

光电子能谱组

第一部分、样品制备

一、样品种类

固体样品，包括：有机材料、聚合物材料、无机材料、纳米材料、金属、半导体、陶瓷、纤维、生物材料等。

二、样品形态

包括：粉末、晶体、薄膜、块体、纤维以及某些液态（如离子液体）/凝胶（如量子点）样品。

三、样品要求

基本要求：表面尽量平整，充分干燥，无强磁性，无结晶水，无挥发(升华)性，无放射性，非易燃易爆品。

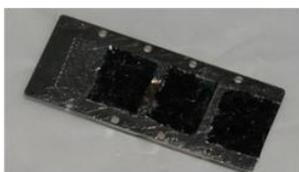
1. 粉末样品必须压片处理；

2. 对于不同类型的功能测试（如小面积XPS、双阳极、UPS/深度剖析等），样品需按相应的要求制成合适的尺寸；

SRXPS, $\sim 3 \times 3 \text{mm}^2$

双阳极, $\sim 10 \times 10 \text{mm}^2$

UPS/深度剖析, $\sim 10 \times 10 \text{mm}^2$



3. 对于具有特殊性质或需要进行特殊前处理的材料，在测试前需明确告知样品相关信息。

四、XPS 粉末样品压片制样步骤

1. 制样要求

- 1) 样品用量， $\sim 10 \text{mg}$ ；
- 2) 样品尽量新鲜制备，送样前充分干燥；
- 3) 大颗粒粉末尽量研细；

2. 压片所需工具和设备



3. 制样前的准备

- 1) 制样前带上口罩与手套，避免人为引入污染；
- 2) 利用浸有无水乙醇的无尘纸或者棉球将所用工具擦拭干净，尽量减少共用工具引入的污染。



4. 压片应注意的问题

- 1) 粉末样品压片前要预先干燥，利用镊子或药勺末端轻敲试样瓶（尽量减少由于取样带来的污染）。



- 2) 样品要均匀全覆盖双面胶带，且样品厚度尽量薄一些（一般以看不到透明胶带为准）。压片后，样品表面吹扫，除去未粘贴牢固的粉末。



第二部分、上机操作

注：XPS 仪器因设备的特殊性及其复杂性目前不开放上机操作，所有测试均由实验室工作人员完成。

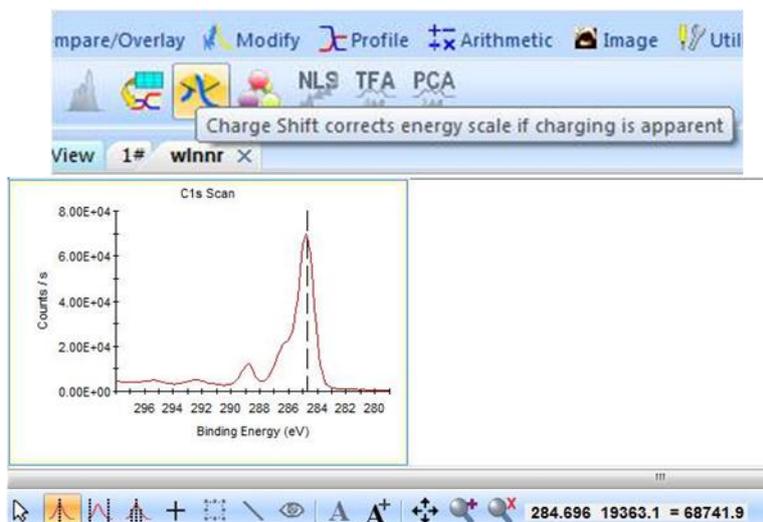
第三部分、数据处理

一、XPS 数据处理

1. 荷电校准



通常采用sp³碳的C1s（284.8eV）进行校准。



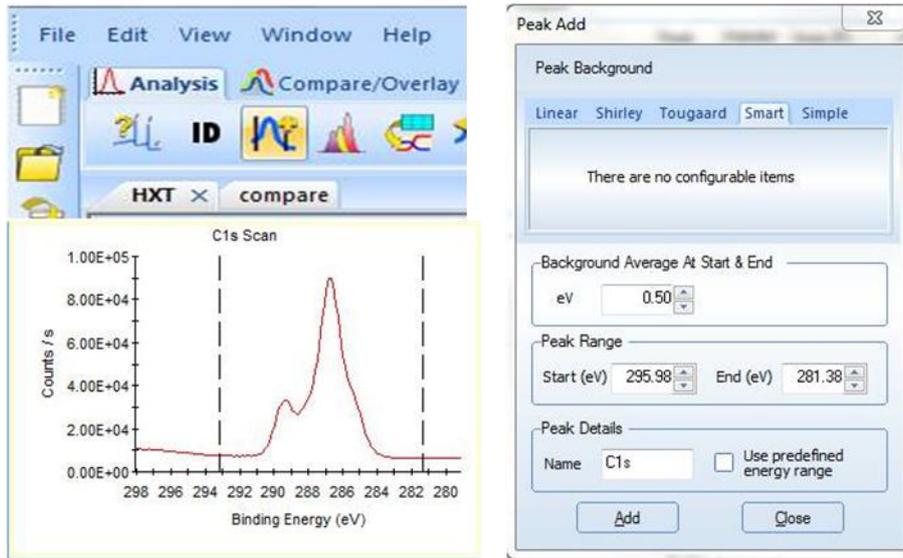
注意：

- 1) 若样品属于类石墨结构，应以sp²碳的C1s结合能284.4eV进行荷电校准；
- 2) 其他特殊结构材料（如C₃N₄、SiC、全氟有机物等）按实际化学结构进行荷电校准。

2. 加峰定量



通过确定积分峰面积得到所测元素的相对摩尔百分含量。



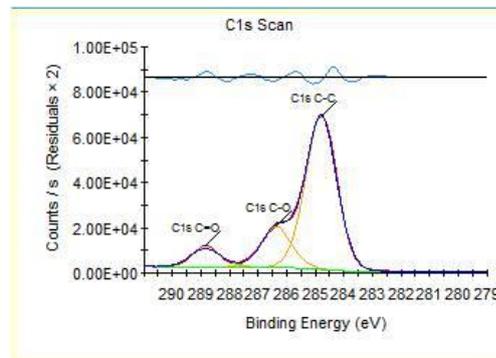
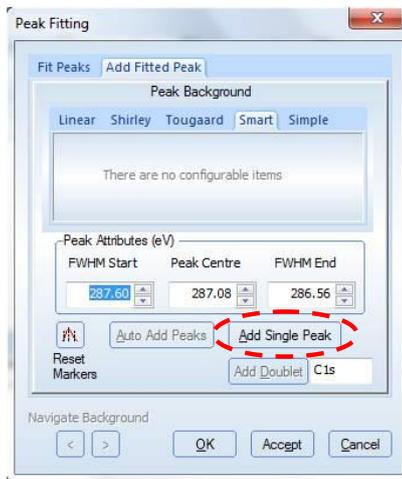
❖ 扣本底的范围通常选择元素两侧较平缓区域。

3. 分峰拟合

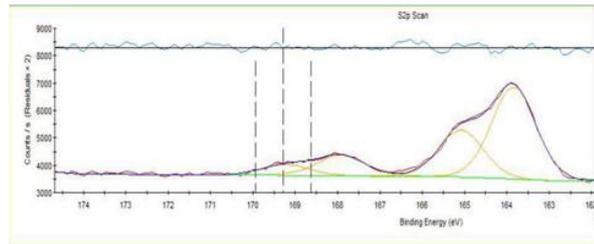
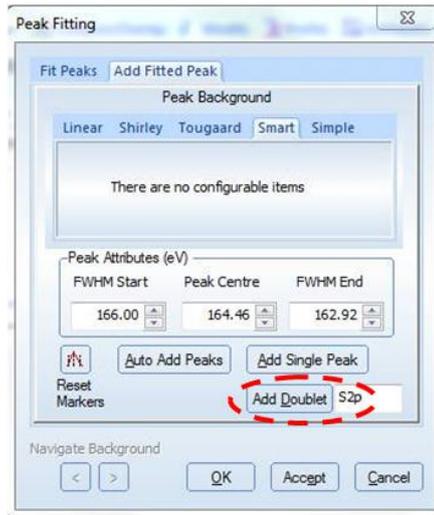


对元素不同化学态定量。注意：加峰必须符合材料实际的物理意义。

1) 加单峰（通常对于s轨道激发的光电子峰）。



2) 加双峰（通常对于p/d/f轨道激发的光电子峰）。



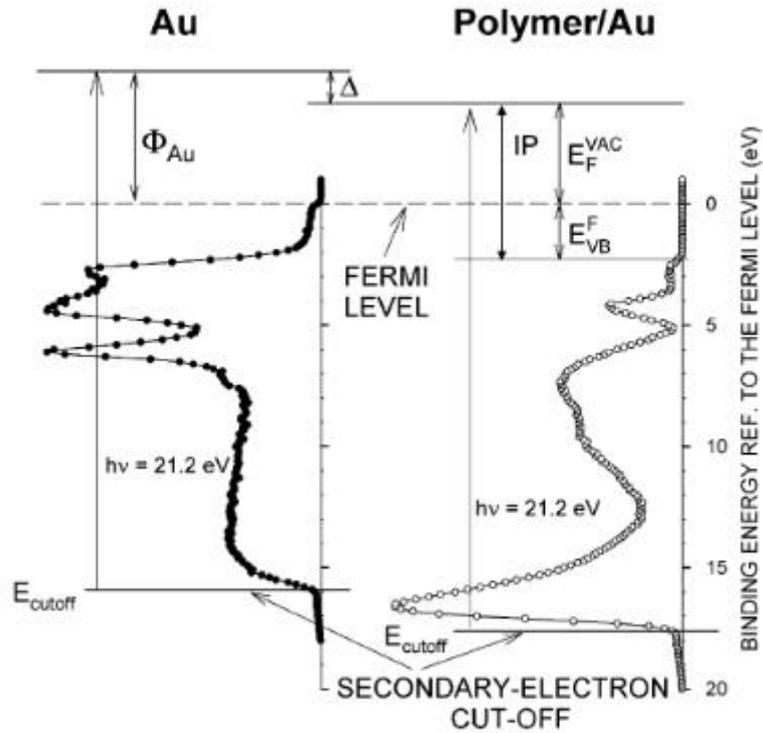
3) 峰拟合 (指认多种化学态及相对定量)。

Ref.	Name	Peak BE	Height CPS	Height Ratio	Area CPS.eV	Area Ratio	FWHM fit param (eV)	L/G Mix (%) Product	Tail Mix (%)	Tail Height (%)	Tail Exponent
A	S2p3 Sulfide	163.84	3357.92	1.00	4455.68	1.00	1.27	30.00	100.00	0.00	0.0000
							0.5 : 3.5	fixed	fixed	fixed	fixed
B	S2p1 Sulfide	165.08	1715.26	0.51	2276.01	0.51	1.27	30.00	100.00	0.00	0.0000
		A+1.20 (±0.1)	A*0.511				A*1	A*1	A*1	A*1	A*1
C	S2p3 Sulfate	167.91	753.03	0.22	1078.53	0.24	1.37	30.00	100.00	0.00	0.0000
							0.5 : 3.5	fixed	fixed	fixed	fixed
D	S2p1 Sulfate	169.21	384.66	0.11	550.93	0.12	1.37	30.00	100.00	0.00	0.0000
		C+1.20 (±0.1)	C*0.511				C*1	C*1	C*1	C*1	C*1

- ❖ 谱峰的峰位及相关性参考电子能谱手册或文献;
- ❖ 半高宽限定: 一般建议半高宽在 0.5:2.0 范围内, 且同一元素各化学态半高宽差距较小;
- ❖ L/G 比例建议在 10:50 范围内, 尽量高斯分布占的比例多一些;
- ❖ 拖尾参数一般默认参考值。如果对金属元素进行分峰, 可做适当调整。

二、UPS 数据处理

UPS 测试可以获得导体与半导体材料中有关电子以及能带结构的信息, 包括材料的逸出功 Φ 、价带顶 VBM 或 HOMO 能级的位置以及电离势 IP。

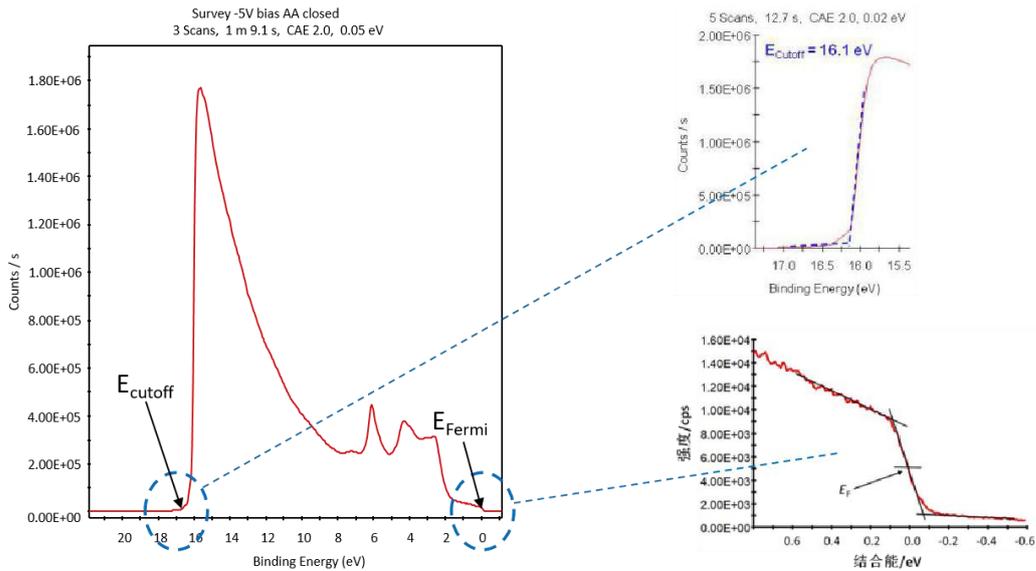


1. 材料的逸出功

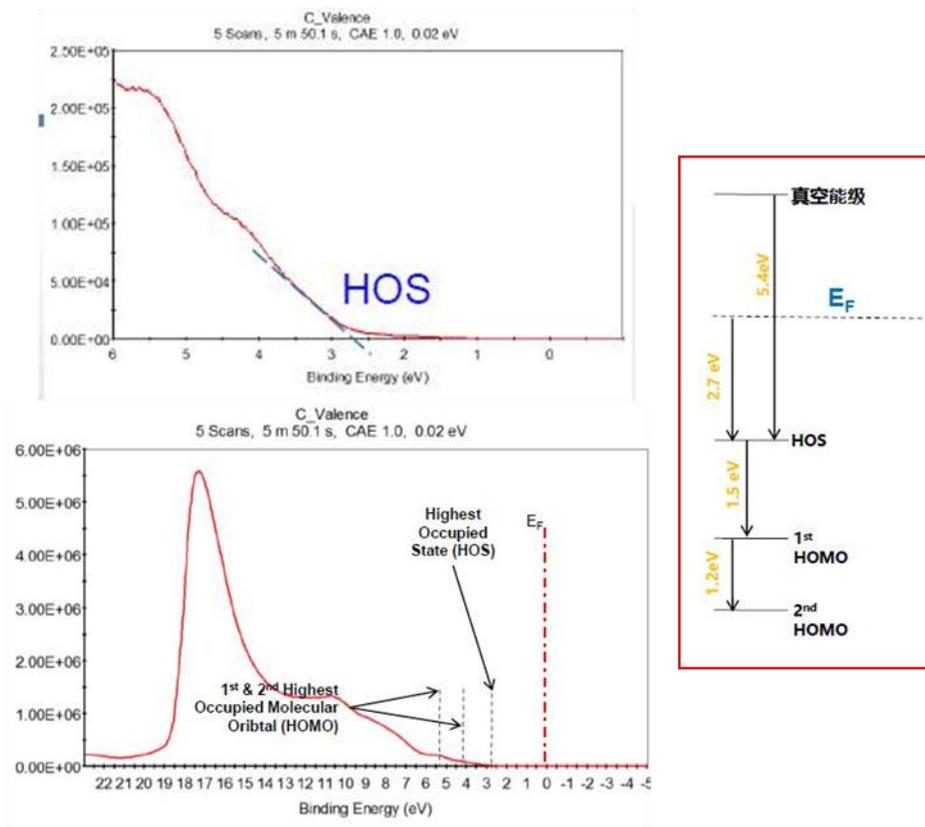
通过高分辨的二次电子截止边谱和参考标准物质费米边谱得到材料的逸出功:

$\Phi = h\nu - (E_{B, \text{Cutoff}} - E_{B, \text{Fermi}})$ 。其中, E_{cutoff} 的读取采用双切线法, E_{Fermi} 的读取采用三切线法 (取台阶中点)。

注意: 从谱图中读取的能量值必须保持物理量一致, 即全部都用结合能 E_B 值来计算或者选择全部都用动能 E_k 值来计算。



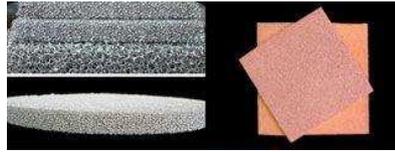
2. 材料的 HOMO 能级或最高占据态 HOS、电离势 IP



由谱中可知非弹性二次电子截止边 $E_{\text{cutoff}} = 18.54 \text{ eV}$, $E_{\text{Fermi}} = 0 \text{ eV}$, 最高占据态 HOS 为 2.7 eV , 1st 最高占据轨道为 4.2 eV , 2nd 最高占据轨道为 5.4 eV , 通过计算可得出材料的逸出功 $F = 2.7 \text{ eV}$, 电离势 $E_{\text{IP}} = 5.4 \text{ eV}$ 。

第四部分、特殊样品处理注意事项

一、多孔材料或泡沫金属样品



在不破坏相关性质的前提下，建议先压片再测试。

二、磁性样品

1. 强磁性样品不能测试。

2. 弱磁性样品制样前要先退磁。消磁之后需将样品远离消磁机1m以上距离之后再关闭消磁机。作为参考，下表列出了几种铁磁性和亚铁磁性（标*号）晶体的居里温度。

物质	居里温度 (K)	物质	居里温度 (K)
Co	1388	EuO	69
Fe	1043	CrO ₂	386
Ni	627	FeOFe ₂ O ₃ *	858
Gd	292	NiOFe ₂ O ₃ *	858
Dy	88	CuOFe ₂ O ₃ *	728
MnAs	318	MgOFe ₂ O ₃ *	713
MnBi	630	MnOFe ₂ O ₃ *	573
MnSb	587	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ *	560

三、双阳极测试样品

制样方法无特殊要求，但样品尺寸需要 1cm*1cm

四、样品量极少或者不能干燥成粉末的样品

如小粒径纳米颗粒，建议用溶液旋涂的方法制备在无相关元素干扰的衬底上，如硅片或金属基底。但要保证干燥后样品不会翘起或脱落。

第五部分、常见问题及解决

一、UPS 测试样品要求

通常为导电性好的薄膜材料，包括导体、有机/无机半导体材料。

1. 测试前样品必须新鲜制备且充分干燥（对于导电性不太好的样品建议膜厚尽量做薄一些）；

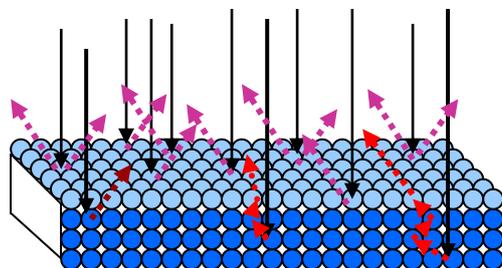
2. 样品表面均匀平整，无污染（UPS中电子信息深度来源~10个原子层，因此表面状态对测量结果的影响非常敏感）；

3. 样品尺寸需要1cm*1cm，基底必须为导电基底（如ITO，无氧化层的硅片或金属片等），样品厚度最好不要超过2mm；

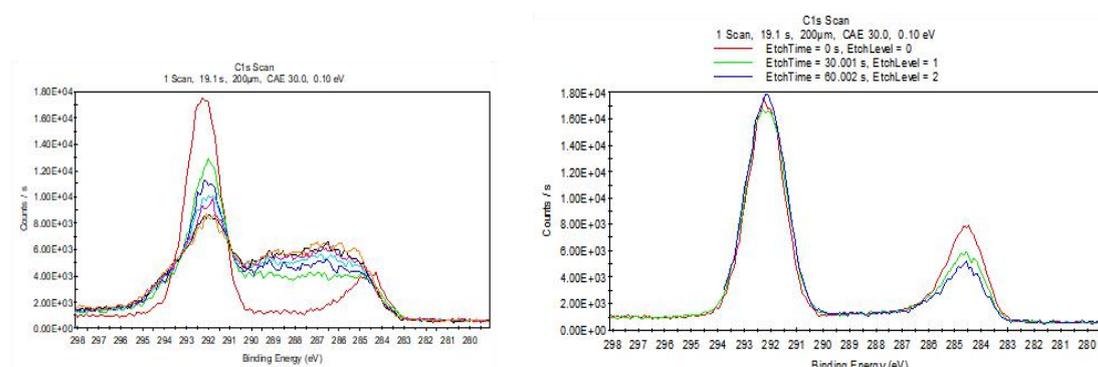
4. 送样时要求将样品保存在惰性气氛或真空状态下；

5. 对于粉末样品，如果导电性较好，可以在铜导电胶基底上压片制样，然后进行UPS测试；若样品导电性差，建议采用XPS方法测价带信息。

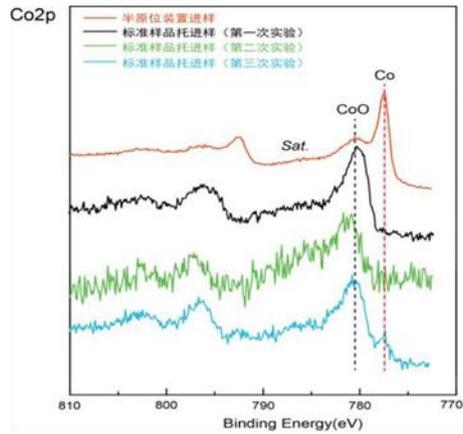
二、深度剖析测试样品要求



1. 表面无污染的薄膜样品（粉末样品不建议做深度剖析）；
2. 样品表面平整，尺寸需要 $10 \times 10 \text{mm}^2$ ；基底最好为导电基底（如ITO, 无氧化层的硅片或金属片等）；样品厚度最好不要超过 2mm ；
3. 如果样品导电性差，用铝箔包裹样品四周，留下大约 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 的区域进行测试；
4. 如果剖析深度 $> 10 \text{nm}$ ，可以采用 Ar^+ 刻蚀的方法进行深度剖析；若剖析深度 $< 10 \text{nm}$ ，建议采用ARXPS进行深度剖析；
5. 对于有机材料及氧化物材料，建议采用团簇离子枪进行深度剖析。

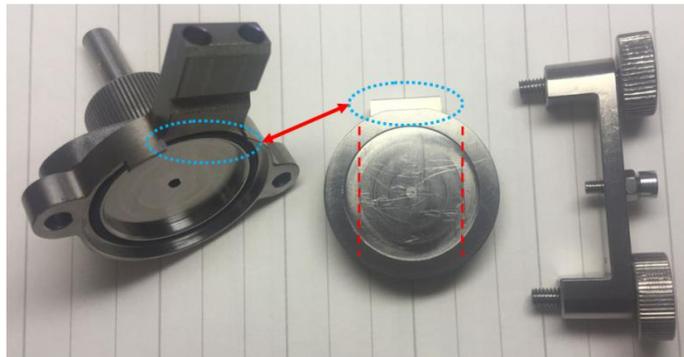


三、准原位测试样品要求



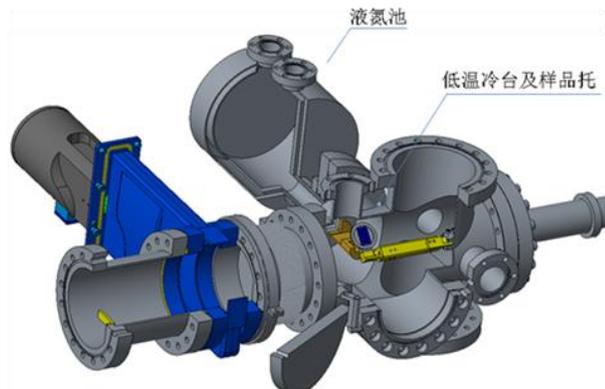
对环境（如空气中的水、氧气等）敏感类样品，包括锂离子电池类、负载型纳米金属催化剂等。

1. 半原位装置必须配合手套箱使用；
2. 粉末样品需充分干燥后压片，尺寸为3~4mm²；样品粘贴在半原位样品托时注意不要超出测试区域的界限；样品粘贴好后将样品及样品托表面吹扫干净；
3. 安装保护罩时一定要配合卡槽保证密封到位，并用固定架将装置固定好；



4. 在手套箱中使用半原位装置时尽量避免来自公用设备引入的污染。

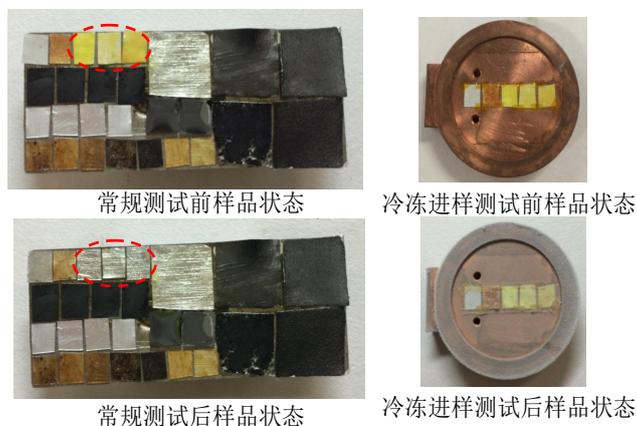
四、低温测试样品要求



在真空环境中易挥发固体样品，例如金属/有机小分子 MOF 材料，生物材料，

凝胶类样品等，以及一些液态样品。

1.含F、Br、I等易挥发成分样品，纯有机小分子材料，含有有机小分子的MOF材料，生物材料，凝胶材料等必须要采用低温XPS测试；



2.粉末样品需要预先干燥，压片制样。

3.液态样品需不含水，且在低温状态下不易分相。

五、XPS 应用软件下载

Thermo Avantage 软件下载地址：化学所 ftp 公共资料下载或者 <http://www.surfsciftp.co.uk/avant5/download.php>（可以试用30天）。

六、XPS 资料下载

<http://www.xpsdata.com>;

<http://www.uksaf.org/tech>;

<http://www.polymersolutions.com>;

<http://www.npl.co.uk>;

<http://srdata.nist.gov>;

<http://www.lasurface.com>

七、XPS 参考文献

- 1.潘承璜，赵良仲，《电子能谱基础》，科学出版社，北京，1981。
- 2.D. Briggs 等著，桂琳琳，黄惠忠，郭国霖 <译>，吴念祖，桂琳琳 <校>，《X射线与紫外光电子能谱》，北京大学出版社，北京，1984。
- 3.John C. Vickeman, Ian S. Gilmore 著，陈建，谢方艳，李展平，尹诗衡，龚力 <译>，《表面分析技术》，中山大学出版社，广州，2020。
- 4.黄惠忠等著，《论表面分析及其在材料研究中的应用》，科学技术文献出版社，

北京，2002。