

变角 XPS 定量分析的研究

汪贵华, 杨伟毅, 常本康

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(收稿日期 1999-08-09)

STUDY OF COMPOSITION/DEPTH ANALYSIS TECHNIQUE BY ANGULAR DEPENDENT XPS

Wang Guihua, Yang Weiyi, Chang Benkang

(School of Electron Engineer and Photoelectron Technology, Nanjing)

(University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The theory and methods of the composition dependence on depth of surface by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) have been summarized. The quantitative calculating programs were achieved, which could calculate quickly and reliably chemical compositions and layer thickness of multi-layer structure surface.

Key words: angular dependent XPS, surface layer structure, composition, thickness

摘要: 综述了变角 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表面的原理和计算方法, 获得了变角 XPS 分析表面/深度的定量计算程序, 可快速可靠地计算多层多种组分的含量和层厚度。

关键词: 变角 XPS 层结构 组分 厚度

中图分类号: O 411 O 657.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7086(1999)04-0242-04

1 引言

固体材料最外层表面到体相的深度组成分析是表面分析中的重要研究课题之一, 在微电子器件制造粘结失效分析、表面氧化、偏析、腐蚀以及合成生物材料的研究中起着非常重要的作用。X 射线光电子能谱 (XPS) 被公认是能直接提供材料表面化学信息的非破坏的分析手段, 其探测深度或深度分辨率由光电子的非弹性平均自由程决定, 一般为 1.0~10 nm 的深度范围内^[1~2]。如果要获得更表面的信息, 就只有通过变角 XPS 来进行。由于 XPS 的光电子峰强度与光电子的出射角有着较直接的定量关系, 可通过改变样品表面与光电子的接受方向之间的角度的办法, 获得一系列的 XPS 谱, 通过分析它们之间的关系, 可获得更表面的化学信息。这种现象很早就被发现, 人们试图应用多种方法来计算表面的深度/组成的定量信息。从变角 XPS 的工作原理出发, 分析了变角 XPS 的几种定量分析方法及存在的问题, 编制了变角 XPS 的层结构的计算程序, 使该程序能快速可靠地计算多层多种组分的含量和层厚度。

2 变角 XPS 分析的基本原理及分析方法

图 1 是变角 XPS 的示意图。出射角或掠射角 θ 定义为: 进入能量分析器的电子与样品表

面间的夹角。在忽略 X 射线的衍射的情况下, 根据 C.S.Fadley 等导出的简化公式^[3], 从深度 X 处出射的在掠射角 θ 接受的元素 E 的光电子强度

$$dN(\theta) = KL(\alpha)/\sin\theta(d\delta/d) \cdot n(x) \cdot \exp[-x/(\lambda\sin\theta)] \quad (1)$$

式中 K 为仪器因子; $L(\alpha)$ 为角度非对称因子, α 为入射光子与能量分析器之间的夹角, 一般为固定值; $d\delta/d$ 为元素 E 的光电离微分截面; $n(x)$ 为 x 处的元素 E 的浓度; λ 为元素 E 的光电子非弹性平均自由程。

从样品激发的在出射角为 θ 的光电子的总强度为

$$I_E = KL(\alpha)/\sin(\theta)\delta_E \int_0^\infty n(x)\exp(-x/\lambda_E \sin\theta)dx \quad (2)$$

设在层厚度为 t 的层内, 组分或元素 E 均匀分布, 密度为 n_E , 那么该层中组分 E 产生的光电子峰的强度可表示为

$$I_E(\theta) = KL(\alpha)\delta_E\lambda_E n_E [1 - \exp(-t/\lambda_E \sin\theta)] \quad (3)$$

显而易见, 改变角度 θ , 被检测的样品表面取样深度 d 亦随之改变, 为

$$d = 3\lambda_E \sin\theta \quad (4)$$

3λ 为 $\theta=90^\circ$ 时的取样深度。当采用较小的掠射角, 可获得更表层的信息, 即 θ 越小, 对表面越灵敏。变角 XPS 分析即是获取一组掠射角变化的光电子谱峰, 由光电子的峰强度随 θ 变化的关系来获取表面层或元素组分随深度的分布。

1973 年 W.A.Fraser 等^[4]就观察到 Si_3N_4 上 SiO_2 污染层的变角 XPS 图谱。1976 年 C.S.Fedley 等^[3]利用改变掠射角, 计算了 Mo 片上覆盖了单层 Cs 的变角谱峰和硅上氧化硅的厚度。1981 年, Pijolat 和 Hollinger^[5]根据 Fedley 的模型, 认为光电子信号来自 $3\lambda\sin\theta$ 的深度, 将深度分为 $\lambda/3$ 或 $\lambda/5$ 的最小单位, 即 $t=\lambda/3$ 或 $t=\lambda/5$, 测量 9 或 15 个 XPS 谱, 建立了 9 元或 15 元的三角系方程, 通过求解方程来获得浓度/深度分布。这种方法忽略了 $3\lambda\sin\theta$ 深度范围外的光电子的影响, 仅用到 95% 的光电子的信号, 其单位深度为 $\lambda/3$ 或 $\lambda/5$, 为最小可分辨的深度, 如需提高深度分辨本领, 必须测量大量的角度。因此, 这种方法限制了可测量的最小厚度和最小可分辨的厚度, 且仅能计算已知成分分布, 如他们用此法计算了 $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2-Si 和 $\text{Cu}-\text{Ni}$ 等结构的浓度/深度分布。

Iwasaki 等^[6]将厚度分成许多小样条深度区间, 计算各小区间的浓度值, 这样产生一组方程, 通过求解转置的矩阵方程来获得对应区间的浓度值。T.D.Bussing 和 P.H.Holloway^[7]通过拉氏变换和拉氏逆变换研究原子浓度/深度分布。分析认为, 通过变换不能产生唯一的解结果。虽然通过转置直接求解在数学原理上是可行的, 然而方程往往是病态的, 直接求解往往无意义。通过逐步改变各深度处的原子浓度, 使计算的原子浓度与表观浓度分布最小, 获得了原子浓度随深度的分布。

1986 年, Hazell 等^[8]提出了一种层状结构模型, 如图 2 所示。设每一层的组成是均匀的, 但各层的组成可各不同。各层由 A、B、C、D 等元素组成, 并假设元素 A、B、C、D 等的光电离截面 σ 、非弹性散射平均自由程 λ 等参数与各层的组成无关。利用定量公式(3), 某元素 E 来自于第 k 层的光电子峰强度由下式表示

$$I_E^k = K_E n_E(k) L(\alpha)\sigma_E\lambda_E [1 - \exp(-t_k/\lambda_E \sin\theta)] \quad (5)$$

式中 K_E 表示与电子能量有关的谱仪常数; $n_E(k)$ 表示 k 层元素 E 的原子浓度; λ_E 、 σ_E 分别是元素 E 的非弹性散射平均自由程和光电离截面。以 SF_E 表示元素 E 的灵敏度因子。因此可

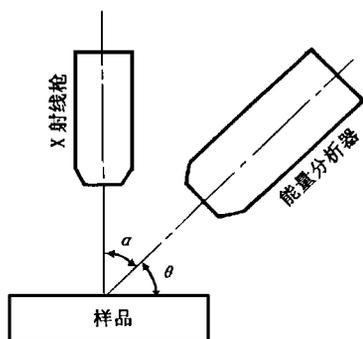


图1 变角 XPS 的示意图

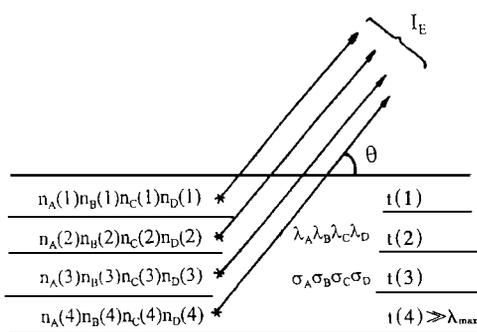


图2 表面层状结构模型

$$SF_E \propto K_E \sigma_E L(\alpha) \lambda_E \quad (6)$$

有: 上述 k 层的光电子强度相继通过 $(k-1)$, $(k-2)$, ..., $2, 1$ 等层, 信号受到衰减。元素 E 的光电子总的谱峰强度 I_E 是每一层谱峰信号之和, 于是得到

$$I_E / SF_E = \sum_{k=1}^M n_E(k) [1 - \exp(-t_k / \lambda_E \sin \theta)] \times \prod_{j=k-1}^1 \exp(-t_j / \lambda_E \sin \theta) \quad (7)$$

式中 M 是样品的总的层数。

若样品中有 N 种元素, 可由下式计算元素 E 的表观原子百分浓度 C_E

$$C_E = (I_E / SF_E) / \left(\sum_{x=1}^N I_x / SF_x \right) \quad (8)$$

如果获得了 t_k 和 $n_x(k)$, 即层的厚度和各层各元素的相对原子浓度, 则第 k 层元素 E 的原子面百分比为

$$C_E^k = n_E(k) / \sum_{x=1}^N n_x(k) \quad (9)$$

通过对上面几种方法的编程计算和比较, 发现通过变角 XPS 分析表面层状结构或浓度/深度分布, 最需关心的问题是计算结果的唯一性和实际意义。Pijilot 将 3λ 深度均分为 9 个小区间, 求各厚度的原子浓度, 这种解方程得到的结果往往无实际意义, 如果求多种成分的深度分布更是十分困难。T·D·Bussing 通过比较显示, 如果设定不同的浓度/深度分布, 却能获得同样的表观原子浓度分布, 说明解没有唯一性。所以试图通过很多的层数或小区间来近似连续的浓度/深度分布, 将造成解的无意义。Hazell 定义界面突变的几层结构, 其层数是人为划分的, 各层的厚度不是划分的相等小区间, 而是必须求得的变量。该模型的物理意义非常明确, 其迭代方法的结果的唯一性也较好, 只是其计算量较大。显然, 为了获得唯一的有实际意义的解, 仅靠解方程或最小误差拟合是不够的, 必须依靠结构层的物理意义, 合理地分析和设定层结构的特征, 这样对多层多种组分表面的变角 XPS 分析能获得较好的结果。

3 变角 XPS 的定量计算程序

利用 Hazell 等提出的方法, 编制了计算层状结构程序, 本程序的光电子的非弹性平均自由程是利用 Seah 和 Dench 的公式求得的^[9~10]。在计算中, 把实测的对应不同的光电子掠射角

的表观原子百分浓度输入程序, 经过循环迭代和最小二乘法, 使元素的 $n_x(k)$ 和厚度 t_k 所对应的所有角度的各元素的原子百分比与表观原子百分浓度的均方根最小, 此时获得 t_k 和 $n_x(k)$, 即层的厚度和各层各元素的相对原子浓度。在 PII 机上对 4 种组分 3 层的结构计算, 所需时间约为 2 min, 较 Hazell 的计算更快速, 收敛更好。将获得的 t_k 和 $n_x(k)$ 值代入公式 (7) 计算模拟的结果, 显示实验测得的表观的相对原子浓度与模拟的相对原子浓度符合得很好。实验及计算的结果将另文发表。

4 结 论

分析了变角 XPS 的原理及定量计算方法, 认为试图通过很多的层数或小区间来近似连续的浓度/深度分布, 将使计算变得十分困难, 或造成解的无意义。在此基础上, 我们编制了变角 XPS 的层结构的计算程序, 改进了算法, 使该程序能快速可靠地计算多层多种组分的相对原子浓度和层厚度。

参 考 文 献

- [1] 陆家和, 陈长彦. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1988, 5: 184
- [2] 华中一, 罗维昂. 表面分析. 上海: 复旦大学出版社, 1989, 3: 24,
- [3] Fadley, C.S. Baird, R.J. Siekhaus, W. et al. Surface analysis and angular distribution in x-ray photoelectron spectroscopy. J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1974, 4: 93~137
- [4] Fraser, W.A. Florlo, J.V. Delgass W.N. et al. Surface sensitivity and angular dependence of x-ray photoelectron spectra. Surface Science, 1973, 36: 661~674
- [5] Pijolat M. Hollinger G. New depth-profiling method by angular-dependent x-ray photoelectron spectroscopy. Surface Science, 1981, 105: 114~128
- [6] Iwasaki, H. Nishitani R. Nakamura S. Determination of depth profiles by angular dependent x-ray photoelectron spectra. Japanese Journal of Applied Physics, 1978, 17(9): 1519~1981
- [7] Bussing T.D. Holloway P.H. Deconvolution of concentration depth profiles from angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy data. J. Vac. Sci. Technol., 1985, A3(5): 1973~1981
- [8] 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. Surface and Interface Analysis, 1986, 8: 25~31
- [9] Seah, M.P. Dench W.A. Electron inelastic mean free paths. Surface and Interface Analysis, 1979, 1: 2~11
- [10] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论. 北京: 国防工业出版社, 1992: 245

第一作者简介:汪贵华, 男, 1965年生。1991年毕业于兰州物理所, 获理学硕士学位。现为讲师。主要从事光电材料和表面分析方面的工作。

敬告作者

为适应我国信息化建设需要, 扩大广大作者学术交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”, 其作者提成与本刊印刷版稿酬一次付清。如作者对此不同意, 则请来稿时说明, 本刊将做适当处理。

(本刊编辑部)