

X射线光电子能谱测试规范化探讨

北京化工大学 程 斌



一、XPS测试规范化的迫切性

➤ XPS的保有量已经达到200多台套，来自不同生产商，分散在各个行业中

➤ XPS测试已经有稳定的服务领域；

➤ XPS已经开始为社会提供公正性数据

要求测量结果的一致性、可比性



二、XPS测试规范化文件

➤ JY/T 013-1996 《电子能谱仪方法通则》

➤ GB/T 19500-2004 《X射线光电子能谱分析方法通则》

两个文件关于XPS测试几乎没有差别



二 《X射线光电子能谱分析方法的规范》 由右

7.3 X射线光电子能谱（XPS）定性分析

7.3.1 XPS定性分析原理

X射线从样品中激发出的光电子涉及束缚电子能级，因而携带了各元素原子的特征信息，在谱图中呈现特征光电子谱峰。根据这些谱峰的位置和化学位移，可以获取表面元素成分、化学态和分子结构等信息。XPS能检测周期表中除氢、氦以外的所有元素，一般检测限为0.1%（原子百分数）。

7.3.2 XPS定性分析方法

如果被测样品成分是未知的，则首先应该进行宽扫描采集全谱。对绝缘样品应进行荷电校正，以鉴定样品中存在的元素。当元素被确定后，则可对选择的峰进行窄扫描，得到更精细的信息。

7.3.2.1 宽扫描

一般全谱的能量范围（结合能）应从10eV至1250eV（对于Mg K α ），或扩展到1480eV（对于Al K α ）。在这个能量范围内能获得绝大多数元素的最强峰。为提高灵敏度，一般应使用较大功率和较宽的分析器狭缝，以及中或低分辨。

7.3.2.2 窄扫描

如果测定化学位移，或者进行一些数据处理，如峰拟合、退卷积、深度剖析等，则必须进行窄扫描以得到精确的峰位和好的峰形。扫描宽度应足以使峰的两边完整，通常为10eV~30eV。为获得较好的信噪比，可用计算机收集数据并进行多次扫描，常用中分辨、宽狭缝。

7.4 X射线光电子能谱（XPS）定量分析

7.4.1 XPS定量分析原理

- 太宽泛，介绍的是原理和一般性原则；
- 词汇意义不确定，无所适从或各自理解，难以统一

依照《X射线光电子能谱分析方法通则》测试，
难以得到一致性、可比性结果



四、测试参数研讨

4.1 XPS测试参数

- 射线源
- 光电子传输模式
- 光电子减速模式
- 光电子接收方式
 - ▲ 通过能
 - ▲ 驻留时间
 - ▲ 扫描步长、次数、宽度

单色化AlK α

Thermofisher、岛津
磁透镜模式

CAE

Chaneltron或
多通道板



4.2 谱图

■ 全谱

- 1、用于表面元素辨识
- 2、初步定量分析

■ 窄扫描谱

- 1、区分细微化学位移
- 2、高精度定量分析
- 3、C1s用于荷电效应校正
- 4、特定元素辨识



建议:

同时进行全扫描和窄扫描

窄扫描要包括全扫描上能够识别的元素和客户要求分析的特定元素，必须含C1s。



4.3 全谱 扫描宽度

➤ GB/T 19500-2004规定： $10\text{eV}\sim 1480\text{eV}$

➤ IUVSTA推荐（2002年）： $0\text{eV}\sim 1350\text{eV}$



扫描宽度0eV~1350eV较为合理

- 1350eV~1480eV没有可辨识的元素峰
- 1300eV以上背底信号非常强，对检测器有损伤



通过能

未见设置指导性原则

全谱的主要功能是快速辨识表面元素，提高通过能和X射线源功率确实能够提高峰的灵敏度有影响，但是，信背比才是峰辨识的决定因素。一味提高通过能与X射线源功率并不能无限提升峰辨识度。

推荐：全谱最高峰在 $\sim 10^6$ cps的通过能



扫描次数、步长

IUVSTA推荐：步长： 0.4eV ，多次扫描

目的：计算峰面积

1、步长 0.4eV 取谱时间较长，2、全谱定量精度较差。

忽略全谱定量功能，推荐：扫描步长 1eV ，扫描次数单次或2次（配合驻留时间）



4.4 窄扫描谱

通过能

表1 ESCALAB250XPS（编号A1228）通过能对Ag3d5测试结果的影响

通过能/eV	峰面积/(cps×eV)	半峰宽/eV
10	1.5×10^5	0.64
20	6.0×10^5	0.73
30	12.0×10^5	0.85
50	26.6×10^5	1.17



通过能30eV比通过能20eV取谱的半峰宽增加了0.1eV，分辨率并没有实质性的变化。但是，峰面积却增加了一倍，灵敏度大大提高。

推荐：30eV



驻留时间、扫描次数

采谱时间=驻留时间×扫描次数

设定采谱时间不变，考察不同“驻留时间”与“扫描次数”的组合对谱图质量的影响。



表2 ESCALAB250XPS（编号A1228）取谱时间与方式对谱图噪音的影响

驻留时间/ms	扫描次数	采谱时间/s	取谱总时间*/s	噪音评价
20	5	40	131	352
	10	80	270	235
50	2	40	80	325
	4	80	152	237
100	1	40	68	317
	2	80	152	244

*从开始采谱到完成采谱所用时间。手动记录，精确度不高。

$$\text{噪音评价: } \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - X_{FTi}|}{n}$$

n 为谱图取点总数，数 X_i 为每个点的计数率， X_{FTi} 为谱图进行傅里叶滤波后每个点的计数率。



1、采取短驻留时间，多次扫描方式，在取谱初期的谱图质量并不好。取谱时间增加，效果好于长驻留时间，扫描次数降低的采谱模式。

2、长驻留时间，扫描次数少的扫描模式，在取谱初期谱图质量好



扫描宽度

GB/T 19500-2004 10eV~30eV

除少数情况外，习惯上取20eV

扫描步长

习惯上取0.05eV，兼顾分辨率与时间



4.5 价带谱

特点：信号弱

对策：1、提高通过能
2、增加扫描次数，降低噪音



Ag价带谱

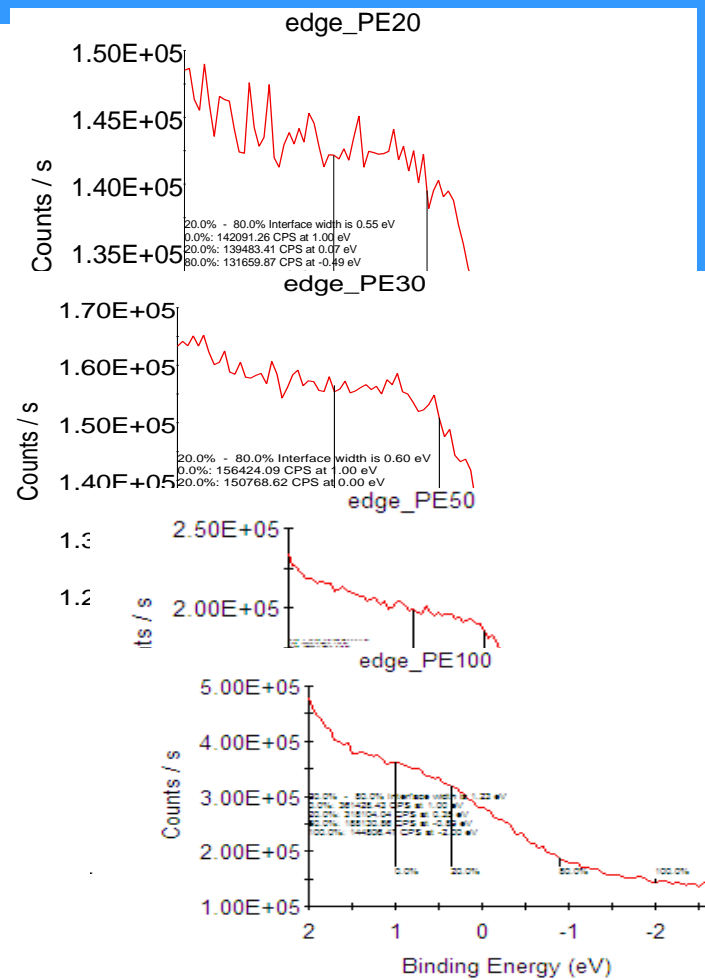


表3 ESCALAB250XPS（编号A1228）通过能对Ag费米边宽度测试结果的影响

通过能/eV	Ag费米边宽度/eV
20	0.55
30	0.60
50	0.77
100	1.23



提高通过能， 1、价带谱分辨率降低；
2、费米边加宽

推荐：通过能与窄扫描相同，多次扫描。



4.5 俄歇谱

尚未见相应的标准规范其测试

- 俄歇参数对判定某些元素的结合态有着不可替代的作用。
- 已经有大量基础研究工作
- 有社会需求

建议： 立项进行研究



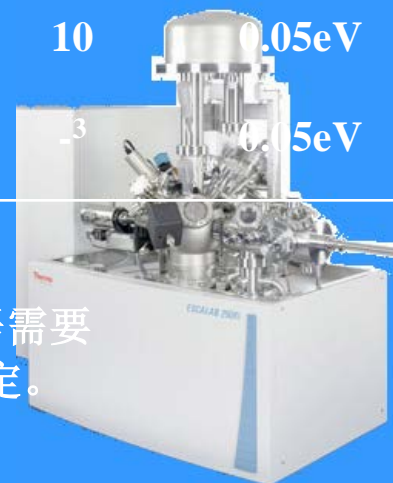
五、XPS测试参数设定

表4 推荐测试参数

同时测试全谱、窄扫描谱。窄扫描谱必须包括C1s。以窄扫描进行定量分析

参数	取谱范围	减速模式	传输模式	通过能*	驻留时间	扫描次数	扫描步长
全谱	0~1350eV	CAE	磁透镜模式	100eV	100ms	1	1eV
窄扫描谱	20eV ¹	CAE	磁透镜模式	30eV	20ms	10	0.05eV
价带谱	- ²	CAE	磁透镜模式	30eV	20ms	3	0.05eV

¹少数情况下，根据需要扩展；²价带谱取谱范围建议-5eV~20eV，可根据需要扩展；³扫描次数以能够满足分析需求。*多通道板检测器可根据情况设定。



敬请同行研讨

