

# 基于自研半原位 XPS 样品转移装置的升级改造

章小余, 赵志娟, 袁震

(中国科学院 化学研究所 分析测试中心, 北京 100190)

**摘要:** 表面(对水氧)敏感材料的 X 射线光电子能谱测试(XPS)通常是在惰性气氛手套箱中制备到标准样品台上,用封口袋密封后转移至能谱仪实验室,迅速打开封口袋短暂暴露空气(约 15s)后送入进样室内抽真空等待测试。这一操作过程对于空气敏感的材料无法确保测试数据的有效性和准确性,因此本工作自主研发了一种半原位 XPS 样品转移装置,经对比实验证明该装置有效。在使用中针对一代装置单次进样量少,旋塞阀重装置整体重心偏移等缺点,本文设计了第二代半原位 XPS 样品转移装置,经升级改造的装置整体结构更小巧轻便,易于操作,单次进样量从 6 个增加到 20 个以上。

**关键词:** 表面敏感;X 射线光电子能谱测试;半原位样品转移装置

## Upgrading of a Self-developed Semi-in Situ XPS Sample Transfer Holder

Zhang XiaoYu\*, Zhao ZhiJuan, Yuan Zhen

(Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** For x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of materials which surface is sensitive to water and oxygen, the sample is usually prepared on a standard sample table in an inert atmosphere glove box, then transferred to the XPS laboratory using a plastic bag filled with inert gas, even bag would be quickly opened to the entry chamber, the sample is still briefly exposed to air (about 15s). This process could not ensure the validity and accuracy of xps data for air-sensitive materials, so we independently developed semi-in-situ XPS sample transfer holder, which was proved to be effective by comparative experiments. In view of the shortcomings of the first generation holder, such as the small amount of single injection, the overall gravity shift of the plug valve heavy device, we designed the second generation of semi-in-situ XPS sample transfer holder. The upgraded device has a more streamlined structure, light weight, convenient operation, and the single injection volume is increased from 6 to 20.

**Keywords:** surface-sensitive; X-ray photoelectron spectroscopy; Semi-in Situ XPS Sample Transfer Holder

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy 简称 XPS) 是一种广泛使用的表面分析技术, 它既可以表征物质表面的化学组成, 还可以对测试元素进行半定量分析<sup>[1]</sup>。XPS 通常检测材料表面 0-10nm 内的元素信息, 所以在实际测试中, 材料表面组成是否为最真实的化学状态对 XPS 表征结果的科学性至关重要。近年来 XPS 已成为研究电池材料, 纳米催化材料和钙钛矿材料表界面化学性质的一种非常重要的分析方法, 然而此类材料表面在大气环境中极易发生改变, 因此需要一种原位或近似原位的辅助手段来获取材料表面真实的结构信息。针对这一科研需求, 本实验室研制出第一代半原位样品转移装置 (见图 1), 初期应用效果良好。但经过一段时间的实际使用后, 我们发现它存在以下缺点: (1) 配备的样品台小, 放置样品的有效区域仅 2mm 直径, 只能放置 4-6 个尺寸为 3\*3mm<sup>2</sup> 的样品; (2) 样品罩配备的旋塞阀较重, 不仅增加了整体装置的重量且使重心偏移, 将其悬挂在仪器进样室的样品停放台时若操作不当易造成脱离样品台的风险。因此我们对第一代装置进行了升级改进。下面将详细介绍改进后的第二代装置。

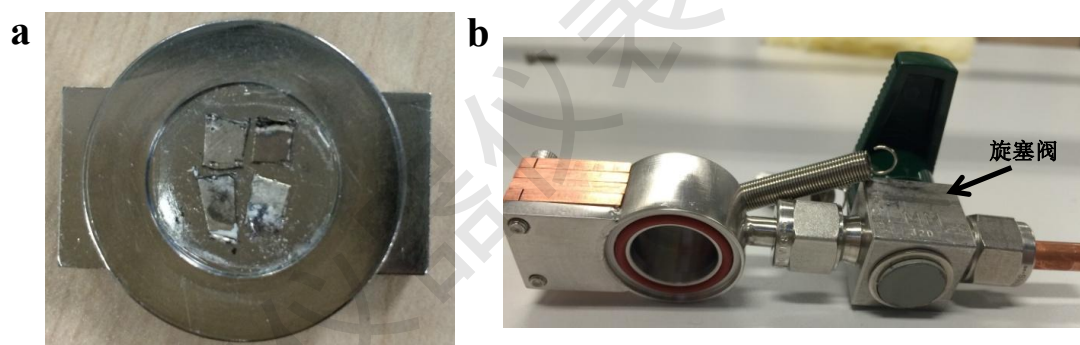


图 1 第一代半原位 XPS 样品转移装置: a) 样品台; b) 样品罩 (带旋塞阀)

## 1 第二代半原位 XPS 样品转移装置介绍

### 1.1 样品转移装置构造及使用方法

从装置的结构来说, 第二代半原位 XPS 样品转移装置同第一代装置类似, 均由样品台和样品罩两部分组成, 实物见图 2。该装置的使用操作流程是: 首先, 在手套箱中将表面敏感样品制备到特殊设计的样品台上, 然后使用样品罩密封, 利用两个燕尾夹将样品台和样品罩固定在一起 (见图 3a), 将整体装置从手套箱中取出, 转移至能谱仪进样腔室前, 再利用实验室内真空配气系统 (见图 3b), 通过样品罩顶部抽气管将样品所在区域迅速抽为负压, 随后送入仪器的进样腔室, 利用样品罩的独特设计, 配合进样室内样品停放台与进样杆的同时双向对接, 可以很好的固定半原位装置, 如图 4 所示。当装置内外压强平衡后可分离样品罩和样品台, 待达到一定的基础真空后即可进行待测样品的原位 XPS 测试。

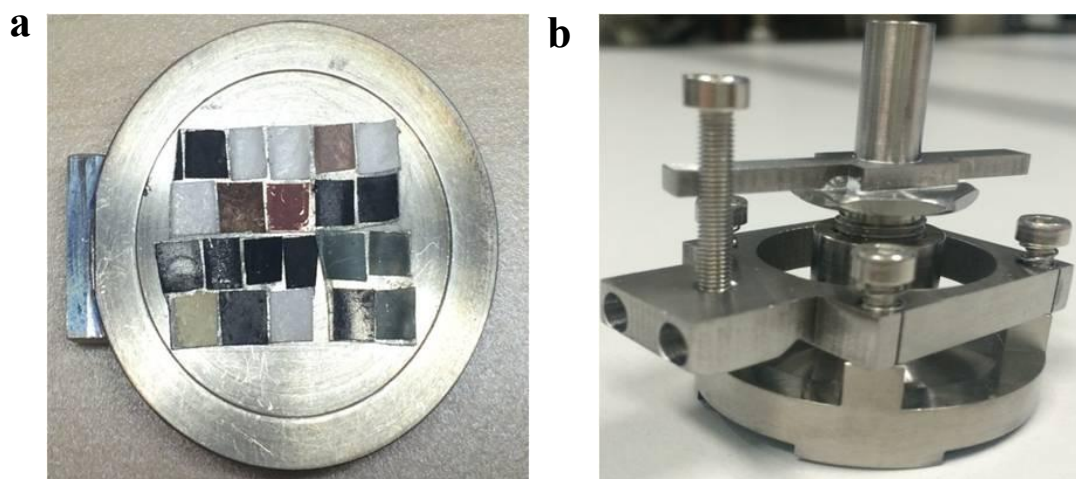


图2 第二代半原位 XPS 样品转移装置：a) 样品台；b) 样品罩

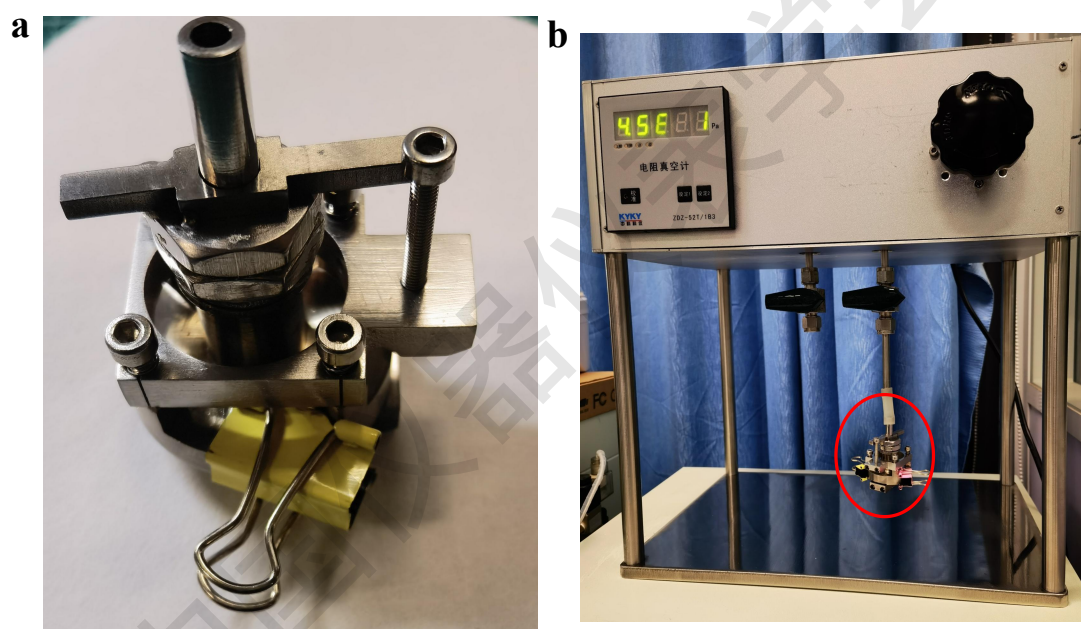


图3 a) 第二代半原位 XPS 样品装置整体装配完成图； b) 能谱仪实验室内真空配气系统

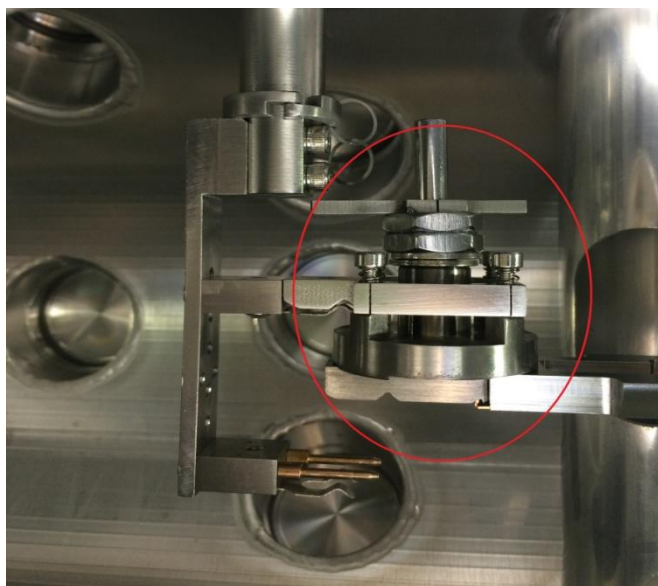


图 4 第二代半原位 XPS 样品转移装置与能谱仪进样室内样品停放台和进样杆双向对接示意图

## 1.2 样品转移装置改进特点

针对第一代半原位 XPS 样品转移装置的缺点，我们做了以下升级改进。首先，最大的创新点在于样品罩上做了全新设计，特别研制了可连接真空气路的内部抽气开关（见图 2b），完全取代之之前使用的较为笨重的旋塞阀，在保证样品区域维持真空密封的同时很大程度上减轻了整体装置的重量，而且操作起来更简便易行；其次，在保留与能谱仪进样杆相匹配的特征外，进一步扩展了样品台可承载样品的区域面积（单次可放置 20 个以上尺寸为  $3 \times 3 \text{mm}^2$  的样品，见图 2a），大大提高了进样及测试效率；第三，由于新设计的样品台相较于第一阶段在尺寸上扩大了将近两倍，考虑到仪器用样品台实际可利用的空间以及重量上的局限，我们对装置的各部件材质也进行了改进，由常规的不锈钢材质改为钛合金材质，保证了整体装置的重量均在能谱仪停放台及样品传送杆承重限度的范围内。

## 2 第二代半原位 XPS 样品转移装置实际应用案例

为了验证新型装置的有效性，我们选取了两种表面敏感材料来进行 XPS 测试，样品分别是纳米催化剂以及碲化铅材料。

### 2.1 石墨炔负载钴纳米粒子催化剂材料的半原位 XPS 测试

图 5 是石墨炔上负载钴纳米粒子样品的钴的 XPS 谱图，其中 a 线代表采用第二代半原位装置进样测得的  $\text{Co}2\text{p}$  谱图，b 线代表采用标准样品台常规进样测得的  $\text{Co}2\text{p}$  谱图。通过对比分析发现，采用常规进样方式测试，合成催化剂表面 Co 元素结合能为  $780.5 \text{eV}$ ，对应  $\text{Co}^{2+}$ ，表明 Co 元素基本全部被氧化，这归咎于在常规转移过程中样品不可避免接触大气环境，由于样品表面敏感极易与空气（主要是氧气）发生作用从而改变表面的真实状态；而采

用样品转移装置转移样品进行测试, 保证从样品在手套箱中制备完成到送入仪器测试的整个过程都不接触空气, XPS 结果显示催化剂表面的 Co 元素主要为 0 价的金属 Co (结合能为 777.5eV), 还有少量的  $\text{Co}^{2+}$ , 这反映了样品更真实的接近原位的表面化学状态, 与用户的预期结果吻合。

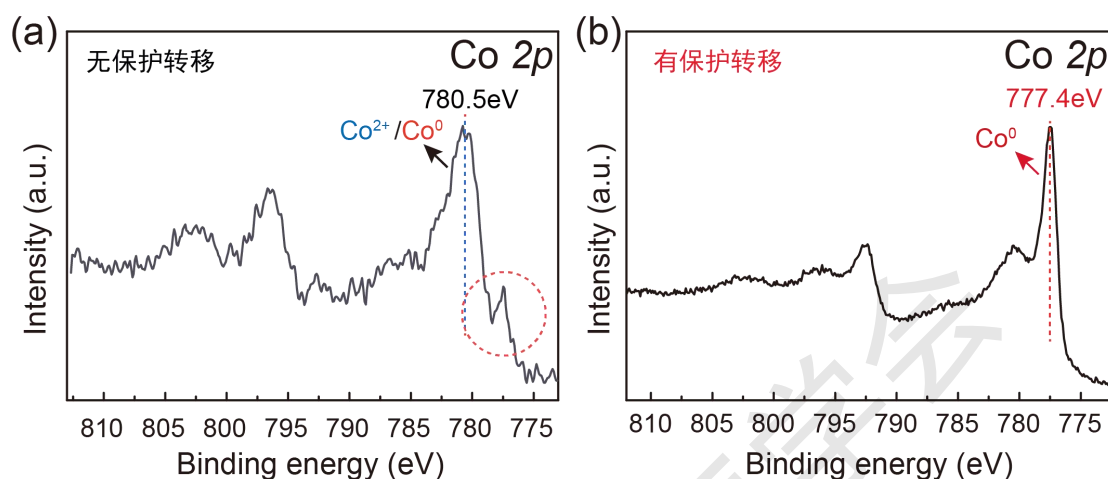


图 5 石墨炔上负载钴纳米粒子样品在无 (a) /有 (b) 样品转移装置保护时 Co2p 的高分辨能谱图对比

## 2.2 碲化铅材料的半原位 XPS 测试

图 6 是表面敏感的碲化铅材料采用常规 (标准样品台) 进样和半原位 XPS 样品转移装置进样所测的 XPS 高分辨谱图对比, 测试结果分析可以直观的看到, 采用常规方式进样测试, 样品表面在进样过程中被氧化, 其中氧化碲 (对应结合能位置在 576.3eV) 和氧化铅 (对应结合能位置在 138.3eV) 含量明显高于采用半原位 XPS 样品转移装置进样的样品, XPS 测试结果进一步证明了装置的有效性。

上图为半原位XPS进样测得的谱图，下图为常规XPS

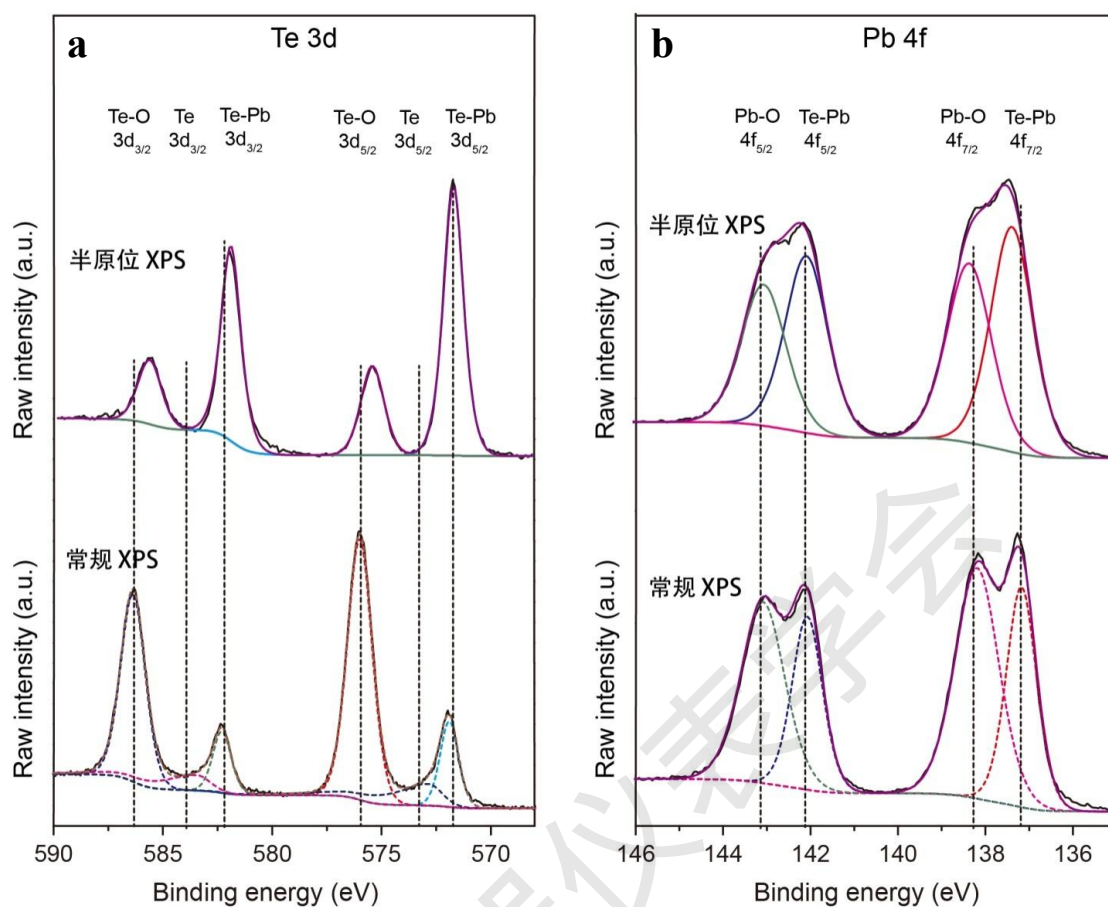


图6 表面敏感碲化铅材料采用常规（标准样品台）进样和半原位 XPS 样品转移装置进样所测的 XPS 高分辨谱图对比，a) 分别采用两种方式测得的 Te3d 高分辨能谱图; b) 分别采用两种方式测得的 Pb4f 高分辨能谱图

### 3 结论

本工作针对表面（对水氧）敏感类样品在 XPS 测试中存在的技术难题设计的半原位样品转移装置，经过两次的迭代优化，第二代半原位 XPS 样品转移装置在一代的基础上无论是结构还是使用性能上都有很大的提升，实际应用效果良好，满足了科研人员对于表面敏感材料的 XPS 测试需求，原位装置的研制及应用对于此类表面敏感样品的原位 XPS 测试有重要的应用意义，可以帮助科研人员获得敏感样品更准确有效的实验数据。该装置的设计不仅能扩展 X 射线光电子能谱技术的应用范围，更好地为科研提供服务，而且对其它真空系统仪器原位测试也有着借鉴意义。

#### 参考文献:

- [1] WATTS J F, WOLSTENHOLME J. An Introduction to Surface analysis By XPS and AES.

WU Z L, transl. Shanghai: East China University of Science and Technology Press (沃茨, 沃斯腾霍姆著, 表面分析(XPS 和 AES)引论, 吴正龙译. 上海: 华东理工大学出版社), 2008.

中国仪器仪表表学会