



中华人民共和国国家标准

GB/T 30704—2014/ISO 10810:2010

表面化学分析 X 射线光电电子能谱 分析指南

Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—
Guidelines for analysis

(ISO 10810:2010, IDT)

2014-06-09 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

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 符号和缩略语 1

5 样品分析概述 2

6 样品表征 3

 6.1 概述 3

 6.2 样品形态 4

 6.3 材料类型 5

 6.4 样品处理和安装 6

 6.5 样品处理 6

7 仪器核查 7

 7.1 概述 7

 7.2 仪器检查 7

 7.3 仪器校准 8

 7.4 仪器设定 12

8 宽扫描谱 13

 8.1 数据采集 13

 8.2 数据分析 14

9 窄扫描 15

 9.1 概述 15

 9.2 数据采集 15

 9.3 数据分析 15

10 测试报告 18

参考文献 20

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 10810:2010《表面化学分析 X 射线光电子能谱 分析指南》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求(ISO/IEC 17025:2005, IDT)

——GB/T 22461—2008 表面化学分析 词汇(ISO 18115:2001, IDT)

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。

本标准起草单位：中国科学院化学研究所。

本标准起草人：赵志娟、刘芬、赵良仲、章小余。

引 言

X 射线光电子能谱(XPS)被广泛用于材料的表面分析。将所测芯能级结合能与各种元素的结合能表对照来识别样品中的元素(除 H、He 之外)。与纯元素态的数据比较,其化学态可以根据谱峰位移以及其他参数的变化来确定。元素的定量信息从所测光电子峰的强度中得到。利用公式和仪器厂商提供的或本仪器测量的相对灵敏度因子以及合适的软件可以计算所测表面层中各化学成分的含量。

本标准是为了帮助 X 射线光电子能谱仪的操作者进行典型样品的有效和有意义的分析。

表面化学分析

X 射线光电子能谱 分析指南

1 范围

本标准适用于 X 射线光电子能谱仪的操作者分析典型样品。本标准帮助操作者完成整个分析过程,包括样品处理,谱仪校准和设定以及宽扫描谱和窄扫描谱的采集,并给出了定量和准备最终报告的建议。

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/IEC 17025 检测和校准实验室能力的通用要求(General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

ISO 18115-1 表面化学分析—词汇—第一部分:通用术语和谱学术语(Surface chemical analysis—Vocabulary—Part 1:General terms and terms used in spectroscopy)

3 术语和定义

ISO 18115-1 界定的术语和定义适用于本文件。

4 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

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)

CCQM 物质的量咨询委员会(Consultative committee for amount of substance)

CRM 有证标准(参考)物质(Certified reference material)

EAL 有效衰减长度(Effective attenuation length)

FAT 固定分析器能量(Fixed analyser transmission)

FRR 固定减速比(Fixed retard ratio)

FWHM 半高峰宽(Full width at half maximum)

IERF 强度/能量响应函数(Intensity/energy response function)

NIST 美国国家标准技术研究院(National Institute of Standards and Technology)

NPL 英国国家物理实验室(National Physical Laboratory)

RM 标准(参考)物质(Reference material)

RSD 剩余(残余)标准偏差(Residual standard deviation)

S/N 信噪比(Signal to noise ratio)

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

- Δ_1 Au4f_{7/2} 能量测量值与参考值之差 (Difference between the measured and reference energies for Au4f_{7/2})
- Δ_4 Cu2p_{3/2} 能量测量值与参考值之差 (Difference between the measured and reference energies for Cu2p_{3/2})

5 样品分析概述

图 1 为 XPS 分析典型样品的流程图。首先,应询问样品状态,以确保提供的样品最适合分析。ISO 18117^[2] 对样品的前处理以及转移样品的适宜容器进行了说明。分析者也应识别可能出现的特殊问题。表 1 是这类问题的列表。在分析测量前,分析者与用户之间应进行讨论以尽可能多地获得有关样品及其历史的信息。除了 ISO 18117^[2] 列举的信息之外,表 2 的信息也将有助于决定如何进行 XPS 分析。这些初步讨论后,样品可能需要重新准备,以便安置在谱仪中并减少随后的分析时间。ISO 18116^[1] 提供了这方面操作的详细说明。分析者应对仪器进行核查,包括 XPS 谱仪的校准及总体性能。ISO 15472^[14] 给出了能标校准指南。ISO 24237^[9] 和 ISO 21270^[18] 中给出了强度标核方法。

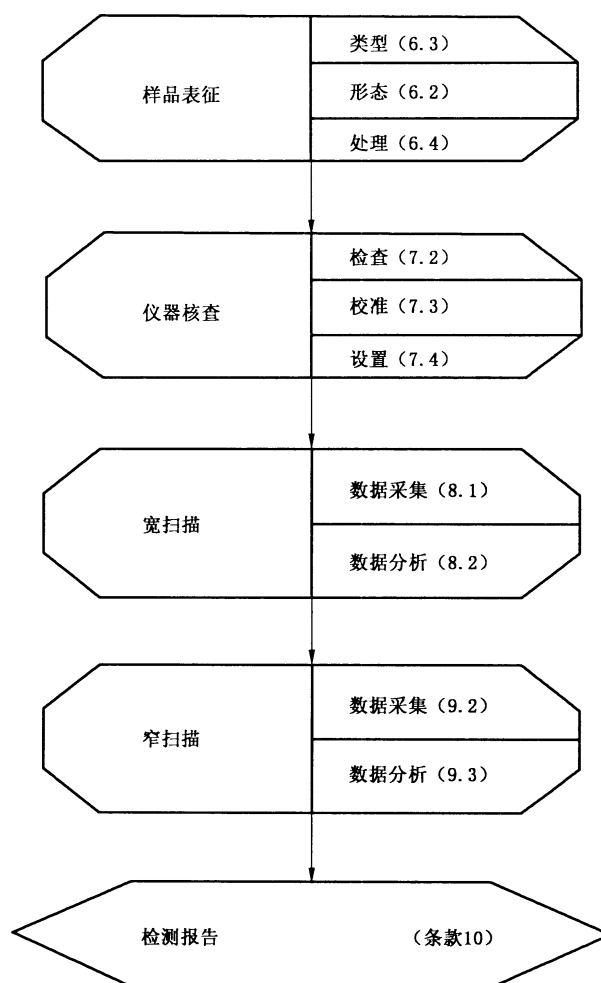


图 1 XPS 分析流程图(括弧中的数字代表本标准的相应条款)

当样品被放置在谱仪中且系统抽好真空后,可以开始采集数据。首先应获取样品的宽扫描谱,然后对其进行分析以确定样品中存在的元素。ISO 16243^[31] 提供了如何记录和报告 XPS 数据的相关方法。

宽扫描谱可以给出有关表面组成和物种深度分布的定性和半定量信息。产生的信息可能已能满足客户的要求,此时分析即可终止。然而,在多数情况下需要更多的数据,则根据宽扫描谱中确定的区域记录窄扫描谱。分析这些窄扫描谱能得到化学态信息、更准确的定量信息以及接近表面的纵深信息。经过一段时间以后,应重复宽扫描以确定样品是否降解(如受 X 射线照射或样品表面与真空系统中的气体发生反应)。在对 XPS 数据评估后,分析者应给出一份报告。

表 1 可能出现的问题和相关 ISO 标准

问题	实例	ISO 标准
放气	水蒸气	ISO 18116
降解	聚合物和有机物	
荷电	绝缘体	ISO 19318 ^[28]
还原	氧化物	
污染物迁移	氯	
样品遏制	粉末	ISO 18116
表面形貌	纤维	

表 2 样品信息及历史

样品信息及历史
受热
污染
可能组成
偏析
表面层
均匀性
岛状物

6 样品表征

6.1 概述

XPS 分析的复杂性(多因素交互作用)可能来自于样品材料的不同形态以及材料类型的多样性,也可能来自于所需要采用的不同的 XPS 实验。表 3 举例说明了可能的样品形态,材料类型和 XPS 实验或需进一步考察的问题。分析者也应该了解样品可能由多种组分和物相组成,而组分和物相(及其空间分布)的鉴别可以是 XPS 分析的重要部分。更复杂的情况是非导电样品可能存在荷电。

表 3 某些样品形态,材料类型,原位样品处理和可能选用的 XPS 实验

样品形态	材料类型	原位样品处理	XPS 实验
吸附层(6.2.3)	合金(6.3.2)	冷却(6.5.2)	变角 XPS
无定形	生物样品(6.3.9)	降解	分析面积(小)
纤维(6.2.8)	催化剂(6.3.7)	沉积薄膜	分析面积(大)
膜(6.2.3)	陶瓷(6.3.6)	暴露于高气压(6.5.5)	深度剖析
界面(6.2.4)	复合物	断裂(6.5.3)	成像
内界面(6.2.9)	玻璃(6.3.8)	加热(6.5.2)	线扫描
液态	绝缘体(6.3.8)	插入液体中(6.5.5)	
多层(6.2.4)	磁性金属(6.3.5)	离子轰击(6.5.4)	
纳米材料	金属(6.3.2)	刮擦(6.5.3)	
无孔(6.2.5)	非金属(纯)元素		
图案体系	聚合物(6.3.3)		
多晶	半导体(6.3.4)		
多孔(6.2.6)	织物		
粉末(6.2.7)			
残留物			
偏析层(6.2.3)			
单晶(6.2.2)			
固体			
织物(6.2.8)			
污染物			

6.2 样品形态

6.2.1 概述

被分析样品的形态限定了能够且需要采用的实验方法。

6.2.2 单晶

这类样品应具有平整的表面。由于电子衍射或前向聚焦效应^[3,4]引起光电子角分布的各向异性,定量分析通常有困难。但是这种各向异性现象对确定样品结构性能是有用的。

6.2.3 吸附或偏析层、薄膜和残留物

对于吸附或偏析层,薄膜和残留物^[5,6],通常有可能获得定量分析以及化学态的信息。如果衬底是单晶,则定量分析通常是困难的,但光发射电子的角分布能给出有用的结构信息^[3]。正如 9.3.3 中所描述的,假如层厚度不超过衬底峰有效衰减长度(EAL)的 3 倍,变角 XPS(ARXPS)能测定层厚。膜厚度在一个有效衰减长度以上时测量准确度会逐渐降低。

6.2.4 界面和多层样品

如 9.3.3 所述,离子溅射深度剖析可以测定深度分布,各层厚度以及各层的半定量分析。

6.2.5 非多孔样品

可获得定量分析与化学态信息。

6.2.6 多孔样品

由于这种样品表面粗糙,因此只可能做半定量分析。

6.2.7 粉末

将样品嵌入合适的基体中进行安置。由于钢有足够的柔软度,在许多情况下可将粉末嵌入其中,而不会有颗粒脱落。然后将该混合样品作为多孔样品处理,但是需要记住要扣除钢的峰。碳填充导电双面胶带用作安装材料也很合适。

6.2.8 纤维和织物

纤维分析时,纤维对准 X 射线源可能是一个重要因素。相对于分析区域的直径,纤维的直径也会影响数据量化。如果可能,应安装一束纤维以增加其表面积。利用许多仪器制造商的软件系统虽然可以得到一些化学信息,但定量分析一般是不可能的。在某些情况下,分析单纤维是可能的,例如采用同轴离子枪来进行溅射深度剖析;若相对于纤维直径有足够的空间分辨率,可沿纤维圆周进行变角 XPS 分析。

6.2.9 内界面

如 9.3.3 描述的,内界面可以用变角 XPS 来分析,记住分析深度极限大约是 6.2.3 中讨论的有效衰减长度的三倍。为了分析较深处脆弱的内界面,通常需要借助断裂台等使内界面暴露在超高真空环境中。对于其他的内界面,ISO/TR 15969^[21]中描述的其中一种深度剖析方式可能是有效的分析手段。

6.3 材料类型

6.3.1 概述

不同材料的 XPS 实验可能需要考虑不同的问题。例如,分析磁性、放射性和放气样品时可能出现的问题。

6.3.2 金属与合金

这类样品有轻微的表面荷电,但可能带有表面氧化膜和高度碳污染。通常在分析前不需要进行表面处理。然而,在许多情况下为了除去氧化物和污染物覆盖层,分析前要进行原位离子溅射。

6.3.3 聚合物

此类样品由于放气可能很难达到分析所要求的真空度。在分析过程中可能出现污染碳、样品荷电和样品降解。谱中包含 C、O 和 N 的强峰,也可能有 F、Cl 和 S 的峰。

6.3.4 半导体

这类样品会有轻微的表面荷电以及轻度碳污染。预期可观察到表面氧化物。

6.3.5 磁性材料

处理磁性材料时需要小心。如果可能要先去磁,在分析时关闭磁浸没透镜。磁化的样品会影响磁透镜的性能,其影响方式随被分析电子的动能而定。磁化样品也会导致所测谱发生改变,其改变取决于电子能量。磁性材料的分析与金属和合金相似。

6.3.6 陶瓷

烧结或多孔陶瓷可能会放气,因此将真空室抽至 XPS 分析所需的足够低的压力可能是困难的。为了保护 X 射线源或其他仪器配件,制造商可能设定了一个压力阈值。此类样品可能具有显著的表面荷电,预期还会有中度表面碳污染。

6.3.7 催化剂

这些样品可能与陶瓷类似。此外,在处理时可能要考虑健康与安全性问题。

6.3.8 玻璃和绝缘体

这些样品可以被分析,但会有荷电。为了减少荷电效应,可能需要使用带有或不带低能正离子流的电子中和枪。

6.3.9 生物样品

这些样品在能谱仪中可能放气,而且在真空环境中或 X 射线束照射下或两者共同作用的情况下可能会发生降解。

6.4 样品处理和安装

分析时样品的制备与安装指南见 ISO 18116^[1]和 ISO 18117^[2]。样品处理的常用信息见文献[5]和[7]。

6.5 样品处理

6.5.1 概述

分析者可采用许多原位处理方法以获得相关数据。使用气体和(或)液态金属离子可将表面层溅射掉,但是这些方法会导致离子注入和元素择优溅射而改变样品表面。配有刀片等的活动传递装置可除去表面层而不会使下层暴露大气。加热与冷却台可以改变样品的温度。断裂台可以使内界面暴露出来。

6.5.2 加热与冷却

许多 XPS 谱仪都配备有加热和冷却台。让液氮通过导热金属块以实现样品冷却,虽然温度几乎不可能降到 77 K,但最低温度达 100 K 是能实现的。让电流通过电阻线圈、用红外灯照射样品或在冷却台中使用热的液体都可以实现样品的加热。

6.5.3 刮削与断裂

使用装在传送装置上的能水平移动的锋利器具剥离表面层,或者通过冲击断裂装置在室温或降低温度条件下使样品断裂可以得到材料的新鲜表面。冷却会增加许多样品的脆性。

6.5.4 分析薄膜用的离子轰击

虽然其他惰性气体离子、液态金属离子(如镓)或团簇离子(如 C_{60}^{+})可用于除去样品的表面层,但是离子轰击通常用氦离子。然而,择优溅射可能使被分析的表面不再代表原始样品。

6.5.5 暴露于气体和液体

如 6.5.2~6.5.4 制备的洁净表面可在一定温度范围内经由与分析室联锁的制备室暴露于高压气体和液体中。随后对该制备室抽真空,样品送回分析室进行分析。或者,在用上述方法送回分析室之前样品可从该系统移至另一装置的抽气转移舱中进行处理。

7 仪器核查

7.1 概述

X 射线光电子能谱仪不是按标准设计构成。每一台仪器都按特定模式配置以达到高效运行。目前生产的多数 XPS 仪器都配置有 X 射线单色器。通过聚焦单色化的 X 射线或发射的电子,可以限定小的分析面积或者用选择的光电子做样品成像。不过,许多优秀的工作仍是在较简单的、使用非单色化 X 射线源分析样品的仪器上完成的。

7.2 仪器检查

7.2.1 系统常规检查^[9]

使用分析室永久安装的金、银和或铜参考样品检查系统是很方便的,但是建议也安装经常分析的材料(如半导体实验室的硅片)作参考样品。从参考样品记录的谱可指明所测校正峰能量是否有偏移。通过谱上显示来自 X 射线阳极靶中 Cu、Mg 或 Al^[10] 的鬼峰可以指明非单色化 X 射线源的状态表明已接近靶材的使用寿命。此外,高本底以及增多的污染表明 X 射线窗已被破坏,而对金元素谱峰强度的监测可以指明 X 射线源及电子探测器的效率。信噪比(S/N)随能量分辨率、空间分辨率和深度分辨率而改变。分析者并不总是需要最佳性能,他们可能需要好的重复性而不是性能极限,如在合适的能量或空间分辨率下有好的信号水平。对于给定的条件,仪器操作者应确定可接受的信噪比,并且定期地监控仪器以确保维持或达到更好的信噪比水平。

7.2.2 机械装置

样品安置在样品台上,该样品台可以沿 x 、 y 和 z 轴方向移动,也可以倾斜。在使用聚焦的单色化 X 射线源时,对样品高度进行适当调整至关重要。

倾斜时需要精确确定它与谱仪轴的角度,当倾斜角在 60° 时, 0.3° 的误差会造成整个膜厚测量存在 1% 的误差。Seah 和 Spencer^[11] (这里标称设置中有 2.6° 的误差)以及 Kim 等^[12] 和 Seah^[13] 都描述了校正发射角的方法。ARXPS 实验可能需要样品倾斜一定的角度范围,典型范围是相对于表面法线 $0^\circ \sim 60^\circ$ 。如果样品很大(如硅片)并不能切割成适合系统的尺寸,该倾斜角度范围或许是不可能的。

7.2.3 样品托

样品托可能有附属装置用于样品的加热和冷却。样品温度应采用热电偶或其他合适的器件校准。样品台可能已带有热电偶附件,但是在样品表面与热电偶位置之间可能存在一个温度梯度。温度测量应该分别在 X 射线源和(或)离子溅射枪开启和关闭的情况下进行,因为外来加热可能会影响测量的结果。

7.2.4 真空

分析室真空会因各种原因而变差。泵的性能可能会降低（液氮冷阱未充满，离子泵释放以前抽的气体等），X 射线源铝窗可能损坏或者其构件受热后放气。分析时样品可能因受热而分解，深度剖析时样品可能会与溅射气体中的杂质发生反应。分析室气压应持续监测，一旦气压出现反常增加，应该用质谱仪分析气体的种类以确定其是否可能与样品反应。

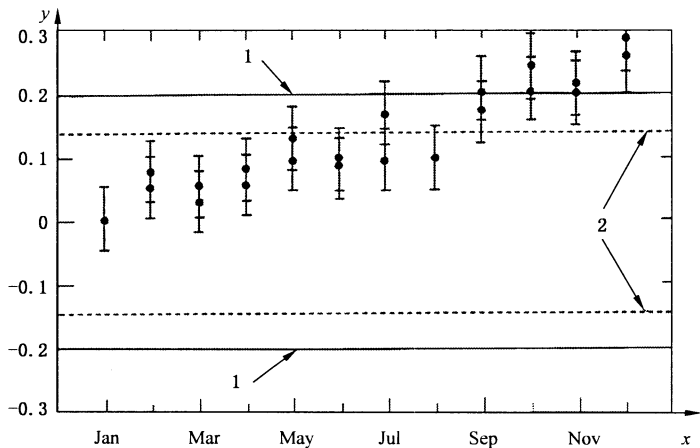
7.3 仪器校准

7.3.1 结合能标的校准

XPS 常用于确定和测量元素光电子峰与俄歇电子峰的化学位移。根据峰位移的测量对化学态进行识别，测得的位移值低至 0.1 eV。为了与已发表的或其他参考数据进行有用的比对，仪器结合能标校准精确度达到 0.2 eV 或更好的水平是重要的。ISO 15472^[14]描述了精确校准能量标的方法。在采用非单色化的 Mg 或 Al X 射线源或单色化的 Al X 射线源时应该使用纯的金、银和铜参考样品进行校准。在上述精度内对结合能范围为 0 eV~1 040 eV 校准是有效的（使用者通常将其扩展至整个能量范围，但应注意外推校准比内插校准具有更大的不确定性，因此超过 1 040 eV 时的不确定度尚不明确），但是仅适用于配置有样品清洁用离子枪的仪器。

简单地说，该方法包括样品的离子清洗，一旦最初的一组测量进行以后，接着进行第二次测量，每组测量的时间间隔是有规律的。在最初的一组测量中记录 Cu2p_{3/2} 和 Au4f_{7/2} 峰的结合能以获得能量标校准。在带有非单色化 X 射线源的仪器中测量 CuL₃VV 俄歇峰的能量，在带有单色化 Al X 射线源的仪器中记录 Ag3d_{5/2} 峰的结合能以确定能量标的线性。随后的测量中定期记录 Au4f_{7/2} 和 Cu2p_{3/2} 峰的结合能。

第二次的这组测量结果通常受漂移限制，操作者应作记录并作出一个控制图表用来显示何时达到容许极限以及仪器何时需要重新校准。典型的控制图表见图 2，图中表明容许极限为 ±0.2 eV。分析者应根据分析工作和仪器性能的需要选择容许极限。



说明：
x——校准日期；
y—— Δ_1, Δ_4 (eV)；
1——容许限；
2——警报限。

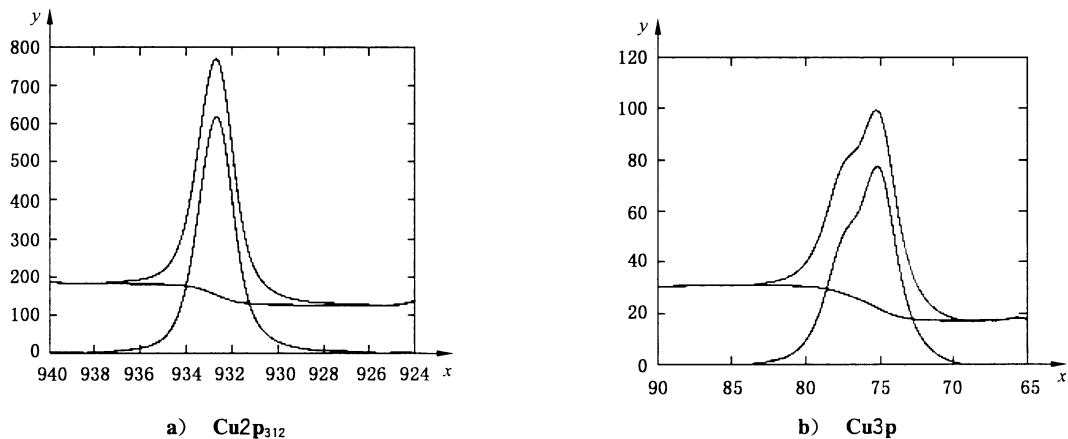
图 2 监控仪器校准状态的控制图表

注：标绘点代表 Δ_1 和 Δ_4 的值，它们是每次校准检查中得到的 $\text{Au}4f_{7/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰位置测量能量与参考能量之差。
图中显示从一月份开始仪器没有再校准。第一次超出校准值是在七月份，而在五月份应该再校准，因为它既超出了上警戒限又达到了 ISO 15472^[14] 推荐的四个月的时间限制。

7.3.2 强度重复性与强度/能量响应函数(IERF)

通过记录谱和测量谱中的峰强度来确定样品表面的组成。然后应用计算公式和灵敏度因子以及所选峰强度得到表面组成的含量。重要的是强度测量是可重复的，在各次所测谱间无明显改变，随时间的漂移可以测定。ISO 24237^[9] 描述了在相对较短周期(如 10 min)内测定强度的可重复性以及较长周期(如几个月)内测定强度漂移的方法。

X 射线源的稳定性、探测器设定、样品位置和数据处理方法都能对重复性产生影响。ISO 24237 要求用铜样品，该样品可用于非单色化的 Al 和 Mg X 射线源和单色化的 Al X 射线源。在此方法中，铜样品用氩离子轰击来清洁，依次测量 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}3p$ 峰(见图 3)，重复测 7 次。这些数据给出了峰强度重复性标准偏差。



说明：

x ——结合能(eV)；

y ——强度/1 000 计数。

图 3 在 0.1 eV 能量间隔下用非单色化 Al X 射线源记录的谱实例：

a) $\text{Cu}2p_{3/2}$ 峰和 b) $\text{Cu}3p$ 峰(每个图例中上面的曲线是记录的数据。

平滑的 S 型曲线表示 Shirley 本底。下面的曲线表示扣除 Shirley 本底后的峰)

仪器的强度标可能随时间漂移，这会影响定量测量的准确性。仪器标尺的漂移由谱仪组件、电子学电源和检测器老化等因素引起，因此仪器的 IERF 可能随时间而变化^[16]。用 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}3p$ 峰强度的绝对值可以测定两个能量处的 IERF。这并不是确定 IERF，但足以指明是否发生了变化。

采用 ISO 24237 描述的程序用 Cu 可以跟踪强度的可重复性和一致性，这是实现定量的一致性所必需的。英国国家物理实验室已经设计了一套用于校准谱仪 IERF 的系统^[17]，该系统还能自动判断样品测量的可重复性，鬼峰，非单色化双阳极 X 射线源的交叉干扰和内散射等。

7.3.3 强度标线性测试

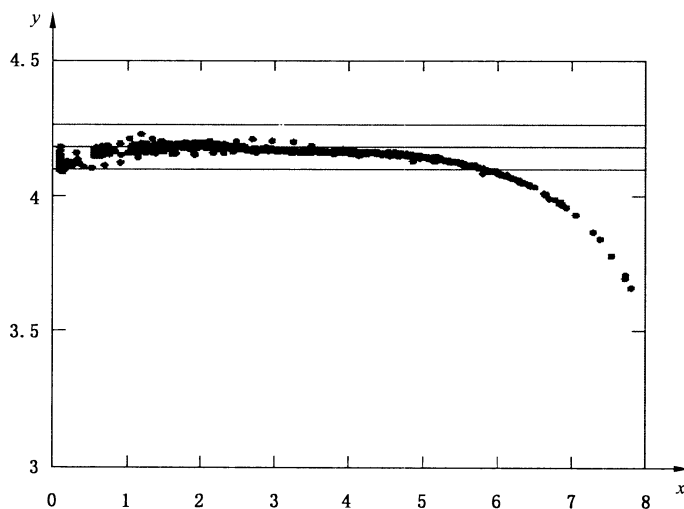
峰强度与合适的校正因子被用于测定表面组成。仪器强度标的非线性会导致组分测量产生误差。在足够低的计数率(通常小于 1 Mc/s)时，强度标通常是线性的，但是当计数率增加时就逐渐变为非线性。

ISO 21270^[18] 给出了测量强度标线性的两种方法。第一种方法假设谱仪输出与 X 射线束通量成正比，这里束通量可以设定为 30 或 30 以上个近似等同的间隔。第二种方法应用于束通量仅能设定少于

30 个(如 2 个)预定间隔的仪器。

在第一种方法中,对于 X 射线通量中有 30 或更多的增量间隔时,CuL₃VV 俄歇峰的计数率被测定为 X 射线通量的函数。用计数率与 X 射线通量的商对测量的计数率作图。然后从此图中确定线性范围。

在第二种方法中,在高和低 X 射线通量下记录铜或不锈钢样品托的宽扫描谱。对于每个能量通道,用这两个谱计数率的商对高 X 射线通量谱中该通道的计数率作图以确定线性。图 4 显示了这种作图的实例。图中画出了三条水平线,中间的线与强度在 1 Mc/s 和 4 Mc/s 之间的平均强度比相切,而其他两条线显示了该比例离散限度,是 $\pm 2.5\%$ 。分析者应根据本仪器工作的需要来选择一个容许限。图 4 的例子表明只有计数率大于 6 Mc/s 时测量的强度偏离线性超过 2.5% 。



说明:

x ——强度(Mc/s);

y ——强度比。

图 4 修正死时间后,以 X 射线源的发射电流为 20 mA 和 5 mA 时所测铜谱的强度比作为较高发射电流时记录铜谱强度的函数,显示了可接受的线性离散限为 $\pm 2.5\%$ [19]

7.3.4 横向分辨率

在 XPS 中经常要测量样品表面组成随位置的变化。仪器测定组分随位置而变化的能力是很重要的。ISO 18516 [20] 定义的 XPS 测量的横向分辨率取决于谱仪中入射 X 射线或透镜-分析器-探测器系统的特征。ISO 18516 描述了确定横向分辨率的方法,包括越过分析位置扫描带陡边的样品时测量所选 XPS 谱峰的强度,或对格栅样品成像。如果预期横向分辨率大于 $1\ \mu\text{m}$,则用前一种方法;如果预期横向分辨率在 $20\ \text{nm}\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间,则推荐后一种方法。

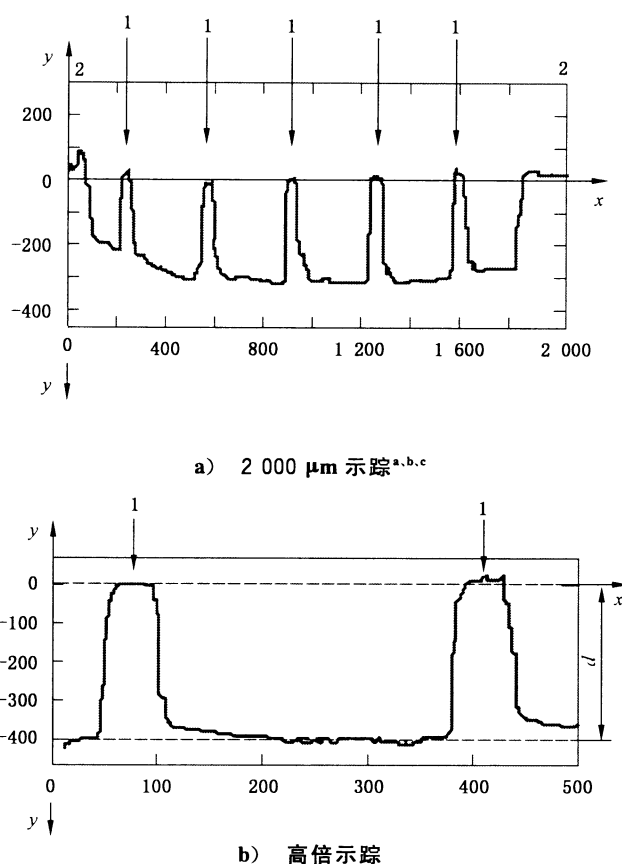
7.3.5 深度分辨率 [21,22]

从 NIST [23] 可以得到标准参考物质(SRM),它主要用在 Ni 和 Cr 表面分析中校准溅射深度标度和剥蚀速率,也能用于溅射深度剖析中测定深度分辨率。它的周期性结构由八个明确的金属/金属界面组成,可以用于在一定深度内获得准确的校准。SRM 2135c 用于检定总 Cr 和总 Ni 的厚度,单元素层与层均匀性, Ni 和 Cr 双层均匀性(周期性)以及单层厚度是合格的。在文献[23]标题为“经检定的值与不确定度”的章节中给出了以质量面积比为单位表示的经检定合格的厚度值。这种材料已经广泛用于调节溅射条件以获得金属膜 [24,25] 的最佳深度分辨率,特别是应用于 AES 和 XPS 分析中。从 IRMM

(<http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/homepage.htm>) 可以得到一种氧化层厚度标定过的、用于检查深度分辨率的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 有证参考物质 [BCR-261T¹⁾]，在深度为 96 nm^[26,27] 时深度分辨率高达约 1.7 nm。

分析者需要校准溅射深度，选择最佳溅射样品位置、入射角、离子种类、能量和气体流速。他们也需要与所要求的深度测量和深度分辨率相一致的最小溅射面积。法拉第杯和 CRM 或 RM (如 Ta_2O_5 、 SiO_2) 或 SRM 2135c 可以用于这些测量。

ISO/TR 22335^[22] 描述了确定溅射速率的另一种方法，这是一种机械触针方法。离子刻蚀时在样品上覆盖一个铜网，利用一个跟踪刻蚀的机械触针模具来测量深度。图 5 显示了在铝表面覆盖铜网后用机械触针跟踪铝箔的离子刻蚀所测量的形貌剖析图。



说明：

x ——距离(μm)；

y ——深度(nm)；

1——栅网条位置；

2——箔片位置。

^a 被铝箔遮蔽的栅网两边未溅射区域和弧坑的不均匀都是清楚的。

^b 如果分析区域覆盖几个网孔，则如 ISO/TR 22335^[22] 所述确定其平均速率。

^c 点 1 和 2 分别表示由网条和铝箔造成的离子溅射遮盖区域。

^d 由网孔两边平均深度来确定分析区域的溅射深度。

图 5 溅射后触针式轮廓仪跟踪图实例

1) BCR-261T 是商业上可得到的一个合适的 CRM 例子。此信息是为了方便该标准的使用者，它不构成 ISO 对该参考物质的担保。

表 4 是不同深度剖析方法的介绍。

表 4 不同深度剖析方法的典型应用与不确定度 (来自 ISO/TR 15969^[21])

ISO/TR 15969:2001 条款	方法/技术	测试类型 ^a	典型应用		不确定度	
			深度范围/nm	材料/备注	nm	%
4.1.2	触针	ND	100~10 000	坚硬	5	1~5
	原子力显微镜	ND	2~700	坚硬	2	2
4.1.3	光学干涉测量	ND	200~5 000	剖光,反射	10	0.2~5
	共焦激光	ND	10~500 000	不透明	10	2
4.2.2	参考物质		2~500	—	2	2
4.2.3.1	角重叠	D	100~50 000	坚硬	5	1~5
	弧坑边缘	D	20~10 000	—	2	1~10
	球磨成坑	D	500~50 000	坚硬,层状结构;厚膜	20(取决于界面粗糙度)	3~7
4.2.3.2	截面透射电镜	D	10~1 000	—	0.2	1
	截面扫描电镜	D	10~300 000	原子数变化;污染问题	5~10	2
4.2.3.3	RBS	ND	100~30 000	—	5~20	5~20
4.2.3.4	EPMA 和 EDS	ND	5~1 000	—	2~20	5
4.2.3.5	XRF	ND	100~100 000	—	10~10 000	10
4.2.3.6	GIXRF	ND	1~1 000	—	0.1	1
4.2.3.7	椭圆光度法	ND	1~5	不透明	0.1~1	1
			1~10 000	透明	0.1~1	1
4.2.3.8	化学分析	D	10~100 000	—	1~10	5~10
^a ND=非破坏性的;D=破坏性的。						

7.3.6 荷电校正

非导电样品和带有非导电表面层的导电样品在 X 射线照射下会产生荷电,导致与非荷电状态比较时峰产生位移。这种位移可能造成在元素状态识别所要求的准确性下测定结合能成为问题,特别是对于化学态的测定。有两种方法处理荷电:第一,实验测量时使荷电最小化(荷电控制方法),第二,采谱时修正表面荷电效应(荷电校正方法)。ISO 19318^[28]描述了荷电控制与荷电校正的方法,它们被包括在 XPS 测量报告中。

7.4 仪器设定

7.4.1 最优化设定

在灵敏度与能量分辨率之间可有折中选择(可能不要求最高能量分辨率,较低的能量分辨率有可能得到更好的准确度或精密度,这由测量要求而定)。对于化学态的测定,高能量分辨率是必须的(如 0.1 eV),但是对于其他工作并不总是需要这样的分辨率。至于定量,中等能量分辨率(如 0.5 eV)

就可满足,但是对于定性检测较低的分辨率(例如,大于 0.5 eV)可能就足够了。

7.4.2 系统配置

对于不同的基本实验类型,其系统配置会不尽相同,如宽扫描设置为低能量分辨率和高灵敏度;相比之下,窄扫描会使用高能量分辨率和较低的灵敏度设置。在检测低浓度元素时,强 X 射线通量与低能量分辨率同时采用以获得最高的灵敏度。然而,如果样品可能降解则必须使用最低 X 射线通量。当研究绝缘体时,其样品荷电会很严重,可能需要电子中和枪,而对于需要测定俄歇参数的样品,通常需要利用韧致辐射以电离产生俄歇峰所涉及的较深的内层能级。

8 宽扫描谱

8.1 数据采集

8.1.1 概述

宽扫描谱是从样品记录的第一个谱。它用于识别样品表面(除 H 和 He 之外)存在的所有元素并提供近似的定量和样品均匀性等信息。通过多次扫描采谱也能提供样品随时间而降解的信息。图 6 的流程图显示了获取宽扫描谱所需要的步骤。更多细节参见 2002 年举办的未来 XPS 专家系统开发建议的专题研讨会总结[29]。

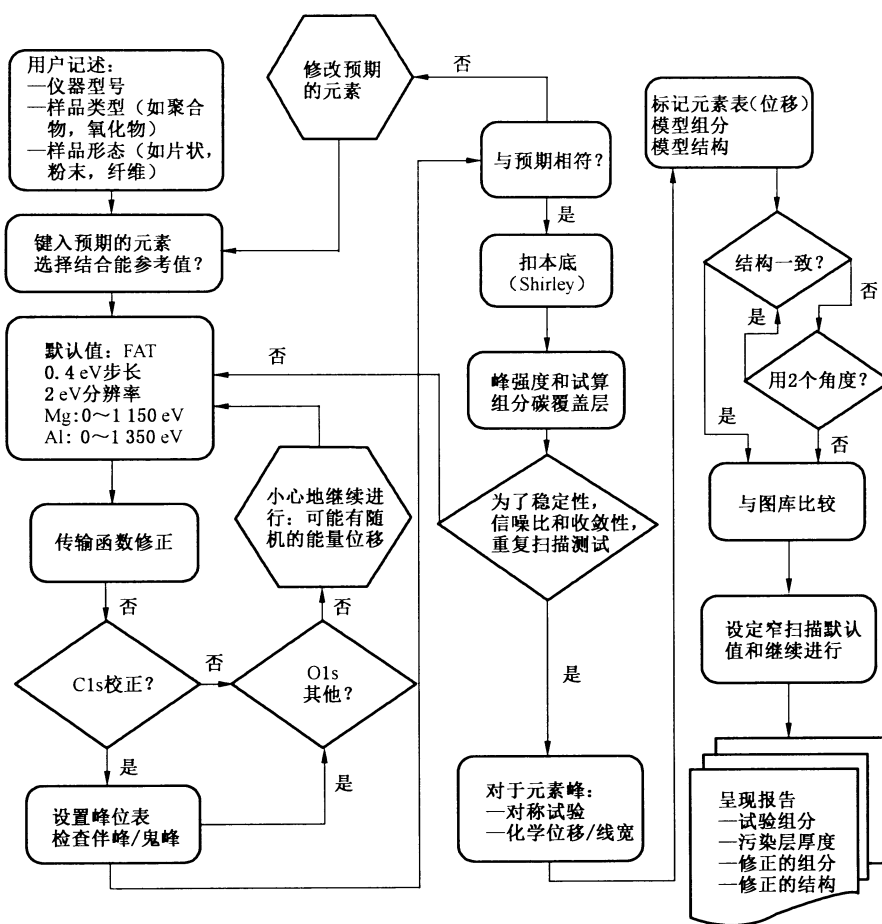


图 6 获得宽扫描需要的步骤

8.1.2 能量分辨率

宽扫描的主要任务是以最高时效方式检测所有的峰并使化学位移对峰识别的可能不利影响最小化。建议 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 光电子峰的能量宽度(FWHM)小于 2 eV。

8.1.3 能量范围,步长和采谱模式

所测结合能范围必须足够宽,应包括 C KLL 俄歇峰和其他可能有用的峰。用 $\text{Mg K}\alpha$ X 射线,该范围应该是 1 150 eV,用 $\text{Al K}\alpha$ X 射线是 1 350 eV,为了得到峰面积该范围应该有足够的步数。软件包如 Tougaard^[30]开发的 QUASES(电子能谱表面定量分析)²⁾和其他算法可以用于获得定量分析。在固定分析器能量模式(FAT)中应该用 ~ 0.4 eV 的步长^[29]。用多次扫描可以观察峰位置和强度随时间的漂移。因此,使用重复扫描来检查漂移或得到合格信噪比,如有必要终止先前设定的最大扫描数(见文献[31])。

8.1.4 荷电校正

在可能情况下用外来污染碳的 C1s 峰,并用一组合适的规则作评估^[32],置 C1s 峰位置在参考值 284.8 eV 或 285 eV 处,但要保持一致和始终只使用一个值。

若 C1s 峰不可以使用,则尝试使用 O1s 峰,峰位应设定在 530 eV。

8.2 数据分析

8.2.1 峰识别与标注

峰识别是很重要的。它构成所有实时数据处理的基础。所有峰都应该标注,分析者应做如下事项:

- 使用图型识别。所有元素都有许多具有特定结合能和强度的峰,这形成了一个易识别的图型。识别这些图型以帮助峰的鉴定。
- 包括所要寻找的元素的位置。
- 注意来自 X 射线源阳极的 $\text{Cu L}\alpha$ 、 $\text{OK}\alpha$ 和 $\text{Mg/Al K}\alpha$ X 射线激发的光电子产生的弱峰位置。这些是来自第二个 X 射线阳极(如果存在)或来自铝窗的 X 射线荧光所激发的峰。

8.2.2 峰强度

在先扣除本底后根据峰面积测定峰强度。扣本底常用 Shirley^[33]本底,但是应注意起始和终止位置应根据元素种类而定。一个查寻表是必要的,它可能随仪器软件提供。如果高结合能端的本底水平低于低结合能端,则 Shirley 本底应转换为线性本底。操作者可参见 ISO/TR 18392^[35]和 ISO 20903^[34]。

8.2.3 元素特定数据

把所有需要的数据列表。这样的数据可能包括峰位置,峰强度,光电离截面或相对灵敏度因子,有效衰减长度,伴峰位置,本底类型和扣除方法,化学位移,峰叠加,有用的俄歇峰,俄歇参数与能量损失峰位置。如果使用峰拟合或谱拟合,记录所用的方程式,峰拟合的结合能范围,峰拟合的数目,峰参数中的约束条件,带有拟合质量量度的拟合结果以及拟合参数中不确定度的评估。

8.2.4 峰强度的评估和应用^[34]

除非有理由相信样品不均匀(如分析者知道他们的样品由许多层组成,每层厚度约 2 nm,就像是半

2) QUASES 是商业化可用的合适的软件包实例。本信息是为了方便该标准的使用者。它不构成 ISO 对该参考物质的担保。

导体和磁性介质应用中的样品),否则应根据均质模型制作一个原子百分组成表。根据碳峰强度判断是否存在含碳覆盖层,若存在则根据主要组分的峰强比测定其厚度(覆盖层下的高动能峰比低动能峰相对更强)。Castle^[32]在腐蚀研究中为覆盖层研究提出的基本规则可能对其他应用也是有用的。

8.2.5 本底评估和应用^[35]

相对于峰而言,非弹性本底的形状和强度能提供关于表面与衬底组成和组分随深度分布的信息(例如,相对于表面峰而言亚表面峰在峰的低动能端有高本底)。若有可能则在所有元素的主要峰已被软件确定的情况下(例如如有必要选择 30 eV 内没有其他结构的峰)使用 Tougaard 软件^[30](或其他合适的模拟软件)。

8.2.6 宽扫描谱的评估

将测量的宽扫描谱与先前测量的由相同材料(如果可用)获得的谱比较,或与出版物和网络谱数据库中的谱比较以确保正确的识别。研发标准数据格式用于谱存储,这可以帮助人们进行搜索和比对。

9 窄扫描

9.1 概述

采集和分析宽扫描谱之后,应确定需要窄扫描的范围。

9.2 数据采集

9.2.1 仪器设置

用户应通过减速比或通能以及狭缝的设定来确保使用合适的固定减速比(FRR)或固定分析器能量模式(FAT)。

注: FRR 可能对俄歇电子能谱有利。

设定的步长应与窄扫描范围内所分析峰的预期半高宽相匹配(通常每 eV 至少 10 个点)。

根据信噪比^[36]给出了用于估计合适采集时间的一套规程,并作为最切实可行的方法^[37]。为了随后确定窄扫描所用的停留时间,该方法要求先获得宽扫描谱或了解样品基本信息。

9.2.2 范围选择

总是记录 C1s 和 O1s 范围,以及在宽扫描谱中检测到的最强内层能级峰的范围。尽可能避免重叠峰。

如果化学态信息需要俄歇参数,除了记录每种元素的光电子峰外还应记录其俄歇峰。

9.3 数据分析

9.3.1 元素鉴定

用已发表的数据表^[5,6]和 XPS 手册^[38-40],已出版的谱^[41,42]或 NIST XPS 数据库^[43]来鉴定产生光电子峰和俄歇电子峰的元素。

9.3.2 化学态鉴定

9.3.2.1 鉴定化学态的方法^[44]

考察峰位置、化学位移、谱线形状、能量损失峰、伴峰和价带谱。根据测量的峰强度估计粗略组成

(假设样品是均匀的)。使用光电子峰化学位移,俄歇电子谱线和俄歇参数的数据库以判定峰能量。可以从 NIST^[43] 得到这样的数据库。利用谱库或相同测量条件下的该仪器测量结果(为了考虑测量条件的差别必要时要修改参考谱),将所测的谱与包含所检测元素的单质和化合物参照谱的线性组合进行比较。读者目前可直接使用参考谱^[38-43,45]。

9.3.2.2 样品中组分不均匀性评估

a) 识别可能的横向组分不均匀性的方法:

若有则使用成像 XPS,或将样品平移以跨越分析器视场。

b) 识别可能的纵深组分不均匀性的方法:

用两个差别很大的发射角,倾斜样品以获取 XPS 数据。

利用电子有效衰减长度对电子能量的依赖关系,在能量相差很大的条件下比较相同元素的两个峰强度。

观察每个峰的本底。具有最高本底的峰通常来自样品最深处的元素,而具有最低本底的峰一般来自于表面^[46]。

注:只有在组分不均匀性深度不超出测量的信息深度时,这些方法才有用。

另一种方法是除去表面层(通过溅射、化学处理等)。

9.3.2.3 试验样品组分的估算与评估

对于一个已确定的物相,根据测量的峰强度来估算组分。估算的组分与样品的预期组分是否接近(例如,如果体相组分是“已知的”),考虑什么样的估算组分意味着考察其化学位移(光电子峰,俄歇峰和俄歇参数),伴峰、能量损失特征和价带谱。若能得到已知化合物,则将其测量谱与参照谱加以比较(参考谱可能在之前已经在相同的仪器上测得,或者从手册或数据库中获得)。是否仅有一种化合物存在。

9.3.2.4 对样品中存在多种化合物可能性的考虑

如果预期或怀疑有多种化合物,则检测各种可能化学计量的化学位移并检查存在的伴峰。若能得到已知化合物则将其测量谱与参考谱加以比较(或在该仪器上测量疑似化合物)。考察测量谱是否是预期或疑似化合物的谱的线性组合(即目标因子分析^[48])并确定每一相的百分比[若各物相随位置(如深度)有不同分布,则此方法将失败]。为了生成单一的均匀相(如聚合物共混)或相的混合物,考虑各组分可能的溶液或混合物。所测量的谱是否为各单独相谱的线性组合?除非存在表面偏析的可能性或组分随深度的变化,该试验应该是令人满意的。

9.3.3 定量

9.3.3.1 峰强度测量^[34]

a) 单个峰的强度测量(某一元素的单一化学态):

对于一系列相似样品的谱,或对于组分不随深度迅速改变的深度剖析谱的峰强度测量,可以扣除 Shirley 本底^[33,35]以测定“主”峰的面积^[34,35]。应用 Tougaard 算法^[49,50]作为快速检查法用于确定样品纵深是否均匀是很有用的。

b) 重叠峰的强度测量(一种元素或多种元素的多种化学态):

峰拟合需要用曲线拟合软件和分析函数,此函数代表本仪器测量条件下的组分谱线形状。需注意重迭峰拟合产生的峰参数的相关不确定度^[51,52]。

9.3.3.2 已识别相的组分测量(均匀样品)

有几种获得不同准确度的方法。

a) 给出近似的组成

仪器会有自带软件,其中有对许多样品取平均所得到的内置灵敏度因子,在多数情况下可提供定量。Seah 与 Gilmore 已对该方法所涉及的问题做了评估^[53]。这是最方便的获得定量的方法,但可能达不到最好的精确度。

b) 操作者可以使用纯元素的相对灵敏度因子,它可以从已发表的数据或在能谱仪中测量纯元素得到,其结果应该可以提高精确度,但是由于没有对不同的原子密度或基体效应进行校正,该结果仍是近似的。

c) 获得更精确的组成

使用平均基体相对灵敏度因子^[54,55]。当峰的动能小于约 150 eV 时,该方法的精确度随之降低。

步骤:

- 测量纯元素的元素相对灵敏度因子(如 ISO 18118^[54]所述)或校对仪器提供的数值。
- 由元素相对灵敏度因子乘以该元素特定校正因子与特定材料性质相关的假定平均基体的相应校正因子之比来计算平均基体相对灵敏度因子。

9.3.3.3 随深度而变的组分测量

可以用非破坏性和破坏性两种方法来获取深度信息。

通过 ARXPS 或利用同一元素的能量相差很大的两个峰的 EAL 来获得非破坏性深度剖析。如 6.2.3 指出该方法有一个深度限制。Jablonski 与 Powell 的两篇文章描述了如何使用 EAL(如用于膜厚测量)^[56,57]。通过倾斜样品相对于分析器的位置或改变出射光电子的探测角度,ARXPS 可以用来测定元素分布随深度的变化。平行收集方法在不同角度同时收集信息,提高了收集效率。Cumpson 已经评述了使用变角 XPS 测定表面组成的方法^[58]。体现这些思想的 ARCTICK 软件可从 NPL 得到^[59]。当界面是陡变的情况下,可以测定精确的层厚,但是宽界面的精确度要降低。EAL 也用于测定厚度比信息深度薄的覆盖层的膜厚^[47]。NIST 已发表了 EAL 数据库^[60],它在理论上提供适用于覆盖层膜厚测量的“该仪器”EAL 的推演数据(在规定深度从发射深度分布因子的斜率推导出)和“实用”EAL。在 CCQM 研究中已评述了 SiO₂ 厚度测量的现状^[61,62]。

一些方法列举如下:

a) 非破坏性的

- 用近表面形貌模型和修正非弹性散射的模型进行峰形分析。
- 变角 XPS。许多算法可用于数据分析(如可从 NPL 网站得到 Cumpson 的 ARCTICK 软件)。具体细节及分析中所做的假设参见 Cumpson 的评述^[58]。若未做校正弹性散射会将分析的范围局限于发射角小于 60°(离表面法线)。应该使用合适的 EAL^[60]。然而,很难区分不同的组分-深度剖面^[65]。
- 诊断。
- 测量相同元素能量相差很大的两条谱线或用两种不同入射 X 射线能量测量相同谱线。
- 激发能方法^[66,67]会引起光电子能量的改变,可以给出明显不同的 EAL。
- NIST 有表面分析电子能谱模拟软件(SESSA)^[68],可用于模拟多层薄膜样品的 XPS 谱。用来作 XPS 谱模拟的样品其组成与膜厚都与目标样品相当。然后将模拟谱与测量谱进行比对,按需要调整膜的组成与厚度以获得测量谱与模拟谱之间最大的一致性。但是详细的预测并不总是与实验数据一致^[69]。

b) 破坏性

深度超过几个纳米的深度测量需要使用破坏性技术。ISO/TR 15969^[21]描述了许多此类技术,从球磨成坑和楔形剖面到离子溅射。表 4 取自 ISO/TR 15969:2001 的 Annex A,它列出了这些不同方法的典型应用和不确定度。在这些技术中,球磨成坑和楔形剖面一般用于样品装入能谱仪之前进行处理,

而离子溅射是最经常用的原位破坏性剖面技术。

离子溅射用惰性气体离子(如氩气)或液态金属离子(如镓)除去样品的表面层,同时记录谱。由于表面原子的择优溅射以及溅射离子注入表面,离子溅射会改变表面组成。因此,它只可能得到组分随深度变化的半定量测量结果。

入射到样品表面的离子束可以是数毫米以上的大束斑,也可以是聚焦的,在某一面积扫描以产生所需要的凹坑。离子溅射与 XPS 结合可生成随溅射时间而变化的信号强度。总的溅射时间与凹坑深度相对应,由凹坑深度除以溅射时间可以得到平均溅射速率。用机械触针法或光学干涉测量法可以做凹坑深度测量。另一种方法是,使用有证参考物质或已知氧化层厚的 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 或 SiO_2/Si 参考物质,通过测定达到 $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 或 Si/SiO_2 界面的溅射时间来校正溅射速率。这些方法可用于优化深度分辨率,在已知溅射产率的情况下也可以提供深度标尺^[70,71]。

9.3.3.4 覆盖层膜厚的测量

几种方法是有用的:

- 在单一发射角的情况下做衬底和覆盖层峰的相对强度分析。
- 在多种发射角的情况下做衬底和覆盖层峰的相对强度分析。发射角在 $0^\circ \sim 60^\circ$ 之间(相对于表面法线)得到的数据,可以使用单一的电子 EAL 值^[56,57,60,68]。对于较大的发射角,EAL 值随发射角变化很大。
- 将“校正因子”函数^[72]用于深度分布函数。
- 用近表面形貌和非弹性散射模型做峰型分析^[64,73]。
- 对比薄膜样品的测量谱和模拟谱,用膜组成和厚度的迭代法获得谱的最大一致性^[68]。
- 根据相同元素的两条能量差别很大的谱线的强度分析,或根据两种不同入射 X 射线能量激发的、能量很不同的同一光电子谱线的强度分析,也可能求得膜厚度。在这两种情况中都使用了 EAL 对电子能量的相关性^[60]。

9.3.3.5 组分随样品横向位置变化的测量

应用包括测定元素组成随样品横向位置而变化以及测定某一元素的化学态随样品表面位置而变化。有几个方法可用:

- 如果只是粗略的测量,为了尽量减小谱能量范围和数据采集时间,常常采用简单的峰强度测量。
- 如果能用近表面形貌模型和非弹性散射修正模型在足够宽的能量范围内采集谱数据^[74],则可以分析峰型。
- 为了测定重叠组分的强度(如对于同一元素的不同化学态),可能需要做曲线拟合和本底扣除。
- 强度分类,分析与显像(如使用多元成像分析,例如主成分分析)方法^[75]。

对于所选操作条件和“小”特征区域(特征区域面积直至仪器横向分辨率的十倍^[76])的组分测量,应该知道分析面积(即产生全部或一定百分比光电子强度的样品面积)。

10 测试报告

向客户报告分析结果应遵守 ISO/IEC 17025,而且应包括以下内容:

- 报告的标题和特有的标志(如序列号)以及每一页的标志,以确保能识别出该页是报告的一部分以及报告结尾的清晰的标志;
- 实验室名称和地址,进行测试和或校准的地点(如果与实验室的地址不同)以及客户的姓名和地址;

- c) 使用方法的标志;
- d) 试验项目的条件与清楚的标识;
- e) 测试或校准项目的接收日期,这对结果的有效性和使用都是关键的。XPS 测试日期以及仪器是否做了与测量有关方面的校准记录;
- f) 实验室或其他人员采用的取样方案和取样过程的细节。这些与结果的有效性或应用相关;
- g) 适合测量的仪器和测试或校准结果;
- h) 报告核准人的姓名,职责以及签名或等效标识。

以上报告规格要求对 XPS 设备和被分析的样品进行描述。

结果部分可以包括:

- 1) 默认的信息,如组分信息不能检测 H 和 He,表面灵敏度方面对低含量物质的检出限的估计,被分析元素的灵敏度极限以及外来污染碳的影响;
- 2) 根据元素鉴定获得的样品组成;
- 3) 分析前后样品的照片;
- 4) 近表面组成:
 - 大部分是定性的;
 - 解释与模型有关;
 - 参数的数据来源;
 - 形貌影响的说明;
 - 实验影响的说明(如择优溅射、离子混合);
- 5) 深度分布(深度剖析):
 - 深度估算;
 - 深度分辨率估算;
 - 杂质的检出限;
 - 形貌影响的说明;
- 6) 成像:
 - 空间分辨率,它取决于计数统计方法;
 - 图像配准问题的说明;
 - 任何长时间照射问题的说明(漂移,损伤等);
- 7) 化学态:
 - 检测到一种以上化学态;
 - 化学态的鉴别;
 - 解析的局限依赖于所涉及的元素;
 - 所用数据的来源;
 - 曲线拟合问题的说明。

参 考 文 献

- [1] ISO 18116, Surface chemical analysis—Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis
- [2] ISO 18117, Surface chemical analysis—Handling of specimens prior to analysis
- [3] EGELHOFF, W. F. X-ray Photoelectron and Auger-Electron Forward Scattering—A New Tool for Surface Crystallography, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 1999, Vol.16, No.3, pp.213-235.
- [4] CHAMBERS, S. A. Epitaxial Film Crystallography in High-Energy Auger and Photoelectron Diffraction, *Advances in Physics*, Jul.-Aug.1991, Vol.40, No.4, pp.357-415.
- [5] BRIGGS, D. and SEAH, M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, 1983.
- [6] BRIGGS, D. and GRANT, J. T. Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications, Chichester, 2003.
- [7] CZANDERNA, A. W., POWELL, C. J. and MADEY, T. E. (eds). Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1998.
- [8] ISO 15470, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—Description of selected instrumental performance parameters
- [9] ISO 24237, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—Repeatability and constancy of intensity scale
- [10] SEAH, M. P. XPS: Reference Procedures for the Accurate Intensity Calibration of Electron Spectrometers—Results of a BCR Intercomparison Co-sponsored by the VAMAS SCA TWP, *Surface and Interface Analysis*, 1993, Vol.20, pp.243-266.
- [11] SEAH, M. P. and SPENCER, S. J. Ultrathin SiO₂ on Si, VII: Angular Accuracy in XPS and an Accurate Attenuation Length, *Surface and Interface Analysis*, 2005, Vol.37, pp.731-736.
- [12] KIM, K.-J., JANG, J. S. and MOON, D. W. Accurate Determination of the Surface Normal for the Reliable Measurement of Ultra-Thin SiO₂ Thickness by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Metrologia*, Oct.2006, Vol.43, No.5, pp.L28-L32.
- [13] SEAH, M. P. Comparison of the accuracies of two methods for the determination of the surface normal for X-ray photoelectron spectroscopy, *Metrologia*, June 2007, Vol.44, No.3, pp.242-245.
- [14] ISO 15472, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectrometers—Calibration of energy scales.
- [15] SEAH, M. P. A System for the Intensity Calibration of Electron Spectrometers, *Journal of Electron Spectroscopy*, 1995, Vol.71, pp.191-204.
- [16] SEAH, M. P. VAMAS Study of Intensity Stability of Cylindrical Mirror Analyser Based Auger Electron Spectrometers, *Journal of Electron Spectroscopy*, 1992, Vol.58, pp.345-357.
- [17] The NPL system for calibrating the IERFs of spectrometers, <http://www.npl.co.uk/nano-science/surface-nanoanalysis/products-and-services/>.
- [18] ISO 21270, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron and Auger electron spectrometers—Linearity of intensity scale.
- [19] SEAH, M. P., GILMORE, I. S. and SPENCER, S. J. Signal Linearity in XPS counting systems, *Journal of Electron Spectroscopy*, 1999, Vol.104, pp.73-89.

- [20] ISO 18516, Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Determination of lateral resolution
- [21] ISO/TR 15969:2001, Surface chemical analysis—Depth profiling—Measurement of sputtered depth
- [22] ISO/TR 22335, Surface chemical analysis—Depth profiling—Measurement of sputtering rate: mesh-replica method using a mechanical stylus profilometer
- [23] For information on SRM 2135, see https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2135C.
- [24] FINE, J. and NAVINSEK, B. Characterization of NBS Standard Reference Material 2135 for Sputter Depth Profile Analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, Vol. 3, p. 1408.
- [25] FINE, J., LINDFORS, P. A., GORMAN, M. E., GERLACH, R. L., NAVINSEK, B., MITCHELL, D. F. and CHAMBERS, G. P. Interface Depth Resolution of Auger Sputter Profiled Ni/Cr Interfaces: Dependence on Ion Bombardment Parameters, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, Vol. 3, p. 1413.
- [26] SEAH, M. P., MATHIEU, H. J. and HUNT, C. P. The Ultra-High Resolution Depth Profiling Reference Material, *Surface Science*, April 1984, Vol. 139, Nos. 2-3, pp. 549-557.
- [27] HUNT, C. P. and SEAH, M. P. Characterization of High Depth Resolution Tantalum Pentoxide Sputter Profiling Reference Material, *Surface and Interface Analysis*, Oct. 1983, Vol. 5, No. 5, pp. 199-20.9
- [28] ISO 19318, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—Reporting of methods used for charge control and charge correction
- [29] CASTLE, J. E. and POWELL, C. J. Report on the 34th IUUVSTA Workshop: “XPS: From Spectra to Results—Towards an Expert System”, *Surface and Interface Analysis*, 2004, Vol. 36, p. 225.
- [30] TOUGAARD, S. User's Guide to QUASES (Quantitative analysis of surface by electron spectroscopy), Version 4.4, Quases-Tougaard, Odense 2000.
- [31] ISO 16243, Surface chemical analysis—Recording and reporting data in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- [32] CASTLE, J. E. Module to guide the expert use of X-ray photoelectron spectroscopy by corrosion scientists, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Jan. 2007, pp. 1-27.
- [33] SHIRLEY, D. A. *Phys. Rev. B*, 1972, Vol. 5, p. 4709.
- [34] ISO 20903, Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Methods used to determine peak intensities and information required when reporting results
- [35] ISO/TR 18392, Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—Procedures for determining backgrounds
- [36] KOENIG, M. F. and GRANT, J. T. *Surface and Interface Analysis*, 1988, Vol. 13, p. 63.
- [37] HARRISON, K. and HAZELL, L. B. *Surface and Interface Analysis*, 1992, Vol. 18, p. 368.
- [38] IKEO, N., IJIMA, Y., NIIMURA, N., SIGEMATSU, M., TAZAWA, T., MATSUMOTO, S., KOJIMA, K. and NAGASAWA, Y. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL, Akishima, 1991.
- [39] MOULDER, J. F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E. and BOMBEN, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.
- [40] CRIST, B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Elements and Native Oxides*, John Wiley and Sons, 2000.
- [41] *Surface Science Spectra (AVS, New York)*, <http://scitation.aip.org/ssso/>.

- [42] Surface Analysis Society of Japan, <http://www.sasj.jp/eng-index.html>.
- [43] NIST XPS database, <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [44] ISO/TR 18394, Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy—Derivation of chemical information
- [45] BEAMSON, G. and BRIGGS, D. High Resolution XPS of Organic Polymers—The Scienta ESCA300 Database, John Wiley and Sons, New York, 1992.
- [46] CASTLE, J. E., CHAPMAN-KPODO, H., PROCTOR, A. and SALVI, A. M. Curve-fitting in XPS using extrinsic and intrinsic background structure, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, Vol. 106, pp. 65-80.
- [47] JABLONSKI, A. and POWELL, C. J. Information depth and the mean escape depth in Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Jan./Feb. 2003, Vol. 21(1), pp. 274-283.
- [48] STICKLE, W. F. and WATSON, D. G. Improving the interpretation of X-ray photoelectron and Auger electron spectra using numerical methods, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, Vol. 10, pp. 2806-2809.
- [49] TOUGAARD, S. *Surface Science*, 1985, Vol. 162, p. 875.
- [50] TOUGAARD, S. *Surface Science*, 1991, Vol. 244, p. 125.
- [51] CONNY, J. M., POWELL, C. J. and CURRIE, L. A. Standard test data for estimating peak-parameter errors in X-ray photoelectron spectroscopy, I. Peak binding energies, *Surface and Interface Analysis*, 1998, Vol. 26, p. 939.
- [52] CONNY, J. M. and POWELL, C. J. Standard test data for estimating peak-parameter errors in X-ray photoelectron spectroscopy, II. Peak intensities, *Surface and Interface Analysis*, 2000, Vol. 29, p. 444.
- [53] SEAH, M. P. and GILMORE, I. S. Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy: Quadrupole effects, shake-up, Shirley background and relative sensitivity factors from a database of true X-ray photoelectron spectra, *Phys. Rev. B*, 2006, Vol. 73, Article No. 174113.
- [54] ISO 18118, Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials
- [55] SEAH, M. P., GILMORE, I. S. and SPENCER, S. J. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2001, Vol. 120, p. 93.
- [56] POWELL, C. J. and JABLONSKI, A. Electron Effective Attenuation Lengths for Applications in Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, Mar. 2002, Vol. 33, No. 3, pp. 211-229.
- [57] JABLONSKI, A. and POWELL, C. J. The Electron Attenuation Length Revisited, *Surface Science Reports*, June 2002, Vol. 47, Nos. 2-3, pp. 33-92
- [58] CUMPSON, P. J. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1995, Vol. 73, p. 25.
- [59] ARCTick software for ARXPS, <http://www.npl.co.uk/server.php?show=ConWebDoc.607>.
-

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 分析指南
GB/T 30704—2014/ISO 10810:2010

*

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.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

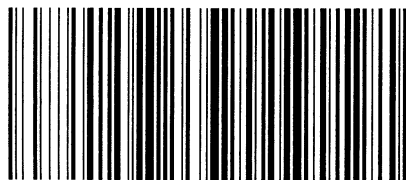
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 42 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-49763 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30704-2014