

《电子能谱及其应用》

Electron Spectroscopy with Applications

麻茂生

中国科学技术大学

目 录

第一章 表面和表面分析技术	4
一、表面与表面分析.....	4
二、电子能谱及其特点.....	6
三、电子能谱与表面灵敏性.....	8
四、常用表面分析技术.....	11
1、常用表面分析方法.....	12
2、几种最常用表面成分分析技术比较.....	13
第二章 电子能谱分析基础	16
一、原子能级及其表示.....	16
二、原子的激发和弛豫效应.....	17
1. 电离过程.....	18
2. 弛豫过程.....	22
三、结合能与化学位移.....	27
1. Koopman定理.....	27
2. 初态效应.....	28
3. 终态效应.....	31
4. 结合能的参考基准.....	34
第三章 电子能谱仪构成	35
一、超高真空系统(UHV).....	36
二、X射线光源.....	36
1、常规双阳极X射线源.....	36
2、单色化X射线源.....	37
3、同步辐射光源.....	38
三、电子枪.....	38
四、离子枪.....	39
五、电子能量分析器.....	39
1、半球扇型分析器(HSA).....	39
2、筒镜型分析器(CMA).....	41
六、检测器.....	42
七、数据系统.....	43
八、其它附件.....	43
九、谱仪灵敏度和检测限.....	43
十、静电荷电子样品的辐射损伤.....	44
十一、谱仪能量的定标.....	47
十二、清洁表面制备。.....	47
第四章 定性和定量分析	49

一、电子能谱图的一般特性.....	49
1. XPS谱图的初级结构.....	49
2. XPS谱图的次级结构.....	52
2. AES谱图的性质.....	53
二、定性分析.....	55
1. 元素组成鉴别:.....	55
三、化学态分析.....	56
四、定量分析.....	58
五、深度剖析.....	62
1、非结构破坏性深度剖析($d \sim \lambda$).....	62
2、结构破坏性深度剖析 ($d \gg \lambda$).....	64
五、微区分析.....	44
六、表面化学成像.....	44
1、成像XPS(iXPS).....	44
2、扫描俄歇显微探针(SAM).....	45
第五章 电子能谱的应用.....	67
一、电子能谱应用引论.....	67
二、在 高分子聚合物材料中的应用.....	68
三、在催化材料科学中的应用.....	69
四、在冶金科学中的应用.....	70
五、在半导体微电子技术中的应用.....	71
六、在固体物理学中的应用.....	72
七、在基础化学中的应用.....	73
八、在腐蚀科学中的应用.....	74
九、其它各种分析应用概要.....	75
【参考文献】.....	76
附 录.....	77

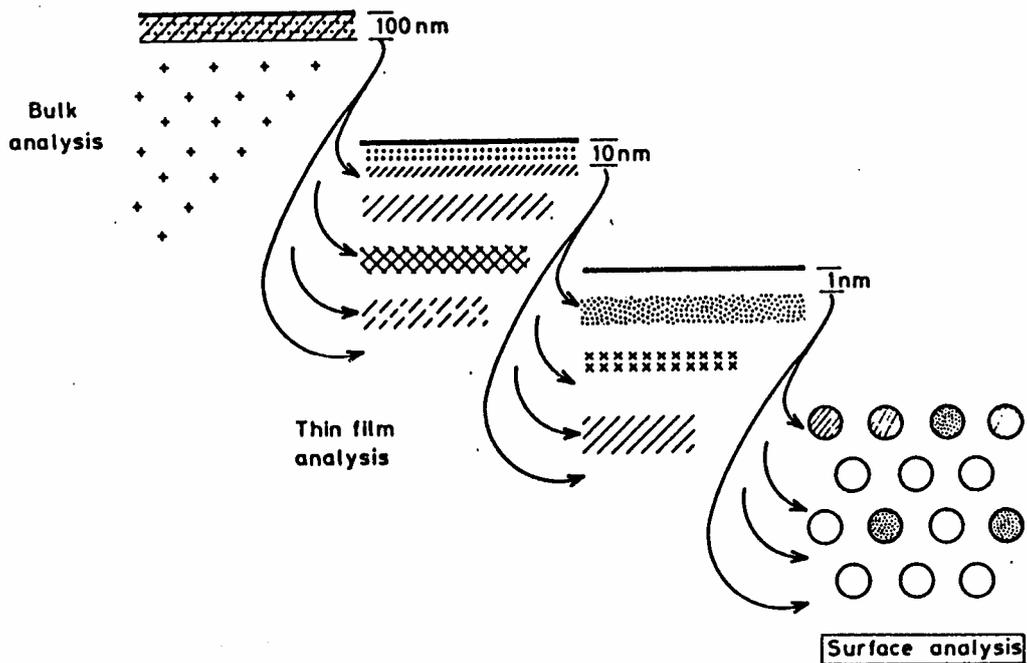
第一章 表面和表面分析技术

一、表面与表面分析

二十世纪六十年代全金属超高真空(UHV)技术的商品化后,极大地促进了表面和界面科学的发展。发展出了多种表面分析技术,随后发展成为广泛使用的常用表面分析方法。三十多年来不断有新的分析技术和方法建立,这些技术覆盖了电子和离子谱、表面结构测定方法、以及原子成像方法。这些表面分析技术可用以从原子、分子的微观尺度上获取更多表面组成与性质的基本知识。自二十世纪七十年代以来,随着世界范围内的半导体工业、微电子技术和航天技术的兴起,对表面、界面科学和分析的重视和需求达到了空前的地步。从而也推动了表面科学和技术的迅速和持续发展。表面发生的过程对从半导体技术到异相催化等各个领域具有极大的实用性和重要意义。对固体表面相关的问题的研究逐渐成为基础科学研究的前沿。

固体材料都是通过其表面与周围环境发生相互作用的,材料表面的物理和化学组成将决定其相互作用的本质,影响材料的许多重要的物理和化学性质,诸如腐蚀率、催化活性、粘结性、接触电势等等。由于表面所具有的特殊性质和表面问题与基础理论和工程技术的密切关系,使得近年来对表面问题研究异常活跃。表面科学虽然诞生的历史不长,但它被认为是当今发展最快,与技术关系最密切的一门前沿科学,它涉及物理学、化学、生物技术、材料科学等许多领域。

材料的表面行为对于我们的生活是及其重要的。如明显的腐蚀问题可由特别的表面处理来克服,玻璃的光学性质可由表面涂覆层或改变表面组分加以调控,聚合物的表面化学可被调整到使其紧附于包装上而对食品不沾性,汽车废气催化剂可以除去燃烧引擎的某些有害排出是表面化学的一个代表作。正如工业催化剂对90%的化工产品是极其重要的,无论是催化剂,固态电子器件,还是引擎中的运动部件,均是其表面与环境相接触,其表面活性将决定材料在预期功能中的行为表现。所以彻底了解材料的表面性质和行为是十分重要的。



The regimes of surface analysis, thin film analysis and bulk analysis

显然固体的表面性质极大地影响材料的固体性质。那么如何定义表面呢？表面是固体与其它相的直接界面。通常表面被认为是固体最外表的1~10个原子单层(0.5~3nm)的范围。然而许多技术应用表面膜于器件或元件，以改变其表面性质等，这些膜厚在10~100nm范围，有时会更厚，表面也可以认为在这一范围，但不超过100nm。因而可认为表面有三个区域：顶表面单层，前十层左右和表面膜(不超过100nm)。由于表面原子数仅占全部原子的极小一部分，所以要分析表面，就要求分析技术必须对表面极其灵敏并能从样品的大量原子中有效地过滤出有用的表面信号。

表面科学研究表面和表面有关的宏观和微观过程，从原子水平来认识和说明表面原子的化学、几何排列、运动状态、电子态等性质及其与表面宏观性质的联系。

表面分析的主要内容有：

- (1)表面化学组成：表面元素组成，表面元素的分布，表面元素的化学态，表面化学键，化学反应等；可用技术：XPS、AES、SIMS、ISS
- (2)表面原子结构：表面层原子的几何配置，确定原子间的精确位置。表面弛豫，表面再构，表面缺陷，表面形貌；可用技术：LEED、RHEED、EXAFS、SPM、FIM
- (3)表面原子态：表面原子振动状态，表面吸附(吸附能、吸附位)，表面扩散等；可用技术：EELS、RAIRS
- (4)表面电子态：表面电荷密度分布及能量分布(DOS)，表面能级性质，表面态密度分布，价带结构，功函数、表面的元激发。可用技术：UPS、ARPES、STM

二、电子能谱及其特点

电子能谱是多种表面分析技术集合的总称。电子能谱是通过分析各种冲击粒子(单能光子、电子、离子、原子等)与原子、分子或固体间碰撞后所发射出的电子的能量来测定原子或分子中电子结合能的分析技术。电子能谱包括：X射线光电子能谱，俄歇电子能谱，真空紫外光电子能谱，电子能量损失谱等。

X射线光电子能谱：所用激发源(探针)是单色X射线，探测从表面出射的光电子的能量分布。由于X射线的能量较高，所以得到的主要是原子内壳层轨道上电离出来的电子。瑞典Uppsala大学物理研究所Kai Siegbahn教授及其小组在二十世纪五十和六十年代逐步发展完善了这种实验技术，首先发现内壳层电子结合能位移现象，并将它成功应用于化学问题的研究中。X射线光电子能谱不仅能测定表面的组成元素，而且还能给出各元素的化学状态信息。Kai Siegbahn由于其在高分辨光电子能谱方面的杰出贡献荣获了1981年的诺贝尔物理奖。

俄歇电子能谱：1923年法国科学家Pierre Auger发现：当X射线或者高能电子打到物质上以后，能以一种特殊的物理过程(俄歇过程)释放出二次电子——俄歇电子，其能量只决定于原子中的相关电子能级，而与激发源无关，因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。六十年代末采用微分法和锁相放大器技术将它发展成为一种实用的分析仪器。到了七十年代，出现了扫描俄歇，性能不断改善。俄歇电子能谱以其优异的空间分辨能力，成为微区分析的有力工具。主要用于对金属、合金和半导体等材料表面进行分析。尽管从理论上仍然有许多工作要做，然而俄歇电子能谱现已被证明在许多领域是非常富有成果的，如基础物理(原子、分子、碰撞过程的研究)或基础和应用表面科学。

真空紫外光电子能谱：它以真空紫外光($h\nu < 45\text{eV}$)作为电离源，发射的光电子来自原子的价壳层。英国伦敦帝国学院David Turner于六十年代首先提出并成功应用于气体分子的价电子结构的研究中。真空紫外光电子能谱为研究者们提供了简单直观和广泛地表征分子和固体电子结构的方法，它比以前由光学光谱所建立的分子轨道理论的实验基础深刻的多。主要用于研究固体和气体分子的价电子和能带结构以及表面态情况。角分辨UPS配以同步辐射光源，可实验直接测定能带结构。

电子能量损失谱：一束能量为 E_p 的电子在与样品碰撞当中将部分能量传递给样品原子或分子，使之激发到费密(Feimi)能级以上的空轨道 E_f ，而自身损失了 E 能

量的电子以 E_p 的动能进入检测器而被记录下来。依能量守恒原理： $E_l = E_p - E_p'$ 。由能量损失谱可以得到有关费密能级以上空态密度的信息。而XPS、AES等给出的则是费密能级以下的填充态密度的信息。

在所有现代表面分析技术中，使用最早、最广泛的、也是最成熟的当推电子能谱。在各种电子能谱技术中，发展最快，具有较高实用价值的是光电子能谱(XPS, UPS)和俄歇电子能谱(AES)。

X射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)的重要特性：

- 1、除氢和氦以外所有元素都有分立谱峰；分析表面存在哪些元素？
- 2、近邻元素的谱线分隔较远，无系统干扰。
如C、N和Si的1s电子结合能：C~285 eV N~400 eV Si~1840eV
C、N和Si的KLL俄歇谱峰：C~264 eV N~380 eV Si~1617eV
- 3、可观测的化学位移。与氧化态和分子结构相关，与原子电荷相关，与有机分子中的官能团有关。给出元素在表面以什么化学态存在？
- 4、可定量的技术。测定元素的相对浓度，测定同一元素不同氧化态的相对浓度。可得出表面各种元素的各个化学态各存在多少。
- 5、表面灵敏技术。采样深度约1~5nm，信号来自最表面的十数个原子单层。
- 6、对薄膜样品可测定膜及其化学组成的均匀性。

电子能谱探测的对象是从固体表面层射出的，携带着表面层中大量信息(表面结构、元素组成、化学键及表面振动等)的电子，在现代表面分析技术中占有非常重要的地位。它具有许多独特的优点：①电子的非弹性散射平均自由程很小，一般只有1nm左右，因此具有较高的表面灵敏度；②电子易聚焦，特别是应用静电场作为聚焦和分析系统，可精确地得到角分布和能量分布；③电子对真空室的真空无影响；④电子可有效地探测和计数。

由于电子能谱中包含着样品有关表面电子结构的重要信息，用它可直接研究表面及体相的元素组成、电子组态和分子结构。电子能谱可进行表面元素的定性和定量分析，元素组成的选区和微区分析，元素组成的表面分布分析，原子和分子的价带结构分析，在某些情况下还可对元素的化学状态、分子结构等进行研究，是一种用途广泛的现代分析实验技术和表面分析的有力工具，广泛应用于科学研究和工程技术的诸多领域中。

- (1) 固体物理学——键结构、表面电子态、固体的能带结构、合金的构成与分凝、粘附(adhesion)、迁移(migration)与扩散；
- (2) 基础化学——元素和分子分析、化学键、分子结构分析、氧化还原、光化学；
- (3) 催化科学——元素组成、活性、表面反应、催化剂中毒；
- (4) 腐蚀科学——吸附、分凝、气体—表面反应、氧化、钝化；

(5) 材料科学——电子能谱是研究各种镀层、涂层和表面处理层(钝化层、保护层等)的最有效手段,广泛应用于金属、高分子等材料的表面处理、金属或聚合物的淀积、防腐蚀、抗磨、断裂等方面的分析。

(6) 微电子技术——电子能谱可对材料和工艺过程进行有效的质量控制和分析,注入和扩散分析,因为表面和界面的性质对器件性能有很大影响。

(7) 薄膜研究——如光学膜、磁性膜、超导膜、钝化膜、太阳能电池薄膜等。层间扩散,离子注入。

三、电子能谱与表面灵敏性

一般来讲,分析方法的表面灵敏度依赖于所检测的辐射。表面分析技术以电子能谱为中心,作为信息载体的特征电子从被电子束或X射线照射的样品中发射出,然后到达能量分析器和检测器进行分析测量。在电子能谱中,尽管轰击表面的X射线光子或高能电子可透入固体很深($\sim 1\mu\text{m}$),但由于电子在固体中的非弹性散射截面很大,只有小部分电子保持原有特征能量而逸出表面。可被检测的无能量损失的出射电子仅来自于表面的1~4或 8 nm。在固体较深处产生的电子也可能逸出,但在其逸出的路径中会与其它原子碰撞而损失能量,因而它们对分析是无用的。电子能谱的表面灵敏性是在固体中输运而没有被散射的短距电子的结果。

表1-1 不同粒子透入样品的深度

粒子类型	能量	透入深度
光子	1,000 eV	1,000 nm
电子	1,000 eV	2 nm
离子	1,000 eV	1 nm

实验表明电子在固体中非弹性散射截面很大,其非弹性平均自由程(具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离)很短。因此只有在极浅表层中的小部分电子保持原有特征能量而逸出表面。

对于电子在物质中的输运,用不同的术语定义表面灵敏度。

- IMFP(λ) — 非弹性平均自由程。具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位),称为电子的非弹性平均自由程,在表面分析中是一个重要参数,它与电子能量和表面材料有关,它可用来估计具有不同特征能量的电子所携带的信息深度。
- ED — 逃逸深度。电子由于非弹性过程无大的能量损失逃逸的几率降到其原来值的 e^{-1} (38%)处垂直于表面的距离(nm单位)。

- AT — 衰减长度。从一特殊模型中得到的具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位), 这里弹性电子散射假设是可忽略的。
- ID — 信息深度。垂直于表面的平均距离(nm单位), 有给定百分比的检测到的电子的来源于此范围。
- SD — 采样深度=3λ。(检测到的电子的百分比为95%时的信息深度)。

对于能量在100~1000eV的电子来说, 非弹性散射平均自由程的典型值在2~3nm的量级, 此一距离对大多数材料而言约为10个原子单层。

实验上非弹性平均自由程是非常难以测量的, 实际上代之以测定包含弹性散射效应的称为衰减长度的参数。

对于体相材料, 电子在固体内部发生非弹性散射的几率正比于在固体中的行程长度。

$$dI = -I \lambda^{-1} dx$$

$$I = I_0 \exp(-x / \lambda)$$

即具有电子信号强度将按其行程长度的指数函数方式衰减。

能够能量无损失地到达表面并射出的电子信号总强度为:

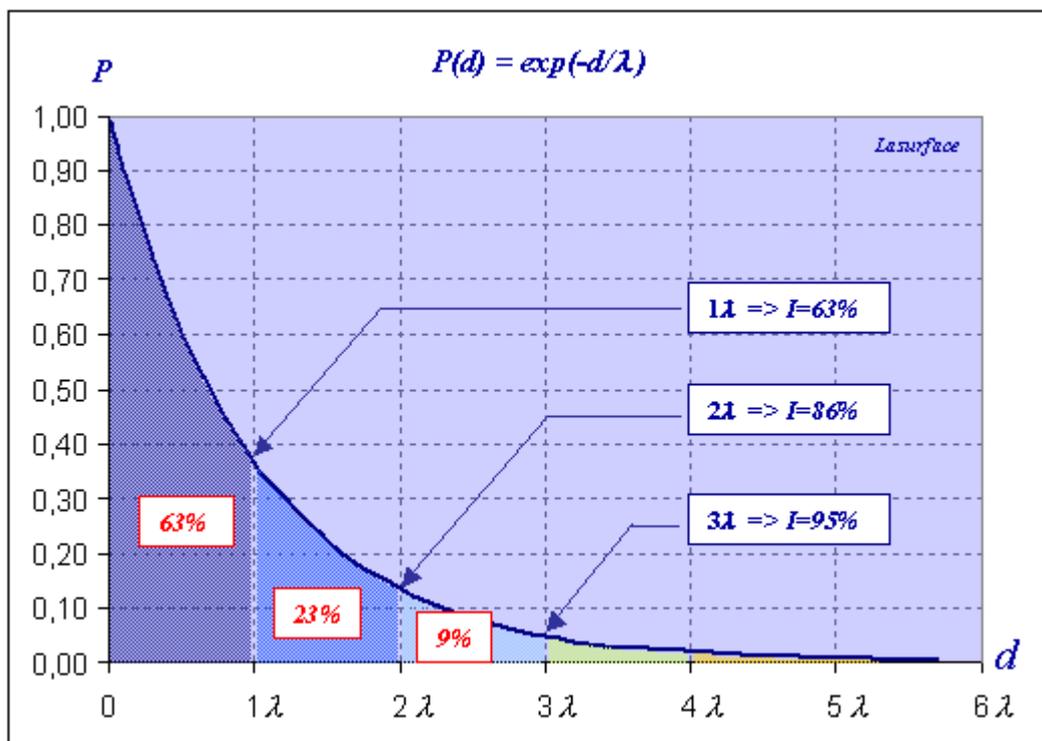
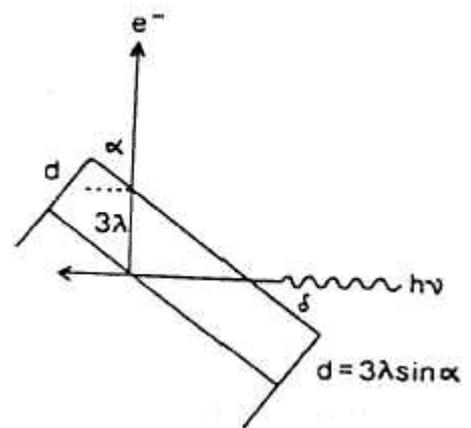
$$N_0 = \int I dx = \int_0^{\infty} I_0 \exp(-x / \lambda) dx = I_0 \cdot \lambda$$

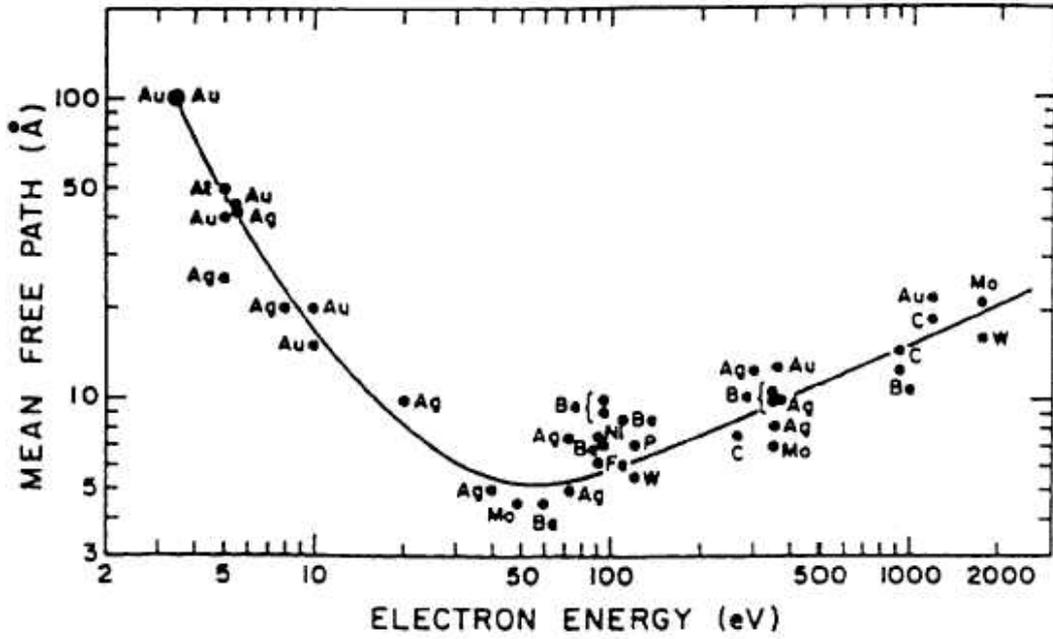
部分积分 0~λ ⇒ N/N₀ ≈ 63%

0~3λ ⇒ N/N₀ ≈ 95%

∴ 信息深度: $d = 3\lambda \cdot \sin \theta$

此一深度范围已涵盖了总信号中的95%。





为了计算不同物质的非弹性平均自由程，M.P.Seah和W.A.Dench(1979)综合了大量实测数据，总结出以下经验公式：

$$\lambda = 538 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.41 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad [\text{nm}]$$

式中：电子能量 E 的单位是eV；平均单层厚度 $a = \left(\frac{M}{1000 \rho N_A} \right)^{1/3}$ [nm]。

四、常用表面分析技术

表面分析技术是建立在超高真空、电子离子光学、微弱信号检测、计算机技术等基础上的一门综合性技术。表面分析技术通过用一束“粒子”或某种手段作为探针来探测样品表面，这些探针可以是电子、离子、光子、电场和热，在探针的作用下，从样品表面发射或散射粒子或波，它们可以是电子、离子、中性粒子或光子，这些粒子携带着表面的信息。检测这些粒子的能量、动量分布、荷质比、束流强度等特征，或波的频率、方向、强度、偏振等情况，就可得到有关表面的信息。

现代表面分析技术已发展出数十种，而且新的分析方法仍在不断出现。

表面分析的基本内容大致可分为表面元素组成分析、表面结构分析和从表面经界面到基体的纵深分析。材料的表面元素组成分析包括元素的点分析、线分析、选区分析和面分布分析，以及表面分子中原子的化学状态、化学键和分子结构分析；材料的表面结构分析包括表面形貌分析、表面点阵结构分析表面缺陷分析；材料的纵深分析包括有损和无损的元素浓度或元素的化学状态的纵深分布分析。

材料的表面分析基本内容及相应分析方法：

- 1、 元素的定性、定量组成分析：XPS、AES、SIMS、ISS、XRF、EELS
- 2、 元素组成的选区和微区分析：SAX、iXPS、AES、SIMS
- 3、 元素组成的面分布分析：iXPS、SAM、SSM
- 4、 元素的化学状态分析：XPS、AES、XAES、SIMS、EELS
- 5、 原子和分子的价带结构分析：UPS、INS、XPS
- 6、 分子中化学键、官能团、分子量、分子结构式的分析：SIMS、RAIRS、SERS、EELS
- 7、 痕量元素和痕量杂质分析：SIMS、XRF
- 8、 表面点阵结构分析：LEED、RHEED、ILEED、LEELS、SEXAFS
- 9、 表面形貌分析：STM、AFM、APFIM、FEM
- 10、 材料的纵深分析：SIMS、AES、XPS

1、常用表面分析方法

表1-2: 常用的表面分析方法（按入射粒子和检测粒子分）：

入射粒子	检测粒子	分析方法名称	简称	主要用途
E	e	低能电子衍射	LEED	结构
	e	反射式高能电子衍射	RHEED	结构
	e	俄歇电子能谱	AES	成分
	e	扫描俄歇探针	SAM	微区分析
	e	电子能量损失谱	EELS	原子及电子态
	e	高分辨电子能量损失谱	HREELS	原子及电子态
	γ	能量色散X射线分析	EDX	成分
I	I	电子诱导脱附	ESD	吸附原子态及其成分
I	I	二次离子质谱	SIMS	成分
	I	扫描二次离子质谱	SSIMS	成分
	I	(低能)离子散射谱	ISS	成分、结构
	e	离子中和谱	INS	最表层电子态
	γ	离子激发X射线谱	IEXS	原子及电子态
γ	e	X射线光电子能谱	XPS	成分、化学态
	e	图象X射线光电子能谱	iXPS	化学像
	e	紫外光电子能谱	UPS	电子态
	e	同步辐射光电子能谱	SRPES	成分、原子及电子态
	e	角分辨光电子能谱	ARPES	原子及电子态、结构
	γ	反射吸收红外谱	RAIRS	
	γ	表面强化拉曼散射谱	SERS	
	γ	表面灵敏扩展X射线吸收精细结构	SEXAFS	结构
I	I	光子诱导脱附	PSD	原子态
E	e	扫描隧道显微镜	STM	形貌
	e	场发射显微镜	FEM	结构
	I	原子探针场离子显微镜	APFIM	结构
	I	场离子显微镜	FIM	结构
N	N	分子束散射	MBS	结构、原子态
	I	快速原子轰击质谱	FABMS	成分
	I	快速原子轰击二次离子质谱	FABSIMS	成分
T	n	热脱附谱	TDS	原子态

2、几种最常用表面成分分析技术比较

表1-3: 几种最常用表面成分分析技术比较:

性能\技术	XPS	AES	SIMS	ISS
探针粒子	γ	e	i	i
检测粒子	e	e	i	i
可测元素	>He	>He	所有元素	\geq He
主要信息	元素、化学键	元素	元素、同位素	元素
辅助信息	深度分布 价带结构	成像、化学键 深度分布	成像、化合物 深度分布	同位素结构 飞行质谱
检测灵敏度	10^{-2} – 10^{-3}	10^{-2} – 10^{-3}	10^{-4} – 10^{-8}	10^{-2} – 10^{-3}
定量分析	好	一般	差	差
ease accuracy	+++++ +++++	+++++ +++	++ ++++	++ ++
化学态分析	好	一般	不能	不能
谱峰分辨率	好	好	优	差
易于识谱	好	好	一般	一般
探测深度	(0.5-2nm)	(~1nm)	(0.2-0.5nm)	(0.2-0.3nm)
空间分辨率	<15 μ (小面积), <3 μ (成像)	15nm	50nm	0.1mm
无损检测	优	好	差(动态)	差
数据完整性	好	一般	差	一般
主要应用范围	金属、半导体 陶瓷、有机物	金属、半导体	金属、半导体 陶瓷、有机物	金属、半导体

Table 1.2 Survey of the more popular techniques for surface and interface analysis (Note: spatial resolution and sensitivity are usually trade-offs. The values given here are not simultaneous)

Technique	Information (E = elemental, C = chemical)	Spatial resolution (best)	Sampling depth mono-layers	Sensitivity (order of)	Quantification (√ = easy)	Elements not covered	Popularity	Specimen preparation (√ = easy)	Ease of use	Extent of support data	Effective take-off year
AES	E [†]	5 nm	3	0.3%	√	H, He	****	√	****	*****	1968
Atom probe											
FIM	E [‡]	1 nm	1	1%	√		*		*	**	1968
HREELS	C	1 mm	1	1%			*	√	**	**	1970
ISS	E	1 mm	1	1%	√	H, He	*	√	***	***	1967
MEIS	E	1 mm	3	1%	√	H, He, Li, Be	*	√	***	***	1967
RBS	E	1 mm	100	1%	√	H, He	**	√	****	****	1967
SIMS											
(static)	C	1 μm	2	0.01%			**	√	**	**	1970
SIMS											
(dynamic, imaging)	E	20 nm	10	< 1 p.p.m.	√ [§]		***	√	***	****	1968
SIMS											
(dynamic, depth prof.)	E	50 μm	10	< 1 p.p.m.	√ [§]		***	√	***	***	1975
SNMS											
(dynamic, depth prof.)	E	50 μm	10	< 1 p.p.m.	√		**	√	***	**	1970
UPS	C	5 μm	3	1%		N/A	**	√	***	****	1969
XPS	C, E	5 μm	3	0.3%	√	H, He	****	√	****	*****	1967

[†]C is available but not with high spatial resolution due to electron stimulated desorption effects.[§]

[‡]C may generally be deduced.

[§]When compared with a close standard.

XPS、AES和SIMS是目前广泛使用的三种表面分析技术。XPS的最大特色在于能获取丰富的化学信息，对样品表面的损伤最轻微，定量分析较好。SIMS的最大特色是检测灵敏度非常高，并可分析H和He以及同位素，可作微区、微量分析以及有机化学分析。AES的最大特色是空间分辨力非常好，具有很高的微区分析能力，并可进行元素表面分布成像。

1. XPS:

优点: (1) 可测除H、He以外的所有元素，无强矩阵效应。

(2) 亚单层灵敏度；探测深度1~20单层，依赖材料和实验参数。

(3) 定量元素分析。

(4) 优异的化学信息，化学位移和卫星结构与完整的标准化合物数据库的联合使用。

(5) 分析是非结构破坏的；X射线束损伤通常微不足道。

(6) 详细的电子结构和某些几何信息。

缺点: (1) 典型的数据采集与典型的AES相比较慢，部分原因是由于XPS通常采集了更多的细节信息。

(2) 使用Ar离子溅射作深度剖析时，不容易在实际溅射的同时采集XPS数据。

(3) 横向分辨率较低，15μ(小面积)，3μ(成像)。

2. AES

优点: (1) 可测除H、He以外的所有元素；当涉及到价能级时矩阵效应大，并且某些电子背散射效应总是存在的。

(2) 亚单层灵敏度；探测深度1~20单层，依赖材料和实验参数。

(3) 快速半定量元素分析(精度比XPS低)。可同时Ar离子剖析。

(4) 可从化学位移、线形等得到某些化学信息，并非常可完全解释。

(5) 优异的横向分辨率, <20nm。具有很高的微区分析能力, 并可进行表面成像。

缺点: (1)在许多情况下产生较严重的电子束诱导损伤。

(2) 化学位移等较难理解, 缺乏提供化学信息的广泛数据库。

(3) 谱峰偶然重叠的机会比XPS大, 这使得元素分析更不确定。

3. SIMS

优点: (1) 对某些元素极其表面灵敏(10^{-6} 单层); 在静态模式下探测深度限制在最顶层。

(2) 可测所有元素, 包括H和同位素识别。

(3) 较好的横向分辨($1\mu\text{m}$)。

(4) 在动态模式下同时深度剖析。

(5) 在动态模式下具有探测Dopant级浓度的充分的灵敏度动态范围的唯一技术。

(6) Cluster相对强度的有限化学信息。

缺点: (1) 内禀的结构破坏性。

(2) SIMS过程内禀的复杂性并未很好理解。主要问题是SIMS离子强度随化学和物理环境的变化有大量的可变性因素, 这使得定量分析困难。

4. ISS

优点: (1) 单个二体碰撞相互作用, 因此探测深度局限在最顶层。 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 单层灵敏度。

(2) 可测除H以外的所有元素。

(3) 同位素分离。

缺点: (1) 散射截面和离子中和截面并未很好了解, 所以ISS只能在使用标样或用其它技术定标后才能定量。

(2) 不能提供任何化学信息。

(3) 内禀的结构破坏性。

(4) 较好的横向分辨率($100\mu\text{m}$)。

(5) 对高质量元素质量分辨差。

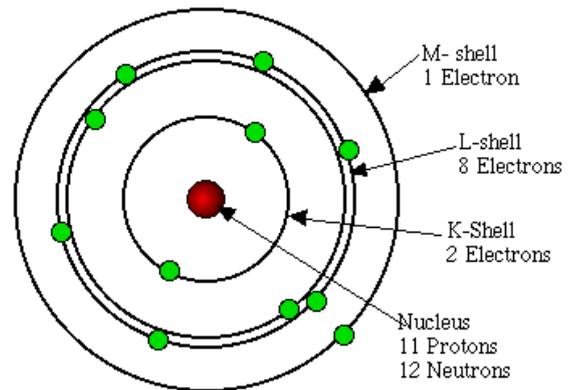
第二章 电子能谱分析基础

一、原子能级及其表示

1、原子壳层和电子能级轨道

我们知道物质是由原子、分子组成的，而原子又是由原子核和围绕原子核作轨道运动的电子组成的。电子在其轨道中运动的能量是不连续的、量子化的。电子在原子中的状态常用量子数来进行描述。

主量子数 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 可用字母符号 K, L, M, N 等表示，以标记原子的主壳层，它是能量的主要因素。角量子数 $l=0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ ，通常用 s, p, d, f 等符号表示，象征电子云或电子轨道的形状，例如 s 为球形， p 为哑铃形等，它决定能量的次要因素。总角量子数 $j, j=|l \pm s|$ ， s 为电子自旋量子数， $s=1/2$ 。一个电子所处原子中的能级可以用 n, l, j 三个量子数来标记 (nl_j)。



The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom

L-S耦合：较轻原子，电子间库仑作用大于L和S间相互作用。

J-J耦合：重原子，L和S间耦合作用大于电子间库仑作用。

电子能谱测量的是材料表面出射的电子能量，所以必需要有一些规范来描述所涉及到的每一个轨道跃迁电子。XPS中所用的符号表示与AES中的不同，XPS用所谓的光谱学符号标记，而AES中俄歇电子则用X射线符号标记。

2、光谱学符号

在XPS中光电子是用其量子数来描述的，电子跃迁通常以 nl_j 的方案来标记。此命名法符号中的第一部分为主量子数 n ，取值1、2、3等；第二部分 l 为描述电子轨道角动量的量子数，可取值0、1、2、3等，然而此一量子数通常用一字母 s, p, d, f 等来表示；第三部分 j 为电子总角动量的量子数 $j=|l \pm s|$ ，其中 $s=1/2$ 为电子的自旋角动量量子数，当 $l=0$ 时， $j=1/2$ ，当 $l>0$ 时， j 值分裂为两个值。这在XPS谱图中可观察到它们对应双重分裂峰，如 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 、 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 等等。对于 s 电子，能级通常不会分裂，只能观察到单一谱峰，如 $1s_{1/2}$ 、 $2s_{1/2}$ 等。

3、X射线符号

在X射线符号体系中主量子数分别用字母K、L、M、N、O、P等来标记，其它量子数统一用下标顺序表示。例如K、L₁、L₂、M₄、M₅等等。由于在AES中俄歇跃迁所涉及的电子能级比较多（三个），所以电子能级通常用X射线符号标记比较方便。俄歇跃迁的电子谱峰可以用所涉及的三个电子的X射线符号序列来标志，例如KL₁L₃、L₂M₄M₅等。

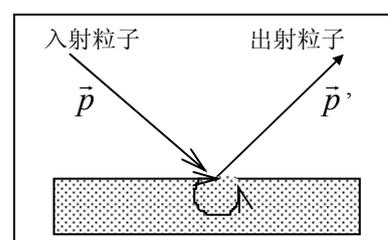
表2-1: 量子数、光谱学符号和X射线符号间的关系

量子数			电子能级	
n	l	j	X射线符号	光谱学符号
1	0	1/2	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	L ₁	2s _{1/2}
		3/2	L ₂	2p _{3/2}
	1	1/2	L ₃	2p _{1/2}
3	0	1/2	M ₁	3s _{1/2}
		3/2	M ₂	3p _{3/2}
	1	1/2	M ₃	3p _{1/2}
		3/2	M ₄	3d _{3/2}
		5/2	M ₅	3d _{5/2}
4	0	1/2	N ₁	4s _{1/2}
		3/2	N ₂	4p _{3/2}
	1	1/2	N ₃	4p _{1/2}
		3/2	N ₄	4d _{3/2}
		5/2	N ₅	4d _{5/2}
	3	5/2	N ₆	4f _{5/2}
		7/2	N ₇	4f _{7/2}
5	0	1/2	O ₁	5s _{1/2}

二、原子的激发和弛豫效应

要研究表面就必须依靠实际测量来获取表面信息。表面分析技术一般是通过微观粒子（光子、电子、离子、中性原子等）与表面的相互作用来获取表面信息的。少数方法可不用入射的探测粒子，如STM以表面原子发射的隧道电子为探针，能直接分析短程表面原子结构，还可取得局域表面势的信息。

当具有某一能量的粒子(探针如光子、电子、离子等)入射到物质表面上以后，就会与物质中的分子或原子发生相互作用，测量从物质中产生的不同粒子(它携带着表面物质的信息)，就可推知物质的许多物理和化学性质。



下面我们分别来讨论微观粒子与物质相互作用的几个基本物理过程和物理效应，它是电子能谱方法的物理基础。

1. 电离过程

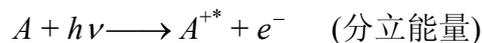
电离过程——一次过程 (Primary process)

任何有足够能量的辐射或粒子，当与样品原子、分子或固体碰撞时，原则上都能引起电离或激发。但光子—分子及电子—分子之间的作用有很大的不同。

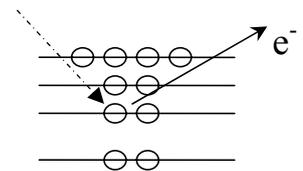
电离过程是电子能谱学和表面分析技术中的主要过程之一。

(1) 光电离:

直接电离是一步过程。



$$E_k = h\nu - E_B$$



光电离过程

其中： A 为原子或分子， $h\nu$ 是光子能量。

虽然光电离过程也是一个电子跃迁过程，但它有别于一般电子的吸收和发射过程，它不需遵守一定的选择定则，任何轨道上的电子都可以被电离。

光子与物质原子（分子）碰撞后，将全部能量传给原子中的电子，而自身湮没，它是一个共振吸收过程，满足条件 $h\nu = \Delta E$ 。

电离过程中产生的光电子强度与整个过程发生的几率有关，后者常称为电离截面 σ 。一个原子亚壳层的总截面 σ_{nl} 与电子的主量子数 n 和角量子数 l 有关。

$$\sigma_{n,l}(\varepsilon) = \frac{4}{3} \pi \alpha_0^2 (2l+1)^{-1} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) \left[l R_{\varepsilon,l-1}^2 + (l+1) R_{\varepsilon,l+1}^2 \right]$$

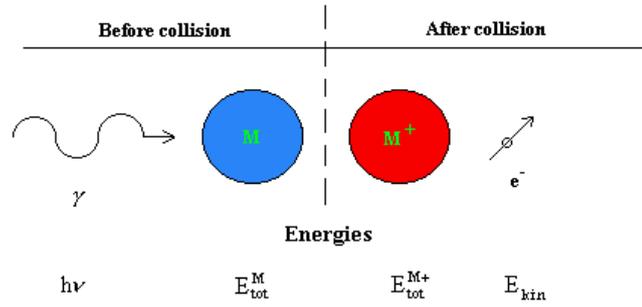
式中： $-\varepsilon_{n,l}$ 为 (n, l) 壳层电子的结合能， ε 为光子动能， $R_{\varepsilon,l \pm 1}$ 是取决于束缚态和自由电子态波函数的矩阵元。由此当 n 一定时，随 l 值增大， $\sigma_{n,l}$ 也增大；当 l 一定时，随 n 值增大， $\sigma_{n,l}$ 值变小。

对于电离截面 σ ：①由于光电子发射必须由原子的反冲来支持，所以同一原子中轨道半径愈小的壳层 σ 愈大；②轨道电子结合能与入射光能量愈接近，电离截面 σ 愈大，这是因为入射光总是激发尽可能深的能级中的电子；③对于同一壳层，原子序数 Z 愈大的元素，电离截面 σ 愈大。

(2)、光电效应

1887年赫芝(Hertz)首先发现了光电效应，1905年爱因斯坦应用普朗克的能量量子化概念正确解释了此一现象，给出了这一过程的能量关系方程描述。由此贡献爱因斯坦获得了1921年的诺贝尔物理奖。

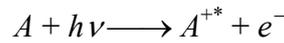
PHOTOIONIZATION OF A SINGLE MOLECULE



我们知道原子中的电子被束缚在不同的量子化能级上。

原子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子后可引起有 n 个电子的系统的激发，从初态-能量 $E^i(n)$ 跃迁到终态离子-能量 $E^f(n-1, k)$ ，再发射出一动能为 E_K 的自由光电子， k 标志电子发射的能级。

只要光子能量足够大($h\nu > E_B$)，就可发生光电离过程



由能量守恒:

$$E^i(n) + h\nu = E^f(n-1, k) + E_K$$

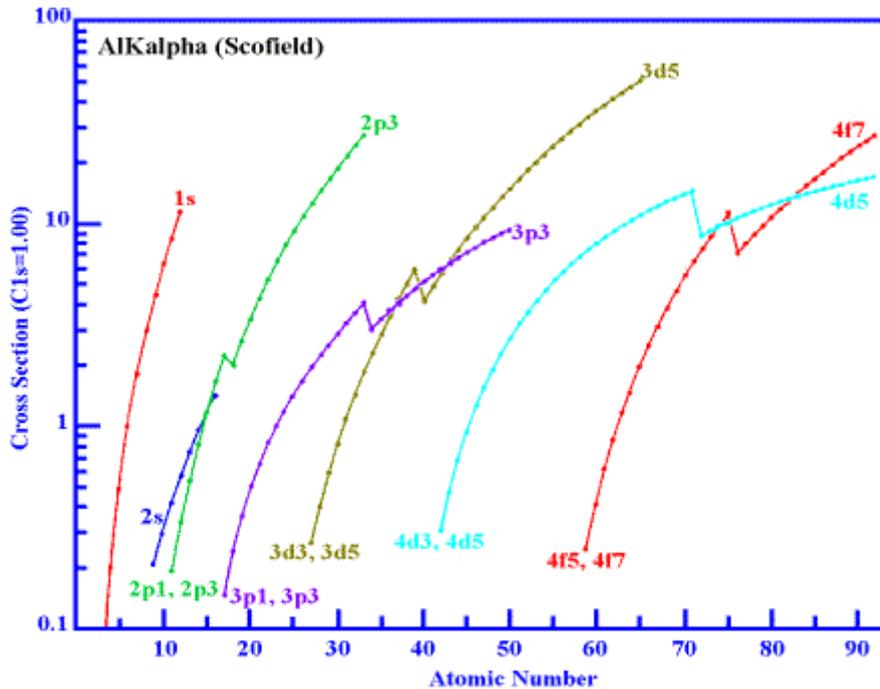
$$E_K = h\nu - [E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)]$$

或

$$E_K = h\nu - E_B$$

此即爱因斯坦光电发射定律。

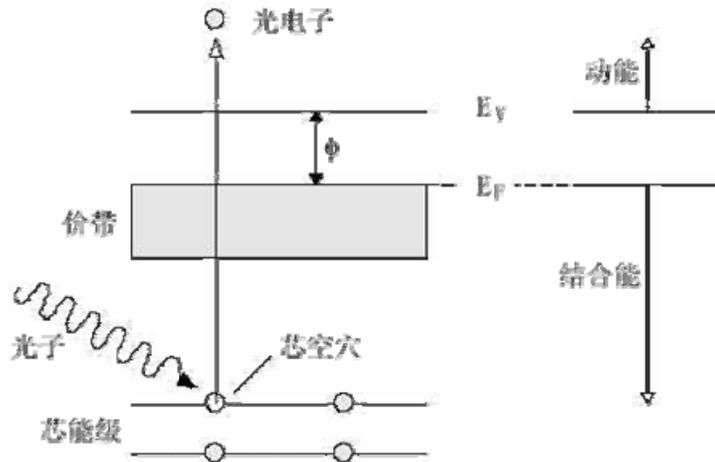
其中结合能定义为: $E_B = E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)$



Calculated values of the cross section for Al K alpha radiation in terms of the C1s cross section

光电离有别于光吸收或发射的共振跃迁。超过电离的阈值能量的光子能够引起电离过程，过量的能量将传给电子，以动能的形式出现。一般来讲，在接近阈值附近具有最高的截面值，而后随光子能量的不断增加而缓慢下降。

(3)、固体中的光电发射



- (1) 光吸收过程非常快($\sim 10^{-16}$ s);
- (2) 若光子能量小于材料的表面功函数, $h\nu < \Phi$, 无光电发射发生;
- (3) 若 $E_B + \Phi > h\nu$, 无从该能级的光电发射;
- (4) 光电发射强度 与光子强度成正比;
- (5) 需要单色的(X-ray)入射光束;
- (6) 每种元素都有唯一的一套芯能级, 其结合能可用作元素的指纹;
- (7) 结合能随能级变化: $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$
- (8) 轨道结合能随Z增加: $E_B(\text{Na } 1s) < E_B(\text{Mg } 1s) < E_B(\text{Al } 1s) \dots$
- (9) 轨道结合能并不受同位素影响: $E_B(^7\text{Li } 1s) = E_B(^6\text{Li } 1s)$.

(4)、电子电离

电子与物质的相互作用

能量为几千电子伏以下的电子和固体表面作用后, 可从固体表面发射出: 中性粒子、离子、光子和电子。从固体表面发射出的中性粒子主要是吸附在固体表面的原子和分子被电子脱附的结果, 如果这些中性粒子在脱附的同时又产生电离, 就得到离子。光子的发射是固体原子内壳层的受激电子退激发的结果。从固体表面发射出来的电子则由背散射电子和二次电子组成。

电子与固体表面作用后除了可从固体表面发射上述粒子外, 还可能在固体表面产生等离子激元(plasmon)、声子(phonon)、激子(exciton)等元激发过程。

入射电子与物质的相互作用分弹性散射和非弹性散射两种：当入射电子能量较低($E_p < 500\text{eV}$)时，以弹性散射为主；当入射电子能量较高($E_p > 1\text{keV}$)时，以非弹性散射为主。

电子与固体中的原子发生弹性散射时，原子内能不变，即原子不被激发，电子和原子的总动能和总动量在散射前后保持守恒。在非弹性散射中，入射电子和表面原子相互作用后损失了部分能量，它将转化为以下几种主要的能量形式——等离激元激发、单电子激发、声子及表面振动的激发和连续X光激发。

电子电离： $A + e_p \longrightarrow A^{+*} + 2e^-$ (非分立能量—背景)

电子与物质原子(分子)碰撞后，入射电子将分部能量传给原子中电子，使其电离，自身则携带损失后的能量散射出去。电子电离是一个双电子跃迁过程。剩余的能量(即原一次电子的能量减去电离电子的结合能)为两个电子共享，由于此二电子的相互作用，它们的能量在电离后是连续分布的。

设入射电子(初级电子)的能量为 E_p ，用Born近似计算原子W能级失去一个电子的电离截面。把所得结果与实验数据相比较，加以修正，便可得Worthington-Tomlin公式如下：

$$Q_W = \frac{6.51 \times 10^{-14} \cdot a_W \cdot b_W}{E_W^2} \left(\frac{1}{U} \ln \frac{4U}{1.65 + 2.35e^{1-U}} \right)$$

$$Q_W \propto \frac{f(E_p/E_W)}{E_W^2}$$

式中 Q_W 为电离截面(单位是 cm^2)， E_W 是W能级电子的电离能(单位是eV)，

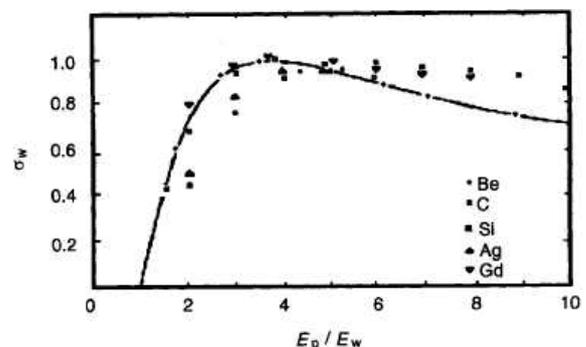
$U = E_p/E_W$ ，而 a_W 和 b_W 是两个常数，数据如下：

$$W=K: a_W=0.35, b_W=2$$

$$W=L: a_W=0.25, b_W=8$$

$$W=M: a_W=0.25, b_W=18$$

这里 b_W 实际上就是某一主壳层的电子数。



Q_W 是 U 的函数。 E_p 必须大于 E_W ，电离截

面才不为零。理论和实验均表明当 $U \approx 3-5$ 时， Q_W 有一最大值。 E_W 随原子序数增加

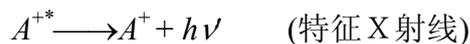
而增大。对同种元素，愈是内层的电子， E_W 也愈大，相应的电离截面也愈小。典型值为 10^{-3} 到 10^{-4}

2、弛豫过程

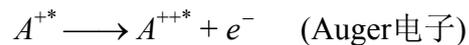
弛豫过程——二次过程(secondary process)

由电离过程产生的终态离子(A^{+*})是不稳定的，处于高激发态，它会自发发生弛豫(退激发)而变为稳定状态。这一弛豫过程分辐射弛豫和非辐射弛豫两种，前者发射X荧光，后者发射出俄歇电子。

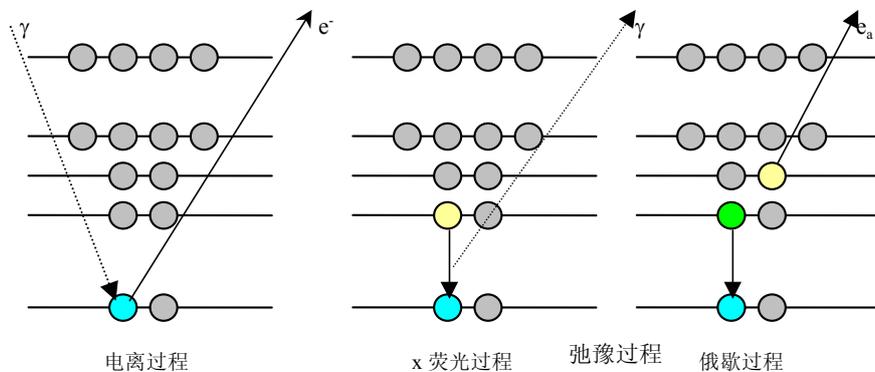
(i) X荧光过程(辐射弛豫)：处于高能级上的电子向电离产生的内层电子空穴跃迁，将多余能量以光子形式放出。



(ii) 俄歇过程(非辐射弛豫)：



俄歇电子能量并不依赖于激发源的能量和类型。



(1)、俄歇效应(Auger Effect)

俄歇过程是法国科学家Pierre Auger首先发现的。1922年俄歇完成大学学习后加入物理化学实验室在其准备光电效应论文实验时首先发现这一现象，几个月后，于1923年他发表了对这一现象（其后以他的名字命名）的首次描述。向外辐射的电子称为俄歇电子，其能量仅由相关能级决定，与原子激发状态的形成原因无关。因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。30年后它被发展成一种研究原子和固体表面的有力工具。尽管从理论上仍然有许多工作要做，然而俄歇电子能谱现已被证明在许多领域是非常富有成果的，如基础物理（原子、分子、

碰撞过程的研究) 或基础和应用表面科学。P. Auger有幸长寿看到了他的发现的科学和技术影响。

处于基态的原子若用光子或电子冲击激发使内层电子电离后, 就在原子的芯能级上产生一个空穴。这种情形从能量上看是不稳定的, 它将自发跃迁到能量较低的状态 — 退激发过程。存在两种退激发过程: 一种是以特征X射线形式向外辐射能量—辐射退激发, 另一种通过原子内部的转换过程把能量交给较外层的另一电子, 使它克服结合能而向外发射—非辐射退激发过程(Auger过程)。K空穴被高能态 L_1 的一个电子填充。剩余的能量($E_K - E_{L1}$)用于释放一个电子, 即俄歇电子。

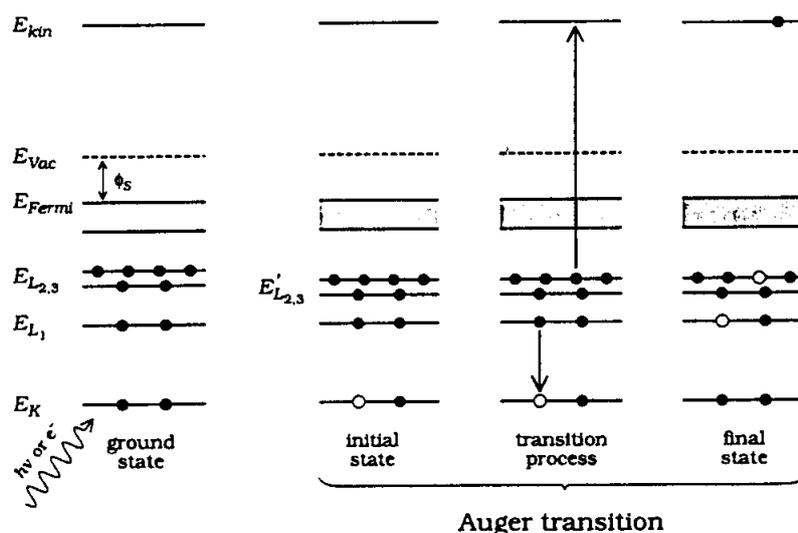
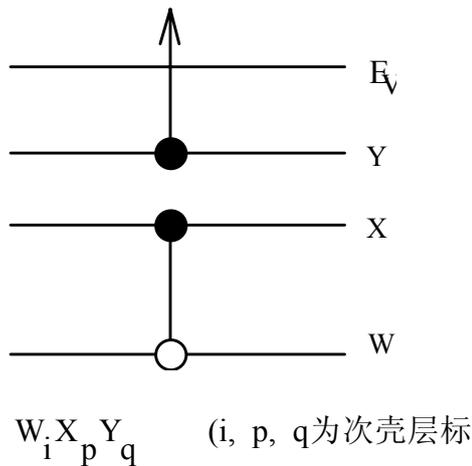


Figure 1. Schematic representation of the KLL Auger process in a solid.

俄歇过程是一个三电子过程, 终态原子双电离。

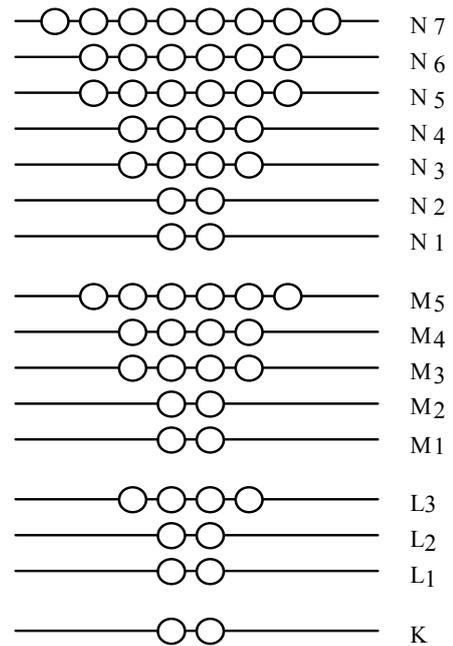
- ☞ 与入射激发源的独立性 (不与光电发射竞争)。
- ☞ 俄歇电子动能与光电子动能类似, 所以有类似的表面灵敏性。
- ☞ 初始芯空穴可由X射线产生(可观察到XPS中的俄歇峰), 也可由电子束(最常用于AES), 谱中包含俄歇电子, 入射和非弹性散射电子, 但无光电子峰。

俄歇过程的表示：俄歇电子用原子中出现空穴的X射线符号次序表示。



其中： W_i ← 初态空位

X_p ← 弛豫电子空位



各状态电子数和相应的能级符号

通常俄歇过程要求电离空穴与填充空穴的电子不在同一个主壳层内，即 $W \neq X$ 。

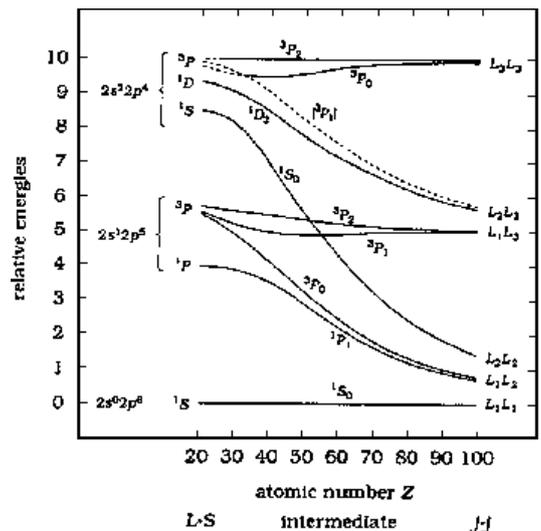
若 $W=X \neq Y$ ，称为C-K跃迁(Coster-Kronig跃迁)，($p > i$)，如 $L_1 L_2 M$

若 $W=X=Y$ ，称为超C-K跃迁，($p > i, q > i$)，如 $N_5 N_6 N_6$

俄歇过程根据初态空位所在的主壳层能级的不同，可分为不同的系列，如K系列，L系列，M系列等；同一系列中又可按参与过程的电子所在主壳层的不同分为不同的群，如K系列包含KLL，KLM，KMM，...等俄歇群，每一群又有间隔很近的若干条谱线组成，如KLL群包括 $KL_1 L_1$ ， $KL_1 L_2$ ， $KL_1 L_3$ ， $KL_2 L_2$ ， $KL_2 L_3$...等谱线。俄歇谱由多组间隔很近的多个峰组成。

在所有俄歇电子谱线中，K系列最简单。L-，M-系列的谱线要复杂得多，这是因为：(1)产生原始空穴的能级有较多的子壳层，即原子初态有好几个，(2)在L-和M-系列俄歇跃迁发生之前可有其它俄歇跃迁发生，使原子变成多重电离。

发射俄歇电子后原子处于双重电离状态，而俄歇电子的能量与原子的终态有关，而终态能量又取决于终态两个空穴的能级位置和它们间的偶合形式。一个俄歇群所包含的谱线条数取决于两个终态空穴可以构成多少不同的能量



状态。如KLL俄歇群，L-S耦合有5条谱线，j—j耦合有6条谱线，中间耦合有9条谱线出现。

元素H和He是不能发生俄歇跃迁的。

(2)、俄歇几率:

电离原子退激发可有两种过程：X射线荧光过程和俄歇过程。

设它们发生的几率分别为 P_x 和 P_a ，则

$$P_x + P_a = 1$$

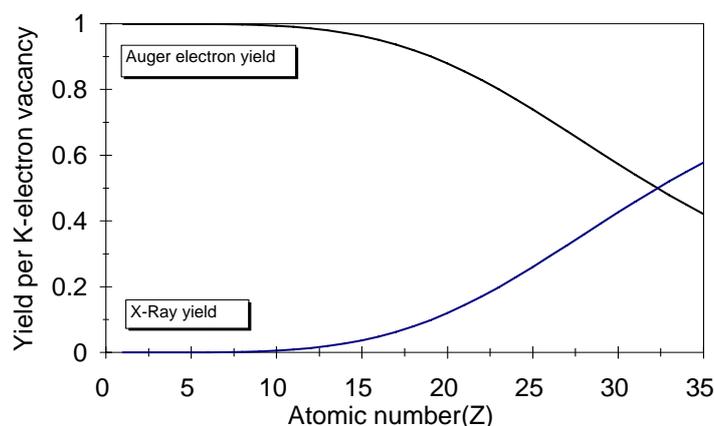
考虑到屏蔽和相对论效应，对初态空位在K能级的电离原子，E.H.S.Burhop给出:

$$\left[\frac{1 - P_a}{P_a} \right]^n = A + BZ + CZ^3$$

A.H. Wapstra给出:

$$n=1/4, A=-6.4 \times 10^{-2}, B=3.40 \times 10^{-2}, C=-1.03 \times 10^{-6}$$

由上式可算出 P_a 和 P_x 随Z的变化关系。如果 $Z < 19$, P_a 在90%以上。直到 $Z=33$,



P_x 才增加到与 P_a 相等。

对低Z元素更利于俄歇发射。几率随Z和芯空穴位置(K, L, M...)而变。

因此，对 $Z < 15$ 的元素，采用K系俄歇峰进行分析，此时 $P_x < 5\% \sim 0$ 。对重元素一般KLL跃迁弱而LMM、MNN等跃迁比较强。

当Z超过15后，直到 $Z=41$ ，采用L系俄歇峰进行分析，此时荧光过程发生的几率近似为零。

当Z再增加时，依此类推，采用其它系列俄歇峰进行分析，如

K系列 对于原子序数Z在3(Li)和13(Al)之间；

L系列 对于原子序数Z在11(Na)和35(Br)之间；

M系列 对于原子序数Z在19(K)和70(Yb)之间;

N系列 对于原子序数Z在39(Y)和94(Pu)之间;

总之,在实际进行俄歇分析是,随Z的增加,依次选用KLL, LMM, MNN.....等合适系列, 荧光几率都可近似是零, 退激发过程可近似认为仅有俄歇过程。

实验表明, 同一系列中较强的俄歇峰WXY一般是X、Y主量子数相等, 同时X、Y主量子数比W大1的过程, 如KLL、LMM、MNN、NOO等群在各自的系列中一般都比较强。

(3)、俄歇电子能量:

俄歇电子的能量, 现有标准手册和数据库可准确查到。

为了建立基本的物理概念, 现给出一种半经验的俄歇电子能量计算方法。

为简化起见, 用单电子图象(忽略弛豫和终态效应), WXY俄歇跃迁电子能量:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E'_X(Z) - E'_Y(Z)$$

实际上, 由于俄歇过程内壳层存在一空位, 所以

$$E_X(Z) < E'_X(Z) < E_X(Z+1), \quad E_Y(Z) < E'_Y(Z) < E_Y(Z+1)$$

近似地得到: (中值定理)

$$E_{WXY}(Z) \approx E_{WYX}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\}$$

对从固体中发射的俄歇电子能量, 如果俄歇过程不涉及价带, 只需考虑俄歇电子必须克服逸出功才能逸出就行了。所以俄歇电子能量

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_S \quad (1)$$

式中 Φ_S 是固体样品材料的功函数。注意固体各能级的能量是从费米能级 E_F 算起的, $E_F=0$ 。此半经验公式所得结果与实测数据符合的很好。

俄歇电子要送到能量分析器进行分析, 分析器与样品之间存在接触电势差。对于导体样品, 当它和谱仪有良好的电接触时, 样品材料和谱仪能量分析器材料的费米能级重合, 这时进到分析器的俄歇电子能量为:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_{Sp} \quad (2)$$

三、结合能与化学位移

电子结合能(E_B)代表了原子中电子(n, l, m, s)与核电荷(Z)之间的相互作用强度, 可用XPS直接实验测定, 也可用量子化学从头计算方法进行计算。理论计算结果可以和XPS测得的结果进行比较, 更好地解释实验现象。

电子结合能是体系的初态(原子有 n 个电子)和终态(原子有 $n-1$ 个电子(离子)和一自由光电子)间能量的简单差。

$$E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$$

若无伴随光电发射的弛豫存在, 则 $E_B = -$ 轨道能量, 它可用非相对论的Hartree-Fock自洽场(HF-SCF)方法计算出来。

1. Koopman定理

原子体系发射光电子后, 原稳定的电子结构被破坏, 这时求解状态波函数和本征值遇到很大的理论困难。Koopman认为在发射电子过程中, 发射过程是如此突然, 以至于其它电子根本来不及进行重新调整。即电离后的体系同电离前相比, 除了某一轨道被打出一个电子外, 其余轨道电子的运动状态不发生变化, 而处于一种“冻结状态”(突然近似(Sudden Approximation))。这样, 电子的结合能应是原子在发射电子前后的总能量之差。由于终态 $N-1$ 个电子的能量和空间分布与电子发射前的初态相同, 则

$$E_B = E^f - E^i = -\epsilon_K$$

此即Koopmans定理。

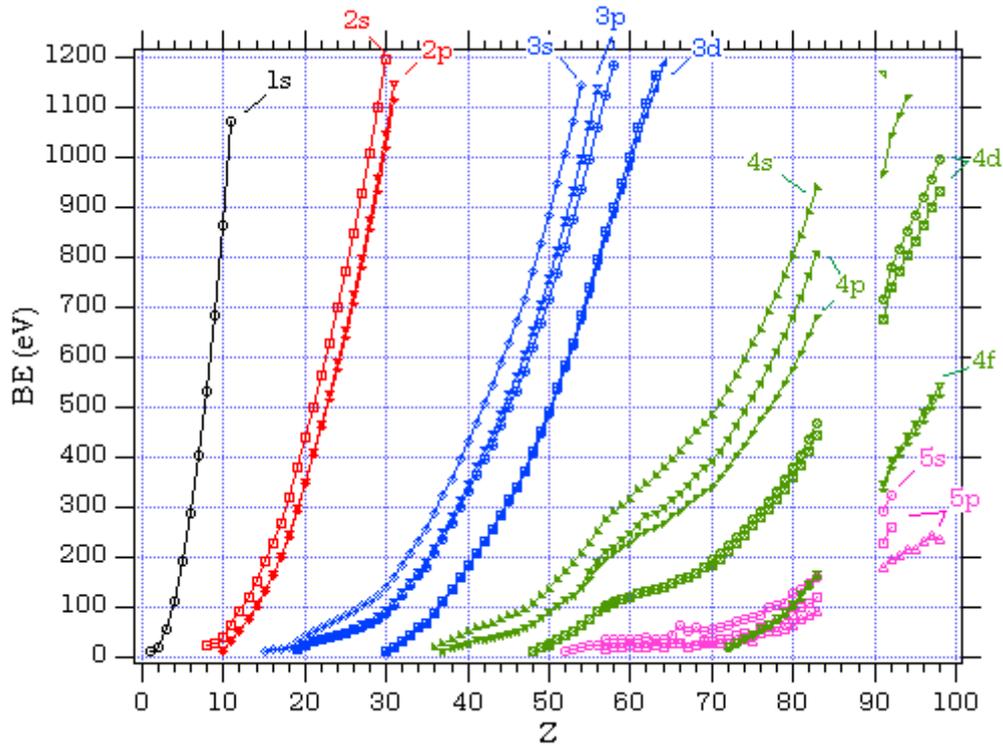
测量的 E_B 值与计算的轨道能量有10-30 eV的偏差, 这是因为这种近似完全忽略了电离后终态的影响, 实际上初态和终态效应都会影响测量的 E_B 值。

电子由内壳层出射, 结果使原来体系的平衡场破坏, 形成的离子处于激发态。其余轨道的电子将作重新调整, 电子轨道半径会出现收缩或膨胀, 这种电子结构的调整, 称为**电子弛豫**。

弛豫结果使离子回到基态, 并释放出弛豫能 δE_{relax} 。由于弛豫过程大体和光电发射同时进行, 所以弛豫使出射的光电子加速, 提高了光电子动能。此外, 还应考虑到相对论效应和电子相关作用, 综合考虑这些效应进行修正后得到:

$$E_B^V = -E^{SCF} - \delta E_{relax} + \delta E_{relat} + \delta E_{corr}$$

这样就和实验测的值符合一致了。



2. 初态效应

如方程 $E_B = E_i(n-1) - E_i(n)$ 所表明，初态和终态效应都对观察的结合能 E_B 有贡献。初态即是光电发射之前原子的基态。如果原子的初态能量发生变化，例如与其它原子化学成键，则此原子中的电子结合能 E_B 就会改变。 E_B 的变化 ΔE_B 称为化学位移。

原子因所处化学环境不同而引起的内壳层电子结合能变化，在谱图上表现为谱峰的位移，这种现象即为化学位移。

所谓某原子所处化学环境不同有两方面的含义：一是指与它相结合的元素种类和数量不同；二是指原子具有不同的化学价态。

在初级近似下，元素的所有芯能级 E_B 具有相同的化学位移。

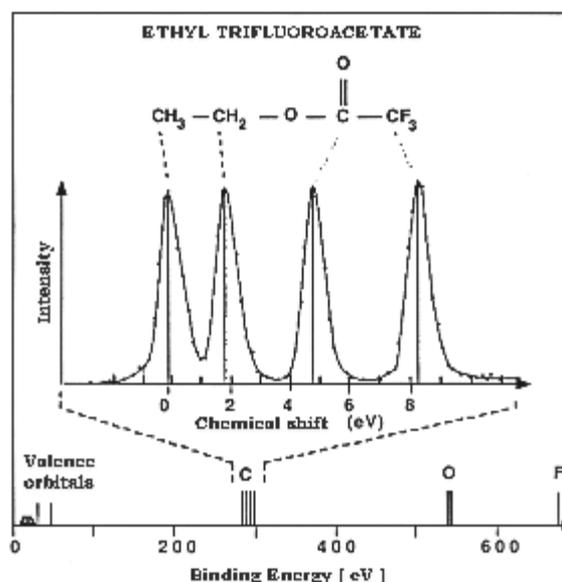
$$\Delta E_B = -\Delta \epsilon_k$$

通常认为初态效应是造成化学位移的原因。所以随着元素形式氧化态的增加，从元素中出射的光电子的 E_B 亦会增加。这假设像弛豫这样的终态效应对不同的氧化态有相似的大小。对大多数样品而言， ΔE_B 仅以初态效应项表示是足够的。

如纯金属铝原子 Al^0 (零价)，其 $2p$ 轨道电子结合能为72.7eV；当它与氧化合成 Al_2O_3 后，铝为正三价 Al^{+3} ，这时 $2p$ 轨道电子结合能为74.7eV，增大了2eV。再如硫随其形式氧化态从-2(Na_2S)到+6(Na_2SO_4)价的价态升高S $1s$ 轨道的结合能 E_B

增加近 8 eV。除少数元素(如Cu、Ag等)芯电子结合能位移较小在XPS谱图上不太明显外,一般元素化学位移在XPS谱图上均有可分辨的谱峰。

【例】三氟醋酸乙酯中C1s轨道电子结合能位移。



聚合物中碳 C 1s 轨道电子结合能大小顺序:



这与初态效应是一致的。由于随氧原子与碳原子成键数目的增加,碳将变得更加正电荷,导致C1s结合能 E_B 的增加。

仅用初态效应解释化学位移必须谨慎,在一些例子中终态效应可极大地改变形式氧化态与 E_B 的关系。

由于弛豫和极化对空穴的屏蔽,初态和终态价电子分布在AES和XPS中是不同的。XPS和AES中的化学位移都可解释为初态效应和弛豫的混合效应。AES由于外原子弛豫,其化学位移的范围可比XPS大,遗憾的是AES的化学位移复杂,较难给出直观解释。

(1). 原子势能模型(Atom Potential Model) — 化学位移的定性图象

根据原子势能模型:

$$E_B = V_n + V_v$$

这里: E_B 为内层电子结合能; V_n 为核势; V_v 为价电子排斥势,为负值。

原子氧化后,价轨道留下空穴,排斥势绝对值变小,核势的影响上升,使内壳层向核紧缩,结合能增加。反之原子在还原后价轨道上增加新的价电子,排斥势能绝对值增加,核对内壳层的作用因价电子的增加而减弱,使内壳层电子结合能下降。所以氧化与还原对内层电子结合能影响的规律有:

- 氧化作用使内层电子结合能上升,氧化中失电子愈多,上升幅度愈大。
- 还原作用使内层电子结合能下降,还原中得电子愈多,下降幅度愈大。
- 对于给定价壳层结构的原子,所有内层电子结合能的位移几乎相同。

(2). 电荷势模型(Charge Potential Model)

化学位移的理论计算除了用量子化学方法外，还可以通过对体系在适当简化假设并建立一定的物理模型进行。电荷势模型最早由Siegbahn和Fadly所提出。该模型假定分子中的原子可用一个空心的非重叠的静电球壳包围一个中心核来近似，原子的价电子形成最外电荷壳层，它对内层轨道上的电子起屏蔽作用，因此价壳层电荷密度的改变必将对内壳层轨道电子结合能产生一定的影响。电荷密度改变的主要原因是发射光电子的原子在与其它原子化合成键时发生了价电子的转移，而与其成键的原子的价电子结构的变化也是造成结合能位移的一个因素。这样，结合能位移可表示为

$$\Delta E_B^A = \Delta E_V^A + \Delta E_M^A$$

式中 ΔE_V^A 表示分子M中A原子本身价电子的变化对化学位移的贡献; ΔE_M^A 则表示分子M中其它原子的价电子变化对A原子内层电子结合能的贡献。所以

$$E_B = E_B^0 + kq_i + \left(\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \right)$$

式中：常数 k 为原子中内壳层电子同价电子间的平均相互作用，可由实验确定； q_i 表示分子M中原子 i 的价壳层电荷； q_j 表示与原子 i 成键的其它原子上的价电荷； r_{ij} 表示其它成键原子和 i 原子之间的平均距离。

显然，随着形成化学键原子上的正电荷增加， E_B 将增大。

方程右边最后一项因其与晶体的晶格势的相似性， $V_i = \sum q_j / r_{ij}$ ，常称为Madelung势，此项代表着通过化学键的形成周围原子上的电荷 q_j 的增加或减少的事实。因而方程右边第二和第三项具有相反的符号。

应用以上方程，态1和态2之间的化学位移现在可表成：

$$\begin{aligned} \Delta E_B &= k [q_i(2) - q_i(1)] + V_i(2) - V_i(1) \\ \Delta E_B &= k \Delta q_i + \Delta V_i \end{aligned}$$

这里 Δq_i 表示 i 原子的价壳层电荷变化(相对于自由原子)； ΔV_i 表示周围其它原子中的势能变化。 V_i 为分子M中除原子 i 以外其它原子的价电子在 i 原子处所形成的电荷势(原子间有效作用势或分子电位)。

原子间有效作用势 V_i 可按点电荷处理， q_j 则用Pauling半经验方法求得，即

$$\begin{aligned} V_i &= \sum q_j / r_{ij} \\ \Delta q_i &= Q_i + \sum nI \end{aligned}$$

式中的 Q_i 为原子 i 上的形式电荷(formal charge)，它定义为化学键上所有共享电子在原子间均等分配时 i 原子上的净电荷，它和化合物的共振结构形式有关，取值可正可负。如 i 原子失去电子，则 $Q_i > 0$ ；如 i 原子获得电子，则 $Q_i < 0$ ；纯共价键， $Q_i = 0$ 。 n 为原子 i 和其它原子相结合时的平均键数。对于单键， $n=1$ ，双键 $n=2$ ，叁键 $n=3$ 。 I 为原子 i 与其它原子所形成的化学键的部分离子特性，数值亦有正负之分。 $\sum nI$ 表示对于原子 i 的所有化学键求和。 I 的半经验计算方程为

$$I = \frac{X_i - X_j}{|X_i - X_j|} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_i - X_j)^2 \right] \right\}$$

其中 X_i, X_j 为所研究原子和相联原子的Pauling电负性。如果原子上存在 ± 1 个形式电荷，则

$$X(+1) = X(Z) + \frac{2}{3} [X(Z+1) - X(Z)]$$

$$X(-1) = X(Z) + \frac{2}{3} [X(Z+1) - X(Z)]$$

化学位移的某些经验规律

a). 同一周期内主族元素原子的内层结合能位移 ΔE_B 将随它们的化合价升高成线性增加。而过渡金属元素的化学位移随化合价的变化出现相反规律。

b). 分子中某原子的内层电子结合能位移量 ΔE_B 同和它相结合的原子电负性之和 ΣX 有一定的线性关系。(Group shift method)

3. 终态效应

由结合能的定义式 $E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$ ，在光电发射过程中，由于终态的不同，电子结合能的数值就有差别。电子的结合能与体系的终态密切相关。因此这种由电离过程中引起的各种激发产生的不同体系终态对电子结合能的影响称为终态效应。弛豫便是一种终态效应。事实上，电离过程中除了弛豫现象外，还会出现诸如多重分裂，电子的震激(Shake up)和震离(Shake off)等激发状态。这些复杂现象的出现同体系的电子结构密切相关，它们在XPS谱图上表现为除正常光电子主峰外，还会出现若干伴峰，使得谱图变得复杂。解释谱图并由此判断各种可能的相互作用，获得体系的结构信息，这是当前推动XPS发展的重要方面，也是实用光电子谱经常遇到的问题。

(1). 弛豫效应

在光电离过程中由于体系电子结构的重新调整，弛豫作用使得XPS谱线向低结合能方向移动。弛豫是一种普遍现象。弛豫可分为原子内项(intra-atomic term)和原子外项(extra-atomic term)两部分。所谓原子内项是指单独原子内部电子的重新调整所产生的影响，对自由原子只存在这一项。原子外项是指与被电离原子相关的其它原子其电子结构重新调整所产生的影响，对于分子和固体，这一项占有相当的比例。这样弛豫能可表示为

$$\delta E_{relax} = \delta E_{relax}^{intra} + \delta E_{relax}^{extra}$$

$$I_K = I_0 + \delta E_{relax}$$

XPS谱中的主峰(光电子峰)相当于绝热结合能的位置(对应于离子基态)。由于弛豫能的存在,使得光电子主峰的位置降低了(亦即如果不存在弛豫过程的话,主峰应位于 $-\varepsilon_K$ 的位置)。由加合规则($I_K = -\varepsilon_K = \sum_i I_i \cdot E_B(i) / \sum_i I_i$, 即Koopmans近似的结合能 I_K 是绝热结合能与其它终态(伴峰)的能量加权平均值)得到:弛豫能越大,相应引起的卫星伴峰也就应更强更多。所以XPS中的伴峰是弛豫过程释放的弛豫能的产物。

(2). 多重分裂(静电分裂)

一个多电子体系内存在着复杂的相互作用,它们包括原子核和电子的库仑作用,各电子间的排斥作用、轨道角动量之间、自旋角动量之间的作用,以及轨道角动量和自旋角动量之间的耦合作用等等。因此一旦从基态体系激出一个电子,上述各种相互作用便将受到不同程度的扰动而使体系出现各种可能的激发状态。

当原子或自由离子的价壳层拥有未配对的自旋电子,即当体系的总角动量 J 不为零时,那么光致电离所形成的内壳层空位便将同价轨道未配对自旋电子发生耦合,使体系出现不只一个终态。相应于每个终态,在XPS谱图上将有一条谱线对应,这就是多重分裂。

对于一般具有未填满价壳层电子的体系,如设初始轨道和自旋角动量为 L, S ,电离后终态离子的轨道和自旋角动量为 L', S' ,则电离前后的角动量间应满足选择定则:

$$|L-l| \leq L' \leq |L+l|, S' = S \pm 1/2, S' \geq 0$$

或 $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\Delta S = S' - S = \pm 1/2$$

式中 l 表示发生电离轨道的角量子数。对于价壳层完全填满电子的体系的电离,只能有一个 $L'=l, S'=1/2$ 的终态,在XPS谱图上只有一条谱线。对于价壳层未完全填满电子的体系,因为轨道角动量和自旋角动量中至少有一个不为零,按照光电发射选择定则,电离时将出现不只一个终态,相应地在XPS谱图上会出现几条相互紧邻的谱线。因为内壳层自旋和轨道角动量均为零,所以体系总角动量 L 和 S 就等于价壳层的轨道和自旋角动量。

分裂间隔正比于 $(2S+1)$,这里 S 为价壳层中未成对电子的总自旋。内层芯电子电离后产生的两个分裂峰面积比应为

$$\frac{I(S + 1/2)}{I(S - 1/2)} = \frac{S + 1}{S}$$

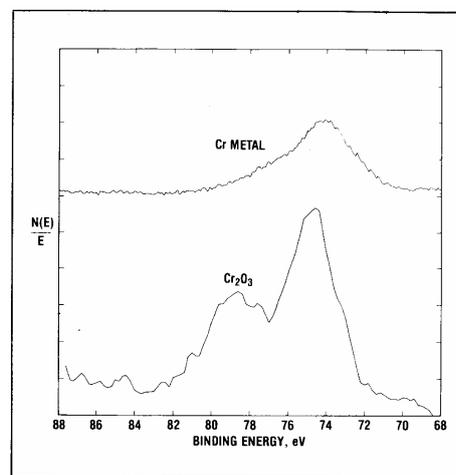


Figure 10. Multiplet splitting in the Cr 3s line.

如稀土金属(4f轨道上有未成对电子存在)的4s能级表现有强的分裂, 过渡金属(3d轨道上有未成对电子存在)的3s能级表现有强的分裂。因此利用s能级的多重分裂现象可以研究分子中未成对电子的存在情况。

(3). 多电子激发

样品受X射线辐照时产生多重电离的几率很低, 但却存在多电子激发过程。每吸收一个光子出现多电子激发过程的总几率可高达20%。最可能发生的是两电子过程, 其几率大致是三电子过程的十倍。

在光电发射中, 由于内壳层形成空位, 原子中心电位发生突然变化将引起价壳层电子的跃迁, 这里有两种可能: 如果价壳层电子跃迁到更高能级的束缚态, 则称之为电子的震激(Shake up); 如果价壳层电子跃迁到非束缚的连续状态成了自由电子, 则称此过程为电子的震离(Shake off)。震激和震离的特点是它们均属单极激发和电离, 电子激发过程只有主量子数改变, 跃迁发生只可能是 $ns \rightarrow n's$, $np \rightarrow n'p$, 电子的角量子数和自旋量子数均不变, 因此有

$$\Delta J = \Delta L = \Delta S = 0。$$

无论是震激还是震离均消耗能量, 这将使最初形成的光电子动能下降。通常震激谱比较弱, 只有用高分辨的XPS谱仪才能测出; 震离信号极弱而被淹没于背底之中, 一般很难测出。

由于电子的震激和震离是在光电发射过程中出现的, 本质上也是一种弛豫过程, 所以对震激谱的研究可获得原子或分子内弛豫信息。同时震激谱的结构还受到原子化学环境的影响, 它的表现对研究分子结构是很有价值的。

震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。

Table 3 — General guide to paramagnetic species
Multiplet splitting and shake-up lines are generally expected in the paramagnetic states below.

Atomic No.	Paramagnetic States	Diamagnetic States
22	Ti ⁺² , Ti ⁺³	Ti ⁺⁴
23	V ⁺² , V ⁺³ , V ⁺⁴	V ⁺⁵
24	Cr ⁺² , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁴ , Cr ⁺⁵	Cr ⁺⁶
25	Mn ⁺² , Mn ⁺³ , Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁵	Mn ⁺⁷
26	Fe ⁺² , Fe ⁺³	K ₄ Fe(CN) ₆ , Fe(CO) ₅ Br ₂
27	Co ⁺² , Co ⁺³	CoB, Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃ , K ₃ Co(CN) ₆ , Co(NH ₃) ₆ Cl ₃
28	Ni ⁺²	K ₂ Ni(CN) ₄ , square planar complexes
29	Cu ⁺²	Cu ⁺¹
42	Mo ⁺⁴ , Mo ⁺⁵	Mo ⁺⁶ , MoS ₂ , K ₄ Mo(CN) ₆
44	Ru ⁺³ , Ru ⁺⁴ , Ru ⁺⁵	Ru ⁺²
47	Ag ⁺²	Ag ⁺¹
58	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴
59-70	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb compounds	
74	W ⁺⁴ , W ⁺⁵	W ⁺⁶ , WO ₂ , WCl ₄ , WC, K ₄ W(CN) ₆
75	Re ⁺² , Re ⁺³ , Re ⁺⁴ , Re ⁺⁵ , Re ⁺⁶	Re ⁺⁷ , ReO ₃
76	Os ⁺³ , Os ⁺⁴ , Os ⁺⁵	Os ⁺² , Os ⁺⁶ , Os ⁺⁸
77	Ir ⁺⁴	Ir ⁺³
92	U ⁺³ , U ⁺⁴	U ⁺⁶

例如Cu/CuO/Cu₂O系列化合物，用通常的结合能位移或俄歇参数来鉴别它们是困难的。但是这三种化合物中Cu的2p_{3/2}和2p_{1/2}电子谱线的震激伴峰却明显不同，其中Cu和Cu₂O没有2p_{3/2}谱线的震激伴峰，而CuO却有明显的震激伴峰。

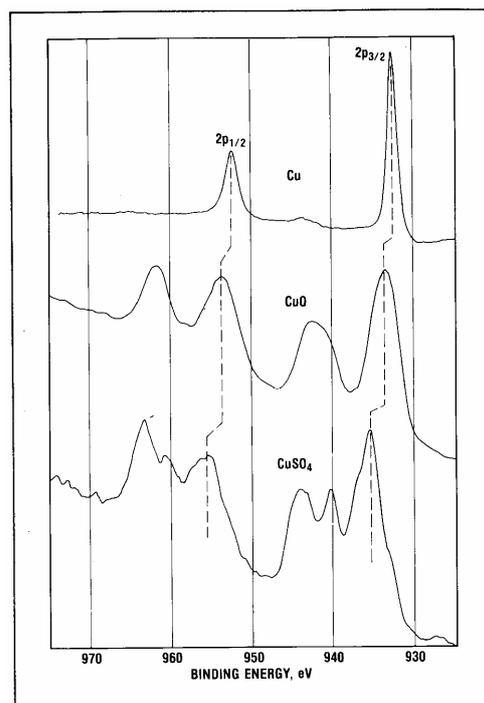


Figure 8. Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.

4. 结合能的参考基准

用XPS测定芯电子结合能并企图同理论计算结果进行比较时，自然要提出能量参考基准问题。对孤立原子，轨道结合能的定义是把电子从所在轨道移到无穷远处所需的能量，是以"自由电子"能级为参考基准，称为"真空能级"。

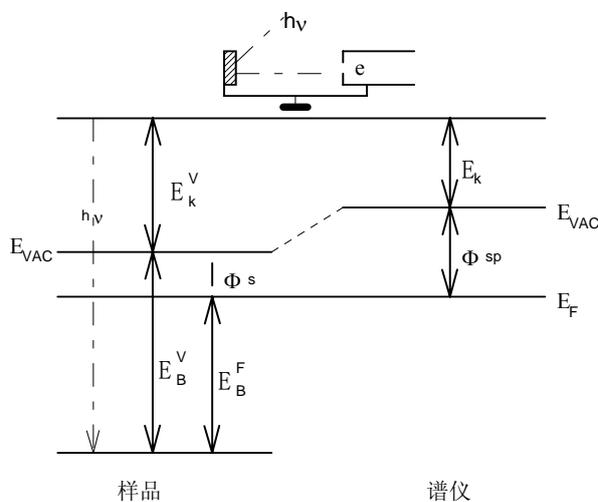
$$E_B^V = h\nu - E_k^V$$

对固体样品，必须考虑晶体势场和表面势场对光电子的束缚作用等。对于导体而言，当它和谱仪有良好的电接触时，其Fermi能级和谱仪的Fermi能级重合。常取Fermi能级作为能量的参考点。这时能量守恒方程为：

$$E_B^V = h\nu - E_k - (\Phi_{sp} - \Phi_s)$$

$$E_B^F = h\nu - E_k - \Phi_{sp} = h\nu - E_k^V - \Phi_s$$

$$E_B^V = E_B^F + \Phi_s$$



第三章 电子能谱仪构成

随着电子能谱应用的不断发展，电子能谱仪的结构和性能在不断地改进和完善，并且趋于多用型的组合设计。如发展了X光电子成像，实现了微区XPS分析，并大大提高谱分析灵敏度，推出新型微聚焦X射线单色器，改善了能量分辨率。

电子能谱仪一般由超高真空系统、激发源（X射线光源、UV光源、电子枪）、电子能量分析器、检测器和数据系统，以及其它附件等构成。

现以Thermo-VG公司生产的ESCALAB 250高性能电子能谱仪为例，说明其主要仪器结构。



一、超高真空系统(UHV)

超高真空系统是进行现代表面分析及研究的主要部分。谱仪的光源等激发源、样品室、分析室及探测器等都应安装在超高真空中。对真空系统的要求是高的抽速，真空度尽可能高，耐烘烤，无磁性，无振动等。通常超高真空系统真空室由不锈钢材料制成，真空度优于 5×10^{-10} mbar。现在所有商业电子能谱仪都工作在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ mbar的超高真空范围下。

超高真空的必要性。为什么必需要采用超高真空呢？首先，要分析的低能电子信号很容易被残余气体分子所散射，使得谱的总信号减弱，所以必须要真空技术来减小残余气体分子的浓度，只有在超高真空条件下，低能电子才能获得足够长的平均自由程，而不被散射损失掉。其次，更为重要的是超高真空环境是表面分析技术本身的表面灵敏性所必须的。在 10^{-6} mbar高真空下，大约1秒钟就会有一个单层的气体吸附在固体表面，这与典型的谱图采集时间相比就太短了。显然在分析过程中就需要超高真空环境来保持样品表面的清洁。

超高真空系统一般由多级组合泵来获得。常见的泵体组合有：(1)吸附泵+离子泵；(2)低温泵+离子泵；(3)旋转机械泵+涡轮分子泵+离子泵；(4)旋转机械泵+扩散泵等。这几种泵的组合各有优缺点。现代电子能谱仪中通常使用离子泵和涡轮分子泵，涡轮分子泵尤其适用于需抽大量的惰性气体的场合，过去曾流行的扩散泵现在已非常罕见了。现代商品化能谱仪无论选用哪种泵体组合，钛升华泵都常作为辅助泵以便快速达到所需要的真空度。

ESCALAB 250电子能谱仪的真空主要靠两个涡轮分子泵来获得，其前级由机械泵维持，另外在分析室还可加装一离子泵和钛升华泵，这样在样品分析室中真空度可优于 1×10^{-10} mbar。

超高真空室和相关的抽气管道等通常用不锈钢材料来制成，相互连接处使用具有刀口的法兰和铜垫圈来密封。

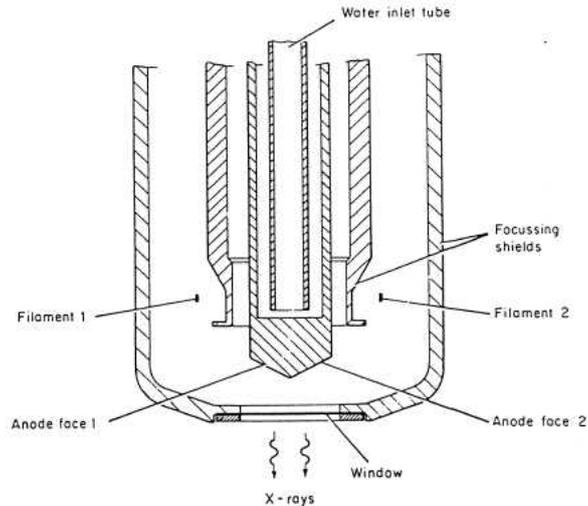
由于低能电子的轨道会受到地磁场的强烈影响，因此在样品和电子能量分析器超高就必须采取一些磁屏蔽的措施。最佳的解决方案为完全使用高导磁率材料（ μ 金属 $\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{75}\text{Cr}_2\text{Cu}_5$ ）来制造样品分析室和电子能量分析器。

二、X射线光源

1、常规双阳极X射线源

在XPS中用来产生X射线的装置。X射线源主要由灯丝、阳极靶及滤窗组成。常用的有Mg/Al双阳极X射线源，其产生的X射线特征辐射为：

$$\begin{aligned} \text{MgK}\alpha \text{ } hv &= 1253.6\text{eV} & \Delta E &= 0.7\text{eV} \\ \text{AlK}\alpha \text{ } hv &= 1486.6\text{eV} & \Delta E &= 0.85\text{eV} \end{aligned}$$



采用双阳极提高了分析工作的灵活性为测试带来许多方便。X射线源前端的滤窗常用铝箔或铍箔材料制成。滤窗可防止阴极灯丝发射出的电子直接混入到能量分析器中而使谱线本底增高；防止由X射线源发射出的辐射而使样品加热；防止阳极产生的韧致辐射使信背比变差。此外，对样品进行溅射时也可防止污染阳极表面。

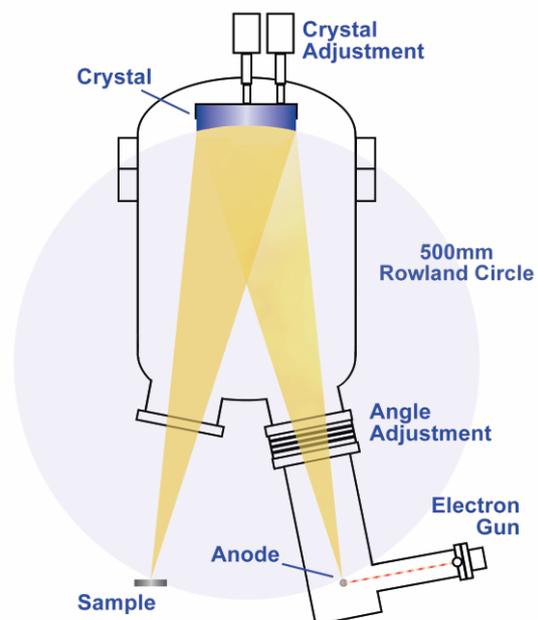
表3-1：不同X射线源的能量及其线宽

射线	能量(eV)	FWHM(eV)	射线	能量(eV)	FWHM(eV)
Y M_{ζ}	132.3	0.47	Mg K_{α}	1253.6	0.7
Zr M_{ζ}	151.4	0.77	Al K_{α}	1486.6	0.85
Nb M_{ζ}	171.4	1.21	Si K_{α}	1739.5	1.0
Mo M_{ζ}	192.3	1.53	Y L_{α}	1922.6	1.5
Ti L_{α}	395.3	3.0	Zr L_{α}	2042.4	1.7
Cr L_{α}	572.8	3.0	Ag L_{α}	2984.4	2.6
Ni L_{α}	851.5	2.5	Ti K_{α}	4510.0	2.0
Cu L_{α}	929.7	3.8	Cr K_{α}	5417.0	2.1
Na K_{α}	1041.0	0.4	Cu K_{α}	8048.0	2.6

显然，不同材料的阳极靶的能量与半高宽(FWHM)差异极大。靶材料的自然线宽直接影响分辨率。

2、单色化X射线源

X射线的自然宽度对谱仪的分辨率影响很大,为了提高谱仪的分辨率就要使X射线单色化,大大减小X射线的谱线宽度.这可以通过表面椭球状弯曲



的石英晶体衍射并聚焦的方式消除不想要的X射线的卫星峰和韧致辐射来实现。先进的微聚焦X-射线单色器还可以快速高灵敏度地分析微小特征。

ESCALAB 250 使用双晶体微聚焦X-射线单色器，并使用了LaB₆电子枪提高单色化XPS灵敏度，大大提高能量分辨率。此外还可以数字化控制改变X束斑大小，实现高能量分辨率下的高灵敏度快速分析。

3、同步辐射光源

由同步辐射加速器产生，它是一种十分理想的激发光源，它产生的同步辐射能量连续可调(10eV~10keV)，自然线宽仅0.2eV，并且辐射强度高，它填补了X射线和紫外光的波段，对价带及内层能级的电子都有效且性能优越。但专用的同步辐射加速器造价昂贵，不宜普及使用。

三、电子枪

作为俄歇电子能谱(AES)激发源电子枪，要求具有良好的空间分辨率和足够高的电子强度。现代顶级的俄歇电子能谱其空间分辨已<10nm。电子枪的关键部件是电子源和用于电子束聚焦、整形和扫描的透镜组件。电子源可用热电离发射或场发射。

两种常用类型：热电离发射和场发射。

- (i) 热电离发射是基于在高温下金属中电子能量的玻耳兹曼分布，小部分电子具有足够能量克服功函数而逸出。典型的热灯丝材料包括：W, W(Ir)或LaB₆ – 低功函数。
- (ii) 场发射枪(FEG)：使用大电场梯度通过隧道效应发射电子，发射材料做成针尖形状以达到最好的电子通量和束径。

在此两种类型中都使用静电透镜来操纵电子束 – 吸出，校准，聚焦和扫描(偏转板)。典型的W灯丝可达到1 μm 的最小束径；LaB₆和FEG可得到20 nm 直径的最小束斑，但束能必须达到20~30 keV。

- FEG1000 Field Emission Electron Gun
 - *Field emission source for maximum current density*
 - *95 nm spot size at 5 nA*
 - *Auger analysis at very high spatial resolution*
 - *SEM and SAM imaging*



四、离子枪

离子枪主要用于样品表面的清洁和深度刻蚀。常用的有Penning气体放电式离子枪。如VG生产的型号EX05，属差分抽气式离子枪。它主要用于进行快速深度剖析的俄歇分析，也可用于样品表面清洁，或作为离子散射谱(ISS)的离子源。

- EX05离子枪
高束流 ($>5 \mu A$)
小束斑 ($<120 \mu m$)
优异的低能性能($<50 eV$)



五、电子能量分析器

能量分析器用于在满足一定能量分辨率，角分辨率和灵敏度的要求下，析出某能量范围的电子，测量样品表面出射的电子能量分布。它是电子能谱仪的核心部件。分辨能力，灵敏度和传输性能是它的三个主要指标。

常用的静电偏转型分析器有半球扇型分析器(HSA)和筒镜型分析器(CMA)两种。

1、半球扇型分析器(HSA、CHA)

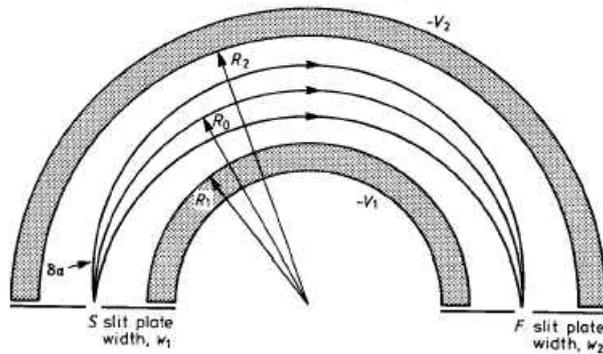


Figure. Schematic cross-section of a concentric hemispherical analyser (CHA)

半球面静电能量分析器由内外半球组成，半径分别为 R_1 和 R_2 ，在两半球上加上负电位。当被测电子以能量 E_0 进入能量分析器的入口后，在两个同心球面上加控制电压后使电子偏转，在出口处的检测器上聚焦。通过分析器平均路径的电势位：

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$$

动能为 $eV=V_0$ 的电子将沿半径为 R_0 的圆形轨道行进。由于 R_0 , R_1 和 R_2 是固定的，改变 V_1 和 V_2 将可扫描沿半球平均路径运动的电子的动能。

半球面分析器由于球对称性，它有两维会聚作用，因而透射率很高。

为进一步提高分析器性能，常在分析器前加一预减速透镜。采用了预减速透镜后，谱仪有两种不同的工作模式：固定分析器能量(CAE)和固定减速比(CRR)。CAE模式固定分析器偏转聚焦电压而扫描透镜电压，减速进入能量分析器的电子到一固定的动能，称为通过能 E_0 ，所以它具有对全部能量范围有恒定的分辨率的优点。

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{s}{2R_0}$$

这里 s 是狭缝宽度。减小通过能或增加 R_0 可以增加分辨率。典型的分析器半高宽(FWHM)=0.1~1.0eV.

仪器总分辨率是X射线源线宽，谱峰的自然线宽和分析器分辨率的卷积。

$$\text{FWHM}_{\text{total}} = (\text{FWHM}_{\text{x-ray}}^2 + \text{FWHM}_{\text{linewidth}}^2 + \text{FWHM}_{\text{analyser}}^2)^{1/2}$$

$$0.7\sim 1.0 \text{ eV} \quad < 0.1 \text{ eV}$$

对于CAE模式，仪器的灵敏度（或称透过率） $T \propto E_s^{-1}$ ，即与电子的初始动能 E_s 成反比，使得在低能端灵敏度增加。采用CRR模式时电子透镜和分析器同步扫描，CRR模式使信号电子在进入分析器前被减速到它原始动能的固定百分比，因此谱仪的分辨率与信号电子的能量成比例。对于CRR模式，仪器的灵敏度 $T \propto E \propto E_s$ ，这里 E_s 和 E 分别是减速前后信号电子的动能。考虑到XPS和AES的性质，

XPS以提高谱的分辨率为主，所以XPS一般采用CAE模式；AES测定以提高灵敏度为主，故AES常采用CRR模式。

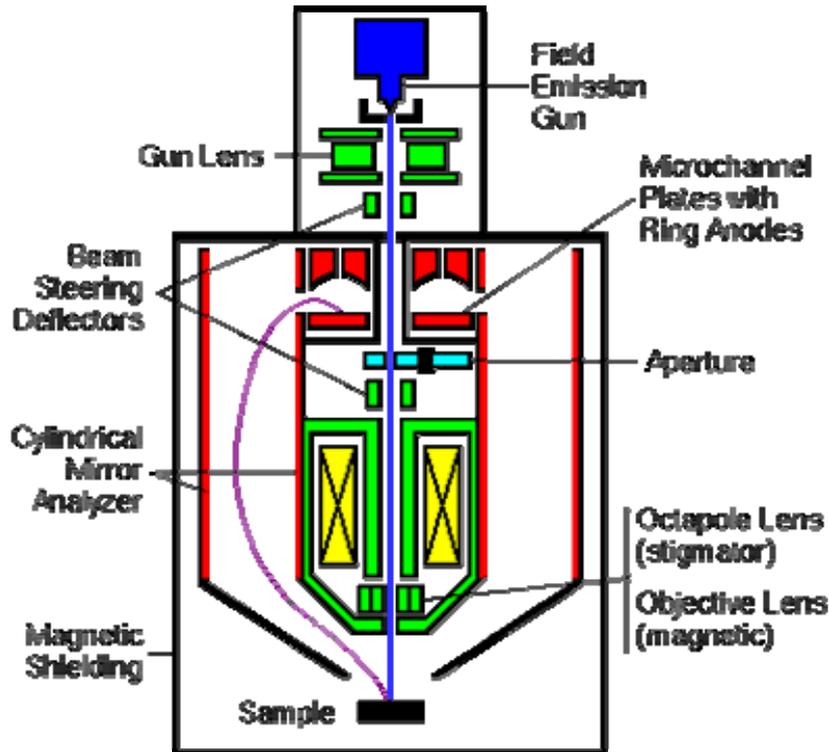
表1-4：CRR及CAE两种工作模式的比较

CRR Mode	CAE Mode
1、采用一级简单的等电位透镜，透过率大且恒定	1、至少采用三级以上透镜才可得到不同的减速比，透过率发生变化
2、 $\Delta E/E$ =常数，整个能标上分辨率改变不均匀	2、 ΔE =常数，整个能标上分辨率恒定均匀
3、透镜与分析器同步扫描	3、固定分析器电压，改变透镜电压
4、高动能端灵敏度高，低动能端灵敏度低，但信噪比高	4、高动能端灵敏度小，低动能端灵敏度高，但信噪比低
5、通能不同，检测效率不同，不利于定量分析。使用高度法精度差	5、通能相同，检测效率相同，有利于定量分析。使用面积法精度高
6、适用于AES，UPS	6、适用于XPS

应用磁透镜系统可提高XPS微分析的灵敏度。

2、筒镜型分析器(CMA)

CMA较CHA具有较大的传输率。传输率定义为发射的与检测到的俄歇电子之比。由于俄歇峰通常比光电发射峰宽，因而并不需要高分辨分析器(CHA)，需要好的(角)收集效率和较大传输率。独立的俄歇能谱仪常用柱镜分析器(Cylindrical Mirror Analyzer)。



柱镜分析器特性:

- ☞ 大接收角 (2π), 传输效率高
- ☞ 通常包含集成电子枪
- ☞ 通过改变内外柱上的电位来进行扫描俄歇电子能量
- ☞ 一般CMA没有前减速装置使俄歇电子减速到固定能量, 所以分析器分辨率随电子动能而变。

六、检测器

由于电子能谱检测的电子流非常弱, 一般在 $10^{-11}\sim 10^{-8}\text{A}$, 现在商品仪器一般采用电子倍增器来测量电子的数目。电子倍增器主要有两种类型: 单通道电子倍增器(Channeltron)和多通道板检测器(MCP)。

单通道电子倍增器由一端具有锥形收集开口另一端为金属阳极的螺旋形玻璃管构成, 其内壁涂有高电子发射率的材料, 两端接有高电压。当一个电子打到锥形口内壁后, 可发射出更多的电子, 并进一步被加速和发生更多的级联碰撞, 最后在阳极端得到一较大的电子脉冲信号, 可有 $10^6\sim 10^9$ 倍的电子增益。为提高数据采集能力, 减少采集时间, 近代谱仪越来越多地采用单通道电子倍增器阵列来作为检测器。这些单通道电子倍增器沿能量色散方向排列, 每一个都收集不同的能量, 其输出最后由数据系统按能量移位后相加。

电子检测器的输出是一系列脉冲，经前置放大后将其输入到脉冲放大器或鉴频器，再经模数转换，最后信号由在线计算机自动采集。

多通道电子检测器由多通道板组成，每块多通道板由大量的小单通道电子倍增器的阵列所组成。由于单块多通道板的增益比单通道电子倍增器小许多，所以多通道电子检测器通常都由一前一后两块多通道板组成。多通道电子检测器常用于平行地采集二维数据场合。如以X-Y阵列平行地采集光电子像，以X-能量阵列平行地采集线扫描谱，以能量-角度阵列平行地采集角分辨XPS谱。

七、数据系统

电子能谱分析涉及大量复杂的数据的采集、储存、分析和处理，数据系统由在线实时计算机和相应软件组成，它已成为现代电子能谱仪整体的一基本部分。在线计算机可对谱仪进行直接控制并对实验数据进行实时采集和进一步处理。实验数据可由数据分析系统进行一定的数学和统计处理，并结合能谱数据库，获取对检测样品的定性和定量分析知识。常用的数学处理方法有谱线平滑，扣背底，扣卫星峰，微分，积分，准确测定电子谱线的峰位、半高宽、峰高度或峰面积(强度)，以及谱峰的解重叠(Peak fitting)和退卷积，谱图的比较和差谱等。现代的电子能谱仪操作的各个方面大都在计算机的控制下完成，样品定位系统的计算机控制允许多样品无照料自动运行。当代的软件程序包含广泛的数据分析能力，复杂的峰型可在数秒内拟合出来。

八、其它附件

现代的电子能谱一般都要求在谱仪的超高真空室内能对样品进行特定的处理和制备，可添加到XPS能谱仪上的附件类型几乎是无限的。常见的附件包括氦离子枪、中和电子枪、气体反应池、四极杆质谱仪、样品加热和冷却装置（最高可加热到1000K和用液氮冷却到150K）、以及样品蒸镀装置等。可提供对样品的原位溅射清洁，溅射、蒸发、升华淀积，断裂，刮削和热处理等手段。为给定系统选择附件取决于计划在此系统上的实际应用需要，在多数情况下XPS谱仪是多功能表面分析系统的一部分，它可有一个或多个附加技术(AES, ISS, UPS, SIMS, LEED, EELS等)安装在同一真空室中。

九、谱仪灵敏度和检测限

- ◆ 信息采样深度 < 10 nm。原子浓度检测限 0.1~1.0%表面原子单层。
- ◆ 可检测元素为周期表中除 H 和 He 外的所有元素。
- ◆ 空间分辨率: <15 μ m(小面积 XPS), <3 μ m(成像 XPS), 15nm(AES)

十、静电荷电子样品的辐射损伤

5. 静电荷电效应

AES由于采用电子枪作激发源，绝缘样品表面荷电严重，一般不适宜做AES分析。除非样品经特殊制备，消除了荷电效应。如样品减薄 (<1 μm)、嵌入导电材料、罩以极细的金属网、UV光持续照射等。

6. 辐射损伤

大通量电子束可引起表面热效应(Heating)，诱导敏感材料的化学变化。电子束亦可诱导表面吸附质脱附(ESD)。

十一、微区分析（微探针）

1、俄歇显微分析(AES)

2、小面积XPS分析(SAXPS)

1) 源定义的小面积XPS

利用微聚焦的单色X射线源的微小束斑(~10 μm)特性，将其定位到要分析的点上后采集谱数据来实现。

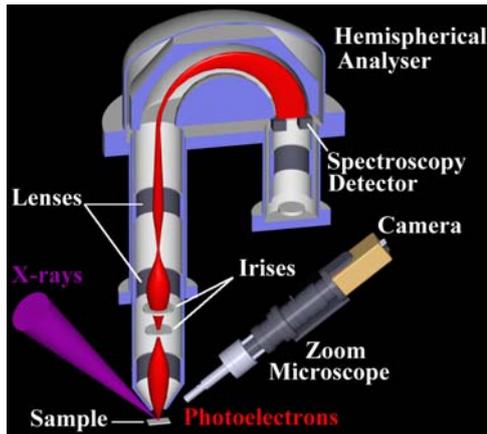
2) 透镜定义的小面积XPS

十二、表面元素化学成像

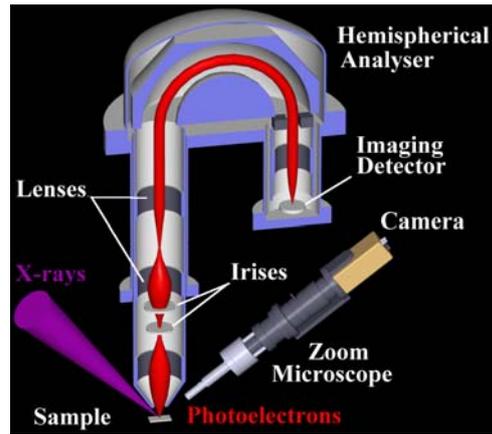
1、成像XPS(iXPS).

XPS 可对元素及其化学态进行成像，绘出不同化学态的不同元素在表面的分布图象。VG 专利的平行 X 光电子成像(XPS imaging)技术空间分辨率保证指标 <3 μm 。

- VG 专利的平行 X-光电子成像技术



谱图采集模式



图象采集模式



2、扫描俄歇显微探针(SAM).

如让俄歇谱仪中的细聚焦入射电子束在样品表面上进行光栅扫描就可以实现二维空间的表面元素分布图。这种技术就叫**扫描俄歇微探针(SAM)**(Scanning Auger Microprobe)。从原理上讲，它是俄歇技术和扫描电子显微镜的结合，不过SAM的初级电子束要求细聚焦，目前好的谱仪电子束径已小于20nm。

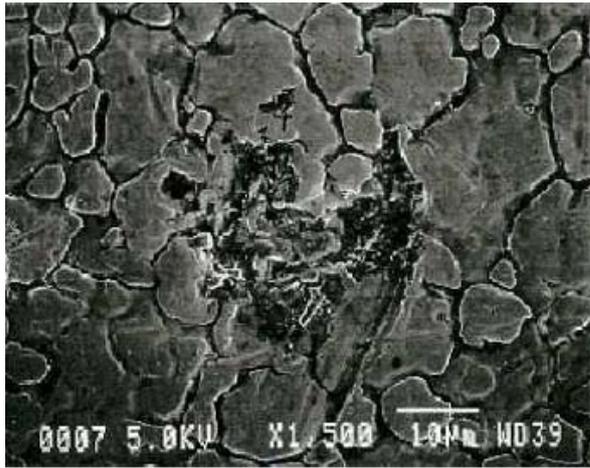
$$\text{AES} + \text{SEM} = \text{SAM}$$

操作模式:

0维 点分析(Point analysis): 固定x, y, 扫描E, 可得到表面微区内的元素化学信息。

1维 线分析(Line scan): 固定y, E, 扫描x, 可得到表面元素沿特定方向的分布信息。

2维 面分析(Area map): 固定E, 扫描x, y, 可得到表面元素的二维分布信息图。



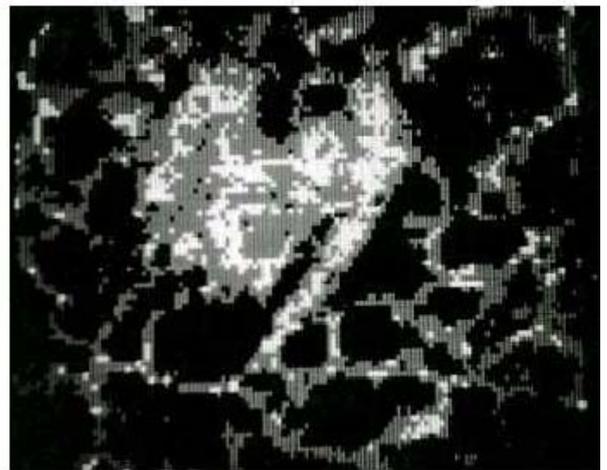
a



b



c



d

- a) 不锈钢表面缺陷（腐蚀点）的SEM像
- b) SAM的Fe LMM 俄歇像
- c) SAM的O KLL 俄歇像
- d) SAM的C KLL 俄歇像

3. 三维空间的元素分析

将SAM和离子溅射蚀刻技术结合起来，就可以得到有关元素的三维空间的分布情况。

十三、角分辨XPS(ARXPS)

十四、谱仪能量的定标

用电子能谱进行表面成份和化学状态测定时，准确地给出各谱线的能量位置是非常重要的，特别是在作元素价态分析是，有的化学位移只有零点几电子伏，因此对能量坐标的精确定标(± 0.1 eV)是十分重要的。

一般商品谱仪在出厂前已经对它的能量坐标进行了校正。但由于分析器能量扫描的线性度、稳定性以及在使用过程中谱仪功函数值的变化可能会造成结合能读数的偏差，因此在实际操作时，必须定期对谱仪能量坐标进行校正以维持仪器的精确性。

对固体样品，实测谱峰所对应的结合能均以费米能级作为参考零点，因此坐标零点的标定意义是十分清楚的。通常选择在费米能级附近有很高状态密度的纯金属Ni或Pd作为标样，让谱仪工作在最高分辨率状态下，在 $E_B^F = 0$ 处得到一个急剧向上弯曲的谱峰拐点，这便是谱仪的坐标零点。

有了谱仪零点，需选用一些宜于纯化的金属，用其内能级的锐线对能量坐标进行标定，使得谱仪能量与所选标样的谱线能量准确一致，并使谱仪能量坐标是线性的。

表3-2: 结合能标的峰位参考值 (ISO 15472: 2001)

峰 位	参考结合能 (eV)		
	Al K α	Mg K α	单色Al K α
Au 4f _{7/2}	83.95	83.95	83.96
Ag 3d _{5/2}	(368.22)	(368.22)	368.21
Cu L ₃ VV	567.93	334.90	
Cu 2p _{3/2}	932.63	932.62	932.62

注：括号中Ag的数据一般不用作标定。

仪器强度标尺的标定亦是重要的，对于使用发表的表面定量分析理论数据和理论方法和保证数据的一致性和可转换性。

十五、样品清洁表面制备。

一般情况下，合适的表面处理必须由实验来确定，表面清洁常常比随后进行的实验本身更耗时。除在样品的保存和传输过程中尽量避免污染外，在进入真空前可对某些样品进行化学刻蚀、机械抛光或电化学抛光、清洗处理，以除去样

品表面的污染及氧化变质层或保护层。样品进入真空室后通常有下列几种清洁表面制备方法：

- (1). 超高真空中原位解理、断裂。脆性材料，尤其是半导体，可沿着一定的晶向解理，而产生几个平方毫米面积的光滑表面。这种技术制备出的表面其清洁度基本上和体内的一样好，然而它只限于一些材料的一定表面取向。如 Si, Ge, GaAs, GaP 等离子晶体。
- (2). 稀有气体离子溅射。对样品的清洁处理通常采用 Ar⁺离子溅射和加热退火(消除溅射引起的晶格损伤)的方法。注意离子溅射可引起一些化合物的分解和元素化学价态的改变。
- (3). 对一些不能进行离子溅射处理的样品可采用真空刮削或高温蒸发等方法来进行清洁处理。高温蒸发主要用于难熔金属和陶瓷。
- (4). 真管制膜。除直接从外部装样外，还可以在样品制备室中采用真空溅射或蒸发淀积的方法把样品制成薄膜后进行分析。

对试样的要求和注意事项。

由于电子能谱测量要在超高真空中进行，测量从样品表面出射的光电子或俄歇电子。所以对检测的试样有一定的要求：即样品在超高真空下必须稳定，无腐蚀性，无磁性，无挥发性

固态样品：片状、块状或粉末。

另外在样品的保存和传送过程中应尽量避免样品表面被污染。在任何时候，对被分析样品的表面都应尽量少地接触和处理。

第四章 定性和定量分析

一、电子能谱图的一般特性

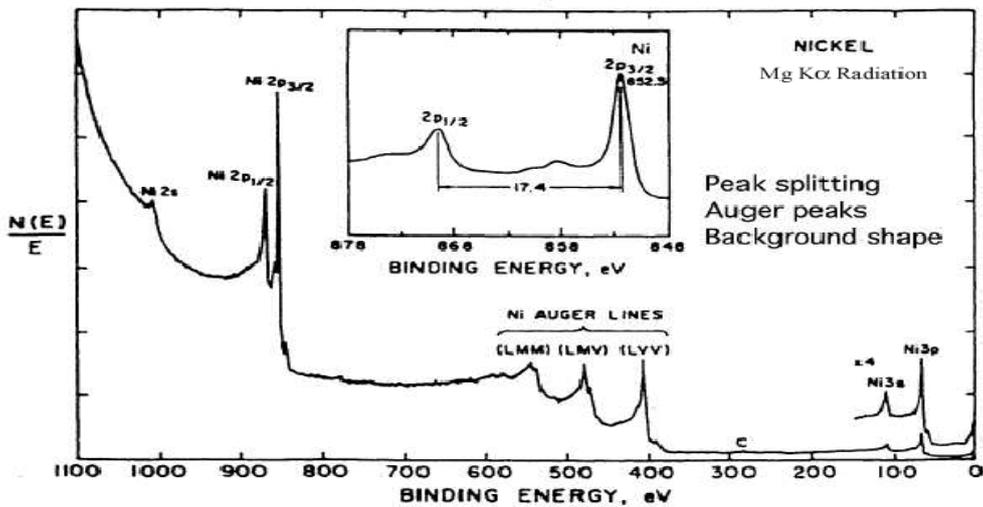
在XPS谱图中可观察到几种类型的谱峰。一部分是基本的并总可观察到，另一些依赖于样品的物理和化学性质。

光电发射过程常被设想为三步（三步模型）：

- (I). 吸收和电离（初态效应）；
- (II). 原子响应和光电子产生（终态效应）；
- (III). 电子向表面输运并逸出（外禀损失）。

所有这些过程都对XPS谱的结构有贡献。

1. XPS谱图的初级结构



(1). 光电子谱线(photoelectron lines)

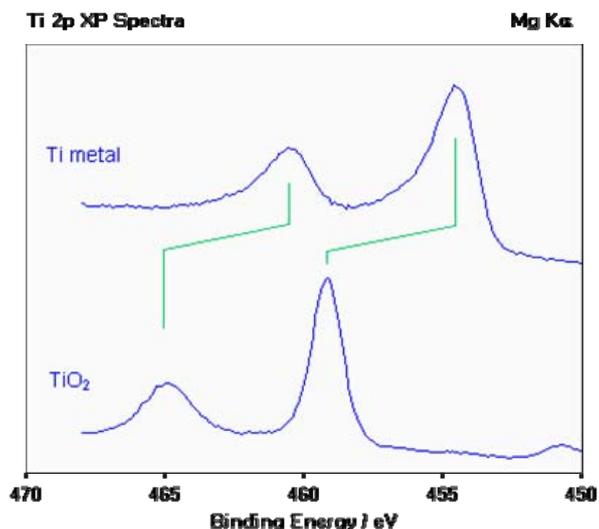
- 强度。与元素在表面的浓度和原子灵敏度因子成正比。
- 对称性。金属中的峰不对称性是由金属 E_F 附近小能量电子-空穴激发引起，即价带电子向导带未占据态跃迁。不对称度正比于费米能级附近的电子态密度。
- 化学位移。

化学位移与原子上的总电荷有关（价电荷减少→结合能 E_B 增加）

- 取代物的数目
- 取代物的电负性
- 形式氧化态

化学位移通常被认为是初态效应。

如对于Ti和Ti⁴⁺的Ti 2p_{1/2}和Ti 2p_{3/2}的化学位移。电荷从Ti→Ti⁴⁺减少，所以2p轨道弛豫到较高结合能位置(从453.8 eV→458.5 eV)。
 化学位移信息对官能团、化学环境和氧化态分析是非常有力的工具。



(2). 非弹性背底.

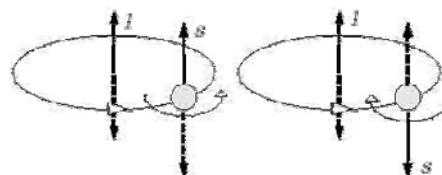
XPS谱显示出一特征的阶梯状背底，光电发射峰的高结合能端背底总是比低结合能端的高。这是由于体相深处发生的非弹性散射过程（外禀损失）造成的。平均来说，只有靠近表面的电子才能无能量损失地逸出，在表面中较深处的电子将损失能量并以减小的动能或增大的结合能的面貌出现，在表面下非常深的电子将损失所有能量而不能逸出。

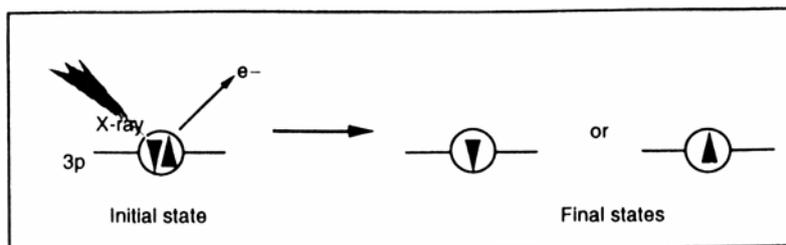
(3). 俄歇电子谱线(Auger lines).

由弛豫过程中(芯能级存在空穴后)原子的剩余能量产生。它总是伴随着XPS，具有比光电发射峰更宽和更为复杂的结构，其动能与入射光子的能量 $h\nu$ 无关。

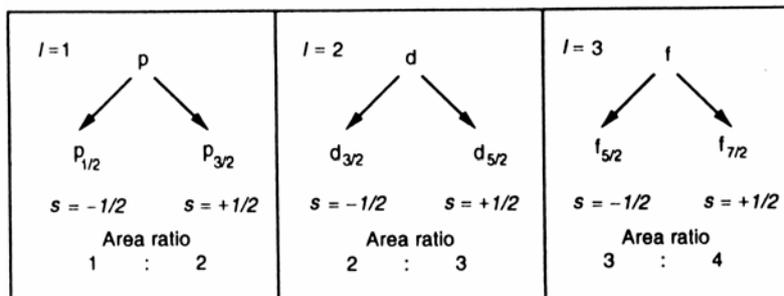
(4). 自旋-轨道分裂(SOS).

自旋-轨道分裂是一初态效应。对于具有轨道角动量的轨道电子，将会发生自旋(s)磁场与轨道角动量(L)的耦合。总角动量 $j = |L \pm s|$ 。对每个j值自旋-轨道分裂能级的简并度 $= 2j + 1$ 。





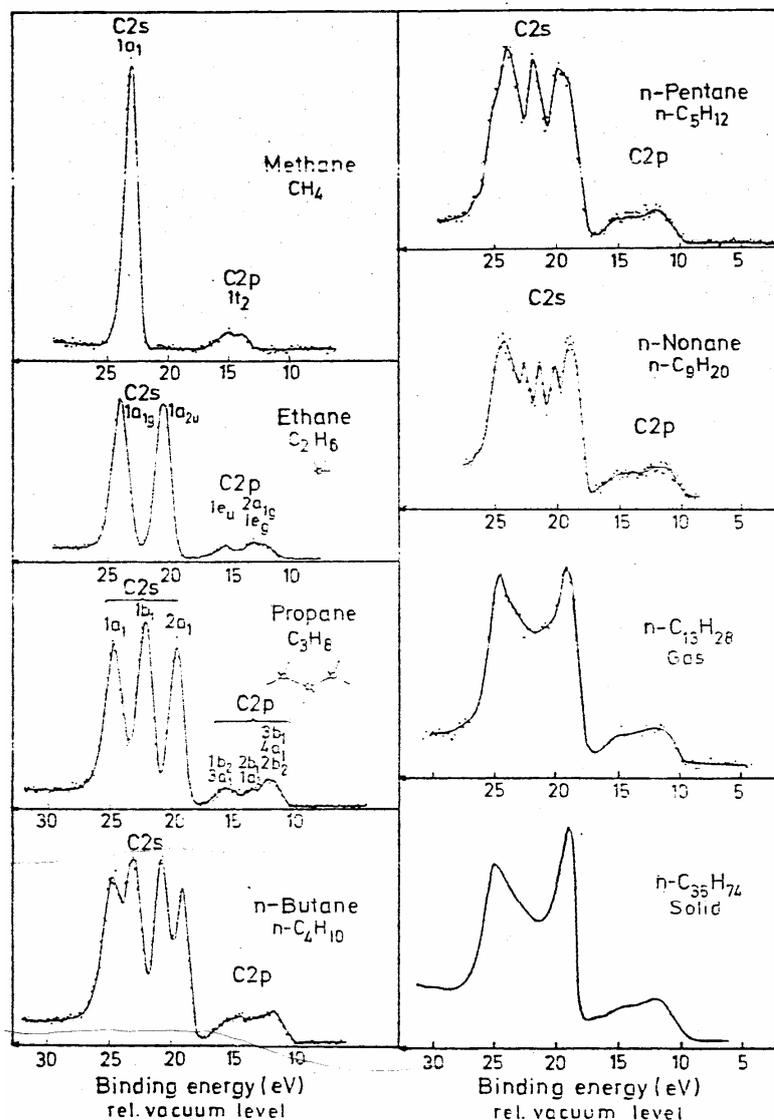
l quantum number = $l + s$



- ◆ s 轨道无自旋-轨道分裂 – XPS中单峰
- ◆ $p, d, f \dots$ 轨道是自旋-轨道分裂的 – XPS中双峰
- ◆ 双峰中低 j 值的结合能 E_B 较高($E_B 2p_{1/2} > E_B 2p_{3/2}$)
- ◆ 自旋-轨道分裂的大小随 Z 增加
- ◆ 自旋-轨道分裂的大小随与核的距离增加(核屏蔽增加)而减小

(5). 价电子结构

两个以上的原子以电子云重叠的方式形成化合物，根据量子化学计算结果表

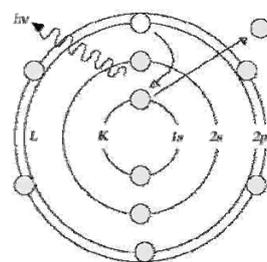


明, 各原子内层电子几乎仍保持在它们原来的原子轨道上运行, 只有价电子才形成有效的分子轨道而属于整个分子。正因如此, 不少元素的原子在它们处在不同化合物分子中时的X-射线内层光电子的结合能值并没有什么区别, 在这种场合下研究内层光电子线的化学位移便显得毫无用处, 如果观测它们的价电子谱, 有可能根据价电子线的结合能的变化和价电子线的峰形变化的规律来判断该元素在不同化合物分子中的化学状态及有关的分子结构。价电子谱线对有机物的价键结构很敏感, 其价电子谱往往成为有机聚合物唯一特征的指纹谱, 具有表征聚合物材料分子结构的作用。目前用XPS研究聚合物材料的价电子线, 以期得到这类材料的分子结构的信息的工作已得到了相当的发展。

2. XPS谱图的次级结构

(1). X射线卫星峰(X-ray satellites).

为观察XPS中的锐光电发射线, X射线源必须是单色的。基于X射线荧光源的X射线发射: $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ 和 $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ 跃迁产生软X射线 $K\alpha_{1,2}$ 辐射(不可分辨的双线)



在双电离的Mg或Al中的同一跃迁产生 $K\alpha_{3,4}$ 线, 其光子能量 $h\nu$ 比 $K\alpha_{1,2}$ 约高9-10 eV。

$3p \rightarrow 1s$ 跃迁产生 $K\beta$ X射线。

X射线源通常是非单色的, 所以X射线荧光发射线叠加在宽的背底上(韧制辐射)。

Mg和Al靶的X射线卫星峰线 (相对于 $K\alpha_{1,2}$ 线的分离与相对强度)

X-ray line	Mg		Al	
	分离(eV)	强度(%)	分离(Ev)	强度(%)
$K\alpha'$	4.5	1.0	5.6	1.0
$K\alpha_3$	8.4	9.2	9.6	7.8
$K\alpha_4$	10.0	5.1	11.5	3.3
$K\alpha_5$	17.3	0.8	19.8	0.4
$K\alpha_6$	20.5	0.5	23.4	0.3
$K\beta$	48	2.0	70.0	2.0

非单色X射线源会在XPS谱低结合能端产生“鬼峰”。

X射线	所用阳极	
	Mg $K\alpha$	Al $K\alpha$
Mg $K\alpha_{1,2}$		+233.0
Al $K\alpha_{1,2}$	-233.0	
O $K\alpha$	+728.7	+961.7
Cu $K\alpha$	+323.9	+556.9

(2). 震激谱线(shake-up lines).

震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。

有机物中碳的震激峰与芳香或不饱和结构相关。C 1s($\pi \rightarrow \pi^*$) = 291.7 eV

(3). 多重分裂(multiplet splitting).

偶尔会看到s轨道的分裂。与价壳层中存在未配对电子相关。

在存在开壳层的情形下，发生在来自于闭壳层的光电发射之中。

(4). 能量损失谱线(energy loss lines).

光电子向表面迁移过程中发生的分立损失结构(外禀)卫星峰。如带间电子激发或等离子体激元的激发。

任何具有足够能量的电子通过固体时，可以引起导带“电子气”的集体振荡。因材料的不同，这种集体振荡的特征频率也不同，故而所需要的激发能亦因之而异。体相等离子体激元震荡基频为 ω_b ，其能量损失是量子化的($\hbar\omega_b$)。如受到多次损失，在谱图上将呈现一系列等间距的峰，强度逐渐减弱。

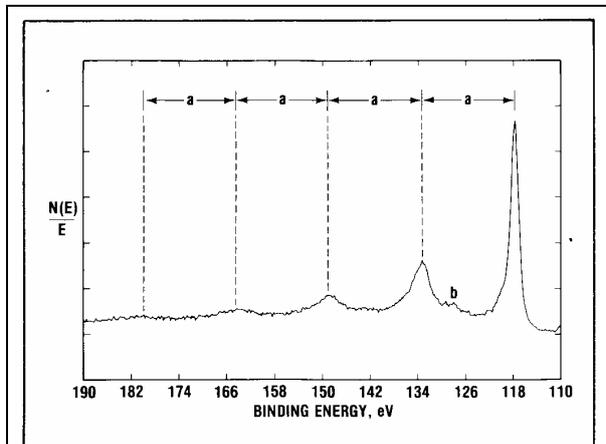
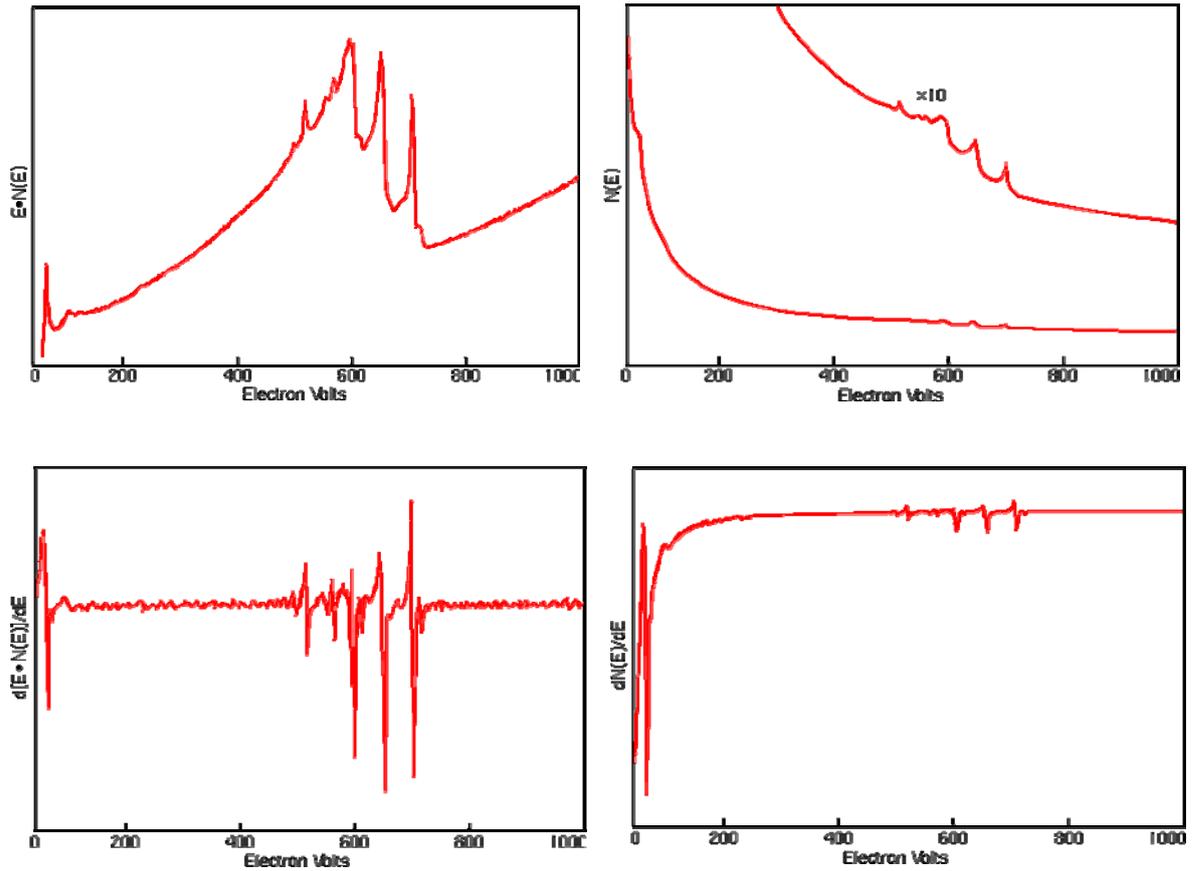


Figure 12. Energy loss (plasmon) lines associated with the 2s line of aluminum ($a = 15.3\text{eV}$; note surface plasmon at b).

2. AES谱图的性质

AES谱的表示：(Fe LMM)



上图为AES的直接谱，下图为AES的微分谱图，左图为CMA能量分析器谱仪测得的谱图，右图为HAS能量分析器谱仪所测得的谱图。

AES具有五个有用的特征量:①特征能量;②强度;③峰位移;④谱线宽;和⑤线型。由AES的这五方面特征,可获如下表面特征:化学组成,覆盖度,键中的电荷转移,电子态密度和表面键中的电子能级等。由于弛豫和极化对空穴的屏蔽,初态和终态价电子分布在AES和XPS中是不同的。XPS和AES中的化学位移都可解释为初态效应和弛豫的混合效应。AES由于外原子弛豫,其化学位移的范围可比XPS大,遗憾的是AES的化学位移复杂,较难给出直观解释。

二、定性分析

尽管X射线可穿透样品很深，但只有样品近表面一薄层发射出的光电子可逃逸出来。电子的逃逸深度和非弹性散射自由程为同一数量级，范围从致密材料如金属的约1nm到许多有机材料如聚合物的5nm。因而这一技术对固体材料表面存在的元素极为灵敏。这一基本特征，再加上非结构破坏性测试能力和可获得化学信息的能力，使得XPS成为表面分析的极有力工具。

由于XPS谱能提供材料表面丰富的物理、化学信息，所以它在凝聚态物理学、电子结构的基本研究、薄膜分析、半导体研究和技术、分凝和表面迁移研究、分子吸附和脱附研究、化学研究（化学态分析）、电子结构和化学键（分子结构）研究、异相催化、腐蚀和钝化研究、分子生物学、材料科学、环境生态学等学科领域都有广泛应用。它可提供的信息有样品的组分、化学态、表面吸附、表面态、表面价电子结构、原子和分子的化学结构、化学键合情况等。

1. 元素组成鉴别:

目的: 给出表面元素组成、鉴别某特定元素的存在性。

方法: 通过测定谱中不同元素芯光电子峰的结合能直接进行。元素定性的主要依据是组成元素的光电子线和俄歇线的特征能量值，因为每种元素都有唯一的一套芯能级，其结合能可用作元素的指纹。

工具: XPS标准谱图手册和数据库

步骤:

(1). 全谱扫描(Survey scan)

对于一个化学成分未知的样品，首先应作全谱扫描，以初步判定表面的化学成分。在作XPS分析时，全谱能量扫描范围一般取0~1200eV，因为几乎所有元素的最强峰都在这一范围之内。

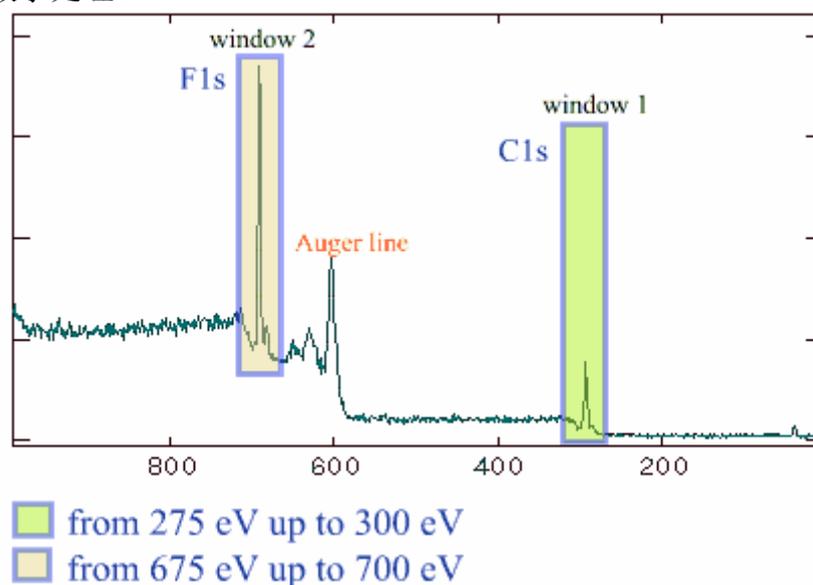
通过对样品的全谱扫描，在一次测量中我们就可检出全部或大部分元素。由于各种元素都有其特征电子结合能，因此在能谱中有它们各自对应的特征谱线，即使是周期表中相邻的元素，它们的同种能级的电子结合能相差也还是相当远的。所以可根据这些谱线在能谱图中的位置来鉴定元素种类。

就一般解析过程而言，①我们总是首先鉴别那些总是存在的元素的谱线，特别是C和O的谱线；②其次鉴别样品中主要元素的强谱线和有关的次强谱线；③最后鉴别剩余的弱谱线，假设它们是未知元素的最强谱线；④对于 p, d, f 谱线的鉴别应注意它们一般应为自旋双线结构，它们之间应有一定的能量间隔和强度比。

鉴别元素时需排除光电子谱中包含的俄歇电子峰。区分出俄歇电子峰的方法是分别Mg K α 和Al K α 采集二张谱，其中峰动能位移的是光电子峰，不位移的是俄歇电子峰。

(2). 窄区扫描(Narrow scan or Detail scan)

对感兴趣的几个元素的峰，可进行窄区域高分辨细扫描。目的是为了获取更加精确的信息，如结合能的准确位置，鉴定元素的化学状态，或为了获取精确的线形，或者为了定量分析获得更为精确的计数，或为了扣除背景或峰的分解或退卷积等数学处理。



三. 化学态分析

依据：化学位移和各种终态效应以及价电子能带结构等。

XPS主要通过测定内壳层电子能级谱的化学位移可以推知原子结合状态和电子分布状态。

(1). 光电子谱线化学位移(Photoelectron line chemical shifts and separations).

一定元素的芯电子结合能会随原子的化学态(氧化态、晶格位和分子环境等)发生变化(典型值可达几个eV)—即化学位移。这一化学位移的信息是元素状态分析与相关的结构分析的主要依据。

除惰性气体元素与少数位移较小的元素外，大部分元素的单质态、氧化态与还原态之间都有明显的化学位移，如C1s: TiC(281.7eV)，石墨(284.3eV)，CO₂(297.5eV)。因而XPS常被用来作氧化态的测定。与用核磁共振分析非等效C和非等效H一样，XPS光电子线的位移还非常普遍地用来区别分子中非等效位置

的原子。在有机化合物的结构分析上较之NMR更优越的是可分析除H、He以外的全周期表元素。

内层电子结合能的化学位移反映了原子上电荷密度的变化，有机分子中各原子的电荷密度受有机反应历程中各种效应的影响，因而利用内层电子的光电子线位移，可以研究有机反应中的取代效应、配位效应、相邻基团效应、共扼效应、混合价效应和屏蔽效应等的影响。有机分子的基团位移法更直接地根据化学位移给出分子结构。

通过光电子线的化学位移可进行表面物理、化学吸附、金属氧化膜、聚合物表面改性、电极过程和产物、摩擦学、催化剂与催化动力学方面的各种化学状态与结构分析。

化学态的分析主要依赖谱线能量的精确测定。对绝缘样品应进行精确的静电荷电校正。

(2). 俄歇谱线化学位移和俄歇参数(Auger parameter).

俄歇参数：用能量100~3000eV的X射线激发，绝大部分元素除有光电子发射外，还可发射出俄歇电子，因此XPS谱中常伴随着AES谱。C. D. Wagner于1972年前后系统地研究了XPS中的俄歇谱，发现用最尖锐的俄歇线动能减去最强的XPS光电子线动能所得到的俄歇参数与静电无关，只与化合物本身有关。所以俄歇参数不仅避免了荷电干扰，还有化合物的表征作用。他还发现俄歇谱线所表现的化学位移常比XPS光电子谱线表现的化学位移大。于是俄歇参数联合了两种谱线的化学位移，成为鉴别元素化学态的强有力工具。 $\alpha^* \equiv E_K(ijk) + E_B(l)$

(3). 震激谱线(Shake-up lines)

震激现象最频繁地出现在过渡元素、稀土元素和钢系元素的顺磁化合物的XPS谱中，因此常用震激效应的存在与否来鉴别顺磁态化合物的存在与否。

C 1s 震激谱线与不饱和有机化合物结构相关。

(4). 多重分裂(Multiplet splitting)

这种现象普遍发生在过渡元素及其化合物里，其裂分的距离往往是对元素的化学状态的表征。根据谱线是否劈裂，裂分的距离有多大，再结合谱线能量的位移和峰形的变化，常常能准确地确定一元素的化学状态。由于裂分距离与荷电无关，这对绝缘样品的分析尤其有利。在很多例子中耦合效应被震激效应掩盖和干扰，所以在化学状态分析中，从谱线裂分所获得的信息必须与其他信息相结合，才能作出可靠的判断。

(5). 俄歇线形(Auger line shape)

价壳层俄歇线，如KVV、LVV、LMV等，它们的外形与一定的化学状态有着内在的联系。

对于大部分元素光电子线有较大的化学位移,用XPS作价态分析、对化合物分子或晶格点阵中同种元素的非等效原子的分析都是很有成效的,在很大程度上可以取代IR和NMR。对于光电子线化学位移不明显的元素、过渡元素、稀土元素等则可以借助俄歇参数、震激效应、多重分裂效应、甚至谱线的形态等,对其化学状态进行分析。这些方法常常在光电子线位移不大的情况下表现的十分有效。

四、定量分析

在表面分析研究中我们不仅需要定性地确定试样的元素种类及其化学状态,而且希望能测得它们的含量。对谱线强度作出定量解释。XPS定量分析的关键是要把所观测到的信号强度转变成元素的含量,即将谱峰面积转变成相应元素的含量。这里我们定义谱峰下所属面积为谱线强度。

已发展出的一些实用XPS定量方法可以概括为标样法,元素灵敏度因子法和一级原理模型。标样法需制备一定数量的标准样品作为参考,且标样的表面结构和组成难于长期稳定和重复使用,故一般实验研究均不采用。目前XPS定量分析多采用元素灵敏度因子法。该方法利用特定元素谱线强度作参考标准,测得其它元素相对谱线强度,求得各元素的相对含量。

1. 一级原理模型

从光电子发射的"三步模型"出发考虑到多种影响因素后,从样品表面出射的光电子峰强度应为:

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \int n_i(z) \cdot e^{-z/\lambda(E)\cos\theta} dz.$$

其中: I_{ij} 为*i*元素*j*峰的面积, K 为仪器常数, $T(E)$ 为分析器的传输函数, $L_{ij}(\gamma)$ 是*i*元素*j*轨道的角不对称因子, σ_{ij} 为表面*i*元素*j*轨道的光电离截面, $n_i(z)$ 为表面*i*元素在表面下距离*z*处的原子浓度, $\lambda(E)$ 为光电子的非弹性平均自由程, θ 是测量的光电子相对于表面法线的夹角。

仪器常数包含的量有X射线通量、样品的照射面积和分析器接收光电子的立体角,可以假设其在采集定量谱的条件和时段内不会变化。作为常数在计算元素比或原子的百分浓度时去掉。角不对称因子解释为电子发射轨道的类型的校正因子, γ 为入射X光和出射光电子间夹角,对于非极化X射线:

$$L_{ij}(\gamma) = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{4} \beta_i (3\cos^2\gamma - 1) \right]$$

其中 $\beta_i = \beta(E_k)$ 为不对称参数, γ 为入射X射线和出射光电子间夹角。当 $\theta=54.7^\circ$ (magic angle) 时, $3\cos^2\gamma-1=0$, $L_{ij}(\gamma)$ 为一常数。 $L_{ij}(\gamma)$ 的变化一般很小并通常被忽略,但最好使用相同对称性的轨道作计算。

一级原理模型(First Principle Model)是从光电子发射的"三步模型"出发, 将所观测到的谱线强度和激发源, 待测样品的性质以及谱仪的检测条件等统一起来考虑, 形成一定的物理模型。由于模型涉及较多的因素, 目前还缺乏必要精度的实验数据, 因此一级原理模型计算还未得到真正应用。

2. 元素灵敏度因子法

大多数分析都使用由标样得出的经验校准常数(称为原子灵敏度因子)。元素灵敏度因子法是一种半经验性的相对定量方法。

对于单相均匀无限厚固体表面:

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot n_i \cdot \lambda(E) \cos \theta$$

因此, $n_i = I_{ij} / K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta = I_{ij} / S_{ij}$

式中 $S_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta \approx T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E)$ 定义为原子灵敏度因子, 它可用适当的方法加以计算, 一般通过实验测定。可取 $S_{F1s} = 1$ 作为标准来确定其它元素的相对灵敏度因子。 $n_i = I_{ij} / S_{ij}$

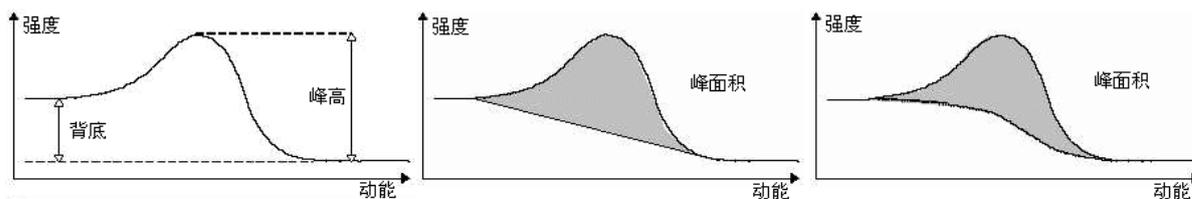
这样, 对某一固体试样中两个元素*i*和*j*, 如已知它们的灵敏度因子 S_i 和 S_j , 并测出各自特定谱线强度 I_i 和 I_j , 则它们的原子浓度之比为:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i / S_i}{I_j / S_j}$$

一般情况下: $C_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_j I_j / S_j}$

使用原子灵敏度因子法准确度优于15%。在同一仪器上使用标样测量准确度优于5%。在所有情形下重复性(精密度)好于2%。

- H和He的原子灵敏度因子非常小——在传统XPS中不可测。
- 对于任一元素并非所有的XPS峰都有相同的强度(面积比正比于其原子灵敏度因子)——选择具有最大原子灵敏度因子的峰以最大化灵敏度
- 每一元素在复杂混合物中的灵敏度会变化。



差 较好 好

[例]: 一材料的全谱扫描检测到只有碳和氧存在, 高分辨C 1s和O 1s扫描表明分别存在4个和3个子峰。用下面提供的数据计算C/O原子比和每一组分在样品中存在的百分比。同时提出一个关于此样品的化学结构, 并给出对应每个子峰的自恰指认。激发源使用Al K α X射线。结合能值已对样品荷电进行过校正。C 1s和O 1s的原子灵敏度因子分别为0.296和0.711。

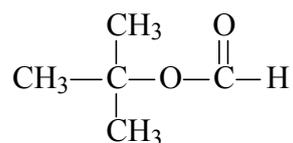
谱峰	E_B (eV)	面积
C 1s	285.0	2000
C 1s	286.6	700
C 1s	289.0	700
C 1s	291.6	100
O 1s	532.1	1600
O 1s	533.7	1685
O 1s	538.7	85

【解】:

$$\frac{n_C}{n_O} = \frac{I_C / S_{C1s}}{I_O / S_{O1s}} = \frac{(2000 + 700 + 700 + 100) / 0.296}{(1600 + 1685 + 85) / 0.711} \approx 2.5 = \frac{5}{2}$$

C:C:C:O:O = 3:1:1:1:1

可能的分子结构: C₅H₁₀O₂



或 CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH=O

五、深度剖析

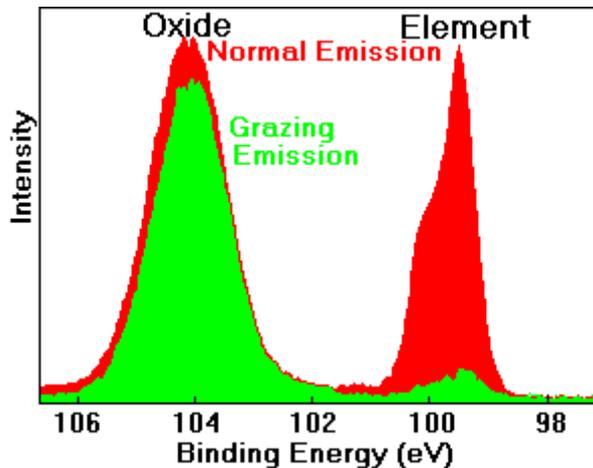
对非均相覆盖层，需要进行深度分布分析来了解元素随深度分布的情况。

1、非结构破坏性深度剖析($d \sim \lambda$)

对膜厚 $\leq 3 \text{ nm}$ 的薄膜，采用非结构破坏性深度剖析。

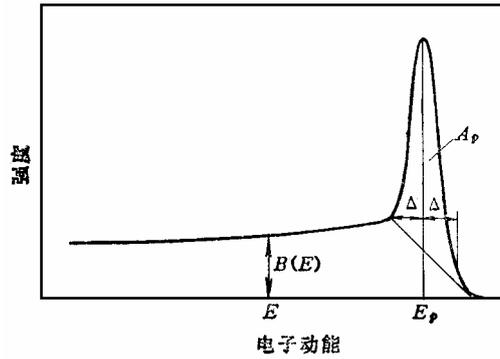
通过改变发射角（检测角）来实现。

- (1). 改变 $h\nu$ 以改变有效的 λ_i 。
- (2). 若可能，尽量用 E_B 相差大的峰 \Rightarrow 不同的 λ_i 。
- (3). 改变接收角 θ ，以改变 $\lambda_i \cos \theta$ 。



(4). Tougaard 深度剖析法

1983年Tougaard提出一个新的、快速的非破坏性深度剖析方法。基本思想：在某一深度的受激电子从固体内逃出表面的途中有能量损失，这种能量损失会使谱图形状发生畸变，畸变的程度取决于电子在行程中的程长。若弹性散射光电子峰的动能为 E_p ，峰强度为 A_p ，以面积表示。电子从被激发处逃逸向表面的过程中因遭受非弹性碰撞而损失能量，最终反映在主峰左方低动能端的拖尾。习惯上以距主峰30 eV处定义本底强度 B 。对均相过渡金属， $D = A_p/B$ 为一普通常数，即与样品体系的所有物理参数均关系不大(单位eV)。当有某些杂质元素分布在过渡金属表面层时， D 值发生明显改变。对于含有杂质分布的非均相固体样品情况截然不同，其XPS峰形因电子在固体中行进的程长 R 不同而产生剧烈改变。



4. 非均匀表面的结构信息

(1). 衬底B表面覆盖以分数 \mathcal{G}_A 的吸附质A

此时强度 I_B 由裸露表面 $(1-\mathcal{G}_A) I_B^0$ 的贡献和—受到A衰减的部分

$$\mathcal{G}_A \cdot I_B^0 \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A} \cdot \cos\theta\right)$$

的贡献组成，即

$$I_B = I_B^0 \left[1 - \mathcal{G}_A + \mathcal{G}_A \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A} \cdot \cos\theta\right) \right]$$

来自吸附层的信号由

$$I_A = \mathcal{G}_A \cdot I_A^0$$

给出，所以

$$\frac{I_A \cdot I_B^0}{I_B \cdot I_A^0} = \frac{\mathcal{G}_A}{1 - \mathcal{G}_A \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A \cos\theta}\right) \right\}}$$

这一方程可直接用于确定吸附粒子的浓度。

(2). 在衬底B表面—厚度为 d_A 的薄覆盖层

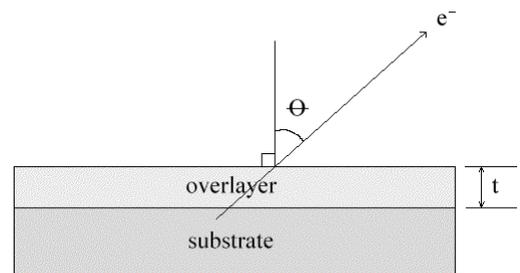
来自B的信号强度由

$$I_B = I_B^0 \exp\left[-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos\theta}\right]$$

给出，来自覆盖层A的信号强度由

$$I_A = I_A^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos\theta}\right) \right]$$

给出，因此



$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cos \theta}\right)}{\exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cos \theta}\right)}$$

可用来确定覆盖层的厚度 d_A 。如果 $\lambda_A(E_A) \approx \lambda_A(E_B)$ ，即如果两峰的结合能位置相近，这一方程就转化为

$$d_A \approx \lambda_A \cos \theta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \right]$$

2、结构破坏性深度剖析 ($d \gg \lambda$)

(1) 对膜厚 ≤ 200 nm的薄膜，采用结构破坏性离子蚀刻深度剖析。

AES是一种表面灵敏的技术，若把AES和离子溅射蚀刻技术结合起来便可得到元素的深度分布。

由离子束溅射形成了一个直径大于初级电子束的陷口(Crater)，在溅射过程中陷口不断加深，AES则不断地将陷口底部的元素组份测量出来，从而得到一个元素组成按深度分布。

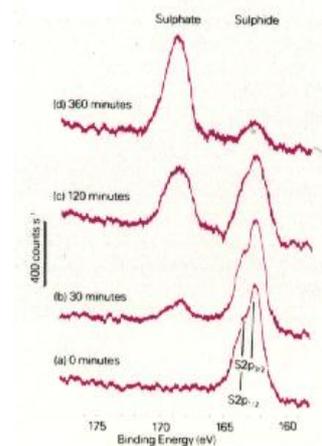
表面用稀有气体离子(Ar^+ ， Ne^+ 等)蚀刻的溅射速率

$$\dot{z} = S \cdot \frac{j}{e \rho \cdot N_A / M} \quad [\text{cm/Sec.}]$$

其中： S =溅射产额(原子/离子)； j =离子电流 (A/cm^2)；

e =电子电荷； N_A =Avogadro's常数；

ρ =靶密度 (g/cm^3)； M =靶材料原子量。



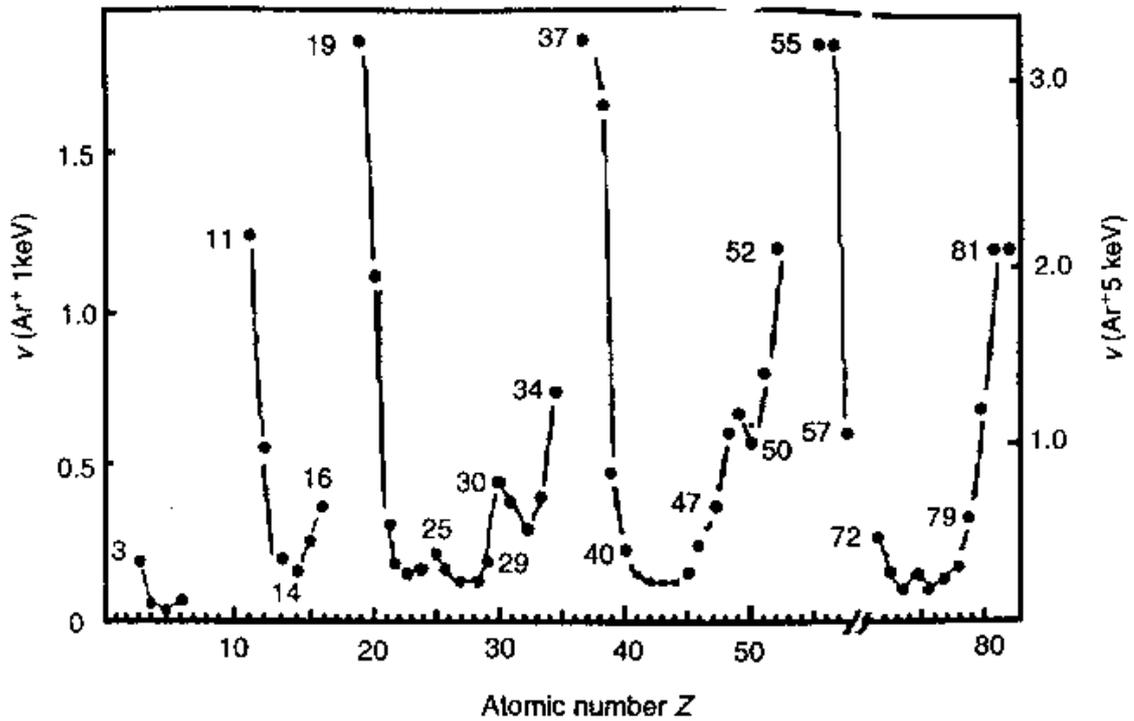
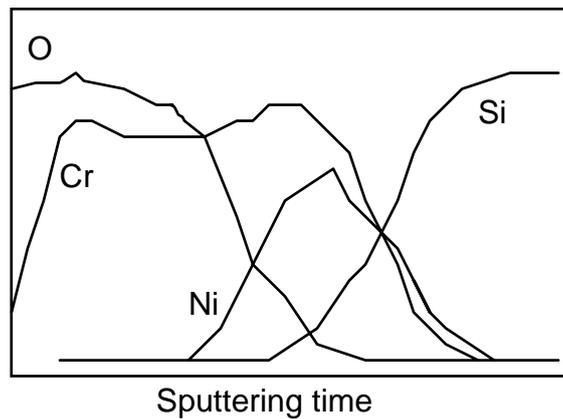


Figure 4.26. Normalized Ar^+ sputter rate in nm/s per $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ for elements with Z between 3 and 82 for ion beam energies of 1 and 5 keV

【例】Si 片上镍铬合金经热处理后的深度分布：



从图中可得到如下结论：①表面发生氧化；②Cr在表面有偏析；③Ni、Cr都已扩散到Si内。

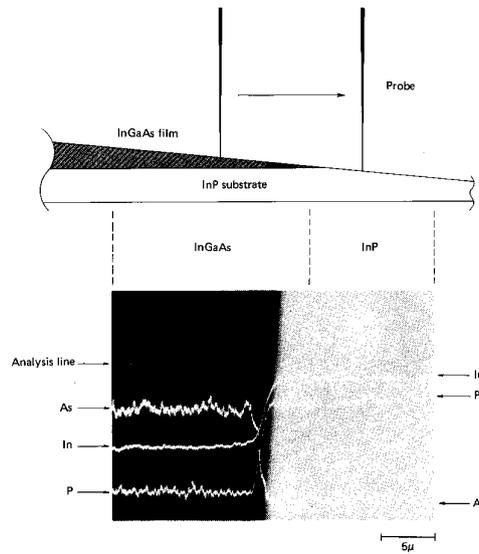
深度分辨率及其影响因素。不均匀组成的表面与界面随深度而改变其组成，由于俄歇电子或光电子平均自由程的影响，实测的浓度—深度分布相对于真实分布有所增宽；经离子溅射引起表面层形貌及组成的改变进一步加剧了这种增宽效应。真实分布 $C(Z)$ 的每一薄层被展宽成 $g(Z-Z')$ ，所有薄层贡献的总和即构成了实测的分布 $I(Z)$ 。归一化强度 $I(Z)$ 可以表示成以下卷积积分：

$$I(Z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(Z') \cdot g(Z - Z') dZ'$$

如果分辨函数 $g(Z-Z')$ 已知，则此积分经去卷积后即可得真实分布 $C(Z)$ 。
在XPS/AES定量工作中，分辨函数常表示成高斯型函数。

(2) 对膜厚 $\leq 20 \mu\text{m}$ 的薄膜，线扫描球型陷口边缘或小角尖楔作深度剖析。

Depth profiling of Angle Lap/Line Analysis



SEM image and line analysis of angle lap section of InGaAs/InP thin film

第五章 电子能谱的应用

一、电子能谱应用引论

电子能谱技术1960年代末商品化以来,在短短的三十多年中它已从物理学家的实验发展为广泛应用的实用表面分析工具。XPS的优点是其样品处理的简单性和广泛的适应性,与高信息量。XPS的最大特色在于能获取丰富的化学信息,对样品表面的损伤最轻微,定量分析较好。表面的最基本XPS分析可提供表面存在的所有元素(除H和He外)的定性和定量信息。此方法的更高级应用可产生关于表面的化学、组成和形态的更详细的信息。因而XPS被认为是一种可利用的最强有力的分析工具。

在最外表面10nm内, XPS可提供:

- 原子浓度>0.1%的所有元素(除 H, He 外)的鉴别;
- 表面元素组成的半定量测定(误差 $\leq \pm 10\%$), 无强矩阵效应;
- 亚单层灵敏度; 探测深度 1~20 原子单层(<10 nm), 依赖材料和实验参数;
- 优异的化学信息(化学位移和各种终态效应, 以及完善的标准化合物数据库); 关于分子环境的信息(氧化态、成键状态等);
- 来自震激跃迁($\pi \rightarrow \pi^*$)的关于芳香的或不饱和烃的结构信息;
- 使用价带谱的材料“指纹”和成键轨道的鉴别;
- 详细的电子结构和某些几何信息;
- 样品 10nm 内的非破坏性元素深度剖析, 以及利用(1)角相关 XPS 研究和(2)有不同逃逸深度的光电子进行表面不均匀性的估算。
- 横向分辨率较低(横向空间分辨 3~150 μm , 取决于具体仪器);
- 分析是非破坏性的; X 射线束损伤通常微不足道。

随着材料科学、生物技术和一般表面现象研究兴趣的增强,与XPS技术和仪器的优势结合,使得XPS在可预见的将来仍会是卓越的表面分析技术。当与其它表面分析方法联合应用时, XPS将在扩展我们对表面的化学、形态和活性的理解方面起关键性的作用。

二、在 高分子聚合物材料中的应用

(1)、有机化合物和聚合物(polymer)分析

有机化合物与聚合物主要由C、H、O、N、S、P和其它一些金属元素组成的各种官能团构成，因此就必须能够对这些官能团进行定性和定量的分析和鉴别。

(i) C1s结合能

对C元素来讲，与自身成键(C-C)或与H成键(C-H)时C1s电子的结合能约为285eV。(常作为结合能参考)

当用O原子来置换掉H原子后，对每一C-O键均可引起C1s电子有约 1.5 ± 0.2 eV的化学位移。C-O-X中X(除X=NO₂外)的次级影响一般较小(± 0.4 eV)；X=NO₂可产生0.9eV的附加位移。

卤素元素诱导向高结合能的位移可分为初级取代效应(即直接接在C原子上)和次级取代效应(在近邻C原子上)两部分。对每一取代这些位移约为：

Halogen	Primary shift(eV)	Secondary shift(eV)
F	2.9	0.7
Cl	1.5	0.3
Br	1.0	<0.2

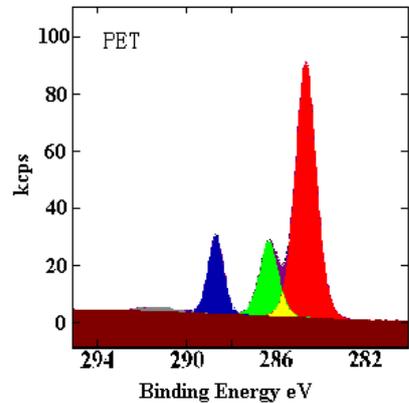


表2：有机物样品的典型C 1s结合能值

化学环境	官能团	结合能(eV)
Hydrocarbon, 烃	C-H, C-C	285.0
Amine, 胺	C-N	286.0
Alcohol醇, 羟基, ether醚	C-O-H, C-O-C	286.5
Cl bond to carbon	C-Cl	286.5
F bond to carbon	C-F	287.8
Carbonyl羰基	C=O	288.0
Amide酰胺	N-C=O	288.2
Acid羧酸, ester酯	O-C=O	289.0
Urea脲, 尿素	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.0
Carbamate氨基甲酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.6
Carbonate碳酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	290.3
2F bond to carbon	-CH ₂ CF ₂ -	290.6
Carbon in PTFE	-CF ₂ CF ₂ -	292.0
3F bond to carbon	-CF ₃	293.4

*有效结合能值将依赖于官能团所处的特殊环境。大多数范围在 $\pm 0.2\text{eV}$ 之内，但有些(如碳氟化合物)可能偏差较大。

(ii) O1s结合能

O1s结合能对绝大多数功能团来讲都在533eV左右的约2eV的窄范围内。极端情况可在羧基(Carboxyl)和碳酸盐基(Carbonate group)中观察到，其单键氧具有较高的结合能。

表2: 有机物样品的典型O 1s结合能值

化学环境	官能团	结合能(eV)
Carbonyl羰基	C=O, O-C=O	532.2
Alcohol醇, 羟基, ether醚	C-O-H, C-O-C	532.8
ester酯	C-O-C=O	533.7
Water	H ₂ O	535.9-536.5

*有效结合能值将依赖于官能团所处的特殊环境。大多数范围在 $\pm 0.2\text{eV}$ 之内。

(iii) N1s结合能

许多常见的含氮官能团中N1s电子结合能均在399~401eV的窄范围内，这些包括 -CN、-NH₂、-OCONH-、-CONH₂。氧化的氮官能团具有较高的N1s结合能：-ONO₂($\approx 408\text{eV}$)、-NO₂($\approx 407\text{eV}$)、-ONO($\approx 405\text{eV}$)。

(iv) S2p结合能

硫对C1s结合能的初级效应是非常小的($\approx 0.4\text{eV}$)，然而S2p电子结合能在一合理的范围：R-S-R($\approx 164\text{eV}$)，R-SO₂-R($\approx 167.5\text{eV}$)，R-SO₃H($\approx 169\text{eV}$)

三、在催化材料科学中的应用

吸附和催化研究： 催化剂元素组成、活性、表面反应、催化剂中毒等。

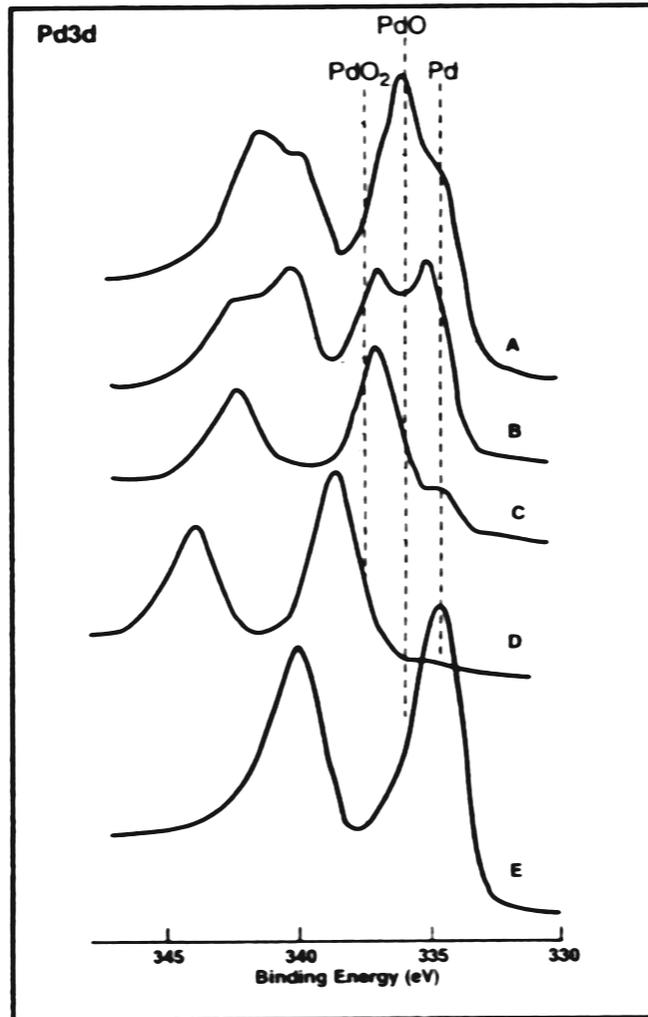
(1) Trouble-shooting applications; Why has a particular material stopped working effectively?

(2) Correlation of surface composition with catalytic performance; Furthering the science of catalysis

(3) Interpretation of XPS data in terms of the size of supported crystallites

由于催化剂的催化性质主要依赖于表面活性价态，XPS是评价它的最好方法。XPS可提供催化活性有价值的信息。

【例】 XPS分析表明Pd催化剂的催化活性直接与Pd的化学状态有关。



- A. Fresh
- B. Used (active)
- C. Used (activity low)
- D. Deteriorated
- E. Regenerated

四、在冶金科学中的应用

金属材料的许多性质，如腐蚀、氧化、应力、疲劳、磨损、脆性、粘着、形变、摩擦等，不但与金属的表面形貌有关，也同表面组成，以及吸附、分凝、扩散等表面现象有关，跟金属晶界和界面情况有关。AES是这方面的一个有力的分析工具。

(a) 表面层的物质迁移

表面层物质迁移包括：①表面杂质的热脱附、反应生成物的蒸发；②表面杂质的表面扩散；③体内向表面的扩散和析出。

【例】高温不锈钢表面杂质硫的析出在550℃附近变得显著

【例】硅-金系统的低温迁移

(b) 合金的表面组分

【如】不锈钢表面上Cr的富集。

(c)在晶粒间界方面的应用

材料的许多机械性质和腐蚀现象都与晶界化学有关，晶界断裂就是最明显的例子。AES很成功地研究许多钢和铁基合金脆断时晶界偏析的杂质。如含3.5%Ni, 1.6%Cr, 0.4%C, 300ppm Sb(重量比)的低合金钢，其脆断原因是Sb偏析到晶界，若加入0.1%Ti，则Sb偏析减少。又如用粉末冶金法制造的W常常是很脆的，脆化-延展过渡温度高达825℃。过去曾认为脆化原因是氧偏析在晶界，但用AES在脆断口找不到氧富集，却有P富集，而且发现脆化-延展过渡温度与P的俄歇峰高成正比，这说明脆化原因是P的偏析。晶界P浓度与晶粒大小有关，一般偏析在晶界2nm的区域内。

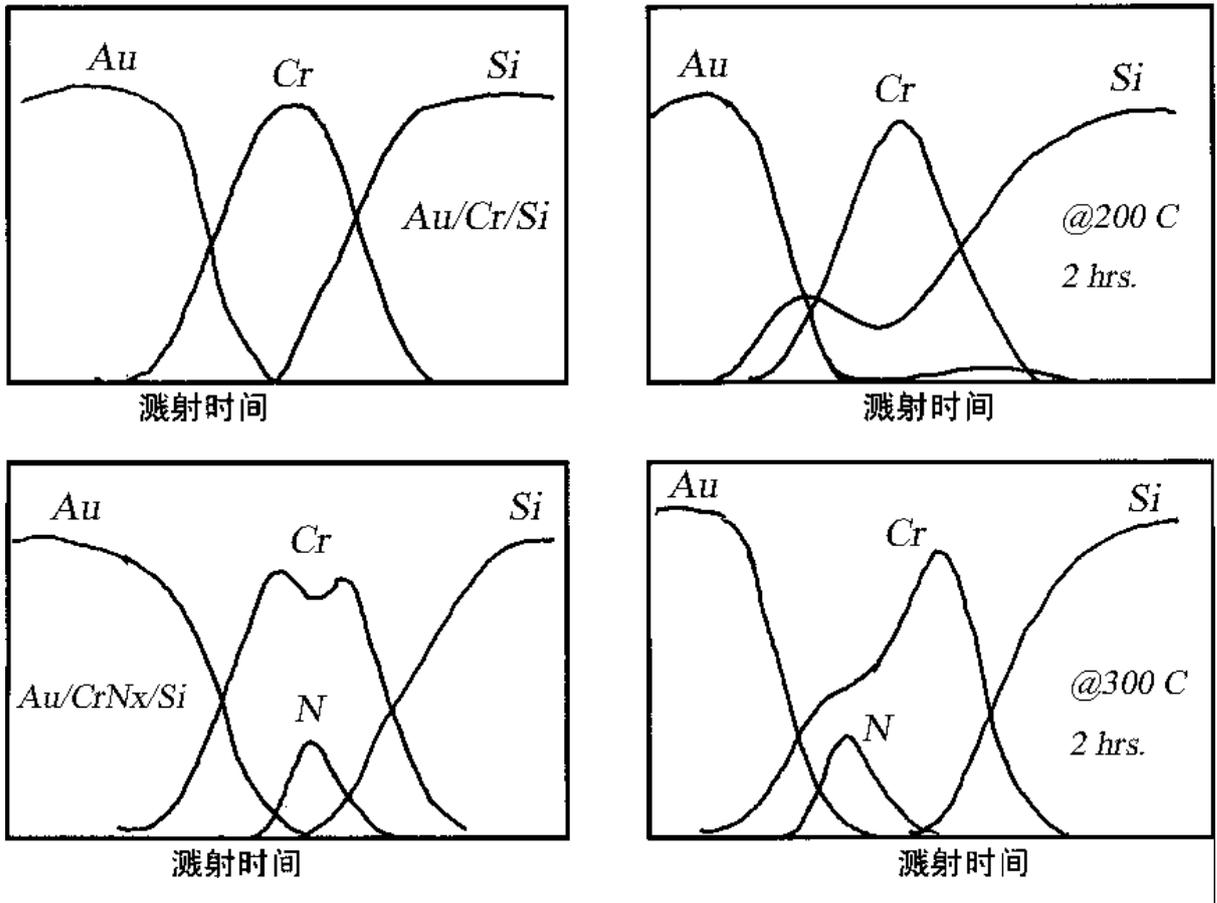
五、在半导体微电子技术中的应用

电子能谱可对半导体材料和工艺过程进行有效的质量控制和分析，注入和扩散分析，因为表面和界面的性质对器件性能有很大影响。

AES可用于分析研究半导体器件，欧姆接触和肖特基势垒二极管中金属/半导体结的组分、结构和界面化学等，进行质量控制，工艺分析和器件失效分析。

【例】金属化系统Au/Cr/Si界面反应的研究：

在半导体微电子器件中需要有金属引出电极，理想的电极材料为金，但是金与半导体硅之间存在严重的互扩散，为此必须制作有过渡夹层的多层膜材料来实现。如Au/Cr/Si多层膜系统。由于电子器件在使用过程中不可避免地会发热，所以这样制作出的器件必须要经过可靠性老化试验。上图为Au/Cr/Si多层膜金属电极在加热老化试验前后进行的俄歇深度剖析图，结果表明在器件在加热退火后金和硅间仍存在较强的互扩散，使器件功能失效。下图为在淀积Cr膜的过程中通入氮气，而制作出Au/CrN_x/Si多层膜金属电极，这样制作出的器件在加热老化试验前后进行的俄歇深度剖析图。结果表明由于氮夹层的存在，有效地阻止了金和硅间的互扩散，这样的器件在使用过程中才是可靠的。



Si上Au/Cr金属化层在热处理前后的深度剖析

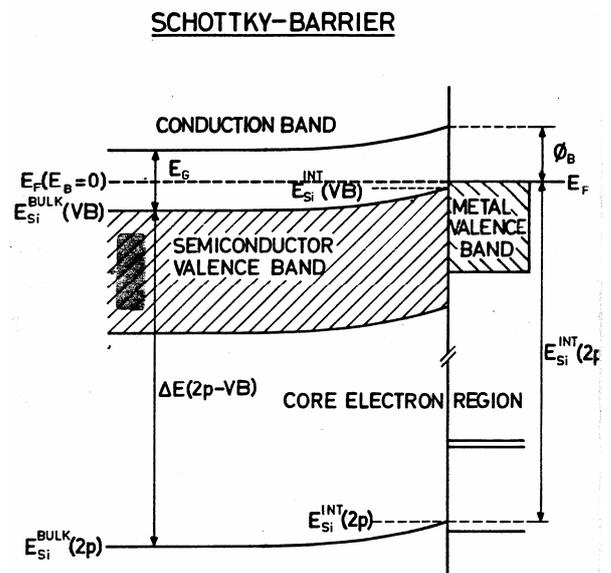
六、在固体物理学中的应用

键结构、表面电子态、固体的能带结构、合金的构成与分凝、粘附(adhesion)、迁移(migration)与扩散;

1、表面和界面电子结构的研究

表面和界面是杂质富集区，在表面和界面处的电子态的特性是现代表面科学研究的重要课题。实际表面由于表面态的存在，能带在近表面发生弯曲，表面能带弯曲对逸出功或电子亲和势影响较大。用XPS可测量表面能带弯曲。

测量方法是对比清洁表面和杂质覆盖表面XPS芯能级电子能谱图，随着覆盖度 θ 的变化，光电子特征峰发生移动，移动的能量值=表面能带弯曲量。



2、能带结构的测量

用角分辨光电子能谱(ARPES)可以同时测量光电子的动能 E 和波矢 k , 故可以测定样品的能带结构 $E(k_i)$ 。

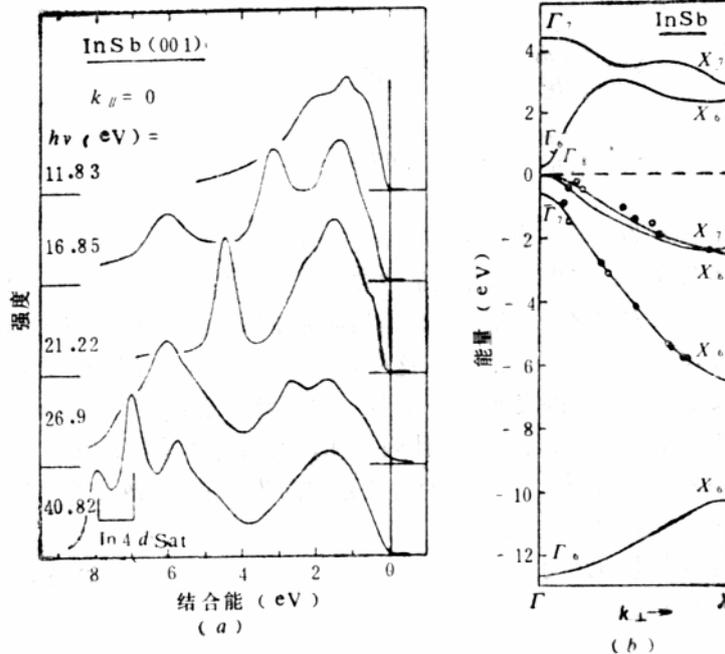
在直接跃迁和自由电子终态的条件下:

$$E_i = E_f - h\nu$$

$$k^{\parallel} = \left[\frac{2m}{h^2} (E_i + h\nu) \right]^{1/2} \sin \theta$$

$$k^{\perp} = \left\{ \frac{2m}{h^2} \left[\cos^2 \theta (E_i + h\nu - h\nu_0) \right] \right\}^{1/2}$$

InSb(001)清洁表面的角分辨光电子能谱。垂直表面检测光电子, 光子能量范围 $h\nu = 11.83 \sim 40.82$ eV, 取自同步辐射源, 取 $h\nu_0 = 5.6$ eV。(a)为光电子能谱, (b)为能带结构。



七、在基础化学中的应用

元素和分子分析、化学键、配位化合物中的配位键、分子结构分析、氧化还原、光化学反应等;

八、在腐蚀科学中的应用

吸附、分凝、气体—表面反应、氧化、钝化。电子能谱是研究各种镀层、涂层和表面处理层(钝化层、保护层等)的最有效手段,广泛应用于金属、高分子、石油工业、船舶等材料的表面处理,金属或聚合物的淀积、防腐蚀、抗磨、断裂等方面的分析和研究。

【例】不锈钢材料分析

(i) 元素分析: 不锈钢一般由Fe, Cr, Ni, Mo, Si等合金元素组成。

定性分析: 全谱扫描(1—1000eV), 可确定表面主要元素组成。

定量分析: 对各元素特征峰作窄区扫描, 通过定量计算, 可给出表面各元素的相对含量。

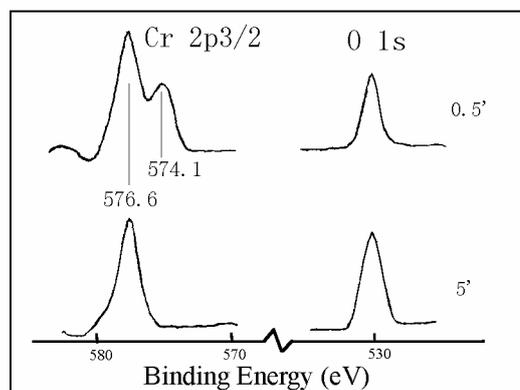
(ii) 不锈钢氧化膜中元素价态分析

通过元素的特征峰的化学位移的大小, 在一定条件下可推知其化学价态。

例如, $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{14.3}\text{Mo}_{25}$ 不锈钢在 500°C 空气中氧化0.5、5分钟后的XPS谱图为(Cr2p_{3/2}, O1s)

(iii) 不锈钢耐腐蚀机理的研究

不锈钢经钝化处理后, 表面膜主要以Cr的氧化物(Cr_2O_3)为主。XPS表明这层 Cr_2O_3 膜并非抗腐蚀的决定性条件, Mo的加入, 一方面使钝化膜中Cr保持一定富集水平, 另一方面抑制了过渡层的贫Cr。看来抑制过渡层的贫Cr可使被侵蚀的表面膜及时得到补充修复是耐腐蚀的充分条件。



九、在薄膜材料研究中的应用

如LB膜、光学膜、磁性膜、超导膜、钝化膜、太阳能电池薄膜等表面的化学成分和价态是否如我们所预期的, 层间扩散情况, 膜的厚度, 是否含有其他杂质, 膜的均匀性如何等。

十、在其它各领域中的应用概要

【参考文献】

(BIBLIOGRAPHY)

1. D. Briggs & M. P. Seah, "Practical Surface Analysis (Second Edition), Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1992
2. John F. Watts & John Wolstenholme, "An introduction to surface analysis by XPS and AES", John Wiley & Sons, 2003
3. John C. Wickerman, "Surface Analysis: The Principal Techniques", John Wiley & Sons Ltd., 1997, ISBN: 0-471-97292-4
4. Graham C. Smith, "Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement & Interpretation", Plenum Press, New York, 1994
5. J. M. Walls & R. Smith, "Surface Science Techniques", Elsevier Science Ltd, 1994
6. V.I. Nefedov, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces", VSP BV, Utrecht, The Netherlands, 1988
7. John T. Yates, Jr., "Experimental Innovations in Surface Science: A Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments", Springer-Verlag New York, Inc., 1998, ISBN: 0-387-98332-5
8. 王建祺、吴文辉、冯大明, 《电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论》, 国防工业出版社, 1992
9. 刘世宏、王当憇、潘承璜, 《X射线光电子能谱分析》, 科学出版社, 1988

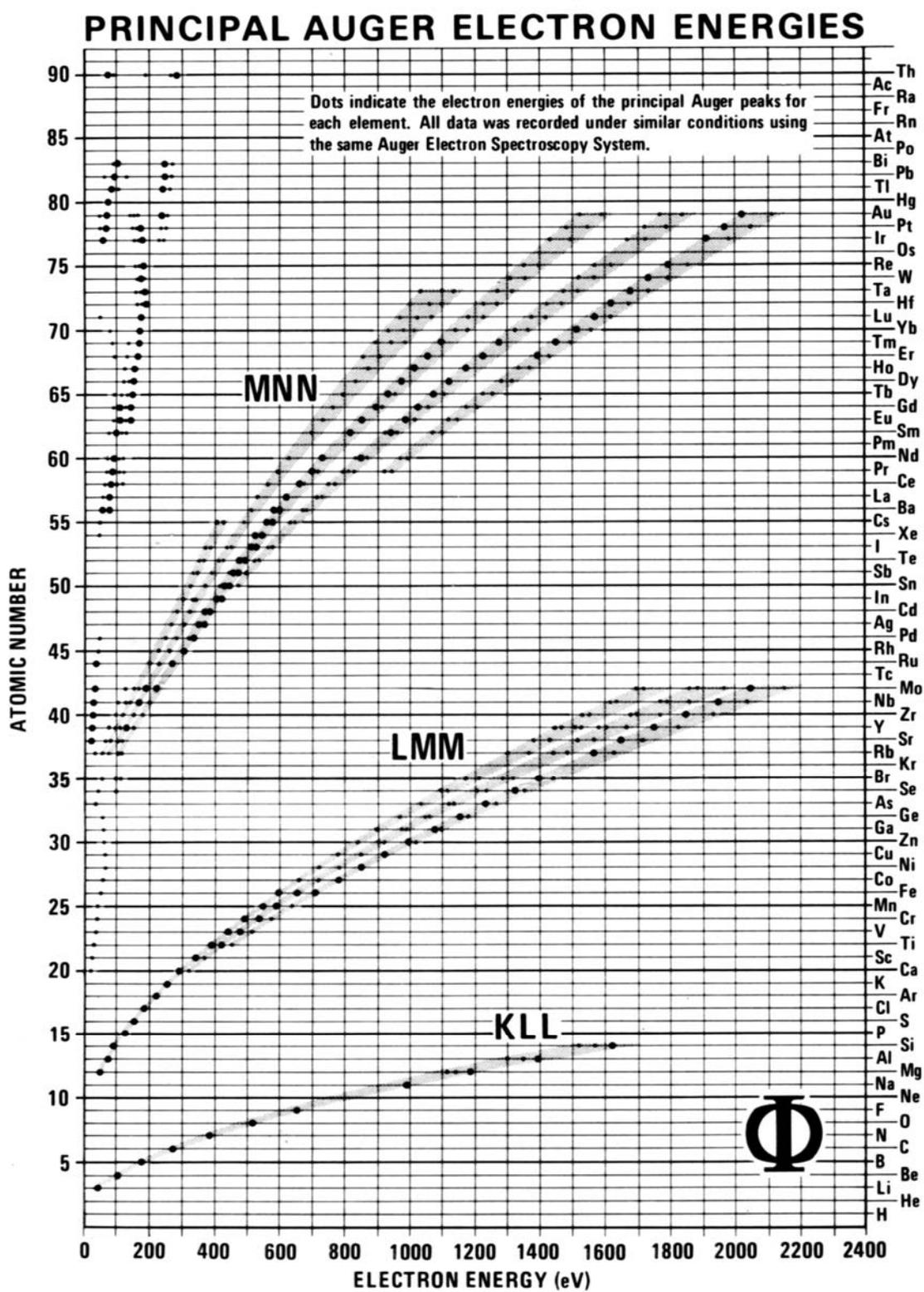
WEB数据库:

1. [HTTP://SRDATA.NIST.GOV/XPS/](http://SRDATA.NIST.GOV/XPS/)
2. [HTTP://WWW.LASURFACE.COM/](http://WWW.LASURFACE.COM/)

附录

A、电子结合能

B、主要俄歇电子谱线能量图



C. 电子的非弹性散射平均自由程(IMFP)的计算

为了计算电子在不同物质中的非弹性平均自由程，已发展出许多的理论计算经验公式。

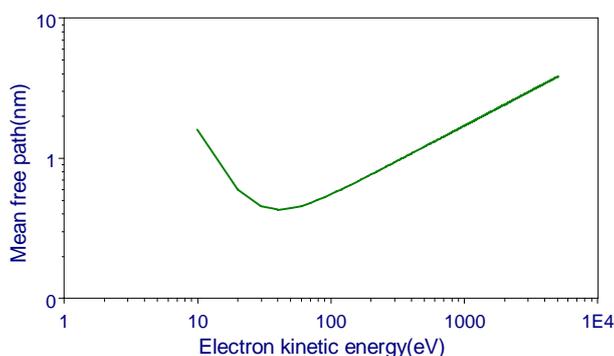
a) M.P.Seah和W.A.Dench综合了大量实测数据，总结出以下经验公式：

$$\text{对纯元素: } \lambda = 538 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.41 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad [\text{nm}]$$

$$\text{对无机化合物: } \lambda = 2170 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.72 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2} \quad [\text{nm}]$$

$$\text{对有机化合物: } \lambda = 49E^{-2} + 0.11E^{1/2} \quad [\text{mg m}^{-2}]$$

式中：电子能量 E 的单位是eV； $a = \left(\frac{M}{1000\rho N_A} \right)^{1/3}$ 是单原子层厚度，单位是nm；体密度 ρ 的单位为 $[\text{kg m}^{-3}]$ 。



‘Universal curve’ of inelastic mean free paths of electrons in solid elements.

图中在约30~130eV处具有最低点，此最低点的左方，由于能量低，不易引起激发过程，亦即不易引起非弹性散射过程，故 λ 值变大。在最低点的右方，因能量提高，电子与材料分子接触时间变短，因而激发截面变小，所以 λ 值又复升高。

b) Tanuma 等人给出了另一个确定非弹性平均自由程的方法：(E=50~2000eV)

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad [\text{\AA}]$$

自由电子等离激元能量

$$E_p = 28.8 \sqrt{\frac{N_t \rho}{M}}$$

其它参数为：

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 7.39 \times 10^{-4} \rho$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.50}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = \frac{N_v \rho}{M}$$

N_v : 价电子总数; M : 分子或原子重量; 密度 ρ 的单位为 g cm^{-3} ; E_g 是带隙能。

c) H.Tokutaka, K.Nishimori和H.Hayashi给出另外一种近似计算公式:

1、当电子能量 $E \geq 350\text{eV}$ 时,

对原子序数 Z 小于 24 和大于 74 的元素:

$$\ln \lambda_Z(E) = \frac{\ln[Q(Z)/3.32]}{\ln(7.74/3.32)} (1.6551 - 0.2890 \ln E) + (-3.2563 + 0.9395 \ln E)$$

对原子序数 Z 在 24 和 42 之间的元素:

$$\ln \lambda_Z(E) = \frac{\ln[Q(Z)/3.32]}{\ln(4.50/3.32)} (0.6847 - 0.1169 \ln E) + (-3.2563 + 0.9395 \ln E)$$

对原子序数 Z 在 42 和 74 之间的元素:

$$\ln \lambda_Z(E) = \frac{\ln[Q(Z)/4.50]}{\ln(7.74/4.50)} (0.9704 - 0.1721 \ln E) + (-2.5716 + 0.8226 \ln E)$$

2、当电子能量 $E < 350\text{eV}$ 时, 对任何原子序数 Z 的元素:

$$\ln \lambda_Z(E) = \frac{\ln[Q(Z)/4.50]}{\ln(7.74/4.50)} (0.0107 - 0.0083 \ln E) + (0.7271 + 0.2595 \ln E)$$

在上述方程中 $Q(Z) = Z\rho_Z / M_Z$ 。其中 ρ_Z 是固体体密度 (g/Cm^3), M_Z 是原子重量 (g/mol)。