

Accelerating **Innovation** & Enhancing Productivity

Escalab 250Xi 产品常用功能及其应用介绍

孙文武
5/11/19

孙文武 硕士 北京化工大学

- 赛默飞世尔科技（中国）有限公司 XPS、XRF应用工程师
- 主要负责XPS、XRF应用支持及应用开发工作
- [联系邮箱Wenwu.Sun@thermofisher.com](mailto:Wenwu.Sun@thermofisher.com)





1.1

XPS发展历程



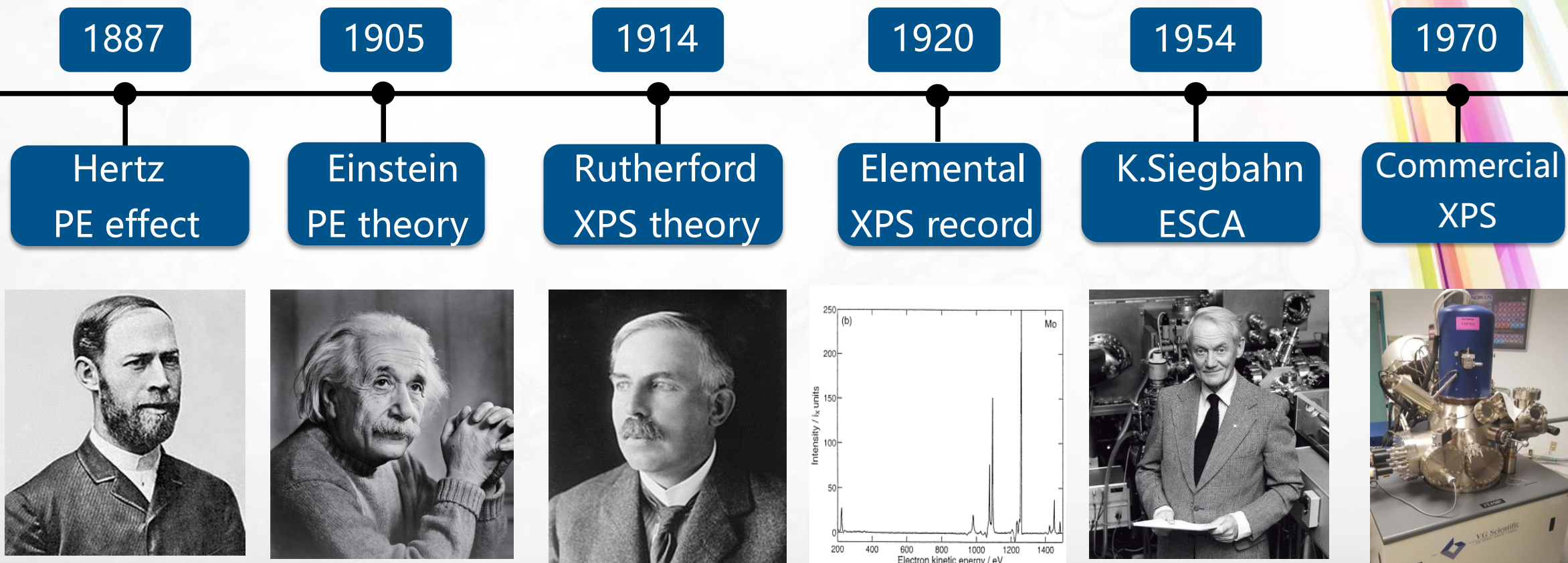
1.2

Escalab 250Xi硬件系统及其常用功能应用介绍



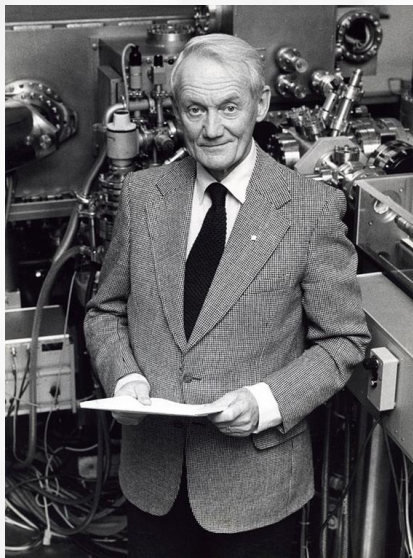
1.1 XPS 发展历程

XPS技术发展史



1.1 XPS 发展历程

Thermofisher XPS仪器发展史



 **VG Scientific** (1972 – 1989)

↓
Fisons Surface Systems (1989 – 1994)

↓
Thermo VG Scientific (1994 – 2003)

↓
Thermo Electron (2003 – 2006)

↓
ThermoFisher
S C I E N T I F I C (since 2006)



Thermo Scientific 的表面分析产品研发于英国伦敦附近的 East Grinstead

1.1 XPS 发展历程

- **VG**上世纪80年代进入中国市场
- 1978: ESCALAB5
- 1982 : ESCALAB Mk2
- 1988 : ESCALAB 200
- 1991 : ESCALAB 210
- 1992 : ESCALAB 220i-XL
- 1993 : MICROLAB 310-F
- 1996 : MultiLab 2000
- 1997 : ESCALAB 250
- 1998 : Sigma Probe
- 1999 : MICROLAB 350
- 2002 : Theta 300
- 1994年赛默飞世尔科技收购英国**VG**公司
- XPS+俄歇电子能谱选件, SIMS
- XPS+俄歇电子能谱选件, SIMS
- XPS+俄歇电子能谱选件, SIMS
- XPS+俄歇电子能谱选件, SIMS
- 平行成像XPS+俄歇电子能谱选件
- 场发射俄歇电子能谱+XPS选件
- 简单XPS+俄歇电子能谱选件
- 平行成像XPS +俄歇电子能谱选件
- 微距焦XPS+俄歇电子能谱选件
- 场发射俄歇电子能谱加XPS选件
- 角分辨XPS
- 2005 : Theta 300-XT 自动角分辨XPS
- 2006 : K-Alpha 第一台全自动高效测试XPS
- 2008 : Theta Probe 角分辨XPS+俄歇电子能谱选件
- 2009 : Escalab 250Xi 定量及平行成像综合XPS加俄歇电子能谱选件
- 2011: K-Alpha II 全自动高效测试XPS
- 2012: MAGCIS 氩团簇离子源
- 2013: **Escalab 250Xi** 新晶体 提升分辨率至**0.43eV**
- 2013: Knowledge Base 软件集成XPS标准谱库
- 2015: K-Alpha+ 新一代全自动XPS测试平台, 更高灵敏度**x4**
- **2016: Escalab Xi+** 更高灵敏度**x2**
- **2017: Nexsa** 高性能集成化多技术联合表面分析平台
- 未完, 新产品待续.....

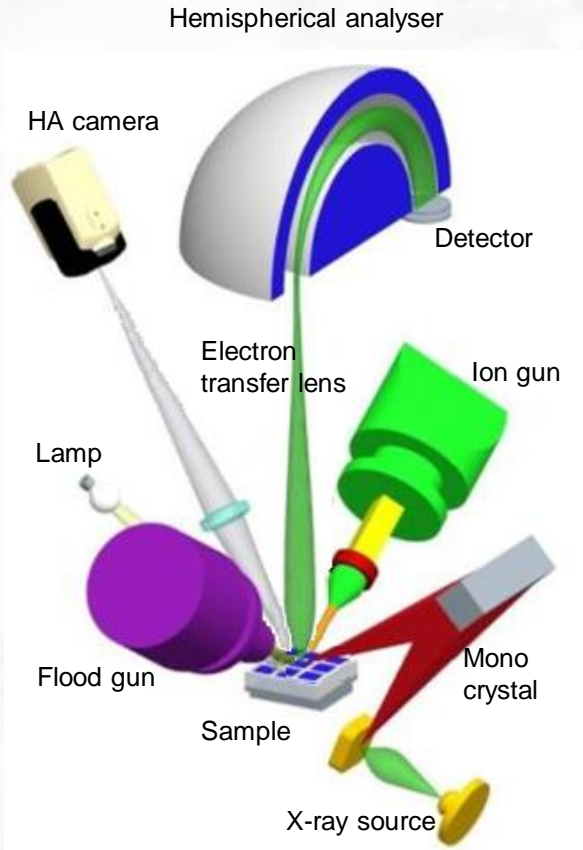
1.2 XPS 硬件系统介绍及其常用功能应用介绍

XPS 结构

基本配置:
电子能量分析器
X射线光源
超高真空系统
样品台控制系统
电荷中和系统
离子刻蚀系统
仪器控制及数据处理系统



可实现功能:
单色化XPS
深度剖析XPS
角分辨XPS
平行成像
ISS离子散射谱
REELS反射电子能量损失谱



可选配置:
双阳极X射线光源
紫外光电子光源
场发射俄歇系统
氩团簇离子刻蚀源
能谱仪
准原位反应室



可实现功能:
双阳极XPS
UPS
AES
无损有机物刻蚀
EDS/EDXRF
LEED
IPES
准原位反应XPS

1.2 XPS 硬件系统介绍

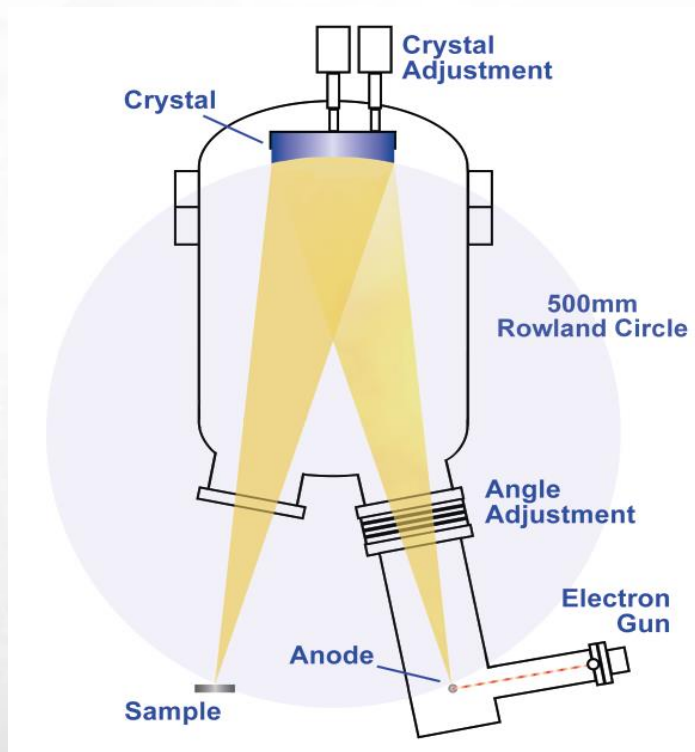
● X射线光源

X射线光源

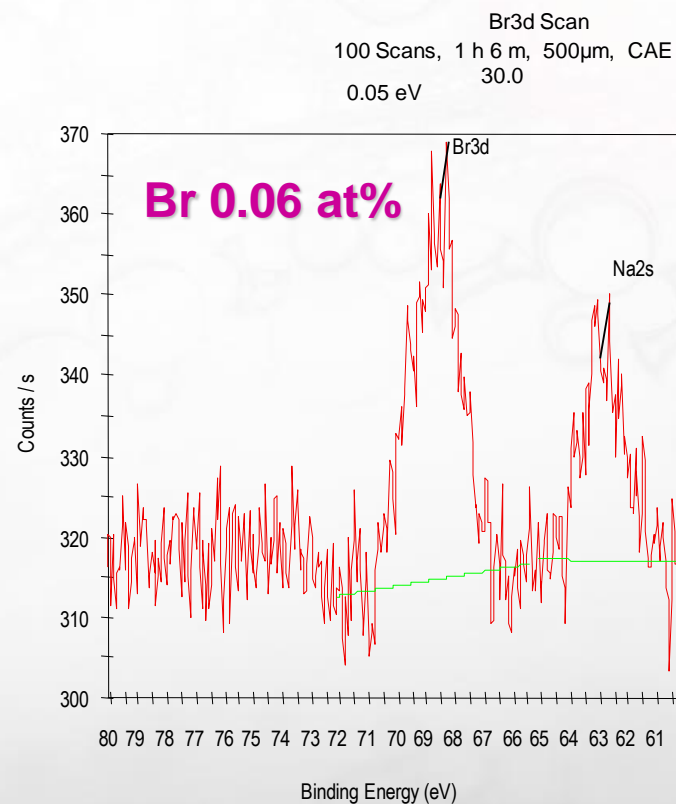
微聚焦单色化X射线源

ESCALAB 250Xi的X射线激发源采用新型XR6微聚焦单色化X射线源：

1. 现代化微聚焦电子枪X射线为第三代光源，束斑尺寸连续可调（900~20um）；
2. 微距焦设计有效的提高光源的射线密度，从而大大提高仪器的灵敏度



XR6微聚焦单色化X射线源



1.2 XPS 硬件系统介绍

● 电子分析器

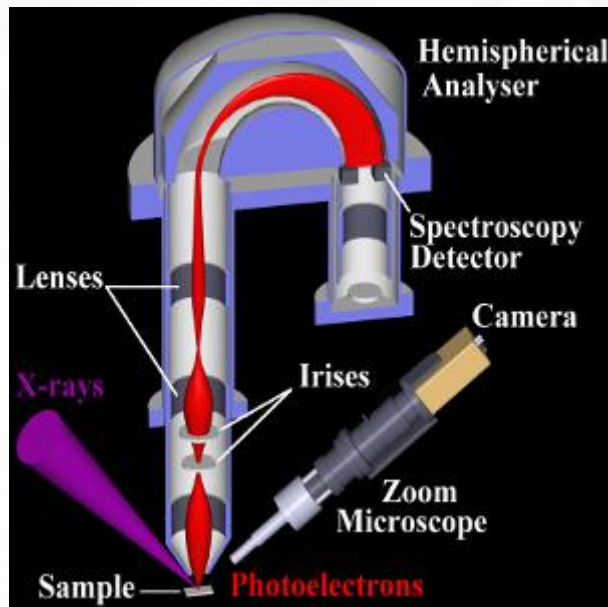
电子分析器

透镜/分析器/检测器

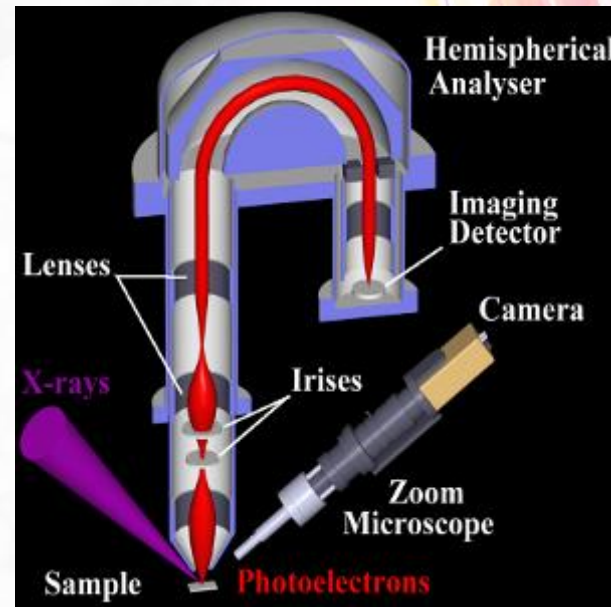


电子通过探测器的能量

• 电子倍增器



• 成像检测器



能量分析器:

能量扫描范围0 ~ 5000 eV;

通过能范围1 ~ 400eV, 并可连续调节, 调节步长为1eV;

最小能量步长为2.5meV

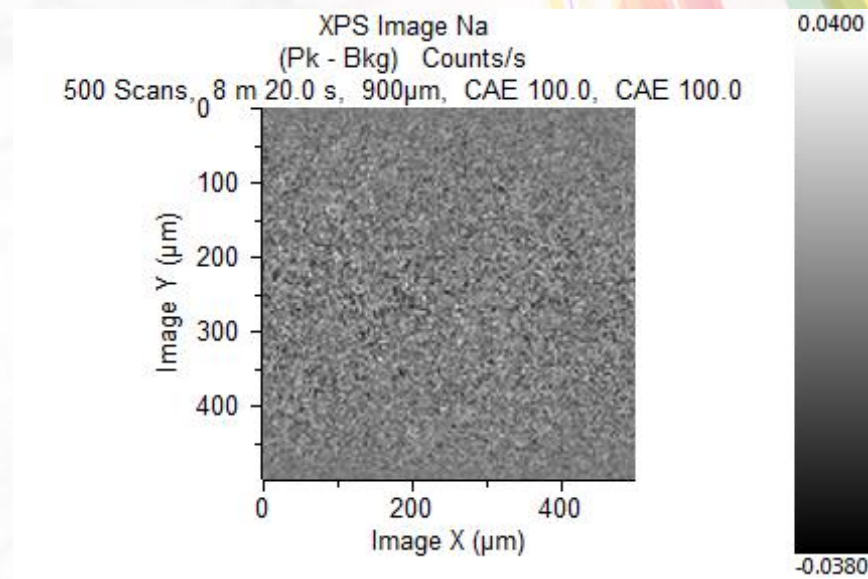
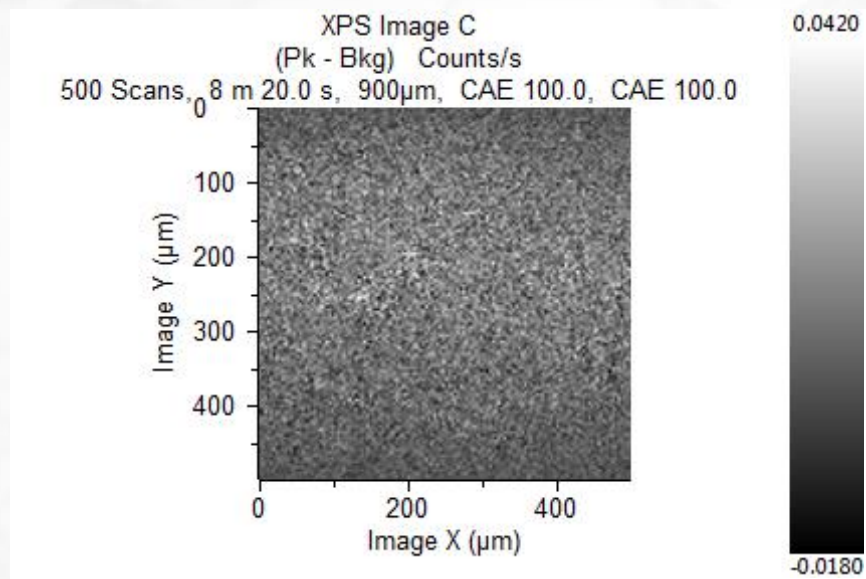
探测器: 电子倍增器和微通道板探测器的双探测器独立式设计;

电子倍增器, 能满足长期高灵敏度XPS能谱的获取;

微通道板探测器, 用于XPS平行成像, 空间分辨为1 μ m;

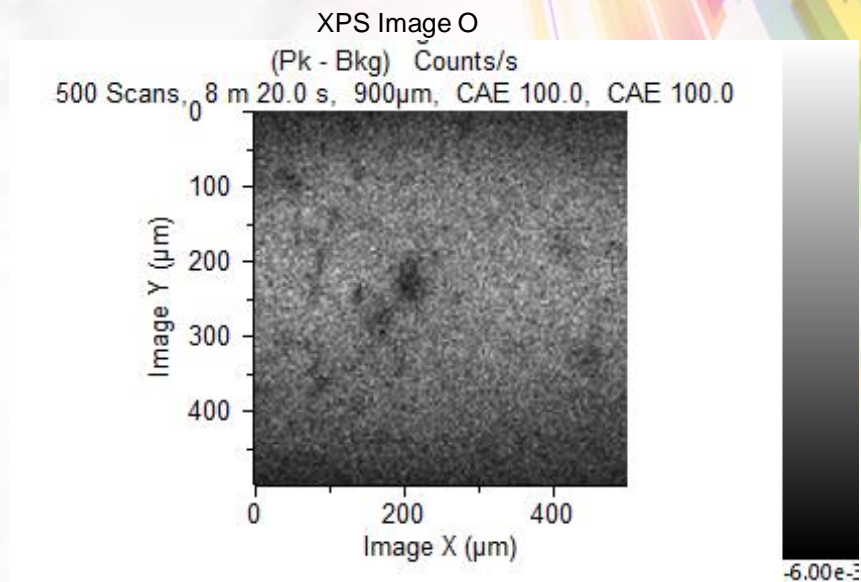
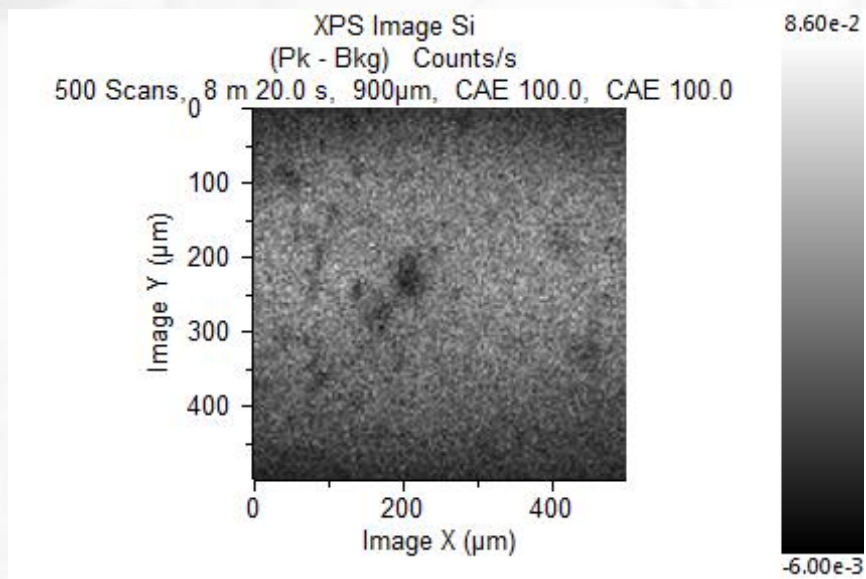
- 含GaTeSe的SiO₂异常样品XPI分析

500微米×500微米 面内平行成像结果



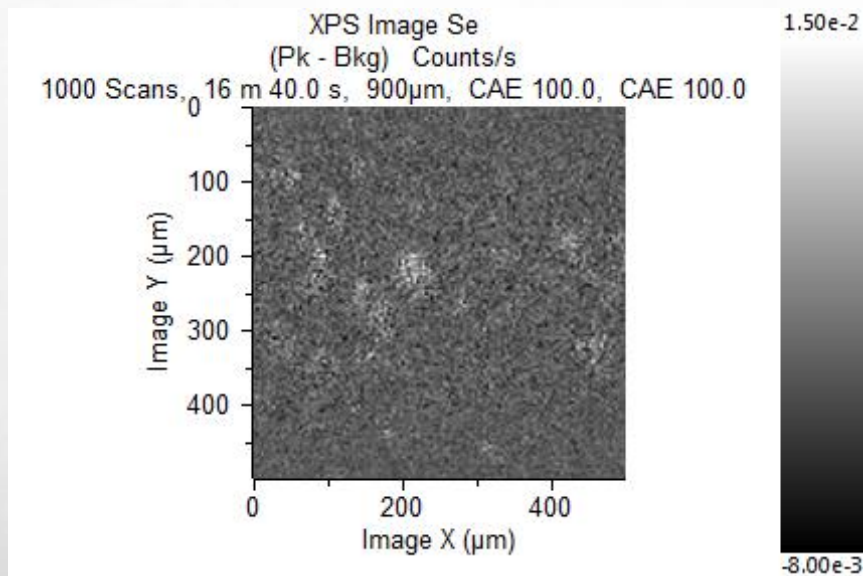
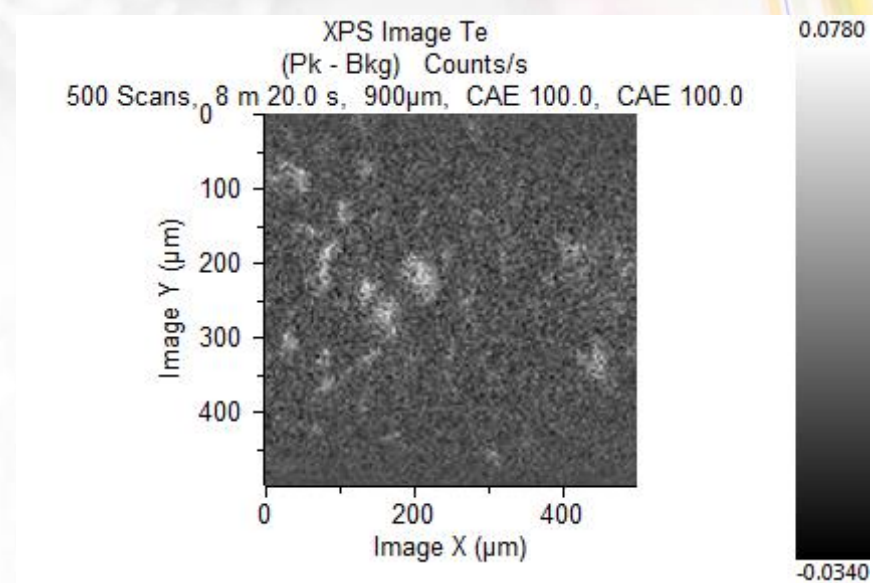
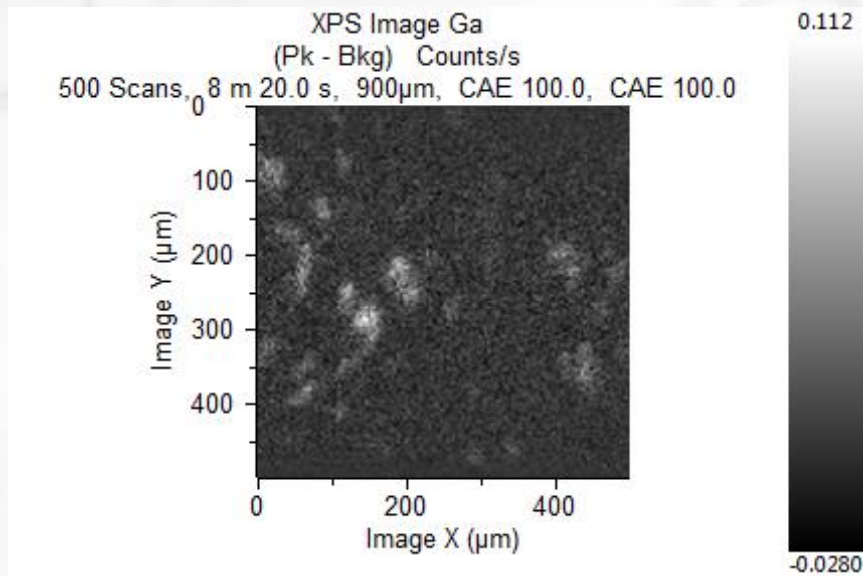
- 以500微米×500微米的尺度进行平行成像检测，可以看到面内比较均匀的分布着C、Na

500微米×500微米 面内平行成像结果



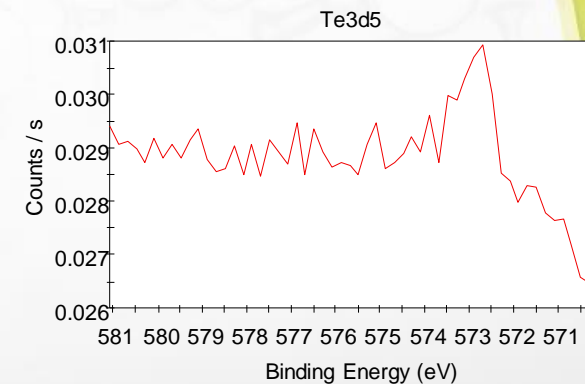
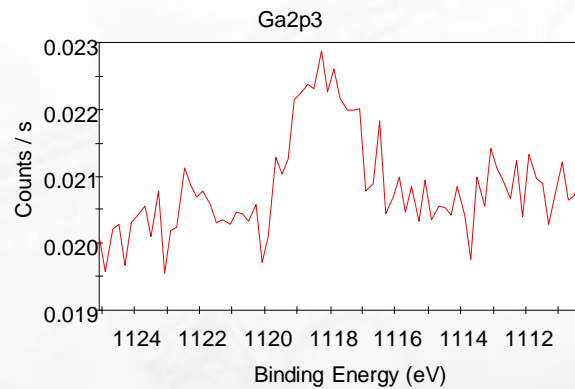
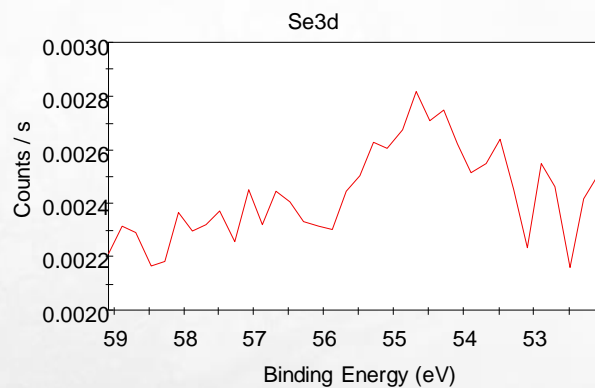
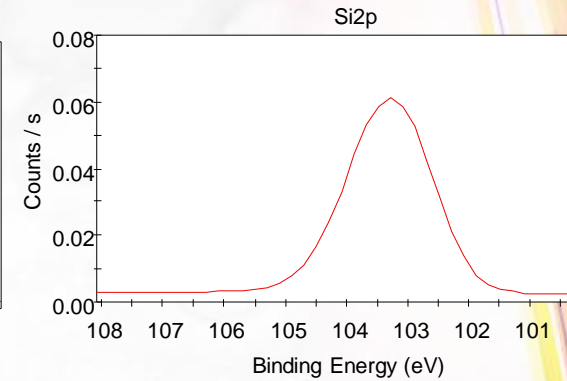
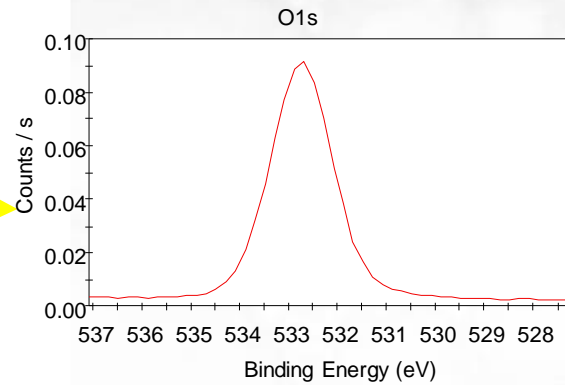
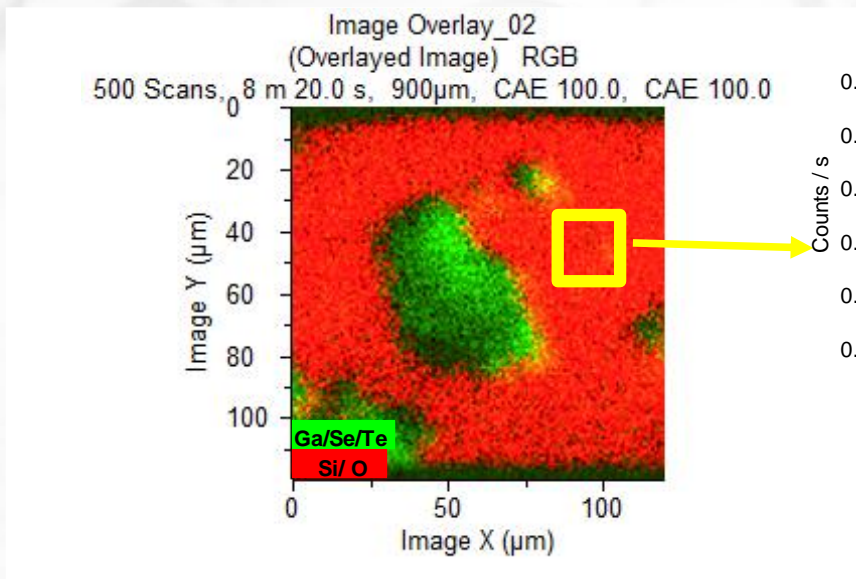
- 面内大范围分布着Si、O元素，有一些黑色的斑点缺陷表明在这些位置Si、O分布比较少或接近于0，Si、O元素分布一致

500微米×500微米 面内平行成像结果



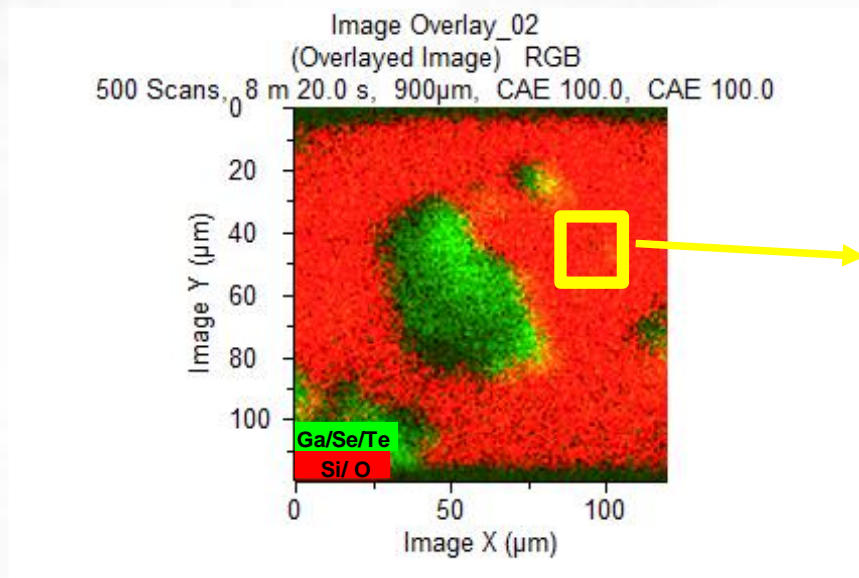
- 而在对应的范围内可以清楚看到一些Ga、Te、Se分布的痕迹，这些元素分布一致，斑点有大有小，这些位置与Si、O分布互补

20um × 20um回溯成谱



回溯成谱可以看出，这些大部分被覆盖的区域的确基本上都是SiO₂，在此区域Se、Ga、Te的信号特别微弱

20um × 20um回溯成谱

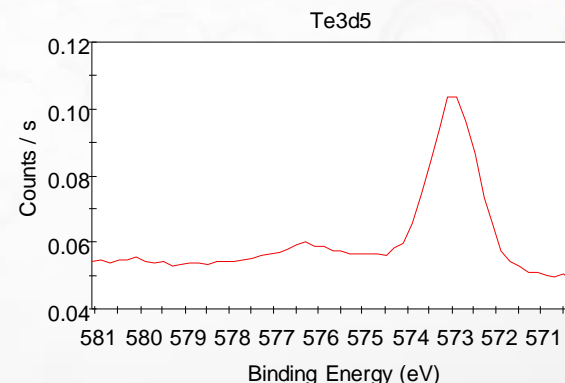
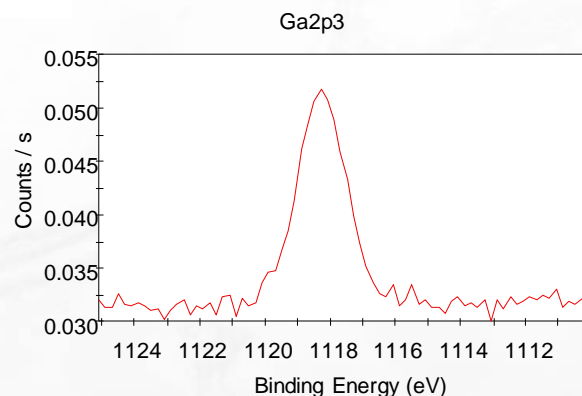
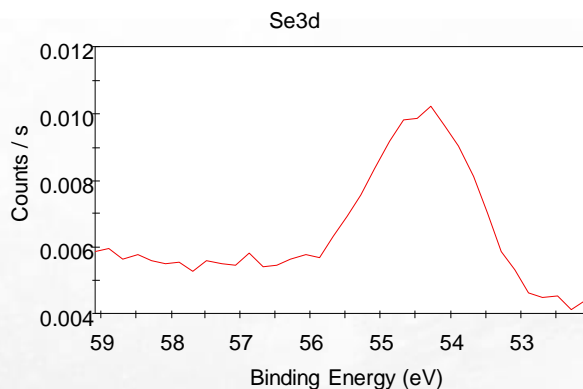
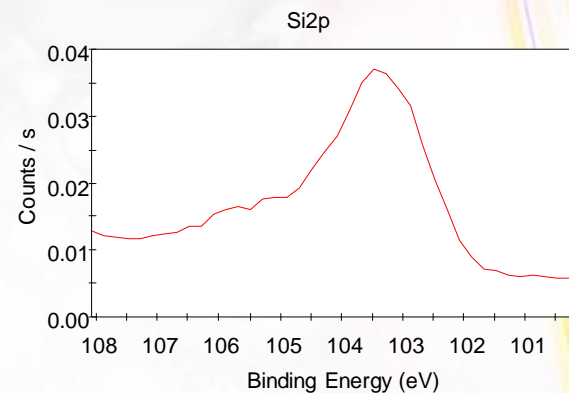
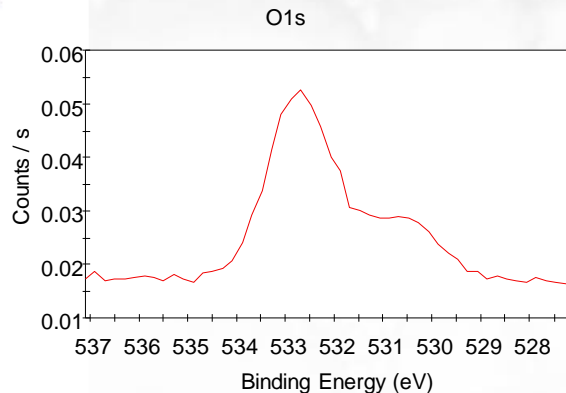
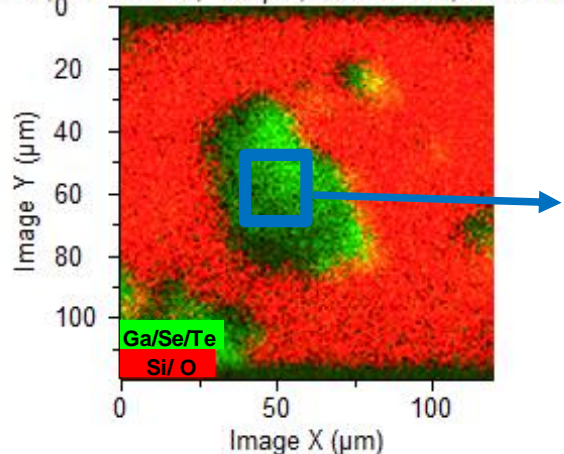


Name	Atomic %
Ga2p3	0.35
O1s SiO ₂	57
Se3d	0.1
Si2p SiO ₂	42.5
Te3d5	0.07

回溯成谱对元素进行定量分析，可看到样品这些大部分被覆盖的区域基本上都是SiO₂，在这些区域Se、Ga、Te的信号特别微弱，相对含量占比不到1%

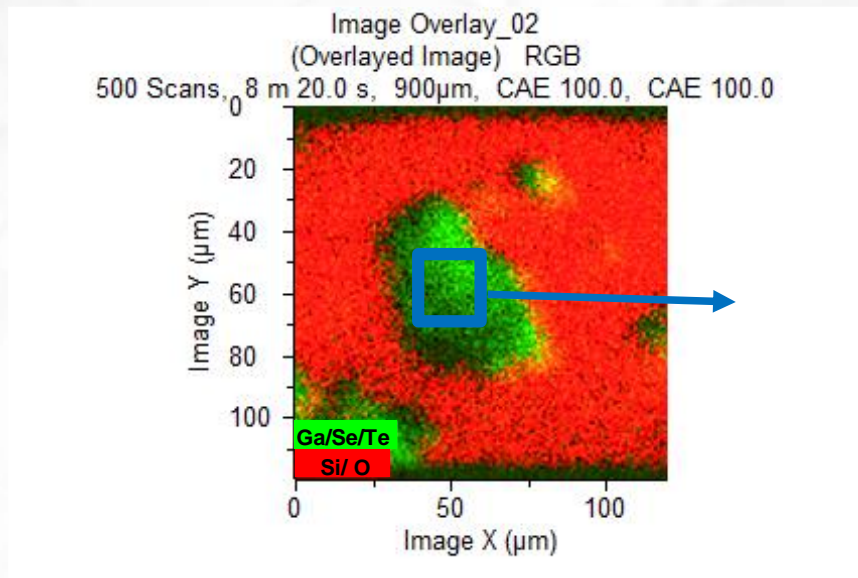
20um × 20um回溯成谱

Image Overlay_02
(Overlaid Image) RGB
500 Scans, 8 m 20.0 s, 900µm, CAE 100.0, CAE 100.0



回溯成谱可以看出，这些离散分布的小颗粒上分布着明显的Ga/Se/Te信号，以及部分SiO₂信号分布，出现的SiO₂信号表明上面的覆盖层厚度不是很厚，在检测到覆盖的Ga/Se/Te信号的同时也检测到了基底SiO₂的信号
这些位置的O元素的化学态表现出和另外一区域不一样的行为，存在明显的金属氧化物形式的O

20um × 20um回溯成谱



Name	Atomic %
Ga2p3	3.1
O1s Metal Oxides	12
O1s SiO ₂	47
Se3d	4.2
Si2p SiO ₂	31
Te3d5 Metal	2.7
Te3d5 Oxide	0.51

回溯成谱对元素进行定量分析，可看到这些离散分布的小颗粒上的确分布着明显的Ga/Se/Te，其相对含量明显升高；其中SiO₂的相对含量有较大降低。

1.2 XPS 硬件系统介绍

● 超高真空系统

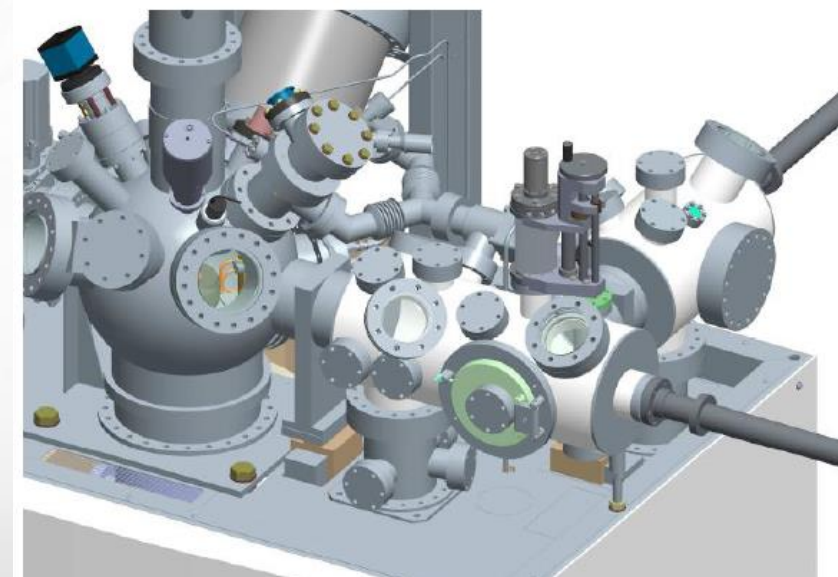
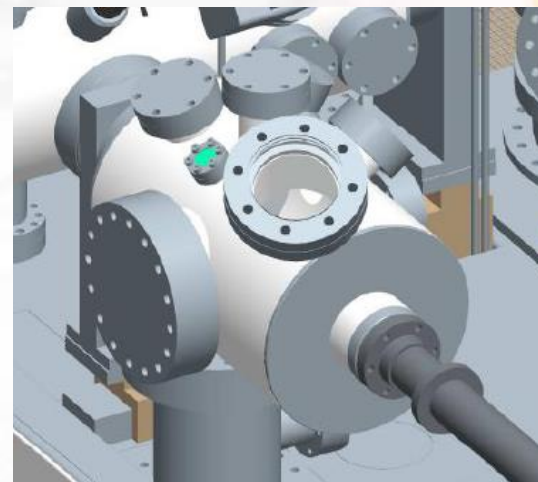
超高真空系统

ESCALAB 250Xi 真空系统配置:

1. 真空度为 5.0×10^{-10} mbar, 无液氮冷阱辅助, 实际可达 2.0×10^{-10} mbar ;
2. 5mm厚全 μ 金属制造的分析室, 有效磁屏蔽;
3. 各腔室独立配备一套260l/s磁悬浮涡轮分子泵+机械泵;

对测试时的好处:

1. **优异真空度:** 快速测样, 降低样品以外因素影响;
2. **稳定独立抽气系统:** 测样环境稳定, 高效率;
3. **μ 金属屏蔽:** 降低外部电磁影响;



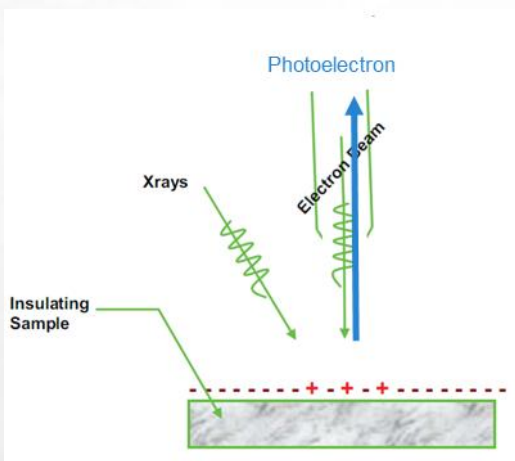
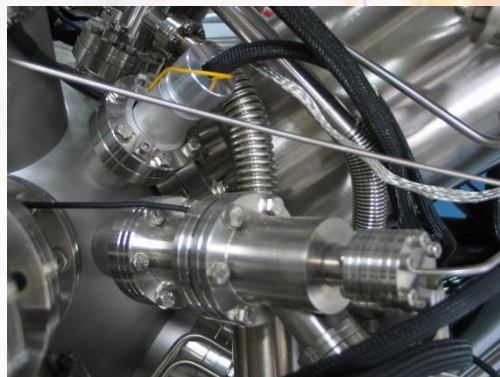
1.2 XPS 硬件系统介绍

● 辅助系统

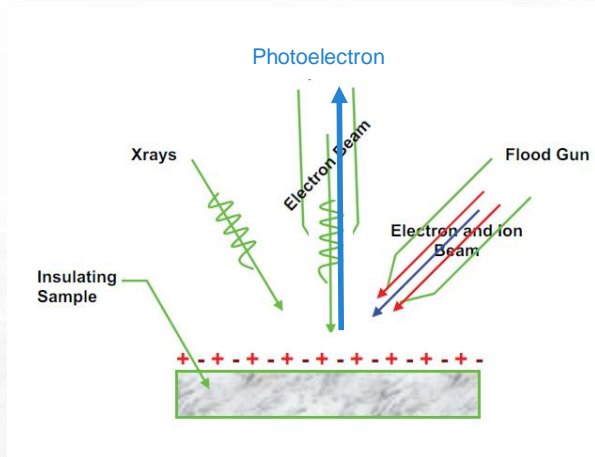
荷电中和源

同轴非准直电子中和源—最先进的专利同源双束中和源

同时采用带负电荷的电子与带正电荷的氦离子对实验过程中产生的荷电效应进行中和，通过正电氦离子可有效的校正电子过中和，将样品表面电荷调节为零。



单电子模式易使样品表面过补偿

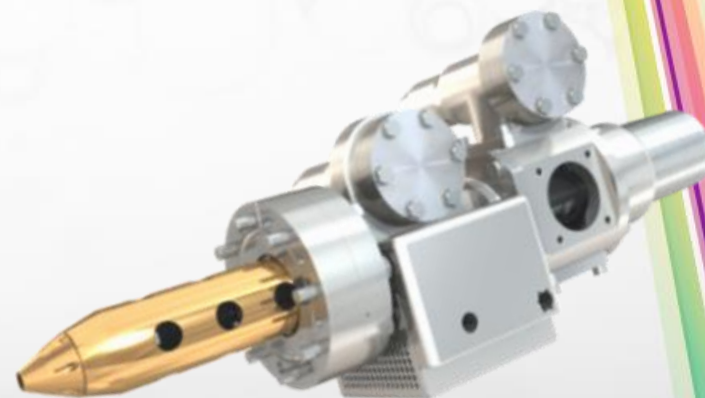


专利的同源双束中和源



离子刻蚀系统

- **单原子和团簇束流离子源 (MAGCIS)**
 - **同一离子源可实现单原子束流和团簇束流**
 - 适用于 K-Alpha, Nexsa和Escalab 250Xi
 - 同时适用于有机和无机样品深度剖析的解决方案
 - **单粒子模式**
 - 基于原有的高性能单原子离子源
 - 200eV-4keV可调的高束流离子源
 - **气体团簇模式**
 - 团簇大小可调 (75~2000 原子)
 - 能量/原子: 以1eV的步长调节



单粒子和团簇离子束深度剖析对比



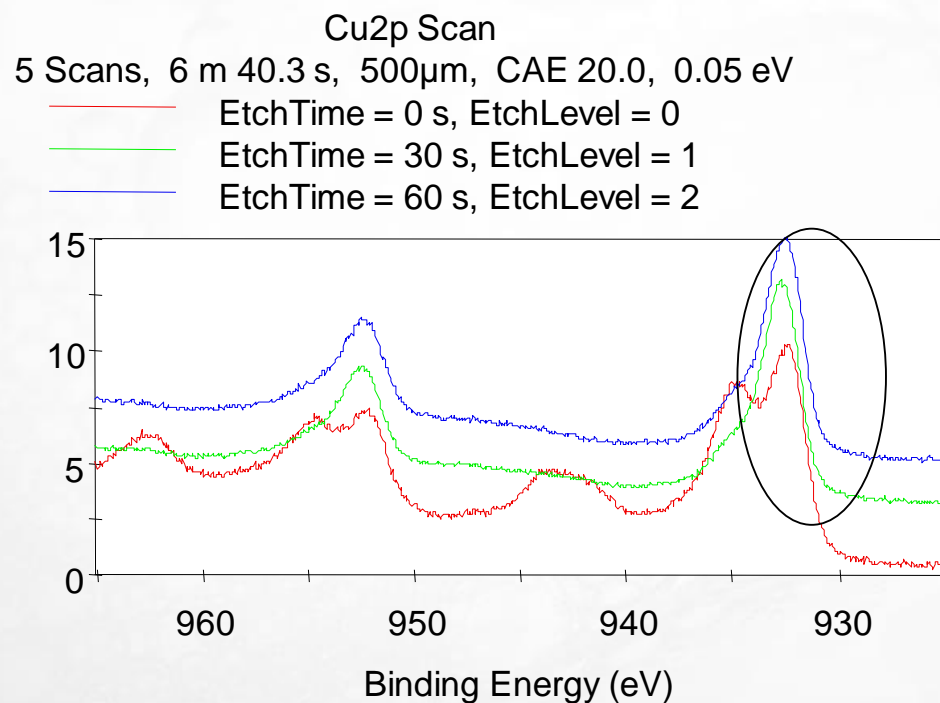
Monatomic ion beam



Cluster ion beam

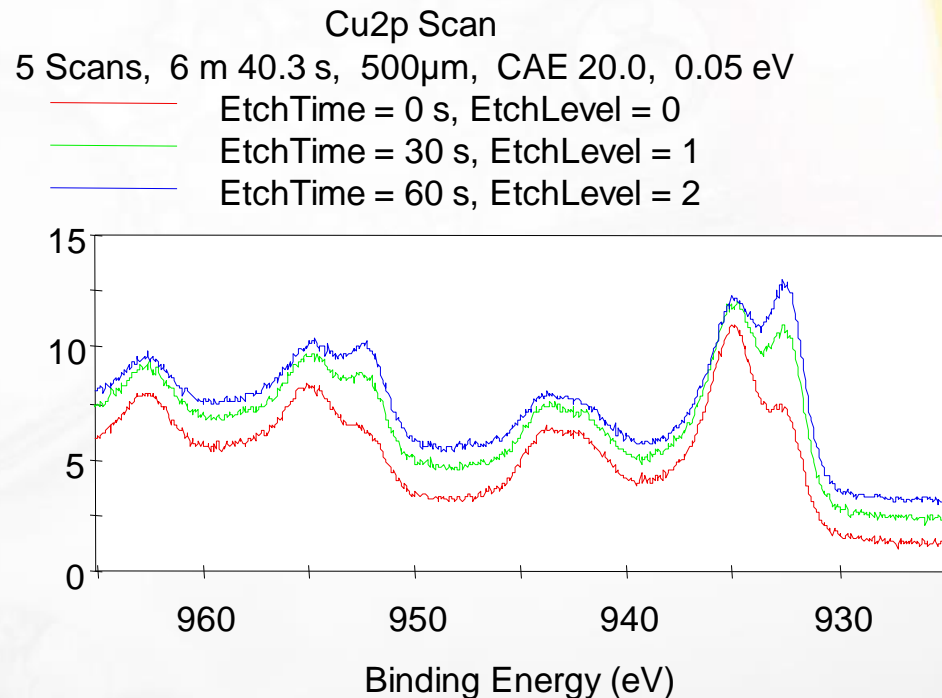
单粒子和团簇离子束测试数据对比

单粒子源 500eV



74%的CuO被还原

团簇源 2000eV 1000 atoms



只是清除了表面的轻微CuO污染，保持本征的氧化物和单质比例

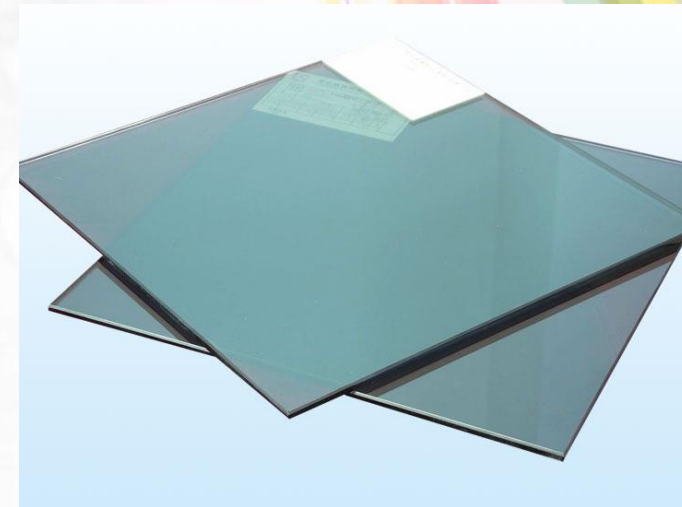
XPS对镀膜玻璃的表征分析

镀膜玻璃研发过程存在的表征分析问题

在研发过程中评估分析镀膜玻璃**表面元素分布、不同镀层间的元素分布以及镀层间是否有元素层间扩散信息**时存在困难。

XPS能解决镀膜玻璃研究过程中的什么问题

利用**常规XPS测试+深度剖析测试**对镀膜玻璃样品进行检测分析，可得到样品表面元素及化学态、样品层结构及界面结构的差异等方面信息，**为研发人员评估产品、改进产品性能，找到改进方向提供有力的指导和帮助。**



XPS对镀膜玻璃的表征分析

镀膜玻璃样品信息

样品为不同生产工艺得到的玻璃表面功能膜，如下图所示。最表面为AF膜；中间膜层结构设计不同（样品1只有一层SiO₂层，样品2依次为SiO₂、DLC、SiO₂层），基底均为玻璃。需要对薄膜表面元素、化学态含量、样品层结构及元素扩散行为进行深入细致地了解，以评估样品的好坏及差异。

样品1



样品2



XPS对镀膜玻璃的表征分析

测试结果分析

样品表面元素相对含量对比 atm%

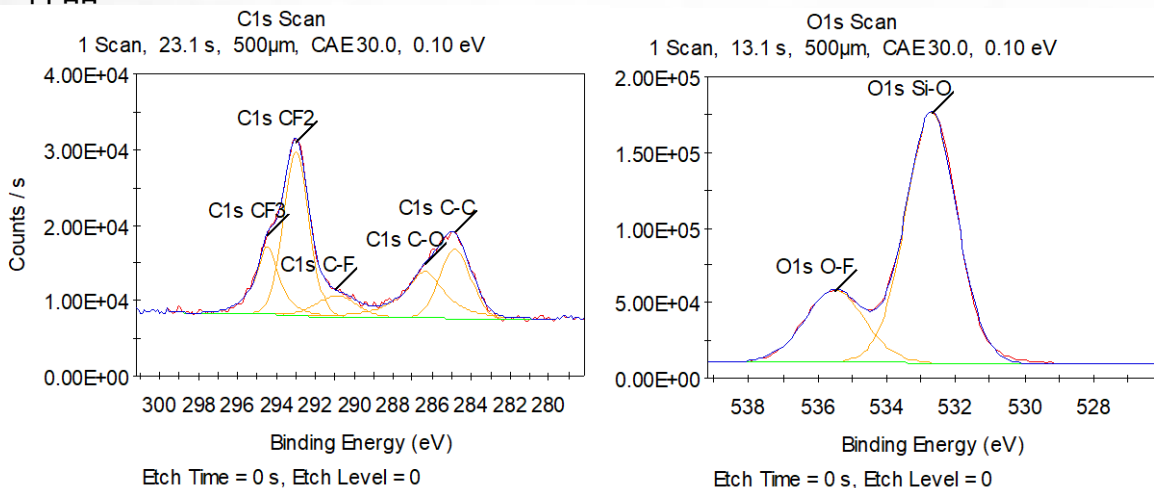
	C	F	Al	O	Si
样品1	21	30	0.45	34	15
样品2	8.7	0.42	0	61	30



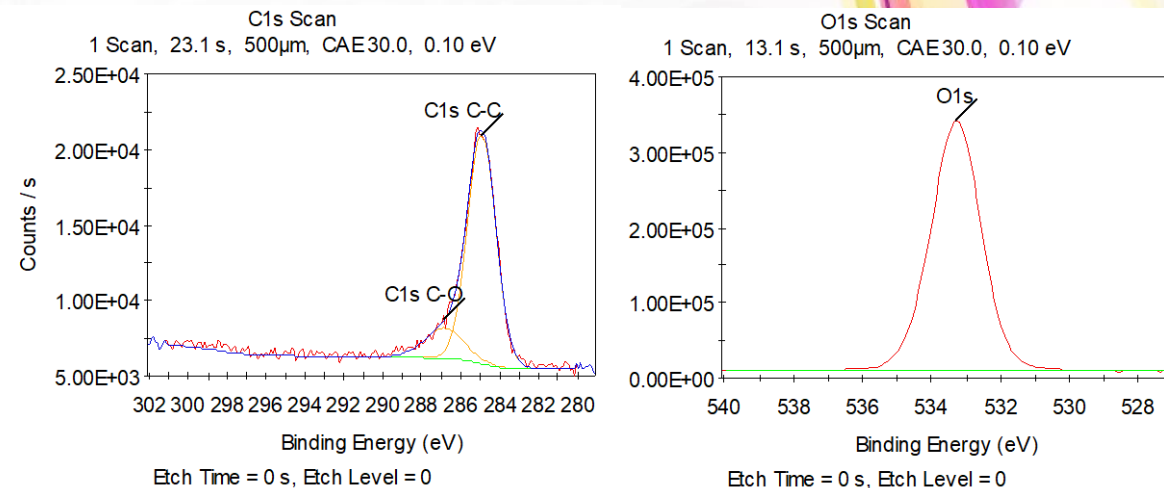
相对于样品2，样品1表面含有大量的C、F元素，且含有微量的Al元素。

两样品表面化学态表征分析—C、O

样品1



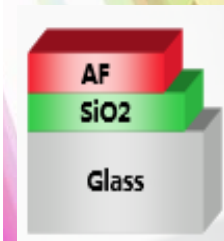
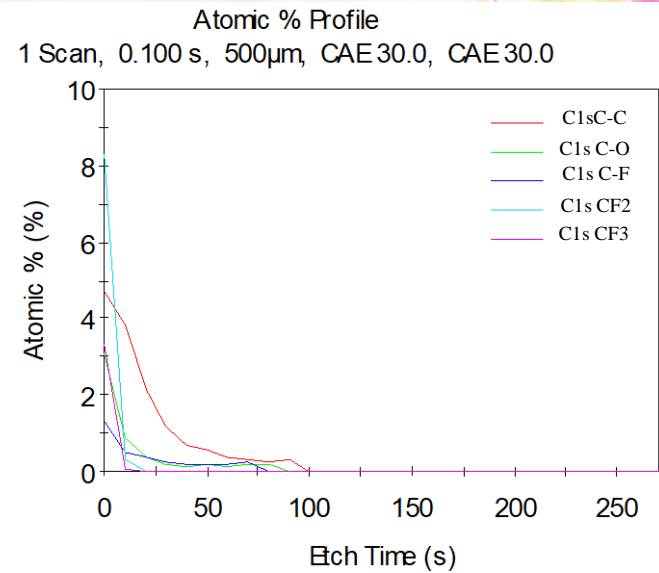
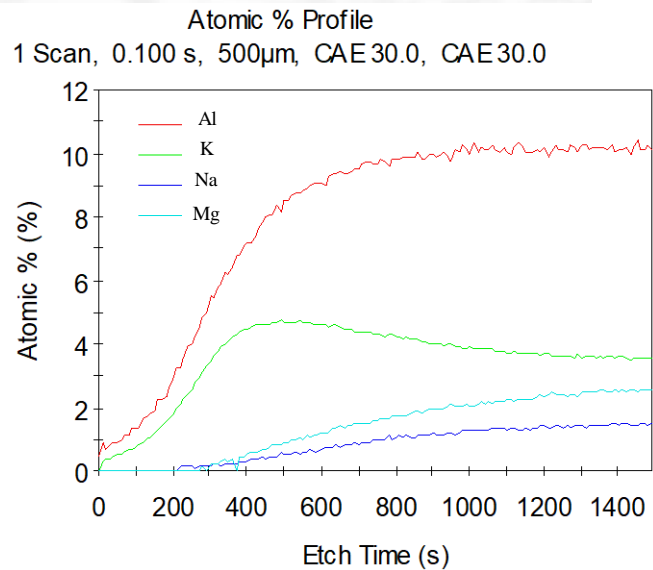
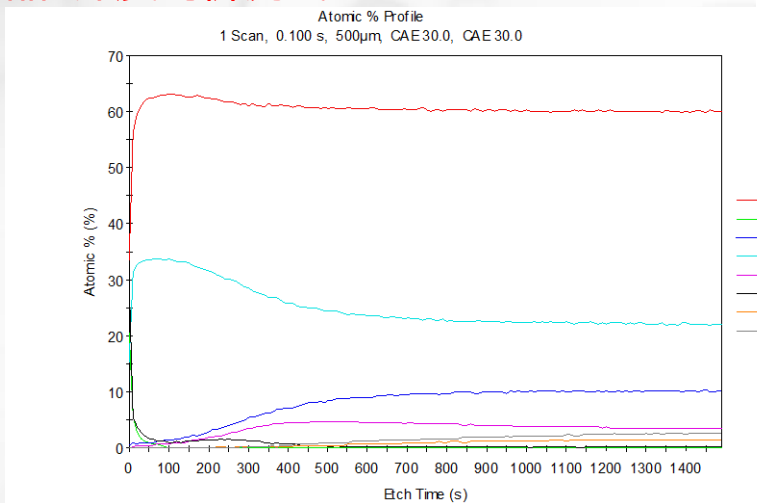
样品2



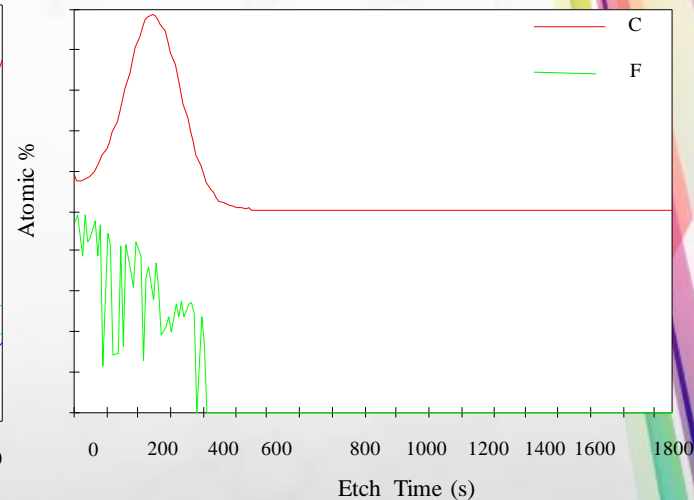
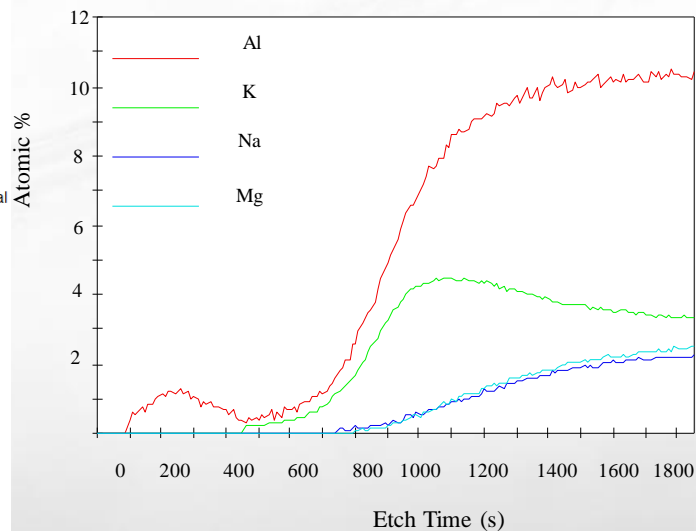
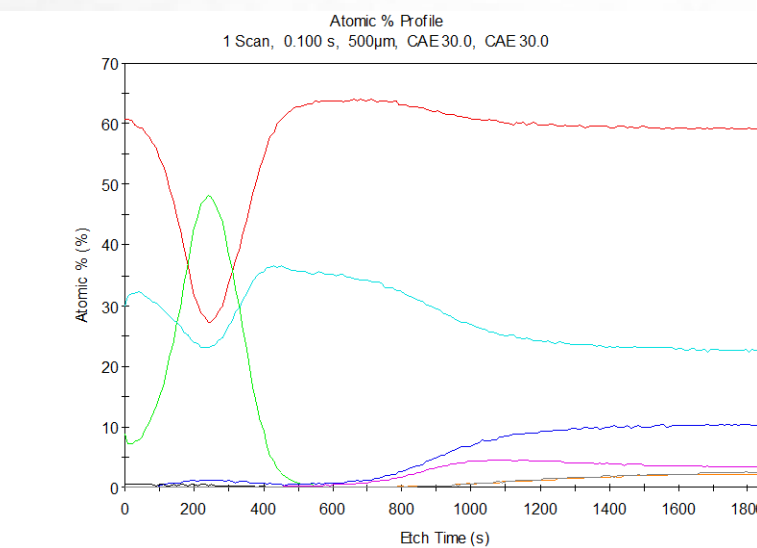
虽然两样品表面覆盖层均为AF膜，但不同生产工艺样品表面C、O化学态信息存在明显差异

XPS对镀膜玻璃的表征分析

样品1深度剖析测试



样品2深度剖析测试



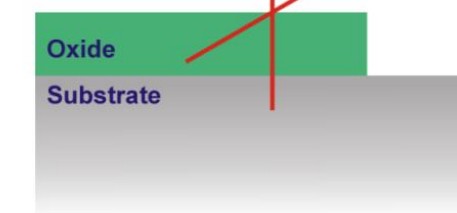
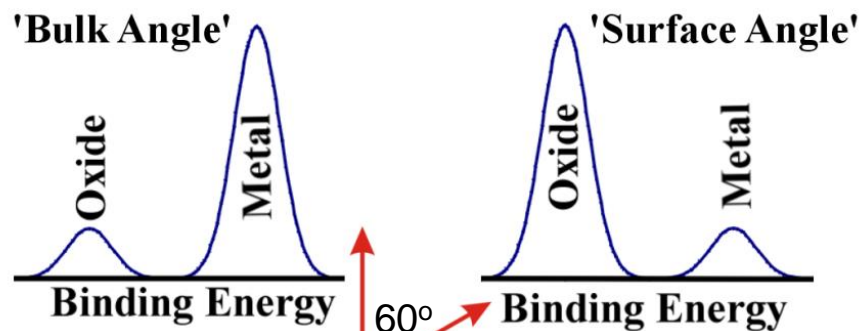
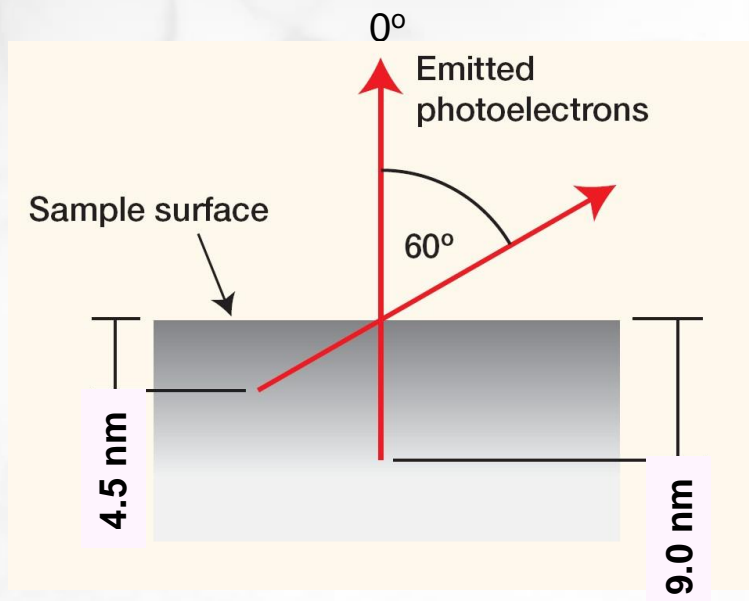
☑ 小结

镀膜玻璃常规XPS测试+深度剖析的测试方案:

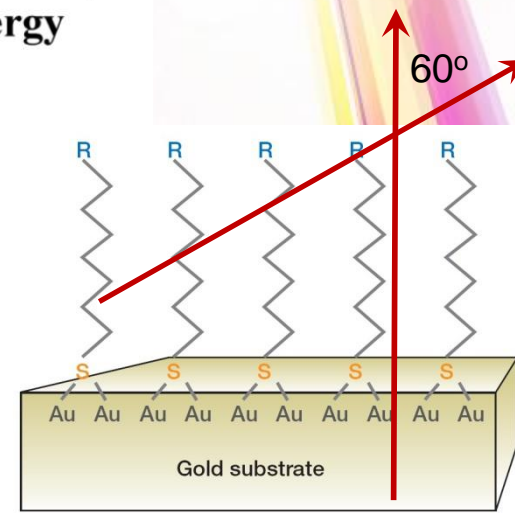
- 不同工艺生产的样品表面所含元素及化学态信息，对样品表面有一个全面的认识
- 样品层结构、界面结构的差异及元素层间扩散信息，对样品镀膜有一个清楚直观的评估

这些信息为研发人员评估产品、改进产品性能，找到改进方向提供有力的指导和帮助，可很好的解决镀膜玻璃研发过程中表征分析问题。

角度分辨XPS (ARXPS)—无损深度剖析



SiO₂ on Si, gate oxide

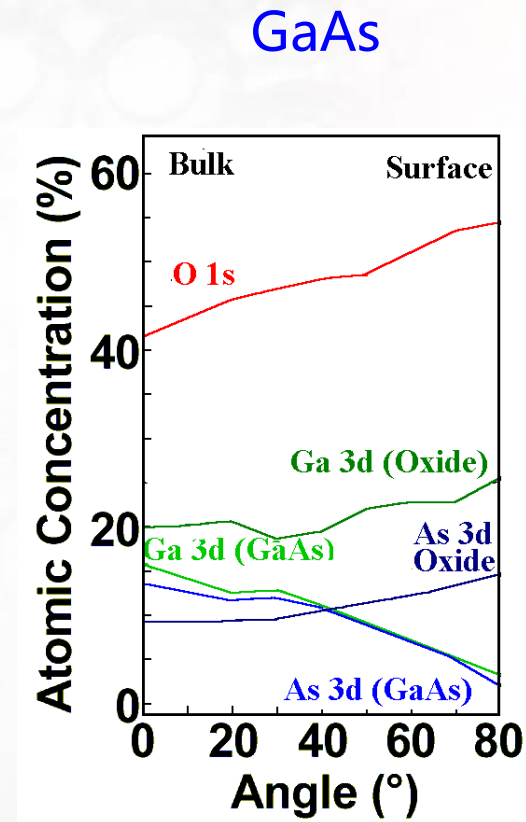
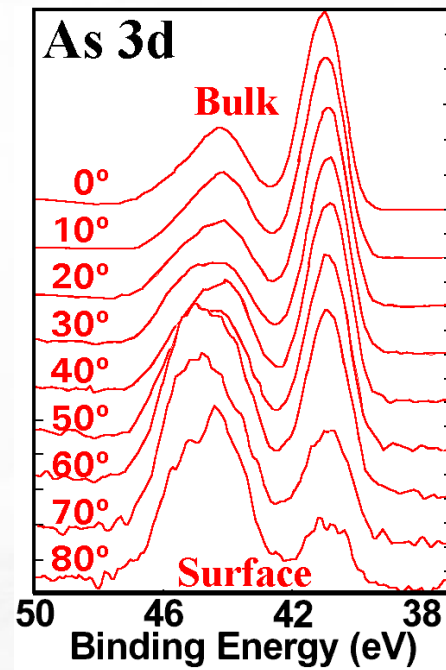
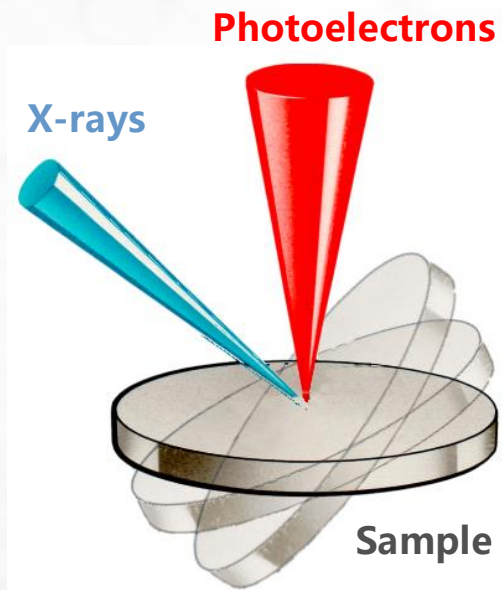


Alkane thiol SAM on Au

- 深度信息随着收集角度的改变而改变
- $I = I^{\infty} \exp(-d/\lambda \cos\theta)$
- 95% 的信号强度来自于 $3\lambda \cos\theta$

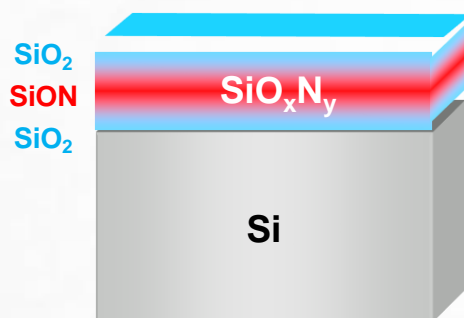
- 衬底上的薄膜图谱信号随着收集角度变化

- 样品: GaAs



- 数据来自 Thermo Scientific Escalab 250Xi

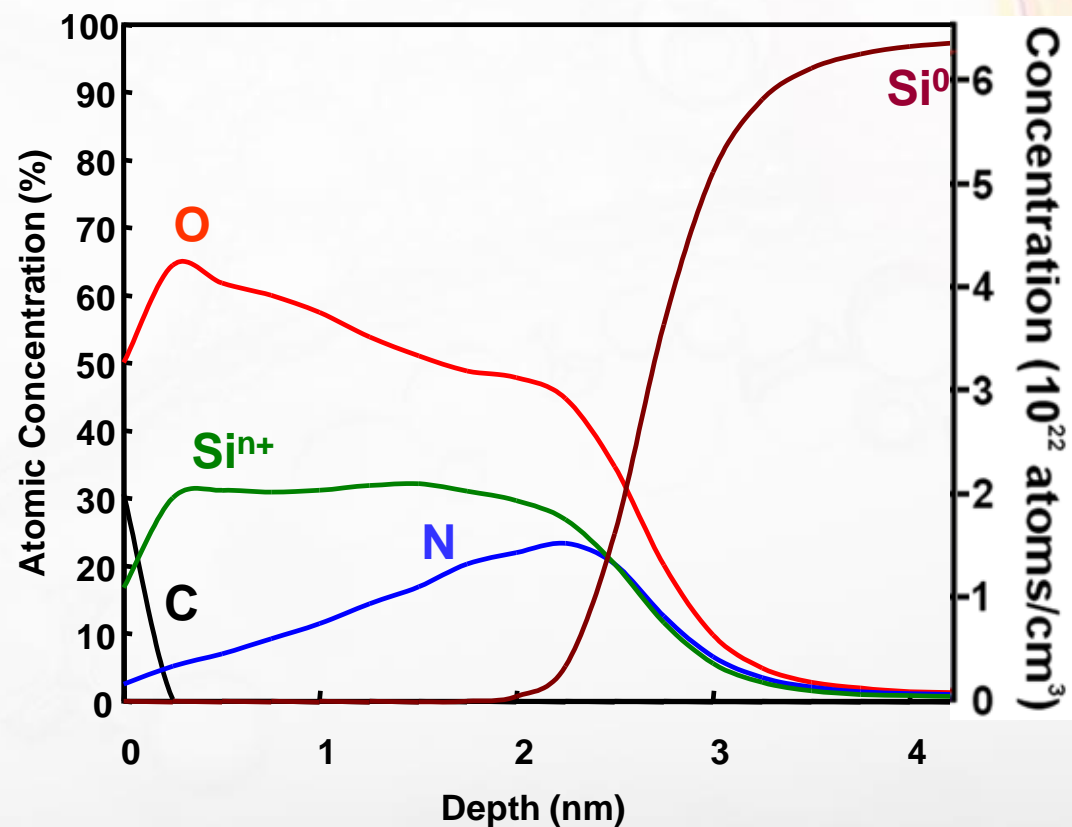
- N在覆盖层的分布行为影响门器件的性能



Film thickness = 2.6 nm

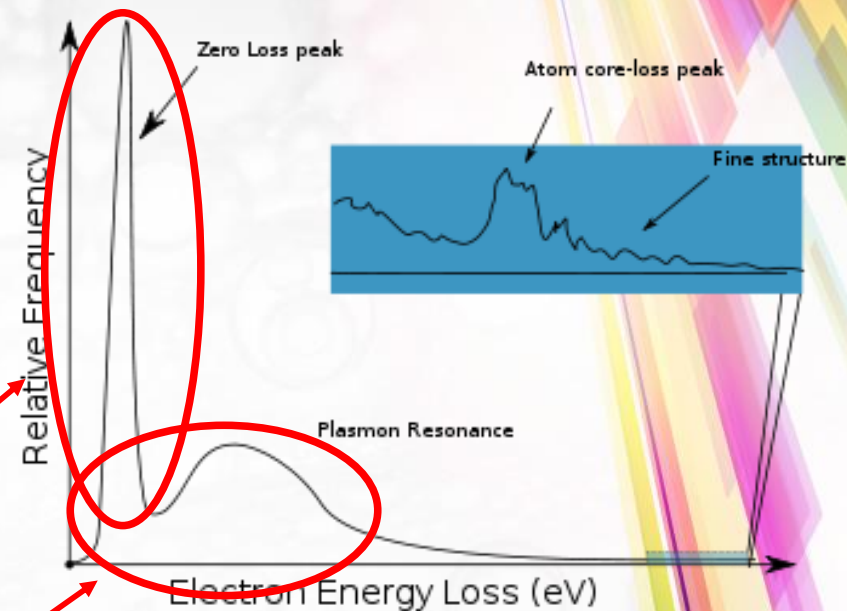
N Dose = 1.9×10^{15} atoms cm⁻²

- 无损深度剖析结果表明：该样品中N元素集中在覆盖层与基底的界面处

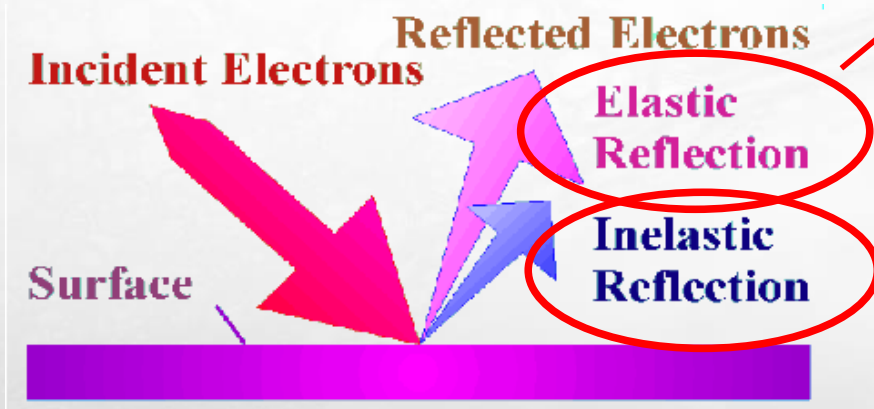


反射电子能量损失谱 (REELS) 基本原理

- 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
- 另一部分电子发生非弹性碰撞，转移能量给材料，用于激发材料的声子，电子带间跃迁，内壳层的离化等。



电子能量损失谱



REELS应用案例-H元素相对含量测定

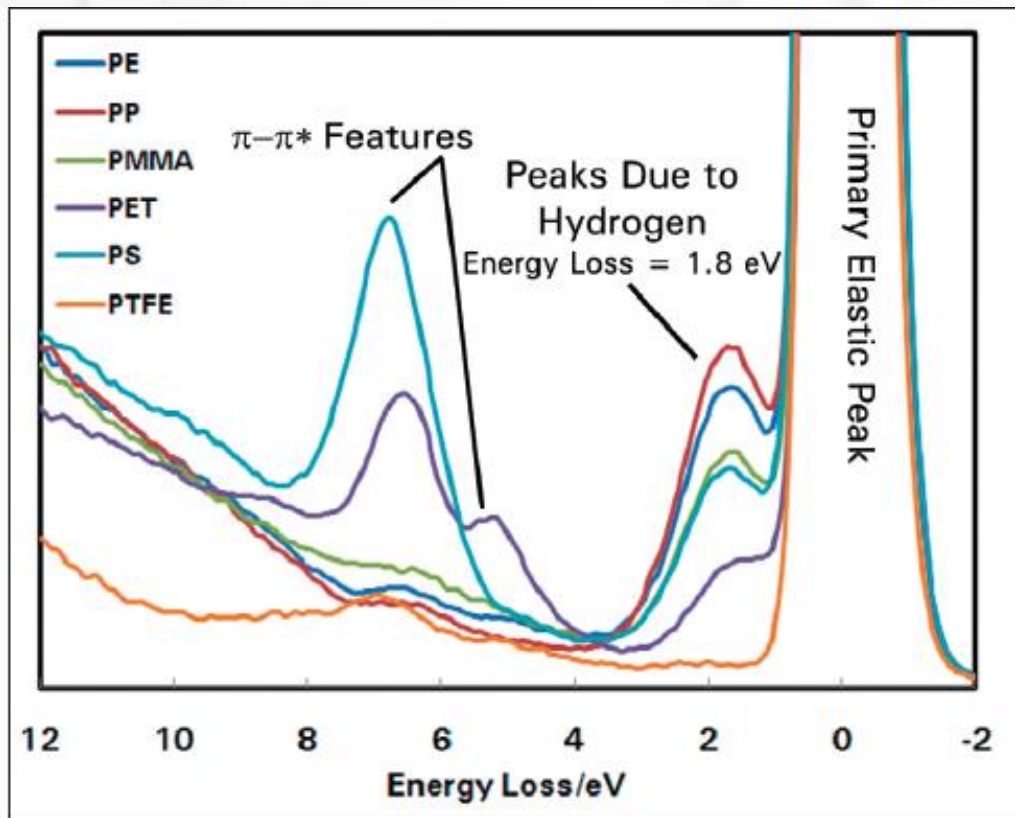
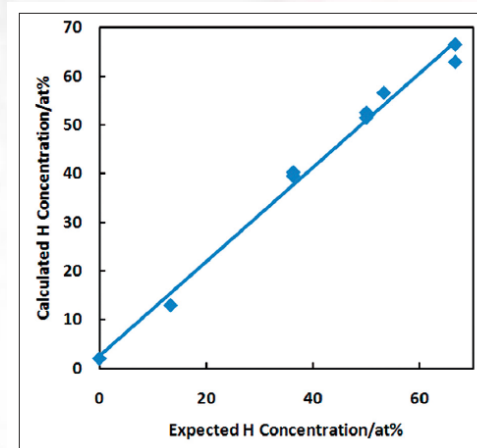


Figure 3: REELS spectra from a series of polymers



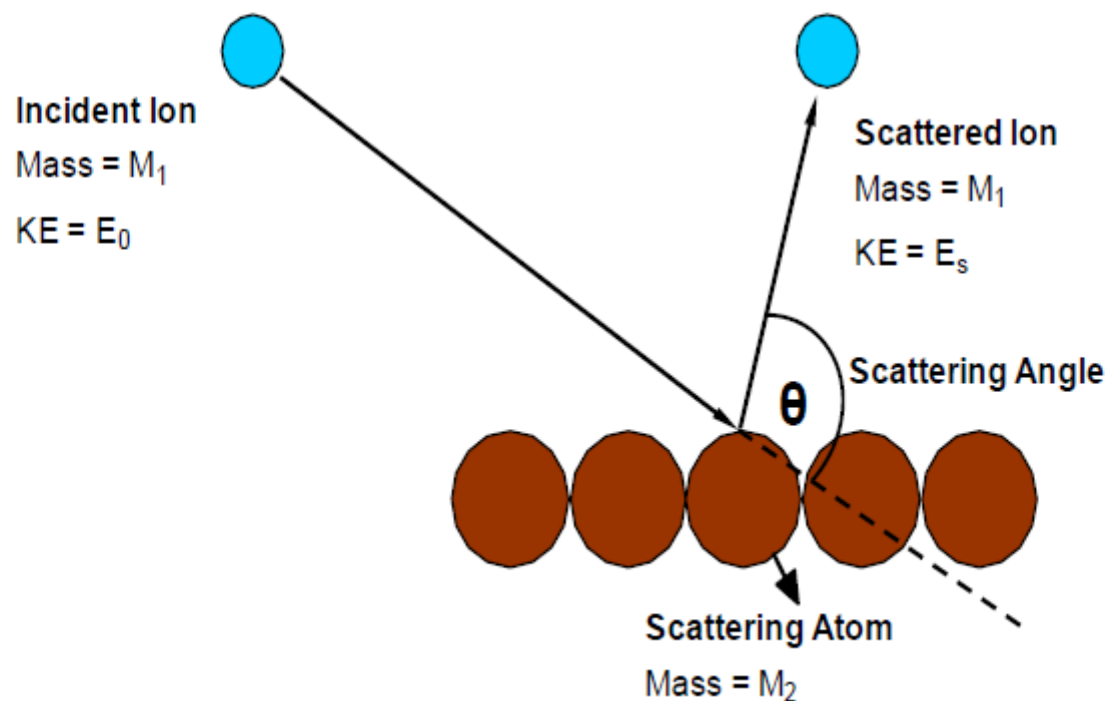
如图所示，对一系列含氢材料进行REELS测量计算的H浓度结果和实际材料的理论预期值相当的一致。

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，从REELS图谱上可以看到明显的电子和H原子碰撞引起的能量损失峰，通过软件对得到的REELS谱的能量损失峰进行拟合分析，结合各峰的灵敏度因子，就可以直观地计算材料中的氢元素浓度信息。

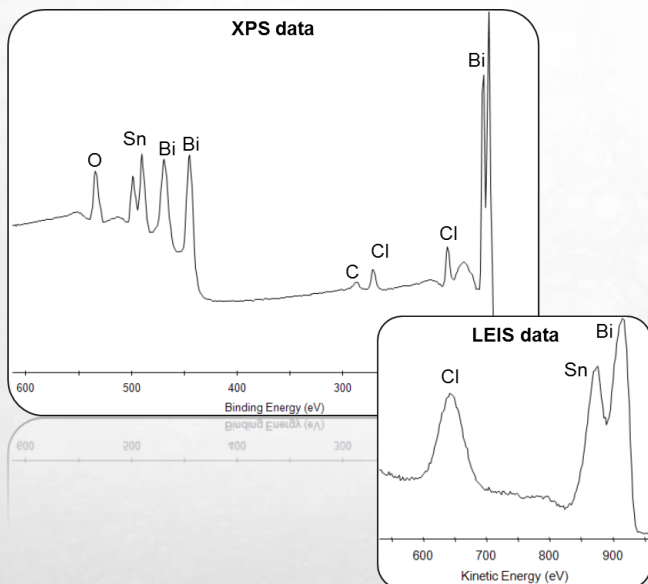
离子散射谱 (ISS)

- ISS，即离子散射谱，具有特定能量的氦离子和原子核相互作用来探测样品成分，是比XPS更加表面敏感的探测手段，探测深度约为1个原子单层。





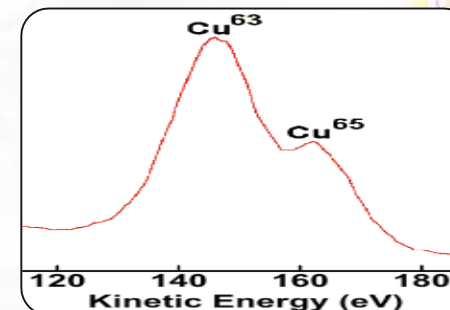
Standard EX06 ion gun can be used for ISS analysis



Complementary XPS / LEIS analysis of catalyst powder

ISS: XPS测试的辅助补充

- Top monolayer surface sensitivity with ISS
 - XPS gives chemical information from top ~10nm of surface
- 同位素识别, e.g. ^{63}Cu , ^{65}Cu

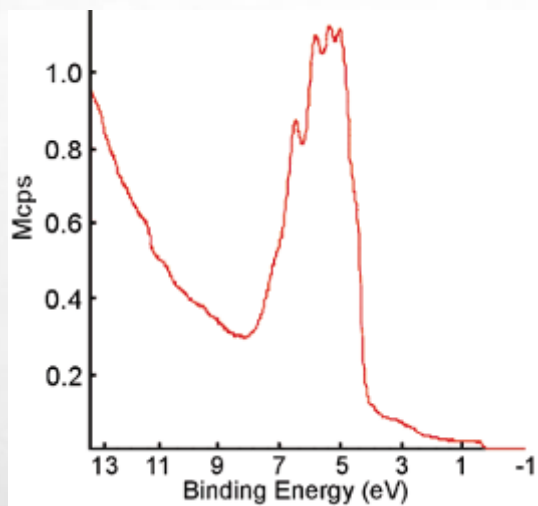


250Xi is unique in providing ISS and XPS analysis as standard

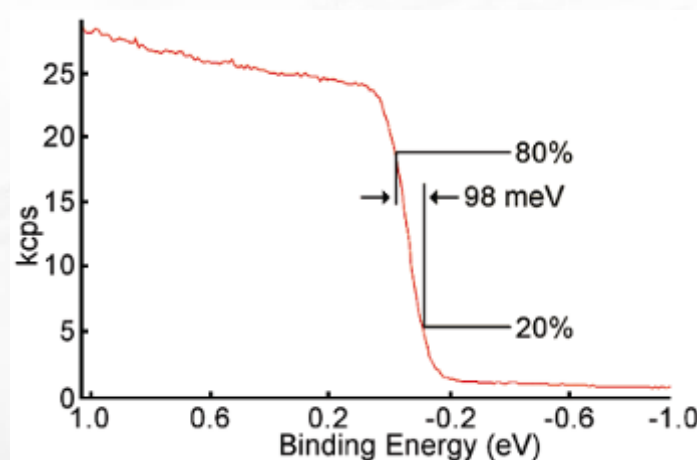
- Highly stable bipolar electronics
 - Allows electron and ion detection on the same system for XPS and ISS
- Low and high mass ion probes, e.g. He^+ and Ar^+
 - Variable mass resolution ISS analysis
- High scattering angle between electron beam source and analyser
 - Improves resolution of technique

选配装置—紫外光电子能谱UPS

- UV Lamp 紫外灯源
 - Small spot size (~1.5 mm) 束斑尺寸
 - 高光电子束流
 - 双极真空泵
 - 能量分辨率: 对Ag费米边, 能量分辨率应不大于100 meV;
 - *灵敏度: 能量分辨率小于100meV时, 灵敏度 (Ag4d) $\geq 1,000,000$



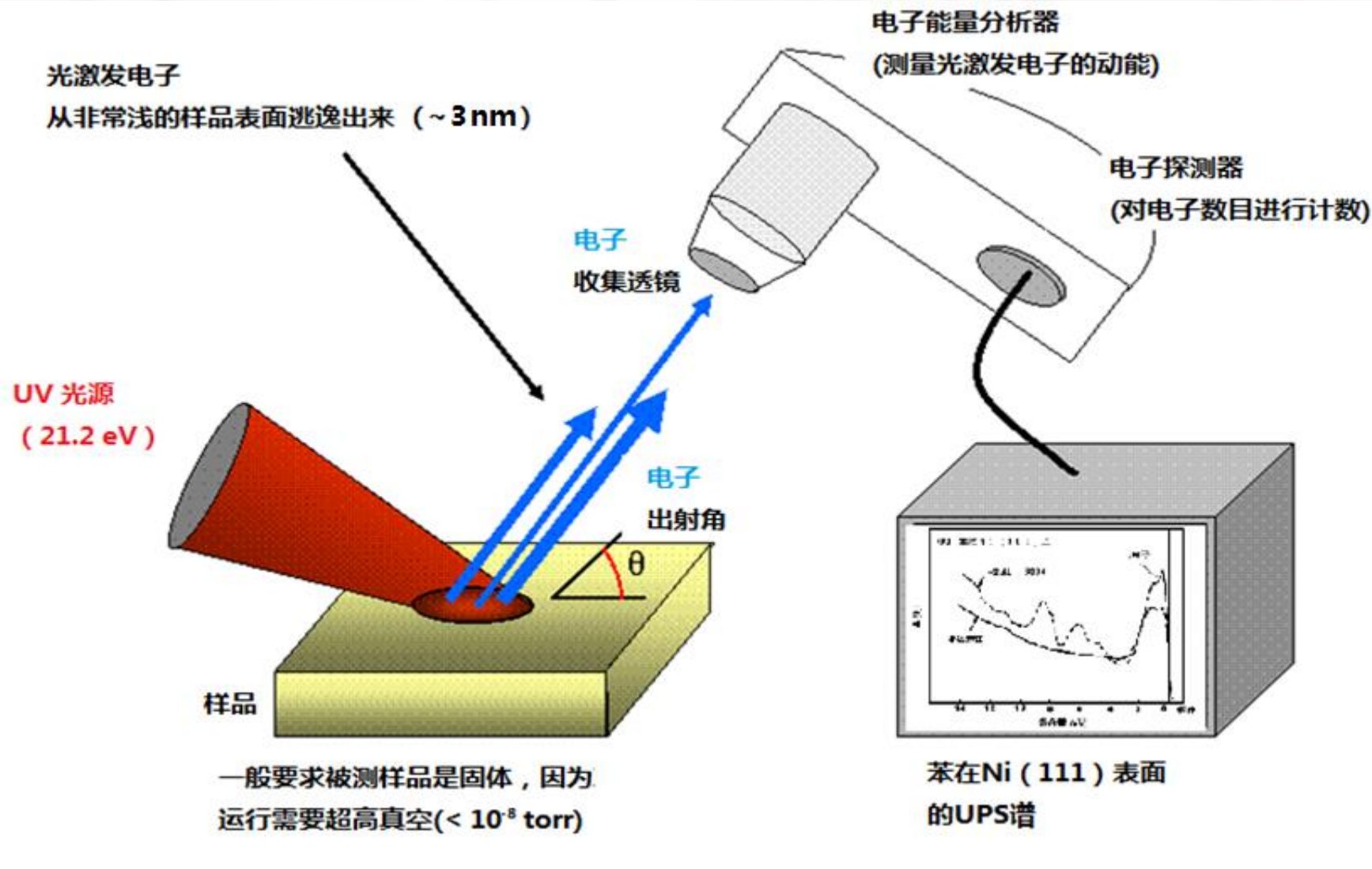
Hel spectrum from Ag



Ag Fermi edge at room temperature

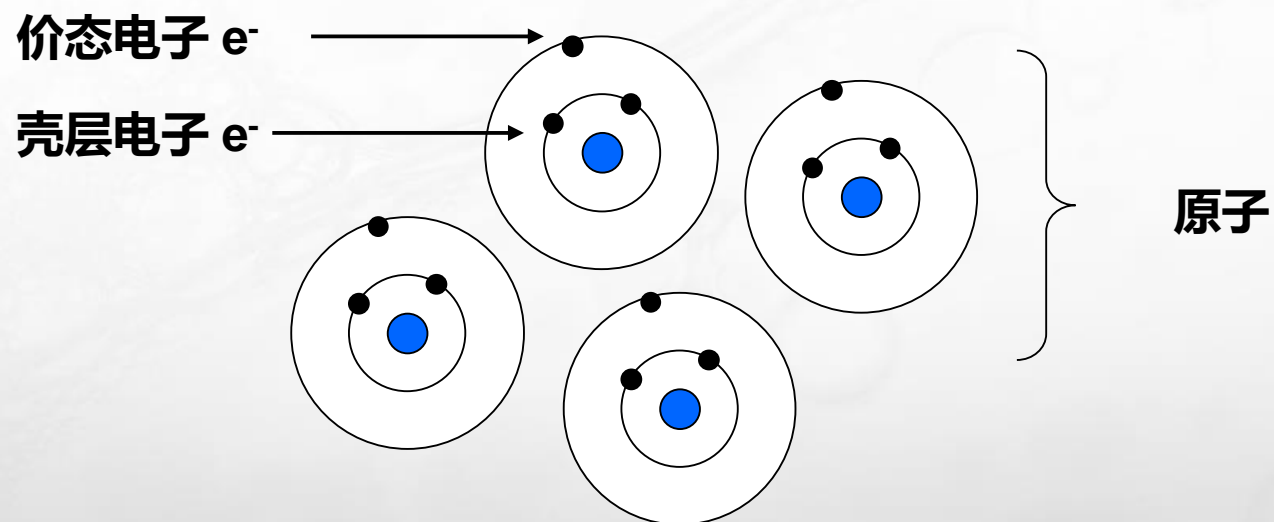


UPS原理简介



UPS谱反映的是什么信息??

- 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。





Organic LED display unit



■ OLED薄膜

• 能源/环境应用

• OLED薄膜提供了强大的显示器解决方案

- 相比于LCD, OLED膜更节能
- 在相同的电池支持下, 可以工作更长的时间

• Poly (9, 9-dioctylfluorene) (PFO) 是一种OLED材料

- 较低的电压可实现持续蓝光发射的材料
- 高效稳定

• 实际问题

• 生产高质量、高效的OLED器件

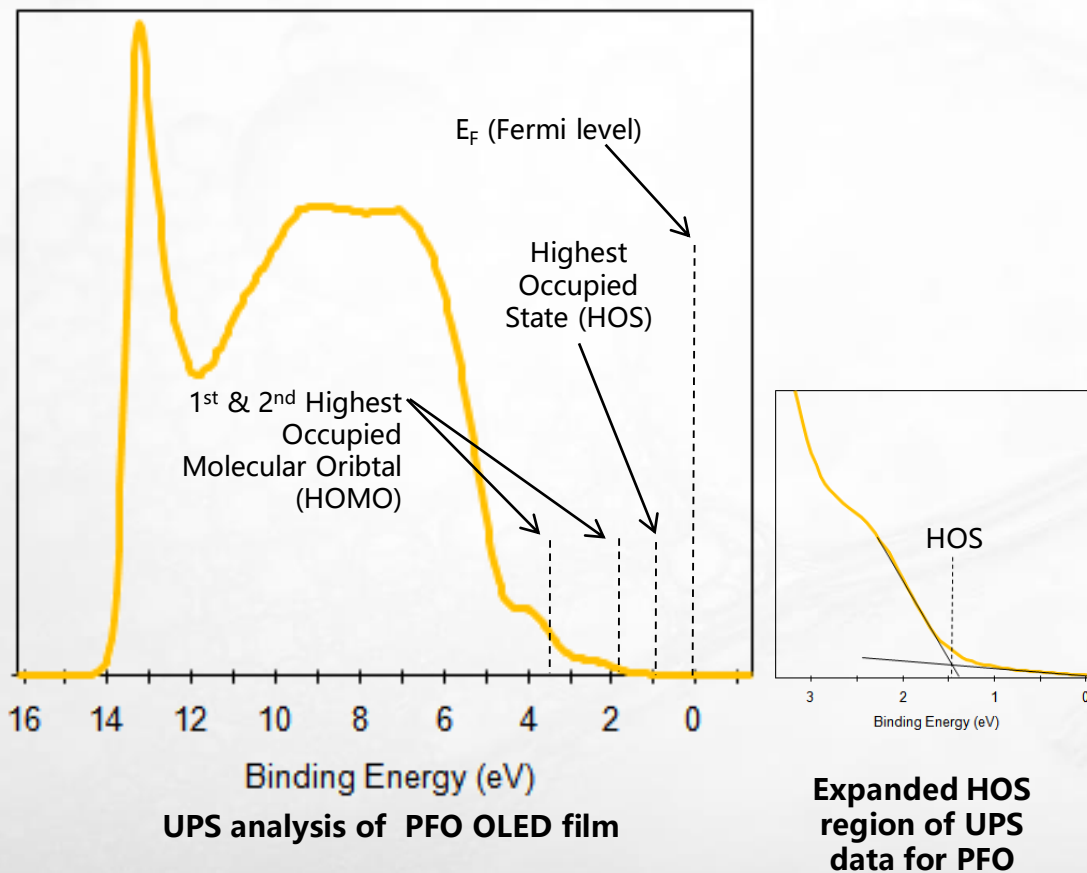
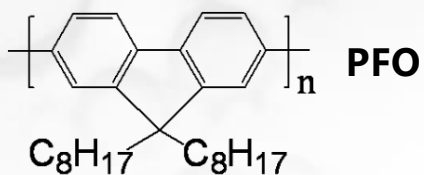
- PFO有较大的光学能隙
 - 精细优化其化学性能可以调控其载流子性质
- PFO的电学性质很重要

• 赛默飞XPS解决方案

• 多技术结合分析研究PFO的价带结构及元素化学信息

- 常规XPS检测分析样品表面污染、元素及其价态信息
- UPS结合REELS分析价带谱

XPS+UPS+REELS多技术联合用于OLED薄膜的表征分析



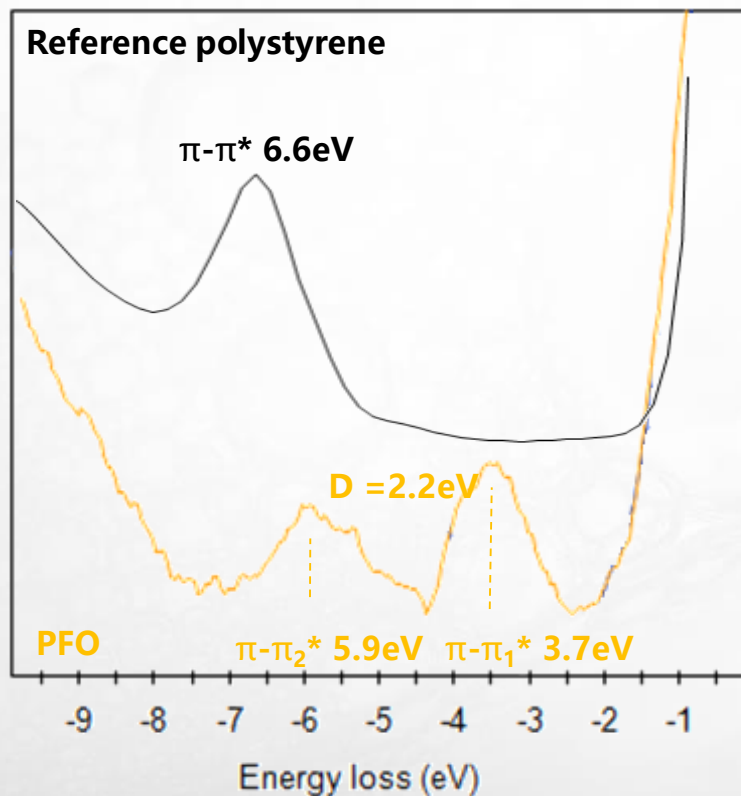
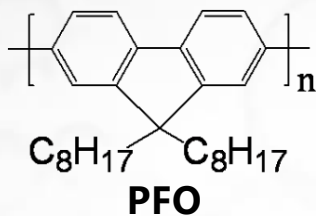
Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 24, 12 June 2000

■ OLED薄膜

• PFO的价带图谱分析

- UPS提供了一种测量PFO价带谱的手段
 - 左图所示是He (I)的光电子能谱 (对表面进行了团簇离子清洁)
- UPS可以测量 (相对于费米能级) 以下信息
 - 最高占据态 (HOS)
 - $E_{HOS} = 1.4\text{eV}$
 - 最高 (第二最高, 第三。.) 占据轨道能级 (HOMOs)
 - $E_{1\text{st HOMO}} = 1.8\text{eV}$
 - $E_{2\text{nd HOMO}} = 3.5\text{eV}$
 - PFO的离化能 (I_p)
 - $I_p = 5.6\text{eV}$

XPS+UPS+REELS多技术联合用于OLED薄膜的表征分析



REELS analysis of PFO and polystyrene films

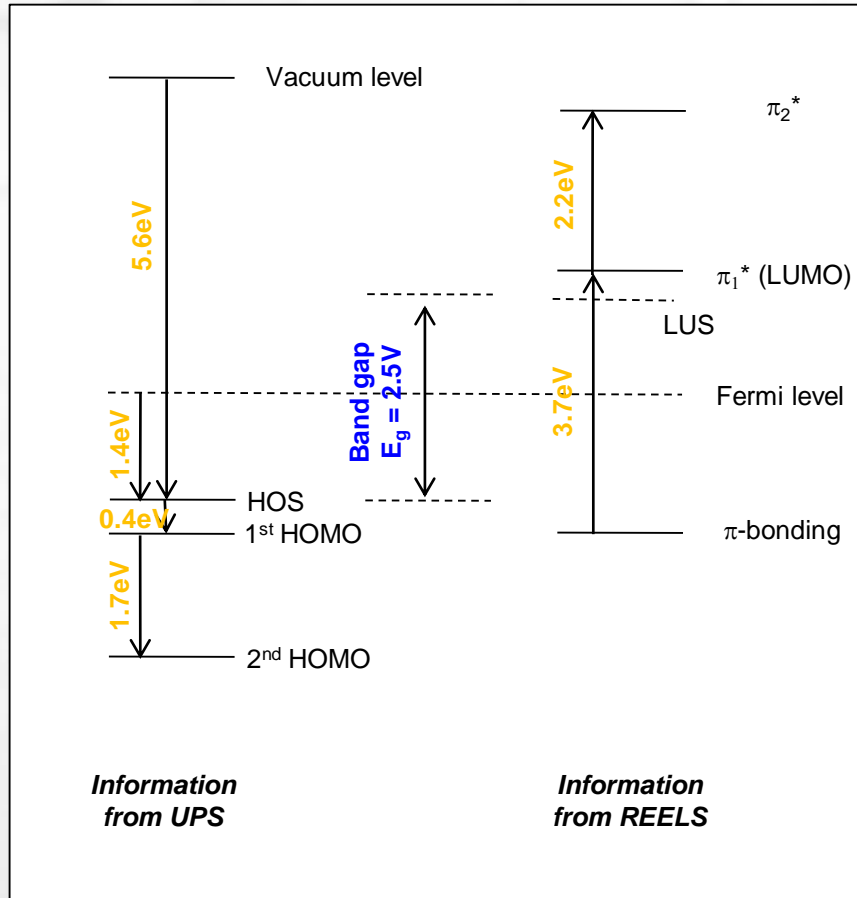
■ OLED薄膜

- PFO的共轭键合系统

- REELS分析PFO薄膜

- REELS分析聚苯乙烯至观测到单独的位于6.6 eV的 $\pi-\pi^*$ 能量损失峰
 - 对应于单独的芳香烃——苯环结合环境
- PFO的REELS图谱观测到了两个 $\pi-\pi^*$ 峰
 - 对应于两个不同的芳香烃——苯环键合环境(5元环& 6元环位置)
 - $\pi-\pi^*$ 峰并没有掩盖XPS谱图中C-C峰
 - $\pi-\pi^*$ 峰的能量可以对应于PFO的带隙

XPS+UPS+REELS多技术联合用于OLED薄膜的表征分析

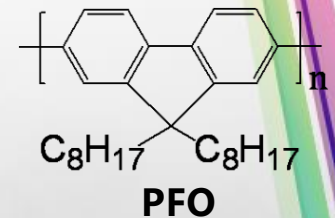


Valence band (electronic structure) diagram for PFO using REELS and UPS data

■ OLED薄膜

• PFO的能级分布图

- 通过赛默飞XPS设备结合REELS、UPS两种分析技术
 - 可以得到重要的价电子结构信息
 - 建立了PFO材料的能级结构分布图
 - 测量得到带隙信息 (HOS 和 LUMO)
 - π_1^* 能级是最低位占据轨道 (LUMO)
 - 通过REELS缝宽可以估计LUS的位置
 - PFO的能隙大小 $E_g = 2.5\text{eV}$



更多信息.....

- Thermo XPS在线网站 (介绍XPS系统、应用报告、网络讲堂以及在线数据库等信息)
- 英文版: <http://xpssimplified.com/>
- 中文版: <http://www.thermo.com.cn/xps>
- <http://www.thermofisher.com/cn/zh/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/surface-analysis/xpssimplified.html>

- Thermo Advantage软件下载地址:
- <https://share.weiyun.com/f9e39d90a214d238b3f6e4f17c793a2a>
可以进行为期30天试用

- 分析过程中如有需要, 可以访问赛默飞在线数据库或NIST数据库:
- <http://xpssimplified.com/periodictable.php>
- <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- <http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>

Thermo XPS在线网站中文版
网站



谢谢！