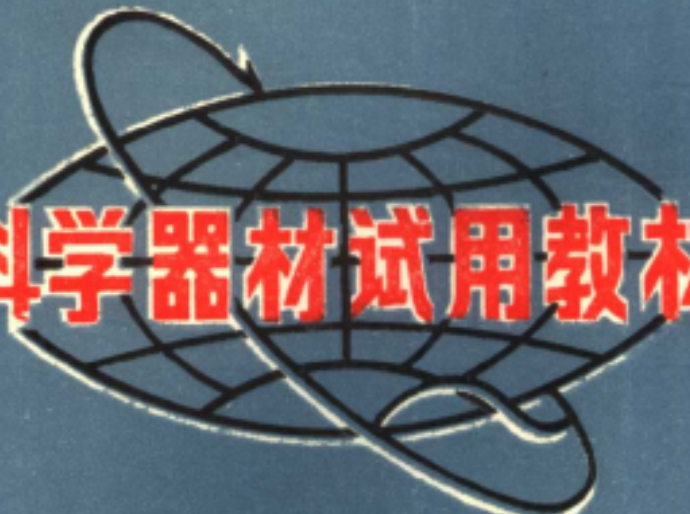




科学器材试用教材

仪器仪表部分

DIANZHENENGPYI

第五分册

电子能谱仪



中国科学院技术条件及进出口局
中国科学院干部进修学院

电子能谱仪

黄赛棠 编

中国科学院技术条件及进出口局

中国科学院干部进修学院

一九八四年十二月

内 容 提 要

电子能谱仪是近十几年发展起来的近代物理科学分析仪器之一。本书以介绍X射线光电子能谱仪为重点, 简要介绍紫外光电子能谱仪与俄歇电子能谱仪。内容包括几种能谱仪性能简介, 基本概念, 仪器设备, 测量技术及测试结果的分析方法等, 并列举某些应用实例。

本书可供器材及科研管理人员选购仪器、制订科研计划参考, 以及供从事电子能谱仪分析、表面物理和表面化学等研究的操作、科研人员和教学工作者参考。

序 言

六十年代后期迅速发展起来的一门新学科——电子能谱学，用于化学分析(ESCA——*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)至今已有十多年的历史。就整个电子能谱学来说，包括光子、电子、离子或受激原子等不同激发的电子能谱。主要的有光子激发的，称光电子能谱，它又分为X光子激发和紫外光子激发，分别称X射线光电子能谱(XPS——*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)和紫外光电子能谱(UPS——*Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy*)两种。另一重要的独立分支是用电子激发的，称俄歇电子能谱(AES——*Auger Electron Spectroscopy*)。

电子能谱简单地说它是一种测定原子或分子轨道上电子束缚能量(或称电子结合能、轨道电离电位)的技术。与X射线光谱法等类似，由测定的能级可用来确定某种元素的存在。X射线光电子能谱由于X射线源的能量较高(上千电子伏)，能打出原子的内壳层电子，因此测量的主要是内层电子结合能量。紫外光电子能谱的紫外辐射源能量仅几十电子伏，只能逐出原子或分子价壳层(价带)电子，测量的是分子轨道的电离电位。俄歇电子能谱的电子激发源具有几千电子伏能量，能激发内层电子，测量的是它二次发射电子(俄歇电子)的能量，此能量与原子的电子能级直接有关。

从“化学位移”的概念，它有点类似于核磁共振谱(NMR)和穆斯鲍尔(Mössbauer)能谱。前者是研究带磁性的原子核的共振位置与其所处化学环境的关系，后者也是研究当原子核处于不同的化学环境下所发生的核能级的位移。在电子能谱中也有类似的“化学位移”现象，它是测量的轨道电子能量随化学环境的移动。利用此化学位移的测量可作化合物的化学状态及分子结构的分析。紫外光电子能谱的紫外光子激发能量虽低，但由于本身线宽小，因此它具有较高的分辨本领，主要用于分子轨道的研究。

样品不论气态、液态或固态均能分析。由于电子能谱的信息来自物质仅几十埃的深度，因此对固体样品它是一种表面分析技术。应用范围较广，广泛应用于催化反应、半导体工艺、金属防腐、表面吸附、物质表面处理、成分及分子结构和分子轨道能量等分析及研究，以及表面物理及化学的基础理论研究。电子能谱学已深入到化学、物理学和生物学等各门学科，它作为一门新学科已愈来愈被人们所重视。

本书第一章对多种电子能谱仪的性能等作一简单介绍，以供科研、器材管理人员选购仪器入门参考。从第二章开始至第九章，以实际运用电子能谱仪的操作、研究人员为对象，以X射线光电子能谱为重点，叙述上述三种谱学的基础、仪器设备、测量技术及测试结果的分析方法，其中第六章和第九章，列举某些应用实例。最后第十章，是将电子能谱仪与某些有关的谱仪测定法作了一些简略的比较，使对有关的谱仪分析法有一极其粗浅的了解，以达到进一步体会电子能谱法的特点。

本册教材受中国科学院技术条件及进出口局委托，由本院上海有机化学研究所黄赛棠主编，编写过程中得到委托部门的支持及一些院属兄弟所和沈阳科仪厂的有关同志的帮助，并且由胡振元付教授及浙江大学黄邦达付教授审阅全稿，浙江大学王锡源同志帮助出版等工作，特此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平及时间匆促，未及争取更多的指导，一定有许多谬误之处，恳请批评指正。

编 者

1983.8.

目 录

序 言

第一章 电子能谱仪概述	(1)
§1.1 各种电子能谱仪简介	(1)
§1.1.1 光电子能谱仪	(1)
§1.1.2 俄歇电子能谱仪	(1)
§1.1.3 其它电子能谱仪	(2)
§1.2 电子能谱仪的发展概况	(5)
§1.2.1 电子能谱仪的主要性能指标	(5)
§1.2.2 电子能谱仪发展趋势	(8)
§1.2.3 商品电子能谱仪器简介	(9)
第二章 光电子能谱的基本概念	(15)
§2.1 光电过程	(15)
§2.1.1 光致电离及原子去激过程	(15)
§2.1.2 光电子谱线的命名	(16)
§2.1.3 光致电离截面	(17)
§2.1.4 电子的平均自由程	(18)
§2.2 光电子能量测量原理	(18)
§2.2.1 X射线光电子能谱的能量关系	(19)
§2.2.2 紫外光电子能谱的能量关系	(21)
§2.3 X射线光电子能谱的标识	(21)
§2.3.1 光电子峰及其强度	(21)
§2.3.2 俄歇电子峰及其能量	(24)
§2.3.3 X射线伴线峰及其能量	(25)
§2.3.4 能量损失区	(26)
§2.4 X射线光电子能谱多峰结构产生机理	(27)
§2.4.1 电子轨道的多重分裂	(27)
§2.4.2 电子的振起和振离效应	(28)
第三章 光电子能谱的装置	(29)
§3.1 光电子能谱仪的工作原理	(29)
§3.2 仪器的主要结构及功能	(31)
§3.2.1 激发源	(31)
§3.2.2 样品室	(34)
§3.2.3 电子能量分析系统	(35)

§3.2.4 探测和测量系统.....	(39)
§3.2.5 真空系统.....	(40)
第四章 光电子能谱测量技术.....	(42)
§4.1 试样准备.....	(42)
§4.1.1 固体样品的制样技术.....	(42)
§4.1.2 绝缘体样品表面荷电效应及其校正.....	(43)
§4.2 XPS谱测试条件的选择.....	(44)
§4.2.1 能量定标.....	(44)
§4.2.2 分析器扫描方式的选择.....	(46)
§4.2.3 其它一些实验参数的选择.....	(47)
§4.3 XPS图谱处理.....	(49)
§4.3.1 电子结合能计算.....	(49)
§4.3.2 去卷积与曲线拟合法.....	(49)
§4.4 实验操作注意事项.....	(51)
§4.4.1 电子出射角与电子逸出深度的关系.....	(51)
§4.4.2 样品的化学变化.....	(52)
§4.5 紫外光电子能谱测定法.....	(53)
§4.5.1 绝热电离电位与垂直电离电位的测定.....	(53)
§4.5.2 谱的校正.....	(55)
§4.5.3 角分布测定.....	(57)
第五章 光电子能谱的分析方法.....	(59)
§5.1 X射线光电子能谱.....	(59)
§5.1.1 元素定性定量分析.....	(59)
§5.1.2 化学位移与状态分析.....	(61)
§5.1.3 X射线光电子能谱的多峰结构.....	(74)
§5.1.4 X射线光电子能谱分析法的特点.....	(77)
§5.2 紫外光电子能谱.....	(79)
§5.2.1 紫外光电子能谱的解释.....	(79)
§5.2.2 定性定量分析.....	(80)
第六章 光电子能谱的应用.....	(81)
§6.1 成分分析.....	(81)
§6.1.1 薄膜或涂层的成分分析.....	(81)
§6.1.2 组成比测定.....	(83)
§6.1.3 深度组分分布.....	(87)
§6.2 元素的化学状态分析.....	(88)
§6.2.1 半导体器件工艺及性能研究.....	(88)
§6.2.2 多相催化研究.....	(91)
§6.2.3 络合物原子状态分析.....	(93)

§6.2.4 生物化学与环境化学研究	(95)
§6.3 分子结构的鉴定	(97)
§6.3.1 同分异构体的鉴定	(97)
§6.3.2 取代效应的研究	(100)
§6.3.3 络合物结构的确定	(103)
§6.4 高聚物表面化学	(106)
§6.4.1 表面处理层的鉴定	(106)
§6.4.2 表面氟化	(108)
§6.4.3 表面氧化与光解反应	(112)
§6.4.4 接触界面的物质转移	(112)
§6.4.5 聚合物基体上薄层厚度的测量	(114)
§6.5 紫外光电子能谱的应用	(116)
§6.5.1 分子轨道键合特性的研究	(116)
§6.5.2 化合物的定性鉴定	(119)
§6.5.3 固体的价带光电子能谱	(121)
第七章 俄歇电子能谱的基本概念	(123)
§7.1 俄歇跃迁过程	(123)
§7.1.1 二次电子能量分布	(123)
§7.1.2 俄歇电子的产生与命名	(124)
§7.1.3 等离子体能量损失电子峰	(125)
§7.2 俄歇电子的能量	(126)
§7.3 俄歇电子的强度	(127)
§7.3.1 电离截面	(127)
§7.3.2 俄歇跃迁几率与产额	(128)
§7.3.3 电子的平均自由程	(129)
§7.3.4 俄歇信号电子强度	(130)
第八章 俄歇电子能谱的装置和测量技术	(132)
§8.1 俄歇电子能谱仪的工作原理	(132)
§8.2 仪器的主要结构及功能	(133)
§8.2.1 激发源	(133)
§8.2.2 样品予处理室与样品分析室	(134)
§8.2.3 能量分析器	(134)
§8.2.4 锁相放大器	(134)
§8.2.5 真空系统及数据处理系统	(135)
§8.3 俄歇电子能谱的测量技术	(136)
§8.3.1 样品的制备	(136)
§8.3.2 俄歇电子能谱测定法	(136)
§8.3.3 俄歇电子显微图象分析法	(136)

§8.3.4 深度剖面分析技术	(137)
第九章 俄歇电子能谱的分析与应用	(140)
§9.1 俄歇电子能谱的分析方法	(140)
§9.1.1 元素定性	(140)
§9.1.2 分析灵敏度与分辨本领	(140)
§9.1.3 定量分析	(141)
§9.1.4 化学位移与状态分析	(144)
A 俄歇电子能谱的化学位移	(144)
B AES与XPS的化学位移比较	(145)
§9.1.5 几种AES联用仪的分析方法	(147)
§9.2 俄歇电子能谱的应用	(150)
§9.2.1 元素成分分析	(150)
A 冶金材料	(150)
B 焊接工艺	(151)
C 电子工业材料	(153)
D 界面化学	(154)
E 催化研究	(156)
§9.2.2 结合状态的研究	(157)
A 俄歇电子能谱化学态分析	(157)
B AES与XPS结合的元素与化学状态分析	(158)
第十章 电子能谱仪与某些有关的谱仪分析法的比较	(162)
§10.1 XPS与X射线光谱	(162)
§10.2 UPS与紫外、可见吸收光谱	(163)
§10.3 核磁共振(NMR)波谱的化学位移	(163)
§10.4 穆斯鲍尔能谱的化学位移	(164)
§10.5 其它一些表面分析仪	(165)
附录	(169)
附录I 国内引进电子能谱仪一览表	(169)
附录II 元素的光电子峰的相对强度	(171)
附录III 元素的电子结合能表	(178)
附录IV 原子的X射线光电子相对灵敏度因子	(182)
附录V 结合能标度的光电子线和俄歇电子线的位置	(186)
附录VI 主要俄歇电子能量图解	(189)
附录VII 元素的俄歇信号电子相对灵敏度图解	(190)
附录VIII 俄歇电子能量表	(193)
参考文献	(200)
图解的勘误表	(207)

第一章 电子能谱仪概述

电子能谱仪的发展是很迅速的。从五十年代初期瑞典乌普萨拉(*Uppsala*)大学凯·瑟巴(*K. Siegbahn*)教授研制了第一台*ESCA*仪器开始,到1969年美国*Varian*公司首次制成了商品电子能谱仪^[1~2]。目前为止,已有六个国家十二个公司(工厂)生产近五十种商品仪器(见§1.2.3)。为了表彰凯·瑟巴教授在高分辨电子能谱仪研究和发展方面所取得的成就,授与他1981年度诺贝尔物理学奖金。

§1.1 各种电子能谱仪简介

§1.1.1 光电子能谱仪

X射线光电子能谱的基本概念虽早在1914年就有设想,但由于当时没有测量电子能量的高分辨仪器可以利用,因此得不到及时发展。先驱工作者 *Steinhardt* 和 *Serfass*^[3] 曾在1951年实现过。目前,高分辨光电子能谱有二路平行地发展着,主要在瑞典乌普萨拉大学和英国伦敦的帝国学院。

在瑞典,早在1954年,以凯·瑟巴教授为首的一个核物理学家小组,把为测定在放射性衰变中所放出的电子的能量而设计的高分辨 β 射线能谱仪,用来研究X射线光电子,兴趣在于测定原子内层电子的结合能。在1957年,首次发表了内层电子的结合能与化学环境有关的文章^[4]。又经过一段时期的系统工作,在1967年和1969年陆续发表了有关电子能谱学专著^[5~6]。此后,这一方法得以迅速发展,并一举渗透到化学领域,开拓了电子能谱学这门新学科,并由他们命名为“用于化学分析的电子能谱学”(ESCA)。原意应包括所有电子能谱领域,但此后很多工作者仅将它限于指X射线激发的X射线光电子能谱(XPS)。XPS测定原子内壳层电子结合能量,除作元素分析外,利用化学位移可作化学状态分析及分子结构鉴定。

另一路发展在英国。1962年*Turner*和 *Al-Joboury*^[7] 寻找直接研究分子轨道结合能的方法。选择 *He I* 共振线紫外光作激发源,称紫外光电子能谱(UPS)。紫外辐射源有足够的能量去逐出较外层轨道的电子,而这些轨道在测定化学键合性质时,通常可提供很重要的信息。由于紫外线的自然宽度仅几个毫电子伏(<0.01 电子伏),具有较高的分辨能力,因此利用它不仅能精确测定分子轨道上电子的电离电位(或称结合能),而且可用来测量分子振动能级的精细结构,为分子轨道的理论研究提供实验基础。

X光电子的逸出深度约20—100埃(Å)。紫外光电子因能量较低,表面逸出深度还要浅些。

§1.1.2 俄歇电子能谱仪

俄歇电子是法国物理学家俄歇(*M. P. Auger*)^[8]在1925年发现的。他用威尔逊(*Wilson*)

云室研究X射线电离稀有气体时观察到1~3条能量与X射线无关而与稀有气体种类有关的电子径迹。他正确地解释了这种电子的形成过程，以后就命名这种电子为俄歇电子。由于散射电子造成强背景，使俄歇电子不易被一般方法所检测，因此很长一段时期不被人们所注意。

1953年 *J. J. Lander*^[9] 第一次测出了俄歇电子能量分布曲线($N(E) \sim E$)，首次提出用于表面研究。到了1967年，*Tharp*和*Scheibner*^[10]及*Weder*和*Peria*^[11]开始发表有关实际应用的文章。

1968年以后 *L. A. Harris*^[12~13]把俄歇电子能量分布曲线($N(E) \sim E$)采用微分法转化成能量分布微分曲线($dN(E)/dE \sim E$)，使俄歇电子峰从强本底中检出来，从此俄歇电子能谱(AES)成为一种有效的表面分析方法。1969年 *Palmberg*^[14]等人将园筒镜型电子能量分析器应用于俄歇谱仪，提高了灵敏度和信背比，使俄歇谱仪日趋完善。

进入七十年代以后 *MacDonald*^[15~16]等人把俄歇电子能谱与细聚焦的扫描入射电子束相结合，完成了扫描俄歇微探针(*Scanning Auger Mapping*, 简称SAM)，常称扫描俄歇电子能谱仪。它使俄歇电子能谱分析从点分析扩展到平面二维分析。市售的谱仪都装有离子刻蚀枪，因此还可以在一定深度(约几千埃)进行三维分析^[17]。

俄歇电子的逸出深度仅几个原子层(约5—20埃)，因此俄歇电子能谱仪对表面元素成分及其浓度的分析已成为电子能谱学很重要的方面。在某些情况下，还可以观察到由于氧化价改变所引起的“化学位移”，用作价态分析^[18]及提供价带能态密度等信息。目前已广泛应用于冶金、催化、电子学、材料生长、半导体工艺和化学、物理基础等方面的研究。

§1.1.3 其它电子能谱仪

电子能谱仪除了上面提到的三个主要方面之外，它还有其它类型。参见表1.1与图1.1。

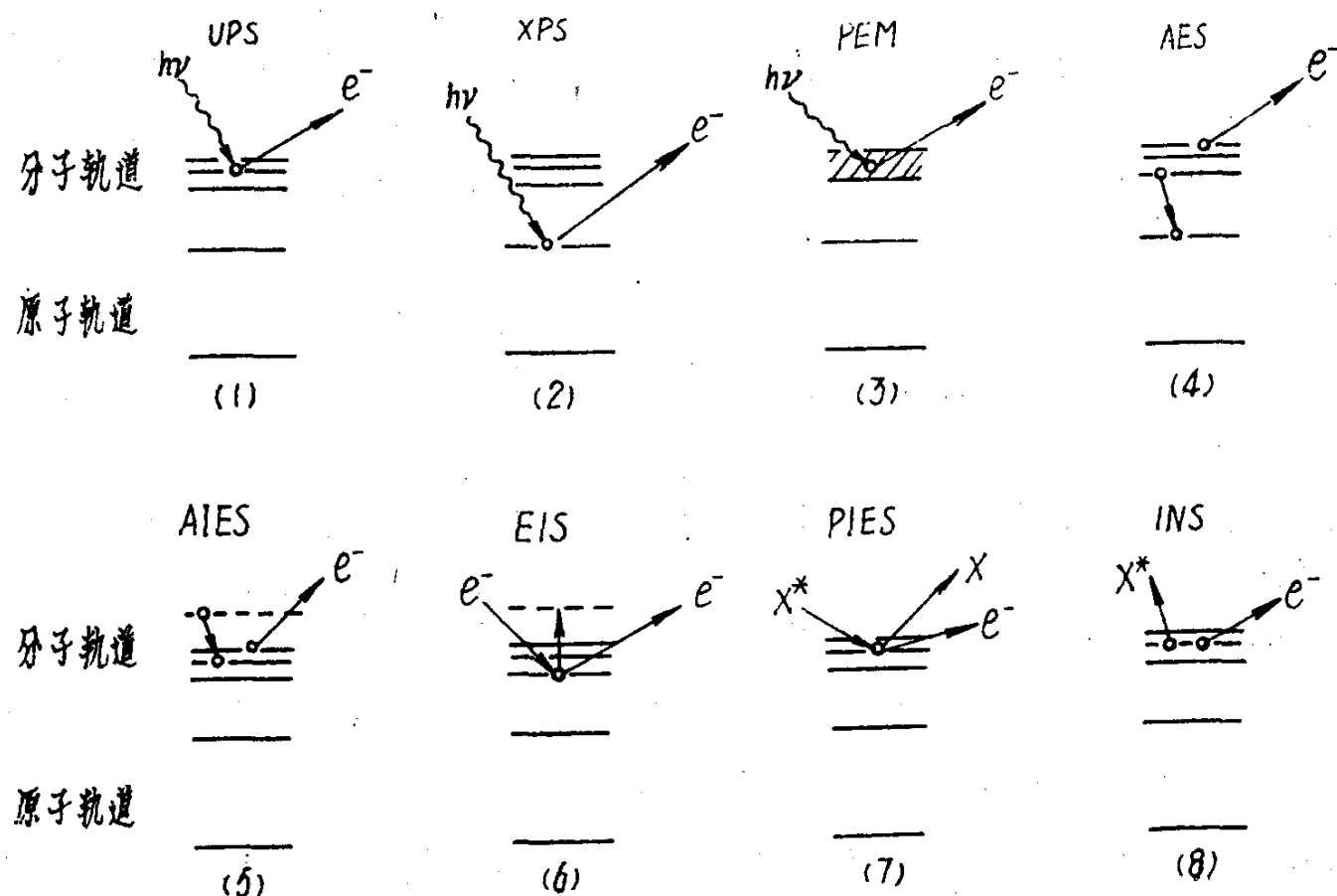


图1.1 各种电子能谱示意性比较

表1.1 各种电子能谱一览表

名 称	缩 写	激发源 (能量、线宽)	测 试 对 象	说 明
(1) 紫外光电子能谱	UPS	紫外光 $He(I)$, $21.2eV$, $<0.01eV$ 。 主要有: $He(II)$, $40.8eV$, $<0.01eV$ 。	从价壳层或分子轨道逐出的光电子。	不能作元素分析, 只能作分子轨道电离电位测定。
(2) X光电子能谱	XPS 或 ESCA	X射线 $MgK\alpha_{1,2}$, $1253.6eV$, $0.8eV$ 。 主要有: $AlK\alpha_{1,2}$, $1486.6eV$, $0.9eV$ 。 单色化 $AlK\alpha_{1,2}$, $0.3eV$ 。	从内壳层 (原子轨道) 或价壳层逐出的光电子。	仅元素 H 无信号。
(3) 光电发射	PEM	非单能连续光子源, 能量在紫外区到 $11.6eV$ 。如用 H_2 气灯和真空单色器 ^[20] 。 分辨 $\sim 0.1eV$ 。	固体价带和导带中电子状态密度。	与 PES 并无本质上区别; 用来研究固体能带结构。
(4) 俄歇电子能谱	AES	高能电子束, $0\sim$ 几个 KeV 。	向内壳层空穴非辐射跃迁的电子 (<i>Auger</i> 电子)。	仅元素 H 、 He 无信号。
(5) 自电离电子谱	AIES	高能电子 ($4.0KeV$) 碰撞, 使原子处于激发态。	类似于俄歇过程非辐射重调, 但激发仅发生在价层电子, 内壳层不含初始的空穴。	多用于稀有气体的研究 (见文献[6]图4.3; 4.6)。
(6) 电子碰撞能量损失谱	EIS	低能电子束 ($0\sim 100eV$), <i>Brion</i> ^[23] 采用高能电子碰撞源。	非弹性散射的电子。电子碰撞损失能量等于原子或分子在碰撞前后基态能量与激发态能量之差。 ^[21~22]	对研究分子激发态能量很 有用 (包括不被光电效应所激发的状态的研究)

续表1.1

名 称	缩 写	激发源 (能量、线宽)	测 试 对 象	说 明
(7) Penning电离电子能谱	PIES	受激原子或分子 X^* , 一般为惰性气体原子, 如 He^* , Ne^* , Ar^* 等。	$X^* + A \rightarrow X + A^+ + e^-$, 测量从原子 A 电离逐出的电子 (Penning电子), 得到 $A \rightarrow A^+$ 的电离能。	Penning电离测量可与 PES 比较 ^[24] , 特别适用于气态及多原子分子的研究。
(8) 离子中和能谱	INS	低能的稀有气体离子, 如 He^+ , Ne^+ , Ar^+ 等。	测量当样品表面原子的电子被离子中和、释放能量时所放出的电子, 类似于自电离的俄歇过程。	主要用于表面研究 ^[25] 。
(9) 多功能电子能谱	XPS, UPS, AES			
	扫描俄歇电子能谱	同AES。	俄歇电子, 微区二维扫描图象。	如配离子刻蚀, 可得三维图象。
	二次离子质谱	离子源, 如 Ar^+ 。	电离离子的质量谱, 可测同位素及质量碎片。	破坏性分析, H 元素可测。
	电子激发解吸	电子束。	表面释放的电子 (解吸电子)。	是一种使用技术。
	低能电子衍射	电子束。	电子衍射图。	单晶样品。

图1.1 中示意地比较了各种类型电子能谱发生机理。表1.1 中作了很简要的说明。*Fiermans*^[10]等人概要介绍了有关光子、电子及离子等多种激发源的电子能谱。

近几年来, 电子能谱无论从基础研究或应用研究广泛深入, 有关专著上面已提到的^[5~8, 18~20]除外, 正不断涌现^[26~49], 评论性文章包括XPS^[50~55], UPS^[56~63]和AES (SAM)^[64~69]也很多, 并在1971、1972、1974和1978年分别有国际性会议集^[70~73]发表。期刊方面, 自1972/73年创刊了电子能谱学的专门刊物: “Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena”, 由C.R.Brundle和T.A.Carlson编辑, Elsevier, Amsterdam, Netherlands 出版印刷。内容包括各种电子能谱领域。此外, <Analytical Chemistry>, <Surface Science>, <J.Catalysis>, <J.Chemical Physics>和<J.Physical Chemistry>等外文期刊以及国内刊物: 科学、分析、化学、物理、催化、生化、高分子、金属、真空和表面等方面均可查到有关电子能谱研究与应用性论文, 可供查阅资料时参考。

§1.2 电子能谱仪的发展概况

§1.2.1 电子能谱仪的主要性能指标

描述X射线光电子能谱仪性能的主要指标有灵敏度, 分辨率, 信背比以及重现性等几项。灵敏度与激发源的功率有直接的关系, 而且与分辨率又是互相矛盾着的两个方面, 因此在描述谱仪性能时, 它们必须同时说明。

通常以表面经 Ar^+ 离子溅射清洁处理过的银为标准样品, 以 $MgK\alpha$ 为激发源的 $Ag3d$ XPS谱作为指标仪器性能的标准谱(图1.2)。指标的定义及其评价如下:

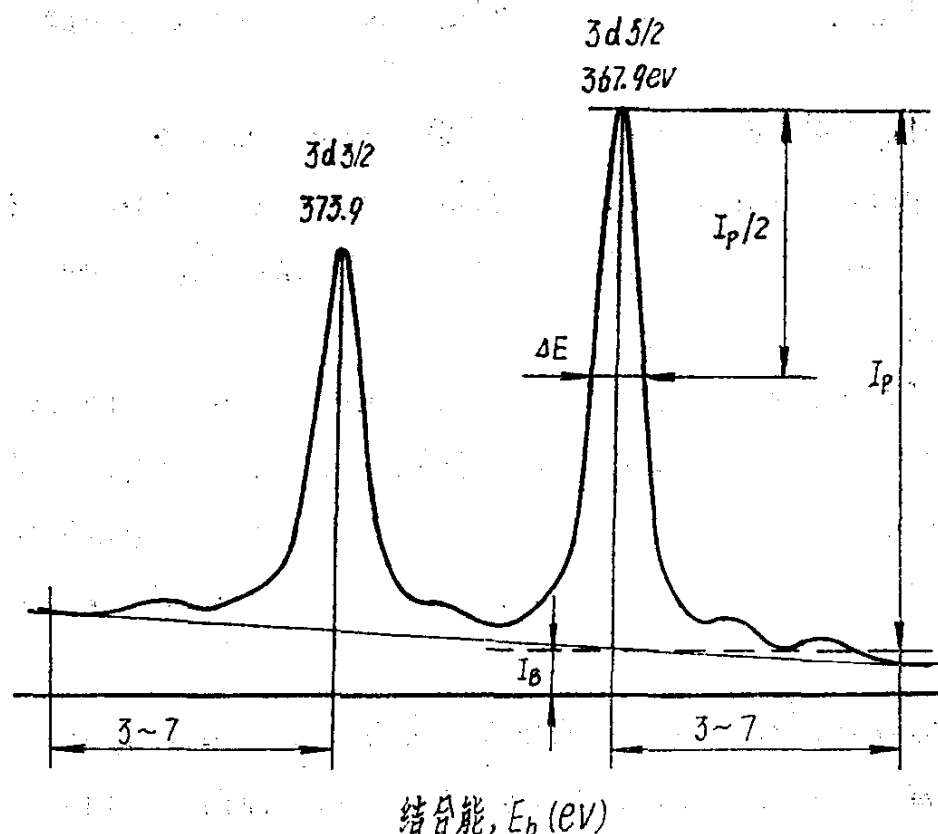


图1.2. $Ag3d$ XPS 窄扫描谱

A 灵敏度

以 $Ag3d_{5/2}$ 电子峰的强度(计数率) I_p 表示仪器的灵敏度,通常 I_p 能达到 10^5 计数/秒(c/s 或 cps 表示)即可。一般最低计数率要求等于或大于 $3\sqrt{I_B}$ 。 I_B 是本底计数率。读数位置视图1.2所示。仪器的灵敏度与X射线激发源强度(与发射功率有关)、有效样品面积、减速透镜和分析器的透射率有关。此外真空度及样品清洁度也能影响峰的信号强度。

B 分辨率

谱仪的分辨率被定义为能够分清两个峰的能力,一般以 $Ag3d_{5/2}$ 峰的信号半高($I_p/2$)宽度 ΔE (电子伏或 eV)做标准。实际指的是仪器绝对分辨(能)力。通常仪器最佳分辨力在0.90电子伏左右。单色化 $AlK\alpha$ 激发源,使分辨力可达到0.3~0.5电子伏左右,但灵敏度降低很多(约降低20倍)。

C 信背比

以 I_p/I_B 表示仪器的信背比。现在商品仪器的 I_p/I_B 一般大于9,甚至高达20以上。

D 重现性

上面三项为通常指的能谱仪的三大指标。此外,重现性实际上也是一个很重要的指标。

重现性表示谱仪可以测出来的三个量的精度:峰位置,半高宽度 ΔE 以及峰的强度 I_p 。后两个由于受谱峰测试时间(与扩散泵油污染、电荷积累有关)及化学变化等影响,主要以峰位置的重现性来指标。峰位置的准确性指测试元素的电子结合能与参考元素的电子结合能(如污染的碳氢化合物的 $C1s$ 电子)之间的一致性。现在国外的谱仪一般可达0.1电子伏。

表1.2是七十年代初期的部分产品^[1~2]的性能指标的大致范围。

描述俄歇电子能谱仪的指标,有电子束能量,束流及束径大小,分辨率和信噪比等项。一般是以 Cu 的920电子伏能量的俄歇电子峰为标准谱,如图1.3所示。它是一张铜的俄歇电子能量微分谱。

电子束径大小对扫描俄歇电子能谱仪来说尤为重要,它涉及空间分辨力的大小。信噪比以 S/N 表示。 S 是正峰对负峰的高度,代表俄歇信号电子的强度, N 是本底的噪声。俄歇能谱的分辨率指标定义为 $\Delta E_p/E_{p1000}$ 。 E_{p1000} 是指入射电子束的能量为1000电子伏的弹性峰的能量(即1000电子伏), ΔE_p 是弹性峰的半高宽度,一般取负峰的半高宽度(电子伏)。

此外,仪器的操作灵活性及多功能选择性也可作为一项指标来提出。关于多功能的选择性要一分为二来看,一机多用途固然是好,可以得到多种信息,相互补充,但有时多而不精不如少而精的好。因多而杂各项指标往往不能面面俱到,而且价格显然昂贵。如果有些功能不能充分发挥作用,则将造成浪费,因此最好是根据实际需要而全面平衡。

表1.2 几种谱仪的性能指标^a

谱 仪	元素 ^f	灵 敏 度 参 数				灵敏度 ^h (cps/%)	分辨力 ^b (eV)	峰位置	
		峰的强度 $I_p, (cps)$	半高宽度 $\Delta E, (eV)$	功率 ^c (W)	信/背比 (S/B)			正确 性 ^g (eV)	重现 性 (eV)
AEI ES-200	Au 4f	140,000	1.30	500	11	1300	—	—	—
	Ag 3d	25,000	0.90	500	12	230	0.86	—	—
	C 1s	40,000	1.0	500	70	390	—	0.1	0.05
DuPont 650	Au 4f	300,000	1.20	350	7	2600	0.9	0.1	0.05
	Ag 3d	100,000	1.15	350	8	—	—	—	—
	C 1s	60,000	1.15	350	10	—	—	—	—
Hewlett- Packard	Au 4f ^e	120,000	0.8	400(Al)	120	1200	—	—	—
	Ag 3d	26,000	0.87	750(Al)	33	250	—	—	—
ESCA-5950A	C 1s	12,000	0.8	800(Al)	200	120	0.5	0.1	0.03
McPherson ESCA-36	Au 4f	75,000	1.38	750	14	700	—	—	—
	Ag 3d	18,700	0.88	750	19	180	0.88	0.04	0.015
	C 1s	14,500	1.0	1000	53	140	—	—	—
Vacuum Generators, Ltd.	Au 4f	30,000	2.36	500(Al)	na	—	—	—	—
	Ag 3d	na ^d				—	—	—	—
	C 1s	10,000	1.83	500(Al)	na	—	1.0	0.1	0.05
Varian	Au 4f	1,000,000	1.6	2600	7	8800	—	—	—
VIEE-15	Ag 3d	24,000	0.88	2400	13	220	0.9	—	—
	C 1s	11,700	1.0	1000	17	110	—	0.1	0.03

a. 数据从制造厂得到;

b. 最佳报导的分辨力;

c. X射线功率除指明Al外, 余均Mg靶;

d. 指未利用的数据;

e. 已知用Ar⁺离子轰击过;

f. C指石墨的碳;

g. 指谱仪测量的 E_b 与参考元素的 E_b 的一致性;h. 指 $(I_p - I_B)/C_A$ 的灵敏度, I_p —峰计数率, I_B —背景计数率, C_A —元素A的浓度。

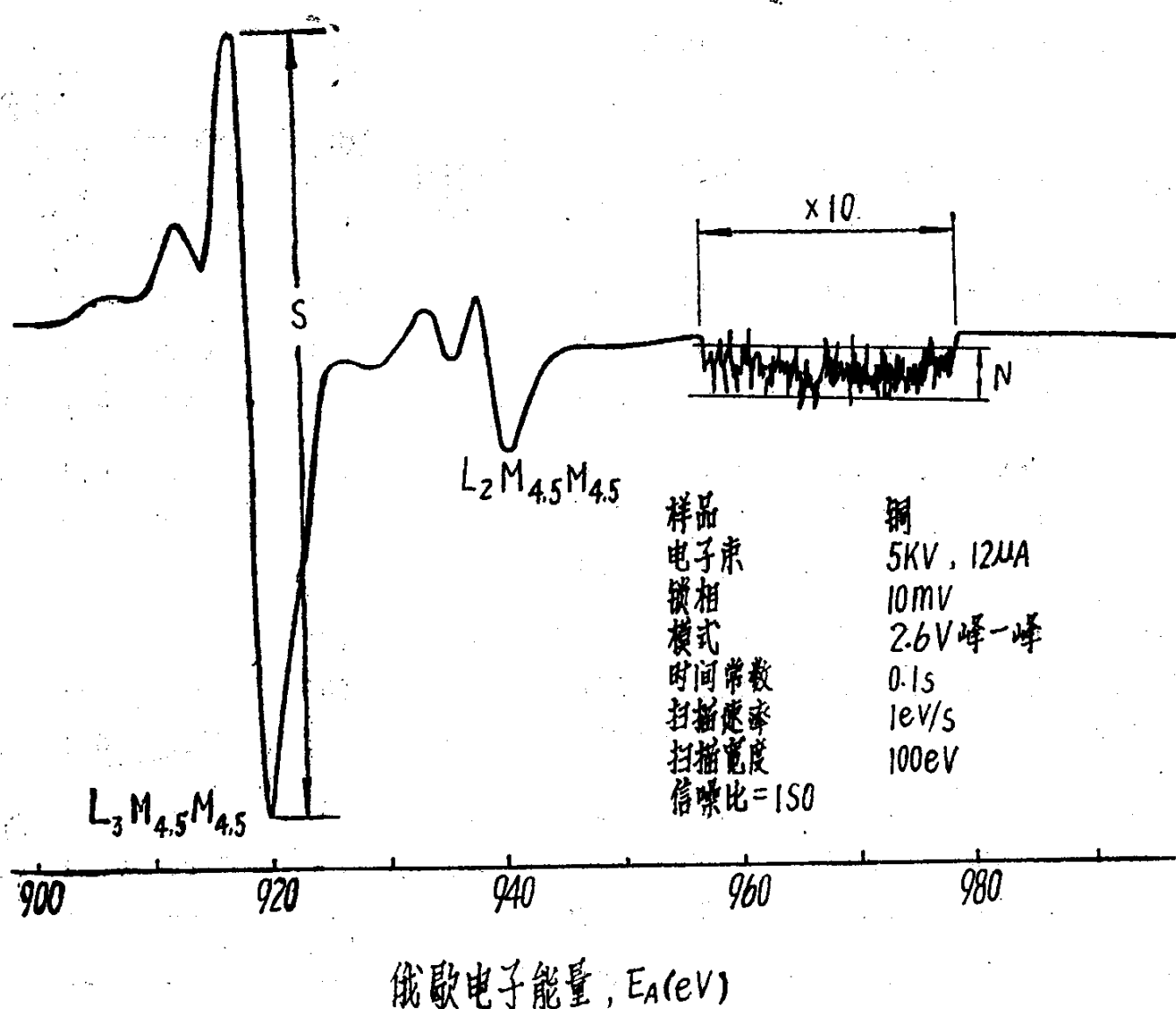


图1.3 Cu LMM区 $dN(E)/dE$ AES 窄扫描谱

§1.2.2 电子能谱仪发展趋势

上面提到的仪器分辨力 ΔE 主要由三个因素决定：(1) 电子能级自然宽度（电子伏） ΔE_0 ，它是固有的；(2) 激发源X射线的自然宽度（电子伏） ΔE_x ，它可通过源的选择或单色化加以改进；(3) 能量分析器的宽化效应，即分析器的绝对分辨力 ΔE_a （电子伏）。最早就是因为未找到高分辨的能量分析器，使这门技术迟迟才得到发展。关于分辨率计算在第三章§3.2.3C中介绍。

早期的能量分析器主要是磁场式的（最早用于 ESCA 的是磁式动量分析器），它具有较高的分辨能力（约0.01电子伏），但因结构复杂，磁屏蔽要求严格，不适于商品化。目前，定型的谱仪都采用双聚焦静电场式的能量分析器，它又有多种型式，可参见第三章§3.2.3A中介绍。

电子能谱仪价格昂贵，为了发挥一机多用途，可在样品室多处开口，以便安装多种附属装置。如多种进样装置，离子刻蚀装置、样品予处理室等便于对三态样品，固体表面及剖面成分分布和动态反应等分析。此外，除三种主要激发源（X射线源、紫外灯、电子枪）外，配以别的源或其它装置还可作二次离子质谱（离子源）SIMS，离子散射谱（离

子源) ISS, 低能电子衍射(低能量电子枪) LEED, 及低能电子能量损失谱 LEELS 等等。

在进样过程配用电视显象监示方式, 荧光屏显示谱图形状及采用先进的计算技术, 向高速、精确方向发展, 并向计算机定量化努力。今后, 在保持灵敏度情况下, 如何在分辨率提高上有所突破恐怕是整个谱仪的努力方向。

§1.2.3 商品电子能谱仪器简介

A 商品仪器

自1969年美国Varian公司首次出售VIEE—15型电子能谱仪^[1]以来, 相继生产的有美国的Hewlett-Packard公司(ESCA—5950及—5950A型)、McPherson公司(ESCA—36型)、Du-Pont公司(ESCA—650、—650A、—650B型)和PHI(Φ)公司(后并入Perkin Elmer公司)的多种型号的产品、先后大致有PHI540、545、548、549、550、555、565、590、590A、595、560、558和600型。英国有AEI公司(后与英国KRATOS公司合并)生产的ES—100、200、200A、200B、300型, 最近更新的型号为XSAM800型以及VG公司的产品ESCA—II、ESCAIII—MK2、CLAM100、Auger LAB—MA500、HB50A、ADES 400(角分辨)、ESCALAB—5、UVG—3、HB501和ESCALAB—MK2型。日本有电子(JEOL)公司生产的JESCA—4和JAMP—10型和岛津的ESCA—650B、750型。西德的Leybold Iereaus公司曾生产LHS—10型以及法国的Riber公司的产品ASG—2000, LAS—600、—2000、—3000型。我国中科院沈阳科仪厂亦于1981年开始生产并出售NP—1型X光电子能谱仪。该厂正在向多功能发展, 分子束外延设备的俄歇部件也可供AES单独使用。

B 性能介绍

除早期产品外(见表1.2), 目前最有竞争力的恐怕是英国VG公司的产品与美国的PHI公司的产品, 从我国已引进的25台谱仪来看也是这两个公司的产品居多。附录I“国内引进电子能谱仪一览表”, 可供欲选购能谱仪的单位作参考, 以便随访。表1.3.1~1.3.3列出某几种有代表性的近期产品的主要性能及指标提供参考, 不过欲购者最好是查阅各家公司的产品样本(或说明书)介绍, 以补不足及更正表中错误之处, 以便作出合理的选择。

表1.3.1 近期商品电子能谱仪主要性能表

产 品	法国Riber LAS—2000 (3000)	英国AEI ES—300	西德Leyboid Iereaus LHS—10	日本岛津 ESCA—750	日本电子 JEOL JAMP—10
性 能					
基本功能	AES	XPS	XPS	XPS	SAM
任选功能	LEED, SIMS, SAM, XPS, SEM	UPS, SAM AES	UPS, AES SIMS, LEED	(AES) (SIMS)	AES