

表面分析

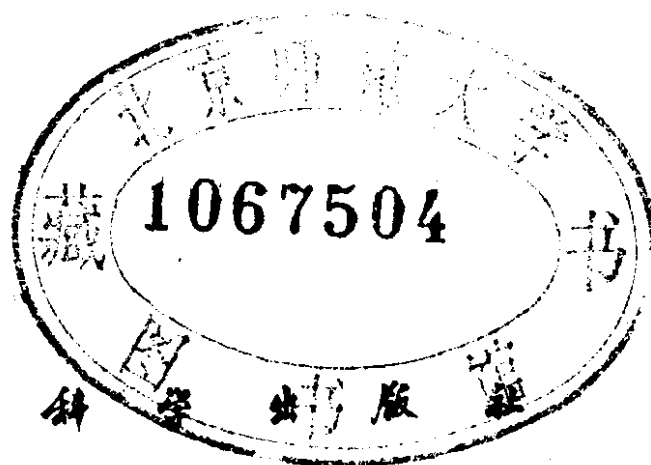
[日] 染野 檀 编
安盛岩雄

科学出版社 BIAOMIANFENXI

71.20.6.1

表面分析

[日] 染野 檀 编
安盛岩雄
郑 伟 谋 译
黄 振 岗 校



1983

内 容 简 介

半导体器件的发展需要更深入地了解半导体等固体表面的物理、化学等性质。近年来已研究出一系列用于固体表面分析的手段,其中最有效的主要有离子探针显微分析、俄歇电子能谱、X射线光电子能谱及紫外光电子能谱法。本书从实际应用观点出发,以取得最必要的表面资料为重点,具体叙述这些方法的基础,它们的测量方法以及测量结果分析方法,同时列举主要应用实例,供从事金属、半导体、催化及有关仪器制造等方面的科研和生产人员参考,也可供大专院校有关专业的师生阅读。

染野 檀 编
安盛岩雄

表 面 分 析

講談社,1976

表 面 分 析

〔日〕 染野 檀 编
安盛岩雄

郑 伟 谋 译

黄 振 岗 校

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年12月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1983年1月第二次印刷 印张:11 5/8

印数:4,601—6,450 字数:264,000

统一书号:13031·1366

本社书号:1891·13—3

定 价: 1.80 元

序 言

与固体表面有关的现象相当多.例如,与固体表面物理性质、机械性质有关的现象有光的反射和吸收、热电子和光电子的发射、热辐射、摩擦、润滑;与固体表面的化学性质有关的问题,有表面腐蚀、粘接、吸附和催化作用、电极表面反应等,这些现象早已为人们所了解.近年来,随着电子器件的发展,在半导体等固体表面发现了许多饶有兴味的现象,使固体表面的研究逐渐成了基础科学和应用技术方面的重要研究领域.

过去进行上述研究时,由于缺乏探测表面组分、结构及其电子状态的有效手段,大大影响了研究工作的进展.然而,最近由于高真空技术的进步,研究出了许多表面分析的新方法,逐渐有可能提供至今探测不到的重要资料.

本书从各种新的表面分析方法中,选出在现在和不远的将来可能是最有效的离子探针显微分析(IMA)、俄歇电子能谱(AES)、X射线光电子能谱(XPS、ESCA)以及紫外光电子能谱(UPS)诸法,以实际利用这些手段的研究人员为对象,重点介绍如何取得最必要的表面资料,具体叙述这些方法的基础、测量方法及测量结果的分析方法,并同时列举了现有的主要应用实例,以供参考.

本书共分七章.第一章概述各种表面分析方法.第二、三章叙述作为离子探针显微分析测量原理的溅射、二次离子产额、离子光学系统等的基础,同时也阐述了测量方法、分析方法及其应用.第四、五章叙述了固体中俄歇电子的发射过程、测量时应仔细注意的事项、分析方法及其应用.最后第

六、七章系统介绍 X 射线光电子能谱和紫外光电子能谱, 采用与前四章相同的方式加以叙述. 但考虑到其应用主要是侧重在化学领域, 首先不局限于表面, 而是对一般有机、无机化合物得到的结果及其分析方法加以说明, 这样有助于理解基本内容. 以气体分子为对象的紫外光电子能谱, 基本上是成熟的研究领域, 出版了许多综述性文章, 书籍也不少, 此处不再赘述.

本书执笔人: 第一章染野檀; 第二、三章田村一二三与佐藤公隆; 第四、五章小宫宗治、早川和延与成泽忠; 第六、七章安盛岩雄、中井陽作、霜越一夫与井上泰宣. 最后由染野檀和安盛岩雄统一和整理全书.

本书作者还想指出, 除书中所举方法外, 还有许多表面分析方法, 如低能电子衍射(LEED)、场发射显微镜(FEM)、场离子显微镜(FIM)及扫描电子显微镜(SEM), 它们各有特色, 也广泛地用于表面分析. 而且, 看来只有综合利用这些方法, 才有可能完全了解表面.

对于使用书中所举表面分析方法进行研究的专业技术人员、研究生及有志于表面科学的大学生, 本书如能满足要求, 则不胜荣幸.

出版过程中蒙講談社山田吉江、沢田静雄两先生大力帮助, 深表谢意.

染野 檀

安盛岩雄

1976年2月

目 录

序言.....	(vii)
第一章 表面分析概论.....	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 采用离子、电子、光子(电磁波)的各种表面分析 方法	(3)
1.2.1 电子、离子同原子的碰撞.....	(5)
1.2.2 粒子在固体内的散射	(7)
1.2.3 固体原子的激发和离子、电子、光子的发射	(8)
1.3 采用离子的表面分析方法	(9)
1.3.1 离子探针显微分析仪	(10)
1.3.2 离子照射产生的效应	(10)
1.4 电子能谱	(12)
1.4.1 光谱分析和电子能谱	(12)
1.4.2 光电子能谱	(14)
1.4.3 俄歇电子能谱	(16)
1.4.4 激发体积和探测深度	(18)
1.4.5 化学效应和状态分析	(19)
1.5 使用各种表面分析方法的注意事项	(19)
第二章 离子探针显微分析的基础.....	(23)
2.1 引言	(23)
2.2 原理	(24)
2.2.1 溅射	(25)
2.2.2 溅射引起的二次离子发射	(31)
2.2.3 离子光学系统	(36)
2.3 装置	(40)
2.3.1 一次离子照射系统	(41)
2.3.2 二次离子引出系统	(46)

2.3.3	质谱仪	(48)
2.3.4	二次离子探测系统	(50)
2.3.5	二次离子象观测系统	(52)
2.3.6	真空系统和气体导入系统	(54)
2.3.7	样品台	(55)
2.3.8	特殊功能	(56)
2.3.9	市售装置	(58)
2.4	测量技术	(60)
2.4.1	装置的一般处理	(60)
2.4.2	样品的制备	(61)
2.4.3	体内分析	(62)
2.4.4	表面和薄膜的分析	(63)
2.4.5	纵向分析	(66)
2.4.6	绝缘体样品的分析	(73)
2.4.7	同位素比的测定	(73)
2.4.8	二次离子象	(73)
2.4.9	特殊的测量技术	(74)
2.5	分析技术	(75)
2.5.1	质谱的鉴定法	(75)
2.5.2	纵向浓度分布	(80)
2.5.3	定量分析法	(83)
第三章	离子探针显微分析的应用	(92)
3.1	引言	(92)
3.2	在金属学中的应用	(92)
3.2.1	合金元素的微量分析	(93)
3.2.2	氧化覆膜、腐蚀面	(100)
3.2.3	表面处理覆膜、表面污染	(102)
3.2.4	晶粒间界的分析	(105)
3.2.5	氢的分析	(106)
3.2.6	其它	(107)
3.3	在半导体材料方面的应用	(108)
3.3.1	微量杂质的测定	(109)
3.3.2	表面污染物的分析	(112)
3.3.3	纵向浓度分布的测量	(116)
3.3.4	界面杂质的分析	(118)

3.4	在表面和薄膜方面的应用	(120)
3.4.1	蒸发膜中杂质的分析	(121)
3.4.2	薄膜的界面分析	(122)
3.4.3	三维分析	(125)
3.4.4	单分子层的分析	(126)
3.5	其它应用	(130)
3.5.1	陶瓷	(130)
3.5.2	催化剂	(132)
3.5.3	表面反应、电化学方面的应用	(133)
第四章	俄歇电子能谱的基础	(135)
4.1	引言	(135)
4.2	原理	(137)
4.2.1	原子的俄歇电子发射	(137)
4.2.2	固体的俄歇电子发射	(138)
4.2.3	离子数的空间密度分布	(139)
4.2.4	俄歇跃迁几率和产额	(143)
4.2.5	低能电子的吸收系数	(145)
4.2.6	俄歇电子的产生和角分布	(148)
4.3	装置	(150)
4.3.1	一次探针系统和能量分析系统	(150)
4.3.2	结构和功能	(153)
4.3.3	一次电子束照射系统	(154)
4.3.4	筒镜型电子能量分析器	(154)
4.3.5	测量系统	(156)
4.3.6	真空系统、气体导入系统	(158)
4.3.7	其它部件	(162)
4.3.8	现用装置	(164)
4.4	测量技术	(164)
4.4.1	装置的一般操作步骤	(164)
4.4.2	能谱测定法	(165)
4.4.3	纵向分析	(167)
4.4.4	显微分析	(170)
4.4.5	样品的制备和处理方法	(174)
4.4.6	清洁表面和高纯气体的导入	(177)

4.4.7 特殊测量技术	(179)
4.5 分析技术	(182)
4.5.1 俄歇能谱图的观察	(182)
4.5.2 化学效应	(185)
4.5.3 灵敏度和分辨本领	(188)
4.5.4 定量研究	(191)
第五章 俄歇电子能谱的应用	(197)
5.1 引言	(197)
5.2 在污染分析、表面检查方面的应用	(198)
5.3 在金属、半导体方面的应用	(199)
5.3.1 表面与气体反应的观察	(199)
5.3.2 表面层的物质迁移	(201)
5.3.3 纵向分析	(205)
5.3.4 合金的表面组分	(207)
5.3.5 在半导体器件方面的应用	(208)
5.3.6 存在的问题及今后的方向	(212)
5.4 在薄膜、厚膜、多层膜方面的应用	(212)
5.4.1 膜表面的分析	(212)
5.4.2 薄膜的纵向分析	(214)
5.4.3 薄膜-衬底界面的观察	(216)
5.5 在晶粒间界方面的应用	(218)
5.6 在晶体生长方面的应用	(221)
5.6.1 薄膜生长过程的就地观察法	(221)
5.6.2 衬底-膜系统的俄歇电子信号强度	(222)
5.6.3 单层生长和成核生长模式的判断	(225)
5.6.4 分子束外延	(227)
5.7 在化学方面的应用	(229)
5.7.1 电化学有关的问题	(229)
5.7.2 玻璃、陶瓷表面的观察	(230)
5.7.3 在催化科学方面的应用	(231)
5.7.4 在其它领域方面的应用	(234)
5.8 应用中的注意事项	(235)
5.8.1 分析处理方法和谱图整理方法	(235)
5.8.2 分析结果的可靠性及其讨论	(236)

5.8.3 目前存在问题	(237)
第六章 光电子能谱的基础	(242)
6.1 引言	(242)
6.1.1 光电子能谱测量原理	(243)
6.1.2 电子能级特性和电子发射过程	(244)
6.2 装置	(247)
6.2.1 装置的基本结构	(247)
6.2.2 电子能量分析器	(248)
6.2.3 X射线源	(252)
6.2.4 样品室和真空抽气系统	(256)
6.2.5 测量设备和电源	(257)
6.2.6 样品台	(259)
6.2.7 样品处理室	(259)
6.3 测定	(260)
6.3.1 测定步骤	(260)
6.3.2 样品的预处理和安装	(261)
6.3.3 真空中的样品处理及注意事项	(262)
6.3.4 测定注意事项	(265)
6.3.5 其它样品的处理	(270)
6.4 真空紫外光激发的光电子能谱法	(271)
6.4.1 装置	(271)
6.4.2 紫外光电子能谱仪的测定法	(273)
6.5 光电子能谱的分析	(275)
6.5.1 化学位移	(275)
6.5.2 副峰	(282)
6.5.3 峰强度	(288)
第七章 光电子能谱的应用	(291)
7.1 引言	(291)
7.2 有机化合物光电子能谱	(292)
7.2.1 碳	(292)
7.2.2 氧	(298)
7.2.3 氮	(299)
7.2.4 硫	(300)
7.3 无机化合物的光电子能谱	(302)

7.3.1 简单无机化合物	(302)
7.3.2 过渡金属化合物	(304)
7.3.3 氧化物	(309)
7.3.4 络合物	(312)
7.4 金属和合金的光电子能谱	(314)
7.4.1 单质金属	(314)
7.4.2 合金	(318)
7.4.3 强磁性金属	(319)
7.5 在吸附方面的应用	(319)
7.5.1 吸附分子的束缚能	(321)
7.5.2 表面覆盖系数	(322)
7.5.3 基于吸附的光电子能谱	(323)
7.6 在催化剂表面方面的应用	(334)
7.6.1 内壳层电子的束缚能	(335)
7.6.2 化学位移	(335)
7.6.3 谱峰宽度的变化、同载体的相互作用	(340)
7.6.4 副峰	(342)
7.6.5 谱强度	(343)
7.6.6 价电子能带结构	(344)
7.7 气体分子的 X 射线光电子能谱	(345)
7.7.1 甲烷、氨和水的 X 射线光电子能谱	(346)
7.7.2 能谱分析	(347)
附表	(353)

第一章 表面分析概论

1.1 引言

固体表面,或者说界面,在各工业部门起着重要作用。例如,金属材料的腐蚀、防腐、表面处理等直接影响到材料的机械性质和寿命,烧结、半导体表面现象、催化剂等也都利用了表面特有的性质。

在材料科学取得显著进展的过程中,已经知道晶体的固有性质受内部缺陷、杂质等的影响很大。一方面,半导体、磁性材料等薄膜的性质,在工业上已显得十分重要。另一方面,薄膜的研究也促进了表面研究,而在研究表面过程中,已查明体内和表面具有非常不同的性质,为了积极利用表面性质,必须进行“表面研究”。但是,尽管对固体表面作了大量研究,未了解的部分仍然很多,造成这种状况的原因,是原先所作的多数研究都偏重于重要的实际应用方面,例如,偏重于电子管阴极的热电子发射、金属表面的吸附现象、复杂催化剂的表面活性或金属表面钝态膜等,因而经验处理居多。因此,势必要求从微观的原子、分子水平上认识表面现象。为此,正在发展研究表面的新物理测量方法。由于电子材料、超高真空技术等方面的进展,这些测量方法的性能迅速提高,关于固体表面的实验资料不断丰富,质量也不断提高。虽说同样都是表面研究,但领域不同,内容也十分不同。在化学领域里,希望了解表面吸附物质的电子状态,而在电子学领域里,则希望了解半导体内微量杂质的纵向浓度分布。在冶金学中,也许希望了

解晶体表面的结构、表面和晶粒间界上杂质的行为或1微米以下微区内的微量杂质偏析。新发现的物理测量方法中,也没有万能的方法,而是各有特色,所以,必须采用最适合于所研究课题的测量方法。表面研究课题及其所适用的测量方法(仪器),如表1.1所示。表中缩写字的含义,见表1.1的注解和表1.2。

由表1.1可知,研究固体表面的原子排列、微观结构、缺陷等几何学结构时,主要采用单晶样品电子衍射技术(高能电子衍射、低能电子衍射)、场离子显微镜、扫描电子显微镜等有效手段,而为了研究表面原子的组分、分布、电子结构等,采用所谓物理分析仪器最为有效。

表 1.1 表面研究课题和测量仪器

研 究 课 题	测 量 仪 器†
表面的几何结构	
表面原子排列	HEED, LEED, FIM, FEM
表面微观结构、缺陷	SEM, LEED, FIM, FEM
表面原子的状态	
原子组分、杂质探测	XPS, UPS, AES, IMA, EPMA
原子价状态、结合状态	XPS, UPS, ESR, AES
原子能带结构	XPS, UPS, FEM

- † XPS: X-ray photo spectroscopy (X 射线光电子能谱)
- UPS: ultraviolet photo spectroscopy (紫外光电子能谱)
- AES: Auger electron spectroscopy (俄歇电子能谱)
- IMA: ion microanalysis (离子探针显微分析)
- EPMA: electron probe mass analysis (电子探针显微分析)
- ESR: electron spin resonance (电子自旋共振)
- HEED: high energy electron diffraction (高能电子衍射)
- LEED: low energy electron diffraction (低能电子衍射)
- FEM: field emission microscope (场发射显微镜)
- FIM: field ion microscope (场离子显微镜)
- SEM: scanning electron microscope (扫描电子显微镜)

科学的进展,如同从半导体工业所见到的那样,不仅对固体表面,而且对三维分析也更加关心,另一方面,还强烈要求对微区进行微量分析。

低能电子和软 X 射线同物质相互作用强烈,利用它们进行表面分析较为有利,这方面有俄歇电子能谱(AES)和光电子能谱(XPS 和 UPS, 又称 ESCA 即化学分析电子能谱),此二方法在激发源和探测方法方面都已取得很大进展。此外,离子探针显微分析利用离子所产生的溅射现象,也占有特殊地位。对于三维分析,离子探针显微分析、俄歇电子能谱、反向散射离子法比较有效。在微区分析方面,电子探针显微分析、离子探针显微分析、俄歇电子能谱都在稳步发展。另一方面,光电子能谱、俄歇电子能谱早就用于研究电子态,最近还利用化学位移进行状态分析。

1.2 采用离子、电子、光子(电磁波)的各种表面分析方法

目前正在研究各种新的分析方法。考虑到对表面分析方法所提出的要求,从表面分析看来,要求完成下述任务:

- (1) 分析最表面层;
- (2) 提供单分子层厚度的纵向数据;
- (3) 探测全部元素和化合物;
- (4) 分离同位素;

而从分析仪器看来,要求

- (5) 灵敏度高、分辨率高;
- (6) 能适用于粗糙表面、非导体样品;
- (7) 分析操作不影响表面的组分和结构;
- (8) 非破坏性分析;

但完全满足上述要求的方法还没有发现。

研究固体表面性质的有效手段,是引入某种探针,然后考察其与表面原子的相互作用。这种探针可取离子、电子、光子(电磁波)及中性粒子等。

离子、电子、光子同物质相互作用的结果,可用于表面分析。表面分析的资料以及利用这些资料的分析方法,如图 1.1 和表 1.2 所示。

采用离子、电子、光子进行“表面分析”时,最重要的是要了解可以得到什么样的资料,以及由这些资料可以了解到的是最表面层还是内部某一深度的情况。为此,有必要详细了解探针粒子同固体原子的相互作用,下面我们就来讨论这些问题。

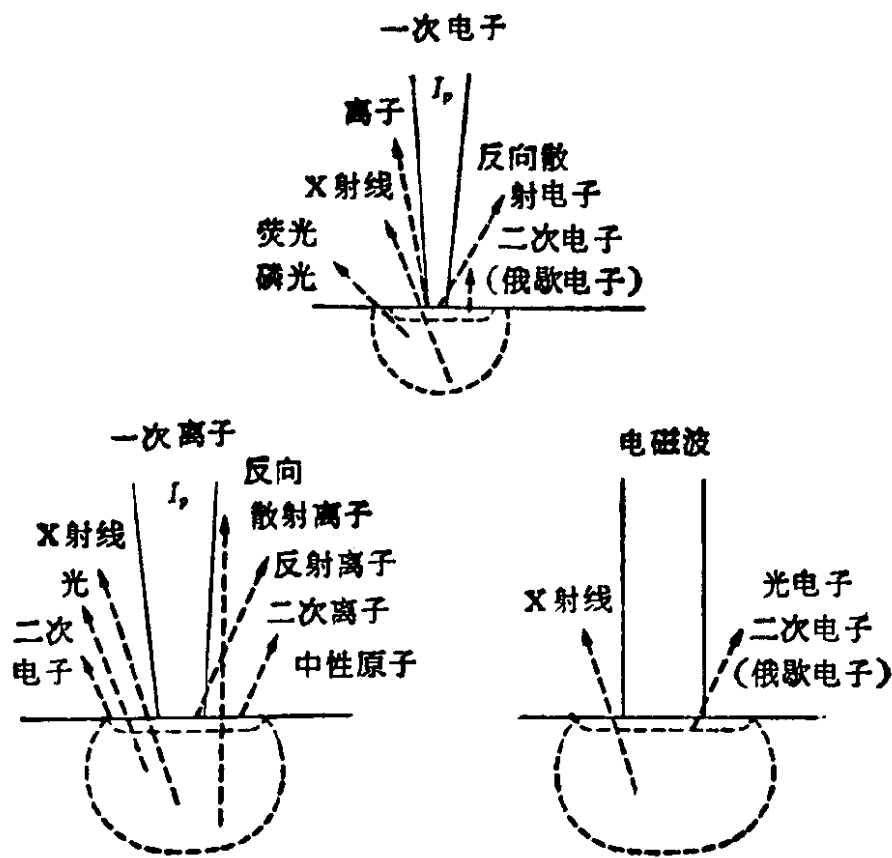


图 1.1 离子、电子、光子(X 射线) 和固体表面相互作用的模式图

1.2.1 电子、离子同原子的碰撞

处理入射粒子和靶原子的碰撞，可以应用气体离子与原子碰撞的基础理论。处理图 1.2 所示的碰撞，不仅可采用实验室系 (a)，采用质心坐标系 (b) 更为方便。在质心坐标系中，碰撞参数为 p 、入射能量为 E_i 、质量为 M_1 的离子与质量为 M_2 的原子碰撞后沿散射角 θ 方向飞出，此时入射离子损失的能量 (E)、入射离子碰撞后的能量 (E_2)、与碰撞截面 ($d\sigma$) 分别为

$$E = E_m \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1.1)$$

$$E_2 = E_i - E = \left\{ 1 - \frac{4A}{(1+A)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} E_i, \quad (1.2)$$

$$E_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} E_i = \frac{4A}{(1+A)^2} E_i, \quad (1.3)$$

$$d\sigma = d(\pi p^2) = 2\pi p dp, \quad (1.4)$$

其中 E_m 为入射离子一次碰撞后损失的最大能量。

给出离子和原子间的势能 $V(u)$ 后，散射角 θ 可由下式求出：

$$\theta = \pi - 2p \int_0^{u_{\max}} \frac{du}{\left(1 - \frac{V(u)}{E_R} - p^2 u^2 \right)^{1/2}}, \quad (1.5)$$

其中 $u \equiv \frac{1}{r}$ ，为离子和原子间的距离 r 的倒数，

$$E_R = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_i, \text{ 为质心坐标系中离子的动能。}$$

给出势能 $V(u)$ 后，由 (1.5) 式可知 θ 和 p 的关系，再由 (1.1) 式，可求得 E 与 p 的函数关系。

碰撞问题中另一个重要参数，是碰撞参数 p 或碰撞截面 σ 。在刚球碰撞中， p 等于刚球的最短距离。碰撞截面依赖于入射粒子的动能。

表 1.2 表面物理分析方法的比较

激发源	信号源	分 析 技 术	所 得 资 料	特 点 及 其 他
电 子	反射一次电子	低能电子能量损失谱 (LEES)	吸附状态	使用数电子伏的低能电子,了解吸附分子的振动状态
	俄歇电子	俄歇电子能谱 (AES)	元素分析、结合能、根据化学效应的状态分析	使用3千电子伏左右的电子束,由于采用了1微米以下电子束,也可作表面分析
	离 子	电子轰击逸出法	吸附物质的元素分析	以微弱电流轰击表面,打出吸附离子,进行质谱分析
	特征 X 射线 光(紫外、可见光)	火花型固体质谱分析	微量元素分析	
离 子	二次电子	X 射线显微分析 (EPMA)	微区元素分析	常用作微区分析,探测深度1微米左右
	反 射 离 子	发光分光分析	元素分析	
	反向散射离子	离子中和能谱 (INS)	表面的电子状态、吸附状态	采用俄歇电子的元素分析(在研究中)
	二次 离 子	离子散射能谱 (ISS)	单原子层的元素分析	采用低能离子(1~数千电子伏),分析反射出来的一次离子的能量
X 射线 紫外光	特征 X 射线	反向散射 (IBS)	组分、元素分析、纵向分析	采用数兆电子伏的 He ⁺ ,测量反向散射的 He ⁺ 离子能量
	光 电 子	二次离子质谱分析 (SIMS)	微量分析、纵向分布	薄膜、表面分析、体内微量分析、纵向浓度分布
	二次 X 射线	离子探针显微分析 (IMA)	微区分析、纵向分布	
	光 电 子	由离子激发出的 X 射线分析	元素分析	在研究中
X 射线 软 X 射线	光 电 子	光电子能谱 (XPS)	元素分析	通过测量光电子的能量,求电子的结合能,作元素分析
	二次 X 射线	紫外光电子能谱 (UPS)	电子结合能	
	二次 X 射线	荧光 X 射线分析	元素分析	
	二次 X 射线	软 X 射线分析	电子态	照射软 X 射线 (10~10 ³ 电子伏) 测量原子的电子态

LEES: 低能电子能谱 INS: 离子中和能谱 ISS: 离子散射能谱 IBS: 离子反向散射