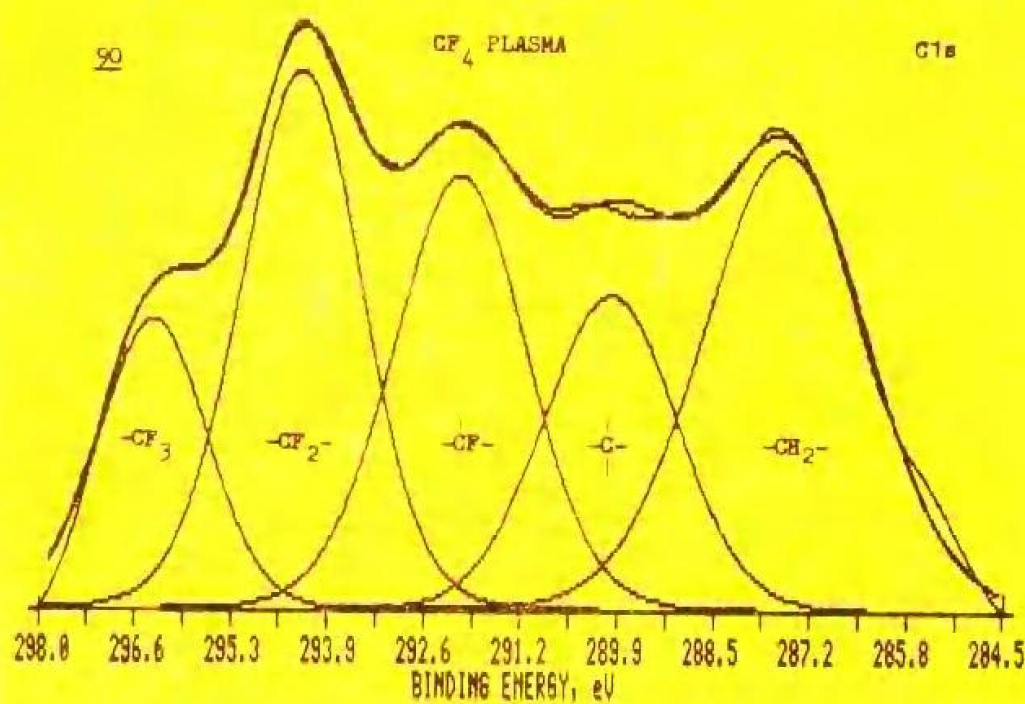


王建祺 吴文辉 冯大明 编著

电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论



0172179

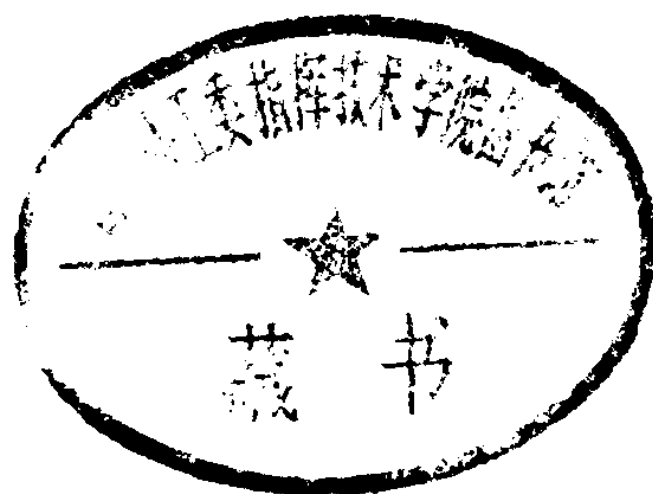


科工委学院802 2 0027026 1

电子能谱学 (XPS/XAES/UPS)

引 论

王建祺 吴文辉 冯大明 编著



国防工业出版社

(京)新登字106号

内 容 简 介

迄今,在所有现代表面分析技术中使用的最广泛,也是最成功的当推电子能谱(XPS/XAES/UPS)。无论是学科上或实用中,这一学科和技术均已取得了空前的进步。本书共分九章及一个附录。在力求保持全书系统性的前提下,除对每部分的新进展做扼要介绍外,本书着重对以下几个方面做出讨论:① X射线引发俄歇谱(XAES)及其应用;② 有机分子及聚合物的价带结构;③ 能谱仪主要指标、能标校正及一些参数的实验测定方法(第九章);④ 以有机分子、聚合物及其薄膜为主要背景的应用专题进展(第六,七,八章);⑤ 样品处理以及1983年以后发表的重要实验数据与图表(附录)。

本书可供与化学、物理、材料学以及表面、界面分析等有关专业的大学生、研究生、教师及科技人员参考。

电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论

王建祺 吴文辉 冯大明 编著

*

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号)

(邮政编码 100044)

北京长城印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 印张20¹/₂ 插页2 539千字

1992年2月第一版 1992年2月第一次印刷 印数:0001—2000册

ISBN 7-118-00886-9/O·70 定价:22.60

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分，又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展，加强社会主义物质文明和精神文明建设，培养优秀科技人才，确保国防科技优秀图书的出版，国防科工委于1988年初决定每年拨出专款，设立国防科技图书出版基金，成立评审委员会，扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是

1. 学术水平高，内容有创见，在学科上居领先地位的基础科学理论图书；在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖、内容明确、具体、有突出创见，对国防科技发展具有较大推动作用的专著；密切结合科学技术现代化和国防现代化需要的高科技内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值，密切结合科学技术现代化和国防现代化需要的新技术、新工艺内容的科技图书。
4. 填补目前我国科学技术领域空白的薄弱学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展评审工作，职责是：负责掌握出版基金的使用方向，评审受理的图书选题，决定资助的图书选题和资助金额，以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书，由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就，积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下，国防科工委率先设立出版基金，扶持出版科技

图书，这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版，随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物，是对出版工作的一项改革。因而，评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进，这样，才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授，以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来，为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗！

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金

第一届评审委员会组成人员

主任委员：邓佑生

副主任委员：金朱德 太史瑞

委 员：尤子平 朱英贤 刘琯德

(按姓氏笔划排列) 何庆芝 何国伟 张汝果

 范学虹 金 兰 柯有安

 侯 迁 高景德 莫梧生

 曾 铎

秘 书 长：刘琯德

前 言

70年代初,随着世界范围内的半导体工业及航天技术的兴起,对表面、界面科学与分析技术的重视和需求也达到了空前的地步。如今它已经几乎渗透到国民经济的每一个部门。由于仪器设备的不断更新与改善以及它在理论上和实用中的重要性,这一学科和技术已引起广大物理学家、化学家、材料科学家以及工程技术专家们的兴趣和关注。

在所有现代表面分析技术中,使用最早、最广泛也是最成功的当推电子能谱(XPS/UPS/AES)。在我国,电子能谱技术自1980年以来已取得了空前的发展,迄今已有百台以上各种能谱仪分布在各大学、科研院所以及工业部门之中。

目前国际上已有若干部有影响的有关电子能谱的专著问世。例如英国的 Briggs, D. & Seah, M.P., "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1983; 苏联的 Nefedov, V.I., "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces", VSP BV, Utrecht, The Netherlands, 1988 (英译本); 我国刘世宏、王当愍、潘承璜合著的 "X射线光电子能谱分析", 科学出版社, 1988等。这些具有代表性的著作各有特色,大体上反映了截止到1983—1984年前后的工作。对本学科的基础与应用方面都做了很好的介绍。随着时间的推移,自那时以后,电子能谱的许多方面,例如基础研究、仪器进展、实验方法、数据积累以及一些新应用领域的开拓均取得了醒目的进展。

鉴于上述情况,本书将在有限篇幅内,在力求保持全书系统性的前提下,除对每章的新进展做出扼要介绍外,将重点讨论:①XAES及其应用概况;②价带谱,特别是有机分子、聚合物的

UPS价带结构；③能谱仪主要指标、能标校正及某些参数的实验测定方法；④样品处理及1983年以后的重要实验数据与图表。限于篇幅及作者的研究范围，本书将以聚合物及其薄膜为主要背景介绍讨论XPS/XAES/UPS的应用情况。在本书引用的文献中，有约45%的是1983以后发表的，其中1988—1990年的约占40%。本书每章后面只给出最有代表性的文献。有兴趣的读者可从中查找到更多的参考资料。

本书共分九章及一个附录。全书可分为三大部分，即基础部分（第一、二、四、五各章）约占40%，实践部分（第三、九、附录）约占30%，应用部分（第六、七、八各章）约占30%。全书由王建祺主编，并负责撰写第一、二、四、六、七、八各章；第五章由吴文辉撰写；第三章及附录由冯大明撰写；第九章由吴文辉、冯大明共同撰写。

限于作者水平，加以时间仓促，书中不当之处乃至错误在所难免。热情希望能够得到广大读者和同行们的批评与指正。

作者

目 录

第一章 引 论

§ 1.1 电子能谱学的概貌与表面科学和表面分析技术	1
1.1.1 电子能谱学的范畴	1
1.1.2 表面科学的本质及表面分析技术的发展	5
§ 1.2 电离与激发	14
1.2.1 电离过程	14
1.2.2 激发过程	19
§ 1.3 表面灵敏度: 电子的非弹性散射平均自由程 (λ)	19
§ 1.4 离子溅射过程	26
1.4.1 概况	26
1.4.2 溅射过程与溅射产额	27
1.4.3 深度分辨率及其影响因素	32

第二章 光电子能谱 (XPS/UPS) 基础

§ 2.1 光电子能谱主峰的结合能	38
2.1.1 气体分子电离能与弛豫过程	38
2.1.2 固体物质的结合能	42
§ 2.2 化学位移及其计算模型	49
2.2.1 引言	49
2.2.2 化学位移的计算模型	52
2.2.3 净电荷的计算	56
§ 2.3 表面化学位移 (SCS)	58
§ 2.4 金属原子簇的结合能	60
2.4.1 原子簇芯层位移 (CCS)	61
2.4.2 原子簇的UPS研究	66
2.4.3 CCS与分散度 D	69

X

§ 2.5	光电离过程的终态效应与 XPS 中的伴峰	69
2.5.1	Koopmans 定理与“突然”近似	69
2.5.2	光电子能谱 (XPS) 中的伴峰 (终态效应)	73
§ 2.6	价带结构	80
2.6.1	光发射过程	80
2.6.2	终态的有效性	84
2.6.3	半导体结的能带结构	85
§ 2.7	聚合物的价带结构	87
2.7.1	价带结构的 XPS 研究	88
2.7.2	价带结构的 UPS 研究	98

第三章 仪器装置概况及其进展

§ 3.1	仪器装置	111
3.1.1	引言	111
3.1.2	超高真空系统 (UHV)	112
3.1.3	差动抽气	120
3.1.4	光源	125
3.1.5	能量分析器及检测器	133
§ 3.2	XPS 谱仪的新进展	142
3.2.1	小面积 XPS 谱仪	142
3.2.2	成像 XPS	145
§ 3.3	谱仪的能标校正	150
3.3.1	光电子能谱仪结合能读数离散性的评估——Youden 图法	150
3.3.2	费密参考零点的标定	153
3.3.3	谱仪非线性校正	153

第四章 X射线引发俄歇能谱 (XAES) 基础

§ 4.1	俄歇 (Auger) 电子的产生及其特征	159
4.1.1	引言	159
4.1.2	芯层能级离子的产生	162
4.1.3	俄歇谱的一般特征及其分析	173
§ 4.2	俄歇谱的化学位移及俄歇参数 (AP)	186

4.2.1	化学位移分析	186
4.2.2	俄歇参数 α 、 α^* 及化学状态图	190
4.2.3	ΔR^{ea} 的测定及俄歇参数 β 、 ξ 、 ξ'	195
4.2.4	XPS 中初态及终态效应的分离	200
§ 4.3	XAES 的一些应用实例	206
4.3.1	C(KLL)/C(KVV)的“指纹”识别	206
4.3.2	共价性与离子性	212
4.3.3	含硅化合物的研究	217
4.3.4	钇、锆、铌金属表面内H的状态分析	226
4.3.5	吡啶合成中硅铝催化剂的研究	228

第五章 定量分析

§ 5.1	影响谱峰强度的因素	235
5.1.1	仪器因素	235
5.1.2	光电离过程——光电离截面 σ_{nl}	237
5.1.3	样品影响	240
§ 5.2	光电子的非弹性散射自由程 (λ)	243
5.2.1	Penn计算式	244
5.2.2	Seah 和 Dench 经验公式	245
5.2.3	Ashley 等关于聚合物 λ 的公式	245
§ 5.3	定量分析	246
5.3.1	本底扣除	247
5.3.2	定量分析方法	249
§ 5.4	非破坏性深度剖析	260
5.4.1	变角XPS	260
5.4.2	Tougaard 深度剖析法	265
§ 5.5	弹性散射对定量分析的影响	270
5.5.1	弹性散射与定量分析	270
5.5.2	XPS的数学表达式	271
5.5.3	弹性散射对有覆盖层体系的影响	274
§ 5.6	化学衍生法	278
5.6.1	引言	278

5.6.2	化学衍生法的基本概况	279
5.6.3	化学衍生法应用举例	286

第六章 生物医用材料与表面

§ 6.1	引言	295
§ 6.2	生物材料的表面污染	298
6.2.1	污染的本质	298
6.2.2	XPS 的应用	300
§ 6.3	生物材料表面的重构现象	303
6.3.1	辐射接枝水凝胶	304
6.3.2	嵌段聚氨酯类	309
6.3.3	蛋白质	311
§ 6.4	生物材料的表面改性	314
6.4.1	聚合物表面的光化学接枝	314
6.4.2	聚合物表面的等离子体处理	317
§ 6.5	生物体系表面研究中的实验问题	322

第七章 聚合物的等离子体表面改性 及其原位 (In-situ) 表征

§ 7.1	引言	327
§ 7.2	聚烯烃类、聚酯聚合物的表面改性	331
7.2.1	电晕放电处理	332
7.2.2	火焰处理	345
§ 7.3	等离子体的表面刻蚀作用	346
7.3.1	氩离子 (Ar^+) 轰击作用 (CASING)	346
7.3.2	原子氧 ($\text{O}(^1\text{P})$) 与各种聚合物膜的反应	348
7.3.3	聚合物结构与等离子体刻蚀行为	365
§ 7.4	聚合物等离子体改性中的能量传递机制	368
§ 7.5	等离子体聚合	376
7.5.1	等离子体聚合物结构的复杂性	376
7.5.2	聚合物表面动力学 (Surface Dynamics) 研究	381

7.5.3	PET表面接枝PEO的等离子体固定化	386
§ 7.6	原位 (in-situ) 表征	393
7.6.1	PI表面微波等离子体刻蚀	393
7.6.2	金属/聚合物界面化学作用	397

第八章 有机分子电荷转移 (CT)

现象的研究

§ 8.1	CT现象的理论描述	410
§ 8.2	分子间配合物CT的XPS研究	411
8.2.1	吡啶-氯化碘配合物	411 ¹
8.2.2	四聚苯醌-给体配合物	414
8.2.3	TTF-TCNQ及其有关配合物	418
8.2.4	聚苯乙炔-受体系统	422
§ 8.3	分子内电荷转移 (CT) 的XPS研究	425
8.3.1	一般情况	425
8.3.2	对位硝基苯胺的分析 (负shake-up)	431
8.3.3	多硝基胺基芳烃的分子内CT现象	436
§ 8.4	双 (4-二甲基胺基苯基) 方环二酮 类化合物的CT现象	446

第九章 实验方法、技术与应用

§ 9.1	XPS谱仪的分辨率和灵敏度的测定	453
9.1.1	基本原理	453
9.1.2	实验步骤 (以PHI 5300 ESCA系统为例)	457
§ 9.2	XPS谱仪的信噪比 (S/N)、信本比 (S/B) 和检测极限的测定	458
9.2.1	基本原理	458
9.2.2	实验步骤	462
§ 9.3	费密能级的测定及谱仪能标的校正	463
9.3.1	基本原理	463
9.3.2	实验步骤	466

XIV

§ 9.4	XPS 谱仪的峰强度-能量响应函数的测定	468
9.4.1	基本原理	469
9.4.2	实验步骤	473
9.5	俄歇参数在Cu合金防腐机理的研究	475
9.5.1	基本原理	47 ⁵
9.5.2	铜合金防腐机理的研究	475
9.5.3	实验步骤	480
§ 9.6	变角XPS技术 (AR-XPS) 测定硅片表面 氧化层的厚度	481
9.6.1	基本原理	481
9.6.2	实验步骤	482
§ 9.7	粉末样品氧化层表观厚度的测定	484
9.7.1	基本原理	484
9.7.2	实验步骤	487
§ 9.8	变角 XPS 与表面的层状结构分析	489
9.8.1	基本原理	490
9.8.2	实验步骤	494

附 录

A1.	表面分析样品处理的ASTM标准	497
A2.	结合能的荷电校正	506
A3.	MgK α 、AlK α 激发的各元素的光电子峰与俄歇 谱峰位置	513
A4.	XPS\XAES 数据库	519
A5.	X射线激发的俄歇二维及一维化学状态图	560
A6.	Scofield 光电离截面数据	622
A7.	高能靶 (SiK α 和AgL α) 的经验相对灵敏度因子	634
A8.	元素周期表	641

第一章 引 论

§ 1.1 电子能谱学的概貌与表面科学和表面分析技术

1.1.1 电子能谱学的范畴^[1-6]

电子能谱学是一个多种技术集合的总称。它们共同的特点都是基于分析各种冲击粒子（电子、离子、原子等）和光子与原子、分子或固体间碰撞后产生的电子的能量。特别是随着近20年来科学技术的飞速发展，各不同领域内科学家之间的思想、技术交流，在很大程度上推动和更新了这门新兴学科的实际内容。这些彼此独立，但又相互依赖的各种技术（如表1-1所示）组成并开辟了一个新的领域。

表1-1 电子能谱的主要类型

技术名称	缩 写	技术过程基础
光电子能谱(紫外光源)	PES或UPS	测量由单色UV光源电离出的光电子能量
光电子能谱(X射线源)	ESCA或XPS	测量由单色X射线源电离出的光电子能量
俄歇(Auger)电子能谱	AES	测量由电子束或光子束(不必需为单色)先电离而后放出的俄歇电子的能量
离子中和谱	INS	测量由稀有气体离子冲击出的俄歇电子的能量
电子冲击能量损失谱	ELS	由一单色电子束冲击样品，测量经非弹性散射后的电子能量
彭宁(Penning)电离谱	PIS	由介稳激发态原子冲击样品，测量由此产生出的电子能量
自电离电子谱		与俄歇电子相似，测量由超激发态自电离衰减而产生出的电子能量

图 1-1 给出各种类型电子能谱的过程机制。

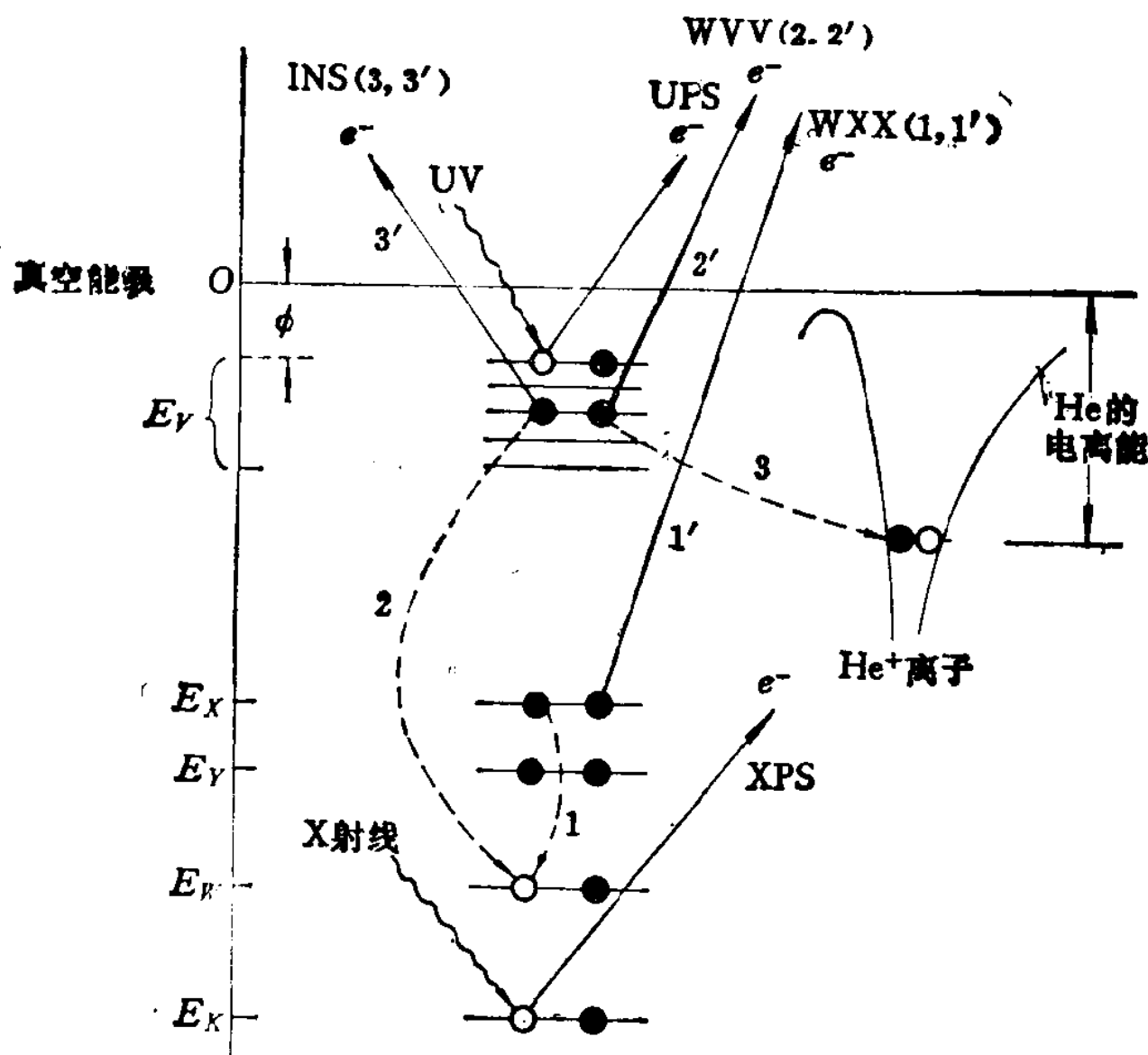


图1-1 各种类型的电子能谱示意图

(E_V : 价轨道能级; E_X , E_Y , E_W , E_K : 芯轨道能级; ϕ : 功函数)

就发射出的电子而言, 可分为以下几种情况:

1. 直接电离的电子

光电子能谱是这一类直接电离电子的最好例证。UPS和XPS分别检测来自价轨道(或价带, 此时常称为光发射)及芯层轨道的光电子。当以电子束或激发态 He^* 冲击样品时, 亦可发生电离而发射出电子。但情况有些不同(详见后述)。

2. 俄歇(Auger) 电子

这是涉及到三个能级的过程。图 1-1 表示气体分子当其内层能级先受电离而产生正空穴时(例如在轨道 W 上产生正空穴), 由于受激发而不稳定, 遂有较外层(如轨道 X 或价层轨道 V)的电子向 W 的正空穴填充, 过程中必然伴随能量的释放, 从而使另一电子(如 X 或 V 上的电子)电离, 如图 1-1 中 1, 1' (常表示为

WXX) 和2, 2' (常表示为WVV) 所示。此即所谓俄歇电子。俄歇电子的能量与所采用的光子或电子的能量无关。以 WXX 俄歇电子为例, 其动能

$$KE_{Auger} \approx E_W - 2E_X \quad (1-1)$$

由此可见, 用于激发俄歇电子的光子或电子可以不是单色的。与直接电离的光电子发射过程不同的是: 前者导致的终态离子荷有一个单正电荷, 而俄歇过程的终态离子则荷有两个正电荷。

3. 自电离电子

这种过程在形式上与俄歇电离极为相似。不同之处在于第一步不是电离而是激发。样品无论受光子、电子或粒子冲击, 只要冲击源具有足够的能量, 可使一个或多个电子受激而成激发态的原子或分子。如果这一激发能超过使另一个电子电离所需要的能量, 则激发态的原子或分子将有足够的能量进行重排 (此即所谓弛豫过程), 最终将一个电子排斥出去而成为荷一个正电荷的离子。以这种机制排出的电子称为自电离电子。自电离后所得的产物是带一个正电荷的离子。图 1-2 给出了自电离过程的示

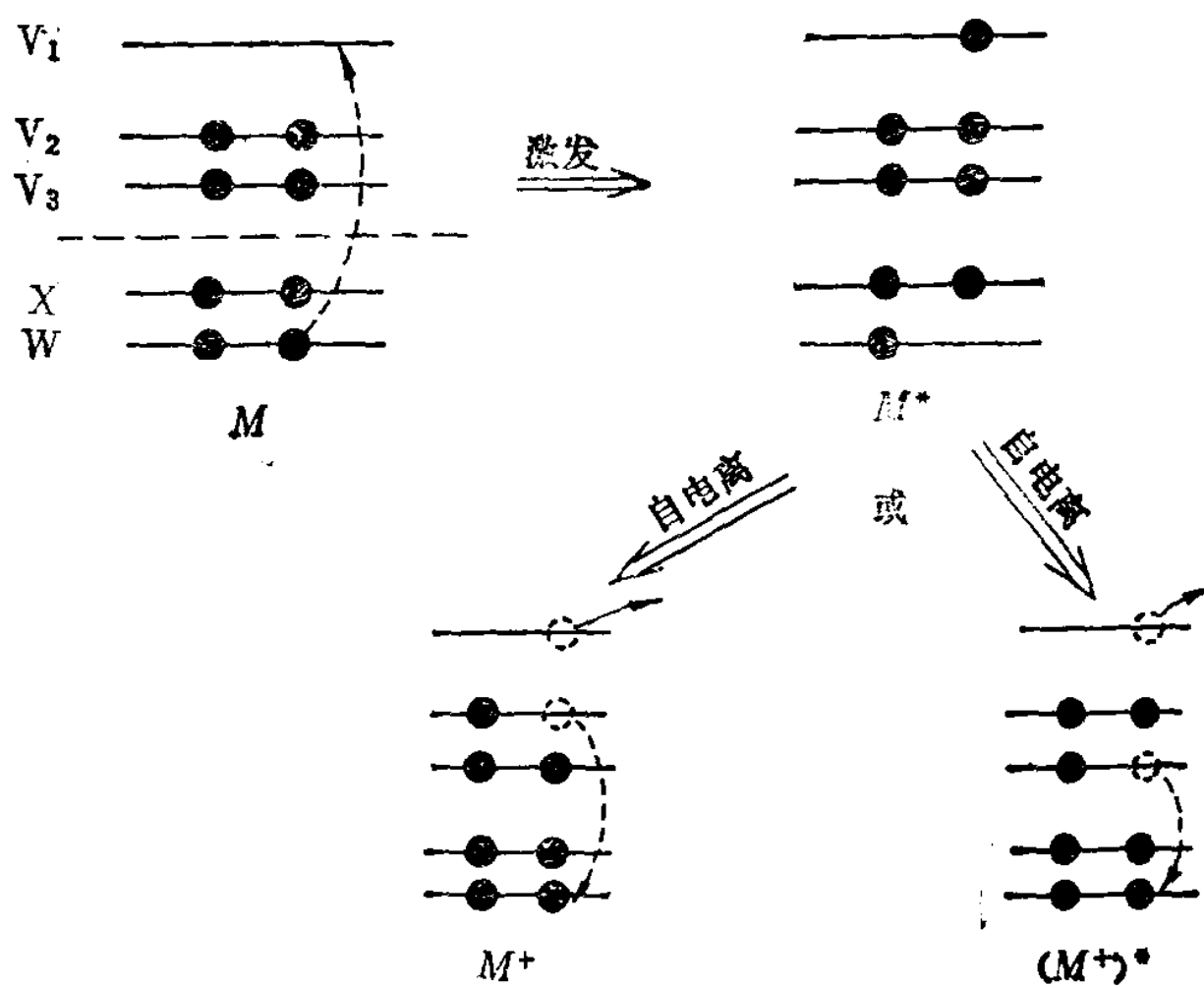


图1-2 自电离过程示意图