

逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

X 射線光電子能譜學

X-ray photoelectron spectroscopy

XPS

作者：潘詩晴

系級：材料三甲

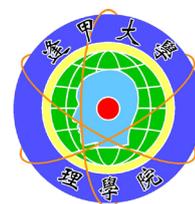
學號：D0593556

開課老師：林煒淳

課程名稱：表面處理技術

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：107 學年度 第 1 學期



中文摘要

X 射線光電子能譜學(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是以 X 射線為探測源，偵測被激發出具有元素特徵且動能低的光電子，以得到的電子能譜用於研究樣品表面組成和結構。因為它可以表示材料的組成成分、各組成成分所處的化學狀態，還可定量每種化學狀態的相對含量，所以又稱為化學分析用電子能譜學(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)。

本文介紹 XPS 的基本知識，包括原理、儀器裝置、用途、定性分析、定量分析和譜圖的簡單介紹等。XPS 是一種典型的表面分析技術，其原因在於，儘管 X 射線可穿透樣品很深，但只有樣品近表面一薄層發射出的光電子可逃逸出來，不會破壞樣品表層，這使得 XPS 常被用來作材料分析。一般檢測限為 0.1at%，樣品的探測深度 (d) 由電子的逃逸深度 (λ ，受 X 射線波長和樣品狀態等因素影響) 決定，通常，取樣深度 $d=3\lambda$ 。對於金屬而言 λ 為 0.5~3 nm；無機非金屬材料為 2~4 nm；有機物和高分子為 4~10 nm[1]。

關鍵字：

表面分析

元素組成分析

X 射線光電子能譜學

化學分析用電子能譜學

元素的化學態與分子結構分析

Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an X-ray as a source of detection, detecting the excitation of photoelectron with elemental characteristics and low kinetic energy, and the obtained electron energy spectrum is used to study the surface composition and structure of the sample. Because it can represent the composition of the material, the chemical state of each component, but also the relative content of each chemical state, it is also known as the Chemical analysis of electronic energy spectroscopy (ESCA).

This paper introduces the basic knowledge of XPS, including principle, instrument device, use, qualitative analysis, quantitative analysis and brief introduction of spectral diagram. XPS is a typical surface analysis technique because, although X-rays penetrate deep samples, only photoelectron emitted from a thin layer near the surface of the sample can escape and do not destroy the surface of the sample, which makes XPS often used for material analysis. The general detection limit is 0.1at%, and the detection depth of the sample (d) is determined by the escape depth of the electron (λ , affected by factors such as x-ray wavelength and sample status), usually with a sampling depth of $d=3\lambda$. For metals, λ is 0.5~3 nm; inorganic non-metallic materials are 2~4 nm; organic matter and polymers are 4~10 nm[1].

Keyword :

Chemical state and molecular structure analysis of elements

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

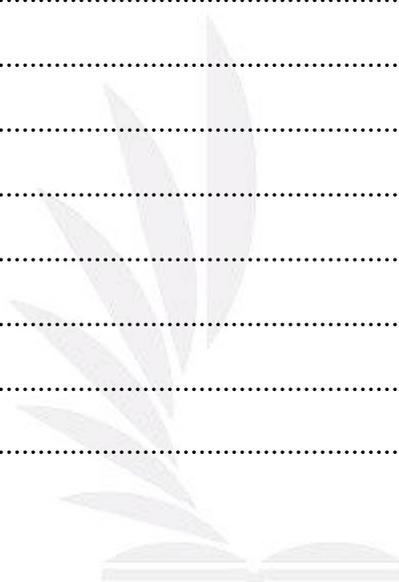
Elemental composition analysis

Surface Analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

目次

摘要.....	I
目錄.....	II
第一章 文獻回顧.....	1
1.1 歷史.....	1
1.2 原理.....	2
1.3 儀器裝置.....	3
第二章 用途.....	5
2.1 定性分析.....	5
2.2 定量分析.....	7
2.3 譜圖.....	7
第三章 相關論文.....	10
第四章 結論.....	11
參考文獻.....	11



第一章 文獻回顧

1.1 歷史

1887 年，海因里希·魯道夫·赫茲發現了光電效應，1905 年，愛因斯坦解釋了該現象，並為此獲得了 1921 年的諾貝爾物理學獎。兩年後的 1907 年，P.D. Innes 用倫琴管、亥姆霍茲線圈、磁場半球（電子能量分析儀）和照像平版做實驗來記錄寬帶無線電子和速度的函數關係，他的實驗事實上記錄了人類第一條 X 射線光電子能譜。其他研究者如亨利·莫斯利、羅林遜和羅賓遜等人則分別獨立進行了多項實驗，試圖研究這些寬帶所包含的細節內容。

XPS 的研究由於戰爭而中止，瑞典物理學家凱·西格巴恩和他在烏普薩拉的研究小組於第二次世界大戰後，在研發 XPS 設備中獲得了多項重大進展，並於 1954 年獲得了氯化鈉的首條高能高分辨 X 射線光電子能譜，顯示了 XPS 技術的強大潛力。1967 年之後的幾年間，西格巴恩就 XPS 技術發表了一系列學術成果，使 XPS 的應用被世人所公認。在與西格巴恩的合作下，美國惠普公司於 1969 年製造了世界上首台商業單色 X 射線光電子能譜儀。1981 年西格巴恩獲得諾貝爾物理學獎，以表彰他將 XPS 發展為一個重要分析技術所作出的傑出貢獻[2]。



圖 1.1 赫茲

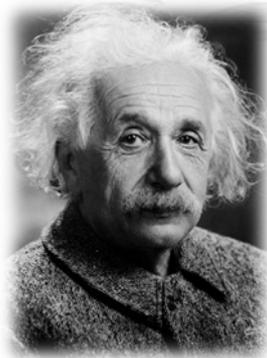


圖 1.2 愛因斯坦



圖 1.3 西格巴恩

1.2 原理

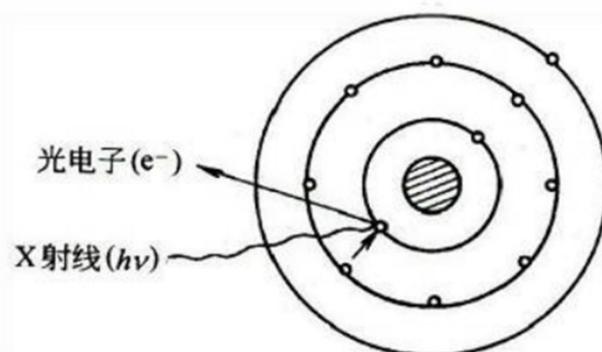


圖 1.4 光電效應原理示意圖

以光電效應為基礎。

光電效應:利用光束照射樣品，激發原子的內層電子及價電子，使其發射出來的物理效應。激發出來的電子稱為光電子。



XPS 是使用具有特徵波長的軟 X 射線，通常是用鎂($K_{\alpha}h\nu=1253.6\text{ eV}$, $\Delta E=0.7\text{ eV}$)或鋁($K_{\alpha}h\nu=1486.6\text{ eV}$, $\Delta E=0.85\text{ eV}$) 作為陽極靶材照射樣品表面，和表層原子發生作用，當光子能量大於核外電子的結合能時，就可以將內層電子激發出來。由於光電子攜帶樣品的特徵信息（元素信息、化學態信息等），通過測量逃逸電子的動能，就可以得知樣品中的元素組成和化學態信息。

$$h\nu= E_k+E_b+\phi$$

$h\nu$ 入射光量子能量

E_k 光電子的動能

E_b 電子的結合能

ϕ 樣 樣品的功函數。

當固體樣品與儀器的金屬樣品架電接觸良好且電子遷移達平衡時，兩者的費米能級在同一水平。但功函數不同，接觸電勢差 $\Delta V=\phi_{\text{樣}}-\phi_{\text{儀}}$ ，使自由電子的動能由 E_k 變為 E_k' ，則： $E_k+\phi_{\text{樣}}=E_k'+\phi_{\text{儀}}=h\nu-E_b$ ，所以 $E_b=h\nu-E_k'-\phi_{\text{儀}}$ ， $\phi_{\text{儀}}$ 一般為常數(約 4eV)， E_k' 由電子能譜測得，因此，可求出樣品的電子結合能 E_b 。

依照不同的發射源，又分為 XPS、UPS、AES。

一、X 射線光電子能譜 (XPS): 激發源為 X 射線，用 X 射線作用於樣品表面產生光電子。通過分析光電子的能量分佈得到光電子能譜。用來分析原子在化合物中的價態，和化合形態。儀器簡單，光譜解析簡單。

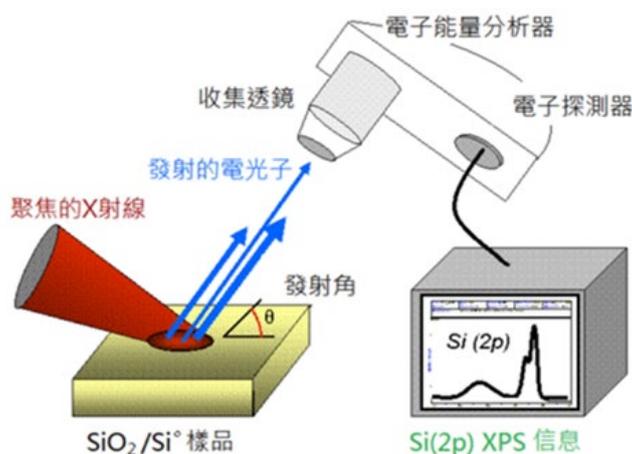
二、紫外光電子能譜 (UPS): 激發源為紫外光, 只能激發原子的價電子, 用於量子化學研究。分析價層軌道裡的電子的能量和作用。可以獲得很多關於分子的穩定性, 反應性等信息。但是由於電子的躍遷和振動能級有作用, 和分子對稱性相關極為緊密。圖譜解析複雜。儀器要求較高。

三、Auger 電子能譜(AES): 激發源為電子束。屬於二次電子能譜法。多用於對固體, 或凝聚態物質進行元素和價態的分析。圖譜簡單, 儀器要求較高。常用來和 X 射線光電子能譜、螢光光譜, 互補聯合使用。

1.3 儀器裝置

主要組件包括[3]:

- X 射線源 (包括經過單色化和未經單色化的 X 射線源, 通常利用鋁或鎂作為靶材)
 - 超高真空腔室及相應的真空泵組 (腔室通常用高 μ 材料, 即磁導率較高的材料, 以遮蔽外界磁場)
 - 適度真空的樣品腔室 (真空是怕能量損失, 以及確保樣品表面在分析過程中保持乾淨)
 - 電子收集透鏡 (提高電子收集率, 從而提高譜圖質量)
 - 電子能量分析儀 (記錄不同能量的光電子的數目)
 - 離子槍或團簇槍 (通過離子濺射或團簇濺射去除表面的污染以及進行縱深成份分析)
- *因樣品在空氣中極易吸附氣體分子 (包括元素 O、C 等), 當需要分析氧、碳元素或清潔被污染的固體表面時, 應先用離子束濺射樣品, 去除污染物。
- 樣品台及其操控裝置



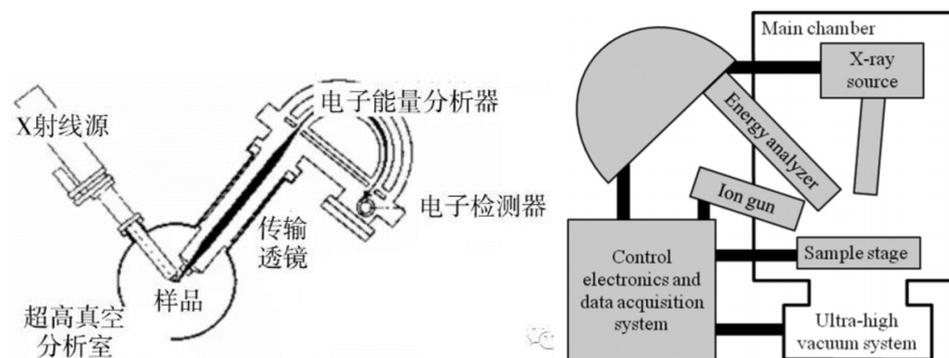


圖 1.5 XPS 儀器裝置示意圖

此外，還可根據需求加裝除儀器標準配備的組件，像是 **PHI 5000 VersaProbe at RCAS**[4]。

- ① 掃描 X 射線源
- ② 樣品引入室
可選的介紹/製備室
- ③ 氬濺射離子槍
- ④ 電子能量分析儀
- ⑤ 光學顯微鏡
- ⑥A 五軸自動樣品操縱器顯示
可選的熱/冷版本
- ⑥B LN2 杜瓦瓶用於樣品冷卻
- ⑦ 可選的樣品製備室
- ⑧ 可選 C60 濺射離子槍
- ⑨ UPS 的可選 UV 光源
- ⑩ 可選的雙陽極 X 射線源
- ⑪ 用於 SAM 的可選電子槍
- ⑫ 可選的 20 kV Ar 2500⁺ 氣體離子槍

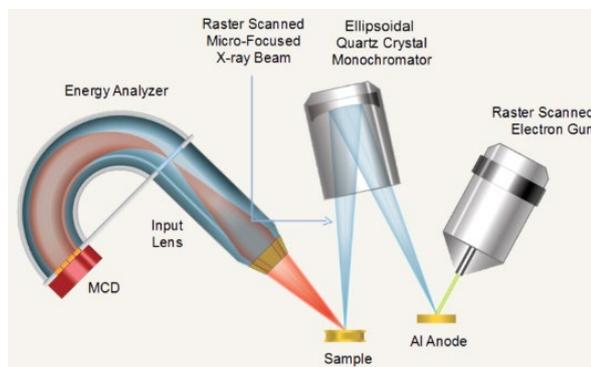
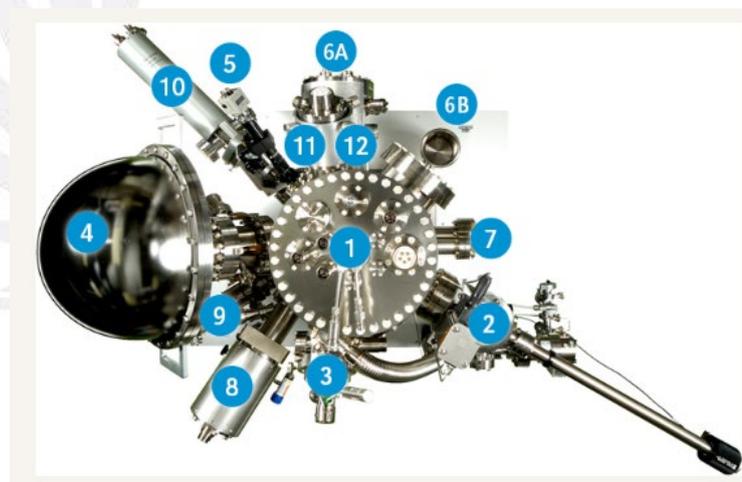


圖 1.6 PHI 5000 VersaProbe at RCAS 儀器裝置示意圖

第二章 用途

XPS 被廣泛應用於分析無機化合物、合金、半導體、聚合物、元素、催化劑、玻璃、陶瓷、染料、紙、墨水、木材、化妝品、牙齒、骨骼、移植物、生物材料、油脂、膠水等。

XPS 可以用來測量[3]:

- 一、元素的定性分析。可以根據能譜圖中出現的特徵譜線的位置鑑定除 H、He 以外的所有元素。
- 二、元素的定量分析。根據能譜圖中光電子譜線強度（光電子峰的面積）反應原子的含量或相對濃度。
- 三、固體表面分析。包括表面的化學組成或元素組成，原子價態，表面能態分佈，測定表面電子的電子雲分佈和能級結構等。
- 四、化合物的結構。可以對內層電子結合能的化學位移精確測量，提供化學鍵和電荷分佈方面的信息。
- 五、分子生物學中的應用。像是利用 XPS 鑑定維生素 B12 中的少量的 Co。

2.1 定性分析[5]

定性分析其中又分為分析元素組成和分析元素的化學態與分子結構。

• 分析元素組成

- 基本原理—光電離作用：當一束光子輻照到樣品表面時，光子可以被樣品中某一元素的原子軌道上的電子所吸收，使得該電子脫離原子核的束縛，以一定的動能從原子內部發射出來，變成自由的光電子，而原子本身則變成一個激發態的離子。

根據愛因斯坦光電發射定律： $E_k = h\nu - EB$

E_k 為出射的光電子動能

$h\nu$ 為 X 射線源光子的能量

EB 為特定原子軌道上的結合能

（不同原子軌道具有不同的結合能）。

➤ 具體方法—全譜掃描

對於一個化學成分未知的樣品，首先應作全譜掃描，以初步判定樣品表面的化學組成。但是更多的情況是我們對某一個已知成分的樣品進行某種處理，像是摻雜或者脫除，然後通過 XPS 全譜分析來確定元素組成。掃描範圍一般取 0~1200eV，因為幾乎所有元素的最強峰都在這一範圍之內。

全譜分析的不足就是得到的信號比較粗糙，只能得到表面組成信息，得不到準確的元素化學態和分子結構。所以，對感興趣的幾個元素的峰，可以再進行窄區掃描，也就是高分辨譜。

- **分析元素的化學態與分子結構**

- **基本原理：**原子因所處化學環境不同，其內殼層電子結合能會發生變化，這種變化在譜圖上表現為譜峰的位移（化學位移）。對比處理前後樣品表面元素的化學位移變化，來說明樣品表面的化學狀態或者是樣品表面元素之間的電子相互作用。

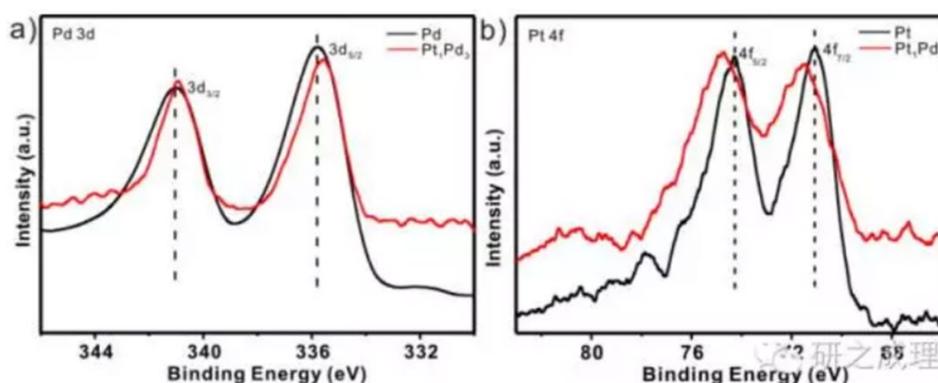
化學位移：由於任何核外電子電荷分布的變化都會影響內層電子的屏蔽作用，如原子的價態變正，或原子與電負性更大的其它原子相結合，外層價電子密度減小，屏蔽作用減弱，原子核的吸引力增加，內層電子的結合能增加；反之結合能將減小。

- **具體方法—窄區掃描（高分辨譜）**

如果測定化學位移，或者進行一些數據處理，如峰擬合、退卷積、深度剖析等，則必須進行窄掃描以得到精確的峰位和好的峰形。掃描寬度應足以使峰的兩邊完整，通常為 10eV~30eV。為獲得較好的信噪比，可用計算機收集數據並進行多次掃描。

- 一般來說，某種元素失去電子，其結合能會向高場方向偏移；某種元素得到電子，其結合能會向低場方向偏移。對於給定價殼層結構的原子，所有內層電子結合能的位移幾乎相同。這種電子的偏移偏向可以給出元素之間電子相互作用的關係。

舉例：



這個是 Pt(鉑)跟 Pd(鈀)形成合金後它表面電子結構的變化，從圖中可以看出，形成 Pt₁Pd₃ 之後，Pd3d 向低場偏移，Pt4f 向高場偏移，說明 Pd 得到電子，Pt 失去電子，也就是說形成合金後，Pt 上的電子部分轉移給 Pd。PtPd 的這種電子轉移也是其形成合金的一個證據。

2.2 定量分析[5]

元素靈敏度因子法。它的關鍵是將譜峰面積轉變成相應元素的含量，定義譜峰下所屬面積為譜線強度。經 X 射線輻照後，從樣品表面激發出的光電子的強度 (I ，指特徵峰的峰面積) 與樣品中該原子的濃度 (n) 有線性關係，因此可以利用它進行元素的半定量分析。

$$I = n * S$$

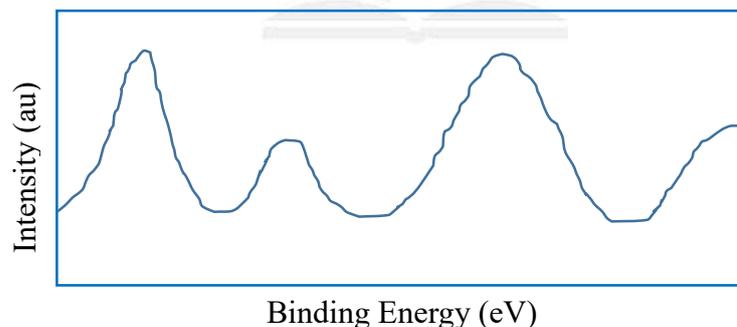
S ：靈敏度因子，有經驗標準常數可以查，但有時需校正。

對於對某一固體試樣中兩個元素 i 和 j ，如已知它們的靈敏度因子 S_i 和 S_j ，並測出各自特定譜線強度 I_i 和 I_j ，則它們的原子濃度之比為： $n_i/n_j=(I_i/S_i)/(I_j/S_j)$ ，因此可以求得相對含量。

其實準確來說 XPS 只是半定量分析。因為光電子的強度不僅與原子的濃度有關，還跟元素所處的化學狀態、X 射線源強度以及儀器的狀態有關。而且元素的靈敏度因子也不僅與元素種類有關，還與元素在物質中的存在狀態有一定的關係。所以 XPS 一般不能給出所分析元素的絕對含量，僅能提供各元素的相對含量。

2.3 譜圖

(1) 譜峰座標



- 縱坐標是相對光電子的強度。
單位 cps 是 counts per second 的縮寫，也就是單位時間內接收到(測得)的光電子數目。如果沒有數值的話可以用 Intensity (au)來表示，au 是 arbitrary unit 的縮寫，是任意單位的意思。因為是相對強度，因此單位就不重要了，只要所有數據都是按照相同的處理方式得到的。
- 橫坐標是電子束縛能(能直接反應電子殼層/能級結構)或動能 eV。
- 譜峰直接代表原子軌道的結合能

(2) 譜線識別

- X 射線入射在樣品上，樣品原子中各軌道電子被激發出來成為光電子。光電子的能量統計分佈 (X 射線光電子能譜) 代表了原子的能級分佈情況。不同元素原子的能級分佈不同，X 射線光電子能譜就不同，能譜的特徵峰不同，從而可以鑑別不同的元素。
- 軌域的電子具有兩種總角動量，在能譜上會出現兩特徵峰，此稱為自旋軌道分裂 (Spin-orbit Splitting)。不同元素的原子具有不同電子束縛能。相同軌域的電子在相鄰原子序元素原子內的束縛能之間的差異從數十到數百 eV。因此藉由能譜上特徵峰之束縛能可定性判斷元素種類，並獲得初步成分定量結果。
- 光電子是用被激發前原來所處的能級表示，其中的原子能級用 2 個數字和一個字母表示。如 $3d_{5/2}$ ，其中 3 代表主量子數，即能層數，d 代表 d 軌道，即能級數， $5/2$ 代表了旋轉的角量子數。

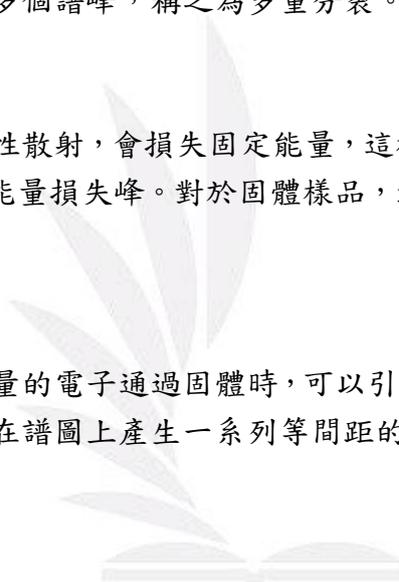
(3) 光電子譜圖中峰的種類

光電子峰和俄歇峰、X 射線伴峰和鬼峰、攜上伴峰、多重分裂峰、特徵能量損失峰、等離子損失峰等[6]。

- 光電子峰和俄歇峰
 - 譜圖中光電子峰是最主要的，光電子峰強度最大、峰寬最小、對稱性最好。每一種元素均有自己的最強、具有自身特徵的光電子線，此為定性分析的依據。
 - 電子電離後，芯能級出現空位，弛豫過程中若使另一電子激發成為自由電子，該電子即為俄歇電子。由於俄歇電子的動能與激發源無關，可以使用不同的 X 射線激發源採集同一樣品的譜線，在以動能為橫座標的譜圖中，俄歇譜線的能量位置不變，光電子峰則相反；在以結合能為橫座標的譜圖中，光電子的能量位置不變，俄歇譜線則相反。

因此，可以利用換靶的方法區分光電子線和俄歇線。
- X 射線伴峰和鬼峰
 - 常規 X 射線源並非是單色的，所以導致 XPS 中，除了光電子峰之外，還有一些小的伴峰。能量比特徵 X 射線更高的次要輻射成分使光電子動能增大，將在主峰低結合能處產生與主峰保持一定距離、並與主峰有一定強度比例的伴峰，稱為 X 射線伴峰。
 - 在靶材有雜質、污染或氧化等非正常情況下，其他元素的 X 射線也會激發光電子，從而在距正常光電子主峰一定距離處出現光電子峰，稱為 X 射線鬼峰。

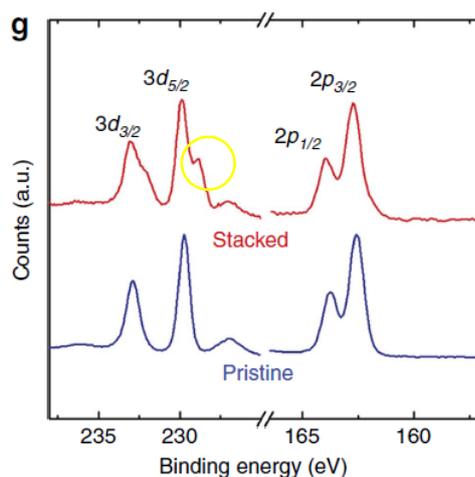
- 攜上伴峰 (shake-up)
光電離時發射出一個內層光電子後，對外層價電子來說，相當於增加了一個核電荷。由此引起電荷重新分佈，體系中的價電子可能由原來佔據的軌道 (HOMO) 向較高的、尚未被佔據的軌道 (LUMO) 躍遷 (躍遷需要能量)。從而使別的正常能量的光電子損失部分能量 (動能減小)，結果在主峰的高結合能端出現一個能量損失峰 (shake-up)。
- 多重分裂峰
如果原子或離子的價殼有未成對電子存在，則內層芯能級電離後留下不成對電子，可與原來未成對電子進行耦合，從而發生能級分裂，導致光電子譜峰分裂成多個譜峰，稱之為多重分裂。
- 特徵能量損失峰
光電子經歷非彈性散射，會損失固定能量，這樣在主峰高結合能端形成伴峰，稱為特徵能量損失峰。對於固體樣品，最重要的此類峰是等離子損失峰。
- 等離子損失峰
任何具有足夠能量的電子通過固體時，可以引起導帶電子的集體振盪，產生能量損失。在譜圖上產生一系列等間距的能量損失峰。



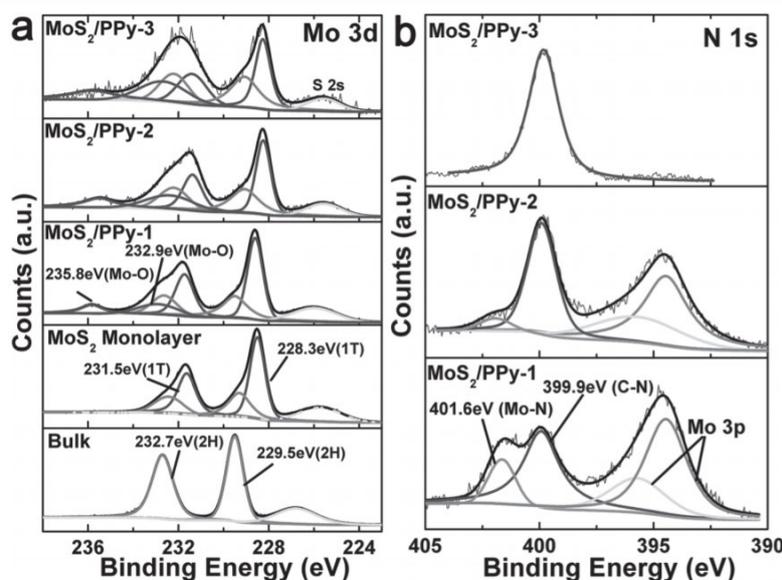
第三章 相關論文

1. 垂直堆疊的二維異質結構 C-MoS₂ 奈米片的界面應變對電化學反應性[7]。證明了垂直堆疊的 2D 材料中 C-MoS₂ 界面處的局部應變引導了 MoS₂ 中鋁金屬插入的化學存儲路徑。

由下圖可以看出，疊層後的樣品具有 S 元素 2p 3/2 和 2p 5/2 的峰，以及 Mo 元素 3d 5/2 以及 3d 3/2 的肩峰。這證明了成功合成二硫化鉬金屬相和疊層石墨烯二硫化鉬的異質界面。



2. 在 MoS₂ 單分子膜上生長超薄膜的聚吡咯作為高性能超級電容器電極[8]。XPS 提供了 Li 發生相變的證據。對比 MoS₂ 體材料，嵌鋁單層以及複合聚吡咯樣品中 Mo 元素 3d 軌道電子態變化隨複合而發生的相轉變。存在峰位的化學偏移，證明鋁離子的嵌入。



結論

材料的特性取決於其結構和化學組成，因此，像是 XPS 這種以 X 射線為探測源，偵測被激發出、能量具元素特徵且動量低的光電子能量，不會傷害樣品表層並且可以多加裝設備使性能更加強大的表面分析技術是現今常用的。



參考文獻

- [1] “材料分析仪器探测深度对比总结.” [Online]. Available: <http://www.ecorr.org/news/science/2017-05-15/165747.html>. [Accessed: 29-Dec-2018].
- [2] “基于光电器件用氧化铟基透明导电薄膜 - 张波 - Google 圖書.” [Online]. Available: <https://books.google.com.tw/books?id=bOkeCgAAQBAJ&pg=PA195&lpg=PA195&dq=1887%25E5%25B9%25B4%25EF%25BC%258C%25E6%25B5%25B7%25E5%259B%25A0%25E9%2587%258C%25E5%25B8%258C%25C2%25B7%25E9%25AD%25AF%25E9%2581%2593%25E5%25A4%25AB%25C2%25B7%25E8%25B5%25AB%25E8%258C%25B2%25E7%2599%25BC%25E7%258F%25BE%25E4%25BA%2586%25E5%2585%2589%25E9%259B%25BB%25E6%2595%2588%25E6%2587%2589%25EF%25B>. [Accessed: 29-Dec-2018].
- [3] “xps (X射线光电子能谱分析(XPS)) _ 百度百科.” [Online]. Available: <https://baike.baidu.com/item/xps/688711?sefr=cr>. [Accessed: 29-Dec-2018].
- [4] “VersaProbe III (XPS) 表面分析儀器.” [Online]. Available: <https://www.phii.com/surface-analysis-equipment/versaprobe.html>. [Accessed: 27-Dec-2018].
- [5] “從原理到實例教你玩轉 xps | 清新電源.” [Online]. Available: <http://www.sztspi.com/archives/34323.html>. [Accessed: 29-Dec-2018].
- [6] “為何電子能譜屬於表？你想知道的XPS和AES都在這裏 - 掃面分析方法文 資 訊 .” [Online]. Available: <https://hk.saowen.com/a/eb366b753d358287bcf2234f09cd83f069abf2d063d55dba19e0582bba47854e>. [Accessed: 29-Dec-2018].
- [7] L.Oakes *et al.*, “Interface strain in vertically stacked two-dimensional heterostructured carbon-MoS₂ nanosheets controls electrochemical reactivity,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. 1, p. 11796, Dec.2016.
- [8] H.Tang, J.Wang, H.Yin, H.Zhao, D.Wang, and Z.Tang, “Growth of Polypyrrole Ultrathin Films on MoS₂ Monolayers as High-Performance Supercapacitor Electrodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 1117–1123, Feb.2015.