研究报告(159 ~ 164)

XPS 分析绝缘样品中磁透镜对中和效果的影响研究

冯 婷[1],冯根生[1],祁成林[1],杨 彬[2]
(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083;
2. 岛津企业管理(中国)有限公司,辽宁 沈阳 110001)

摘要:以绝缘样品聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)为 X 射线光电子能谱(XPS)分析测试对象,探讨了使用不同的 X 射线源作为激发源时,磁透镜对荷电中和系统中和效果的影响. 试验结果表明,当使用单色化 Al Kα 为激发源时,磁透镜对荷电中和器的中和效果没有显著影响. 而使用非单色化双阳极 Mg Kα 为激发源,磁透镜开启时才能得到良好的荷电中和效果,磁透镜关闭时所测谱峰会因荷电效应而发生峰形畸变.

关键词:X 射线光电子能谱;绝缘样品;磁透镜;荷电中和;X 射线源
中图分类号: TH 838 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-3757(2016)03-0159-06
DOI:10.16495/j.1006-3757.2016.03.006

Effect of Magnetic Lens on Neutralization for Insulating Sample in XPS

FENG Ting [1], FENG Gen-sheng [1], QI Cheng-lin [1], YANG Bin[2]
(1. *School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*;
2. *Shimadzu Corporation, Shenyang* 110001, *China*)

Abstract: The charge compensation plays an important role in the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis for the insulating sample. According to the different X-ray sources used in XPS, the magnetic lens had different effect on the charge compensation for the insulating sample PET. The results showed that, magnetic lens has no obvious effect on the charge compensation when using a monochromatic Al Kα X-ray Source. When a non-monochromatic dual anode Mg Kα X-ray Source is used, good results in the use of magnetic lens are obtained.

Key words: X-ray photoelectron spectroscopy; insulating sample; magnetic lens; charge compensation; X-ray source

X 射线光电子能谱(XPS)作为一种精密的表面分析技术,以其灵敏度高、破坏性小、制样简单等优点及定性准确、能够分析材料表面元素组成及元素化学价态的特点而广泛应用于科学研究和企业中. XPS 技术的理论基础源于德国物理学家赫兹于 1887 年发现、由爱因斯坦提出的光电效应,使用具有特征波长的软 X 射线(常用射线源 Mg Kα 或 Al Kα) 照射样品表面可将其中内层电子激发出来成为光电子. 这些光电子的能量具有高度特征性,通过检测器检测光电子的动能和光电子的数量,就可以得到样品表面元素的化学状态及含量[1-3].

XPS 测试过程中,样品表面荷电问题总是无法避免[4-5],尤其对于导电性差的绝缘样品,表面正电荷无法被来自样品台的电子中和,使得样品表面的

收稿日期:2016-07-04; **修订日期**:2016-09-12.
作者简介:冯婷(1982-),女,博士,工程师,主要从事材料表面分析方面研究,Tel.:13811464563,E-mail:fengting@ustb.edu.cn.

正电荷逐渐聚集,从而形成荷电效应. 因此,当今商用的 X 射线光电子能谱仪都配备能够产生低能电子用于中和样品表面正电荷的荷电中和系统[6-7]. 与此同时,为了提高仪器灵敏度,XPS 仪器下方均设置一个磁透镜,用于对光电子进行聚焦,增大光电子的立体接收角,提高光电子信号的强度[8-13].

然而在实际测试过程中,我们发现磁透镜对荷电中和系统的中和效果有一定影响,有可能造成谱图异常,得到错误信息. 之前有学者研究磁透镜对 XPS 测试谱峰的影响[10-13],但是针对磁透镜对荷电中和系统影响的研究并未见报道. 因此,了解磁透镜对中和器中和效果的影响是正确进行 XPS 分析测试的重要保证. 本文着重探讨了 Axis Ultra^{DLD} 仪器在使用不同 X 射线源作为激发源时磁透镜对荷电中和器中和效果的影响,为今后的数据测试提供依据.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 Kratos 公司生产的 AXIS Ultra^{DLD} 型 XPS 仪. 绝缘样品使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET),由设备厂家提供的标准样品.

1.2 样品制备

取新鲜的 PET 薄膜样品剪为 1 cm×1 cm 大小,为了尽可能避免真空分析室内其他气体的挥发干扰,需使用 3M 公司生产的绝缘双面胶带,把 PET 样品直接固定于样品台上. 为保证 PET 样品表面新鲜并且尽量减少吸附污染,立即将样品台放置于 XPS 仪器的超高真空(基础真空度优于 6.7×10^{-6} Pa)分析室中,准备进行 XPS 测试.

1.3 测试条件

试验使用 AXIS Ultra^{DLD} 型 XPS 仪器. 该能谱仪在样品台下方设置有磁透镜,样品上方设置有荷电中和系统,分别使用单色化的 Al Kα 射线(能量 1 486.6 eV)及非单色化的双阳极 Mg Kα 射线(能量 1 253.6 eV)作为激发源. X 射线工作时分析室真空度低于 1.33×10^{-10} Pa. 分析过程中开启荷电中和系统,室温下测试.

使用单色化 Al Kα 射线为激发源时,Hybrid 模式下(磁透镜全部开启)分析面积为 700 μm×300 μm,FOV1 模式下(磁透镜部分开启)分析面积为 800 μm×800 μm,Electrostatic 模式下(磁透镜全部关闭)分析面积约 700 μm × 300 μm. 使用双阳极 Mg Kα 射线为激发源时,FOV1 模式下(磁透镜部分开启)分析面积为 800 μm×800 μm,Electrostatic 模式下(磁透镜全部关闭)分析面积为 2000 μm × 800 μm.

采谱时,X 射线功率为 150 W(Al Kα)或 75 W(Mg Kα),全扫通能为 160 eV,步长 1 eV,扫描次数 1 次;窄扫通能 10 eV,步长 0.05 eV,扫描次数 3 次. 荷电中和系统使用同一中和条件:灯丝电流(Filament Current)-1.8 A,平衡板电压(Charge Balance)-3.3 V,偏压(Bias)-1.0 V. 测试数据由 Kratos 公司 XPS 仪器自带软件 Vision2.2.10 进行分析,所有 XPS 谱图均未进行荷电校正.

2 结果与讨论

本仪器激发源为单色化 Al Kα 和双阳极 Mg Kα. 测试过程中开启荷电中和系统和磁透镜,结构如图 1 所示.

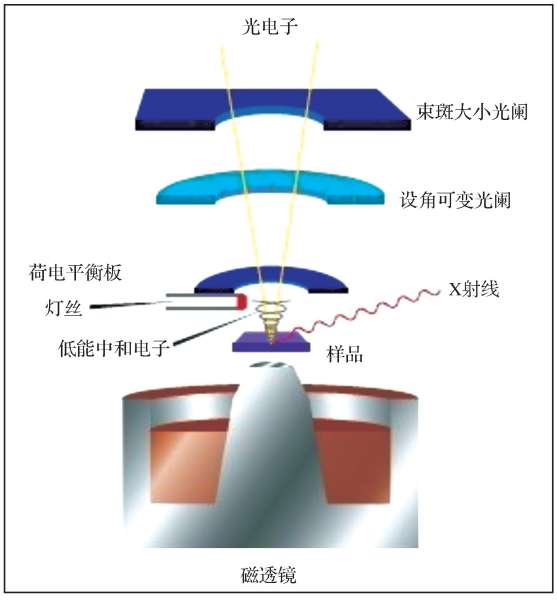

图 1 XPS 中磁透镜与荷电中和系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetic lens and neutralization system in AXIS

Kratos 公司的 AXIS 型 XPS 谱仪采用与传输透镜同轴的超低能单电子荷电中和技术,在磁透镜开启时,能够使电子沿螺旋状空间路径补偿样品表面积聚的正电荷,因此不存在阴影电荷. 然而在实际测试过程中,磁透镜可通过不同测试模式(Hybrid, FOV1, Electrostatic)控制磁透镜开关程度,以此来系

统研究 XPS 分析测试中磁透镜对荷电中和系统中和效果的影响.

2.1　单色化 Al Kα 作为激发源进行 XPS 测试时磁透镜对中和效果的影响

PET 样品的 XPS 全谱图如图 2 所示. 由图 2 可见,在使用不同的磁透镜模式时,测试样品均使用 PET 标准样品,其结果未受到其他外来污染物质干扰.

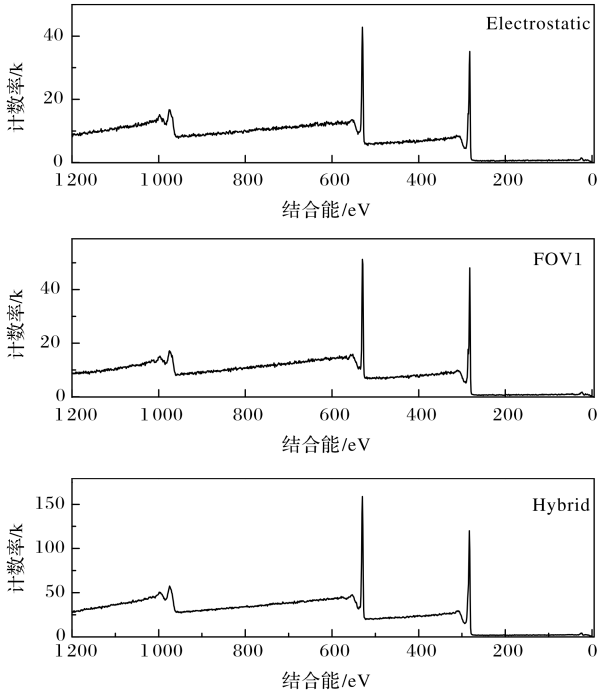

图 2　单色化 Al Kα 为激发源时 PET 的 XPS 全谱

Fig. 2　XPS survey scans of PET using monochromatic Al Kα

图 3 为 PET 标样在 3 种磁透镜模式下的 C 1s 的窄谱图. 从图 3 可以看出,使用单色化 Al Kα X 射线作为激发源对 PET 进行 XPS 测试时,磁透镜的开关程度对荷电中和系统的中和效果没有显著影响,只在谱峰的分辨率和强度上有所差别.

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的结构式如图 4 所示. 由图 4 可见,C 处于 3 种不同的化学环境,分别是苯环中(phenyl)、乙基中(C-O)和酯基中(O-C=O). 因此使用 XPS 仪器自带软件 Vision 2.2.10 对所测得的 C 1s 谱图进行分峰拟合,分析处于 3 种不同化学环境 C 1s 峰的具体峰形信息,通常以苯环中的 C 1s 峰强度最高,酯基中的 C 1s 峰半峰宽(FWHM)最窄,如图 3 所示. 当磁透镜完全开启时(Hybrid 模式,图 3a),C 1s(phenyl)峰强最大

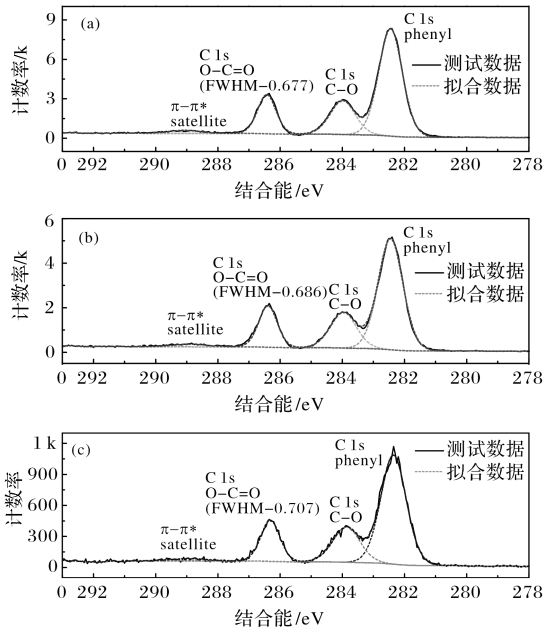

图 3　单色化 Al Kα 为激发源时不同模式下 PET 的 C 1s XPS 窄谱及分峰拟合图

(a) Hybrid 模式,(b) FOV1 模式,(c) Electrostatic 模式

Fig. 3　High-resolution spectra of XPS and fitting curves of C 1s using monochromatic Al Kα at diffrernt lens modes

(a) Hybrid, (b) FOV1, (c) Electrostatic

(~8.3 KCPS),C 1s(O-C=O)的半峰宽最小(0.677 eV). 当磁透镜部分开启时(FOV1 模式,图 3b),C 1s(phenyl)峰强减小(~5.1 KCPS),C 1s(O-C=O)的半峰宽稍微增大(0.686 eV). 当磁透镜完全关闭时(Electrostatic 模式,图 3c),C 1s(phenyl)峰强相对最低(~1.1 KCPS),C 1s(O-C=O)的半峰宽最大(0.707 eV). 这是由于磁透镜开启时,磁场对光电子具有汇聚效应,可以采集更大立体角度内的光电子,所以增加了采集的效率,提高了谱峰强度. 因此磁透镜开启程度越大,所测 PET 样品的 C 1s 谱峰强度越高.

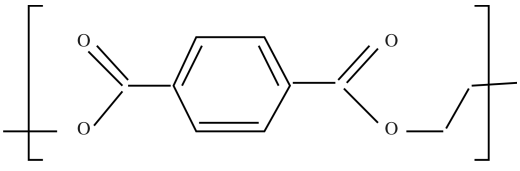

图 4　聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)结构式

Fig. 4　Constitutional formula of PET

磁透镜在对光电子有汇聚效应的同时,也对荷电中和系统产生的中和电子具有导向作用. 中和电

子由中和器灯丝提供,当电子通过磁场运动时,会受到一个垂直于其运动方向的力,导致低能中和电子遵循圆周运动轨迹,从而有效提高到达荷电样品表面的中和电子效率. 当磁透镜关闭时,低能中和电子只能从单一方向到达荷电样品表面. 图 3 表明,当采用单色化 Al Kα X 射线作为激发源时,在 Hybrid、FOV1 和 Eletctrostatic 3 种模式下,PET 的 C 1s 峰的峰位及峰形均为正常,并未出现荷电问题,说明无论磁透镜开启与否,荷电中和系统提供的低能中和电子都能够有效中和样品表面的正电荷,得到准确的测试结果. 这是由于单色化 Al Kα X 射线的照射光斑较小,约直径为 1.1 mm 的圆,因此样品表面产生的正电荷容易被中和. 此外,从 C 1s 谱图可以看出,磁透镜开启程度越高,C 1s(O-C=O)的半峰宽越窄,中和效果越好,证明了磁透镜对荷电中和器产生的中和电子的导向汇聚作用更好.

2.2 双阳极 Mg Kα 作为激发源进行 XPS 测试时磁透镜对中和效果的影响

使用非单色化双阳极 Mg Kα X 射线源作为激发源,选用 FOV1(磁透镜部分开启)和 Electrocstatic(磁透镜关闭)两种模式对标准样品 PET 进行 XPS 测试. 双阳极 Mg Kα 作为激发源时,X 射线的韧致辐射在通过 X 射线源铝窗时会产生大量的低能杂散电子,它们到达样品表面可以中和因光电子发射产生的正电荷. 为进一步了解双阳极 Mg Kα 的中和效果,首先关闭了荷电中和系统对 PET 进行 XPS 测试.

2.2.1 关闭荷电中和系统

测试结果如图 5 所示,无论磁透镜开启与否,仅靠双阳极铝窗产生的低能杂散电子无法完全中和样品表面的荷电效应. 图 5(a)为 PET 在两种模式下的全谱图,表明没有其他污染物质影响样品. 然而从图 5(b)和图 5(c)的 C 1s 窄谱扫描可以看出,C 1s 峰的峰位增加至 290 eV 以上,并且峰形发生畸变,尤其 FOV1 模式下的 C 1s 峰形畸变更为严重. 结果表明,在不使用荷电中和系统的情况下,使用双阳极 Mg Kα X 射线源作激发源和关闭磁透镜时,X 射线的韧致辐射通过铝窗产生的低能杂散电子对绝缘样品 PET 的表面具有一定的荷电中和作用,但不足以把样品表面的正电荷中和完全,样品表面仍会产生荷电效应. 当使用双阳极 Mg Kα 和开启磁透镜时,由于磁力线会改变铝窗所产生的低能电子的运动方向,使其不能达到样品表面起中和正电荷的作用,从而使谱峰峰位正移和峰形畸变. 这一试验结果与刘芬等[11]研究学者的报道一致. 因此,在使用双阳极 Mg Kα X 射线源作为激发源时,为得到正确的谱峰信息,须开启荷电中和系统.

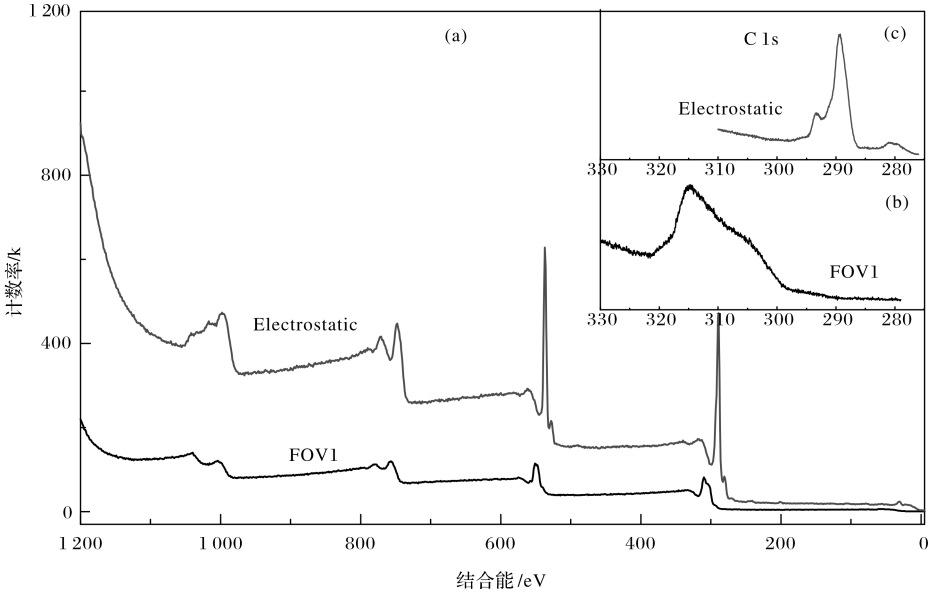

图 5 中和系统关闭,双阳极 Mg Kα 为激发源时 PET 的 C 1s 谱

(a)全谱,(b)FOV1 模式下,(c)Electrostatic 模式下

Fig. 5 XPS spectra of PET using Mg Kα when charge neutraliser is closed

(a) Survey scanning, (b) C 1s spectra at FOV1 mode, (c) C 1s spectra at Electrostatic mode

2.2.2　开启荷电中和系统

测试结果如图 6 所示. 由图 6 可以看出,两种模式下,测试样品均为 PET 的宽谱图没有受到其他污染. 然而从 C 1s 的窄谱图发现,磁透镜的开启与否对荷电中和器的中和效果有着显著影响. 当磁透镜开启时,C 1s 峰的峰位及峰形未见异常如图 7(a)所示. 当磁透镜关闭时,C 1s 峰位相应增大,谱峰变宽发生畸变,已无法准确测得 PET 中处于 3 种不同局域环境的 C 1s 谱峰,如图 7(b)所示,这是由于样品表面积聚正电荷所产生的荷电效应没有被完全中和所致. 作者认为,磁透镜关闭的 Electrostatic 模式下,分析面积大(2000 μm × 800 μm),绝缘样品表面积聚的正电荷由双阳极铝窗产生的低能杂散电子和荷电中和器产生的低能电子共同作用中和,但由于没有磁透镜的导向作用,致使中和器产生的中和电子到达样品表面大幅减少,无法达到良好的荷电中和效果,从而使 C 1s 峰发生宽化畸变.

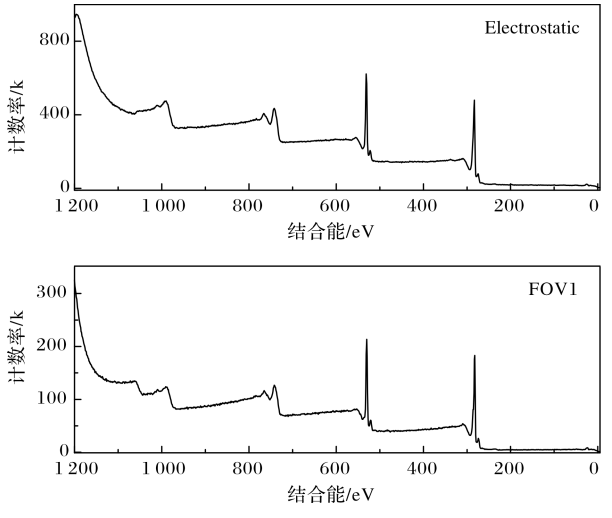

图 6　双阳极 Mg Kα 为激发源时 PET 的 XPS 全谱图

Fig. 6　XPS survey scans of PET using Mg Kα

3　结论

以 PET 作为标准绝缘样品,使用不同的 X 射线源作为激发源时,磁透镜对荷电中和器的中和效果会对 XPS 测试产生不同影响. 当使用单色化 Al Kα X 射线源时,磁透镜开启程度越高,在进行 XPS 测试时荷电中和器对绝缘样品的中和效果越好,但无论磁透镜开启与否,荷电中和系统提供的低能中和电子都能够有效中和样品表面的正电荷,得到准确的测试结果.

当使用非单色化双阳极 Mg Kα X 射线源时,仅

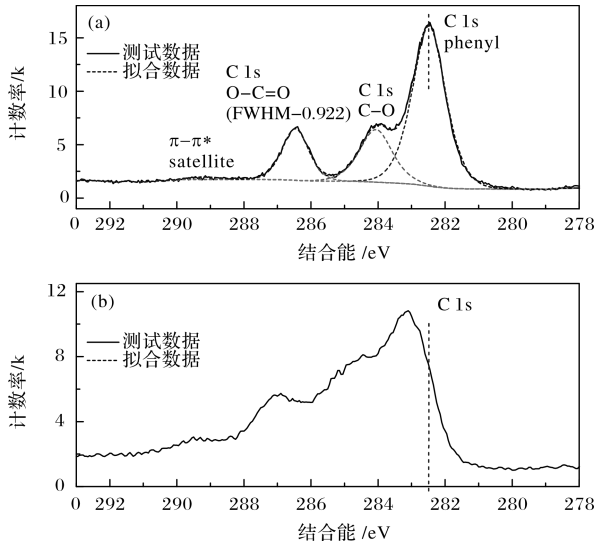

图 7　双阳极 Mg Kα 为激发源时不同模式下 PET 的 C 1s XPS 窄谱及分峰拟合图

(a) FOV1 模式,(b) Electrostatic 模式

Fig. 7　High-resolution spectra of XPS and fitting curves of C 1s using Mg Kα at diffrernt lens modes

(a) FOV1, (b) Electrostatic

靠 X 射线的韧致辐射在通过 X 射线源铝窗时产生的低能杂散电子对绝缘样品表面的荷电中和作用不够,必须配合使用荷电中和系统. 由于磁透镜对荷电中和系统产生的中和电子具有导向作用,当磁透镜开启时,中和器产生的低能中和电子可以有效地中和绝缘样品表面积聚的正电荷,得到准确的 XPS 测试信息;而当磁透镜关闭时,中和器产生的低能中和电子只能从单一方向到达绝缘样品表面,无法达到良好的荷电中和效果,所测得的 XPS 谱峰信息不准确. 因此,在对绝缘样品进行 XPS 实验时,应选择正确的射线源及磁透镜模式才能获得准确的 XPS 结果和谱图解析.

参考文献:

[1] 黄惠忠. 表面化学分析 [M]. 上海:华东理工大学出版社,2007.

[2] 吴正龙,刘洁. 现代 X 光电子能谱(XPS)分析技术 [J]. 现代仪器,2006,12 (1): 50-53.

[3] 余锦涛,郭占成,冯婷,等. X 射线光电子能谱在材料表面研究中的应用 [J]. 表面技术,2014, 43 (1): 119-124.

[4] 薛冬冬,孙秀宇,游燕,等. 低能量电子枪的研发 [J]. 真空电子技术,2016,(1): 34-37.

[5] Mori Y, Tanemura S. Charge compensation of

composite materials using Os coating in X - ray photoelectron spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2004, 229: 242-248.
[6] John Walton, Neal Fairley. Characterisation of the Kratos Axis Ultra with spherical mirror analyser for XPS imaging [J]. Surface and Interface Analysis, 2006, 38(8):1230-1235.
[7] Seah M P, Spencer S J. Angular accuracy and the comparison of two methods for determining the surface normal in a Kratos Axis Ultra Xray photoelectron spectrometer [J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41 (12-13): 960-965.
[8] 伊晓东,郭建平,孙海珍,等. X 射线光电子能谱仪样品前处理装置的设计及应用 [J]. 分析仪器,2008(5): 8-11.
[9] Gordillo G, Calderon C, Bartolo - Perez P. XPS analysis and structural and morphological characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by sequential evaporation [J]. Applied Surface Science, 2014, 305: 506-514.
[10] 刘芬,邱美丽,赵良仲. XPS 分析中使用样品磁透镜引起的谱峰位移和峰形畸变 [J]. 分析测试学报, 2002, 21(5): 65-67.
[11] 刘芬,邱美丽,赵良仲. 样品磁透镜对绝缘样品 XPS 分析的影响 [J]. 分析测试技术与仪器,2005, 11(3): 163-166.
[12] 蒋栋,张帆. 磁透镜对 XPS 分析测试的影响 [J]. 分析仪器,2015 (2): 53-58.
[13] 金崧,于帆,梁齐,等. 磁透镜下 XPS 仪对磁性材料表征的可靠性评估 [J]. 实验室研究与探索,2015, 34 (5): 27-30.

声明

本刊许可北京世纪超星信息技术发展有限责任公司数字化传播的声明

为进一步方便读者,紧跟“互联网+”潮流,我刊于 2016 年 6 月起正式加入超星公司学术期刊“域出版”. 本刊许可超星公司在其“域出版”平台以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文. 该公司著作权使用费与本刊稿酬一并支付. 作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明.

“域出版”是借助移动出版技术,通过“已智带栏”模式,依托移动智能终端的在线学术交流互动平台. 该平台的 APP(支持 Android 和 ios)已上线,欢迎广大读者下载使用.

《分析测试技术与仪器》编辑部