

IV

常用表面分析技术简介

一、常用表面分析技术.....	3
二、几种最常用表面成分分析技术比较.....	5
三、材料表面分析的基本内容和分析方法.....	8

一、常用表面分析技术

表面分析技术是建立在超高真空、电子离子光学、微弱信号检测、计算机技术等基础上的一门综合性技术。表面分析技术通过用一束“粒子”或某种手段作为探针来探测样品表面，这些探针可以是电子、离子、光子、电场和热，在探针的作用下，从样品表面发射或散射粒子或波，它们可以是电子、离子、中性粒子或光子，这些粒子携带着表面的信息。检测这些粒子的能量、动量分布、荷质比、束流强度等特征，或波的频率、方向、强度、偏振等情况，就可得到有关表面的信息。

现代表面分析技术已发展出数十种，而且新的分析方法仍在不断出现。

1. 电子能谱

XPS, AES, UPS, EELS

2. 离子谱

SIMS, ISS, MEIS, SNMS

3. 表面结构测定

SEXAFS, LEED, RHEED, PD

4. 成像技术

STM, AFM, APFIM, PEEM

5. 表面振动谱

EELS, RAIRS, SERS, INS, SFG

表 4-1: 常用的表面分析方法 (按入射粒子和检测粒子分):

入射粒子	检测粒子	分析方法名称	简称	主要用途
<i>E</i>	<i>e</i>	低能电子衍射	LEED	结构
	<i>e</i>	反射式高能电子衍射	RHEED	结构
	<i>e</i>	俄歇电子能谱	AES	成分
	<i>e</i>	扫描俄歇探针	SAM	微区分析
	<i>e</i>	电子能量损失谱	EELS	原子及电子态
	<i>e</i>	高分辨电子能量损失谱	HREELS	原子及电子态
	γ	能量色散 X 射线分析	EDX	成分
<i>I</i>	<i>I</i>	电子诱导脱附	ESD	吸附原子态及其成分
	<i>I</i>	二次离子质谱	SIMS	成分
	<i>I</i>	扫描二次离子质谱	SSIMS	成分
	<i>I</i>	(低能)离子散射谱	ISS	成分、结构
	<i>e</i>	离子中和谱	INS	最表层电子态
γ	γ	离子激发 X 射线谱	IEXS	原子及电子态
	<i>e</i>	X 射线光电子能谱	XPS	成分、化学态
	<i>e</i>	图象 X 射线光电子能谱	iXPS	化学像
	<i>e</i>	紫外光电子能谱	UPS	电子态
	<i>e</i>	同步辐射光电子能谱	SRPES	成分、原子及电子态
	<i>e</i>	角分辨光电子能谱	ARPES	原子及电子态、结构
	γ	反射吸收红外谱	RAIRS	
	γ	表面增强拉曼散射谱	SERS	
	γ	表面灵敏扩展 X 射线吸收精细结构	SEXAFS	结构
<i>E</i>	<i>I</i>	光子诱导脱附	PSD	原子态
	<i>e</i>	扫描隧道显微镜	STM	形貌
	<i>e</i>	场发射显微镜	FEM	结构
	<i>I</i>	原子探针场离子显微镜	APFIM	结构
<i>N</i>	<i>I</i>	场离子显微镜	FIM	结构
	<i>N</i>	分子束散射	MBS	结构、原子态
	<i>I</i>	快速原子轰击质谱	FABMS	成分
<i>T</i>	<i>I</i>	快速原子轰击二次离子质谱	FABSIMS	成分
	<i>n</i>	热脱附谱	TDS	原子态

二、几种最常用表面成分分析技术比较

表 4-2: 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 ease 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	(~50 μ), 5 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

Table 1.2 Survey of the more popular techniques for surface and interface analysis (Note: spatial resolution and sensitivity are usually trade-offs. The values given here are not simultaneous)

Technique	Information (E = elemental, C = chemical)	Spatial resol- ution (best)	Sampling depth mono- layers	Sensi- tivity (order of)	Quantifi- cation ($\sqrt{}$ = easy)	Elements not covered	Popu- larity	Specimen prepara- tion ($\sqrt{}$ = easy)	Ease of use	Extent of support data	Effective take-off year
AES	E [†]	5 nm	3	0.3%	$\sqrt{}$	H,He	****	$\sqrt{}$	****	*****	1968
Atom probe	E [‡]	1 nm	1	1%	$\sqrt{}$		*		*	**	1968
FIM	C	1 mm	1	1%	$\sqrt{}$		*	$\sqrt{}$	**	**	1970
HREELS	E	1 mm	1	1%	$\sqrt{}$	H,He	*	$\sqrt{}$	***	***	1967
ISS	E	1 mm	3	1%	$\sqrt{}$	H,He,Li,Be	*	$\sqrt{}$	***	***	1967
MEIS	E	1 mm	100	1%	$\sqrt{}$	H,He	**	$\sqrt{}$	****	****	1967
RBS	C	1 μ m	2	0.01%			**	$\sqrt{}$	**	**	1970
SIMS (static)	E	20 nm	10	< 1 p.p.m.	$\sqrt{}$ [§]		***	$\sqrt{}$	***	****	1968
SIMS (dynamic, imaging)	E	50 μ m	10	< 1 p.p.m.	$\sqrt{}$ [§]		***	$\sqrt{}$	***	***	1975
SIMS (dynamic, depth prof.)	E	50 μ m	10	< 1 p.p.m.	$\sqrt{}$		**	$\sqrt{}$	***	**	1970
SNMS (dynamic, depth prof.)	C	5 μ m	3	1%		N/A	**	$\sqrt{}$	***	****	1969
UPS	C,E	5 μ m	3	0.3%	$\sqrt{}$	H,He	****	$\sqrt{}$	****	****	1967

[†]C is available but not with high spatial resolution due to electron stimulated desorption effects.^{§1}

[‡]C may generally be deduced.

[§]When compared with a close standard.

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。

1. XPS:

- 优点: (1) 可测除 H、He 以外的所有元素，无强矩阵效应。
 (2) 亚单层灵敏度；探测深度 1~20 单层，依赖材料和实验参数。
 (3) 定量元素分析。
 (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) 使用 Ar 离子溅射作深度剖析时，不容易在实际溅射的同时采集 XPS 数据。
 (3) 横向分辨率较低，50 μ (小面积)，5 μ (成像)。

2. AES

- 优点: (1) 可测除 H、He 以外的所有元素；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 1~20 单层，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，并非完全可完全解释。
 (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。

3. SIMS

- 优点: (1) 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。
 (2) 可测所有元素，包括 H 和同位素识别。
 (3) 较好的横向分辨(1 μ m)。
 (4) 在动态模式下同时深度剖析。
 (5) 在动态模式下具有探测 Dopant 级浓度的充分的灵敏度动态范围的唯一技术。
 (6) Cluster 相对强度的有限化学信息。
- 缺点: (1) 内禀的结构破坏性。
 (2) 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。

4. ISS

优点: (1) 单个二体碰撞相互作用, 因此探测深度局限在最顶层。 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 单层灵敏度。

(2) 可测除 H 以外的所有元素。

(3) 同位素分离。

缺点: (1) 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。

(2) 不能提供任何化学信息。

(3) 内禀的结构破坏性。

(4) 较好的横向分辨率($100\mu\text{m}$)。

(5) 对高质量元素质量分辨差。

三、材料表面分析的基本内容和分析方法

表面分析的基本内容大致可分为表面元素组成分析、表面结构分析和从表面经界面到基体的纵深分析。材料的表面元素组成分析包括元素的点分析、线分析、选区分析和面分布分析，以及表面分子中原子的化学状态、化学键和分子结构分析；材料的表面结构分析包括表面形貌分析、表面点阵结构分析表面缺陷分析；材料的纵深分析包括有损和无损的元素浓度或元素的化学状态的纵深分布分析。

材料的表面分析基本内容及相应分析方法：

- 1、 元素的定性、定量组成分析：XPS、AES、SIMS、ISS、XRF、EELS
- 2、 元素组成的选区和微区分析：SAX、iXPS、AES、SIMS
- 3、 元素组成的面分布分析：iXPS、SAM、SSM
- 4、 元素的化学状态分析：XPS、AES、XAES、SIMS、EELS
- 5、 原子和分子的价带结构分析：UPS、INS、XPS
- 6、 分子中化学键、官能团、分子量、分子结构式的分析：SIMS、RAIRS、SERS、EELS
- 7、 痕量元素和痕量杂质分析：SIMS、XRF
- 8、 表面点阵结构分析：LEED、RHEED、ILEED、LEELS、SEXAFS
- 9、 表面形貌分析：STM、AFM、APFIM、FEM
- 10、 材料的纵深分析：SIMS、AES、XPS

【附录】 常用表面分析方法英文全名:

AES: Auger Electron Spectroscopy
APFIM: Atom Probe Field Ion Microscope
APS: Appearance Potential Spectroscopy
ARPES: Angular Resolved Photo-Electron Spectroscopy
EDX: Energy Dispersive X-ray Analysis
EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy
ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESD: Electron Stimulated Desorption
FEM: Field Electron Microscope
IEXS: Ion Excited X-ray Spectroscopy
INS: Inelastic Neutron Scattering
IPES: Invert Photon Emission Spectroscopy
ISS: Ion Scattering Spectroscopy
LEED: Low Energy Electron Diffraction
MBS: Molecular Beam Scattering
PD: Photoelectron Diffraction
PEEM: Photoelectron Emission Microscopy
PSD: Photon Stimulated Desorption
RAIRS: Reflection Absorption Infra-red Spectroscopy
RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction
SAM: Scanning Auger Microprobe
SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SEXAFS: Surface Extended X-ray Adsorption Fine Structure
SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy
SNMS: Sputtered Neutral Mass Spectrometry
SRPES: Synchrotron Radiation Photo Electron Spectroscopy
STM: Scanning Tunneling Microscope
TDS: Thermal Desorption Spectroscopy
UPS: Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

【问题】 最常用的表面分析技术有哪些？ 它们各自可测的元素有哪些？ 它们可获得哪些表面信息？ 它们各有何突出优点？