



第六章 现代薄膜分析方法

- 6.1概述
- 6.2薄膜形貌/结构
- 6.3薄膜成分



6.1 概述


6.1 概述

薄膜的性能取决于薄膜的结构和成分。

其中薄膜结构的研究可以依所研究的尺度范围被划分三个层次：

- (1) 薄膜的宏观形貌，包括薄膜尺寸、形状、厚度、均匀性等；
- (2) 薄膜的微观形貌，如晶粒及物相的尺寸大小和分布、孔洞和裂纹、界面扩散层及薄膜织构等；
- (3) 薄膜的显微组织，包括晶粒内的缺陷、晶界及外延界面的完整性、位错组态等。

针对不同研究对象的目的，可以选择不同的研究手段。



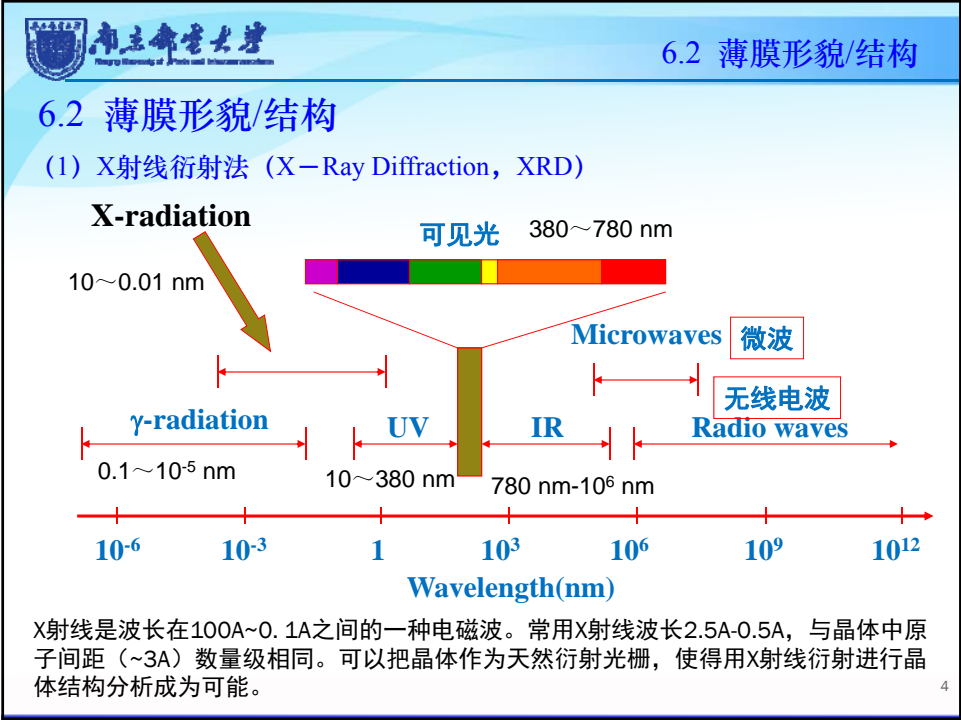
南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.1 概述

表 6-1 薄膜技术中使用的一些物理分析手段

入射粒子	粒子能量/keV	产生的粒子种类	分析手段名称	英文缩写	分析目的
电子	0.02~0.2	电子	低能电子衍射	LEED	表面结构
	5~100	电子	反射式高能电子衍射	RHEED	表面结构
	0.3~30	电子	扫描电子显微术	SEM	表面形貌
	1~30	X射线	X射线电子能谱	EDX	表面成分
	0.5~10	电子	俄歇电子能谱	AES	表面成分
	100~400	电子	透射电子显微术	TEM	结构分析
	100~400	电子	扫描式透射电镜	STEM	结构和成分
	100~400	电子	电子能量损失谱	EELS	区域成分
离子	0.5~2.0	离子	离子散射谱	ISS	表面成分
	1~15	离子	二次离子质谱	SIMS	微量元素深度
	>1	X射线	离子诱发X光发射谱	PIXE	微量元素
	5~20	电子	扫描离子显微术	SIM	表面结构
	>1000	离子	卢瑟福背散射	RBS	成分深度剖面
光子	>1	X射线	X射线荧光分析	XRF	成分
	>1	X射	X射线衍射	XRD	晶体结构
	>1	电子	X射线光电子能谱	XPS	表面成分
	激光	离子	激光探针	—	选区成分
	激光	光子	激光诱导发光发射探针	LEM	微量元素分析

3



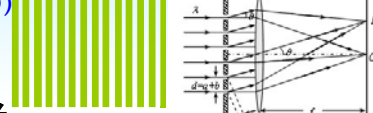


6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)

光栅衍射:

- * 光栅为一系列等宽狭缝, 由物理光学可知, 若光的波长与衍射光栅宽度非常接近时, 可发生衍射的现象, 得到一系列明暗相间的条纹。



劳厄的想法:

- * 晶体是原子按周期性排列构成的固体物质。
- * 因原子面间距与入射X射线波长数量级相当, 那么晶体可以当作是X射线的三维衍射光栅。
- * 在X射线一定的情况下, 根据衍射的花样可以分析晶体的性质, 如点阵结构、晶胞大小和形状等。

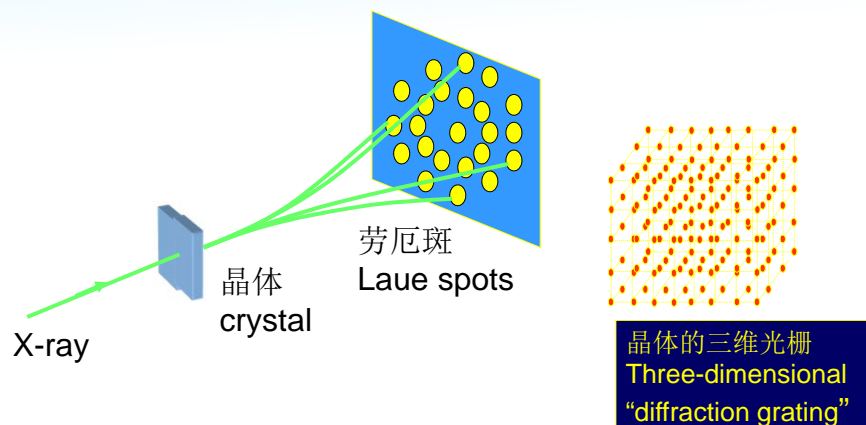
X射线是波长在 $100\text{\AA} \sim 0.1\text{\AA}$ 之间的一种电磁波。常用X射线波长 $2.5\text{\AA} \sim 0.5\text{\AA}$, 与晶体中原子间距 ($\sim 3\text{\AA}$) 数量级相同。可以把晶体作为天然衍射光栅, 使得用X射线衍射进行晶体结构分析成为可能。

5



6.2 薄膜形貌/结构

晶体内原子按一定点阵排列得十分整齐, 原子间距为几个埃, 将晶体当作光栅常数很小的三维立体光栅。



- * 根据劳厄斑的分布, 可算出晶面间距, 掌握晶体点阵结构

6

6.2 薄膜形貌/结构

层间两反射光的光程差

$$BD + DC = 2d \sin \theta$$

相长干涉得亮点的条件

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

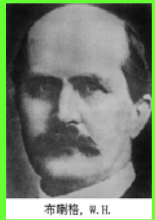

注：产生干涉的一个必要条件是，两列波的频率必须相同并且有固定的相位差。

6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)

X-射线衍射分析原理

1912年，英国物理学家布喇格父子提出 X射线在晶体上衍射的一种简明的理论解释——布喇格定律，又称布喇格条件。

布喇格, W.L. 布喇格, W.L.

- 1915年布喇格父子获诺贝尔物理学奖，小布喇格当年25岁，是历届诺贝尔奖最年轻的得主。

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

- 已知 θ , λ 可测 d —— X射线晶体结构分析，研究晶体结构、材料性质。
- 已知 θ , d 可测 λ —— X射线光谱分析，研究原子结构。



6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)



常用的衍射方法

方法	λ	θ	
Laue法	变化	固定	(适合单晶)
转晶法	固定	变化	(粉末材料和薄膜)

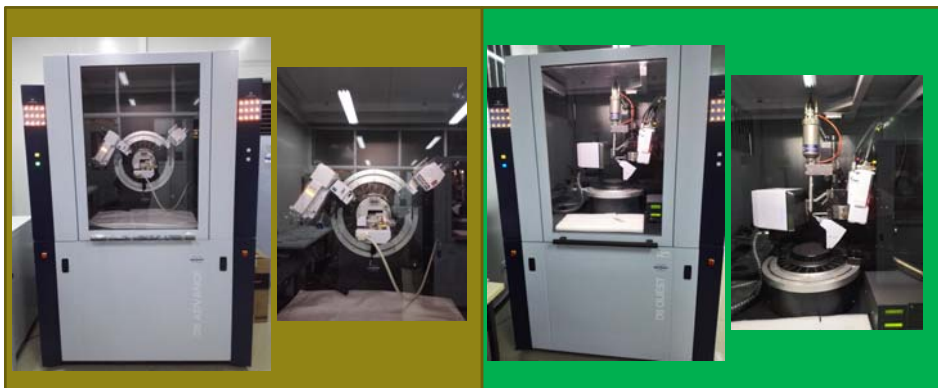
X射线束是专用的X射线管发射的具有一定波长的特征X射线。
常用的几种特征X射线：Al的Ka射线（8.34Å）、Cu的Ka射线（1.542Å）、Cr的Ka射线（2.29Å）、Fe的Ka射线（1.94Å）。

9



6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)



10



6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)

XRD的特点:

- ① 波长很短 (0.01~10 nm)、能量极高 ($>10^4$ eV) \rightarrow 穿透样品能力极强;
- ② 穿透能力强 \rightarrow 要产生足够的衍射强度需要被辐照样品区域足够大 (\gg 电子衍射);
- ③ 不易会聚 \rightarrow 空间分辨率较低。

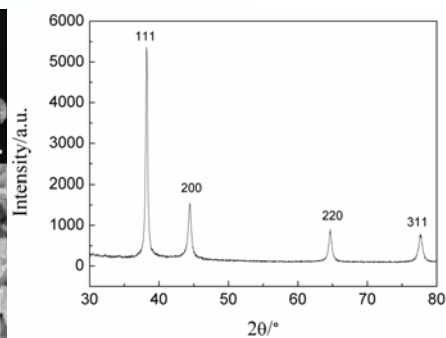
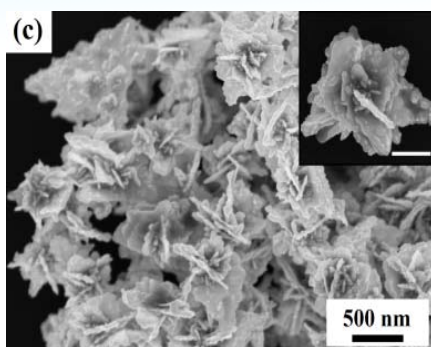
测量原理: 样品晶面与入射X射线束满足 Bragg 条件: 衍射强度 \uparrow
 \rightarrow 入射/衍射角 + 强度分布 \rightarrow 材料结构信息: 点阵类型、点阵常数、晶向、缺陷、应力...

11



6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)



转晶法测得花状金纳米颗粒XRD谱

12



6.2 薄膜形貌/结构

(1) X射线衍射法 (X-Ray Diffraction, XRD)

应用P170:

- 定性相分析
- 定量相分析
- 测定结晶度
- 测定宏观应力
- 测定晶粒大小
- 确定晶体点阵参数
- 测定薄膜厚度

13



6.2 薄膜形貌/结构

电子束的作用区域及主要成像粒子:

- 1、电子束入射到样品表面后，会与表面层的原子发生各种交互作用，其作用区域大致为一个梨形区域，深度约1 μm ;
- 2、该区域在电子束照射下可实现成像和波谱分析的主要激发粒子是：
 - (1) 最表层(10 \AA): 俄歇电子;
 - (2) 浅层(50~500 \AA): 二次电子;
 - (3) 梨形区上部: 背散射电子;
 - (4) 梨形区下部: 特征X射线。
- 3、分别接收上述激发粒子，处理后可显示表层的各种形貌/成分信息。

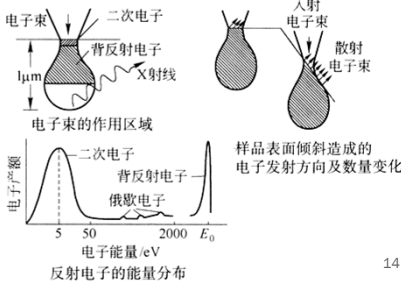
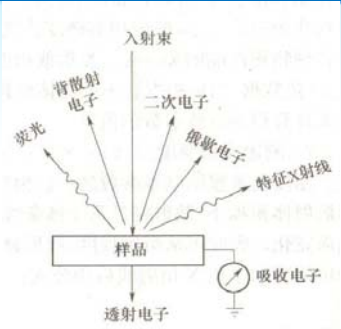



表 6-2 主要信号及其功能

收集信号类别	功能
二次电子	形貌观察
背散射电子	成分分析
特征 X 射线	晶体学研究
俄歇电子	成分分析

14



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.2 薄膜形貌/结构

(2) 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy)

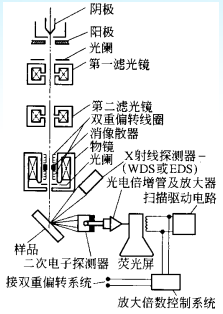
一、测量原理:

- 1、炽热的灯丝（阴极）（真空加热钨灯丝）发射出的电子在电场作用下被0.5kV-30kV电场加速；
- 2、加速电子进入两级磁聚焦透镜，会聚成直径约5 nm的电子束；
- 3、聚焦电子束被导入末级透镜上的偏转扫描线圈，在磁场作用下扫描照射样品表面；
- 4、电子束照射所激发的各种产物粒子束被样品附近的探测器接收，形成反映样品形貌的电子像或结构成分的波谱。

二次电子像 (反映表面形貌)
背散射电子成像 (反映元素成分 + 形貌)

二、基本特点:


- 1、可提供清晰直观的表面/截面形貌像；
- 2、分辨率高，可达50 A（钨灯丝电子枪）（场发射电子枪分辨率可达1 nm），景深大，可达7.5 um；放大倍数从几十倍到几万倍可调。
- 3、可采用不同分析模式作定量/半定量的表面成分分析；
- 4、是目前材料研究最常用手段之一，应用极为广泛。



SEM的结构与主要组件

15





南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.2 薄膜形貌/结构

(2) 扫描电子显微镜 (SEM)

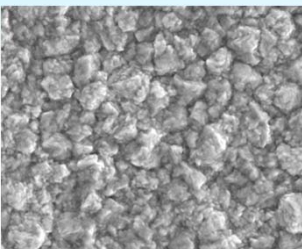
三、主要成像模式:

1、二次电子像 (反映表面形貌):

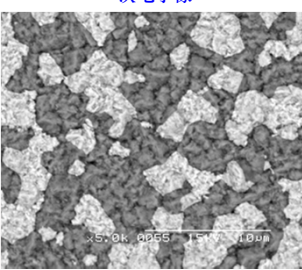
- 1、入射电子从样品表层激发出来能量最低的一部分电子 (来自较浅层原子的受激发射)；
- 2、表面起伏变化会造成二次电子发射数量和角分布变化；
- 3、具有较高的分辨率 (5-10 nm)：来自浅表层，分辨率较高；
- 4、景深很大 → 任何形状直接观察 → 无须抛光处理！
- 5、要求样品具导电性 → 防止电荷累积 → 不导电样品喷Au喷C处理！

2、背散射电子成像 (反映元素成分 + 形貌):

- 1、背散射电子：被样品表面直接碰撞散射返回的高能电子。
→ 能量水平与入射电子相近！
- 2、背散射电子像：接收背散射电子形成的电子像。
- 3、特点：
 - ① 原子对入射电子的反射能力随原子序数Z↑而缓慢↑
→ 背散射电子像可反映元素分布 → 成分分析 (面分布)！
→ 重元素反射能力↑ → 亮区 (右图亮区为富Pb成分区域！)
 - ② 电子能量较高 → 穿透能力↑ → 作用区域深、广
→ 成像分辨率不如二次电子像 (50-200 nm)！
 - ③ 样品表面很粗糙时，成分衬度甚至会被形貌衬度掩盖！

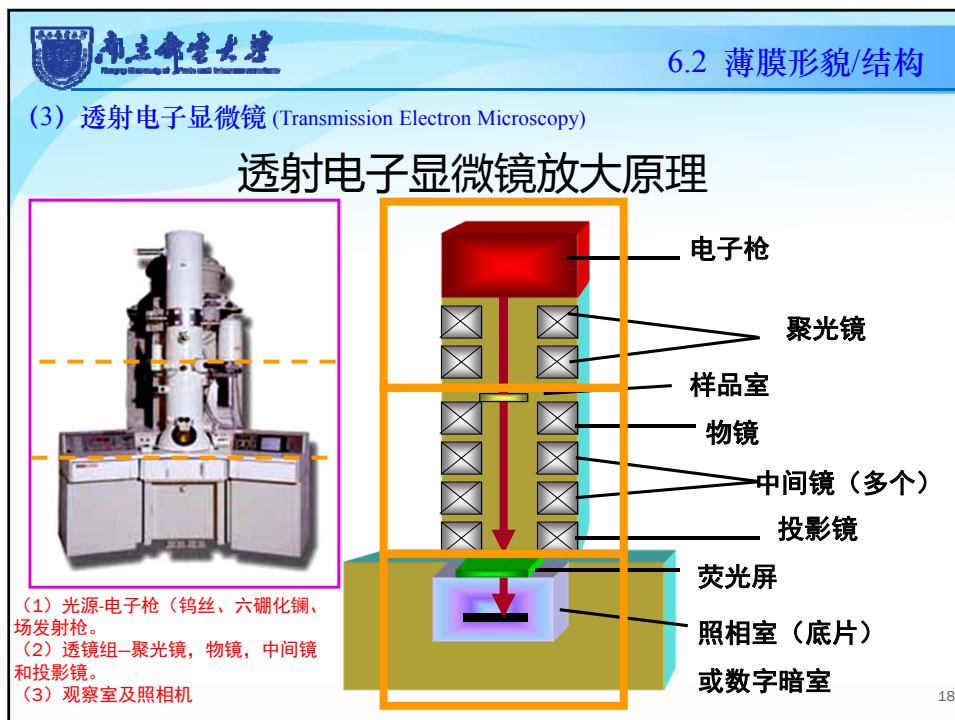



PbSn (锡化铅) 镀层表面的二次电子像



同一区域的背散射电子像

16





南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.2 薄膜形貌/结构

(3) 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy)

一、测量原理:

- 1、把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子在穿过样品的同时与样品原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射；
- 2、散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可形成明暗不同的影像；
- 3、通常：TEM的分辨率达0.1~0.2 nm；
放大倍数为 $n \times 10^4 \sim n \times 10^6$ 倍。

→ 用于观察材料的精细结构，又称“亚显微结构”！

二、与SEM的主要区别:

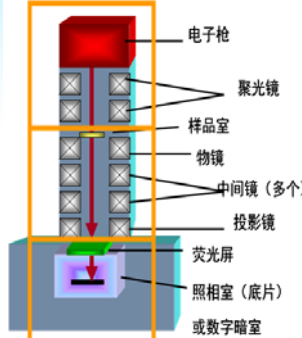
- 1、电子束照射方式不同：SEM → 扫描式照射较大区域；
TEM → 固定照射很小区域。
- 2、接收方式不同：SEM → 表层激发或散射的 e (SE、BSE)、 γ (X-ray)；
TEM → 电子束穿过很薄样品并与样品原子点阵交互作用后被接收！

→ TEM的关键：电子束与样品原子点阵的相互作用 → 携带结构/成分信息！

三、TEM的主要工作模式:

- 1、影像模式：物镜光阑置于样品像平面位置 → 透射电子束直接成像 → 获得样品的结构、形貌信息！
- 2、衍射模式：物镜光阑置于衍射斑点平面位置 → 衍射斑点成像 → 获得样品的晶体学、成分信息！

两种工作模式之间的转换主要依靠改变物镜光栅及透镜系统电流或成像平面位置来进行！



$M_{\text{最大}} = M_1 \times M_2 \times M_3 \times M_4$
 (四透镜成像系统)
 放大倍数：由3~4个成像透镜的不同组合完成放大倍数的变化



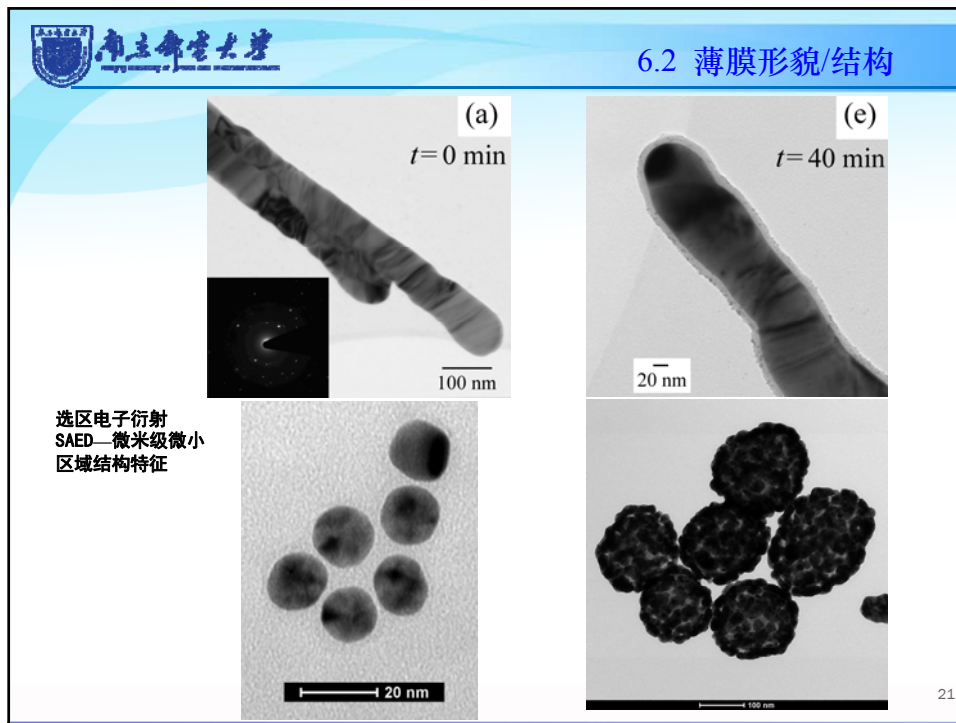
南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.2 薄膜形貌/结构



世界上能生产透射电镜的厂家不多，主要是欧美日的大型电子公司，德国的蔡司（Zeiss），美国的FEI（电镜部门的前身是飞利浦的电子光学公司），日本的日本电子（JEOL）、日立（Hitachi）。

20



6.2 薄膜形貌/结构

(4) 原子力显微镜 (Atom Force Microscopy)

一、测量原理：测量物质原子间作用力！

- 原子间距 $< 1 \text{ nm}$ 时，原子间的 Lennard-Jones 势显著化
→ 原子间产生较强相互作用力，并满足：
$$F = -6A \cdot r^{-7} + 12B \cdot r^{-13}$$
- 原子间距离 \downarrow → 原子间作用力 \uparrow
→ 可由微探针受力大小换算出表面原子高度 → 样品表面
→ 获得的是原子力图像，并非真实形貌！（见课本p192）
- 核心部件：直径 10~20 nm 的显微探针 + 压电驱动装置

二、主要工作模式：

- 接触式：**探针与样品表面极为接近
→ 直接受很强斥力作用 → 分辨率很高！
- 非接触式：**探针以一定频率在样品表面上方 5-10 nm 处振
→ 受表面-探针间引力作用 ($F \approx -10^{-12} \text{ N}$)
→ 分辨率低、但不会接触/损坏/污染样品！
- 拍击式：**振动 + 接触模式 (振幅约 100 nm)
→ 每次振动中接触样品表面一次
→ 兼具高分辨率和非接触式不影响样品的优点！

22

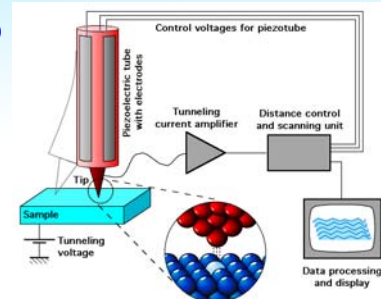


6.2 薄膜形貌/结构

(5) 扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscopy)

一、测量原理：利用量子力学的隧道效应测量表面形貌！

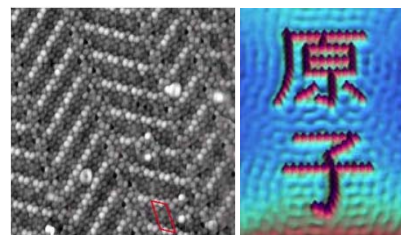
- 1、利用一根非常细的钨金属探针实现测量；
- 2、当针尖与样品表面距离极小时，针尖原子的外层电子会通过“隧道效应”跳到待测物体表面上形成隧道电流；
- 3、由于样品表面原子级微小起伏会影响隧道电流的大小，只有不断调整针尖相对于物体表面的高度才能维持恒定的隧道电流，针尖高度的调整轨迹即可对应待测样品的表面形貌。



STM的基本构成及原理图

二、主要特点：

- 1、探针直径：0.1~10 μm ；
- 2、针尖-样品表面距离：1 nm左右；
- 3、分辨率：法向 < 0.01 nm，切向 < 0.1 nm (极高！)；
- 4、隧道电流的直接相关量是表面电子态密度，如果存在其它影响电子态密度分布的因素，则可能得到“伪表面形貌”！
- 5、要求待测样品具有导电性或者是半导体；
- 6、可在真空、大气、常温、低温等不同条件下工作，甚至样品可浸在水、电解液、液氮或液氦中；
- 7、可观察到表面的原子结构，是显微镜技术的一大进展，也成为纳米技术的主要分析工具 (如右图所示)；
- 8、可推动表面原子迁移，实现原子级表面重构 (如右图)！



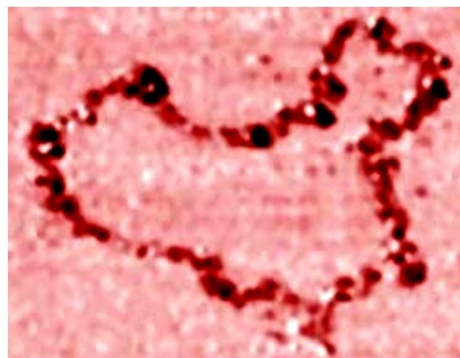
STM测得的表面原子结构和实现的原子操纵²³




STM纳米加工

具有原子级高分辨率，STM 在平行于样品表面方向上的分辨率分别可达横向：0.1nm、纵向：0.01nm。

右图是中国科学院化学所的科技人员利用纳米加工技术在石墨表面通过搬迁碳原子而绘制出的世界上最小的中国地图。





南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

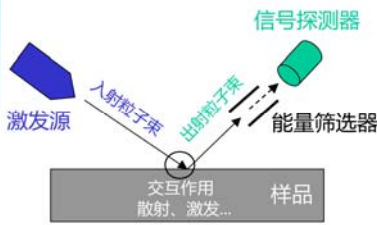
6.3 薄膜成分

6.3 薄膜成分

概述

一、出发点：
利用激发源(如：电子束、离子束、光子束、中性粒子束等)，有时还加上电磁场、温度场的辅助，使被测样品发射携带元素成分信息的粒子，实现化学组成、相对含量的分析。


二、主要分析方法：



薄膜成分表征的基本原理

分析方法	元素范围	探测极限 /%	空间分辨率	深度分辨率	入射束	出射束
X射线能量色散谱 EDX	Na~U	0.1	1 μm	1 μm	e	γ (x-ray)
电子探针 EPMA	B~U	0.01				
俄歇电子能谱 AES	Li~U	0.1-1	50 nm	1.5 nm	e	e
X射线光电子能谱 XPS	Li~U	0.1-1	100 μm	1.5 nm	γ (x-ray)	e (光电子)
卢瑟福背散射 RBS	He~U	1	1 mm	20 nm	i^+	i^+
二次离子质谱 SIMS	H~U	0.0001	1 nm	1.5 nm	i^+	i^+_{II} (次级靶离子)

25



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.3 薄膜成分

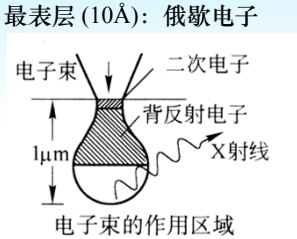
6.3 薄膜成分

1. 俄歇电子能谱 (AES, Auger Electron Spectroscopy)


最主要的薄膜和表面分析技术之一。

一、概念及特点：
1、AES：以电子束激发样品中元素的内层电子，使之发射出Auger电子，然后接收、分析这些俄歇电子的能量分布，达到分析样品成分的方法。
主要用于厚度<2 nm的表面层内除氢和氦以外的所有元素的鉴定。P179
2、特点：
① 一般需要在超高真空 ($P < 10^{-8}$ Pa)环境下进行，以避免样品表面被污染；
② 一般都有离子枪装置，以对样品表面进行离子轰击清洁样品表面，并可通过溅射进行离子刻蚀，进行深度分析；
③ 电子的加速电压一般仅为2000 eV左右，远低于电镜分析。

应用 P180



26



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.3 薄膜成分

2. 电子显微探针分析 (EMA)

一、概述:

1、EMA的概念: 以具有一定能量、精细聚焦的电子束照射样品, 使样品局部微米级区域内激发出特征X射线, 对特征X射线进行谱分析获得材料微区成分的方法。

2、特点:

- ① 其探测区域很小 (μm 级), 因此得名电子显微探针分析;
- ② 因其入射高能粒子束为电子束, 因此广泛与 SEM/TEM 结合, 成为材料研究中使用最广泛的成分分析手段!

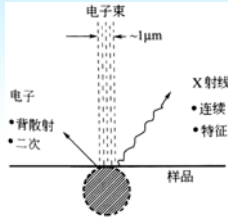
3、分类:

二、EDX: $\begin{cases} \text{能谱仪(EDX)} \\ \text{波谱仪(WDX, EPMA)} \end{cases}$ 电子探针

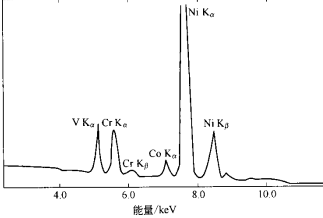
1、核心部件: 反向偏置的 Si/Li 二极管
→ 将接收到的X射线光子转换为电压以实现脉冲计数。

2、测量原理: 不同能量的X射线 → 激发出不同数量(n)的电子-空穴对
→ 接收二极管的脉冲电压 $V \propto n$
→ 获得入射X射线能量 E-I (强度计数) 关系 → 能谱图 →

3、特点: 测量速度快, 但能量分辨率较低 (仅150 eV左右)
→ 对能量接近的不同特征X射线的分辨能力较差!




EMA的测量原理示意图



Ni基合金的EDX谱实例

27



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.3 薄膜成分

2. 电子显微探针分析 (EMA)

三、WDX (EPMA):

1、出发点: 只探测满足Bragg条件 ($n\lambda = 2d \sin \theta$) 的特征X射线!
→ 按照 X射线的波长记录强度变化
→ 实际上是一种波谱仪 (如右图所示)!

2、基本分析元件: 单晶分光晶体
→ 旋转中以晶体学平面为X射线进行衍射分光!
→ 再以闪烁计数器按波长记录特征X射线强度!

3、特点:

- ① 晶体分光的波长分辨率很高 → 分辨率比EDX高一个数量级以上!
- ② 分析速度很慢 → 需要一个波长一个波长地扫描!
- ③ 由于元素分析精度很高, 又称电子探针 (Electron Probe Micro-Analyzer)!

3. X射线光电子能谱 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

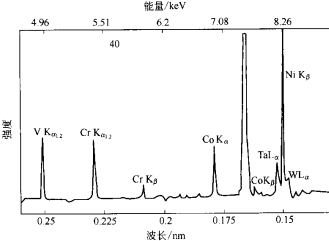
一、测量原理: 以能量足够高的 γ 光子 ($\sim 70 \text{ keV}$) 作为激发源, 通过光电效应产生具有一定能量的电子, 分析具有特征能量的电子, 实现样品化学成分分析。

对于不同原子或同一原子的不同壳层, 电离后动能具有不同特征值。

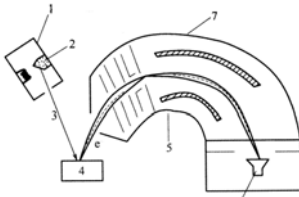
二、特点:

- 1、由于X射线聚焦不佳, XPS的空间分辨率较低 (不到0.01~0.x mm);
- 2、XPS的能量分辨率很高, 不仅可以分析元素成分, 而且可以识别化合态。

应用 P184




Ni基合金的WDX谱实例



XPS设备示意图

1—软X射线源; 2—靶材(Al/Mg);
3—高能光子(软X射线); 4—样品;
5—电子光学系统; 6—电子探测器;
7—能量分析器

28



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.3 薄膜成分

4. 卢瑟福背散射 (RBS, Rutherford Back Scattering)

一、概念和原理:

1、卢瑟福背散射: 具有**较高能量**的**轻质离子**在与其它物质原子碰撞时, 会发生散射角很大的背散射现象, 称为**卢瑟福背散射**。

2、测量原理:

- ① 高能轻质离子具有一定的物质穿透能力, 不会造成溅射;
- ② 高能离子接近样品材料原子核时: 发生经典弹性碰撞!
→ 入射离子-原子核间的库仑斥力改变入射离子的动能/动量
→ 使之发生背散射!
- ③ 背散射离子的能量 E 满足:

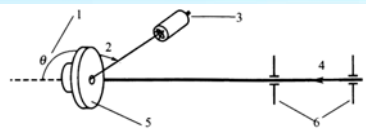
$$E = KE_0 = \frac{\left(\sqrt{M^2 - M_0^2 \sin^2 \theta} + M_0 \cos \theta \right)^2}{(M_0 + M)^2} E_0$$

式中: E_0 —入射离子能量; K—运动学参数; M_0 —入射离子质量; M—样品材料原子质量; θ —散射角。

④ M_0 、 E_0 、 θ 已知时, 即可由 E 求得样品原子质量 M, 确定表面原子成分。

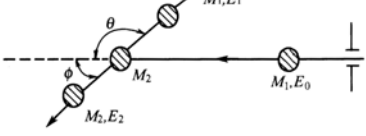
二、特点:

- 1、分析速度快, 能给出表面下不同种类原子的深度分析, 并能进行定量分析。
- 2、深度分辨率率为 10~20 nm;
- 3、重元素分析灵敏度很高, 轻元素探测受限;
- 4、背散射粒子仅仅是能量不同, 因此, 质量相近的两种元素就可能无法分辨。



RBS测量系统示意图

1—背散射角 θ ; 2—散射束;
3—散射粒子探测器; 4—MeV He^+ 入射束;
5—样品; 6—加速器



RBS的物理过程示意图

29



南京航空航天大学
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

6.3 薄膜成分

5. 二次离子质谱 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy)

一、测量原理:

1、质谱: 利用电离后原子、分子或原子基团质量不同的特点分辨材料化学构成情况的方法。
→ 可以直接分析已处于气态的原子/分子。

2、分析基础:

- ① 一定能量的离子 (2-15 keV) 打到固体表面会引起表面原子、分子或原子团的二次发射, 其中有一部分带有正、负电荷, 这就是二次离子;
- ② 利用质量分析器接收分析二次离子就得到二次离子质谱。

二、实现过程: 离子轰击样品 → 溅射 → 二次离子 → 电磁过滤 → 接收分析!

- 1、入射离子种类和二次离子极性对溅射产额影响很大: 探测正离子时: 宜采用 O^+ 离子轰击;
探测负离子时: 宜采用 Cs^+ 离子轰击。
- 2、溅射二次离子先通过一个静电式离子能量分析器, 再进入质量分析系统。
- 3、质量分析原理: 一定磁场 B 中, 质量为 M 的离子回转半径 $r = Mv/qB$ (q —离子电量; v —离子速度)
→ 在特定半径处放置过滤窗口, 即可获得具有特定质量数的二次离子流!

三、特点:

- 1、具有极高的检出极限: 元素相对含量分析精度高达 ppm 水平!
- 2、二次溅射离子逸出深度极小 (~1 nm): 非常适合作表面成分分析!
- 3、谱分析很复杂: 谱线含各种质量数, 相近质量数可能来自不同的原子团 → 易混淆!



SIMS测量系统示意图

30