



X射线光电子能谱简介



X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

汇报人：朱兴旺

2018年04月24日





参考文献



1. John F. Watts, John Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, 2003.
2. 吴正龙译, 《表面分析(XPS 和 AES) 引论》, 华东理工大学出版社, 2008.
3. 辛勤, 罗孟飞, 《现代催化研究方法》, 科学出版社, 2009.
4. Siegfried Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*, Springer, 2013.
5. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1992.
6. <http://staff.ustc.edu.cn/~mams/index.html> (麻茂生@USTC) 讲座课件: 《X 射线光电子能谱学》 《电子能谱及其应用》.
7. <http://www.weilindai.org/> (戴维林@FDU) 讲座课件: 《XPS 技术及其在化学中的应用》.
8. 研之成理 (微信号: rationalscience) : 《XPS 原始数据处理 (含分峰拟合)》.



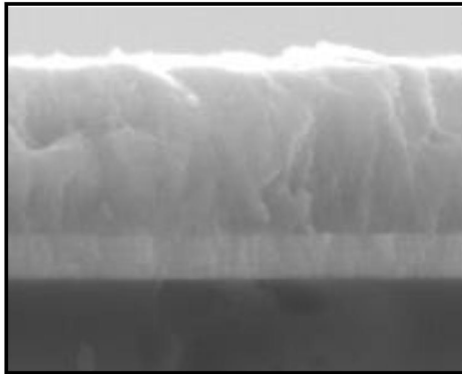


知识回顾

1. XPS 简介
2. 结合能与化学位移
3. 谱图的一般特征
4. 定性分析方法
5. 分峰拟合
6. 不当实例
7. 价带谱图处理
8. 预约



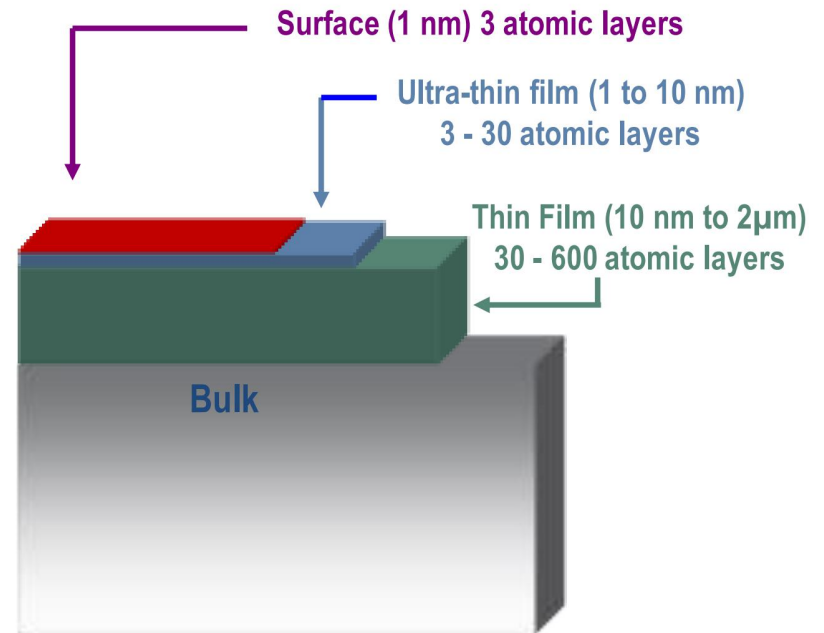
Definition of a Surface



- XPS surface analysis
 - What is a surface?
 - XPS measures
 - Surfaces using XPS and angle resolved XPS
 - Ultra-thin films using XPS and angle resolved XPS (ARXPS)
 - Thin films using XPS in combination with sputter profiling

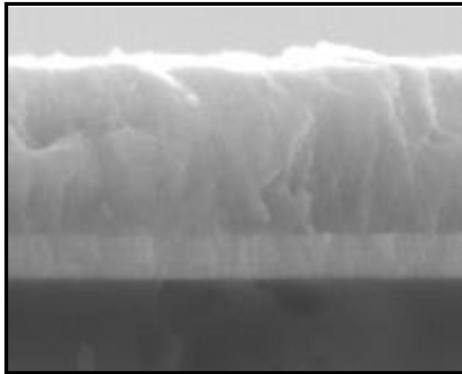
The modified layer is often far too thin to be characterized with most techniques.

The extreme surface sensitivity of XPS ensures that only the top few nanometers of the sample are analyzed.



Note: Approximate layer thickness only. Actual values depend upon materials

Definition of a Surface



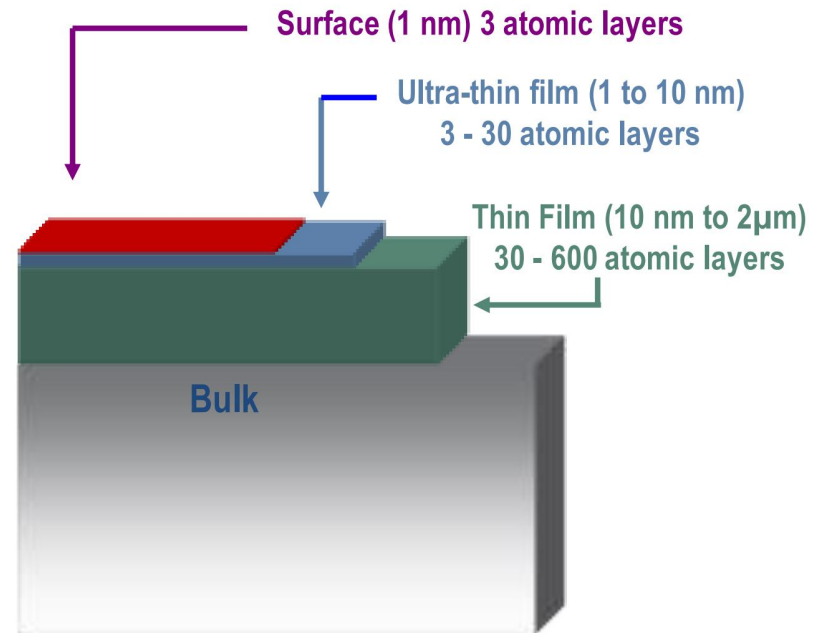
ARXPS提供以下信息:

- 超薄膜中多层膜排列顺序
- 膜层厚度
- 薄膜中元素及价态分布 (深度剖析重构)

- Surfaces using XPS and angle resolved XPS
- Ultra-thin films using XPS and angle resolved XPS (ARXPS)
- Thin films using XPS in combination with sputter profiling

The modified layer is often far too thin to be characterized with most techniques.

The extreme surface sensitivity of XPS ensures that only the top few nanometers of the sample are analyzed.

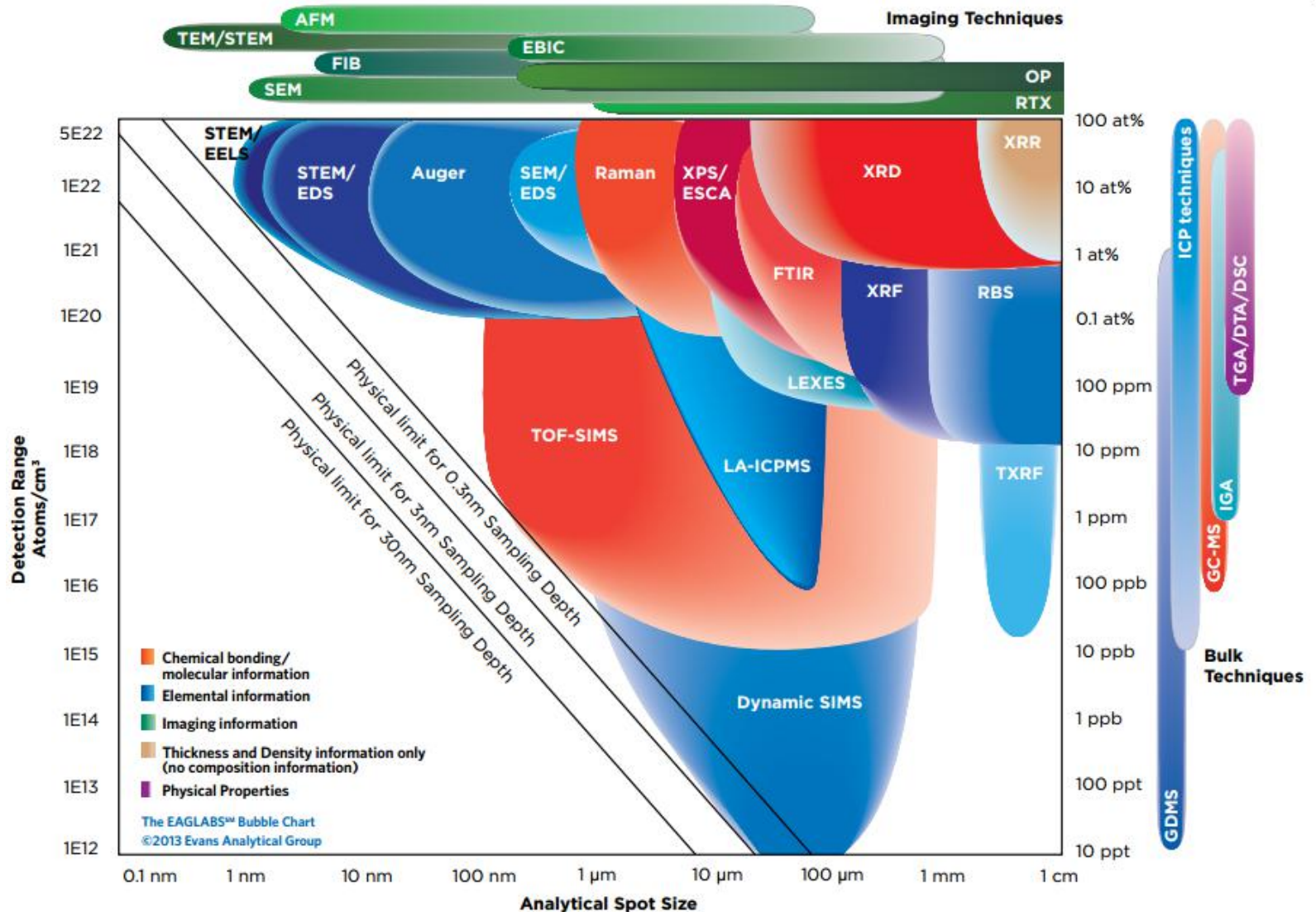




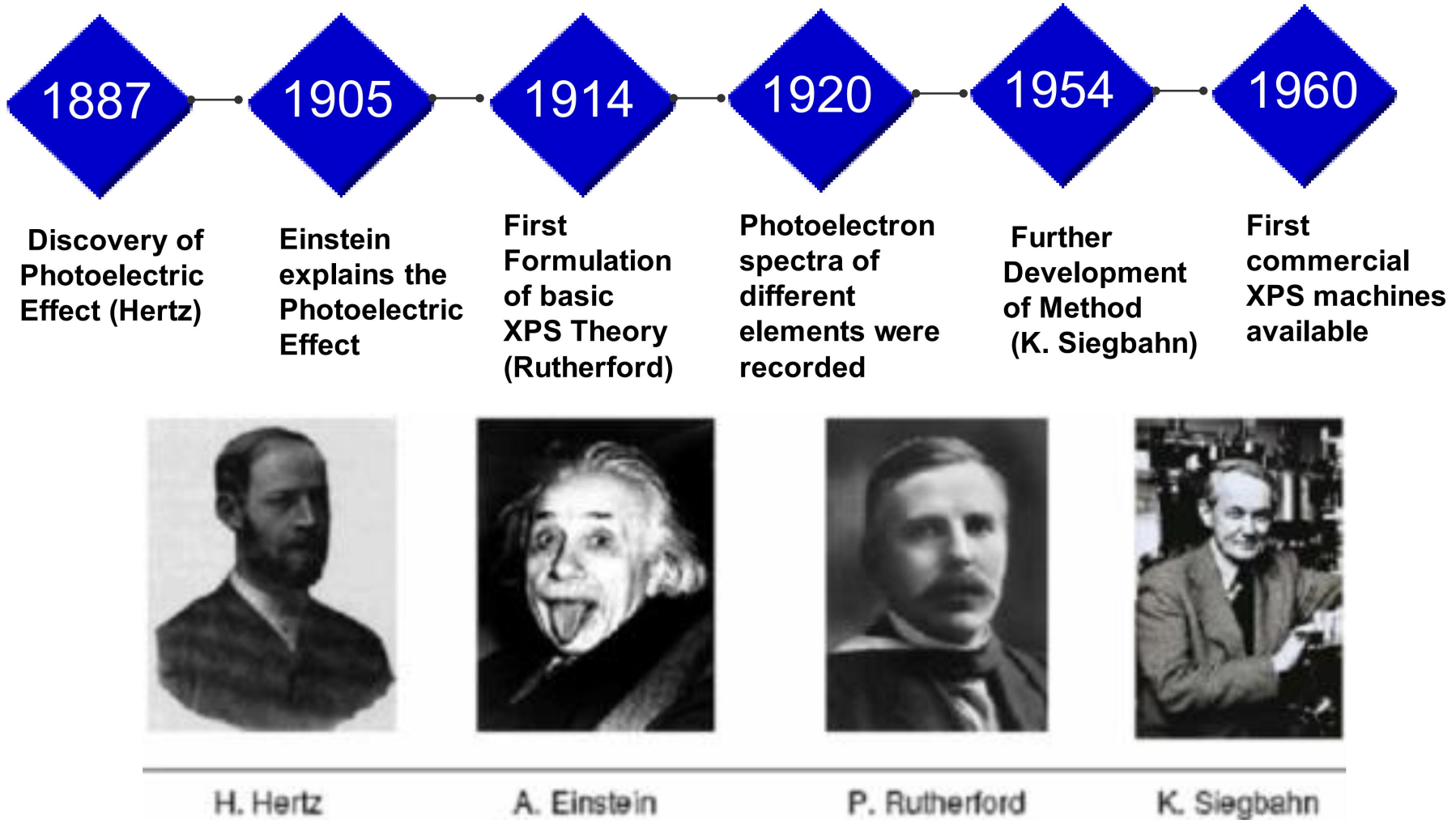
知识回顾



Spot Size and Detection Range of XPS



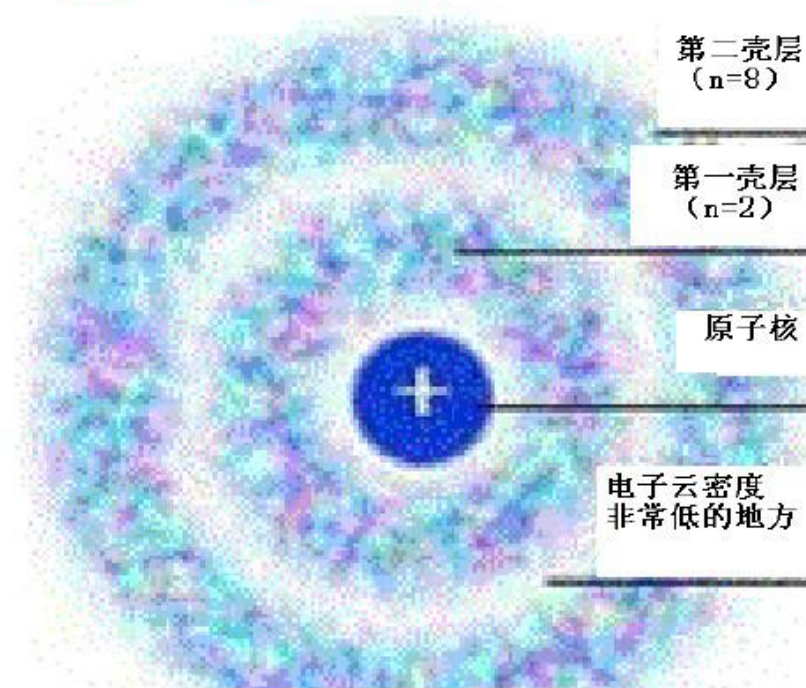
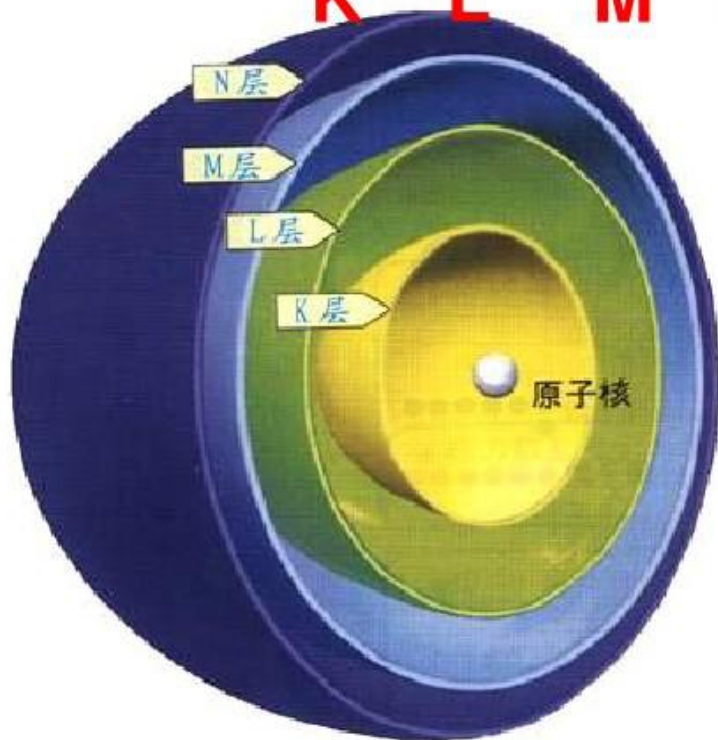
Historical Background of XPS



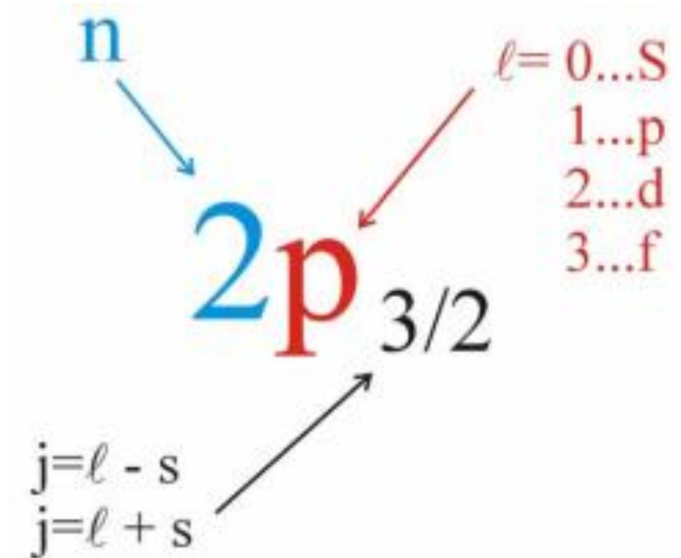
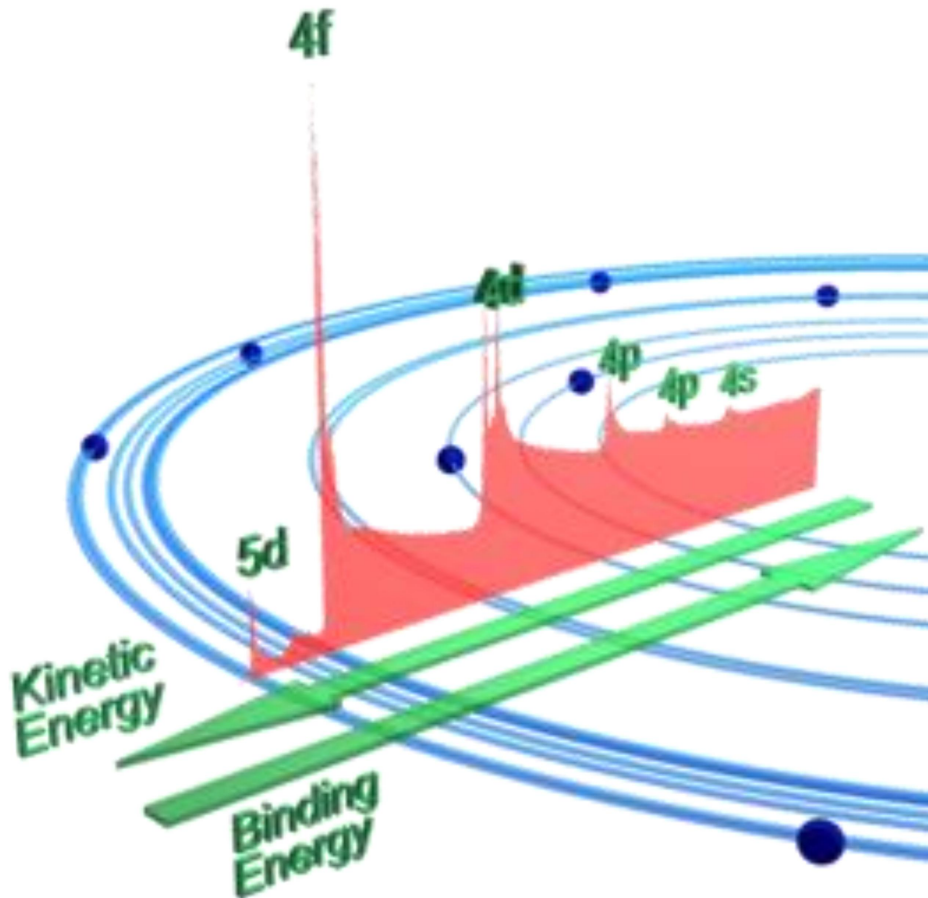
知识回顾



电子层 (n): 1 2 3 4 5 6 7 (能量逐渐升高)
K L M N O P Q



Notation of Atomic Electron Levels

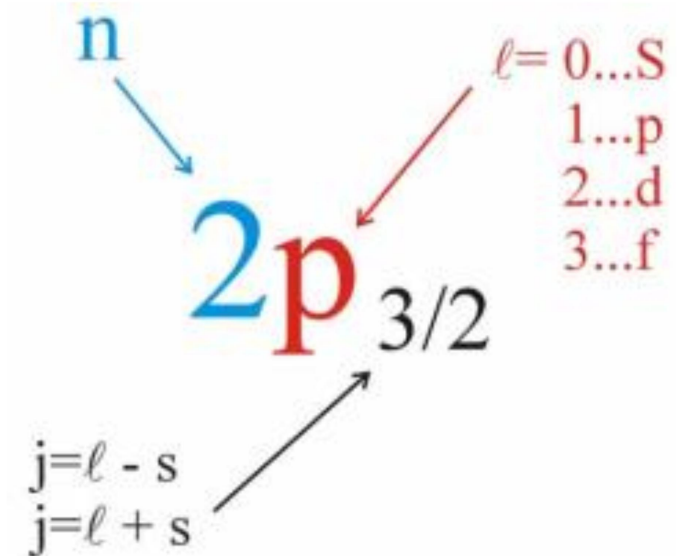


L-S Coupling ($j = |l + s|$)

Notation of Atomic Electron Levels

Relative Intensities of Doublets

Subshell	J-values	Ratio
s	1/2	--
p	1/2:3/2	1:2
d	3/2:5/2	2:3
f	5/2:7/2	3:4



L-S Coupling ($j = |l + s|$)



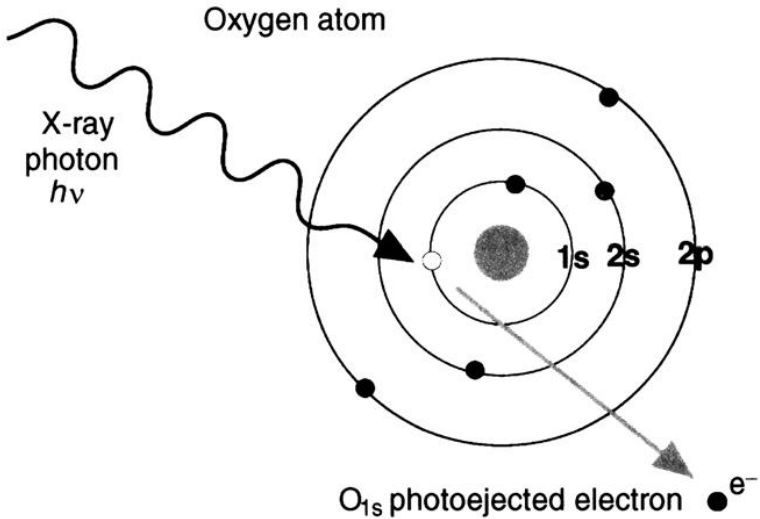
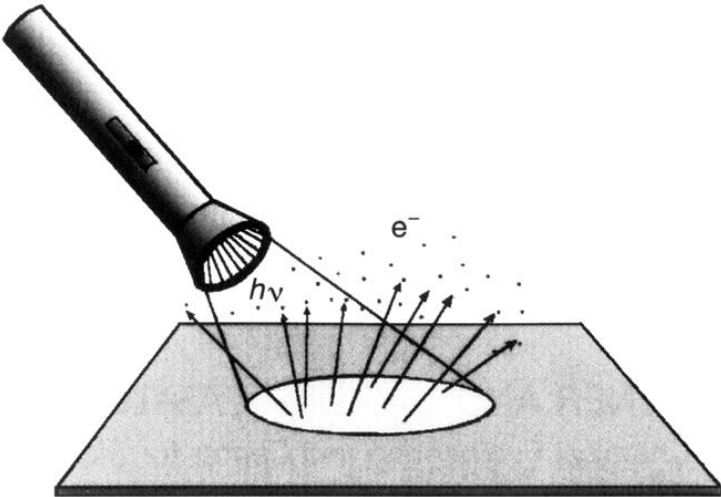
1. XPS 简介



1.1 XPS 发展历史

Photoelectric effect

Albert Einstein, Nobel Prize 1921



Photoemission as an analytical tool

Kai Siegbahn, Nobel Prize 1981

electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)

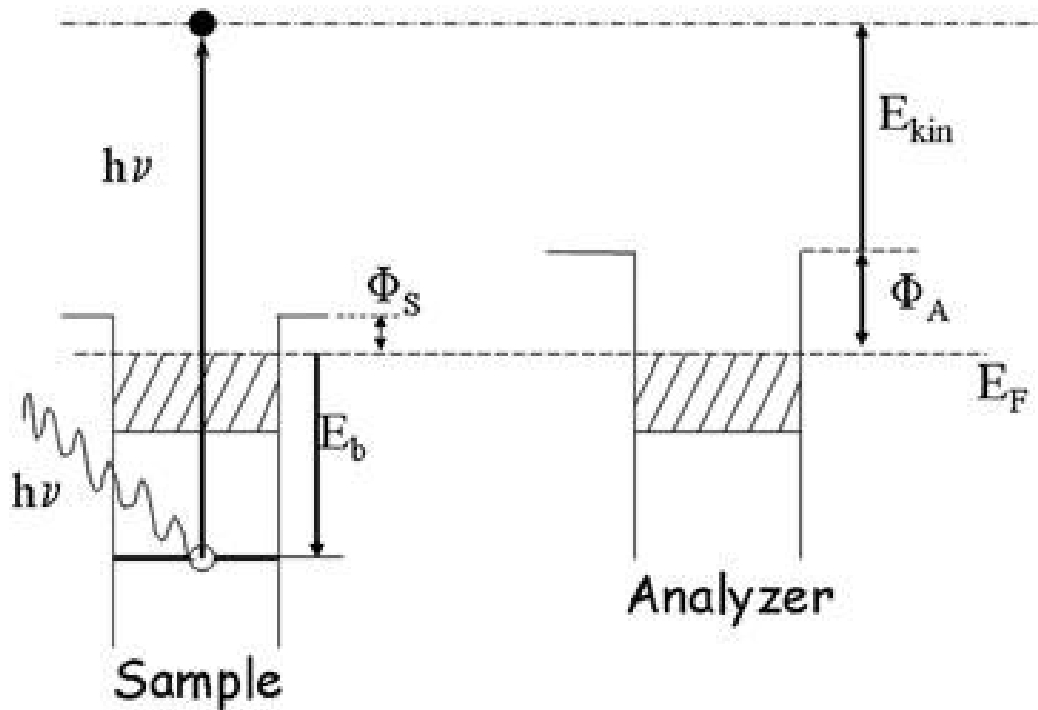
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a **surface-sensitive** quantitative technique that measures the elemental composition, empirical formula, chemical state, and electronic state.



1. XPS 简介



1.2 XPS 的原理



- 光电子的**产生** (入射光子与物质作用, 光致电离产生光电子)
- 光电子的**运输** (光电子自产生处向物质表面运输)
- 光电子的**逸出** (克服表面功函数而发射到物质外的真空中去)

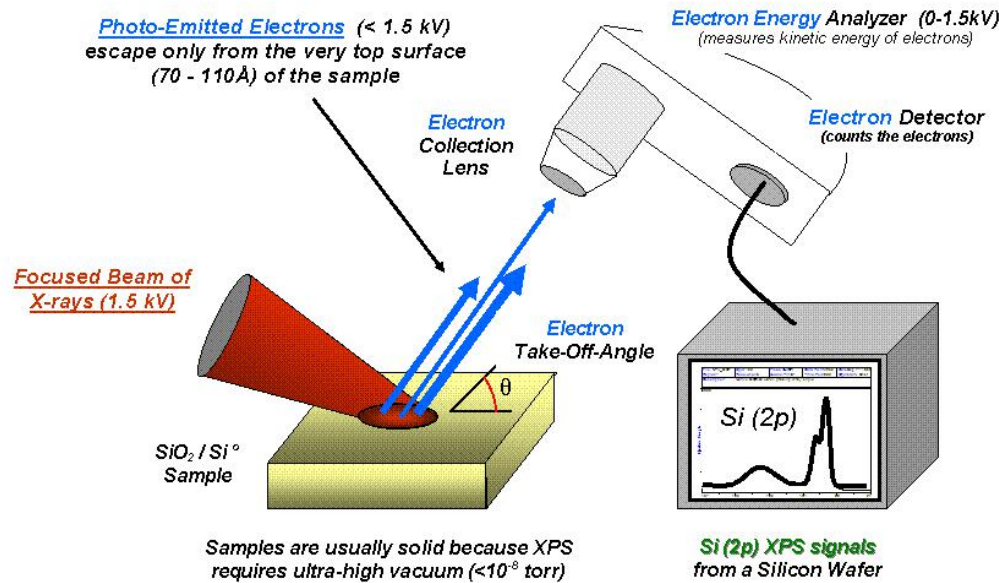
$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi_S - (\phi_A - \phi_S) = h\nu - E_b - \phi_A$$

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \phi_A$$



1. XPS 简介

1.2 XPS 的原理



- 光电子的**产生** (入射光子与物质作用, 光致电离产生光电子)
- 光电子的**运输** (光电子自产生处向物质表面运输)
- 光电子的**逸出** (克服表面功函数而发射到物质外的真空中去)

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi_S - (\phi_A - \phi_S) = h\nu - E_b - \phi_A$$

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \phi_A$$



1. XPS 简介

1.3 表面灵敏性 (surface-sensitivity)

在 X 射线光电子能谱中，尽管轰击表面的 X 射线光子可透入固体很深($\sim 1\mu\text{m}$)，但由于电子在固体中的**非弹性散射** (inelastic scattering) 截面很大，只有小部分电子保持原有特征能量而逸出表面。可被检测的无能量损失的出射电子仅来自于表面的 $1\sim 10\text{ nm}$ 。在固体较深处产生的电子也可能逸出，但在其逸出的路径中会与其它原子碰撞而损失能量，因而它们对分析是无用的 (背景信号, background)。电子能谱的表面灵敏性是在固体中输运而没有被散射的短距电子的结果。

● inelastic mean free path (IMFP, λ): 非弹性平均自由程。具有一定能量的电子连续发生两次有效的非弹性碰撞之间所经过的平均距离(nm 单位)，称为电子的非弹性平均自由程。

● attenuation length (AT) : 衰减长度. The attenuation length, which determines the surface sensitivity of XPS and AES, is thought to consist of at least two contributions, **inelastic** and **elastic scattering**. In general, the attenuation length is about **10 per cent less** than the IMFP.



1. XPS 简介

1.3 表面灵敏性 (surface-sensitivity)

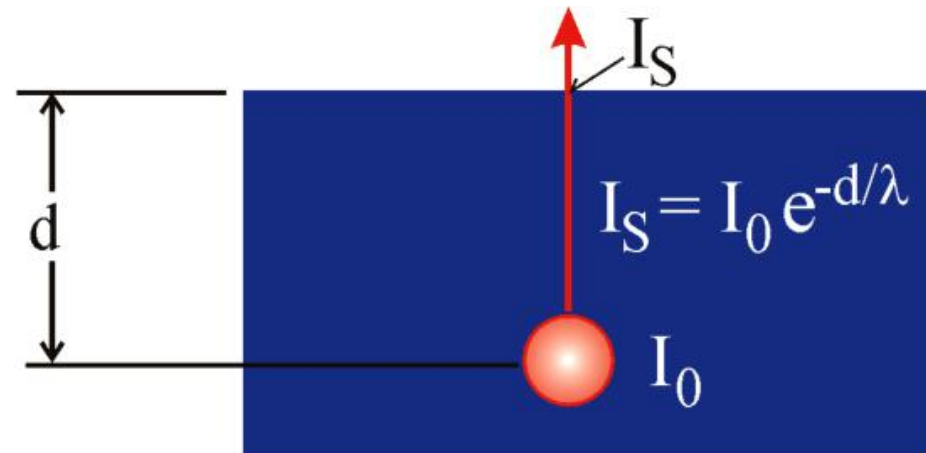
For an electron of intensity I_0 emitted at a depth d below the surface, the intensity is attenuated according to the **Beer-Lambert law**. So, the intensity I_s of the same electron as it reaches the surface is

$$I_s = I_0 e^{-d/\lambda}$$

右边积分得

$$0 \sim \lambda \Rightarrow 63\%$$

$$0 \sim 3\lambda \Rightarrow 95\%$$



1. XPS 简介

1.3 表面灵敏性 (surface-sensitivity)

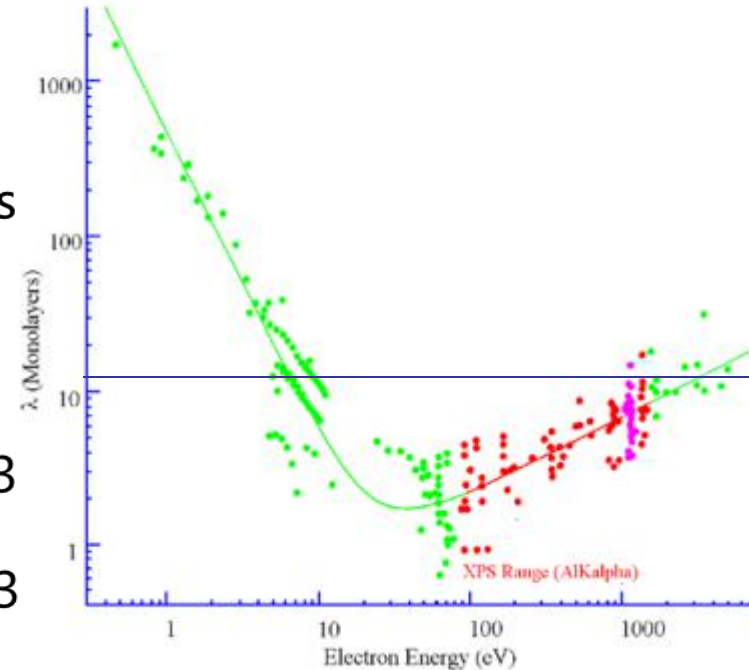
M. P. Seah 和 W. A. Dench 通过大量的实际数据，总结出以下经验公式：

- 对纯元素： $\lambda = \frac{538}{E^2} + 0.41(aE)^{1/2}$ monolayers
- 对无机化合物： $\lambda = \frac{2170}{E^2} + 0.72(aE)^{1/2}$ monolayers

式中 E 是电子能量，eV；a 是平均单层厚度，为 $(\frac{M}{\rho N_{AvO}})^{1/3}$ （一般可认为 0.3 nm）

- 对于硅： $\lambda = 0.41(aE)^{0.5} = 8$ 单层，即 $\lambda = 2.2$ nm， $3\lambda = 6.6$ nm
- 对于二氧化硅： $\lambda = 0.72(aE)^{0.5} = 13$ 单层，即 $\lambda = 3.3$ nm， $3\lambda = 9.9$ nm

综上所述以及右边的图片，我们便可以知道 XPS 具有**表面灵敏性**（1-10 nm）这一特点。



“Universal Curve” for IMFP



2. 结合能与化学位移

2.1 结合能 (binding energy) 理论

结合能的定义：电子的结合能 (E_B) 代表了原子中电子 (n, l, s) 与核电荷 (Z) 之间的相互作用强度。

电子结合能：将电子从它的量子化能级移无穷远静止状态时所需的能量，也称电离能

2.2 化学位移 (chemical shift)

如方程 $E_B = E^f(n-1) - E^i(n)$ 所表明，初态和终态效应都对观察的结合能 E_B 有贡献。初态即是光电发射之前原子的基态。如果原子的初态能量发生变化，例如与其它原子化学成键，则此原子中的电子结合能 E_B 就会改变。 E_B 的变化 ΔE_B 称为化学位移。



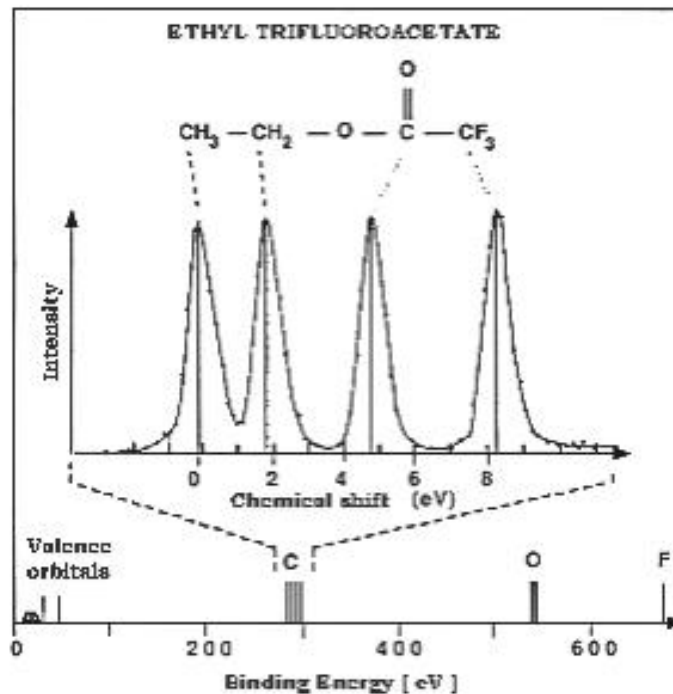
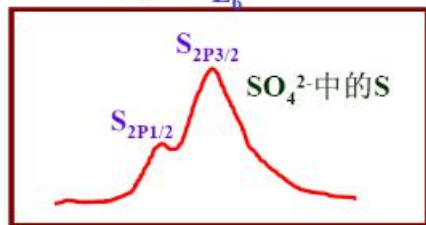
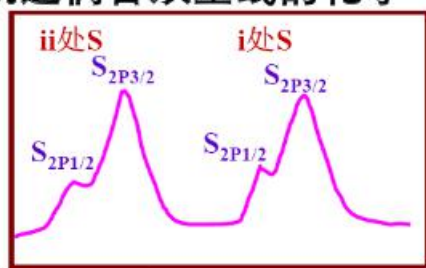
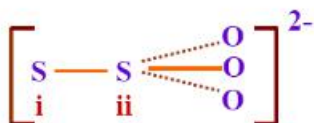
2. 结合能与化学位移

2.2 化学位移

化学环境：

- 1) 与它结合的元素种类和数量不同
- 2) 原子具有不同的价态

双重线之间的能量间距随原子序数的增大而增加，对于同一元素，自旋-轨道耦合双重线的化学位移是非常一致的。



【例】三氟醋酸乙酯中C1s轨道电子结合能位移。
 聚合物中碳C 1s轨道电子结合能大小顺序：
 $C-C < C-O < C=O < O-C=O < O-(C=O)-O$
 这与初态效应是一致的。由于随氧原子与碳原子成键数目的增加，碳将变得更加正电荷，导致C1s结合能 E_B 的增加。

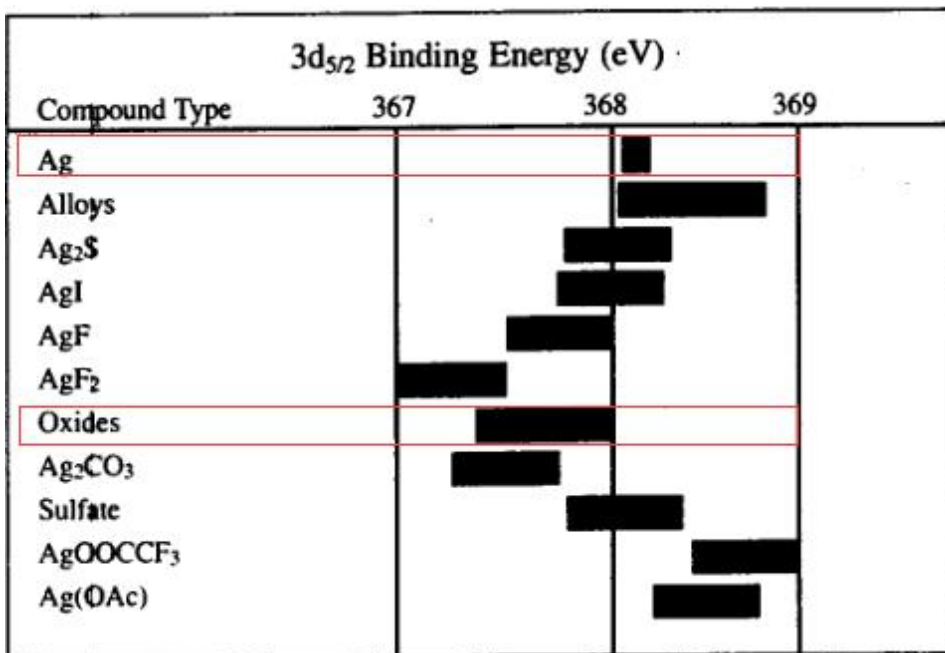
一般来说，元素的氧化态越高，其从元素中射出的光电子的 E_B 亦会增加



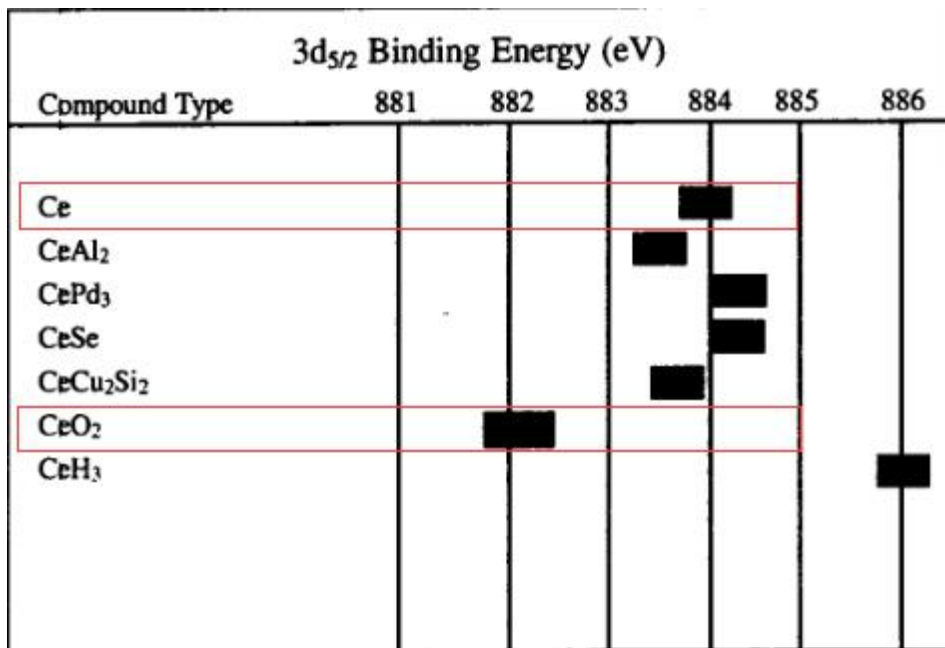
2. 结合能与化学位移



一些反例



Ag



Ce



2. 结合能与化学位移

2.3 终态效应

● 弛豫效应

在光电离过程中由于体系电子结构的重新调整，弛豫作用使得 XPS 谱线向**低结合能**方向移动。

● 多重分裂(multiplet splitting)

当原子或自由离子的价壳层 (valence band) 拥有自旋未配对的电子，那么光致电离所形成的内壳层空位便将同价轨道未配对自旋电子发生耦合，使体系出现不只一个终态。常常出现在稀土金属(4f 轨道上有未成对电子存在) 以及过渡金属 (3d 轨道上有未成对电子存在)。典型的有：Mn, Cr (3s levels), Co, Ni (2p_{3/2} levels), and the 4s levels of the rare earths.

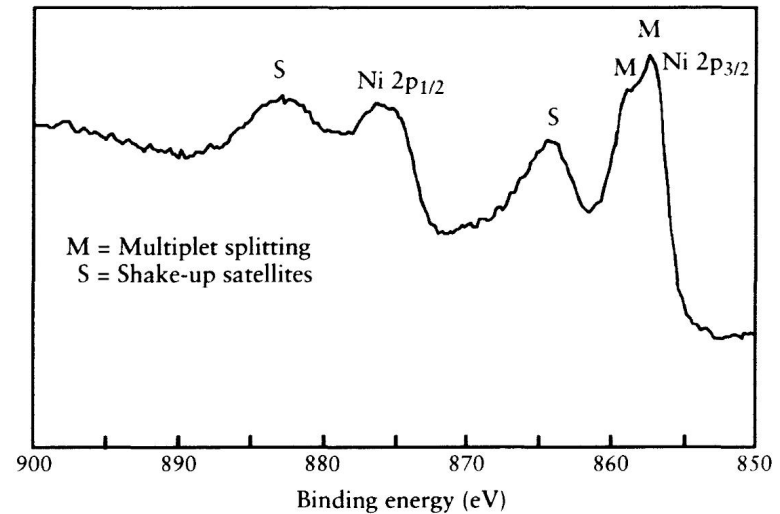


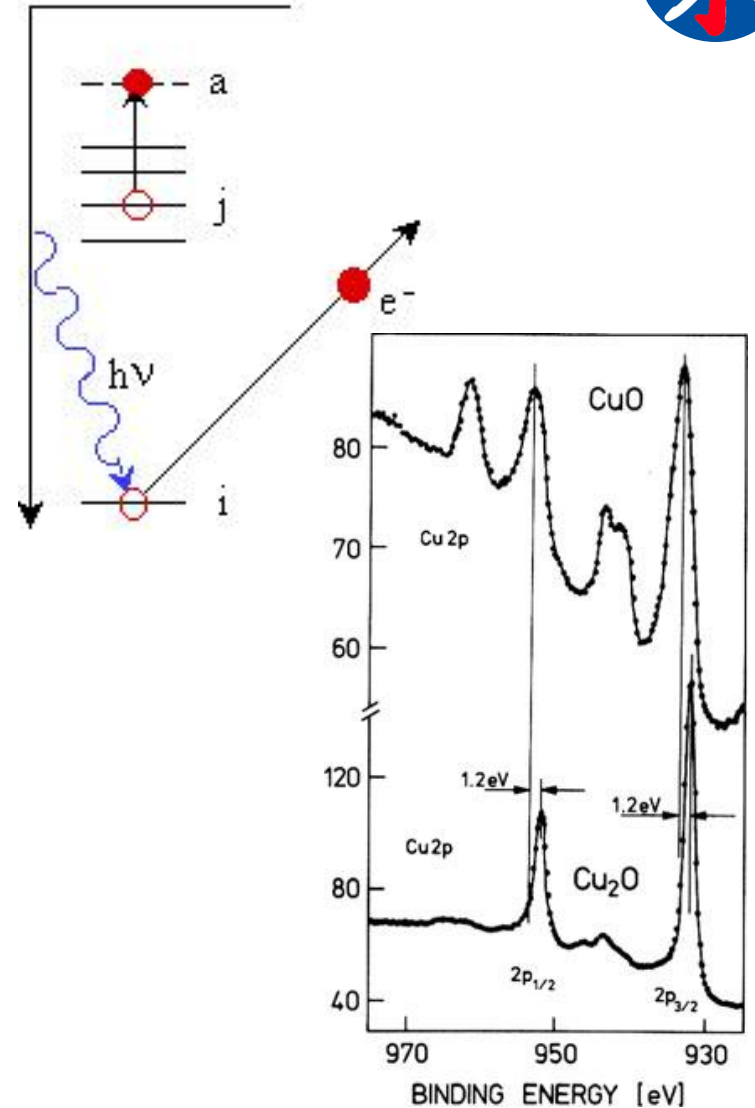
Figure 3.7 Multiplet splitting for the Ni 2p_{3/2} spectrum of NiO

2. 结合能与化学位移

2.3 终态效应

- 震激(Shake up)和震离(Shake off)

Shake-up satellites may occur when the outgoing photoelectron simultaneously interacts with a valence electron and excites it (**shakes it up**) to a higher-energy level; the energy of the core electron is then reduced slightly giving a satellite structure a few electron volts below (but above on a binding-energy scale) the core level position.





2. 结合能与化学位移

Table 3 — General guide to paramagnetic species

Multiplet splitting and shake-up lines are generally expected in the paramagnetic states below.

Atomic No.	Paramagnetic States	Diamagnetic States
22	Ti ⁺² , Ti ⁺³	Ti ⁺⁴
23	V ⁺² , V ⁺³ , V ⁺⁴	V ⁺⁵
24	Cr ⁺² , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁴ , Cr ⁺⁵	Cr ⁺⁶
25	Mn ⁺² , Mn ⁺³ , Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁵	Mn ⁺⁷
26	Fe ⁺² , Fe ⁺³	K ₄ Fe(CN) ₆ , Fe(CO) ₄ Br ₂
27	Co ⁺² , Co ⁺³	CoB, Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃ , K ₃ Co(CN) ₆ , Co(NH ₃) ₆ Cl ₃
28	Ni ⁺²	K ₂ Ni(CN) ₄ , square planar complexes
29	Cu ⁺²	Cu ⁺¹
42	Mo ⁺⁴ , Mo ⁺⁵	Mo ⁺⁶ , MoS ₂ , K ₄ Mo(CN) ₈
44	Ru ⁺³ , Ru ⁺⁴ , Ru ⁺⁵	Ru ⁺²
47	Ag ⁺²	Ag ⁺¹
58	Ce ⁺³	Ce ⁺⁴
59-70	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb compounds	
74	W ⁺⁴ , W ⁺⁵	W ⁺⁶ , WO ₂ , WCl ₄ , WC, K ₄ W(CN) ₈
75	Re ⁺² , Re ⁺³ , Re ⁺⁴ , Re ⁺⁵ , Re ⁺⁶	Re ⁺⁷ , ReO ₃
76	Os ⁺³ , Os ⁺⁴ , Os ⁺⁵	Os ⁺² , Os ⁺⁶ , Os ⁺⁸
77	Ir ⁺⁴	Ir ⁺³
92	U ⁺³ , U ⁺⁴	U ⁺⁶

可能出现多重分裂(multiplet splitting)、震激(shake up)的元素价态 (红框部分)



3. 谱图的一般特征

3.1 XPS 谱图的初级结构 (基本的并总可观察到)

●光电子谱峰 (photoelectron lines)

1. 由于 X 射线激发源的光子能量较高, 可以同时激发出多个原子轨道的光电子, 因此在 XPS 谱图上会出现多组谱峰。由于大部分元素都可以激发出多组光电子峰, 因此可以利用这些峰排除能量相近峰的干扰, 非常有利于元素的定性标定。

2. **最强的光电子线**是谱图中**强度最大、峰宽最小、对称性最好的**谱峰, 称为 XPS 的**主谱线**。每一种元素都有自己的具有表征作用的光电子线。它是元素定性分析的主要依据。

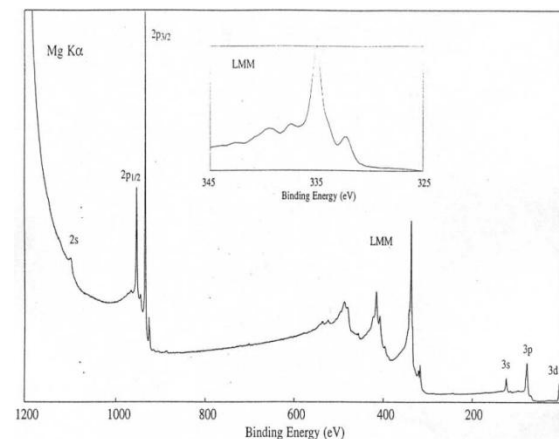
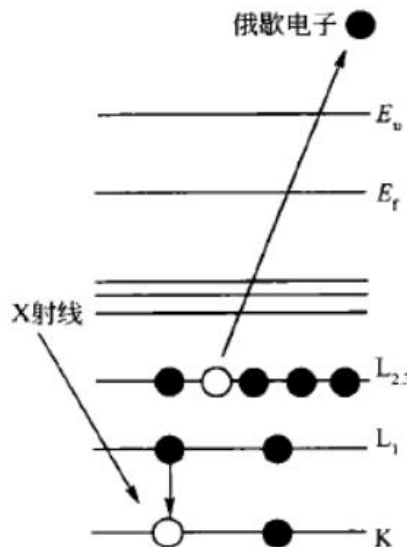
3. 此外, 由于相近原子序数的元素激发出的光电子的结合能有较大的差异, 因此相邻元素间的干扰作用很小。

●俄歇电子谱峰(Auger lines)

1. 由弛豫过程中(芯能级存在空穴后)原子的剩余能量产生。它总是伴随着 XPS, 具有比光电发射峰更**宽**和更为**复杂**的结构, 其动能与入射光子的能量 $h\nu$ 无关。

2. 在 XPS 中, 可以观察到 KLL, LMM, MNN 和 NOO 四个系列的俄歇线。

3. 俄歇电子峰多以谱线群的形式出现。



3. 谱图的一般特征

3.2 XPS 谱图的次级结构 (依赖于样品的物理和化学性质)

- 震激谱线(shake-up lines)
- 多重分裂(multiplet splitting)
- 能量损失谱线(energy loss lines)

The final type of loss feature to be considered is that of **plasmon losses**. These occur in both Auger and XPS spectra and are specific to **clean metal surfaces**. They arise when the outgoing electron excites **collective oscillations** (集体振荡) in the conduction band electrons and thus suffers a discrete energy loss (or several losses in multiples of the characteristic plasmon frequency, about 15 eV for aluminium).

用途: 金属纳米粒子的 XPS 图.

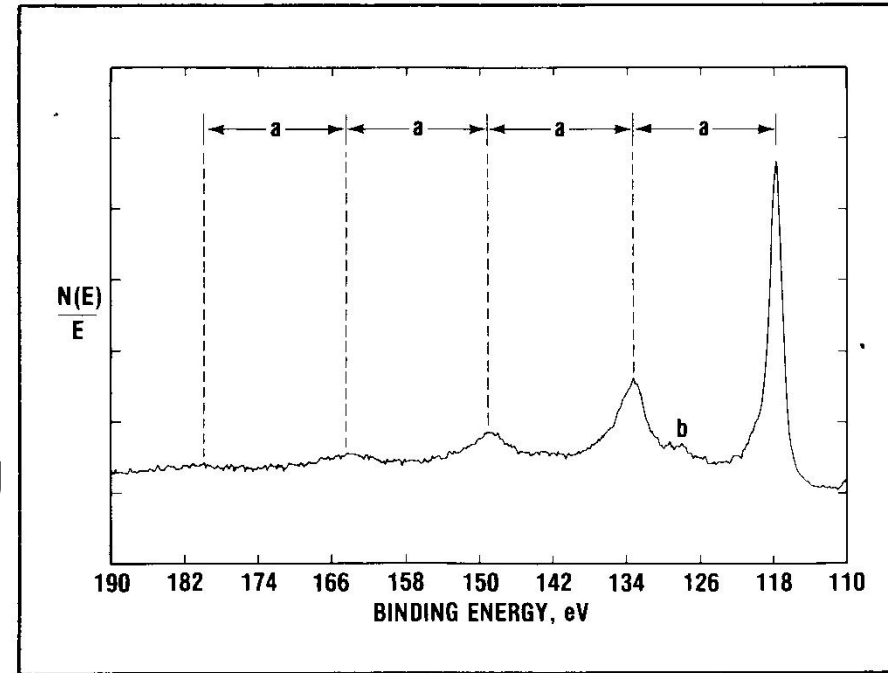


Figure 12. Energy loss (plasmon) lines associated with the 2s line of aluminum ($a = 15.3\text{eV}$; note surface plasmon at b).



4. 定性分析方法

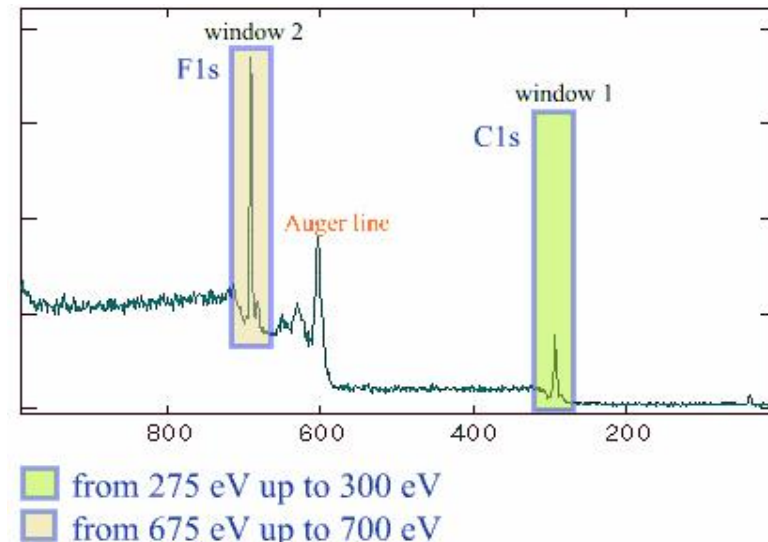
4.1 元素组成鉴别

● 数据采集- 全扫描谱(Survey scan)

1. 因 C, O 是经常出现的, 所以首先识别 C, O 的光电子谱线, Auger 线及属于 C, O 的其他类型的谱线;
2. 其次鉴别样品中主要元素的强谱线和有关的次强谱线, 利用 X 射线光电子谱手册中的各元素的峰位表确定其他强峰对应的元素, 并标出其相关峰, 注意有些元素的个别峰可能相互干扰或重叠;
3. 最后鉴别剩余的弱谱线, 假设它们是含量低的未知元素的主峰 (最强谱线);
4. 对于 p, d, f 谱线的鉴别应注意它们一般应为自旋双线结构, 其双峰间距及峰高比一般为一定值 (有助于识别元素)。p 峰的强度比为 1:2; d 线为 2:3; f 线为 3:4。

● 数据采集- 高分辨谱(Detail scan)

对感兴趣的几个元素的峰, 可进行窄区域高分辨细扫描。目的是为了获取更加精确的信息, 如结合能的准确位置, 鉴定元素的化学状态, 或为了获取精确的线形, 或者为了定量分析获得更为精确的计数, 或为了扣除本底或峰的分解或退卷积等数学处理。





4. 定性分析方法

4.2 化学态分析

- 依据:

1. 化学位移
2. 俄歇参数
3. 震激峰、多重分裂等伴峰结构

- 工具:

1. 谱图手册: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (1992)
2. Web 数据库: <http://srdata.nist.gov/xps/> (NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database)

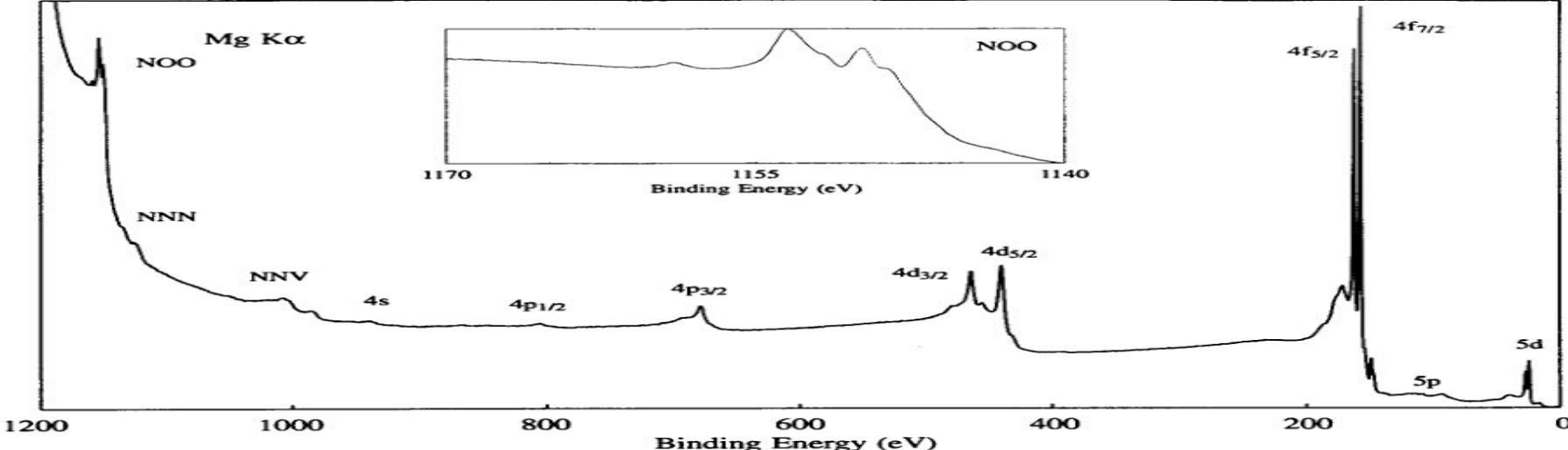




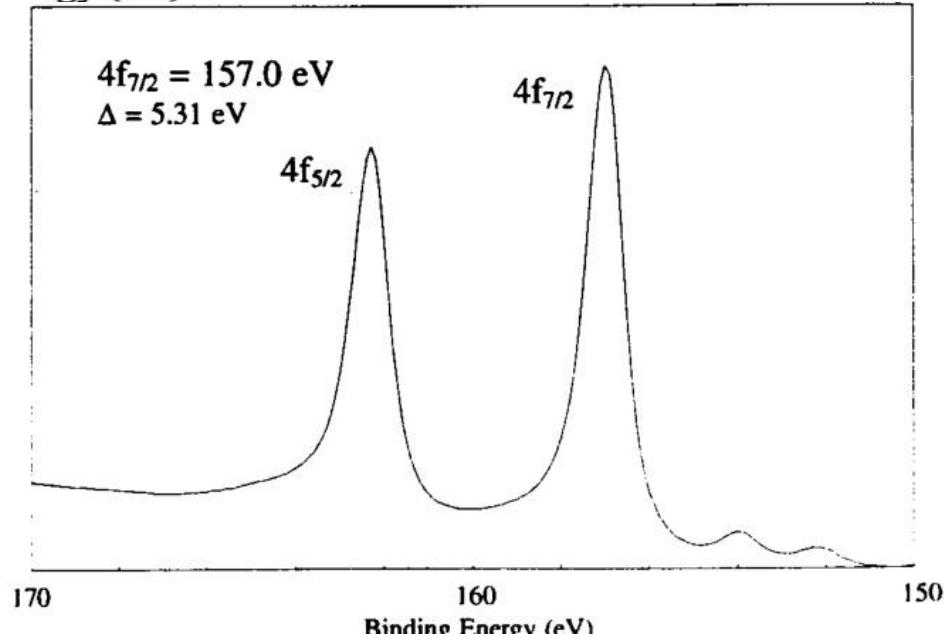
4. 定性分析方法



Bi 的全扫描谱与高分辨谱 (*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (1992) , p. 191)



Compound Type	4f _{7/2} Binding Energy (eV)						
	156	157	158	159	160	161	162
Bi		■					
Bi ₂ S ₃				■			
BiI ₃				■	■		
BiF ₃						■	
Bi ₂ O ₃				■	■		
BiOCl					■		
NaBiO ₃				■			
Bi ₂ MoO ₆			■				
Bi ₂ Ti ₂ O ₇					■		
(BiO) ₂ Cr ₂ O ₇					■		
Bi ₂ (SO ₄) ₃ · H ₂ O						■	





4. 定性分析方法



从 NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 得到数据

<https://srdata.nist.gov/xps/>

1. 点击网页左边的 “Search Menu”

- [XPS Home](#)
- [Introduction](#)
- [Search Menu](#)
- [Data Field Definitions](#)
- [Version History](#)
- [Disclaimer](#)
- [Acknowledgments](#)
- [Contact Information](#)
- [FAQs](#)
- [Rate Our Products](#)

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database

NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1

Data compiled and evaluated
by

Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell

©2012 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.

Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) [Material Measurement Laboratory \(MML\)](#). NIST is an agency of the [U.S. Department of Commerce](#)

Last updated: September 15, 2012 (Created: June 06, 2000)

[NIST Home Page](#) | [NIST Data Gateway](#) | [NIST Databases](#) | [Privacy Policy](#) / [Security Notice](#) / [Accessibility Statement](#)





4. 定性分析方法



2. 点击网页右边的“Retrieve Data for a Selected Element”

- [XPS Home](#)
- [Introduction](#)
- [Search Menu](#)
- [Data Field Definitions](#)
- [Version History](#)
- [Disclaimer](#)
- [Acknowledgments](#)
- [Contact Information](#)
- [FAQs](#)
- [Rate Our Products](#)

- ▼ XPS Home
 - ▷ Identify Unknown Spectral Lines
 - ▷ Retrieve Data for Selected Elements
 - ▷ **Retrieve Data for a Selected Element**
 - ▷ Display Wagner Plot
 - ▷ Retrieve Data for Selected Compounds
 - ▷ Retrieve Data by Scientific Citation

- 🔊 **Instructions:**
- Click on solid arrows at left to display additional choices.

©2012 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.

Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) [Material Measurement Laboratory \(MML\)](#). NIST is an agency of the [U.S. Department of Commerce](#)



4. 定性分析方法



3. 点击网页右边的“Binding Energy”和“Go to Step 2”

- [XPS Home](#)
- [Introduction](#)
- [Search Menu](#)
- [Data Field Definitions](#)
- [Version History](#)
- [Disclaimer](#)
- [Acknowledgments](#)
- [Contact Information](#)
- [FAQs](#)
- [Rate Our Products](#)

Retrieve data for a selected element.

Step 1. Choose type of data:

- Binding Energy
- Auger Kinetic Energy
- Auger Parameter
- Doublet Separation
- Surface/Interface Core-Level Shift
- Chemical Shift:

[XPS Home](#) > Retrieve Data for a Selected Element

©2012 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.

Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) [Material Measurement Laboratory \(MML\)](#). NIST is an agency of the [U.S. Department of Commerce](#)





4. 定性分析方法



4. 点击网页中的“Bi”元素

Step 2. Select an element for binding energy:

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
¹ H															² He		
³ Li	⁴ Be					Metals Transition metals Metalloids Nonmetals				⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne		
¹¹ Na	¹² Mg									¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar		
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt									
lanthanides			⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu	
actinides			⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr	





4. 定性分析方法

5. 将“4f5/2”以及“4f7/2”前打上☑，再点击“Search”

[XPS Home](#)
[Introduction](#)
[Search Menu](#)
[Data Field Definitions](#)
[Version History](#)
[Disclaimer](#)
[Acknowledgments](#)
[Contact Information](#)
[FAQs](#)
[Rate Our Products](#)

Available photoelectron line(s) for Bi: Click on checkboxe(s) and then click on Search button to retrieve data for desired line(s).

4d5/2 4f5/2 4f7/2 4p3/2 4s 5d 5d3/2 5d5/2 5p1/2 5p3/2

Search

[XPS Home](#) > [Retrieve Data for a Selected Element](#)

Instructions:

- Check the desired spectral lines and then click on Search button to retrieve data.
- Click on a heading to sort the column.
- To obtain details of the data for any line, click on the link in the right column.

©2012 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.

Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) [Material Measurement Laboratory \(MML\)](#). NIST is an agency of the [U.S. Department of Commerce](#)





4. 定性分析方法

5. 具体结果 (实例仅是“4f7/2”的BE)

Bi	4f7/2	BiF3	160.80	Click
Bi	4f7/2	Bi2(SO4)3.H2O	161.20	Click
Bi	4f7/2	BiI3	159.30	Click
Bi	4f7/2	Bi2(MoO4)3	159.50	Click
Bi	4f7/2	Bi2(MoO4)3	159.70	Click
Bi	4f7/2	Bi2O3	158.60	Click
Bi	4f7/2	Bi2O3	158.70	Click
Bi	4f7/2	Bi2O3	159.30	Click
Bi	4f7/2	Bi2O3	158.80	Click
Bi	4f7/2	Bi2O3	159.80	Click
Bi	4f7/2	NaBiO3	159.10	Click
Bi	4f7/2	BiSbO4	159.20	Click
Bi	4f7/2	BiO4V	159.00	Click
Bi	4f7/2	Bi2MoO6	158.30	Click
Bi	4f7/2	Bi2MoO6	159.60	Click
Bi	4f7/2	Ti2Bi2O7	159.70	Click
Bi	4f7/2	Bi2Cr2O9	159.60	Click
Bi	4f7/2	Bi2Mo2O9	159.80	Click
Bi	4f7/2	BiOCl	159.90	Click





5.分峰拟合



荷电效应

- 什么叫荷电校正？为什么需要进行荷电校正？

当用 XPS 测量绝缘体或者半导体时，由于光电子的连续发射而得不到电子补充，使得样品表面出现电子亏损，这种现象称为“荷电效应”。荷电效应将使样品表面出现一稳定的电势 V_s ，对电子的逃离有一定束缚作用。因此荷电效应将引起能量的位移，使得测量的结合能偏离真实值，造成测试结果的偏差。在用 XPS 测量绝缘体或者半导体时，需要对荷电效应所引起的偏差进行校正（荷电校正的目的），称之为“荷电校正”。

- 如何进行荷电校正？

最常用的，人们一般采用外来污染碳的 C 1s 作为基准峰来进行校准。以测量值和参考值(284.8 eV)之差作为荷电校正值(Δ)来矫正谱中其他元素的结合能。

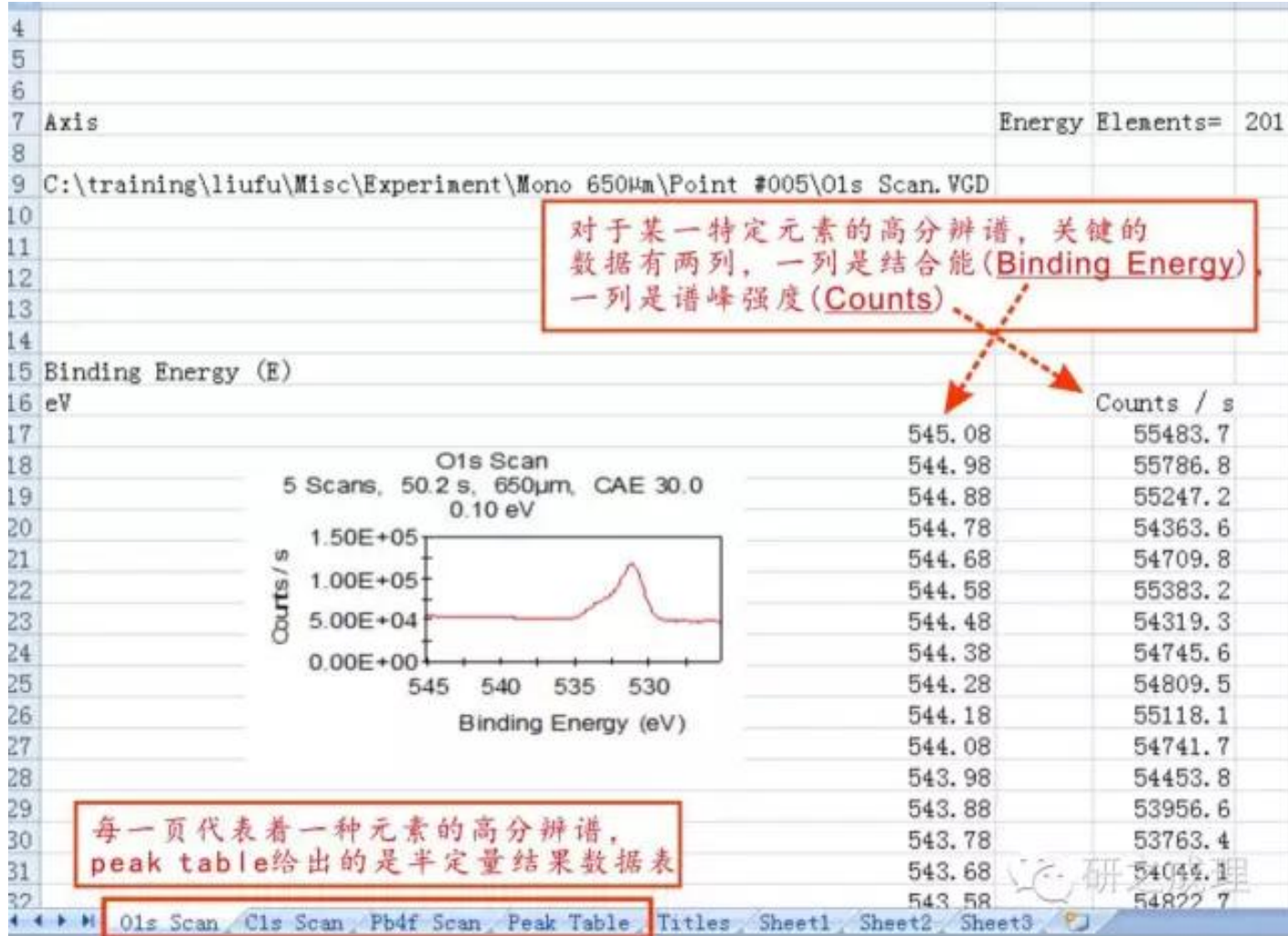
- **具体操作：1) 求取荷电校正值：**C 单质的标准峰位(一般采用 284.8 eV)-实际测得的 C 单质峰位=荷电校正值 Δ ；**2)采用荷电校正值对其他谱图进行校正：**将要分析元素的 XPS 图谱的结合能加上 Δ ，即得到校正后的峰位（整个过程中 XPS 谱图强度不变）。

将校正后的峰位和强度作图得到的就是校正后的XPS谱图。



5.分峰拟合

1. XPS 高分辨谱可以拿到什么数据?



5.分峰拟合

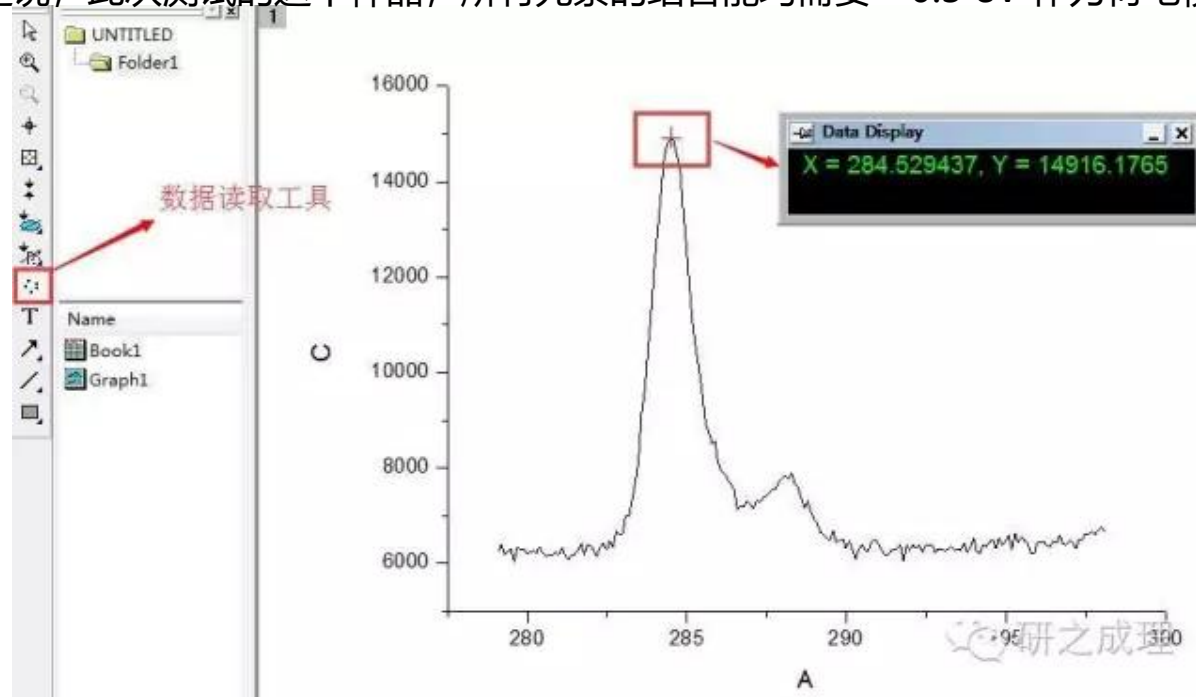


2. 荷电校正

A. 计算荷电校正值。

具体操作：将 C 1s 的数据复制到 origin 中，做成曲线图，并通过数据读取工具来识别 C 1s 谱中的峰值坐标（主要是结合能）。

以下图为例，C 1s 的结合能为 284.5 eV，而外来污染碳的标准值为 284.8 eV，因此，荷电校正值为 $284.8 - 284.5$ eV = 0.3 eV。也就是说，此次测试的这个样品，所有元素的结合能均需要 +0.3 eV 作为荷电校正从而得到准确的结合能值。



补充说明：对于样品中本身就含碳的样品，采用 C 1s 来进行荷电校正的时候一定要小心。如果样品本身导电，实际上可以不用荷电校正。如果样品本身导电性较差，而样品中又含碳，那么需要对样品进行分峰，分峰之后找到外来污染碳的谱峰，将其作为基准进行校正才是准确的（并不是哪个峰最强就将其作为基准）。实际上，荷电校正值一般不会超过 0.5 eV。如果本身含碳，也可以采用喷金的方法，以 Au 4f_{7/2} (84.0 eV) 作为基准来进行荷电校正。

5.分峰拟合

B. 对每一个高分辨谱进行荷电校正

具体操作：将各元素的元素数据（结合能与谱线强度）拷贝到 origin 中，以结合能为 X 轴，谱线强度为 Y 轴，将 X 轴加上荷电校正值对其进行荷电校正。

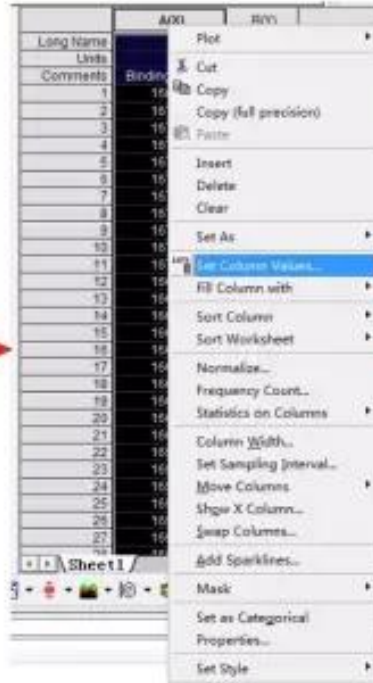
下图所示为具体操作（荷电校正值为上面所算的 0.3 eV）：

1. 将数据拷贝到 origin 中，结合能为 X 轴，谱峰强度为 Y 轴

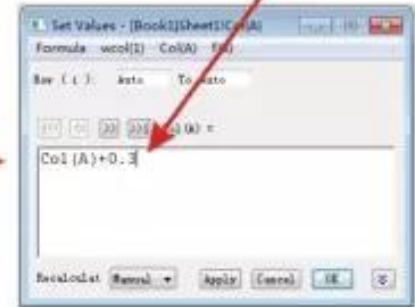
2. 选中结合能这一列，点击鼠标右键，在弹出来的菜单中点击 set column values

结合能 谱峰强度

Long Name	AOI	Counts
1	168.00	5908.43
2	167.00	5643.34
3	167.80	6701.79
4	167.70	5753.05
5	167.60	5737.01
6	167.50	5695.73
7	167.40	5642.10
8	167.30	5541.0
9	167.20	5502.15
10	167.10	5473.64
11	167.00	5462.89
12	166.90	5488.30
13	166.80	5417.06
14	166.70	5386.93
15	166.60	5400.03
16	166.50	5395.30
17	166.40	5409.27
18	166.30	5408.10
19	166.20	5429.05
20	166.10	5437.23
21	166.00	5490.84
22	165.90	5474.9
23	165.80	5505.31
24	165.70	5715.55
25	165.60	5955
26	165.50	6120.05
27	165.40	6529.85
28	165.30	6964.04



3. 设置 Col(A) = Col(A) + 0.3, 然后点击 OK 即可



研之成理

5.分峰拟合

3. XPSpeaks 分峰拟合

第一步：将数据转换为 txt 格式

具体操作：将荷电校正过之后的数据拷贝到一个新建的txt文件中。

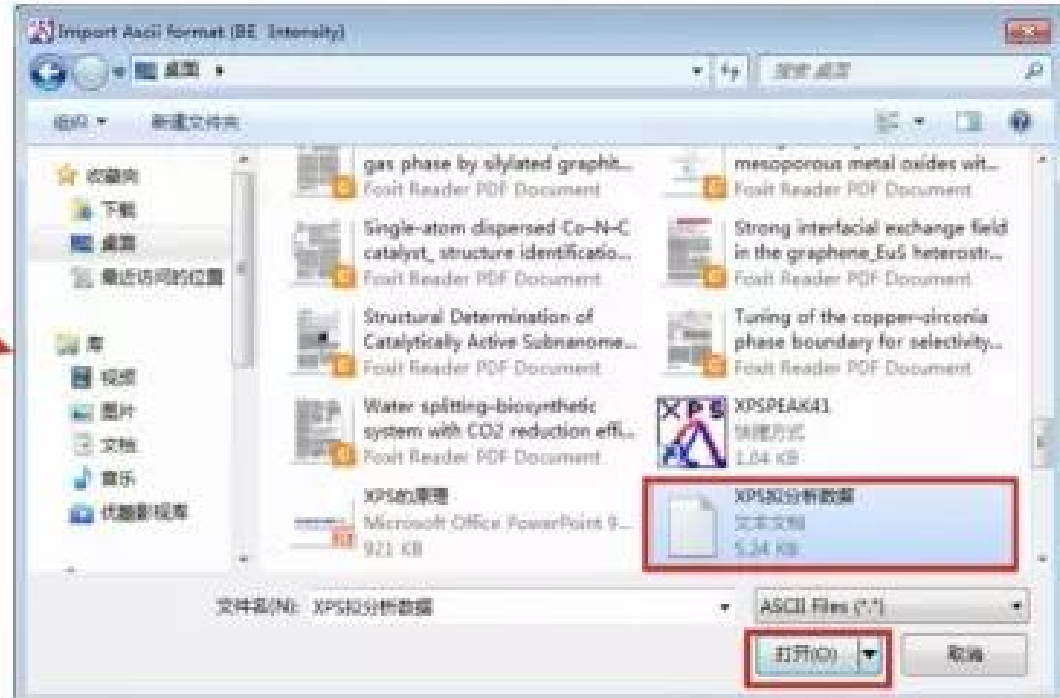
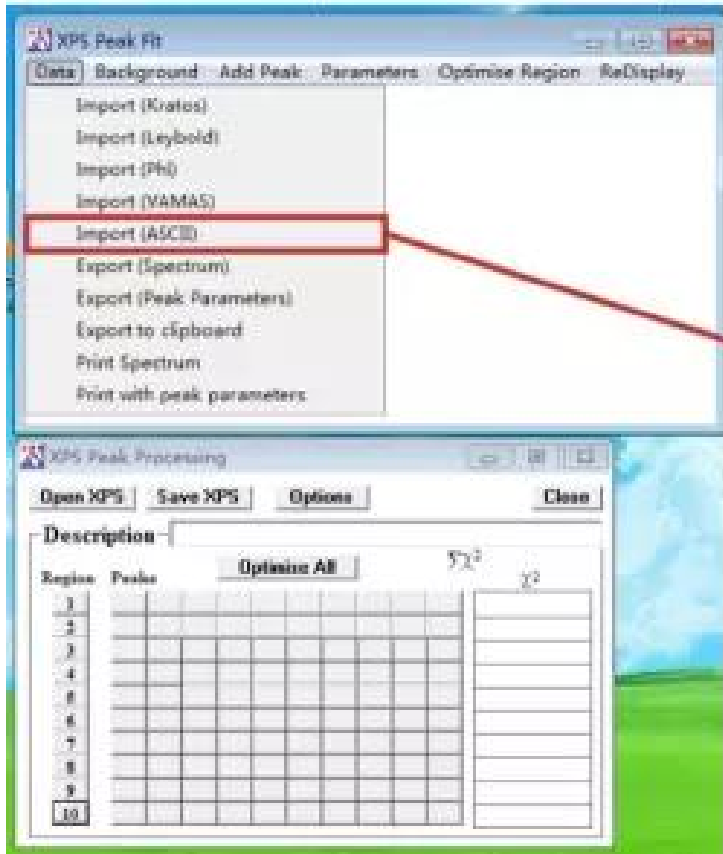
关键点：第一行要直接以数据开始，最后一行以数据结束，不能有空行或其他文字，否则将无法导入 XPSpeak 4.1 软件中。



5.分峰拟合

第二步：利用XPS peak软件导入txt文件
具体操作如下图所示：

Data-->Import (ASCII), 在弹出的窗口中找到新建的txt文档，然后打开



研之成理

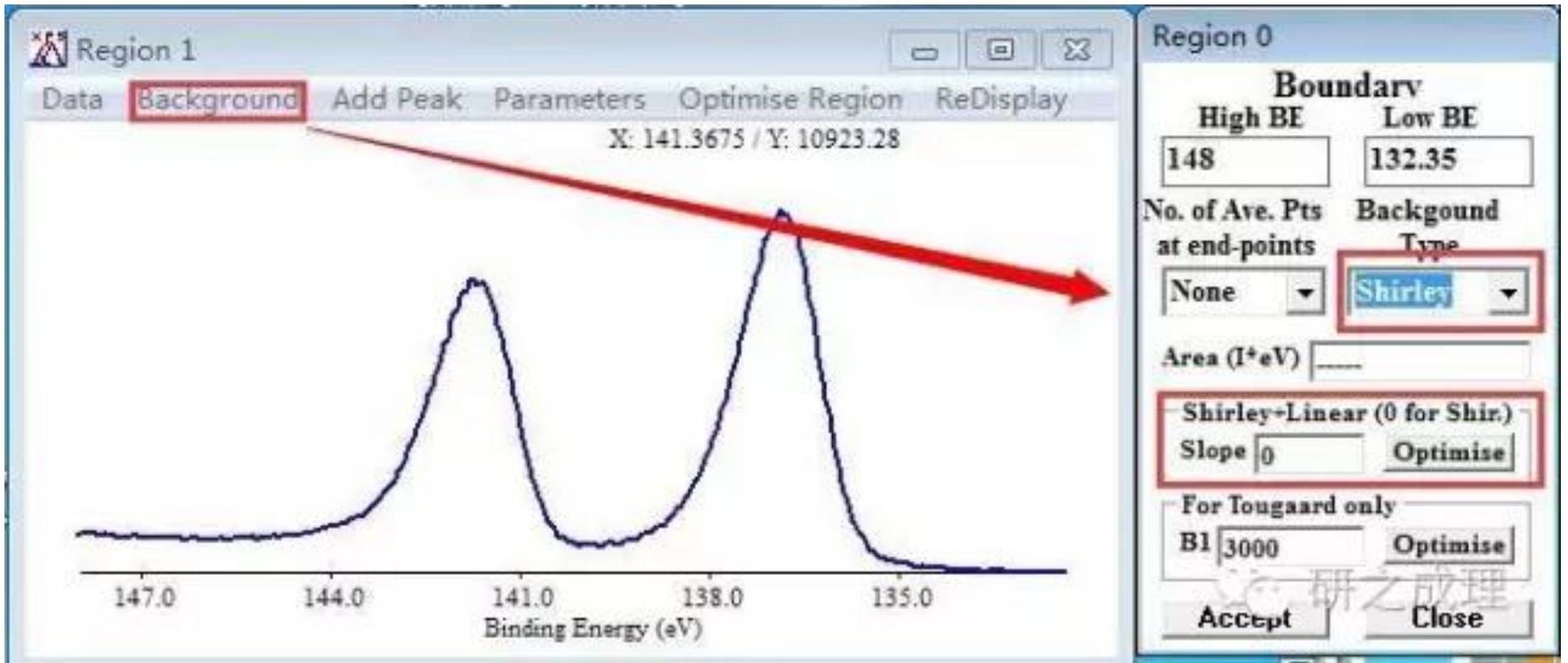


5.分峰拟合

第三步：建立基线

具体操作：点击菜单中 Background, 在弹出来的窗口中 High BE 和 Low BE 的数据是自动读取的，不需要改变。

Background type 一般选取 **Shirley**, 基线的优化主要靠 Shirley+Linear 的 **Slope** 来实现，可以手动输入数值，然后点击 accept 就可以看到基线了，如果觉得基线不是特别好，可以通过改变 Slope 的值进行调整。





5.分峰拟合

第四步：加峰

具体操作：点击Add peak会弹出一个新窗口，在 Peak Type 处选择 s、p、d、f 等峰类型（根据需要来选，不影响分峰），S.O.S 选 0。

在 Position 处输入希望的峰位，需固定时则点 fix 前小方框，同法还可选半峰宽（FWHM）、峰面积等。设置好之后，点击 accept 添加该峰。

有峰出现

峰位置

半峰宽

峰面积

在此处会出现峰的标号

Region	Peaks	χ^2
1	1	1361.518
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

研之成理





5.分峰拟合



同样的方式，可以添加第二个峰。对于 p,d,f 轨道而言，谱线都有裂分，裂分的峰之间存在一定的关系，需要特别注意，以下为常见规则：

- A. 对于p、d、f 等能级的次能级（如 $p_{3/2}$ 、 $p_{1/2}$ ，为简便省略 /2，简称为 p3、p1）强度比是一定的， $p3:p1=2:1$ ； $d5:d3=3:2$ ， $f7:f5=4:3$ 。在峰拟合过程中要遵循该规则。如 Pb 4f 中同一价态的 Pb 4 f7 和 Pb 4 f5 峰面积比应为 4:3。
- B.对于有能级分裂的能级（p、d、f），分裂的两个轨道间的距离也基本上是固定的。如同价态的 W 4f7 和 W 4f5 之间的距离为 2.15 eV 左右，Si 2p3 和 Si 2p1 差值为 1.1eV 左右，具体化学状态下能级分裂的两个轨道之间的距离会有不同。
- C.对于同一元素的裂分轨道而言，其半峰宽应该尽量接近一致。对于同一仪器及仪器参数，各数据的 GL 高斯 - 洛伦兹比应保持一致（一般直接采用默认值 80）。





5.分峰拟合



Relative Intensities of Doublets

Subshell	J-values	Ratio
s	$1/2$	--
p	$1/2:3/2$	1:2
d	$3/2:5/2$	2:3
f	$5/2:7/2$	3:4





5.分峰拟合

具体操作：以峰面积为例，peak 1 和 peak 0 分别对应 Pb 4f 轨道的两个裂分能级（对应f5和f7），那么两者之间的峰面积存在数量关系 $f7:f5=4:3$ 。如何设置？点击 Area 下的 Constraints，在弹出的窗口中，勾选 Use 前的方框，然后构建关系式 **Peak 1=Peak 0*0.75**。然后点击OK设置完毕。类似的 Peak1 和 Peak 0 之间的 Position 间距也可以设置。

The screenshot displays the XPS software interface. The main window shows a plot of Binding Energy (eV) with two peaks fitted. The 'Region 1' window shows the fit parameters. The 'Peak 1' window shows the 'Area' parameter set to 9735.788 and the 'Constraints' button highlighted. The 'Constraints for Peak Area' dialog box is open, showing the 'Relation with another peak' section where 'USE' is checked and the equation 'Peak 1 = Peak 0 * 0.75' is entered. The 'Limits of Search Range' section is also visible.

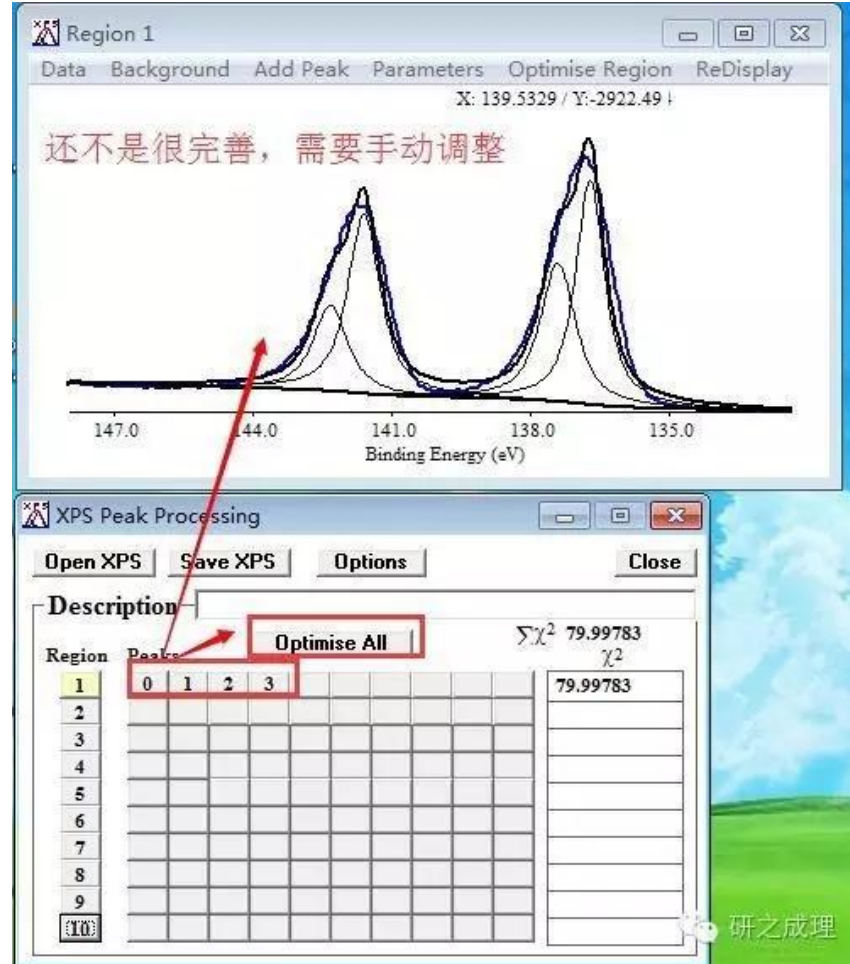
Region	Peaks
1	0 1
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	

研之成理



5.分峰拟合

同样的方式，可以添加 peak 2 和 peak 3（为另一对峰），设置好它们之间的数量关系等。然后点击 **Optimise All**（可以多次点击进行优化），得到一个初步的分峰结果。如下图所示。

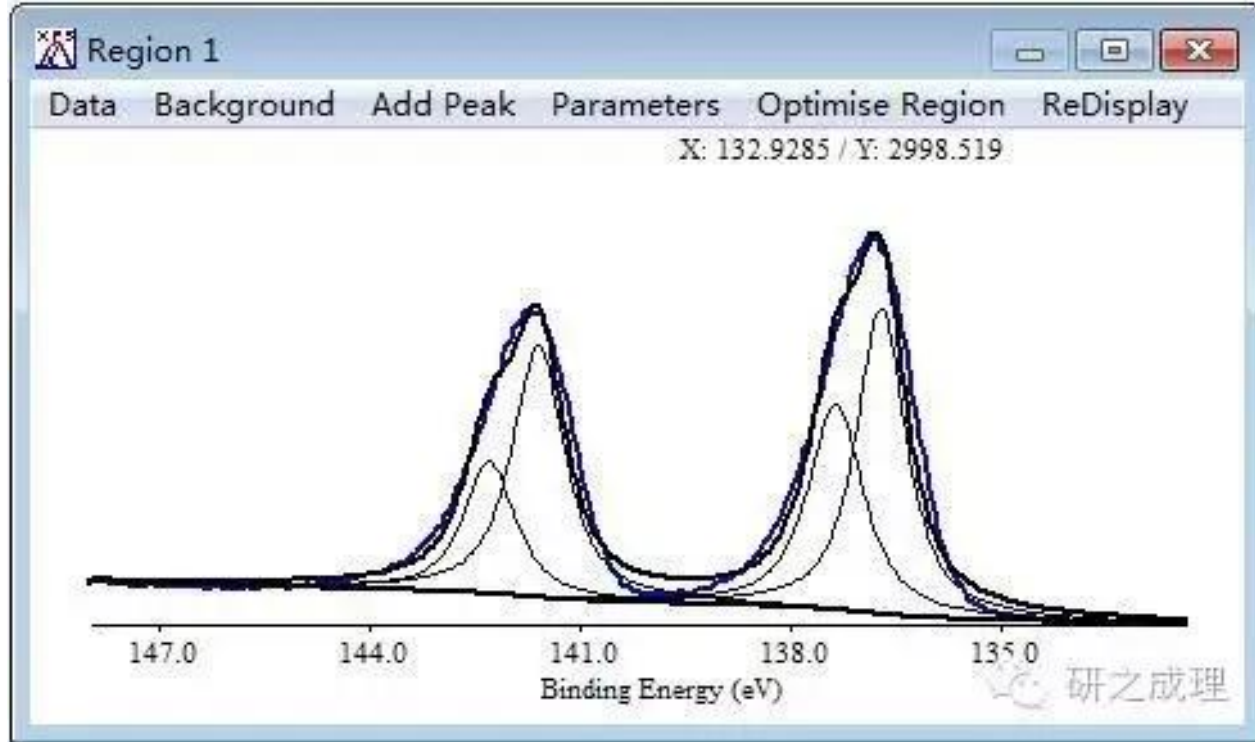


研之成理

5.分峰拟合

第五步：手动修正

在此基础上，手动调节峰的面积，半峰宽等参数，尽可能让拟合出来的数据和原始数据重合。在设置参数的过程中，请谨记上面所述 A,B,C 等分峰规则。



具体操作：分别点另一个窗口中的 Region Peaks 下方的 0、1、2 等可看每个峰的参数，此时XPS 峰中变红的为被选中的峰。在弹出来的参数窗口中调整峰位置，半峰宽，峰面积等参数，然后点击 accept。反复调节，尽可能让拟合出来的数据和原始数据重合。

5.分峰拟合

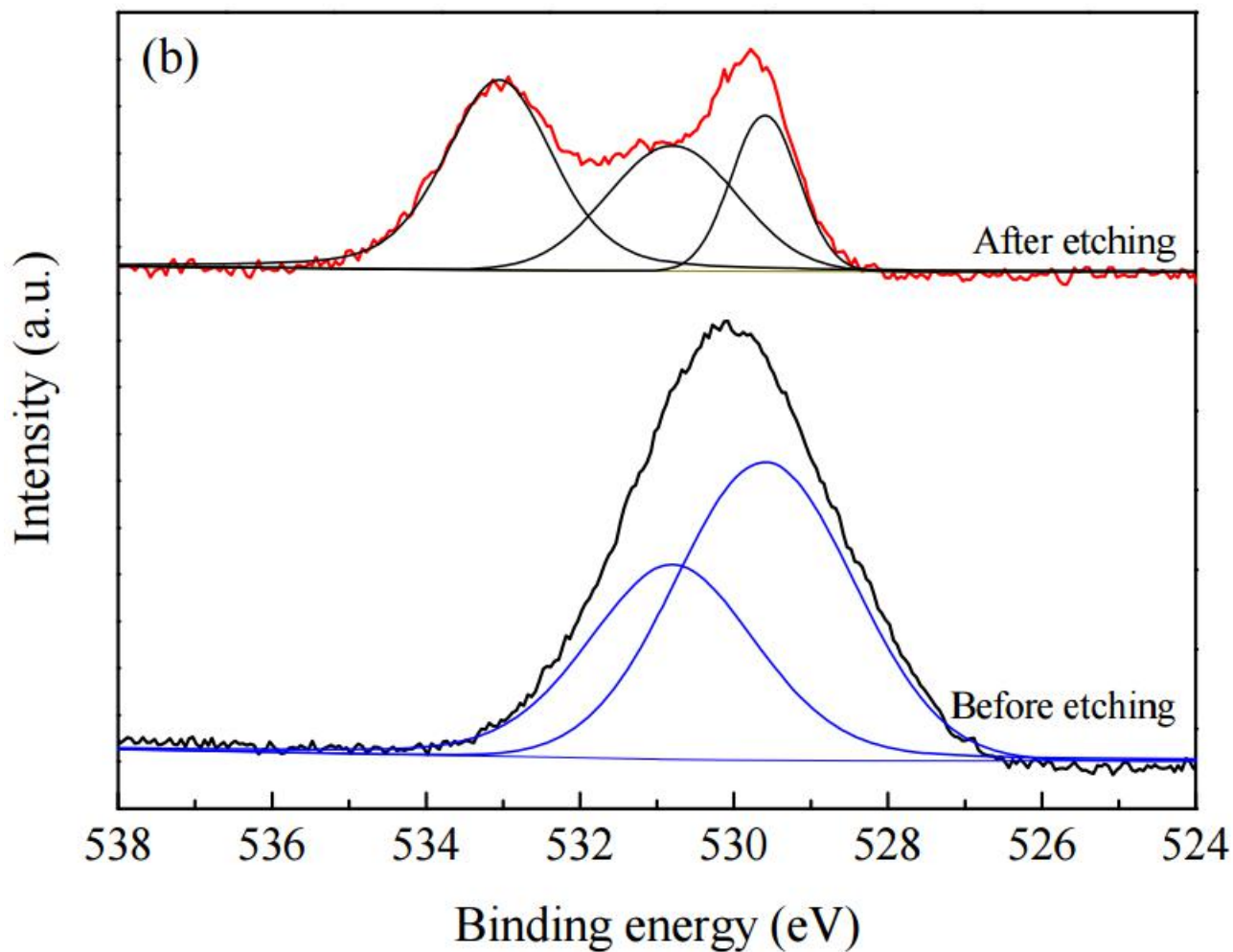
第六步：拟合数据保存与导出

拟合完毕之后，点击 XPS peak processing 中的 Save XPS，将拟合结果存储为 .xps 文件。存储之后，下回要继续处理时，只需要点 Open XPS 就可以打开这副图继续进行处理了。当拟合结果满意了之后，需要将数据导出成 txt 文件，以方便在 origin 中作图。具体操作：在 Region 1 中，Data-->Export(Spectrum)，导出为 .dat 文件。该文件可以直接拖动到 origin 中，用 origin 打开。接下来就是 origin 作图了。

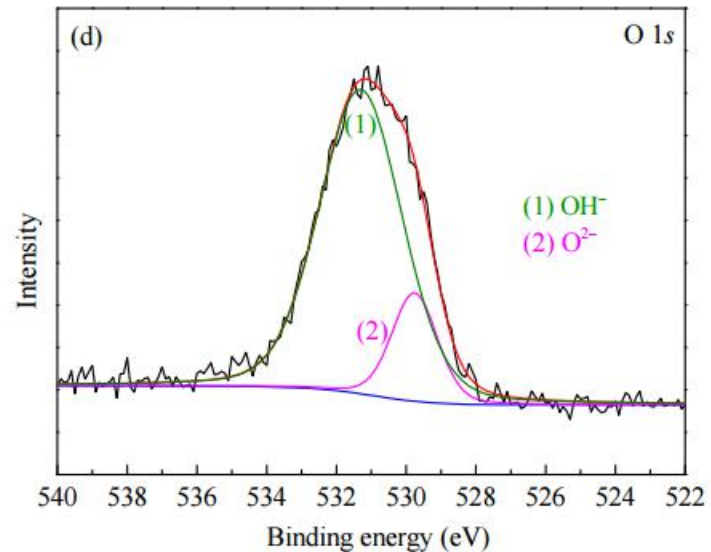
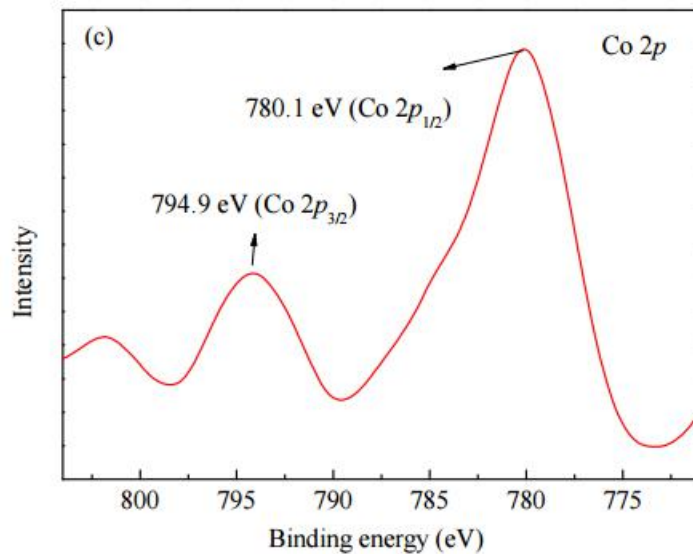
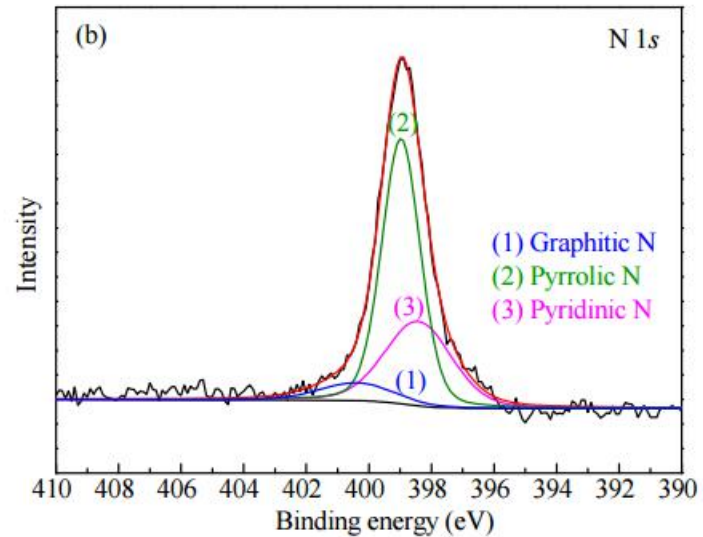
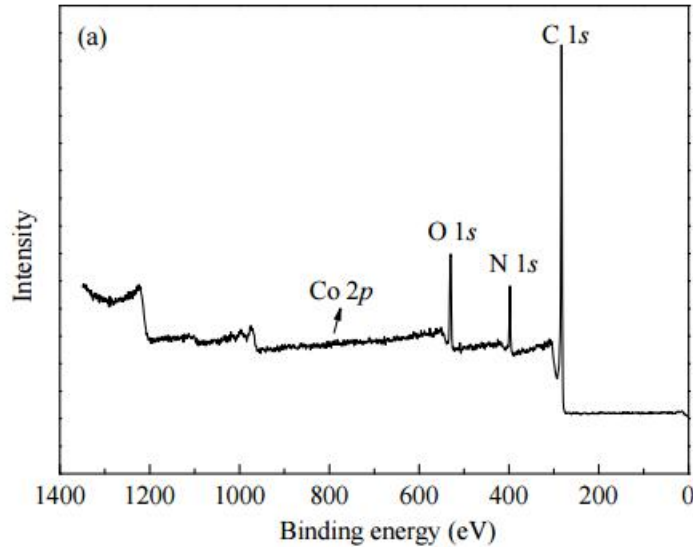
The screenshot displays the XPS Peak Processing software interface. The 'Region 1' window shows a menu with 'Export (Spectrum)' highlighted. The 'Export Spectral and Fitted data in Ascii format' dialog box is open, showing the file name 'XPS拟合数据1' and the save type 'Data Files (*.dat)'. Below the dialog box is the 'XPS Peak Processing' window showing a table of peak data for Region 1.

Region	Peaks	Optimize All	$\sum \chi^2$
1	0 1 2 3		85.3315
2			85.3315
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

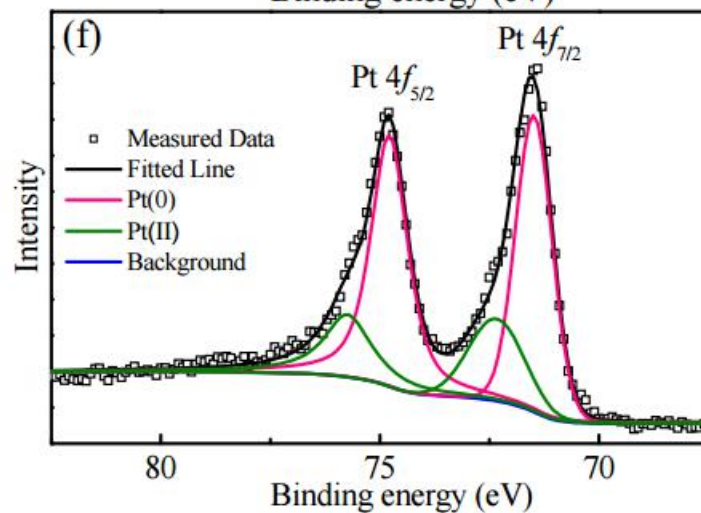
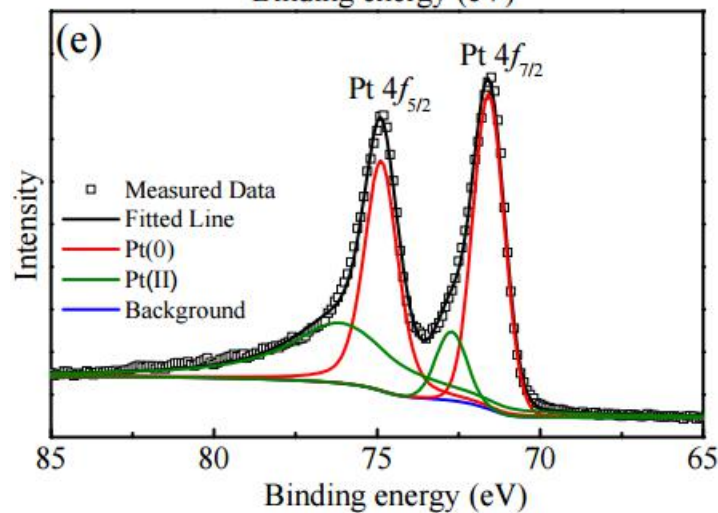
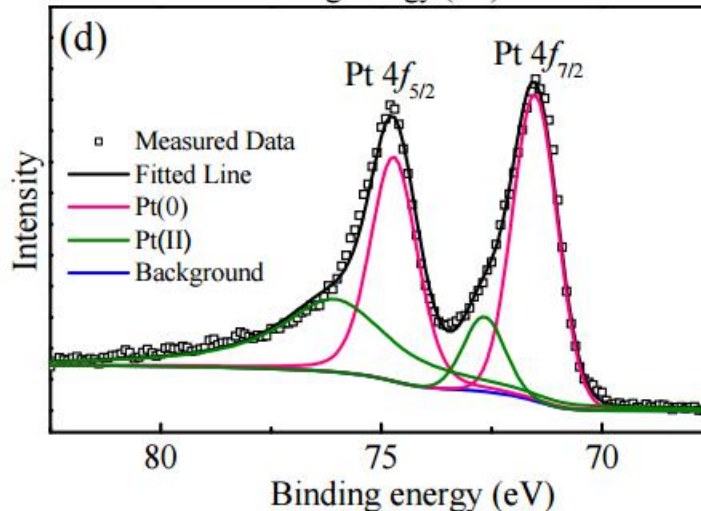
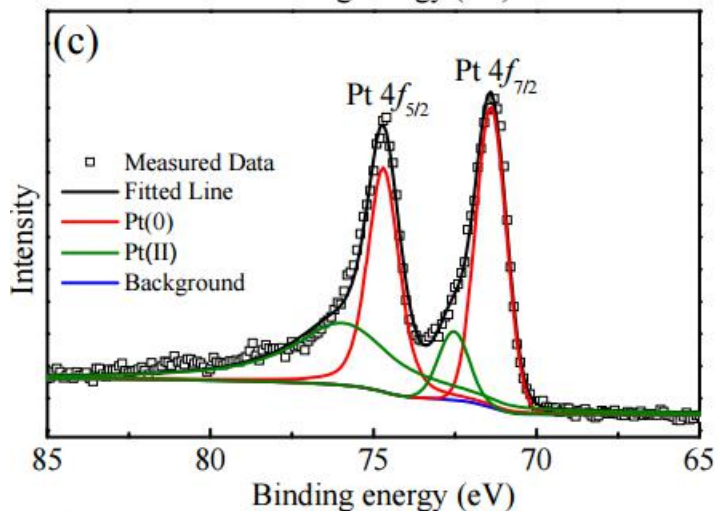
6.XPS处理不恰当实例



6.XPS处理不恰当实例



6.XPS处理不恰当实例





7.XPS价带谱—简介

1980年E. A. Kraut[1]等人提出了利用XPS精确测量价带谱的方法，并应用于实际测量中，随后XPS被广泛应用于异质结带阶的测量。

当X射线扫描低束缚能区间时，所得到的谱即成为价带XPS谱。可通过价带谱来测定价带顶（Valence Band Maximum, VBM）的位置，结合异质结两核心能级（Core Level, CL）的位置来确定价带差（Valence Band Offset, VBO），再基于禁带宽度求出导带差（Conduction Band Offset, CBO），这就是XPS测异质结能带差的基本物理思想。

以英国VG公司的MKII型X射线光电子能谱仪为例，他采用Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) 作为X 射线源。该谱仪的功函数和费米能级 (E_F) 用几种金属价电子精确标定。因为大量的电子从样品中被激发并逃离样品，所以样品总是带正电荷的。测量时，利用 C 1s = 284.6 eV 对荷电位移进行校正。

由于各个样品仅需要相对的能量位置来确定 VBO，每个样品的能量校正对最终的结果并没有影响。X 射线光电子能谱中的核心能级谱扣除 Shirley 背底后用 Voigt (Lorentzian-Gaussian)线形拟合。价带谱中的 VBM 位置通过外推价带谱的线性边与基线的交点来确定。通过大量不同参数的数据拟合，核芯能级峰位的不确定度要小于 0.03 eV。主要的不确定因素来自 VBM 的拟合过程。

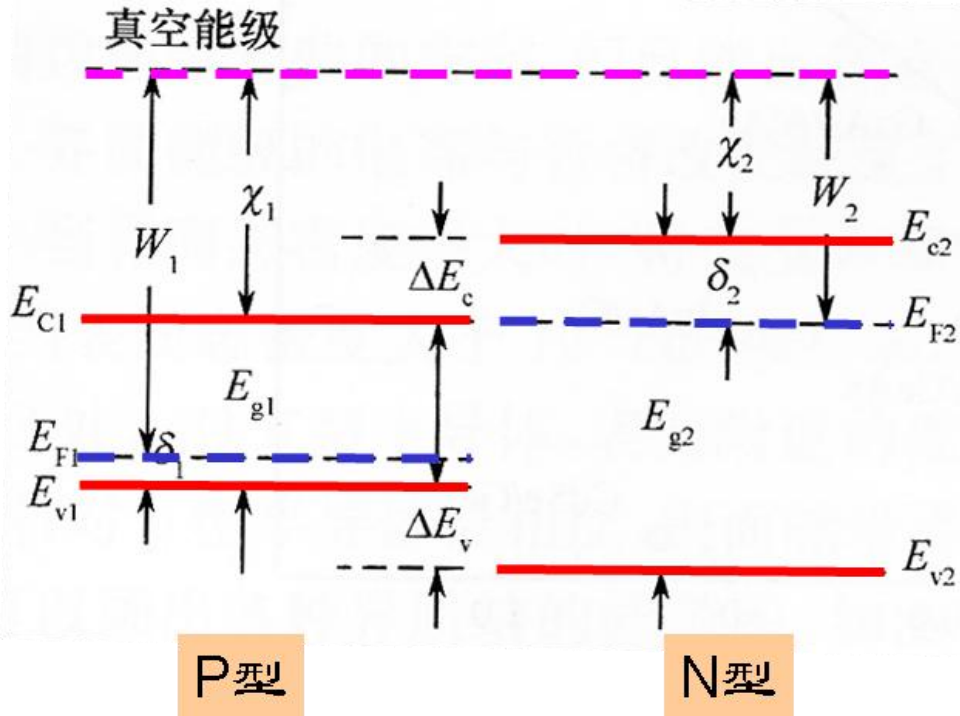


7.XPS价带谱—简介

价电子谱线对有机物的价键结构很敏感，其价电子谱常成为有机聚合物唯一特征的指纹分析，具有表征聚合物材料分子结构的作用。但从价带谱结构分析材料的能带结构，需要对材料的能带结构进行一定的理论模型计算，以与实验得到的价带谱结果进行比较

- XPS valence band 参比的是 Fermi level energy. Not vacuum level. p-type semiconductor 的VBM 和 Fermi energy 很近。差值是可以计算出来的。

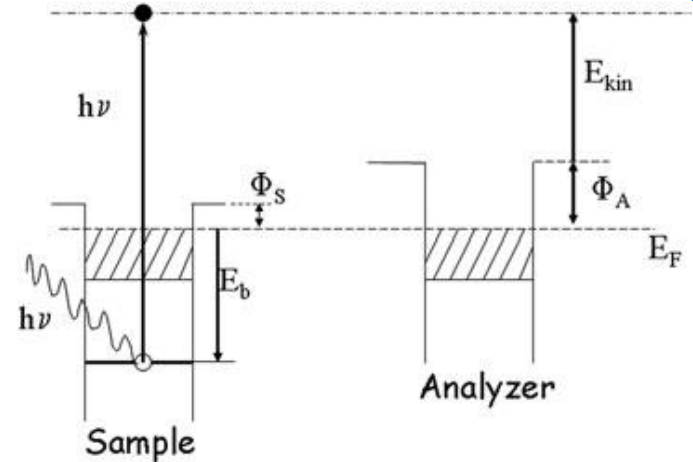
7.XPS价带谱——一些概念



P型

N型

χ : 电子的亲合能
 W : 电子的功函数
 E_g : 禁带宽度



$$E_B + E_K + \varphi_{\text{analyzer}} = h\nu = 21.22 \text{ eV}$$

- Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)
- UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS)
- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
 - a) *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1300896
 - b) *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2051
 - c) *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1798
 - d) *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2699
 - e) *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 035202
 - f) *Nat. Mater.* **2012**, 11, 76

7.XPS价带谱——一些概念

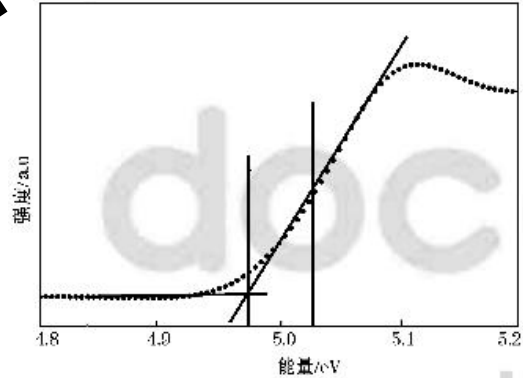
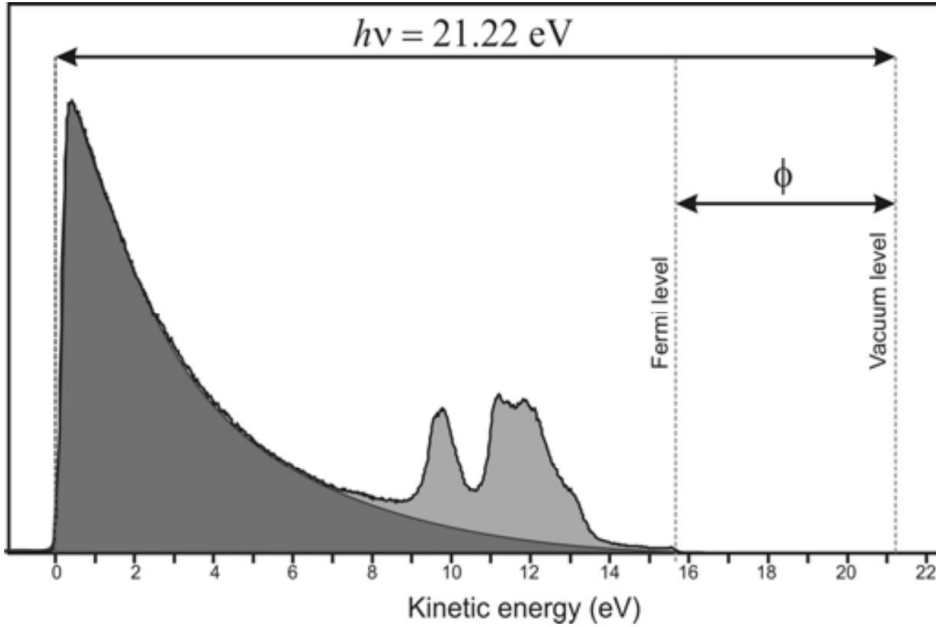


图5 截止边两种标定方法

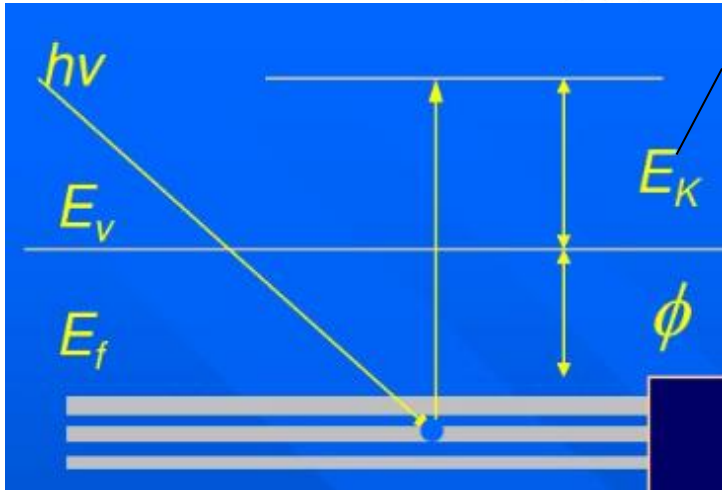
E_F 标定：费米边微分

E_C 标定：一是取截止边的中点, 另一种是由截止边拟合的直线与基线的交点。

- 真空能级：电子达到该能级时完全自由而不受核的作用。
- 功函数：真空能级与费米能级之差。

$$(E_F - E_C) + \phi = hv = 21.22 \text{ eV}$$

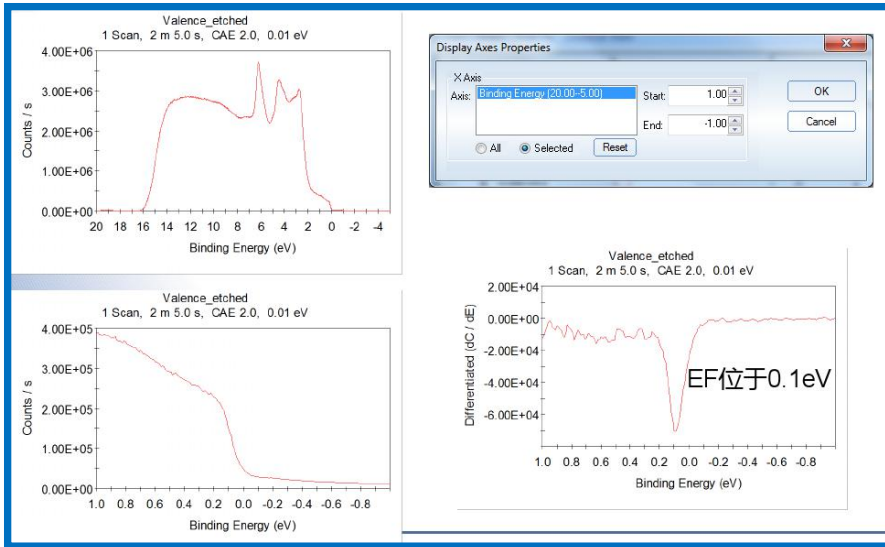
E_C 为二次电子截止边, 是仪器额外加了偏压之后多出的能量, 因此需要把仪器测到的费米边减去截止边, 得到的是真实的费米边。



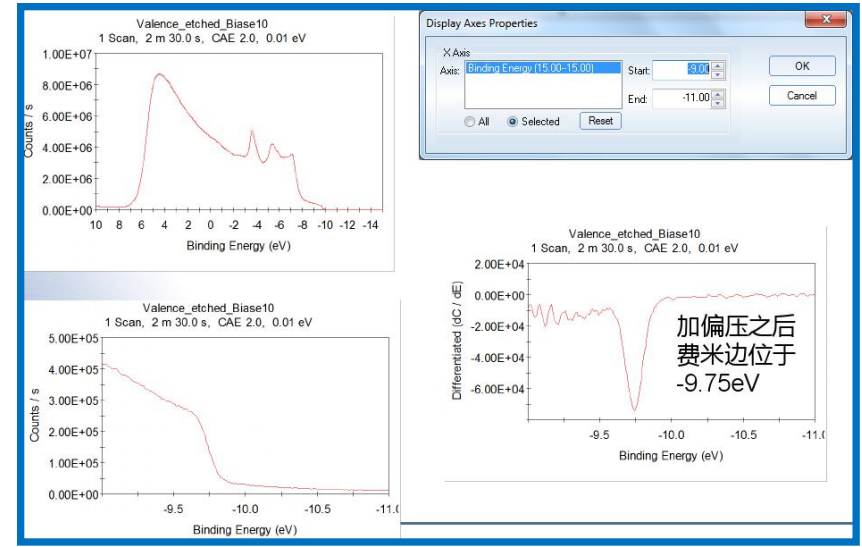
光电子动能为零时测量



7.XPS价带谱——一些概念



不加偏压时得到的真实费米边



加偏压后得到的费米边





7.XPS价带谱—判断能带结构

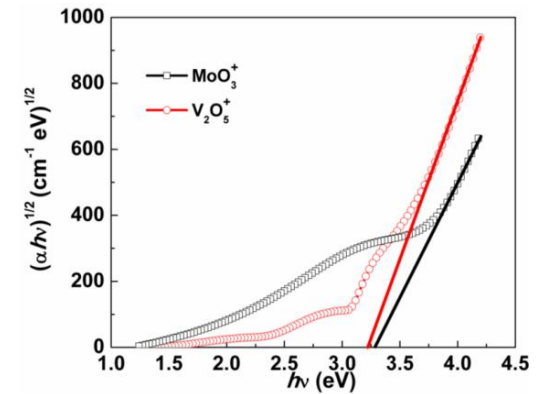


1. Band gap energy (E_g): **DRS**, $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$
2. Fermi level edge (E_f), Inelastic cutoff edge(E_C), Work function (ϕ): **UPS**

$$E_F - E_C + \phi = h\nu = 21.22 \text{ eV}$$

$$\phi = 21.22 \text{ eV} + 6.22 \text{ eV} - 21.7 \text{ eV} = 5.74 \text{ eV}$$

So the energy difference between Fermi level (E_F) and vacuum energy level of the samples is 5.74 eV.



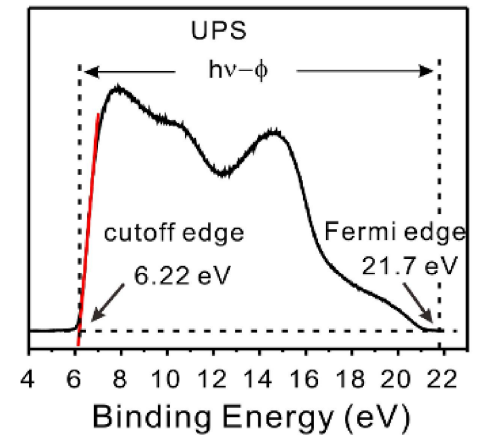
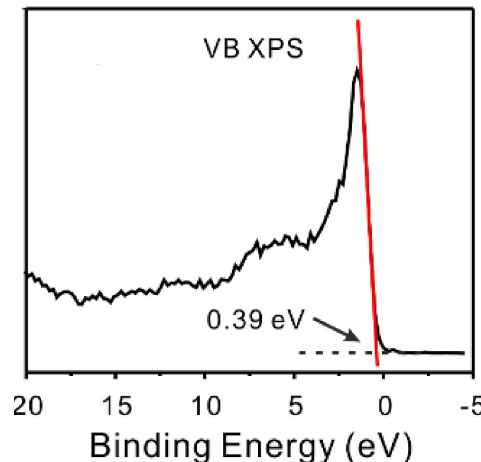
3. Valence band maximum(VBM): **XPS**

$$E_{\text{VBM}} = 5.74 \text{ eV} + 0.39 \text{ eV} = 6.13 \text{ eV}$$

4. Conduction band minimum(CBM):

$$E_g = E_{\text{VBM}} - E_{\text{CBM}}$$

5. -(CBM +4.5) V vs. NHE
- (VBM +4.5) V vs. NHE



- Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1300896
- Adv. Mater.* **2013**, 25, 2051
- J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1798
- Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2699
- Phys. Rev. B* **2014**, 89, 035202
- Nat. Mater.* **2012**, 11, 76

7.XPS价带谱—判断能带结构其他方法



1. M-S曲线测试平带电位

近似地，对于n型半导体，平带电位为CBM；对于p型半导体，平带电位为VBM。

2. CV测试

利用氧化还原电位为可测试出VBM和CBM。





8.XPS预约



网址：<https://www.wenjuan.net/s/UzaEji/>



XPS预约登记

有多个样请提交多次。

1.姓名

2.测试元素 (C,N,O...) 。计算数量时, 不计算碳元素。三个元素以下180元, 每增加一个元素价格增加30元。

3.测试价带谱 (VB) 。额外需要100元。

- 是
 否

4.测试元素含量比例

- 是

5.测试俄歇谱。额外需要50元。

- 是
 否

6.指导老师

- 许 晖 徐远国
 黄立英 吉海燕
 程 明 赵 岩
 连加彪 黄云鹏
 其他

7.备注 (可不填)

8.注意：样品用**2ml**离心管装好，送样的时候找我拿统一编号标签纸。样品用量为20-40mg, 样品不能回收。

- 我已知晓
 我没看懂

提交



THANKS

江苏大学化学化工学院能源研究院