



固体表面分析技术

Solid Surface Analysis Technology

授课教师：熊兵 副教授

办公室：电子工程系馆4-309

电话：010-62798576

微信：xb1364

bxiong@tsinghua.edu.cn



固体表面分析技术概论

- 固体表面分析的重要意义
- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



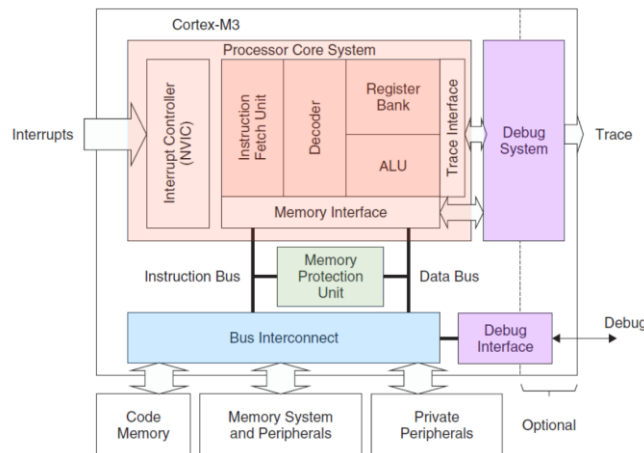
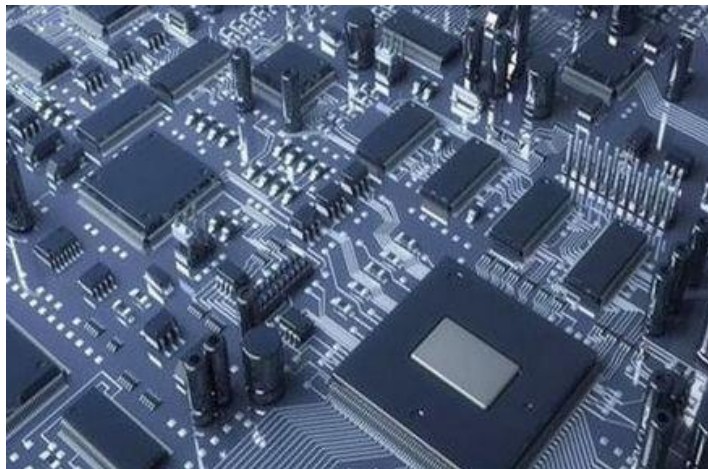
基础研究是国家创新的源泉

- 基础研究是整个科学体系的源头

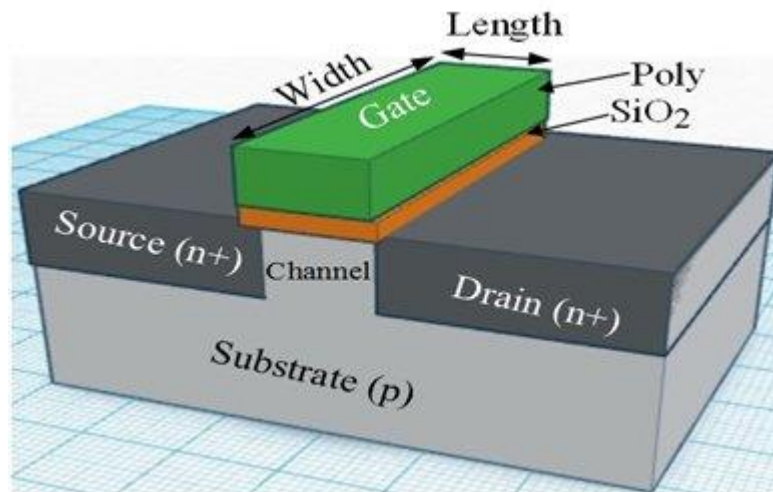
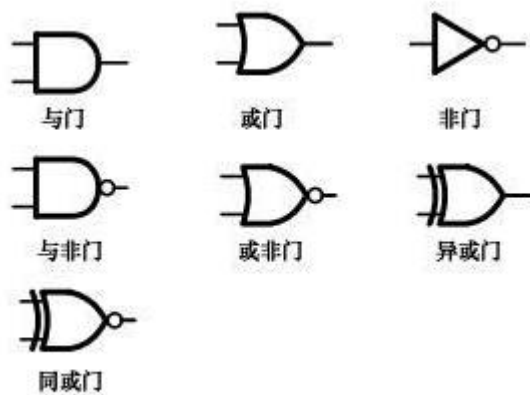
- 18世纪60年代的第一次技术革命，标志是蒸汽机的广泛应用，这与近代力学、热力学发展有着密切的关联
 - 19世纪70年代的第二次技术革命，标志是电力的应用，这是电磁理论突破引发的成果。
 - 20世纪40年代的第三次技术革命，标志是原子能技术、电子技术和空间技术的广泛应用，这是在相对论、量子力学等基础理论突破的基础上产生的。
 - 目前正在发生的第四次技术革命，标志是集成电路、宽带通信、人工智能，核心是芯片技术，特别是数字芯片技术
-
- 习近平主席：“加强基础研究，是实现高水平科技自立自强的迫切要求，是建设世界科技强国的必由之路。”
 - 2023年《加强基础研究 实现高水平科技自立自强》



芯片技术的各个层级

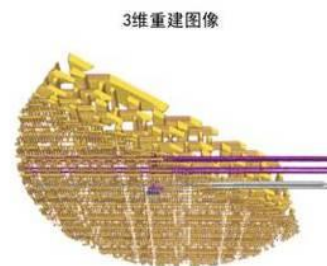
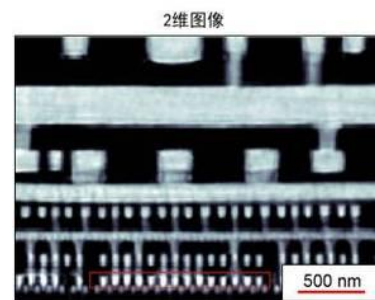
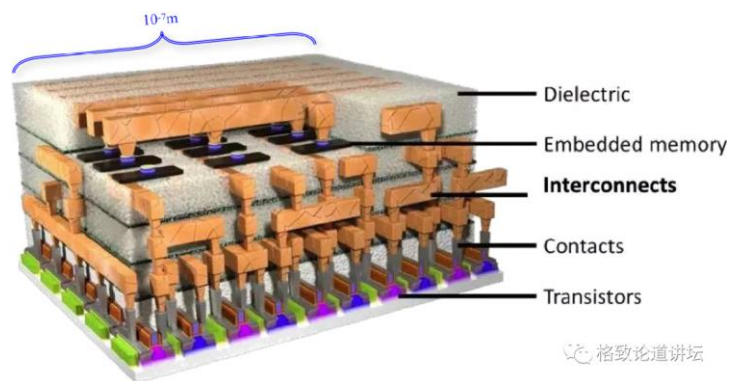
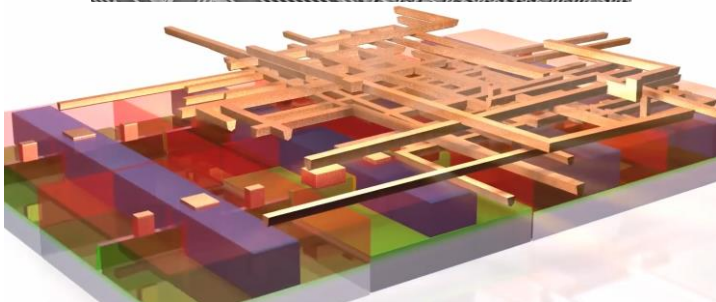
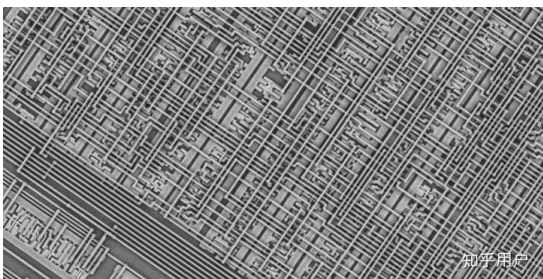
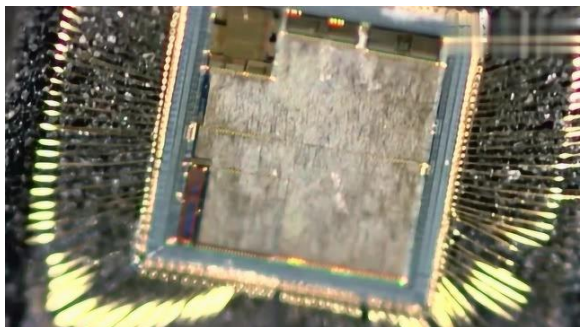


AH	AL	AX 累加器	数据寄存器	通用寄存器
BH	BL	BX 基址寄存器		
CH	CL	CX 计数寄存器		
DH	DL	DX 数据寄存器		
SP		堆栈指针寄存器	指针寄存器	
BP		基址寄存器		
SI		源变址寄存器	变址寄存器	
DI		目的变址寄存器		
CS		代码段寄存器	段寄存器	
DS		数据段寄存器		
SS		堆栈段寄存器		
ES		附加数据段寄存器		
IP		指令指针寄存器	控制段寄存器	
FLAGS		状态标志寄存器		





芯片技术的核心是表面功能结构





如何认识、研究、设计表面功能结构就非常重要

- <https://www.bilibili.com/video/av387028545/>
- 我们可以看一下芯片的制作过程，想一想这些过程如何能够有效的监测？



固体表面分析技术概论

- 固体表面分析的重要意义
- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



本课程所指的分析技术

- 获取物质的物理、化学信息，研究物质的形貌和成分的技术。
 - 表面的微观形貌、组分、内部的微观结构。
 - 拿到一块固体，怎么知道它是什么东西？



高品位的黄金矿石



固体表面分析技术特点

- 课程针对领域：固体（表面）材料分析
 - 固体表面的微观形貌
 - 固体表面的成分
 - 固体内部的微观结构
 - 各种材料在固体表面及深度方向的分布
- 特点：微观尺度、表面深度



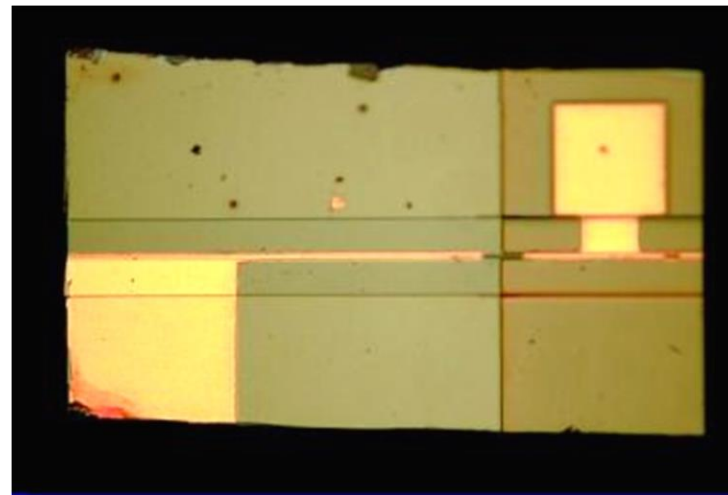
固体表面分析技术概论

- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



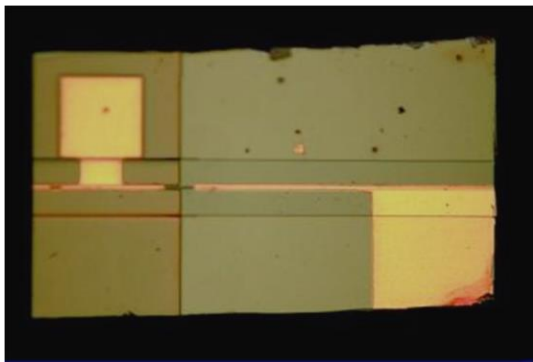
固体表面分析技术特点举例

- 电极（微观、表面）
 - 是否含金？
 - 表面是否平整？
 - 内部结构非晶？多晶？还是单晶？
 - 除了金还有什么材料？

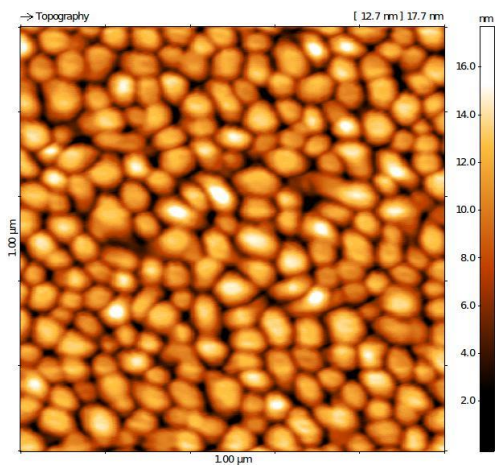




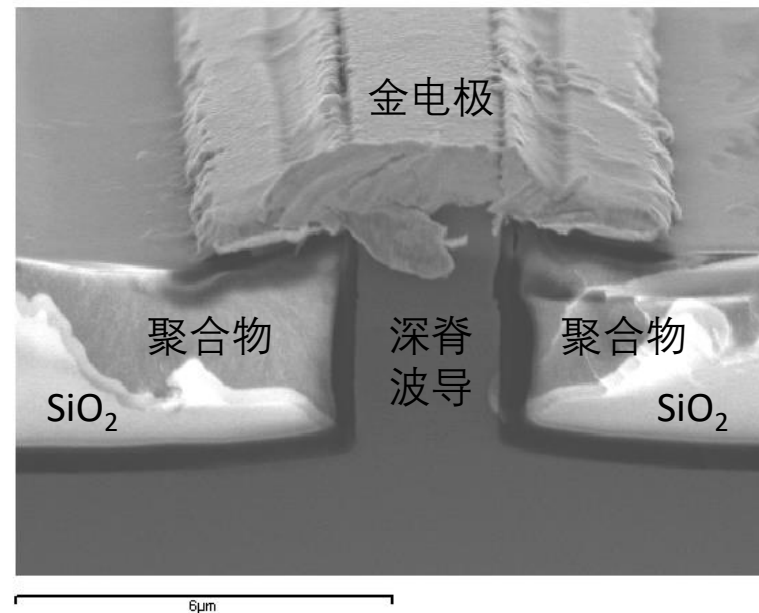
微观形貌举例



金薄膜形貌（光学显微镜）



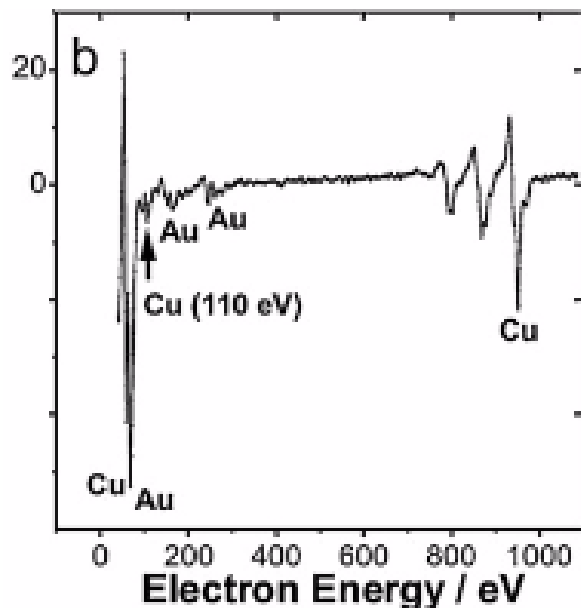
金薄膜微观形貌（原子力显微镜）



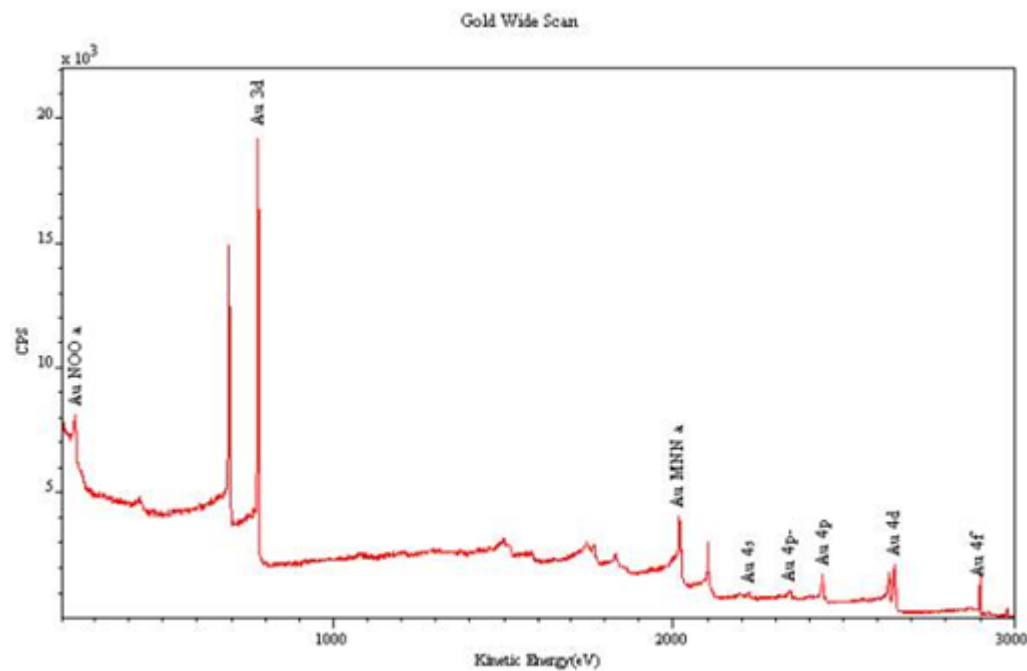
金薄膜形貌（电子显微镜）



成分分析举例



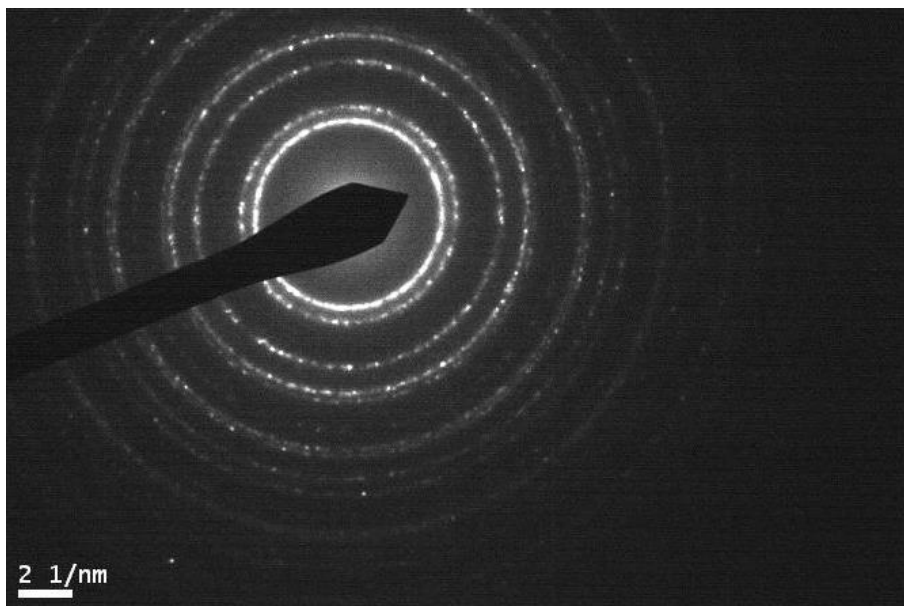
金的俄歇电子能谱图



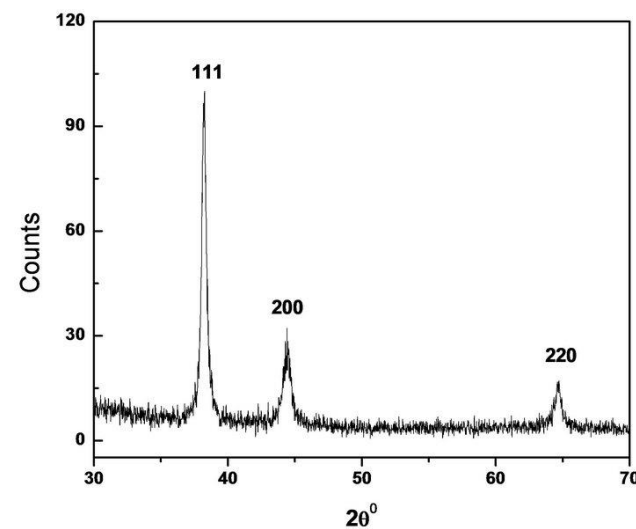
金的X射线光电子能谱图



结晶状态分析



金膜的衍射图案

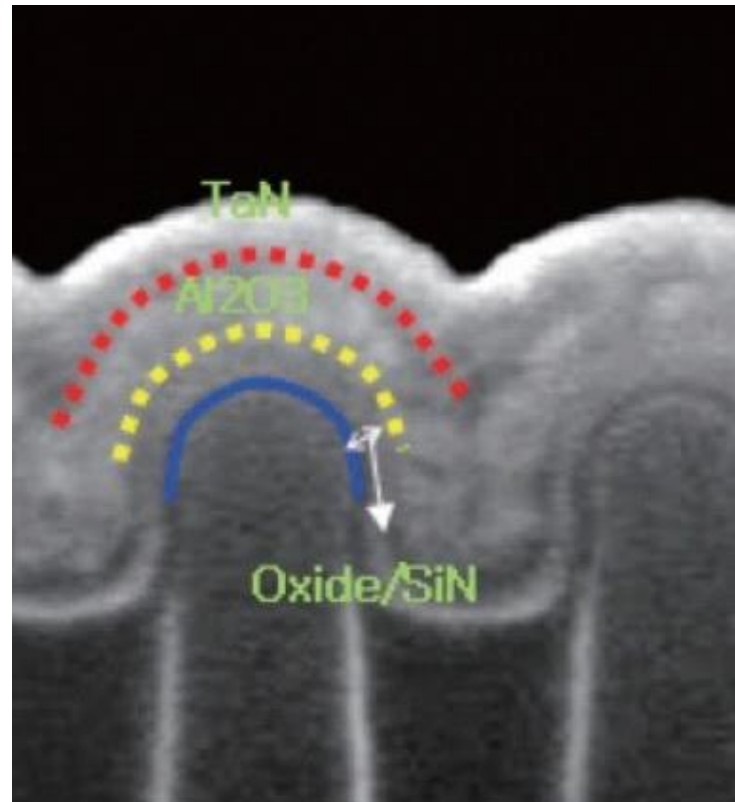


金的X射线衍射图



固体表面分析技术发展的动力

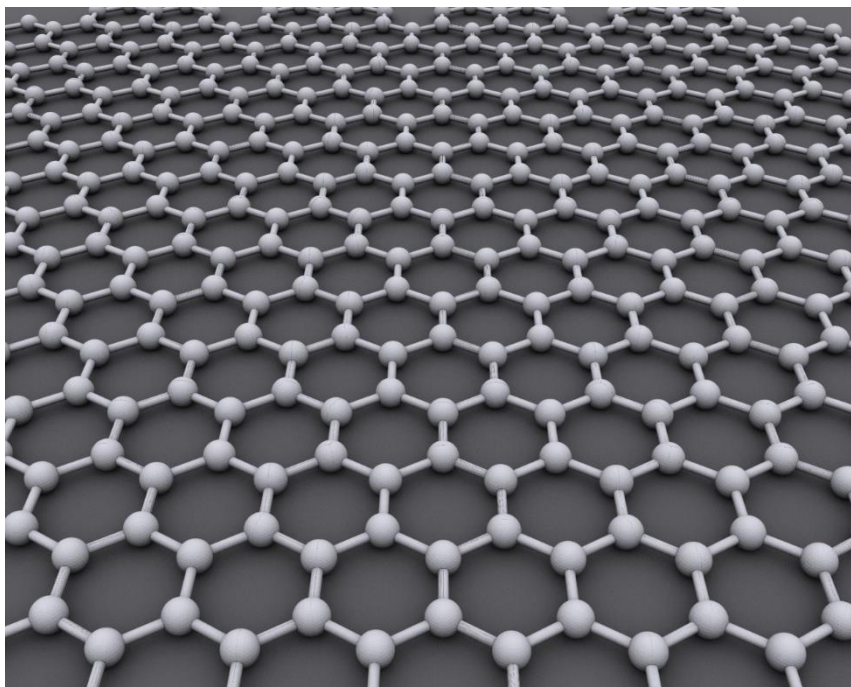
- 1950s至今，电子学、计算机、半导体工业的问世和发展，要求电子器件不断微型化。
- 目前，电子元器件核心功能区差不多只有几个原子层的厚度。
- 对固体表面层的性能测试，成为决定半导体器件工业发展速度的重要因素。
- 21世纪，医疗、卫生、环境等产业对材料表面精确信息的需求量也急剧上升。



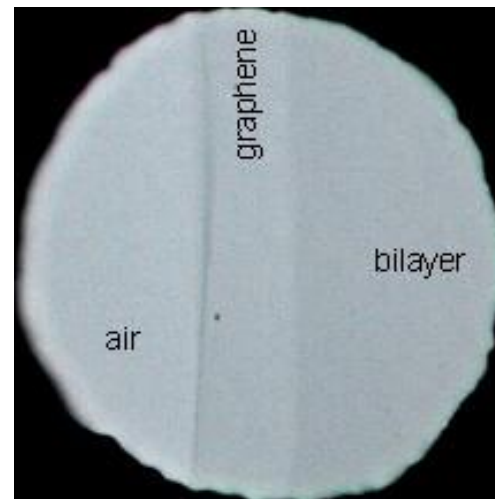
集成电路MOS管的32nm栅宽



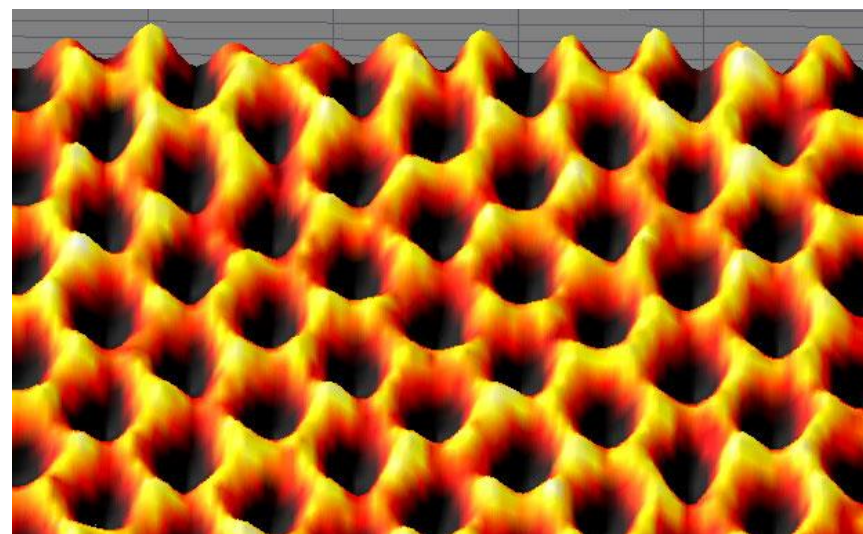
极薄固体表面举例——石墨烯



石墨烯结构原理示意图



石墨烯光学显微镜照片



石墨烯扫描探针显微镜照片



分析仪器的的发展

- 早期，分析人员以目视和手动的方法一点点取得数据，介入每一个分析步骤，如天平、滴管。
- 1960s，待测的物理、化学产量可使用特定的传感器转化为电信号，分析人员通过电钮操作。
- 1970s，计算机应用于分析仪器。联用时，计算机发出简单的操作指令，处理数据，监控数据输出。脱离计算机，分析仪器仍能正常工作。
- 现代固体表面分析仪器，计算机全程控制。
 - 软件仪器整体控制
 - 鼠标键盘输入指令
 - 输出结果（数据、图表）计算机自动生成



依靠砝码、标尺测量的天平



新型的分光光度计，计算机全程控制



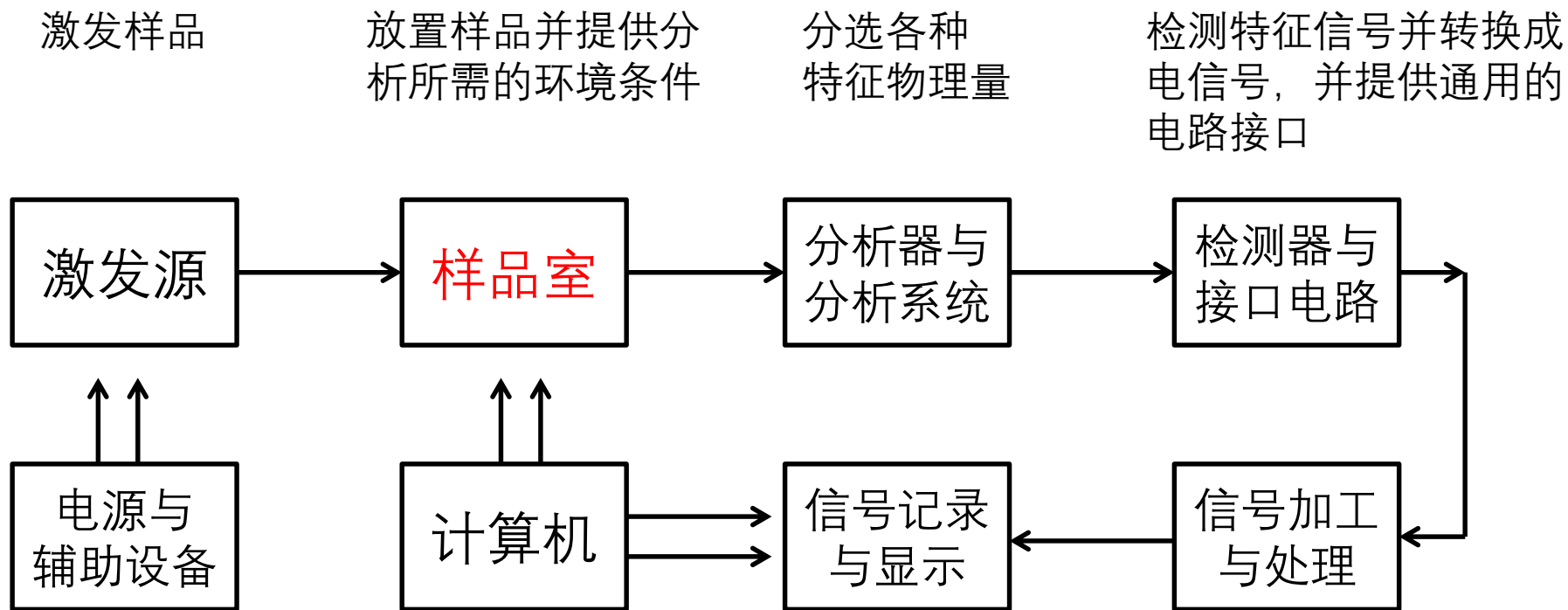
固体表面分析技术概论

- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



固体表面分析仪器的特征和基本结构

特征：把**待测物理量**转化成**电信号**进行测量和分析



现代分析仪器的基本结构框图



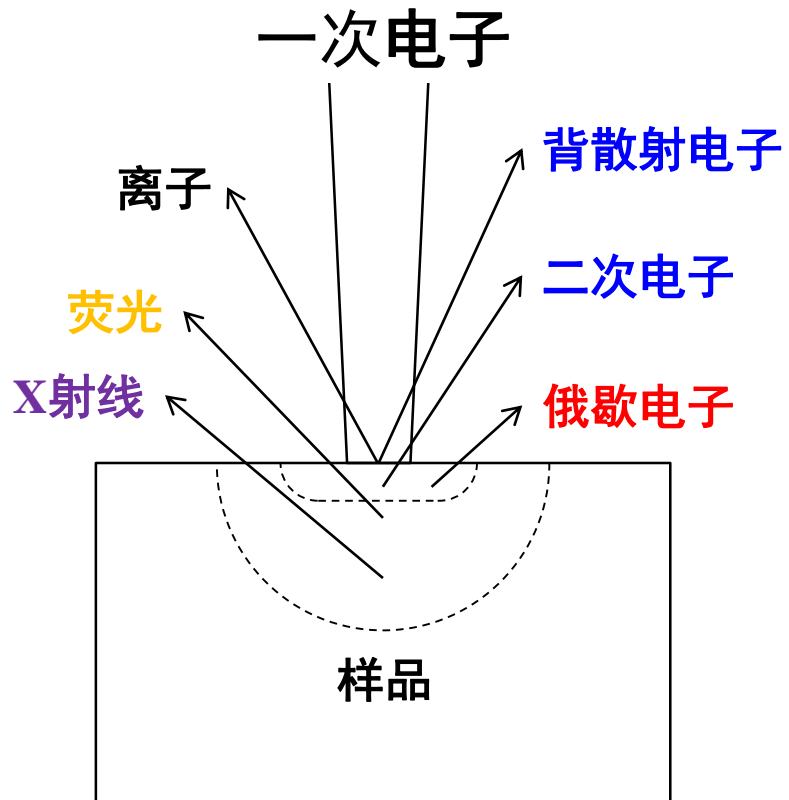
固体表面分析技术的一般方法

- 用某种粒子或手段来探测样品表面，与样品物质相互作用激发各种效应；对产生的信息进行收集、处理、成像。
 - （进入）探针：电子、离子、光子、中性粒子、电场、磁场、或者热等
 - （获取）样品发射粒子：电子、离子、光子、中性粒子等
 - （提取）检测信号：能量、荷质比、束流强度、或散射波的衍射图象及强度等



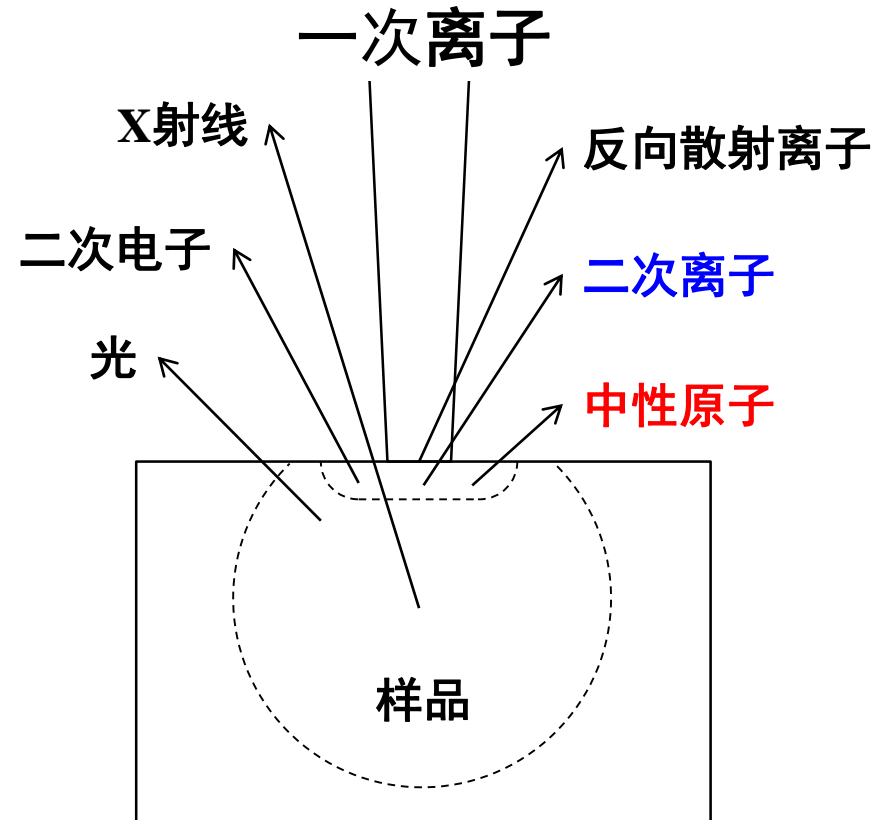
粒子与固体表面的相互作用

- 入射粒子为**电子**



(**SEM**, **AES**, **CR**, **EP**)

- 入射粒子为**离子**

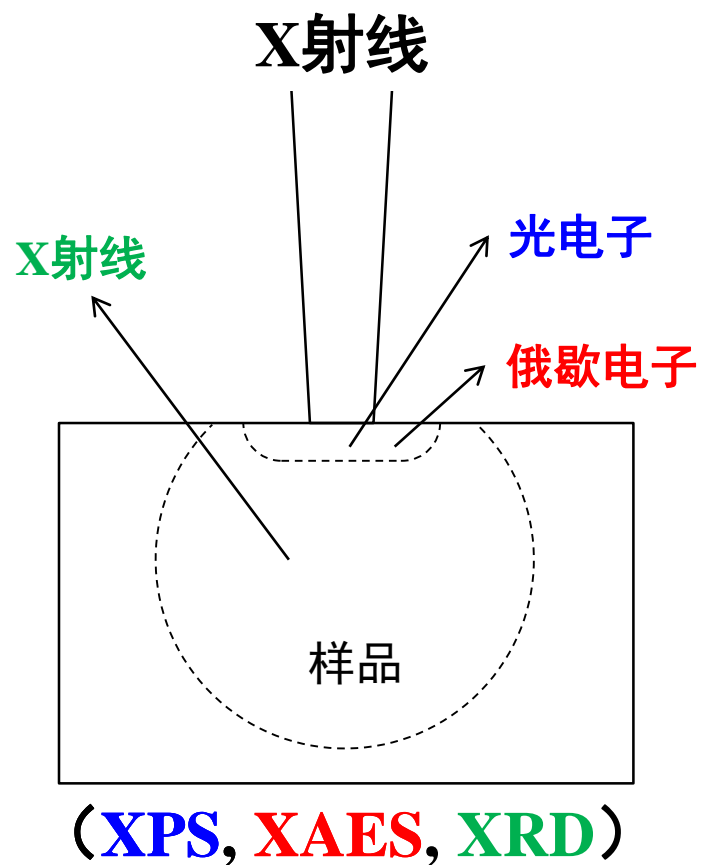


(**SIMS**, **Sputter**)



粒子与固体表面的相互作用

- 入射粒子为光子





课程主要内容

- 常用的固体表面分析技术(仪器)的**基本原理、用途和局限性**
 - 形貌分析——显微镜 (Microscope)
 - 成分分析——谱仪 (Spectrometer)
 - 结构分析——衍射仪 (Diffractometer)



谱仪——微观表面成分分析

- 能谱仪:

利用具有一定能量的粒子（光子，电子，离子，中性粒子）轰击特定的样品，通过样品中释放出来的粒子的能量（波长、空间）分布的仪器设备

- 主要种类:

- 俄歇电子能谱 (AES)
- X射线光电子能谱 (XPS)
- 二次离子质谱仪 (SIMS)
- 紫外光电子能谱 (UPS)
- 离子散射谱 (ISS)
- 电子能量损失谱 (EELS)



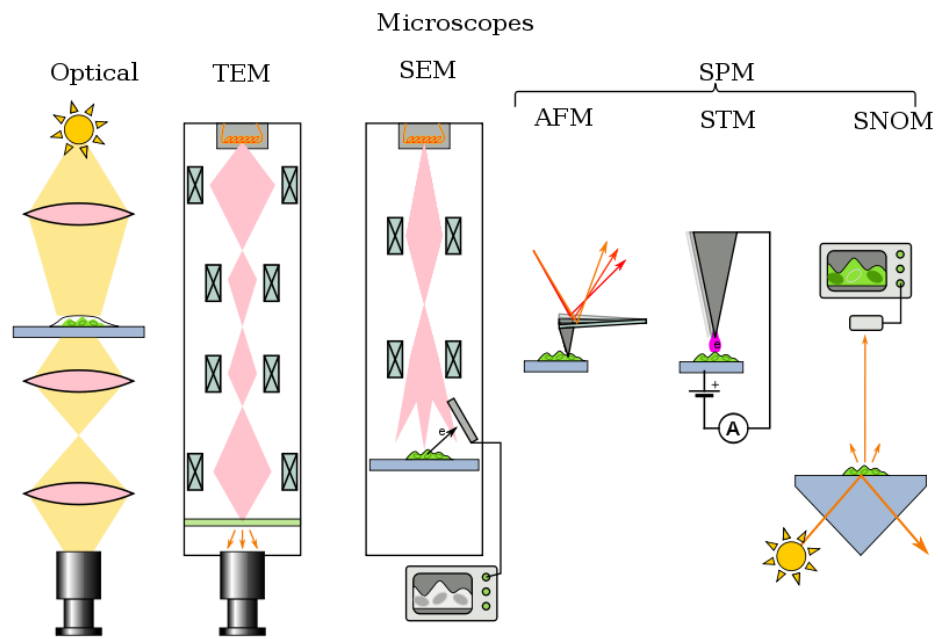
显微镜——微观表面形貌分析

- 显微镜：

将微小不可见或难见的物品的影像放大，从而能被肉眼或其他成像仪器观察的工具

- 常见显微镜种类

- 光学显微镜
- 电子显微镜
- 扫描探针显微镜



显微镜种类及工作原理示意图



衍射仪——晶体结构排列

- 晶体：原子、分子在宏观范围内周期性排列的固体。
- 衍射：波在传播时，若被一个大小接近于或小于波长的物体阻挡，就绕过这个物体继续进行的现象。
- 衍射仪：不同的周期性排列呈现不同的衍射，根据样品对入射物质波的衍射图案可推断晶体结构的设备。
- X射线衍射仪(XRD)、电子衍射仪(ED)。



主要指标——分辨率

- 显微镜：仪器观察物体细微结构之间的最小距离。
 - 分辨率受限于“光源”的波长。
- 能谱仪、衍射仪：将能量（波长、质量）相近的两条谱线分开的能力。 $R=E/\Delta E$ 。
 - E ：刚能分辨的两条谱线(带)的平均能量；
 - ΔE ：相邻两谱线(带)能量之差。



主要指标——灵敏度

- 灵敏度 $S=dR/dQ$, R 为仪器输出量, Q 为仪器输入量。
 - 灵敏度越高, 表示被测量有微小变化时, 仪器就能产生足够的响应信号。
- 检测极限: 分析方法可能检测的最低量。
 - 体积百分数: 10^{-6} , 微量级分析; 10^{-9} , 超微量分析, 10^{-18} , 渺量分析。



固体表面分析技术概论

- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



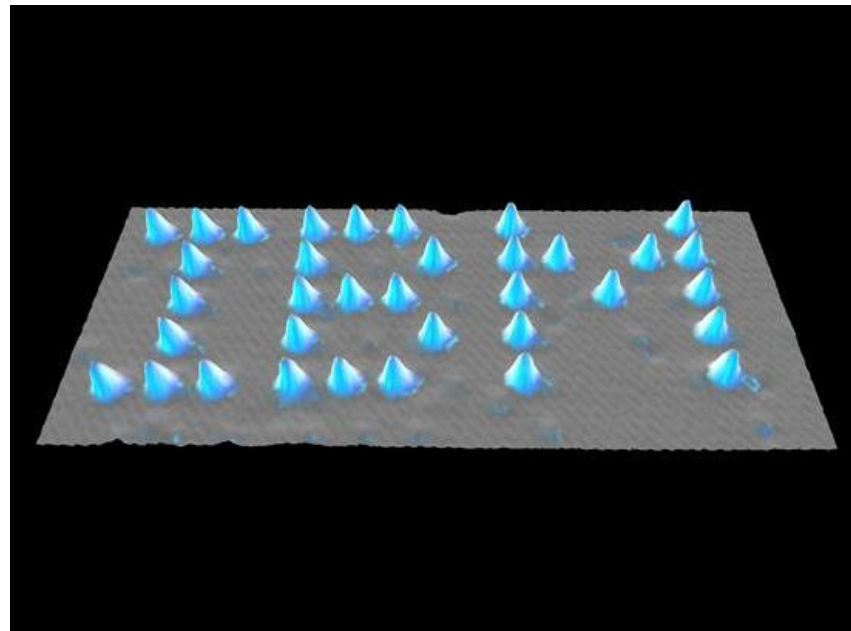
固体表面分析技术应用举例

- 探测单个原子
- 病毒形貌观测
- 基因结构反演
- 集成电路检测
- 光电子器件检测



探测和操纵单个原子

- 古代，印度、中国和希腊的哲学家提出原子概念。
- 17、18世纪时，化学家发现原子是一种元素能保持其化学性质的最小单位。
- 1989年，采用扫描隧道显微镜观察和操纵单个原子。



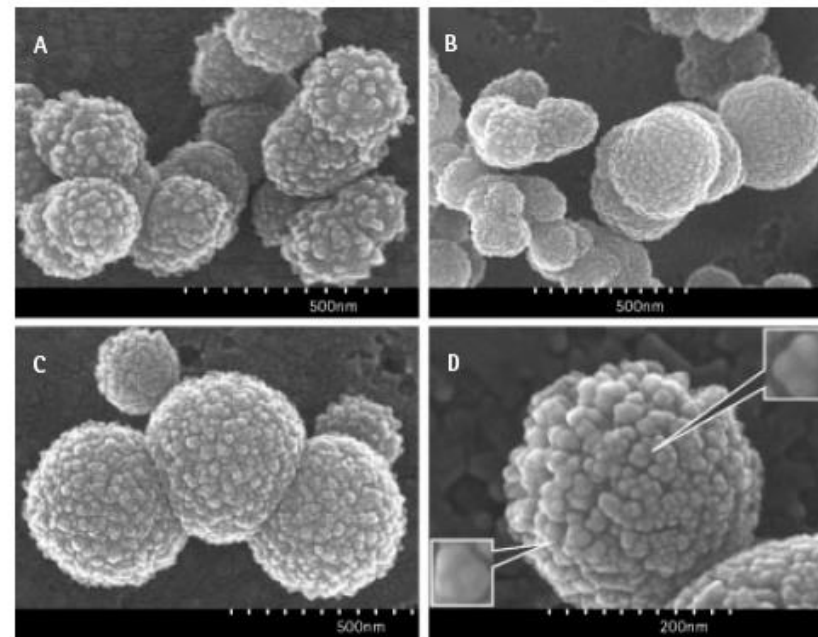
1989.11.11, IBM Eigler等采用扫描隧道显微镜操控35个氩原子, 拼写出了“IBM”三个字母

实验条件: 真空 $\sim 10^{-9}$ Pa 温度 10 K



病毒形貌

- 病毒是一种具有细胞感染性的亚显微粒子，不能被光学显微镜观察到。由一个保护性的外壳包裹的一段DNA或者RNA，利用宿主的细胞系统进行自我复制。
- 病毒所导致的疾病的早期记载：公元前2~3世纪的印度和中国，天花的记录。
- 19世纪末期，人类发现病毒。
- 1931年，德国工程师恩斯特·鲁斯卡和马克斯·克诺尔发明了电子显微镜，使得研究者首次得到了病毒形态的照片。
- 20世纪的下半叶，发现了大多数能够感染动物、植物或细菌的病毒。



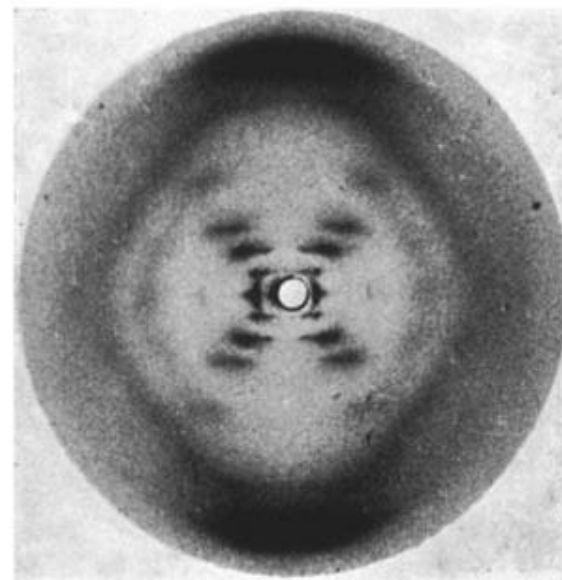
(A) Virions with diameter of 200 nm. (B) Virions with sizes of 100 and 200 nm. (C) Virions of 400 nm in diameter. (D) The ultrastructure of the surface projections. Two typical spikes are magnified to show the trimer structure (insets).

电子显微镜观察非典型性肺炎
(SARS) 病毒形貌



基因结构

- 基因是指携带有遗传信息的DNA序列，是控制生物性状的基本遗传单位。
- 1865，奥地利孟德尔大豆实验，提出基因概念。
- 1953，美国詹姆斯·沃森和英国弗朗西斯·克里克根据威尔金斯和富兰克林所进行的X射线衍射分析，提出了著名的DNA双螺旋结构模型，进一步说明基因成分就是DNA，拉开的分子生物学的序幕。



Photo_51: DNA的X射线
衍射图谱

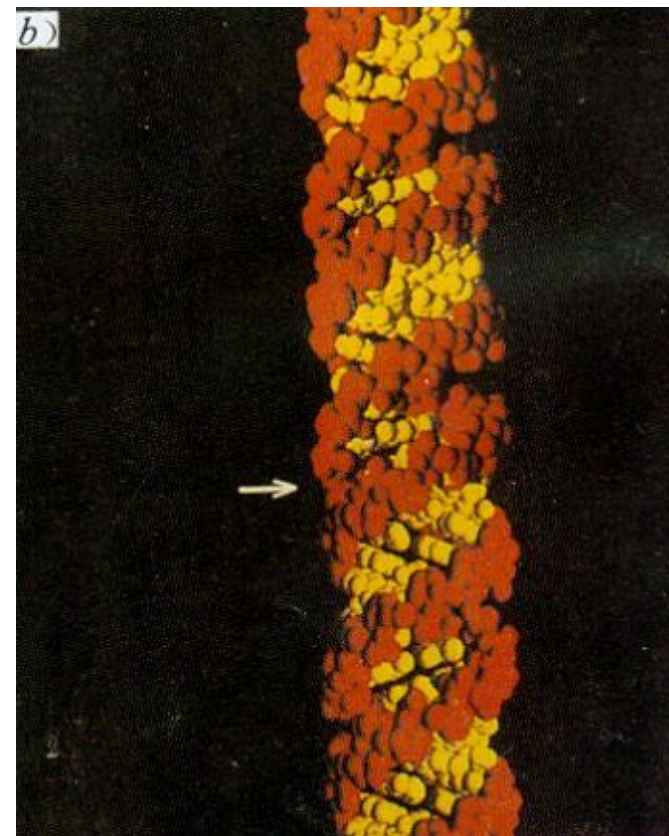


根据上图提出的
DNA双螺旋结构



基因结构

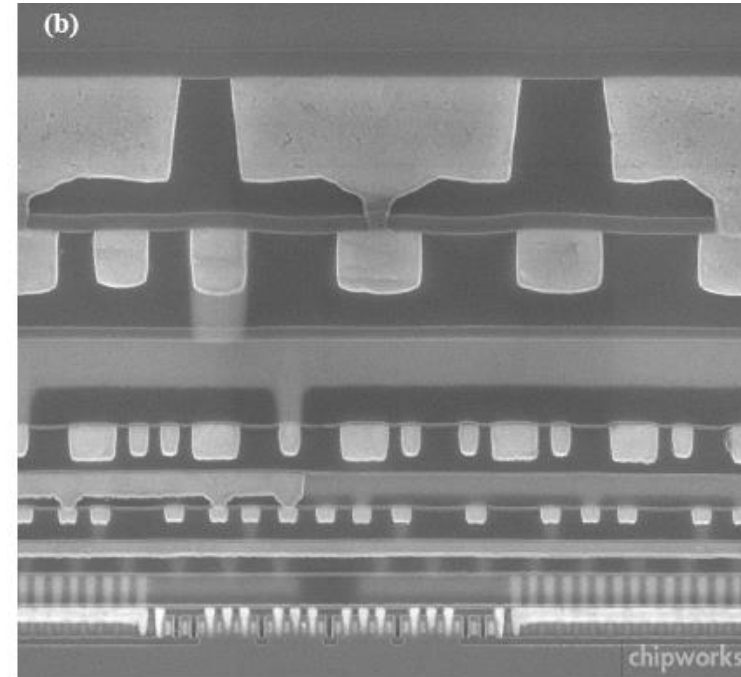
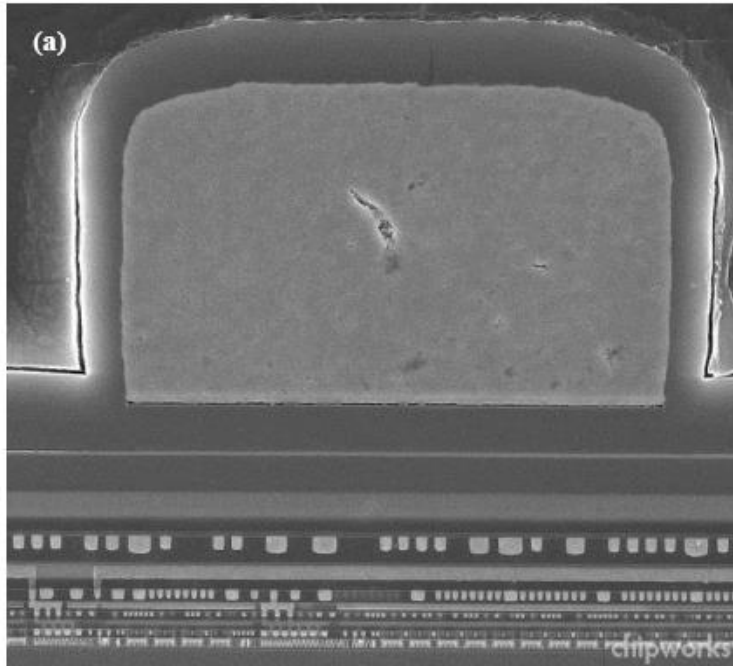
- 基因是指携带有遗传信息的DNA序列，是控制生物性状的基本遗传单位。
- 1865，奥地利孟德尔大豆实验，提出基因概念。
- 1953，美国詹姆斯·沃森和英国弗朗西斯·克里克根据威尔金斯和富兰克林所进行的X射线衍射分析，提出了著名的DNA双螺旋结构模型，进一步说明基因成分就是DNA，拉开的分子生物学的序幕。



根据X射线衍射仪数据重构的
DNA双螺旋结构



集成电路检测



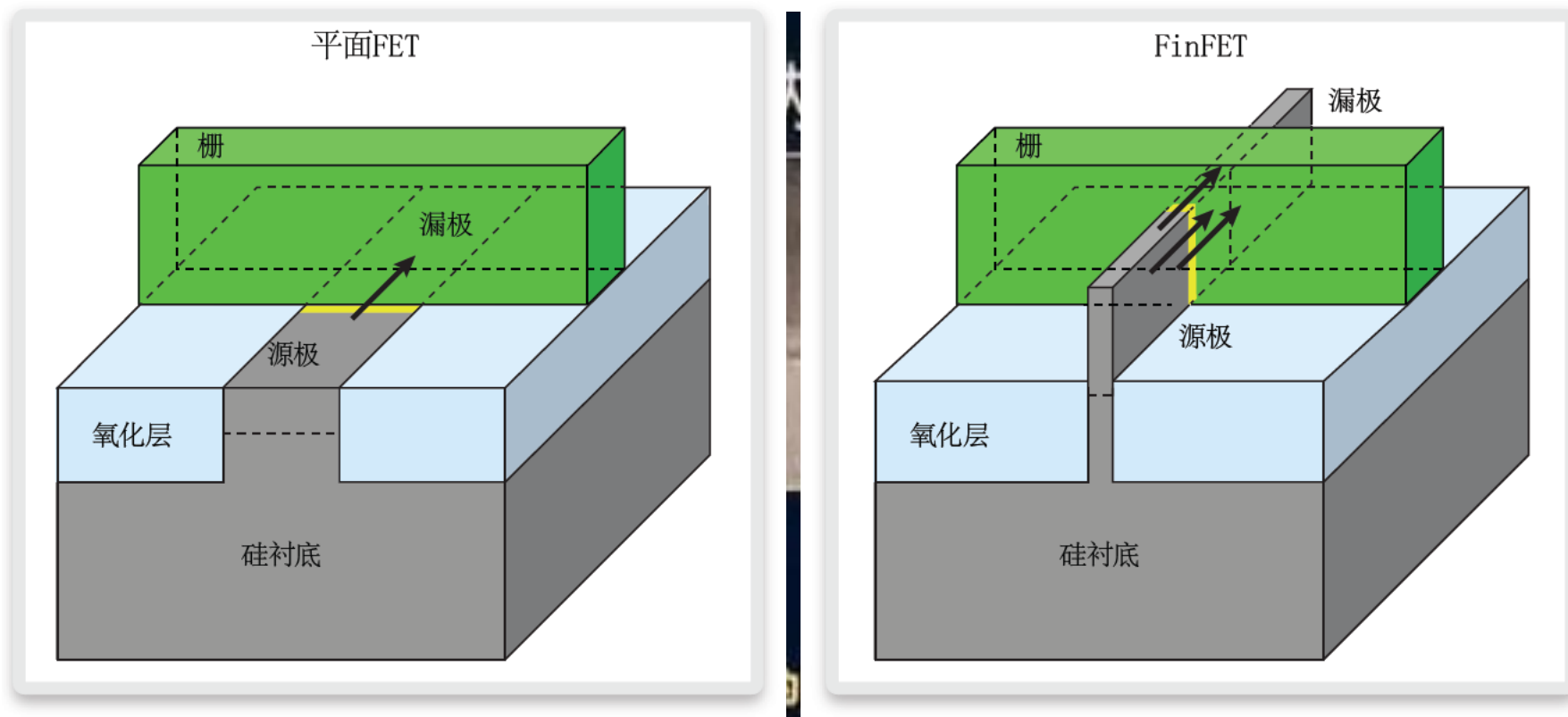
Intel Xeon E3-1230v2 CPU通用结构 (TEM)

(a)全部叠层，有9层铜连接线，
顶层为总线层。

(b) 第1到8层金属



集成电路检测



Intel 不同世代工艺制作的场效应管 (FET) 的截面图 (TEM)

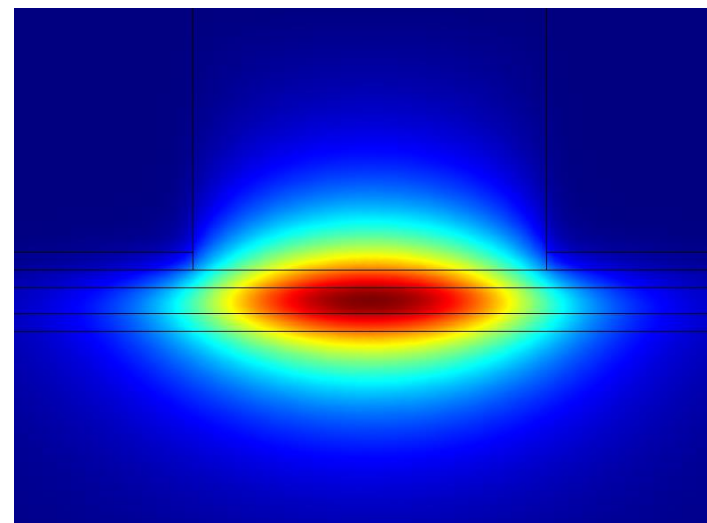
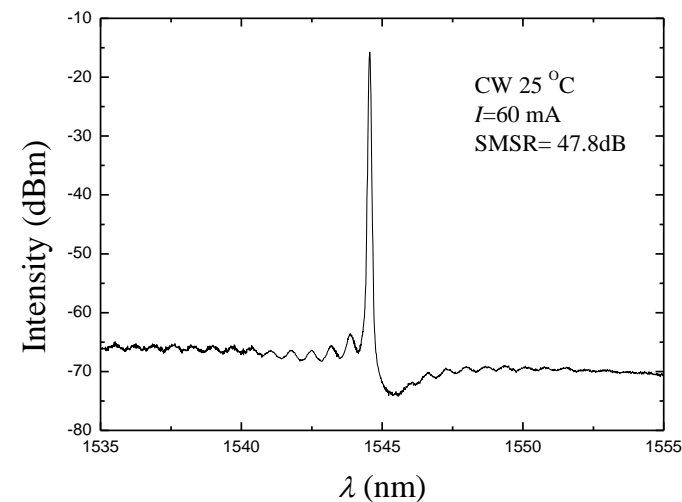
沿栅极切开的截面图，鳍具有显著的
渐变锥形结构

沿鳍切开的截面图，测量对应栅长



光电子器件检测

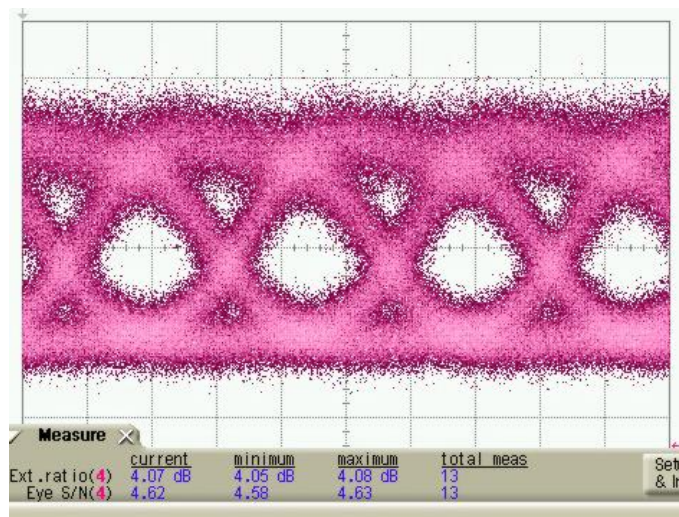
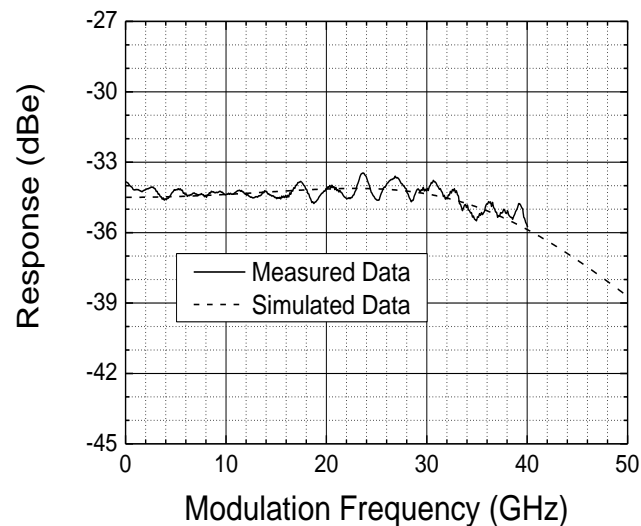
- 光纤通信用40Gb/s分布反馈(DFB)半导体激光器/电吸收(EA)调制器集成光源芯片分析
- 光源要求：
 - 半导体激光器，要求激光波长 $\sim 1.55\ \mu\text{m}$ ，对应光纤通讯窗口，具有完全单模（纵向单频，横向单基模）





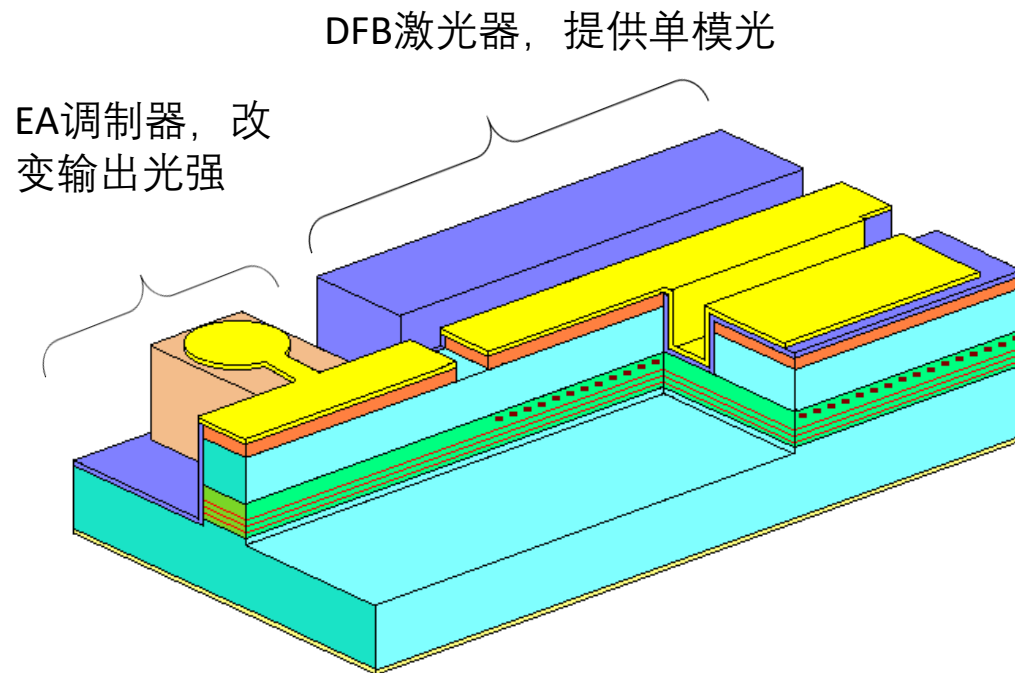
光电子器件检测

- 光纤通信用40Gb/s DFB激光器/EA调制器集成光源芯片分析
- 光源要求：
 - 电吸收调制器对激光进行40Gb/s的高速调制
 - 激光器、调制器相互之间电绝缘

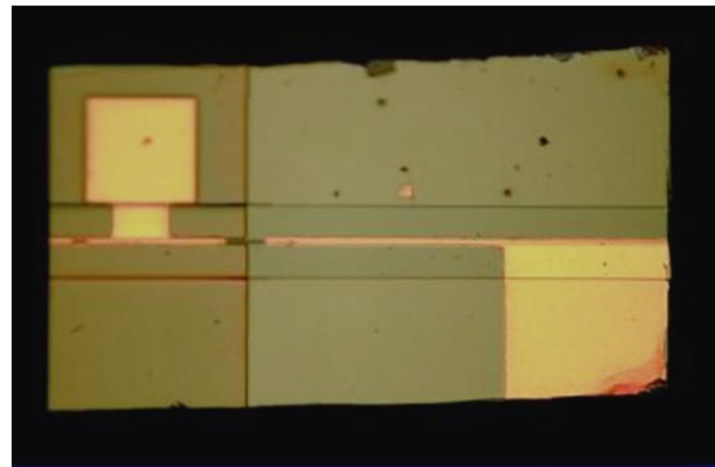




DFB/EA集成光源芯片整体结构



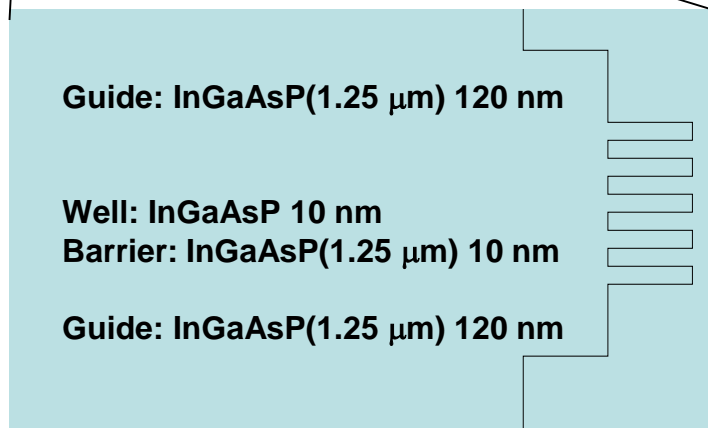
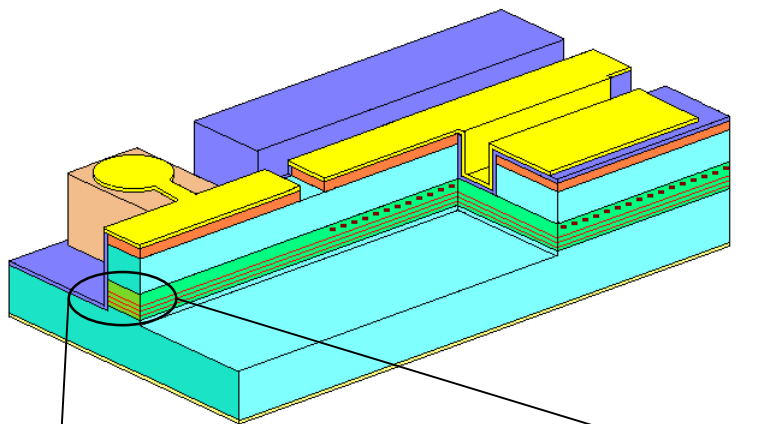
结构示意图



光学显微镜俯视图

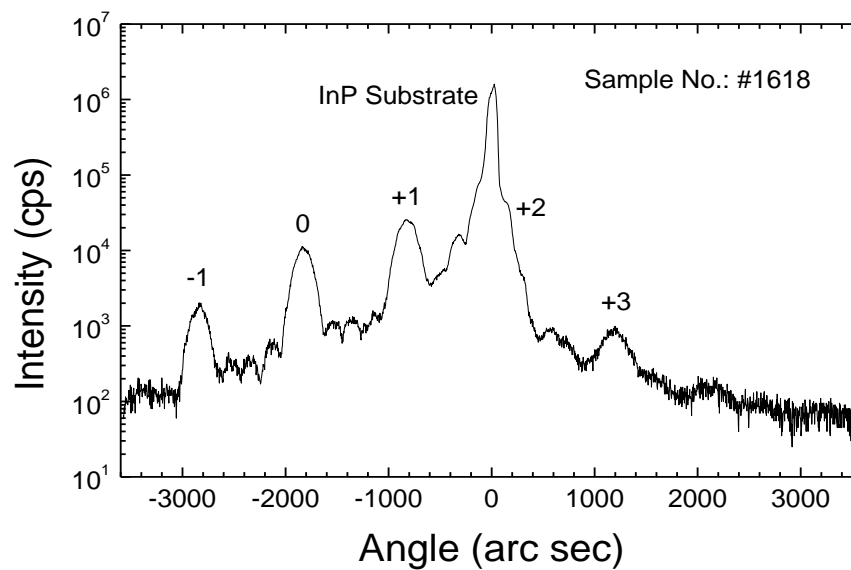


芯片的外延层的晶体结构



多量子阱结构

PL Peak $\sim 1.50 \mu\text{m}$

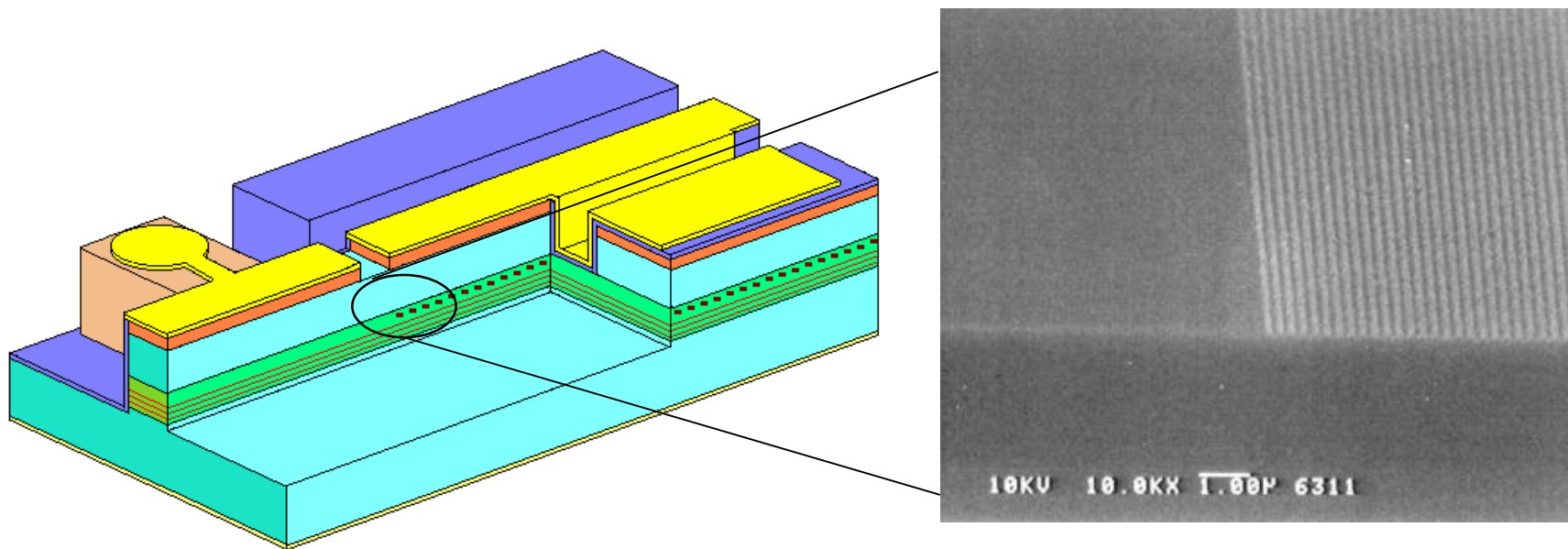


双晶 X 射线衍射摇摆曲线

5个周期的量子阱



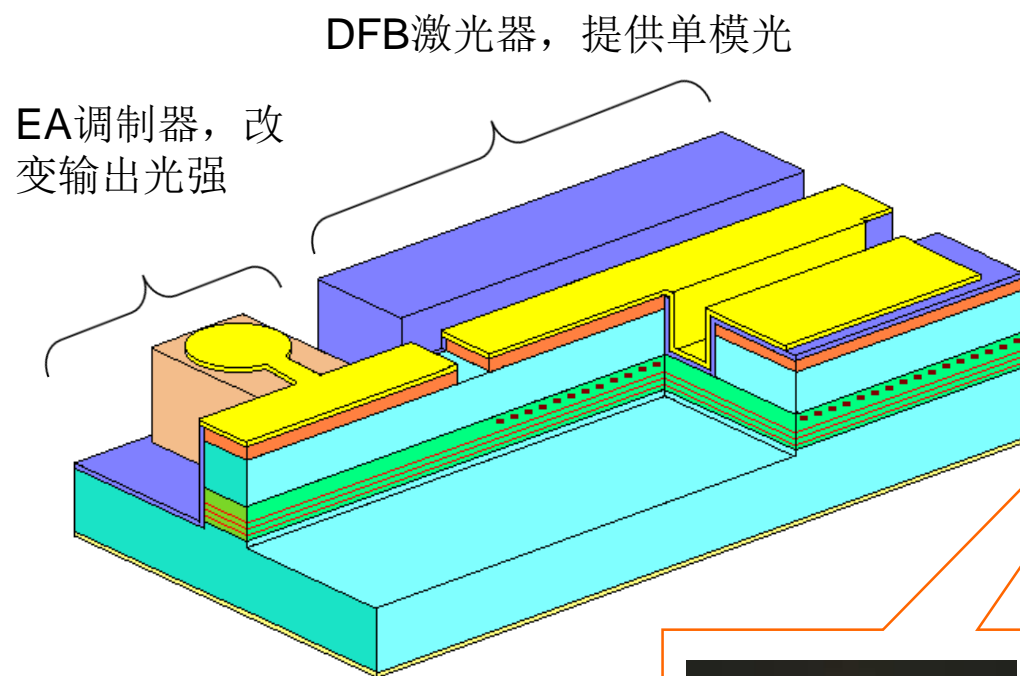
电子显微镜下的芯片结构



DFB激光器光栅的SEM图像

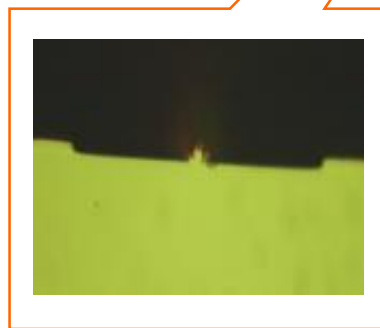
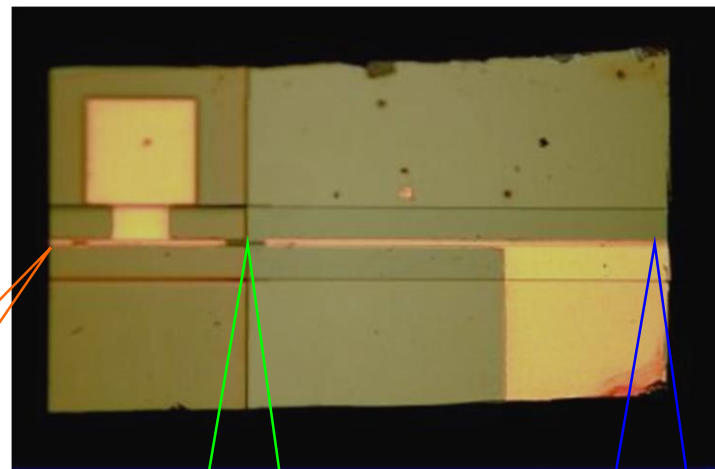


DFB/EA集成光源芯片整体结构



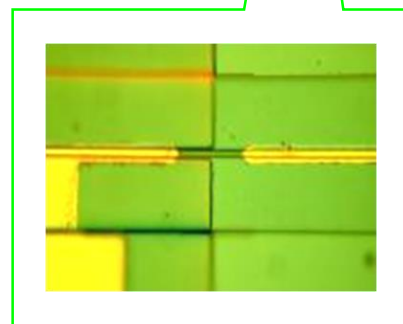
结构示意图

光学显微镜俯视图



调制器区

深脊波导



激光器和调制器之间的电隔离区

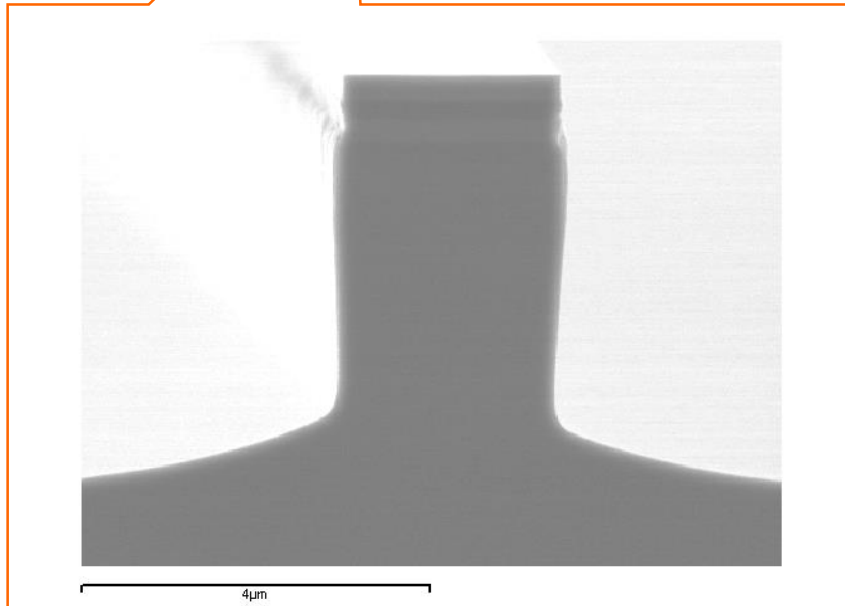
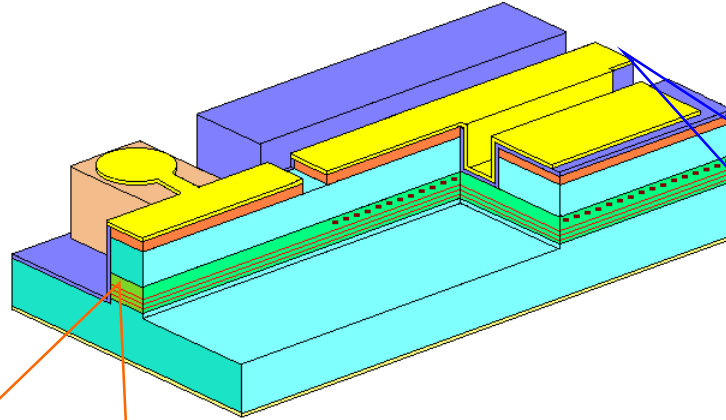


激光器区

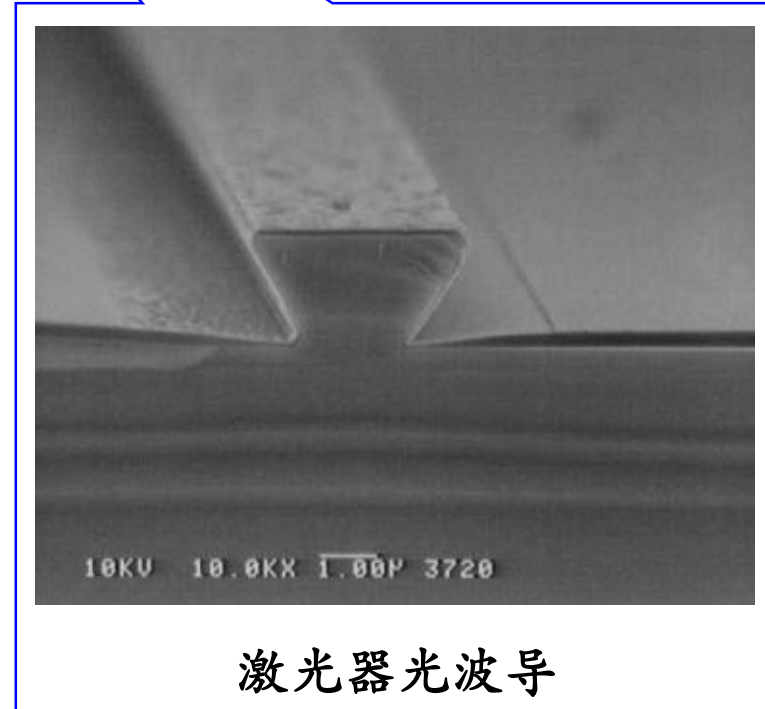
倒台波导



电子显微镜下的芯片结构



光调制器光波导



激光器光波导



固体表面分析技术概论

- 固体表面的特点和分析难点
- 固体表面分析技术的主要任务
- 固体表面分析技术的一般方法
- 固体表面分析技术应用举例
- 课程教学相关事项



课程注意事项

- 课程特点
 - 以一种分析技术（仪器）作为一个授课单元
 - 课程中可能安排仪器参观或实际操作（校内相关实验室，材料学院或者分析中心）
- 课堂纪律
 - 上课务必认真，欢迎参与互动环节
- 考核
 - ① 作业，网络学堂发布
 - ② 考试（必须参加）：
随堂开卷，第16周上课时间，可以带纸质资料和教材



课程注意事项

- 参考教材：
 - 主要有课件
 - 《现代分析技术》
 - 清华大学出版社 陆家和、陈长彦编著，1995年版
 - 教材获取方式
 - 借给同学，期末考试后当场归还

