

# 材料化学分析的物理方法( I )\*

曹 则 贤<sup>†</sup>

( 中国科学院物理研究所 北京 100080 )

**摘 要** 材料的化学信息是理解科学、工程与技术领域各种过程、机制和材料行为的最基本要素. 材料研究的第一步是要确定材料的化学, 包括构成材料的原子的种类、分布以及具体的化学态等内容. 任何具有元素特征的物理信息, 包括原子量、电子的能级、原子核自旋, 甚至局域的电子态密度等都可以用来做材料的化学分析. 化学信息由来自材料本身的或用作探针的电子、光子、离子或中性原子携带, 相应的分析技术包括 X 射线光电电子能谱、俄歇电子谱、核磁共振、特征 X 射线分析、二次离子质谱、能量损失谱、溅射中性粒子质谱, 各类离子散射谱以及扫描隧道显微学方法等等. 文章对上述各种分析方法的物理原理、仪器以及应用等逐一做扼要的介绍.

**关键词** 材料, 化学分析, 物理方法

## Physical methods for the chemical analysis of materials

CAO Ze-Xian<sup>†</sup>

( Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China )

**Abstract** Chemical information of materials is essential to the understanding of all kinds of processes, mechanisms and properties of materials in science, engineering, and technology. The first step in materials research is to determine the chemistry of the materials under investigation, including the types of component atoms, their distribution and the chemical states of atoms. Any element-specific physical signal can be exploited for the identification of atoms in the material, these are the atomic mass, electronic energy levels, nuclear spin and even the local electronic density of states at surface, etc. The chemical information is conveyed by photons, electrons, and atoms both ionized and neutral, which either come from the materials or are supplied as a probe. Accordingly, the following physical methods for chemical analysis have been developed: X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, nuclear magnetic resonance, analysis of characteristic X-ray, secondary ion mass spectrometry, sputtered neutral mass spectrometry, electron energy loss spectroscopy, various forms of ion scattering spectrometry, and scanning tunneling microscopy. In this article a brief introduction to the physical principles, instrumentation and possible applications of the aforementioned methods is presented.

**Key words** materials, chemical analysis, physical methods

## 1 导论

材料的化学包括构成材料的原子种类、分布以及具体的化学态等内容, 它是理解科学、工程与技术领域各种过程、机制和材料行为的最基本要素. 以稀磁半导体材料的研究为例, 首先就必须确定掺杂了

何种磁性元素, 磁性原子的分布, 是否自己形成团簇 ( cluster ) 或畴 ( domain ) 还是和半导体元素形成了某种化合物, 那些以替代原子形式掺杂的原子的价态, 这些都属于材料化学的范畴. 只有弄清楚这些化学信息, 进一步的有关磁学性质的研究和在自旋电子

\* 2003-07-10 收到初稿, 2003-11-11 修回

<sup>†</sup> E-mail: zxcao@aphy.iphy.ac.cn

学 (spintronics) 方面的应用探索才能进退有据. 任何具有元素特征的物理信息, 包括原子量、核素数、电子的能级、原子核自旋, 甚至局域的电子态密度等都可以用来做材料的化学分析. 有时元素的化学特征是毫无疑问的, 如质量数为  $1\text{amu}$  的离子肯定是氢离子; 有时则可能和其他元素的特征有一定程度上的重合和干扰, 有时则干脆需要在已知哪些元素在场的情况下才能通过比较加以区分.

化学信息可以由材料本身表现出来, 但多数情况下则需由作为探针的电子、光子、离子或中性原子与样品通过某种相互作用来获取. 常见的用于固体材料化学分析的技术包括光电子能谱、俄歇电子谱、核磁共振、特征 X 射线分析、二次离子质谱、能量损失谱、溅射中性粒子质谱、各类粒子散射谱以及扫描隧道显微学方法等等. 这些方法依据的物理原理不同, 探测方式和仪器构造不同, 获得的化学信息的侧重点和可靠性不同, 适应的研究对象也不同. 需要指出的是, 一种方法探测的信号其反映的材料的物理和化学方面的信息是多方面的, 有些信息需要通过调整仪器运行参数予以突出或通过不同条件下的测量加以比较才能够提取的. 有时候一些测量结果可能包含杂散信号、鬼峰 (ghostline) 或假象 (artifact), 甚或因为操作不当所得到的测量结果与样品干脆无关, 这会导致得出错误的结论. 因此, 理解具体的相互作用的物理内容、仪器的构造、探针粒子的产生与探测方式以及信号的采集与数据处理所采用的数学方法就显得非常重要.

另外, 随着材料科学所涉及的各种结构单元以及器件的尺寸不断缩小, 器件的功能越来越强烈地依赖于局域的特定的化学状态, 这对材料分析方法的分辨率、能量分辨率和探测灵敏度的要求也不断提高. 举例来说, 用扫描透射显微镜的能量损失谱线扫描 (linescan) 分析镶嵌在氧化硅基质内的纳米硅颗粒 (典型尺寸约  $3\text{nm}$ ), 现在能做到能量分辨率好于  $0.2\text{eV}$ , 空间分辨率约为  $0.2\text{nm}$ . 相应地, 超高分辨的化学分析对研究者本身的基础知识和操作技能也提出了非常高的要求.

本文重点介绍目前常用的化学分析方法的物理学原理, 基于其上的仪器的设计思想和构造, 间或对这些分析手段应用过程的一些问题做简单的讨论. 作者相信, 研究人员即便无意成为一个专业的分析人员, 也应该充分理解许多分析方法所涉及的物理过程, 熟悉仪器构造和工作原理. 只有这样才能针对自己的研究问题寻求合适的实验手段, 才能够对实

验结果给出合理的审慎的解释. 为了方便读者查阅英文文献并为了避免术语不规范造成的歧义, 文中关键词都加注了英文原文. 根据具体化学分析方法所依据的元素特征, 本文把所讨论的分析方法分为四类: (1) 基于电子能级类方法, 包括光电子能谱、俄歇电子谱、特征 X 射线分析、能量损失谱等等; (2) 基于核自旋的核磁共振方法; (3) 基于原子质量的质量谱方法, 包括二次离子质谱、溅射中性粒子质谱、各类离子散射谱等; (4) 基于局域电子态密度的扫描隧道谱学.

本文讨论的分析方法都要求真空条件, 这是因为: (1) 仪器部件要求真空. 如电子枪的灯丝在高真空中才能工作, 光电倍增管不工作时也应保存在真空中, 以防中毒 (poisoning). (2) 避免环境气体的干扰. 作为探针的电子、光子和离子同环境气体分子的碰撞会产生杂散信号, 降低信号强度和分辨率, 丢失部分信息 (比如方向和相位的信息), 等等. (3) 防止样品污染. 作为简单的判据, 假设分子到达样品表面后附着系数 (sticking coefficient) 为 1, 则当真空为  $10^{-4}\text{Pa}$  时, 每秒就有一个单层吸附到样品表面. 需要特别指出的是, 强的探针粒子束即便在超高真空中也会在局域样品表面引起不可接受的污染. 如透射电镜的电子束照射下的样品, 在高达  $10^{-9}\text{Pa}$  的真空中, 依然迅速被吸附碳所污染. 环境气体的存在是用物理方法做化学分析时, 尤其是显微分析, 必须考虑的因素. 当然, 近年为了研究一些材料在实际使用条件下的真实的化学特性与结构, 上述的一些分析仪器还被改造成了环境 (environmental) 分析手段, 但这不在本文讨论范围.

## 2 基于电子能级的化学分析方法

原子由带正电的原子核和带负电的电子组成. 电子在原子核和其他电子所引起的势场内的能级是分立的, 是元素数  $Z$  的函数. 因此, 电子的能级或能级间的能量差是元素的特征. 构成固体的原子, 其外层电子受到来自其他原子的影响, 低结合能的能级发生交叠构成能带从而几乎失去了元素的特征. 但是近邻原子对原子的芯能级 (core-level) 的影响较小, 仍可以作为元素的特征 (见图 1). 而芯能级受其他原子的影响发生的微小位移, 正可以用来研究它的化学环境. 基于电子能级类的化学分析方法有包括 X 射线光电子能谱、能量损失谱、俄歇电子谱、特征 X 射线分析等. 前两种方法涉及的芯能级可以是

处于基态的,而后两种方法则关系到处于激发态的芯能级.

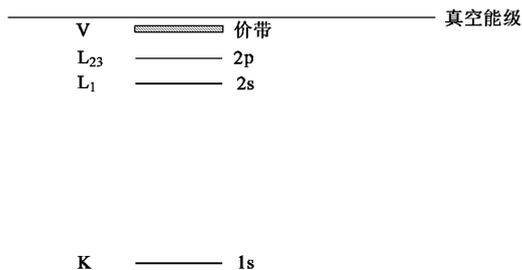


图1 固体内电子的能级图

(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<sub>α</sub>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

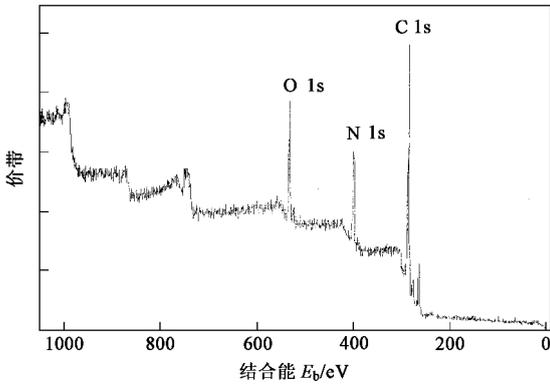


图3 溅射法合成的CN薄膜的XPS谱  
( $h\nu = 1253.6\text{eV}$ , O 1s峰是由表面吸附引起的)

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 $\lambda$ 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 $\lambda$ 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<sub>2</sub>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钨,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K<sub>α1</sub>、K<sub>α2</sub>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30μm),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

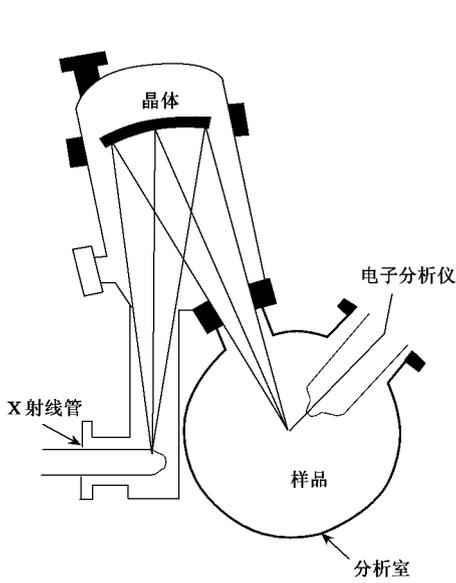


图4 单色小束斑 X 射线发生原理图

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:

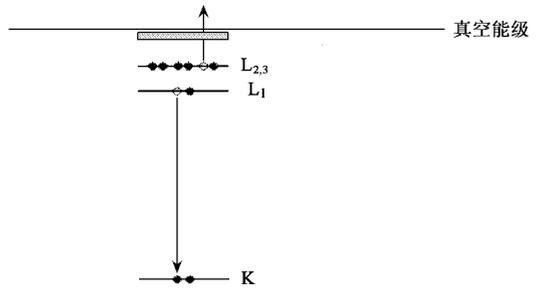


图5  $KL_1L_{2,3}$ 俄歇过程的图解

( $L_1$  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  $\alpha$ , 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,

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

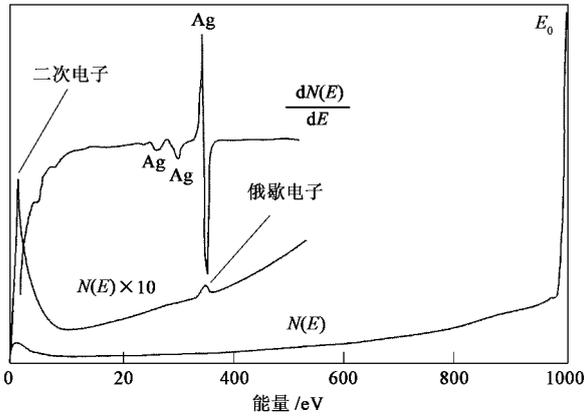


图6 Ag 的 AES 谱

[ 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

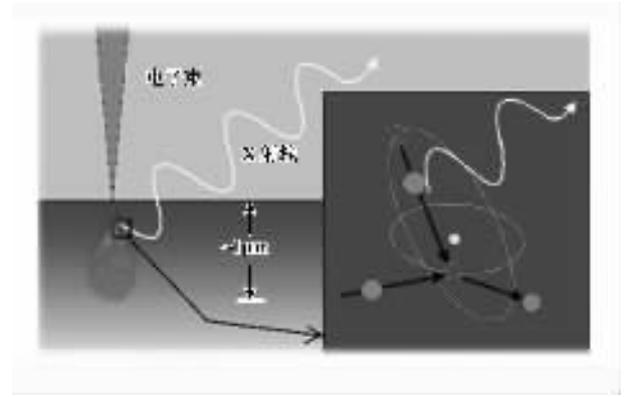


图7 电子束激发特征 X 射线的发射过程,电子束作用的体积范围约为  $1\mu\text{m}$

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.

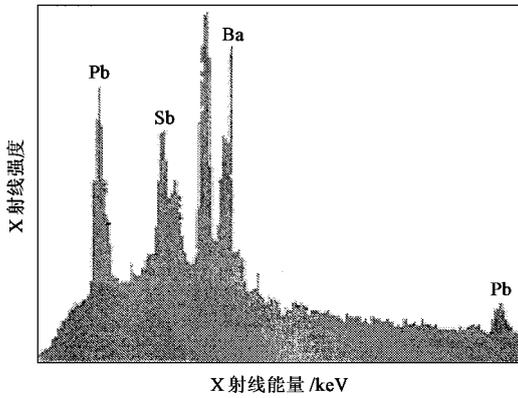


图8 典型的EDX谱

### 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,由于其同固体原子,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.

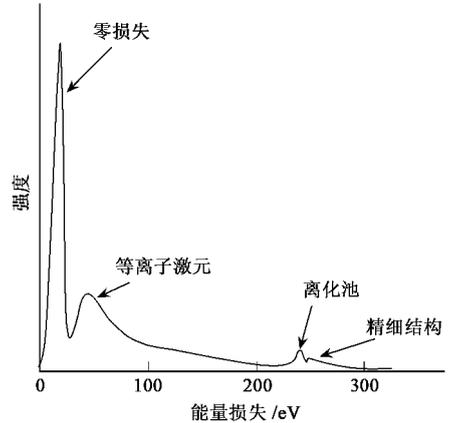


图10 典型的能量损失谱

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)