

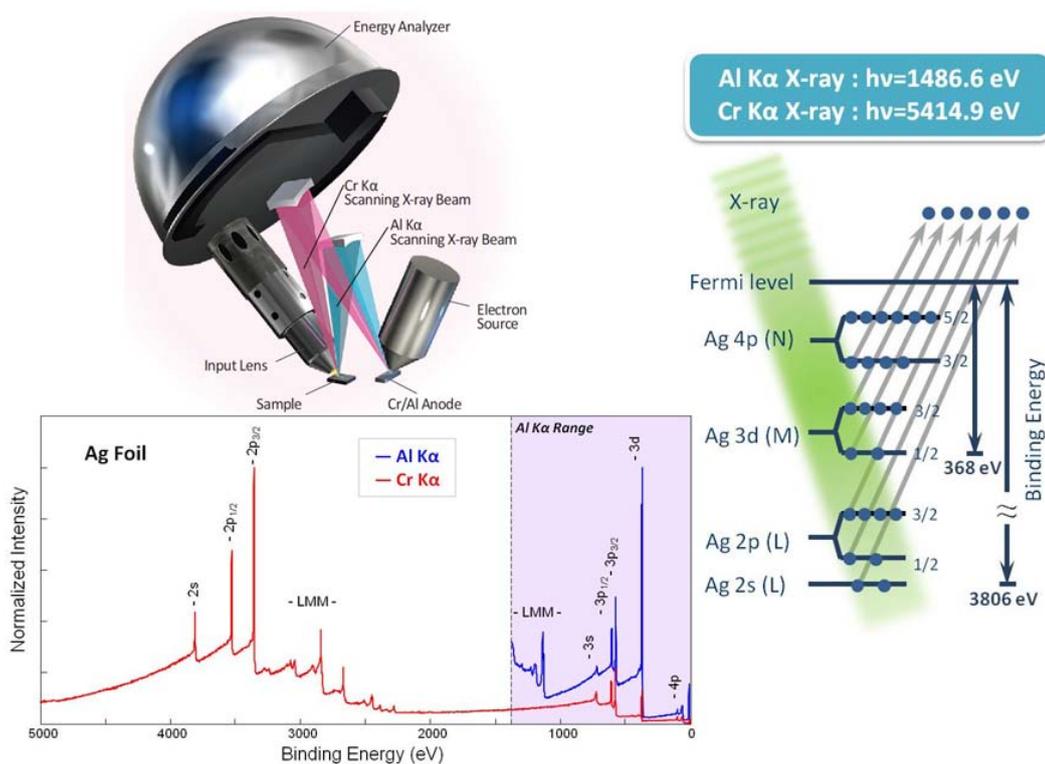
硬 X 射线光电子能谱 (HAXPES) 技术与应用

► 赵志娟 章小余 屈宝龙

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

一、HAXPES 简介:

传统的 XPS 采用软 X 射线作为激发源, 通常为 Al K α (能量为 1486.6eV) 或者 Mg K α (能量为 1253.6eV), 其分析深度一般是 10nm 左右, 对于更深范围内的元素化学信息, 通常只能借助离子刻蚀的方法来获得, 但其不利因素是会引起材料表面化学结构的改变。而 HAXPES 技术采用更高能量的硬 X 射线为激发源 (如 Cr K α , 能量为 5414.9eV, 或者同步辐射源) 可以获取数倍于常规 XPS 分析深度范围内的化学信息 (见图 1), 大大减弱了来自表面污染层的干扰, 同时通过检测元素更接近芯能级的光电子信号可以对材料界面层进行无损剖析, 这对于固体材料表/界面化学分析是一个非常重要的应用。



● 图 1. 硬 X 射线光电子能谱技术

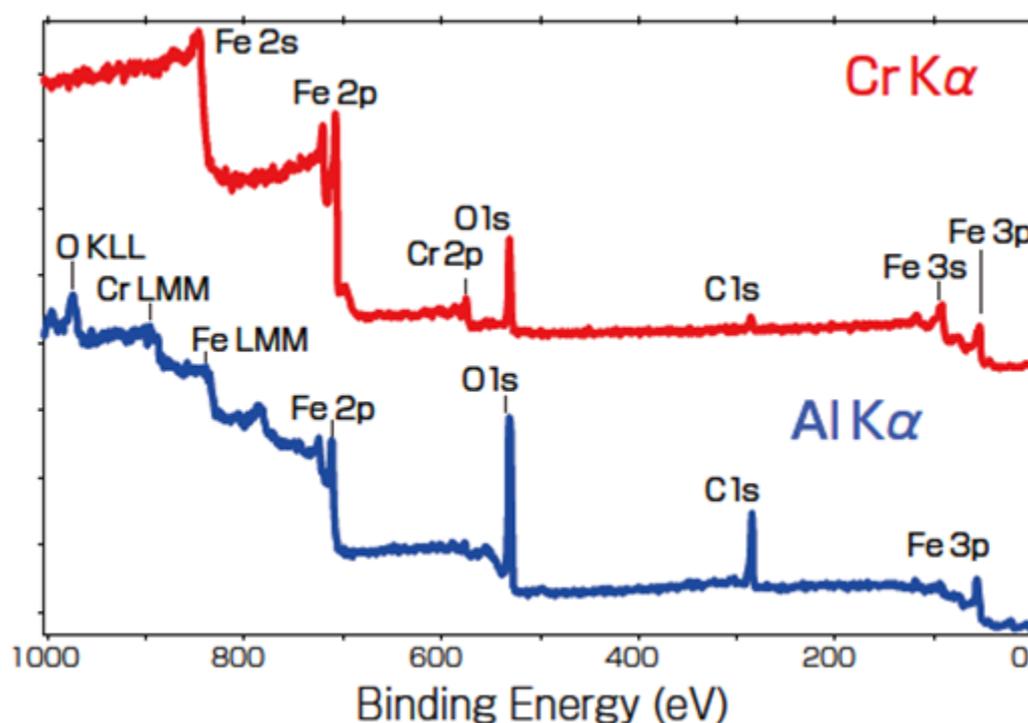
二、HAXPES 的应用:

材料表面特性与内部存在很大差异, 因此对于材料的深入研究必须包括材料

本体特性的研究及材料表面特性的研究。目前材料表面及界面间相互作用的研究是材料研究领域中最前沿的研究方向之一。HAXPES 作为常规 XPS 技术的拓展，不仅可以广泛应用于与固体材料相关的基础科学和应用科学各个学科领域，例如催化、材料科学、高分子、固体物理、半导体等传统研究领域，而且在一些新兴前沿学科，例如纳米科技、微电子、能源、环境、生物等领域也有很好的应用。

2.1. 合金中金属氧化物/氢氧化物分析

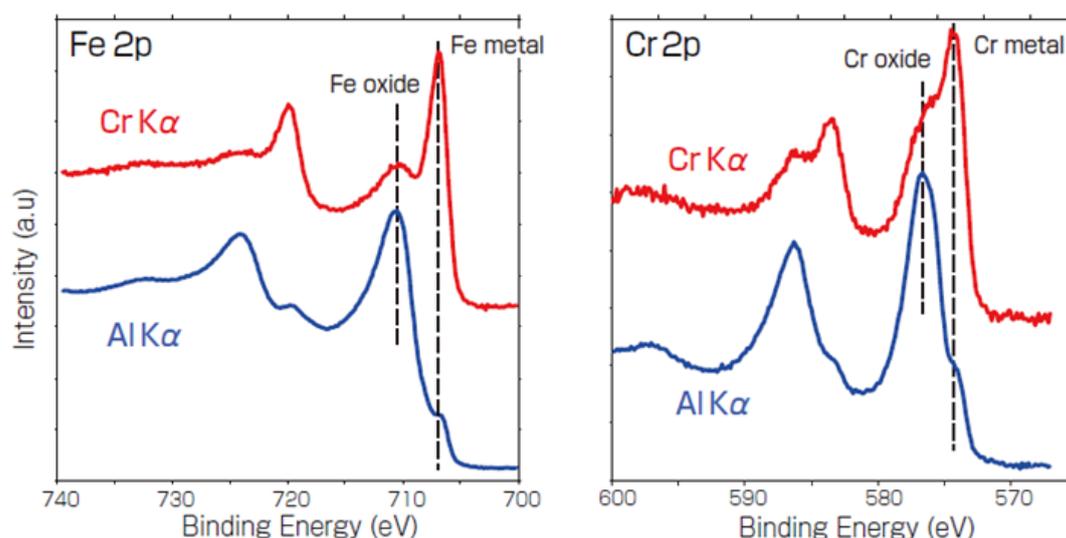
对于 Fe-Cr 合金，通过 Cr 靶和 Al 靶在样品同一分析区域的原位检测，可以清晰地得到合金中氧化物的分布情况。从图 2 可以看到，采用 Al K α 测试时，survey 谱图上显示有较多的 C 和 O 元素，表明合金表面存在一定的污染层，Cr 元素信号不明显，而采用 Cr K α 测试时，样品中 Fe、Cr 金属元素的信号相对更强，Cr K α 具有更高的灵敏度。



● 图 2. 用 Al K α 与 Cr K α 采集的 Fe-Cr 合金 survey 谱图

通过图 3 对金属元素的化学态做进一步分析，发现采用两种激发源测试时合金的表面都存在 Fe 和 Cr 的氧化物或者氢氧化物。而对于 Al K α ，结果显示合金

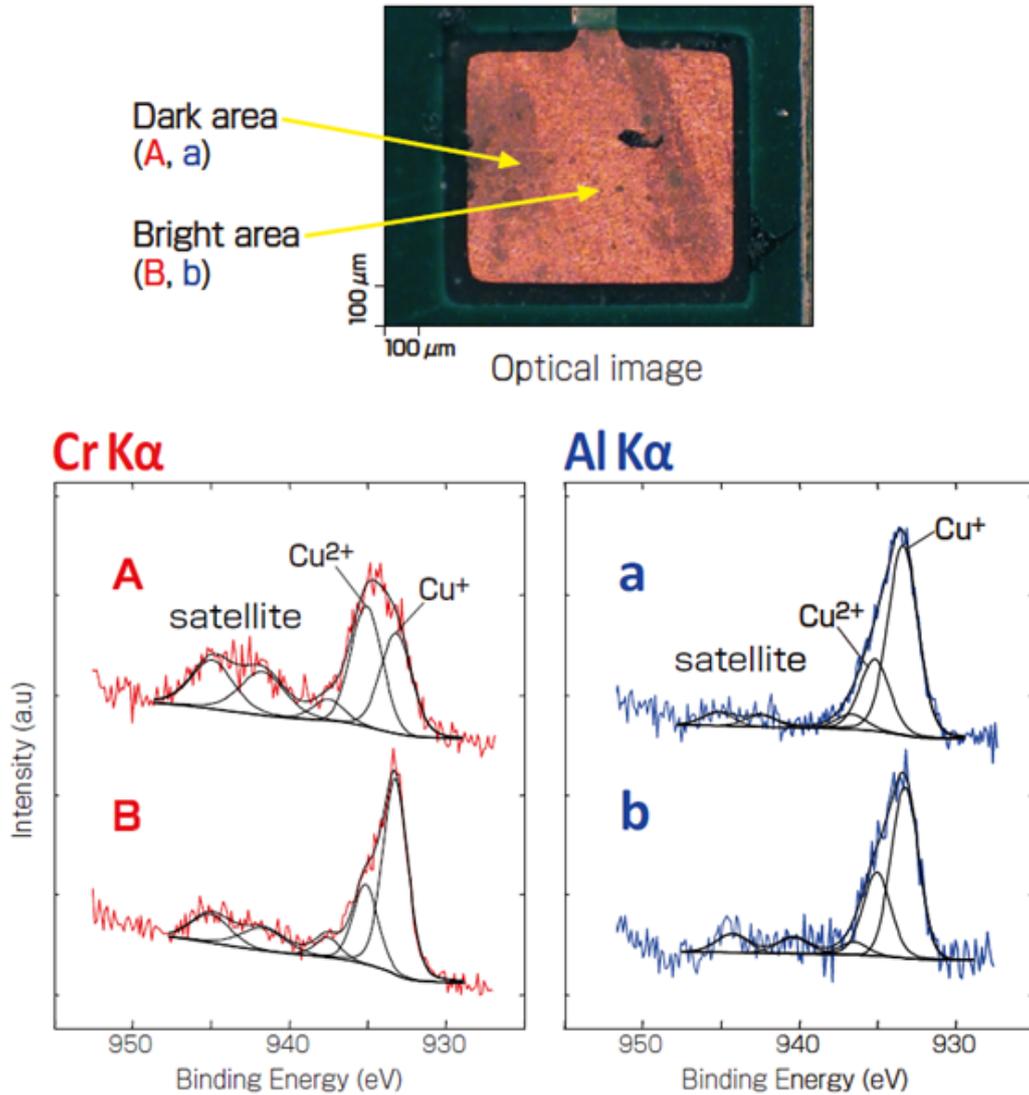
表面基本是金属氧化物或氢氧化物，相比较而言，Cr K α 测得靠近合金内部金属元素是以金属态的形式存在，更深入的分析还可以获得氧化物的厚度或者是分布的深度大约是十纳米多一点。



● 图3 .Fe-Cr 合金中 Fe2p 与 Cr2p 谱图

2.2 电极缺陷/失效分析

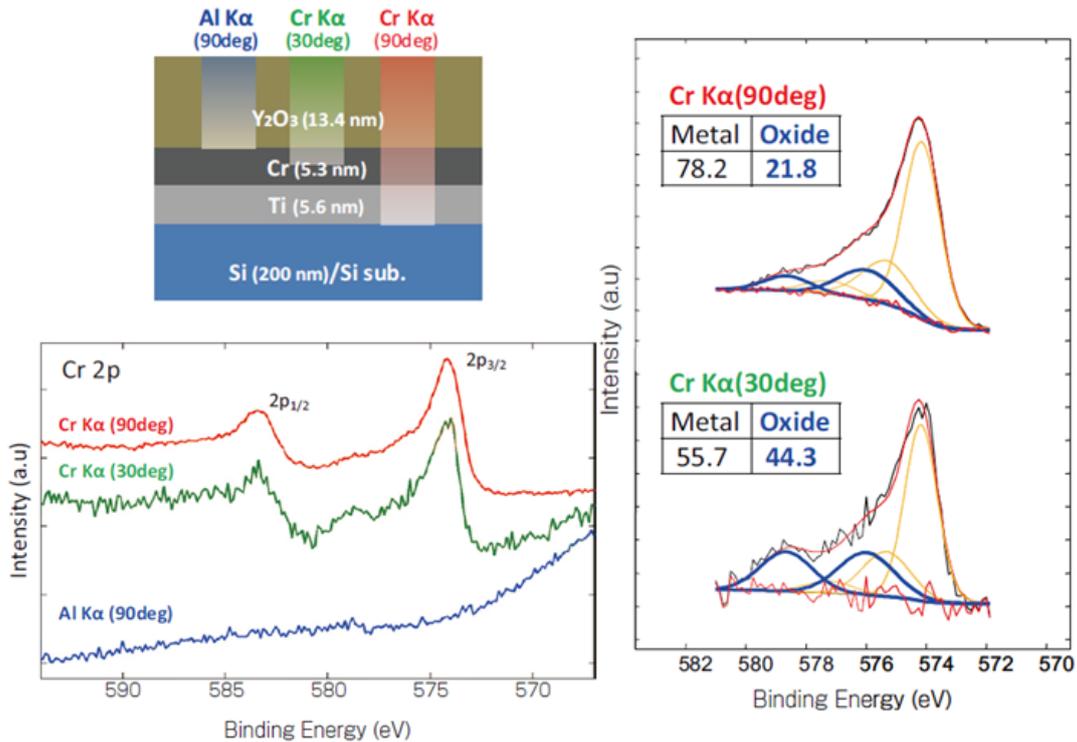
如图4所示,对于Cu电极片上两个颜色不同的区域A和B进行XPS检测,当采用Al K α 测试时,两个区域上的Cu元素均含有Cu⁺和Cu²⁺两种化学态,以Cu⁺为主体,在不同区域上Cu元素两种化学态的相对比例没有明显差别,而当采用Cr K α 测试时,Cu²⁺和Cu⁺的比例变化显著,在较暗的区域以Cu²⁺为主,根据Cu2p_{3/2}的理论IMFP值可知,Cr K α 的分析深度大约是Al K α 分析深度的5倍,表明CuO更多地存在于Cu₂O之下。通过不同激发源的XPS测试可以得出,明暗两个区域中Cu电极表面的氧化物种主要是Cu₂O,在较明区域从表面到靠近内部Cu₂O/CuO分布较均匀,而在发暗区域近表面层以Cu₂O为主,靠近内部以CuO居多。



● 图 4. 用 Al K α 与 Cr K α 采集的铜电极片上不同区域 (A 和 B) 的 Cu $2p_{3/2}$ 谱图

2.3 多层薄膜器件界面分析

对于图 5 的多层薄膜器件，最表面是 13.4nm 的 Y_2O_3 层，若采用常规 XPS 测试无法检测到界面层的信息，而如果辅助离子刻蚀的方法将表面剥离，会对材料本身的化学结构造成一定的损伤，因此在不破坏薄膜结构的情况下，只有 Cr K α XPS 可以检测到超过 10nm 厚的 Y_2O_3 层之下的 Cr 层。考虑到 Cr K α 的分析深度较大，为获得界面层处 Cr 元素及其化学态的深度分布信息，可以采用不同倾斜角度的 Cr K α 变角 XPS (90° 和 30°) 进行测试，结果表明靠近 Y_2O_3 与 Cr 层界面处存在较多的 Cr 的氧化物，在界面层以下 Cr 元素主要以金属态形式存在。



● 图 5. 不同激发源采集的 Cr2p 谱图以及 Cr K α 变角 XPS 测得的 Cr2p 谱图

三、总结

相比于传统的 XPS 分析方法，HAXPES 作为一种新的技术在固体材料研究领域有很大的优势与应用潜能。HAXPES 提供的是不受表面污染影响的非破坏分析，可以分析材料表面下更深的区域，而且可以检测更芯能级的电子态信息。当实验室不具备有同步辐射源的条件时，利用 Cr K α 的 HAXPES 联合常规单色化的 XPS 将可以解决很多前沿性的科研问题。

参考文献

1. Surface charge neutralization of insulating samples in x-ray photoemission spectroscopy, P. E. Larson, M. A. Kelly, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, *16*, 3483.
2. X - ray photoelectron spectroscopy studies of Ti - Al and Ti - Al - V alloys using Cr K β radiation, S. Diplas, J. E. Watts, P. Tsakirooulos, G. Shao, G. Beamson and J. A. D. Matthew, *Surf. Interface Anal.*, **2001**, *31*, 734.
3. Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 200 keV range with the relativistic full Penn algorithm, H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **2015**, *47*,

871.

4.Recent applications of hard x-ray photoelectron spectroscopy, C. Weiland, A. K. Rumaiz, P. Pianetta, J. C. Woicik, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2016**, *34*, 030801.

5.Iron 1s X-ray photoemission of Fe₂O₃, P. S. Miedema, F. Borgatti, F. Offi, G. Panaccione, and F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2015**, *203*, 8.

6.Loss for photoemission versus gain for Auger: Direct experimental evidence of crystal-field splitting and charge transfer in photoelectron spectroscopy, J. C. Woicik, C. Weiland, and A. K. Rumaiz, *Phys. Rev. B*, **2015**, *91*, 201412 .

7.Recoil Effect of Photoelectrons in the Fermi Edge of Simple Metals, Y. Takata, Y. Kayanuma, S. Oshima, S. Tanaka, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Matsunami, R. Eguchi, A. Chainani, M. Oura, T. Takeuchi, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *101*, 137601 .

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！