

电子能谱基础

潘承璜 赵良仲 编

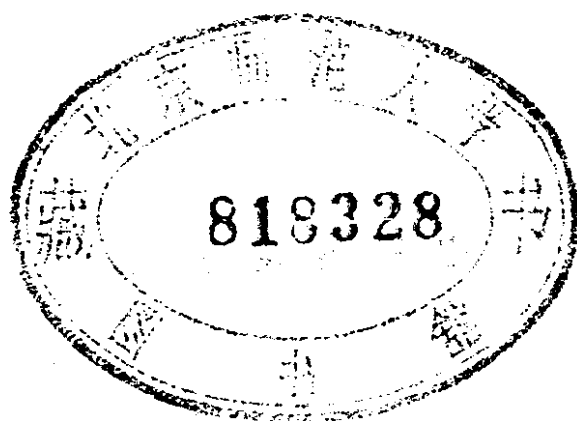
科学出版社

DIANZINENGPU JICHU

电子能谱基础

潘承璜 赵良仲 编

JY1136/21



科学出版社

1981

内 容 简 介

本书对六十年代后期发展起来的新学科——电子能谱学作了较全面的论述。全书以介绍X射线光电电子能谱为主，并简要介绍了紫外光电子能谱和俄歇电子能谱。内容包括这些新学科的基本原理、仪器设备、实验技术和它们在各种有关学科中的应用。

本书可供从事分析化学、物质结构、量子化学、表面物理和表面化学以及原子和分子物理学等研究的科技人员参考。

电 子 能 谱 基 础

潘承璜 赵良仲 编

责任编辑 白明珠

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 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

*

1981 年 8 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32

1981 年 8 月 第一次印刷 印张：10 3/8

印数：0001—5,500 字数：234,000

统一书号：13031·1650

本社书号：2266·13—4

定 价： 1.60 元

序 言

本书介绍一门近十年来得到迅速发展的新兴学科——电子能谱学。它的基本原理是,用单色光源(如X射线,紫外光)或电子束等去照射样品,使其原子或分子的电子受激而发射出来,测量这些电子的能量分布,从中获得所需的信息。根据激发样品的能源不同,电子能谱法有许多可能。用X射线做激发源的称为X射线光电子能谱(XPS,即 X-ray photoelectron spectroscopy)。用紫外光做激发源的称为紫外光电子能谱(UPS,即 UV-photoelectron spectroscopy)。若样品用电子束(或X射线)激发,测量样品发射的俄歇电子,则称为俄歇电子能谱(AES,即 Auger electron spectroscopy)。广义而言,凡是测量电子能量分布的研究方法都可以称为电子能谱法。对于化学分析的应用,以X射线光电子能谱法最有用,因此它也叫做化学分析用电子能谱法(ESCA,即 electron spectroscopy for chemical analysis)。

1954年,K. Siegbahn 等人建成了无铁双聚焦 β 磁谱仪,并开始研究样品用X射线激发出来的光电子能量分布。

1957年,Siegbahn 等人首次用他们的谱仪观察了原子价层电子结构变化引起的内壳层电子结合能的变化(化学位移),最先报告了铜的化学位移。1964年以后,化学位移效应获得普遍应用。大量的研究结果充分显示了X射线光电子能谱在分析化学、结构鉴定和表面研究等方面的潜力。

六十年代初,D. W. Turner 等人用能量比X射线低、单色性比X射线好得多的真空紫外线来激发样品,从而能更精

确地测量分子轨道电子结合能(电离电位),更有效地研究分子的价电子结构。目前,紫外光电子能谱的应用已从最初的研究自由分子扩大到研究固体表面。

六十年代后期,当从强本底中探测俄歇电子信号的仪器技术有了突破以后,俄歇电子能谱得到了迅速发展。鉴于入射电子束容易聚焦和可以实现扫描分析,俄歇电子能谱对于表面分析具有更高的灵敏度和更快的分析速度,并已发展成为电子能谱学的一个独立分支。

目前,电子能谱学已深入到化学、物理学和生物学等各分支学科领域,在不少学科领域的研究工作中逐渐显示出这门新技术的巨大潜力。为了比较系统地向读者介绍电子能谱学这门新学科,我们编写了本书。在选择本书的内容和范围方面,我们尽量照顾到各门分支学科的特点和需要。

本书的前四章分别介绍X射线光电子能谱学的基本原理、仪器设备、实验技术以及在各种学科领域中的应用,这些是本书的重点。虽然这部分内容是针对X射线光电子能谱学来叙述的,但不少方面对最后两章——紫外光电子能谱学和俄歇电子能谱学同样适用。

在讨论电子能谱学的基础理论问题时,我们避免了繁复的理论计算,而着重阐述有关过程各种物理、化学参量的意义和它们之间的关系,以及对某些理论结果的论述。使读者对这门新学科所涉及到的物理、化学过程有一个清晰的图象,以便能正确地将这些理论结果同实际问题联系起来。

对于电子能谱学的仪器设备和实验技术,我们重点论述此门新技术在这些方面的特殊要求。对于某些关键设备和技术问题谈得比较详尽;对于其它学科已经发展得比较完善的某些内容,为了节省篇幅我们只作一般介绍,读者如有需要可查阅有关书刊。

在电子能谱学的应用方面，我们扼要地提到了在有关学科的发展中，这门新技术所能起到的作用以及它用于有关科学研究中的特色，并举一些例子加以说明。我们期望读者从这些应用中得到启示，以便运用这门新技术来解决更多的实际问题。

本书完稿后，承蒙梅镇岳教授审阅了全稿，提出了许多宝贵的修改意见。在本书的编写过程中，郭可珍同志帮助完成了全部绘图工作。编者在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中一定存在不少缺点和错误，盼读者不吝指正。

编 者

目 录

第一章	X射线光电电子能谱学的基本原理	1
§ 1.1	光电过程机理	1
§ 1.2	光电电子能谱测量电子结合能原理	11
§ 1.3	化学位移	35
第二章	X射线光电电子能谱的仪器设备	58
§ 2.1	X射线源	58
§ 2.2	电子能量分析器	73
§ 2.3	探测和记录系统	97
§ 2.4	真空和外磁场的消除	113
第三章	X射线光电电子能谱的实验技术	131
§ 3.1	样品的制备和处理	131
§ 3.2	光电电子能谱仪的校正	142
§ 3.3	数据处理和谱峰分离技术	152
第四章	X射线光电电子能谱的应用	164
§ 4.1	分析化学	164
§ 4.2	固体表面研究	181
§ 4.3	多相催化研究	200
§ 4.4	化合物结构鉴定	212
§ 4.5	污染化学	235
§ 4.6	分子生物学	241
第五章	紫外光电电子能谱	252
§ 5.1	紫外光电电子能谱的基本原理	252
§ 5.2	紫外光电电子能谱的解释	259
§ 5.3	紫外光电电子能谱的仪器和实验技术	268
§ 5.4	紫外光电电子能谱的应用	275

第六章 俄歇电子能谱	289
§ 6.1 俄歇电子能谱的基本原理	289
§ 6.2 俄歇电子能谱的仪器设备	299
§ 6.3 俄歇电子能谱的应用	305
§ 6.4 扫描俄歇电子能谱	317

第 一 章

X 射线光电子能谱学的基本原理

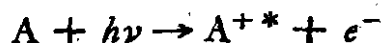
X 射线光电子能谱学的理论基础涉及电子、原子、分子等微观粒子的运动和能态的变化,在讨论这些问题的时候,我们避免繁复的理论计算,将着重阐述有关过程各种物理、化学参量的意义和它们之间的关系,以及对某些理论结果的论述,使读者对这门新学科所涉及到的物理、化学过程有一个清晰的图象。以便能正确运用这门新技术解决各种实际问题。

本章首先阐述光电过程的机理。然后介绍光电子能谱测量电子结合能的原理。最后讨论电子能谱学的核心问题——化学位移。

§ 1.1 光电过程机理

光电效应

具有一定能量的人射光子同样品中的原子相互作用时,单个光子把它的全部能量交给原子中某壳层上一个受束缚的电子,后者把一部分能量用来克服结合能,余下的就作为它的动能而发射出去,成为光电子,这就是光电效应。这一过程可表示成



A 表示中性原子, A^{+*} 表示处于激发态的离子。 $h\nu$ 和 e^{-} 分别代表入射光子和发射出去的光电子。

在此过程中,入射光子同光电子的动量之差额,即多余的

动量，由反冲原子来补偿。由于原子的静止质量比电子的大得多，原子的反冲能量同光子原来的能量或光电子的动能相比是很小的。通常，反冲能量可忽略不计。下一节我们将具体计算原子的反冲能量。

光电效应的几率用光电效应截面 σ 表示。 σ 同入射光子的能量、受激原子的原子序数以及原子中电子所在的轨道有关。

只要入射光子的能量足够克服电子结合能，光电子可以从原子的各个壳层 ($K, L, M, \dots$) 中发射出来。但是，自由电子不能从光子吸收能量而成为光电子。这是因为需要有一个第三者(例如原子或原子核)来保持动量守恒。由此看来，光电效应的几率必然随着电子同原子核结合的加紧而很快地增加。如果入射光子的能量大于 K 或 L 壳层的电子结合能；那么，外层电子的光电效应几率就会很小。

假定入射光子的能量比原子 K 壳层电子的结合能大得多，则在非相对论近似下，我们可以用 Born 近似来计算 K 壳层的光电效应截面^[1]。结果为

$$\sigma_K = \Phi_0 4 \sqrt{2} \frac{Z^5}{137^4} \left(\frac{mc^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (1.1)$$

其中

$$\Phi_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 = 6.651 \times 10^{-25} \text{ 厘米}^2 \quad (1.2)$$

这里 $h\nu$ 是入射光子能量； mc^2 是电子的静止能量； Z 是受激原子的原子序数； Φ_0 是所谓 Thomson 散射截面，它代表光子被静止的自由电子散射的截面。在(1.1)式中已考虑到有两个 K 壳层电子，因而在公式中加入了因子 2。

当入射光子的能量同原子 K 壳层电子的结合能相差不很大时，光电效应所发射的光电子的动能较小。此时采用 Born 平面波近似是不合理的，应该取较确切的波函数，理论计算

表明,这时光电截面同入射光子频率的关系近似地是 $\nu^{-8/3}$, 而不是 $\nu^{-7/2}$. 随着入射光子能量的增高,这个关系才逐渐接近 $\nu^{-7/2}$. 近似表达式是

$$\sigma_k \approx \frac{6.31 \times 10^{-18}}{Z^2} \left(\frac{\nu_k}{\nu} \right)^{8/3} \text{ 厘米}^2 \quad (1.3)$$

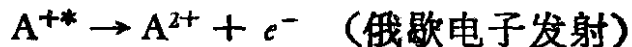
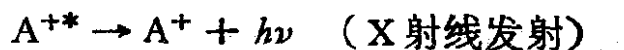
这里 ν_k 是 K 吸收限的频率(由 K 壳层电子结合能来定). 因为 ν_k 大致与 Z^2 成正比,由(1.3)式可知, σ_k 随着 Z 的加大而增加.

一般说来,在同一原子中,轨道半径愈小的壳层 σ 较大;轨道电子结合能与入射光子能量愈接近时 σ 愈大. 对于同一壳层,原子序数愈大的元素 σ 愈大.

在低能量的情况下,大部分光电子倾向于向入射光子的极化方向发射,随着光子能量的增加,向前发射的光电子数目也加多.

原子的去激发

当用 X 射线照射或用电子碰撞的方法,使原子内壳层电子被击出后,在内层产生一个空穴. 这时原子处于激发态. 这种激发原子(实际上是处在激发态的离子)有两种去激发方式: 发射特征 X 射线或发射俄歇电子. 其过程可分别表示成



其中 A^+ 和 A^{2+} 分别表示带有单电荷和双电荷的离子. 图 1.1 更具体地说明了原子的去激发过程.

一般从原子最内层轨道算起,用 $K, L, M, N, O, \dots$ 分别表示主量子数 $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 的各层轨道. K 壳层只有 $1s$ 电子, L 壳层有 $2s$ 和 $2p$ 电子. s 电子的角量子数 $l = 0$, p 电子的角量子数 $l = 1$. 由于轨道运动和自旋

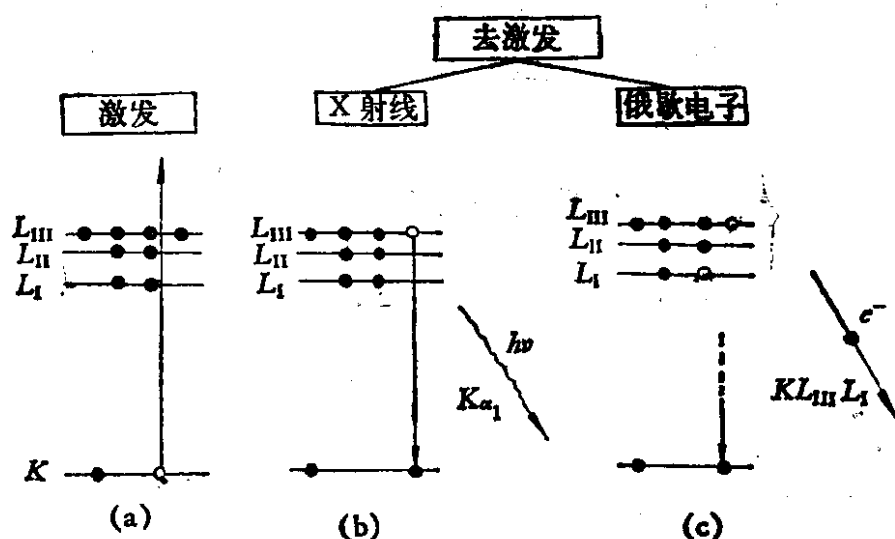


图 1.1 原子的去激发过程

运动的相互作用， p 电子能级分为两个。再加上 s 电子能级，因此 L 壳层实际上有三个能级，分别用 L_I , L_{II} , L_{III} 表示。

图 1.1(a) 表示原子的光电效应激发过程。入射光子 $h\nu$ 将 K 壳层的一个电子击出后，留下一个空穴。图 1.1(b) 和 (c) 表示 K 壳层有一空穴的激发态原子的去激发过程。图 1.1(b) 表示原子 L_{III} 能级上一个电子跃入 K 壳层空穴。此过程所释放出的能量用来发射一个 X 射线，标记为 $K\alpha_1$ 。图 1.1(c) 表示原子 L_{III} 能级上一个电子跃入 K 壳层空穴的过程所释放的能量用来发射 L_I 能级上的一个电子。发射出的这个电子称为俄歇电子，标记为 $KL_{III}L_I$ 。后面将会看到，上面对俄歇电子发射过程的描述是不严格的。

特征 X 射线

当原子的 K 壳层电子被击出后，由较外壳层电子跃入 K 壳层填补空穴，同时产生的特征 X 射线称为 K 系射线。 L 壳层电子被击出后，由 L 壳层以外各壳层电子跃入 L 壳层填补空穴，同时产生的 X 射线称为 L 系射线。由 L 壳层跃入 K 壳

层时产生的特征X射线称为 K_{α} 射线。由 M 壳层跃入 K 壳层时产生的特征X射线称为 K_{β} 射线。显然， K_{β} 射线比 K_{α} 射线的能量高，其波长也短。但由于产生 K_{β} 射线的跃迁几率比 K_{α} 要小得多，因此 K_{β} 的强度比 K_{α} 要弱得多。 K_{α} 和 K_{β} X射线的能量是

$$E_{K_{\alpha}} = E_L - E_K, \quad E_{K_{\beta}} = E_M - E_K \quad (1.4)$$

其中 E_K, E_L, E_M 分别代表 K, L, M 壳层电子的结合能。

量子力学原理指出，原子体系中电子在各能级之间的跃迁，受到一定量子条件的限制。称为选择定则。这已为大量原子光谱实验事实所证实。这些条件是

(1)主量子数 n 的改变 $\Delta n \neq 0$ 。即属于同一壳层的电子相互间不能跃迁。

(2)角量子数 l 的改变 $\Delta l = \pm 1$ 。即角量子数 l 相同或差大于1的能级之间不能跃迁。例如， L 壳层的 $2s$ 电子不能跃入 K 壳层的 $1s$ 能级；而 $2p$ 电子可以跃入 K 壳层的 $1s$ 能级。

L 壳层的 $2p$ 电子有两个能级(L_{II} 和 L_{III})，这两个能级间隔很小。当 $2p$ 电子跃入 K 壳层填补空穴时就产生两个能量很相近的 K_{α} 射线。由 L_{III} 壳层至 K 壳层的跃迁所发射的X射线称为 K_{α_1} 射线；由 L_{II} 壳层至 K 壳层的跃迁所发射的X射线称为 K_{α_2} 射线。例如， AlK_{α_1} 射线的能量为1486.7电子伏， AlK_{α_2} 的能量为1486.3电子伏，能量相差约0.4电子伏。

按照能级的状态数和Pauli原理， L_{II} 能级上能填充两个电子，而 L_{III} 能级上可填充四个电子。所以 K_{α_1} 射线和 K_{α_2} 射线的强度比约为2:1。

对于原子序数较高的元素，在X射线照射或电子碰撞下，空穴可产生在 $L, M, \dots$ 壳层。这时可得到 $L, M, \dots$

系的特征 X 射线,但这些射线的强度比 K 系要弱得多。
产生特征 X 射线的各种跃迁如图 1.2 所示。

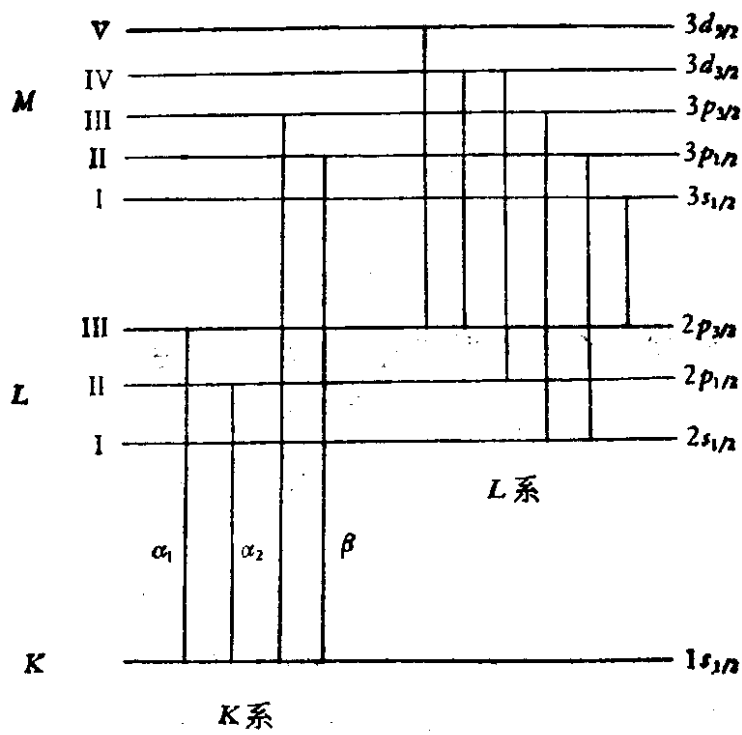


图 1.2 产生 K 系和 L 系特征 X 射线的电子跃迁图解

俄歇电子

俄歇电子的发射是原子的无辐射去激发过程。例如,当原子的 K 壳层电子被击出后,由 L_{II} 能级上的电子跃入 K 壳层填补空穴,此跃迁过程所释放的能量,不是以 X 射线的形式辐射出去,而是用来发射 L_{III} 能级上的一个电子,我们称这个电子是 $KL_{II}L_{III}$ 俄歇电子。类似地, $KL_{III}M_I$ 电子代表 K 壳层上有一空穴,由 L_{III} 能级上一个电子来填补,而从 M_I 能级上发射的一个电子。

从能量守恒的观点来考虑,包含两个 L 次壳层的俄歇跃迁 $KL_{II}L_{III}$ 和 $KL_{III}L_{II}$ 是相同的。所有 K 系列俄歇电子一般可表示为 KX_pY_q , 这里 X 和 Y 代表 K 壳层外边的电子壳层

$L, M, N, O, \dots, p$ 和 q 表示次壳层的标号 I, II, III, $\dots$, 有时我们略去代表次壳层的下标 p 和 q , 而简写成 KLL, KLM 等。

L 系列俄歇电子可表示为 $L_i X_p Y_q$ 。初态的空穴在 L_i 能级上。 X 和 Y 表示 L 壳层外边的电子壳层。在 L 系列中, 有一类特别的跃迁称为 Coster-Kronig 跃迁。它使得终态的两个空穴之一仍留在 L 壳层的另一个能级上, 一般形式为 $L_i L_p X_q$, 这里显然是 $p > i$, 例如 $L_I L_{III} M_V$ 。从能量上考虑, 在周期表中只有某些特定区域的元素才有发生这种跃迁的可能。

俄歇跃迁曾经被描述为两步过程。当外壳层能级上的电子跃入初始态空穴时发射 X 射线, 但是此 X 射线不射出原子之外, 而是产生内光电效应, 将外壳层能级上另一电子击出而成为光电子。这种两步过程在解释某些实验结果时遇到了困难。例如, 实验上观察到 $KL_I Y_q$ 型的俄歇跃迁。按照两步过程, 首先是 L_I 能级上的电子跃入 K 壳层上的空穴而发射 X 射线。根据量子力学的选择定则, 要求角量子数 l 的改变 $\Delta l = \pm 1$ 。但上述跃迁中, K 和 L_I 能级的角动量都是零, $\Delta l = 0$, 跃迁是禁阻的。因此, 俄歇跃迁必须考虑为激发原子的一个无辐射去激发过程, 两步过程是不符合实际情况的。

$KL_p L_q$ 俄歇电子的能量可表示为

$$E(KL_p L_q) = E(K) - E(L_p) - E(L_q) - \Delta E(L_p L_q) \quad (1.5)$$

这里 $E(K)$, $E(L_p)$ 和 $E(L_q)$ 分别是 K , L_p 和 L_q 能级上电子的结合能。 $\Delta E(L_p L_q)$ 为 L_p 能级上有一空穴时引起的 L_q 能级上电子结合能的增加值。能量 $E(L_q) + \Delta E(L_p L_q)$ 为 L_p 能级上有一空穴时 L_q 能级上电子的结合能。显然, 它的值应介于 $E^Z(L_q)$ 和 $E^{Z+1}(L_q)$ 之间。这里 Z 是发射俄歇电子的原子的原子序数, $E^{Z+1}(L_q)$ 是原子序数为 $(Z + 1)$ 的

原子的 L_q 能级电子的结合能。

我们可以将结合能的差值 $\Delta E^Z(L_p L_q)$ 表示为

$$\Delta E^Z(L_p L_q) = [E^{Z+1}(L_q) - E^Z(L_q)]\Delta Z \quad (1.6)$$

其中 ΔZ 称为电荷的有效增量, 可由实验数据确定出来。例如, 对汞的 KLL 俄歇电子能谱的测量发现, 对于 L_I 和 L_{II} 能级而言, $\Delta Z = 0.55$, 而对于 L_{III} 能级, $\Delta Z = 0.76$ 。 ΔZ 都比 1 小, 这正是所预期的。

$\Delta E^Z(L_p L_q)$ 也可表示成下述形式^[2]

$$\left[\frac{1}{\Delta E^Z(L_p L_q)} \right]^n = \left[\frac{1}{E^{Z+1}(L_p) - E^Z(L_p)} \right]^n + \left[\frac{1}{E^{Z+1}(L_q) - E^Z(L_q)} \right]^n \quad (1.7)$$

或简化成

$$\Delta E^Z(L_p L_q) = \frac{E^{Z+1}(L_q) - E^Z(L_q)}{\left\{ 1 + \left[\frac{E^{Z+1}(L_q) - E^Z(L_q)}{E^{Z+1}(L_p) - E^Z(L_p)} \right]^n \right\}^{1/n}} \quad (1.8)$$

指数 n 的选取决定于俄歇跃迁中所包括的次壳层的特性。例如可取 $n = 1$ 或 2, 通常由实验数据来确定。

当 $n \rightarrow \infty$ 时, (1.8) 式变成 $\Delta E^Z(L_p L_q) = E^{Z+1}(L_q) - E^Z(L_q)$, 这同(1.6)式中 $\Delta Z = 1$ 时的结果相同。

KLL 俄歇电子能量的更严格计算, 可利用相对论自洽场的方法。可以先分别计算原子 K 壳层有一个空穴的初态总能量和 L 壳层具有两个空穴的终态的总能量。 KLL 电子的能量就等于初态和终态总能量之差值。

X 射线荧光产额

某原子的 K 壳层 X 射线荧光产额 ω_K 定义为

$$\omega_K = \frac{\text{发射的 } K \text{ X 射线的数目}}{\text{激发原子 } K \text{ 壳层空穴的总数目}} \quad (1.9)$$

我们令 P_{KX} 代表发射 KX 射线的几率, P_{KA} 为发射 K 系列俄歇电子的几率。由于激发原子去激发的几率显然等于 1, 因此

$$\omega_K = \frac{P_{KX}}{P_{KX} + P_{KA}} \quad (1.10)$$

K 系列俄歇电子产额

$$Y_{KA} = 1 - \omega_K \quad (1.11)$$

KX 射线发射属于电偶极跃迁, P_{KX} 大致同 Z^4 成正比。因此可将 ω_K 写成

$$\omega_K = \frac{Z^4}{a + bZ^4} \quad (1.12)$$

这里 a 和 b 是常数, 由实验数据来确定。

另一个关于 ω_K 的半经验公式^[3] 是

$$\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} = (-A + BZ - CZ^3)^4 \quad (1.13)$$

其中 $A = 6.4 \times 10^{-2}$; $B = 3.40 \times 10^{-2}$; $C = 1.03 \times 10^{-6}$ 。

根据 (1.13) 式, 图 1.3 绘出了轻元素 K 壳层的 X 射线荧光产额和俄歇电子产额随原子序数 Z 的变化情况。从图上可以看出, 轻元素的俄歇电子发射几率高。对于原子序数 11 以下

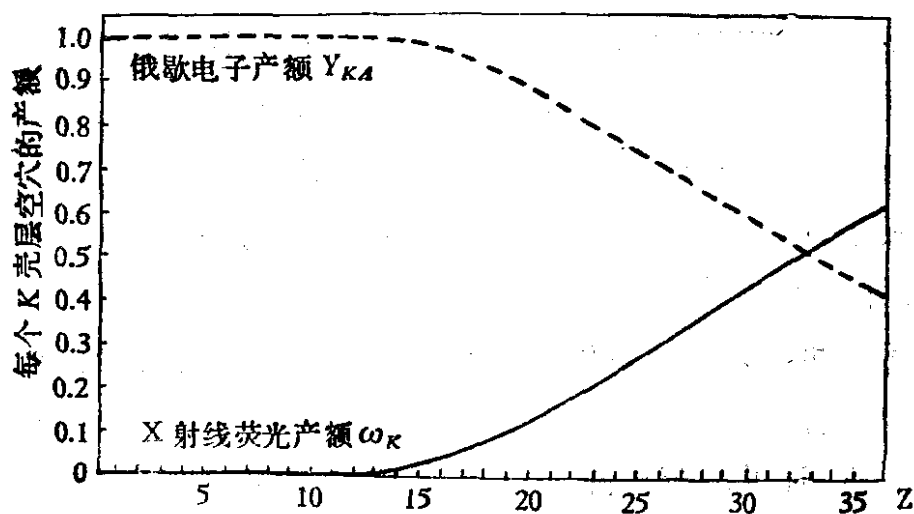


图 1.3 X 射线荧光产额和俄歇电子产额随原子序数 Z 的变化