

X射线光电子能谱原理及应用

光电子能谱—先进表面分析技术



周楷 博士 18203057179

zhoukai2016@cqu.edu.cn

表面分析工程师

重庆大学分析测试中心

主要内容：

第一节： X射线光电子能谱原理及应用

第二节： 多功能能谱仪拓展分析技术

第三节： 基于Avantage软件的数据解析及软件使用

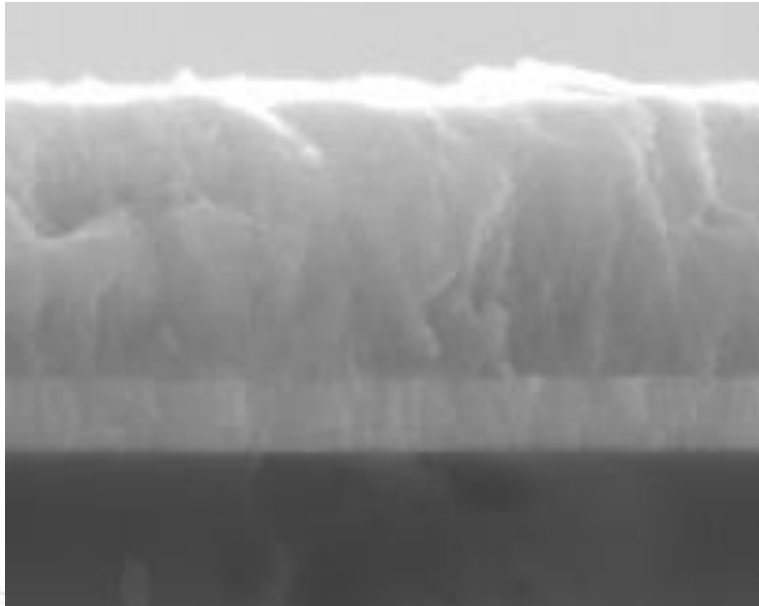
第四节： 样品制备及操作实训

第一节 X射线光电子能谱原理及应用

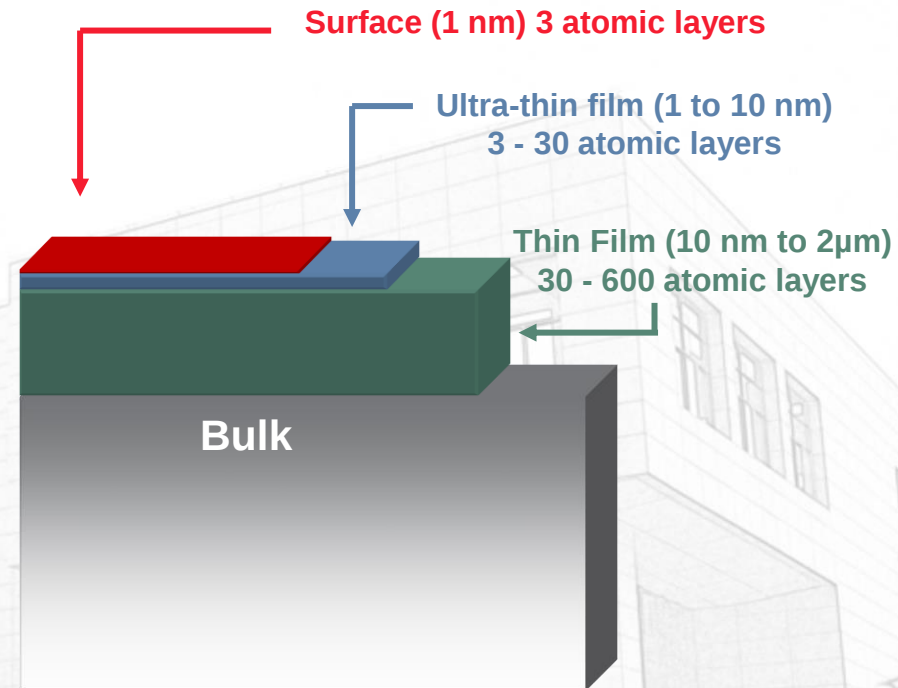
主要内容:

- 一、表面分析简介
- 二、光电子能谱发展历史
- 三、光电子能谱工作原理及构造
- 四、应用举例
- 五、样品的制备介绍

什么是表面？



物体和真空或气体的界面称为表面。



表面层的厚度？

第一原子层？最上面几个原子层？
或是厚度达几微米的表面层？

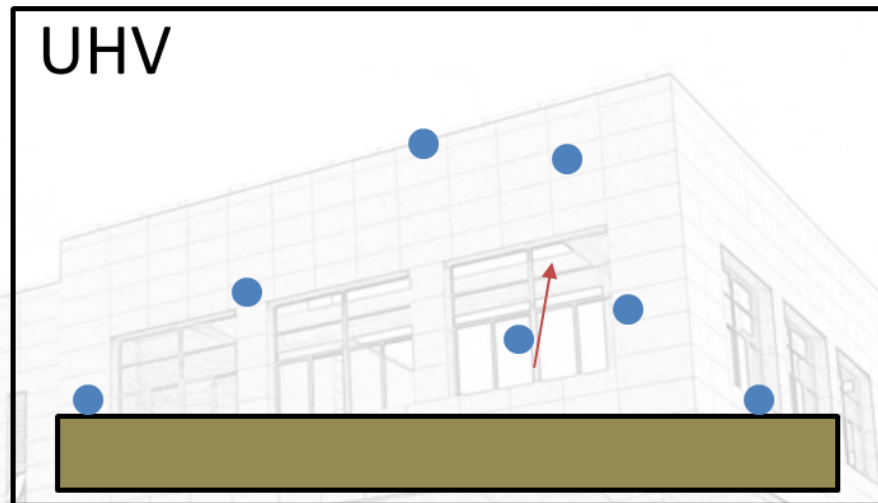
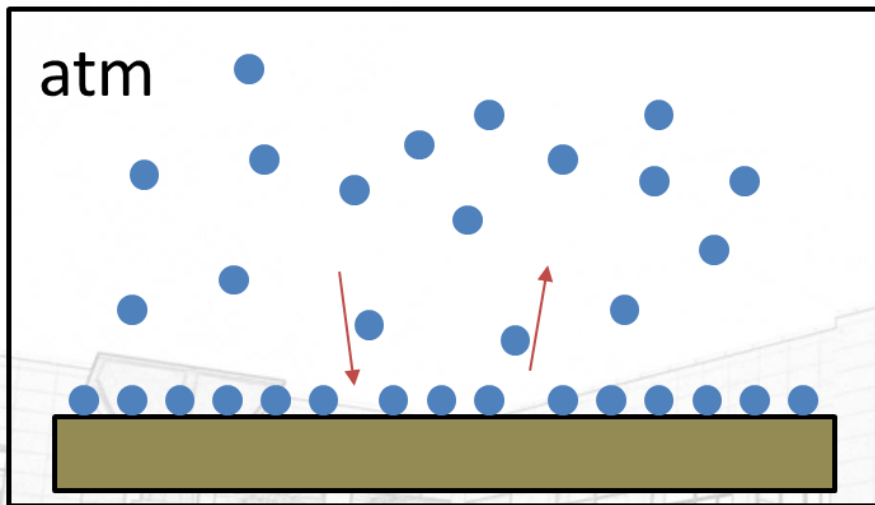
一般认为：表面层为一到两个单层，表层的信息深度来自零点几纳米到几纳米。

表面的特点：

- 1、表面是固体的终端，其物理、化学性质与体相不同。
- 2、表面向外一侧无邻近原子，表面原子有部分化学键形成悬空键，故表面有很活泼的化学性质。
- 3、在热力学平衡的前提下，表面的化学组成、原子排列、原子振动状态均有别于体相。
- 4、固体内部的电势场也在表面中断，致使表面原子的电子状态也有异于体相。

表面分析是研究表面的形貌、化学组成、原子结构（或原子排序）、原子态（原子运动与状态）、电子态（电子结构）等信息的实验技术。

真实的表面



真实的表面

常温下空气(N₂)分子的几个参量

气体压强	平均自由程	分子密度	分子碰撞率	形成单层时间
(托)	(厘米)	(个/厘米 ³)	(个/厘米 ² ·秒)	(秒)
760	6.7×10^{-6}	2.46×10^{19}	2.9×10^{23}	2.9×10^{-9}
10	5.1×10^{-4}	3.25×10^{17}	3.8×10^{21}	2.2×10^{-7}
10^{-3}	5.1	3.25×10^{13}	3.8×10^{17}	2.2×10^{-3}
10^{-6}	5.1×10^3	3.25×10^{10}	3.8×10^{14}	2.2
10^{-9}	5.1×10^6	3.25×10^7	3.8×10^{11}	2.2×10^3
10^{-14}	5.1×10^{11}	3.25×10^2	3.8×10^6	2.2×10^8
10^{-17}	5.1×10^{14}	0.325	3.8×10^3	2.2×10^{11}

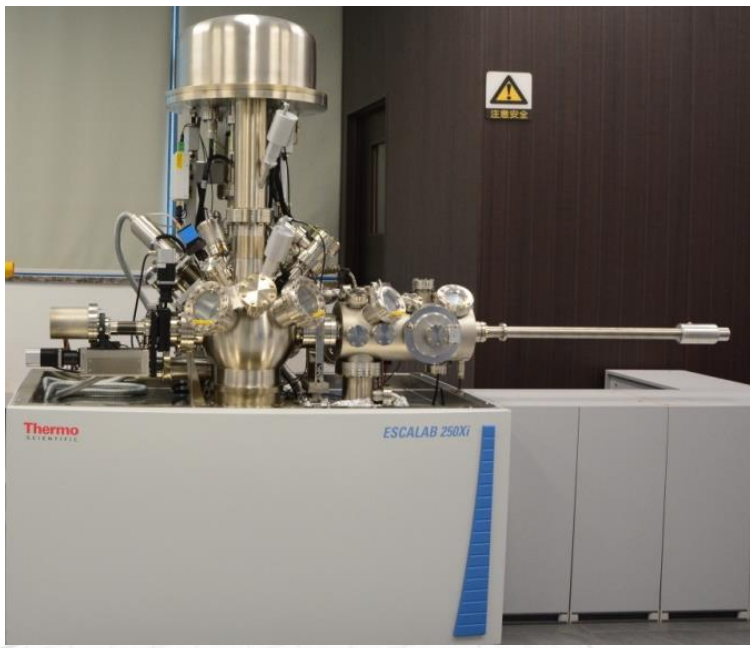
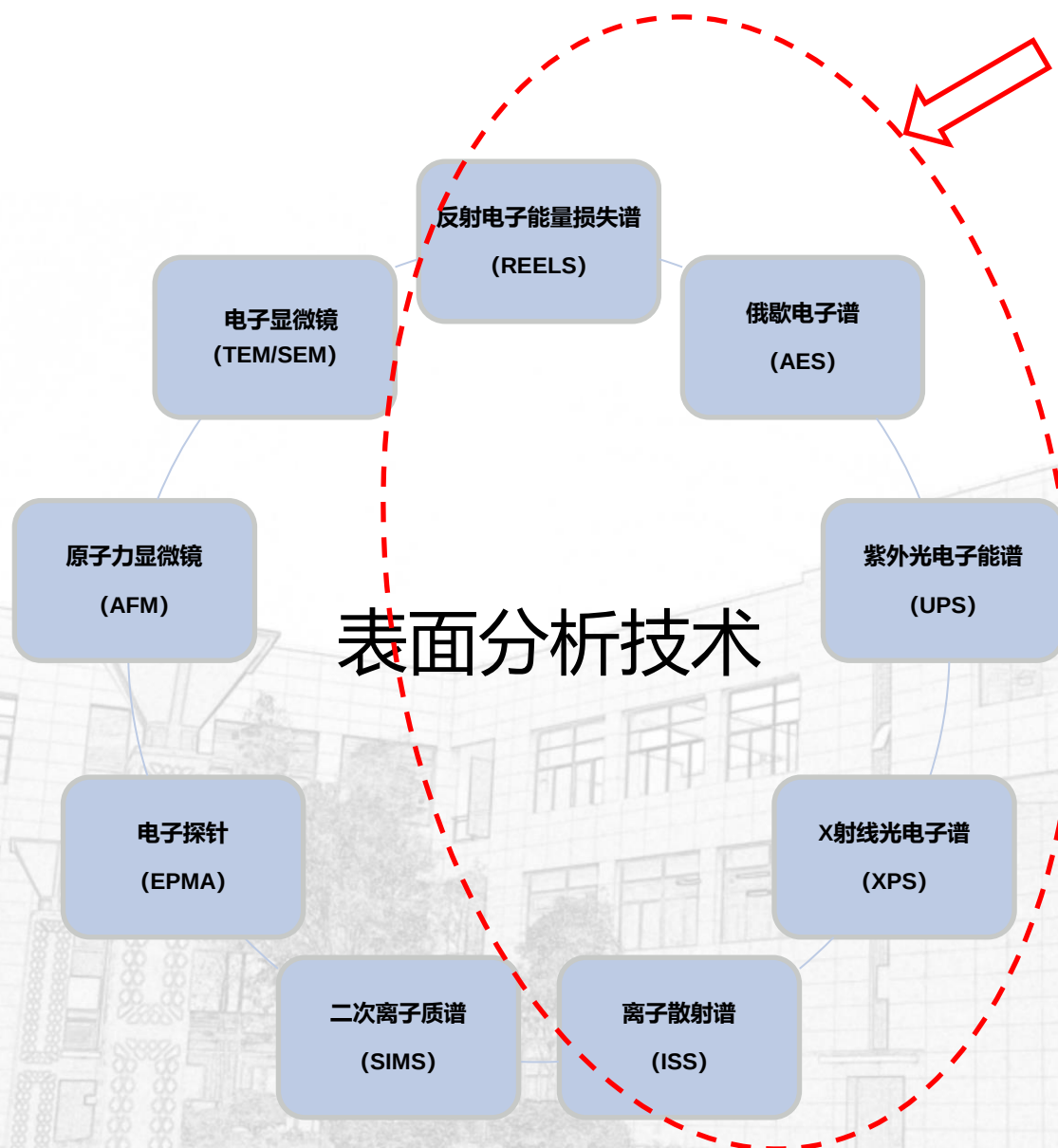
典型的固体表面约 10^{15} 原子/cm²，在 10^{-6} Torr 的真空环境下，几秒就可盖满一个单层。

没有超高真空就没有表面科学！

常用表面分析方法与用途

分析技术	检测信号	元素范围	深度分辨	携带信息
SIMS (二次离子质谱)	二次离子(团)	H-U	0.5~300nm	化学成分 化学结构
TOF-SIMS (时间飞行二次离子质谱)	二次离子(团)	H-U/有机大分子	200nm(扫描模式)	化学成分 化学结构
TEM/FE-TEM, EDX (透射/场发射透射电镜)	透射电子 X射线	Be~U(EDX)	N/A	物理结构 化学成分
SEM/FE-SEM, EDX (扫描/场发射扫描电镜)	背散射/二次电子 X射线	Be~U(EDX)	1~5 μ m	物理形貌 化学成分
EPMA (电子探针)	背散射/二次电子 X射线	Be~U(WDS)	1~5 μ m	物理形貌 化学成分
AFM/STM (原子力/扫描隧道显微镜)	原子力 隧道电流	固体表面	最上层原子	物理形貌
ISS (离子散射谱)	离子	H~U	单层	原子结构
AES/SAM (俄歇电子谱/扫描俄歇显微镜)	俄歇电子	Li~U	2~30nm	化学组成 化学态
UPS (紫外光电子能谱)	光电子	Li~U	5~30nm	价带结构
ESCA, XPS (化学分析用电子谱、X射线光电子谱)	光电子	Li~U	5~30nm	化学组成 化学态

先进表面分析技术



多功能X射线光电子能谱仪
ESCALAB 250Xi

光电子能谱的发展历史

1887

Hertz发现光
电效应



H. Hertz

1905

Einstein 解释
了光电效应



A. Einstein

1914

Rutherford建
立了XPS技术
的理论模型



P. Rutherford

1920

不同元素的
光电子能谱
被记录



K. Siegbahn

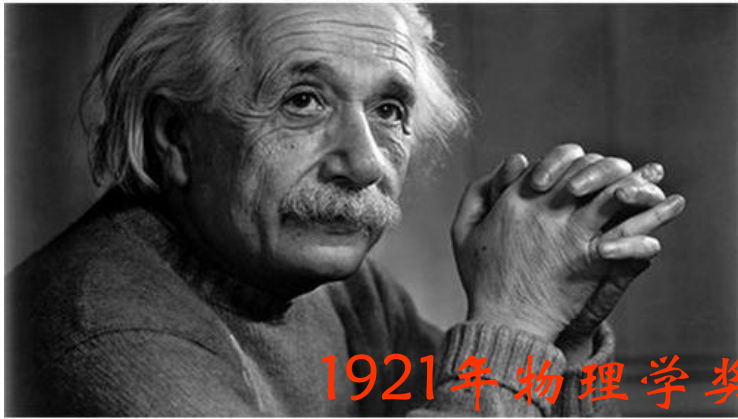
1954

K. Siegbahn
将XPS技术进
一步发展，应
用到实验中

1970

第一台商业化的
XPS仪器面
世

三位诺贝尔奖获得者



1981年Siegbahn教授获得了诺贝尔物理奖



The Nobel
Prize in
Chemistry
2007 was
awarded to
Gerhard Ertl
*"for his studies
of chemical
processes on
solid
surfaces".*

2007年Gerhard Ertl教授获得了诺贝尔化学奖

(1981) K M Siegbahn - for his contribution
to the development of HR electron spectroscopy

诺贝尔奖父子兵



凯·西格巴恩

1981年诺贝尔物理奖

曼内·西格巴恩

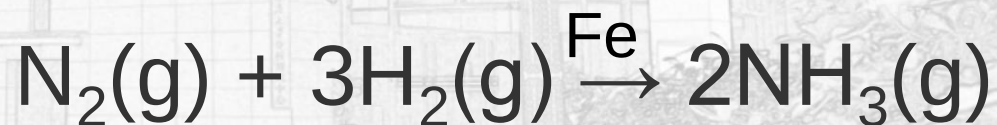
1924年诺贝尔物理奖

雷雨发庄稼

自然界有一种“雷雨发庄稼”的现象，
即在雷雨过后，植物生长得更好。



弗里茨·哈伯(1868-1934)哈伯法合成氨
的发明者

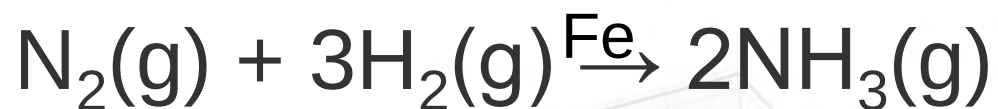


光电子能谱在催化领域的应用



格哈德·埃特尔

2007年诺贝尔化学奖

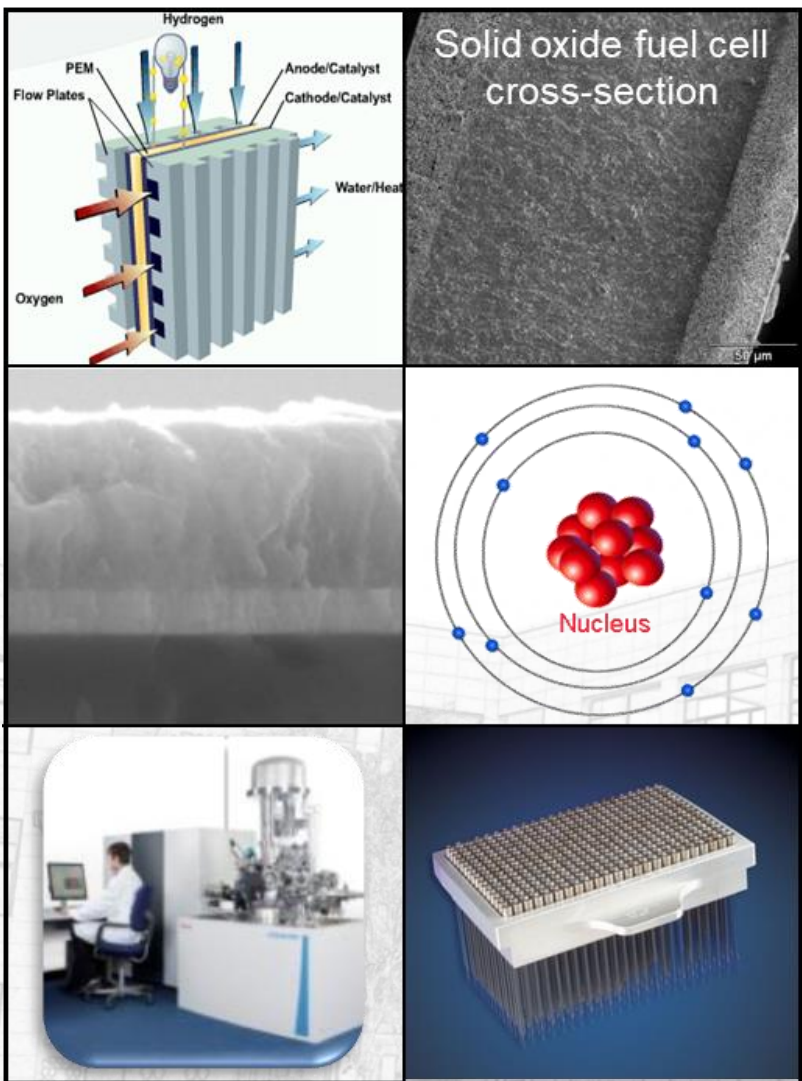


“固体表面化学过程”研究中作出的贡献。凡在物质相界面上所发生的物理化学现象统称为界面或表面现象，研究各种表面现象实质的科学称为表面化学。

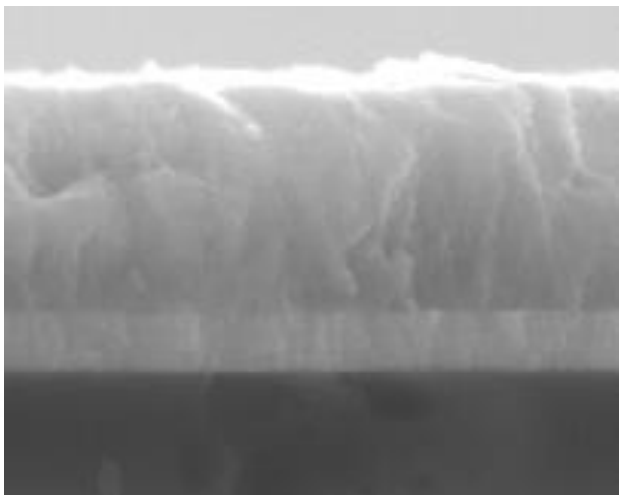
表面对于先进材料和器件的重要性

■ 调控器件的性质以满足各种应用需要

- 通过改性表面达到
 - 表面是样品与环境发生相互作用的位置
 - 先进材料的化学稳定性和器件的表面性能
 - 表面污染
 - 表面是促进催化效率的关键
- 现代的器件常常是纳米尺度的多层结构
 - 通过调整和控制材料的层化学和界面性质可以调控器件的离子输运性质
 - 层化学性质可以改变材料带隙
 - 该尺度的表征需要一种分析技术提供
 - 表面的化学定量分析
 - 表面的元素化学态信息



XPS表面分析技术的重要性



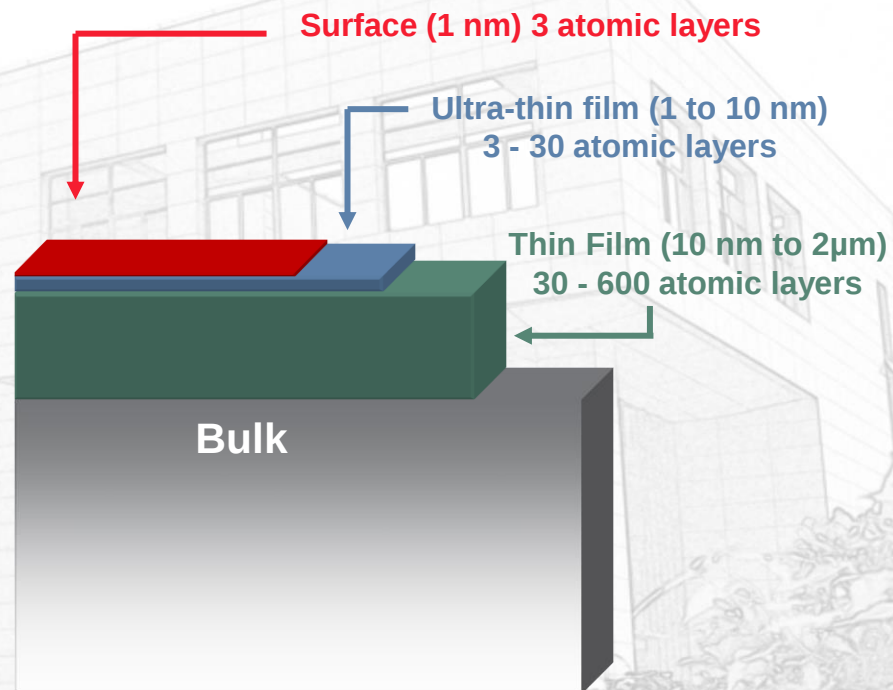
■ XPS表面分析

• XPS测量技术手段

- 使用XPS和角分辨XPS分析表面
- 使用XPS和角分辨XPS分析超薄薄膜
- 使用XPS结合深度剖析来分析薄膜组成

改性的表面层因为太薄，大部分技术很难进行表征。

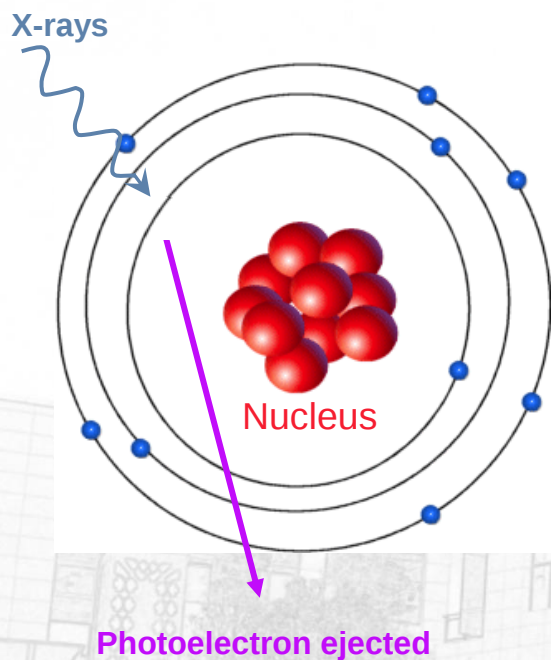
XPS的极其表面敏感性使得样品最表面的几个纳米尺度得以分析



Note: Approximate layer thickness only. Actual values depend upon materials

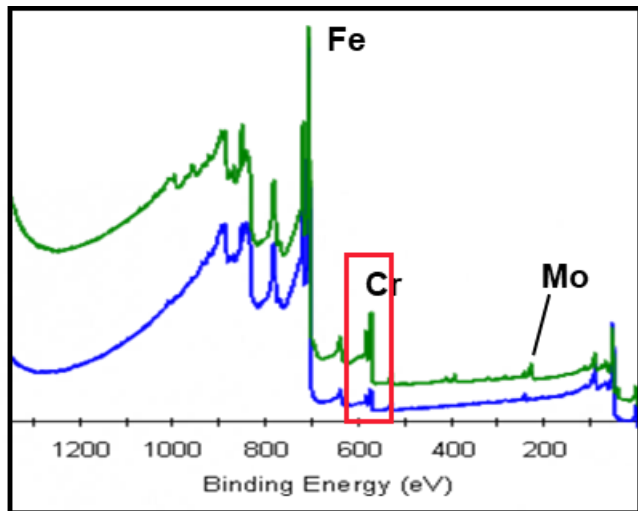
XPS基本工作原理

■ XPS表面分析



- 表面由原子组成
- 原子周围环绕着电子，占据着不同的能量轨道
- 表面被X射线激发
- X射线导致电子出射（光电子）
- 通过能量分析器分析光电子的动能，**KE**
- 通过动能和光子能量可以推算出电子结合能
 - $BE = h\nu - KE$
- 电子结合能与以下因素有关
 - 元素类别
 - 电子占据轨道
 - 元素所处化学态

XPS基本原理



Elemental information

■ XPS表面分析

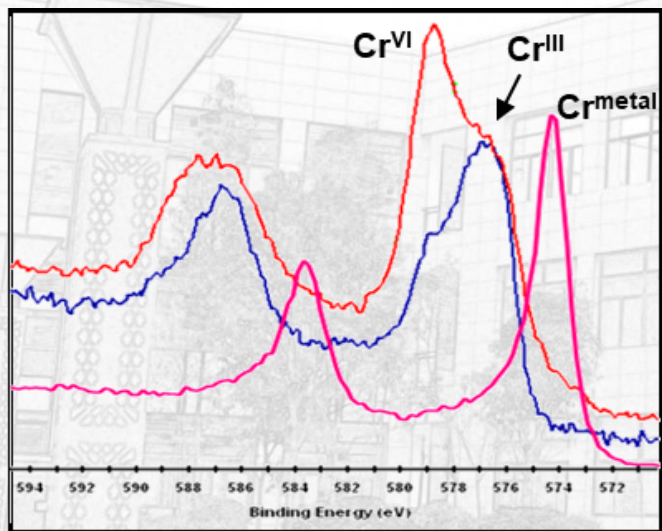
• XPS简介

- 表面由原子组成
- 原子周围环绕着电子，占据着不同的能量轨道
- 表面被X射线激发
- X射线导致电子出射（光电子）
- 通过能量分析器分析光电子的动能，KE
- 通过动能和光子能量可以推算出电子结合能

$$\text{BE} = h\nu - \text{KE}$$

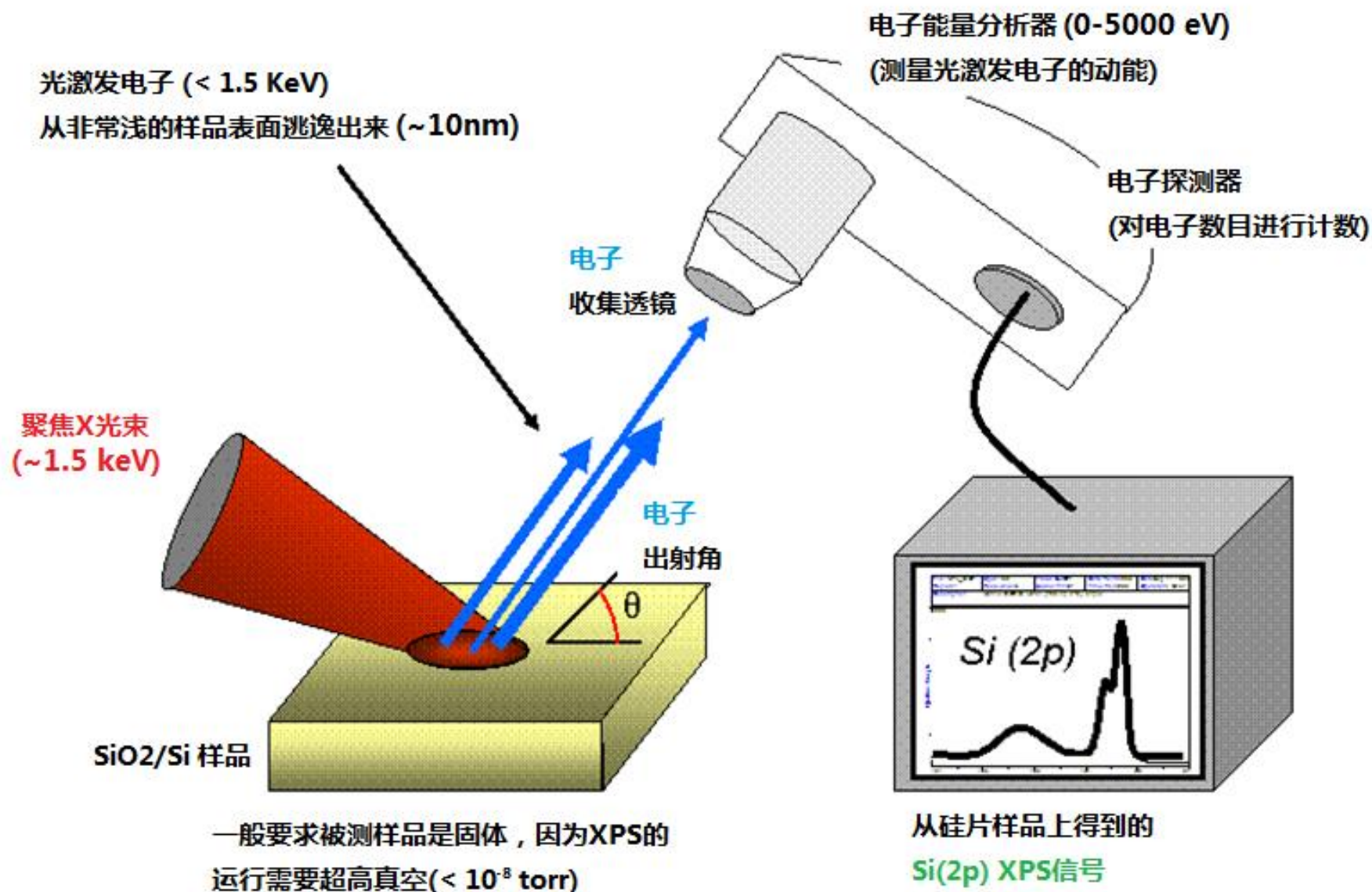
• 电子结合能与以下因素有关

- 元素类别
- 电子占据轨道
- 元素所处化学态

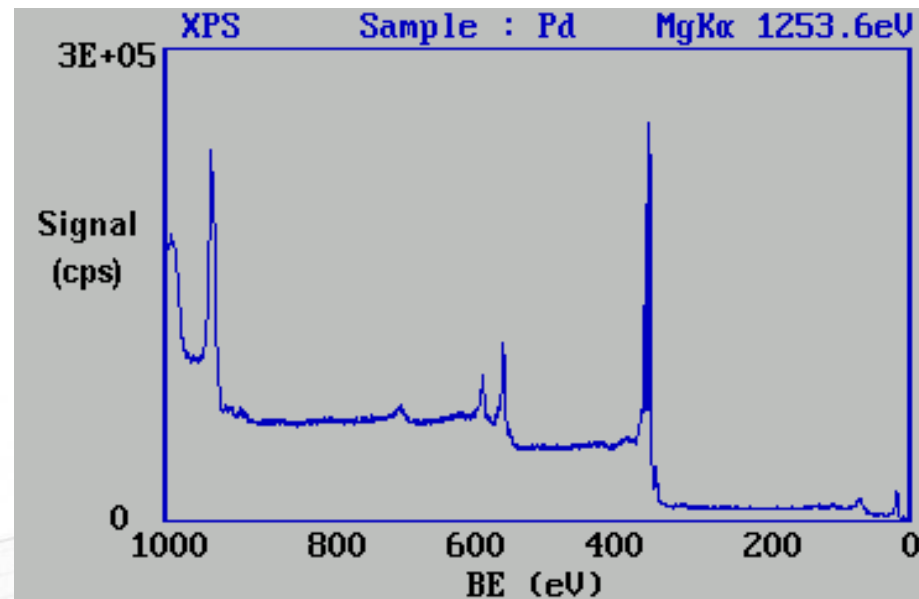
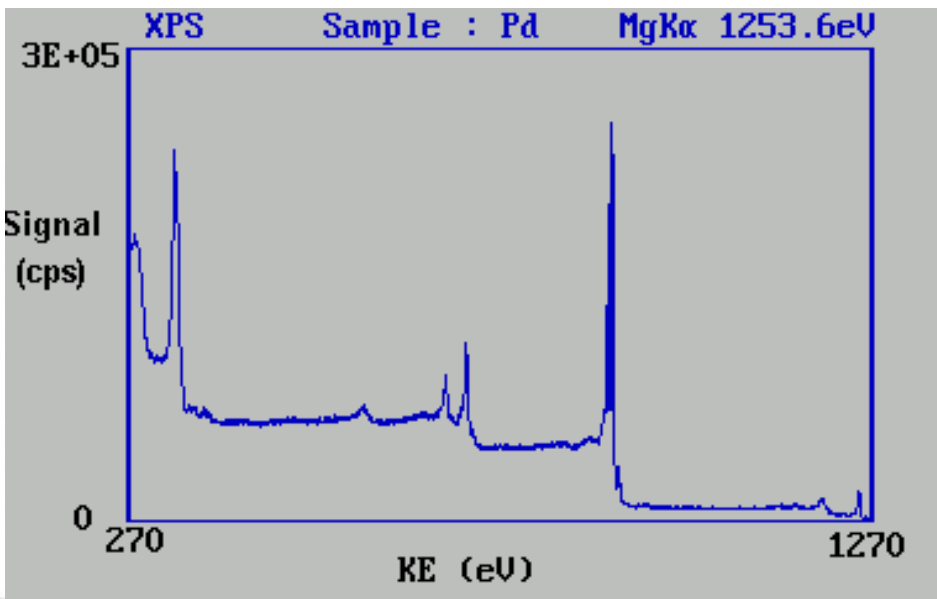


Chemical information

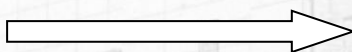
XPS结构图



XPS谱的能量转换



动能坐标



结合能坐标

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

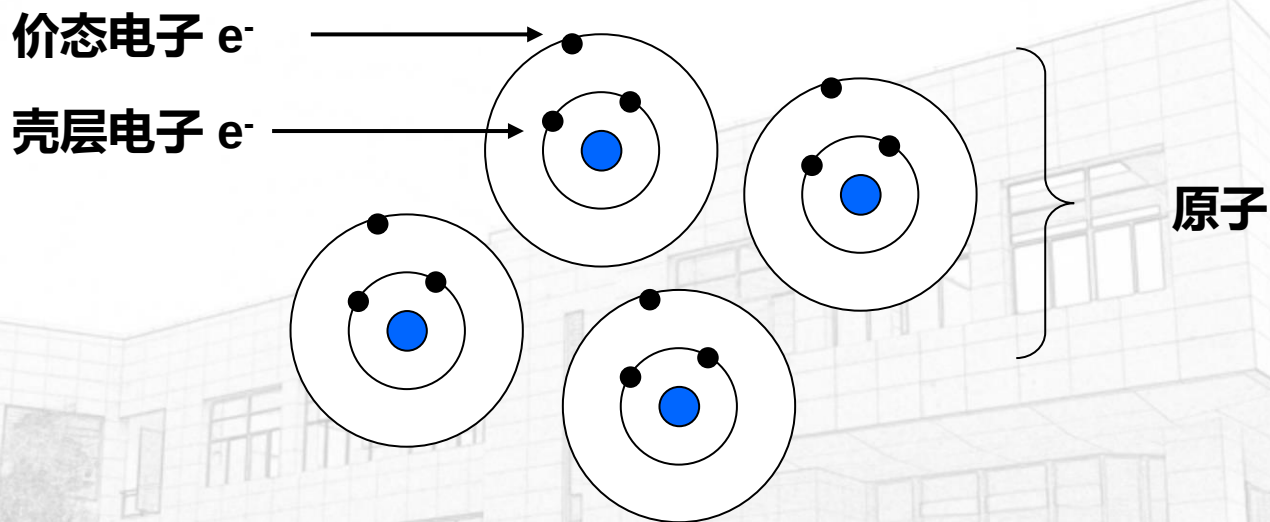
$$E_B = h\nu - E_k - \Phi_{sp}$$

E_B : 不依赖光子能量!

特定的XPS谱是每个元素的指纹

XPS测量元素的“指纹”

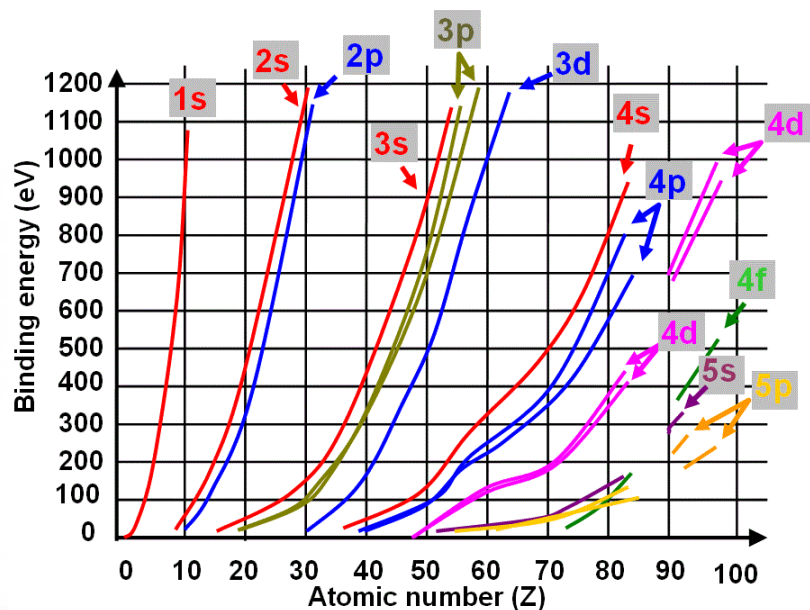
- 元素芯能级的电子和原子核靠的非常近，和其他原子相互作用比较弱，反映的是每个原子所代表的元素的本征性质。



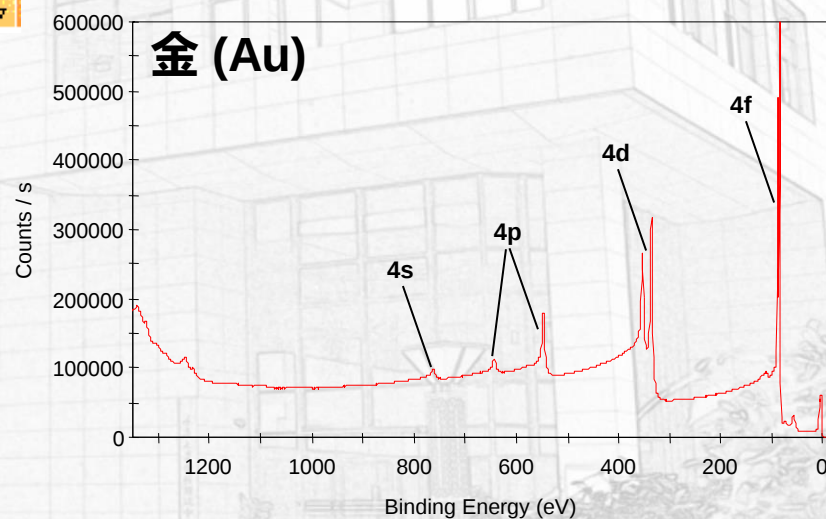
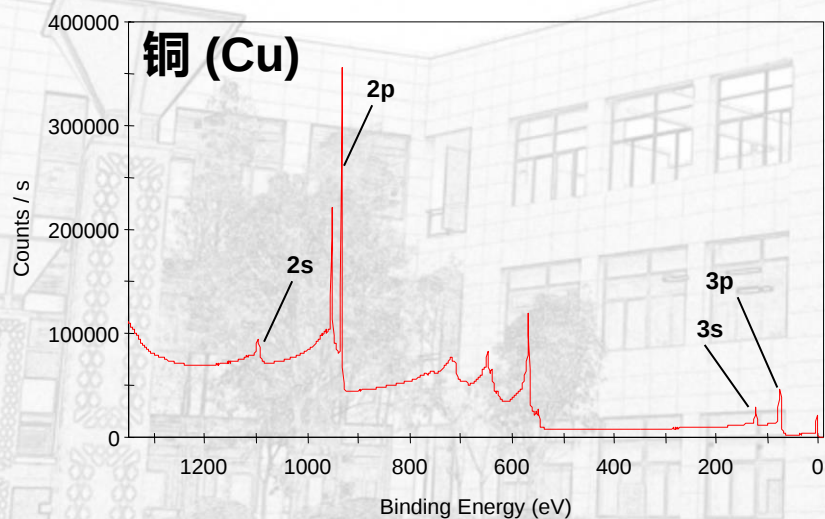
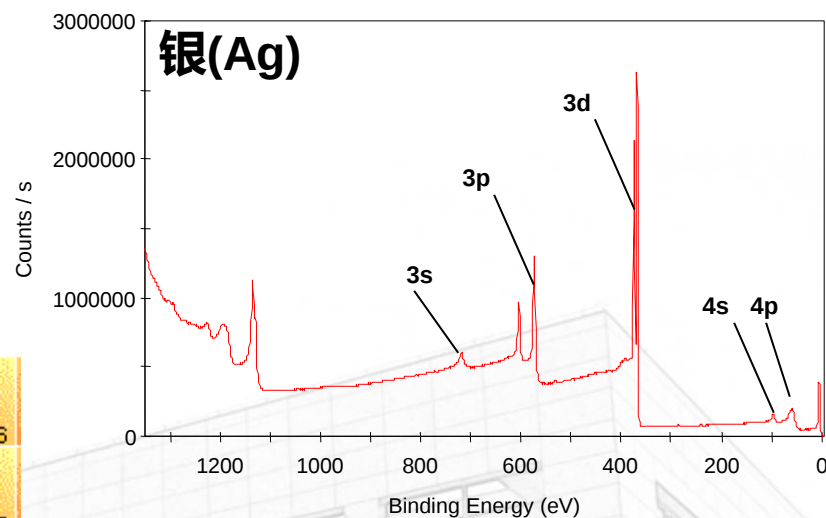
E_B : 不依赖光子能量!

特定的XPS谱是每个元素的指纹

不同元素的结合能——“指纹图”

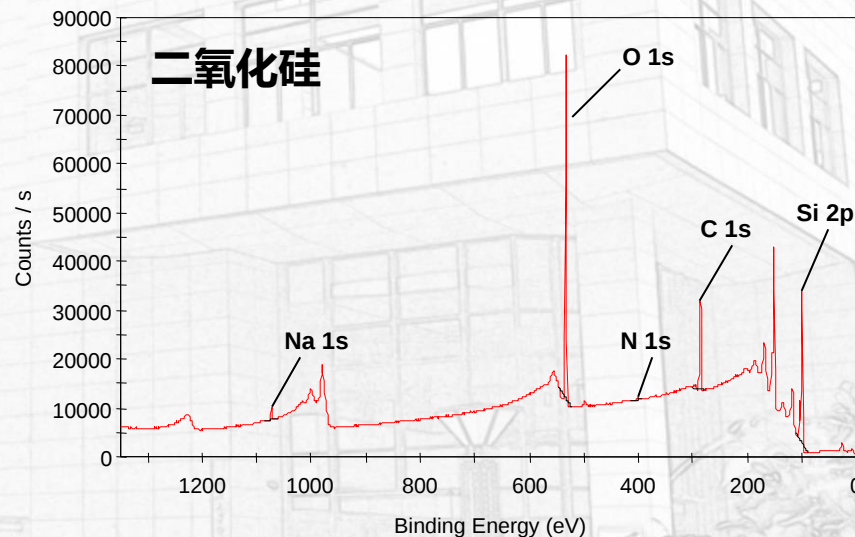
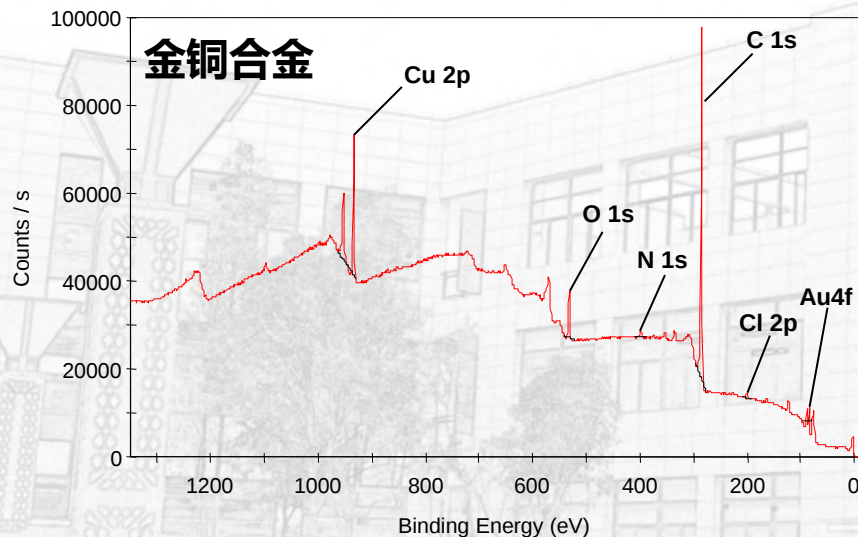


29
Cu
63.546
47
Ag
107.87
79
Au
196.97

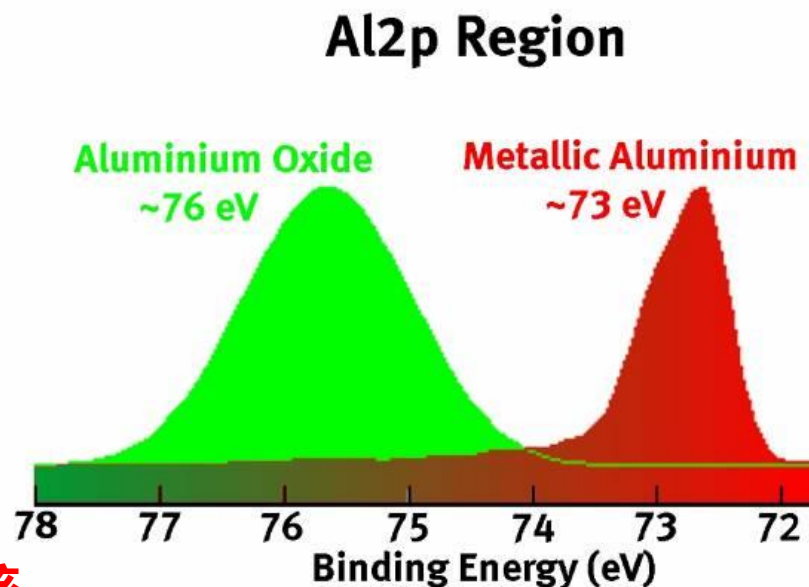
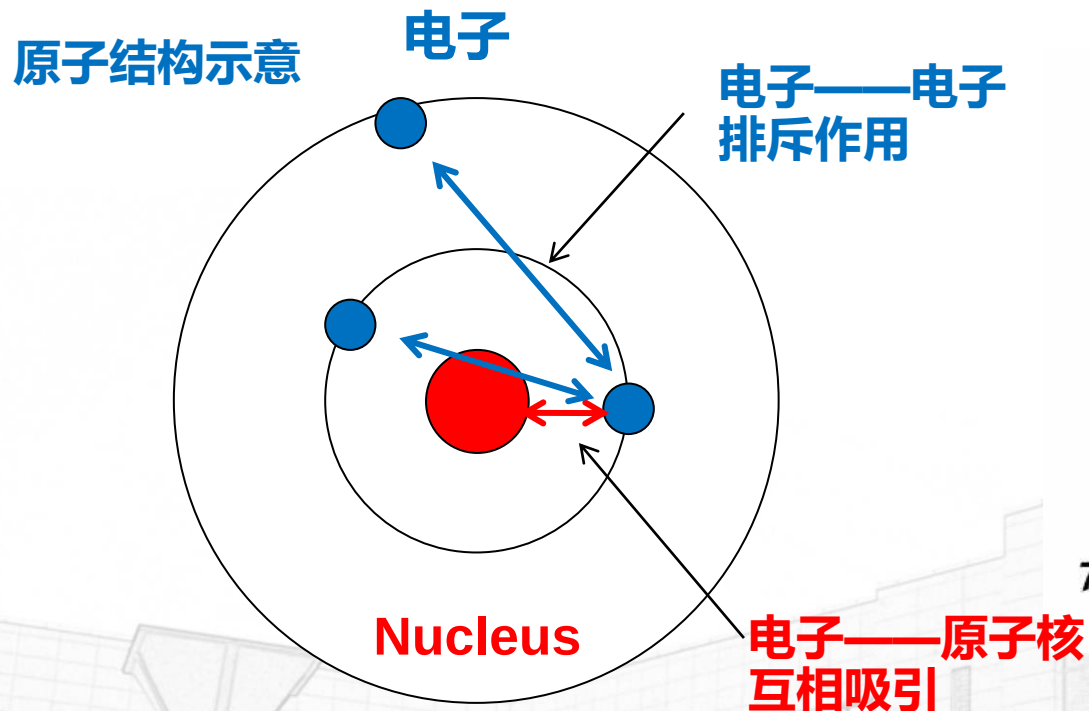


XPS谱示例——元素识别

- 每个元素的信息在里面被不同位置的XPS峰反映出来
- 图中可以看到这些样品中除了样品本征的信号之外，还有一些来自于C和O的信号，这是由于样品被污染和氧化造成的
- 一般我们只标注每个元素最强的峰，通过进一步计算这些元素的谱重比，我们就可以得到这些元素的相对比重



XPS谱示例——元素价态识别



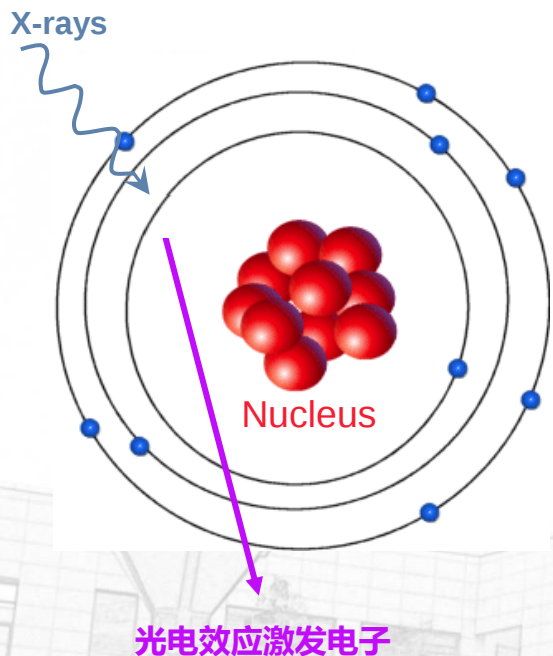
如果同一个元素处在不同的价态，那么由于其所处的化学环境不同（**有效库仑相互作用变化**），相同能级的结合能也会有差别。这种差别被我们称为化学位移（chemical shift）。具体表现为：

正价态，核外电子减少，核屏蔽减弱，结合能增加
负价态，核外电子增加，核屏蔽增强，结合能减少

相对于中性原子的结合能

XPS技术可以提供什么信息？

表面原子

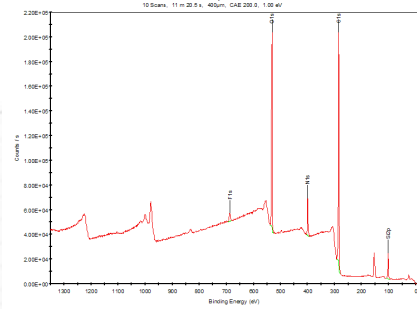


$$BE = h\nu - KE$$

电子结合能信息告诉我们：

有哪些元素

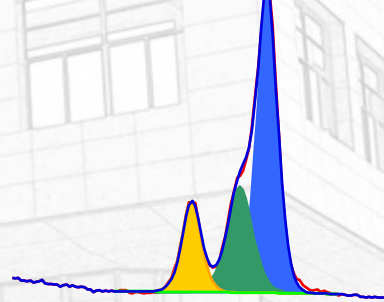
全谱宽扫



元素鉴别和定量

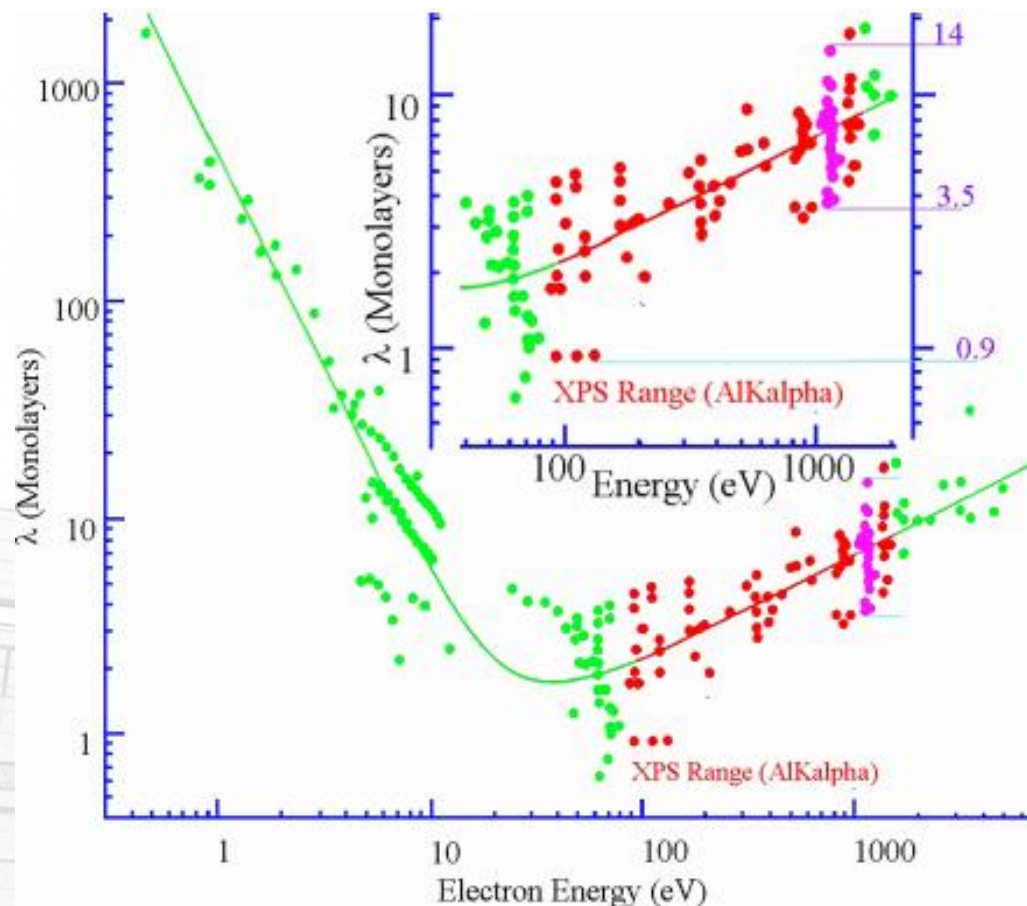
电子轨道信息

高分辨窄谱



元素化学态鉴别和定量

XPS的表面敏感性



XPS是一种**表面敏感**的技术手段

~30个原子层

XPS可以识别**材料表面**的元素组成

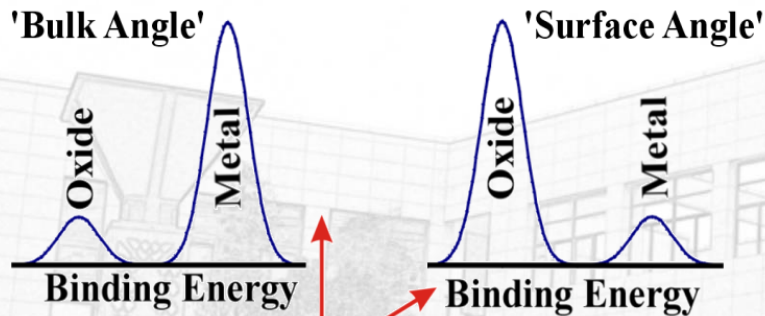
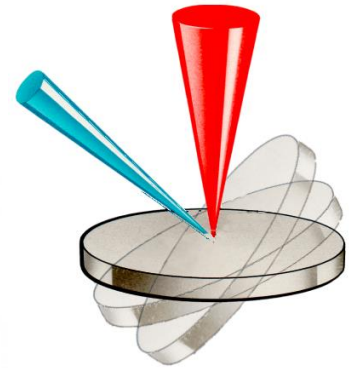
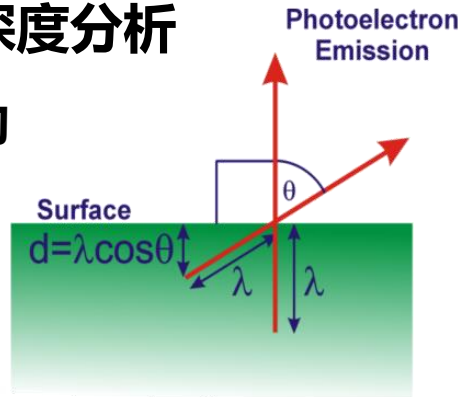
XPS可以得到每种元素的价态信息

超薄薄膜分析技术-角分辨XPS测量

- 对比较浅的深度范围内进行深度分析
- 随着探测角度的改变，我们得到的XPS的信息组成也会发生变化

$$I = I^{\infty} \exp(-d/\lambda \cos \theta)$$

- **角度越大，越表面敏感**

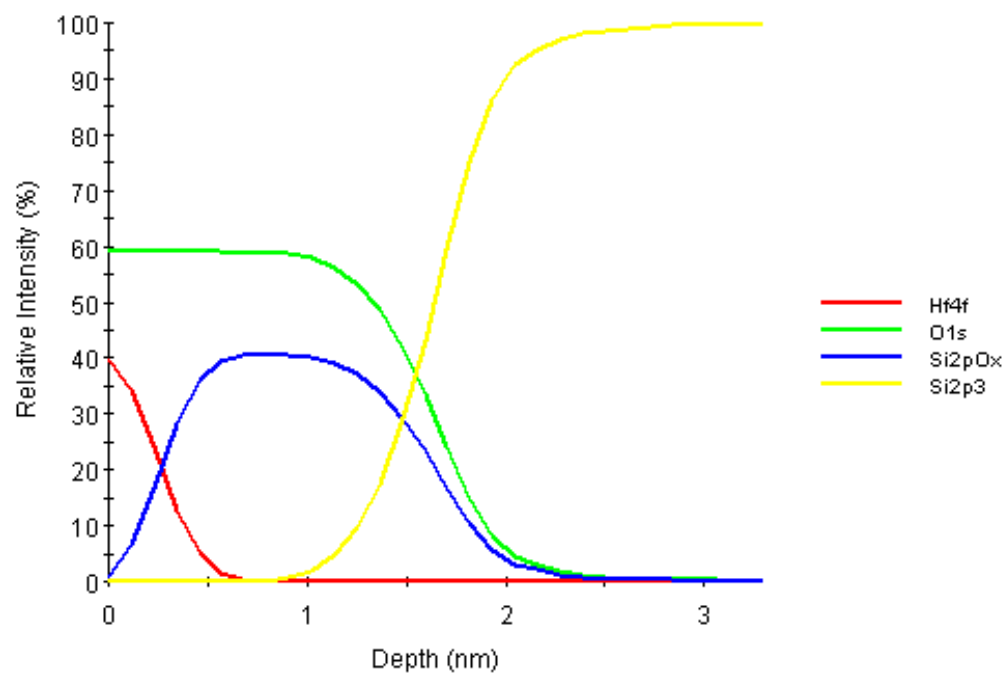
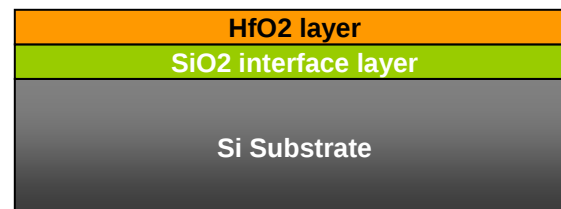
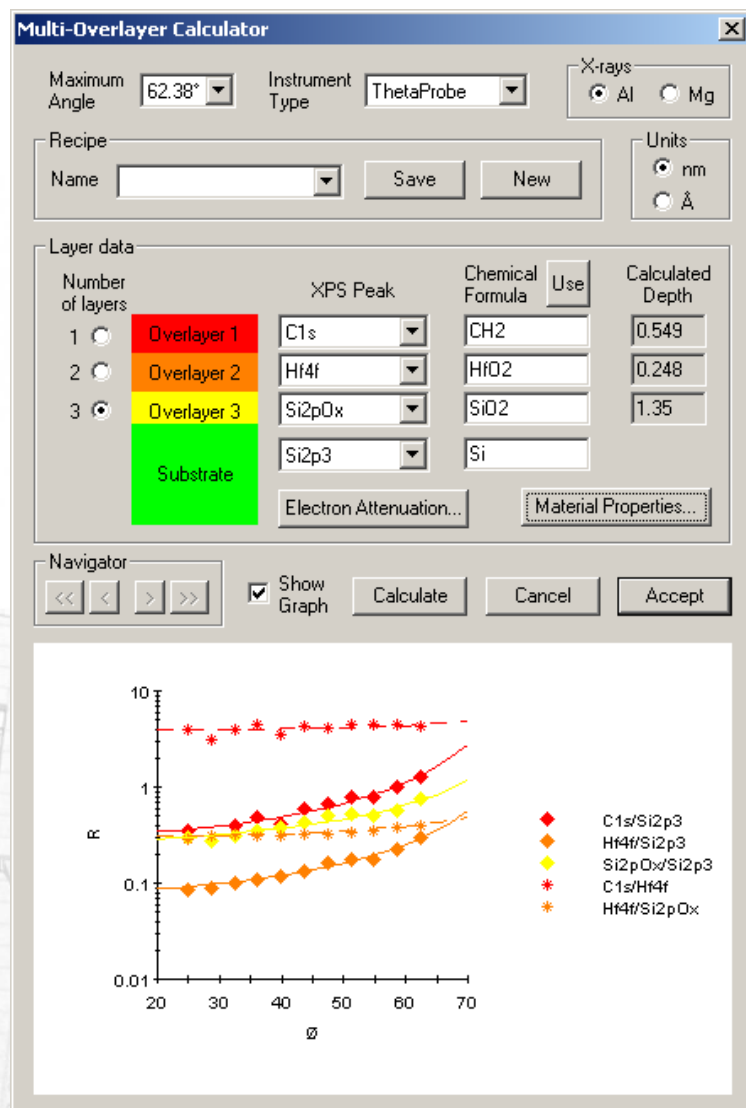


- ARXPS所用样品台
- 倾斜角度分为 $-90^{\circ} \sim +90^{\circ}$
- 可自动控制于给定角度

带步进马达的样品台



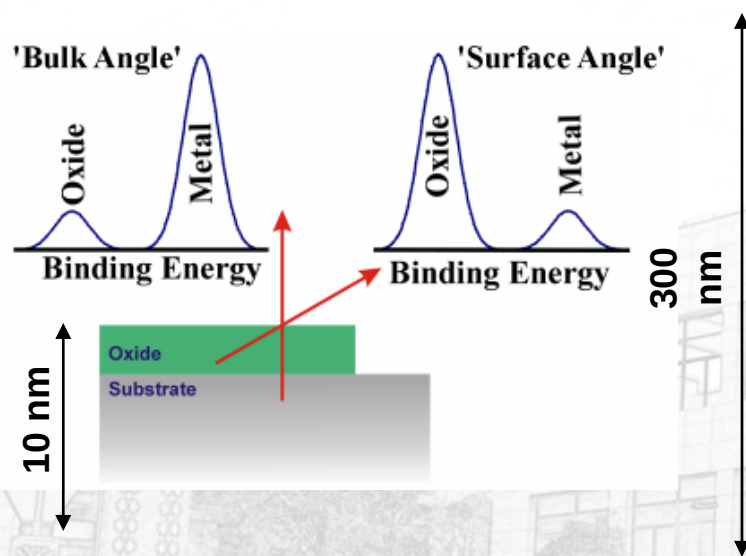
角分辨XPS测量举例-Hf 氧化物薄膜厚度测量



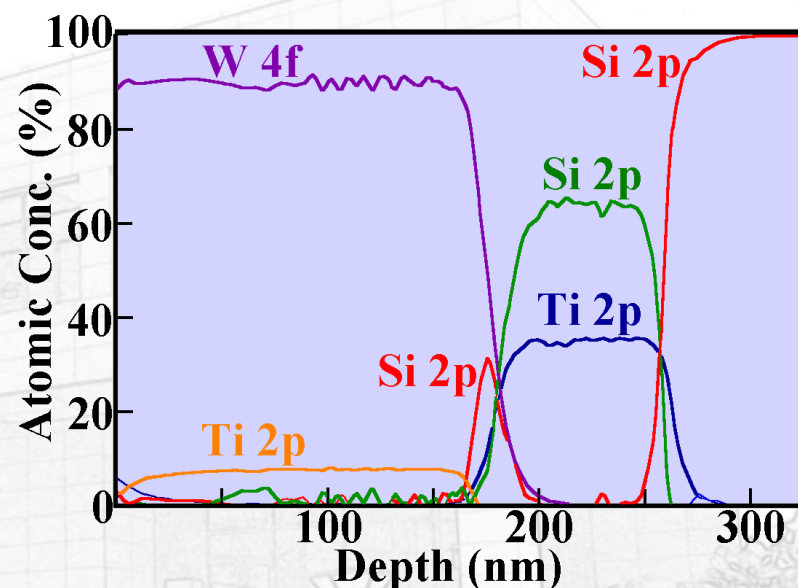
将表面敏感XPS拓展到体内—离子束刻蚀深度剖析

有时候我们需要了解的材料的深度分布信息不止10 nm，那么这个时候我们就需要利用另外一种手段来进行深度剖析 - 离子束刻蚀

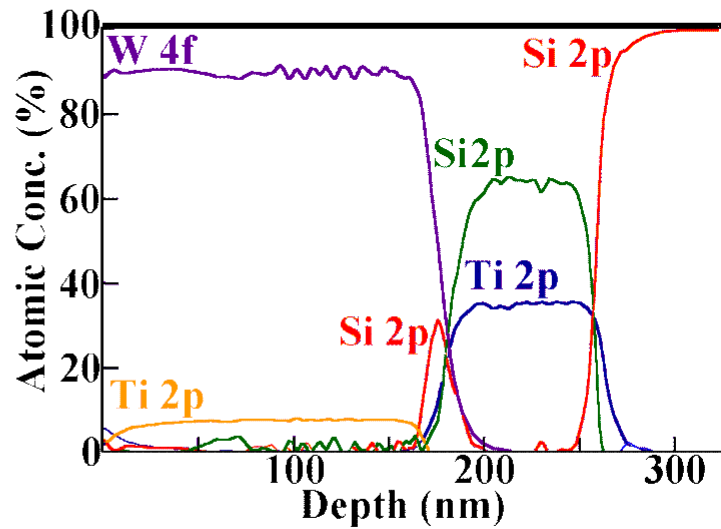
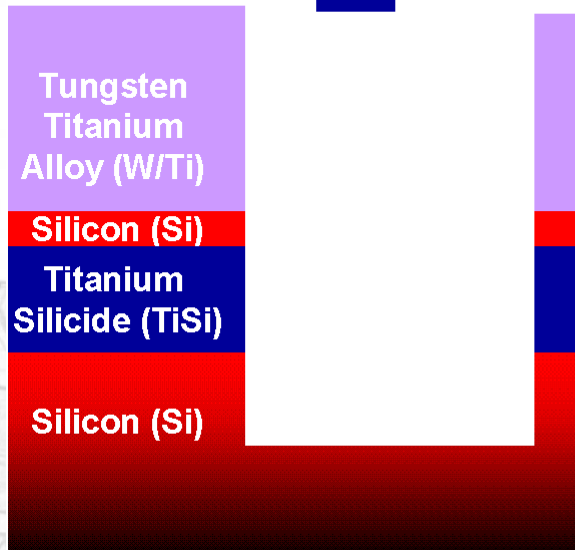
角分辨深度剖析 ~ 10 nm



离子束刻蚀深度剖析可达1 μm



离子束刻蚀深度剖析过程

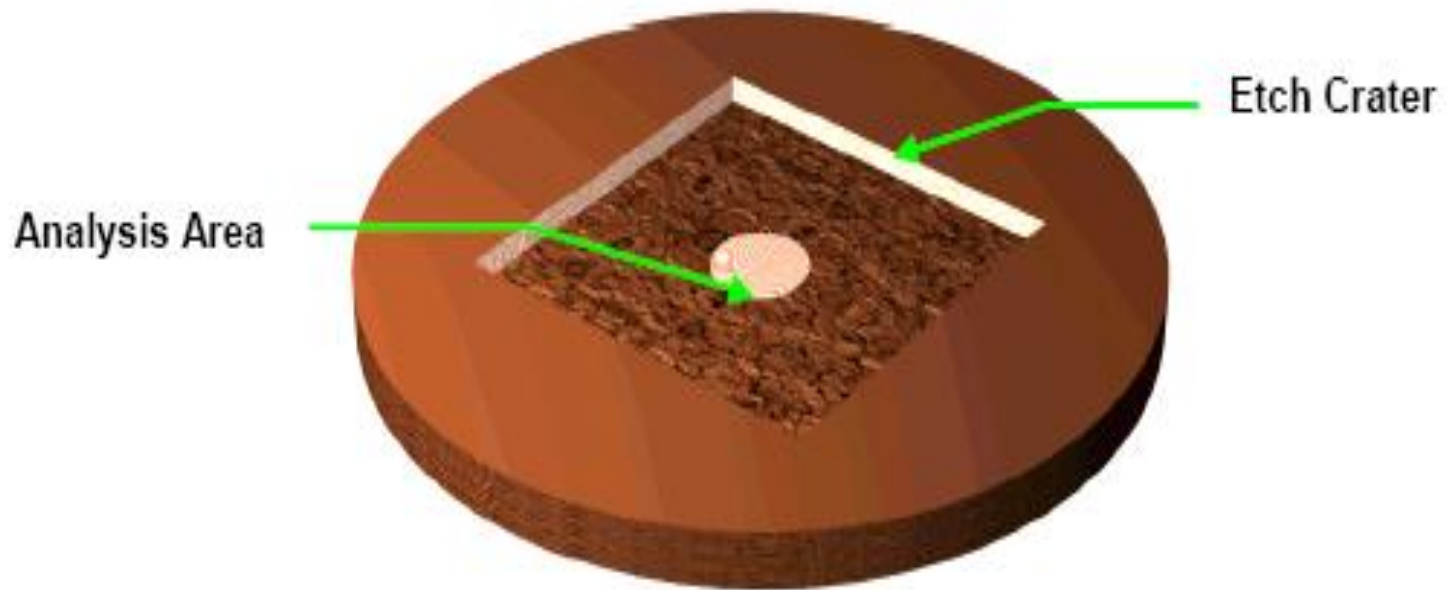




单离子束、试样不旋转



双离子束或试样旋转

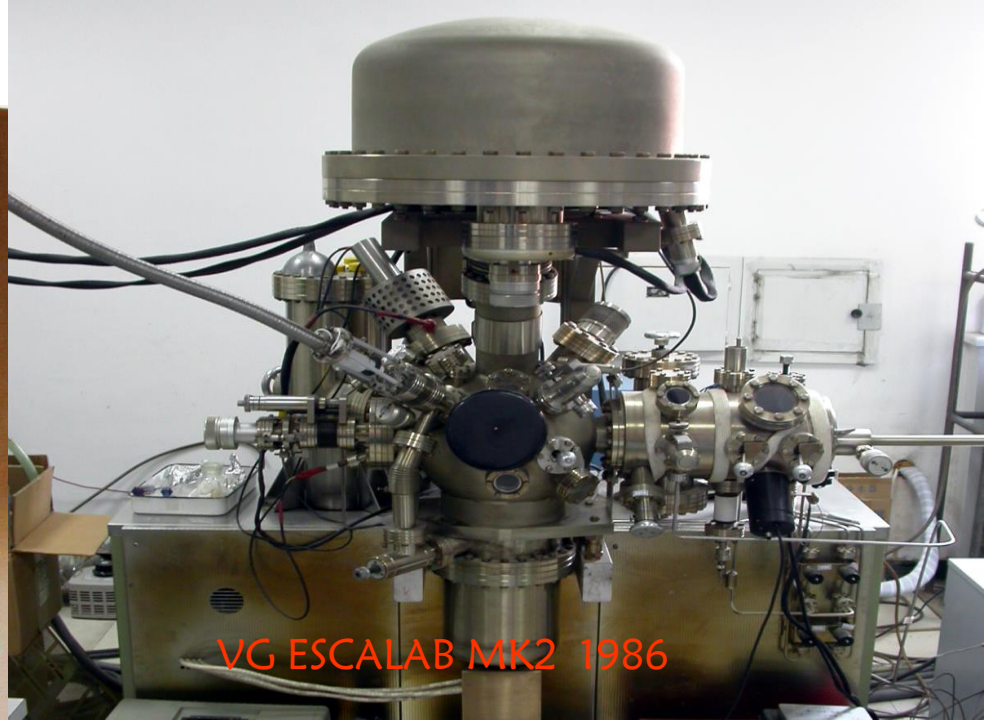


理想状态：旋转样品、刻蚀面积是分析面积的100倍

X射线能谱仪构造



PHI 550 ESCA-SAM 1979



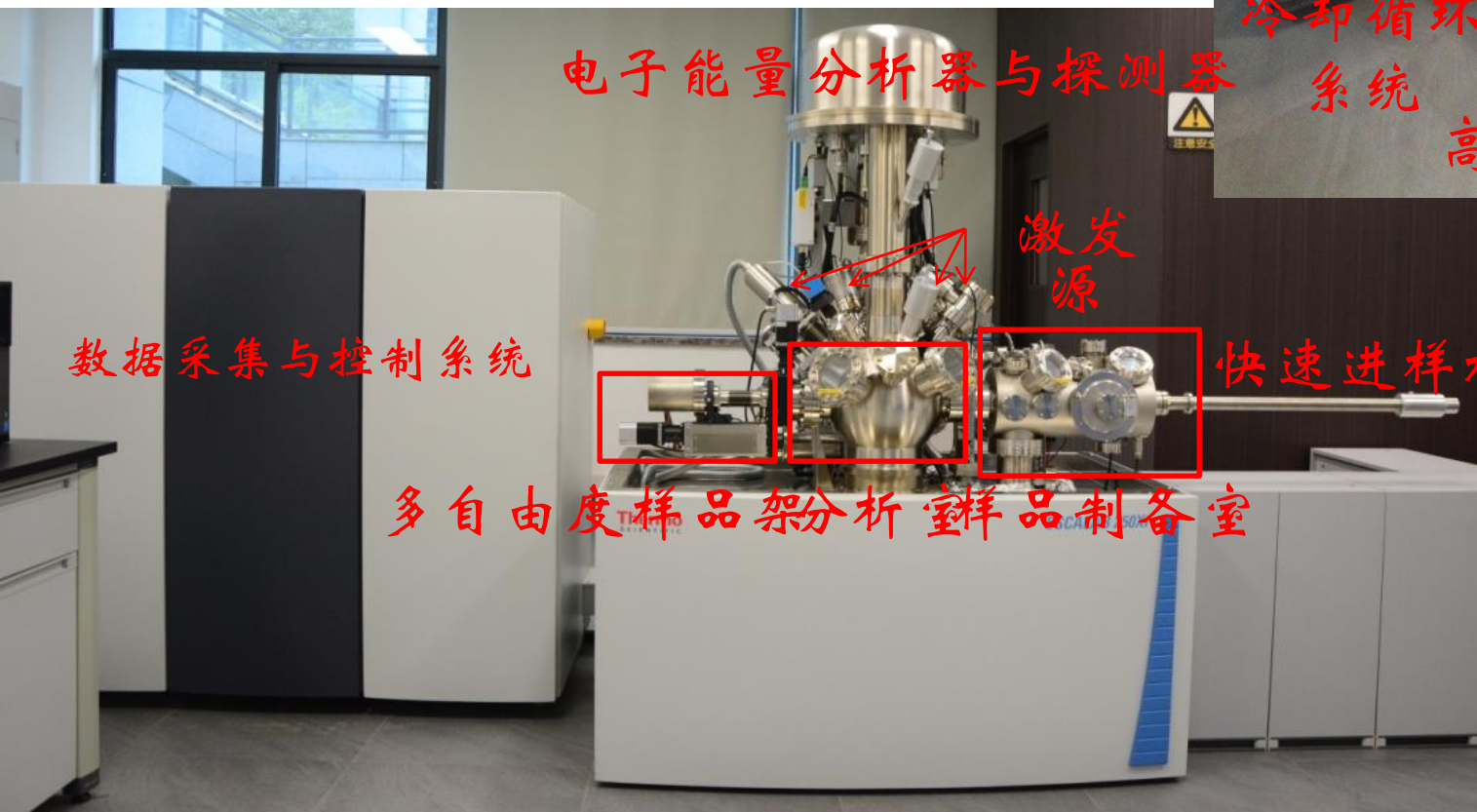
VG ESCALAB MK2 1986



Thermo scientific ESCALAB 250xi

X射线能谱仪构造

- 1, 激发源 **XPS**: Mg/Al双阳极、单色化AlK α ,
AES: 电子枪, **UPS**: 紫外光源, **ISS**: 离子源。
- 2, 电子能量分析器与探测器
- 3, 样品室; 配套高、超高真空系统 (快速进样杆、样品制备室、主分析室)
- 4, 数据采集与控制系统



光电子传输透镜

能量分析器

电子中和系统

离子枪

样品停放
放台

进样舱门

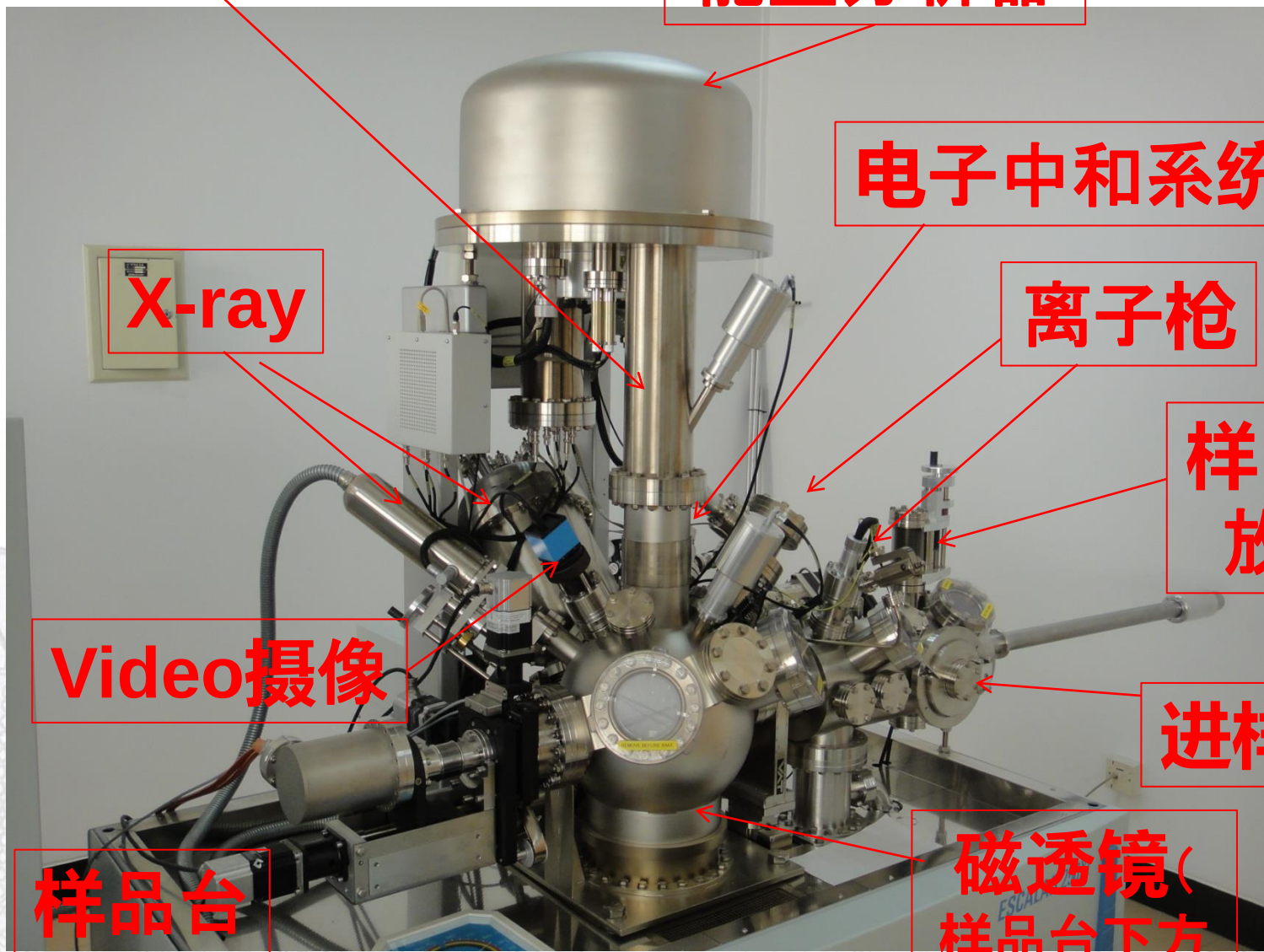
磁透镜(
样品台下方)

X-ray

Video摄像

样品台

ESCALAB 250Xi 电子能谱仪器





高精度多自由度样品架

可作X、Y、Z轴向移动，绕Z轴倾斜，样品台自旋转、前倾等运动模式。

腔体由高导磁μ合金制成。

分析室对真空的要求最高，达 10^{-8} Pa量级。

带冷阱的涡轮分子泵组或溅射离子泵，另带辅助抽空的钛升华泵。

在不破坏分析室超真空的前提下，以旋片真空泵为前级的涡轮分子泵组为主泵。

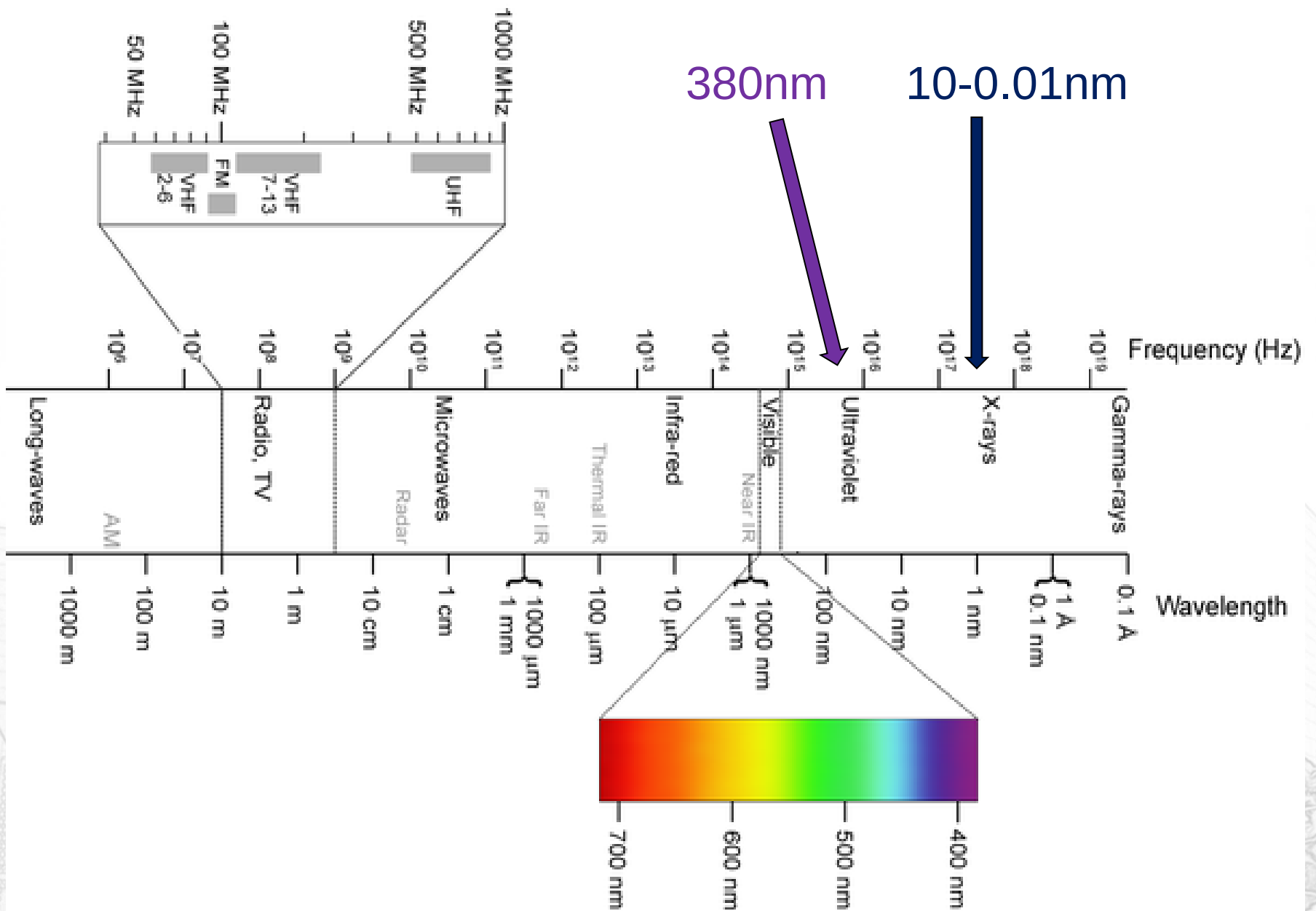
还能在短时间内快速还可对样品进行还原、反应等处理的高压气体反应池。

1、激发源

MgK α 1253.6eV (0.98915nm)

AlK α 1486.6eV (0.83412nm)

单色化 AlK α
同步辐射源

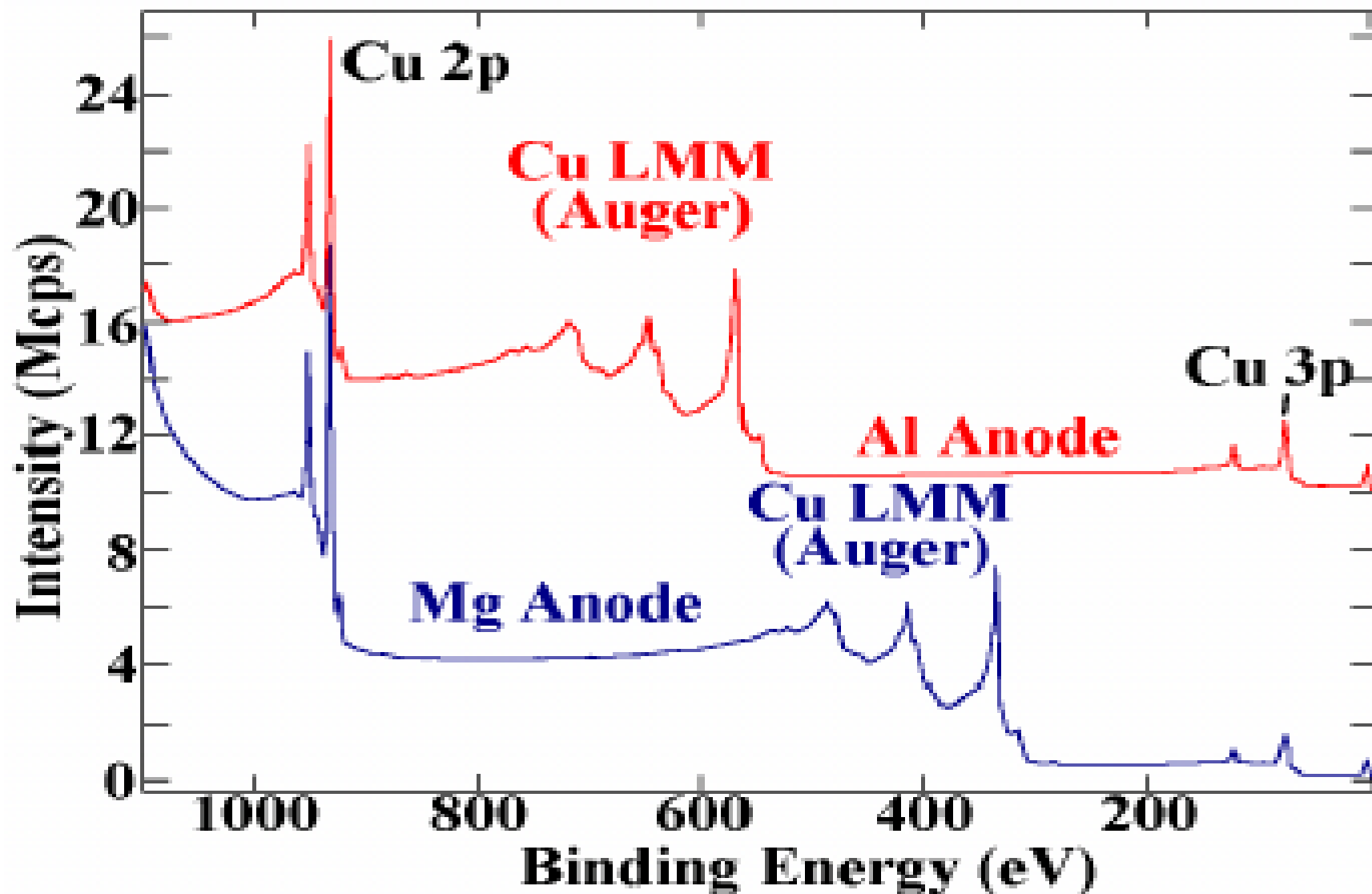


可选用的X射线

谱线	能量(eV)	线宽(eV)	谱线	能量(eV)	线宽(eV)
BeK α	108.9	5.0	NeK α	849.0	0.3
YM ζ	132.3	0.47	NiL α	851.5	2.3
ZrM ζ	151.4	0.77	CuL α	929.7	2.0
NbM ζ	171.4	1.21	ZnL α	1011.7	2.0
MoM ζ	192.3	1.53	NaK α	1041.0	0.42
RuM ζ	236.9	2.49	MgK α	1253.6	0.7
RhM ζ	260.1	4.0	AlK α	1486.6	0.85
CK α	278.0	6.0	SiK α	1739.5	1.0
TiL	395.3	3.0	ZrL α	2042	1.7
TiL α	452.2	3.0	TiK α	4510	2.0
OK α	524.9	4.0	CrK α	5417	2.1
CrL α	572.8	3.0	CaK α	8048	2.6

XPS对阳极材料的要求

- 1, 能经受高能电子的轰击, 并产生本征线宽较窄的辐射;
- 2, 能产生能量足以激发元素周期表中除H、He外的所有元素中至少一个芯能级的电子发射;
- 3, 该材料易制成阳极靶, 并能在超高真空环境下运行;
- 4, 该材料应具有良好的导热性, 以确保被高能电子轰击时产生的热量及时被冷却液导出。

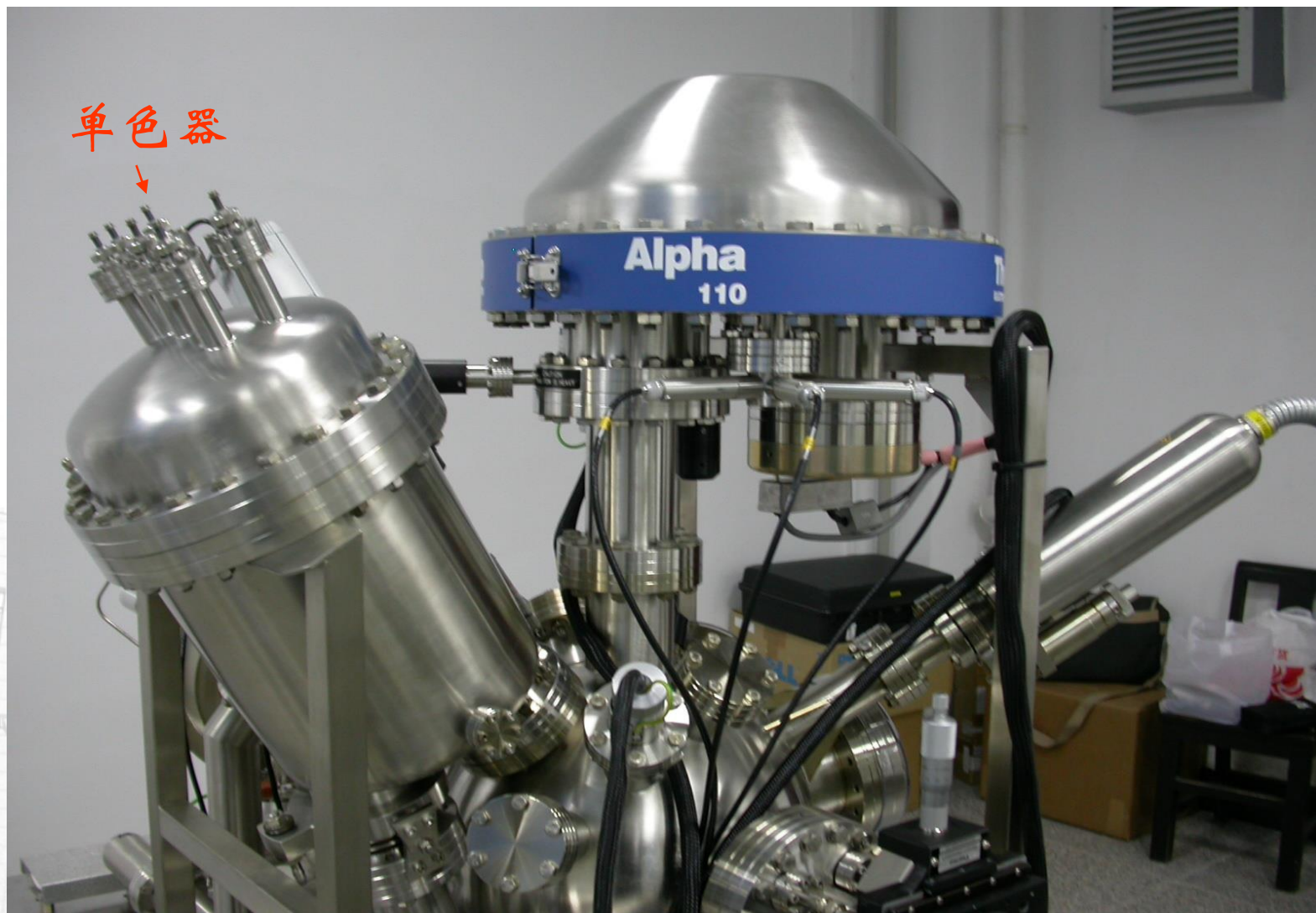


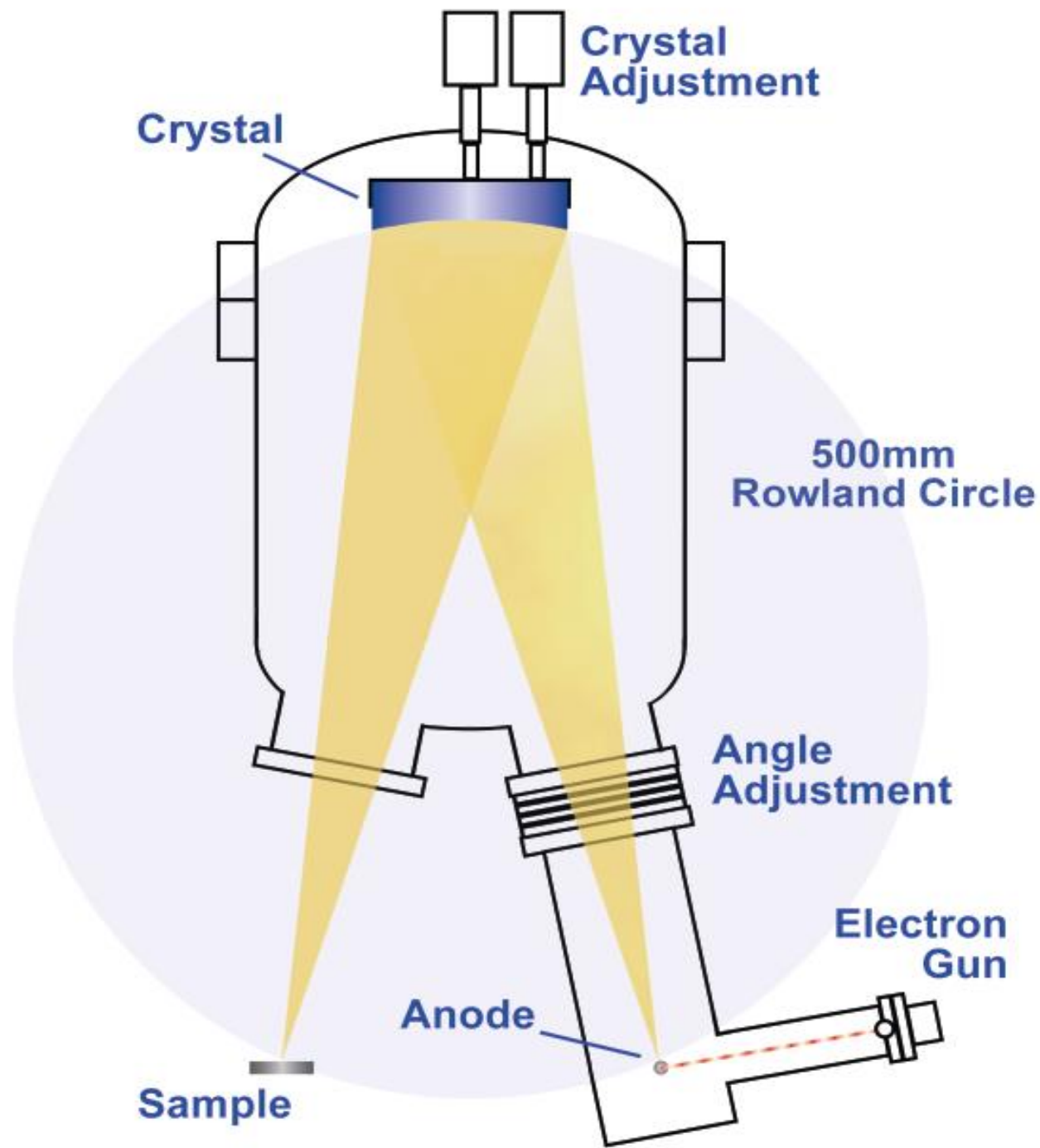
Mg-Al双阳极 Cu LMM峰的差值为： $1486.6 - 1253.6 = 233(\text{eV})$

Mg, Al靶所产生的特征X射线

X射线	Mg		Al	
	能量(eV)	相对强度	能量(eV)	相对强度
$K_{\alpha 1}$	1253.7	67.0	1486.7	67.0
$K_{\alpha 2}$	1253.4	33.0	1486.3	33.0
$K_{\alpha'}$	1258.2	1.0	1492.3	1.0
$K_{\alpha 3}$	1262.1	9.2	1496.3	7.8
$K_{\alpha 4}$	1263.1	5.1	1498.2	3.3
$K_{\alpha 5}$	1271.0	0.8	1506.5	0.42
$K_{\alpha 6}$	1274.2	0.5	1510.1	0.28
K_{β}	1302.0	2.0	1557.0	2.0

2、单色器

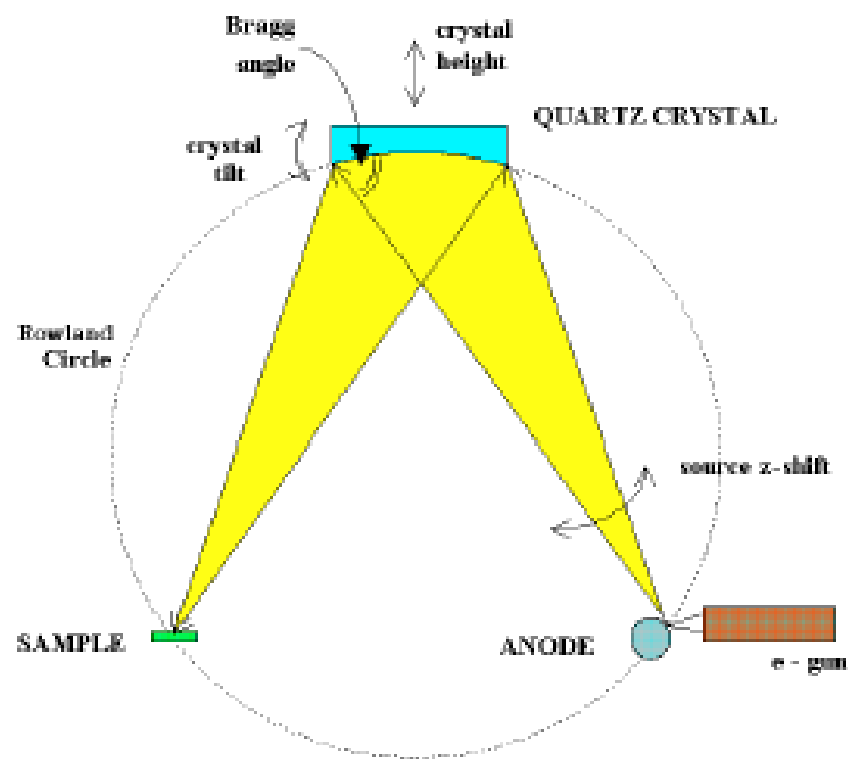




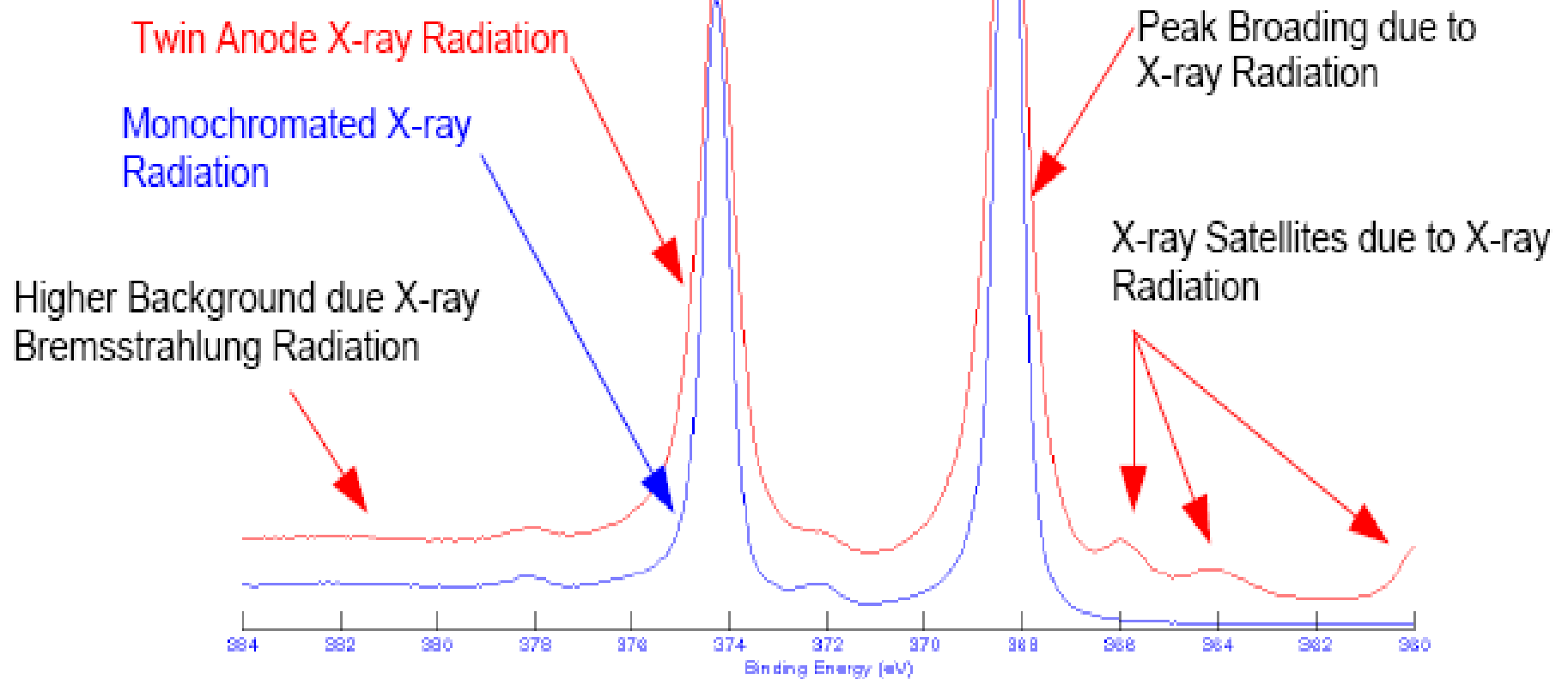
单色化X射线能量色散

$$\Delta E/E = 1.25 \text{ meV/Å}$$

罗兰圆半径越大，则单色后的
X射线线宽越窄，由此产生的
XPS谱的分辨越好



Ag3d



Silver Sample

Both Analyses undertaken with 150 eV

Pass Energy

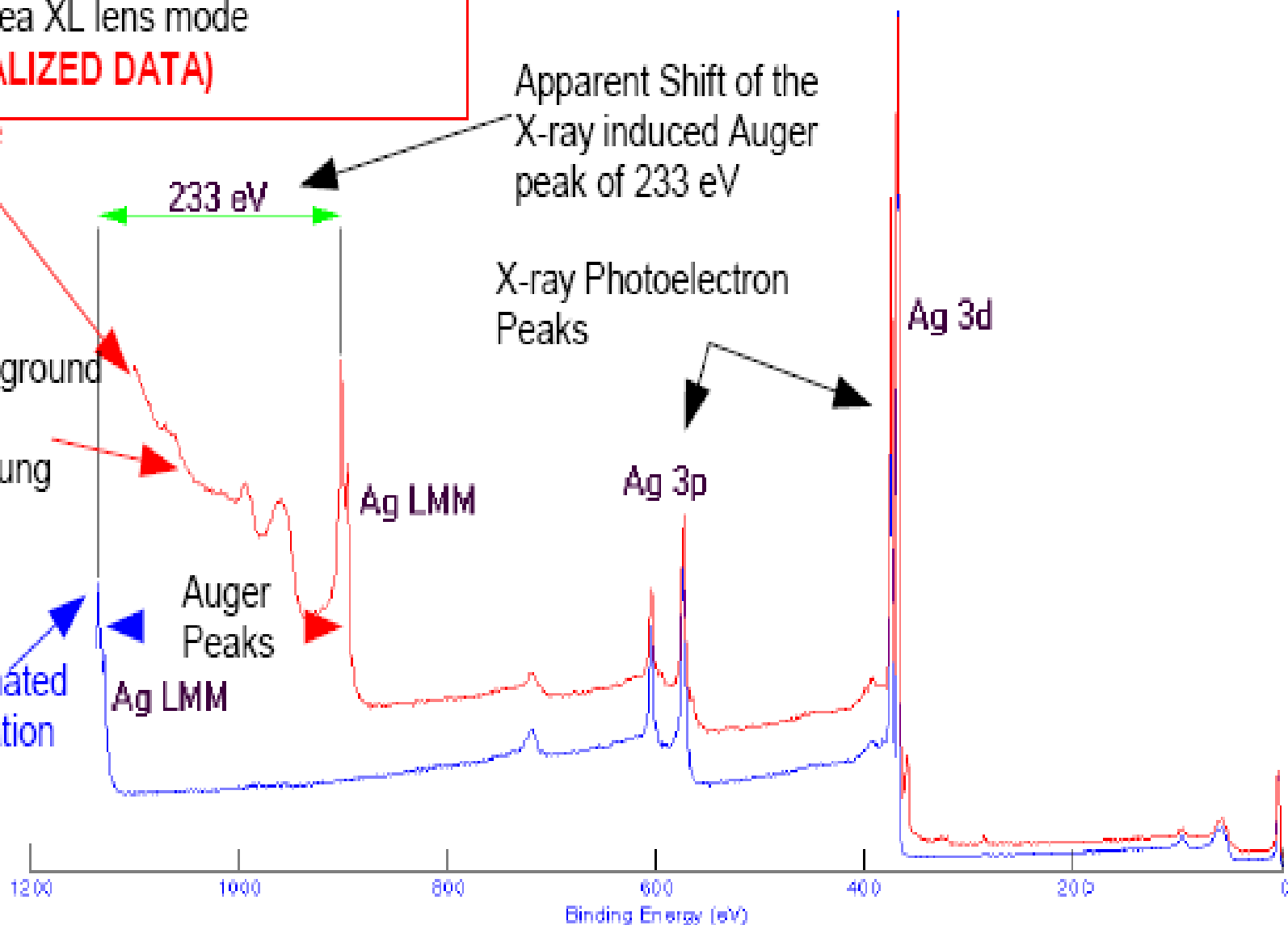
Large Area XL lens mode

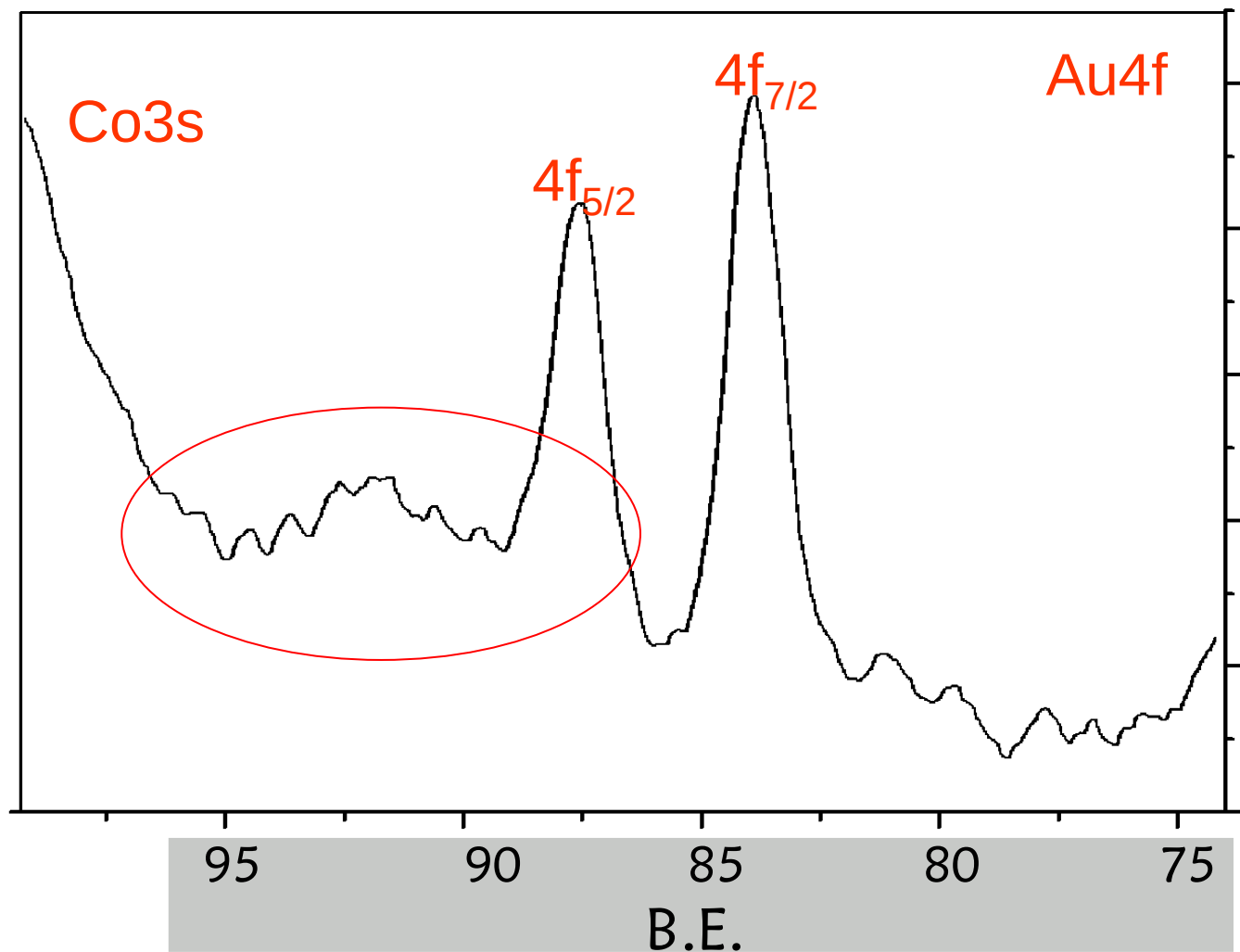
(NORMALIZED DATA)

Twin Anode
X-ray
Radiation

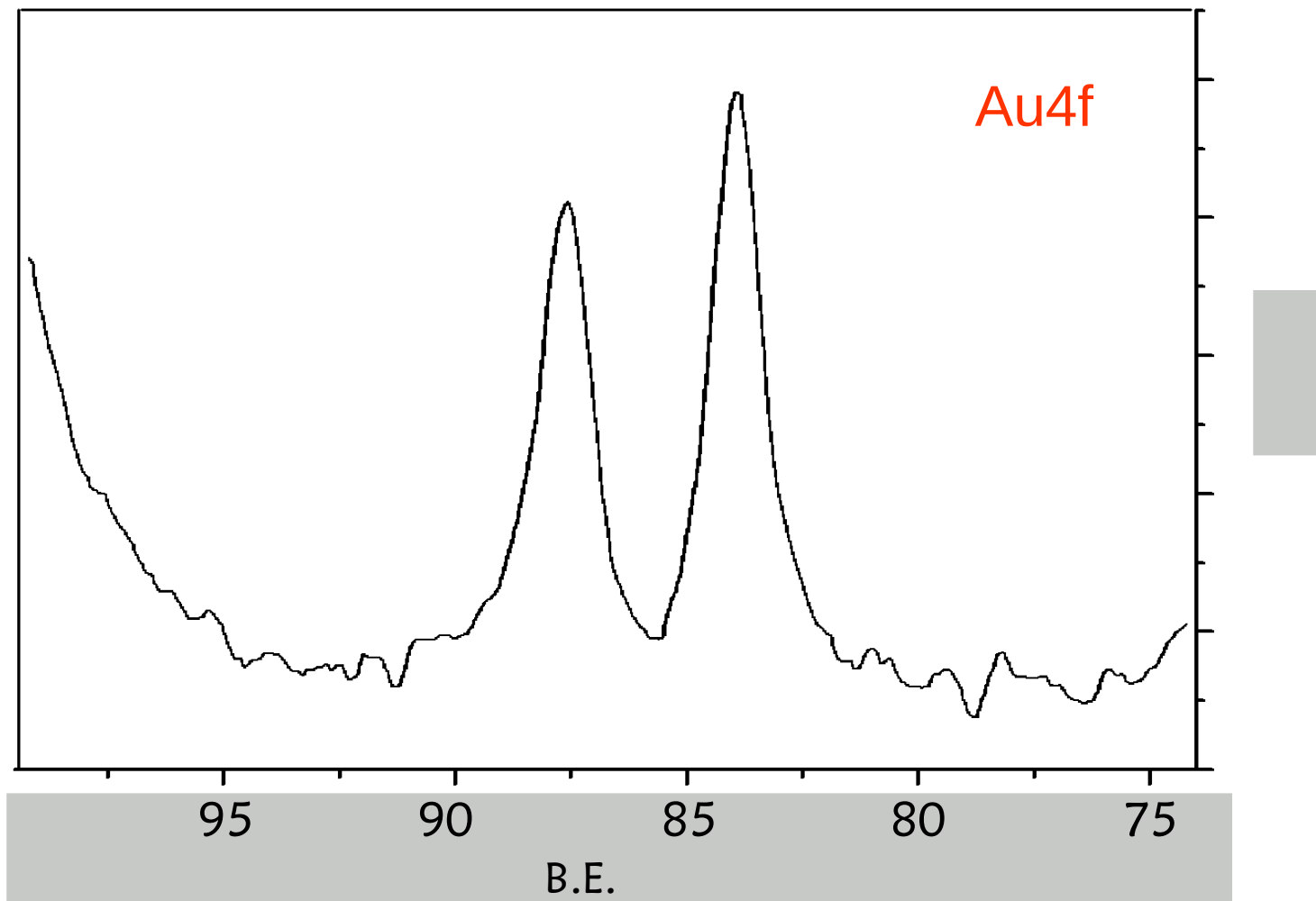
Higher Background
due to X-ray
Bremsstrahlung
Radiation

Monochromated
X-ray Radiation





非单色化 AlK α X光源 Au4f+(Co3s伴峰+Ce4d伴峰) 1%Au/Co-CeO₂



使用单色化AlK α X光源

单色化X射线源与双阳极X射线源特点比较

单色化	双阳极
$K\alpha_{1,2}$ 无伴峰与韧致辐射高本底	$K\alpha_{1, 2, 3, 4}$ 等
高分辨与高信噪比	强度高(可高出近2个数量级)
小X光束($< \Phi 200\mu$)	部分消除Auger峰影响
便于剖面分析与XPS成象	适合实用材料分析
对样品X射线与热辐射影响小	操作、维修简单
需同时用中和枪	对绝缘样品荷电效应较弱

3、离子源

带差分抽气可细聚焦的扫描型：

置于分析室，用于XPS或AES剖面分析、SIMS的一次源、ISS的一次源及进一步清洁样品表面

大束斑高速型：热灯丝或冷阴极

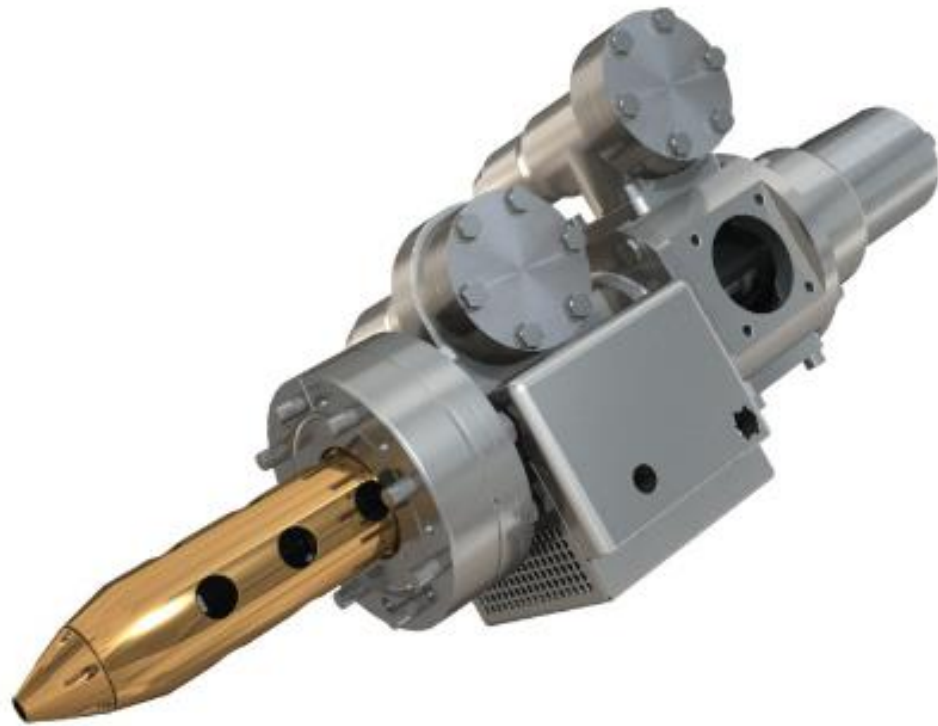
置于样品制备室，用于清洁样品表面

*常用的惰性气体是氙（也有采用液态金属，近来新的是用C60、Ar2500气体团簇），离子源处于正加速电位。



C60 离子源

由于Ar离子束溅射会对有机物和聚合物造成严重的化学破坏。而C60离子枪产生C60离子束，经过韦恩过滤器过滤，C60离子束轰击到样品表面，其初始动能就会分配到60碳原子上，形成高效率溅射过程且对样品化学组成与状态造成的较小破坏。适用于多种有机物和聚合物材料表面低损伤的清洁和溅射深度剖析。



Ar3200 气体团簇离子枪

类似于C60离子源，使一次离子束的能量均分到3200个氩离子上，获得更低的冲击能量，对样品的破坏很小。在对有机物和聚合物进行深度分析时，不破坏其化学状态。同时也避免了类似C-60离子溅射过程中离子堆积的可能性。

离子刻蚀的副效应

择优溅射（尤其是处理金属合金）

热效应

离子注入

样品表面局部被还原（例如，硝酸盐、磷酸盐和碳酸盐等在1keV到3keV的氩离子轰击下可转化为氧化物。如果一种金属存在多种氧化态，则最高价态的氧化物特别易于被还原）

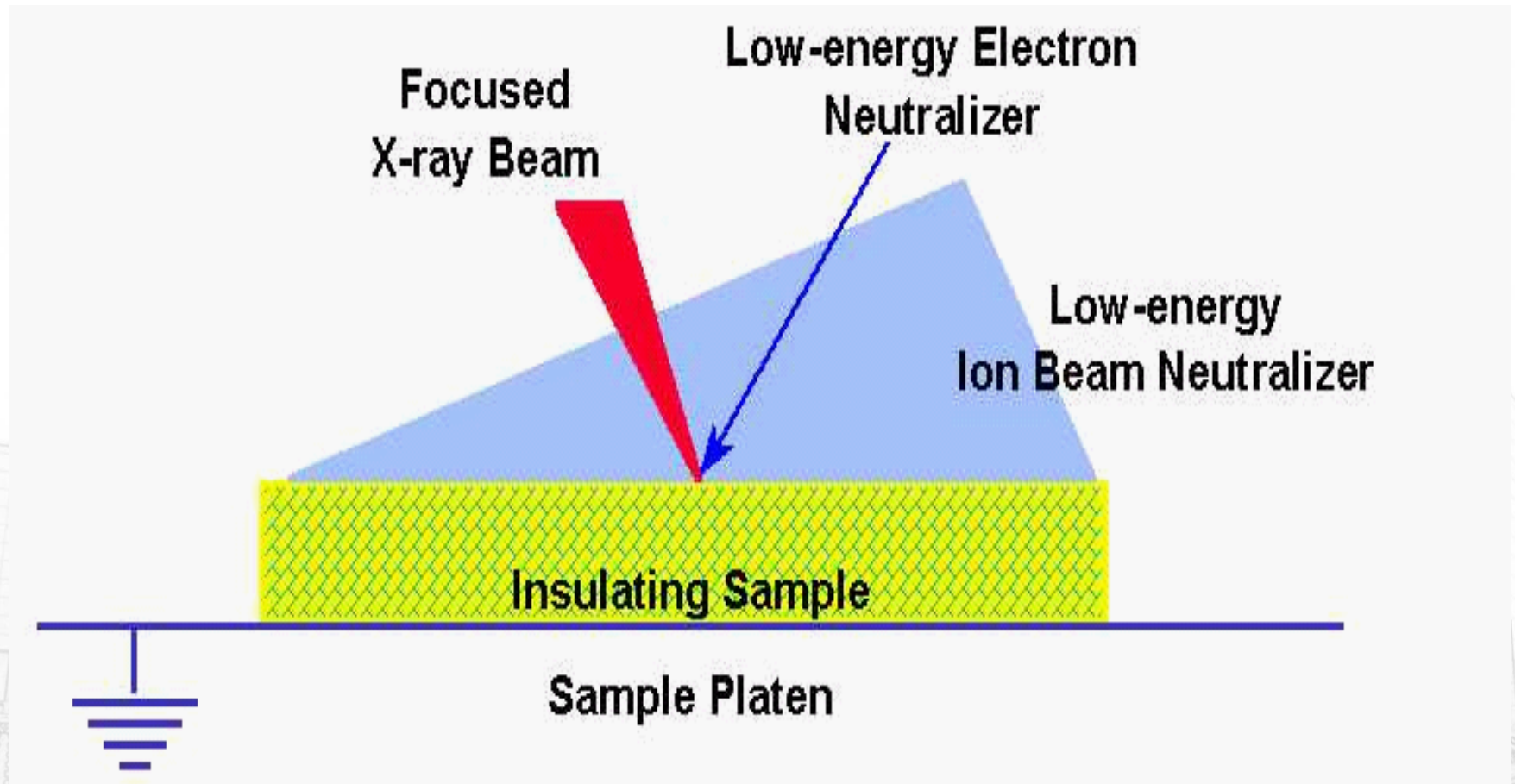
表面粗糙度增加

样品表层重构（聚合物的组成变化会明显）

污染系统

应选用低能离子束，大面积、长时间的刻蚀尽量在制备室内进行

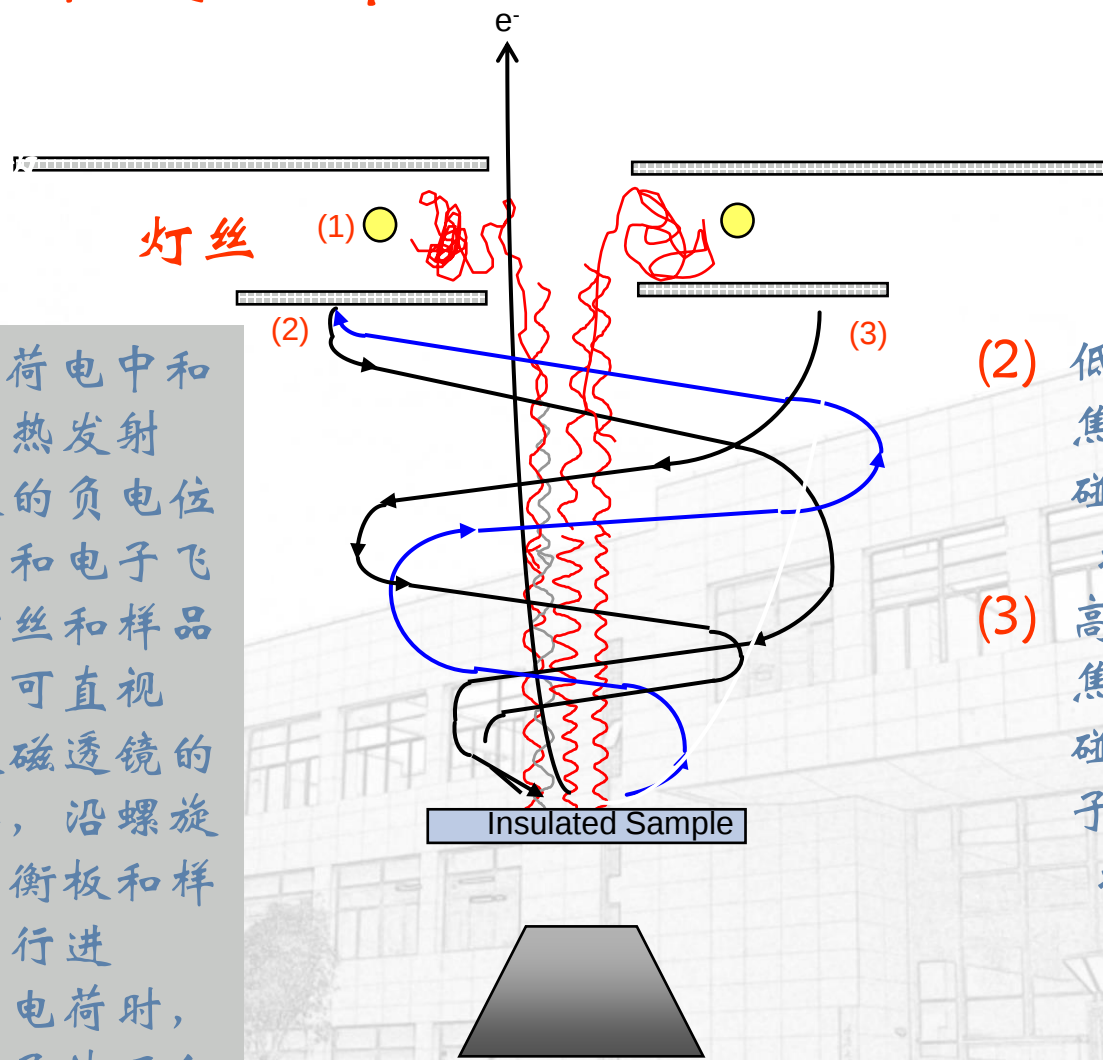
4、电子中和源



同时采用低能离子束和电子束进行中和的示意图

环形同轴荷电中和器

(1) 电子自荷电中和器的灯丝热发射电荷平衡板的负电位迫使荷电中和电子飞向样品，灯丝和样品之间并不可直视。低能电子被磁透镜的磁场所束缚，沿螺旋线在电荷平衡板和样品之间行进。当样品带正电荷时，荷电中和电子被吸向样品表面。



(2) 低能光电子过聚焦与荷电平衡板碰撞后返回样品提供荷电补偿。

(3) 高能光电子欠聚焦与荷电平衡板碰撞产生二次电子并返回到样品提供荷电补偿。

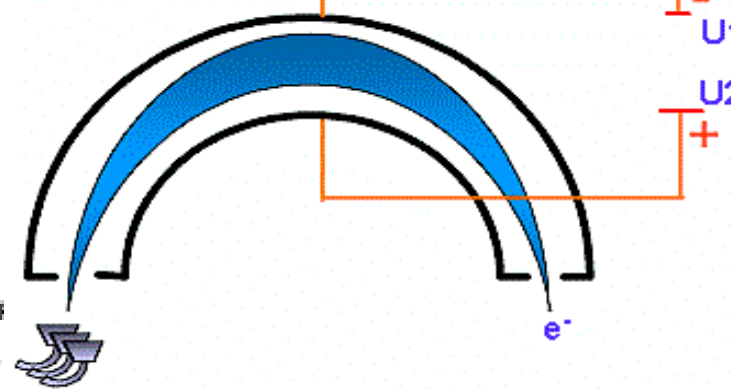
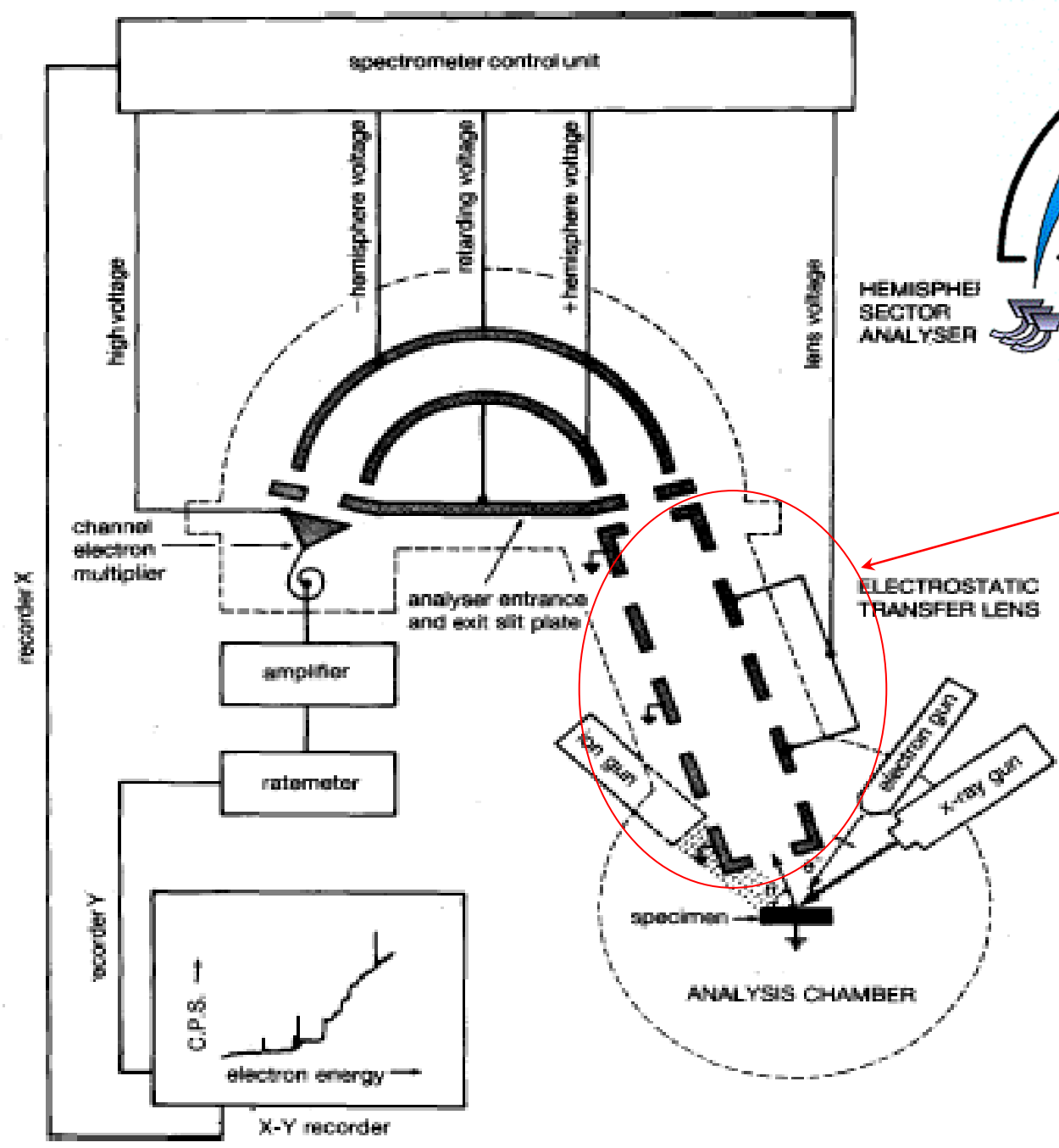
5、电子能量分析器与探测器



半球型电子能量分析器
HSA



I



预减速透镜

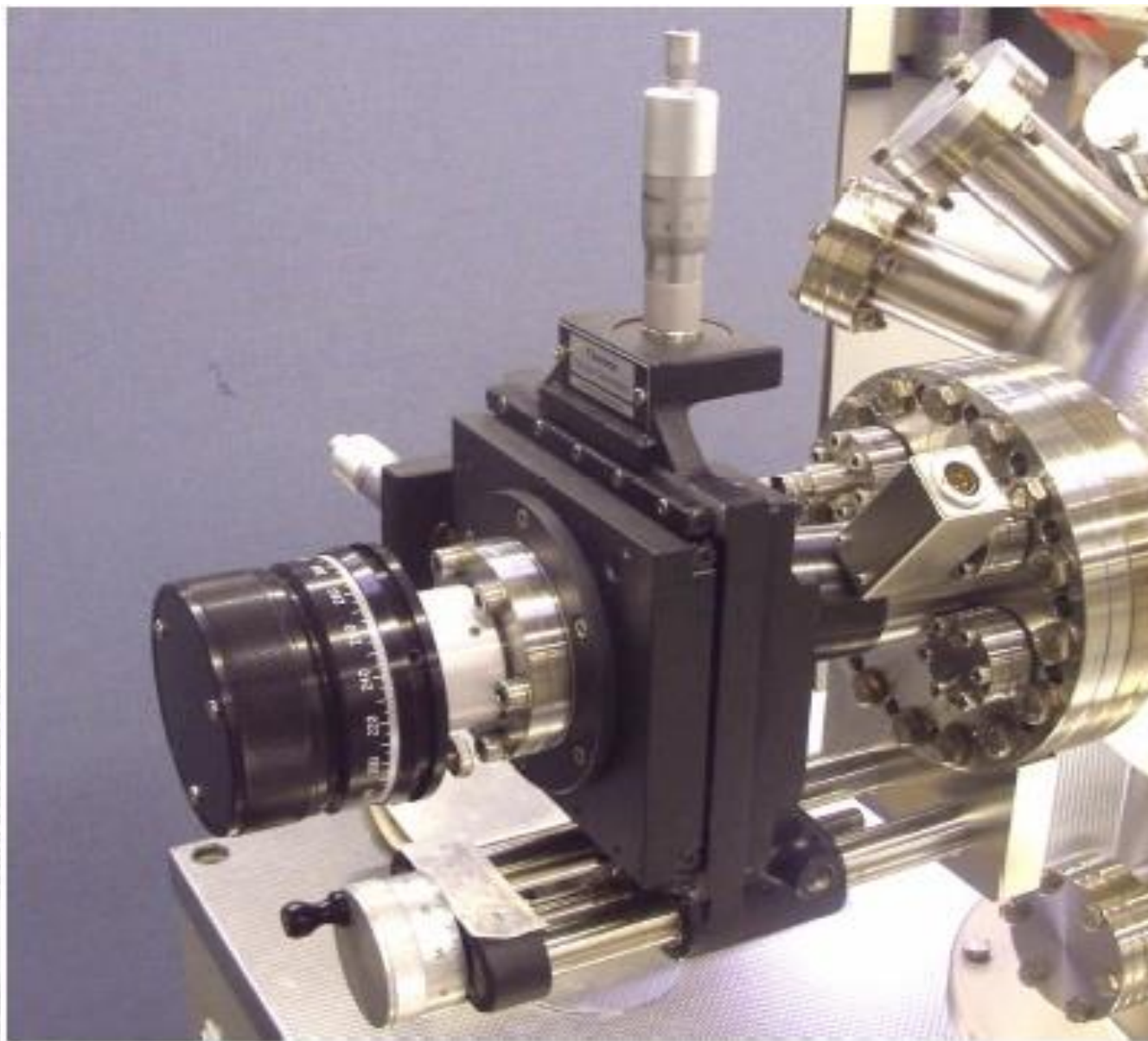


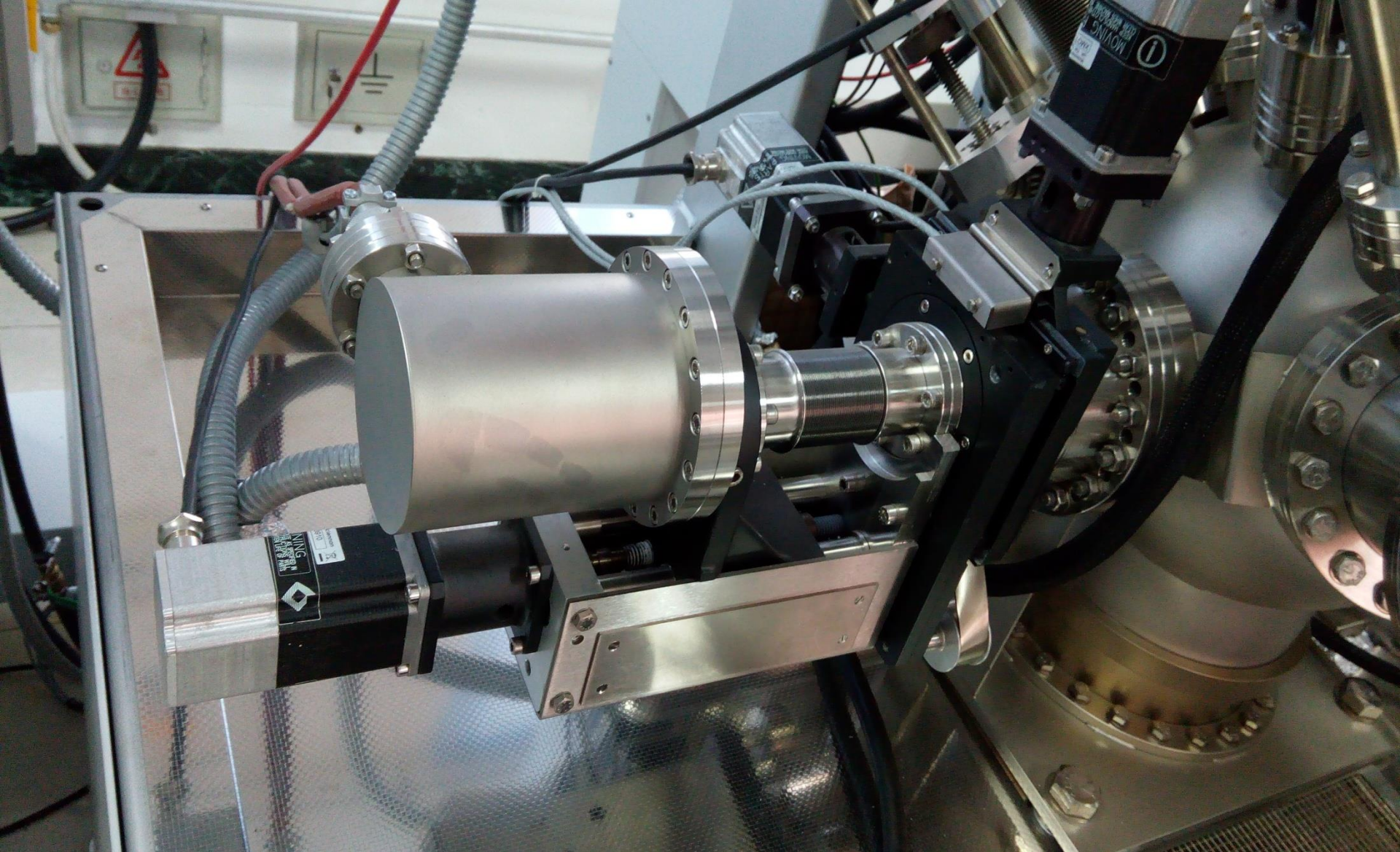
经典的电子倍增器

现在有些谱仪配有多达128通道的探测器，如：光电子角分布谱、浓度空间分布图、薄膜厚度图及XPS成像。

这样不仅提高了灵敏度，同时可获得各个扫描点的元素成分和化学态信息，从而获得样品表面高灵敏度化学态图像，

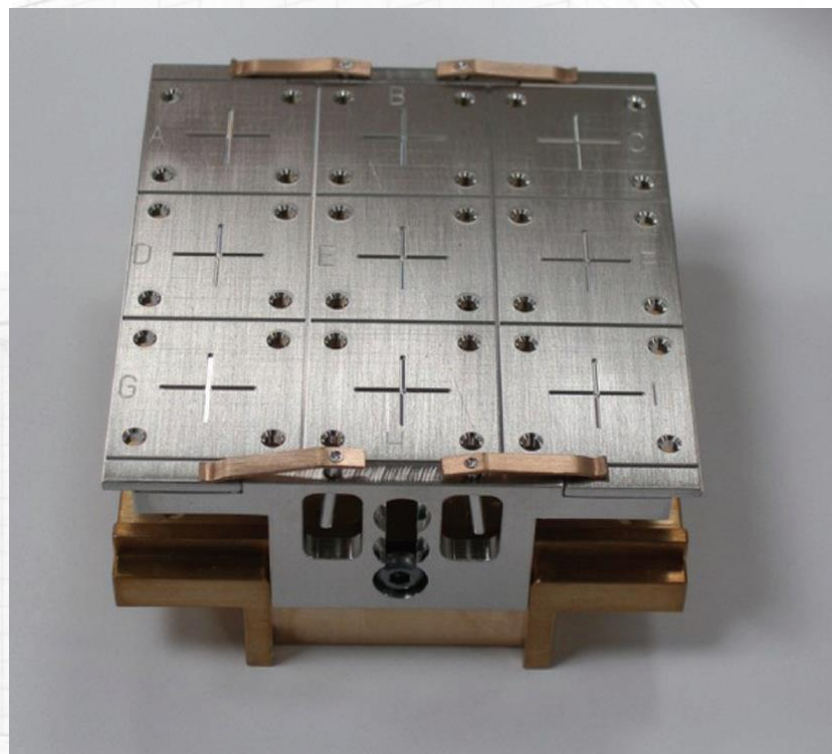
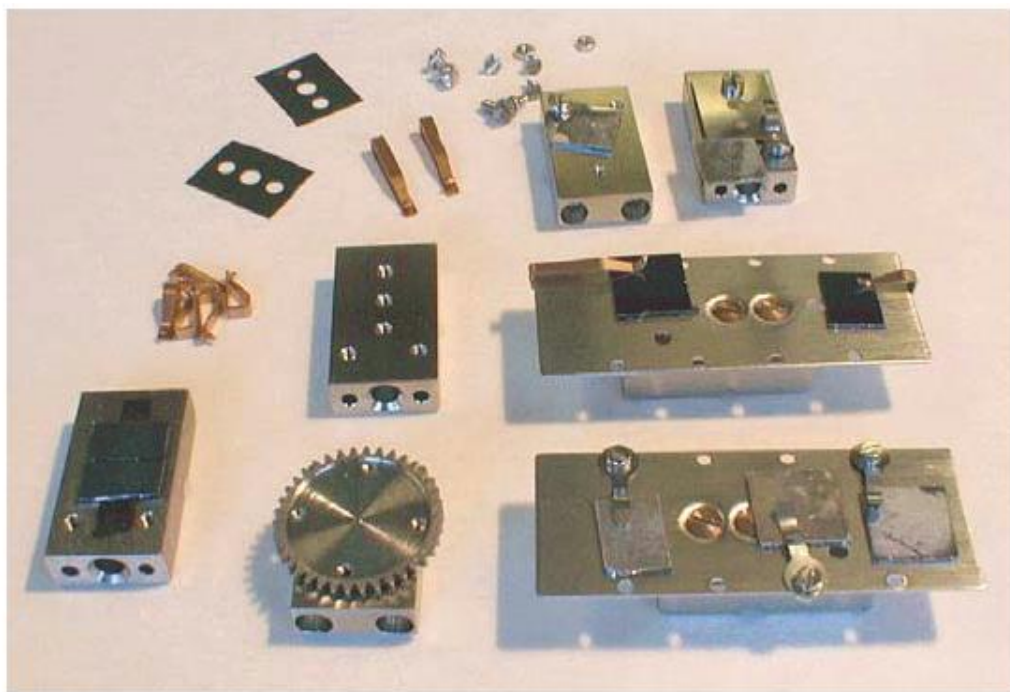
6、高精度多自由度样品架





高精度多自由度样品架

7、各类样品托



XPS表面化学分析应用领域

■ 能源电池

- OLEDs
- 燃料电池

■ 生物医药器件

- 医学器件植入
- 隐形眼镜



■ 玻璃行业

- 抗菌镀层
- 变色玻璃
- 防刮花涂层



■ 纳米器件

- 自组装单分子膜
- 超薄薄膜沉积

■ 表面改性

- 表面亲水/疏水改性
- 涂层缺陷

■ 半导体行业

- 门电极材料
- 晶片超薄薄膜
- 触摸屏
- 集成电路



正面

■ 钢铁行业

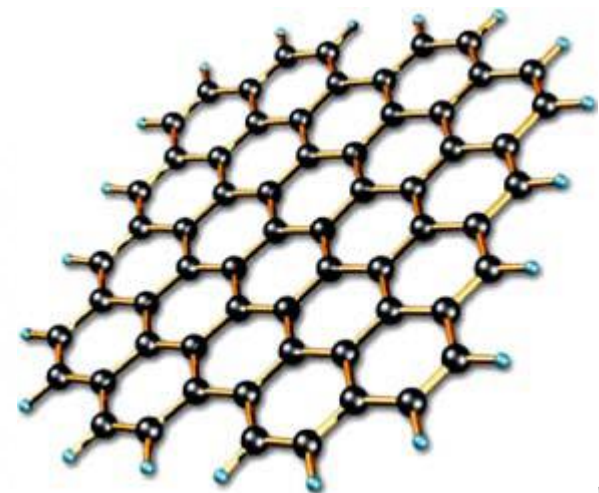
- 耐摩擦表面
- 表面防腐蚀



杂化石墨烯表征



重庆大学
CHONGQING UNIVERSITY



电池

分析化学领域
环境领域

电化学传感
器

吸附材料

高电子迁移率
(高电导率)

比表面积大

医药领域

石墨烯

载药

晶体管

超级电容

高导热性

机械强度高

清洁能源领域
光电器件领域

散热装置

添加剂

新材料领域

石墨烯性质的局限性与杂原子掺杂石墨烯性质的优势

局限性

石墨烯

能带宽度为零，不具备半导体性质



优势

杂原子掺杂石墨烯

调控石墨烯的能带宽度

其他优势：

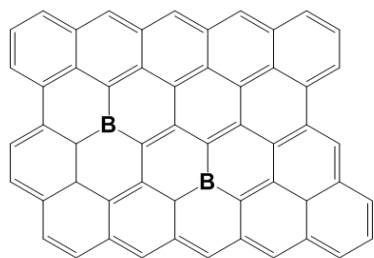
- ✓ 增多活性位点，提高电催化或催化活性
- ✓ 调控石墨烯量子点的光致发光范围
- ✓ 增加溶解性、增加其他相互作用的结合位点

杂化石墨烯表征



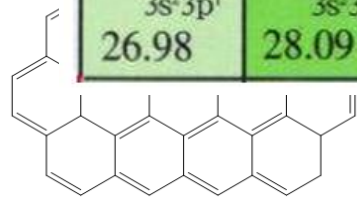
石墨烯中的碳原子被杂原子（如氮、硫、氧、氟等）取代或者共价结合。

IIIA



硼 BG

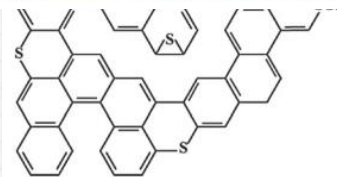
VA



磷 PG

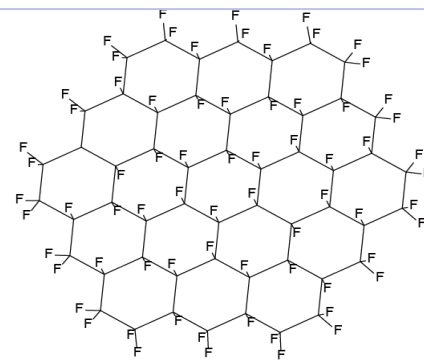
VIA

IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17
5 B 硼 $2s^2 2p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^2 2p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^2 2p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^2 2p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^2 2p^5$ 19.00
13 Al 铝 $3s^2 3p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^2 3p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^2 3p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^2 3p^4$ 32.06	17 Cl 氯 $3s^2 3p^5$ 35.45

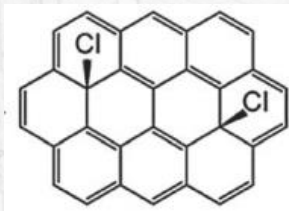


硫 SG

VIIA

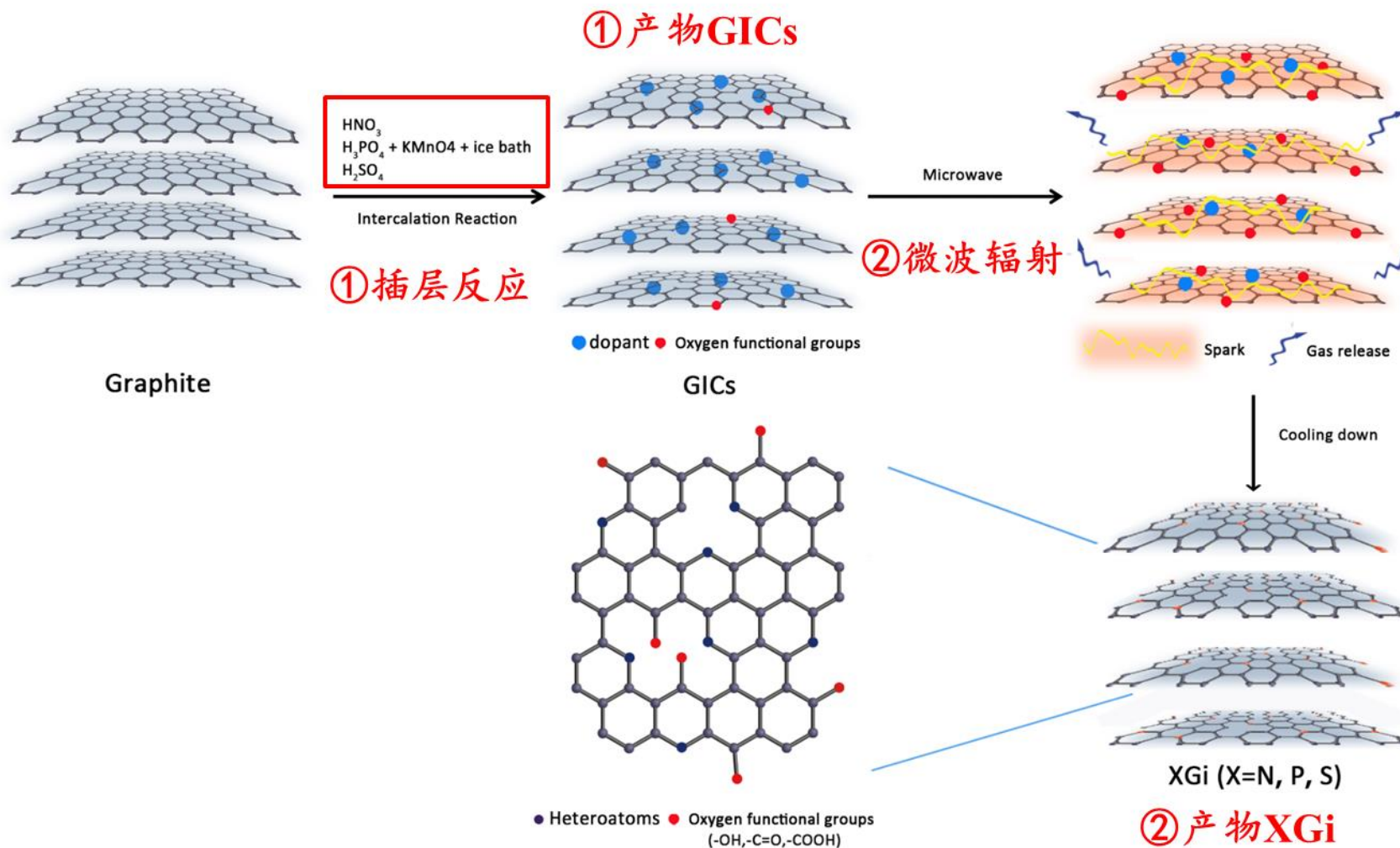


氟 FG



氯 ClG

杂化石墨烯表征

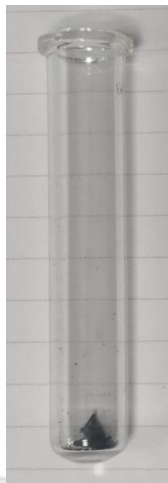


杂化石墨烯表征

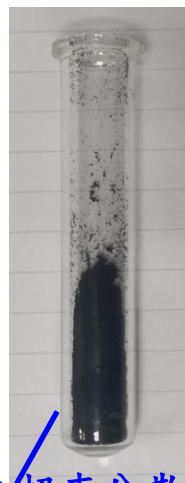
剥离效率

H_2SO_4 -GICs

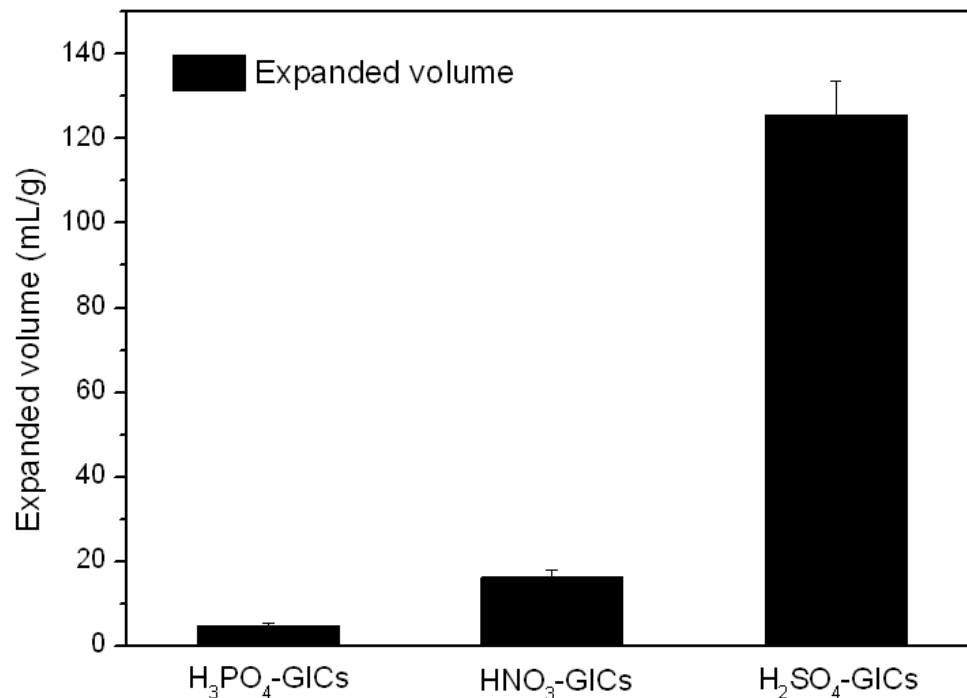
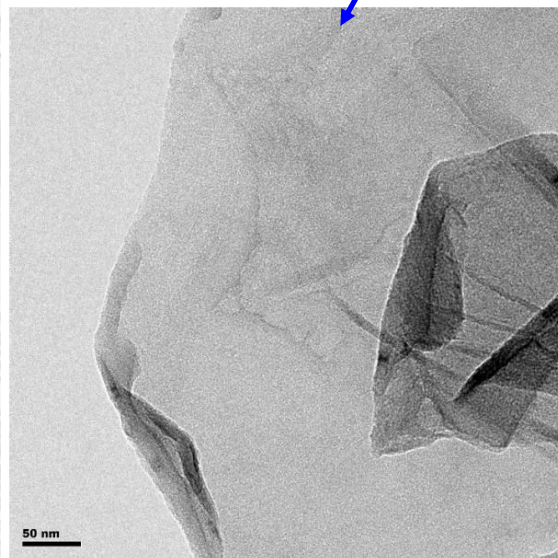
SGi



mw



NMP/超声分散

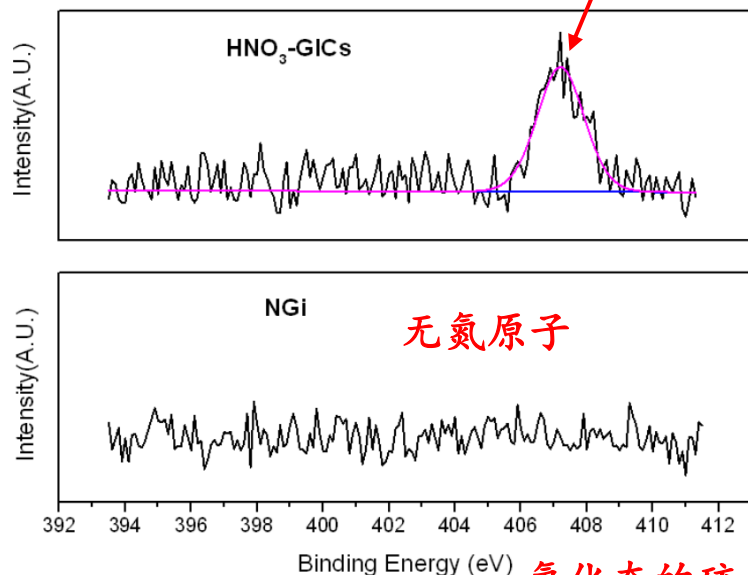


膨胀体积的变化：
 H_2SO_4 -GICs > HNO_3 -GICs >
 H_3PO_4 -GICs

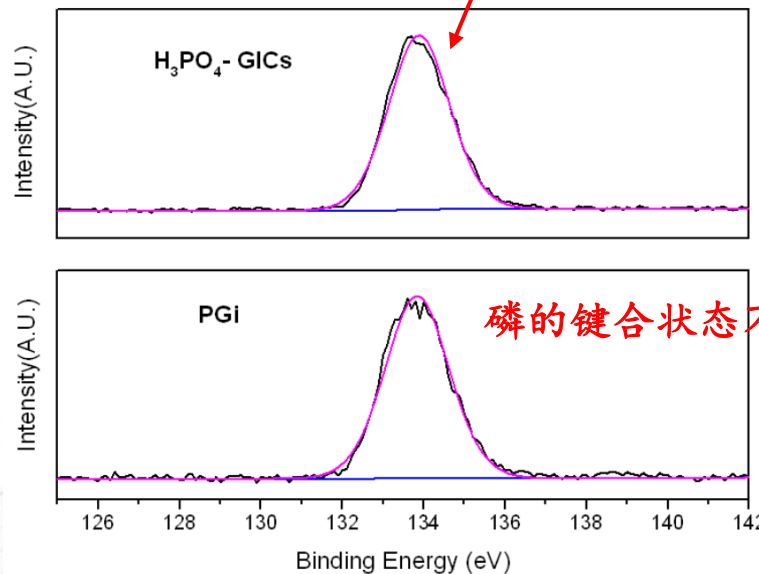
H_2SO_4 -GICs的微波剥离效率最高

杂化石墨烯表征

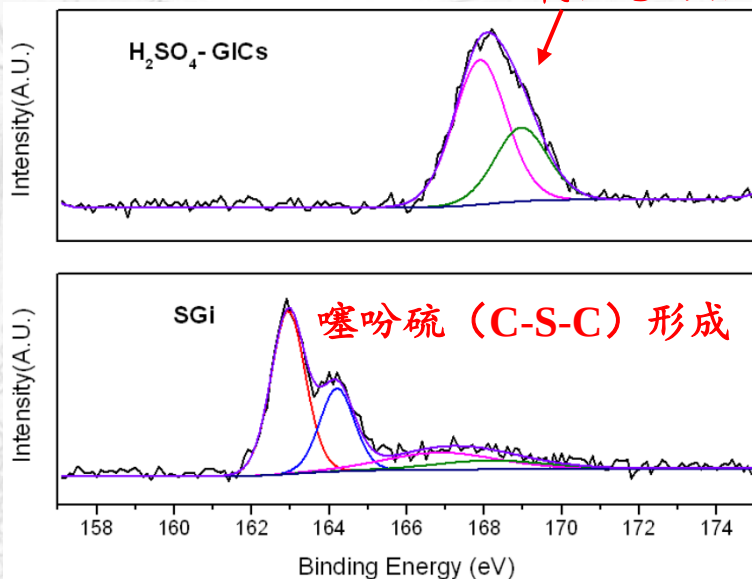
微波辐射前后的XPS 氧化态的氮



氧化态的磷



氧化态的硫

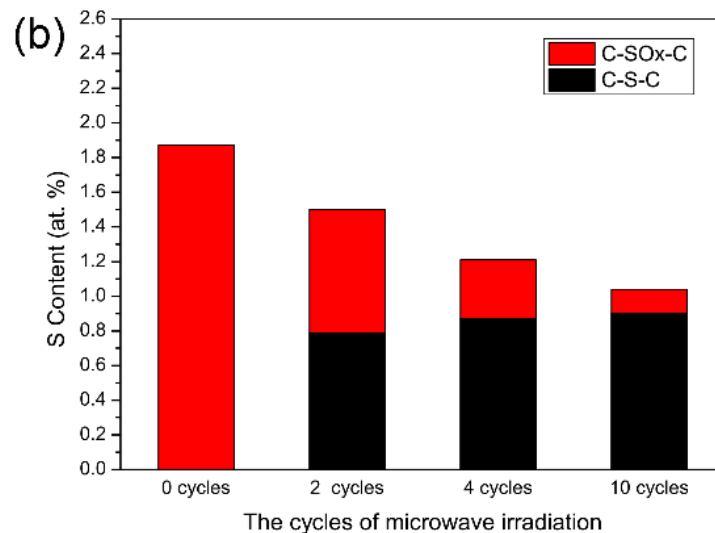
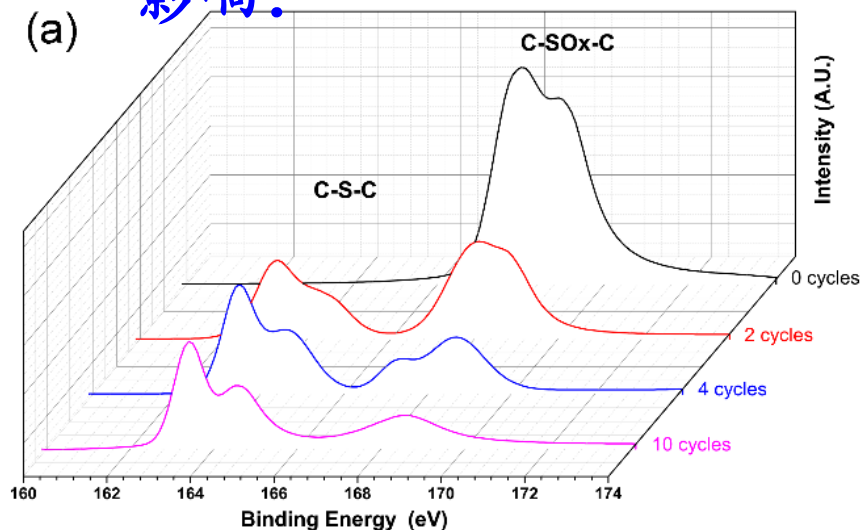


• 经过插层反应制备的 $\text{HNO}_3\text{-GICs}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-GICs}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GICs}$ 中的 HNO_3 、 H_3PO_4 和 H_2SO_4 只吸附在石墨片层之间，未发生掺杂。

• 微波辐射之后，3种GICs中只有 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-GICs}$ 可以实现杂原子掺杂。

杂化石墨烯表征

微波辐射时间的
影响:

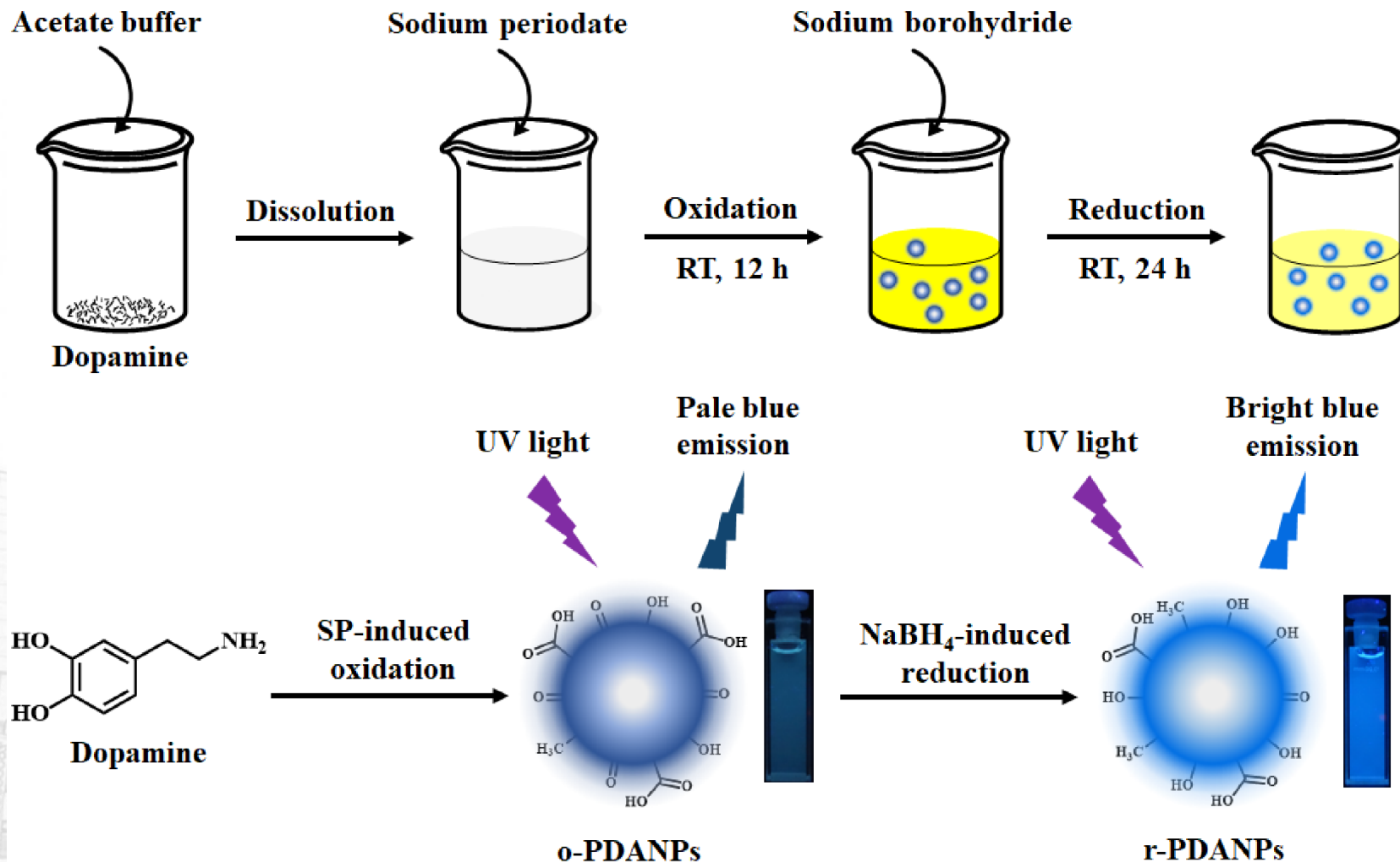


(a) 不同微波辐照次数处理的 H_2SO_4 -GICs的高分辨率s2p谱

(b) 微波辐照次数对硫含量和键合结构的影响

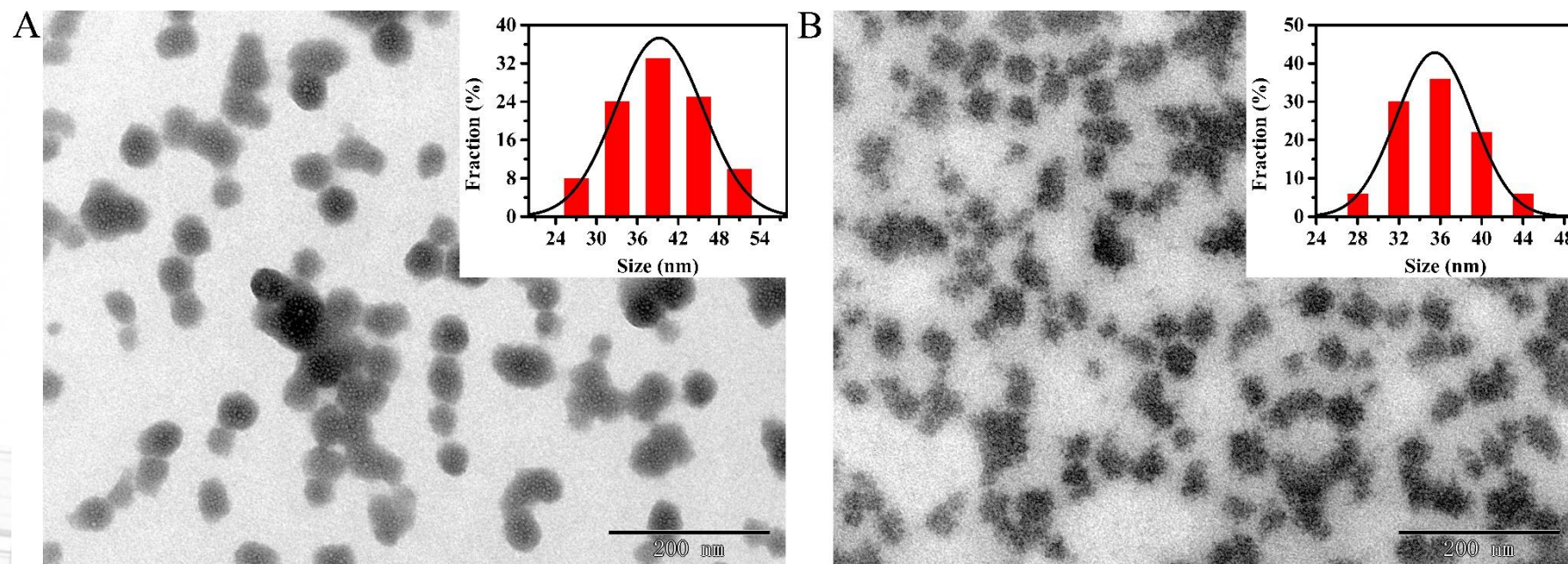
- 随微波辐射时间的增加，氧化态的硫含量逐渐降低，噻吩硫的含量逐渐升高

荧光量子点表征





聚多巴胺纳米颗粒表面氧化还原增强荧光信号

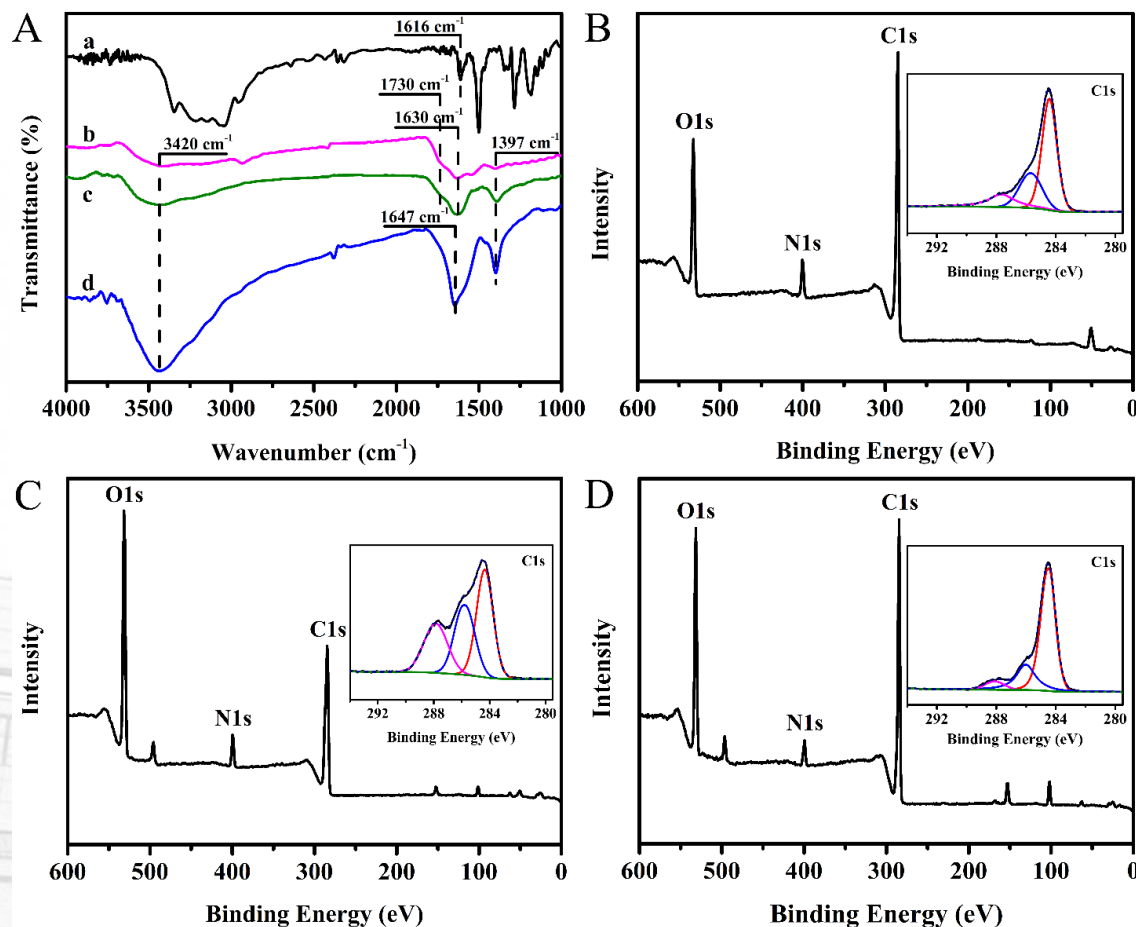


A. TEM images of o-PDANPs synthesized in the presence of 100 mM SP

B. TEM images of r-PDANPs fabricated by the reduction of NaBH_4



聚多巴胺纳米颗粒表面氧化还原增强荧光信号



A. FTIR spectra of DA (a), o-PDANPs oxidized by 10 mM (b) and 100 mM (c) SP, and r-PDANPs reduced by NaBH₄ (d).

B. XPS spectra of o-PDANPs synthesized using 10 mM SP.

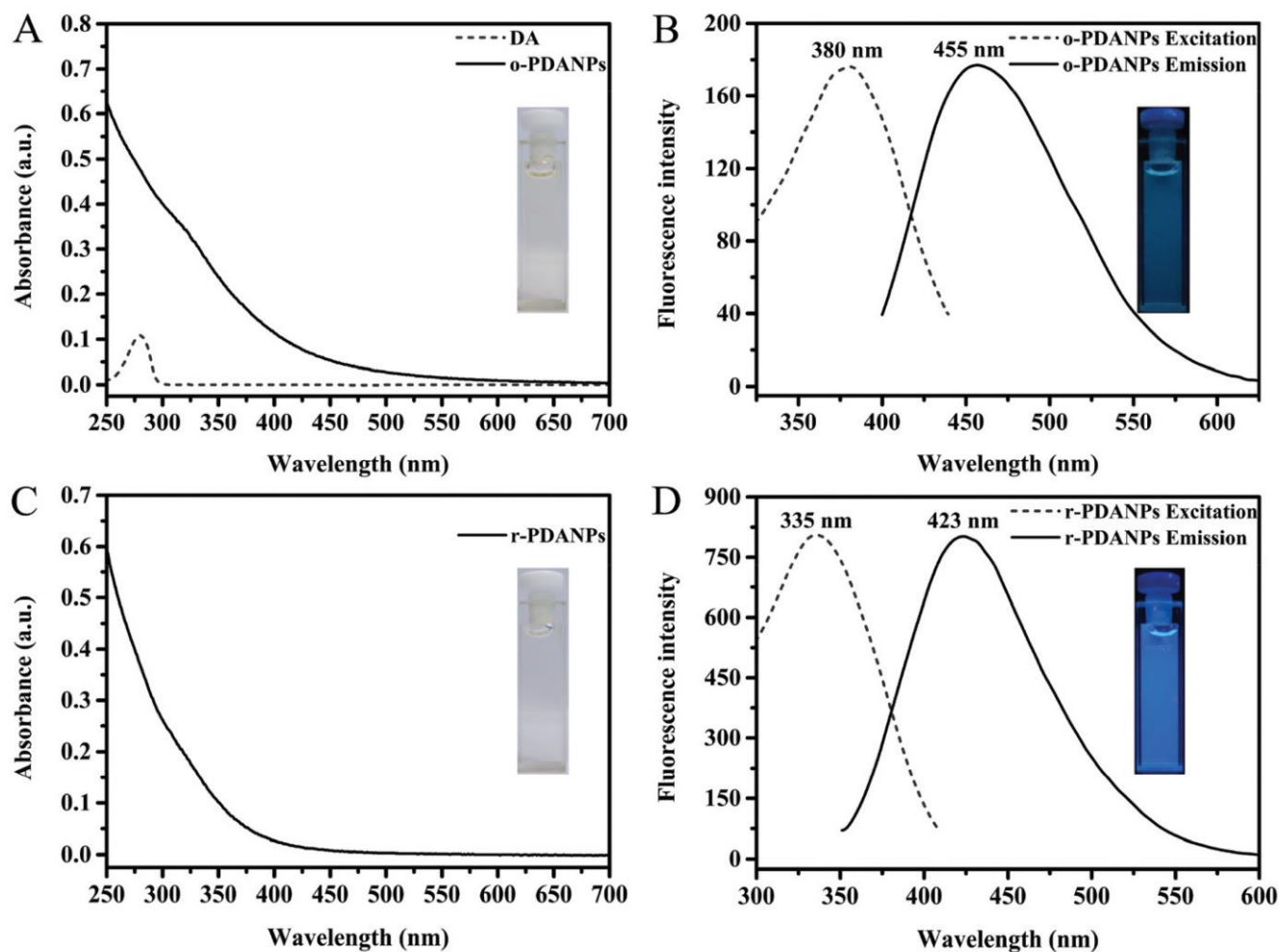
C. XPS spectra of o-PDANPs synthesized using 100 mM SP.

D. XPS spectra of r-PDANPs.

Table 1 The elemental analysis results from XPS and the O/C ratio of the PDANPs

Sample	C (at%)	O (at%)	N (at%)	Ratio of O/C	C=C/C-C (at%)	C-O/C-N (at%)	C=O (at%)
o-PDANPs (oxidized by 10 mM SP)	78.00	16.35	5.65	0.21	57.77	26.80	15.43
o-PDANPs (oxidized by 100 mM SP)	63.62	30.50	5.88	0.48	41.09	32.08	26.83
r-PDANPs	73.67	22.29	4.04	0.30	70.96	22.93	6.11

聚多巴胺纳米颗粒表面氧化还原增强荧光信号



A. UV-visible spectra of o-PDANPs

B. Optimal excitation and emission spectra of o-PDANPs

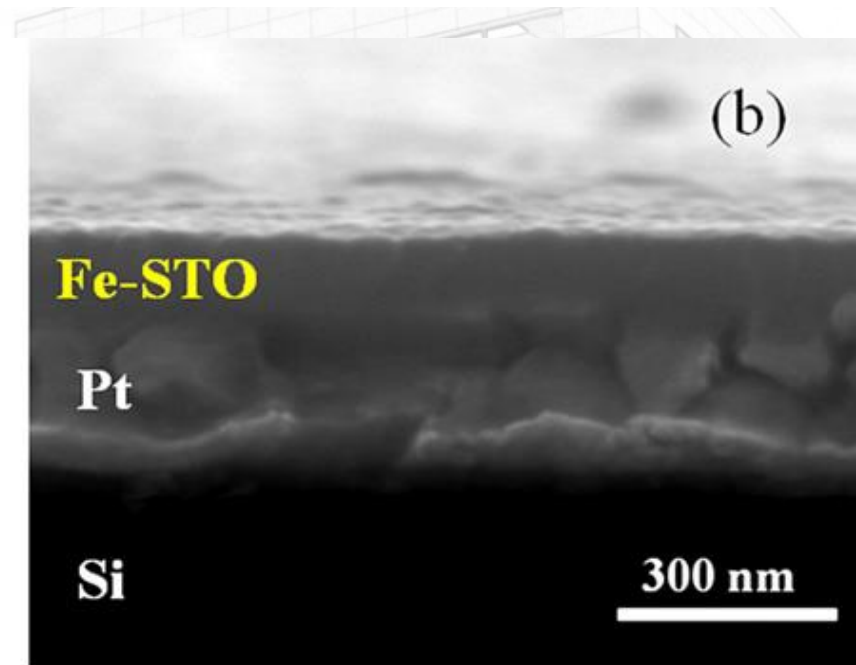
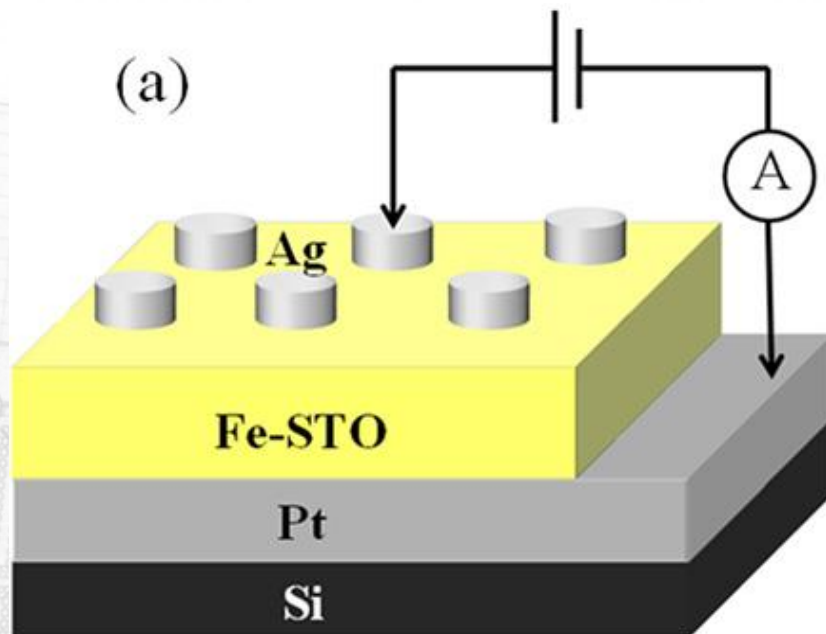
C. UV-visible spectra of r-PDANPs

D. Optimal excitation and emission spectra of o-PDANPs

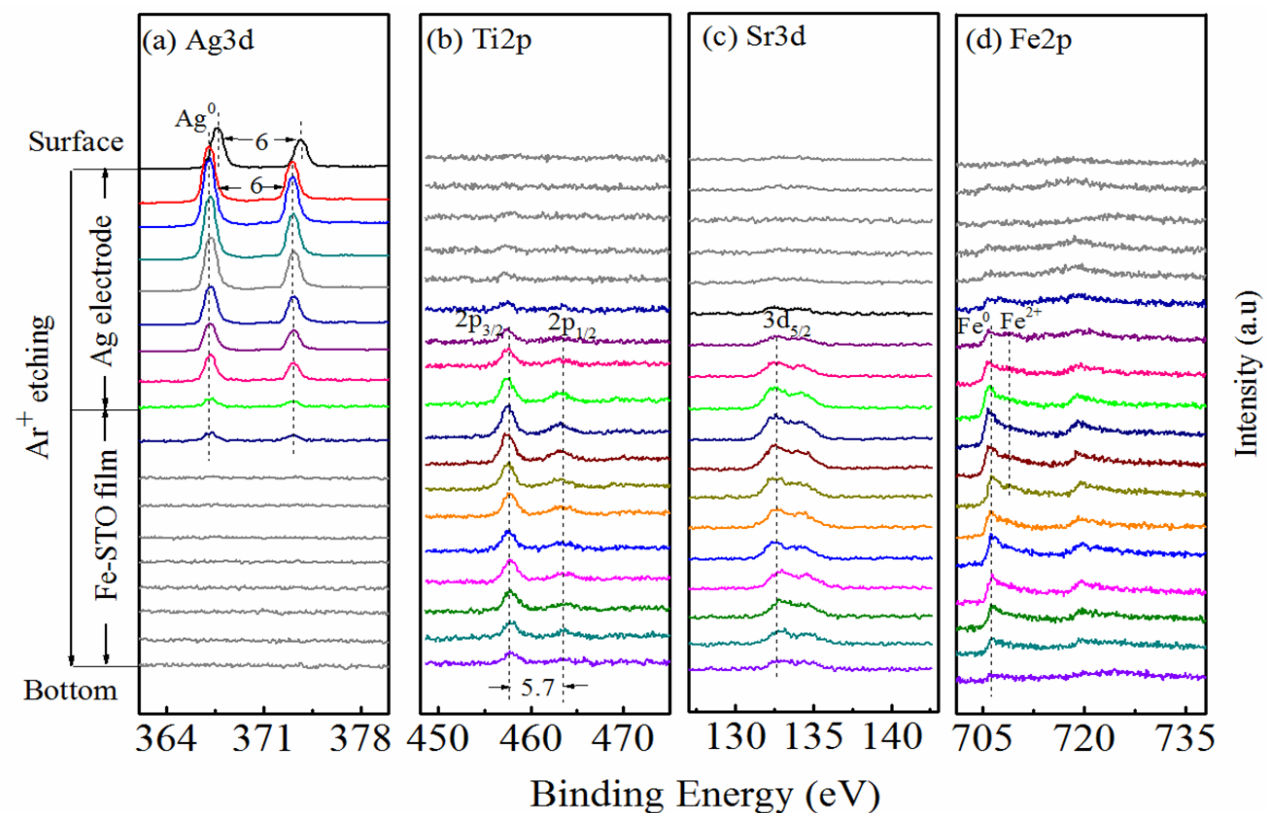
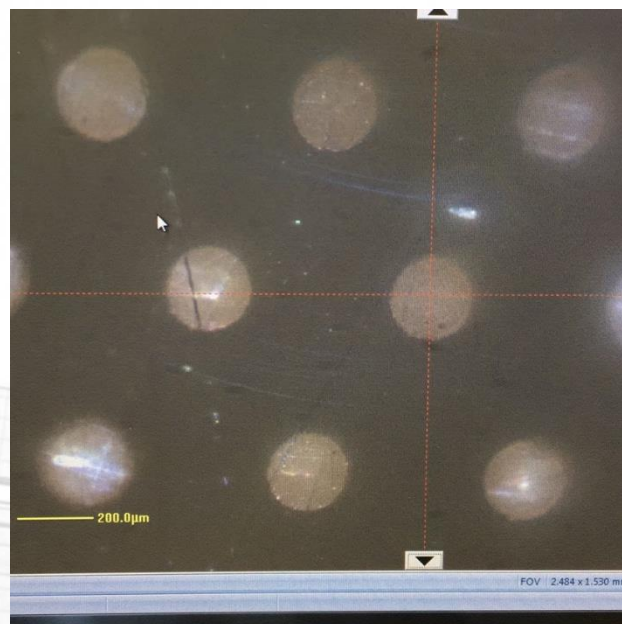
Effect of deposition temperature on ultra-low voltage resistive switching behavior of Fe-doped SrTiO_3 films

Cite as: Appl. Phys. Lett. **116**, 102101 (2020); doi: [10.1063/1.5123254](https://doi.org/10.1063/1.5123254)
Submitted: 5 August 2019 · Accepted: 24 February 2020 ·
Published Online: 9 March 2020

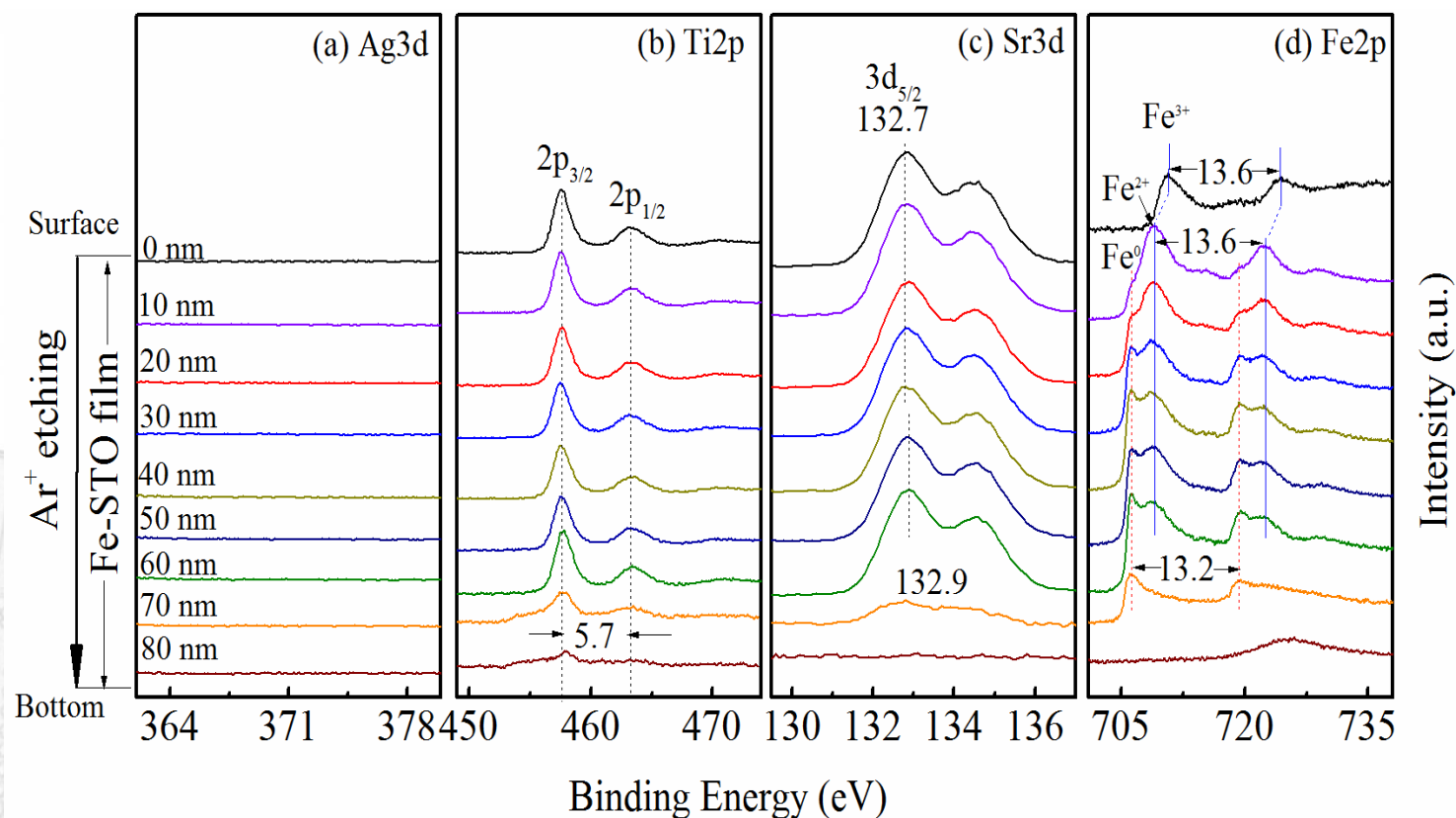
and the Fundamental Research Fund for the Central Universities (Grant No. XDJK2018B034). The authors would also like to thank Dr. Kai Zhou at the Analytical and Testing Center of Chongqing University for the assistance with XPS depth profile measurements.



电子器件的深度剖析



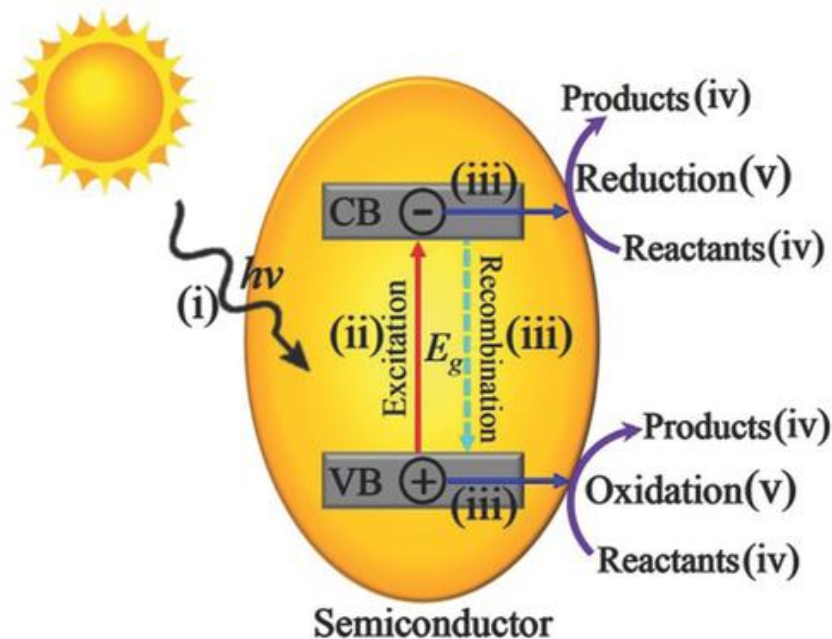
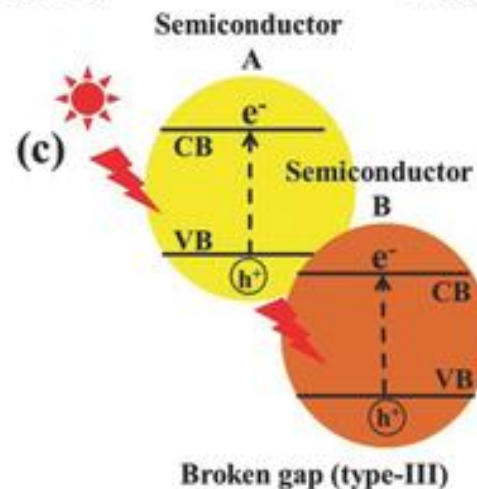
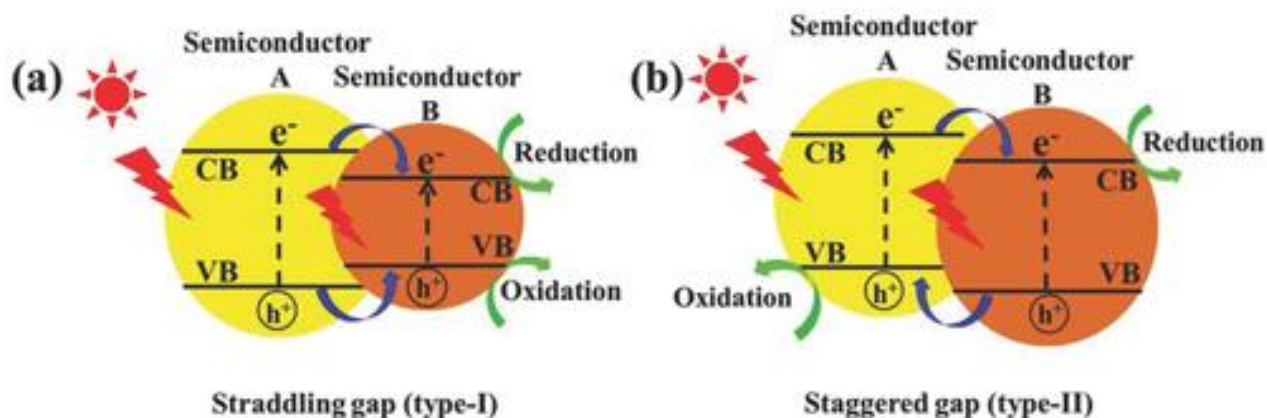
电子器件的深度剖析



在材料能级结构表征中的应用



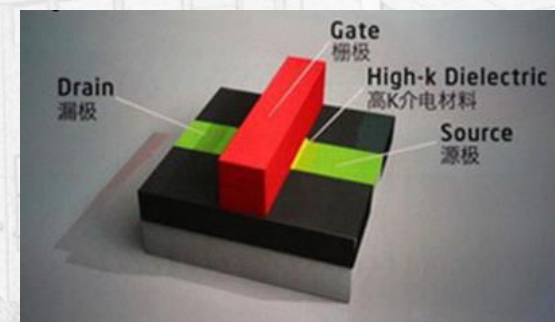
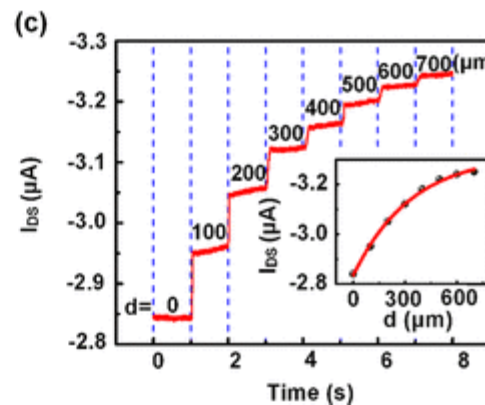
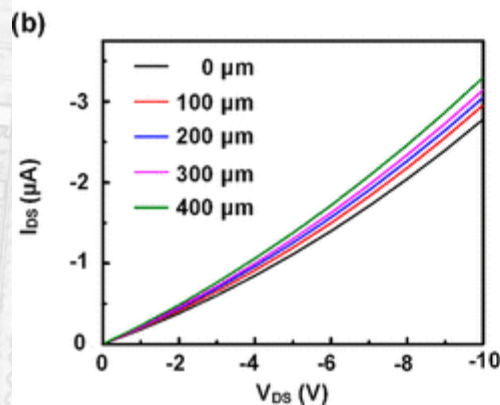
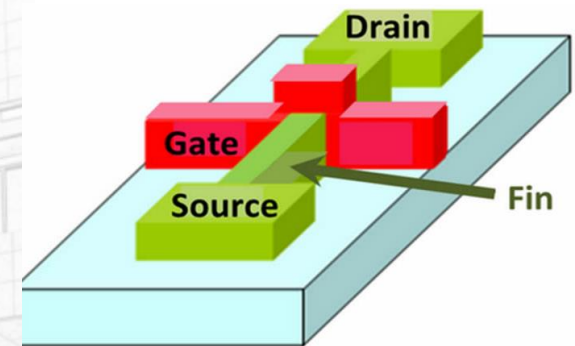
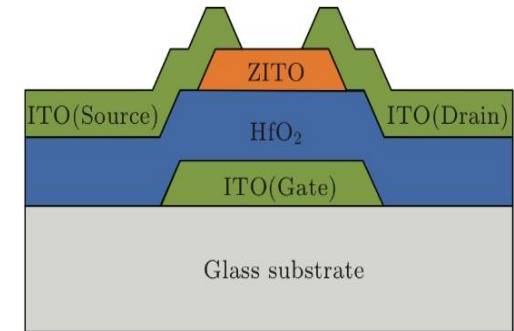
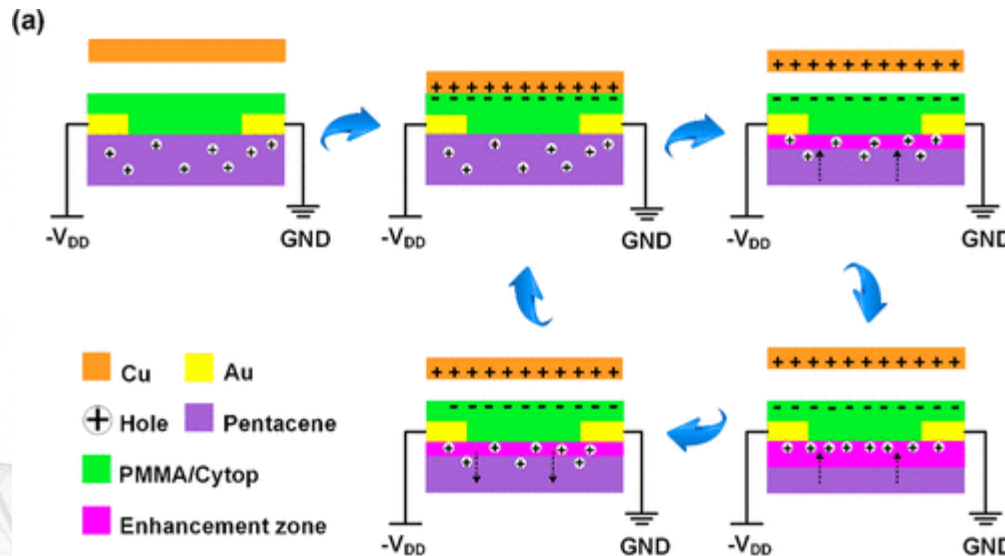
Heterojunction Photocatalysts



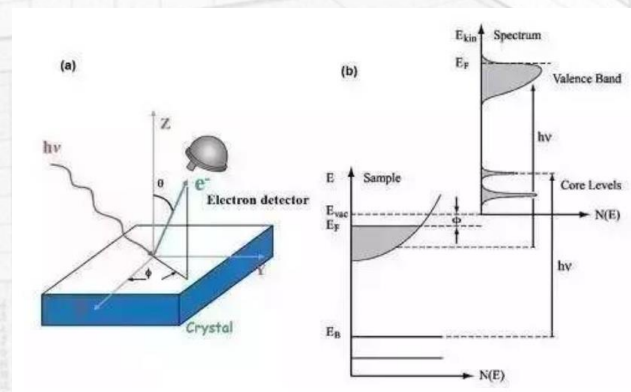
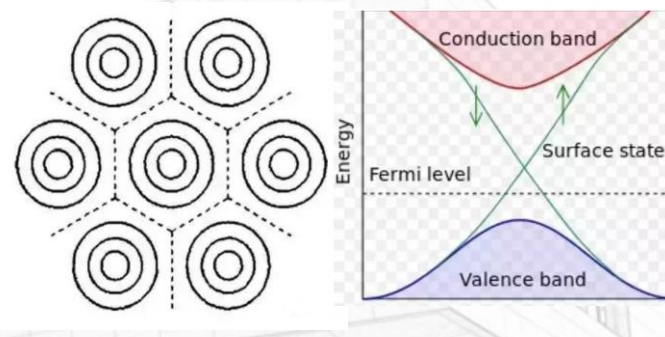
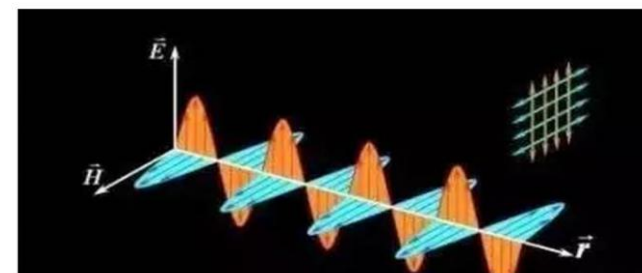
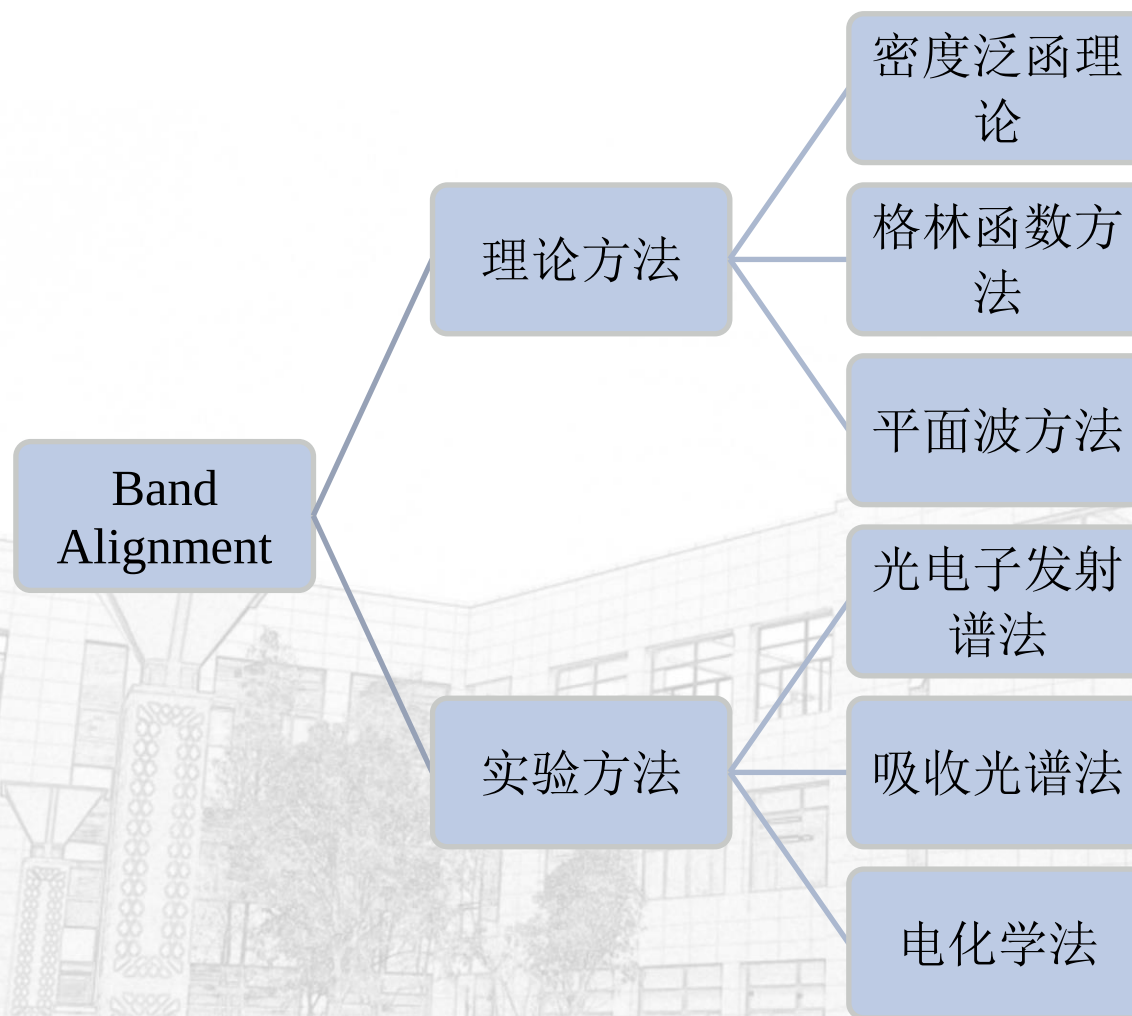
在材料能级结构表征中的应用



Flexible Organic Tribotronic Transistor



常用的能带结构表征方法



在材料能级结构表征中的应用



重庆大学
CHONGQING UNIVERSITY

样品制备

- 硅片基底
- 旋涂ZITO
- 旋涂 HfO_2
- 高温退火

XPS

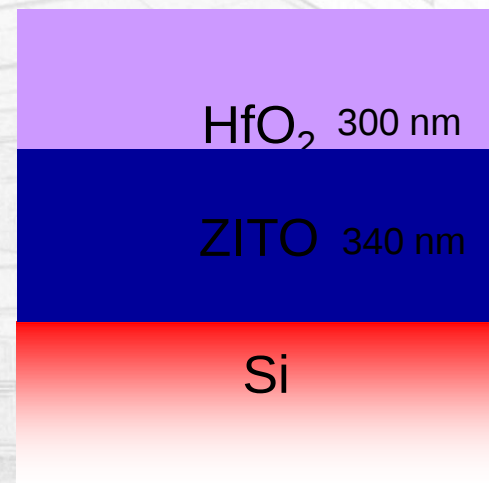
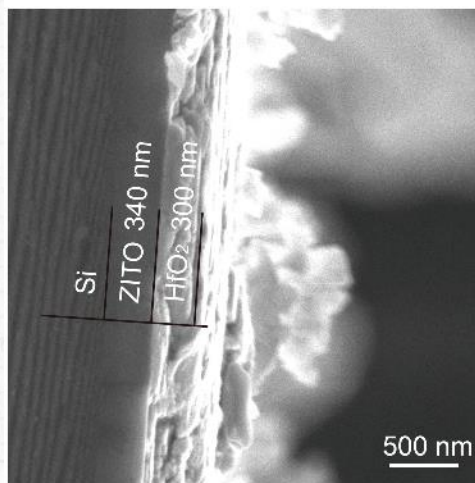
- 全谱
- 窄谱
- 价带谱
- 离子刻蚀

REELS

- 电子能量损失谱
- 分析非占据轨道信息

绘制能带

- 绘制能带结构图
- 预测光电转换性能

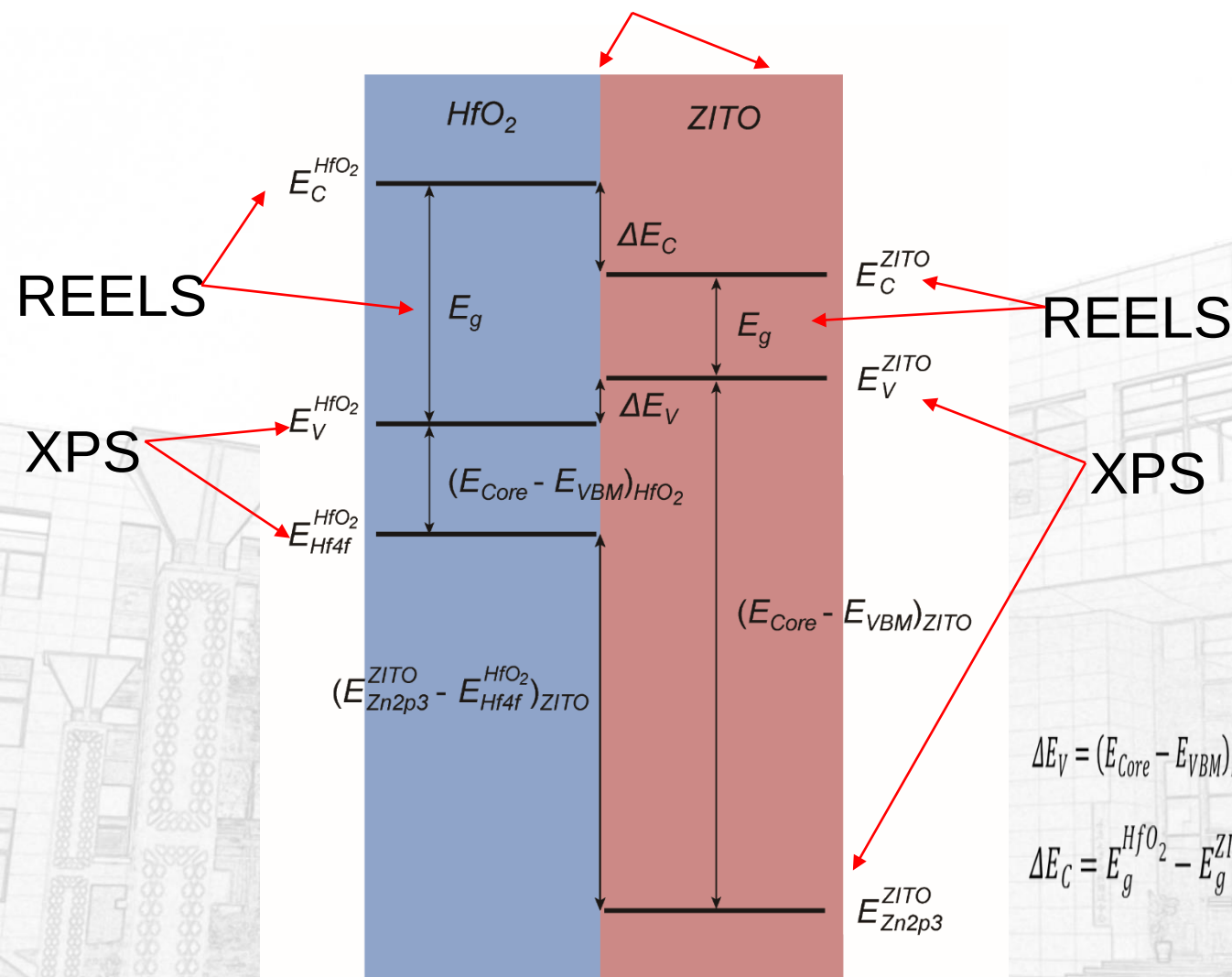


在材料能级结构表征中的应用



数据分析方法

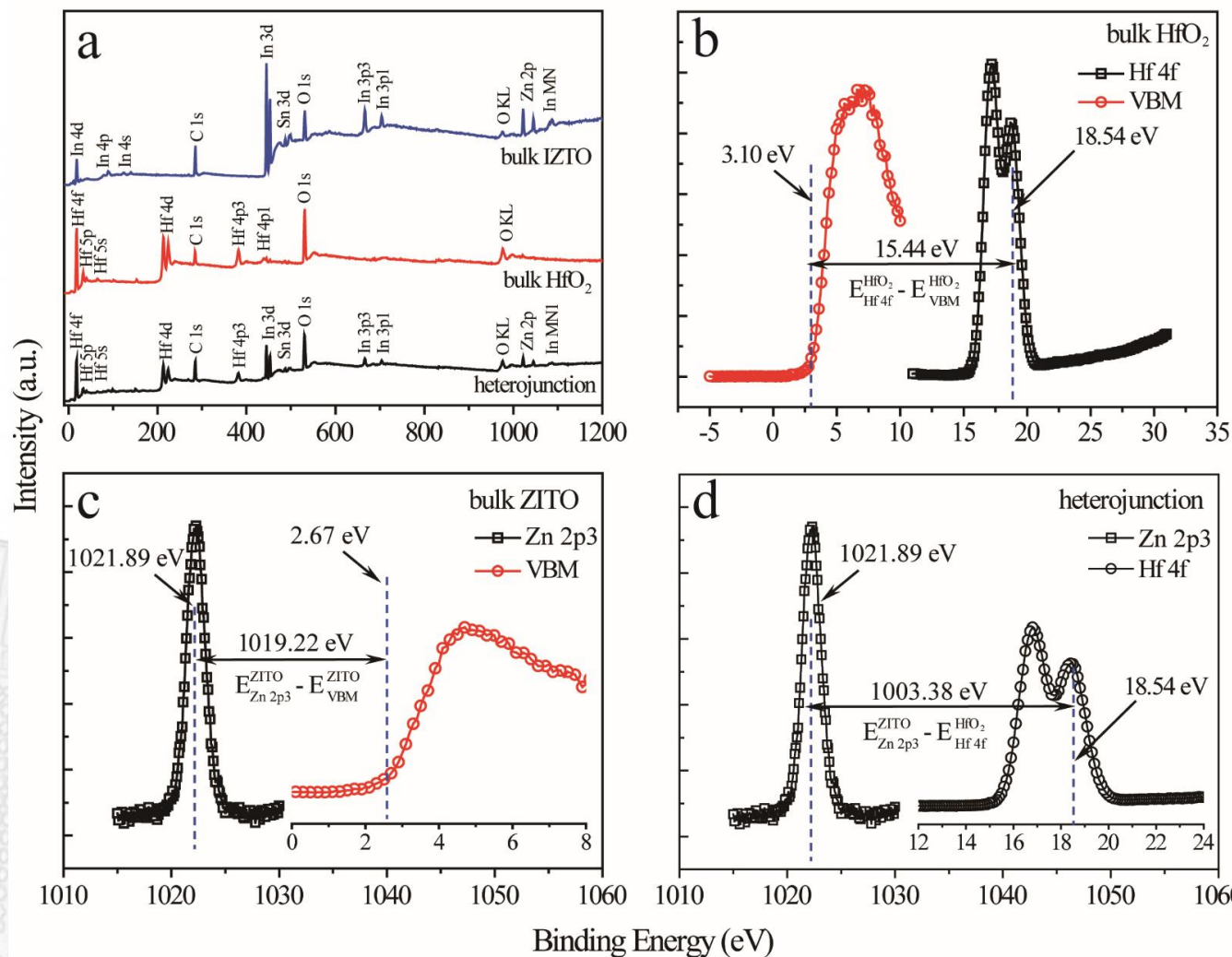
离子刻蚀



$$\Delta E_V = (E_{\text{Core}} - E_{\text{VBM}})_{\text{Ref. ZITO}} - (E_{\text{Core}} - E_{\text{VBM}})_{\text{Ref. HfO}_2} - \left(E_{\text{Core}}^{\text{ZITO}} - E_{\text{Core}}^{\text{HfO}_2} \right)_{\text{ZITO}}$$

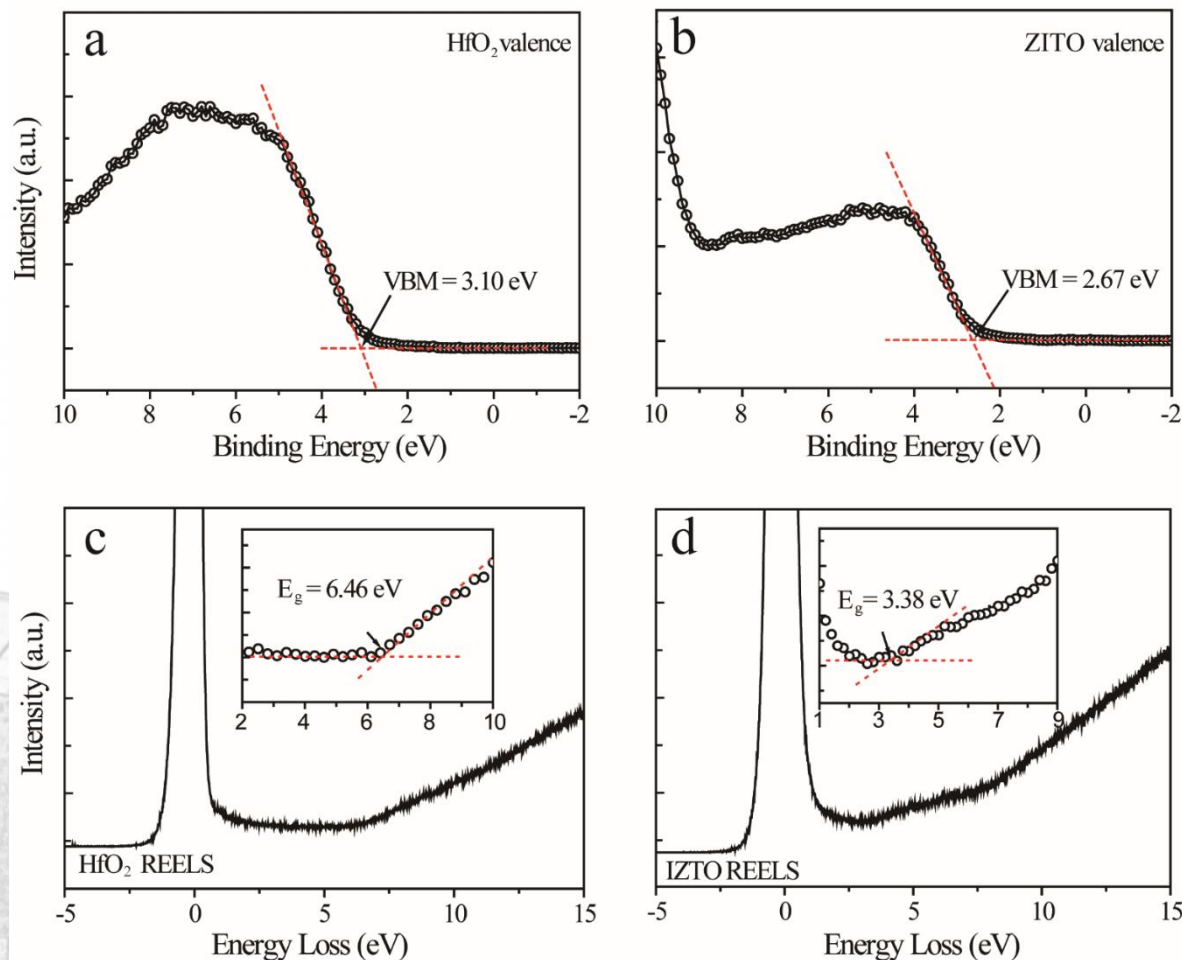
$$\Delta E_C = E_g^{\text{HfO}_2} - E_g^{\text{ZITO}} - \Delta E_V$$

在材料能级结构表征中的应用



XPS survey spectra of HfO₂, HfO₂ on ZITO and ZITO films (a); XPS transitions for core levels to VBM for HfO₂ (b), ZITO (c) and HfO₂ to ZITO (d).

在材料能级结构表征中的应用



XPS spectra of valence band maximum (VBM) for HfO₂ (a) and ZITO (b) films; the reflection electron energy loss spectra to determine the bandgap of HfO₂ (c) and ZITO (d) films.

在材料能级结构表征中的应用



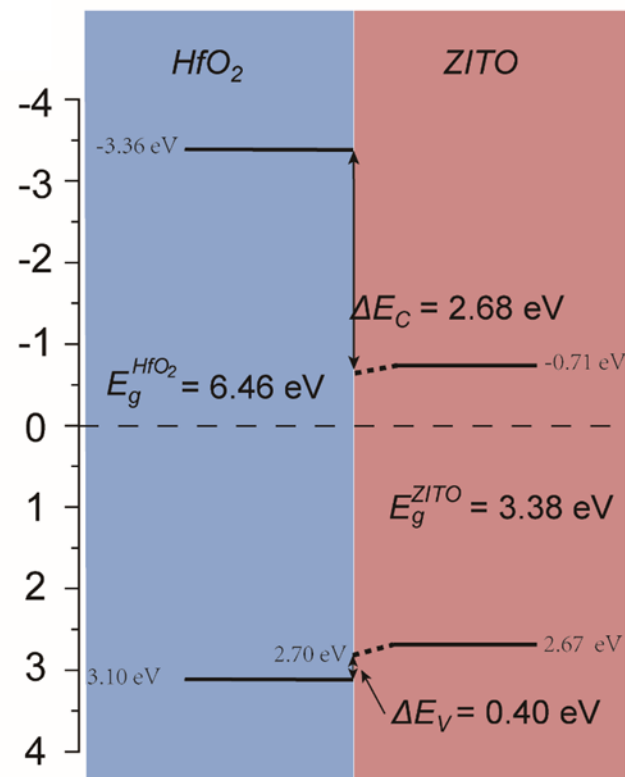
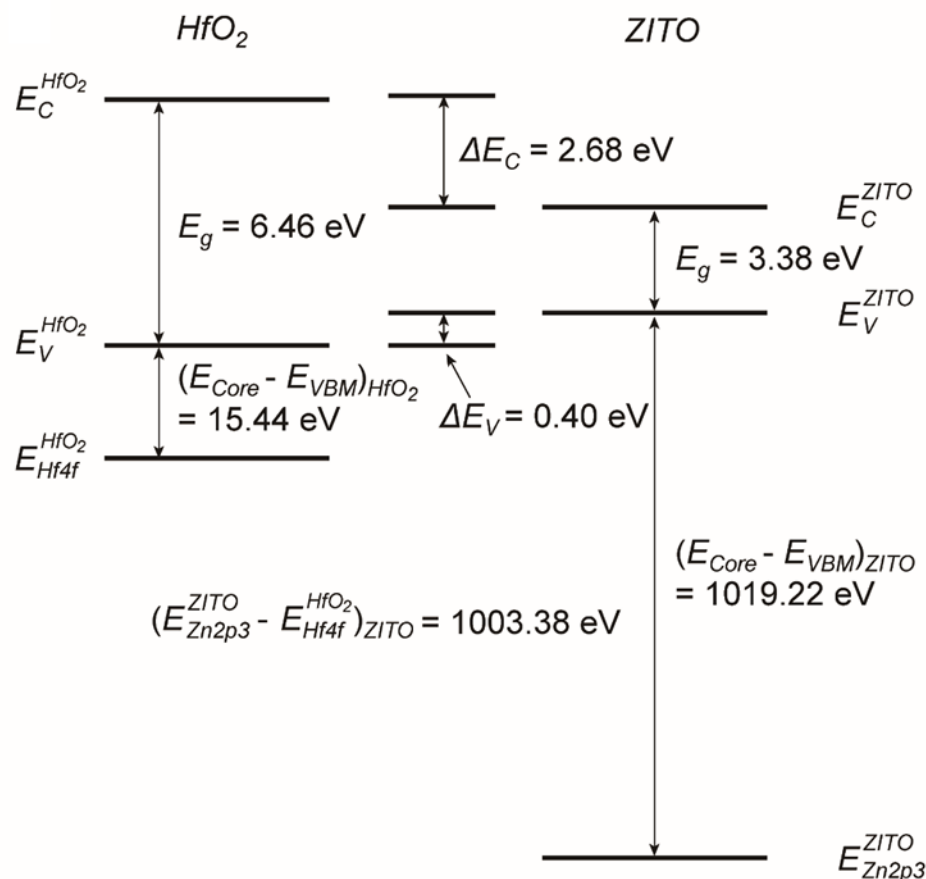
Table 1: Values of valence band offsets determined in these experiments (eV).

Thick HfO_2 reference				Thick ZITO reference			Thin HfO_2 on ZITO	
Core	HfO_2 VBM	Core level	Hf 4f- HfO_2 VBM	ZITO VBM	Zn 2p3 Core level	Zn 2p3-ZITO VBM	Zn 2p3-Hf 4f	Valence band offset
Hf 4f	3.10	18.54	15.44	2.67	1021.89	1019.22	1003.38	0.40

Table 2: Summary of valence band offsets determined using other core levels.

Levels used	Offset (eV)
Zn 2p3-Hf 4p3	0.41
Zn 2p3 -Hf 5p3	0.45
Sn 3d5-Hf 4f	0.41
Sn 3d5-Hf 4p3	0.40
In 3d5-Hf 4f	0.38
In 3d5-Hf 4p3	0.37
In 3d5-Hf 4d5	0.44
In 3d5 -Hf 5p3	0.43
Average	0.41
Std dev	0.05
Range	0.09

在材料能级结构表征中的应用



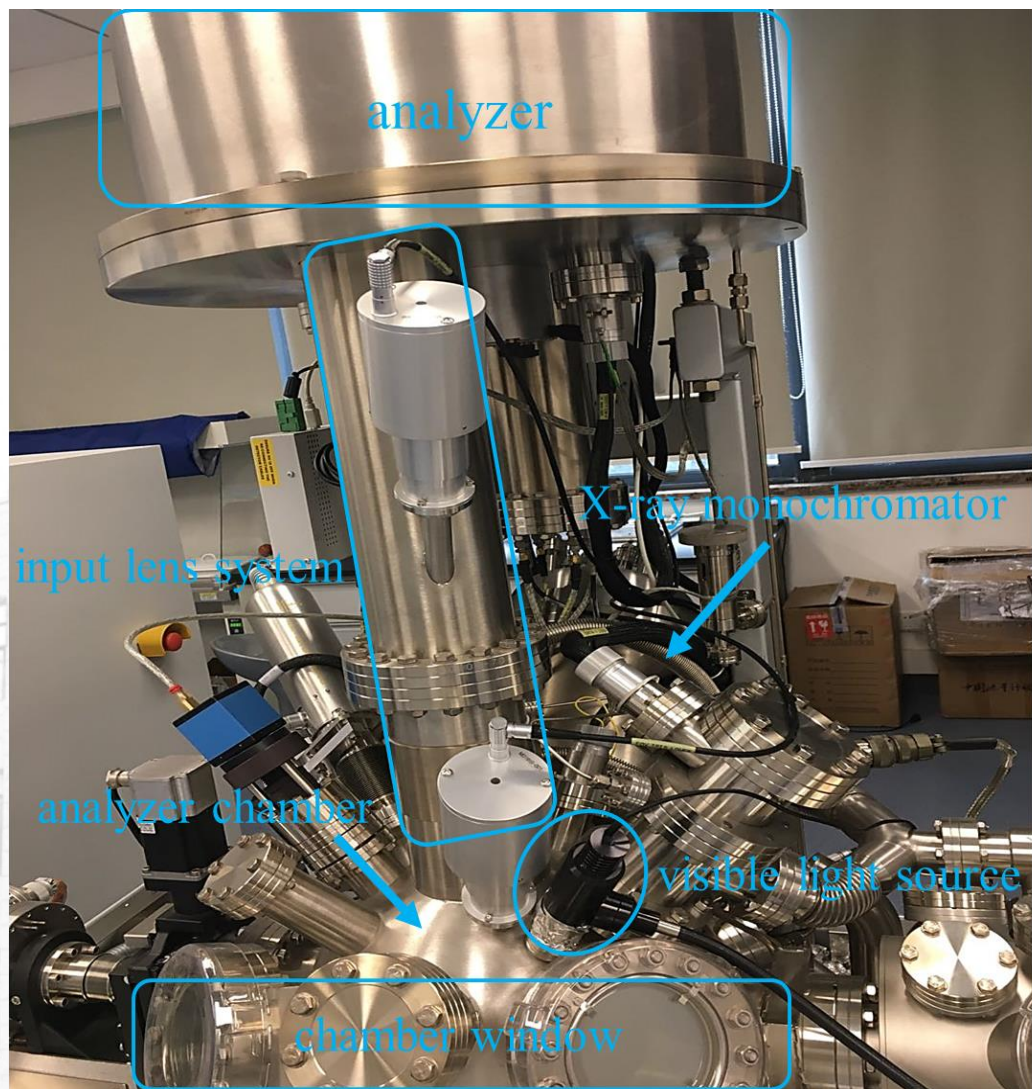
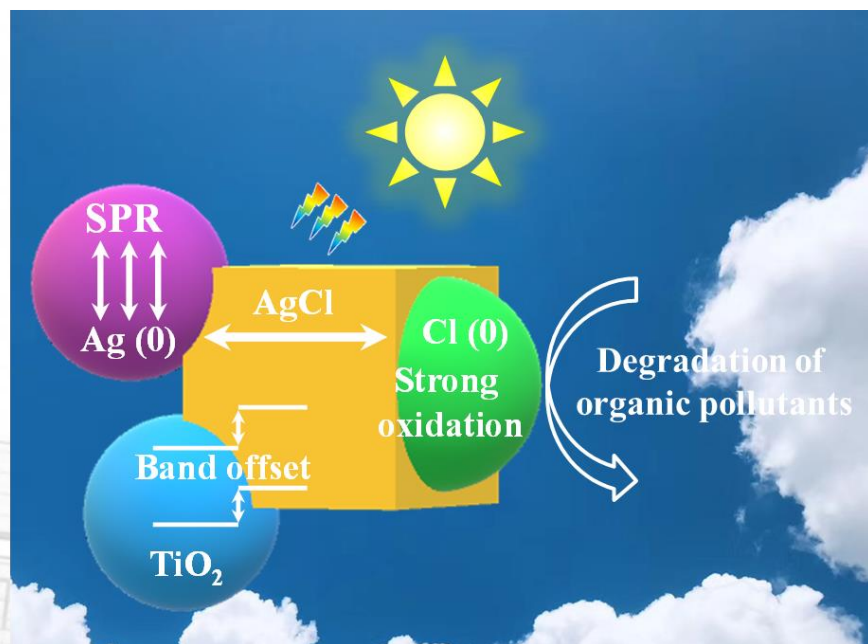
Summary and detailed band diagrams for HfO₂/ZITO heterostructure.

Type I alignment of band offsets

AgCl@TiO₂光催化剂的原位XPS表征



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

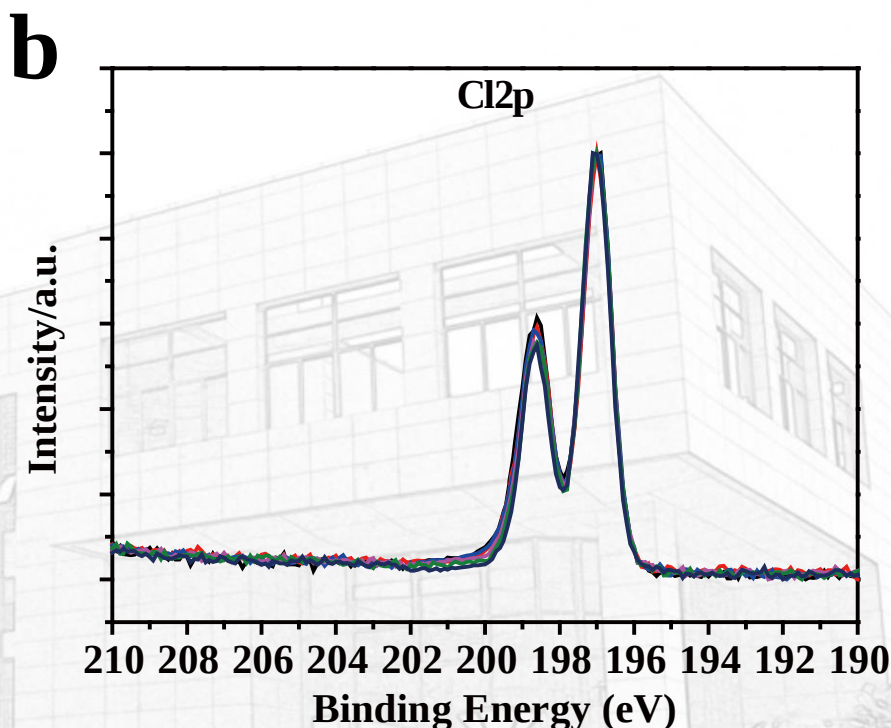
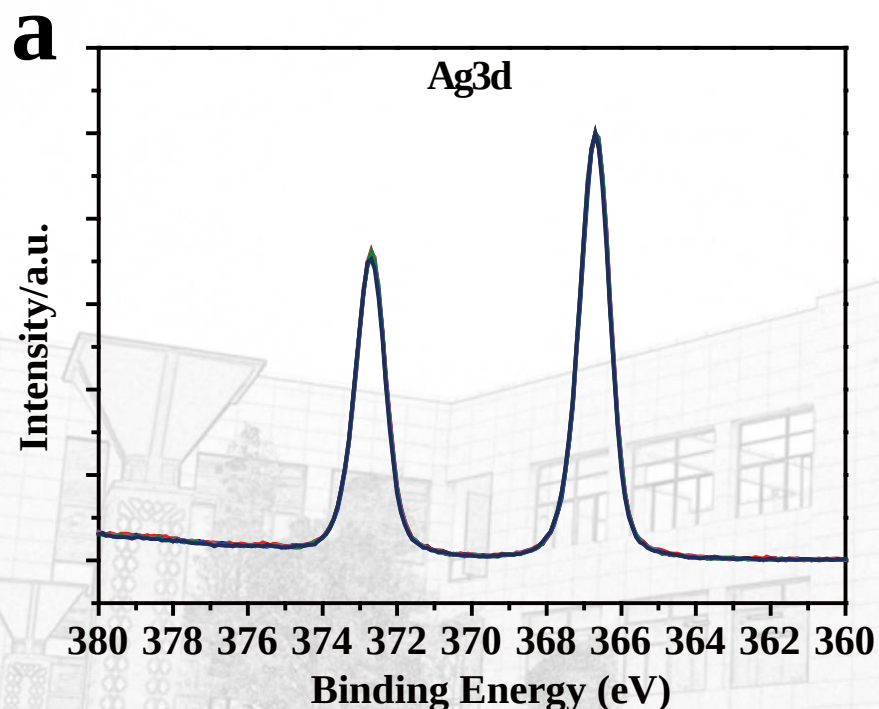


In-situ XPS 分析



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

Control Experiment:

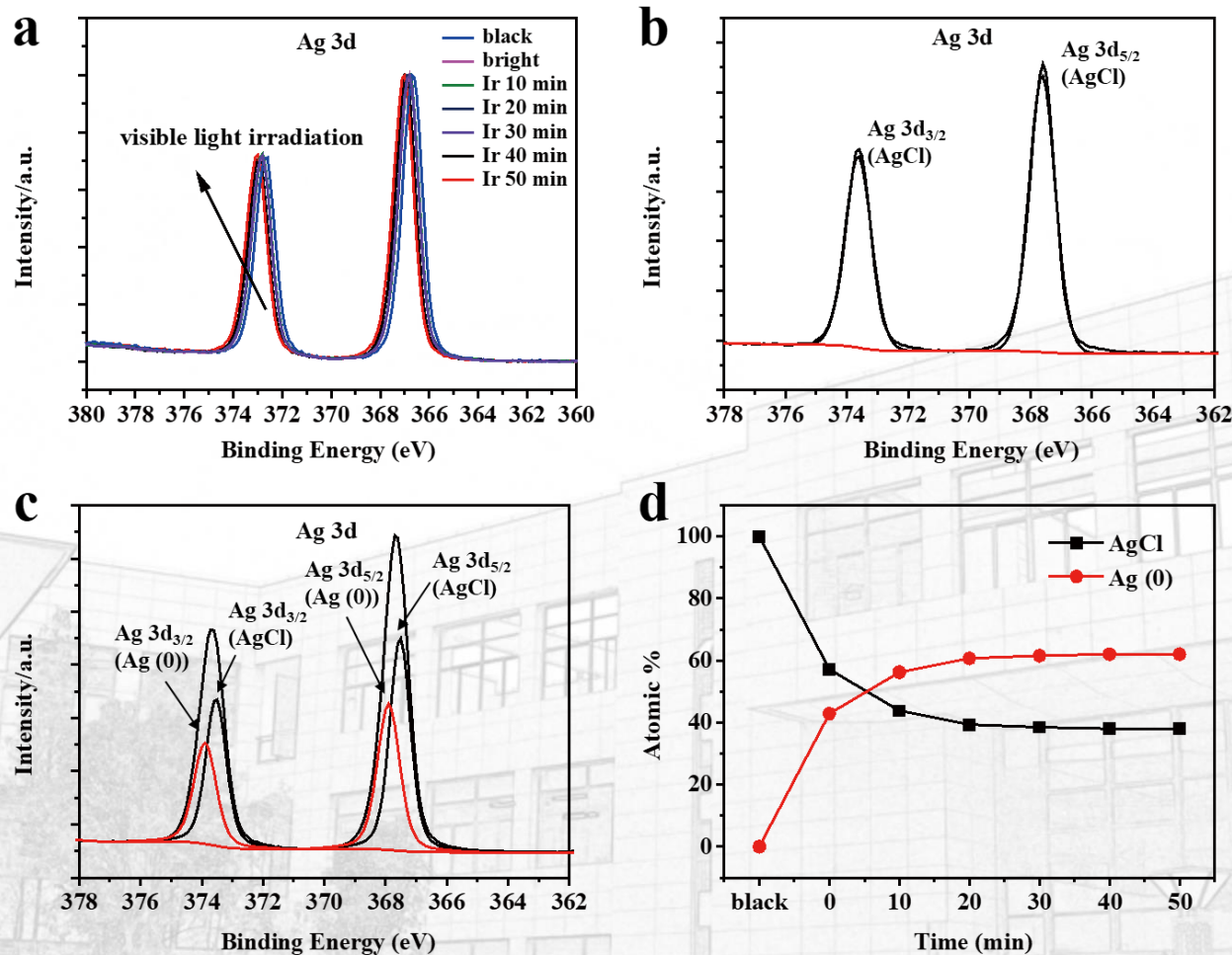


a) the Ag 3d spectra of AgCl/TiO₂ under X-ray irradiation; b) the Cl 2p spectra of AgCl/TiO₂ under X-ray irradiation.

In-situ XPS 分析-Ag 3d



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

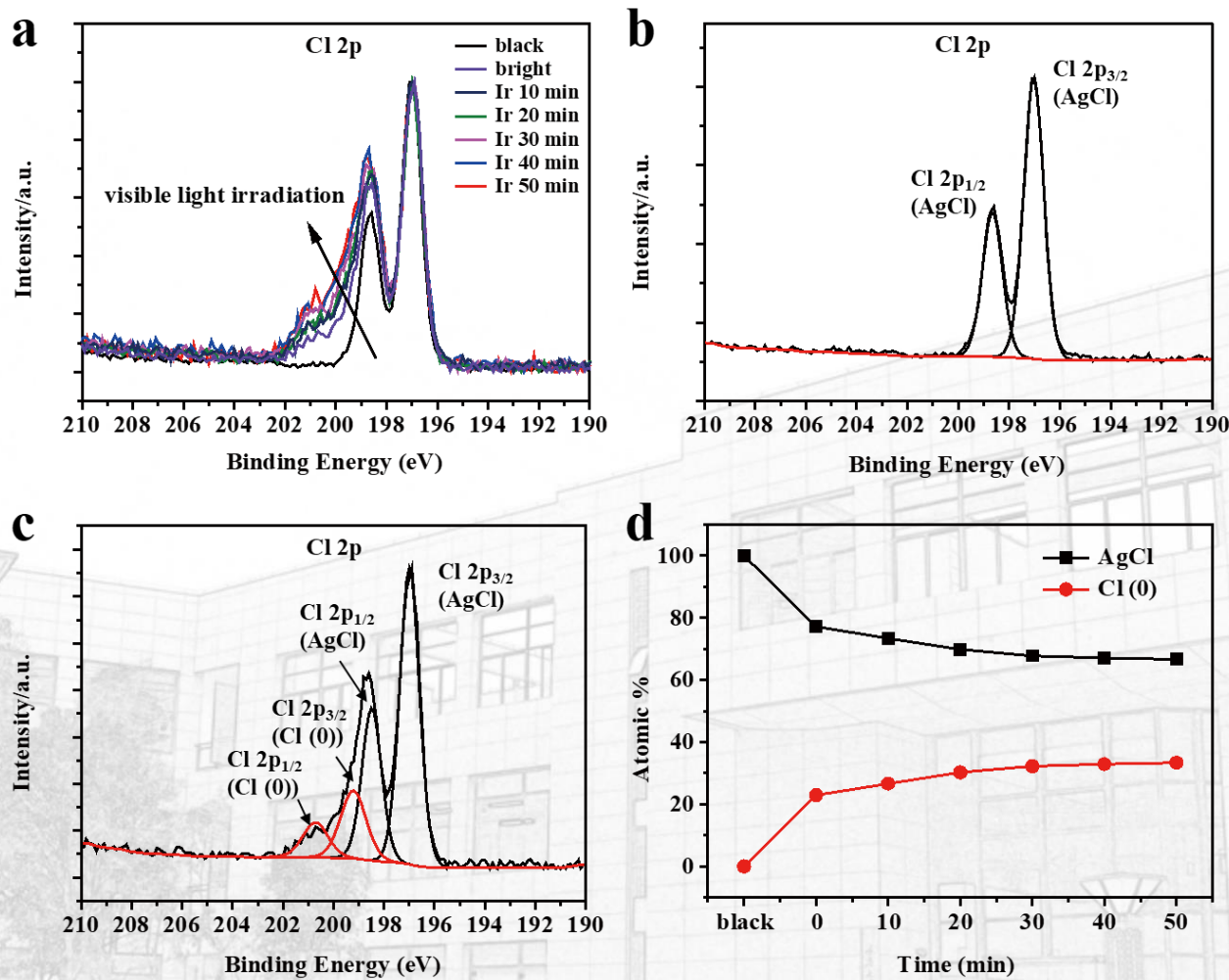


a) the Ag 3d spectra of AgCl/TiO₂ under simultaneously visible light illumination; b) the Ag 3d spectrum of fresh AgCl/TiO₂ in black; c) the Ag 3d spectrum of fresh AgCl/TiO₂ at the beginning of visible light illumination; d) the atomic percent of Ag⁺ and Ag(0) in the surface of as-prepared AgCl/TiO₂ under simultaneously visible light illumination.

In-situ XPS 分析-Cl 2p



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

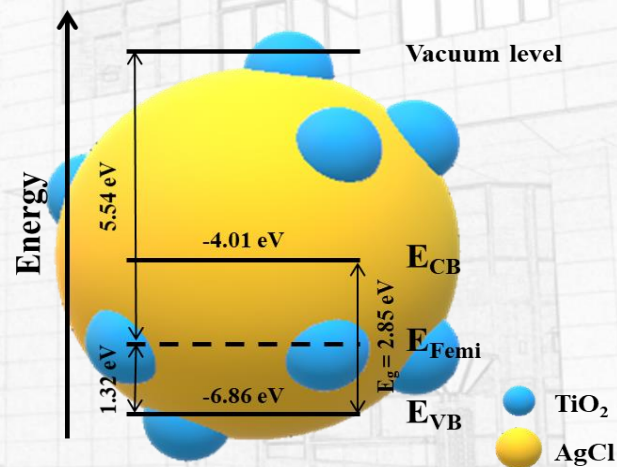
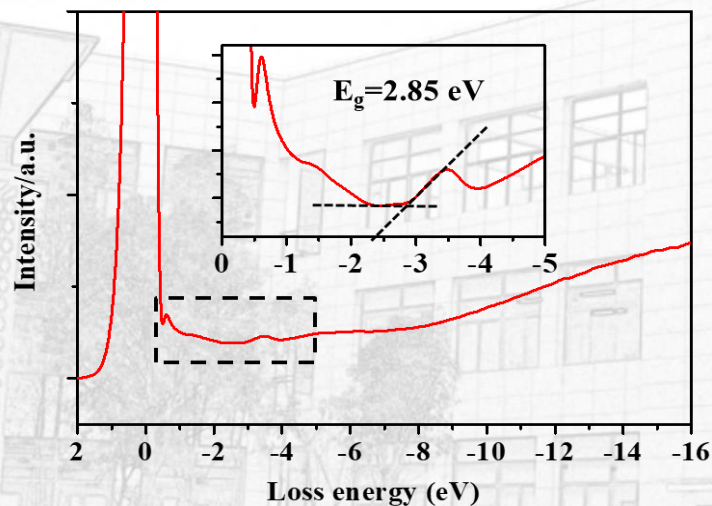
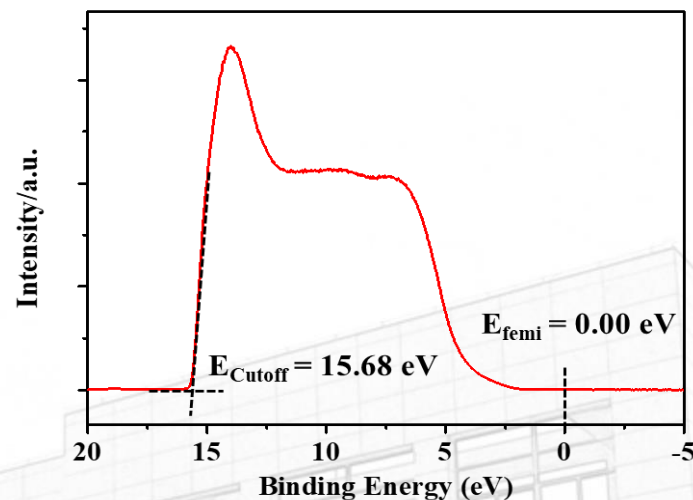
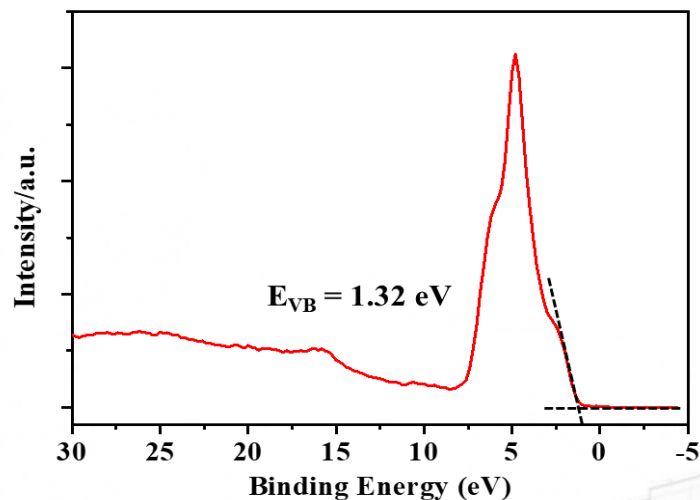


a) the Cl 2p spectra of AgCl/TiO₂ under simultaneously visible light illumination; b) the Cl 2p spectrum of fresh AgCl/TiO₂ in black; c) the Cl 2p spectrum of fresh AgCl/TiO₂ at the beginning of visible light illumination; d) the atomic percent of Cl- and Cl (0) in the surface of as-prepared AgCl/TiO₂ under simultaneously visible light illumination.

测定AgCl@TiO₂光催化剂的能级结构

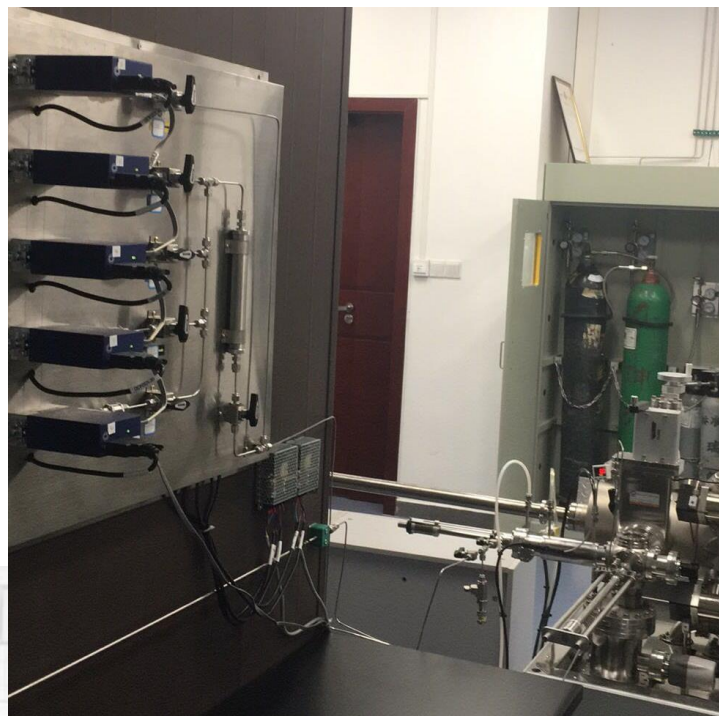
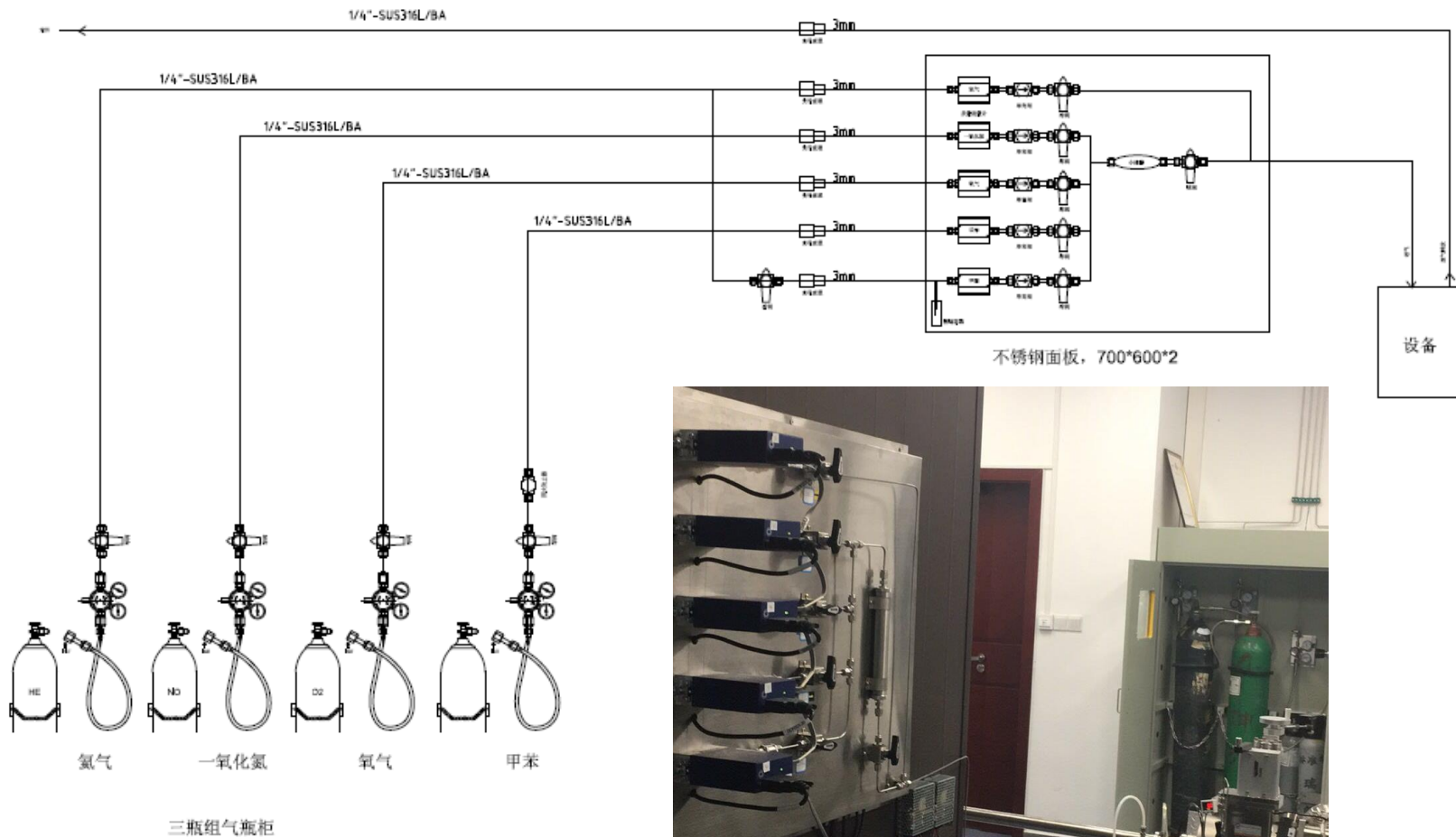


重庆大学
CHONGQING UNIVERSITY



a) VB spectrum for the AgCl/TiO_x catalyst; b) UPS spectrum for the AgCl/TiO_x catalyst; c) REELS spectrum for the AgCl/TiO_x catalyst; d) The energy band diagram of the AgCl/TiO_x catalyst.

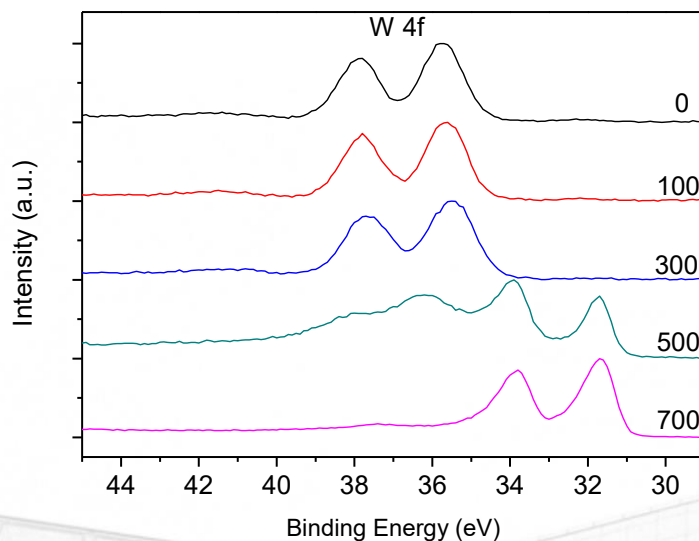
Ex-situ XPS 数据分析



Ex-situ XPS 数据分析-W 4f



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

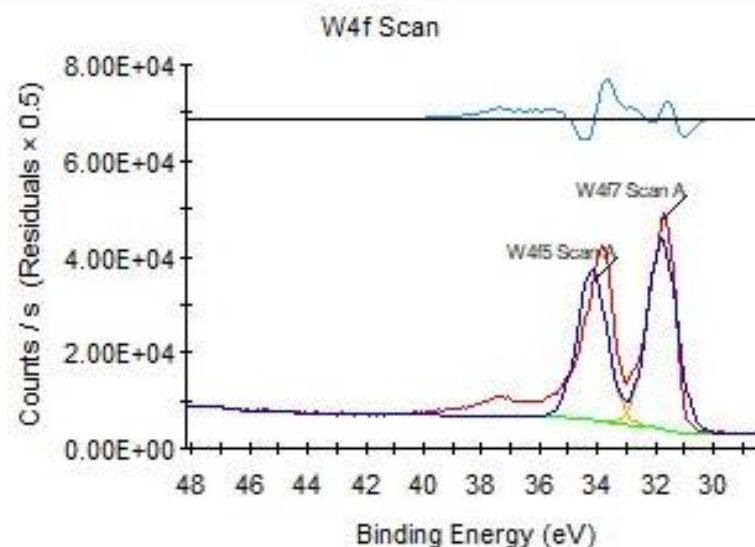
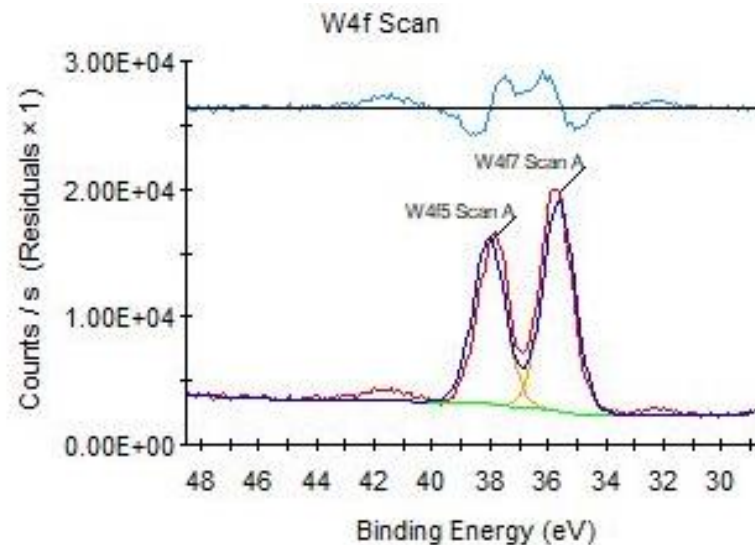


WO_3
36.1 eV

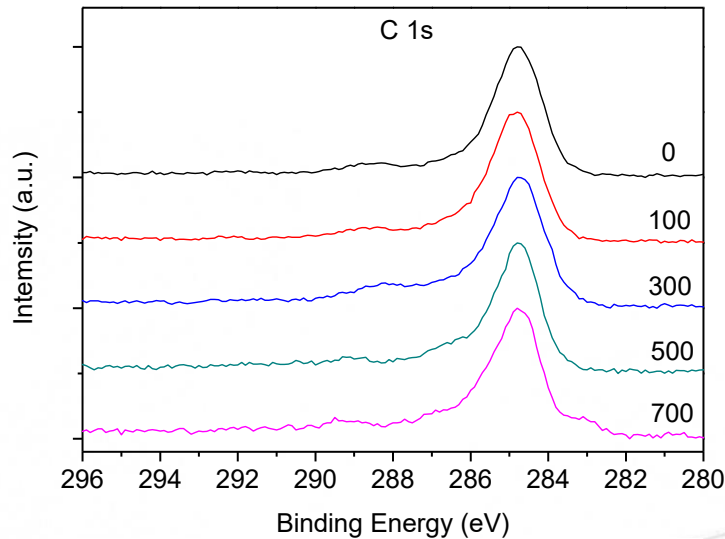


W metal
31.6 eV

Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
W4f7 Scan A	35.63	1.28	22820.98	31.19	☒
W4f5 Scan A	38.03	1.28	17990.26	0.00	☐
W4f7 Scan A	31.76	1.17	50385.96	68.81	☒
W4f5 Scan A	34.16	1.17	39720.32	0.00	☐



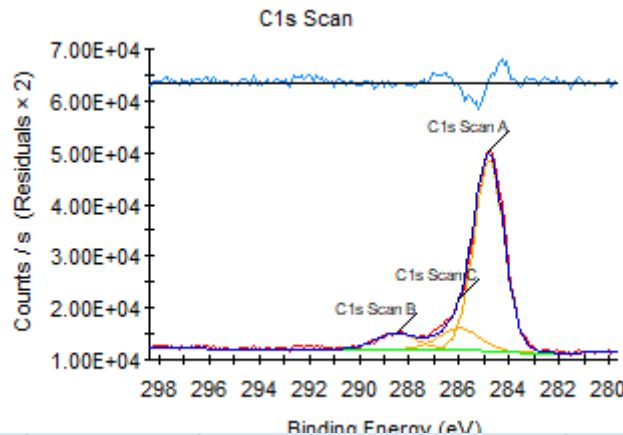
Ex-situ XPS 数据分析-C 1s



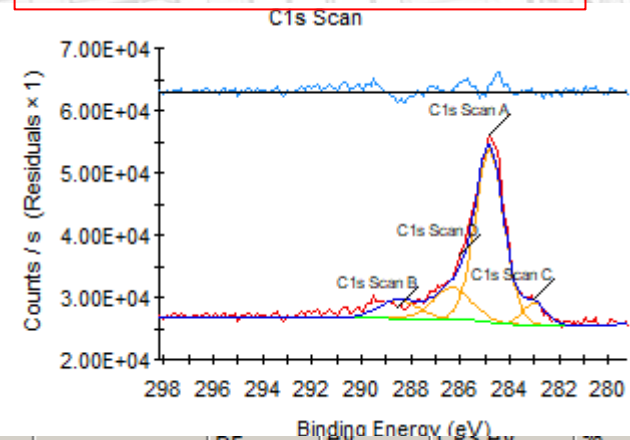
Organic C-C (78.60%)
Organic C-O (12.17%)
Organic C=O (9.22%)



Organic C-C (64.80%)
Organic C-O (19.2%)
Organic C=O (9.40%)
Metal carbide (6.60%)

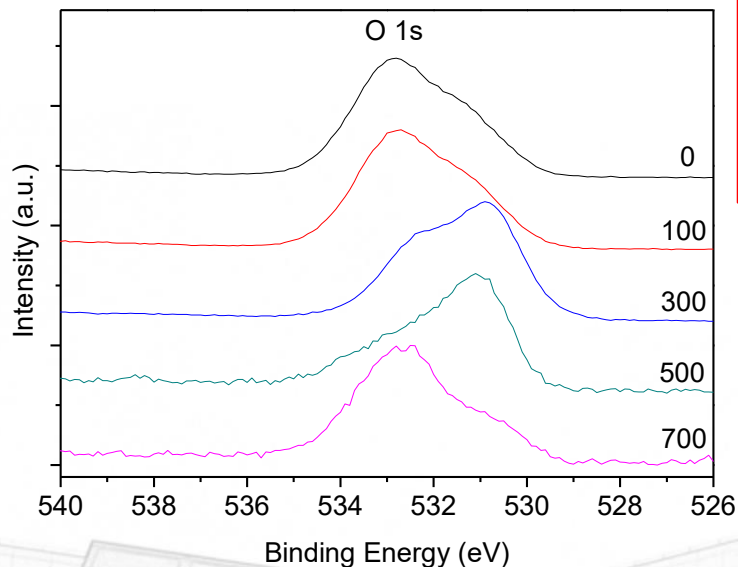


	Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
	C1s Scan A	284.80	1.41	56283.34	78.60	☒
	C1s Scan B	288.50	1.92	6597.49	9.22	☒
	C1s Scan C	286.00	1.92	8712.04	12.17	☒



		BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
	C1s Scan A	284.80	1.36	40942.12	64.80	☒
	C1s Scan B	288.50	1.85	5931.54	9.40	☒
	C1s Scan C	283.00	1.06	4172.12	6.60	☒
	C1s Scan D	286.00	1.77	12128.68	19.20	☒

Ex-situ XPS 数据分析-O 1s



Name	Peak BE	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Atomic %	Q
O1s Scan A	531.60	2.32	150179.92	21.53	☑
O1s Scan B	533.00	1.93	185481.71	26.60	☑
O1s Scan A	530.90	1.82	203550.04	29.17	☑
O1s Scan B	532.40	1.29	59844.53	8.58	☑
O1s Scan C	533.00	1.83	38276.66	5.49	☑
O1s Scan A	530.90	2.00	14605.72	2.09	☑
O1s Scan B	532.80	2.10	45595.08	6.54	☑

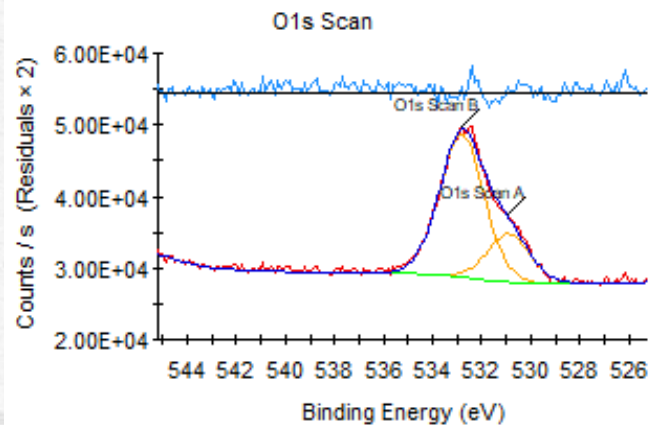
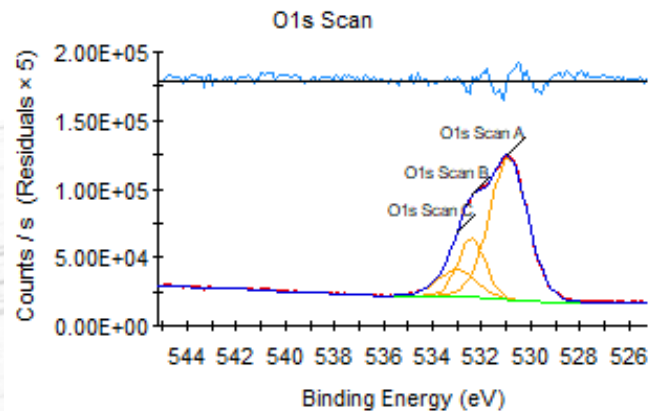
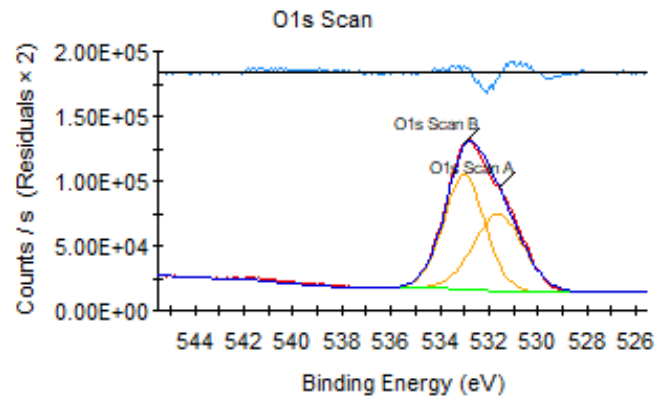
Metal carbonates
(44.73%)
Organic C=O
(55.27%)



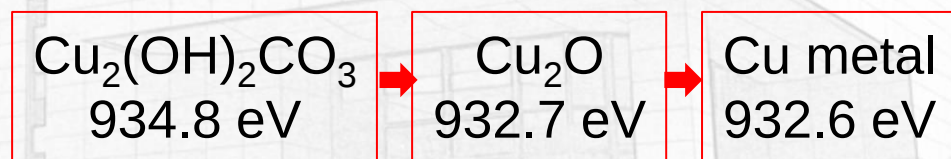
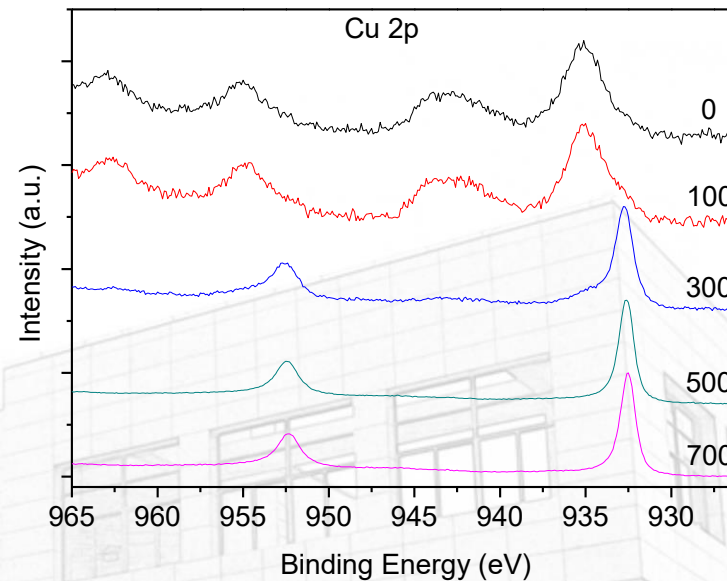
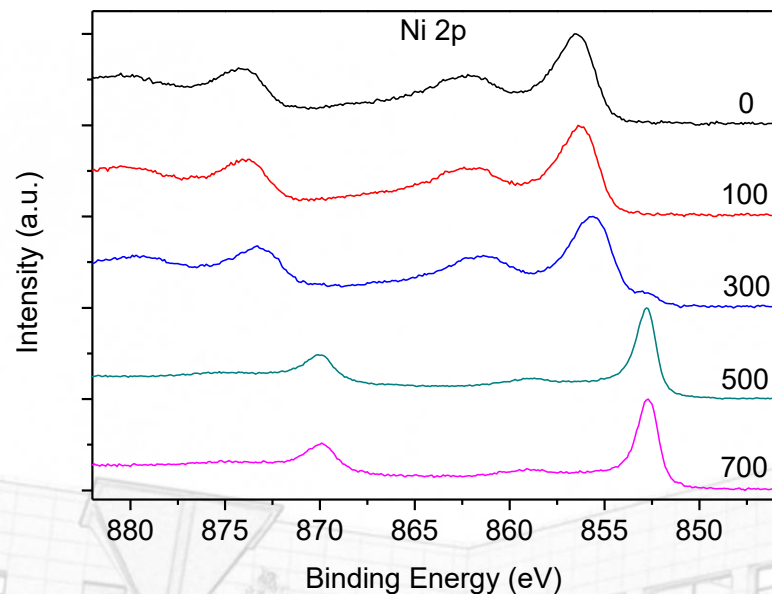
Organic C-O
(67.46%)
Organic C-O-H
(19.84%)
Organic C=O
(12.70%)



Organic C-O
(24.22%)
Metal hydroxide
(75.78%)



Ex-situ XPS 数据分析-Ni 2p, Cu 2p



样品的制备及送样要求



粉末样品制备工具：

真空干燥箱、压片机、红外灯、吹扫气枪、退磁机、铝箔、剪刀、药勺、双面绝缘胶带、无粉乳胶手套、无尘纸、无水酒精等。



样品的制备及送样要求



1 将铝箔剪成两张2 cm左右的方形，将双面胶带剪成3 mm左右的方形，粘贴在铝箔的中间位置。



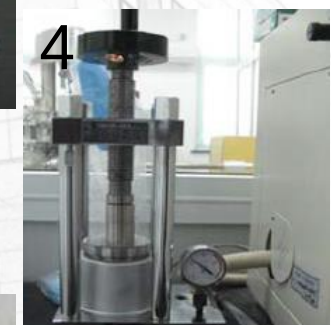
2 将粉末平铺在胶带上，厚度约1-2 mm。



3 将另一张铝箔覆盖在放有样品的铝箔上，并放置于模具中。



4 将模具放置到压片机上，10 MPa左右，压1 min。



5 去掉上层铝箔，气枪吹扫，剪成3 mm方形。



6 粘在样品托上，完成制样。



样品的制备及送样要求



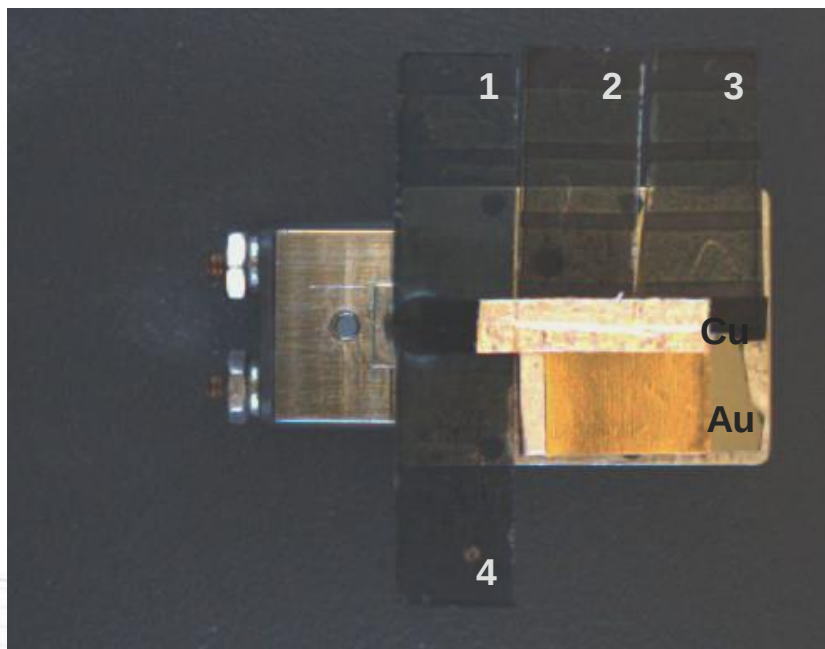
重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY



镀膜样品UPS测试制样



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY



4个样品的表面与Au通过铜箔导电胶带连接在一起，保证这些样品的上表面电势相等。用Au标定费米面位置。



磁性样品在XPS测试过程受到电磁场的作用立起来了。

XPS需要利用电磁透镜对样品表面溢出的光电子信号进行聚集，以提高检测的灵敏度。当样品具有磁性时，样品自身的磁场会影响电磁透镜的聚焦，导致检测信号弱；同时，磁性样品会受到电磁场的磁力作用，掉入分析室，损坏仪器。

XPS网络资源



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

- Thermo XPS在线网站（介绍XPS系统、应用报告、网络讲堂以及在线数据库等信息）
- 英文版：<http://xpssimplified.com/>
- 中文版：<http://www.thermo.com.cn/xps>
- Thermo Advantage软件下载地址：
<http://www.surfsciftp.co.uk/avant5/download.php>
- 分析过程中如有需要，可以访问赛默飞在线数据库或NIST数据库：
- <http://xpssimplified.com/periodictable.php>
- <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- <http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>

中心奖励减免制度



重慶大學
CHONGQING UNIVERSITY

重庆大学分析测试中心校内用户成果奖励实施方案

<http://atc.cqu.edu.cn/nr.jsp?urltype=news.NewsContentUrl&wbtreeid=2124&wbnewsid=4493&archive=0>

附件【[重庆大学分析测试中心青年教师测试资助经费申请表.docx](#)】

附件【[重庆大学分析测试中心成果奖励申请表.xls](#)】

关于中心推出环境扫描电镜测试包年服务的通知

<http://atc.cqu.edu.cn/nr.jsp?urltype=news.NewsContentUrl&wbtreeid=2124&wbnewsid=4762&archive=0>

附件【[分析测试中心环境扫描电镜FEI Quattro S测试包年服务协议.docx](#)】

谢谢大家！ 敬请指正！



× 重庆大学分析测试中心 ...

分析测试中心仪器负责人名单

姓名	负责仪器	联系电话
张慧娟	热重/差热同步热分析仪	13896189229
	电感耦合等离子体发射光谱仪	
邹函君	高效常规粉末X射线衍射仪	18290481066
	傅立叶变化红外光谱仪	
	电感耦合等离子体发射光谱仪	
公祥南	微焦斑单晶衍射仪	18166475908
	显微激光拉曼光谱仪	
	傅立叶变化红外光谱仪	
	光电化学谱仪	
王桂文	低温综合性测量系统	18875245760
	激光导热仪	
	紫外可见近红外光谱仪	
	高温差示扫描量热仪	
周楷	原子力显微镜	18203057179
	圆二色光谱仪	
	X射线光电子能谱仪	
郑国灿	气相色谱-串联质谱联用仪	13637827200
	基质辅助激光解离-飞行时间-质谱	
	液相色谱串联质谱联用仪	
刘渝萍	核磁共振波谱	13594157660

重庆大学分析测试中心

关注重庆大学
分析测试
中心公众号

微互动

联系方式

联系我们