

X 射线能谱仪的使用原理及应用

在许多材料的研究与应用中，需要用到一些特殊的仪器来对各种材料从成分和结构等方面进行分析研究。其中，X 射线能谱仪(XPS)就是常用仪器之一。下面详细介绍一下 X 射线能谱仪的基本原理、结构、优缺点及应用。

X 射线能谱仪的简介

X 射线光电子能谱(XPS)也被称作化学分析用电子能谱(ESCA)。该方法是在六十年代由瑞典科学家 Kai Siegbahn 教授发展起来的。由于在光电子能谱的理论和技術上的重大贡献，1981 年，Kai Siegbahn 获得了诺贝尔物理奖。三十多年的来，X 射线光电子能谱无论在理论上和实验技术上都已获得了长足的发展。XPS 已从刚开始主要用来对化学元素的定性分析，已发展为表面元素定性、半定量分析及元素化学价态分析的重要手段。XPS 的研究领域也不再局限于传统的化学分析，而扩展到现代迅猛发展的材料学科。目前该分析方法在日常表面分析工作中的份额约 50%，是一种最主要的表面分析工具。

X 射线能谱仪工作的基本原理

X 射线能谱仪为扫描电镜附件，其原理为电子枪发射的高能电子由电子光学系统中的两级电磁透镜聚焦成很细的电子束来激发样品室中的样品，从而产生背散射电子，二次电子、俄歇电子、吸收电子、透射电子、X 射线和阴极荧光等多种信息。若 X 射线光子由 Si(Li)探测器接收后给出电脉冲讯号，由于 X 射线光子能量不同(对某一元素能量为一不变量)经过放大整形后送入多道脉冲分析器，通过显象管就可以观察按照特征 X 射线能量展开的图谱。一定能量上的图谱表示一定元素，图谱上峰的高低反映样品中元素的含量(量子的数目)这就是 X 射线能谱仪的基本原理。

X 射线能谱仪的结构

能谱仪由半导体探测器、前置放大器和多道脉冲分析器组成。它是利用 X 射线光子的能量来进行元素分析的。X 射线光子有锂漂移硅 Si(Li)探测器接收后给出电脉冲信号，该信号的幅度随 X 射线光子的能量不同而不同。脉冲信号再经放大器放大整形后，送入多道脉冲高度分析器，然后根据 X 射线光子的能量和强度区分样品的种类和高度。

X 射线能谱仪的优点与缺点

1、X 射线能谱仪的优点

(1) 能快速、同时对除 H 和 He 以外的所有元素进行元素定性、定量分析，几分钟内就可完成；可以直接测定来自样品单个能级光电发射电子的能量分布，且直接得到电子能级结构的信息。

(2) 对试样与探测器的几何位置要求低：对 W.D 的要求不是很严格；可以在低倍率下获得 X 射线扫描、面分布结果。

(3) 能谱所需探针电流小，是一种无损分析。对电子束照射后易损伤的试样，例如生物试样、快离子试样、玻璃等损伤小。

(4) 是一种高灵敏超微量表面分析技术。分析所需试样约 8-10g 即可，灵敏度高达 10⁻¹⁸g，样品分析深度约 2nm。

2、X 射线能谱仪的缺点

(1) 分辨率低，比 X 射线波长色散谱仪的分辨率(~10 电子伏)要低十几倍；

(2) 峰背比低(约为 100)，比 X 射线波长色散谱仪的要低 10 倍，定量分析尚存在一些困难；

(3) Si(Li)探测器必须在液氮温度下保存和使用，因此要保证液氮的连线供应；

(4) 不能分析 Z 小于 11 的元素，分辨率、探测极限以及分析精度都不如波谱仪。因此，它常常跟波谱仪配合使用。

X 射线能谱仪的应用

1、元素定性分析

元素周期表中的任何一种元素都有各自的原子结构，与其他元素不同，正是这种结构的不同，使得每种元素有自己的特征能谱图，所以测定一条或几条电子线在图谱中的位置，很容易识别出样品显示的谱线属于哪种元素。由于每种元素都有自己的特定的电子线，即使是相邻的元素也不可能出现误判，因此用这种方法进行定性分析是非常准确的。通过对样品进行全扫描，在一次测定中就可以检出全部或大部分元素。

2、元素定量分析

X 射线光电子能谱定量分析的依据是光电子谱线的强度(光电子峰的面积)反映了原子的含量或相对浓度。由于在进行元素电子扫描时所测得的信号的强度是样品物质含量的函数，因此，根据所得电子线的强弱程度可以半定量或定量地得出所测元素的含量。之所以有半定量的概念，是因为影响信号强弱的因素除了样品中元素的浓度外，还与电子的平均自由行程和样品材料对激发 X 射线的吸收系数有关。在实际分析中，采用与标准样品相比较的方法来对元素进行定量分析，其分析精度达 1%~2%。

3、固体表面分析

固体表面是指最外层的 1~10 个原子层，其厚度大概是 (0.1~1) nm。人们早已认识到在固体表面存在有一个与团体内部的组成和性质不同的相。表面研究包括分析表面的元素组成和化学组成，原子价态，表面能态分布。测定表面原子的电子云分布和能级结构等。

4、化合物结构鉴定

X 射线光电子能谱法对于内壳层电子结合能化学位移的精确测量，能提供化学键和电荷分布方面的信息。化学结构的变化和化合物氧化状态的变，可以引起电子线峰位的有规律的移动。据此，可以分析有机物、无机物的结构和化学组成。

X 射线能谱是最常用的分析工具。在表面吸附、催化、金属的氧化和腐蚀、半导体、电极钝化、薄膜材料等方面都有应用。目前 X 射线能谱仪已成为实验研究及分析技术中常用的工具，其测量意义重大。今后 X 能谱仪还需在分辨率、峰背比、使用范围、探测精度等做更进一步的完善和改进。随着科学技术的不断发展，更加优良的 X 射线能谱仪将应用于更多的部门和领域。