



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

第7章 数据处理方法

1. 谱图分析
2. 谱图修正
3. 谱峰拟合

7.1、谱图分析

鉴别谱峰

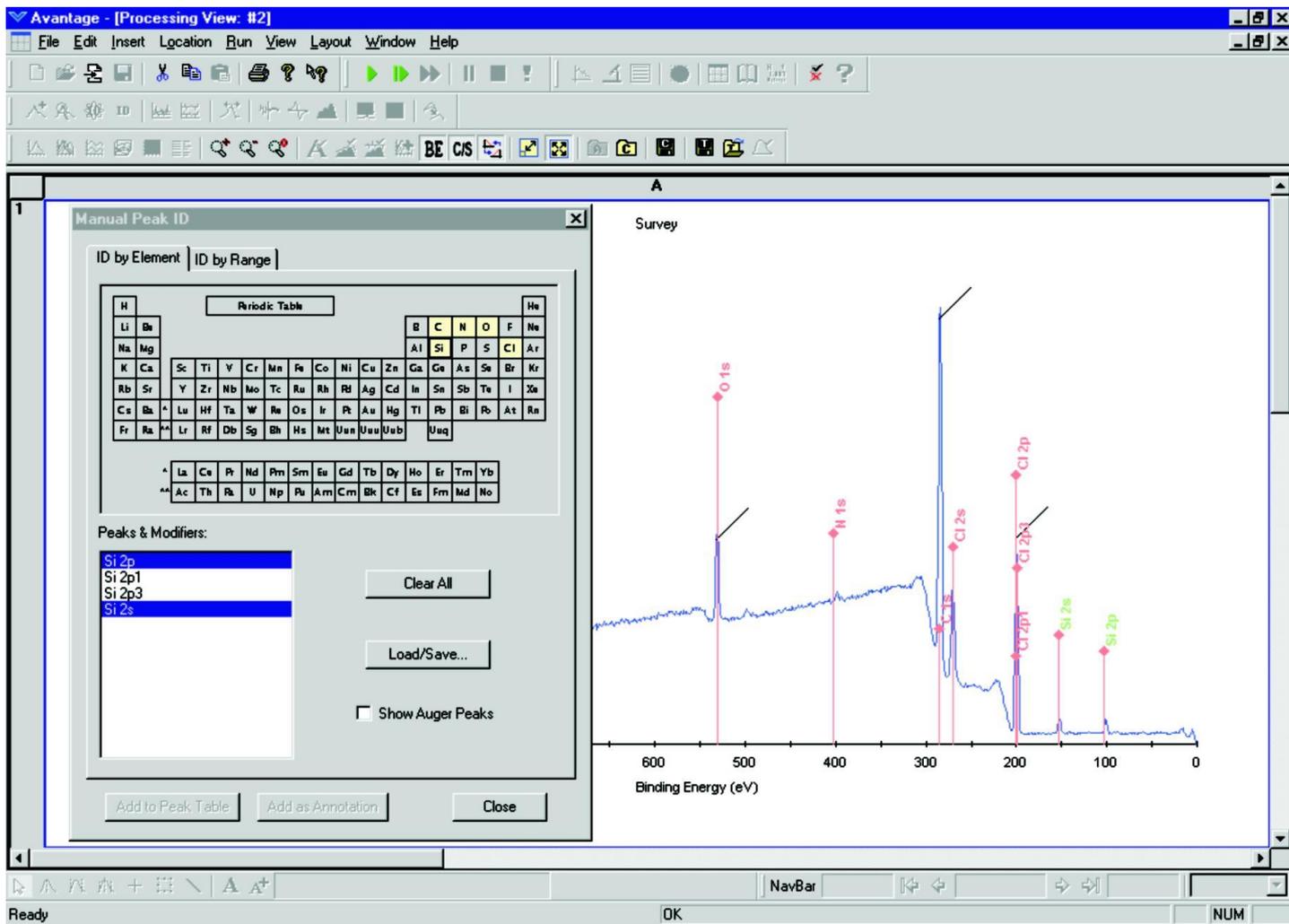
- ▶ 数据：全谱 (Survey Scan)
- ▶ 方法：自动/手动按照能量范围或元素
- ▶ 工具：标准谱图手册、数据库

化学态分析

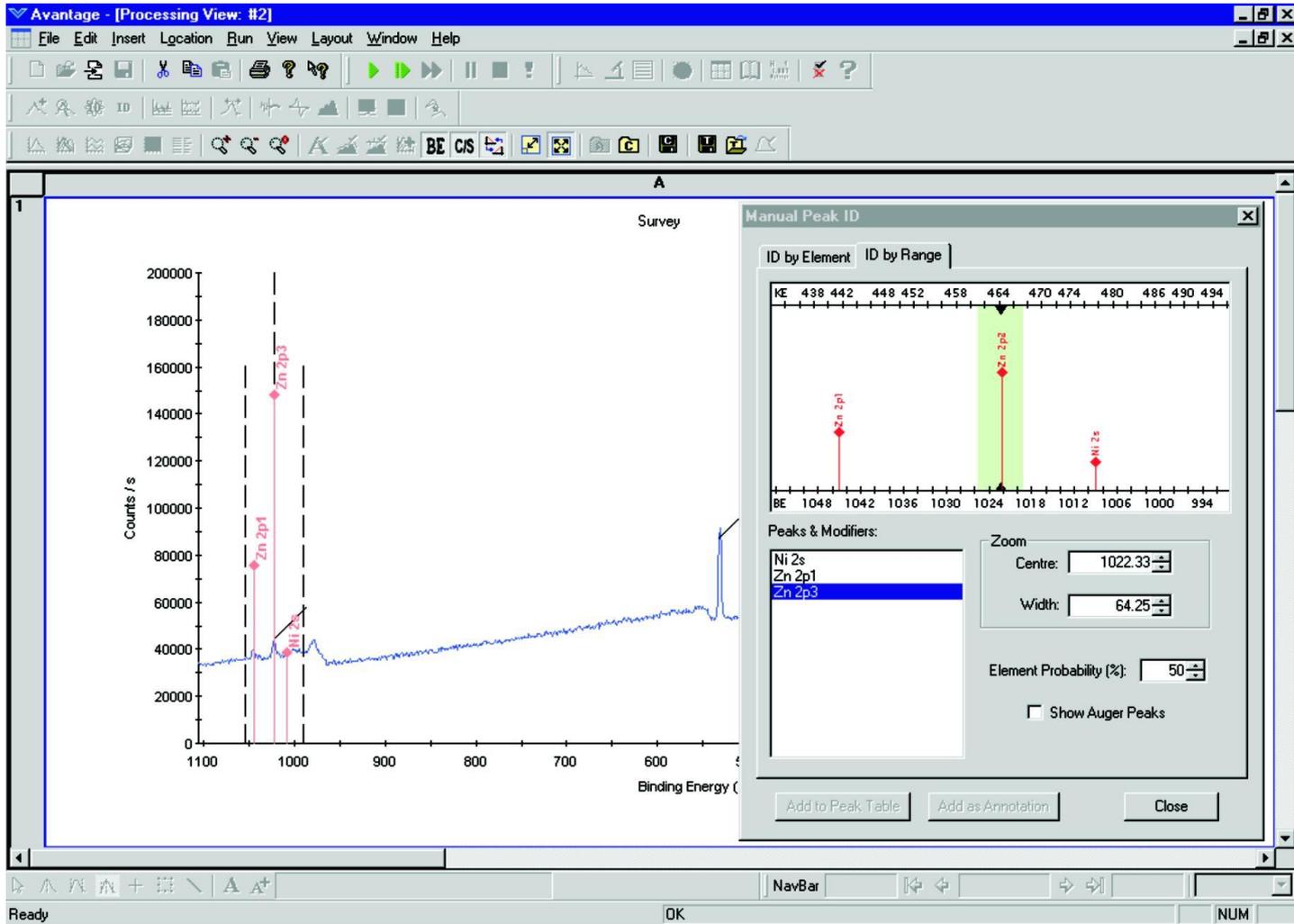
- ▶ XPS Web 数据库：
<http://srdata.nist.gov/XPS/>



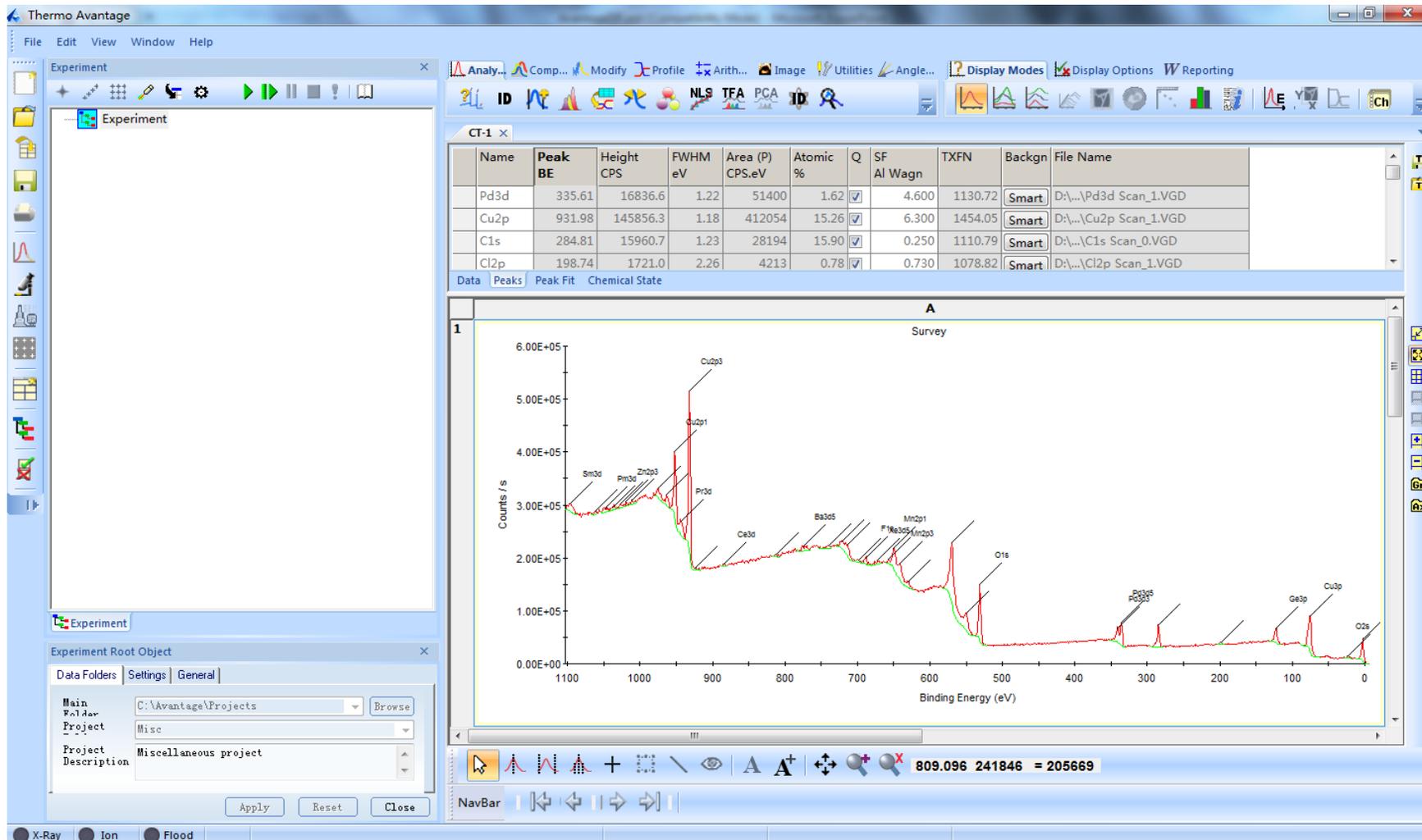
7.1.1、鉴别谱峰（按元素）



7.1.2、鉴别谱峰（按能量范围）



7.1.3、Auto-Peak ID



7.2、谱图修正

- ▶ 数据平滑：Savitzky-Golay, 傅立叶滤波
- ▶ 本底去除：线性, Shirley, Tougaard
- ▶ 微分与积分
- ▶ 校正荷电位移
- ▶ 谱图比较/覆盖, 归一化谱图



7.2.1、数据平滑

- ▶ 实验谱图中包含有测量随机噪声。
- ▶ 数据平滑的目的就是消除这些高频噪声成分而不失真地保留原始谱图中包含的涉及峰高和峰型的所有信息。提高谱线的信噪比。
- ▶ 存在两种基本的平滑方法：使用卷积平滑函数与应用傅里叶分析的频率滤波。
- ▶ 常用第一种平滑方法，尤其是多点移动平滑。
- ▶ 最常用的卷积程序是三次/四次函数—Savitzky-Golay，其次可采用高斯函数。
- ▶ 当平滑点数取谱图中可分辨的最窄峰的FWHM所含的数据点数时，Savitzky-Golay函数效果最佳，失真低。

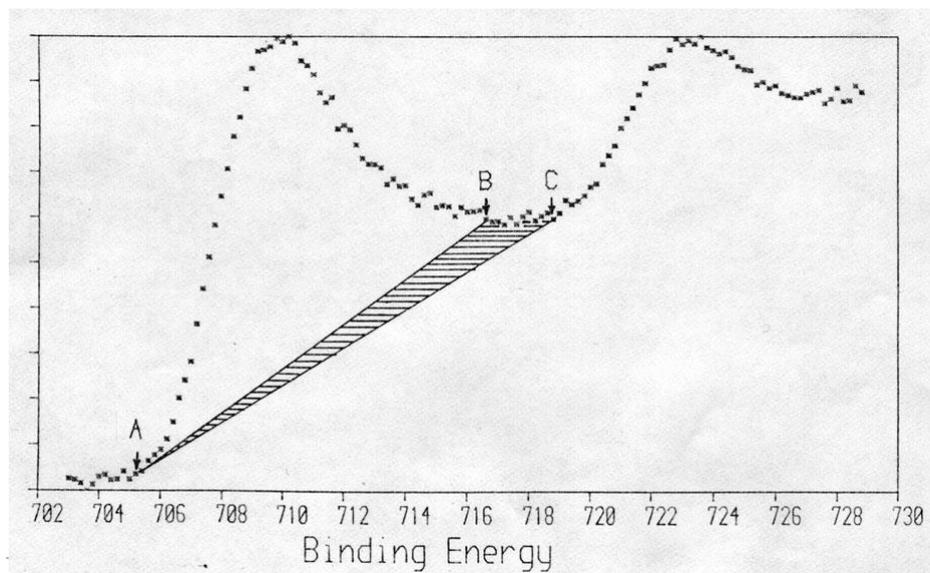
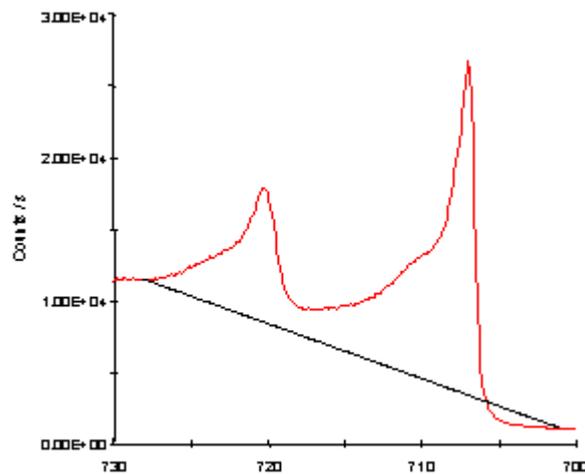
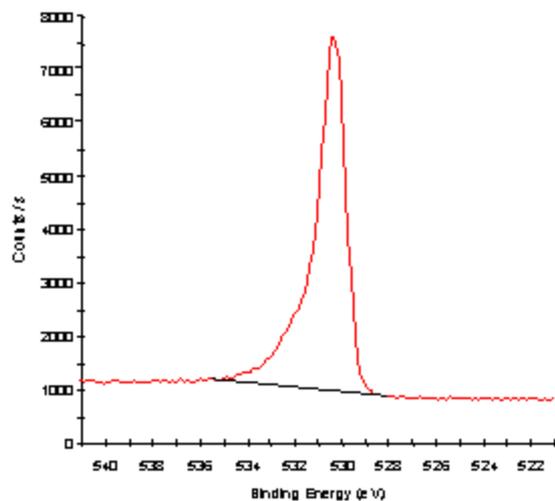


7.2.2、本底去除

- ▶ 在XPS谱和AES直接谱中，通常为较小的谱峰叠加在大的本底之上。如果要检查谱峰的细节，在某些情况下就需要进行本底去除（如定量时测量谱峰强度时）。
- ▶ 最简单的本底去除方法是在用户感兴趣的谱峰两端指定点间作直线——线性。
- ▶ 线性本底通常误差较大，是非物理的。
- ▶ 线性本底的改进涉及到的物理真实逼近——Shirly本底。



线性本底



非线性本底 - Shirley Method

- 使用最普遍的非线性背景扣除方法
- 该方法认为能量损失是常数, 谱线上任一点由非弹性散射电子引起的背景, 只来源于更高动能电子的散射, 正比于更高动能的积分光电子强度(面积)
- 所以任一能量的本底都正比于光电子能谱中具有较高能量电子的总数目。

- $B(x) = b + (a - b)Q / (P + Q)$

式中: $P + Q$ 为扣除背景后峰的总面积; Q 为动能 E 以上的光电子的积分强度

$$Q = h \left[\sum_{i=x}^k y_i - 0.5(y_x + y_k) \right]$$

- 因为背景 $B(x)$ 是未知的待求量, 开始无法计算面积 P 和 Q , 为此首先用常数背景 $B1$ 作为初值, 计算出 P 、 Q 后再计算出新的背景, 如 $B2$, 如此反复迭代, 直至收敛为止。

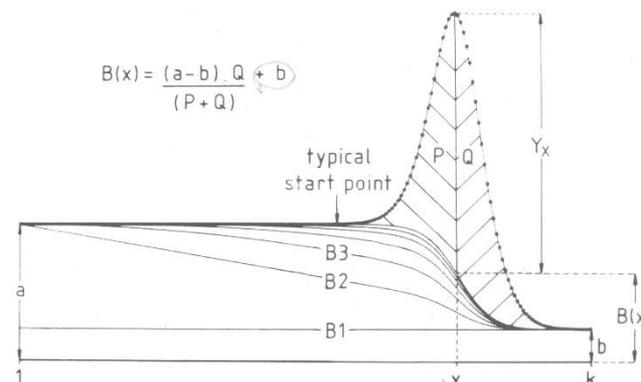
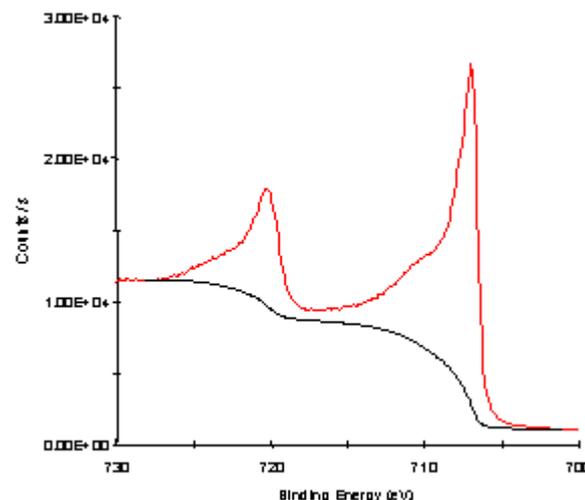
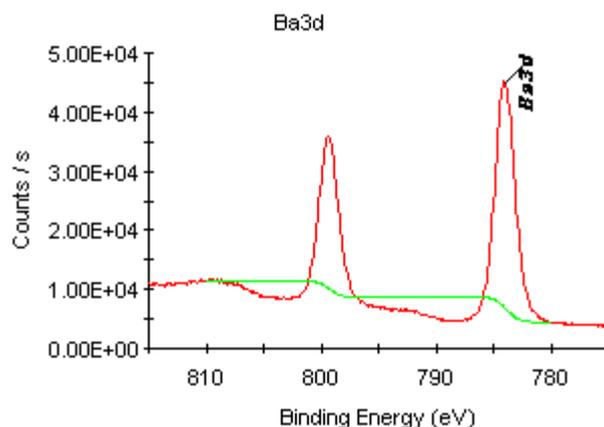


Figure A3.8 Inelastic background determination. $B(x)$ is the background at point x in the spectrum which contains k equally spaced points

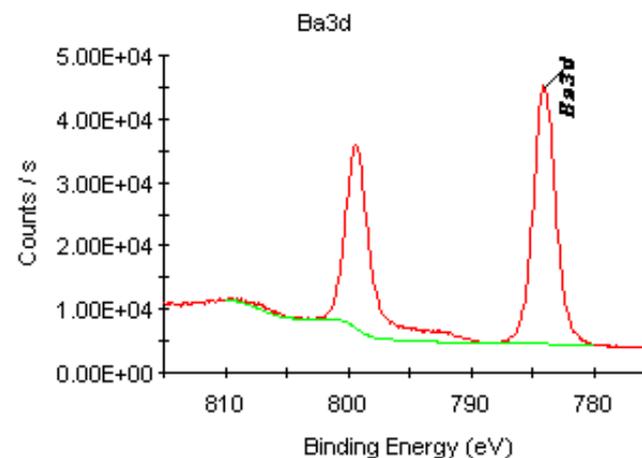


Smart background

Smart本底源自于**Shirley**本底，但反复调整本底位置使得本底不跑到数据曲线之上。这尤其适用于有较宽能量范围的双线谱峰定量。



Shirley background



Smart background



7.2.3、微分谱(Derivative Spectrum)

- 微分谱提供了一种在某些情况下简单快速地确定峰位的有效方法。
- 二次微分谱的负峰位近似对应于原始谱中重叠峰的位置。

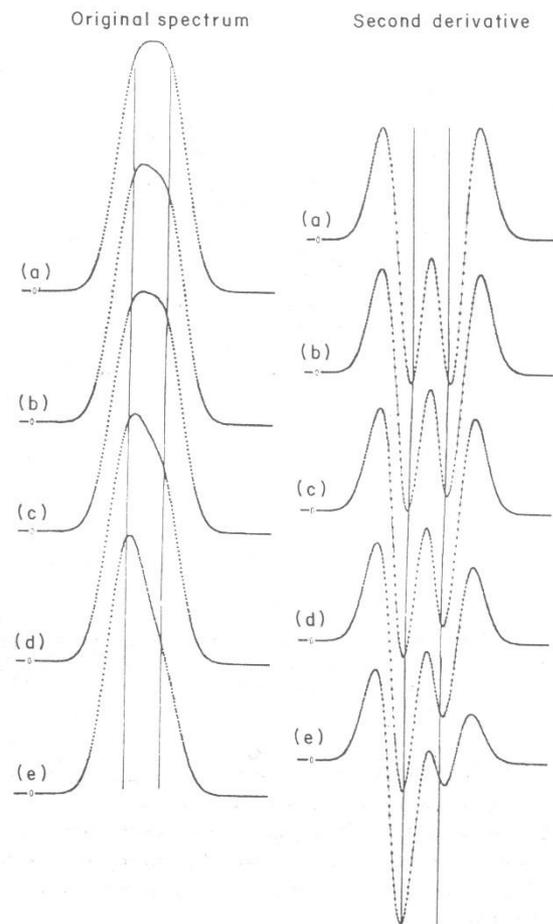


Figure A3.3 Second-derivative spectra of original model spectra consisting of two overlapping peaks of varying intensity: (a) 1 : 1, (b) 1 : 0.95, (c) 1 : 0.90, (d) 1 : 0.75, (e) 1 : 0.5. Convoluting interval = 21, FWHM = 60, separation = 50 channels



7.2.4、荷电校正方法

在实际的XPS分析中，一般采用外标法或内标法进行荷电位移校正。

- ▶ **外标法**：在实验条件下，根据试样表面吸附或沉积元素谱线的结合能，测出表面荷电电势，然后确定其它元素的结合能。
- ▶ **碳外标**：用真空系统中最常见的外来污染碳氢化合物中碳的C 1s的结合能作为参考。常用284.6 eV至285.0eV作为参考结合能，近年来284.8 eV较为流行。
 - 以测得的C1s谱线的结合能与参考值之差为荷电校正值 Δ ，来校正谱图中其它谱峰的测量结合能值。
 - 尽管外来污染碳作静电荷电校正存在局限性和不确定性，但它仍是最方便和最常用的技术。



“污染碳”的 C 1s结合能比较

C (1s) BE of Hydrocarbons				C (1s) BE of Hydrocarbons				
元素	自然氧化物	离子刻蚀金属	BE差	元素	自然氧化物	离子刻蚀金属	BE差	
Ag	285.5	284.7	0.8	Nb	285.1	284.9	0.2	
Al	286.3	285.1	1.2	Ni	285.4	284.9	0.5	
As	284.6	284.7	-0.1	Pb	285.6	285.2	0.4	[FO]
B	284.6	285.2	-0.6	Pd	285.3	284.2	1.1	
Be	285.6	284.4	1.2	Re	284.5	285.0	-0.5	
Bi	285.4	284.8	0.6	Rh	284.6	284.0*	0.6	
Cd	286.0	285.0	1	Sb	285.0	284.4	0.6	[FO]
Co	285.5	284.4	1.1	Sc	285.9	286.8*	-0.9	
Cr	285.1	284.9	0.2	Se	284.3*	284.2	0.1	
Cu	284.7	284.7	±0.0	Si	285.7	284.9	0.8	
Fe	285.2	284.4	0.8	Sn	285.2	284.8	0.4	
Ga	286.1	285.6	0.5	Ta	284.8	284.6	0.2	
Ge	285.7	284.5	1.2	Te	284.8	284.2	0.6	
Hf	286.2	286.1	0.1	Tl	285.4	285.2	0.2	[FO]
In	285.4	284.9	0.5	V	285.1	285.2	-0.1	[FO]
Ir	285.4	285.4	±0.0	W	285.0	285.1	-0.1	
Mg	286.5	284.4	2.1	Y	286.7	286.7	±0.0	[FO]
Mn	284.8	286.3	-1.5	Zn	285.8	284.9	0.9	
Mo	284.8	285.2	-0.4	Zr	285.9	285.4	0.5	

-
- ▶ 惰性气体外标：向样品注入Ar作外标物有良好的效果。
 - ▶ Ar具有极好的化学稳定性，适合于Ar离子溅射后和深度剖面分析，且操作简便易行。



荷电校正方法

- ▶ 内标法：利用样品材料中已知状态主成分元素的结合能值作为参考值进行荷电校准。
 - ▶ 碳内标：含碳材料
 - ▶ 石墨：284.5 eV
 - ▶ Hydrocarbon(芳香)：284.6 eV
 - ▶ Hydrocarbon(脂肪)：285.0 eV
 - ▶ 衬底参考
 - ▶ 涉及导电衬底上的薄膜研究工作，常以导电衬底元素的结合能作为绝缘覆盖层材料的参考。



7.3、谱峰拟合

- ▶ 峰拟合可使彼此靠近重叠的峰得以分离。同时也能够对具有不同化学位移的元素化学态进行准确的分辨和定量。
- ▶ 高分辨XPS谱的谱峰拟合过程依旧是个艺术、科学、知识和经验的混合体。
- ▶ 谱峰拟合过程受到仪器设计、实验设置（分析条件）、峰宽(FWHM)、峰形、化学位移和样品因素等影响。



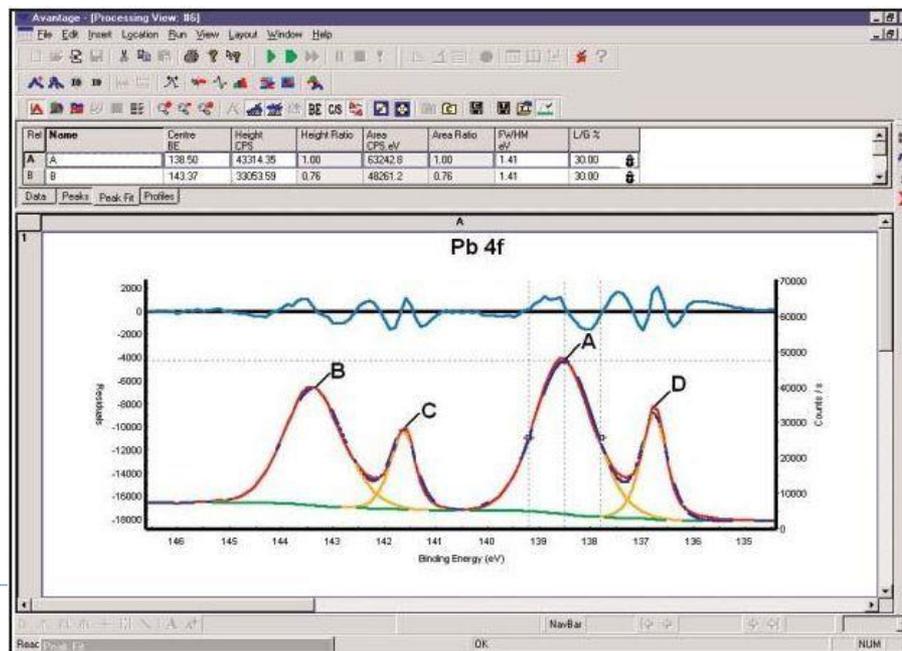
7.3.1、谱峰拟合

- ▶ 可对多个相互重叠峰的谱峰拟合
- ▶ 谱峰拟合参数：峰位中心，宽度，高度，形状L/G比等
- ▶ 不对称拖尾参数（混合，指数，高度）
- ▶ 交互式；添加/移动/修改/删除 峰
- ▶ 固定、关联或约束峰参数



谱峰拟合

- ▶ 快速、通用和交互式的谱峰拟合工具是现代数据处理软件的一项重要组成部分
- ▶ 可控制谱峰的数目、峰位置、峰宽度、罗仑兹/高斯 (L/G) 比 m 。本底类型由用户来选择(线性、Shirley或 Smart)。
- ▶ 可进行峰参数的关联和固定，并且不对称峰需要时也可以拟合。



谱峰拟合

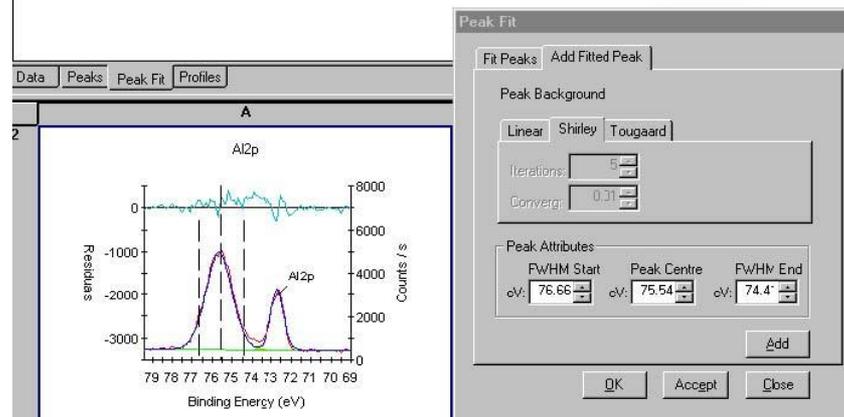
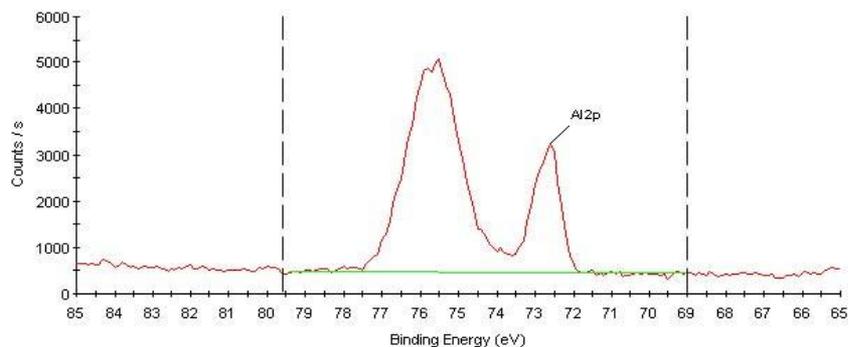
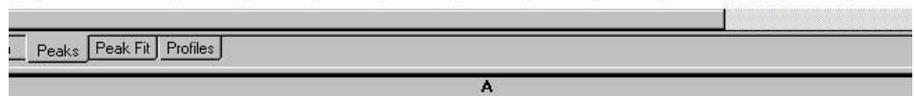
拟合方法:

- 首先确定谱峰拟合的范围（标出起点和终点位置）

 在峰拟合模式状态下根据需要添加新峰到峰拟合表中。峰参数可修改

Name	Start BE	Centre BE	End BE	Height CPS	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	At. %	F	Q	SF	TxFN
O1s	539.00	532.60	526.00	25808.7	2.84	83274.0	0.13	25.51	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2.93	3433.65
C1s	292.80	286.40	279.20	48994.6	1.10	66567.2	0.31	58.03	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	3080.75
Al2p	79.40	72.60	69.00	2798.70	0.85	10282.9	0.09	16.46	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	0.537	2832.16

Rel	Name	Centre BE	Height CPS	Height Ratio	Area CPS.eV	Area Ratio	FWHM eV	L/G %
A	Al2p	72.70	2834.51	0.63	2067.47	0.29	0.79	30.00
B		75.66	4505.71	1.00	7042.34	1.00	1.58	30.00

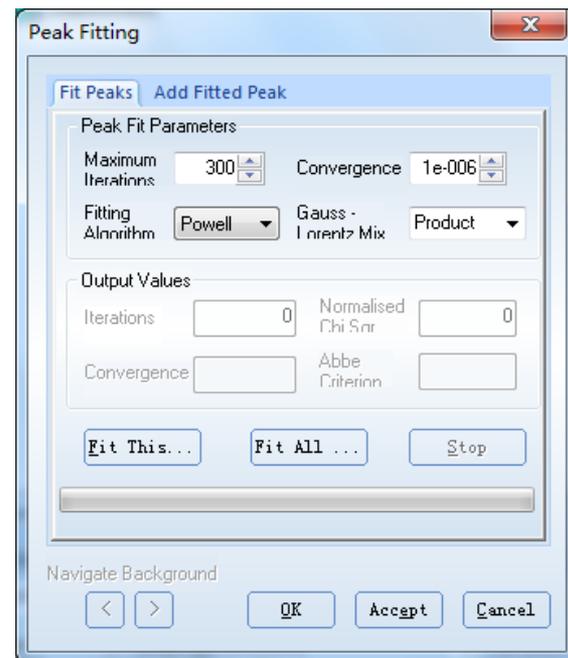


7.3.2、峰型函数

- 拟合峰型函数：高斯-洛伦兹混合（乘积、和、卷积(Voigt)）
- 谱峰拟合函数常用高斯-洛伦兹（Gaussian – Lorentzian）乘积函数：

$$f(x) = H \cdot \frac{\exp[-(1-m) \cdot \ln 2 \cdot (x-x_0)^2 / \beta^2]}{1 + m \cdot (x-x_0)^2 / \beta^2}$$

这里， H =峰高， β =FWHM/2， $m=L/G$ 混合比



7.3.3、谱峰拟合时的考量

▶ 谱峰拟合时应注意和考虑:

- 子峰的个数依赖于峰形和可能的化学环境,各子峰应有合理的物理意义;
- 合理的半高宽(FWHM),一般主峰0.3 ~ 1.7 eV;
- 合理的L/G比,一般0.25 ~ 0.35,默认值:0.3;
- 对双峰还需特别考虑:两个峰间的合理间距和强度比
(可进行关联、固定和约束)

两峰间的裂距大小可在XPS手册中查到

两峰的面积比一般为:

$$2p_{1/2} : 2p_{3/2} = 1 : 2$$

$$3d_{3/2} : 3d_{5/2} = 2 : 3$$

$$4f_{5/2} : 4f_{7/2} = 3 : 4$$

- 过渡金属元素(Fe, Co, Ni) 2p峰不对称性较大,拟合较困难

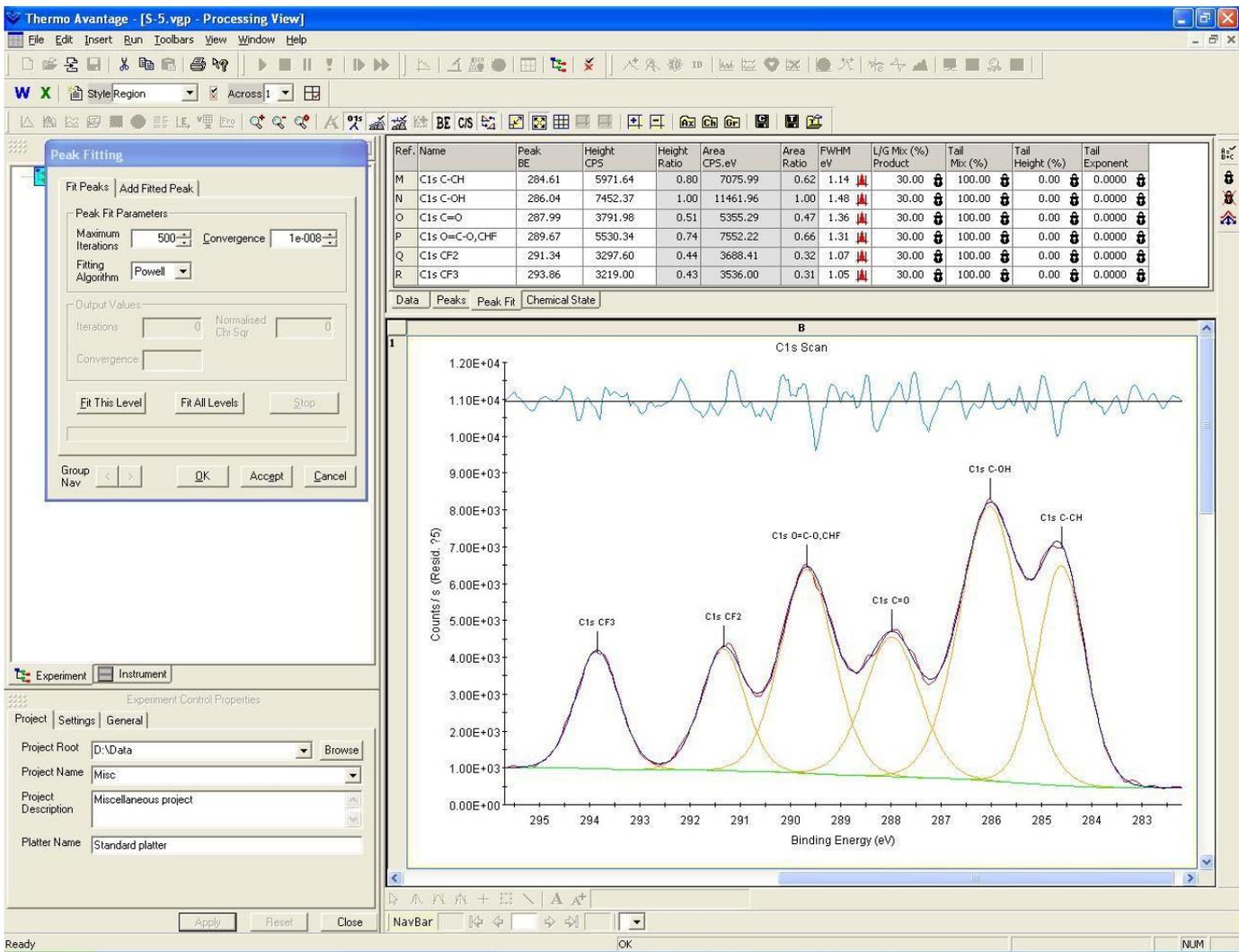


7.3.4、FWHM的合理取值范围

- ▶ 单色化X射线XPS的高分辨谱中，各元素主峰FWHM在 0.3 eV 到 1.7 eV。
- ▶ 纯金属的金属主峰 (e.g. 1s, 2p₃, 3d₅, 4f₇) FWHM在 0.30 eV to 1.0 eV间变化；
- ▶ 二元金属氧化物的金属主峰 (e.g. 1s, 2p₃, 3d₅, 4f₇) FWHM从0.9 eV 到 1.7 eV；
- ▶ 二元金属氧化物的氧峰O (1s)的 FWHM一般在1.0 eV 到1.4 eV ；
- ▶ 外来碳氢化合物的C (1s)峰的 FWHM一般在 1.0 eV到1.4 eV间。



7.3.5、谱峰拟合例



Peak Fitting

Fit Peaks Add Fitted Peak

Peak Fit Parameters

Maximum Iteration 200 Convergence 1e-005

Fitting Algorithm Powell Gauss - Lorentz Convolve

Output Values

Iterations 141 Normalise Chi Sqr 0.86095

Convergence Abbe Criterion 0.5842

Fit This...

Fit All ...

Stop

Navigate Background

<

>

OK

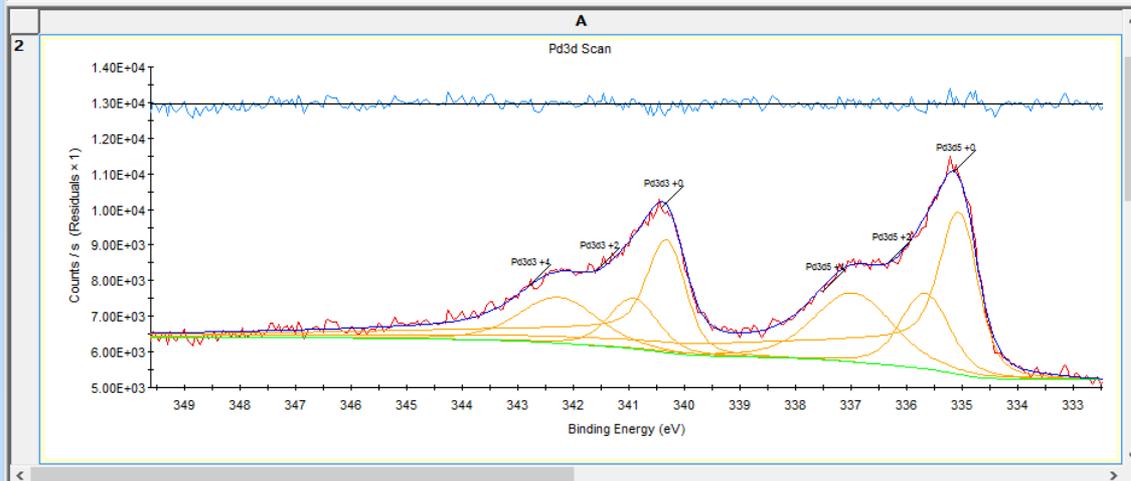
Accept

Cancel

RG-C x

Ref	Name	Peak BE	Height CPS	Height Ratio	Area CPS.eV	Area Ratio	FWHM fit param (eV)	L/G Mix (%) Convolve	Tail Mix (%)	Tail Height (%)	Tail Exponent
A	Pd3d5 +0	335.05	4562.95	1.00	7988.89	1.00	0.80	30.00	78.24	0.00	0.0116
B	Pd3d3 +0	340.31	3168.40	0.69	5329.34	0.67	0.80	30.00	78.24	0.00	0.0116
C	Pd3d5 +2	335.65	2117.66	0.46	2587.48	0.32	1.04	30.00	100.00	0.00	0.0000
D	Pd3d3 +2	340.91	1412.47	0.31	1725.84	0.22	1.04	30.00	100.00	0.00	0.0000
E	Pd3d5 +4	336.95	1932.86	0.42	3800.71	0.48	1.68	30.00	100.00	0.00	0.0000
F	Pd3d3 +4	342.26	1289.22	0.28	2535.08	0.32	1.68	30.00	100.00	0.00	0.0000

Data Peaks Peak Fit Chemical State



NavBar

Experiment

Experiment Root Object

Data Folders Settings General

Main Folder C:\Avantage\Projects

Project Folder Misc

Project Description Miscellaneous project

Apply

Reset

Close

X-Ray Ion Flood



Ru3d Fitting

Thermo Advantage

File Edit View Window Help

Experiment

Peak Fitting

Fit Peaks Add Fitted Peak

Peak Fit Parameters

Maximum Iterations: 300 Convergence: 1e-006

Fitting Algorithm: Powell Gauss-Lorentz Mix Product

Output Values

Iterations: 0 Normalised Chi Squ: 0

Convergence: Abbe Criterion

Fit This... Fit All... Stop

Navigate Background

OK Accept Cancel

Project: Misc

Project Description: Miscellaneous project

Apply Reset Close

Analysis Comp... Modify Profile Arith... Image Utilities Angle... Display Modes Display Options Reporting

ID NLS TEA PCA

BWT-1 CLF-1 HZ0124 ZAY-1

Ref	Name	Peak BE	Height CPS	Height Ratio	Area CPS.eV	Area Ratio	FWHM fit param (eV)	L/G Mix (%)	Tail Mix (%)	Tail Height (%)	Tail Expon
J	Ru3d5 Scan A	281.34	15125.84	1.00	14126.97	1.0000	0.90	30.00	100.00	0.00	0.000
K	Ru3d3 Scan A	285.41	10438.67	0.69	9749.33	0.6901	0.90	30.00	100.00	0.00	0.000
		J+4.17 (+0.2 -0.1)	J*0.69				J*1	J*1	J*1	J*1	
L	Ru3d5 Scan B	282.19	7328.64	0.48	11454.52	0.8108	1.50	30.00	100.00	0.00	0.000

Data Peaks Peak Fit Chemical State

B

1

Ru3d Scan

Counts / s (Residuals x 10)

Binding Energy (eV)

292 291 290 289 288 287 286 285 284 283 282 281 280 279

292.26 27000 = 7521.56

NavBar

X-Ray Ion Flood



7.3.6、不对称性峰参数的影响

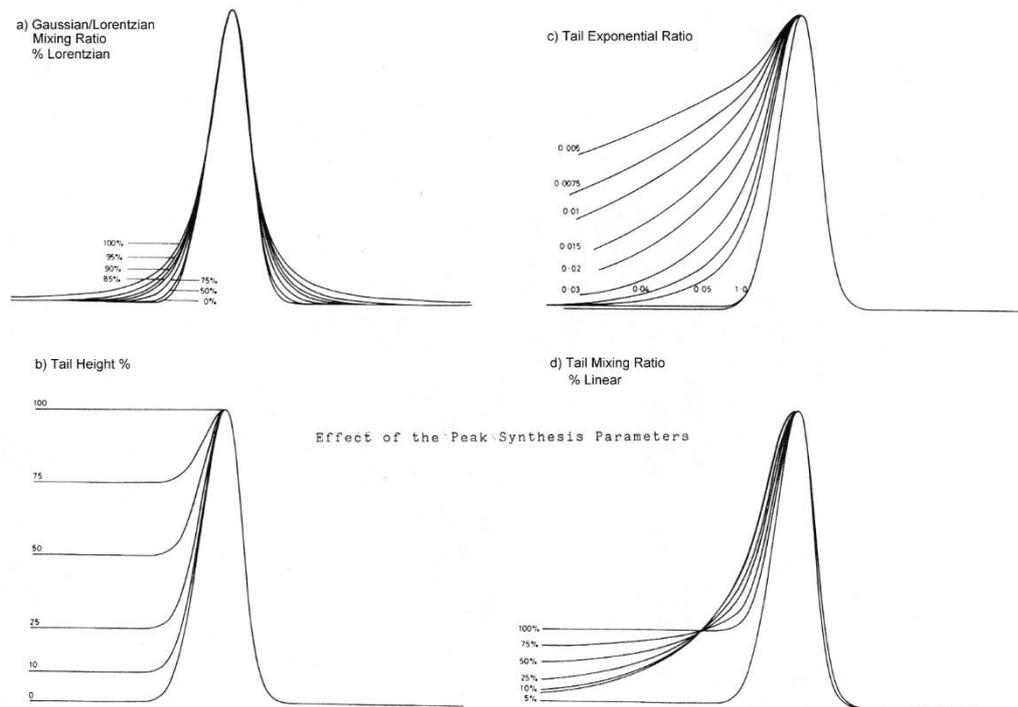
- ▶ 对于简单不对称峰型谱可引入拖尾函数来拟合

$$Y=H[GL+(1-GL)*T]$$

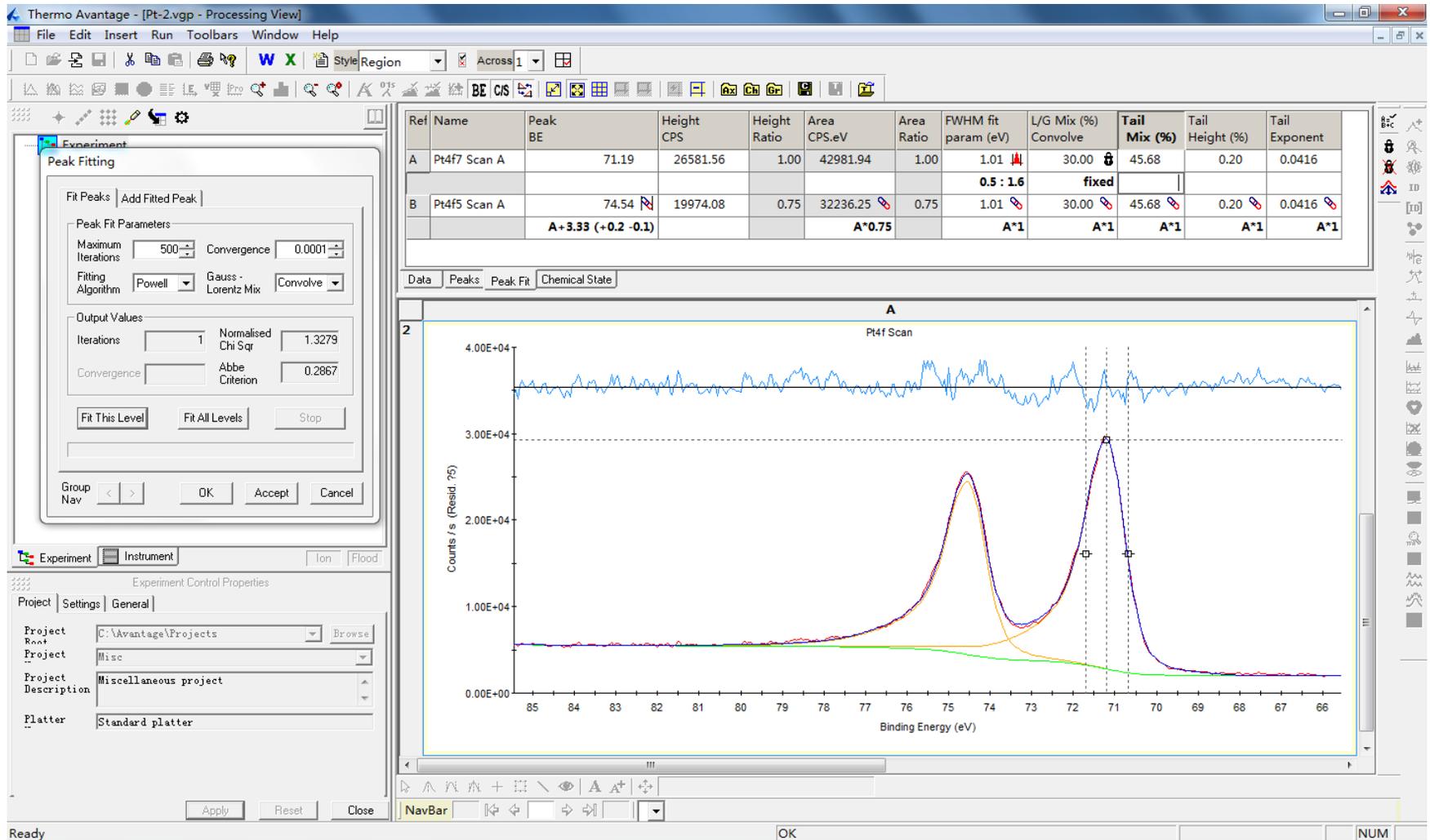
- ▶ 拖尾函数： $T=TM*CTH+(1-TM) \text{Exp}(-DX*ET)$

其中：

- CTH=常数尾高比；(1=尾高与峰高相等)
- TM=尾混合比；(0=指数尾, 1=常数尾)
- ET=指数尾比；(1=无拖尾, 典型值：0.03~0.1)
- DX=离开峰中心的距离

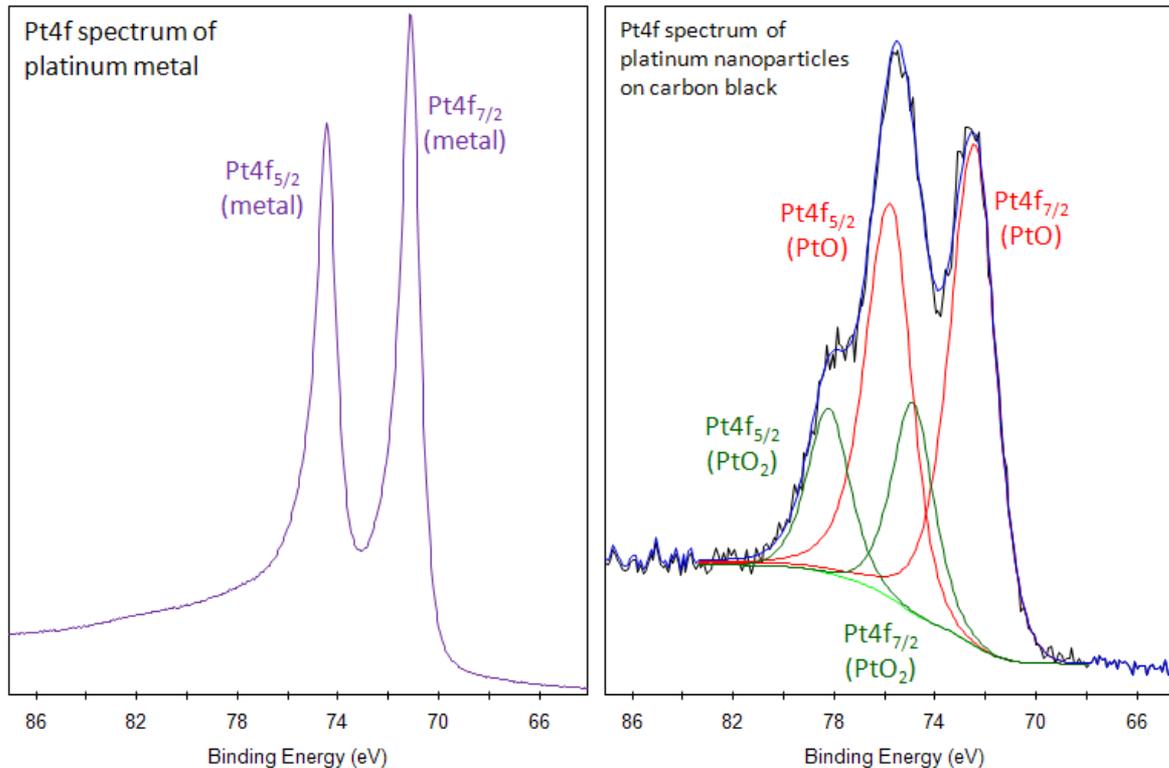


Pt 4f

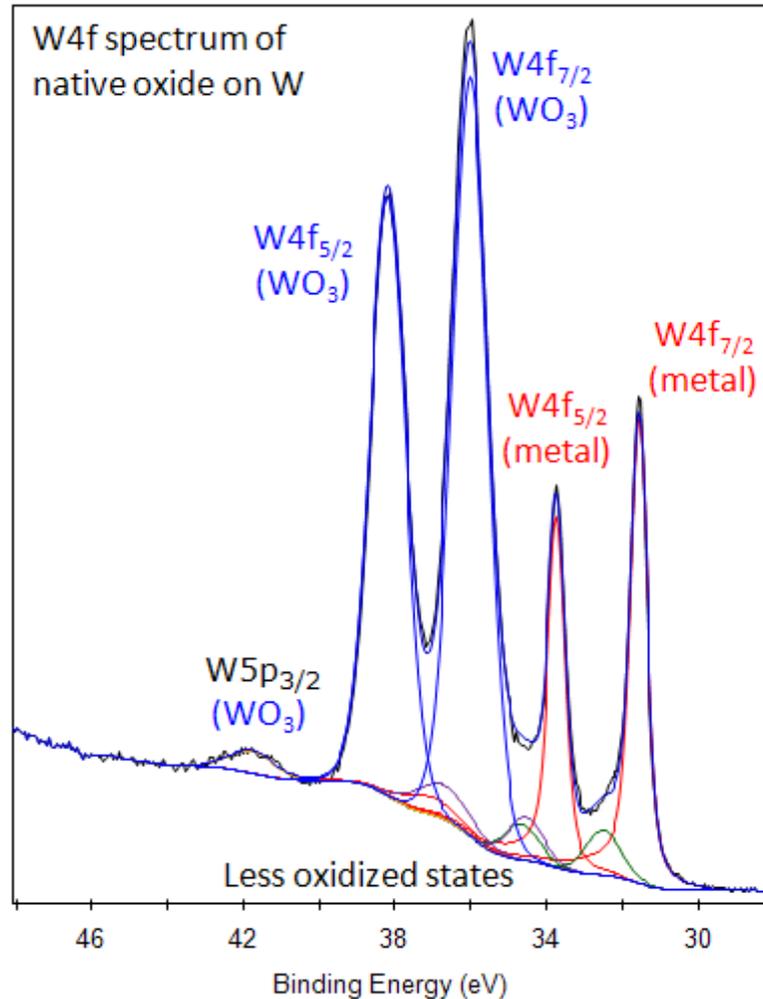
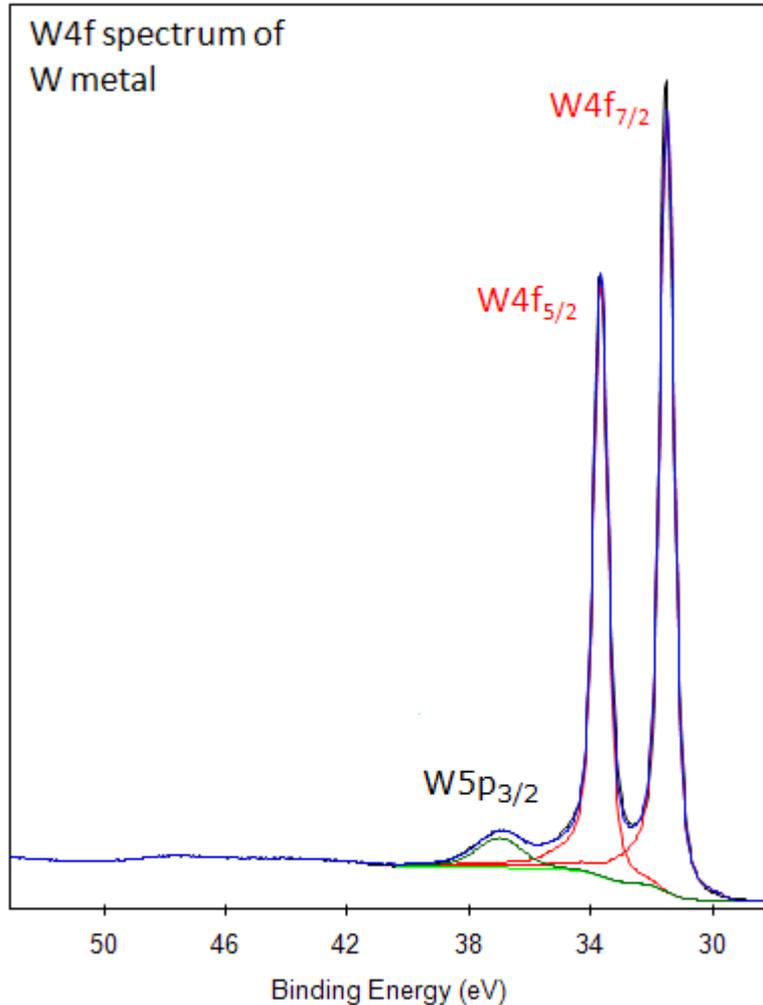


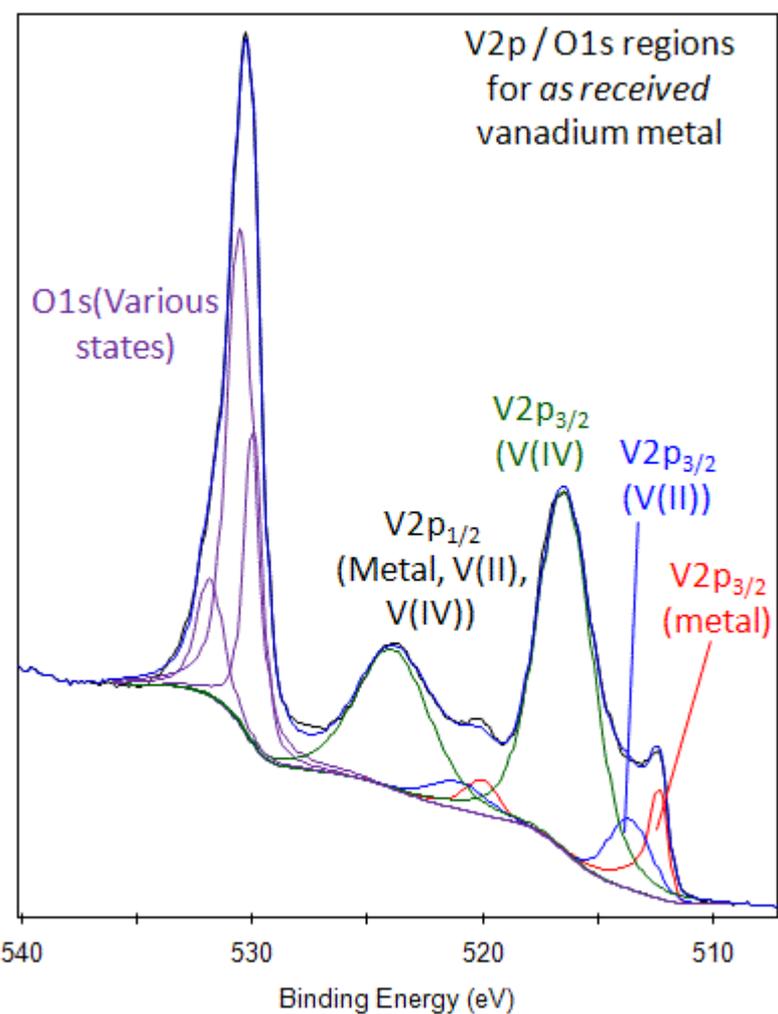
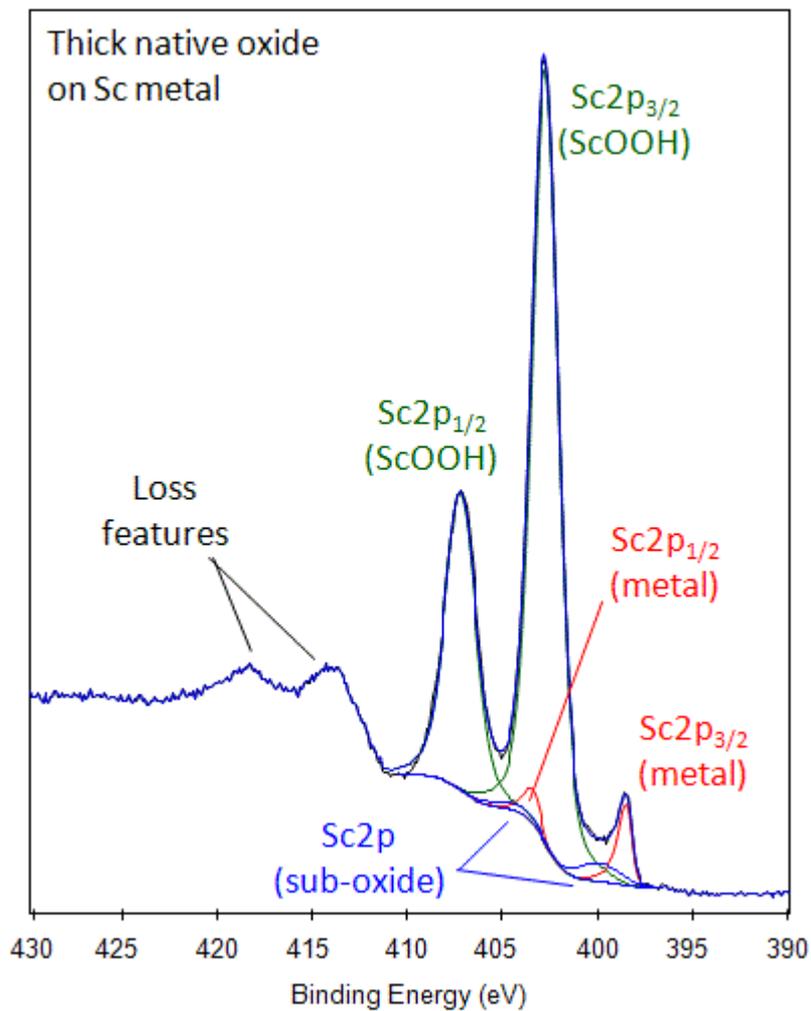
Pt 4f Peak Fitting

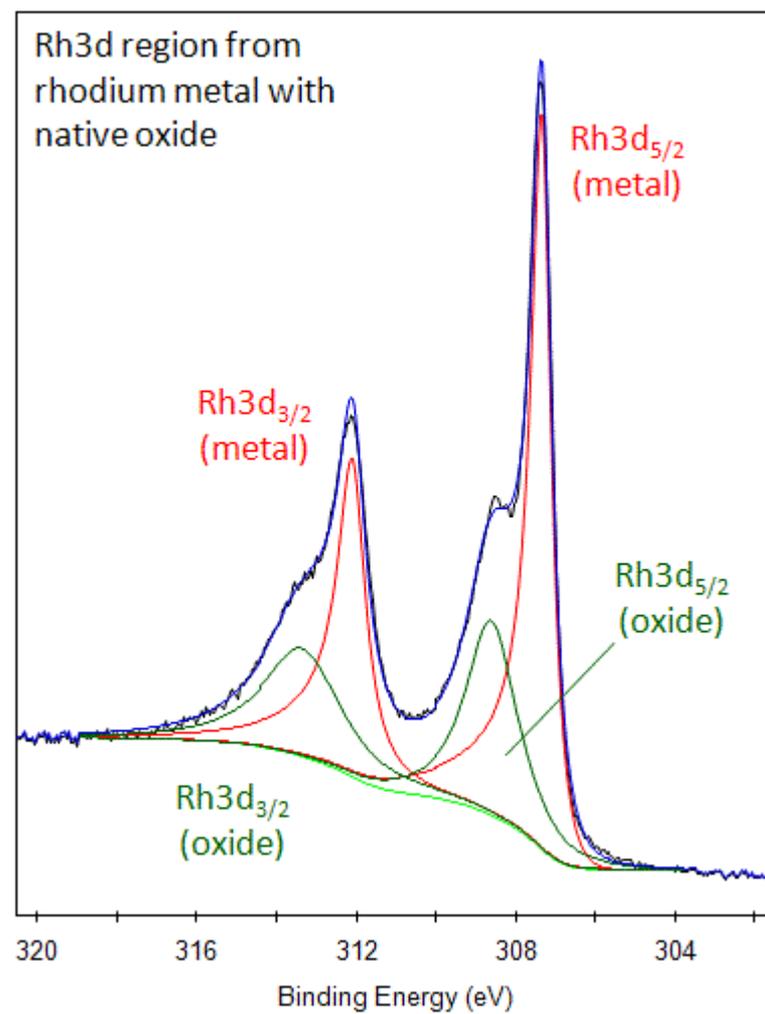
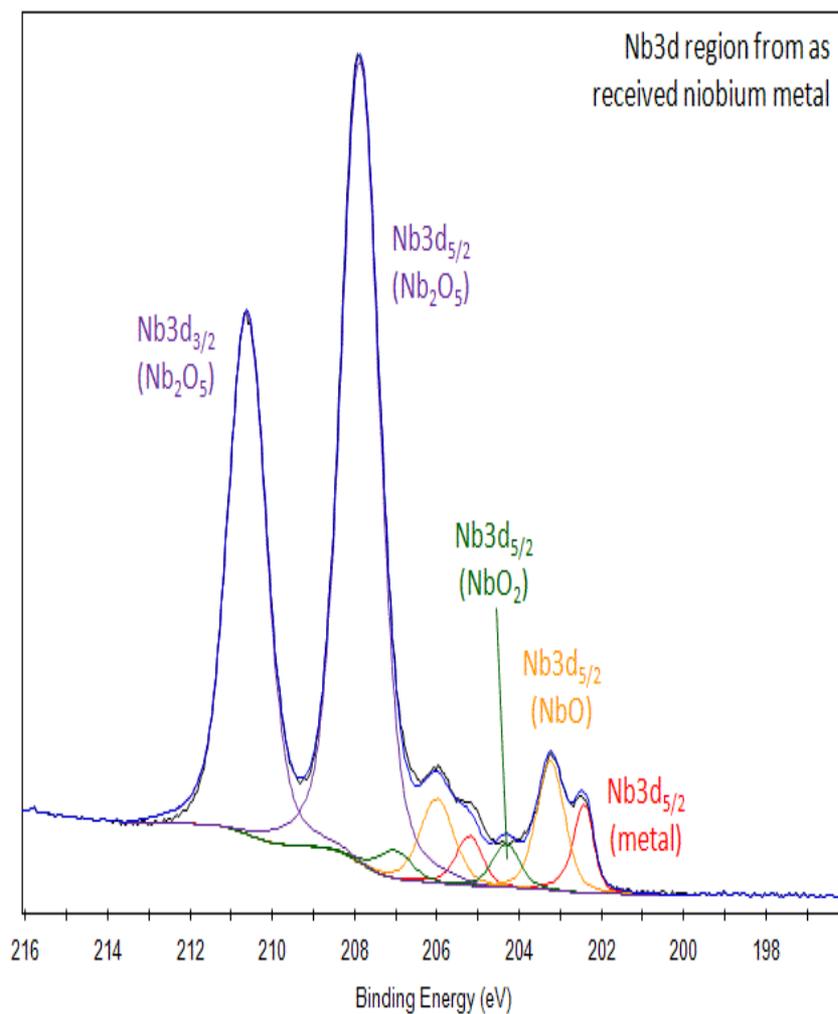
- ▶ 金属Pt峰有不对称拖尾，而Pt氧化物峰形较对称

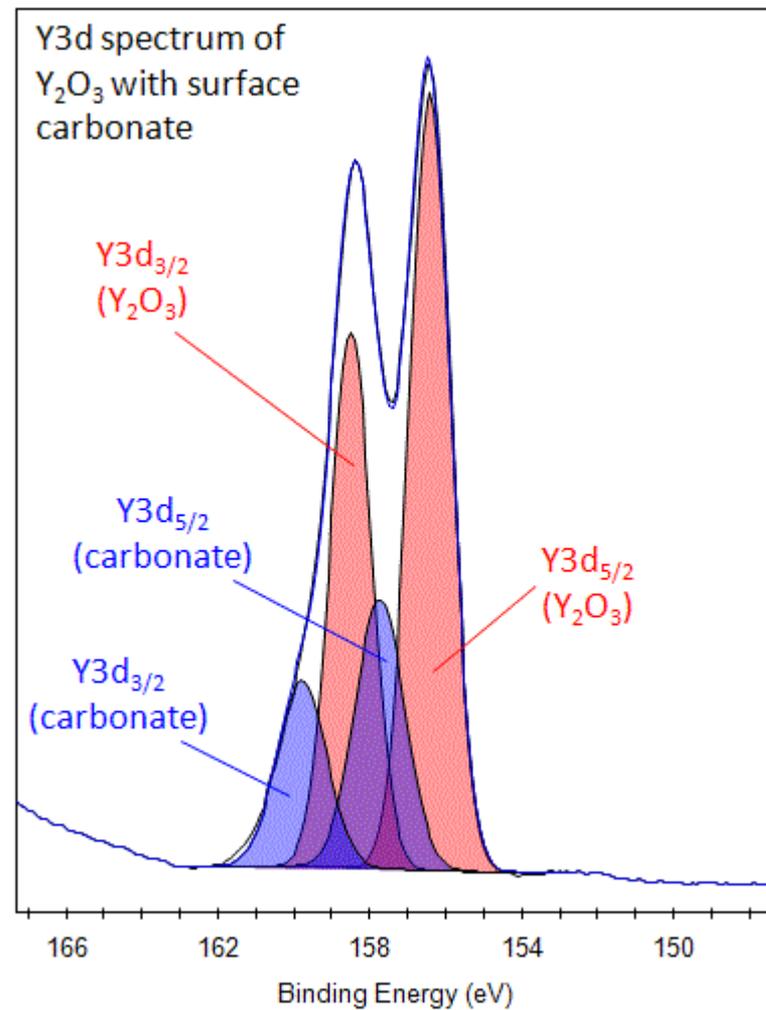
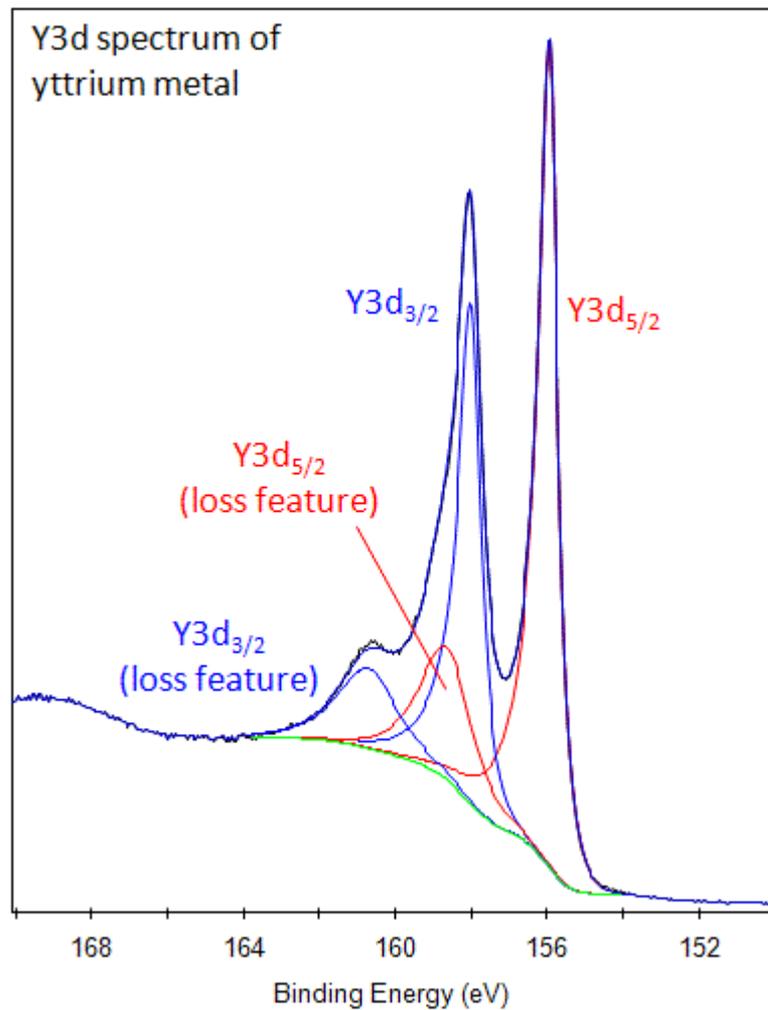


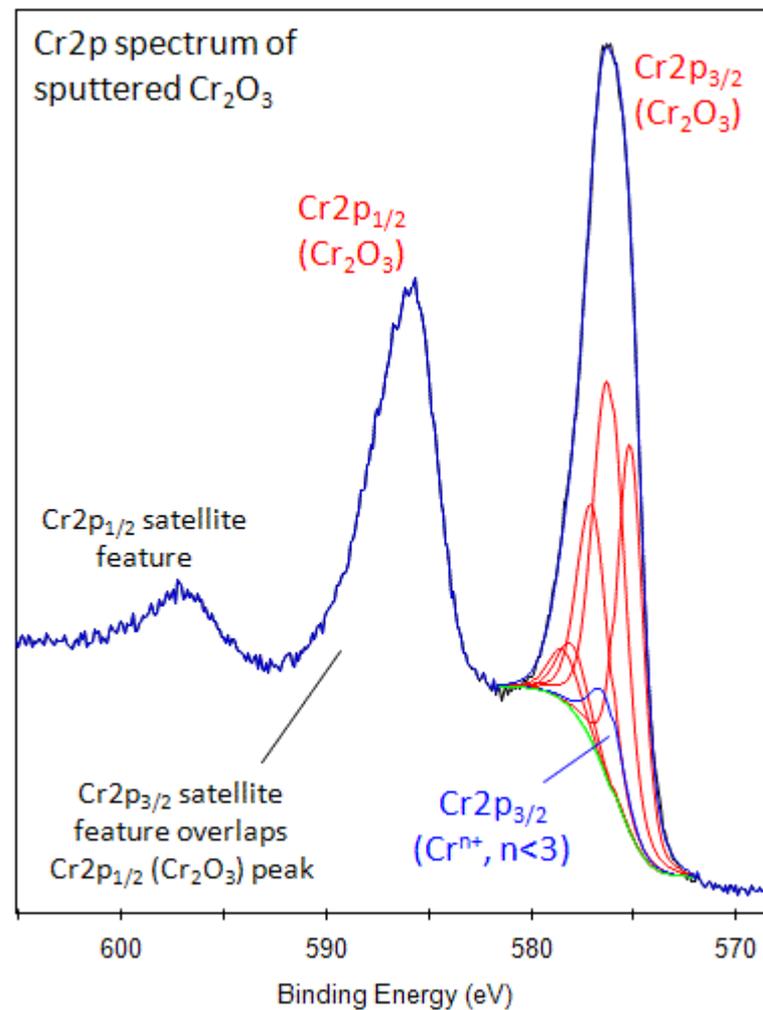
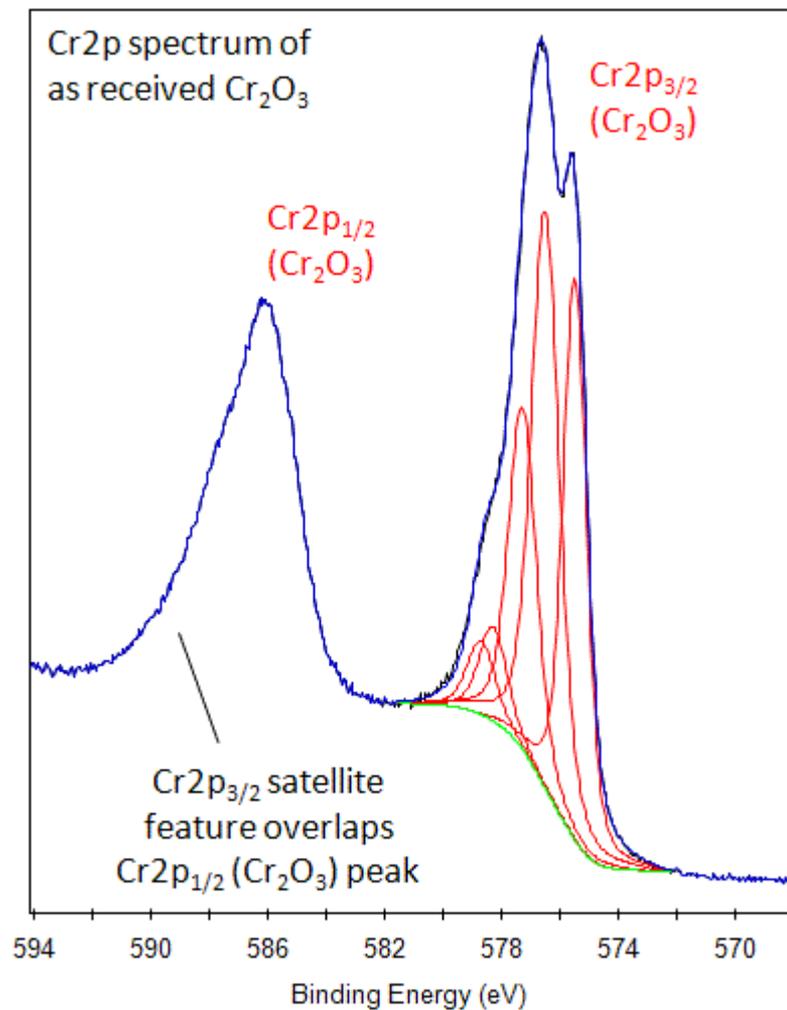
W4f Peak Fitting

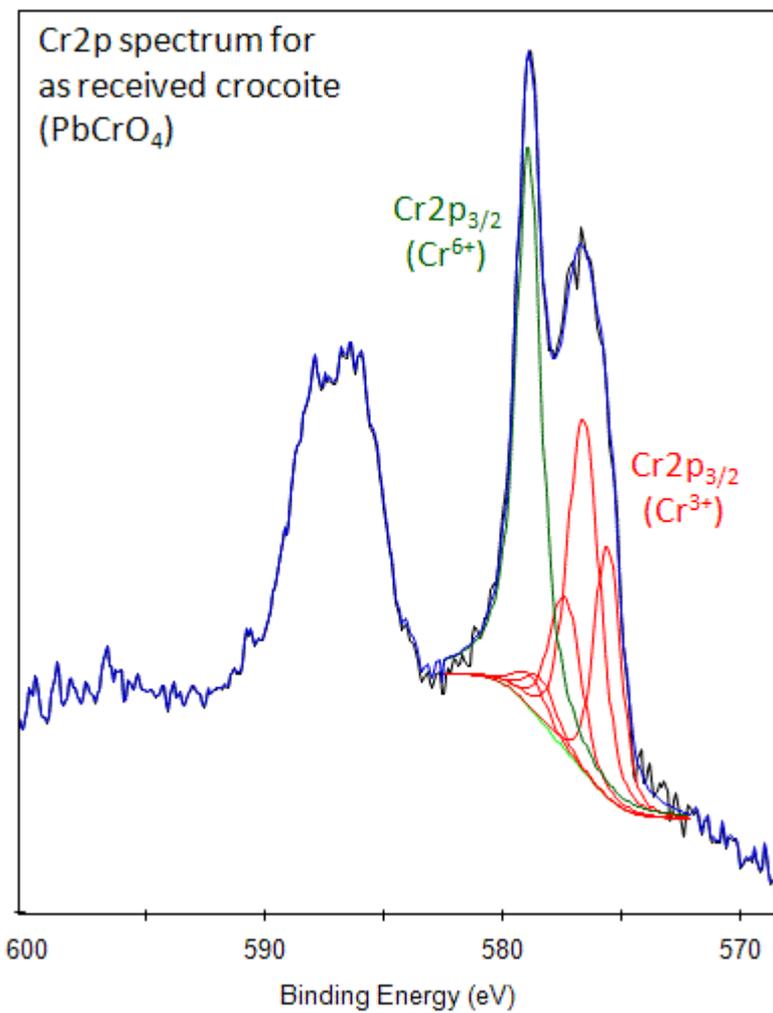
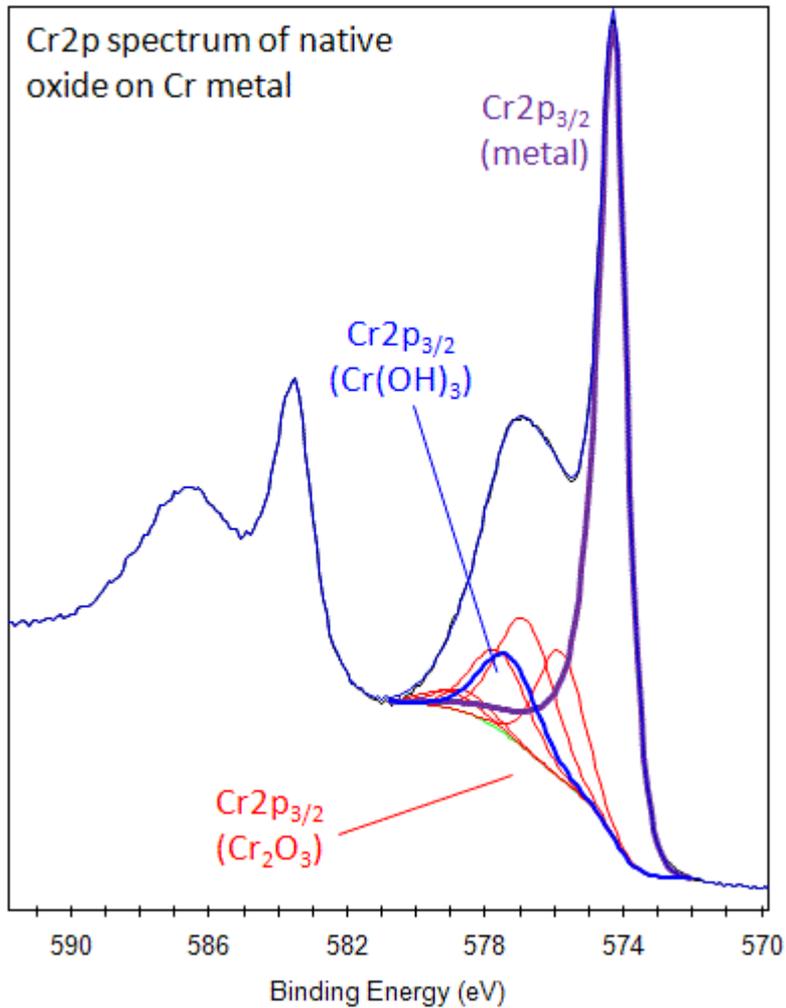


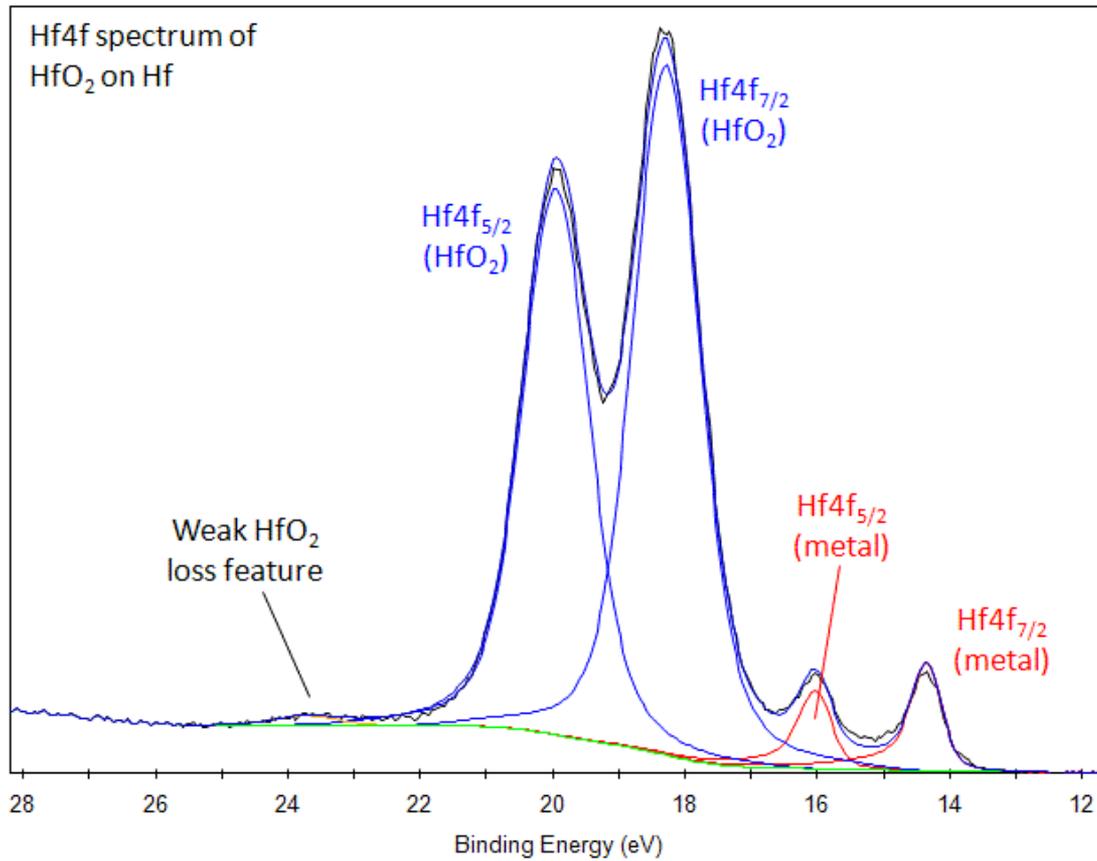


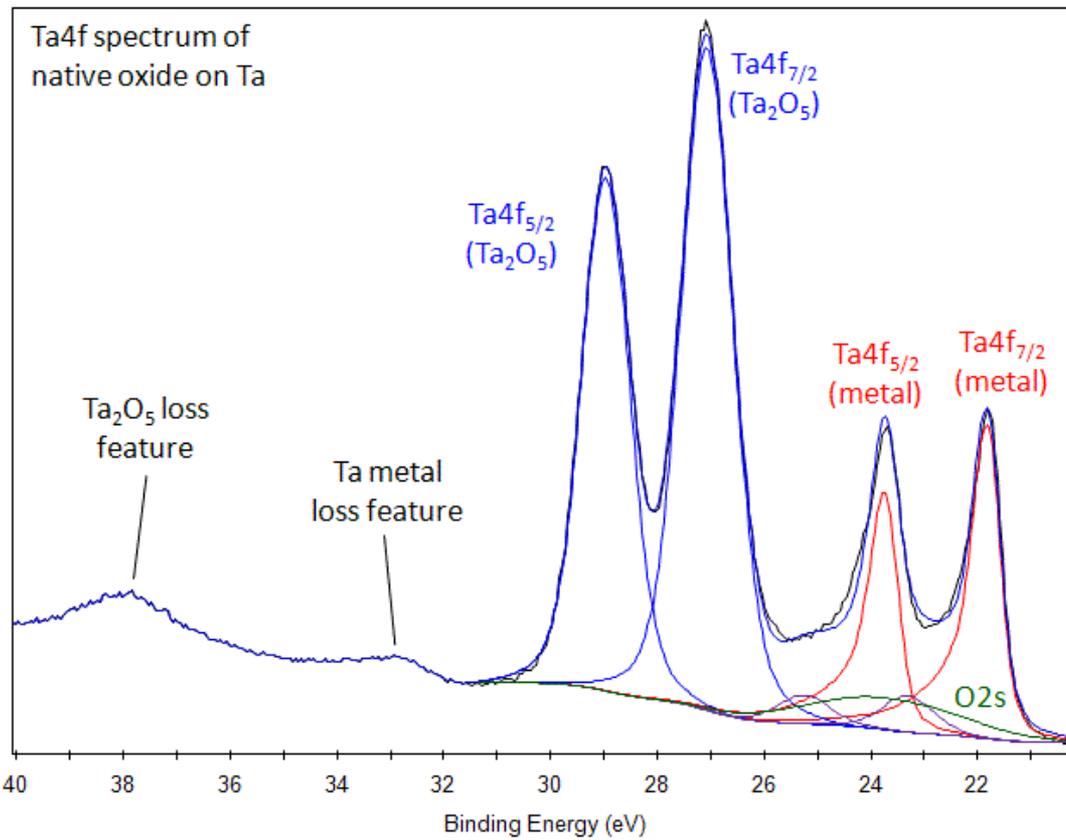












7.3.7、复杂峰形情况

- ▶ 某些纯金属及其氧化物由于存在震激和多重分裂等多种终态效应，其峰形并非是简单的高斯-洛仑兹峰型，而是非常复杂和难以拟合的不对称峰型。
- ▶ 可以考虑用非线性最小二乘法（NLLSF）

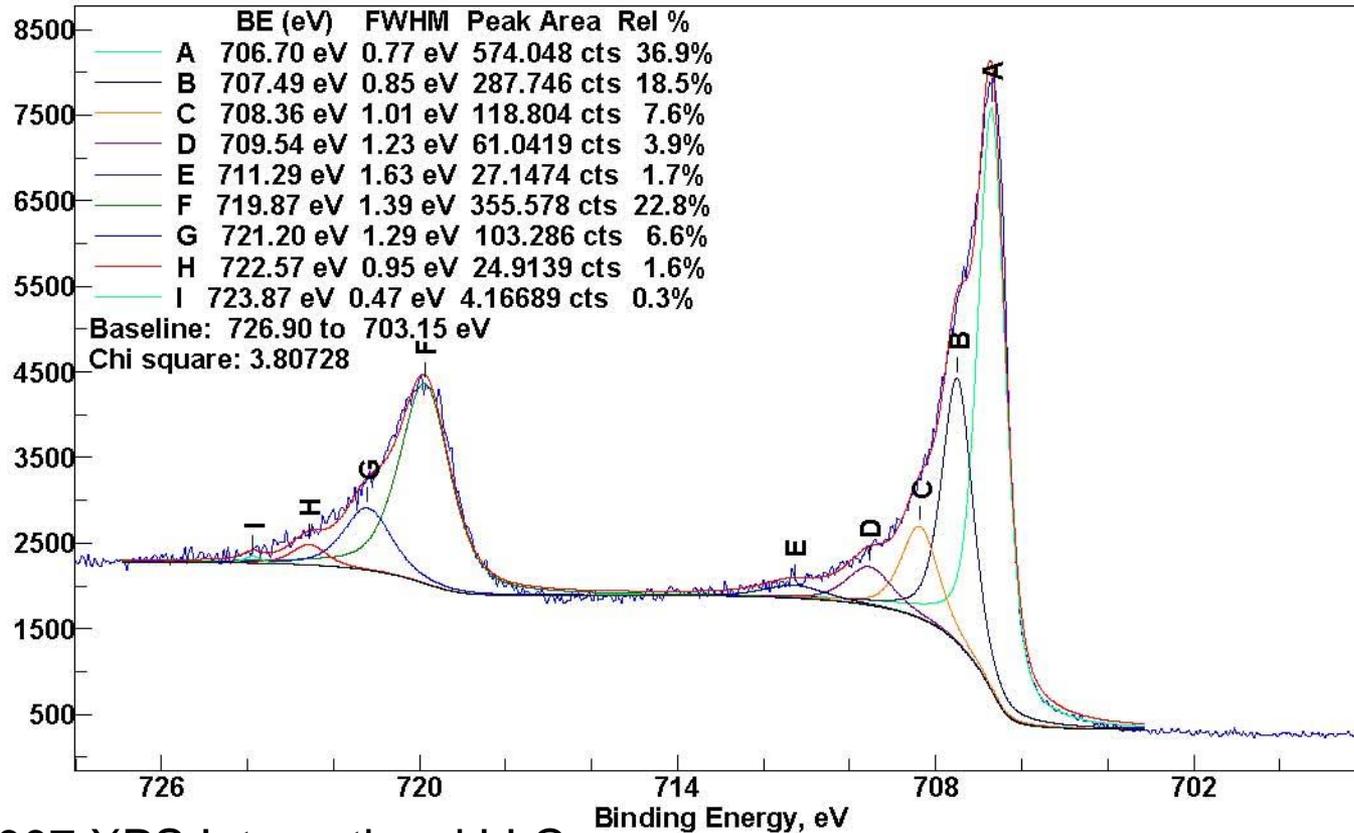


Asymmetry of Fe

Iron (Fe): Fe(2p3) & Fe(2p1), BE Cu(2p3)= 932.65eV
0.05 eV/step, Sum of 20 repetitive etch/scans

System Name: XI ASCII
Pass Energy: 14.28 eV
Charge Bias: 0.0 (0.0) eV
Wed Feb 09 19:05:01 1994

Counts



© 2007 XPS International LLC



Asymmetry of Fe₂O₃

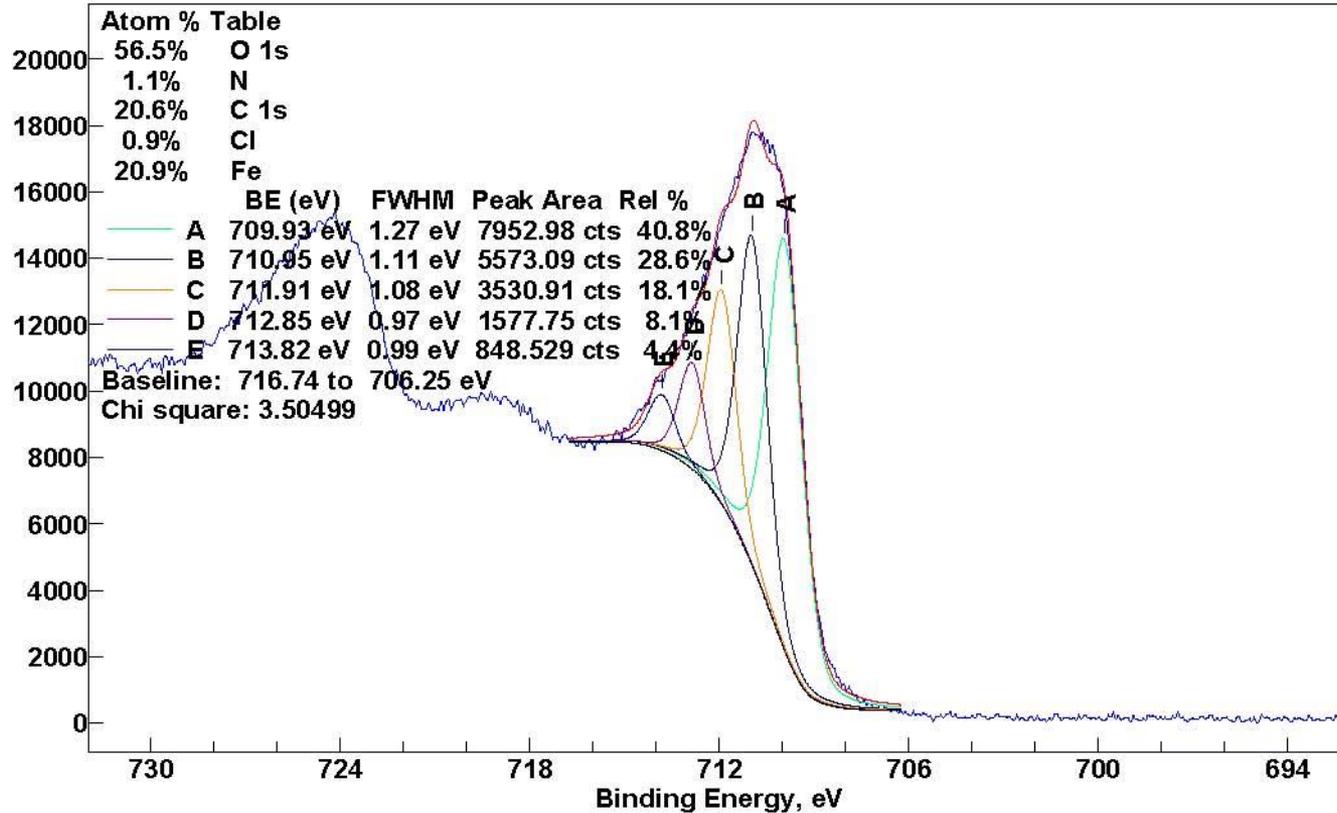
gamma-Fe₂O₃ (95%, Mg) RMC #70924-10, 3mm pellet, CONDUCTIVE, 90 TOA System Name: XI ASCII

Pass Energy: 54.87 eV

Charge Bias: 0.0 (0.0) eV

Fri Sep 06 17:17:42 1991

Counts



© 2007 XPS International LLC



中国科学技术大学

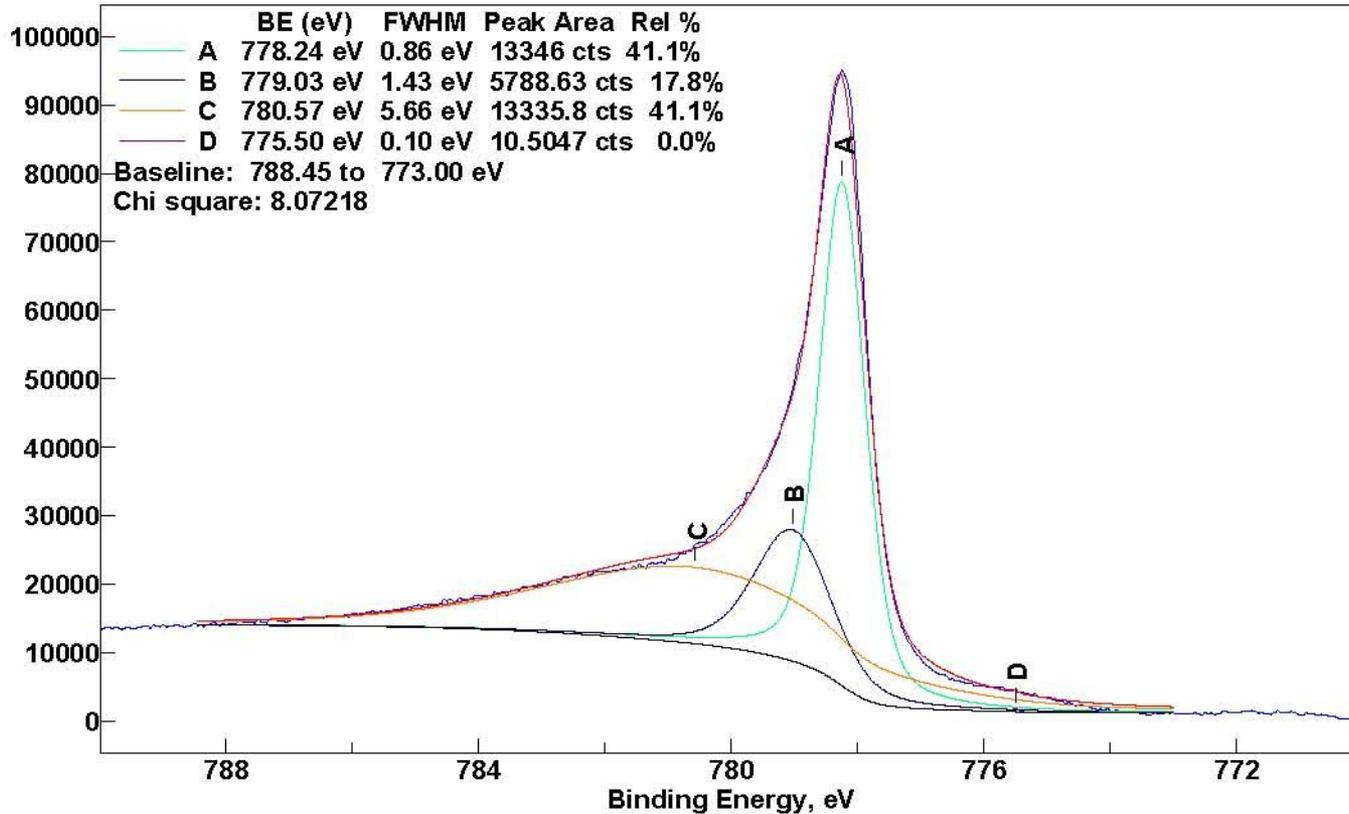
University of Science and Technology of China

Asymmetry of Co

Cobalt: Co(2p3) & Co(2p1), BE Cu(2p3)= 932.74 eV
0.05 eV/step, Sum of 15 repetitive etch/scans

System Name: XI ASCII
Pass Energy: 29.70 eV
Charge Bias: 0.0 (0.0) eV
Tue Feb 08 19:32:14 1994

Counts



© 2007 XPS International LLC

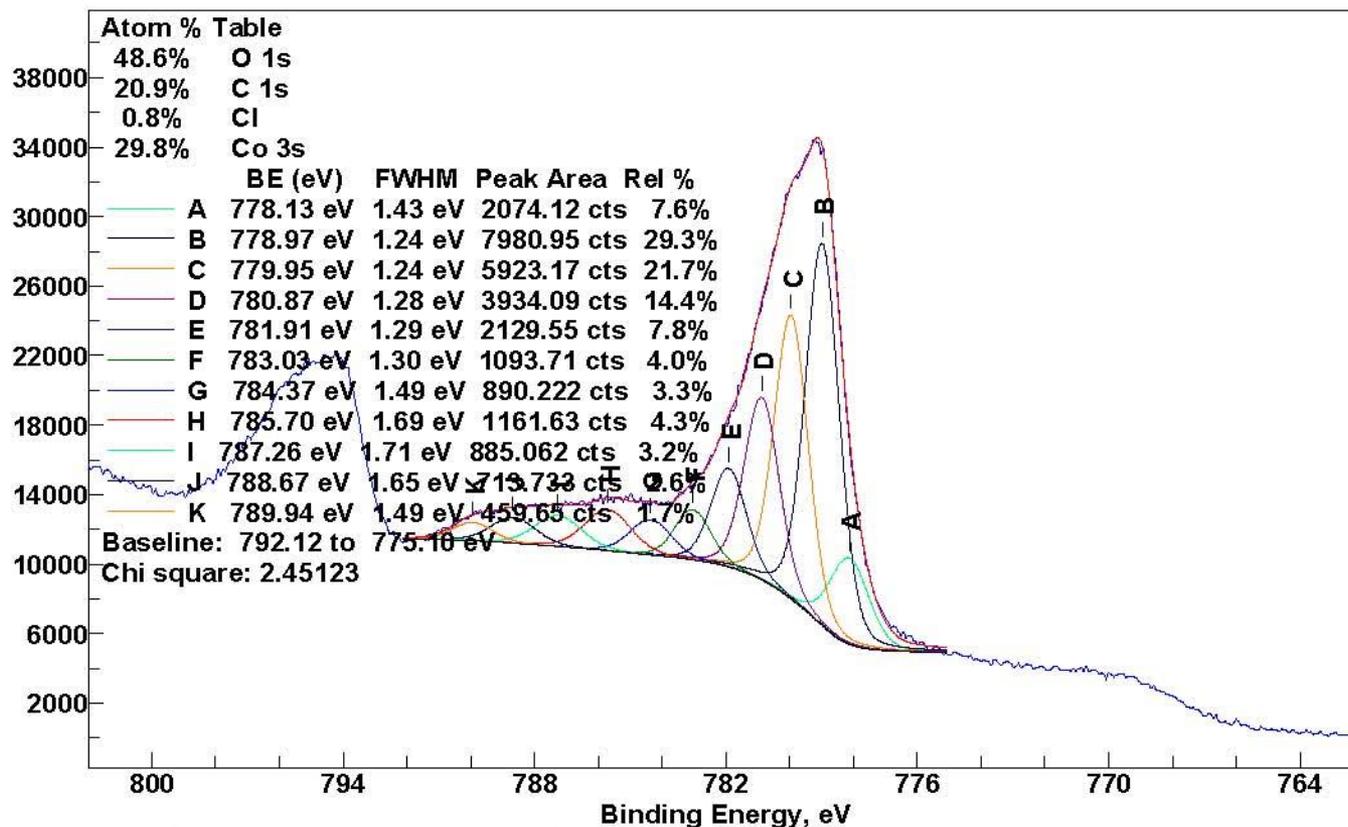


Asymmetry of CoO

CoO (99+%) Aldrich lot#10029MX, 3mm pellet, Conductive, 90 TOA

System Name: XI ASCII
 Pass Energy: 54.80 eV
 Charge Bias: 4.0 (4.0) eV
 Sat Jan 25 23:53:03 1992

Counts



© 2007 XPS International LLC

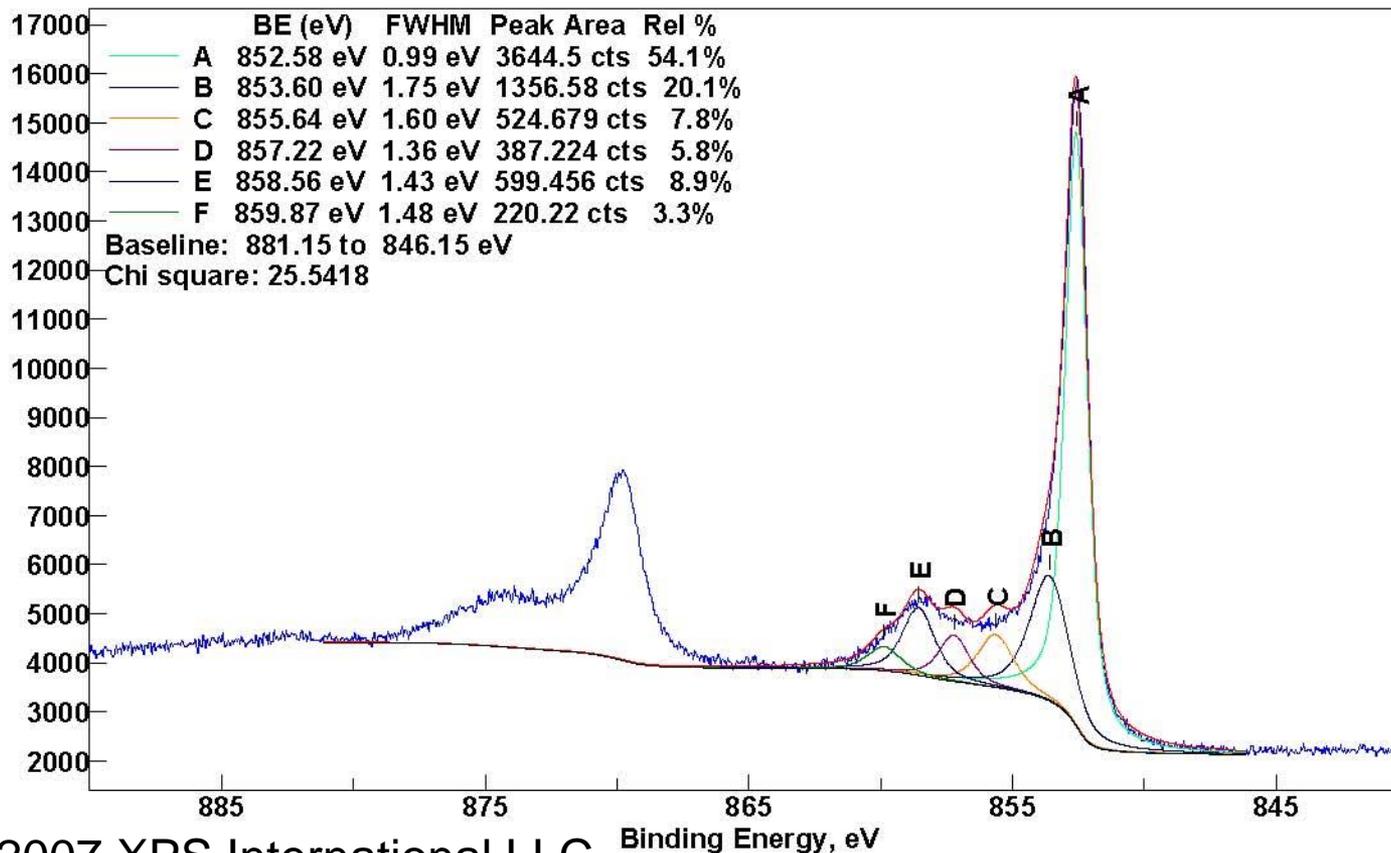


Asymmetry of Ni

Nickel: Ni(2p3) & Ni(2p1), BE Cu(2p3) = 932.65 eV
0.05 eV/step, Sum of 15 repetitive etch/scans

System Name: XI ASCII
Pass Energy: 14.30 eV
Charge Bias: 0.0 (0.0) eV
Mon Feb 14 18:35:43 1994

Counts



© 2007 XPS International LLC

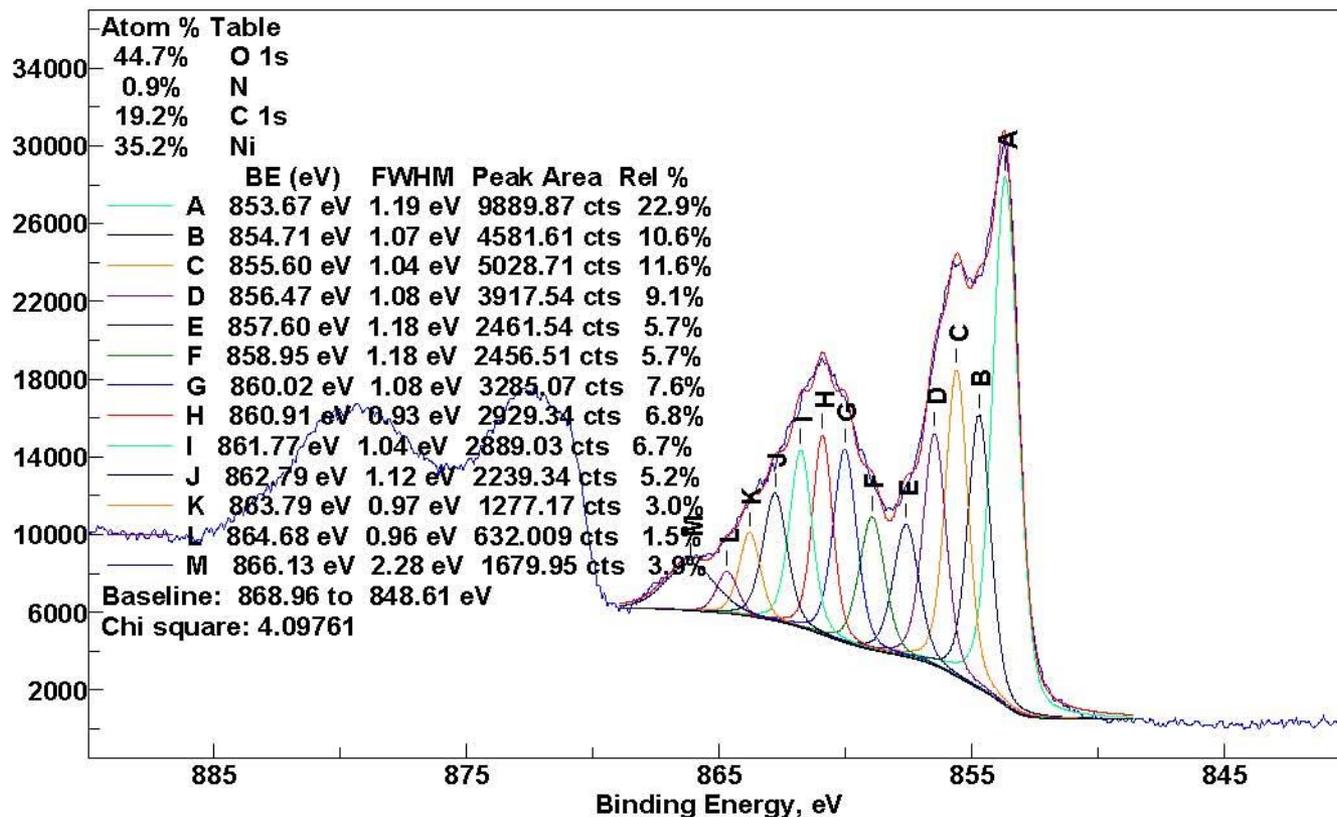


Asymmetry of NiO

NiO (99.99%) Aldr lot# 00503CW, 3mm pellet, CONDUCTIVE, 90 TOA

System Name: XI ASCII
Pass Energy: 54.76 eV
Charge Bias: 0.0 (0.0) eV
Thu Aug 22 21:44:56 1991

Counts



© 2007 XPS International LLC



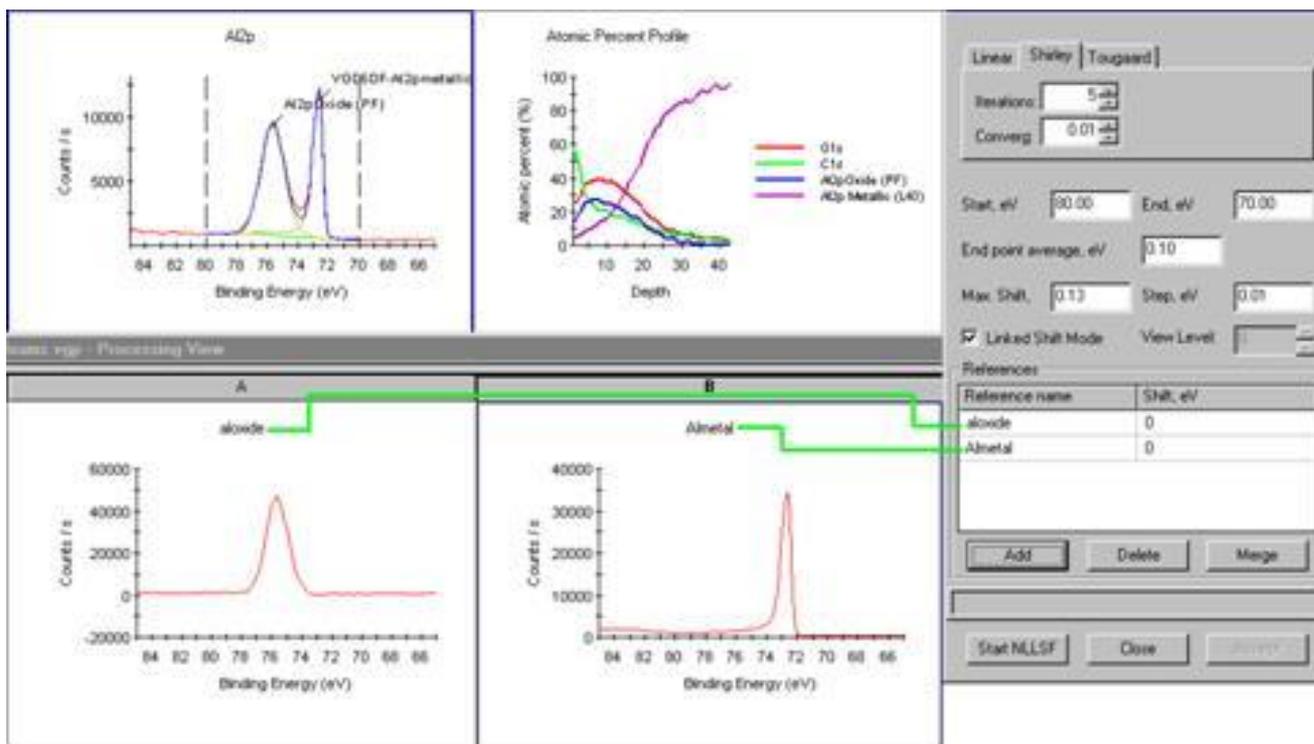
7.3.8 非线性最小二乘法拟合(NLLSF)

- ▶ NLLSF以真实峰型的线性组合构成，其峰位在深度剖析中可以变化（如荷电造成）。
- ▶ 参考元谱来自于标准数据：
 - ▶ 如果存在纯组分谱，即可定义其为参考元谱
 - ▶ 如已有相同实验条件的纯金属和纯氧化物标准参考谱
 - ▶ 使用此法时应注意，数据采集参数（通能等实验条件）应相同，以保证好的拟合结果。
- ▶ 参考元谱亦可来自于生成的数据

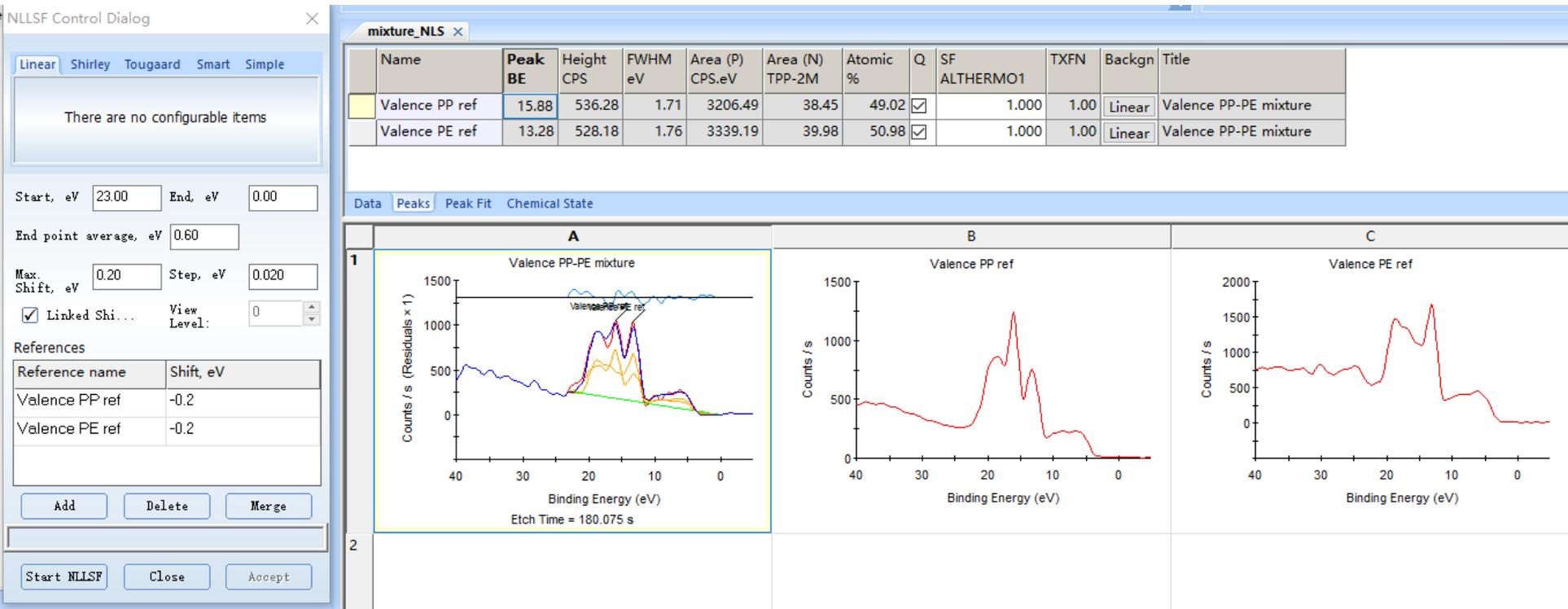


NLLSF 使用参考谱

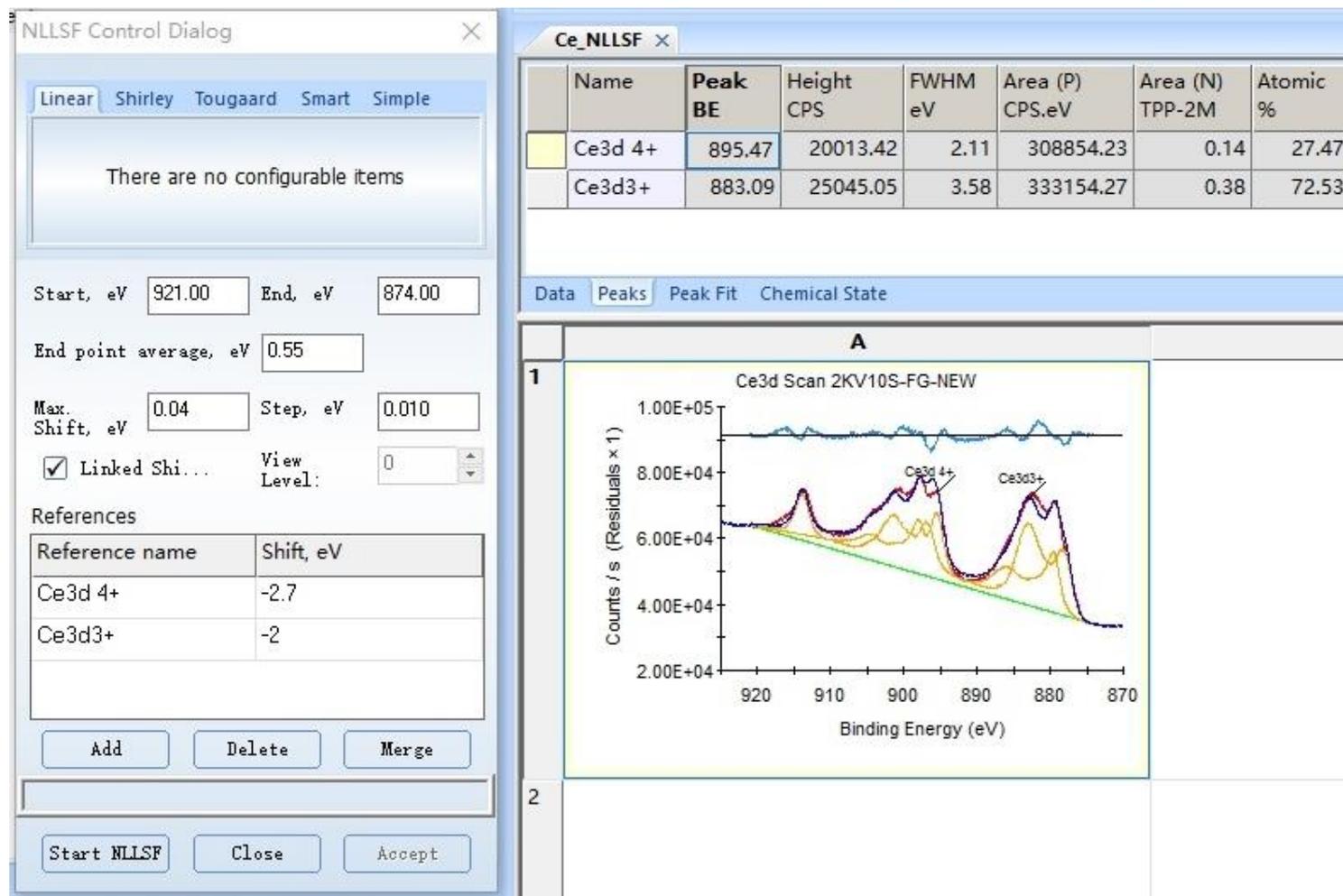
- ▶ 如果已有相同实验条件的纯金属和纯氧化物标准参考谱，可以直接添加到NLLSF对话框中。



价带谱的NLLSF拟合

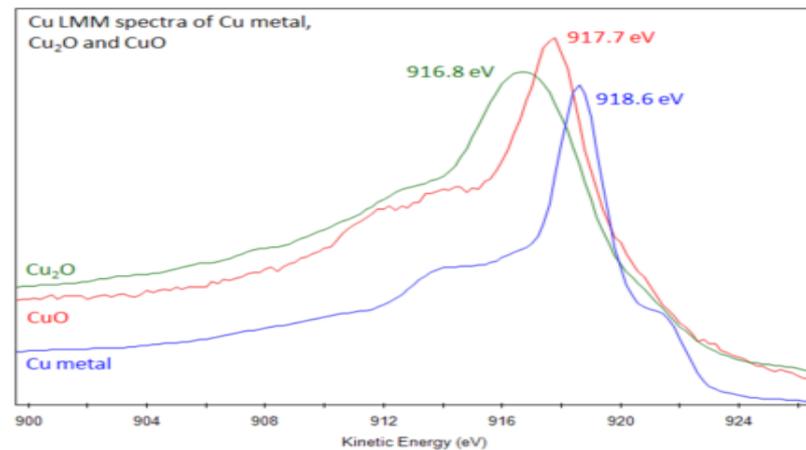
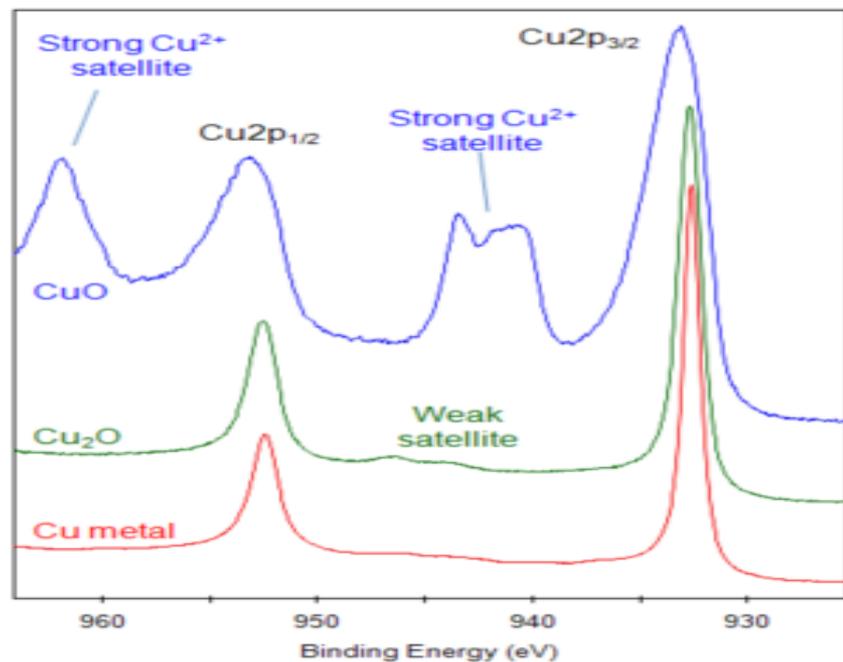
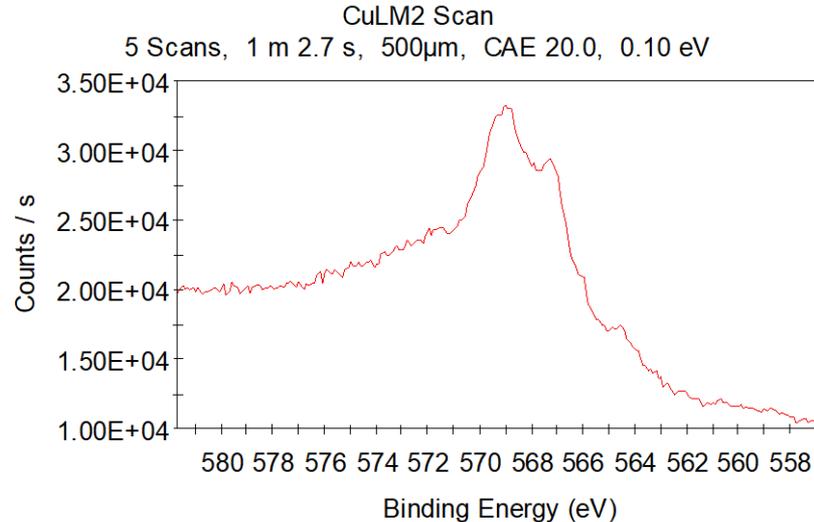
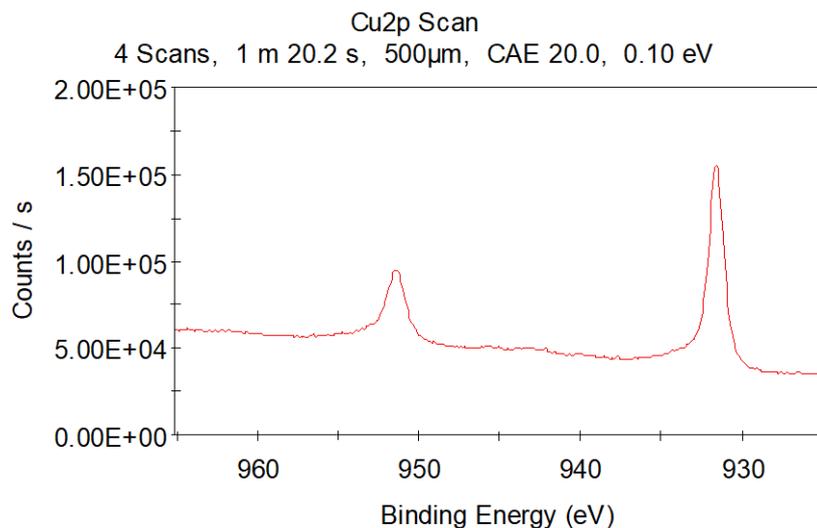


混合价态Ce3d的NLLSF拟合



应用1_混合价态Cu材料的俄歇峰定量拟合计算

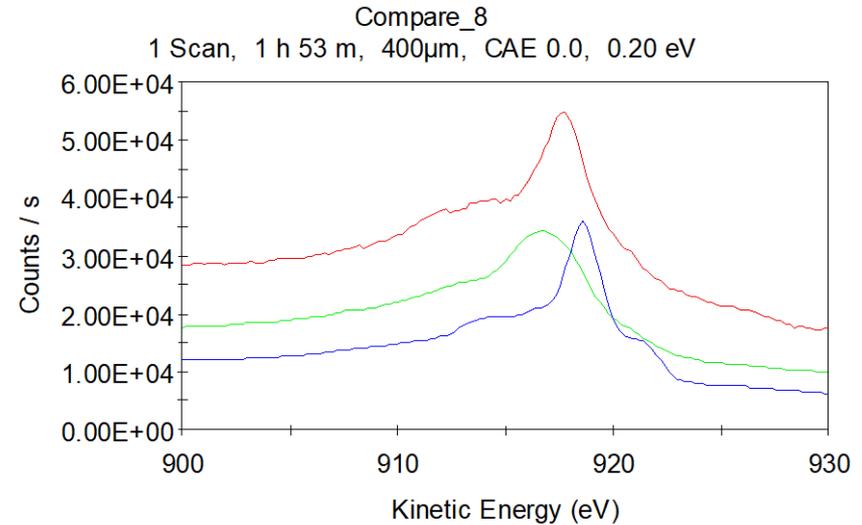
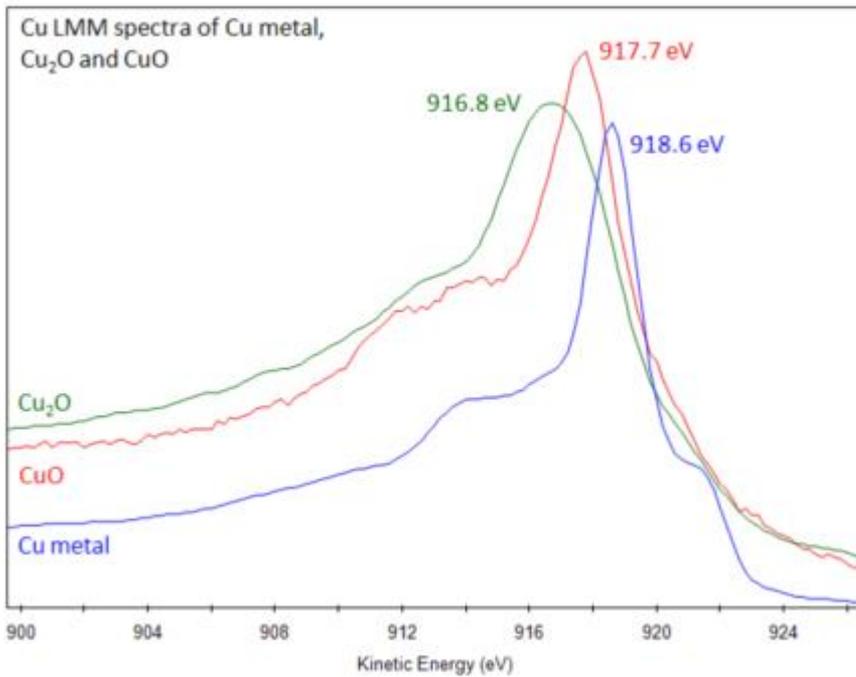
原数据



- ▶ 对比实测数据和Knowledge的参考谱图，其不是单一化学价态，可能含0、+1
- ▶ 因此使用Cu₂O和Cu的参考图谱来对其进行拟合以得到他们的组成比

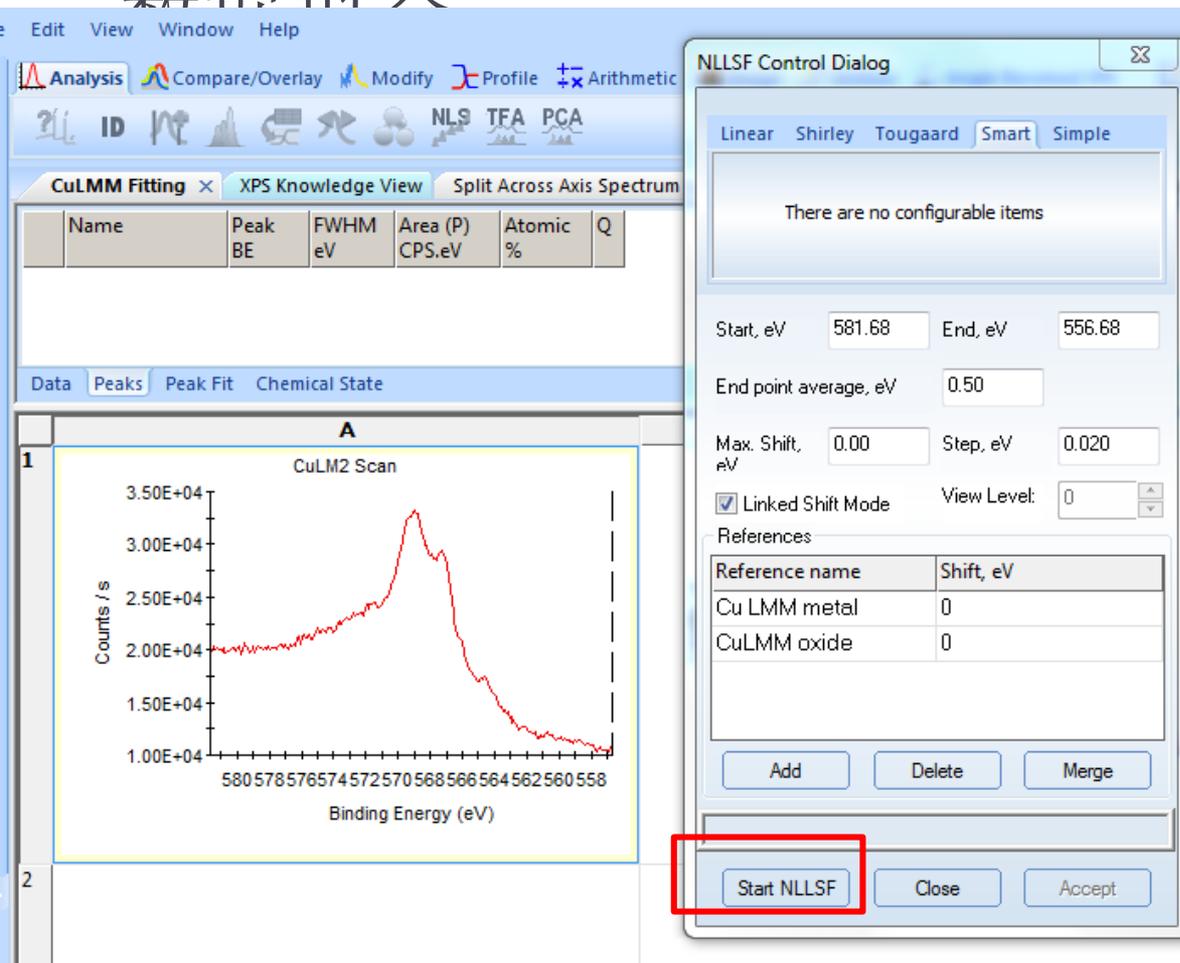


分谱图



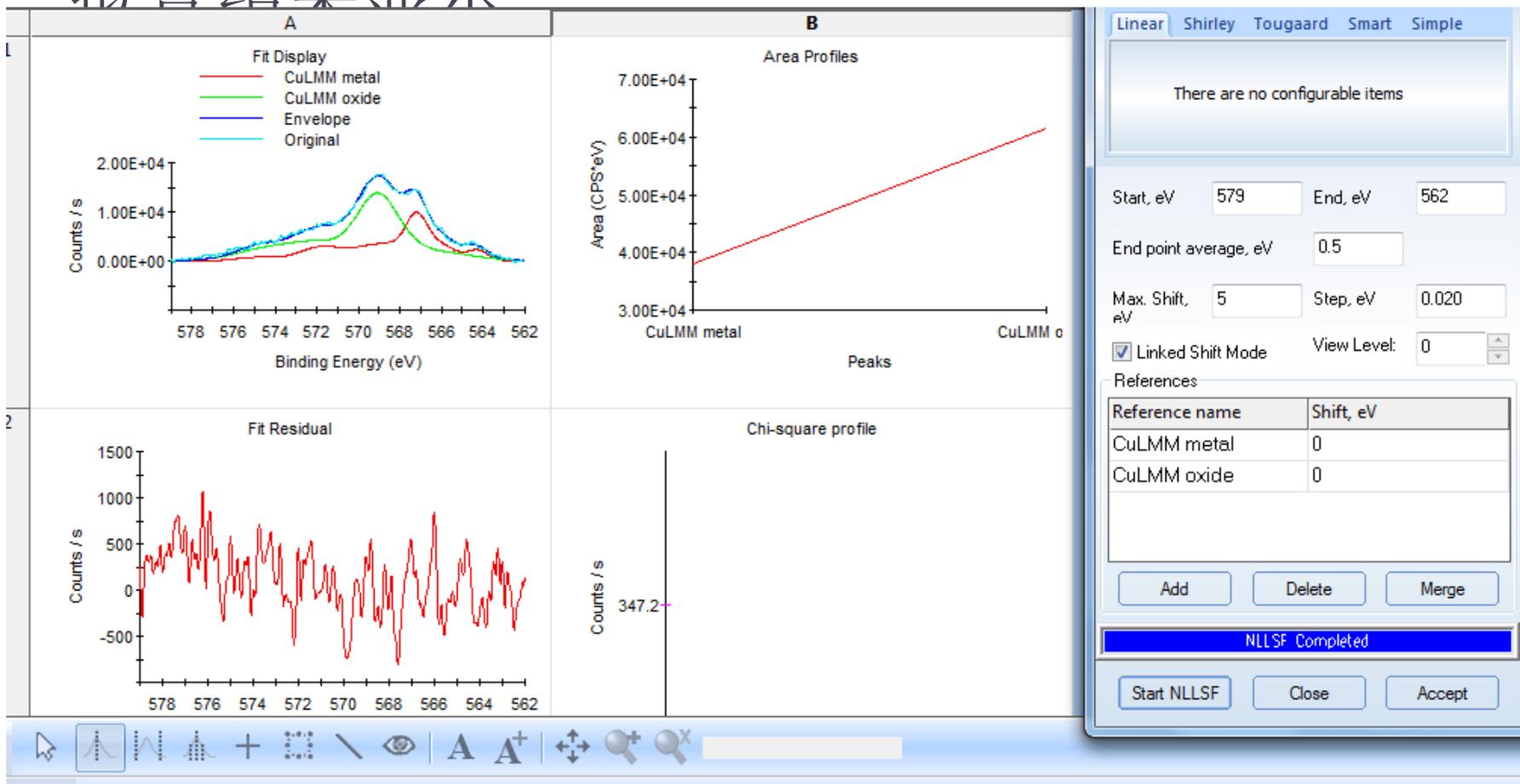
- ▶ 打开Cu的Knowledge谱图，可以看到几种不同价态的Cu的LMM Auger峰很不相同，将鼠标移至上方，将变成一个小手形状，表示该数据可以导入Avantage之中；
- ▶ 左键点击生成数据，如右图所示，左图所示的Auger峰数据来自于全谱扫描的部分





- ▶ 选择需要拟合的图谱
- ▶ 点击 Start NLLSF键
- ▶ 打开一个新的窗口

拟合结果显示



- ▶ 最左上角A1是拟合效果图 B1是两种谱图的面分布 A2是拟合残留，可以看到拟合的相当不错 B2、B3，其他拟合参数，如均方差、谱图位移等



拟合结果

NLLSF Control Dialog

Linear Shirley Tougaard Smart Simple

There are no configurable items

Start, eV: 579 End, eV: 562

End point average, eV: 0.5

Max. Shift, eV: 5 Step, eV: 0.020

Linked Shift Mode View Level: 0

References

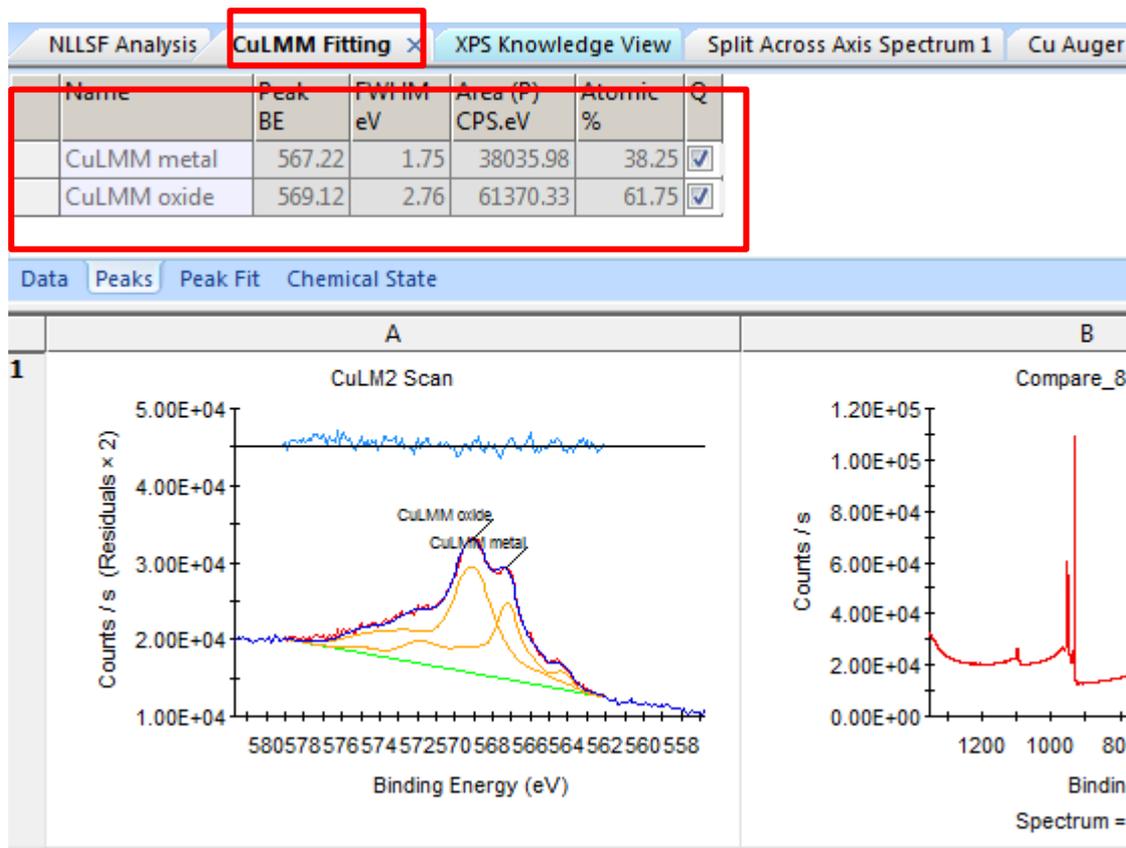
Reference name	Shift, eV
CuLMM metal	0
CuLMM oxide	0

Add Delete Merge

NLLSF Completed

Start NLLSF Close Accept

- ▶ 最后选择Accept，就可以将拟合结果叠加到原数据
- ▶ 得到两种谱图的比例



思考题

1. 常用样品表面荷电效应的校正方法有哪些？如何进行校正？
2. 在进行谱峰拟合处理时应注意和考虑哪些因素？

