

文章编号:1005-4642(2020)06-0041-07



X射线光电子能谱分析虚拟仿真实验

李钰,董锡杰,王聪,彭顺金,黄刚,张国宏,李云宝

(武汉科技大学理学院,湖北武汉430080)

摘要: X射线光电子能谱实验是材料物理、材料化学等相关专业的重要实验项目。但是仪器构造复杂,价格昂贵, X射线潜在的危险性等限制了该实验对学生的教学开放。基于“能实不虚,以虚代实”的原则开发了X射线光电子能谱分析虚拟仿真实验系统,完整地模拟了X射线光电子能谱分析实验实景,具有直观、智能、界面友好等特点,还可通过互联网在线进行样品制备、样品放置、样品分析及数据处理的全过程。该系统培养了学生的动手能力、科研思维和创新意识。教学中采用线上线下混合式教学模式,提高了教学质量。

关键词: X射线光电子能谱;虚拟仿真;材料物理;实验教学

中图分类号:O4-39;O434.1

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2020.06.008

电子能谱学是多种技术集合的总称,它们共同的特点是基于分析各种冲击粒子(电子、离子、原子等)和光子与原子、分子或固体间碰撞后产生的电子的能量。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)可以测定由X射线和物体发生碰撞时产生的光电子能量,具有很高的信息含量,能灵活地处理各种样品,成为广受欢迎的表面分析技术^[1-3]。

X射线光电子能谱实验是材料物理、材料化学、材料学等相关学科专业的重要的实验项目。仪器功能十分强大,构造也非常复杂,有真空系统、X射线源、电子枪、离子枪、探测器等多个模块。高昂的设备价格、高昂的使用成本和维护成本、X射线可能的危险性等均限制了该实验的普及。因此,大部分高校无法开设该实验项目。

虚拟仿真实验是在多媒体技术、互联网技术和虚拟现实技术的基础上发展起来的新型实验模式,教学过程直观、形象,知识表达科学、准确,能有效降低实验教学设备和材料成本,进而提高实验教学的效果^[4]。许多高校均在研究使用虚拟仿真实验教学^[5-9]。

我校物理实验中心采用校企协同合作方式研

发了X射线光电子能谱分析虚拟仿真实验系统。学生通过该虚拟仿真系统,掌握X射线光电子能谱仪的操作流程,加深对其工作原理的理解;在实验过程对仪器的关键参数进行调节,熟悉仪器数据的解析,缩短了学生与高端仪器设备的心理距离,提高了学生的科研能力。

1 X射线光电子能谱仪的基本原理

X射线光电子能谱仪依据的基本原理是光电效应,即原子在X射线的照射下,内层电子得到能量而发生电离成为自由电子(光电子)的现象。基本的实验原理如图1所示^[10]。将待分析的样品的表面放在真空环境中,用X射线照射,能量从X射线直接转移到内层电子后,被辐射的原子发射电子(光电子)。从X射线上转移过来的能量一部分克服周围原子对光电子束缚的结合能,其余的为光电子的动能(实际上还要扣除仪器的功函数)。样品表面附近原子发出的光电子可逃逸到真空腔,进入检测器,并根据结合能大小进行分离、计数。光电子的结合能与其所在的原子和分子环境有关,由文献[2]可知不同的结合能对应的元素的价态和轨道,如图2所示;而发射的光电子

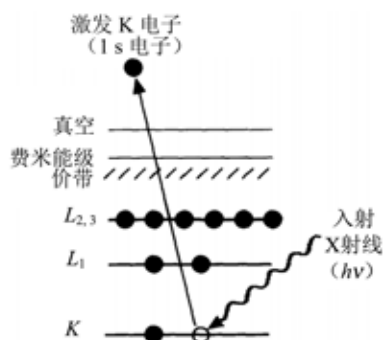
收稿日期:2020-04-01;修改日期:2020-05-24

基金项目:湖北省高等学校省级教学研究项目(No. 2018246);教育部产学研合作协同育人项目(No. 201702035004);湖北省高等学校实验室研究项目(No. HBSY2018-16, No. HBSY2019-05);武汉科技大学教学研究项目(No. 2019Z013)

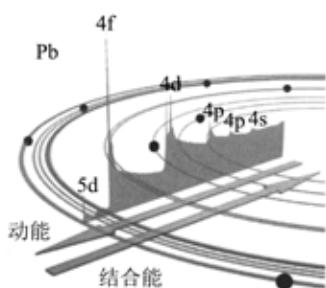
作者简介:李钰(1971-),女,湖北武汉人,武汉科技大学理学院副教授,博士,研究方向为材料物理。
E-mail:liyu@wust.edu.cn



的数量则与样品中发射原子的浓度有关. 这也是 X 射线光电子能谱仪分析的基本理论基础.



(a) X 射线激发出光电子



(b) 不同轨道上的光电子的结合能和动能

图 1 XPS 的基本原理示意图

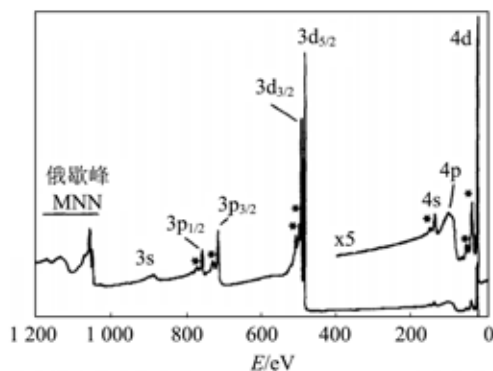


图 2 金属 Sn 定点分析的 XPS 扫描谱(不同能级的光电子均进行了标注)

由于光电子的能量太小, 样品内部的光电子不能逸出样品表面, 因此 XPS 只能得到样品表面约 10 nm 厚度内的原子信息. 如果希望得到样品内部的原子信息, 需要将试样进行剥离, 使得待分析部位从内部变为表面. 在这个过程中, 可以使用离子枪进行操作. XPS 设备配置的离子枪发射的氦离子和样品发生碰撞, 将样品表面的原子不断剥离, 直到待分析的部位出现. 另外一种应用

是利用 XPS 进行分析, 然后离子枪进行样品剥离很少的一层, XPS 继续分析, 然后离子枪继续剥离……周而往返, 可以得到不同深度处样品的信息, 得到二维的深度剖析谱图, 如图 3 所示. 这也是 XPS 重要的应用.

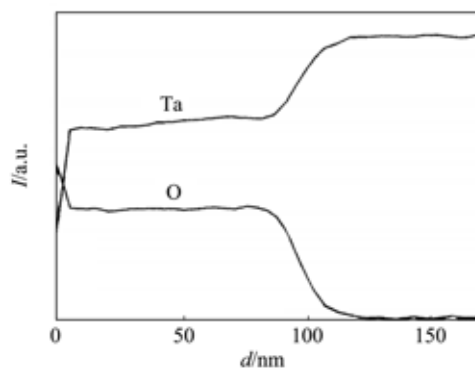


图 3 Ta 金属表面氧化层的 XPS 深度剖析谱

XPS 是用于测试固体外表面元素组成的最常用的电子光谱. XPS 在材料物理、材料化学、生物等多领域有着广泛的应用的原因是: 识别并量化任何固体表面最开始 10 nm 或以下的元素组成, Li-U 之间的所有元素均可检测到; 揭示各元素在其中存在的化学环境, 即观察到的各个元素的价态; 以相对容易和最少的样品制备获得上述信息.

2 虚拟仿真实验教学系统的构建

为了满足学生对前沿高端分析设备的学习需求, 构建了 X 射线光电子能谱分析虚拟仿真实验教学系统, 通过该系统的学习, 使学生充分理解 XPS 的基本原理, 熟悉超高真空物理表征设备的操作细节, 掌握图谱的分析方法, 提升科研兴趣.

研制的 X 射线光电子能谱分析虚拟仿真实验系统可以进行定点分析和深度剖析分析, 具体的系统流程图见图 4. 该系统可以离线或在线进行学习、操作、反馈和考核.

与 XPS 系统流程图对应的知识点依次为:

- 1) XPS 的基本原理;
- 2) 样品的制备方法;
- 3) 超高真空分析仪器的试样取放原则;
- 4) 定点分析及深度剖析分析方法;
- 5) XPS 的谱图处理及分析方法.

本虚拟仿真系统着眼于真实分析仪器的仿真模拟, 可视化和模拟仿真程度极高. 知识点“XPS

的基本原理”是学生通过操作本实验系统来加深理解,而其余知识点几乎和真实实验完全一致,学生以后操作真实仪器时将没有任何陌生感.



图 4 XPS 系统流程图

3 虚拟仿真实验教学系统的实施

在虚拟仿真实验教学系统中,所有的操作步骤都有详细而准确的设定,实际操作中需要手动操作,鼠标点击、拖动等来逼真模拟;实际操作中对软件系统进行操作,则给出几乎一致的软件界面进行交互响应.

3.1 试样预处理

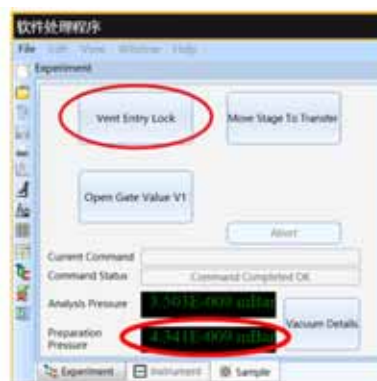
试样预处理是分析测试的第一步,对测试结果也有着重要的影响.对于 XPS 分析而言,由于样品台面积小,支撑能力弱,样品要求是薄片状,尺寸不能过大.对于这类薄片状样品,先将试样剪切合适大小尺寸后,用脱脂棉蘸无水乙醇进行擦拭并用吹风机将表面吹干,样品台也要用脱脂棉蘸无水乙醇进行擦拭并用吹风机将表面吹干.最后将处理好的试样用导电胶粘在样品台表面,样品预处理场景如图 5 所示.



图 5 样品预处理场景图

3.2 放置试样

XPS 分析时需要超高真空环境,因此 XPS 设备分成 2 部分:样品室和分析室.样品在大气环境下被送入样品室中,样品室的真空满足要求后,再将样品放入分析室中,图 6 为试样放置软件及硬件操作示意图.



(a) 软件操作界面



(b) 试样传送界面

图 6 试样放置软件及硬件操作示意图

具体步骤如下:

- 1) 点击 Vent Entry Lock,在分析室和样品室窗口紧闭的情况下,打开样品室和大气之间的阀门,空气进入到样品室内,等内外气压平衡后,打开样品室的窗口.
- 2) 将粘有试样的样品台放在样品传送机械臂的顶端.
- 3) 关上样品室的窗口并再次点击 Vent Entry Lock,关闭样品室和大气之间的阀门,样品室的泵开始工作,抽真空.
- 4) 等待样品室内的气压达到 10^{-6} Pa 并与分析室差距不大时点击 Open Gate Value V1,打开样品室和分析室之间的窗口.
- 5) 小心向前移动样品传送机械臂,将样品台放在分析支架上;向内旋转机械臂,使得机械臂顶

端和样品台分离,小心向后移动样品传送机械臂,将样品传送机械臂回到起始位置。

6)再次点击 Open Gate Value V1,关闭样品室和分析室之间的窗口。

3.3 选取试样分析点

XPS 仪器中配置有可变焦的彩色数码相机,相应的功能嵌入在软件中,能在电脑屏幕上直观看见样品台和样品(图 7)。选取试样分析点时,借助该数码系统进行精确定位。

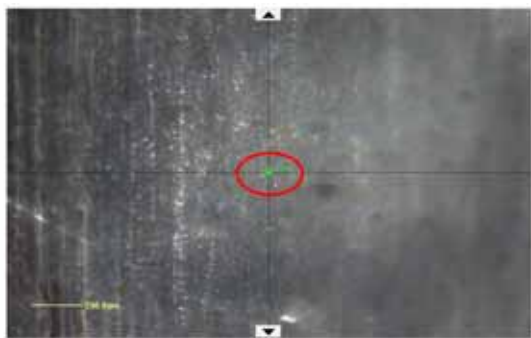


图 7 数码相机视场下选点

1) 点击左侧工具栏的显微镜图标(Open Optical View),在样品台示意图区域,鼠标右键,选择属性。

2) 结合样品台示意图和实物图像,选择样品待分析点。

3) 找到分析点后,按实物图像上的箭头可以进行 x, y, z 方向的微调,使得分析点的位置更加准确、对焦清晰。

3.4 设定点分析实验树

XPS 的分析过程中有多个步骤,且分析过程漫长(有时可长达数天),为了实现自动化和无人值守的功能,一般需要将所有的操作步骤依次设定完成,然后仪器根据设定的步骤自行进行各种操作。整个分析的过程就称为分析树(图 8)。具体步骤如下:

1) 新建 1 个实验,点击 File 下的 New Experiment。

2) 打开 X 射线源,实验下的第 1 个选项是选择 X 射线枪,所有的分析第 1 步均是打开 X 射线枪。

3) 确定分析点,再选择 Point,选择待分析的位置点。

4) 选择分析类别,选择全谱分析(Scanned)。

先对所有元素进行快速扫描;然后选择窄谱分析(Multi Spectrum),通过元素周期表选择特定元素进行精细扫描分析。

5) 关闭 X 射线源,点击“Gun Shutdown”,关闭所有打开的源。



图 8 分析实验树

3.5 设定深度分析实验树

在 XPS 原理中提到,在进行深度分析时,需要依次用 X 射线照射样品进行分析,然后用离子枪进行剥离。这些步骤也需要提前设定,形成深度分析实验树。

深度分析的前面 3 步和定点分析一致,第 4 步时有所区别。

1) 选择深度分析(Depth Profile)。在这里需要设定离子刻蚀的次数,即“刻蚀—分析”循环的次数。

2) 选择分析类别。一般选择窄谱分析(Multi Spectrum),通过元素周期表选择特定元素进行精细扫描分析。

3) 关闭 X 射线源。点击“Gun Shutdown”,关闭所有打开的源。

3.6 数据采集

仪器参量设置完毕,点击运行进行数据采集,系统会模拟进行采集,显示实时采集曲线,产生并保存数据文件。

3.7 数据处理

XPS 软件的数据处理功能十分强大,对于虚拟仿真实验而言,没必要也不可能实现所有的功能。为了了解数据处理的基本思路,调用 Origin 软件对数据文件进行处理。真实仪器软件上,将数据图选中,用复制粘贴功能就能把数据作为 ASCII 码格式存在 txt 文件中,用导入功能可以方便地导入到 Origin 软件中^[11-12]。

以镀锌板的分析为例, 给出定点分析和深度分析的结果图. 将钢板放入液态锌中, 锌会和钢板表面发生反应, 附着在钢板表面, 形成镀锌板. 垂直方向, 镀锌板由纯锌、锌铁合金层、钢基组成^[13]. 用 XPS 对镀锌板进行深度分析的过程中, 先对表面进行定点分析, 然后通过离子枪剥离一定厚度的原子层后, 再对新的表面进行定点分析, 直到完全剥离镀层, 如图 9 所示.

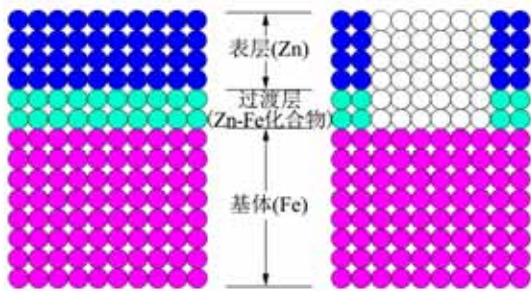


图 9 镀锌板结构示意图(右:离子枪溅射剥离样品后形成的激发坑)

对于定点分析, 主要根据设定扫描的元素及能级, 判断价电子峰. 图 10 是镀锌板过渡层中氧的 1 s 峰扫描谱. 即使都是 O 的 1 s 光电子, 由于周边化学环境不同, 其结合能也有差异. 利用 Origin 将总峰可以分峰拟合为 FeO 和 PO_4^{3-} 中的 O 的峰, 这个结果和工艺条件完全一致.

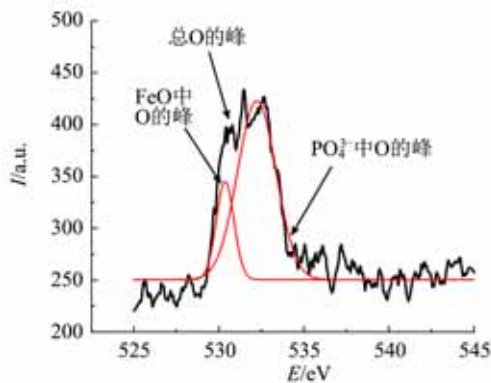


图 10 过渡层中氧的扫描谱以及分峰拟合结果

对于深度分析, 需要将多个定点测定的数据(一维数据)转换为深度剖析图谱(二维数据). 具体操作为确定某个峰对应的结合能数值, 将不同深度处的结合能对应的强度进行作图. 图 11 就是镀锌板深度剖析谱, 从图 11 中可以看出, 从表面到过渡层, 表层的 Zn 强度不断降低, 而作为集体的主元素的铁的强度不断提升.

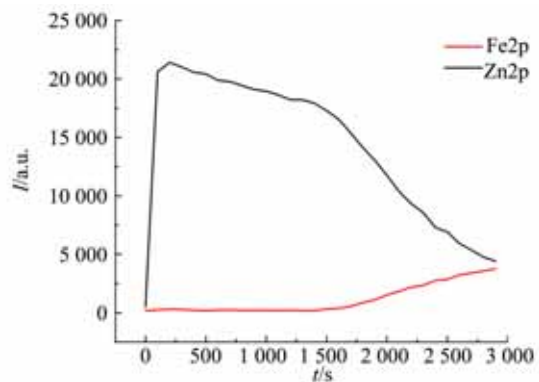


图 11 镀锌板深度剖析谱

4 虚拟仿真实验教学系统的特点

4.1 对标成熟的 XPS 设备进行模拟

美国赛默飞公司的 ESCALAB 250xi 是世界上用得最广泛的 X 射线光电子能谱仪, 许多高校、科研机构、企业均使用该设备. 虚拟仿真系统中建立的设备和实际仪器外观、结构完全一致, 软件界面也尽可能的模拟, 使得用户有真实的体验. 其他厂家如岛津、PHI 等公司的 XPS 设备的操作与之类似, 本系统完全有助于他们的设备的学习使用.

4.2 真实模拟实验中的限制动作

虚拟仿真实验有的追求原理的学习, 有的注重真实的模拟. 本系统参照真实的设备, 因此希望能有助于用户了解真实实验仪器的用法, 所以注重细节上的要求, 尽量和实际操作一致. 如样品和样品台没有用乙醇清洗并吹干, 则不允许进行下一步的操作; 样品室和分析室之间的阀门没有关闭时, 不允许对样品室充气; 样品室的气压没有达到大气压的值时, 不能打开样品室的样品窗; 样品室和分析室之间的阀门没有打开时, 不允许操作样品传送杆, 等等.

4.3 直观体现分析仪器的运行

在样品制备过程中, 酒精棉的清洗、吹干、贴导电胶等动作均动画显示. 在样品室充气、抽气过程中, 样品室的真空数值实时变动. 在操作样品传送杆时, 在分析室的窗口中能同步观察到样品台的运动, 也能直观的观察 X 射线枪、离子枪的形貌, 如图 12 所示.

4.4 内嵌数据处理软件

系统中内嵌了专门用于进行 XPS 数据分析的 Origin 软件. 由于不同的 XPS 仪器的数据文

件的格式不相同,且不是简单的格式文件,自行编程解析数据文件很困难.但是,将数据文件导出为 txt 文件后,利用 Origin 软件强大的数据图形处理功能,可以满足科研需要.实际上,真实实验中,也经常将数据导出后,离线用 Origin 进行处理.掌握该软件后,学生也可以对真实样品的 XPS 数据进行离线分析.



图 12 样品传送杆动作和分析室的窗口景象的同步

5 虚拟仿真实验教学实践

本虚拟仿真实验项目可以用于材料物理、材料化学、材料学等专业高年级本科生学习,也可以用于相关专业研究生使用.

虚拟仿真实验教学中需要关注的是如何借助虚拟仿真技术有效地提升教学效果^[14-15].本校教学采用线上线下相结合的个性化实验教学模式.学生通过虚拟仿真系统进行预习.学习的内容有实验原理、仪器介绍、实验内容、演示视频等.演示视频演示了实验的主要步骤,提示了注意事项.学生在实验模式下进行实验操作练习.学生可以按实验顺序操作,也可以对某一模块进行反复操作练习.

课堂教学注重实际操作和深入讨论.关键知识点如放置试样的细节、设置分析实验树时的参量设置、数据处理及图形的绘制等,学生分小组进行讨论,操作过程可以投影到屏幕上,供教师和学生点评.系统根据学生设定的参量提供基于真实仪器的反馈和相应的真实数据,有助于学生探索实验规律,激发学生的学习兴趣,提高学生的实验技能.在教师引导下,学生在课堂上深入探讨和分享实验操作、数据分析的心得体会,完成实验报告,课后完成实验操作考试.

本虚拟仿真系统经过 2 个学期的教学实践,本校材料物理专业 2 个年级的本科生反馈教学效

果良好,对该系统评价很好.本科生能够掌握仪器的操作方法,学会对实验数据和图谱的分析.研究生在网上进行自主实验学习后,对实际操作 XPS 用于科研有极大的帮助.本系统是对真实分析仪器操作的仿真模拟,有较强的可操作性,可以推广到具有物理、材料、化学等相关专业的高校用于教学,也可用于科研单位的员工培训.

6 结束语

通过建设 X 射线光电子能谱分析虚拟仿真实验系统,逼真演示仪器结构及实验操作的全过程,拓展了传统教学的广度,能够帮助学生理解仪器的工作原理以及其中内含的现代物理知识,使得学生能够接触和操作精密、贵重的大型仪器;加深了基础实验教学的深度,使更多的学生能够更早地熟悉科学研究过程,提高学生对科研实验的认知,培养学生的动手能力、科研思维和创新意识.进一步发挥学科特色,开发材料表征相关的虚拟仿真实践教学内容,扩充教学资源与共享能力将是普通工科院校实验教学的方向.

参考文献:

- [1] 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论[M]. 北京:国防工业出版社,1992.
- [2] Vickerman J C, Gilmore I S. Surface Analysis: The Principal Techniques [M]. 2nd ed. London: John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [3] Stickle W F, Young C N. Applying XPS to support industrial research and manufacturing [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2019(231):50-56.
- [4] 戴玉明,朱帅帅,丛园,等. 材料科学基础虚拟实验教学[J]. 中国冶金教育,2019(1):91-93.
- [5] 陈卓,张志华,于婷婷,等. 近代物理实验课虚拟实验教学调查与分析[J]. 物理实验,2018,38(12):36-38.
- [6] 陈水源,郑勇平,张健敏,等. X 射线衍射及结构相变原位表征虚拟仿真实验的设计与建设[J]. 物理实验,2020,40(2):47-53.
- [7] 曹静,于岩,李凌云,等. “材料分析方法”虚拟仿真实验教学系统建设及应用[J]. 实验技术与管理,2019,36(10):32-35.
- [8] 杨东侠,刘安平,张选梅,等. 基于核物理虚拟仿真实验平台的 γ 能谱测量[J]. 物理实验,2019,39(1):19-22.

- [9] 邓莉,周科卫,吕钊钊,等. 超快光场与物质相互作用虚拟仿真实验平台[J]. 物理实验,2019,39(9):42-47.
- [10] Watts J F, Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES [M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [11] 石明吉,罗鹏晖,陈兰莉,等. 全自动声速测量及实验数据处理研究[J]. 物理与工程,2018,28(4):125-141.
- [12] 倪恩科,谢静,程其变. 基于激光法实时动态测量 Na_2SO_4 溶液电导率 [M]. 物理实验,2019,39(11):55-58.
- [13] 张启富,刘邦津,黄健中. 现代钢带连续热镀锌 [M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [14] 乐永康,龚新高,苏卫锋,等. 虚实结合的物理实验教学[J]. 物理实验,2017,37(1):39-43.
- [15] 谭佐军,程其变,陈建军,等. 虚实结合混合式大学物理实验预习模式的实践[J]. 物理实验,2018,38(5):40-43.
- [16] 洪澜,蔡修奋,李佼洋,等. 基于虚拟仿真实验的创新能力的培养[J]. 物理实验,2018,38(9):43-47.
- [17] 何焰兰,彭刚,刘振祥,等. 大学物理实验 MOOC 及教材的建设与探索[J]. 物理实验,2018,38(1):43-48.

Virtual simulation experiment of X-ray photoelectron spectrum analysis

LI Yu, DONG Xi-jie, WANG Cong, PENG Shun-jin,
HUANG Gang, ZHANG Guo-hong, LI Yun-bao

(School of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430080, China)

Abstract: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was an important experimental project in materials physics, material chemistry and other related disciplines. However, the complicated structure of the instrument, the high price, and the potential danger of X-rays had restricted the experiment from being open to students. A set of virtual simulation experiment system for XPS analysis based on the principle of “real experiment first, virtual experiment supplemented” was developed. The system could completely simulate the real scene of XPS analysis experiment and was intuitive, intelligent, and user-friendly. It could perform the entire process of sample preparation, sample mounting, sample analysis, and data processing online through the internet. The system cultivated students’ practical ability, scientific research thinking and innovative consciousness. The online and offline mixed teaching mode improved the teaching quality and facilitated the reform of experimental teaching in universities.

Key words: XPS; virtual simulation; materials physics; experimental teaching

[责任编辑:郭 伟]