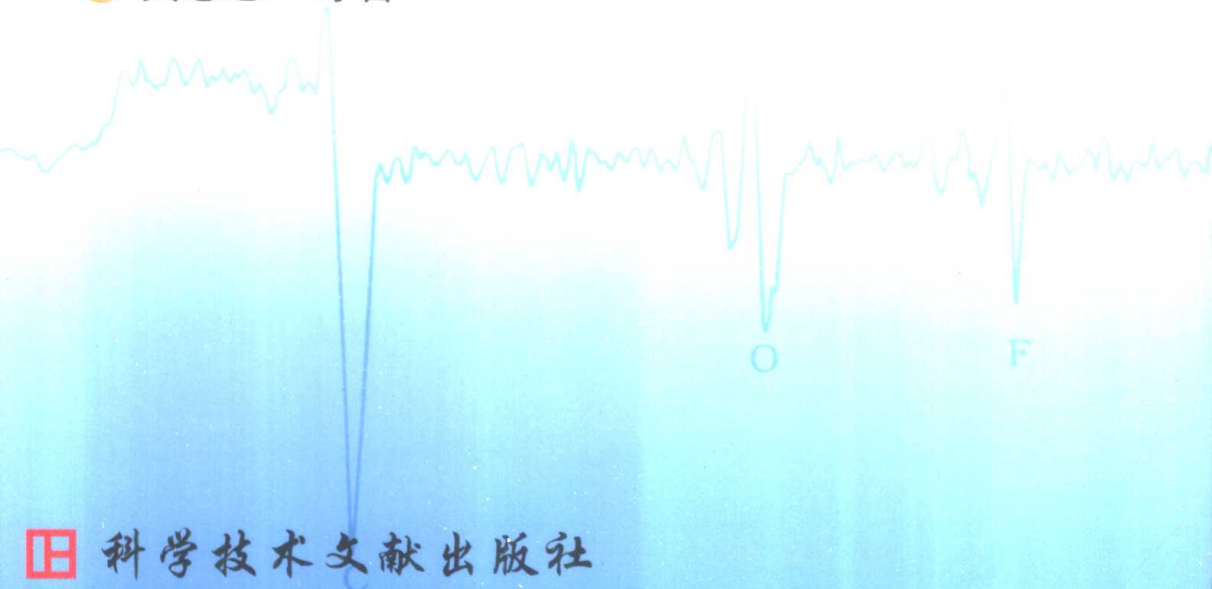




分析科学现代方法丛书

论表面分析 及其在材料研究中的 应用

黄惠忠 等著



科学技术文献出版社

分析科学现代方法丛书

论表面分析及其在材料 研究中的应用

黄惠忠等 著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

论表面分析及其在材料研究中的应用/黄惠忠等著.-北京:科学技术文献出版社,2002.1

(分析科学现代方法丛书)

ISBN 7-5023-3860-8

I. 论… II. 黄… III. 表面分析-应用-材料科学 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 052015 号

出 版 者:科学技术文献出版社

地 址:北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话:(010)68514027,(010)68537104(传真)

图书发行部电话:(010)68514035(传真),(010)68514009

邮 购 部 电 话:(010)68515381,(010)68515544-2172

网 址:<http://www.stdph.com>

E-mail:stdph@istic.ac.cn;stdph@public.sti.ac.cn

策 划 编 辑:庞美珍

责 任 编 辑:庞美珍

责 任 校 对:赵文珍

责 任 出 版:刘金来

发 行 者:科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者:三河市富华印刷包装有限公司

版 (印) 次:2002 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:850×1168 32 开

字 数:765 千

印 张:30.375

印 数:1~2000 册

定 价:98.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

中国分析测试协会

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾 问 汪尔康 周同惠

主 编 费 伦

副主编 潘甦民 胡继明 王敬尊

编 委 (以姓氏笔画为序)

王敬尊 毛希安 朱 静

马礼敦 刘忠敏 汪正范

林少凡 黄惠忠 张玉奎

胡继明 费 伦 袁 谷

董绍俊 潘甦民

序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法丛书》中的一本,这套丛书将介绍这个领域的各个侧面,希望大家喜爱它。

在刚刚过去的 100 年中,世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化,展望未来,仍将处于飞速的变化中;这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如,计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展,正使经济、政治和文化真正具有全球性。社会、生产与财富积累方式发生根本性的变化,地域人均 GNP 与财富分布的分散性迅速扩大;同时,人造物品的广泛应用,改变甚而破坏了自我生存环境。要理解和预测未来所展示的可能性,就需要系统地研究这些关键性变化,以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一,它不仅是研究的对象,同时又是观察和探索世界,特别是微观世界的手段,各行各业都离不开它。以 1996 年底的我国国家标准为例,其中分析方法国家标准占国家标准总数 1.7 万多个的 16.5% 左右。可以毫不夸张地说,没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业,没有现代科学技术。

随着社会的变化发展,分析科学现代方法的应用,不断向纵深拓展延伸,同时,又经常面临新需求的挑战,要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念,提高其灵敏度、准确度和可靠性,从中提取更多的信息,提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科

学、环境科学和生命科学等的发展,要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系,其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义,就成为关键性的环节。需求是其发展的基本推动力,推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中,吸取营养,引发启迪,研究运用,寻找解答的途径,达到更高层面的概括,扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中,各行各业建立了许多分析测试中心和分析实验室;广大分析测试工作者活跃在国民经济和国防建设的各条战线上,做出了自己的努力、自己的贡献,发表了大量学术论文,积累了丰富的实践经验。在这样的背景下,有必要总结和推广经验,交流成果,不断提高分析测试队伍的业务水平,开阔视野,以适应分析科学与技术的飞速发展和国家需要。为此,在原教委所属高校分析测试中心会议前期准备的基础上,于1996年,中国分析测试协会决定主办并编辑出版这套《分析科学现代方法丛书》,调整了编委会和出版计划,并确定突出实用性、综合性及新颖性作为该丛书编辑的主导思想,以反映国内分析科学的新水平。我们欢迎有兴趣的专家学者,从自己实践的侧面或自己概括的角度,积极参加丛书的撰写工作,丰富其内容,扩延其疆界。

丛书的编辑出版工作得到各界人士、专家学者及中国分析测试协会领导的热情关注和支持,在此谨致衷心感谢,同时亦真诚地欢迎读者的关注和批评指正。

潘甦民

前 言

在 20 世纪迈向 21 世纪之际,各种新材料的研制、生产对国民经济发展和社会进步起着越来越重要的作用。而在每种材料的研制、生产中,它的性质都与它的组成、结构密切相关。尤其在现代新材料的研制、生产中,它们的性质常与它们的表面(至几个 nm)组成和结构密切相关。本质上传统的分析技术和方法(如化学分析、光谱分析、X 射线衍射、色谱分析等)只能得到体相的组成、结构等,因此表面分析科学也就应运而生。实用的表面分析技术自 20 世纪 70 年代以来有了迅速发展,并自成体系。既然表面分析有别于传统的体相分析,它的最大特点即是分析检测的表面深度非常浅,从亚原(分)子单层到几个 nm(结合离子溅射、真空断裂等也可达体相)。由于检测的样品区域仅仅局限于样品表面薄层,这就要求有很高的检测灵敏度。另外,样品表面往往容易受污染(如氧化等),加之检测(电子、离子)信号的本质,这就需要高真空甚至超高真空($\leq 10^{-7}$ Pa)。当然分析仪器的操作和数据处理都与计算机技术密不可分。因而表面分析技术是电子技术、真空技术、材料工艺和计算机技术等的应用。表面分析技术的发展与表面科学的发展也是相互促进密切相关的。要了解表面科学的影响,从 1981 年的表面科学的电子能谱学和 1986 年的扫描隧道电子显微学先后二度获诺贝尔奖可窥一斑。

我国的表面分析工作是在 70 年代,从国外陆续引进电子能谱仪(含 XPS、AES、UPS 等)开始的。80 年代以来,随着表面分析仪器的不断引进,国内也开始小批量试制多功能电子能谱仪(含

XPS、AES、SIMS 等)。这期间各种类型的电子能谱仪多集中在高等院校、中科院和大型企业的科研室或分析室,主要用于检测分析生产、科研中出现的有关问题。相应的表面物理、表面化学、真空与表面等协会先后成立,定期组织(或参加)国内外学术交流讨论,我国的表面分析工作者队伍也日益壮大,并通过出国深造及引进相关技术,使我国表面分析工作水平也紧随国际发展,有些方面别具我国特色。到目前为止,全国有各种类型的电子能谱仪上百台,其中以引进的居多。

自 70 年代以来,国内外有关表面分析科学与技术的书籍已陆续出版发行。考虑到我国表面分析工作者已在这个领域做了大量工作,已积累了相当宝贵的经验,更重要的是随着我国改革开放与国民经济的持续发展,我国社会需要撰写一本具我国特色的这类书,为此《分析科学现代方法丛书》编委会组织了国内长期在第一条线从事表面分析科研的专家、学者(不少人还曾赴国外进修、合作研究过),撰写了本书。与已往出版发行书籍的最大不同是本书总结了我国表面分析研究者累积的先进技术和数十年宝贵经验,他们以先进技术和亲身体会告诉读者如何在材料分析中正确选用合适的表面分析技术来获得所需结果,并在分析中应如何避免失误或得到不真实的信息。本书目的就在于促进我国表面分析科学技术的发展以及在我国材料研究、生产中的应用,使我国材料工业的发展及新材料的研制开发更上一层楼。

本书题材的选取重在实际分析应用,而不在过多叙述或推导理论(当然会适当地论述理论)。有关能在已有书籍中读到的基本原理、应用实例等也不在我们书写重点之内,有兴趣的读者可以查阅书中所提供的参考文献。本书论述的表面分析主要指常用的光子(X 射线、紫外射线等)带电粒子(电子和离子等)和(电、力)场等与材料表面相互作用后产生的能谱和质谱,不涉及红外、激光拉曼等光谱。适当评述国内外最新技术及应用。本书第一章论述表面

分析技术原理和仪器装置。第二章论述 XPS(或 ESCA)实验方法和分析要点。第三章论述 XPS 定量分析。前三章以论述基本概念为主,并提出分析过程的注意事项,以便能较快较准确地用 XPS 得到定性、定量的分析结果。第四章论述角分解(辨)XPS (ARXPS)和光电子衍射(XPD)技术。从基本原理出发结合实际应用论述对表面不同层次组分、价态和晶体样品表层结构的测试。有关 XPD 内容在其他书中尚未见到。第五、六章论述 XPS 在多相催化、稀土复合氧化物、超导薄膜材料、高聚物和固体能带结构等领域中的研究应用。其中还评述了小束斑 XPS 成像新技术、仪器设备及其应用。第七、八章俄歇电子能谱及其应用,增加了 AES 的化学位移原理及其应用的新内容。对陶瓷、电子发射体材料及微电子领域中的应用作了专门论述。还介绍了不同深度(nm ~ μm)剖析时应用的不同方法。第九章论述了电子能谱在半导体材料中的应用。第十章论述了 80 年代新发展起来的低能背散射电子(EELFS)进行结构性分析的表面技术。运用类 EXAFS(扩展 X-射线吸收精细结构)原理,用简单的装置即可测得短程有序(多晶或无定型)样品原子键长等结构参数,提出了它的特点及应用中存在的问题与解决途径。第十一章论述表面分析技术中的另一个重要内容——SIMS。并对我国引进的液态金属离子源的分析工作作了评述。第十二章论述了在冶金材料中测定原子结构的原子探针(AP)——场离子显微镜(FIM)的基本原理、仪器设备和应用。第十三章专门评述电子能谱及二次离子质谱在钢铁冶金材料中的不同应用方面。第十四章论述了电子能谱仪的新进展。第十五、六章论述了 90 年代才在国内外蓬勃发展起来的扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)技术及应用,使得对材料领域的研究深入到原子水平,增添了一种有力的新技术。第十七章论述了各种表面分析技术在吸附及材料研究领域的应用。第十八章论述了 XPS、AFM 在分子研究中的应用。第十九章论述了表面分

析在金刚石薄膜研究中的应用。每章末都有参考文献。

本书由全国十多个单位 20 余位作者参加撰写,这也符合表面分析技术的特点:涉及不同学科和领域。这样可以集思广益,提高本书质量。在目录中注明了每位作者所编写的内容。在编排中尽量避免重复,尽可能使文字表达流畅、言简意明。限于水平,不足之处恳请批评指教。

在撰写本书过程中,得到了国际主要表面分析仪器制造公司如英国 V.G.Scientific、德国 OMICRON 和美国 PHI 等的支持;也得到了国内有关专家、学者的关心、鼓励和支持。

同时,本书获得 2000 年度国家科学技术学术著作出版基金资助。

在此,一并致谢。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书论述的现代表面分析,指光子(X射线,紫外射线和同步回旋加速器辐射等)、带电粒子(电子、离子等)和(电、力)场等与材料表面相互作用后,表面 <3.0 纳米以内产生的各种谱学如 XPS、AES、UPS、XPD、EELFS 能谱、SIMS 质谱 STM 与 AFM。在论述各种现代表面分析原理基础上,系统总结实际应用的先进技术和经验,重点撰写它们在不同材料、电子发射体、摩擦润滑剂、微电子集成电路、钢铁及有色金属、陶瓷体、外延薄膜、纳米粒子等表面组成、价态和结构的定性、定量分析中的应用。

可供从事表面分析、材料研制和开发的工作者以及学习表面科学和新材料学科的本科生、研究生阅读。

我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干

科学技术文献出版社是国家科学技术部所属的综合性出版机构,主要出版医药卫生、农业、教学辅导,以及科技政策、科技管理、信息科学、实用技术等各类图书。



科学技术文献出版社方位示意图

目 录

第一章 表面分析技术原理和仪器(黄惠忠 北京大学物理 化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室)	
.....	(1)
1.1 表面分析特点.....	(1)
1.2 表面分析技术和仪器简介.....	(4)
参考文献	(15)
第二章 XPS 技术及其分析要点(黄惠忠 北京大学物理化学 研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室).....	(16)
2.1 原理概述.....	(16)
2.2 样品制备与安装.....	(17)
2.3 实验方法.....	(19)
2.4 识别谱图.....	(20)
2.5 定量分析.....	(27)
2.6 样品中元素分布的测定.....	(28)
2.7 XPS 实验技术、技巧及其应用(刘芬 中国科学院化学 研究所)	(29)
参考文献	(52)
第三章 X 射线光电子能谱(XPS)半定量分析(吴念祖 北京	

大学物理化学研究所分子动态与稳态结构国家 重点实验室).....	(53)
3.1 基本原理.....	(53)
3.2 半定量分析中的影响因素.....	(57)
3.3 数据收集和强度测量.....	(64)
3.4 XPS 半定量分析方法	(68)
3.5 附录:高斯函数和洛伦茨函数的多项式表达	(76)
参考文献	(78)

第四章 角分解(辨)X 射线光电子能谱和光电子衍射(XPD)

(黄惠忠 北京大学物理化学研究所分子动态与稳态 结构国家重点实验室).....	(80)
4.1 引言.....	(80)
4.2 仪器要求.....	(81)
4.3 光电子掠出射角时表面灵敏度的增强.....	(82)
4.4 X 射线掠入射时表面灵敏度的增强	(107)
4.5 来自单晶内层能级的发射:X 射线光电子衍射(XPD)	(109)
4.6 单晶价能级发射	(145)
参考文献.....	(152)

第五章 XPS 应用..... (154)

5.1 XPS 强度比法测定活性物质在载体上的分散状态 (桂琳琳 北京大学物理化学研究所分子动态与稳态 结构国家重点实验室).....	(154)
---	-------

5.2 电子能谱在多相催化研究中的应用(盛世善 潘秀莲 熊国兴 中国科学院大连化学物理研究所催化基础 国家重点实验室).....	(160)
5.3 稀土复合氧化物的 XPS 研究(李莉萍 郑大方 吉林 大学物理系测试中心).....	(173)
5.4 XPS 在高温超导研究中的应用(赵良仲 中国科学院 化学研究所).....	(189)
5.5 XPS 价带谱及其应用(杨业智 莫少波 本节绘图 陈宝联 武汉大学分析测试中心).....	(197)
5.6 小面积 XPS 和成像 XPS 及其应用(赵良仲 刘芬 中国科学院化学研究所 郭伟民 香港中文大学 化学系).....	(219)
参考文献.....	(229)

第六章 光电子能谱在固体能带结构研究中的应用(丁训民

上海复旦大学表面物理国家重点实验室) (232)

6.1 价带顶位置和功函数的测定	(232)
6.2 表面电子态的辨识	(236)
6.3 能带色散的测定	(245)
6.4 偏振光在光电子能谱中的应用	(256)
6.5 异质结能带偏移的测定	(265)
6.6 应用同步辐射光电子能谱的空态研究	(269)
参考文献.....	(277)

第七章 俄歇电子能谱及其应用(朱永法 清华大学分析

测试中心)	(278)
7.1 引言	(278)
7.2 俄歇电子能谱原理	(280)
7.3 俄歇电子能谱仪的结构	(286)
7.4 俄歇电子能谱的实验技术	(287)
7.5 俄歇电子能谱图的分析技术	(291)
7.6 俄歇电子能谱的应用	(307)
7.7 AES 在表征陶瓷材料的成分与结构中的应用(虞玲 中国科学院上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构 国家重点实验室).....	(320)
7.8 AES 在微电子领域中的应用(俞宏坤 任云珠 上海 复旦大学国家微分析中心).....	(337)
7.9 XPS、AES 的深度剖析(宁永功 刘爽 王志红 成都 电子科技大学).....	(345)
参考文献.....	(360)

第八章 表面分析在电子发射体研究中的应用(王亦曼 信息产业部 12 所).....	(362)
8.1 引言	(362)
8.2 表面分析技术应用于电子发射体研究的特点	(363)
8.3 表面分析技术在电子发射体中的应用	(372)
参考文献.....	(400)

第九章 XPS 和 AES 在半导体材料科学中的应用(吴正龙 北京师范大学分析测试中心).....	(402)
--	-------

9.1 前言	(402)
9.2 XPS 在测量薄膜样品中的应用	(404)
9.3 角分辨 XPS(ARXPS)在薄膜分析中的应用	(409)
9.4 全反射 XPS(TRXPS)	(413)
9.5 利用光电子能谱(XPS、UPS)测量半导体的能带结构	(419)
9.6 XPS 分析氩离子(Ar^+)和 X 射线诱发 CeO_2 还原反应	(426)
9.7 外延薄膜 CeO_2/Si 界面研究	(430)
9.8 CeO_2/Si 热处理行为的研究	(439)
9.9 离子束外延 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 薄膜的电子能谱研究和表征	(443)
9.10 富 Si 氧化硅纳米材料 XPS 测量	(454)
9.11 CoSi_2 薄膜在图形衬底上选择生长的研究	(456)
9.12 GS-MBE 生长的 GaP/Si XPS 研究	(461)
参考文献	(469)

第十章 低能背散射电子的结构性表面研究(黄惠忠 北京 大学物理化学研究所分子动态与稳态结构国家重点 实验室)	(473)
10.1 引言	(473)
10.2 电子-诱发的能谱	(475)
10.3 背散射的反射能谱	(476)
10.4 实验装置	(478)
10.5 EELFS 的特色	(479)