

岛津 XPS 技术表征磁性材料

XPS-008

摘要：磁透镜是现代 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 的关键部件，但在对磁性样品进行分析时，样品的磁性可能会干扰光电子的运动轨迹。本文选用了两种不同性状的磁性材料，提出了在对磁性材料进行分析时的注意事项，并对磁性材料表面的元素及化学态组成进行了分析。

关键词：磁性材料 XPS 化学态

世界市场规模超过 100 亿美元的磁性材料产业，近 30 年来取得了十分迅速的发展。研究不断深入和扩展，新概念、新原理和新系统不断出现，新材料和新应用不断增多，传统材料的性能也在不断提高，成为材料科学技术中非常活跃的一个领域。磁性材料按照其磁化的难易程度，一般分为软磁材料及硬磁材料。磁化后容易去掉磁性的物质叫软磁性材料，不容易去磁的物质叫硬磁性材料。一般来讲软磁性材料剩磁较小，硬磁性材料剩磁较大。60 年代中到 70 年代初的几年间，稀土、永磁合金、稀土超磁致伸缩合金及非晶态软磁合金的相继问世，以其前所未有的高技术性能和全新的结构体系，使磁性材料的发展进入了一个新纪元。近 30 年来，磁学与磁性材料发展所取得的伟大成就，表现在，能够基于理论认识进行磁性材料的物性剪裁和结构设计，能够

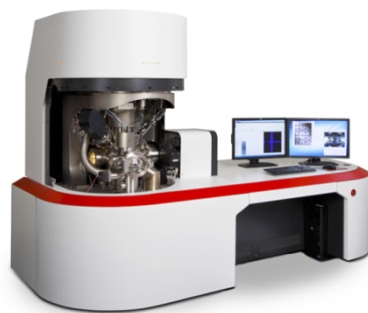
巧妙地进行材料合成、微观结构控制，最终获得综合性能优化的磁性材料，这样的成就在磁学与磁性材料发展史上，具有划时代意义。

XPS 已成为材料物化表征领域的常见设备之一，磁透镜、静电透镜都是现代 XPS 的关键部件，磁透镜安置于样品台的下方，通过磁场作用改变光电子的出射方向，使得出射电子都能进入检测器进行分析，大幅提高 XPS 分析灵敏度；静电透镜安置于样品台上方透镜组中，不改变光电子的出射方向，因此灵敏度较低。在日常分析过程中，通常选择磁透镜模式，但在分析磁性材料时，由于磁性材料会与磁透镜之间发生相互作用，因此分析测试时需要谨慎。本文对两种性状的磁性材料进行了分析，提出了在对磁性材料进行分析时的注意事项，为测试工作者提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra)



1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

停留时间 (Dwell time)：300 ms

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式 (700*300 μ m)

扫描速度：全谱 1 eV，窄谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

本次选用两个两种性状的磁性材料进行测试：粉状材料（镍基磁性粉末）、板状材料（镀锡磁性钢板）。磁性粉末制样应该量少为宜，将少量粉末贴于双面胶带上，压实，剪至 5 mm×5 mm 大小，再直接贴于样品条上即可，如图 1 所示。板状材料则应将其通过螺丝、铜片等机械夹具固定在样品条上进行制样，如图 2 所示，同样样品不适宜过大，只要有合适区域大小（5 mm×5 mm）进行 XPS 分析即可。如果样品较大或者没有合适的固定方法，则样品在磁透镜作用下有可能发生移动，为免这种情况发生，可能需要通过静电透镜进行分析。

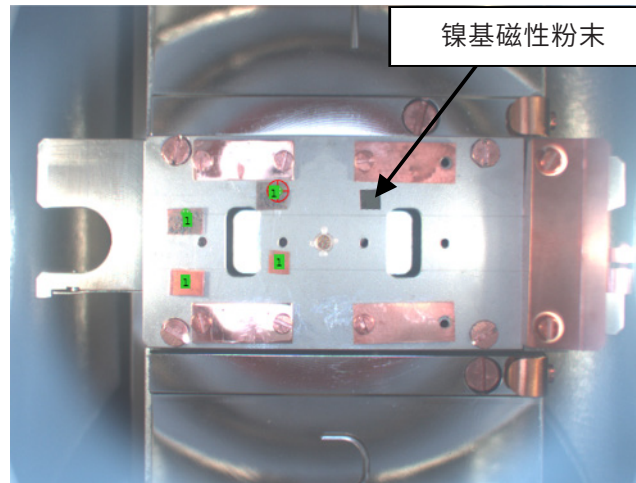


图 1 镍基磁性粉末制样状态图

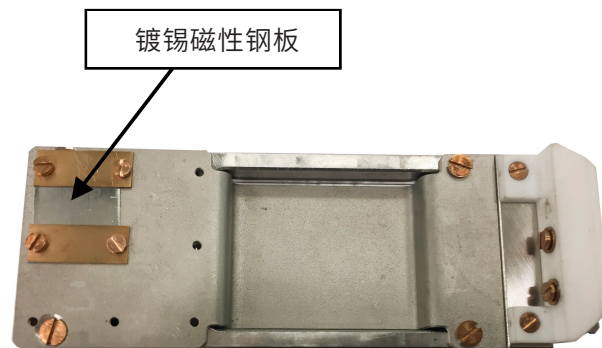


图 2 镀锡磁性钢板制样状态图

■ 结果与讨论

图 3 是磁透镜模式下镍基磁性粉末的全谱图，图谱信噪比较好，对谱图进行峰位分析可知，材料表面主要含有 Ni、O、C 元素，还含有少量 N、Ca、Na 等元素。为了进一步对各元素的化学态组成以及含量进行分析，对各元素进行了精细谱扫描，精细谱如图 4 所示。从 Ni 元素的精细谱结果可知，Ni 元素主要由单质 Ni (Ni_1 , 852.01 eV) 和 Ni_2O_3 (Ni_3 , 861.05 eV) 组成，此外还含有少量二价 Ni 成分 (Ni_2 , 855.56 eV)，可能以 NiO 或 $Ni(OH)_2$ 的形式存在。O 元素主要以 Ni 氧化物 (O_1 , 529.07 eV)、C-O (O_2 , 531.18 eV)、C=O (O_3 , 532.37 eV) 的化学态形式存在，其中 Ni 氧化物化学态的存在与对 Ni 元素谱峰的分析相一致，C-O、C=O 的存在可能来自于材料对大气的吸附或者污染。C 元素主要由 C-C (C_1 , 284.8 eV)、C-O (C_2 , 286.42 eV)、C=O (C_3 , 288.99 eV) 等化学态组成，这与材料表面通常易于存在的污染碳的化学组成相一致 [1]，同时印证了对 O 元素谱峰的分析结果。此外，材料表面还存在少量 Na、N、Ca 等元素，经过对各元素的分析表明，Na 元素主要以一价化合物 (1071.3 eV) 的形式存在，N 元素主要以金属氮化物 (N_1 , 397.38 eV)、C-NH₂ (N_2 , 399.55 eV) 的化学态形式存在，Ca 元素主要以二价钙化合物 (347.5 eV) 的形式存在。表 1 是镍基磁性粉末表面元素的相对含量结果。从表中可以看出，材料主要由 Ni_2O_3 与单质 Ni 组成，含量分别为 23.75 wt.% 与 21.89 wt.%，此外还含有一些二价镍化合物、污染碳以及一些 Na、N、Ca 等元素。

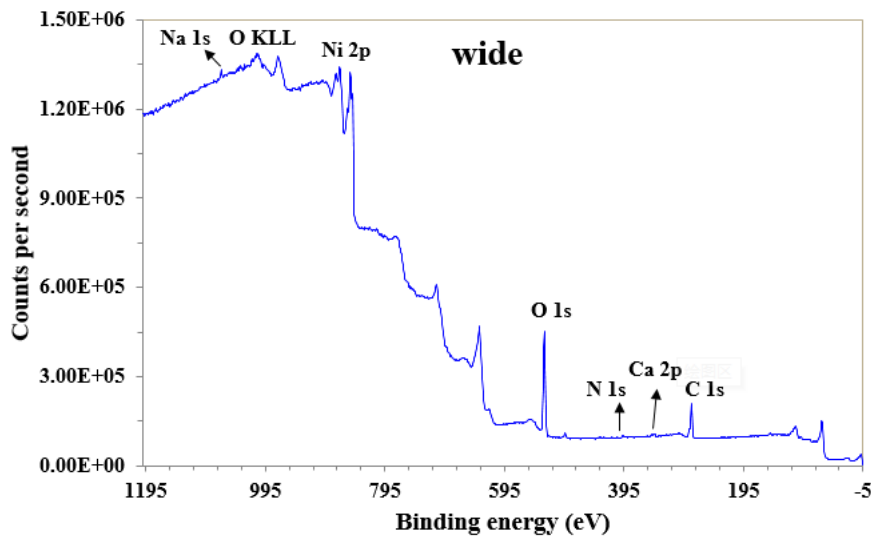


图 3 镍基磁性粉末的全谱图

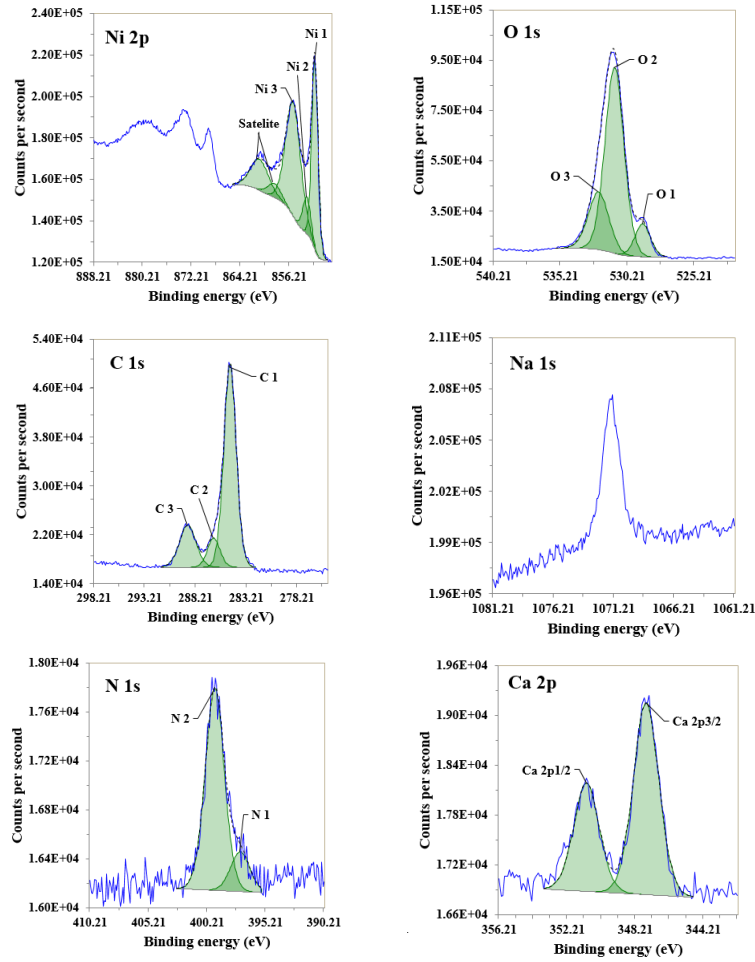


图 4 镍基磁性粉末的精细谱图

表 1 镍基磁性粉末表面元素的相对含量

Element	wt. %	Chemical state	wt. %
Ni	53.1	Ni 1	21.89
		Ni 2	7.46
		Ni 3	23.75
O	23.85	O 1	2.50
		O 2	16.06
		O 3	5.29
C	19.97	C 1	14.41
		C 2	1.98
		C 3	3.58
Na	1.39	Na	1.39
N	0.76	N	0.76
Ca	0.93	Ca	0.93

图 5 中蓝色曲线是磁透镜模式下镀锡磁性钢板的全谱图，材料表面主要含 Sn、Cr、C、O 等元素。如果样品较大或者没有合适的固定方法，则可能需要通过静电透镜进行分析，岛津 X 射线高功率（最高达 600W）的配置可以弥补静电透镜下灵敏度的不足。图 5 中红色曲线是静电透镜模式下镀锡磁性钢板的全谱图，从图中可以看出，静电透镜下也可以得到信噪比较好的谱图。

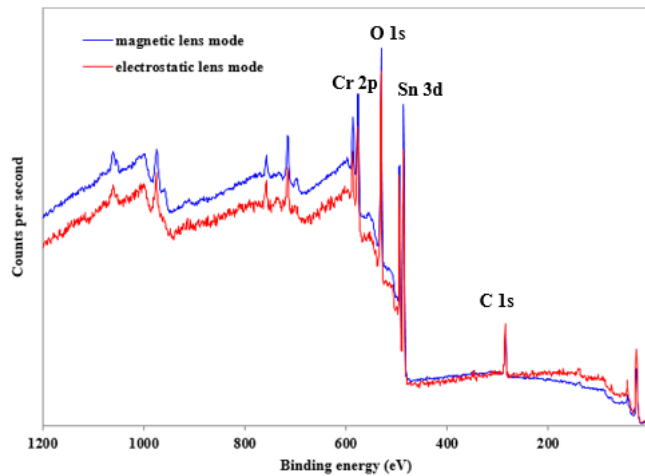


图 5 镀锡磁性钢板的全谱图

图 6 是磁透镜模式下镀锡磁性钢板的精细谱图。从图中可以看出，Sn 元素主要以 SnO₂ (Sn₁, 485.95 eV) 和单质 Sn (Sn₂, 484.45 eV) 两种化学态组成。Cr 元素主要由 Cr₂O₃ (576.35 eV) 化学态组成。表面存在一些污染碳的组分，由 C-C (C₁, 284.8 eV)、C-O (C₂, 287.05 eV) 和 C=O (C₃, 288.45 eV) 化学态组成。O 元素主要以金属氧化物 (O₁, 530 eV)、C-O (O₂, 531.45 eV) 和 C=O (O₃, 533.15 eV) 化学态组成，金属氧化物化学态表明表面存在 Sn、Cr 元素的氧化物，C-O 和 C=O 化学态则来自于表面污染或者对大气的吸附。

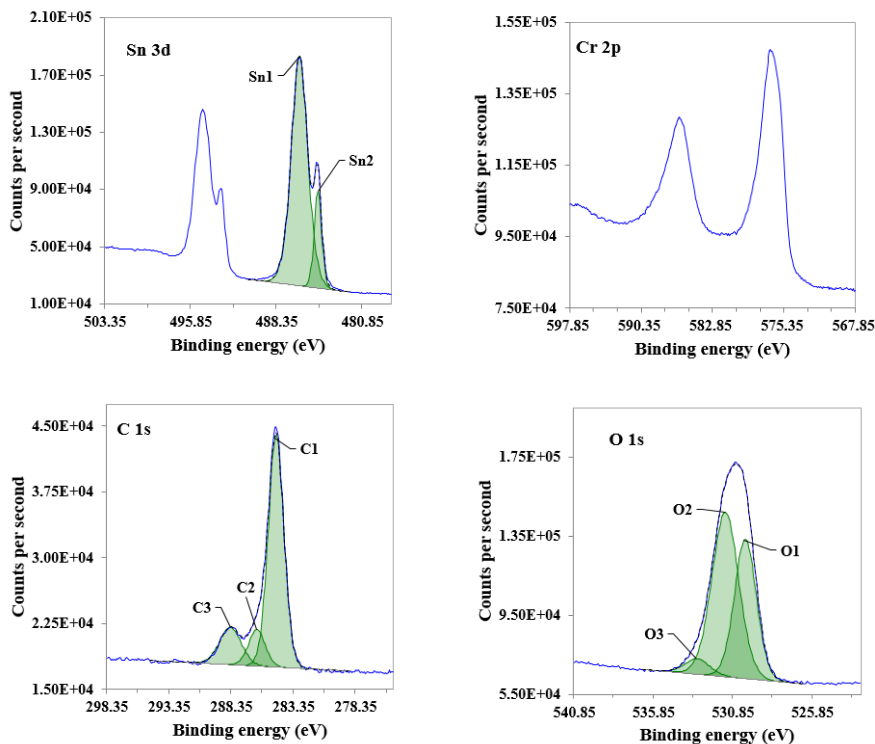


图 6 镀锡磁性钢板的精细谱图

表 2 是镀锡磁性钢板的表面元素相对定量结果,从表中可以看出,材料表面主要由 SnO₂ (Sn1) 与 Cr₂O₃ 组成,含量分别为 29.69 wt.% 与 28.76 wt.%, 含有少量单质 Sn (Sn₂), 此外材料表面存在一些碳污染。

表 2 镀锡磁性钢板表面元素的相对含量

Element	wt. %	Chemical state	wt. %
C	10.21	C1	7.34
		C2	1.23
		C3	1.64
O	25.78	O1	10.02
		O2	14.49
		O3	1.27
Sn	35.26	Sn1	29.69
		Sn2	5.57
Cr	28.76	Cr	28.76

结果与讨论

本文对两种性状的磁性材料 (镍基磁性粉末与镀锡磁性钢板) 进行了 XPS 表征, 通过全谱与精细谱对材料表面元素及化学态进行了分析, 结果显示镍基磁性粉末主要由 Ni₂O₃、单质 Ni 组成, 此外还存在少量 N、Na、Ca 等元素以及一些碳污染。镀锡磁性钢板表面主要由 SnO₂ 与 Cr₂O₃ 组成, 此外还存在一些单质 Sn 与碳污染。两种材料均在磁透镜模式下进行测试, 得到了较高信噪比的谱图, 这也证明岛津 XPS 在磁性材料表征方面的能力, 为测试工作者提供参考。

参考文献

[1] Barr, Tery L., and Sudipta Seal. "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13.3 (1995): 1239-1246.