

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200425065

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

电子能谱仪样品分析前处理装置的研制
及XPS的应用

The Design of Sample Pretreatment Device for Electron
Spectrometer and the Application of XPS

孙海珍

指导教师姓名: 王水菊 教授级高级工程师

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2007年 月

论文答辩时间: 2007年 月

学位授予日期: 2007年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘要..... I

第一章 绪论

1.1 表面的重要性	1
1.2 表面分析	2
1.3 电子能谱—最重要的表面分析方法之一	3
1.4 X-射线光电子能谱	5
1.4.1 基本原理	5
1.4.2 仪器装置	7
1.4.2.1 真空系统	8
1.4.2.2 X 射线源	8
1.4.3 XPS 谱仪新进展	8
1.4.3.1 小面积 XPS	8
1.4.3.2 离子束溅射	8
1.4.3.3 表面荷电校正	9
1.5 表面前处理	9
1.6 本文研究的目的及其意义	10
参考文献	12

第二章 电子能谱仪样品分析前处理装置的研制

2.1 电子能谱仪的小颗粒样品厌氧进样装置	13
2.2 EC-UHV 双向转移及其研究系统	15
2.3 氮气吹淋进样	16
2.4 电子能谱仪样品分析前处理装置的研制	17
2.4.1 装置的结构框图	18
2.4.2 装置的工程图	19
2.4.3 装置的成品图	20
2.4.4 装置的使用说明	23
2.5 本章小结	24

参考文献.....	25
-----------	----

第三章 电子能谱仪样品分析前处理装置的应用

3.1 NiO 样品的 XPS 表征	26
3.2 催化方面的应用.....	27
3.2.1 Mo-Ni-P 催化剂概述.....	27
3.2.2 样品制备.....	28
3.2.3 催化剂的活性评价.....	28
3.2.4 仪器及测试条件.....	28
3.2.5 催化剂的 XPS 表征.....	28
3.2.5.1 Mo3d 的 XPS 表征.....	29
3.2.5.2 Ni2p 的 XPS 表征.....	31
3.2.5.3 P2p 的 XPS 表征.....	33
3.2.6 硫化态和反应后催化剂的 XPS 表征.....	34
3.3 电化方面的应用.....	37
3.3.1 锂离子电池概述.....	37
3.3.2 样品制备.....	40
3.3.3 仪器及测试条件.....	40
3.3.4 XPS 表征	40
3.4 本章小结.....	42
参考文献.....	43

第四章 X 射线光电子能谱的应用

4.1 农膜光转换添加剂的 XPS 剖析	44
4.1.1 样品制备.....	44
4.1.2 仪器及测试条件.....	45
4.1.3 结果与讨论.....	45
4.1.3.1 荧光材料的 XPS 分析	45
4.1.3.2 荧光材料中的铜价态分析	47
4.1.3.3 荧光材料中铈价态的 XPS 分析	49

4.2 TiO ₂ 薄膜分析	51
4.2.1 TiO ₂ 薄膜制备.....	51
4.2.2 仪器及测试条件.....	52
4.2.2.1 XRD 表征	52
4.2.2.2 XPS 表征	52
4.2.3 结果与讨论.....	52
4.2.3.1 XRD 表征.....	52
4.2.3.2 氩离子 (Ar ⁺) 溅射条件的选择	53
4.3 变角 XPS 分析超薄膜厚度	63
4.3.1 计算原理.....	64
4.3.2 实验.....	65
4.3.3 结果与讨论.....	67
4.4 本章小结	68
参考文献.....	69
研究生期间发表论文及专利	71
致谢	72

Contents

Abstract	I
-----------------------	---

Chapter 1 Introduction

1.1 Significance of surface.....	1
1.2 Principle of surface analysis	2
1.3 Electron Energy Spectroscopy- one of the most important techniques in surface analysis	3
1.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy	5
1.4.1 Fundamental.....	5
1.4.2 Instrument	7
1.4.2.1 Vacuum systems	8
1.4.2.2 X-ray sources	8
1.4.3 Development of XPS	8
1.4.3.1 Small area XPS	8
1.4.3.2 Ion sputtering	8
1.4.3.3 Surface charging solution	9
1.5 Surface prior to handling	9
1.6 Purpose of the subject	10
References.....	12

Chapter 2 The design of sample pretreatment device for electron spectrometer

2.1 Anaerobic specimen handling device of small particle sample For Electron Spectroscopy.....	13
2.2 EC-UHV system	15
2.3 Specimen handling under the nitrogen blowing.....	16
2.4 The design of sample pretreatment device for electron spectrometer	17
2.4.1 Configuration drawing	18

2.4.2 Engineering drawing	19
2.4.3 Finished product drawing	20
2.4.4 Explanation	23
2.5 Conclusion	24
Reference	25

Chapter 3 Application of sample pretreatment device for electron spectrometer

3.1 XPS characterization of NiO	26
3.2 Application of XPS in catalysis	27
3.2.1 Brief overview of Mo-Ni-P catalyst	27
3.2.2 The preparation of the catalyst.....	28
3.2.3 Activity test of the catalyst.....	28
3.2.4 Instrument and analysis condition	28
3.2.5 Characterization of XPS	28
3.2.5.1 Characterization of Mo3d	29
3.2.5.2 Characterization of Ni2p.....	31
3.2.5.3 Characterization of P2p.....	33
3.2.6 XPS characterization of sulfided catalyst	34
3.3 Application of XPS in electrochemistry	37
3.3.1 Brief overview of lithium ion battery	37
3.3.2 The preparation of the specimen.....	40
3.3.3 Instrument and analysis condition	40
3.3.4 Characterization of XPS	40
3.4 Conclusion	42
Reference	43

Chapter 4 Application of XPS

4.1 XPS dissection of the optical transition additive in farm film	44
---	----

4.1.1 Instrument and analysis condition	44
4.1.2 The preparation of the specimen	45
4.1.3 Result and discussion	45
4.1.3.1 XPS analysis of the specimen	45
4.1.3.2 XPS analysis of Cu in the specimen	47
4.1.3.3 XPS analysis of Eu in the specimen	49
4.2 TiO ₂ thin film analysis	51
4.2.1 The preparation of TiO ₂ thin film	51
4.2.2 Instrument and analysis condition	52
4.2.2.1 Characterization of XRD	52
4.2.2.2 Characterization of XPS	52
4.2.3 Result and discussion	52
4.2.3.1 Characterization of XRD	52
4.2.3.2 The choice of Ar ⁺ sputtering condition	53
4.3 Analysis ultra thin film depth by angle-resolved XPS	63
4.3.1 Computer principle	64
4.3.2 Experiments	65
4.3.3 Result and discussion	67
4.4 Conclusion	68
Reference	69

Publications	71
---------------------------	-----------

Acknowledgement	72
------------------------------	-----------

摘要

电子能谱技术由于可提供样品表面组成与结构等信息,至今已发展成为重要的表面分析手段。针对商用电子能谱仪不能在通常的化学反应条件下进行准原位分析的缺点,本文设计与研制了与能谱仪配套连接的样品前处理装置,并将其应用于催化剂表征研究。

首先,研制了电子能谱仪样品分析前处理装置,该装置可以进行:(1)样品经准原位反应或预处理(如高温氧化、还原或预吸附等)后厌氧转入能谱仪分析测试,可实现材料、催化、电化等固体样品的一般前处理及厌氧进样。(2)抽空补氮、样品的厌氧转入能谱仪分析测试。

在此基础上,采用该装置对氧化态、还原态、硫化态以及噻吩加氢脱硫反应后的NiMoP/Al₂O₃催化剂进行了XPS表征,发现NiMoP/Al₂O₃催化剂在300°C下氢气氛中不能被还原。但无论是氢气预处理或预硫化处理,催化剂在进行噻吩加氢脱硫反应一段时间后,均为硫化态催化剂,钼化学价下降,钼硫键取代部分钼氧键,形成氧硫钼镍,多硫钼及低价镍物种,可提供配位不饱和钼空位,因而具有较高的HDS活性。这些结果表明在能谱仪样品分析前处理装置中可以实现经预处理或反应后的样品厌氧转入能谱仪,达到了设计该装置的目的。

XPS的应用包括:(1)对高温还原法合成农用塑料膜的光转换添加剂的XPS剖析,得到了合成的的荧光材料中基质CaS中Ca和S各是以多种形态存在,铜是以一价形式存在并且是主要以氧作为其近邻配位,钕可能是以Eu²⁺的形式存在,并且是以氧作为其近邻配位。(2)通过TiO₂薄膜分析,得到了适宜的氩离子(Ar⁺)溅射TiO₂表面的条件。(3)采用非破坏性深度分析—角分辨XPS分析测试并结合推导的公式求得单晶Si基材上SiO₂薄膜的厚度,二者相结合,可以简单、方便的计算出超薄氧化物薄膜的厚度。

关键词: 电子能谱仪样品分析前处理装置; 研制; 应用

Abstract

X-ray photoelectron Spectroscopy, providing many information such as chemical states, surface composition and structure and so on, has been regarded as the crucial measurement on surface analysis. But present-day electron spectroscopy can not be used to analyze sample reacted in situ. This thesis design and manufacture a sample pretreatment device for electron spectroscopy, which can be used to transfer the sample to the spectrometer under nitrogen without exposure to air.

In order to investigate the effective of the designed device, the forms of surface species in oxidic, reduced and sulfided NiMoP/Al₂O₃ catalysts were investigated by XPS technique.

The results are listed below:

(1) The catalysts can not be reduced in the hydrogen below 300 °C.

(2) No matter what pretreatment method, the main species on surfaces of catalysts after thiophene hydrodesulfurization reaction are molybdenum nickel oxysulfide, molybdenum sulfide and metal nickel. Therefore, the catalyst exhibits high activity for thiophene hydrodesulfurization (HDS) under presulfidation- and calcination-free conditions.

The results showed that no oxidation of the catalysts occurred during the transfer of the sample from the sulfiding reactor to the XPS chamber by using the sample pretreatment device.

In the application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in surface analysis, the results are listed below:

(1) Through XPS dissection an inorganic fluorescent material-the optical transition additive in farm film, it can be arrived that the state of Ca and S exist as multi-modality, Cu as Cu⁺ and Eu as Eu²⁺ in the preparation of an inorganic fluorescent material, and mostly oxygen is the nearest coordination atom not only with Cu⁺ but also with Eu²⁺.

(2) During the analysis of TiO₂ thin film, it can get hold of the appropriate sputtering condition about sputtering the surface of TiO₂ thin film with Ar⁺.

(3) The depth of SiO₂ thin film is arrived through using formula and non-destructive profiling by variation of the electron emission angle or the electron energy.

Keyword: sample pretreatment device for electron spectrometer; design; application.

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 表面的重要性

物质有三种聚集态：固态、液态和气态。不同态的界面即为其表面。由于表面在现代科学技术中的作用日益重要，所以科学家们把表面称为物质第四态—表面态^[1]。表面态指表面的局域电子能级，是一些在与固体体相离域电子能带交换电子或共享电子方面具有活性的能级^[2]。认识表面、揭开表面的秘密成为科学家们的热门课题，一门新的学科——“表面科学与技术”应运而生。

表面是固体的终端，一切固体，不论是天然的还是人造的，都有表面或界面。自然界中的物体无不通过其表面或界面与周围环境直接接触而表明其自身的存在。表面或界面是物质存在的一种形式，它破坏了物体体相的连续性，从而形成了最大的晶体“缺陷”^[3-5]。最外层原子的状态明显不同于体相原子，无论是在二维平面上，还是沿着深度的变化都会显示出上述差异。表面原子有部分化学键伸向空间，形成“悬空键”^[6]。因此表面具有与体相不同的较活跃的化学性质。固体表面通常是指物体与真空或气体的界面。大多数情况下，我们最外原子层（也就是三至五层原子）为表面（相），经过一个过渡区后到达体相区域。从实验分析角度，可将其分为：表面分析，薄膜分析和体相分析，它们在深度尺度上的大致层次如图 1.1 所示^[7]。

材料是人类一切活动的基础，新材料是高新技术的支撑。我国 863 计划的核心内容之一就是新材料研制。与传统材料不同，高科技新材料的性能往往是其表面所决定的。表面的化学组成、原子排列、电子状态等和体相不同，通过各种处理方法使表面的某种或某些特性突出或制造具有特殊性质的薄膜来改造材料或器件的功能，成了研制开发新材料的有效方法。与表面有关的固态高科技新材料涉及微电子器件、催化剂、防腐剂、抗磨擦和润滑剂、高聚物表面改性、航空航天材料以及各种薄膜（如超导膜、光学膜、太阳能电池膜和生物膜）等^[6]。

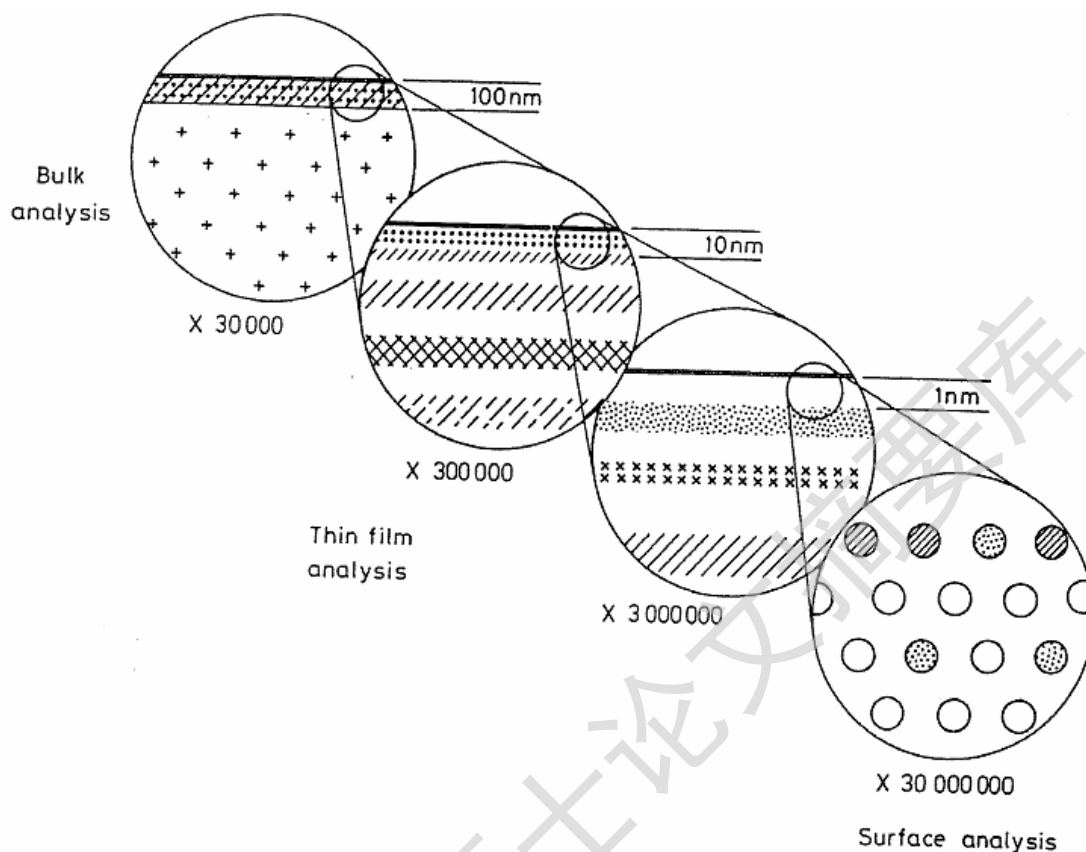


图 1.1 表面分析、薄膜分析和体相分析大致深度层次图

1.2 表面分析

随着高科技新材料产业的迅猛发展，表面科技的研究对生产的贡献日益增大，对表面分析需求也日益增大，要求也日益提高。表面分析的重要性日益凸显，并得到了科技和产业界足够的重视。国际标准化组织（ISO）在其高科技领域第一个技术委员会就是 TC201-表面化学分析技术委员会（Surface Chemical Analysis）。

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。而要研究表面，如表面的结构、表面的电子态、表面的吸附型态、表面的能量交换、表面的功函等等研究内容，对这些内容除了进行理论分析外，更重要的还要从实验上加以探索，一方面可以验证现有理论的正确性，另一方面要探索尚未被认知的新现象、新规律、新原理，以期有所发现、有所创新，有所前进。

20 世纪 70 年代发展起来的表面分析技术是在科学技术和社会发展需求的强

力推动下应运而生的。表面分析的特点是用一个探束（光子或原子、电子、离子）或探针（机械加电场）去探测样品表面并在两者相互作用时，从样品表面发射及散射电子、离子、中性粒子（原子或分子）与光子等，检测这些微粒（电子、离子、光子、或粒子等）的能量、荷质比、束流强度等，就可以得到样品表面的形貌、原子结构（即排列）、化学组成、化学态和电子态（即电子结构）等信息。检测不同深度要应用不同的表面分析技术，详见表 1.1^[6]。

表 1.1 不同表面分析技术的特点

分析技术	探测粒子	检测粒子	信息深度 (nm)	检测限 (%单层)	不能检测的元素	化学信息	损伤程度
XPS	ν (光子)	e(电子)	1-3	1	H, He	成分, 价态	弱
AES	e	e	0.5-2.5	10^{-1}	H, He	结构, 成分, 价态	中等
SIMS	I (离子)	I (离子)	≤ 1	$\leq 10^{-4}$		成分, 价态	固有
STM	E (电场)	e	10^{-2}	~单原子		形貌, 电子态	无
AFM	α (原子)	α (原子)	10^{-1}	~几个原子		形貌, 电子态	无

表面分析技术中涉及到微观的粒子（电子、离子、光子、中性原子、分子等）的运动和检测。所以这类仪器必须具有高真空（ $\leq 10^{-4}$ Pa）。为了防止样品表面被周围气氛污染，有时需具有超高真空（UHV, $< 10^{-7}$ Pa）。

1.3 电子能谱—最重要的表面分析方法之一^[7-11]

电子能谱（Electron Spectroscopy）由于可提供样品表面组成与结构（包括表面原子或分子的几何分布，电子层结构及振动结构）等信息，以严格的科学性、

分析的准确性和广泛的适应性，至今已发展成为重要的表面分析手段。

表 1.2 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 (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) 先电离而后辐射出的俄歇电子的能量
光电子能谱 (紫外光源)	UPS	测量由单色紫外光源电离出的光电子能量
电子能量损失谱	EELS	由一单色的电子束轰击样品, 测量经非弹性散射后的电子能量

所谓的电子能谱学是以一定能量的粒子 (光子、电子、离子和原子等) 轰击特定的样品, 研究从样品辐射出来的电子或者离子的能量分布和空间分布, 从而了解样品特征的一门科学。经过与入射粒子相互作用以后的样品, 经历了某一种物理效应后放射出来的电子或者离子束带有样品的“信息”, 从研究其能量和角分布中把这种信息检测出来, 对样品的内容 (元素组成、含量、可能价态) 就能详尽地了解。

电子能谱学的基础是物理学, 电子能谱中所用的基本原理来源于物理学的重大发现和重要的物理效应。现在的电子能谱学已发展成为独立的, 完整的科学技术学科 (表 1.2 是电子能谱的主要类型), 它是多种学科的交融体, 它具有知识点多、理论性强又很实际的特点。

电子能谱的总体发展趋势是向高空间分辨、高能量分辨、图像分析方面发展。目前, 最先进的 XPS 谱仪的点空间分辨率可达到 10 μ m, Image 空间分辨率可到 3 μ m, 深度分辨率 0.5nm, 最先进的 AES (SAM) 谱仪的点空间分辨率可达 5nm。纳米技术与薄膜技术的发展, 对深度分辨率要求也越来越高, XPS 和 AES 成为深度分析的重要仪器。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库