

第二节：能谱仪拓展技术及应用

主要内容：

一、紫外光电子能谱(UPS)

二、反射电子能量损失谱(REELS)

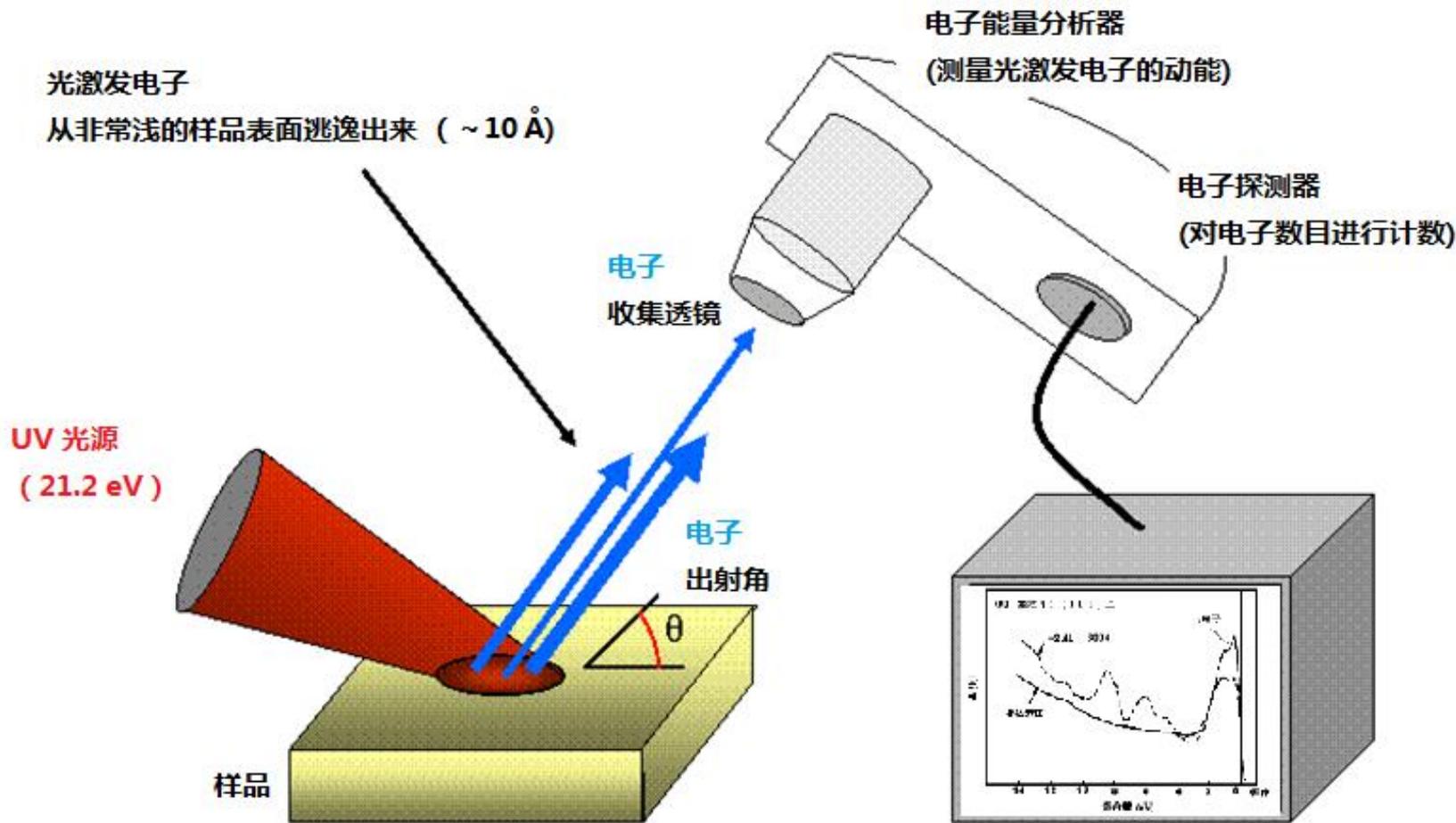
三、离子散射谱(ISS)

一、紫外光电子能谱(UPS)

- I: UPS原理和功能
- II: UPS数据处理
- III: UPS的应用举例



UPS简介

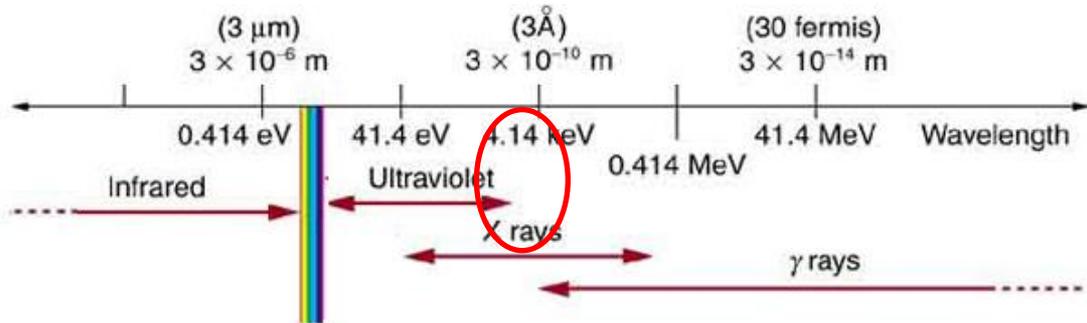


一般要求被测样品是固体，因为运行需要超高真空($< 10^{-8}$ torr)

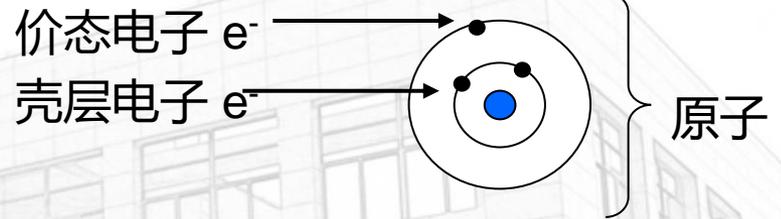
苯在Ni (111) 表面的UPS谱

光电子的动能

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



- ✦ 材料壳层（芯能级）电子的结合能一般在几百eV的量级，所以一般要求我们使用X射线。（XPS）



- ✦ 而如果我们要求探测材料的价带电子，我们使用紫外灯光源就足够了。（UPS）

- 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。
- 原子费米能级附近的电子(价态电子)在材料内部比较巡游，携带的是整个材料体系的性质，因此反映的是材料电子关联相互作用之后的信息。

UPS的激发源

UPS的工作原理和XPS一样，但是能量远远小于X光，因此有比较好的能量分辨率来研究价带的电子结构，是XPS手段的一个重要补充

一般的UPS光源通过对惰性气体放电来实现，He、Ne、Ar、Kr、Xe等，能量一般在几十个eV左右。

GAS	PHOTON ENERGY (eV)
------------	---------------------------

Ar I	11.7
------	------

Ne I	16.8
------	------

He I	21.2
------	------

Ne II	26.9
-------	------

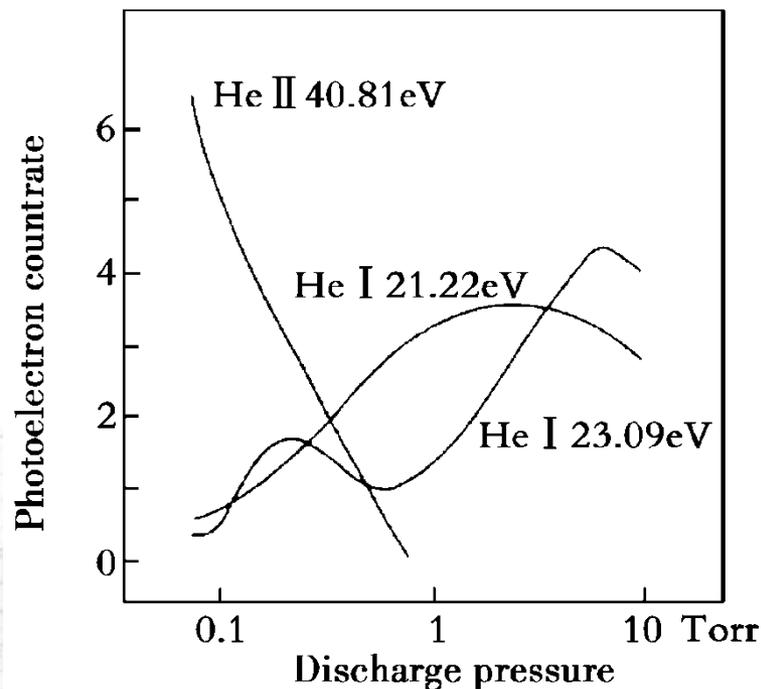
Ar II	30.3
-------	------

He II	40.8
-------	------



氦气放电发射

- 通过气体放电产生的UV光一般含有好几个线型。这些本征线型的光子能量和相对强度也很不相同。
- 其中主要的能量是HeI和HeII，见下表格。
- 而其中的He-I α 线型 (21.22 eV) 是强度最强的，因此其他的线型光子能量组成我们一般可以忽略。



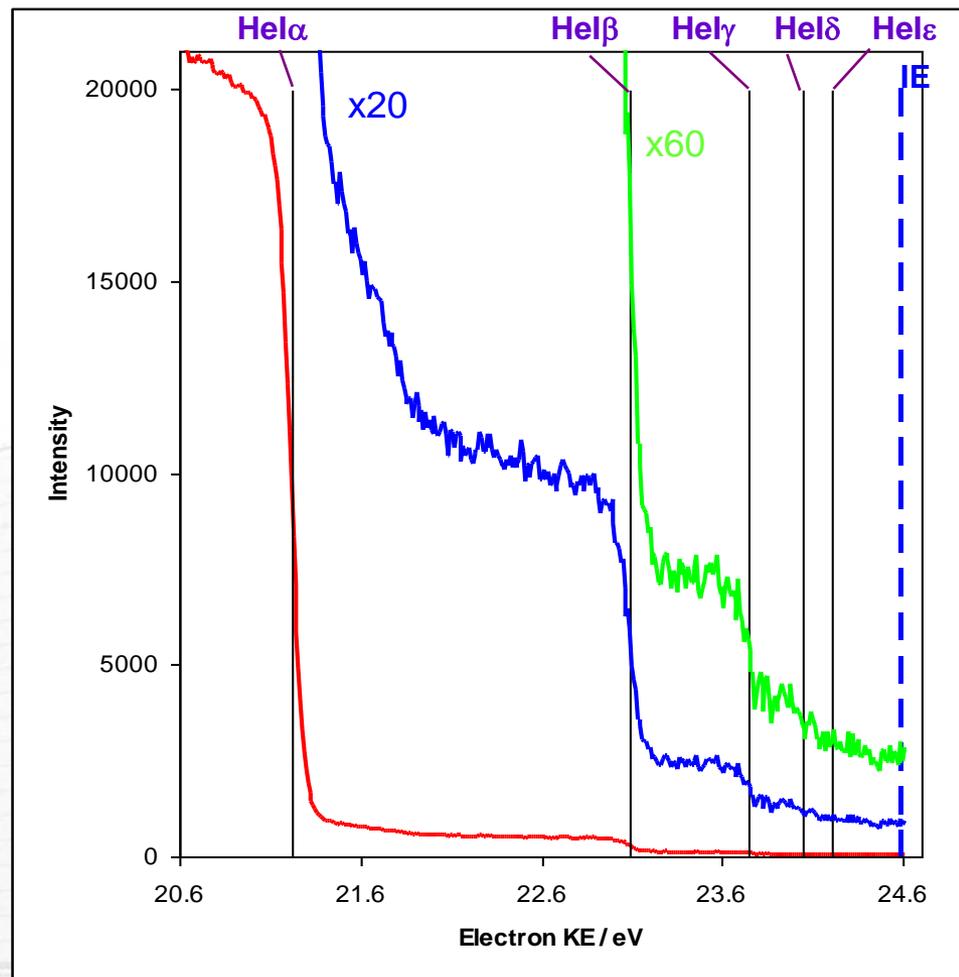
Emission Line	Photon Energy / eV
HeI α	21.22
HeI β	23.09
HeI γ	23.74
HeI δ	24.04
HeI ϵ	24.21

Emission Line	Photon Energy / eV
HeII α	40.81
HeII β	48.37
HeII γ	51.02
HeII δ	52.24

HeI 的UPS谱

- 左图所示是He-I 的UPS 谱和Ag的费米边。
- 其他利用He-I α , He-I β , He-I γ , He-I δ 和He-I ϵ 线型能量光子得到的UPS 谱也被标识出来。
- 这些线型对应的光子能量的相对强度如下：

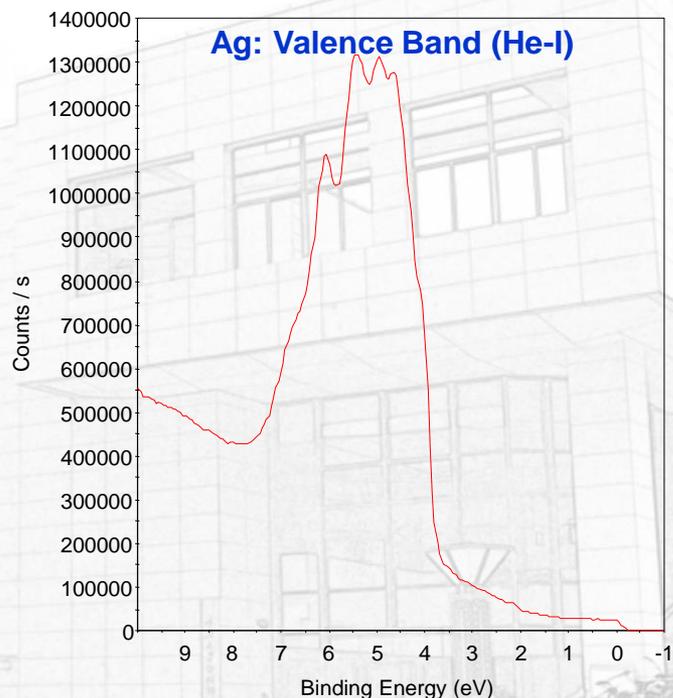
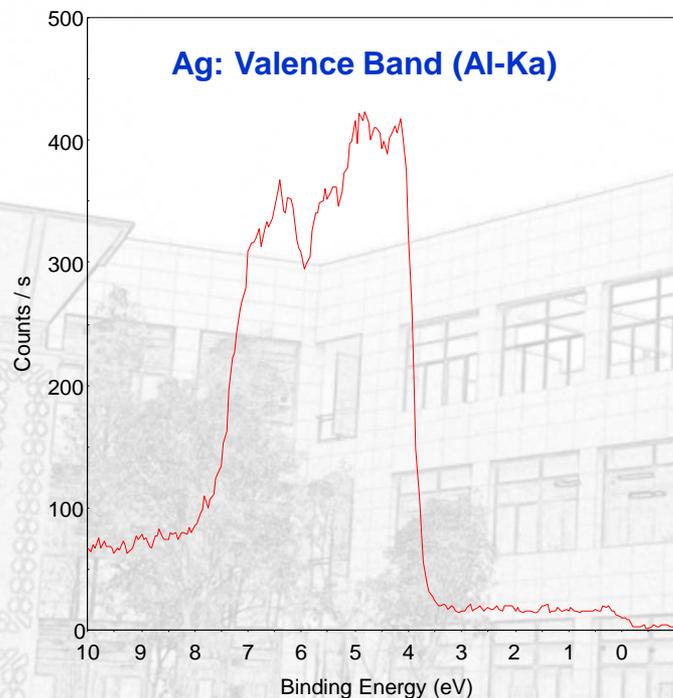
He-I 的UPS 谱和Ag的费米边



HeI α	97.7%
HeI β	1.9%
HeI γ	0.4%
HeI δ	0.2%

利用UV灯和X光得到的Ag价态谱比较

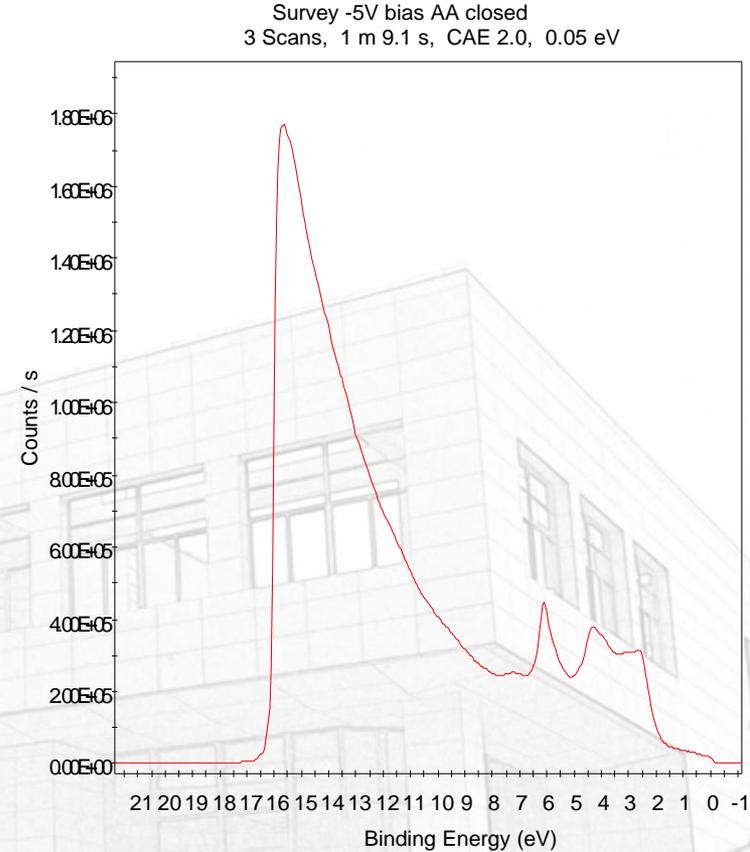
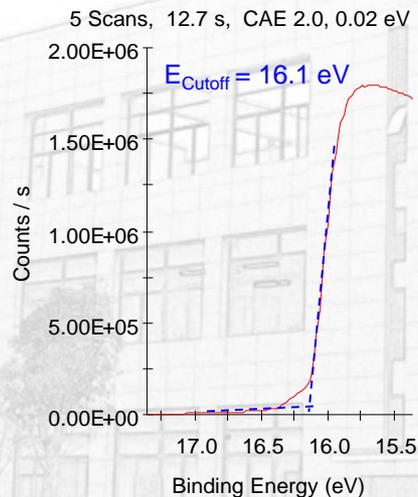
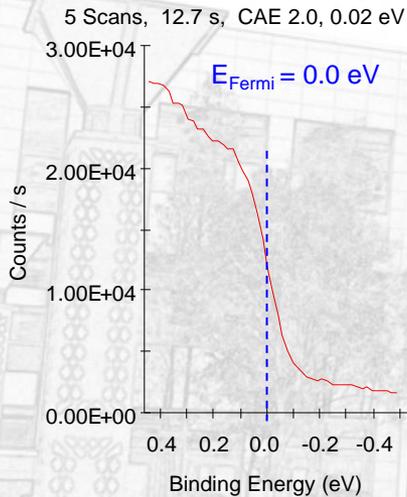
- 材料的价态谱既可以利用UPS得到，也可以在测量XPS时测得。而相比来说，XPS（左侧）到的谱信号强度比较弱，需要很长的时间才能得到信噪比好的谱。
- 而UPS得到的价态谱强度要大得多，要高3、4个数量级，这是因为低能电子相对于21.2eV的电子有更大的光电离截面。因此采谱时间更快，同时UPS有高的能量分辨率，可以清楚分辨一些比较精细的feature。



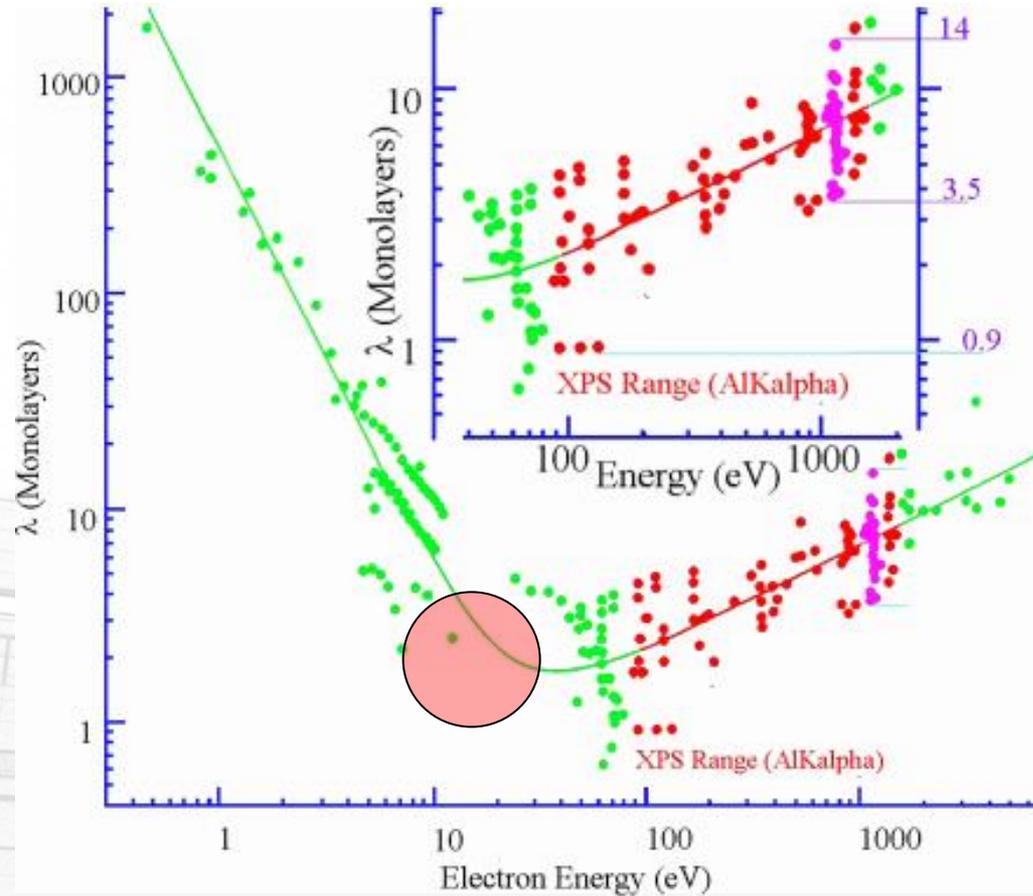
标准金样品的UPS谱图分析

- 一般需要对样品进行加负偏压处理，可以帮助我们分析材料的功函数；同时加偏压，可以增强电子计数率，特别是二次电子部分。
- 从右图的谱中我们可以看到Au的UPS在8eV以后开始剧烈上升，表明有比较强的二次电子。
- 高分辨率的费米边谱和二次电子阶段谱可以进一步帮助我们得到材料的功函数：

$$\Phi = h\nu - (E_{\text{Cutoff}} - E_{\text{Fermi}}) = 5.1 \text{ eV}$$



UPS的表面敏感性



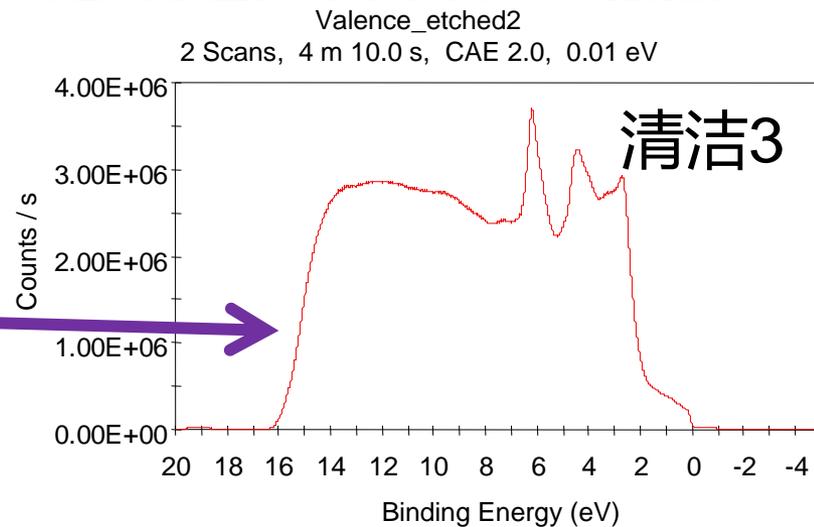
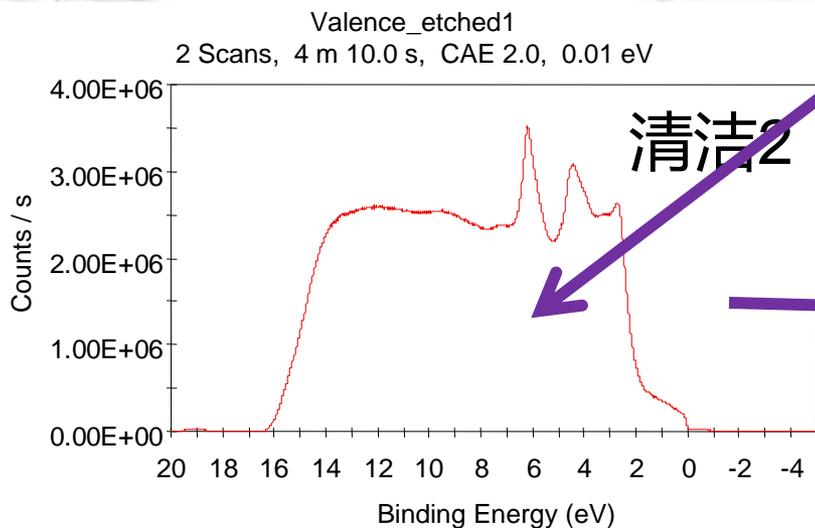
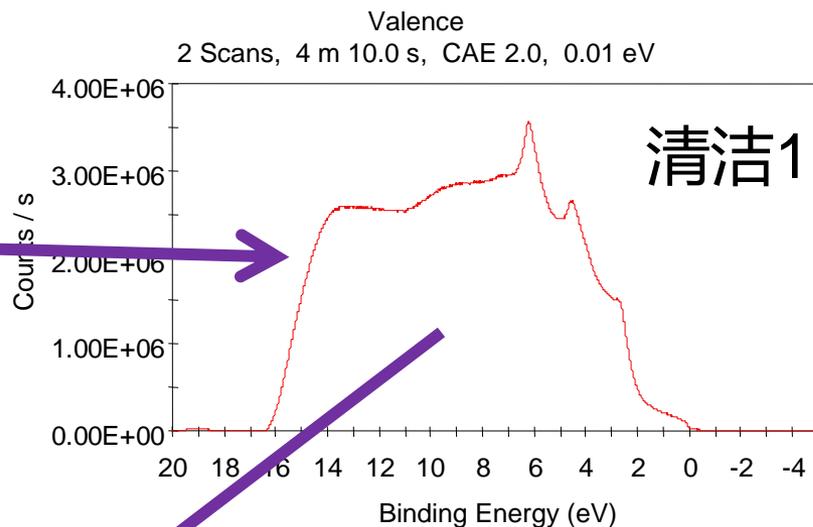
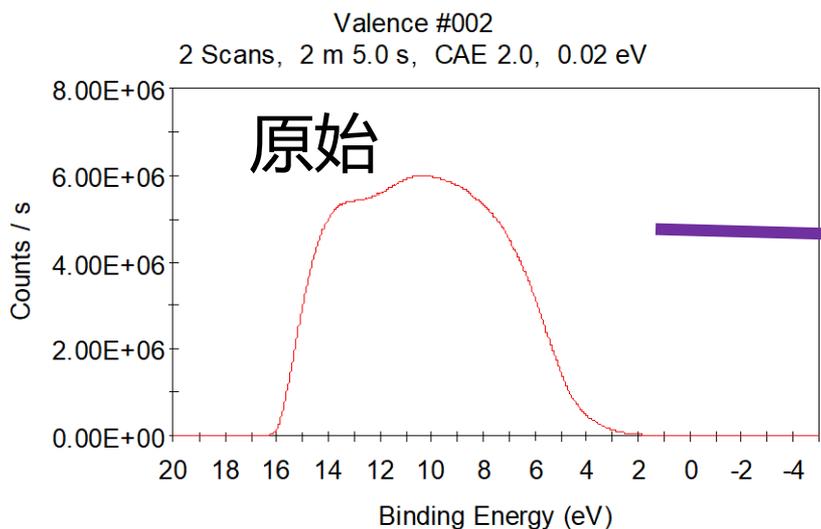
XPS 电子信息来源

10nm ~30个原子层

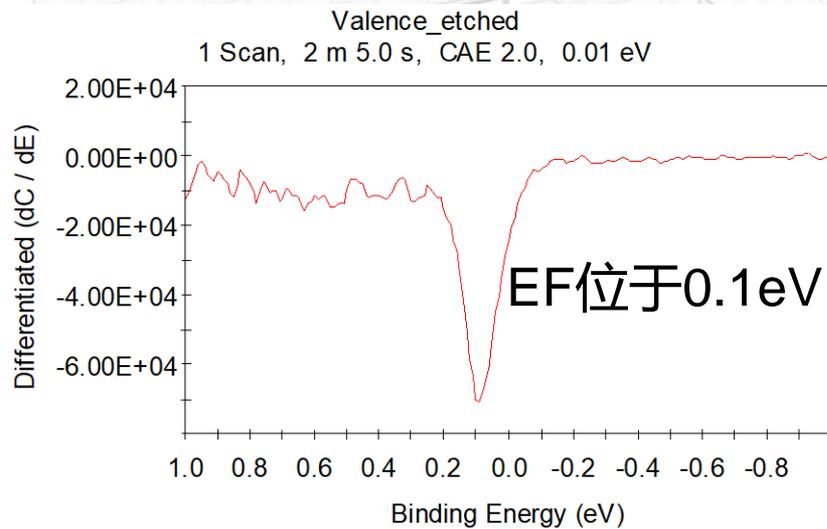
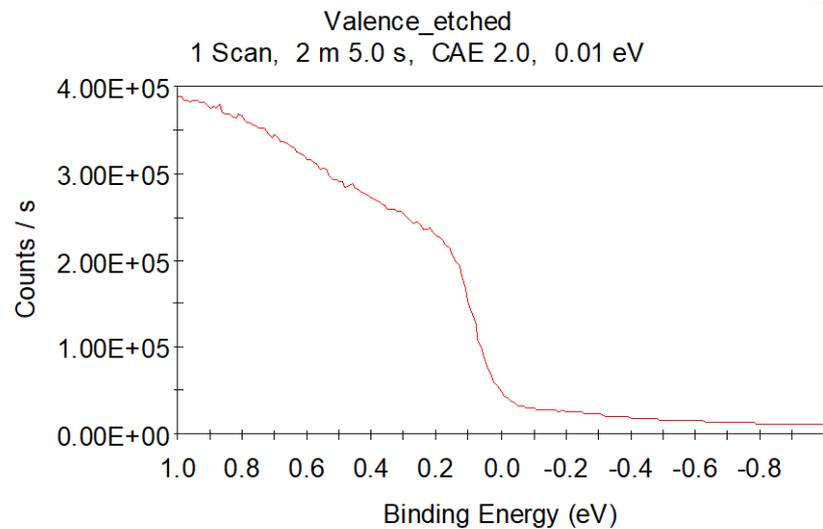
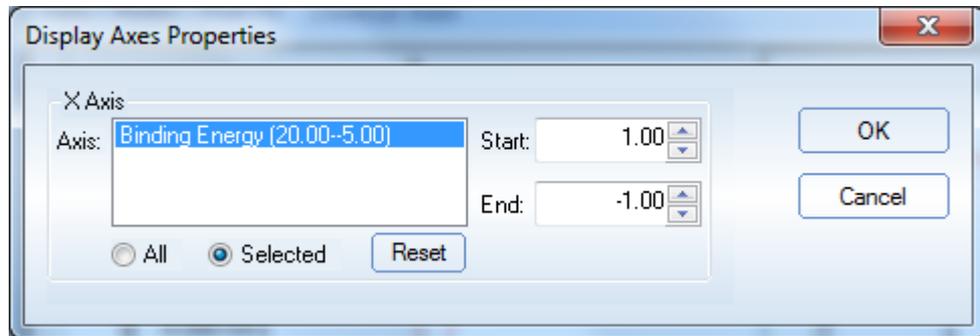
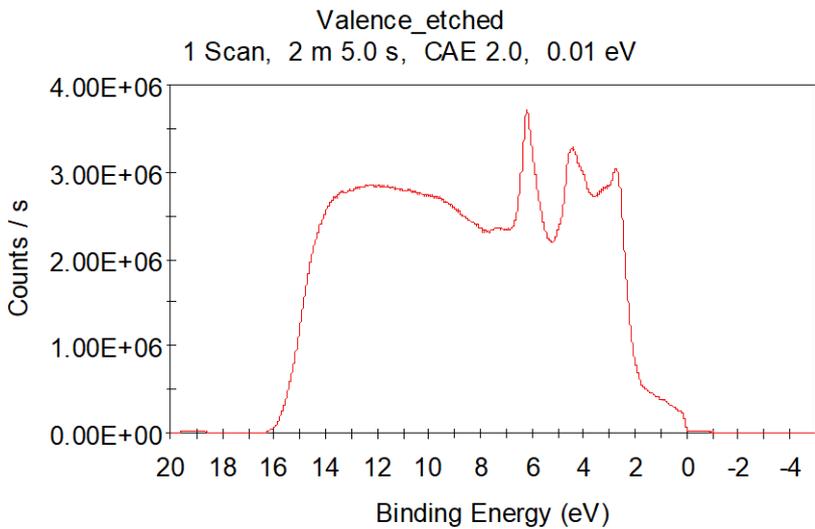
UPS相比于XPS更加**表面敏感**

~10个原子层

UPS的表面敏感性——清洁前后Au的价带谱结构



费米边



计算截止边的小程序



WF

WF calculator.xlsx - Microsoft Excel

Home Insert Page Layout Formulas Data Review View Acrobat

Clipboard: Cut, Copy, Paste, Format Painter

Font: 宋体, 11, Bold, Italic, Underline, Text Color, Background Color, Font Face, Font Size

Alignment: Wrap Text, Merge & Center

Number: General, Percentage, Decimals

Styles: Conditional Formatting, Format as Table, Cell Styles

Cells: Insert, Delete, Format

Editing: AutoSum, Fill, Clear, Sort & Filter, Find & Select

M11

	A	B	C	D	E	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		
7																		
8																		
9																		
10																		
11																		
12																		
13																		
14																		
15																		
16																		
17																		
18																		
19																		
20																		
21																		
22																		
23																		
24																		
25																		
26																		
27																		
28																		

Paste cut-off data to yellow box
Enter maximum from differentiated data in blue box (as f

Result

eV

Kinetic Energy (eV)

WF Calculator Sheet2 Sheet3

Ready 100%

计算截止边的小程序

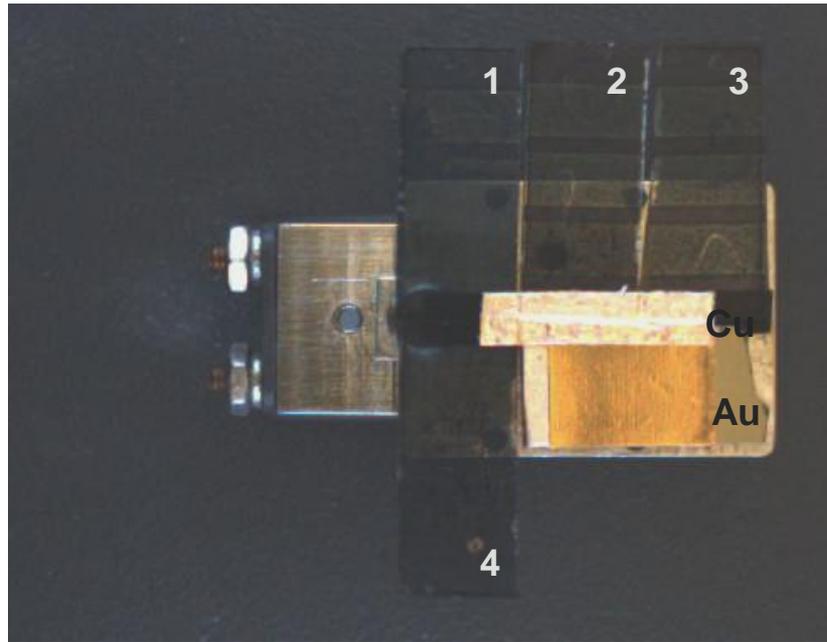
Binding Energy (E) eV	Counts / s
10	215497
9.99	217011
9.98	216613
9.97	214842
9.96	215580
9.95	214314
9.94	217153
9.93	214232
9.92	210254
9.91	210771
9.9	212956
9.89	211479
9.88	207733
9.87	210531
9.86	208332
9.85	205079
9.84	205736

计算得到的截止边
位于6.27eV

功函数计算

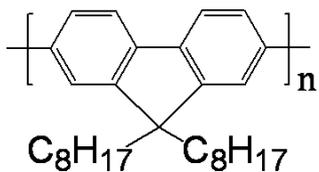
$$\Phi = h\nu - (E_{\text{Cutoff}} - E_{\text{Fermi}}) = 21.2 - (9.75 + 6.27) = 5.2\text{eV}$$

镀膜样品UPS测试制样图

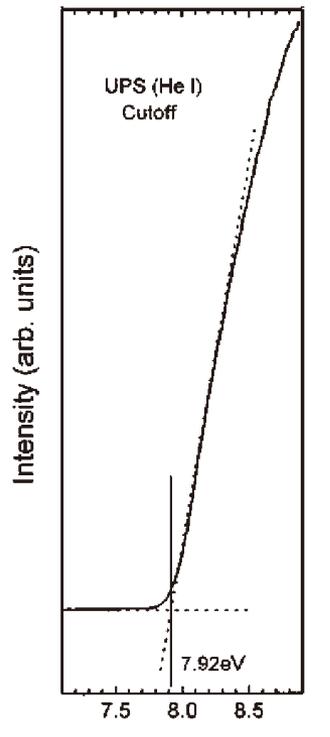
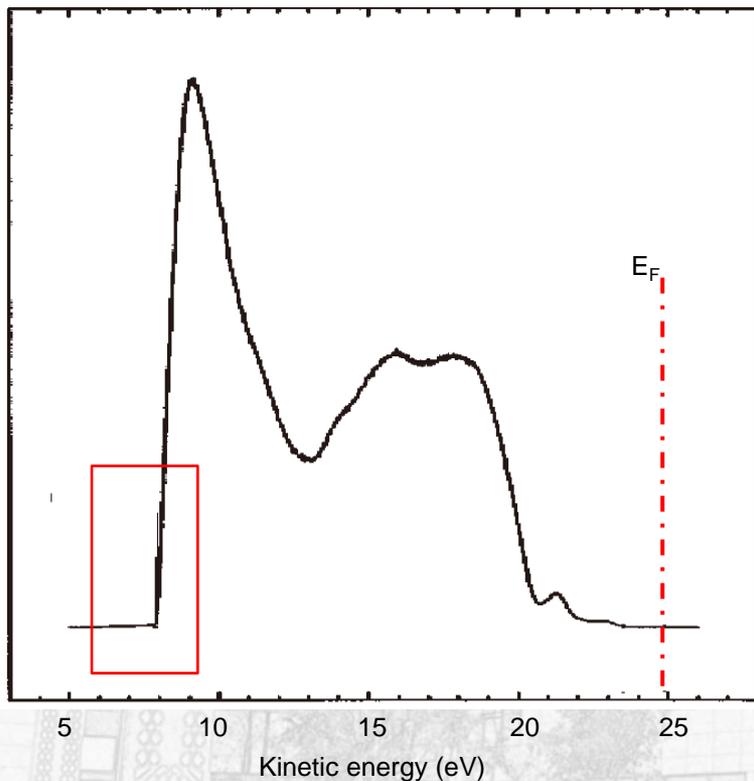


4个样品的表面与Au通过铜箔导电胶带连接在一起，保证这些样品的上表面电势相等。用Au标定费米面位置。

UPS 分析PFO OLED薄膜的功函数



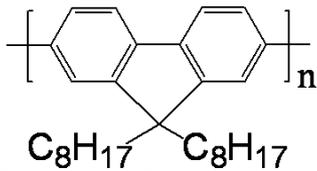
PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))



- $E_F = 24.85 \text{ eV}$
- 非弹性电子截止边 = 7.92 eV
- 功函数 = $21.2 \text{ eV} - (24.85 \text{ eV} - 7.92 \text{ eV}) = 4.3 \text{ eV}$

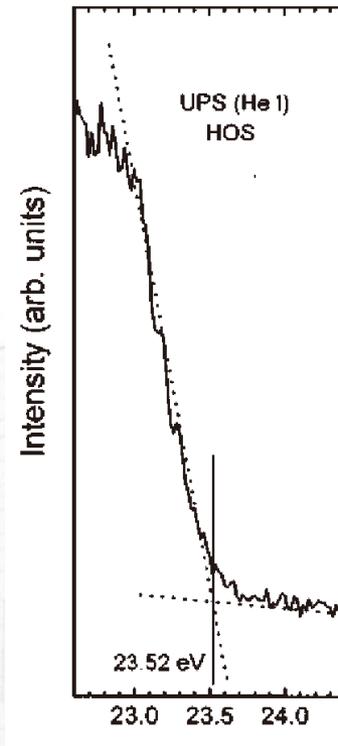
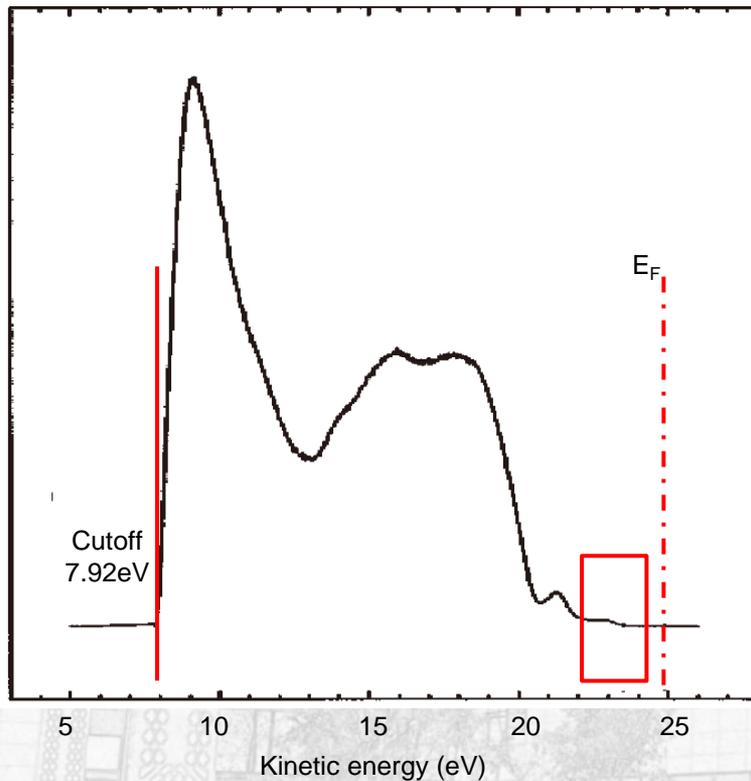


UPS 分析PFO OLED薄膜的能带结构



PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

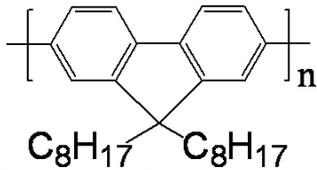
■ UPS 分析PFO OLED薄膜



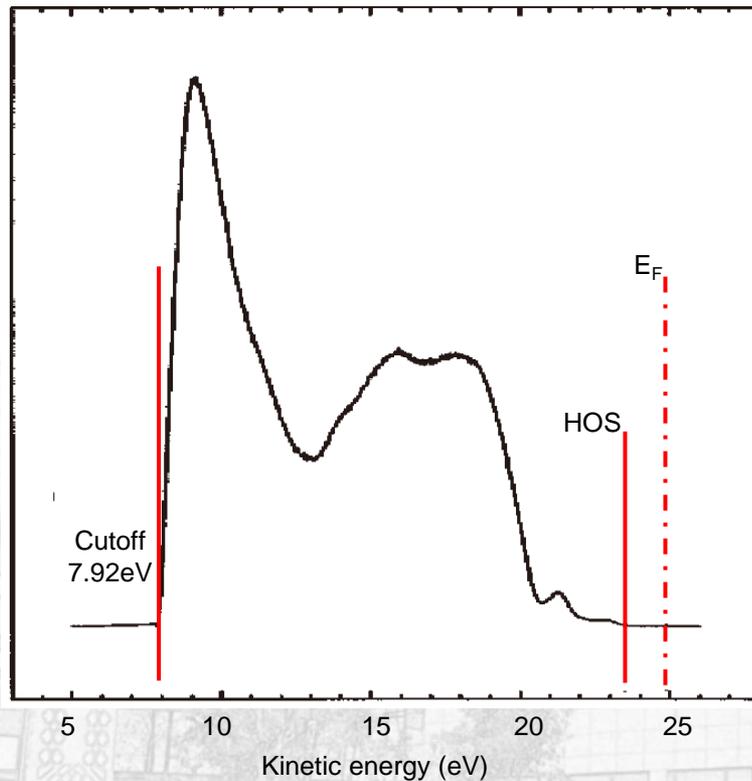
- $E_F = 24.85$ eV
- 非弹性电子截止边 = 7.92 eV
- 功函数 = 4.27 eV
- 最高占据态 (HOS) = 23.52 eV



UPS 分析PFO OLED薄膜的能带结构

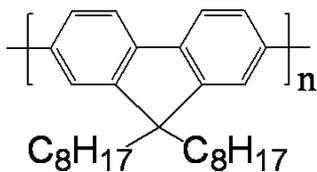


PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

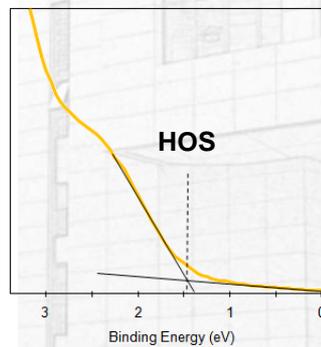
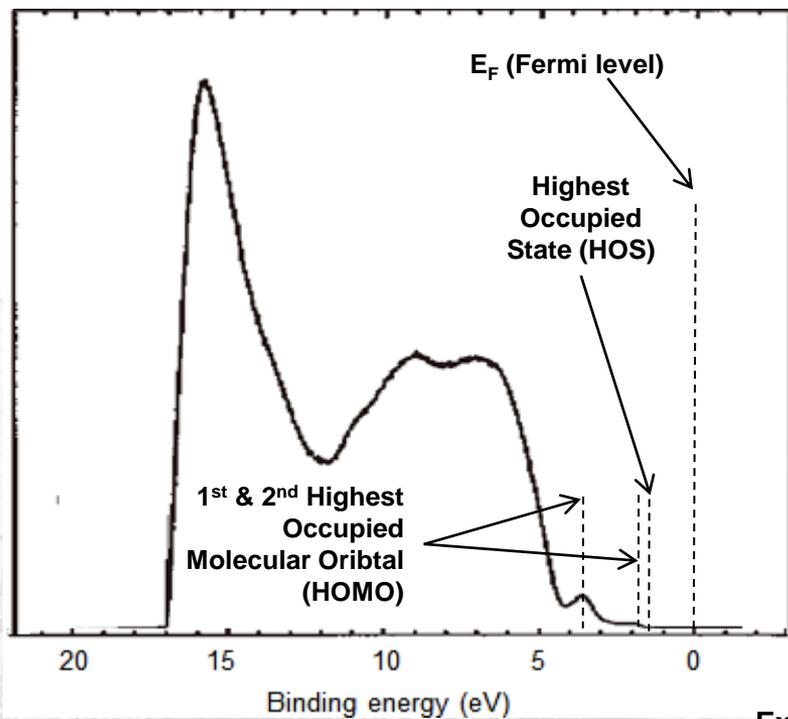


- $E_F = 24.85 \text{ eV}$
- 非弹性电子截止边 = 7.92 eV
- 功函数 = 4.27 eV
- 最高占据态 (HOS) = 23.52 eV
- 离化能 = $21.2 \text{ eV} - (23.52 \text{ eV} - 7.92 \text{ eV}) = 5.62 \text{ eV}$





PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

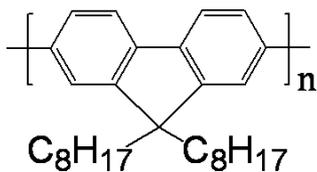


Expanded HOS region of UPS data for PFO

■ UPS 分析PFO OLED薄膜

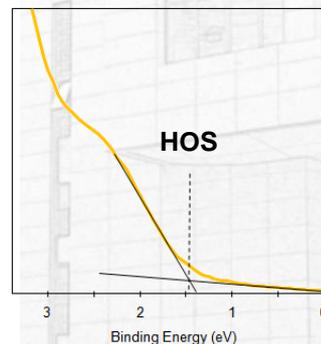
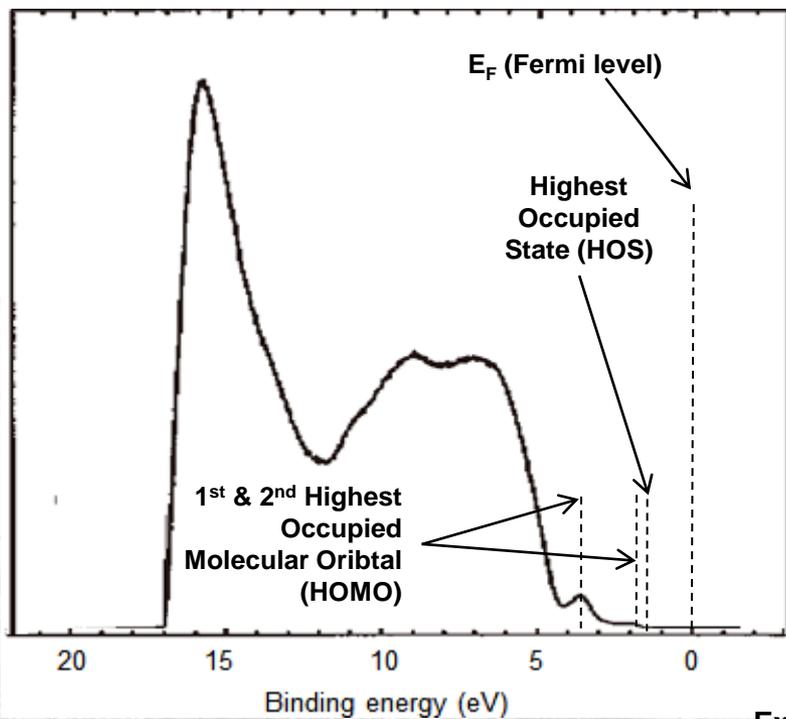
- $E_F = 0 \text{ eV}$
- 功函数 = 4.27 eV
- 最高占据态 (HOS) = 1.4 eV
- 最高占据轨道 = 1.8 eV
- 2nd最高占据轨道 = 3.5 eV



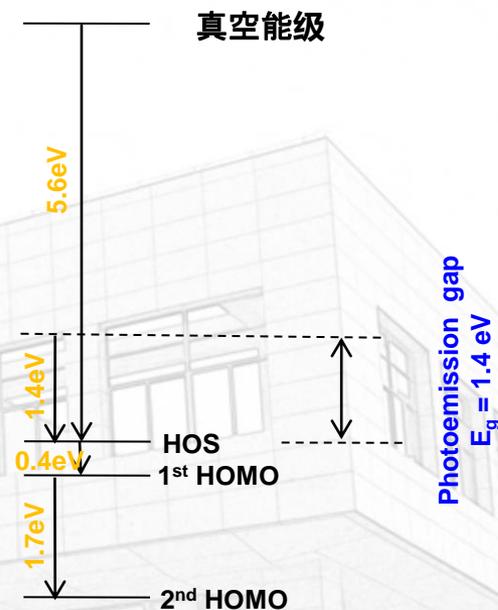


PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

■ UPS 分析PFO OLED薄膜



Expanded HOS region of UPS data for PFO

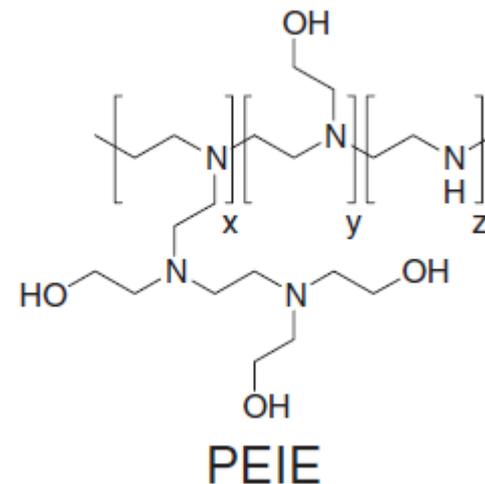


UPS信息

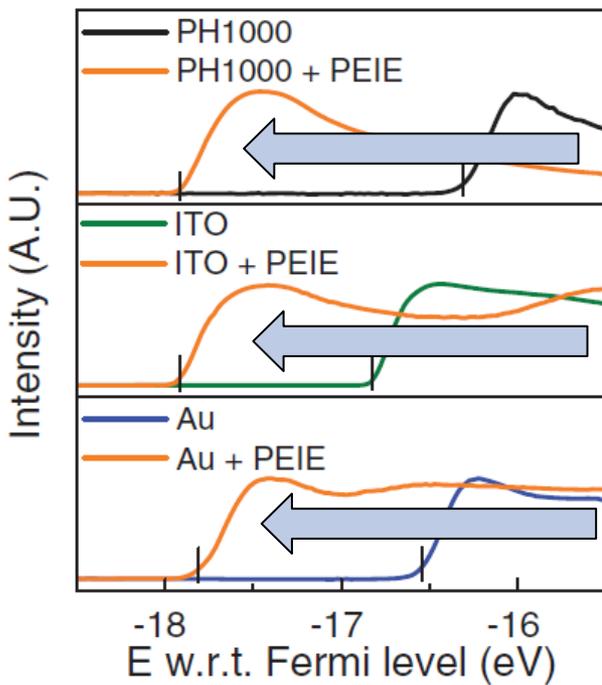


使用UPS测量材料改性前后的功函数 Φ

一个普适方法来获得低功函数的有机电极材料



B 二次电子截断边发生移动



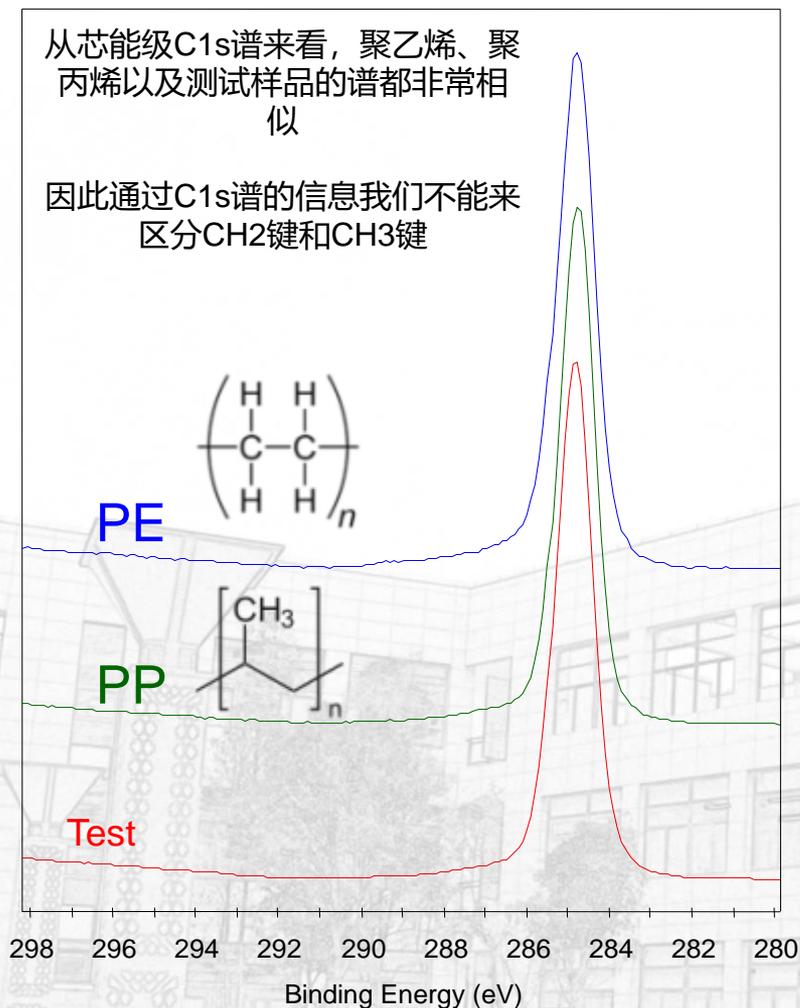
ITO/PEIE材料相对于未镀膜样品的功函数改变

UPS分析共混聚合物

C1s 谱比较

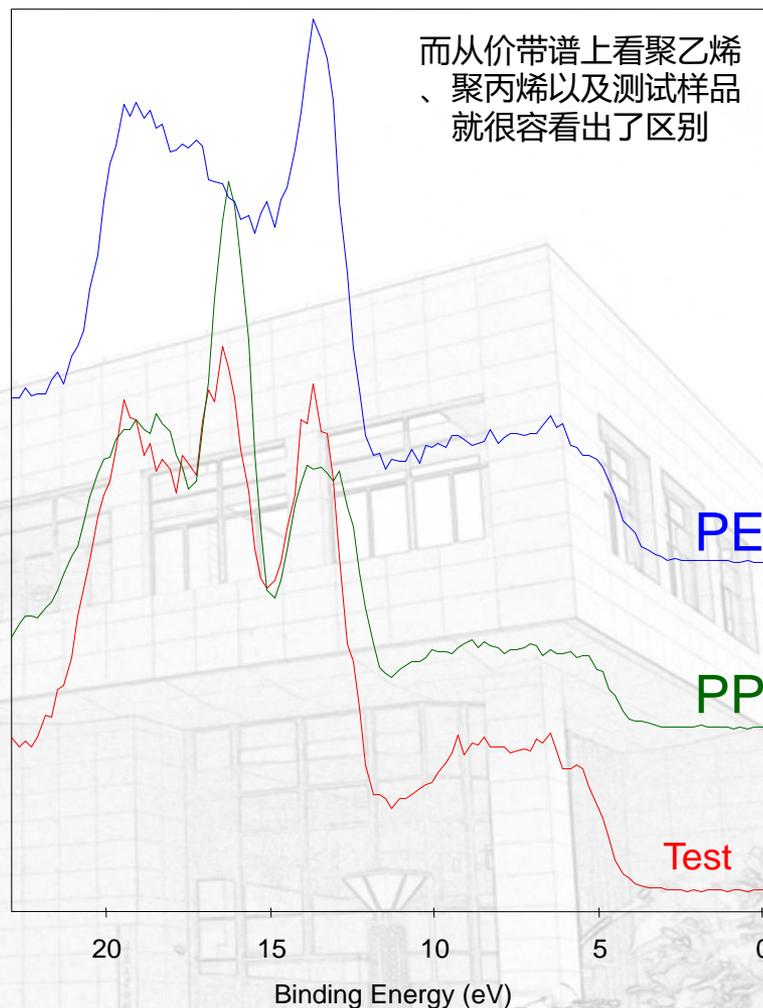
从芯能级C1s谱来看，聚乙烯、聚丙烯以及测试样品的谱都非常相似

因此通过C1s谱的信息我们不能来区分CH2键和CH3键



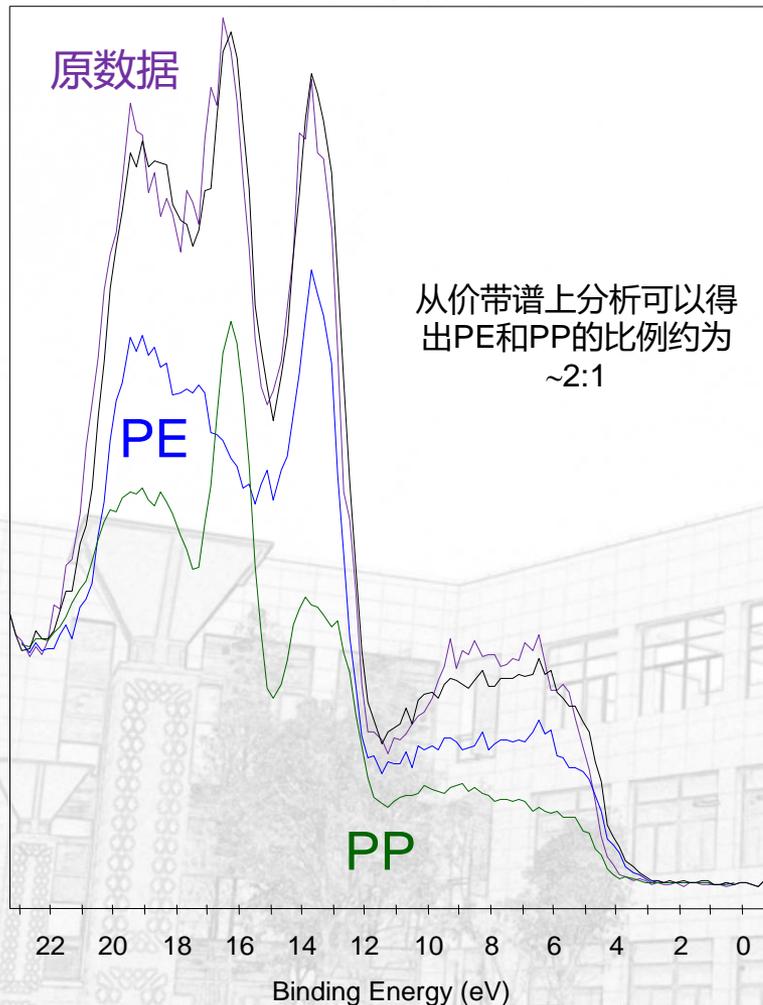
价带谱比较

而从价带谱上看聚乙烯、聚丙烯以及测试样品就非常容易看出了区别



UPS分析共混聚合物

价带拟合



• 价带分析

- 测试样品得到的XPS价带谱以及聚乙烯和聚丙烯标准样品的价带谱
- 测试数据通过使用两种标准样品的标准价带谱来进行最小二乘法拟合
 - 得到了很好的拟合结果，而且结果表明测试样品是聚乙烯和聚丙烯的混合物，是他们的函数
- 而且从图谱拟合可以得到PE和PP的比例约为2: 1

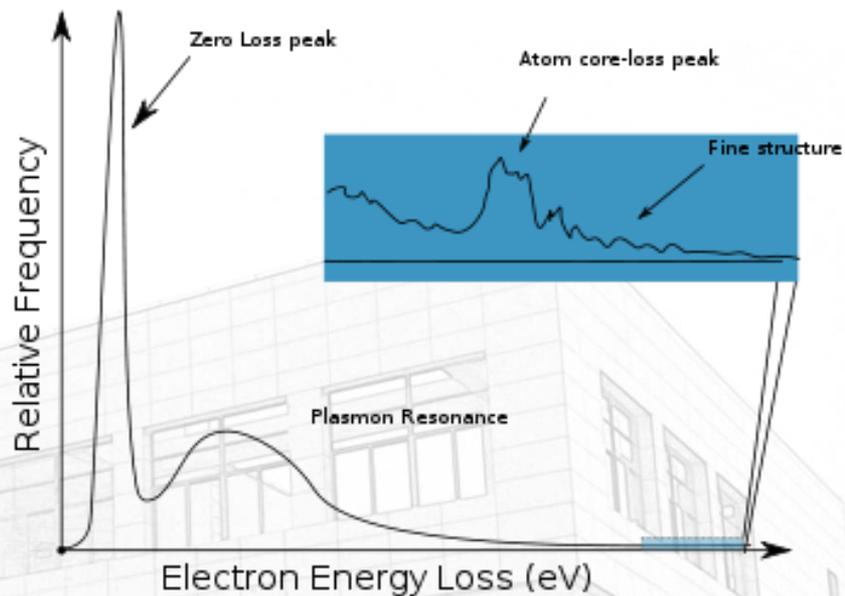
二、反射电子能量损失谱(REELS)

- I: REELS的原理和功能
- II: REELS的应用举例



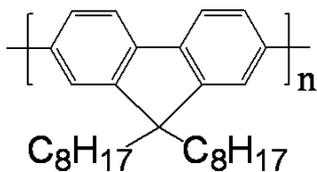
REELS基本原理

- 已知能量的电子发射到样品表面
- 部分电子发生非弹性碰撞，转移能量给材料
- 这部分能量用于激发材料的声子，电子带间跃迁，内壳层的离化等，这些结果的合理解释一般需要第一性原理计算的配合。



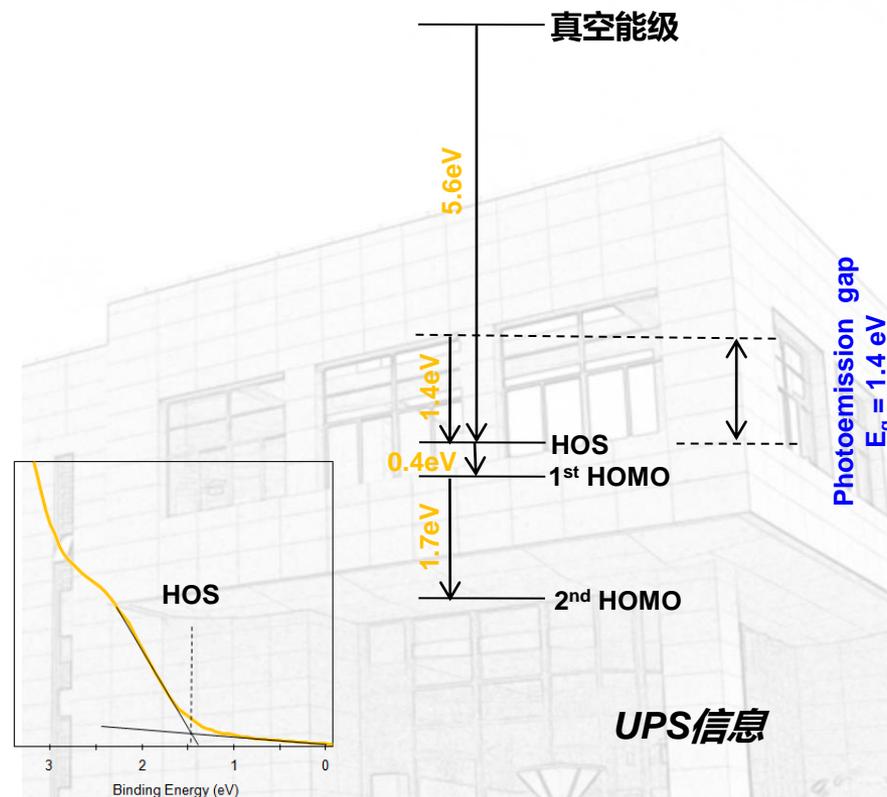
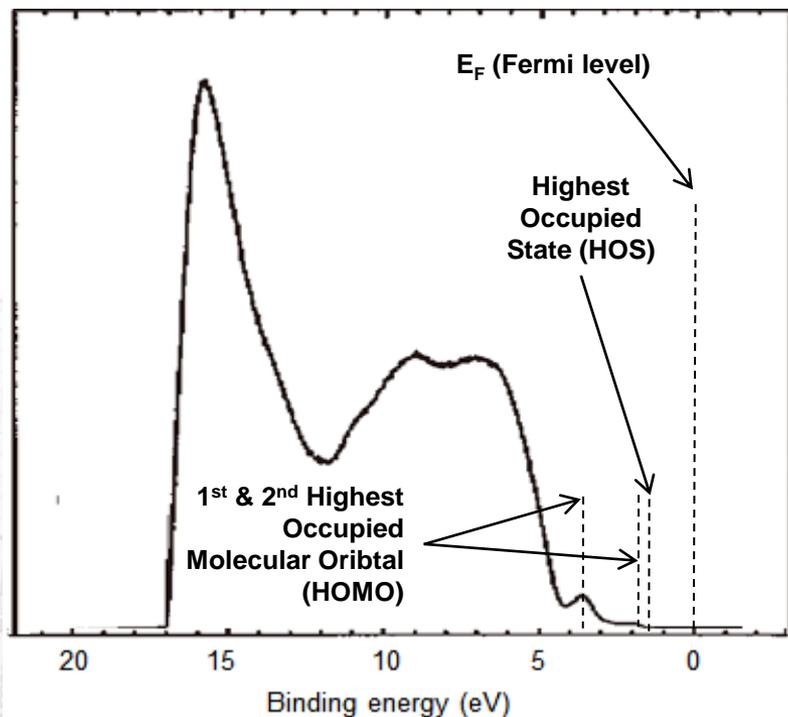
电子能量损失谱





PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

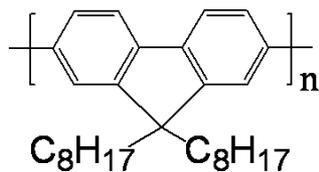
UPS 分析PFO OLED薄膜



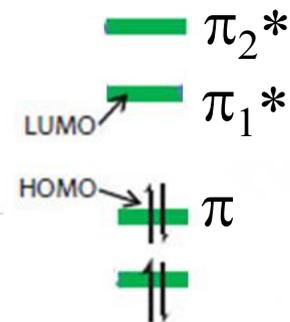
Expanded HOS region of UPS data for PFO

UPS信息





PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))



OLED 薄膜

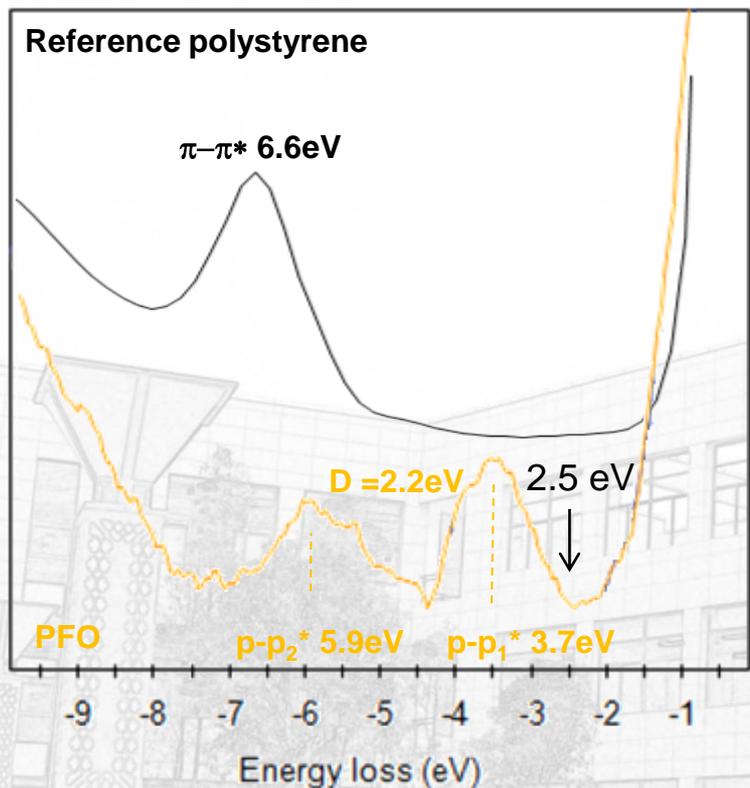
REELS 分析 PFO 薄膜

1. 聚苯乙烯材料的REELS 谱显示因为 π-π* 跃迁引起的能量损失峰位置在6.6eV

a. 对应于单一的芳香碳水化合物

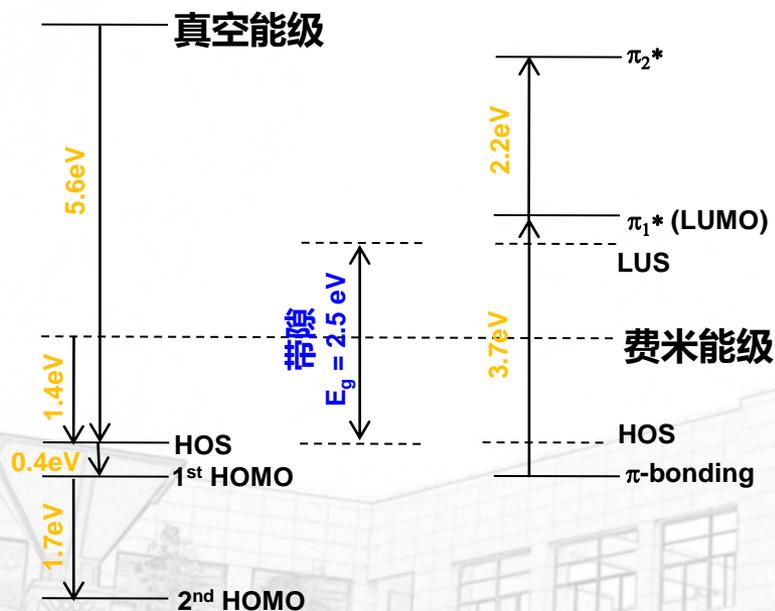
2. 而PFO材料的REELS谱显示了两个 π-π* 的能量损失峰

a. 对应于两个芳香碳成键环境(5 / 6元环)



REELS analysis of PFO and polystyrene films





UPS信息

REELS 信息

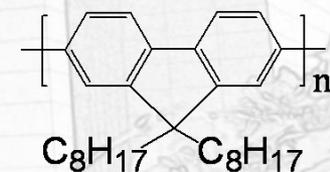
Valence band (electronic structure) diagram for PFO using REELS and UPS data

OLED 薄膜

PFO的能级分布图

结合 REELS 和 UPS 数据

1. 利用250Xi系统的两种技术结合
2. 建立了PFO材料的能级分布图
3. 揭示了材料价带和导带的电子结构
4. 测量材料的能隙 (HOS 和 LUS的能量差)
5. π_1^* 对应于最低未占据能级(LUMO)
6. PFO的能隙, $E_g = 2.5 \text{ eV}$



PFO

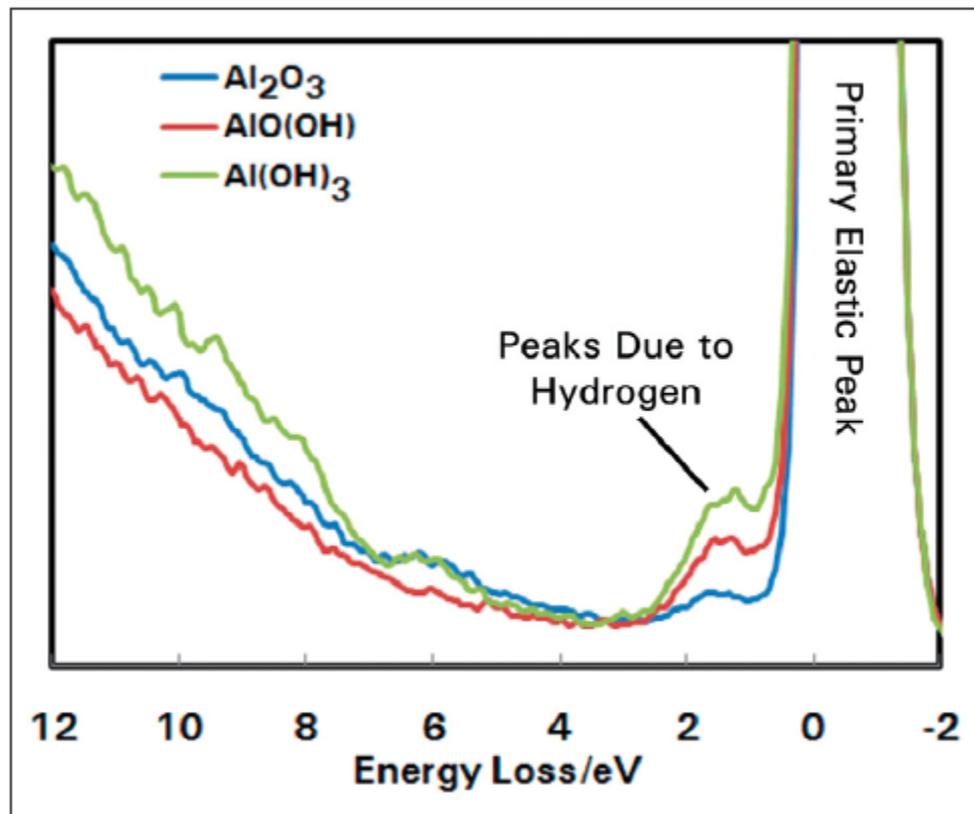


REELS技术用于材料中的H元素定量

REELS技术被广泛用于分析材料中H元素的浓度，是XPS技术分析测量材料元素浓度的一个重要补充。

当材料中有氢元素的时候，通过软件进行对得到的REELS谱的零能损失峰进行谱重拟合分析，就可以直观地得到氢元素在这个材料中的浓度信息。

如图所示，对一系列含氢材料进行REELS测量计算的H浓度结果和实际材料的理论预期值相当的一致。



Sample	Expected H Concentration/at%	Measured H Concentration/at%
Al_2O_3	0	9
$\text{AlO}(\text{OH})$	25	29
$\text{Al}(\text{OH})_3$	43	40



H元素定量

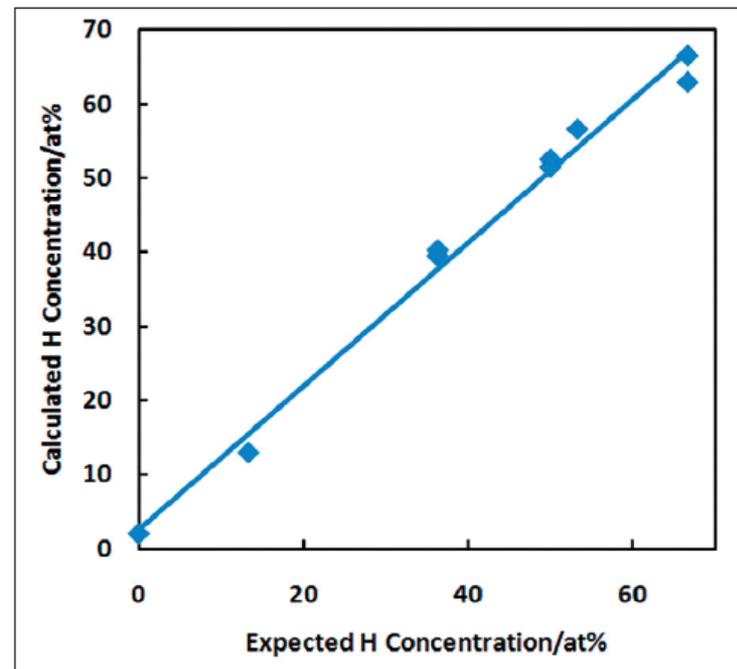
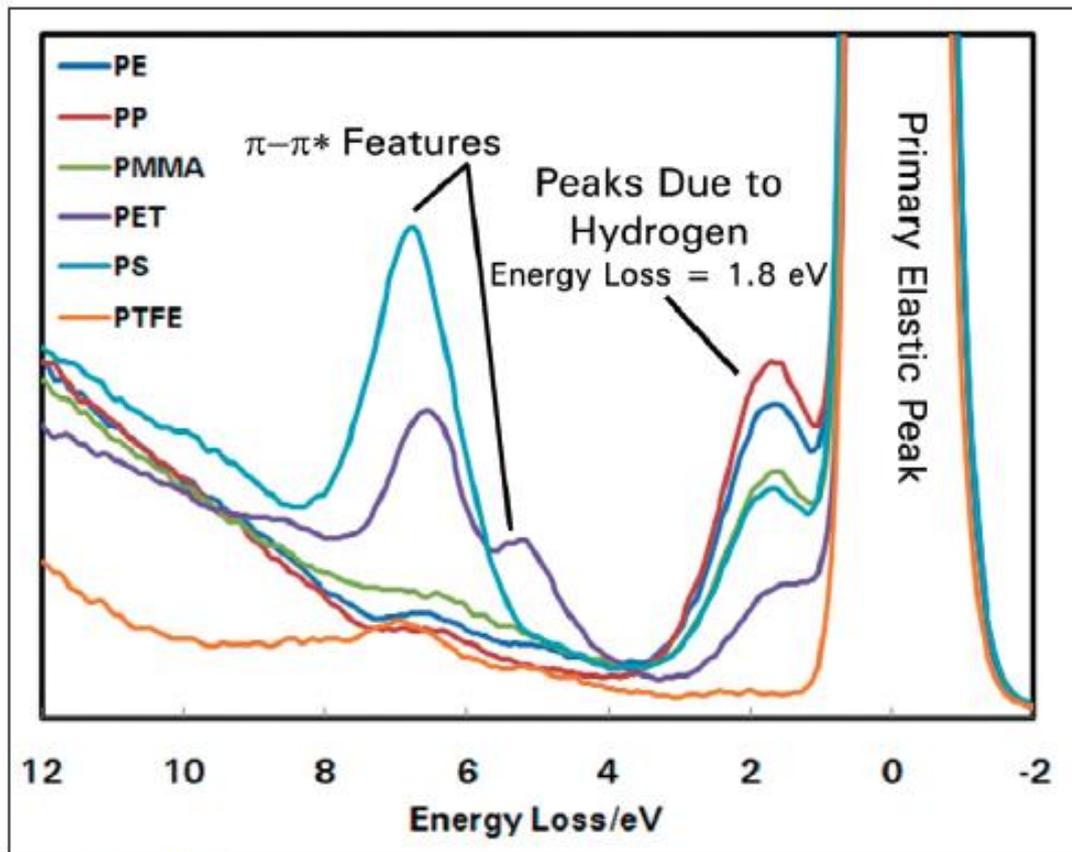


Figure 3: REELS spectra from a series of polymers



三、离子散射谱(ISS)

- I: ISS的原理和功能
- II: ISS的应用举例



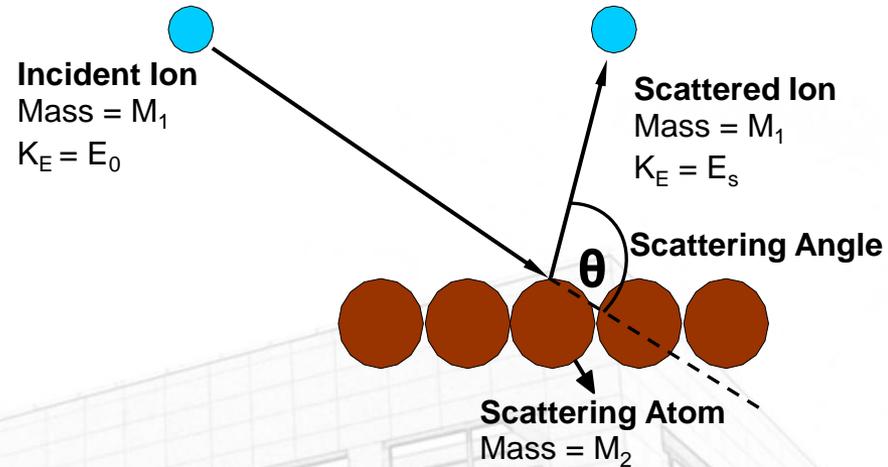
ISS基本原理

- 已知能量离子 (He+, Ar+) 入射到材料表面.
- 通过研究离子所损失的能量来探测材料表面的原子质量.
- 离子的德布罗意波长特别短, 因此该技术更表面敏感, 1-2个原子层.

原理公式:

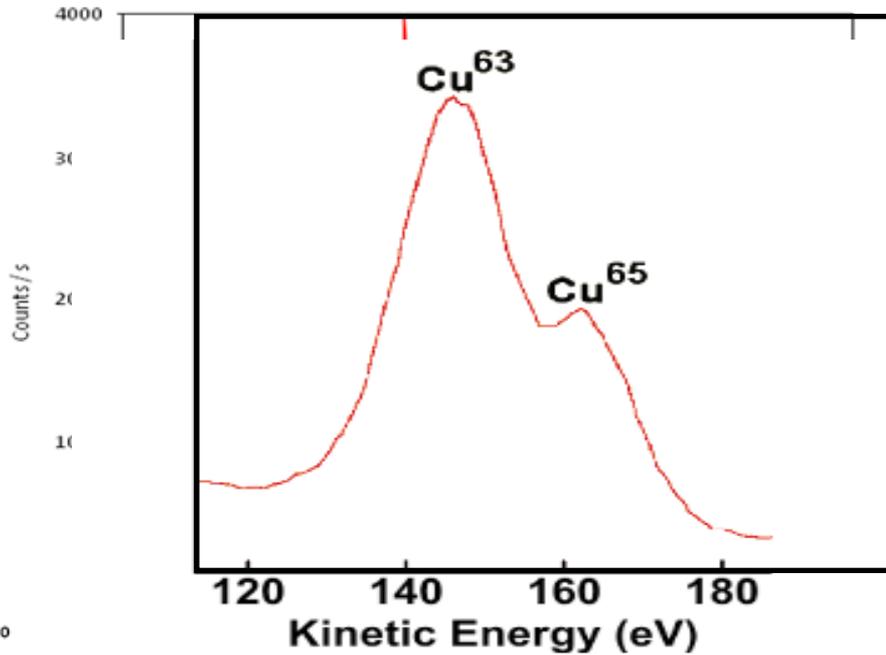
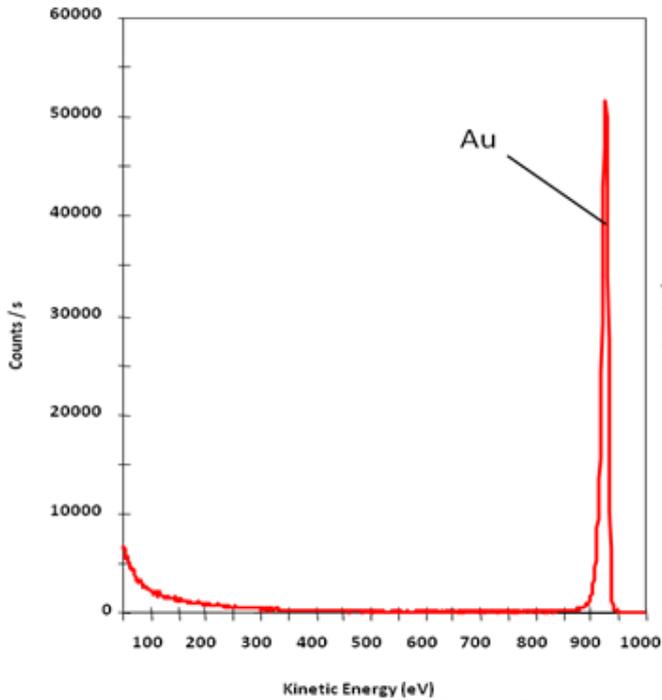
根据弹性碰撞的动量、能量守恒

$$\begin{aligned} E_0 &= E_s + E_2 \\ P_0 &= P_s + P_2 \end{aligned}$$



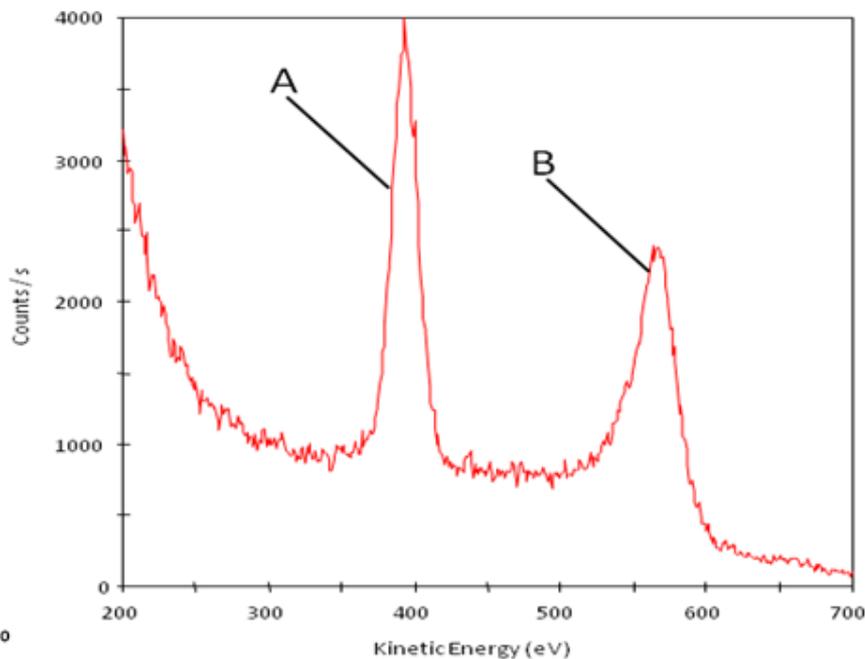
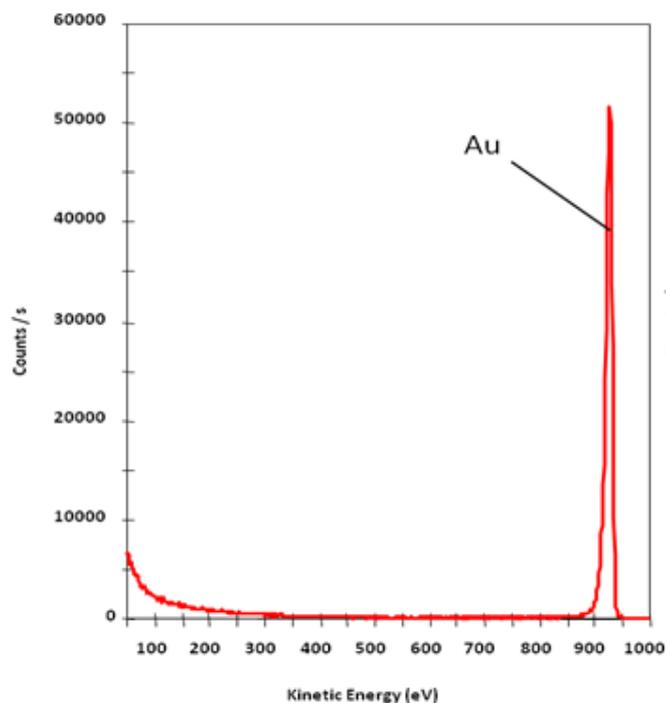
$$\frac{E_s}{E_0} = \left[\frac{\cos\theta \pm \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2\theta \right]^{1/2}}{1 + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)} \right]^2 \quad (1)$$

ISS用于材料表面的元素成分鉴别（同位素鉴别能力）



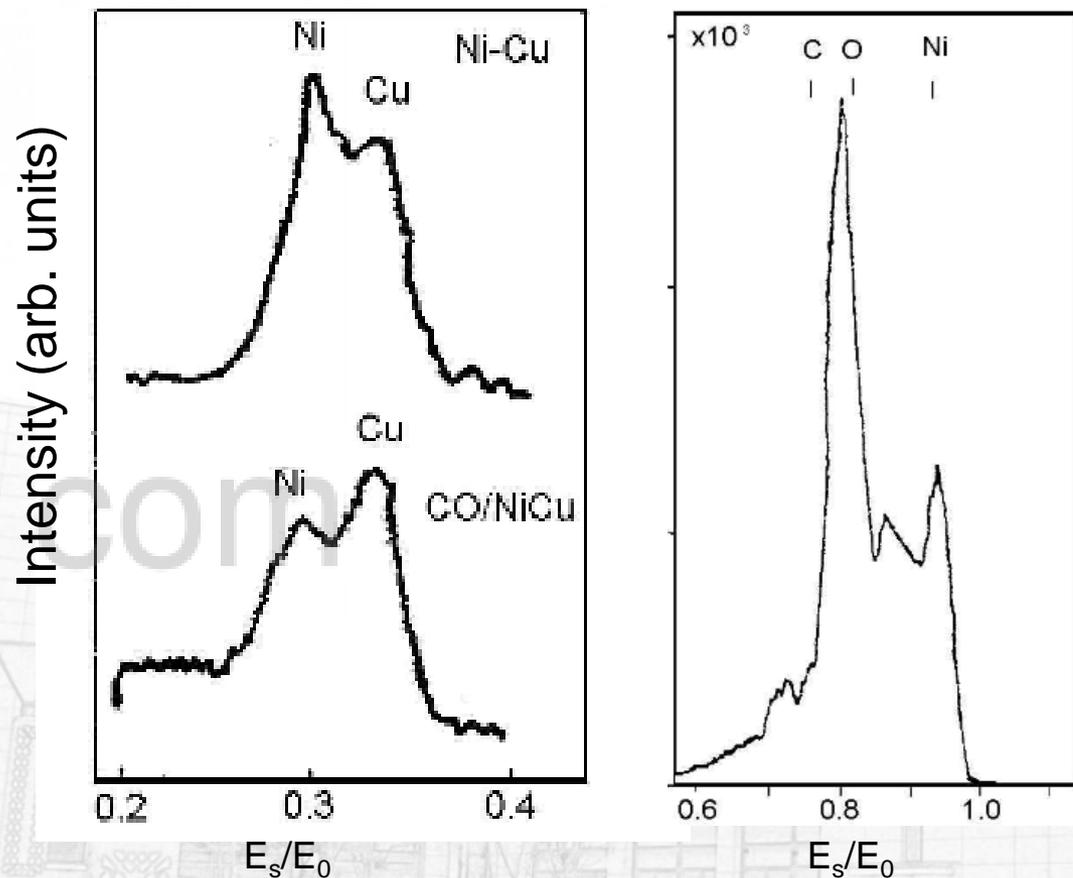
ISS元素鉴别 (质量鉴别)

如下图左所示，是标准金材料的ISS谱，而图右所示是未知材料的ISS谱，图中两个能量位置的峰分别对映质量数为16 (A) 和32 (B) 的原子信息，即对应于O和S元素。



应用：合金表面分析

ISS分析样品最表面1-2层的原子信息，因此ISS对样品的表面污染更敏感。

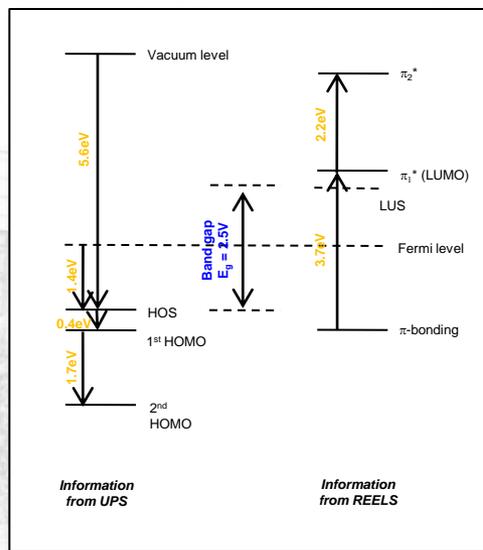
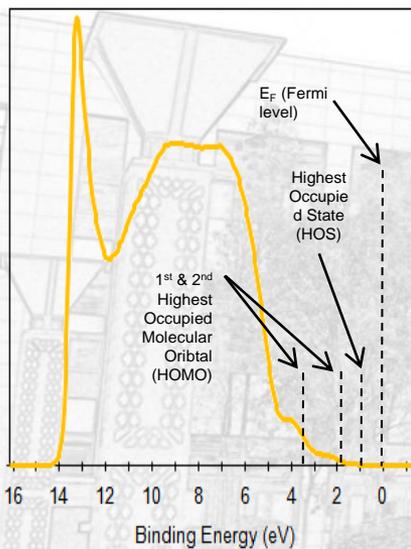
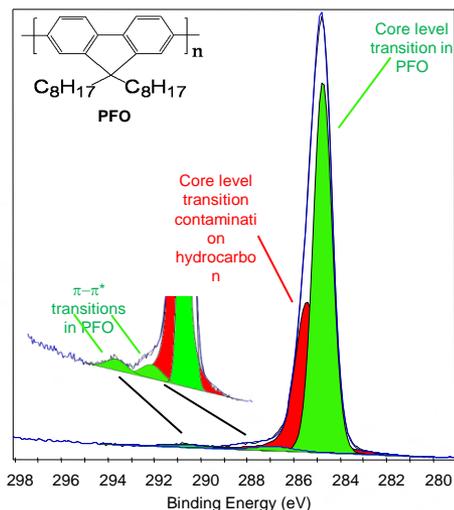
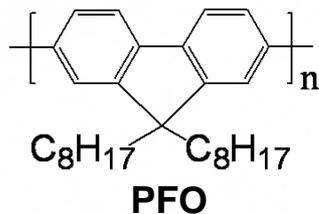


暴露在CO气氛下的Ni-Cu 合金

可以看到CO分子优先结合在Ni原子上。

可以看到CO分子在表面上以竖直站立结合，并且O原子朝外

案例：OLED薄膜



Valence band (electronic structure) diagram for PFO using REELS and UPS data

实际问题

- OLED提供了强大的显示器解决方案
 - 高节能、安全便携
- 生产高质量、高效的OLED器件
 - PFO拥有比较大的光学能隙
 - 精细优化其化学性能可以调控其电学性质

解决方案

- 多技术结合分析研究PFO的价带电化学信息
 - 高能量分辨率XPS检测分析
 - UPS结合REELS分析价带谱

小结

- XPS用以检测原材料PFO的纯度
- UPS技术得到重要的电子结构信息
- 多技术联合得到材料的能级结构分布
- 这些信息用于反馈工艺以改进材料能隙大小以及半导体类型

拓展功能和应用回顾

- 价态谱信息
- 一些共混物材料中的物质成分
- 功函数信息
- 结合REELS可以得到价带、导带相对于Fermi能级的分布
- ISS可以用于元素成分鉴别

