

第一章 引言

1.1 聚合物表面的重要性

我们生活在各种各样的聚合物材料包围之中，自从采用第一种热塑性树脂以来，“塑料”一直在取代如金属、木材、玻璃、纸张和皮革等这类传统的材料，且这种趋势仍在继续。因此可以说，聚合物是到处可见：有各种压模浇铸成型制品，薄板，纤维和薄膜；保护涂层（特别是油漆），粘结剂，密封剂和印染油墨；与无机材料复合形成的结构材料（如玻璃纤维/聚酯树脂复合形成船壳体材料，碳纤维/环氧树脂复合制成飞机零件）等。聚合物在这些方方面面的应用是人所共知的。总的来讲，聚合物在生物医学应用中的重要性增长虽不够明显，然而早在1981年，譬如接触窥镜、各种血袋和导尿管的年使用量已分别达到大约200万、3000万和两亿件（Ratner, Yoon & Mates, 1987）。最后还有各种各样的具有新奇特性的聚合物，人们可以利用其新颖的性质制造成已有或将要问世的器件（如导电聚合物、光纤涂层、药物释放器和液晶显示器等等）。

在确认聚合物材料的重要性时，本质上强调表面性质是必要的。就聚合物商品的最终用途和性能而言，许多情况下表面性质是关键。这包括同粘结有关的性质（如浸润性、印刷性能、粘着成键作用、热封性能、“阻挡性能”和脱模性能），电性质（如静态充电能力、摩擦生电特性、电荷存储容量），磨损性质（如摩擦、润滑性能和耐磨性），光学性质（浑浊性、光泽和着色性能等），和生物体的兼容性（对血液有各种反应的容器、卫生纸等），以及诸如透气性、化学反应能力和微裂纹等。这些性质的优劣将取决于聚合物表面具体的物理和化学结构（这个至关重要的表面区域的尺度将在1.5节加以讨论）。

1.2 聚合物表面和体相的差异

即使对一种纯线性均聚的热塑性塑料，其表面和内部（一般指体相）也可能存在一些差别。聚合物链有端基，这种端基在功能上可能完全不同于重复单体（特别当它们是由聚合工艺中使用的引发剂和终止剂所产生的情况下，端基和体聚合链的差别尤为明显）。这种聚合链用分子量分布表征，对某些聚合物（如聚酰胺，低分子量的齐聚物可能优先以环状而不是线性物种存在。许多聚合物是不完全的晶体，即同时存在两个状态不同的区域：一个是微晶体区域（通常至多只有材料的 50% 并形成球状结构）；另一个是非晶区域。端基趋向于被排斥于晶体之外，它们甚至产生表面活性。因此，原则上均聚物表面的端基浓度、分子量分布和晶体/非晶的比例会不同于体相。因支化或交联所引起的与聚合链完整线性的偏离将导致更为复杂的表面和体相的差别。

共聚物，特别是嵌段和接枝共聚物增强了表面和体相差异的可能，此时，聚合物结构相似的部分趋向于相互联结，导致形成在显微镜（常常只能用极高分辨率透射电镜，TEM）下可观察到的畴结构，也可能导致某个组分在表面区域占有优势。既然实际上没有几个聚合物是相互共容的，所以聚合物共混（或合金）代表了这种极端情况下的影响。

对于具有外延三维交联网状结构的热塑性聚合物，情况稍有简化。即便如此，表面交联密度仍可能不同于体相，这既可能是由于预聚物或交联剂的择优偏析（或者所用催化剂的择优偏析）所致，也可能是由于组分混合不均匀的结果。

1.3 添加剂和污染物的影响

从化学意义上讲，我们每日使用的塑料很少是纯的。加工前基体聚合物成分通常是混合的，加入了各种所需添加剂，其目的或是有助于加工步骤本身，或是要赋予最终产品各种属性，当然，这种属性不是原聚合物的特征。添加剂的范围从小的有机分子到无机颗

粒，表 1.1 列举了主要添加剂类型，显然它们是很多的。为了说明塑料组成的复杂性，表 1.2 列出了用于汽车减震器及内部装潢（如汽车仪表盘）的聚丙烯模塑件的主要成分。表 1.1 所列添加剂大部分同热塑性塑料有关。在聚合物基涂层中，还使用其他添加剂以改善流动、防止下垂以及使表面平整等。

表 1.1 塑料中常用的添加剂种类

添加剂	类 型	举 例
抗菌剂		8-羟基喹啉酮
抗氧化剂	初级	2,6-二叔丁基- <i>p</i> -甲苯酚
	次级	亚磷酸三壬基苯酯
抗静电剂	外部型	氯化十六烷基三甲基铵
	内部型	一硬脂酸甘油酯
着色剂	无机颜料	二氧化钛
	有机颜料	花青染料衍生物
	染料	蒽醌衍生物
偶联剂		氨丙基三甲氧基硅氧烷
过滤剂		碳酸钡
阻燃剂	无机	氧化锑
	聚合物	聚三溴苯乙烯
	分子型	溴化二苯醚
发泡剂		1,1'-偶氮二甲酰胺
热稳定剂	初级	二正辛基锡二异辛基硫代甘醇酸酯
	次级	9,10-环氧硬脂酸丁酯
润滑剂		亚乙基二硬脂酰胺
脱模剂		一硬脂酸锌
有机过氧化物	引发剂	过二碳酸二仲丁酯
	硬化剂	过氧化月桂酰
增塑剂		邻苯二甲酸二辛酯
阻雾剂		氢氧化铝
UV 稳定剂		2-羟基-4-烷氧基二苯酮衍生物

有些情况，如抗静电剂、润滑剂及防水剂，需要这些添加剂迁移到表面。在另一些情况下，如抗氧化剂和增塑剂的掺入是为改善体相性质，然而在某些特定条件下它们也会出现表面偏析。对于可卷叠的薄膜产品，薄膜两面可能不同，在它们之间由于不均一性也

表 1.2 汽车用聚丙烯注塑时的组成

成 分	浓度 $w^{\text{①}}/\%$	备 注
聚合物基体		通常是均聚物和各种分子量的乙烯共聚物的混合物, 提供所需的性能
矿物填充剂	≤ 25	通常是滑石粉, 也可能是其混合物
橡胶改性剂	≤ 35	通常是乙烯共聚物的混合物
加工、UV 和热稳定剂	≤ 2	可多至 6 种不同的稳定添加剂
颜料	≤ 1	几种所需颜色的颜料

w 为质量百分数。

会发生添加剂迁移。表面活性剂, 或作为聚合过程(乳化与悬浮)之残留物, 或因用其作为小颗粒添加物的分散剂, 也会不小心地残留在聚合物体内。因此有许多可能机会在聚合物表面上不留心存在添加剂。既然表面特性明显地会受到它们的影响, 这些不留心存在的分子被称为表面污染物。外部介质所产生的表面污染也会引起很多问题。聚合物加工的多样性导致在大规模自动和半自动化生产各种聚合物制品时, 加工机械都要遇到润滑油、润滑脂、流动液体和真空泵油等等, 所有这些物种都可能保留在制品的表面上。这些分子作为蒸气或者作为凝胶微粒经空气的输运是污染的最重要的渠道。直接接触污染一般是不可避免的, 甚至是人为的, 例如纤维生产过程中的过筛分粒和精修抛光、或往模塑中喷洒脱模剂等过程中的接触污染。

1.4 聚合物表面预处理及改性

即使聚合物材料的体相性质非常之好, 表面特性还会严重危及、损害它的最终用途。早在 20 世纪 50 年代, 人们在开发和应用低密度聚乙烯薄膜作为一种柔性、透明、热封性的包装材料, 发现它不能用现成的油墨印染时就已认识到上述这一事实。低密度聚乙烯(LDPE)是疏水性的, 其临界浸润表面张力 $\gamma_c = 31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。因而它很难为油墨溶剂所浸润。现已清楚, 浸润作用是好的油墨粘附的必要条件, 但仅此还不充分, 同时还需要酸-碱的特殊相互作用, 其中最常遇到的是氢键合作用。LDPE, 作为一种纯粹的碳氢

聚合物没有功能团。尽管当时对预处理效果的认识还是很肤浅的，但经多年争论，所研究开发的各种经预处理方法引入了表面功能团，因而克服了 LDPE 的印染问题，本书将讨论这些技术的应用（见第 6.4 节）。

为解决聚合物材料固有的不合适的表面性质，对“表面工程师”的普遍要求已导致许多表面改性技术的研究开发，表 1.3 列出了一些这样的技术。理解并检验这些工艺是聚合物技术中的重要内容（Brewis, 1982; Chan, 1993）。

表 1.3 用于塑料表面改性，特别适于改善粘结性能的处理技术

表面处理	效 果	表面处理	效 果
溶剂洗涤	清洁、粗糙化表面	反应性气体等离子体处理	引入官能团
电晕放电	氧化	等离子体沉积	交联化聚合物薄膜涂层
火焰处理	氧化	表面接枝	接枝不同的聚合物链
酸刻蚀	氧化、粗糙化表面	羧基钠/THF	脱氟化/氧化
惰性气体等离子体处理	交联	(用于 PTFE)	

1.5 与表面特性有关的深度范围

经典表面科学以研究金属和半导体为主，通常研究的是其单晶形式。结构灵敏的表面探针已提供了令人信服的证据，表明在最初几个原子层内存在从表面到体相性质的过渡，所以欲研究表面现象就需要这样一些技术：它们或者对表面之下约 1nm 区域特别有效；或者至少能提供该区域与体相之间的明显差别。对于聚合物，可以认为这种从表面到体相性质的过渡将出现在聚合链的数量级长度范围，即直至几十纳米（理想情况），因此导致一个不很严格的取样深度要求。对某些性质这当然是真实的，但这并不意味着聚合物表面现象是被同样尺度范围内的结构和组成所控制。事实上，聚合物表面结构-性质关系的确切研究没有几个，这是因为很难重复制备出具有可控结构和组成特点的样品表面，也很难对它们进行表征。用自组装单分子层薄膜作为聚合物表面的模型，并对其中一个性质

作过细致研究的是聚合物的浸润性。研究表明，浸润性为厚度约 0.5~1.0nm 单层膜所决定 (Allara, Atre & Parikh, 1993)。本书所介绍的技术适用于研究浸润、粘接、摩擦和生物兼容等，特别适于研究污染物对这些特性的影响，因此这层厚度的普遍意义变得日益明显。

1.6 聚合物表面分析技术的要求

理想的单一技术应具有如下特性：能确定定量的分子物种，包括对构型要灵敏；取样深度从 0.2nm 到 10nm 可变；小于 0.1 μ m 的横向分辨率；能在如大气和水分环境下原位操作；对表面粗糙度不敏感；具有实时分析即快速测量的能力；当然还要确保所研究表面不受测量的影响。

在过去 30 年内，已研制出许多超高真空 (UHV) 表面科学技术，但从上面所列要求，即从分子灵敏度看，没有几个能满足基本要求。另一方面，现有的各种各样的固态分子光谱中，也没有几个对表面是灵敏的。就上面所列特性而论，表 1.4 所列举的那些技术原则上可应用于聚合物表面表征，这些技术中也没有一个能达到理想要求。

表 1.4 适用于分析 $\leq 5\text{nm}$ 区域不同类型样品表面的分析技术

技术 ^②	体相聚合物			平整衬底上光滑的聚合物薄膜 ($< 50\text{nm}$)	平整衬底上单分子层表面
	粗糙、非平整表面；体相表面非常相似	高度光滑平整表面；体相和表面非常相似	高度光滑平整表面；体相和表面很不相同		
XPS	+	+	+	+	+
SSIMS	+	+	+	+	+
EELS	+	+	+	+	+
NEXAFS	+	+	+	+	+
AFM ^{③④}	+	+	+	+	+
ISS		+	+	+	+
RBS/FRS			+	+	+
IRS ^⑤			+	+	+
SE ^⑥			+	+	+

续表

技术 ^②	体相聚合物			平整衬底上光滑的聚合物薄膜 (< 50nm)	平整衬底上单分子层表面
	粗糙、非平整表面; 体相表面非常相似	高度光滑平整表面; 体相和表面非常相似	高度光滑平整表面; 体相和表面很不相同		
Raman ^④			+	+	+
NR ^④				+	+
XRR ^④				+	+
GIXRD ^④				+	+
He scattering					+
LEED					+
STM ^{⑤④}					+

普通适用性的定性估计, 在一些特别的情况下有些技术可能不能应用。

技术定义的字首缩写如下:

XPS——X 射线光电子谱; SSIMS——静态次级离子质谱; EELS——电子能量损失谱; NEXAFS——近边 X 射线吸收精细结构谱; ISS——离子散射谱; RBS/FRS——卢瑟福背散射谱和卢瑟福前向反冲散射谱; IRS——红外光谱; SE——光谱椭圆仪; AFM——原子力显微镜; NR——中子反射仪; XRR——X 射线反射仪; GIXRD——掠射 X 射线衍射; LEED——低能电子衍射; STM——扫描隧道显微镜。

及有关技术。

非真空技术。

(引自 Allara et al., 1993)

考虑到以高度识别能力来探测表面化学的重要性, 和其他技术相比, X 射线光电子谱 (XPS) 和静态次级离子质谱 (SSIMS) 是很突出的。因属真空技术, 它们缺乏原位操作能力。原子力显微镜 (AFM) 以接近原子分辨率水平探测形貌和局部材料性质, 但不能测定化学组成 (其他一些正在发展的扫描探针显微镜技术能提供某些化学 / 结构信息)。原理上红外光谱也可以作原位研究, 但只有以内反射模式操作时才具有某种程度的表面灵敏度, 这时聚合物表面必须被压紧以便与反射元件 (锗单晶) 紧密接触。因此, 毫不奇怪, 对于实际聚合物体系的表面分析, XPS 和 SSIMS 已成为最主要的技术, 它们彼此所提供的信息内容又是高度互补的, 在基础和实用研究中这两项技术越来越多地被一起使用。本书其余章节将讨论这两个技术。

1.7 XPS 简要历史

XPS起始于一个世纪前原子物理发展的早期，紧随 1887 年 Hertz 发现的光电效应之后。第一次世界大战前已有几个研究小组分析了硬 X 射线轰击金属时所发射的电子能量，其中最突出的是曼彻斯特的 Rutherford 所领导的研究组。这个研究组在用磁分析测量放射性物质的 X 射线谱方面有着广博的经验，因而处于 X 射线光谱研究的前沿。1914 年，Rutherford 成功地表述了 XPS 基本方程：

$$E_K = h\nu - E_B - \phi$$

式中， E_K 为光电子动能， $h\nu$ 为激发光能量， E_B 是固体中电子结合能， ϕ 为逸出功（当时 Rutherford 忽略了这一项）。

战后，来自这个组的 Robinson 独自继续这方面研究，法国的 M.de Broglie 也开始这项研究，他们仍然运用与照相检测相类似的技术。虽然对内能级谱学的了解迅速地得到发展，但这种具有奇异特点现称之为 Auger 跃迁系列的实质，只是在 P.Auger 于 1925 年在云室实验成功后才研究清楚。后来因为 X 射线谱发展成为原子结构研究的优良技术，XPS 方面的兴趣才逐渐淡薄下来。

第二次世界大战后，Lehigh 大学的 Steinhardt 和 Serfass 更新了 XPS 以用于表面化学分析。虽然他们的仪器在性能上没有什么改进，但他们于 1951 年的确报道了表面对谱的影响（尽管使用了高能 X 射线）。当时所获谱图由一系列具有合理的确定带边的能带和随后拖尾峰组成。然而，随着 20 世纪 40 年代 Uppsala 大学 β -射线谱的重大进展，K.Siegbahn 建造了一台能测量电子动能的 XPS 仪器，其鉴别能力达 10^5 。1954 年，带边高动能一侧的非连续峰已被完全分辨开，它们对应于内能级所发射的无能量损失的电子。这就使得 E_K （从而 E_B ）首次被准确地测量，不久因化学状态变化而产生的内能级位移也被观测到了。基于 XPS 这种化学状态分析能力，K.Siegbahn 为它创造了一个缩写雅名 ESCA，其全称为 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，即化学分析电子谱。ESCA 一词仍被广泛使用，并构成 Siegbahn 等在 1967 年所写一本

书的书名。该书就 XPS 谱仪的开发、应用于原子、分子和固体结构的研究以及理论阐释体系等诸多方面介绍了 Uppsala 小组 10 余年中所取得的进展。尽管表面分析当时还不起重要作用，但这本书却产生了直接而广泛的影响。

商品化仪器开始出现于 1969~1970 年，1972 年又出现第一台超高真空（UHV）结构谱仪。这时 XPS 的真实灵敏度得到了正确的评价。用它去研究聚合物时并不存在什么特有的问题，文献中报道的第一张谱图是聚四氟乙烯（PTFE）谱图（Clark & Kilcast, 1971）（图 1.1）。Clark 和 Durham 大学的合作者在整个 20 世纪 70 年代继续系统地研究了聚合物 XPS 谱的信息层次。直至 20 世纪 80 年代末期才出现仪器性能的显著变化，那时的仪器已具有很高的灵敏度和能量分辨率（Gelius et al., 1990）以及空间分辨能力 $<10\mu\text{m}$ 的直接成像（Coxon et al., 1990）。

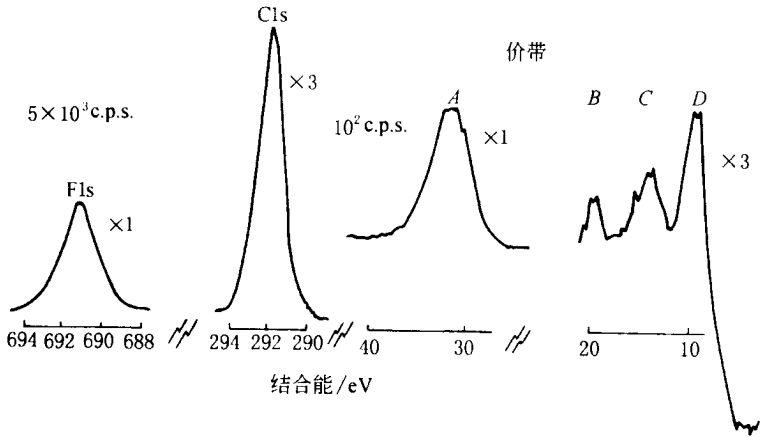


图 1.1 PTFE 的内能级和价带谱
第一张来自聚合物表面的 XPS 谱图（Clark & Kilcast, 1971）

1.8 SIMS 简要历史

次级离子质谱（SIMS）的起源也得回溯到原子物理发展的早

期。在其著名的放电管实验期间，J.J.Thomson (1910) 研究了金属板上“正射线”即正离子效应。他推断在所有方向上出射的次级粒子主要是中性粒子，但也有很少一部分带正电荷的离子。正射线及其在电、磁场作用下的偏转的早期研究导致了质谱仪的诞生。1913 年，J.J.Thomson 首先将这一技术应用于研究元素的同位素。质谱仪在几个科学前沿领域迅速地发展，1931 年，Woodcock 报道了第一个负离子谱，他分析的是钠和钙的氟化物，其结果大致达到单位质量分辨率。RCA 实验室的 Herzog、Viehbock (1949)、Honig 及其合作者 (1950) 先后开发了用于分析目的的次级离子质谱仪。事实上，Herzog 及其合作者，按照 20 世纪 60 年代 NASA 契约建造了第一台商品化次级离子质谱仪，其任务是分析从月球带回的样品中所有元素的空间分布及同位素分布，这就使人们正确认识到次级离子质谱仪在分析这类材料方面的能力及其作显微分析时比电子探针方法具有的更多优点。半导体工业的兴起及其对深度和高灵敏度显微分析的需要，确保了以显微探针和显微镜这两个方法为基础的高空间分辨率谱仪的迅速发展。或是出于痕量元素分析的高灵敏度的需要，或出于要作深度分析，所有这些方面的应用在作分析时都要消耗材料，表面分析不是其目的。这个领域的质谱发展成了所谓的动态次级离子质谱 (DSIMS)。

用 SIMS 作真正的表面分析可以追溯到 1969 年，Münster 大学 Benninghoven 教授使用了一个很特殊的方法。他有意地使用覆盖面大的低离子束流，将其用于研究超高真空条件下的表面。早期四极质谱仪具有足够的灵敏度，使得在剥离第一单层（代表纯粹的表面）的时间内就能很好地收取谱。因此，Benninghoven 用静态次级离子质谱 (SSIMS) 这个词将该方法同以前的工作区别开来 (Benninghoven, 1969)。Münster 小组对金属衬底上有机分子的微吸附层的研究表明，有机质谱的分析本领可以移植到聚合物表面分析 (Gardella & Hercules, 1980)。

然而，和 XPS 不同，把 SIMS 应用于聚合物材料研究就不是那么简单。离子损伤速率要大于由单层溅射所预计的速率，而聚合

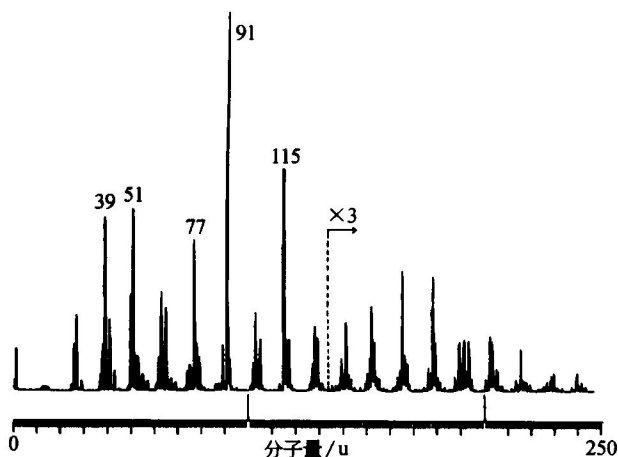


图 1.2 聚苯乙烯的正离子谱

第一张来自聚合物表面的真正静态次级离子质谱图 (Briggs & Wootton, 1982)

物绝缘性所引起的荷电效应又非常严重。直到 1982 年, 英国帝国化学工业公司塑料分部的 Briggs 和 Wootton 用了一台特殊设计、

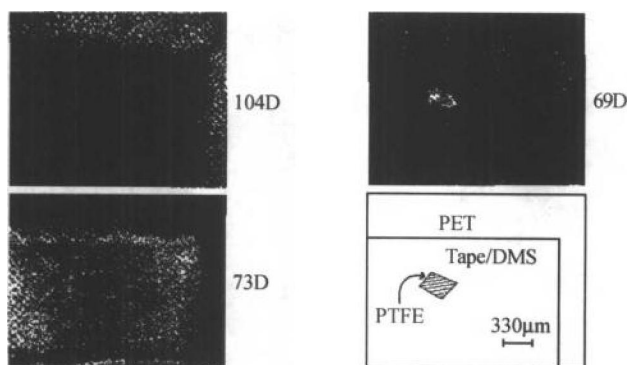


图 1.3 从多组分聚合物表面得到的最早的 SIMS 像之一
像中检测的物种是 m/z 104($C_6H_4CO^+$, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 的特征离子);
 m/z 73[(CH_3) $_3Si^+$ 二甲基硅氧烷的特征离子] 和 m/z 69 来自 PTFE 的 CF_3^+ ,
也可能是来自 PET 和粘结胶带的 $C_5H_9^+$ 。如图所示 样品是一小片 PTFE 安装
在一块大面积的双面胶带上(含硅氧烷释放剂)胶带则贴在 PET 膜的表面上
(Briggs & Hearn, 1985)

配有高传输率和质量范围的四极质谱仪，才获得了确定的真正静态条件下的第一幅质谱（Briggs & Wootton, 1982; Briggs, 1982）（见图 1.2）。20 世纪 80 年代，Briggs 及其合作者系统地研究了聚合物表面分析这一领域，很早就演示了 SIMS 所作的分子成像（Briggs, 1983）（如图 1.3 所示）。主要的仪器发展一直是在质谱仪方面，例如同样由 Benninghoven 小组介绍的飞行时间设计，同早期四极质谱相比，在灵敏度、质量分辨率和分析的质量范围等方面提高了几个数量级。

第二章 X 射线光电子谱 (XPS)

2.1 仪器结构

XPS 需要用软 X 射线辐照样品，并对样品表面所产生的光电子的能量进行分析。因此一台 X 射线光电子谱仪（简称 XPS 谱仪）由下列几部分组成：真空室及与其相应的抽气系统；样品引进和操纵系统；X 射线源；电子能量分析器及与其相联的输入（或传输）电子光学透镜系统；电子检测系统及基于 PC 机或工作站的服务性数据处理系统，两者同时控制谱仪操作并提供处理数据的手段。下面依次对各部分进行讨论。

2.1.1 真空系统

图 2.1 以一具体图例说明了 20 世纪 80 年代早期设计的一台综合电子谱仪真空系统。球形分析室可允许安置几种激发探针和能量分析器，这样对同一样品可以应用几种表面分析技术。这种结构大部分是不锈钢，各部分之间的联接是将刀口法兰压到紫铜垫片上。在 X 射线光电子谱中，重要的是要屏蔽地磁场对电子运动轨迹的影响，其办法是用高磁透率的材料如 μ -合金来制造分析室、电子分析器和透镜，或者是从内部或外部给不锈钢室衬上一层 μ -合金罩。

为使电子不被残余气体分子散射而到达分析器，真空度需约 10^{-5} Torr (1.33×10^{-3} Pa)，即处于高真空状态。然而，大多数真空系统通常在超高真空条件下工作 ($< 10^{-9}$ Torr)，以减少残余气体分子吸附所引起的样品表面污染。假设这些分子的粘着几率为 1，那么在 10^{-5} Torr 条件下，一个清洁表面 0.2s 内就将被覆盖一个单分子层，而在 10^{-9} Torr 条件下，这个过程需要 30 分钟。因为聚合物表面的粘着系数通常远远小于 1，这个真空度 (10^{-9} Torr)

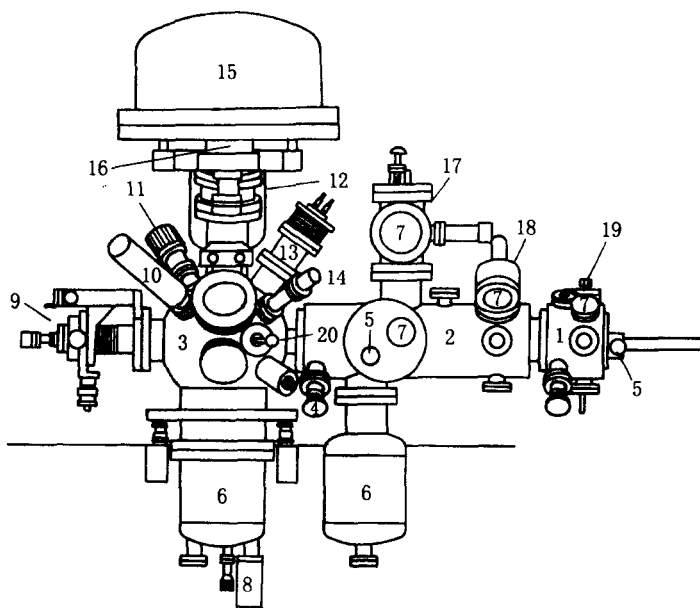


图 2.1 基于 VG ESCALAB Mk II 型设计的一台典型
组合 XPS 谱仪的正视图

1—快速样品引入室 (不锈钢); 2—超高真空样品制备室 (不锈钢); 3—超高真空实验/分析室 (μ 合金); 4—氟橡胶密封闸阀; 5—旋转驱动样品传送机械系统; 6—钛升华泵 (不锈钢); 7—观察窗; 8—自动传送驱动马达; 9—高精度 (X 、 Y 、 Z 移动和 θ 倾斜) 样品操纵系统; 10—双阳极 X 射线源 (Al/Mg); 11—紫外光电源 (UPS); 12—单色化 X 射线源 (Al); 13—束径 $2000\text{\AA}$ 电子源 (AES, SEM, SAM); 14—扫描离子源; 15—电子能量分析器 (μ 合金); 16—检测器 (单道或多道); 17—样品断裂台; 18—静态、宽束离子源; 19—高压气体反应/催化池; 20—“Wobble Stick” 样品转送叉 (引自 Christie, 1989)

是一个可以接受的操作状态。

现成的几类抽气系统：带液氮冷阱的水冷油扩散泵；涡轮分子泵；溅射离子泵；钛升华泵以及低温泵。前三类泵常用于主抽气系统，而其余的往往充当辅泵。根据系统的设计和用途，这些泵都有其各自的优点和缺点 (Riviere, 1990a)。以这种方式抽空并经 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 条件下烘烤一夜的系统，可获得 10^{-10}Torr 乃至更低一些的基压。对日常用于聚合物研究的系统作定期烘烤是很重要的，

因为易挥发组分的缓慢挥发会使操作压强大大地超出基压。

2.1.2 样品处理

图 2.1 所示系统包括三个真空室，第一个小的插入气锁室通常只用旋转油泵抽气，其基压为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr。将样品在大气压强下插入自锁装置的轨道传送器件上，抽到基压只要几分钟，然后打开气锁室与第二制备室之间闸阀，使用一个旋转驱动装置将样品移向制备室。第二制备室连续抽气达到超高真空基压，然后经过另一闸阀，用一个可摆动的叉子将样品送到与分析系统相联接的第二个轨道上。既然第二制备室起真空缓冲作用，所以尽管有频繁的产品引进和取出，分析室仍能保持在超高真空状态。同样道理，第二真空室被用来作样品制备和处理，如加热，用离子轰击或机械刮擦以清洁样品表面，作原位断裂或剥离以进行界面研究，作等离子体处理等。然而这种结构安排主要是为了满足表面物理研究需要所确定的设计宗旨，如超清洁单晶表面研究，气体吸附实验等等。对于更多实际样品的常规分析，两个真空室系统是比较适当的，这时分析室中的真空条件稍微差一点。正如上面所指出的，聚合物常规分析怎么也会存在这点影响。此时第一室也可以放大到能安排制备设备，并用两个转速小一点的涡轮分子泵抽气，以便缩短抽气时间和降低基压。这种系统具有突出的优点，即可以用一个进样杆通过闸阀将样品推入、拉出，并可以自动操作。

一旦进入分析室，样品就被稳稳地传送到精确操作台上。这种操作台至少具有 X、Y、Z 和倾斜几个自由度。所谓倾斜是指改变样品表面和电子光学入口狭缝之间的夹角，有时还加一个样品平面内方位转动。这种操作台可以承载一个简单的样品台或一个能装多个样品的圆盘。样品的定位可以手动，也可以经由数据系统设定坐标参数进行自动定位。较早的设计常常配一个盘状传送带，它可以将若干样品固定在圆盘之圆周上，圆盘自动旋转时将样品依次带进分析位置（如图 2.1 所示）。在早期仪器中，样品通常是被定位在一个插杆的端部，连同样品一起通过一个很复杂的气锁装置推入分析室。

对聚合物研究特别有用的一个装置是分析时的样品冷却。除非在仪器的原始设计指标内包括这一要求，否则这常常是很难达到的，因此它往往被省略掉，3.3 节将讨论样品冷却的益处。

2.1.3 X 射线源

用来自热灯丝并经加速的高能电子轰击阳极靶便可产生 X 射线。实际上，这样产生的 X 射线是由叠加在韧致辐射连续谱上的许多特征线所组成，这些特征谱线的产生是由于电子跃迁到被高能电子轰击所产生的内层空穴所致。这样，用 15keV 的电子轰击铝

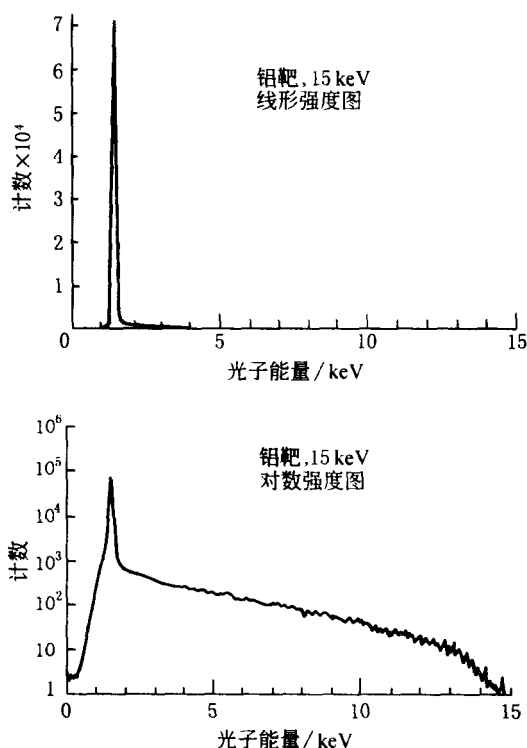


图 2.2 用 15keV 的电子轰击 Al 靶得到的 X 射线谱
图中显示特征 K_{α} 线叠加在韧致辐射背底上 (使用的检测器使 K_{α} 线显著展宽) (Kiviere, 1990a)

靶，其特征谱线是未分解的 $K_{\alpha_{1,2}}$ 双重谱线，它们分别是由 $2p_{3/2} - 1s$ 和 $2p_{1/2} - 1s$ 退激发跃迁所产生的谱线，简称 $K_{\alpha_{1,2}}$ 谱线。其特征能量（1486.6eV）处的谱线强度约为韧致辐射背底的 100 倍，如图 2.2 所示。还有一些较弱的特征谱线（俗称伴峰），它们是由多重电离原子的类似跃迁（如 K_{α_3} , K_{α_4} ）及由价带到 $1s$ 轨道的跃迁（ K_{β} ）所产生。由图 2.3 可见这些伴峰的位置和它们的相对强度。通常在 XPS 中采用的只有两种阳极靶材，一个是铝，另一个是镁（Mg $K_{\alpha_{1,2}}$ 特征谱线位于 1253.6eV）。它们是仅有的能满足 X 射线源一系列要求的两种材料，这些要求包括：

- (1) 窄的线宽以减少对光电子线宽的影响。现行的两种靶材的最高半峰宽分别为：Mg $K_{\alpha} = 0.70\text{eV}$ (fwhm)；Al $K_{\alpha} = 0.85\text{eV}$ (fwhm)。
- (2) 足够的能量以激发除 H_2 、He 以外的所有元素中至少一个内能级的光电子发射。
- (3) 易于制成阳极靶。
- (4) 高的热导率以保证大功率时有效的热量散逸。

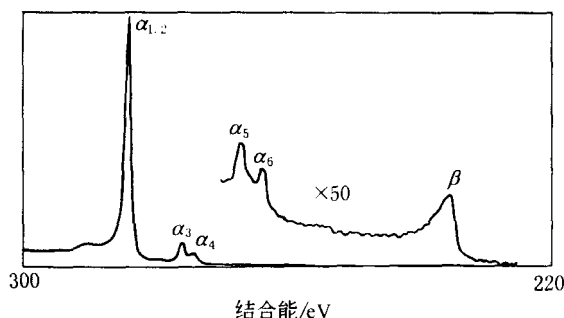


图 2.3 从石墨的 C 1s 谱观察 Mg X 射线的伴峰结构
(Moulder et al., 1992)

为保证产生有效的 X 射线，电子能量要求是阈值能量的十倍左右。这样，对于其能量约 1.5 keV 的 Al K_{α} 射线，阳极电位通常为 15kV（灯丝接地）。最大功率由靶表面温度（即蒸发电位）和