



中国科学技术大学

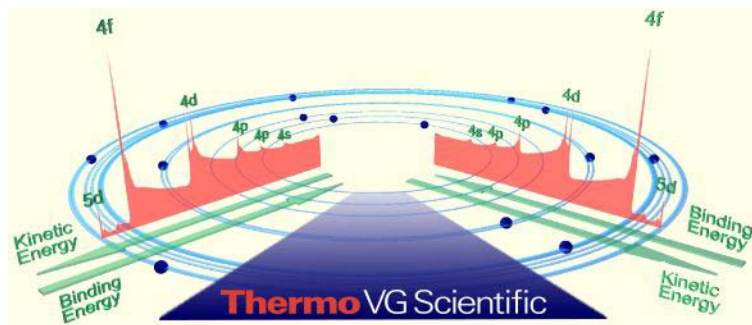
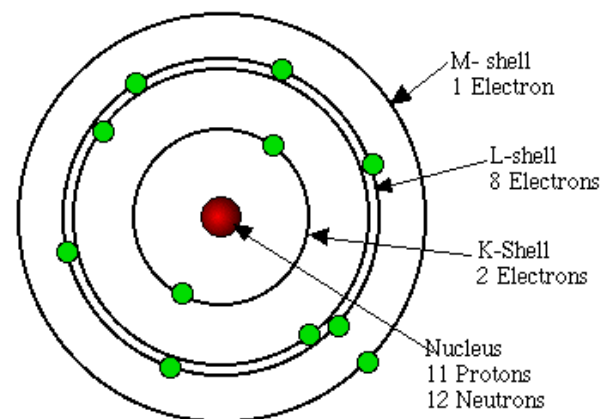
University of Science and Technology of China

## 第2章 电子能谱学基本原理

1. 原子能级及其表示
2. 原子的激发和电离
3. 光电效应
4. 俄歇效应

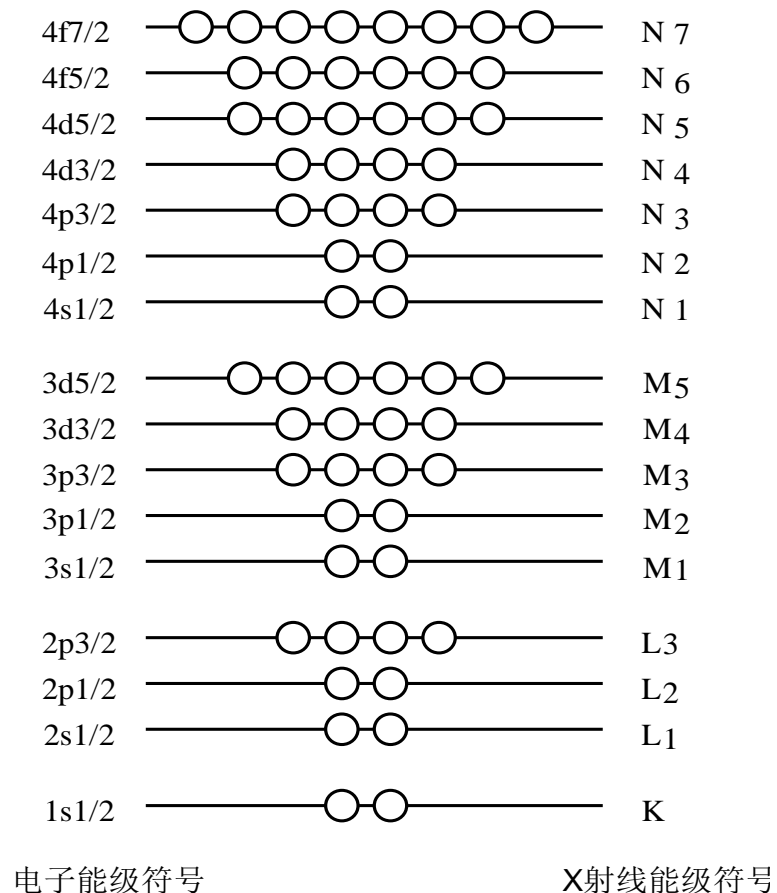
# 2.1、原子能级及其表示

- ▶ 我们知道物质是由原子、分子组成的，而原子又是由原子核和围绕原子核作轨道运动的电子组成的。电子的其轨道中运动的能量是不连续的、量子化的。电子在原子中的能量和状态常用量子数来进行描述。
- ▶ 主量子数  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  可用字母符号  $K, L, M, N$  等表示，以标记原子的主壳层，它是能量的主要因素。角量子数  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ ，通常用  $s, p, d, f$  等符号表示，它决定能量的次要因素。总角量子数  $j, j = |l \pm s|$ ， $s$  为电子自旋量子数， $s = 1/2$ 。一个电子所处原子中的能级可以用  $n, l, j$  三个量子数来标记 ( $nlj$ )。如  $2p_{3/2}, 3d_{5/2}$
- ▶ 电子能谱测量的是材料表面出射的电子能量，所以必需要有一些规范来描述所涉及到的每一个轨道跃迁电子。XPS中所用的符号表示与AES中的不同，XPS用所谓的光谱学符号标记，而AES中俄歇电子则用X射线符号标记。



# 表2-1：量子数、光谱学符号和X射线符号间的关系

量子数			电子能级	
$n$	$l$	$j$	X射线符号	光谱学符号
1	0	1/2	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	$L_1$	$2s_{1/2}$
		3/2	$L_3$	$2p_{3/2}$
	1	1/2	$L_2$	$2p_{1/2}$
3	0	1/2	$M_1$	$3s_{1/2}$
		3/2	$M_3$	$3p_{3/2}$
		5/2	$M_5$	$3d_{5/2}$
	1	1/2	$M_2$	$3p_{1/2}$
		3/2	$M_4$	$3d_{3/2}$
4	0	1/2	$N_1$	$4s_{1/2}$
		3/2	$N_3$	$4p_{3/2}$
		5/2	$N_5$	$4d_{5/2}$
	1	1/2	$N_2$	$4p_{1/2}$
		3/2	$N_4$	$4d_{3/2}$
	2	3/2	$N_4$	$4d_{3/2}$
		5/2	$N_5$	$4d_{5/2}$
3	5/2	$N_6$	$4f_{5/2}$	
	7/2	$N_7$	$4f_{7/2}$	
5	0	1/2	$O_1$	$5s_{1/2}$




各状态电子数和相应的能级符号

## 2.2、原子的激发和电离

- ▶ 要研究表面就必须依靠实际测量来获取表面信息。表面分析技术一般是通过微观粒子（光子、电子、离子、中性原子等）与表面的相互作用来获取表面信息的。少数方法可不用入射的探测粒子，如STM以表面原子发射的隧道电子为探针，能直接分析短程表面原子结构，还可取得局域表面势的信息。
- ▶ 当具有某一能量的粒子(探针如光子、电子、离子等)入射到物质表面上以后，就会与物质中的分子或原子发生相互作用，测量从物质中产生的不同粒子(它携带着表面物质的信息)，就可推知物质的许多物理和化学性质。
- ▶ **电离过程**——一次过程 (Primary process)  
任何有足够能量的辐射或粒子，当与样品原子、分子或固体碰撞时，原则上都能引起电离或激发。电离过程是电子能谱学和表面分析技术中的主要过程之一。

激发



● 电子 离子 光子

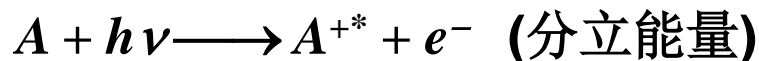


# 2.2.1、光与物质的相互作用

## (1) 光电离:

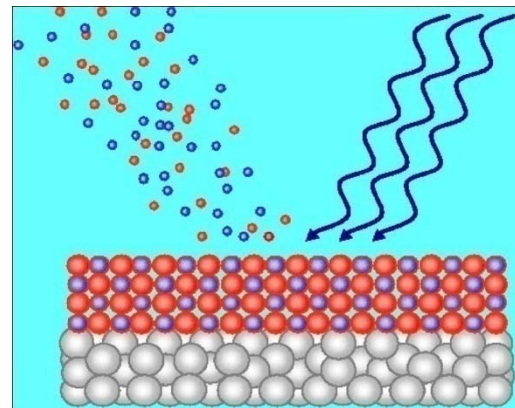
•1887年赫芝(Hertz)首先发现了光电效应，1905年爱因斯坦应用普朗克的能量量子化概念正确解释了此一现象，给出了这一过程的能量关系方程描述。由此贡献爱因斯坦获得了**1921**年的诺贝尔物理奖。

•直接电离是个一步过程。



•光电离有别于光吸收或发射的共振跃迁。超过电离的阈值能量的光子能够引起电离过程，过量的能量将传给电子，以动能的形式出现。

•虽然光电离过程也是一个电子跃迁过程，但它有别于一般电子的吸收和发射过程，它不需遵守一定的选择定则，任何轨道上的电子都可以被电离。



## (2) 光电离截面

- ▶ 电离过程中产生的光电子强度与整个过程发生的几率有关，后者常称为**电离截面** $\sigma$ 。一个原子亚壳层的总截面 $\sigma_{nl}$ 与电子的主量子数 $n$ 和角量子数 $l$ 有关。当 $n$ 一定时，随 $l$ 值增大， $\sigma_{n,l}$ 亦增大；当 $l$ 一定时，随 $n$ 值增大， $\sigma_{n,l}$ 值变小。

$$\sigma_{nl}(E) = \frac{4}{3} \pi \alpha \alpha_0^2 N_{nl} (2l+1)^{-1} (E - E_{nl}) [l R_{E,l-1}^2(E_k) + (l+1) R_{E,l+1}^2(E_k)]$$

精细结构常数  
1/137.037

$n, l$ 壳层电  
子数

入射光子  
能量

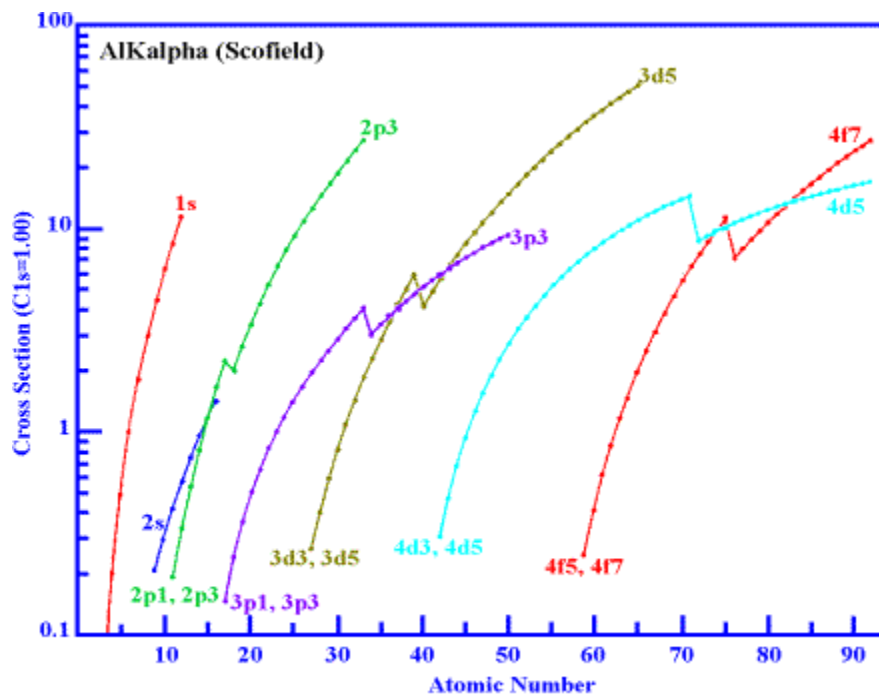
$n, l$ 壳层  
结合能

波函数矩  
阵元



## (2) 光电离截面

- ▶ 对于电离截面 $\sigma$ ：①同一原子中轨道半径愈小的壳层 $\sigma$ 愈大；②轨道电子结合能与入射光能量愈接近，电离截面 $\sigma$ 愈大，这是因为入射光总是激发尽可能深能级中的电子；③对于同一壳层，原子序数愈大的元素，电离截面 $\sigma$ 愈大。④光子能量不同，光电离截面不同。



Calculated values of the cross section for Al K alpha radiation in terms of the C1s cross section



## 2.2.2、电子与物质的相互作用

### (1) 电子与物质的相互作用:

- ▶ 能量为几千电子伏以下的电子和固体表面作用后，可从固体表面发射出：中性粒子、离子、光子和电子。从固体表面发射出的中性粒子主要是吸附在固体表面的原子和分子被电子脱附的结果，如果这些中性粒子在脱附的同时又产生电离，就得到离子。光子的发射是固体原子内壳层的受激电子退激发的结果。从固体表面发射出来的电子则由背散射电子和二次电子组成。
- ▶ 电子与固体表面作用后除了可从固体表面发射上述粒子外，还可能在固体表面产生等离子激元(plasmon)、声子(phonon)、激子(exciton)等元激发过程。



- ▶ 入射电子与物质的相互作用分弹性散射和非弹性散射两种：当入射电子能量较低( $E_p < 500\text{eV}$ )时，以弹性散射为主；当入射电子能量较高( $E_p > 1\text{ keV}$ )时，以非弹性散射为主。
- ▶ 电子与固体中的原子发生弹性散射时，原子内能不变，即原子不被激发，电子和原子的总动能和总动量在散射前后保持守恒。在非弹性散射中，入射电子和表面原子相互作用后损失了部分能量，它将转化为以下几种主要的能量形式——等离激元激发、单电子激发、声子及表面振动的激发和连续X光激发。
- ▶ 电子电离： $A + e_p \longrightarrow A^{+*} + 2e^-$  （非分立能量—背景）

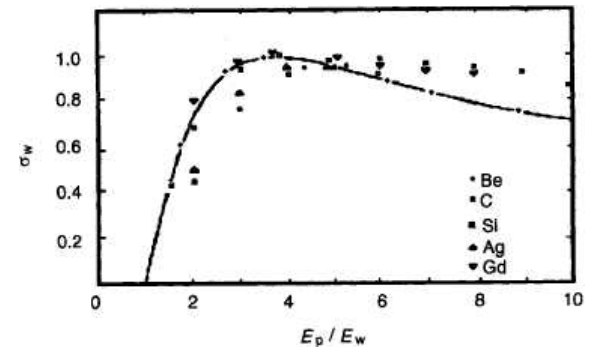


## (2) 电子电离截面

- ▶ 设入射电子(初级电子)的能量为 $E_p$ ， $E_W$ 是 $W$ 能级电子的电离能，则电离截面

$$Q_W \propto \frac{f(E_p/E_W)}{E_W^2}$$

- ▶  $Q_W$ 是 $(E_p/E_W)$ 的函数。 $E_p$ 必须大于 $E_W$ ，电离截面才不为零。理论和实验均表明当 $U \approx 3-5$ 时， $Q_W$ 有一最大值。 $E_W$ 随原子序数增加而增大。对同种元素，愈是内层的电子， $E_W$ 也愈大，相应的电离截面也愈小。典型值为 $10^{-3}$ 到 $10^{-4}$ 。



$$\sigma = \left( \frac{6.56 \times 10^{-18} N}{(BE)^2} \right) \frac{1}{x} \left( \frac{x-1}{x+1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{1}{2x} \right) \ln [2.7 + (x-1)^{1/2}] \right\}$$

$$x = E_p / BE$$



# 光电离与电子电离比较

## 光电离:

1. 光子转移全部能量给电子，自身湮灭，单电子过程
2. 能量守恒
3. 给出精确的结合能值
4. 对内层电子电离优于电子电离
5. 二次电子少
6. 对样品的破坏、损伤小

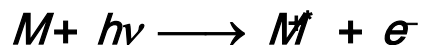
## 电子电离:

1. 入射电子转移部分能量给样品电子，自身以一定能量散射，双电子过程
2. 入射能量大于损失能量， $E_p - \Delta E$ 为两电子共享
3. 难以给出精确的结合能值
4. 对外层电子电离起主要作用，易产生多次电离
5. 二次电子多
6. 对样品的破坏、损伤大
7. 易会聚，分析面积小



## 2.3、光电效应(Photoelectric Effect)

- ▶ 原子中的电子被束缚在不同的量子化能级上。
- ▶ 原子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子后可引起有 $n$ 个电子的系统的激发，从初态-能量 $E(n)$ 跃迁到终态离子-能量 $E(n-1, k)$ ，再发射出一动能为 $E_K$ 的自由光电子， $k$ 标志电子发射的能级。
- ▶ 只要光子能量足够大( $h\nu > E_B$ )，就可发生光电离过程



- ▶ 由能量守恒:

$$E(n) + h\nu = E(n-1, k) + E_K$$

$$E_K = h\nu - [E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)]$$

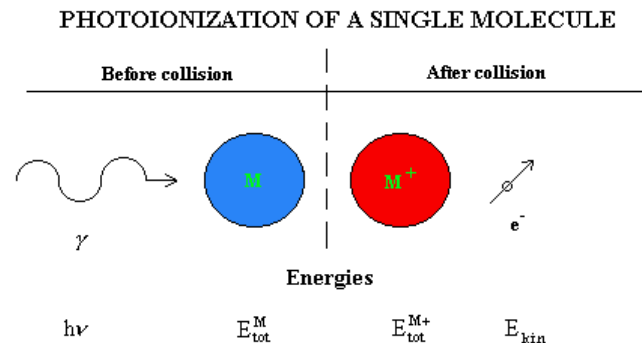
或

$$E_K = h\nu - E_B$$

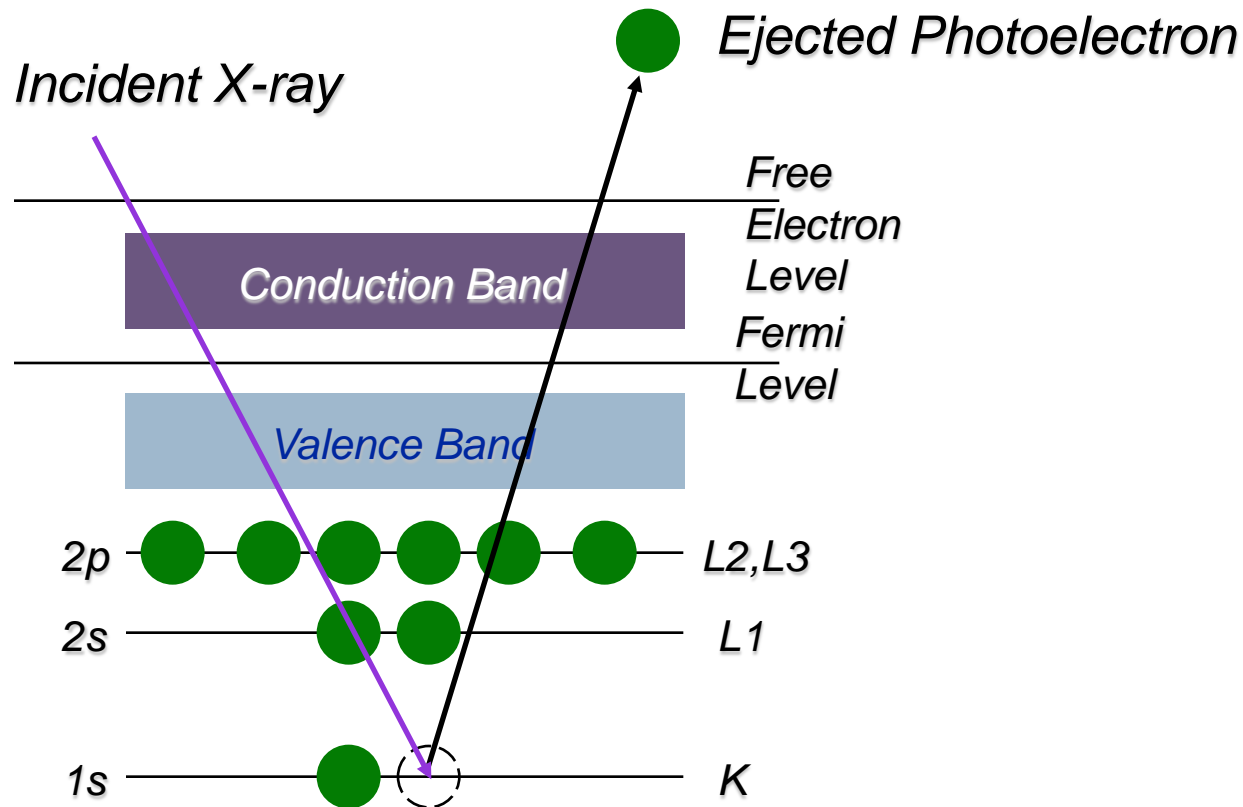
此即爱因斯坦光电发射定律。

其中结合能定义为:  $E_B = E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)$

- 光电效应----光电子能谱的物理基础

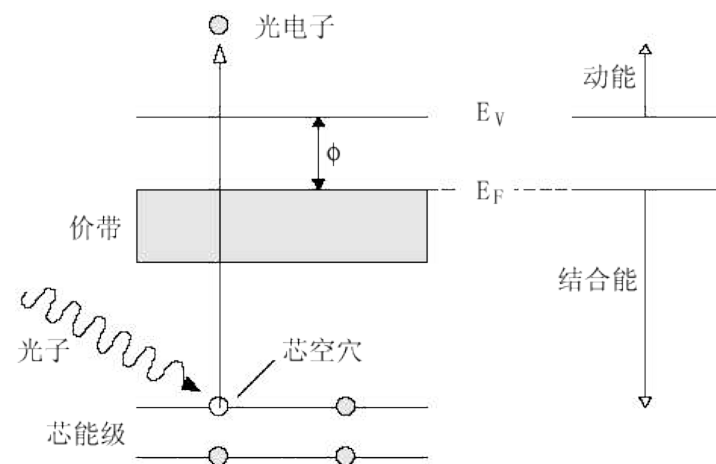


## 2.3.1、光电离过程



## 2.3.2、固体中的光电发射

- ▶ 光吸收过程非常快 ( $\sim 10^{-16}\text{s}$ ) ;
- ▶ 若光子能量小于材料的表面功函数,  $h\nu < \Phi$ , 无光电发射发生;
- ▶ 若  $E_B + \Phi > h\nu$ , 无从该能级的光电发射;
- ▶ 光电发射强度 与光子强度成正比;
- ▶ 需要单色的 (X-ray) 入射光束;
- ▶ 每种元素都有唯一的一套芯能级, 其结合能可用作元素的指纹;
- ▶ 结合能随能级变化:  $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$
- ▶ 结合能随Z增加:  $E_B(\text{Na } 1s) < E_B(\text{Mg } 1s) < E_B(\text{Al } 1s) \dots$
- ▶ 轨道结合能并不受同位素影响:  
 $E_B(^7\text{Li } 1s) = E_B(^6\text{Li } 1s)$ .



# 光电子发射过程(三步模型)

---

- ▶ 光电子的产生（入射光子与物质作用，光致电离产生光电子）
- ▶ 光电子的输运（光电子自产生处向物质表面输运）
- ▶ 光电子的逸出（克服表面功函数而发射到物质外的真空中去）



## 2.4、俄歇效应 (Auger Effect)

- ▶ 俄歇过程是法国科学家**Pierre Auger**首先发现的。1922年俄歇完成大学学习后加入物理化学实验室在其准备光电效应论文实验时首先发现这一现象，几个月后，于1923年他发表了对这一现象（其后以他的名字命名：**俄歇效应**）的首次描述。向外辐射的电子称为**俄歇电子**，其能量仅由相关能级决定，与原子激发状态的形成原因无关。因而它具有“指纹”特征，可用来鉴定元素种类。
- ▶ 30年后它被发展成一种研究原子和固体表面的有力工具。尽管从理论上仍然有许多工作要做，然而俄歇电子能谱现已被证明在许多领域是非常富有成果的，如基础物理（原子、分子、碰撞过程的研究）或基础和应用表面科学。
- ▶ **俄歇效应**----俄歇电子能谱的物理基础



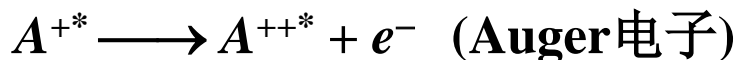
# 2.4.1、弛豫过程

## 弛豫过程——二次过程(secondary process)

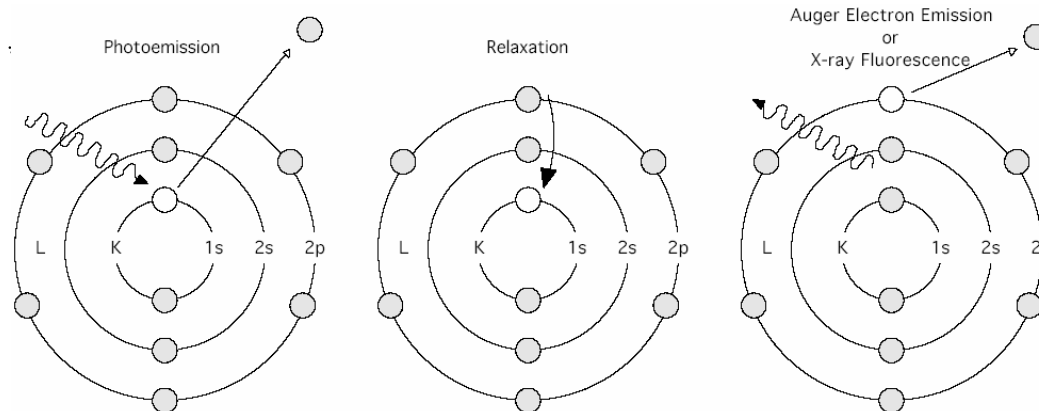
- 由电离过程产生的终态离子( $A^{+*}$ )是不稳定的, 处于高激发态, 它会自发发生弛豫(退激发)而变为稳定状态。这一弛豫过程分辐射弛豫和非辐射弛豫两种, 前者发射 X 荧光, 后者发射出俄歇电子。
- (i) X 荧光过程(辐射弛豫): 处于高能级上的电子向电离产生的内层电子空穴跃迁, 将多余能量以光子形式放出。



- (ii) 俄歇过程(非辐射弛豫):



- 俄歇电子能量并不依赖于激发源的能量和类型。



电离过程

x 荧光过程

弛豫过程

俄歇过程



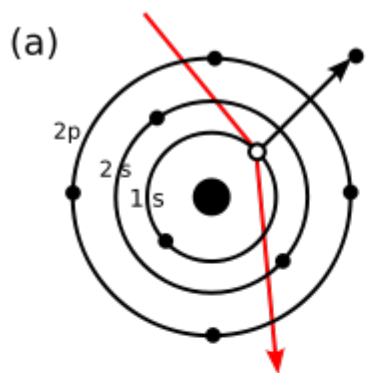
## 2.4.2、俄歇过程

---

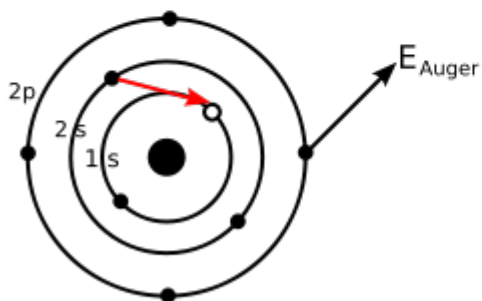
- ▶ 俄歇过程是一个三电子过程，终态原子双电离。
  - ▶ 与激发源的独立性（不与光电发射竞争）。
  - ▶ 俄歇电子动能与光电子动能类似，所以有类似的表面灵敏性。
  - ▶ 初始芯空穴可由X射线产生(可观察到XPS中的俄歇峰)，也可由电子束(最常用于AES)，谱中包含俄歇电子，入射弹性反射和非弹性散射电子，但无光电子峰。



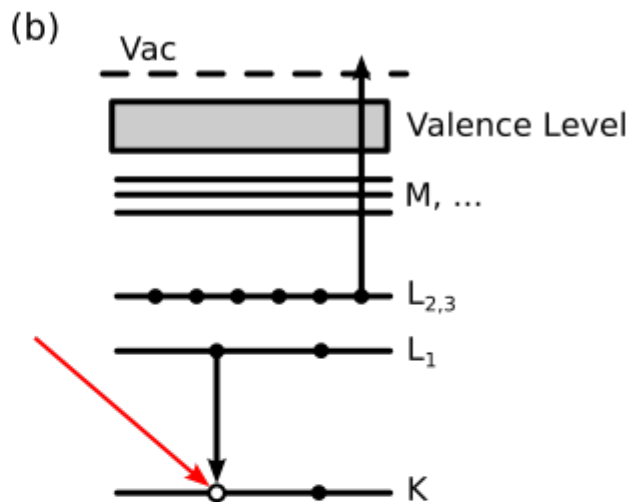
# 俄歇过程



Electron collision



Auger electron emission



# 俄歇过程及表示

- ▶ 处于基态的原子若用光子或电子冲击激发使内层电子电离后，就在原子的芯能级上产生一个空穴。这种情形从能量上看是不稳定的，它将自发跃迁到能量较低的状态 — 退激发过程。
- ▶ 一种退可能的激发过程通过原子内部的转换过程把能量交给较外层的另一电子，使它克服结合能而向外发射—非辐射退激发过程(**Auger过程**)。例如K空穴被高能态 $L_1$ 的一个电子填充。剩余的能量( $E_K - E_{L1}$ )用于释放出另一轨道上的一个电子，即俄歇电子。

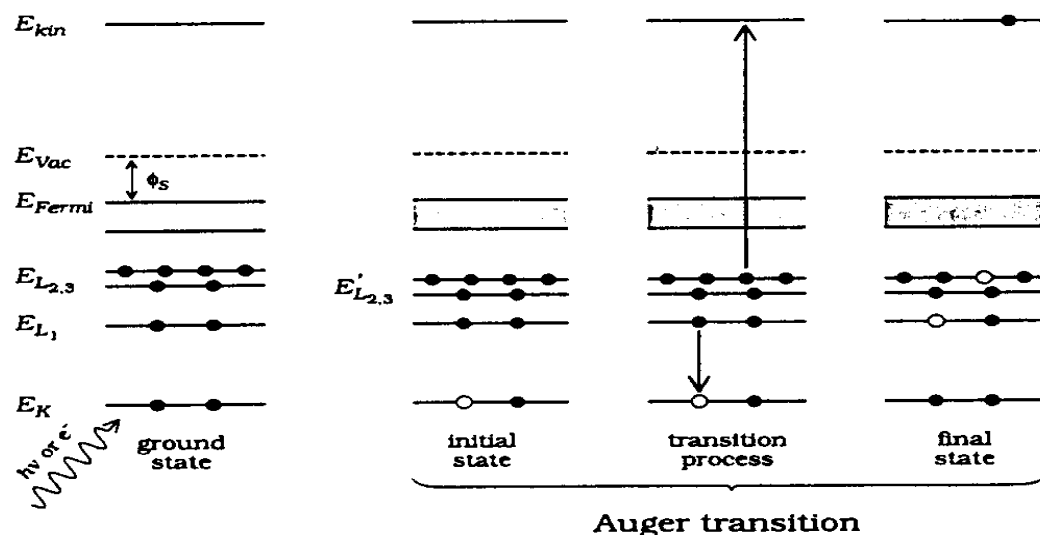
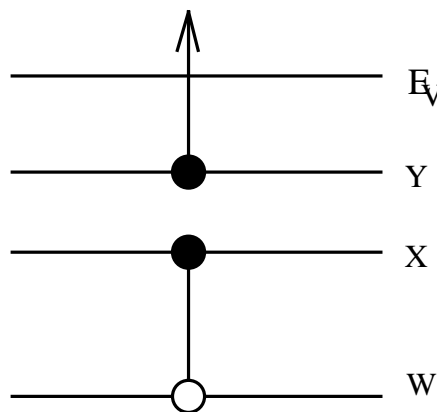


Figure 1. Schematic representation of the KLL Auger process in a solid.



# 俄歇过程的表示



$$W_i X_p Y_q \quad (i, p, q \text{ 为次壳层标记})$$

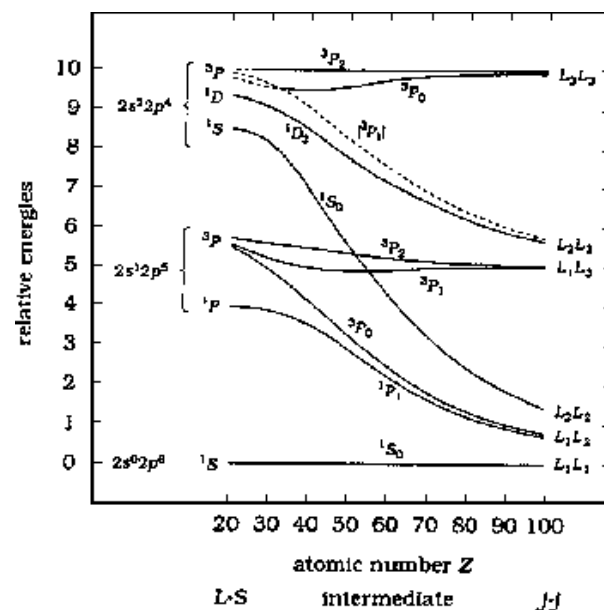
其中: ←初态空位能级 $W_i$   
←弛豫电子空位能级 $X_p$   
←俄歇电子发射空位能级 $Y_q$

- ▶ 通常俄歇过程要求电离空穴与填充空穴的电子不在同一个主壳层内，即  $W \neq X$ 。
- ▶ 若  $W = X \neq Y$ ，称为**C-K跃迁**(Coster-Kronig跃迁)，( $p > i$ )，如  $L_1 L_2 M$
- ▶ 若  $W = X = Y$ ，称为**超C-K跃迁**，( $p > i, q > i$ )，如  $N_5 N_6 N_6$
- ▶ 俄歇过程根据初态空位所在的主壳层能级的不同，可分为不同的系列，如K系列，L系列，M系列等；同一系列中又可按参与过程的电子所在主壳层的不同分为不同的群，如K系列包含KLL，KLM，KMM，...等俄歇群，每一群又有间隔很近的若干条谱线组成，如KLL群包括  $KL_1 L_1$ ， $KL_1 L_2$ ， $KL_1 L_3$ ， $KL_2 L_2$ ， $KL_2 L_3$ ...等谱线。俄歇谱由多组间隔很近的多个峰组成。



## 2.4.3、俄歇跃迁

- ▶ 在所有俄歇电子谱线中，**K**系列最简单。**L**-，**M**系列的谱线要复杂得多，这是因为：  
(1)产生原始空穴的能级有较多的子壳层，即原子初态有好几个，(2)在**L**-和**M**系列俄歇跃迁发生之前可有其它俄歇跃迁发生，使原子变成多重电离。
- ▶ 发射俄歇电子后原子处于双重电离状态，而俄歇电子的能量与原子的终态有关，而终态能量又取决于终态两个空穴的能级位置和它们间的耦合形式。一个俄歇群所包含的谱线条数取决于两个终态空穴可以构成多少不同的能量状态。如**KLL**俄歇群，**L-S**耦合有5条谱线，**J-J**耦合有6条谱线，中间耦合有9条谱线出现。
- ▶ 元素**H**和**He**是不能发生俄歇跃迁的。



# 强俄歇峰

- ▶ 对低 $Z$ 元素更利于俄歇发射。几率随 $Z$ 和芯空穴位置(K, L, M...)而变。
- ▶ 因此, 对 $Z < 15$ 的元素, 采用K系俄歇峰进行分析, 此时 $P_x < 5\% \sim 0$ 。对重元素一般KLL跃迁弱而LMM、MNN等跃迁比较强。
- ▶ 当 $Z$ 超过15后, 直到 $Z=41$ , 采用L系俄歇峰进行分析, 此时荧光过程发生的几率近似为零。
- ▶ 当 $Z$ 再增加时, 依此类推, 采用其它系列俄歇峰进行分析, 如
  - ▶ K系列: 对于原子序数 $Z$ 在3(Li)和13(Al)之间;
  - ▶ L系列: 对于原子序数 $Z$ 在11(Na)和35(Br)之间;
  - ▶ M系列: 对于原子序数 $Z$ 在19(K)和70(Yb)之间;
  - ▶ N系列: 对于原子序数 $Z$ 在39(Y)和94(Pu)之间;
- ▶ 总之, 在实际进行俄歇分析是, 随 $Z$ 的增加, 依次选用KLL, LMM, MNN.....等合适系列, 荧光几率都可近似是零, 退激发过程可近似认为仅有俄歇过程。
- ▶ 实验表明, 同一系列中较强的俄歇峰WXY一般是X、Y主量子数相等, 同时X、Y主量子数比W大1的过程, 如KLL、LMM、MNN、NOO等群在各自的系列中一般都比较强。



## 2.4.4、俄歇几率(产额)

- ▶ 电离原子退激发可有两种过程：X射线荧光过程和俄歇过程。

- ▶ 设它们发生的几率分别为 $P_x$ 和 $P_a$ ，则

$$P_x + P_a = 1$$

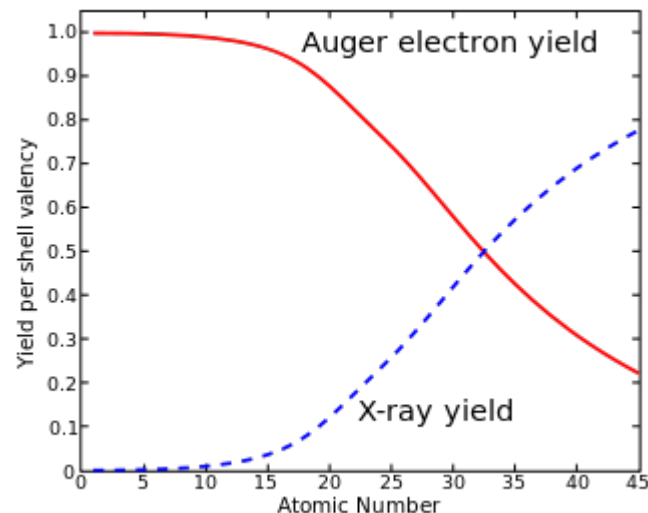
- ▶ 考虑到屏蔽和相对论效应，对初态空位在K能级的电离原子，E.H.S.Burhop给出：

$$\left[ \frac{1 - P_a}{P_a} \right]^n = A + BZ + CZ^3$$

- ▶ A.H. Wapstra给出：

$$n=1/4, A=-6.4 \times 10^{-2}, B=3.40 \times 10^{-2}, C=-1.03 \times 10^{-6}$$

- ▶ 由上式可算出 $P_a$ 和 $P_x$ 随 $Z$ 的变化关系。如果 $Z < 19$ ， $P_a$ 在90%以上。直到 $Z=33$ ， $P_x$ 才增加到与 $P_a$ 相等。



## 2.4.5、俄歇电子能量

- ▶ 俄歇电子的能量，现有标准手册和数据库可准确查到。
- ▶ 为了建立基本的物理概念，现给出一种半经验的俄歇电子能量计算方法。
- ▶ 为简化起见，用单电子图象(忽略弛豫和终态效应)，WXY俄歇跃迁电子能量：

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E'_X(Z) - E'_Y(Z)$$

- ▶ 实际上，由于俄歇过程内壳层存在一空位，所以

$$E_X(Z) < E'_X(Z) < E_X(Z+1) \quad E_Y(Z) < E'_Y(Z) < E_Y(Z+1) \quad ,$$

近似地得到：（中值定理）

$$E_{WXY}(Z) \approx E_{WYX}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\}$$

- ▶ 对从固体中发射的俄歇电子能量，如果俄歇过程不涉及价带，只需考虑俄歇电子必须克服逸出功才能逸出就行了。所以俄歇电子能量

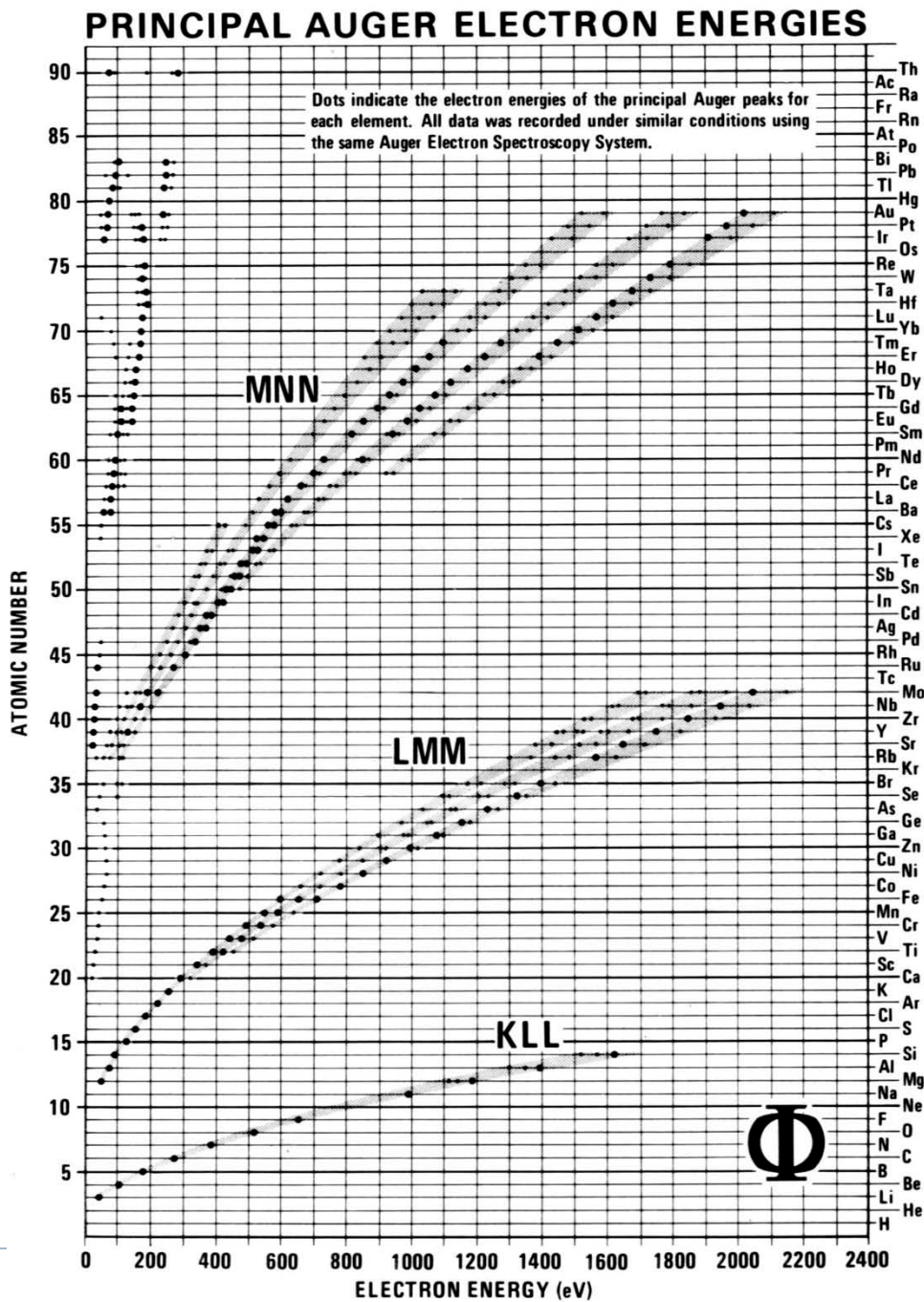
$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_s \quad (1)$$

- ▶ 式中 $\Phi_s$ 是固体样品材料的功函数。注意固体各能级的能量是从费米能级 $E_F$ 算起的， $E_F=0$ 。此半经验公式所得结果与实测数据符合的很好。
- ▶ 俄歇电子要送到能量分析器进行分析，分析器与样品之间存在接触电势差。对于导体样品，当它和谱仪有良好的电接触时，样品材料和谱仪能量分析器材料的费米能级重合，这时进到分析器的俄歇电子能量为：

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - \frac{1}{2}\{E_X(Z+1) + E_X(Z)\} - \frac{1}{2}\{E_Y(Z+1) + E_Y(Z)\} - \Phi_{sp} \quad (2)$$



# 主要俄歇电子谱线能量图



# 思考题

---

1. X射线光电子能谱和俄歇电子能谱的物理基础各是什么？它们都各有何特点？

