

电子能谱分析方法

叶建东

材料学院

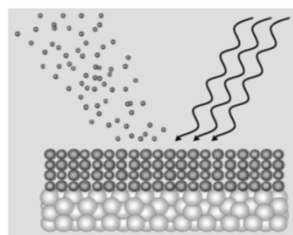
内 容

- 一. X射线光电子能谱
- 二. 俄歇电子能谱

表面分析方法:

- 1、X射线光电子能谱 (XPS)
- 2、俄歇电子能谱 (AES)
- 3、紫外光电子能谱 (UPS)
- 4、二次离子质谱 (SIMS)
- 5、激光微探针质谱 (LMMS)
- 6、电子探针 (EM)
- 7、卢瑟福背散射 (RBS)

X射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectrometry)

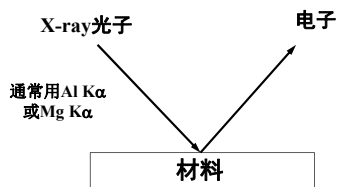


一、原理

用单色X光照射样品, X-ray光子把全部能量交给原子中某壳层上一个受束缚的电子。如果电子获得的能量超过该电子的结合能, 这个电子就会被激发, 而比结合能多出的能量转化为电子的动能, 电子被发射出去, 成为自由光电子, 原子变成激发态。通过检测光电子的动能, 可计算出该电子在原子中的结合能。不同价态原子不同轨道上的电子有不同的结合能, 从而可根据结合能确定元素及其价态; 根据具有某种能量的光电子的数量, 可计算出某种元素在表面的含量。

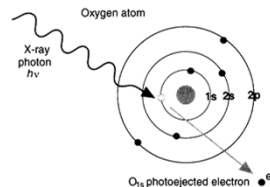
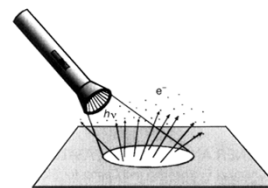
光电子在向表面运动过程中与与其它原子上的电子发生碰撞, 能量损失, 只有表面原子发射的光电子能够克服表面势垒的能量而逸出。XPS的分析深度(光电子逸出深度范围)与材料有关, 对于无机材料, 约为5~12 nm (1~10个原子/分子层)。XPS属于表面分析方法。

XPS具有可获得的化学信息丰富、对样品损伤轻、微量精度较好等优点。缺点是X-ray照射面积较大(如果带毛细管附件,可做小区域分析),不适于做微区分析。一般检测极限大约为0.1%。



光电效应

Einstein, Nobel Prize 1921



利用光电子发射作为分析工具

Kai Siegbahn, Nobel Prize 1981

电子的结合能

原子在光电离前后状态的能量差(即电离能):

$$E_b = E_2 - E_1$$

导电固态试样:(选Fermi能级为参比能级)

$$E_b \approx h\nu - \Phi_{sp} - E_k$$

E_k : 电子的动能;

功函数 Φ_{sp} (逸出功): 电子由费米能级→自由能级

$$\Phi_{sp} = E_{vm} - E_F, \quad E_{vm} \text{ 为真空能级, } E_F \text{ 为费米能级}$$

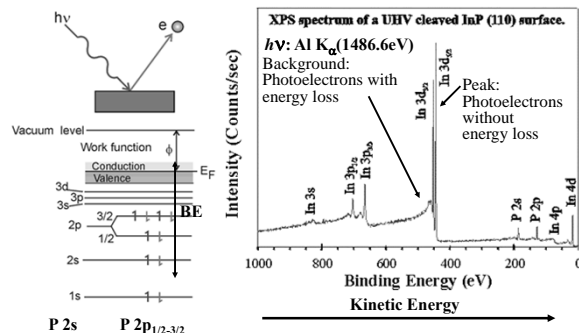
Fermi能级: 0K固体能带中充满电子的最高能级

真空能级: 孤立原子的电子从轨道移到核势场以外所需的能量

每台仪器的 Φ_{sp} 固定, 与试样无关, 约3~4eV; E_k

可实验测出, 故计算 E_b 后确定试样元素, 是定性的基础。

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{sp} \rightarrow E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp}$$



元素的电子结合能 (E_b /eV)

	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L _I	2p _{1/2} L _{II}	2p _{3/2} L _{III}	3s _{1/2} M _I	3p _{1/2} M _{II}	3p _{3/2} M _{III}
1- H	14						
2- He	25						
3- Li	55						
4- Be	111						
5- B	188						
6- C	284			7			
7- N	399			9			
8- O	532	24	7				
9- F	686	31	9				
10- Ne	867	45	18				
11- Na	1072	63	21		1		
12- Mg	1305	89	52		2		
13- Al	1560	118	74	73	1		
14- Si	1839	149	100	99	8		3
15- P	2149	189	136	135	16		10

荷电效应

➤ 用XPS测定绝缘体或半导体时, 由于光电子的连续发射而得不到足够的电子补充, 使得样品表面出现电子“亏损”, 这种现象称为“荷电效应”。

➤ 荷电效应将使样品出现一稳定的表面电势 V_S , 它对光电子逃离有束缚作用。

$$E_K = h\nu - E_B^F - \phi_{SP} - E_S$$

其中 $E_S = V_S \cdot e$ 为荷电效应引起的能量位移, 使得正常谱线向低动能端偏移, 即所测结合能值偏高。

荷电效应的消除—中和法

- 制备超薄样品；
- 测试时用低能电子束中和试样表面的电荷，使 $E_c < 0.1\text{eV}$ ，
- 这种方法一方面需要在设备上配置电子中和枪，另一方面荷电效应的消除要靠使用者的经验。

荷电效应的消除—内标法

- 常采用内标法校正荷电效应的影响，即在实验条件下，根据试样表面吸附或沉积已知元素谱线的结合能，测出表面荷电电势，然后确定其它元素的结合能。有金内标法和碳内标法。
- 一般选用有机物 $(\text{CH}_2)_n$ 中的 C1s 峰 284.6eV 来进行校正（即碳内标法）。 $(\text{CH}_2)_n$ 一般来自样品的制备处理及机械泵油的污染。

荷电效应的消除—内标法

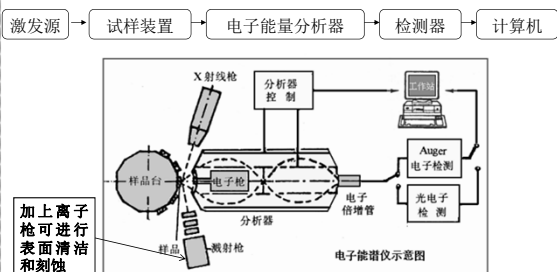
- 有人提出向样品注入Ar作内标物有良好的效果。Ar具有极好的化学稳定性，适合于溅射后和深度剖面分析，且操作简便易行。
- 选用 $\text{Ar}2p_{3/2}$ 谱线对荷电能量位移进行校正的效果良好。标准 $\text{Ar}2p_{3/2}$ 谱线的结合能为 $\pm 0.2\text{eV}$ 。

二、X射线光电子能谱仪

Qualitative analysis
Quantitative analysis
Small area analysis and XPS imaging



电子能谱仪的构成



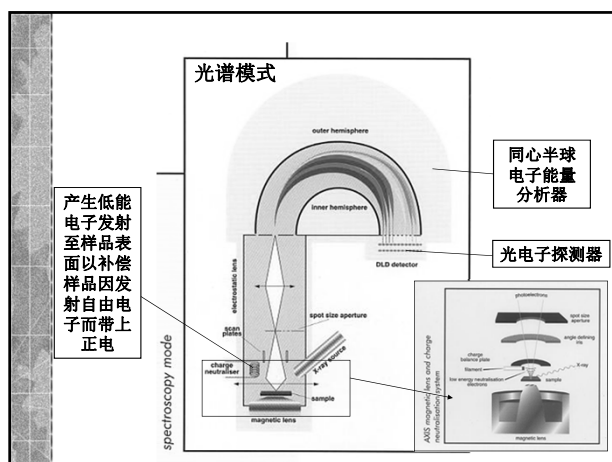
电子能量分析器用于测量电子能量的分布，类似于光谱仪中分光系统，将样品中发射出来的不同能量的电子“色散”开，并测定不同能量的电子强度，是决定仪器性能的关键部件。

X射线光源

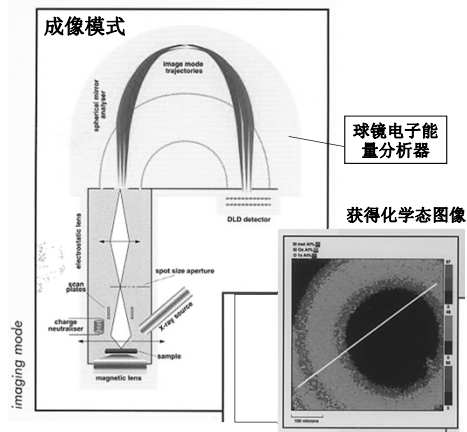
- 通常使用Al/Mg双阳极X射线源。
- 将X射线用石英晶体的(1010)面沿Bragg反射方向衍射后便可使X射线单色化。X射线的单色性越高，谱仪的能量分辨率也越高。
- 半峰高宽是评定某种X射线单色性好坏的一个重要指标。

阳极靶的特征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



成像模式



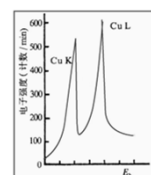
三、X射线光电子能谱分析

光电子能量分布曲线：采用特定元素某X光谱线作为入射光，测定待测元素激发出的一系列具有不同结合能的电子能谱图，即元素的特征谱峰群。

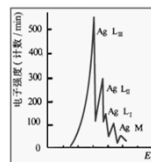
谱峰（主峰）：不同轨道上电子的结合能或电子动能；

伴峰：X射线特征峰、Auger峰、多重态分裂峰（由未成对电子造成）。

“鬼峰”：因污染等原因非阳极材料X射线所激发的XPS谱峰。



铜的X射线光电子能谱 Mo K α 线激发



银的X射线光电子能谱 Mo K α 线激发

Auger谱线

- 在XPS中，可以观察到KLL、LMM、MNN和NOO四个系列的Auger线。
- 因为Auger电子的动能是固定的，而X射线光电子的结合能是固定的，因此，可以通过改变激发源（如Al/Mg双阳极X射线源）的方法，观察峰位的变化与否而识别Auger电子峰和XPS峰。

谱峰的物理位移和化学位移

物理位移：固体热效应和表面荷电的作用引起的谱峰位移

化学位移：原子所处化学环境的变化引起的谱峰位移

产生化学位移的原因：

- (1) 价态改变：内层电子受核电荷的库仑力和核外其他电子的屏蔽作用。电子结合能位移 ΔE_b ，负价离子获得额外电子，结合能降低；正价离子失去电子，结合能提高。
- (2) 电负性：与之相结合的其它原子的电负性的不同。

化学位移

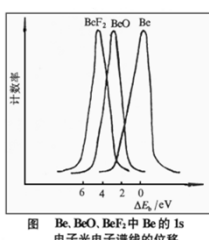
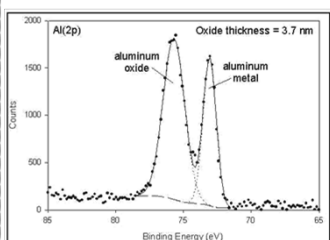


图 Be, BeO, BeF₂ 中 Be 的 1s 电子光电子谱线的位移

化合态的识别

- 在XPS的应用中，化合态的识别是最主要的应用之一。识别化合态的主要方法就是测量X射线光电子谱的峰位位移。
- 对于半导体、绝缘体，在测量化学位移前应首先决定荷电效应对峰位位移的影响。
- 在实际分析中，一般用Auger参数 α 作为化学位移量来研究元素化学状态的变化规律。

$$\alpha = E_K^A - E_K^P + h\nu = E_K^A + E_B^P$$

定性分析

不同元素不同价态的电子结合能有其固定值，根据所测得的谱峰（主峰）位置，对照《X-ray光电子谱手册（数据库）》，可确定试样表面含有哪些元素，以及它们存在于什么化合物中（元素的化学状态）。

须注意识别伴峰和杂质、污染峰(如样品因被CO₂、水分和尘埃等沾污出现C、O、Si等的特征峰)。

检出限：~0.1%

定性分析—谱线的识别

- 因C、O经常出现，所以首先识别C、O的XPS谱线，Auger线及属于C、O的其他类型的谱线。
- 利用X射线光电子谱手册中的各元素的峰位表确定其他强峰，并标出其相关峰。注意有些元素的峰可能相互干扰或重叠。
- 识别所余弱峰。若仍有一些小峰不能确定，可检验它们是否是某些已识别元素的“鬼峰”。
- 确认识别结论。对于p、d、f轨道双峰线（自旋—轨道分裂），双峰间距及峰高比一般为一定值。P双峰（如3p_{1/2}和3p_{3/2}）的强度比为1:2；d线为2:3；f线为3:4。

定量分析

光电子的强度（特定能量光电子的数量）主要取决于样品中所测元素的含量，但由于不同元素的原子或同一原子不同壳层的电子对光照的敏感性不同，因此不能直接用谱线的强度来定量，一般采用元素灵敏度因子法来定量，一般以谱峰的面积计算强度。定量结果的准确性比俄歇电子能谱好，一般误差可不超过20%，属于半定量分析。

无机物可分析同一元素不同价态的含量。

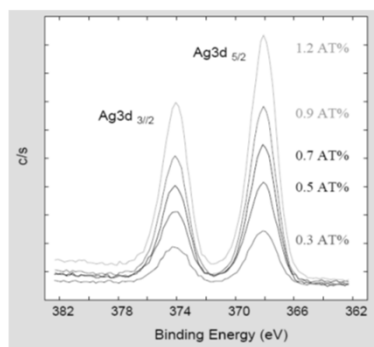
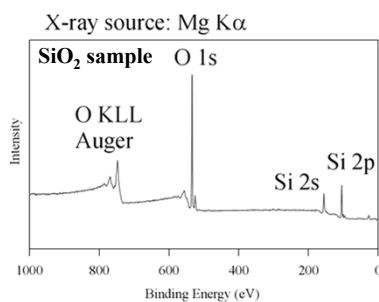
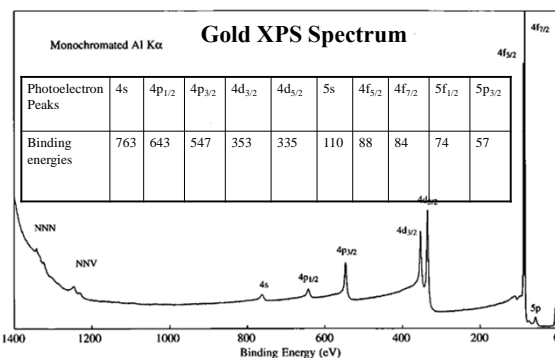
样品的制备

- 样品的大小：固体和薄膜样品，长宽小于10 mm，高度小于5 mm。
- 粉体样品：（1）用面双面胶固定在样品台上；（2）压成薄片后固定在样品台上。前者制样方便，样品用量少，但可能会带进胶带的成分；后者信号强，但样品用量多，抽真空时间较长。
- 含挥发性物质或者污染物的样品需预先清除挥发性物质，可通过加热、研磨表面、离子束溅射、用溶剂清洗等方式，但不能造成样品中的组分发生化学变化。
- 不能分析磁性材料。绝缘材料要注意荷电的消除。

四、应用

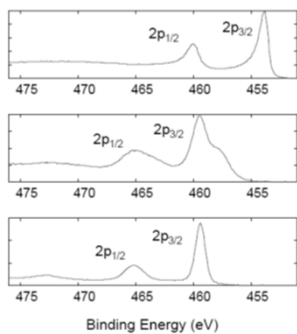
1. 固体材料表面元素全分析
2. 样品元素的含量沿深度（纵向）变化的检测
3. 离子化学态分析及不同离子价态的比例：如 Ti^{4+} 和 Ti^{3+}
4. 表面元素的定量

定性分析



银催化剂Ag 3d的XPS谱峰强度随Ag含量的变化

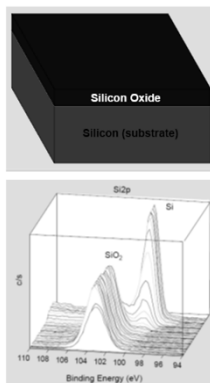
Ti和TiO₂的2p峰



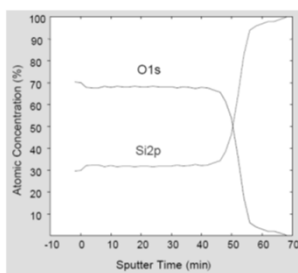
Ti的2p峰

含部分还原态的TiO₂的2p峰

TiO₂的2p峰



采用毛细管X射线源使XPS的空间分辨能力大大提高，使得XPS也可以成像，并有利于深度剖面分析。



在Si基体上SiO₂的深度XPS曲线

俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectrometry)

一、原理

电子束（或X射线）激发试样表面原子的内层电子，较外层电子跃迁填充较内层电子空位，多余的能量发射一个具有特征能量的俄歇电子，通过检测俄歇电子的能量和强度，进行样品表层化学成分的定性和定量分析。主要用于微区（ $\sim 50\text{ nm}$ ）表面化学成分分析。逸出俄歇电子来源于表面 $0.5\sim 2\text{ nm}$ 的深度范围，大于此深度产生的俄歇电子会因非线性散射而被样品吸收，深度分辨率约 1 nm 。可分析除H、He以外的所有元素，特别适合轻元素的分析。

$M^{+} \rightarrow M^{+} + h\nu$ (荧光X射线)

$M^{+} \rightarrow M^{+} + e$ (Auger电子)

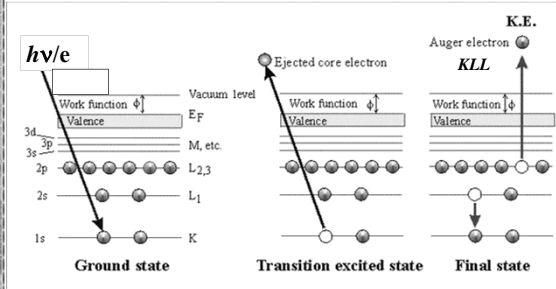
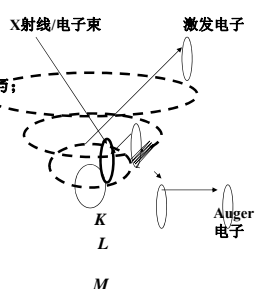
两个过程竞争；

至少要有两个能级和三个电子参与；

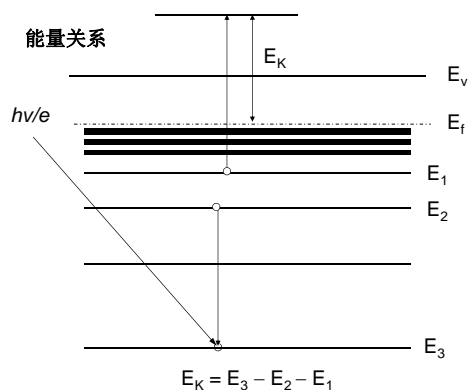
H、He没有Auger电子发射；

双电离态；

标记为：*KLL*、*LMM*等。

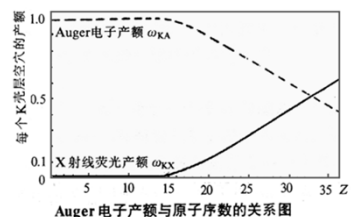


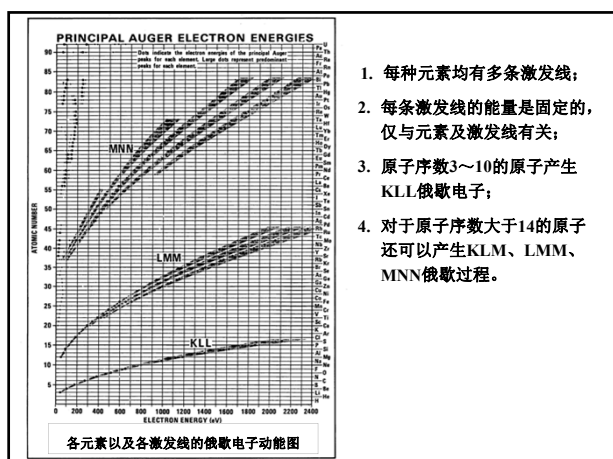
能量关系



Auger电子产额

发射X射线荧光和发射Auger电子是两个竞争过程， $Z < 14$ 时Auger电子的几率产额 $\omega_{KA} > 90\%$ ，Auger电子能谱对轻元素有较高的分析灵敏度，故更适合分析轻元素（ $Z < 32$ ）。





Auger电子的能量与元素序数和产生的能级有关，具有特征性：

$Z=3 \sim 14$ 时，Auger峰类型为：*KLL* 型；

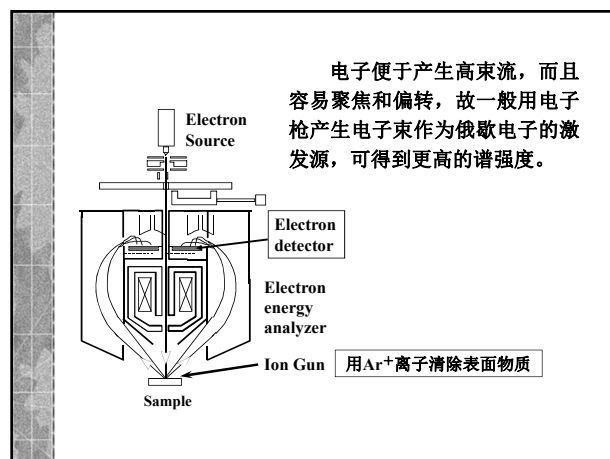
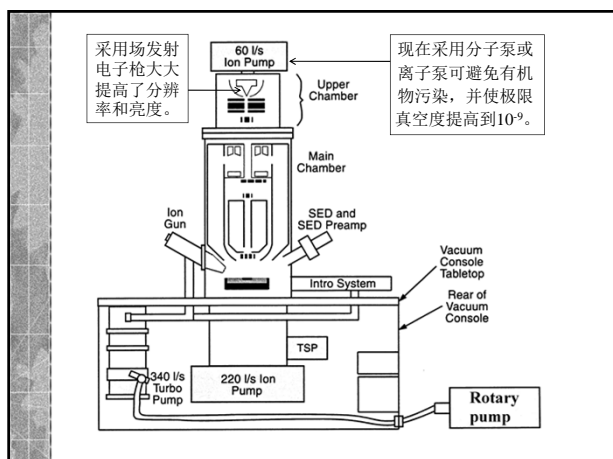
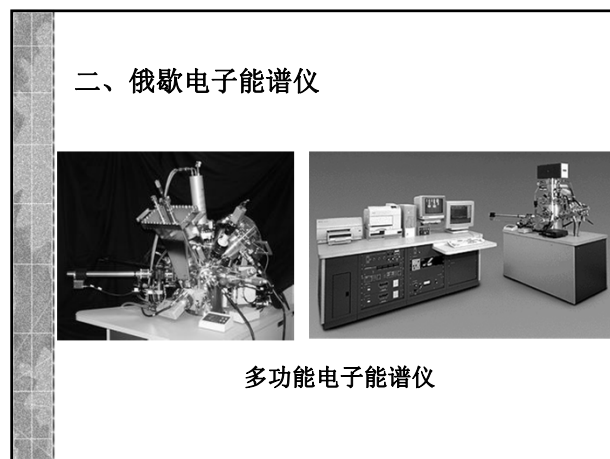
$Z=14 \sim 42$ 时，Auger峰类型为：*LMM* 型；

$Z > 42$ 时，Auger峰类型为：*MNN*和*MNO*型。

*KLL*的第一个字母表示K层被激发产生空穴，第二个字母L表示L层电子跃迁到内层（K层），第三个字母L表示L层产生俄歇电子。

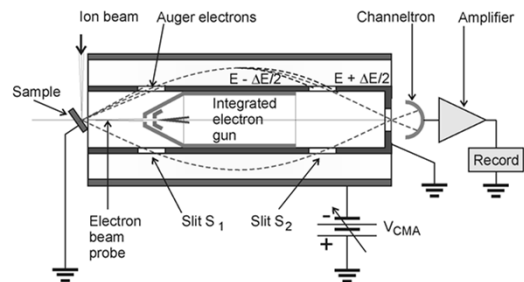
俄歇跃迁几率与俄歇峰的分析

- 根据俄歇电子能量分布图和俄歇几率分布图，对于原子序数小于15的元素，应采用K系列的俄歇峰；
- 原子序数在16~41间的元素，L系列的荧光几率为零，应采用L系列的俄歇峰；
- 原子序数更高时，考虑到荧光几率为零，应采用M系列的俄歇峰。
- 在实际分析中，选用哪个系列的俄歇线还必须考虑到信号强度的问题。如Si元素，虽然K系俄歇线的荧光几率几乎为零，但由于Si *KLL*(1380)线的信号较弱，最常用的分析线则是Si *LVV*(89)。



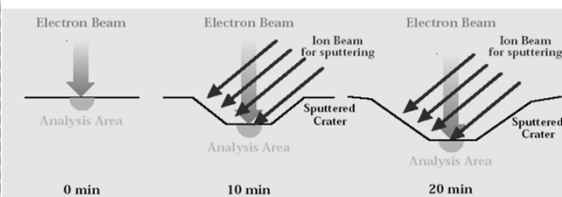
激发电压

- ✧ 在常规分析时，电子束的加速电压一般采用3 kV。为了减少电子束对样品的损伤或降低样品的荷电效应，也可采用更低的激发电压。
- ✧ 对于有些特征俄歇电子能量的较高元素，一般可采用较高的激发源能量，如5 keV。
- ✧ 在进行高空间分辨率的微区分析时，也常用10 keV以上的激发能量。
- ✧ 需注意元素的灵敏度因子是随激发源的能量而变的，而一般手册能提供的元素灵敏度因子均是在3.0 keV, 5.0 keV和10.0 keV的数据。



圆筒镜分析器

Auger 深度剖面

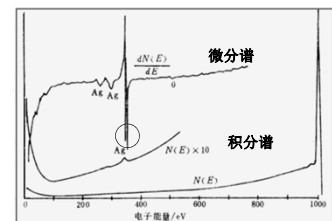


用离子溅射清除分析过的区域的材料，对新露出的坑底进行Auger分析，与溅射过程分开进行。

三、Auger电子能谱分析

电子能谱曲线 $N(E) \sim E$ （直接谱、积分谱）上，Auger谱峰的强度非常低，容易淹没在本底中，采用 $dN(E)/dE$ 微分谱线增强俄歇信号、抑制本底信号，则Auger谱峰明锐，本底平坦。故一般采用微分谱线。

Ag的俄歇能谱



积分谱和微分谱

- ✧ 俄歇谱一般具有两种形式，积分谱和微分谱；
- ✧ 积分谱可以保证原来的信息量，但背景太高，难以直接处理。可以直接获得。
- ✧ 微分谱具有很高的信背比，容易识别，但会失去部分有用信息以及解释复杂。可通过微分电路或计算机数字微分获得。

化学位移

- ✧ 原子“化学环境”变化，不仅能引起俄歇峰的位移（称化学位移），也可引起峰强度的变化。这两种变化同时发生将引起俄歇峰形状的改变。
- ✧ 原子的“化学环境”指原子的价态或在形成化合物时，与该原子相结合的其它原子(元素)的电负性等情况。由于电荷转移引起内层能级变化、化学环境变化引起价电子态密度变化等原因，引起俄歇跃迁能量的变化，导致俄歇峰位移。
- ✧ 一般元素的化合价越正（失去电子多）俄歇电子动能越低，化学位移越负；相反，化合价越负（获得电子多），俄歇电子动能越高，化学位移越正。

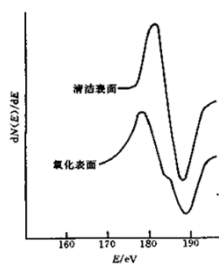
化学位移

- ✧ 对于相同化学价态的原子，俄歇化学位移的差别主要和原子间的电负性差有关。
- ✧ 电负性差越大，原子得失的电荷也越大，因此俄歇化学位移也越大。
- ✧ 对于电负性大的元素，可以获得部分电子荷负电。因此俄歇化学位移为正，俄歇电子的能量比纯态要高。相反，对于电负性小的元素，可以失去部分电子荷正电。因此俄歇化学位移为负，俄歇电子的能量比纯元素状态时要低。

化学位移

- ✧ 正离子有效离子半径较小，极化作用较强，使得俄歇动能降低，俄歇化学位移增大；相反，负离子俄歇化学位移降低。
- ✧ 根据化学位移和俄歇峰形状的变化来进行化学态的分析。

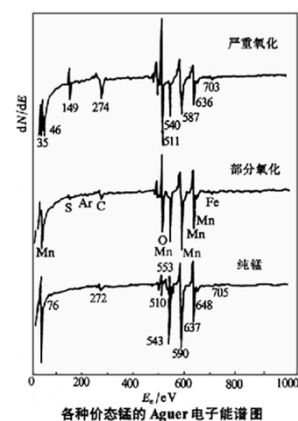
化学位移示例：Mo的俄歇位移



清洁金属表面即使是吸附不到一个单原子层氧也可观测到位移。

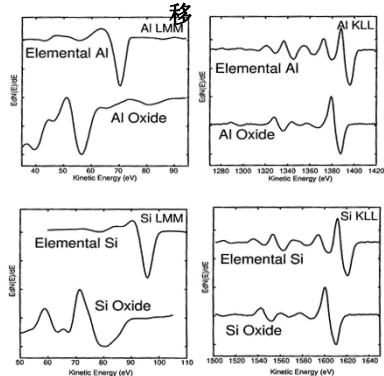
Mo(110)面俄歇能谱

锰的价态与形态分析

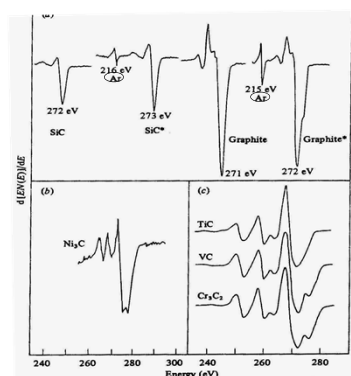


各种价态锰的 Agner 电子能谱图

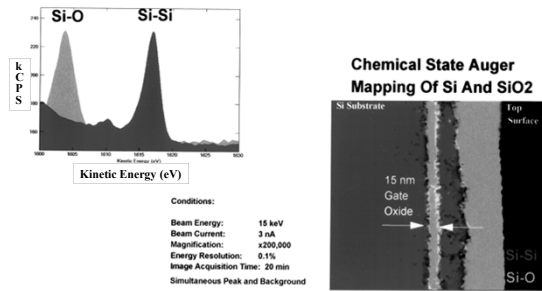
Al和Si的化学位移



C的化学位移



化学态成像



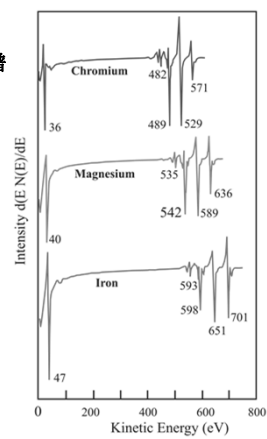
定性分析

将测得的微分谱上的负峰（主峰）的位置与《俄歇电子能谱手册（数据库）》中的标准图谱对照，确定元素的种类，还可根据谱峰的化学位移和谱峰的形状变化，鉴定元素的化学态。可做点、线、面的分析，还可得到元素和化学态图像。在判断元素是否存在时，应通过其所有次强峰进行佐证。

可同时获得二次电子像。

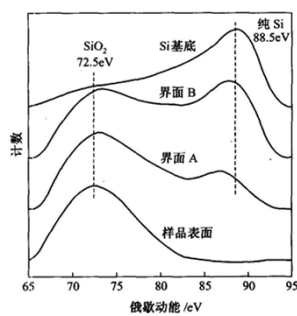
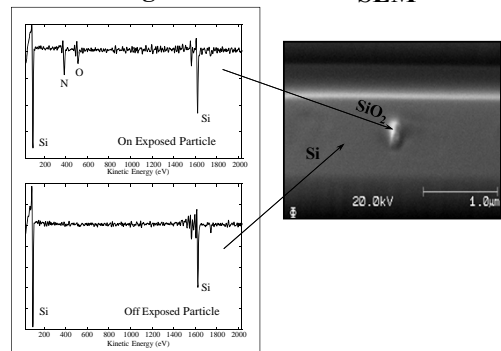
对多数元素的探测灵敏度为原子摩尔百分数 0.1%~1.0%。

Fe、Mg、Cr的微分Auger谱

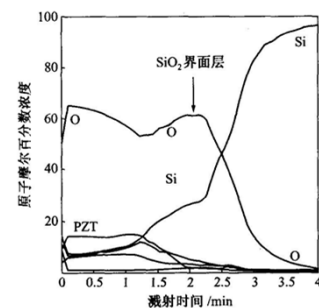


Auger

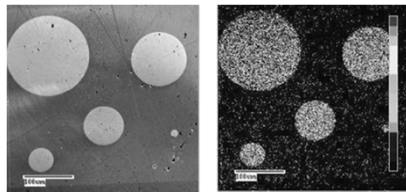
SEM



SiO₂/Si界面不同深度处的Si LVV俄歇谱

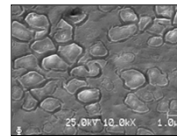


PZT/Si薄膜界面的俄歇深度分析



不同尺寸束斑照射Ni₃Al合金引起氧化（左）的
氧成分Auger电子分布像（右）

67

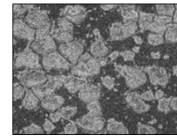


二次电子像

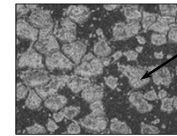


Red=Al Blue=F Magenta=Al+F

Auger 像



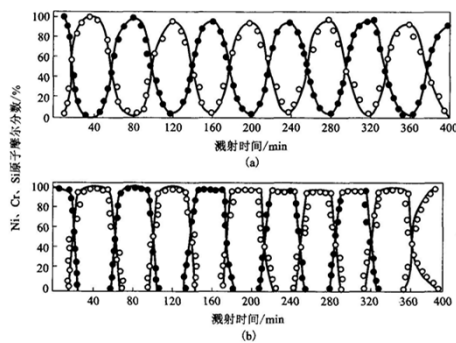
Red=Al Green=O



Red=Al Blue=F Green=O

Al+F+O

F催化Al颗粒氧化



Si衬底上Cr/Ni多层膜的深度剖析图

定量分析

俄歇电子的强度是俄歇电子能谱进行元素定量分析的基础。由于俄歇电子激发过程的复杂性，其定量分析的精度较低，在常规情况下，相对精度只有30%左右，属于半定量分析。定量分析是根据峰的强度来计算。一般采用相对灵敏度因子法作半定量分析，一般以谱线相对高度计算峰的强度。该法对各种影响因素做简化处理，准确性较低，但由于不需标样，因而应用较广。

采用标样法，在待测样品成分与标样成分相似时，分析精度可达5%。

影响因素

- 背散射电子：如果背散射电子动能足够大也可激发俄歇电子。
- 对于固体样品有衍射效应等的影响。
- 俄歇电子的出射角：出射方向不是垂直于表面时，出射路程加长，有效逃逸深度变小。
- 表面粗糙度：电子从粗糙表面逃逸的几率小于光滑表面。
- 荷电位移：对于绝缘样品，有时需要以C KLL峰的俄歇动能278.0 eV作为基准校正荷电位移。
- 分析器参数选择的影响。

俄歇电子能谱提供的信息：

- ✳ 表面元素的定性鉴定；
- ✳ 表面元素的半定量分析；
- ✳ 表面成份的微区分析；
- ✳ 元素的深度分布分析；
- ✳ 元素的化学价态分析；
- ✳ 元素及化学态的二维分布分析。

四、俄歇能谱的特点

- ✧ 能分析除H、He以外的所有元素。
- ✧ 对C、O、N、S、P等轻元素，灵敏度比EDS/WDS高得多。
- ✧ 表面灵敏度高，检测深度在0.5~2 nm，检测极限约为 10^{-3} 原子单层。但体相灵敏度较低，仅达0.1%。
- ✧ 用电子束作为激发源，具有很高的空间分辨率，最小可达到6 nm。
- ✧ 可进行微区分析，横向分辨率约50 nm，深度剖析的深度分辨率为5~10 nm，具有三维分析的特点。
- ✧ 可由断面分析（沿晶断裂）晶界等界面进行分析。
- ✧ 可分析元素的化学态。

俄歇化学与XPS化学位移比较

- ✧ 与XPS相比，俄歇电子能谱虽然存在能量分辨率较低的缺点，但却具有XPS难以达到的微区分析优点。
- ✧ 一般情况下俄歇电子由于涉及到三个原子轨道能级，其化学位移要比XPS的化学位移大得多。某些元素的XPS化学位移很小，难以鉴别其化学环境的影响，而俄歇化学位移更适合于表征化学环境的影响。
- ✧ 同样在XPS中产生的俄歇峰其化学位移也比相应XPS结合能的化学位移要大得多。
- ✧ 俄歇峰的位置与入射电子能量无关，可据此区分AES峰和XPS峰。

四、俄歇能谱的局限性

- ✧ 不能分析H、He；
- ✧ 定量分析准确性不高；
- ✧ 对多数元素的探测灵敏度仅为原子摩尔百分数的0.1%~1%；
- ✧ 对于不导电样品存在荷电问题；
- ✧ 可对一些有机样品和生物样品造成损伤；
- ✧ 对于某些样品，电子束轰击会引起表面原子位移、分解、聚合、还原等现象，造成假象；
- ✧ 离子溅射可能产生一些假象。

五、应用

AES是表面分析的主要手段，如表面成分分析、晶界成分分析、薄膜成分分析、表面偏析分析、深度成分剖析、微区成分分析等，可进行元素的选点分析、线扫描分析和面分析。在金属、半导体、电子材料、机械、陶瓷材料、薄膜材料、薄膜催化材料等方面有重要的应用，尤其是在纳米薄膜和微电子器件领域。

通过离子束溅射进行不同深度剖面的成分分析，深度分析速度和分辨率优于XPS（可达5 nm）。

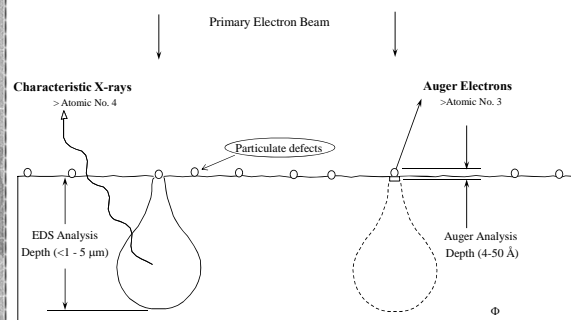
可进行表面化学过程（如腐蚀、氧化、催化）研究。要求样品表面清洁、平整。



多功能电子能谱仪（测试中心）

性能指标：能量分辨率：0.48eV，成像空间分辨率：3微米，最小分析区域：15微米
主要附件：AES、SEM、SAM、UPS、ISS
（俄歇空间分辨率：95 nm）

EDS与AES比较



入射电子作用产生各种电子信息的能量分布

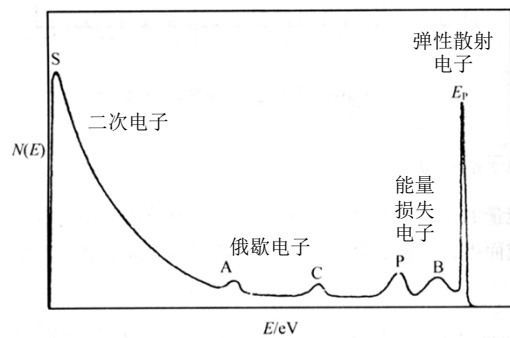


图 16-9 电子能谱能量分布曲线

AES与XPS的比较

	XPS	AES
鉴别种类与灵敏度	强	强
空间分辨率	较弱	强
定量分析	较强	弱
化学位移	小	较大
微区分析	不能	能
分析速度	较慢	较快

The End.

谢 谢 ！