSIS
A W CZANDERNA
ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY 1975

表 面 分 析 方 法

[美] A W 赞德纳 主编

强 俊 胡兴中 译

白岩涛 校

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092¹/₁₆ 印张19 429千字

1984年5月第一版 1984年5月第一次印刷 印数: 0,001—5,000册

统一书号: 15034·2671 定价: 1.95元

译者序

固体的表面由于其化学成分和结构与内部有很大差别,因而具有不同于本体的物理、化学性质。固体表面的这些性质对许多科技领域和工程问题具有重要意义。关于这一点人们早就有所认识,而且进行了许多研究工作,可是由于缺乏必要的工具和手段,所以一直进展不大。

随着科学技术的发展,特别是超高真空技术和电子技术的发展,十多年来出现了一些新型的表面分析仪器和分析方法,能够分析固体表面几个原子层乃至单个原子层的成分和结构,从而使表面的研究工作取得了很大的进展,逐渐形成了一门新兴的学科——表面科学。

在科学技术的许多领域中经常遇到一些问题与表面有关。比如金属材料由于氧化每年造成的损失是相当可观的,金属的氧化腐蚀与其表面的成分和结构有密切关系。金属材料的脆性断裂往往使构件突然破坏造成严重事故,而这种脆性断裂往往与晶界的成分、结构有关,晶界实质上就是固相之间的界面,也可用表面分析方法加以研究。

在半导体集成电路方面,通过对表面的分析不仅可以为提高器件的性能指明方向,而且还可以作为生产过程中质量控制的手段;在化工中使用催化剂可以加速反应的进行,提高产物的回收率,通过表面分析可以了解催化机理、分析催化剂失效的原因、寻找新的有效催化剂;此外,象摩擦、磨损、粘接、吸附、解吸等无不与表面现象有着密切的关系。总之,表面科学对工业、农业、生物、医学、环境保护等国民经济的各个部门都有重要作用,所以越来越受到人们的重视,得到了蓬勃的发展。

表面科学的发展、许多工程问题的解决要以精确的分析试验为依据,本书对分析固体表面化学成分和化学状态的各种方法作了全面、系统的论述。前两章介绍了各种表面分析方法的概貌,叙述了表面分析方法的分类、各种方法的优缺点、适用范围和发展前途。后八章分别阐述了低能离子散射谱、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱、原子探针场离子显微镜、场离子质谱和红外反射吸收谱等方面的基本原理、所用仪器、分析方法及应用实例。

应当指出,每一种分析方法都不是万能的,都有一定的局限性。为了解决实际问题往往需要同时采用两种或几种方法进行综合研究,以便取长补短、去伪存真,得到更为全面的信息。为此,目前正在发展多功能的综合仪器,这是一个值得注意的动向。本书第七章就反映了这种情况,列举了一些应用二次离子质谱和俄歇电子能谱进行综合研究的应用实例。

此书不仅对直接从事表面科学的工作者、分析测试人员和涉及到表面现象的工程技术人员有较大的参考价值,而且还可作为高等院校有关专业教师、高年级学生的教学参考书。

本书第六、七、八、九章由胡兴中翻译,其余各章由强俊翻译。

由于我们的水平所限,翻译中的缺点、错误在所难免,敬请批评指正。

译者

目 录

绪论	1
第一章 表面分析方法中的溅射问题	4
第一节 序言	4
第二节 溅射过程	5
(一) 概述	5
(二) 溅射产额	6
(三) 溅射剥蚀	10
(四) 离子轰击引起的成分变化	12
(五) 溅射出的离子与中性粒子的比例	17
第三节 粒子轰击的几种特殊情况	18
(一) 离子散射谱	18
(二) 二次离子质谱	19
(三) X射线光电子能谱和俄歇电子能谱	21
第四节 小结	22
参考文献	23
第二章 各种表面分析方法的比较和应用	26
第一节 序言	26
第二节 表面分析方法按入射粒子和输出粒子的分类	27
(一) 热输入、中性粒子输出	27
(二) 电子输入	27
(三) 离子输入	34
(四) 光子输入	37
(五) 中性粒子输入	39
第三节 电场和磁场输入	40
(一) 电场和磁场输出	40
(二) 电子输出	41
第四节 表面波输入	43
(一) 中性粒子输出	43
第五节 结论	43
参考文献	44
第三章 低能离子散射谱	47
第一节 序言	47
(一) 概况	47
(二) 发展历史	48
(三) 同高能离子散射的比较	49
第二节 实验设备	49
(一) 一般要求	49
(二) 离子源	51
(三) 真空系统和散射室	51
(四) 静电分析器和离子探测器	52
第三节 离子散射原理	53

(一) 运动学	53
(二) 散射产额	53
(三) 离子中和	54
第四节 表面成分分析	57
(一) 标定	57
(二) 工程应用	58
第五节 表面结构分析	59
(一) 屏蔽效应	59
(二) 二次散射和多次散射、表面缺陷分析	60
第六节 小结	62
附注	62
参考文献	63
第四章 X射线光电子能谱	65
第一节 序言	65
第二节 基本原理	67
(一) X射线的吸收	67
(二) 定性分析	67
(三) 定量分析	68
第三节 化学位移	71
(一) 有机物的结构信息	72
(二) 无机物的结构和化学信息	73
第四节 仪器	76
(一) 概述	76
(二) X射线源	78
(三) 电子能量分析器	80
(四) 探测器	82
(五) 真空系统	83
(六) 样品的处理	83
(七) 数据的收集和处理	83
第五节 一些实验参数	84
(一) 带电效应	84
(二) 电荷补偿	85
(三) 通过离子剥蚀进行深度分析	86
(四) 掠射法化学分析光电子能谱	87
第六节 应用	88
(一) 有机物表面	88
(二) 无机物表面	91
(三) 催化	92
第七节 结语	97
参考文献	97
第五章 俄歇电子能谱	99
第一节 序言	99
第二节 基本原理	99
(一) 俄歇过程	100
(二) 俄歇电子的逃逸深度	102
(三) 电子碰撞引起的内层电离几率	103
(四) 基体效应	103

第三节 实验方法	105
(一) 电子能量分析	106
(二) 信噪比	107
(三) 薄膜分析	107
(四) 扫描俄歇显微术	109
第四节 定量分析	112
(一) 基本机制和绝对测量法	112
(二) 用外部标样进行测量	113
(三) 用元素灵敏度系数法进行测量	114
(四) 实验结果	115
第五节 应用	116
(一) 基础表面科学	117
(二) 冶金和材料科学	121
(三) 催化活性	129
(四) 半导体技术	132
参考文献	135
第六章 二次离子质谱	139
符号	139
第一节 序言	139
第二节 二次离子发射	142
(一) 机制	143
(二) 二次离子产额	144
(三) 二次离子种类	145
(四) 入射离子效应	147
第三节 二次离子质谱仪	149
(一) 仪器的基本类型	149
(二) 探测灵敏度	151
(三) 痕量分析	153
(四) 离子成象	155
(五) 关于一次离子束的某些问题	156
(六) 溅射中性组分的质谱分析	157
第四节 定量分析	157
第五节 元素的深度浓度剖析	160
(一) 影响剖面深度分辨率的仪器因素	162
(二) 影响剖面深度分辨率的离子-基体效应	163
第六节 应用	165
(一) 表面研究	165
(二) 深度剖面	167
(三) XY 特征、微分析和本体分析	168
第七节 结论	169
参考文献	169
第七章 俄歇电子能谱和二次离子质谱在微电子技术中的应用	175
第一节 序言	175
第二节 样品的选择	175
(一) 钽薄膜	175
(二) 掺杂(硼、磷、砷)的硅	176
第三节 在俄歇电子能谱和二次离子质谱剖析中惰性或活性一次轰击离子的选择	176
第四节 在俄歇电子能谱和二次离子质谱剖析中的溅射速率测量和深度分辨率	177

第五节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对溅射钽薄膜进行化学分析	178
第六节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对故意掺杂氮、碳和氧的钽薄膜进行溅射的 定量分析	181
第七节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对掺磷的 Ta_2O_5 薄膜的分析	185
第八节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对含磷的钽薄膜的分析	187
第九节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对氧化铝陶瓷基片的分析	189
第十节	用俄歇电子能谱法和二次离子质谱法对硅中掺磷、掺砷和掺硼样品的化学分析	190
	(一) 磷	190
	(二) 砷	191
	(三) 硼	192
第十一节	俄歇电子能谱法和二次离子质谱法的深度分析、本体分析和表面分析的 灵敏度的比较	194
第十二节	在二次离子质谱深度剖面测量中表面上产生的反常离子产额效应	195
第十三节	高能和低能二次离子甄别法在二次离子质谱中的应用	197
第十四节	结语和结论	199
	(一) 溅射离子束	199
	(二) 溅射速率	200
	(三) 质量干扰和谱线干扰	200
	(四) 表面分析	200
	(五) 深度分析 (大于 500 埃)	201
	(六) 深度分辨率	202
	(七) 定量分析	202
参考文献		203
第八章	原子探针场离子显微镜	205
第一节	序言	205
第二节	原子探针的原理	206
第三节	场电离和场蒸发模型	206
第四节	飞行时间原子探针	208
	(一) 设计思想	208
	(二) 探测器	210
	(三) 脉冲发生器	211
	(四) 飞行时间读出	211
	(五) 质量分辨率	213
	(六) 离子能量亏损	215
	(七) 能量亏损补偿	218
	(八) 能量聚焦原子探针	219
第五节	10 厘米飞行时间原子探针	222
第六节	扇形磁原子探针	223
第七节	用原子探针观测到的新现象	225
	(一) 多重带电离子	225
	(二) 成象气体的场吸附	226
	(三) 金属-惰性气体化合物离子	227
	(四) 来自禁区的离子	229
	(五) 分子气体和针尖表面的相互作用	231
	(六) 通过自由空间电离标定电场	233
第八节	冶金上的应用	234
参考文献		237

第九章 场离子质谱测定法在表面研究中的应用	240
第一节 序言	240
第二节 试验方法	241
(一) 场发射体	241
(二) 场离子源	243
(三) 质量分离器	244
(四) 场离子的能量分析	247
(五) 离子探测器	249
第三节 离子生成机制	250
(一) 场电离	250
(二) 质子迁移	251
(三) 电荷迁移和分子间的相互作用	252
(四) 异种溶解的键断	254
(五) 离子-分子反应	254
第四节 表面相互作用的识别	256
(一) 场离子的表面选择能力	256
(二) 出现电势法	257
(三) 脉冲电场法	258
第五节 场致表面反应	259
(一) 场致吸附	259
(二) 场致解吸	260
(三) 热力学平衡	261
(四) 场聚和场碎裂	263
(五) 表面络合物的场解吸	264
第六节 无场干扰的表面反应	266
(一) 表面阳碳离子	266
(二) 无电动量时的化学反应	268
第七节 场离子质谱测定法的应用	269
(一) 水的反应	269
(二) 固体蒸发产物的分析	272
(三) 金属表面上氮的化合物	276
参考文献	280
第十章 红外反射-吸收谱	283
第一节 序言	283
第二节 基本理论	284
(一) 历史	284
(二) 单次反射	284
(三) 吸收带的放大	286
第三节 适用性	288
(一) 膜的影响	289
(二) 基质的影响	290
(三) 基质和膜的综合影响	290
第四节 实验装置	291
(一) 基本原理	291
(二) 典型装置	292
第五节 红外反射-吸收谱的应用	294
第六节 小结	296
参考文献	296

绪 论

A.W.CZANDERNA

如果不算等离子体的话，那么宇宙是由物质的三态：固态、液态和气态所组成。它们都有一定的存在范围。人们逐渐认识到这些物态之间的边界（我们称之为表面相）是迥然不同的。它们之间的边界可以是：固体-固体、固体-液体、固体-气体、液体-液体以及液体-气体间的界面。表面科学就是要研究这些界面以加深对某些现象的认识和发展预测未来事件的理论。本书的主要内容就是讨论研究固体-气体界面，以及固体-固体界面所采用的方法。测定这两类界面的化学成分，必将加深我们对催化、腐蚀、粘接、表面扩散、烧结、表面状态、成核与凝固、传导、失效机理以及能量转换装置等所有这些问题的认识。

现在，人们对固体-气体界面正在进行广泛的试验研究，而在理论上对表面进行研究则比较困难。在科学上，一般是先根据一种理想情况提出一个模型，然后把实际系统的行为和这种理论模型加以比较。在固体表面上实际看到的边界显然不是一个理想的无限平面。从原子尺度来看，这种边界包含着许多小晶面，这些小晶面有一定的成分、范围和取向，而这些因素又是由该固体先前的处理固定下来的。这些预处理可能由各种不同的净化方法来完成，如除气、化学还原、光亮化、离子轰击、薄膜沉积、断裂或场致解吸等。一些残存的物质可能是极微量地也可能是大量地积聚在边界上或边界内，它们会极大地改变边界的性状。表面上还可能其它缺陷，如孤立原子、空穴、边界、台阶、隙裂、棱角或螺型位错等。从实用意义上讲，看来几乎上述各种情况都会在表面上发生或者说它们都要求一定的界面反应。人们不禁要问，既然这一点早就有所认识，为什么现在又重新引起了人们的关注呢？

表面科学家们多年来一直在寻求下列这些问题的答案：什么是表面区？表面在哪里？表面相有多深？表面是“真正的”还是“清洁的”？研究各种表面需要什么样的真空度和（或）热环境？表面的化学成分如何？表面上吸附了多少气体？吸附的速度有多快？吸附原子和表面之间有什么反应？它与表面成分和结构又有什么关系？是什么力量引起吸附的？吸附位置是怎样分布的？表面平衡时的形貌是什么样的？等等。其中最重要的一个问题：“表面的化学成分如何？”几年前还不能解决。

表面科学作为一个学科，如果按照正常的逻辑发展，表面化学成分的分析本应是首先致力研究的领域之一。可是，科学的进步往往由于所需的工具、技术和方法尚不完备而不能总是按照上述逻辑发展。例如，在六十年代根据低能电子衍射（LEED）花样的重复性推测认为是干净的表面，而现在根据俄歇电子能谱法——本书要讲的一种现代表面分析方法——的测定，看来以前的猜测是错误的。经过除气和（或）化学还原等简单处理的表面，一些国际上的权威人士曾直观地认为是“脏的”，可是现已证明是“干净的”！因此，测量界面成分、用事实代替看法是对固体表面进行严格的、系统的试验研究必不可少的一部分。

自从 1968 年以来, 鉴定表面成分的方法迅速增多。为此目的而改进或研制的商品仪器现在已有出售。但是, 所用的仪器和方法是以不同的物理原理和(或)过程为基础的, 所以当解决某一特定的问题时必须选择某一种方法。很多科学家都知道, 了解试验结果的先决条件是要详细地了解试验方法、试验过程、使用的仪器或设备以及被研究样品的特性。但是在许多杂志上列举结果时, 往往把许多读者想要知道的试验细节略去了。为了弥补这一不足, “表面分析方法”一书则对鉴定表面化学成分广泛使用的一些方法作了详细的阐述, 并举出了一些典型的应用实例。

本书的重点是讨论获得表面化学成分和鉴别表面附着物质的方法和步骤。为了探测表面并分析散射或逸出的粒子, 所有的方法都要求一定的真空条件。经不同程度的离子剥蚀或溅射以后, 可以得到成分的深度分布, 本书对表面分析方法的这类应用也进行了考察。这样, 逐层剥除原子面, 一直达到待测的界面, 然后通过探针确定其成分, 就能得到固体-固体界面的成分。

前两章是对一般现象的综述。第一章考察了离子剥蚀对各种表面分析方法所得结果的影响。有许多因素要加以考虑, 例如, 剥蚀速率、轰击离子的入射能量和固体的性质等。还要考虑离子剥蚀对产生的电子、离子或中性粒子等输出信号的影响以及真空中的残余气体对试验结果的影响。

第二章对进行表面分析应该考虑的一些重要问题作了综述。比如, 现有的各种分析方法它们的相对优缺点是什么? 为什么有这些优缺点? 各种方法由于输入激发方式不同和测量的输出不同, 它们得到的结果怎样进行比较? 各种方法由于基本原理的不同对获得的结果有什么限制? 对于这些问题, 在第二章中都有所叙述。象其它章节一样, 在这一章还考察了试验方法和被测样品对试验结果的影响。例如, 所有样品都要在真空中研究。样品的几何形状、类型(金属、绝缘体、半导体、有机物)和原子序数对试验结果有什么影响? 能不能从同位素得到关于基体效应和结构信息? 收集数据或进行深度分析要多长时间? 鉴别杂质时限制极限灵敏度的信噪比是什么? 什么是灵敏度? 什么是某方法的分辨率或区分元素的能力? 探测深度是表面单层呢, 还是最上面的几个原子层或是更深? 离子剥蚀后的深度分辨率是什么? 对数据的解释简单还是复杂? 能不能用这种方法研究化学效应和基体效应? 能否了解相关的物理过程? 有没有进行定量分析的可能性? 不论在第二章还是在以后的各章中都不会得到这些问题的全部答案, 因为其中有些问题还不清楚。但是其中有很多问题是可以得到解答的。

后八章深入地分析了低能离子散射谱 (LEIS 或 ISS)、X 射线光电子能谱 (XPS 或 ESCA)、俄歇电子能谱 (AES)、二次离子质谱 (SIMS)、俄歇电子能谱和二次离子质谱的综合研究、原子探针场离子显微镜 (APFIM)、场电离质谱 (FIMS) 和红外线反射-吸收谱。在次序的安排上, 首先是使用那些分析时无需对表面进行剥蚀的入射探针 (AES、XPS、ISS), 然后过渡到需要剥蚀表面物质以进行质量分析的方法 (SIMS、APFIM、FIMS)。在最后两章中包括正在迅速发展中的两种鉴别表面上吸附物质的方法。

作者深知, 还有一些方法正在初露头角, 它们可能和本书所讲的方法同样重要, 甚至将来会变得更为重要。本书选材于 1973 年初, 故不能指望会包括 1975 年后出现的其它重要新方法。Lichtman 教授写的那一章, 对于刚刚出现的一些方法的潜力作了很好的评述。

目前有许多研究工作是将两种或两种以上的表面分析方法用于同一样品, 比如低能离子散射谱和二次离子质谱联用, 俄歇电子能谱和X射线光电子能谱联用, 甚至还有低能离子散射谱、二次离子质谱和俄歇电子能谱的联用。此外, 俄歇电子能谱和低能电子衍射的联用、低能离子散射谱和低能电子衍射的联用, 可同时进行接触电位、热解吸以及残余气体分析等的测量, 正在深入地揭示固体表面上发生的分子过程。利用超微重量分析法(Ultramicrogravimetric methods)和俄歇电子能谱法获得定量信息的综合系统正在研制中。表面分析方法在科学技术方面的应用, 看来唯一的要求就是要配备合格的有关人员和对他们的课题的经济支持。

第一章 表面分析方法中的溅射问题

G.K.WEHNER

第一节 序 言

低能电子衍射 (LEED) 要求在原子尺度上是清洁的并且直到最外面的原子层都是有序的单晶靶。只有极少数材料通过加热才能得到这样完全清洁的表面。而另外许多材料, 如果不把样品加热到熔化或升华, 就不可能去掉氧化物、氮化物或其它粘性层。

Farnsworth 等人^[1]在低能电子衍射研究中, 采用了一种净化固体表面的方法, 这就是使用能量低于 500 电子伏的氩离子进行原地溅射。结果发现, 必须通过高温退火才能去掉轰击损伤和驱除嵌入的氩原子。

在表面或“边缘”(Selvedge)(近似于表面而不同于本体的近表面区)的成分分析中^[2], 通常必须去掉清洗时残留的酸、溶剂、抛光用的化合物或操作过程中从周围污染上的其它杂质。为此目的, 溅射变成了一种必不可少的手段。此外, 为测定成分随深度的变化, 作为一种原地显微剥蚀技术, 溅射也起着越来越重要的作用。

表 1 概括了根据物理现象来分析表面成分的方法。对于已经有商品仪器的分析方法下面都画了横线。深度分辨率小于 100 埃左右的表面分析方法在表中用粗线框了起来, 它们是 $h\nu \rightarrow e$ 、 $e \rightarrow e$ 和离子 $\rightarrow$ 离子。其它方法中, 只有兆电子伏级的 H^+ 或 He^+ 离子的核背散射是非破坏性的, 而且无需溅射就能进行成分的深度分析^[3]。离子探针或二次离子质谱 (SIMS)^[4] 和溅射中性粒子质谱法^[5,6] 当然都要靠溅射。如果能有较大的分析面积 (>0.1 厘米²), 只需去掉 1/100 单层就能得到一个全质谱^[7], 这种“静态法”几乎是非破坏性的。在低能离子散射谱中^[8] 表面溅射是不可避免的。事实上, 为了去掉氢和含氢的表面分子, 一定的初始溅射量是必要的, 因为这些分子掩盖了探测离子与重于探测离子的靶原子的单次碰撞, 而离子散射谱的解释正是以这种碰撞为根据的。

不论哪种分析方法, 只要包含溅射, 那么对溅射过程以及各个参数的作用等方面的详细知识通常是必须了解或希望知道的。在过去的十五年中, 对单原子金属积累了丰富的溅射数据, 可是关于多组分材料的数据现在还很少。例如人们一直非常关心溅射对样品表面成分的改变有多大。除了分析溅射物质的方法 (二次离子质谱) 以外, 分析样品表面的那些方法 (X 射线光电子能谱法、低能离子散射谱法、俄歇电子能谱法) 都有可能得出错误的成分分析。

在总结了现有的关于溅射过程的认识以后, 我们将讨论溅射在已经成熟的各种表面分析方法中所起的特殊作用。文章中只列举了最新的参考文献, 关于一些专门问题的大量早期文献, 读者可以从这里出发去查找。

表1 以不同物理现象为基础的成分分析方法一览表 (有市售商品仪器的方法下面画有横线)

		激 发 →			
		$h\nu$	e	离 子	E
射 发 ↓	$h\nu$	<u>X射线荧光</u>	电子微探针 <u>X射线出现或消失</u> 电势谱 (APS、DAPS)	中性粒子和离子冲击辐射 的表面成分分析 (SCAN-IIR) 离子引起的 X射线 (IEX)	
	e	化学分析光电子能谱 (ESCA) 或软 X射线 光电子能谱 (XPS) 紫外光电子能谱 (UPS) <u>俄歇电子</u>	<u>俄歇电子能谱 (AES)</u> 电离谱	离子中和谱 (INS)	
	离子			离子探针或二次离子 质 谱 (SIMS) 溅射中性粒子质谱 <u>离子散射谱 (ISS)</u> 核背散射	场离子质谱

第二节 溅射过程

(一) 概 述

业已确定, 惰性气体离子的物理溅射是独立的双体碰撞的结果, 就好象这种离子 (或者“被中和的离子”, 因为靠近金属表面, 这种离子在冲击以前就被场发射电子中和了) 同气体原子发生了碰撞一样。按照这种三维的弹子球游戏模型, 碰撞粒子的质量和各自的横截面 (取决于碰撞离子的速度和电子结构) 起着决定性的作用。离子倾斜入射时, 向前溅射的原子可能由于单次碰撞而以很高的能量逸出; 离子垂直入射时, 溅射的动量矢量方向变化必须大于 90° , 这就要求一次以上的连续碰撞。当离子质量小于靶原子的质量时, 离子可以在一个单次碰撞后向后散射; 如果离子的质量较大, 则只有经多次碰撞才能向后反射。当动能超过 100 电子伏时, 一些离子就开始嵌入晶格。1 千电子伏的 Ar^+ 离子在铜中的穿透深度大约是 10 埃。晶体结构和取向也通过总的截面而起作用 (屏蔽效应)。当晶格结点在垂直于离子束的平面上投影大时, 就会看到溅射产额很高, 但离子的收集效率很低。反之亦然。溅射原子必须得到足够的能量来克服表面结合能。虽然也常常看到原子团, 但是溅射产物主要还是单原子^[8]。升华热是平均结合能的一种度量。很多原子可能出现在最近邻原子数目较少的结点位置上, 比如晶界或位错处。原子还可能出现在满排原子面的上面。这些暴露的原子具有较低的结合能, 所以比满排面上的原子更容易被溅射。有一种方法可以粗略地估计溅射的能量阈值。该方法认为溅射常常包含两个过程, 首先在一次碰撞时原子移动到一个更加暴露的位置, 随后在另一次碰撞中被溅射出来。离子轰击会导致或增加原子的表面迁移, 这在金属与合金的溅射中起着重要的作用。

对溅射产额和溅射原子的平均速度 (比蒸发原子的速度高得多) 的测量表明, 溅射是

一个效率很低的过程。通常，入射离子的能量只有 5 % 以下转变为溅射原子的动能，而大部分用来加热靶子。用溅射作为一种显微剥蚀技术的最大优点是，不同元素或它们的化合物溅射产额差别不大，很少超过十倍。例如，钨的溅射率(在 Ar^+ 离子轰击下)是铝的 $1/2$ 或 $1/3$ ，可是这两种金属的蒸发速率差别却在九个数量级以上(于 2000°C 下)。

对表面进行离子轰击总是伴随着 γ 电子发射。要把 γ 电子的势能发射和动能发射加以区别。前者是由俄歇过程(无辐射跃迁)引起的，这时冲击离子的中和为另一个电子从固体发射提供了能量。 Ar^+ 离子(离化能 15.6 电子伏)冲击时的 γ 系数其数量级为 0.1，并且在 1 千电子伏以下与离子的动能无关。当离子冲击速度大于 10^8米/秒 左右时，就要叠加上动能 γ 电子发射，而且这会起更大的 γ 值^[10]。在等离子溅射中，如果要把轰击离子流间测得的靶电流精确地加以区分，就必须把 γ 系数考虑进去。在绝缘体表面带电的问题中， γ 系数起着重要的作用。

溅射既可以用离子束来完成，也可以用靶作为阴极，以反常直流辉光放电来实现，还可以象一个很大的负朗缪尔探针那样，浸在一个单独产生的低压等离子体中(三极溅射)来实现。在等离子溅射中，靶附近的强电场使溅射的正离子返回到靶上，负离子(还有 γ 电子)则从靶上被推开。如果能够供给电子(来自附近的热电离灯丝)来中和表面积累的正电荷，则用离子束溅射绝缘体是没有问题的。在等离子体中溅射大块绝缘体要用射频方法。

金属单晶体的溅射在很多方面可以用弹子球游戏来加以说明，因为原子是在晶体的密排方向优先发射的。形成的发射花样或沉积花样是很多实验研究和理论研究的课题。这些花样也为我们现在对基本溅射过程的认识做出了巨大贡献。

对于更详细的讨论读者可以参阅文献^[11]，从中可以找到全面的评述。关于理论方面的全面讨论可以参阅 Harrison 等人^[12]和 Sigmund^[13]的文章。

(二) 溅射产额

决定溅射产额(每个离子产生几个原子或分子)的基本参数包括轰击离子的动能、质量、电子组态和入射角度，还有表面原子的原子量、电子结构、晶体结构、取向和结合能以及靶的表面粗糙度。靶的温度所起的作用很小。

用氦、氩、氪或氙离子在垂直入射情况下溅射，所需的最小动能大约是靶材料升华热的四倍。对氩来说，溅射的能量阈值范围从铝的 13 电子伏到钨的 33 电子伏。能量在此阈值以上时，溅射产额随离子能量的增加首先呈指数然后又呈线性增加，达到一个平坦的最大值后又随离子能量的增加而减小。轻离子同重离子相比，这个最大值出现在较低的能量上(H^+ 在 2 千电子伏左右， Ar^+ 溅射 Cu 时在 30 千电子伏左右)，这是由于轻离子的穿透深度较大造成的。

溅射产额随着离子和靶原子在周期表中的位置表现出特有的周期性。惰性气体离子很象弹子球游戏中的硬球，能给出最高的溅射产额。出于同样的原因，一些贵金属，如铜、银、金在适用于真空系统(Vacuum-compatible)的金属当中溅射产额最高(仅次于铜和银的铟与镉仍有较高的产额，这是由于它们的升华热较低，但在超高真空系统中不希望有这些元素)。能量转换率对溅射产额起着很重要的作用。能量转换率与 $mM/(m+M)^2$ 成正

比, 因此 H^+ 离子或 He^+ 离子打到较重的金属靶上溅射产额很低。在兆电子伏级的 H^+ 或 He^+ 离子的卢瑟福散射中, 由于穿透深度大、能量转换率低, 所以溅射产额也很小, 可以忽略不计。根据同样的道理, 由电子产生的真正的物理溅射也是微乎其微的, 除非电子具有兆电子伏级的能量。在各种分析方法中, 离子的能量范围很广, 离子的种类也很多。表2~4给出了一些金属多晶体中常遇到的溅射产额数值。在一些关于溅射的评述性文章中^[10,14,15]可以找到更详细的数据。溅射产额数值常常是很分散的, 这大概是由于表面粗糙度不确定、名义上是多晶靶但有择优取向或在溅射过程中靶上形成了杂质层。

在0.13帕(10^{-3} 托)的气压下, 原子在两次碰撞之间的平均自由程数量级约为4厘米。低于此压力时, 由于气体散射而返回到靶上的溅射原子就微乎其微了。在等离子体溅射中, 离子加速的距离(离子层的厚度)一般很小, 在离子层之间的离子碰撞也可以忽略, 在此条件下溅射产额与气体压力无关。在离子束溅射中, 由于离子运动的距离长, 其动能会在更多的原子(包括中性粒子)上和更多的方向上被散射掉, 所以在离子束溅射中, 当超过 10^{-2} 帕时气体压力就很重要了。

用活性气体时对真空度的要求严格得多。在 10^{-4} 帕时, 每秒钟到达表面的原子大约相当于一个单层, 这时如果溅射速率为100埃/分钟, 那么表面层的形成和溅射之间速率相当,

表2 500伏离子轰击时的溅射产额(原子/离子)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Be	0.2	0.4	0.5	0.5	0.4
C	0.07		0.12	0.13	0.17
Al	0.16	0.7	1	0.8	0.6
Si	0.13	0.5	0.5	0.5	0.4
Ti	0.07	0.4	0.5	0.5	0.4
V	0.06	0.5	0.65	0.6	0.6
Cr	0.17	1	1.2	1.4	1.5
Fe	0.15	0.9	1.1	1.1	1.0
Co	0.13	0.9	1.2	1.1	1.1
Ni	0.16	1.1	1.45	1.3	1.2
Cu	0.24	1.8	2.4	2.4	2.1
Ge	0.08	0.7	1.1	1.1	1.0
Y	0.05	0.5	0.7	0.7	0.5
Zr	0.02	0.4	0.7	0.6	0.6
Nb	0.03	0.3	0.6	0.6	0.5
Mo	0.03	0.5	0.8	0.9	0.9
Rb		0.6	1.2	1.3	1.2
Rh	0.06	0.7	1.3	1.4	1.4
Pd	0.13	1.2	2.1	2.2	2.2
Ag	0.2	1.8	3.1	3.3	3.3
Sm	0.05	0.7	0.8	1.1	1.3
Gd	0.03	0.5	0.8	1.1	1.2
Dy	0.03	0.6	0.9	1.2	1.3
Er	0.03	0.5	0.8		
Hf	0.01	0.3	0.7	0.8	
Ta	0.01	0.3	0.6	0.9	0.9
W	0.01	0.3	0.6	0.9	1.0
Re	0.01	0.4	0.9	1.3	
Os	0.01	0.4	0.9	1.3	1.3
Ir	0.01	0.4	1.0	1.4	1.6
Pt	0.03	0.6	1.4	1.8	1.9
Au	0.07	1.1	2.4	3.1	3.0
Th		0.3	0.6	1.0	1.1
U		0.5	0.9	1.3	

表3 1千电子伏离子轰击时的溅射产额 (原子/离子)

	Ne	Ar	Kr	Xe
Fe	1.1	1.3	1.4	1.8
Ni	2	2.2	2.1	2.2
Cu	2.7	3.6	3.6	3.2
Mo	0.6	1.1	1.3	1.5
Ag	2.5	3.8	4.5	
Au		3.6		
Si		0.6		

表4 10千电子伏离子轰击时的溅射产额 (原子/离子)

	Ne	Ar	Kr	Xe
Cu	3.2	6.6	8	10
Ag		8.8	15	16
Au	3.7	8.4	15	20
Fe		1.0		
Mo		2.2		
Ti		2.1		

这就成了一个严重问题。而此溅射速率在深度分析中又是经常使用的。如果样品对活性的残余气体有很大的粘附系数,残余压力至少应在 10^{-6} 帕以下。在静态二次离子质谱扫描中,只需剥蚀掉1/100个单层,故要求真空度优于 10^{-10} 帕,才能忽略同残余气体的反应。

作深度分析用的商品溅射离子枪一般使用能量为1~5千电子伏的 Ar^+ 离子。在此能量范围内可靠的溅射产额数据还很少。如果薄膜的厚度已知,对它作深度分析就可以在实际工作条件下测定溅射速率与溅射时间的关系曲线,这是一个很好的方法。比如测定俄歇电子能谱的深度分布曲线时,用离子流密度为150微安/厘米²的2千电子伏的氩离子进行轰击,对不锈钢、钼、 SiO_2 、 Ta_2O_5 等测得的溅射速率都在70~130埃/分钟的范围内,而铜、银和金在300~400埃/分钟以内,这些溅射速率对大多数深度分析都是适用的。

有时会提出这样的问题,即为了达到更高的溅射速率采用较重的惰性气体是否更好一些?图1是取自Oechsner^[16]最近的测量结果。试验采用了垂直入射的1千电子伏的氦、氖、氩、氪、氙离子。该图表明,对铜来说选氩最好,可能对大多数中等原子量的靶材料也是这样。如果轰击能量更高,或材料的原子量更大,用 Xe^+ 离子轰击比用 Ar^+ 离子轰击可以大大地提高溅射产额,如图2所示。

关于离子入射角对溅射产额的影响,Oechsner^[16]最近报道了大量的数据。在0.5~2千电子伏的能量范围内,入射角从法线方向变到 $60^\circ \sim 70^\circ$ 时,溅射产额升到最大值,这个数值对重离子来说是垂直入射时的1.5~2.8倍(图3),对溅射产额低的金属影响更大。离子束的离子流密度随 $\cos \alpha$ (α 是离子束和表面法线方向的夹角)增加而减小,也就是说,溅射速率即使有所增加也比溅射产额的增加小得多。图3中的虚线表示 $Y(\alpha)/Y(0)$ 与 $\cos \alpha$ 的倒数之间的关系。只有在此曲线以上,离子束才能有较大的剥蚀速率。当然,如果得出结论认为,在离子垂直入射时,靶的溅射速率会随表面粗糙度的增加而增加那就错了。事实正好相反,因为溅射原子主要是向前射出,从微观斜坡处溅射的原子多数打在靶上而