

课堂研究项目

如果给出下面两种薄膜材料：

a) TiN是一种重要的耐磨耐腐蚀镀层、装饰用薄膜材料，假设在硅基体上生长一层约100 nm厚的TiN薄膜；

b) 磁性/非磁性多层膜是一种重要的磁性薄膜材料(巨磁电阻效应，2007年巨磁电阻效应获得诺贝尔物理学奖)，假设在硅基体表面交替沉积磁性A膜 (x nm) 和非磁性B膜 (y nm) 各 n 层。

若想了解薄膜的表面形貌、成分、化学状态以及界面处的成分变化等信息，请指出可能用到的分析方法，提出研究方案，并给出经费预算（各种分析方法的费用应该可以查到或者咨询得到）

时间节点：

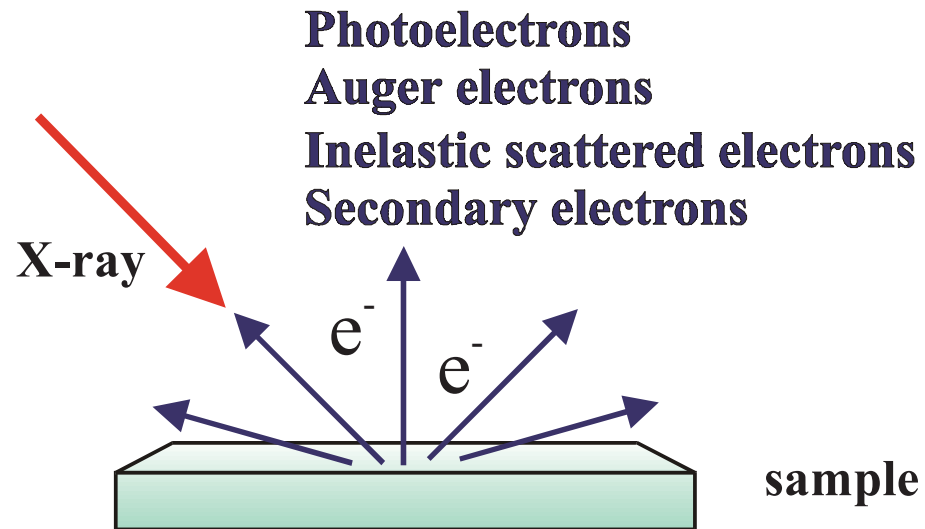
- 第8周周三分小组介绍实验方案，选出最佳方案；
- 做表征测试，分析所得实验数据，第16周周一分小组做课堂报告，给出实验结论

上次课程知识点回顾

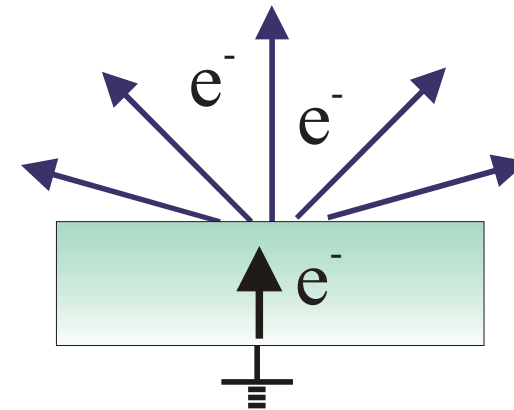
- 聚焦离子束二次沉积
 - 二次沉积的影响因素 (aspect ratio、束流、方向)
 - 抑制二次沉积的刻蚀策略 (刻蚀顺序、多次循环、小束流)
- 聚焦离子束材料改性
 - implantation depth is roughly 1nm/keV
 - critical dose is 10^{15} ions/cm²
- 气体辅助FIB patterning
 - 加快刻蚀速率、实现选择性刻蚀、实现选择性沉积
 - 作用机理 (气体分子吸附、离子化、基团结合)
- 电子能谱
 - 分类 (XPS、UPS、AES)
 - XPS入射信号与样品作用原理 (光电效应)
- XPS的探测深度
 - 信号衰减规律、探测深度经验公式
- 化学位移、自旋-轨道劈裂、荷电效应

Charging Compensation

Electron loss and compensation



For metal or other conducting samples that grounded to the spectrometer

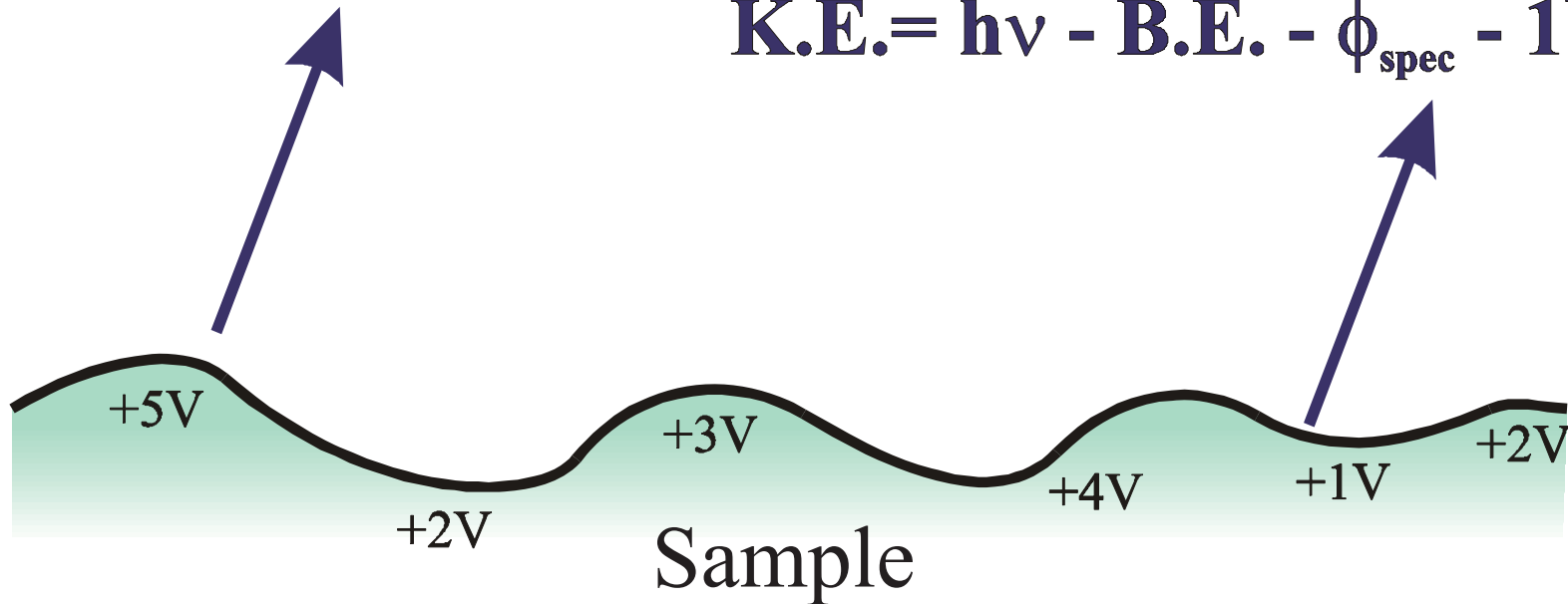


Electrons move to the surface continuously to compensate the electron loss at the surface region.

Differential (non-uniform) surface charging

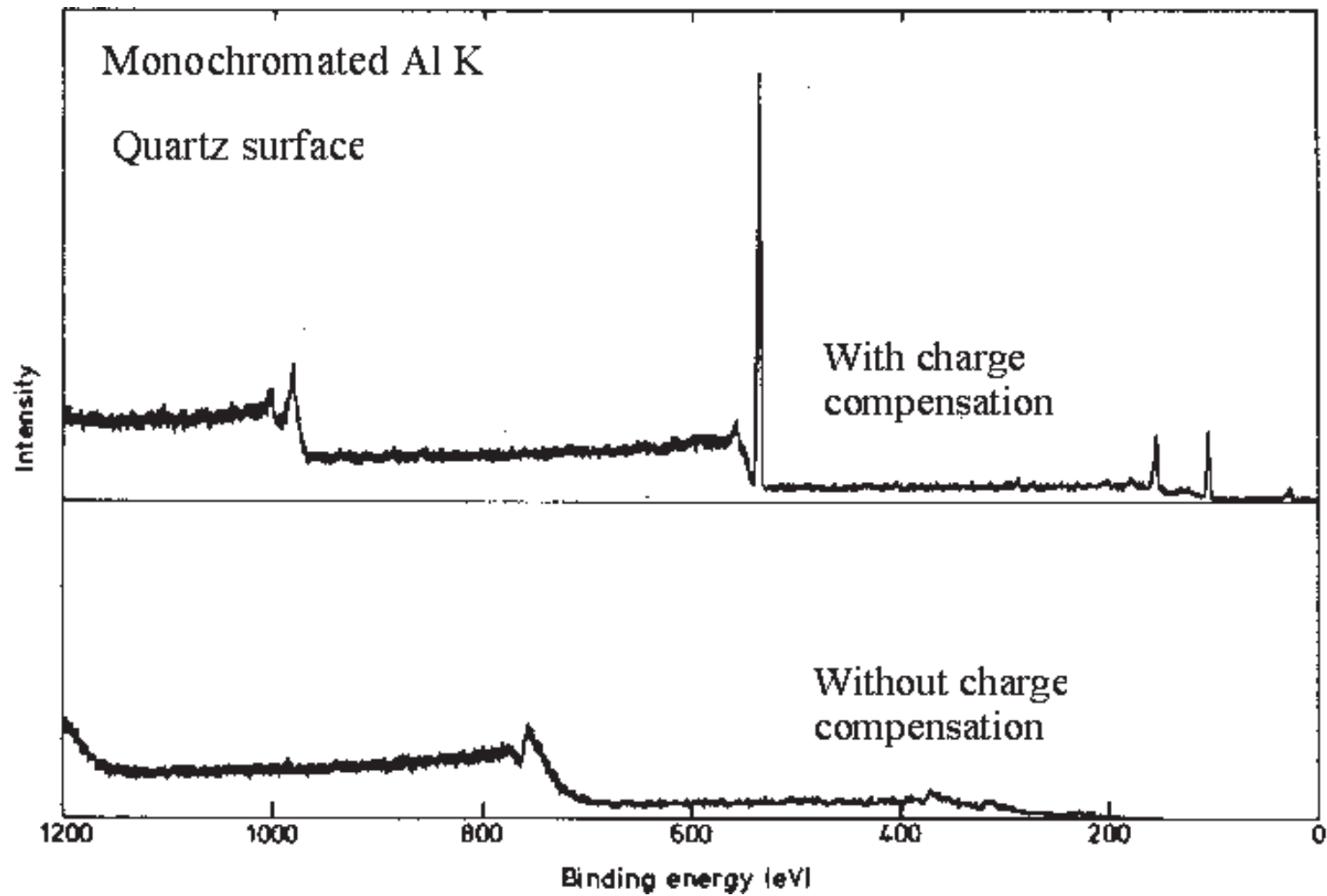
$$\text{K.E.} = h\nu - \text{B.E.} - \phi_{\text{spec}} - 5\text{V}$$

$$\text{K.E.} = h\nu - \text{B.E.} - \phi_{\text{spec}} - 1\text{V}$$



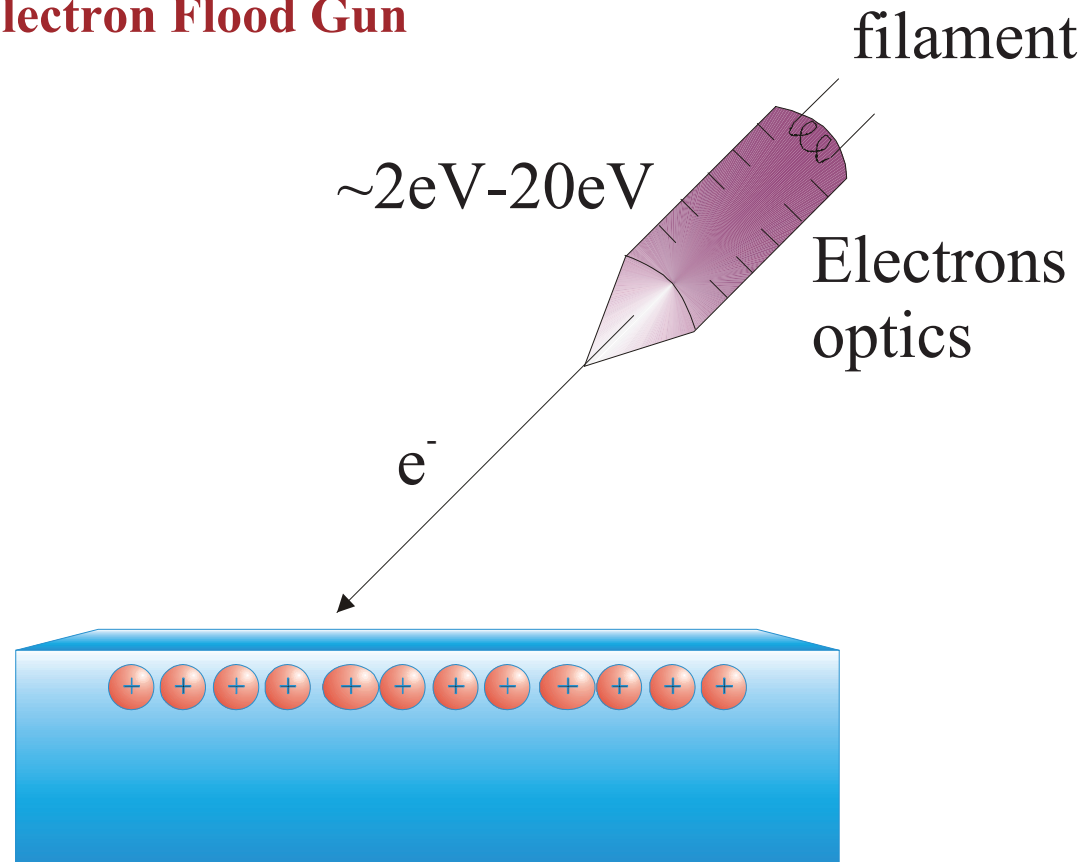
Broadening of peak

An example of differential surface charging

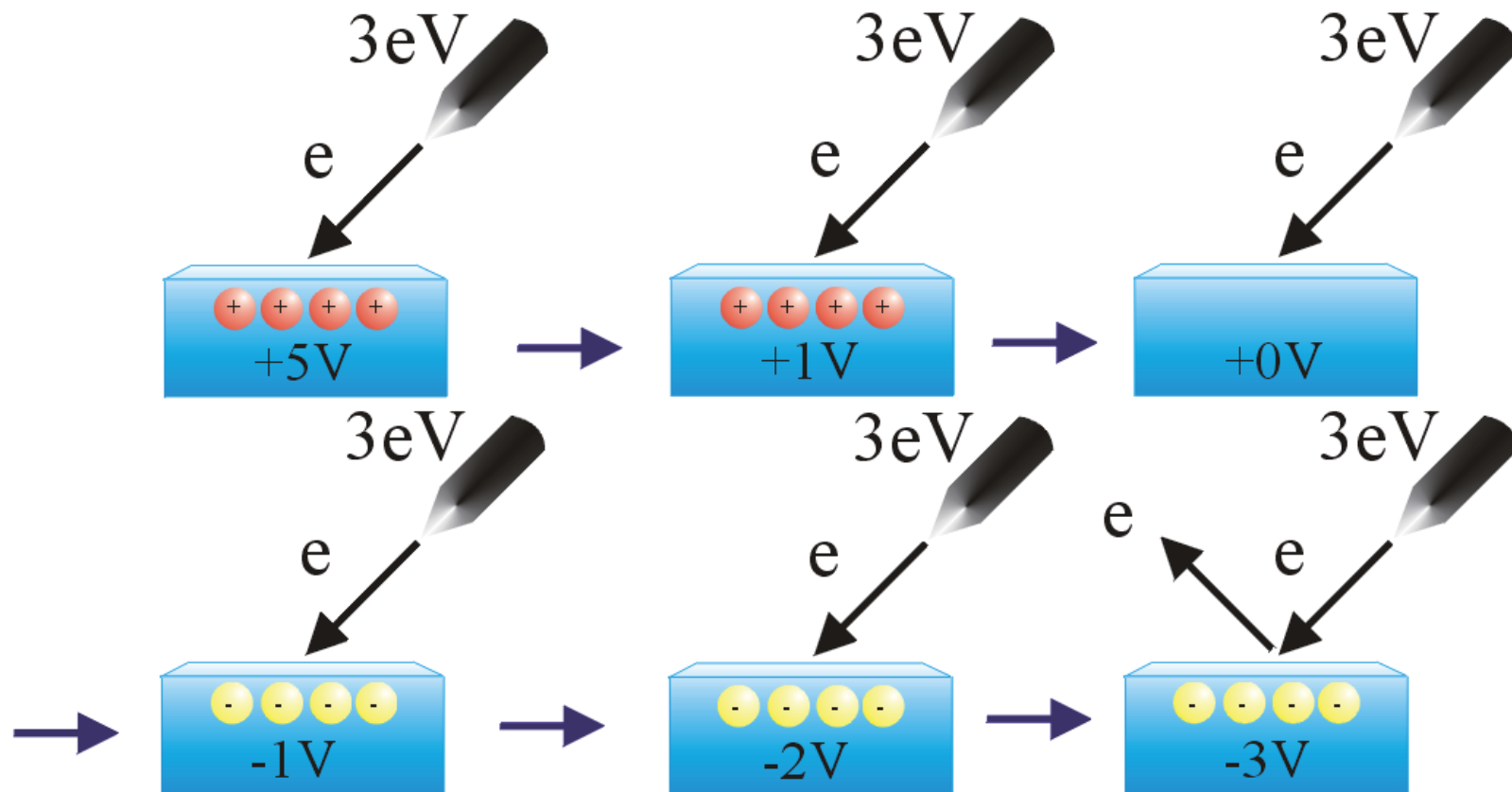


Charge Compensation Techniques

Low Energy Electron Flood Gun



If the electron intensity is high enough



At equilibrium, Surface potential = electron beam energy

Usually, at equilibrium, surface potential < electron beam energy

XPS —— X射线光电子谱仪的能量校准

❖ 荷电效应-中和法

➤ 制备超薄样品；

➤ 测试时用低能电子束中和试样表面的电荷，使
 $E_c < 0.1 \text{ eV}$ ，

➤ 这种方法一方面需要在设备上配置电子中和枪，
另一方面荷电效应的消除要靠使用者的经验。

XPS —— X射线光电子谱仪的能量校准

❖ 荷电效应 - 内标法

- 在处理荷电效应的过程中，人们经常采用内标法。
- 即在实验条件下，根据试样表面吸附或沉积元素谱线的结合能，测出表面荷电电势，然后确定其它元素的结合能。

XPS —— X射线光电子谱仪的能量校准

❖ 荷电效应-内标法

- 在实际的工作中，一般选用 $(\text{CH}_2)_n$ 中的C 1s峰， $(\text{CH}_2)_n$ 一般来自样品的制备处理及机械泵油的污染。也有人将金镀到样品表面一部分，利用Au 4f_{7/2}谱线修正。
- 这种方法的缺点是对溅射处理后的样品不适用。
- 另外，金可能会与某些材料反应，公布的C 1s谱线的结合能也有一定的差异。

XPS —— X射线光电电子谱仪的能量校准

❖ 荷电效应-内标法

- 有人提出向样品注入Ar作内标物有良好的效果。Ar具有极好的化学稳定性，适合于溅射后和深度剖面分析，且操作简便易行。
- 选用Ar $2p_{3/2}$ 谱线对荷电能量位移进行校正的效果良好。这时，标准Ar $2p_{3/2}$ 谱线的结合能相差 $\pm 0.2 \text{ eV}$ 。

XPS —— X射线光电子谱仪的能量校准

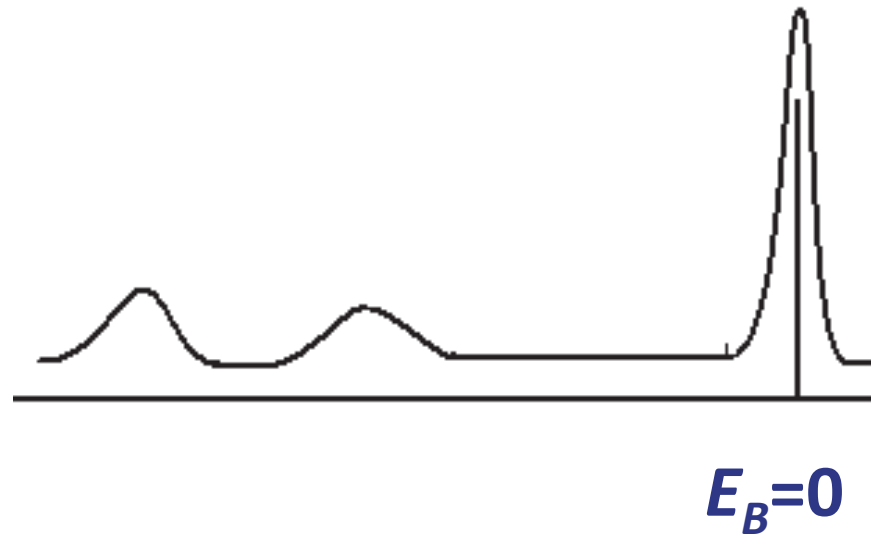
❖ X射线光电子谱仪的能量校准

- X射线光电子能谱分析的首要任务是谱仪的能量校准。一台工作正常的X射线光电子谱仪应是经过能量校准的。
- X射线光电子谱仪的能量校准工作是经常性的，一般地说，每工作几个月或半年，就要重新校准一次。
- 对于导电的固体样品，其结合能的能量零点是其**Fermi**能级。
- 在实际的工作中，是选择在**Fermi**能级附近有很高状态密度的纯金属作为标样。

XPS —— X射线光电电子谱仪的能量校准

❖ 能量零点

➤ 作为结合能零点校准的标准试样，**Ni**, **Pt**, **Pd**是比较合适的材料。



XPS —— X射线光电电子谱仪的能量校准

❖ 能量坐标标定

- 有了仪器的能量零点后，需要选用一些易于纯化的金属，对谱仪的能量坐标进行标定。
- 一般是选择相距比较远的两条谱线进行标定，所选谱线的能量位置是经过精确测定的。
- 在两点定标方法中应注意选择适合于谱仪线性响应的标准谱线能量范围，同时必须对Fermi能量零点作出严格的校正。

XPS —— X射线光电谱仪的能量校准

❖ 能量坐标标定

	Schon 1972	Johansson 1973	Asami 1976	Richter 1978	Bird 1980
Cu 3p	75.2±0.1				
Au 4f _{7/2}	84.0	83.8±0.2	84.07	84.0	83.98±0.02
Ag 3d _{5/2}	368.2	368.2±0.2	368.23		368.21±0.03
Cu 2p _{3/2}	932.2±0.1	932.8±0.2	932.53	932.7	932.66±0.06
Cu	919.0±0.1	918.3±0.2	918.65	918.35	918.64±0.04
LMM, E _K	567.6±0.1	568.35±.2	567.96	568.25	567.97±0.04
E _B , E _F ref	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd
分析仪器	AEIES100	Maqnelic	AEIES200	AEIES200	AEIES200B

XPS —— X射线光电电子谱仪的能量校准

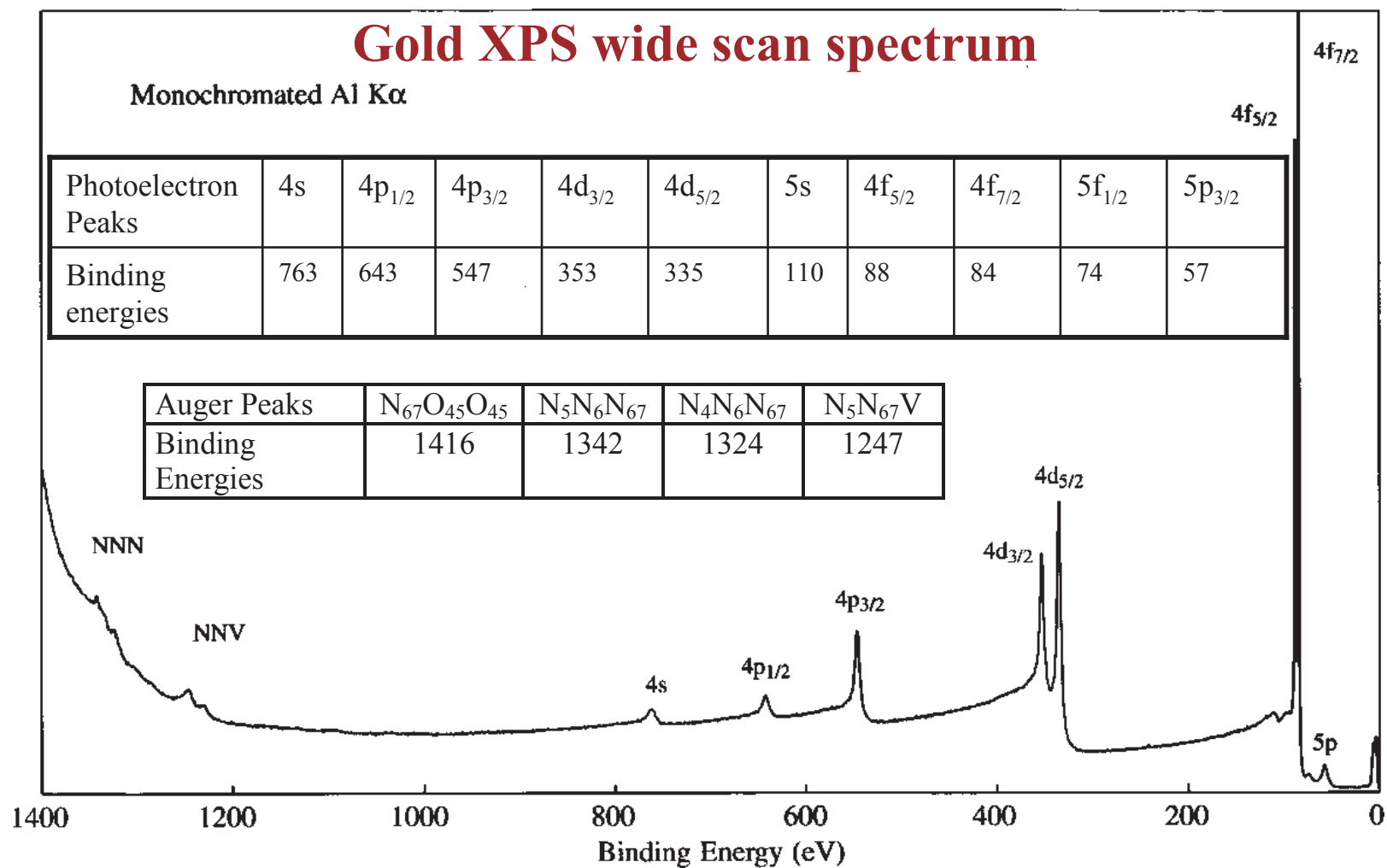
❖ 能量坐标标定

Seah给出的结合能标定值

	Al K_{α}	Mg K_{α}
Cu 3p	75.14±0.02	75.13±0.02
Au 4f _{7/2}	83.98±0.02	84.00±0.01
Ag 3d _{5/2}	368.27±0.02	368.29±0.01
Cu L ₃ MM	567.97±0.02	334.95±0.01
Cu 2p _{3/2}	932.67±0.02	932.67±0.02

视频展示

Qualitative analysis



XPS —— XPS分析方法

❖定性分析-谱线的类型

- 在XPS中可以观察到几种类型的谱线。其中有些是XPS中所固有的，是永远可以观察到的；有些则依赖于样品的物理、化学性质。
- 光电子谱线**：在XPS中，很多强的光电子谱线一般是对称的，并且很窄。
- 但是，由于与价电子的耦合，**纯金属**的XPS谱也可能存在明显的**不对称**。

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

- **谱线峰宽**：谱线的峰宽一般是谱峰的自然线宽、X射线线宽和谱仪分辨率的卷积。
- 高结合能端弱峰的线宽一般比低结合能端的谱线宽1~4 eV。
- 绝缘体的谱线一般比导体的谱线宽0.5 eV。

XPS —— XPS分析方法

❖定性分析-谱线的类型

- **Auger谱线**：在XPS中，可以观察到KLL, LMM, MNN和NOO四个系列的Auger线。
- 因为Auger电子的动能是固定的，而X射线光电子的结合能是固定的，因此，可以通过改变激发源(如Al/Mg双阳极X射线源)的方法，观察峰位的变化与否而识别Auger电子峰和X射线光电子峰。

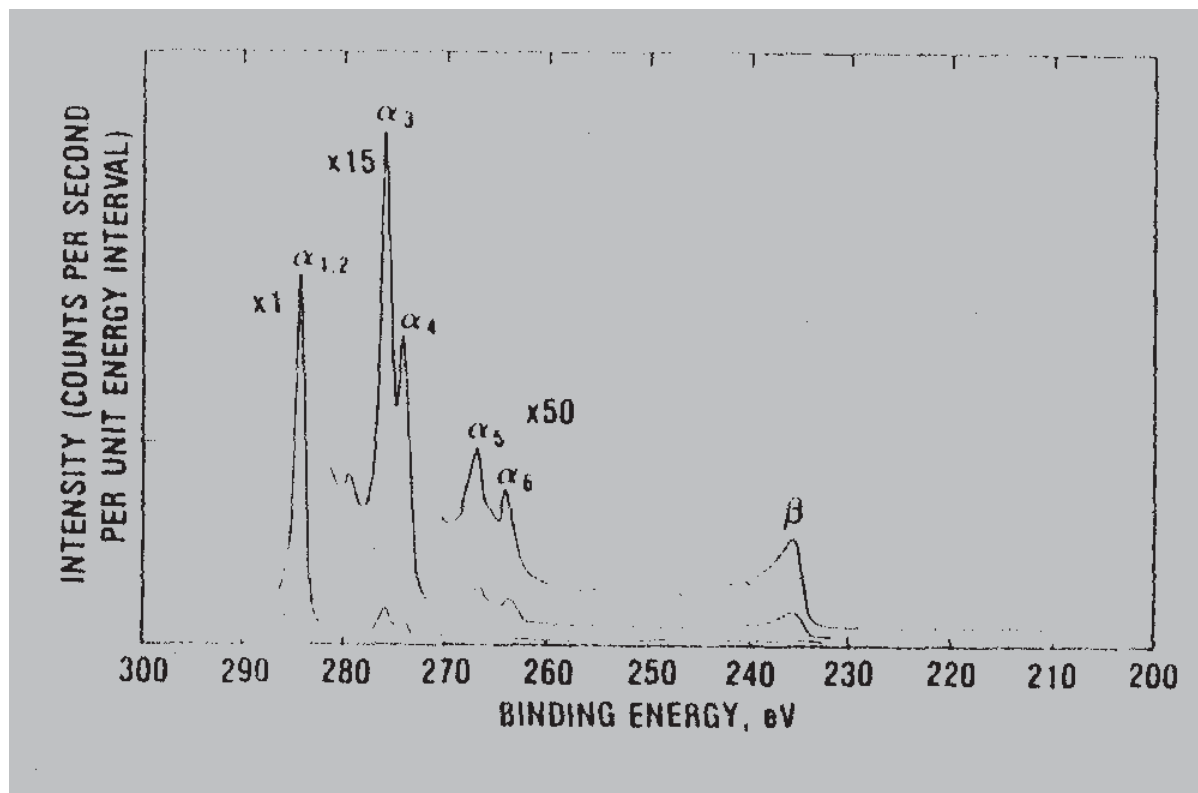
XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

➤ **X射线的伴峰**：X射线一般不是单一的特征X射线，而是还存在一些能量略高的小伴线，所以导致XPS中，除 $K_{\alpha 1,2}$ 所激发的主谱外，还有一些小的伴峰。

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型



Mg阳极X射线激发的C1s主峰及伴峰

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

➤ **X射线“鬼峰”**：有时，由于X射源的阳极可能不纯或被污染，则产生的X射线不纯。因非阳极材料X射线所激发出的光电子谱线被称为“鬼峰”。

Contaminating Radiation	Anode Materials	
	Mg	Al
O (K_{α})	728.7	961.7
Cu (L_{α})	323.9	556.9
Mg (K_{α})	-	233.0
Al (K_{α})	233.0	-

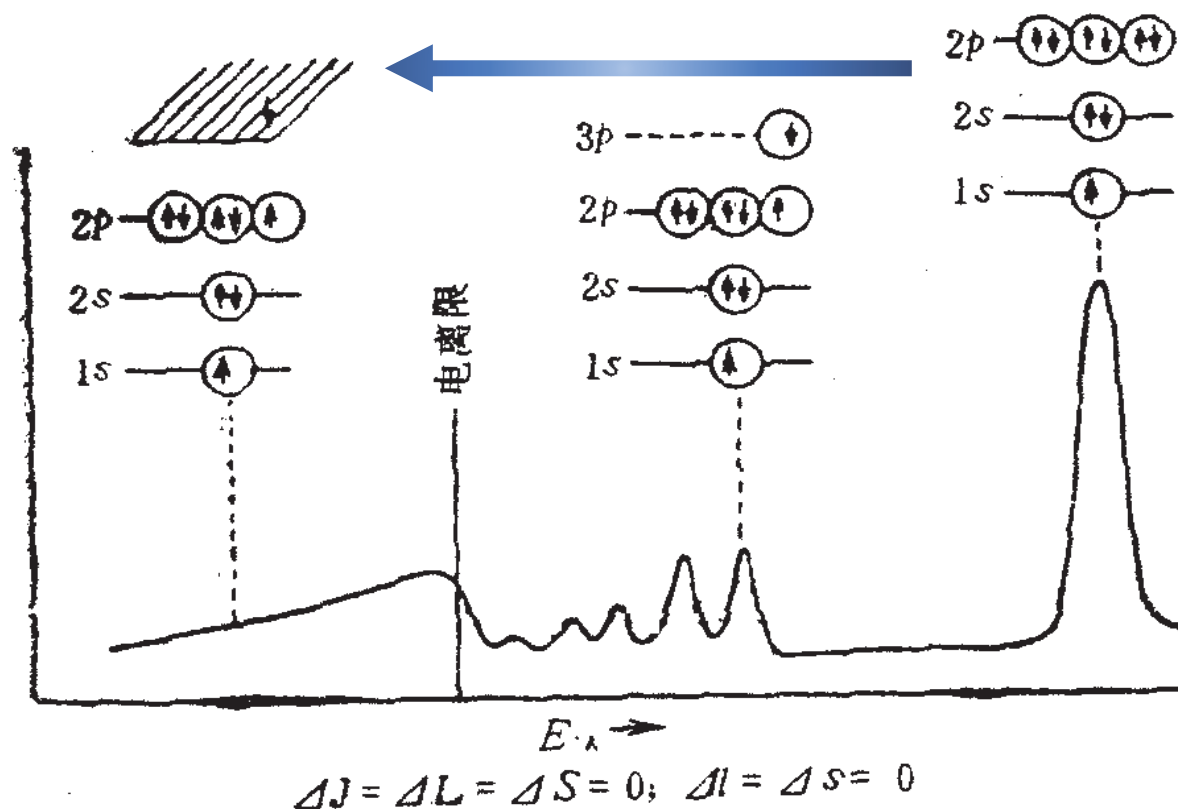
XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

- **震激和震离线**：在光发射中，因内层形成空位，原子中心电位发生突然变化将引起外壳电子跃迁，这时有两种可能：**(a)**若外层电子跃迁到更高能级，则称为电子的震激(**shake-up**)；**(b)**若外层电子跃迁到非束缚的连续区而成为自由电子，则称为电子的震离(**shake-off**)。
- 无论是震激还是震离均消耗能量，使最初的光电子动能下降。

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型



Ne的震激和震离过程的示意图

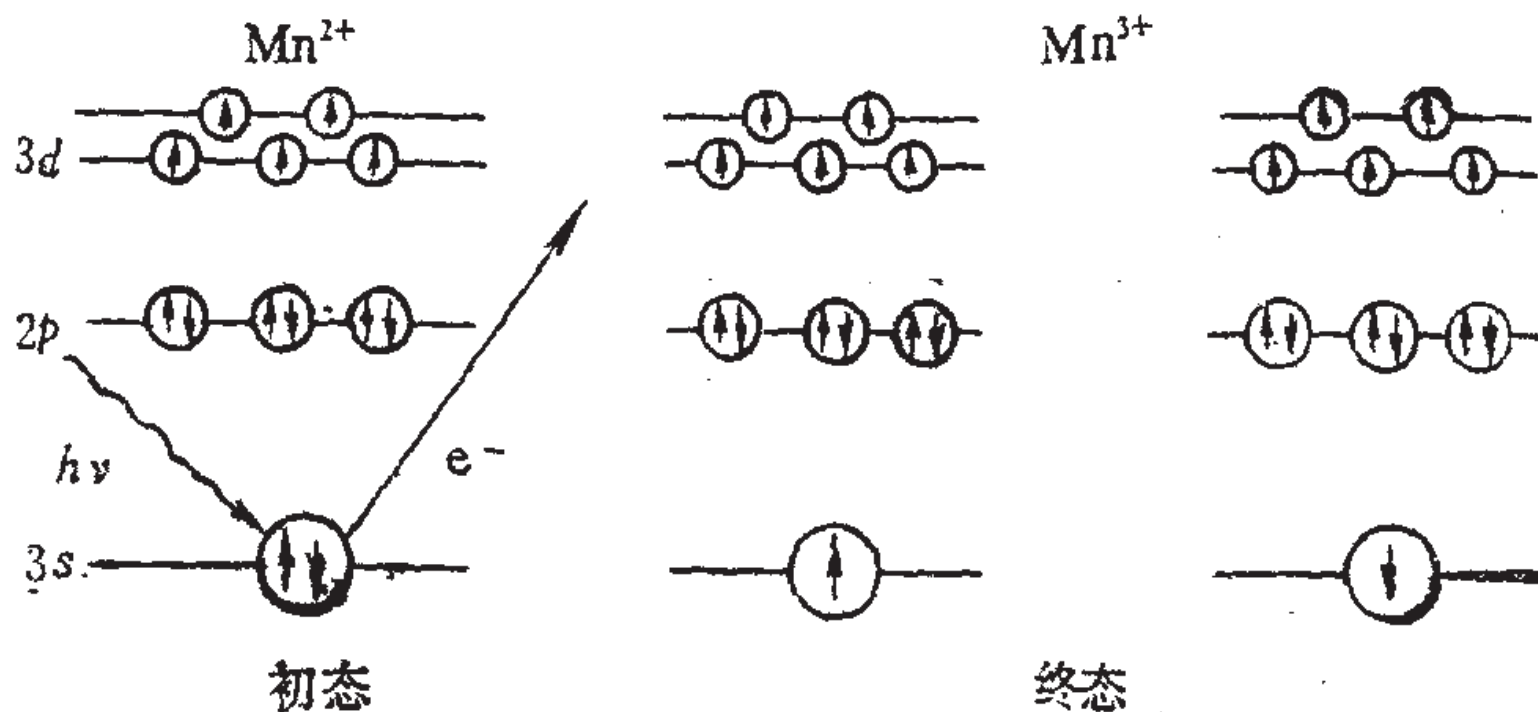
XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

➤ **多重分裂**：当原子的价壳层有**未成对**的自旋电子时，光致电离所形成的**内层空位**将与之发生**耦合**，使体系出现**不止一个终态**，表现在**XPS**谱图上即为谱线分裂。

XPS —— XPS分析方法

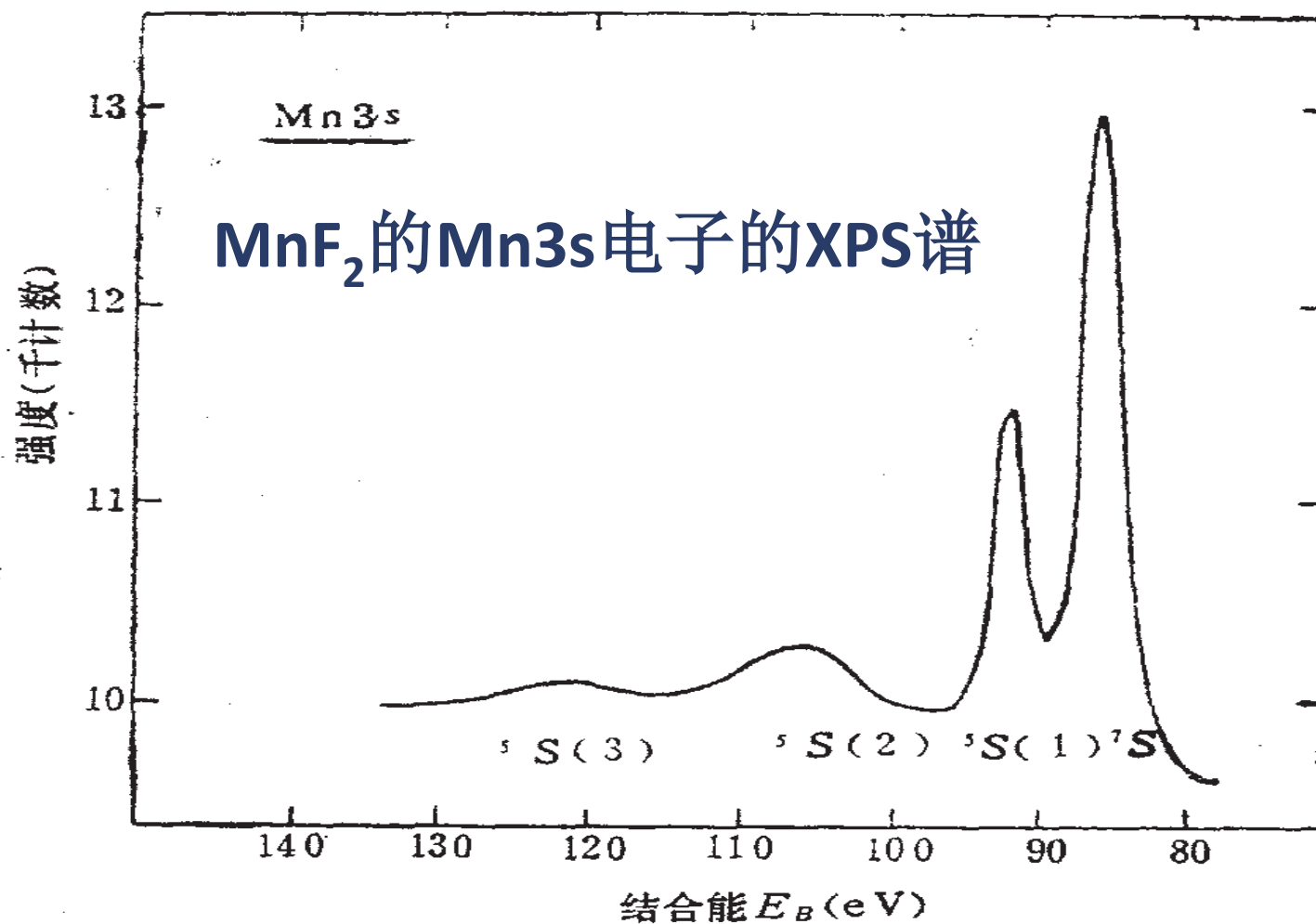
❖ 定性分析-谱线的类型



Mn⁺离子的3s轨道电离时的两种终态

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型



XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

- **能量损失峰**：对于某些材料，光电子在离开样品表面的过程中，可能与表面的其它电子相互作用而损失一定的能量，而在XPS低动能侧出现一些伴峰，即能量损失峰。
- 当光电子能量在100~1500 eV时，非弹性散射的主要方式是激发固体中自由电子的集体振荡，产生等离子激元。

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型

发射的光电子动能为：

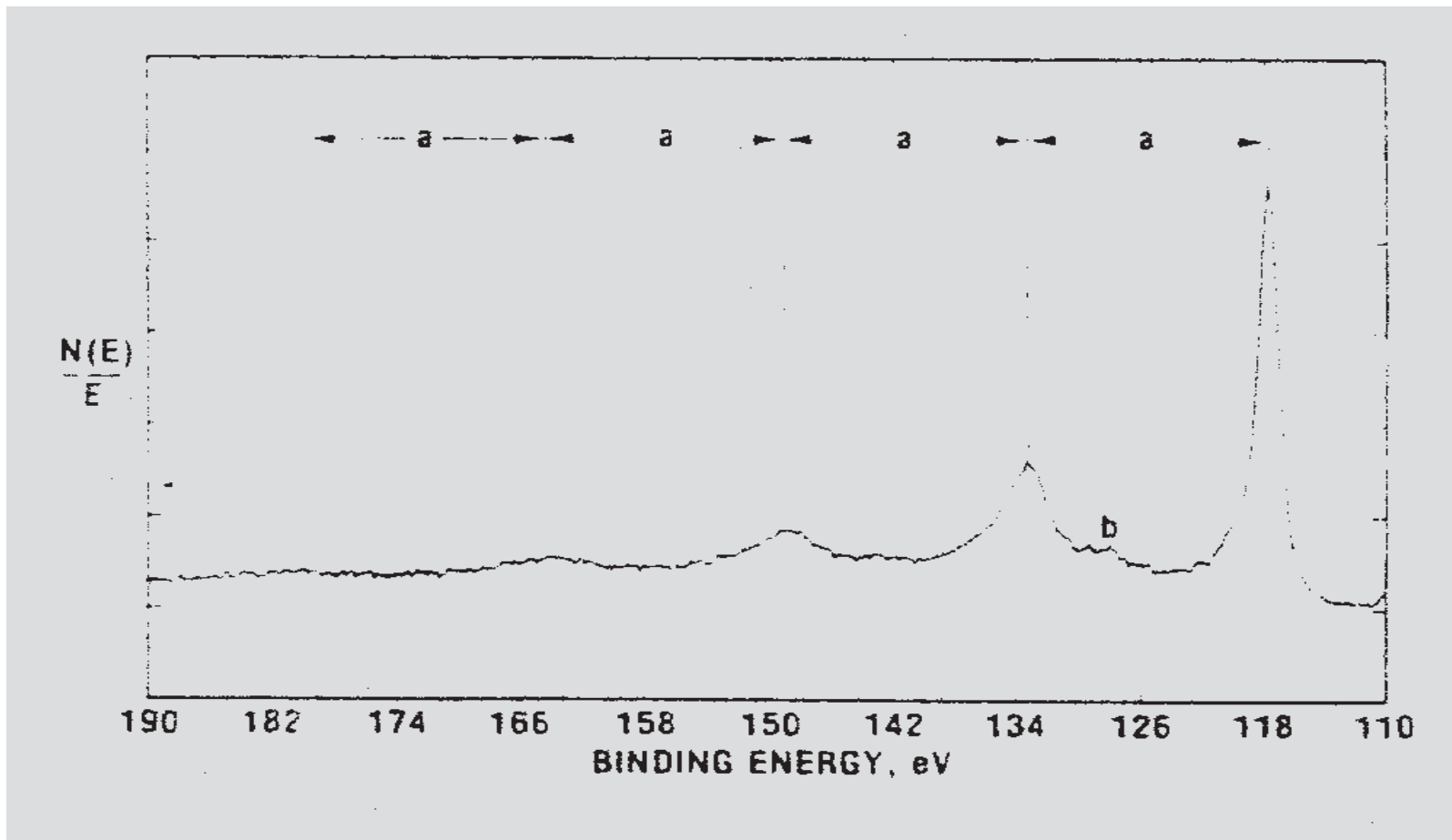
$$E_K^n = h\nu - E_B - nE_P - E_S$$

其中： n 是受振荡损失的次数， E_P 是体等离子激元损失的能量， E_S 是受表面等离子激元损失的能量。一般

$$E_S = E_P / \sqrt{2}$$

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的类型



Al的2s谱线及相关的能量损失线

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的识别

- 因C, O是经常出现的，所以首先识别C, O的光电子谱线，Auger线及属于C, O的其他类型的谱线。
- 利用X射线光电谱手册中的各元素的峰位表确定其他强峰，并标出其相关峰，注意有些元素的峰可能相互干扰或重叠。

XPS —— XPS分析方法

❖ 定性分析-谱线的识别

- 识别所余弱峰。在此步，一般假设这些峰是某些含量低的元素的主峰。若仍有一些小峰仍不能确定，可检验一下它们是否是某些已识别元素的“鬼峰”。
- 确认识别结论。对于p, d, f 等双峰线，其双峰间距及峰高比一般为一定值。
- p峰的强度比为1:2；d线为2:3；f线为3:4。
- 对于p峰，特别是4p线，其强度比可能小于1:2。

XPS —— XPS分析方法

❖ 化合态识别

- 在XPS的应用中，化合态的识别是最主要的用途之一。识别化合态的主要方法就是测量X射线光电子谱的峰位位移。
- 对于半导体、绝缘体，在测量化学位移前应首先决定荷电效应对峰位位移的影响。

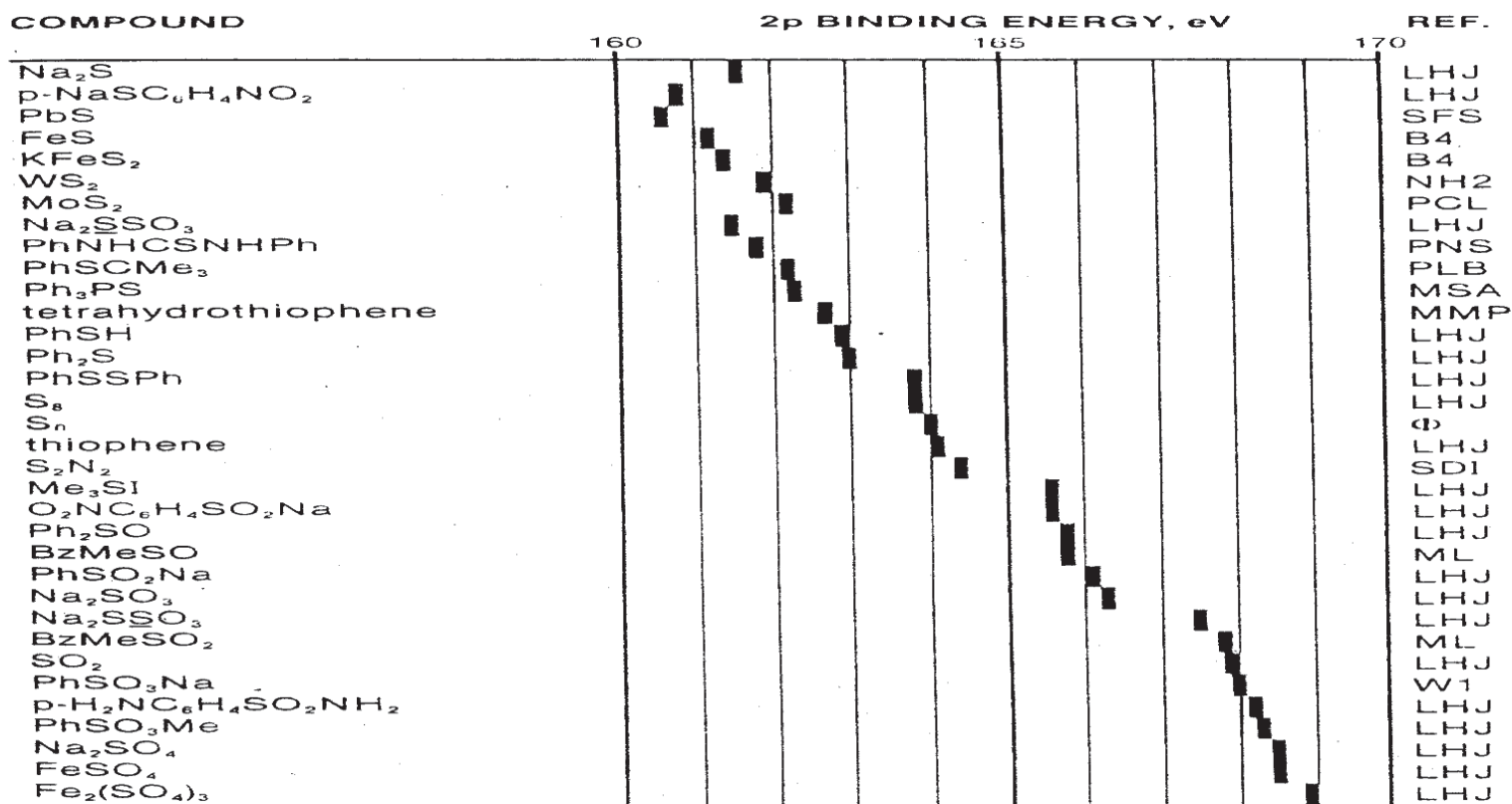
XPS —— XPS分析方法

❖ 化合态识别-光电子峰

- 由于元素所处的化学环境不同，它们的内层电子的轨道结合能也不同，即存在所谓的化学位移。
- 其次，化学环境的变化将使一些元素的光电子谱双峰间的距离发生变化，这也是判定化学状态的重要依据之一。
- 元素化学状态的变化有时还将引起谱峰半峰高宽的变化。

XPS —— XPS分析方法

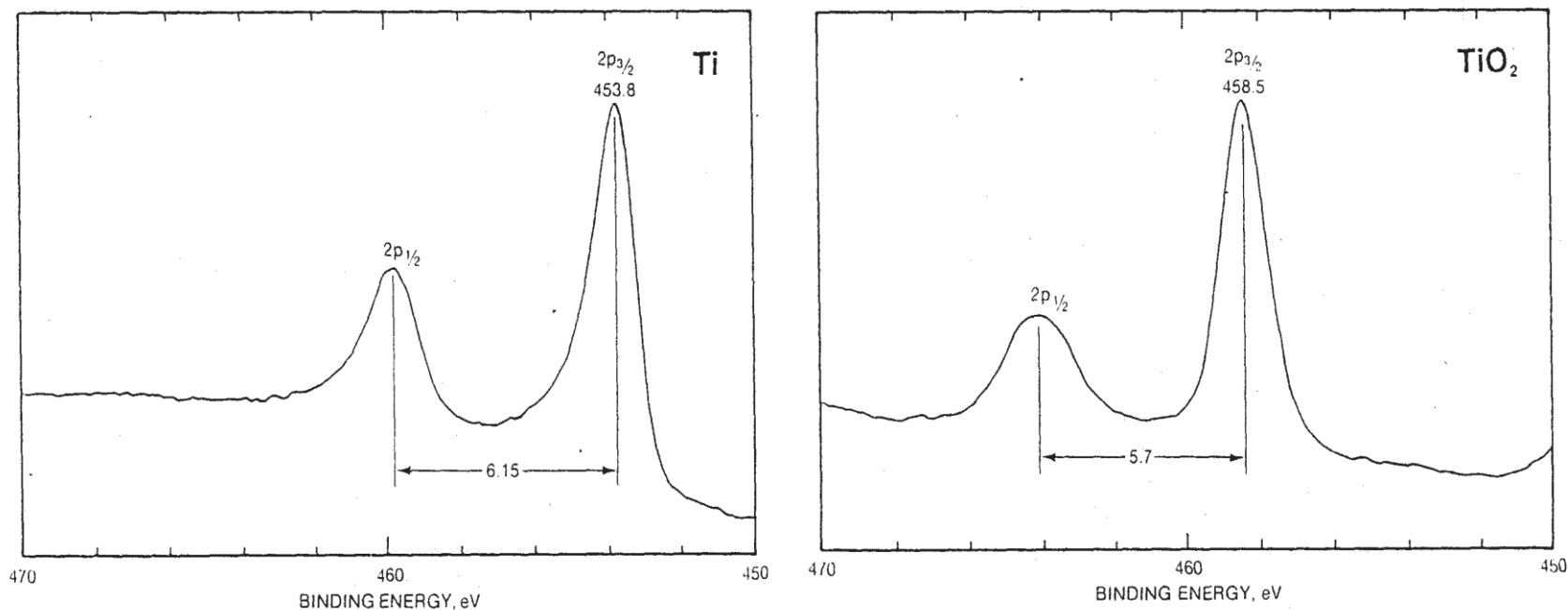
❖ 化合态识别-光电子峰



S的2p峰在不同化学状态下的结合能值

XPS —— XPS分析方法

❖ 化合态识别-光电子峰



Ti及TiO₂中2p_{3/2}峰的峰位及2p_{1/2}和2p_{3/2}之间的距离

XPS —— XPS分析方法

❖ 化合态识别-光电子峰

C1s在不同化学状态下半峰高宽的变化

	CF_4	C_6H_6	CO	CH_4
半峰高宽 (eV)	0.52	0.57	0.65	0.72

XPS —— XPS分析方法

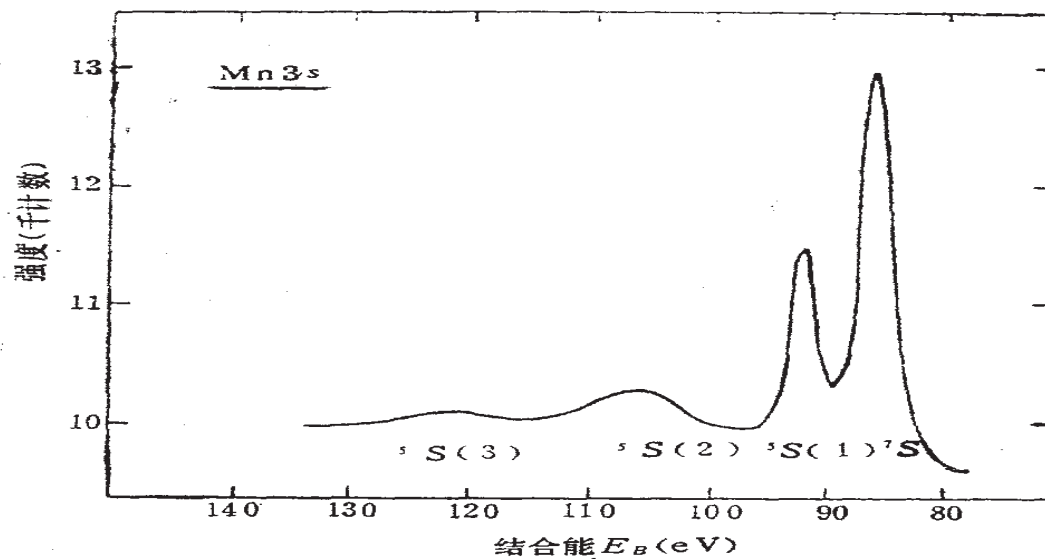
❖ 化合态识别-Auger线

- 由于元素的化学状态不同，其Auger电子谱线的峰位也会发生变化。
- 当光电子峰的位移变化并不显著时，Auger电子峰位移将变得非常重要。
- 在实际分析中，一般用Auger参数 α 作为化学位移量来研究元素化学状态的变化规律。

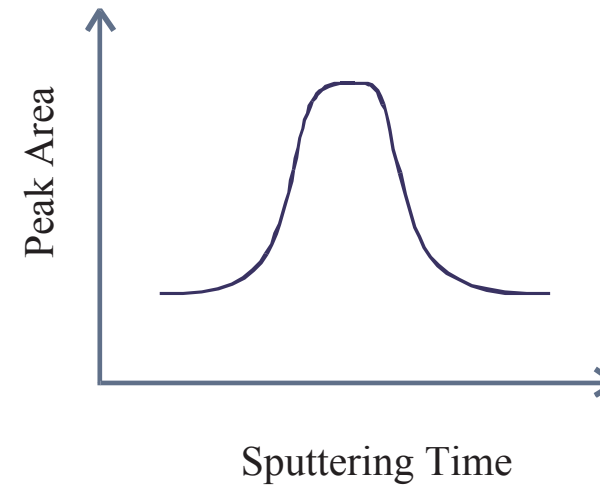
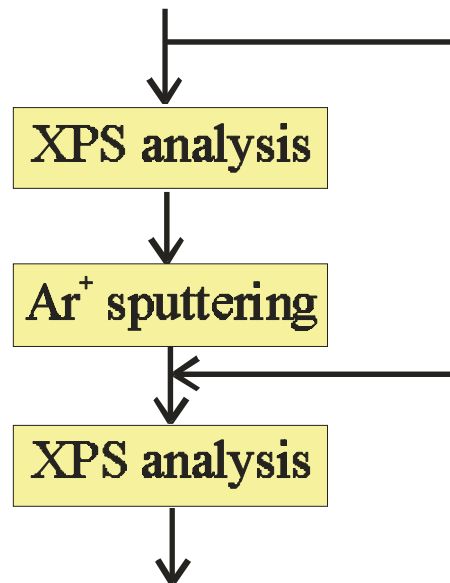
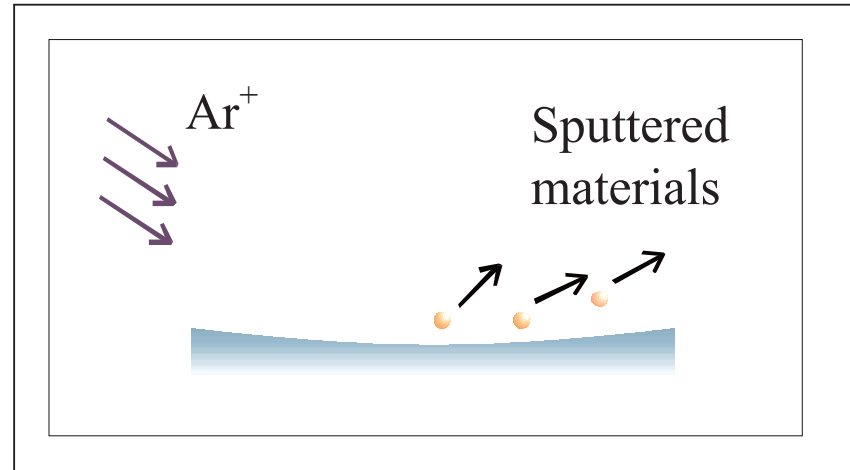
XPS —— XPS分析方法

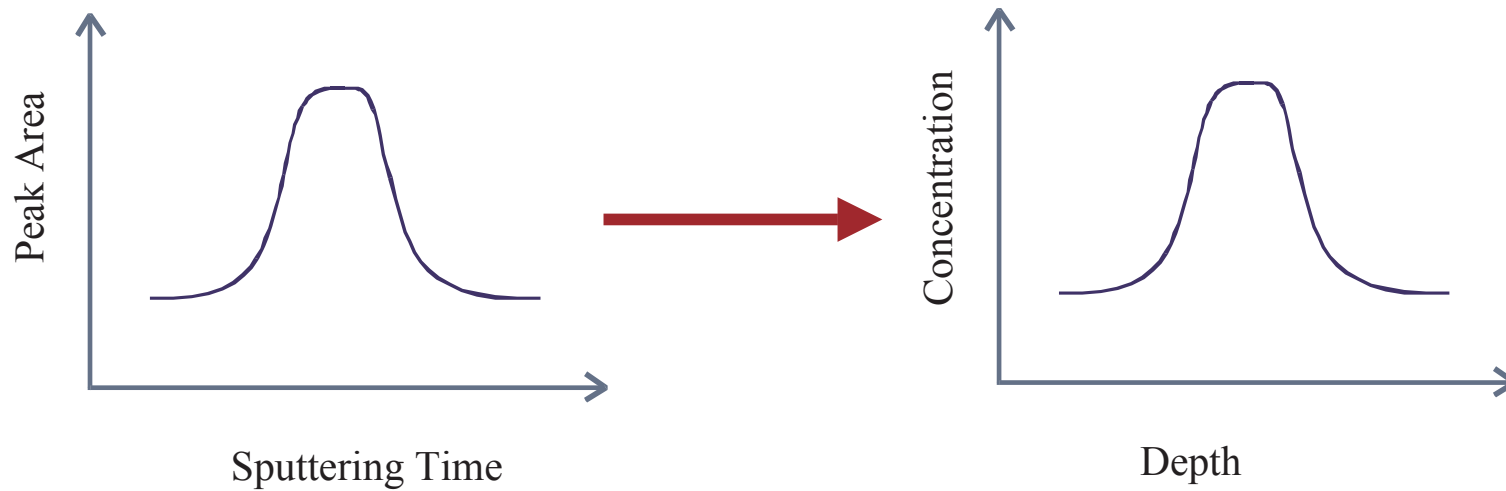
❖ 化合态识别-伴峰

➤ 震激线、多重分裂等均可给出元素化学状态变化方面的信息。



Depth Profiling

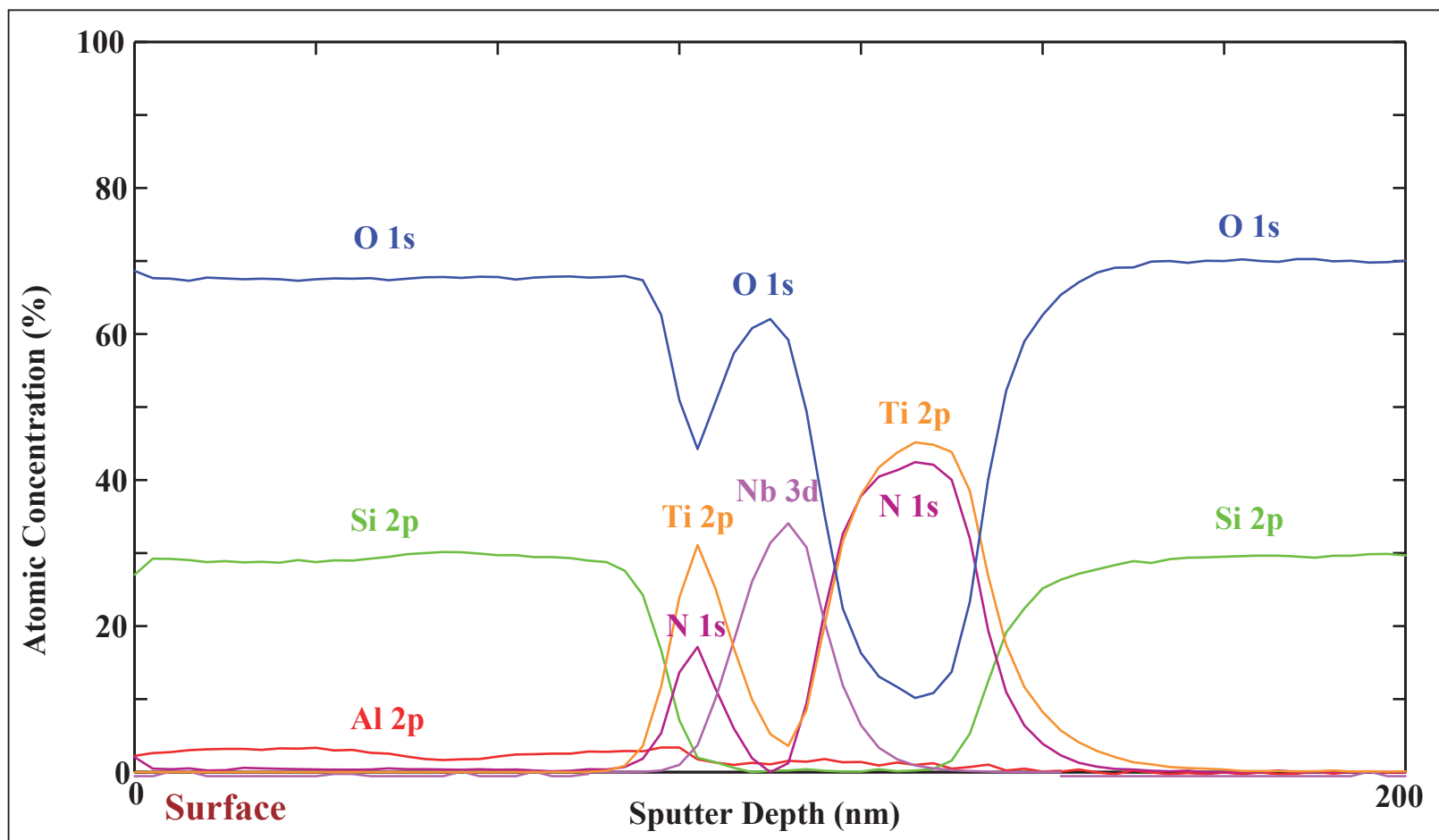




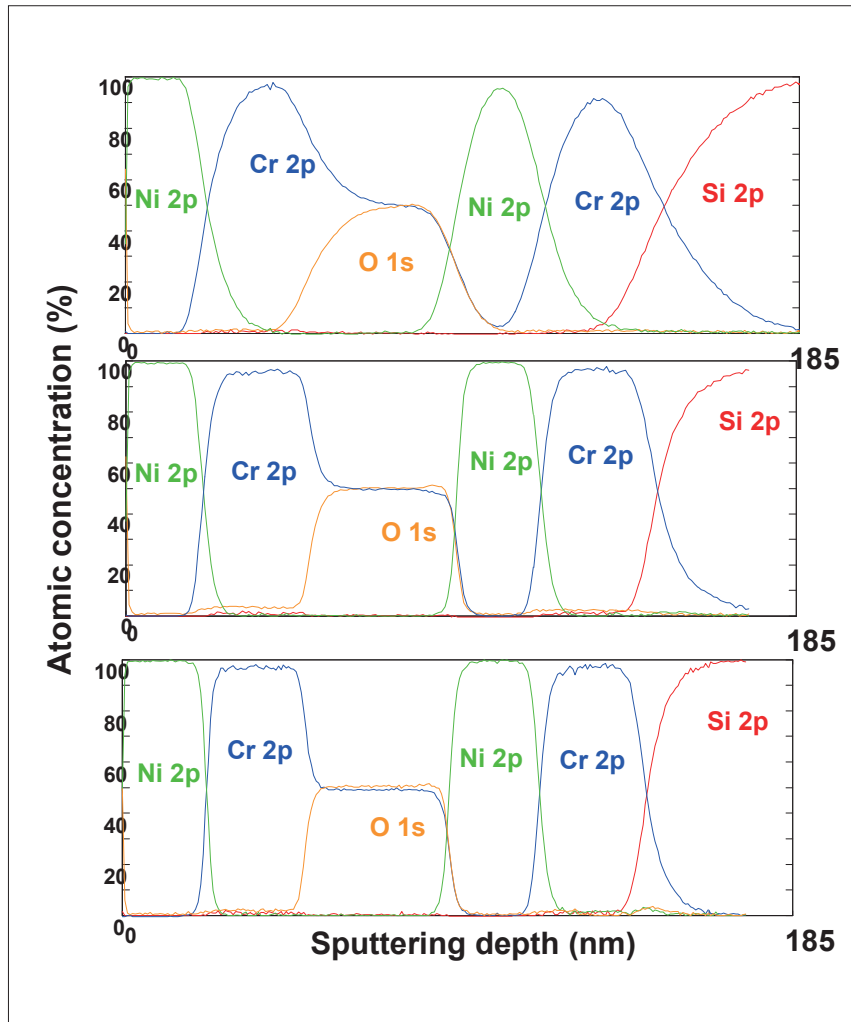
Calibration of depth scale

1. Sputtering rate determined from the time required to sputter through a layer of the same material of known thickness.
2. After the sputtering analysis, the crater depth is measured using depth profilometer. A constant sputtering rate is assumed.

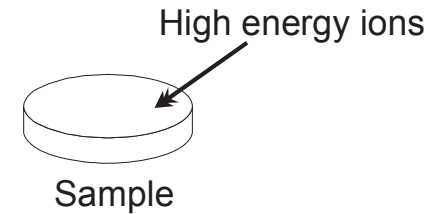
Depth profile of Architectural Glass Coating



Depth Profile with Sample Rotation

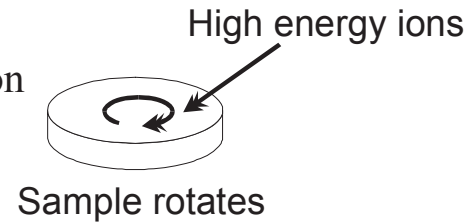


Ions: 4 keV
Sample still



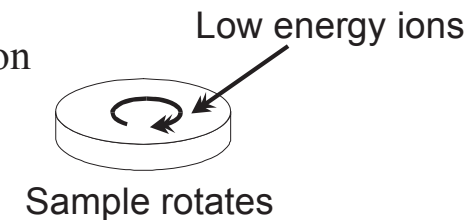
Cr/Si interface width (80/20%) = 23.5nm

Ions: 4 keV
With Zalar rotation



Cr/Si interface width (80/20%) = 11.5nm

Ions: 500 eV
With Zalar rotation

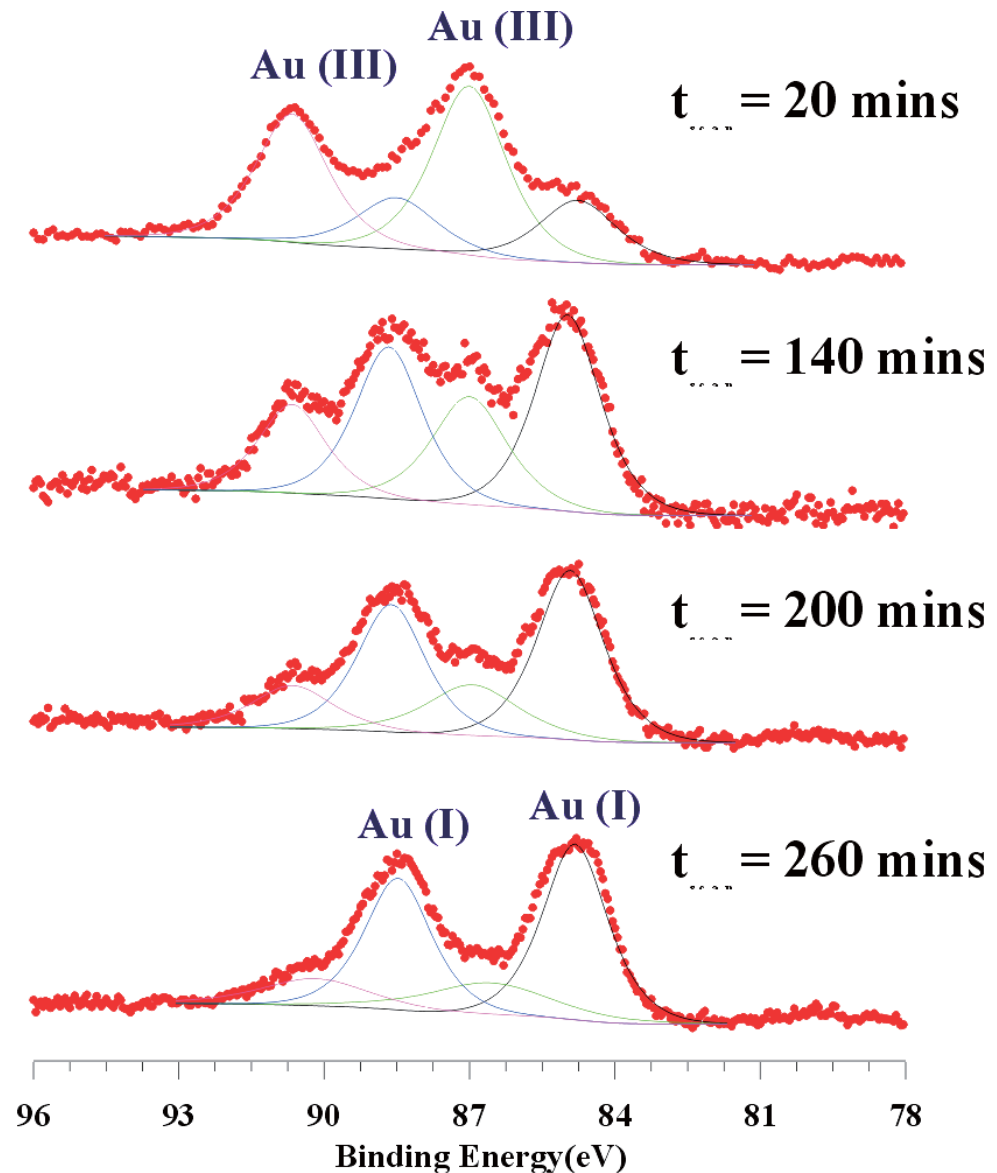


Cr/Si interface width (80/20%) = 8.5nm

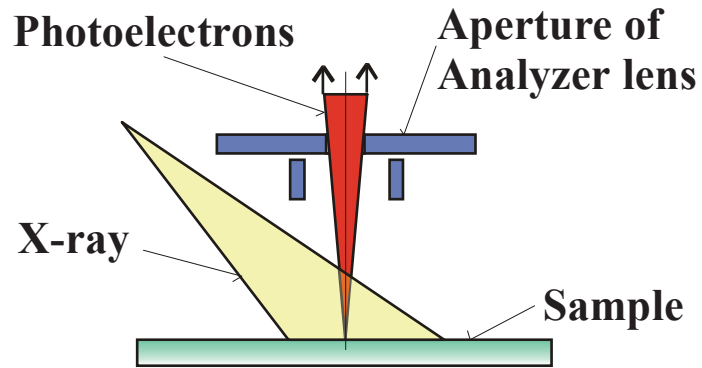
X-ray damage

Some samples can be damaged by the x-ray

For sensitive samples, repeat the measurement twice to check for x-ray damage.

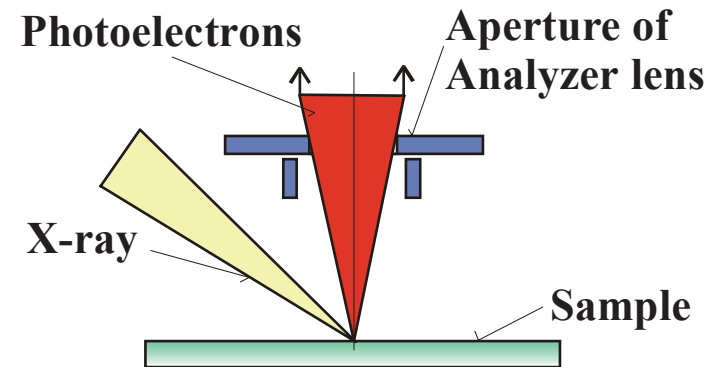


Small area analysis and XPS Imaging



Spot size determined by the analyser

**Both monochromated and dual anode
x-ray sources can be used**



Spot size determined by the x-ray beam

XPS Imaging (1) Moving sample stage Techniques

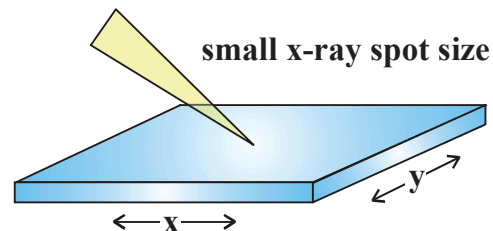


Image: x, y position versus
photoelectron intensity

Resolution: $\sim 50\mu\text{m}$

(2) Use of scanning plates

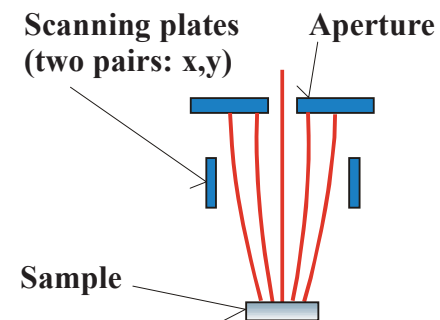
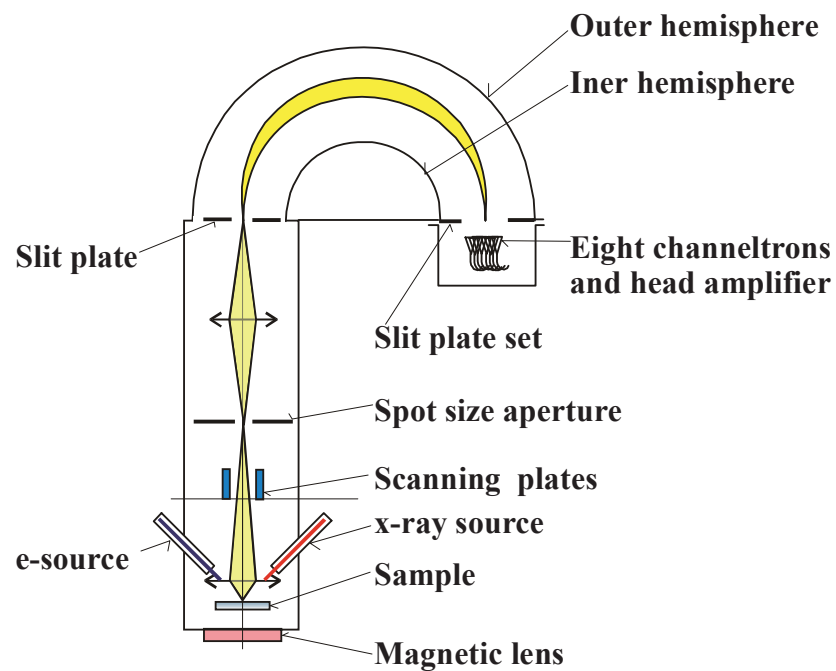
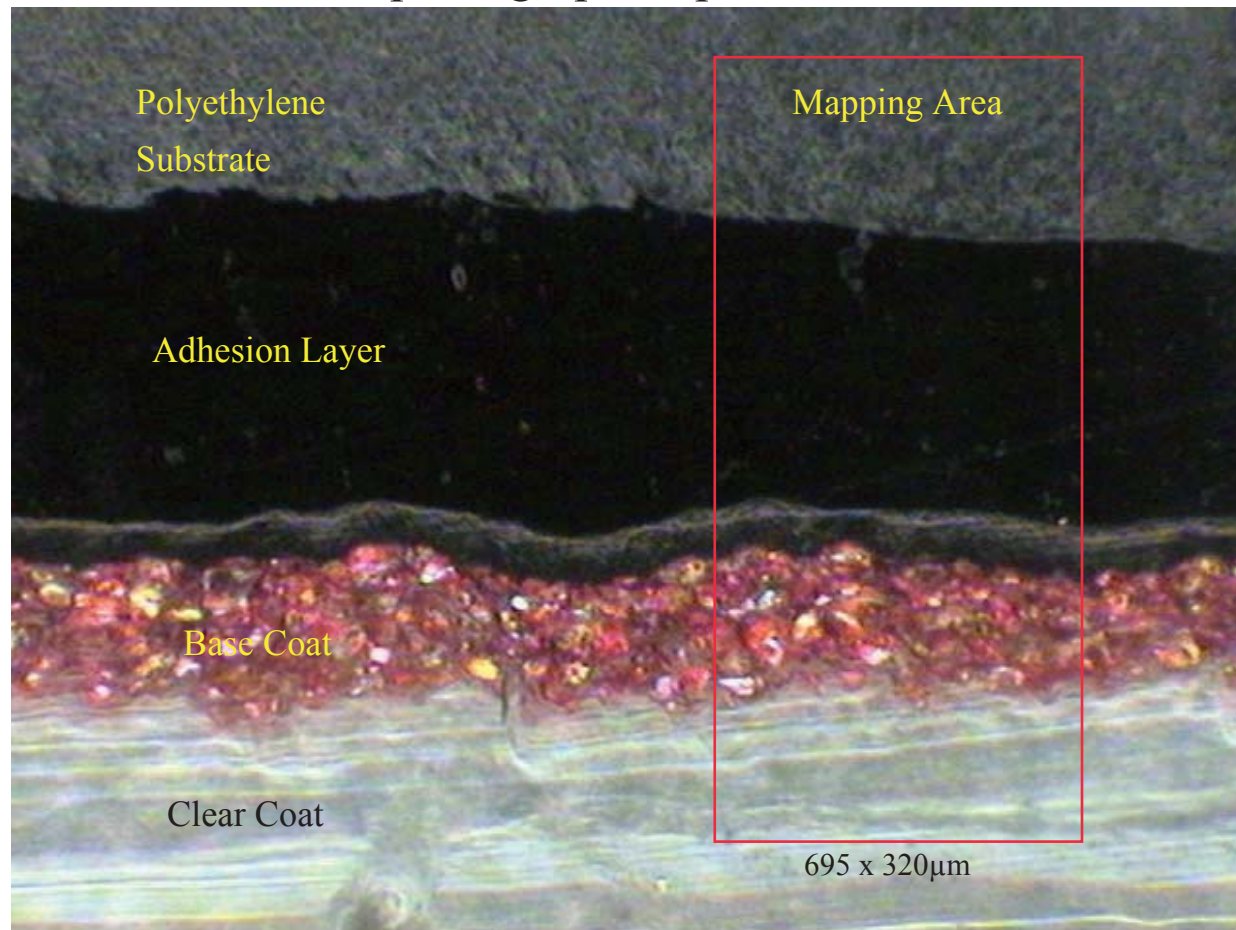


Image: Voltages V_x & V_y scanned:
Photointensity collected from
different points in time sequence

Resolution: $\sim 10\mu\text{m}$

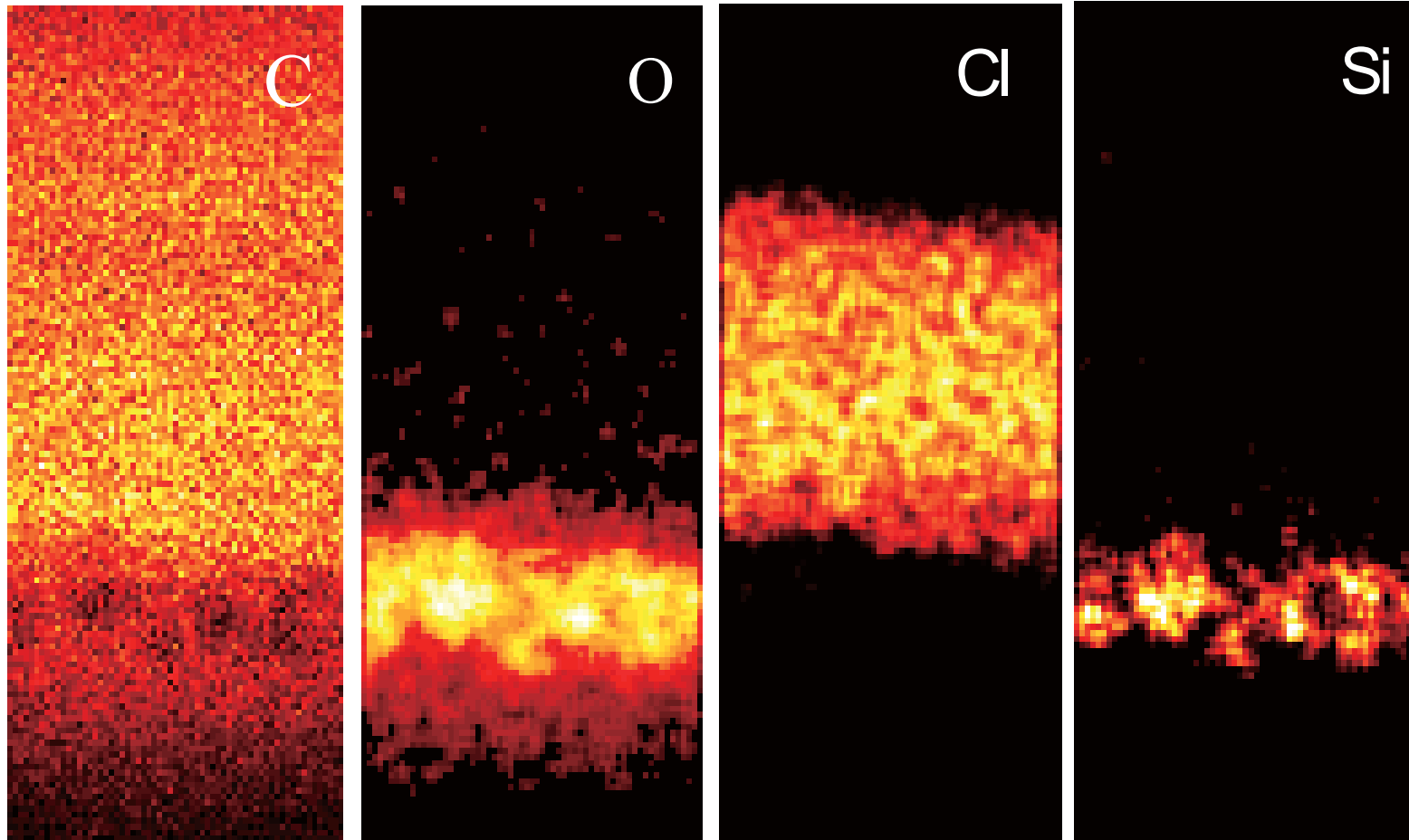
XPS study of paint

SPS photograph of paint cross section



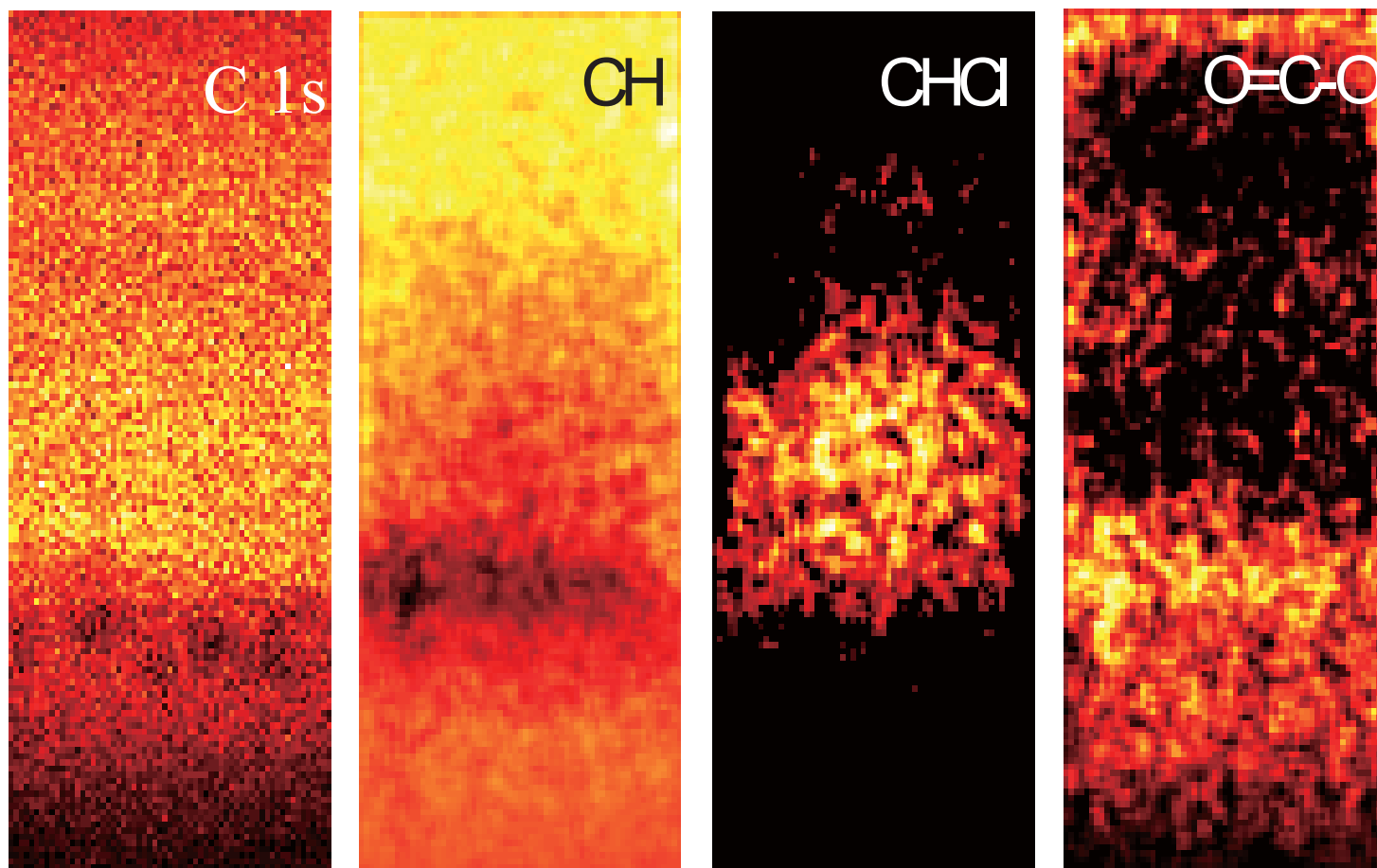
1072 x 812mm

Elemental ESCA Maps using C 1s, O 1s, Cl 2p and Si 2p signals



695 x 320mm

C 1s Chemical State Maps



695 x 320mm

紫外光电子能谱(UPS)

- 紫外光电子谱是利用能量在16-41eV的真空紫外光子照射被测样品，测量由此引起的光电子能量分布的一种谱学方法。忽略分子、离子的平动与转动能，紫外光激发的光电子能量满足如下公式：

$$E_k = h\nu - E_b - E_{\text{振}}$$

- 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。