

I

电子能谱分析基础

一、电子能谱及其主要应用.....	3
二、表面与表面分析.....	5
三、电子能谱与表面灵敏性.....	7
四、应用表面分析与真空技术.....	10
五、原子能级及其表示.....	12
六、粒子和物质的相互作用.....	13

一、电子能谱及其主要应用

电子能谱是多种表面分析技术集合的总称。电子能谱是通过分析各种冲击粒子(单能光子、电子、离子、原子等)与原子、分子或固体间碰撞后所发射出的电子的能量来测定原子或分子中电子结合能的分析技术。电子能谱包括: X射线光电子能谱, 俄歇电子能谱, 真空紫外光电子能谱, 电子能量损失谱等。

X射线光电子能谱: 所用激发源(探针)是单色X射线, 探测从表面出射的光电子的能量分布。由于X射线的能量较高, 所以得到的主要是原子内壳层轨道上电离出来的电子。瑞典Uppsala大学物理研究所Kai Siegbahn教授及其小组在二十世纪五十和六十年代逐步发展完善了这种实验技术, 首先发现内壳层电子结合能位移现象, 并将它成功应用于化学问题的研究中。X射线光电子能谱不仅能测定表面的组成元素, 而且还能给出各元素的化学状态信息。Kai Siegbahn由于其在高分辨光电子能谱方面的杰出贡献荣获1981年的诺贝尔物理奖。

俄歇电子能谱: 1923年法国科学家Pierre Auger发现: 当X射线或者高能电子打到物质上以后, 能以一种特殊的物理过程(俄歇过程)释放出二次电子——俄歇电子, 其能量只决定于原子中的相关电子能级, 而与激发源无关。六十年代末采用微分法和锁相放大器技术将它发展成为一种实用的分析仪器。到了七十年代, 出现了扫描俄歇, 性能不断改善。俄歇电子能谱以其优异的空间分辨能力, 成为微区分析的有力工具。主要用于对金属、合金和半导体等材料表面进行分析。

真空紫外光电子能谱: 它以真空紫外光($h\nu < 45\text{eV}$)作为电离源, 发射的光电子来自原子的价壳层。它是由英国伦敦帝国学院David Turner于六十年代首先提出并应用于气体分子的价电子结构的研究中。真空紫外光电子能谱为研究者们提供了简单直观和广泛地表征分子和固体电子结构的方法, 它比以前由光学光谱所建立的分子轨道理论的实验基础深刻的多。主要用于研究固体和气体分子的价电子和能带结构以及表面态情况。

电子能量损失谱: 一束能量为 E_p 的电子在与样品碰撞当中将部分能量传递给样品原子或分子, 使之激发到费密(Feimi)能级以上的空轨道 E_f , 而自身损失了 E_l 能量的电子以 E_p 的动能进入检测器而被记录下来。依能量守恒原理: $E_l = E_p - E_p'$ 。由能量损失谱可以得到有关费密能级以上空态密度的信息。而XPS、AES等给出的则是费密能级以下的填充态密度的信息。

在所有现代表面分析技术中, 使用最早、最广泛的、也是最成熟的当推电子能谱。在各种电子能谱技术中, 发展最快, 具有较高实用价值的是光电子能谱(XPS, UPS)和俄歇电子能谱(AES)。

X射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)的重要特性:

- 1、除氢和氦以外所有元素都有分立谱峰;
- 2、近邻元素的谱线分隔较远,无系统干扰。
如C、N和Si的1s电子结合能: C~285 eV N ~400 eV Si ~1840eV
C、N和Si的KLL俄歇谱峰: C~264 eV N ~380 eV Si ~1617eV
- 3、可观测的化学位移。与氧化态和分子结构相关,与原子电荷相关,与有机分子中的官能团有关。
- 4、可量化的技术。测定元素的相对浓度,测定同一元素不同氧化态的相对浓度。
- 5、表面灵敏技术。采样深度约1~10nm,信号来自最表面数十个原子单层。

电子能谱探测的对象是从固体表面层射出的,携带着表面层中大量信息(表面结构、元素组成、化学键及表面振动等)的电子,在现代表面分析技术中占有非常重要的地位。它具有许多独特的优点:①电子的非弹性散射平均自由程很小,一般只有1nm左右,因此具有较高的表面灵敏度;②电子易聚焦,特别是应用静电场作为聚焦和分析系统,可精确地得到角分布和能量分布;③电子对真空室的真空无影响;④电子可有效地探测和计数。

由于电子能谱中包含着样品有关表面电子结构的重要信息,用它可直接研究表面及体相的元素组成、电子组态和分子结构。电子能谱可进行表面元素的定性和定量分析,元素组成的选区和微区分析,元素组成的表面分布分析,原子和分子的价带结构分析,在某些情况下还可对元素的化学状态、分子结构等进行研究,是一种用途广泛的现代分析实验技术和表面分析的有力工具,广泛应用于科学研究和工程技术的诸多领域中。

(1) 物理学——键结构、表面电子态、固体的能带结构、合金的构成与分凝、粘附(adhesion)、迁移(migration)与扩散;

(2) 化学——元素和分子分析、化学键、分子结构分析、氧化还原、光化学;

(3) 催化科学——元素组成、活性、表面反应、催化剂中毒;

(4) 腐蚀科学——吸附、分凝、气体—表面反应、氧化、钝化;

(5) 材料科学——电子能谱是研究各种镀层、涂层和表面处理层(钝化层、保护层等)的最有效手段,广泛应用于金属、高分子等材料的表面处理、金属或聚合物的淀积、防腐蚀、抗磨、断裂等方面的分析。

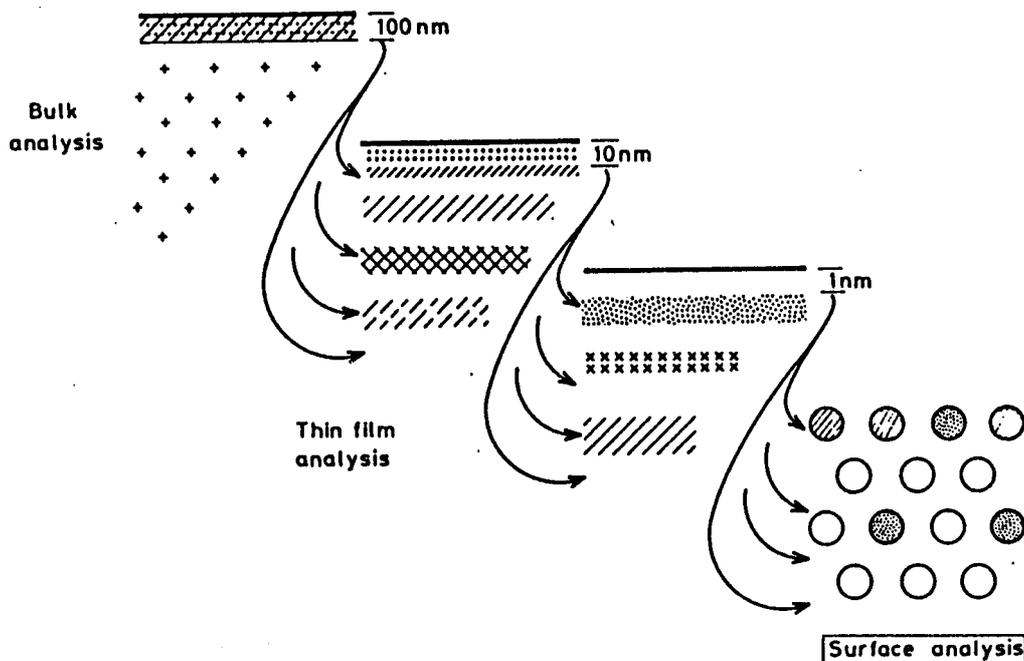
(6) 微电子技术——电子能谱可对材料和工艺过程进行有效的质量控制和分析,注入和扩散分析,因为表面和界面的性质对器件性能有很大影响。

(7) 薄膜研究——如光学膜、磁性膜、超导膜、钝化膜、太阳能电池薄膜等。层间扩散,离子注入。

二、表面与表面分析

二十世纪六十年代全金属超高真空(UHV)技术的商品化后,极大地促进了表面和界面科学的发展。发展出多种表面分析技术,随后发展成为广泛使用的常用表面分析方法。三十年来不断有新的分析技术和方法建立,这些技术覆盖了电子和离子谱、表面结构测定方法、以及原子成像方法。这些表面分析技术可用以获取更多表面组成与性质的基本知识。自二十世纪七十年代以来,随着世界范围内的半导体工业、微电子技术和航天技术的兴起,对表面、界面科学和分析的重视和需求达到了空前的地步。从而也推动了表面科学和技术的迅速和持续发展。表面发生的过程对从半导体技术到异相催化等各个领域具有极大的实用性和重要意义。对固体表面相关的问题的研究逐渐成为基础科学研究的前沿。

由于表面所具有的特殊性质和表面问题与基础理论和工程技术的密切关系,使得近年来对表面问题研究异常活跃。表面科学虽然诞生的历史不长,但它被认为是当今发展最快,与技术关系最密切的一门前沿科学,它涉及物理学、化学、生物技术、材料科学等许多领域。



The regimes of surface analysis, thin film analysis and bulk analysis

材料的表面行为对于我们的生活是及其重要的。如明显的腐蚀问题可由特别的表面处理来克服,玻璃的光学性质可由表面涂覆层或改变表面组分加以调控,聚合物的表面化学可被调整到使其紧附于包装上而对食品不沾,汽车废气催化剂可以除去燃烧引擎的某些有害排出是表面化学的一个代表作。正如工业催化剂对90%的化工产品是及其重要的,无论是催化剂,固态电子器件,还是引擎中的运动部件,均是其表面与其环境相接触,其表面活性将决定材料在预期功能中的行为表现。所以彻底了解材料的表面性质和行为是十分重要的。

显然固体的表面性质极大地影响材料的固体性质。那么如何定义表面?表面是固体与其它相的直接界面。通常表面被认为是固体顶上的2~10个原子单层(0.5~3nm)的范

围。然而许多技术应用表面膜于器件或元件，以改变其表面性质等，这些膜厚在10~100nm范围，有时会更厚，表面也可以认为在这一范围，但不超过100nm。因而可认为表面有三个区域：顶表面单层，前十层左右和表面膜(不超过100nm)。

表面科学研究表面和表面有关的宏观和微观过程，从原子水平来认识和说明表面原子的化学、几何排列、运动状态、电子态等性质及其与表面宏观性质的联系。

表面分析的主要内容有：

(1)表面化学组成：表面元素组成，表面元素的分布，表面元素的化学态，表面化学键，化学反应等；

(2)表面结构：表面原子排列，表面弛豫，表面再构，表面缺陷，表面形貌；

(3)表面原子态：表面原子振动状态，表面吸附(吸附能、吸附位)，表面扩散，分凝等；

(4)表面电子态：表面电荷密度分布及能量分布(DOS)，表面能级性质，表面态密度分布，价带结构，功函数。

三、电子能谱与表面灵敏性

一般来讲，分析方法的表面灵敏度依赖于所检测的辐射。电子能谱中，电子从被电子束或X射线照射的样品中发射出，然后到达能量分析器和检测器进行分析测量。在电子能谱中，尽管轰击表面的X射线光子或高能电子可透入固体很深($\sim 1\mu\text{m}$)，但可被检测的无能量损失的出射电子仅来自于表面的1~4或8 nm。在固体较深处产生的电子也可能逸出，但在其逸出的路径中会与其它原子碰撞而损失能量，因而它们对分析是无用的。电子能谱的表面灵敏度是在固体中输运而没有被散射的短距电子的结果。

对于电子在物质中的输运，用不同的术语定义表面灵敏度。

- IMFP(λ) — 非弹性平均自由程。具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位)，称为电子的非弹性平均自由程，在表面分析中是一个重要参数，它与电子能量和表面材料有关，它可用来估计具有不同特征能量的电子所携带的信息深度。
- ED — 逃逸深度。电子由于非弹性过程无大的能量损失逃逸的几率降到其原来值的 e^{-1} (38%)处垂直于表面的距离(nm单位)。
- AT — 衰减长度。从一特殊模型中得到的具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm单位)，这里弹性电子散射假设是可忽略的。
- ID — 信息深度。垂直于表面的平均距离(nm单位)，有给定百分比的检测到的电子的来源于此范围。
- SD — 采样深度 $=3\lambda$ 。(检测到的电子的百分比为95%时的信息深度)。

对于能量在100~1000eV的电子来说，非弹性散射平均自由程的典型值在2~3nm的量级，此一距离对大多数材料而言约为10个原子单层。

实验上非弹性平均自由程是非常难测量的，实际上代之以测定包含弹性散射效应的称为衰减长度的参数。

对于体相材料，电子在固体内部发生非弹性散射的几率正比于在固体中的行程长度。

$$dI = -I\lambda^{-1} dx$$

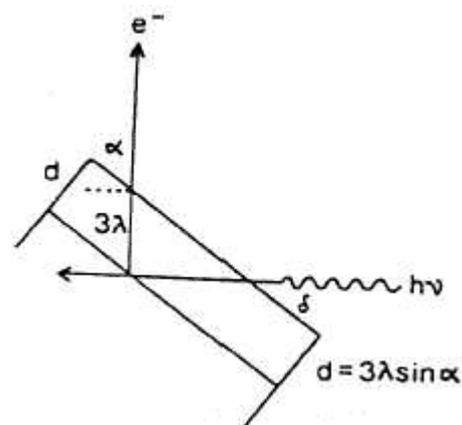
$$I = I_0 \exp(-x/\lambda)$$

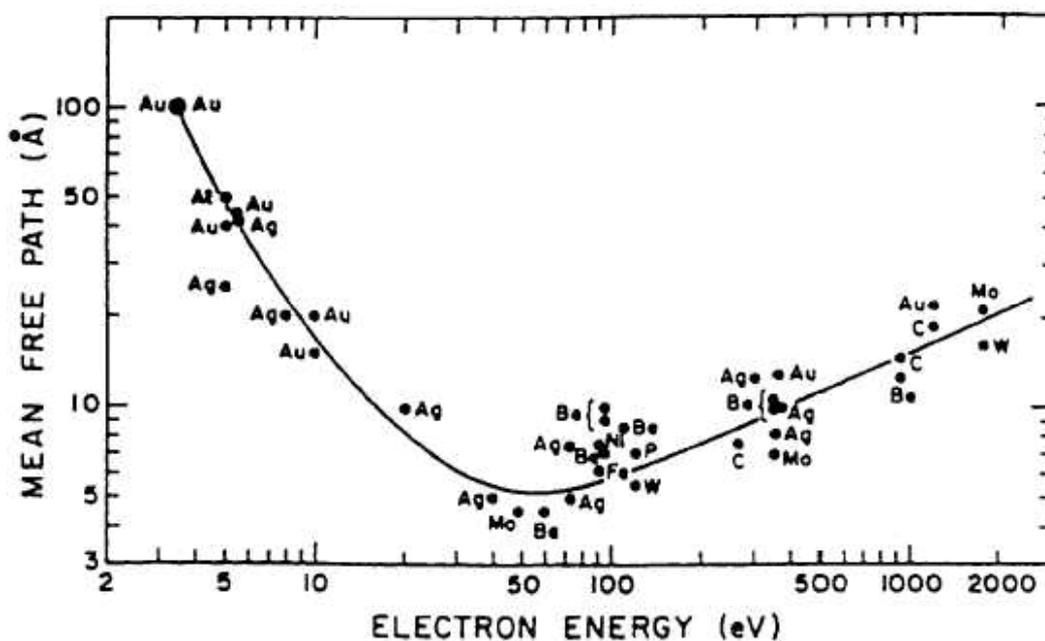
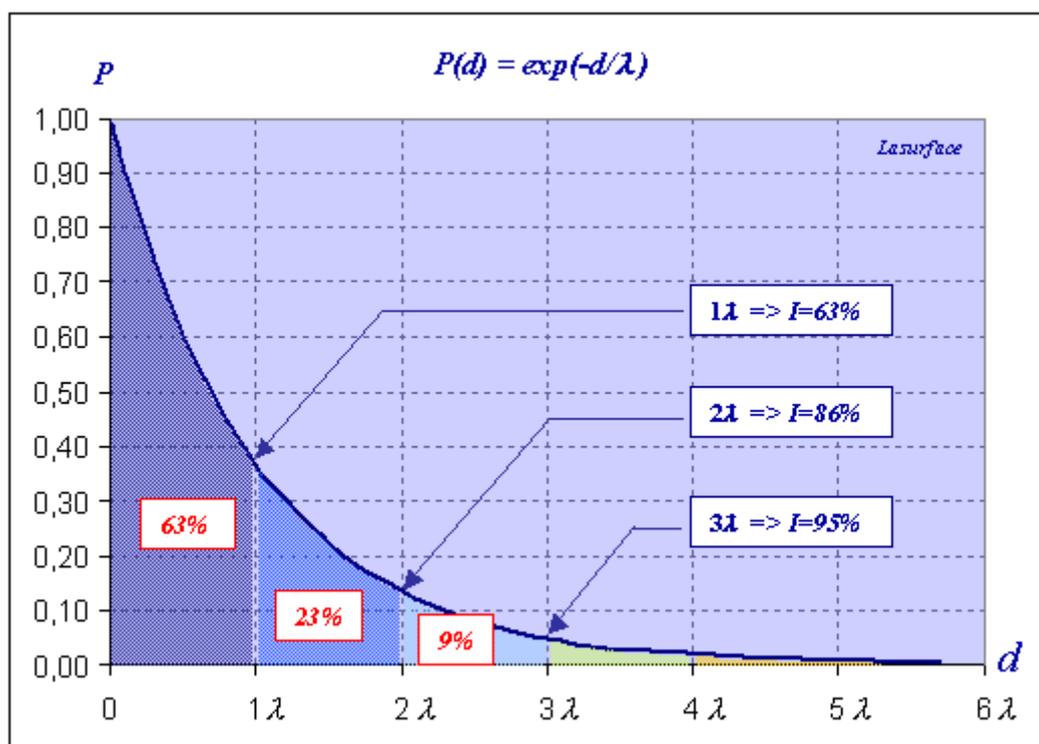
$$N_0 = \int I dx = \int_0^{\infty} I_0 \exp(-x/\lambda) dx = I_0 \cdot \lambda$$

$$\text{部分积分 } 0 \sim \lambda \Rightarrow 65\%$$

$$0 \sim 3\lambda \Rightarrow 95\%$$

$$\therefore \text{信息深度: } d = 3\lambda \cdot \sin \theta$$





电子在固体中的非弹性平均自由程“通用曲线”

为了计算不同物质的非弹性平均自由程，M.P.Seah和W.A.Dench(1979)综合了大量实测数据，总结出以下经验公式：

对纯元素： $\lambda = 538 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.41 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2}$ [nm]

对无机化合物： $\lambda = 2170 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.72 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2}$ [nm]

对有机化合物： $\lambda = (49E^{-2} + 0.11E^{1/2}) / \rho$ [nm]

式中：电子能量 E 的单位是eV；体密度 ρ 的单位为 $[\text{kg m}^{-3}]$ ；平均单层厚度 $a = \left(\frac{M}{1000\rho N_A} \right)^{1/3} [\text{nm}]$ ；。

S. Tanuma, C. J. Powell 和 D. R. Penn (1994)基于非弹性散射理论分析的Bethe方程和27个元素及14个有机化合物的实验光学数据, 给出了另一个确定非弹性平均自由程的通用公式(TPP-2M): (适用于 $E=50\sim 2000\text{eV}$)

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2 \right]} [\text{\AA}]$$

自由电子等离激元能量:

$$E_p = 28.8 \sqrt{N_V \rho / M}$$

其它参数为:

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = N_V \rho / M = E_p^2 / 829.4$$

N_V : 价电子总数; M : 分子或原子重量; 密度 ρ 的单位为 g cm^{-3} ; E_g 是带隙能。

四、应用表面分析与真空技术

1、超高真空(UHV)是进行表面研究的必要条件。

AES和XPS分别涉及到电子或X射线光束与待分析的样品表面的相互作用，测量俄歇电子或光电子。若入射束要到达样品并要检测到出射的电子，则其在样品区域中的平均自由程必须大于所涉及到的仪器的物理尺寸，否则散射会引起实验结果的失真。要在物理上实现这一尺度，就意味着需使用真空。根据气体动力学基本理论，对于几十厘米量级尺度的设备，压力需在 10^{-7} 到 10^{-8} torr高真空范围内(空气中 $\sim 1 \mu\text{m}$)。然而对于表面分析还有更进一步的要求需要满足，即在分析的过程中待检测的表面不应被真空室中的残余气体所污染。

在真空条件下，假若气体粘附几率为1，一般在样品表面形成一单分子层气体吸附的时间大约为

$$t \approx 10^{-6}/p \text{ (s)}$$

由此可知，在 10^{-6} torr 的真空下，则样品表面大约一秒钟就会淀积一个分子单层。若真空度 $p=10^{-10}$ torr，则 $t \approx 10^4$ 秒，即约需三小时方会淀积一个分子单层。

表面灵敏分析技术对样品表面清洁度的要求比其它分析技术要高得多。对表面杂质来讲当前表面分析方法的检测限约为0.1%单层，但有时很小的杂质浓度也会引起可观的影响。因此清洁表面的制备和维持是十分必要的。表面分析需要在超高真空中(UHV)进行，才能保证表面不会在分析过程中被污染。

超高真空的性质:

气压 $p = 10^{-8} - 10^{-11}$ torr. 平均自由程 $\lambda = \sim 10^4 - 10^7$ m. 单层形成时间 $t = \sim 10^2 - 10^5$ s.

2、真空(Vacuum)的产生和范围。

10^{-14} ——— **XHV** ——— 10^{-11} ——— **UHV** ——— 10^{-8} ——— **VHV** ——— 10^{-6} ——— **HV** ——— 10^{-2} ——— **MV** ——— **1 (torr)**

真空泵及其操作原理:

Pump	p (torr)
Rotary vane/Mechanical	$1000-10^{-3}$
Sorption ^{OF}	$1000-10^{-3}$
Oil vapor diffusion*	$10^{-3}-10^{-8}$
Turbomolecular*(^{OF})	$10^{-3}-10^{-10}$
Sputter/Ion ^{OF}	$10^{-4}-10^{-11}$
Sublimation/Getter ^{OF}	$10^{-8}-10^{-11}$

* requires backing pump ^{OF} "clean"

3、真空室及其密封。

真空室通常用不锈钢材料制成。

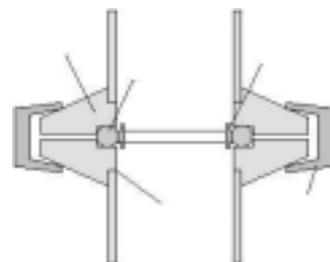
金属-金属密封标准件：

- 弹性O型圈密封：

可重复使用，廉价

大气压到 $\sim 10^{-7}$ (渗漏) torr

弹性体(Viton, Buna)限制于 $< 150^{\circ}\text{C}$

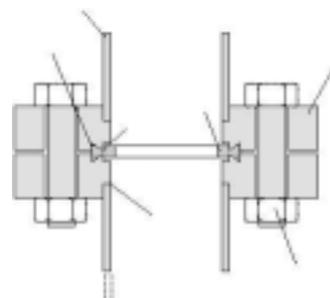


- 金属刀口密封：

耐用的，大气压到 10^{-13} torr

昂贵的，使用一次性高纯铜（银，金）密封垫圈

刀口易于损坏



3、低压（真空）的测量。

压力测量规(gauges)及其操作原理：

Gauge	p (torr)
Capacitance manometer ^A	$> 10^{-5}$
Thermocouple ^G	$\sim 10^{-10} - 10^{-4}$
Pirani ^G	$\sim 10^{-2} - 10^{-5}$
Ionization ^G	$\sim 10^{-3} - 10^{-11}$
Mass spectrometer ^G	$\sim 10^{-4} - 10^{-14}$

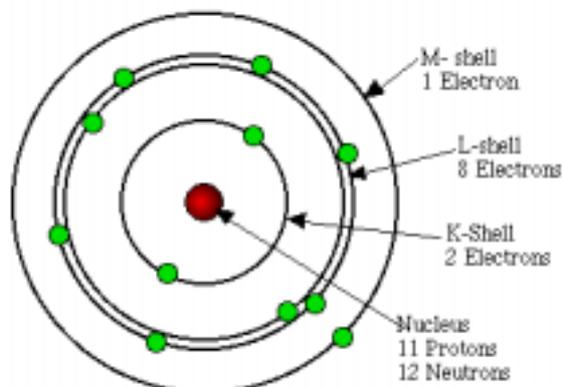
^Aabsolute - simple, accurate

^Ggas dependent - complex, low pressure

五、原子能级及其表示

电子在原子中的状态常用量子数来描述。

1、原子壳层和能级轨道



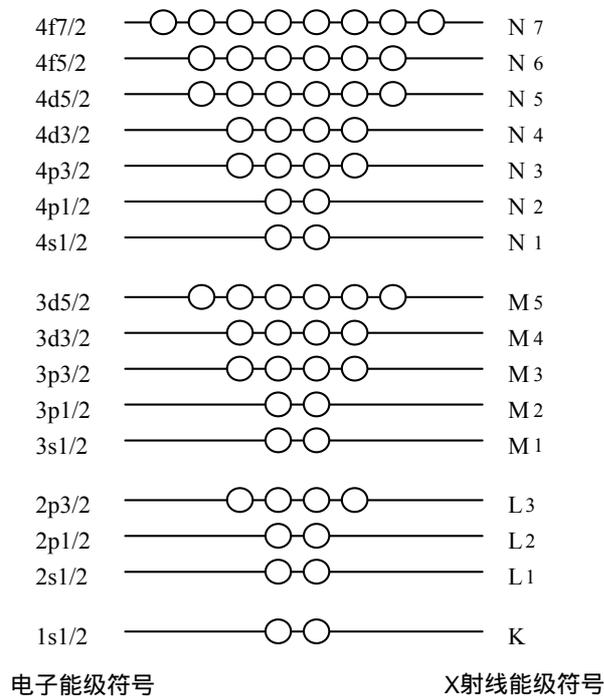
The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom

2、原子能级图

L-S耦合

3、电子能级的表示：电子在原子中的状态常用量子数来描述。主量子数 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 通常用符号 K, L, M, N 等表示，以标记原子的壳层，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，象征电子云或电子轨道的形状，例如 s 为球形， p 为哑铃形等，它决定能量的次要因素。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。

原子能级图



电子能级的表示

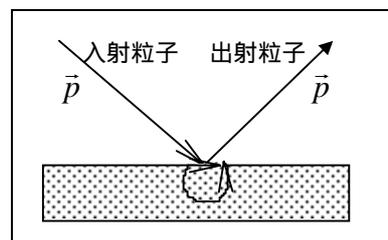
量子数			电子能级	
N	L	j	AES标记	XPS标记
1	0	1/2	K	1s _{1/2}
2	1	1/2	L1	2s _{1/2}
		3/2	L2	2p _{1/2}
		3/2	L3	2p _{3/2}
3	0	1/2	M1	3s _{1/2}
		1/2	M2	3p _{1/2}
	1	3/2	M3	3p _{3/2}
		3/2	M4	3d _{3/2}
		5/2	M5	3d _{5/2}
4	0	1/2	N1	4s _{1/2}
		1/2	N2	4p _{1/2}
	1	3/2	N3	4p _{3/2}
		3/2	N4	4d _{3/2}
		5/2	N5	4d _{5/2}
	2	5/2	N6	4f _{5/2}
		7/2	N7	4f _{7/2}
5	0	1/2	O1	5s _{1/2}

各状态电子数和相应的能级符号

六、粒子和物质的相互作用

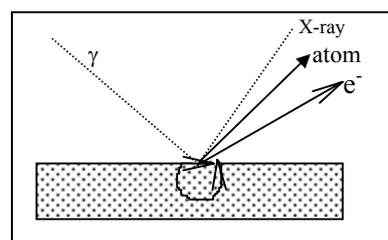
要研究表面就必须依靠实际测量来获取表面信息。表面分析技术就是通过微观粒子与表面的相互作用来获取表面信息的。

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。



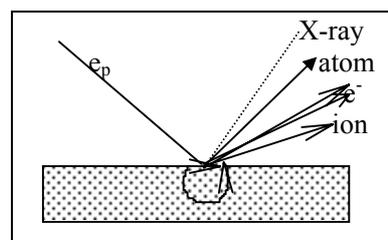
(1)、光子与物质的相互作用

能量为几十电子伏以上的光子与固体表面相互作用,可引起表面原子中的电子的电离,发生光电发射,同时也可能引起表面吸附物质的脱附或分解等。



(2)、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。

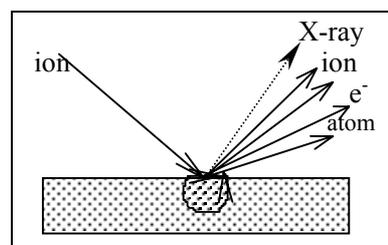
入射电子与物质的相互作用分弹性散射和非弹性散射两种:当入射电子能量较低($E_p < 500\text{eV}$)时,以弹性散射为主;当入射电子能量较高($E_p > 1\text{keV}$)时,以非弹性散射为主。

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。

(3)、离子与物质的相互作用

离子与固体的相互作用过程十分复杂。

离子与固体表面的相互作用包含一系列基本过程,例如:散射、注入、再释、溅射、表面损伤、光发射、电子发射、电离中和、表面化学反应及表面热效应等。



动能在几十千电子伏以下的离子与固体表面的相互作用的结果主要有如下几种:

①入射离子的背散射。离子在固体表面发生背散射的截面较电子为大。入射离子损失的能量主要同入射离子及靶原子的质量有关。

②离子的注入效应和表层原子的反冲注入效应。入射离子或经受一次碰撞的表层原子经受多次弹性或非弹性碰撞后，会滞留于体内某处。离子注入的深度分布随入射离子的种类、能量、入射角等变化。离子注入效应在超大规模集成电路制造中有重要地位。当使用离子束剥离来获得清洁表面时，要注意这种效应可能引起的表面性质的改变。

③离子激发X射线、俄歇电子及二次电子。表面原子经碰撞后被激发或者电离，产生表面二次电子发射。利用这种离子致二次电子成象提供的信息，能反映表面原子的晶格结构。此外，被激发或电离的靶原子，退激发时还可能发射出特征X射线或俄歇电子。

④离子溅射效应。在与入射离子的碰撞中，靶原子获得足够能量后克服表面结合能而飞离表面。因入射离子的碰撞而将表面原子移去的现象称为溅射。溅射过程中一个重要的物理量是溅射产额 Y ，即单位时间内单位面积上被溅射掉的原子数与入射离子数之比。一般来说，溅射产额是与许多因素有关，如入射离子种类、能量、质量、电子组态、入射角度以及表面原子的原子量、电子结构、晶体结构、晶面取向、表面原子结合能以及表面粗糙度等，而温度的影响则较小。不同材料具有不同的溅射产额。

伴随着初级离子与表面的相互作用，表面还一定会有热以至化学变化过程发生。离子束与表面原子相互碰撞过程会提高表面原子迁移率。

[思考题]:

1. 为什么说电子能谱是表面灵敏的分析技术?