

II

X 射线光电子能谱(XPS)

一、XPS 的物理基础.....	3
1. X 射线与物质的相互作用.....	3
2. 光电效应.....	3
3. 电离过程和弛豫过程.....	4
二、结合能与化学位移.....	6
1. Koopman 定理.....	6
2. 初态效应.....	7
3. 终态效应.....	10
4. 结合能的参考基准.....	12
5. 固体中的光电发射.....	13
三、XPS 谱的一般特性(GENERAL FEATURES).....	14
1. XPS 谱图的初级结构.....	14
2. XPS 谱图的次级结构.....	17
四、定性分析.....	18
1. 元素组成鉴别.....	18
2. 化学态分析.....	19
3. 应用实例.....	21
五、定量分析.....	26
六、XPS 谱仪技术.....	30
1. 超高真空系统(UHV).....	30
2. X 光源.....	30
3. 分析器系统.....	31
4. 数据系统.....	33
5. 其它附件.....	33
6. 谱仪灵敏度和检测限.....	34
7. 谱仪能量的定标.....	34
8. 清洁表面制备.....	35
七、深度剖析与成像 XPS.....	36
1. 结构破坏性深度剖析.....	36
2. 非结构破坏性深度剖析.....	36
3. 成像 XPS(iXPS).....	37
八、数据处理.....	38
九、结论.....	39

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)又被称为 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), 它是以 X 射线为探针, 检测由表面出射的光电子, 来获取表面信息的。这些光电子主要来自表面原子的内壳层, 携带有表面丰富的物理和化学信息。XPS 作为表面分析技术的普及, 归因于其高信息量、其对广泛样品的适应性以及其坚实的理论基础。

本章将介绍 XPS 方法并阐述其理论、仪器、谱的表示及其应用。

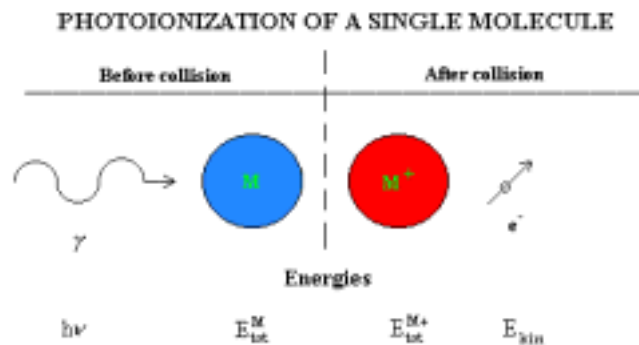
一、XPS的物理基础

1. X 射线与物质的相互作用

为领会表面分析方法XPS(ESCA), 对光电效应和光电发射的了解是必要的。当一个光子冲击到一原子上时, 将会发生下列三个事件之一: (1)光子无相互作用地穿过; (2)光子被原子的轨道电子散射, 导致部分能量损失; (3)光子与轨道电子相互作用把光子能量全部传给电子, 导致电子从原子中发射。第一种情形无相互作用发生。第二种可能性称为康普顿散射, 它在高能过程中是重要的。第三种过程准确地描述了光电发射, 此即XPS的基础。

2. 光电效应

1887年赫芝(Hertz)首先发现了光电效应, 1905年爱因斯坦应用普朗克能量量子化概念正确解释了此一现象, 给出了这一过程的能量关系方程描述。由此贡献爱因斯坦获得了1921年的诺贝尔物理奖。



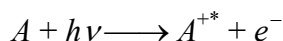
我们知道原子中的电子被束缚在不同的量子化能级上。

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

原子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子后可引起有 n 个电子的系统的激发, 从初态波函数 $\Psi^i(n)$ 和能量 $E^i(n)$ 跃迁到终态离子 $\Psi^f(n-1, k)$ 和能量 $E^f(n-1, k)$, 再加上一动能为 E_K 的自由光电子, k 标志电子发射的能级。

只要光子能量足够大($h\nu > E_B$), 就可发生光电离过程

$$E_{tot}^i(n)\Psi_{tot}^i(n) \xrightarrow{h\nu} E_{tot}^f(n-1, k)\Psi_{tot}^f(n-1, k) + E_K(e^-)\Phi^f(1)\chi^f(1)$$



由能量守恒:

$$E^i(n) + h\nu = E^f(n-1, k) + E_K$$

$$E_K = h\nu - [E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)]$$

或

$$E_K = h\nu - E_B$$

此即爱因斯坦光电发射定律。

其中结合能定义为: $E_B = E_{tot}^f(n-1, k) - E_{tot}^i(n)$

3. 电离过程和弛豫过程

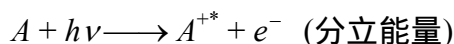
(1)、电离过程——一次过程 (Primary process)

任何有足够能量的辐射或粒子, 当与样品原子、分子或固体碰撞时, 原则上都能引起电离或激发。但光子—分子及电子—分子之间的作用有很大的不同。

电离过程是电子能谱学和表面分析技术中的主要过程之一。

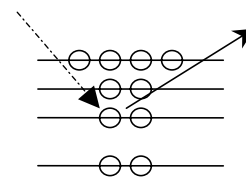
光电离:

直接电离是一步过程。



$$E_k = h\nu - E_B$$

其中: A 为原子或分子, $h\nu$ 是光子能量。



光电离

虽然光电离过程也是一个电子跃迁过程, 但它有别于一般电子的吸收和发射过程, 它不需遵守一定的选择定则, 任何轨道上的电子都会被电离。

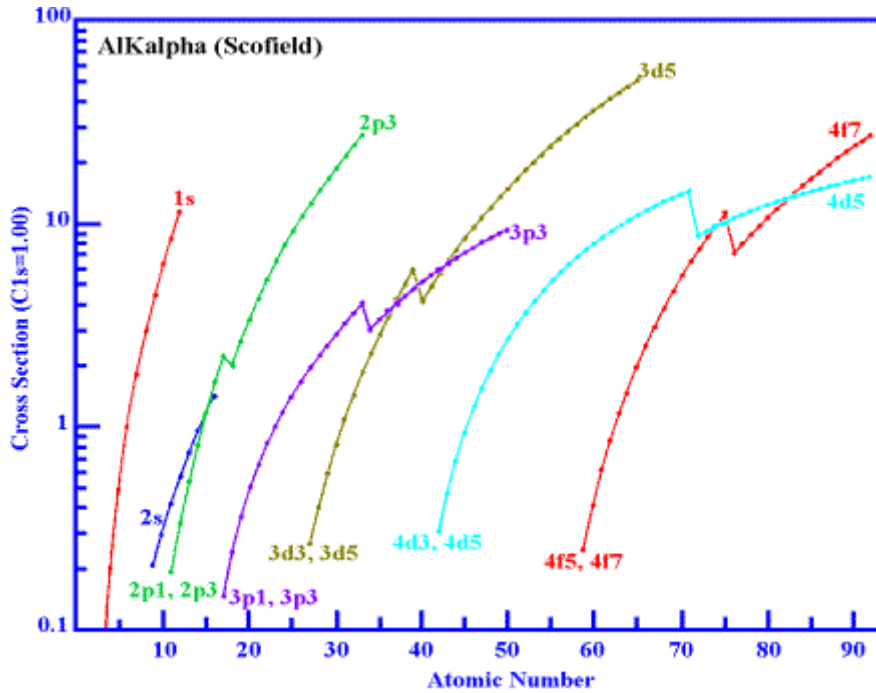
光子与物质原子(分子)碰撞后, 将全部能量传给原子中的电子, 而自身湮没, 它是一个共振吸收过程, 满足条件 $h\nu = \Delta E$ 。

电离过程中产生的光电子强度与整个过程发生的几率有关, 后者常称为电离截面 σ 。一个原子亚壳层的总截面 σ_{nl} 与电子的主量子数 n 和角量子数 l 有关。

$$\sigma_{n,l}(\varepsilon) = \frac{4}{3} \pi \alpha a_0^2 (2l+1)^{-1} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) \left[l R_{\varepsilon,l-1}^2 + (l+1) R_{\varepsilon,l+1}^2 \right]$$

式中: $-\varepsilon_{n,l}$ 为 (n, l) 壳层电子的结合能, ε 为光子动能, $R_{\varepsilon,l\pm 1}$ 是取决于束缚态和自由电子态波函数的矩阵元。由此当 n 一定时, 随 l 值增大, $\sigma_{n,l}$ 也增大; 当 l 一定时, 随 n 值增大, $\sigma_{n,l}$ 值变小。

对于电离截面 σ : ①由于光电子发射必须由原子的反冲来支持, 所以同一原子中轨道半径愈小的壳层 σ 愈大; ②轨道电子结合能与入射光能量愈接近, 电离截面 σ 愈大, 这是因为入射光总是激发尽可能深的能级中的电子; ③对于同一壳层, 原子序数 Z 愈大的元素, 电离截面 σ 愈大。



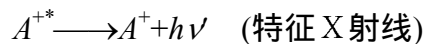
Calculated values of the cross section for Al K alpha radiation in terms of the C1s cross section

光电离有别于光吸收或发射的共振跃迁。超过电离的阈值能量的光子能够引起同样的电离过程。过量的能量将传给电子，以动能的形式出现。一般来讲，在接近阈值附近具有最高的截面值，而后随光子能量的不断增加而缓慢下降。

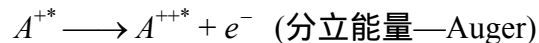
(2)、弛豫过程——二次过程(secondary process)

由电离过程产生的终态离子(A^{+*})是不稳定的，处于高激发态，它会自发发生弛豫(退激发)而变为稳定状态。这一弛豫过程分辐射弛豫和非辐射弛豫两种。

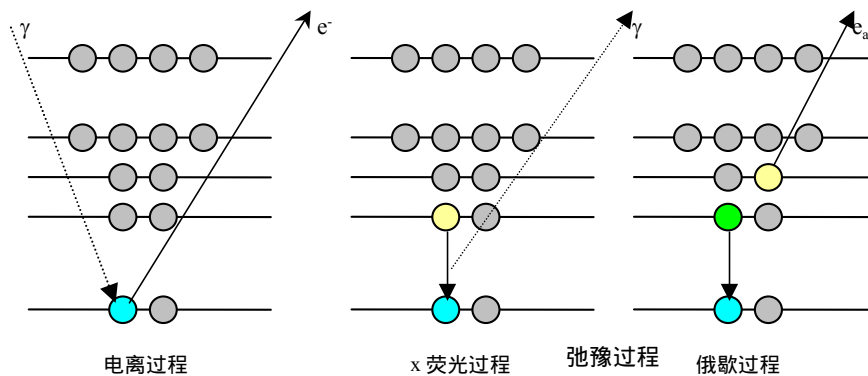
(i) X 荧光过程(辐射弛豫)：处于高能级上的电子向电离产生的内层电子空穴跃迁，将多余能量以光子形式放出。



(ii) 俄歇过程(非辐射弛豫)：



俄歇电子能量并不依赖于激发源的能量和类型。



二、结合能与化学位移

电子结合能(E_B)代表了原子中电子(n, l, m, s)与核电荷(Z)之间的相互作用强度, 可用XPS直接实验测定, 也可用量子化学从头计算方法进行计算。理论计算结果可以和XPS测得的结果进行比较, 更好地解释实验现象。

电子结合能是体系的初态(原子有 n 个电子)和终态(原子有 $n-1$ 个电子(离子)和一自由光电子)间能量的简单差。

$$E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$$

若无伴随光电发射的弛豫存在, 则 $E_B = -$ 轨道能量, 它可用非相对论的Hartree-Fock自洽场(HF-SCF)方法计算出来。

$$E_i^{SCF} = \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| i \right\rangle + \sum_M \left\langle i \left| \frac{-Z_M}{r_M} \right| i \right\rangle + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i^0 + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$$

1. Koopman 定理

原子体系发射光电子后, 原稳定的电子结构被破坏, 这时求解状态波函数和本征值遇到很大的理论困难。Koopman认为在发射电子过程中, 发射过程是如此突然, 以至于其它电子根本来不及进行重新调整。即电离后的体系同电离前相比, 除了某一轨道被打出一个电子外, 其余轨道电子的运动状态不发生变化, 而处于一种“冻结状态”(突然近似(Sudden Approximation))。这样, 电子的结合能应是原子在发射电子前后的总能量之差。由于终态 $N-1$ 个电子的能量和空间分布与电子发射前的初态相同, 则

$$\begin{aligned} E^i &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \\ E^f &= -\varepsilon_K^0 + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^0 + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i=1}^n (2J_{iK} - K_{iK}) \\ \therefore E_B &= E^f - E^i = -\varepsilon_K^0 - \sum_{i=1}^n (2J_{iK} - K_{iK}) = -\varepsilon_K \end{aligned}$$

此即Koopmans定理。

测量的 E_B 值与计算的轨道能量有10-30 eV的偏差, 这是因为这种近似完全忽略了电离后终态的影响, 实际上初态和终态效应都会影响测量的 E_B 值。

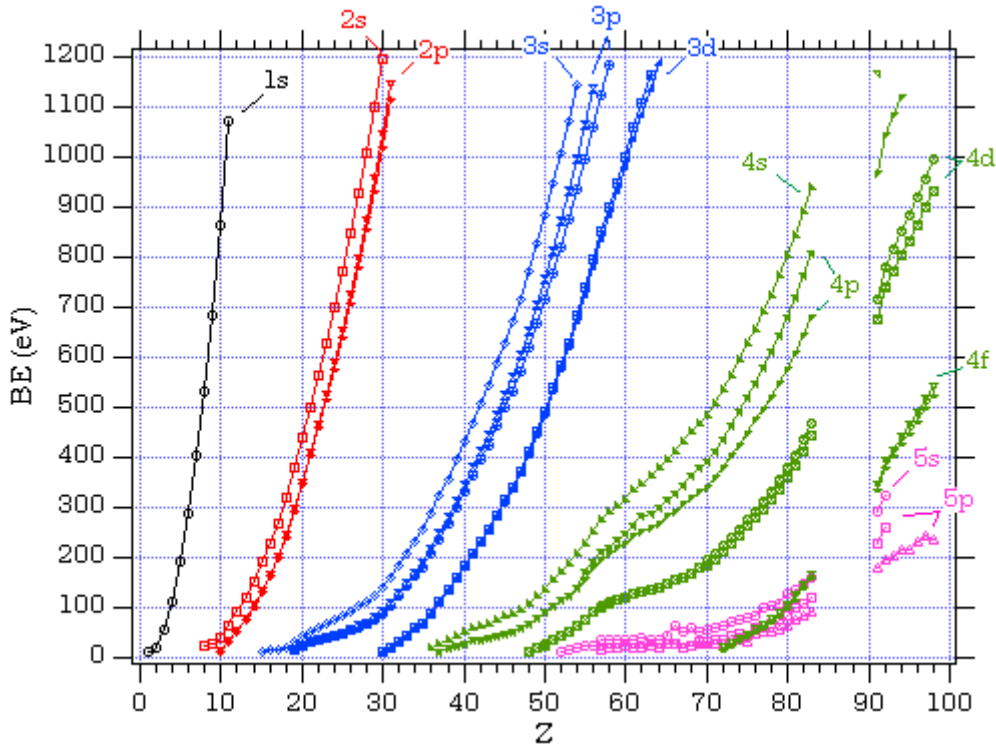
电子由内壳层出射, 结果使原来体系的平衡场破坏, 形成的离子处于激发态。其余轨道的电子将作重新调整, 电子轨道半径会出现收缩或膨胀, 这种电子结构的调整, 称为电子弛豫。

弛豫结果使离子回到基态, 并释放出弛豫能 δE_{relax} 。由于弛豫过程大体和光电发射同时进行, 所以弛豫使出射的光电子加速, 提高了光电子动能。

$$E_B^{ad}(K) = E_B^{KT}(K) - \delta E_{relax} = -E_B^{SCF} - \delta E_{relax}$$

此外, 考虑到相对论效应和电子相关作用, 有:

$$E_B^V = -E^{SCF} - \delta E_{relax} + \delta E_{relat} + \delta E_{corr}$$



2. 初态效应

如方程 $E_B = E_i(n-1) - E_i(n)$ 所表明，初态和终态效应都对观察的结合能 E_B 有贡献。初态即是光电发射之前原子的基态。如果原子的初态能量发生变化，例如与其它原子化学成键，则此原子中的电子结合能 E_B 就会改变。 E_B 的变化 ΔE_B 称为化学位移。

原子因所处化学环境不同而引起的内壳层电子结合能变化，在谱图上表现为谱峰的位移，这种现象即为化学位移。

所谓某原子所处化学环境不同有两方面的含义：一是指与它相结合的元素种类和数量不同；二是指原子具有不同的化学价态。

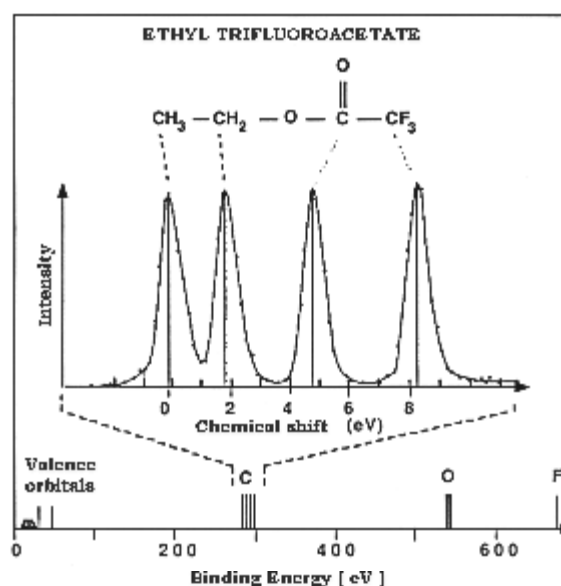
在初级近似下，元素的所有芯能级 E_B 具有相同的化学位移。

$$\Delta E_B = -\Delta \epsilon_k$$

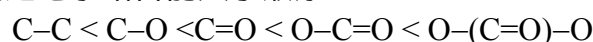
通常认为初态效应是造成化学位移的原因。所以随着元素形式氧化态的增加，从元素中出射的光电子的 E_B 亦会增加。这假设像弛豫这样的终态效应对不同的氧化态有相似的大小。对大多数样品而言， ΔE_B 仅以初态效应项表示是足够的。

如纯金属铝原子 Al^0 (零价)，其 $2p$ 轨道电子结合能为72.7eV；当它与氧化合成 Al_2O_3 后，铝为正三价 Al^{+3} ，这时 $2p$ 轨道电子结合能为74.7eV，增大了2eV。再如硫随其形式氧化态从-2(Na_2S)到+6(Na_2SO_4)价的价态升高S 1s轨道的结合能 E_B 增加近8 eV。除少数元素(如Cu、Ag等)芯电子结合能位移较小在XPS谱图上不太明显外，一般元素化学位移在XPS谱图上均有可分辨的谱峰。

【例】三氟醋酸酯中C1s轨道电子结合能位移。



聚合物中碳 C 1s 轨道电子结合能大小顺序:



这与初态效应是一致的。由于随氧原子与碳原子成键数目的增加，碳将变得更加正荷电，导致 C1s 结合能 E_B 的增加。

仅用初态效应解释化学位移必须谨慎，在一些例子中终态效应可极大地改变形式氧化态与 E_B 的关系。

(1). 原子势能模型(Atom Potential Model) — 化学位移的定性图象

根据原子势能模型:

$$E_B = V_n + V_v$$

这里: E_B 为内层电子结合能; V_n 为核势; V_v 为价电子排斥势, 为负值。

原子氧化后, 价轨道留下空穴, 排斥势绝对值变小, 核势的影响上升, 使内壳层向核紧缩, 结合能增加。反之原子在还原后价轨道上增加新的价电子, 排斥势能绝对值增加, 核对内壳层的作用因价电子的增加而减弱, 使内壳层电子结合能下降。所以氧化与还原对内层电子结合能影响的规律有:

- ✧ 氧化作用使内层电子结合能上升, 氧化中失电子愈多, 上升幅度愈大。
- ✧ 还原作用使内层电子结合能下降, 还原中得电子愈多, 下降幅度愈大。
- ✧ 对于给定价壳层结构的原子, 所有内层电子结合能的位移几乎相同。

(2). 电荷势模型(Charge Potential Model)

化学位移的理论计算除了用量子化学方法外, 还可以通过对体系在适当简化假设并建立一定的物理模型进行。电荷势模型最早由 Siegbahn 和 Fadly 所提出。该模型假定分子中的原子可用一个空心的非重叠的静电球壳包围一个中心核来近似, 原子的价电子形成最外电荷壳层, 它对内层轨道上的电子起屏蔽作用, 因此价壳层电荷密度的改变必将对内壳层轨道电子结合能产生一定的影响。电荷密度改变的主要原因是发射光电子的原子在与其它原子化合成键时发生了价电子的转移, 而与其成键的原子的价电子结构的变化也是造成结合能位移的一个因素。这样, 结合能位移可表示为

$$\Delta E_B^A = \Delta E_V^A + \Delta E_M^A$$

式中 ΔE_V^A 表示分子M中A原子本身价电子的变化对化学位移的贡献; ΔE_M^A 则表示分子M中其它原子的价电子变化对A原子内层电子结合能的贡献。所以

$$E_B = E_B^0 + kq_i + \left(\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \right)$$

式中: 常数 k 为原子中内壳层电子同价电子间的平均相互作用, 可由实验确定; q_i 表示分子M中原子 i 的价壳层电荷; q_j 表示与原子 i 成键的其它原子上的价电荷; r_{ij} 表示其它成键原子和 i 原子之间的平均距离。

显然, 随着形成化学键原子上的正电荷增加, E_B 将增大。

方程右边最后一项因其与晶体的晶格势的相似性, $V_i = \sum q_j / r_{ij}$, 常称为 Madelung 势, 此项代表着通过化学键的形成周围原子上的电荷 q_j 的增加或减少的事实。因而方程右边第二和第三项具有相反的符号。

应用以上方程, 态1和态2之间的化学位移现在可表成:

$$\Delta E_B = k [q_i(2) - q_i(1)] + V_i(2) - V_i(1)$$

$$\Delta E_B = k \Delta q_i + \Delta V_i$$

这里 Δq_i 表示 i 原子的价壳层电荷变化(相对于自由原子); ΔV_i 表示周围其它原子中的势能变化。 V_i 为分子M中除原子 i 以外其它原子的价电子在 i 原子处所形成的电荷势(原子间有效作用势或分子电位)。

原子间有效作用势 V_i 可按点电荷处理, q_j 则用 Pauling 半经验方法求得, 即

$$V_i = \sum q_j / r_{ij}$$

$$\Delta q_i = Q_i + \sum nI$$

式中的 Q_i 为原子 i 上的形式电荷(formal charge), 它定义为化学键上所有共享电子在原子间均等分配时 i 原子上的净电荷, 它和化合物的共振结构形式有关, 取值可正可负。如 i 原子失去电子, 则 $Q_i > 0$; 如 i 原子获得电子, 则 $Q_i < 0$; 纯共价键, $Q_i = 0$ 。 n 为原子 i 和其它原子相结合时的平均键数。对于单键, $n=1$, 双键 $n=2$, 叁键 $n=3$ 。 I 为原子 i 与其它原子所形成的化学键的部分离子特性, 数值亦有正负之分。 $\sum nI$ 表示对于原子 i 的所有化学键求和。 I 的半经验计算方程为

$$I = \frac{X_i - X_j}{|X_i - X_j|} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_i - X_j)^2 \right] \right\}$$

其中 X_i, X_j 为所研究原子和相联原子的 Pauling 电负性。如果原子上存在 ± 1 个形式电荷, 则

$$X(+1) = X(Z) + \frac{2}{3} [X(Z+1) - X(Z)]$$

$$X(-1) = X(Z) + \frac{2}{3} [X(Z+1) - X(Z)]$$

化学位移的某些经验规律

a). 同一周期内主族元素原子的内层结合能位移 ΔE_B 将随它们的化合价升高成线性增加。而过渡金属元素的化学位移随化合价的变化出现相反规律。

b). 分子中某原子的内层电子结合能位移量 ΔE_B 同和它相结合的原子电负性之和 $\sum X$ 有一定的线性关系。(Group shift method)

3. 终态效应

由结合能的定义式 $E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$ ，在光电发射过程中，由于终态的不同，电子结合能的数值就有差别。电子的结合能与体系的终态密切相关。因此这种由电离过程中引起的各种激发产生的不同体系终态对电子结合能的影响称为终态效应。弛豫便是一种终态效应。事实上，电离过程中除了弛豫现象外，还会出现诸如多重分裂，电子的震激(Shake up)和震离(Shake off)等激发状态。这些复杂现象的出现同体系的电子结构密切相关，它们在XPS谱图上表现为除正常光电子主峰外，还会出现若干伴峰，使得谱图变得复杂。解释谱图并由此判断各种可能的相互作用，获得体系的结构信息，这是当前推动XPS发展的重要方面，也是实用光电子谱经常遇到的问题。

(1). 弛豫效应

在光电离过程中由于体系电子结构的重新调整，弛豫作用使得XPS谱线向低结合能方向移动。弛豫是一种普遍现象。弛豫可分为原子内项(intra-atomic term)和原子外项(extra-atomic term)两部分。所谓原子内项是指单独原子内部电子的重新调整所产生的影响，对自由原子只存在这一项。原子外项是指与被电离原子相关的其它原子其电子结构重新调整所产生的影响，对于分子和固体，这一项占有相当的比例。这样弛豫能可表示为

$$\begin{aligned}\delta E_{relax} &= \delta E_{relax}^{intra} + \delta E_{relax}^{extra} \\ I_K &= I_0 + \delta E_{relax}\end{aligned}$$

XPS谱中的主峰(光电子峰)相当于绝热结合能的位置(对应于离子基态)。由于弛豫能的存在，使得光电子主峰的位置降低了(亦即如果不存在弛豫过程的话，主峰应位于 $-\varepsilon_K$ 的位置)。由加合规则($I_K = -\varepsilon_K = \sum_i I_i \cdot E_B(i) / \sum_i I_i$ ，即Koopmans近似的结合能 I_K 是绝热结合能与其它终态(伴峰)的能量加权平均值)得到：弛豫能越大，相应引起的卫星伴峰也就应更强更多。所以XPS中的伴峰是弛豫过程释放的弛豫能的产物。

(2). 多重分裂(静电分裂)

一个多电子体系内存在着复杂的相互作用，它们包括原子核和电子的库仑作用，各电子间的排斥作用、轨道角动量之间，自旋角动量之间的作用，以及轨道角动量和自旋角动量之间的耦合作用等等。因此一旦从基态体系激出一个电子，上述各种相互作用便将受到不同程度的扰动而使体系出现各种可能的激发状态。

当原子或自由离子的价壳层拥有未配对的自旋电子，即当体系的总角动量 J 不为零时，那么光致电离所形成的内壳层空位便将同价轨道未配对自旋电子发生耦合，使体系出现不只一个终态。相应于每个终态，在XPS谱图上将有一条谱线对应，这就是多重分裂。

对于一般具有未填满价壳层电子的体系，如设初始轨道和自旋角动量为 L, S ，电离后终态离子的轨道和自旋角动量为 L', S' ，则电离前后的角动量间应满足选择定则：

$$|L-l| \leq L' \leq |L+l|, S' = S \pm 1/2, S' \geq 0$$

或 $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\Delta S = S' - S = \pm 1/2$$

式中 l 表示发生电离轨道的角量子数。对于价壳层完全填满电子的体系的电离，只能有一个 $L'=l$, $S'=1/2$ 的终态，在XPS谱图上只有一条谱线。对于价壳层未完全填满电子的体系，因为轨道角动量和自旋角动量中至少有一个不为零，按照光电发射选择定则，电离时将出现不只一个终态，相应地在XPS谱图上会出现几条相互紧邻的谱线。因为内壳层自旋和轨道角动量均为零，所以体系总角动量 L 和 S 就等于价壳层的轨道和自旋角动量。

分裂间隔正比于 $(2S+1)$ ，这里 S 为价壳层中未成对电子的总自旋。内层芯电子电离后产生的两个分裂峰面积比应为

$$\frac{I(S + \frac{1}{2})}{I(S - \frac{1}{2})} = \frac{S + 1}{S}$$

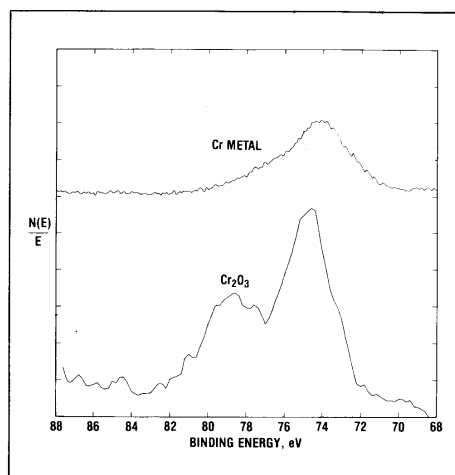


Figure 10. Multiplet splitting in the Cr 3s line.

如稀土金属(4 f 轨道上有未成对电子存在)的4 s 能级表现有强的分裂，过渡金属(3 d 轨道上有未成对电子存在)的3 s 能级表现有强的分裂。因此利用 s 能级的多重分裂现象可以研究分子中未成对电子的存在情况。

(3). 多电子激发

样品受X射线辐照时产生多重电离的几率很低，但却存在多电子激发过程。每吸收一个光子出现多电子激发过程的总几率可高达20%。最可能发生的是两电子过程，其几率大致是三电子过程的十倍。

在光电发射中，由于内壳层形成空位，原子中心电位发生突然变化将引起价壳层电子的跃迁，这里有两种可能：如果价壳层电子跃迁到更高能级的束缚态，则称之为电子的震激(Shake up)；如果价壳层电子跃迁到非束缚的连续状态成了自由电子，则称此过程为电子的震离(Shake off)。震激和震离的特点是它们均属单极激发和电离，电子激发过程只有主量子数改变，跃迁发生只可能是 $ns \rightarrow n's$, $np \rightarrow n'p$ ，电子的角量子数和自旋量子数均不变，因此有

$$\Delta J = \Delta L = \Delta S = 0。$$

无论是震激还是震离均消耗能量，这将使最初形成的光电子动能下降。通常震激谱比较弱，只有用高分辨的XPS谱仪才能测出；震离信号极弱而被淹没于背底之中，一般很难测出。

由于电子的震激和震离是在光电发射过程中出现的，本质上也是一种弛豫过程，所以对震激谱的研究可获得原子或分子内弛豫信息。同时震激谱的结构还受到原子化学环境的影响，它的表现对研究分子结构是很有价值的。

震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。

Table 3 — General guide to paramagnetic species
 Multiplet splitting and shake-up lines are generally expected in the paramagnetic states below.

Atomic No.	Paramagnetic States	Diamagnetic States
22	Ti ⁺² , Ti ⁺³	Ti ⁺⁴
23	V ⁺² , V ⁺³ , V ⁺⁴	V ⁺⁵
24	Cr ⁺² , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁴ , Cr ⁺⁵	Cr ⁺⁶
25	Mn ⁺² , Mn ⁺³ , Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁵	Mn ⁺⁷
26	Fe ⁺² , Fe ⁺³	K ₄ Fe(CN) ₆ , Fe(CO) ₅ Br ₂
27	Co ⁺² , Co ⁺³	CoB, Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃ , K ₃ Co(CN) ₆ , Co(NH ₃) ₆ Cl ₃
28	Ni ⁺²	K ₂ Ni(CN) ₄ , square planar complexes
29	Cu ⁺²	Cu ⁺¹
42	Mo ⁺⁴ , Mo ⁺⁵	Mo ⁺⁶ , MoS ₂ , K ₄ Mo(CN) ₆
44	Ru ⁺³ , Ru ⁺⁴ , Ru ⁺⁵	Ru ⁺²
47	Ag ⁺²	Ag ⁺¹
58	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴
59-70	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb compounds	
74	W ⁺⁴ , W ⁺⁵	W ⁺⁶ , WO ₂ , WCl ₄ , WC, K ₄ W(CN) ₆
75	Re ⁺² , Re ⁺³ , Re ⁺⁴ , Re ⁺⁵ , Re ⁺⁶	Re ⁺⁷ , ReO ₃
76	Os ⁺³ , Os ⁺⁴ , Os ⁺⁵	Os ⁺² , Os ⁺⁶ , Os ⁺⁸
77	Ir ⁺⁴	Ir ⁺³
92	U ⁺³ , U ⁺⁴	U ⁺⁶

例如Cu/CuO/Cu₂O系列化合物，用通常的结合能位移或俄歇参数来鉴别它们是困难的。但是这三种化合物中Cu的2p_{3/2}和2p_{1/2}电子谱线的震激伴峰却明显不同，其中Cu和Cu₂O没有2p_{3/2}谱线的震激伴峰，而CuO却有明显的震激伴峰。

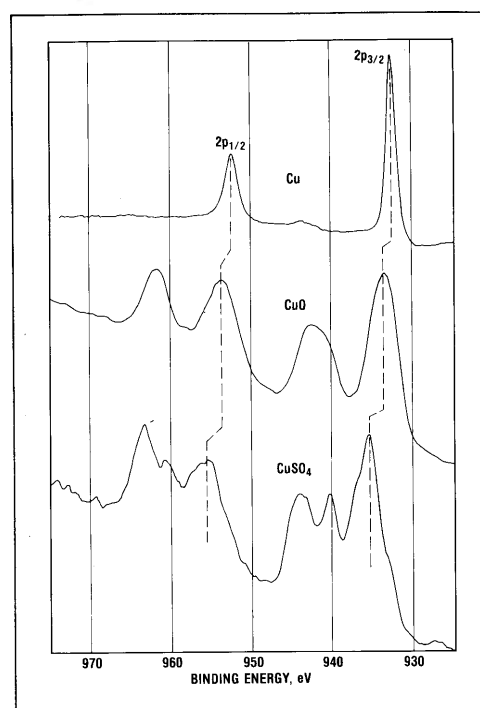


Figure 8. Examples of shake-up lines observed with the copper 2p spectrum.

4. 结合能的参考基准

用XPS测定芯电子结合能并企图同理论计算结果进行比较时，自然要提出能量参考基准问题。对孤立原子，轨道结合能的定义是把电子从所在轨道移到无穷远处所需的能量，是以"自由电子"能级为参考基准，称为"真空能级"。

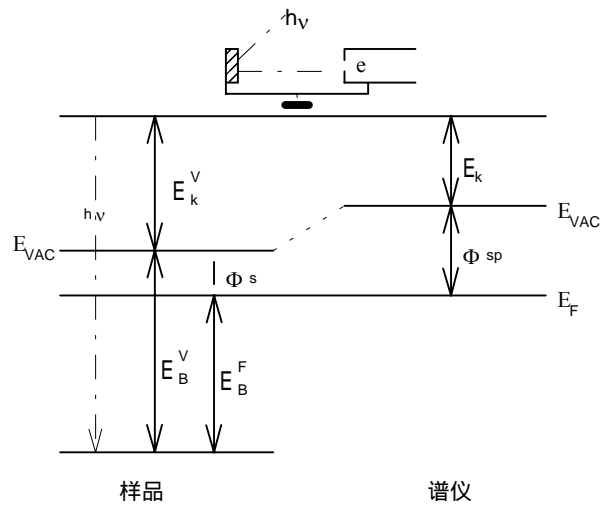
$$E_B^V = h\nu - E_K^V$$

对固体样品，必须考虑晶体势场和表面势场对光电子的束缚作用等。对于导体而言，当它和谱仪有良好的电接触时，其Fermi能级和谱仪的Fermi能级重合。常取Fermi能级作为能量的参考点。这时能量守恒方程为：

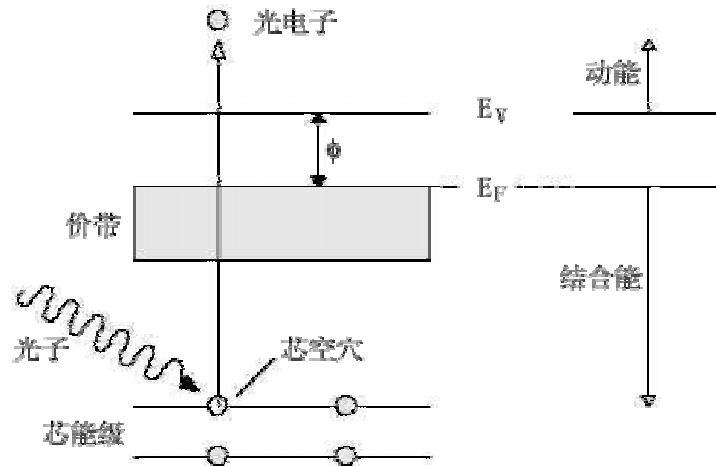
$$E_B^V = h\nu - E_k - (\Phi_{sp} - \Phi_s)$$

$$E_B^F = h\nu - E_k - \Phi_{sp} = h\nu - E_k^V - \Phi_s$$

$$E_B^V = E_B^F + \Phi_s$$



5. 固体中的光电发射



- (1) 光吸收过程非常快($\sim 10^{-16}$ s);
- (2) 若光子能量小于材料的表面功函数, $h\nu < \Phi$, 无光电发射发生;
- (3) 若 $E_B + \Phi > h\nu$, 无从该能级的光电发射;
- (4) 光电发射强度与光子强度成正比;
- (5) 需要单色的(X-ray)入射光束;
- (6) 每种元素都有唯一的一套芯能级, 其结合能可用作元素的指纹;
- (7) 结合能随能级变化: $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s) \dots$
- (8) 轨道结合能随Z增加: $E_B(\text{Na } 1s) < E_B(\text{Mg } 1s) < E_B(\text{Al } 1s) \dots$
- (9) 轨道结合能并不受同位素影响: $E_B(^7\text{Li } 1s) = E_B(^6\text{Li } 1s)$.

三、XPS谱的一般特性(General Features)

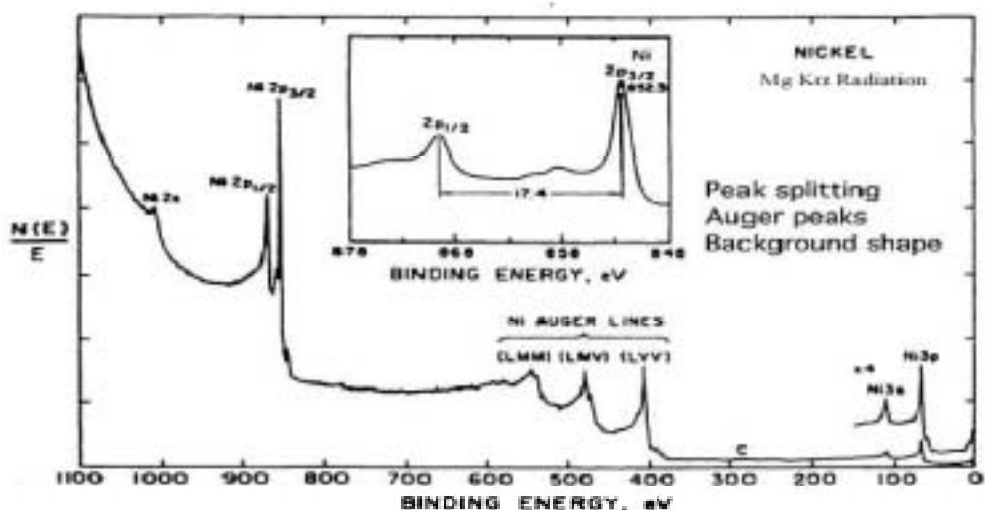
在XPS谱图中可观察到几种类型的谱峰。一部分是基本的并总可观察到，另一些依赖于样品的物理和化学性质。

光电发射过程常被设想为三步（三步模型）：

- (I). 吸收和电离（初态效应）；
- (II). 原子响应和光电子产生（终态效应）；
- (III). 电子向表面输运并逸出（外禀损失）。

所有这些过程都对XPS谱的结构有贡献。

1. XPS 谱图的初级结构



(1). 光电子谱线(photoelectron lines)

- 强度。
- 峰宽。
- 对称性。金属中的峰不对称性是由金属 E_F 附近小能量电子-空穴激发引起，即价带电子向导带未占据态跃迁。不对称度正比于费米能级附近的电子态密度。
- 化学位移。

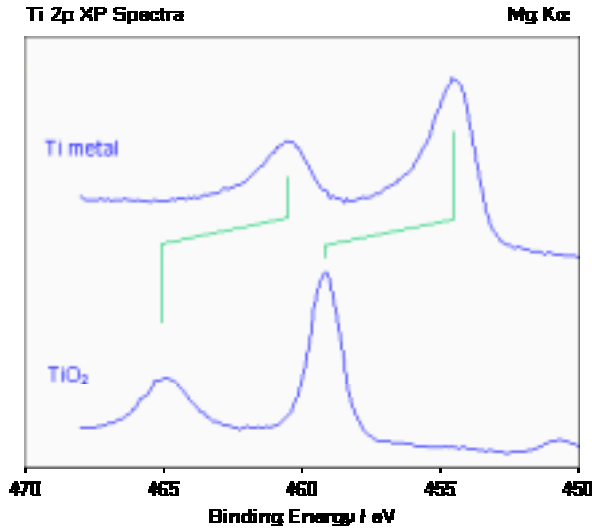
化学位移与原子上的总电荷有关（电荷减少 \rightarrow 结合能 E_B 增加）

- 取代物的数目
- 取代物的电负性
- 形式氧化态

化学位移通常被认为是初态效应。

如对于Ti和Ti⁴⁺的Ti 2 $p_{1/2}$ 和Ti 2 $p_{3/2}$ 的化学位移。电荷从Ti \rightarrow Ti⁴⁺减少，所以2p轨道弛豫到较高结合能位置。

化学位移信息对官能团、化学环境和氧化态是非常有力工具。



(2). 非弹性背底.

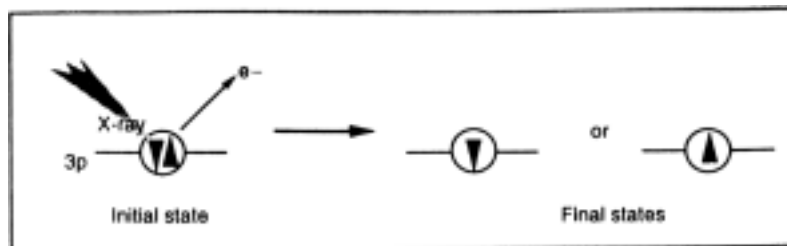
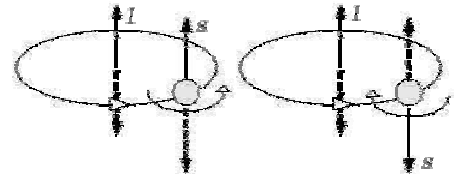
XPS谱显示出一特征的阶梯状背底，光电发射峰的高结合能端背底总是比低结合能端的高。这是由于体相深处发生的非弹性散射过程（外禀损失）造成的。平均来说，只有靠近表面的电子才能无能量损失地逸出，在表面中较深处的电子将损失能量并以减小的动能或增大的结合能的面貌出现，在表面下非常深的电子将损失所有能量而不能逸出。

(3). 俄歇电子谱线(Auger lines).

由弛豫过程中(芯能级存在空穴后)原子的剩余能量产生。它总是伴随着XPS，具有比光电发射峰更宽和更为复杂的结构，其动能与入射光子的能量 $h\nu$ 无关。

(4). 自旋-轨道分裂(SOS).

自旋-轨道分裂是一初态效应。对于具有轨道角动量的轨道电子，将会发生自旋(s)磁场与轨道角动量(l)的耦合。总角动量 $j = |l \pm s|$ 。对每个 j 值自旋-轨道分裂能级的简并度 $= 2j + 1$ 。



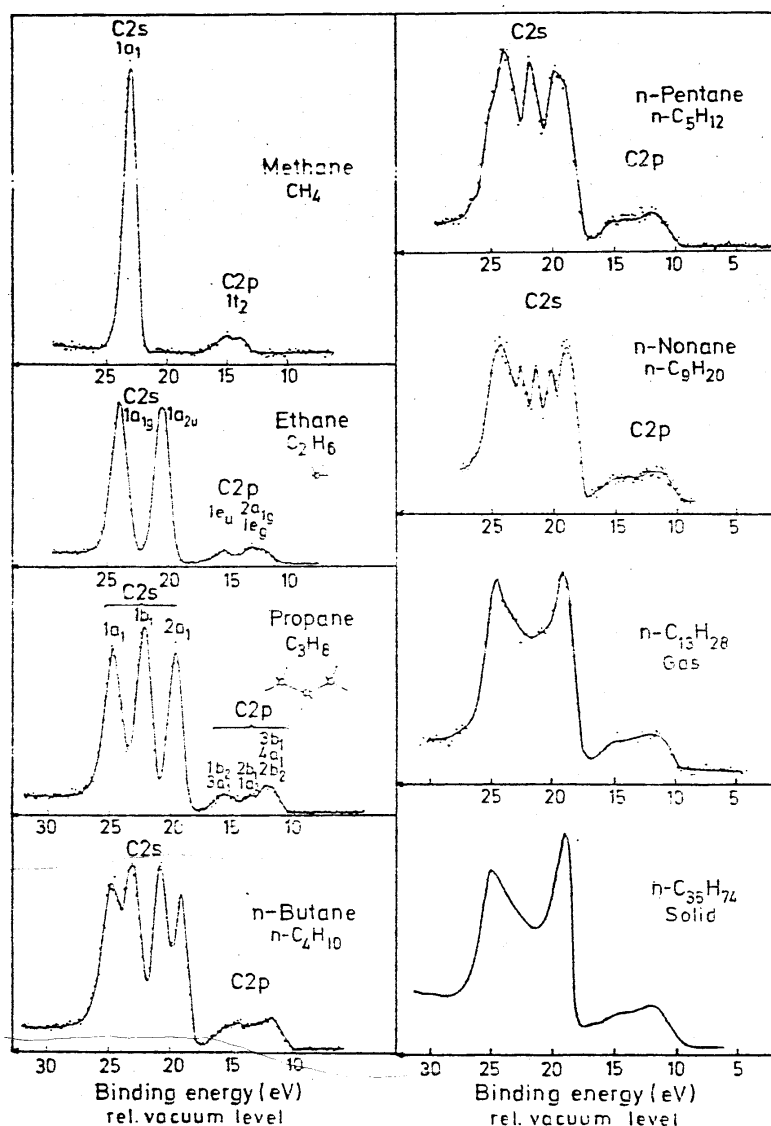
l quantum number = $l + s$

$l = 1$ $p_{1/2}$ $p_{3/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 1 : 2	$l = 2$ $d_{3/2}$ $d_{5/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 2 : 3	$l = 3$ $f_{5/2}$ $f_{7/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$ Area ratio 3 : 4
--	--	--

- ☞ s 轨道无自旋-轨道分裂 – XPS中单峰
- ☞ $p, d, f \dots$ 轨道是自旋-轨道分裂的 – XPS中双峰
- ☞ 双峰中低 j 值的结合能 E_B 较高($E_B 2p_{1/2} > E_B 2p_{3/2}$)
- ☞ 自旋-轨道分裂的大小随 Z 增加
- ☞ 自旋-轨道分裂的大小随与核的距离增加(核屏蔽增加)而减小

(5). 价电子结构

两个以上的原子以电子云重叠的方式形成化合物，根据量子化学计算结果表明，各原子内层电子几乎仍保持在它们原来的原子轨道上运行，只有价电子才形成有效的分子轨道而属于整个分子。正因如此，不少元素的原子在它们处在不同化合物分子中的X-射线内层光电子的结合能值并没有什么区别，在这种场合下研究内层光电子线的化学位移便显得毫无用处，如果观测它们的价电子谱，有可能根据价电子线的结合能的变化和价电子线的峰形变化的规律来判断该元素在不同化合物分子中的化学状态及有关的分子结构。价电子谱线对有机物的价键结构很敏感，其价电子谱往往成为有机聚合物唯一特征的指纹谱，具有表征聚合物材料分子结构的作用。目前用XPS研究聚合物材料的价电子线，以期得到这类材料的分子结构的信息的工作已得到了相当的发展。



2. XPS 谱图的次级结构

i. X射线卫星峰(X-ray satellites).

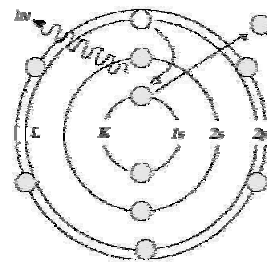
为观察XPS中的锐光电发射线，X射线源必须是单色的。基于X射线荧光源的X射线发射： $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ 和 $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ 跃迁产生软X射线 $K\alpha_{1,2}$ 辐射(不可分辨的双线)

在双电离的Mg或Al中的同一跃迁产生 $K\alpha_{3,4}$ 线，其光子能量 $h\nu$ 比 $K\alpha_{1,2}$ 约高9–10 eV。

$3p \rightarrow 1s$ 跃迁产生 $K\beta$ X射线。

X射线源通常是非单色的，所以X射线荧光发射线叠加在宽的背底上(韧制辐射)。

非单色X射线源会在XPS谱低结合能端产生“鬼峰”。



ii. 震激谱线(shake-up lines).

震激特征在与顺磁物质关联的过渡金属氧化物中是十分普遍的。

有机物中碳的震激峰与芳香或不饱和结构相关。 $C 1s(\pi \rightarrow \pi^*) = 291.7 \text{ eV}$

iii. 多重分裂(multiplet splitting).

偶尔会看到s轨道的分裂。与价壳层中存在未配对电子相关。

在存在开壳层的情形下，发生在来自于闭壳层的光电发射之中。

iv. 能量损失谱线(energy loss lines).

光电子向表面迁移过程中发生的分立损失结构(外禀)卫星峰。如带间电子激发或等离子体激元的激发。

任何具有足够能量的电子通过固体时，可以引起导带“电子气”的集体振荡。因材料的不同，这种集体振荡的特征频率也不同，故而所需要的激发能亦因之而异。体相等离子体激元振荡基频为 ω_b ，其能量损失是量子化的($\hbar\omega_b$)。由于受到多次损失，故而在谱图上呈现一系列等间距的峰，强度逐渐减弱。

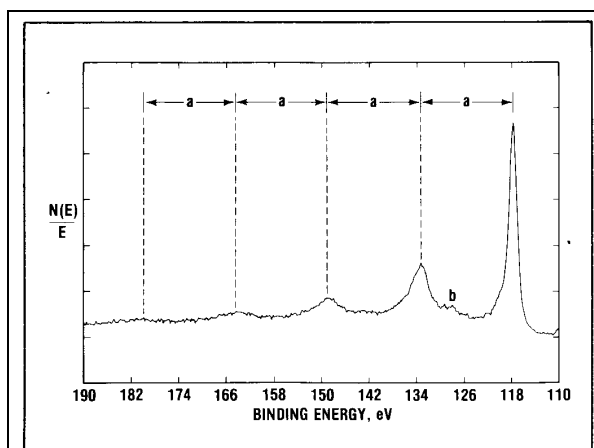


Figure 12. Energy loss (plasmon) lines associated with the 2s line of aluminum ($a = 15.3\text{eV}$; note surface plasmon at b).

四、定性分析

尽管X射线可穿透样品很深，但只有样品近表面一薄层发射出的光电子可逃逸出来。电子的逃逸深度和非弹性散射自由程为同一数量级，范围从致密材料如金属的约1nm到许多有机材料如聚合物的5nm。因而这一技术对固体材料表面存在的元素极为灵敏。这一基本特征，再加上非结构破坏性测试能力和可获得化学信息的能力，使得XPS成为表面分析的极有力工具。

由于XPS谱能提供材料表面丰富的物理、化学信息，所以它在凝聚态物理学、电子结构的基本研究、薄膜分析、半导体研究和技术、分凝和表面迁移研究、分子吸附和脱附研究、化学研究（化学态分析）、电子结构和化学键（分子结构）研究、异相催化、腐蚀和钝化研究、分子生物学、材料科学、环境生态学等学科领域都有广泛应用。它可提供的信息有样品的组分、化学态、表面吸附、表面态、表面价电子结构、原子和分子的化学结构、化学键合情况等。

1. 元素组成鉴别:

目的: 给出表面元素组成、鉴别某特定元素的存在性。

方法: 通过测定谱中不同元素芯光电子峰的结合能直接进行。元素定性的主要依据是组成元素的光电子线和俄歇线的特征能量值。具唯一性。

工具: XPS标准谱图手册和数据库

步骤:

(1).全谱扫描(Survey scan)

对于一个化学成分未知的样品，首先应作全谱扫描，以初步判定表面的化学成分。在作XPS分析时，全谱能量扫描范围一般取0~1200eV，因为几乎所有元素的最强峰都在这一范围之内。

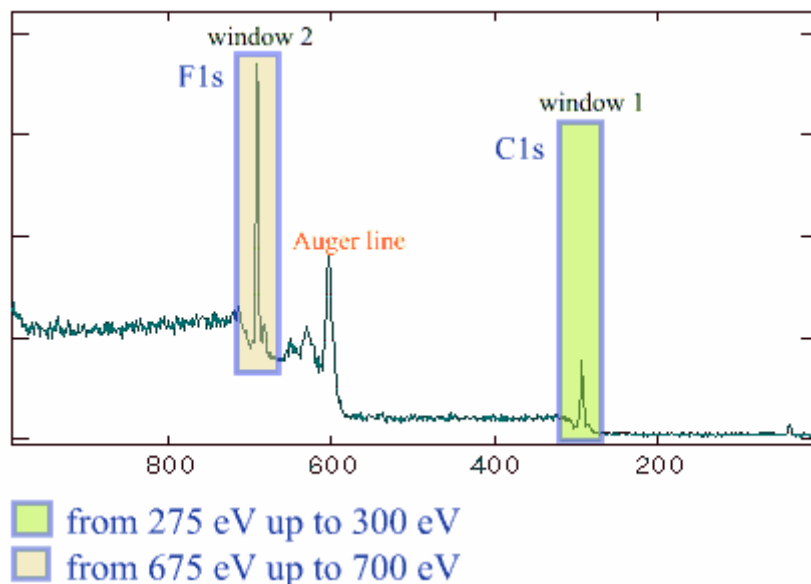
通过对样品的全谱扫描，在一次测量中我们就可检出全部或大部分元素。由于各种元素都有其特征的电子结合能，因此在能谱中有它们各自对应的特征谱线，即使是周期表中相邻的元素，它们的同种能级的电子结合能相差也还是相当远的。所以可根据这些谱线在能谱图中的位置来鉴定元素种类。

就一般解析过程而言，①我们总是首先鉴别那些总是存在的元素的谱线，特别是C和O的谱线；②其次鉴别样品中主要元素的强谱线和有关的次强谱线；③最后鉴别剩余的弱谱线，假设它们是未知元素的最强谱线；④对于 p, d, f 谱线的鉴别应注意它们一般应为自旋双线结构，它们之间应有一定的能量间隔和强度比。

鉴别元素时需排除光电子谱中包含的俄歇电子峰。区分出俄歇电子峰的方法是分别Mg K α 和Al K α 采集二张谱，其中动能位移的是光电子峰，不位移的是俄歇电子峰。

(2). 窄区扫描(Narrow scan or Detail scan)

对感兴趣的几个元素的峰，可进行窄区域高分辨细扫描。目的是为了获取更加精确的信息，如结合能的准确位置，鉴定元素的化学状态，或为了获取精确的线形，或者为了定量分析获得更为精确的计数，或为了扣除背景或峰的分解或退卷积等数学处理。



2. 化学态分析

依据：化学位移和各种终态效应以及价电子能带结构等。

XPS主要通过测定内壳层电子能级谱的化学位移可以推知原子结合状态和电子分布状态。

i. 光电子谱线化学位移(Photoelectron line chemical shifts and separations).

一定元素的芯电子结合能会随原子的化学态(氧化态、晶格位和分子环境等)发生变化(典型值可达几个eV)—即化学位移。这一化学位移的信息是元素状态分析与相关的结构分析的主要依据。

除惰性气体元素与少数位移较小的元素外，大部分元素的单质态、氧化态与还原态之间都有明显的化学位移，如C1s: TiC(281.7eV)，石墨(284.3eV)，CO₂(297.5eV)。因而XPS常被用来作氧化态的测定。与用核磁共振分析非等效C和非等效H一样，XPS光电子线的位移还非常普遍地用来区别分子中非等效位置的原子。在有机化合物的结构分析上较之NMR更优越的是可分析除H、He以外的全周期表元素。

内层电子结合能的化学位移反映了原子上电荷密度的变化，有机分子中各原子的电荷密度受有机反应历程中各种效应的影响，因而利用内层电子的光电子线位移，可以研究有机反应中的取代效应、配位效应、相邻基团效应、共扼效应、混合价效应和屏蔽效应等的影响。有机分子的基团位移法更直接地根据化学位移给出分子结构。

通过光电子线的化学位移可进行表面物理、化学吸附、金属氧化膜、聚合物表面改性、电极过程和产物、摩擦学、催化剂与催化动力学方面的各种化学状态与结构分析。

化学态的分析主要依赖谱线能量的精确测定。对绝缘样品应进行精确的静电荷电校正。

ii. 俄歇谱线化学位移和俄歇参数(Auger line chemical shifts and the Auger parameter).

俄歇参数：用能量100~3000eV的X射线激发，绝大部分元素除有光电子发射外，还可发射出俄歇电子，因此XPS谱中常伴随着AES谱。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。所以俄歇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常比XPS光电子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。

$$\alpha^* \equiv E_K(ijk) + E_B(l)$$

iii. 震激谱线(Shake-up lines)

震激现象最频繁地出现在过渡元素、稀土元素和铜系元素的顺磁化合物的XPS谱中，因此常用震激效应的存在与否来鉴别顺磁态化合物的存在与否。

C 1s 震激谱线与不饱和有机化合物结构相关。

iv. 多重分裂(Multiplet splitting)

这种现象普遍发生在过渡元素及其化合物里，其裂分的距离往往是对元素的化学状态的表征。根据谱线是否劈裂，裂分的距离有多大，再结合谱线能量的位移和峰形的变化，常常能准确地确定一元素的化学状态。由于裂分距离与荷电无关，这对绝缘样品的分析尤其有利。在很多例子中耦合效应被震激效应掩盖和干扰，所以在化学状态分析中，从谱线裂分所获得的信息必须与其他信息相结合，才能作出可靠的判断。

v. 俄歇线形(Auger line shape)

价壳层俄歇线，如KVV、LVV、LMV等，它们的外形与一定的化学状态有着内在的联系。

对于大部分元素光电子线有较大的化学位移，用XPS作价态分析、对化合物分子或晶格点阵中同种元素的非等效原子的分析都是很有成效的，在很大程度上可以取代IR和NMR。对于光电子线化学位移不明显的元素、过渡元素、稀土元素等则可以借助俄歇参数、震激效应、多重分裂效应、甚至谱线的形态等，对其化学状态进行分析。这些方法常常在光电子线位移不大的情况下表现的十分有效。

3、应用实例 (Case Study)

(1)、有机化合物和聚合物(polymer)分析

有机化合物与聚合物主要由C、O、N、S和其它一些金属元素组成的各种官能团构成，因此就必须能够对这些官能团进行定性和定量的分析和鉴别。

(i) C1s结合能

对C元素来讲，与自身成键(C-C)或与H成键(C-H)时C1s电子的结合能约为285eV。(常作为结合能参考)

当用O原子来置换掉H原子后，对每一C-O键均可引起C1s电子有约 1.5 ± 0.2 eV的化学位移。C-O-X中X(除X=NO₂外)的次级影响一般较小(± 0.4 eV); X=NO₂可产生0.9eV的附加位移。

卤素元素诱导向高结合能的位移可分为初级取代效应(即直接接在C原子上)和次级取代效应(在近邻C原子上)两部分。对每一取代这些位移约为:

Halogen	Primary shift(eV)	Secondary shift(eV)
F	2.9	0.7
Cl	1.5	0.3
Br	1.0	<0.2

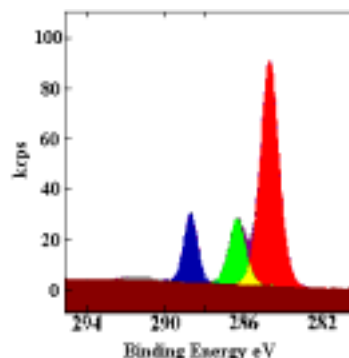


表1: 有机物样品的典型C 1s结合能值

化学环境	官能团	结合能 (eV)
Hydrocarbon, 烃	C-H, C-C	285.0
Amine, 胺	C-N	286.0
Alcohol醇, 羟基, ether醚	C-O-H, C-O-C	286.5
Cl bond to carbon	C-Cl	286.5
F bond to carbon	C-F	287.8
Carbonyl羰基	C=O	288.0
Amide酰胺	N-C=O	288.2
Acid酸, ester酯	O-C=O	289.0
Urea脲, 尿素	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.0
Carbamate氨基甲酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{N} \end{array}$	289.6
Carbonate碳酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	290.3
2F bond to carbon	-CH ₂ CF ₂ -	290.6
Carbon in PTFE	-CF ₂ CF ₂ -	292.0

3F bond to carbon	-CF ₃	293.4
-------------------	------------------	-------

*有效结合能值将依赖于官能团所处的特殊环境。大多数范围在±0.2eV之内，但有些(如碳氟化合物)可能偏差较大。

(ii) O1s结合能

O1s结合能对绝大多数功能团来讲都在533eV左右的约2eV的窄范围内。极端情况可在羧基(Carboxyl)和碳酸盐基(Carbonate group)中观察到，其单键氧具有较高的结合能。

表2: 有机物样品的典型O 1s结合能值

化学环境	官能团	结合能(eV)
Carbonyl羰基	C=O, O-C=O	532.2
Alcohol醇, 羟基, ether醚	C-O-H, C-O-C	532.8
ester酯	C-O-C=O	533.7
Water	H ₂ O	535.9-536.5

*有效结合能值将依赖于官能团所处的特殊环境。大多数范围在±0.2eV之内。

(iii) N1s结合能

许多常见的含氮官能团中N1s电子结合能均在399~401eV的窄范围内，这些包括-CN、-NH₂、-CONH-、-CONH₂。氧化的氮官能团具有较高的N1s结合能：-ONO₂(≈408eV)、-NO₂(≈407eV)、-ONO(≈405eV)。

(iv) S2p结合能

硫对C1s结合能的初级效应是非常小的(≈0.4eV)，然而S2p电子结合能在一合理的范围：R-S-R(≈164eV)，R-SO₂-R(≈167.5eV)，R-SO₃H(≈169eV)

(2)、无机材料分析

金属、合金、半导体、氧化物、陶瓷、无机化合物、络合物等。

【例】不锈钢材料分析

(1)元素分析：不锈钢一般由Fe, Cr, Ni, Mo, Si等合金元素组成。

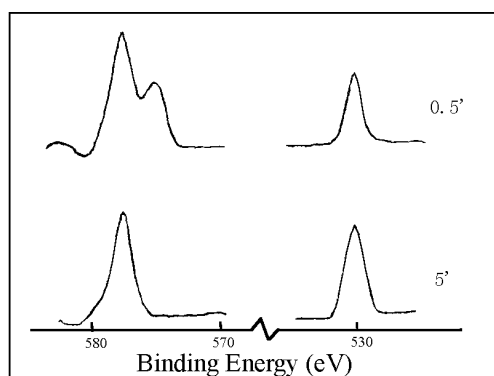
定性分析：全谱扫描(1—1000eV)，可确定表面主要元素组成。

定量分析：对各元素特征峰作窄区扫描，通过定量计算，可给出表面各元素的相对含量。

(2)不锈钢氧化膜中元素价态分析

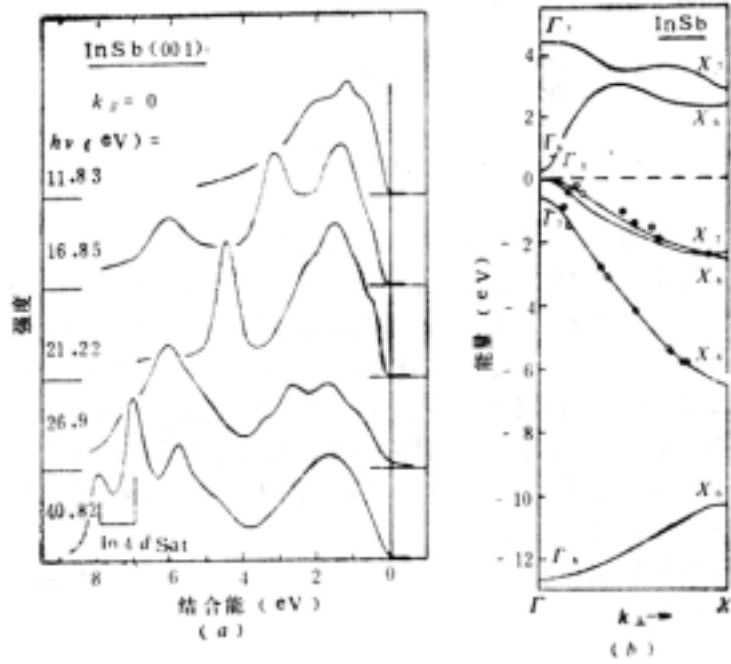
通过元素的特征峰的化学位移的大小，在一定条件下可推知其化学价态。

例如，Cr₁₈Ni_{14.3}Mo₂₅不锈钢在500°C空气中氧化0.5、5分钟后的XPS谱图为



(3)不锈钢耐腐蚀机理的研究

不锈钢经钝化处理后，表面膜主要以Cr的氧化物为主。XPS表明这层Cr₂O₃膜并非抗腐蚀的决定性条件，Mo的加入，一方面使钝化膜中Cr保持一定富集水平，另一方面



5、吸附和催化研究

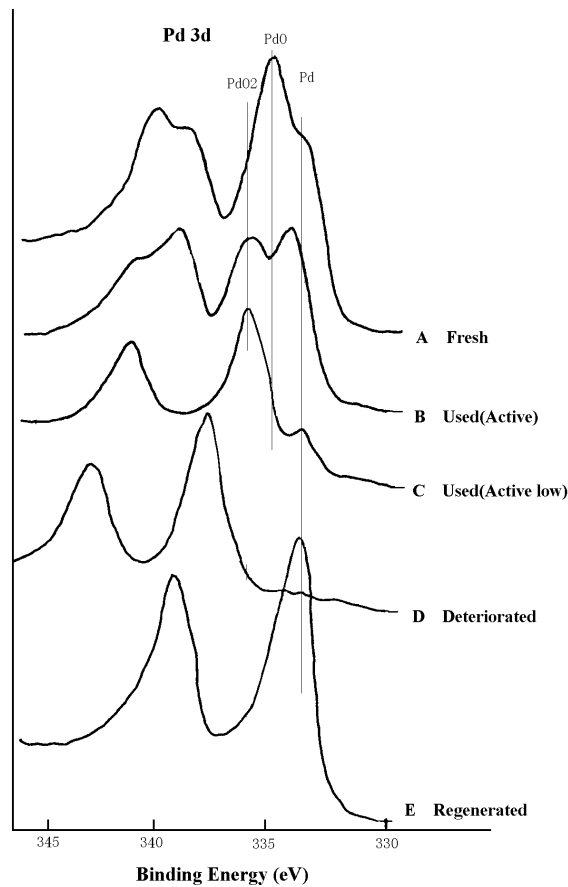
(1) Trouble-shooting applications; Why has a particular material stopped working effectively?

(2) Correlation of surface composition with catalytic performance; Furthering the science of catalysis

(3) Interpretation of XPS data in terms of the size of supported crystallites

由于催化剂的催化性质主要依赖于表面活性，XPS是评价它的最好方法。XPS可提供催化活性有价值的信息。

【例】XPS分析表明Pd催化剂的催化活性与Pd的化学状态有关。



五、定量分析

在表面分析研究中我们不仅需要定性地确定试样的元素种类及其化学状态，而且希望能测得它们的含量。对谱线强度作出定量解释。XPS定量分析的关键是要把所观测到的信号强度转变成元素的含量，即将谱峰面积转变成相应元素的含量。这里我们定义谱峰下所属面积为谱线强度。

表面科学工作者已经提出一些实用的XPS定量方法和一些理论模型。可以概括为标样法，元素灵敏度因子法和一级原理模型。标样法需制备一定数量的标准样品作为参考，且标样的表面结构和组成难于长期稳定和重复使用，故一般实验研究均不采用。目前XPS定量分析多采用元素灵敏度因子法。该方法利用特定元素谱线强度作参考标准，测得其它元素相对谱线强度，求得各元素的相对含量。

1. 一级原理模型

从光电子发射的"三步模型"出发考虑到多种影响因素后，从样品表面出射的光电子峰强度应为：

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \int n_i(z) \cdot e^{-z/\lambda(E)\cos\theta} dz.$$

其中： I_{ij} 为*i*元素*j*峰的面积， K 为仪器常数， $T(E)$ 为分析器的传输函数， $L_{ij}(\gamma)$ 是*i*元素*j*轨道的角不对称因子， σ_{ij} 为表面*i*元素*j*轨道的光电离截面， $n_i(z)$ 为表面*i*元素在表面下距离*z*处的原子浓度， $\lambda(E)$ 为光电子的非弹性平均自由程， θ 是测量的光电子相对于表面法线的夹角。

仪器常数包含的量有X射线通量、样品的照射面积和分析器接收光电子的立体角，可以假设其在采集定量谱的条件和时段内不会变化。作为常数在计算元素比或原子的百分浓度时去掉。角不对称因子解释为电子发射轨道的类型的校正因子， γ 为入射X光和出射光电子间夹角，对于非极化X射线：

$$L_{ij}(\gamma) = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{1}{4} \beta_i (3\cos^2\gamma - 1) \right]$$

其中 $\beta_i = \beta_i(E_k)$ 为不对称参数， γ 为入射X射线和出射光电子间夹角。当 $\theta=54.7^\circ$ (magic angle)时， $3\cos^2\gamma-1=0$ ， $L_{ij}(\gamma)$ 为一常数。 $L_{ij}(\gamma)$ 的变化一般很小并通常被忽略，但最好使用相同对称性的轨道作计算。

一级原理模型(First Principle Model)是从光电子发射的"三步模型"出发，将所观测到的谱线强度和激发源，待测样品的性质以及谱仪的检测条件等统一起来考虑，形成一定的物理模型。由于模型涉及较多的因素，目前还缺乏必要精度的实验数据，因此一级原理模型计算还未得到真正应用。

2. 元素灵敏度因子法

大多数分析都使用由标样得出的经验校准常数(称为原子灵敏度因子)。元素灵敏度因子法是一种半经验性的相对定量方法。

对于单相均匀无限厚固体表面：

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot n_i \cdot \lambda(E) \cos \theta$$

因此, $n_i = I_{ij} / K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta = I_{ij} / S_{ij}$

式中 $S_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta \approx T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E)$ 定义为原子灵敏度因子, 它可用适当的方法加以计算, 一般通过实验测定。可取 $S_{F1s} = 1$ 作为标准来确定其它元素的相对灵敏度因子。 $n_i = I_{ij} / S_{ij}$

这样, 对某一固体试样中两个元素 i 和 j , 如已知它们的灵敏度因子 S_i 和 S_j , 并测出各自特定谱线强度 I_i 和 I_j , 则它们的原子浓度之比为:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i / S_i}{I_j / S_j}$$

一般情况下:

$$C_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_j I_j / S_j}$$

使用原子灵敏度因子法准确度优于15%。在同一仪器上使用标样测量准确度优于5%。在所有情形下重复性(精密性)好于2%。

- ☞ H和He的原子灵敏度因子非常小——在传统XPS中不可测。
- ☞ 对于任一元素并非所有的XPS峰都有相同的强度(面积比正比于其原子灵敏度因子)——选择具有最大原子灵敏度因子的峰以最大化灵敏度
- ☞ 每一元素在复杂混合物中的灵敏度会变化。

Atomic number		9	10	PHI sensitivity factor* for designated photoelectron transition	
Element symbol		F			
Most intense photoelectron transition		1s	685	Binding energy, most intense photoelectron transition	
Most intense Auger transition		KLL	647	Kinetic energy, most intense Auger transition	
1	H				2 He
3	Li	4	Be	5	B
6	C	7	N	8	O
9	F	10	Ne	11	Na
12	Mg	13	Al	14	Si
15	P	16	S	17	Cl
18	Ar	19	K	20	Ca
21	Sc	22	Ti	23	V
24	Cr	25	Mn	26	Fe
27	Co	28	Ni	29	Cu
30	Zn	31	Ga	32	Ge
33	As	34	Se	35	Br
36	Kr	37	Rb	38	Sr
39	Y	40	Zr	41	Nb
42	Mo	43	Tc	44	Ru
45	Rh	46	Pd	47	Ag
48	Cd	49	In	50	Sn
51	Sb	52	Te	53	I
54	Xe	55	Cs	56	Ba
57	La	58	Ce	59	Pr
60	Nd	61	Pm	62	Sm
63	Eu	64	Gd	65	Tb
66	Dy	67	Ho	68	Er
69	Tm	70	Yb	71	Lu
72	Hf	73	Ta	74	W
75	Re	76	Os	77	Ir
78	Pt	79	Au	80	Hg
81	Tl	82	Pb	83	Bi
84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac
90	Th	91	Pa	92	U
93	Np	94	Pu	95	Am
96	Cm	97	Bk	98	Cf
99	Es	100	Fm	101	Md
102	No	103	Lr		

表面灵敏度因子: (用于表面吸附物种研究), 表面亚单层: $d \leq 1 \text{ ML}$

$$S' = S/\lambda$$

通能灵敏度因子

S 及 S' 直接与仪器的特性 T 有关。 T 亦称为谱仪的透过函数或谱仪的强度—能量响应函数。

通常 $T \propto E_a^m E_k^n$

对VG ESCALAB MK II型谱仪: $n = -0.5, m = 1.5$ 。

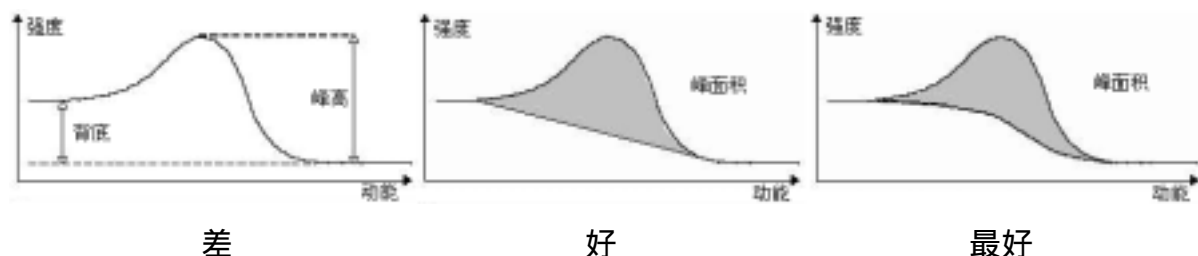
Hemminger等人发现以下非分离函数关系更为精确:

$$\log\left(\frac{I}{E_a}\right) = C - 0.21 \log^2\left(\frac{E_a}{E_k}\right)$$

由此:
$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_{a1}}{E_{a2}} \cdot 10^{0.21(\log^2 E_{a2} - \log^2 E_{a1}) - 0.42 \log E_k \cdot \log\left(\frac{E_{a2}}{E_{a1}}\right)}$$

3. 峰强度的测量

必须包括以下修正: (1)X射线卫星峰; (2)化学位移形式; (3)震激峰; (4)等离子体激元或其它损失。



4. 非均匀表面的结构信息

(1)衬底B表面覆盖以分数 ϑ_A 的吸附质A

此时强度 I_B 由裸露表面 $(1-\vartheta_A) I_B^0$ 的贡献和—受到A衰减的部分

$$\vartheta_A \cdot I_B^0 \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A} \cdot \cos\theta\right)$$

的贡献组成, 即

$$I_B = I_B^0 \left[1 - \vartheta_A + \vartheta_A \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A} \cdot \cos\theta\right) \right]$$

来自吸附层的信号由

$$I_A = \vartheta_A \cdot I_A^0$$

给出, 所以

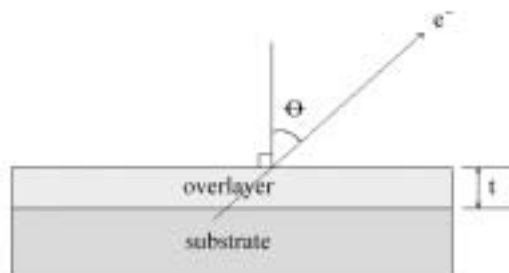
$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{\vartheta_A}{1 - \vartheta_A \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{a_A}{\lambda_A \cos\theta}\right) \right\}}$$

这一方程可直接用于确定吸附粒子的浓度。

(2)在衬底B表面—厚度为 d_A 的薄覆盖层

来自B的信号强度由

$$I_B = I_B^0 \exp\left[-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos\theta}\right]$$



给出，来自覆盖层A的信号强度由

$$I_A = I_A^0 \left[1 - \exp \left(- \frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos \theta} \right) \right]$$

给出，因此

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{1 - \exp \left(- \frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cos \theta} \right)}{\exp \left(- \frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cos \theta} \right)}$$

可用来确定覆盖层的厚度 d_A 。如果 $\lambda_A(E_A) \approx \lambda_A(E_B)$ ，即如果两峰的结合能位置相近，这一方程就转化为

$$d_A \approx \lambda_A \cos \theta \cdot \ln \left[1 + \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \right]$$

[例]：一材料的全谱扫描检测到只有碳和氧存在，高分辨 C 1s 和 O 1s 扫描表明分别存在 4 个和 3 个子峰。假设仪器传输函数不随 E_k 变化， λ 随 $E_k^{0.7}$ 变化，并且使用 Al $K\alpha$ X 射线源。用下面提供的数据计算 C/O 原子比和每一组分在样品中存在的百分比。同时提出一个关于此样品的化学结构，并给出对应每个子峰的自恰指认。结合能值已对样品荷电进行过校正。C 1s 的原子灵敏度因子为 0.296，O 1s 的原子灵敏度因子为 0.711。

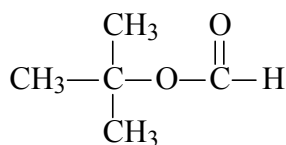
谱峰	E_B (eV)	面积
C 1s	285.0	2000
C 1s	286.6	700
C 1s	289.0	700
C 1s	291.6	100
O 1s	532.1	1600
O 1s	533.7	1685
O 1s	538.7	85

$$\frac{n_C}{n_O} = \frac{I_C / S_{C1s}}{I_O / S_{O1s}} = \frac{(2000 + 700 + 700 + 100) / 0.296}{(1600 + 1685 + 85) / 0.711}$$

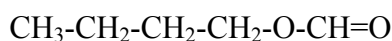
$$\approx 2.5 = \frac{5}{2}$$

C:C:C:O:O = 3:1:1:1:1

可能的分子结构：C₅H₁₀O₂



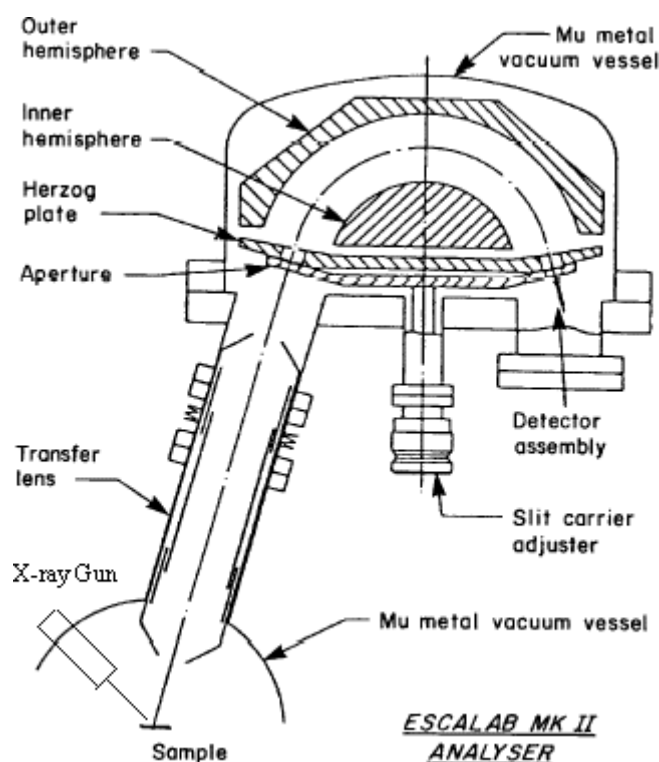
或



六、XPS谱仪技术

随着电子能谱应用的不断发展，电子能谱仪的结构和性能在不断地改进和完善，并且趋于多用型的组合设计。电子能谱仪一般由超高真空系统，X射线光源，分析器，数据系统，及其它附件构成。

现以英国 VG 公司生产的 ESCALABMKII 电子能谱仪为例，说明其主要仪器结构。



1、超高真空系统(UHV)

超高真空系统是现代表面分析及研究的主要部分。谱仪的光源等激发源、样品室、分析室及探测器等都应安装在超高真空中。对真空系统的要求是高的抽速，真空度尽可能高，耐烘烤，无磁性，无振动等。通常超高真空系统真空室由不锈钢材料制成，真空度优于 1×10^{-8} mbar。

超高真空一般由多级组合泵系统来获得。常见的泵体组合有：(1)吸附泵+离子泵；(2)低温泵+离子泵+钛升华泵；(3)旋转机械泵+涡轮分子泵+离子泵+钛升华泵；(4)旋转机械泵+扩散泵。这几种泵的组合各有优缺点。

ESCALAB MKII 电子能谱仪的真空主要靠两个油扩散泵(带液氮冷阱)来获得，其前级由机械泵维持，另外在分析室还装有一离子泵和一钛升华泵，这样在样品分析室中真空度可达 1×10^{-10} torr。

2、X光源

(1) 常规 X 射线源：在 XPS 中用来产生 X 射线的装置。X 射线源主要由灯丝、阳

极靶及滤窗组成。常用的有 Mg/Al 双阳极 X 射线源，其产生的 X 射线特征辐射有：

$$\text{MgK}\alpha \quad h\nu=1253.6\text{eV} \quad \Delta E=0.7\text{eV}$$

$$\text{AlK}\alpha \quad h\nu=1486.6\text{eV} \quad \Delta E=0.85\text{eV}$$

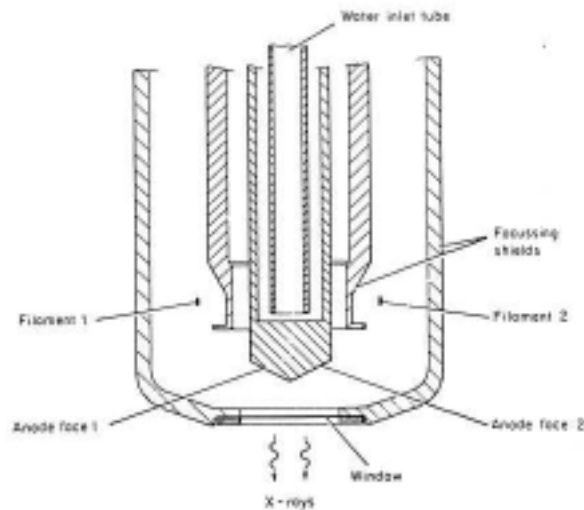


Fig. 3. Double-anode X-ray source.

采用双阳极提高了分析工作的灵活性为测试带来许多方便。X 射线源前端的滤窗常用铝箔或铍箔材料制成。滤窗可防止阴极灯丝发射出的电子直接混入到能量分析器中而使谱线本底增高；防止由 X 射线源发射出的辐射而使样品加热；防止阳极产生的韧致辐射使信背比变差。此外，对样品进行溅射时也可防止污染阳极表面。

表 1-3: 不同 X 射线源的能量及其线宽

射线	能量(eV)	FWHM(eV)	射线	能量(eV)	FWHM(eV)
Y M_{ζ}	132.3	0.47	Mg K_{α}	1253.6	0.7
Zr M_{ζ}	151.4	0.77	Al K_{α}	1486.6	0.85
Nb M_{ζ}	171.4	1.21	Si K_{α}	1739.5	1.0
Mo M_{ζ}	192.3	1.53	Y L_{α}	1922.6	1.5
Ti L_{α}	395.3	3.0	Zr L_{α}	2042.4	1.7
Cr L_{α}	572.8	3.0	Ag L_{α}	2984.4	2.6
Ni L_{α}	851.5	2.5	Ti K_{α}	4510.0	2.0
Cu L_{α}	929.7	3.8	Cr K_{α}	5417.0	2.1
Na K_{α}	1041.0	0.4	Cu K_{α}	8048.0	2.6

显然，不同材料的阳极靶的能量与半高宽(FWHM)差异极大。靶材料的自然线宽直接影响分辨率。

(2) 同步辐射光源：是一种十分理想的激发源，它产生的同步辐射能量连续可调(10eV~10keV)，自然线宽仅 0.2eV，并且辐射强度高，它填补了 X 射线和紫外光的波段，对价带及内层能级的电子都有效且性能优越。

3、分析器系统

分析器由电子透镜系统，能量分析器和电子检测器组成。

能量分析器用于在满足一定能量分辨率，角分辨率和灵敏度的要求下，析出某能

量范围的电子，测量样品表面出射的电子能量分布。它是电子能谱仪的核心部件。分辨能力，灵敏度和传输性能是它的三个主要指标。

常用的静电偏转型分析器有球面偏转分析器(CHAs)和筒镜分析器(CMAs)两种。

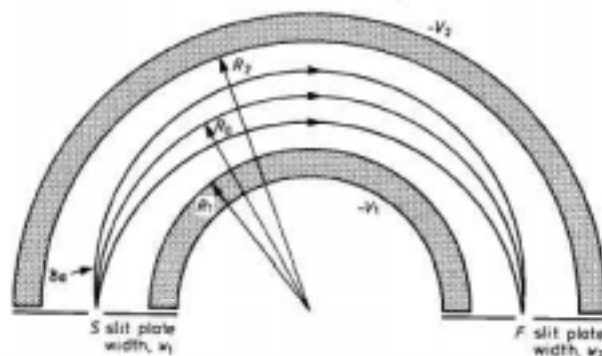


Figure. Schematic cross-section of a concentric hemispherical analyser (CHA)

半球面静电偏转能量分析器由内外半球组成，半径分别为 R_1 和 R_2 ，在两半球上加上负电位。当被测电子以能量 E_0 进入能量分析器的入口后，在两个同心球面上加控制电压后使电子偏转，在出口处的检测器上聚焦。通过分析器平均路径的电势位：

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0}$$

动能为 $eV=V_0$ 的电子将沿半径为 R_0 的圆形轨道行进。由于 R_0 , R_1 和 R_2 是固定的，改变 V_1 和 V_2 将可扫描沿半球平均路径运动的电子的动能。

球面偏转分析器由于球对称性，它有两维会聚作用，因而透射率很高。

为进一步提高分析器性能，常在分析器前加一预减速透镜。采用了预减速透镜后，谱仪有两种不同的工作模式：固定分析器能量(CAE)和固定减速比(CRR)。CAE 模式固定分析器偏转聚焦电压而扫描透镜电压，减速进入能量分析器的电子到一固定的动能，称为通过能 E_0 ，所以它具有对全部能量范围有恒定的分辨率的优点。

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{s}{2R_0}$$

这里 s 是狭缝宽度。减小通过能或增加 R_0 可以增加分辨率。典型的分析器半高宽(FWHM)=0.1~1.0eV.

仪器总分辨率是 X 射线源线宽，谱峰的自然线宽和分析器分辨率的卷积。

$$\text{FWHM}_{\text{total}} = (\text{FWHM}_{\text{x-ray}}^2 + \text{FWHM}_{\text{linewidth}}^2 + \text{FWHM}_{\text{analyser}}^2)^{1/2}$$

$$0.7\sim 1.0 \text{ eV} \quad < 0.1 \text{ eV}$$

对于 CAE 模式，仪器的灵敏度（或称透射率） $T \propto E_s^{-1}$ ，即与电子的初始动能 E_s 成反比，使得在低能端灵敏度增加。采用 CRR 模式时电子透镜和分析器同步扫描，CRR 模式使信号电子在进入分析器前被减速到它原始动能的固定百分比，因此谱仪的分辨率与信号电子的能量成比例。对于 CRR 模式，仪器的灵敏度 $T \propto E \propto E_s$ ，这里 E_s 和 E 分别是减速前后信号电子的动能。考虑到 XPS 和 AES 的性质，XPS 以提高谱的分辨率为主，所以 XPS 一般采用 CAE 模式；AES 测定以提高灵敏度为主，故 AES 常采用 CRR 模式。

表 1-4: CRR 及 CAE 两种工作模式的比较

CRR Mode	CAE Mode
1、采用一级简单的等电位透镜，透过率大且恒定	1、至少采用三级以上透镜才可得到不同的减速比，透过率发生变化
2、 $\Delta E/E = \text{常数}$ ，整个能标上分辨率改变不均匀	2、 $\Delta E = \text{常数}$ ，整个能标上分辨率恒定均匀
3、透镜与分析器同步扫描	3、固定分析器电压，改变透镜电压
4、高能端灵敏度高，低能端灵敏度低，但信噪比高	4、高能端灵敏度小，低能端灵敏度高，但信噪比低
5、通能不同，检测效率不同，不利于定量分析。使用高度法精度差	5、通能相同，检测效率相同，有利于定量分析。使用面积法精度高
6、适用于 AES, UPS	6、适用于 XPS

由于电子能谱检测的电子流非常弱，一般在 $10^{-11} \sim 10^{-8} \text{A}$ ，现在商品仪器一般采用电子倍增器来测量电子的数目。电子倍增器主要有两种类型：单通道电子倍增器和多通道电子检测器。单通道电子倍增器(channeltron)可有 $10^6 \sim 10^9$ 倍的电子增益。为提高数据采集能力，减少采集时间，近代谱仪越来越多地采用多通道电子检测器(MCD)。多通道电子检测器由多通道板组成，每块多通道板由大量的单通道电子倍增器的阵列所组成。位置灵敏探测器(PSD)是近代谱仪发展起来的新技术之一，是一种高效探测器，它可用于小面积 XPS 和四级透镜系统。电子检测器的输出是一系列脉冲，经前置放大后将其输入到脉冲放大器或鉴频器，再经模数转换，最后信号由记录仪或在线计算机自动采集。

4、数据系统

电子能谱分析涉及大量复杂的数据的采集、储存、分析和处理，数据系统由在线实时计算机和相应软件组成。在线计算机可对谱仪进行直接控制并对实验数据进行实时采集和处理。实验数据可由数据分析系统进行一定的数学和统计处理，并结合能谱数据库，获取对检测样品的定性和定量分析知识。常用的数学处理方法有谱线平滑，扣背底，扣卫星峰，微分，积分，准确测定电子谱线的峰位、半高宽、峰高度或峰面积(强度)，以及谱峰的解重叠(Peak fitting)和退卷积，谱图的比较和差谱等。现代的电子能谱仪操作的各个方面大都在计算机的控制下完成，样品定位系统的计算机控制允许多样品无照料自动运行。当代的软件程序包含广泛的数据分析能力，复杂的峰型可在数秒内拟合出来。

5、其它附件

现代的电子能谱一般都要求在谱仪的超高真空室内能对样品进行特定的处理和制备，可添加到 XPS 能谱仪上的附件类型几乎是无限的。常见的附件包括 Ar^+ 离子枪、电子枪、气体 Doser、四极杆质谱仪、样品加热和冷却装置（最高可加热到 700°C 和用液氮冷却到 -120°C ）、以及样品蒸镀装置等。可提供对样品的原位溅射清洁，溅

射、蒸发、升华淀积，断裂，刮削和热处理等手段。为给定系统选择附件取决于计划在此系统上的应用需要，在多数情况下 XPS 谱仪是多功能表面分析系统的一部分，它可有一个或多个附加技术(AES, ISS, SIMS, LEED, EELS 等)安装在同一真空室中

离子枪主要用于样品表面的清洁和深度刻蚀。常用的有 Penning 气体放电式离子枪。如 VG 生产的型号 AG61，属差分抽气式离子枪，其离子束可作二维扫描，以使刻蚀更加均匀。主要用于进行深度剖析的俄歇分析，也可用于表面清洁。

6、谱仪灵敏度和检测限

信息采样深度 < 10 nm。原子浓度检测限 0.1~1.0%表面原子单层。

可检测元素为周期表中除 H 和 He 外的所有元素。

空间分辨率: ~50 μ (小面积), 5 μ (成像)。

7、静电荷电子样品的辐射损伤

7、谱仪能量的定标

用电子能谱进行表面成份和化学状态测定时，准确地给出各谱线的能量位置是非常重要的，特别是在作元素价态分析是，有的化学位移只有零点几电子伏，因此对能量坐标的精确定标(± 0.1 eV)是十分重要的。

一般商品谱仪在出厂前已经对它的能量坐标进行了校正。但由于分析器能量扫描的线性度、稳定性以及在使用过程中谱仪功函数值的变化可能会造成结合能读数的偏差，因此在实际操作时，必须定期对谱仪能量坐标进行校正以维持仪器的精确性。

对固体样品，实测谱峰所对应的结合能均以Fermi能级作为参考零点，因此坐标零点的标定意义是十分清楚的。通常选择在Fermi能级附近有很高状态密度的纯金属Ni或Pd作为标样，让谱仪工作在最高分辨率状态下，在 $E_B^F = 0$ 处得到一个急剧向上弯曲的谱峰拐点，这便是谱仪的坐标零点。

有了谱仪零点，需选用一些宜于纯化的金属，用其内能级的锐线对能量坐标进行标定，使得谱仪能量与所选标样的谱线能量准确一致，并使谱仪能量坐标是线性的。

表：结合能标的峰位参考值 (ISO 15472: 2001)

峰 位	参考结合能 (eV)		
	Al K α	Mg K α	单色Al K α
Au 4f7/2	83.95	83.95	83.96
Ag 3d5/2	(368.22)	(368.22)	368.21
Cu L ₃ VV	567.93	334.90	
Cu 2p3/2	932.63	932.62	932.62

注：括号中 Ag 的数据一般不用作标定。

仪器强度标尺的标定亦是重要的，对于使用发表的表面定量分析理论数据和理论方法和保证数据的一致性和可转换性。

8、清洁表面制备。

一般情况下，合适的表面处理必须由实验来确定，表面清洁常常比随后进行的实验本身更耗时。除在样品的保存和传输过程中尽量避免污染外，在进入真空前可对某些样品进行化学刻蚀、机械抛光或电化学抛光、清洗处理，以除去样品表面的污染及氧化变质层或保护层。样品进入真空室后通常有下列几种清洁表面制备方法：

1. 超高真空中原位解理、断裂。脆性材料，尤其是半导体，可沿着一定的晶向解理，而产生几个平方毫米面积的光滑表面。这种技术制备出的表面其清洁度基本上和体内的一样好，然而它只限于一些材料的一定表面取向。如 Si, Ge, GaAs, GaP 等离子晶体。

2. 稀有气体离子溅射。对样品的清洁处理通常采用 Ar^+ 离子溅射和加热退火(消除溅射引起的晶格损伤)的方法。注意离子溅射可引起一些化合物的分解和元素化学价态的改变。

3. 对一些不能进行离子溅射处理的样品可采用真空刮削或高温蒸发等方法来进行清洁处理。高温蒸发主要用于难熔金属和陶瓷。

4. 真空制膜。除直接从外部装样外，还可以在样品制备室中采用真空溅射或蒸发淀积的方法把样品制成薄膜后进行分析。

对试样的要求和注意事项。

由于电子能谱测量要在超高真空中进行，测量从样品表面出射的光电子或俄歇电子。所以对检测的试样有一定的要求：即样品在超高真空下必须稳定，无腐蚀性，无磁性，无挥发性

固态样品：片状、块状或粉末。

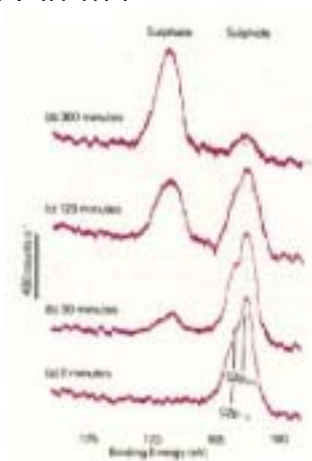
另外在样品的保存和传送过程中应尽量避免样品表面被污染。在任何时候，对被分析样品的表面都应尽量少地接触和处理。

七、深度剖析与成像XPS

对非均相覆盖层，需要进行深度分布分析。

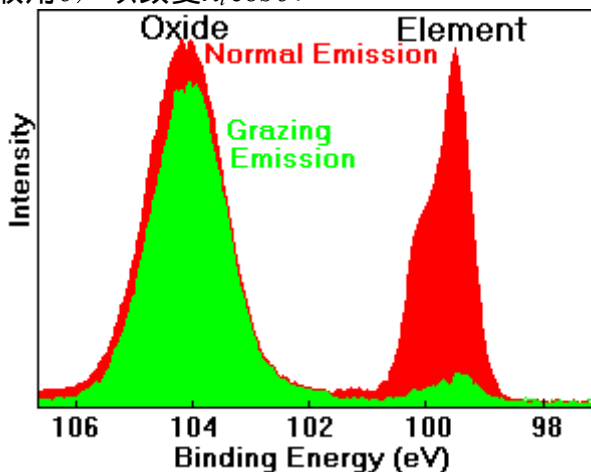
1、结构破坏性深度剖析 ($d \gg \lambda$)

与 Ar⁺离子溅射刻蚀表面技术相结合。



2、非结构破坏性深度剖析($d \sim \lambda$)

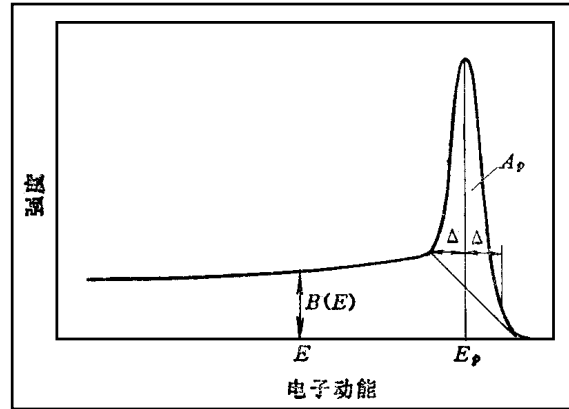
- (I). 改变 $h\nu$ 以改变有效的 λ_i 。
- (II). 若可能，尽量用 E_B 相差大的峰 \Rightarrow 不同的 λ_i 。
- (III). 改变接收角 θ ，以改变 $\lambda_i \cos\theta$ 。



(IV). Tougaard 深度剖析法

1983年Tougaard提出一个新的、快速的非破坏性深度剖析方法。基本思想：在某一定深度的受激电子从固体内逃出表面的途中会有能量损失，这种能量损失会使谱图形状发生畸变，畸变的程度取决于电子在行程中的程长。若弹性散射光电子峰的动能为 E_p ，峰强度为 A_p ，以面积表示。电子从被激发处逃逸向表面的过程中因遭受非弹性碰撞而损失能量，最终反映在主峰左方低动能端的拖尾。习惯上以距主峰30 eV处定义本底强度 B 。对均相过渡金属， $D = A_p/B$ 为一普通常数，即与样品体系的所有物理参数

均关系不大(单位eV)。当有某些杂质元素分布在过渡金属表面层时，D值发生明显改变。对于含有杂质分布的非均相固体样品情况截然不同，其XPS峰形因电子在固体中进行的程长R不同而产生剧烈改变。



3、成像 XPS(iXPS).

XPS 可对元素及其化学态进行成像，绘出不同化学态的不同元素在表面的分布图象。



八、数据处理

九、结论

XPS 技术 1960 年代末商品化以来,在短短的三十多年中它已从物理学家的实验发展为广泛应用的实用表面分析工具。XPS 的优点是其样品处理的简单性和适应性,与高信息量。XPS 的最大特色在于能获得丰富的化学信息,对样品表面的损伤最轻微,定量分析较好。表面的最基本 XPS 分析可提供表面存在的所有元素(除 H 和 He 外)的定性和定量信息。此方法的更高级应用可产生关于表面的化学、组成和形态的更详细的信息。因而 XPS 被认为是一种可利用的最强力的分析工具。

在表面最外 10nm 内, XPS 可提供:

- 原子浓度>0.1%的所有元素(除 H, He 外)的鉴别;
- 表面元素组成的半定量测定(误差 $\leq \pm 10\%$),无强矩阵效应;
- 亚单层灵敏度;探测深度 1~20 单层(<10 nm),依赖材料和实验参数;
- 优异的化学信息(化学位移和各种终态效应);关于分子环境的信息(氧化态、原子成键等);电子结构和某些几何信息;
- 来自震激跃迁($\pi \rightarrow \pi^*$)的关于芳香的或不饱和的结构信息;
- 使用价带谱的材料“指纹”和成键轨道的鉴别;
- 样品 10nm 内的非破坏性元素深度剖析,以及利用(1)角相关 XPS 研究和(2)有不同逃逸深度的光电子进行表面不均匀性的估算。
- 横向分辨率较低(横向空间分辨 5~150 μm ,取决于具体仪器);
- 分析是非破坏性的;X 射线束损伤通常微不足道。

材料科学、生物技术和一般表面现象研究兴趣的增强,与 XPS 技术和仪器的优势结合,使得 XPS 在可预见的将来仍会是卓越的表面分析技术。当与其它表面分析方法联合应用时, XPS 将在扩展我们对表面的化学、形态和活性的理解方面起关键性的作用。

【问题】

1. 什么是化学位移和终态效应?它们有何实际应用?
2. 在 XPS 谱图中可观察到几种类型的峰?从 XPS 谱图中可获得哪些表面的物理和化学信息?它们的依据各是射们什么?
3. 用 X 射线光电子能谱进行元素鉴别时的一般分析步骤有哪些?
4. XPS 有何突出优点?它可以分析哪些元素?其分析灵敏度为何?

Appendix G. Line Positions^{a)} by Element for Al K α X-rays

Atomic Number/Element	Photoelectron Lines					Auger Lines			KL $\alpha_{2,3}$ ^{b)}					
	1s	2s	2p $_{1/2}$	2p $_{3/2}$	3s	3p $_{1/2}$	3p $_{3/2}$	3d $_{5/2}$		3d $_{3/2}$	4s	4p $_{1/2}$	4p $_{3/2}$	KL $\alpha_{1,2}$
3 Li	56													
4 Be	112													
5 B	189													
6 C	285													
7 N	398													
8 O	531	23												
9 F	685	30	14											
10 Ne	863	41												
11 Na	1072	64	31											
12 Mg	1301	89	50	73										
13 Al	118	118	100	99										
14 Si	151	151	130	130	14									
15 P	188	188	165	164	18									
16 S	228	228	201	199	17	6								
17 Cl	271	271	244	242	24									
18 Ar	380	380	351	347	35	19								
19 K	499	499	460	454	51	29								
20 Ca	561	561	520	512	66	33								
21 Sc	626	626	583	574	75	43								
22 Ti	696	696	650	639	83	48								
23 V	769	769	720	707	92	53								
24 Cr	845	845	795	778	101	60								
25 Mn	925	925	870	853	111	67								
26 Fe	1009	1009	953	933	123	77	75							
27 Co	1097	1097	1045	1022	140	91	89							
28 Ni	1195	1195	1144	1117	160	107	104							
29 Cu	1301	1301	1248	1217	181	126	122	30	29					
30 Zn			1359	1324	205	146	141	43	42					
31 Ga					232	169	163	57	56					
32 Ge					256	189	182	70	69	15				
33 As					287	216	208	88	87	21				
34 Se					325	249	240	113	111	31				
35 Br					360	281	270	136	134	39				
36 Kr					394	311	299	158	156	45				
37 Rb					430	343	330	181	179	51				
38 Sr														
39 Y														
40 Zr														

Element	L ₁ M ₂₃ N ₂₃ ^{c)}	L ₂ M ₂₃ M ₂₃ ^{d)}	L ₃ M ₂₃ M ₂₃ ^{e)}	L ₃ M ₂₃ M ₂₃ (P)	L ₂ M ₂₃ M ₂₃ (P)	L ₃ M ₂₃ M ₂₃ ^{g)}	L ₃ M ₂₃ M ₂₃ ^{h)}
Al	1419	1394	1367	1336	1304	1272	1239
Si	1149	1098	1048	997	944	888	831
P	1118	1068	1014	959	900	852	784
S	1118	1068	1014	959	900	852	784
Cl	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ar	1118	1068	1014	959	900	852	784
K	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ca	1118	1068	1014	959	900	852	784
Sc	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ti	1118	1068	1014	959	900	852	784
V	1118	1068	1014	959	900	852	784
Cr	1118	1068	1014	959	900	852	784
Mn	1118	1068	1014	959	900	852	784
Fe	1118	1068	1014	959	900	852	784
Co	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ni	1118	1068	1014	959	900	852	784
Cu	1118	1068	1014	959	900	852	784
Zn	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ga	1118	1068	1014	959	900	852	784
Ge	1118	1068	1014	959	900	852	784
As	1118	1068	1014	959	900	852	784
Se	1118	1068	1014	959	900	852	784
Br	1118	1068	1014	959	900	852	784
Kr	1118	1068	1014	959	900	852	784
Rb	1118	1068	1014	959	900	852	784
Sr	1118	1068	1014	959	900	852	784
Y	1118	1068	1014	959	900	852	784
Zr	1118	1068	1014	959	900	852	784

a) Lines enclosed in boxes are the ones which are most useful for identifying chemical states.
 b) Includes KVV designation when L₂₃ is not a core level.
 c) Designation is oversimplified.
 d) Includes LVV when M levels are not in core and MVV when N levels are not in core.
 e) No simple 4p $_{1/2}$ line exists for this group of elements.
 f) The 4d doublet for these elements is complex and is variable with chemical state because of multiplet splitting and multi-electron processes.
 g) The 5s is of low intensity and is often in the shake-up structure of the 4f lines. These values are estimates of the energy.

Atomic Number/Element	Photoelectron Lines										Auger Lines														
	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{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}	MgNa ₂ V	MgNa ₃ V	MgNa ₄ V	MgNa ₅ V	MgNa ₆ V	MgNa ₇ V	
41 Nb	467	376	361	205	302	56	31												1319	1299	1287	1264	1254	1241	
42 Mo	506	412	394	231	228	63	36												1280	1241	1241	1232	1236	1234	1231
43 Tc	544	445	425	257	253	68	39	43 ^c											1256	1236	1236	1234	1234	1234	1231
44 Ru	586	484	462	281	280	75	48												1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
45 Rh	629	521	497	312	307	81	48												1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
46 Pd	671	560	533	340	335	88	52												1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
47 Ag	719	604	573	374	368	98	60												1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
48 Cd	772	652	618	412	405	110	69	11											1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
49 In	828	703	665	452	444	123	78	17											1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
50 Sn	885	757	715	493	485	137	89	25											1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
51 Sb	944	813	767	537	528	153	99	33											1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
52 Te	1009	871	820	583	573	170	111	42	41										1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
53 I	1071	930	875	630	619	187	123	51	49	12									1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
54 Xe	1141	996	934	683	670	207	139	63	61	17									1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
55 Cs	1219	1069	1002	740	726	234	173	161	80	17									1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
56 Ba	1292	1138	1064	796	781	254	193	179	93	25									1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
57 La	1208	1128	1053	836	826	275	213	197	106	31	15								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
58 Ce	1272	1184	1102	884	874	290	223	207	112	34	17								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
59 Pr	1339	1242	1152	932	922	305	234	218	115 ^d	36	18								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
60 Nd	1301	1060	1034	337	326	242	129	129		38	22								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
61 Pm										38	22								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
62 Sm										39	19								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
63 Eu										41	19								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
64 Gd										43	21								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
65 Tb										45	22								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
66 Dy										48	23								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
67 Ho										49	24								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
68 Er										52	24								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
69 Tm										53	25								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
70 Yb										51	30								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
71 Lu										57	34								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
72 Hf										63	38								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
73 Ta										63	38								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
74 W										69	43								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
75 Re										75	47								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
76 Os										89	44								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
77 Ir										96 ^e	48								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
78 Pt										103 ^e	52								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
79 Au										135 ^f	85								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
80 Hg										101	105								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
81 Tl										118	135 ^f								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
82 Pb										142	150 ^g								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
83 Bi										157	161 ^h								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
84 Po										161	177								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
85 At										177	193								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
86 Rn										193	219								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
87 Fr										219	245								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
88 Ra										245	271								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
89 Ac										271	297								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
90 Th										297	323								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
91 Pa										323	349								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
92 U										349	375								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
93 Np										375	401								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
94 Pu										401	427								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
95 Am										427	453								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
96 Cm										453	479								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
97 Bk										479	505								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231
98 Cf										505	531								1234	1234	1234	1234	1234	1234	1231

Appendix H. Line Positions^{a)} by Element for Mg K α X-rays

Atomic Number/Element	Photoelectron Lines							Auger Lines KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}										
	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}				3d _{3/2}	3d _{5/2}	4p _{1/2}	4p _{3/2}						
3 Li	56																			
4 Be	112																			
5 B	189																			
6 C	285																			
7 N	398																			
8 O	531	23																		
9 F	685	30																		
10 Ne	863	41	14																	
11 Na	1072	64	31																	
12 Mg	1303	89	50	73																
13 Al		118																		
14 Si		151	100	99																
15 P		188	131	130	14															
16 S		228	165	164	18															
17 Cl		271	201	199	17	6														
18 Ar		320	244	242	24	19														
19 K		380	297	294	35	26														
20 Ca		440	351	347	45	29														
21 Sc		499	404	399	51	33														
22 Ti		561	460	454	59	37														
23 V		627	520	512	66	43														
24 Cr		696	583	574	75	48														
25 Mn		769	650	639	83	53														
26 Fe		845	720	707	92	59														
27 Co		923	795	778	101	60														
28 Ni		1009	870	853	111	67														
29 Cu		1097	953	933	123	75														
30 Zn		1140	1007	985	140	89	10													
31 Ga		1195	1044	1022	160	107	104													
32 Ge			1248	1217	181	126	122	30												
33 As				205	146	141	43	42												
34 Se				232	169	163	57	56												
35 Br				256	189	182	70	69	15											
36 Kr				287	216	208	88	87	21	8										
37 Rb				325	249	240	113	111	31	16										
38 Sr				360	281	270	136	134	39	21										
39 Y				394	311	299	158	156	45	24										
40 Zr				430	343	330	181	179	51	28										

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
1151			
1077			
990			
874			
745			
599			
436			
260			
68			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
780			
645			
492			
469			
328			
299			
148			
114			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
1186			
1161			
1134			
1103			
1071			
1039			
1006			
964			
916			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
895			
833			
781			
736			
687			
606			
544			
538			
479			
473			
415			
399			
340			
326			
271			
254			
211			
200			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
744			
684			
619			
551			
480			
408			
335			
262			
186			
109			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
605			
545			
486			
427			
364			
301			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
1157			
1152			

Auger Lines	KL ₁ L ₂₃	KL ₁ L ₁	KL ₂₃ L ₂₃ ^{b)}
1160			
1123			
1104			

a) Lines enclosed in boxes are the ones which are most useful for identifying chemical states.
 b) Includes KVV designation when L₂₃ is not a core level.
 c) Designation is oversimplified.
 d) Includes LVV when M levels are not in core and MVV when N levels are not in core.
 e) No simple 4p_{1/2} line exists for this group of elements.
 f) The 4d doublet for these elements is complex and is variable with chemical state because of multiplet splitting and multi-electron processes.
 g) The 5s is of low intensity and is often in the shake-up structure of the 4f lines. These values are estimates of the energy.

XPS Atomic Sensitivity Factors:

Z	Name	Level	ASF	Level	ASF	Level	ASF	Level	ASF	Level	ASF	Level	ASF
1	H												
2	He												
3	Li	1s	0.02										
4	Be	1s	0.059										
5	Be	1s	0.13										
6	C	1s	0.25										
7	N	1s	0.42										
8	O	1s	0.66	2s	0.025								
9	F	1s	1	2s	0.04								
10	Ne	1s	1.5	2s	0.07								
11	Na	1s	2.3	2s	0.13								
12	Mg	1s	3.5	2s	0.2	2p	0.12						
13	Al			2s	0.23	2p	0.185						
14	Si			2s	0.26	2p	0.27						
15	P			2s	0.29	2p	0.39						
16	S			2s	0.33	2p	0.54						
17	Cl			2s	0.37	2p	0.73						
18	Ar			2s	0.4	2p	0.96						
19	K			2s	0.43	2p	1.24						
20	Ca			2s	0.47	2p	1.58						
21	Sc			2s	0.5	2p	1.65						
22	Ti			2s	0.54	2p	1.8	3p	0.21				
23	V					2p	1.95	3p	0.21				
24	Cr					2p	2.3	3p	0.21				
25	Mn					2p	2.6	3p	0.22				
26	Fe					2p	3	3p	0.26				
27	Co					2p	3.8	3p	0.35				
28	Ni					2p	4.5	3p	0.5				
29	Cu					2p	6.3	3p	0.65				
30	Zn					2p3	4.8	3p	0.75				
31	Ga							3d	0.31	3p	0.84		
32	Ge							3d	0.38	3p	0.91		
33	As							3d	0.53	3p	0.97		
34	Se							3d	0.67	3p	1.05		
35	Br							3d	0.83	3p	0.14		
36	Kr							3d	1.02	3p	1.23		
37	Rb							3d	1.23	3p	1.3		
38	Sr							3d	1.48	3p	1.38		
39	Y							3d	1.76	3p	1.47		
40	Zr							3d	2.1	3p3	1.56		
41	Nb							3d	2.4	3p3	1.1		

42	Mo	3d	2.75	3p3	1.17		
43	Tc	3d	3.15	3p3	1.24		
44	Ru	3d	3.6	3p3	1.3		
45	Rh	3d	4.1	3p3	1.38		
46	Pd	3d	4.6	3p3	1.43		
47	Ag	3d	5.2	3p3	1.52		
48	Cd			3p3	1.6		
49	In			3p3	1.68		
50	Sn			3p3	1.77		
51	Sb	3d5	4.8			4d	1
52	Te	3d5	5.4			4d	1.23
53	In	3d5	6			4d	1.44
54	Xe	3d5	6.6			4d	1.72
55	Cs	3d5	7.2			4d	2
56	Ba	3d5	7.9			4d	2.35
72	Hf					4f	2.05
73	Ta					4f	2.4
74	W					4f	2.75
75	Re					4f	3.1
76	Os					4f	3.5
77	Ir					4f	3.95
78	Pt					4f	4.4
79	Au					4f	4.95
80	Hg					4f	5.5
81	Tl					4f	6.15
82	Pb					4f	6.7
83	Bi					4f	7.4

*Data from "Practical Surface Analysis. Volume 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" D, Briggs and M.P. Seah (Ed.) (John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1990).

Most intense peaks only. Valid for CHA-type analyzers. These values are semi-quantitative at best: ideally, a set of instrument-specific ASF's should be used or determined using well-known standard materials.