

AES-XPS 联用表征点蚀镀锡板表面腐蚀结构

XPS-010

摘要：岛津多功能光电子能谱仪 Axis Supra 可以在 X 射线光电子能谱 (XPS) 的基础上附加电子枪，实现俄歇电子能谱 (AES)，俄歇电子能谱作为 X 射线光电子能谱的一种重要补充，可以实现微区范围的元素分析。本文利用 AES 及 AES mapping 技术对镀锡板表面腐蚀元素组成及结构进行了分析，通过 XPS 对元素价态进行了分析，并对腐蚀机理进行了推测，相关技术也可以拓展到其他研究领域。

关键词：俄歇电子能谱 (AES) X 射线光电子能谱 (AES) 镀锡板 腐蚀

X 射线光电子能谱仪 (XPS) 中的一个非常重要的组件就是电子能谱仪，它的主要功能是检测电子的动能以及数量，分析电子能量与计数之间的关系，通常商业标配 X 射线源的光电子能谱仪可以用来检测 X 射线光电子能谱，但如果添加了电子源，就可以用来分析电子枪激发的俄歇电子能谱。X 射线光电子能谱是材料表征分析中的一种常见分析手段，可以用来分析材料表面元素的元素成分及价态信息，虽然从深度方向来看，XPS 的探测深度主要在表面 10nm 范围，但从水平方向来看，XPS 的探测范围通常大于 5 μm 。这使得通过 XPS 手段对水平方向 5 μm 尺度甚至更小的微观区域进行分析难以实现。俄歇电子能谱是 X 射线光电子能谱的一种重要补充，因为 AES 通常配备的激发源为电子枪，而电子枪的聚焦尺寸在 100nm 以下，

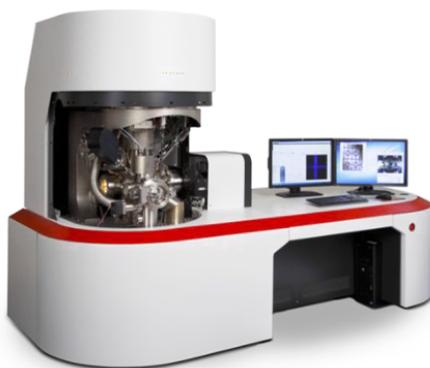
这使得通过 AES 对微观区域进行分析成为可能。同时俄歇电子能谱也带有表面元素价态的信息，其探测深度也在表面 10nm 左右。岛津多功能化的 AXIS Supra 型光电子能谱仪除了提供 X 射线光电子能谱的基本功能外，也可以附加电子源，实现俄歇电子能谱的功能，在高度集成化的光电子能谱仪上同时实现 XPS 与 AES 的分析检测。

镀锡板是在普通冷轧钢板表面镀有一薄层金属锡的钢板，可以提高钢的耐蚀性与光亮度，在食品罐头工业、电子器件、化工油漆等行业上得到了广泛应用。本文通过 AES 与 XPS 技术研究带有表面腐蚀的镀锡板的表面腐蚀结构，分析腐蚀机理，对产品制造提供指导，供科研工作者作为参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra)



1.2 分析条件

AES 测试参数

激发源：场发射电子枪 (10 keV)
停留时间 (Dwell time)：300 ms
扫描速度：1 eV

XPS 测试参数

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)
停留时间 (Dwell time)：300 ms
扫描速度：0.1 eV

■ 样品前处理

本次测试不需要特殊制样过程，将样品直接用双面胶带粘到样品条上即可。

■ 结果与讨论

图 1 (a) 是从设备光镜中看到的镀锡板样品的表面照片。从图中可以看到表面发黄的腐蚀区域，大约有 $400\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 的大小。Supra 在配备了电子枪的同时，还配备了二次电子 (SE) 检测器，可以实现扫描电镜 (SEM) 观察的目的，图 1(b) 是设备自带 SE 检测器得到的镀锡板表面的 SEM 照片，从图中可以看出腐蚀区域明显区别于其他区域。

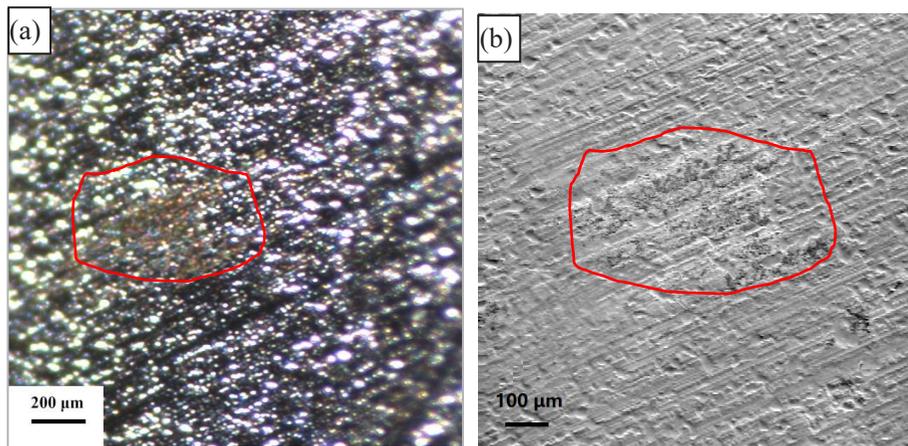


图 1 (a) 镀锡板表面的光学照片；(b) 设备自带 SE 检测器得到的 SEM 照片

对腐蚀区域进行放大，如图 2 所示，可以看出，镀锡板表面腐蚀区域存在形貌不同的区域，分别对其进行标记 1、2、3、4、5。随后对这几个位置进行俄歇谱探测。图 3 是各个位置的俄歇谱结果。对图谱分析可知，表面主要存在四种元素的俄歇谱，分别是 C KLL 俄歇谱 (272 eV)，O KLL 俄歇谱 (503 eV)，Fe LMM 的三个俄歇谱群 (从低到高 598 eV, 651 eV, 703 eV)，Sn MNN 俄歇谱 (430 eV)。但是不同位置元素的俄歇峰信号强度不一样，1 号位置主要由 C、O、Sn 元素组成，不含 Fe 元素；2 号位置的主要元素也为 C、O、Sn 元素，同样几乎不含 Fe 元素；3 号位置主要由 C 元素组成，Sn、O、Fe 信号强度很弱；4 号位置同时含有四种元素：C、O、Sn、Fe；5 号位置主要由 C、O、Fe 元素组成，几乎不含 Sn 元素。由于俄歇谱的探测深度为 nm 级，因此其对材料表面的碳污染非常敏感，每个位置都测到了碳元素，但 3 号位置碳元素信号尤其高，推测此处存在较多的碳污染物，掩盖掉了深层的 Sn、O、Fe 元素信号。1 号、2 号位置谱图相似，主要元素为 C、O、Sn，不含有深层的 Fe 元素信号，可以推测 1 号、2 号位置腐蚀较轻，还未露出深层基板；4 号位置同时含有表面的 Sn 元素与深层的 Fe 元素，因此此处存在较重腐蚀，但 Sn 层还未完全消失，为 Sn 的减薄层；3 号位置主要元素为 Fe、O，已经不含有 Sn 元素，此处是严重腐蚀处，推测为 Fe 以 Fe 的氧化物形式存在。



图 2 通过设备自带 SE 检测器得到的镀锡板腐蚀区域的 SEM 照片

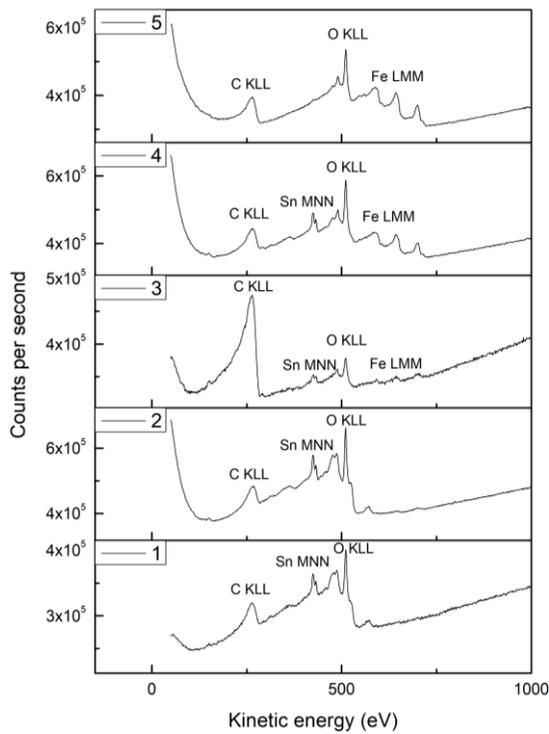


图 3 镀锡板腐蚀区域的俄歇谱

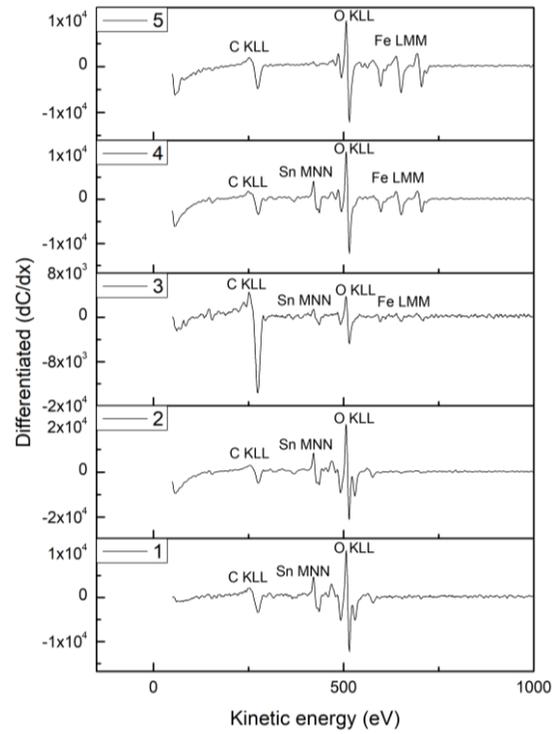


图 4 镀锡板腐蚀区域的俄歇微分谱

为了对各个元素的含量进行分析，对俄歇谱进行微分处理，图 4 是处理得到的微分谱图，对各个元素微分谱的峰高 - 峰谷值进行计算，即可得到各个元素的相对含量结果，结果列于表 1。从表的结果可以看出，与之前对元素的分析相一致。

表 1 镀锡板腐蚀区域的元素含量 (at.%)

	1	2	3	4	5
Sn	26.2	27.3	11.1	23.2	-
Fe	-	-	4.3	9.3	16.5
O	58.6	61.3	22.3	54.2	62.0
C	15.2	11.4	62.3	13.3	21.5

由俄歇结果可知，腐蚀区域主要含有金属元素 Sn、Fe，为了进一步对腐蚀产物进行分析，对 Sn 元素和 Fe 元素进行了 XPS 谱图采集，图 5 是 Sn 元素与 Fe 元素的 XPS 结果。由图可知，Sn 元素以 SnO₂ (486.6eV) 和 Sn (485.2eV) 的化学态形式存在，两者的比例为 86:14；Fe 2p 的谱图与 Sn 3p_{3/2} 峰存在重叠，对谱图进行分峰拟合处理，从 Fe 2p_{3/2} 的峰位 (719.8eV) 以及 Fe satellite 峰可知，Fe 元素主要以 Fe₂O₃ 形式存在。结果表明，Fe 的腐蚀产物主要以 Fe₂O₃ 的形式存在，同时表面 Sn 元素存在一定的氧化。

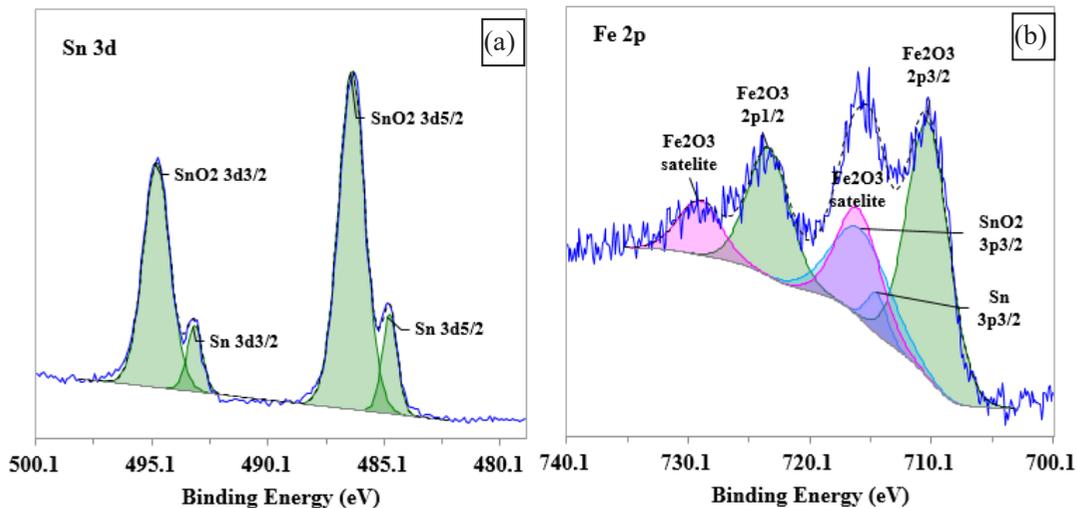


图 5 镀锡板表面的 XPS 谱图：(a)Sn 元素，(b)Fe 元素

为了进一步分析腐蚀结构，对 Sn 元素与 Fe 元素进行了俄歇 mapping 分析，图 6(a) 是设备自带 SE 检测器得到的 SEM 照片，图 6(b) 是相应位置的俄歇 mapping 结果。从图中可以看出，样品腐蚀表面可以分为四个区域，I 区为轻微腐蚀区，II 区为腐蚀半裸露区，III 区为完全裸露区，IV 区为污染附着区（结合俄歇谱图可知，此处污染物较多）。因为铁的电极电位较锡低，所以铁相对容易腐蚀，可以推测，腐蚀最开始从 III 区开始（此区可能是锡的漏镀区），此后铁层与锡层之间形成电化学腐蚀，Fe 元素逐渐形成 Fe₂O₃，表面锡层脱落，造成铁层的裸露扩大，腐蚀区域逐渐扩展，造成大面积的腐蚀。

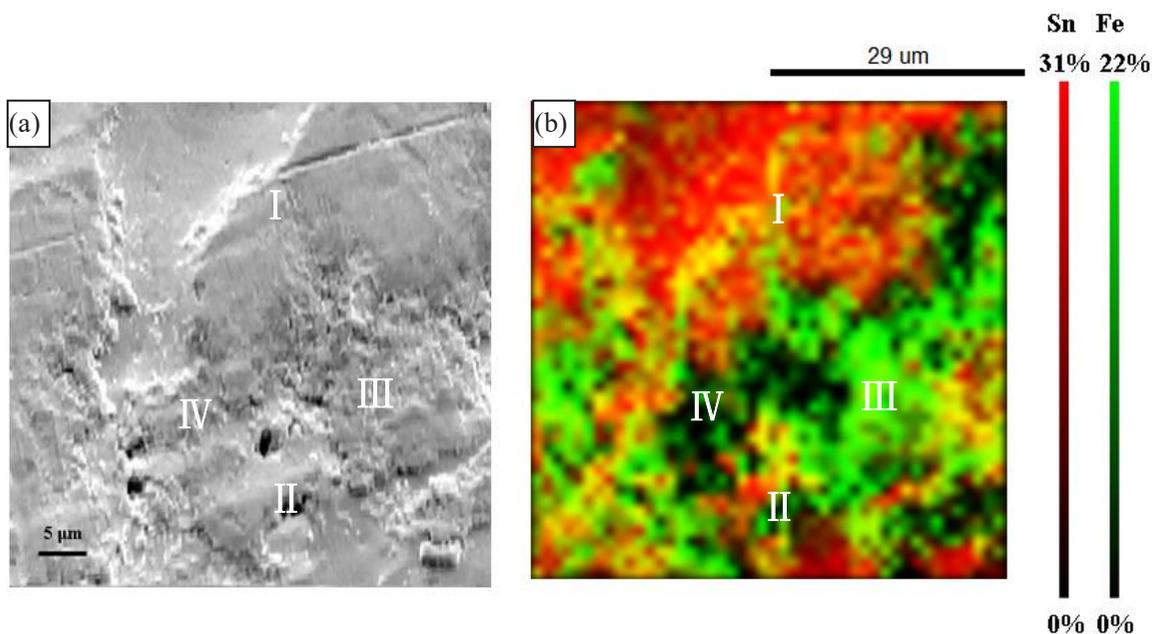


图 6 (a) 通过设备自带 SE 检测器得到的镀锡板腐蚀区域的 SEM 照片；(b) 镀锡板腐蚀区域的俄歇 mapping 图片

结论

通过俄歇电子能谱技术对点蚀镀锡板表面不同形貌区域的元素组成进行了分析，通过 X 射线光电子能谱对表面的腐蚀产物进行了分析，通过 AES mapping 技术表征了腐蚀区域的元素分布情况，结合分析结果对点蚀镀锡板表面腐蚀源及腐蚀发展过程进行了推测。岛津 Axis Supra 俄歇电子能谱作为 X 射线光电子能谱的一种重要补充，可以有效地分析微观区域的元素及其分布情况，相关技术可以拓展到其他研究领域，为科研工作者提供帮助。