



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第3章 电子能谱仪构造

1. 电子能谱仪的一般构造
2. 超高真空系统(UHV)
3. 激发源
4. 电子能量分析器与检测器
5. 样品的制备和处理
6. 常用附件（中和枪与离子枪）
7. 数据系统

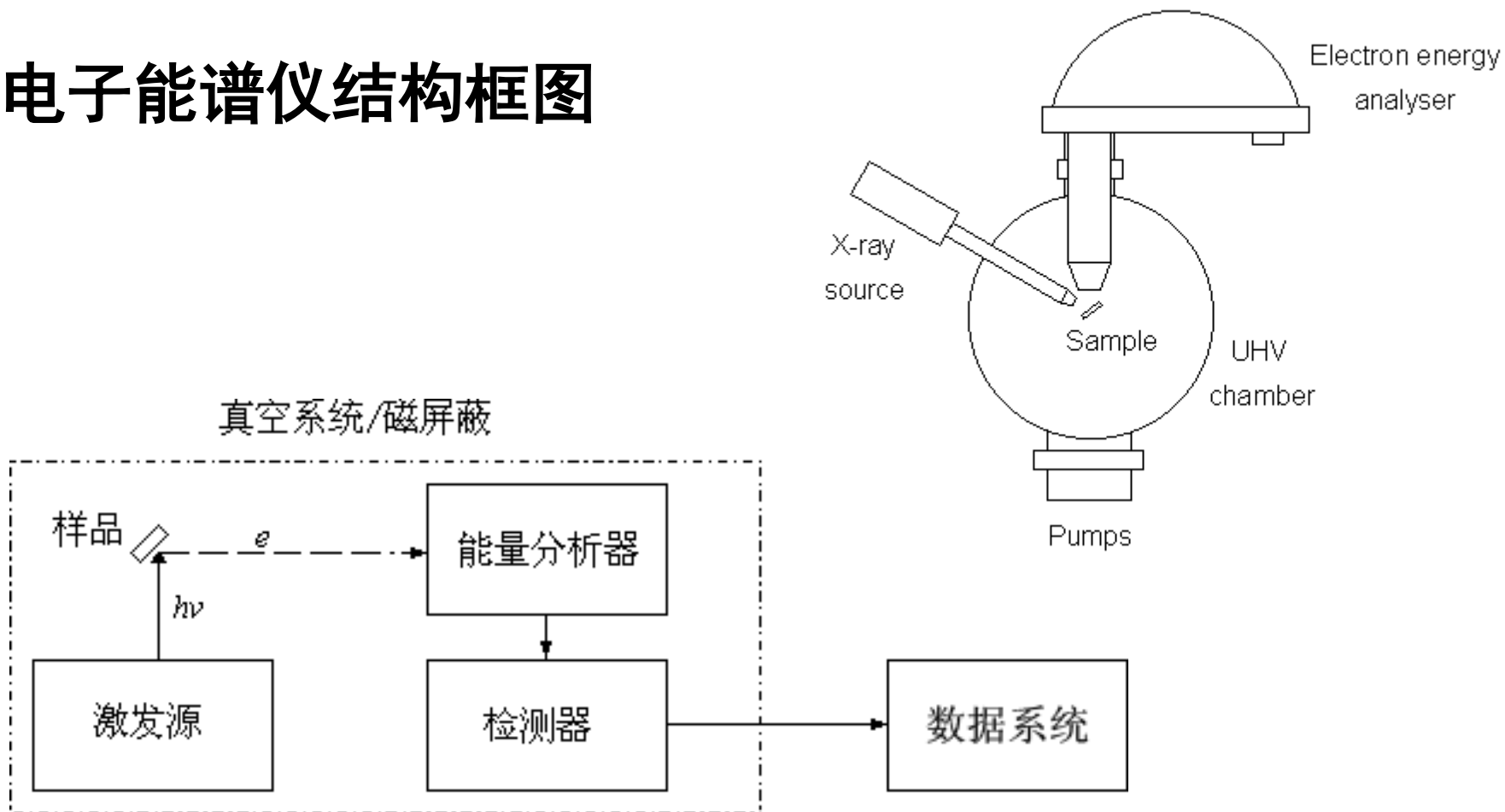
3.1、电子能谱仪的一般构造

- ▶ 电子能谱仪一般由超高真空系统、激发源（X射线光源、UV光源、电子枪）、电子能量分析器、检测器和数据系统，以及其它附件等构成。
- ▶ 现以Thermo Scientific公司生产的ESCALAB 250 Xi高性能电子能谱仪为例，说明其主要仪器结构。

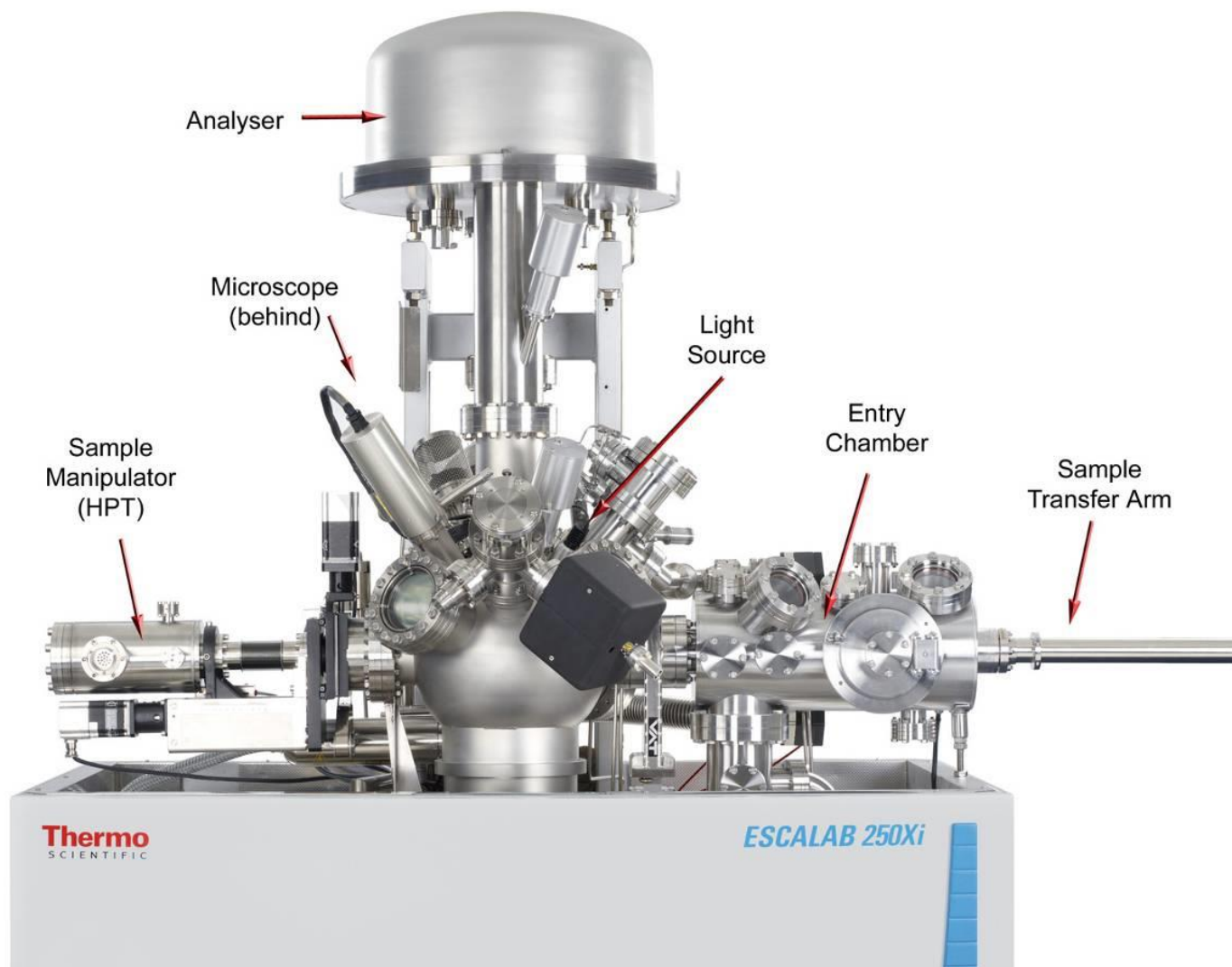


电子能谱仪结构框图(Instrumentation)

电子能谱仪结构框图



电子能谱仪主机结构图



3.2、超高真空系统(UHV)

- ▶ 超高真空系统是现代表面分析及研究的主要部分。谱仪的光源等激发源、样品室、分析室及探测器等都应安装在超高真空中。对真空系统的要求是高的抽速，真空度尽可能高，耐烘烤，无磁性，无振动等。通常超高真空系统真空室由不锈钢材料制成，真空度优于 5×10^{-10} mbar。现在所有商业电子能谱仪都工作在 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ mbar的超高真空范围下。
- ▶ 超高真空系统一般由多级组合泵来获得。ESCALAB 250电子能谱仪的真空系统主要靠磁浮涡轮分子泵来获得，其前级由机械泵维持，另外在分析室还可加装一离子泵和钛升华泵，这样在样品分析室中真空度可优于 1×10^{-10} mbar。钛升华泵都常作为辅助泵以便快速达到所需要的真空度。
- ▶ 超高真空室和相关的抽气管道等通常用不锈钢材料来制成，相互连接处使用具有刀口的法兰和铜垫圈来密封。样品分析室和能量分析器更用Mu金属（高磁导率材料Ni77Fe16Cu5Cr2或Mo2）制造。



3.2.1、超高真空的必要性

为什么必需要采用超高真空呢？

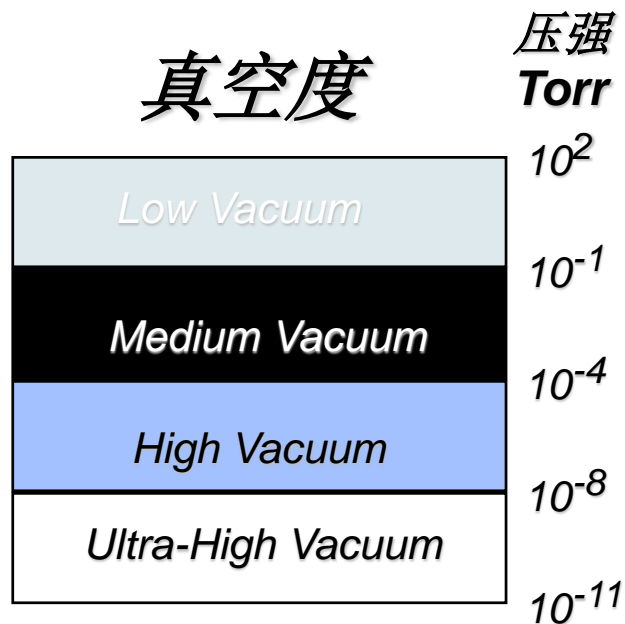
- ▶ 首先，要分析的低能电子信号很容易被残余气体分子所散射，使得谱的总信号减弱，所以必须要真空技术来减小残余气体分子的浓度，只有在超高真空条件下，低能电子才能获得足够长的平均自由程，而不被散射损失掉。
- ▶ 其次，更为重要的是超高真空环境是表面分析技术本身的表面灵敏性所必须的。在 10^{-6} mbar高真空下，大约1秒钟就会有一个单层的气体吸附在固体表面，这与典型的谱图采集时间相比就太短了。显然在分析过程中就需要超高真空环境来保持样品表面的清洁。
- ▶ 表面灵敏分析技术对样品表面清洁度的要求比其它分析技术要高得多。对表面杂质来讲当前表面分析方法的检测限约为0.1%单层，但有时很小的杂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



Why UHV for Surface Analysis?



- *Remove adsorbed gases from the sample.*
- *Eliminate adsorption of contaminants on the sample.*
- *Prevent arcing and high voltage breakdown.*
- *Increase the mean free path for electrons, ions and photons.*



3.2.2、真空(Vacuum)的产生

真空通常使用各种类型的真空泵及其组合来产生。

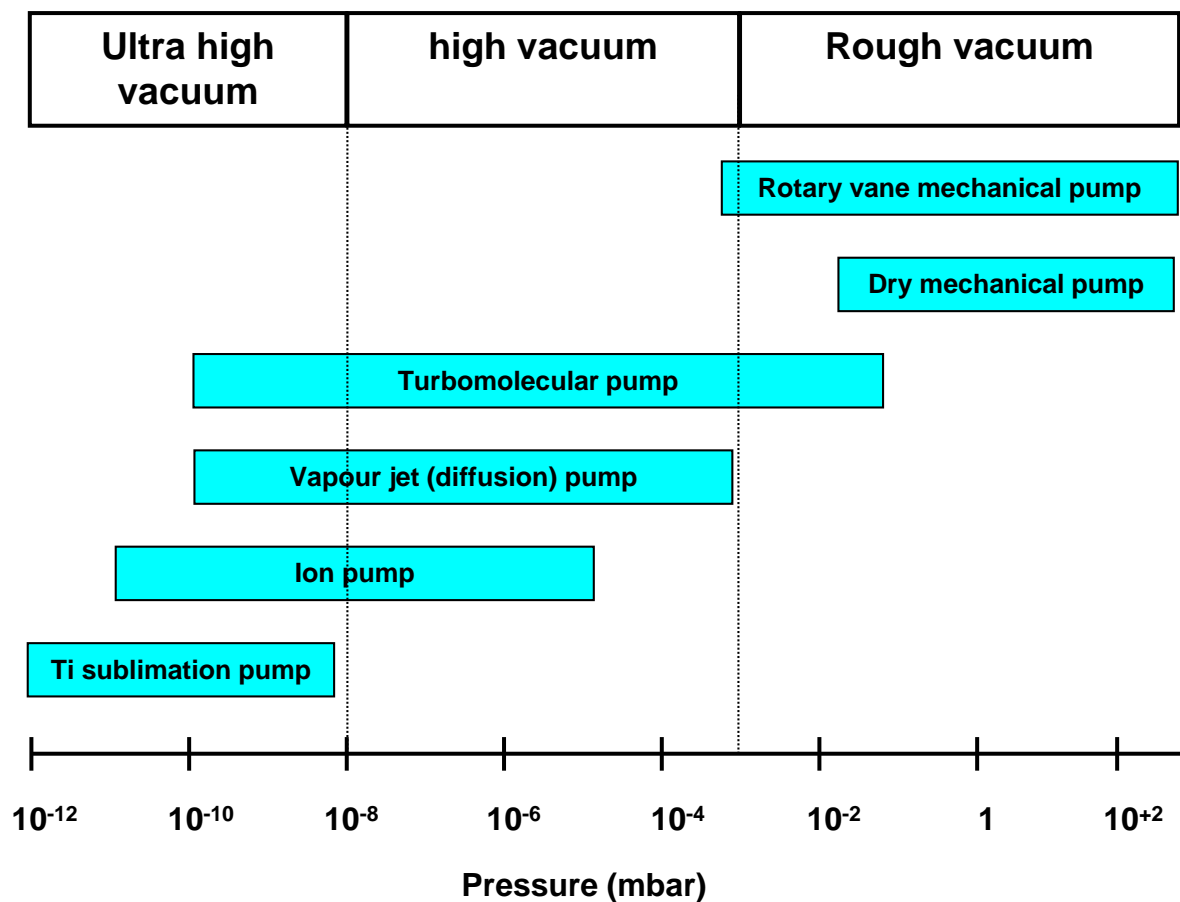
常用真空泵及其工作范围:

Pump	p (torr)
Rotary vane/Mechanical 机械泵	$1000-10^{-3}$
Sorption ^{OF} 吸附泵	$1000-10^{-3}$
Oil vapor diffusion* 扩散泵	$10^{-3}-10^{-10}$
Turbomolecular*(^{OF}) 分子泵	$10^{-3}-10^{-10}$
Sputter/Ion ^{OF} 离子泵	$10^{-4}-10^{-11}$
Sublimation/Getter ^{OF} 升华泵	$10^{-8}-10^{-11}$

* 需要前级真空泵 ^{OF} "clean"



真空泵的工作范围



真空泵组合 (Pump combinations)

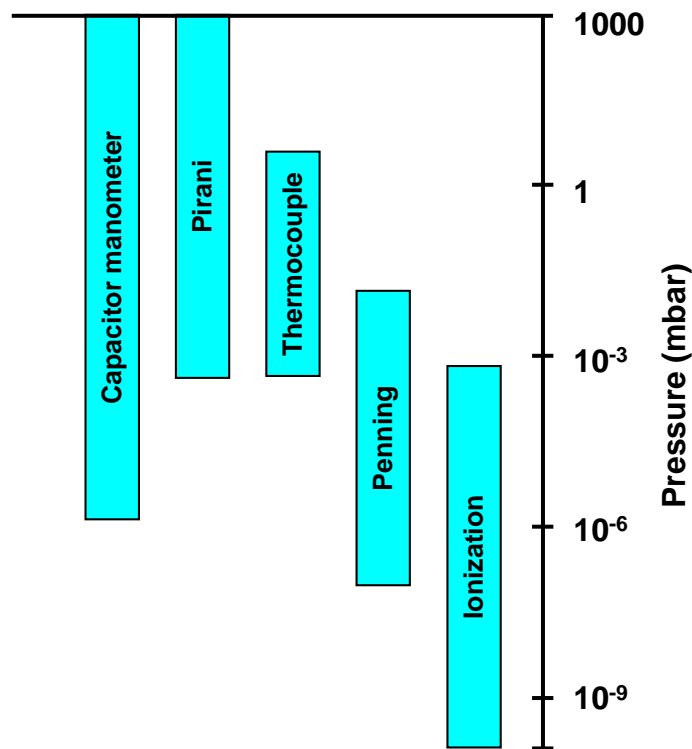
粗真空 (RV)	高真空 (HV)	超高真空 (UHV)
a. 机械泵	a. 机械泵 b. 低温泵 c. 扩散泵	a. 干泵 b. 离子泵 c. Ti 升华泵
b. 干泵	a. 干泵 b. 低温泵	a. 机械泵 b. 分子涡轮泵 c. 离子泵 d. Ti 升华泵
	a. 干泵 b. 分子涡轮泵	a. 机械泵 b. 分子涡轮泵 c. Ti 升华泵



4.2.3、真空的测量

- 常用真空计(gauges)及其适用范围:

真空计	真空 p (mbar)
Pirani 真空计	$\sim 10^2$ to 10^{-3}
电离真空计	$\sim 10^{-3}$ to 10^{-11}
冷阴极电离真空计	1×10^{-2} to 5×10^{-11}
Mass spectrometer ^G	$\sim 10^{-4}$ to 10^{-14}



- 测量单位:

Torr (USA)

1 Torr \approx 133 Pa

mbar (Europe)

1 mbar = 100 Pa

Pascal (ISO)



3.3、X射线光源

3.3.1、常规双阳极X射线源

- ▶ 在XPS中用来产生X射线的装置。X射线源主要由灯丝、阳极靶及滤窗组成。常用的有Mg/Al双阳极X射线源，其产生的X射线特征辐射为：

Mg $K\alpha$ $h\nu=1253.6\text{eV}$ $\Delta E=0.7\text{eV}$

Al $K\alpha$ $h\nu=1486.6\text{eV}$ $\Delta E=0.85\text{eV}$

- ▶ 采用双阳极提高了分析工作的灵活性为测试带来许多方便。X射线源前端的滤窗常用铝箔或铍箔材料制成。滤窗可防止阴极灯丝发射出的电子直接混入到能量分析器中而使谱线本底增高；防止由X射线源发射出的辐射而使样品加热；防止阳极产生的韧致辐射使信背比变差。此外，对样品进行溅射时也可防止污染阳极表面。

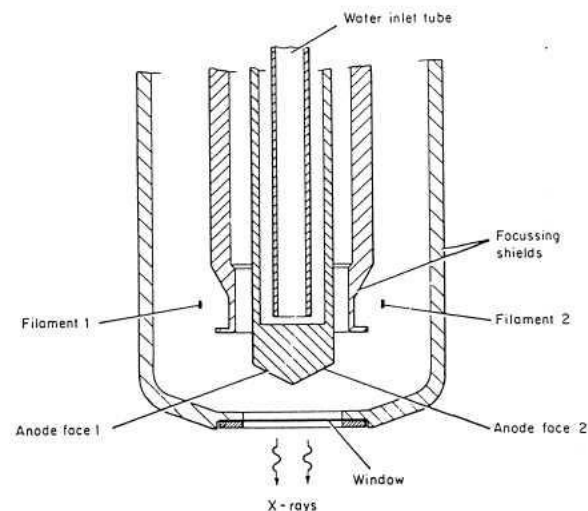


Fig. 3. Double-anode X-ray source.



表3-1：不同X射线源的能量及其线宽

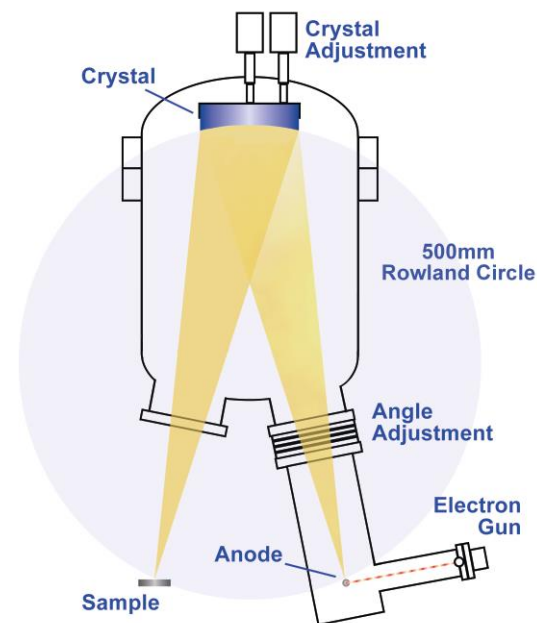
射线	能量(eV)	FWHM(eV)	射线	能量(eV)	FWHM(eV)
Y M _ζ	132.3	0.47	Mg K _α	1253.6	0.7
Zr M _ζ	151.4	0.77	Al K _α	1486.6	0.85
Nb M _ζ	171.4	1.21	Si K _α	1739.5	1.0
Mo M _ζ	192.3	1.53	Y L _α	1922.6	1.5
Ti L _α	395.3	3.0	Zr L _α	2042.4	1.7
Cr L _α	572.8	3.0	Ag L _α	2984.4	2.6
Ni L _α	851.5	2.5	Ti K _α	4510.0	2.0
Cu L _α	929.7	3.8	Cr K _α	5417.0	2.1
Na K _α	1041.0	0.4	Cu K _α	8048.0	2.6

不同材料的阳极靶的能量与半高宽(FWHM)差异极大。靶材料的自然线宽直接影响分辨率。



3.3.2、单色化X射线源

- ▶ X射线的自然宽度对谱仪的分辨率影响很大，为了提高谱仪的分辨率就要使X射线单色化，大大减小X射线的谱线宽度。X射线的单色性越高，谱仪的能量分辨率也越高。
- ▶ 利用表面椭球状弯曲的石英晶体的(1010)面沿Bragg反射方向衍射后并聚焦的方式便可使X射线单色化。先进的微聚焦X-射线单色器还可以快速高灵敏地分析微小特征。
- ▶ *ESCALAB 250* 使用双晶体微聚焦X-射线单色器，并使用了LaB₆电子枪提高单色化XPS灵敏度，大大提高能量分辨率。此外还可以数字化控制改变X束斑大小，实现高能量分辨率下的高灵敏度快速分析。
- ▶ 单色化后Al K α 的谱线半高宽减小到0.2eV



石英晶体单色器

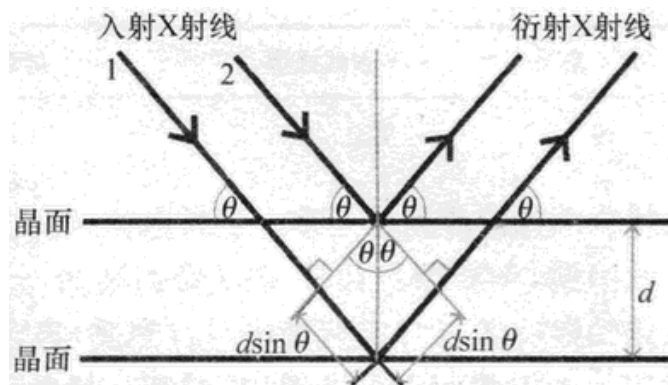
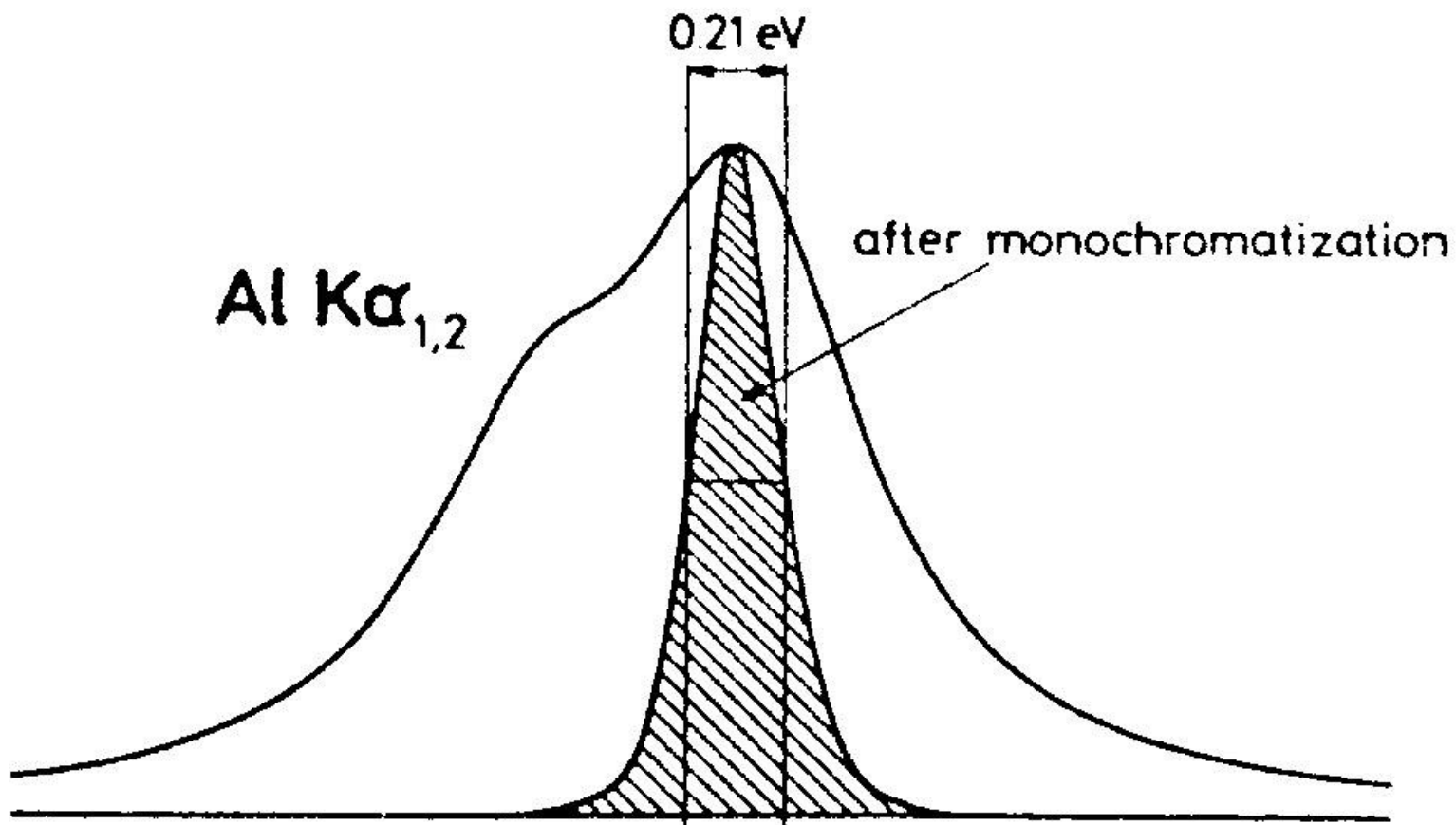


图 2.3 石英晶体中的 X 射线衍射

衍射级数	X射线	能量(eV)
1	AlK α	1486.6
2	AgL α	2984.3
3	TiK α	4510.0

- ▶ 单色化X射线线宽越窄，XPS谱分辨越高，可得到更好的化学态信息
- ▶ 去除X射线卫星峰和韧致辐射产生的连续背景
- ▶ 可避免热辐射导致的损伤
- ▶ 可将X射线聚焦成小束斑，可实现高灵敏度的小面积XPS测量。





3.3.3、同步辐射光源

- ▶ 由同步辐射加速器产生，它是一种十分理想的激发光源，可提供能量连续可调($10\text{eV}\sim 10\text{keV}$)的同步辐射偏振光，自然线宽仅 0.2eV ，并且辐射强度高（高光通量），它填补了X射线和紫外光的波段，对价带及内层能级的电子都有效且性能优越。但专用的同步辐射加速器造价昂贵，不宜普及使用。



3.4、电子能量分析器与检测器

- ▶ 能量分析器用于在满足一定**能量分辨率**，**角分辨率**和**灵敏度**的要求下，析出某能量范围的电子，测量样品表面出射的电子能量分布。它是电子能谱仪的核心部件。**分辨能力**，**灵敏度**和**传输性能**是它的三个主要指标。
- ▶ 常用的静电偏转型分析器为半球扇型分析器(HSA)。



3.4.1、半球扇型分析器(HSA、CHA)

- ▶ 原理：对应于同心半球内外二面的电位差值，只允许一种能量的电子通过，连续改变二面间的电势差值，就可以对电子动能进行扫描，获得电子强度与电子动能的关系- 即能谱图。
- ▶ 优点：具有双聚焦特点，透过率和分辨率都很高，加减速电场比较容易实现。
- ▶ 在电子收集端，可采用单通道和多通道电子倍增器，以提高分析速度。



半球扇型分析器(HSA、CHA)

- ▶ 半球面静电能量分析器由内外半球组成，半径分别为 R_1 和 R_2 ，在两半球上加上负电位。当被测电子以能量 E_0 进入能量分析器的入口后，在两个同心球面上加控制电压后使电子偏转，在出口处的检测器上聚焦。
- ▶ 动能为 $E_0 = \Delta V \cdot q \cdot H$ 的电子将沿半径为 R_0 的圆形轨道行进。 H 为几何常数，
$$1/H = (R_2 / R_1 - R_1 / R_2)$$
由于 R_0 , R_1 和 R_2 是固定的，改变 V_1 和 V_2 将可扫描沿半球平均路径运动的电子的动能。
- ▶ 半球面分析器由于球对称性，它有两维会聚作用，因而透射率和分辨率很高。

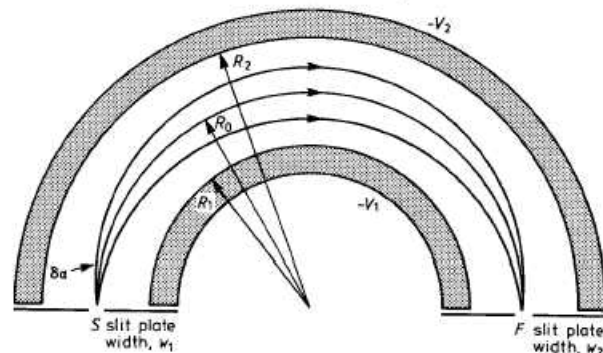


Figure. Schematic cross-section of a concentric hemispherical analyser (CHA)



分析器能量分辨

- ▶ 能量分辨率依赖于分析器几何参数和入射电子的角偏向。

$$\Delta E = E_0 \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right)$$

- ▶ 这里 w 为入口和出口狭缝的平均宽度， α 是引入电子的入射角。
- ▶ 虽然低通过能可改善分辨率，但电子传输率在低能时会减小，并信噪比从而恶化。
- ▶ 一般的能量分析器能量增宽引起的极限能量分辨在FWHM=0.25 eV量级。



预减速透镜

- ▶ 为进一步提高分析器性能，常在分析器前加一多级预减速透镜。
- ▶ 采用了预减速透镜后，谱仪有两种不同的工作模式：固定分析器能量(CAE)和固定减速比(CRR)。
- ▶ CAE模式固定分析器偏转聚焦电压而扫描透镜电压，减速进入能量分析器的电子到一固定的动能，称为通过能 E_0 ，所以它具有对全部能量范围有恒定的分辨率的优点。

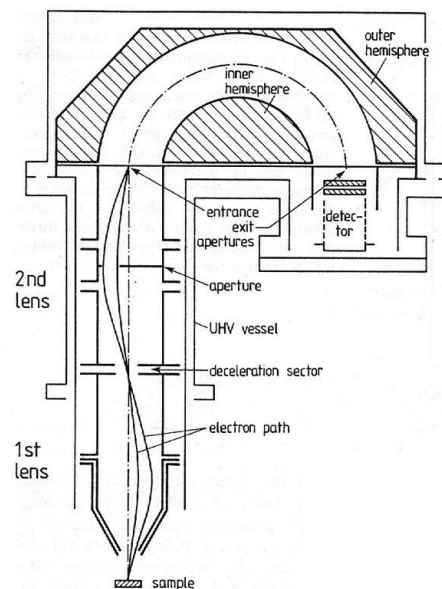


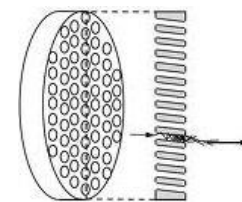
表3-11 FRR及FAT两种工作模式的比较

FRR	FAT
<ol style="list-style-type: none"> 1. 采用一级简单的等电位透镜，透过率大且恒定。 2. $\Delta E/E = \text{常数}$，整个能标上分辨率改变不均匀。 3. 透镜与分析器同步扫描。 4. 高动能端灵敏度高，低动能端灵敏度低，但信噪比高。 5. 通能不同，检测效率不同，不利于定量分析。使用高度法精度差。 6. 适用于AES, UPS。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 至少采用三级以上的透镜才可得到不同的减速比，透过率发生变化。 2. $\Delta E = \text{常数}$，整个能标上分辨率恒定均匀。 3. 固定分析器电压，改变透镜电压。 4. 高动能端灵敏度小，低动能端灵敏度高但信噪比低。 5. 通能相同，检测效率相同，有利于定量分析。使用面积法精度高。 6. 适用于XPS。



3.4.2、检测器

- ▶ 由于电子能谱检测的电子流非常弱，一般在 $10^{-11}\sim 10^{-8}\text{A}$ ，现在商品仪器一般采用电子倍增器来测量电子的数目。电子倍增器主要有两种类型：通道电子倍增器(CEM)和多通道板(MCP)。
- ▶ 通道电子倍增器由一端具有锥形收集开口另一端为金属阳极的螺旋形玻璃管构成，其内壁涂有高电子发射率的材料($\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$)，两端接有高电压。当一个电子打到锥形口内壁后，可发射出更多的电子，并进一步被加速和发生更多的级联碰撞而产生电子雪崩，最后在阳极端得到一较大的可测量的电流脉冲信号，可有 $10^7\sim 10^9$ 倍的电子增益。
- ▶ 为提高数据采集能力，减少采集时间，近代谱仪越来越多地采用单通道电子倍增器阵列来作为检测器。这些单通道电子倍增器沿能量色散方向排列，每一个都收集不同的能量，其输出最后由数据系统按能量移位后相加。
- ▶ 多通道板检测器是由多个微型单通道电子倍增器组合在一起而制成的一种大面积二维检测器，也称位敏检测器(PSD)。多通道板电子检测器常用于平行地采集二维数据场合。如以X-Y阵列平行地采集光电子像，以X-能量阵列平行地采集线扫描谱，以能量-角度阵列平行地采集角分辨XPS谱。



3.5、样品的制备和处理

3.5.1、对样品的一般要求：

- ▶ UHV兼容性，样品稳定、不分解、无挥发性
- ▶ 样品无放射性、无剧毒性、无强磁性
- ▶ 样品要充分干燥
- ▶ 粉末样品要尽量细
- ▶ 薄片块状样品表面要平整



3.5.2、样品的保存和传递

- ▶ 由于电子能谱的表面灵敏性，样品的污染和处理将严重影响测试结果可靠性。
- ▶ 在样品的保存和传递过程中应尽量避免样品表面被污染。在任何时候，对被分析样品的表面都应尽量少地接触和处理。不可用手触摸样品表面。
- ▶ 样品应保存在干燥容器中，并避免其它挥发物质及样品间的交叉污染。避免高温环境。
- ▶ 尽量制备新鲜样品进行测试。



样品的保存和传递

- ▶ 样品传递过程中最好使用透明材料制成的包装。
 - ▶ 普通固体（薄膜）样品：用清洁的包装盒将样品固定（可使用双面胶）于盒底，样品的被测面不要接触盒壁或盒盖。盒子要有一定的密封性，且包装过程，尽可能在清洁无尘环境中完成。
 - ▶ 半导体晶片类固体样品：此类样品对表面要求比较高，对沾污、氧化敏感，应该尽可能采用真空封装或惰性气体保护。包装盒应使用专用包装盒，以保护被测试面。
 - ▶ 普通粉末类样品：粉末样品无法控制被测面，这就对容器提出了较高的要求。容器要洁净，元素成分简单（纯聚乙烯材料的包装袋或样品管或者玻璃称量瓶等）。在填装多种样品的时候要特别注意工具的使用，避免相互沾污。
 - ▶ 催化剂类粉末样品：某些催化剂类样品对气非常敏感，并且容易吸附空气中的微尘，可以考虑真空封装和惰性气体保护。有些情况下，样品对空气敏感，而送样方不具备真空封装和气体保护条件的情况下，还可以考虑液封的方法。液封一般使用纯酒精，前提是样品与其不反应。
 - ▶ 空气敏感样品转移装置（AST）



3.5.3、样品安装(Mount)的一般方法

- ▶ **粉末样品**：压片或用双面胶带直接粘到样品台上（各有优缺点）。用量约1~100 mg。
- ▶ **薄片或薄膜样品**：面积小于5 mm×5 mm，厚度小于2 mm(表面要平整)；。对于体积较大的样品则需通过适当方法制备成合适大小的样品，固定在样品台上。
- ▶ **纤维和丝带状样品**：跨过一条空隙安装到样品台上，以保证测试中不会检测到样品台本身信息。
- ▶ **液态样品**：可涂敷在清洁金属片、硅片或玻璃片上后，进行干燥预处理。



挥发性材料预处理

- ▶ 对于含有挥发性物质的样品，在样品进入真空系统前必须清除掉挥发性物质。
- ▶ 一般可以通过对样品加热烘烤抽除或用溶剂清洗等方法。
- ▶ 在处理样品时，应该保证样品中的成份不发生化学变化。



3.6、低能电子中和枪与荷电补偿

3.6.1、荷电效应

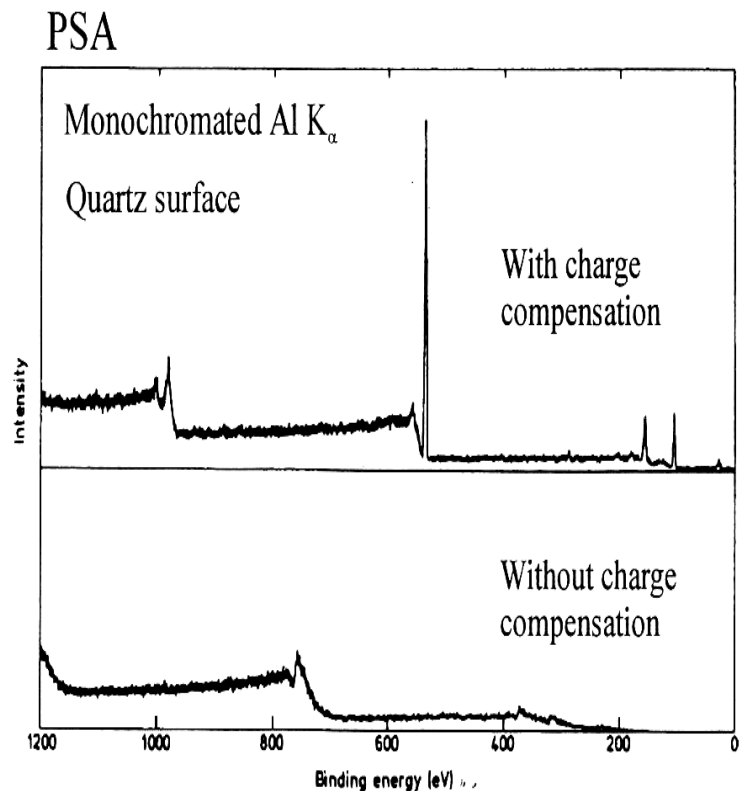
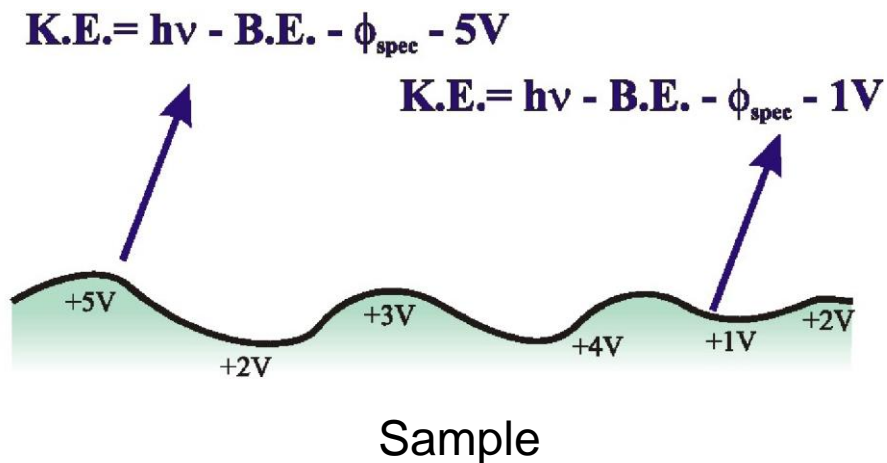
- ▶ 用XPS测定绝缘体或半导体时，由于光电子的连续发射而得不到足够的电子补充，使得样品表面出现电子“亏损”，这种现象称为“荷电效应”。
- ▶ 荷电效应将使样品出现一稳定的表面电势 V_S ，它对光电子逃离有束缚作用。
- ▶ 荷电效应的来源主要是样品的导电性能差。
- ▶ 荷电电势的大小同样品的厚度、表面粗糙度，以及X射线源的工作参数等因素有关。



3.6.2、荷电效应的影响

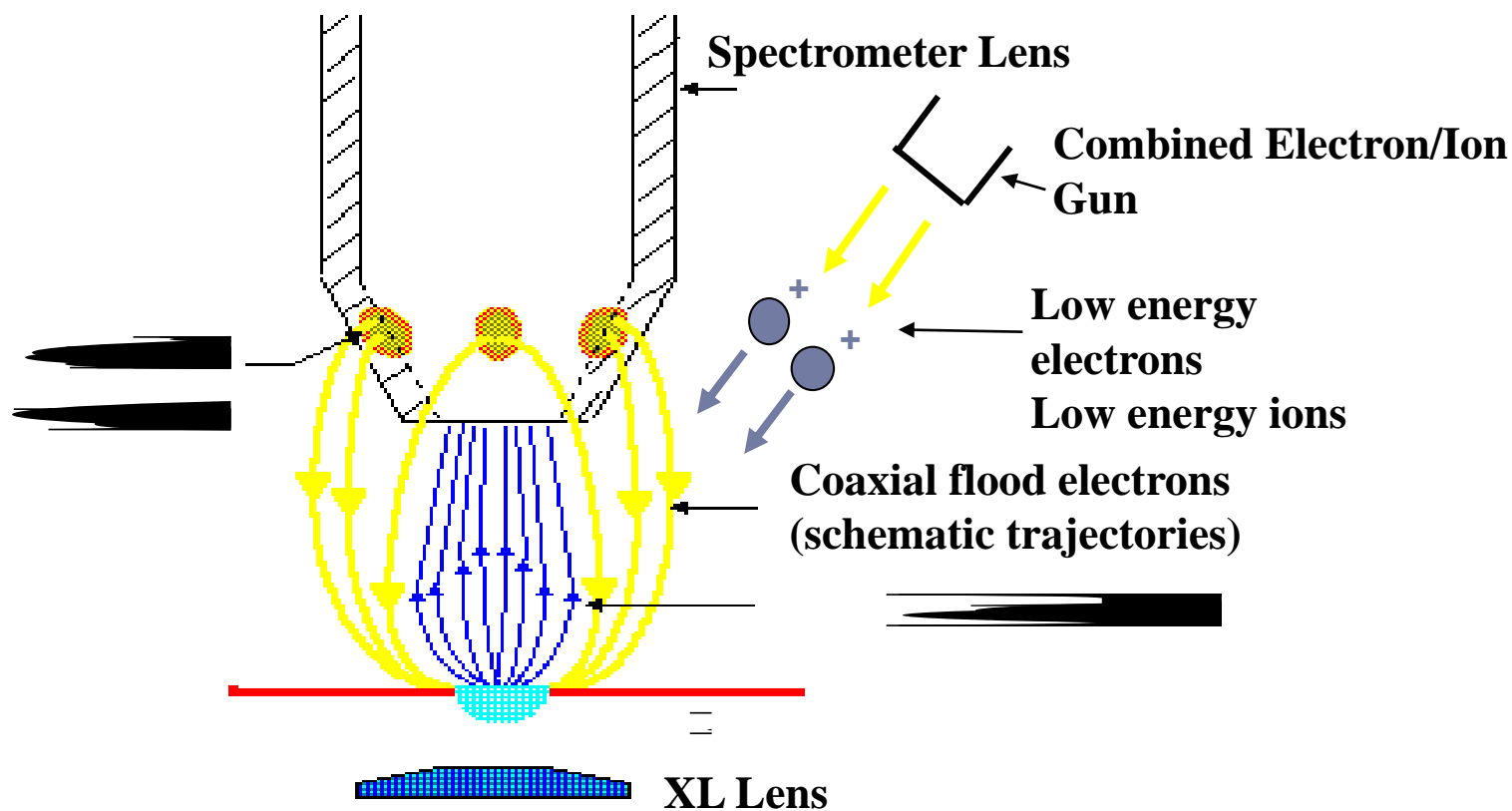
- ▶ 荷电效应引起的能量位移，使得正常谱线向高结合能端偏移，即所测结合能值偏高。
- ▶ 荷电效应还会使谱峰展宽、畸变，对分析结果产生不利的影晌。
- ▶ 样品表面存在颗粒或不同物相可能导致表面荷电的不均匀分布，即差分荷电。荷电积累也可能发生在X光照射下样品体内的相边界处或界面处。
- ▶ 实际工作中必须采取有效的措施解决荷电效应所导致的能量偏差。

表面非均匀(差分)荷电



3.6.3、电荷补偿

▶ 低能电子中和枪与离子电荷中和源



低能电子中和枪的应用

- ▶ 中和枪工作参数的选择
 - ▶ 根据样品的导电性等状况
 - ▶ 低能电子能量的典型值 $<5\text{eV}$ 。并具有足够通量以充分地补偿荷电。
- ▶ 低能离子的中和应用
 - ▶ 对于大块绝缘样品用电子中和枪不能完全中和时
- ▶ 导电性非均匀样品的处理
 - ▶ 谱峰变宽，畸变或分裂。
 - ▶ 仔细优化中和枪参数使得中和效果最佳
 - ▶ 样品绝缘化处理（粘贴在绝缘基片上或样品不接地）使得导电更均匀。如 TiO_2 材料等。



3.7、Ar离子枪与离子刻蚀

- ▶ 离子枪主要用于样品表面的清洁和深度刻蚀。常用的有Penning气体放电式离子枪。如VG生产的型号EX06，属差分抽气式离子枪。它主要用于进行快速深度剖析分析，也可用于样品表面清洁，或作为离子散射谱(ISS)的离子源。
 - ▶ EX06离子枪
 - ▶ 高束流 ($>5 \mu\text{A}$)
 - ▶ 小束斑 ($<120 \mu\text{m}$)
 - ▶ 优异的低能性能 ($<500 \text{ eV}$)
 - ▶ 双模式团簇离子枪



3.7.1、辐射诱导效应

- ▶ 初级离子注入
- ▶ 原子混合
- ▶ 溅射诱导粗糙度，晶格损伤
- ▶ 择优溅射
- ▶ 化合物的分解与氧化态还原
- ▶ 增强的扩散和偏析
- ▶ 电子诱导脱附
- ▶ 绝缘体荷电 (分析失真；电迁移)



3.8、数据系统

- ▶ 电子能谱分析涉及大量复杂的数据的采集、储存、分析和处理，数据系统由在线实时计算机和相应软件组成，它已成为现代电子能谱仪整体的一基本部分。在线计算机可对谱仪进行直接控制并对实验数据进行实时采集和进一步处理。
- ▶ 实验数据可由数据分析系统进行一定的数学和统计处理，并结合能谱数据库，获取对检测样品的定性和定量分析知识。
- ▶ 常用的数学处理方法有谱线平滑，扣背底，扣卫星峰，微分，积分，准确测定电子谱线的峰位、半高宽、峰高度或峰面积(强度)，以及谱峰的解重叠(Peak fitting)和退卷积，谱图的比较和差谱等。当代的软件程序包含广泛的数据分析能力。
- ▶ 现代的电子能谱仪操作的各个方面大都在计算机的控制下完成，样品定位系统的计算机控制允许多样品无照料自动运行。



3.9、性能指标（分辨率和灵敏度）

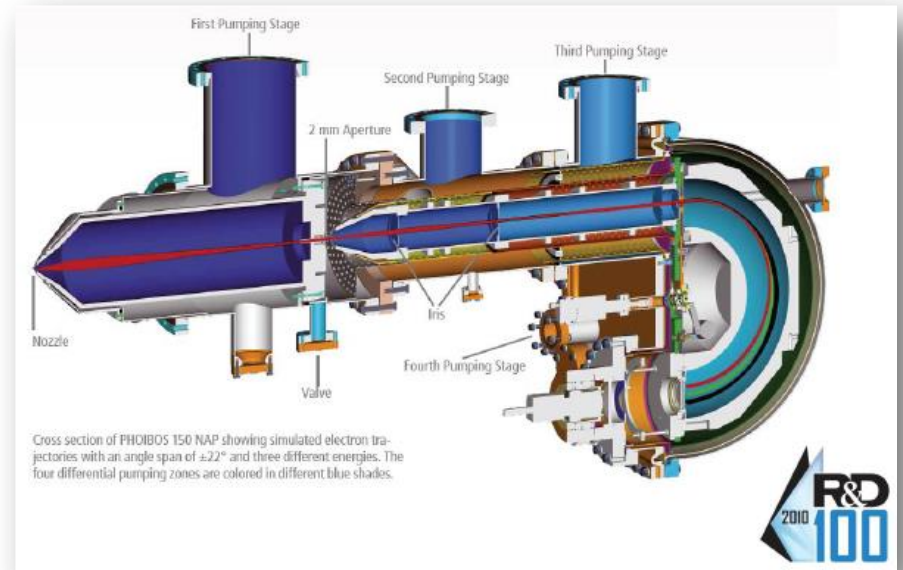
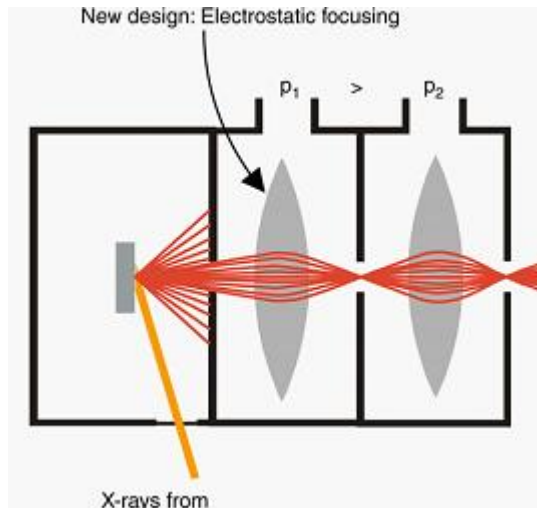
- ▶ 可检测元素为周期表中除H和He外的所有元素。原子浓度检测限（灵敏度）约0.1~1.0 at%。
- ▶ 信息采样深度 < 10 nm。
- ▶ 实用高能量分辨率条件下各纯元素和一些化合物的峰宽(FWHM)一般在0.4–0.6 eV。例如Ag $3d_{5/2}$ FWHM=0.45 eV
- ▶ 空间分辨率: <10 μ m(小面积XPS), <1 μ m(成像XPS)
- ▶ 检测面积: 现代微聚焦单色化XPS分析面积在 10 μ m–1mm。
- ▶ 检测分析时间: 典型全谱扫描(Survey scan)时间约1–20分钟, 典型高分辨谱扫描约为1–15分钟, 典型深度剖析约需1–4小时。



近常压X射线光电子能谱技术

▶ Near Ambient Pressure XPS

- ▶ 原位催化反应：在超高真空得到的化学反应前后的固体催化材料表面电子结构可能远不同于真实反应条件下的
- ▶ 样品表面 ~ 1 mbar。



思考题

1. X射线光电子能谱仪有哪些基本组成部件，它们各有何功用？
2. 为什么说超高真空(UHV)是进行表面研究的必要条件？
3. XPS检测对样品有何一般要求？
4. XPS的检测灵敏度一般是多少？

