

## 第十二章 X射线光电电子能谱分析

---

1. 发展概况
2. 基本原理
3. 设备结构
4. 实验方法
5. XPS谱图分析
6. XPS的应用

## 发展概况

---

- 19世纪末赫兹就观察到了光电效应，
- 20世纪初爱因斯坦建立了有关光电效应的理论公式
- 直到1954年，瑞典皇家科学院院士，Uppsala大学物理研究所所长，K.Seigbahn教授领导的研究小组创立了世界上第一台光电子能谱仪



## 2. 基本原理

---

- **2.1 光电子的产生**
- 光电效应
- 光电发射定律
- 弛豫效应
- **2.2 化学位移**
- 分子电位---电荷势模型
- 与元素电负性的关系
- 与原子氧化态的关系

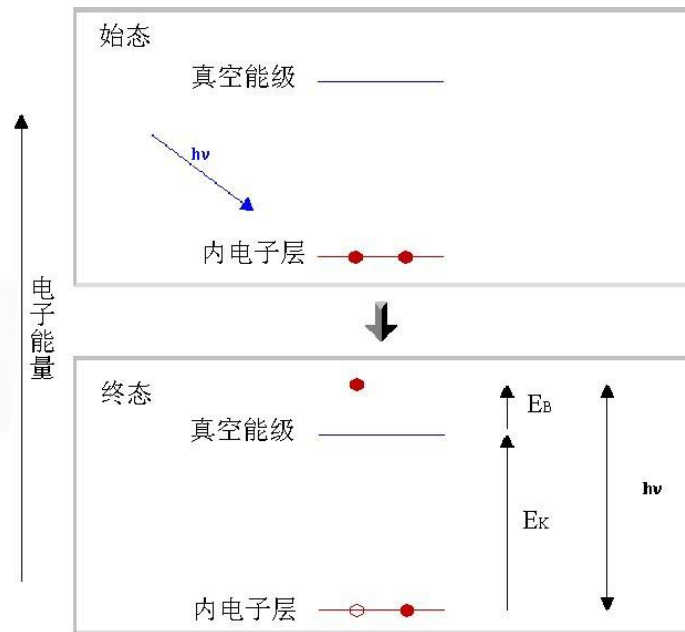


# 光电效应

---

- 当一束能量为 $h\nu$ 的单色光与原子发生相互作用，而入射光量子的能量大于原子某一能级电子的结合能时，发生电离：
- $M + h\nu = M^{*+} + e^{-}$
- 光电效应过程同时满足能量守恒和动量守恒，入射光子和光电子的动量之间的差额是由原子的反冲来补偿的。
- 由于需要原子核来保持动量守恒，因此光电效应的几率随着电子同原子核结合的加紧而很快的增加，所以只要光子的能量足够大，被激发的总是内层电子。外层电子的光电效应几率就会很小，特别是价带，对于入射光来说几乎是“透明”的。

# 光电发射定律



$$h\nu = E_B + E_K$$

即光子的能量转化为电子的动能 $E_K$ 并克服原子核对核外电子的束缚 $E_B$

$$E_B = h\nu - E_K$$

# 光电发射定律

---

- 对气态原子或分子

$$E_B^v = hu - E_K^v$$

- 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以及样品导电特性所引起的附加项。

$$E_B^F = hu - E_K^F - \Phi_S$$

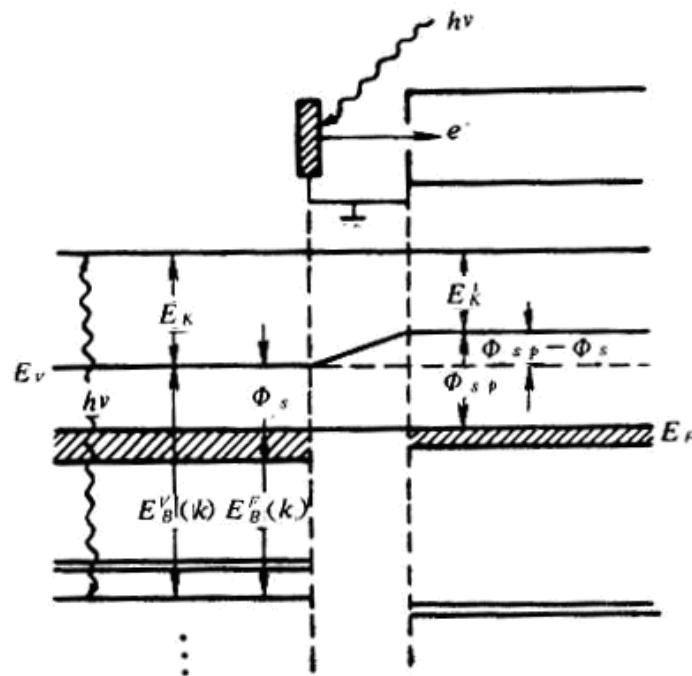
电子结合能 $E_B$ 可定义为把电子从所在能级移到费米（Fermi）能级所需的能量

逸出功（功函数） $\Phi_S$ 固体样品中电子由费米能级跃迁到自由电子能级做需的能量为逸出功。

自由电子动能 $E_K$ 。

# 光电发射定律

- 当样品与样品台的良好接触，且一同接地时，若样品的功函数 $\Phi_s$ 小于仪器材料功函数 $\Phi_{SP}$ ，电子从样品向仪器迁移，使谱仪的入口处带负电，产生了接触电位差，其值等于谱仪的功函数与样品功函数之差。
- 这个电场阻止电子从继续样品向仪器移动，当达到动态平衡时，它们的化学势相同，费米能级 $E_F$ 完全重合。
- 当具有动能 $E_K$ 的电子穿过样品至谱仪入口之间的空间时，受到上述电位差的影响而被减速，动能由 $E_K$ 降低到 $E_K'$ 。
- $E_K + \Phi_S = E_K' + \Phi_{SP}$
- $E_B^F = hu - E_K' - \Phi_{SP}$
- 其中  $hu$ 、 $\Phi_{SP}$  为常数，而 $E_K'$  可测。



# 弛豫效应

---

- 电子从内壳层出射，结果使原来体系中的平衡势场被破坏，形成的离子处于激发态，其余轨道电子结构将作出重新调整。原子轨道半径会发生变化。这种电子结构的重新调整叫电子弛豫。
- 弛豫的结果使离子回到基态，同时释放出弛豫能。
- 由于在时间上弛豫过程大体的与光电发射同时进行，所以弛豫加速了光电子的发射，提高了光电子的动能。结果使光电子谱线向低结合能一侧移动。





## 2.2化学位移

---

- 同种原子处于不同化学环境而引起的电子结合能的变化，在谱线上造成的位移称为化学位移。
- 化学环境不同有两方面含义：一是指与它结合的元素种类和数量不同；二是指原子具有不同的价态。

# 化学位移的解释：分子电位--电荷势模型

---

- 轨道电子的结合能由原子核和分子中的电荷分布确定。
- 原子在与其它原子化合成键时发生了价电子转移，价电子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层轨道电子结合能产生一定的影响。结合能位移可表示成
- $$\Delta E_B^A = \Delta E_V^A + \Delta E_M^A$$
- $\Delta E_V^A$ 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；
- $\Delta E_M^A$ 则表示分子M中其它原子的价电子对A原子内层电子结合能位移的贡献

# 化学位移与元素电负性的关系

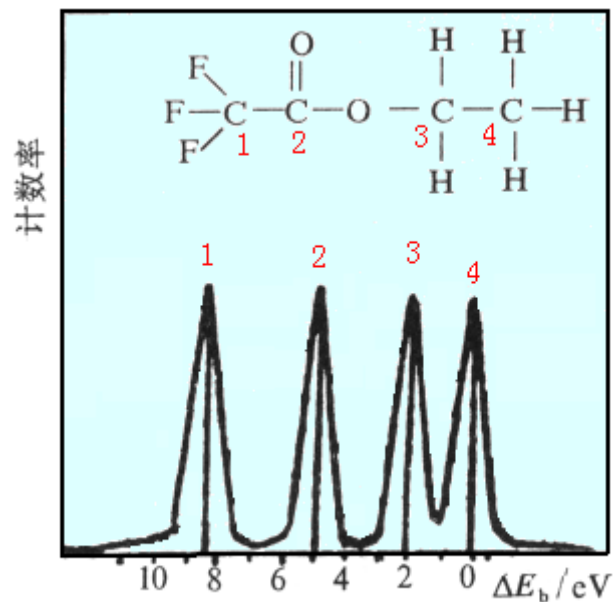
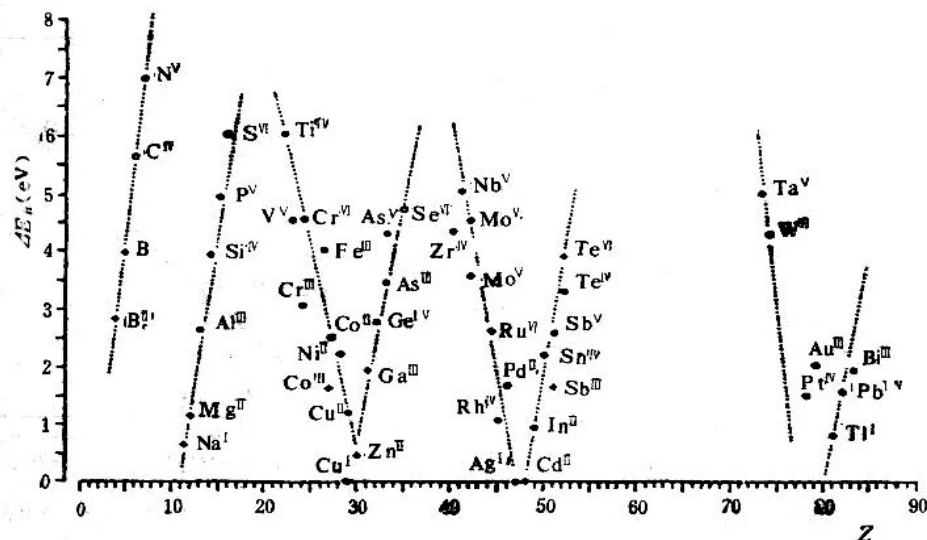


图 三氟乙酸酯中 C 1s 的 XPS 谱

- 用卤族元素X取代CH<sub>4</sub>中的H，C原子周围的负电荷密度较未取代前有所降低，这时C的1s电子同原子核结合的更紧，因此C1s的结合能会提高
- 元素的电负性大小次序为F>O>C>H
- 分子中某原子的内层电子结合能位移量 $\Delta E_B^A$ 同和它结合的原子电负性之和有一定的线性关系

# 化学位移与原子氧化态的关系

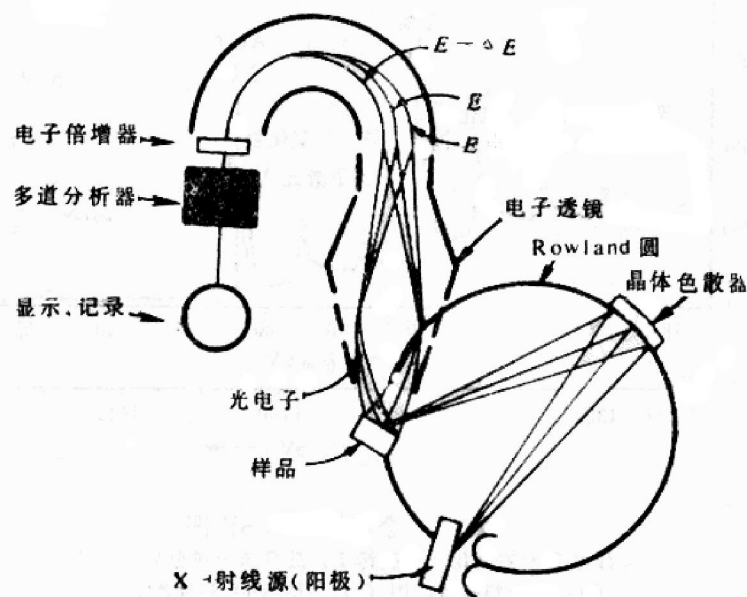
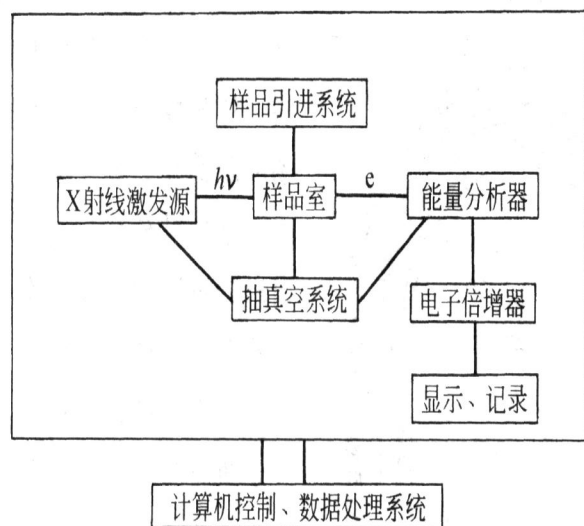


理论上，同一元素随氧化态的增高，内层电子的结合能增加，化学位移增加。

但也有特例，如： $\text{Co}^{2+}$ 的电子结合能位移大于 $\text{Co}^{3+}$ 。

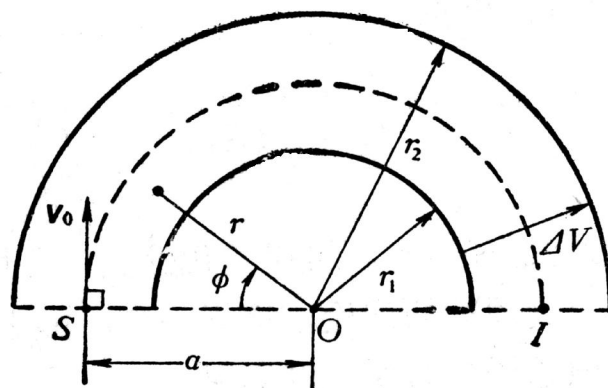


### 3. X射线光电电子能谱仪



- X射线能谱仪的基本组成，最主要部件：激发源；能量分析器；和电子探测器

# 光电子能量分析器



- 半球形电子能量分析器有两个同心半球面构成，两个半球间的电位差为 $\Delta V$ ，内球接地，外球加负电压。若要能量为 $E_K$ 的电子沿平均半径 $r$ 轨道运动，则需满足：

- $$\Delta V = \frac{1}{e} \left( \frac{r_2}{r_1} - \frac{r_1}{r_2} \right) E_K$$
  $e$ 为电子的电荷

- 改变 $\Delta V$ 便可选择不同的 $E_K$ ，如果在球形电容器上加一个扫描电压，会对不同能量的电子具有不同的偏转作用，从而把能量不同的电子分离开来。



## 4. 实验方法

---

- (a) 仪器校正。最好的方法是用标样来校正谱仪的能量标尺，常用的标样是Au, Ag, Cu, 纯度在99.8%以上。
- (b) 接收宽谱。扫描范围为0~1000eV $E_B$ 或更高，它应包括可能元素的最强峰，能量分析器的通能（pass energy）~100eV，接收狭缝选最大，尽量提高灵敏度，减少接收时间，增大检测能力。
- (c) 接收窄谱。用以鉴别化学态，定量分析和峰的解叠。必须使峰位和峰形都能准确测定。扫描范围<25eV，并减小接收狭缝。可减少步长，增加接收时间来提高分辨率。



## 5. XPS谱图分析

---

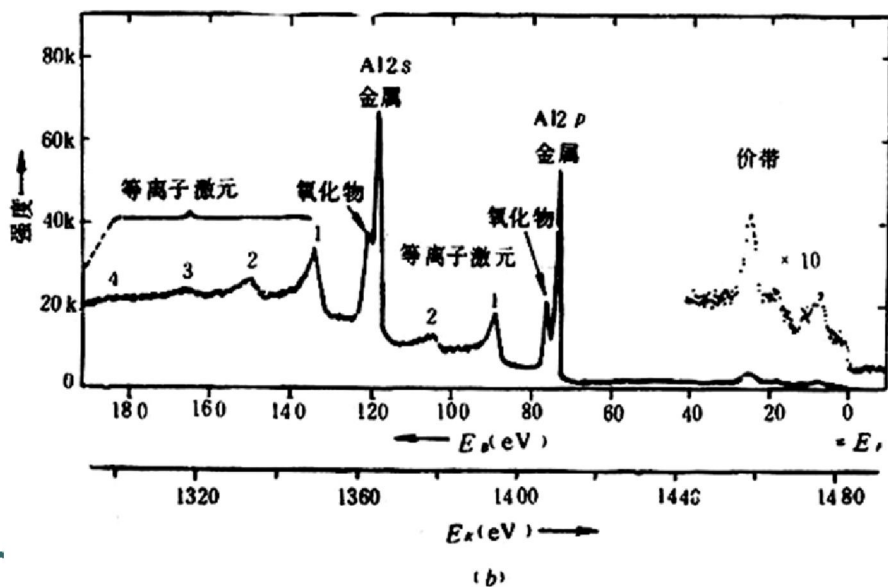
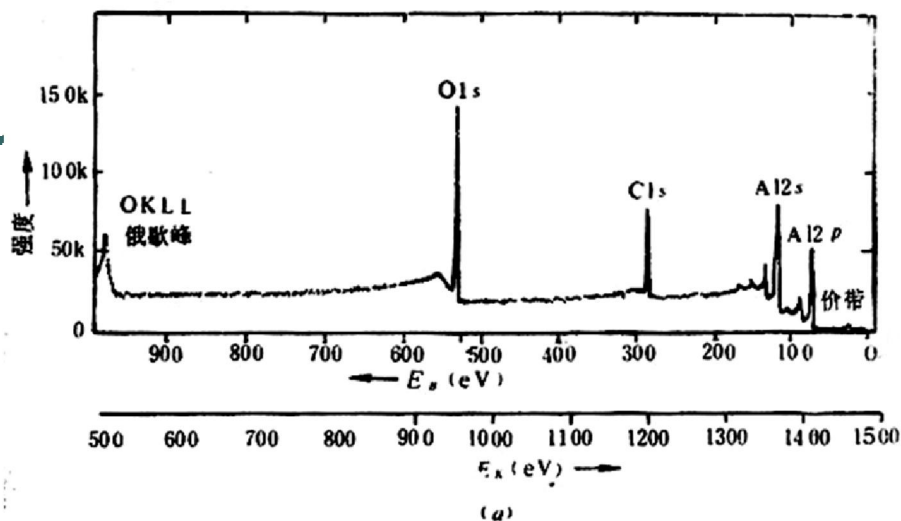
- **XPS谱图**
- 光电子线及伴峰
- 样品中元素分布的测定



# XPS谱图

图的横坐标是光量子动能或轨道电子结合能(eV)。谱图的纵坐标表示单位时间内检测到的光电子数。

谱图中除了Al, C, O的光电子谱峰外, 还显示出O的KLL俄歇谱线, 铝的价带谱和等离子激元等伴峰结构。



# 光电子线及伴峰

---

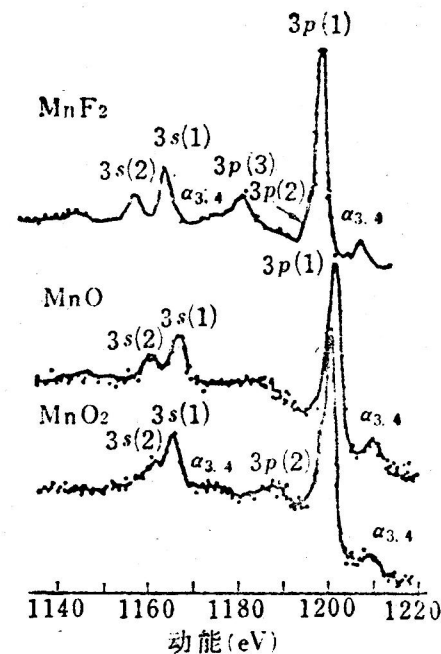
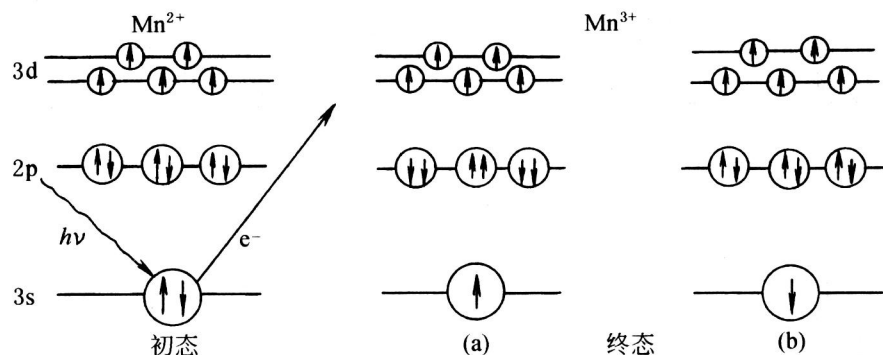
- 1) 光电子线。主量子数 $n$ 小的峰比 $n$ 大的峰强； $n$ 相同，角量子数 $L$ 大的峰比 $L$ 小的峰强；
- 2) X射线卫星峰（X-ray satellites）用来照射样品的X射线未经过单色化处理，那么在常规使用的Al  $K_{\alpha 1,2}$ 和Mg  $K_{\alpha 1,2}$ 。射线里可能混杂有 $K_{\alpha 3,4,5,6}$ 和 $K_{\beta}$ 射线，这些射线统称为 $K_{\alpha 1,2}$ 的射线的卫星线。样品原子在受到X射线照射时，除了发射特征X射线（ $K_{\alpha 1,2}$ ）所激发的光电子外，其卫星线也激发光电子，由这些光电子形成的光电子峰，称为X射线卫星峰。

# 光电子线及伴峰

## 3) 多重分裂 (Multiple splitting)

当原子或自由离子的价壳层拥有未成对的自旋电子时，光致电离所形成的内壳层空位便将与价轨道未成对自旋电子发生耦合，使体系出现不止一个终态

因为只有自旋反平行的电子才存在交换作用，显然a终态的能量低于b终态，导致XPS谱图上Mn的3s谱线出现分裂



## 光电子线及伴峰

---

- 4) 俄歇谱线。**XPS**谱图中，俄歇电子峰的出现增加了谱图的复杂程度。由于俄歇电子的能量同激发源能量大小无关，而光电子的动能将随激发源能量增加而增加，因此利用双阳极激发源很容易将其分开。
- 5) 价电子线和谱带。指 $E_F$ 以下10~20eV区间内强度较低的谱图。当内层电子的**XPS**在形状和十分相似时，可应用价带及价电子谱线来鉴别化学态和不同材料。

## XPS谱图元素定性分析步骤:

---

- 利用污染碳的C1s扣除荷电。
- 标示总是出现的谱线：C1s、CKLL、O1s、O<sub>KLL</sub>、O2s、X射线卫星峰、能量损失线。
- 利用结合能数值，标示最强线，并找出匹配的其他光电子线和俄歇线群。
- 标识剩下的谱线。
- 反复核实都没有归属的线，考虑为鬼线（靶受污染，产生不纯的X射线源激发出的谱线）。
- 可能有俄歇干扰时，换靶以消除干扰。

# 样品中元素分布的测定

---

- **1 深度分布**

- 从有无能量损失峰来鉴别体相原子或表面原子。
- 对表面元素而言，低动能的峰相对地要比纯材料中高动能的峰要强
- Ar离子溅射进行深度剖析。常发生还原效应
- 改变样品表面和分析器入射缝之间的角度。在小角度时，来自表面层的光电子信号相对体相而言，会大大增强。

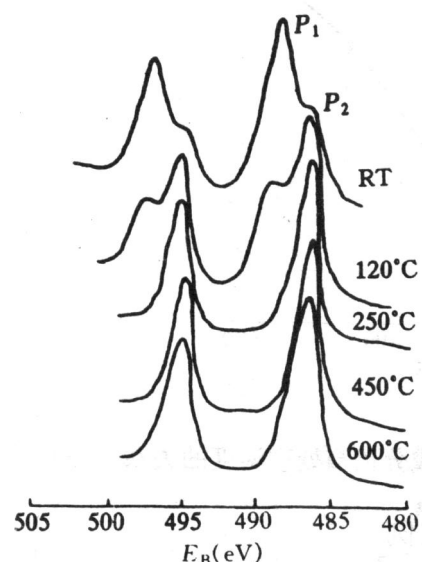
- **2 表面分布。切换分析器前不同入射狭缝尺寸**



## 6. X光电子能谱的应用

应用领域	可提供的信息
冶金学	元素的定性，合金的成分设计
材料的环境腐蚀	元素的定性，腐蚀产物的化学(氧化)态，腐蚀过程中表面或体内(深度剖析)的化学成分及状态的变化
摩擦学	润滑剂的效应，表面保护涂层的研究
薄膜(多层膜)及粘合	薄膜的成分、化学状态及厚度测量，薄膜间的元素互扩散，膜 / 基结合的细节，粘接时的化学变化
催化科学	中间产物的鉴定，活性物质的氧化态。催化剂和支撑材料在反应时的变化
化学吸附	衬底及被吸附物在发生吸附时的化学变化，吸附曲线
半导体	薄膜涂层的表征，本体氧化物的定性，界面的表征
超导体	价态、化学计量比、电子结构的确定
纤维和聚合物	元素成分、典型的聚合物组合的信息。指示芳香族形成的携上伴线，污染物的定性
巨磁阻材料	元素的化学状态及深度分布，电子结构的确定

## 范例：半导体方面的研究



不同热处理温度时Sn3d的XPS谱图

- SnO<sub>2</sub>薄膜是一种电导型气敏材料，常选用Pd做为掺杂元素来提高SnO<sub>2</sub>薄膜器件的选择性和灵敏度
- Sn元素有两种化学状态，结合能为489.80eV和487.75eV，分别标志为P1和P2两个特征峰，各自对应于聚合物状态—(Sn-O)<sub>n</sub>—和Sn的氧化物状态。

