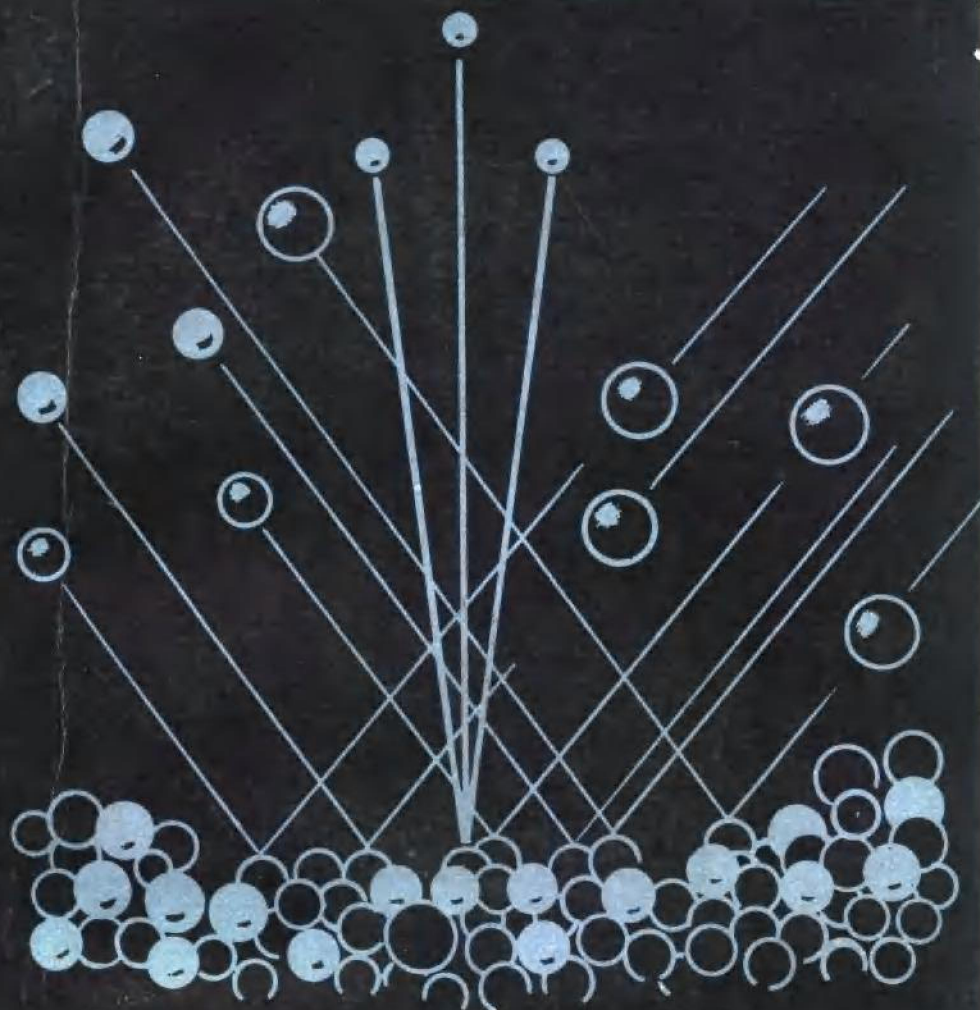




X射线与 紫外光电子能谱

[英] D. BRIGGS 著

北京大学出版社

JY1171114

X射线与紫外光电子能谱

[英] D. Briggs 等 编著

桂琳琳 黄惠忠 郭国霖 译

吴念祖 桂琳琳 校

北京大学出版社

本书着重介绍X射线光电子能谱、紫外光电子能谱和X射线激发俄歇谱的基本原理、仪器和谱图校准方法以及它们在无机化学、分析化学、金属有机化学、有机化学、高分子化学、固体材料等方面的应用。本书适宜于化学、物理学和生物学方面的教师、研究人员、研究生和大学生阅读或参考。

本书翻译过程中得到唐有祺教授的热情支持和督促。北京大学物质结构研究室表面结构组的许多同志对译文提出过宝贵意见。个别章节还请教过本校无线电电子学系吴全德教授。书中插图多按原书照像制版，其中有少量图因原书不够清楚重新描绘。

D. Briggs

HANDBOOK OF X-RAY AND ULTRAVIOLET
PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Heyden & Son Ltd., 1977

X射线与紫外光电子能谱

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

丰台区靛厂印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 14 印张 350千字

1984年2月第一版 1984年2月第一次印刷

印数1—11,000册

统一书号: 13209·86 定价: 1.85元

译 序

光电子能谱学是六十年代迅速发展起来的一门新兴学科。由于十年动乱，国内同人不可能给与应有的关注。近年来，国内的教学和科学研究工作有所恢复和发展，不少人深感有弥补此空白之必要。特别是表面科学的发展，对光电子能谱学的研究更有迫切之感。目前，国内已有一部分人专门从事这方面的工作，也有不少人已在他们所研究的领域里运用了光电子能谱。北京大学物理化学研究所物质结构研究室的部分同志鉴于这种情况，译出本书，奉献读者，以期有助于国内同人对光电子能谱学的了解。

本书译自英国 D. Briggs 编著的 “Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”。这是一本既有基础理论知识又有详尽的实验技术和大量应用实例的书。对于从事X射线和紫外光电子能谱工作的同志是一本较好的入门书；对于化学、物理学、材料科学以及生物学方面拟运用光电子能谱来开展本门学科研究的同志从本书也能得到不少启示。原书的缺点是出版过于仓促，有少量笔误和印刷上差错，个别图表甚至完全放错位置以致于图文不一致等等。对此，译者已尽其所能作了校订。本书的出版，除译校者外，还得力于北京大学无线电电子学系吴全德教授参加校订工作以及北京大学出版社责任编辑赵学范等同志的大力协助。

唐有祺

1983年4月6日

前 言

原子核和电子构成了物质，物质的性质与这些粒子的量子力学描述有关。直到最近，电子才表明有提供电子谱图的能力，并能传输直接的、明确的信息。为了做到这一点，必须给电子以一定量的外加能量，足以使电子从它们的束缚态上移走。一旦电子‘自由’，它们可为测定它们所遗留的环境提供独一无二的可能性。但是，电子能谱学的这些简单原理付诸实施并不容易。早期的多种尝试，五十年代的加紧努力，终于在六十年代中期获得了有意义的结果。此后，在实践中又不断有所进展。

三种聚集态(固态、液态和气态)都可以研究。科学技术中日益重要的第四态是表面态，用电子能谱去研究表面态是特别得益的，因为它的表面灵敏度高。由于被激发电子的逃逸深度浅，电子能谱中大多数信息实际上是从 $5-20\text{\AA}$ 左右的准表面层得到的。这意味着，即使是表面单分子层的一小部分也能被检出和分析。电子能谱的另一个特点是它的普遍适用性，遍及包括轻元素在内的全部周期系。它既可以研究分子的价电子体系，又可以研究束缚得比较紧密的原子内层能级，前者给出有关分子键的某些信息，后者由于所谓 ESCA 化学位移，给出分子中特定原子或基团的信息。此外，还可以从电子能谱图中的俄歇电子线以及它们的化学位移中获得补充信息。移走一个电子的动力学，涉及分子对于这种微扰的响应以及电子弛豫导致为屏蔽电子空穴所形成的分子内电荷的流动。这里有一个类似于发生在化学反应中的能量重新分布。这些弛豫效应的推论，例如在化学表面环境上的弛豫效应，正是目前特别感兴趣的。定量方法是用各种分子势场模型来描述电荷分布而得以实现的，然后可能采用电子计算机来计算。将‘从头计算’以及各种各样类型的半经验方法的计算结果与电

子能谱的研究结果作比较是有意义的。

如今,电子能谱学是一门有许多用途的成熟的科学。1972年建立了一种专门期刊(*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*),还有大量的文章按照它们的内容分别发表在物理和化学的各种杂志中。仅在1974—1975年,综述性文章引证了约1100篇电子能谱方面的论文。

令人高兴的是,Dr Briggs和他的权威性写作组在本书中作出的综合性报导,反映了电子能谱的全部基本特色。在十章的篇幅中,从一般原理(A.F.Orchard)开始,给读者有关仪器技术(A.Barrie),校准方法(S.Evans),在分析中的应用(D.Briggs),有机、无机和高聚物化学(J.A.Connor and D.T.Clark)等十分有用和详细的报导。俄歇电子线(C.D.Wagner),固体中紫外受激电子谱(F.M.Williams)以及涉及化学的内容(M.Thompson, P.A.Hewitt and D.S.Wooliscraft)在后几章中讨论。表面研究用的超高真空条件的综述(J.C.Fuggle),给电子能谱学方面重要的近期动向以适当的关注。

可以预期,不久的将来在各种各样领域中,将会出现一个以电子能谱学为基础来开展研究工作的有意义时期。本书将作为一个稳固的起点,进一步的进展可立足于其上。

Kai Siegbahn

Uppsala

1977. 7

序 言

光电子能谱学是谱学技术的一支新秀。本质上，它是对入射辐射从物质中击出的电子进行能量分析。不过，这样的描述并不能充分反映光电子能谱方法应用的多样性和所能获得的丰富信息。紫外光电子能谱(UPS或u.v.-PES)，它的入射辐射属于真空紫外能量范围，可以在高分辨率水平上探测价电子的能量分布。它可以作电子结构的研究，对于气态样品提供分子轨道的直接图象，对于固态则提供价带(态密度)情况。X射线光电子能谱(XPS或ESCA)，入射辐射属于软X射线能量范围，它还能探测非键的内层电子。由于这些内层电子的能量是高度特征性的，因此可以作元素分析。不过，这种能量值要受‘化学位移’的影响，而‘化学位移’本身则可以给出化学态的信息。此外，光电子能谱只能探测固体材料的表面区域，所以UPS和XPS都广泛应用于研究吸附现象。材料表面特征的重要性早已为人们所认识，XPS的这个特点使材料分析的领域发生了重大的变革。

众所周知，光电子能谱刚跨入它的第二个十年。它的两个主要分支，在六十年代后半期分别得到了发展。由于先驱学派接连迅速地出版了三本书，从而大大提高了科学团体对这类工作的一般认识。Seigbahn学派(“化学分析用电子能谱”——ESCA这个词汇由他们创始)在1967和1969年写了关于XPS的书，Turner学派在1970年写了关于UPS的书。后两本书与当时的商品仪器一致，这类仪器最初只能做固态的XPS和气态的UPS。这些书的出版标志着光电子能谱(PES)两个分支的快速发展阶段，这种发展仍在继续。然而，这两个分支的区别，由于气态XPS和固态UPS设备的发展而变得模糊了。当前，普遍趋势是设计XPS和UPS的两用研究仪器。PES表面灵敏度很快得到了大家正确的评价，因

此在早期就引起了工业方面的重视，从而保证了这些技术设备（尤其是XPS）的发展。

由于这些原因，PES文献已经浩如烟海，任何个人都无法记录它的全部内容。这就从某些方面说明，自1970年以来只有二本主要著作的原因：一本专写气相的UPS，另一本则专写光电子能谱和俄歇谱的原理。现阶段已经有了二本国际会议汇编，它生动地体现了PES的进展；同时，当然还有大量的文献综论。但是，对于那些想要进入这个领域的人，既没有一条通向PES的捷径，也没有一种方法能够帮助他们理解PES与其他学科的关系。

本书力图补救这种情况。所有撰稿者在PES开创时期都已着手于PES的工作；并且，大多数人还专门从事于所写题目的研究和发展。

题目的协调性表现于：在涉及到原理、仪器技术和能量校准的有关章节里，高能和低能的PES是放在一起讨论的。其中，最麻烦的是问题的初步综合讨论。因为将不同条件下得到的XPS谱图进行对比时，存在许多不确定因素。XPS本身可分为四个主要的活跃领域：有机和高聚物体系的研究；无机和金属有机化合物；清洁表面和吸附体系以及分析。本书除了提供已发表工作的评论性最新概述外，将重点放在样品处理，装样和数据处理等具体细节上。由于吸附研究基本上要求超高真空条件，因而在仪器设计上对这个重要方面加以应有的考虑。X射线还能激发俄歇峰，这是XPS的一个特点，但直到最近还非常不受重视，实际上这个现象在分析上是有很大大潜力的。我们为这个有发展前景的领域专门写了一章，使俄歇谱与有关领域相联系。惯常电子碰撞式的俄歇谱，不包括在本书范围之内。

UPS则作了颇为不同的介绍。作为气相分子结构的探测器，UPS已经成熟。仪器技术简单，样品的处理和进样几乎已不成问题，报导的谱图有数百个。因此，有一章专门从文献中提炼UPS所得的信息，并指出在哪里可以找到详细的讨论。固体UPS的研究分为两大类：能带结构的研究和吸附。那些新涉猎这个领域的

人将发现，解释谱图的理论基础往往众说纷云。因此，和描述 UHV-XPS(UHV 为超高真空的缩写)一样，这一章着重于有关理论的讨论，并用少量实例作参考，说明理论的含意。希望用这种方法，使那些正步入这个领域的读者，在同一本书内不但看到理论知识，而且还有实践内容，并且从熟悉这方面工作的专家们的理论和实践相结合的经验中得到益处。那些已经着手进行 PES 工作的读者，也会比较深入地了解他们自己的工作与有关领域的联系。为了保持各章合理的独立性，某些重复是不可避免的。在多数情况下，这些重复是有意识保留的，以便从各个角度来考察某个重要问题。

由于近年来没有整个领域的重要综述性文章，所以尽可能列上最新的参考文献。

各个独立章节用了12个月的时间才写完，因此书中难免会有一些不一致的情况。

最后，感谢Mrs.Barbora Houghton 的打字工作。除了第四章外，她还协助我们完成了自计划写书以来大量信件의打字工作，并持续达二年之久。

D. Briggs

Runcorn

1977. 7

我以巨大的悲痛怀念第十章的撰写者，Loughborough 大学天才的研究生，Paul Hewitt，的不幸罹难。

目 录

第一章 光电子能谱的基本原理	1
1 引言	1
2 光电子能谱适用范围和实验条件	6
3 光电子谱图中一级电子结构的解析	15
4 光电子能谱与其他类型电子谱的比较	20
5 分子材料中价电子的研究	22
6 广延固体中价电子的研究	51
7 内层电子的研究(或称‘ESCA’)	56
8 化学位移效应的模型	72
参考文献	77
第二章 电子能谱仪	84
1 引言	84
2 激发源	86
3 样品处理	100
4 电子能量分析器	111
5 操作事项	123
参考文献	126
第三章 光电子能谱的能量校准	130
1 引言和理论背景	130
2 光电子能谱仪的校准方法	137
3 光电子谱图的校准方法	144
4 结束语	162
参考文献	162
第四章 作分析技术用的X射线光电子能谱	166
1 引言	166
2 定性分析	166
3 定量分析	168
4 元素状态和结构分析	181
5 应用ESCA分析溶液中的痕量元素	187

6	ESCA为之提供新分析信息的某些领域·····	190
	参考文献·····	193
第五章 无机和有机金属化合物的X射线光电子能谱研究 ····		198
1	样品处理 ·····	198
2	校准 ·····	202
3	二级结构 ·····	204
4	应用 ·····	210
5	XPS研究价区电离 ·····	221
	参考文献 ·····	222
第六章 ESCA对有机和聚合物体系的应用 ·····		227
1	引言 ·····	227
2	样品处理 ·····	231
3	能量参考 ·····	233
4	有机和聚合物材料中的电子平均自由程与动能的函数关系 ····	236
5	从绝对和相对结合能及相对峰强度得到的信息 ·····	239
6	用ESCA作深度剖析·····	246
7	携上和携出现象 ·····	253
8	伴随内层电离的多重态效应和振动精细结构 ·····	258
9	价电子能级 ·····	259
	参考文献 ·····	262
第七章 光电子能谱中俄歇线的作用 ·····		265
1	引言 ·····	265
2	俄歇过程 ·····	266
3	100—3000eV范围的俄歇系列·····	269
4	俄歇能量计算 ·····	275
5	选律和强度 ·····	276
6	内壳层型俄歇线的化学位移 ·····	277
7	终态效应的特殊应用 ·····	282
8	价型俄歇线中的化学效应 ·····	283
9	高能X射线和电子束的应用 ·····	285
10	XPS激发的谱线和俄歇能谱的比较 ·····	286
11	结束语 ·····	288
	参考文献 ·····	289

第八章	超高真空条件下的XPS	292
1	引言	292
2	吸附过程	293
3	UHV设备	297
4	样品制备	301
5	吸附体系的XPS	309
6	金属和合金的XPS	325
7	结束语	330
	参考文献	331
第九章	固体紫外光电子发射	337
1	引言	337
2	实验上的考虑	338
3	理论上的考虑: 一些应用	340
4	实例研究	354
5	小结	362
	参考文献	362
第十章	真空紫外光电子能谱的化学应用导论	364
1	引言	364
2	分析化学	364
3	电子结构和化学键的研究	368
4	互变异构平衡	385
5	自由基和瞬时样品	386
6	轨道标识	389
	参考文献	401
附录 I	以结合能标度的光电子谱线和俄歇谱线的位置	409
附录 II	用Mg Kα辐射激发时, 每种元素的内层能级峰的强度	
	(以最强峰为基准)	414
附录 III	俄歇能量和俄歇参数	416
附录 IV	自由原子亚壳层结合能	424
附录 V	英文缩写词汇	431

第一章 光电子能谱的基本原理

A.F.Orchard, *Inorganic Chemistry Laboratory,*
University of Oxford, South Parks Road, Oxford,
England

1 引 言

材料暴露在波长足够短(高光子能量)的电磁波下,可以观察到电子的发射。最初,这个现象因为存在可测量的光电流而称为光电效应;现在,比较常用的术语是光电离作用或者光致发射(物理工作者常用此术语)。若样品用单色的、即固定频率(ν)的光子照射,这个过程的能量可用Einstein关系式^[1]来规定,

$$h\nu = I_k + E_k \quad (1)$$

I_k 是材料中第 k 层电子的电离能,或称结合能;而 E_k 是被入射光子(能量为 $h\nu$)所击出的电子的动能。光电离作用要求一个确定的最小的光子能,称为临阈光子能 $h\nu_0$ 。就气体样品而言,这是分子电离势或第一电离能 I_1 。研究固体样品时,通常使用功函数这个术语,常用记号是 ϕ 。

一束高能的光子,它的 $h\nu$ 显著超过临阈能量 $h\nu_0$,它具有电离不同电离能(只要 $I_k < h\nu$)的各种电子的能力。一个光子对一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,也许电离一个束缚得较紧密的电子并产生一个动能较低的光电子。因此,光电离作用,即使使用固定频率的激发源,也会产生多色的,即多能量的光致发射。因为被电子占有的能级是量子化的,所以光电子有一个动能分布 $n(E)$,由一系列分立的能带所组成。这个事实,实质上反映了样品的电子结构是‘壳层’式的

结构。用分析光电子动能的方法，从实验上测定 $n(E)$ 就是光电子能谱(PES)。将 $n(E)$ 对 E 作图，称为光电子 (PE) 能谱图 (图 1-1)。

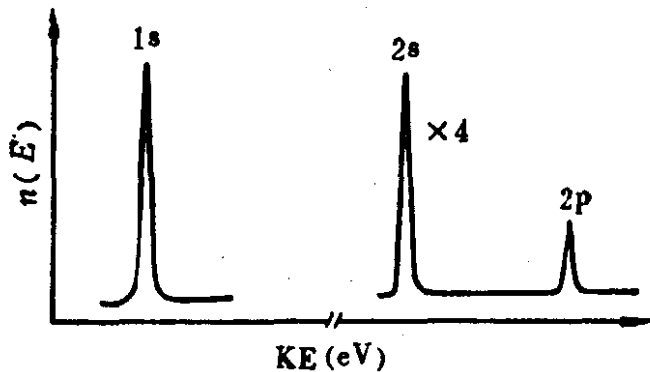
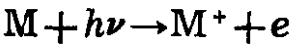


图 1-1 用Mg K α X射线激发 ($h\nu=1253.6\text{eV}$) 的氖 ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) PE谱 (观察到的信号与下列电离能相当: 2p 21.6eV, 2s 48.4eV, 1s 870.2eV^[13])

图 1-1 那样的简单的光电子谱图，对电子结构的轨道模型提供了最直接的，因而也是最令人信服的证据。严格讲，PE 谱应该用电离体系 M^+ 的多电子态方法来解释，比用中性体系 M 的已占单电子态(轨道)为好。光电离过程可以用下式来表达



(当然， $\Delta E=0$)。中性体系总是处在它的电子基态 $M(1)$ ，而单电离体系，可能会产生在各种不同的电子态 $M^+(j)$ 。 M^+ 的全部能量是量子化的，因而PE谱是一个分立的带状结构。谱中第 j 个峰与一个电离能相当

$$I_j = E^+(j) - E(1) \tag{2}$$

式中， $E^+(j)$ 是电离体系第 j 个电子态的能量， $E(1)$ 是中性体系基态的能量。‘第一个’ PE 谱带(相当于临阈电离过程)，显然代表电离体系的形成是在它的电子基态，即它给出的电离势 $I_1 = E^+(1) - E(1)$ 。在PE谱中，接着出现的那些动能较低的谱带与单电离体系的某些受激电子态相关。由于 $E_i - E_j = E^+(j) - E^+(i)$ ，PE 谱中任意两个谱带的间隔，给出电离体系有可能产生的电子跃迁能量。我们将在4.1节着手讨论这一点。

电离作用的临阈能以金属而言，可以小到 1.5eV (12 000

cm^{-1}); 而气态原子或分子, 则通常大大超过 5eV ($40\,000\text{cm}^{-1}$)。为此, 光电离作用一般要求远紫外 (真空紫外) 区电磁波谱的光子。方便合用的紫外光源是气体放电灯, 除了束缚得最紧的价电子外都‘可使用’。但是, 要使材料中束缚得很强的内层电子电离, 则要求光子能量大于 100eV 的 X 射线。

最初, 紫外光电子能谱 (UPS) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 沿着各自的特长而发展。UPS 主要针对分子 (气相) 体系^[2-8], 而早期的 XPS^[9,10] 注意力仅限于固体材料; 光电子能谱紫外方面的工作必然局限于价电子的研究, 而 X 射线方面的工作则大量针对内层电子。如今, PES 孪生的两个方面基本上已结为一体^[11,12]。XPS 已经有益地扩展到气态的研究, 并且现在用它作价电子的研究亦很广泛; UPS 作为揭示固态电子结构^[14-16] 的一种方法, 亦已牢固建立。

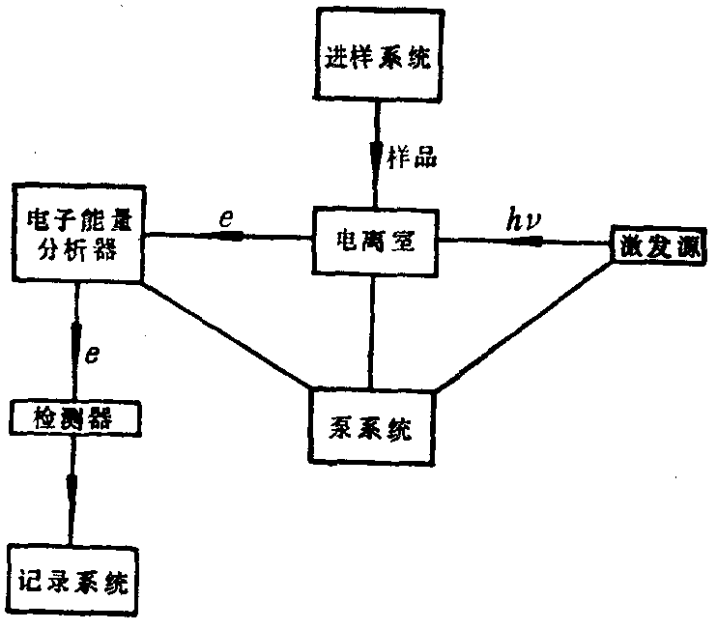


图 1-2 光电子能谱仪框图

如图 1-2 光电子能谱仪框图所示, PES 的实验技术实质上是十分简单的。仪器的最主要成分是:

- (a) 电离辐射源;
- (b) 电离室;
- (c) 能量分析器;

- (d) 电子检测器;
- (e) 高真空泵系统。

上面所列的最后一项是很普通的，但却是关键的。光电子受到被原子所束缚的电子非弹性散射前，在气体内只有很短的平均自由路程。因此，为了要检测光电子，重要的是要从产生电子的电离区，设计一个高真空的通道，经过分析器到检测器(见第二章和第八章)。

能谱仪关键的技术，当然是光电子动能谱 $n(E)$ 的分析。一般，这是通过偏转电场或磁场中的色散来实现的。磁色散技术基本上和质谱中所用的是一样的，最初这个技术是为 β 射线分析而发展的。在光电子能谱中这个方法不如静电色散用得广泛。

静电偏转的色散分析原理，可以参考平行板分析器(图 1-3)^[17,18] 来很好地加以说明。将一均匀电场加在二个相距为 s 的

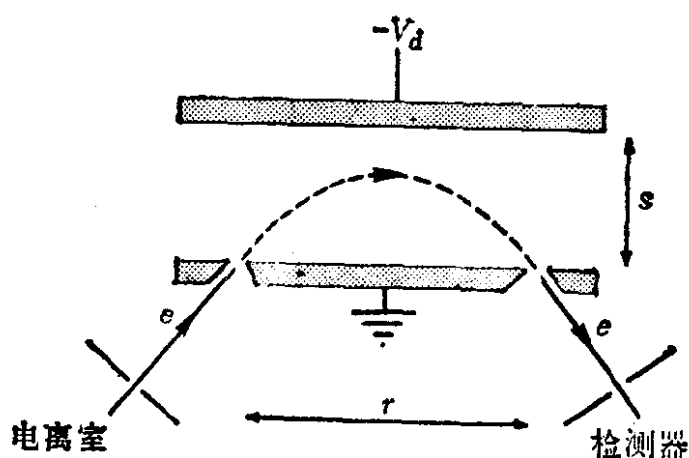


图 1-3 平行板静电分析器(图中示出聚焦电子的飞行途径)

平行板间。下面一块板有二个缝隙，相距为 r ，一个是光电子进入时通过的缝隙，另一个是光电子离开并撞击检测器所用的缝隙。对于 45° 入射，当偏转电势为

$$V_d = 2sE/er \quad (3)$$

(这是 Eland 推导的^[19])，系统能使光电子聚焦到出口缝隙并将

动能为 E 的电子传输到检测器。由此可见，电子动能谱可由电势 V_a 的变化来扫描。 V_a 与 E 成正比关系，将检测器上的电子流对 V 作图，就是所需要的 PE 谱(图1-4a)。

另一个色散分析法，是用减速电场法去辨别电子的动能，减速场加在样品靶区和检测器之间^[2-4]。减速分析法是一种过滤过程，它基于这样的基本原理，即只允许 $E > eV_r$ 的那些电子到达检测器， V_r 是减速电势。通过减速电势的变化，可以得到 PE 谱。对于一个足够低的 V_r 值，全部光电子都能通过分析器到达检

测器，所测量的光电流是它的最高值。而当减速电势平稳上升时，电子动能谱带逐个地被滤出，到达检测器的电流以一串台阶下降(图1-4b)每一个台阶相当于色散型分析所得的 PE 谱的一个谱带。纯粹的减速谱，是标准 PE 谱图的积分样式(分析器设计的更详细讨论，将在第二章、第 4 节中进行)。

迄今，我们已认为检测系统是没有问题的。但应当强调的是，光电离过程只有很低的绝对几率，因而在 PES 中所遇到的电流是非常小的，一般小于每秒 10^4 电

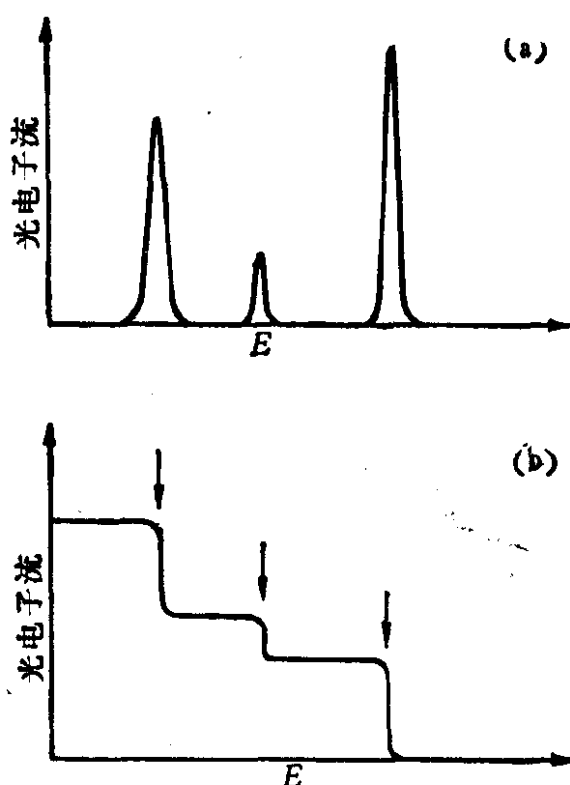


图 1-4 偏转分析和减速分析所得的 PE 谱图(理想化的)的比较:(a)色散 PE 谱图的一般形式,(b)减速分析产生的相应‘积分’形式。

子,或者说 $10^{-15}A$ 。所以,通常必须用电子倍增管。电子倍增管是这样一种器件,电子投射到它的上面并在它的内部足够地倍增,以产生一个在外电路中可精确测量的电流(见第二章,4.3 节)。二次大战以来,高效率的电子倍增管才有效地使用,这就是 PES 为什么在战后开始发展的一个基本原因。