

处于基态的,而后两种方法则关系到处于激发态的芯能级.

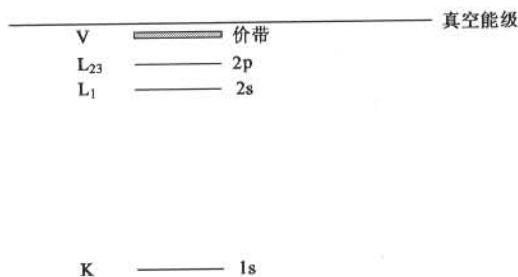


图1 固体内电子的能级图

(芯能级仍是分立的,同自由原子内的电子能级相比仅有些微的位移.而价电子的能级则交叠形成能带.能带一般在真空能级以下35eV的范围内)

2.1 X射线光电子能谱

X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)的物理基础是光电效应:当一束足够能量的光子照射到固体表面时,能够观测到电子自固体表面的发射.关于光电效应的理论解释自19世纪80年代到20世纪20年代得以不断完善.因为正确地解释了光电效应,爱因斯坦(Einstein A)获得了1921年度的诺贝尔物理学奖.1951年Steinhardt和Serfass首先把光电子发射应用于化学分析.其后在20世纪50年代到60年代,瑞典的Siegbahn K小组发展了ESCA的理论和成套仪器,并首创ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis的缩写,意为用于化学分析的电子谱学)一词.Siegbahn本人也因此获得了1981年度的诺贝尔物理学奖.

常见的光电子能谱仪由安装在超高真空室上的一个双阳极(Mg/Al)X射线源和半球能量分析器组成.能谱仪一般还配备一个氦放电灯、电子枪以及离子枪.氦放电灯、电子枪分别用于紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)和俄歇电子能谱,离子枪用于样品处理. Mg靶和Al靶的 K_{α} 线分别为1253.6eV和1486.6eV,可以满足常规的X射线光电子能谱分析的要求.图2显示的是一台英国VG公司生产的电子能谱仪ESCA-Lab. XPS谱定性地可用于辨别元素,确定元素芯能级在样品中的化学位移.定量方面,它可以确定样品表面的组分,配合适当的刻蚀手段还可以做深度轮廓分析(depth profiling).原子被光子离化后,其能级上的空位会以多种方式影响光电子的能量分布,研究XPS谱的精细结构并配合量子化学计算,可以获得

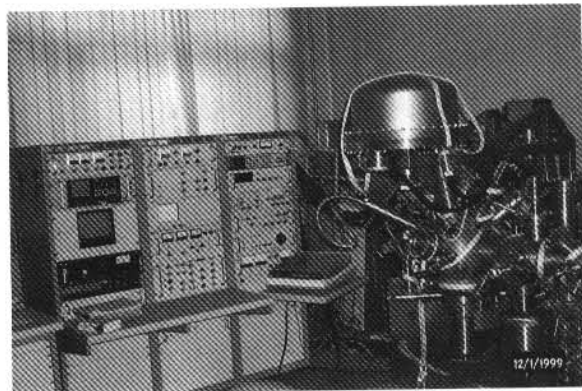


图2 大型表面分析仪器ESCA-Lab Mark II
(仪器包括半球形分析器,X射线源,氦放电灯,电子枪,离子枪和中和电子枪,可同时做XPS,UPS和AES谱分析)

对样品电子结构的非常深入的了解.

X射线光电子能谱是通过确定光电子发射时所处能级的结合能来辨识样品中的元素构成的.根据方程

$$E_b = h\nu - E_k - e\phi, \quad (1)$$

式中 E_b 是电子的结合能, E_k 是出射电子的动能, $e\phi$ 是谱仪(注意,不是样品的)的功函数,则可以把测得的电子计数关于电子动能的函数转换成电子计数关于结合能 E_b 的函数,从而使得谱线的主要特征峰位不依赖于入射光子能量.图3是溅射法合成的CN薄膜的XPS谱,在285eV附近的C 1s线和400eV附近的N 1s线非常容易识别.在531eV附近的强峰是O 1s线,是由样品表面上吸附的氧原子引起的.对于C等轻元素来说,其XPS谱简单地由一条谱线和相应的俄歇峰组成.由于俄歇峰受化学环境的影响较大,近年来X射线激发的俄歇谱在材料的化学分析中也受到广泛的重视.

做化合物和合金分析时,元素A的XPS特征峰强度 I_A 正比于其原子密度,进一步地是正比于该元素所占的比例 C_A ,即

$$I_A = S_A C_A, \quad (2)$$

S_A 称为灵敏度因子,则样品的组分由下式计算给出:

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum I/S}. \quad (3)$$

注意到光电子强度 I 强烈依赖于光电子的逃逸深度,因此上式仅当样品在所采用谱线的信息深度内均匀时才给出近似正确的结果.不同元素的灵敏度因子由采用的仪器以及测量几何所决定,并一定程度上随样品稍有变化.在利用(3)式做深度轮廓

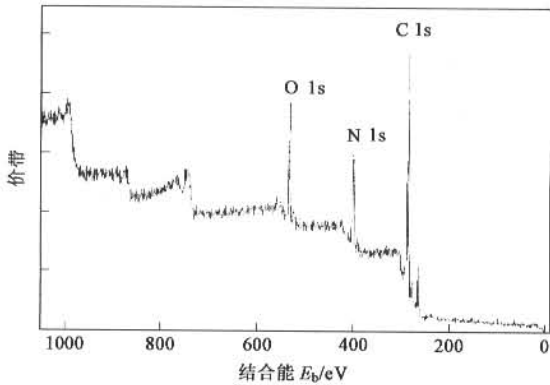


图3 溅射法合成的CN薄膜的XPS谱
($h\nu = 1253.6\text{eV}$, O 1s峰是由表面吸附引起的)

分析时,其深度分辨率由光电子的非弹性平均自由程决定.电子在固体中的非弹性平均自由程 λ 随电子能量的变化近似地遵循一个普适的规律.改变光子入射或电子出射的角度(相当于改变电子在固体中的路程)则会观察到谱线相对积分强度的变化.利用这一现象可以定性地判断谱线对应原子在表面层的深度分布.配合 λ 的精确数值和样品表面结构的模型,甚至可以得到关于原子在表面层的深度分布的定量信息.这在多层膜的非破坏性分析中尤为重要.

光电子的动能并非由其初始占据能级的结合能简单地决定的.光子自芯能级激发出一个电子后,原子处于高激发态而进入弛豫过程.弛豫过程对光电子动能的影响可以高达10eV.如果原子的电子结构可以用L-S耦合描述,则去除一个芯能级电子后,其离子可以有不同的电子构型,表现在光电子谱上则会出现结合能稍有差别的多重谱线.比如来自NO分子的N 1s谱线是相差1.5eV的双峰,而在顺磁的 N_2 分子中就观察不到这一现象.离子弛豫过程可能会把另一电子激发到高能态,甚至进一步离化,这时在主峰的高结合能一侧会观察到一系列的卫星峰.

早期的XPS研究就发现,固体中同一元素的不等价原子会引起芯能级的改变,这一现象被称为化学位移.原子的不等价可由多种因素引起:不同的氧化态,不同的化学环境,不同的晶格占位等等.化学位移的直接原因是,当价电子的电荷分布改变时,芯能级电子感受到不同的静电势.化学位移可大可小,典型的如C在某些高分子中同一芯能级对应的谱线可以相差几个eV;而在所谓的全碳结构(纳米管、富勒烯、类金刚石)中虽然能观察到谱线的加宽,但

要分解出明显的单个子峰并指定相应的化学环境却是非常困难的.

同其他电子谱一样,XPS分析绝缘体材料时会遭遇荷电效应的麻烦.绝缘体由于光电子发射而带上正电荷,因此引起谱漂移和谱线加宽.解决办法之一是在绝缘体表面蒸镀一层金膜或碳膜;另一个办法就是配置中和枪(flood gun).中和枪发射极低能量的电子(约1eV),绝缘体带电后就会吸收这些低能电子而被中和.如果绝缘体材料是粉末的话,另外一个选择就是把粉末压入金属钢,形成薄层再分析.

使用常规X射线源的XPS,分析范围为几个毫米大小,因此结果是来自较大范围的平均值.现代光电子技术的发展催生了光电子显微术(photoemission electron microscopy, PEEM).通过扫描入射光束,探测光电子的特征随位置的变化,可以获得样品元素构成的显微像.利用透镜光阑限制进入分析器的光电子范围,PEEM能够实现好于20nm的空间分辨率. PEEM技术可以灵活地选择形貌衬度、功函数衬度、化学衬度或磁衬度,为所研究的表面成像.

光电子谱是一门古老而又年轻的实验方法.随着人们对电子光发射现象认识的不断深入,仪器科学的不断进步,光电子谱学还会不断焕发出新的面貌.光电子谱学相关实验技术在物理、化学、材料科学、半导体科学与器件等领域获得了越来越广泛的应用.举例来说,以前的X射线源(Mg/Al靶)其谱线包括 $\text{K}_{\alpha 1, \alpha 2}$ 双线和较弱的连续谱,这极大地限制了XPS的能量分辨率.现在,罗兰圆半径达500mm的X射线单色仪已经商业化.单色仪不仅提高了XPS能量分辨率,还缩小了束斑尺寸(可达 $30\mu\text{m}$),使得XPS微区化学分析成为常规分析科目.目前光电子谱相关实验技术的主要开发供应商为英国的VG microtechnology公司,德国的Omicron公司,美国的Physical electronic公司和瑞典的Gammadata等多家大公司.科研人员可以根据研究内容的要求,构造满足不同用途的包括光电子谱仪、其他各种分析仪器和材料处理/制备手段的集成化系统.

2.2 俄歇电子谱

俄歇电子谱(Auger electron spectroscopy, AES)是以法国科学家Pierre Auger发现的一个现象命名的.1920年,Auger在用云室研究 α 粒子与原子碰撞时发现产物中某种带电粒子的圆形轨迹的半径不依赖于 α 粒子的初始能量,而只同原子的种类有关.后来进一步的研究发现,这种带电粒子是由原子中激发出来的电子,其动能仅由原子的电子能级所决