

# Application News

## No. K68

### X 射线光电子能谱法

## X 射线照射导致有机物的表面老化

XPS (X 射线光电子能谱法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 作为一种表面分析方法,除了对材料表面上约 10 nm 处存在的元素进行定性和定量分析外,还可以分析元素的化学结合状态。

该方法因为用软 X 射线照射样品,观测在物质内部产生的光电子,因此,被称为非破坏性分析。然而,一些物质可能因为被 X 射线照射而受到损伤,表面化学状态会发生改变,进一步导致无法从受损的材料表面得到反映其本来状态的正确数据。因此,了解测试过程中样品受到的损伤非常重要。

在这里,我们将为您介绍改变 X 射线的照射功率,对同一试样进行测定,评估对试样造成影响的事例。

### ■ 关于分析试样

我们选择了两种表面经 X 射线的照射后会受到损伤的聚合物 (PTFE: 聚四氟乙烯及硝化纤维素) 作为分析试样。用双面胶带将薄膜状 PTFE 试样固定在样品架上,硝化纤维素取自市售的薄膜过滤器,通过双面胶带将该样品固定在样品架上。

使用单色 Al K $\alpha$  射线作为激发源,按照两个不同功率 (75 W 和 300 W) 连续照射 X 射线,并观测谱图的时效变化。在测量期间,使用低能电子进行荷电中和。

### ■ PTFE 试样分析事例

图 1 所示为通过 PTFE 试样得到的 C 1s 谱图。对比了使用 75 W 功率对新鲜的表面进行测定的谱图、使用同一个试样以 75 W 功率进行 10 分钟照射后测定的谱图、以及对另外的新鲜表面以 300 W 功率进行 10 分钟照射后测定的谱图。75 W 和 300 W 功率时采用了相同的测定时间。

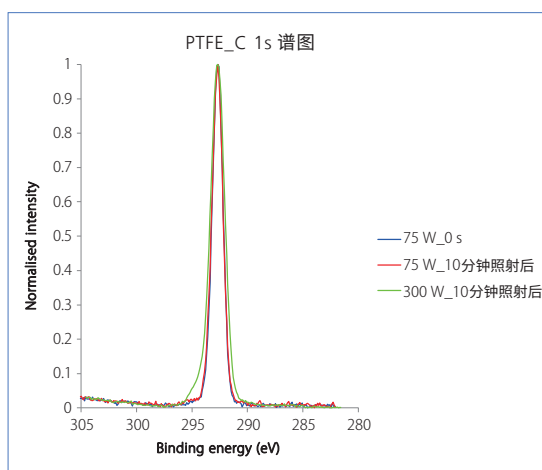


图 1 改变 X 射线功率和照射时间进行测定的 C 1s 谱图的对比结果

当功率为 75 W 时,经过 10 分钟照射后,峰形未发现明显的变化,但在 300 W 功率下照射 10 分钟后,发现谱峰变宽。

然后,通过对谱图进行分峰拟合处理,分析了化学键合状态的变化。图 2 和图 3 分别表示在 75 W 及 300 W 功率下照射 10 分钟后的谱图的分峰拟合结果。

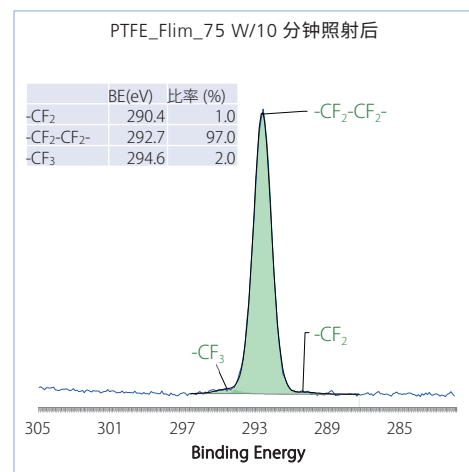


图 2 以 X 射线 75 W 功率照射 10 分钟后的试样的 C 1s 谱图的分峰拟合结果

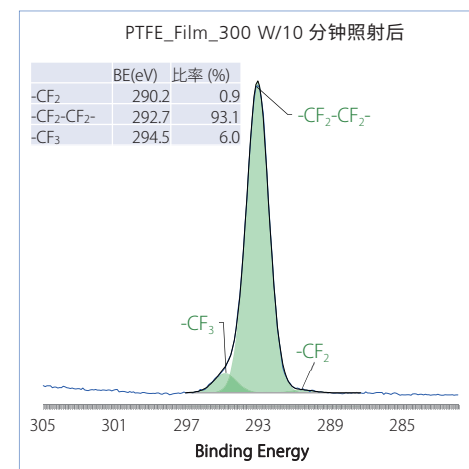


图 3 以 X 射线 300 W 功率照射 10 分钟后的试样的 C 1s 谱图的分峰拟合结果

从分峰拟合结果来看,相对于 75 W-10 分钟照射的结果,300 W-10 分钟照射后的 [-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-] 少 4% 左右, [-CF<sub>3</sub>] 多 4% 左右。这表明,通过 X 射线照射,[-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-] 结构部分被分解,在末端重新键合了氟。另外,从元素的定量结果来看,75 W-10 分钟照射后和 300 W-10 分钟照射后的 C/F 比没有变化。

## ■ 硝化纤维素的分析事例

图4所示为通过硝化纤维素试样得到的N 1s谱图。对比了使用75 W的功率对新鲜的表面进行测定的谱图、使用同一个试样以75 W功率进行20分钟照射后测定的谱图、以及对另外的新鲜表面以300 W功率进行20分钟照射后测定的谱图。75 W和300 W功率的结果采用了相同的测定时间。

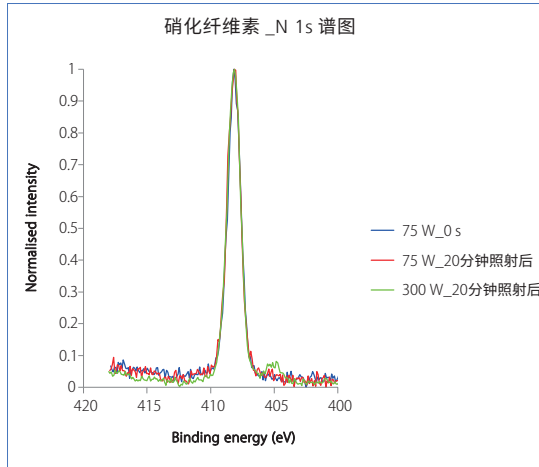


图4 改变X射线功率和照射时间时的N 1s谱图对比结果

功率为75 W时，照射20分钟后的峰形未发现较大的变化，但在300 W功率下照射20分钟后，在结合能405 eV附近出现了新的谱峰。该谱峰应该是[-(ONO<sub>2</sub>)]变化为[-(ONO)]之后形成的。

图5所示为在300 W功率下照射20分钟的X射线后观察到的光学显微镜映像。从照片中可以看出，X射线照射的试样中心部分出现了变黄现象。

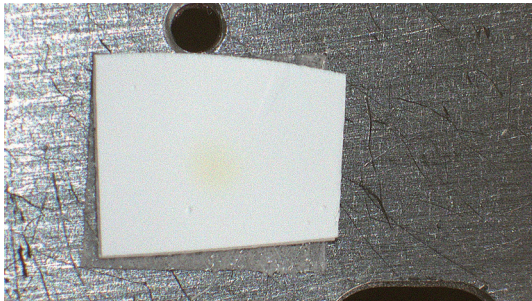


图5 试样照射X射线后的光学显微镜图片（中心变黄）

图6所示为各元素组成的变化。曲线的纵轴表示原子浓度(%)、横轴表示X射线的照射时间。图表是将75 W及300 W的数据重叠绘制的。

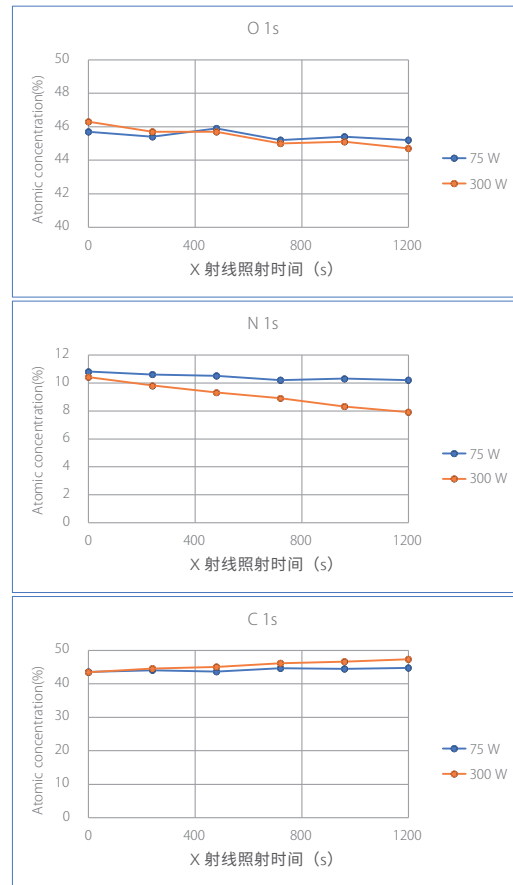


图6 与X射线照射时间相对应的各元素的原子浓度变化

从图表中可以看出，在进行300 W的测定时，随着照射时间的延长，N元素和O元素的原子浓度逐渐降低。从上述结果可知，在使用高X射线功率测定硝化纤维素时，需要注意由于X射线照射损伤带来的成分变化。

## ■ 总结

介绍了在X射线照射后受到损伤的两种有机物的测定事例。该损伤导致的化学状态或者成分变化对XPS测定数据的分析带来重大影响。因此，建议在尽可能低的X射线功率下进行测定，但需要注意的是，照射X射线强度和得到的信号强度成正比。

本公司的KRATOS ULTRA2™采用了兼具高灵敏度和高能量分辨率的设计，即使在使用低功率X射线的情况下，也可以获得灵敏度良好的谱图。此外，电荷中和系统只采用了对试样没有影响的低能电子，可以在最大限度降低对试样的损伤。

ULTRA2 是岛津制作所株式会社的商标。  
本文中涉及的注册商标和商品名称指对应的公司或其提供的产品和服务。  
此外，本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

\*本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\*本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2018年12月