



Tutorial of qualification & quantification in XPS XPS定性定量分析概述

简介

X-光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy 简称XPS), 又称化学分析用电子谱(ESCA), 是一种常规的表面表征手段, 除了可以表征材料的组成成分外, 还可以表征各组成成分所处的化学状态, 还有可定量的表征每种化学状态的相对含量; 因而XPS广泛地应用于材料研究的各个领域。

基本原理

XPS利用X-射线照射样品表面, 常用的X-射线源是Al-K α 射线单色源, 能量为1486.6eV, 激发原子内层能级电子跃迁, 逃逸出样品表面, 由于光电子携带样品的特征信息(元素信息、化学态信息等), 通过测量逃逸电子的动能, 就可以得知样品中的元素组成和化学态信息。如右图1和图2所示。

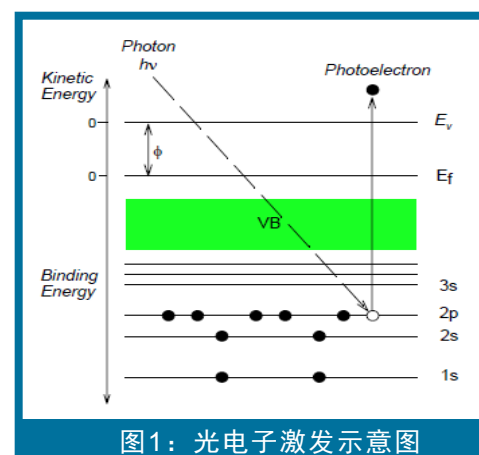


图1: 光电子激发示意图

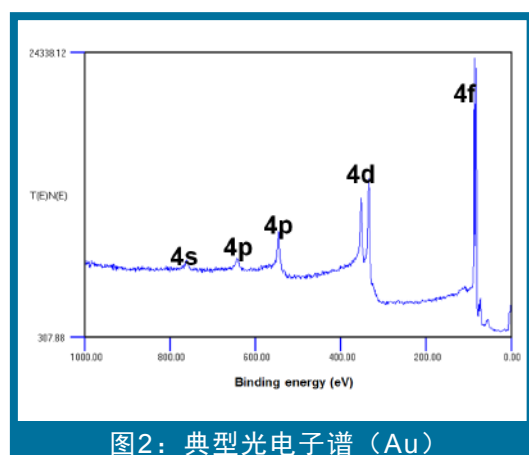


图2: 典型光电子谱 (Au)

定性与定量分析

元素定性分析:

不同的原子外层电子所处的能级不同, 其键合能自然也不一样; 因而通过扫描样品表面飞出的光子动能, 根据动能和键合能的关系:

$$B. E = h\nu - K.E - W.F$$

$$B. E \text{ --- 键合能}$$

$$h\nu \text{ --- X光动能 (1486.6eV)}$$

$$K.E \text{ --- 特征光电子动能}$$

$$W.F \text{ --- 谱仪功函数}$$

测定样品光电子的键合能; 即通过采集样品表面全谱图, 根据谱峰键合能所处的位置, 来确定的样品的组成; 以ULVAC-PHI的数据处理软件MultiPak为例, 该软件集成了元素的键合能的标准谱库, 具备元素自动识别功能, 方便元素的定性分析。如右图3所示, 不同分析位置上全谱图定性分析结果。

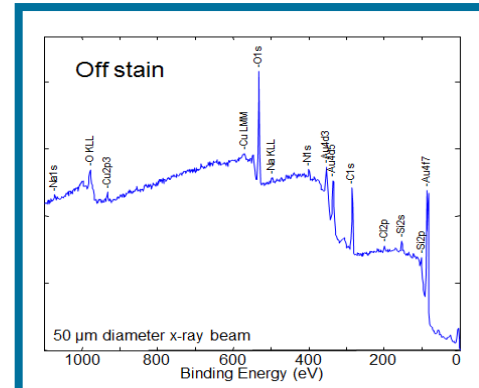


图3 b) off stain成分谱

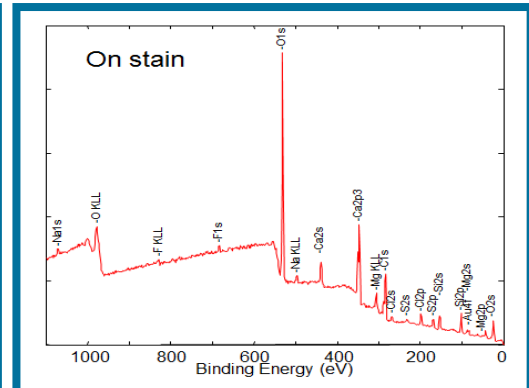


图3 c) on stain成分谱

化学态分析:

原子中芯能电子所处的化学环境不同, 在光电子结合能上会出现谱峰的化学位移; 通过对某个特定的元素进行精细谱的扫描, 就可得知该元素所处的化学环境; 右图4是典型的C1s谱, 从谱图中很容易看到元素C至少有四种不同的键合状态, 即CH, C-O, O=C-O, $\pi-\pi^*$ 。同样地, ULVAC-PHI的数据处理软件MultiPak也集成了元素的化学位移信息, 同时配合强大的数据拟合功能, 便于元素的化学态识别。

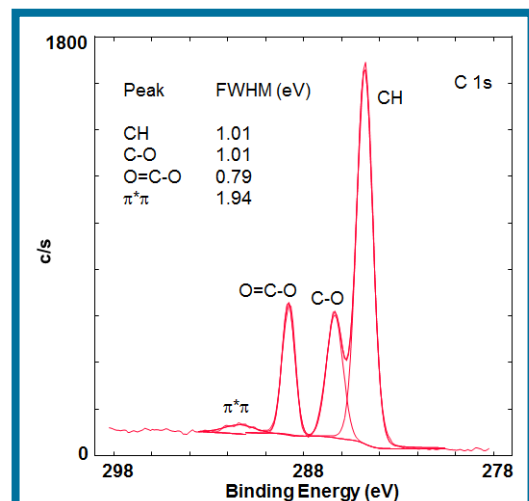


图4 C1s精细谱

定量分析:

采用相对灵敏度因子法, 对元素谱峰采用合适的背底噪音扣除方法, 如直线, Shirley等; 计算谱峰的面积; 然后每个元素谱峰灵敏度因子, 就可以得出元素相对原子百分比; 其定量分析基本原理如公式:

$$Ca = I / ASF$$

$$Ca \text{ --- 原子相对百分含量}$$

$$I \text{ --- 光电子谱峰的强度}$$

$$ASF \text{ --- 元素的相对灵敏度因子}$$

从严格意义上讲, 这里提到的定量, 只是一种半定量的分析。以ULVAC-PHI的数据处理软件MultiPak为例, 该软件集成了全部元素的灵敏度因子, 同时也包含可常规的背底扣除方法, 如shirley等, 方便用户自由选择; 且MultiPak可自动计算扣除背底后的谱峰强度, 便于元素的定量分析。图5中是MultiPak中Au元素的灵敏度因子。

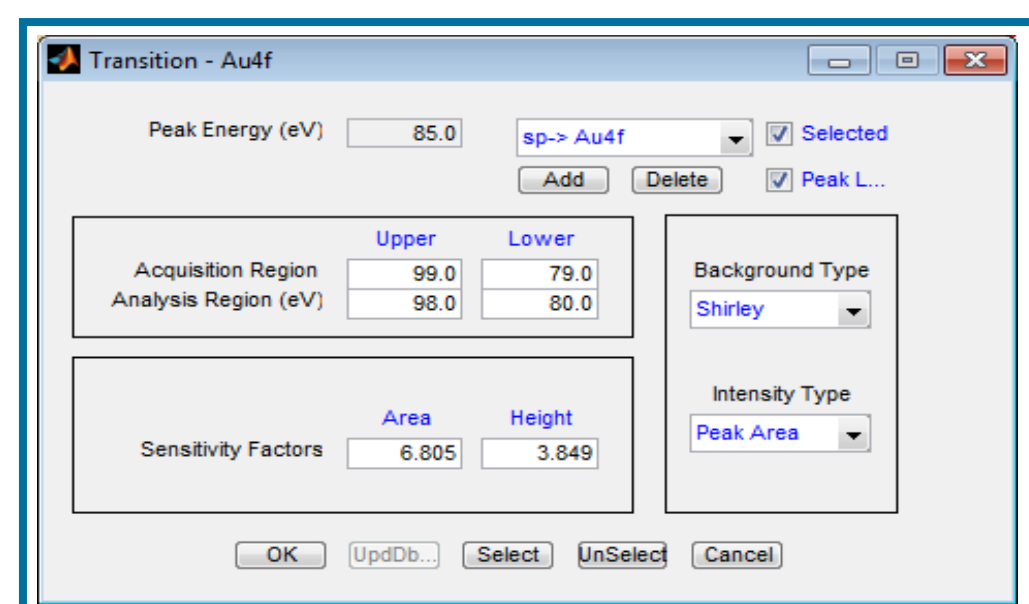


图5 元素Au的灵敏度因子

定量案例:

以含有Si/O/N样品为例, 首先采集Si/O/N的窄谱图, 然后选择相应的背底扣除方法, 如Shirley, 以O元素为例见图6, 通过拖动红色竖线, 即可完成背底扣除和峰面积选定, 同样地方法可以处理Si和N元素。对于Si2p/O1s/N1s灵敏度因子分别为0.368/0.733/0.499, 根据上面定量原理, 利用MultiPak很容易获得Si/O/N原子百分比见图7。

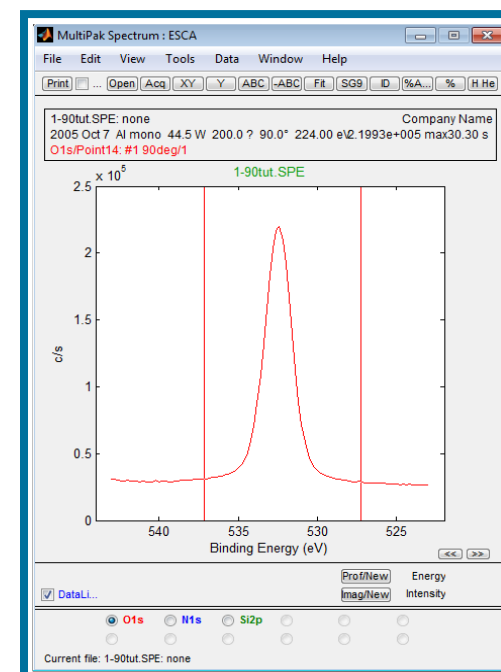


图6 O1s背底扣除和峰选定

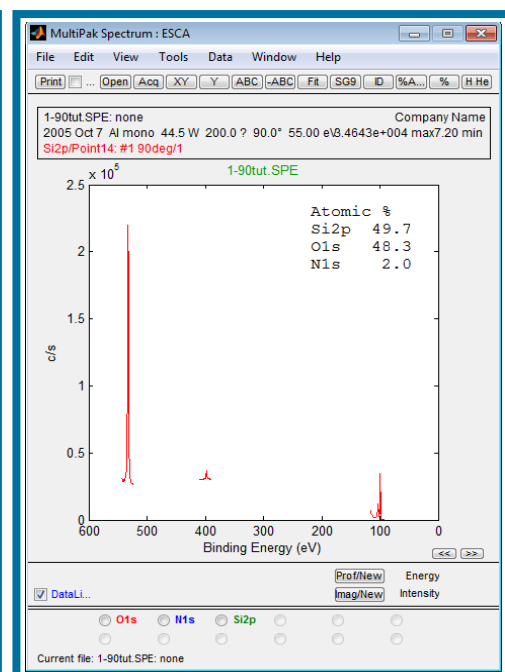


图7 Si/O/N定量结果

对于某些特定样品, 不同元素主谱(最强峰)之间会存在相互干扰或重叠, 这个时候可以采集没有干扰得次强峰, 对样品成分进行定量分析。右图8和图9含有Ag/C/S同一样品的同一次测量结果, 分别使用两种不同的方式进行定量, 即采用Ag3d/C1s/S2p和Ag3p3/C1s/S2s谱峰, 可以看出对于同一元素选用不同的峰(主峰或此峰), 均可以进行准确的定量分析, 且结果与峰的选取无关。

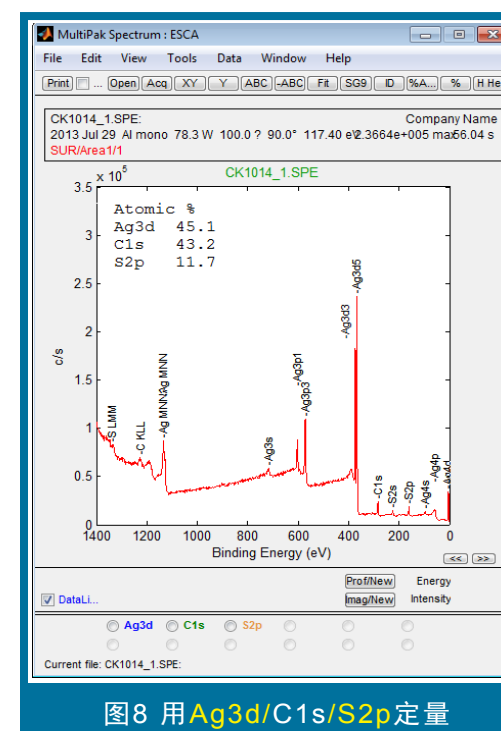


图8 用Ag3d/C1s/S2p定量

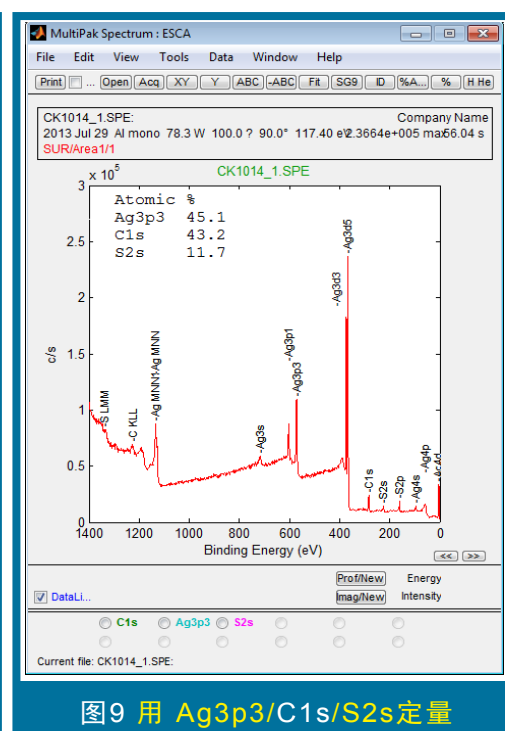


图9 用Ag3p3/C1s/S2s定量

结语

X-射线光电子能谱(XPS), 在表面分析中, ULVAC-PHI作为表面分析的领导者, 可为用户提供多种类型的扫描式X-射线光电子能谱仪, 如全自动、高性能的QuanteraII, 科研型多功能的VersaprobeII, 全自动、易用型X-TOOL; 配合其功能强大的数据后处理软件MultiPak, 让XPS的定量与定性分析简便易用。

如阁下对我们有任何问题分享, 建议或指教, 欢迎与我们联系。

技术专员: 辛国强 (电话: 186-1031-4866)

宋 维 (电话: 186-1230-0780)

鲁德凤 (电话: 185-0043-0969)

mail: Sales@coretechint.com