



高等学校“十二五”规划教材/工科基础化学系列

固体材料常用表征技术

主编 韩喜江



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校“十二五”规划教材/工科基础化学系列

固体材料常用表征技术

韩喜江 主编

(哈尔滨工业大学材料学院)

主 编 韩喜江
副主编 王靖宇 杜耘辰 张 彬

哈尔滨工业大学 材料学院 韩喜江 主编
哈尔滨工业大学 材料学院 王靖宇 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 杜耘辰 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张 彬 副主编

1) 目录 张春梅

1) 目录 张春梅
2) 前言 张春梅
3) 第一章 固体材料概论 张春梅
4) 第二章 固体材料的组成与结构 张春梅
5) 第三章 固体材料的性能 张春梅
6) 第四章 固体材料的表征技术 张春梅
7) 第五章 固体材料的制备 张春梅
8) 第六章 固体材料的应用 张春梅

哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编
哈尔滨工业大学 材料学院 张春梅 副主编

哈尔滨工业大学出版社

(哈尔滨市南岗区) 哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书共分 13 章,分别介绍 X 射线光电子能谱分析技术,X 射线粉末衍射分析技术,俄歇电子能谱分析技术,X 射线吸收精细结构分析技术,固体材料的质谱分析技术,电子显微镜分析技术,电子探针 X 射线显微分析技术,核磁共振波谱分析技术,电子顺磁共振谱分析技术,衍射散射式激光粒度分析技术,氮气吸附分析技术,正电子湮没分析技术,电化学阻抗谱分析技术。

本书既可作为高等院校化学化工、材料、物理等专业的研究生教材和高年级本科生教材,也可作为相关领域的科研人员和工程技术人员的参考书。

高等学校“十二五”规划教材/工科基础化学系列

编 审 委 员 会

(委员以姓氏笔画为序)

主任 强亮生

委员 邓启刚 王 锐 付宏刚 刘振琦

宋兆成 邵光杰 李秋荣 陈振宁

周保学 孟令辉 胡立江 顾大明

郭亚军 徐崇泉 韩喜江 黎 刚

图书在版编目(CIP)数据

固体材料常用表征技术/韩喜江主编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2011. 1
ISBN 978 - 7 - 5603 - 3044 - 0

I . 固… II . 韩… III . 固体材料 - 高等学校 - 教材 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 062577 号

策划编辑 黄菊英

责任编辑 范业婷

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451 - 86414749

印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787mm × 1 092mm 1/16 印张 20 字数 485 千字

版 次 2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 3044 - 0

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

序 言

“九五”期间,教育部组织全国几百所高等院校的教师对几乎所有基础学科“课程体系和教学内容的改革”进行了立项研究,规模之大,范围之广,实属空前。空前的投入,赢得了空前的产出,“九五”期间我国的高等教育取得了一系列重要的改革成果。工科基础化学也不例外,在课程体系、教学内容、教学方法改革等诸多方面都取得了较大的进展和可喜的成果。如何将这些改革成果及时地推广到实际教学中去,是国家教育部领导十分关心的问题,也是每个教学指导委员会委员“十五”期间工作的一大重点,本人作为教育部工科基础化学教指委委员,自然义不容辞。

2002年元旦期间,哈尔滨工业大学出版社张秀华副社长、黄菊英编审和燕山大学环境与化学工程系邵光杰副主任建议本人根据教育部工科基础化学教改的精神,融入“九五”期间的教改成果,并结合哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、燕山大学、大庆石油学院、齐齐哈尔大学等校基础化学教改的实际,编写一套工科基础化学系列教材。此建议与本人的考虑不谋而合,欣然接受。本人一向认为:教材既是教学的重要依据,亦是教学的主要媒体,课程改革的方向、原则、思路和成果首先应该体现于教材。基于此种指导思想,并考虑教材编写的必要性和可行性,初步拟定编写有机化学、无机及分析化学、仪器分析、物理化学、结构化学、基础化学实验、工科大学化学实验、工科大学化学专题等工科基础化学教材。

本系列教材的编写思想是:遵照课程大纲和目标要求,考虑历史沿革,反映改革成果,突出时代特色,以优化整合的课程体系和教学内容为“骨架”,以基础理论、基本概念、基本原理和基本操作为“血肉”,以实际应用和学科前沿为“脉络”,将科学性、适用性、先进性、新颖性融为一体。内容以必需和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,既便于教学,又便于自学。

为使教材的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,成立了系列教材编审委员会,主要由参编各校的院系领导、有丰富教学经验的老教师和各册主编参加。

需要指出的是:

(1) 教学改革是一项长期而艰巨的任务,不可能一蹴而就。教材改革与教

学改革相伴而生,自然也需要长期的工作,不断完善,很难无可挑剔。本系列教材一定会有诸多不足,恳请同行体谅。

(2) 编写教材需要博采众长,自然要参考较多的同类教材和其他相关文献资料,希望得到相关参考文献作者的支持和理解。

(3) 本系列教材各册的编写大纲均由编审委员会讨论决定,书稿的具体内容由各册主编把关。读者若有询问之处,可与各册主编联系。

欢迎广大师生多提宝贵意见。

强亮生

2003年1月28日于哈尔滨

前 言

在固体材料的研究中,“材料表征”是非常重要的一个实验环节。只有通过对所研究材料的表征,才能预示研究工作从开始到结束各节点的研究程度。许多重大研究成果也都是借助了先进的测试表征手段实现的。如位错理论之所以被人们接受,关键在于采用透射电镜观察到了第一根位错线;与超导体一同被列为 19 世纪 80 年代凝聚态物理两大重要进展的“准晶”,也是在采用透射电镜观察到真正的五次对称电子衍射图后,人们才最终认识到这是一种新的固体,从而带来了传统晶体学的一场革命。

近年来,随着表征探测技术的迅速发展,固体材料学科也取得了长足的进步,其中纳米固体材料领域更是当今的研究热点。目前,有大量的研究人员和在校研究生都在从事固体材料的研究工作,但并非都能全面了解该领域所涉及的表征技术,特别是对于初涉该领域的研究生,如何分析和表征固体材料、如何获得材料的特征信息,这样的问题常常会使他们感到茫然。为了满足广大科技工作者的需求,本书对固体材料的一些常用分析和表征技术进行了归纳和总结,主要介绍表征技术的发展、仪器结构、工作原理和实例分析等几个方面。与之前出版的表征技术类书籍不同的是,本书更注重表征技术的应用实例,编者结合自身多年的科研经验,在书中给出了大量的测试谱图和相关科研论文,并对其进行了详细分析,力图为相关领域的科研工作提供一定的帮助和参考。

本书由韩喜江任主编,并统编定稿。各章编写分工为:第 1、8~10 章由王靖宇编写;第 2、5~7、11 章由杜耘辰编写;第 3、4、12~13 章由张彬编写。

本书在编写过程中,参考了众多的教材和文献,并已在各章节后一一列出。在此编者向参考文献的作者表示由衷的感谢。徐平、李雪爱、王超在本书的编写过程中提供了许多参考资料及编写建议,在此一并感谢。

由于编者水平有限,疏漏及不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。并希望读者将书中的不当之处告知编者,以便再版时修正。

E-mail: xijiang.han@yahoo.com.cn

编 者

2010 年 1 月于哈尔滨

目 录

第 1 章 X 射线光电子能谱分析技术

1.1 引言	(1)
1.2 仪器构造与样品制备	(3)
1.2.1 X 射线源	(4)
1.2.2 超高真空系统(UHV)	(5)
1.2.3 分析器与数据系统	(5)
1.2.4 其他附件	(5)
1.2.5 灵敏度和检测限	(6)
1.2.6 清洁表面制备	(6)
1.3 基本原理	(6)
1.3.1 XPS 的物理基础	(6)
1.3.2 XPS 谱的结合能参照基准	(8)
1.3.3 结合能化学位移	(10)
1.4 XPS 在化学上的应用及实例解析	(15)
1.4.1 定性分析	(15)
1.4.2 定量分析	(22)
1.5 新技术	(23)
1.5.1 单色化 XPS (Mono XPS) 和小面积 XPS(SAXPS)	(24)
1.5.2 SAXPS 深度剖析	(25)
1.5.3 成像 XPS(iXPS)	(25)
1.5.4 XPS 线扫描分析	(25)
本章小结	(25)
参考文献	(26)

第 2 章 X 射线粉末衍射分析技术

2.1 引言	(28)
2.2 X 射线粉末衍射仪	(29)
2.2.1 基本构造	(29)
2.2.2 工作原理	(30)
2.2.3 试样制备	(33)
2.2.4 应用及图例解析	(35)
本章小结	(49)

参考文献	(49)
第3章 俄歇电子能谱分析技术	
3.1 引言	(51)
3.2 俄歇表面分析技术的基本理论	(52)
3.2.1 俄歇过程和俄歇电子	(52)
3.2.2 俄歇电子能量与特征谱线的关系	(54)
3.2.3 俄歇电子的强度	(56)
3.2.4 化学效应	(59)
3.3 仪器结构	(60)
3.3.1 样品室	(60)
3.3.2 电子枪	(60)
3.3.3 氦离子枪	(60)
3.3.4 电子能量分析器	(61)
3.3.5 检测器	(61)
3.3.6 真空系统	(61)
3.3.7 俄歇电子能谱仪的分辨率和灵敏度	(61)
3.4 实验技术	(62)
3.4.1 样品的制备技术	(62)
3.4.2 离子束溅射技术	(63)
3.4.3 样品的荷电问题	(63)
3.4.4 俄歇电子能谱的采样深度	(63)
3.5 俄歇电子能谱图的分析技术	(63)
3.5.1 表面元素定性鉴定	(64)
3.5.2 表面元素的半定量分析	(65)
3.5.3 表面元素的化学价态分析	(66)
3.5.4 深度分析	(66)
3.5.5 微区分析	(67)
3.6 俄歇电子能谱的应用	(68)
3.6.1 表面检查和污染分析	(68)
3.6.2 在金属、半导体方面的应用	(69)
3.6.3 吸附和催化方面的应用	(70)
3.6.4 在薄膜、厚膜、多层膜方面的应用	(71)
3.6.5 俄歇电子能谱的功能扩展	(71)
本章小结	(72)
参考文献	(72)
第4章 X射线吸收精细结构分析技术	
4.1 引言	(74)

4.2	XAFS 理论	(75)
4.2.1	EXAFS 理论	(76)
4.2.2	EXAFS 的相移和振幅	(76)
4.2.3	XANES 理论	(77)
4.3	实验装置	(78)
4.3.1	同步辐射 XAFS 装置	(78)
4.3.2	实验室 XAFS 装置	(79)
4.4	数据处理方法	(80)
4.4.1	本底扣除与归一化	(80)
4.4.2	E_0 选择和 $E-k$ 转换	(81)
4.4.3	傅里叶变换	(82)
4.4.4	傅里叶反变换	(82)
4.5	XAFS 的应用	(85)
4.5.1	绿锈(Green Rust)表面亚砷酸盐 As(III)和砷酸盐 As(V)的形成	(85)
4.5.2	利用 EXAFS 研究 $Ce_{1-x}Sn_xO_2$ 和 $Ce_{1-x-y}Sn_xPd_yO_{2-\delta}$ 中的活性氧位置	(88)
4.5.3	利用 EXAFS 分析碳化钨(WC)材料的电催化活性	(91)
	本章小结	(91)
	参考文献	(92)

第 5 章 固体材料的质谱分析技术

5.1	引言	(93)
5.2	基本构造	(93)
5.2.1	进样技术	(94)
5.2.2	离子源	(94)
5.2.3	质量分析器	(95)
5.2.4	检测器	(96)
5.3	电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)	(97)
5.3.1	特点	(97)
5.3.2	试样制备	(97)
5.3.3	应用及图例分析	(97)
5.4	基质辅助激光解吸质谱	(99)
5.4.1	特点	(100)
5.4.2	基质作用及基质类型	(100)
5.4.3	试样制备	(101)
5.4.4	应用及图例分析	(101)
5.5	辉光放电质谱	(104)
5.5.1	几种常见的辉光放电质谱	(104)
5.5.2	应用及图例分析	(105)
	本章小结	(108)

参考文献	(108)
第6章 电子显微镜分析技术	
6.1 引言	(112)
6.2 透射电子显微镜	(112)
6.2.1 基本构造	(112)
6.2.2 成像原理	(114)
6.2.3 试样制备	(114)
6.2.4 应用及图例解析	(115)
6.3 扫描电子显微镜	(127)
6.3.1 基本构造	(127)
6.3.2 成像原理和信号电子	(128)
6.3.3 试样制备	(130)
6.3.4 应用及图例解析	(130)
本章小结	(136)
参考文献	(137)
第7章 电子探针 X 射线显微分析技术	
7.1 引言	(139)
7.2 基本构造	(139)
7.3 波长分散谱仪(WDS)	(140)
7.4 能量色散谱仪(EDS)	(142)
7.5 试样制备及要求	(142)
7.6 分析方法	(143)
7.6.1 定点分析	(143)
7.6.2 线扫描分析	(143)
7.6.3 面扫描分析	(143)
7.7 波谱仪与能谱仪的分析比较	(143)
7.8 应用及图例分析	(144)
7.8.1 金属材料	(145)
7.8.2 矿石矿物	(148)
7.8.3 陶瓷材料	(150)
7.8.4 生物医学	(151)
本章小结	(153)
参考文献	(154)
第8章 核磁共振波谱分析技术	
8.1 引言	(155)
8.2 仪器构造与样品制备	(156)

8.2.1	基本构造	(156)
8.2.2	核磁共振试验样品的制备	(157)
8.3	基本原理	(157)
8.3.1	原子核的磁性与自旋	(158)
8.3.2	核磁共振现象	(158)
8.3.3	弛豫	(161)
8.3.4	化学位移(信号位置)	(162)
8.3.5	自旋耦合	(166)
8.3.6	信号强度	(168)
8.4	谱图解析	(169)
8.4.1	有关术语	(169)
8.4.2	自旋系统命名方法	(170)
8.4.3	核磁共振谱图的类型	(170)
8.4.4	辅助分析和简化谱图的实验方法	(171)
8.4.5	核磁共振氢谱解析	(173)
8.5	固体高分辨率 NMR 谱	(178)
8.5.1	MAS NMR	(178)
8.5.2	CP/MAS NMR	(178)
8.6	^{13}C 核磁共振谱(^{13}C NMR)	(179)
8.6.1	测定方法	(179)
8.6.2	化学位移	(181)
8.6.3	耦合常数及信号强度	(181)
8.6.4	核磁共振碳谱在综合光谱解析中的作用	(181)
8.6.5	^{13}C NMR 的解析及应用	(182)
8.7	^{29}Si 核磁共振谱(^{29}Si NMR)	(183)
8.8	应用举例	(185)
8.8.1	分子结构的测定	(185)
8.8.2	几何异构体的测定	(192)
8.8.3	聚合物数均相对分子质量的测定	(193)
8.8.4	共聚物组成与序列结构的测定	(194)
8.9	其他 NMR 技术的进展	(195)
8.9.1	核磁双共振	(195)
8.9.2	二维 NMR 谱技术	(196)
	本章小结	(197)
	参考文献	(197)
第 9 章 电子顺磁共振谱分析技术		
9.1	引言	(199)
9.2	电子顺磁共振波谱仪构造	(200)

9.2.1	微波系统	(200)
9.2.2	磁铁系统	(200)
9.2.3	信号处理	(201)
9.3	基本原理与影响因素	(201)
9.3.1	电子顺磁共振产生条件	(201)
9.3.2	电子顺磁共振波谱的线宽及线型	(202)
9.3.3	电子顺磁共振波谱的 g 因子	(203)
9.3.4	电子顺磁共振波谱的超相互作用	(205)
9.3.5	电子顺磁共振波谱的谱线强度	(208)
9.4	电子顺磁共振测试方法	(209)
9.4.1	稳定性顺磁物质的直接检测	(209)
9.4.2	自旋捕获方法	(209)
9.4.3	自旋标记法和自旋探针法	(210)
9.5	研究对象和应用举例	(211)
9.5.1	研究对象	(211)
9.5.2	EPR 技术的特点	(213)
9.5.3	实验方法与谱图分析	(214)
9.5.4	应用举例	(218)
	本章小结	(224)
	参考文献	(225)
第 10 章 衍射散射式激光粒度分析技术		
10.1	引言	(227)
10.2	仪器简介	(228)
10.3	衍射散射式测粒法的基本原理	(230)
10.3.1	夫朗禾费衍射散射理论	(230)
10.3.2	米氏散射理论	(233)
10.3.3	光子相关光谱	(234)
10.3.4	衍射式分析法和散射式分析法比较	(238)
10.4	激光粒度分析方法	(239)
10.4.1	粒度与粒度分布类型	(239)
10.4.2	非球形颗粒粒度分析	(239)
10.4.3	粉体试样溶液质量浓度的影响	(240)
10.4.4	粉体试样溶液温度的影响	(241)
10.4.5	颗粒分散性条件	(241)
10.4.6	分散介质对粒度测定结果的影响	(242)
10.4.7	分散剂种类与质量浓度对粒度测定结果的影响	(242)
10.4.8	粉体试样溶液在样品池中停留时间的影响	(243)
10.5	激光粒度分析举例	(243)

10.6 激光粒度分析仪的应用	(247)
10.6.1 环保领域	(247)
10.6.2 生物医药领域	(248)
10.6.3 高分子材料领域	(249)
10.6.4 陶瓷领域	(250)
10.6.5 其他领域	(250)
10.7 展望	(250)
本章小结	(251)
参考文献	(251)
第 11 章 氮气吸附分析技术	
11.1 引言	(252)
11.2 基本结构	(253)
11.3 基本原理	(253)
11.4 测试方法	(254)
11.4.1 动态法	(254)
11.4.2 静态重量法	(254)
11.4.3 静态容量法	(254)
11.4.4 静态容量法与动态法的对比	(254)
11.5 试样制备	(255)
11.6 应用及图例分析	(256)
11.6.1 吸附等温线	(256)
11.6.2 比表面积	(260)
11.6.3 孔径分布	(261)
11.6.4 t -plot 曲线	(265)
11.6.5 粒子尺寸	(267)
本章小结	(268)
参考文献	(268)
第 12 章 正电子湮没分析技术	
12.1 引言	(270)
12.1.1 第一个反粒子:正电子的发现	(270)
12.1.2 正电子的性质	(271)
12.1.3 正电子源	(272)
12.2 正电子的湮没特性	(273)
12.2.1 正电子在物质中的慢化(热化)和扩散	(273)
12.2.2 自由正电子湮没	(273)
12.2.3 正电子的捕获效应	(274)
12.2.4 正电子湮没谱的表征	(274)

12.2.5	正电子素	(275)
12.2.6	正电子湮没寿命	(275)
12.3	正电子湮没寿命谱仪	(276)
12.3.1	正电子湮没寿命谱仪简介	(276)
12.3.2	正电子湮没寿命谱仪用试样制备	(276)
12.3.3	正电子湮没寿命谱及解谱程序	(277)
12.3.4	正电子寿命谱仪的优点	(278)
12.4	正电子湮没寿命谱仪的应用	(278)
12.4.1	正电子湮没技术的应用概况	(278)
12.4.2	在金属材料中的应用	(279)
12.4.3	在高分子材料中的应用	(282)
12.4.4	在无机非金属材料中的应用	(285)
	本章小结	(288)
	参考文献	(288)

第 13 章 电化学阻抗谱分析技术

13.1	引言	(291)
13.1.1	电化学阻抗谱	(291)
13.1.2	等效电路与等效元件	(292)
13.1.3	等效电路与电极过程	(294)
13.2	电化学步骤控制下的交流阻抗法	(294)
13.2.1	电化学步骤控制下的阻抗与导纳	(294)
13.2.2	用复数阻抗平面分析法求电极体系的等效电路参数 R_f 、 C_d 、 R_L	(294)
13.3	浓差极化存在时的交流阻抗法	(296)
13.3.1	小幅度正弦交流电信号作用下电极界面附近浓度的变化	(296)
13.3.2	浓差极化存在时的可逆体系的法拉第阻抗	(297)
13.4	电化学与浓差极化同时存在时的复数平面图	(298)
13.5	其他特殊情况的 Nyquist 图及等效电路	(299)
13.6	电化学阻抗谱的解析与应用	(300)
13.6.1	电化学阻抗谱的解析	(300)
13.6.2	电化学阻抗谱的应用	(301)
	本章小结	(306)
	参考文献	(306)

第 1 章 X 射线光电子能谱分析技术

内容提要

固体表面分析技术已发展成为一种常用的仪器分析方法,特别是对于固体材料的成分分析、元素化学价态分析以及薄膜深度分析,其中 X 射线光电子能谱就是一种表面成分分析方法。X 射线光电子能谱(XPS)也称“化学分析用的电子能谱(ESCA)”,它不仅能探测表面的化学组成,而且可以确定各元素的化学价态,因此,在化学、材料科学及表面科学中得以广泛应用。

XPS 是以 X 射线为探针检测,通过表面出射的光电子来获取测试样品表面信息的。这些光电子主要来自表面原子的内壳层,携带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其高信息量对广泛样品的适应性以及其坚实的理论基础。

本章介绍了 XPS 技术及能谱分析的基本原理,对其仪器构造也进行了简单介绍,重点列举了一些能谱分析实例、最新的研究动态及其在各领域中的广泛应用。

1.1 引言

电子能谱学可以定义为利用具有一定能量的粒子(光子、电子或离子)轰击特定的样品,研究从样品中释放出来的电子或离子的能量分布和空间分布,从而了解样品的基本特征的方法。入射粒子与样品中的原子相互作用,经历各种能量传递的物理效应,最后释放出的电子和离子具有样品中原子的特征信息。通过对这些信息的解析,可以获得样品中原子的各种信息,如含量、化学价态等。现代电子能谱学已经发展为一门独立的、完整的学科,但电子能谱学也同样与多种学科交叉和融合。总的来说,电子能谱学融合了物理学、电子学、计算机以及化学的相关知识,它是这些学科发展的交叉点,涉及固体物理、真空电子学、物理化学、计算机数据等。

电子能谱学与表面分析有着不可分割的关系。电子能谱学中的主要技术均具有非常灵敏的表面性,是表面分析的主要工具。而表面分析在微电子器件、催化剂、材料保护、表面改性以及功能薄膜材料等方面具有重要的应用价值。这些领域的发展促进了表面分析技术的发展,同样也促进了电子能谱学的发展。电子能谱学的特点体现在其表面性质和价态关系,这就决定了电子能谱在表面分析中的地位。

电子能谱学发展的最重要的基础是物理学。物理理论和效应的发展及建立是电子能谱学的理论基础。电子能谱学的基本原理均来源于物理学的重大发现和重要的物理效应。如爱因斯坦的光电效应理论,实际上就是光电子能谱的基本理论。在该理论中指明了光子能量与发射电子能量的关系。俄歇电子能谱的基础是俄歇电子的发现。此外,由于由样品表面发射的电子或离子的信号非常微弱,因此,没有前置放大技术,根本不可能获得谱图。此

外,分析器的能量分辨率直接关系到电子能谱的应用,必须具有足够的分辨率,才能在表面分析上应用。微电子技术和计算机技术的发展,大大促进了电子能谱学的发展。

真空技术的发展是电子能谱学发展的重要前提。由于粒子可以和气体分子发生碰撞,从而损失能量,因此,没有超高真空技术的发展,各种粒子很难到达固体样品表面,从固体表面发射出的电子或离子也不能到达检测器,从而难以获得电子能谱的信息。此外,电子能谱的信息主要来源于样品表面,没有超高真空技术,获得稳定的清洁表面是非常困难的。一个清洁表面暴露在 1.33×10^{-4} Pa 的真空中 1 s,就可以在样品表面吸附一个原子层。没有超高真空,就没有清洁表面,也就不能发展电子能谱技术。

电子能谱学的内容非常广泛,凡是涉及利用电子、离子能量进行分析的技术均可归属为电子能谱学的范围。根据激发离子及出射离子的性质,可以分为以下几种技术: X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)、俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy, AES)、离子散射谱(Ion Scattering Spectroscopy, ISS)、电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)等。各种类型的电子能谱及产生机理图可见表 1.1 和图 1.1。

表 1.1 电子能谱的主要类型

技术名称	缩写	技术过程基础
光电子能谱(紫外光源)	PES 或 UPS	测量由单色 UV 光源电离出的光电子能量
光电子能谱(X 射线源)	ESCA 或 XPS	测量由单色 X 射线源电离出的光电子能量
俄歇(Auger)电子能谱	AES	测量由电子束或光子束(不必需为单色)先电离而后放出的俄歇电子能量
离子中和谱	INS	测量由稀有气体离子冲击出的俄歇电子能量
电子冲击能量损失谱	EELS	由一单色电子束冲击样品,测量经非弹性散射后的电子能量
彭宁(Penning)电离谱	PIS	由介稳激发态原子冲击样品,测量由此产生出的电子能量
自电离电子谱		与俄歇电子相似,测量由超激发态自电离衰减而产生出的电子能量

对于化学材料的分析来说,最有用的是 XPS,也称“化学分析用的电子能谱(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)”,其次是 AES 和 UPS。XPS 的主要特点是它能在不太高的真空度下进行表面分析研究,这是其他方法都做不到的。当用电子束激发时,如用 AES 法,必须使用超高真空,以防止样品上形成碳的沉积物而掩盖被测表面。X 射线比较柔和的特性使我们有可能在中等真空程度下对表面观察若干小时而不会影响测试结果。此外,化学位移效应也是 XPS 法不同于其他方法的另一特点,即采用直观的化学认识即可解释 XPS 中的化学位移。

XPS 主要应用在表面分析和价态分析方面,给出表面的化学组成、原子排列、电子状态等信息。XPS 可以对表面元素做出一次全部定性和定量的分析,还可以利用其化学位移效应进行元素价态分析;利用离子束的溅射效应可以获得元素沿深度的化学成分分布信息。特别强调的是, XPS 提供的半定量结果是表面 3~5 nm 的成分,而不是样品整体的成分。此

外,利用其高空间分辨率,还可以进行微区选点分析、线分布扫描分析以及元素的面分布分析。固体样品中除氢、氦之外的所有元素都可以进行 XPS 分析。随着科学技术的发展,XPS 也在不断地完善,总体发展趋势是向高空间分辨、高能量分辨以及图像分析方面发展。目前已开发出小面积 X 射线光电子能谱,大大提高了 XPS 的空间分辨能力,可达到 $10 \mu\text{m}$ 。

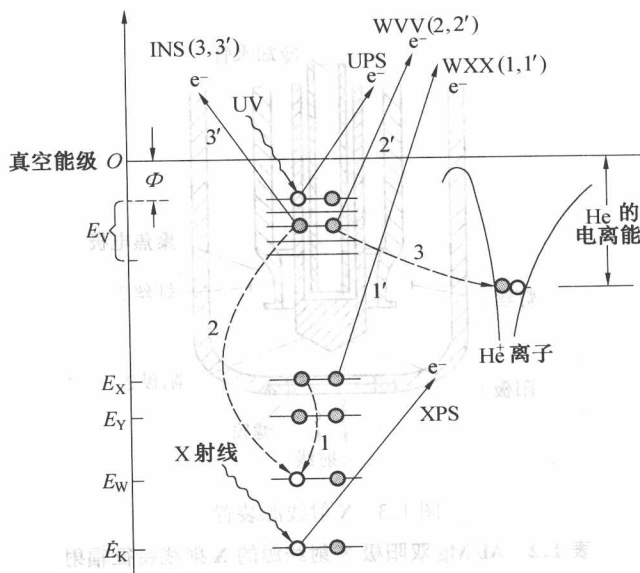


图 1.1 各种类型的电子能谱示意图

E_V —价轨道能级; E_X, E_Y, E_W, E_K —芯轨道能级; Φ —功函数

1.2 仪器构造与样品制备

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 X 射线源、真空系统、分析数据系统及其他附件构成,如图 1.2 所示。

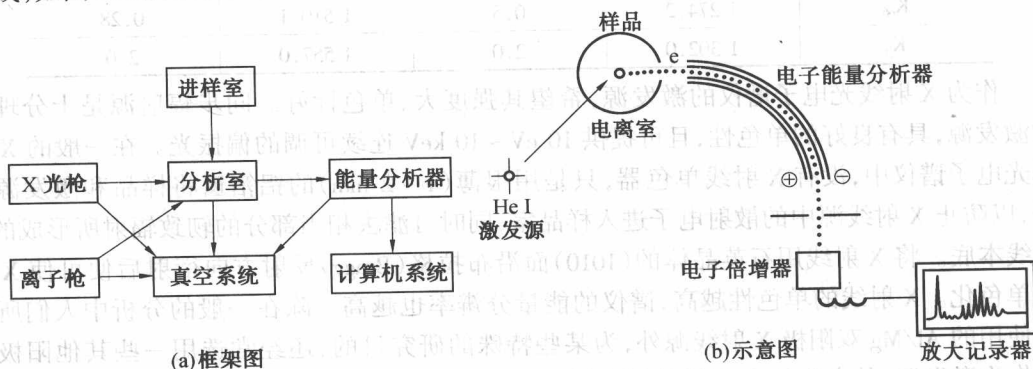


图 1.2 X 射线光电子能谱仪结构图