

XPS 对矿石元素定性与定量分析

应用化学 金正千 1951815

实验日期：2021/12/6 星期一

实验地点：化学馆 126

室内温度及湿度：20℃ 30%

组号：F

摘要：实验小组分工合作在掌握 X 射线光电子能谱仪的工作原理和相关分析方法后，练习样品的预处理，通过 X 射线光电子能谱法对待测样品进行测定，结合相关软件进行数据解析，对矿石元素进行定性与定量分析并讨论分析实验结果。在实验中充分体会小组合作带来的优越性与积极性，并针对实验现象做出思考并交流。

关键词：XPS；样品的预处理；矿石元素；定性定量分析。

Qualitative and quantitative analysis of ore elements by XPS

JIN Zheng-Qian

(College of Chemistry and Engineering ,Tongji University ,Shanghai ,China)

Abstract: After mastering the working principle and related analysis methods of X-ray photoelectron spectroscopy, the experimental group practiced the sample pretreatment, measured the samples to be measured by X-ray photoelectron spectroscopy, analyzed the data with related software, analyzed the ore elements qualitatively and quantitatively, and discussed and analyzed the experimental results. In the experiment, we fully realized the superiority and enthusiasm brought by group cooperation, and thought about the experimental phenomena and exchanged ideas.

Keywords: XPS; Sample pretreatment; Ore Elements; Qualitative and quantitative analysis.

1. 实验目的

- (1) 了解和掌握 XPS 基本原理、操作步骤及定性定量方法；
- (2) 了解 XPS 在未知物定性鉴定上的应用；
- (3) 学会结合相关软件分析 XPS 谱图并体会讨论其优缺点。

2. 实验原理

2.1 关于 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱是一种使用电子谱仪测量 X-射线光子辐照时样品表面所发射出的光电子和俄歇电子能量分布的方法。XPS 是一种典型的表面分析手段。其根本原因在于：尽管 X 射线可穿透样品很深，但只有样品近表面一薄层发射出的光电子可逃逸出来。总的来说 XPS 的基本原理就是光电效应：当一束光子辐照到样品表面时，光子可以被样品中某一元素的原子轨道上的电子所吸收，使得该电子脱离原子核的束缚，以一定的动能从原子内部发射出来，变成自由的光电子，而原子本身则变成一个激发态的离子。根据爱因斯坦光电发射定律有：

$$E_B = h\nu - E_k - W$$

其中 E_k 为出射的光电子动能，是测出的实验值； $h\nu$ 为 X 射线源光子的能量； E_B 为特定原子轨道上的结合能（不同原子轨道具有不同的结合能）， W 为仪器功函数。

X 射线光电子能谱仪工作原理如图 1 所示。

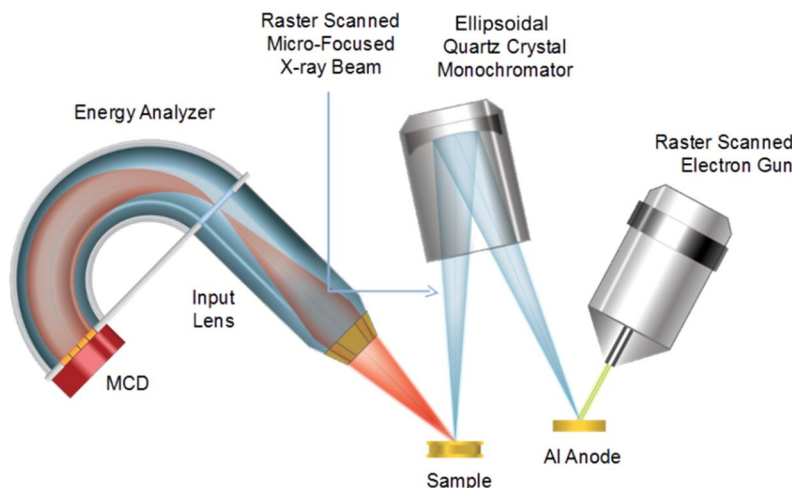


图 1-X 射线光电子能谱仪工作原理示意图^[1]

XPS 测量的平均分析深度约为 5 纳米。通过扫描样品表面的微聚焦 x 射线束，可以获得空间分布信息。深度分布信息可以通过结合 XPS 测量和离子铣削(溅射)来获得，以表征薄膜结构。XPS 提供的关于表面层或薄膜结构的信息对于许多工业和研究应用非常重要，其中表面或薄膜成分在性能中起着至关重要的作用，包括：纳米材料、光伏、催化、腐蚀、粘合、电子器件和封装、磁介质、显示技术、表面处理以及用于多种应用的薄膜涂层。

XPS 通常使用 Al/Mg 双阳极 X 射线源以及 X 射线单色器作为激发源，使光电子从样品表面发射出来。电子能量分析器用于测量发射光电子的能量，一般有磁场式和静电式分析器，能谱仪 HIA 通常采用电子倍增器来测量电子数目，一般使用通道电子倍增器和通道板检测器。

2.2 关于 XPS 的定性分析和定量分析：

XPS 可用于定性分析以及半定量分析，一般从 XPS 图谱的峰位和峰形获得样品表面元素成分、化学态和分子结构等信息，从峰强可获得样品表面元素含量或浓度。

XPS 定性分析基本原理：原子因所处化学环境不同，其内壳层电子结合能会发生变化，这种变化在谱图上表现为谱峰的位移（化学位移）。

XPS 定量分析基本原理：经 X 射线辐照后，从样品表面出射的光电子的强度（ I ，指特征峰的峰面积）与样品中该原子的浓度（ n ）有线性关系，因此可以利用它进行元素的半定量分析。简单的可以表示为： $I = n \cdot S$ ， S 称为灵敏度因子（有经验标准常数可查）。

3. 实验仪器与试剂

仪器：Kratos Axis Ultra DLD（岛津 X 射线光电子能谱仪），

试剂：玉石。

4. 实验步骤

4.1 样品制备：

样品一般要求为无磁性干燥固体，包括粉末、薄膜或者块状样品。其中粉末样品颗粒较小，薄膜和块状样品尺寸小于 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 。样品要求厚度不超过 4mm 且不能具有强磁性。本实验中，将样品通过双面导电胶粘贴在洁净的样品架上。

4.2 测试样品：

向样品处理室（STC）充入氮气，伸 STC 阀门内外压强一致，打开阀门，放入样品，关闭阀门抽真空。当 STC 和 SAC（分析室）的压力都低于 5×10^{-8} torr 时，将样品送入 SAC 室，关上 STC 和 SAC 之间的阀门。将 x 射线枪打开，并缓慢提高到预定功率（120W）。调节自动台的位置，将待测样品放到最佳位置（即通过 CCTV 观察到最清晰的位置）。设置仪器的参数，在 RealTime Display 窗口中即可看到 C1s 谱图。即在 Snapshot 模式下以 C 1s 峰面积来寻找样品的最佳高度。如果样品不导电或者荷电较为严重，点击 Chargeneutraliser。通过 z 轴的箭头，调节样品 Z 轴高度，样品 C 1s 的实时谱图会随之变化，C1s 峰面积最大处即为样品最佳高度。

4.3 采集样品图谱：

在 Manager 窗口中通过鼠标左键点击选择 Dataset 按钮，在 Browse 按钮上点击打开 Dataset Name 对话框，键入样品名，点击 OK。用鼠标中键粘贴该对象到采集状态窗口。

在 Manager 窗口中通过鼠标左键点击选择 Acquisition 按钮，在 Acquisition 中输入相应参数来设定来自大面积的使用 slot（狭缝）光阑珊的宽谱扫描。点击 Resume , Submit 按钮进行采谱。在 Real Time Display 窗口中可以看到采集到的宽谱，用解谱软件 Proseccing 打开谱图。

采集矿石元素窄谱：宽谱完成后，根据样品具体情况，选择所需元素的区间进行窄谱高分辨扫描。点击 submit 即可自动采谱。

4.4 测试完处理：

样品测试完成后，确认 Xray gun, Charge Neutraliser 和 Acquisition control 都处于 off 状态。确认 STC 真空小于 5×10^{-8} torr, 将样品取出至 STC 中, 关闭 STC 与 SAC 之间的阀门，将样品从 STC 中取出。然后上传数据文件，清理实验台。

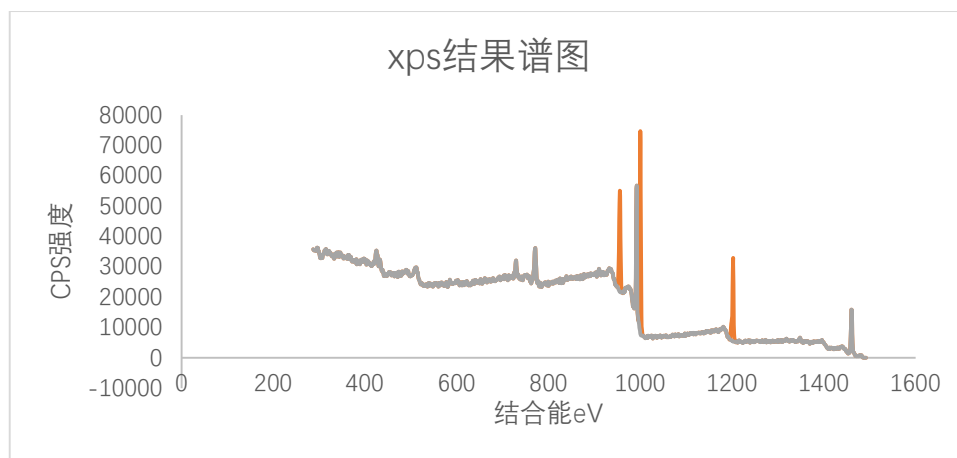
5. 注意事项：

- (1) 数据分析时, 注意用污染 C 进行校正。
- (2) 吹扫粘贴后的粉末样品要按一定方向，切勿使被吹扫粉末污染其他样品。

6. 数据记录与处理

6.1 实验结果

图 2-宽谱谱图



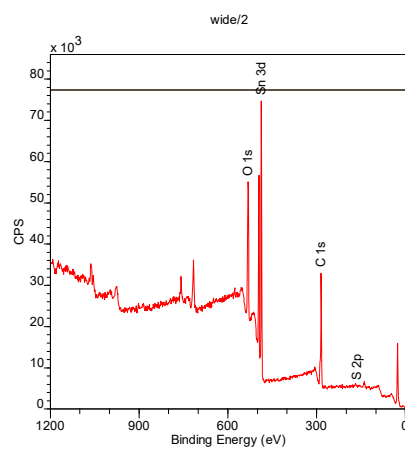
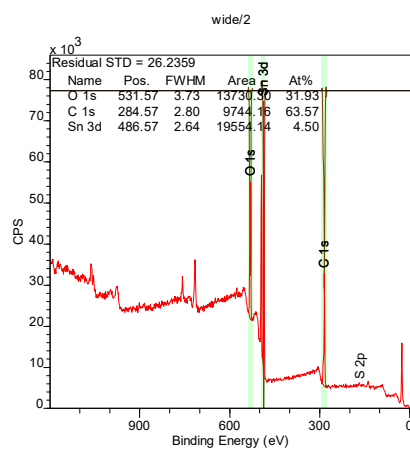
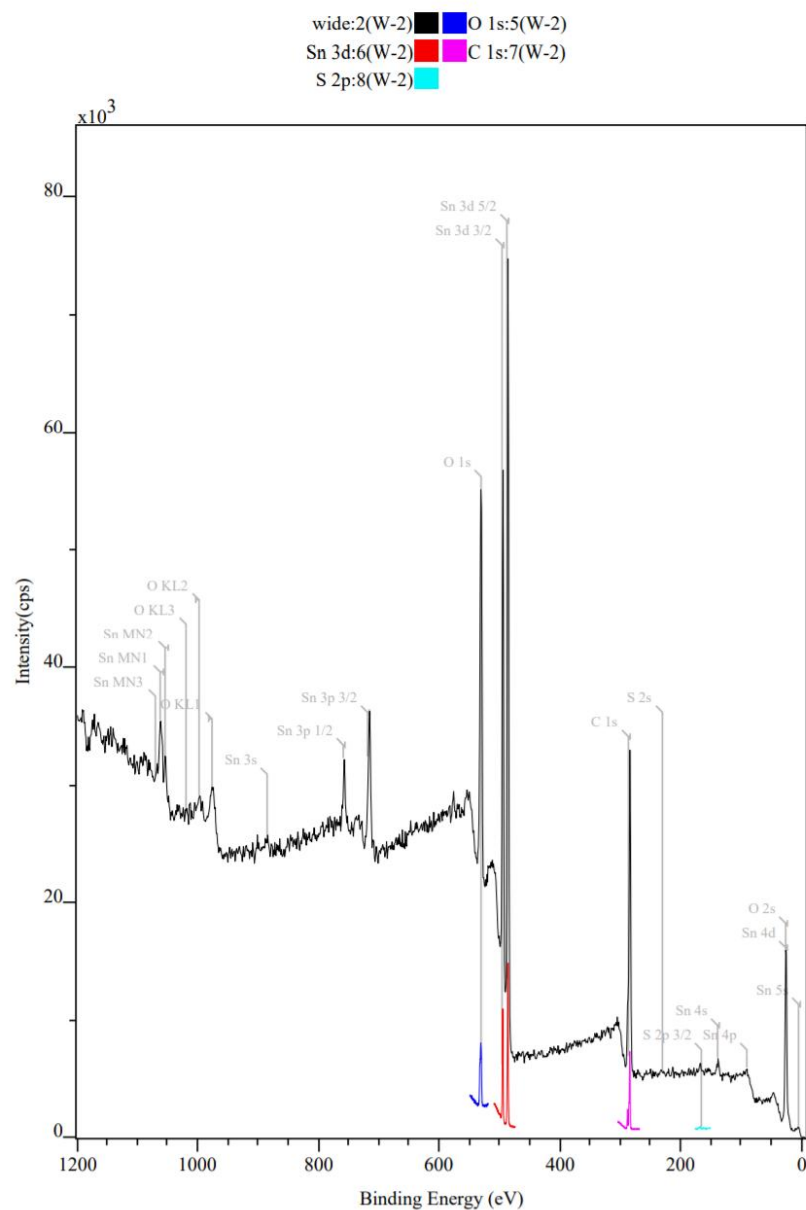


图 3-C、O 元素谱图

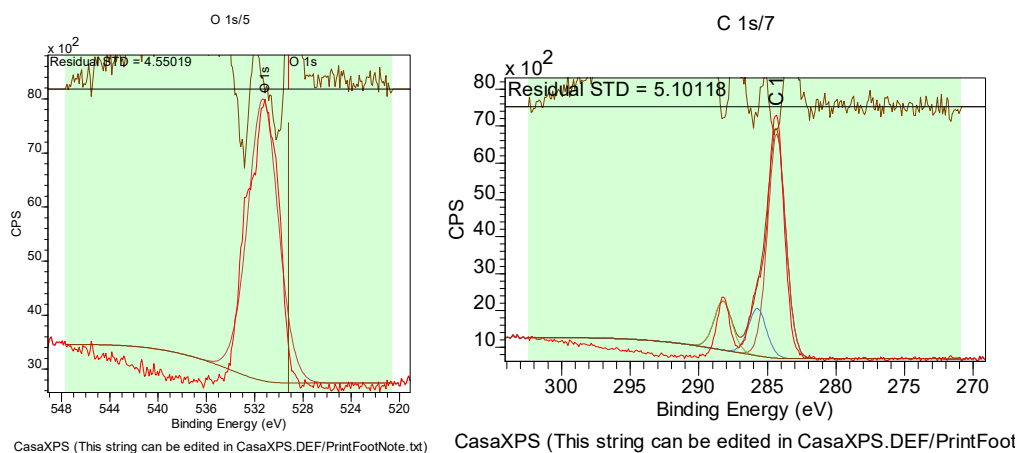


表 1-分析结果

| Name | Position | Raw Area | Area/(RSF*T*MFP) | %At Conc |
|-------|----------|----------|------------------|----------|
| O 1s | 531.78 | 16716.7 | 12727.8 | 28.81 |
| Sn 3d | 486.88 | 23008.1 | 1718.25 | 3.89 |
| Sn 3d | 495.3 | 15139.5 | 1132.54 | 2.56 |
| C 1s | 284.79 | 7756.71 | 15837.7 | 35.85 |
| C 1s | 288.58 | 1736.26 | 3549.64 | 8.03 |
| C 1s | 286.14 | 2215.62 | 4525.98 | 10.24 |
| C 1s | 287.81 | 878.144 | 1794.87 | 4.06 |
| C 1s | 284.32 | 1341.83 | 2739.4 | 6.2 |
| S 2p | 168.76 | 116.745 | 97.9682 | 0.22 |
| S 2p | 174.03 | 63.1066 | -52.9442 | 0 |
| S 2p | 170.03 | 69.0568 | 57.9466 | 0.13 |
| S 2p | 172.31 | 80.5137 | -67.5534 | 0 |
| S 2p | 158.64 | 190.204 | -159.685 | 0 |
| S 2p | 175.2 | 10.3133 | -8.652 | 0 |
| S 2p | 170.78 | 12.8487 | -10.7812 | 0 |

表 2-分析结果

| Peak | Type | Position BE (eV) | FWHM (eV) | Raw Area (cps eV) | RSF | Atomic Mass | Atomic Conc % | Mass Conc % |
|-------|------|------------------|-----------|-------------------|-------|-------------|---------------|-------------|
| O 1s | Reg | 532.000 | 3.264 | 15590.9 | 0.780 | 15.999 | 27.87 | 22.76 |
| Sn 3d | Reg | 487.300 | 1.485 | 33597.8 | 7.875 | 118.744 | 5.89 | 35.70 |
| C 1s | Reg | 285.200 | 1.406 | 13632.2 | 0.278 | 12.011 | 65.34 | 40.06 |
| S 2p | Reg | 169.300 | 1.681 | 458.4 | 0.668 | 32.065 | 0.90 | 1.48 |

7. 实验结果分析

7.1 误差分析：

- ①样品预处理时沾染杂质。
- ②样品不够纯净，可能因氧化等原因而含有一些杂质。
- ③样品架上含有杂质使得样品表面污染。
- ④仪器腔体内可能含有杂质（气体等）污染样品。
- ⑤仪器腔体内温度和压力等环境条件不够稳定。
- ⑥样品测试部位选取具有偶然因素。

8. 思考题, 结果与讨论

8.1 简要说明分峰的注意事项

- 答：①所有峰都要合理地扣除背景并用污染 C 进行校正；
- ②合理控制半峰宽；
 - ③对双峰还应考虑：两个峰的合理间距、强度比、半高宽比。

8.2 污染 C 的概念及应用：

答：（1）样品表面其他来源的碳造成的污染，此类碳叫做“污染 C”，主要来源有空气中的二氧化碳、制样时带入、双面胶带有、空气中的有机物污染、电子束辐射造成真空中残余有机物的分解等等，样品表面会吸附这些形成污染 C。

（2）应用：采用外来污染碳的 C1s 作为基准峰来进行校准。以测量值和参考值 (284.8 eV) 之差作为荷电校正值 (Δ) 来矫正谱中其他元素的结合能。

8.3 简要讨论 XPS 的优缺点。

- 答：优点：①元素方面：XPS 能检测除 H、He 以外的所有元素，检测限 0.1% atom 原子浓度。
- ②定量定性分析方面：既可测定元素的相对浓度，又可测定相同元素的不同氧化态的相对浓度。相邻元素的同种能级的谱线相隔较远，相互干扰较少，元素定性的标识性强；
 - ③化学状态方面：根据 XPS 测试的结合能大小、峰形、俄歇参数分析材料表面化学状态、化学位移、化学结构；
 - ④高灵敏、超微量。样品分析的深度约 2nm，信号来自表面几个原子层。
- 缺点：①做定量分析时准确性相较而言不够高，只能做半定量分析；
- ②仪器昂贵且操作较为复杂；
 - ③对于样品的预处理有一定的要求；
 - ④只能得到价电子和内层电子等相关元素信息，不能得到相关物质的立体结构等信息。

8.4 讨论：

8.4.1 从网上了解到关于硬 X 射线光电子能谱（HAXPES）技术与应用^[2]：

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，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。

8.4.2 XPS 是一种半定量分析手段的原因：

鉴于光电子的强度不仅与原子的浓度有关，还与光电子的平均自由程、样品的表面光洁度，元素所处的化学状态，X 射线源强度以及仪器的状态有关。因此，XPS 技术一般不能给出所分析元素的绝对含量，仅能提供各元素的相对含量。而且元素的灵敏度因子不仅与元素种类有

关，还与元素在物质中的存在状态，仪器的状态有一定的关系，因此不经校准测得的相对含量也会存在很大的误差。在实际分析中也可用对照标样校正，测量元素的相对含量。

8.4.3 物理电子学 XPS 仪器^[3]的功能类似于扫描电镜能谱仪，它使用精细聚焦的电子束产生用于样品观察的扫描电镜图像和用于成分分析的点光谱或图像。借助 PHI XPS 仪器，扫描精细聚焦的 x 射线束，以创建用于样品观察的二次电子图像和用于成分分析的点光谱或图像。x 射线束的大小可以增加，以支持对成分均匀的较大样品的有效分析。与典型分析深度为 1-3 米的扫描电镜/能谱仪相比，XPS 是一种典型分析深度小于 5 纳米的表面分析技术，因此更适合超薄层和薄微尺度样品特征的成分分析。

8.4.4 XPS 定性分析元素组成的范围：XPS 常用 Al K α 或者 Mg K α X 射线为激发源，能检测周期表中除氢、氦以外的所有元素，一般检测限为 0.1%（原子百分数）。

XPS 之所以无法检测 H, He 是因为：① H 和 He 的光电离界面小，信号太弱；② H1s 电子很容易转移，在大多数情况下会转移到其他原子附近，检测起来非常困难；③ H 和 He 没有内层电子，其外层电子用于成键，H 以原子核形式存在。所以用 X 射线去激发时，没有光电子可以被激发出来。

8.4.5 荷电校正的概念及必要性：

当用 XPS 测量绝缘体或者半导体时，由于光电子的连续发射而得不到电子补充，使得样品表面出现电子亏损，这种现象称为“荷电效应”。荷电效应将使样品表面出现一稳定的电势 V_s ，对电子的逃离有一定束缚作用。因此荷电效应将引起能量的位移，使得测量的结合能偏离真实值，造成测试结果的偏差。在用 XPS 测量绝缘体或者半导体时，需要对荷电效应所引起的偏差进行校正（荷电校正的目的），称之为“荷电校正”。

荷电校正的操作步骤：

最常用的，人们一般采用外来污染碳的 C1s 作为基准峰来进行校准。以测量值和参考值 (284.8 eV) 之差作为荷电校正值 (Δ) 来矫正谱中其他元素的结合能。具体操作：1) 求取荷电校正值：C 单质的标准峰位 (一般采用 284.8 eV) - 实际测得的 C 单质峰位 = 荷电校正值 Δ ；2) 采用荷电校正值对其他谱图进行校正：将要分析元素的 XPS 图谱的结合能加上 Δ ，即得到校正后的峰位 (整个过程中 XPS 图谱强度不变)。将校正后的峰位和强度作图得到的就是校正后的 XPS 谱图。

8.4.6 关于全谱分析：

全谱分析的目的：全谱分析一般用来说明样品中是否存在某种元素。比较极端的，对于某一化学成分完全未知的样品，可以通过 XPS 全谱分析来确定样品中含有哪些元素（H 和 He 除外）。

但是全谱分析所得到的信号比较粗糙，只是对元素进行粗略的扫描，确定元素有无以及大致位置。对于含量较低的元素而言，信噪比很差，不能得到非常精细的谱图。通常，全谱分析只能得到表面组成信息，得不到准确的元素化学态和分子结构信息等。

8.5 思考：

本实验难度较高，在有限的学时内，我学习仪器的一部分功能，了解 X 射线衍射的定量分析理论知识等等。结合课程《波谱解析》和《仪器分析》，在本次实验中我深刻体会了通过仪器利用波谱法来对物质进行定量分析和定性分析，从测试前的分析预测到测试过程中的样品处理等操作，以及测试结果出来后对于图谱的分析，整个实验过程十分有趣，充满着挑战，完成实验也给我带来一丝成就感，实验的每一部都含有很多学问，有很多角落都需要探究，弄明白。随着科技不断进步，各种新颖、多功能的新型材料不断涌现，相信这也会刺激仪器分析行业进步，对于分析仪器来说更是提出了更高的要求，还有更多先进的技术还需要得到快速的应用与发展。^[4]

参考文献

[1] 图片来源: <https://www.phi.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>

[2] 杨盈莹. (2016). 硬 X 射线光电子能谱 (HAXPES). 国外科技新书评介, (12), 21-22.

- [3] 吴正龙, & 刘洁. (2006). 现代 X 光电子能谱 (XPS) 分析技术. 现代仪器, 12(1), 50-53.
- [4] 马楠, & 朱仲良. (2017). 对本科生开设大型仪器使用与维护课程初探. 实验室科学, 20(1), 149-150.