

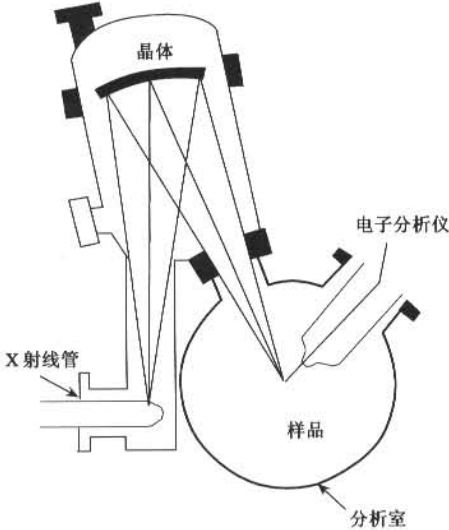


图4 单色小束斑 X 射线发生原理图

定. 这种现象即被命名为俄歇现象. 由于俄歇电子的动能是原子的一个特征量, 因而可以用来做元素分析.

设想原子某内层能级(比如 C 1s 能级)上的一个电子被外来的电子、光子或离子激发后逸出, 在该能级上留下一个空位. 此时原子处于高激发态. 外层的电子会自发跃迁到该空位, 使原子发生弛豫. 多余的能量通过辐射或非辐射途径消耗掉. 如果是辐射途径, 原子发射特征的 X 射线; 如果是非辐射途径, 则外层电子填充内层空位时会把另一个同壳层或更外层的电子激发到真空能级以上, 而在原子中留下两个能量较低的空位. 那个出射的电子就叫做俄歇电子(见图5). 测得了俄歇电子的动能, 即可判定原子的种类. 注意到激发态原子的辐射弛豫的几率同原子核素数 Z 的四次方成正比, 虽然 Li 以上的元素都有俄歇峰, 但俄歇电子谱显然更适合分析轻元素. 由于俄歇过程的初始态的结合能在 1keV 左右, 所以激发用的电子束初始能量为 3keV 或 5keV, 以尽量获得较大的离化几率.

在俄歇电子谱学记号中, 人们把主量子数为 1, 2, 3... 的电子能级分布记为 K, L, M 等等, 因此, 俄歇过程和俄歇电子被标记为 KLL, LMM, 等等, 其中最小量子数轨道为初始空位所处的轨道, 较大量子数轨道标记俄歇过程发生后剩余两个空位所在的轨道. 俄歇电子的动能可由相关轨道的结合能估算出来, 比如对 $KL_1L_{2,3}$ 俄歇过程, 俄歇电子的动能可由下式给出:

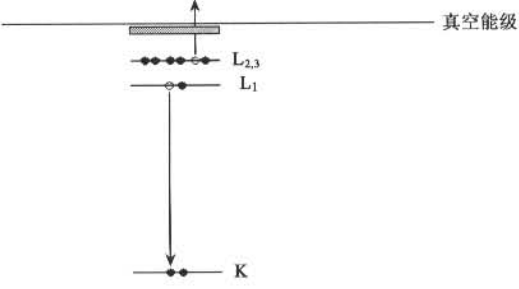


图5 $KL_1L_{2,3}$ 俄歇过程的图解

(L_1 能级上的一个电子填充到 K 能级的空位, 多余的能量把 $L_{2,3}$ 能级上的电子激发到真空能级以上, 俄歇过程留下两个空位)

$$KE \approx (E_K - E_{L_1}) - E_{L_{2,3}} \quad (4)$$

注意俄歇过程中原子始终处于激发态, 而基于定态结合能的计算只能给出俄歇电子动能的粗略估计.

俄歇电子谱仪一般采用采用垂直入射几何. 电子进入固体会和固体内的电子发生强烈的相互作用, 在一个较小的体积内(尺寸约为 $1\mu\text{m}$) 损失全部的能量. 通过电子碰撞处于激发态的原子发射俄歇电子. 俄歇电子同样会和固体内的电子强烈相互作用, 能够从固体内成功逸出的俄歇电子都源于固体表面下几至几十纳米的范围, 因而俄歇电子谱学是一种表面化学分析技术.

由电子束激发的俄歇电子经过能量分析器后, 叠加在能量较低的二次电子和能量部分损失的反射电子构成的强的背景上, 在 $N(E)$ 关于 E 的谱图上表现为小的, 宽度为几个至十几 eV 的鼓包. 为了突出俄歇电子, 依赖于所采用的分析器或后处理算法, 俄歇电子谱一般会被表达成 $dN(E)/dE$ 或 $E[dN(E)/dE]$ 关于 E 的形式(见图6).

如上所述, 引发俄歇过程的初始空位可以由光子引起的, 因此光电子谱上同时有伴随的俄歇峰. 由于实际的光电子谱设置下同一内能级对应的光电子的动能总大于俄歇电子的动能, 因此俄歇电子总处于较高背景上. 所以光电子谱上的俄歇峰很少用做分析. 但有一个例外, 在光电子谱分析绝缘样品时, 如果荷电效应未被有效消除, 则光电子峰位发生移动, 无法用来研究原子的化学环境造成的化学位移. 但是, 荷电效应不影响俄歇参数 α , 即最明锐的俄歇谱线的动能与相应的光电子谱线的结合能之和,

$$\alpha = h\nu + E_A(K) - E(K), \quad (5)$$

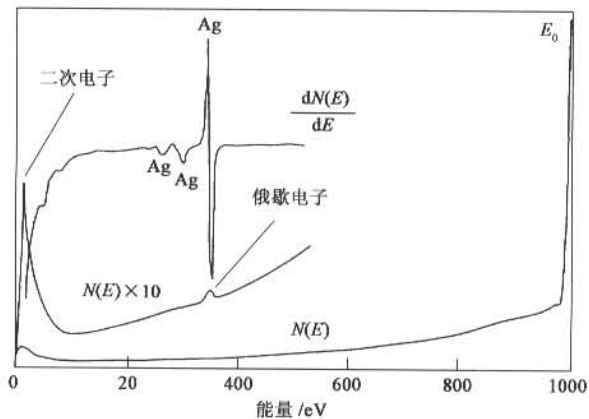


图6 Ag的AES谱

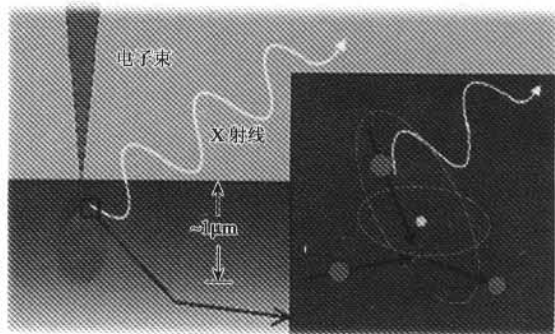
[在 $N(E)$ 关于动能 E 的分布曲线上只是一个小鼓包,微分后的 $dN(E)/dE$ 关于 E 曲线上峰型非常明显]

其中 $E(K)$ 是自能级 K 激发的光电子的动能, $E_A(K)$ 是由能级 K 上的空位诱发的俄歇电子的动能. 一般地,俄歇峰的化学位移较之光电子谱线的化学位移要大得多,这是因为俄歇过程是一个双电子过程,涉及到一个双重离化的终态. 在这种情况下,可以通过比较俄歇参数研究元素在绝缘固体中的化学位移.

2.3 X 射线荧光光谱

当原子的内壳层一个电子被离化后留下一个空位,原子处于高激发态. 原子弛豫的方式之一是其外层电子填充该空位,同时发射一个光子(见图7). 光子的能量为跃迁前后原子能量之差, $h\nu = E_i - E_f$, 近似地可表示为所涉及的两电子能级结合能之差. 依据光子探测方式不同,X 射线荧光光谱分为能量色散 X 射线分析 (energy-dispersed X-ray analysis, EDX) 和波长色散 X 射线分析 (wavelength-dispersed X-ray analysis, WDX). 前者所用探测器直接检测光子能量,比较常用,而后者所用探测器检测光子的波长. 检测光子能量的探测器为一本征半导体,当 X 射线光子入射到半导体上时会产生电子-空穴对,在偏压驱动下漂移到电极上,形成一个电脉冲,此电脉冲放大后被记录. 电子-空穴对的产额与 X 射线光子能量正相关,该电脉冲的强度可校准为光子能量. 测量特征 X 射线的能量可以判定样品中的元素. 测量精度为 0.1wt%. 如上所述,原子辐射跃迁的机率同 Z 的四次方成正比,因而这一方法对重元素比较灵敏. 但随着探测技术的进步,目前用 EDX 可以很容易测定元素 B 的存在.

相反的过程一样可以用于化学分析. 设想用能量连续的 X 射线照射样品. 当 X 射线光子能量等于

图7 电子束激发特征 X 射线的发射过程,电子束作用的体积范围约为 $1\mu\text{m}$

某能级的结合能时,X 射线的吸收系数突变,即存在 X 射线吸收边. 吸收边的位置对应原子芯能级,所以可以做材料的化学分析,这种方法叫做能量色散 X 射线吸收谱 (energy dispersive X-ray absorption spectroscopy, EDXAS).

EDX 的能量分辨率约为 180eV,而使用晶体衍射的波长色散的方法,其能量分辨率可达到 10eV,现在已有报道称分辨率可高达 2eV,因而铁的间距为 13eV 的 $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ 双峰可以轻易分辨出来.

EDX 以前多配置在扫描电镜上,但现在也配置在透射电镜上. 这两种电镜所使用的入射电子束的初始能量不同,前者为 5 至几十 keV,而后者经常超过 200keV. 对于离化能量为 1keV 量级的电子能级来说,后者的离化效率显然小得多,相应地,X 射线的产额也少得多,但现代透射电镜电子束亮度高,所用的光子探测器灵敏度也大为提高,因此 X 射线的产额也不再是个问题,EDX 可以探测所有 $Z > 5$ 的元素. 附图 8 为一典型的 EDX 谱. 由于高能量的 X 射线在出射过程会不断受到散射,因此低能量峰的背景比较高.

同电子相比,X 射线在固体内的自由程大得多,EDX 方法探测的信息深度由初始电子束的能量决定,一般地在微米量级,所以 EDX 是一种体材料分析方法.

EDX 方法易受杂散峰的影响 (spectral artifact), 包括母峰下 1.74keV 处由硅探测器引起的逃逸峰,由双光子同时到达探测器引起的合峰,由杂散电子束或 X 射线照射到系统上引起的 Fe 特征峰,等等. 这些假峰 (false peaks) 的出现对尤其是微量或痕量元素的辨识增加不少困难,在实际操作中应特别注意.

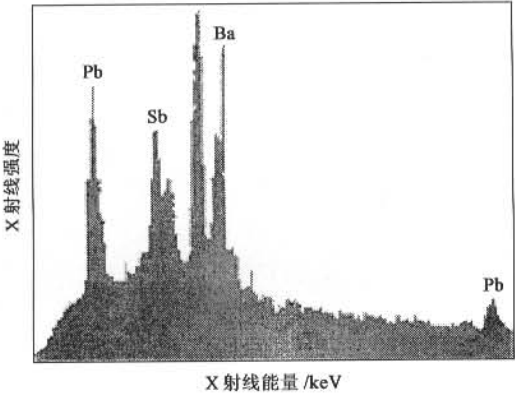


图8 典型的EDX谱

2.4 电子能量损失谱

一束具有一定能量的电子入射到固体上,由于共同固体原子,尤其是其中的电子,发生强烈的相互作用导致部分能量的损失,其中某些损失的能量值是关于固体特征的,因而可以用来分析固体的某些特征.这种电子谱学就被称为电子能量损失谱学 (electron energy loss spectroscopy, EELS).

电子能量损失谱实际是一个非常模糊容易引起歧义的字眼,因为特征能量损失过程依赖于入射电子束的初始能量.当入射电子的初始能量为几个电子伏特时,电子只和最表面的原子(包括吸附原子)相互作用,这时特征能量损失为几十至几百 meV,是由表面原子的振动和转动能级的激发造成的.这种意义下的 EELS 可以用于研究表面吸附原子或分子的位置、键长及取向.如果电子能量为几百甚至几千 eV,这时引起特征能量损失的是固体内电子的集体振荡,或称为等离子体激元(plasmon).这种意义



图9 配备X射线能量探测器和平行电子能量探测器的JEOL JEM-200CX型透射电镜

下的 EELS 技术可以定量分析材料内的自由电子密度.

可以作为材料化学分析手段的 EELS,所用电子束的初始能量可以高达几十万电子伏特,引起特征能量损失的是原子内壳层上电子的电离.因此能量损失是元素的特征量.这种意义下的 EELS 多配置在透射电镜上.能量高达几十万电子伏特的电子束可由透射电镜中的电子枪提供,这就是为什么这种 EELS 几乎全部集成在透射电镜上的原因.在电子路径上加装一个电子能量分析器和电子探测器,就能够获得 EELS 谱.图9是一台 JEOL JEM-200CX 型透射电镜,中间长筒柱为电子枪和透镜系统;左侧较高的筒柱状附件为EDX用X射线能量分析器,左侧较低的筒柱状附件为平行电子能量分析器.

EELS 谱的特点:一是其获得的化学信息是高度局域化的,可以用来分析各种材料的微区化学,极端条件下化学信息仅来源于几个原子;二是可以方便地扫描成像,给出元素的二维分布.其缺点是价格昂贵,探测能量损失的范围窄,所以只能分析轻元素,且定量分析的能力较差.

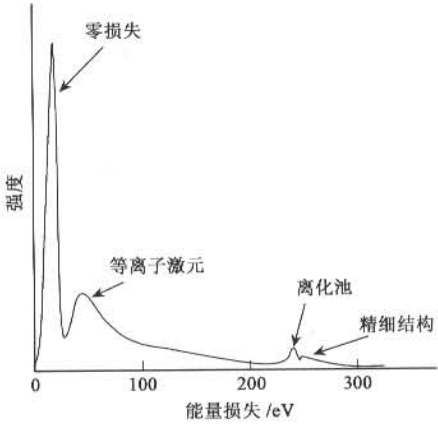


图10 典型的能量损失谱

EELS 谱包括几个特征部分:零损失的弹性峰,等离子体激元;离化边和离化边精细结构,多重散射电子等(见图10).离化边的位置是原子特征的,其位置可以确定化学元素,而离化边精细结构则提供元素的化学环境,甚至电子的态密度等信息.

(未完待续)