

XPS原理及数据处理

李娜

催化与能源化工 研究室

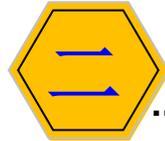
内蒙古工业大学 化工学院 “催化与能源化工” 研究室

nali87@imut.edu.cn

主要内容



XPS 简介



XPS 基本原理



XPS应用

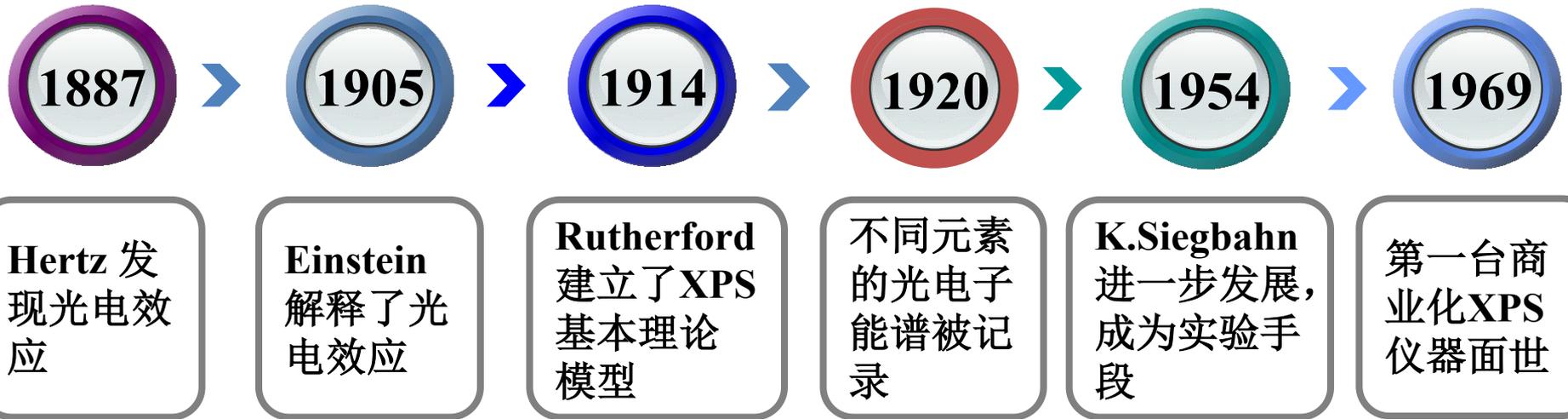


XPS实例分析与数据处理



一、XPS 简介

- **XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy** (X射线光电子能谱), 也叫做化学分析电子能谱(ESCA)。它的原理基于光电效应, 是表面分析技术之一。XPS功能不仅可以探测材料表面的化学组成, 还可以确定各元素的化学状态。

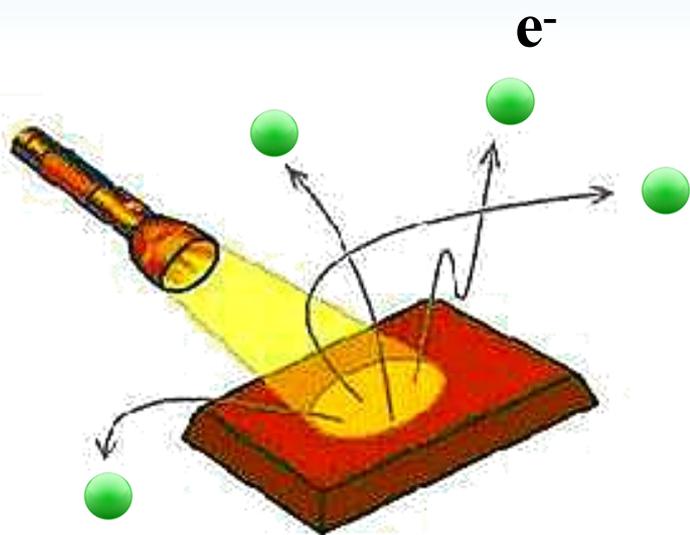


- **1921年: Einstein 诺贝尔物理学奖**

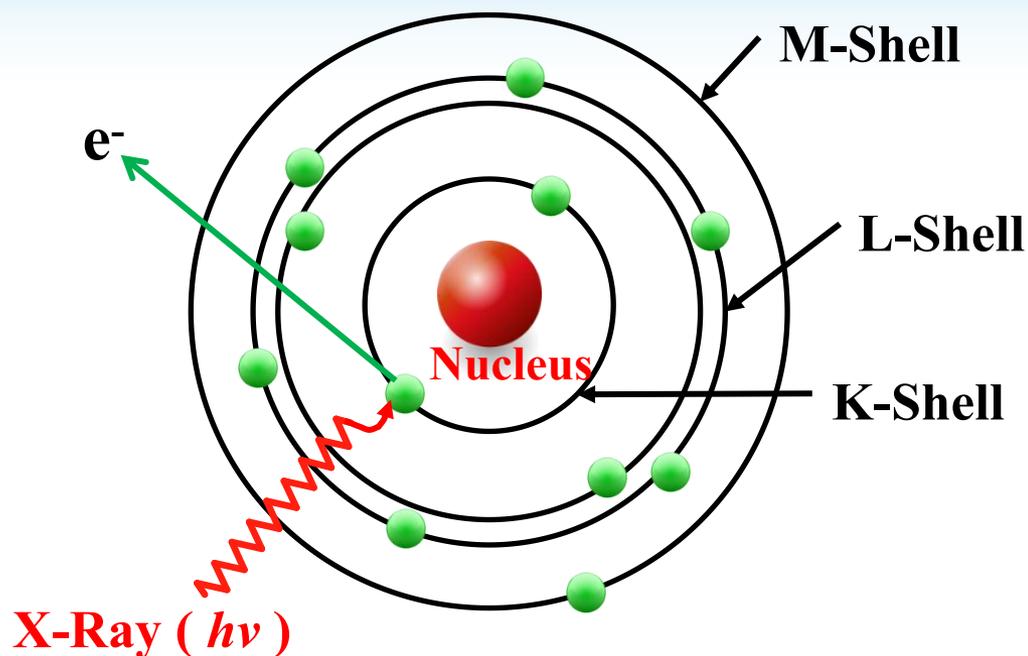
- **1981年: Kai Siegbahn 诺贝尔物理学奖**



二、XPS 基本原理：光电效应



光电效应

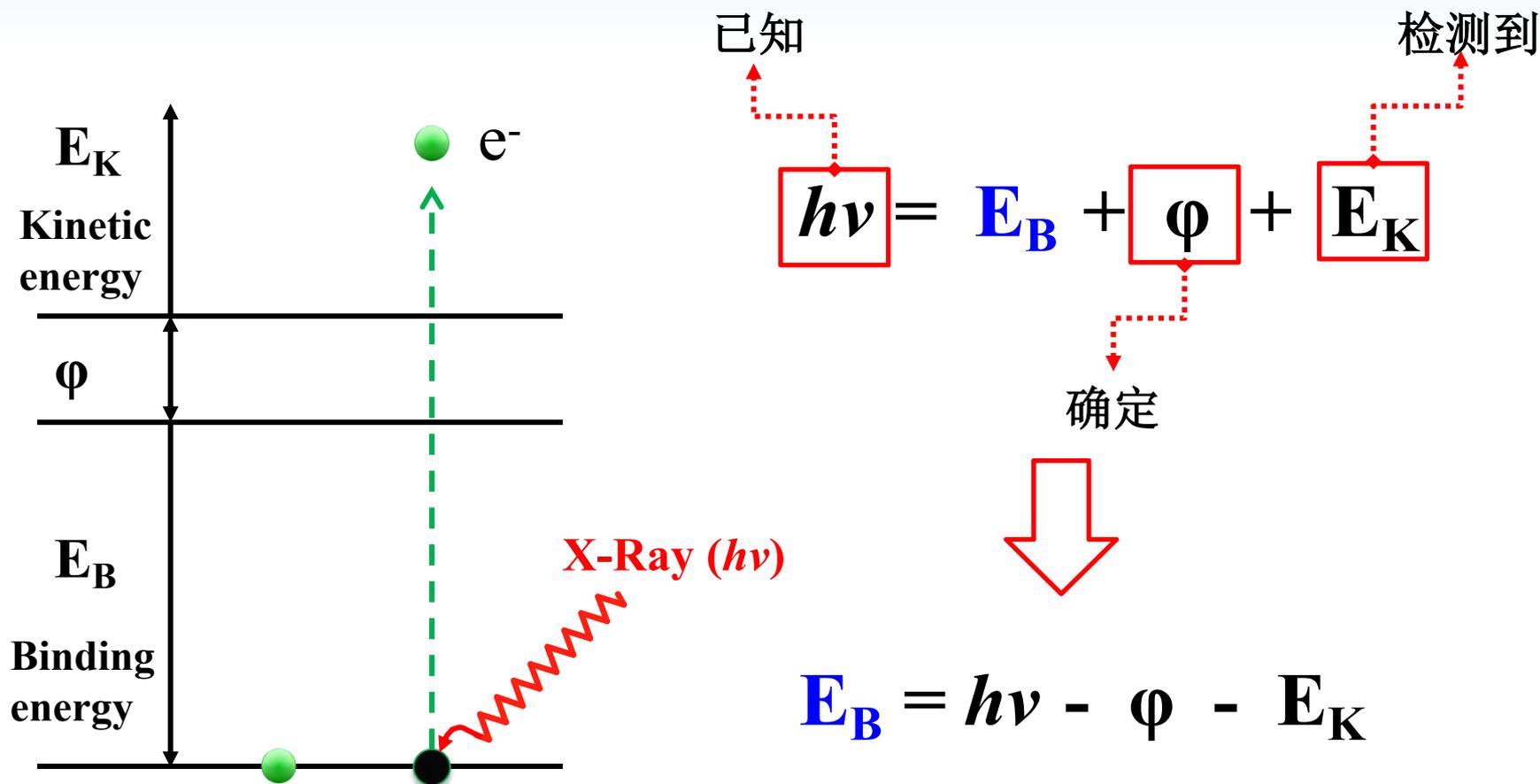


钠原子结构示意图

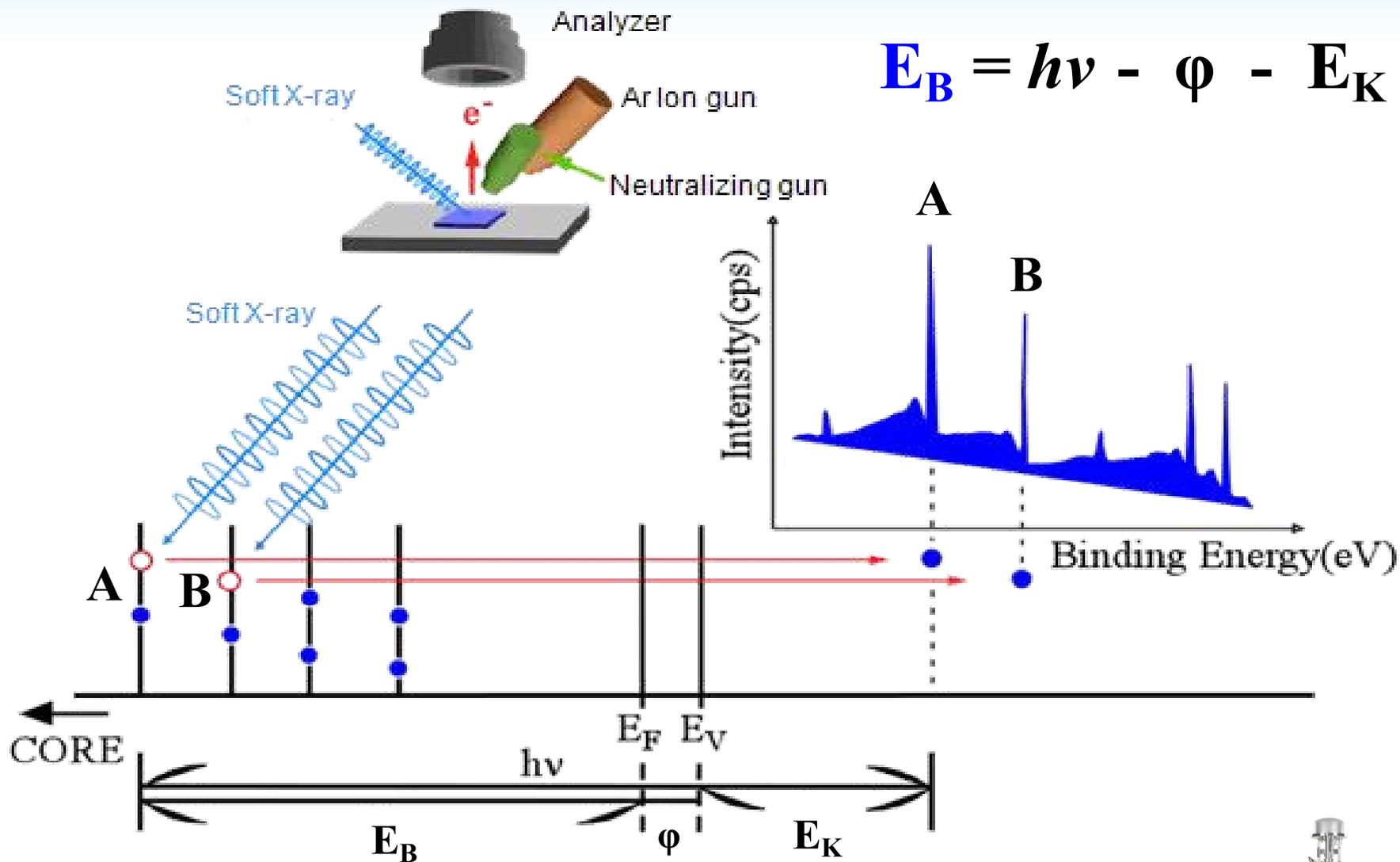
- 最内层电子与原子核靠的非常近，受到原子核的束缚最强。不同原子的内层电子的结合能不同；同一原子的内层电子结合能在不同分子中相差很小。因此XPS谱图反应了每个元素的本征（指纹）信息。



二、XPS 基本原理：光电效应



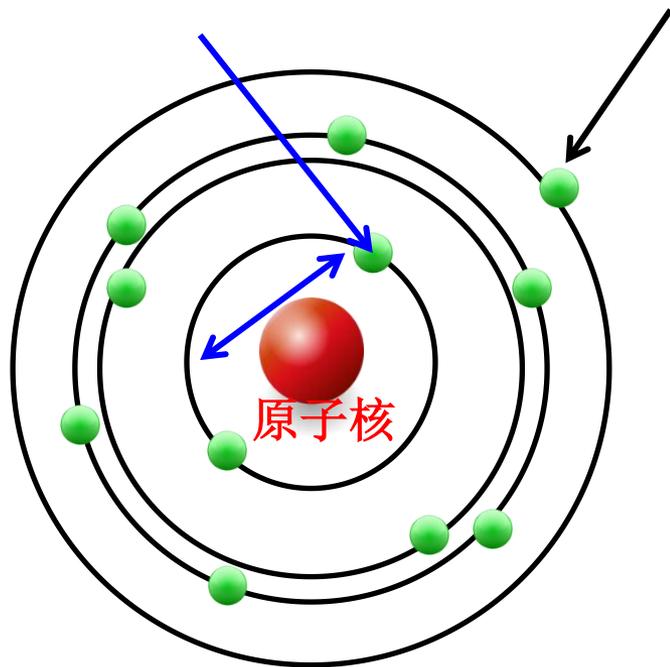
二、XPS 基本原理：分析材料化学组成



二、XPS 基本原理：元素的化学状态

芯能级电子：皮肤

价电子：衣服

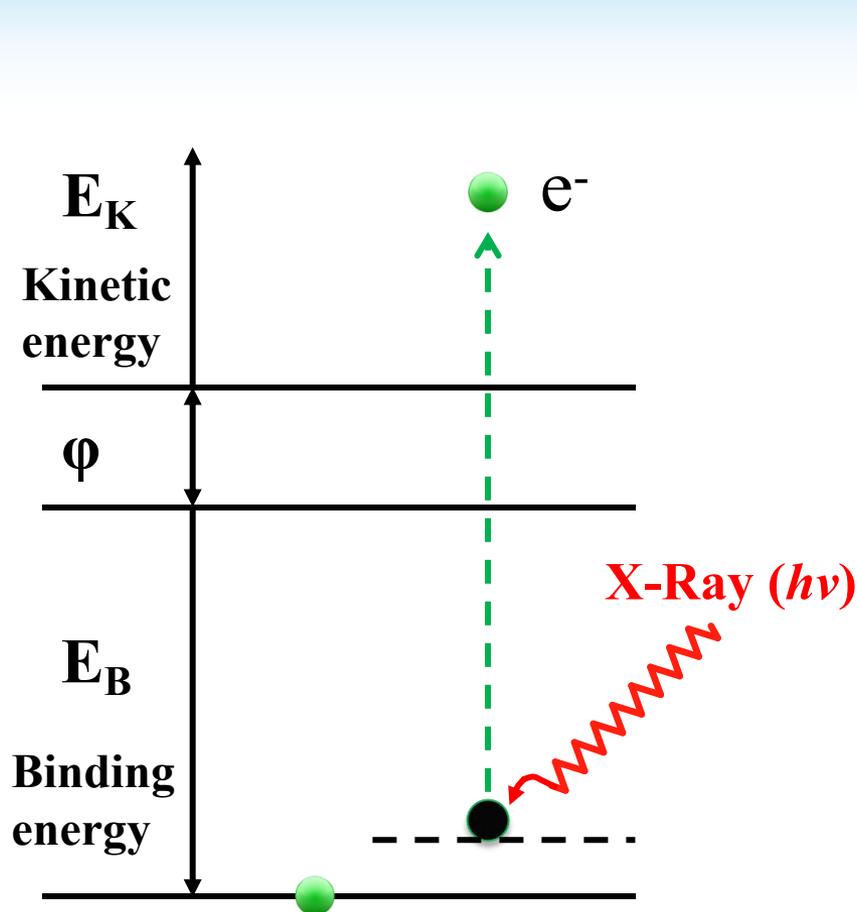


I'm cold

相同能级的结合能发生变化，称之为化学位移。



二、XPS 基本原理：元素的化学状态



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

发生变化

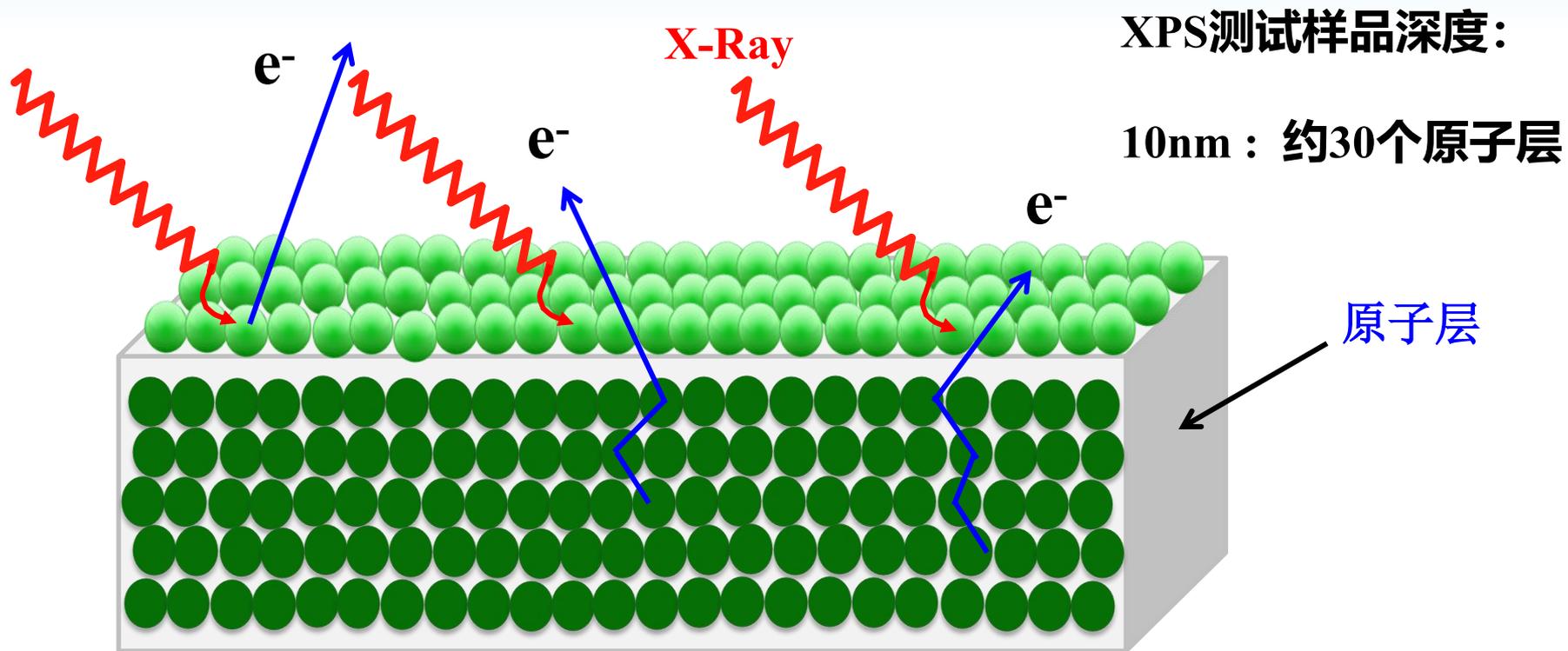


相对于中性原子

正价态，核外电子减少，结合能增加。

负价态，核外电子增加，结合能减少。

二、XPS 基本原理：表面敏感



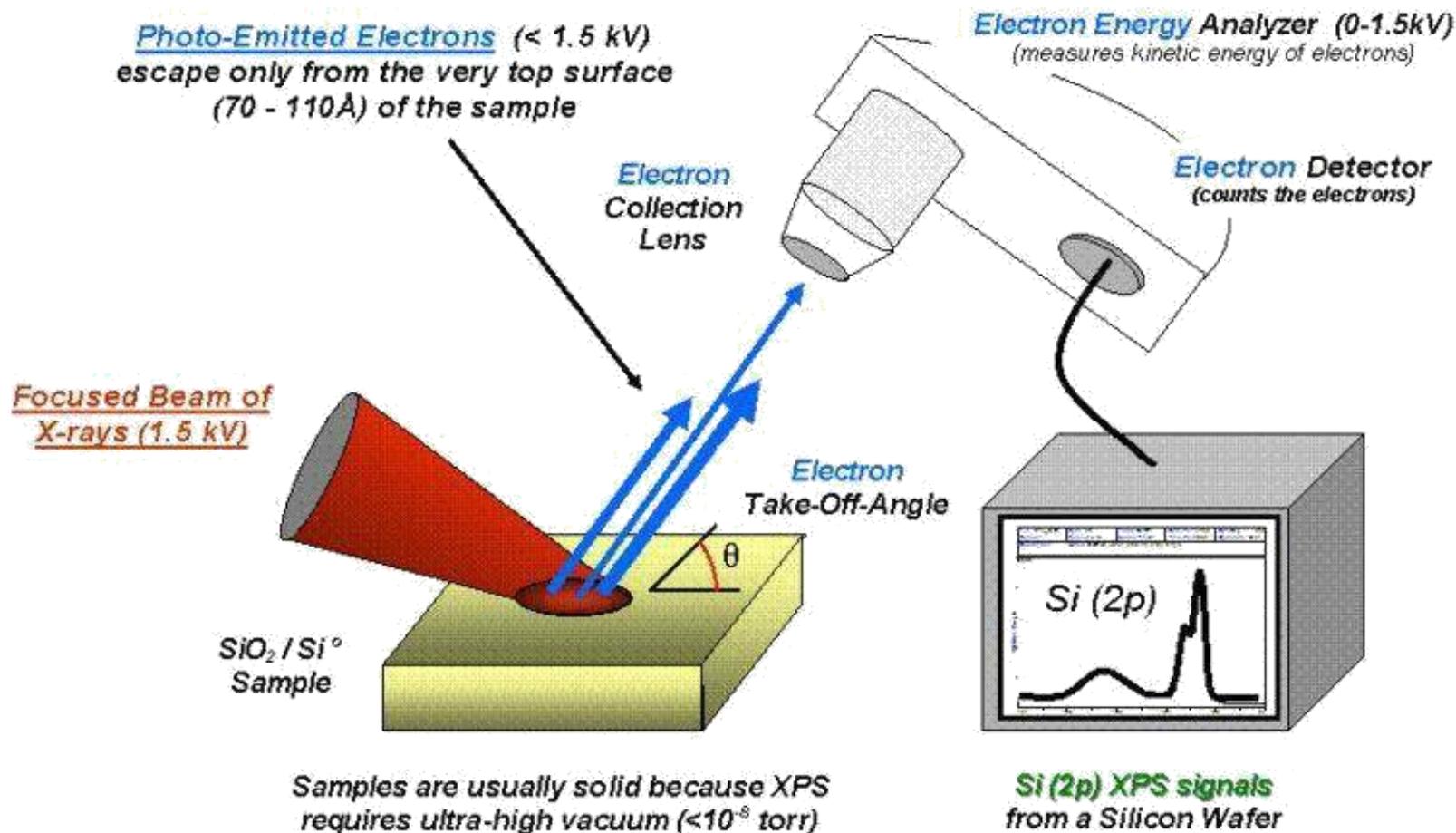
检测环境：超高真空（电子在空气中会发生散射）。

样品：表面要避免污染。

样品：表面要平整，X射线要聚焦样品表面。



二、 XPS 基本原理： 仪器构造

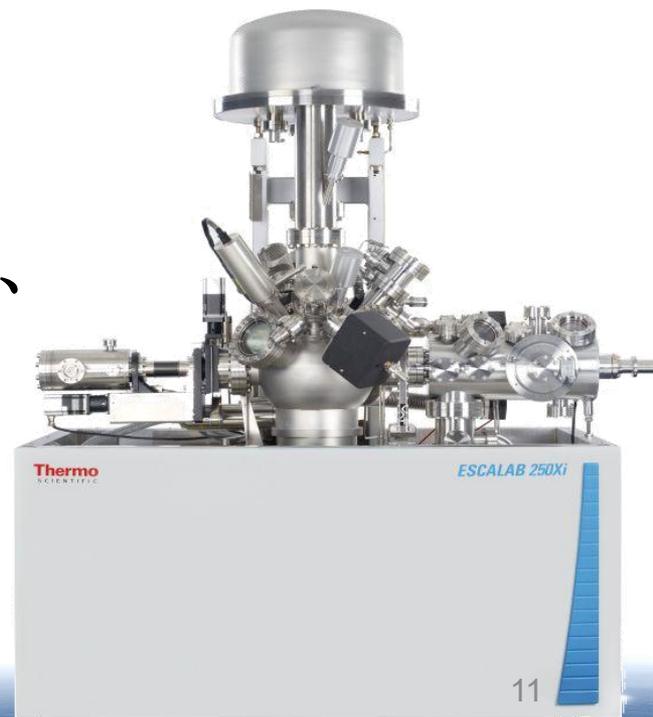


1、分析材料化学组成

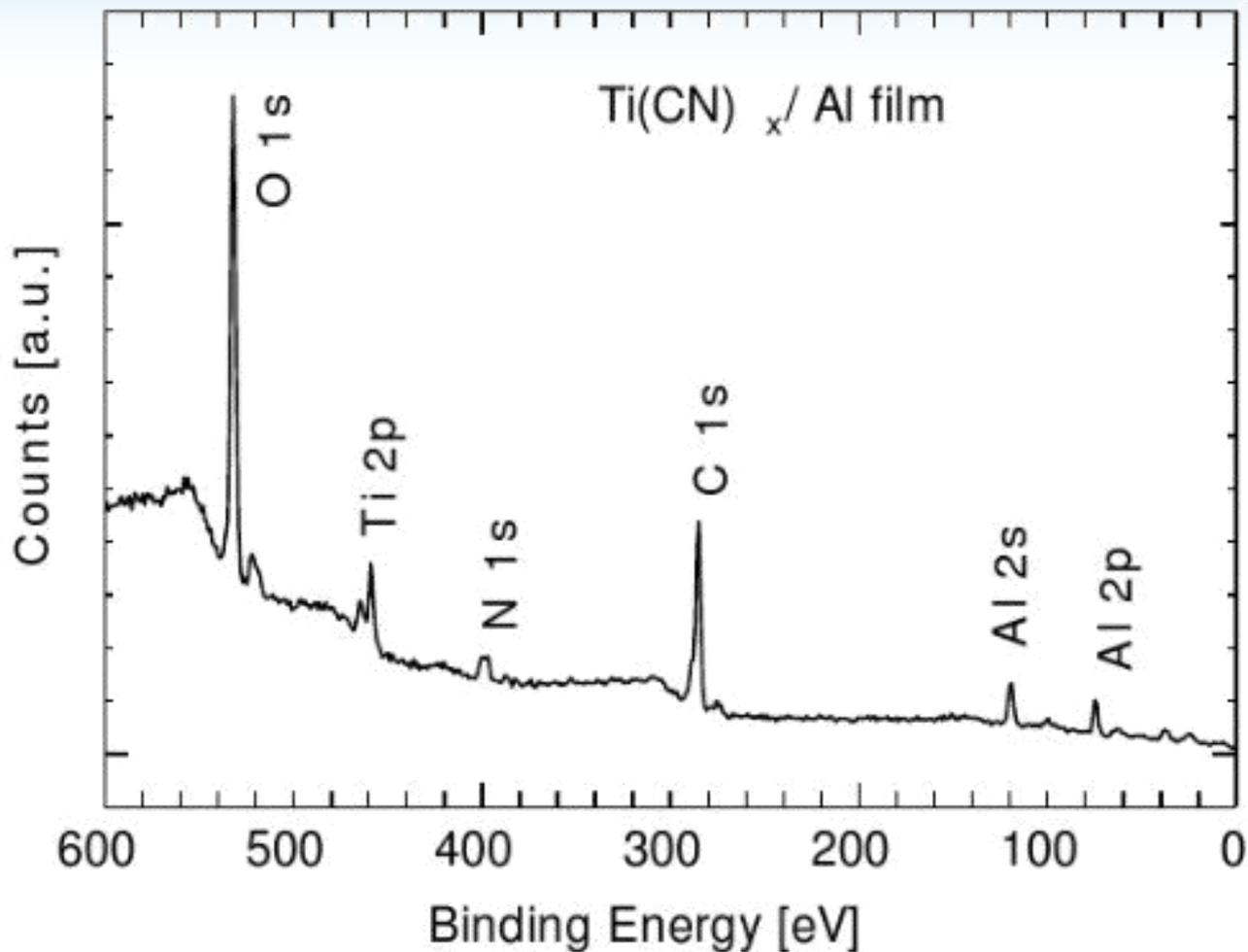
2、分析元素化学状态

三、XPS 的应用

- **XPS**: 可提供表面存在的所有元素（除H和He外）的定性和定量信息。对材料表面的化学组成和元素化学状态的详细信息。**XPS**被认为是一种可利用的最强有力的分析工具。
- **应用领域**: 高分子材料、催化剂、冶金、半导体、固体物理学、基础化学、腐蚀学、薄膜材料等。



三、XPS 的应用：分析材料表面化学组成

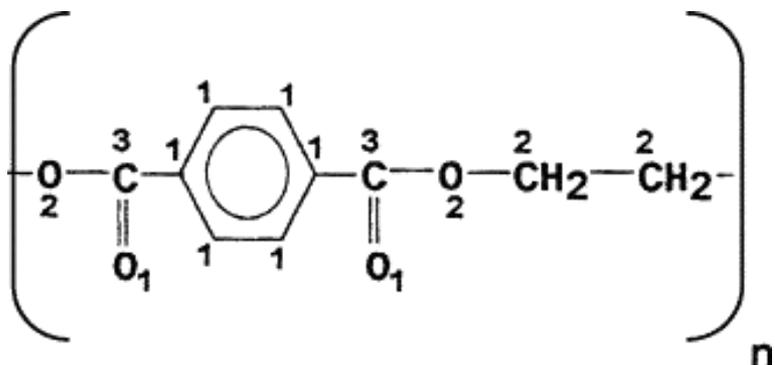


高纯Al基片上沉积的 $\text{Ti}(\text{CN})_x$ 薄膜的XPS谱图

定性分析：灵敏度 $0.1 \text{ at } \%$ 定量分析：误差20%左右

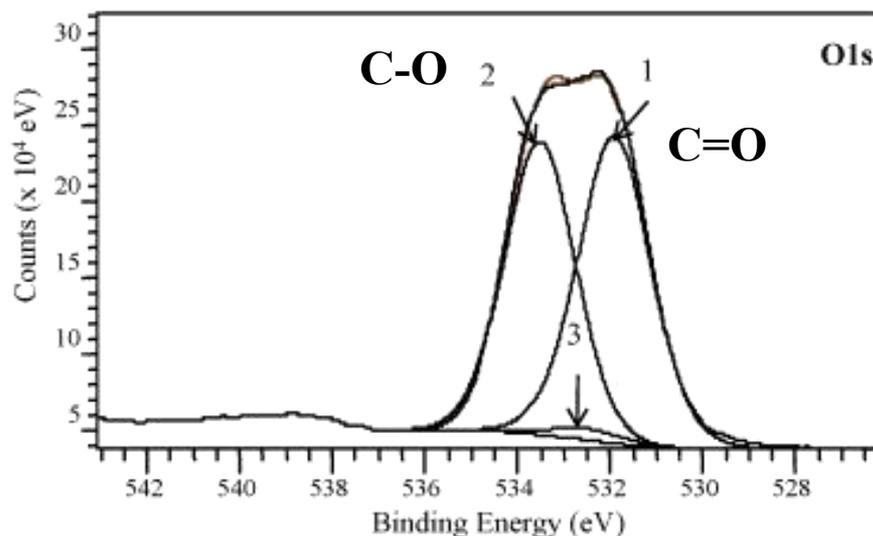
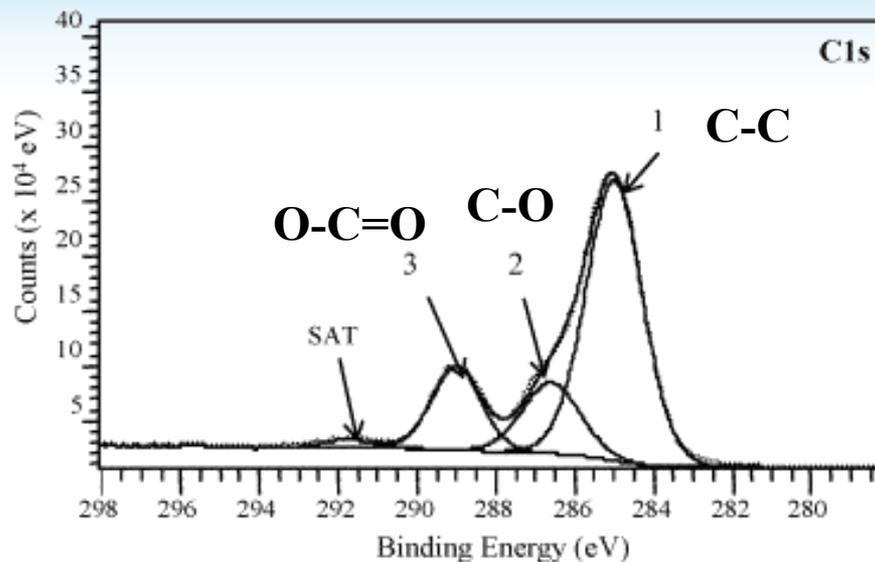


三、XPS 应用： 高分子材料 — 元素化学组成



PET (对苯二甲酸乙二酯)

Amor S B. Applied Surface Science, 2009, 255(9):5052-5061.



C 1s谱图: $E_B : \text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O} > \text{O}-\text{C}=\text{O} > \text{C}=\text{O} > \text{C}-\text{C}$

四、XPS实例分析与数据处理

- 样品选取与制备对谱图的影响
- XPS谱峰构成
- XPS数据处理要点



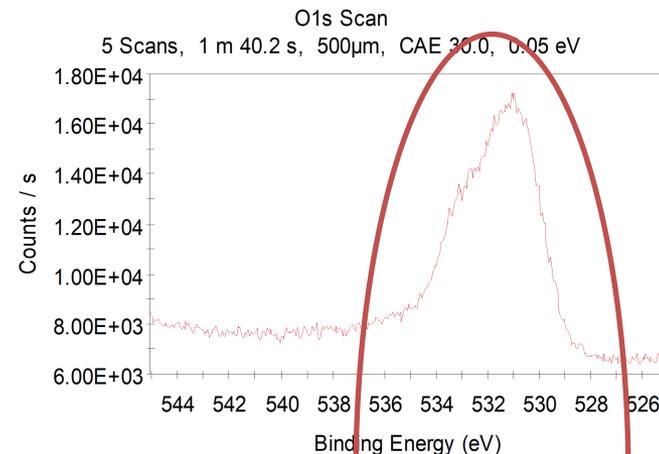
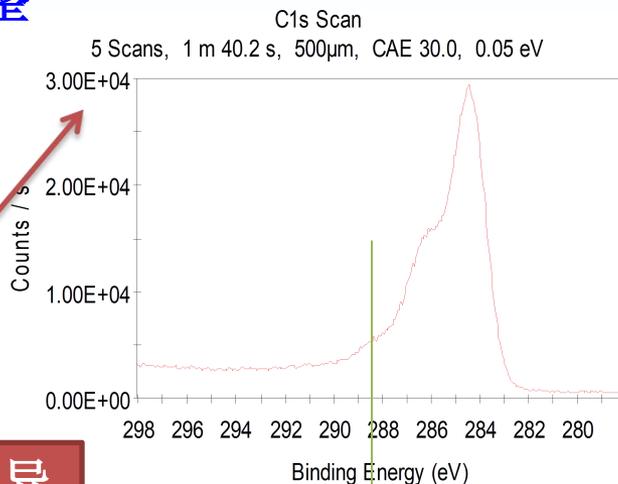
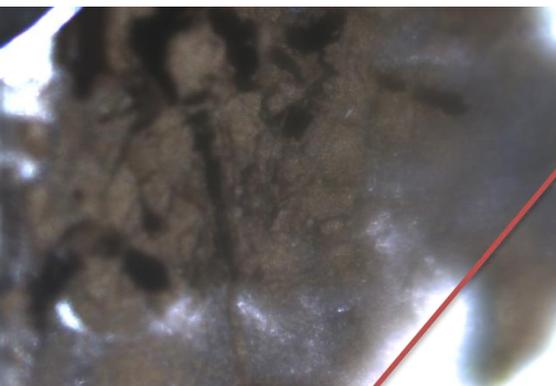
1、 XPS 实例分析： 样品决定了图谱

- 样品所测的元素集中在表面，体相、晶格内的掺杂不适合 XPS 测试。
- 块状样品表面要非常平整（最好压片、抛光处理），厚度不能超过 1cm，测试表面不小于 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ （测试光斑为 $50\mu\text{m}$ ）
- 粉末状样品粒径要磨到 0.075mm 以下，基本上一定要进行压片，不压片测试效果非常不理想（纯属糊弄事），浪费资源浪费人力。你想看到的你都看不到！
- 所测元素的质量百分比应该在 5 % 以上，2%-5% 勉强测到，需要更改测试的参数，送样品的时候要标明，不然测不到。

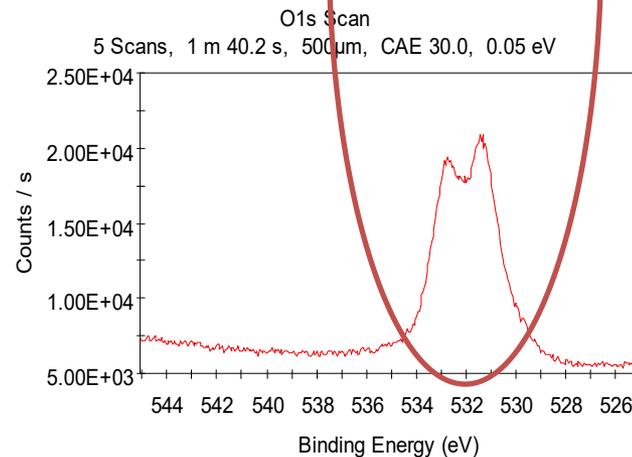
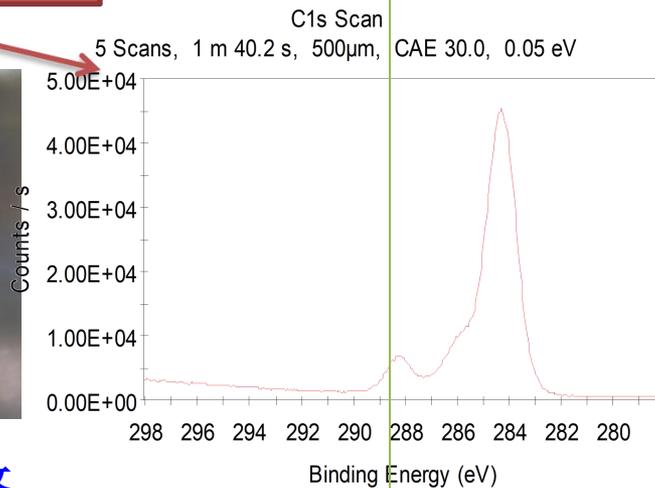


1、 XPS 实例分析： 样品表面平整度对谱图的影响

碳薄膜样品： 表面不平整



1、 测试数据强度差异



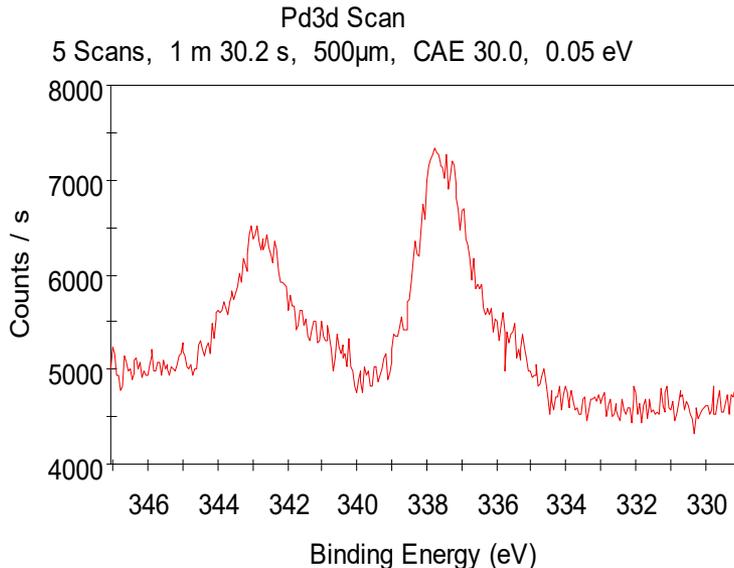
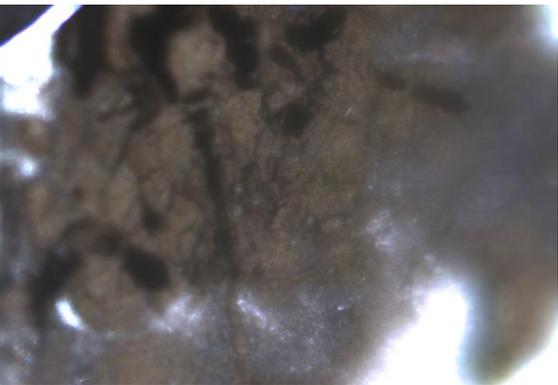
碳薄膜样品： 表面平整

2、 结合能出峰位置不一样

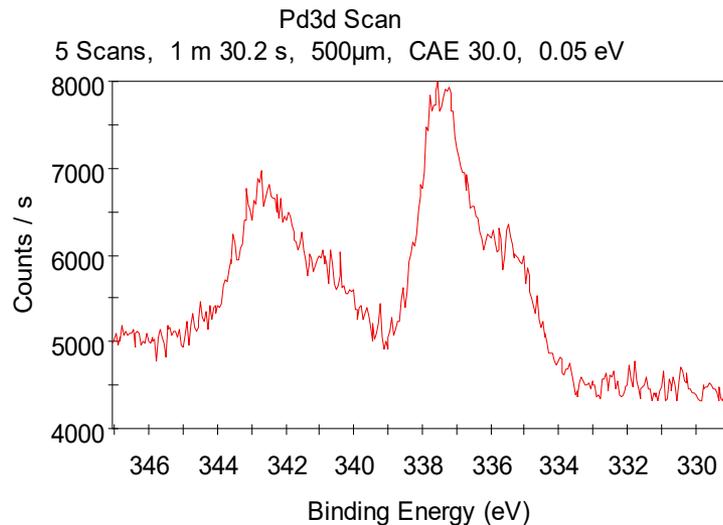


1、XPS 实例分析：样品表面平整度对谱图的影响

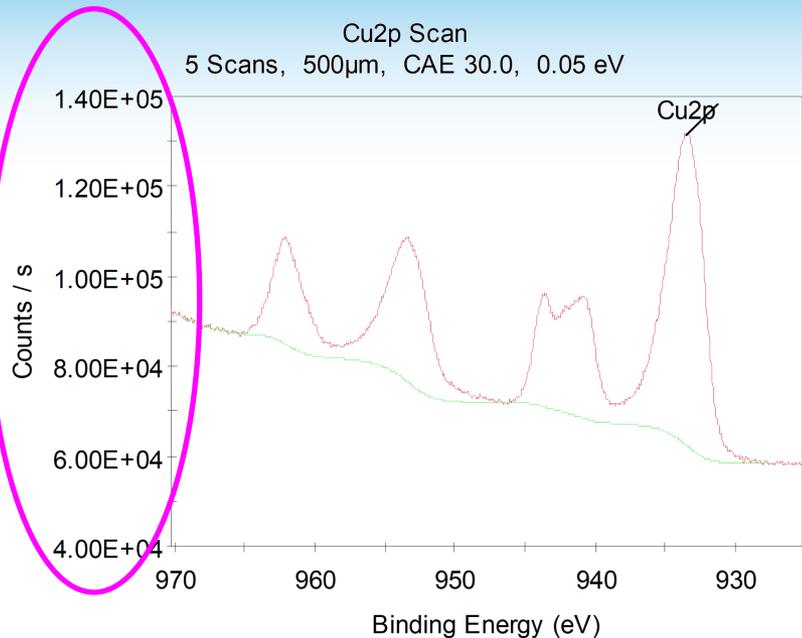
碳薄膜样品：表面不平整



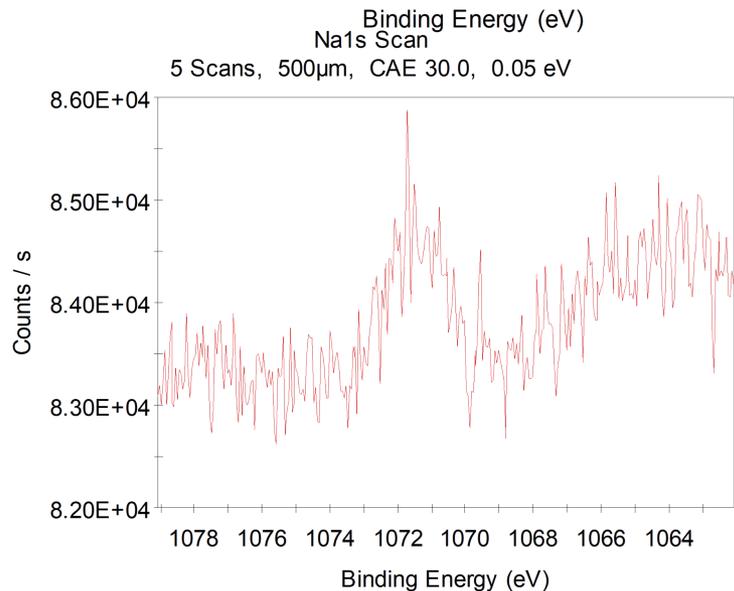
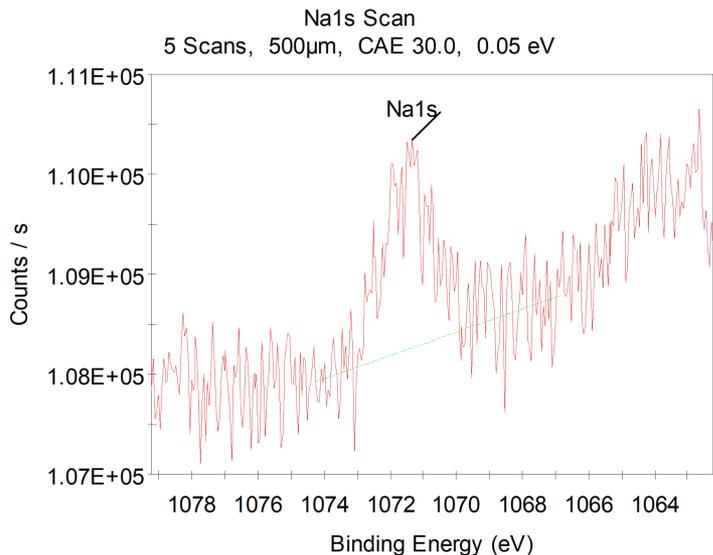
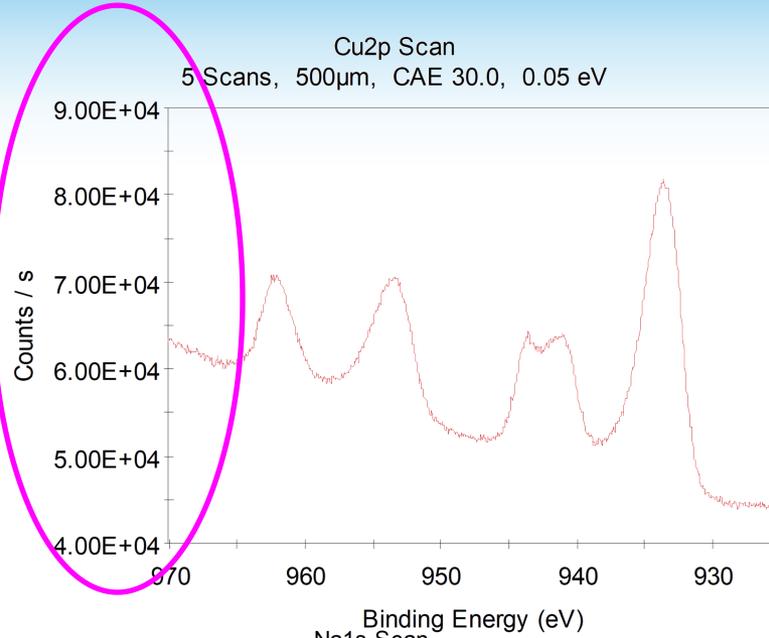
碳薄膜样品：表面平整



粉末状样品压片



粉末状样品粘在双面胶带上



粉末样品压片与粘在双面胶带上：强度和信噪比明显改善



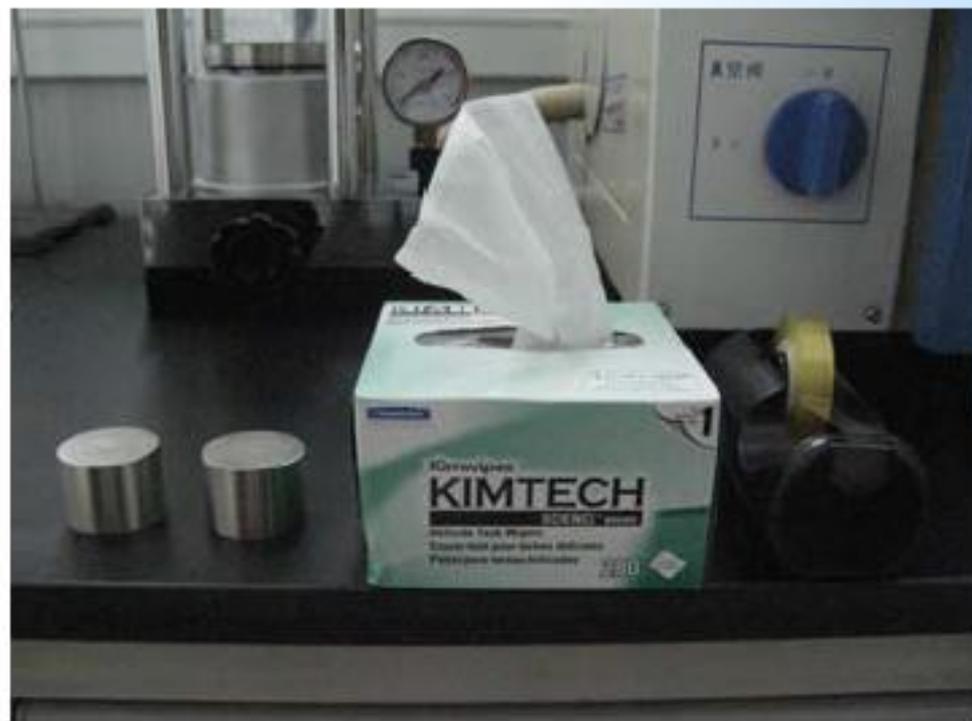
1、XPS 实例分析：**粉末状样品制备工具**

真空干燥箱、压片机和模具、红外灯、吹扫气枪、退磁机、铝箔、剪刀、药勺、双面绝缘胶带、不锈钢垫板、无粉乳胶手套、无尘纸、酒精等。





真空干燥箱



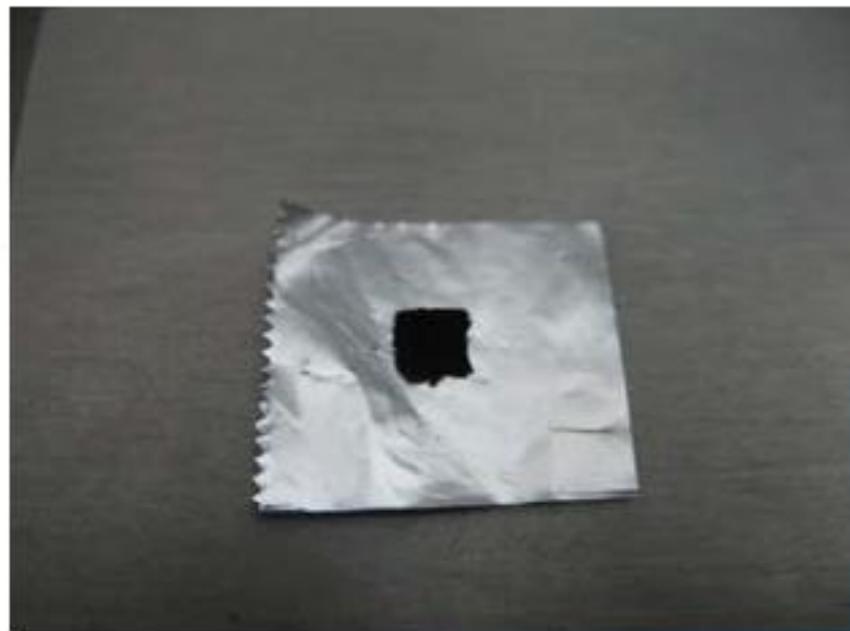
压片模具、无尘纸、双面绝缘胶带



剪刀、药勺、镊子、乳胶手套等

1、XPS 实例分析：粉末状样品制备过程

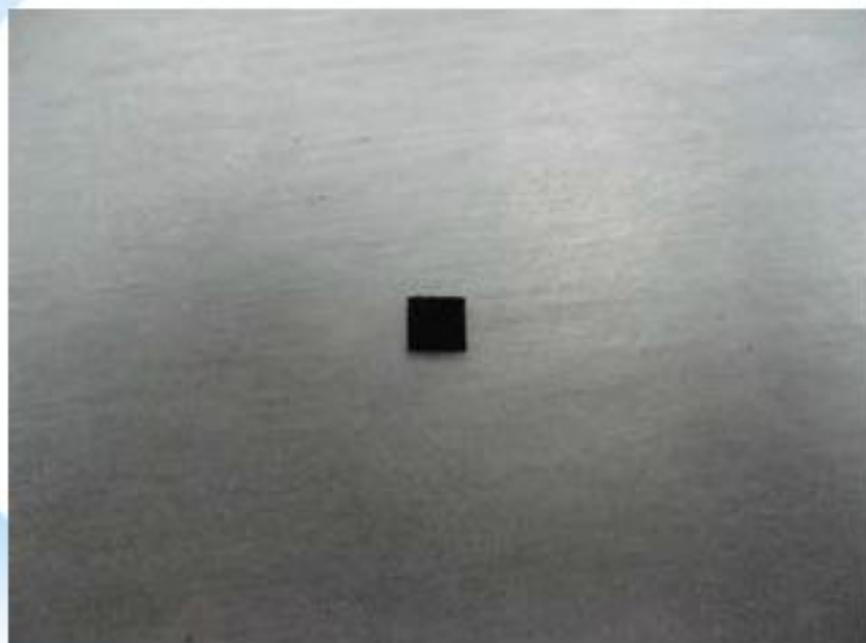
- a) 将铝箔剪成两张2cm左右的方形，将双面胶带剪成3mm左右的方形，并粘贴在铝箔的中间位置。
- b) 将粉末平铺在胶带上，厚度约1-2mm。



- c) 将另一张铝箔覆盖在放有样品的铝箔上，并放置于模具中。
- d) 将模具放置到压片机上，压至10MPa左右，等待1min左右，撤去压力。



- e) 将铝箔取出后用剪刀将样品剪成3mm左右的方形，粘贴在样品台上。
- f) 去掉上层的铝箔，并用吹扫气枪吹扫几次。



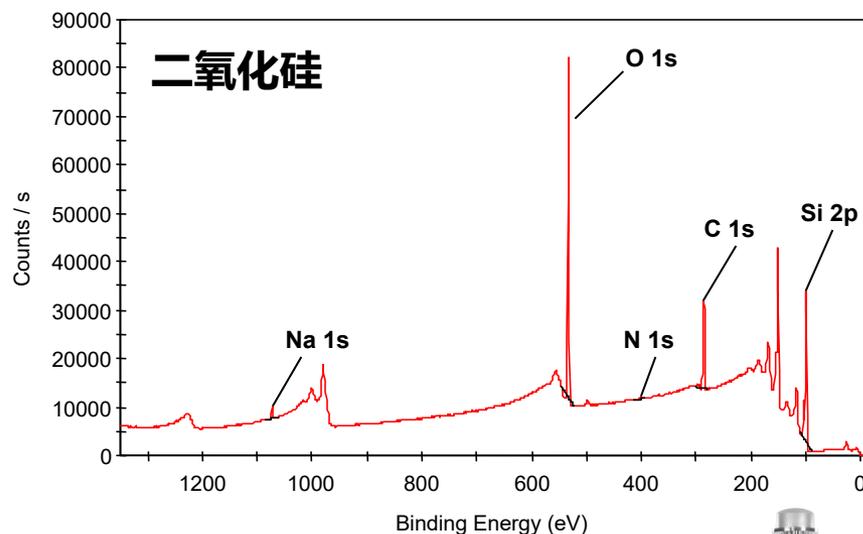
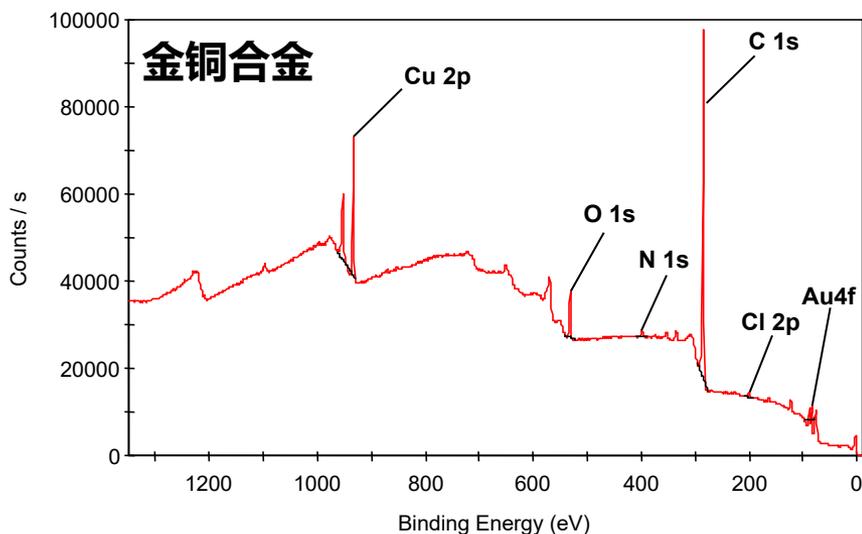
1、XPS 实例分析：粉末状样品制备注意事项

- a) 粉末样品需放于玻璃器皿中，并保存于干燥器中，制样时需使用无粉乳胶手套。
- b) 粉末样品在制备前要在真空干燥箱中进行真空干燥。
- c) 选用双面绝缘胶带，即使粉末样品是导电的。
- d) 粉末样品要尽量铺均匀。
- e) 压片时的压力要达到10MPa，并保持一段时间。

2、XPS 实例分析：谱峰构成

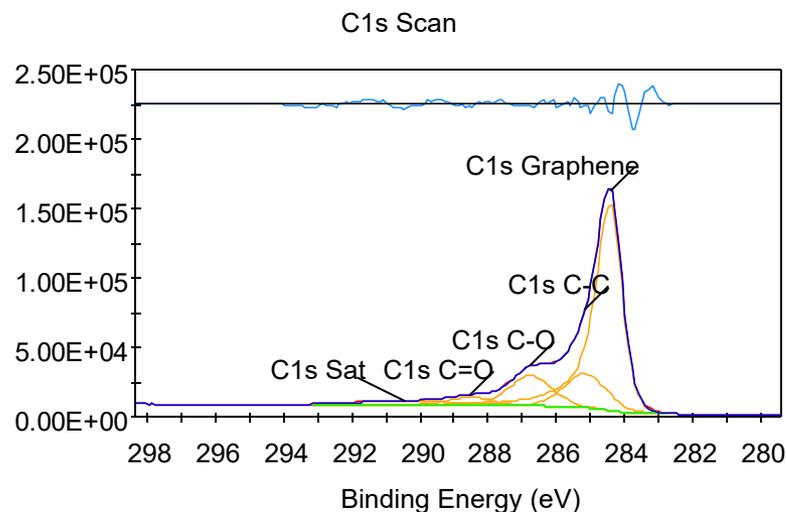
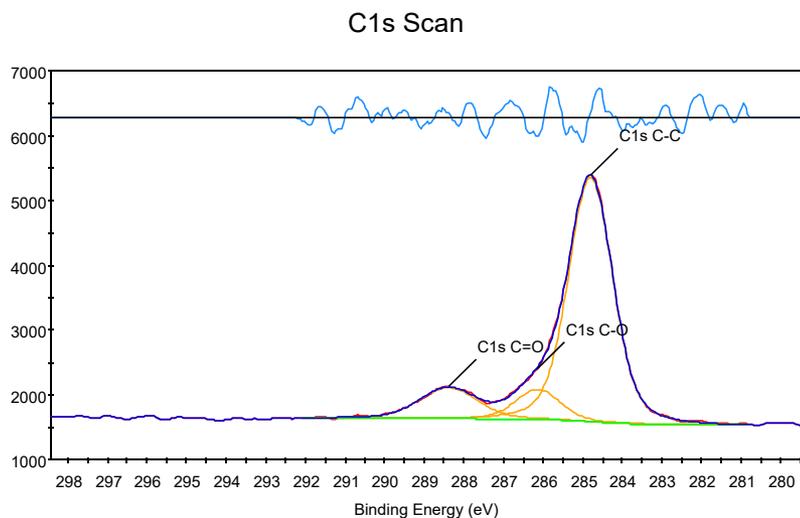
XPS主峰结构——光电子峰

- 由于X射线激发源的能量较高，因此XPS过程可以同时激发出多个原子轨道的光电，在XPS谱图上会出现（属于同一个元素的）多组峰结构。
- **最强的光电子峰**一般是谱图中强度最大、峰宽小、对称性最好的谱峰，称为XPS的主峰。每一种元素都有本征的光电子峰，它是元素定性和半定量分析的主要依据。
- 光电子峰的标记：以被激发的元素及轨道来标记，如C1s, Al2p, Ag3d^{5/2}等



XPS主峰特征参数

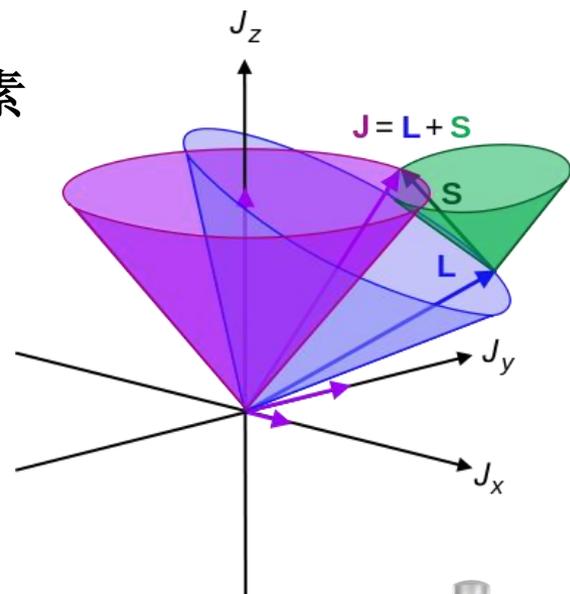
- 峰位置（结合能）——表征元素及能级轨道，与化学态有关
- 峰强度——表征元素在探测表面的浓度，也与元素该轨道灵敏度因子有关
- 峰宽（FWHM）——XPS谱峰半高宽贡献主要来自于仪器参数、射线能量展宽、元素轨道本征宽度、在样品中表现的价态等几个方面；一般高分辨图谱拟合建议宽度范围**0.5eV ~ 2eV**左右



自选轨道劈裂的主峰

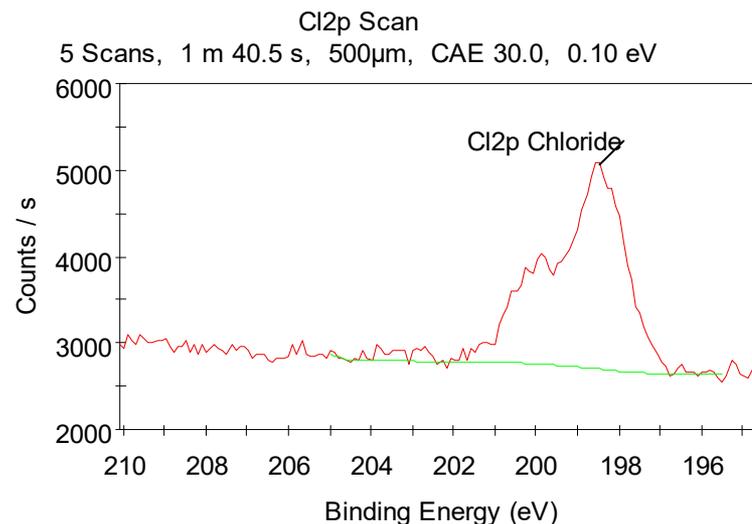
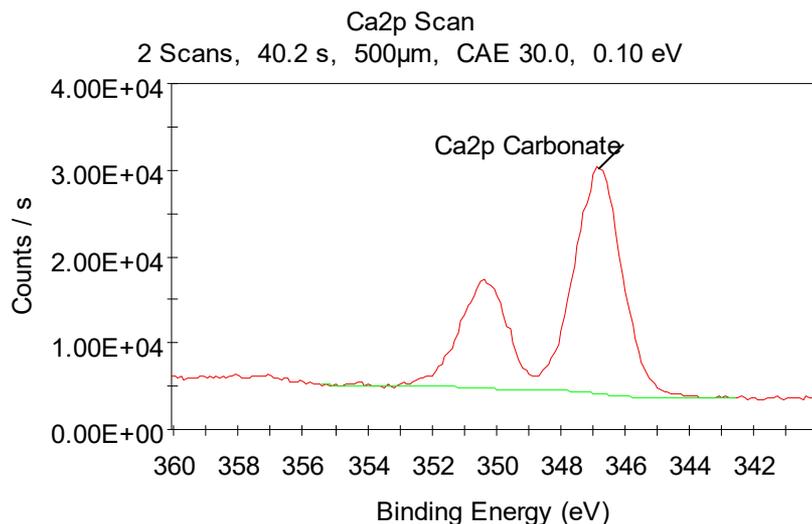
- 自旋-轨道分裂 (SOS) 是XPS过程中的初态效应。对于具有轨道角动量的电子，将会发生自旋 (s) 磁场与轨道角动量 (l) 的耦合。总角动量 $j = |l \pm s|$ 。对每个 j 值自旋-轨道分裂能级的简并度 = $2j + 1$
- 元素的 s 轨道，无自旋-轨道分裂，XPS 图谱表现单峰
- $p, d, f...$ 轨道是自旋-轨道分裂的，XPS 图谱表现为双峰结构
- SOS 的基本规律
 - 分裂大小 D 随 Z 增加
 - D 值随化学态会有变化，如 Sc, Ti, V, Cr 等元素
 - 双峰强度比例有如下关系：

Subshell	j values	Area Ratio
s	$1/2$	n/a
p	$1/2 \ 3/2$	1:2
d	$3/2 \ 5/2$	2:3
f	$5/2 \ 7/2$	3:4



自选轨道劈裂的主峰

- 自旋-轨道分裂 (SOS) 是XPS过程中的初态效应。对于具有轨道角动量的电子，将会发生自旋 (s) 磁场与轨道角动量 (l) 的耦合。总角动量 $j = |l \pm s|$ 。对每个 j 值自旋-轨道分裂能级的简并度 = $2j + 1$
- 元素的 s 轨道，无自旋-轨道分裂，XPS 图谱表现单峰
- $p, d, f...$ 轨道是自旋-轨道分裂的，XPS 图谱表现为双峰结构

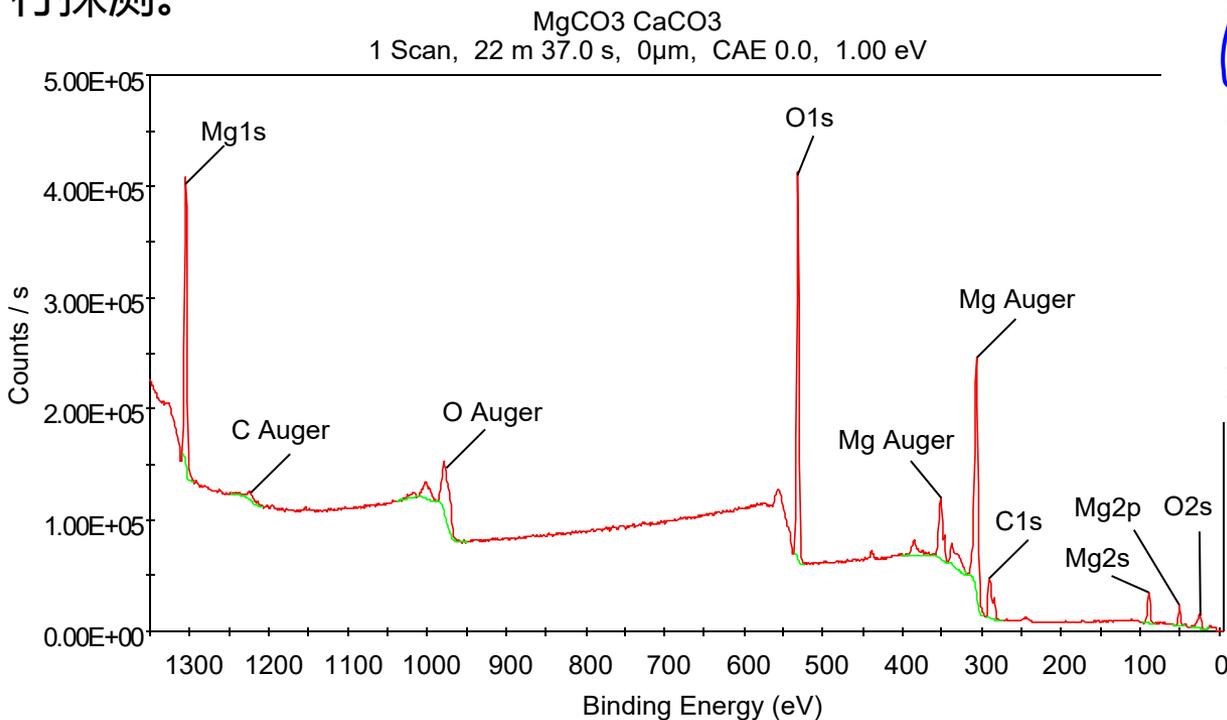
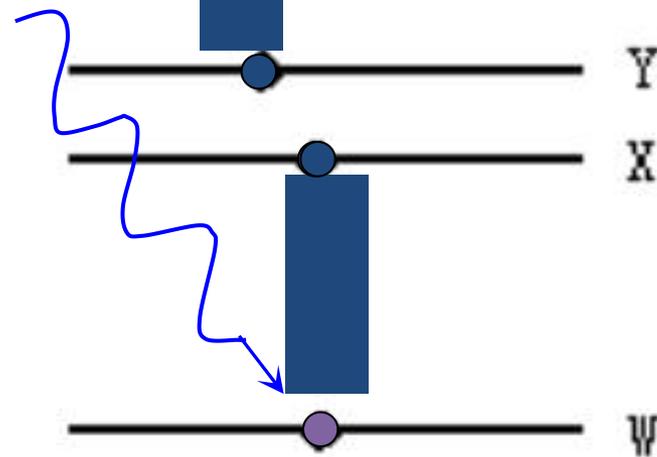


XPS的伴随效应 俄歇过程

俄歇电子

俄歇电子发射过程：入射电子束或X射线使原子内层能级电子电离，外层电子产生无辐射俄歇跃迁，发射俄歇电子，用电子能谱仪在真空中对它们进行探测。

X-rays/
electron beam



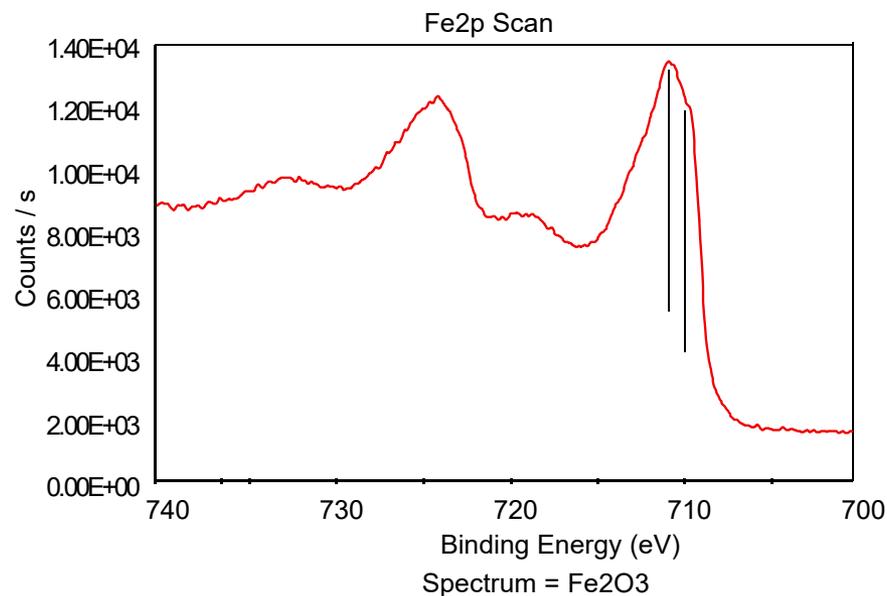
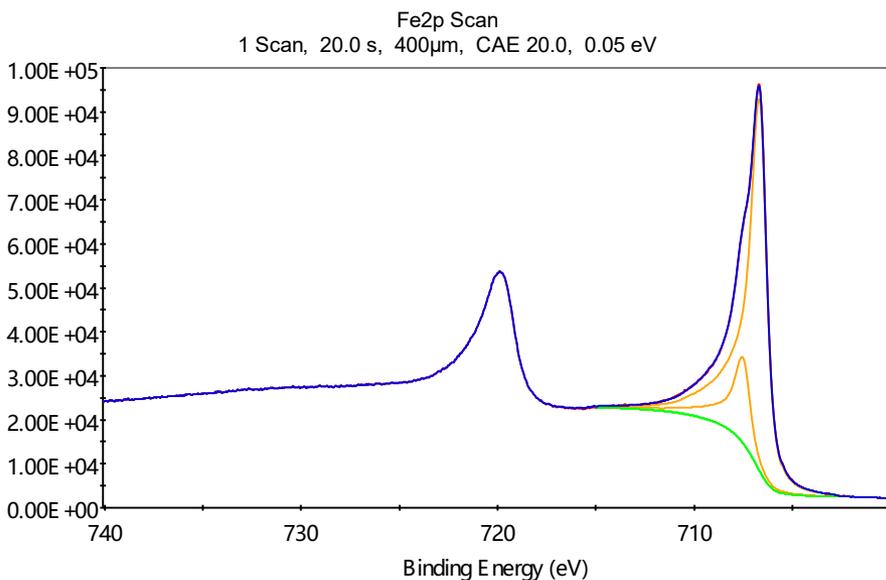
俄歇电子峰多以 谱线群 的形式出现。

总是伴随着 XPS，结构比XPS峰更宽和更为复杂，其动能与入射光子的能量无关



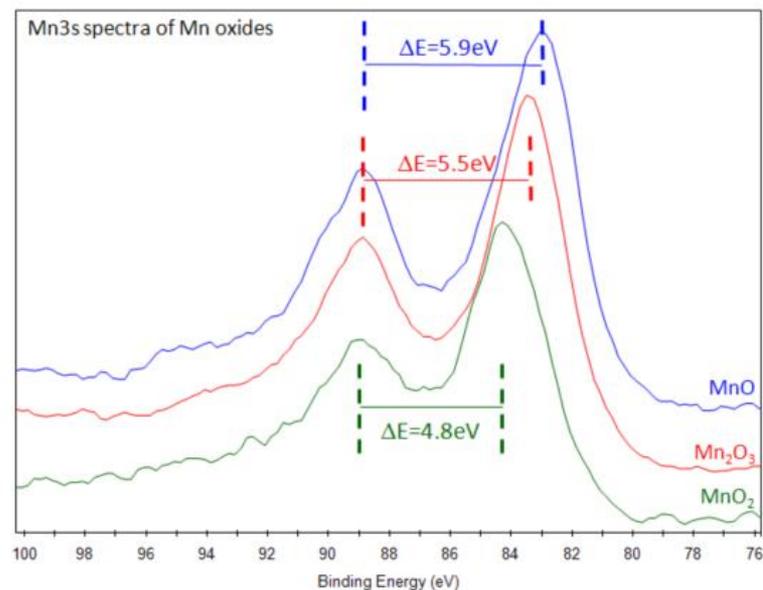
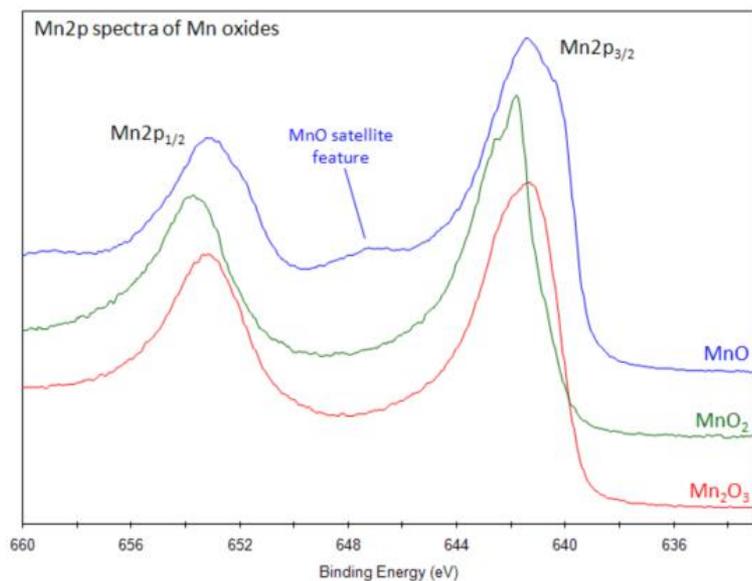
XPS的伴峰结构——终态效应

- 由结合能定义 $E_B = E_{\text{final}(n-1)} - E_{\text{initial}(n)}$ ，可以看出由于终态的不同，电子结合能分布也会表现出不同的行为。
- 过渡金属（3d轨道上有未成对电子存在造成的）多种分裂末态，如 Mn、Fe等



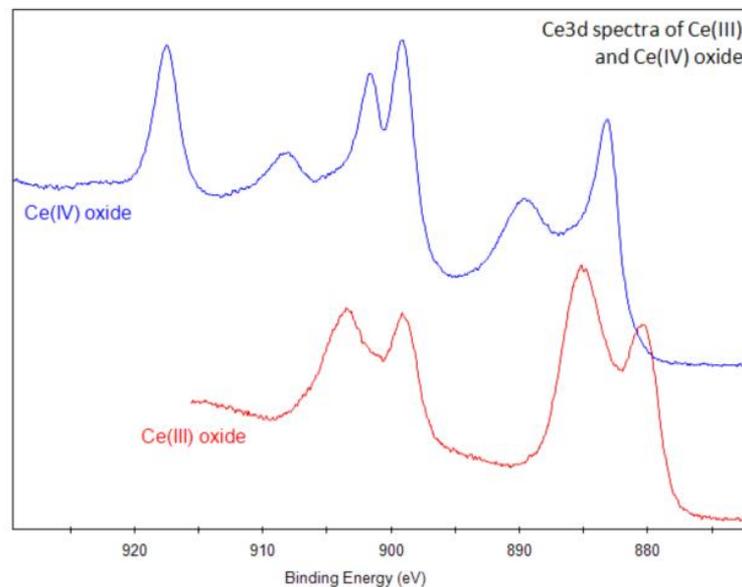
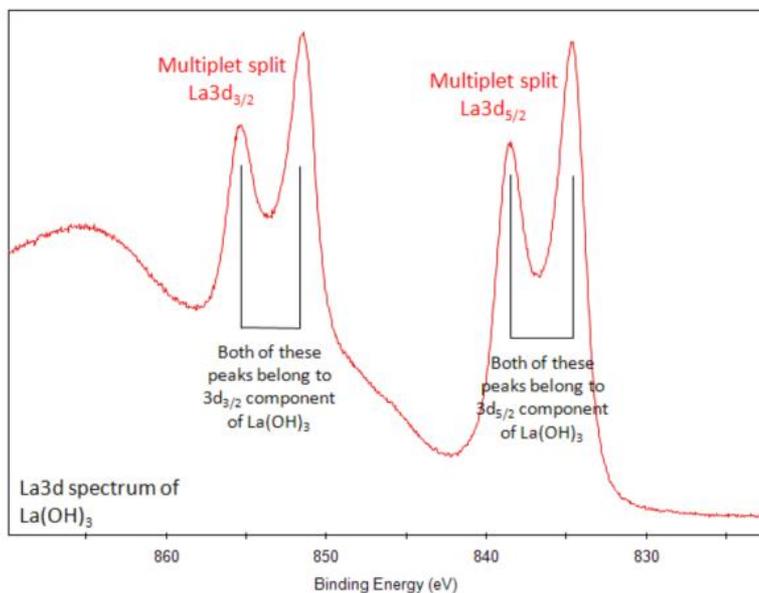
XPS的伴峰结构——终态效应

- 由结合能定义 $E_B = E_{\text{final}(n-1)} - E_{\text{initial}(n)}$ ，可以看出由于终态的不同，电子结合能分布也会表现出不同的行为。
- 过渡金属（3d轨道上有未成对电子存在造成的）多种分裂末态，如 Mn、Fe等



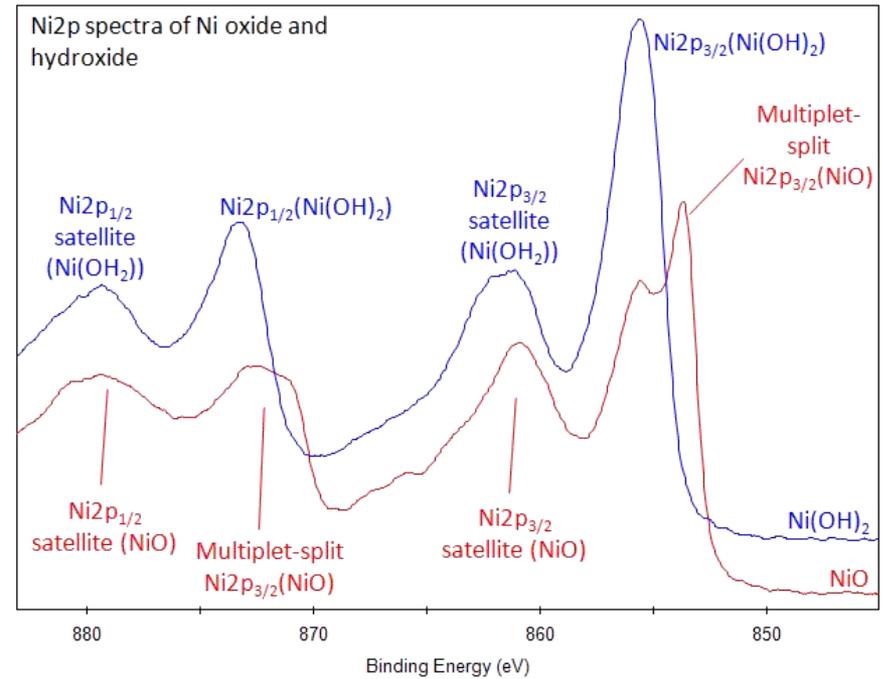
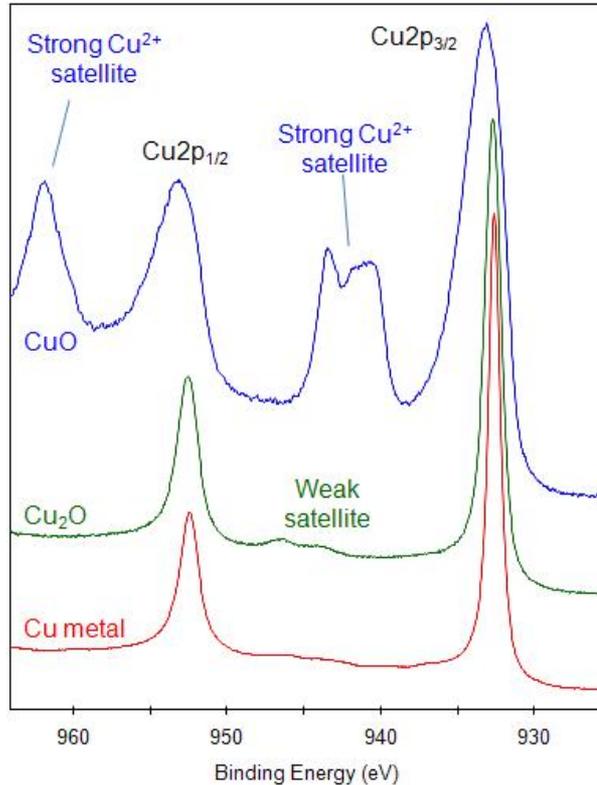
XPS的伴峰结构——终态效应

- 由结合能定义 $E_B = E_{\text{final}(n-1)} - E_{\text{initial}(n)}$ ，可以看出由于终态的不同，电子结合能分布也会表现出不同的行为。
- 过渡金属（3d轨道上有未成对电子存在造成的）多种分裂末态，如 Mn、Fe等；稀土金属4f轨道上有未成对电子也会造成
- 其他原因引起的终态效应，如与配位体结合的末态分布，如La、Ce等元素



其他伴峰结构

- 震激 (shake up)、等离子体等造成的能量损失峰



如图1所示：

震激：价带电子向未占有电子轨道跃迁（也就是向导带跃迁）；

震离：价带电子向真空能级跃迁，变成自由电子，造成的能量消耗和损失（对应的光电子能量下降，结合能在高位），但震离不明显（需要损失更高能量才能发生）；

通常过渡金属氧化物、稀土元素都有比较特征的震激谱峰，对研究分子结构有价值。

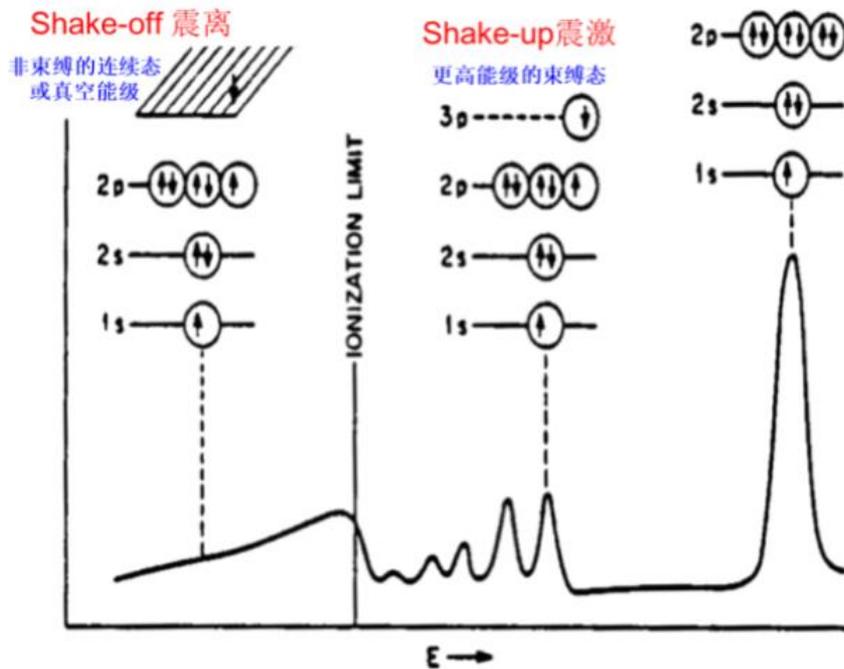


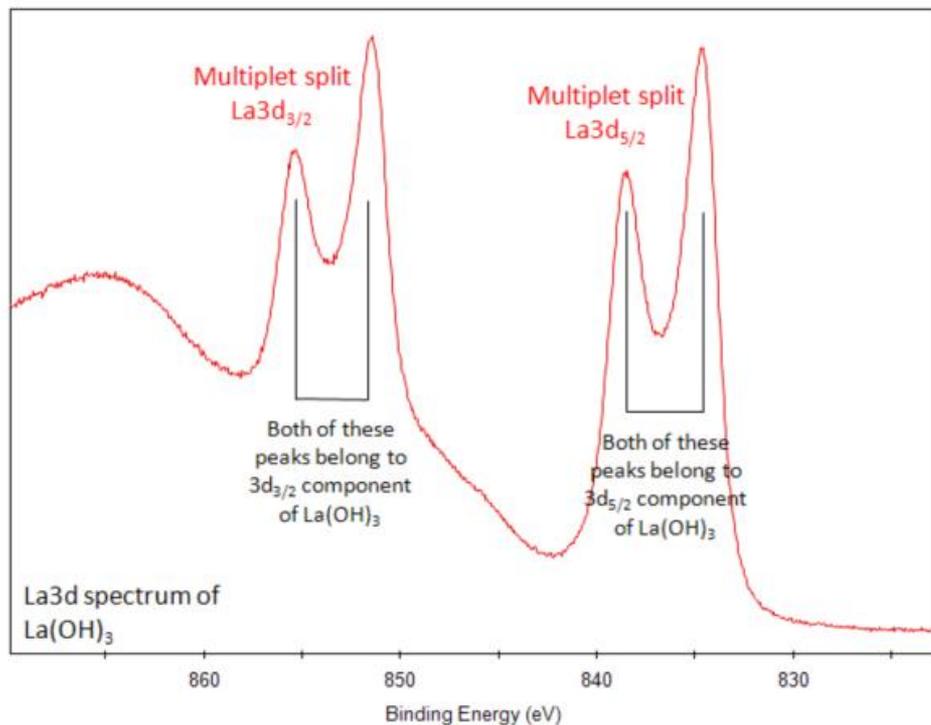
图1 Shake-up lines震激峰产生原理

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

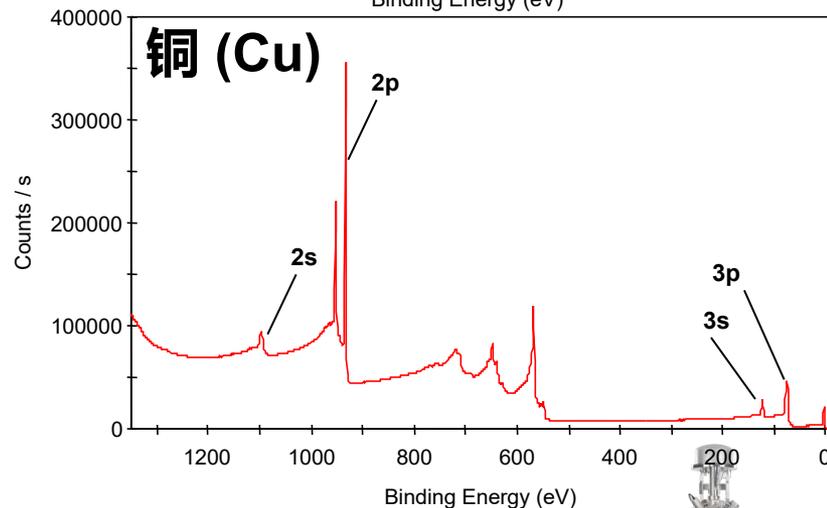
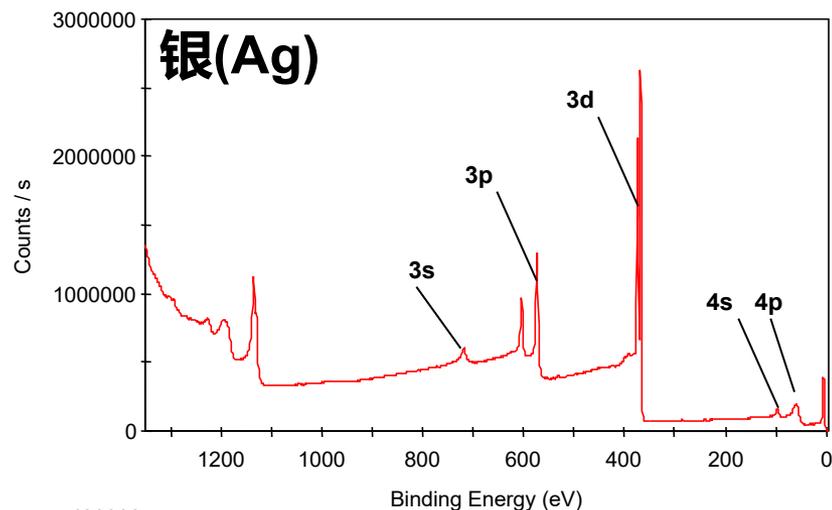


3 数据处理要点：扣背景/背底/基线

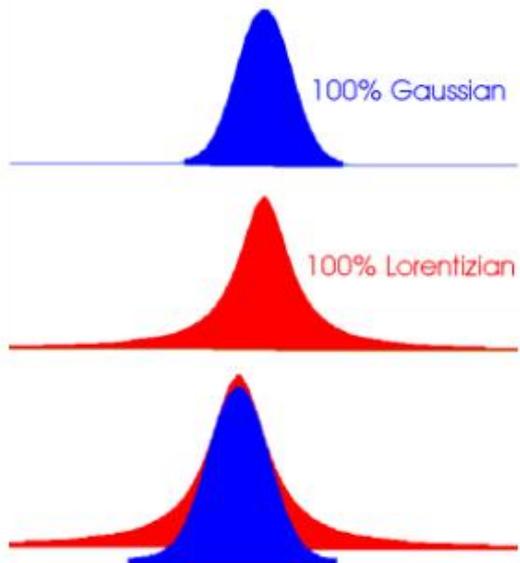
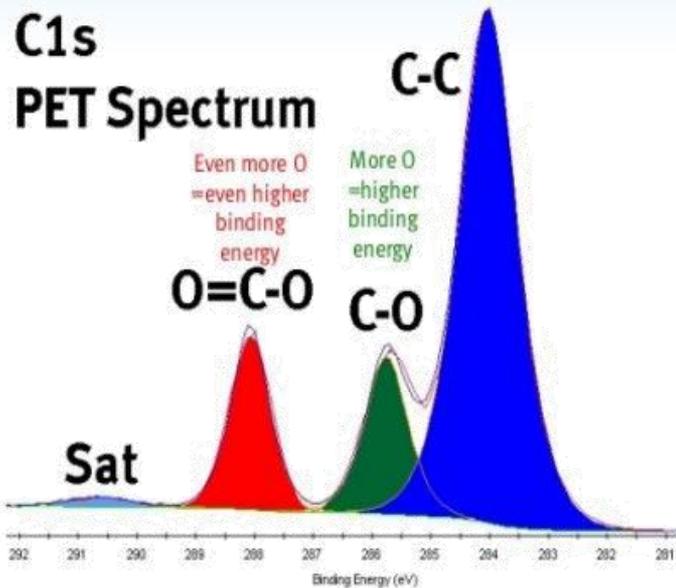
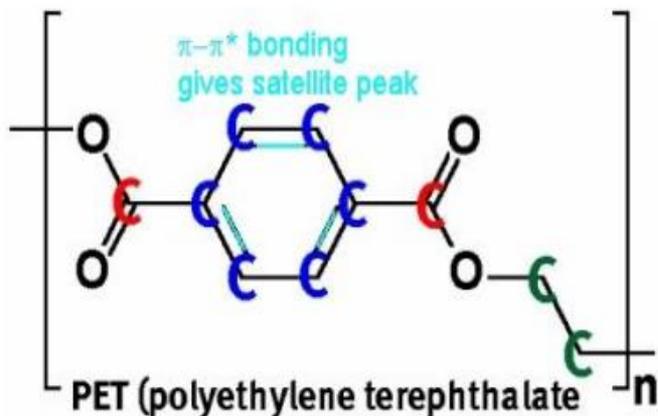
- XPS图谱的背底/基线一般都显现阶梯状的背底分布，这一点在XPS全谱结构中更明显的表现。



光电发射峰
高结合能端本底总是高于低结合能端



3 数据处理要点: L/G mix 参数调整



高斯模型描述的是测量过程（仪器和光源）引起的展宽，而洛伦兹模型则源于自然展宽或本征展宽。



典型（或简化）光电子峰的峰形或峰宽（ E ）定义如下：

$$E^2 \approx E_{\text{source}}^2 + E_{\text{intrinsic}}^2 + E_{\text{instrument}}^2$$

E_{source} 代表 X 射线光源的峰形展宽-因此当使用单色光时相对较窄，但在使用非单色光时会相对展宽。

$E_{\text{intrinsic}}$ 是电子自然跃迁过程的展宽。通过一级近似得到的峰形（L/G 混合）是常数的。所以同一轨道不同峰之间尽管峰宽差不多，但或多或少会随着化学态而改变（比如氧化态的峰会比金属态的峰更宽）。

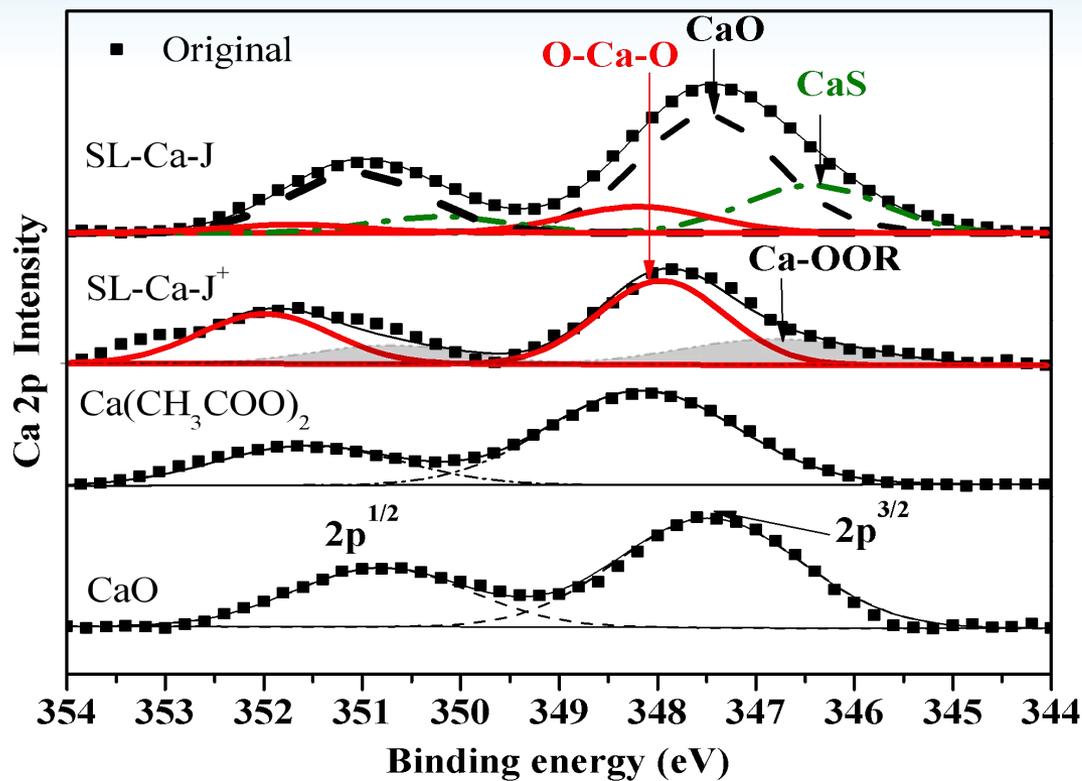
$E_{\text{instrument}}$ 为仪器引入的展宽，这里的最大影响因素主要是通过能对峰形的影响。

这意味着在实际的一个高分辨窄谱图中，同一元素的不同轨道跃迁的峰宽（L/G 混合）应该是相同的，至少是差不多的。比如该例子中 C1s 的光电子跃迁，可以根据化学态的不同峰宽可以发生稍许变化。

需要注意的是： $\pi-\pi^*$ 键（或者以上所说的‘Sat’卫星峰）不是 C1s 的光电子跃迁，而是 C-C 峰的能量损失峰，因此不需要采用相同的 L/G 混合对其进行拟合。



3 XPS 实例分析：峰位置的确定



Li N, Li Y, Liu Q S, et al. Fuel, Accepted.

- 1、基于原理；
- 2、基于标准谱/结合能卡片；
- 3、基于你的实验设计，你到底要看什么！！！！
- 4、基于文献（最不靠谱）。

- 1、需要标准谱峰进行比较。
- 2、同一元素拟合半峰宽应基本一致。
- 3、同一物质，峰面积比例 $2p^{1/2} : 2p^{3/2} = 1:2$ ；
 $3d^{3/2} : 3d^{5/2} = 2:3$ ； $5f^{5/2} : 3f^{7/2} = 3:4$

祝大家顺利完成硕士学位！