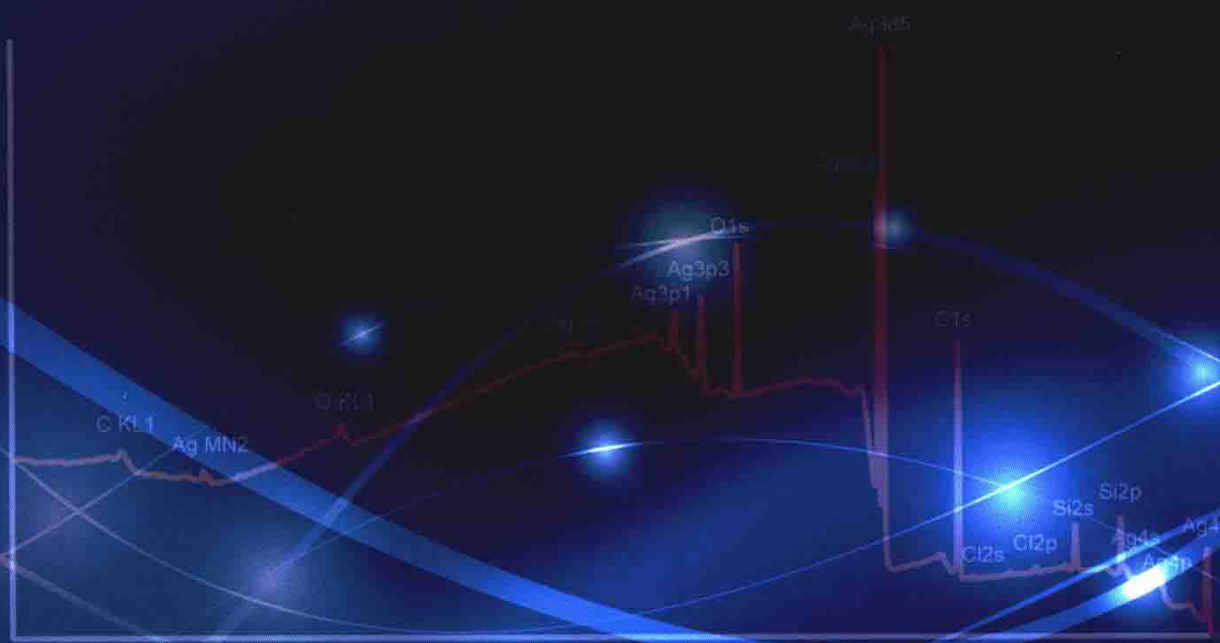


X射线光电子能谱 数据分析

X-ray Photoelectron Spectroscopy
Data Analysis

宋廷鲁 邹美帅 鲁德凤 著



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

X射线光电子能谱 数据分析

X-ray Photoelectron Spectroscopy
Data Analysis

宋廷鲁 邹美帅 鲁德凤 著

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

X 射线光电子能谱 (XPS) 应用广泛, 是目前最常用的表面分析技术之一。全书共 4 章, 分为 XPS 基础篇、数据分析基础篇、数据分析软件篇和数据分析实战篇, 不但内容翔实、全面, 而且还有大量分析案例, 是作者多年的经验总结。

本书主要为涉及 XPS 的研究人员编写。可供材料、化学化工、物理等相关专业的本科生、研究生、教师以及科研人员、技术人员作为教材、工具书和手册使用, 在教学科研中具有重要的指导意义与参考价值。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

X 射线光电子能谱数据分析 / 宋廷鲁, 邹美帅, 鲁德凤著. -- 北京: 北京理工大学出版社, 2022. 11

ISBN 978 - 7 - 5763 - 1821 - 0

I. ①X… II. ①宋… ②邹… ③鲁… III. ①X 射线光电子能谱仪(XPS) - 数据处理 IV. ①TH838

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 208197 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(总编室)

(010)82562903(教材售后服务热线)

(010)68944723(其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中画美凯印刷有限公司

开 本 / 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

印 张 / 30.25

插 页 / 2

字 数 / 526 千字

版 次 / 2022 年 11 月第 1 版 2022 年 11 月第 1 次印刷

定 价 / 178.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 刘亚男

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

《X 射线光电子能谱数据分析》一书问世，真是一件大好事！首先，是由于 X 射线光电子能谱（XPS）表征数据的分析确实存在一定难度，研究者需要这样一部既有理论，又有大量分析案例的参考书。其次，正如作者在本书中叙述的那样，XPS 也被称为化学分析用光电子能谱（ESCA），这一表面分析技术在研究材料元素化学结合态方面具有显著优势；同时，可用于元素组成（除 H、He 之外）的定性和半定量分析。由此，反映出作者具有聚焦问题和需求的敏锐眼光，从判断材料结构变化和控制产品质量的角度，为相关领域的研究人员提供了强有力的参考工具。

此时，不由得回忆起被誉为“东方第一能谱博士”的王建祺教授。王教授于 1981 年获得瑞士巴塞尔大学自然科学院理学博士学位，1990 年成为北京理工大学应用化学学科的博士生导师。我作为王建祺教授的学生，在他的言传身教和指导下，接触到了 XPS 分析测试技术。记得在王教授的倡导下，北京理工大学于 20 世纪 80 年代末就引入了 XPS 设备，为科学研究和人才培养做出了独特的贡献。王教授不仅撰写了《电子能谱学（XPS/XAES/UPS）引论》等专著，还率先运用 XPS 研究了聚合物热降解类石墨转化温度，为判断凝缩相成炭提供了依据，丰富了阻燃机理的研究手段。他发表的大量科学论文，在国内外阻燃材料学术界产生了深远的影响。

再次有感于作者理论与实践的结合、深入浅出的分析和全面翔实数据的提供，赋予了此书实在的参考价值。相信随着时间的推移，这部专著将越来越受

到从事金属合金、无机非金属、高分子、半导体、催化剂、陶瓷、生物医药、能源材料等领域应用研究、器件研发和质量控制的研究人员的喜爱，发挥其应有的辅助和参考作用。

郝建薇

前 言

近年来，X 射线光电子能谱（XPS）作为最常用的表面分析技术之一，愈加广泛地应用在各领域中。本书因此对 XPS 的工作运行原理、数据处理方法以及实际应用案例进行了全面介绍。全书共分为 4 章：第 1 章为 X 射线光电子能谱理论篇，主要对仪器的基本原理、硬件组成与技术特点等进行了介绍。其余章节均侧重讨论 XPS 的数据分析，其中，第 2 章是 XPS 数据分析基础篇，主要介绍了不同 XPS 数据的形式和概念、各种测试功能及数据处理的方法与原则，此外，还对 XPS 图谱的定性分析、半定量分析以及分峰拟合的通用原则进行了介绍；第 3 章介绍了常用的 XPS 数据分析软件，并对 MultiPak 软件进行了细致的功能介绍和操作演示，同时列举了具体操作实例，以方便读者学习掌握；第 4 章是 XPS 数据分析实战篇，按照原子序数依次对锂到铀 67 种元素的基本信息、化学态归属参考、精细图谱参考及具体案例进行了介绍和解析。最后，附录选编了表面分析专用元素周期表等信息，有利于读者迅速查阅相关内容。

本书创作的背景为面对日益增多的 XPS 测试与数据分析需求，研究者们亟须一本全面的指导教材及参考资料来更好地处理 XPS 相关实验与数据。由于 XPS 相比于其他分析测试方法，在操作和数据分析上具有一定的专业要求和难度，一些刊出文献中的 XPS 数据分析也时有错误，误导读者；此外，硕士、博士研究生的流动性较大，对 XPS 数据的处理和分析往往都是靠课题组前辈所传授，很难建立起一套系统的关于 XPS 的理论与数据分析方法，这就极大影响了 XPS 实验数据的处理和结果解析。另外，对操作 XPS 仪器的分析测试

人员来讲，也需要一个较为全面的参考资料，以增加测试效率、提高测试数据质量，更好地满足科研人员对高质量测试结果的需求，推动表面分析技术的进一步发展。

本书同时具备工具书和经验手册的特点，不仅包含对基础理论与软件操作的介绍，还引入了大量的应用实例，并保留彩色分峰曲线，以提升本书的可读性。这些都是著者多年的经验积累和对前人工作的总结。我们期望本书能够为有志于从事 XPS 方面的教学工作者与科研人员提供借鉴与指导，同时，对 XPS 分析测试技术感兴趣的读者也可阅读本书学习相关基础知识。

本书主要著者包括宋廷鲁、邹美帅、鲁德凤等。此外，钱萌萌博士参与了第 1 章和第 3 章的部分工作，徐帆博士参与了第 2 章和第 3 章的部分工作，全书由宋廷鲁统稿。同时，感谢杨荣杰、叶上远、潘剑南、葛梦展、鲁德华、赵利媛、杜建新、石慧等对本书的支持和帮助。最后，本书的编写也得到了北京理工大学材料学院先进材料实验中心、ULVAC - PHI 及 PHI - CHINA 的大力支持和帮助，在此一并感谢。

由于著者的水平有限，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者提出宝贵意见和建议，以使我们不断改进。

著者

中英文注释及缩写

X 射线光电子能谱: X - ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

化学分析电子能谱: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

俄歇电子能谱仪: Auger Electron Spectroscopy (AES)

X 射线诱导俄歇电子能谱/XPS 俄歇谱峰: Auger electron in XPS spectra (XAES)

反光电子能谱: Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES)

紫外光电子能谱: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

透射电子显微镜: Transmission Electron Microscope (TEM)

扫描电子显微镜: Scanning Electron Microscope (SEM)

能谱仪: Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

电感耦合等离子体质谱仪: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP - MS)

X 射线荧光光谱仪: X - ray Fluorescence Spectrometer (XRF)

傅里叶变换红外光谱仪: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

拉曼光谱: Raman Spectroscopy

飞行时间二次离子质谱: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF - SIMS)

动态二次离子质谱: Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (D - SIMS)

X 射线衍射仪: X - ray Diffraction (XRD)

结合能: Binding Energy (B. E.)

功函数: Work Function

费米能级: Fermi Level

非弹性背底: Inelastic background

非弹性散射平均自由程: Inelastic Mean Free Path (IMFP), λ

电离截面: Ionization cross section, σ

起飞角/起飞角度: Take off angle

半峰宽/半高宽: Full Width Half Maximum (FWHM)

化学位移: Chemical shift

化学态: Chemical state

氧化态: Oxidation state

还原态: Reduction state

精细谱/窄扫描: Fine spectrum/ Narrow scan

全谱扫描/全谱: Survey spectra scan/ Survey spectra

线扫描: Line scan

面分布: Mapping

变角分析: Angle Dependent XPS/ Angle analysis

线宽: Line width

能量位移: Energy shift

通能: Pass Energy (PE)

半球型能量分析器: Hemispherical energy analyzer

微区成像: Micro Imaging/ Micro Mapping

二次电子图像/射线成像: Secondary electronic image/ Static X - ray Image

(SXI)

(相对) 灵敏度因子: Relative Sensitivity Factor (RSF)

修正(相对) 灵敏度因子: Corrected Relative Sensitivity Factor (CorrectedRSF)

氩离子枪: Ar Ion Gun

气体团簇离子束: Gas Cluster Ion Beam (GCIB)

谱峰/谱线: Spectrum peak/ Spectrum lines

光电子谱峰: Photoelectron lines

轨道自旋分裂峰: Spin - Orbital Splitting (SOS)

震激/震离峰: Shake - up/ Shake - off lines

多重分裂峰: Multiplet splitting

能量损失峰: Energy loss lines/ Plasmon lines

俄歇谱峰: Auger lines

俄歇参数: Auger Parameter

修正俄歇参数: Modified Auger Parameter

价带谱: Valence lines and bands

卫星峰: Satellite lines (Satellite/sat.)

鬼峰：Ghost lines

谱峰标注：Notation

传输函数：Transfer Function (TF)

标准偏差：Standard Deviation (St. Dev.)

原子浓度：Atomic Concentration (AC)

非线性最小二乘拟合：Non - Linear Least - Squares Fit (NLS, NLLSF)

卡方检验：Chi - Squared Test

曲线拟合：Curve Fitting

谱峰面积：Peak Area

原子百分比：Atomic% (AC%)



目 录

第 1 章 X 射线光电子能谱理论篇	001
1.1 X 射线光电子能谱基本原理	002
1.2 XPS 全谱信息与精细谱化学态识别	004
1.2.1 XPS 全谱信息	004
1.2.2 XPS 精细谱化学态识别	005
1.2.3 结合能位移与化学态	005
1.3 XPS 系统硬件构成	007
1.4 XPS 主要功能	012
1.5 XPS 主要技术特点	013
1.5.1 各种分析技术的分辨率和灵敏度	013
1.5.2 几种表面分析技术的对比	014
1.5.3 XPS 分析技术探测信息深度	015
1.6 XPS 的主要应用	017
1.7 XPS 样品制备与要求	018
1.7.1 XPS 样品准备与包装	019
1.7.2 XPS 样品托的选择	019
1.7.3 XPS 样品制备与固定	019
1.7.4 样品传送管保护进样	021

第 2 章 X 射线光电子能谱数据分析基础篇	023
2.1 XPS 的主要数据形式	024
2.1.1 标准的 XPS 图谱	024
2.1.2 XPS 的半定量分析	024
2.1.3 微区分析 (多点分析和微区成像)	026
2.1.4 微区化学态成像	026
2.1.5 深度剖析	028
2.2 认识谱图和谱峰识别	037
2.2.1 谱峰标注	038
2.2.2 光电子谱峰中的非弹性背底	039
2.2.3 自旋 - 轨道分裂峰	039
2.2.4 不同元素的光电子与电离截面的关系	040
2.2.5 震激峰/震离峰	041
2.2.6 多重分裂峰	042
2.2.7 能量损失谱峰	043
2.2.8 XPS 图谱中的俄歇激发	045
2.2.9 价带谱	049
2.2.10 X 射线卫星峰和“鬼峰”	050
2.3 XPS 图谱的定性和半定量分析	050
2.3.1 典型 XPS 图谱数据	050
2.3.2 XPS 全谱和精细谱的意义	051
2.3.3 全谱定性和定量分析	053
2.3.4 精细谱定性和定量分析	055
2.3.5 XPS 半定量分析注意事项	057
2.4 XPS 数据处理 (精细谱分峰拟合) 通用原则	058
2.4.1 XPS 谱峰荷电校正方法	059
2.4.2 XPS 谱峰平滑	061
2.4.3 XPS 谱峰背底扣除	062
2.4.4 XPS 谱峰拟合数学函数模式选择	064
2.4.5 XPS 单峰拟合	067
2.4.6 双峰中自旋 - 轨道分裂峰的分析方法	068
2.4.7 重合谱峰的拟合方法	071
2.4.8 多重分裂谱峰的分峰方法	073

2.4.9	俄歇图谱和俄歇参数判断化学态	076
2.4.10	常见 XPS 数据分析错误案例	077
2.4.11	XPS 数据分析流程总结	080
2.5	数据库和网站资源介绍	081
2.6	XPS 相关标准和规范	083
第 3 章	X 射线光电子能谱数据分析软件篇	087
3.1	数据分析软件简介	089
3.2	不同数据文件格式	090
3.3	MultiPak 软件基本介绍	091
3.3.1	MultiPak 软件界面介绍	091
3.3.2	数据文件格式类型	092
3.4	MultiPak 数据分析处理流程和操作步骤	094
3.4.1	定性分析	094
3.4.2	定量分析	098
3.4.3	化学态分析	107
3.4.4	深度剖析	120
3.4.5	变角分析	136
3.4.6	图像 (Mapping) 分析	139
3.4.7	线扫描分析	146
3.4.8	报告制作	146
3.5	MultiPak 实操案例	152
3.5.1	常规表面分析案例	152
3.5.2	深度剖析实操案例	159
第 4 章	X 射线光电子能谱数据分析实战篇	167
4.1	锂 (Li)	168
4.2	铍 (Be)	173
4.3	硼 (B)	176
4.4	碳 (C)	179
4.5	氮 (N)	185
4.6	氧 (O)	191
4.7	氟 (F)	196
4.8	钠 (Na)	199

4.9	镁 (Mg)	204
4.10	铝 (Al)	206
4.11	硅 (Si)	211
4.12	磷 (P)	213
4.13	硫 (S)	217
4.14	氯 (Cl)	226
4.15	氩 (Ar)	231
4.16	钾 (K)	233
4.17	钙 (Ca)	235
4.18	钪 (Sc)	239
4.19	钛 (Ti)	241
4.20	钒 (V)	248
4.21	铬 (Cr)	254
4.22	锰 (Mn)	260
4.23	铁 (Fe)	268
4.24	钴 (Co)	274
4.25	镍 (Ni)	284
4.26	铜 (Cu)	292
4.27	锌 (Zn)	299
4.28	镓 (Ga)	303
4.29	锗 (Ge)	307
4.30	砷 (As)	312
4.31	硒 (Se)	317
4.32	溴 (Br)	320
4.33	铷 (Rb)	322
4.34	锶 (Sr)	324
4.35	钇 (Y)	326
4.36	锆 (Zr)	333
4.37	铌 (Nb)	336
4.38	钼 (Mo)	340
4.39	钌 (Ru)	345
4.40	铑 (Rh)	353
4.41	钯 (Pd)	356
4.42	银 (Ag)	360

4.43	镉 (Cd)	366
4.44	铟 (In)	374
4.45	锡 (Sn)	381
4.46	锑 (Sb)	387
4.47	碲 (Te)	390
4.48	碘 (I)	397
4.49	铯 (Cs)	402
4.50	钡 (Ba)	404
4.51	镧 (La)	407
4.52	铈 (Ce)	411
4.53	钕 (Nd)	415
4.54	铕 (Eu)	416
4.55	钆 (Gd)	418
4.56	铪 (Hf)	420
4.57	钽 (Ta)	425
4.58	钨 (W)	426
4.59	铼 (Re)	430
4.60	铱 (Ir)	433
4.61	铂 (Pt)	435
4.62	金 (Au)	438
4.63	汞 (Hg)	441
4.64	铊 (Tl)	444
4.65	铅 (Pb)	448
4.66	铋 (Bi)	453
4.67	铀 (U)	456
参考文献		461
附录		466

X 射线光电子能谱理论篇



| 1.1 X 射线光电子能谱基本原理 |

X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), 又被称为化学分析电子能谱 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), 是一种常用的表面分析技术, 其除了可以表征材料的成分与组成, 还可以分析各成分的化学态, 并可定量表征每种成分的相对含量, 因而被广泛应用于材料研究的各个领域。

XPS 的基本原理 (图 1.1) 为原子中的电子被束缚在不同的轨道能级上, 当一定能量的 X 射线入射到样品表面时, 原子吸收能量为 $h\nu$ 的光子后, 可以激发出轨道芯能级中的电子 (即光电子)。基于爱因斯坦的光电效应理论, 整个激发过程遵循能量守恒定律, 简单来说, 当入射光的能量 $h\nu$ 大于轨道电子的结合能 E_B 时, 可以激发出动能 E_K 的电子。由于不同元素不同轨道所激发出的光电子具有不同的特征结合能 E_B , 因此可以用结合能 E_B 的数值来表征不同的元素和化学态信息。

光电效应理论:

根据 Einstein 光电发射定律, 能量守恒关系:

$$E_K = h\nu - E_B$$

式中, $h\nu$ 为光子的能量; E_B 为内层电子的轨道结合能, 即电子从轨道跃迁到真空能级所需要的能量; E_K 为被入射光子所激发出的光电子的动能。