

## XPS 冷冻样品转移装置的研制与应用

► 赵志娟 袁震 章小余

(分析测试中心光电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: zhaozj@iccas.ac.cn)

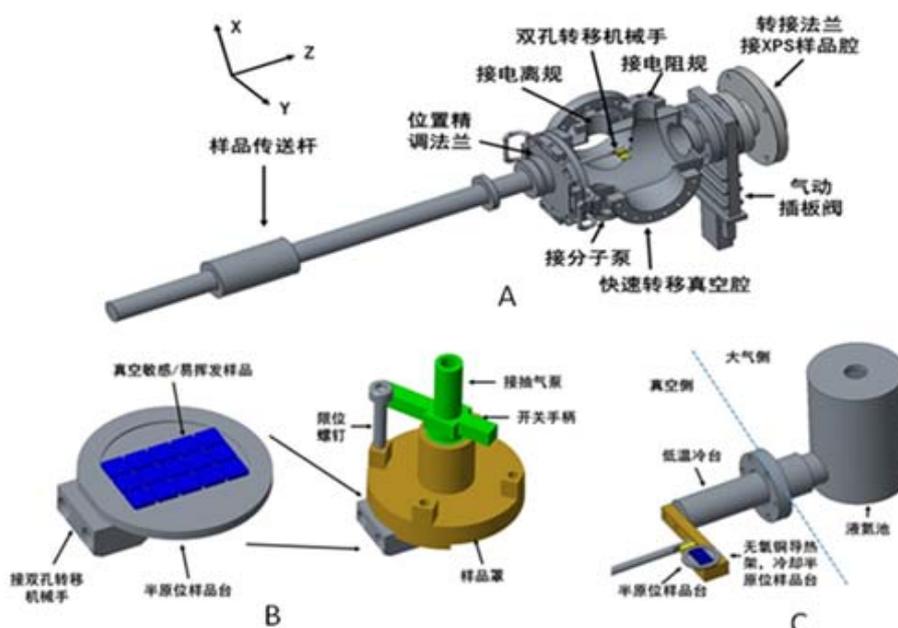
X 射线光电子能谱方法一般用于固体样品的表面分析, 鉴于测试过程需要确保超高真空环境, 通常要求待测样品充分干燥, 不易挥发也不含挥发性的溶剂, 不易潮解也不含结晶水等。对于有一定挥发性或在真空中不稳定的非常规固体样品, 如有机小分子材料、金属有机配合物材料、生物材料或凝胶类材料等, 一般很难进行 XPS 测试。如果采用常规进样方式, 在室温条件下测试, 既得不到可靠的测试数据又会对仪器真空腔室造成一定的损害。

目前, 对新材料的研制开发是材料科学领域研究的热点, 研究对象涉及材料科学、生命科学、纳米科学、催化领域及胶体领域等。在这些领域的研究中, 通常会涉及到许多固体物质, 并且还会涉及到许多有一定挥发性或在真空中不稳定的非常规固体, 因此需要通过 XPS 检测非常规物质的元素组成、价态以及结构等重要信息, 从而为研究构效关系、材料的可控设计、细胞与探针分子的作用机理和生物体系的功能开发等提供重要依据。为此 XPS 实验室自主研制了一种冷冻样品转移装置, 通过在扩展腔室中将非常规固体样品快速冷冻再原位转移到仪器测试腔室中, 可以实现易挥发样品的低温 XPS 测试, 获得准确可靠的实验数据。

我们通过设计一个带有真空系统的外部扩展舱体, 与能谱仪器制备室的预留法兰口无缝对接, 在不破坏制备室真空的条件下对各类样品特别是非常规样品进行快速真空转移。其中, 对于表面非常敏感样品的转移, 特别设计了一个小型的可进行真空保护的半原位样品托; 对于易挥发类样品, 配合内置低温冷冻台, 可对样品进行快速冷冻。此装置在常规 XPS 测试的基础上可以实现非常规固体样品的冷冻-半原位 XPS 测试。

XPS 冷冻样品转移装置包括快速真空转移模块、半原位样品台模块和低温冷冻台三部分, 如图 1 所示。快速真空转移模块(图 1A)加载在能谱仪制备室预留法兰口处, 具备独立真空、供电、供气接口, 方便拆卸; 半原位样品台模块(图 1B)具备真空罩等可将样品保持在真空环境下的附件, 该样品台不仅可以用在快

速真空转移模块中进行样品的冷冻-半原位转移，也可以独立与能谱仪进样室的样品停放台及进样杆配合使用。低温冷冻台(图 1C)加载在快速真空转移模块的预留法兰口处。



● 图 1、 XPS 冷冻-半原位样品转移装置各组成部分示意图

各部分可实现的功能如下：

### 半原位样品台：

新设计的半原位样品台在实现隔绝空气半原位转移样品功能的基础上，增加了可冷冻样品的功能。半原位真空腔室真空度可达  $10^{-1}\text{mbar}$ - $10^{-2}\text{mbar}$ 。配合内置低温冷冻台，可以使样品快速冷冻。

### 快速转移真空腔：

快速转移真空腔包括真空腔、样品传送杆、气动插板阀和转接法兰等组成。真空腔底部连接涡轮分子泵和前级机械泵，将真空腔快速（5min 内）抽至  $10^{-4}\text{mbar}$ 。样品传送杆为可旋转式，转动传送杆使双孔转移机械手旋转至半原位样品模块的真空罩及以上部位脱落，但半原位样品台及样品保留在机械手上。配置的电阻规和电离规可实时检测真空腔从  $10^0\text{mbar}$ - $10^{-8}\text{mbar}$  真空度的变化。真空度好于  $10^{-4}\text{mbar}$  时即可打开气动插板阀，连通快速转移真空腔和 XPS 制备腔。

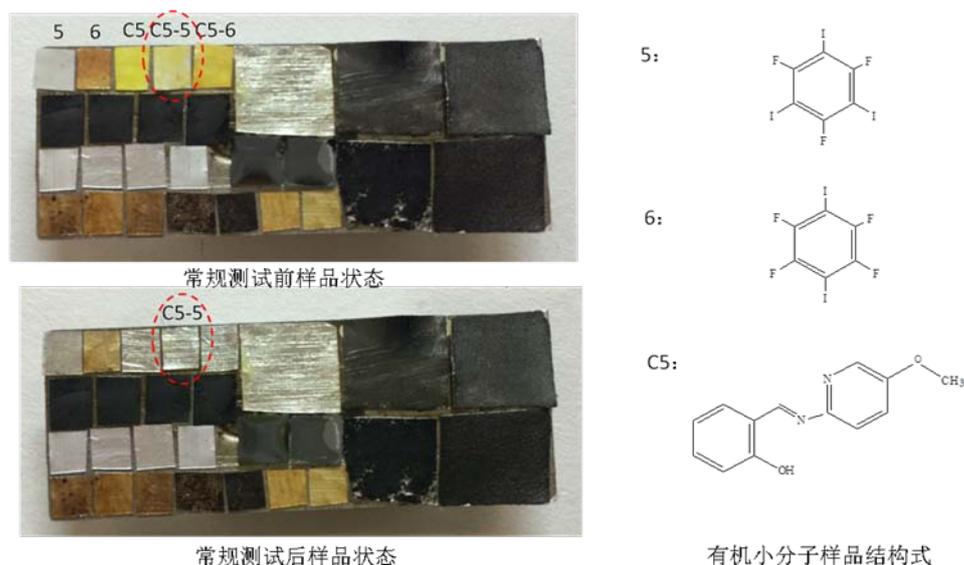
通过 Z 方向推动传送杆将样品台及样品送入能谱仪器制备腔。整套装置以快接的方式与 XPS 制备腔室接口连接，可实现快速方便拆卸。该真空腔室极限真空优于  $5 \times 10^{-8}$  mbar。

### 低温冷冻台：

快速转移真空腔室上装配有低温冷冻台，包括液氮池和低温冷台。无氧铜导热架与以液氮为冷源的低温冷台接触。在腔外液氮池内加入液氮，液氮流入低温冷台内部，冷却无氧铜导热架，从而冷却半原位样品台上的易挥发样品，样品台极限温度低于 145K。无氧铜导热架（或样品台）上设置热电偶，以实时监测样品台冷却情况。样品充分降温后，利用样品传送杆送入能谱仪器制备室，对接样品台后再将样品送入分析室进行分析。

整套装置配合使用可以实现各类样品的半原位-冷冻 XPS 测试。

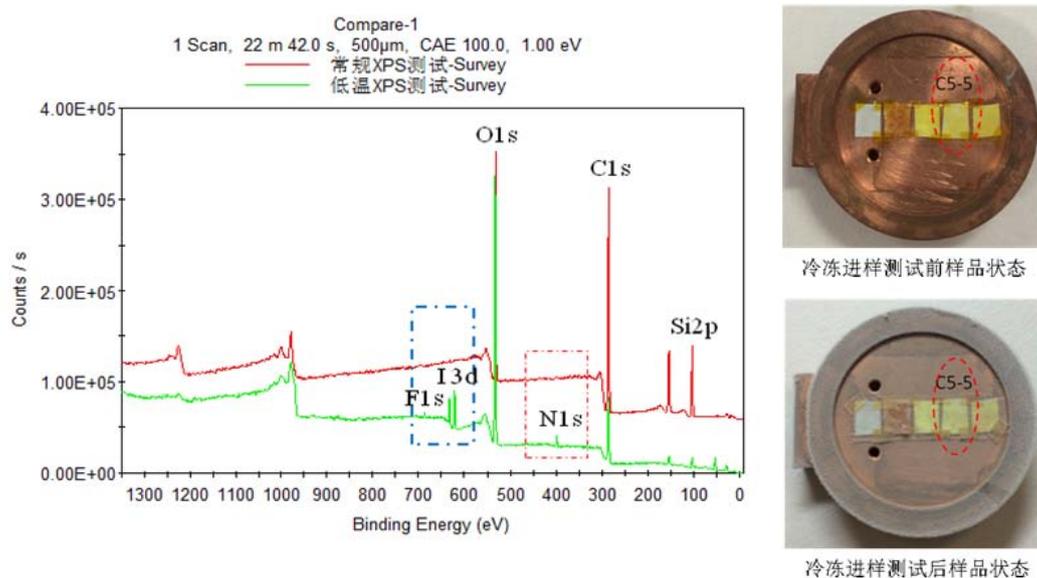
下面以一个具体的测试实例来说明冷冻样品转移装置在易挥发性样品 XPS 分析中应用的有效性。图 2 中标注的一组样品为有机小分子粉末样品，其分子的结构式如图中所示。可以看到，采用常规 XPS 测试时，样品的表面状态在测试前后发生了显著的变化（实际上，样品在送入仪器的超高真空环境中表面的颜色就已经在改变，说明已经挥发）。



● 图 2、采用常规 XPS 测试前后某易挥发样品表面状态对比

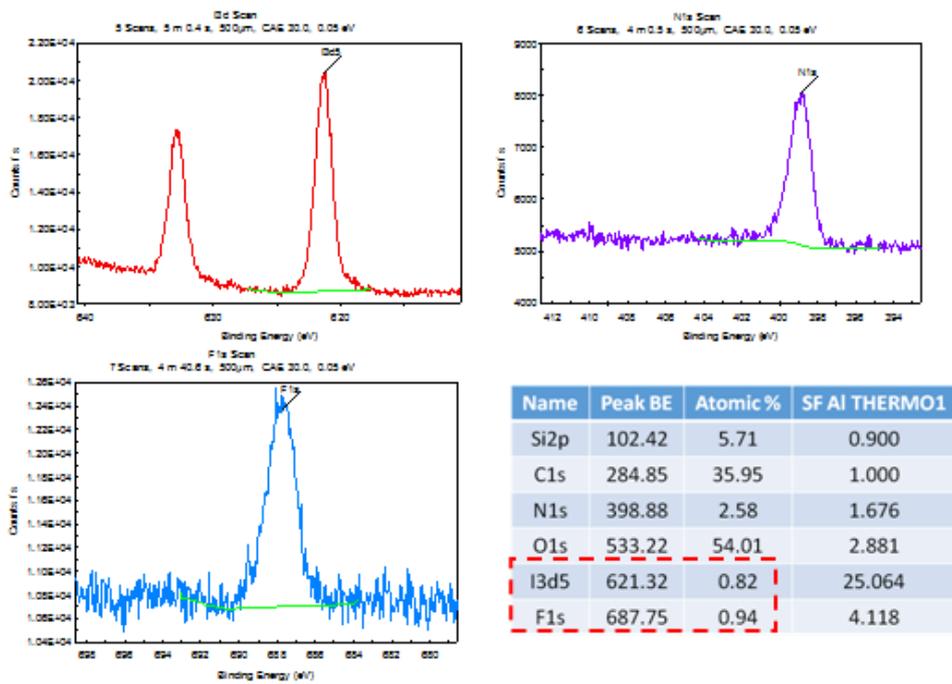
以 C5-5 样品为例，材料中含有 C5 号分子和 5 号分子相互作用的产物。XPS 测试结果显示（见图 3）：采用常规方法测试时，样品的 survey 谱图上只有 C、O、

Si 来自于载体的三种元素，没有检测到来自于 C5 号分子中的 N 元素和 5 号分子中的 F、I 元素，说明表面的 C5/5 有机分子已经挥发掉了，测试的数据已经没有意义。当采用冷冻的方法对该样品进行测试时，如图所示，整个测试过程中样品的表面状态都没有明显的改变，对应于 XPS 谱图上可以看到，有明显的 N 元素和 F、I 元素的信号，说明有机分子被保留在载体表面。



● 图 3、采用常规测试与低温测试后某易挥发样品的 XPS 谱图比对

对低温 XPS 高分辨谱图数据（见图 4）作进一步的分析发现，N1s 的结合能约为 398.9eV，对应于 C5 号分子中 C=N 结构。I3d5 的结合能约为 621.3eV，F1s 的结合能约为 687.8eV，分别归属于 5 号分子中的 C-I 结构和 C-F 结构，而且 I 元素与 F 元素的相对原子百分比近似 1:1。该结果真实反映了 C5-5 样品中有机分子的存在状态。



● 图 4、某易挥发样品低温 XPS 谱图及定量结果

以上实验有力证明了 XPS 冷冻样品转移装置对易挥发样品测试的有效性。考虑到所内科研项目对于诸如有机小分子材料、MOF 材料、生物样品等一类在真空环境中不稳定的非常规固体样品进行表面分析测试的需求，该套装置已于 17 年 8 月底投入使用，目前已取得很好的应用效果。该装置已申请了发明专利，可普遍适用于其它型号的电子能谱仪器上。

我们自主研发的 XPS 冷冻样品转移装置对于易挥发样品的低温 XPS 测试有重要的应用意义，可以帮助课题组获得更准确有效的测试数据。配合针对表面敏感材料的半原位 XPS 测试，可使得 XPS 技术在材料科学、纳米科学、生命科学、环境科学、催化领域及胶体领域、能源及生物医学等方面有更广泛的应用。

## 致谢

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工！

感谢姚建年课题组提供样品。