



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第7章、定量分析方法

1. 一般定量分析方法
2. 元素灵敏度因子法
3. 定量分析方法步骤
4. 定量精确度与误差来源
5. 定量分析例子

7.1、一般定量分析方法

- ▶ 定量可分成两类：绝对定量和相对定量。绝对定量一般需要检定的标准样品，通常并不常用。相对定量更为常用，并包括一批多个样品间的比较。
- ▶ 在表面分析研究中我们不仅需要定性确定试样的元素种类及其化学状态，而且希望能测得它们的含量。对谱线强度作出定量解释。
- ▶ XPS由于其对均相固体材料容易得到极好的定量精确性，常用于获取实验式。
- ▶ XPS定量分析的关键是要把所观测到的信号强度转变成元素的含量，即将谱峰面积转变成相应元素的含量。这里我们定义谱峰下所属面积为谱线强度。



一般定量分析方法

- ▶ 一般实用XPS定量方法可以概括为标样法，元素灵敏度因子法和第一性原理方法。
- ▶ 标样法需制备一定数量与被测样品相近的标准样品作为参考，同时进行比较测量。且标样的表面结构和组成难于长期稳定和重复使用，故一般实验研究均不采用。
- ▶ 目前XPS定量分析常采用元素灵敏度因子法。该方法利用特定元素谱线强度作参考标准，测得其它元素相对谱线强度，求得各元素的相对含量。



7.7.1、第一性原理模型 (First Principle Model)

- ▶ 从光电子发射的“三步模型”出发，将所观测到的谱线强度和激发源，待测样品的性质以及谱仪的检测条件等统一起来考虑，形成一定的物理模型。
- ▶ 由于模型涉及较多的因素，目前还缺乏必要精度的实验数据，因此一级原理模型计算还未得到真正应用。

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \int n_i(z) \cdot e^{-z/\lambda(E)\cos\theta} dz.$$

其中： I_{ij} 为*i*元素*j*峰的面积， K 为仪器常数， $T(E)$ 为分析器的传输函数， $L_{ij}(\gamma)$ 是*i*元素*j*轨道的角不对称因子， σ_{ij} 为表面*i*元素*j*轨道的光电离截面， $n_i(z)$ 为表面*i*元素在表面下距离*z*处的原子浓度， $\lambda(E)$ 为光电子的非弹性平均自由程， θ 是测量的光电子相对于表面法线的夹角。



角不对称因子

元素轨道角不对称因子:

$$L_A(\gamma) = 1 - \beta_A (3\cos^2\gamma - 1) / 4$$

where: γ = source-detector angle

β = constant for a given sub-shell and X-ray photon

▶ $\gamma = 54.7^\circ$ ‘魔角’

$$L_A = 1$$



7.2、元素灵敏度因子法

- ▶ 原子灵敏度因子——由标样得出的经验校准常数。
- ▶ 该方法利用特定元素谱线强度作参考标准，测得其它元素相对谱线强度，求得各元素的相对含量。
- ▶ 元素灵敏度因子法是一种半经验性的相对定量方法。
- ▶ 对于单相均匀无限厚固体表面：

$$I_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot n_i \cdot \lambda(E) \cos \theta$$

因此，

$$n_i = I_{ij} / \{K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta\} = I_{ij} / S_{ij}$$

- ▶ 式中 $S_{ij} = K \cdot T(E) \cdot L_{ij}(\gamma) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E) \cos \theta \approx T(E) \cdot \sigma_{ij} \cdot \lambda(E)$
定义为原子灵敏度因子，它可用适当的方法加以计算，一般通过实验测定。可取 $S_{F1s} = 1$ 作为标准来确定其它元素的相对灵敏度因子。 $n_i \propto I_{ij} / S_{ij} = N_i$



7.2.1、元素灵敏度因子法原理

- ▶ 若某一固体试样中两个元素*i*和*j*，如已知它们的灵敏度因子 S_i 和 S_j ，并测出各自特定谱线强度 I_i 和 I_j ，则它们的原子浓度之比为：

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j}$$

- ▶ 一般情况下：

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}$$

- ▶ H和He的原子灵敏度因子非常小——在传统XPS中不可测。



原子百分数的计算

- ▶ 归一化面积(N_A)由谱峰面积(I_A)来计算

$$N_A = I_A / S_i$$

- ▶ 因而样品中任一元素的相对原子浓度由下式算出:

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \times 100$$



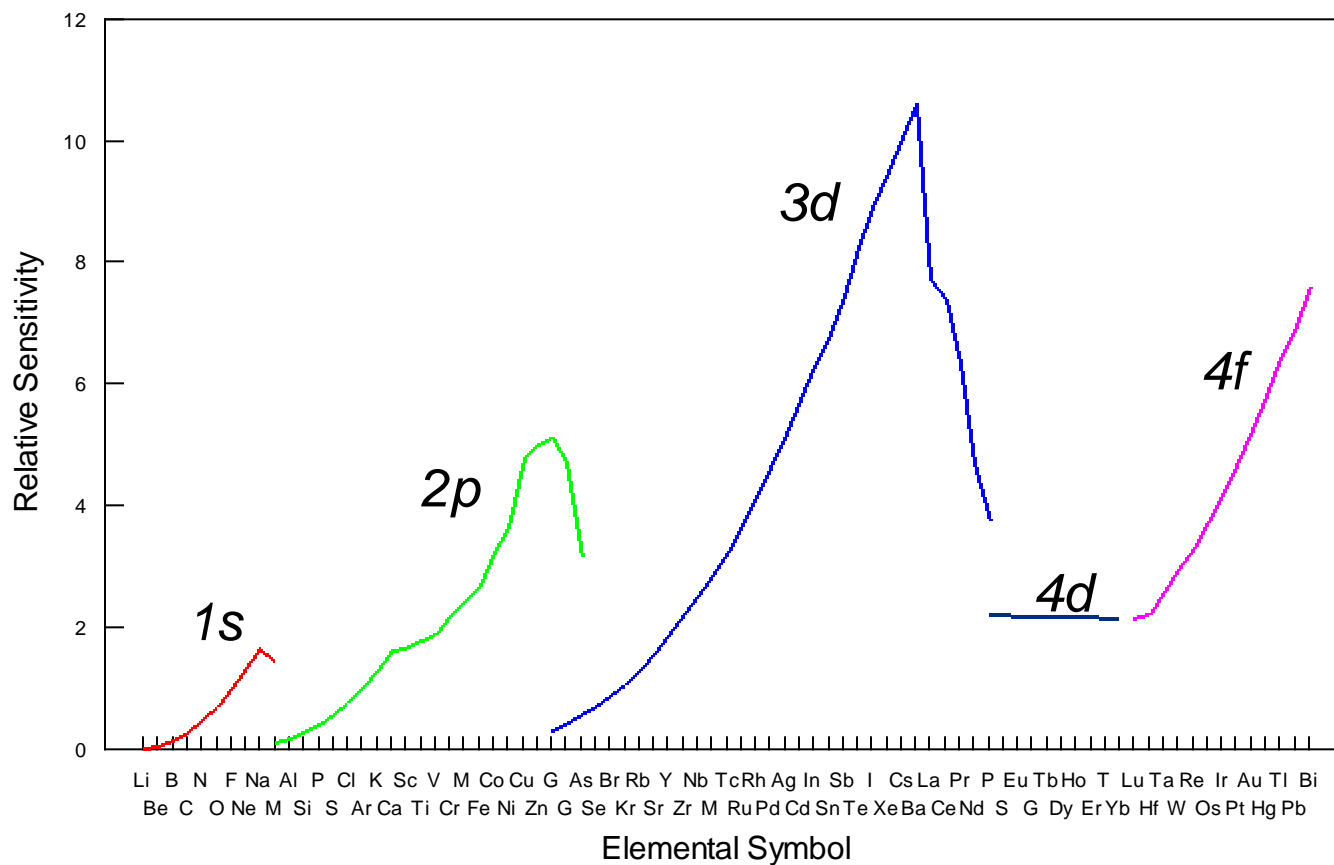
7.2.2 灵敏度因子

灵敏度因子(归一化因子)包括下面几项:

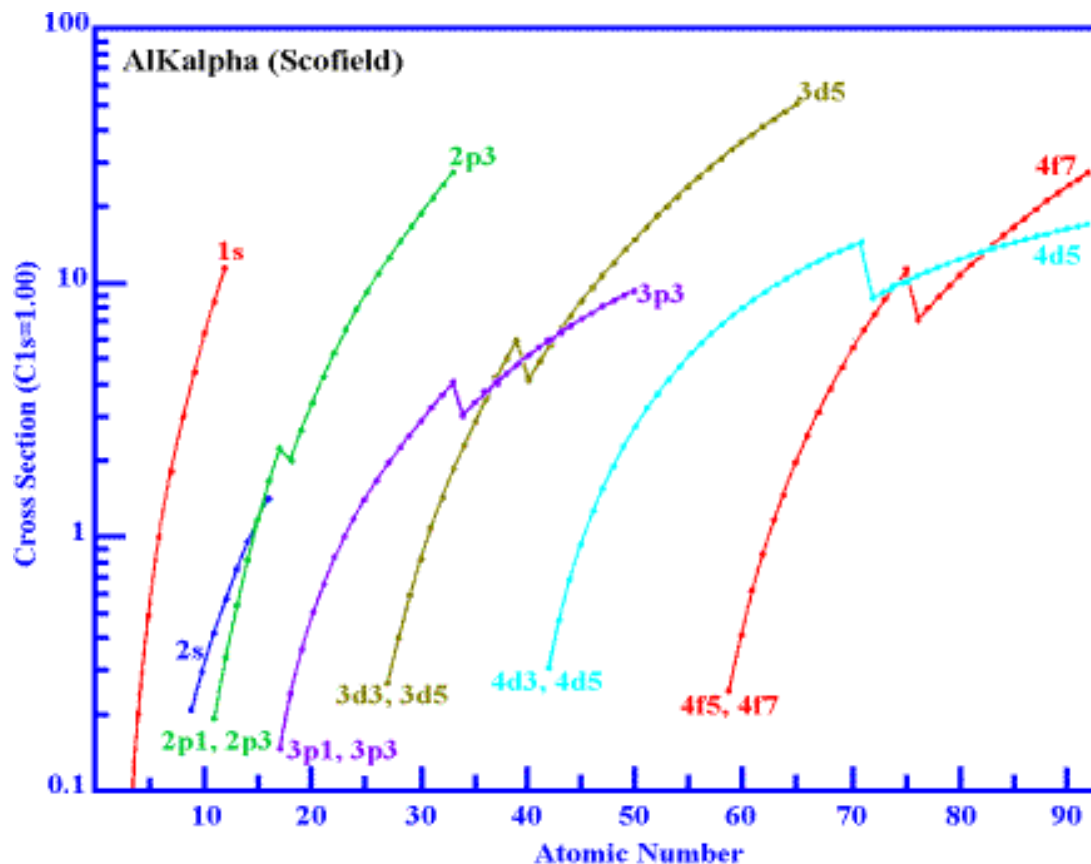
- ▶ **X射线电离截面项**
(特定跃迁将产生多少光电子)
- ▶ **分析深度项**
(并入 λ 值中)
- ▶ **传输函数项**
(谱仪对特定动能电子检测的能力)
- ▶ **不同仪器得出的灵敏度因子之间的归一化**
(比如 **CMA**和**HAS**之间)



元素的相对灵敏度因子



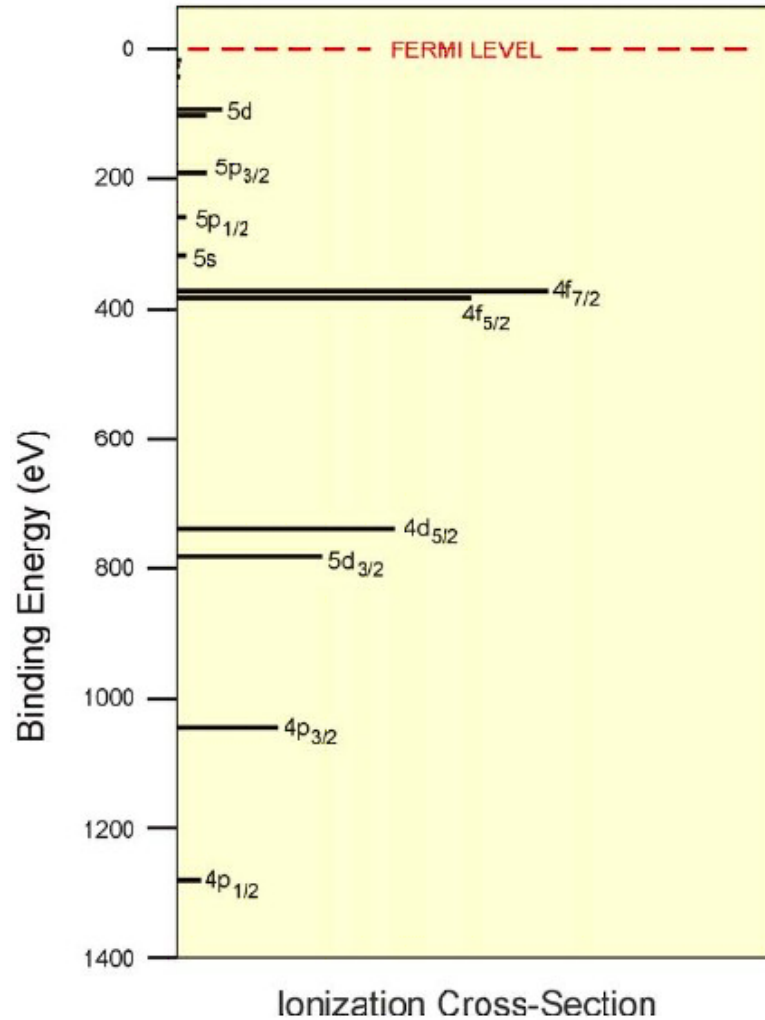
电离截面计算值(Scofield)



Calculated values of the cross section for Al K alpha radiation in terms of the C1s cross section



U的相关结合能和电离截面



灵敏度因子数据库

一般使用下列两个数据库：

(用户也可产生其自己的数据库, 大多数不必)

- ▶ **Scofield** – 理论灵敏度因子数据库, 基于 $C1s = 1$
(即一定量的光子作用到样品上后所产生光电子数目的一个相对计算值)
- ▶ **Wagner** – 实验灵敏度因子数据库, 基于 $F1s = 1$
(即在某种谱仪上真实测量大量的已知化合物并计算出相对灵敏度因子)



Scofield vs. Wagner?

- ▶ 两数据库都在用 – 但对同一套数据可能有不同结果!! 它们必须以稍有不同的方式来使用
- ▶ **Scofield** – 理论灵敏度因子数据库, 基于 $C1s = 1$ 为此我们需要增加一项来说明分析的深度 (即 λ 并通常取 $KE^{0.6}$)
- ▶ **Wagner** -实验灵敏度因子数据库, 基于 $F1s = 1$ 为此我们需要增加一项来修正不同 (仪器) 类型分析器产生的因子 (**A CMA rather than our HSA**). 这可通过乘以峰动能来实现。(λ 项已包含在里面)



Atomic number

9

1.0

PHI sensitivity factor* for designated photoelectron transition

Element symbol

F

Most intense photoelectron transition

1s 685

Binding energy, most intense photoelectron transition

Most intense Auger transition

KLL 647

Kinetic energy, most intense Auger transition

1 H																	2 He														
3 0.025 Li	4 0.074 Be													5 0.159 B	6 0.296 C	7 0.477 N	8 0.711 O	9 1.0 F	10 1.340 Ne												
1s 56 KLL 43	1s 112 KLL 103													1s 187 KLL 177	1s 285 KLL 264	1s 402 KLL 380	1s 531 KLL 509	1s 685 KLL 655	1s 863 KLL 818												
11 1.685 Na	12 0.252 Mg													13 0.193 Al	14 0.283 Si	15 0.412 P	16 0.570 S	17 0.770 Cl	18 1.011 Ar												
1s 1072 KLL 994	2p 50 KLL 1186													2p _{3/2} 73 LMM 68	2p 99 LMM 93	2p 130 LMM 120	2p 164 LMM 151	2p 196 LMM 183	2p 242 LMM 215												
19 1.30 K	20 1.634 Ca	21 1.678 Sc	22 1.798 Ti	23 1.912 V	24 2.201 Cr	25 2.42 Mn	26 2.686 Fe	27 3.255 Co	28 3.653 Ni	29 4.798 Cu	30 3.354 Zn	31 3.341 Ga	32 3.100 Ge	33 0.570 As	34 0.722 Se	35 0.895 Br	36 1.096 Kr														
2p 294 LMM 248	2p 347 LMM 290	2p 399 LMM 338	2p 454 LMM 419	2p 512 LMM 473	2p 574 LMM 528	2p 636 LMM 587	2p 707 LMM 703	2p 778 LMM 774	2p 853 LMM 846	2p 933 LMM 919	2p _{3/2} 1022 LMM 992	2p _{3/2} 1117 LMM 1068	2p _{3/2} 1217 LMM 1145	3d 42 LMM 1225	3d 56 LMM 1306	3d 69 MNV 97	3d 87														
37 1.316 Rb	38 1.578 Sr	39 1.867 Y	40 2.216 Zr	41 2.517 Nb	42 2.867 Mo	43 3.266 Tc	44 3.696 Ru	45 4.179 Rh	46 4.643 Pd	47 5.198 Ag	48 3.444 Cd	49 3.777 In	50 4.095 Sn	51 4.473 Sb	52 4.925 Te	53 5.337 I	54 5.702 Xe														
3d 111 MNN 102	3d 134	3d 156 MNV 131	3d 179 MNV 150	3d 202 MNV 168	3d 228 MNV 188	3d 253 MNN 246	3d 280 MNN 275	3d 307 MNN 302	3d 335 MNN 328	3d 368 MNN 358	3d _{5/2} 405 MNN 384	3d _{5/2} 444 MNN 411	3d _{5/2} 485 MNN 438	3d _{5/2} 528 MNN 465	3d _{5/2} 573 MNN 492	3d _{5/2} 619 MNN 516	3d _{5/2} 670 MNN 545														
55 6.032 Cs	56 6.361 Ba	57 7.708 La	58 7.421 Hf	59 6.356 Pr	60 4.697 Nd	61 3.754 Pm	62 2.907 Sm	63 2.210 Eu	64 2.207 Gd	65 2.201 Tb	66 2.198 Dy	67 2.189 Ho	68 2.184 Er	69 2.172 Tm	70 2.169 Yb	71 2.156 Lu	72 2.221 Ta	73 2.589 W	74 2.959 Re	75 3.327 Os	76 3.747 Ir	77 4.217 Pt	78 4.674 Au	79 5.240 Hg	80 5.797 Tl	81 6.447 Pb	82 6.968 Bi	83 7.632 Po	84 At	85 Rn	
3d _{5/2} 726 MNN 569	3d _{5/2} 781 MNN 601	3d 836 MNN 633	4f 14 NNN 181	4f 22 NNN 181	4f 31 NNN 180	4f 40 NNN 178	4f 51 NNN 176	4f 61 NNN 153	4f 71 NNN 170	4f 84 NNN 163	4f 101 NOO 81	4f 118 NOO 88	4f 137 NOO 96	4f 157 NOO 104																	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																													

58 7.399 Ce	59 6.356 Pr	60 4.697 Nd	61 3.754 Pm	62 2.907 Sm	63 2.210 Eu	64 2.207 Gd	65 2.201 Tb	66 2.198 Dy	67 2.189 Ho	68 2.184 Er	69 2.172 Tm	70 2.169 Yb	71 2.156 Lu
3d 864 MNN 654	3d 932 MNN 690	3d 981 MNN 729	3d 1034 MNN 773	3d _{5/2} 1081 MNN 805	4d 128 MNN 850	4d 140 MNN 885	4d 146 MNN 1076	4d 152 MNV 1119	4d 160 MNV 1173	4d 167 MNV 1214	4d 175	4d 182	4f 7
90 7.498 Th	91 Pa	92 8.476 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
4f _{7/2} 333 NOV 68		4f _{7/2} 337 NOV 75											



7.2.3 原子浓度的计算方法

由两不同的数据库计算的归一化面积为:

▶ **Scofield**

$$N_A = \text{Peak Area/SF(Scofield)} \times E^{0.6} \times \text{TF}$$

▶ **Wagner**

$$N_A = \text{Peak Area/SF(Wagner)} \times E \times \text{TF}$$

因而给出原子浓度:

$$C_A = \text{At\%}_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \times 100$$



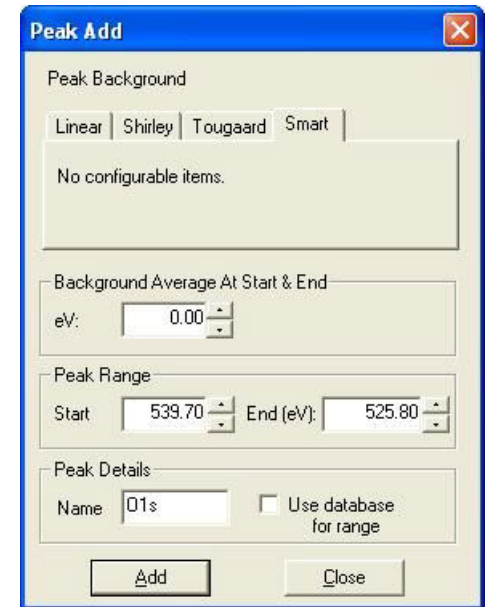
7.3、定量分析方法步骤

- ▶ 扣除背景
 - ▶ Linear, Shirley, (Tougaard) , Smart
- ▶ 测量峰面积
 - ▶ 必要时进行峰拟合
- ▶ 应用传输函数
 - ▶ 随不同的仪器而变
- ▶ 应用灵敏度因子
 - ▶ 随不同元素(及厂商)而变
- ▶ 计算原子浓度



定义峰-本底类型及误差

- ▶ 定义峰：为进行定量分析而计算峰面积，就要确定峰的起点和终点，此两点间的本底将被扣除。定义峰的起点和终点位置对于定量计算的精确性是重要的。
- ▶ 在实际加峰到谱峰表(Peak Table)之前，必须要考虑选取不同的本底类型及其可能带来的误差。
- ▶ 有四种本底扣除的方法可选：**Linear**, **Shirley**, **Tougaard**和**Smart**。
- ▶ 应根据谱峰的实际峰型和情况来正确选取本底类型



PET的定量分析

PET中每
种碳的
数目为:

C-C

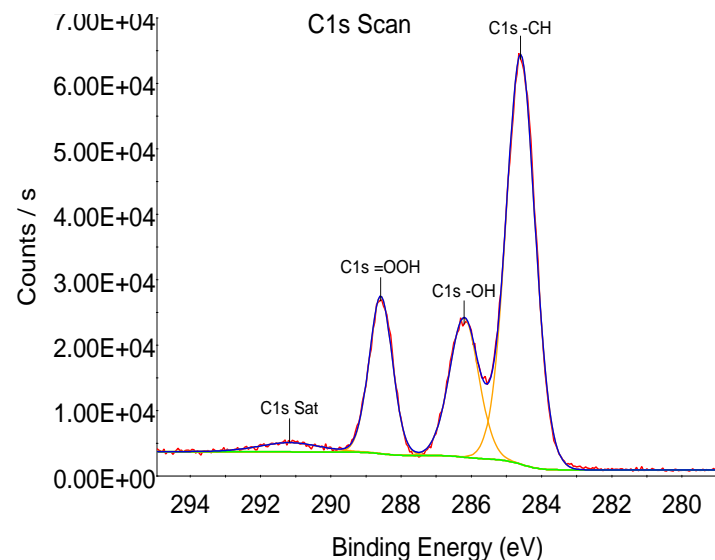
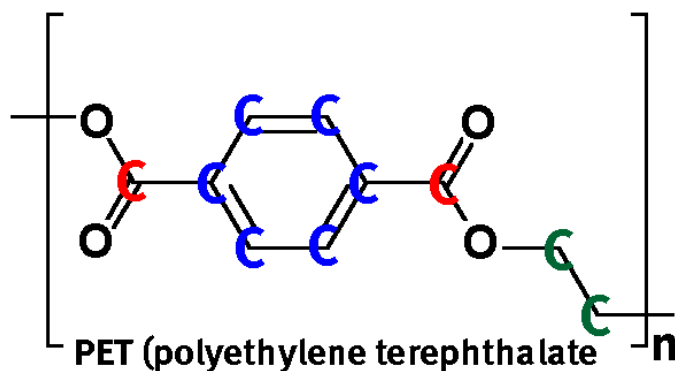
6

C-O

2

O=C-O

2



Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	At. %	F	Q	SF	TXFN	Title
C1s -CH	284.60	62622.55	1.00	65192.01	0.35	58.83	PF	<input checked="" type="checkbox"/>	0.250	615.68	C1s Scan
C1s =OOH	288.58	24072.22	0.80	20028.65	0.11	18.11	PF	<input checked="" type="checkbox"/>	0.250	616.69	C1s Scan
C1s -OH	286.21	21256.04	1.01	22431.77	0.12	20.26	PF	<input checked="" type="checkbox"/>	0.250	616.09	C1s Scan
C1s Sat	291.17	1410.02	2.10	3098.40	0.02	2.80	PF	<input checked="" type="checkbox"/>	0.250	617.35	C1s Scan

峰面积

归一化峰面积

原子浓度

灵敏度因子

传输函数



7.4、定量精确度和误差来源

使用原子灵敏度因子法进行定量分析：

- ▶ 在优化条件下，对每个主峰从XPS主峰计算的原子百分数值的定量精确度为90-95%。若使用高水平质量控制规程，精确度能进一步改善。
- ▶ 在常规工作条件下，材料表面混合有污染物，报告的原子百分数值定量精确度为80%~90%。
- ▶ 以XPS弱峰（其峰强度为最强峰的10-20%）的定量精确度是其真值的60-80%，并依赖于改善信噪比的努力程度。
- ▶ 对于任一元素选择具有最大原子灵敏度因子的最强峰定量以最大化检测灵敏度和精确度。
- ▶ 定量精密度（重复测量并得到相同结果的能力）是正确报告定量结果的基本考量。95%的置信度是可认为有效的。XPS在一般情形下定量精密度优于98%。



定量的不确定性来源

定量计算结果中存在的 uncertainty 来源

- ▶ 定量精确度取决于几个参数，如信噪比、峰强度测定、相对灵敏度因子的精确度、传输函数修正、表面的体均匀性、电子 I M F P 的能量相关修正、样品在分析过程中的退化度，样品表面污染层的存在等。
- ▶ **峰强度的测定？**
如何测量峰面积，从什么位置到什么位置，包括什么，什么形状背底等
- ▶ **灵敏度因子数据库的精确度？**
不同的数据库给出不同的结果 – 哪个更好？
- ▶ **传输函数的精确度？**
对特定仪器传输函数定义的准确程度如何
- ▶ 此外元素化学态不同



聚四氟乙烯($-\text{CF}_2-$)_n

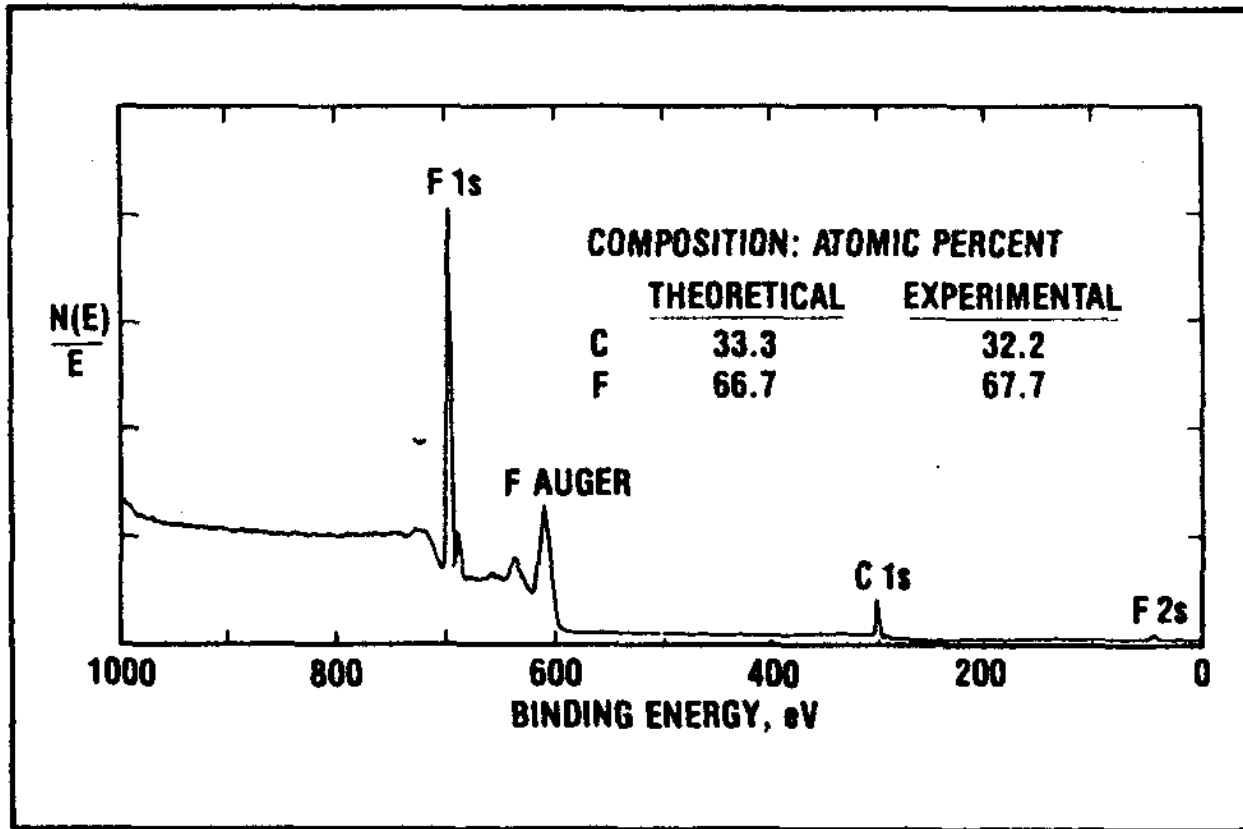
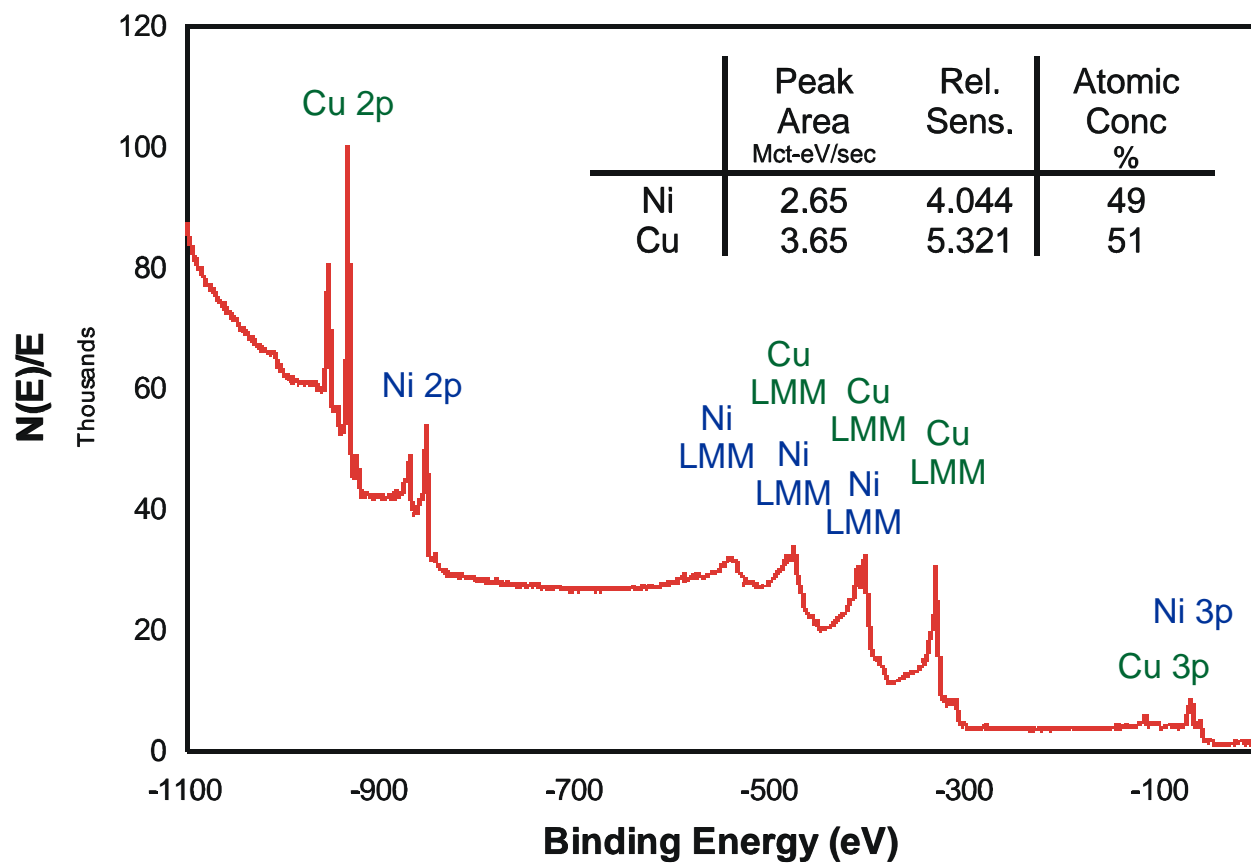


Figure 14. Quantitative analysis of polytetrafluoroethylene (by peak area of F1s and C1s).



铜镍合金的XPS



AES定量分析

- ▶ 微分谱强度测量值是峰-峰高。对低分辨谱峰-峰高强度大致与直接谱峰面积成正比，而高分辨谱中会出现一些精细结构，明显地降低了峰-峰高值。
- ▶ 常采用直接谱积分面积来定量。
- ▶ AES谱峰强度依赖分析所用入射束的能量，也依赖与样品组分，存在较强的基体效应。

$$N_A = I_A / (I_A + F_{AB}I_B + F_{AC}I_C + \dots)$$

式中 $F_{AB} = (I_A/N_A) / (I_B/N_B)$



7.5、定量分析例子

- ▶ 一材料的全谱扫描检测到只有碳和氧存在，高分辨C 1s和O 1s扫描表明分别存在4个和3个子峰。用下面提供的数据计算C/O原子比和每一组分在样品中存在的百分比。同时提出一个关于此样品的化学结构，并给出对应每个子峰的自恰指认。激发源使用Al K α X射线。结合能值已对样品荷电进行过校正。C 1s和O 1s的原子灵敏度因子分别为0.296和0.711。

谱峰	E_B (eV)	面积
C 1s	285.0	2000
C 1s	286.6	700
C 1s	289.0	700
C 1s	291.6	100
O 1s	532.1	1600
O 1s	533.7	1685
O 1s	538.7	85

*

*

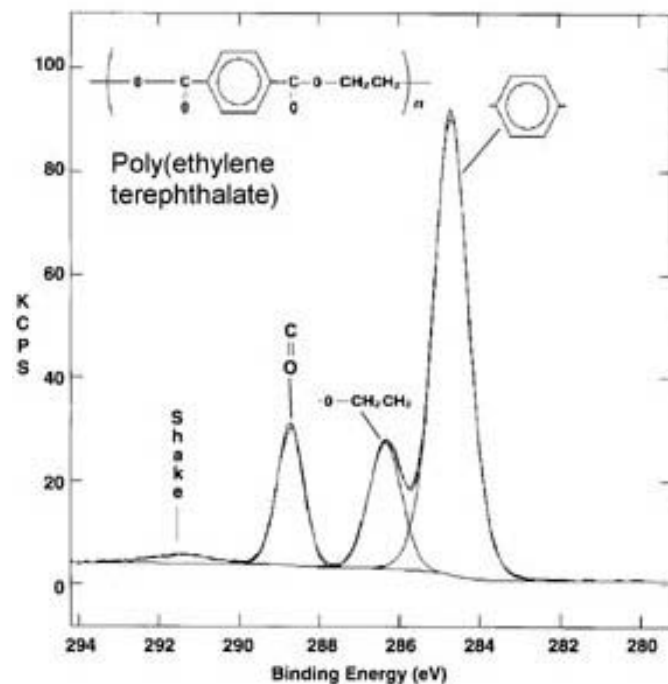


定量分析例子

▶ 解:
$$\frac{n_C}{n_O} = \frac{I_C / S_{C1s}}{I_O / S_{O1s}} = \frac{(2000 + 700 + 700 + 100) / 0.296}{(1600 + 1685 + 85) / 0.711} \square 2.5 = \frac{5}{2}$$

⇒ C:C:C:O:O = 3:1:1:1:1

⇒ 可能的分子结构:



思考题

1. 元素灵敏度因子法定量分析的原理是什么？
2. 定量分析结果受哪些因素影响？
3. XPS定量的精确度一般是多少？

