综述·专论

X 射线光电子能谱在材料表面研究中的应用

余锦涛[1]，郭占成[1]，冯婷[2]，支歆[1]

（1. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室，北京 100083；
2. 北京科技大学 冶金实验技术中心，北京 100083）

摘　要：通过阐述 XPS 测试原理及工作特点，讨论其在材料表面研究中的具体应用。通过光电子谱峰位置、形状和强度，可以分析元素价态、含量。角分辨 XPS 可以检测超薄样品表面的化学状态，成像 XPS 可以显示样品表面的元素和价态分布，从而进行微区分析。利用氩离子刻蚀进行深度剖析，可以研究样品化学状态随深度的变化关系。

关键词：X 射线光电子能谱；表面分析；材料研究

中图分类号：TH838　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2014)01-0119-06

Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy in Material Surface Research

YU Jin-tao[1], *GUO Zhan-cheng*[1], *FENG Ting*[2], *ZHI Xin*[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Metallurgical Experimental Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: This paper briefly reviewed the principle and characteristics of XPS in surface analysis, and described its specific application in material research. The position, shape and intensity of XPS peaks can be used for determining the chemical valence and content of elements. Ultrathin sample can be analyzed by the angle-resolved XPS method. Imaging XPS could show the distribution of element on the surface of samples and its chemical valence. Through depth profiling using argon-ion etching, the variation of sample chemical state with depth can be revealed.

KEY WORDS: X-ray photoelectron spectroscopy(XPS); surface analysis; material research

在新型材料研发和制备进程中，材料表面性质的研究一直占据重要的地位。催化、腐蚀、吸附、表面改性、薄膜制备等各方面，也都需要对材料表面的理化性质进行检测，以达到特定的需求。X 射线光电子能谱技术能满足苛刻的表面分析要求，检测信号绝大部分来自材料表面 1 ~ 10 个原子层深度范围内，对材料的损伤微小，能较好地保存表面的化学结构信息。同时具备极高的检测灵敏度和分辨率，可以在纳米尺度的范围内对化学状态进行精确表征[1]。XPS 不仅能够给出材料表面的化学组成及含量，而且可以分析出

收稿日期：2013-8-20；**修订日期：**2013-12-10

Received：2013-8-20；**Revised**：2013-12-10

基金项目：国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA06A105)

Fund: Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program, 2011AA06A105)

作者简介：余锦涛(1986—)，男，博士研究生，主要研究方向为钢铁冶金和光电子能谱分析测试。

Biography: YU Jin-tao(1986—), Male, Ph. D. Candidate, Research focus: metallurgy of Iron and steel and XPS analysis.

化学价态、化学键等信息[2—8]。角分辨 XPS 可以在极薄的表层内对化学信息进行表征[9—10],利用成像 XPS 技术,可以提供分析区域内的元素及其化学状态分布的信息图像[11],并可由图得谱。此外,配合氩离子刻蚀技术,可以对材料内部进行深度剖析[12],进一步扩大其检测范围。文中就 XPS 的工作原理及特点,探讨其在材料科学研究中的具体应用。

1 工作原理及特点

XPS 技术的理论基础源于德国物理学家赫兹于 1887 年发现的光电效应,其结构如图 1 所示。使用具有特征波长的软 X 射线(常用射线源 MgKα-1253.6 eV 或 AlKα-1486.6 eV)照射样品表面,和表层原子发生作用,当光子能量大于核外电子的结合能时,可将其中内层电子激发出来,这种电子就叫做光电子。这些光电子的能量具有高度特征性,通过检测器检测光电子的动能和光电子的数量,就可以得出样品表面元素的化学状态及含量。此过程可以用如下方程表示:

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

式中:E_K 为光电子的动能;$h\nu$ 为入射光子的能量;E_B 为样品中电子的结合能;ϕ 为逸出功。

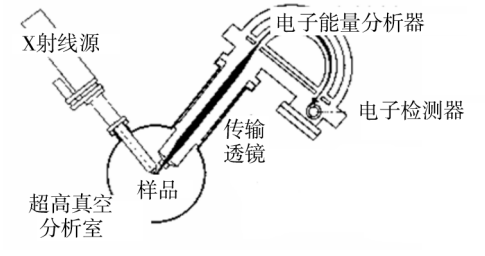


图 1 XPS 结构示意

Fig. 1 Diagram of XPS structure

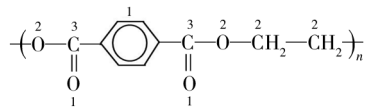
当原子周围的化学环境发生变化时,内层电子的结合能也跟着发生变化,这种内层电子结合能随化学环境变化的现象叫做化学位移。X 射线光电子能谱能测试化学位移,因此也就可以得出表面元素所处的化学状态。化学位移在谱图上表现为谱峰位置的变化,以谱峰的强度为基础,可以把谱峰面积通过灵敏度因子法与元素含量联系起来,从而对样品做出定量分析。此外,在光电离过程中,除了发射光电子以外,同时还通过弛豫(去激发)过程,发射俄歇(Auger)电子。这两类电子的区别在于光电子动能与入射光子的能量有关系,俄歇电子动能与激发光子的能量无关,其值等于初始离子与带双电荷的终态离子之间的能量差值[13]。随着 XPS 相关科学的进展,Mg/Al 单色器的应用,使得检测分辨率和灵敏度有了大幅提升,可以研究导带、价带内电子的状态密度,直接测定 Fermi 能区。选区分析、化学成像等功能的完善,可以提供元素分布图像及化学态分布像,配合氩离子刻蚀技术进行深度剖析,纵向分布的化学信息也能够表征研究。综上可知,X 射线光电子能谱中包含样品表面电子结构、含量等重要信息,通过合理运用此项技术,可以在材料研究和工程技术的诸多领域发挥重要作用。

2 在材料研究中的具体应用

2.1 元素组成及化学状态分析

根据 XPS 谱峰的位置、形状,可以推断样品元素成分、化学状态等信息。化学元素的特征峰是其原子内层结构的反应,而元素所处物理化学环境的变化会造成特征峰位的移动,处于不同化学状态的同一原子,其内层的能级谱会出现不同的峰位,通过 X 射线光电子能谱检测,可分析元素的化学状态。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的标准物质,具有典型的化学状态峰位,可以利用 X 射线光电子能谱峰鉴别各种化学键,其化学式为:



由于 XPS 图谱中各元素的分立性较强,因此可以在 1 次宽扫描中检测出样品含有的全部或极大多数元素。由全谱宽扫描图 2 知,样品中含有 C,O 元素(XPS 无法测出 H 元素)。窄扫描是一种精细的高分辨扫描,在含有各元素特征峰的结合能区间内进行取谱,可以获取该元素尽可能多的细节信息。假如同一元素不同化学状态对应的各个特征峰结合能相差较大,峰型能够分开,可直接进行峰位比对。当出现重叠峰时,需要对总峰进行分峰拟合。拟合过程既要在数学上达到较高的拟合度,又要根据样品的实际情况综合考虑,以对元素的化学状态进行正确解析。综上可知,通过高分辨率的窄扫,可以分析 PET 材料中 C,O 元素不同的化学键信息(如图 3 所示)。上文中 PET 化学式已标注各元素不同化学键的编号,对应 C_{1s} 窄扫中(如图 3a 所示),C_1,C_2,C_3 分别表示化学式中 C 所在长链不同位置对应的峰位,即 C 元素不同的化学状态,同样在 O_{1s} 窄扫中(如图 3b 所示),O_1,O_2 峰位表示氧元素对应化学式中不同的化学键形式。

由此可知,XPS 谱图可以很好地分辨出 C,O 元素不同的化学信息,而且还可以根据峰面积所占比例计算不同化学状态的相对含量。

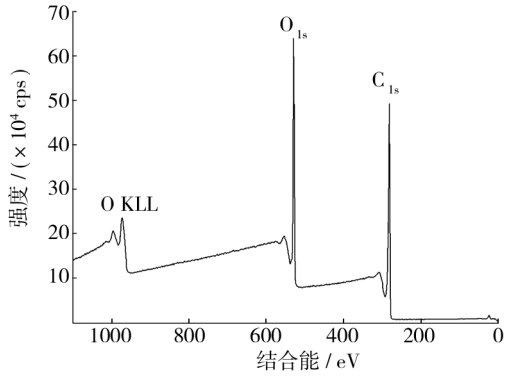


图 2　PET 材料宽扫描谱图

Fig. 2 XPS survey spectra of PET

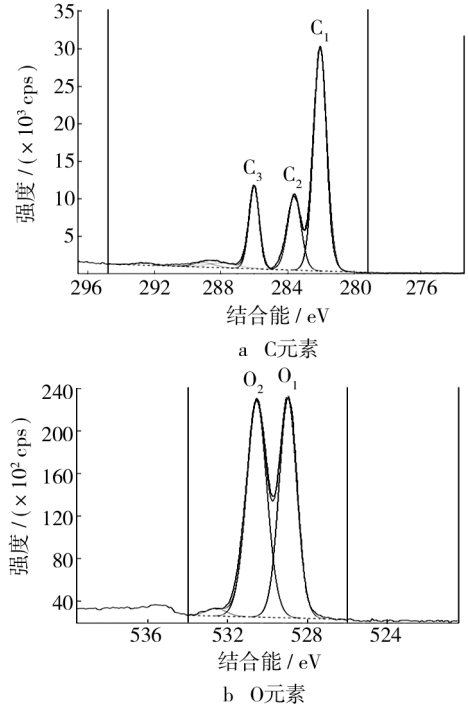


图 3　窄扫描谱图

Fig. 3 High resolution XPS spectra

2.2　角分辨 XPS 测量超薄膜样品

光电子从样品表面逸出的深度与该电子的动能有关,当样品表面垂直于分析器,电子的逃逸深度为 d,改变样品表面与分析器入射缝之间的角度(如图 4 所示),也就是改变了样品的检测深度,使得检测深度变浅,这样来自最表层的光电子信号相对较深层就会大大增强。利用这一特性,可以有效地对超薄样品膜表面的化学信息进行检测,研究超薄样品化学成分的纵向分布。

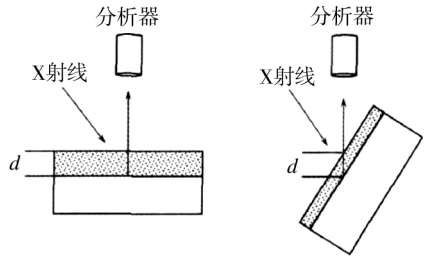


图 4　角分辨 XPS 测试示意

Fig. 4 Diagram of angle-resolved XPS

硅(Si)单质基体上镀纳米级厚度的二氧化硅(SiO_2)薄膜,如图 5 所示。由于镀膜太薄,基体 Si 被激发出的光电子也逃逸出来进入检测器,可以同时检测到表面镀膜和基体的化学信息,表面镀膜的相对强度也较弱,对分析产生不利的影响。为了更好地检测二氧化硅薄膜,可以通过转角的方式,进行 X 射线光电子能谱测试。样品旋转角度为 0°,45°,60°,75°时,Si 元素窄扫的谱峰结果如图 6 所示,结合能高的位置是 SiO_2 的信号,结合能偏低的位置是 Si 基体的信号。随着角度的增加,样品的检测深度变浅,SiO_2 中的 Si 元素相对于 Si 单质基体,信号逐渐增强,分辨率变高,能够更加明显地表征出表面的二氧化硅薄膜信息。



图 5　二氧化硅薄膜示意

Fig. 5 Diagram of silicon dioxide film

2.3　成像 XPS 和微区分析

成像 XPS(Imaging XPS)是指在分析区域内显示化学元素及其化学状态分布信息的图像,小面积微区 XPS 分析(Small Area XPS)是通过缩小分析面积来提高空间分辨率。随着科学技术的发展,特别是微电子器件和非导电不均匀材料的发展,成像 XPS 和微区分析的空间分辨率有了很大的提升。当样品表面材料成分不均匀时,可通过快速平行成像 XPS 的方法检测样品(最佳空间分辨率可以达到 1 μm),以表征试样表面不同的化学信息分布,然后可有目的性地在图像指定微区内(最小束斑尺寸可低于 15 μm)进行 XPS 取谱研究,从而由图得谱。成像 XPS 不仅可以进行化学元素成像,而且当同一种元素有不同的化学环境或

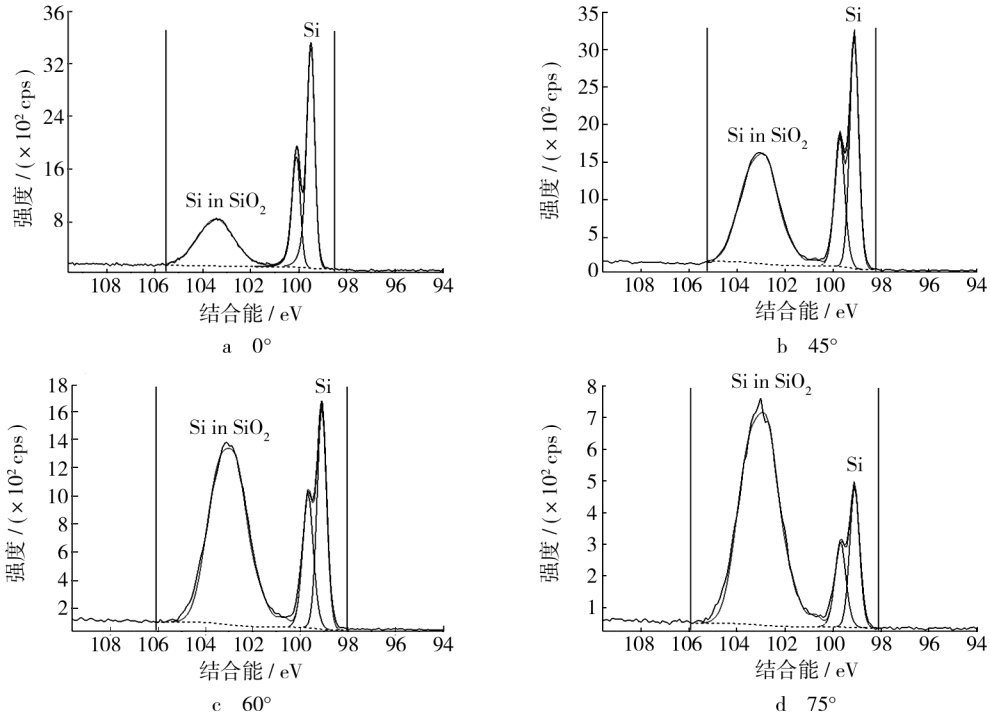


图 6 二氧化硅薄膜的角分辨 XPS 测试

Fig. 6 Angle-resolved XPS spectra of silicon dioxide film

者不同价态的原子存在时,只要其结合能差别(化学位移)足够大(2 eV 或者更大),即可利用成像 XPS 显示同种元素不同的化学态分布。在半导体 Si/SiO_2 原件中,表面的化学信息分布不均匀,存在 Si 单质和 Si 的氧化物等,可对样品表面的不同化学信息进行 XPS 化学成像和微区 XPS 分析,以研究其化学分布状态。图 7 中明亮的部分代表 SiO_2 所成的化学态像,而图 8 中明亮的部分代表 Si 单质所成的化学态像,可知二者有明显的区分界限。同时,利用小束斑 XPS 进行微区分析(图 7 中 A 点,图 8 中 B 点),可得到样品图像中某一位置的光电子能谱图,这可以进一步通过谱峰的位置表征其化学状态。成像 XPS 及微区分析属于非破坏性的分析方法,在微电子器件和微纤维材料分析、薄膜的表面污染分布、金属偏析及高聚化合物表面的研究等方面,具备极好的应用前景。

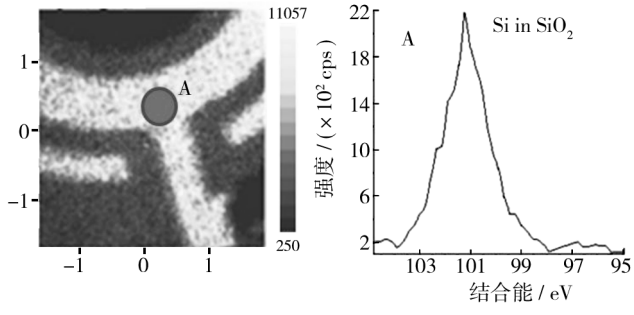


图 7 SiO_2 的化学态分布图像及微区 XPS

Fig. 7 Chemical state image of SiO_2 and small area XPS spectra

2.4 深度剖析

深度剖析主要是研究元素化学信息在样品中的纵深分布。通过利用氩离子枪对样品表面进行氩离子溅射剥离,控制合适的溅射强度及溅射时间,将样品表面刻蚀到一定深度,然后进行取谱分析。刻蚀和取谱交替操作,便可以得到样品化学信息随着深度的变化规律,极大地扩展了 X 射线光电子能谱的检测范

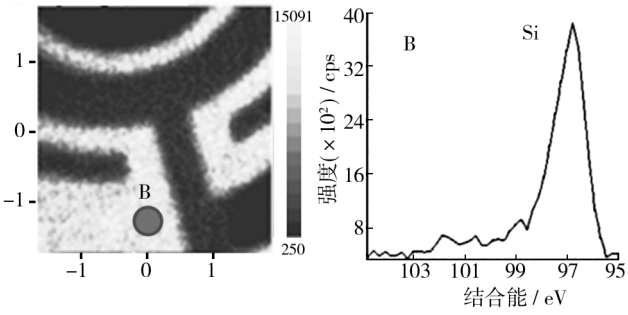


图 8 Si 单质的化学态分布图像及微区 XPS

Fig. 8 Chemical state image of Si and small area XPS spectra

围。造成样品在深度方向上化学状态差异的原因主要有样品本身的层状结构(镀膜、氧化、钝化等),三束改性(激光束、电子束、离子束),注入和渗入等。深度溅射的示意如图 9 所示。

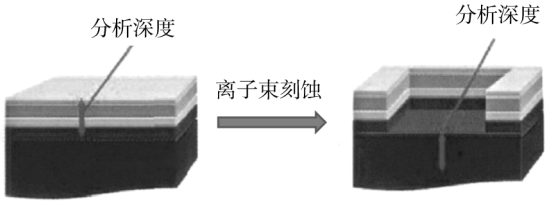


图 9　深度剖析的示意

Fig. 9 Diagram of depth profiling

SOI 结构(Silicon On Insulator 绝缘体上的硅)结构具有很多独特的优点,是发展高速超大规模集成电路的重要材料,而高质量的硅基氧化铈异质结构 CeO_2/Si 是制作 SOI 结构的优良衬底材料。下面应用 XPS 深度剖析对 CeO_2/Si 界面进行组分和化学态的研究[13]。界面附近的 Si_{2p} 和 Ce_{4d} 的光电子能谱随着刻蚀时间发生变化如图 10 所示。由于刻蚀的进行,界面的 CeO_2 膜逐渐减少,而基体 Si 的相对含量逐渐增加。

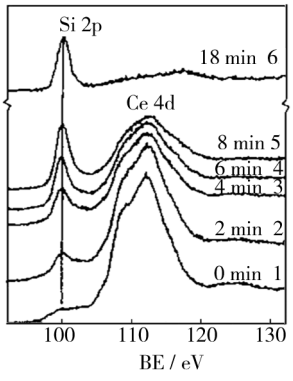


图 10　CeO_2/Si 界面 Si_{2p} 和 Ce_{4d} 的 XPS 谱随刻蚀时间的变化

Fig. 10 Si_{2p} and Ce_{4d} XPS spectra in CeO_2/Si interface by depth profiling

原样在空气中暴露后,表面会吸附污染层,为了得到较为清洁的 CeO_2,可先对样品进行刻蚀清理,得到 CeO_2 表面的 XPS 谱峰见图 11 中顶部虚线,V, V″, V‴ 和 U, U″, U‴ 分别对应 $Ce^{4+}_{3d5/2}$ 和 $Ce^{4+}_{3d3/2}$ 的谱峰[14—16]。图 11 中实线峰为 CeO_2/Si 界面附近区域随着氩离子刻蚀而变化的 Ce_{3d} 谱,其中 Ce^{4+} 强度相对降低,而界面附近出现了较强的 Ce^{3+} 峰 V′(885.7 eV)和 U′(904 eV)。这表明随着氩离子刻蚀,出现了大量的 Ce_2O_3,这是因为氩离子刻蚀 CeO_2 引起了诱导还原反应[16]。对 CeO_2/Si 材料的氧元素进行 XPS 深度分析,O_{1s} 谱峰随着刻蚀时间的变化如图 12 所示。O_{1s} 主峰位于 530.5 eV 附近,而随着氩离子深度刻蚀的进行,O_{1s} 向着结合能(BE)高的方向移动至 531.2 eV,此峰值应为 Ce_2O_3 中 O 元素的结合能,这与图 11 刻蚀后分析得到的结果相吻合。由以上讨论可知,合理运用深度剖析,可以研究化学状态的深度变化,对材料科学具有很高的应用价值。

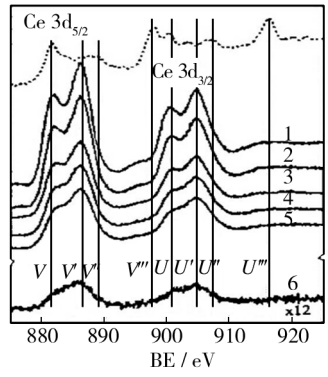


图 11　CeO_2/Si 材料表面附近(虚线)和界面附近(实线)Ce_{3d} 的 XPS 谱

Fig. 11 Ce_{3d} XPS spectra in CeO_2/Si surface (dotted line) and interface (solid line) by depth profiling

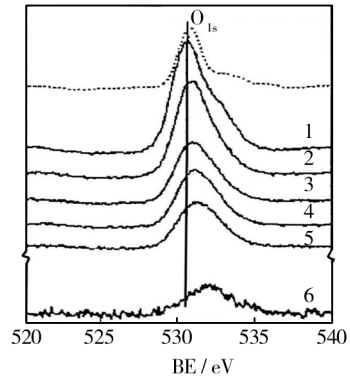


图 12　CeO_2/Si 材料表面附近(虚线)和界面附近(实线)O_{1s} 的 XPS 谱

Fig. 12 O_{1s} XPS spectra in CeO_2/Si surface (dotted line) and interface (solid line) by depth profiling

4　结语

当今世界,各个国家对新材料的的研发、制备、改性等工作都投入了大量的人力和物力,以提高其材料科学整体水平,来促进国防、科技、生活等各方面的发展。材料的性能往往和其表面的物理化学性质有关,

通过讨论,可知 X 射线光电子能谱作为近现代发展起来的表面分析技术,具有很好的分辨率,测试精度及灵敏度。通过合理应用,XPS 能够准确表征样品表面的化学状态,并对化学组分和化学态成像及深度剖析,这些特点使其在材料研究中发挥着独特的作用。随着科技的进步,X 射线光电子能谱技术也会更加完善齐全,性能也会有很大提高,将来必将极大推动整个材料科学的发展。

本论文感谢国家 863 重大项目课题(课题编号:2011AA06A105)经费支持和日本岛津公司技术支持(仪器型号 Kratos AXIS Ultra DLD)。

参考文献

[1] 黄惠忠. 表面化学分析[M]. 上海:华东理工大学出版社,2007.
HUANG Hui-zhong. Surface Chemical Analysis[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press,2007.

[2] 陈长风,范成武,郑树启,等. 高温高压 H_2S/CO_2 G3 镍基合金表面的 XPS 分析[J]. 中国有色金属学报,2008,18(11):2050—2055.
CHEN Chang-feng, FAN Cheng-wu, ZHENG Shu-qi, et al. XPS Analysis of Surface of G3 Nickel Base Alloy under High H_2S and CO_2 Partial Pressure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2008,18(11):2050—2055.

[3] 林冠发,郑茂盛,白真权,等. P110 钢 CO_2 腐蚀产物膜的 XPS 分析[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(11):1875—1879.
LIN Guan-fa, ZHENG Mao-sheng, BAI Zhen-quan, et al. XPS Analysis of CO_2 Corrosion Product Scales on P110 Steel[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(11):1875—1879.

[4] 杨志远,周安宁,张泓,等. 神府煤不同密度级组分光催化氧化的 XPS 研究[J]. 中国矿业大学学报,2010,39(1):98—103.
YANG Zhi-yuan, ZHOU An-ning, ZHANG Hong, et al. XPS Analysis of Shenfu Coal with Different Density Fraction Under UV Catalytic Photooxidation[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2010,39(1):98—103.

[5] 余家国,赵修建,赵青南,等. TiO_2 光催化薄膜的 XPS 研究[J]. 材料研究学报,2000,14(2):203—209.
YU Jia-guo, ZHAO Xiu-jian, ZHAO Qing-nan, et al. XPS Study on TiO_2 Photocatalytic Thin Film Prepared by the Sol-gel Method[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000,14(2):203—209.

[6] RENAULT O, GARNIER A, MORIN N, et al. High-resolution XPS Spectromicroscopy Study of Micro-patterned Goldtin Surfaces[J]. Applied Surface Science,2012,258(24):10077—10083.

[7] ARTYUSHKOVA K. Structure Determination of Nanocomposites through 3D Imaging Using Laboratory XPS and Multivariate Analysis[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,2010,178-179:292—302.

[8] BEAR D R, ENGELHARD M H. XPS Analysis of Nanostructured Materials and Biological Surfaces[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,2010,178-179:415—432.

[9] GHODS P, BURKAN ISGOR O, BENSEBAA F, et al. Angle-resolved XPS Study of Carbon Steel Passivity and Chloride-induced Depassivation in Simulated Concrete Pore Solution[J]. Corrosion Science,2012,58:159—167.

[10] KAZANSKY L P, SELYANINOV I A, KUZNETSOV Y I. Angle Resolved XPS of Monomolecular Layer of 5-chlorobenzotriazole on Oxidized Metallic Surface[J]. Applied Surface Science,2012,259(15):385—392.

[11] ARTYUSHKOVA K, FULGHUM J E. Identification of Chemical Components in XPS Spectra and Images Using Multivariate Statistical Analysis Methods[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,2001,121:33—55.

[12] GHODS P, ISGOR O B, BROWN J R, et al. XPS Depth Profiling Study on the Passive Oxide Film of Carbon Steel in Saturated Calcium Hydroxide Solution and the Effect of Chloride on the Film Properties[J]. Applied Surface Science,2011,257(10):4669—4677.

[13] 黄惠忠. 论表面分析及其在材料研究中的应用[M]. 北京:科学技术文献出版社,2002.
HUANG Hui-zhong. The Theory of Surface Analysis and its Application in Materials Research[M]. Beijing: Science and Technology Literature Publishing House,2002.

[14] PAPARAZZO E, INGO G M, ZACCHETTI N. X-ray Induced Reduction Effects at CeO_2 Surfaces: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A,1991,9(3):1416—1420.

[15] DAUSCHER A, HILAIRE L, NORMAND F L, et al. Characterization by XPS and XAS of Supported Pt/TiO_2-CeO_2 Catalysts[J]. Surface And Interface Analysis, 1990, 16(1):341—346.

[16] INGO G M, PAPARAZZO E, BAGNARELLI O, et al. XPS Studies on Cerium, Zirconium and Yttrium Valence States in Plasma-sprayed Coatings[J]. Surface And Interface Analysis,1990,16(1):515—519.