

X 射线光电子能谱*

郭沁林[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

摘要 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)技术也被称作用于化学分析的电子能谱(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)。XPS 属表面分析法,它可以给出固体样品表面所含的元素种类、化学组成以及有关的电子结构重要信息,在各种固体材料的基础研究和实际应用中起着重要的作用。文章简要介绍了 XPS 仪器的工作原理和分析方法,并给出了 XPS 在科学研究工作中的应用实例。

关键词 X 射线光电子能谱(XPS),电子能谱,表面分析

X-ray photoelectron spectroscopy*

GUO Qin-Lin[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), also called electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), is widely used both in basic research and in analysis of materials, particularly in surface analysis. Using XPS we can obtain information on the elemental surface composition (except for H and He), and the electronic structure of the materials involved. This paper will briefly review the principle of XPS, basic qualitative and quantitative data analysis methods, and some application examples.

Keywords X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), electron spectroscopy, surface analysis

1 引言

自德国物理学家伦琴 1895 年发现 X 射线以来,与其有关的分析技术不断问世,X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析法就是其中的一种,它在材料的基础研究和实际应用中起着非常重要的作用。当 X 射线与样品相互作用后,激发出某个能级上的电子,测量这一电子的动能,可以得到样品中有关的电子结构信息,这就是 XPS 方法的最简单描述。XPS 的早期实验室工作可追溯到上世纪 40 年代。到了 60 年代末,出现了商品化的 XPS 仪器。随着真空技术的发展,1972 年有了超高真空的 XPS 仪器。在 XPS 的研发过程中,瑞典 Uppsala 大学的 Siegbahn K M 教授作出了特殊的贡献,为此他获得了 1981 年的诺贝尔物理学奖。

物质的物理、化学性质与原子排列和电子结构

紧密相关,同样的碳元素由于组成分子的结构不同而形成不同性质的石墨或金刚石就是很好的实例。应用 XPS 技术,可以测出固体样品中的元素组成、化学价态,得到许多重要的电子结构信息。XPS 在金属、合金、半导体、无机物、有机物、各种薄膜等许多固体材料的研究中都有很多成功应用的实例。

本文简要介绍 XPS 的基本工作原理、数据分析(包括定性和定量分析的主要依据)要点,并给出一些测试分析和研究实例。

2 X 射线光电子能谱(XPS)原理简介

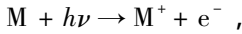
XPS 是测量电子能量的谱学技术^[1-3]。我们知

* 国家自然科学基金(批准号:10574153)资助项目

2007-03-08 收到

[†] Email: qlguo@aphy.iphy.ac.cn

道,原子是由原子核及绕核运动的电子组成.电子在一定的轨道上运动,并具有确定的能量.当一束有足够能量($h\nu$)的X射线照射到某一固体样品(M)上时,便可激发出某原子或分子中某个轨道上的电子,使原子或分子电离,激发出的电子获得了一定的动能 E_k ,留下一个离子 M^+ .这一X射线的激发过程可表示如下:



e^- 被称为光电子.若这个电子的能量高于真空能级,就可以克服表面位垒,逸出体外而成为自由电子.图1(a)给出了这一过程的示意图.光电子发射过程的能量守恒方程为

$$E_k = h\nu - E_B ,$$

式中 E_k 为某一光电子的动能, E_B 为结合能.这就是著名的爱因斯坦光电发射方程,它是光电子能谱分析的基础.在实际分析中,采用费米能级(E_F)作为基准(即结合能为零),测得了样品的结合能(BE)值,就可判断出被测元素.由于被测元素的BE变化与其周围的化学环境有关,根据这一变化,可推测出该元素的化学结合状态和价态.

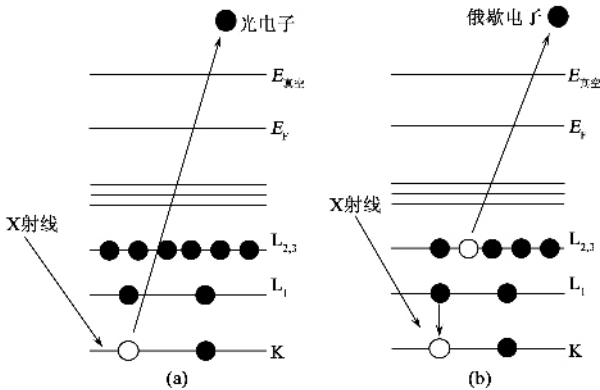


图1 (a)X射线引发的芯能级电离;(b)俄歇电子产生过程

在X射线引发的芯能级电离过程中,还涉及到俄歇(Auger)电子的发射,如图1(b)所示.样品由于X射线的入射而产生电离,在电离的过程中,某壳层形成空穴,当邻近轨道的电子填充这个空穴时,多余的能量又将某轨道上的另一个电子击出,这就是俄歇电子.这一电子是Auger P在1925年的X射线实验中发现的^[4].可见,俄歇电子涉及到3个能级,其动能取决于元素的种类.图1(b)中表示的是电离过程中在K壳层形成空穴,L壳层的电子向空位跃迁时,释放的能量将邻近轨道的另一个电子击出,此过程即 KL_1L_{23} 俄歇电子的发射过程,可简称为KLL,依此类推.在XPS分析中常用到俄歇电子,在专用的俄歇电

子能谱中,俄歇电子可用作元素鉴定,且迅速准确.

图2给出XPS仪器的简单示意图.当具有一定能量的X射线与物质相互作用后,从样品中激发出光电子,带有一定能量的电子经过特殊的电子透镜到达分析器,光电子的能量分布在这里被测量,最后由检测器给出光电子的强度.由PC机组成的数据系统用于收集谱图和数据处理.由于电子能谱中所测的电子动能在电子伏特(eV)范围,电子从样品到达分析器之间不能与任何物质相互作用,这就需要包括各种真空泵在内的高真空或超高真空系统^[5].图2的虚线范围内表示系统必须在真空条件下工作.在实际测量中,真空一般在 10^{-8} — 10^{-11} mbar范围.XPS通常用Al或Mg靶作为X射线源(其能量分别是1486.6 eV和1253.6 eV),用以激发元素各壳层(内壳层和外壳层)的电子.同步辐射源也常用作XPS的入射源.由于X射线不能聚焦,早期的XPS仪器空间分辨率较差.随着科学技术的飞速发展和仪器厂商对新技术的开发应用,近年来XPS的空间分辨率有很大的提高,可以到几个微米.用XPS可以对选定的某一元素进行图像扫描,即给出化学相,得到元素的空间分布情况.XPS技术对样品的损伤很小,基本是无损分析.但是,在X射线的长时间照射下,可能引发元素的价态变化,在实际工作中应引起足够的重视.XPS所探测的样品深度受电子的逃逸深度所限,一般在几个原子层,故属表面分析方法.

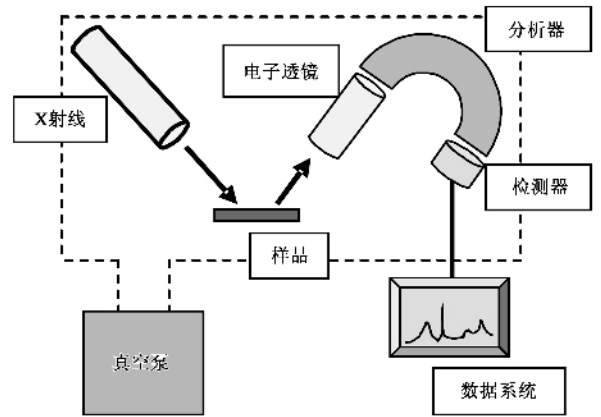


图2 XPS工作示意图

3 X射线光电子能谱定性分析

3.1 光电子能谱主线

具有足够能量的X射线与样品相互作用时,可以将元素中不同轨道上的电子同时激发,在XPS谱

图中表现出系列谱线,如图 3 给出的是以 Mg K α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$)为 X 射线源的金属银(Ag)的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ 表面的 XPS 全谱图. XPS 谱图的横坐标通常以 BE 给出,纵

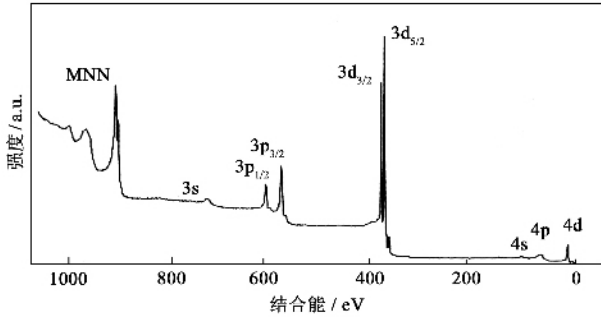


图 3 Ag 的 XPS 全谱图

坐标是强度,一般以计数/秒(C/s)为单位(图 3 中纵坐标强度为任意单位).在图 3 的 XPS 谱图中,可以看到一系列的谱线,它们分别对应于各自的不同电子轨道,其中强度最高的 $3d_{5/2}$ 谱线被称为 Ag 的主线,它是元素定性的主要依据.一般情况下,来自同一壳层的光电子,总角量子数越大,谱线的强度越大.常见的强光电子线有 $1s$ $2p_{3/2}$ $3d_{5/2}$ $4f_{7/2}$ $5d_{5/2}$ 等.除了强光电子线以外,还有来自原子其他壳层的光电子线,这些光电子线比起它们的最强光电子线来说都要弱一些,在元素定性分析中起着辅助的作用. XPS 的谱线数据有标准手册可查^[6],主线的 BE 值在定性中起着关键作用.手册中给出的标准谱图主要来自单元素.在多元素的情况下,被测主线可能会与其他谱线重合,这时可以用次主线.在实际应用中,所测样品并非单元素标准样品,标准手册中的数据往往不够用,需查找文献或测量已知样品以作对比.在图 3 中,还可以看到 Ag 的 MNN 俄歇电子峰(在 880—1000 eV 区间),俄歇电子在实际的谱图分析中非常有用.

3.2 多重分裂线

从原子内层发射出来的光电子是自旋相反的一对电子中的一个,因而可以至少采取两种方式形成空穴,留下一个未成对的电子.若外层电子轨道上原来就有未成对的电子,其自旋方向正好与光电离后新产生的内层未配对电子的自旋方向相反,就会产生自旋耦合,使能量降低;如果二者自旋平行,则有较高的能量状态.光电离产生的未配对电子的自旋方向可能平行,也可能相反,可取两种终态,导致光电子线的多重分裂.多重分裂可以发生在不同的轨

道.对不同的元素,多重分裂的距离也不相同,而且还与元素的化学环境有关.过渡金属元素常常可以通过主要分裂线($2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 等)的能级间距、能量位置和谱线的形状来进行化学态的鉴定.

3.3 能量损失线

部分光电子在超越固体表面的过程中,不可避免地要经历各种非弹性散射,因而损失能量,其结果是在 XPS 谱图上主峰低能端出现不连续的伴峰,称之为能量损失线.当光电子能量约在 100—1500 eV 时,它经历的非弹性散射的主要方式是激发固体中自由电子的集体振荡,产生等离激元(plasmon).它的频率为

$$\omega_p = (4\pi n_e e^2 / m_e)^{1/2},$$

式中 n_e 为材料的价电子密度, m_e 为电子的质量, e 为电子电荷.这种形式振荡的能量是量子化的,其能量

$$E_p = \hbar\omega_p.$$

对一般金属 $n_e = 10^{23}$, $\omega_p \approx 10^{17}/s$, $\hbar\omega_p \approx 10 \text{ eV}$,由此可见,等离激元所造成的光电子能量损失是相当大的.在光电发射中,还存在表面等离激元损失,其振荡频率为体内等离激元振荡的 $1/\sqrt{2}$,即

$$E_s = E_p / \sqrt{2}.$$

近年来,在金属纳米颗粒的研究中发现,表面等离子的能量随纳米颗粒形状和尺寸的变化而位移.

3.4 价电子线

在费米能级($BE = 0$)到 BE 为 15 eV 之间的能量范围产生的光电子线往往是来自分子或原子的价电子轨道.由固体的价带上产生的光电子,被称为价电子线.它们往往因强度低和信号弱而被忽视.紫外光电子能谱(UPS)是分析价电子态的主要方法.近年来,用 XPS 研究有机化合物和聚合物的工作不断增加,它们的价电子谱愈来愈引起人们的关注,并认为以 XPS 分析价电子较之 UPS 有更多的优点.

3.5 伴峰——X 射线卫星线和携上线

常用的 X 射线源(阳极材料)是 Mg 或 Al K $\alpha_{1,2}$,其中混杂有 K $\alpha_{3,4,5,6}$ 和 K β X 射线,分别由阳极材料原子中的 L_2 和 L_3 能级上的 6 个状态不同的电子和 M 壳层的电子跃迁到 K 层上产生的荧光 X 射线效应,统称为 X 射线家族射线.样品原子在受

到 X 射线照射时,除了发射特征 X 射线所激发的光电子外,家族中其他 X 射线也同样能激发光电子,这些光电子往往有较高的动能,因而在光电子主线的结合能的低能端产生强度较小的伴峰,即卫星线。卫星线离光电子主线的距离和谱线的强度因阳极材料的不同而异。

携上线是光激发与光电离作用同时发生的现象。由于内层电子的光电发射引起终态弛豫,常导致外层电子的激发。这种激发使 X 射线源的光子除了使用较大的能量激发出内层光电子外,还有一部分能量被原子吸收,使另一壳层的电子激发到更高能级的壳层。携上线对应的光电子的动能比正常的光电子的动能低。在光电子主线的结合能的高能端,离主线约几个电子伏特的能量位置产生携上峰。携上现象在顺磁性化合物中很普遍,有的携上线的强度甚至可以同光电子能谱的主线相比拟,有时还可能多个携上线出现。在 CuO 样品中观测到的 Cu 2p 谱线所伴随的携上峰就是一个典型实例。

3.6 化学位移和俄歇参数

原子在不同的化学环境下引起的某能级上的电子结合能位移被称为化学位移。有几种模型可以描述化学位移,如离子型化合物模型、电荷势能模型和等效原子核模型等。有兴趣的读者可以进一步阅读有关的专著^[1-3]。

在 XPS 中,常伴有俄歇电子的发射。当俄歇跃迁不涉及价带电子时,由于化学环境不同,内壳层电子能级发生微小的变化,造成俄歇电子能量有微小的变化,即谱图上的峰位有微小的移动,这也是化学位移。如果俄歇跃迁涉及价带电子,当化学环境变化时,情况就更加复杂,不仅俄歇峰的能量会发生位移,而且峰形也会有变化。俄歇电子从产生处到表面的逸出过程中,由于能量损失引起低能侧出现伴峰,这种效应有时也与化学环境有关。在实际分析中,引入一个俄歇参数 α ,定义为最锐的俄歇谱线的动能 (E_K)与光电子谱主线的结合能 (E_B)之和,即:

$$\alpha = E_K + E_B.$$

α 在某些元素的价态分析中起重要作用,如 Cu 和 Cu₂O 的 BE(Cu 2p) 值比较接近,但它们的 α 值相差约 2 eV,很容易辨别。

4 X 射线光电子能谱定量分析

XPS 的定量分析较为复杂,其光电子峰的强度受到许多因素的影响,主要涉及分析器的传输率、仪器常数、元素中某轨道的角度不对称因子、原子轨道的光电离截面、元素在一定深度区间的浓度、电子的非弹性平均自由程、所测光电子与表面法线间的出射角等因素。例如,在 Perkin - Elmer 公司出版的数据分析用标准手册中^[6],光电子峰的面积强度 I 可以表示为

$$I = n f \sigma \theta \gamma \lambda A T,$$

式中 n 为在每立方厘米体积样品中某元素的原子数目, f 为每平方厘米上的 X 射线光强, σ 为原子轨道的光电截面, θ 为入射光和被测电子间的角度有效因子, γ 为光电子的光电过程效率, λ 为非弹性平均自由程, A 为所测样品的面积, T 为电子的检测效率。在实际分析中,常用到原子的灵敏度因子 S , 上式可以写成:

$$I = n f \sigma \theta \gamma \lambda A T = n S.$$

在 XPS 的标准手册中,给出了各元素中最强峰的 S 值,当计算表面不同元素的比值时,可用下式:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2};$$

当计算某元素在表面的百分原子含量 c_x 时,则用下式:

$$c_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}.$$

不同原子的 S 值可在标准手册中查到,在实际应用中,要注意不同型号仪器给出的 S 值有所不同。

电子从表面层逸出的深度与该电子的动能有关。假设样品的表面垂直于分析器,电子的逃逸深度是 d ,改变样品的角度(固定 X 射线和分析器),也就改变了样品的探测深度(见图 4),利用这一点可以对超薄膜样品的厚度进行测量。

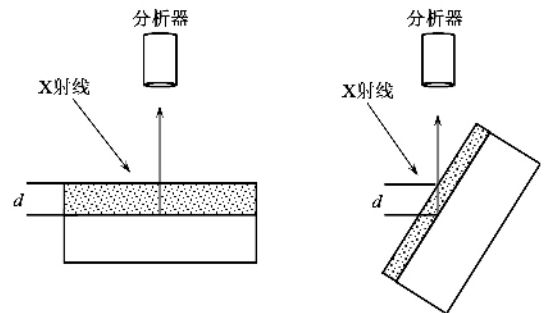


图 4 样品的角度变化改变表面测量深度

5 X 射线光电子能谱应用实例

5.1 Cu 在 $V_2O_3(0001)$ 薄膜表面的生长

我们在超高真空条件下,以 $M\alpha(110)$ 为衬底制备出了 5—8nm 厚的钒氧化物薄膜^[7,8,9],并用 XPS 和其他分析方法对此薄膜进行了原位表征.图 5 给出了这一薄膜的 XPS 区间扫描图,BE 值为 515.3 eV 和 530.0 eV 的谱峰分别来自 $V 2p_{3/2}$ 和 $O 1s$ 发射,在 BE 值约 522 eV 的位置时,可以明显地观察到一个不对称的宽峰,这是 $V 2p_{1/2}$ 和 $O 1s$ 的 X 射线卫星峰叠加所致,与 XPS 标准手册上的数据对比后,可以认定所制得的薄膜是 V_2O_3 .用低能电子衍射法观测到薄膜表面属 1×1 六方对称结构,证明薄膜是以(0001)面生长的有序 V_2O_3 .在此基础上,将 Cu 原子在 UHV 中沉积在 $V_2O_3(0001)$ 薄膜表面,用 XPS 方法检测了 Cu 2p 电子的结合能随 Cu 含量在表面不断增加时的谱图变化(见图 6),实验结果证明,Cu 在表面以类单层加岛状模式生长.图 6 中的谱线从下到上表示 Cu 沉积量不断增加,最下面的 Cu 含量只有百分之几的 Cu 单层量.可以看出,Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 的 BE 值随 Cu 的含量增加没有明显的变化.但从图 7 的俄歇参数随 Cu 含量增加的能量变化可以看到,在 Cu 含量低的时候有明显的不同.数据分析表明,随着 Cu 含量的增加,表面的 Cu 聚集成大的颗粒,逐渐趋于体相的性质.在 Cu 的含量较低时,Cu 与基底的氧发生相互作用,Cu 以一价(Cu^{+})存在.当 Cu 的含量在表面大于一定的量时,Cu 以金属态(Cu^0)存在.用低能电子衍射还观测到 Cu 在 $V_2O_3(0001)$ 表面以(111)面取向水平旋转 30° 外延生长.这一研究对了解 Cu 与 $V_2O_3(0001)$ 之间的界面信息很有帮助.

5.2 $CeO_2(111)$ 和 $Ce_2O_3(0001)$ 的氧化还原机理研究

CeO_2 是非常重要的氧化物材料,它被广泛应用于电子器件、陶瓷、玻璃、化工和催化等许多领域.我们在超高真空条件下成功地制备出了有序二氧化铈($CeO_2(111)$)薄膜,并用 X 射线光电子能谱仪深入地研究了该薄膜在不同温度和不同氧压下的还原、氧化过程^[10].图 8 中的曲线 a 是 $CeO_2(111)$ 薄膜在加热前的 XPS 谱图.在真空条件下,将样品加热至 1000 K 时,会导致表面的 $Ce(IV)$ 还原到 $Ce(III)$ (图 8 中的曲线 b),而在 700 K 氧气氛下,又可使 Ce

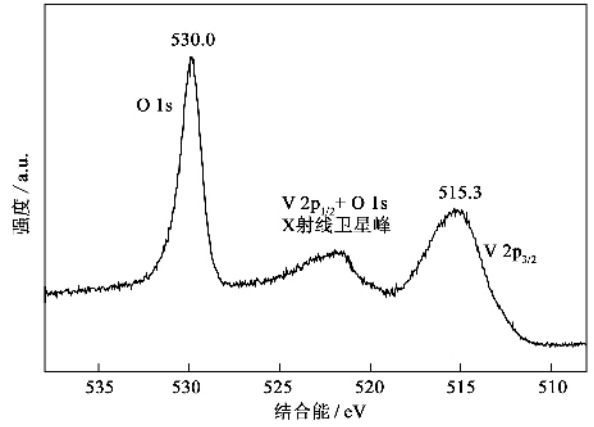


图 5 氧化钒的 XPS 谱图

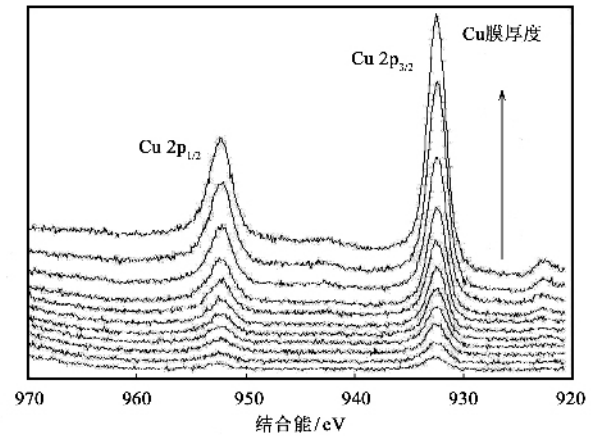


图 6 $Cu/V_2O_3(0001)/M\alpha(110)$ 的 XPS 谱图

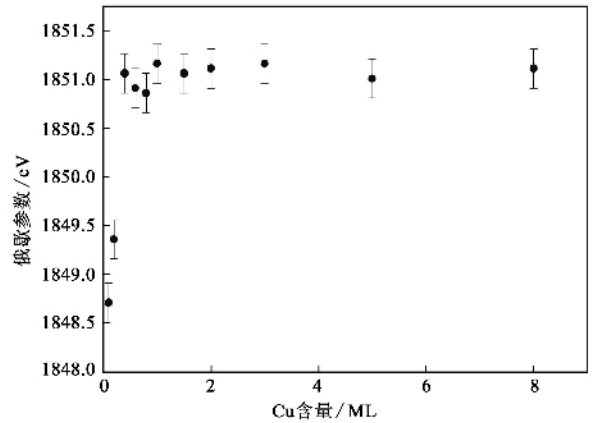


图 7 随 Cu 含量增加引起的 Auger 参数变化

(III)氧化至 $Ce(IV)$ (图 8 中的曲线 c).它的氧化还原机理源于样品中晶格氧在不同条件下的释放与储存.非常有趣的是,用低能电子衍射方法观测到以上不同价态的样品具有同样的二维对称衍射斑点,都属于六方对称表面结构.实际上,这一过程可引起表

面结构在 $CeO_2(111)$ 与 $Ce_2O_3(0001)$ 之间相互转变. 可见, 样品的深入分析研究还需配合其他分析技术. 不同价态和不同结构的样品有截然不同的物理和化学性质. 这一研究成果有助于在原子结构层次上对氧化铈的物理、化学性质进行解释, 有助于新材料的研制与开发.

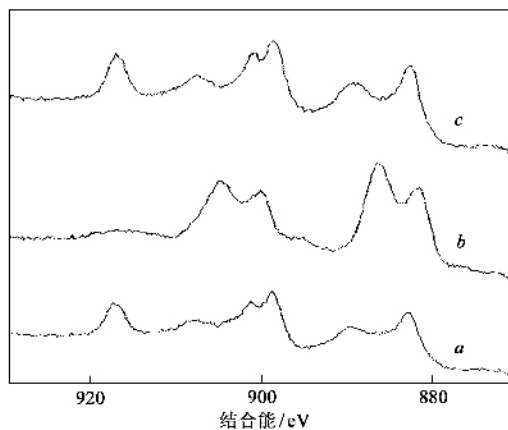


图8 氧化铈的 Ce 3d 芯电子 XPS 谱图

6 结束语

XPS 能快速测量除 H 和 He 以外的所有元素, 且基本属于无损分析. XPS 分析技术能给出样品的元素组成、化学价态以及有关的电子结构重要信息, 在固体材料的制备和表征中起着重要的作用. 但受多种因素的影响, XPS 的灵敏度和空间分辨率还不够高, 其定量分析的准确性较差. 另外, XPS 仪器必须在超高真空条件下工作, 要用到真空系统和各种真空泵, 仪器价格昂贵. 因真空条件和电子的特性所限, 分析的样品只能是低蒸汽压的无磁固体材料. 由于 XPS 是表面分析方法, 样品的表面处理和制备对

实验结果有很大的影响. 在真空中配合离子刻蚀技术, 可以对所测样品进行深度剖析, 但离子束对样品的破坏应引起足够的重视. 在实际应用中, 结合多种探测技术(如用 X 射线衍射法分析样品的结构形式, 用各种电镜和扫描隧道微探针分析法观测表面形貌), 对未知样品进行综合分析和研究尤为重要, 只有对样品进行全面的了解和探究, 才能为新材料的研制提供有价值的信息.

参 考 文 献

- [1] 陆家和, 陈长彦. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1987 [Lu J H, Chen C Y. Surface Analysis Techniques. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987]
- [2] Briggs D (桂琳琳等译). X 射线与紫外光电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1984 [Briggs D. Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. Heyden & Son Ltd, 1977]
- [3] Briggs D, Seah M P. Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Salle + Sauerländer, 1990
- [4] Auger P. J. Phys. Radium, 1925, 6 :205
- [5] Wutz M, Adam H, Walcher W. Theory and Practice of Vacuum Technology. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1989
- [6] Moudler J F, Stickle W F, Slob P E *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992
- [7] Xiao W, Xie K, Guo Q *et al.* Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106 :4721
- [8] Guo Q, Kim D Y, Street S C *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A, 1999 17 :1887
- [9] Guo Q, Wang E G. Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6 :795
- [10] Xiao W, Guo Q, Wang E G. Chemical Physics Letters, 2003, 368 :527

· 物理新闻和动态 ·

对安第斯山脉形成的探索

地球上所有的地壳活动都是由地壳上“潜没地带”所引起的, 所谓“潜没地带”是指一个板块受力可下降到地幔内另一个板块之下的地区. 最近, 澳大利亚国立大学的地球物理学家 W. Schellart 教授领导的一个研究组开展了对真正意义上的三维潜没地带随时间运动的计算机模拟研究. 他们收集从动力学、地震和化学中得到的大量现代数据采用流体力学和固体力学的方程将它外推到 4 千万年以前, 再建立一定的模型对地壳板块间的运动进行计算. 他们发现板块间的侧向距离可影响潜没地带的运动和形状, 主要表现在两个方面, 一是两板块相遇时地沟的曲率, 另一个是潜没地带在碰到侵蚀时的变化趋势. 当两板块的侧距处于 300—1200 公里的范围时, 地沟边界处的曲率呈凹形, 且侵蚀风化得很快. 若两板块间的侧距大于 4000 公里时, 地沟边界处的曲率是凸形, 且侵蚀风化很慢. 计算还表明, 潜没地带的中心处在五百万年到一千万年间是在不断地升高的. 在地球上具有这种特征的地区是南美玻利维亚附近的 Nazca 板块的运动. W. Schellart 教授研究组的模拟计算发现, 南美地区受到很强的压力, 促使南美板块向西发生运动. 这可能就是在 2 亿年前开始的安第斯山脉形成的原因.

(云中客 摘自 Nature, 2007 446 :308)