

XPS表面分析技术在材料表征中的应用

张治忠

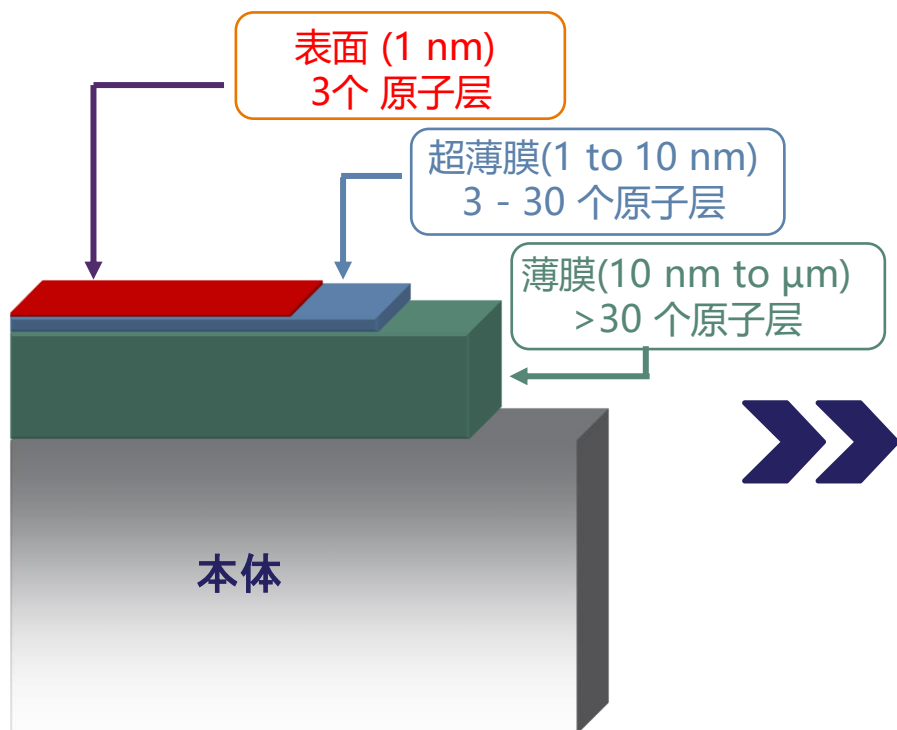
赛默飞世尔科技

 The world leader in serving science



XPS原理简介

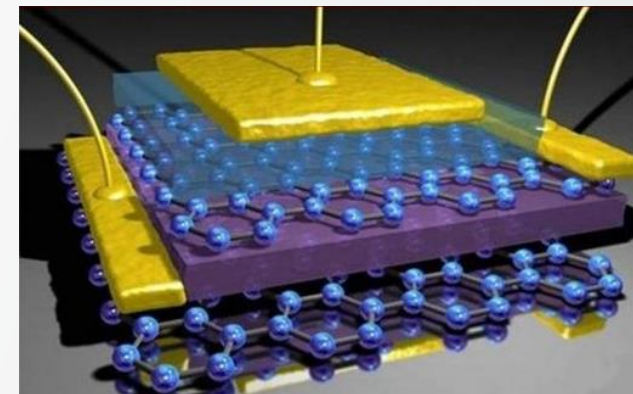
固体表层一个或数个原子层的区域，所有物理化学行为开始发生的区域。
通常样品表面与体相有较大差别。



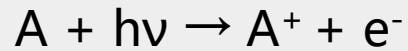
表面层太薄，以至于大部分的分析手段都不能表征，往往最表层的组分和内部的体相性质有着较大差别
XPS是表征材料最表面的分析技术
XPS 是一种纳米级的分析技术

XPS 测试

- 表面—常规XPS测试和角分辨XPS
- 超薄膜—常规XPS测试和角分辨XPS
- 薄膜—常规XPS测试和深度剖析测试



根据爱因斯坦**光电效应**，具有一定能量的入射X 射线照射到原子内层引起了原子A的光化电离产生光电子即：



按照能量守恒原则有：

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$$

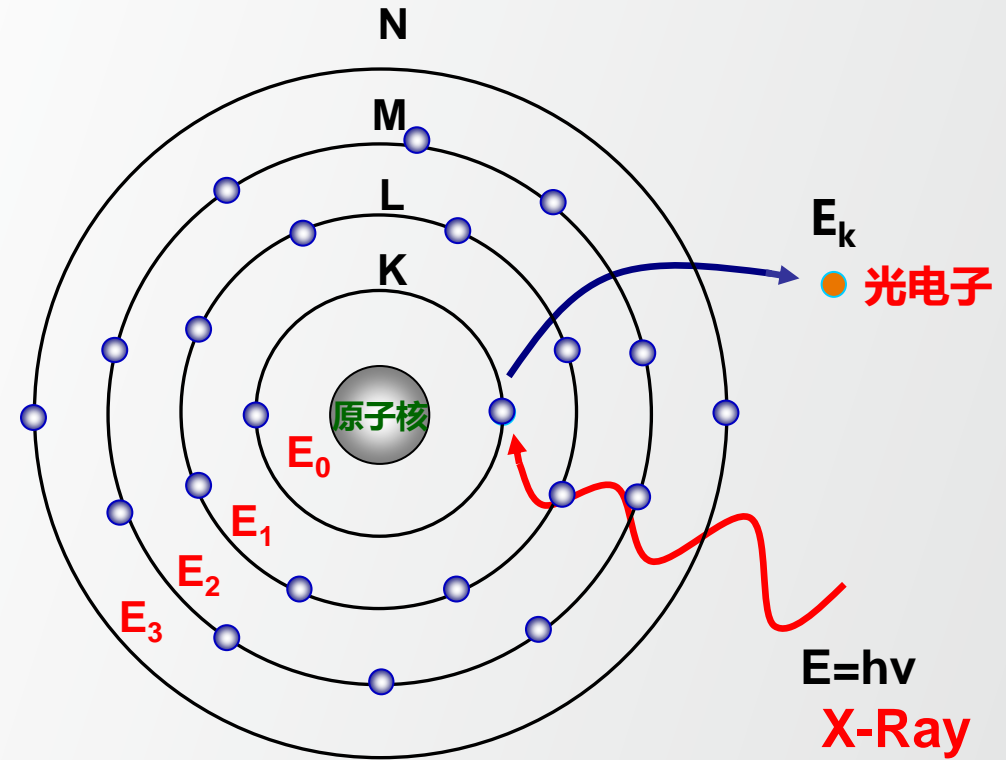
由于光电子的能量以其动能 (E_k) 形式表达，光电子在被仪器探测前需克服仪器功函数 (W_{sp}) 这个势垒，因此有：

$$\begin{aligned} E_k &= h\nu - (E(A^+) - E(A)) - W_{sp} \\ &= h\nu - E_B - W_{sp} \end{aligned}$$

$$E_B = h\nu - E_k - W_{sp} \quad E_B \text{具有指纹特性}$$

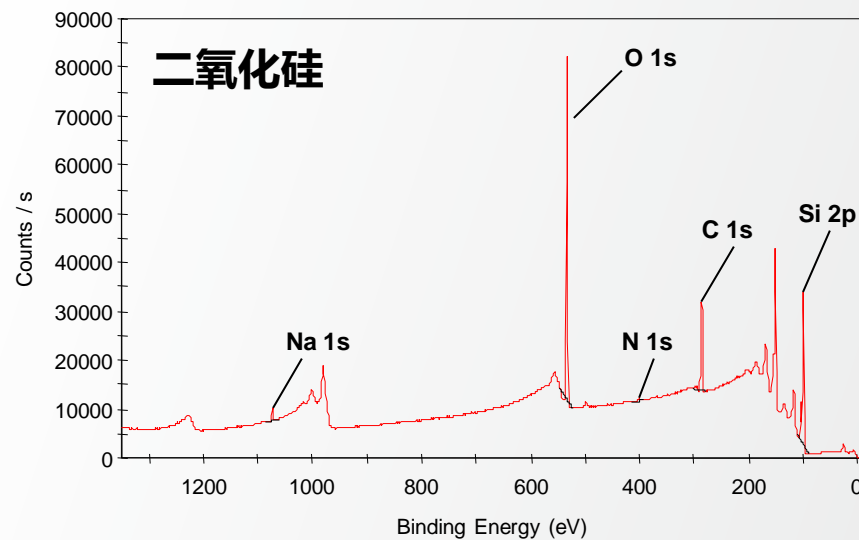
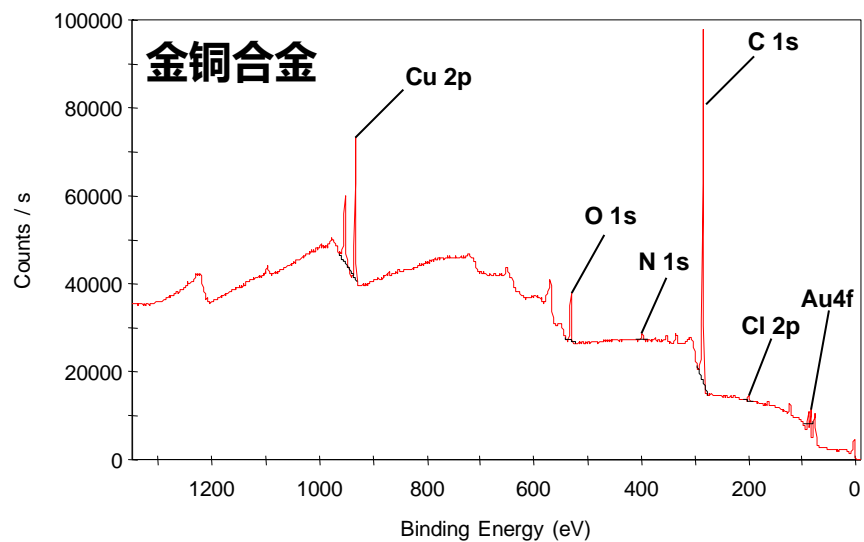
$h\nu$: X射线能量 W_{sp} : 仪器功函数 E_B : 特定原子轨道结合能

光电效应



元素识别、定量分析

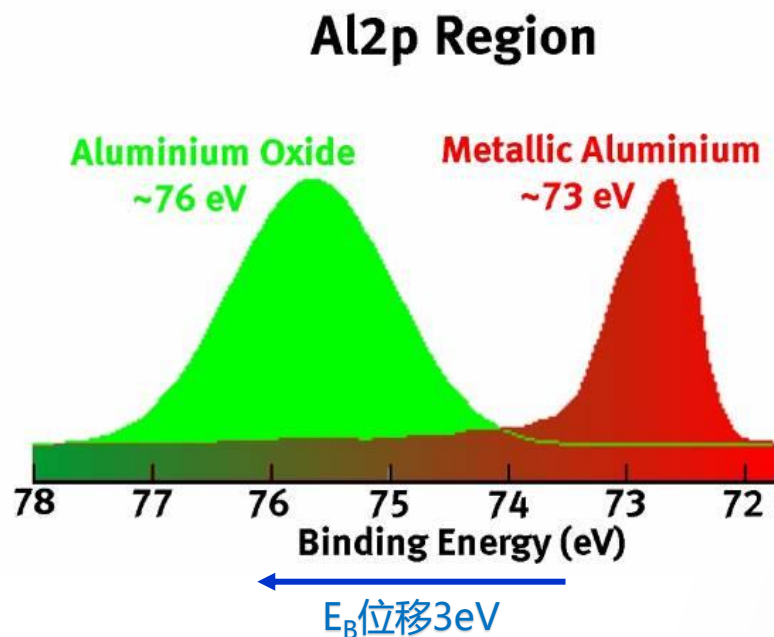
每个元素产生的谱峰在XPS谱图中被定性反映出来，通过进一步计算这些元素最强峰的谱峰面积，我们就可以得到这些元素的相对定量数据



XPS原理简介

元素价态信息

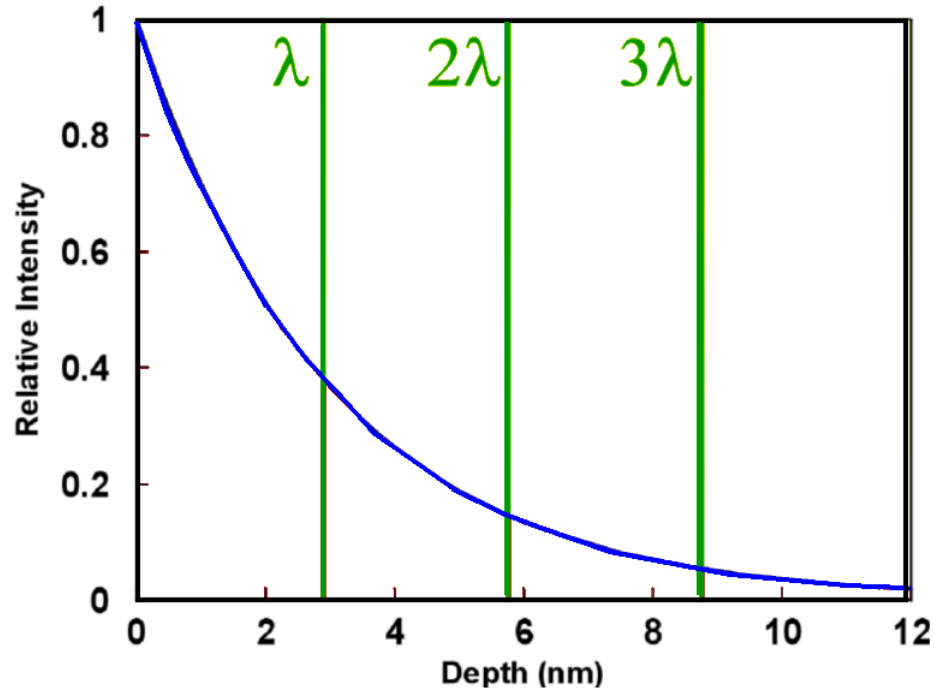
如果同一个元素处在不同的价态，由于其所处的化学环境不同（有效库仑相互作用变化），会使相同能级的结合能有差别，这种差别被我们称为化学位移（chemical shift）。通过结合能的差异，能得到元素的价态信息



Chemical state	Binding energy Al2p / eV
Al metal	72.6
Aluminosilicate	74.4
Al oxide (alumina)	74.6
Al oxide on Al foil	75.6

当光电子沿样品法线方向出射，出射光电子强度与深度关系：

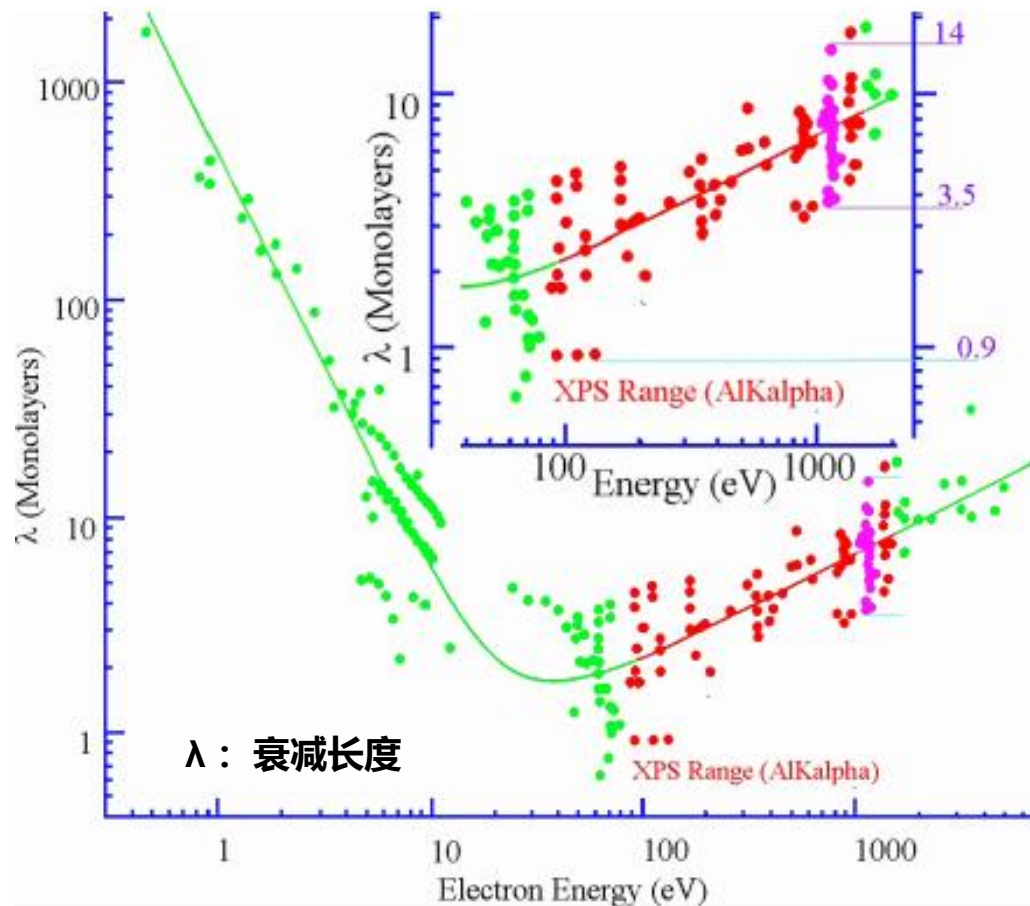
$$I = I^{\infty} \exp(-d/\lambda)$$



- 光电子强度对深度的函数
- 65% 的信号来自于 $<\lambda$
- 85% 来自 $<2\lambda$
- 95% 来自 $<3\lambda$ (典型 $\leq 9\text{nm}$)

常规XPS测试中分析深度为 $3\lambda \sim 10\text{nm}$





- XPS是一种**表面敏感**的技术手段
~30个原子层 (3λ) , 表面~10nm深度
- XPS可以定性、定量分析材料表面的元素
- XPS可以得到每种元素的价态信息

X射线光电子能谱法是一种对材料表面约10nm深度范围内的元素及元素价态进行定性、定量的方法

分析技术	检测信号	元素范围	深度分辨	携带信息
SIMS(二次离子质谱)	二次离子(团)	H-U	0.5~300nm	化学成分 化学结构
TOF-SIMS(时间飞行二次离子质谱)	二次离子(团)	H-U/有机大分子	200nm(扫描模式)	化学成分 化学结构
TEM/FE-TEM, EDX(透射/场发射透射电镜)	透射电子 X射线	Be~U(EDX)	N/A	物理结构 化学成分
SEM/FE-SEM, EDX(扫描/场发射扫描电镜)	背散射/二次电子 X射线	Be~U(EDX)	1~5μm	物理形貌 化学成分
EPMA(电子探针)	背散射/二次电子 X射线	Be~U(WDS)	1~5μm	物理形貌 化学成分
AFM/STM(原子力/扫描隧道显微镜)	原子力 隧道电流	固体表面	最上层原子	物理形貌
AES/SAM(俄歇电子谱/扫描俄歇显微镜)	俄歇电子	Li~U	2~30nm	化学组成 化学态
ESCA, XPS (化学分析用电子谱、X射线光电子谱)	光电子	Li~U	5~30nm	化学组成 化学态



表面分析技术的发展趋势

Surface analysis continues to be democratized

常规化、大众化

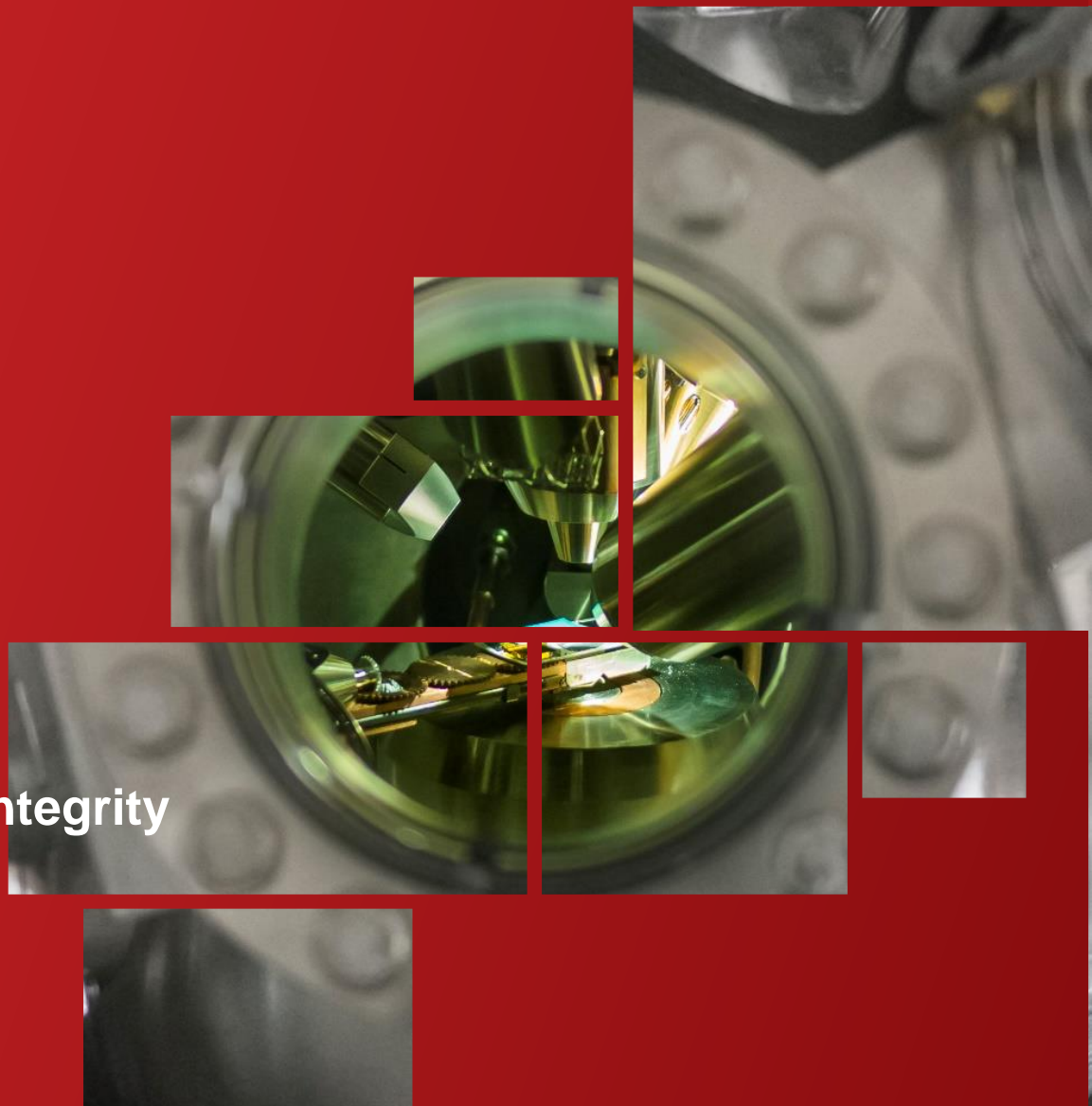
Industry is embracing surface engineering

深度应用于各种表面工程制造

Automation and intelligence are strengthening data integrity

自动化与智能化强化数据完整性

科学的核心原则——数据的可重复性以及可靠的解释和交流方法——变得至关重要



XPS表面分析技术广泛地应用于各行各业

玻璃行业

- 抗菌镀层
- 变色玻璃
- 防刮花涂层

能源电池

- OLEDs
- 燃料电池
- 锂电池

表面改性

- 表面亲水/疏水改性
- 涂层缺陷

钢铁行业

- 耐摩擦表面
- 表面防腐

航空航天

- 碳纤维改性
- 合金涂层工艺

生物医药

- 医学器件植入
- 隐形眼镜

纳米器件

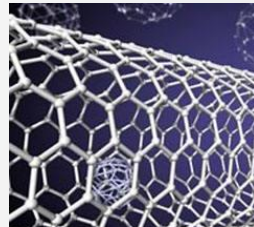
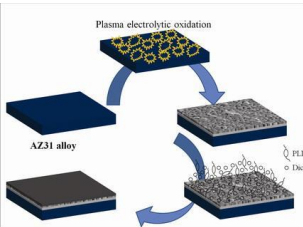
- 自组装单分子膜
- 超薄薄膜沉积

半导体

- 电极材料
- 晶片超薄薄膜
- 触摸屏
- 集成电路

地矿行业

- 矿物沉积岩
- 矿物晶体结构



案例1：XPS+价带谱用于聚合物及其共混聚合物定性、定量分析

聚合物/共混聚合物

- 因聚合物组分选择范围大能制备出具有特殊性能的新材料，共混聚合有广泛的应用
- 常见的聚乙烯（PE）和聚丙烯(PP)的共混聚合物主要应用在食品包装工业

实际问题

- 共混聚合物中不同聚合物的含量会影响共混聚合物性能

XPS解决方案

- 常规XPS测试分析共混聚合物元素及化学态信息
- XPS测试价带谱/UPS测试价带谱实现对共混聚合物定性、定量分析

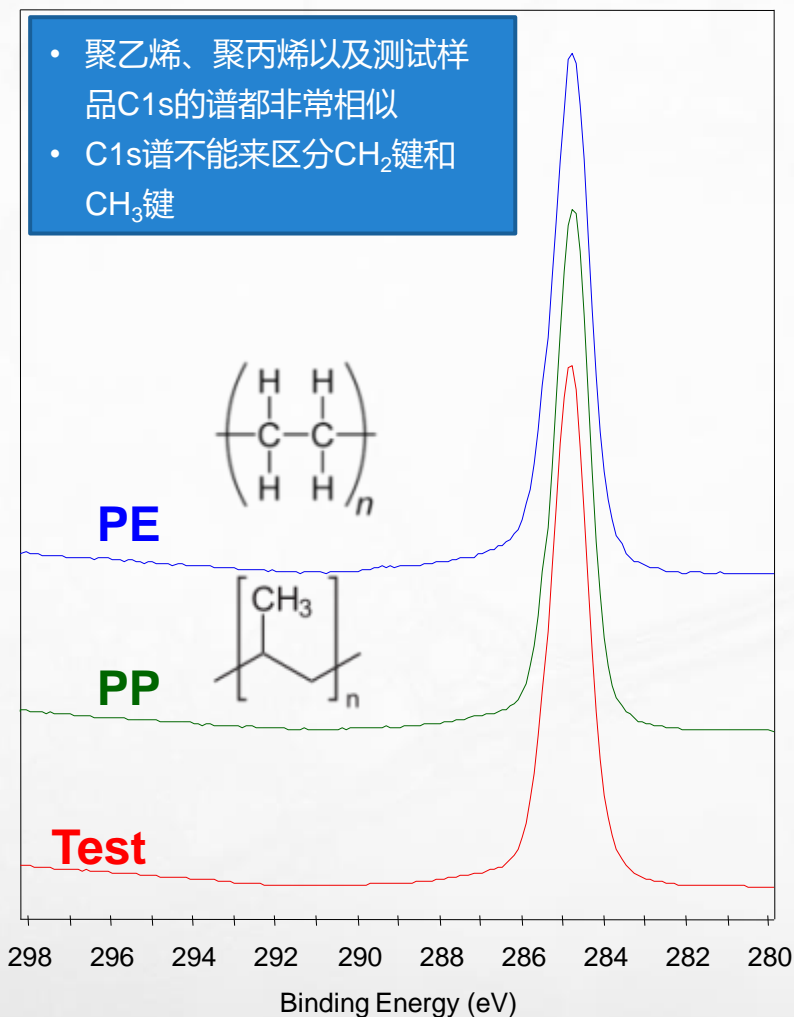


用于食物包装袋的共混聚合物材料

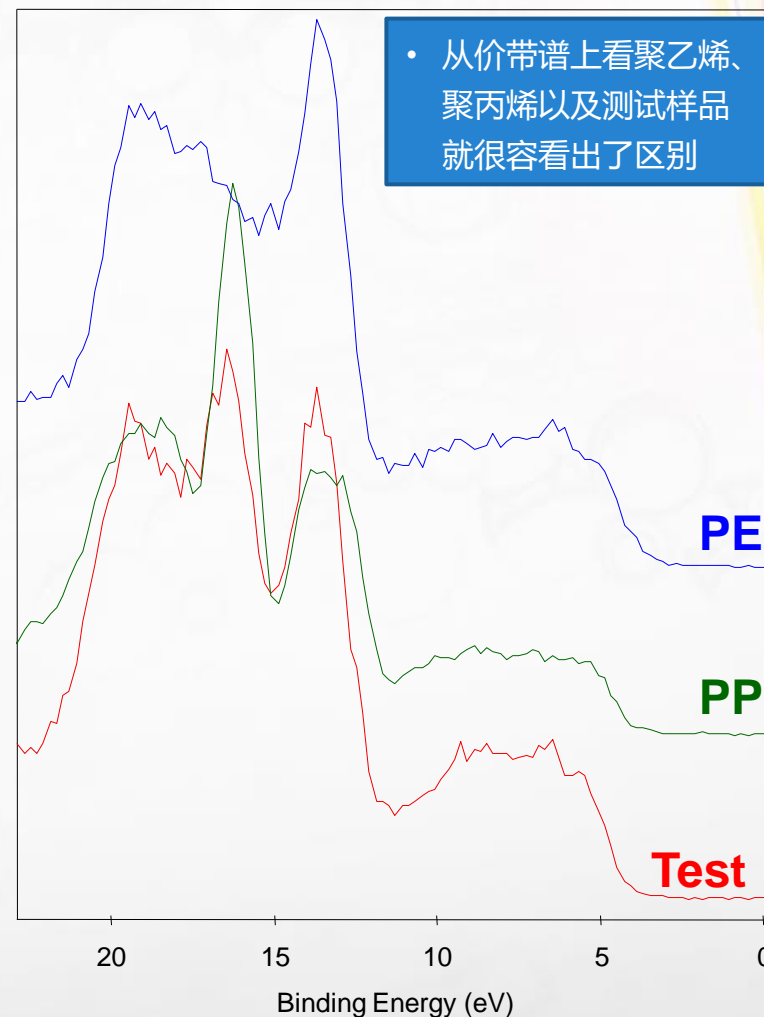
XPS+价带谱用于聚合物及其共混聚合物定性、定量分析

聚合物及其共混聚合物C1s谱图及其价带谱

C1s 谱比较



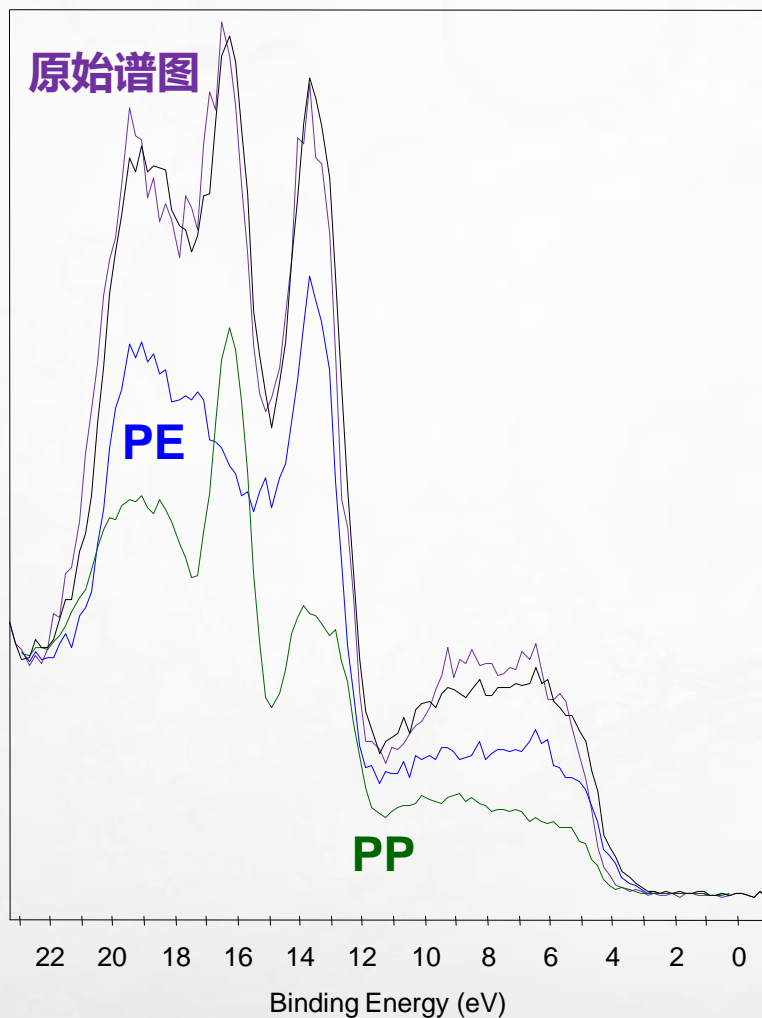
价带谱比较



XPS+价带谱用于聚合物及其共混聚合物定性、定量分析

共混聚合物价带谱图NLLSF拟合

价带拟合



- 共混聚合物样品价带谱图比较复杂，与PE、PP价带谱图都不一样。
- 将PE、PP标准谱图带入进行最小二乘法拟合（NLLSF）得到较好的拟合效果，表明测试样品是聚乙烯和聚丙烯的混合物。
- 共混聚合物中PE和PP成分的相对含量比例约为2：1

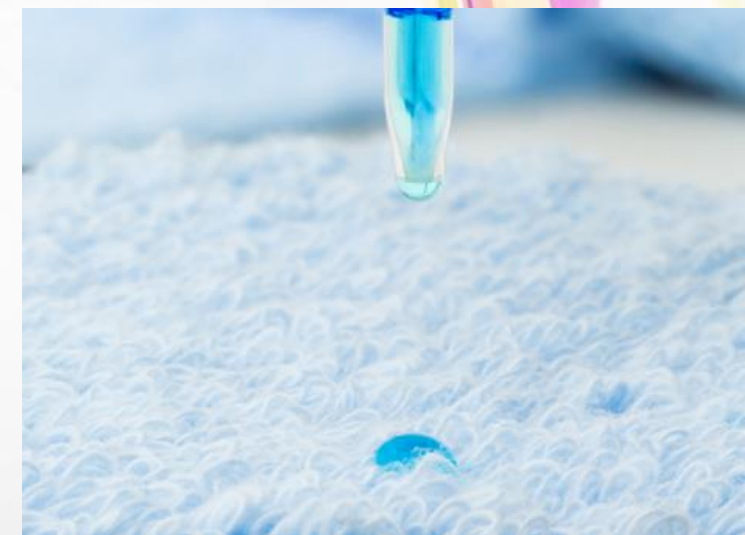
案例2: XPS用于等离子体表面改性样品的评估分析

① 等离子体表面改性样品的表面评估分析问题

等离子体表面处理手段逐渐成为表面改性的常用手段, 可以改进一系列材料的亲水/疏水性能。由于是在表面改性, 就给评估表面改性效果、研究等离子体表面改性机理、评估表面材料改性深度等方面带来难题

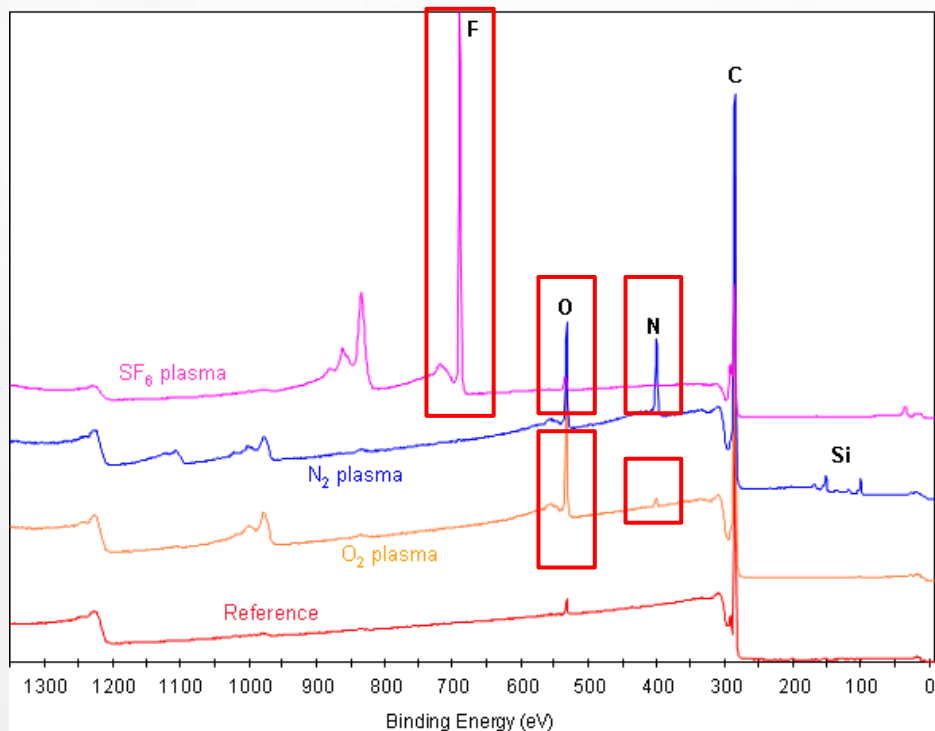
② XPS能解决等离子体表面改性样品研究过程中的什么问题

- 常规XPS可以评估等离子体表面改性聚合物涂层的效果及其机理
- 无损角分辨XPS来研究等离子体改性结果及表面改性深度



XPS用于等离子体表面改性聚苯乙烯材料 (PS) 的分析

XPS 全谱扫描 —— 样品表面元素定性、定量分析



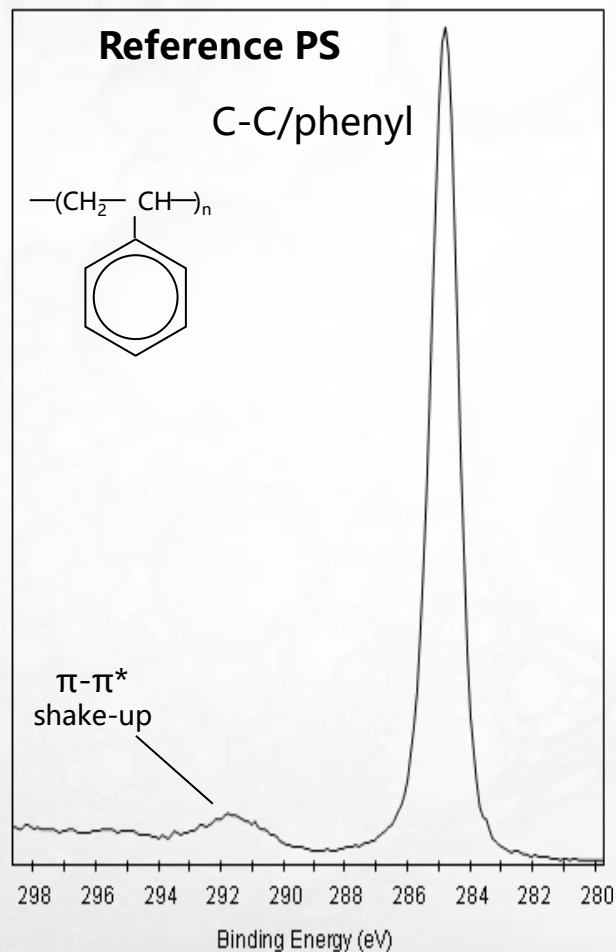
等离子体改性PS样品全谱分析可得到如下信息:

- O₂ 等离子体改性PS主要混入O以及少量的N元素
- N₂ 等离子体改性PS混入差不多等量的N、O元素;
- SF₆ 等离子体改性PS形成了强氟化的表面

	C/Atomic%	O/Atomic%	N/Atomic%	F/Atomic%	Si/Atomic%
未改性PS	99.61	0.39	/	/	/
O ₂ 等离子体表面改性PS	87.85	12.15	/	/	/
N ₂ 等离子体表面改性PS	76.91	11.84	10.11	/	1.14
SF ₆ 等离子体表面改性PS	59.37	4.96	/	35.66	/

XPS用于等离子体表面改性聚苯乙烯材料(PS)的分析

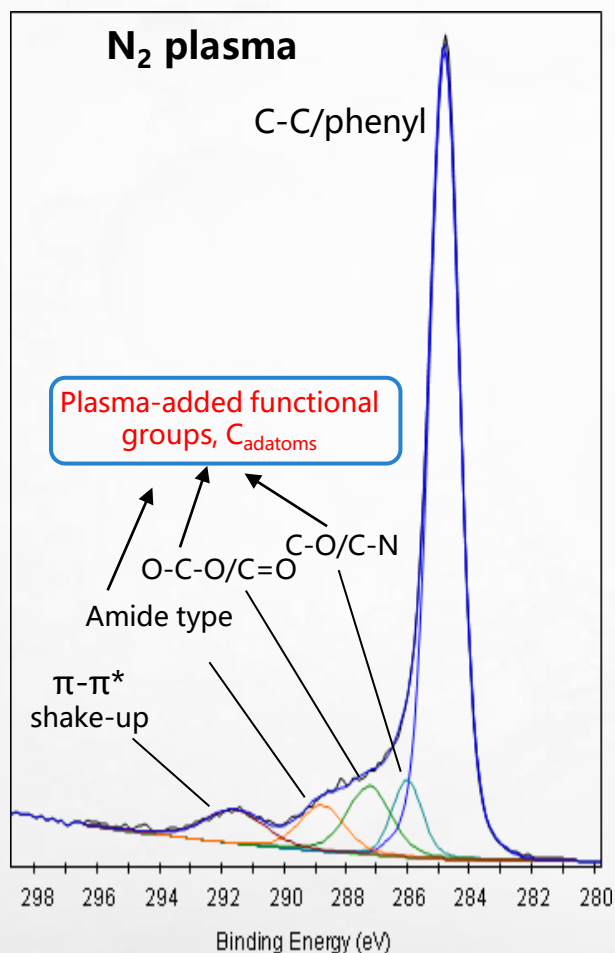
未改性PS样品高分辨窄扫C1s谱图分析



- 主峰的信号来自聚合物主链和苯环
- C1s 谱图中的 $\pi-\pi^*$ 震激峰来自苯环
 - C-C化学态不产生震激峰
 - $\pi-\pi^*$ 震激峰的存在表明有共轭结构
 - 震激峰的所占比重约为主峰的 9%

XPS用于等离子体表面改性聚苯乙烯材料(PS)的分析

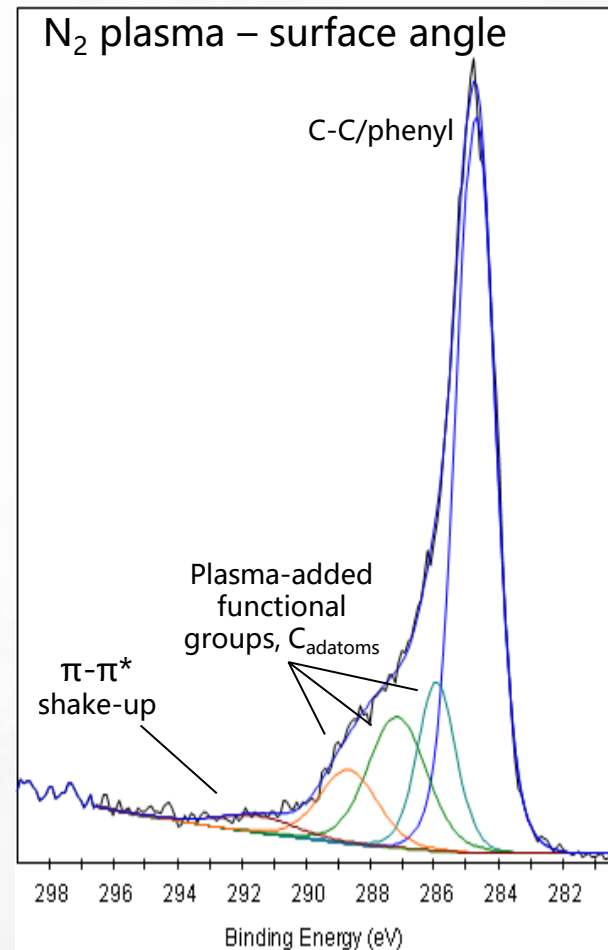
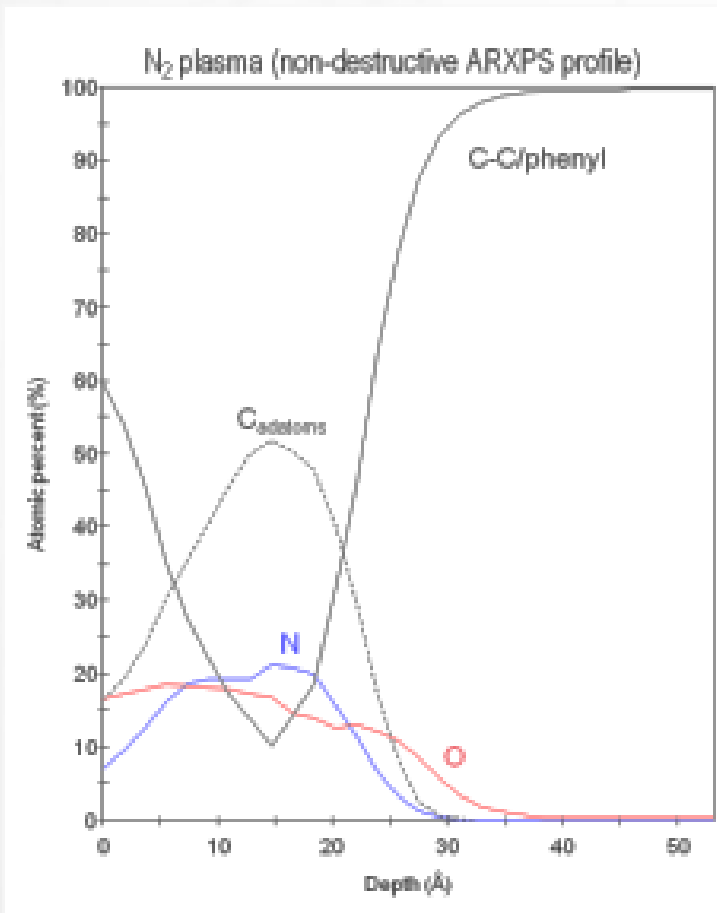
N_2 等离子体改性PS样品高分辨窄扫C1s谱图分析—研究表面改性机理



- 与未改性PS样品谱图相比, C谱图中出现新的变化, 代表有新的价态出现
- 价态分析表明 N_2 等离子体改性后, 在样品表面引入新的极性官能团, 进而使样品具有了亲水性

XPS用于等离子体表面改性聚苯乙烯材料 (PS) 的分析

N₂等离子体改性PS样品角分辨XPS测试—评估改性深度



- 在约5nm的深度以后基本都是未被改性PS，改性添加官能团主要分布在样品表面约3nm深度以内
 - 角分辨XPS直观的研究等离子改性结果及改性深度
- N₂ 等离子体改性PS样品体相敏感角度
 - 明显的 π - π^* 震激峰，表明有较多未改性PS样品
 - 改性官能团峰较弱，体相改性变弱
- N₂ 等离子体改性PS样品表面敏感角度
 - 改性官能团成分的比重明显增加
 - 在表面有更多的 C=O, C-N, C-O 等信号
 - π - π^* 震激峰比较弱

表面未被改性的苯环较少

等离子体表面改性聚苯乙烯材料(PS)的分析

• 问题

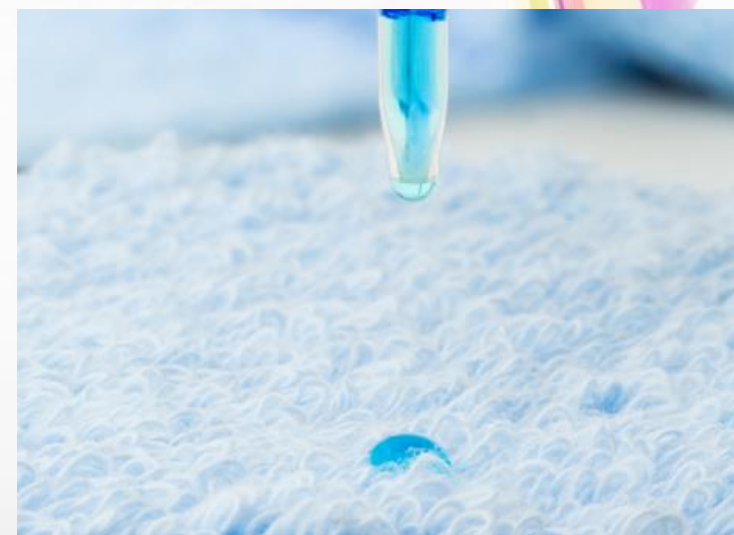
- 最新等离子体表面处理手段，可以改进一系列材料表面的亲水/疏水性能，如何对表面改性效果进行评估是一个难题

• 解决方案

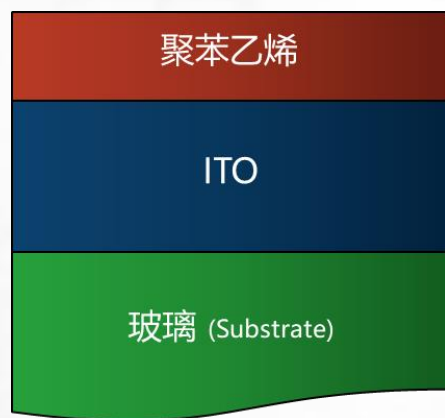
- XPS测试评估这种聚合物涂层的效果及其机理
- 深度剖析-角分辨XPS更彻底地研究等离子体改性结果及深度

• 总结

- 电子束产生的等离子体可以改性聚苯乙烯的表面而不会粗化表面
- N_2/O_2 等离子体改性将一些亲水性的N和O功能团注入了样品中
- SF_6 改性产生了一些 CF_x 官能团
- 改性主要在最表面的2.5 nm – 3 nm深度范围内



*M. Haidopoulos, M. Horgnies, F. Mirabella, J.-J. Pireaux, Plasma Process. Polym. 2008, 5, 67-75



聚苯乙烯薄膜覆在氧化铟锡/玻璃上功能材料

- 聚苯乙烯薄膜具有较好的电性能
- 介电常数为2.4 ~ 2.7, 用于高频绝缘材料
- 耐水性能优良

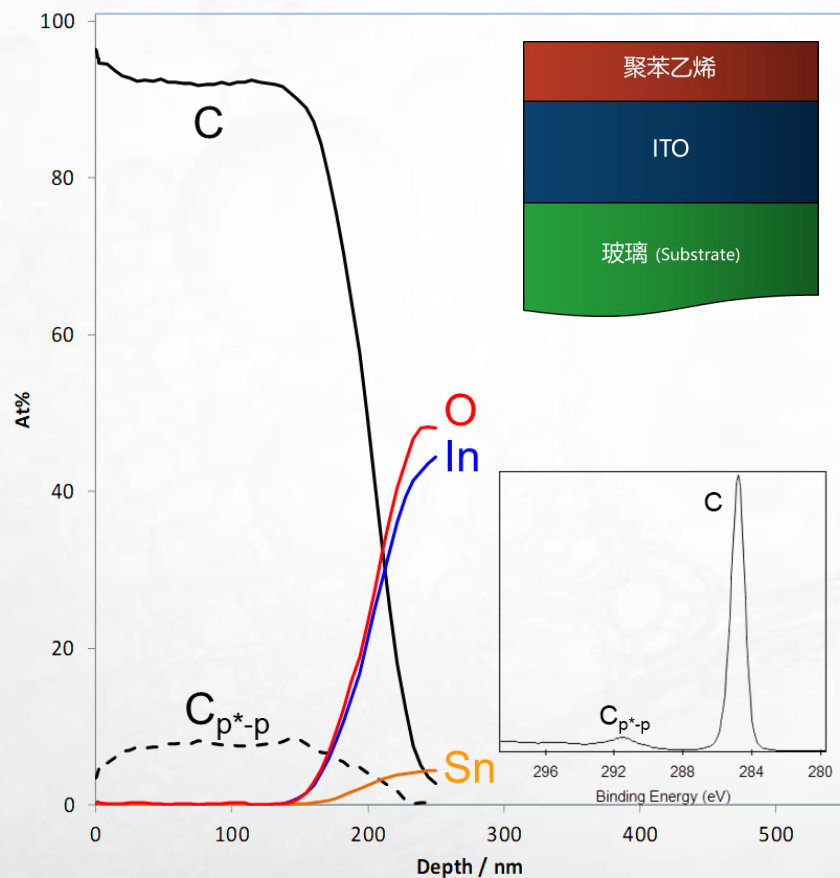
实际问题

- 研究不同层之间的元素及其化学态信息

XPS解决方案—团簇模式深度剖析+单粒子模式深度剖析

- 团簇模式离子枪深度剖析分析聚合物层化学态信息
- 单粒子模式离子枪深度剖析分析ITO和玻璃层化学态信息

同一次实验中使用团簇离子束源和单原子离子束进行溅射



团簇模式深度剖析

- 在研究聚苯乙烯层时使用团簇氙离子进行深度剖析
- 在深度刻蚀过程中C1s的卫星峰的强度（是由于苯环引起的）保持不变

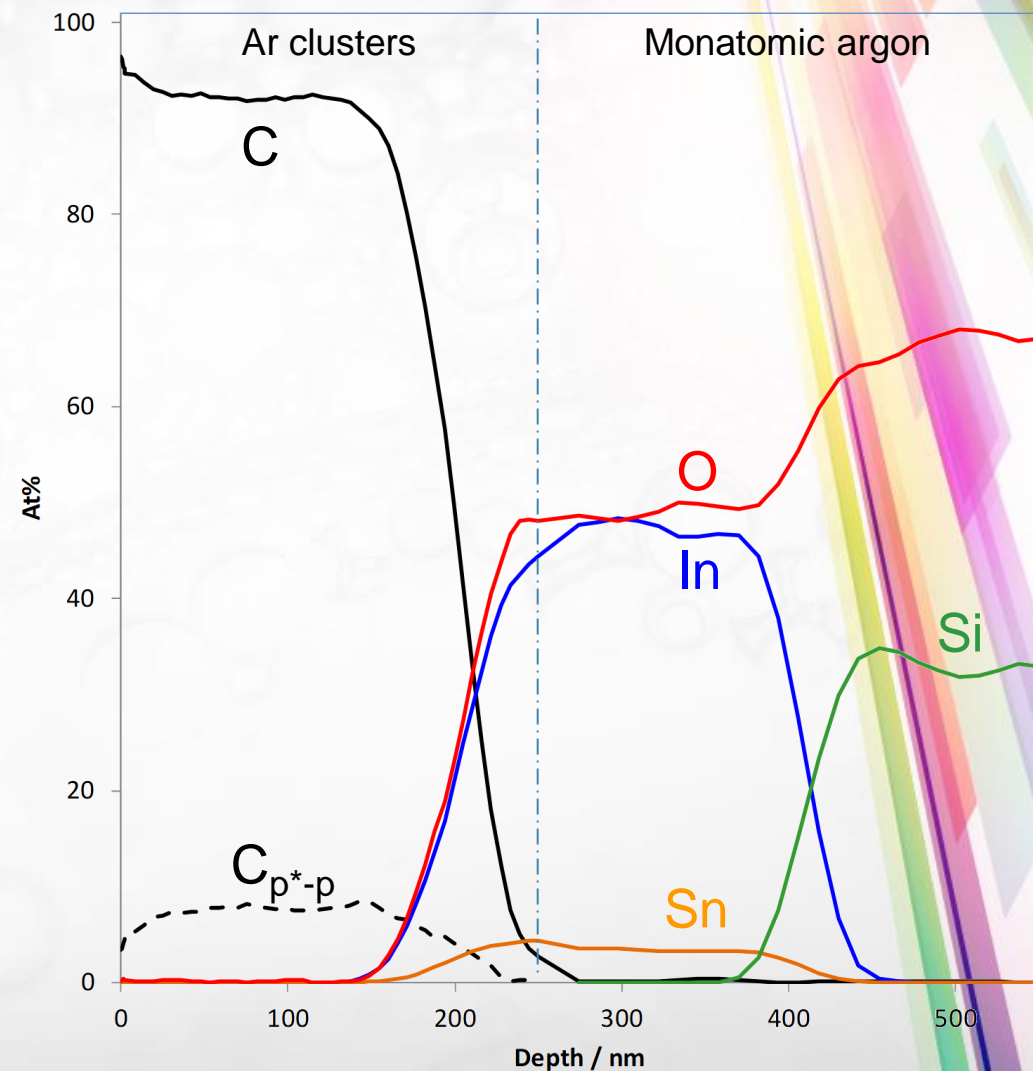
同一次实验中使用团簇离子束源和单原子离子束进行溅射

▪ 团簇模式

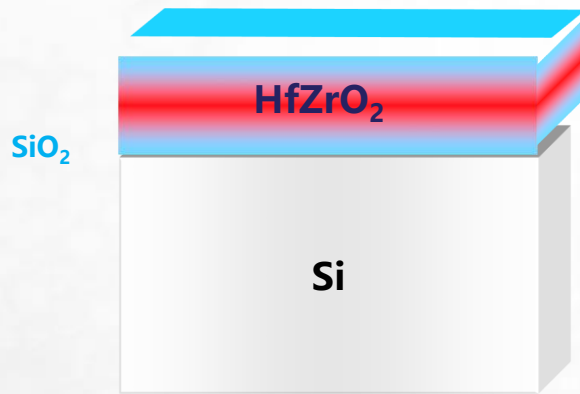
- 在研究聚苯乙烯层时使用团簇氩离子进行深度剖析
- 在深度刻蚀过程中C1s的卫星峰的强度（是由于乙烯环引起的）保持不变

▪ 单原子模式

- 在深度剖析从ITO层到玻璃的过程中使用单原子离子束模式进行溅射



案例4：XPS在HfZrO₂薄膜材料研究中的应用



HfZrO₂材料具有优良特性及广泛应用

- 高介电性质
- 中心对称晶体结构
- 被广泛用于管栅介质层、集成电路、半导体等行业

实际问题

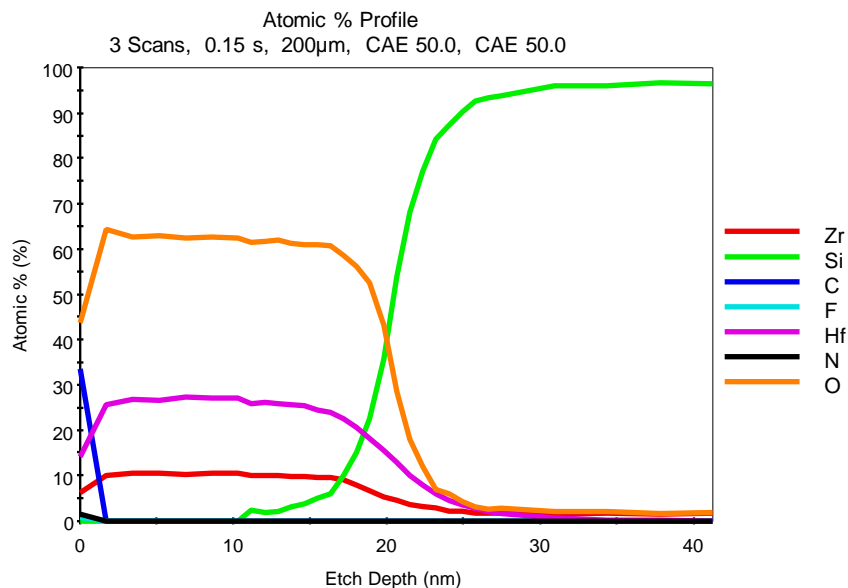
- 评估控制薄膜的成分组成和层间界面化学行为（影响器件性能）

XPS解决方案

- **常规XPS测试**可得到薄膜表面的组分信息
- **深度剖析测试**可得到样品不同层元素及其化学态随深度分布信息

不同离子枪模式测试HfZrO₂材料中元素随刻蚀深度变化示意图

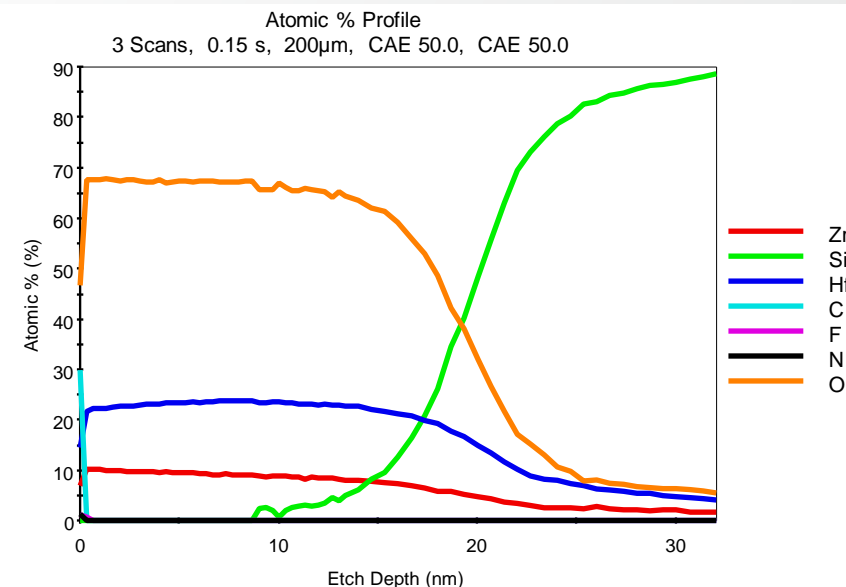
0.5Kev,Low单粒子模式



样品层结构示意图



8Kev(300Ar)+团簇模式

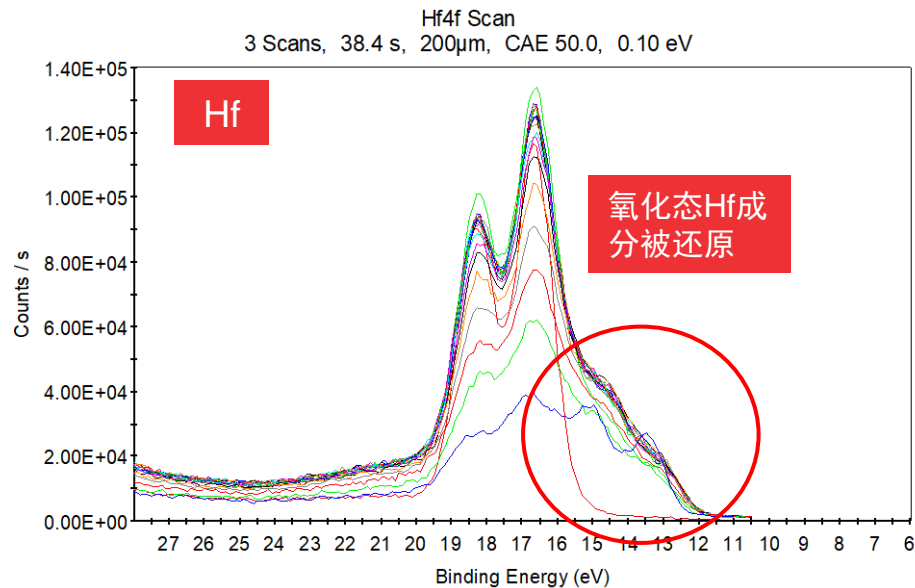


分析两种模式测试得到的深度剖析数据，随着刻蚀时间增加：

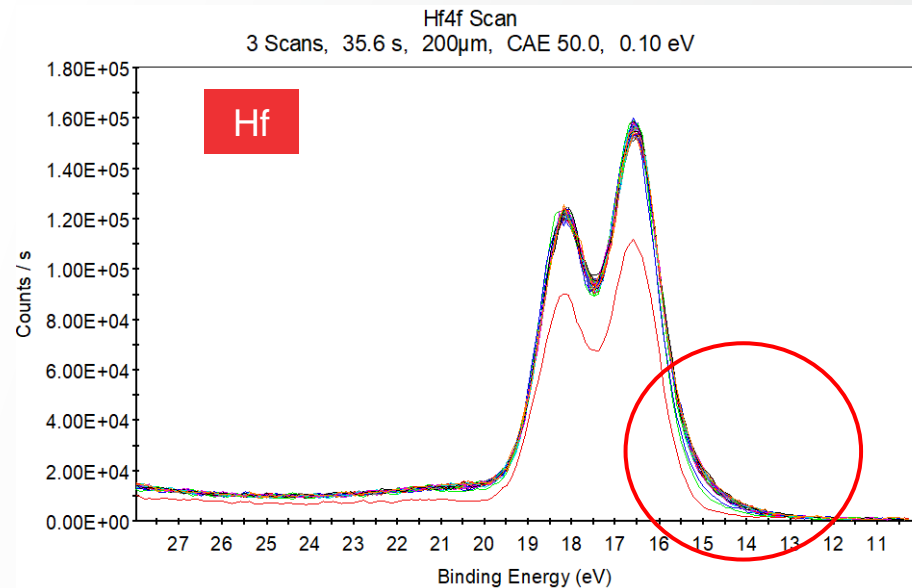
- C、F、N元素相对含量快速降低并趋于零，说明这些元素主要分布在样品表面，可能为污染成分
- Hf、Zr、O元素相对含量快速增加并趋于稳定，说明刻蚀到了Hf-Zr-O层，随着刻蚀深度增加，不同组分分布均匀；当刻蚀到Si基底层后，Hf、Zr、O元素相对含量快速降低并趋于零
- 刻蚀到Si基底层后，Si元素相对含量快速增加并趋于稳定
- 在Hf-Zr-O/Si基底交界处，有相互扩散情况存在

不同离子枪模式测试材料中Hf元素谱图比较——单粒子模式存在明显溅射还原效应

0.5Kev,Low单粒子模式



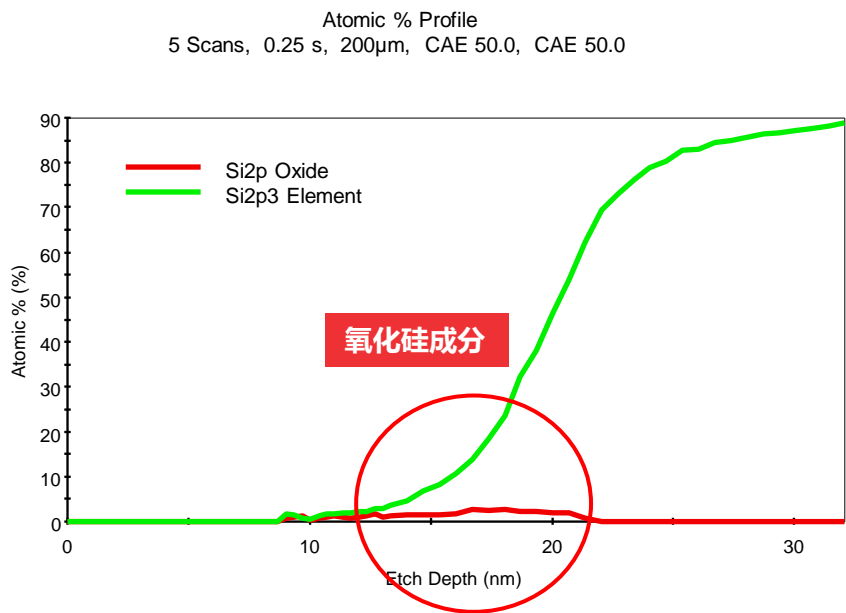
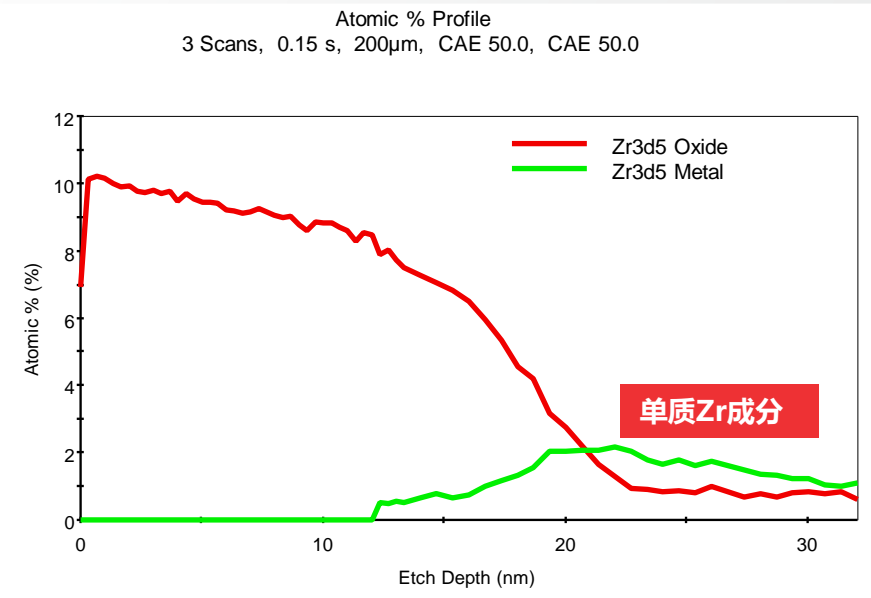
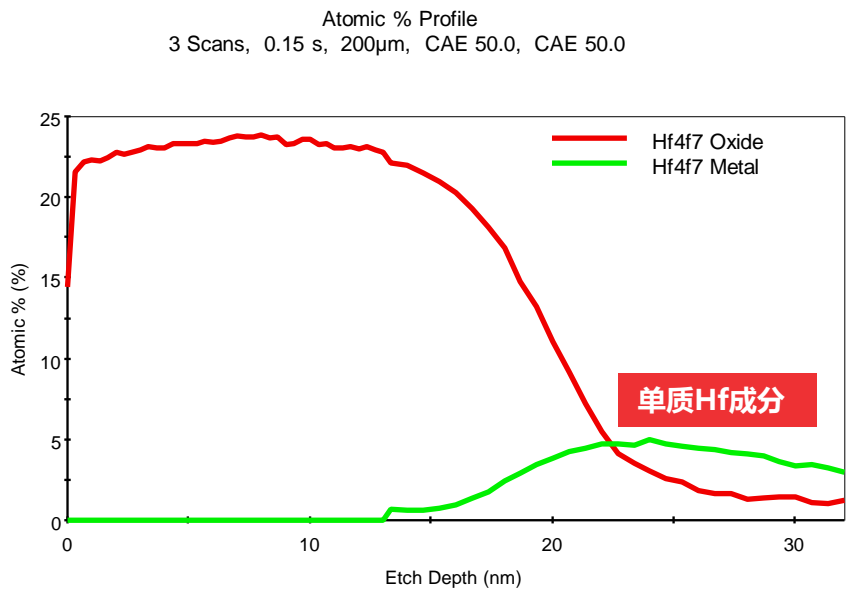
8Kev(300Ar)+团簇模式



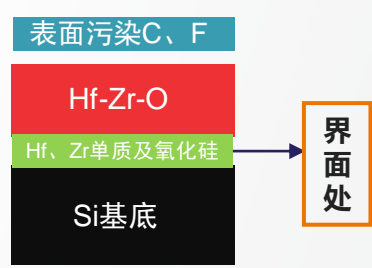
- **0.5Kev(低能量)的单粒子模式**: 随着刻蚀时间增加, 可看到Hf元素化学态发生明显变化, 氧化态Hf被不断还原, 这是由于单粒子模式刻蚀速率大, 刻蚀过程中存在择优溅射效应, 使得氧化态Hf被还原, 从而使Hf化学态发生变化。
- **8Kev(300Ar)+团簇模式**: 随着刻蚀时间增加, 可看到Hf元素化学态基本没有发生变化, 这是因为团簇模式在刻蚀过程中, 刻蚀速率小, 刻蚀更加缓和, 对样品损伤小, 不损伤样品表面化学态。

团簇模式下，可准确得到材料不同化学态随刻蚀深度变化信息

8Kev
(300Ar)⁺
团簇模式

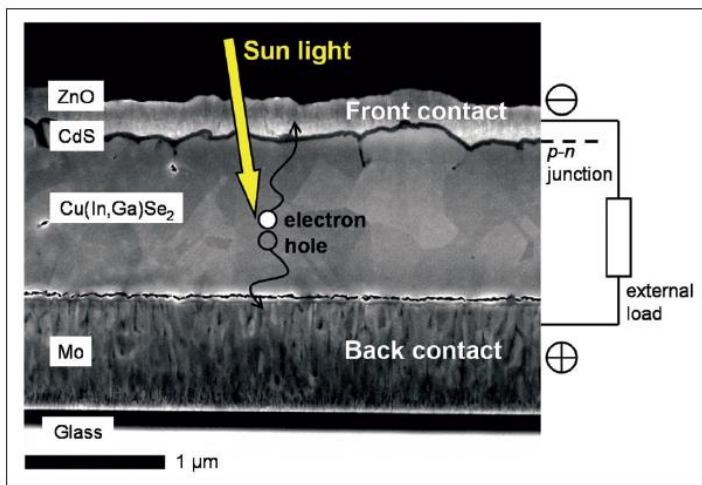
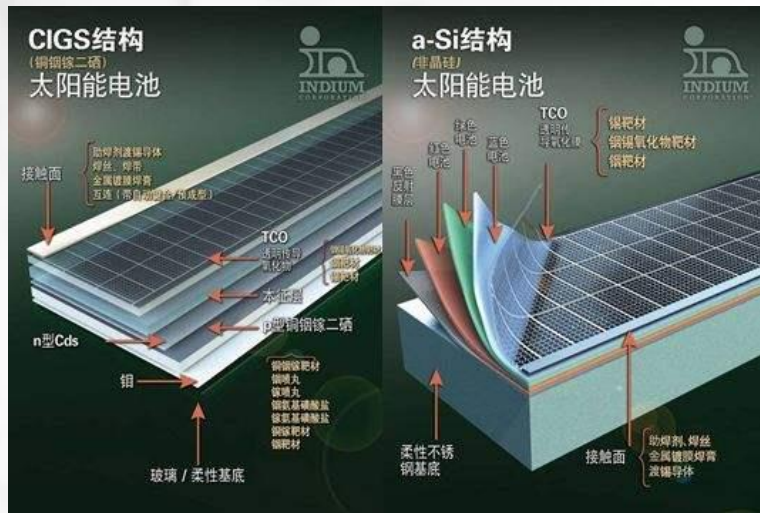


样品层结构示意图



- 通过Hf、Zr元素不同化学态随深度变化图，可看到在界面处Hf、Zr出现了单质态的成分
- 通过Si元素不同化学态随深度变化图，可看到在Hf-Zr-O/Si界面处有少量氧化态硅的成分
- 不同化学态的Hf、Zr在Hf-Zr-O/氧化硅/Si界面处存在相互扩散的情况

案例5：XPS在铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池研究中的应用



SEM of a Cu(In,Ga)Se₂ solar cell (cross-section) and its mode of operation



能源/环境应用

- Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)太阳能薄膜
 - ◆ 玻璃基底上的薄膜堆栈结构
 - ◆ Mo和ZnO层作为接触电极
 - ◆ P型CIGS薄膜与n型CdS层构成pn结
- 极佳的工作效率；相比于高厚度的Si-基太阳能电池有着更低的成本，厚度更薄



实际问题

- 控制薄膜的成分组成和层间界面化学行为（影响器件电气性能）

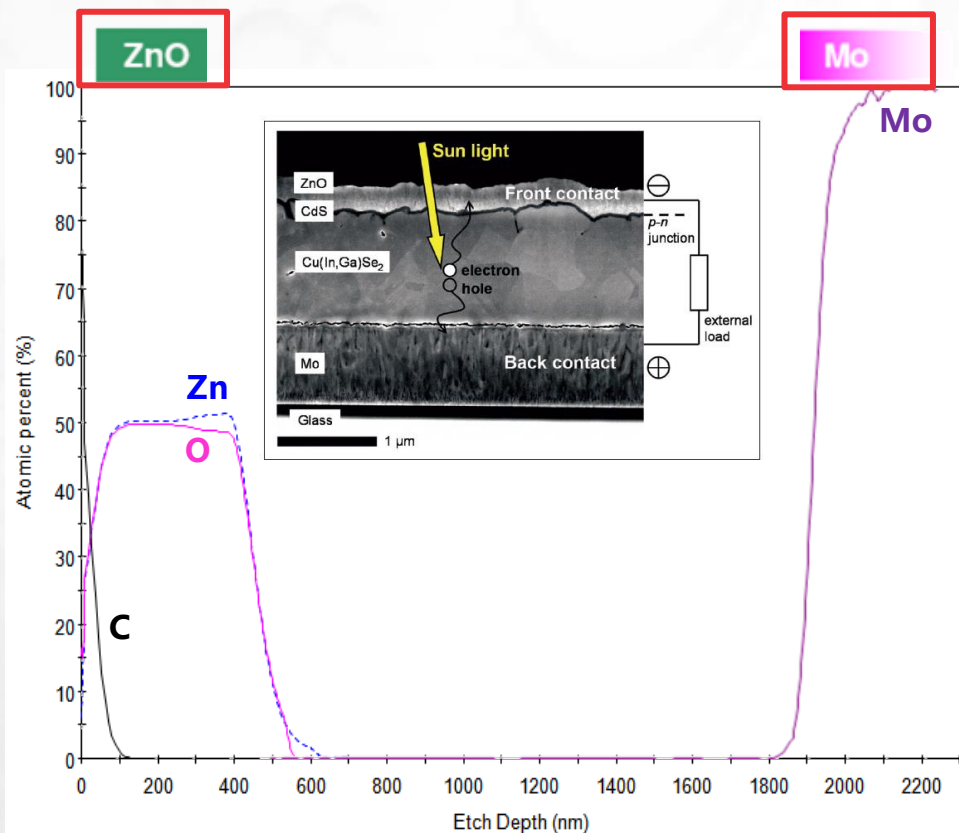


XPS解决方案

- 常规XPS测试可得到薄膜表面的组分信息
- XPS溅射深度剖析，得到元素组成深度分布信息、鉴别层内元素化学态梯度分布、研究界面处的化学信息

CIGS薄膜太阳能电池Depth Profile测试结果分析

ZnO层和Mo层构成的接触电极层



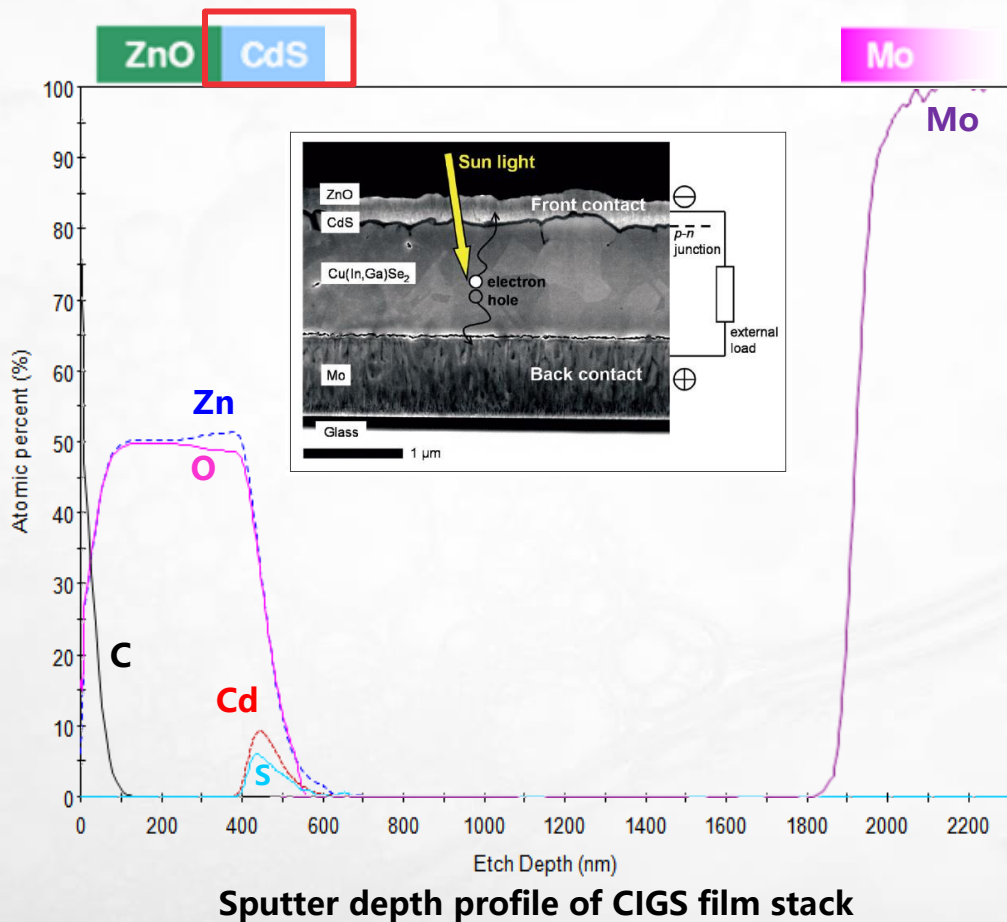
Sputter depth profile of CIGS film stack



- ZnO接触电极层前半层, Zn:O相对含量比例接近1:1
- ZnO接触电极层后半层, O的相对含量些许降低, 这是为什么呢?
- 随着刻蚀到Mo接触电极层, 可看到Mo元素相对含量明显增加

CIGS薄膜太阳能电池Depth Profile测试结果分析

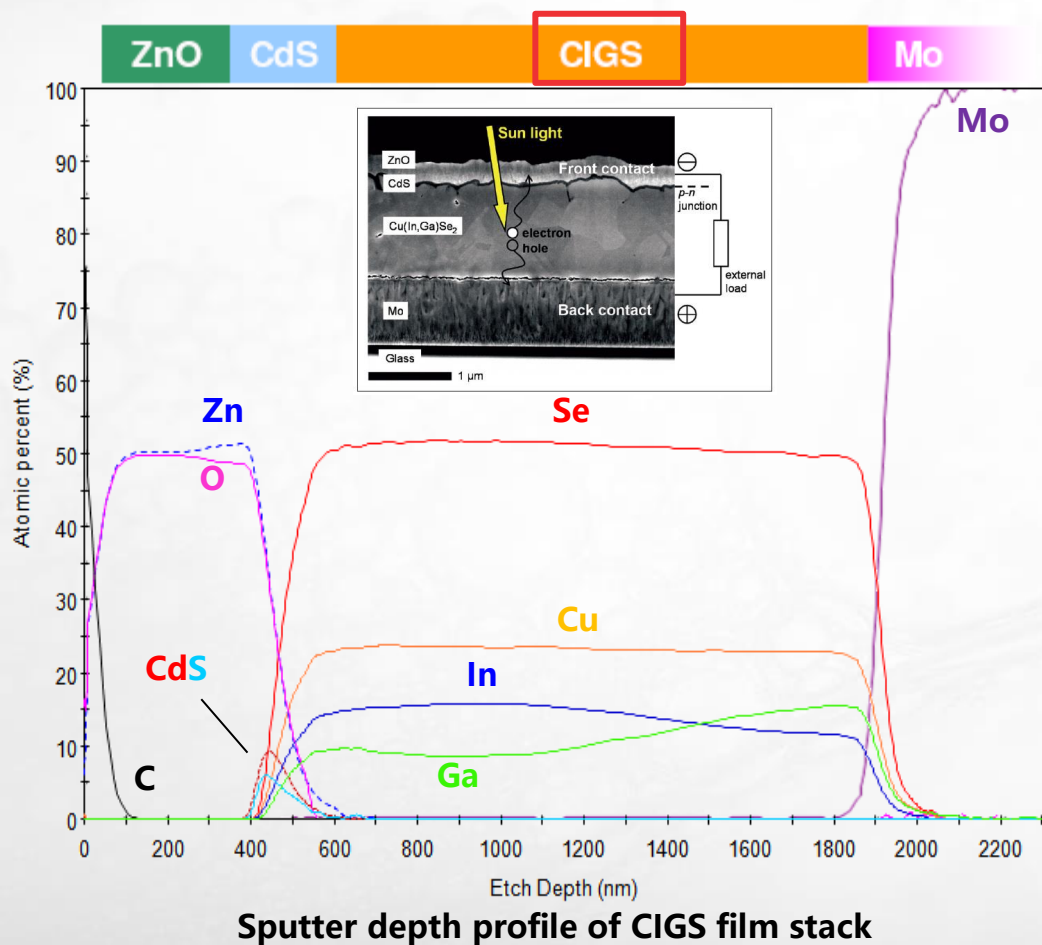
n型CdS层



- Cd/S元素出现说明刻蚀到n型CdS缓冲层，可看到此层较薄。
- ZnO接触电极层后半层，O的相对含量些许降低，这是为什么呢？—ZnO和CdS的相互作用导致后半层ZnO的比例发生变化，这个变化可能会影响器件的性能

CIGS薄膜太阳能电池Depth Profile测试结果分析

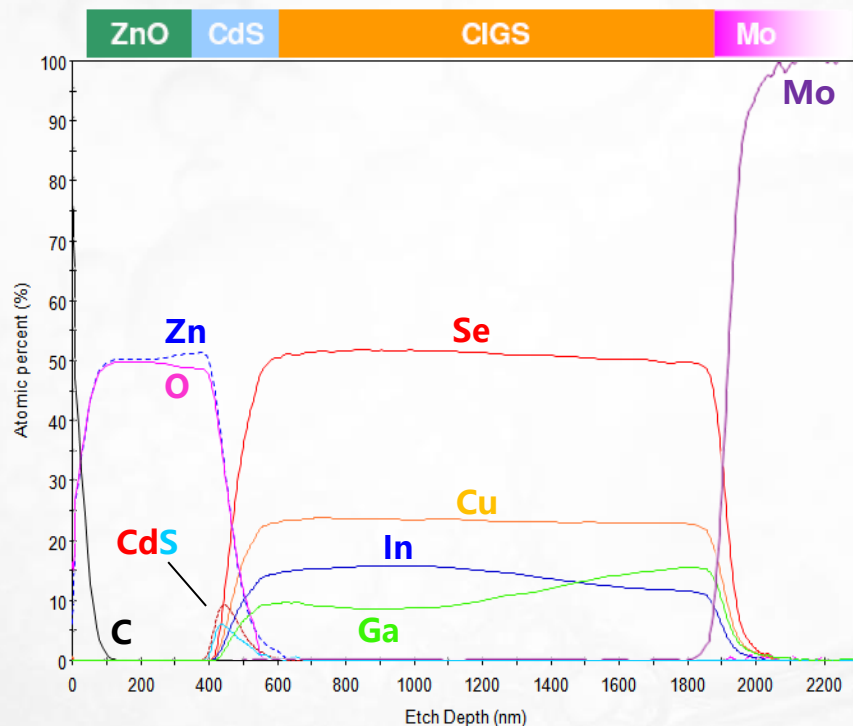
太阳能吸收层—p型CIGS层



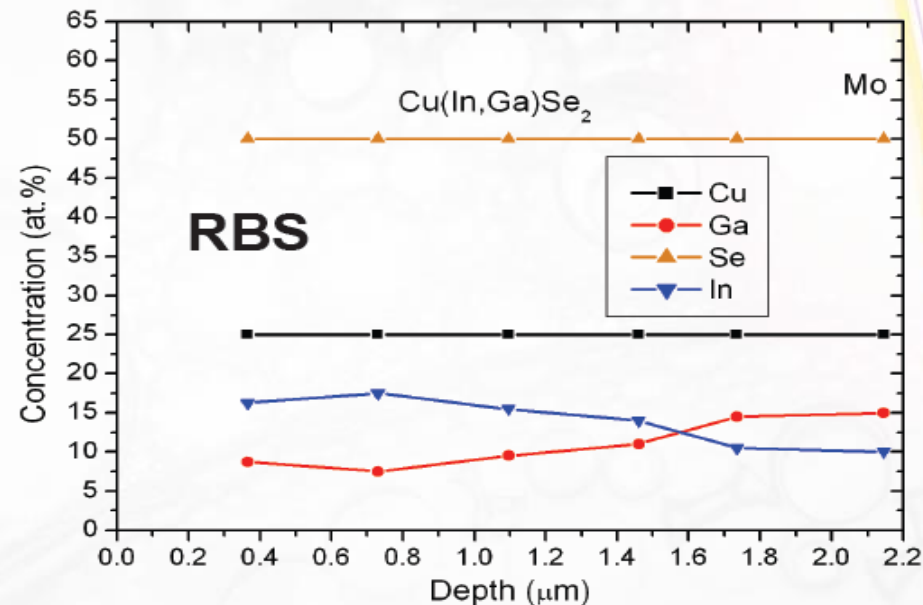
- 可清楚得看到CIGS层内的Cu/In/Ga/Se相对含量信息
- 样品中Ga、In组分随深度发生了梯度变化，这可能对器件性能有较大影响，同时影响器件的带隙

CIGS薄膜太阳能电池Depth Profile测试结果分析

太阳能吸收层p型CIGS层厚度估算



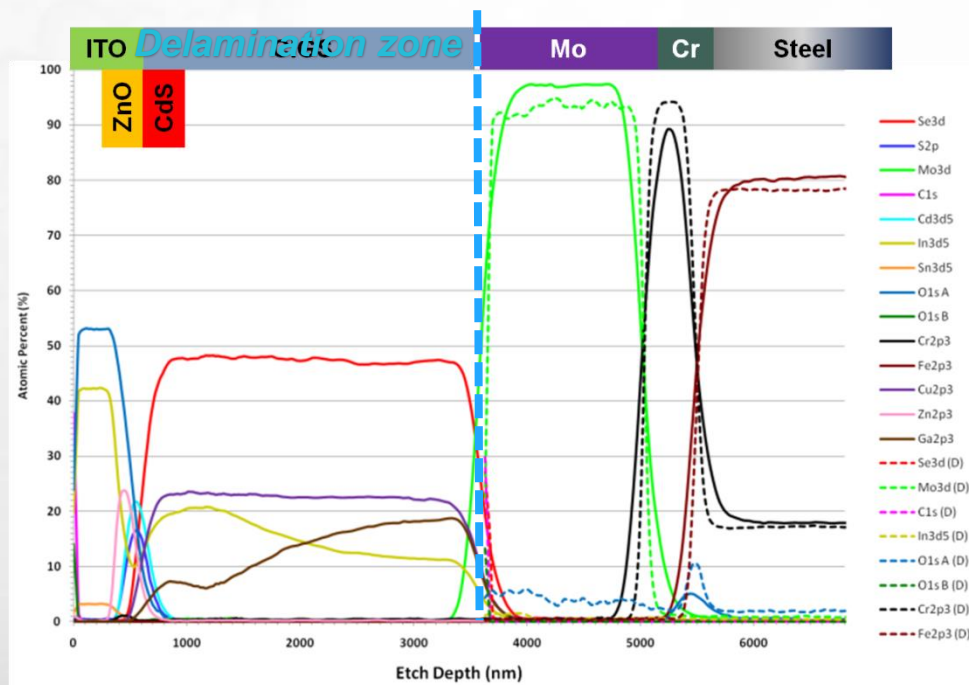
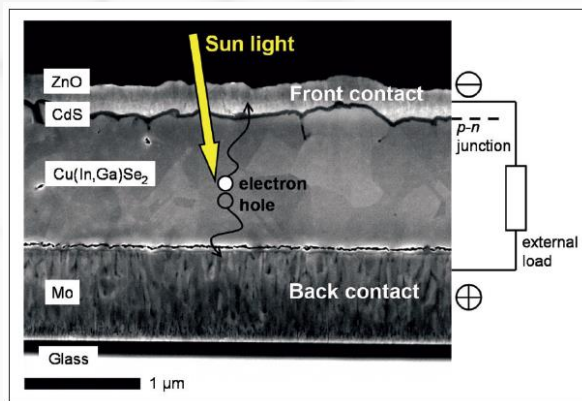
Sputter depth profile of CIGS film stack



Rutherford BackScatter profile of CIGS film stack

- XPS测试的各元素相对含量随深度变化的结果和卢瑟福背散射（RBS）测试得到的结果符合较好
- Depth Profile 测试结果表明CIGS层的深度大约为 1.6 μm ，也与RBS测试结果符合

小结：XPS可很好的完成对太阳能电池产品质量评估和失效分析



❓ | 实际问题

- CIGS太阳能电池质量评估
- CIGS太阳能电池器件断裂故障，分析断裂界面故障原因
- 控制薄膜的成分组成和层间界面化学，以调控器件的光电转换性能



解决方案—常规XPS测试+Depth Profile

- 元素组成深度分布信息
- 鉴别层内元素化学态梯度分布
- 研究界面处的化学信息



小结

- 对比质量好坏的样品数据进行比较，确定故障发生位置，分析失效故障原因
- XPS数据表明太阳能电池的故障可能发生在CIGS吸收层与钼基质附着处

案例6: XPS在钙钛矿太阳能电池研究中的应用



能源/环境应用

- 清洁、环保、性能优异、成本低廉、能量转化效率高, 商业价值巨大



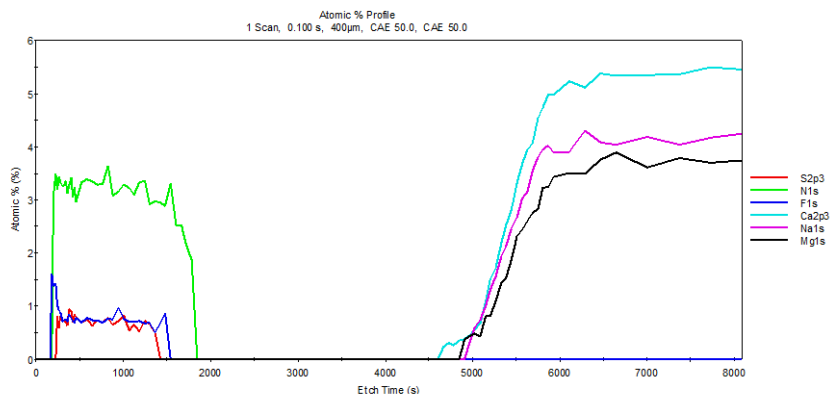
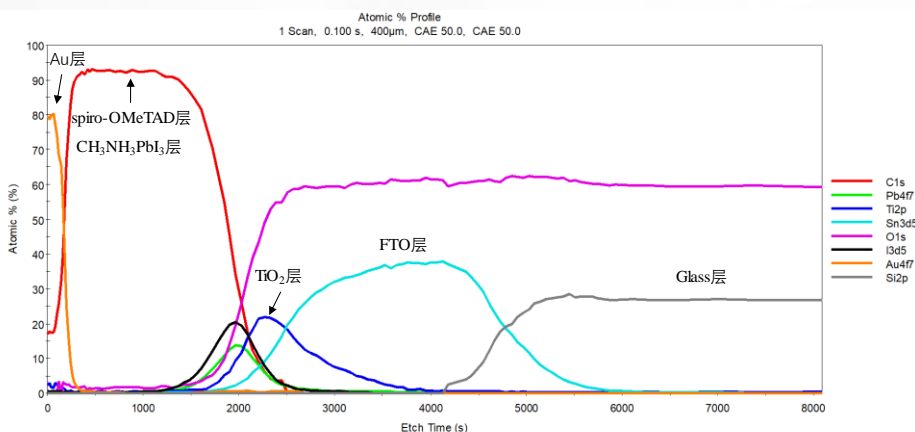
实际问题

- 控制薄膜的成分组成和层间界面化学行为 (影响器件电气性能)

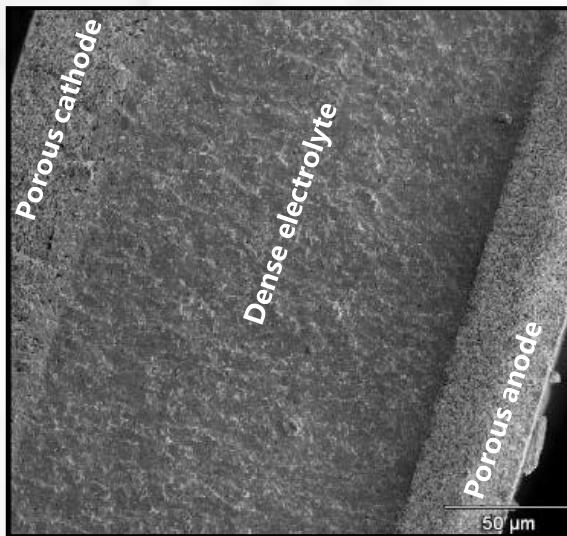


XPS解决方案

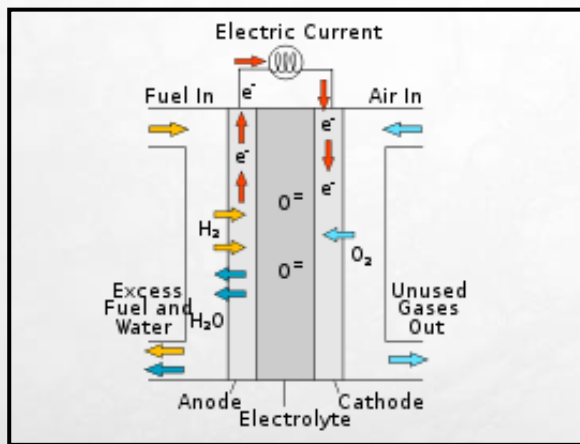
- 常规XPS测试可得到薄膜表面的组分信息
- XPS溅射深度剖析, 得到元素组成深度分布信息、鉴别层内元素化学态梯度分布、研究界面处的化学信息



案例7: XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用



Electron image of SOFC cross-section



Operating concept of a SOFC (from www.seca.doe.gov)



能源/环境应用

- 燃料到电能^的电化学能量转化, 效率高, 燃料灵活, 低成本, 低污染, 稳定
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 是比较适合的阴极材料
 - 器件效率和阴极表面的氧化还原反应催化活性有很大关系
 - 催化活性受材料表面性质决定, 元素、化学价态组成 (e.g. La:Sr 比例)



实际问题

- 怎么来评估SOFC材料表界面的情况
- SOFC需要在比较高的温度才能工作, 热循环过程或高温是怎么改变器件涂层的表面性质, 进而影响器件性能



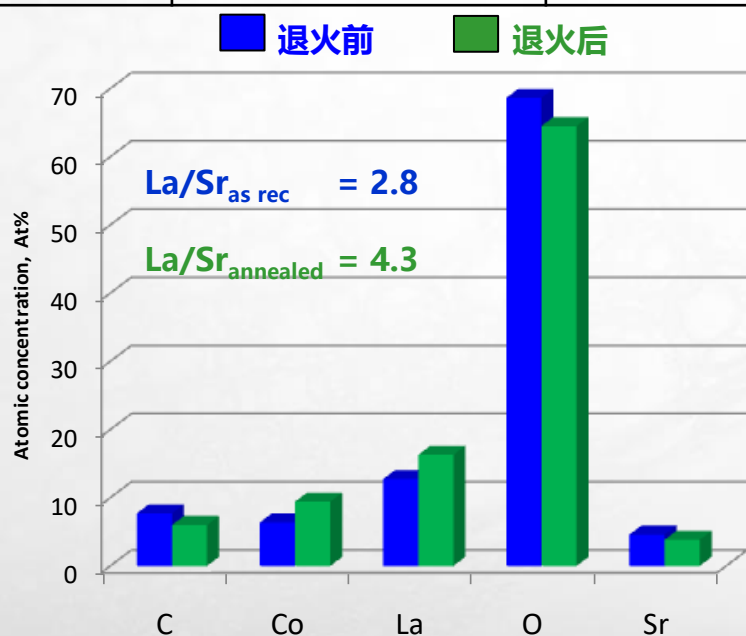
XPS解决方案——常规XPS+ARXPS+Depth Profile

- 常规XPS测试分析高温退火前后电池表面的元素/化学价态信息
- ARXPS测试得到样品表面约10nm以内元素随深度分布信息
- Depth Profile测试得到不同层结构, 层间界面信息及其变化机理

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

常规XPS测试对阴极材料表面相对定量分析

元素	阴极材料表面元素相对含量/Atomic%	
	退火前	退火后
La	12.76	16.31
Sr	4.56	3.79
La/Sr	2.8	4.3
Co	6.38	9.42
O	68.63	64.49
C	7.67	5.99

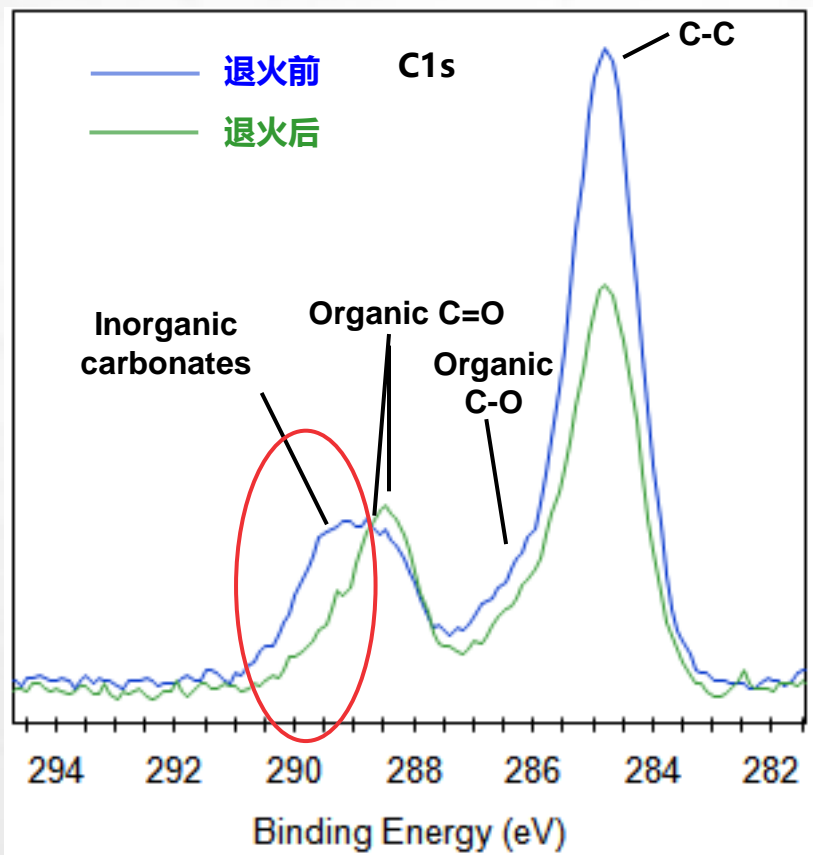


Elemental quantification of top surface of layer

高温退火前后阴极材料表面元素组成发生改变

- 退火后Co元素相对含量有所增加。说明高温使阴极材料表面Co元素组分发生变化。
- 退火后La元素相对含量有所增加，Sr元素相对含量变化不大。这说明高温使阴极材料表面La元素组分发生变化，而Sr元素组分变化不大。La/Sr 比例在退火后发生明显变化后。
- O、C元素相对含量有所降低。这说明高温使阴极材料表面O、C元素组分发生变化。

常规XPS测试对阴极材料价态分析-C元素

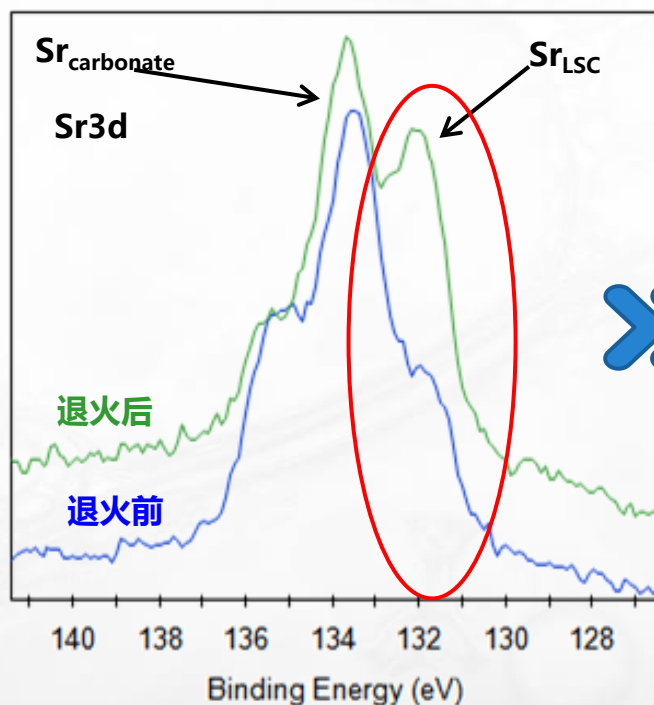
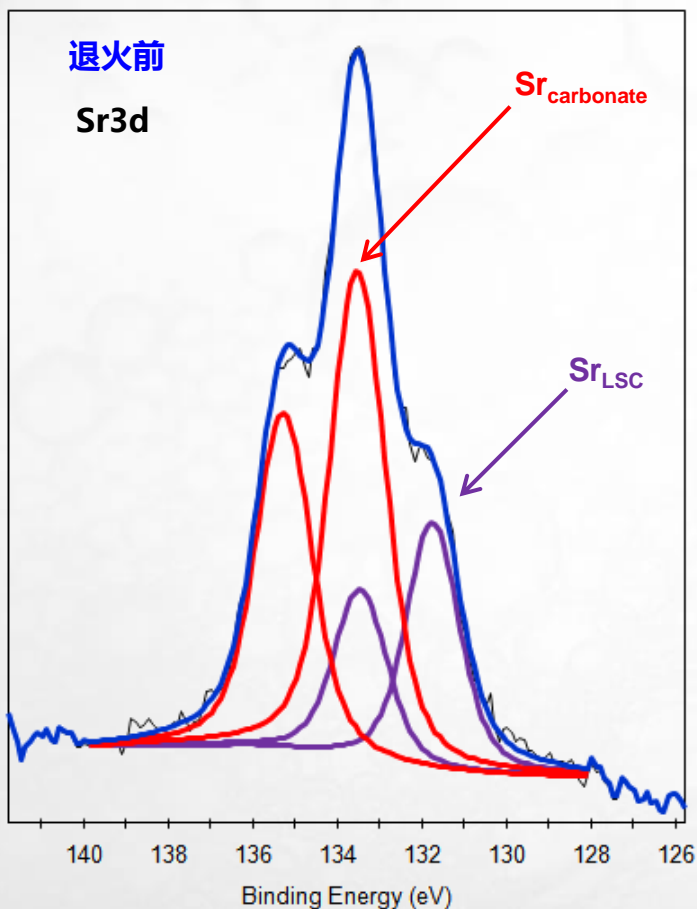


退火前后C元素的化学态发生较大变化

- 碳酸盐的存在会影响 O^{2-} 的传输。退火后, 无机碳酸盐成分明显减少。
- C-C、C-O、C=O形式的C主要是由于阴极材料表面与空气接触而吸附的污染碳成分。退火后, 由于高温能使材料表面吸附污染碳脱吸附, 从而使污染碳成分降低。

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

常规XPS测试对阴极材料价态分析-Sr元素

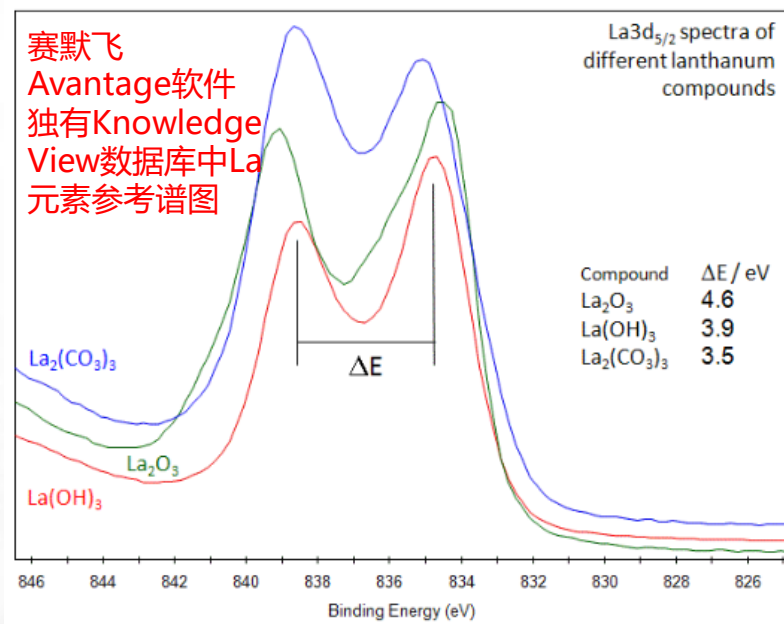
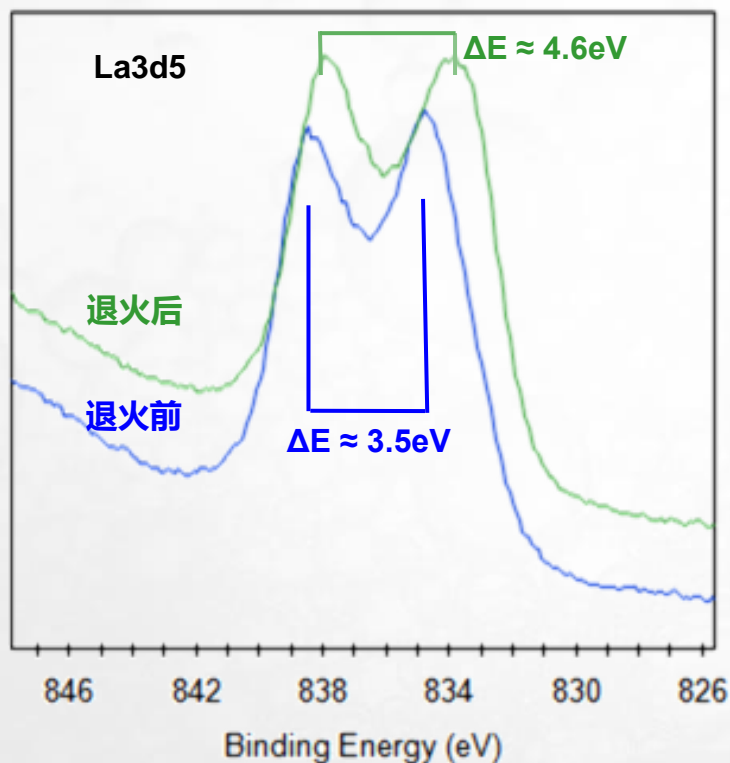


退火前后Sr元素化学态发生较大变化。

- 退火前，阴极材料表面存在两种价态，分别为 $SrCO_3$ 和 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ，其中 $SrCO_3$ 成分占主导。
- 退火后，阴极材料表面 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 成分明显增加， $SrCO_3$ 成分相对减少。这也与C谱图中无机碳酸盐变化趋势一致。

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

常规XPS测试对阴极材料价态分析-La元素

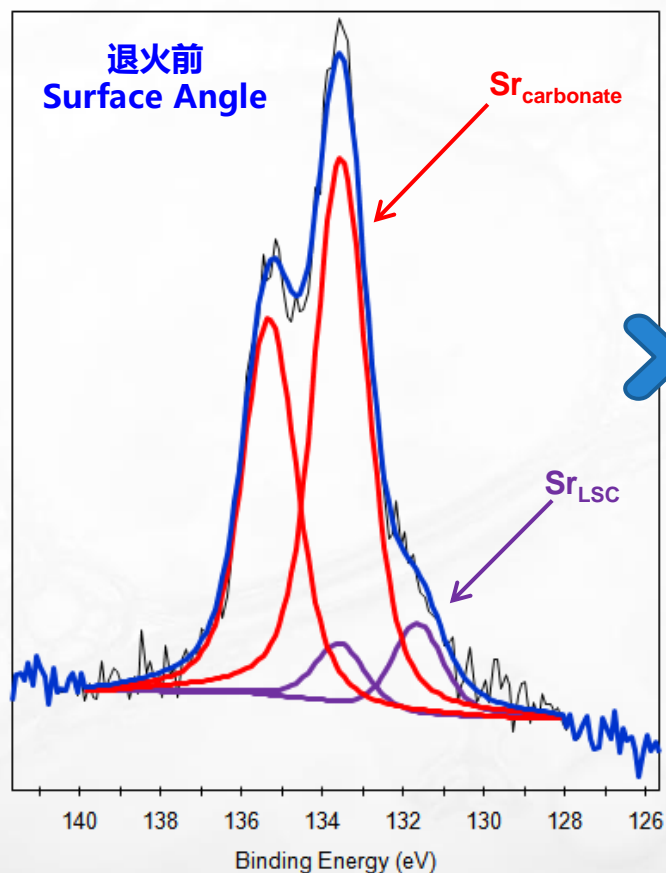
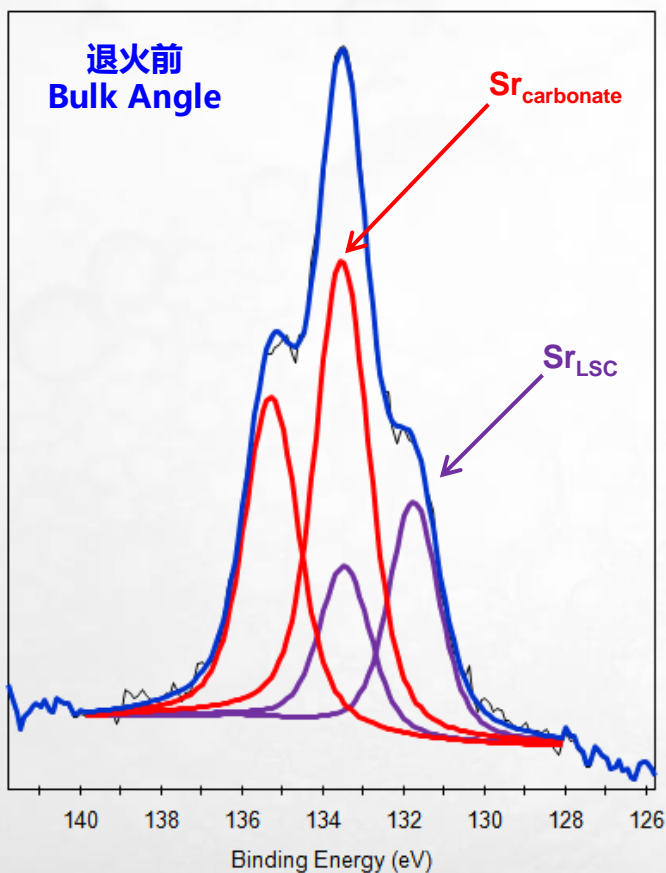


退火前后La元素化学态发生明显变化。

- 退火前，阴极材料表面La元素多重分裂峰裂距 $\Delta E \approx 3.5\text{eV}$ ，结合参考谱图中 ΔE 值，可判断La元素主要以La₂(CO₃)₂的形式存在。
- 退火后，阴极材料表面La元素多重分裂峰裂距 $\Delta E \approx 4.6\text{eV}$ ，结合参考谱图中 ΔE 值和峰形，可判断La元素以混合价态形式存在，其中La₂O₃成分占主导，同时含少量La₂(CO₃)₂成分。

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

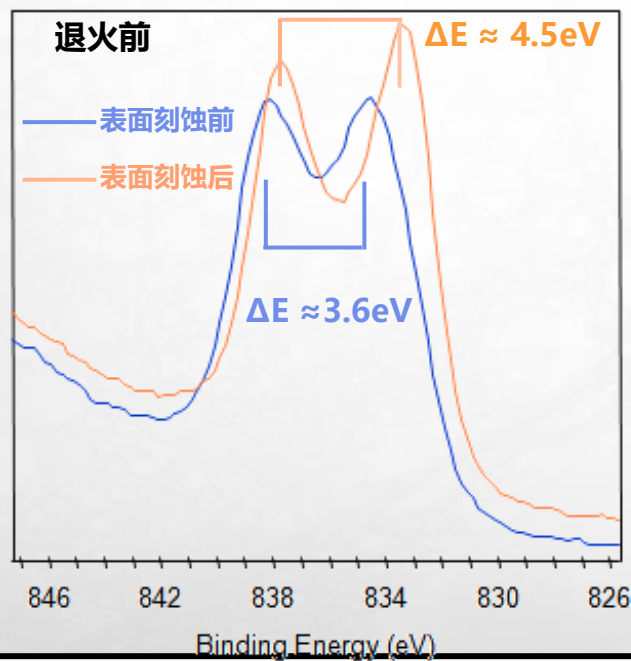
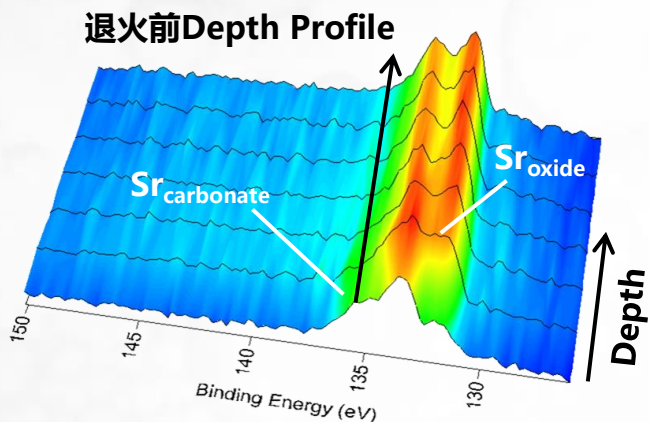
无损ARXPS对阴极材料表面测试结果分析



材料表面10nm深度内，不同形式Sr元素的组分差异较大

- 本体敏感角度 Sr_{LSC} 组分相对较多；表面敏感角度Sr元素谱图中 Sr_{LSC} 组分明显减少。
- 说明不同价态Sr元素在阴极材料表面分布不均匀，碳酸盐形式的Sr主要分布在阴极材料表面。

样品表面碳酸盐分布探究

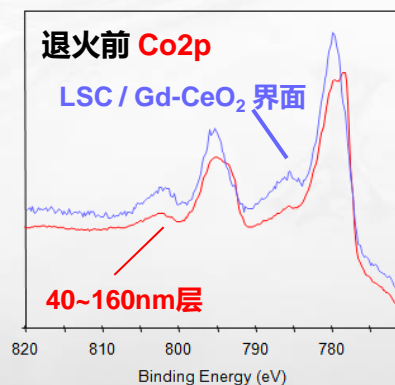
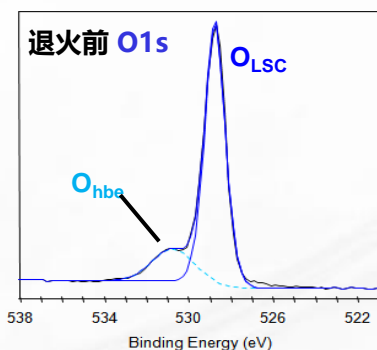
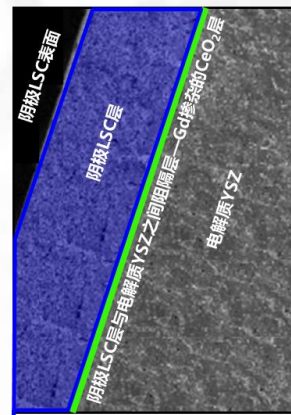
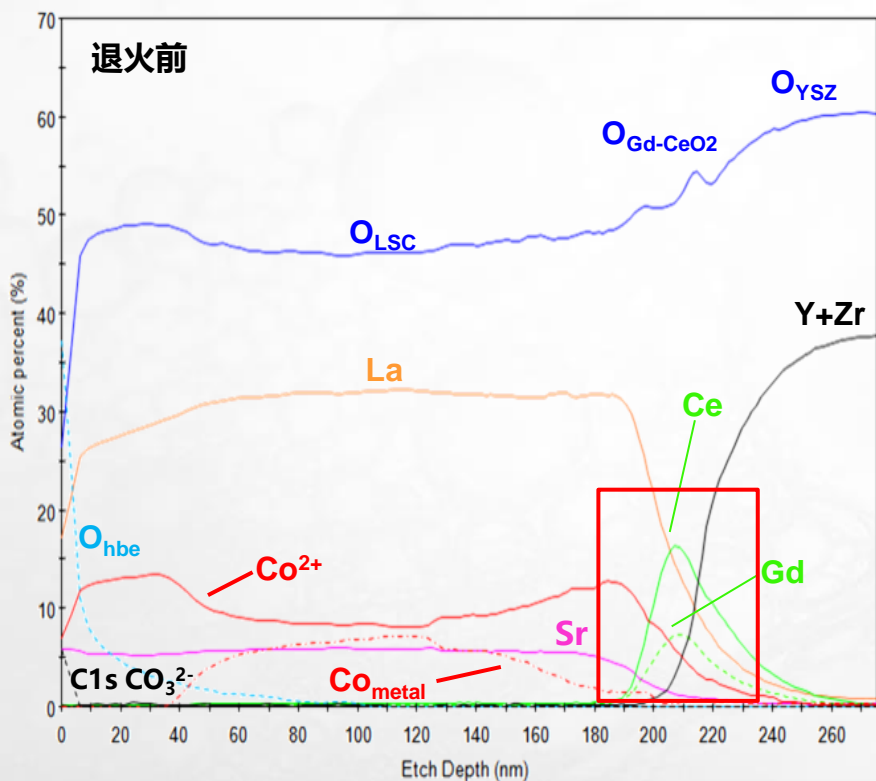


深度剖析—样品表面到体内的化学态变化

- 刻蚀后, $Sr3d$ 的化学态从表面的碳酸盐/氧化物混合转换为纯氧化物形式。说明碳酸盐成分主要分布在阴极材料表面。
- 刻蚀后, $La3d_{5/2}$ 的双峰劈裂大小表明其从碳酸盐迅速转换为氧化物形态。说明碳酸盐成分主要分布在阴极材料表面。

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

退火前样品Depth Profile测试结果分析



O元素表现出不同化学态且有不同的变化趋势

- 随着材料表面碳酸盐成分被刻蚀掉, 除 O_{LSC} 外, 还出现 O_{hbe} (富氧), 主要分布在表面约40 nm
- 蓝色线O的变化趋势, 可判断出不同层结构。先后经过了LSC阴极层、LSC与YSZ之间的阻隔层、电解质YSZ层。

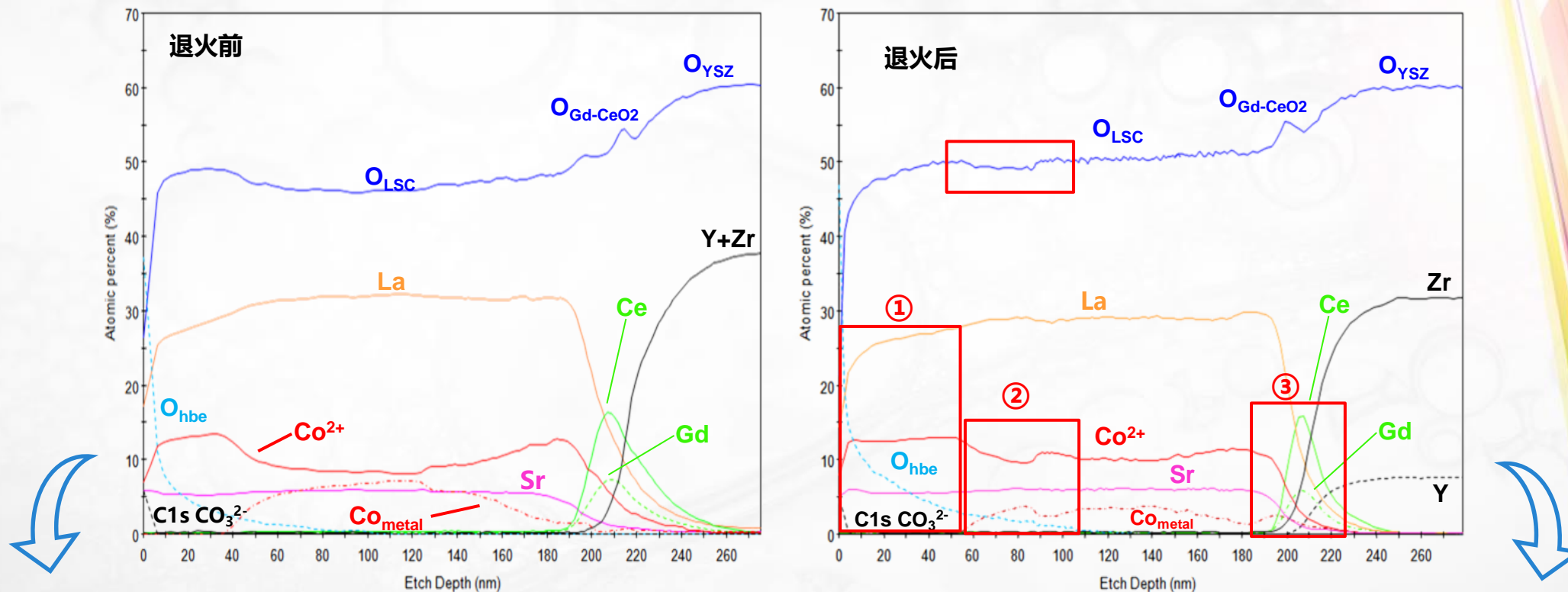
Co元素表现出不同化学态且有不同的变化趋势

- 0~40 nm, 主要表现出+2价的形式。
- 40~160 nm, 出现单质态, 主要以+2价、单质态混合形式存在, Co^{2+} 成分占主导。
- LSC/Gd-CeO₂界面, 单质态逐渐消失, Co^{2+} 成分占主导, 说明界面处主要以+2价存在。

La/Sr/Gd/Ce/Y/Zr等元素也表现出不同的变化趋势, 可判断电池材料不同的层结构, 研究在LSC/Gd-CeO₂界面和Gd-CeO₂/YSZ界面的扩散情况。

XPS在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中的应用

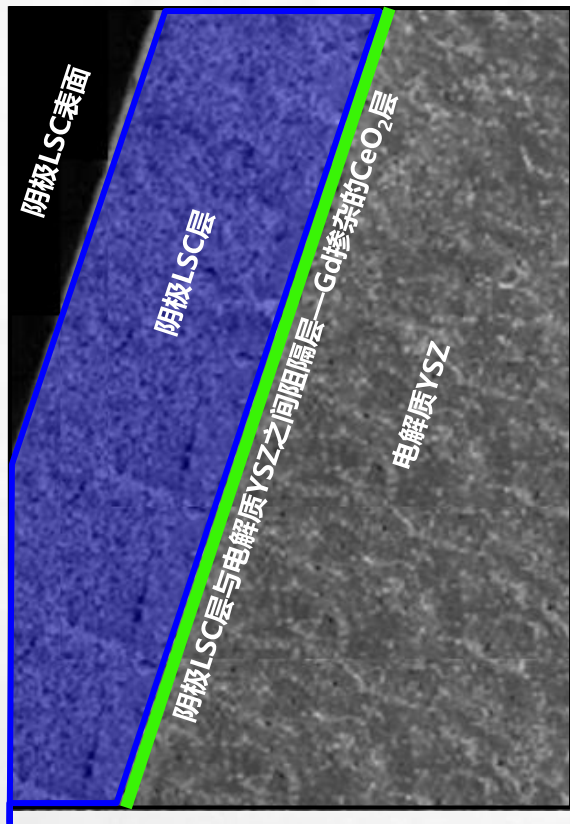
退火前后样品Depth Profile测试结果比较



退火后阴极材料不同层间发生一些变化

- ① O_{hbe} (富氧) 渗透深度有所增加。高温下, 材料的结构可能发生变化, 晶格中空位或缺陷增多, 渗透深度变深。
- ② 单质态Co相对含量有所降低, 可能是高温下单质Co的状态发生改变。
- ③ 阻隔层Gd-CeO₂发生变化, 退火后改善了Gd-CeO₂/YSZ之间的扩散情况。

小结：XPS能很好的解决SOFC研发中的表征问题



SOFC切片SEM图



阴极材料表面—常规XPS+ARXPS

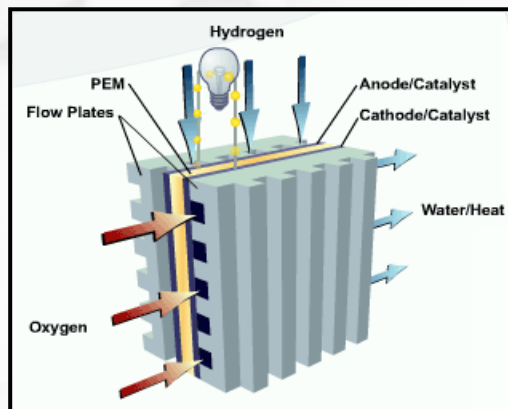
- LSC表面催化活性决定整个器件的性能。XPS得到表层元素组成和化学价态信息，同时能得到其深度分布信息，分析退火效应对器件影响



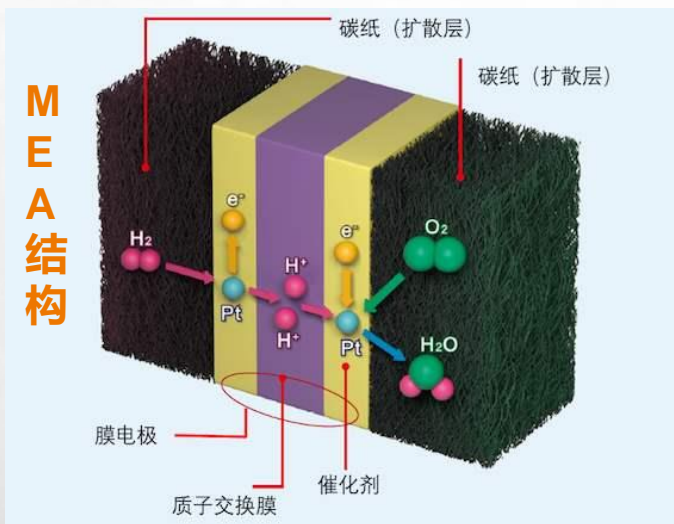
阴极材料内部及不同层界面—Depth Profile

- 阴极层内部的元素/化学态改变会影响催化还原反应和氧离子在LSC内部的迁移。Depth Profile 揭示阴极层内部元素组成和化学态信息随着深度的梯度变化
- LSC和YSZ电解质层之间有Gd-CeO2层作为扩散/反应势垒区。XPS深度剖析可以分析了解界面层的化学性质 (如, LSC/CeO₂-Gd界面 和 CeO₂-Gd/YSZ界面)

案例8: XPS在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 研究中的应用



Schematic of polymer electrolyte membrane



MEA 结构



能源/环境材料应用

- **燃料电池——清洁的氢能转化技术。**具有能量转换效率高, 低 (零) 污染; 工作温度低, 可快速启动等优势
- **膜电极 (MEA)是PEMFC的重要组件。**通常厚度在50~150 μm , 由 Pt/C活性催化剂层和相邻聚合物层组成, 全氟磺酸(Nafion)是一种有效的质子交换膜, 其允许 H^+ 穿过却阻止电子转移



实际问题

- Pt电极相邻层之间扩散会大大阻碍 H^+ 的迁移以及影响电池的稳定性, 如何评估MEA质量及其扩散情况?



XPS解决方案-XPS成像功能

- **超低角超薄切片机 (ULAM)** 制备超薄切片的样品
- **XPS成像**结果可用于对面内元素、化学态及其扩散情况进行分析评估

XPS在质子交换膜燃料电池（PEMFC）研究中的应用

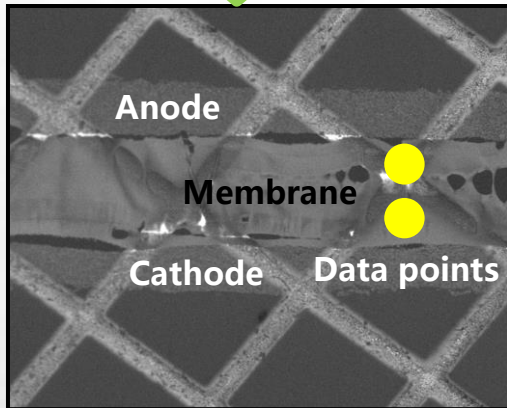
MEA制样方式

分析MEA组件，如何制备切片样品？

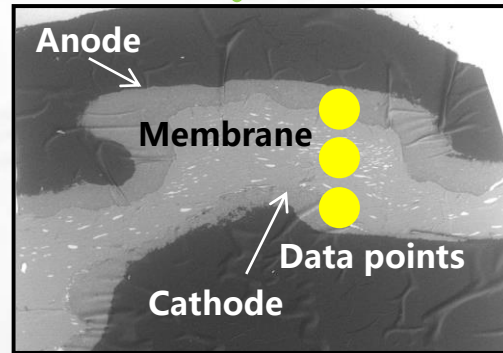
- 传统的横切技术得到的截面尺度太小，XPS采集数据点不够

- 使用超低角（1 - 2°）超薄切片机制备纳米尺度的截面切片，获得更大尺度截面

- 本报告中测试样品采用超低角超薄切片机制备的MEA超薄切片



Backscatter image of cross-section of MEA fuel cell component

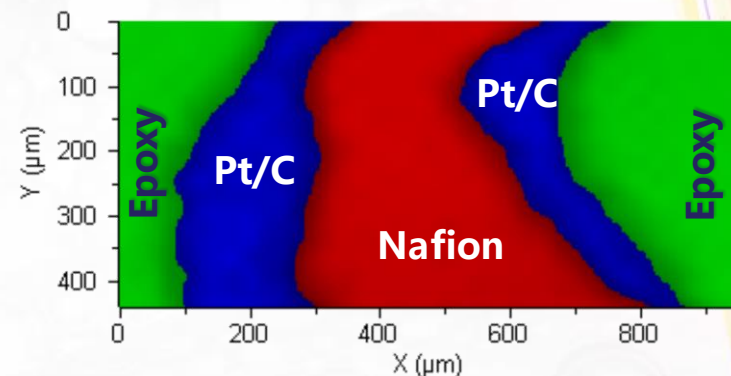
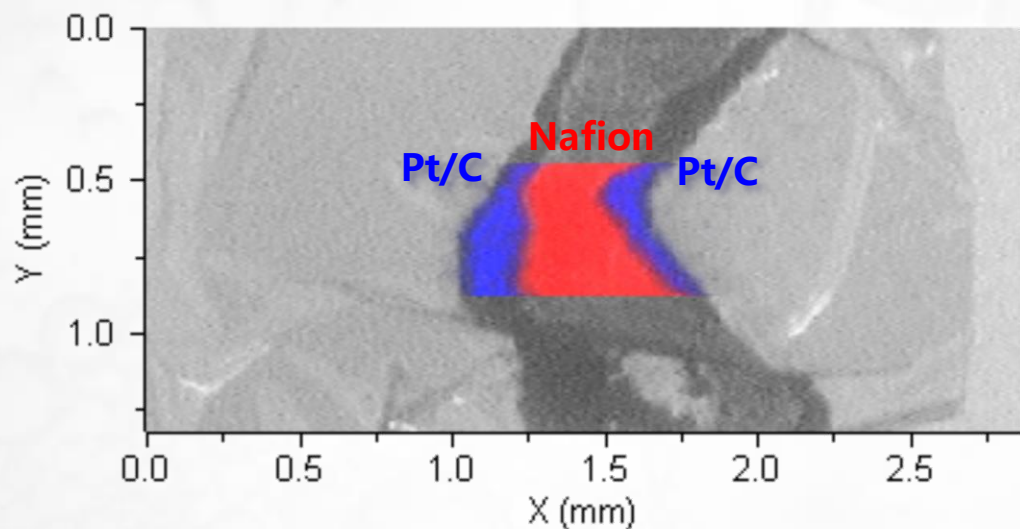


Backscatter image of ULAM-prepared MEA fuel cell component



NEXSA optical image of ULAM-prepared MEA fuel cell

XPS成像测试结果分析—大面积成像



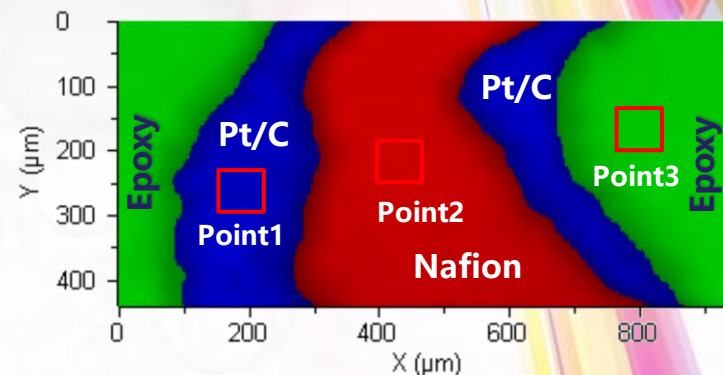
- 不同的色块清楚地反映出测试区域MEA的形貌信息，直观地看到MEA的不同层结构。
- 初步判断两个Pt/C电极与Nafion质子交换膜有明显的界面，没有明显的扩散情况。

XPS在质子交换膜燃料电池（PEMFC）研究中的应用

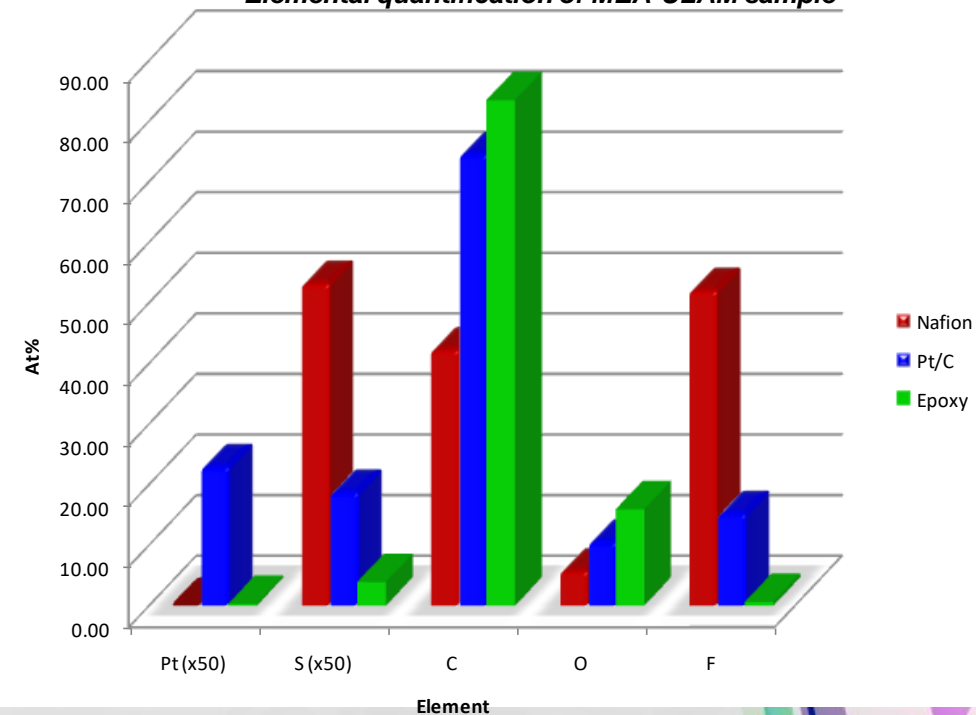
XPS成像回溯成谱—不同区域元素相对定量分析

MEA不同区域，组分有较大差别

- 质子交换膜层（Nafion）含较多F和少量S元素，Pt/C电极层含少量F和微量S元素，Epoxy区域基本不含F元素和极微量S元素。
- Pt/C电极中含少量Pt元素；Nafion和Epoxy区域中基本不含Pt元素，可判断Pt/C电极中Pt元素没向其它层大量扩散。
- MEA中不同层都含较多C、O元素。



Elemental quantification of MEA-ULAM sample

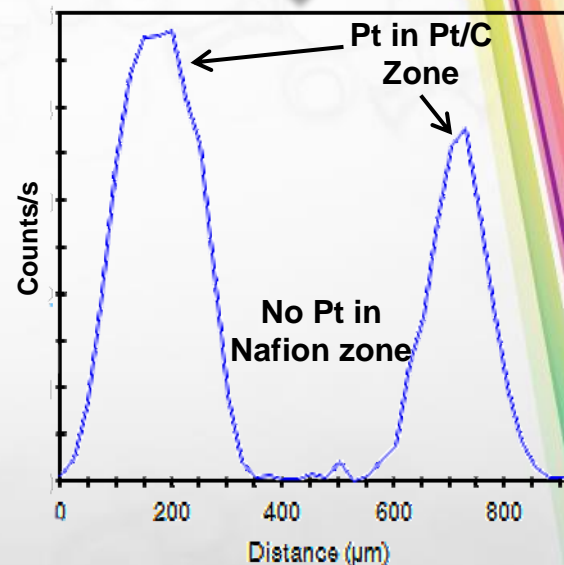
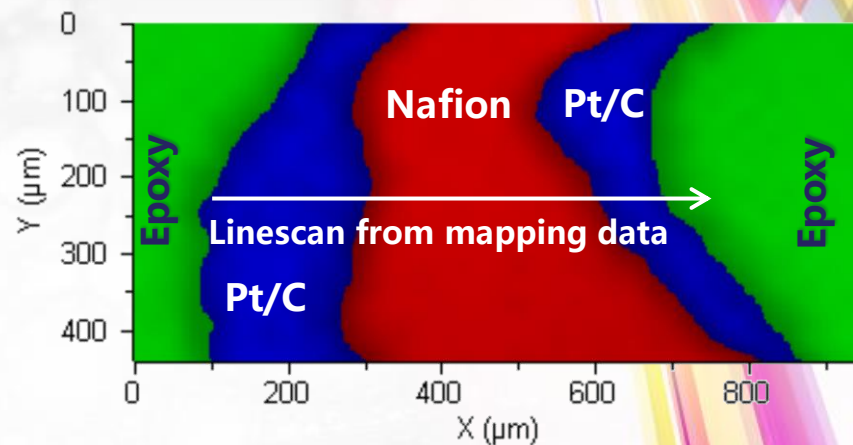


XPS在质子交换膜燃料电池（PEMFC）研究中的应用

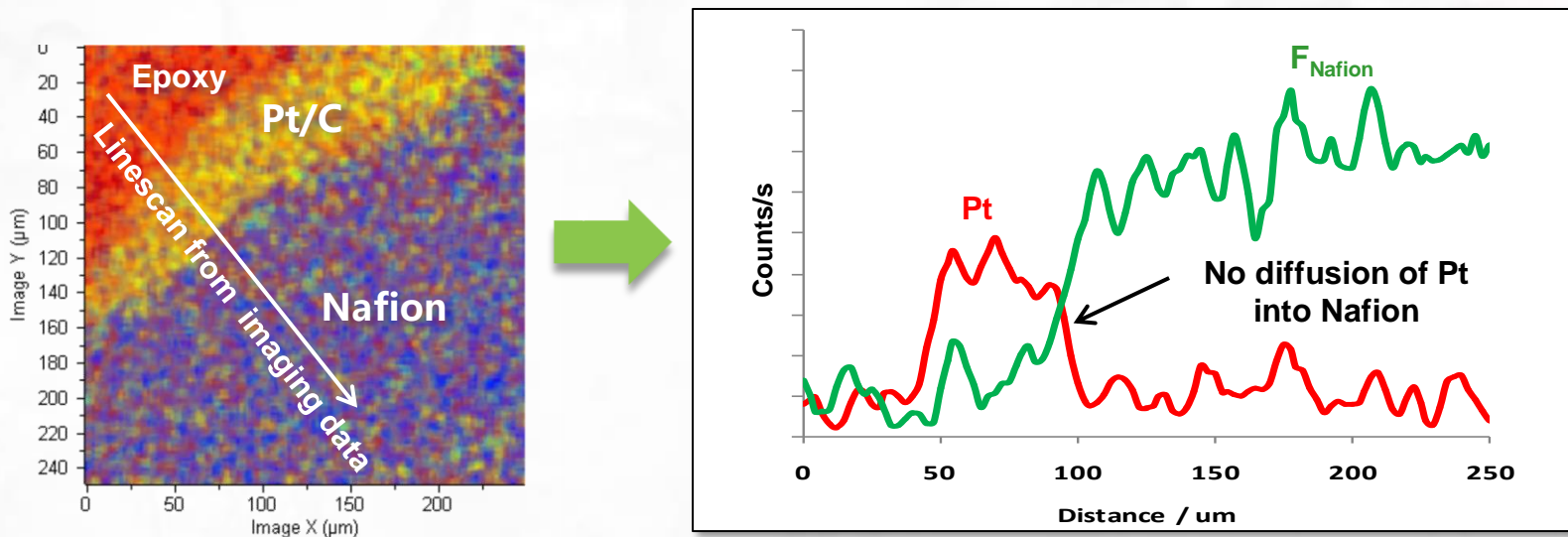
XPS成像线扫描—元素在大区域分布情况分析

大区域线扫描谱图直观看出元素在不同区域分布情况

- 线扫描谱图为Pt元素强度随距离变化的谱图，清楚地展现出Pt元素在MEA不同层的分布情况。
- Pt元素基本都分布在Pt/C电极层中；在Nafion层中基本没有Pt元素信号。
- 进一步判断Pt元素没有明显扩散。同时，根据Pt元素变化情况，来估算线扫描方向Pt/C电极和Nafion层的厚度信息。



XPS成像线扫描—元素在**小区域**分布情况分析



小区域线扫描谱图直观看元素在小区域，特别是界面处分布情况

- Pt元素有明显的界面。在界面处没有明显的扩散情况，表明Pt/C电极中Pt元素没有向Nafion层中扩散。
- F元素界面处界面不是很明显。因为电极层中也混有少量Nafion成分。

小结：XPS成像功能能很好的解决PEMFC研发中的表征问题



MEA代表性的元素**成像测试**

- 直观地得到样品的形貌信息，快速判断元素在不同层的分布情况，可初步评估样品元素扩散情况。



成像谱图**回溯成谱**

- MEA成像谱图不同层回溯成谱，快速得到不同区域元素定性、相对定量及其化学价态信息。



成像谱图**线扫描**

- MEA成像谱图线扫描分析，直观地得到元素在不同区域的扩散情况，特别是在界面处的扩散情况。

对于新制备的MEA，可辅助科研人员快速评估MEA性能和质量；对于使用过的MEA，可进一步研究MEA材料的失效机理。

案例9: XPS—对锂电池正极片材料进行全面表征分析



新能源材料

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2(\text{NCM})/\text{LiCoO}_2$ 复合正极片材料

- ◆ 能量密度高
- ◆ 环保低毒、无记忆效应
- ◆ 生产成本低廉
- ◆ 广泛用于移动通讯、手表、照相机、电动汽车电源等领域



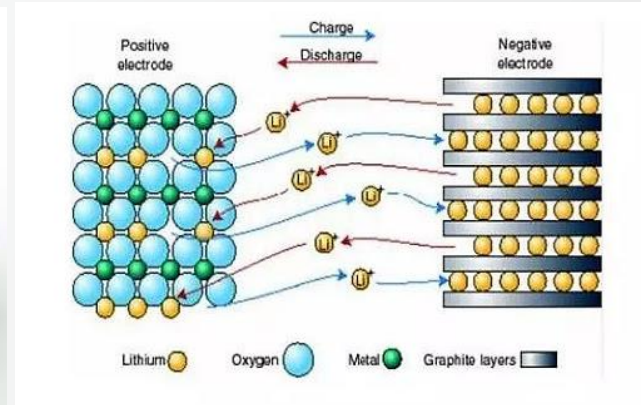
实际问题—如何评估复合正极材料质量及性能

- 电池材料宏观性能（安全性、循环寿命、能量密度等）与材料元素及其化学态之间的联系

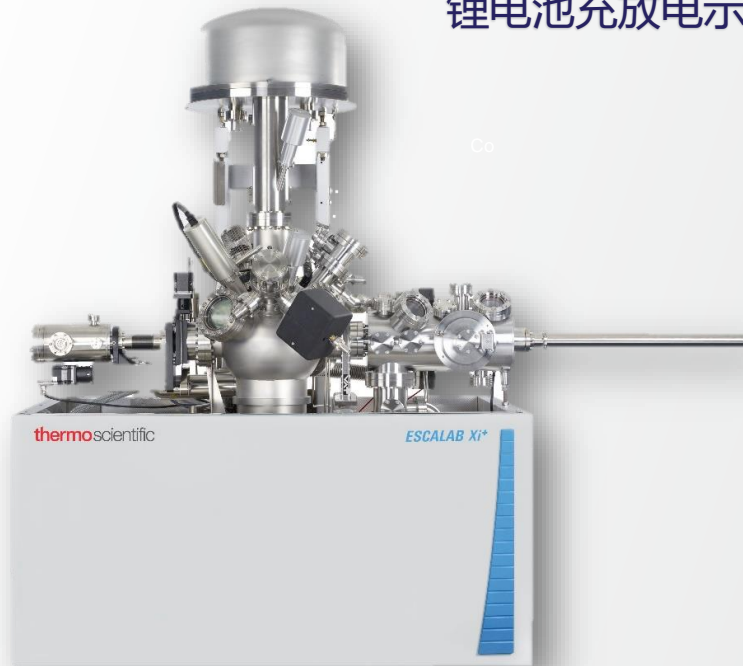


XPS解决方案——XPS+XPS成像测试

- ✓ 常规XPS测试:快速得到复合正极片材中Ni(+2)/Co(+3)/Mn(+4)等元素化学态信息
- ✓ 特色平行成像 (XPI) 测试: 得到元素及其化学态在复合正极片中不同区域中的分布信息



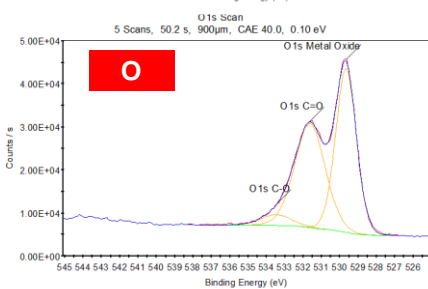
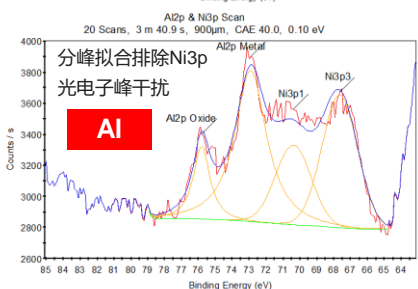
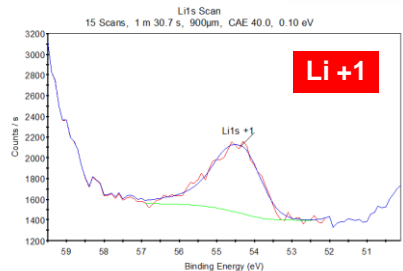
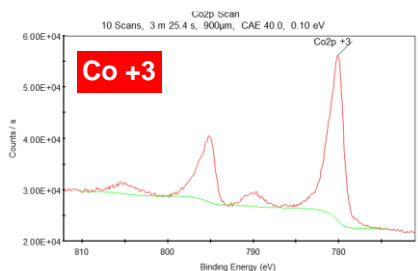
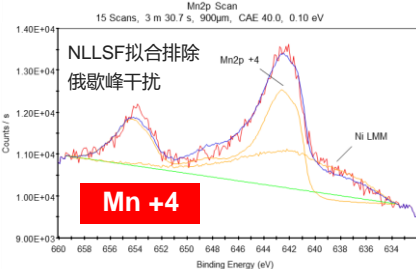
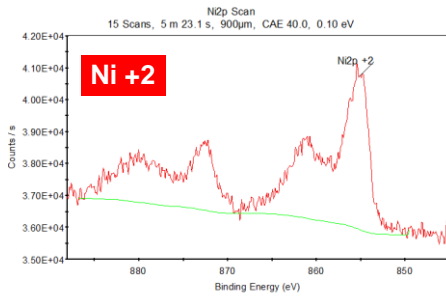
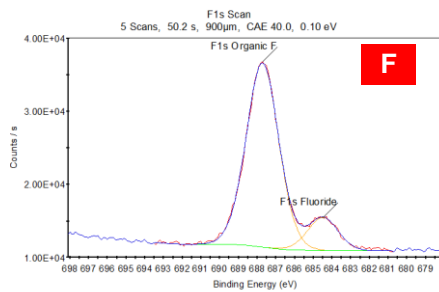
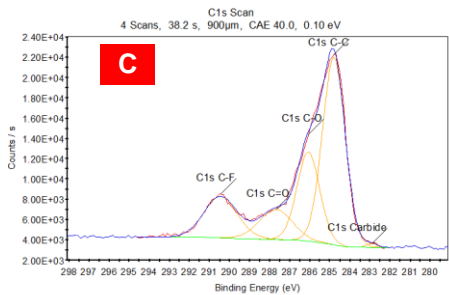
锂电池充放电示意图



ESCALAB Xi+

XPS测试——快速分析复合正极片中元素及其化学态信息

常规XPS测试



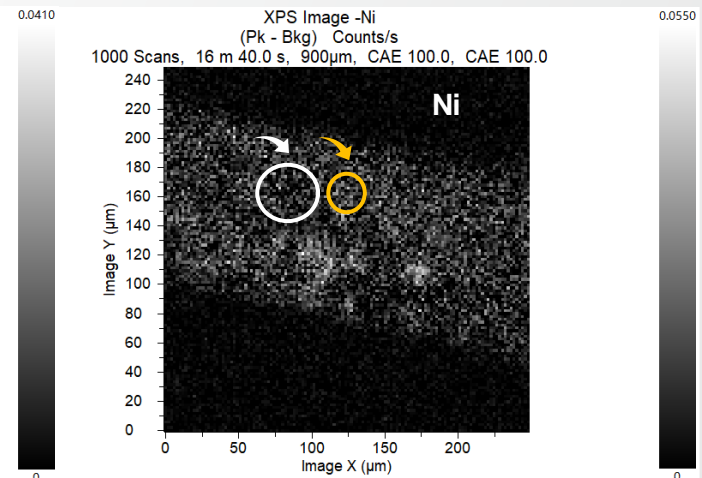
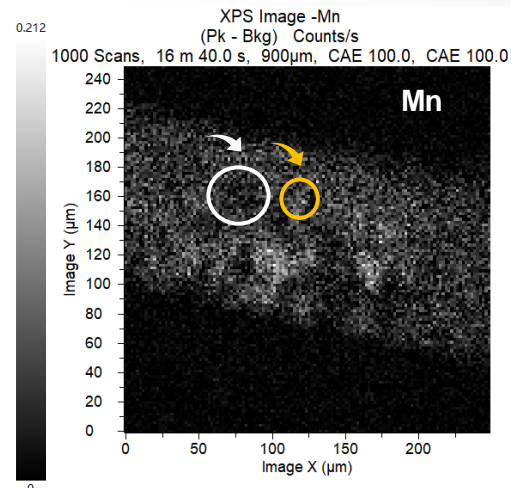
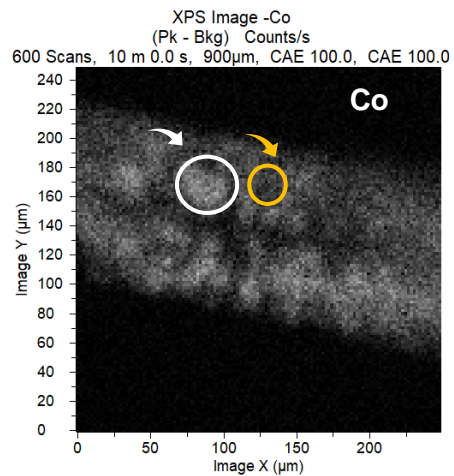
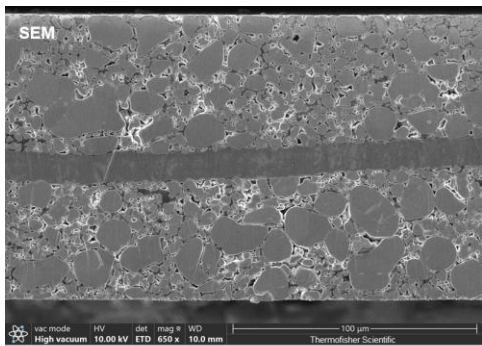
元素化学态成分分析

元素化学态	Atomic/ %
Al2p Metal	2.99
Al2p Oxide	0.88
C1s C-C	17.57
C1s C-F	5.75
C1s C-O	8.36
C1s C=O	4.12
C1s Carbide	0.18
Co2p +3	5.62
F1s Fluoride	1.55
F1s Organic F	10.60
Li1s +1	11.41
Mn2p +4	0.88
Ni2p +2	2.02
O1s C-O	1.30
O1s C=O	12.90
O1s Metal Oxide	13.87

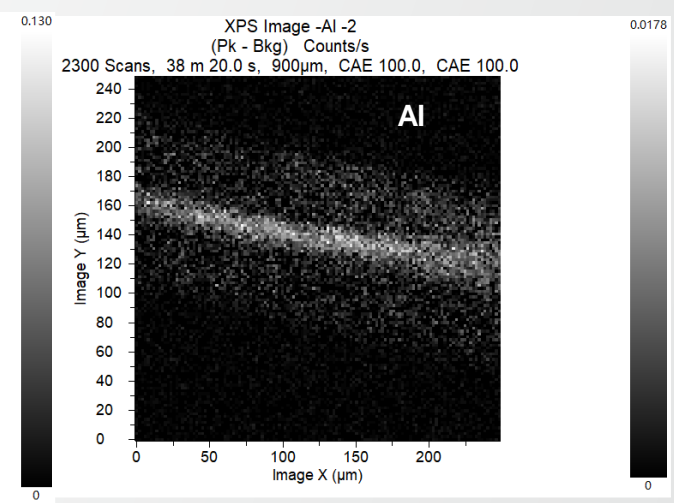
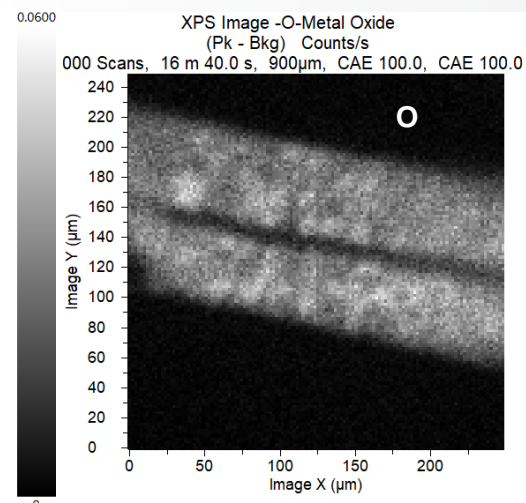
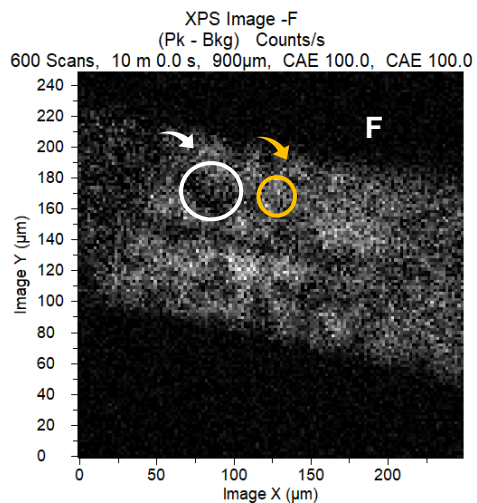
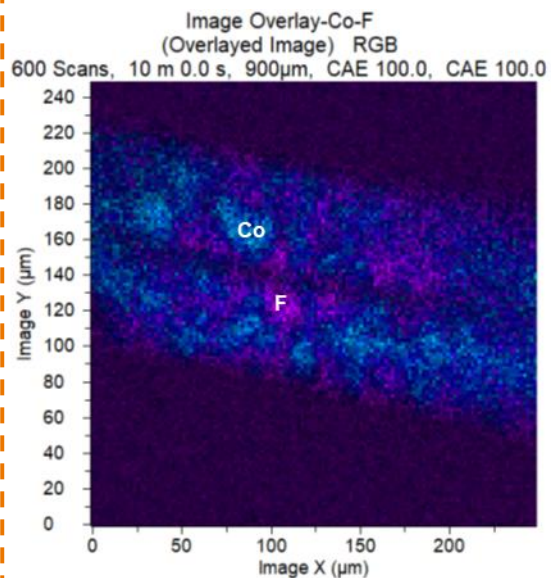
元素	Atomic/ %
Al	3.87
C	35.98
Co	5.62
F	12.15
Li	11.41
Mn	0.88
Ni	2.02
O	28.07

- 正极片中含较多C/F/O元素，且表现出不同的化学态。分析C/F化学态信息，可判断包覆在NCM上的胶黏剂成分为PVDF
- Co/Mn/Ni以不同化学态形式存在。
- 检测出明显的Li元素信号，主要以+1价的形式存在。
- Al元素主要以单质态和氧化态的形式存在。

特征元素XPI测试——分析复合正极片中Ni/Co/Mn/胶黏剂分布情况

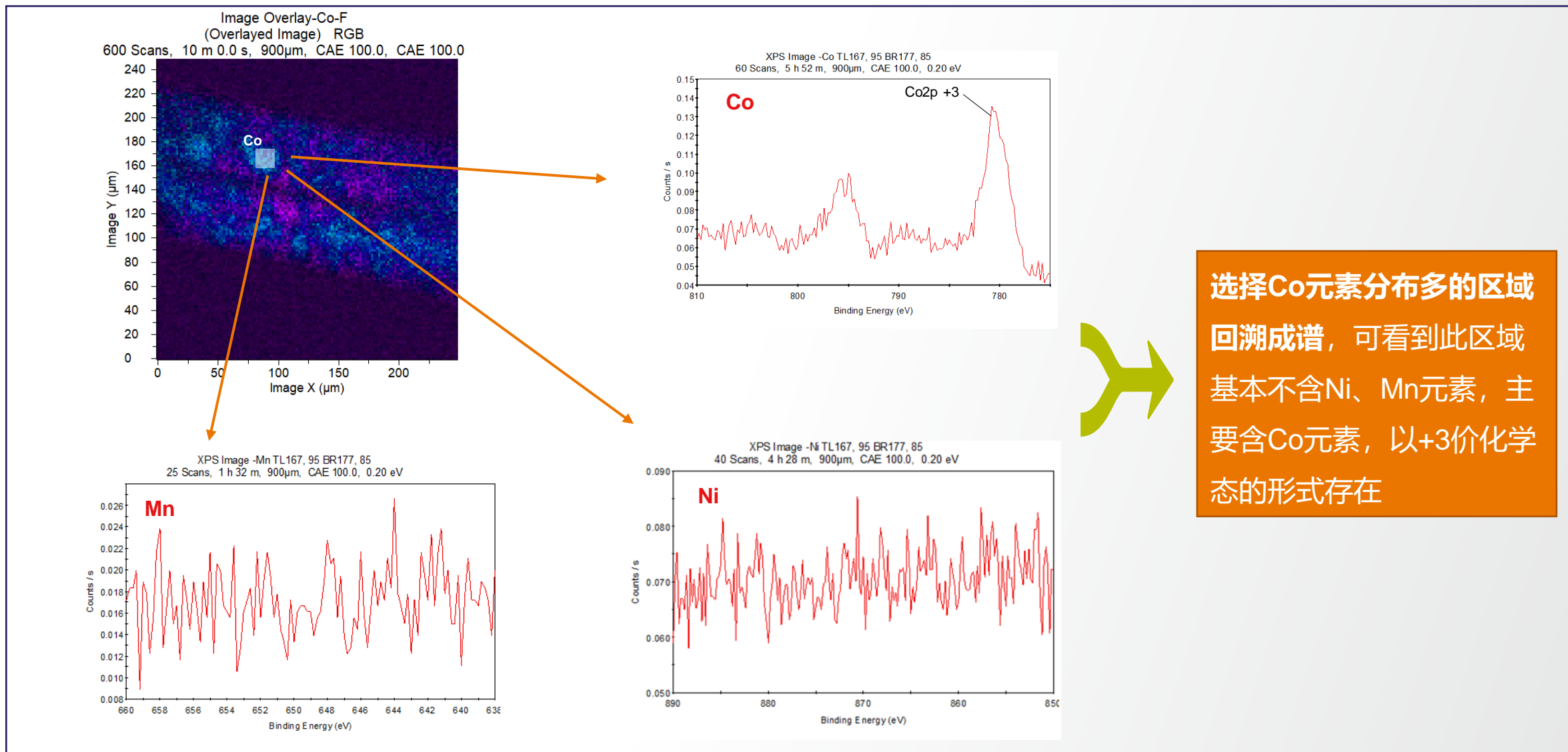


Co、F元素成像谱图叠加



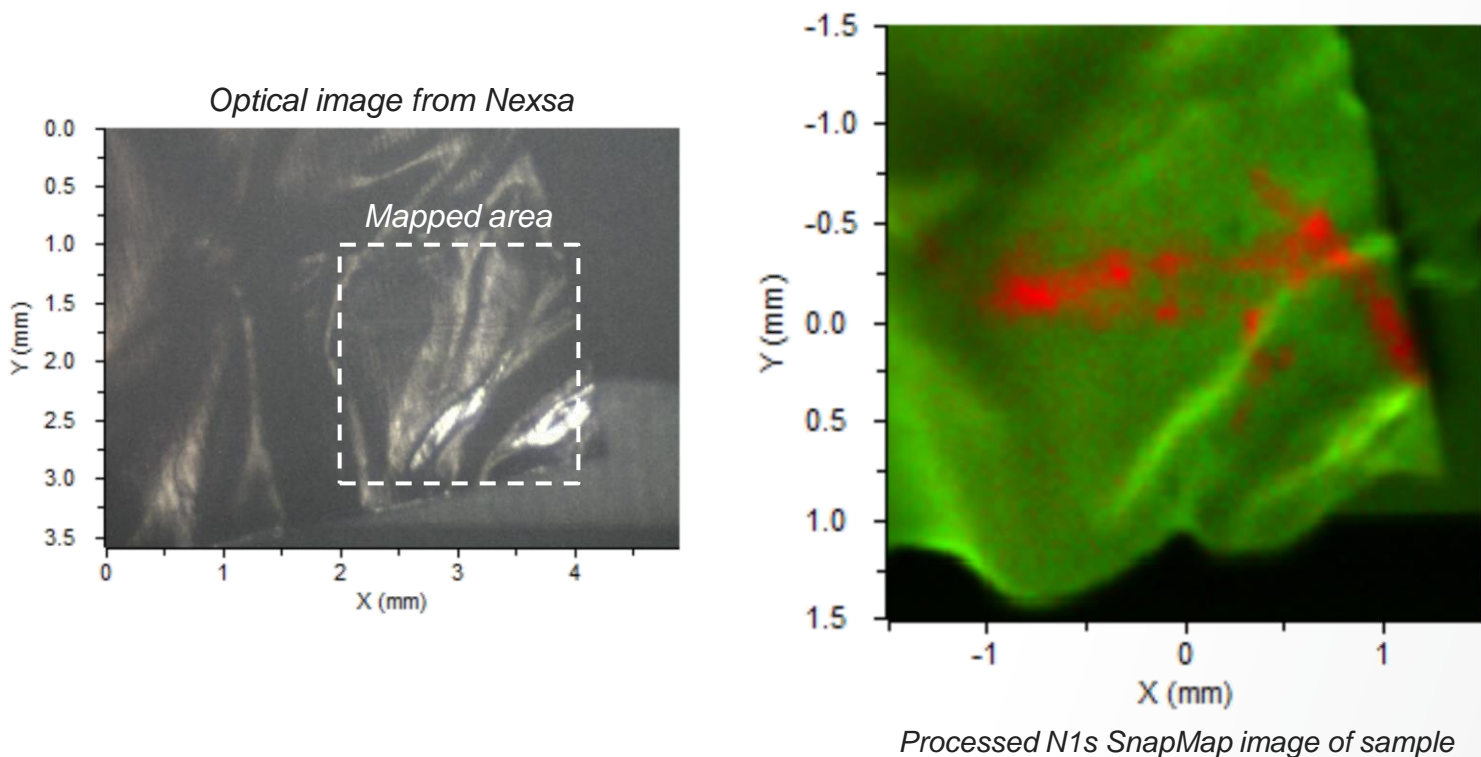
Co元素分布区域与Mn/Ni/F分布区域形成互补；Co/F成像谱图叠加可直观看到材料中胶黏剂成分的分布

回溯成谱——分析复合极片中不同区域元素化学态信息



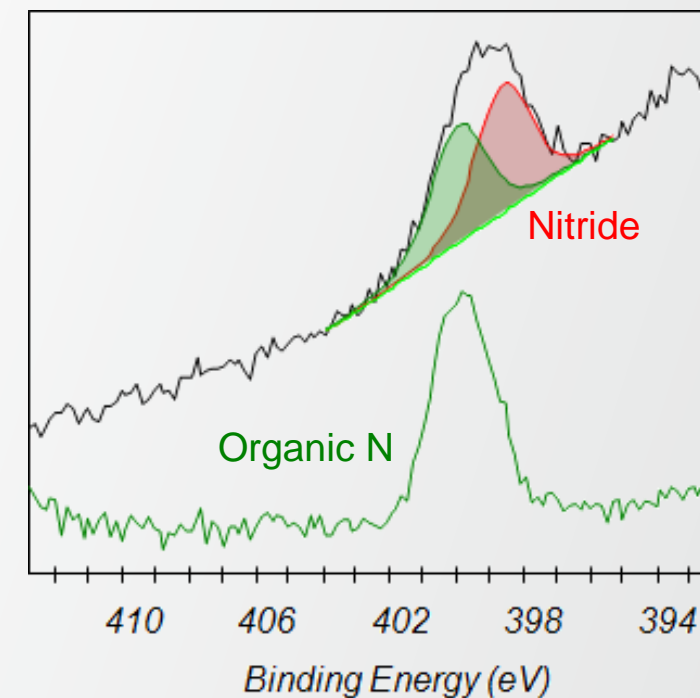
案例10.原位XPS & Raman联用分析BN材料

- 30微米束斑，100 x100 像素 对N1s进行快照成像
- 快照成像实现快速定位最佳的XPS-Raman分析位置



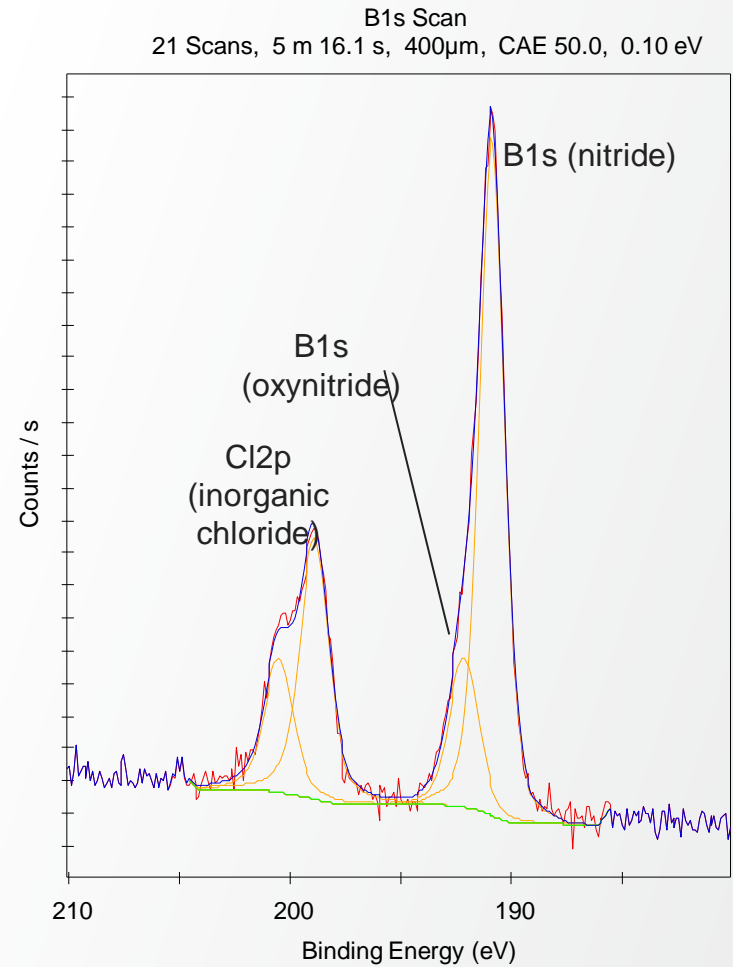
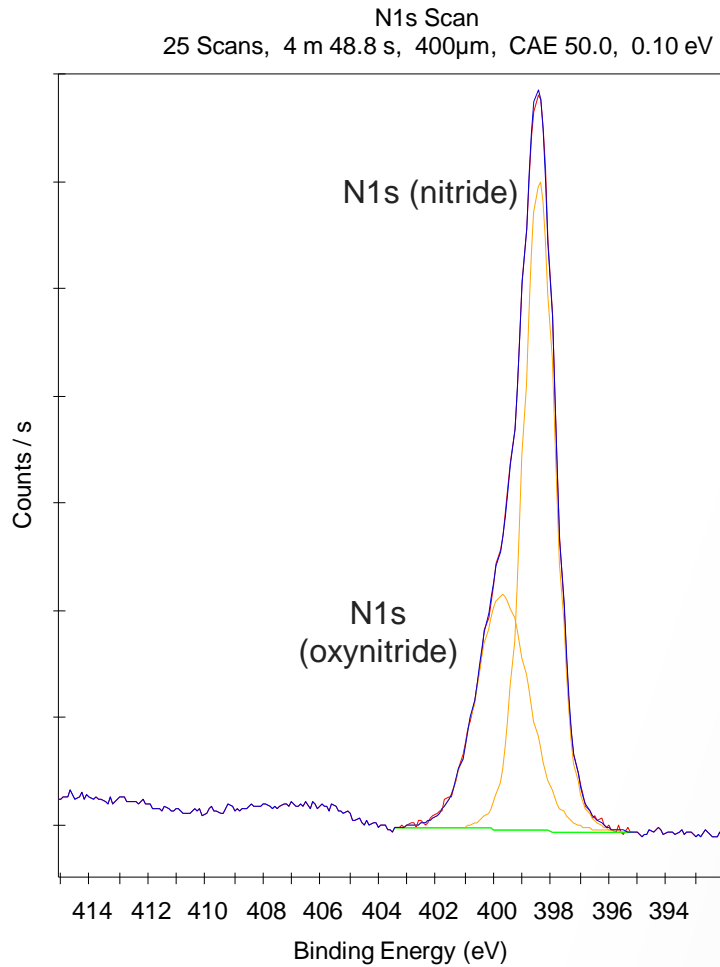
N元素快照成像

N1s spectra from green & red areas from SnapMap



N元素回溯成谱

原位XPS & Raman联用分析BN材料

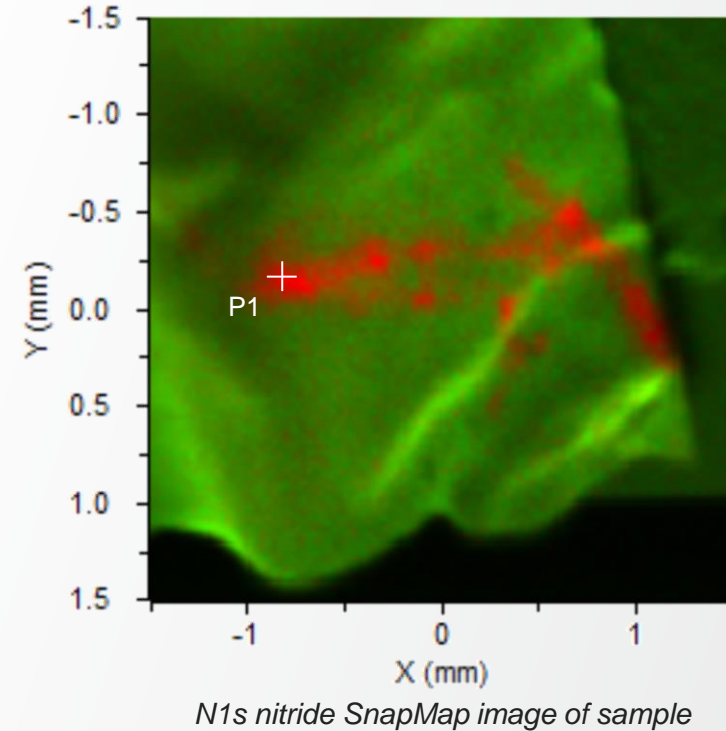
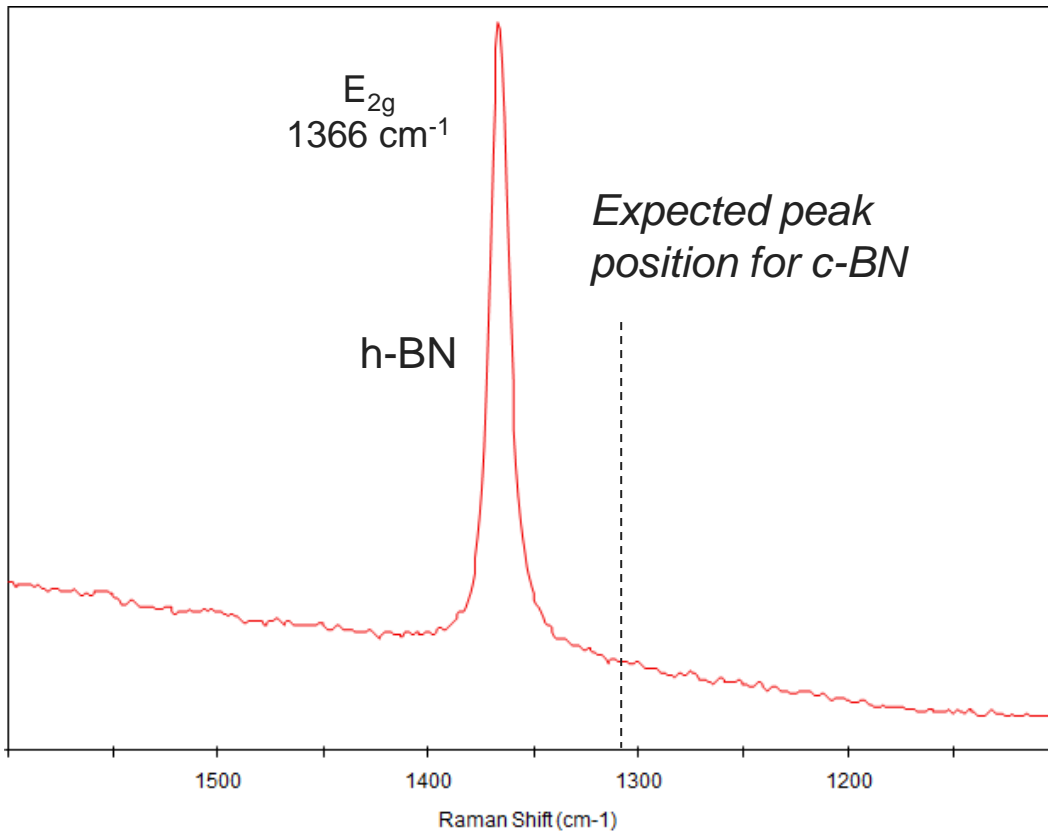


$$[B_{\text{total}}]/[N_{\text{total}}]=1.14$$

- 高分辨 XPS分析进一步表明除了BN, 也有部分BNO的存在

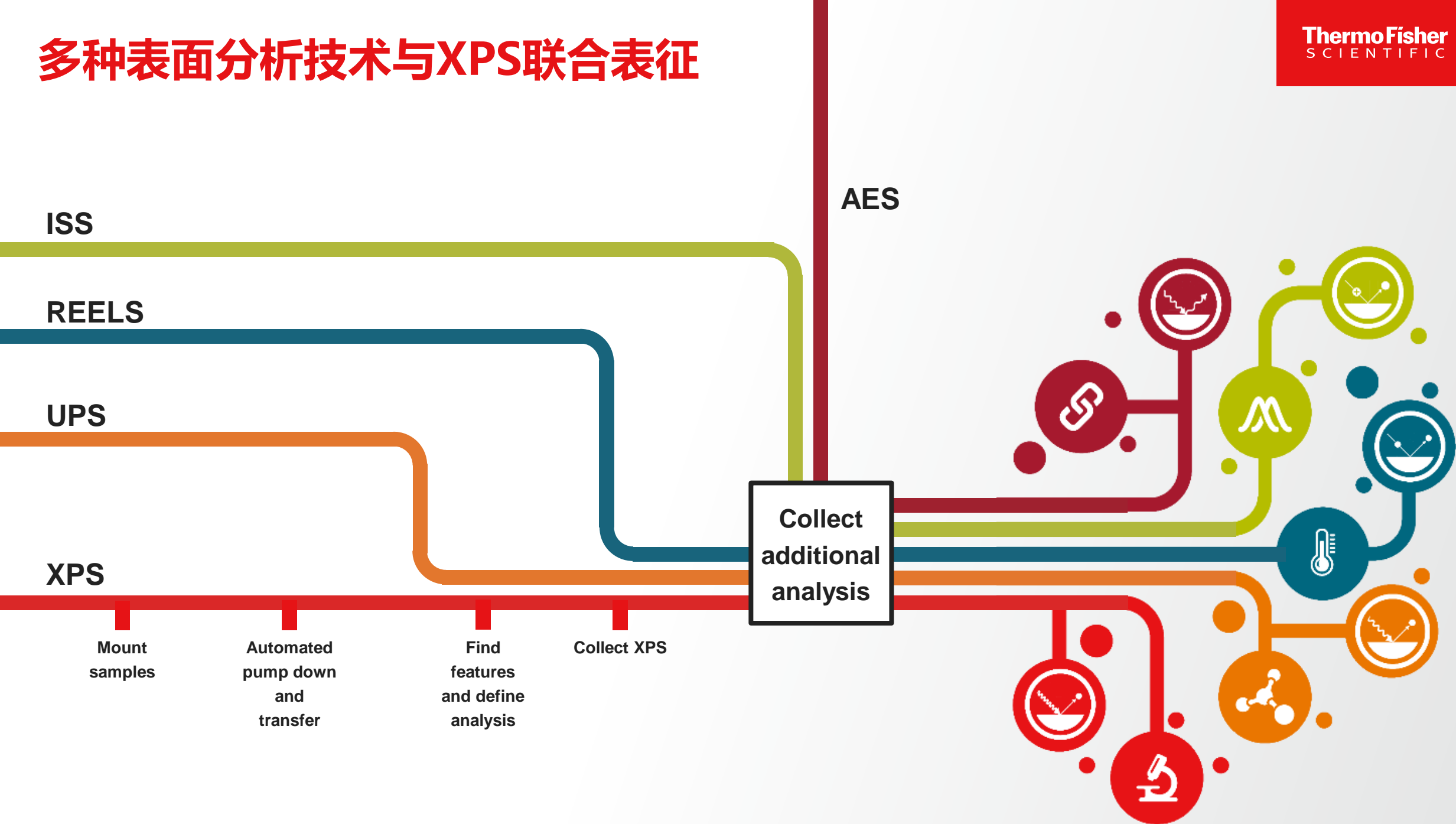
原位XPS & Raman联用分析BN材料

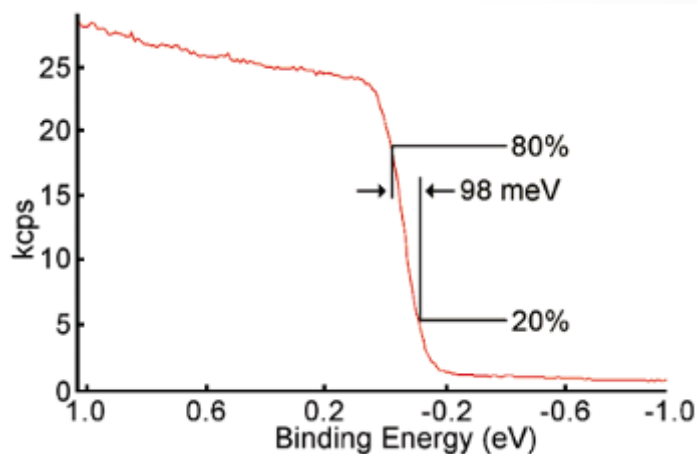
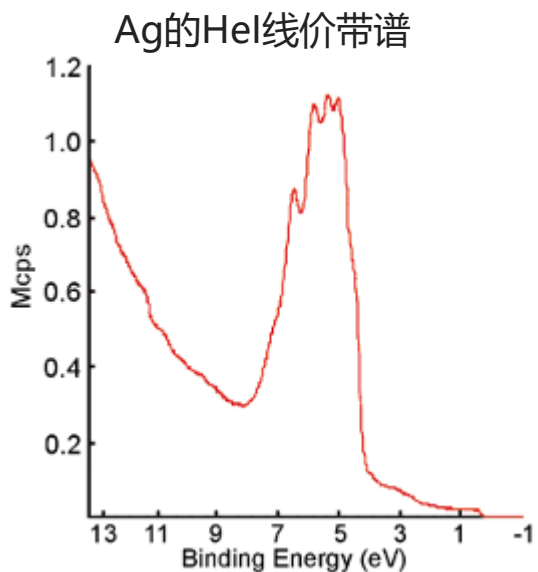
Raman spectrum from P1 on sample



- BN可以不同晶体结构存在，分 c-BN 或 h-BN
- Raman图谱给出的信息表明其为 六方晶系(h-BN)

多种表面分析技术与XPS联合表征





室温下Ag的费米边

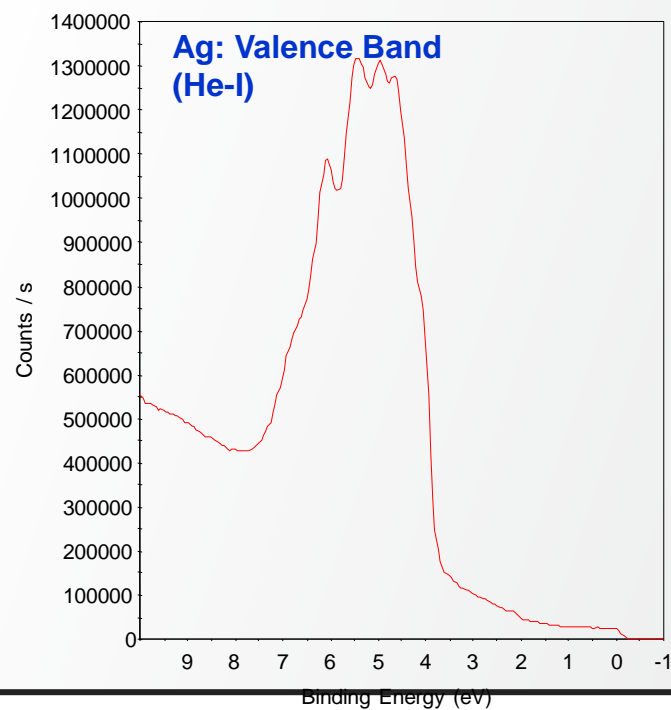
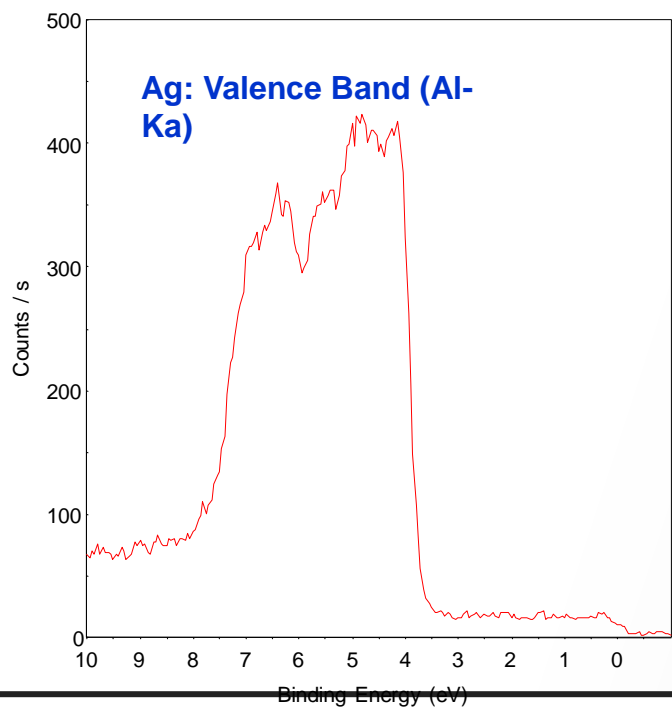


• 氦灯UPS

- 同一源实现He(I)和He(II)线
- 高稳定电子器件用于UPS探测
- 高强度光子源 (1.5×10^{12} photons/sec)
- 高能量分辨率价带谱分析
- 小束斑分析低至 ~ 1.5 mm
- 室温下Ag费米边分辨率 ≤ 100 meV
- Ag4d灵敏度强度 $\geq 1,000,000$ @EF分辨率100meV
- 软件全自动控制，双级差分

利用UV灯和X光得到的Ag价态谱比较

- 材料的价态谱既可以利用UPS得到，也可以在测量XPS时测得。而相比来说，XPS（左侧）到的谱信号强度比较弱，需要很长的时间才能得到信噪比好的谱
- 而UPS得到的价态谱强度要高得多，要高3、4个数量级，这是因为低能电子相对于21.2eV的电子有更大的光电离截面. 因此采谱时间更快，同时UPS有高的能量分辨率，可以清楚分辨一些比较精细的feature



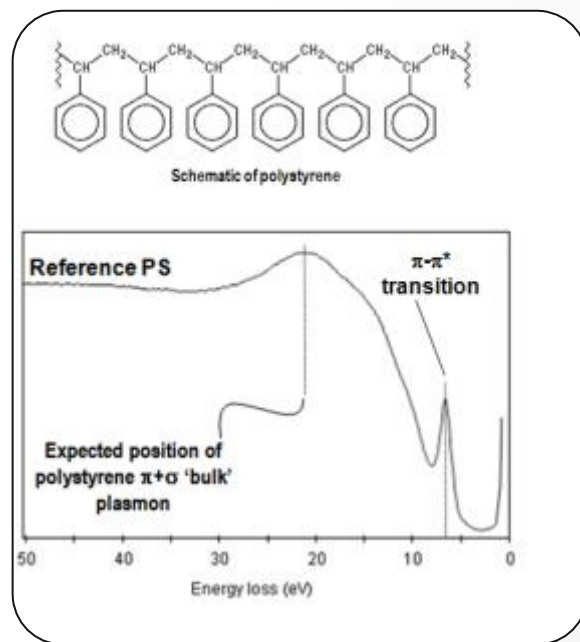
REELS (Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy)

• REELS分析

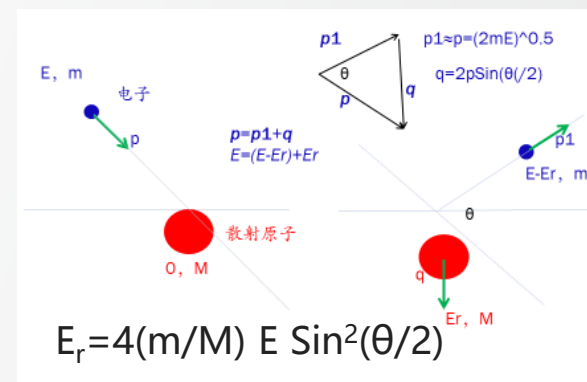
- 内电子枪可以提供FWHM ~0.5eV的电子源 (优于一般FEG)
- 软件直接控制实现0eV到1000eV
 - 不同能量可实现不同深度的检测分析
- 电子束散射角~180°
 - 用于检测和定量H元素非常理想



ESCALAB Xi+

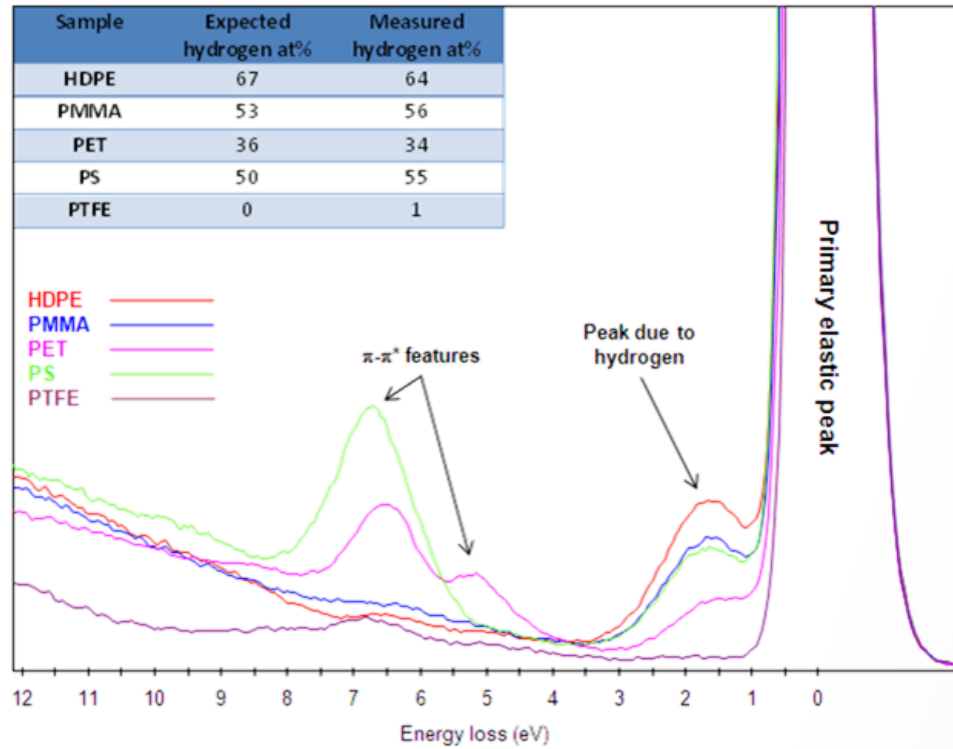


REELS analysis of polystyrene



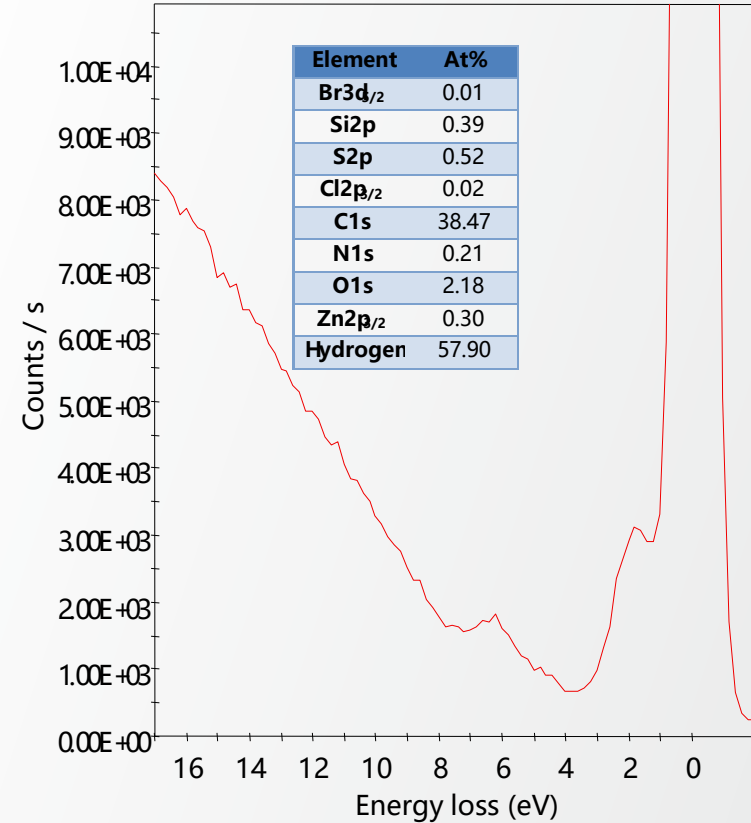
REELES分析技术

• REELS帮助分析理解聚合物



➤ 如图所示，对一系列含氢材料进行REELS测量计算的H浓度结果和实际材料的理论预期值相当的一致

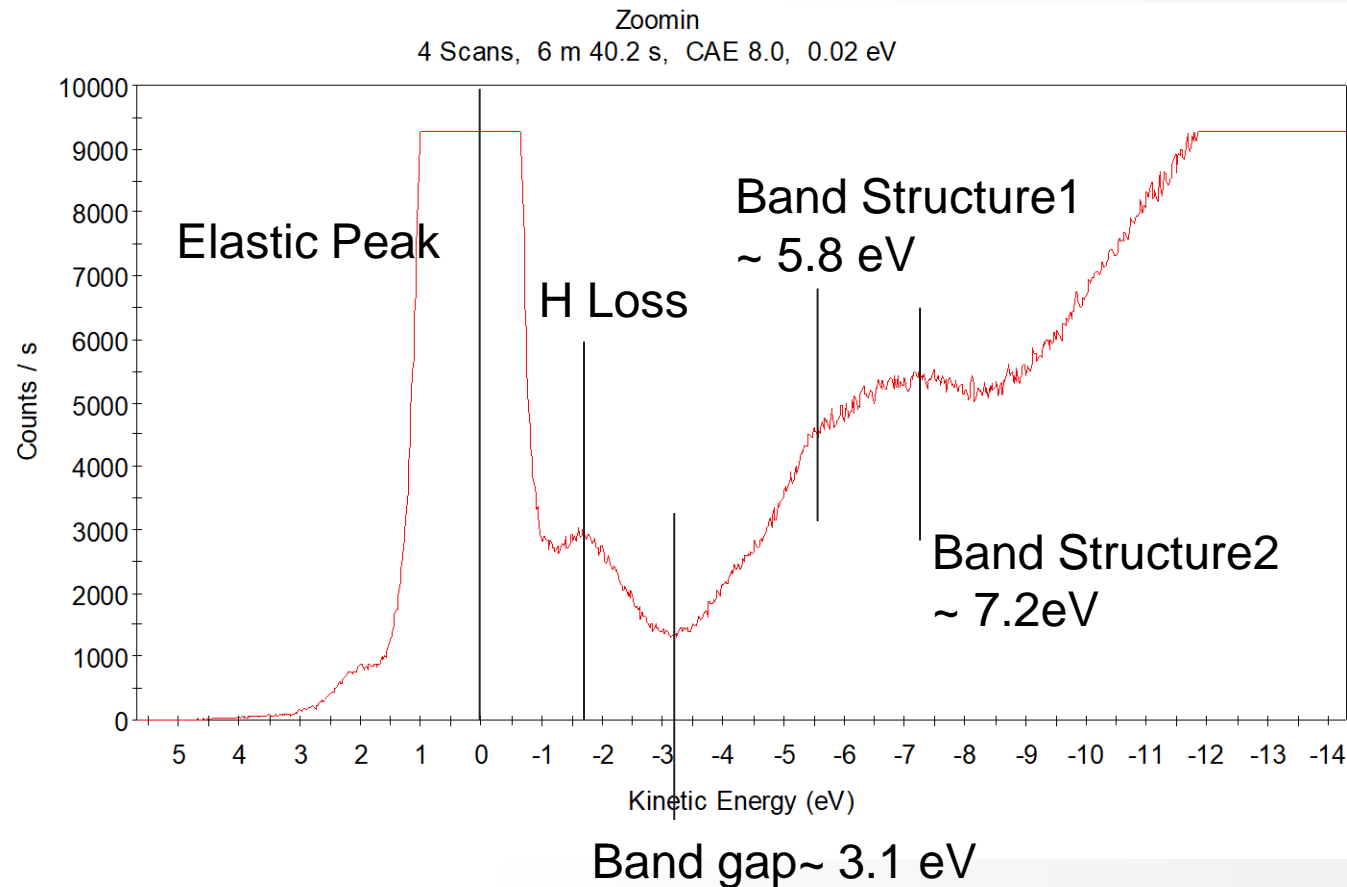
REELS
6 Scans, 29.1 s, CAE 10.0, 0.20 eV



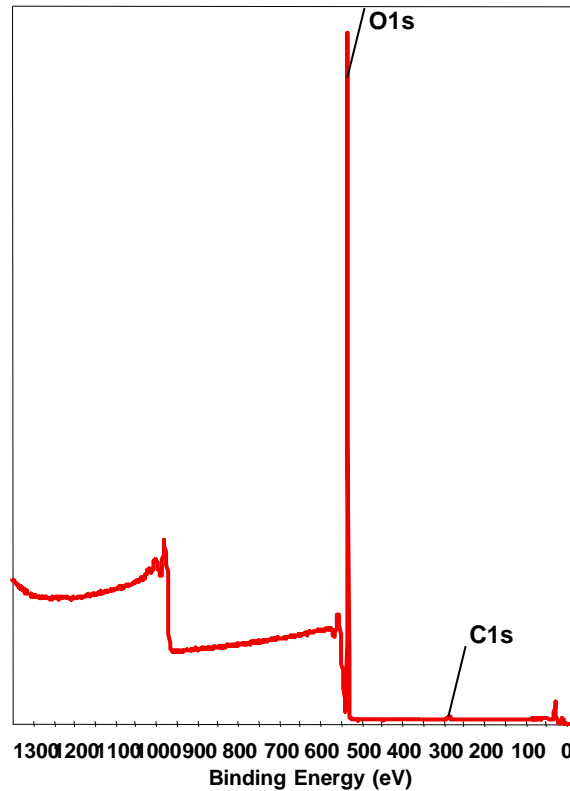
➤ 检测和定量H元素含量

REELS能级结构表征

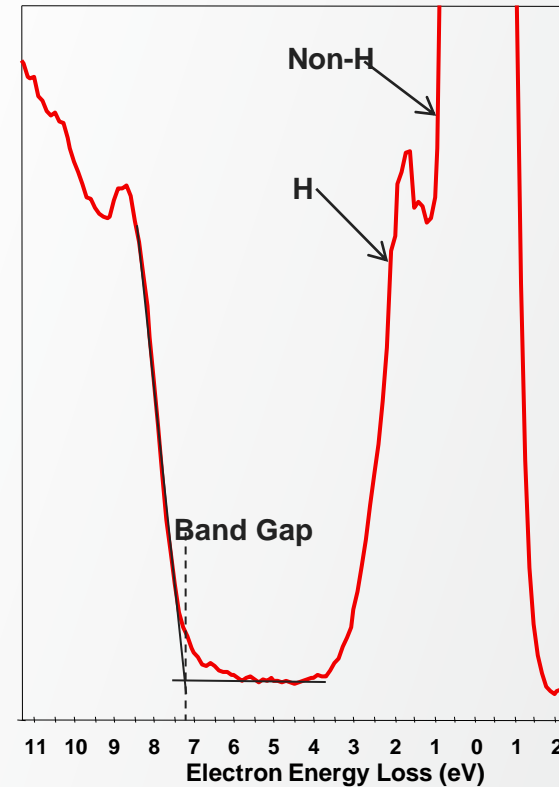
- 从REELS图谱上可以获取一些能级结构信息，这些能级对应着一些能级跃迁和能隙信息
- 更详细的解释需要结合计算和其他分析技术的配合。



冰的REELS分析



Element	Atomic %
H	68
O	32
C	1



- 液氮制冷的样品台使得冷冻态的样品可以被分析
- REELS结合XPS的定量结果给出了表面全部元素的百分比信息 H: O ~ 2:1
- 进一步分析REELS的能量损失峰信号，可以帮助我们测量纯水的带隙信息~7.2 eV，与其他技术检测的结果十分一致

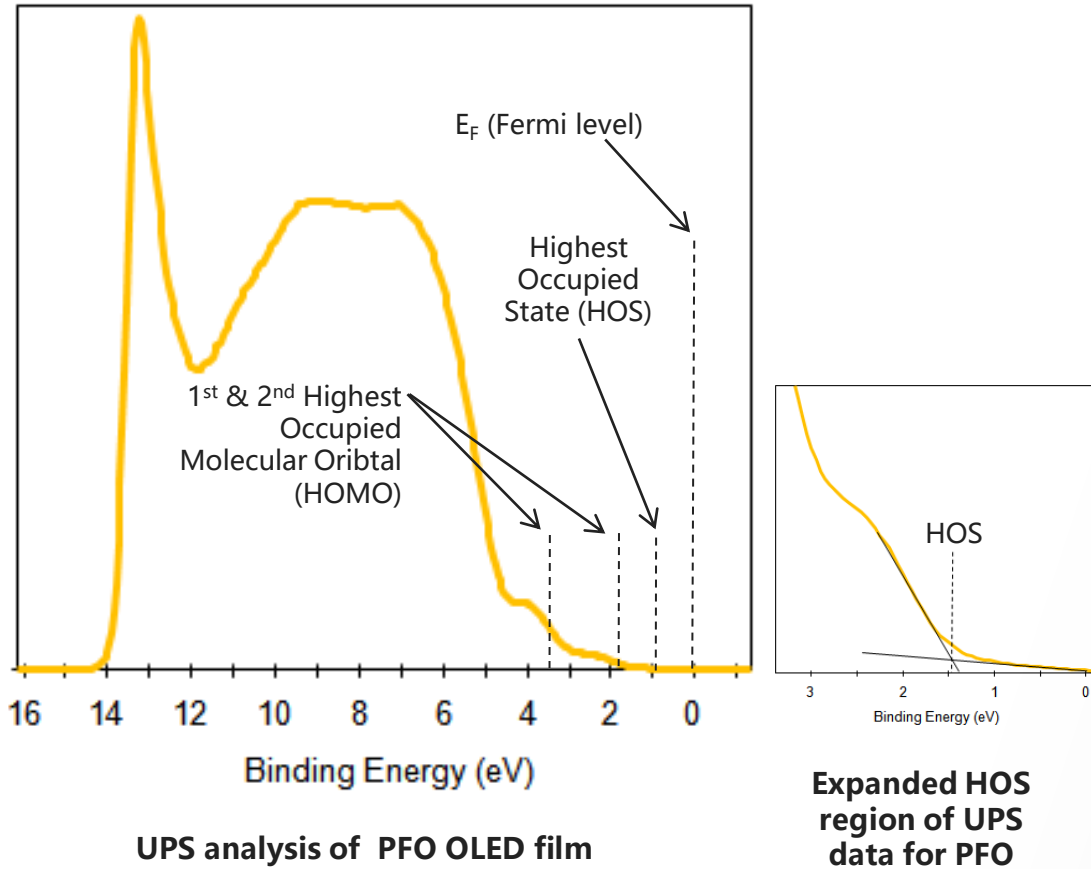


Organic LED display unit

■ OLED薄膜

- 能源/环境应用
 - OLED薄膜提供了强大的显示器解决方案
 - 相比于LCD大大节约了能源
 - 在相同的电池支持下可以工作更长的时间
 - Poly (9, 9-dioctylfluorene) 是一种OLED材料
 - PFO是一种发射蓝光的材料
 - 高效稳定⁴
- 实际问题
 - 生产高质量、高效的OLED器件
 - PFO拥有比较大的光学能隙⁴
 - 精细优化其化学性能可以调控其载流子性质⁴
 - PFO的电学性质很重要
- 赛默飞XPS解决方案
 - 多技术结合分析研究PFO的价带电化学信息
 - 高能量分辨率XPS检测分析
 - UPS结合REELS分析价带谱

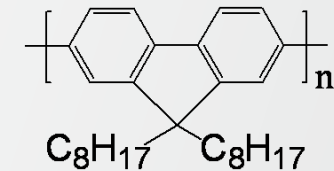
⁴Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 24, 12 June 2000



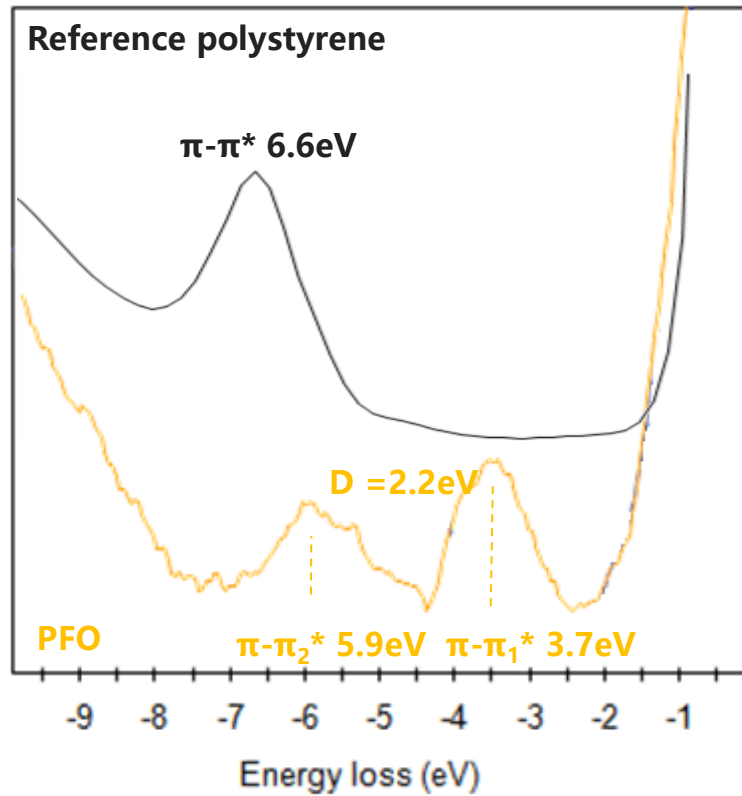
■ OLED薄膜

• PFO的价带图谱分析

- UPS提供了一种测量PFO价带谱的手段
 - 左图所示是He(I)的光电子能谱 (对表面进行了团簇离子清洁)
- UPS可以测量 (相对于费米能级) 以下信息
 - 最高占据态 (HOS)
 - $E_{\text{HOS}} = 1.4\text{eV}$
 - 最高 (第二最高/第三...) 占据轨道能级 (HOMOs)
 - $E_{\text{1st HOMO}} = 1.8\text{eV}$
 - $E_{\text{2nd HOMO}} = 3.5\text{eV}$
 - PFO的离化能 (I_p)
 - $I_p = 5.6\text{eV}$



PFO (poly(9,9-dioctylfluorene))



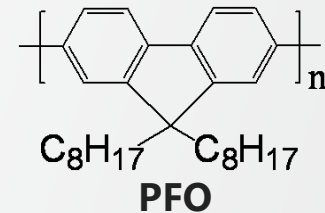
REELS analysis of PFO and polystyrene films

■ OLED薄膜

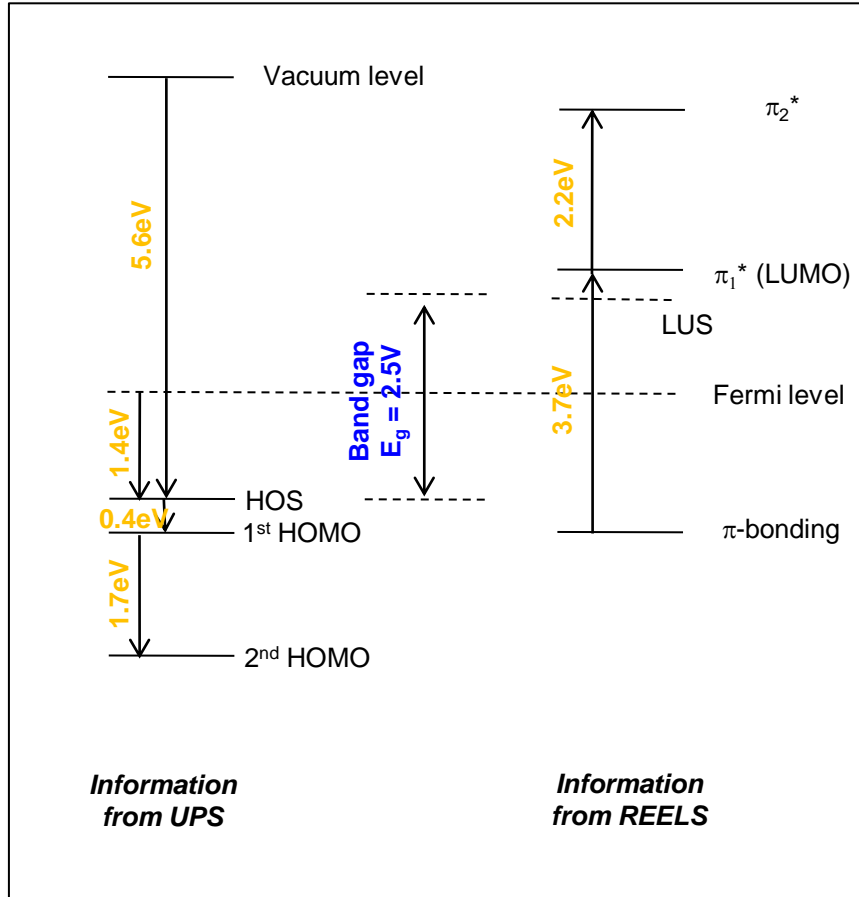
• PFO的共轭键合系统

• REELS分析PFO薄膜

- REELS分析聚苯乙烯至观测到单独的位于6.6 eV的 $\pi-\pi^*$ 能量损失峰
 - 对应于单独的芳香烃——苯环结合环境
- PFO的REELS图谱观测到了两个 $\pi-\pi^*$ 峰
 - 对应于两个不同的芳香烃——苯环键合环境(环的5 & 6 位置)
 - $\pi-\pi^*$ 峰并没有掩盖在C-C跃迁谱峰中
 - $\pi-\pi^*$ 峰的能量可以对应于PFO的带隙



UPS + REELS 联合表征OLED薄膜



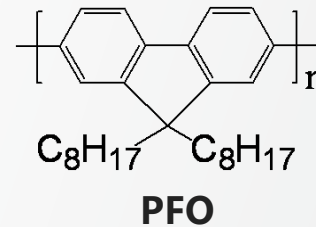
Valence band (electronic structure) diagram for PFO using REELS and UPS data

■ OLED薄膜

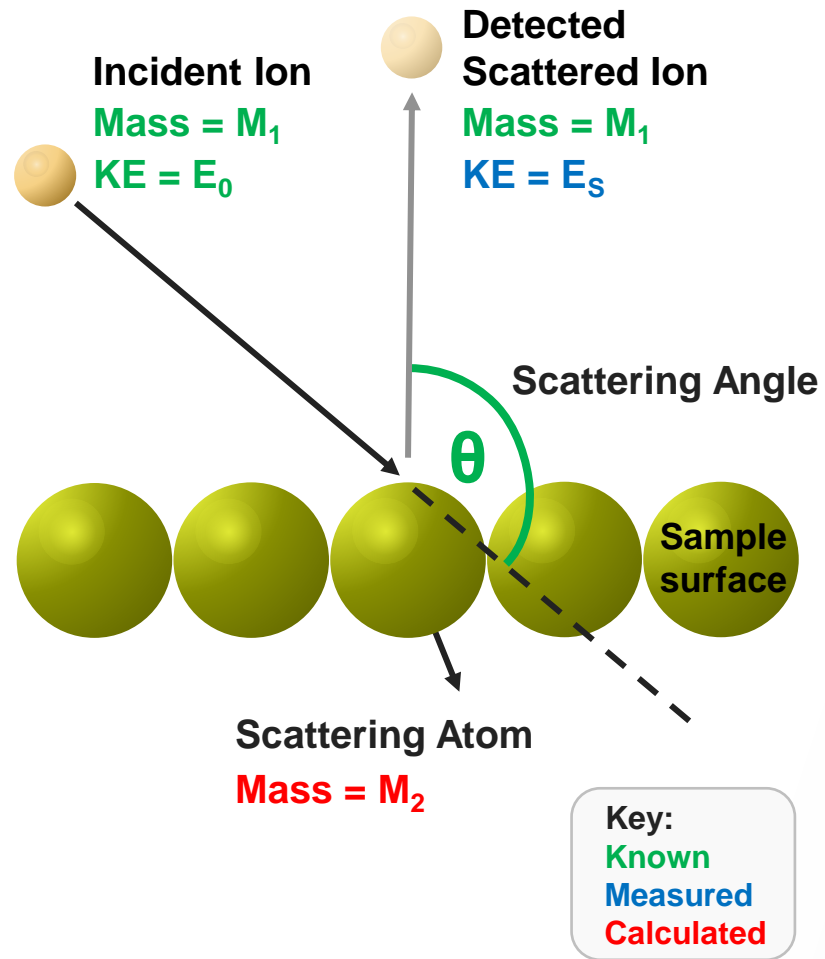
• PFO的能级分布图

• 结合REELS和UPS数据

- 同一系统的多技术的数据结合
- 可以得到重要的电子结构信息
- 建立了PFO材料的能级结构分布图
 - 测量得到带隙信息 (HOS 和 LUMO)
 - π_1^* 能级是最低位占据轨道 (LUMO)
 - 通过REELS缝宽可以估计LUS的位置
 - **PFO的能隙大小 $E_g = 2.5\text{eV}$**

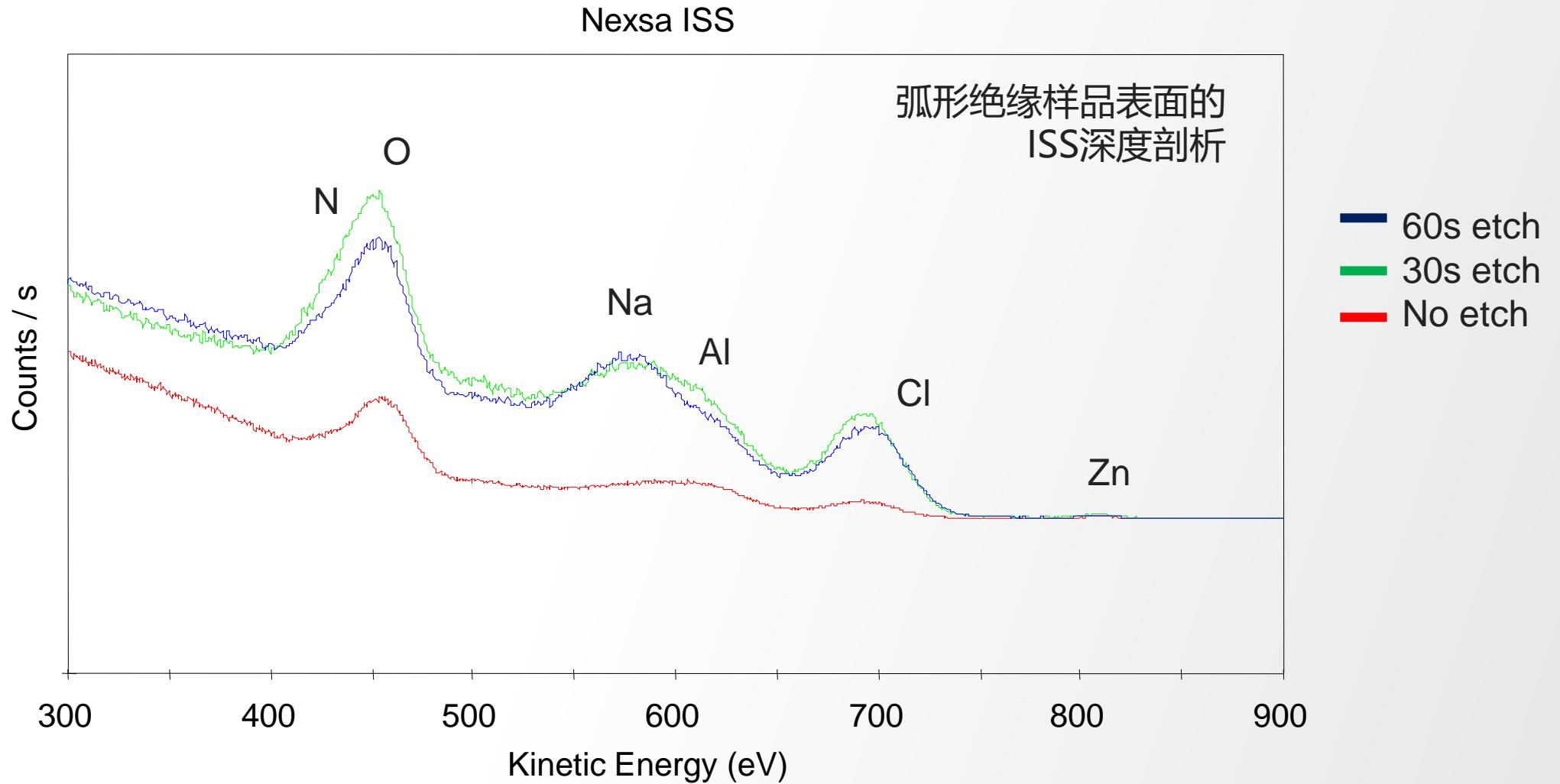


ISS-离子散射谱



- 离子散射谱是XPS技术的一项补充。ISS十分表面敏感，基本上之探测最表面1-2个原子层的元素信息（而XPS探测材料最表面30-40原子层的信息）。
- 通过探测一定角度散射出来的粒子动能 回溯 粒子和材料表面一定质量数 (M_2) 的原子发生碰撞，因此ISS通过质量分辨方式进行元素的鉴别。
- ISS一般用来观测样品最表面信息，如表面吸附，单层覆盖率以及元素表面偏析等等。
- ISS还可以进行同位素鉴别。

ISS—最表面元素定性分析



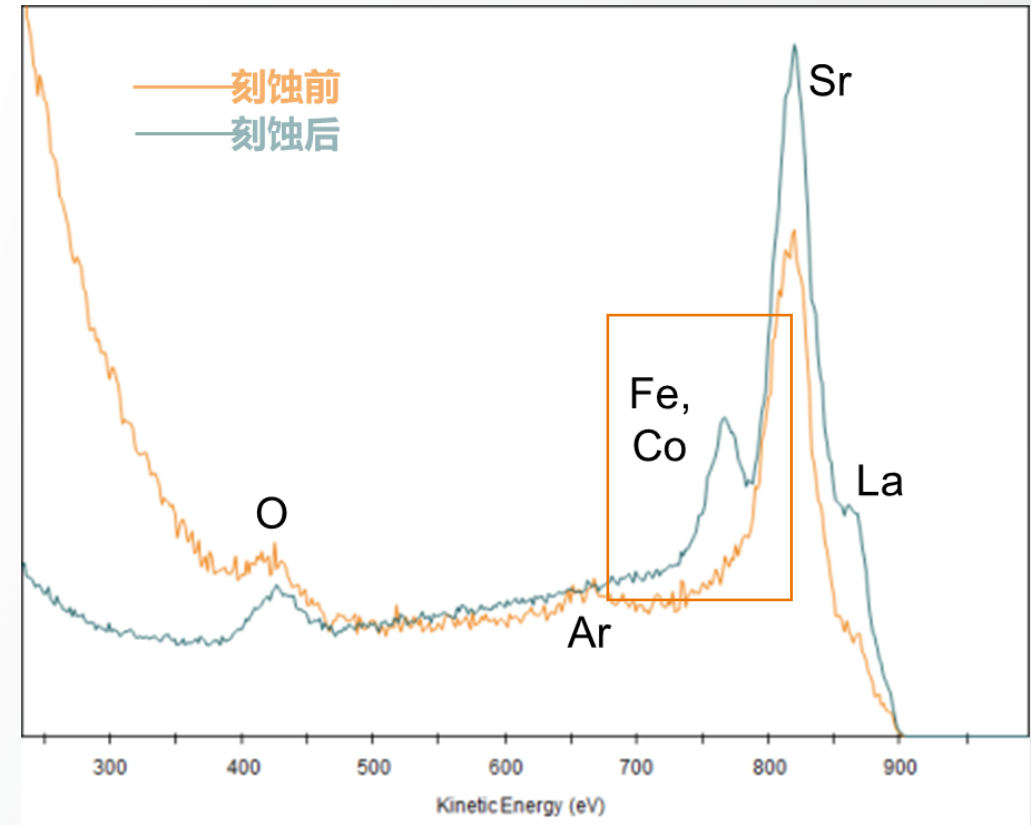
ISS—分析元素偏析情况

XPS elemental composition (excluding carbon)

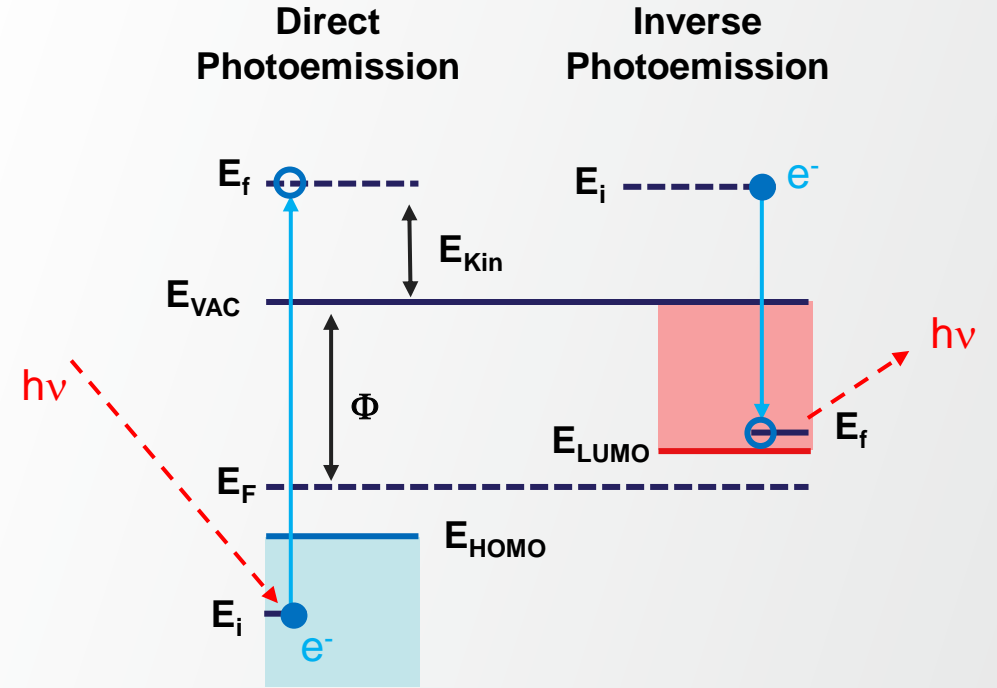
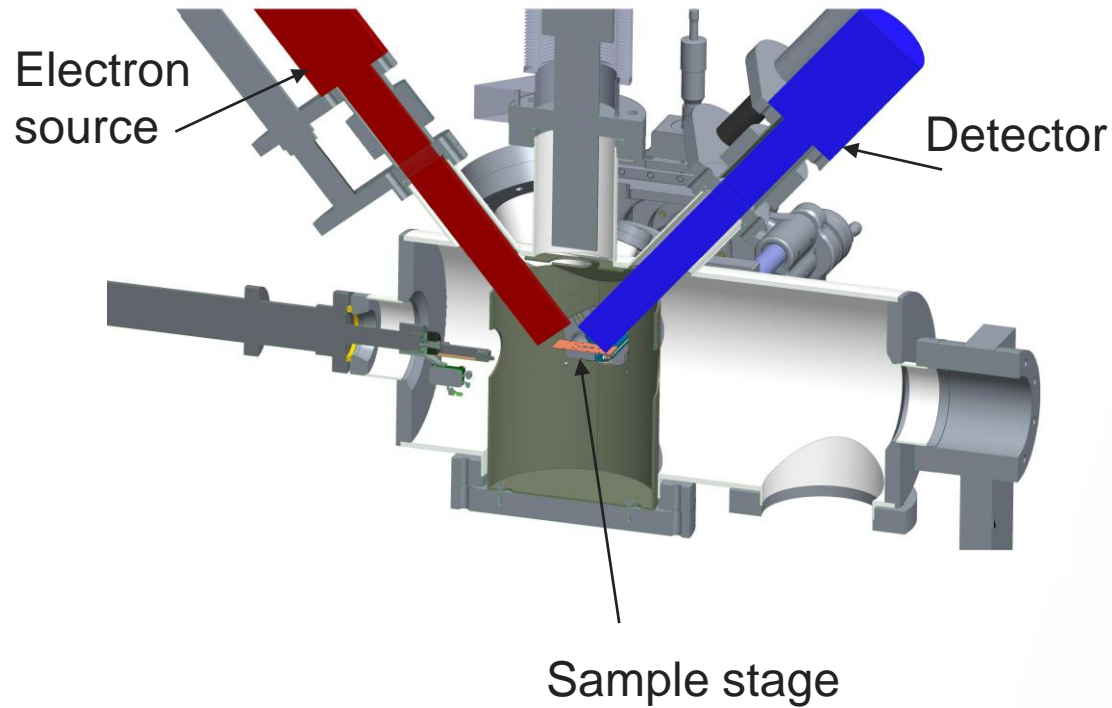
Element	At%
O	62.76
La	14.58
Fe	12.75
Sr	5.11
Co	4.80

- 原样XPS分析 (~10nm) 表明样品表面Fe+Co 元素相对含量≈15%
- 原样的ISS分析表明只有明显的Sr、La, 没有明显的Fe、Co信号
- 离子刻蚀到体相深度才观测到明显Fe、Co信号。
说明样品表面存在偏析情况, Fe/Co元素分布偏向体相

ISS spectra from *as received* and *ion sputtered* LaSrFeCoO



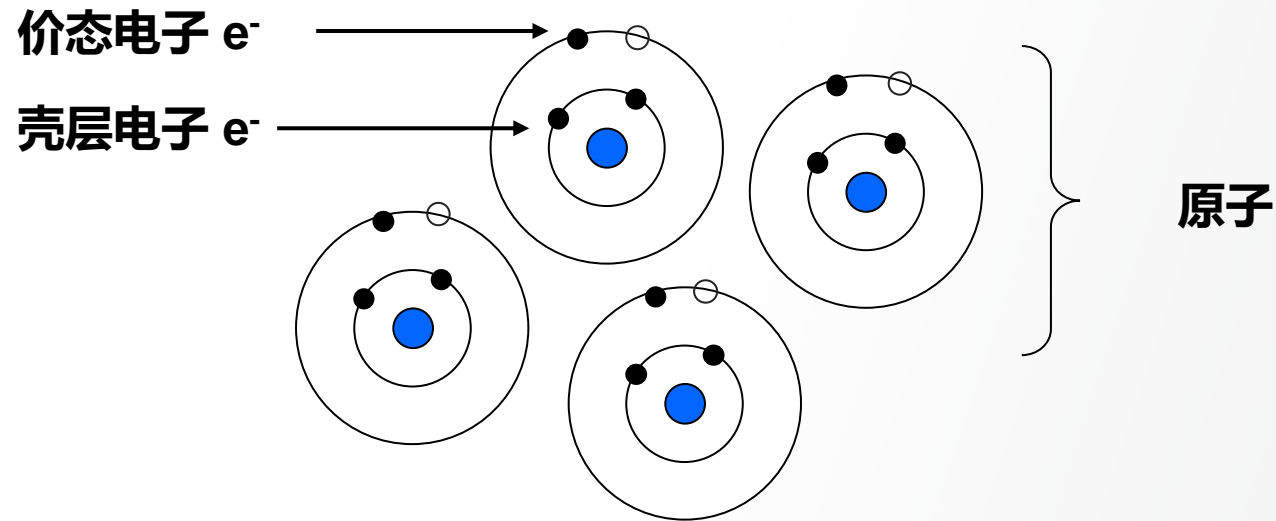
IPES (Inverse Photoemission Spectroscopy) 简介



- IPES是一种表面科学分析技术，用来研究固体的空电子态的现代应用技术。具有确定能量(E_i)的电子发射到样品表面，当电子从高电子态跃迁到未占据状态(E_f)时，发射出光($h\nu = E_i - E_f$)。由于入射电子的能量较低，穿透深度只有几个nm，使得IPES成为一种特别的表面敏感技术。IPES探测样品费米能级以上的电子态，是光电子能谱的一种互补技术。

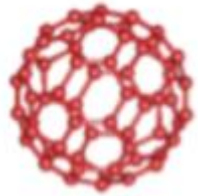
IPES测量??的“指纹”?

- IPES利用能量分辨光子探测器可以记录下未占据态的光谱，该光谱反应未占据电子态的态密度。
- 费米能级附近的占据态(价带)和未占据态(导带)均反映整个材料体系的性质，是材料电子关联相互作用之后的信息。
- 在简单的态密度模型中我们可以忽略初态/终态效应影响，认为光谱计数正比于电子态密度分布。

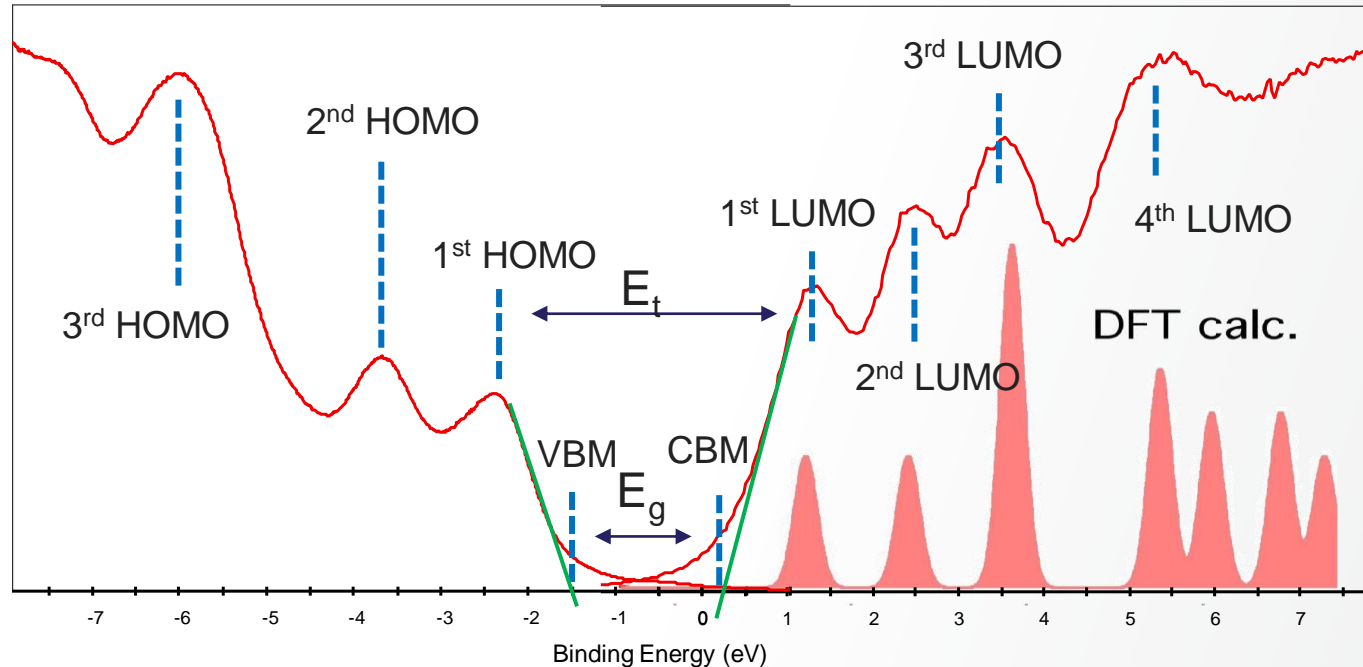


典型的C60样品的IPES+UPS谱图分析

- 无论是UPS, 还是IPES都尽量要求样品有良好的导电性, 与Ag标样等电势接地用于结合能0点校准。
- 从左图的UPS谱中我们可以看到C60的UPS价带顶(VBM)在1.5eV左右, 开始依次在2.4eV、3.7eV、6eV附近出现明显的价带结构
- 从右图的IPES谱可以看到C60的导带底(CBM)在0.2V左右, 依次在1.3eV、2.5eV、3.5eV、5.2eV附近出现明显的导带结构



C60 Film



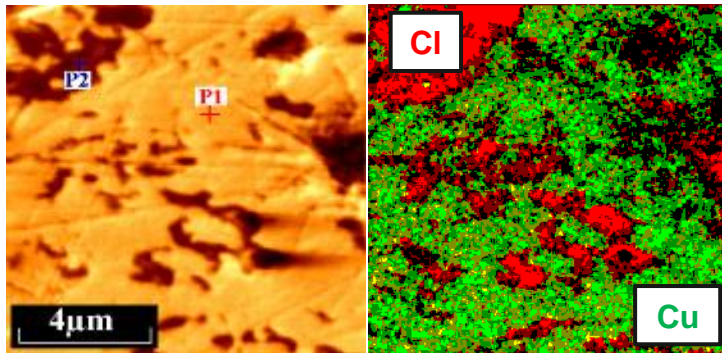
- $E_g = \text{CBM} - \text{VBM} \sim 1.7\text{eV}$

Field Emission Auger Electron Spectroscopy



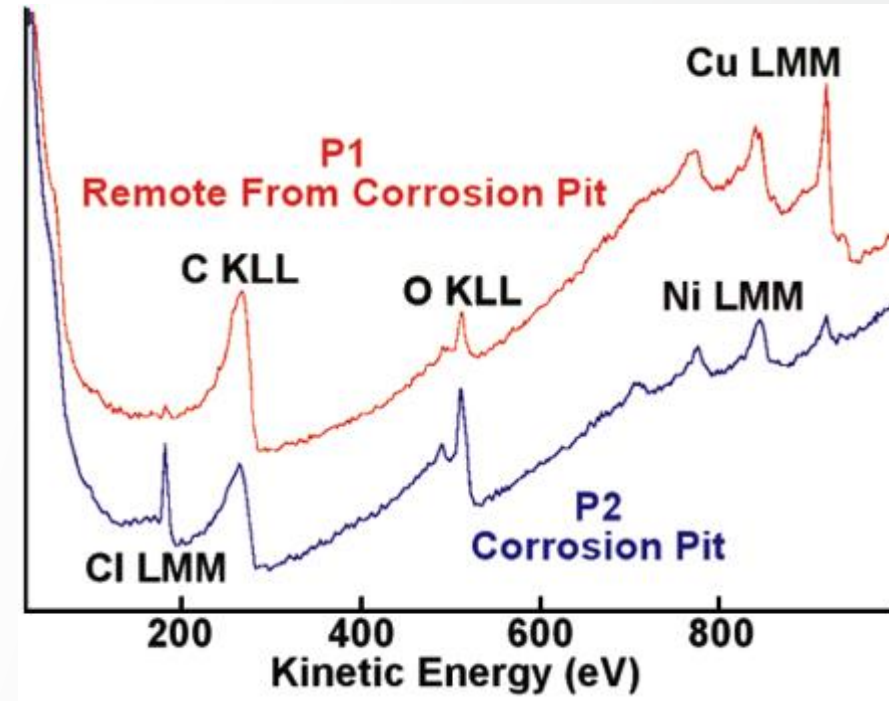
- FEG1000肖特基场发射电子枪
- SEM/SAM 分析导体和绝缘体

Corrosion of steel

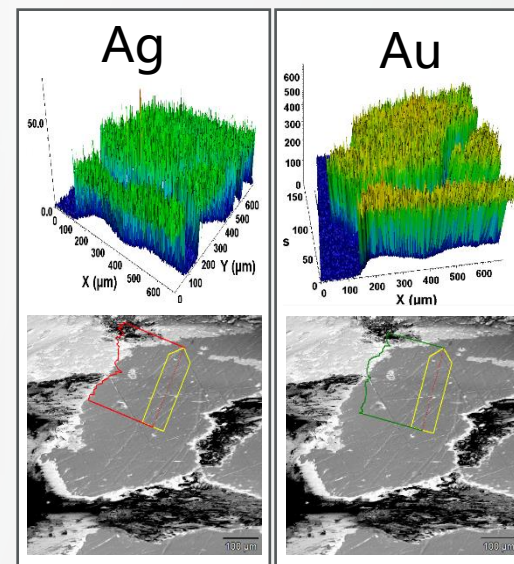
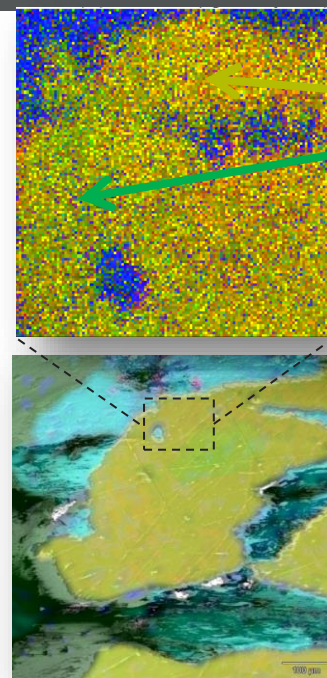
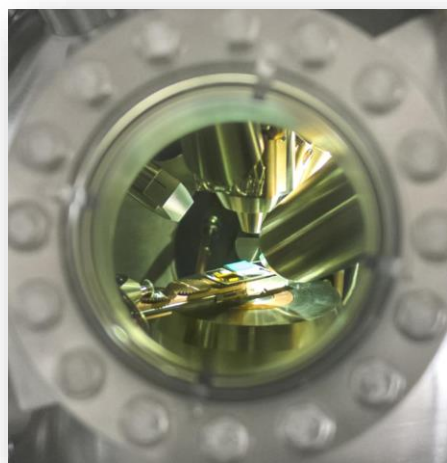
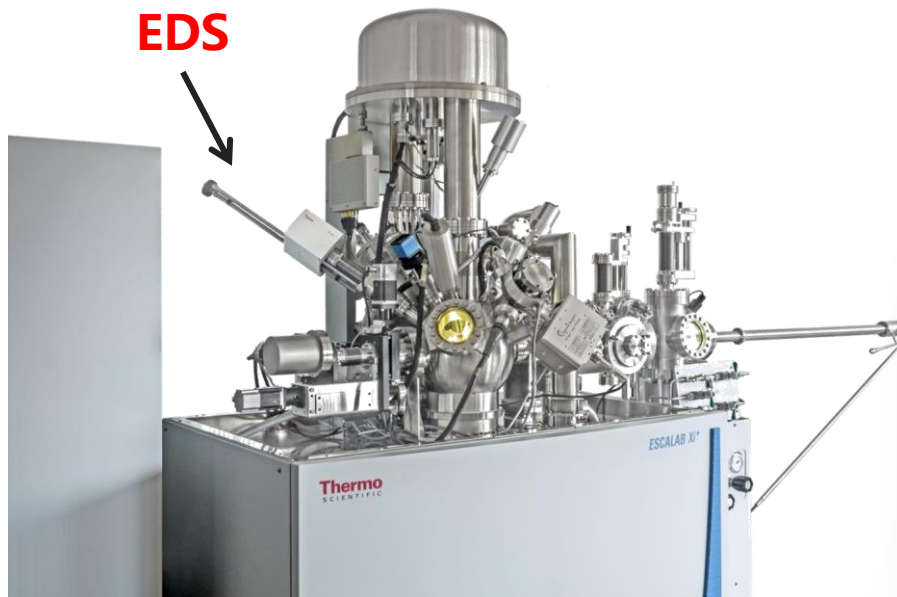


SEM

SAM

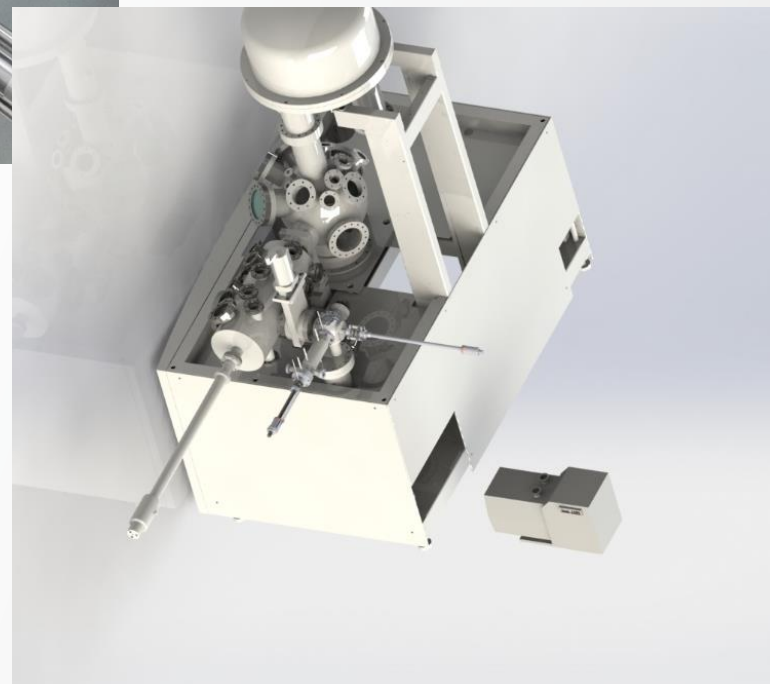


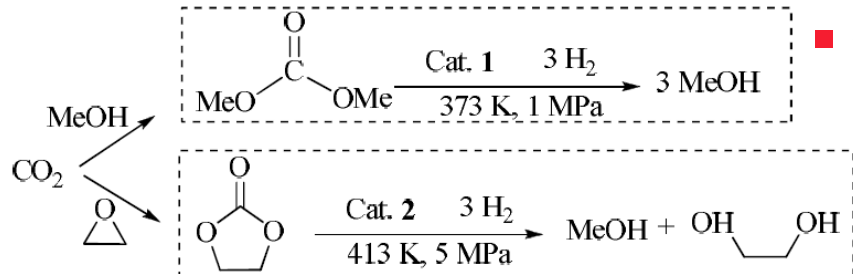
ESCALAB Xi+ with EDS



- XPS和EDS可分析完全相同的位置
- 集成的软件控制
- 元素，化学态表面和体相信息

基于ESCALab Xi+的准原位XPS解决方案——高温高压





CO₂催化氢化研究

能源/环境应用

- CO₂转化为甲醇是关系能源、资源的重大课题
 - CO₂惰性, 转化温度高
- 温和条件转化是一个挑战性课题
- Cu-SiO₂-PG是比较理想的催化剂
 - 催化效率和催化剂中分布的Cu颗粒尺寸以及表面性质有很大关系

实际问题

- 表面化学态组成是影响催化活性的重要因素
 - Cu⁰/(Cu⁺ + Cu⁰) 比例
- 需要准确分析和鉴定高效催化剂的表面化学态组成
 - 合成催化剂在空气中表面性质易被污染掩盖

原位XPS解决方案

- 反应系统 原位还原 催化剂生产工艺
- 全真空传递直接测试催化剂表面本征性质
- XPS给出丰富直观的表面化学态组成

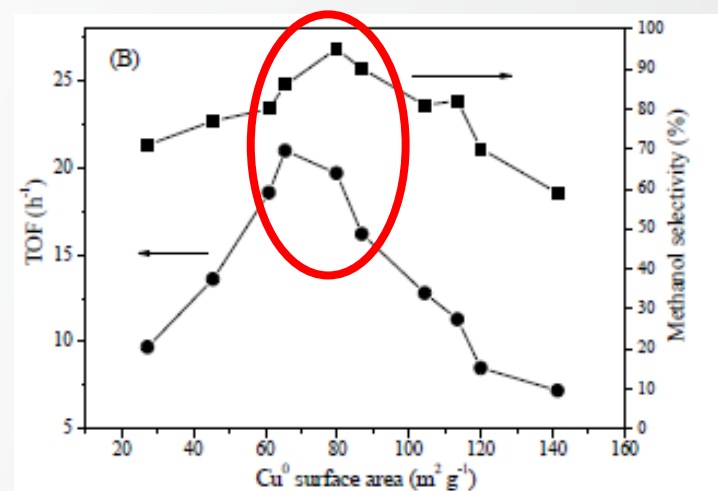
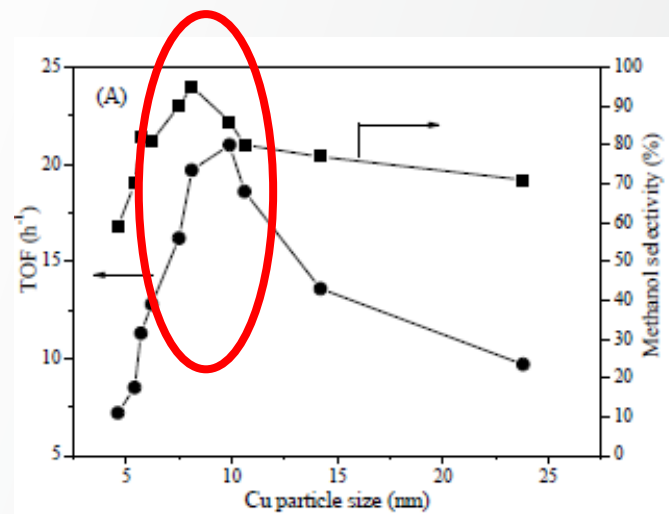


催化剂中分散的Cu颗粒尺寸和表面积影响

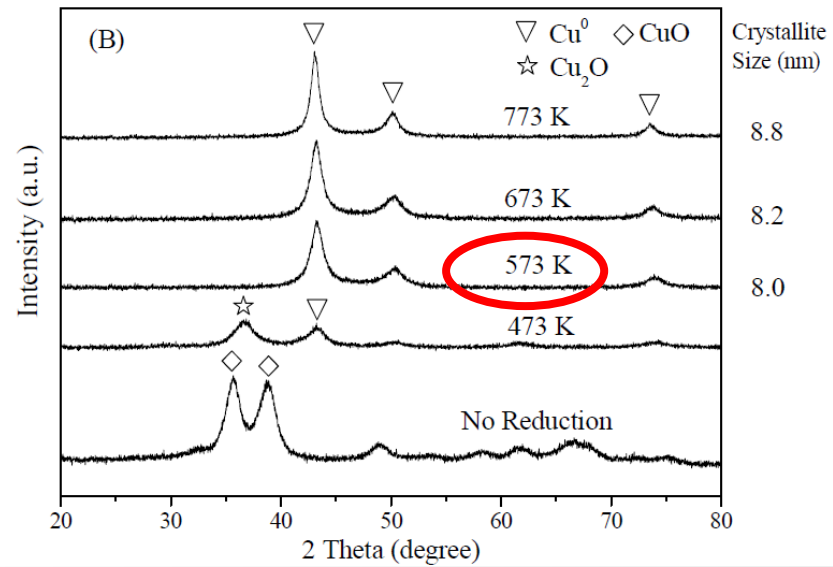
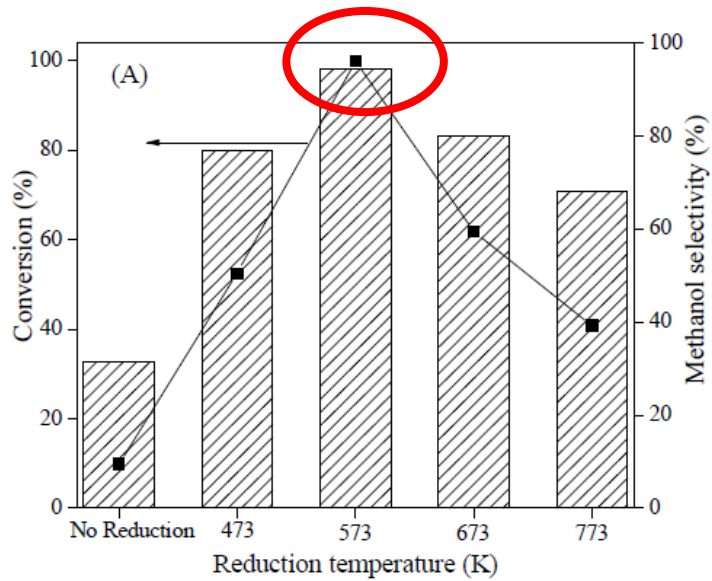
Table 1. Conversion and selectivity in hydrogenation of EC on different supported catalysts.^a

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)	
			Methanol	EG
1	5%Pd/C	38	21	94
2	5%Ru/C-IM	58	26	94
3	10%Ni/SiO ₂ -IM	28	4	97
4	10%Co/SiO ₂ -IM	29	8	98
5	10%Cu/SiO ₂ -IM	69	57	97
6	10%Cu-SiO ₂ -PG	>99	68	97
7	30%Cu-SiO ₂ -PG ^b	>99	78	98
8	50%Cu-SiO ₂ -PG ^b	>99	85	98
9	70%Cu-SiO ₂ -PG ^b	>99	95	97
10	90%Cu-SiO ₂ -PG ^b	98	87	98
11	10%Cu-TiO ₂ -PG	71	40	98
12	10%Cu-ZrO ₂ -PG	81	58	97
13	10%Cu-MgO-PG	46	26	98
14	10%Cu-ZnO-PG	70	51	98
15	10%Cu-Al ₂ O ₃ -PG	66	50	96
16	10%Cu-Zn ₃ AlO _x -PG	75	58	98
17	10%Cu-Mg ₃ AlO _x -PG	58	43	96
18	10%Cu-SiO ₂ -PG-W	79	56	98
19	10%Cu-SiO ₂ -PG-K	82	53	97
20	CuCr ₂ O ₄ ^b	64	64	97

系列Cu催化剂的催化效率表明 Cu-SiO₂-PG 有着比较好的催化效率，转换效率达到了99%，其中70% Cu-SiO₂-PG 有着更丰富的甲醇和乙二醇的产率

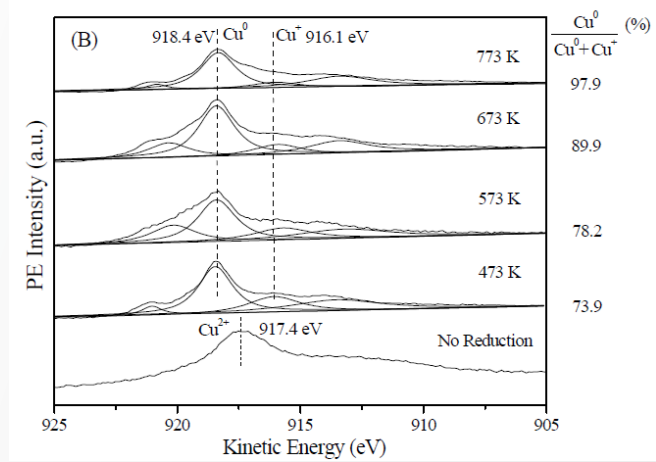
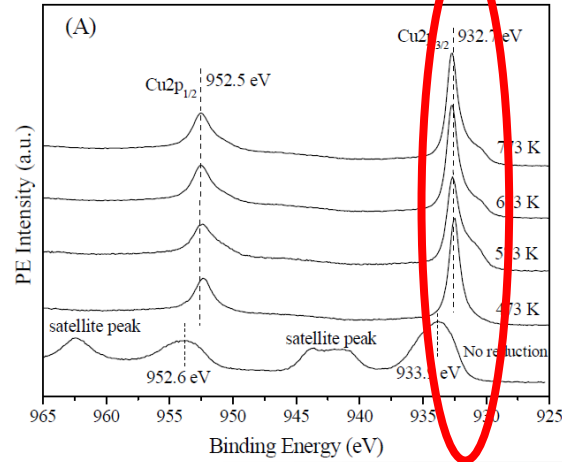
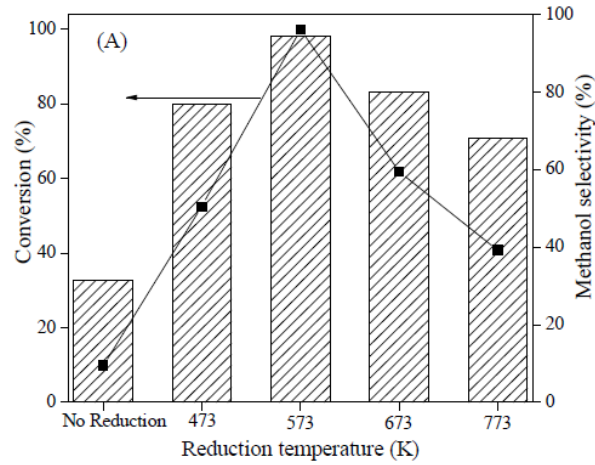


Cu-SiO₂-PG 催化剂性能研究



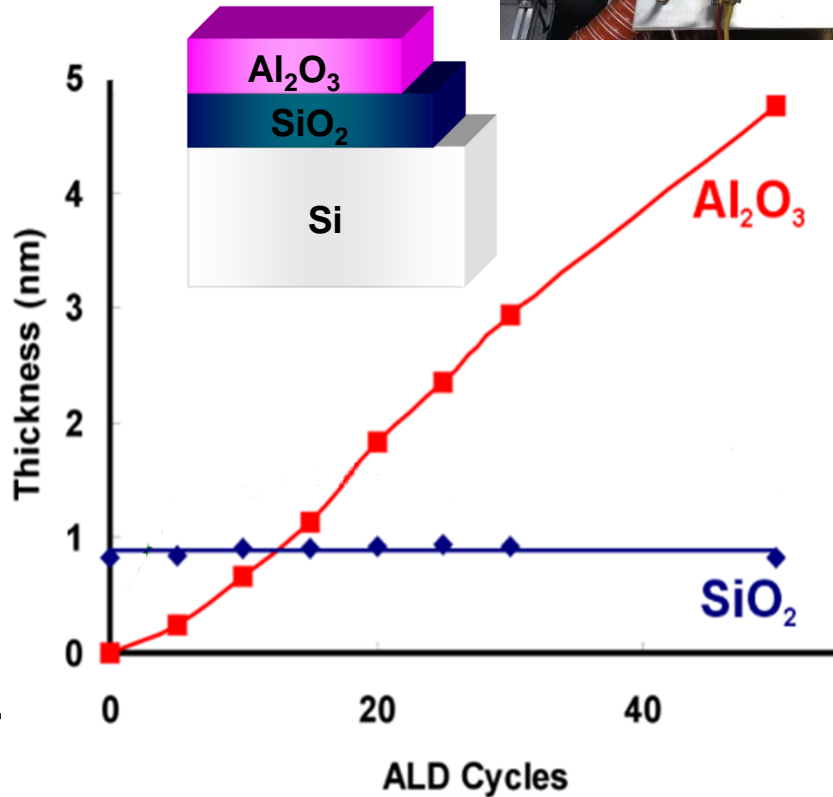
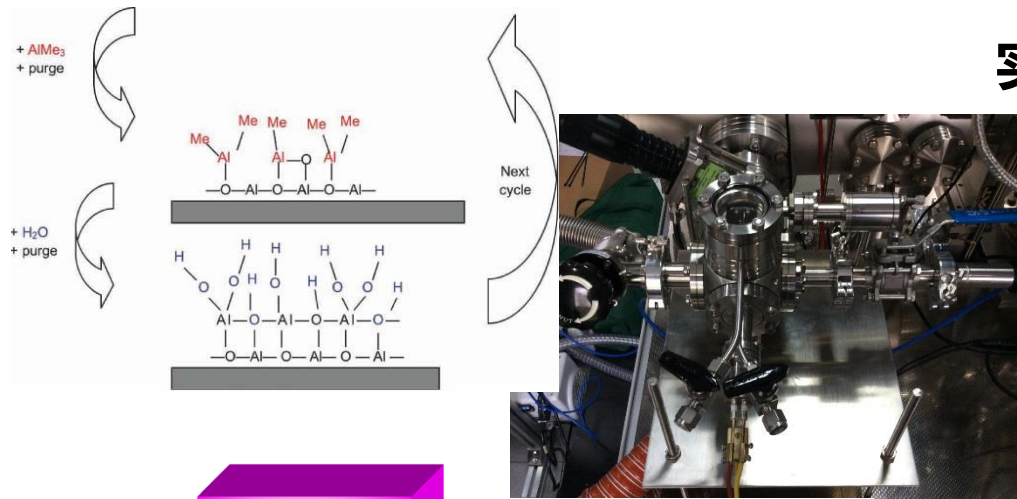
- 对不同工艺生产出来的70% Cu-SiO₂-PG 催化剂性能进行比较，发现其在**573K**生成的催化转化效率最高
- XRD结果表明不同温度，体相的元素化学态组成发生明显变化，但是结构参数变化较小

Cu-SiO₂-PG催化剂性能研究



- 进一步XPS表面分析结果表明一系列还原工艺制备的70%Cu-SiO₂-PG催化剂表面化学态存在着Cu⁺和Cu⁰的共存，这一点在XRD结果中不能检测
- 70%Cu-SiO₂-PG催化剂在表面化学组成Cu⁰/(Cu⁺ + Cu⁰) 比例**78.2%**时达到最佳转换效率，随后随着比例增加催化效率降低
- 催化剂中Cu⁰成分起到吸附和分裂H₂作用，而Cu⁺作为亲电子功能团通过O的为共用电子对来极化羰基，两者协同来以促进氢化催化过程
- 因此，结果表明：
合适比例的Cu⁺和Cu⁰协同作用是CO₂ → Methanol+EG 转换中的重要因素

ALD原位生长超薄薄膜器件



实际问题

- Al₂O₃作为半导体器件的高介电材料，ALD工艺满足其结构生产要求，并与其它加工步骤集成。
- ALD是超越CVD的新技术
 - 可精确控制厚度、台阶覆盖
- 对于化合物沉积，需要开发规范的自约束状态的ALD工艺

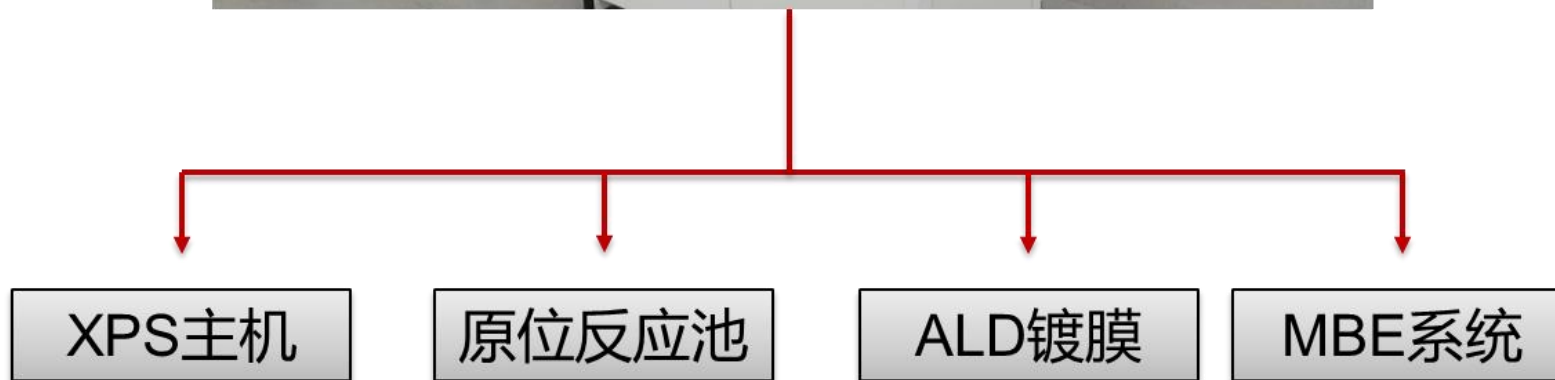
解决方案

- 原位ALD生长Al₂O₃器件
- 角分辨XPS用于表征超薄薄膜厚度

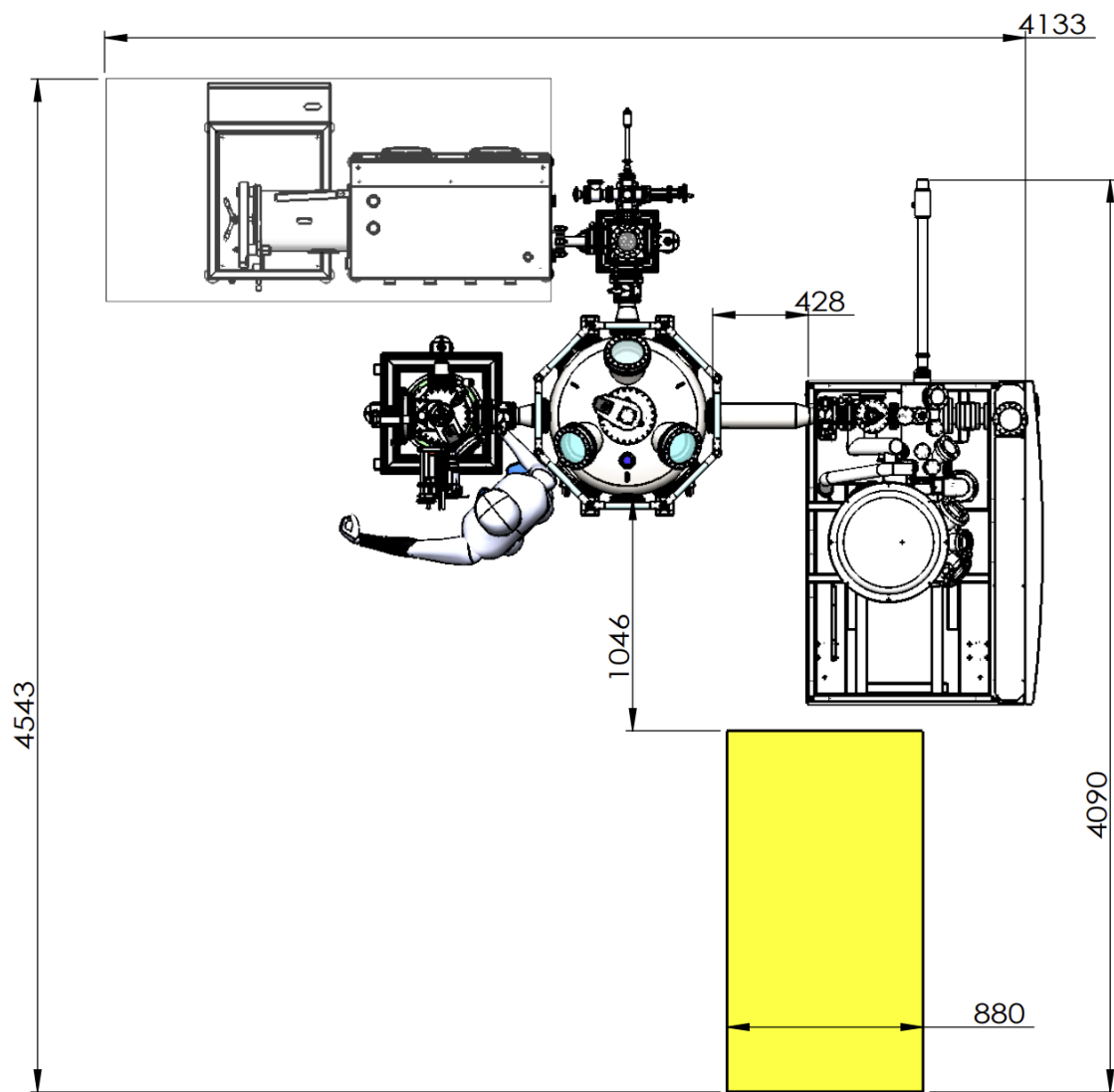
小结

- ALD过程中SiO₂厚度保持不变，与预期一致
- ALD循环的Al₂O₃生长速率基本稳定
- ALD循环生长速率随Al₂O₃厚度有一定变化

大型UFO互联装置实例——上海科技大学



大型UFO互联装置实例——武汉大学



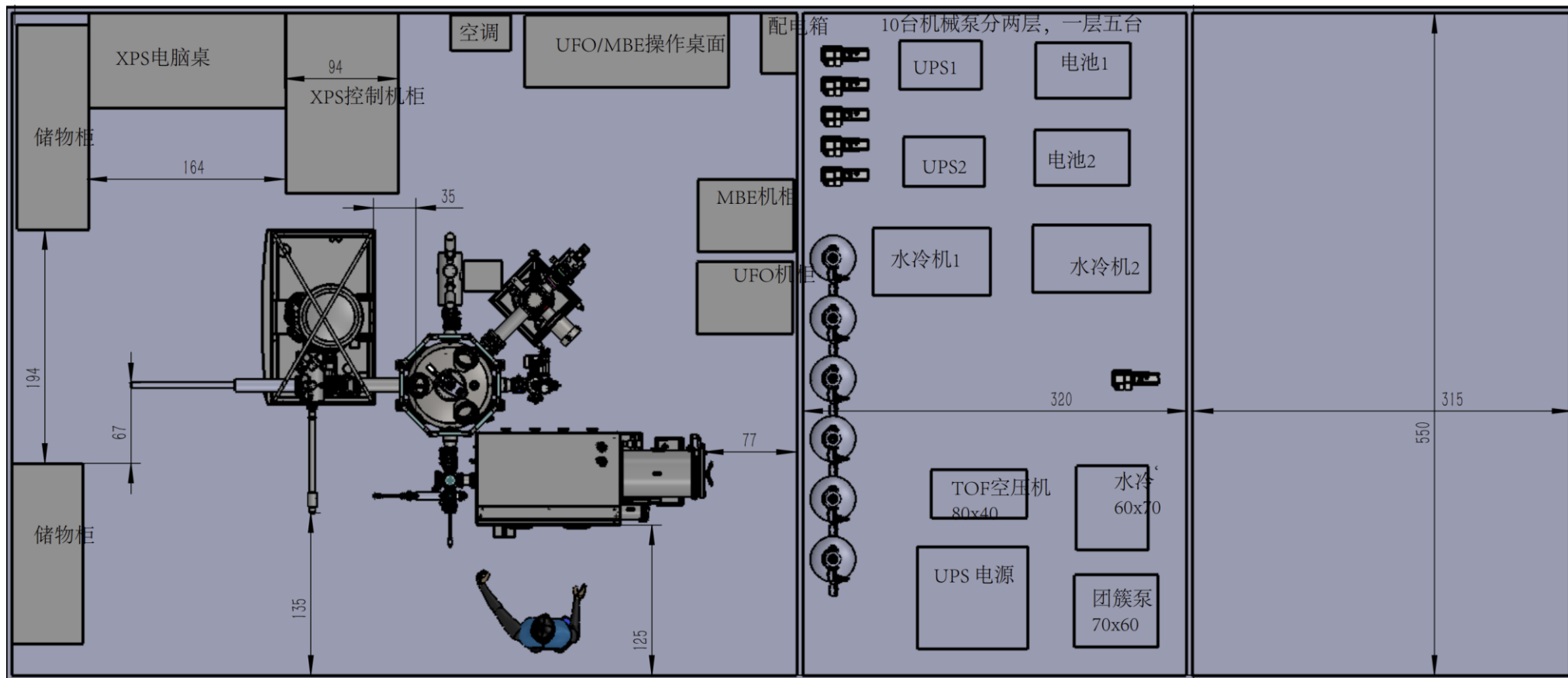
XPS主机

光催化反应池

金属镀膜

手套箱

大型UFO互联装置实例——中山大学



XPS主机

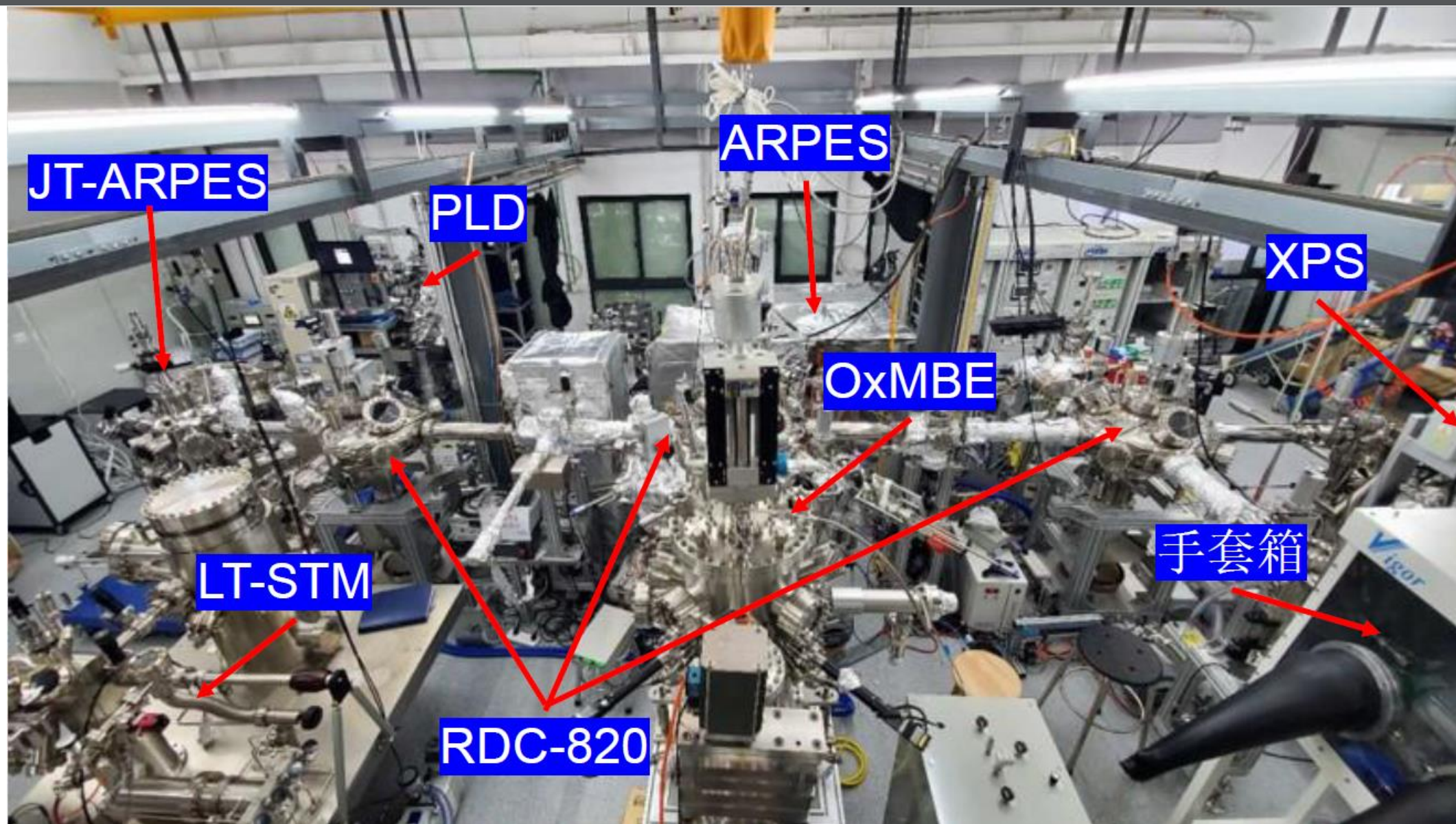
反光电子能谱

MBE镀膜

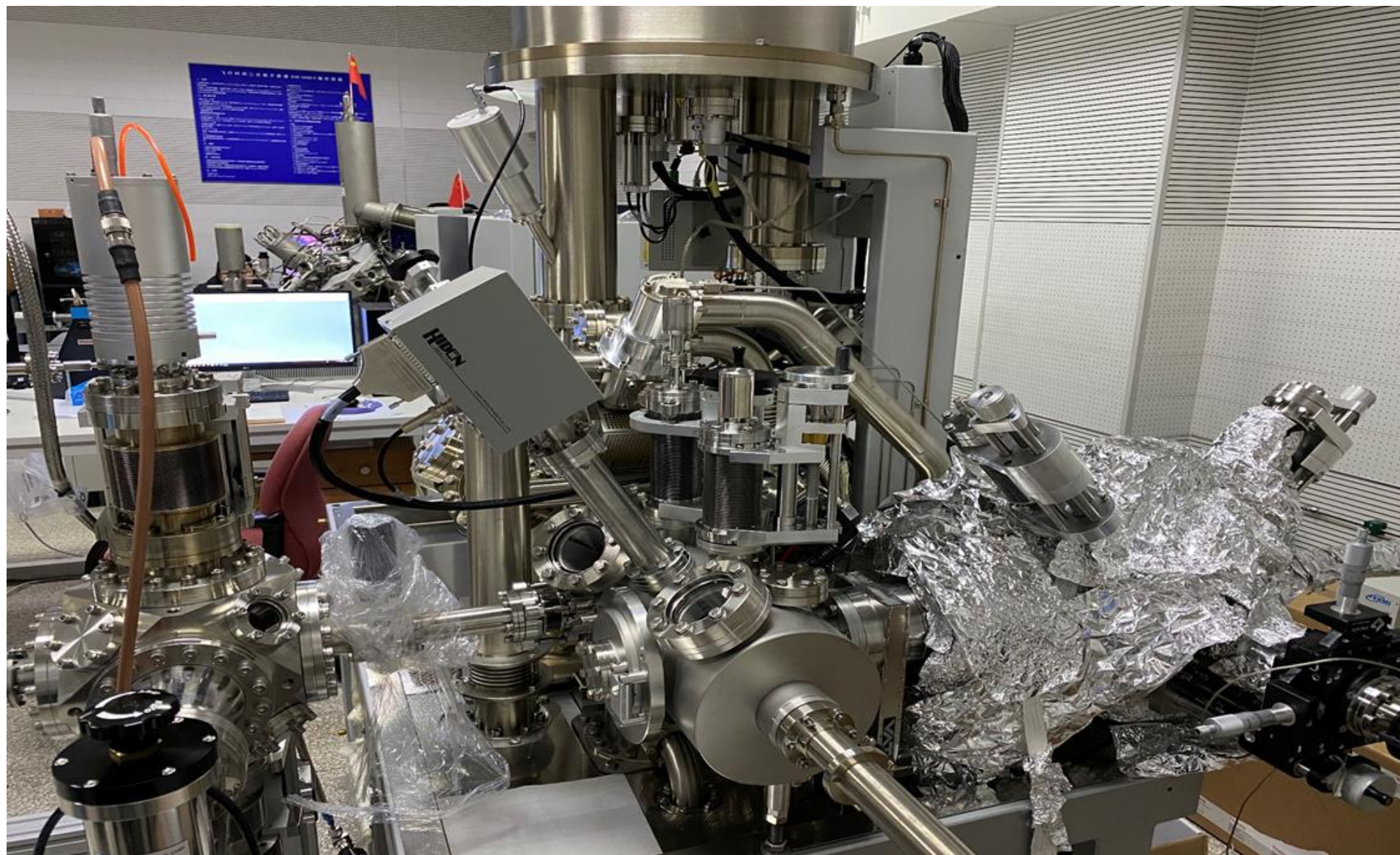
光催化反应池

手套箱

大型UFO互联装置实例——西湖大学



真空互联案例-清华大学



苏州纳米所-真空互联大科学平台



欢迎莅临赛默飞全球最大的客户体验中心，指导，交流！

ThermoFisher
SCIENTIFIC



Thank you

