

X 射线光电子能谱 (XPS) 与拉曼光谱联用技术介绍

► 章小余 赵志娟

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

XPS 作为一种高效的表面分析手段，其在材料科学、化学化工、半导体器件、能源电池、微电子、信息产业、环境等高新技术领域的应用越来越广泛。随着商业化 XPS 设备的普及和应用，科研人员使用设备的需求更趋于多元化。在要求仪器设备具有更高性能的同时，科研人员越来越关注同一设备能否提供更多的拓展功能，如原位多技术联用，从而实现对材料多维度的原位表征分析。化学所分析测试中心购置的 Nexsa 多技术集成型光电子能谱仪是一款高效、自动化、高性能的 X 射线光电子能谱仪，配备多种功能附件，可实现同一位点多技术联合原位表征，包括紫外光电子能谱 (UPS) (可进行半导体材料价带结构和逸出功的研究)、Ar 气体团簇复合离子源 (MAGCIS) (可以开展有机无机材料表面深度剖析的研究) 和原位真空拉曼光谱 (Raman) (可以从分子层面了解材料的结构信息和分子相互作用信息) 等。本文中我们将介绍空气敏感的硫化物固体电解质材料使用 Nexsa 真空转移模块传递样品，并在完成 XPS 测试的同时实现原位真空拉曼光谱测试。

一、实验部分

硫化物固体电解质材料预先在手套箱中制备完成，随后将样品粘贴至 Nexsa 真空转移模块的样品台上，待模块在手套箱过渡舱中抽至负压密封，将转移模块整体从手套箱中取出，如图 1 所示，随后送入多技术集成型光电子能谱仪 Nexsa 的进样室；预抽腔室内真空至 1×10^{-7} mbar 后送入分析室进行 XPS 测试。整个制样和转移过程样品一直处于手套箱内惰性气氛和负压密封状态，未接触大气环境因此可保证样品不被氧化。借助仪器的光学视图，快速聚焦到样品指定位置进行 XPS 测试。待 XPS 测试完成后，在同一个位置进行原位拉曼光谱测试。



● 图 1、Nexsa 真空转移模块粘贴样品图

二、结果分析

首先，结合样品可能存在的化学组成，我们对测试所得各元素的 XPS 谱图进行化学态分析，XPS 高分辨谱如图 2 所示。XPS 谱图中结合能位于 55.4 eV 的 Li1s 光电子峰归属为 Li^+ ；结合能位于 131.7 eV 的 P2p3 光电子峰和 161.3 eV 的 S2p3 光电子峰分别归属为 PS_4^{3-} 中的 P^{5+} 和 S^{2-} ，即测试的硫化物固体电解质材料组成为 Li_3PS_4 。

为了验证 XPS 的测试结果，我们用能谱仪器配置的拉曼光谱仪对同一位置进行原位真空拉曼测试，测试光谱结果如图 3 所示。从拉曼测试结果分析，在波数大约为 420 cm^{-1} 位置我们可以观察到 PS_4^{3-} 振动峰，该测试与用户在实验室使用原位显微拉曼光谱仪（型号为 SpectraProSP2300）结果一致。

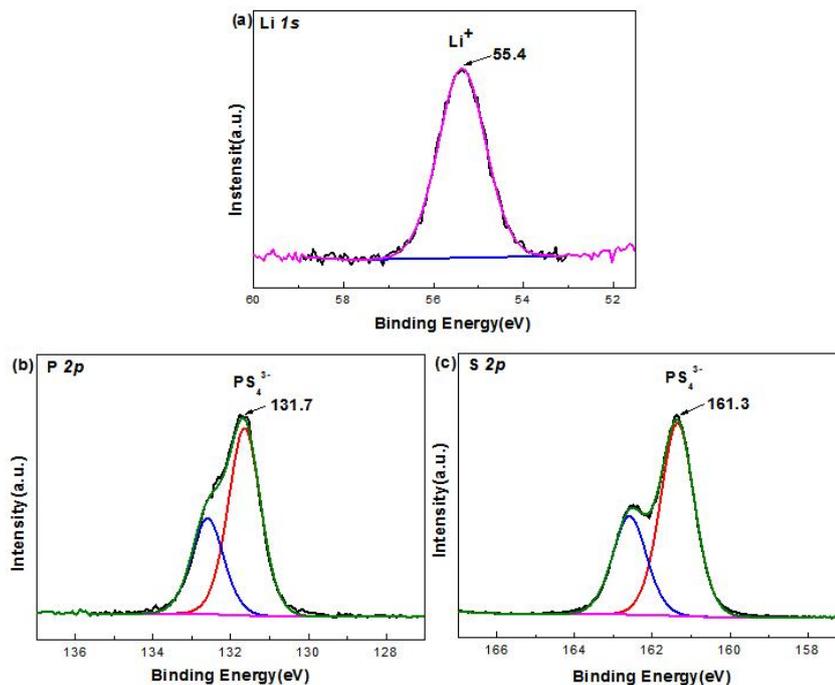


图 2、硫化物固体电解质材料的 XPS 测试谱图，(a) Li1s 的高分辨谱图；(b) P2p 的高分辨谱图；(c) S2p 的高分辨谱图（样品来自郭玉国研究员课题组）。

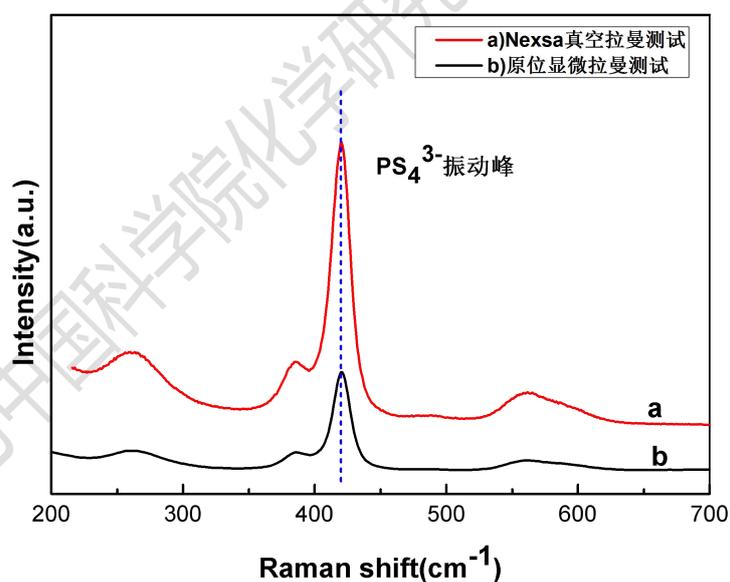


图 3、硫化物固体电解质材料的拉曼光谱图，a) 在 Nexsa 上测试的真空拉曼光谱图；b) 原位显微拉曼光谱图。

三、结论

利用 Nexsa 多技术集成型光电子能谱仪的 XPS-Raman 联用表征技术，无需移动或转移样品，可以实现待测样品同一位点的 XPS 测试和原位真空 Raman 测试，尤其对于本文提到的锂离子电池类的空气敏感样品，结合真空样品转移模块，

只需一次制备装样转移即可在能谱仪中完成 XPS-Raman 测试，测试结果准确可靠，有效提高了测试效率，满足了科研人员多元化的测试需求。Nexsa 配备的真空转移模块小巧灵活，可对接手套箱传递样品，相比原位显微拉曼测试过程，Nexsa 设备的拉曼操作过程更加简易便捷。将探测分子结构信息的原位真空拉曼与 XPS 技术联用，是对 XPS 表面分析方法的一个很好的补充。

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！

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有