

GB

中国

国家

标准

汇编

462

GB 25184~25214

(2010年制定)



中国质检出版社
中国标准出版社

中国国家标准汇编

462

GB 25184~25214

(2010 年制定)

中国标准出版社 编

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

中国国家标准汇编: 2010 年制定. 462: GB 25184~25214/
中国标准出版社编. —北京: 中国标准出版社, 2011
ISBN 978-7-5066-6487-5

I. ①中… II. ①中… III. ①国家标准-汇编 中国-2010
IV. ①T-652.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 187859 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 38.25 字数 1 028 千字
2011 年 12 月第一版 2011 年 12 月第一次印刷

*

定价 220.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68510107

出版说明

1.《中国国家标准汇编》是一部大型综合性国家标准全集。自 1983 年起,按国家标准顺序号以精装本、平装本两种装帧形式陆续分册汇编出版。它在一定程度上反映了我国建国以来标准化事业发展的基本情况和主要成就,是各级标准化管理机构,工矿企事业单位,农林牧副渔系统,科研、设计、教学等部门必不可少的工具书。

2.《中国国家标准汇编》收入我国每年正式发布的全部国家标准,分为“制定”卷和“修订”卷两种编辑版本。

“制定”卷收入上一年度我国发布的、新制定的国家标准,顺延前年度标准编号分成若干分册,封面和书脊上注明“20××年制定”字样及分册号,分册号一直连续。各分册中的标准是按照标准编号顺序连续排列的,如有标准顺序号缺号的,除特殊情况注明外,暂为空号。

“修订”卷收入上一年度我国发布的、修订的国家标准,视篇幅分设若干分册,但与“制定”卷分册号无关联,仅在封面和书脊上注明“20××年修订-1,-2,-3,……”字样。“修订”卷各分册中的标准,仍按标准编号顺序排列(但不连续);如有遗漏的,均在当年最后一分册中补齐。需提请读者注意的是,个别非顺延前年度标准编号的新制定的国家标准没有收入在“制定”卷中,而是收入在“修订”卷中。

读者配套购买《中国国家标准汇编》“制定”卷和“修订”卷则可收齐上一年度我国制定和修订的全部国家标准。

3. 由于读者需求的变化,自 1996 年起,《中国国家标准汇编》仅出版精装本。

4. 2010 年我国制修订国家标准共 2846 项。本分册为“2010 年制定”卷第 462 分册,收入国家标准 GB 25184~25214 的最新版本。

中国标准出版社

2011 年 8 月

目 录

GB/T 25184—2010	X 射线光电子能谱仪检定方法	1
GB/T 25185—2010	表面化学分析 X 射线光电子能谱 荷电控制和荷电校正方法的报告	25
GB/T 25186—2010	表面化学分析 二次离子质谱 由离子注入参考物质确定相对灵敏度因子	40
GB/T 25187—2010	表面化学分析 俄歇电子能谱 选择仪器性能参数的表述	46
GB/T 25188—2010	硅晶片表面超薄氧化硅层厚度的测量 X 射线光电子能谱法	53
GB/T 25189—2010	微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法	63
GB 25190—2010	食品安全国家标准 灭菌乳	73
GB 25191—2010	食品安全国家标准 调制乳	77
GB 25192—2010	食品安全国家标准 再制干酪	81
GB 25194—2010	杂物电梯制造与安装安全规范	85
GB/T 25195.1—2010	起重机 图形符号 第 1 部分:总则	149
GB/T 25195.2—2010	起重机 图形符号 第 2 部分:流动式起重机	163
GB/T 25195.3—2010	起重机 图形符号 第 3 部分:塔式起重机	207
GB/T 25196.1—2010	起重机 状态监控 第 1 部分:总则	226
GB/T 25197—2010	静置常压焊接热塑性塑料储罐(槽)	237
GB/T 25198—2010	压力容器封头	329
GB/T 25199—2010	生物柴油调合燃料(B5)	389
GB 25200—2010	干粉枪	401
GB 25201—2010	建筑消防设施的维护管理	409
GB 25202—2010	泡沫枪	435
GB 25203—2010	消防监督技术装备配备	442
GB 25204—2010	自动跟踪定位射流灭火系统	459
GB/T 25205—2010	雨淋喷头	469
GB/T 25206.2—2010	复合夹芯板建筑体燃烧性能试验 第 2 部分:大室法	489
GB/T 25207—2010	火灾试验 表面制品的实体房间火试验方法	503
GB/T 25208—2010	固定灭火系统产品环境试验方法	531
GB/T 25209—2010	商品煤标识	556
GB/T 25210—2010	兰炭用煤技术条件	565
GB/T 25211—2010	兰炭产品技术条件	571
GB/T 25212—2010	兰炭产品品种及等级划分	579
GB/T 25213—2010	煤的塑性测定 恒力矩吉氏塑性仪法	585
GB/T 25214—2010	煤中全硫测定 红外光谱法	597



中华人民共和国国家标准

GB/T 25184—2010

X 射线光电子能谱仪检定方法

Verification method for X-ray photoelectron spectrometers



2010-09-26 发布

2011-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会表面分析分委员会归口。

本标准负责起草单位：福建光电有限公司、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室。

本标准主要起草人：王水菊、时海燕、丁训民。

X 射线光电子能谱仪检定方法

1 范围

本标准规定了 X 射线光电子能谱仪的检定方法。本标准适用于使用非单色化 Al 或 Mg X 射线或单色化 Al X 射线,且带有溅射清洁用离子枪的 X 射线光电子能谱仪的检定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的,凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用本文件。

- GB/T 19500—2004 X 射线光电子能谱分析方法通则
- GB/T 21006—2007 表面化学分析 X 射线光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪 强度标的线性 (ISO 21270:2004, IDT)
- GB/T 22461—2008 表面化学分析 词汇 (ISO 18115:2001, IDT)
- GB/T 20175—2006 表面化学分析 溅射深度剖析 用层状膜系为参考物质的优化方法 (ISO 14606:2000, IDT)
- GB/T 22571—2008 表面化学分析 X 射线光电子能谱仪 能量标尺的校准 (ISO 15472:2001, IDT)
- GB/T 25185—2010 表面化学分析 X 射线光电子能谱 荷电控制和荷电校正方法的报告 (ISO 19318:2004, IDT)
- ISO 15470:1999 表面化学分析 X 射线光电子能谱仪 所选仪器性能参数表述 (Surface Chemical Analysis—X-ray photoelectron spectrometers—Description of selected instrumental performance parameters)
- ISO 18116 表面化学分析 样品制备和安装程序标准指南 (Surface chemical analysis—Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis)
- ISO 18118:2004 表面化学分析 AES 和 XPS 均相材料定量分析用实验测定相对灵敏度因子的使用指南 (Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Guide to the use of experimentally determined relative sensitivity factors for the quantitative analysis of homogeneous materials)
- ISO 18516:2006 表面化学分析 AES 和 XPS 横向分辨率的测定 (Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Determination of lateral resolution)
- ISO 19319 表面化学分析 AES 和 XPS 横向分辨率、分析面积和分析器分析面积的测定 (Surface chemical analysis—Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy—Determination of lateral resolution, analysis area, and sample area viewed by the analyzer)
- ISO 24237 表面化学分析 XPS 强度标的重复性和一致性 (Surface chemical analysis—X-ray photoelectron spectroscopy—Repeatability and constancy of intensity scale)

3 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

3.1 能量标检定的符号和缩略语

a	测得的能量比例误差
b	测得的零点偏移误差,以 eV 为单位
E_{corr}	对某一给定的 E_{meas} 修正后的结合能结果,以 eV 为单位
E_{elem}	某一频繁被测元素的结合能,其值在指出的结合能标尺上已设定,经校准后能准确读出,以 eV 为单位
E_{meas}	测得的结合能,以 eV 为单位
$E_{\text{meas } n}$	表 1 中对第 n 个峰测得的结合能平均值,以 eV 为单位
$E_{\text{meas } ni}$	表 1 中第 n 个峰一组结合能测量数据中的一个,以 eV 为单位
$E_{\text{ref } n}$	表 1 中第 n 个峰在结合能标尺上位置的参考值,以 eV 为单位
m	在定期校准中 Au 4f _{7/2} 和 Cu 2p _{3/2} 的重复测量次数
n	表 1 中标识峰的标号
U_{95}	置信度 95% 时已校准能量标的总不确定度,以 eV 为单位
$U_{95}^c(E)$	用 Au 4f _{7/2} 和 Cu 2p _{3/2} 峰校准产生的在结合能 E 处置信度 95% 时的不确定度,假设标尺完全线性,以 eV 为单位
U_{95}^1	从式(7)得到的 ϵ_2 和 ϵ_3 在置信度 95% 时的不确定度,以 eV 为单位
U_{95}^{cl}	由式(12)和式(13)得到的在没有线性误差的情况下,置信度 95% 时的校准不确定度
Δ_n	偏移能量,对于表 1 中 $n=1,2,3,4$ 的峰,在给定的 X 射线源下,由测量校准峰结合能的平均值减去参考能量值给出,以 eV 为单位
ΔE_{corr}	E_{meas} 的修正值,校准后加上以得到正确的结合能值
$\Delta\phi$	从式(16)得到的 Δ_1 和 Δ_4 的平均值
δ_e	置信度 95% 时的能量校准容差极限值(由分析者设定),以 eV 为单位
ϵ_2	从式(4)得到的、在 Ag 3d _{5/2} 峰处测量的标尺线性度误差,以 eV 为单位
ϵ_3	从式(5)或式(6)得到的、在 Cu L ₃ VV 峰处测量的标尺线性度误差,以 eV 为单位
σ_R	σ_{R1} 、 σ_{R2} (或 σ_{R3})和 σ_{R4} 的最大者
σ_{Rn}	对表 1 中第 n 个峰的结合能 7 次测量得到的重复性的标准偏差,以 eV 为单位
$\sigma_{R\text{new}}$	新测峰的重复性的标准偏差,以 eV 为单位

3.2 强度标检定的符号和缩略语

E_{Cu}	测量的 Cu L ₃ VV 峰的能量值
E_j	第 j 个能量通道的能量值
I_i	AES 中第 i 个电子束流通量值或 XPS 中第 i 个 X 射线阳极发射电流值
k	常数
$M_{\text{H}}(E_j)$	高强度 X 射线谱在能量 E_j 处的校正计数率
M_i	第 i 个通量值的校正计数率
$M_{\text{L}}(E_j)$	低强度 X 射线谱在能量 E_j 处的校正计数率
$N_{\text{H}}(E_j)$	高强度 X 射线谱在能量 E_j 处的测量计数率
N_i	第 i 个通量值的测量计数率
$N_{\text{L}}(E_j)$	低强度 X 射线谱在能量 E_j 处的测量计数率
N_{max}	该系统使用的和使该系统保持在由 $k(1\pm\delta)$ 给定的容许线性离散限范围内的最大计数率
$\pm\delta$	线性的分数极限
τ_e	延长死时间
τ_n	非延长死时间

A_2	扣除 Shirley 本底后 Cu 2p _{3/2} 峰的平均峰面积
A_{2j}	A_2 的一个分量值,为在一组测量中第 j 次测量的值
A_3	扣除 Shirley 本底后, Cu 3p 峰的平均峰面积
A_{3j}	A_3 的一个分量值,为在一组测量中第 j 次测量的值
i	3 个参量其中之一 P_i 的识别符号
j	独立测量的参量其中之一 P_{ij} 的下标
P_i	参量,表示 A_2 、 A_3 和 A_3/A_2 中任一参量的平均值
P_{ij}	平均值的参量,第 j 次测量值
$U_{95}(P_i)$	置信限 95% 时 P_i 平均值的不确定度
$\delta(A_3/A_2)$	置信度为 95% 时 A_3/A_2 的一致性容差值(由分析者设定)
Δ	仪器结合能标尺的能量漂移量,等于被测 Cu 2p _{3/2} 峰最大强度的结合能值减去 932.7 eV
$\sigma(P_i)$	参量 P_i 的重复性标准偏差

4 方法原理与系统构成

4.1 方法原理

具有足够能量($h\nu$)的光子与样品相互作用,光子全部能量转移给原子或分子(M)中的束缚电子,使不同能级的电子以特定几率电离。该光电过程表示为, $M+h\nu \rightarrow M^{+*}+e^-$, 式中 M^{+*} 为电离后形成的激发态离子, e^- 为光电子。以 X 射线为激发源,检测逸出样品表面的光电子计数按结合能或动能的分布称为 X 射线光电子能谱(简称 XPS)。

XPS 中各特征谱峰的峰位、峰形和强度(峰高或峰面积)反映样品表面的元素组成、相对浓度、化学状态,依此对样品进行表面分析。本标准中的表面化学分析词汇参照 GB/T 22461—2008。本标准中 X 射线光电子能谱仪所选仪器性能参数表述参照 ISO 15470:1999。

4.2 系统构成

XPS 谱仪装置框图见图 1,由激发源、样品室、能量分析器、探测器和数据采集及处理系统、超高真空系统及仪器控制单元等组成。

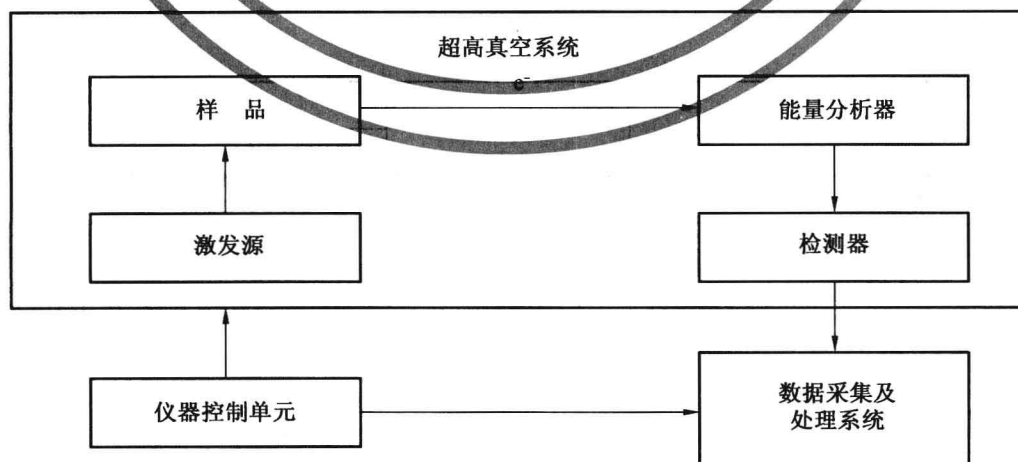


图 1 X 射线光电子能谱仪器装置框图

注: X 射线光电子能谱方法原理和仪器的详细叙述见 GB/T 19500—2004。

5 计量单位与技术指标

5.1 计量单位

XPS 的峰位(结合能, BE)和峰宽以 eV 表示。峰强度以峰高或峰面积表示。峰高以计数(个)或计数率(个/s)表示。峰面积以个 $\cdot eV$ 或 $eV\cdot$ 个/s表示。

5.2 技术指标

5.2.1 能量分辨率、灵敏度

各 XPS 仪器厂家对其生产的各种型号的能谱仪能量分辨率、灵敏度等都有明确的指标,检测人员可依据仪器厂家推荐的能谱仪工作参数和操作系统逐项验证。

5.2.2 能量标

参考样品 Au、Ag 和 Cu 的特征峰位在结合能标上的参考值见表 1,用于检定能量标。

表 1 各参考样品特征峰位在结合能标上的参考值 $E_{ref\ n}$

峰序号 n	指认	$E_{ref\ n}/eV$		
		Al $K\alpha$	Mg $K\alpha$	单色化 Al $K\alpha$
1	Au $4f_{7/2}$	83.95	83.95	83.96
2	Ag $3d_{5/2}$	(368, 22)	(368, 22)	368.21
3	Cu L_3VV	567.93	334.90	—
4	Cu $2p_{3/2}$	932.63	932.62	932.62
注:括号内的 Ag 数据校准时一般不用。				

能量标检定指标要求见表 2。

表 2 能量标检定指标要求

项 别	符号	检测要求	
		高准确度	一般准确度
容差极限/ eV	$\pm\delta_e$	± 0.1	± 0.2
重复性标准偏差/ eV	σ_R	0.020	0.020
校准测量的不确定度/ eV	U_{95}^d	0.052	0.052
能量标的非线性度/ eV	ϵ_2 或 ϵ_3	0.020	0.020
校准后能量标的不确定度/ eV	U_{95}	0.057	0.057
两次校准之间最大容许漂移/ eV	$\pm(\delta_e-U_{95})$	± 0.043	± 0.143
最大校准间隔时间(按稳定月漂移率 0.025 eV 计)/月	—	1.7	5.7
注:不确定度对应 95%的置信度。			

5.2.3 强度标

5.2.3.1 强度标的线性

强度标线性离散分数极限 $\delta < 5\%$; 并据此按本标准 7.2.1 确定在该谱仪工作参数条件下限定的最大测量计数率 $N_{\max}$ 。

5.2.3.2 强度标的重复性和恒定性

3 种参量 A_2 、 A_3 和 A_3/A_2 的相对标准偏差 $\sigma(P_i)$ 都小于 3% ; 置信度为 95% 时 A_3/A_2 的一致性容差值 $\delta(A_3/A_2)$ 对于不同检测要求分别为: 要求高准确度的 $\delta(A_3/A_2) \leq 2\%$, 一般准确度的 $\delta(A_3/A_2) \leq 6\%$ 。

6 检定环境

6.1 外观要求

仪器外观应有下列标志: 名称、型号、制造厂名、出厂日期、使用的电源等。

6.2 安装场所要求

安装场所应避免灰尘、震动和磁场, 有独立接地地线, 接地电阻小于 $10\ \Omega$ 。

6.3 电源

仪器电源: 交流单相 $220\ \text{V} \pm 22\ \text{V}$, $50\ \text{Hz}$; 交流三相 $380\ \text{V} \pm 38\ \text{V}$, $50\ \text{Hz}$ 。

计算机电源: 交流 $220\ \text{V} \pm 22\ \text{V}$, $50\ \text{Hz}$ 。

6.4 环境温度与湿度

环境温度: $20\ ^\circ\text{C} \pm 5\ ^\circ\text{C}$, 稳定性为 $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ 。

相对湿度: $40\% \sim 65\%$ 之间。

6.5 冷却水

仪器冷却水为含有 10% (质量分数) 异丙醇的蒸馏水或去离子水, 自循环系统, 水流量、水温需保证仪器正常工作。

7 检定项目与方法

7.1 能量标检定

能量标检定方法参照 GB/T 22571—2008。

7.1.1 参考样品

使用的参考样品为 Cu、Au 和 Ag 的多晶金属箔, 其纯度优于 99.99% 。安装样品要保证电接触良好, 禁用双面胶带。检测所用参考样品表面均需用 Ar^+ 溅射清洁, 直至氧和碳的 $1s$ 信号高度均低于全谱中最强金属峰高度的 2% 。要求在完成检定校准或该工作日结束时 (以先到为准), 氧和碳 $1s$ 峰高度不超过最强金属峰高度的 3% 。尽量在一个工作日内完成本标准的相关工作。如果所需时间超过一天, 则在每天开始前要确保样品的清洁度。

注意 Ar^+ 溅射区域应大于检测区域。也应注意过度的溅射可能会使样品表面变得很粗糙而导致

绝对发射强度明显的变化。

注：本标准各检定项目的样品制备和安装均参照 ISO 18116。

7.1.2 设置谱仪工作参数

根据能量标检定的需要设置能谱仪的工作参数：X 射线源参数和能谱仪参数，通能、减速比、狭缝、透镜参数等。

7.1.3 操作仪器

为了保持谱仪的结合能标不失准，结合能的重复性标准偏差、标尺的线性度误差以及校准间隔时间都需要确定。确定的步骤如图 2 的流程图所示。

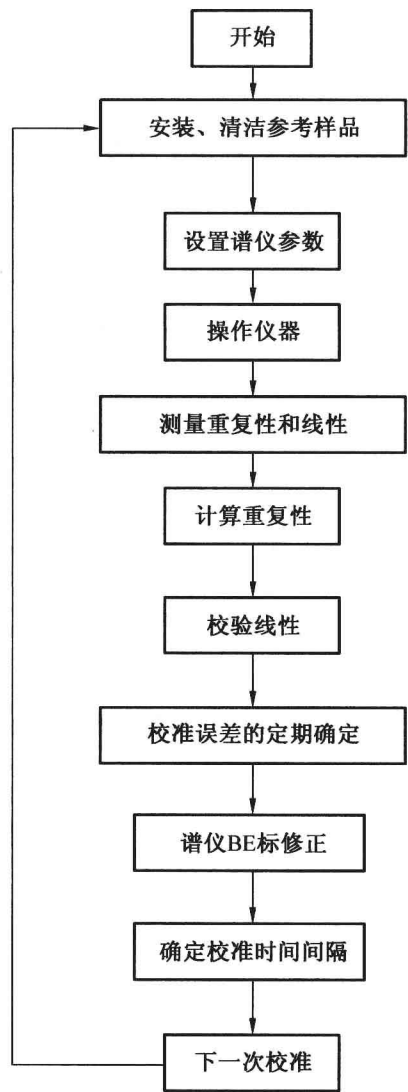


图 2 能量标检定操作程序图

7.1.4 峰结合能重复性标准偏差及标尺线性的测量

7.1.4.1 峰结合能重复性标准偏差 σ_R 按 7.1.4.4 至 7.1.4.7 所述步骤，用 $Au\ 4f_{7/2}$ 、 $Ag\ 3d_{5/2}$ （或

Cu L₃VV)和 Cu 2p_{3/2}峰测量,通常只需在对给定的设置参数组合进行首次能量校准时进行。表 3 给出了本标准所定义的部分典型参数的值,这些值会在 95%的置信度下导致标称容差极限达±0.1 eV 和 ±0.2 eV。注意表 3 中在两次校准之间可容许的漂移的重要性,因而要遵循图 2 的流程。 σ_K 的值只对选定的那组条件有效,并会受分析时采用的样品定位步骤的影响。为保持一致起见,这一样品定位步骤应遵循考虑制造商推荐方法后制定出来的操作方案。这部分测量要求每一个需进行能量校准的谱仪操作设置都要做。在仪器发生任何大的变动后也要重复这样的测量。

表 3 对结合能校准的误差估算起作用的项
(不确定度对应 95%的置信度,定期校准 $m=2$ 。范例说明所选参数对校准不确定度和所需重校间隔时间的影响)

项 别	符号	计算依据	范 例			
			要求 高准确度		不要求 高准确度	
容差极限/eV	$\pm\delta_e$	自选	± 0.1		± 0.2	
重复性标准偏差/eV	σ_K	(1)式	0.020		0.020	
每一组谱的测量次数	m	自选 $m=1$ 或 $m=2$	$m=1$	$m=2$	$m=1$	$m=2$
校准测量的不确定度/eV	U_{95}	式(12)或(13)	0.074	0.052	0.074	0.052
标尺的非线性度/eV	ϵ_e 或 ϵ_K	式(4)-(5)或(6)	0.020	0.020	0.020	0.020
校准后能量标尺的不确定度/eV	U_{95}	式(11)	0.078	0.057	0.078	0.057
两次校准之间的最大容许漂移/eV	$\pm(\delta_e+U_{95})$	δ_e 和 U_{95}	± 0.022	± 0.043	± 0.122	± 0.143
最大校准间隔时间 (按稳定月漂移率 0.025 eV 计)/月	—	7.1.9	0.9	1.7	4.9	5.7
可选校准间隔时间/月	—	根据观察到的 漂移特性进行 选择	此选项 不实用	1	3	4

所作选择取决于对准确度的要求以及在定期校准之间的时间段内的采样数
首次校准时测得的谱仪特性(见 7.1.4)

首次校准时测得的谱仪特性(见 7.1.4)

规定了在谱仪有可能超出所选极限± δ_e eV 前的容许漂移

选一个在此出差错安全限的最大值以下且小于 4 个月的方便间隔时间

7.1.4.2 结合能标线性用 7.1.4.6 所述方法确定,对非单色化的 Al 和 Mg X 射线采用 Cu L₃VV 俄歇电子峰,对单色化 Al X 射线采用 Ag 3d_{5/2} 光电子峰。它要与重复性测量同时进行以减少工作量和不确定度。

7.1.4.3 数据采集顺序在 7.1.4.4 至 7.1.4.7 中作了规定,对于非单色化的 Al 或 Mg X 射线,为 Au 4f_{7/2}、Cu 2p_{3/2}、Cu L₃VV,并按此顺序再重复 6 次;对于单色化 Al X 射线,为 Au 4f_{7/2}、Cu 2p_{3/2}、Ag 3d_{5/2},并按此顺序再重复 6 次。

注: Au 4f_{7/2} 峰通常最弱,尽管有的谱仪有时 Cu L₃VV 峰可能更弱,但从 Au 4f_{7/2} 峰着手更易于定出适用于所有峰的一组通用条件。

7.1.4.4 将 Au 样品置于分析位置,使被测电子的出射角保持在与样品平面法线成 $0^\circ \sim 56^\circ$ 的范围内。按规定步骤调节样品位置,然后采用在 7.1.2 选定的那组条件以合适的 X 射线功率和通道停留时间记录 Au $4f_{7/2}$ 峰,使结合能峰值处超过 40 000 计数/通道。扫描时通道能量间隔大致设在 0.05 eV 或 0.1 eV。这取决于使用者想以何种方式确定峰结合能,如稍后将在 7.1.5.1 中所述。扫描范围为峰位两侧至少各 1 eV。确保正确的峰已在宽能量范围(全谱)扫描中识别出。Au $4f_{7/2}$ 峰(峰 1)的参考结合能见表 1。

很多谱仪控制单元可在大范围内改变能量标扫描速率。高扫描速率可能引起峰结合能测量值的漂移。要确保所用扫描速率不引起明显峰移。

注:校准峰的参考结合能值随出射角 θ 的改变而改变。本标准内的参考值仅对 $0^\circ \leq \theta \leq 56^\circ$ 有效。

7.1.4.5 用相同样品定位步骤和相同出射角代之以铜样品。保持谱仪设置参数不变,记录 Cu $2p_{3/2}$ 峰,录谱时间要长到能保证在峰值处超过 40 000 个计数/通道。从至少比峰值低 1 eV 处扫描到比峰值高 1 eV 处。确保正确的峰已在宽能量(全谱)扫描时被辨识。

7.1.4.6 在选定的通能、减速比、狭缝、透镜设置等谱仪设置参数组合下,接着记录 Cu L_3VV 峰(如所用的是非单色化 Al 或 Mg X 射线)或在同一出射角下用银样品替换铜样品,按定位步骤放好,记录 Ag $3d_{5/2}$ 峰(如所用的是单色化 Al X 射线)。

7.1.4.7 按 7.1.4.4、7.1.4.5 和 7.1.4.6 的顺序再重复测量 6 次,使这 3 个峰中的每一个都有 7 个独立的记录。为了节省时间,这些谱的扫描宽度可以缩小到峰值 ± 0.5 eV 的范围,除非所选用的确定峰结合能的软件要求更宽,见 7.1.5.1.2。

7.1.5 计算峰结合能的重复性标准偏差

7.1.5.1 用以下描述的两种方法中的一种确定测得峰的结合能。

7.1.5.1.1 第一种方法是用最小二乘法以抛物线拟合峰顶周围的数据。所选择的数据点应做到在最大峰强前后的数目大致相等,且应始于和终于其强度在该值从零强度算起 87% 至 95% 的范围内。

7.1.5.1.2 第二种方法也是用最小二乘法拟合 7.1.5.1.1 中规定的强度间隔中的数据点,但要使用在一些数据系统中用于峰拟合的软件来确定结合能。这种方法只在峰拟合能用且仅限于用方法 1 规定的数据点的条件下适用。可以扣除或添加一个常数本底来辅助拟合,但是不能扣除或利用诸如斜线或 Shirley 和 Tougaard 这样的非对称的本底作为拟合程序的一部分。拟合时要用高斯、洛伦兹或 Voigt 等单纯对称函数的单峰,或这些函数的和或积。

7.1.5.2 对三个峰中的每一个列出 7 个结合能测量值。

7.1.5.3 对每一个峰 n ,根据 7 个测量值 $E_{\text{meas } ni}$ 计算出平均的结合能 $E_{\text{meas } n}$,然后用式(1)按 7.1.4 计算出 7 个 Au $4f_{7/2}$ 峰能量测量值 $E_{\text{meas } 1i}$ 的重复性标准偏差 σ_{R1} :

$$\sigma_{R1}^2 = \sum_{i=1}^7 \frac{1}{6} (E_{\text{meas } 1i} - E_{\text{meas } 1})^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

其中, $E_{\text{meas } 1}$ 是 $E_{\text{meas } 1i}$ 的平均值。Ag $3d_{5/2}$ (或 Cu L_3VV) 和 Cu $2p_{3/2}$ 峰的重复性标准偏差 σ_{R2} (或 σ_{R3}) 和 σ_{R4} 可以类似方式算得。总的重复性标准偏差取 σ_{R1} 、 σ_{R2} (或 σ_{R3}) 和 σ_{R4} 中最大的。

7.1.5.4 按照其采谱顺序重查 Cu $2p_{3/2}$ 和 Au $4f_{7/2}$ 峰的能量是否有任何随时间的系统改变。这样的系统改变可能表明预热不充分或有其他漂移源。如果真是这样,应采取恰当的措施(如增加预热时间)并重复 7.1.4。

7.1.5.5 一台处于良好工作状态的谱仪的重复性标准偏差应小于 0.05 eV。如 σ_{R1} 或 σ_{R2} 超过此值,检查谱仪电源的稳定性、系统接地问题以及样品定位步骤。如 $\sigma_R > \delta/4$, 则应增大 δ_e 的建议值或找到减小 σ_R 的方法。

7.1.6 检验结合能标的线性

7.1.6.1 对每个峰 n ,用在 7.1.5.3 中确定的结合能平均测量值 $E_{\text{meas } n}$ 减去表 1 给出的相应的参考能

量值 $E_{\text{ref } n}$, 得到该峰的仪器偏移能量测量值 Δ_n , 则:

$$\Delta_n = E_{\text{meas } n} - E_{\text{ref } n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

7.1.6.2 为了确定结合能标尺对于预期的应用是否有足够好的线性, 必需用式(4)、式(5)或式(6)计算 Ag 3d_{5/2} 峰(单色化 Al X 射线)或 Cu L₃ VV 峰(非单色化 Al 或 Mg X 射线)的测量结合能标尺线性度误差 ϵ_2 或 ϵ_3 , 下有详述。该误差系仪器偏移能量测量值 Δ_2 或 Δ_3 与假设标尺线性根据 Cu 2p_{3/2} 和 Au 4f_{7/2} 峰结合能测量值推得的偏移值之差。对于单色化 Al X 射线, ϵ_2 由下式给出:

$$\epsilon_2 = \Delta_2 - [\Delta_1(E_{\text{ref } 4} - E_{\text{ref } 2}) + \Delta_4(E_{\text{ref } 2} - E_{\text{ref } 1})]/(E_{\text{ref } 4} - E_{\text{ref } 1}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

对于非单色化 X 射线, ϵ_3 由 Δ_2 和 $E_{\text{ref } 2}$ 分别换成 Δ_3 和 $E_{\text{ref } 3}$ 后得到的类似方程给出。这些方程可以数值形式简写为:

$$\epsilon_2 = \Delta_2 - 0.665\Delta_1 - 0.335\Delta_4 \quad (\text{对应单色化 Al X 射线}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\epsilon_3 = \Delta_3 - 0.430\Delta_1 - 0.570\Delta_4 \quad (\text{对应非单色化 Al X 射线}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\epsilon_3 = \Delta_3 - 0.704\Delta_1 - 0.296\Delta_4 \quad (\text{对应非单色化 Mg X 射线}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

根据式(4)、式(5)或式(6)计算相关 X 射线源的 ϵ_2 或 ϵ_3 的值。

7.1.6.3 在 95% 的置信度下, 以 eV 为单位的 ϵ_2 和 ϵ_3 的不确定度小于 U_{95}^1 , 其值由式(7)给出:

$$U_{95}^1 = [(1.2\sigma_R)^2 + (0.026)^2]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

计算 U_{95}^1 。就实用目的而言, 如 $|\epsilon_2|$ 或 $|\epsilon_3|$ 小于 U_{95}^1 , 可以认为结合能标尺是线性的。如 $|\epsilon_2|$ 或 $|\epsilon_3|$ 大于 U_{95}^1 , 则标尺是非线性的。然而, 如 $|\epsilon_2|$ 或 $|\epsilon_3|$ 小于 $\delta_e/4$, 这一非线性也许可以接受; 即与选定的容差极限 δ_e 相比, 线性度误差可视为足够小。

7.1.6.4 如 $|\epsilon_2|$ 或 $|\epsilon_3|$ 大于 $\delta_e/4$, 推荐采取修正措施。这可能需要修订操作步骤并继之以重复做一次 7.1.4, 与仪器供应商联系, 或上调 δ_e 值。

7.1.7 对校准误差进行定期确定的步骤

7.1.7.1 对于每一需要进行能量校准的谱仪工作参数组合, 当 σ_R 和 ϵ_2 (或 ϵ_3) 在这些参数下的值被确定之后, 应定期进行校准误差确定。校准误差的每一次确定应早于前一次校准时确立的校准失效期, 如 7.1.9 中所述。

7.1.7.2 定期校准只需用 Au 4f_{7/2} 和 Cu 2p_{3/2} 峰。测量的顺序应是 Au 4f_{7/2}、Cu 2p_{3/2}, 并按此顺序再重复一次; 除非先前使用这一步骤的校准已显示 $\sigma_R < \delta_e/8$, 可不进行这项重复测量。定期校准的重复测量次数 m 因而是 1 或 2。每次测量时, 样品应放在同样的出射角, 其范围为相对于表面法线 $0^\circ \sim 56^\circ$ 。应使用样品定位步骤。如 7.1.5.1 中所述的那样确定峰结合能, 并由式(2)计算测得的仪器偏移能量 Δ_1 和 Δ_4 。

注: 对于用单色化 Al X 射线作修改型俄歇参数测量, 应在测 Cu 2p_{3/2} 峰之后加测 Cu L₃ VV 峰。

7.1.7.3 假设修正后的结合能值 E_{corr} 与测得的结合能 E_{meas} 线性相关, 为:

$$E_{\text{corr}} = (1 + a)E_{\text{meas}} + b \quad \dots\dots\dots (8)$$

能量比例误差 a 由式(9)给出:

$$a = (\Delta_1 - \Delta_4)/(E_{\text{ref } 4} - E_{\text{ref } 1}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

零点偏移误差 b 由式(10)给出:

$$b = (\Delta_4 E_{\text{ref } 1} - \Delta_1 E_{\text{ref } 4})/(E_{\text{ref } 4} - E_{\text{ref } 1}) \quad \dots\dots\dots (10)$$

其中 $E_{\text{ref } 1}$ 和 $E_{\text{ref } 4}$ 在表 1 中给出。

注: a 和 b 是 $-\Delta$ 相对于 E 的斜率和截距, 而不是 Δ 相对于 E 的斜率和截距。

7.1.7.4 该校准在 95% 置信度下的不确定度 U_{95} 由式(11)给出:

$$(U_{95})^2 = (U_{95}^{\text{cl}})^2 + (1.2 |\epsilon_2 \text{ 或 } \epsilon_3|)^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中,对于 0 eV~1 040 eV 的结合能范围, U_{95}^{cl} 由式(12)给出:

$$U_{95}^{\text{cl}} = 2.6\sigma_R \quad (\text{二次测量}, m=2) \quad \dots\dots\dots(12)$$

或

$$U_{95}^{\text{cl}} = 3.7\sigma_R \quad (\text{一次测量}, m=1) \quad \dots\dots\dots(13)$$

7.1.8 修正仪器结合能标尺的步骤

7.1.8.1 谱仪校准的实现取决于所要用的仪器、它的软件、仪器偏移能量 Δ_n 的大小、重复性标准偏差 σ_R 以及容差极限 $\pm\delta_e$ 。

如峰 1 和峰 4 的 $(|\Delta_n| + U_{95})$ 值均小于 $\delta_e/4$, 就不一定在对校准检验后重新校准。当然, 能在每次校准检验后进行重校更好, 但是是否这样做应根据工作量和所需的不确定度来判断。制造商提供给分析者的校准说明现在应在进行校准时遵循。对于许多系统, 这些说明只允许分析者改变谱仪逸出功 ϕ 。分析者的对策将取决于其仪器上有哪些装置可用, 不过下面还是提供三个建议。在这些建议中, 结合能的修正值 E_{corr} 由式(14)给出:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{meas}} + \Delta E_{\text{corr}} \quad \dots\dots\dots(14)$$

其中 ΔE_{corr} 是一个与选项有关的修正值。

7.1.8.1.1 选项 1 是保持仪器不变, 在测得的结合能上加一采集后修正项 ΔE_{corr} 。由式(8)得

$$\Delta E_{\text{corr}} = aE_{\text{meas}} + b \quad \dots\dots\dots(15)$$

其中的 a 和 b 由式(9)、式(10)给出。

7.1.8.1.2 选项 2 使要加的采集后修正项在 0 eV~1 040 eV 的结合能范围内最小化。这里, 在仪器所用的谱仪逸出功值上加一个增量 $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_4) \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\Delta E_{\text{corr}} = a[E_{\text{meas}} - \frac{1}{2}(E_{\text{ref } 1} + E_{\text{ref } 4})] \quad \dots\dots\dots(17)$$

这一选项使 ΔE_{corr} 在 508.3 eV 结合能处为零, 以致在 0 eV~1 040 eV 结合能范围内对测得结合能的采集后修正被最小化。

7.1.8.1.3 选项 3 将分析者选定的特定结合能(对应于一经常测量元素的结合能)采集后修正减小到零。这里, 在谱仪逸出功上加一个增量 $\Delta\phi$, 为:

$$\Delta\phi = aE_{\text{elem}} + b \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中的 E_{elem} 是常测元素的结合能。现在, 接着测得的结合能的采集后修正由式(19)给出:

$$\Delta E_{\text{corr}} = a(E_{\text{meas}} - E_{\text{elem}}) \quad \dots\dots\dots(19)$$

而 ΔE_{corr} 在 E_{elem} 的结合能处为零。

7.1.8.2 如在全部或一段选定的需分析的结合能范围内, 按 7.1.8.1 做后 $|\Delta E_{\text{corr}}| + |U_{95}|$ 之和在校准间隔期内始终比 δ_e 低, 则在分析 XPS 数据时可以忽略在 7.1.8.1.1、7.1.8.1.2 或 7.1.8.1.3 中定义的采集后修正项 ΔE_{corr} 。但校准现仅对所选结合能范围有效。

7.1.8.3 所选修正步骤应与 Δ_1 、 Δ_4 、 a 、 b 、有效动能范围以及 $\Delta\phi$ (如用到的话)的值一起记下。第一次使用修正步骤时应通过重复校准值来确保所有的操作都正确无误。

7.1.8.4 如果这是第一次校准, 准备一个如图 3 的控制图表。每次校准时, 在控制图表中加入作为校准日期函数的 Δ_1 和 Δ_4 的测量值(如不用对结合能标尺的采集后修正); 但如果要用到采集后修正, 则应加入 $\Delta_1 + \Delta E_{\text{corr}}$ (在 $E_{\text{ref } 1}$ 的估值)和 $\Delta_4 + \Delta E_{\text{corr}}$ (在 $E_{\text{ref } 4}$ 的估值)。在此图表上, 还要加入这些测量相应的不确定度 U_{95} 和容差极限 $\pm\delta_e$ 。应显示 $\pm 0.7\delta_e$ 的警戒限以标明何时应重新校准。