

电子能谱及其应用

Electron Spectroscopy and Applications

麻茂生



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

参考文献

1. John F. Watts & John Wolstenholme, “An introduction to surface analysis by XPS and AES”, John Wiley & Sons, 2003
 2. David Briggs and John T. Grant, “Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, IM Publications, 2007
 3. D. Briggs & M. P. Seah, “Practical Surface Analysis (Second Edition), Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, John Wiley & Sons, 1996
 4. Graham C. Smith, “Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement & Interpretation”, Plenum Press, New York, 1994
 5. 吴正龙译 《表面分析(XPS和AES) 引论》 华东理工大学出版社 , 2008
 6. 黄惠忠等编 《表面化学分析》 华东理工大学出版社 , 2007
 7. 王建祺等编 《电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论》 国防工业出版社 , 1992
 8. 刘世宏等编, 《X射线光电子能谱分析》 , 科学出版社 , 1988
- ▶ 课件下载 : <http://staff.ustc.edu.cn/~mams/escalab.html>
-



课程目的

- ☑ 电子能谱学的基本物理原理？
- ☑ 电子能谱能解决什么问题？
- ☑ 电子能谱图怎样识别和分析？
- ☑ 电子能谱实验要注意那些问题？



主要内容(Outline)

1. 电子能谱学引论
2. 电子能谱基本原理
3. 结合能与化学位移
4. 电子能谱仪构成
5. 谱图的一般特征
6. 定性分析方法
7. 定量分析方法
8. 深度剖析方法
9. 数据处理方法
10. 在材料科学中的应用





中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第1章 电子能谱学引论

1. 电子能谱学及其特性
2. 电子能谱的表面灵敏性
3. 表面科学与表面分析技术

1.1、电子能谱学及其特性

- ▶ 电子能谱学(Electron Spectroscopy)是最近四十年来发展起来的一门综合性学科。
- ▶ 现代电子能谱学已经发展为一门独立的，完整的学科。它与多种学科相互交叉，融合了物理学，化学，材料学，真空电子学，以及计算机技术等多学科领域。
- ▶ 应用最广泛的表面化学分析技术，可给出材料表面的元素组成及其空间分布、元素化学态和化学环境、原子和电子态、表面结构等的定性和定量信息。是研究原子，分子和固体材料的有力工具。



电子能谱学

- ▶ 当用一定能量的微观粒子（光子，电子，离子等）作为探针作用于试样物质，入射粒子与物质中的原子发生相互作用，经历各种能量转递的物理效应后，所释放出的电子具有原子的特征信息，亦即具有特征能量。
- ▶ 通过对这些特征信息的解析，可以获得样品中原子的各种信息，如元素种类和含量，化学环境，化学价态等。
- ▶ 收集、检测和记录和分析这些特征信号电子的能量分布和空间分布的方法技术，就是**电子能谱学**。
- ▶ 电子能谱学的内容非常广泛，凡是涉及到利用电子能量进行分析的这类分析技术，均可归属为电子能谱学的范畴。



1.1.1、电子能谱的分类

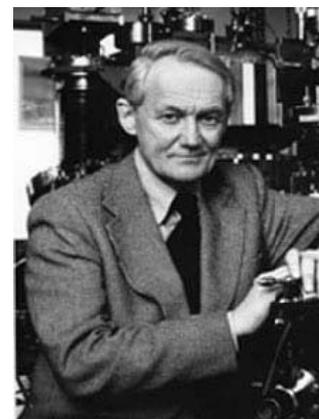
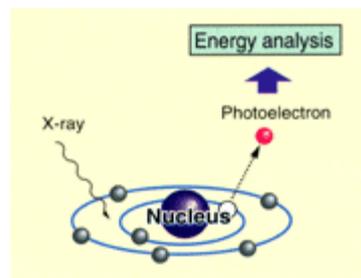
根据激发源的不同，常用电子能谱又分为：

- ▶ **X射线光电子能谱 (XPS、ESCA)**
(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
- ▶ **俄歇电子能谱 (AES)**
(Auger Electron Spectroscopy)
- ▶ **紫外光电子能谱 (UPS)**
(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)



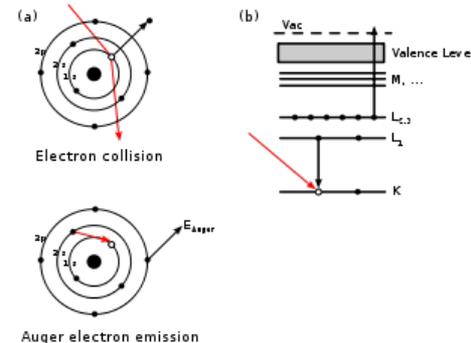
(1) X射线光电子能谱(XPS)

- ▶ 所用激发源(探针)是单色X射线，探测从表面出射的光电子的能量分布。由于X射线的能量较高，所以得到的主要是原子内壳层轨道上电离出来的电子。XPS的物理基础：光电效应。
- ▶ 瑞典Uppsala大学物理研究所Kai Siegbahn教授及其小组在二十世纪五十和六十年代对XPS的实验设备进行了几项重要的改进并逐步发展完善了这种实验技术，首先发现内壳层电子结合能位移现象，并将它成功应用于化学问题的研究中。X射线光电子能谱不仅能测定表面的元素组成，而且还能给出各元素的化学状态和电子态信息。
- ▶ Kai Siegbahn由于其在高分辨光电子能谱开发和应用方面的开创性工作和杰出贡献荣获了1981年的诺贝尔物理奖。



(2) 俄歇电子能谱(AES)

- ▶ 1923年法国科学家**Pierre Auger**发现并给出了正确的解释：当X射线或者高能电子打到物质上以后，能以一种特殊的物理过程(俄歇过程)释放出二次电子——俄歇电子，其能量只决定于原子中的相关电子能级，而与激发源无关，因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。
- ▶ 六十年代末**L.A.Harris**采用微分法和锁相放大器技术将它发展成为一种实用的分析仪器。筒镜能量分析器的应用，提高了灵敏度和分析速度，使俄歇电子能谱被广泛应用。
- ▶ 到了七十年代，出现了扫描俄歇，性能不断改善。俄歇电子能谱以其优异的空间分辨能力，成为微区分析的有力工具。主要用于对金属、合金和半导体等材料表面进行分析。
- ▶ 尽管从理论上仍然有许多工作要做，然而俄歇电子能谱现已被证明在许多领域是非常富有成果的，如基础物理（原子、分子、碰撞过程的研究）或基础和应用表面科学。



(3) 紫外光电子能谱(UPS)

- ▶ 它以真空紫外光($h\nu < 45\text{eV}$)作为电离源，发射的光电子来自原子的价壳层。英国伦敦帝国学院David Turner于二十世纪六十年代末首先提出并成功应用于气体分子的价电子结构的研究中。
- ▶ 真空紫外光电子能谱为研究者们提供了简单直观和广泛地表征分子和固体电子结构的方法，它比以前由光学光谱所建立的分子轨道理论的实验基础深刻的多。主要用于研究固体和气体分子的价电子和能带结构以及表面态情况。角分辨UPS配以同步辐射光源，可实验直接测定能带结构。
- ▶ UPS是一种分子能谱，它不直接提供元素的信息。
- ▶ 由于光源能量较低，线宽较窄（约为 0.01eV ），只能使原子的外层价电子、价带电子电离，并可分辨出分子的振动能级，因此被广泛地用来研究气体样品的价电子和精细结构以及固体样品表面的原子、电子结构。



1.1.2、电子能谱的特性

XPS采用能量为 $1200\sim 1500\text{ eV}$ 的X射线源为探针，能激发内层电子。各种元素内层电子的结合能是有特征性的，因此可以用来鉴别化学元素种类及其化学态和电子态。

UPS采用He I(21.2 eV)或He II(40.8 eV)作激发源。与X射线相比能量较低，只能使原子的价电子电离，用于研究价电子和能带结构的特征。

AES大都用电子束作激发源，因为电子激发得到的俄歇电子谱强度较大，并具有优异的空间分辨率。主要用于材料元素组成，以及微区元素成分分析。

■ 光电子或俄歇电子，在逸出的路径上自由程很短，实际能探测的信息深度只有表面几个至十几个原子层，电子能谱通常为表面分析的方法。



XPS和AES的重要特性

- ▶ 除氢和氦以外元素周期表中所有元素都有分立特征谱峰；
- ▶ 近邻元素的谱线分隔较远，无系统干扰。
如C、N和Si的1s电子结合能：
C~285 eV N~400 eV Si ~1840eV
C、N和Si的KLL俄歇谱峰：
C~264 eV N~380 eV Si ~1617eV
- ▶ 可观测的化学位移。与氧化态和分子结构相关，与原子电荷相关，与有机分子中的官能团有关。
- ▶ 可定量的技术。测定元素的相对浓度，测定同一元素不同氧化态的相对浓度。
- ▶ 表面灵敏技术。采样深度约1~10nm，信号主要来自最表面的十数个原子单层。
- ▶ 分析速度快，可多元素同时测定。
- ▶ 样品的广泛适用性。固体样品用量小，不需要进行样品前处理。
- ▶ 需要超高真空实验条件。



X射线光电子能谱 (XPS)

▶ 优点：

1. 可测除H、He以外的所有元素。检测灵敏度约为0.1 at%。
2. 亚单层灵敏度；探测深度1~10nm，依赖材料和实验参数。
3. 可元素定量分析。
4. 优异的化学信息，化学位移和卫星结构与完整的标准化化合物数据库的联合使用。
5. 分析是非结构破坏的；X射线束损伤通常微不足道。
6. 详细的电子结构和某些几何信息。

▶ 缺点：

1. 典型的数据采集与典型的AES相比较慢，部分原因是由于XPS通常采集了更多的细节信息。
2. 横向空间分辨率较低，10 μm (小面积)，1 μm (成像)。



俄歇电子能谱 (AES)

▶ 优点：

1. 可测除H、He以外的所有元素；检测灵敏度约为1 at%。当涉及到价能级时矩阵效应大，并且某些电子背散射效应总是存在的。
2. 亚单层灵敏度；探测深度1 ~ 10nm，依赖材料和实验参数。
3. 快速半定量元素分析(精度比XPS低)。可同时Ar离子剖析。
4. 可从化学位移、线形等得到某些化学信息，并非总可完全解释。
5. 优异的横向分辨率，<20nm。具有很高的微区分析能力，并可进行表面元素化学成像。

▶ 缺点：

1. 在许多情况下产生较严重的电子束诱导损伤。
2. 化学位移等较难理解，缺乏提供化学信息的广泛数据库。
3. 谱峰偶然重叠的机会比XPS大，这使得元素分析更不确定。
4. 绝缘样品表面荷电严重一般不适宜做AES分析



XPS可提供的信息

XPS可提供的信息包括:

- ▶ 成分信息
 - ▶ 表面存在哪些元素?
- ▶ 定量信息
 - ▶ 每种元素有多少?
- ▶ 化学态信息
 - ▶ 这些元素处于什么化学态? 原子相互之间是如何连接的?
- ▶ 分布状态信息
 - ▶ 样品是均匀的吗? 元素的空间分布情形?
- ▶ 深度信息
 - ▶ 表面下是什么?元素随深度的变化是否均匀等?



XPS可提供的信息

1. 表面元素组成的定性和半定量测定 (误差 $< \pm 10\%$)
2. 表面或体相存在的污染元素；
3. 纯材料的实验式 (无表面污染情况下)；
4. 表面各元素的化学态和电子态；
5. 优异的化学信息和分子环境的信息 (原子局域成键状态、以及分子结构等信息)；
6. 详细的电子结构，电子态密度和某些几何结构信息；
7. 各元素在表面分布均匀性 (线扫描或化学成像)
8. 样品内的元素深度分布均匀性 (深度剖析)。



XPS可分析材料

▶ 固体 (块材, 薄膜, 粉末, 纤维)

金属合金、无机化合物、半导体、聚合物、陶瓷、玻璃、纸张和木材、地质材料、干燥生物材料、医学植入体、离子改性材料、纳米材料等等

▶ 热点应用

纳米机电系统(NEMS)、微机电系统(MEMS), 生物活性材料、传感器、复合材料、电活性材料、电子材料、光电材料、多功能材料



AES可提供的信息

- ▶ AES 可分析>He元素，对样品有一定的破坏作用，但其具有表面灵敏度高，空间分辨率高、分析速度快等优点，在表面科学领域主要进行
 1. 表面微区组成的定性和定量；
 2. 表面元素的二维分布图和显微像；
 3. 表面元素的三维分布分析；
 4. 表面元素的化学环境和键合等方面的研究。



UPS可提供的信息

▶ UPS主要用于提供:

1. 清洁表面或有化学吸附物的表面的电子结构；
2. 参与表面化学键的金属电子和分子轨道的组合等信息；
3. 有关电子激发和电荷转移的信息；
4. 用于确定材料的功函数及费米能级的位置。

▶ 广泛用于研究分子结构、构象分析、互变异构等，还可用于吸附、催化、腐蚀以及微电子学的研究工作中。



1.1.3、应用领域

- ▶ 由于电子能谱中包含着样品有关表面电子结构的重要信息，用它可直接研究表面及体相的元素组成、电子组态和分子结构。
- ▶ 电子能谱可进行表面元素的定性和定量分析，元素组成的选区和微区分析，非均相样品中元素组成的表面分布分析和深度剖析，原子和分子的价带结构分析，在某些情况下还可对元素的化学状态、分子结构等进行研究。
- ▶ 是一种用途广泛的现代分析实验技术和表面分析的有力工具，广泛应用于科学研究和工程技术的诸多领域中。



应用领域

1. 材料物理学——键结构、表面电子态、固体的能带结构、合金的构成与分凝、粘附(adhesion)、迁移(migration)与扩散；
2. 化学化工——元素和分子分析、化学键、分子结构分析、氧化还原、光化学；
3. 催化科学——元素组成、活性、表面化学反应、催化剂中毒；
4. 腐蚀科学——吸附、分凝、气体—表面反应、氧化、钝化；
5. 材料科学——电子能谱是研究各种镀层、涂层和表面处理层(钝化层、保护层等)的最有效手段，广泛应用于金属、高分子等材料的表面处理、金属或聚合物的淀积、防腐蚀、抗磨、断裂等方面的分析。
6. 微电子技术——电子能谱可对材料和工艺过程进行有效的质量控制和分析，注入和扩散分析，因为表面和界面的性质对器件性能有很大影响。
7. 薄膜研究——如光学膜、磁性膜、超导膜、钝化膜、太阳能电池薄膜等。层间扩散，离子注入。



应用**XPS**的工业

粘合Adhesion、农业Agriculture、汽车制造Automotive、
电池Battery、生物材料Biomaterials、生物医学
Biomedical、生物技术Biotechnology、罐装食品Canning、
催化剂Catalyst、陶瓷Ceramic、化学制品Chemical、计算
机Computer、化妆品Cosmetics、电子工业Electronics、
能源Energy、环境Environmental、纤维织物Fabrics、食
品Food、燃料电池Fuel cells、地质Geology、玻璃Glass、
激光Laser、照明Lighting、润滑Lubrication、磁存储
Magnetic storage、矿物学Mineralogy、采矿Mining、纳
米技术Nanotechnology、核能Nuclear、包装Packaging、
绘画Painting、纸张和木材Paper and wood、电镀Plating、
聚合物与塑料Polymer and plastic、印刷Printing、记录
Recording、半导体Semiconductor、钢铁Steel、纺织
Textiles、薄膜涂层Thin-film coating、焊接Welding



表1-2 表面分析在材料研究中的一些应用领域

表面 (直接分析)	界面 (断裂或深度剖析)	薄膜 (深度剖析)
分凝 扩散 污染 吸附 氧化 催化 摩擦与磨损 热分解 (降解)	分凝 扩散 脆化 晶际腐蚀 烧结 粘结 复合材料	层间扩散 离子注入 化学反应层 (钝化层等) 蒸发层 保护涂层 微电子器件



XPS的典型应用

- ▶ 分子取向
- ▶ 自组装分子单层构造取向，浓度，厚度，覆盖度问题
- ▶ 变色表面的分析
- ▶ 逆向工程
- ▶ 表面改性
- ▶ 工艺过程监测
- ▶ 摩擦学
- ▶ 粘合；粘附
- ▶ 催化；催化作用
- ▶ 界面构造
- ▶ 表面清洁度
- ▶ 腐蚀/氧化
- ▶ 表面偏析
- ▶ 薄膜扩散
- ▶ 薄膜化学计量与层厚测算



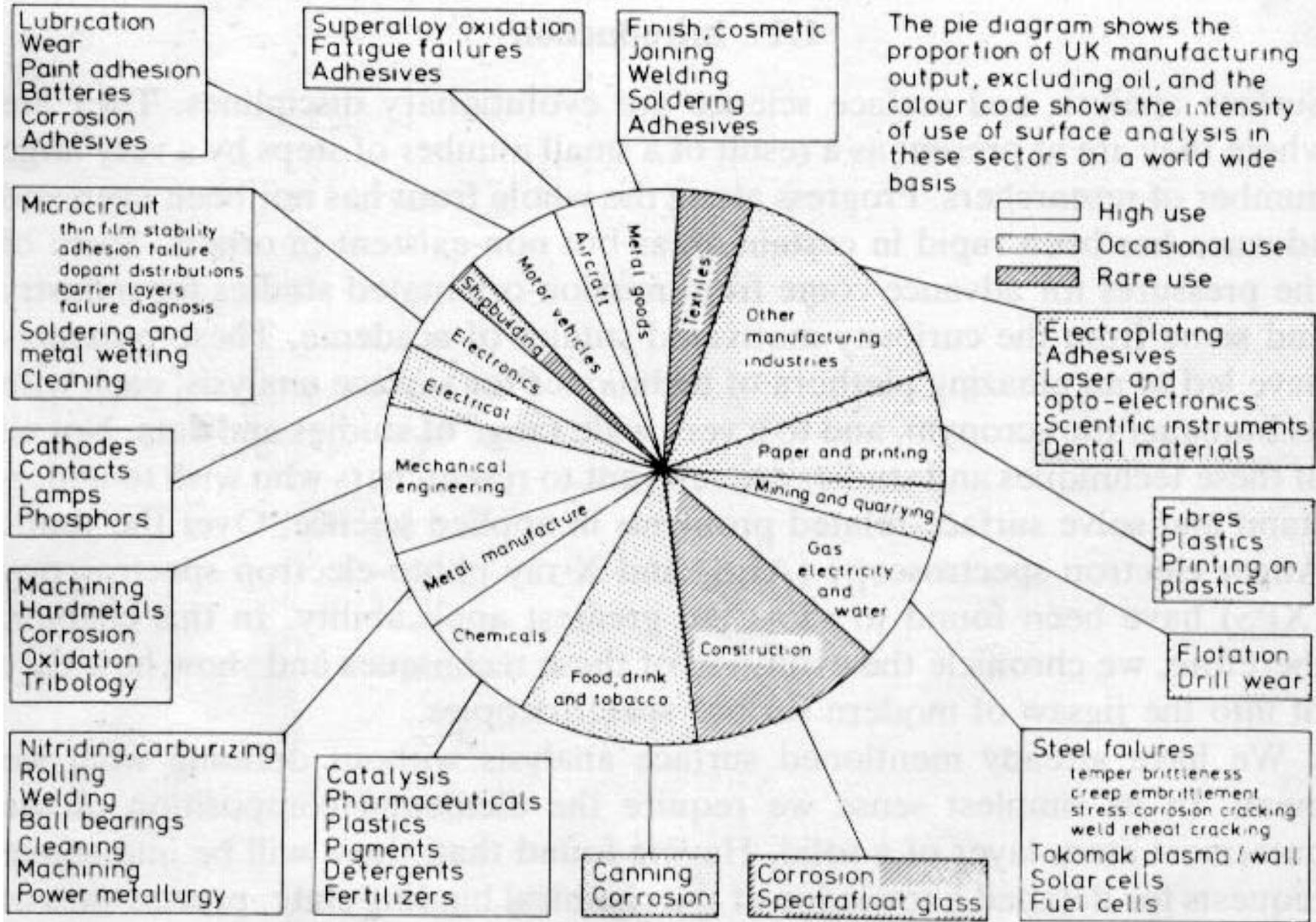


Figure 1.2 The intensity of application of surface analysis, illustrated by the manufacturing sectors of the United Kingdom. After Seah¹

1.2、电子能谱的表面灵敏性

- ▶ 一般来讲，分析方法的表面灵敏度依赖于所检测的辐射。表面分析技术以电子能谱为中心，作为信息载体的特征电子从被电子束或X射线照射的样品中发射出，然后到达能量分析器和检测器进行分析测量。
- ▶ 在电子能谱中，尽管轰击表面的X射线光子或高能电子可透入固体很深($\sim 1\mu\text{m}$)，但由于电子在固体中的非弹性散射截面很大，只有小部分特征电子保持原有特征能量而逸出表面。可被检测的无能量损失的出射电子仅来自于表面的1~10 nm。在固体较深处产生的电子也可能逸出，但在其逸出的路径中会与其它原子碰撞而损失能量，因而它们对分析是无用的。电子能谱的表面灵敏性是在固体中运输而没有被散射的短距电子的结果。



表面灵敏性

▶ 表1-1 不同粒子透入固体样品的深度

粒子类型	能量	透入深度
光子	1,000 eV	1,000 nm
电子	1,000 eV	2 nm
离子	1,000 eV	1 nm

- ▶ 实验表明电子在固体中非弹性散射截面很大，其**非弹性平均自由程**（具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离）很短。因此只有在极浅表层中的小部分电子保持原有特征能量而逸出表面。



1.2.1、非弹性平均自由程

对于电子在物质中的输运，用不同的术语定义表面灵敏度。

- ▶ **IMFP**(λ) — 非弹性平均自由程。具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位)，称为电子的非弹性平均自由程，在表面分析中是一个重要参数，它与电子能量和表面材料组成有关，它可用来估计具有不同特征能量的电子所携带的信息深度。
- ▶ **AT** — 衰减长度。从一特殊模型中得到的具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位)，这里弹性电子散射假设是可忽略的。
- ▶ **SD** — 采样深度= 3λ 。（检测到的电子的百分比为95%时的信息深度）。
- ▶ 对于能量在100~1000eV的电子来说，非弹性散射平均自由程的典型值在1~3nm的量级，此一距离对大多数材料而言约为10个原子单层。



采样深度

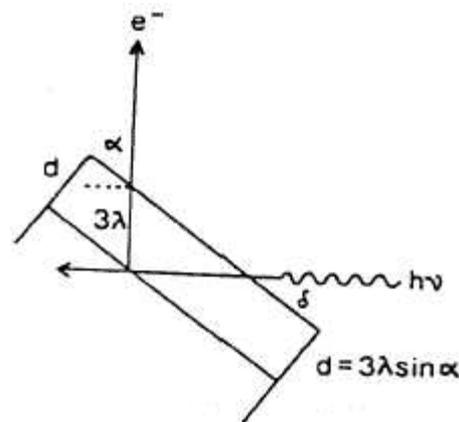
- ▶ 实验上非弹性平均自由程是非常难测量的，实际上代之以测定包含弹性散射效应的称为衰减长度的参数。
- ▶ 对于体相材料，电子在固体内部发生非弹性散射的几率正比于在固体中的行程长度。
 - ▶ $dI = -I \lambda^{-1} dx$

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

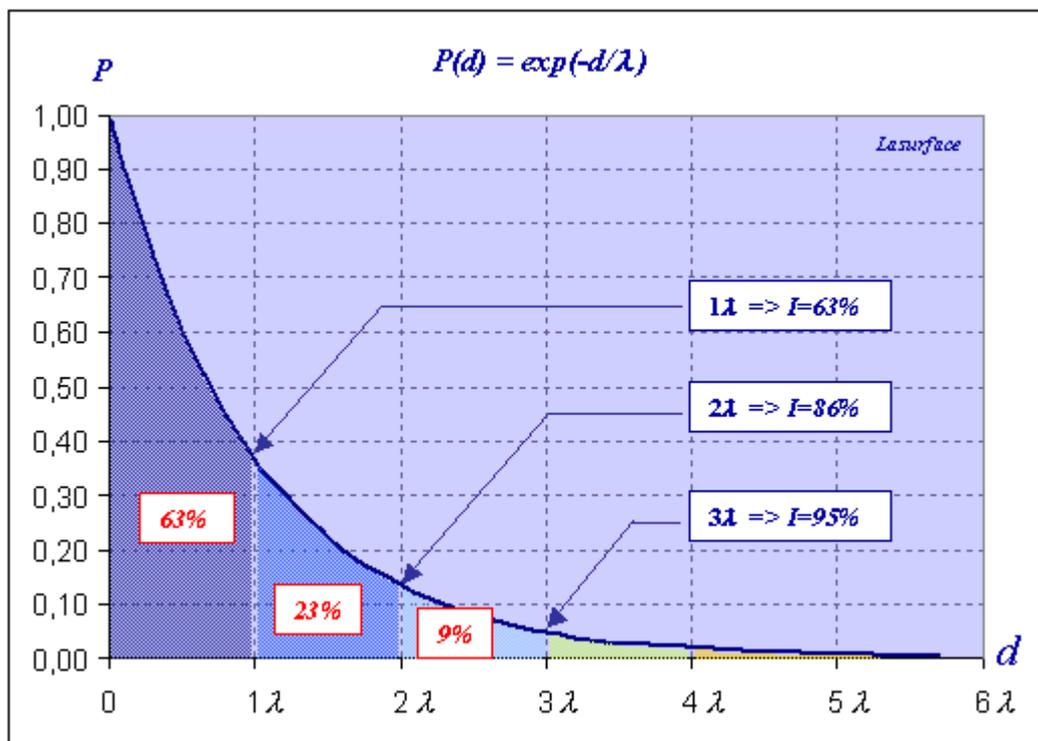
$$N_0 = \int I dx = \int_0^{\infty} I_0 \exp(-x / \lambda) dx = I_0 \cdot \lambda$$

- ▶ 部分积分 $0 \sim \lambda \Rightarrow 63\%$
 $0 \sim 3\lambda \Rightarrow 95\%$
- ▶ \therefore 采样深度：

$$d = 3\lambda \cdot \sin \alpha$$



信息深度



1.2.2、非弹性平均自由程的估算

▶ M.P.Seah和W.A.Dench(1979)综合了大量实测数据，总结出以下经验公式：

▶ 对纯元素：

$$\lambda_m = 538 \cdot E^{-2} + 0.41 \cdot (a \cdot E)^{1/2}$$

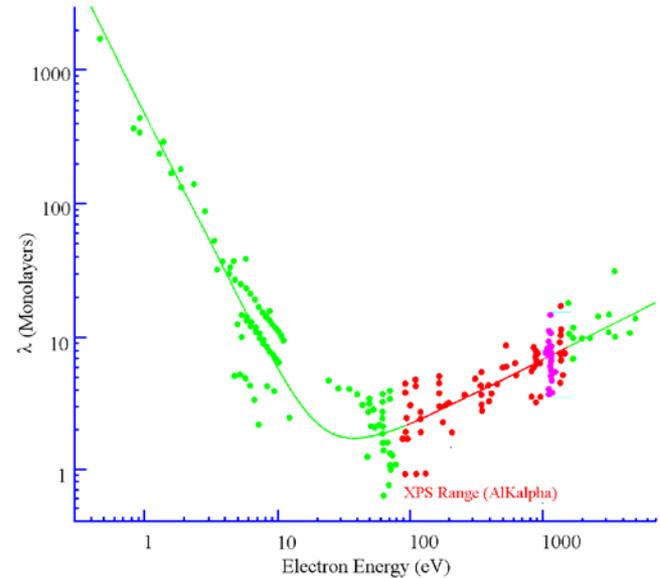
▶ 对无机化合物：

$$\lambda_m = 2170 \cdot E^{-2} + 0.72 \cdot (a \cdot E)^{1/2}$$

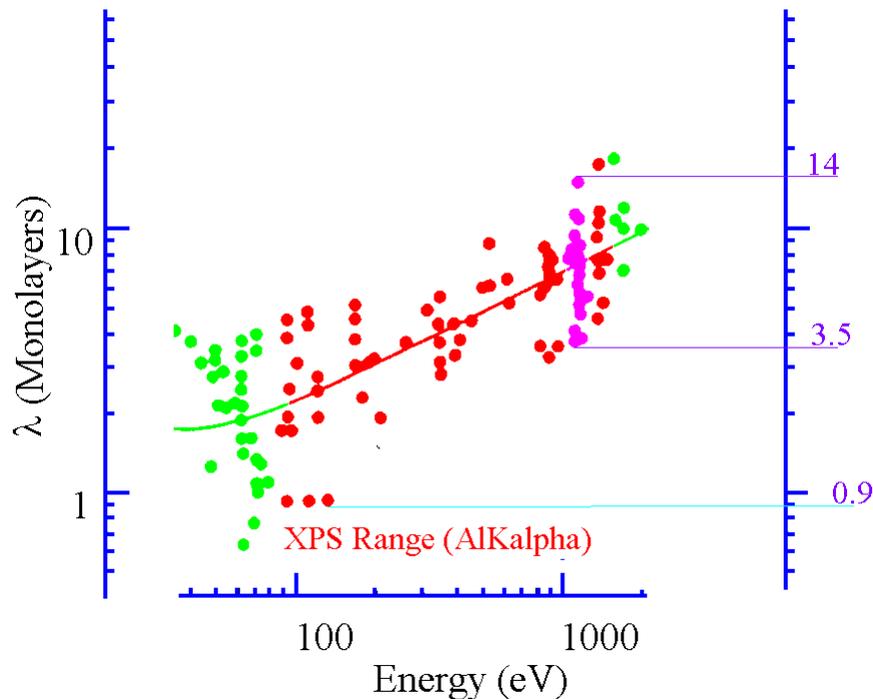
▶ 对有机化合物：

$$\lambda = (49E^{-2} + 0.11E^{1/2}) / \rho$$

式中：电子能量 E 的单位是eV；
体密度 ρ 的单位为 $[\text{kg m}^{-3}]$ ；平均
单层厚度 $a = (M / 1000 \rho N_A)^{1/3} [\text{nm}]$ 。



λ 值有多大 (nm)?



▶ 对元素硅

$$\lambda_m = 0.41(aE)^{0.5} = 8 \text{ 单层}$$

$$\lambda_n = 2.2 \text{ nm}$$

▶ 对氧化硅

$$\lambda_m = 0.72(aE)^{0.5} = 13 \text{ 单层}$$

$$\lambda_n = 3.3 \text{ nm}$$

▶ 两种情形下 λ 为几个nm的量级

▶ 大多数 λ 在1~3.5nm范围 (Al K α)

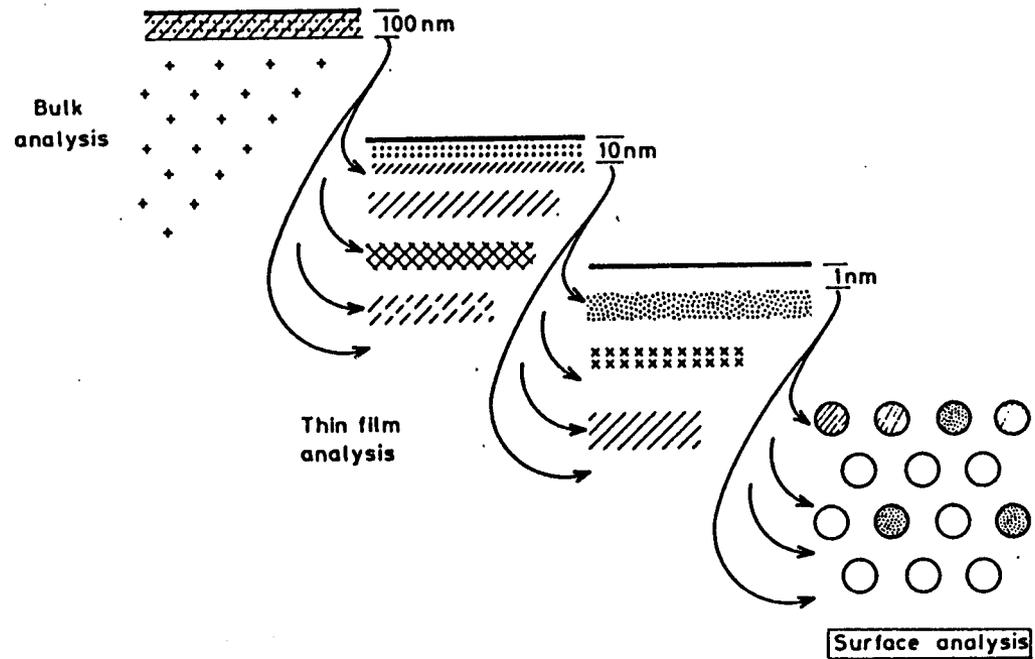


1.3、表面与表面分析技术

表面的定义：

- ▶ **表面是固体与气相（或真空）的界面过渡区。其物理和化学性质与固体内部明显不同。例如：由于偏析造成化学成分与体内不同，原子排列情形不同，能吸附外来原子或分子形成有序或无序的吸附层等。**
- ▶ **表面是指固体表层它括不具备三维结构特征的最外一个或数个原子层，通常表面被认为是固体最外表的1~10个原子单层（或1~10nm）的范围。**
- ▶ **从实用技术学科角度考虑，表面是指结构、物性与体相不相同的整个表面层。它的尺度范围常常随着客观物体表面状况的不同而改变，也随着不同技术学科领域研究所感兴趣的表面深度不同而给表面以不同尺度范围的划分。**



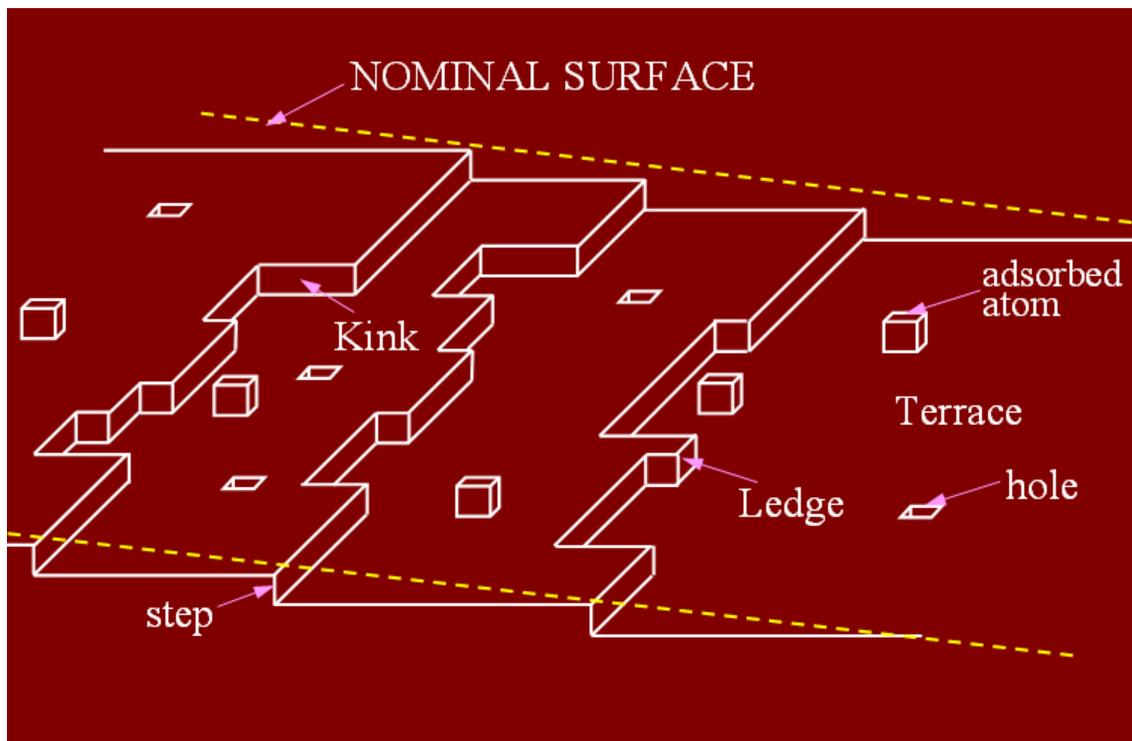


The regimes of surface analysis, thin film analysis and bulk analysis



1.3.1、表面的性质特点

- ▶ 理想表面：理论上结构完整的二维点阵平面。
- ▶ 清洁表面：表面台阶、表面弛豫、表面重构、表面点缺陷（结构改变）；表面吸附、表面偏析（成分调整）；表面态



1.3.2、表面与表面科学

- ▶ 所有固体材料都通过其表面与所处的环境发生相互作用。材料表面的组成和性质将决定表面的性质。固体的表面性质极大地影响材料的固体性质，及其在预期功能中的行为表现。所以彻底了解材料的表面性质和行为是十分重要的。
- ▶ 由于固体表面所具有的特殊性质和固体表面的研究具有重大科学和实际意义，已经形成一门新学科 - - 表面科学；它包括表面物理、表面化学（界面化学）和表面分析技术三个主要方面。它有很多应用，例如金属和合金材料的腐蚀、磨损和断裂等问题；半导体器件的性能；多相催化机理；材料的老化和寿命以及受控热核反应装置中的材料问题等。



- ▶ **表面科学研究表面和表面有关的宏观和微观过程，从原子水平来认识和说明表面原子的化学、几何排列、运动状态、电子态等性质及其与表面宏观性质的联系。**
- ▶ **表面发生的过程对从半导体技术到异相催化等各个领域具有极大的实用性和重要意义。对固体表面相关的问题的研究逐渐成为基础科学研究的前沿。**
- ▶ **由于表面科学问题与基础理论和工程技术的密切关系，使得近年来对表面问题研究异常活跃。是当今发展最快一门前沿科学，它涉及物理学、化学、生物技术、材料科学等许多领域。**
- ▶ **表面分析是利用分析手段对固体表面或界面上只有几个原子层厚的薄层进行组分、结构和能态等分析的，揭示材料表面形貌、成分、结构或状态的材料物理实验技术。**



1.3.3、表面分析的主要内容

- ▶ **表面化学组成**：表面元素组成，表面元素的分布，表面元素的化学态，表面化学键，化学反应等；可用实验技术：XPS、AES、SIMS、ISS
- ▶ **表面原子结构**：表面层原子的几何配置，确定原子间的精确位置。表面弛豫，表面再构，表面缺陷，表面形貌；实验技术：LEED、RHEED、EXAFS、SPM、FIM
- ▶ **表面原子态**：表面原子振动状态，表面吸附(吸附能、吸附位)，表面扩散等；实验技术：EELS、RAIRS
- ▶ **表面电子态**：表面电荷密度分布及能量分布(DOS)，表面能级性质，表面态密度分布，价带结构，功函数、表面的元激发。实验技术：UPS、ARPES、STM



1.3.4、常用表面成分分析技术

- ▶ XPS、AES和SIMS是目前广泛使用的三种表面分析技术。XPS的最大特色在于能获取丰富的化学信息，对样品表面的损伤最轻微，定量分析较好。SIMS的最大特色是检测灵敏度非常高，并可分析H和He以及同位素，可作微区、微量分析以及有机化学分析。AES的最大特色是空间分辨力非常好，具有很高的微区分析能力，并可进行元素表面分布成像。



几种最常用表面成分分析技术比较

性能\技术	XPS	AES	SIMS	ISS
探针粒子	γ	e	i	i
检测粒子	e	e	i	i
可测元素	>He	>He	所有元素	\geq He
主要信息	元素、化学键	元素	元素、同位素	元素
辅助信息	深度分布 价带结构	成像、化学键 深度分布	成像、化合物 深度分布	同位素结构 飞行质谱
检测灵敏度	$5 \times 10^{-2} - 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2} - 10^{-3}$	$10^{-4} - 10^{-8}$	$10^{-2} - 10^{-3}$
定量分析 Easy/accuracy	好 ++++ ++++	一般 ++++ +++	差 ++ ++++	差 +++ ++
化学态分析	好	一般	不能	不能
谱峰分辨率	好	好	优	差
易于识谱	好	好	一般	一般
探测深度	(0.5-2nm)	(~1nm)	(0.2-0.5nm)	(0.2-0.3nm)
空间分辨率	(~20 μ), 3 μ	20nm	50nm	0.1mm
无损检测	优	好	差	差
数据完整性	好	一般	差	一般
主要应用范围	金属、半导体陶瓷、 有机物	金属、半导体	金属、半导体陶瓷、 有机物	金属、半导体



二次离子质谱 (SIMS)

▶ 优点：

对某些元素极其表面灵敏(10^{-6} 单层)；在静态模式下探测深度限制在最顶层单层。

可测所有元素，包括H和同位素识别。

较好的横向分辨($1\mu\text{m}$)。

在动态模式下同时深度剖析。

在动态模式下具有探测掺杂级浓度的充分的灵敏度动态范围的唯一技术。

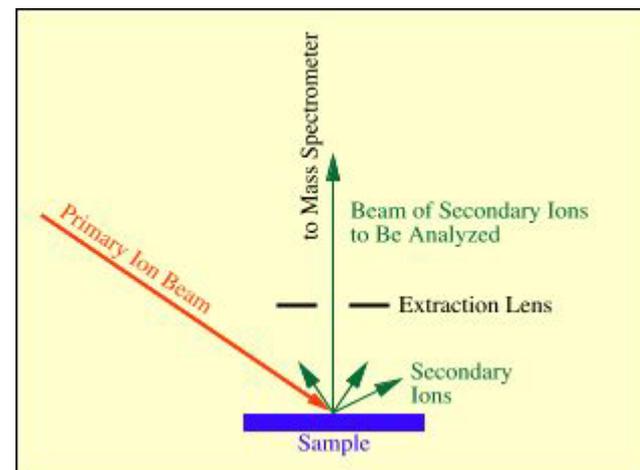
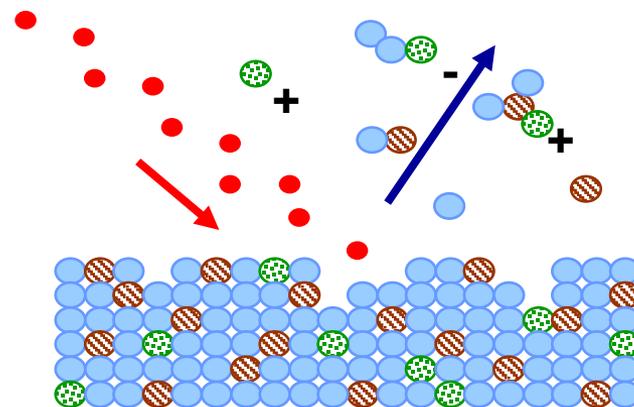
Cluster相对强度的有限化学信息。

▶ 缺点：

内禀的结构破坏性。

SIMS过程内禀的复杂性并未很好理解。

主要问题是SIMS离子强度随化学和物理环境的变化有大量的可变性因素，这使得定量分析困难。



离子散射谱 (ISS)

▶ 优点：

单个二体碰撞相互作用，因此探测深度局限在最顶层单层。 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 单层灵敏度。

可测除H以外的所有元素。

同位素分离。

▶ 缺点：

散射截面和离子中和截面并未很好了解，所以ISS只能在使用标样或用其它技术定标后才能定量。

不能提供任何化学信息。

内禀的结构破坏性。

较好的横向分辨率($100\mu\text{m}$)。

对高质量元素质量分辨差。

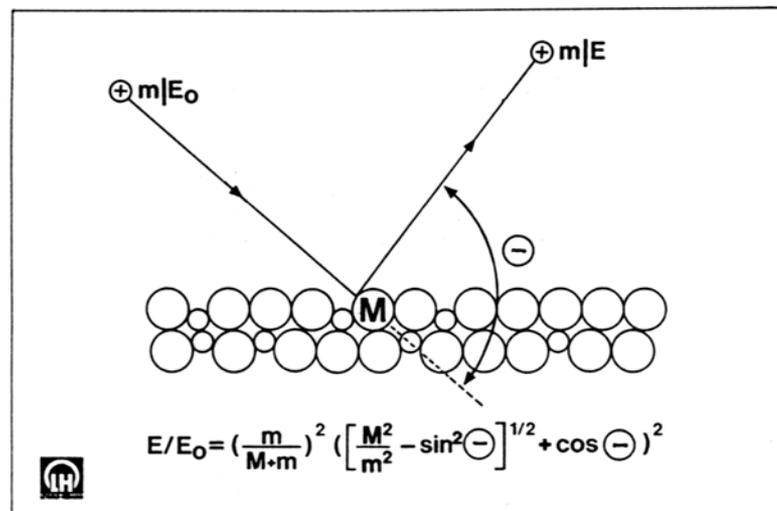


Fig. 10 ISS principle



思考题

1. 为什么说电子能谱是表面灵敏的分析技术？其采样深度约有多少？
2. 电子能谱有何特点和优点？它可以分析哪些元素？有哪些主要的应用领域？

