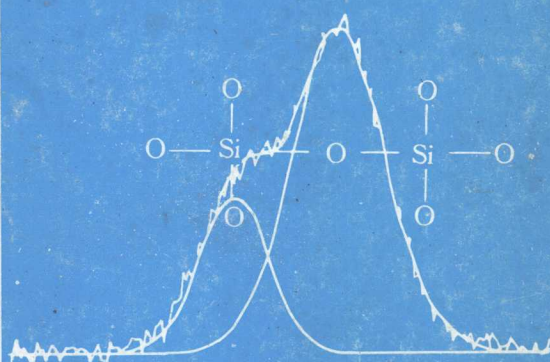
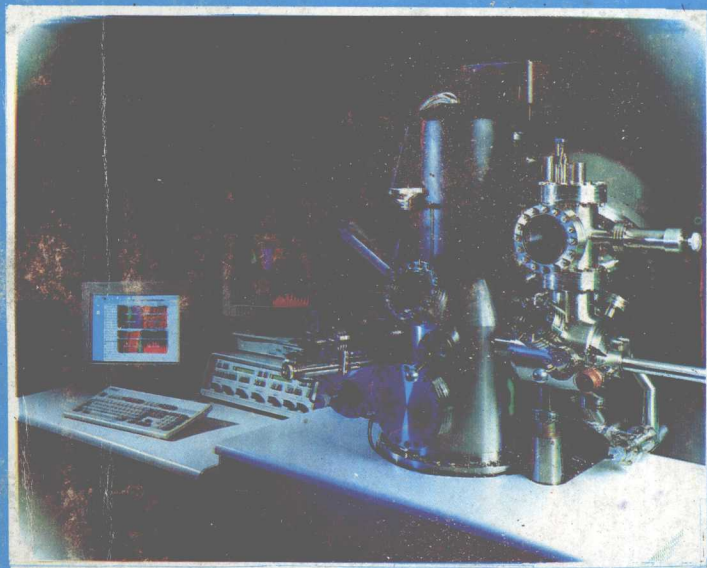


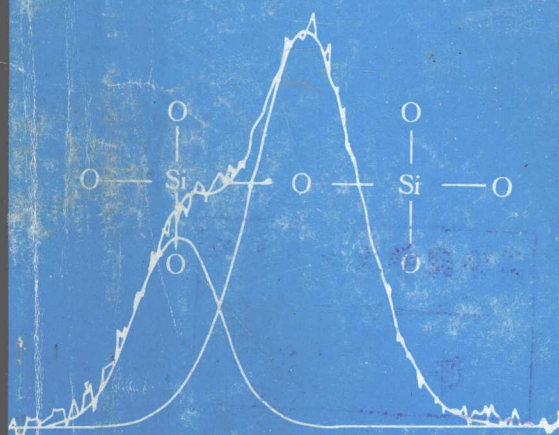
X-射线光电电子能谱 在非金属材料研究中的应用

王典芬 编著



武汉工业大学出版社

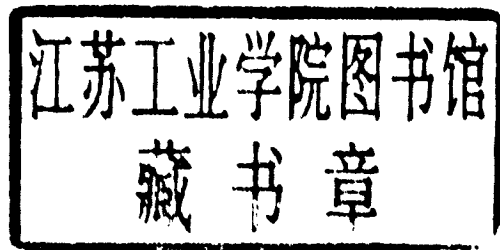
武汉工业大学出版社



*Applications of X-ray
Photoelectron Spectroscopy in Research
of Non-metallic Materials*

X-射线光电谱 在非金属材料研究中的应用

王典芬 编著



武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

内容提要

本书系统阐述了电子能谱技术(Electron Spectroscopy)的原理、仪器结构、实验方法、谱图诠释和各种实验方法的应用。全书分为五章,第一、二、三章介绍电子能谱分析的基础知识、谱仪的原理结构、电子能谱谱图所传递的组成与结构的信息。第四章较为详尽地介绍了 X-射线光电子能谱实验技术(XPS)及其应用,还介绍了俄歇能谱分析技术(AES)的分析特点和适用范围。第五章介绍了电子能量损失谱等其他六种表面分析技术(EELS、ISS、RBS、SIMS、LEED、STM)及其综合应用。书中所涉及的非金属材料,主要有水泥、玻璃、陶瓷、单晶、半导体、超导体、有机高分子、各种无机和有机复合材料等。本书取材新颖、内容丰富、层次分明、文字流畅、讨论简辟、深入浅出,富有鲜明的实践性和应用特色。

本书以大量的实例讨论了非金属材料的最近代的研究方法,所以是工作在无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料、非金属选矿等专业领域里的科技人员的必要参考书,也可以作为高等院校上述专业的硕士、博士研究生的教材及有关专业的大学教师、本科生和科研人员、工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

X-射线光电子能谱在非金属材料研究中的应用/王典芬编著. —武汉:武汉工业大学出版社,1994. 12

ISBN 7-5629-0974-1

I. X...

II. 王...

III. X 射线谱仪:电子能谱仪-应用-建筑材料:非金属材料-研究

IV. TU52

武汉工业大学出版社出版发行

(武汉市武昌珞狮路 14 号)

责任编辑 王忠林

全国各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南 309 印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:13.75 字数:281 千字

1994 年 12 月第一版 1994 年 12 月第一次印刷

印数:1—600 册

定价:26 元

序

材料表面与界面的研究目前已成为材料科学技术工作者关注的热点之一。这是因为,材料的表面与界面的组成和结构,对材料的性能及材料的生产和使用过程,都有重要的影响。

表面分析技术,是材料的表面与界面的研究手段和方法。X-射线光电子能谱(XPS)在获得表面与界面的化学信息方面,在诸多的表面分析技术中,具有十分重要的地位。这是因为,它的方法原理、实验技术和数据处理方法,无论是在电子能谱技术中,还是在表面分析技术中,都具有鲜明的特点和普遍的实际意义,而且它的应用领域之广阔,是其他任何表面分析技术无法比拟的。

本书是在作者为武汉工业大学的材料科学与工程及矿物学等学科方面攻读硕士学位的研究生编写的教材《电子能谱分析》的基础上整理而成的。本书系统阐述了电子能谱技术(Electron Spectroscopy)的原理、仪器结构、实验方法、谱图诠释和各种实验方法的应用。全书分为五章,第一、二章以尽可能简洁的方法介绍了电子能谱分析的基础知识和电子能谱仪的原理结构。第三章用较大的篇幅介绍了X-射线光电子能谱谱图的特点、谱图解释、谱线传递的物质的组成与结构的信息及它们在分析化学上的主要应用。第四章用本书最大的篇幅,以大量实例较为详尽地介绍了X-射线光电子能谱实验技术及其应用。第五章中,鉴于在表面分析实践中,孤立地使用XPS或AES,常常达不到我们的要求,需要有多种分析手段的配合,因此简明、综合地介绍了电子能量损失谱(EELS)、离子散射谱(ISS)、卢瑟福背散射谱(RBS)、二次离子质谱(SIMS)、低能电子衍射(LEED)和扫描隧道显微镜(STM)等为主的50多种表面分析技术,对其基本原理、分析内容和相应的分析方法作了归纳总结,并附有大量的综合性分析实例及参考文献。

本书取材新颖、内容丰富实际、层次分明、条理清晰、文字流畅、深入浅出。本书所涉及的应用实例既反映了作者近几年的研究和分析实践之所得,又结合了当今国际上非金属材料领域在电子能谱分析应用方面的文献资料。书中所涉及的非金属材料,主要有水泥、玻璃、陶瓷、单晶、半导体、超导体、有机高分子、各种无机和有机复合材料等。总之,无论从内容的可读性、实践性、参考性、现代性,还是它所涉及的非金属材料的广泛性,都将使本书赢得大量的科技读者。由衷地期望本书的出版能达到预期的效果。

袁润章

1993年7月1日

前 言

本书承蒙中国电子能谱协会理事长、中国机械电子工业部武汉材料保护研究所研究员孟锡明先生审阅全部书稿,在此对孟先生提出的不少宝贵意见表示衷心的感谢。在全书的编写过程中,得到了武汉工业大学材料研究与测试中心的领导、电子能谱室的同仁和情报资料室的老师们的大力支持和帮助,在此一并表示深深的谢意。

由于电子能谱技术是近 30 年发展起来的近代分析技术,与那些发展比较成熟的分析技术,尤其是与那些比较经典的分析方法相比,无论在理论上,还是在分析技巧和仪器结构上都还存在一些不成熟的方面,加上作者本人的水平有限和编写时间的匆忙,难免有不少问题、缺点,甚至错误,诚恳地请求读者批评指正,本人将由衷感谢。

本书由英国 FISON 集团公司 VG Scientific 仪器公司赞助出版。

本书受国家自然科学基金委员会和国家高技术新材料领域专家委员会联合资助重大项目资助。

编者

1993 年 7 月 1 日

目 录

1. 电子能谱分析基础知识.....	1
1.1 概述	1
1.2 原子中能级的划分	2
1.3 电子发射过程	3
1.4 发射电子的能量	5
1.4.1 X-射线光电子的能量	5
1.4.2 俄歇电子的能量	8
1.4.3 电致发射电子的能量	11
1.5 PES 和 AES 的分析深度	11
1.6 电子能谱仪原理框图	13
2. 电子能谱仪	15
2.1 激发源	16
2.1.1 X-射线源	16
2.1.2 单色 X-射线源	17
2.1.3 电子枪	18
2.1.4 离子枪	19
2.2 样品系统	20
2.2.1 进样系统	20
2.2.2 制样室	21
2.2.3 分析室	21
2.3 真空系统	21
2.4 电子能量分析器	22
2.4.1 能量分辨率的要求	22
2.4.2 筒镜分析器(CMA)	22
2.4.3 半球型分析器(CHA)	23
2.4.4 CHA 的两种减速方式	24
2.5 探测器	26
2.6 数据系统	26
参考文献	26
3. X-射线光电子能谱谱图的解释及化学信息	28
3.1 XPS 谱图的一般特点	28
3.2 XPS 谱线的种类	29
3.2.1 光电子线	29
3.2.2 俄歇线	30
3.2.3 X-射线卫星线	31
3.2.4 鬼线	32
3.2.5 携上线(shake up line)	32

3.2.6	劈裂线	34
3.2.7	能量损失线	35
3.2.8	价电子线	36
3.3	化学位移及其规律	37
3.3.1	氧化还原与化学位移	37
3.3.2	极性键分子的电荷分布与化学位移	38
3.3.3	形式电荷与原子的电负性	41
3.3.4	基团位移判断法	42
3.3.5	俄歇线的化学位移	43
3.4	X-射线光电子能谱在化学分析上的主要应用	43
3.4.1	元素定性分析	43
3.4.2	元素定量分析	44
3.4.3	状态与结构分析	46
	参考文献	54
4.	X-射线光电子能谱实验技术及应用	56
4.1	能量刻度的标定	56
4.1.1	谱仪能量刻度的标定	56
4.1.2	谱图能量刻度的校正	56
4.1.3	谱仪功函数的标定	58
4.2	ESCA 分析技术	58
4.2.1	谱线的定性标识	58
4.2.2	谱线的定量处理	60
4.2.3	谱线的化学状态和分子结构信息在材料分析中的应用	66
4.3	痕量元素分析技术	84
4.3.1	电化学沉积法	84
4.3.2	整合玻璃表面法	84
4.3.3	离子交换技术	85
4.3.4	溶液蒸发法	85
4.4	元素分布分析	85
4.4.1	元素的深度分布分析	85
4.4.2	元素的相分布分析	101
4.4.3	元素的表面分布分析	104
4.5	X-射线光电衍射分析(XPD)	106
4.6	其它 XPS 分析	111
4.7	样品的制备	112
4.7.1	安装	112
4.7.2	清洁表面的制备	115
4.7.3	有机聚合物的加热溶解	115
4.8	数据处理技术	115
4.8.1	信噪比和信背比	116
4.8.2	去噪音	116
4.8.3	扣背底	118
4.8.4	退卷积	120

4.8.5 重叠谱的解叠与拟合	124
4.9 俄歇能谱分析(AES/SAM/SEM)	127
参考文献	133
5. 其他表面分析及综合应用	136
5.1 表面分析方法的分类	136
5.2 几种主要表面分析方法的基本原理和分析特点的比较	140
5.2.1 能量分布分析法	140
5.2.2 质量分布分析方法	142
5.2.3 空间分布分析法	143
5.2.4 其他表面分析方法	144
5.3 材料表面分析的基本内容和相应的分析方法	145
5.4 表面分析方法在非金属材料研究中的综合应用	145
5.4.1 表面分析在玻璃研究中的应用	146
5.4.2 微电子封装用陶瓷基片的化学表征	148
5.4.3 内层电子谱在研究超导材料的电子结构中的应用	152
5.4.4 C_3S 早期水化的 ESCA 和 SEM 研究	155
5.4.5 硫化物处理过的 p-InP 半导体材料 p-n 型变的研究	158
5.4.6 聚合物材料的表面表征	165
5.4.7 铁电薄膜组分及组分分布的研究	171
5.4.8 钢板与聚合物涂料粘结界面失效层表面分子取向的研究	171
参考文献	185
附录 A 元素的电负性	189
附录 B ₁ MgK α (1254eV)激发时各元素的光电截面(以 Cls 的光电截面 22200b 为单位)	190
附录 B ₂ AlK α (1487eV)激发时各元素的光电截面(以 Cls 的光电截面 13600b 为单位)	196
附录 C 原子的弛豫能量(eV)	202
附录 D 原子灵敏度因子(ASF)	203
附录 E ₁ 电子结合能标识元素表(以 MgK α 为激发源)	205
附录 E ₂ 电子结合能标识元素表(以 AlK α 为激发源)	207
附录 F 表面分析用元素周期表	209

1. 电子能谱分析基础知识

1.1 概述

以光子照射样品的表面,样品则发射光电子,这是大家熟悉的光电效应。根据爱因斯坦光电定律,样品原子吸收光子的能量后,内壳层上的电子受到激发,克服了原子核对它的束缚,以一定的动能跳出来,进入真空,这就是光电子。设光子的能量为 $h\nu$,原子核束缚能(即电子的结合能)为 E_b ,谱仪材料的功函数为 W_s ,则来自原子内壳层的光电子的动能,可表达为:

$$E_k = h\nu - E_b - W_s$$

让这样的光电子流经一个配有电子计数检测系统和记录系统的电子能量分析器,即可将来自不同原子壳层的光电子依能量大小一一检测并记录下来,形成可供研究和分析用的电子能谱图,根据谱图中谱线的强度和它的能量位置,即可达到对样品原子的定性、定量和化学状态的分析。这就是电子能谱分析技术的基本原理。继光电子发射之后,原子很不稳定,原子中具有较高能量的外层电子将迅速到达内壳层上填补因光电离产生的空穴,并以发射荧光 X-射线或俄歇电子释放多余的能量。

由于发射过程的不同,被测电子可能是光电子,也可能是俄歇电子。根据被测电子的不同,电子能谱划分为光电子能谱(PES)和俄歇电子能谱(AES)。光电子能谱若以紫外光作激发源,称为紫外光电子能谱(UPS),若以 X-射线作激发源,称为 X-射线光电子能谱(XPS)。

由于 XPS 在化学分析上的广泛应用,又被瑞典的一批最早发展 XPS 的化学应用的科学家们取名为 ESCA,即 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(化学分析用电子能谱)。

UPS 以真空紫外光作激发源,被测电子是紫外光电子。这些光电子都来自原子的价壳层,主要用于气相分子价电子结构的研究,其能量范围在 1.5~50eV 之间。它的创始人是英格兰人 David Turner。这个技术是 60 年代才发展起来的。目前,除了气相之外,已发展成为研究固体材料电子结构的固定方法之一。

XPS(或 ESCA)以 X-射线为激发源,被测电子为 X-射线光电子,其能量范围在 100~3000eV,这些电子主要来自原子的内壳层。主要应用于固体材料的电子结构研究。自从它的创始人,瑞典 Uppsala 大学教授 Kai Siegbahn 及其他的研究小组于 60 年代发现这些来自内壳层的光电子的精确结合能随元素的化学环境的不同而漂移的现象以后,XPS(虽然 50 年代就有了这种谱仪)才真正地开始广泛地应用在化学分析中。

通常说的 AES,以电子束作激发源,被测电子为俄歇电子。电子可能来自价壳层,也可能来自内壳层。其能量和强度都较光电子弱,因此在普通俄歇谱仪上,一般以一次微分形式获得其谱图。与光电子能谱比较,它收集数据快,可连续扫描,用电子束的聚焦作用可制成俄歇电子显微镜(SAM),从而可得到材料表面的元素分布图。但是它定量困难,在无 XPS 谱伴随的情况下,化学状态不易解释;荷电现象与辐照损伤使它几乎无法用在有机材料上,也难用于无机非金属等绝缘材料体系,这大大限制了它的应用。所以,以电子束作激发源的 AES,主要用于金属、良导体材料体系,尤其是以获得微区深度剖析和表面元素分布图为目的场合。发现 Auger 电子的人是法国的 Pierre Auger。虽然发现于 1925 年,但直到 1968 年才由美

国的 Lawrene Harris 发展成分析方法。他最早把电子枪用于金属表面的分析。

用能量 100~3000eV X-射线激发,绝大部分元素至少可以发射两种电子,即光电子和俄歇电子。因此 XPS 谱中总是伴随着 AES 谱。这样的俄歇谱在几个主要系列上:KLL,LMM,MNN 都有强谱线。美国的 C. D. Wagner 于 1972 年前后,系统地研究了 XPS 中的俄歇谱,发现用最尖锐的俄歇线动能减去最强的 XPS 光电子线动能所得到的俄歇参数与静电无关,只与化合物本身有关。所以该参数不仅避免了荷电干扰,还有化合物的表征作用。他还发现俄歇谱线所表现的化学位移比 XPS 谱线表现的化学位移大。于是,俄歇参数联合了两种谱线的化学位移,成为鉴别元素化学态的强有力工具。这两大特点使 X-射线激发的 AES 在无机非金属绝缘材料的研究方面找到了广泛的应用,尤其是在确定硅铝酸盐化合物材料的化学态时,俄歇参数非常有用。硅酸盐化合物的强荷电效应就是用 XPS 分析其化学位移都要遇到严重困难。所以,它弥补了一般 AES 方法的不足。科学家们把这种方法命名为 XAES,以示与 AES 的区别。为了进一步发展 XAES,各种高能 X-射线源不断涌现,以期记录到 2500eV 以上的高能俄歇电子。

1.2 原子中能级的划分

电子在原子中的状态常用量子数来描述。主量子数 $n=1,2,3,4,\dots$ 通常用符号 K,L,M,N 等表示,以标记原子的壳层。它是能量的主要因素。角量子数 $l=0,1,2,3,\dots,(n-1)$,通常用 s,p,d,f 等符号表示,象征电子云或电子轨道的形状。比如 s 为圆球形、 p 为哑铃形等。它是决定能量的次要因素。磁量子数 $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\dots,\pm l$,表示电子云的伸长方向或者是原子轨道的数目。每一个 l 下有 $2l+1$ 个轨道。比如 s 轨道有 1 个, p 轨道有 3 个, d 轨道有 5 个等。自旋角量子数 $s=1/2$ 。自旋磁量子数 $m_s=\pm 1/2$,在磁场中表示电子只可能有两个自旋方向即顺时针方向或反时针方向。原子中没有状态完全相同的两个电子。

原子中的能级主要取决于 n 和 l 的取值。 n,l 确定一个组态。但一个组态中依然存在不同能量状态,这是由于 l 与 s 的相互作用的结果。当 $l>0$ 时,由于电子的自旋角动量与其所在轨道的角动量之间的磁作用,即自旋-轨道偶合作用,导致 n,l 相同的轨道发生能级双重裂分。这样裂分出来的轨道能级常用总角量子数 $j=|l\pm s|$ 来区分。一般 j 值取 $1/2,3/2,5/2,7/2$ 等数值。综上所述,一个电子所处原子中的能级可以用 n,l,j 三个量子数来标记。比如 $1s_{1/2},2p_{1/2},2p_{3/2},3d_{3/2},3d_{5/2}$ 等等。表 1-1 是 $l-s$ 偶合引起的能级双重裂分。

表 1-1. $l-s$ 偶合引起的能级双重裂分

轨道	l	s	$j= l\pm s $
s	0	$1/2$	$1/2$
p	1	$1/2$	$1/2,3/2$
d	2	$1/2$	$3/2,5/2$
f	3	$1/2$	$5/2,7/2$

在 $n=1$ 时,只有一个 s 轨道,一般不发生裂分,所以只有一个能级。 $n=2$ 时, p 轨道裂分为两个能级。加 s 轨道为一个能级,共 3 个能级。余此类推, $n=3$ 时有 5 个能级; $n=4$ 时有 7 个能级。如果把每一壳层的能级从低到高用 $1,2,3,\dots$ 来标记的话,各壳层的能级还可以分别标记成 $K,L_1L_2L_3,M_1M_2M_3M_4M_5,N_1N_2N_3N_4N_5N_6N_7$ 等,于是得表 1-2。

标记能级的方法在 XPS 中采取 n,l,j 的方法,比如第 2 能层的 p 轨道, $j=3/2$ 时,其能级标记为 $2p_{3/2}$;第 2 能层的 s 轨道 $j=1/2$ 时,标记为 $2s_{1/2}$ 。由于 s 轨道上无能级裂分,所以通

常写成 2s 即可^①。在 AES 里采用 KLL、LMM 等符号来标记俄歇电子的能级。

表 1-2 电子能谱谱线能级的标记

量子数				能级编号	能级标记	XPS 谱常用能级标记
	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>j</i>			
K	1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
L	2	0	1/2	1	L ₁	2s _{1/2}
		1	1/2	2	L ₂	2p _{1/2}
			3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
M	3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
		1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
			3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
		2	3/2	4	M ₄	3d _{3/2}
			5/2	5	M ₅	3d _{5/2}
N	4	0	1/2	1	N ₁	4s _{1/2}
		1	1/2	2	N ₂	4p _{1/2}
			3/2	3	N ₃	4p _{3/2}
		2	3/2	4	N ₄	4d _{3/2}
			5/2	5	N ₅	4d _{5/2}
		3	5/2	6	N ₆	4f _{5/2}
			7/2	7	N ₇	4f _{7/2}
O	5	0	1/2	1	O ₁	5s _{1/2}

1.3 电子发射过程

材料暴露于波长足够短(即能量足够高)的光子束照射之下,可以观察到电子发射,这就是光电效应,又称为光电离或光致发射作用。

用电子束代替光子束作同样实验也可以观察到类似的电子发射,称为电致发射作用。在电致发射中,把电子束电子称为一次电子,把电致发射电子称为二次电子。

上述过程均称为一次过程,可用方程式表达为:

光致发射 $A + h\nu = A^{+*} + e$

电致发射 $A + e = A^{+*} + 2e$

$h\nu$ 为光子能量

一次过程既然使材料原子电离,必然在原子壳层中留下空穴,这种空穴寿命短促,很快被来自较高能层的电子填充。高能层电子向低能层跃迁时要放出能量,其数值等于两个能级

^① 这种表示方法,类似于光谱学里的光谱项符号 $n^{2s+1}L_J$,不同的是,光谱项符号里的字母,除 n 以外, s, L, J 以及 SLJ 相关的其他字符,比如 S, P, D, F, G 等,都是大写,它表示的是含有多个价电子的原子所处的能量状态;在 XPS 的 n, l, j 符号里,所有的字母都是小写,与 n, l, j 相关的其它字符,比如 s, p, d, f 等,也都是小写,它表示的是原子中各内层电子所处的能量状态。

之间的能量差。

有两种机制释放能量，一是发射荧光 X-射线，二是俄歇跃迁，即当能量差足够大时，释放的能量足以使原子中的另一个电子激发，从某壳层中发射出去，成为俄歇电子，该过程称为俄歇过程。荧光 X-射线与俄歇跃迁均为二次过程，可以表达为：

荧光 X-射线发射： $A^{+*} \rightarrow A^{+} + h\nu'$ (特征 X-射线)

俄歇电子发射： $A^{+*} \rightarrow A^{2+} + e$ (俄歇电子)

以上两种过程如图 1-1 所示。

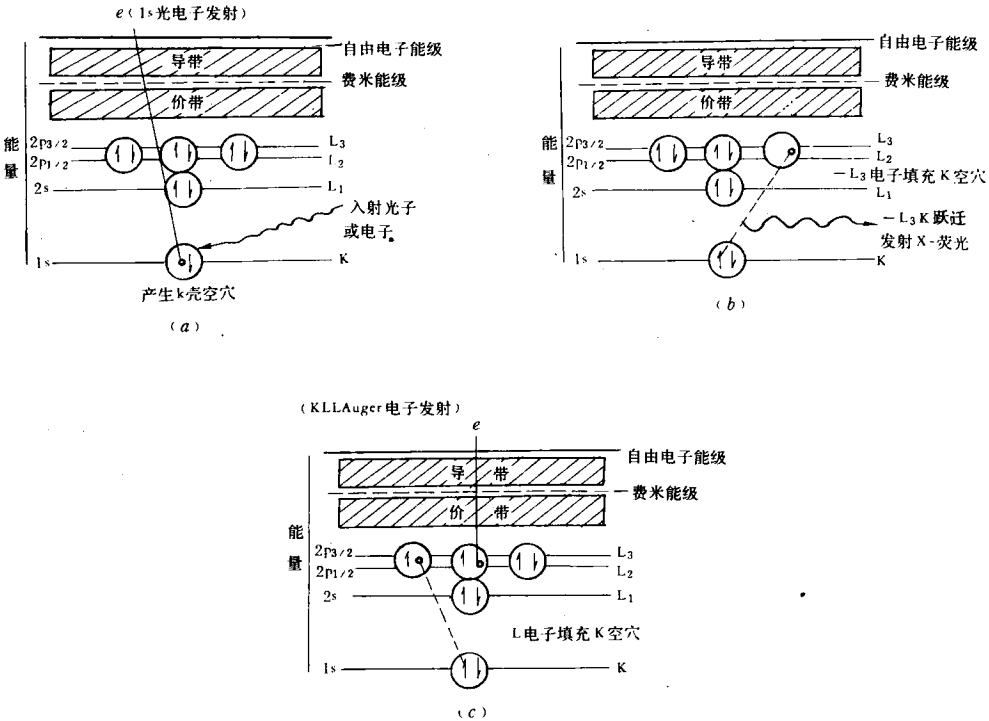


图 1-1 电子发射过程

(a)一次过程 (b)荧光 x-射线效应 (c)俄歇跃迁

荧光 X-射线与俄歇两种发射的相对几率与元素的原子序数有关(图 1-2),轻元素以俄歇发射为主。

荧光 X-射线发射也可以成为重要的谱学方法,简称 XRF(X-Ray Fluorescence Analysis)。

由图 1-2 可知,原子序数在 33 号以前的元素以俄歇发射为主,33 号以后的元素则以荧光 X-射线发射为主。在 XPS 中,以 X-射线作为激发源,基态以上能量小于 3000eV 的离子发射荧光 X-射线的几率几乎可以忽略不计,大多数的元素的发射几率 < 1%。

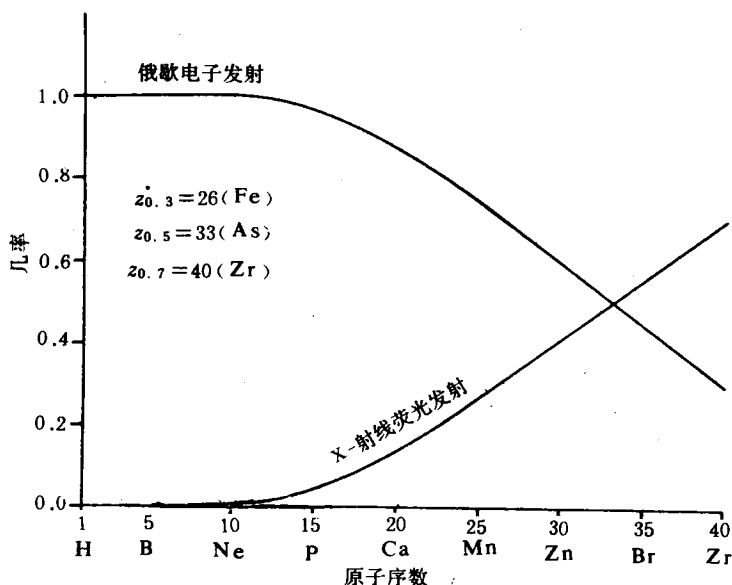


图 1-2 X-射线发射与俄歇发射随原子序数的变化

1.4 发射电子的能量

1.4.1 X-射线光电子的能量

X-射线与样品作用时,它的能量足以克服样品原子壳层对电子的结合能,使之电离,并有多余的能量作为该电子的动能,从原子内壳层中发射出去,成为X-射线光电子。设X-射线光子的能量为 $h\nu$, 电子的动能与结合能分别为 E_k , E_b , 那么

$$E_k = h\nu - E_b \quad (1-1)$$

对于固体样品,电子的结合能参考点选用的不是真空中自由静止电子的能量,而是处于费米(Fermi)能级上的能量。所谓结合能是该电子从原子内某壳层跃迁到费米能级所需要的能量。费米能级指 0K 时固体能带中充满电子时的最高能级。要使电离电子成为真空中的自由电子,还必须消耗一定的能量,与该能量相应的功为逸出功,又称为功函数。设样品材料的功函数为 W , 那么(1-1)式应改写成:

$$E_k = h\nu - E_b - W \quad (1-2)$$

在谱仪中实际被测的电子都在测定前经过加速或减速,这是通过样品与仪器材料的接触电位来实现的,设仪器材料的功函数为 W_s , 当样品与样品架处于良好接触时,其接触电位 $\Delta V = W - W_s$ 。 ΔV 为正值时,电子被加速, ΔV 为负值时,电子被减速,所以实际测得的电子动能:

$$E_k = E_k + W - W_s \quad (1-3)$$

将(1-2)式代入(1-3)式,得:

$$E_k = h\nu - E_b - W_s \quad (1-4)$$

样品的功函数随样品而异,而仪器的功函数是一个常数,大约 4~5eV 左右。若 W_s 已知,即可从 E_k 的测定值确定被测电子的结合能 E_b 。一般X-射线光电子能谱仪直接给出 E_b 的读数。周期表中常见元素的电子结合能见表 1-3。其X-射线光电子发射过程的能量关系图见图 1-3。

表 1-3 电子结合能(eV)表

元素	原子序数	电 子 轨 道 能 级											
		1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}
Li	3	56											
Be	4	113											
B	5	191											
C	6	287											
N	7	402											
O	8	531	23										
F	9	686	30										
Ne	10	863	41		14								
Na	11	1072	64		31								
Mg	12	1305	90		51								
Al	13		119	74									
Si	14		153	103	102								
P	15		191	134	133	14							
S	16		229	166	165	17							
Cl	17		270	201	199	17							
Ar	18		319	243	241	22							
K	19		378	296	293	33							
Ca	20		439	350	347	44		17					
Sc	21		501	407	402	53		25					
Ti	22		565	464	458	62		31					
V	23		630	523	515	69		37					
Cr	24		698	586	577	77	46	40	45				
Mn	25		770	652	641	83	49		48				
Fe	26		847	723	710	93	56		55				
Co	27		927	796	781	103	63		61				
Ni	28		1009	873	855	112	69		67				
Cu	29		1098	954	934	124	79		77				
Zn	30		1196	1045	1022	140	92		89				
Ga	31		1299	1144	1117	160	108		105				
Ge	32			1250	1219	184	128		124	32	10	31	
As	33				1326	207	148		143	45	20	44	
Se	34					232	169	163	58	57			
Br	35					256	189	182	70	69			
Kr	36					287	216	208	89	88	22		
Rb	37					322	247	238	111	110	29		14
Sr	38					358	280	269	135	133	37		20
Y	39					395	313	301	160	158	45		25
Zr	40					431	345	331	183	181	51		29
Nb	41					470	379	364	209	206	59	35	
Mo	42					508	413	396	233	230	65	38	
Tc	43					544	445	425	257	253	68	39	
Ru	44					587	485	463	286	282	77		45
Rh	45					629	522	498	314	309	83		46
Pd	46					673	561	534	342	337	88		54
Ag	47					718	604	573	374	368	97		58

续表 1-3

元素	原子序数	电 子 轨 道 能 级																			
		3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	5s	5p _{1/2}	5p _{3/2}	5d _{3/2}	5d _{5/2}	6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}
Cd	48	772	652	618	412	405	109		68	11											
In	49	828	704	666	453	445	123		79	19											
Sn	50	884	757	715	494	486	137		91	26	25										
Sb	51	946	814	768	539	530	155		105	35	34										
Tc	52	1009	873	822	585	575	171		114	44	43			14							
I	53	1071	930	874	630	619	186		123	52	50			16							
Xe	54	1144	997	936	685	672	209		141	65	63			19							
Cs	55		1064	997	738	724	230	170	158	77	75			24							
Ba	56		1137	1062	795	780	254	192	179	92	90			23							
La	57			1126	851	834	274	210	195	104	101			34			17				
Ce	58			1184	900	882	290	222	207	112	108			37			18				
Pr	59				950	950	305	237	218	114				38			20				
Nd	60				1001	980	138	248	227	120				38			23				
Pm	61				1060	1034	337	264	242	129				38			22				
Sm	62				1110	1083	349	283	250	132				41			20				
Eu	63				1166	1136	366	289	261	136				34			24				
Gd	64					1186	380	301	270	141				36			21				
Tb	65						398	317	284	150				42			28				
Dy	66						412	329	293	154				63			26				
Ho	67						431	345	306	161				51			20				
Er	68						451	362	320	169				61			25				
Tm	69						470	378	333	180				54	32						
Yb	70						483	392	342	194	185			55	33		26				
Lu	71						507	412	359	207	197			58	34		27				
Hf	72						537	437	382	224	213	19	17	64	37						
Ta	73						566	464	403	241	229	27	25	71	45						
W	74						594	491	425	257	245	36	34	77	47						
Re	75						628	521	449	277	263	45	43	1	44						
Os	76						657	549	475	294	279	55	52	86	60						
Ir	77						692	579	497	313	297	65	62	98	65						
Pt	78						726	610	521	333	316	76	73	105	69						
Au	79						763	643	547	354	336	89	85	110	75						
Hg	80						803	681	577	379	359	104	100	127	65						
Tl	81						845	721	608	406	385	122	118	137	76	15	13				
Pb	82						893	762	645	435	413	143	138	148	84	22	19				
Bi	83						942	807	681	467	443	164	159	161	94	29	26				
Th	90							1168	968	714	677	344	335	290	179	94	87	43	26	13	
U	92								1046	781	739	391	380	325	197	104	96	46	29	19	
Np	93								1086	816	771	414	402		206		101		29	18	
Pu	94								1121	850	802	439	427		216		105		31	18	
Am	95									883	832	463	449	351	216	119	109		31	18	
Cm	96									919	865	487	473		232		113		32	18	
Bk	97									958	901	514	498		246		120		34	18	
Cf	98									994	933	541	523				124		35	19	

方框内的能级产生于该元素最强的 XPS 谱线。

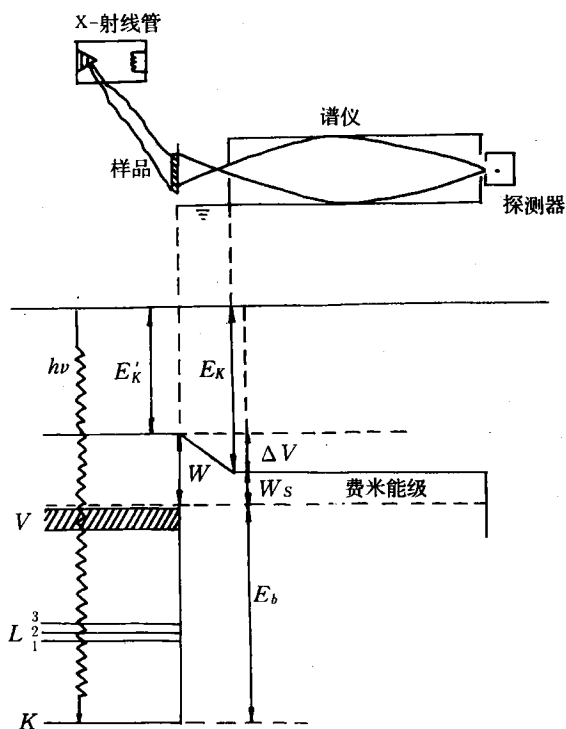


图 1-3 X-射线光电子发射能量关系图

由于 X-射线的能量足够大,具有电离不同能级的电子的能力,而光子束中的光子对各个电子的电离活动是分别进行的。一个光子,也许击出一个束缚得很松的外层电子并将高动能传递给它;而另一个同样能量的光子,也许电离出一个束缚得很紧的内层电子并产生一个动能较低的光电子。因此即使是固定能量的 X-射线源,即使单色性很好,也会产生多能量的、多色的光致发射。所以发射的光电子有一个动能分布,由一系列的能带所组成。这个事实,在实质上反映了样品电子结构的壳层式。让这些来自原子不同能级因而有不同动能的电子流经能量分

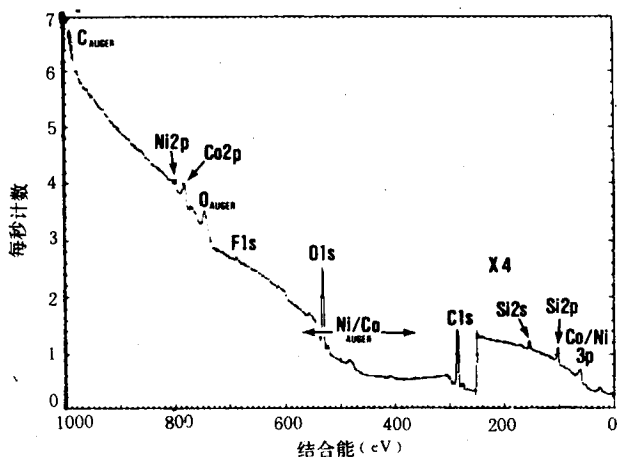


图 1-4 X-射线光电子能谱图例

(用 Mg 阳极在 300W 条件下得到的多层磁带表面的 ESCA 全谱)

析器,依从小到大的能量顺序记录电子流强度,即可得到一张 E_k -I X-射线光电子能谱图。该图将出现离散的数个谱带,这些谱带出现的先后顺序将严格地反映被测电子在原子中原属能级由低到高的顺序。通常以 E_b -I 录谱,这使得谱峰所对应的电子结合能一目了然(图 1-4)。

1.4.2 俄歇电子的能量

由图 1-1(c)所示,一次过程在原子的 K 层留下空穴, L_2 电子去填充,放射一个 L_3 电子以释放过剩的能量,该放出的 L_3 电子便称为 KL_2L_3 俄歇电子,该俄歇过程称为 KL_2L_3 俄歇跃迁,属于 KLL 俄歇跃迁系列。属于该系列的还有 KL_1L_2 、 KL_1L_3 、 KL_1L_1 、 KL_2L_2 、 KL_2L_3 、 KL_3L_3 。除 KLL 系列外,还可能有 KLM、LMM……等(图 1-5)。但最明显的俄歇谱线系列是 KLL、LMM、MNN 和 NOO 等。由于俄歇过程至少涉及两个能级和三个电子,所以 H、He 等元素的原子,孤立的 Li 原子都不能产生俄歇电子。当 Li 处于固体中时,由于固体价电子共享,可以发生 KVV 型的俄歇跃迁。这里 V 指价电子带。一般把类似于 LLM 的俄歇跃迁称为 Coster-Kronig 跃迁,在这种跃迁中,一次过程中产生的空穴由同壳层的另一个电子来填补。

如图 1-6 所示, $Z=3\sim 14$ 的元素,突出的俄歇峰为 KLL 系。 $Z=14\sim 40$ 的元素,突出的俄歇峰为 LMM 系, $Z=40\sim 79$ 的元素,突出的俄歇峰为 MNN 系,更重的元素为 NOO 系。 KL_2L_3 为 KLL 系中最强谱线,其俄歇电子的动能可作如下计算:

设 K、 L_2 、 L_3 各能级的电子结合能分别为 $E_{K\alpha}$ 、 E_{L2} 、 E_{L3} ,当 L_2 电子填充 K 层空穴时,产生的过剩能量为:

$$\Delta E = E_{K\alpha} - E_{L2} \quad (1-5)$$

由于 ΔE 足够大,得以克服 L_3 能级上的电子结合能,使之电离,并有多余的能量传递给电子作为动能发射出去,所以 KL_2L_3 俄歇电子的动能为:

$$E_i = (E_{K\alpha} - E_{L2}) - E_{L3} \quad (1-6)$$

如同 XPS 中光电子能量计算一样,考虑样品与仪器的功函数的话,(1-6)式应改写成

$$E_i = (E_{K\alpha} - E_{L2}) - E_{L3} - W_s \quad (1-7)$$

但是这样计算出来的俄歇电子动能与实测到的数值有差别。这个误差是由空穴产生后能级间的弛豫现象导致的,于是(1-7)式被修正为:

$$E_i = (E_{K\alpha} - E_{L2}) - E_{L3} - W_s + E_R \quad (1-8)$$

E_R 为弛豫能,包括了原子内与原子外的弛豫。而原子外的弛豫能是化学态信息的重要来源。这一信息可在 C. D. Wagner 的俄歇参数法中得到利用。

D. A. Shirley 于 1973 年发表了他有关引入弛豫项的俄歇电子动能计算的文章。他获得了很准确的与实验相符的 KLL 俄歇电子的能量。

其他俄歇跃迁可作完全类似的计算,其通式可表达为

$$E_{XYZ} = E_X - E_Y - E_Z - W_s + W_R \quad (1-9)$$

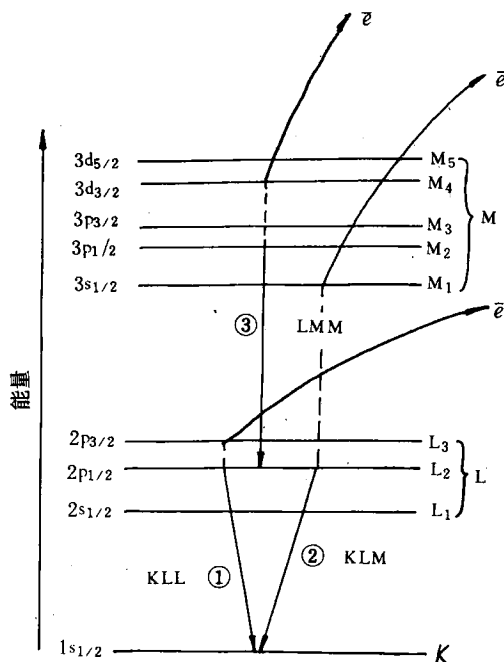


图 1-5 KL_2L_3 、 KL_2M_{11} 、 $L_2M_2M_4$ 俄歇过程示意图