
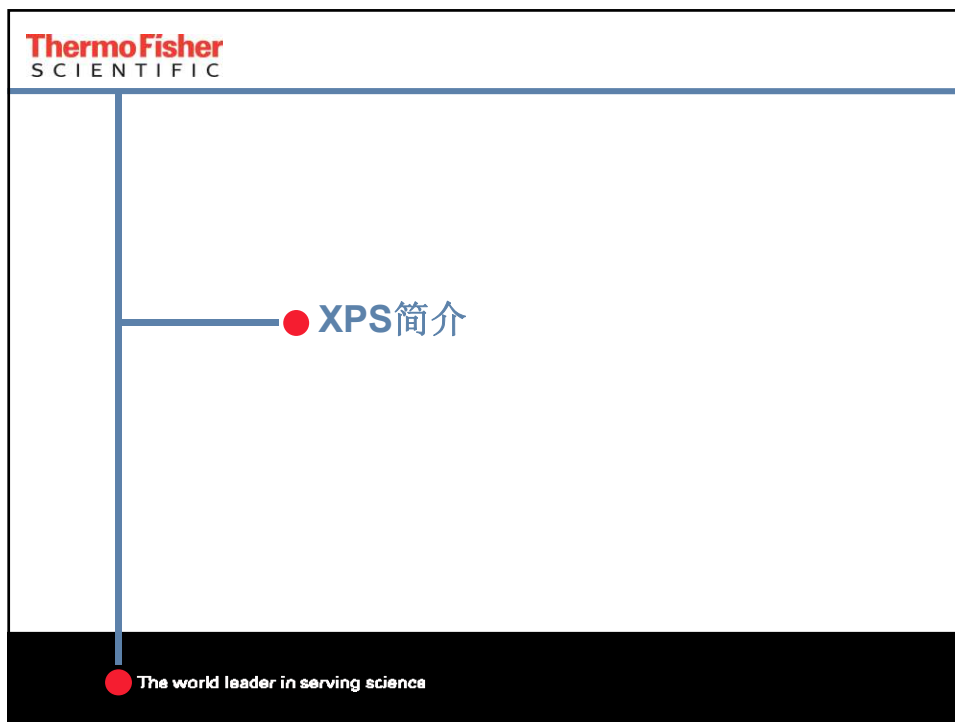
 <p>ThermoFisher SCIENTIFIC <i>The world leader in serving science</i></p>	<h1>X-ray Photoelectron Spectroscopy</h1>
	<p>葛青亲 博士 表面分析 应用专家 赛默飞世尔科技(中国)有限公司</p>

<h2>目录</h2>
<ul style="list-style-type: none">I: XPS简介II: XPS的基本原理III: XPS的功能和应用IV: 赛默飞XPS的应用实例
<p>2 </p>



● XPS简介

- ✦ X射线光电子能谱(XPS)，也被称为化学分析电子能谱(ESCA)，它的原理基于光电效应。

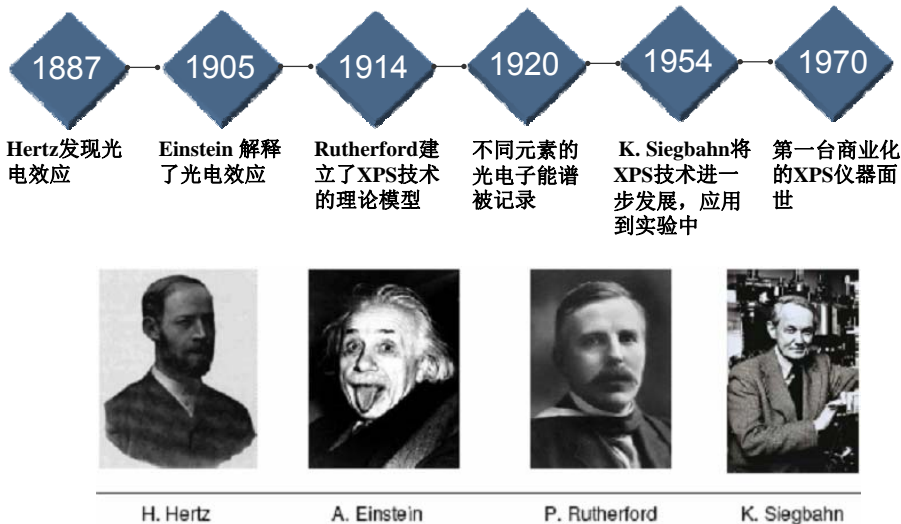
--1921 诺贝尔物理学奖.

- ✦ Kai Siegbahn 研究小组将XPS进一步发展成为一种表面分析手段应用到化学和物理研究当中。

--1981 诺贝尔化学奖.

- ✦ 现在XPS已经被广泛地应用于材料的化学成分和元素价态分析。

● XPS的历史发展



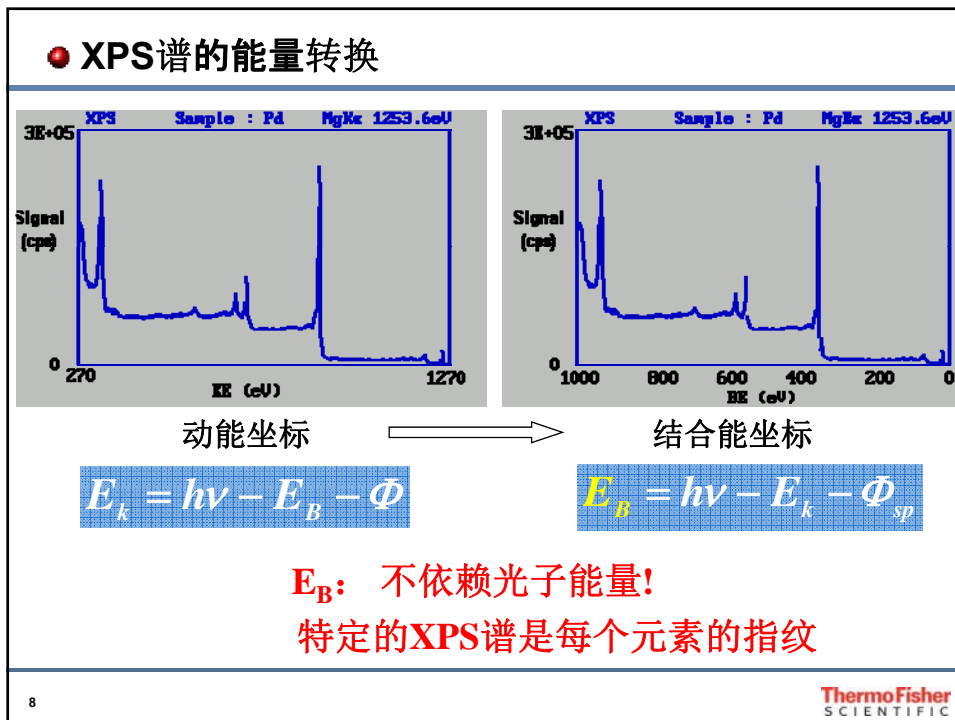
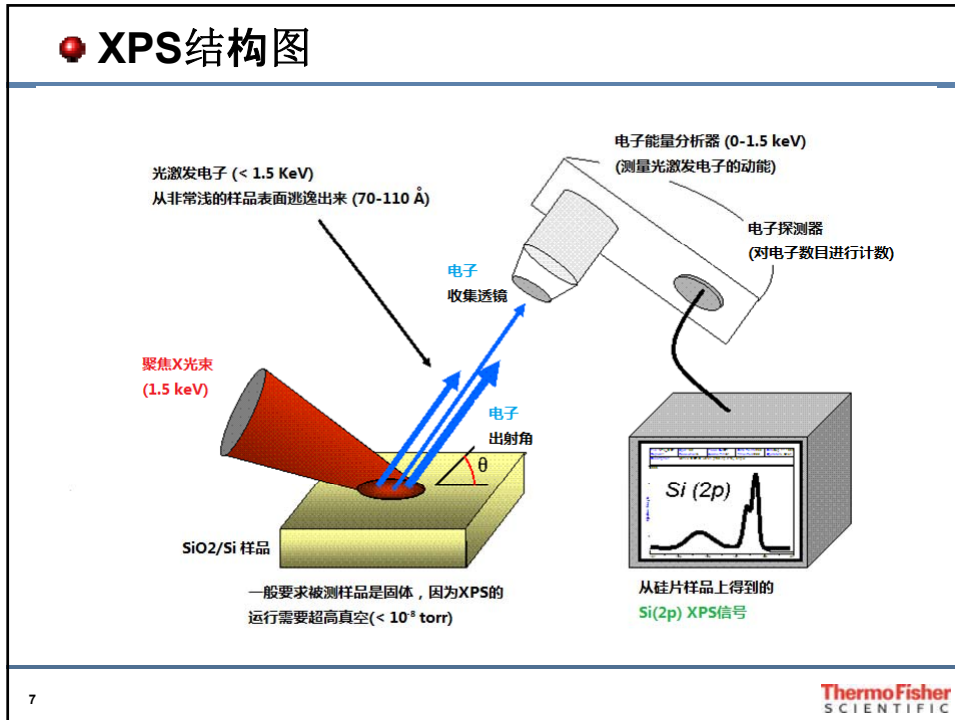
5

ThermoFisher
SCIENTIFIC

ThermoFisher
SCIENTIFIC

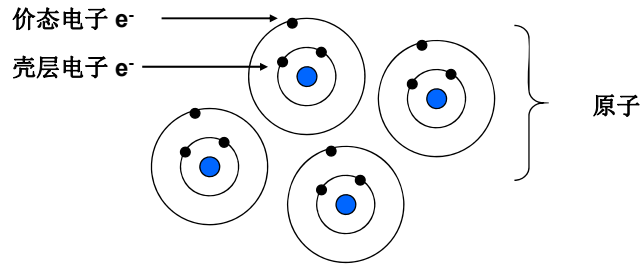
● XPS的基本原理

● The world leader in serving science



● 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。

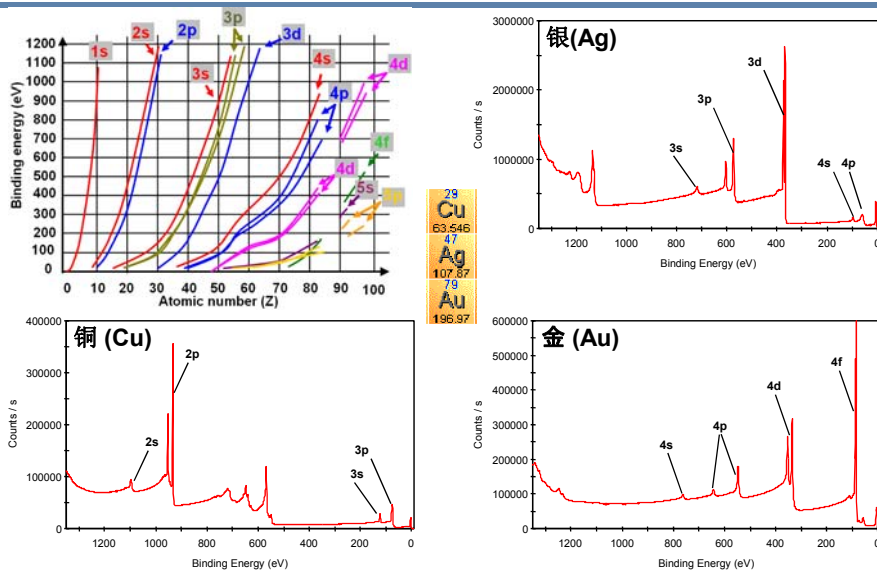


E_p: 不依赖光子能量!
特定的XPS谱是每个元素的指纹

9

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 不同元素的结合能——“指纹图”

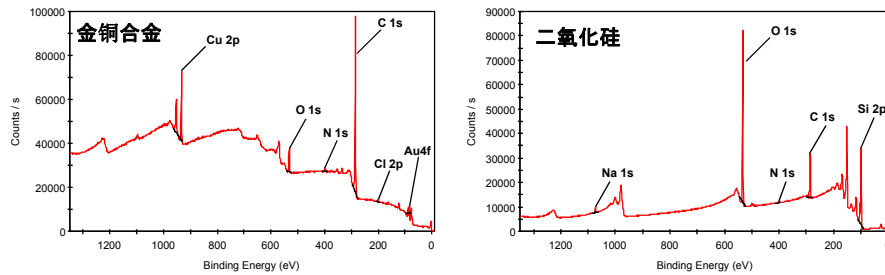


10

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● XPS谱示例——元素识别

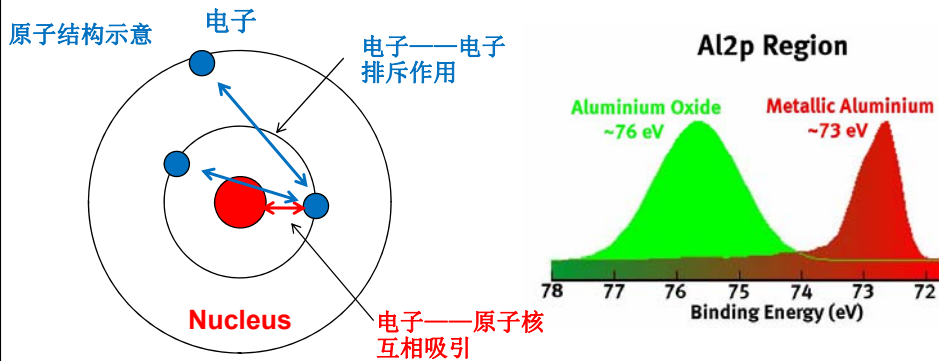
- 每个元素的信息在里面被不同位置的XPS峰反映出来
- 图中可以看到这些样品中除了样品本征的信号之外，还有一些来自于C和O的信号，这是由于样品被污染和氧化造成的
- 一般我们只标注每个元素最强的峰，通过进一步计算这些元素的谱重比，我们就可以得到这些元素的相对比重



11

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 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

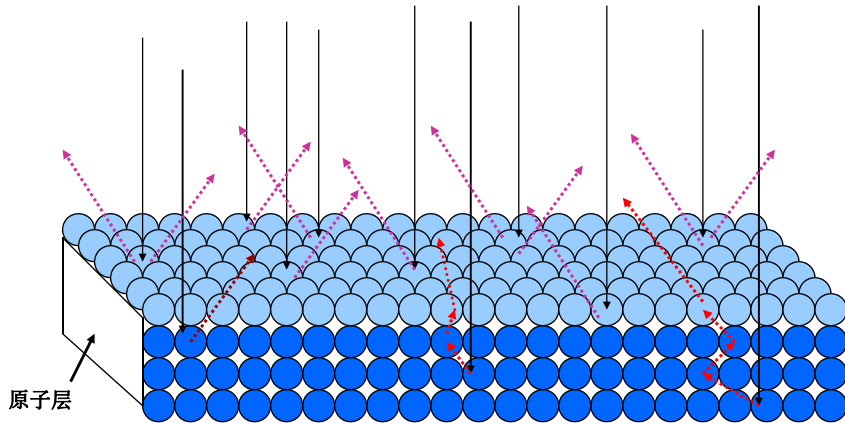
相对于中性原子的结合能

12

ThermoFisher
SCIENTIFIC

XPS原理回顾

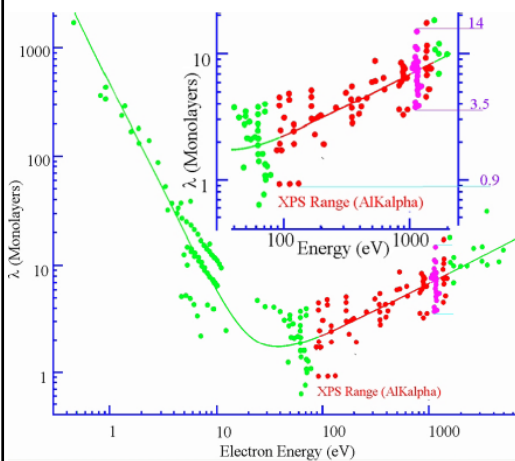
- e⁻ 表层电子
- e⁻ 深层电子未被散射
- e⁻ 深层电子被散射
- X光
- 表层原子
- 深层原子



13

ThermoFisher
SCIENTIFIC

XPS原理回顾



XPS是一种**表面敏感**的技术手段

1~10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

14

ThermoFisher
SCIENTIFIC

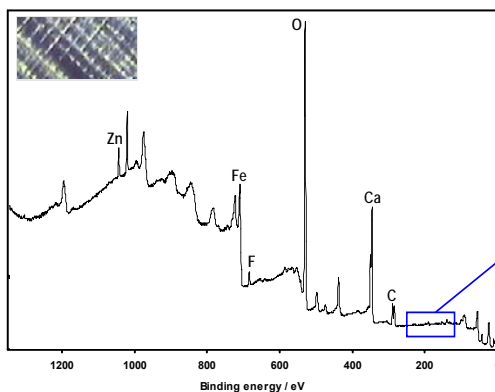
ThermoFisher
SCIENTIFIC

● XPS的功能和应用

● The world leader in serving science

● 定性和定量分析

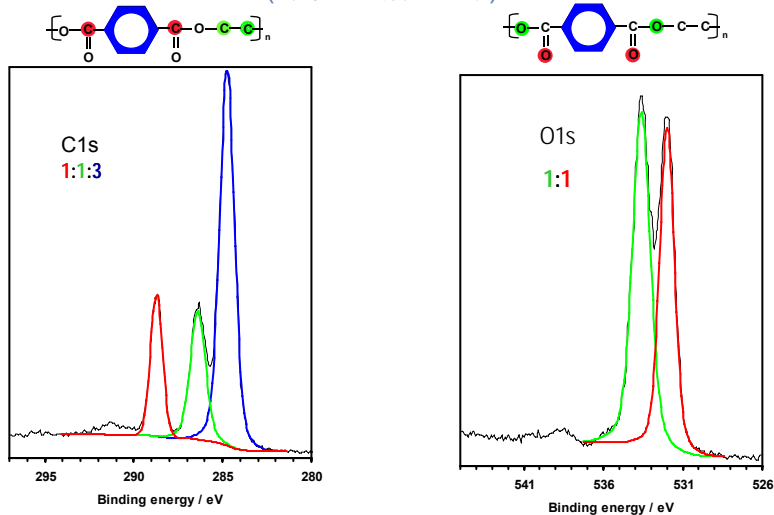
- 元素识别
 - 材料中存在什么元素？
 - 可以检测除H、He以外所有元素
- 元素定量
 - 每种元素的相对含量为多少？
 - 对于大部分元素检测限>0.05%
 - 可以识别元素的化学态



Element	At%
P	0.29
S	0.29
Cl	0.22
C	15.96
Ca	14.12
O	57.73
F	1.50
Fe	6.74
Zn	3.03
Mg	0.12

● 定性和定量分析

PET(对苯二甲酸乙二醇酯)

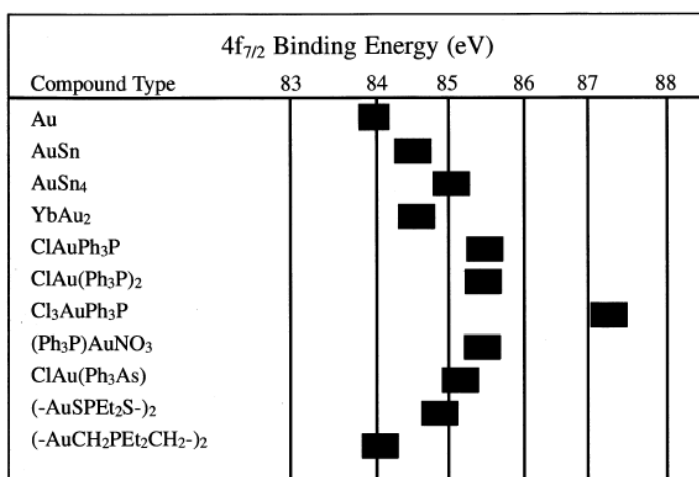


17

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 合金中元素价态分析

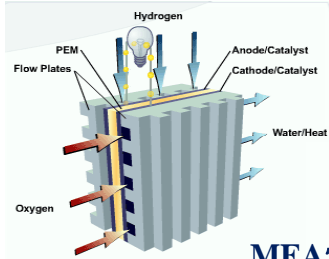
Chemical Shift



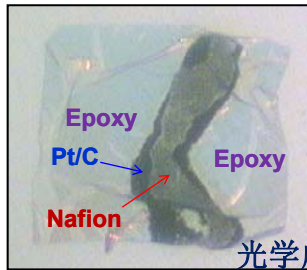
18

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 大范围XPS成像



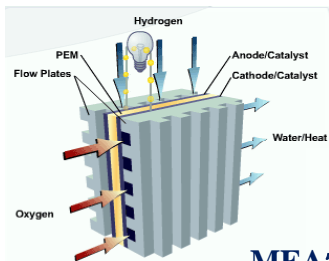
MEA燃料电池



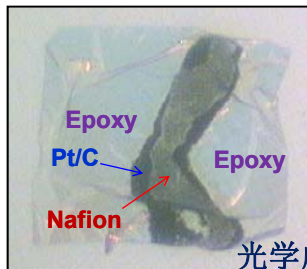
光学成像图

19

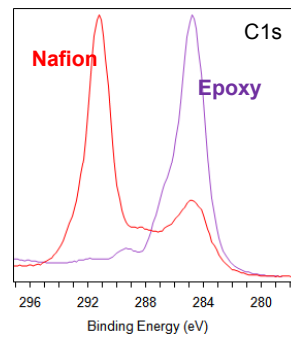
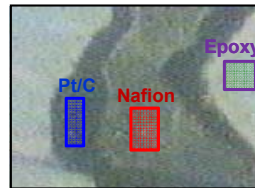
● 大范围XPS成像



MEA燃料电池

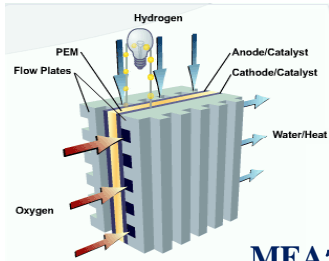


光学成像图

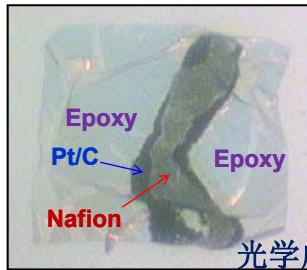


20

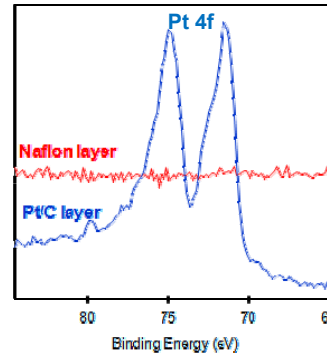
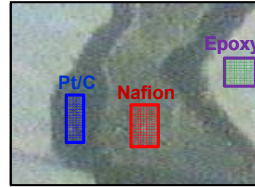
● 大范围XPS成像



MEA燃料电池



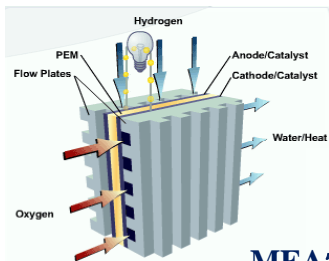
光学成像图



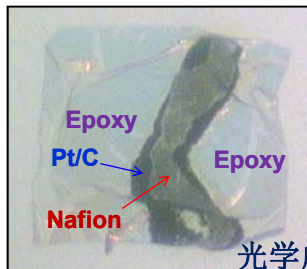
21

ThermoFisher SCIENTIFIC

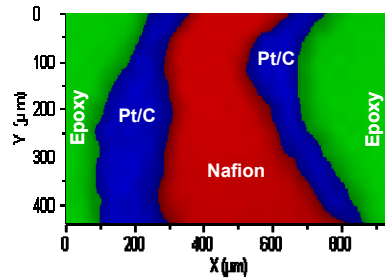
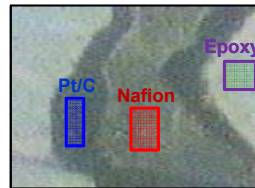
● 大范围XPS成像



MEA燃料电池



光学成像图



22

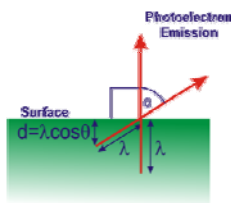
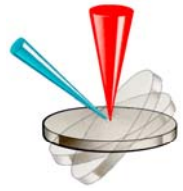
ThermoFisher SCIENTIFIC

● 角分辨XPS测量

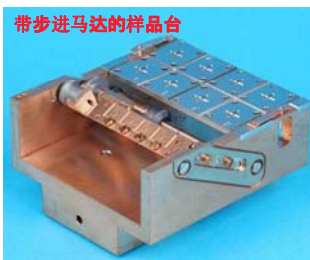
- 对比较浅的深度范围内进行深度分析
- 随着探测角度的改变，我们得到的XPS的信息组成也会发生变化

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

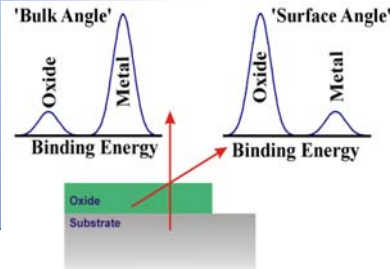
- 角度越大，越表面敏感

- ARXPS所用样品台
 - 倾斜角度分为 -90° ~ +90°
 - 可自动控制于给定角度



带步进马达的样品台



23

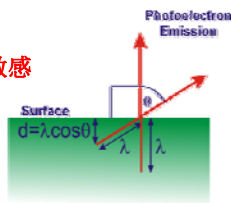
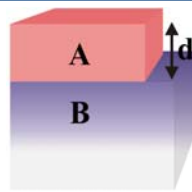
ThermoFisher SCIENTIFIC

● 角分辨XPS测量

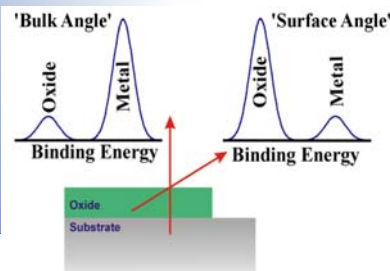
- 对比较浅的深度范围内进行深度分析
- 随着探测角度的改变，我们得到的XPS的信息组成也会发生变化

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

- 角度越大，越表面敏感

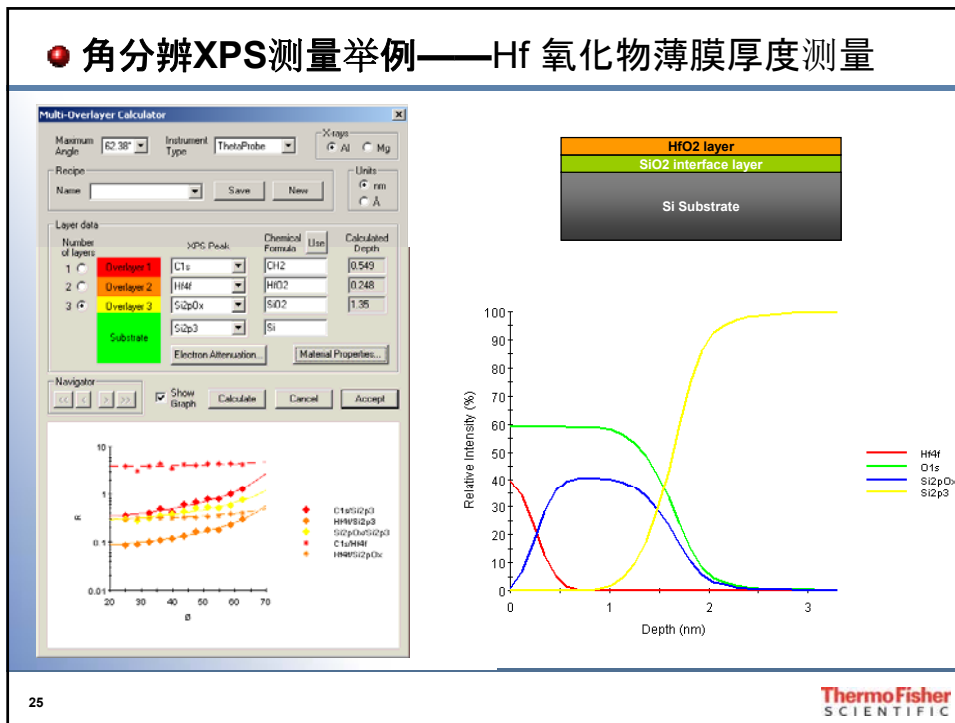
- 信号A
 - $I_A = I_A^\infty [1 - \exp(-d/\lambda_{A,A} \cos\theta)]$
- 信号B
 - $I_B = I_B^\infty \exp(-d/\lambda_{B,A} \cos\theta)$
- 信号比
 - $$\frac{I_A}{I_B} = R = R_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,A} \cos\theta}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,A} \cos\theta}\right)}$$
- 因此
 - 近似 $\lambda_{A,A} = \lambda_{B,A} = \lambda_0$
 - Then $\ln[1 + R/R_0] = d/(\lambda_0 \cos\theta)$



24

ThermoFisher SCIENTIFIC

角分辨XPS测量举例——Hf 氧化物薄膜厚度测量



25

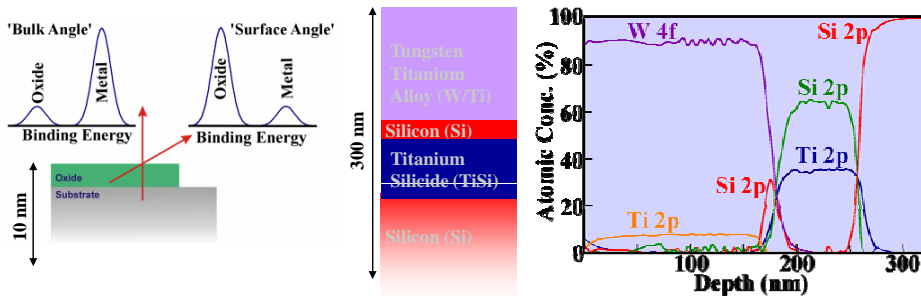
ThermoFisher SCIENTIFIC

离子束刻蚀深度剖析

- 有时候我们需要了解的材料深度分布信息不止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

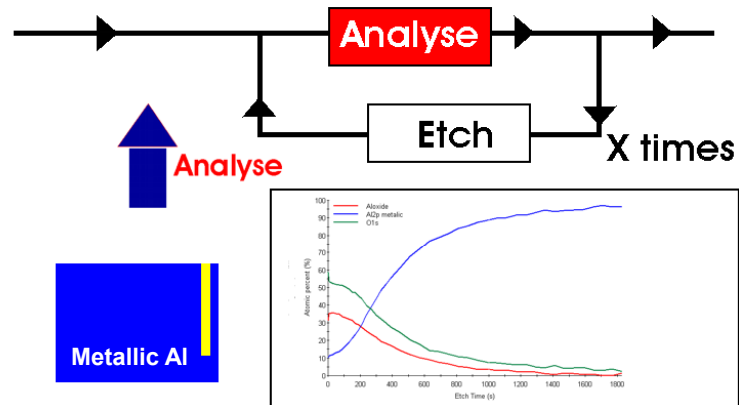


26

ThermoFisher SCIENTIFIC

● 离子束刻蚀深度剖析

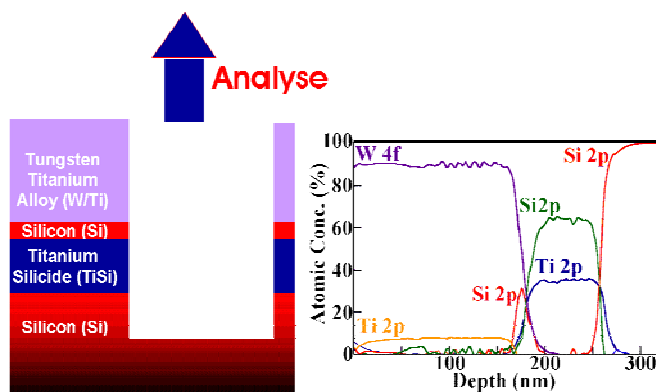
- 离子束刻蚀深度剖析通过周期性的交替刻蚀和测量分析来实现。
- 在这个过程中面内的元素分布或者元素价态分布随着深度的变化关系就被表现出来



27

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 离子束刻蚀深度剖析过程



28

ThermoFisher
SCIENTIFIC

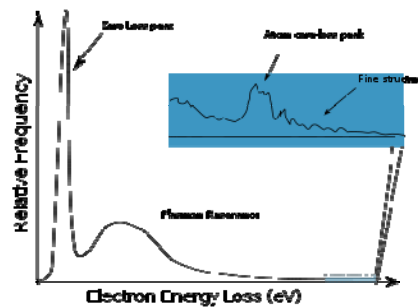
ThermoFisher
SCIENTIFIC

● XPS系统的其他功能和应用

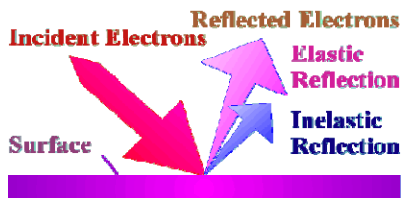
The world leader in serving science

● REELS(反射电子能量损失谱)原理以及应用

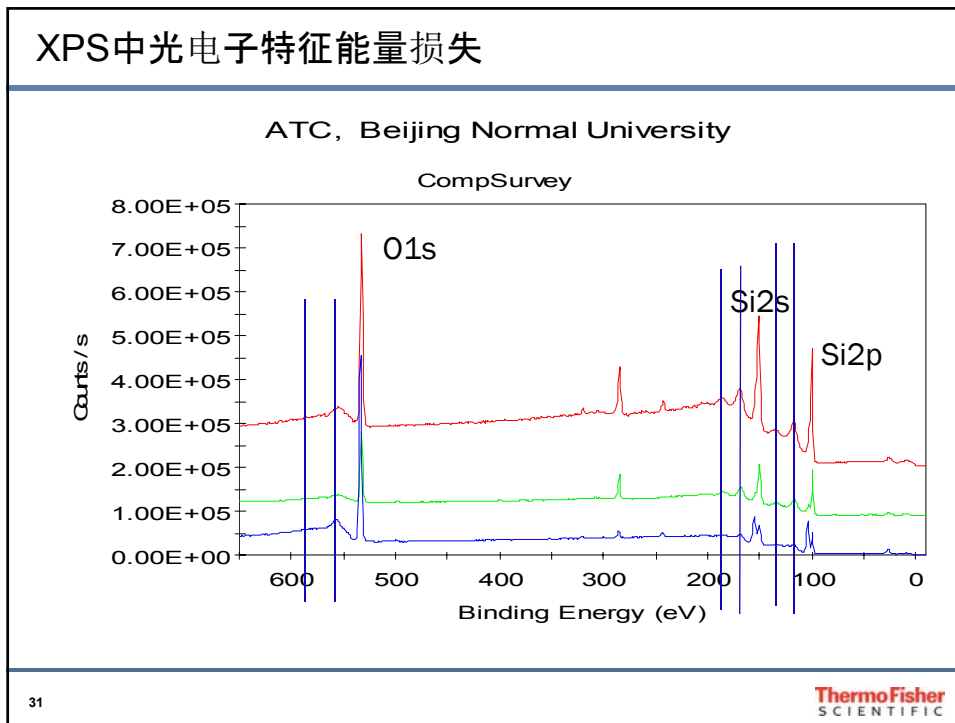
- REELS的技术原理：以指定能量的电子发射到材料表面，和材料表面相互作用。
- 部分电子发生弹性碰撞，未失去能量，我们通过分析这部分电子的动能信息，可以进行材料中的H元素含量分析。
- 部分电子因非弹性碰撞而失去能量，这部分电子损失的能量主要用于激发材料中的声子、价带-导带跃迁、等离子体等。如果要合理详细地解释REELS数据一般需要进行*ab initio*计算。



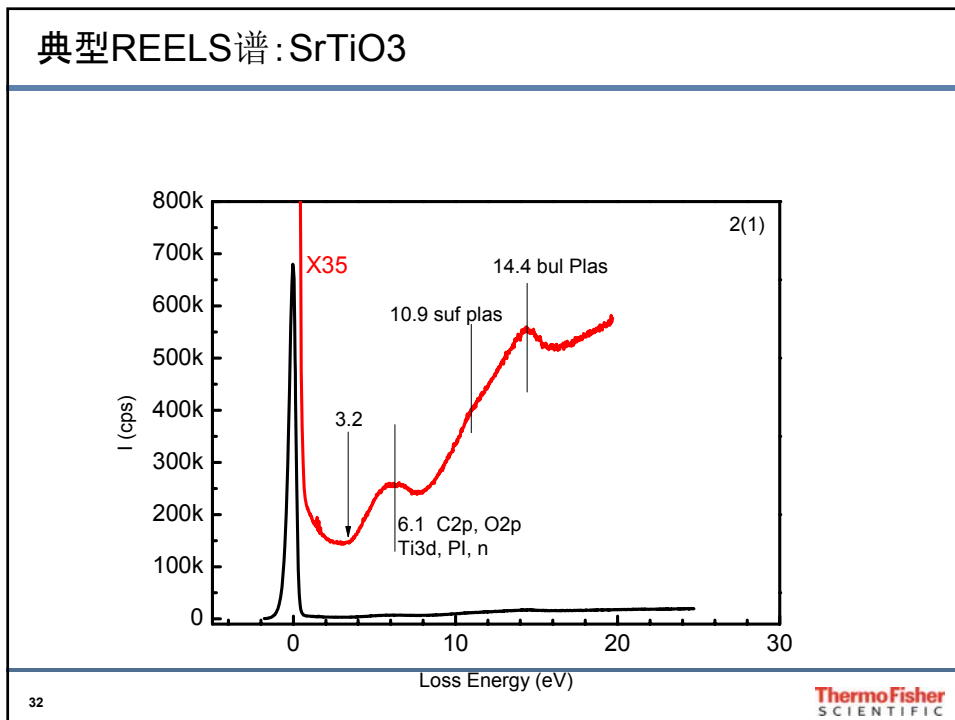
典型的电子能量损失谱



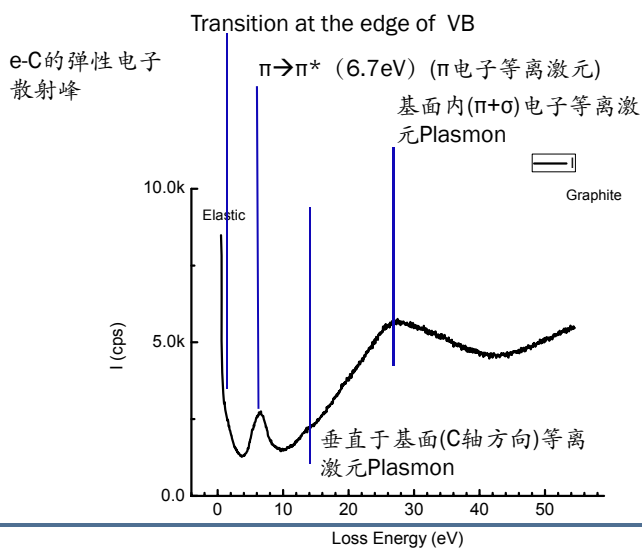
XPS中光电子特征能量损失



典型REELS谱: SrTiO3



结合理论计算, Graphite的REELS谱分析



33

Graphite_S00-S1

REELS用于材料中的H元素定量

• 背景

- REELS谱中除了出现非弹性散射峰外, 还出现弹性峰(准弹性峰)
- EPES(REELS)能测量H, 弥补XPS/AES不能测H的缺点, 因而受到人们的关注, 尤其在有机物研究中得到了成功的应用。

34

ThermoFisher
SCIENTIFIC

REELS用于材料中的H元素定量

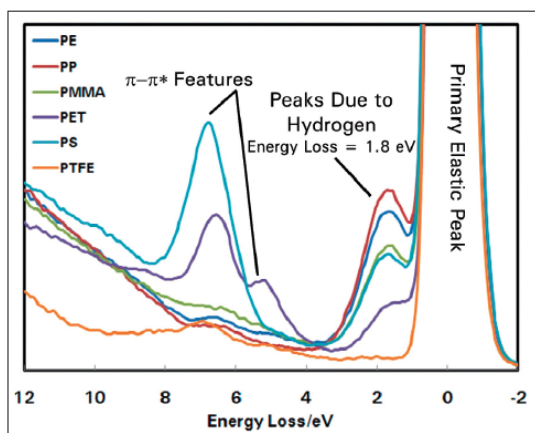
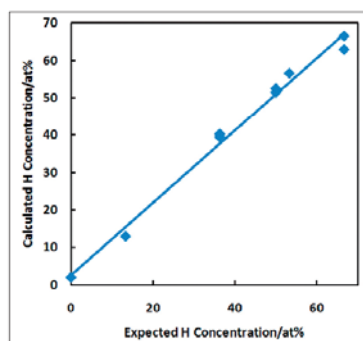


Figure 3: REELS spectra from a series of polymers

通过我们软件进行峰位拟合就可以得到这些峰的谱重, 通过比较他们的谱重比例以及对应元素的电子散射截面(可以从NIST网站得到), 我们就可以得到氢元素在这个材料中的浓度。



¹₃₅ <http://www.nist.gov/srd/nist64.cfm>



ThermoFisher
SCIENTIFIC

REELS用于材料中的H元素定量

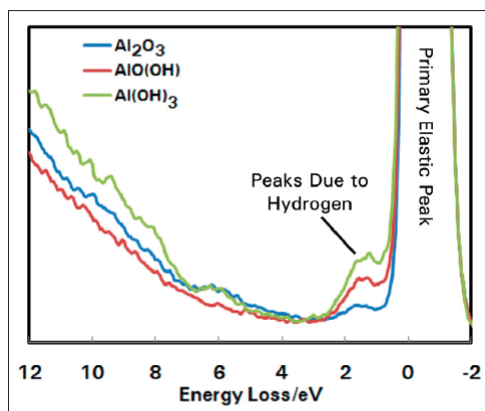


Figure 4: REELS spectra from aluminum compounds

Sample	Expected H Concentration/at%	Measured H Concentration/at%
Al ₂ O ₃	0	9
AlO(OH)	25	29
Al(OH) ₃	43	40

通过我们软件进行峰位拟合就可以得到这些峰的谱重, 通过比较他们的谱重比例以及对应元素的电子散射截面(可以从NIST网站得到), 我们就可以得到氢元素在这个材料中的浓度。

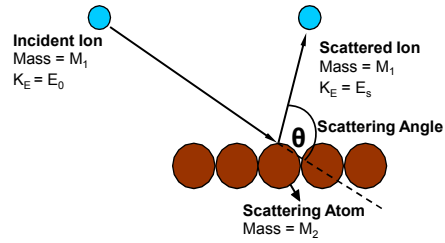
¹₃₆ <http://www.nist.gov/srd/nist64.cfm>



ThermoFisher
SCIENTIFIC

ISS(离子散射谱)简介

- 离子散射谱 (ISS) 是将一束离子发射到材料表面。
- ISS是能量损失谱。
- ISS中使用的离子的德布罗意波长特别短~ 0.006 Å, 因此ISS技术十分表面敏感。
- ISS是一种无损的分析技术, 特别是使用低能 He⁺ 离子时。



假设:

碰撞过程是“弹性”的, 即能量和动量守恒, 反弹的离子能量小于初始能量。

$$E_0 = E_s + E_2$$

$$P_0 = P_s + P_2$$

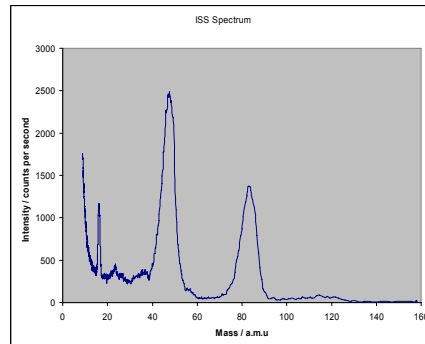
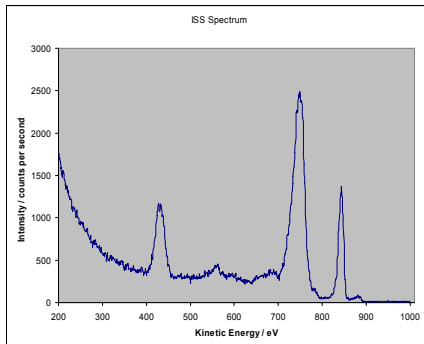
$$\frac{E_s}{E_0} = \left[\frac{\cos\theta \pm \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2\theta \right]^{1/2}}{1 + \left(\frac{M_2}{M_1} \right)} \right]^2 \quad (1)$$

37

ThermoFisher
SCIENTIFIC

典型的ISS图谱

- ISS图谱的以动能 (K_E) 为能量坐标, 然后根据之前的公式非线性的转换为原子量的坐标。
- 下左图是动能坐标, 而有图是相应转换的质量坐标。

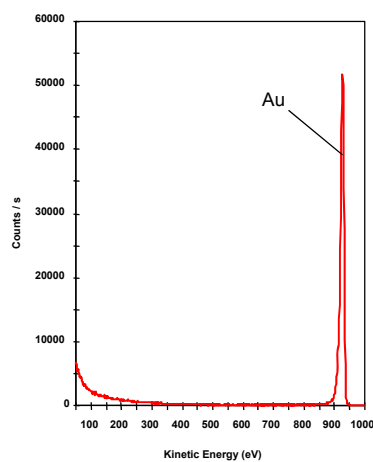


38

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金的ISS谱

- 如图是对纯金标样进行的ISS测试。入射离子为 He^+ ，能量约1000 eV。因为一般ISS实验中的离子能量并不能被精确制导，金作为标样就可以用来标定其离子能量。
- 926 eV的主峰是 He^+ 离子被金原子散射的峰。
- 使用之前的公式1，代入一些参数 $M_1 = 4$ ， $M_2 = 197$ ， $E_s = 926$ ，和 $\theta = 130^\circ$ ，则我们可以计算得到 $E_0 = 990$ eV。
- 然后我们就可以用相同条件下的能量的离子来进行ISS分析其他样品。

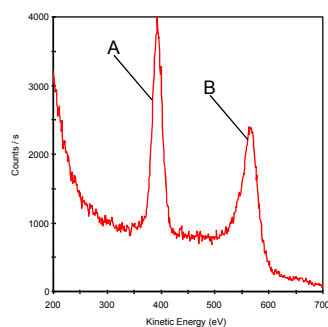


39

ThermoFisher
SCIENTIFIC

SiO_2 的ISS谱

- 右图是对 SiO_2 进行ISS测试得到的谱。在这个实验中使用金进行标定的离子能量 E_0 为910 eV。
- 在ISS图谱上我们看到两个主峰，使用公式就可以计算得到这两个峰对应的散射原子的质量：
- Peak A : $E_s = 393$ eV $\Rightarrow M_2 = 16$
- Peak B : $E_s = 568$ eV $\Rightarrow M_2 = 28$
- 因此Peaks A 和B 分别对应O和Si。

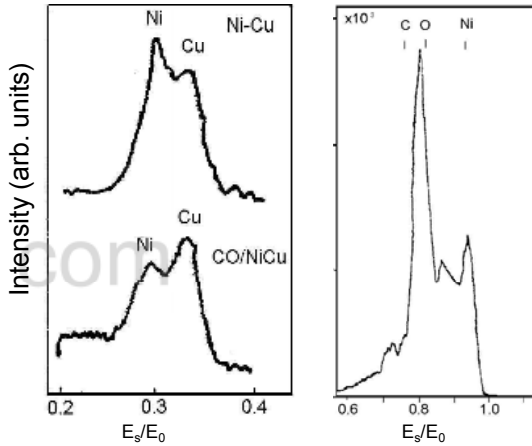


40

ThermoFisher
SCIENTIFIC

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。

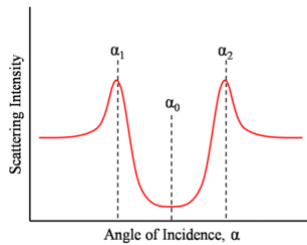
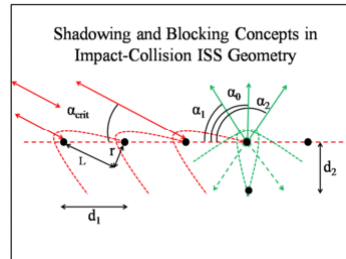
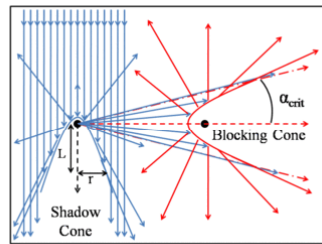
可以看到CO分子优先结合在Ni原子上。

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。

41

ThermoFisher SCIENTIFIC

结构表征



$$r = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 L}{E_0}}$$

$$L = d \cos \alpha_{crit}$$

- 对于某一元素的散射峰谱重随角度变化的曲线谷底对应的 α_0 表示这些原子正好处于表面原子沿着这个方向 (α_0 角度) 的下方。

42

ThermoFisher SCIENTIFIC

其他可选技术



- MAGCIS
 - 单粒子和团簇复合型离子枪
- FEG 1000
 - 场发射SEM结合Auger能谱技术
- 紫外灯
 - 用于UPS测量
- 样品加热冷却装置
- 原位反应、样品断裂台等样品制备装置

43

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● XPS功能和应用回顾

XPS可以告诉我们:

- 材料中有什么元素（研究未知材料）
- 这些元素处于什么化学态
- 每种元素（价态）含量是多少
- 通过XPS成像分析二维面内的元素分布和价态分布（缺陷分析、表面污染检测，表面处理技术）
- 角分辨XPS和离子束刻蚀深度剖析研究元素随着三维深度方向的分布（研究界面材料）

44

ThermoFisher
SCIENTIFIC

ThermoFisher
SCIENTIFIC

**XPS的应用实例 (ESCALAB250Xi) ——
在薄膜太阳能电池(CIS/CIGS)上的应用**

The world leader in serving science

太阳能电池的发展

种类	材料	优点	缺点
硅系太阳能电池	单晶硅	效率最高 技术成熟	工艺繁琐 成本高
	多晶硅	无效率衰退问题 成本远低于单晶硅	效率低于单晶硅
	非晶硅	成本较低 转换效率较高	稳定性不高
多元化合物薄膜太阳能电池	砷化镓GaAs	效率较高	原材料种、稀有剧毒
	碲化镉CdTe	成本较单晶硅低 易于规模生产	
	铜铟硒CIS	价格低廉性能良好 工艺简单	原材料来源比较有限

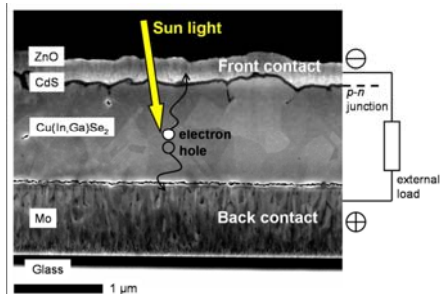
晶硅类是市场的主流

CIS/CIGS是未来的发展

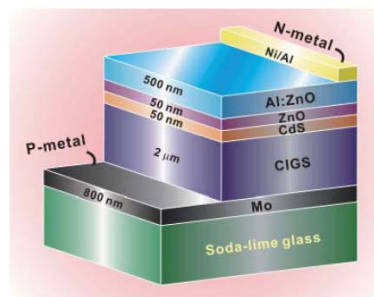
46

ThermoFisher
SCIENTIFIC

CIGS构造



Cu(In,Ga)Se₂太阳能电池的扫描电镜

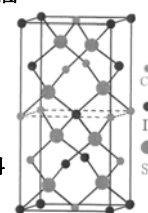


Cu(In,Ga)Se₂示意图

从玻璃衬底到最顶层依次是

金属Mo背电极——CIS/CIGS吸收层——CdS 缓冲层——本征ZnO(i-ZnO)层——ZnO:Al窗口层，最后可以选择在表面依次镀膜上减反射层(AR Coating)来增加光的入射，再镀上金属栅极用于引出电流

吸收层CIGS薄膜是一种多元化合物多晶半导体材料，具有黄铜矿结构，是电池的核心材料



47

ThermoFisher
SCIENTIFIC

XPS在研发过程中能做什么？

➤ 成分信息

- 表面存在哪些元素？这些元素是薄膜电池的成分还是杂质元素？

➤ 定量信息

- 每种元素的有多少？各元素的浓度及浓度比对太阳能效率的影响？

➤ 价态信息

- 元素处于什么价态？元素的不同价态对太阳能电池效率的影响？

➤ 表面分布信息

- 元素在样品表面分布是否均匀？元素的空间分布情形？

➤ 深度信息

- 元素的体分布？随深度的变化是否均匀？

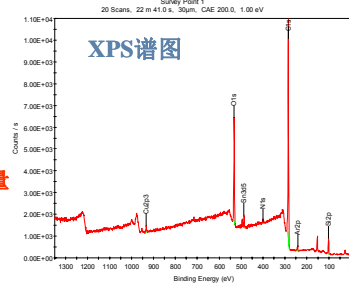
48

ThermoFisher
SCIENTIFIC

能谱的获取

XPS能谱提供:

元素种类甄别
各种元素的价态甄别
各种元素的相对含量
不同价态的元素的相对含量



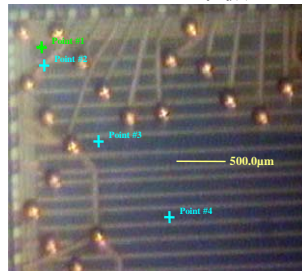
用于:

样品表层成分分析
样品内部成分分析
化合物各种内部价态分析

成分信息

—定性、定量分析

存在哪些元素?
薄膜电池的成分?
杂质元素?
浓度是多少?
XPS是唯一能提供价态分析的表面分析仪器



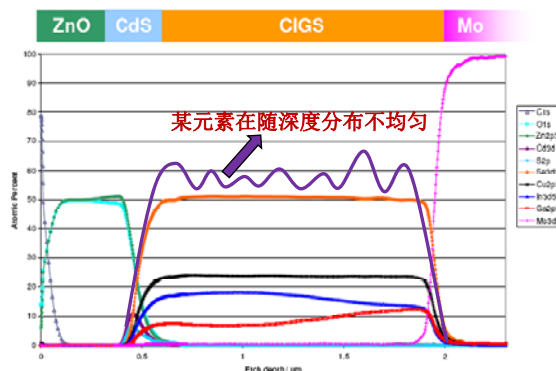
	Analysis Point at%			
	1	2	3	4
Ar2p	0.58	0.45	0.61	0.54
C1s	76.23	76.14	76.12	75.09
Cu2p3	0.21	0.31	0.25	0.31
F1s	0.18	0.00	0.20	0.21
Cr2p3	0.00	0.00	0.00	0.00
N1s	0.56	0.65	0.46	1.61
O1s	14.76	14.96	14.69	14.28
Si2p	7.18	7.31	7.57	7.88
Sn3d	0.31	0.19	0.10	0.07

各点相对浓度表

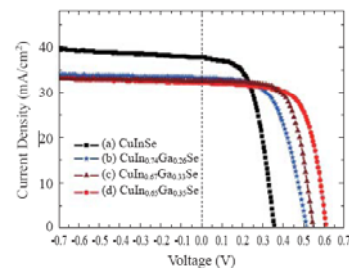
49

ThermoFisher SCIENTIFIC

CIGS的深度分析



K-Alpha对CIGS的深度分析



不同Ga含量的CIGS薄膜电池I-V曲线

1. 清楚给出了CIGS电池薄膜的多层结构，能够给出不同深度的元素的浓度
2. 找到了影响性能关键成分镓(Ga)和铟(In)

50



ThermoFisher SCIENTIFIC

ThermoFisher
SCIENTIFIC

**ESCALAB250Xi的多技术联合应用实例——
半导体PFO材料的能级结构研究**

The world leader in serving science

OLED 薄膜

C18H17 C18H17

PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))

Binding energy (eV)

Expanded HOS region of UPS data for PFO

■ UPS 分析PFO OLED薄膜

真空能级

5.6eV

1.4eV

0.4eV

1.7eV

HOS

1st HOMO

2nd HOMO

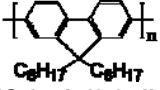
Photoemission gap $E_g = 1.4 \text{ eV}$

UPS信息

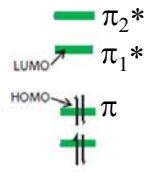
⁴Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 24, 12 June 2000

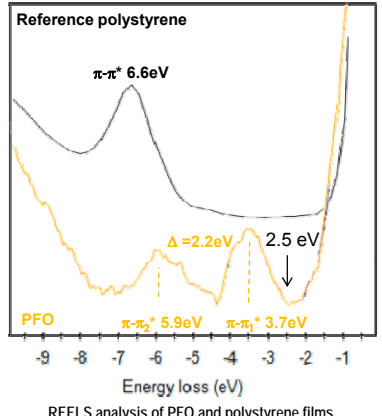
ThermoFisher
SCIENTIFIC

Escalab 250Xi Multitechnique REELS 数据 OLED 薄膜



PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))





Reference polystyrene $\pi-\pi^*$ 6.6eV

PFO $\pi-\pi_2^*$ 5.9eV $\pi-\pi_1^*$ 3.7eV $\Delta = 2.2\text{eV}$ 2.5 eV

Energy loss (eV)

REELS analysis of PFO and polystyrene films

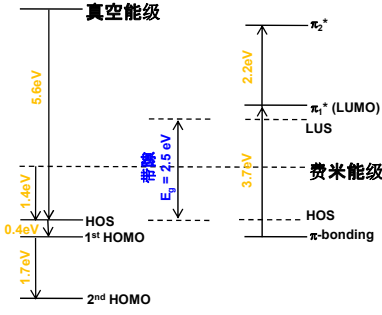
OLED 薄膜

REELS 分析 PFO 薄膜

1. 聚苯乙烯材料的REELS 谱显示因为 $\pi-\pi^*$ 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 $\pi-\pi^*$ 的能量损失峰
 - a. 对应于两个芳香碳成键环境(5 / 6元环)

ThermoFisher SCIENTIFIC

Escalab 250Xi Multitechnique 能级分布图 OLED 薄膜



真空能级

5.6eV

1.4eV

0.4eV

1.7eV

HOS

1st HOMO

2nd HOMO

$E_g = 2.5\text{ eV}$

3.7eV

2.2eV

π_2^*

π_1^* (LUMO)

LUS

费米能级

HOS

π -bonding

UPS 信息

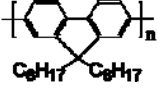
REELS 信息

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

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

ThermoFisher SCIENTIFIC

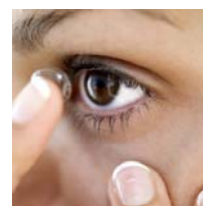
ThermoFisher
SCIENTIFIC

● XPS的应用举例(K-Alpha)——
隐形眼镜的镀膜效果检测

● The world leader in serving science

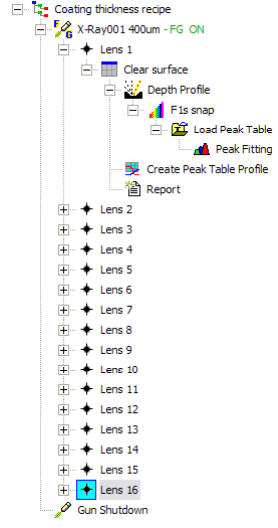
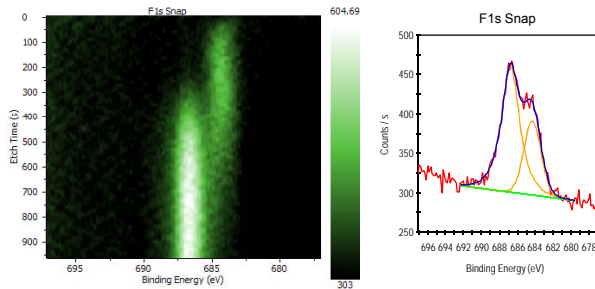
镀膜厚度的批次检测

- 隐形眼镜的材料一般是由水凝胶和硅橡胶组成
- 这种材料一般是疏水的，因此会有功能表现差和佩戴不适的问题
- 医药工业通过对隐形眼镜进行等离子镀层来增加它的亲水性
- 而工艺上这些镀层会因为镀膜过程中镜片所处位置条件等不同而改变
- 这种情况下可以用离子束刻蚀方法来对每批次的镀膜效果进行检测分析



镀膜厚度的批次检测

- 因为F元素在衬底和亲水性镀层上的价态不同，离子束刻蚀深度剖析手段就可以很好的测量镀层厚度
- 刻蚀时间和深度关系经过事先标定，我们就可以得到不同位置取样的镀层厚度，并整理成表



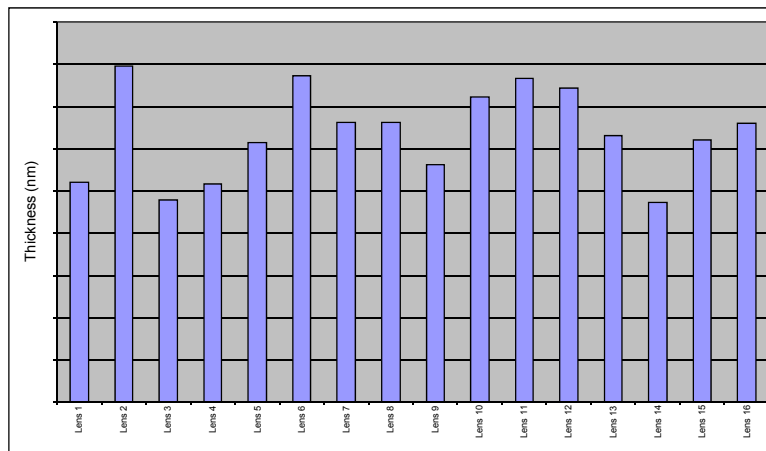
57



ThermoFisher SCIENTIFIC

镀膜厚度的批次检测

- 通过最后整理出来的表格，就可得到其它位置的镜片的镀层厚度分布趋势
- 显而易见，不需要专业的分析



58



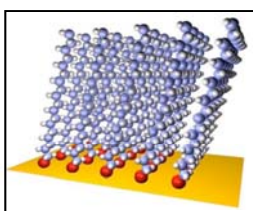
ThermoFisher SCIENTIFIC

ThermoFisher
SCIENTIFIC

XPS的应用举例(Theta Probe)——
平行角分辨能力/无损超薄薄膜深度剖析

The world leader in serving science

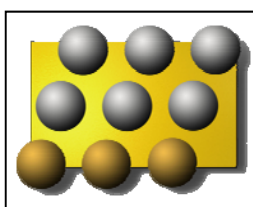
金基底上烷基硫醇自组装单分子膜 的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

■ 自组装单分子膜

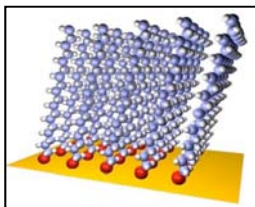
- 无损剖析单分子
 - 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
 - 分子电子学和生物材料中的潜在应用
 - 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
 - 层厚与有机链长度相关
 - 分子取向信息和单分子剖析



ASEMBLON, INC

[1] www.asemblon.com

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜 的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

■ 自组装单分子膜

- 无损剖析单分子
 - 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
 - 分子电子学和生物材料中的潜在应用
 - 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
 - 层厚与有机链长度相关
 - 分子取向信息和单分子剖析

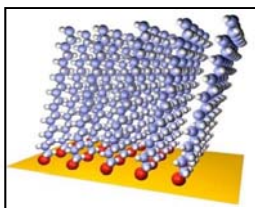
■ Theta Probe ARXPS 测量

- 实验优势
 - 所有角度电子来自相同分析区域
 - 可以角分辨XPS成像, 用来检测薄膜均匀性
 - 快速快照采集减少X光的停留时间
 - 对于敏感的单分子膜样品可以使用低功率X光

61

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜 的生物学应用



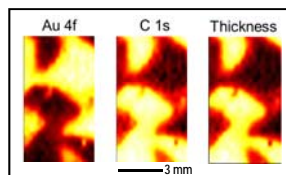
自组装单分子膜结构示意图

■ 自组装单分子膜

- 无损剖析单分子
 - 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
 - 分子电子学和生物材料中的潜在应用
 - 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
 - 层厚与有机链长度相关
 - 分子取向信息和单分子剖析

■ Theta Probe ARXPS 测量

- 实验优势
 - 所有角度电子来自相同分析区域
 - 可以角分辨XPS成像, 用来检测薄膜均匀性
 - 快速快照采集减少X光的停留时间
 - 对于敏感的单分子膜样品可以使用低功率X光

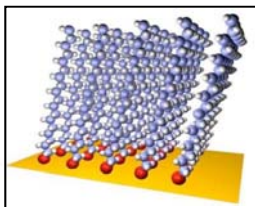


损坏的十一烷硫醇样品的角分辨XPS成像

62

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜 的生物学应用

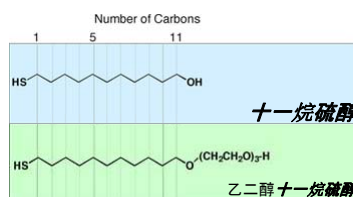
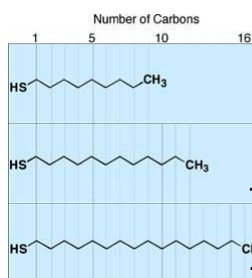


Schematic of self-assembled monolayer

■ 自组装单分子膜

• 无损剖析单分子

- 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
- 分子电子学和生物材料中的潜在应用
- 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
- 层厚与有机链长度相关
- 分子取向信息和单分子剖析



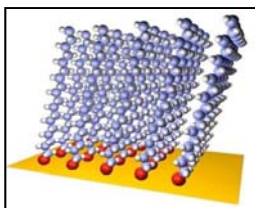
本文中使用的
一些自组装单分子膜

Images from Asemblon™, 15340 NE 92nd Street, Suite B, Redmond, WA 98052-3521, USA. www.asemblon.com

63

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜 的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

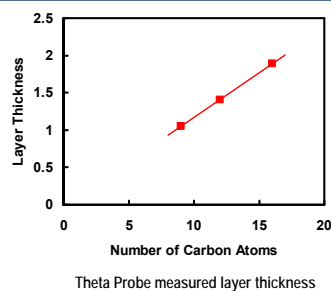
■ 自组装单分子膜

• 无损剖析单分子

- 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
- 分子电子学和生物材料中的潜在应用
- 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
- 层厚与有机链长度相关
- 分子取向信息和单分子剖析

■ 无损角分辨XPS厚度测量

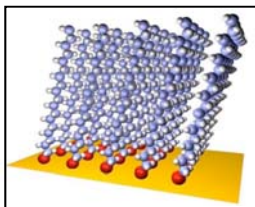
- 厚度是有机链长度的函数
 - 使用Theta probe测量薄膜厚度
 - 厚度随着分子链长度线性增加



64

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

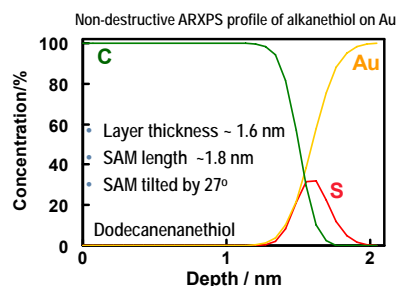
■ 自组装单分子膜

• 无损剖析单分子

- 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
- 分子电子学和生物材料中的潜在应用
- 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
- 层厚与有机链长度相关
- 分子取向信息和单分子剖析

■ 烷基硫醇的无损深度剖析

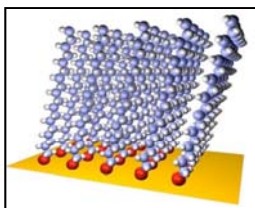
- 厚度和分子取向信息
 - 证实有机物和金成键是在S上发生的
 - 剖析出了各层的相对厚度



65

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷基硫醇自组装单分子膜的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

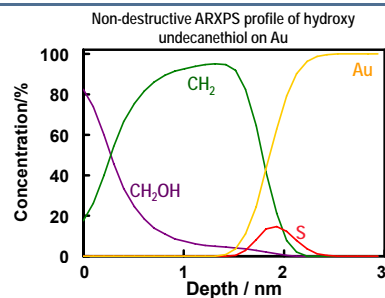
■ 自组装单分子膜

• 无损剖析单分子

- 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
- 分子电子学和生物材料中的潜在应用
- 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
- 层厚与有机链长度相关
- 分子取向信息和单分子剖析

■ 官能化烷基硫醇无损深度剖析

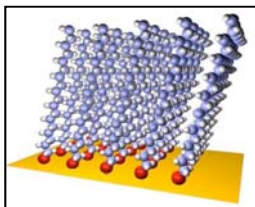
- 厚度和分子取向信息
 - 证实有机物和金成键是在S上发生的
 - 化学态信息被保留
 - 观察到了处在表面层的CH₂OH, 然后是烷基链, 然后是在Au界面硫基团



66

ThermoFisher
SCIENTIFIC

金基底上烷烃硫醇自组装单分子膜 的生物学应用



自组装单分子膜结构示意图

■ 自组装单分子膜

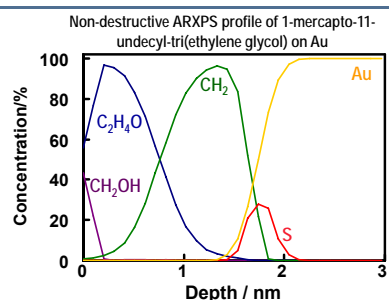
• 无损剖析单分子

- 自组装单分子膜通过控制官能团变化来调控表面性质
- 分子电子学和生物材料中的潜在应用
- 通常在Au表面形成有机硫化学层来实现
- 层厚与有机链长度相关
- 分子取向信息和单分子剖析

■ 官能化烷烃硫醇无损深度剖析

• 厚度和分子取向信息

- 证实有机物和金成键是在S上发生的
- 化学态信息被保留
- 观察到了处在表面层的(CH₂CH₂O)和CH₂OH, 然后是烷烃链, 然后是在Au界面硫基团



67

ThermoFisher
SCIENTIFIC

总结

I: XPS简介

II: XPS的基本原理

III: XPS的功能和应用

1. 元素定性和定量
2. 化学价态识别
3. XPS成像
4. 角分辨XPS无损深度剖析
5. 离子束溅射深度剖析
6. REELS技术
7. ISS技术

IV: 赛默飞XPS的应用实例

1. 高效能XPS系统结合多技术应用的XPS联合分析
2. 高效自动化XPS系统用于专业化批量XPS检测分析
3. 专业平行角分辨XPS系统用于无损超薄膜深度剖析

68

ThermoFisher
SCIENTIFIC

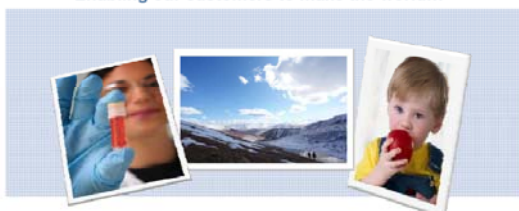
Welcome to Thermo Fisher Scientific !

欢迎到赛默飞世尔科技公司做客！

更多信息参考ThermoFisher 在线XPs网站

<http://www.xps-simplified.com>

Enabling our customers to make the world...



Healthier

Cleaner

Safer

69

ThermoFisher
SCIENTIFIC

其他补充材料

70

ThermoFisher
SCIENTIFIC

● 光电效应过程

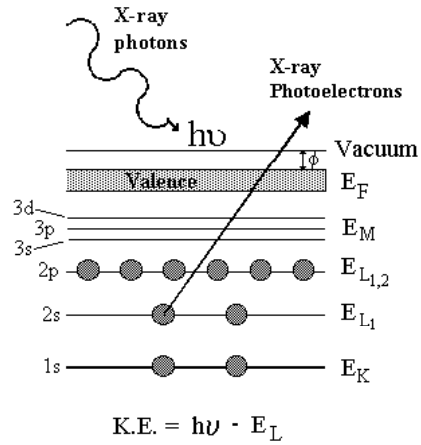
三步骤模型

第一步： 激发

材料中的电子吸收一个光子的能量被激发到未占据态上

电子被光激发 要求:

$$h\nu > E_B$$



71

ThermoFisher
SCIENTIFIC

第二步： 转移

被激发的电子转移到材料表面

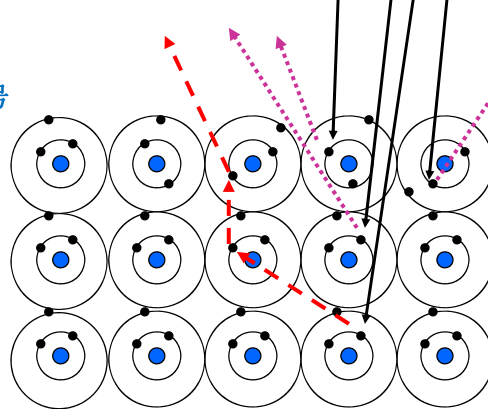
--- 被散射的电子

背景信号

X-Ray

..... 电子未被散射

XPS峰



72

ThermoFisher
SCIENTIFIC

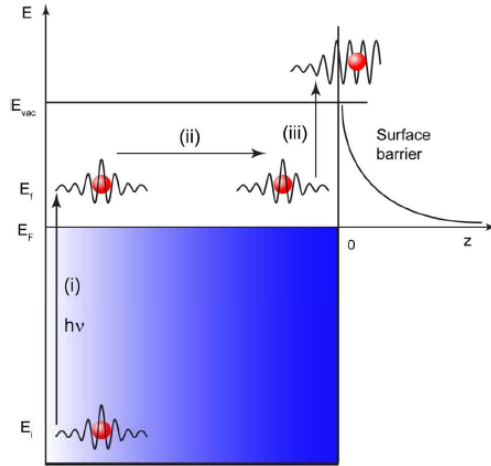
第三步： 逃逸

当光激发的电子能量大于电子从材料表面逃逸的功函数能量 $h\nu - E_B > \Phi$, 电子就逃逸到真空中被分析器所探测。

电子逃逸过程 要求:

$$h\nu - E_B > \Phi$$

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



73

ThermoFisher SCIENTIFIC

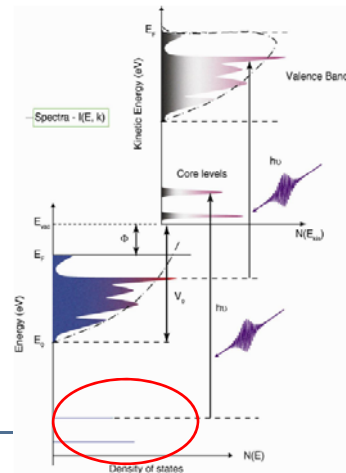
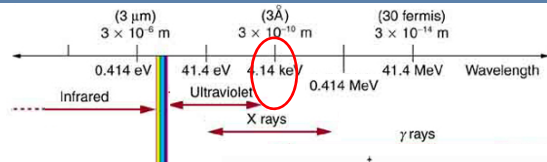
光电子的动能

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



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

✦ 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）



74

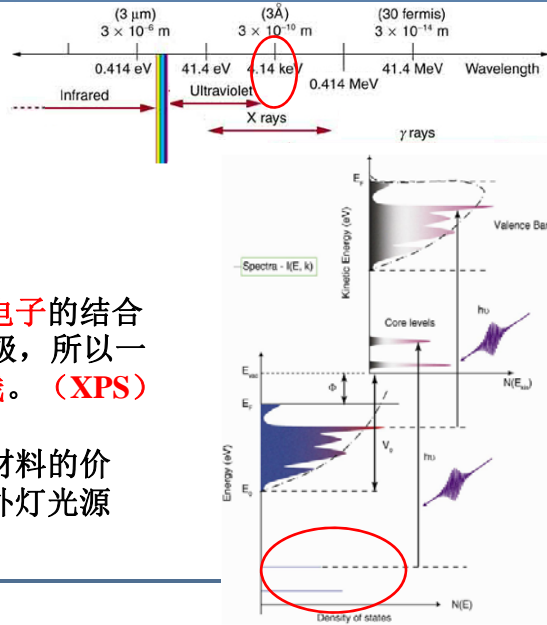
光电子的动能

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



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

- ✦ 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）



75

实验设置和技术指标

- ISS实验设置十分简洁明了，需要：
 - 离子源
 - 待测样品
 - 离子能量分析器
 - Escalab 250Xi的离子散射角为 $\theta = 130^\circ$
 - 上光阑可以用来调节离子接受角，提高质量分辨率

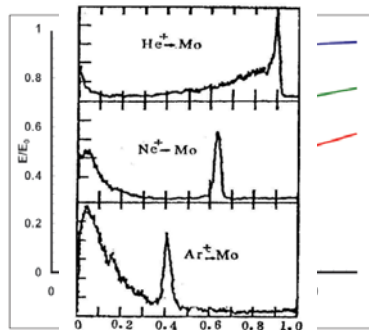
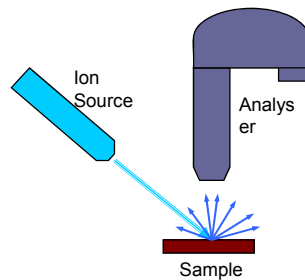


Figure 2: The variation of E_f/E_0 with atomic weight of the surface atom

碰撞之后离子向各个方向散射，但是只有这些散射角度在 θ 附近的离子才被分析器所捕获。不同的系统其角度接受角会有不同。

76

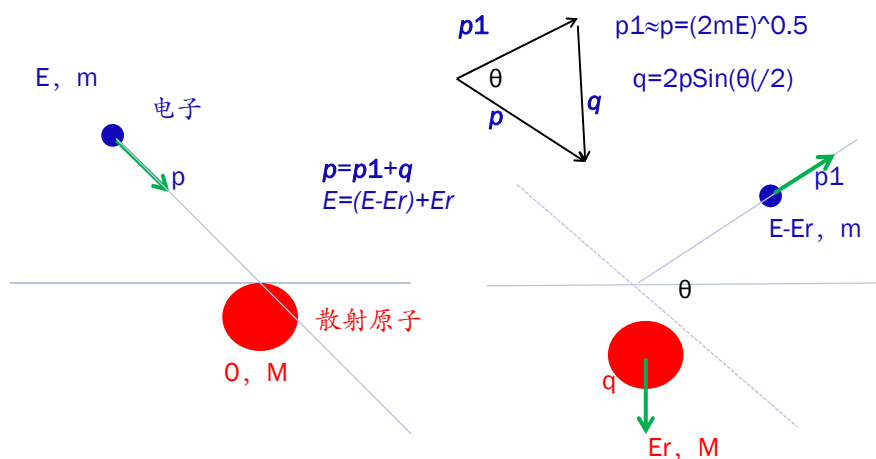
REELS用于材料中的H元素定量

- 电子与（散射）原子间碰撞近似为二体碰撞，能量动量守恒，（准弹性散射，quasi-elastic scattering）；
- 近似：
 - 1) 电子质量 m 远小于原子质量， $m=0.5489e-3$ u (u为原子单位)；
 - 2) 反冲能量远小于入射能量 E ($E\sim 1\text{keV}$) 即散射电子的能量损失为小量。

77

ThermoFisher
SCIENTIFIC

REELS用于材料中的H元素定量



经典力学：单次碰撞， $m \ll M$ ， $E_r \ll E$ 则有：
反冲能量 $E_r = 4(m/M) E \sin^2(\theta/2)$

78

ThermoFisher
SCIENTIFIC

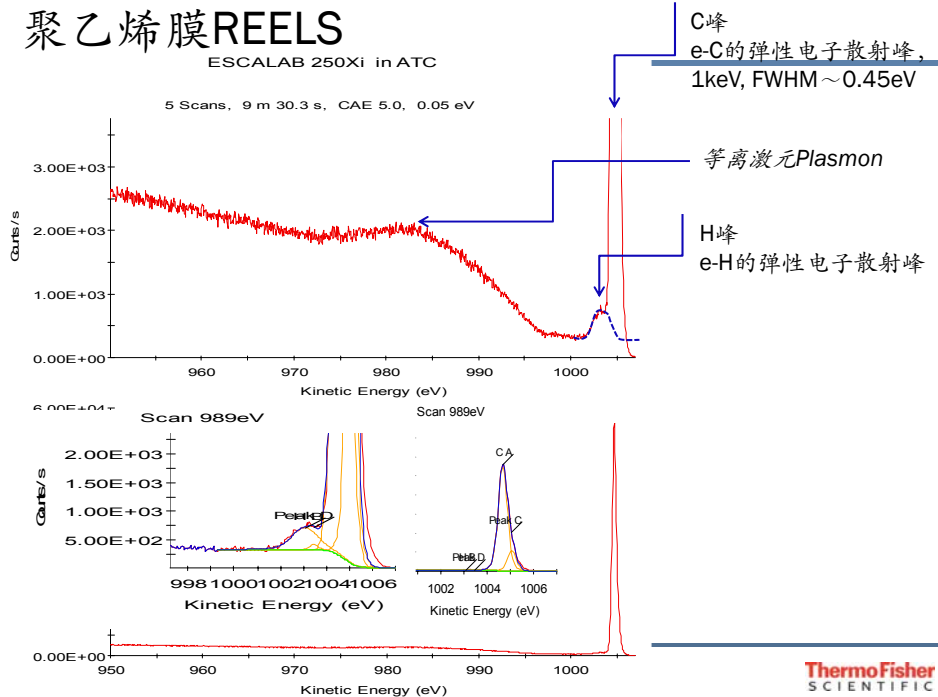
REELS用于材料中的H元素定量

- 以下有C、H化合物说明H峰位和峰强分析。
- REELS中H的峰位，有机物中C、H的 E_r 之差
 $\Delta E_r = 4E \sin^2(\theta/2) (m/M_H - m/M_C)$
- 参数：
 - 散射角 $\theta = \pi$, $E = 1\text{keV}$;
 - $m = 0.5489e-3u$, $M_H = 1.0079u$, $M_C = 12.0107u$, ($1u = 1$ 个原子量单位)
 - 近似计算出: $\Delta e_r \sim 2\text{eV}$, 即在C-H化合物中H峰与C峰相差 $\sim 2\text{eV}$ 。
 - 因为表面极化等因素的存在, 实际 $\Delta \sim 1.7\text{eV}$ 左右

79

ThermoFisher
SCIENTIFIC

聚乙烯膜REELS



REELS用于材料中的H元素定量

- 利用0能损失峰的强度信息进行H的定量分析
- 弹性散射几率 η
 - 在一定条件下，H与C的散射强度比：

$$\eta_H/\eta_C = [(d\sigma/d\Omega)_H x] / [(d\sigma/d\Omega)_C (100-x)]$$
 式中： $d\sigma/d\Omega$ 为电子的微分散射截面，x为有机物中H的百分含量。
 - $(d\sigma/d\Omega)_H / (d\sigma/d\Omega)_C = 0.021$ ($E = 1\text{keV}$, $\theta = \pi$) ,
 $(d\sigma/d\Omega)$ 来源于NIST, 【<http://www.nist.gov/srd/nist64/cfm>】
 - 类似XPS，从REELS谱中得出各峰强度，再根据上式可求出H含量x。

H	C	O	Cond
4.743e-5 (a ² ₀ /Sr)	2.235e-3 (a ² ₀ /Sr)	4.439e-3 (a ² ₀ /Sr)		$\theta = \pi$, E = 1keV
2 eV	2/12 eV	2/16 eV	$\theta = \pi$, E = 1keV