

XPS分析方法通则及XPS 标准术语的介绍

Introduction to General rules for XPS analysis method, and XPS Vocabulary

吴正龙

北京师范大学分析测试中心

X射线光电子能谱分析方法通则

- ❖ 现行《X射线电子能谱分析方法通则》GB/T19500—2004
 - ❧ 国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会于2004发布实施
- ❖ XPS通则规定了：
 - ❧ XPS的一般表面分析方法；
 - ❧ 常用术语定义。
- ❖ XPS通则适用于：
 - ❧ X射线光电子能谱仪。【属仪器分析】

XPS通则（19500—2004）主要内容

- ❖ 3. 术语和定义
- ❖ 4. 方法原理
- ❖ 5. 仪器
- ❖ 6. 样品
- ❖ 7. 分析步骤
- ❖ 8. 结果表述

4 方法原理

- ❖ X光作用样品，光电离原子M中的束缚电子，使得不同能级上电子以一定的几率发射，即光电子发射。检测光电子强度按能量（KE或BE）的分布称为X射线光电子能谱（XPS），表示为：



- ❖ XPS中特征峰的峰位、峰形和强度（峰高、峰面积）反映样品表面元素的组成、相对含量、化学状态和分子结构，以此对样品进行表面分析。

5 仪器

❖ X射线激发源

- ❧ 双阳极 (Mg/Al) ;
- ❧ 单色X射线源 (Mono Al) ;
- ❧ 其它X射线源;

❖ 能量分析器

- ❧ 半球型 (HSA)
- ❧ 筒镜型 (CMA)

5 仪器

- ❖ 探测器
 - ❧ 通道式倍增器；
 - ❧ 微通道板；
 - ❧ 位敏探测器；
- ❖ 超高真空系统
- ❖ 电子中和器
- ❖ 离子枪

注：对这些部件的参数性能评估另见其它标准

6 样品

- ❖ 固体样品：表面光滑，
- ❖ 粉末样品：适当制样，固定在样品托（台）上，
- ❖ 尽量保持持样品原始表面，
- ❖ 已被污染的样品，根据需要应采取适当措施予以清洁。记录处理过程，用于对样品和结果的评估，
- ❖ 对于具有放射性、磁性(含软铁磁材料)及挥发性的样品，应关注对仪器的影响，应关注谱图的异常现象，并采取适当措施。

7 分析步骤

❖ 7.1 分析前准备

∞ 能量标尺的校正；（详见 GB/T 22571）

❖ 单标样、双阳极源；

❖ 单阳极源三标样（Au、Ag、Cu）；

❖ Ni、Pd 费米边校正零点；

**要求：零点准确，宽范围（ $\sim 1000\text{eV}$ ）内有良好
线性和重复性**

∞ 谱峰重复性；

❖ 重复测量3~5次，谱峰峰位的重复性在0.1eV以内。

7 分析步骤

❖ 7.2 分析须知

∞ 荷电校正

- ❖ 应根据具体样品选用标定物进行荷电校正。通常选用
 - ∞ 镀金或其它贵金属；
 - ∞ 内标和外来污染碳C1s；
*选择外来污染碳时应特别注意基底材料对C1s的影响

∞ 能量分辨

- ❖ FWHM@cps, 如 1.0 eV@20 kcps Ag3d_{5/2}
- ❖ 根据需要选用不同的分辨参数, 通常简单地选用并记录对应的通能。

7 分析步骤

❖ 定性分析(价态分析)

❧ XPS检测到的光电子携带有原子（除H、He以外）特征信息，在XPS形成特征峰，以此指认元素及其价态，分析物质结构等信息。

❧ 分析方法

❖ 对于未知样，依照下列步骤：

❧ 扫描全谱；

❧ 识别谱峰（非导体材料，应进行荷电校正）；

❧ 扫描窄谱

7 分析步骤

❖ 定量分析

- ❧ XPS特征谱峰强度反映元素含量或浓度；
- ❧ 测量谱峰强度，可进行定量分析，一般半定量分析，各元素相对含量；
- ❧ 均匀材料（XPS涉及深度内），强度I表达式

$$I = n(f \sigma \varphi \gamma A T \lambda)$$

7 分析步骤

❖ 定量分析

∞ XPS灵敏度原子方法，通常采用相对元素灵敏度因子

$$I = n(f \sigma \varphi \gamma A T \lambda) \quad \text{设 } S = (f \sigma \varphi \gamma A T \lambda)$$

则多组分含量

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i} = \frac{n_x}{\sum_i n_i}$$

7 分析步骤

❖ 定量分析

☞ 通常使用峰面积表示强度 I ($\text{eV} \times \text{cps}$)，也可使用峰一峰高 ($p-p$) 表示，报告结果时应注明；

☞ 影响定量分析的因素很多：

- ❖ 表面组分分布的均匀性；
- ❖ 表面污染；
- ❖ 元素价态；
- ❖ 各种能量损失峰，如过渡金属元素；
- ❖

7 分析步骤

❖ 定量分析方法

∞ 校正强度标尺；（GB/T28633-2012）

❖ 可采用同时测量出的Cu2p, 3p, L₃VV峰强检验

∞ 选用灵敏度因子，建议在所用仪器上测量出灵敏度因子

7 分析步骤

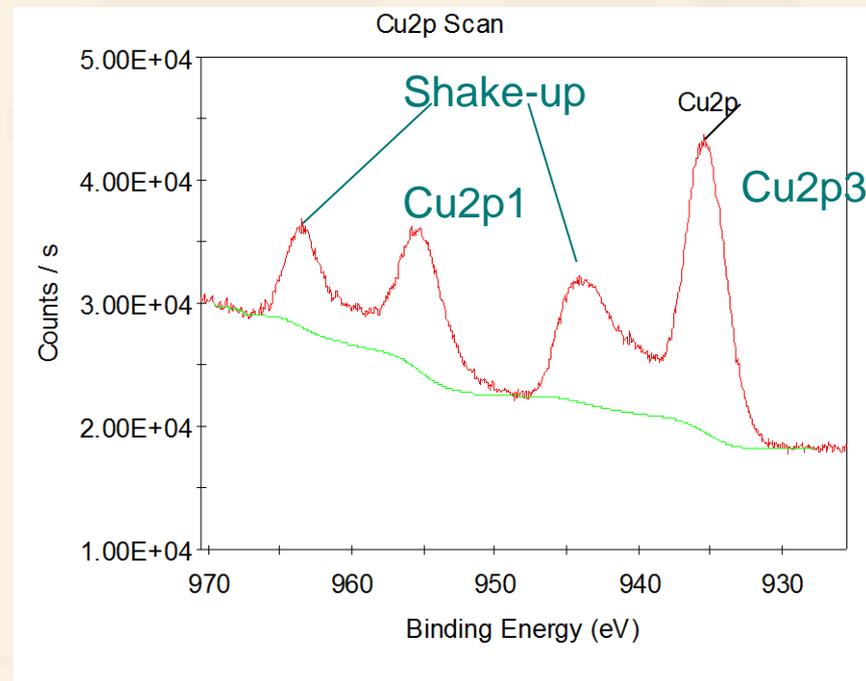
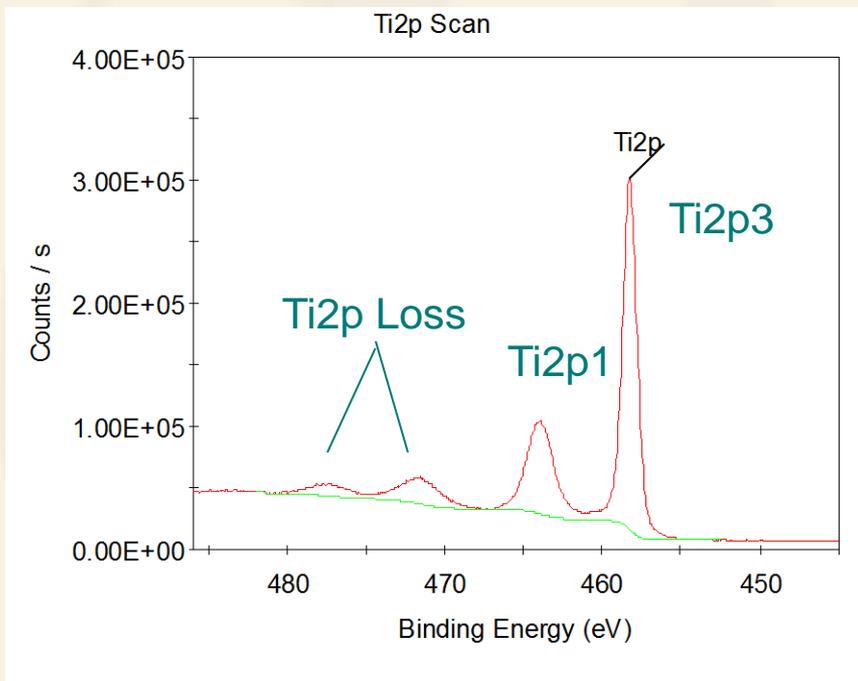
❖ 定量分析方法

- ❧ 利用窄扫谱定量分析，选择每一个元素中合适的峰（不一定是最强峰）窄扫，反复扫描，使得峰形和信噪比较好。
- ❧ 多组分时，应尽量选择能量靠近的峰。例如： $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 半导体，尽量选用 Ga3d、Al2p、As3d 而不选用 Ga2p、Al2p、As3d。
- ❧ 当出现元素间干扰峰，应该选择次强峰或其它特征峰，注意灵敏度因子可靠性。

7 分析步骤

❖ 定量分析方法

- ❧ XPS分析时通常采用CAE的透镜工作模式，而对于谱峰位于高结合能端的元素可采用CRR模式，但需采用同一种透镜工作模式；
- ❧ 对于双阳极激发扣除X射线伴峰；
- ❧ 如出现震激峰等能量损失峰时，应将这些能量损失峰计入主峰强度面积，如TiO₂，CuO等



测量峰强时, 应将损失峰计入主峰峰面积中

8 分析结果表述

- ❖ 化学态：根据峰位、峰形分析出元素成分、化学态和结构等信息；
- ❖ 含量或浓度：根据峰强报告出样品的表面元素的含量或浓度，绝对测量困难，通常报告相对含量或浓度。

XPS名词术语

- ❖ 摘录自 表面分析词汇 GB/T22461 (ISO18115)
- ❖ GB/T22461于 2008年发布
- ❖ 规范XPS/表面分析名词术语意义
 - ❧ 规范统一；
 - ❧ 便于交流、避免混淆重复；
 - ❧ 易于使用理解掌握、概念准确明了；
 - ❧

X射线光电子能谱 (XPS)

- ❖ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- ❖ 弃用 Electron spectroscopy for chemic analysis (ESCA)
- ❖ 相关：
 - ⌘ 光电子能谱 (PES)；
 - ⌘ 紫外光电子能谱UPS；
 - ⌘ 反光电子能谱 (IPES)；
 - ⌘ 同步辐射光电子能谱 (SRPES)
 - ⌘ 俄歇电子能谱 (AES)
 - ⌘ 光电子发射谱
 - ⌘

光电子

- ❖ 光电子发射：由光电效应发射的电子
- ❖ 光电效应：
 - ❖ 比较
 - ∞ 二次电子、散射电子、背散射电子
 - ∞ 俄歇电子
 - ∞ 离子诱导电子发射

XPS: 结合能、动能

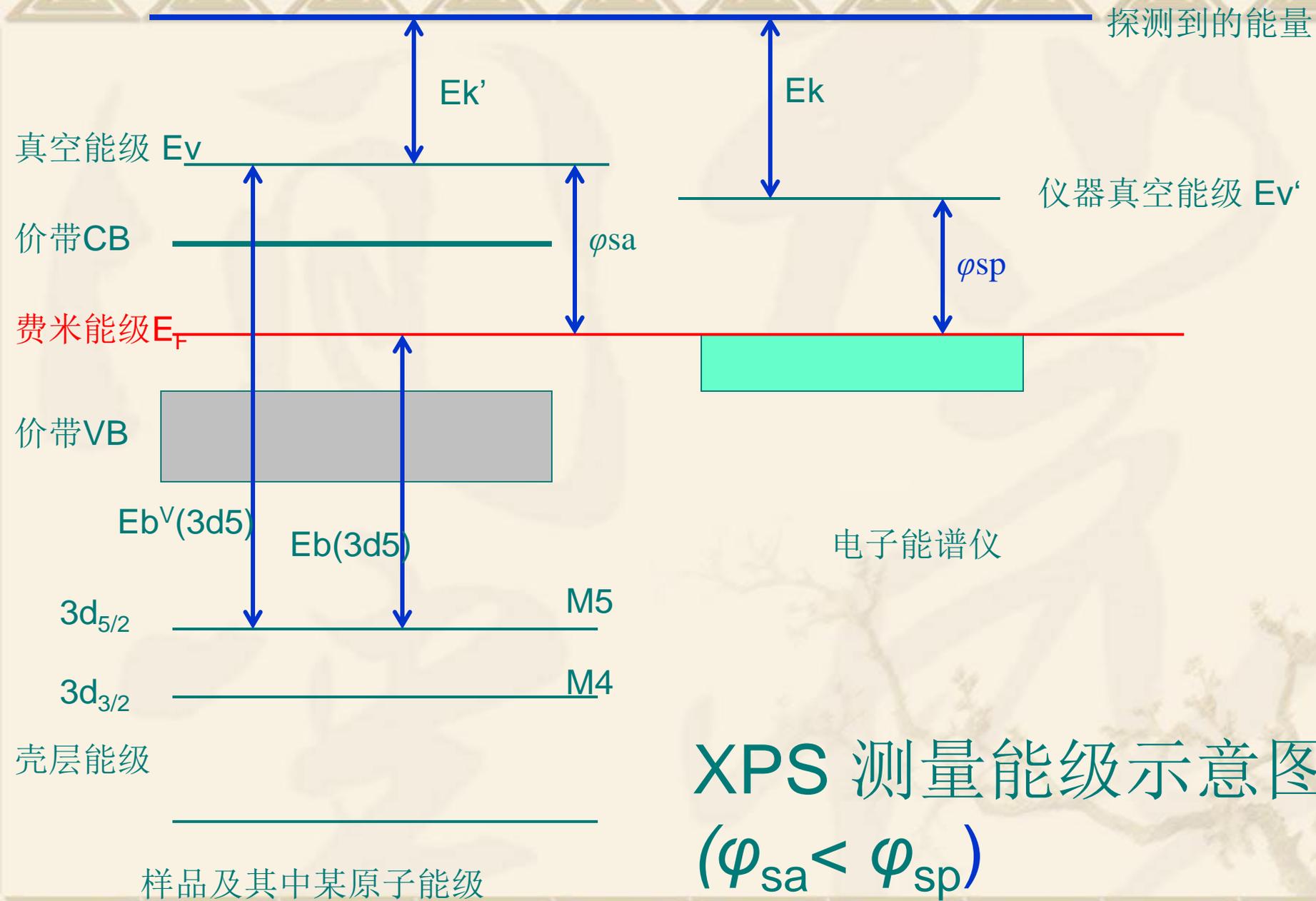
- ❖ 将能级上的束缚电子移到固体费米能级，或移到自由原子或分子的真空能级所需的那国能量。
- ❖ 动能 $E_k = h\nu - E_b - \phi$;
- ❖ 用于XPS谱峰指认，即元素及其价态指认。
- ❖ 为方便使用，通常XPS用 E_b ，俄歇峰位置通常使用 E_k

费米能级、真空能级

- ❖ 费米能级：绝对温度0 K时，导体中自由电子的最大能量位置。
 - ⌘ 注：常用于固体样品能级参考零点。
 - ⌘ 注意区分费米能量与费米能级。
- ❖ 真空能级：真空中某一点处电势能。
 - ⌘ 注：电子能谱中，空间的点被取在样品外足够远处，使得由表面不同部分的逸出功引起的电场为零或极小。
 - ⌘ 标准真空能级：费米能级 E_F 以上电势能为4.500eV处。

逸出功

- ❖ 电子在**费米能级**和恰好在指定表面外最大电势能处之间的电势能差。
- ❖ 少用：脱出功；
- ❖ 弃用：功函数；
- ❖ 注：为材料的特性，与晶面、污染吸附等有关。



XPS 测量能级示意图

$(\phi_{sa} < \phi_{sp})$

价带谱

- ❖ 由材料的价电子激发而产生电子按能量的分布。
- ❖ 相关：
 - ∞ 电子能态密度；
 - ∞ 壳层能级电子能谱或芯能级电子能谱；

能量分析器 通能

❖ 能量分析器能量色散电子的平均能量

❖ 相关：

∞ 电子的动能 KE 、结合能 BE ， $BE = h\nu - KE - \Phi$ ；

∞ 能量分析器工作模式：

❖ CAE (FAT) ；

❖ CRR (FRR) ；

灵敏度因子

- ❖ 绝对元素灵敏度因子：一种与元素相关的系数，该元素强度除此系数为元素浓度或原子分数。
- ❖ 相对元素灵敏度因子：正比于绝对元素灵敏度因子的系数。通常相对于C1s或F1s的灵敏度因子

$$I = n(f \sigma \varphi \gamma A T \lambda) \quad S = (f \sigma \varphi \gamma A T \lambda)$$

- ❖ 相关 **定义S为绝对灵敏度因子**

∞ 能谱仪响应函数（ $\sim E_k$ 扫描能量）

∞ 能量歧视效应（CAE模式的传输函数：不同通过能PE下的灵敏度因子修正）

光电子的

衰减长度 (L) 与非弹性散射平均自由程 (λ)

- ❖ L: 强度I与距离x的关系 $e^{-x/L}$ 中L的量。
(强度下降1/e时电子所经历的路程);
- ❖ λ : (发生两次非弹性散射之间的平均距离, $\lambda = 1/(N \sigma)$ 电子密度, 非弹性散射截面);
- ❖ 相关:
 - ∞ λ_e : 发生两次弹性散射之间的平均距离, 有 $\lambda_e \gg \lambda$;
 - ∞ $L^{-1} = \lambda_e^{-1} + \lambda^{-1}$, 常采用 $L \approx \lambda$
 - ∞ 平均逃逸深度 (Φ-深度分布函数)
深度z在 $[0, \infty]$ 上平均值, $\int z \Phi(z, \theta) dz / \int \Phi(z, \theta) dz$

光电离截面

- ❖ 一定能量的光子作用于材料产生光电子的总电离截面。
- ❖ 与IMFP（AL）等用于XPS定量分析；
- ❖ 相关：
 - ∞ 影响灵敏度因子的一个分量；

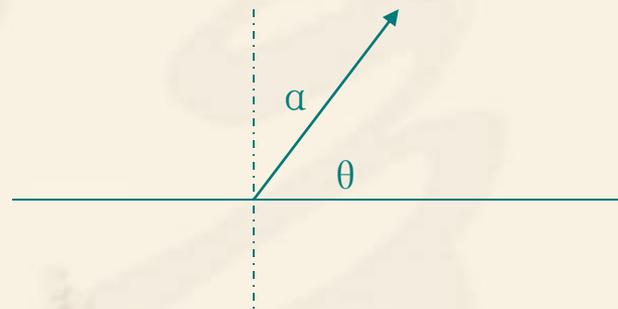
光电子飞离角

❖ 电子离开表面时于表面间的夹角。如图中 θ

❖ 探测角 与 飞离角

❖ 入射角， 出射角 (α)

❖ X射线与出射光电子之间的夹角 γ ， 魔角 $\gamma = 54.7$ ($\sin^2 \gamma = 2/3$), 强度分布L与非对称因子 β 无关



峰强

- ❖ 光电子计数、计数率
- ❖ 峰面积

峰宽度

- ❖ FWHM

 - ∞ 或线宽

- ❖ 能级本征线宽、X射线线宽、仪器展宽、样品展宽.....

- ❖ 对于高斯型峰有下列关系

 - ∞ 表观峰宽 = 分量展宽平方和的方根

本底信号 Background Signal

- ❖ 感兴趣以外的过程或原因产生特定能量位置处的信号；
注：通常简称“本底”；
- ❖ Shirley本底，
- ❖ Sickafus 本底， 主要描述二次电子级联发射
 $B_s(E) \sim E^{-m}$, $m=1\sim 2$;
- ❖ Tougaard本底，
- ❖ 弃用“背景”

特征X射线

- ❖ 电离原子发射的光子，它具有与原子序数和化学环境有关的特定能量分布和强度特征。
- ❖ 双阳极采用Mg/Al $K_{\alpha 12}$ ，其它副峰激发的光电子峰称为**伴峰**（卫星峰），可扣除。
- ❖ **【比较】** 韧致辐射X射线(联系X射线)。XPS中，它激发背景、俄歇峰等；
- ❖ **【比较】** XPS—激发源：利用特征X射线激发出XPS谱；
EDS/EPMA—信号源：通过记录特征X射线，检测元素。

自旋轨道分裂

- ❖ 由自旋和轨道角动量耦合而引起原子的p、d或f能级的分裂。
- ❖ 光电子激发后的终态
- ❖ P、d、f分裂后的强度比分别为2:1， 3:2， 4:3

多重分裂

- ❖ 由光电发射产生的未成对电子与原子中其它未成对电子相互作用而产生的电子谱峰的分裂。
- ❖ 一种终态效应，又为“交换分裂”

震激 Shake-up、震离 Shake-off

- ❖ 震激：伴有光电离或俄歇过程，使得原子处于激发态的多电子过程；
- ❖ 震离：伴有多电子光电离过程，发射2个或多个电子。

荷电中和

- ❖ 入射粒子或光子的轰击下，使非导体或不良导体表面维持固定电位荷电，通常接近电中性。
 - ∞ 通常用电子轰击，也使用离子、光子辅助实现最佳中和
- ❖ 荷电参考：参考峰
- ❖ 荷电校正：
 - ∞ 内标碳参考、外来污染碳参考
 - ∞
- ❖ 相关：
 - ∞ 内标、外标
 - ∞ 荷电控制
 - ∞ 荷电修改：改变表面电荷量及分布

溅射

- ❖ 粒子轰击样品导致原子或离子从样品射出的过程。
- ❖ 相关：
 - ⌘ 溅射速率：溅射产额、离子种类、离子束流密度和能量、角度；
 - ⌘ 离子溅射诱导效应：发射粒子、择优溅射；离子混合、弧坑效应、反冲、撞击撞入等
- ❖ 比较
 - ⌘ 离子注入；
 - ⌘ 注入效应

成分深度剖析

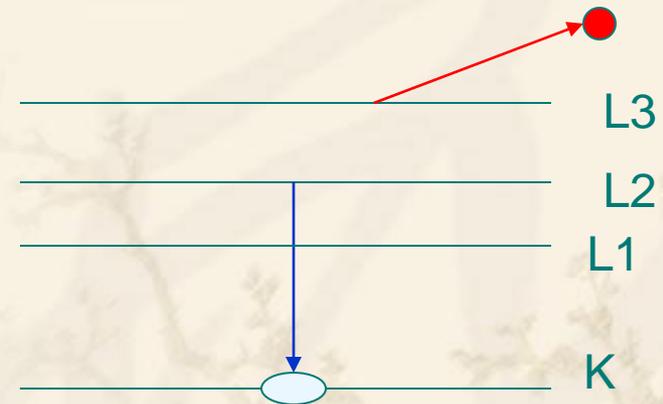
- ❖ 垂直于表面方向上，测得的化学和原子成分随距离的变化关系。
- ❖ 相关：
 - ∞ Ar^+ 离子溅射深度剖析，采用 Ar^+ 离子刻蚀，测得的化学和原子成分随溅射时间或深度的变化关系。

偏析

- ❖ 由动力学或热力学效应，使得物种从一个区域到另一个区域的分配。
- ❖ 在表面和界面处经常观察到偏析现象。

俄歇过程、俄歇电子能谱

- ❖ 一个有内电子壳层空位的原子通过电子发射和弛豫的过程
- ❖ 俄歇跃迁：涉及指定原子壳层或支壳层的俄歇过程。
- ❖ 相关
 - ❧ 俄歇电子产额
 - ❧ 俄歇参数
 - ❧ C-K跃迁、超C-K跃迁



俄歇参数、修改型俄歇参数

- ❖ 俄歇参数：XPS中，最尖锐的俄歇峰动能减去最强光电子峰动能。 $\alpha = P(BE) - A(BE) = A(KE) - P(KE)$
- ❖ 修改型俄歇参数：XPS中，最尖锐的俄歇峰动能加最强光电子峰结合能。

$$\alpha' = h\nu + P(BE) - A(BE) = A(KE) + P(BE)$$

- ❖ 相关：

- ∞ α' 与荷电无关，与激发X射线无关。

- ∞ 俄歇峰、光电子能峰不来源于同一深度，注意z方向非均匀物质、存在微分荷电的分析

弛豫能

- ❖ 原子中电子被移出后，原子内或原子外电子重新调整相关能量。
- ❖ 不同物种有其相应的弛豫能。同一物种（物相），光电发射过程和俄歇过程有不同的弛豫能。
- ❖ 相关
 - ∞ 内部弛豫能
 - ∞ 外部弛豫能
 - ∞ 弛豫过程，原子中电子跃迁后，原子内或原子外电子重新调整状态的过程。

Coster Kronig 跃迁、超Coster Kronig 跃迁

- ❖ **CK**: 涉及来自与初始空位相同的主量子数壳层电子的俄歇跃迁;
- ❖ **超CK**: 出射电子来自与初始空位相同的主量子数壳层的**CK**跃迁, 如 $M_2M_4M_5$, $N_2N_7N_7$
- ❖ 相关

∞ 对于跃迁 WXY ,

- ❖ 俄歇为 $W \neq X = Y$;
- ❖ **CK**为 $W = X \neq Y$;
- ❖ **超CK**为 $W = X = Y$



终态

- ❖ 俄歇、X射线或光电发射过程后产生的原子态。
- ❖ 绝热近似下的终态
- ❖ 终态弛豫过程
- ❖ 相关
 - ⌘ 发射光电子、俄歇电子、X荧光的能量为终态至初态的跃迁
 - ⌘ 终态效应：终态弛豫后光电子、俄歇电子、X荧光的变化，谱峰分裂，能移。

感谢关注

- ❖ 有关表面分析词汇详见 GB/T22461;
- ❖ 使用中如有问题，请联系。

北京师范大学分析测试中心电子能谱

wuzl@bnu.edu.cn

吴正龙