



第二单元：表面成分分析技术

表面成分分析包括对表面元素组成、化学态及其在表层分布(横向和深度分布)的测定等。

主要的表面成分分析技术包括：

- 电子探针 (EPMA)：电子－光子 (X射线)
- X射线光电电子能谱 (XPS)：光子 (X射线) －电子
- 俄歇电子能谱 (AES)：电子－电子
- 二次离子质谱 (SIMS)：离子－次级离子
- 离子散射谱 (ISS)：离子－背散射离子



X射线光电子能谱

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)



X射线光电电子能谱 (XPS)

- 一. XPS简介
- 二. 电子结合能与化学位移
- 三. XPS定性分析
- 四. XPS精细结构
- 五. XPS定量分析
- 六. XPS主要部件



一、XPS简介

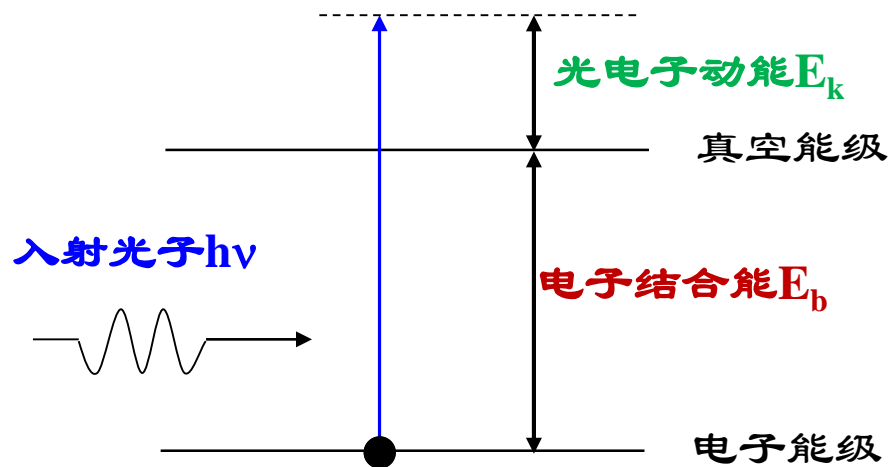
- 1895年，德国物理学家伦琴（Wilhelm Conrad Röntgen, 1845-1923）发现了X射线，他由此获得了1901年首届诺贝尔物理奖
- 1905年，爱因斯坦解释了X射线的光电效应，由此获得了1921年诺贝尔物理奖
- 1960s，瑞典Uppsala大学的K.Siegbahn及其同事研制开发X射线光电子能谱仪（XPS）。鉴于他对XPS的重大贡献，K.Siegbahn获得了1981年诺贝尔物理奖
- XPS主要用于化学分析，因此最初也称为化学分析电子能谱（*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA*）



一. XPS基本原理

- 光电效应

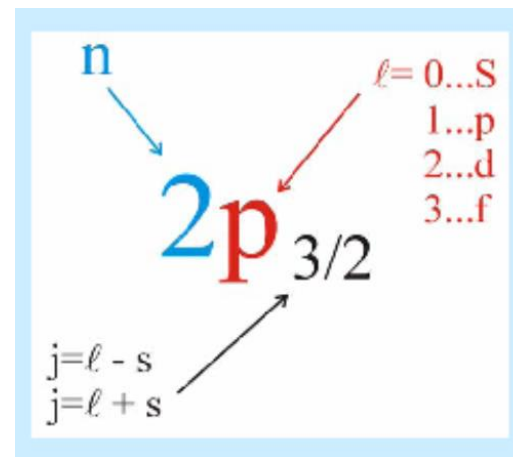
- 能量为 $h\nu$ 光子辐照到样品原子
- 样品原子的某个电子吸收光子能量脱离原子核的束缚，变成自由的光电子
- 电子结合能： E_b
- 光电子动能（孤立原子）
 $E_k = h\nu - E_b$





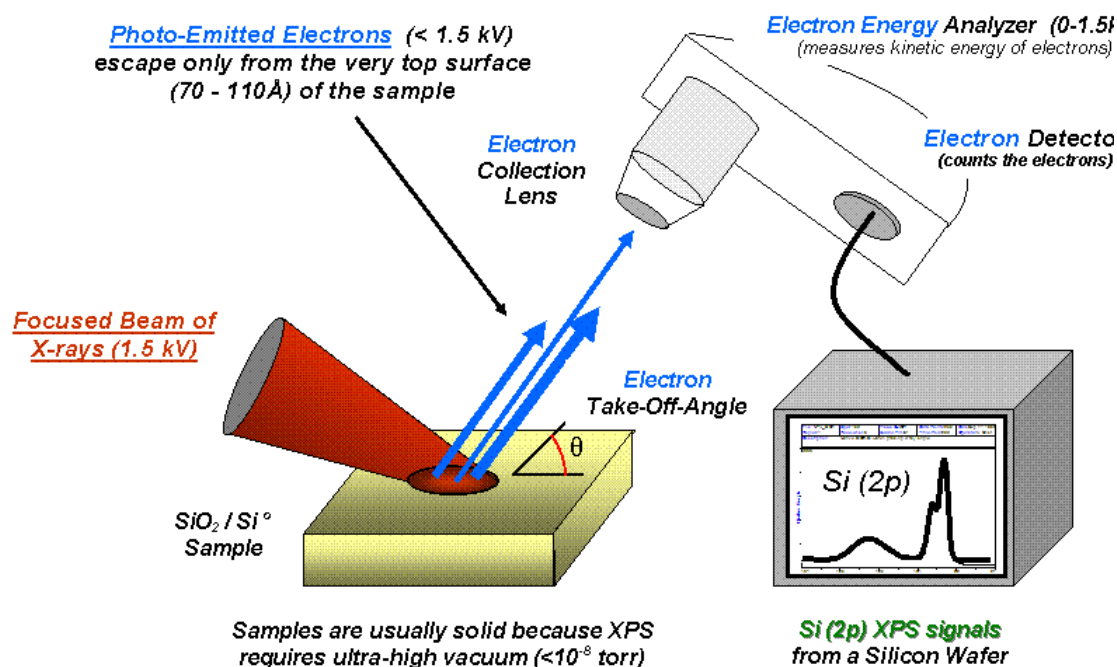
XPS基本原理

- 不同入射光子应用范围
 - 内层电子，X射线光电子能谱（XPS）
 - 外层电子（固体能带），紫外光电子能谱（UPS）
- 电子能级用 n, l, j 等量子数表示
 - $1s_{1/2}$ ($n=1, l=0, j=1/2$)
 - $2p_{3/2}$ ($n=2, l=1, j=3/2$)





XPS谱仪基本原理



出射光电子携带样品的表面信息

- 光电子**能量**

→光电子**结合能**

→样品**元素种类、化学状态**

- 光电子**数量**

→元素（相对）**含量**

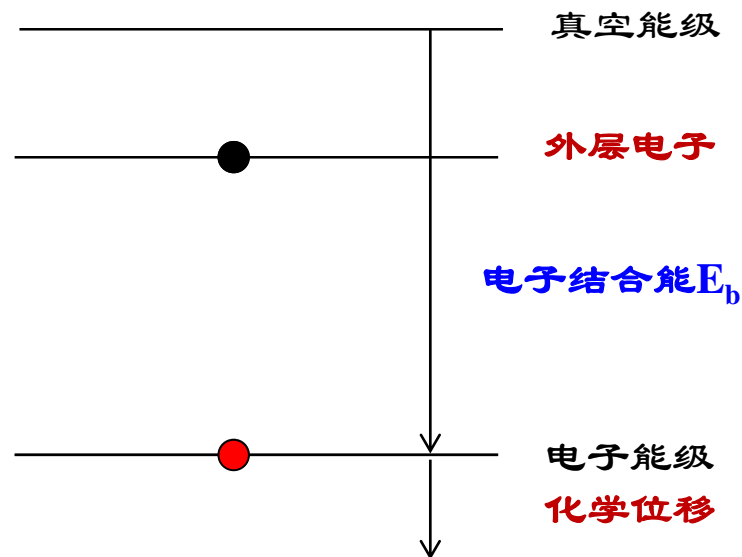
- 配合离子枪⇒深度剖析

- 样品处于高真空环境
- **X射线**照射样品表面→**光电子**
- 电子能量分析器选择特定动能的光电子
- 探测器对特定动能的光电子进行计数



二. 电子结合能与化学位移

- **电子结合能 E_b** : 指在电子从自由状态和原子核结合, 变成某一元素的原子结构中某一本征态 (轨道) 电子所释放出来的能量
 - $E_b \leftarrow$ 电子能级 \leftarrow 元素种类、化学环境
- **化学位移**(Chemical shift):
 - 当原子所处的化学环境不同
 - 结合情况、价态情况
 - 外层价电子分布发生变化
 - 使内层电子结合能发生微小的变化
 - XPS谱峰位置发生微小的移动





化学位移模型

- 化学位移 $\Delta E = E_b(M) - E_b(A)$
 - $E_b(M)$: 原子在化学分子的结合能
 - $E_b(A)$: 自由原子的结合能
 - E_b , ΔE 原则上可用量子化学精确计算
 - 实际应用采用实验测量值
 - Perkin-Elmer的XPS谱
 - 采用近似模型, 精度不足, 但有助于理解物理概念



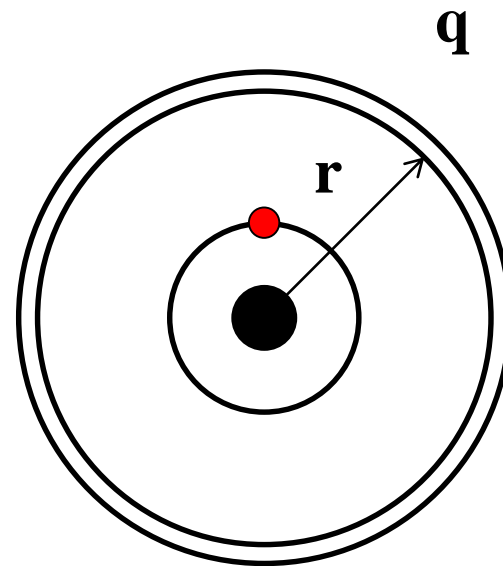
(1) 电荷势模型

- 内层电子能量

- $E_i = E_{\text{来自离子实}} + E_{\text{来自外层电子}}$
- 外层(价)电子, 简化为电荷为 $Q_{\text{外}}$, 半径为 r 的球壳

$$E_{\text{来自外层电子}} = U_{\text{静电势}} \\ = kQ_{\text{外}}Q_{\text{内}}/r = 27.2 q_v/r_v$$

- q_v 以电子电量为单位
- r_v 以玻尔半径为单位
- U 以 eV 为单位



- 失去价电子

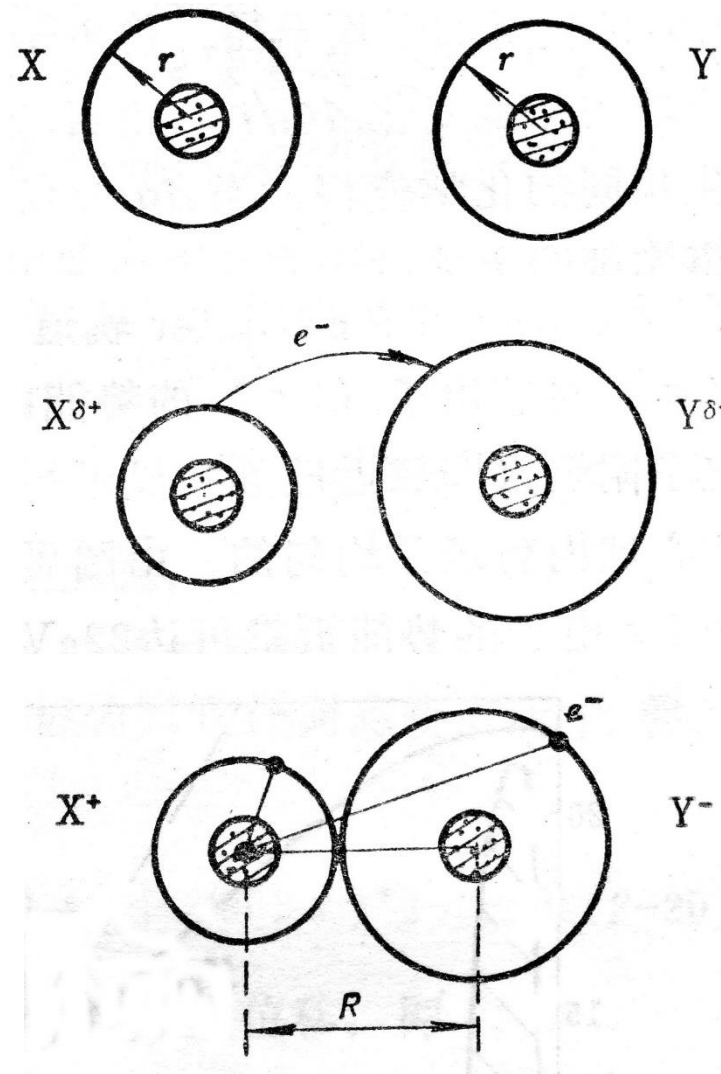
- 内层电子势能降低 $27.2 q_v/r_v$
- 结合能增加 $\Delta E_b = 27.2 q_v/r_v$



电荷势模型

- 离子键结合的双原子分子

- X,Y两个原子间距无限远时, 其化学位移为零。
- 相互靠近, 价电子从X原子向Y原子转移。
 - X原子内层电子结合能增加 $27.2 q_v/r_X$
 - Y原子内层电子结合能减少 $27.2 q_v/r_Y$
- $\Delta E_b = 27.2 q_v (\pm 1/r_v - 1/R)$
 - R: 分子中两原子核间距





(2) 分子电位模型

- 化学环境对内层电子结合能的影响
 - 所在原子（以A表示）与其它原子（以i表示）化合键时，A原子价电子层电荷发生转移，
 - A原子产生净电荷 q_A
 - 其它原子产生净电荷 q_i
 - 与电荷势模型不同， q_A, q_i 不一定是整数倍电子电荷
 - $\Delta E_b = C_A q_A + 27.2 \sum_{i \neq A} q_i / r_{iA} + L$
 - C_A 反映外层电子与内层电子的相互作用，相当于电荷势模型的 $27.2/r_v$
 - L为常数，取决于选定的参考化合物



净电荷计算

- $q_A = Q_A + \sum_{i(i \neq A)} n I_i$
 - Q_A : “形式电荷”
 - 如果参加键的所有电子在原子间均等分配，则形式电荷定义为原子上的净电荷
 - n : 键数
 - I : **化学键中部分离子特性**，反映每根化学键转移的电荷，与电负性有关
 - 例： $I = (1 - \exp(-0.25 (\chi_i - \chi_A)^2)) (\chi_i - \chi_A) / |\chi_i - \chi_A|$
 - χ_i, χ_A 分别为 i, A 原子的电负性



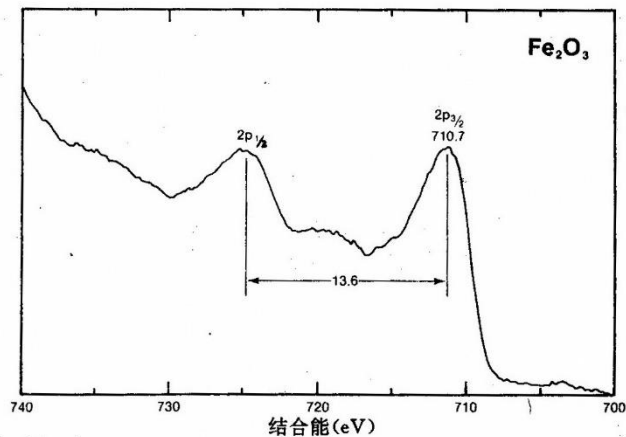
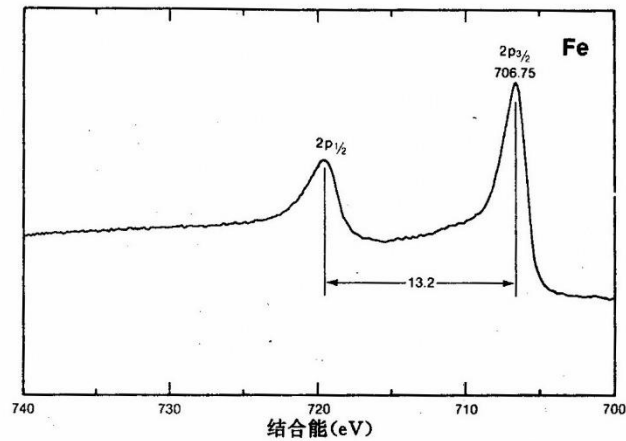
净电荷计算举例

CH ₃ F中C原子的q _A			
键	$\chi_i - \chi_A$	I _i	键数n
C-H	2.20-2.45	-0.02	3
C-F	4.00-2.45	+0.45	1
形式电荷	Q _A =0		
q _A = -0.02*3+0.45=0.39			



不同化合物中的化学位移

- 实验解决，查手册



Fe 原子序数 26

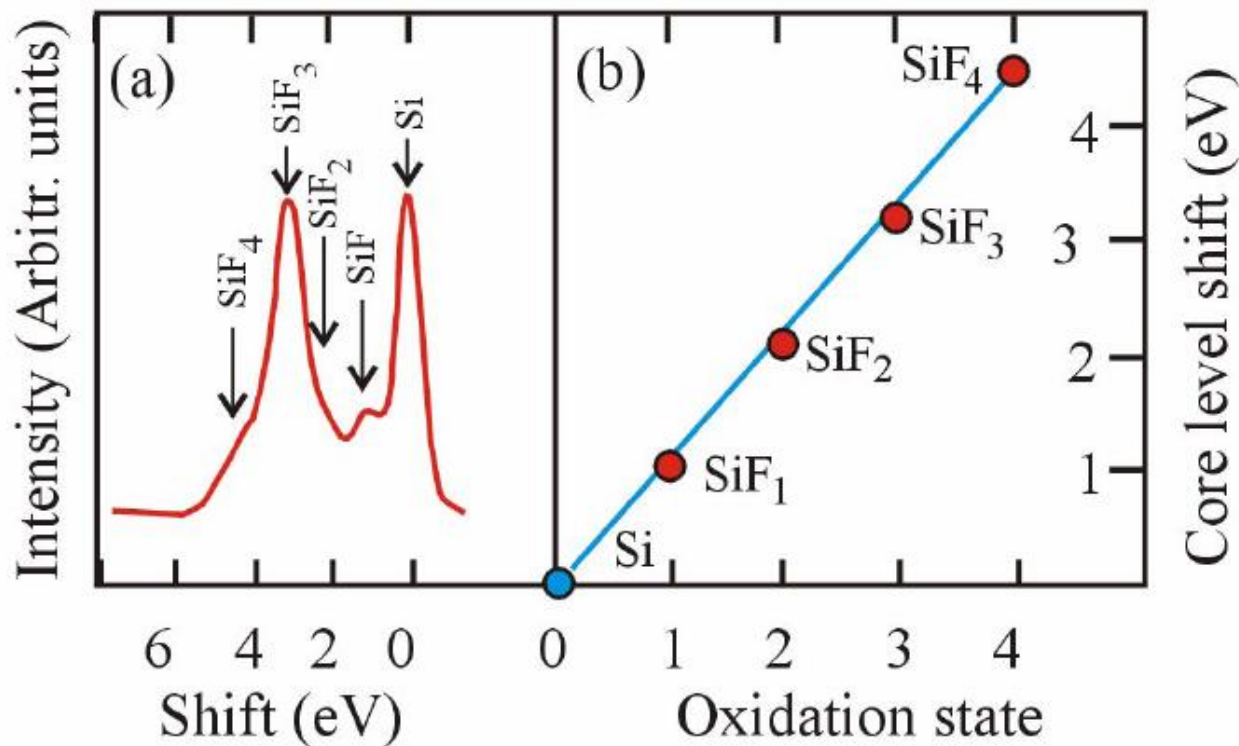
	2p _{3/2} 结合能 (eV)				
	705		710		715
Fe					
Fe ₃ B					
FeB					
Fe ₃ P					
Fe(CN) ₆					
Fe(OH) ₃					
Zn ₃ Fe(CN) ₆					
K ₄ Fe(CN) ₆					
K ₃ Fe(CN) ₆					
Na ₃ Fe(CN) ₆ ·N					
Na ₃ Fe(CN) ₆ ·NO					
K ₃ Fe(CN) ₆					
Fe ₃ P ₂ S ₈					
KFeS ₂					
FeS					
Fe(CO) ₅					
Fe(CO) ₂ (NO) ₂					
Fe(O ₂ H ₂)(CO) ₂ BPh ₂					
FeO					
FeO					
Fe ₂ O ₃					
Fe ₃ O ₄					
Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O					
FeOOH					
FeOOH					
Fe ₃ O ₄					
NaFeO ₂					
NaFe ₂ O ₄					
FeBr ₃					
FeBr ₂					
FeCl ₂					
FeCl ₃					
FeF ₂					
FeF ₃					
K ₃ FeF ₆					

PE公司 $Fe\ 2p_{3/2}$ XPS标准谱



化学位移的实验规律

1. 氧化数越大（**丢失电子的程度越严重**），**结合能越大**





化学位移的实验规律

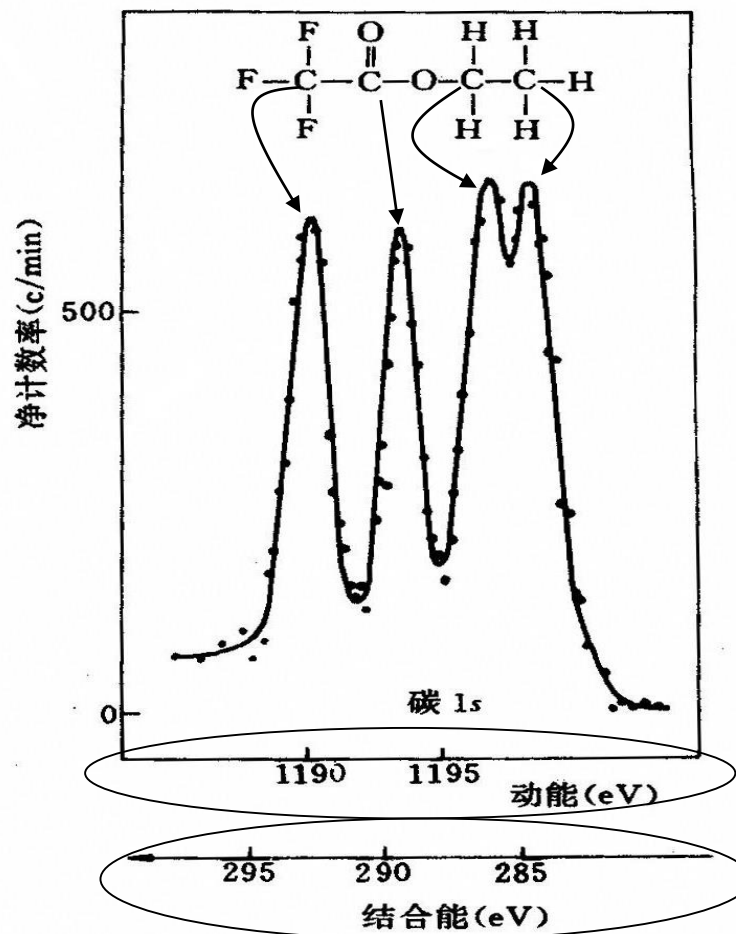
2. 所结合的形成化合物的另一种原子电负性（吸引电子能力）越强，结合能越大

• 三氟醋酸乙酯C1s光电子谱

— 电负性（电子吸引能力），
 $F > O > H$

→ C1s结合能位移

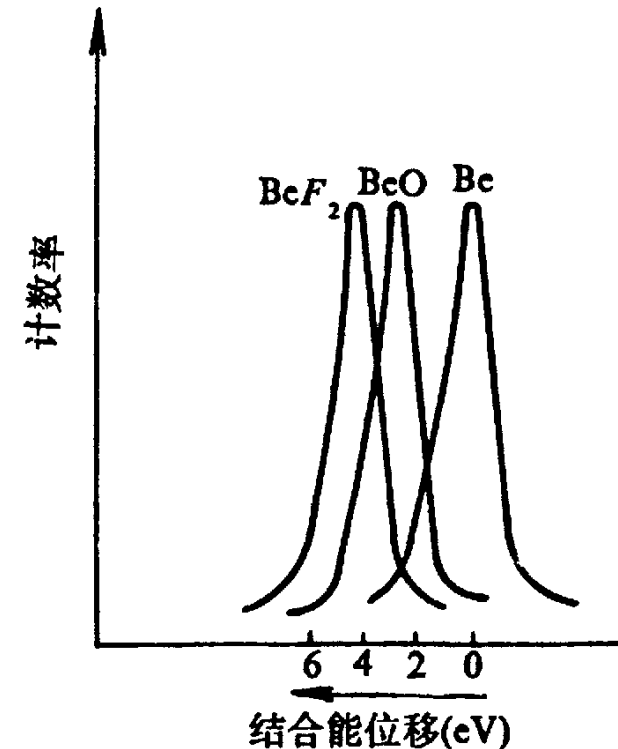
- 以C-H为基准
- F_3-C-C , 8.2eV
- $C-C-O_2$, 4.8eV,
- $O-C-H_2-C$, 1.8eV





化学位移的实验规律

1. 氧化数越大（**丢失电子的程度越严重**），**结合能越大**
 - Be1s电子结合能， $\text{BeO} > \text{Be}$
 - BeO的Be1s 化学位移 $\sim 2.9\text{eV}$
2. 所结合的形成化合物的**另一种原子电负性（吸引电子能力）越强**，**结合能越大**
 - Be1s E_b ， $\text{BeF}_2 > \text{BeO}$
 - Be1s化学位移， $\text{BeF}_2 \sim 5\text{eV}$ ， $\text{BeO} \sim 2.9\text{eV}$



Be, BeO和 BF_2 中Be1s光电子谱峰位移
横轴，结合能位移，左大右小

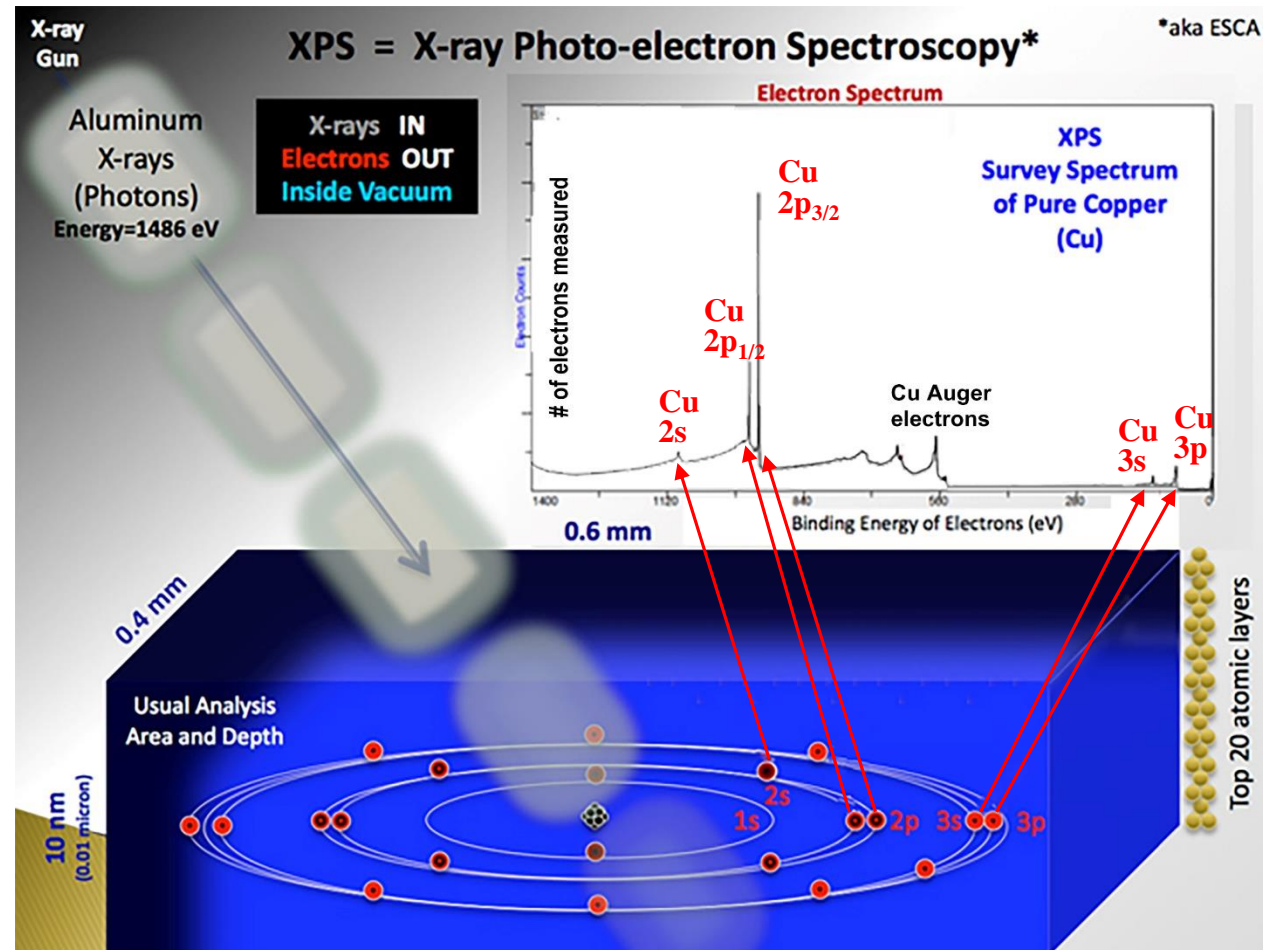


三、XPS定性分析

- 定性分析：根据测量**光电子谱峰位置**，可以确定表面存在**哪些元素**以及这些元素存在于**什么化合物**。
- 定性分析主要依靠实验数据进行
 - Perkin-Elmer公司的X射线光电子谱手册，记录在Mg Ka和Al Ka照射下从Li开始各种元素的标准谱图，谱图上有光电子谱峰和俄歇峰的位置，还有化学位移的数据
 - **绝对灵敏度： 10^{-18} g；相对灵敏度：0.1%**

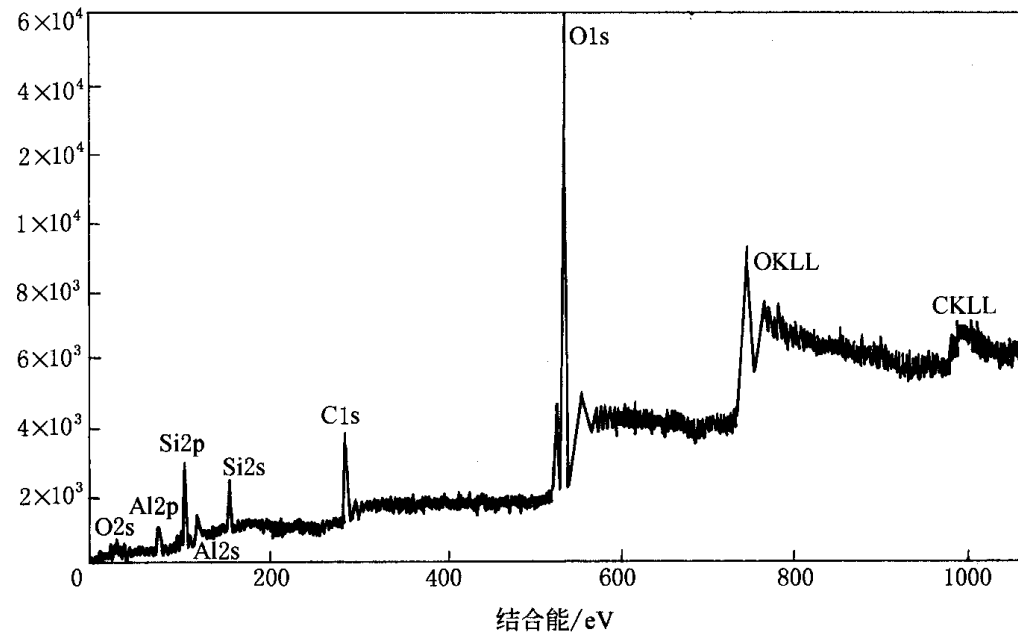


Cu的标准谱





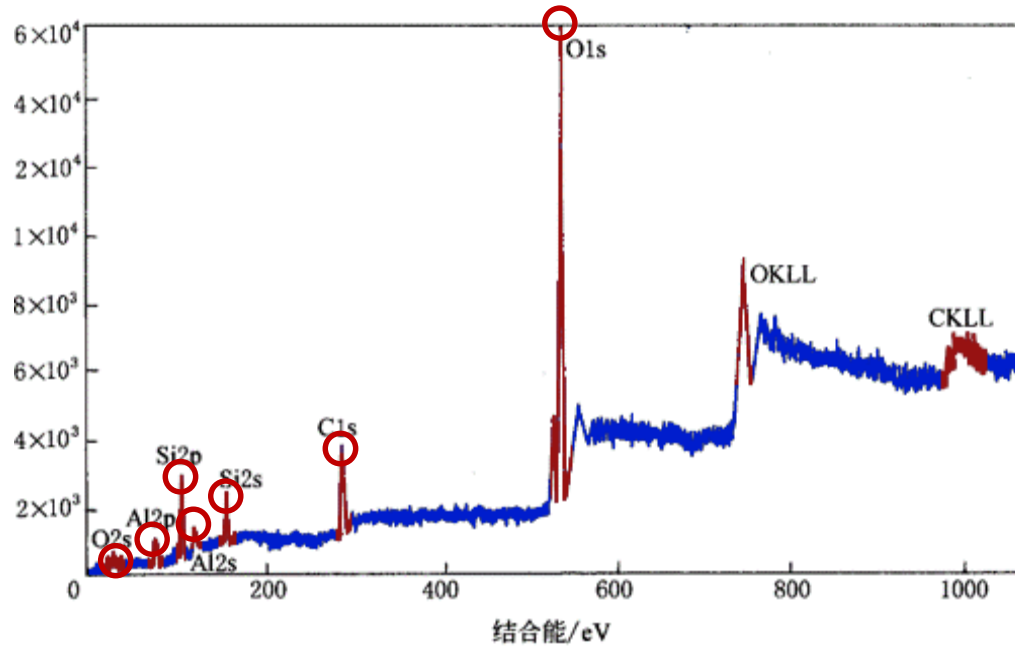
XPS谱图的表示



- 横坐标：动能或**电子结合能**，单位eV，结合能较常用
 - 结合能比动能更能反映电子的壳层结构（能级结构）
 - 结合能与激发光源的能量无关
- 纵坐标：相对强度（CPS）



XPS谱图的表示



- **谱峰**：X射线入射，激发出的**弹性散射的光电子**形成的谱峰，谱峰明显而尖锐
- **背底**：光电子从产生处向表面输送过程中因**非弹性散射（损失能量）**产生，背底强度较低覆盖整个波段
- XPS图谱，**背底强度随着结合能的增加逐渐上升**



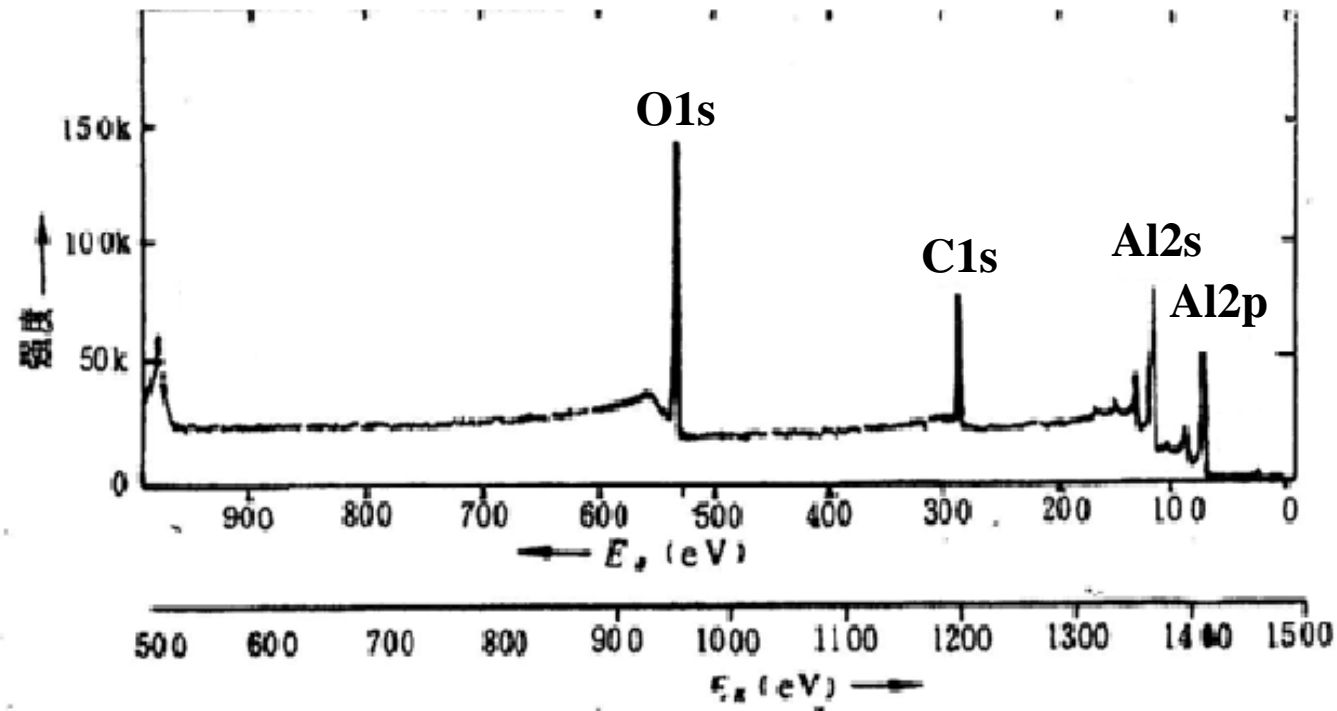
XPS定性分析的一般过程

- 首先在整个X射线光电子能量范围进行全扫描，鉴定存在的元素。
 - 定性分析所利用的谱峰，应该是元素的主峰（该元素最强最尖锐的峰）
 - 鉴别各种伴峰及正确判定谱峰分裂现象
 - 遇到含量少的某元素主峰与含量多的另一元素的非主峰相重叠的情况，可采用“自旋-轨道耦合分裂双峰”
- 其次对所选择的谱峰进行窄扫描，确定化学状态。
 - XPS中，C1s, O1s, C(KLL), O(KLL)的谱峰比较明显，可首先鉴别出来，并鉴别其伴线。
- 然后由强到弱逐步确定测得的光电子谱峰。



XPS定性分析举例

- 金属Al表面的XPS谱图（全谱：宽能量范围）

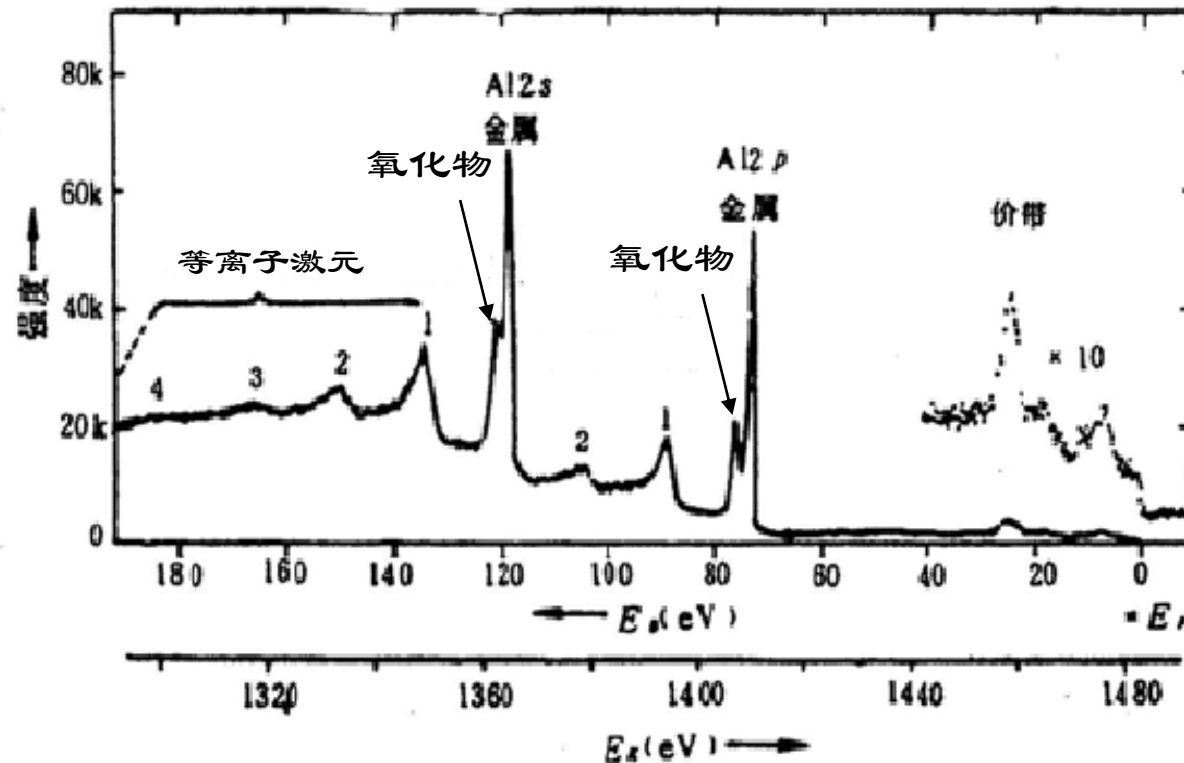


— 说明铝金属表面覆盖大量的氧、碳



XPS定性分析举例

- 金属Al表面的XPS谱图（窄能量范围谱）



- Al2p、2s轨道特征峰的低动能一侧有一个清晰可分辨的肩峰，被氧化了的Al2s和2p轨道谱峰。
- 说明铝是以金属和氧化物两种化学态存在。



XPS定性分析注意事项

- 消除样品结合能的静电效应（荷电位移）。
 - 金属和半导体样品不用校准。
 - 绝缘样品必须校准。荷电较大时，会导致结合能位置有较大的偏移。
- 标记某元素的主峰，注意观察所有的强峰是否存在，否则应考虑是否为其元素的干扰峰。
- 能量定标：
 - XPS测得的结合能值与真实值容易出现偏差，需要定期校准。
 - 可采用Ni3d, Pd4d校正结合能零点，其能带在费米能级附近有高态密度。



XPS的静电效应

- XPS的静电效应

- 在样品测试过程中，光电子不断从表面发射，造成表面电子“亏空”
- 金属样品，通过传导电子来补偿
- 绝缘样品，表面带正电荷，导致光电子结合能升高，动能降低。一般情况下结合能偏高3~5eV，严重时可偏离~10eV。这种现象称为“静电效应”，也称“荷电效应”



XPS的静电效应

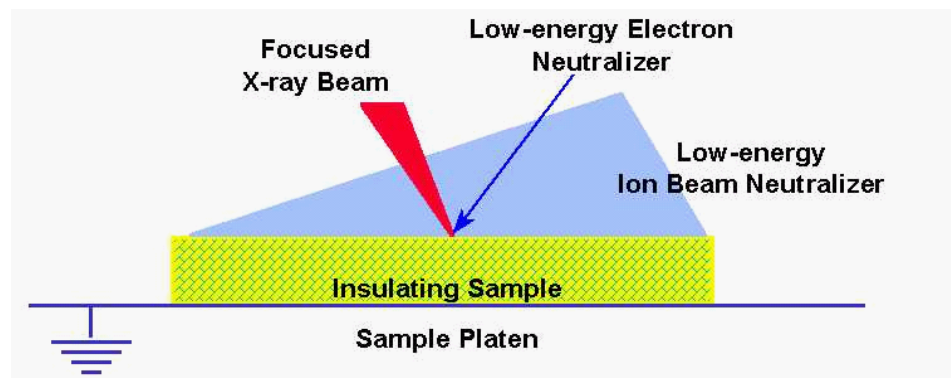
- 静电效应校正方法

- 外标法（最常用）

- C1S 结合能：284.6 eV
 - 若静电效应在实验过程中不稳定，则实验前后各测一次C1s谱，取平均值

- 内标法

- 以相同环境化学基团中电子的结合能为内标；
 - 决定相对化学位移，而不是绝对的结合能



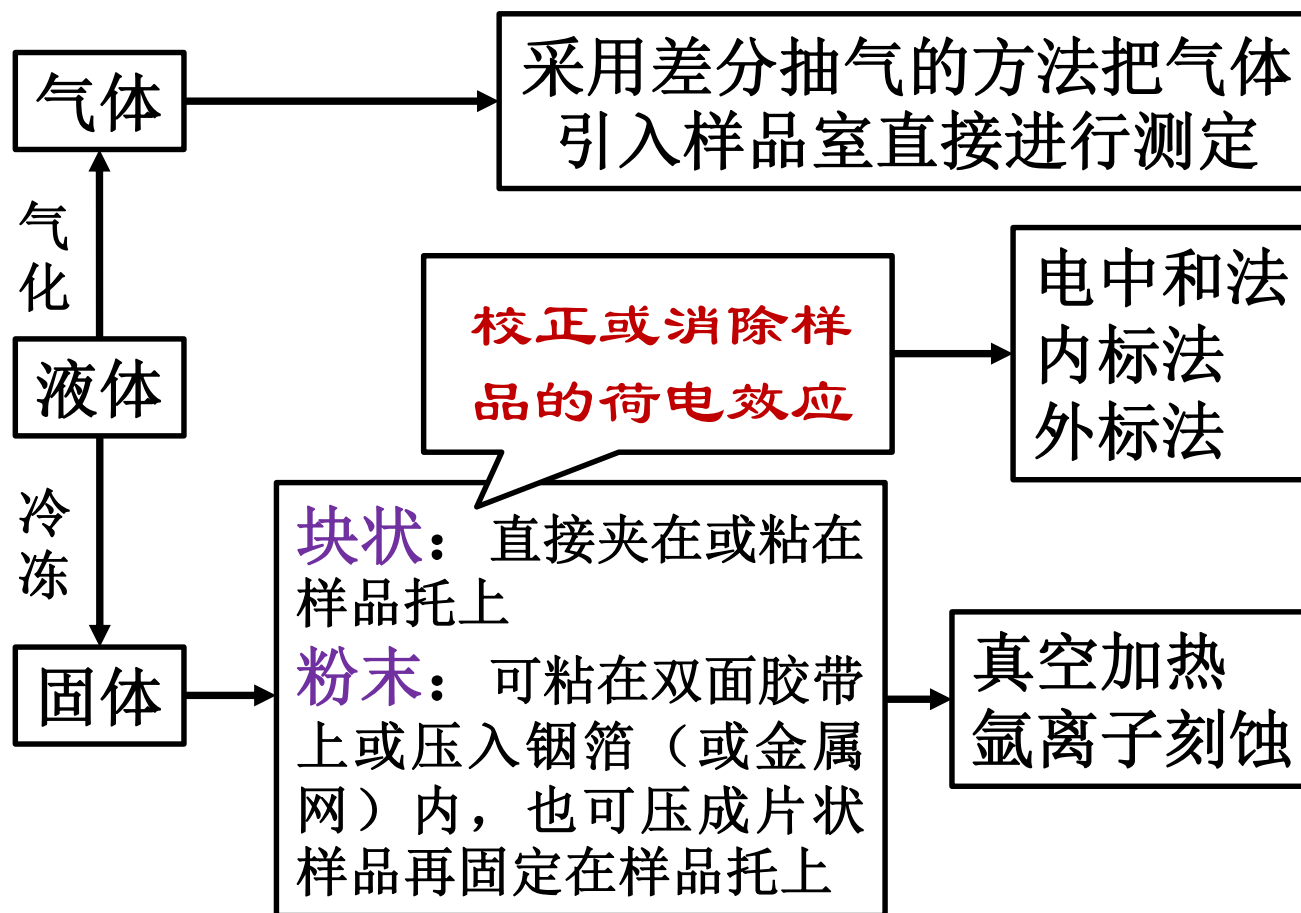
- 中和法

- 采用中和电子束、低能离子束进行中和



XPS样品的制备

- 样品的制备





四、XPS的精细结构

- 原则上, $E_k = h\nu - E_b$
 - 给定入射X射线能量 $h\nu$ 、电子结合能 E_b , 对应单个光电子动能 (XPS谱峰)
- 实际上
 - 入射X射线非单色光, 激发出各种物理过程的电子
 - 复杂的原子退激发过程丰富多样

→ 产生XPS谱峰的精细结构



XPS的射线源

- 高能电子轰击Mg, Al产生的X射线

X射线	Mg 靶		Al 靶	
	能量(eV)	相对强度	能量(eV)	相对强度
$K_{\alpha 1}$	1253.7	67.0	1486.7	67.0
$K_{\alpha 2}$	1253.4	33.0	1486.3	33.0
$K_{\alpha'}$	1258.2	1.0	1492.3	1.0
$K_{\alpha 3}$	1262.1	9.2	1496.3	7.8
$K_{\alpha 4}$	1263.1	5.1	1498.2	3.3
$K_{\alpha 5}$	1271.0	0.8	1506.5	0.42
$K_{\alpha 6}$	1274.2	0.5	1510.1	0.28
K_{β}	1302.0	2.0	1557.0	2.0

- 主峰：Mg, Al的 $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 线，线宽~0.8eV。
- 存在各个伴峰，相对强度10~20%。



X射线源的其它干扰峰

- X射线源的轫致辐射

- 根据经典电动力学，带电粒子作加速或减速运动时必然伴随电磁辐射。
- 带电粒子与原子或原子核发生碰撞时突然减速发出的辐射称为轫致辐射。

由于带电粒子的速度是连续变化的，轫致辐射的X射线谱是连续谱。

- 杂散X射线

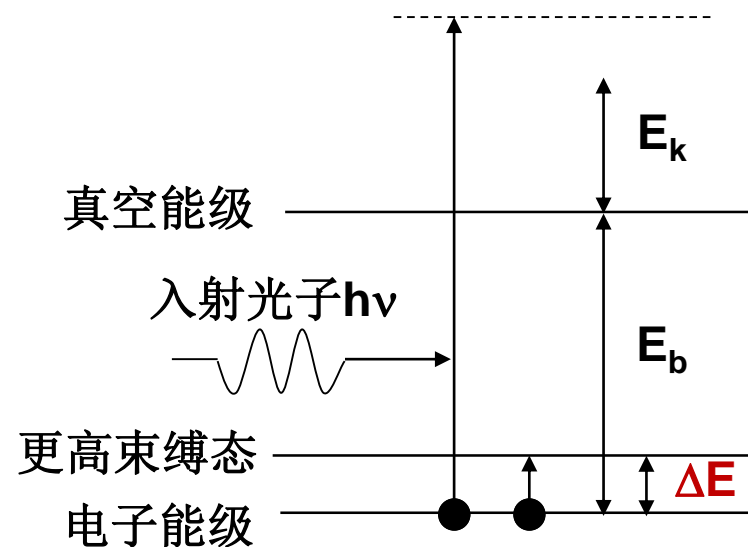
- 从X射线管阳极材料（阳极杂质、基座、窗口材料）以外发出的X射线，产生的峰称为“鬼峰”。

- 可用单色器滤波，但能量大大降低。



复杂过程1：振激 (Shake up)

- 光电发射的两电子过程
 - X射线照射样品
 - 一个内层电子被电离
 - 另一个电子被激发到更高能级的束缚态
 - $E_k = h\nu - E_b - \Delta E$



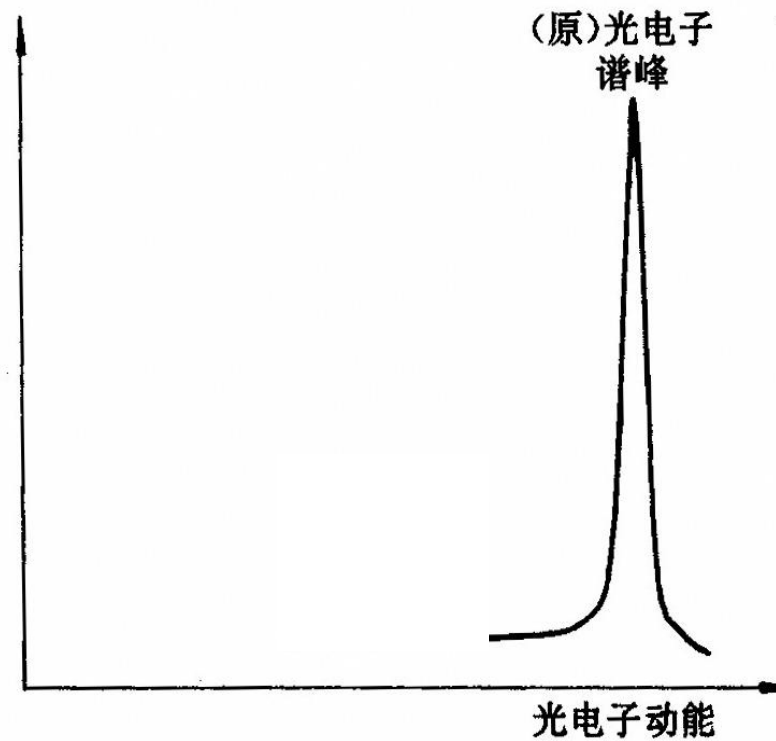


振激 (Shake up)

- 振激XPS表现形式

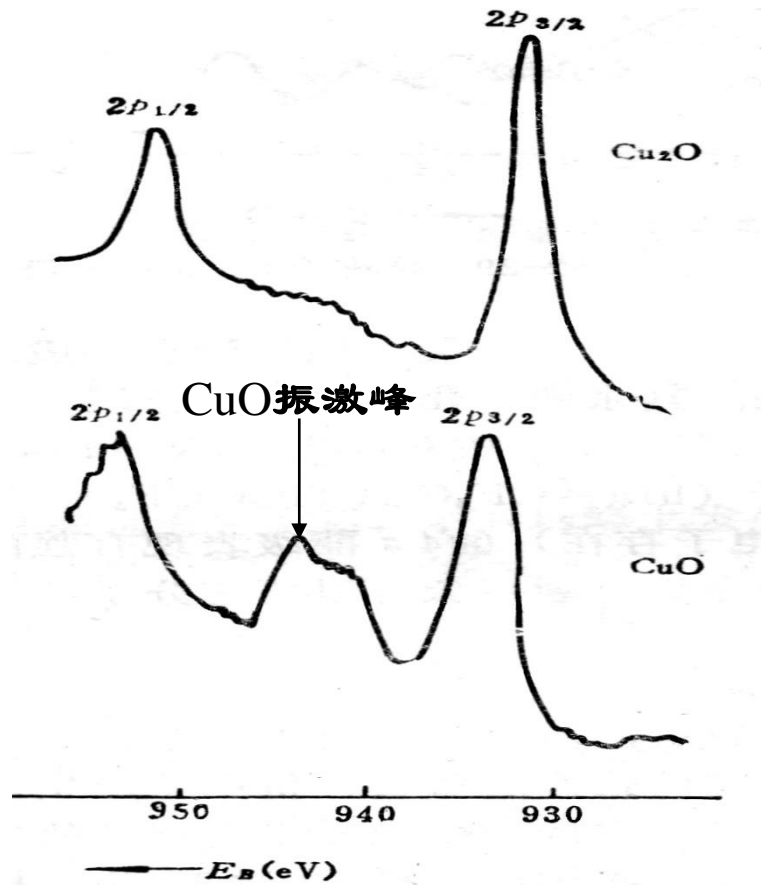
- 在原光电子谱峰的低动能侧出现伴峰 (振激峰)
- 另一个电子所在能级、被激发能级不同, 可出现一系列振激峰

- 振激峰与未成对电子有关, 一般具有未成对电子的元素就可以产生振激峰。
- 振激峰强度通常是主峰的5%-10%, 稀土元素有时和主峰强度相近。





振激峰举例

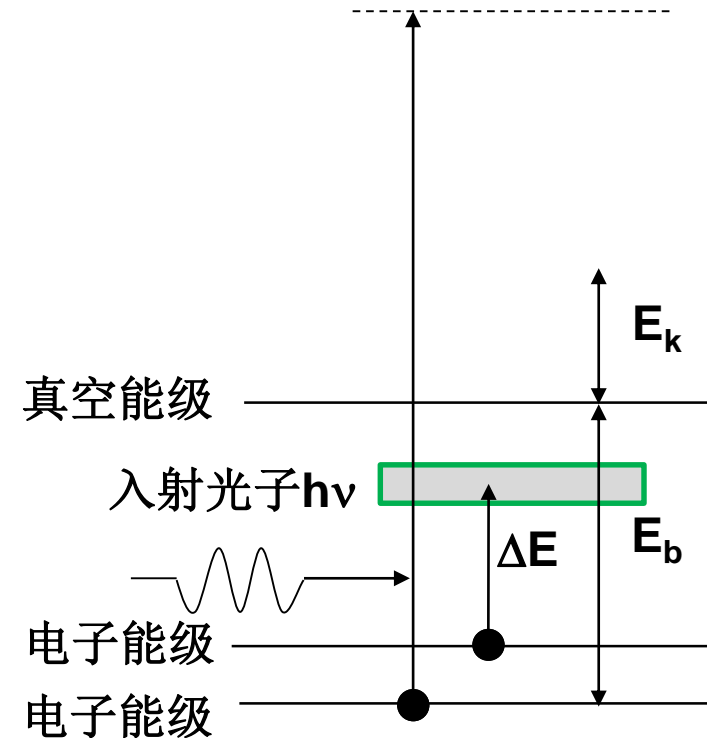


- 可用振激峰分析不同的化学环境
 - Cu_2O , CuO 的XPS主峰位置略有差别, 形状接近
 - Cu_2O 没有振激峰
 - CuO 有明显的振激峰



复杂过程2：振离峰(Shake off)

- 光电发射的两电子过程
 - X射线照射样品
 - 一个内层电子被电离
 - 另一电子被激发到连续的非束缚态（电离）
 - $E_k = h\nu - E_b - \Delta E$
- 和振激不同，振离过程 ΔE 连续变化





振离峰(Shake off)

- 振离峰XPS表现形式
 - 在原光电子谱峰的低动能侧，从某个能量开始，出现连续的较高本底，好象本底曲线出现一个“台阶”。

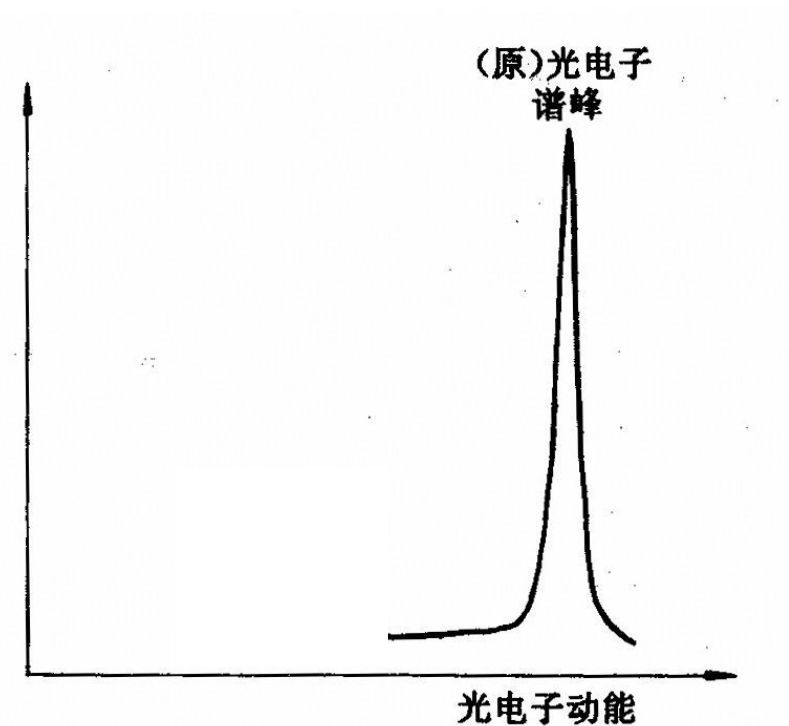
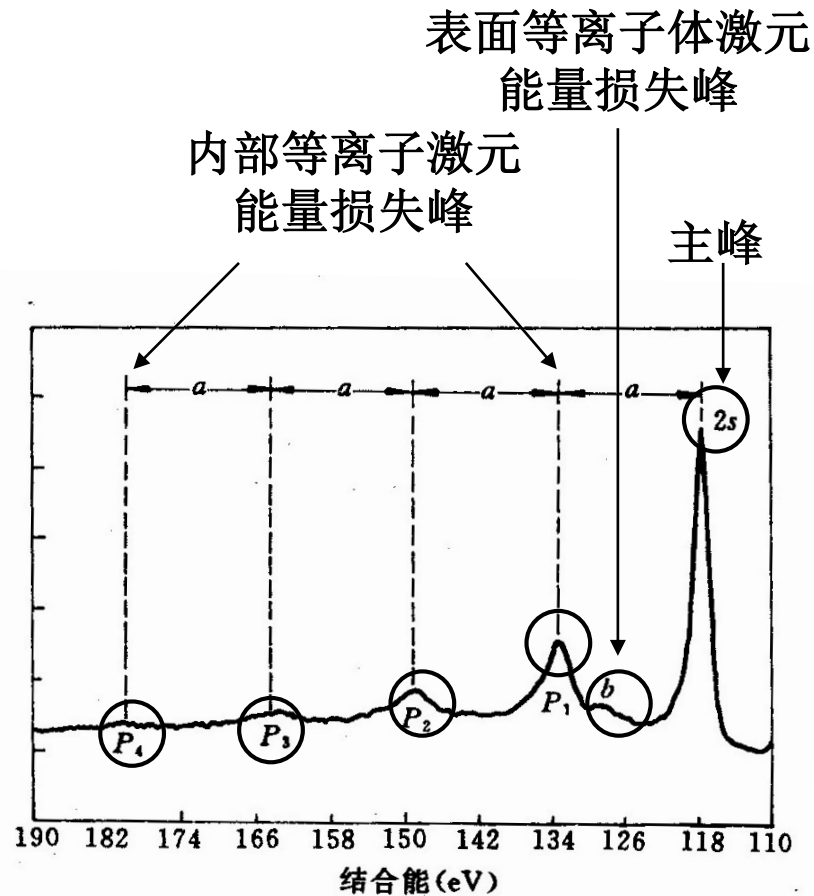


图 7.9 振离过程示意



能量损失峰

- 固体样品，光电子从产生处输运到表面的过程中，因非弹性散射损失了一定能量，就会在原光电子谱峰低动能侧产生能量损失峰
- 金属样品，固体中大量自由电子做**集体振荡**，称为等离子激元(Plasmon)
- Al的2s光电子能谱
 - P_1, P_2, P_3, P_4 为激发固体内部等离子激元的能量损失峰，等间距，间隔约15.7eV
 - b是激发表面等离子激元的损失峰，与主峰间距约10.4eV



Al的2s光电子能谱



能量损失峰、振离峰举例

- 气体的振激峰比较清楚
- Ne1s光电子谱（2-14都是振激、振离峰）

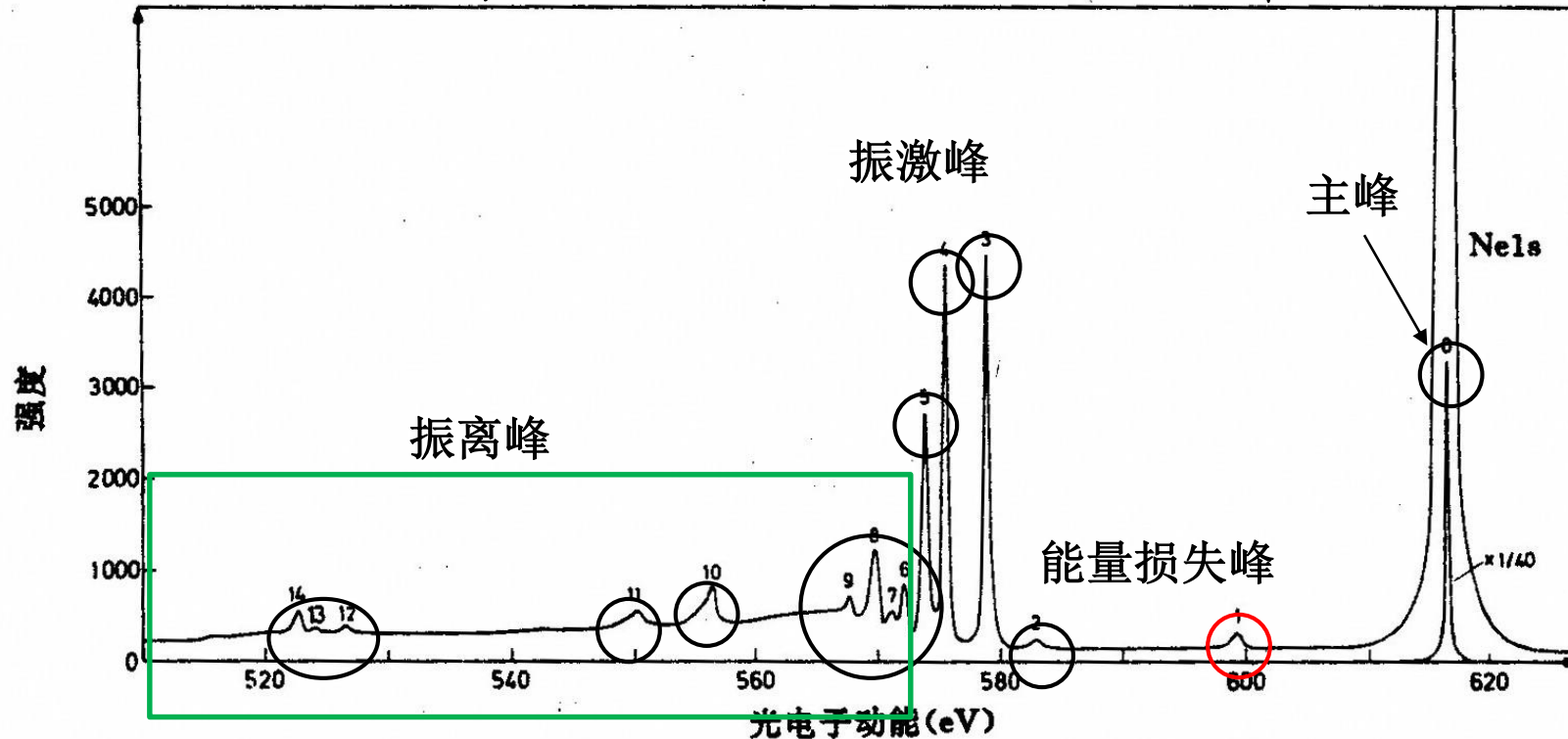


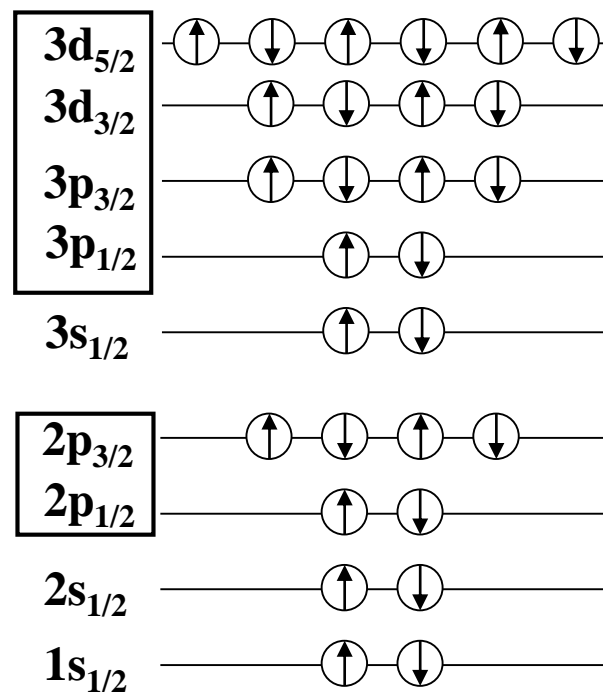
图 7.10 气体 Ne 的 1s 光电子谱(X 射线源是 Al K α 加单色器)



复杂过程3:

自旋-轨道分裂 (双峰结构)

- 当一个处于基态的闭壳层电子被光电离后，产生的离子中必然存在一个未成对的电子。
- 只要该未成对电子的角量子数 $l > 0$ ，会产生自旋-轨道角动量的耦合作用，发生能级分裂，在光电子谱上产生双峰结构。
- 双峰分裂间距直接取决于电子的穿透能力 ($s > p > d$) \rightarrow p轨道的分裂间距大于d轨道的分裂间距。





自旋-轨道分裂举例

- 金属Ag的宽谱光电子扫描图。

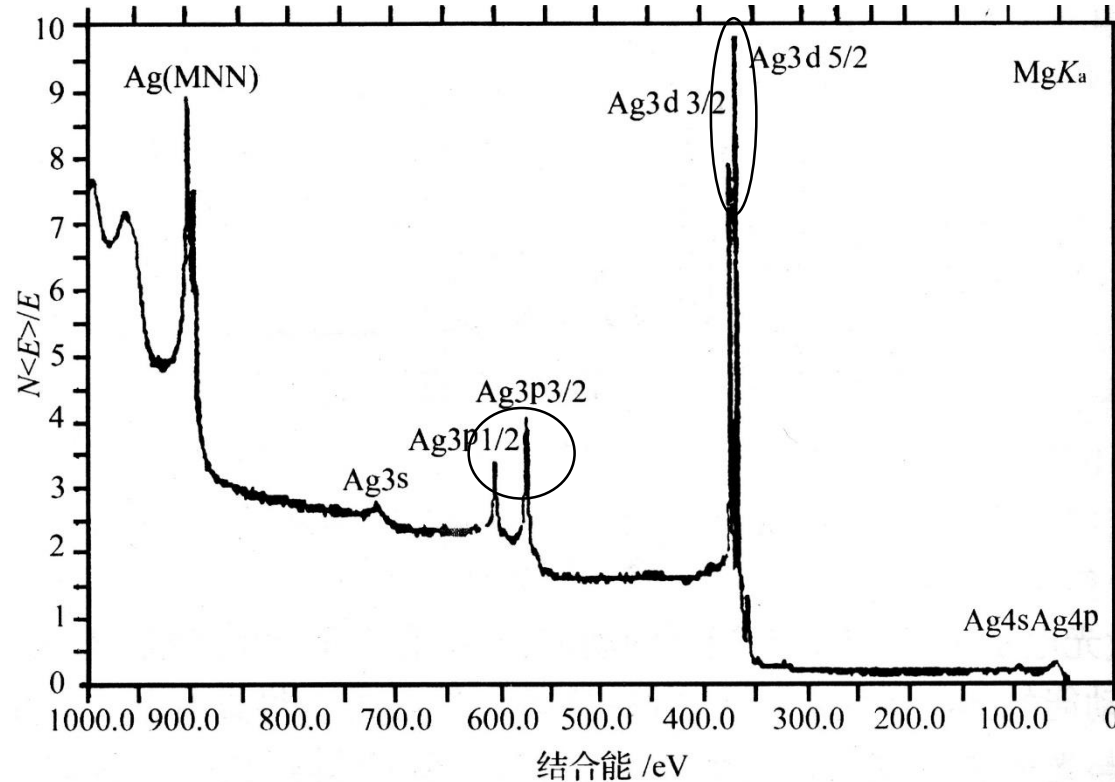


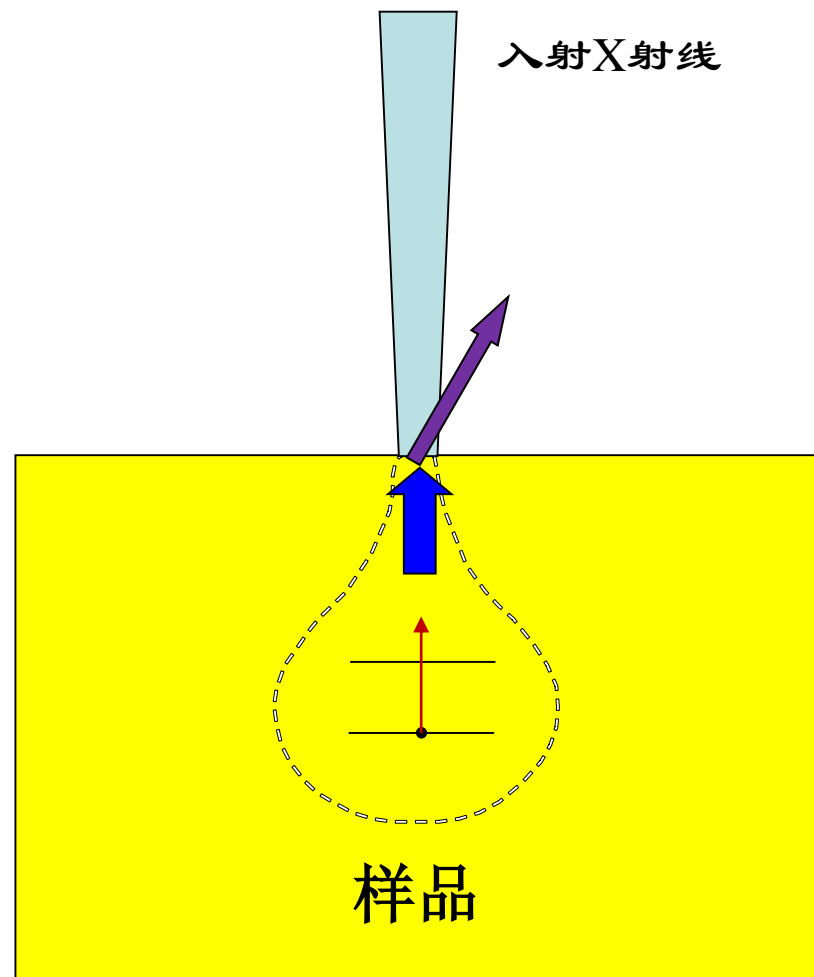
图 16-4 Ag 的光电子扫描图(MgK α)

- 除s轨道能级外，p、d轨道均出现双峰结构。



五、XPS定量分析

- 根据XPS谱峰所包含的光电子数，表示所含元素原子的多少
- 影响XPS电流的物理过程：
 - 入射X射线轰击样品，使样品某个区域的内层电子电离
 - 光电子输运到表面
 - 光电子从表面逸出并被探测器探测到





X射线光电子电流

- $I_i = A f n_i \sigma_i y \lambda T \theta$
 - A : 被检测的光电子的发射面积
 - f : X射线通量
 - n_i : 第 i 种原子的密度 (单位体积原子数)
 - σ_i : 某个原子特定能级电子的光电离截面
 - y : 产生额定能量光电子的光电过程的效率
 - λ : 光电子非弹性散射平均自由程
 - T : 电子能谱仪检测来自样品的光电子的检测效率
 - θ : 角度因子, 与X射线入射方向及接收光电子方向的夹角有关



XPS光电子电流

- $I_i = A f n_i \sigma_i y \lambda T \theta$ 的物理意义
 - XPS电流与元素 i 的原子密度成正比
 - X射线碰撞产生的光电子，只有能量无损地输运到表面、并且处于探测器接收角度范围内的那部分XPS光电子，才能对检测到的光电流有贡献
 - 样品的表面状态对XPS光电子有直接的影响
 - 原则上可由 I_i 求出 n_i ，实际上不可行
 - 实际XPS分析中几乎不用绝对含量的概念



相对定量分析

- XPS 给出的仅是一种相对定量的分析结果
- 相对含量 C_i :
 - 在“表面区域”内，单位体积内 i 元素 原子占总原子数的百分数 (原子浓度)

$$C_i = n_i / \sum_j n_j$$



XPS灵敏度因子法

- 灵敏度因子 $S_i = A f \sigma_i y \lambda T \theta$
- 光电子谱峰强度 $I_i = S_i n_i$
- 对被测样品进行测量，得到第*i*种元素的光电子谱峰的相对强度 I_i
- 第*i*中元素的原子的相对密度为

$$n_i = I_i / S_i$$

- 第*i,j*种元素的原子浓度比值

$$n_i / n_j = (I_i / S_i) / (I_j / S_j)$$



XPS灵敏度因子法

- 第*i*种元素的相对原子浓度

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

- S_i : 元素*i*的相对灵敏度因子，可查表
 - 主要仪器厂商普遍以F1s的灵敏度因子设为1，其它元素与F1s的灵敏度因子相比较的相对值，内嵌在XPS仪器分析软件的数据库中
 - I_i 通过XPS现场测量得到，可以是代表元素*i*的主峰的高度或面积，采用面积相对精确



XPS深度剖析

- Ar离子剥离

- 先把表面一定厚度的元素溅射掉，然后再用XPS分析剥离后的表面元素含量，这样就可以获得元素沿样品深度方向的分布。
- 使用最广泛，其优点是可以分析表面层较厚的体系，深度分析的速度较快
- 破坏性分析方法，会引起样品表面晶格的损伤，择优溅射和表面原子混合等现象



Ar离子剥离

- 由于传统的X光枪的束斑面积较大，离子束的束斑面积也相应较大，因此，其剥离速度很慢，深度分辨率也不是很好，其深度分析功能一般很少使用。
- 此外，由于离子束剥离作用时间较长，样品元素的离子束溅射还原会相当严重。为了避免离子束的溅射坑效应，离子束的面积应比X光枪束斑面积大4倍以上。
- 对于新一代的XPS谱仪，由于采用了小束斑X光源（微米量级），XPS深度分析变得较为现实和常用。



XPS定性、定量和剖析综合举例

- 磁控溅射法制备的AlN: Er薄膜
 - 靶材Al/Er合金靶
 - Al=98 atom%
 - Er=2 atom%
 - Ar+N₂反应溅射, 薄膜沉积在Si衬底上

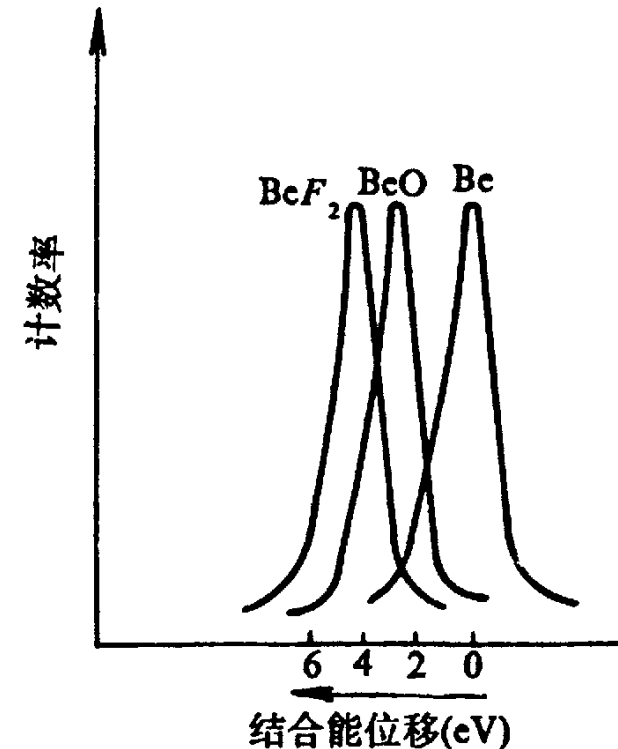


磁控溅射法制备的AlN: Er薄膜结构



化学位移的实验规律

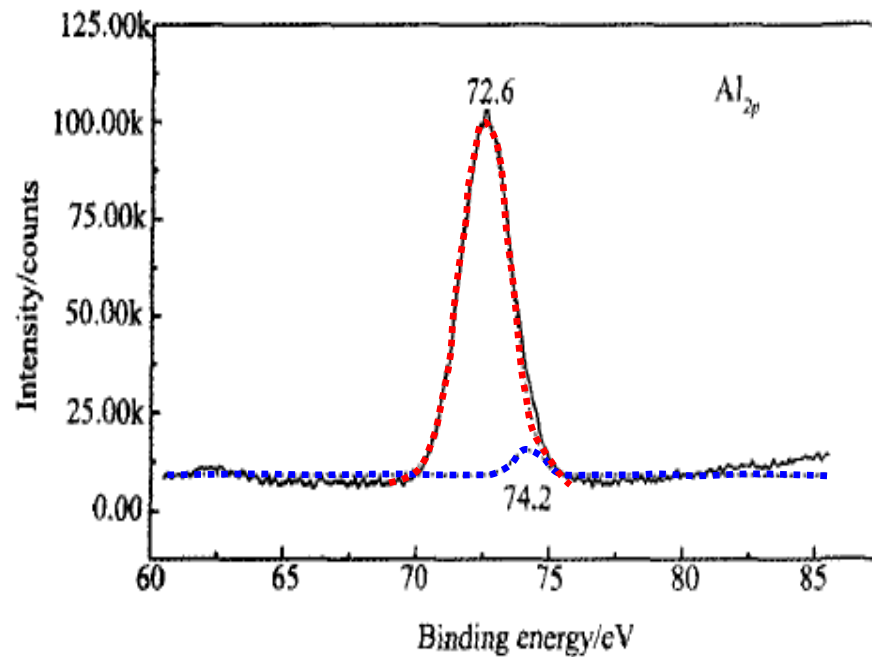
1. 氧化数越大（**丢失电子的程度越严重**），**结合能越大**
 - Be1s电子结合能， $\text{BeO} > \text{Be}$
 - BeO的Be1s 化学位移 $\sim 2.9\text{eV}$
2. 所结合的形成化合物的**另一种原子电负性（吸引电子能力）越强**，**结合能越大**
 - Be1s E_b ， $\text{BeF}_2 > \text{BeO}$
 - Be1s化学位移， $\text{BeF}_2 \sim 5\text{eV}$ ， $\text{BeO} \sim 2.9\text{eV}$



Be, BeO和 BF_2 中Be1s光电子谱峰位移
横轴，结合能位移，左大右小



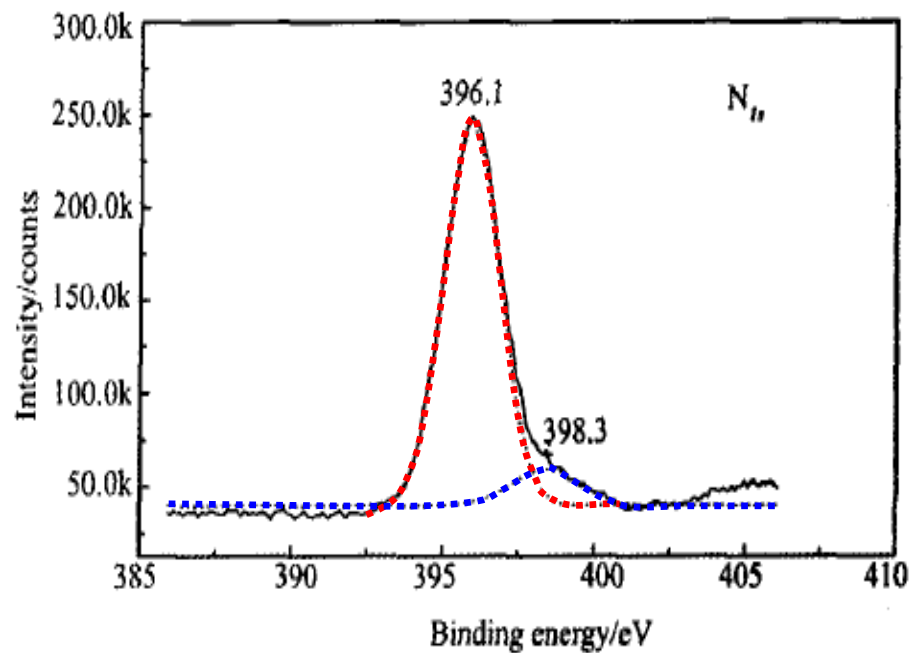
化学态精细结构分峰拟合



- Al_{2p} XPS精细结构
 - $E_b=72.6$ eV, Al-N键
 - $E_b=74.2$ eV, Al-O键



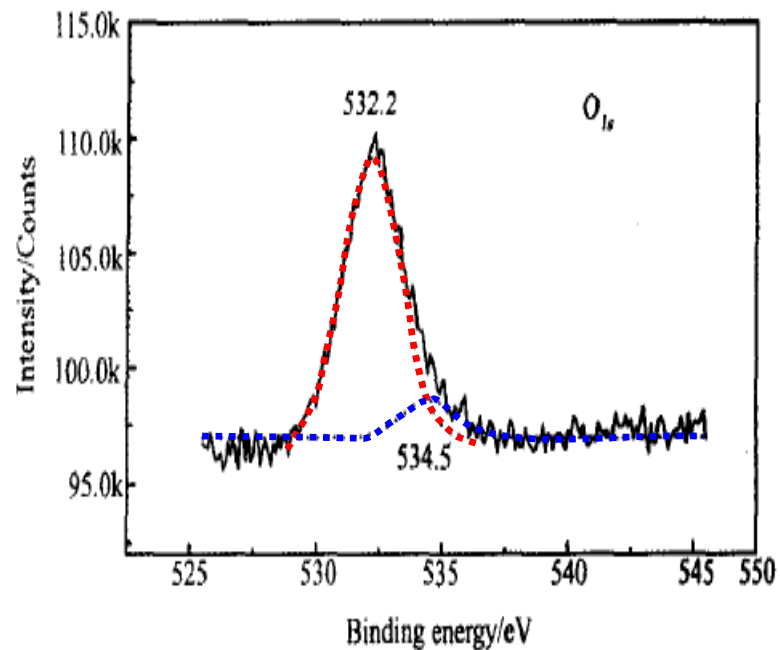
化学态精细结构分峰拟合



- N_{1s} XPS精细结构
 - $E_b=396.1\text{eV}$, N-Al键
 - $E_b=398.3\text{eV}$, N-C键



XPS定性分析举例



- O_{1s} XPS精细结构
 - 最强峰, $E_b=532.2\text{eV}$, 对应O的Al-O键
 - 大部分形成Al₂O₃
 - 弱峰, $E_b=534.5\text{ eV}$, 对应O原子
 - 少量O原子以自然吸附的方式存在于薄膜表面



XPS定量分析举例

- 磁控溅射法制备的AlN: Er薄膜

- 靶材Al/Er合金靶

- 纯度: 99.95%, Al=98 atom%, Er=2 atom%

- Ar, N₂反应溅射沉积在Si衬底上

- Ar离子轰击薄膜表面

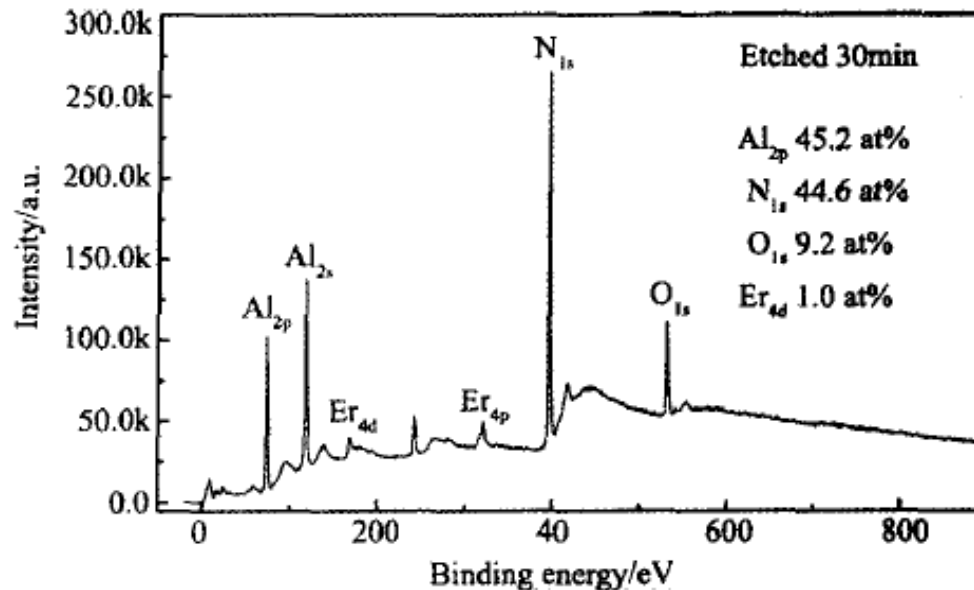


图1 AlN: Er 薄膜的 XPS 全谱

Fig. 1 X-ray photoelectron spectrum of the AlN: Er film

磁控溅射法制备的AlN: Er薄膜定量分析结果

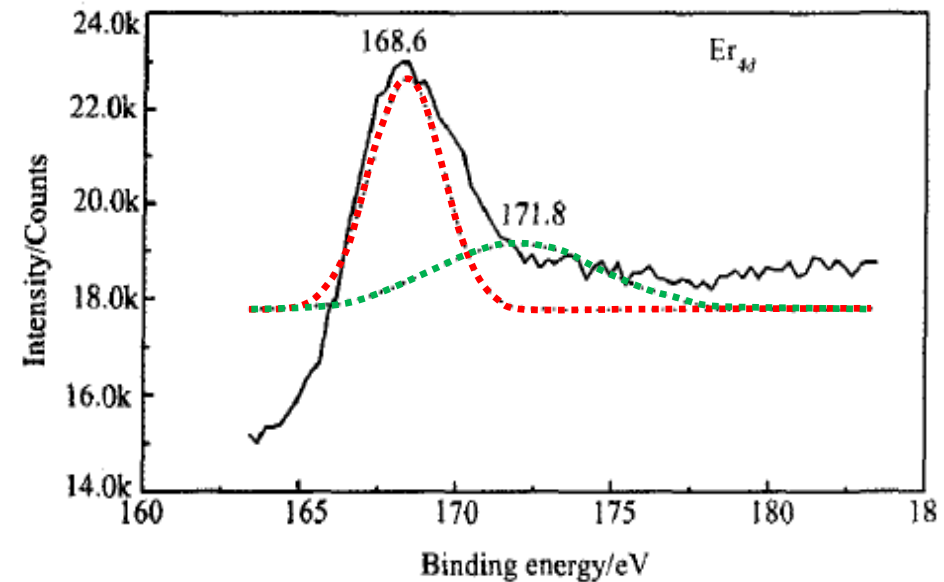


XPS定量分析举例

- Er4d化学价态定量分析

- $E_b=168.6\text{eV}$, 对应 Er^{3+} , 占0.7%
- $E_b=171.8\text{eV}$, 对应金属Er, 占0.3%

→Er没有被彻底氧化/氮化

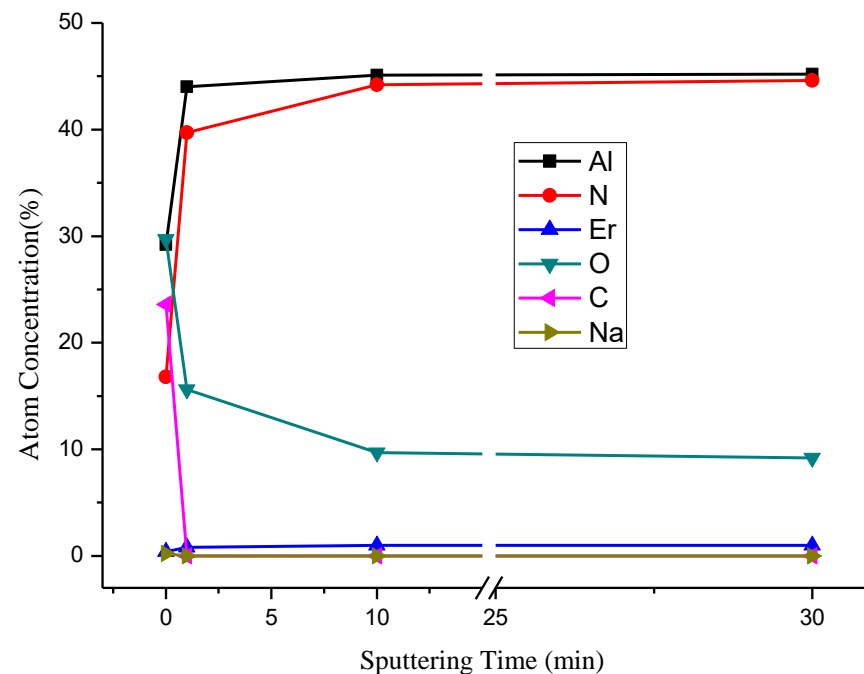


Er4d的精细XPS谱图



XPS深度剖析举例

- 磁控溅射法制备的AlN: Er薄膜
 - 表面含有大量C, O和微量Na
 - 剥蚀1 min后, C和Na完全消失, O含量迅速降低, 表明C, O, Na主要是表面吸附所致
 - 剥蚀时间超过10 min后, 样品的组分不再有明显改变, 仍存在一定比例的O





六. XPS基本结构

一. 主机

1. 入射粒子源
2. 真空样品室
3. 电子能量分析器
4. 溅射离子枪

二. 控制系统



XPS 外观

电源柜

控制系统

主机



ULVAC (爱发科) PHI 5000 Versa Probe XPS



PHI 5000 XPS主要特点

- X射线最小束斑直径 $\Phi \leq 10\mu\text{m}$
- 能量分辨率 $\leq 0.5\text{eV}$ (Ag 3d 5/2)
- 最大灵敏度: 10^6cps 相对背景(Ag 3d 5/2)
- 通用平台, 多种配件选择
 - Al/Mg双靶X射线源——传统的XPS
 - Ar离子枪——传统剖面分析
 - 离子中和枪——绝缘体分析
 - 扫描电子枪——SAM/AES
 - 紫外光源——UPS
 - C60离子枪——聚合物深度剖析
- 样品五轴可调(X, Y, Z, 旋转和倾斜)
- 基于Windows ®XP界面



六. XPS主机组成

一. 主机

1. 入射粒子源
 - XPS: X射线
2. 真空样品室
3. 电子能量分析器
 - XPS: 半球形
4. 溅射离子枪



XPS主机外观



ULVAC PHI Quantera 5000



1. 真空样品室

- 采用超高真空系统 ($10^{-5} \sim 10^{-8} \text{Pa}$)
 - XPS产生的光电子的信号和能量都非常弱，易与样品室的残余气体分子发生碰撞作用而损失能量。
 - XPS是一种表面分析技术，样品室内残余气体分子覆盖样品的清洁表面。
 - 10^{-8}Pa ，吸附气体形成单层薄膜的时间约1小时。



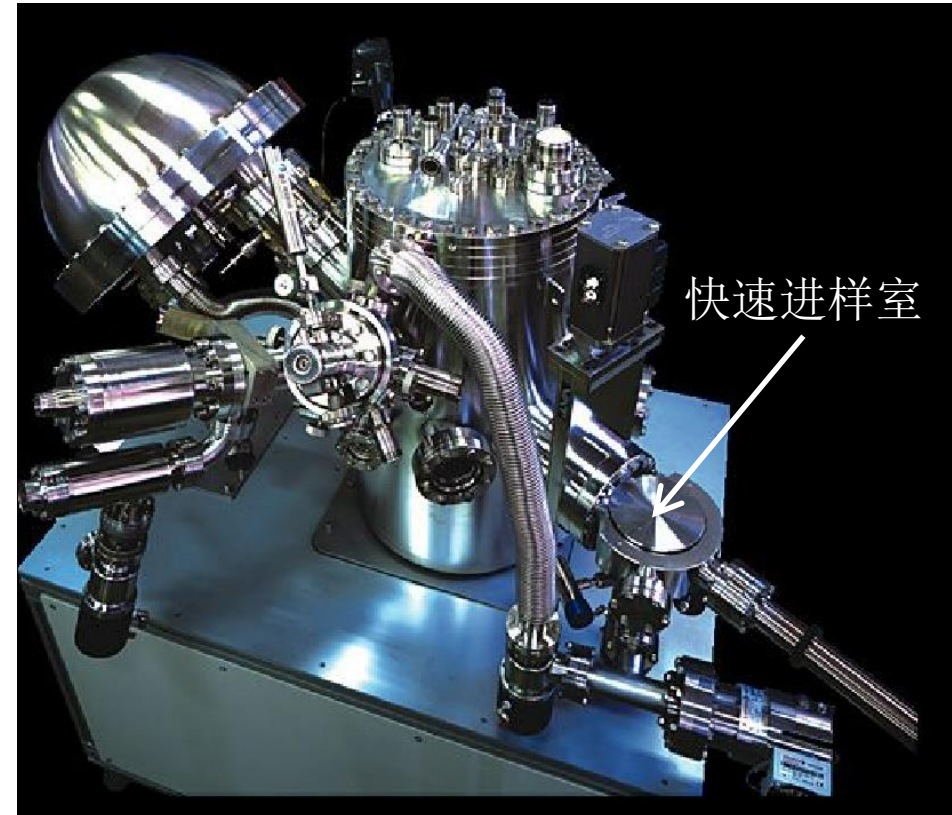
三级真空泵系统

- 前级泵：旋转机械泵或分子筛吸附泵，极限真空度能达到 10^{-2}Pa ；
- 油扩散泵或分子泵，可获得高真空，极限真空度能达到 10^{-8}Pa ，扩散泵可能存在油污染。
- 溅射离子泵和钛升华泵，可获得超高真空，极限真空度能达到 10^{-9}Pa 。
- 现在的新型X射线光电子能谱仪，普遍采用机械泵-分子泵-溅射离子泵-钛升华泵系列，防止扩散泵油污染清洁的超高真空分析室。



真空样品室

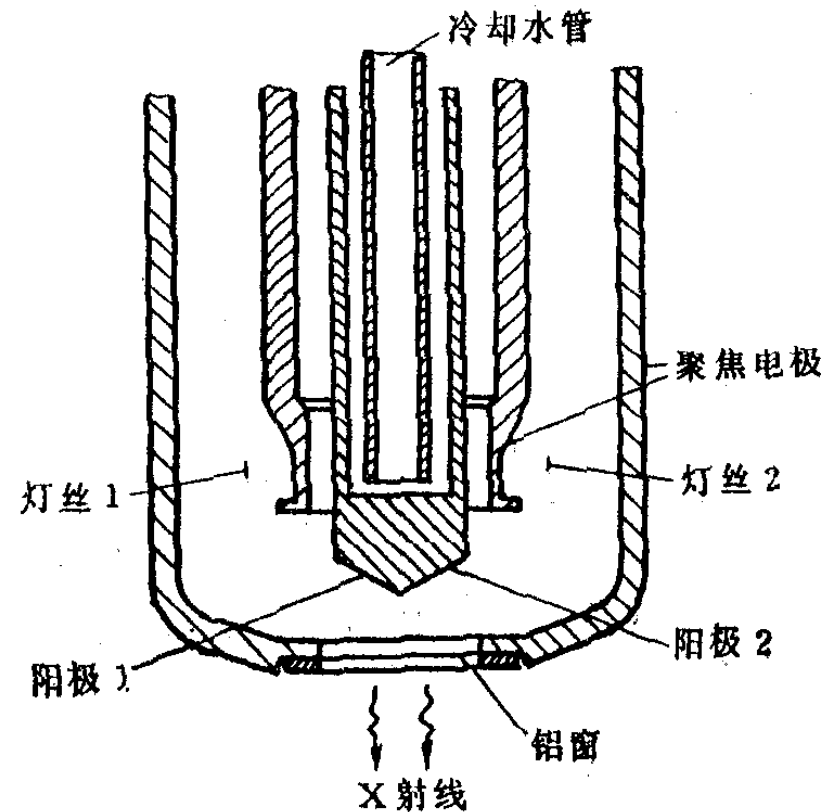
- 快速进样室
 - XPS多配备快速进样室，体积很小，能在5~10分钟内达到 10^{-3} Pa高真空。
 - 快速进样，不破坏分析室超高真空。
 - 快速进样室也设计成样品预处理室，对样品进行加热，蒸镀和刻蚀等操作。





2. X射线——XPS入射粒子源

- 一般通过电子束轰击金属靶，常用Mg/Al双阳极靶。
- 由灯丝，阳极靶及滤窗组成。
- 铝箔窗将样品和激发源分开，以防止X射线源中的散射电子进入样品室，同时可滤去相当部分的韧致辐射所形成的X射线本底。
- 灯丝不面对阳极靶，避免阳极的污染。



双X射线源结构示意图



Al/Mg X射线源实物图



水冷的Al/Mg X射线源，照射在Ag样品上，Ag样品放置在Cu热沉上。



Mg Al 双X射线源的能量分布

- 主要性能指标是**强度**和**线宽**，一般采用 $K\alpha$ 线，因为它是X射线发射谱中强度最大的

X射线	Mg 靶		Al 靶	
	能量(eV)	相对强度	能量(eV)	相对强度
$K_{\alpha 1}$	1253.7	67.0	1486.7	67.0
$K_{\alpha 2}$	1253.4	33.0	1486.3	33.0
$K_{\alpha'}$	1258.2	1.0	1492.3	1.0
$K_{\alpha 3}$	1262.1	9.2	1496.3	7.8
$K_{\alpha 4}$	1263.1	5.1	1498.2	3.3
$K_{\alpha 5}$	1271.0	0.8	1506.5	0.42
$K_{\alpha 6}$	1274.2	0.5	1510.1	0.28
K_{β}	1302.0	2.0	1557.0	2.0

没经单色化的X射线的线宽~0.8 eV；经单色化处理，线宽可降低到~0.2 eV



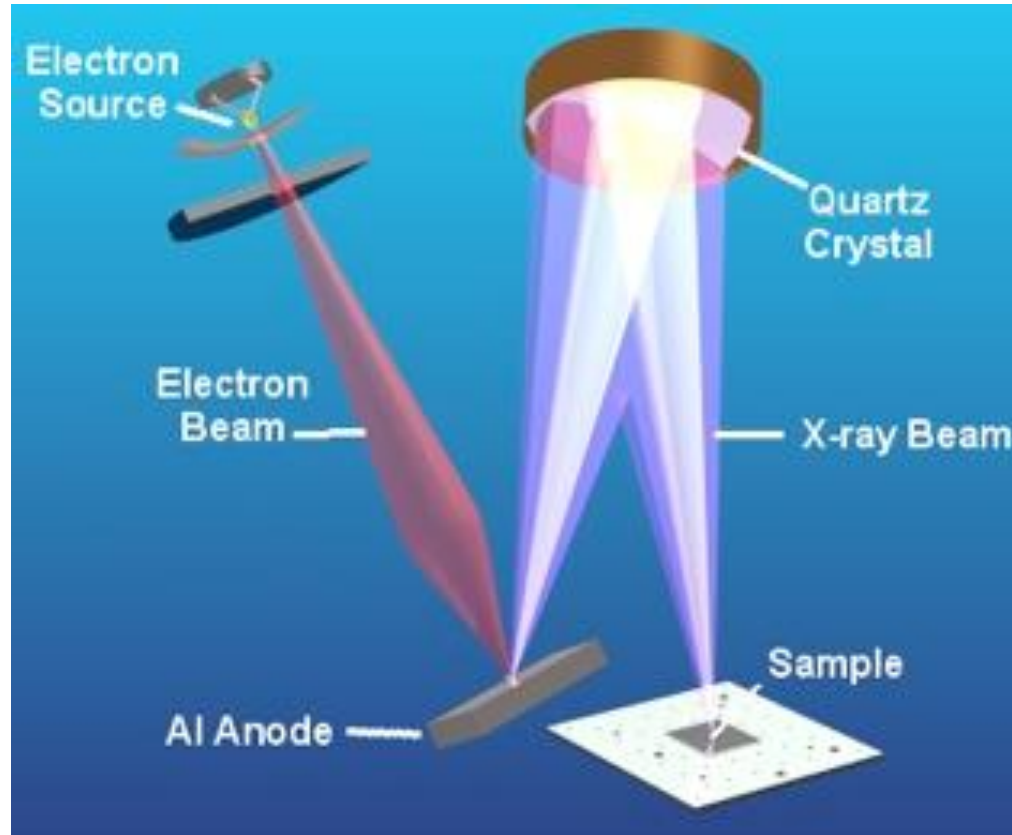
Mg Al 双X射线源特点

- 能量范围适中 (1253.7 和 1486.7eV)
- X射线的自然宽度小 (0.7 和 0.85 eV)
- X射线用石英晶体(1010)面沿Bragg方向衍射后便可使X射线单色化，线宽可降低到 0.2 eV ，并可以消除X射线中的杂线和韧致辐射，但经单色化处理后，X射线的强度大幅度下降
- 能激发几乎所有的元素产生光电子
- 靶材稳定，容易保存以及具有较高的寿命
- 具有一定的熔点和好的导热性能，具有合适的功率



X射线的聚焦问题

- 从电子源（如LaB6）发射的电子被聚焦到水冷的铝阳极上。发射的X射线进入晶体，经过单色化的X射线束聚焦到样品上。样品上X射线束斑大小等于阳极靶上电子束斑大小。所以，控制分析面积可通过控制电子束斑实现。





3. 电子能量分析器

- 对应于一定的参数，只允许一种能量的电子通过，使不同能量电子分离的装置。
- 分析器的能量分辨率、电子通过率决定了仪器的分辨率和灵敏度
- 主要分类：
 - 磁分析
 - 静电分析
 - 飞行时间分析



静电型能量分析器

- 拒斥场型能量分析器
 - 只有能量高于拒斥势垒的电子方可被收集检测
 - 四栅球形分析器
- 成像型能量分析器：利用能量色散特性，仅允许能量范围很窄电子通过
 - 半球形偏转分析器(SDA)→分辨率高→XPS
 - 筒镜分析器 (CMA)→传输效率高→AES



半球形能量分析器

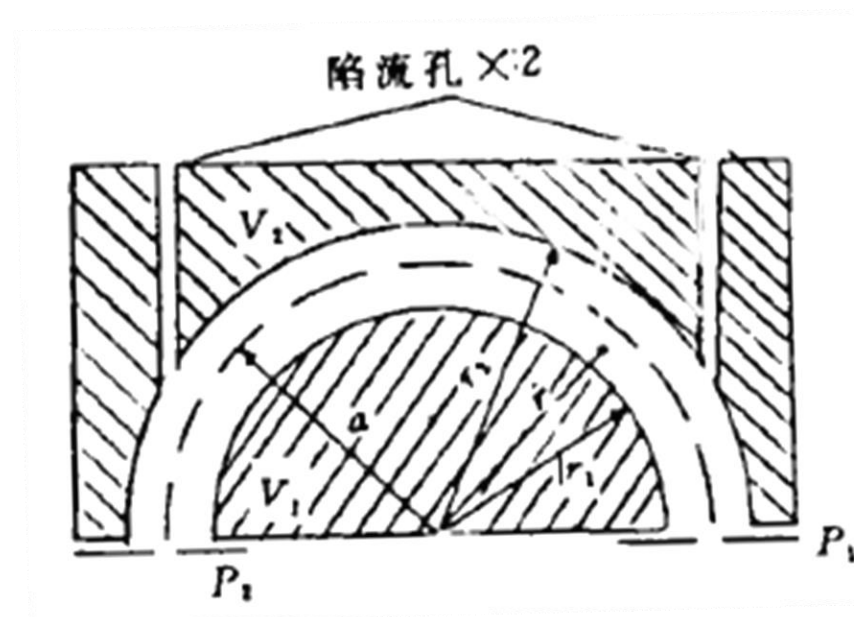
- 两个同心半球加不同电位，电子从半球之间的空球壳通过

- V_1, V_2 : 内、外球的电位
- P_1, P_2 : 电子入、出口膜片
- a : 空球壳中心平均半径

- 电场分布

- 球壳内电场由内球面指向外球面
- 电场强度

$$E(r) = (V_1 - V_2)r_2r_1 / [(r_2 - r_1)r^2]$$



半球形能量分析器结构示意图

半球形能量分析器

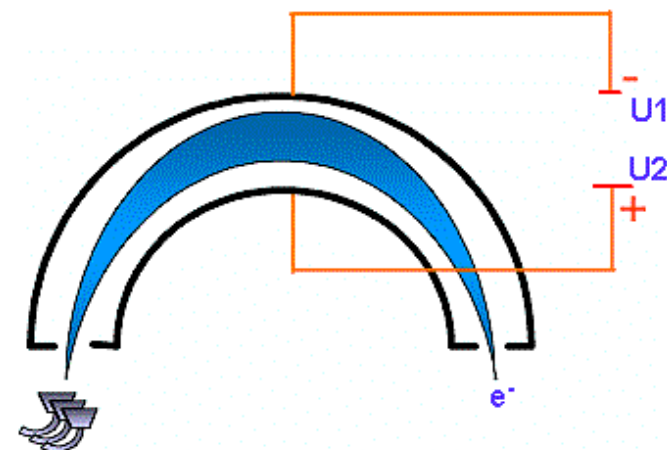
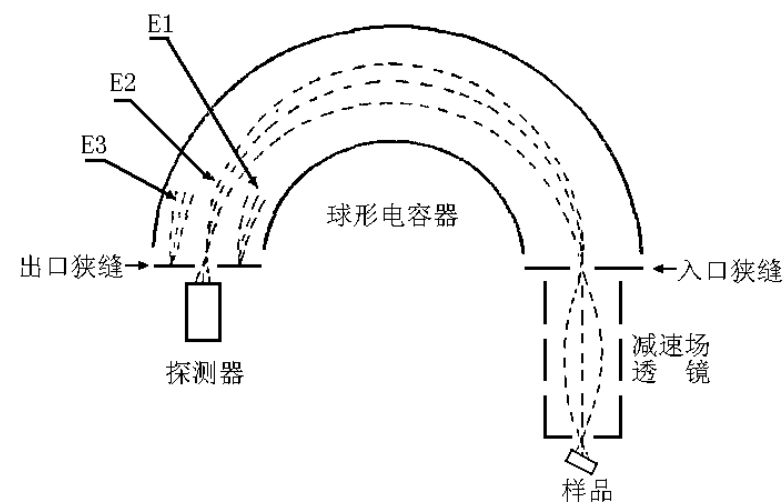
- 利用静电场的力充当向心力

$$mv^2/r = qE(r) = q(V_1 - V_2)r_2r_1/[(r_2 - r_1)r^2]$$

$$\rightarrow r = q(V_1 - V_2)r_2r_1/(2E_0), E_0 = mv^2/2$$

- 能量分离的基本原理

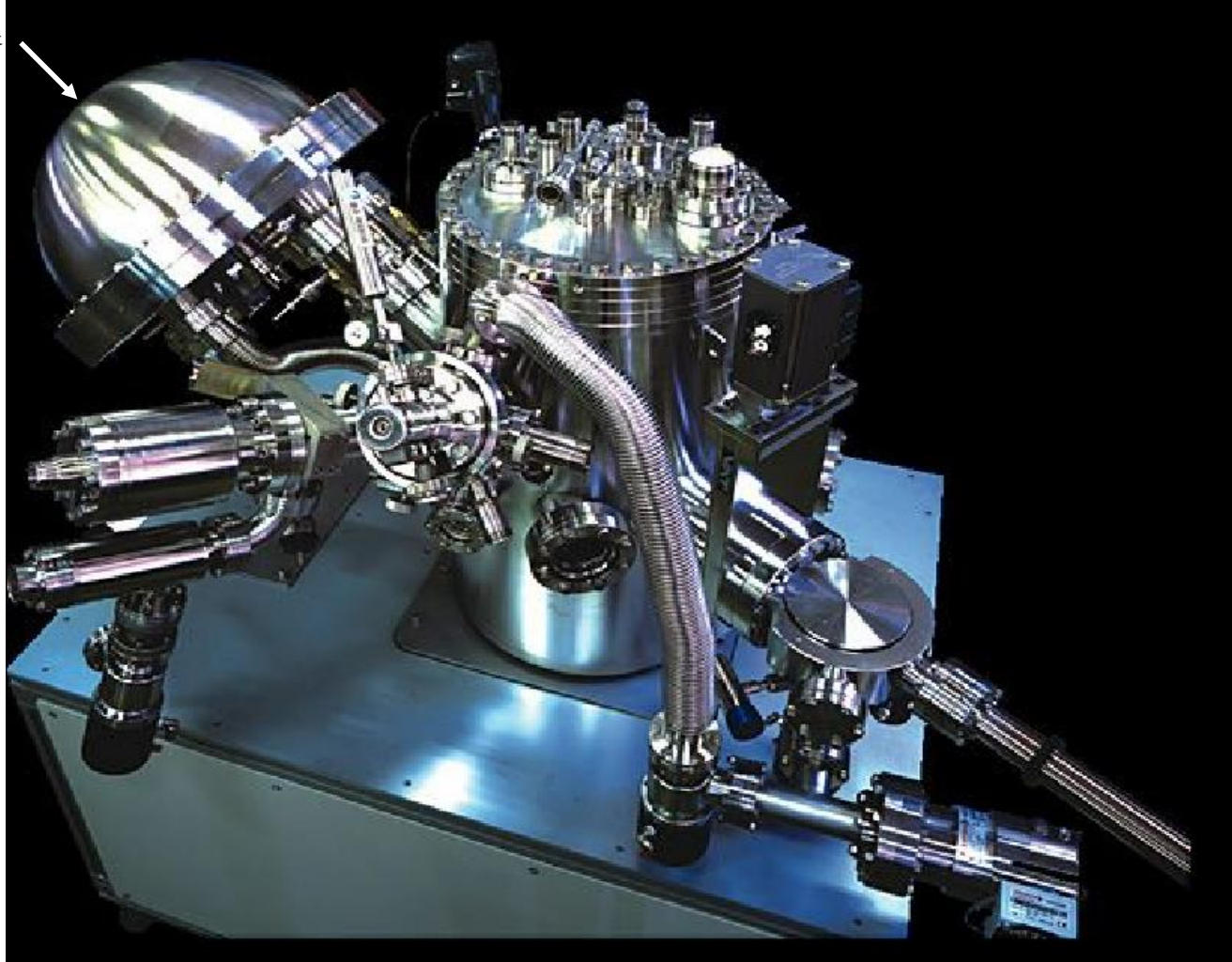
- 某个电压差，只能让一定能量范围的电子通过；改变两球面间的电位差，不同能量的电子依次通过分析器
- 对于不同入射能量的电子，入射点相同，稳定的轨迹半径不同 \rightarrow 出射点不同





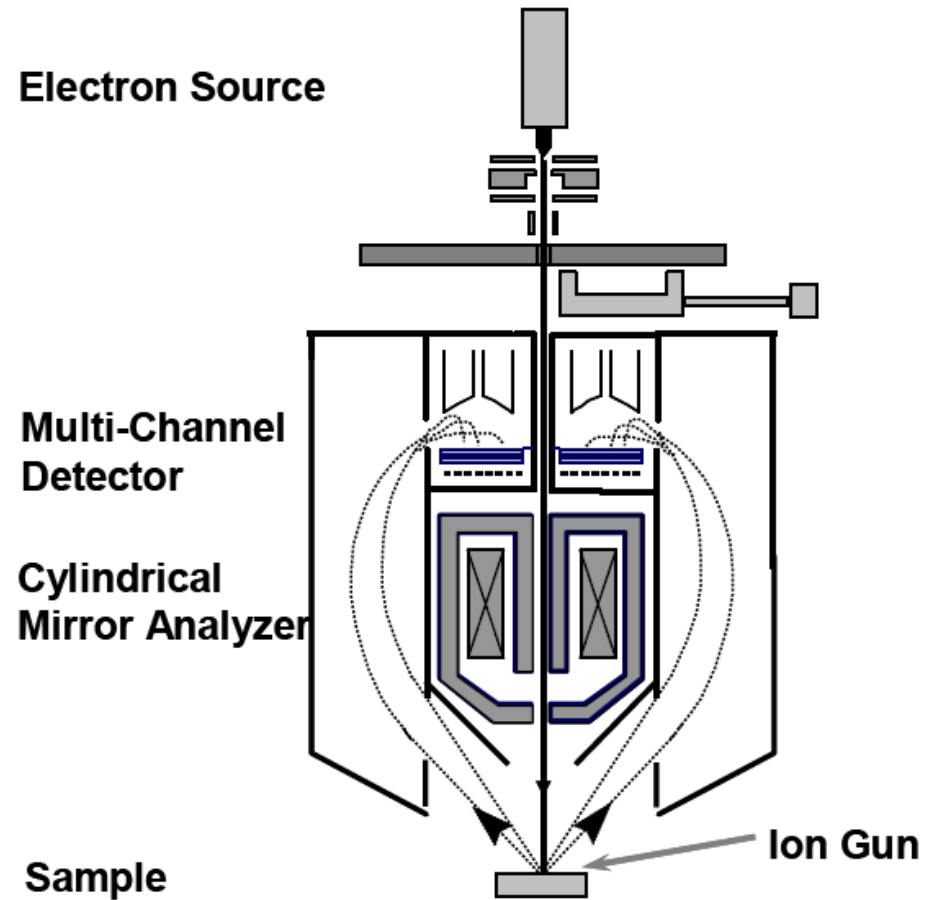
SDA \rightarrow 能量分辨率高：用于XPS

能量分析器





CMA → 传输效率高：用于AES



AES用CMA结构示意图



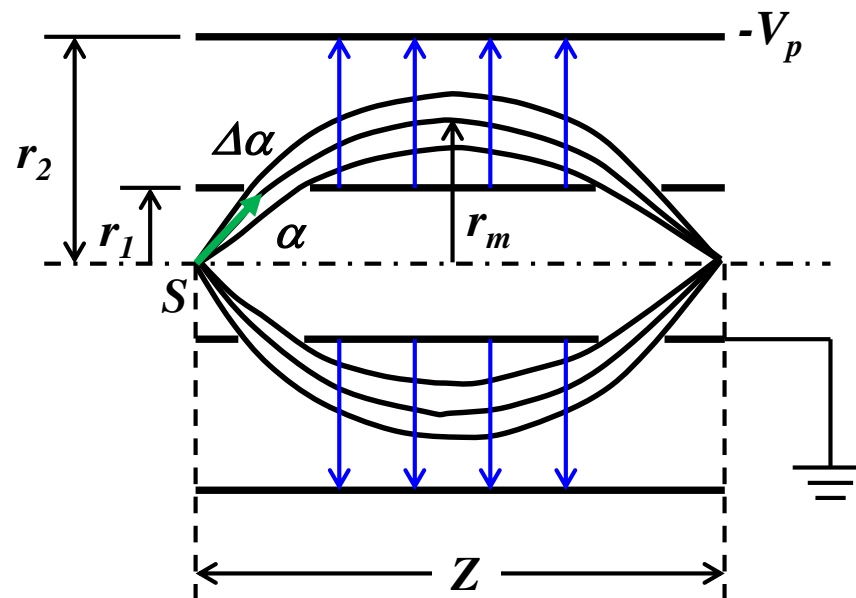
筒镜能量分析器结构

- 无限长同心双圆筒

- r_1, r_2 : 内外圆筒半径
- 内筒接地, 外筒加负电位 $-V_p$
- 产生一个径向电场
- 强度分布 $E_r = -V_p / (\ln(r_2/r_1) * r)$
- 电子初始能量 $E_0 = eV_e = mv^2/2$, 以与 Z 轴夹角 α
- 电子透过内筒开口入射到双圆筒电场区域
- 在径向受电场的排斥又转向内筒, 形成一个橄榄球型轨迹

电位分布

$$U_r = -V_p \ln(r/r_1) / (\ln(r_2/r_1))$$

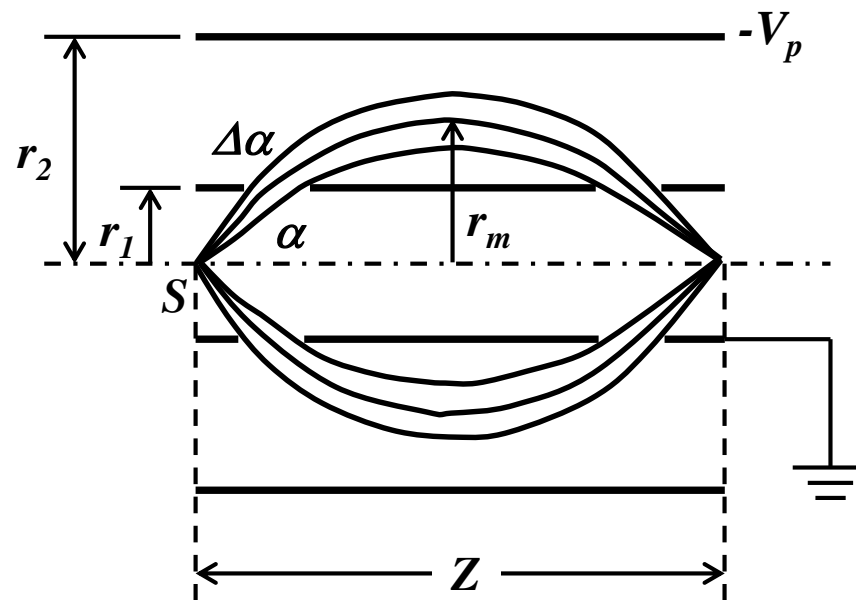


筒镜能量分析器结构示意图



能量分离原理

- $r_m = r_1 \exp(K^2/2)$
 - r_m : 电子在场区距分析器内外筒轴线的最大径向距离
 - $K^2 = 2K_0 \sin \alpha$, $K_0 = \ln(r_2/r_1) V_e/V_p$
 - K_0 : 分析器常数
 - V_p/V_e : 谱仪常数
- $Z = 2r_1 \cot \alpha [1 + K \exp(K^2/2) \int_s^K \exp(-u^2/2) du]$
 - Z : 点源 S (物点)和电子轨迹与 Z 轴相交的截点(像点)之间的距离, 是电子能量 $E_0(V_e)$ 和入射角 α 的函数
- 能量分离的基本原理: 入射角 α 一定, 不同能量 E_0 的电子对于有不同的 Z 值。



筒镜能量分析器结构示意图



溅射离子枪

- 用途
 - 样品表面的清洁，样品的剥离
- 离子种类
 - Ar离子，氧离子，铯离子，镱离子等
- 溅射方式
 - 固定溅射，扫描溅射方式



溅射因素分析

- 作为深度分析的离子枪，一般采用0.5~5 KeV的Ar离子源。扫描离子束的束斑直径一般在1~10mm范围，溅射速率范围为0.1~50 nm/min。
- 为了提高深度分辨率，一般应采用间歇溅射的方式。
- 为了减少离子束的坑边效应，应增加离子束的直径。
- 为了降低离子束的择优溅射效应及基底效应，应提高溅射速率和降低每次溅射的时间。
- 离子束的溅射还原作用可以改变元素的存在状态，许多氧化物可以被还原成较低价态的氧化物，如Ti, Mo, Ta等



溅射因素分析

- 离子束的溅射速率不仅与离子束的能量和束流密度有关；还与溅射材料的性质有关。
- 离子束能量低，溅射速率慢，其它效应大；离子束能量过高，注入效应大，样品损伤大，但溅射速率可能降低；一般3-10KeV适合溅射。
- 一般的深度分析所给出的深度值均是相对与某种标准物质的相对溅射速率。



XPS总结

一种重要的材料表面成分分析技术

- 信息来自表面
 - 受限于光电子逸出深度, 0.1~1 nm量级
- 可进行不同化学环境 (价态) 的元素分析
- 噪声干扰相对小→定量分析准确度相对较高, 10-20%
- X射线不易聚焦, 束斑~10 μ m→成像分辨率低



分析特点

最大特点是可以获得丰富的化学信息，它对样品的损伤是最轻微的，定量也是最好的。

(1) 可以分析除H和He以外的所有元素，可以直接得到电子能级结构的信息。

(2) 它提供有关化学键方面的信息，即直接测量价层电子及内层电子轨道能级，而相邻元素的同种能级的谱线相隔较远，互相干扰少，元素定性的标志性强。

(3) 是一种无损分析。

(4) 是一种高灵敏超微量表面分析技术。分析所需试样约 10^{-8}g 即可，绝对灵敏度高达 10^{-18}g ，样品分析深度约2 nm。



它的缺点是由于X射线不易聚焦，因而照射面积大，
不适于微区分析。

不过近年来这方面已取得一定进展，分析者已可用
约 $100\mu\text{m}$ 直径的小面积进行分析。

最近英国VG公司制成可成像的X射线光电子谱仪，
称为“ESCASCOPE”，除了可以得到ESCA谱外，还可
得到ESCA像，其空间分辨率可达到 $10\mu\text{m}$ ，被认为是表
面分析技术的一项重要突破