



中华人民共和国国家标准

GB/T 36401—2018/ISO 13424:2013

表面化学分析 X 射线光电子能谱 薄膜分析结果的报告

Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—
Reporting of results of thin-film analysis

(ISO 13424:2013, IDT)

2018-06-07 发布

2019-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 缩略语	1
5 XPS 薄膜分析综述	1
5.1 引言	1
5.2 常规 XPS	2
5.3 变角 XPS	3
5.4 峰形分析	3
5.5 可变光子能量 XPS	3
5.6 溅射深度剖析 XPS	3
6 样品处理	3
7 仪器和操作条件	3
7.1 仪器校准	3
7.2 操作条件	4
8 XPS 方法、实验条件、分析参数和分析结果的报告	4
8.1 XPS 薄膜分析方法	4
8.2 实验条件	4
8.3 分析参数	5
8.4 汇总表示例	6
8.5 分析结果	8
附录 A (资料性附录) 常规 XPS	9
附录 B (资料性附录) 变角 XPS	15
附录 C (资料性附录) 峰形分析	20
附录 D (资料性附录) 溅射深度剖析 XPS	30
参考文献	32

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 13424:2013《表面化学分析 X 射线光电子能谱 薄膜分析结果的报告》。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)提出并归口。

本标准主要起草单位:厦门荷清教育咨询有限公司、清华大学化学系。

本标准主要起草人:汤丁亮、李展平、岑丹霞、姚文清、刘芬、王水菊。

引 言

X射线光电子能谱(XPS)广泛运用于材料表面的表征,特别是基材上的覆盖层薄膜。可以使用XPS测定薄膜近表面区的化学组成。如果薄膜具有均匀的厚度,并且该厚度小于所测量光电子平均逃逸深度(MED)的大约3倍,通过变角XPS或者峰形分析,可以测定薄膜的膜厚度以及膜中元素或者元素化学状态的深度剖析。对于较厚的膜,采用溅射深度剖析可以获得膜中元素的深度剖析。如果XPS系统具有足够的横向分辨率,则可以测定膜厚度或者深度剖面中可能的横向不均匀性。这些XPS应用对于薄膜纳米结构的表征特别有价值,因为对于许多物质材料和常规XPS测量条件而言,MED通常小于5 nm。

本标准的第6章和第7章为XPS仪器的操作者在测定基材上覆盖层薄膜的有意义的化学组成和膜厚度时所进行的有效测量提供了指导。本标准的第8章指出了XPS数据的测量和分析报告中应包括的信息。附录A、附录B、附录C和附录D对于薄膜样品的不同类型XPS测量的数据分析方法提供了补充信息。

表面化学分析 X 射线光电子能谱 薄膜分析结果的报告

1 范围

本标准给出了采用 XPS 对基材上薄膜的分析报告所需的最少信息量要求的说明。这些分析涉及化学组成和均匀薄膜厚度的测量,以及采用变角 XPS、XPS 溅射深度剖析、峰形分析和可变光子能量 XPS 的方式对非均匀薄膜作为深度函数的化学组成的测量。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 18115-1:2010 表面化学分析词汇 第 1 部分:通用术语及谱学术语(Surface chemical analysis—Vocabulary—Part 1:General terms and terms used in spectroscopy)

3 术语和定义

ISO 18115-1:2010 中界定的术语和定义适用于本文件。

4 缩略语

AES:俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy)

ARXPS:变角 X 射线光电子能谱(Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy)

IMFP:非弹性平均自由程(Inelastic mean free path)

MED:平均逃逸深度(Mean escape depth)

RSF:相对灵敏度因子(Relative sensitivity factor)

TRMFP:迁移平均自由程(Transport mean free path)

XPS:X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy)

5 XPS 薄膜分析综述

5.1 引言

基材上薄膜的 XPS 分析可以提供化学组成随深度变化以及薄膜厚度的信息。如果总膜厚小于所检测的光电子的 MED 的 3 倍,则可以运用多种 XPS 方法。特定光电子的 MED 为 IMFP 和相对于表面法线的光电子发射角的函数。IMFP 依赖于光电子能量和材料。MED 值可从数据库中查得^[1]。在发射角 $\leq 50^\circ$ 条件下,估算各种 MED 值的简单分析式已发表^[2]。对于这样的发射角,MED 小于 IMFP 与发射角余弦的乘积量,该量值依赖于膜中光电子弹性散射的强度^[2]。IMFP 与弹性散射强度两者均依赖于膜的化学组成。对于许多物质材料和通常 XPS 仪器与测量条件,典型 MED 值小于 5 nm。如果

弹性散射效应可忽略不计, MED 可由 IMFP 与发射角余弦的乘积值近似地给出。对于发射角大于 50° 情况下, 尽管可以从数据库中获得更好的估算^[1], 但是 MED 的后者估算可能已足够。如果膜的总厚度大于 MED 最大值的 3 倍, 在一定条件下, 可以使用附有离子溅射的 XPS 以确定化学组成随深度的变化(附录 D 提供了 XPS 溅射深度剖析方法指南并给出了示例)。

表 1 总结了可用于测定化学组成和膜厚度的 XPS 方法。一些方法可用于表征基材上的单层或多层薄膜, 一些方法可用于测定样品的组成-深度剖析, 其组成为从表面开始测量的深度的函数(即那里不一定是两相或更多相的界面)。方法的选择主要依赖于样品类型以及分析者对于可能或预期的样品形态的了解(即样品可能由平面基材上的单一覆盖膜层组成、平面基材上的多层膜或者组成随深度连续变化的样品), 膜的总厚度是否小于或者大于所测光电子的最大 MED, 以及所期望的信息(即膜的组成或膜的厚度)。表 1 中的前三种方法为非破坏性的, 而最后一种方法则是破坏性的(即暴露表面的组成采用 XPS 测定是样品通过离子轰击进行蚀刻)。下面的条款给出这些方法的简要说明, 并在标示的附录中提供了附加信息。

表 1 基材上薄膜和组成随深度变化样品的 XPS 表征方法

条	方法	样品形态	薄膜厚度是否小于 3 倍 MED	获得的信息	附加信息
4.2	常规 XPS	平面基材上单一和多层膜	是	层序、膜厚和膜组成	附录 A
4.3	变角 XPS	平面基材上多层膜、膜组成随深度变化的样品	是	膜厚和膜组成 膜组成为深度的函数	附录 B
4.4	峰形分析	平面基材上多层膜、膜组成随深度变化的样品	是	膜厚和膜组成 膜组成为深度的函数	附录 C
4.5	可变光子能量 XPS	平面基材上多层膜、膜组成随深度变化的样品	否	膜厚和膜组成 膜组成为深度的函数	
4.6	溅射深度剖析 XPS	平面基材上多层膜、膜组成随深度变化的样品	否	膜厚和膜组成 膜组成为深度的函数	附录 D

通常作为实验室仪器应用的 XPS 往往配有单色化 Al K α 、非单色化的 Al K α 或 Mg K α X 射线源。对于某些应用, 带有同步辐射 X 射线源的 XPS 是有价值的, 因为可以改变激发样品的 X 射线能量。与 Al X 射线激发相比, 带有 Ag X 射线源的 XPS 也可用于观察更深的区域。在某些情况下, 可能选择低于 Mg K α 或 Al K α X 射线能量的 X 射线激发源以获得表面灵敏度的增强, 而在其他情况下, 可能选择更高的能量以获得更大的体相灵敏度, 以避免与使用溅射深度剖析相关联的假象。

分析人员应知晓 XPS 分析中可能存在的假象。这些假象包括 X 射线照射引起的样品降解、环境真空下样品与气体的反应以及溅射深度剖析期间可能发生的多种效应^[3]。

5.2 常规 XPS

对于平面基材上的均匀薄膜, 膜厚度可通过计算薄膜覆盖层存在时对于某特定发射角基材中元素的光电子谱峰强度与当无薄膜存在时相应谱峰强度的比值而确定。或者, 膜厚也可从膜中元素的光电子谱峰强度与厚膜(膜厚远大于 3 倍 MED)相应强度的比值而获得。膜的化学组成可采用 RSF 法测定。附录 A 描述了获得多层膜薄膜厚度、薄膜化学组成与结构的方法。

对于多层薄膜的分析, 重要的是测定基材上各层的相对顺序。通过测量在两个相隔较大的发射角下各成分的谱峰强度比值的变化, 我们可以估算层序、厚度和组成。附录 A 给出了获得多层膜薄膜厚度、薄膜化学组成与结构的方法。

5.3 变角 XPS

对于膜厚小于 3 倍被测电子最大 MED 的样品,可以使用变角 XPS(ARXPS)^[4]测定膜组成随深度的变化。对于基材上多层膜的每一层,可以获得其组成,或者对于无相边界的样品,可以测定组成分布随深度的变化。对于前一类型的样品,可以估算出膜的厚度。附录 B 给出了用于确定在多发射角方法获得的 XPS 谱图中所测元素的深度剖析的算法。

5.4 峰形分析

峰形分析^[5],即光电子谱峰及与其相关联的非弹性散射电子区域的分析,可用于对膜厚小于 3 倍被测电子最大 MED 的样品,测定其作为深度函数的膜组成。分析者根据峰形分析可以了解样品的预期形态(组成随深度的分布),或者常常可以推知样品的可能形态。附录 C 描述了对定量分析表面已识别相的峰形分析,对于样品近表面形貌给出了有用信息。

5.5 可变光子能量 XPS

对于膜厚达 3 倍于被测电子最大 MED 的样品,可以使用可变光子能量 XPS 以测定膜组成随深度的变化。这种类型的 XPS 测量通常在带有足够宽的光子能量范围的同步辐射上进行,以给予检测光电子 MED 的有用范围。

5.6 溅射深度剖析 XPS

自 1985 年以来,横向分辨率小于 $10\mu\text{m}$ 的商业仪器的“小束斑”XPS 系统已经研制出。带有束聚焦的离子枪也已可用,因此对样品更小区域的更快速溅射成为可能。最近的材料发展(例如开发出用于半导体器件的新的栅极氧化物和多种类型纳米结构)已经刺激了配置有溅射深度剖析的 XPS 应用的增长。要获得无机和有机薄膜的组成深度剖析,而不造成其严重损伤已经成为必要。随着 C_{60} 、氩团簇、水团簇以及其他团簇离子源的发展,对这些材料的 XPS 溅射深度剖析现在已成为可能。已经报道,使用 Ar 团簇离子束^[7]和 C_{60} 离子束^[8,9]对某些聚合物的 XPS 深度剖析损伤低和残留碳污染少。附录 D 提供了 XPS 溅射深度剖析方法指南并给出了示例。

6 样品处理

XPS 可以分析不同类型的金属、半导体、无机化合物和聚合物的薄膜样品。ISO 18116^[10]和 ISO 18117 给出了分析样品的制备和安装指南^[11]。

7 仪器和操作条件

7.1 仪器校准

分析者应用以下的 ISO 规程进行校准或检查 XPS 仪器的性能,或者用仪器厂商的说明书或相应文件检查仪器性能。

- (a) 用 ISO 15472:2001 校准和检查结合能能量标^[12];
- (b) 用 ISO 24237 检查强度标的重复性和一致性^[13];
- (c) 用 ISO 21270 检查强度标的线性^[14]。

7.2 操作条件

7.2.1 能量分辨率

宽扫描的主要目的是定性分析。宽扫描的 Ag 3d_{5/2} 光电子谱峰的半高宽(FWHM) 建议为 2 eV。窄扫描谱可提供定量信息和化学态信息,因此建议 Ag 3d_{5/2} 光电子谱峰的能量分辨率小于 1 eV 的 FWHM。

7.2.2 能量范围和步长

对于要进行的 XPS 分析,宽扫描谱的能量范围应大到足以包括 C KLL 俄歇峰和其他潜在有价值的谱峰。对于 Mg K α X 射线的能量范围应为 1 200 eV,而 Al K α X 射线的能量范围应为 1 400 eV。当如 7.2.1 中所述的宽扫描能量分辨率为约 2 eV 时,扫描步长 1.0 eV 已经足够。对于窄扫描(化学态分析、定量或 XPS 数据的其他数学运算),扫描步长应为 0.05 eV 或 0.1 eV。

7.2.3 多次扫描

对于宽扫描谱和窄扫描谱两者的采集,均建议多次扫描,以允许检查 XPS 谱图随时间所发生的任何变化(例如由于 X 射线强度的变化或者 X 射线辐照下样品的损伤引起的)。

7.2.4 荷电控制和荷电校正

对于绝缘体样品,有可能产生表面荷电。ISO 19318 中描述了荷电控制和荷电校正的方法^[15]。通常可方便地参考使用 C 1s 结合能在 284.6 eV~285 eV 之间所观察到的碳污染峰^[16]。控制粗糙表面的表面电势往往非常困难。

8 XPS 方法、实验条件、分析参数和分析结果的报告

8.1 XPS 薄膜分析方法

应报告选择的 XPS 薄膜分析方法(如第 5 节中总结和附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 中描述的)。

示例 1: 变角 XPS

示例 2: 峰形分析

示例 3: XPS 溅射深度剖析

8.2 实验条件

8.2.1 引言

应报告 XPS 测量的实验条件。应报告 8.2 中叙述的参数值。此外,应报告 XPS 仪器信息以及这里所描述的实验条件。表 2 给出实验参数的例子及其说明。

8.2.2 XPS 仪器

应报告 XPS 测量所用的仪器名称和型号。如果仪器上的任何部件对该特定型号为非标准件,应提供该仪器制造商的或者相关设计特性的信息。

示例: 用于 XPS 实验的仪器是 PHI Quantera SXM。

8.2.3 XPS 分析器

报告的分析器条件应包括电子能量分析器类型、输入透镜的接收角、样品上所测到信号的分析区

域、单位为 eV 的通过能、单位为 eV 的能量分辨率、单位为 eV 的每个峰测量的结合能范围以及单位为 eV 的能量步长。

示例：分析器的接受角为 $\pm 20^\circ$ ，接受区为 $1.0\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ ，通过能为 55 eV，7.2.4 中用于 XPS 测量的 X 射线源的能量分辨率为 0.6 eV，Si 2p 峰测量的结合能范围为 115 eV~95 eV，步长为 0.1 eV。

8.2.4 X 射线源

应报告 X 射线源的类型(例如, Mg K α 、Al K α 、单色化的 Al K α 、使用其他 X 射线源阳极或者同步辐射)、单位为 eV 的光子能量、样品上的照射区域以及 X 射线阳极的耗散功率。如果已知, 应叙述 X 射线束斑大小及其测量方法。

示例 1: 使用单色化的 Al K α X 射线, 光子能量为 1 486.6 eV, X 射线阳极的功率为 50 W, 样品上的辐照区域为 $1.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ 。X 射线束斑为圆形, 其直径, 采用刀口法估算为 100 μm 。束斑直径通过线扫描测定, 相当于两点之间的距离, 即在沿扫描方向上远离各边缘, 该两点间光电子强度是峰高区域 50% 时的距离。

示例 2: 使用常规的 Mg K α X 射线, 光子能量为 1 253.6 eV, 样品上的照射面积大约为 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 功率为 300 W。

8.2.5 XPS 配置

应报告的 XPS 配置, 包括照射在样品上的 X 射线方向与分析器平均接收方向间的角度, X 射线入射至样品上相对于表面法线的角度, 相对于表面法线的光电子的发射角, 以及相对于 X 射线入射平面的分析器的方位角也应报告。

示例: X 射线方向与分析器轴向的夹角为 45° , X 射线垂直入射样品表面, 相对于样品表面法线的光电子发射角为 0° 、 25° 、 37° 、 53° 和 58° , 相对于 X 射线入射平面的分析器方位角为 22.5° 。

8.2.6 荷电控制

应报告用于荷电控制的特殊仪器组件。应报告用于荷电控制的特定实验条件(比如, 单位为 V 的束电压, 来自中和枪的电子束的总束流单位为 μA)。

示例: 对于中和枪, 束斑电压为 -1.4 V (相对于仪器地), 在清洁银上测得的总束流为 10 μA 。

8.2.7 溅射深度剖析的离子枪参数

应报告用于溅射深度剖析的离子枪参数诸如离子种类、束电压、束流、束斑大小、扫描溅射范围大小、入射角、溅射速率以及质量过滤器(如果使用)等。

示例 1: 离子种类为 Ar^+ , 束电压为 1 kV, 束流为 500 nA, 束斑大小为 300 μm , 扫描溅射范围为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 入射角为 45° , 对于 SiO_2 的溅射速率为 3 nm/min。

示例 2: 离子种类为 C_{60}^+ , 束电压为 10 kV, 束流为 10 nA, 束斑大小为 100 μm , 扫描溅射范围为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 入射角为 20° , 对于 SiO_2 的溅射速率为 3 nm/min, 质量过滤器用于选择 10 k eV 的 C_{60}^+ 束。

8.3 分析参数

8.3.1 概述

应报告数据分析中采用的所有方法和参数。这里描述的一些方法和参数, 例如用于分析器的传输函数校正, 用于峰强度计算(如峰面积或峰高)的方法, 以及用于背景扣除(和起始及结束的能量)的方法对于所有的方法都通用。如果报告膜的组成, 则对于每个谱峰应报告相对灵敏度因子的类型及这些因子的数值。表 3 给出各分析参数及其说明的例子。

例子: 传输函数的校正采用比较测量峰面积除以通过能的值随减速比变化获得, 强度计算采用峰面积, 采用迭代 Shirley 背景, Si 2p 的起始和结束能量分别为 107 eV 和 97 eV, Si 2p 的平均基底相对灵敏度因子为 0.368。

8.3.2 IMFP

使用常规 XPS、峰形分析以及 XPS 深度溅射剖析方法计算膜厚度时,应报告所采用的 IMFPs 的数值及其数据来源。

示例:在 Al K α X 射线下, Si 2p 谱峰的 IMFP 值为 3.2 nm,该值从文献[17]中 TPP-2M 获得。

8.3.3 单散射反照率

如附录 A 中所描述的,如果在膜厚度计算中使用到单散射反照率,应报告其数值。

示例:在 Al K α X 射线下, Si 2p 谱峰的单散射反照率值为 0.111。该值从 IMFP 与 IMFP 和 TRMFP 的总和之比值进行计算^[18],如附录 A 中所述。

8.3.4 峰形分析的参数

应报告所选择的结构模型(例如,埋入的薄膜、指数深度分布、均匀深度分布、被覆基材)与所选 Tougaard 非弹性散射截面公式中的 B、C、D 参数值(例如,对于金属和氧化物、聚合物、SiO₂、Si、Ge 和 Al^[83])。附录 C 给出结构模型和各种参数信息。

示例:形态模型选择被覆基材,对于金属和氧化物,分别使用参数 B 和 C 的推荐值 2 866 eV² 和 1 643 eV²(未使用参数 D)。

8.3.5 变角 XPS 参数

应报告深度分布重建的算法类型。如果使用最大熵算法,则应报告最终结果的正则化常数值。应报告深度分布中的任何校正(例如,对于不对称参数、样品结晶度、表面粗糙度、弹性散射)。附录 B 中给出分析算法和校正的信息。

示例:采用最大熵法,计算中正则化常数值 α 固定为 5×10^{-4} ^[19]。

8.3.6 特殊方法

应报告数据分析中使用到的任何特殊方法(例如,解析化学态的曲线拟合、线性最小二乘法拟合、目标因子分析)。

示例: Si 2p 谱进行曲线拟合以确定金属和氧化物化学态的强度。

8.4 汇总表示例

如表 2 和表 3 中所示的含有方法、采集参数和分析参数的汇总表,便于日常使用。

表 2 8.2 所述的实验条件报告例子

参数	表述
日期	2010-04-01
样品描述	SiO ₂ (2.0 nm)/Si(100)(基材)
XPS 方法	膜厚度分析 峰形分析
XPS 仪器	PHIQuanteraSXM
XPS 配置	
分析器与 X 射线源夹角	45°
发射角	45°

表 2 (续)

参数	表述
分析器方位角	相对于 X 射线入射面 22.5°
分析器条件	
电子能量分析器类型	同轴半球形分析器(CHA)
接收角	±20°
接收面积	1.0 mm×0.5 mm
光电子谱峰 1	Si 2p
能量范围	112 eV~92 eV
能量步长	0.1 eV
通过能	55.0 eV
光电子谱峰 2	O1s
能量范围	542 eV~522 eV
能量步长	0.1 eV
通过能	55.0 eV
光电子谱峰 3	C1s
能量范围	298 eV~278 eV
能量步长	0.1 eV
通过能	55.0 eV
X 射线源条件	
X 射线源类型、能量和功率	单色化 Al K α , 1 486.6 eV, 25 W
预期束斑大小	直径 100 μ m
荷电控制	1.4 eV 10 μ A 电子束和 7 eV 35 nA Ar 离子束
溅射束	本次分析未使用,但用于清洁溅射的典型值如下所述
气体种类	Ar
束电压和电流	1 kV, 500 nA
束斑	直径 300 μ m
扫描溅射范围	2 mm×2 mm
入射角	40°
SiO ₂ 溅射速率	3 nm/min
质量过滤器	无

表 3 8.3 所述的分析参数报告例子

参数	表述
分析模式	膜厚
常规参数	传输函数的校正采用比较测量峰面积除以通过能值随减速比变化获得,强度计算采用峰面积,采用迭代 Shirley 背景,Si 2p 的起始和结束能量分别为 107 eV 和 97 eV,Si 2p 的平均基底相对灵敏度因子为 0.368
非弹性平均自由程	使用 Al K α X 射线,Si 2p 峰,IMFP=3.2 nm
单散射反照率	使用 Al K α X 射线下,Si 2p 峰, $\omega = 0.111$
峰形分析参数	不适用
变角 XPS 参数	不适用
特殊方法	曲线拟合以获取元素 Si 和 Si 氧化物谱峰

8.5 分析结果

根据客户要求,应报告下述的分析结果以及所选择的分析方法(如表 1 所列):

- a) 薄膜层序;
- b) 薄膜的厚度和组成;
- c) 作为深度函数的膜组成。

记录和报告上述信息参照 ISO 16243:2011^[20]。

附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 中示出以上所述的 XPS 分析方法的详细说明和示例。表 1 可用于选择适合于所需信息的分析方法。

附 录 A
(资料性附录)
常 规 XPS

A.1 概述

描述了获得多层膜薄膜厚度、薄膜化学组成与结构的方法。在结构分析中,可以获得基材上各膜层相对顺序或者不同官能团的相对深度。

A.2 符号和缩略语

AMRSF:平均基质相对灵敏度因子(Average matrix relative sensitivity factor)

ARSF:原子相对灵敏度因子(Atomic relative sensitivity factor)

EAL:有效衰减长度(Effective attenuation length)

E_i :从覆盖层发射的光电子能量(Energy of the photoelectron emitted from the overlayer)

E_s :从衬底发射的光电子能量(Energy of the photoelectron emitted from the substrate)

ERSF:元素相对灵敏度因子(Elemental relative sensitivity factor)

I_A^{lo} :位于低发射角的组分“A”强度(Intensity of component “A” at lower emission angle)

I_A^{hi} :位于高发射角的组分“A”强度(Intensity of component “A” at higher emission angle)

I_B^{lo} :位于低发射角的组分“B”强度(Intensity of component “B” at lower emission angle)

I_B^{hi} :位于高发射角的组分“B”强度(Intensity of component “B” at higher emission angle)

I_i :从覆盖层发射的光电子(“覆盖层信号”)强度(Intensity of photoelectrons emitted from the overlayer (“overlayer signal”))

I_n :从距离顶层第 n 层发射的光电子强度(Intensity of photoelectrons emitted from n th layer from the top)

I_{n+1} :从距离顶层第 $n+1$ 层发射的光电子强度(Intensity of photoelectrons emitted from $n+1$ th layer from the top)

I_s :从基材发射和传输通过薄膜覆盖层的光电子强度(Intensity of photoelectrons emitted from the substrate and transmitted through the thin-film over-layers)

I_0^i :从半无限覆盖层材料发射的光电子强度(Intensity of photoelectrons emitted from the semi-infinite overlayer material)

I_0^s :从半无限衬底发射的光电子强度(Intensity of photoelectrons emitted from the semi-infinite substrate)

L_n :第 n 层光电子的有效衰减长度(Effective attenuation length of the photoelectron in the n th layer)

L_{n+1} :第 $n+1$ 层光电子的有效衰减长度(Effective attenuation length of the photoelectron in the $n+1$ th layer)

$L(E)$:动能 E 对应的有效衰减长度(Effective attenuation length at kinetic energy E)

N_o :氧化覆盖层的原子密度(Atomic density of the oxide overlayer)

N_s :基材层的原子密度(Atomic density of the substrate)

Q_o :覆盖层弹性散射校正因子(Elastic-scattering correction factor in the overlayer)

Q_e : 基材层弹性散射校正因子(Elastic-scattering correction factor in the substrate)

$R_{A/B}$: 高发射角时组分 A 与 B 的强度比与低发射角时组分 A 与 B 的强度比之比值(Ratio of intensities at high emission angles of component A to B and low emission angles of component A to B)

R_{expt} : 从氧化覆盖层发射与从基材层发射的光电子强度之比值(Ratio of intensities for photoelectrons emitted from the oxide-overlayer and the substrate)

RSF: 相对灵敏度因子(Relative sensitivity factor)

R_o : 从块体氧化物发射与从块体基体材料发射的光电子强度之比值(Ratio of intensities of photoelectrons emitted from the bulk oxide and the bulk substrate material)

S_n : 第 n 层组分的相对灵敏度因子(Relative sensitivity factor of the component in the n th layer)

S_{n+1} : 第 $n+1$ 层组分的相对灵敏度因子(Relative sensitivity factor of the component in the $n+1$ th layer)

t : 薄膜覆盖层的厚度(Thickness of the thin-film overlayer)

t_n : 第 n 层的厚度(Thickness of the n th layer)

t_{n+1} : 第 $n+1$ 层的厚度(Thickness of the $n+1$ th layer)

$W(\beta, \gamma)$: 原子光电发射的角分布作为 β 和 γ 的函数(Angular distribution of photoemission from an atom as a function of β and γ)

W_o : 从覆盖层发射的光电子的角分布(Angular distribution of photoelectrons emitted from the overlayer)

W_e : 从基材层发射的光电子的角分布(Angular distribution of photoelectrons emitted from the substrate)

x_e : 在基材层的目标元素的原子分数(Atomic fraction of the target element of the substrate)

x_o : 在覆盖层的目标元素的原子分数(Atomic fraction of the target element of the overlayer)

x_i : 元素 i 的原子分数(Atomic fraction of the element i)

Z : 元素的原子序数(Atomic number of an element)

Z_{av} : 平均原子序数(Average atomic number)

α : 相对于样品表面法线的光电子发射角度(Angle of photoelectron emission with respect to the surface normal of the sample)

β_{eff} : 说明在固体中光电子角分布弹性散射效应的有效非对称参数(Effective asymmetry parameter, accounting for effects of elastic scattering on the photoelectron angular distribution in a solid)

Γ : X 射线方向和朝向分析器的大致方向之间的角度(Angle between the direction of X-rays and the mean direction towards the analyser)

Γ_i : 为确定 ζ , 经过计算、平均和内插的参数(Calculated, averaged, and interpolated coefficients for determining ζ) ζ : Ratio of the transport mean free path to the inelastic mean free path λ_i (Inelastic mean free path)

ζ : 输运平均自由程与非弹性平均自由程的比值(Ratio of the transport mean free path to the inelastic mean free path λ_i (Inelastic mean free path))

λ_i : 非弹性平均自由程(Inelastic mean free path)

λ_e : 在块体基材层的非弹性平均自由程(Inelastic mean free path in the bulk substrate)

λ_o : 在块体覆盖层的非弹性平均自由程(Inelastic mean free path in the bulk overlayer)

λ_{tr} : 输运平均自由程(Transport mean free path)

ω : 单散射反照率(Single-scattering albedo)

A.3 薄膜厚度分析

当覆盖层薄膜均匀一致时,覆盖层薄膜的厚度可以使用 XPS 测量。

当薄膜厚度小于目标光电子峰 MED 的 3 倍且 $\alpha \leq 58^\circ$ 时^[21],从式(A.1)可以确定覆盖层薄膜厚度 t :

$$t = L(E_s) \cos\alpha \ln\left(\frac{I_s}{I_0^s}\right) \dots\dots\dots (A.1)$$

或式(A.2)

$$t = L(E_i) \cos\alpha \ln\left(1 - \frac{I_i}{I_0^i}\right) \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

α ——光电子发射角(相对于表面法线);

$L(E_s)$ 和 $L(E_i)$ ——对应于基材光电子能量 E_s 与覆盖层能量 E_i 下的覆盖层薄膜的有效衰减长度;

I_s 和 I_0^s ——从基材至覆盖层薄膜测量的强度和所述单纯基材测量的强度;

I_i 和 I_0^i ——从覆盖层薄膜测得的强度和该厚层膜测得的强度。

对于谱峰强度的测量,参照 ISO 20903^[22]。

当 $\alpha \leq 50^\circ$ 时,从式(A.3)^[2],或者当 $\alpha \leq 58^\circ$ 时,从式(A.4)^[23]可以估算 EAL^[21]:

$$L(E) = \lambda_i (1 - 0.735\omega) \dots\dots\dots (A.3)$$

或

$$L(E) = 0.979\lambda_i [1 - \omega(0.955 - 0.077\ln Z)] \dots\dots\dots (A.4)$$

式中

$$\omega = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_{av}} = \frac{1}{1 + \zeta} \dots\dots\dots (A.5)$$

从式(A.6)可以估算元素 i 的 ζ 值^[18]:

$$\zeta_i = \exp[\Gamma_{i,3} \ln^3 E_i + \Gamma_{i,2} \ln^2 E_i + \Gamma_{i,1} \ln E_i + \Gamma_{i,0}] \dots\dots\dots (A.6)$$

式中元素 i 的 $\Gamma_{i,3}$, $\Gamma_{i,2}$, $\Gamma_{i,1}$, 和 $\Gamma_{i,0}$ 值可从参考文献[32]表中获得。对于化合物或合金,物质 m 的 Γ_m 可从该物质的平均原子数 Z_{av} 进行估算^[18]。

$$Z_{av} = \sum x_i Z_i \dots\dots\dots (A.7)$$

对应于平均原子数 Z_{av} 的 Γ_m 值可在参考文献[32]表中选取。如果 Z_{av} 不是一个整数,可以利用邻近元素的 Γ_m 值进行插值计算^[18]。

λ_i 值可以从 TPP-2M 预估式^[17,32]和数据库^[23]获得。亦可从两个数据库^[24,25]、计算机代码 ELSE-PA^[26]和预估式^[27]获得。

对于覆盖层为氧化物的金属基材,可利用式(A.8)计算膜厚^[28]。

$$t = L(E) \cos\alpha \left(1 + \frac{R_{\text{expt}}}{R_0}\right) \dots\dots\dots (A.8)$$

式中:

R_{expt} ——从氧化覆盖层与从基材发射的光电子强度之比;

R_0 ——对应大块固体(或足够厚的膜层)的相应比值。

对于氧化物样品,建议实验测量 R_0 值与谱图分析时采用相同的谱峰拟合算法,以利于获得膜层厚度的精确测量^[19]。或者也可依照文献[21,29,30]计算 R_0 值。

$$R_0 = \frac{x_o N_o Q_o(\alpha, \omega) W_o \lambda_o}{x_e N_e Q_e(\alpha, \omega) W_e \lambda_e} \dots\dots\dots (A.9)$$

$$W(\beta_{\text{eff}}, \gamma) = \frac{1}{4\pi} \{1 - [\beta_{\text{eff}}(3\cos^2\gamma - 1)/4]\} \dots\dots\dots (A.10)$$

式中：

- N_o ——氧化物中的原子密度；
- $Q_o(\alpha, \omega)$ ——氧化物的弹性散射校正因子；
- W_o ——来自氧化物的光电子的角度分布；
- λ_o ——氧化物中非弹性平均自由程；
- $N_e, Q_e(\alpha, \omega), W_e,$ 和 λ_e ——基材中的相应数值。

ISO 18392:2005^[31] 和 ISO 20903:2006^[22] 给出从所获得谱图中进行背景扣减的指南。

A.4 化学组成

RSFs 常用于未知样品的定量。对于光电子能量大于 200 eV 的建议应用平均矩阵相对灵敏度因子 AMRSFs^[32]。ISO 18118:2004 给出了通过 XPS 方法进行定量表面分析的指南^[32]。

注：只有当薄膜均匀且其表面平整时才推荐使用 RSFs。

A.5 结构分析

在实际的薄膜分析中，重要的是确定基材之上不同层的相对顺序或者在一个特定的层不同的官能团，如 C=O, NO₂ 等的相对位置(深度)。Seah 等人提出了一种简单的方法来估量膜层顺序，其通过测量组分在两个发射角(其推荐值为相对样品法线 0°和大于 70°的角度)的谱峰强度比值的^[33]变化，这种方法被称为结构分析。利用它可以确定样品中不同膜层的相对深度(从表面)。光电子信号在高发射角与低发射角的强度比值越大，该膜层越接近表面。图 A.1 显示在低和高发射角测量的谱图的示例，而表 A.1 显示依照强度比值确立的图层顺序。

同样的方法也可以判断膜层的厚度和组分。指定组分“A”信号强度在低和高发射角分别为 $I_A^{\theta_L}$ 和 $I_A^{\theta_H}$ 。类似地，组分“B”信号强度在低和高发射角分别为 $I_B^{\theta_L}$ 和 $I_B^{\theta_H}$ 。因而比值 $R_{A/B}$ 的计算式为：

$$R_{A/B} = \frac{I_A^{\theta_H}}{I_A^{\theta_L}} \times \frac{I_B^{\theta_L}}{I_B^{\theta_H}} \dots\dots\dots (A.11)$$

假设各组分的 EALs 基本相同，如果 $R_{A/B}$ 值大于 1，则组分“A”位于组分“B”之上。所有组分的相对深度可按此程序进行估算。如果 $R_{A/B}$ 值接近于 1，则组分“A”与组分“B”在同一膜层中。如果 $R_{A/B}$ 值小于 1，则组分“A”位于组分“B”之下。

在确定膜层顺序之后，采用式(A.12)进行强度比值的迭代计算，通过改变各层的组分与厚度，可以使强度的计算值与测量值之间的差异最小化^[34]。

$$\frac{I_n}{I_{n+1}} = \frac{s_n t_n L_{n+1}}{s_{n+1} t_{n+1} L_n} \times \exp \left[\frac{1}{\cos\alpha} \left(\frac{t_n + \dots + t_1}{L_{n+1}} - \frac{t_{n+1} + \dots + t_1}{L_n} \right) \right] \dots\dots\dots (A.12)$$

式(A.12)中的 EALs 的比值可依照式(A.13)进行估算：^[35]

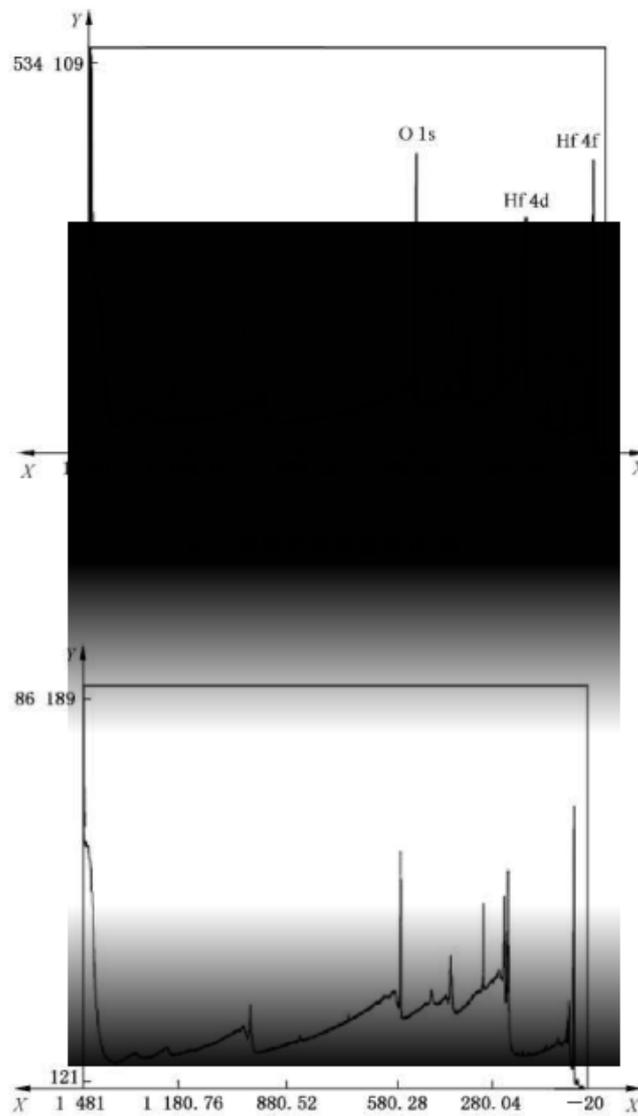
$$\left(\frac{L_{n+1}}{L_n} \right) = \left(\frac{E_{n+1}}{E_n} \right)^{0.75} \dots\dots\dots (A.13)$$

式(A.13)忽略特定元素由于化学状态变化导致的原子相对灵敏度因子的变化。该方法可适用于膜厚度小于光电子 EAL 几倍的薄膜。

A.5.1 使用两个发射角的方法进行结构分析的例子

图 A.1 显示了由一个在硅衬底上具有高介电常数的薄膜组成的样品在两组不同发射角条件下测试的 XPS 谱图^[36]。从这些谱图,可以获得如表 A.1 所示的所测元素的峰强度比值。使用式(A. 11)~式(A. 13),可以获得如图 A.2 所示的结构。

注:两发射角方法是基于这样的假设,即每一层物质是由单一的元素、化合物或其混合物组成的。然而,一个检测元素可以分布于不止一层中。如果该层化合物是已知的先验信息,为了获得该膜厚信息,需通过最小化从式(A.12)计算所得强度与变化每层组成与厚度所测得强度的差异进行迭代计算。



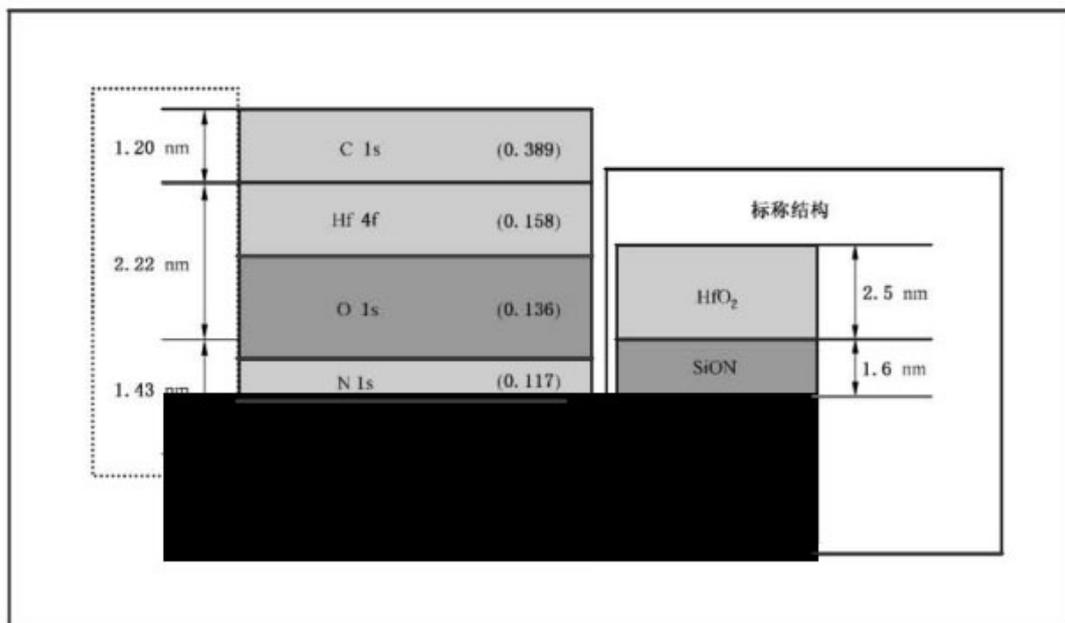
b) 相对于表面法线 73°角

注:检测到 O,N,C,Hf 与 Si 的光电子谱峰^[36]。

图 A.1 不同发射角度测试的薄膜样品的 XPS 谱图

表 A.1 在两个发射角的光电子峰的强度比(据图 A.1 的 XPS 谱图)

光电子谱峰	在角度 0° 的强度	在角度 73° 的强度	强度比值 I_{73}/I_0	层序
Hf 4f	1 051 384	166 280	0,158	2
Si 2p(衬底)	54 066	1 023	0,019	6
Si 2p(化合物)	11 892	526	0,044	5
C 1s	97 096	37 746	0,389	1
N 1s	53 468	6 279	0,117	4
O 1s	701 805	95 218	0,136	3



注 1: 从图 A.1 的 XPS 谱图获得的该薄膜样品的层结构示于左侧, 该样品的标称结构示于右侧。

注 2: 括号内的数值为在发射角 73° 与发射角 0° (法线发射) 测得的谱峰强度的比值^[16]。

图 A.2 从图 A.1 的 XPS 谱图获得的薄膜样品的层结构

附录 B
(资料性附录)
变角 XPS

B.1 概述

下面描述所给出的算法,用于确定在多发射角方法获得的 XPS 谱图中所测元素的深度剖析。

B.2 符号和缩略语

A : 仪器传输函数 (Instrument transmission function)

$c(z)$: 位于深度 z 的元素浓度 (Concentration of the element at depth z)

$c_{j,k,calc}$: 位于角度 k 的元素 j 的原子浓度计算值 (Calculated values of the atomic concentration of element j at angle k)

$c_{j,k,obs}$: 位于角度 k 的元素 j 的原子浓度观测值 (Observed values of the atomic concentration of element j at angle k)

EAL: 有效衰减长度 (Effective attenuation length)

$I_i(\theta)$: 检测位于相对表面法线的角度 θ 的元素 i 的光电子强度 (Photoelectron intensity of element i detected at angle θ from the surface normal)

$I_j(\theta)$: 检测位于相对表面法线的角度 θ 的元素 j 的光电子强度 (Photoelectron intensity of element j detected at angle θ from the surface normal)

L : 有效衰减长度 (Effective attenuation length)

MED: 平均逃逸深度 (Mean escape depth)

MEM: 最大熵法 (Maximum entropy method)

$m_{j,i}$: 第 i 层中元素 j 的初始原子浓度 (Initial atomic concentration of element j in i th layer)

$n_{j,i}$: 第 i 层中元素 j 的模拟原子浓度 (Simulated atomic concentration of element j in i th layer)

Q : 联合概率函数 (最大熵法) (Joint probability function (maximum entropy method))

S : 熵 (Entropy)

S_i : 元素 i 相对灵敏度因子 (Relative sensitivity factor of element i)

S_j : 元素 j 相对灵敏度因子 (Relative sensitivity factor of element j)

T : 仪器传输函数 (Instrument transmission function)

$W(\gamma)$: 从一个给定的原子亚壳层发射的光电子的角度分布 (非对称因子) [Angular distribution of photoelectrons emitted from a given atomic subshell (Asymmetry factor)]

$X_i(\theta)$: 元素 i 在发射角 θ 的浓度 (Concentration of element i at emission angle θ)

A : 调规常数即控制熵项的贡献程度 (Regularizing constant that controls the extent of contribution of the entropy term)

B : 对一个给定的光电子峰假设偶极跃迁的不对称参数 (Asymmetry parameter for a given photoelectron peak assuming dipole transition)

γ : 入射 X 射线的方向与分析光电子的之间的角度 (Angle between the direction of incident X-rays and the analysed photoelectrons)

θ : 发射光电子相对于样品表面法线的角度 (Angle of photoelectron emission relative to the

surface normal of the sample)

σ : 光化电离截面 (Photoionization cross section)

$\sigma_{j,k}$: 元素 j 在角度 k 下的无偏差方差(均方差)(Unbiased variance of element j at angle k)

χ^2 : 卡方(统计)(Chi-squared(statistics))

B.3 变角 XPS 测量

变角 XPS 通过倾斜样品或者并行采集方法进行。对于前一种方法,只倾斜样品,X 射线源与分析器的角度为恒定,仅当 X 射线源与分析器的角度为魔角即 $\gamma \approx 54.7^\circ$ 时,光电子的各向异性才微不足道。

参考文献[4,37,38,39,40,41]报道了确定元素深度剖析的算法。近年来,在许多领域,已经发展了并行采集方法用于快速变角 XPS 分析。并行采集方法采集一些不同发射角的谱图,同时通过利用一种特殊的镜头分析器系统。

为了从变角 XPS 测量中获得浓度的深度剖析,首先需测试至少 2 种不同发射角度的光电子强度。在模型计算中,获得的光电子强度作为发射角的函数被转换为各组分浓度作为深度的函数。

在下文所列的假设条件下,对于给定轨道给定元素的光电子强度 F ,可写为^[42]:

$$F(\theta) = TA\sigma W(\gamma) \int_0^\infty c(z) \exp\left(\frac{-z}{L \cos\theta}\right) dz \dots\dots\dots (B.1)$$

式(B.1)所做的假设为^[42]:

- a) 样品为无定形或者在分析区域内的细的多晶体,其光电子衍射效应可以忽略不计的;
- b) 弹性散射可以忽略;
- c) 离开样品表面的电子折射是微不足道的;
- d) 光电子的有效衰减长度独立于它所通过的物质组成;
- e) 试样表面在原子尺度上是光滑的;
- f) 电子分析器的接受角非常小,有限的立体角效应可以忽略不计;
- g) 样品在 x, y 平面上是均匀的;
- h) 用于评估峰强度的算法分辨率谱峰的变化宽广的相对峰强及背景而不引入系统误差。

上述假设并不总是有效的,但它们对于已公布的浓度-深度-分布重构的方法是必要的。

$$I(\theta) = \frac{F(\theta)}{TA\sigma W(\gamma)} \dots\dots\dots (B.2)$$

式(B.1)因而可以表示为:

$$I(\theta) = \int_0^\infty c(z) \exp\left(\frac{-z}{L \cos\theta}\right) dz \dots\dots\dots (B.3)$$

注: 式(B.3)本质上是一个拉普拉斯变换。从式(B.3)进行的浓度-深度剖面复原需拉普拉斯变换反转,它代表一类不适定的数学问题。需矩阵求逆来解决这个没有独特的解决方案的问题,而且,对于实验数据的误差或噪声的反演极为敏感。为了克服这些问题,已经开发了计算浓度-深度剖析的许多算法^[37,43,44,45,46,47,48,49,50,51]。

当薄膜含有 N 个元素时,元素 i 在发射角 θ 的测量原子浓度可表示为式(B.4):

$$X_i(\theta) = \frac{I_i(\theta)/S_i}{\sum_{j=1}^N I_j(\theta)/S_j} \dots\dots\dots (B.4)$$

估算角度剖面可依照式(B.3)进行模拟,通过改变初始深度剖面的元素分布并将之与测量的角度剖面进行比较。

线性最小二乘法或者相应的修正发一般适用于这种模拟,但也可能出现问题,例如,强度数据有限,在各个角度被假定为相同的数据信号的不确定性。从一组有限的数据集获得一个自洽的结果,最大熵法 MEM 也许是更合适的工具^[52,53]。

简要描述基于 Tikhonov 正则化法与最大熵法 MEM 的正则化方法。依照式(B.3)复原浓度-深度剖面 $c(z)$ 的一个方法是最小化平方差的总和。

$$\varphi = \left\| \int_0^\infty c(z) \exp\left(\frac{-z}{L \cos\theta}\right) dz - I(\theta) \right\|^2 \dots\dots\dots (B.5)$$

然而,由于反转的不安定属性,测量的强度 I 的微小变化可能导致变化很大的剖面分布。正则化方法之一, Tikhonov 正则化法^[54,55]往式(B.5)增加了一个额外的术语式,如式(B.6)所示,以规范该解决方法。

$$\varphi = \left\| \int_0^\infty c(z) \exp\left(\frac{-z}{L \cos\theta}\right) dz - I(\theta) \right\|^2 + \alpha \|c(z)\|^2 \dots\dots\dots (B.6)$$

常数 α , 一个任意参数, 是一个控制深度剖面平滑性的附加项贡献的平滑参数。重要的是制定一个标准来选择 α 值, 使它足够大可以稳定该方法, 但又足够小可以保持存在于深度剖面的实时特性^[44]。

按式(B.7)给出熵:^[43,56]

$$S = \sum_{j=1}^N \sum_{i=0}^p \left[n_{j,i} - m_{j,i} - n_{j,i} \log\left(\frac{n_{j,i}}{m_{j,i}}\right) \right] \dots\dots\dots (B.7)$$

当如式(B.8)表示的卡方 χ^2 在所测量变角 XPS 数据的不确定度内时通过最大化熵 S 可以获得最大熵解法。

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{N_{th}} \frac{(c_{j,k}^{calc} - c_{j,k}^{obs})^2}{\sigma_{j,k}^2} \dots\dots\dots (B.8)$$

如式(B.9)所示, 通过最大化联合对数概率函数 Q , 这些条件可以同时满足:

$$Q = \sigma S - \frac{\chi^2}{2} \dots\dots\dots (B.9)$$

注: α 数值过大将导致与数据无良好一致的平滑过度的解决方法。 α , 数值过小, 由于试图重现数据中的噪声, 将导致过度拟合数据。

薄膜深度剖面改变之后, 所测的角剖面可能只有少量变化。其结果是, 在一个局部最小值的计算解决方法很容易获得。因此, 为了优化最大熵法, 应考虑下面的问题。

- a) 可以比较两个或两个以上的深度剖面的初始估值, 特别是, 利用薄膜的先验信息进行参数的优化极为重要^[45];
- b) 可以使用贝叶斯统计分析来确定实验数据中噪声的整体缩放比例, 从而避免在最大熵法中需估算停止计算点^[45];
- c) 其他方法, 如卢瑟福背散射光谱, 可以与变角 XPS 结果进行比较^[57,58]。

以下描述可能会导致所测量和分析的变角 XPS 数据的不确定性的一些因素。

注: 变角 XPS 数据分析策略发展的附加指南已经出版^[59]。

B.3.1 不对称因子

式(B.1)的因子 $W(\gamma)$ 为描述光电子角分布的不对称因子。当弹性散射可忽略不计, 激发源是常规的 X 射线管(即, 非偏振光的 X 射线管), $W(\gamma)$ 由式(B.10)给出:

$$W(\gamma) = 1 + \frac{1}{2}\beta\left(\frac{3}{2}\sin^2\gamma - 1\right) \dots\dots\dots (B.10)$$

式中:

β ——不对称参数, 对于给定的光电子峰和依赖的光子能量, 它为一常数。

当进行变角 XPS 测量时, 通过倾斜仪器上样品使 X 射线入射方向与分析光电子间的角度 γ 接近 54.7° , 对于给定轨道的所有发射角的不对称因子为常数。然而, 对于并行变角 XPS 采集能力的仪器, 不对称因子 $W(\gamma)$ 可能会随着发射角的变化而变化。这意味着通过使用并行变角 XPS 仪器测量的光电子强度, 在其进行量化前应预先校正光电子的各向异性。

B.3.2 结晶性

众所周知,从单晶样品发射的光电子会给出强烈的衍射峰^[60,61]。大量的关于归因于衍射的光电子强度的调制效应的研究已表明,测量几何构型与角度间隔的选择对于取自于单晶样品或者带有小部分朝向有助于测量信号晶粒的样品的变角 XPS 数据的量化至关重要^[62,63]。为了避免在量化过程中引入相关于结晶性的不精确性,建议使用一些不同的测量几何构型(例如,不同的角度间隔和不同的方位角)来获取变角 XPS 数据。

B.3.3 表面粗糙度

大部分的从变角 XPS 测量进行的关于浓度-深度-分布重构或者膜厚计算的算法都假定待分析的样品具有原子级平整的表面和平界面。然而,上规模的信息深度,工业样品的表面粗糙度一般是高的。对于一些不同的模型,表面粗糙度对于光子强度的影响已经作了研究,并已指出,表面粗糙度可能复杂化变角 XPS 数据的量化^[64,65,66,67,68,69,70,71,72]。

B.3.4 弹性散射

在浓度-深度-分布重构算法中,光电子的弹性散射通常被忽略。然而,在衰减长度估算中,忽略这个因素将导致错误,特别是,当在发射角度大于 60° 时进行测量。在近表面区域,当朝着较小发射角度移动的电子被弹性散射时,它们可能被弹性散射至朝着较大发射角的方向移动^[29]。因此,在大的发射角,源自于基材的光电子信号的强度变得高于预期。曾有人建议,通过使用大于 60° 的发射角可以最小化与此效应相关的错误^[29,73,74]。尽管如此,在修正所测量的强度分布以及在基于可忽略不计的弹性散射推导出的组成-深度剖析引入的伪迹,弹性散射效应依然显著^[75]。

B.4 变角 XPS 数据处理的评论

图 B.1 给出从一组变角 XPS 数据使用四种算法确定深度剖面分析结果的比较。本例中的样品包含铝基底上的氧化铝以及污染有不明来历及深度剖析的两种硅物种的氧化态^[73]。每个方法都给予作为发射角函数的测量强度很好的拟合。然而,这些推导的深度剖析存在着很大差异。正则法和最大熵法给出更有用的结果,这些结果需小心解释,因为它们依赖于深度分析形式或样品组成的假设。关于深度分析可能形式的深厚先验知识有望提高深度分辨力^[73]。当选择重建深度分析的约束条件时,这些非线性分析方法的使用者应非常小心。

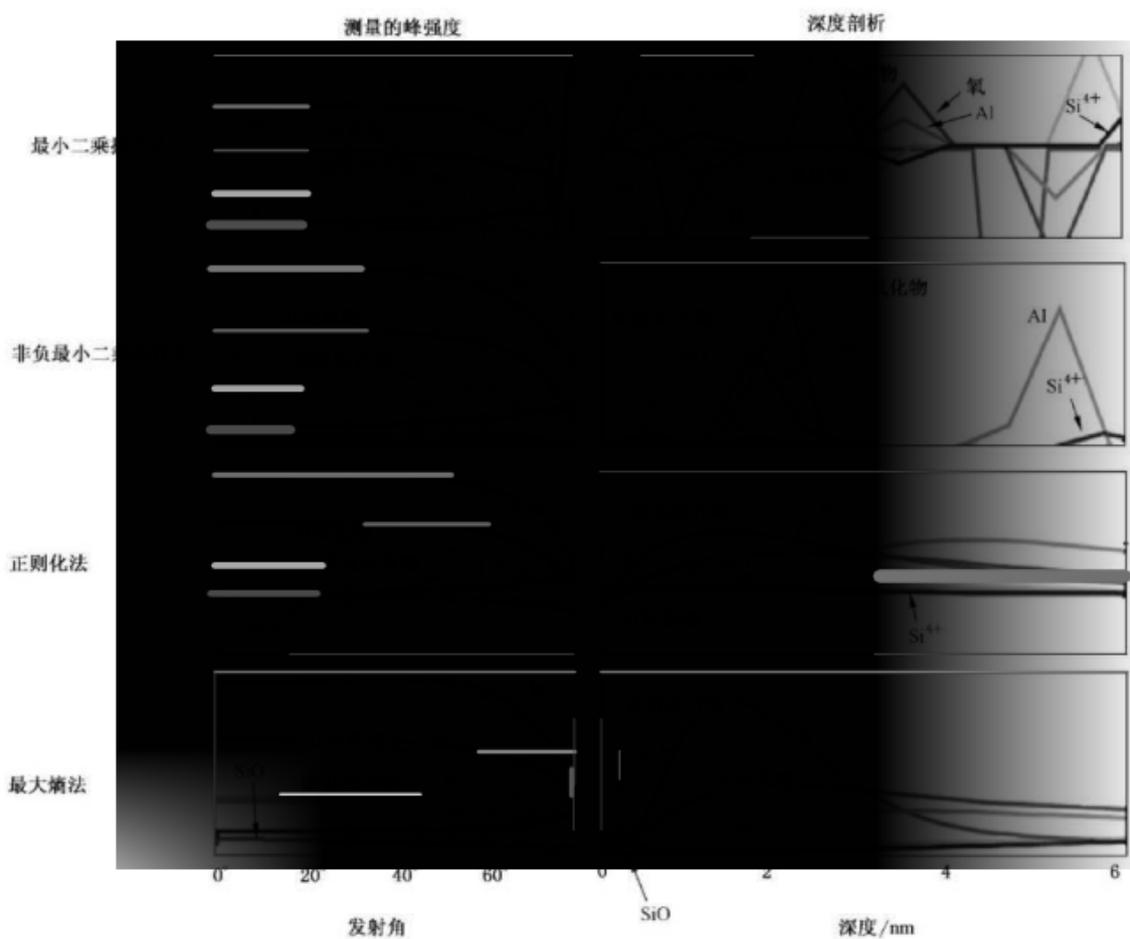


图 B.1 从变角 XPS 数据复原连续深度剖面的四种算法的比较^[73]

附 录 C
(资料性附录)
峰 形 分 析

C.1 概述

对于样品近表面形貌,光电子谱的峰形分析可以给出有用信息。这里对定量分析表面已识别相的峰形分析给予了描述。

C.2 符号和缩略语

AOS:物质的量,以原子数每平方纳米为单位(Amount of substance in atoms/nm²)

A_p :峰面积(Peak area)

A_p^H :具有均匀原子密度分布 c_H 的固体谱峰面积(Peak area from a solid with a homogeneous atomic distribution of density c_H)

c_H :原子密度,以原子数每平方纳米为单位(Density in atoms/nm³)

d :作为参考物质的具有同一原子密度的均匀膜的膜厚度(Film thickness of a uniform film with the same atomic density as the reference material)

dE_0 :在动能 E_0 处的能量间隔(Energy interval at kinetic energy E_0)

$F(E)$:真实谱(True spectrum)

$F(E_0, \Omega)$:从处于动能 E_0 和立体角 Ω 位置能量间隔为 dE_0 的原子激发的真实谱(True spectrum excited from an atom in an energy interval dE_0 at E_0 and solid angle Ω)

$f(z)$:作为深度函数的原子分布(Atomic distribution as a function of depth)

I_0 :从半无限固体基材发射的光电子的强度(Intensity of photoelectrons emitted from the semi-infinite solid substrate)

I_B :背景高度(Background height)

IMFP:非弹性平均自由程(Inelastic mean free path)

$J(E)$:实测的 XPS 谱(Measured XPS spectrum)

$J(E, \Omega)$:实测的 XPS 谱(Measured XPS spectrum)

$K(T)$:微分非弹性散射截面(Differential inelastic-scattering cross section)

L :衰变长度(Decay length)

s :无物理意义的积分变量(Integration variable without physical significance)

T :能量损失,以 eV 为单位(Energy loss in eV)

z :深度,以 nm 为单位(Depth in nm)

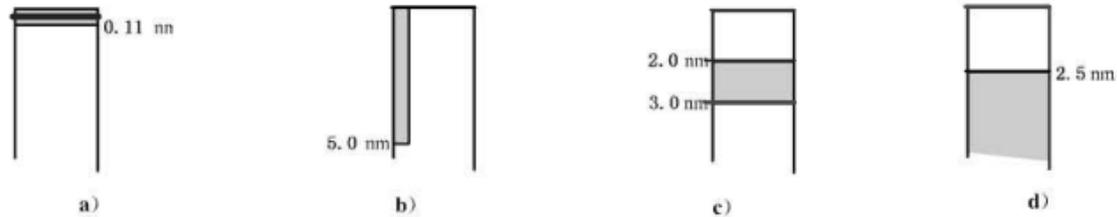
Ω :立体角(Solid angle)

θ :相对于样品表面法线的光电子发射角度(Angle of photoelectron emission relative to the surface normal of the sample)

λ :非弹性平均自由程,以 nm 为单位(Inelastic mean free path in nm)

C.3 峰形分析的量化策略

自 1983 年以来,已发展了各种不同复杂程度的方法用于从变化巨大的非弹性背景中提取定量信息,非弹性背景与依赖于发射原子深度剖析的光电子谱峰相关联。所有的信息源自于一单一谱的分析,因而当光电子发射角接近于表面法线时,它也适用于粗糙表面的定量分析。由 Tougaard 等开发的该项技术^[5,76,77,78,79,80,81],依靠的事实是发射电子能量分布的非弹性背景强烈并具有特征性地依赖于对所选光电子谱峰负责的原子的深度-浓度分布(见图 C.1)。



这些不同的表面形态均给出相同的 XPS 峰强度

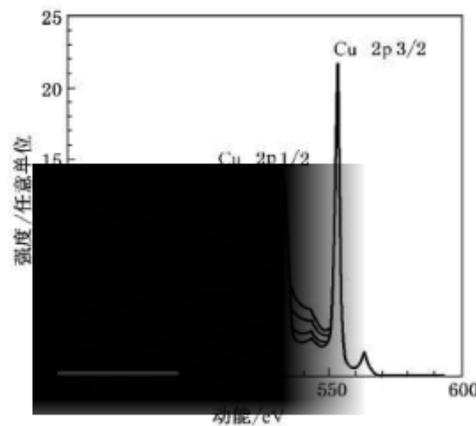


图 C.1 铜原子在 Au 上的四个迥然不同的表面和近表面分布,给出相同的 Cu 2P_{3/2} 峰强度但完全不同的非弹性背景^[79]

某些电子在其离开样品过程中经历非弹性散射过程,其在单一散射事件中典型的能量损失介于 10 eV~30 eV^[82,83]。单一和多重的非弹性能量散射导致一个具有相应于弱特性等离子基元和带间跃迁的相当宽化的背景,但,对于几个固体(例如,Al, Si, SiO₂),可以观察到清晰的等离子基元峰^[83]。相较于固体激发点的原始分布,多重-散射过程导致一个宽化、可测量的能量分布^[76,77,78]。非弹性-散射事件间的距离仅约 1 nm^[17,84]和由此产生的低于特征光电子谱峰 50 eV~100 eV 的宽能量范围的背景形状,因此,关键取决于纳米尺度的原子深度剖析。这种现象可用于提高 XPS 定量的准确性,并提供发射原子的深度剖析信息^[78,79,80]。为了解释已测的 XPS 谱图,根据对与特征峰相关联的背景形状简单地目视检查,从而能够直观地识别深度剖析信息是有用的。

图 C.1 显示了以 Cu 原子在金基体上的四种不同分布为例说明 Cu2p 谱峰形与 Cu 原子深度剖析依赖关系的模型计算结果。即使是个固体样品的最表面 Cu 浓度在 0~100% 间变化,其 Cu2p 的 XPS 谱峰强度值依然相同,然而表面区域内的实际 Cu 量可在约等于 0.11 nm(如在图 C.1 的类型 a)中)或 1.0 nm [如在图 C.1 的类型 c)中]或甚至更大区域(如在图 C.1 的类型 d)中)间的任何地方。从这个例子,很明显,除非已知原子深度剖析,谱峰面积只能给出定性的组成信息。对于准确定量,测定原子浓度

的任务因而不能脱离测定深度剖析的任务。

很显然,谱图中在低于 Cu 特征峰的宽能量范围内的背景贡献强烈依赖于元素的深度剖析。因此,很容易地通过实验来区分图 C.1 中超过 50 eV 能量区域的含深度剖析贡献的四个背景谱图。

非弹性散射与深度剖析的依赖关系如此之强,甚至很简单,因而近似模型可以显著提高定量分析的准确性,并且已经开发了各种不同复杂程度的模型。下面章节将描述这些内容。为了对这一技术作一清楚的描述,将以一具体例子,即图 C.2 中一个暴露于海洋环境的铁样品的谱图进行说明。

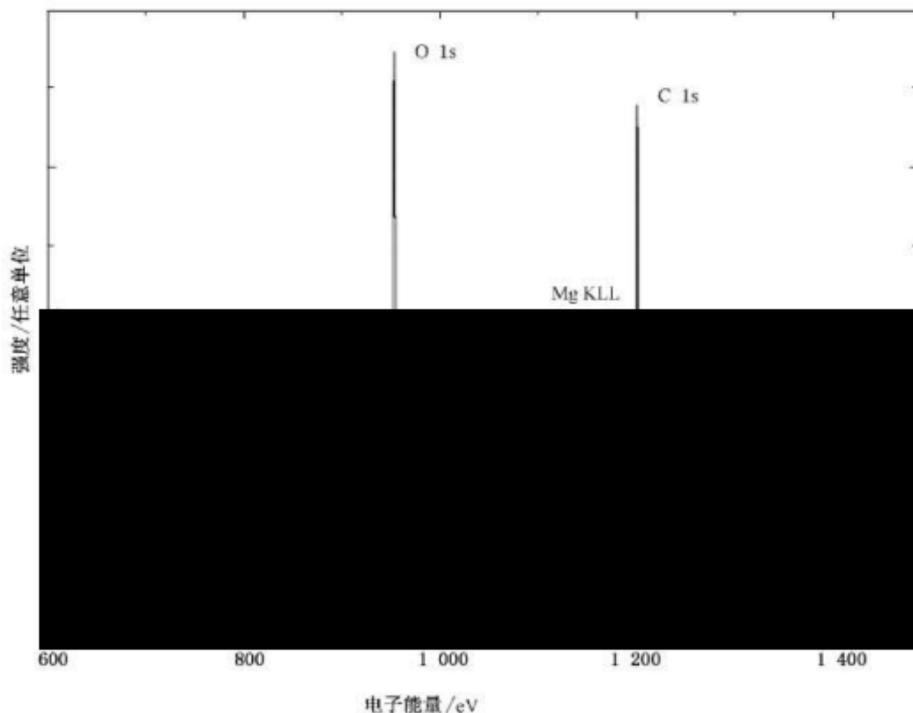


图 C.2 暴露于腐蚀性海洋环境中铁样品的 Al K α 激发的 XPS 谱,据文献^[85]

C.3.1 目视检查

仅仅通过对图 C.2 中的 Fe 2p 谱进行简单的目视检查^[85],很明显地可以看出,其深度剖析类型为图 C.1 中的类型(d),而不是任何其他类型。因此,可以得出 Fe 主要分布在体相的结论,而 O1s 背景为类型(b)或(c),预示着氧原子主要分布于物质最外层。可以立即得出定性结论,样品由覆盖有相当厚氧化层的铁基材组成。因此,只要快速浏览一下 XPS 宽扫描谱,将之与特征性的深度剖析类型和图 C.1 中相应的谱峰类型进行比较,就可以给出各种元素深度剖析的粗略定性图片。

C.3.2 谱峰面积与背景强度比值 A_p/I_B

最简单地定量描述谱峰类型与背景随深度的变化是在一低于特征谱峰能量的选定的能量处计算谱峰面积 A_p 与背景高度增加值 I_B 之比值。这一比值对深度剖析非常敏感,因为 A_p 和 I_B 随固体中原子的深度剖析变化呈现相反的变化方向。对于一个均匀分布的原子,已经证明,这个比值 D_0 ,不依赖于物质材料和谱峰能量,几乎恒定(约 23 eV)。因而与该值的偏差值可用于估计原子的深度剖析^[76,86]。

从图 C.3 可以理解该算法。 A_p 为从已测谱(图 C.2 Fe 2p 区域扣减线性背景(虚线)后确定的谱峰面积(图 C.2 中 Fe 2p 的双重峰)。 I_B 为低于谱峰能量 30 eV 测量的强度增加值(如这里,双重峰的例子,谱峰结构的几何加权中心作为参考能量)。依照表 C.1 规则,可以快速估算原子的深

度剖析。对于一个给定的系统,该方法可以通过标定 D_0 ,即分析一个具有均匀原子深度剖析的样品确定的比值 A_p/I_B 进行微调。图 C.2 中 Fe 谱的一个应用例子也示于图 C.3 中,其给出的比值 $A_p/I_B = 3.9$ eV。依照表 C.1 中的规则,这一结果表明 Fe 位于样品体相深处。对于 O1s 谱峰,得到值 $A_p/I_B = 14.9$ eV(见表 C.4),根据表 C.1 中的规则,表明氧原子分布限于较浅层。在文献[87]和[88]可以找到该算法的其他实际应用示例。

表 C.1 依照比值 A_p/I_B 估计深度剖析的规则^[76]

A_p/I_B	深度剖析
≈ 23 eV	均质
> 30 eV	定域于表面
< 20 eV	定域于亚表面
如果具有相同峰值的两个样品,其具有不同比值: $D_1 = (A_p/I_B)_1$ 和 $D_2 = (A_p/I_B)_2$,那么	
若 $30 \text{ eV} < D_1 < D_2$	两个样品原子均定域于表面,并且样品 2 比样品 1 位于更浅表面
若 $D_1 < D_2 < 20 \text{ eV}$	两个样品原子主要处于体相,并且样品 1 比样品 2 位于更深深度

C.3.3 衰减长度 L 和物质的量 (AOS)_{3λ}

另一种简单的算法于 1988 年~1990 年首次提出^[9,78,90],后来经过改进^[91],其有效性已通过实验测试^[92]。该算法提供原子深度剖析以及物质的量(AOS)_{3λ},即,在深度 z 介于 $0 \sim 3\lambda$ 的每单位面积的原子数的定量信息。在该方法中,所有的深度剖析近似为指数函数,即 $\exp(-z/L)$,其中 L 为特征衰减长度。该方法的理论基础是简单的 Tougaard 背景对所有指数形式深度剖析的背景分析为一种确切的解决方案^[92],并且,该法可运用于一般的深度剖析(不一定是指数函数),因而确定“最佳”的指数形式

深度剖析适合于实际的深度剖析。如果大多数原子深度较浅, L 将变成是正的小数值, 而如果大多数原子在深的深度, L 将是负的小数值。更具体地, 该方法如下所示。测量的谱 $J(E)$, 其中 E 为单位 eV 的电子能量, 首先通过标准的 Tougaard 背景进行修正, 即

$$F(E) = J(E) - B_1 \int_E^{E_{\max}} J(E') \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} dE' \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中 $C = 1\ 643\ \text{eV}^2$ 。对于聚合物和其他具有强烈等离激元结构的材料(如 Si 和 Al)等, 三参数 Tougaard 背景算法更准确, 即

$$F(E) = J(E) - B_1 \int_E^{E_{\max}} J(E') \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2 + D(E' - E)^2} dE' \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中 C 和 D 取决于材料^[80,83]。调整参数 B_1 , 使低于谱特征峰质心 30 eV 处其强度为零 [$F(E) = 0$] (看图 C.4 中的背景点划线), 并依此确定衰减长度。

$$L = \frac{B_1}{B_0 - B_1} \cdot \lambda \cdot \cos\theta \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

在式(C.3)中, B_0 为依据式(C.1), 分析均匀样品谱所确定的 B_1 值。在实践中, 对大多数材料, B_0 值一般 $\sim 3\ 000\ \text{eV}^2$ ^[80]。因而, 依照表 C.2 中规则, 可以估算深度剖析^[91,92]。负的衰减长度 L 对应着在分析深度内(即 z 值最大达约 5λ) 随深度增加而增加的深度剖析。对一给定的系统, 可以通过替换 B_0 为 B_1^H 而对 B_0 进行微调。其中 B_1^H 为依据式(C.1), 通过分析已知具有均匀原子分布的样品而确定。

表 C.2 依照衰减长度 L 估算深度剖析规则^[91,92]

L	深度剖析
$6\lambda < L $	几乎均质
$-3\lambda < L < 0$	大多数原子所处深度 $> 1\lambda$
$0 < L < 3\lambda$	大多数原子所处深度 $< 1\lambda$
如果具有相同峰值的两个样品, 具有不同衰减长度值 L_1, L_2 , 那么	
若 $0 < L_1 < L_2$	两个样品原子均定域于表面, 并且样品 1 比样品 2 位于更浅表面
若 $L_1 < L_2 < 0$	两个样品原子主要处于体相, 并且样品 2 比样品 1 位于更深深度

在图 C.4 中, 图 C.2 中的 Fe 2p 谱已经运用了衰减长度法并得到 $L = -1.54\lambda$ 的结果, 依照表 C.2, 我们可以得出结论, Fe 原子所处深度 $> 1\lambda$ 。经类似的分析, 可以给出 O1s 谱峰的 $L = -1.95\lambda$ (见表 C.4)。这一结果表明氧原子分布于表面之下, 但较浅于 Fe。

在最远约 3λ 范围内的物质绝对量为^[91]

$$(AOS)_{3\lambda} = \frac{L + \lambda \cos\theta}{1 - e^{-\frac{\lambda \cos\theta + L}{L \cos\theta}}} A_p \frac{C_H}{A_p^H} \cdot (1 - e^{-3\lambda/L}) \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

式中谱峰面积为

$$A_p = \int_{E_p - 30\ \text{eV}}^{E_{\max}} F(E) dE \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

而 A_p^H 是密度为 c_H 具有均匀原子分布的固体的谱峰面积。如果目的是在一组样品中获得相对的物质 AOS_{3λ}, 就没有必要使用参考物质及确定 c_H/A_p^H 比值。这通常可以方便地定义一个等效膜厚度。

$$d = \frac{AOS_{3\lambda}}{c_H} \quad \dots\dots\dots (C.6)$$

如果材料为分布均匀的膜,并且与参考物质具有相同的原子密度,那么式(C.6)中 d 为其厚度。如果 c_H 单位为 atoms/nm^3 , λ 单位为 nm ,那么物质的量 AOS 单位为 atoms/nm^2 , d 单位为 nm 。

式(C.4)中算法的有效性已经过测试,并已发现对于物质的量能够给予很好的测量,以及给予基于模型与实验谱的可靠剖面图^[90,91,92]。当该方法运用于范围广泛的深度剖析时, $(\text{AOS})_x$ 的精确度典型地优于约 15%。该算法适合自动化,因此也可运用于同一时间需分析几千个谱的映射中。最近已成功证明该算法在三维表面映射的实际应用^[93]。相比于物质浓度正比于谱峰面积(在 XPS 成像中为标准方法)的简单假设,该算法给出具有更多定量信息的图像,因为在后者情况下的峰面积,即因此生成的映射,不一定能够反映最外原子层的实际表面浓度或者物质的量。

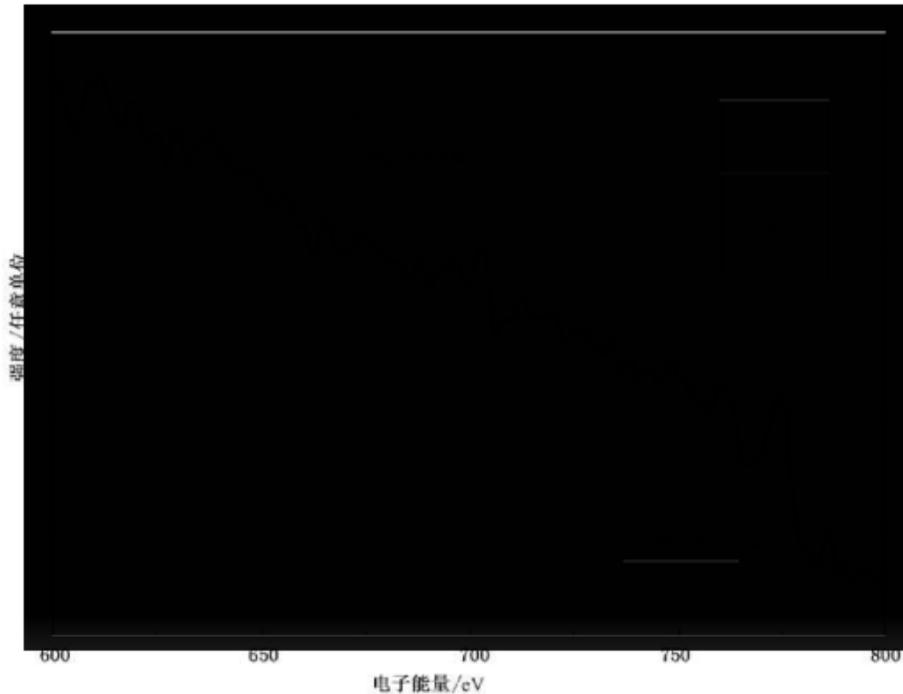


图 C.4 衰减长度(L)方法应用示例

C.3.4 详细分析峰形进行量化

上述量化程序易于运用。然而,随着更大的努力与更复杂的算法,可能可以获得近表面元素分布的更准确和详细的分析。十余年前已经发表和总结了这种方法的基本算法^[79]。通过一系列的系统的实验,其中一些已经过同行评议^[80],已确定该技术的有效性。这些研究已表明可以获取相当深入的纳米尺度深度原子分布的详细信息。该算法相当复杂,但一个用户所喜欢的软件包,可以提供对从原始谱图至由其生成的深度剖析进行全分析的工具,已经发展到使该类型分析适用于非专业人员^[85,94]。现在该方法已经广泛运用,并已应用于各种不同的系统和物理现象,包括薄膜的生长机制以及薄膜、成核、岛的形成、扩散、蚀刻,等等^[95,96,97,98,99,100,101,102,103,104,105]。由于该方法的非破坏性,它也允许对某一给定的表面原子结构在表面处理、化学反应或者逐步退火期间进行表面形貌变化的研究。

如果弹性散射、衍射与表面激发效应忽略不计,位于深度 z 含原子分布 $f(z)$ 的所测 XPS 谱的 $J(E, \Omega)$ 为^[106,107]:

$$J(E, \Omega) = \int dE_0 F(E_0, \Omega) \int ds \exp[-i2\pi s(E - E_0)] \times \int dz f(z) \exp\left[-\frac{z}{\cos\theta} \Sigma(s)\right] \dots\dots (C.7)$$

$$\Sigma(s) = \frac{1}{\lambda_i} - \int_0^\infty K(T) \exp(-isT) dT \dots\dots\dots (C.8)$$

式中：

- $f(z)$ ——每单位体积在深度 z 的原子数；
- $F(E_0, \Omega)$ ——一个原子在能量 E_0 和立体角 Ω 激发一个能量间隔 dE_0 的真实谱；
- $K(T)$ ——微分非弹性散射截面；
- T ——能量损失(以 eV 为单位)；
- s ——无物理意义的积分变量^[108]。

一种从测量谱中去除非弹性背景的算法通过使用快速傅里叶变换算法的离散傅里叶变换已经数字化地有效解决。

真实初始激发能量谱 $F(E, \Omega)$ 可由分析所测谱 $J(E, \Omega)$ 而确定^[79]。

$$F(E, \Omega) = \frac{1}{P_1} \left\{ J(E) - \frac{1}{2\pi} \int dE' J(E', \Omega) \int ds e^{-is(E-E')} \left(1 - \frac{P_1}{P(s)} \right) \right\} \dots\dots\dots (C.9)$$

式中

$$P(s) = \int f(z) e^{-\frac{s}{\cos\theta} \Sigma(z)} dz \dots\dots\dots (C.10)$$

与

$$P_1 = \int_0^\infty f(z) e^{-\frac{s}{\cos\theta} \Sigma(z)} dz \dots\dots\dots (C.11)$$

如果 $f(z)$ 信息已知, 则可确定 $F(E, \Omega)$ 。

对于特定的纵深分布, 可以解析式(C.10)和式(C.11)中的积分部分 $f(z)$ ^[64, 65, 109, 110]。表 C.3 对图 C.5 中带有参数限制的各种不同类型纵深分布的 P_1 和 $P(s)$ 给出表达式。

作为该方法实际应用的例子, 将对图 C.2 中腐蚀铁样品的 XPS 谱图分析进行描述。利用 QUASES 软件^[85], 通过将图 C.2 所示的嵌合谱峰高能量一侧强度的直线扣减, 首先分离出 Fe 2p 和 O 1s 的能量区域。图 C.6 示出以这种方式分离的谱峰。接着利用 QUASES 软件, 通过改变假定的深度剖析以分析该谱图, 并计算和绘制相应的扣除背景的谱图。在图 C.6 的上面部分, 假设 Fe 为均匀分布, 很显然, 这样的深度剖析假设无法解释背景强度的强烈增加。另一方面, 在图形下面部分, 假设 Fe 从约 3.5 nm 至无限深度的深度剖析, 对于峰形和宽能量范围的背景而言, 显然是一个更好的模型。图形中间部分显示了类似的 O 1s 峰型分析。通过假设 O 原子以固定浓度分布在 2.5 nm~8.0 nm 深度区间, 可以很好地描述其峰形和背景。(C 1s, Mg KLL 及 Ca 2s 与 2p 谱峰能量有点重叠, 分析它们要具有更好信噪比的谱图。此外, 通过参考文献[110]中的方法可以同时完成峰的分离和定量分析, 这也包含在软件中。)^[85]因而从以上的分析可以得出的结论是, 样品包含首先覆盖有 5.5 nm 厚氧化层的 Fe 基片, 其上覆盖的主要是 2.5 nm 厚的碳质层。所有的这些信息都获取自图 C.2 中相当嘈音较大的宽扫描谱。

在表 C.4 中, 对应用 C.3.1、C.3.2、C.3.3 和 C.3.4 中所描述技术对图 C.2 的 XPS 谱的峰形分析的结果进行了比较。请注意, 简单方法分析的结果与图 C.6 中更详细的分析结果完全一致。

表 C.3 在图 C.5 限定的参数条件下, 不同类型深度剖析的 P_1 和 $P(s)$ 的表达式

深度分布函数 $f(z)$	P_1	$P(s)$
均质和指数深度剖面, 如图 C.5a) $(C_a - C_b)e^{-z/L} + C_b$	$C_b \lambda_i \cos\theta + (C_a - C_b) \frac{L \lambda_i \cos\theta}{L + \lambda_i \cos\theta}$	$C_b \frac{\cos\theta}{\Sigma(s)} + (C_a - C_b) \frac{L \cos\theta}{L \Sigma(s) + \cos\theta}$
Delta 三角洲剖面 $N\delta(z - z_0)$	$N e^{-\frac{z_0}{\lambda_i \cos\theta}}$	$N e^{-z_0 \frac{\Sigma(s)}{\cos\theta}}$
箱形剖面 A 型原子, 如图 C.5b) $f_A(z) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < z < z_0 \\ C_A & \text{当 } z_0 < z < z_0 + \Delta z \\ 0 & \text{当 } z_0 + \Delta z < z \end{cases}$	$C_A \lambda_i \cos\theta e^{-\frac{z_0}{\lambda_i \cos\theta}} [1 - e^{-\frac{\Delta z}{\lambda_i \cos\theta}}]$	$C_A \frac{\cos\theta}{\Sigma(s)} \times e^{-z_0 \frac{\Sigma(s)}{\cos\theta}} [1 - e^{-\frac{\Delta z \Sigma(s)}{\cos\theta}}]$

表 C.3 (续)

深度分布函数 $f(z)$	P_i	$P(s)$
箱形剖面 B 型原子, 如图 C.5b) $f_B(z) = \begin{cases} C_B & \text{当 } 0 < z < z_0 \\ 0 & \text{当 } z_0 < z < z_0 + \Delta z \\ C_B & \text{当 } z_0 + \Delta z < z \end{cases}$	$C_B \lambda_i \cos\theta \times \{1 - e^{-\frac{z_0}{\lambda_i \cos\theta}} [1 - e^{-\frac{\Delta z}{\lambda_i \cos\theta}}]\}$	$C_B \frac{\cos\theta}{\sum(s)} \times \{1 - e^{-s z_0 \frac{\sum(s)}{\cos\theta}} [1 - e^{-\Delta z \frac{\sum(s)}{\cos\theta}}]\}$
岛型结构 A 型原子, 如图 C.5d), (e) 和 (f) $f_A(z) = \begin{cases} C_A & \text{当 } 0 < z < \Delta z_1 \\ f_1 g C_A & \text{当 } \Delta z_1 < z < \Delta z \\ 0 & \text{当 } \Delta z < z \end{cases}$	$C_A \lambda_i \cos\theta \times \{1 - (1 - f_1) e^{-\frac{\Delta z_1}{\lambda_i \cos\theta}} - f_1 e^{-\frac{\Delta z}{\lambda_i \cos\theta}}\}$	$C_A \frac{\cos\theta}{\sum(s)} \times \{1 - (1 - f_1) e^{-\Delta z_1 \frac{\sum(s)}{\cos\theta}} - f_1 e^{-\Delta z \frac{\sum(s)}{\cos\theta}}\}$
岛型结构 B 型原子, 如图 C.5d), (e) 和 (f) $f_B(z) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < z < \Delta z_1 \\ (1 - f_1) g C_B & \text{当 } \Delta z_1 < z < \Delta z \\ C_B & \text{当 } \Delta z < z \end{cases}$	$C_B \lambda_i \cos\theta \times \{(1 - f_1) e^{-\frac{\Delta z_1}{\lambda_i \cos\theta}} - f_1 e^{-\frac{\Delta z}{\lambda_i \cos\theta}}\}$	$C_B \frac{\cos\theta}{\sum(s)} \times \{(1 - f_1) e^{-\Delta z_1 \frac{\sum(s)}{\cos\theta}} - f_1 e^{-\Delta z \frac{\sum(s)}{\cos\theta}}\}$

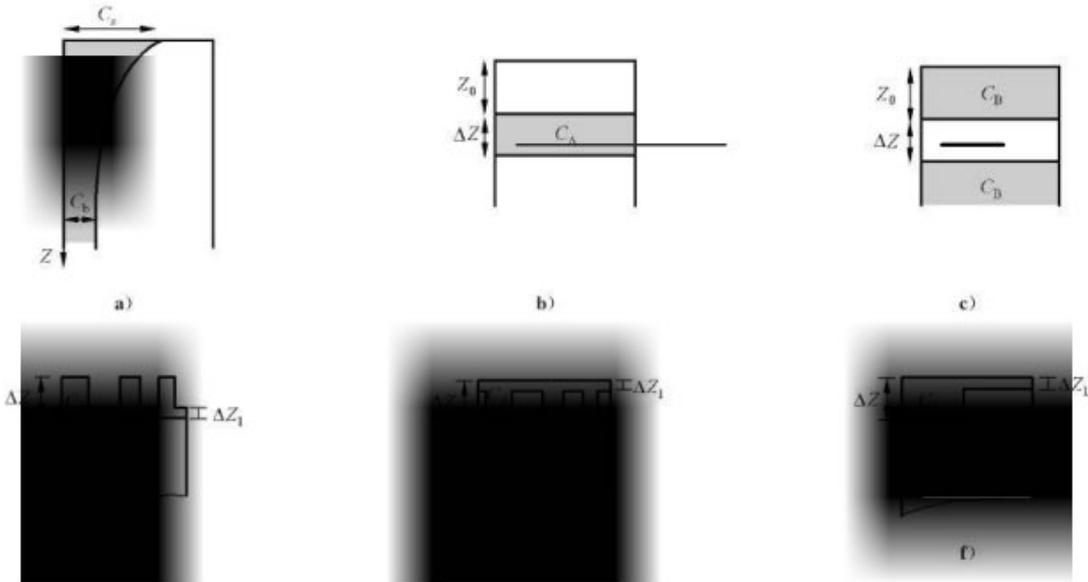


图 C.5 某些深度剖面参数的定义。不同结构 d)、e)、f) 的谱图相同

表 C.4 图 C.6 中 O1s 和 Fe2p 谱的分析结果以及 C.3.1(目视检查), C.3.2(A_p/I_B) 与 C.3.3(衰减长度 L) 方法的结果比较

分析方法	Fe	O
目视检查	次表面	表面区域
A_p/I_B	3.9 eV(定域于次表面)	14.8 eV(定域于次表面)
衰减长度 L	-1.54λ	-1.95λ
详细的峰形	3.5 nm~100 nm	2.5 nm~8.0 nm

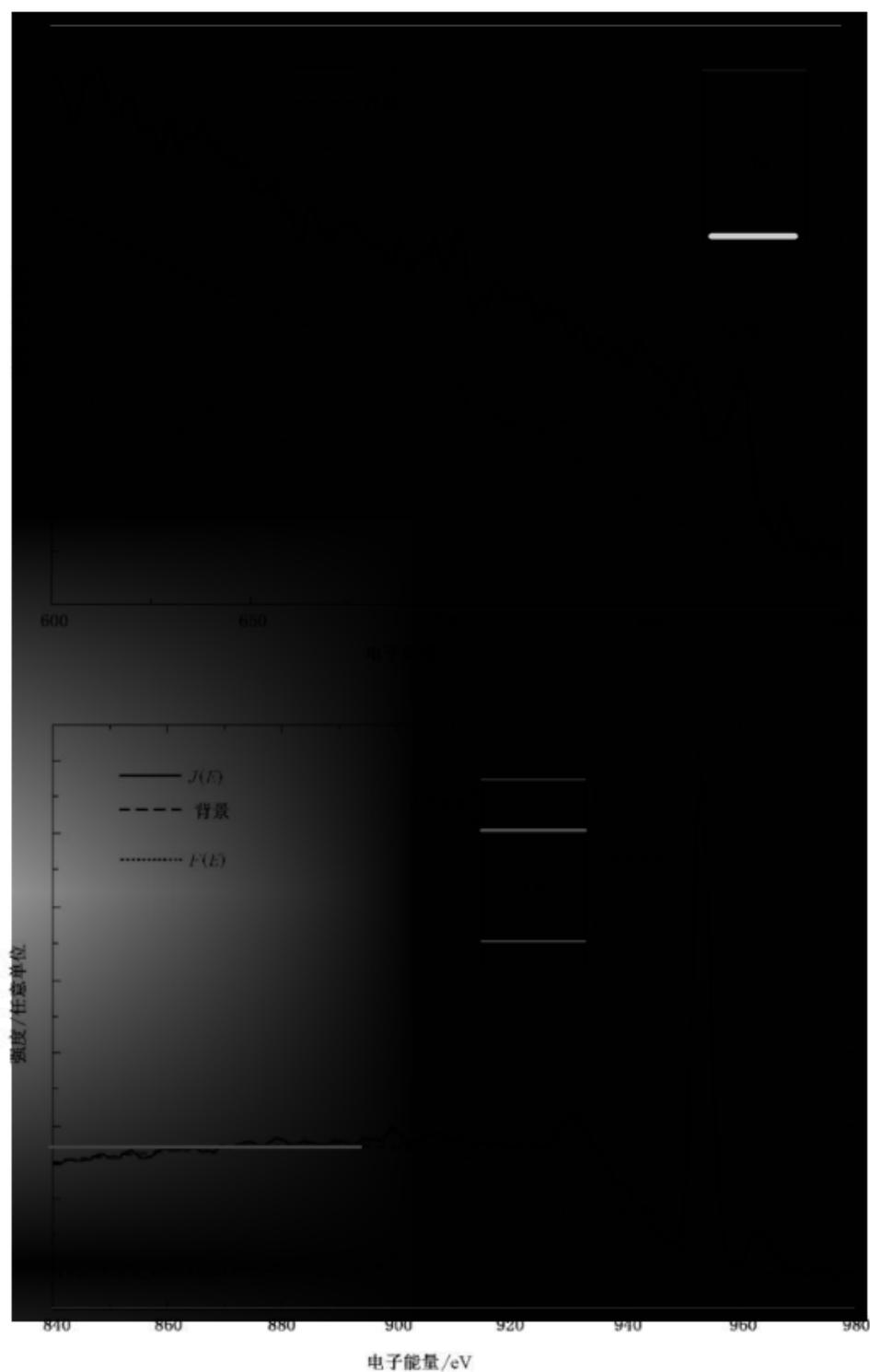


图 C.6 图 C.2 中暴露于海洋环境的 Fe 样品的谱图。Fe 2p 和 O 1s 谱峰已使用 Quases-Tougaard 软件分析过,以确定 O 和 Fe 原子的深度剖析^[85]

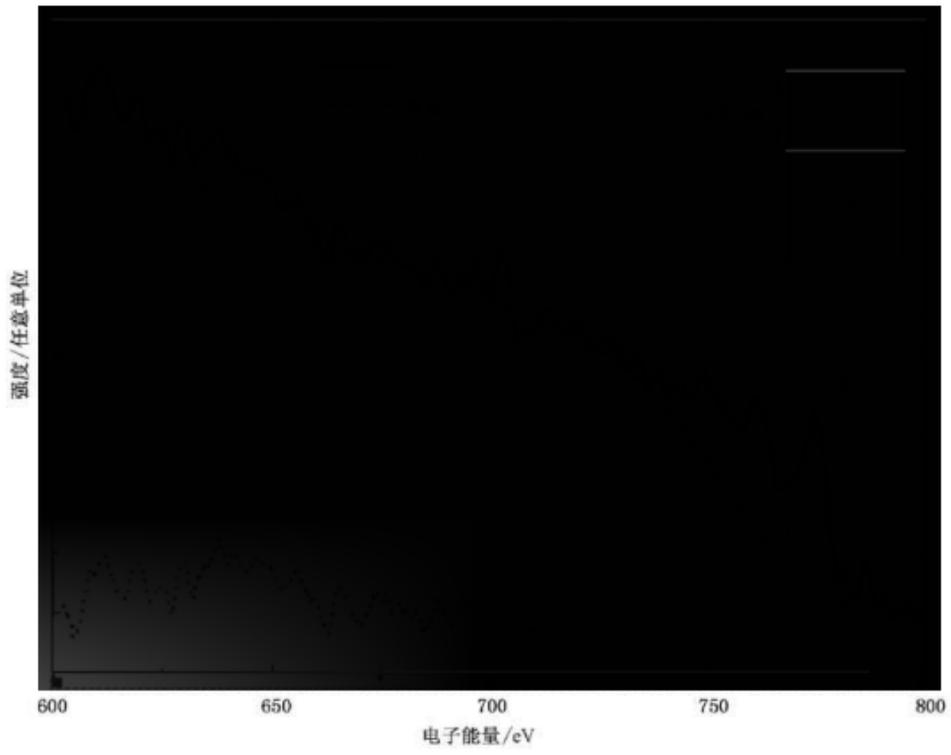


图 C.6 (续)

附录 D
(资料性附录)
溅射深度剖析 XPS

D.1 概述

XPS 溅射深度剖析方法可给出薄膜中的元素或化合物组成的深度剖析。本附录提供了该方法指南并给出了示例。

通过高能离子轰击的固体表面,其最外层被移除,其下层成为新表面。通过依次重复离子溅射和 XPS 测定,确认为特定元素或化合物所产生的光电子谱峰强度可作为溅射时间的函数而测量。

D.2 溅射深度剖析参数

离子束与样品的对准是最重要的,ISO 14606 给出了对准步骤的指南^[108]。

当需进行高深度-分辨率剖析时,应考虑以下重要的因素。

- a) 对于金属材料 and 无机材料,使用低能量的 Ar^+ ($<1\ 000\ \text{eV}$) 和高入射角(相对表面法线 $>60^\circ$),以减少原子混杂;
- b) 对于有机材料,使用 C_{60} 或 Ar^+ 离子簇;
- c) 在离子溅射过程中应用样品旋转方式,以减少离子诱导的表面粗糙度的扩展;
- d) 若可能,XPS 测量使用高空间分辨率的模式($<100\ \mu\text{m}$),以避免由于样品可能的横向不均匀性而导致的深度剖面扩大化(例如,边缘效应)。

注:确定测量剖面的深度分辨率,推荐使用逻辑函数剖面拟合程序^[111]或者混合-粗糙度-信息深度模型^[112]。

D.3 溅射深度剖析 XPS 示例

图 D.1 和图 D.2 显示了对一有机薄膜样品(聚氨酯上的蜡)进行 XPS 溅射深度剖析的例子^[113]。大多数有机样品的表面区域易于被高能离子轰击而破坏。因而重要的是要使用低能离子溅射。图 D.1 和图 D.2 的深度剖析使用一个 $10\ \text{keV}\ \text{C}_{60}$ 粒子束而获得。碰撞在试样表面上产生的每个碳离子的动能降低到初级电子束能量的 $1/60$ 。

图 D.2 显示的溅射深度剖面表明存在着 $10\ \text{nm}\sim 15\ \text{nm}$ 的表面层,该层 C 量多而 N、O 量少。图 D.1 表明表面层 $\text{C}1\text{s}$ 谱的强度分布与聚氨酯基材的不同。

XPS 数据包括对特定峰的光电子强度作为溅射时间函数的测量。溅射深度剖析的目的是确定作为深度函数的元素或化合物的定量浓度。轰击离子与靶材料表面的碰撞以及与其中的原子和电子的相互作用。许多已发表的论文对这些相互作用作了描述^[114,115,116]。当表面组成源自于强度数据以及溅射深度来自于溅射时间时,该深度剖面称作是经过校准的。

注:从测量样品材料的溅射速率,可以将溅射时间转换为溅射深度。如 ISO 14606^[117] 和 ISO/TR 15969^[118] 中所描述的,溅射凹坑的剖面可以使用表面轮廓仪测量。

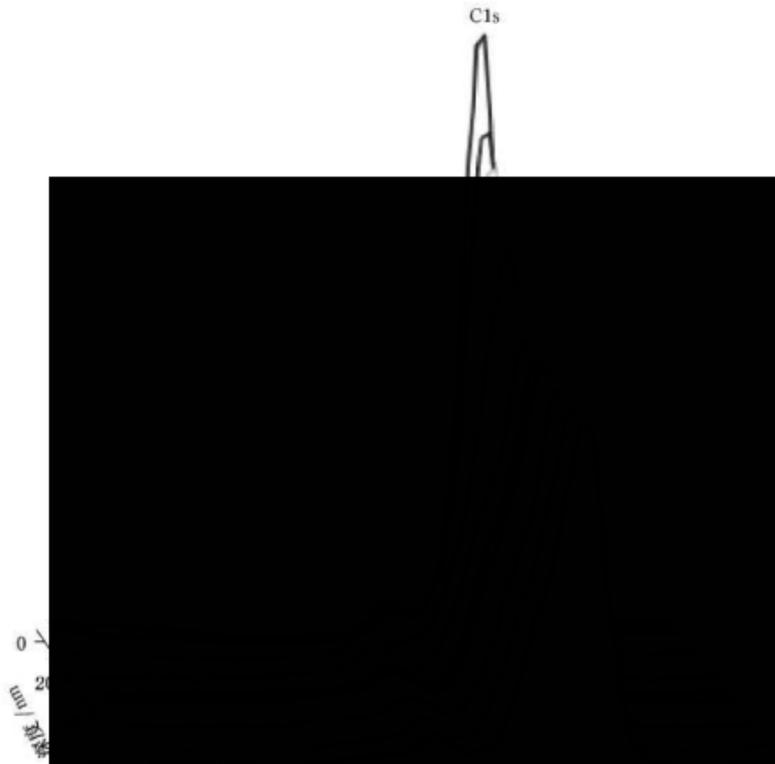


图 D.1 来自... 着一薄蜡层

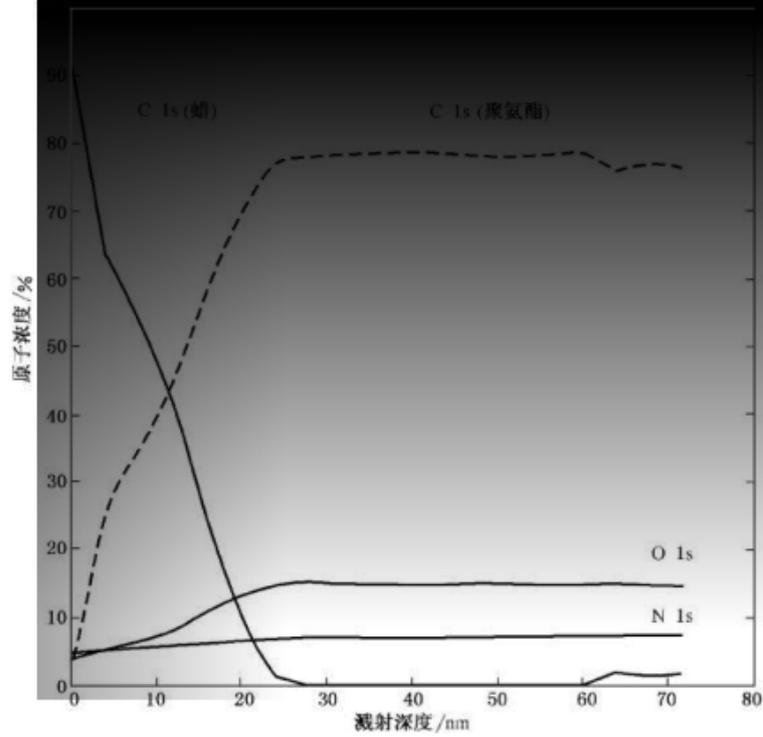


图 D.2 化学态的深度剖面, 显示出聚氨酯样品的表面上存在着一薄蜡层

参 考 文 献

- [1] ELECTRON EFFECTIVE-ATTENUATION-LENGTH DATABASE N. I. S. T. SRD 82, Version 1.3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2011
- [2] JABLONSKIA, & POWELL C.J. Practical Expressions for the Mean Escape Depth, the Information Depth, and the Effective Attenuation Length in Auger-Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, March/April 2009, 27 pp. 253-261
- [3] CZANDERNA A.W., M ADEY T.E., POWELL C.J. eds. *Beam Effects, Surface Topography, and Depth Profiling in Surface Analysis*, Plenum Press, New York, 1998
- [4] PIJOLAT M.M., & HOLLINGER G. New depth-profiling method by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Sci.* 1981 April, 105pp. 114-120
- [5] TOUGAARD S. Surface nanostructure determination by X-ray photoemission spectroscopy peakshape analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1996 May, 14 pp. 1415-1423
- [6] LYSAGHT P.S., BARNETT J., BERSUKER G.I., WOICIK J.C., FISCHER D.A., FORAN B., TSENG H.-H., RAJ J. Chemical analysis of HfO₂/Si(100) film systems exposed to NH₃ thermal processing, *Journal of Applied Physics*, January 2007, 101, art. 024105, pp 1-9
- [7] MIYAYAMAT., SANADA N., BRYAN S.R., HAMMOND J.S., SUZUKI M. Removal of Ar⁺ beam induced damaged layers from polyimide surfaces with argon gas cluster ion beams, *Surf. Interface Anal.* 2010 July, 42 pp. 1453-1457
- [8] SANADA N., YAMAMOTO A., OIWA R., OHASHI Y. Extremely low sputtering degradation of polytetrafluoroethylene by C60 ion beam applied in XPS analysis, *Surf. Interface Anal.* 2004 June, 36 pp. 280-282
- [9] SAKAI D., SANADA N., HAMMOND J.S., IWAI H. Recent Developments and Applications in AES and XPS, *J. Surf. Anal.* 2005 March, 12 pp. 97-100. Available at: <http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/jsa_list.html>
- [10] GB/T 30815—2014 表面化学分析 样品制备和安装方法指南(ISO 18116:2005, IDT)
- [11] GB/T 28894—2012 表面化学分析 分析前样品的处理(ISO 18117:2009, IDT)
- [12] GB/T 22571—2008 表面化学分析 X 射线光电子能谱 能量标尺的校准(ISO 15472:2001, IDT)
- [13] GB/T 28633—2012 表面化学分析 X 射线光电子能谱谱 仪强度标的重复性和一致性(ISO 24237:2005, IDT)
- [14] GB/T 21006—2007 表面化学分析 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱 强度标的线性(ISO 21270:2004, IDT)
- [15] GB/T 25185—2010 表面化学分析 X 射线光电子能谱 荷电控制和荷电校正方法的报告(ISO 19318:2004, IDT)
- [16] Swift P. Adventitious Carbon—The Panacea for Energy Referencing? *Surf. Interface Anal.* 1982 April, 4 pp. 47-57
- [17] TANUMA S., POWEL C.J., PENN D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths, V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interface Anal.* 1994 September, 21 pp. 165-176
- [18] JABLONSKI A., & POWELL C.J. Evaluation of correction parameters for elastic-scatter-

ing effects in X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1997 July, 15 pp. 2095-2106

[19] TOYODA S., KUMIGASHIRA H., OSHIMA M., LIU G.L., LIU Z., IKEDA K. In-Depth Profile of Hf-Based Gate Insulator Films on Si Substrates Studied by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation. *Journal of Surface Analysis*. 2009 March, 15 pp. 299-302, http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/jsa_list.html

[20] ISO 16243, Surface chemical analysis-Recording and reporting data in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

[21] SEAH M.P. Quantification in AES and XPS. In: *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (BRIGGS D., & GRANT J.T. eds.), IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003, pp. 345-75

[22] GB/T 29983—2012 表面化学分析 测定峰强度的方法和报告结果所需的信息 (ISO 20903:2006, IDT)

[23] POWELL C. J., & J ABLONSKI A. NIST Inelastic-Mean-Free-Path Database. Version 1.2, Standard Reference Data Program Database 71 US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD, 2010, <http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm>

[24] JABLONSKI A., SALVAT F., POWELL C.J. NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database. Version 3.2, Standard Reference Data Program Database 64. US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010, <http://www.nist.gov/srd/nist64.cfm>

[25] Elastic Scattering of Electrons and Positrons. ICRU Report 77, *Journal of the ICRU*, vol. 7 International Commission on Radiation Units and Measurements, Oxford University Press, Oxford, 2007

[26] SALVAT F., JABLONSKI A., POWELL C.J. ELSEPA—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules. *Comput. Phys. Commun.* 2005, 165 pp. 157-190

[27] JABLONSKI A., & POWELL C.J. Improved algorithm for calculating transport cross sections of electrons with energies from 50 eV to 30 keV. *Phys. Rev. B*. 2007 August, 76 p. 085123

[28] HILLM., ROYCE D.G., FADLEY C.S., WAGNER L.F., GRUNTHANER F.J. Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 1976 December, 44 pp. 225-231

[29] TANUMA S. Electron Attenuation Lengths. In: *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Briggs D., & Grant J.T. eds.), IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003, pp. 259-94

[30] JABLONSKI A., & POWELL C.J. The electron attenuation length revisited. *Surf. Sci. Rep.* 2002 June, 47 pp. 33-91

[31] GB/T 32490—2016 表面化学分析 X射线光电子能谱 确定本底的程序 (ISO/TR 18392:2004, IDT)

[32] GB/T 30702—2014 表面化学分析 俄歇电子能谱和 X射线电子能谱 实验上确定均匀材料定量分析相对灵敏度因子的使用指南 (ISO 18118:2004, IDT)

[33] SEAH M.P. Simple Method of Depth Profiling (Stratifying) Contamination Layers, Illustrated by Studies on Stainless Steel, *Surface and Interface analysis*, June - July 1994, 21 pp 336-341

[34] IWAI H., HAMMOND J.S., TANUMA S. Recent Status of Thin Film Analyses by XPS.

J. Surf. Anal. 2009 March, 15 pp. 264-270. Available at: http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/jsa_list.html

[35] CUMPSON P.J. The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS. Surf. Interface Anal. 2000 June, 29 pp. 403-406

[36] TBJ0801: Ultra Thin Film Analysis -structure analysis, Technical Bulletin, ULVAC-PHI INC., January 2008

[37] SEELMANN-EGGEBERT M., & KELLER R.C. Information on compositional depth profiles conveyed by angle-resolved XPS. Surf. Interface Anal. 1995 August, 23 pp. 589-600

[38] BUSSING T.D., & HOLLOWAY P.H. Deconvolution of concentration depth profiles from angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy data. J. Vac. Sci. Technol. A. 1985, 3 pp. 1973-1981

[39] NEFEDOV V.I., & BASCHENKO O.A. Relative intensities in ESCA and quantitative depth profiling. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988 February, 47 pp. 1-25

[40] HAZELL L.B., BROWN I.S., FREISINGER F. A model for determining the composition of layer structured samples using XPS electron take-off angle experiments. Surf. Interface Anal. 1986 February, 8 pp. 25-31

[41] RO C. Simulation study on regeneration of depth profiles from angle-resolved XPS data. Surf. Interface Anal. 1997 October, 25 pp. 869-877

[42] CUMPSON P.J. Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1995 May, 73 pp. 25-52

[43] JISL R. Restoration of the depth-concentration profile from the angle-resolved relative intensities of X ray photoelectron spectra. Surf. Interface Anal. 1990 December, 15 pp. 719-726

[44] TYLER B. J., CASTNER D.G., RATNER, B.D. Regularization: A stable and accurate method for generating depth profiles from angle-dependent XPS data. Surf. Interface Anal. 1989 August, 14 pp. 443-490

[45] SMITH G.C., & LIVESEY A.K. Maximum entropy: A new approach to non-destructive deconvolution of depth profiles from angle-dependent XPS. Surface and Interface Analysis, June 1992, 19 pp. 175

[46] LIVESEY A.K., & SMITH G.C. The determination of depth profiles from angle-dependent XPS using maximum entropy data analysis. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1994 June, 67 pp. 439-461

[47] GRABHERR M.G., EBEL H., EBEL M.F., SVAGERA R., BARON G. Investigation of concentration depth profiles by means of angle-resolved XPS: A polynomial model. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1993 July, 63 pp. 43-52

[48] YIH R.S., & RATNER B.D. A comparison of two angular dependent ESCA algorithms useful for constructing depth profiles of surfaces. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1987, 43 pp. 61-82

[49] BASCHENKO O.A., & NEFEDOV V.I. Depth profiling of elements in surface layers of solids based on angular resolved X-ray photoelectron spectroscopy. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1990 September, 53 pp. 1-18

[50] HOLLOWAY P.H., & BUSSING T.D. Quantitative surface analysis of layered materials, Surface and Interface Analysis, April 1992, 18, pp. 251-256

- [51] PAYTNER R.W. Modification of the Beer-Lambert equation for application to concentration gradients. *Surf. Interface Anal.* 1981 August, 3 pp. 186-187
- [52] CHILDERS D.G. *Modern Spectral Analysis*. IEEE Press, New York, 1978
- [53] SMITH G.C., & LIVESEY A.K. Maximum Entropy: a New Approach to Non-destructive deconvolution of Depth Profiles from Angle-dependent XPS. *Surface Interface Analysis*. June 1992, 19 pp. 175-180
- [54] TIKHONOV A.N., & ARSEININ V.Y. *Solutions of Ill Posed Problems*. V.H. Winston and Sons, Washington, DC, January 1977
- [55] GLASKO V.B. *Inverse Problems of Mathematical Physics*. American Institute of Physics, New York, 1988
- [56] GULL S.F., & SKILLING J. IEE PROCEEDINGS-F, Communications, Radar and Signal Processing. 1984 October, 131 p. 646
- [57] KIMURA K., NAKAJIMA K., ZHAO M., NOHIRA H., HATTORI T., KOBATA M. et al. Combination of high-resolution RBS and angle-resolved XPS: accurate depth profiling of chemical states. *Surf. Interface Anal.* 2008, 40 pp. 423-426
- [58] MERZLIKIN S.V., TOLKACHEV N.N., STRUNSKUS T., WITTE G., GLOGOWSKI T., WOLL C. et al. Resolving the depth coordinate in photoelectron spectroscopy—Comparison of excitation energy variation vs. angular-resolved XPS for the analysis of a self-assembled monolayer model system. *Surf. Sci.* 2008, 602 pp. 755-767
- [59] BRUNDLE C.R., CONTIG., MACK P. XPS and angle resolved XPS, in the semiconductor industry: Characterization and metrology control of ultra-thin films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010 May, 178-179 pp. 433-448
- [60] OSTERWALDER J. Structural Effects in XPS and AES: Diffraction. In: *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Briggs D., & Grant J.T. eds.), IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003, pp. 557-85.
- [61] GRENET G., JUGNET Y., HOMBERG S., POON H.C., DUC, T.M. Photoelectron diffraction and surface crystallography. *Surf. Interface Anal.* 1989 June, 14 pp. 367-375
- [62] SEAH M.P., & SPENCER S.J. Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness. *Surf. Interface Anal.* 2002 August, 33 pp. 640-652
- [63] GRIES W.H. Angular intensity modulation in angle-resolved XPS and AES of non-crystalline ultrathin surface layers: The phenomenon and its implications. *Surf. Interface Anal.* 1991 October, 17 pp. 803-812
- [64] FULGHUM J.E., & LINTON R.W. Quantitation of coverages on rough surfaces by XPS: An overview. *Surf. Interface Anal.* 1988 December, 13 pp. 186-192
- [65] EBEL H., EBEL M.F., FISCHER H., SCHOßMANN B., SVAGERA R. Experimental influences on the results of concentration depth profiling by ARXPS. *Surf. Interface Anal.* 1994 June-July, 21 pp. 490-498
- [66] WERNER W.S.M. Magic angle for surface roughness for intensity ratios in AES/XPS. *Surf. Interface Anal.* 1995 September, 23 pp. 696-704
- [67] POWELL C.J., & J ABLONSKI A. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010 May, 178-179 pp. 331-346
- [68] GUNTER P.L.J., GILZEMAN O.L.J., NIEMANTSVERDIET J.W. Surface roughness

effects in quantitative XPS: magic angle for determining overlayer thickness. *Appl. Surf. Sci.* 1997 August, 115 pp. 342-346

[69] ZALM P. Overlayer corrections in XPS. *Surf. Interface Anal.* 1998 May, 26 pp. 352-35

[70] KAPPEN P., REIHS K., SEIDEL C., VOETZ M., FUCHF H. Overlayer thickness determination by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) of rough surfaces with a spherical topography. *Surf. Sci.*, October 2000, vol. 465, pp. 40-50

[71] OLEJNIK K., ZEMEK J., WERNER W.S.M. Angular-resolved photoelectron spectroscopy of corrugated surfaces. *Surf. Sci.*, 2005 December, 595 pp. 212-222

[72] ZEMEK J., OLEJNIK K., KLAPETEK P. Photoelectron spectroscopy from randomly corrugated surfaces. *Surf. Sci.*, 2008 April, 602 pp. 1440-1446

[73] CUMPSON P.J. In: *Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy in Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Briggs D., & Grant J.T. eds.). IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003, pp. 651-75

[74] POWELL C.J., JABLONSKI A., TILININ S., TANUMA S., PENN D.R. Surface sensitivity of Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1999 January, 98-99 pp. 1-15

[75] POWELL C. J., WERNER W.S.M., SMEKAL W. Distinguishability of N composition profiles in SiON films on Si by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, October 2006, 89 pp. 172101-1-172101-3

[76] TOUGAARD S. Composition depth information from the inelastic background signal in XPS. *Surf. Sci.* 1985 October, 162 pp. 875-885

[77] TOUGAARD S. Inelastic background removal in X-ray excited photoelectron spectra from homogeneous and inhomogeneous solids. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1987 July, 5 pp. 1230-1234

[78] TOUGAARD S. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* 1988 June, 11 pp. 453-472

[79] TOUGAARD S., & Hanssen H.S. Non-destructive depth profiling through quantitative analysis of surface electron spectra. *Surf. Interface Anal.* 1989 November, 14 pp. 730-738

[80] TOUGAARD S. Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape. *Surf. Interface Anal.* 1998 April, 26 pp. 249-269

[81] TOUGAARD S. In: *Quantification of Nano-structures by Electron Spectroscopy in Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Briggs D., & Grant J.T. eds.). IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003, pp. 295-343

[82] TOUGAARD S. Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals. *Solid State Commun.* 1987 September, 61 pp. 547-549

[83] TOUGAARD S. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surf. Interface Anal.* 1997 March, 25 pp. 137-154

[84] TANUMA S., Powell C. J., Penn D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. *Surf. Interface Anal.* 2003 March, 35 pp. 268-275

[85] TOUGAARD S. QUASES; Software package for Quantitative XPS/AES of Surface Nanostructure by Peak Shape Analysis, 5.1 (2002-2005). See at <http://www.quases.com/>

[86] TOUGAARD S. X-ray photoelectron spectroscopy peak shape analysis for the extraction of in-depth composition information. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1987 July, 5 pp. 1275-1278

- [87] JOHANSSON L.-S., CAMPBELL J.M., KOLJONEN K., KLEEN M., BUCHERT J. On surface distributions in natural cellulosic fibres. *Surf. Interface Anal.* 2004 August, 36 pp. 706-710
- [88] IDALA K., JOHANSSON L.-S., CAMPBELL J.M., INGANAS O. XPS and SIMS study: adhesion of polypyrrole film on titanium. *Surf. Interface Anal.* 2000 August, 30 pp. 557-560
- [89] TOUGAARD S. Practical algorithm for background subtraction. *Surf. Sci.* 1989 June, 216 pp. 343-360
- [90] TOUGAARD S. Formalism for quantitative surface analysis by electron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990 May, 8 pp. 2197-2203
- [91] TOUGAARD S. Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy: Simple algorithm to determine the amount of atoms in the outermost few nanometers. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2003 July, 21 pp. 1081-1086
- [92] TOUGAARD S. Algorithm for automatic x-ray photoelectron spectroscopy data processing and x-ray photoelectron spectroscopy imaging. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2005 July, 23 pp. 741-745
- [93] HAJATI S., TOUGAARD S., WALTON J., FAIRLEY N. Noise reduction procedures applied to XPS imaging of depth distribution of atoms on the nanoscale. *Surf. Sci.* 2008 August, 602 pp. 3064-3070
- [94] MULTIPAK AES & XPS DATA REDUCTION SOFTWARE VER. 8.2C (2007) by ULVAC-PHI INC., 370 Enzo, Chigasaki, 253-8522, Japan. See <<http://www.ulvac-phi.com/>>
- [95] WINTERS H.F., GRAVES D.B., HUMBIRD D., TOUGAARD S. Penetration of fluorine into the silicon lattice during exposure to F atoms, F₂, and XeF₂: Implications for spontaneous etching reactions. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2007 January, 25 pp. 96-103
- [96] ESPINÓS J. P., MARTÍN-CONCEPCIÓN A. I., MANSILLA C., YUBERO F., GONZÁLEZ-ELIPE A.R. X-ray photoelectron spectroscopy study of the nucleation processes and chemistry of CdS thin films deposited by sublimation on different solar cell substrate materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A.* 2006, 24, pp. 919-928
- [97] ZHOU M., WU C., EDIRISINGHE D., DRUMMOND J.L., HANLEY L. Organic overlayer model of a dental composite analysed by laser desorption/ionization mass spectrometry and photoemission. *J. Biomed. Mater. Res.* 2006 April, 77A pp. 1-10
- [98] EON D., CARTRY G., FERNANDEZ V., CARDINAUD C., TEGOU E., BELLAS V. et al. Surface segregation of photoresist copolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2004 September/October, 22 pp. 2526-2532
- [99] GARCIA F., YUBERO F., ESPINÓS J. P., GONZÁLEZ-ELIPE A.R. First nucleation steps of vanadium oxide thin films studied by XPS inelastic peak shape analysis. *Appl. Surf. Sci.* 2005 September, 252 pp. 189-195
- [100] JOHANSSON E., & NYBORG L. XPS study of carboxylic acid layers on oxidized metals with reference to particulate materials. *Surf. Interface Anal.* 2003 April, 35 pp. 375-381
- [101] ZEMEK J., JIRICEK P., JABLONSKI A., LESIAK B. Growth mode of ultrathin gold films deposited on nickel. *Appl. Surf. Sci.* 2002 October, 199 pp. 138-146
- [102] FUOCO E.R., & HANLEY L. Large fluorocarbon ions can contribute to film growth during plasma etching of silicon. *J. Appl. Phys.* 2002 July, 92 pp. 37-44
- [103] REMD., GOUTTEBARON R., DAUCHOT J.P., LECLERE P., LAZZARONIR., WAUTELET M. et al. Growth and morphology of magnetron sputter deposited silver films. *Surf. Coat. Tech.* 2002 March, 151-152 pp. 86-90

- [104] MANSILLA C., GRACIA F., MARTIN-CONCEPCIÓN A.I., ESPINÓS J.P., HOLGADO J.P., YUBERO F. et al. Study of the first nucleation steps of thin films by XPS inelastic peak shape analysis. *Surf. Interface Anal.* 2007 April, 39 pp. 331-336
- [105] HAJATI S., Z APOROJTCHENKO V., F AUPEL F., T OUGAARD S. Characterization of Au nano-cluster formation on and diffusion in polystyrene using XPS peak shape analysis. *Surf. Sci.* 2007 August, 601 pp. 3261-3267
- [106] TOUGAARD S. Inelastic background correction and quantitative surface analysis. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1990, 52 pp. 243-271
- [107] TOUGAARD S., & SIGMUND P. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. *Physicals Review B.* 1982 April, 25 pp. 4452-4466
- [108] LANDAU L. Energy loss of fast particles by ionization. *J. Phys.* 1944, 8 pp. 201-205
- [109] SIMONSEN A. C., SCHLEBERGER M., TOUGAARD S., H ANSEN J. L., NYLANDSTED-LARSEN A. Nanostructure of Ge deposited on Si(001): a study by XPS peak shape analysis and AFM. *Thin Solid Films.* 1999 January, 338 pp. 165-171
- [110] Hansen H.S., & Tougaard S. Separation of spectral components and depth profiling through inelastic background analysis of XPS spectra with overlapping peaks. *Surf. Interface Anal.* 1991 July, 17 pp. 593-607
- [111] <http://www.nist.gov/mml/surface/lfpf.cfm>
- [112] HOFMANN S. Ultimate depth resolution and profile reconstruction in sputter profiling with AES and SIMS. *Surf. Interface Anal.* 2000, 30 pp. 228-236
- [113] Thin Film Analysis of Polymer Additive Migration Using the PHI Model 06-C60 Sputter Ion Gun, Application Note, Physical Electronics USA, 2007
- [114] SMITH R. *Atom and Ion Collisions in Solids and Surfaces.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, January 1997, pp. 1-319
- [115] BEHRISCH R. In: *Sputtering by Ion Bombardment; Theoretical Concept in Sputtering by Particle Bombardment II.* (Behrisch R. ed.), Topics in Applied Physics. Springer Berlin, Germany, Vol. 52, 1983
- [116] MALHERBE J.B. *Sputtering of compound semiconductor surfaces. II. Compositional changes and radiation-induced topography and damage.* CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science. 1994, 19 pp. 129-195
- [117] GB/T 20175—2006 表面化学分析 溅射深度剖析 用层状膜系为参考物质的优化方法 (ISO 14606:2000, IDT)
- [118] GB/T 29557—2013 表面化学分析 深度剖析溅射深度测量 (ISO/TR 15969:2001, IDT)
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
表面化学分析 X射线光电子能谱
薄膜分析结果的报告

GB/T 36401—2018/ISO 13424:2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年6月第一版

*

书号: 155066 · 1-60789

版权专有 侵权必究



GB/T 36401-2018