

• 研究生规划教材 •

CAILIAO BIAOMIAN XIANDAI FENXI FANGFA

材料表面 现代分析方法

贾贤 编著



研究生规划教材

材料表面现代分析方法

贾 贤 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

7B3-43
J251

本书首先在绪论部分介绍了材料表面及其特性以及材料表面分析的主要内容，然后在其他章节介绍了电子与固体样品的相互作用、电子光学基础和研究材料表面常用的现代分析方法，包括透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱、场离子显微镜与原子探针、扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜、掠入射X射线衍射等。对这些表面分析方法的基本原理、仪器结构、技术特点和应用范围等精华进行了较为系统的论述。该书不仅可作为材料科学与工程专业研究生教材，以及该专业本科生教学参考书，而且对直接从事表面科学的研究人员、分析测试人员和涉及表面现象的工程技术人员均有较大的参考价值。

材料表面现代分析方法

图书在版编目（CIP）数据

材料表面现代分析方法/贾贤编著. —北京：化学工业出版社，2009.12
研究生规划教材
ISBN 978-7-122-06833-0

I. 材… II. 贾… III. 表面分析-应用-材料科学-研究生-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 189301 号

责任编辑：杨菁
责任校对：洪雅姝

文字编辑：林丹
装帧设计：杨北

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京云浩印刷有限责任公司

装 订：三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 388 千字 2010 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料是人类历史和发展的标志，其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱，材料科学、信息科学和生命科学是当代新技术革命中的三大前沿科学。可见，材料科学是当代高新技术的重要组成部分，而材料表面在材料科学中占有重要地位，随着材料科学的迅速发展，材料表面的研究也越来越受到重视。材料表面与其内部本体，无论是在结构上还是在化学组成上都有明显的差别，这是因为材料内部原子受到周围原子的相互作用是相同的，而处在材料表面的原子受到的力场是不平衡的。因此，材料表面的结构、形貌、成分等因素直接影响材料的整体性能，对材料腐蚀、摩擦、磨损、粘接、吸附、解吸、催化作用等问题都具有重要意义。表面科学对工业、农业、生物、医学、环境保护等国民经济的各个领域都有重要作用，得到了蓬勃的发展。

表面分析方法是研究这些表面问题的重要手段。例如，金属材料由于氧化每年造成的损失是相当可观的，而金属的氧化腐蚀与其表面的成分和结构密切相关，所以腐蚀问题的研究离不开表面分析技术；金属材料的脆性断裂往往会使构件突然破坏造成严重事故，这种脆性断裂常常与晶界的成分、结构有关，而晶界实质上就是固相之间的界面，也要用表面分析技术加以研究；在半导体集成电路方面，通过对表面的分析不仅可以为提高器件的性能指明方向，而且还可以作为生产过程中质量控制的手段；在化工中使用催化剂可以加速反应的进行，提高产物的回收率，通过表面分析可以了解催化机理、分析催化剂失效的原因、寻找新的有效催化剂。

总之，要深入研究材料表面的形貌、成分和结构等物理、化学性质，促进表面科学的发展，就必须有能够满足要求的材料表面分析方法。随着科学技术的发展，特别是超高真空技术、电子技术和计算机应用的发展，出现了一些新型的表面分析仪器和分析方法，能够分析材料表面几个原子层乃至单个原子层的成分和结构，能够观察到材料表面原子的排列状态，从而使表面的研究工作取得了巨大的进展，逐渐形成了一门新兴的学科——表面科学。

表面科学的发展和许多相关工程问题的解决要以精确的分析试验为依据，而对材料表面的分析研究要通过必要的材料表面分析方法来完成。因此，各国对材料科学与工程专业的研究生和本科生的教育正在逐步加强这方面知识和技能的培养，但是目前中国尚缺乏材料表面分析方面的教材。本书首先在绪论部分介绍了材料表面及其特性以及材料表面分析的主要内容，然后在其他章节介绍了电子与固体样品的相互作用、电子光学基础和研究材料表面常用的现代分析方法，包括透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱、场离子显微镜与原子探针、扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜、掠入射X射线衍射等。对这些表面分析方法的基本原理、仪器结构、技术特点和应用范围等精华进行了较为系统的论述。该书不仅可作为材料科学与工程专业研究生教材，以及该专业本科生教学参考书，而且对直接从事表面科学的研究人员、分析测试人员和涉及表面现象的工程技术人员均有较大的参考价值。

应当指出，每一种分析方法都不是万能的，都有一定的局限性。有时为了解决实际问题需要同时采用两种或几种方法进行综合研究，以便取长补短、去伪存真，得到更为全面的信息。

由于编者的水平所限，书中的缺点、错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2009年7月于北京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 表面科学及其发展	1
1.2 表面科学的应用	2
1.3 表面的种类	4
1.4 表面的特性	5
1.5 表面分析的内容	6
1.6 表面分析的基本原理及仪器基本组成	7
1.7 表面分析的发展	9
1.8 表面分析的应用领域	10
第2章 电子与固体样品的相互作用	12
2.1 电子与固体样品的相互作用区域	12
2.2 固体原子对入射电子的散射作用	13
2.3 入射电子与样品相互作用产生的信号	16
2.3.1 背散射电子	16
2.3.2 二次电子	17
2.3.3 吸收电子	19
2.3.4 透射电子	19
2.3.5 特征X射线	20
2.3.6 俄歇电子	21
2.3.7 阴极荧光与电子感生电导	21
2.4 由电子与材料相互作用产生的分析方法	22
第3章 电子光学基础	23
3.1 光学显微镜的分辨率	23
3.2 电子波的波长	25
3.3 电子透镜	26
3.3.1 静电透镜	26
3.3.2 电磁透镜	26
3.4 电磁透镜的像差及分辨率	29
3.4.1 球差	30
3.4.2 像散	30
3.4.3 色差	31
3.4.4 分辨率	31
3.5 电磁透镜的景深和焦长	32
3.5.1 景深	32
3.5.2 焦长	33
第4章 透射电子显微镜	35
4.1 透射电镜的工作原理和结构	35
4.1.1 工作原理	35
4.1.2 照明系统	36
4.1.3 成像系统	38
4.1.4 观察与记录系统	41
4.1.5 真空系统	41
4.1.6 供电控制系统	41
4.2 选区电子衍射	41
4.2.1 电子衍射原理	41
4.2.2 电子衍射特点	45
4.2.3 选区电子衍射操作	46
4.2.4 电子衍射谱的基本特征与指数	46
4.3 标定	47
4.3.1 成像操作	56
4.3.2 像衬度	57
4.4 试样制备	62
4.4.1 薄膜法	62
4.4.2 复型法	64
4.4.3 粉末样品制备	64
4.4.4 薄膜材料样品的制备	64
4.5 透射电镜在表面分析中的应用	65
4.5.1 薄膜的平面分析	65
4.5.2 薄膜的横截面分析	66
第5章 扫描电子显微镜	71
5.1 扫描电镜的结构和工作原理	71
5.1.1 扫描电镜的结构	71
5.1.2 扫描电镜的工作原理	75
5.2 扫描电镜的特点	75
5.3 扫描电镜的几种电子图像分析	77
5.3.1 二次电子像的衬度	77
5.3.2 背散射电子像的衬度	79
5.3.3 吸收电子像	81

5.4 扫描电镜样品的制备	82	5.5.2 断口形貌的观察研究	84
5.5 扫描电镜在表面分析中的应用	83	5.5.3 显示微区成分差别和鉴别物相	87
5.5.1 材料表面组织形态的观察研究	83	5.5.4 纳米结构材料形态的观察研究	87
第6章 电子探针	89		
6.1 电子探针的工作原理与结构	89	6.3.2 X射线探测器	95
6.2 波谱仪的工作原理及结构	90	6.3.3 多道脉冲高度分析器	96
6.2.1 工作原理	90	6.3.4 能谱仪的特点	96
6.2.2 分光系统	91	6.3.5 WDS与EDS工作特性比较	97
6.2.3 检测系统	93	6.4 电子探针的分析方法及应用	98
6.2.4 波谱仪的特点	94	6.4.1 定点分析	98
6.3 能谱仪的工作原理与结构	95	6.4.2 线扫描分析	100
6.3.1 工作原理	95	6.4.3 面扫描分析	101
第7章 X射线光电子能谱	105		
7.1 X射线光电子能谱仪的基本原理	105	7.2.7 计算机系统	110
7.2 X射线光电子能谱仪的结构	107	7.3 样品的制备	110
7.2.1 超高真空系统	108	7.4 X射线光电子能谱分析的特点	111
7.2.2 快速进样室及样品分析室	108	7.5 X射线光电子能谱分析的应用	112
7.2.3 离子源	108	7.5.1 元素及其化学状态的定性分析	112
7.2.4 X射线激发源	109	7.5.2 定量分析	120
7.2.5 能量分析器	109	7.5.3 元素沿深度方向分布的分析	121
7.2.6 探测器	110	7.5.4 成像技术面分析	123
第8章 俄歇电子能谱	124		
8.1 俄歇电子能谱的基本原理	124	8.4 俄歇电子能谱法的特点	131
8.1.1 俄歇电子的产生	124	8.5 俄歇电子能谱分析的应用	131
8.1.2 俄歇电子的能量	125	8.5.1 表面元素定性鉴定	132
8.1.3 俄歇跃迁概率	126	8.5.2 表面元素的半定量分析	133
8.1.4 平均自由程与平均逃逸深度	126	8.5.3 表面元素的化学价态分析	135
8.1.5 俄歇电子能谱	127	8.5.4 元素沿深度方向分布的分析	135
8.2 俄歇电子能谱仪	128	8.5.5 微区分析	136
8.3 分析样品的制备	129		
第9章 二次离子质谱	140		
9.1 仪器构成与基本原理	140	9.7.3 飞行时间质谱仪	152
9.2 入射离子与样品的相互作用	141	9.7.4 质谱图的形式	153
9.2.1 溅射产额	141	9.8 二次离子质谱仪的主要性能	154
9.2.2 二次离子产额	142	9.9 二次离子质谱仪的主要特点	155
9.3 一次离子源	143	9.10 二次离子质谱的应用	156
9.4 质量分析器	145	9.10.1 微量元素分析	156
9.5 离子检测器	148	9.10.2 表面成分点分析	157
9.6 真空系统	149	9.10.3 元素面分布分析	158
9.7 二次离子质谱仪	150	9.10.4 深度方向成分分析	158
9.7.1 二次离子质谱仪分类	150	9.10.5 三维成分分析	159
9.7.2 离子探针	151	9.10.6 同位素分析	160
第10章 场离子显微镜与原子探针	161		
10.1 场离子显微镜	161	10.1.2 场离子显微镜的应用	164
10.1.1 场离子显微镜的结构和原理	161	10.2 原子探针	167

10.2.1	原子探针的结构和原理	167	10.3	样品的制备	177
10.2.2	三维原子探针	169	10.3.1	由丝状材料制备样品的方法	177
10.2.3	原子探针的应用	169	10.3.2	由薄膜材料制备样品的方法	178
第11章 扫描隧道电子显微镜 182					
11.1	扫描隧道电镜的结构及工作原理	182	11.3.2	材料表面结构相变研究	186
11.1.1	隧道电流	182	11.3.3	液-固界面的电化学研究	187
11.1.2	基本结构及工作原理	182	11.3.4	表面吸附研究	187
11.1.3	工作模式	184	11.3.5	表面化学研究	188
11.2	扫描隧道电镜的特点	185	11.3.6	表面原子分子加工操纵及纳米 结构构筑	188
11.3	扫描隧道电镜的应用	186			
11.3.1	材料表面结构特征研究	186			
第12章 原子力显微镜 190					
12.1	原子力显微镜的结构及工作原理	190	12.4.4	现场电化学研究	202
12.2	原子力显微镜的成像模式	192	12.4.5	生物医学研究	203
12.2.1	接触模式	193	12.4.6	高聚物表面研究	204
12.2.2	非接触模式	193	12.4.7	测量针尖-样品间的相互作用力 曲线	206
12.2.3	轻敲模式	193	12.4.8	测量薄膜材料和纳米结构机械 性能	209
12.3	原子力显微镜的特点	194	12.4.9	纳米结构加工	211
12.4	原子力显微镜的应用	194	12.4.10	研究金属和半导体表面	212
12.4.1	薄膜材料的研究	194			
12.4.2	材料失效机理的研究	195			
12.4.3	纳米摩擦学的研究	197			
第13章 掠入射X射线衍射分析 213					
13.1	掠入射X射线衍射基本原理	213	13.3.2	表面层或薄膜的结构分析	216
13.2	掠入射X射线衍射几何	214	13.3.3	表面层或薄膜的应力分析	219
13.3	掠入射X射线衍射的应用	215	13.3.4	薄膜厚度的测定	220
13.3.1	薄膜的相分析	215			
参考文献 223					

第1章 绪论

在生产、生活和科学实践中，表面现象比比皆是。众所周知，光合作用是地球上最重要的化学反应，是我们这个星球上最主要的一种能量转换过程。若没有光合作用，地球上的整个生物界就不复存在。然而光合作用就是植物通过叶片表面而完成的一个非常重要的表面反应。1988年的诺贝尔化学奖就授予了德国三位科学家 Johawn Deisenhofer、Robert Huber 和 Hartmat Michel，由于他们首次得到了可供 X 衍射结构分析用的细菌光合反应中心的膜蛋白结晶，并测定了这一膜蛋白——色素复合体的高分辨率的三维空间结构，对阐明光合作用的光化学反应的本质做出了极其重要的贡献。科学家已发现，由 2~3nm 厚的灰质组成的人类大脑皮层是比表面积 (S/V) 很大的复杂表面。在思维过程中，大脑皮层进行的信息交换和传递被认为是当今自然界最复杂的表面反应过程。表面活性剂由于有巨大的比表面积 ($2000\text{m}^2/\text{g}$)，才可能在其表面上实现形形色色的物理过程和表面化学反应。仅就材料科学而言，与材料表面物理性质、机械性质有关的现象有：光的反射和吸收，热电子和光电子的发射，离子发射，晶体生长，热辐射，摩擦和润滑，薄膜的附着，材料的脆断、晶粒间界杂质的偏析，以及各种功能薄膜，如光学膜、磁性膜、高温超导膜、钝化膜、太阳能薄膜，还有生物膜等。与材料表面化学性质有关的现象有：腐蚀、粘接、吸附、电极表面反应和催化等。

由于表面原子与体内原子所处的环境是不同的，那么必然导致许多物理化学性质的不同，如光学、电学、磁学、热学、机械、化学等，从而形成了表面科学这一新兴研究学科。它涉及物理学、化学、生物学、材料科学等许多学科，它研究表面和与表面有关的宏观和微观过程，认识和说明表面原子的化学、几何结构、运动状态、电子态等性质及其与宏观性质的联系。表面物理、表面化学和正在兴起的表面生物学都属于表面科学的范畴。表面科学是当前国际上最为活跃的学科之一，它研究的各种现象大致包括：吸附、键合、反应、扩散、脱附、熔化、相转变、成核、生长、电荷传递、散射、硬度、润滑、摩擦等。表面科学的理论与实践被广泛应用于石油工业、化学工业、农业、轻工业、农学、医学、生物学、催化科学、海洋学、水利学、矿冶及环境科学等许多领域。

1.1 表面科学及其发展

材料的表面现象很早就引起了科学家们的重视。公元前 5 世纪，人们就注意到了表面的特殊性质。在 18 世纪，人们就开始了表面的研究，例如催化、电化学以及表面相的热力学研究等。在 19 世纪中叶或更早的时候，科学家就注意到材料的界面区具有不同于本体相的特殊性质，表面性质的变化对材料的许多行为有重要的影响。1875~1878 年，著名科学家 Gibbs 首先用数理方法导出界面区物质的浓度一般不同于各本体相的浓度，奠定了表面科学

的理论基础。一个多世纪前，液态表面张力的测定，气体在固体表面上的吸附量的测定等表面测定技术，被应用到表面现象的研究中，许多科学家对黏附、摩擦、润滑、吸附等表面现象作了大量的研究。1913~1942年，美国科学家 Langmuir 对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表面现象研究做出了杰出的贡献，为此荣获 1932 年的诺贝尔化学奖，被誉为表面化学的先驱者，新领域的开拓者。

20 世纪前 40 年内，表面化学得到迅速发展，大量研究成果被广泛应用于各生产领域，如食品、土壤化学、造纸、涂料、橡胶、建材、冶金、能源以及复合材料等行业，对这些行业的发展和技术改造起了很大的作用。20 世纪 50 年代，表面科学的发展相对比较缓慢。50 年代以后，由于电子工业和航天技术的发展，打破了表面科学进展缓慢的局面。电子元件的微型化，航天部件的小型化，集成电路的发展，使得表面积对体积的比值增大，材料表面性能的影响显得越发重要。60 年代中期，超高真空技术的产生和发展，为制备足够清洁的表面准备了必要的条件，同样关键的是新的表面测试分析技术的进步，如低能电子衍射、俄歇电子能谱、光电子能谱等技术不断出现，使得科学家可以得心应手地测试分析微小的表面，有条件对表面进行定量表征。60 年代末、70 年代初，表面现象的研究进入微观水平，表面科学得到了飞速发展，表面科学作为一门独立的学科已得到公众的承认。Binning 和 Rohrer 在 20 世纪 80 年代发明的扫描隧道显微镜 (STM)，以及后来 Binning 等人研制的原子力显微镜 (AFM)，将表面分析方法的开发推上巅峰。现在一般将 STM 和 AFM 合称为扫描探针显微镜 (SPM)。这些表面分析技术成为了人们探索表面的有力武器，将人们带到迷人的原子和分子世界，实现了人们一直渴望“看到”以及操控原子和分子的梦想。

半个多世纪以来，表面科学用于研究固体表面结构、电子和吸附反应性质方面已经取得了丰硕的成果。比较而言，液体表面的研究却是寥寥无几，其原因有三方面：一是液体中原子或分子的活动性远大于固体中原子或分子的活动性；二是很多表面科学的分析方法是在超高真空条件下应用的，液体的蒸气压很高，很容易破坏超高真空条件；三是很多液体是不导电的，而大多数的表面分析方法要求样品是导电的。不过近来由于分子束、低温技术以及光学方法的应用和建立，人们也开始涉足含有液体表面的体系。因为含有液体的界面体系在很多应用领域有重大意义，例如：液体电化学、地下水污染处理、相转移催化、萃取分离、生物体系、医用材料、纳米材料合成等。涉及液体表面研究的另一大类型是固体表面的分子自组装现象。分子可以通过利用各种化学和物理作用力，从液体中着陆在固体表面，形成有序的自组装分子单层 (self-assembled monolayer, SAM)。通过这些研究，人们可以揭示分子与表面的作用，以及分子之间的相互作用。

另外，以前表面科学很少涉足生命科学体系的研究，然而近年来表面科学技术迅速渗透到生命体系的研究中。例如，研究人造牙齿的表面结构在不同的环境下的变化情况，对于人们开发出耐磨、抗腐蚀的人造牙齿意义重大。除此以外，很多无机材料和高分子材料固体表面上有机分子的吸附和反应的研究，对于人们开发生物替代和移植材料是有非凡意义的。例如，人造皮肤、人造心脏、人造血管等，解决人体细胞对这些人造材料的排斥问题以及这些材料的寿命问题都是十分重要的。有关表面科学和生命科学相结合的研究正在兴起，并且已经取得了不少研究成果。

1.2 表面科学的应用

表界面科学已在许多领域起着愈来愈重要的作用，主要有以下几个方面。

(1) 材料的抗拉强度 早在 1921 年，Criffith 就提出了关于理想脆性材料的断裂理论，

把材料的强度与表面能、裂纹尺寸联系起来，得到材料的理论抗拉强度为 $T_f = (2E\sigma/\pi c)^{1/2}$ ，式中 T_f 为材料的抗拉强度， E 为弹性模量， σ 为表面自由能， c 为裂纹尺寸。由上式可知，表面自由能越大，裂纹越小，则抗拉强度越大。当材料中存在空隙时，决定材料强度的不是总孔隙率，而是孔的结构特性。英国学者 Brichal 通过实验得出：决定材料强度的关键在于材料中某种尺寸以上的大孔所占的比例，大孔所占的比例越少、孔径越小，则强度越高。根据这个观点，他们发明了 MDF (Macro-Defect-Free) 水泥，用其制得了强度在 100MPa 以上的水泥系材料，其孔隙尺寸一般小于几十个微米，总孔隙率达 15% 左右，与一般水泥材料相比，其脆性得到了根本的改变，满足了轻质高强多功能的要求。MDF 水泥的发明是界面理论在材料科学中应用的典型例子。因此，提高材料强度的正确途径不在于一味降低总孔隙率，而是要通过合理的工艺条件使孔细化、均匀化。

(2) 偶联剂 聚合物基复合材料是将高分子材料和无机材料结合而成的新型材料。有机高分子材料和无机材料是性能截然不同的两类材料，界面难以很好地结合。按照表面的理论发明了偶联剂，偶联剂具有两种不同性质的活性基团，分别可与高分子材料和无机材料发生化学反应，通过偶联剂的作用使得高分子材料和无机材料实现了良好的界面结合，复合材料的性能大大提高。

(3) 纳米材料 纳米材料被誉为 21 世纪的新材料。材料的超细化极大地增加了材料的表面积，而材料表面对材料的性能起着重要的作用。由于粒子直径减小到纳米级，不仅引起表面原子数的迅速增加，而且纳米粒子表面积、表面能都会迅速增加。表面原子的晶体场环境和结合能与内部原子不同，引起表面原子周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性质，易与其他原子相结合而稳定下来，故具有很大的化学活性，使得纳米材料具有特异的光、电、磁、热、声、力、化学和生物学性能。例如，金属块的电子能带是近似连续性的，电子在能级之间的跃迁只需要很少的能量（小于 1eV），而一个金属原子的能级是分裂的，电子在能级之间的跃迁需要几个电子伏以上的能量，可以将之类比为绝缘体。当金属块的尺寸从大到小改变时，这个材料的能带（或能级）介于金属能级和原子能级之间，这是一个随尺寸大小而改变的渐变过程，在某一尺寸时材料的电子价带与导带之间的能量差（带隙）处于 1~5eV 的量级，从而表现出半导体的特征。铜就是这样的例子，当它的尺寸减小到 3nm 左右时，其性质不再是金属属性的，而是半导体属性的，这是纳米材料中的所谓尺寸效应引起材料电子性质变化的物理本质。所以，纳米材料可广泛应用于宇航、国防、环保、化工、计算机工程、磁记录设备、生物工程和核工业等领域，在高科技领域有着不可替代的作用，也为传统产业带来生机和活力。表面科学在纳米材料的研究、开发、制备、生产、应用过程中大有作为。但纳米材料并不是终极，分子的尺寸显然更小，因此研究单分子材料对于开发单分子器件是下一个努力目标。一般预料单分子器件的工作原理和性能与纳米器件可能有着质的区别，这也是人们乐此不疲地研究单分子的一个原因。

(4) 催化剂 表面化学反应涉及两方面的内容：一是表面物质参与的化学反应，反应前后表面的组成、结构、性质都发生了相应的变化；另一是借助于物质表面，反应前后没有发生变化的化学反应。前者与材料科学、电化学和化学腐蚀学科领域密切相关；而后者则为化学催化的问题。在表面上催化的一些化学反应，基本上要经历下列过程：①反应物分子在表面上吸附；②吸附物质的分子在表面迁移；③吸附物质的表面反应和反应产物从表面上脱附。多相催化是人类最关心的研究领域之一，是最活跃的表面化学研究课题，多相催化剂往往把催化组分分散到比表面很大的 γ -Al₂O₃ 或 SiO₂ 等载体上。通过对多相催化的研究，可使人们对催化剂作用机制的认识得以提高，由此得出更经济的流程，减少副产品，减少污染。

(5) 电子工业 在电子工业中，表面科学不但可以用于研究材料结构、能带、电子态等理论问题，而且在元器件的细加工过程中，如晶体生长、切片、抛光、清洗、氧化刻蚀、注

入、扩散、钝化和封装等方面提供了各种手段和方法。例如，大规模集成电路由厚度小于 $1\mu\text{m}$ 的半导体、绝缘体和金属薄膜组成，它具有很复杂的图案和结构。薄膜材料要求很高的纯度和掺入确定数量的杂质，这些薄膜内部和界面的问题可通过离子溅射逐层剥离变成表面问题，或在薄膜和界面的形成过程中作为表面问题加以研究。随着电子器件的迅速微型化，集成电路表面的原子所占的比例增大，它们的重要性也随之增加。由于表面科学提供测定表面原子成分和排列的技术，使“分子束外延”有实现的可能，后者是一种有潜力的新技术，它可以创造若干原子层厚的半导体层，精度在 $1\sim 2$ 原子层。用这种技术制造的薄层结构，不仅有助于研究超晶格的量子现象，也能制成许多高质量的微波器件和集成光学器件。

(6) 医用材料 在医用高分子材料中，以人造心脏和人造血管为例，它们的机械性能是由材料的体相性质决定的。然而，重要的抗凝血性能却是由表面性质决定的。在各种化学、物理、生物因素中，表面的化学组成、结构、化学性能最为重要。例如，在直线性多嵌段结构的聚醚型聚氨酯中，二异氰酸酯为扩链剂反应形成硬段，聚醚为软段，通过表面化学分析，可以得到高分子链段和基团的表面组成，从中总结出高分子链段的组成、配比、原子量、溶剂等因素对表面的影响以及与抗凝血作用的关系。

(7) 环境保护 大气环境中的浮尘表面附有氮化物，由表面分析数据，可以鉴定出氮的化学态为硝酸盐、铵盐、氨基、吡啶等。通过在不同时间对不同浮尘颗粒的分析，就可以获得吸附污染规律。烟雾灰尘中含有硫，硫吸附在某些氧化物表面会发生化学物理变化。表面研究和分析表明，过渡金属氧化物如 Fe_2O_3 和 MnO_2 表面有催化作用，硫很快氧化成硫酸盐，而吸附在碱土金属氧化物如 CaO 和 MgO 上，硫的氧化作用就慢得多。这为了解和研究污染物的生成机理提供了方便和条件。

(8) 材料腐蚀防护及其他 化学腐蚀是船舶、桥梁和核反应堆内经常发生并造成巨大损耗的现象，与材料表面直接相关，对表面的研究可促使抗腐蚀材料和防腐蚀覆盖层的研究与开发。此外，材料表面的吸附、扩散、磨损、晶体生长、表面的硬度、摩擦和润滑、电子离子发射、薄膜的附着和粘接、材料的脆断、晶粒边界杂质的偏析以及各种薄膜材料，如光学膜、磁性膜、超导膜、钝化膜、太阳能薄膜、生物膜等，都与材料表面科学密切相关，对它们的研究也都离不开表面科学知识和表面分析方法。

1.3 表面的种类

物质的固态、液态和气态都有一定的存在范围，这些物态之间的边界（称之为表面相）是迥然不同的。它们之间的边界可以是：固体-固体、固体-液体、固体-气体、液体-液体以及液体-气体间的界面。表面科学就是要研究这些界面、探索和认识各种表面现象的本质及规律。习惯上把固体-气体（包括固体-真空）、液体-气体间的界面称为表面，通常所说的材料表面是指固体材料与气体或真空的界面。实际上两相之间并不存在截然的分界面，相与相之间是个逐步过渡的区域，该区域的结构、能量、组成等都呈现连续的梯度变化。因此，固体材料表面不是几何学上的平面，而是一个结构复杂的、有一定厚度（有时厚度达几微米）的区域。因此常把材料表面区域当作一个相或层来处理，称作表面相或表面层。材料的表面与其内部本体，无论在结构上还是在化学组成上都有明显的差别，这些不同使表面具有一些特殊的力学、光学、电磁、电子和化学性质。

(1) 理想表面 理想表面就是指表面的原子位置和电子密度都和体内一样。这种理想表面实际上是不存在的，例如，在 NaCl 晶体中，半径较大的 Cl^- 形成面心立方堆积，而半径较小的 Na^+ 分布在八面体间隙中。由于 Cl^- 之间的排斥作用，表面的 Cl^- 被推向体外，而

Na^+ 则被拉向体内，形成表面偶极层。在许多金属氧化物中也都存在双电层，这对材料的吸附、润湿、腐蚀和烧结等特性都有影响。

(2) 物理表面 在物理学中，一般将表面定义为三维的规整点阵到体外空间之间的过渡区域，这个过渡区的厚度随材料的种类不同而异，可以是一个原子层或多个原子层。在过渡区内，周期点阵遭到严重扰动，甚至完全变异。表面上数十个原子层深称为“次表面”，次表面以下才是被称之为“体相”的正常本体。

(3) 清洁表面 清洁表面指不存在任何污染的化学纯表面，即不存在吸附、催化反应或杂质扩散等物理、化学效应的表面。清洁表面是相对于受环境污染的表面而言的。只有用特殊的方法，如高温热处理、离子轰击、真空解理、真空沉积、场致蒸发等才能得到清洁表面，同时还必须保持在 1.33×10^{-10} Pa 的超高真空中。

(4) 吸附表面 吸附有外来原子的表面称为吸附表面。吸附原子可以形成无序的或有序的覆盖层。覆盖层可以具有和基体相同的结构，也可以形成重构表面层。当吸附原子和基体原子之间的相互作用很强时则能形成表面合金或表面化合物。覆盖层结构中也可存在缺陷，且随温度发生变化。

1.4 表面的特性

材料表面的性质与体内不同，其原因是表面一侧不再存在另一侧的固体原子，以至表面的两侧呈现不对称性。它可使表面原子的排列与体内不同；也可使表面区内的负电荷分布发生变化，不再和正电荷的分布一致，在表面形成偶极层。总之，表面区的化学组成、原子排列、电子结构以及原子的运动等诸多方面都会呈现出与体内不同的表面特性。例如，硅单晶的体相是绝缘的，而它的自然解理面(111)上的硅原子层具有金属的导电性质。人们常常关心表面的性质，通过各种处理方法使表面的某种特性突出，或制造具有特殊性质的薄膜来改善材料和器件的功能。

(1) 表面成分偏析 对于两种或两种以上组分组成的材料表面，由于总是要自发地趋于热力学平衡状态，即趋于最小的表面吉布斯自由能状态，所以能够使表面能降低的组分从体相偏析至表面，使表面层中该组分的含量高于它在体相中的含量。这样所形成的表面层和体相组成的差异是引起许许多多神奇表面现象的基础。

(2) 表面吸附 材料表面分子或原子的不饱和“悬挂键”，使其具有剩余的力场，当气体分子趋近材料表面时，受到该力场（表面分子或原子的吸引力）作用，被拉到表面，在表面富集。如果被吸附物质深入到材料体相中，则称为吸收。吸附与吸收往往同时发生，很难区分。而这些吸附原子在表面上的运动相对脱离表面回到空间（脱附）或进入体内（扩散）的过程而言，一般都容易得多。

根据吸附力的本质，可将固体表面的吸附作用区分为物理吸附和化学吸附。物理吸附的作用力是 Van der Waals 力，因此物理吸附层可看作是蒸气冷凝形成的液膜，物理吸附热的数值与液化热相似。在化学吸附中，作用力与化合物中形成化学键的力相似，比 Van der Waals 力大很多，化学吸附热也与化学反应热相似。因为 Van der Waals 力存在于任何分子之间，因此物理吸附没有选择性，只要条件合适，任何固体皆可吸附任何气体，吸附多少因吸附剂和吸附质种类不同而异。反之，化学吸附只有在特定的固-气体系之间才能发生，有选择性。物理吸附的速度一般较快，而化学吸附像化学反应那样需要一定的活化能，所以速度较慢。化学吸附时，固体表面与吸附质之间要形成化学键，所以化学吸附总是单分子层的，而物理吸附可以是多分子层的。物理吸附往往容易脱附，是可逆的，化学吸附是不可逆的。

的。物理吸附发生温度低于吸附质临界温度，而化学吸附发生温度远高于吸附质沸点。

(3) 表面原子重新排列 理想表面的原子排布应具有完整的二维周期性，实际上这样的理想表面一般是不存在的，表面原子要按其特有的性质进行重排，最终达到稳定的有序（具有一定的周期性规律）或无序（无一定周期性）结构。这种原子沿表面方向的重排称为“再构”，而将沿垂直于表面方向上的重排称为“弛豫”。吸附质在材料表面上的吸附也可以形成有序或无序的表面结构。

材料在形成新表面的过程中可以认为包括以下两个步骤：首先体相被分开，露出新表面，分子或原子仍保持在原来的体相位置；然后由于表面分子或原子受力是不对称的，它们将发生重排，慢慢迁移到新平衡位置，这要经过很长的时间。对于液体，分子或原子可自由迁移，新生表面很快达到平衡，这两个步骤实际上同时发生。但对于固体，分子迁移困难，构成新表面后，分子或原子难以达到平衡构型，但不等于说固体分子或原子不能移动，事实上固体也具有表面流动性。例如，表面有刮痕的银加热到熔点附近，刮痕消失，铜丝在其熔点附近缩短，在两块金属接触的界面上会发现原子的相互扩散等。因此，固体表面的分子或原子在一定条件下还是具有迁移性的。

(4) 表面能与润湿性 表面的产生是需要能量的（称表面能），并且对不同种类的表面其数值不同，它取决于固体或液体键合的强弱。一般碳氢化合物材料的表面能比金属材料的表面能大约低两个数量级。一个体系总是趋向通过改变形状以减少表面面积和（或）改变表面化学组成，使具有较低表面能的物质处于表面（偏析）以使表面能尽可能地减少。浸润与否或黏附优劣取决于一种物质在另一种物质表面敷涂时，其总表面能是减少还是增加。当一液滴置于固体表面时，固-液、固-气和液-气界面的表面能的相对大小，决定了该液滴是润湿固体表面还是仍然保持球滴状，如果固-气界面的表面能远大于固-液界面的表面能，则可达到完全的浸润。

(5) 表面结构非均匀性 材料表面结构非均匀性之一是固体表面的凹凸不平，即使宏观看来非常光滑平整的表面，从微观水平看也是凹凸不平的，即表面是粗糙的；之二是晶体晶面的不均一性，如面心立方结构的(100)、(111)和(110)三种晶面的原子排列是不同的，材料表面常常由不同晶面的小台阶所组成，这些小台阶晶面具有不同的成分、结构、取向和范围，使表面成为非完全均匀的平面结构；此外，实际晶体的晶面是不完整的，晶体表面可能存在晶格缺陷、空位、位错等，这也造成了固体表面的不均一性。

(6) 表面化学性质活泼 由于表面向外的一侧没有近邻原子，表面原子有一部分化学键伸向空间（形成“悬挂键”），因此表面具有很活跃的化学性质。表面除了体相材料本身的组成以外，还有大量外来原子和分子产生的表面吸附和污染，其中最常见的是水汽、CO、CO₂、O₂等，表面很容易发生氧化、腐蚀等现象。

1.5 表面分析的内容

表面分析是指用以对表面的特性和表面现象进行分析、测量的方法和技术，它的对象包括表面的宏观结构（如表面形貌、物相分布以及元素分布等）、微观结构（如表面原子空间排列等）、化学组成（包括元素种类、含量、化学价态以及化学成键等）、电子结构（如表面电子能带结构和电子态密度、吸附原子和分子的化学态等）和原子运动（如吸附、脱附、扩散、偏析等）。

(1) 表面形貌 表面的形貌指表面的“宏观”外形，如表面不平整度或粗糙度等。它主要利用扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、场离子显微镜（FIM）、扫描隧

道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等仪器进行分析研究。当显微镜的分辨率达到原子分辨时,可观察到原子的排列状态,这时“形貌”分析和结构分析已没有明确的分界。

(2) 表面组分 表面的组分分析包括测定表面的元素组成、元素的化学态及元素在表层的分布。后者又包括元素在表面的横向分布和深度(纵向)分布。对于化学成分(有时也可以是某一特定化学状态的元素)的分析可以分为定性和定量两种,前者是确定由哪些元素组成,后者是确定各元素的含量。根据被分析的区域,又可分为点、线、面和深度剖面等分析模式,原则上可以给出元素在样品上的三维分布情况。表面组分分析的常用分析仪器有X射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、二次离子质谱(SIMS)、电子探针(EPMA)等。

点分析就是对选定的直径为几个微米的区域进行分析,确定微区的成分。线分析是考察确定表面成分沿某一方向的分布情况。面分析就是确定元素在样品表面上的面分布状态,用它来研究元素的晶界沉淀和扩散效应、薄膜材料的相特征及表面杂质的分布。深度分析是利用离子(或中性原子)的溅射效应,将表面逐层剥去,与此同时对表面逐层分析,最后得到成分同深度的关系,常用来研究扩散过程和确定扩散系数、薄膜材料的夹层结构和掺杂及污染等。将面分析和深度分析相结合,就能得成分分布的三维信息,此信息对研究多元合金膜非常有用。

(3) 表面结构 表面的结构分析就是研究表面的原子排列,包括确定表面原子或其吸附层原子的排列状态和周期排列单元的形状和大小,吸附原子相对基底原子的位置,也包括用特种显微镜直接观察晶体或无定形材料表面原子的排列并区别某一原子是属于什么元素,还有确定样品(单晶或多晶、无定形)表面或其上吸附层的原(分)子键长、键角和配位数等。表面结构分析的主要方法有扫描隧道显微镜、原子力显微镜、透射电子衍射、掠入射X射线衍射、场离子显微镜与原子探针等。

(4) 表面原子态 表面的原子态分析包括测量表面原子或吸附粒子的吸附能、振动状态以及它们在表面的扩散运动。通过对表面吸附粒子振动能的测量可推测吸附粒子和表面的键合状态、键的强度以及吸附的确切位置,通过研究脱附粒子离开表面的方向可判断键的方向。常用方法有高分辨电子能量损失谱、热脱附和电子与光子诱导脱附等。

(5) 表面电子态 表面电子态分析用来研究表面能级的性质以及电子在空间和能量方面的分布情况。各种能量的电子在空间中的分布,用单位体积内的电子数表示,即空间电子密度。电子能量分布指在特定的空间(如表面),一定的能量区间内,单位能量间隔内存在的电子数,亦称为电子能态的能量密度或简称能态密度。表面电子态分析主要是测定表面原子能级的性质、表面态密度分布、表面电荷密度分布和能量分布。常用方法扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子能量损失谱和紫外光电子能谱等。

1.6 表面分析的基本原理及仪器基本组成

表面分析方法的基本原理是用各种入射激发粒子(或场),使之与被分析的表面相互作用,然后分析出射粒子(或场),出射粒子可以是经过相互作用后的入射粒子,也可以是由入射粒子激发产生的另一种出射粒子。所有出射粒子都是信息载体,携带着被分析表面的信息。这些信息包括出射粒子(或场)的强度、空间分布、能量(动量)分布、质荷比(M/e)、自旋等。分析这些出射粒子可以获得表面的信息。因此入射粒子和样品表面的相互作用是各种表面分析方法的基础。表面分析方法用的激发粒子和出射粒子(信息载体)主要有电子、光子、离子、中性粒子和电场、磁场等,由它们形成了各种常用的表面分析手段。

表 1-1 常用表面分析技术特性比较

分析方法	简称	探测粒子	检测离子	测量类型	采样深度/nm	检测信息		深度分辨能力/nm	横向分辨能力/ μm	灵敏度/原子单层或百分含量/%	不能检测元素	定量分析不确定度	主要应用范围	备注
						主要	辅助							
X射线光电子能谱	XPS	$h\nu$ (光子)	e(电子)	能量	1~3	元素和化学价态	深度剖析、价带、震激等、成像	≤ 1	$10 \sim 10^3$	>0.1	H, He	$\leq 10\%$	固体表面及界面	损伤程度弱
俄歇电子能谱	AES	e	e	能量	$0.5 \sim 2$	元素	成像、化学态、深度剖析等	≤ 1	$\leq 10^{-2}$	<0.1	H, He	$\leq 20\%$	固体表面及界面	损伤程度中等
紫外光电子能谱	UPS	$h\nu$	e	能量	$0.5 \sim 2$	价电子	表面态等	≤ 1	$\geq 10^3$	<0.1	H, He		固体表面价带	损伤程度弱
低能离子散射能谱	ISS	I(离子)	I	能量	<0.3 原子单层	元素	晶体结构、原子间作用	<0.5	$\geq 10^3$	<0.1	H	$\geq 10\%$	固体顶层原子	损伤程度中等
二次离子质谱	SIMS	I	I	质量、质荷比	$0.3 \sim 1$	元素、同位素	成像、化合物分子结构	$0.3 \sim 1$	$>10^{-2}$	$<10^{-4}$		$>20\%$	固体表面及界面	损伤程度严重
扫描隧道显微镜	STM	E(电场)	e	电子态密度	10^{-2}	表面形貌	电子态	10^{-2}	$>10^{-4}$	单原子			导体表面形貌和电子态	损伤程度无
原子力显微镜	AFM	a(原子)	a	原子密度	10^{-1}	表面形貌	原子密度、原子间作用力	10^{-1}	$>10^{-3}$	几个单原子			表面形貌和原子密度	损伤程度无
扫描电子显微镜	SEM	e	e	e	$5 \sim 10$	表面形貌	成分(附件)	100	$0.5 \sim 2\text{nm}$	>0.1	H		固体表面	弱
透射电子显微镜	TEM	e	e	e	<200	表面形貌和结构	成分(附件)	10	0.2nm	0.1	H		薄膜	弱
电子探针显微分析	EPMA	e	特征X射线	能量、波长	$0.5 \sim 2\mu\text{m}$	微区成分		$1\mu\text{m}$	$0.5 \sim 1$	0.01	Z<4		固体表面	一般:无非导体:大
场离子显微镜与原子探针显微分析	APFIM	E	I	质荷比	原子单层	结构及成分	形貌、缺陷、扩散、重构		0.2nm		无		针尖状电极	弱

由于表面分析方法是通过微观粒子或（电、磁、力等）场与表面的相互作用而获取表面信息的，它又与超高真空、电子离子光学、微弱信号检测、计算机等技术密不可分。因此，表面分析仪器一般要包括激发源，样品架与分析室，分析器，探测器，计算机控制系统及数据处理系统等。以上部分一般都需要在真空环境下工作，所以还需要真空系统。

因为只有在真空中，被研究的表面才不会被周围气氛污染，才有可能研究真正的表面，尤其是进行表面基础研究时，必须设法彻底清除表面污染，得到“原子级清洁”的表面；实验过程中，为使“出射”粒子携带的表面信息不至于在实验过程中损失掉，一般都需要在一定程度的真空环境下进行，至少要求真空度优于 10^{-7} Pa，往往把优于 10^{-7} Pa的真空称为超高真空（UHV）。

表面分析方法可按探测“粒子”或检测“粒子”来分类。如探测粒子和检测粒子之一是电子，则称电子谱；如探测粒子和检测粒子都是光子，则称光谱；如探测粒子和检测粒子都是离子，则称离子谱；如探测粒子是光子，检测粒子是电子，则称光电子谱。当然，这种谱的划分带有习惯性，并且未包括所有的表面分析方法。

表面分析技术是表面科学中的一个非常活跃的领域，迄今为止，表面分析方法有近一百种之多。目前较为常用的表面分析方法有：二次离子质谱（SIMS）、俄歇电子谱（AES）、X 射线光电子谱（XPS）、扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）、电子探针（EPMA）等。每种分析方法都有其优点和局限性，对于不同的物体表面和表征目的需要选择不同的分析方法，才能达到预期的效果。选用分析方法时，要综合考虑分析灵敏度下限，分析元素范围，对样品的破坏程度，空间分辨率等多项性能指标。表 1-1 给出了一些常用表面分析技术特性比较。

1.7 表面分析的发展

表面分析方法是获取表面信息、研究表面的必要手段，因此，表面分析方法的先进性与成熟程度对表面科学的发展就显得尤为重要。从 20 世纪 20 年代人们发明了低能电子衍射仪、扫描电子显微镜等开始，直到 60~70 年代及以后，由于电子计算机技术、电子学技术、超真空技术以及传感器技术的发展，促进了表面灵敏仪器的研究和生产，各种超高真空电子、离子、光子能谱仪、二次离子质谱仪、扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜和扫描探针显微镜等相继问世，使得表面分析发展到了一个崭新的水平。

例如，长期以来，人们利用 X 射线衍射技术来研究晶体的结构，最著名的例子是 DNA 结构的衍射测定导致了 DNA 双螺旋结构模型的猜想和确立，奠定了整个分子生物学的基础。对于晶体表面结构，通常的 X 射线衍射方法就失去了作用。因此，以前人们利用低能电子衍射（LEED）和高能电子衍射（RHEED）来研究表面结构，但这些衍射技术只能通过倒易空间晶体结构的测量来反推真实空间的晶体结构，而且只能测量长程有序的表面的结构，应用起来比较繁琐。STM 和 AFM 的发明完全改变了这种情况，使得人们可以直接“看”到晶体的表面结构。比如 Si(111) 面上每个 Si 原子都含有一个悬挂键，在能量上是不稳定的，为了降低表面能，Si(111) 在一定的条件下表面原子发生重组（即表面重构），形成 Si(111)-7×7 结构。图 1-1 给出这种重构表面的图像，证实了 Tagayanagi 等人由别的实验技术数据所建立的著名 DAS 模型 [dimer-adatom-stacking (DAS) fault model]。这个例子表明，借助于适当分析方法，人们现在可以很容易“看”到表面的原子结构。

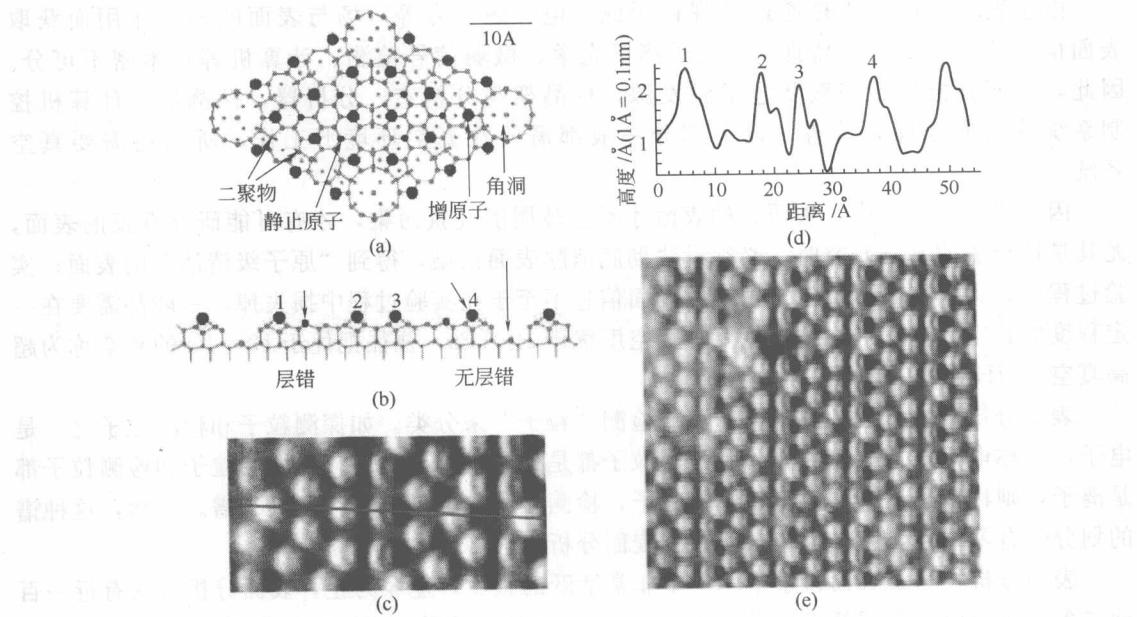


图 1-1 Si(111) 重构表面的图像

(a) 和 (b) 分别是 Si(111)-(7×7)DAS 模型的俯视图和侧视图(大、小黑球分别是吸附原子和其他原子, 单胞左半部分有一堆垛层错, 右半部分无堆垛层错); (c) Si(111)-(7×7) 单胞的图像; (d) 沿图(c)中直线的轮廓(吸附原子 1、2 和 4 分别比吸附原子 3 高 34pm、19pm 和 15pm); (e) Si(111)-(7×7) 的图像(图中左上部分有一缺陷)

1.8 表面分析的应用领域

迄今为止, 表面分析已经应用到了许多学科当中, 如催化、电化学、凝聚态物理、天体物理和化学半导体、微电子学、材料学、生命科学以及环境科学等。在基础理论研究和工业产品测试中, 发挥着越来越重要的作用。这种与其他学科的日益交融, 又反过来给表面科学提出新的课题和挑战, 促使表面科学工作者开发和建立新的表面分析方法。

① 在催化行业, 借助于表面分析技术, 人们可以直接获得催化剂表面的化学组成、化学状态、化学结构和分散状态等多种信息, 从而解决催化过程的机理、催化剂的筛选、催化剂再生和中毒等问题。

② 随着电子工业的发展, 电子元器件日益微型化和薄膜化, 这就使得各种不同材料形成了大量表面和界面, 由此产生的各种现象, 如腐蚀、污染、互扩散、偏析等, 都会对材料组成和结构产生影响, 从而改变元件特性, 并且产生一些新的工艺问题, 如接触电阻、焊接性能、薄膜附着强度等, 都需要借助于表面分析加以解决。

③ 在环境保护中, 为了研究污染物生成机理, 除了要了解污染物的元素成分及含量外, 还应着重考虑污染元素的化学状态, 即这些元素形成了何种有害化合物, 以及这些化合物在一定条件下所发生的变化, 如光化学反应粉末催化作用等, 都需要表面分析技术帮助来实现。

④ 在材料科学领域, 高分子材料的性质虽然通常是体相问题, 然而在某些情况下, 表面相的信息更为人们所关注, 如表面老化、表面氧化、表面氟化、表面接枝、表面改性、表面偏析、表面静电现象以及聚合物涂层的附着和互相扩散等。金属材料的表面和界面经常发生吸附、化学反应、偏析和扩散等物理化学过程, 使表面或界面的元素组成和物相分布等都