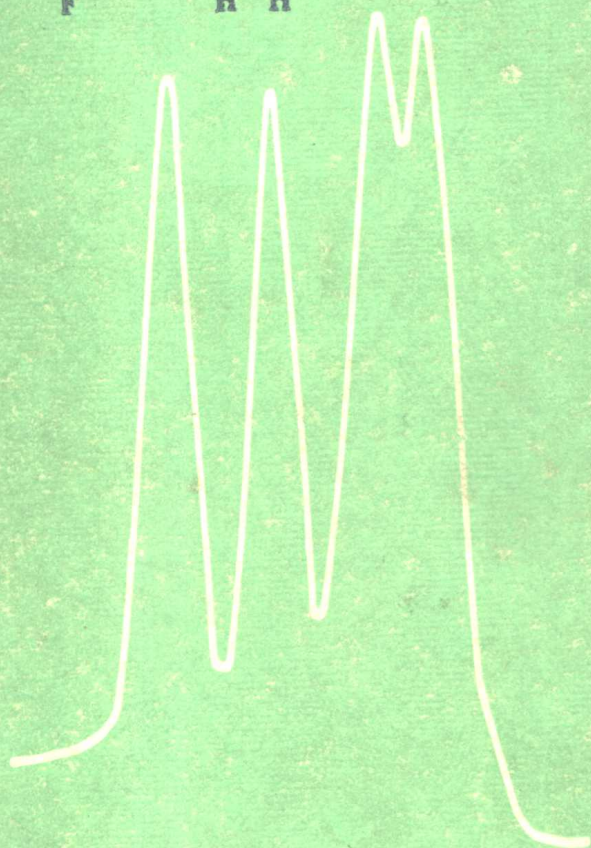
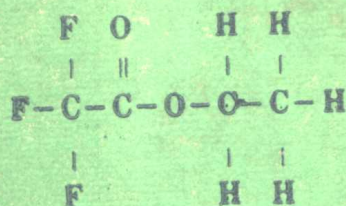


X射线光电子能谱分析



刘世宏
王当愍
潘承璜
编著

X射线光电子能谱分析

刘世宏 王当慈 潘承璜 编著

科学出版社

1988

北京

内 容 简 介

电子能谱分析是分析物质原子或分子中电子受激发射后的能量分布,从而获取各种信息的科学。

本书扼要地介绍电子能谱的分类和发展历史,重点讨论 X 射线光电子能谱分析的基本原理、仪器设备、实验技术及其在定性、定量、结构分析和深度剖析中的应用,附录选编了一些与电子能谱有关的常用数据和标准谱图。

本书可供从事现代分析化学的科研、教学人员,分析测试技术工作者及大专院校有关专业师生参考。

X 射线光电子能谱分析

刘世宏 王当熟 潘承瑞 编著

责任编辑 樊时杰

科学出版社出版

北京朝阳区内大街 1 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1988 年 10 月第 一 次 开本: 850 × 1165 1/32

1988 年 10 月第一次印刷 印张: 11 1/2

平 1—1,350 插页: 平 1 附 3

印数: 精 1—690 字数: 302,000

ISBN 7-03-000467-1/O · 129 (平)

ISBN 7-03-000638-0/O · 173 (精)

平 装 7.30 元
定价: 布脊精装 8.40 元

序 言

电子能谱分析是用单色光源或电子束照射样品,使样品中原子或分子的电子受激发射,然后测量这些电子的能量分布,从中获得所需要的信息。根据激发源的不同和测量参数的差别,形成电子能谱分析的不同分支。在分析化学中常用的是: X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)和紫外光电子能谱(UPS)。

本书原系作者为中国化学会和中国科学院化学研究所举办的“现代分析方法系统讲座学习班”编写的讲义。该学习班先后办过两期,每次讲课前都对讲义作过一些修改。为适应我国电子能谱分析蓬勃发展的需要,满足广大分析工作者的要求,在有关方面的大力支持、帮助下,我们对讲义稿进行了认真的修改,并补充一些新内容,经整理后交科学出版社出版。

全书共六章:第一章简要介绍电子能谱的概况、分类、发展过程、主要特点及电子能谱仪的结构与性能;第二章讲述电子能谱分析的基本原理,重点讨论与光电过程有关的基本概念、电子结合能、化学位移和伴线;第三、四、五章分别介绍 XPS 的定性、定量和结构分析;第六章介绍深度剖析;附录选编了与电子能谱有关的常用数据和标准谱图。

本书主要是为从事 XPS 分析的科研、教学和分析测试技术人员编写的,对基本概念讨论着重阐明其物理意义,免去了繁琐的数学推导。对 XPS 的定性、定量和结构分析及深度剖析的介绍,取材基本上都是国内近年来的研究工作成果,力求实用。

本书在编写过程中曾得到中国科学院化学研究所沙逸仙教授的关心、支持,初稿和修改稿先后承中国科学院化学研究所赵良仲副教授及北京大学吴全德教授两次系统、仔细地审阅,提出许多宝贵意见,插图由胡玉秀同志精心描绘,在此谨致以衷心的感谢。

指正。

作者

[illegible]

2017年12月19日，上海外灘，上海外灘源、上海外灘源二期、上海外灘源三期、上海外灘源四期、上海外灘源五期、上海外灘源六期、上海外灘源七期、上海外灘源八期、上海外灘源九期、上海外灘源十期、上海外灘源十一期、上海外灘源十二期、上海外灘源十三期、上海外灘源十四期、上海外灘源十五期、上海外灘源十六期、上海外灘源十七期、上海外灘源十八期、上海外灘源十九期、上海外灘源二十期、上海外灘源二十一期、上海外灘源二十二期、上海外灘源二十三期、上海外灘源二十四期、上海外灘源二十五期、上海外灘源二十六期、上海外灘源二十七期、上海外灘源二十八期、上海外灘源二十九期、上海外灘源三十期、上海外灘源三十一期、上海外灘源三十二期、上海外灘源三十三期、上海外灘源三十四期、上海外灘源三十五期、上海外灘源三十六期、上海外灘源三十七期、上海外灘源三十八期、上海外灘源三十九期、上海外灘源四十期、上海外灘源四十一期、上海外灘源四十二期、上海外灘源四十三期、上海外灘源四十四期、上海外灘源四十五期、上海外灘源四十六期、上海外灘源四十七期、上海外灘源四十八期、上海外灘源四十九期、上海外灘源五十期、上海外灘源五十一期、上海外灘源五十二期、上海外灘源五十三期、上海外灘源五十四期、上海外灘源五十五期、上海外灘源五十六期、上海外灘源五十七期、上海外灘源五十八期、上海外灘源五十九期、上海外灘源六十期、上海外灘源六十一期、上海外灘源六十二期、上海外灘源六十三期、上海外灘源六十四期、上海外灘源六十五期、上海外灘源六十六期、上海外灘源六十七期、上海外灘源六十八期、上海外灘源六十九期、上海外灘源七十期、上海外灘源七十一期、上海外灘源七十二期、上海外灘源七十三期、上海外灘源七十四期、上海外灘源七十五期、上海外灘源七十六期、上海外灘源七十七期、上海外灘源七十八期、上海外灘源七十九期、上海外灘源八十期、上海外灘源八十一期、上海外灘源八十二期、上海外灘源八十三期、上海外灘源八十四期、上海外灘源八十五期、上海外灘源八十六期、上海外灘源八十七期、上海外灘源八十八期、上海外灘源八十九期、上海外灘源九十期、上海外灘源九十一期、上海外灘源九十二期、上海外灘源九十三期、上海外灘源九十四期、上海外灘源九十五期、上海外灘源九十六期、上海外灘源九十七期、上海外灘源九十八期、上海外灘源九十九期、上海外灘源一百期。

[illegible]

目 录

第一章 导论	1
§ 1.1 引言.....	1
§ 1.2 基本概念.....	4
§ 1.3 电子能谱分类.....	5
§ 1.4 发展历史.....	5
§ 1.5 仪器设备.....	11
§ 1.6 电子能谱方法的特点.....	26
§ 1.7 与其它分析方法的比较.....	27
参考文献.....	30
第二章 基本原理	32
§ 2.1 与光电过程有关的几个基本概念.....	32
§ 2.2 原子能级.....	36
§ 2.3 电子结合能.....	39
§ 2.4 化学位移.....	43
§ 2.5 伴线.....	53
参考文献.....	65
第三章 定性分析	67
§ 3.1 元素组成与化学状态的鉴定方法.....	67
§ 3.2 伴峰的鉴别.....	76
§ 3.3 混合物分析.....	81
§ 3.4 实验方法.....	82
参考文献.....	88
第四章 定量分析	90
§ 4.1 信号的测量.....	90
§ 4.2 信号强度与物质之间的关系.....	91

§ 4.3 定量分析方法	93
§ 4.4 痕量分析	103
§ 4.5 小结	111
参考文献	112
第五章 结构分析	114
§ 5.1 有机结构分析	114
§ 5.2 表面分析	147
§ 5.3 生物大分子结构分析	167
§ 5.4 高分子结构分析	179
§ 5.5 催化剂表面分析	199
§ 5.6 环境污染物结构分析	216
参考文献	221
第六章 深度剖析	231
§ 6.1 破坏性技术	231
§ 6.2 分析模型	233
§ 6.3 深度剖析定量分析	234
§ 6.4 深度值校准	235
§ 6.5 浓度值校准	237
§ 6.6 深度分辨率概念	241
§ 6.7 XPS 和 AES 深度剖析在实际中的应用	254
§ 6.8 非破坏性技术	265
参考文献	272
附录	276
附表 1 $MgK\alpha(1254eV)$ 激发时各元素的光电截面	276
附表 2 $AlK\alpha(1487eV)$ 激发时各元素的光电截面	282
附表 3 一些固体元素在 200—2400 eV 能量范围内的平均自由程	288
附表 4 电子结合能标识元素表 (以 $MgK\alpha$ 为激发源)	292
附表 5 电子结合能标识元素表 (以 $AlK\alpha$ 为激发源)	

.....	294
附表 6 元素的标准谱图及其在化合物中的电子结合能 数据	296
附表 7 电子结合能 (eV) 表	361
附表 8 元素周期表	363

第一章 导 论

§ 1.1 引 言

§ 1.1.1 “化学分析电子能谱”(ESCA)的由来

X射线光电子能谱分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称为XPS)是由瑞典皇家科学院院士、乌普萨拉(Uppsala)大学物理研究所所长 K. Siegbahn 教授创立的。他和他的研究小组在进行 β 电子能谱的研究过程中,于1954年研制成世界上第一台双聚焦磁场式光电子能谱仪。此后他们不断地改进谱仪性能,并精确地测定了元素周期表中各种原子的内层电子结合能。几年之后,他们在对硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的研究中观察到化学位移效应^[1]。他们发现,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的XPS谱图中出现两个完全分开的S2p峰,而且两峰的强度相等。但在 Na_2SO_4 的XPS谱图中只有一个S2p峰(见图1.1),这表明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的两个硫原子(+6价和-2价)的化学环境不同造成了内层电子结合能相当显著的化学位移,在电子能谱图上亦清楚可见。

鉴于化学位移效应能为化学研究提供分子结构、原子价态等方面的信息,具有广泛的应用价值,以及当时已经发现用电子能谱法可以对周期表中的元素(除氢以外)进行分析的事实,于是他们在1965年将这个新兴的学科命名为“Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”(化学分析电子能谱),简称为ESCA^[2]。

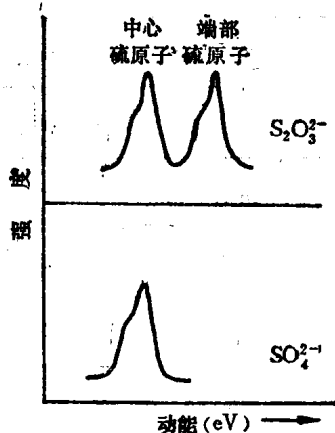


图 1.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 Na_2SO_4 的 S2p XPS 谱图

尽管 ESCA 的原意并不局限于 X 射线光电子能谱,但由于 K. Siegbahn 等人当初的工作主要是集中在这一方面,所以现在人们仍然把 ESCA 作为 XPS 的同义词使用。

§ 1.1.2 现代分析的含义

K. Siegbahn 在解释 ESCA 时指出,现代“分析”一词的含义与经典“分析”不同,它具有更现代、更广泛的意义。所谓现代分析,不仅可给出一种化合物的元素组成和含量,而且还可给出它的价态、状态、结构,以及化学键、电荷分布的信息;不仅能给出样品本体的结果,而且还能给出表面、微区、纵深的信息。

近年来,随着科学技术的发展,人们逐渐认识到物态之间的界面(如固-固、固-液、固-气、液-液、液-气),即所谓第四态(一般称为表面态),具有日益重要的作用。XPS 的信息来自固体表面几至几十埃,能提供由于化学环境的差异引起的化学位移信息。因此,XPS 也是一种对固体表面进行定性、定量分析和结构鉴定的实用性很强的表面分析方法。

表 1.1 比较了现代分析与经典分析的差别。从表中所列各项

表 1.1 经典分析与现代分析比较

经 典 分 析	现 代 分 析
元 素	价态、电荷分布
组 分	结构 { 化学结构与 空间结构 }
总 体	表面、微区、纵深
静 态	瞬时、动态
化 学 法 为 主	仪器法为主
物质三态 (固、液、气)	物质四态 (固、液、气、表面)

内容可知,现代分析化学无论是在分析对象、提供数据的种类、获得信息的多少和分析速度的快慢,还是在应用的深度和广度方面都超出了经典分析化学的含义。

§ 1.1.3 K. Siegbahn 的贡献

以 K. Siegbahn 为首的研究小组于 1967 和 1969 年出版了两本有关电子能谱方面的专著^[1],对电子能谱的理论和实践进行了全面论述和总结,为现代分析化学的发展开拓了一个新的领域,为鉴别化学状态、进行结构分析建立了一种新的分析手段。著名的电子能谱专家 T. A. Carlson 称这两本书的出版是电子能谱技术发展和应用的“划时代事件”^[2]。此后的十多年间,电子能谱广泛地应用于化学、物理学、生物医学、材料科学、微电子学、冶金学、腐蚀、摩擦等领域。当今,在世界上使用 XPS 和 AES 仪器的国家已达四十多个,运转的仪器已超过一千台^[4],并有专门的电子能谱刊物: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*。电子能谱国际学术会议已举行过五次。到目前为止已出版专著、手册几十本。两年一度的分析化学评论从 1972 年起正式将电子能谱列为基础评论之列。以现代分析化学丛书形式陆续出版的电子能谱专著已有六本^[3-4],从理论、应用和仪器诸方面作了深入论述和全面总结。七十年代初期 K. Siegbahn 提出的电子能谱研究工作中有待解决的研究课题是:“十项仪器发展”、“十个理论问题”、“十个研究领域”^[5],有的已经得到实现,有的正在发展之中。K. Siegbahn 和他所领导的研究小组既是 ESCA 的开拓者,又是国际 ESCA 研究中心。他们对电子能谱理论、仪器、应用诸方面的发展都作出了巨大的贡献。K. Siegbahn 本人也因此于 1981 年获得诺贝尔物理学奖。

§ 1.1.4 我国电子能谱发展情况

在我国,电子能谱的研究工作始于七十年代初期。中国科学院化学研究所于 1971 年即开始注意其优异的分析功能,在柳大纲

所长的关怀和扶植下,1972年正式组建电子能谱研究组,为开展这门新领域的研究工作和电子能谱仪的研制创造条件。1979年,中国科学院沈阳科学仪器厂首次生产出国产的电子能谱仪,并在国内推广应用。

1980年前,全国仅有少数单位有仪器,进行的工作主要是对固体表面的分析。1980年后,仪器数量和开展这项工作的单位迅速增加,目前国内已有各种能谱仪五十多台,进行的工作也由一般性的分析发展到基础理论研究。应用方面主要有真空技术、电子器件、金属有机化合物等。研究内容则包括表面吸附作用、表面和界面的化学组成、价态以及反应机理、有机化合物的电子结构等。这些研究工作在深度和广度上较之早期都有显著的进展,有些方面已取得深入的系统性的研究成果。例如半导体、金属材料 and 金属有机化合物结构的研究等。

有关电子能谱方面的书籍也由早期的翻译国外原著发展到出版我国自己的专著。

中国真空学会在近几年曾先后组织了三次有关电子能谱的学术报告会: 全国第一届表面电子能谱学术报告会(1981年,上海);全国第一届表面分析学术报告会(1983年,福州);全国第二届表面电子能谱学术报告会(1985年,南京)。随后,中国化学学会鉴于电子能谱在化学学科中的重要性,于1985年底在武汉举行了一次全国电子能谱学术报告会。全国从事电子能谱研究工作的队伍正在不断扩大,发表的有关电子能谱方面的论文也与日俱增。可以预期,在建设四个现代化的过程中,我国电子能谱研究工作也会得到更大的发展。

§ 1.2 基本概念

电子能谱是探测样品在入射粒子作用下发射出来的电子,分析这些电子所带有的信息(例如能量、强度、角分布等),从而了解样品的组成及原子和分子电子结构的一门科学。用光束激发样品

的过程可以表示为,

$$M + h\nu \rightarrow M^{+*} + e^{-}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) \quad (1.1)$$

式中 M 为中性分子或原子, M^{+*} 为处于激发态的离子, $h\nu$ 为入射光子, e^{-} 为射出的光电子。

在实验中,测量的基本过程是:由光源(X射线管、真空紫外灯或同步辐射源)产生的单能光束($h\nu$)照射样品,使原子(或分子)(M)中的电子(e^{-})受激而发射出来,再用能量分析器测量这些电子的能量分布,得到以被测电子的动能(或结合能)为横坐标,以电子计数率为纵坐标的电子能谱图(如图 1.1)。分析谱图,就能得到样品中原子或分子的有关信息。

§ 1.3 电子能谱分类

电子能谱可以采用不同类型的激发源,测量的对象和内容也可以有多种,这使得电子能谱形成若干个分支。为便于读者了解和比较各种类型电子能谱的原理及特点,现将常用的几种电子能谱列于表 1.2。

除表 1.2 中所列能谱外,还有光电发射能谱,共振捕获电子跃迁能谱等,前者主要用于测量导带的电子密度,后者主要用于测量电子的弹性散射截面。对于分析化学来说,最有用的是 XPS,其次是 AES 和 UPS。

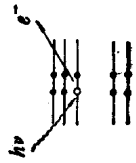
§ 1.4 发展历史

一种新的分析方法的出现总是与仪器技术的发展密切相关,这里仅对分析化学中常用的三种电子能谱的发展历史作一简介。

§ 1.4.1 XPS

Einstein 光电效应人们早已熟悉, β 电子能谱仪也是核物理实

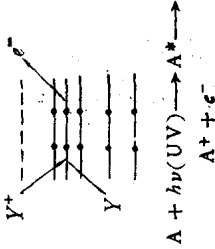
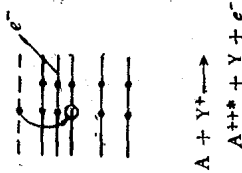
表 1.2 电子能谱的类型

名 称	简 写	原 理	特 点
(真空)紫外光电电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) 或 外壳层光电电子能谱 (Photoelectron Spectroscopy of Outer Shell) 或 分子光电电子能谱 (Molecular Photoelectron Spectroscopy)	UPS (UV-PES) 或 PESOS 或 MPS	 $A + h\nu(\text{UV}) \rightarrow A^{++} + e^-$	激发源: HeI (21.22eV), HeII (40.8), YMG (132.3), ZMG (154.1); 测定的是气体分子的价电子或固体的价带电子结合能,可得到离子的振动结构,自旋分裂, Jahn-Teller 分裂 ⁽¹⁾ 和多重分裂等方面的信息;分辨率达几毫电子伏; $(\Delta E \approx 2 - 25 \text{ meV})$
X 射线光电电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 或 化学分析光电电子能谱 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 或 内壳层光电电子能谱 (Photoelectron Spectroscopy of Inner Shell)	XPS (X-PES) 或 ESCA 或 PESIS	 $A + h\nu(\text{X 射线}) \rightarrow A^{++} + e^-$	激发源: MgKα (1254eV); AlKα (1487eV); CuKα (8048eV); TiKα (4511eV); 可测定气体、液体、固体物质的内层电子结合能及其相关的化学位移;分辨率(对气体)可达零点几电子伏; $(\Delta E \approx 0.2 \text{ eV})$

俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy)	AES (AS)		激发源: 电子枪, X 射线; $Z < 19$ 的元素适于俄歇电子的研究(发射几率 $> 90\%$); $Z > 19$ 的重元素以发射 X 荧光为主; 测定的是内层空穴非辐射跃迁发射的 Auger 电子; 分辨率 $\Delta E \approx 0.2 \text{ eV}$; Auger 电子的特点是与激发源能量无关, 具有很强的指纹性, 可用于元素和状态分析
电子碰撞能谱 (Electron Impact Spectroscopy) 或	EIS 或		当电子与原子或分子碰撞时, 由于非弹性散射使电子损失其部分能量, 碰撞电子能量损失的大小恰等于把一价层电子激发到空轨道上去所需要的能量, 即 $\Delta E = E_p - E_s$.

表 1.2 (续)

名 称	简 写	原 理	特 点
电子碰撞能量损失谱 (Electron Impact Energy Loss Spectroscopy)	ELS	$A + e^- \text{ (碰撞电子)} \longrightarrow A^* + e^-$	电子束的能量 (E_p) 是已知的, 散射电子的能量 (E_s) 可准确测得, 这样就可求出分子受激能级的信息。 该方法主要是研究中性气体分子的激发态, 也可用于微量气体的检测 (ppm 级) 和吸附研究; 其特点是可以测定光学禁阻跃迁 (如单重态 $\rightarrow$ 三重态)
彭宁电离能谱 (Penning Ionization Spectroscopy)	PIS (PIES)	 $A + Y^* \longrightarrow A^* + Y + e^-$	所谓 Penning 电离是以亚稳粒子为激发源电离气体分子的过程, 即受激原子或分子 (一般是亚稳态稀有气体原子) 将已知能量转移给分子并使之电离。测量出射电子的动能就可求出分子的电离能 ($A - A^+$), 测定的是价电子; 方法的特点是能得到中间体离子 (A^+) 的有关信息

自电离电子能谱 (Autoionization Electron Spectroscopy)	 $A + h\nu(\text{UV}) \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$	类似于 Auger 电子能谱,测定的是过激发态在自电离衰变时射出的电子能量,它与起始的内层空穴无关,电子(或光子)碰撞可以用来产生过激发态 (superexcited state)
离子中和能谱 (Ion Neutralization Spectroscopy)	INS  $A + Y^+ \rightarrow A^{++*} + Y + e^-$	稀有气体离子(如 $\text{He}^+, \text{Ne}^+, \text{Ar}^+$ 等)碰撞在物质表面上获得一个电子而被中和,同时放出的能量又从表面激发出俄歇电子. 可以看出在 INS 中,除开始的空穴是由外来离子产生的以外,这个过程与 AES 很相似; 目前,INS 主要用来研究金属和半导体表面的能带结构,以及固体表面吸附层的电子结构

1) 以全对称分子简并轨道移去一个电子,使对称性受到破坏,从而形成一种以上的终态分子离子,称为 Jahn-Teller 分裂.