

Fotoelektronová spektroskopie ESCA, UPS spektroskopie Augerových elektronů

Pavel Matějka

Fotoelektronová spektroskopie

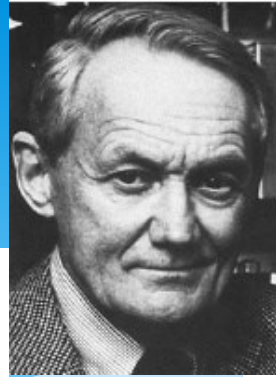
1. XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie
 1. Princip metody
 2. Instrumentace
 3. Základy interpretace dat – prvkové složení, chemické posuny
2. UPS – ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
 1. Princip metody a instrumentace
 2. Příklady použití metody UPS
3. Augerova spektroskopie
 1. Princip metody
 2. Instrumentace – X-AES a E-AES
 3. Příklady aplikací

Fotoelektronová spektroskopie

- * (Foto)elektronová spektroskopie (pro chemickou analýzu) – ESCA, XPS
- **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**
- * Any technique in which the sample is bombarded with X-rays and photoelectrons produced by the sample are detected as a function of energy.
- * **ESCA** (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) refers to the use of this technique to identify **elements**, their **concentrations**, and their **chemical state** within the sample.

IUPAC Orange Book, p. 250

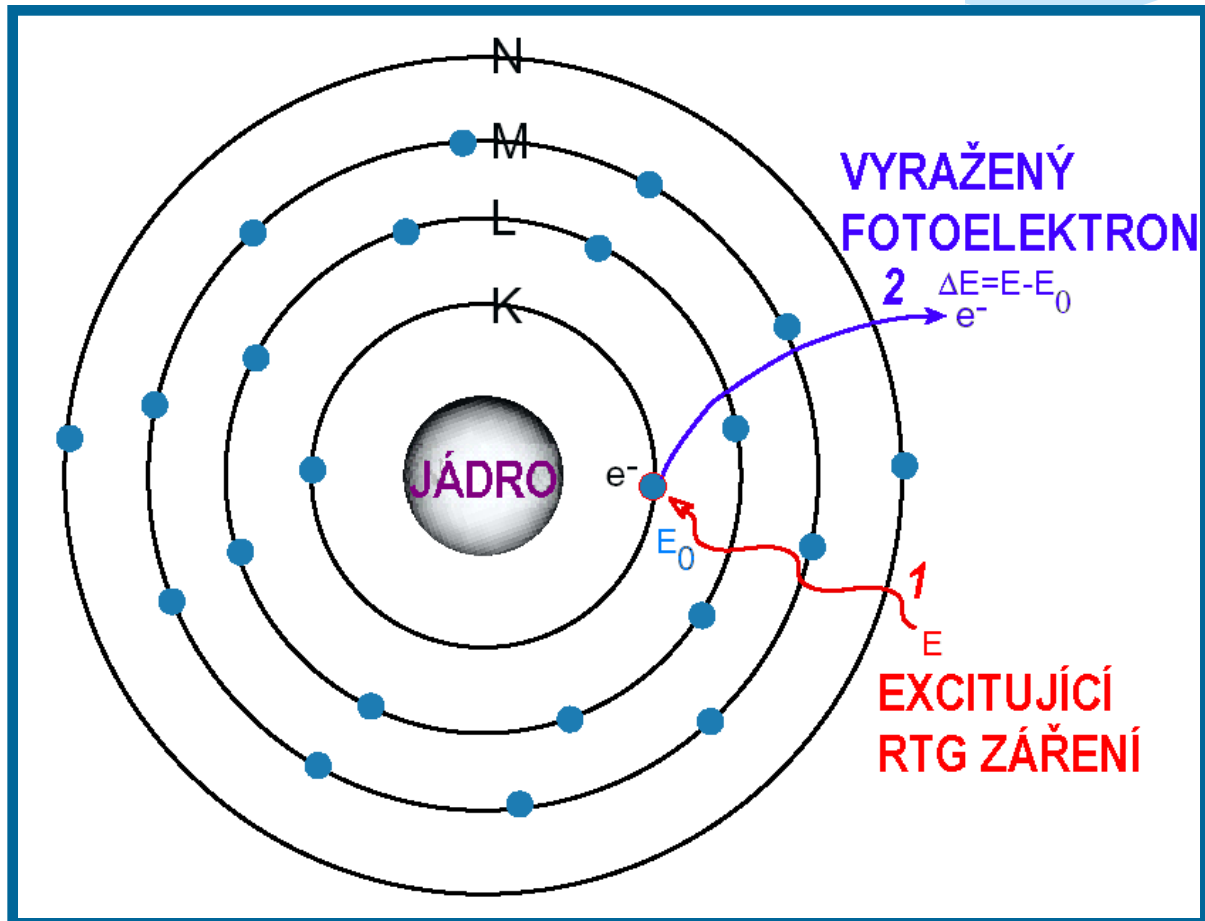
ESCA, XPS



- * Objevena v 50. letech a vyvinuta v 60. letech 20. století - K. Siegbahn - Nobelova cena za fyziku – 1981

(University of Upsalla)

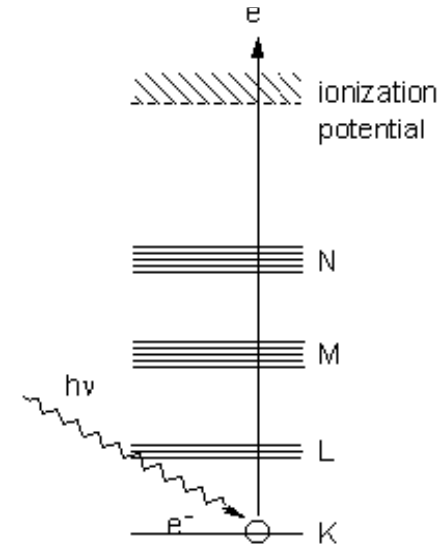
- * Fotoelektrický jev, fotoionizace
- * Různé energie fotoelektronů
- * Ve spektru vidět i Augerovy elektrony



ESCA, XPS

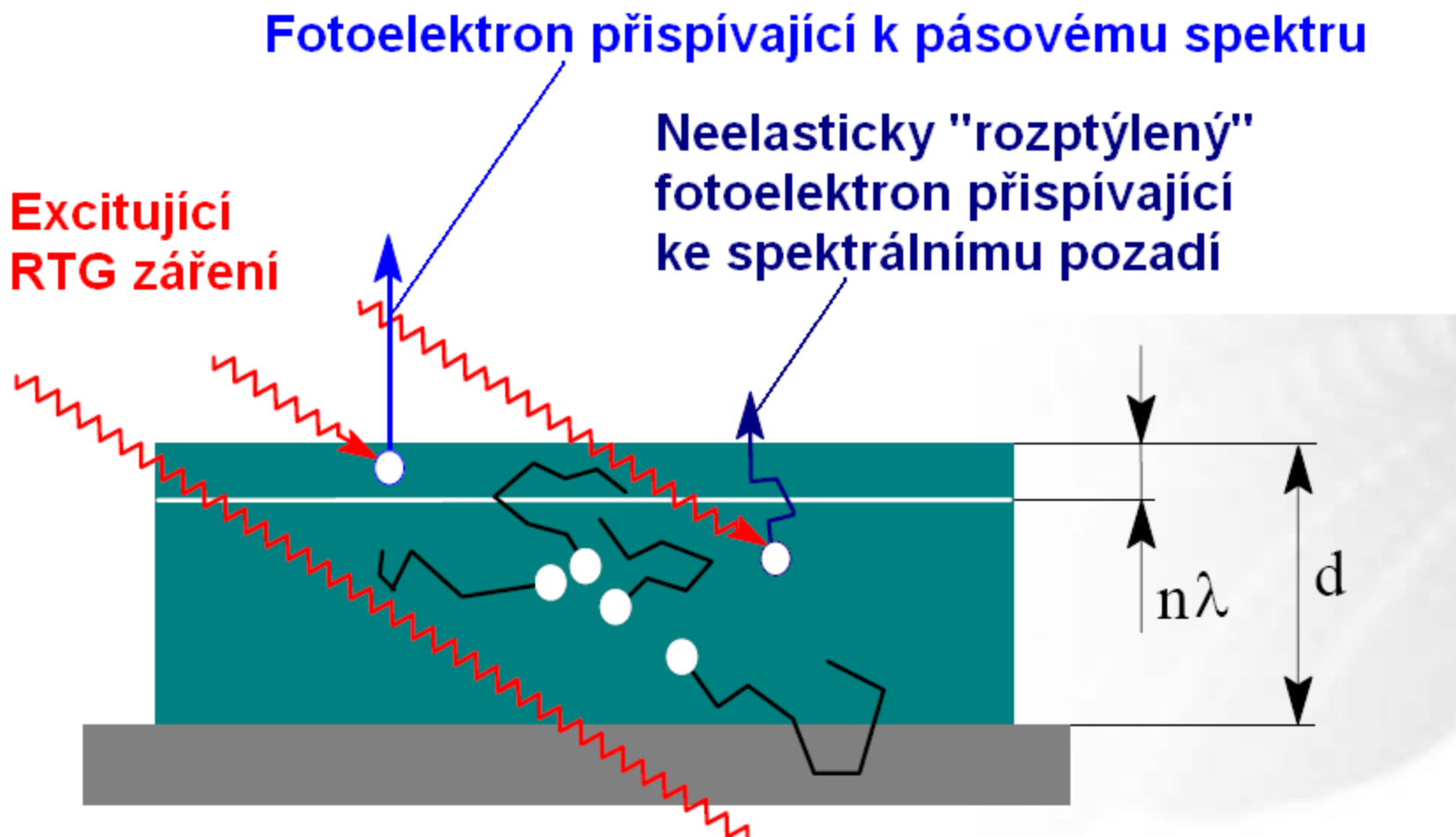
Závislost proudu fotoelektronů na E_k nebo na E_b - **fotoelektronové spektrum**

- * Fotoelektrony jsou rozděleny podle kinetické energie a je detegována četnost fotoelektronů pro danou kinetickou energii
- * Kinetická energie fotoelektronu závisí na
 - * Energii budícího záření
 - * Druhu atomu a orbitalu, ze kterého byl vyražen („vazebná energie“, ionizační potenciál)
 - * Výstupní práci pro „uvolnění elektronu z povrchu“
 - * $E_k = h\nu - E_b - E_w$
 - * Energie i vnitřních AO závisí na chemickém okolí, které působí malý posun energie („**chemical shift**“)
 - Oxidační stav, vazebné uspořádání (struktura molekuly, komplexu) – vliv na polohu (i tvar) píků



ESCA, XPS

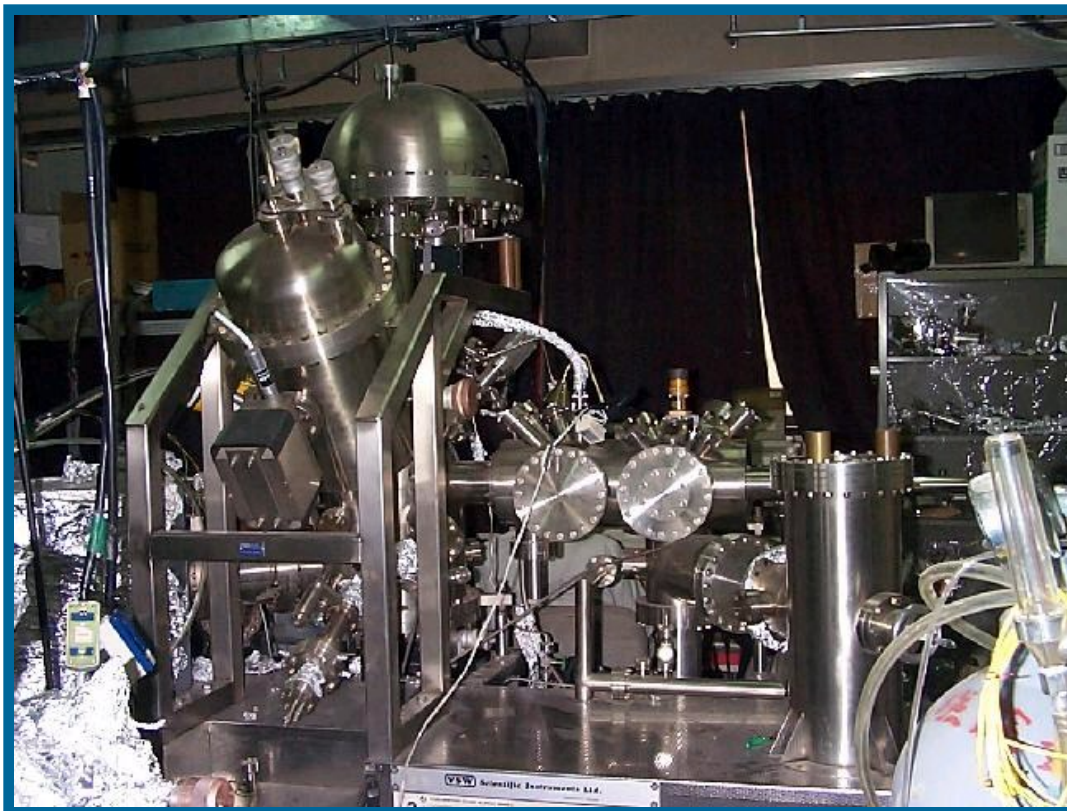
- * Fotoelektrony – otázka hloubky analyzované vrstvy



ESCA, XPS

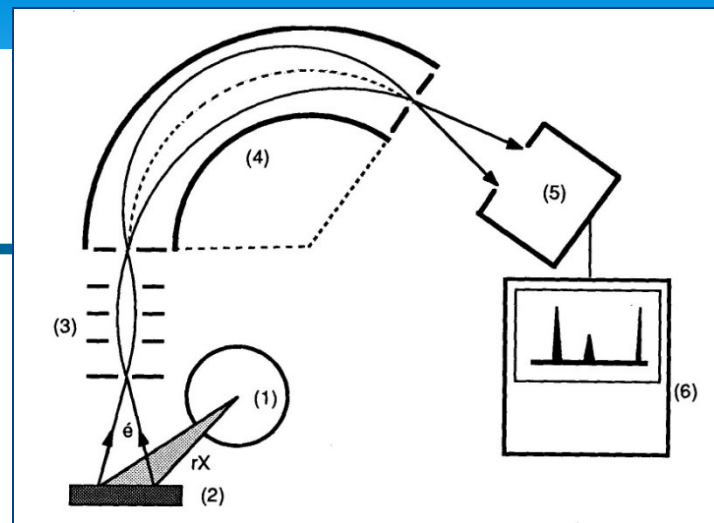
Nejrozšířenější metoda povrchové analýzy ?

- měření četnosti a energie fotoelektronů
- zjištění vazebné energie elektronů
- *monochromatické excitující (měkké) RTG záření* - velikost stopy ?



ESCA/XPS – INSTRUMENTACE

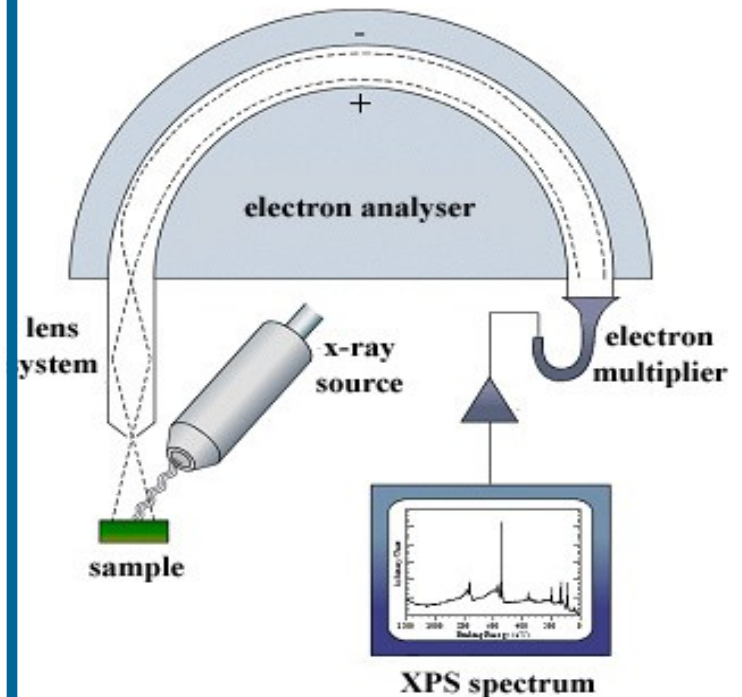
- **ZDROJ RTG ZÁŘENÍ - RTG lampa**
(Mg, Al – selekce K_{α} čáry)
 - **KRYSTALOVÝ MONOCHROMÁTOR**
 - **FIXACE VZORKU**
 - **ANALYZÁTOR ENERGIE ELEKTRONŮ**
 - **válcový kondenzátor** - proměnný potenciál mezi deskami
 - **DETEKTOR** - elektronový násobič, příp. mnohakanálová detekce
 - *vakuový systém (až cca 10^{-9} Pa) - vyloučení kolizí uvolněných fotoelektronů , široký rozsah nastavení teplot*
- Pozor na stabilitu vzorku za podmínek vysokého vakua.**



ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

• IONIZUJÍCÍ RTG ZÁŘENÍ

- *monochromatické*
- *velikost „stopy“ na vzorku – podle typu analýzy*
 - makro analýza
 - mikro analýza (plošné rozlišení běžně cca 30 μm , nejlepší až 5 μm při zobrazování - mapování)
- **Rozlišení spektrální**
 - **běžně cca 0,2 eV**

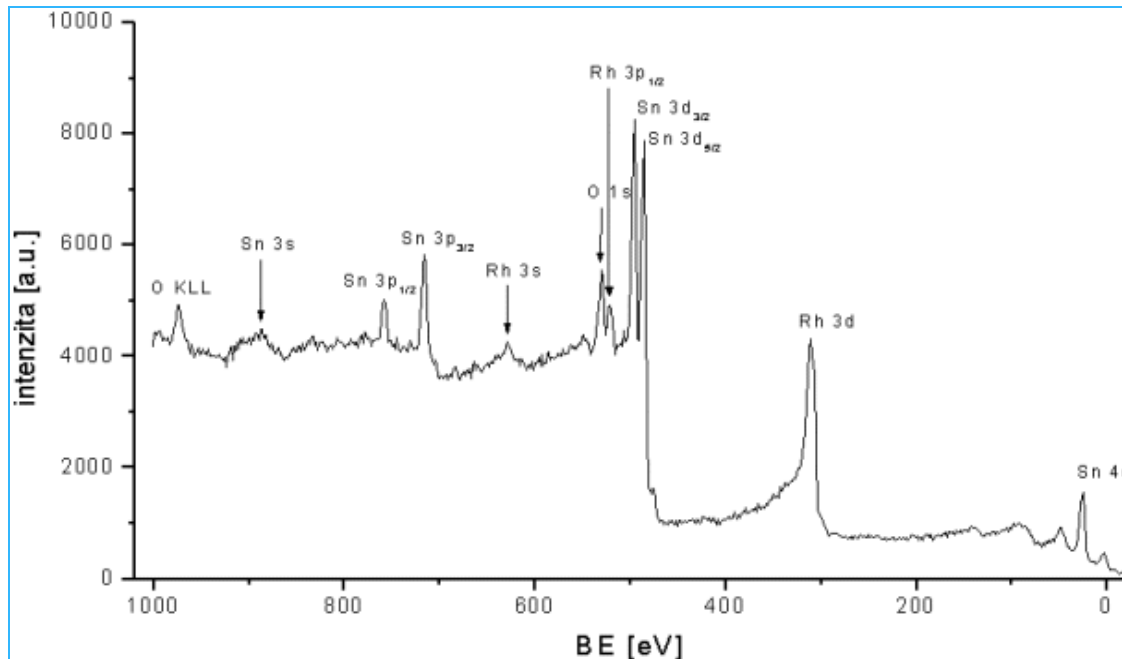
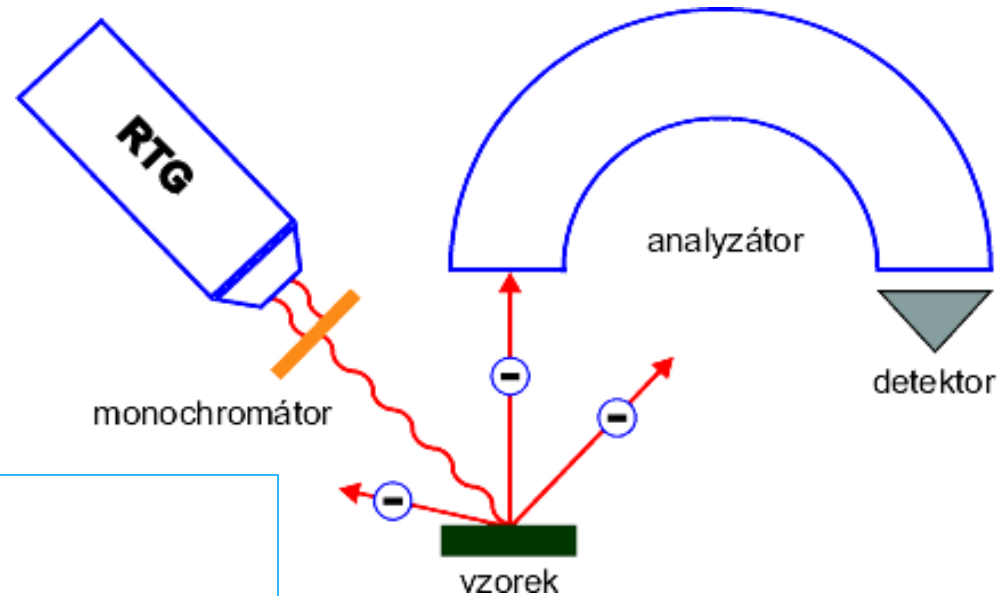


Velikost vzorku – rozměry okolo 25 mm laterálně, výška cca 12 mm

ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

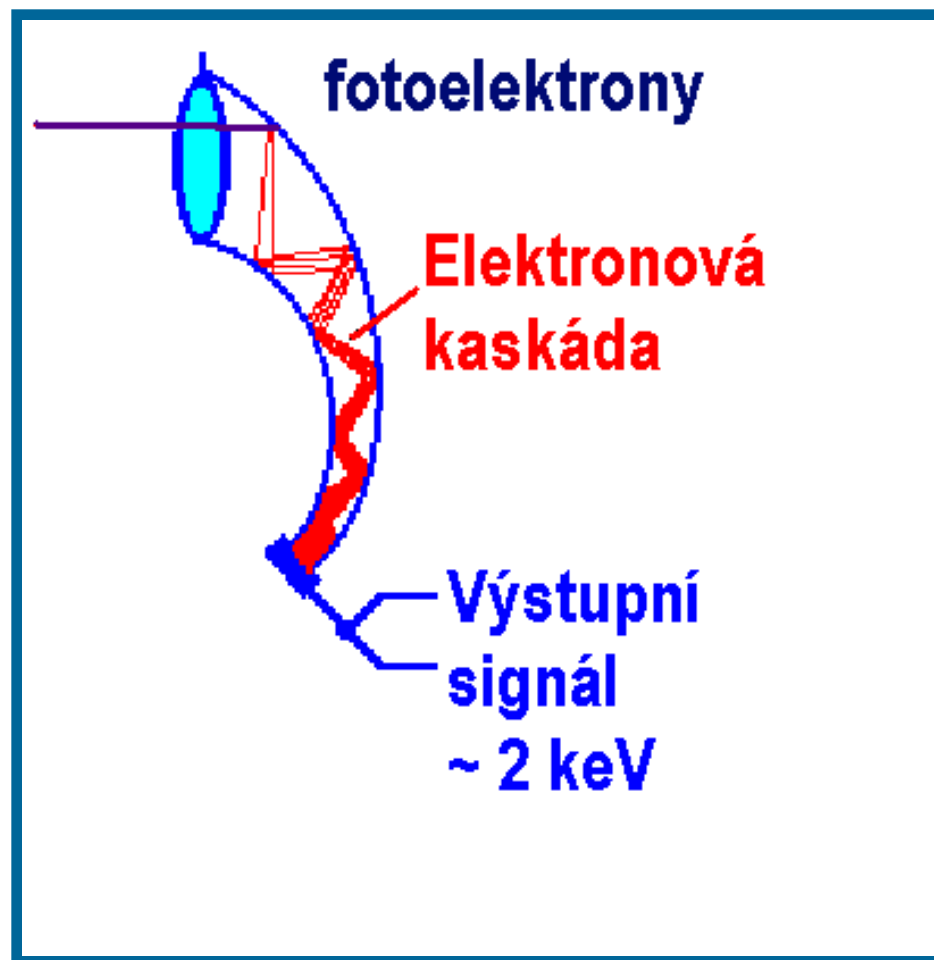
• ZDROJ RTG ZÁŘENÍ

- *monochromatické*
- Al K_{α} 1486.6 eV
- Mg K_{α} 1253.6 eV



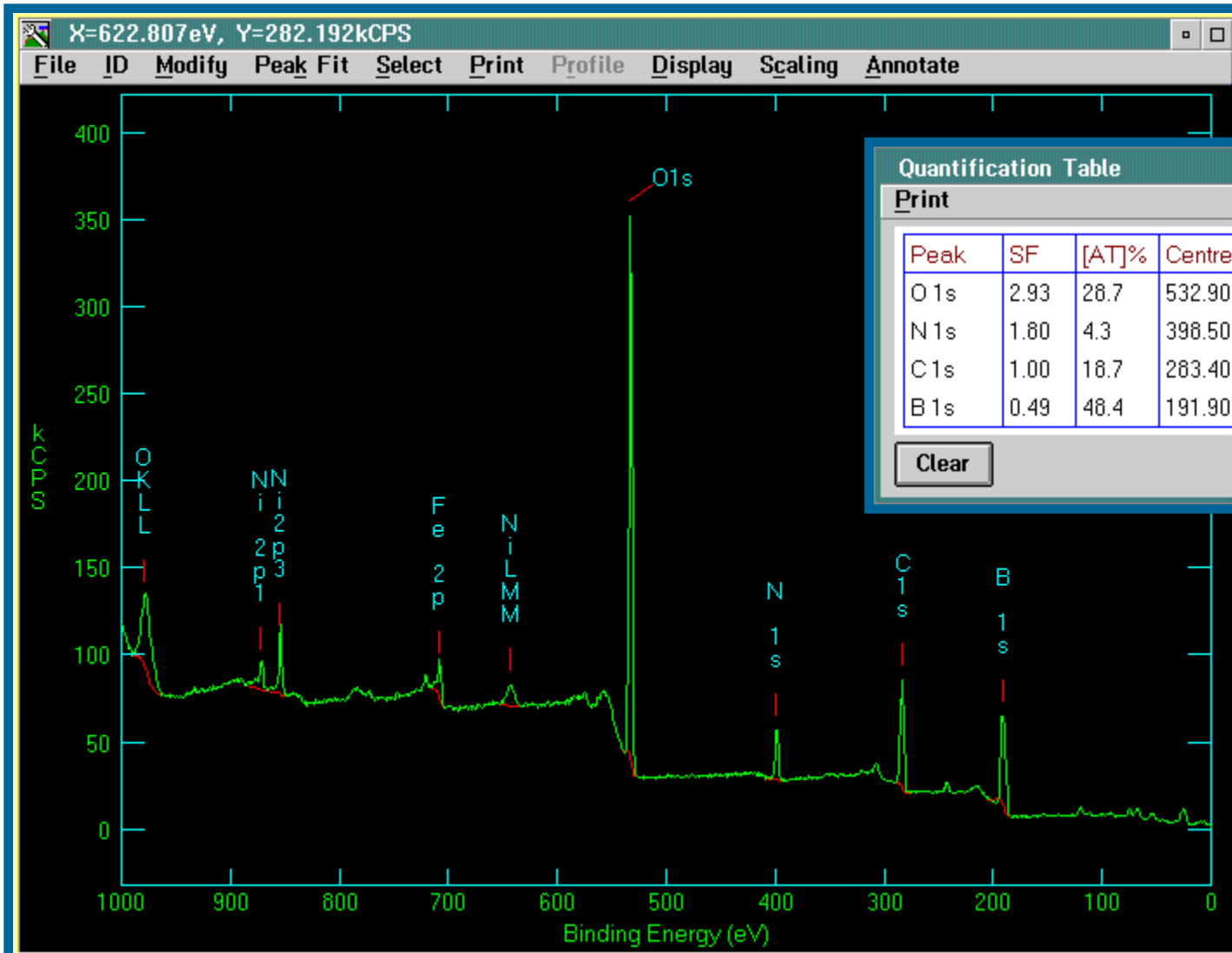
Signál s hloubkou materiálu exponenciálně klesá
Cca 95 % informací z hloubky cca 3λ

DETEKTOR - elektronový násobič



ESCA, XPS

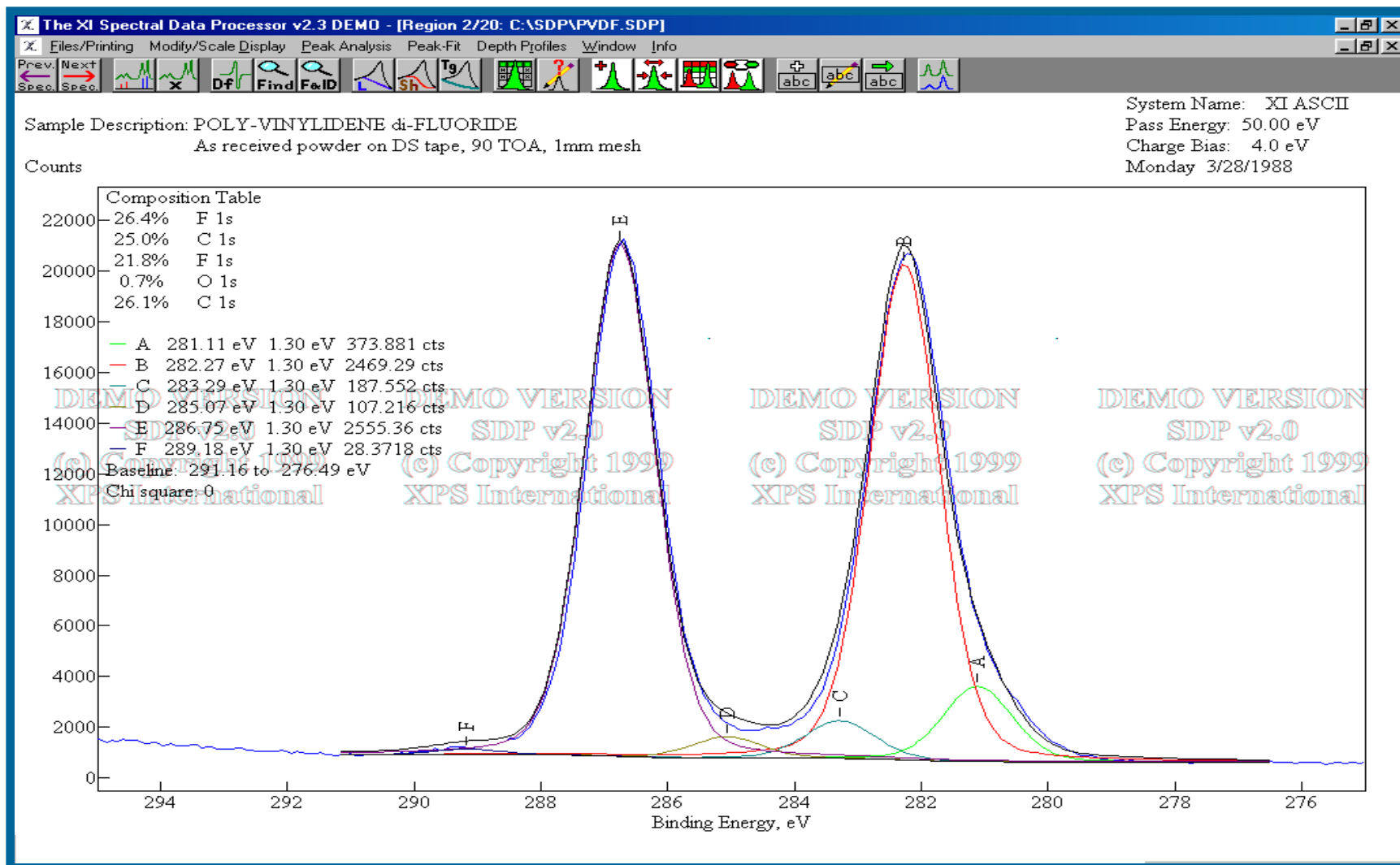
- všechny prvky kromě H a He
- kinetické energie 250 až cca 1500 eV



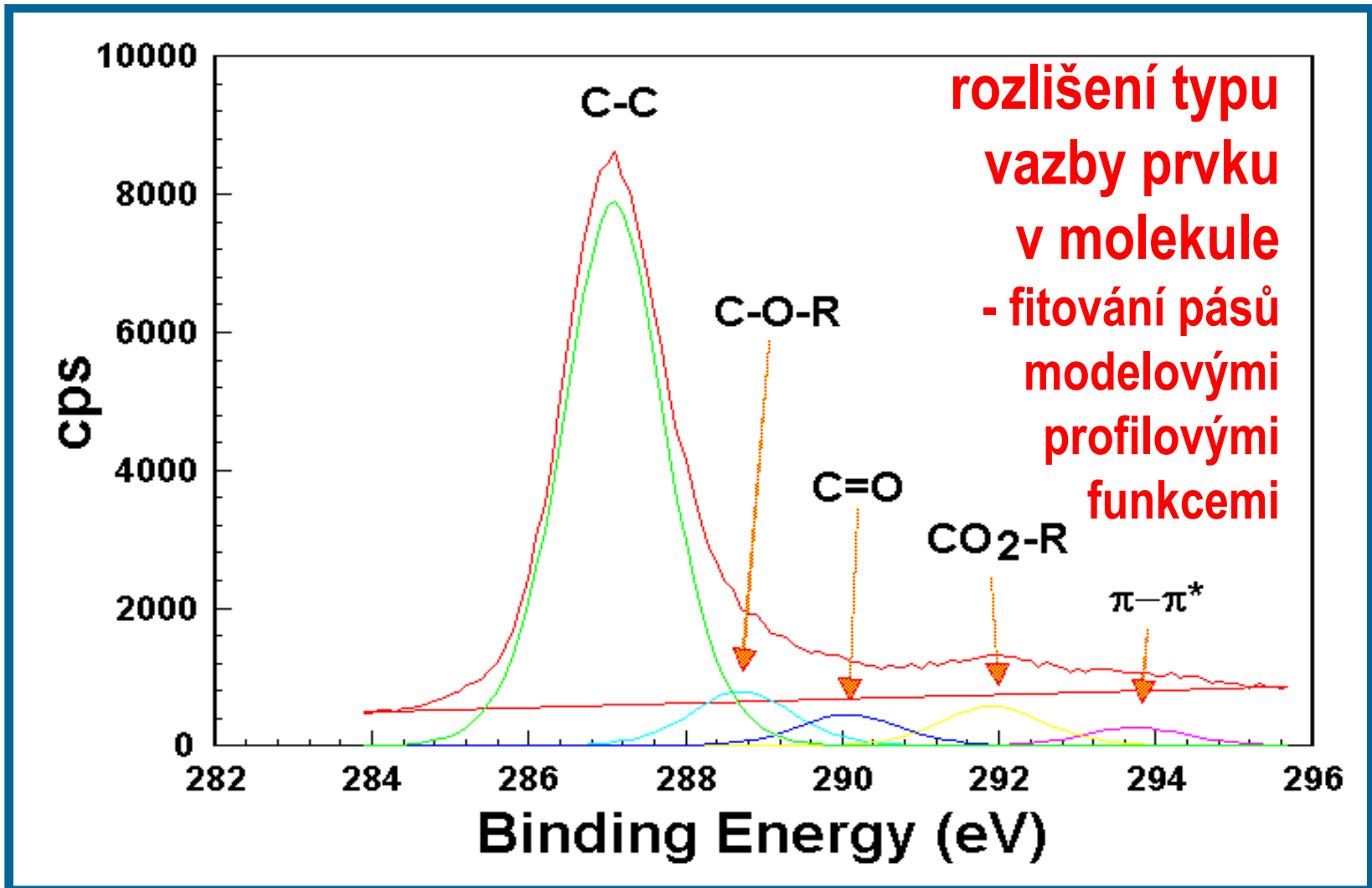
Relativně
snadná
interpretace
dat,
prakticky bez
překryvu čar.

ESCA, XPS

- všechny prvky kromě H a He
- kinetické energie 250 až 1500 eV

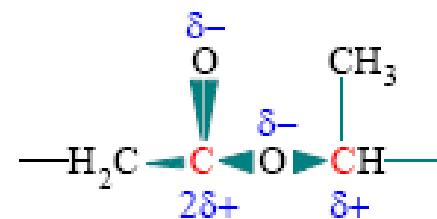
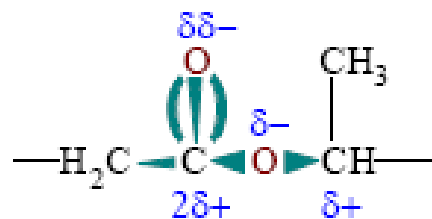
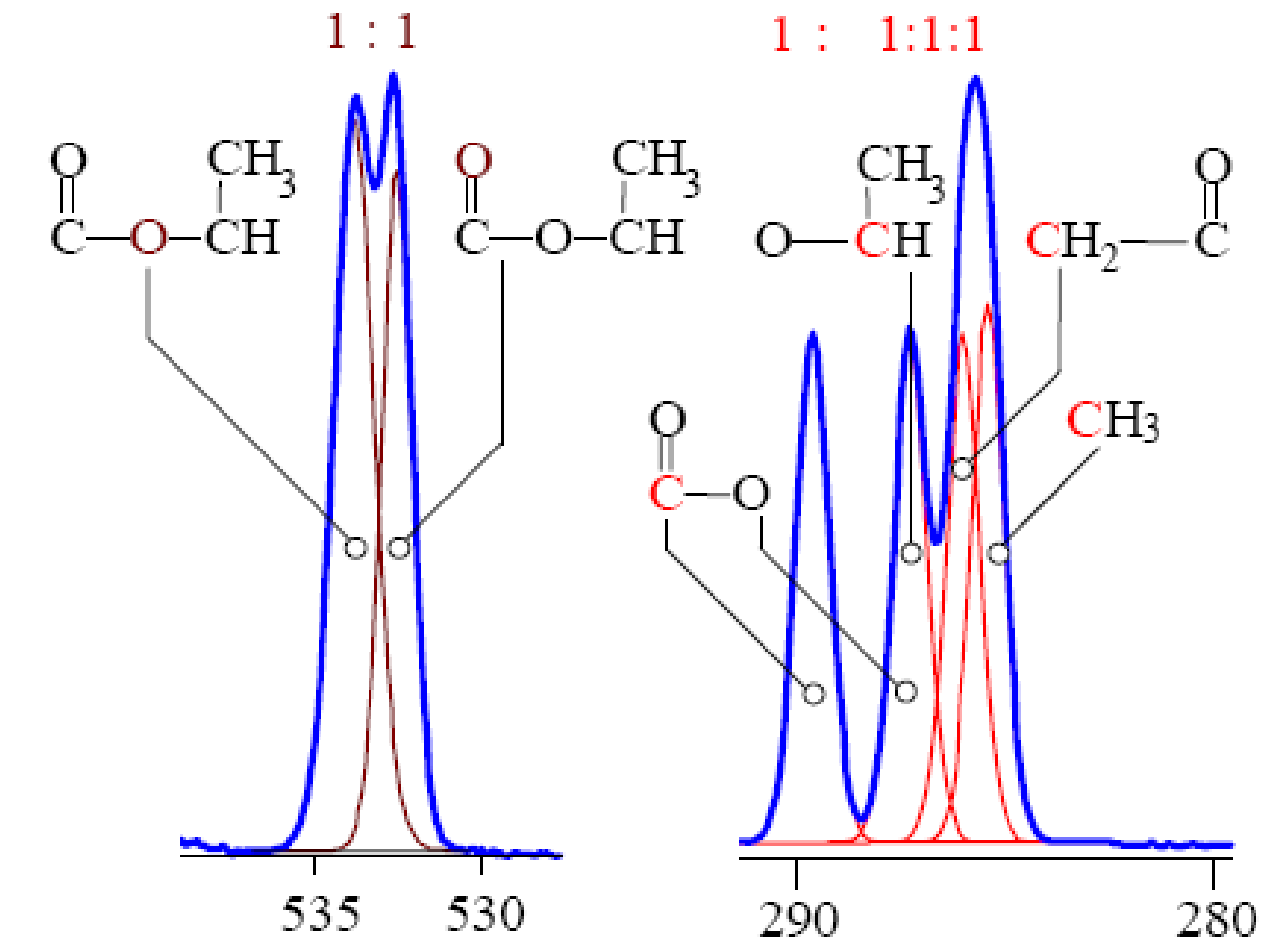


ESCA/XPS - spektra – databáze dat – např. NIST – pro vybrané látky



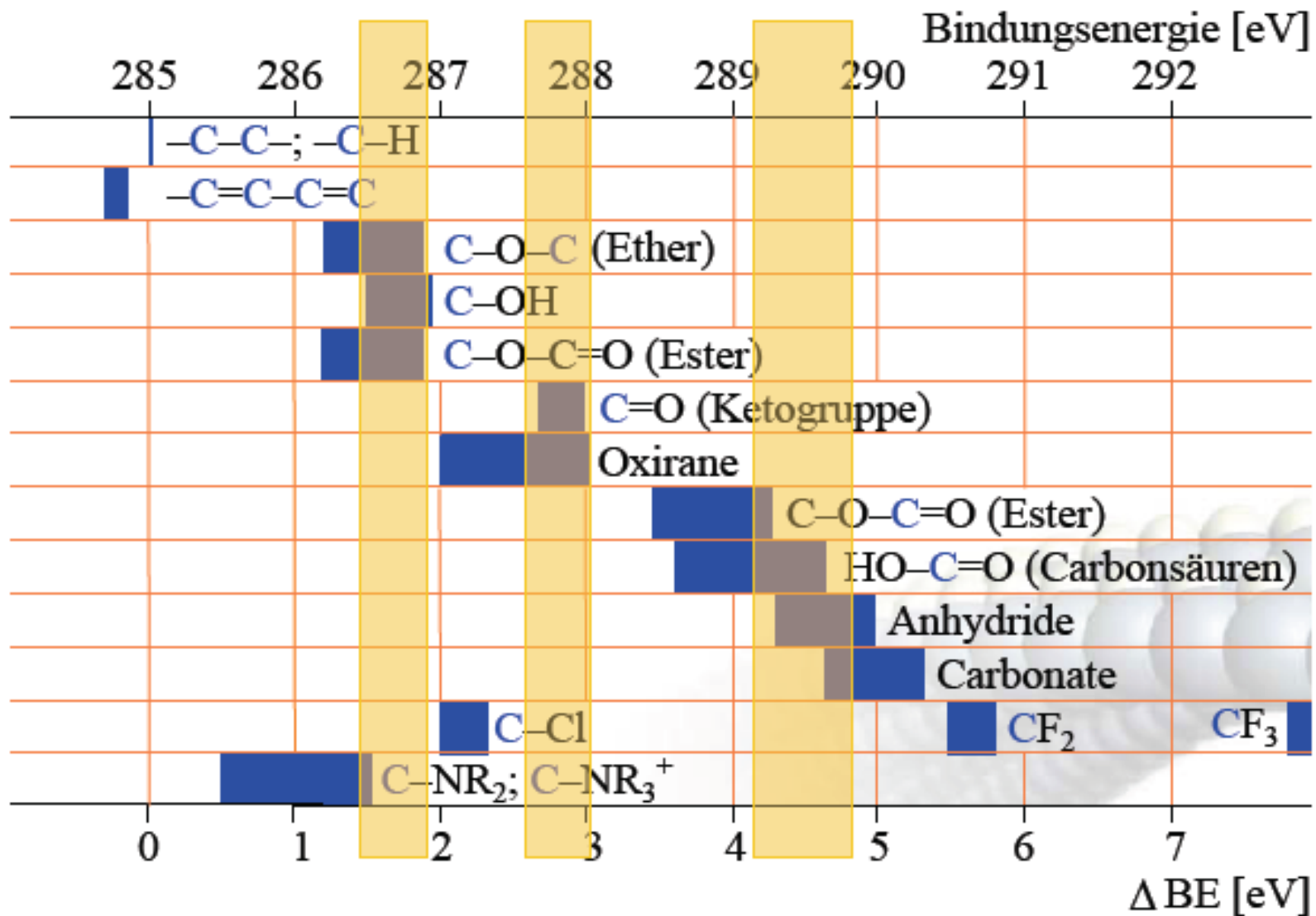
ESCA, XPS

rozlišení
vazebného stavu

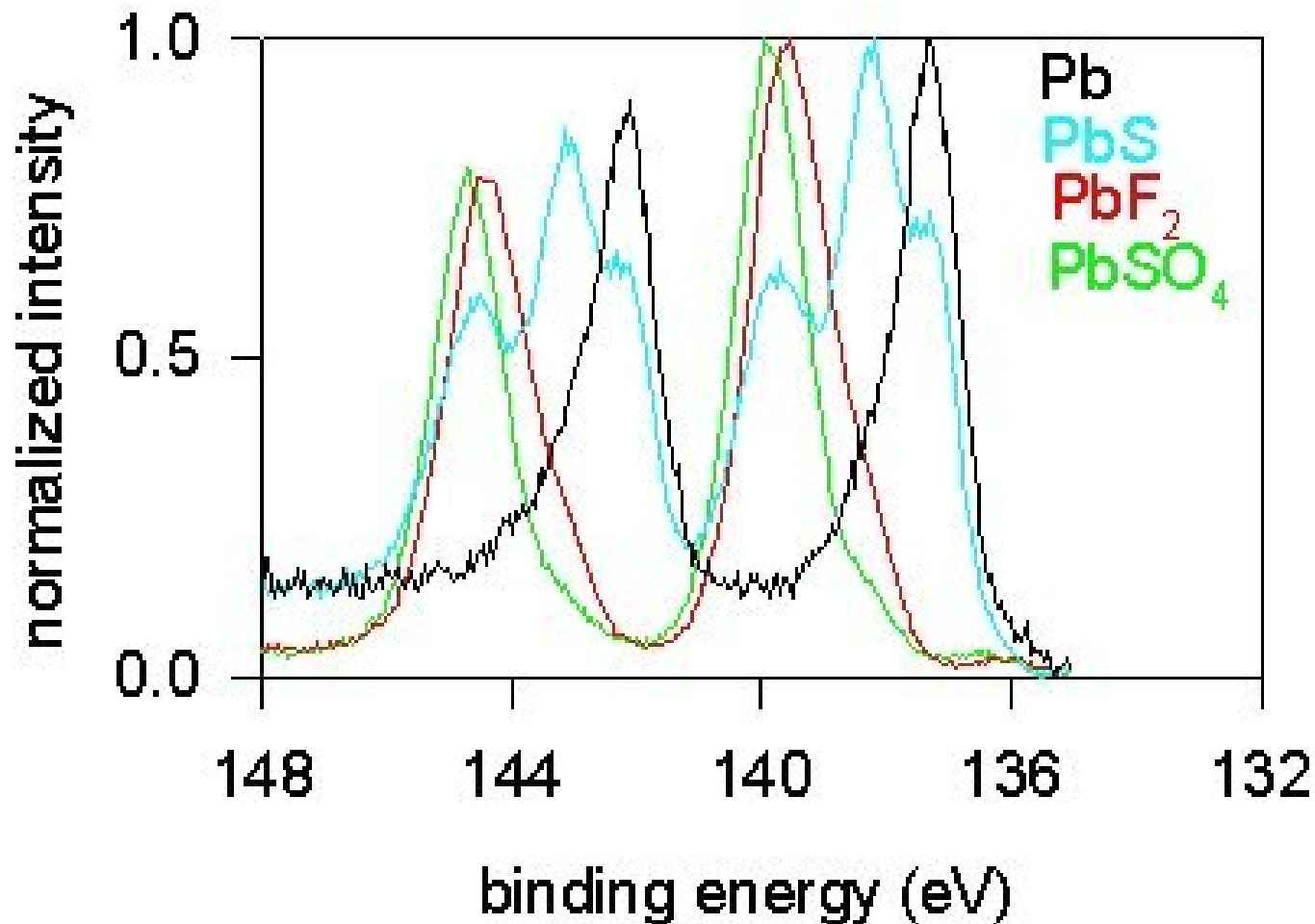


rozlišení vazebného stavu

ESCA, XPS

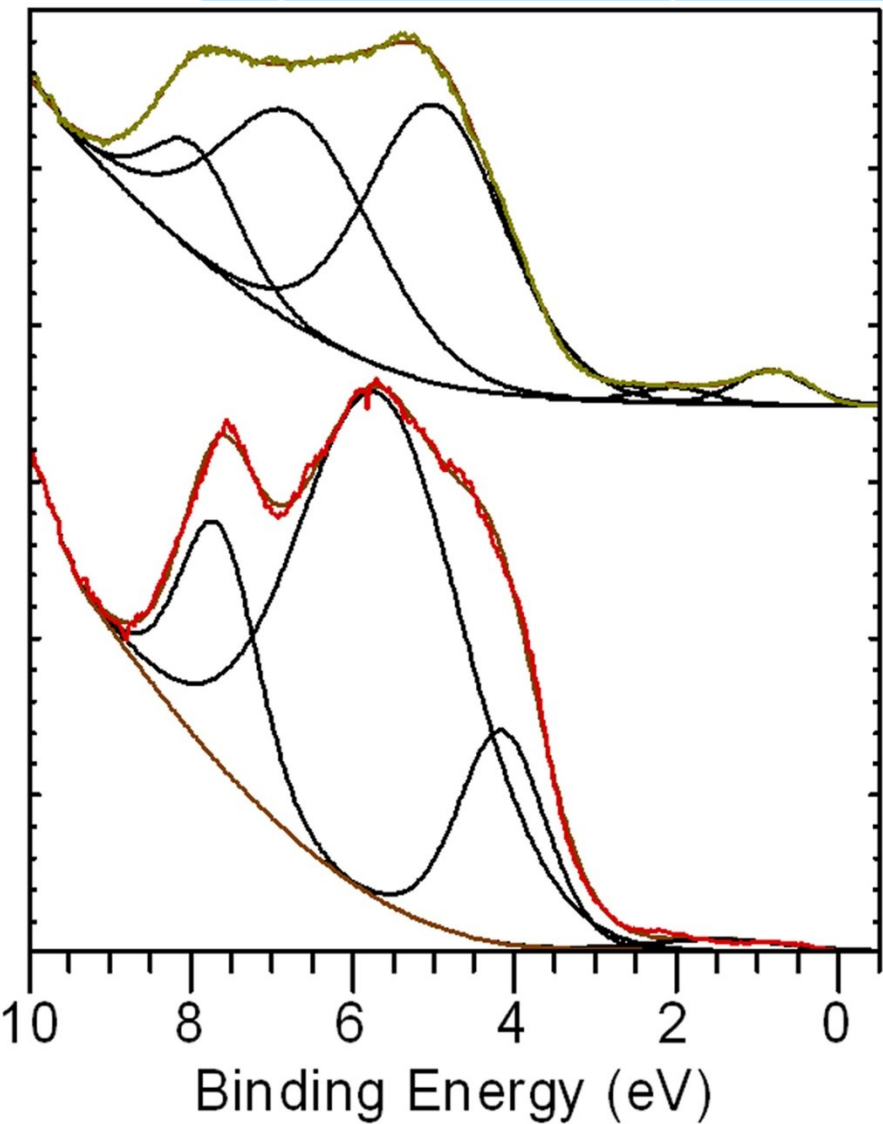
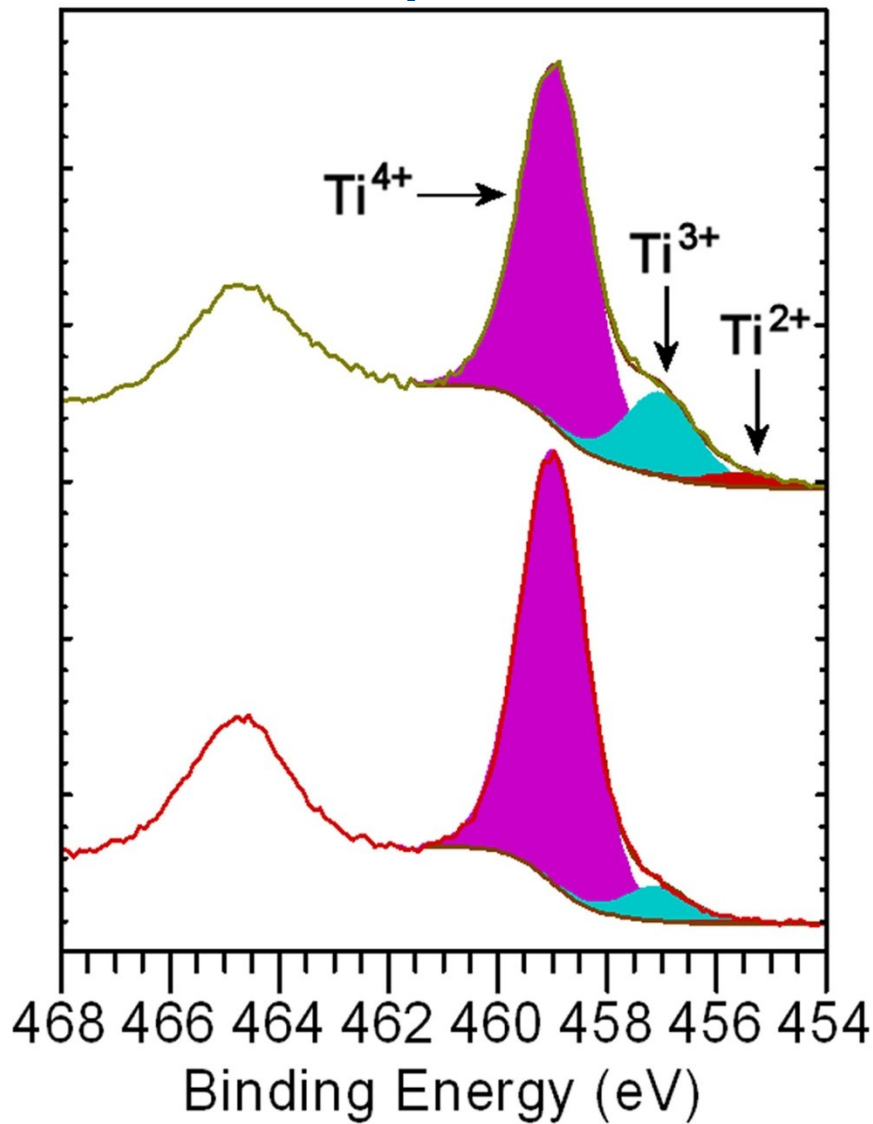


ESCA, XPS



**rozlišení typu
vazby prvku
v molekule
- fitování pásů
modelovými
profilovými
funkcemi**

ESCA, XPS

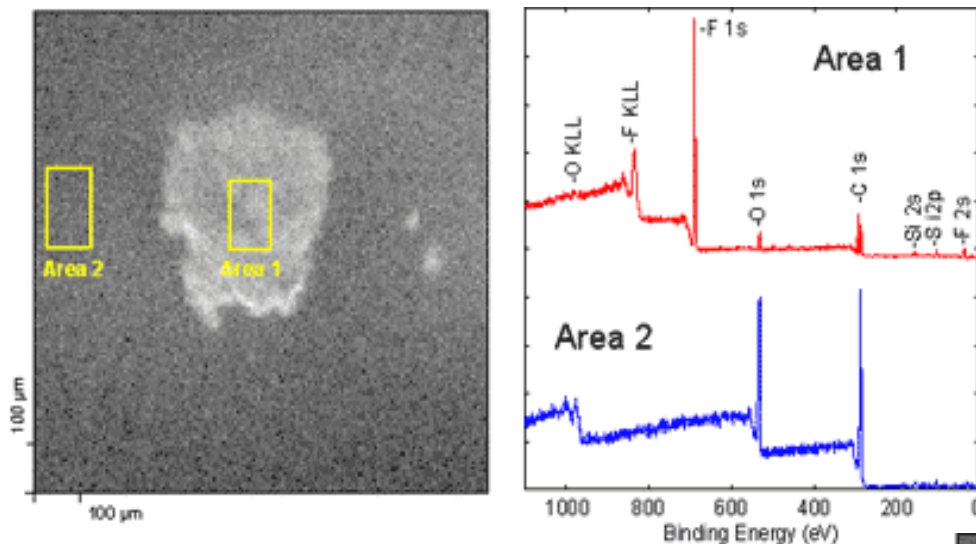


ESCA

- Kvantitativní informace o prvkovém složení cca 2 až 10 atomových vrstev povrchu vzorku (cca 5 – 8 (10) nm)
- Plocha píků, citlivostní faktory, kalibrační závislosti
- V případě vysokého rozlišení detailní informace o oxidačním stavu, vazebných podmínkách, chemické struktuře (vliv uspořádání valenčních elektronů na vazebné energie vnitřních elektronů) - **chemické posuny**
- Technické a průmyslové aplikace, povrch vodičů i nevodičů
- Polymery, skla, keramika
- Katalýza
- Koroze
- Elektronika – polovodiče, magnetická media, dielektrické materiály
- Povrchová úprava konstrukčních materiálů
- Nanomateriály
- Biokompatibilní materiály

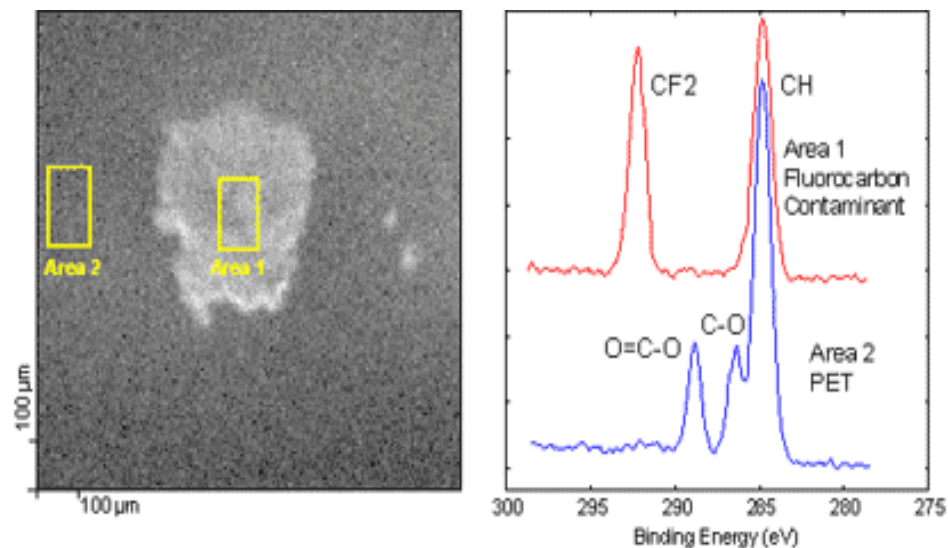
- Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru

ESCA - příklad



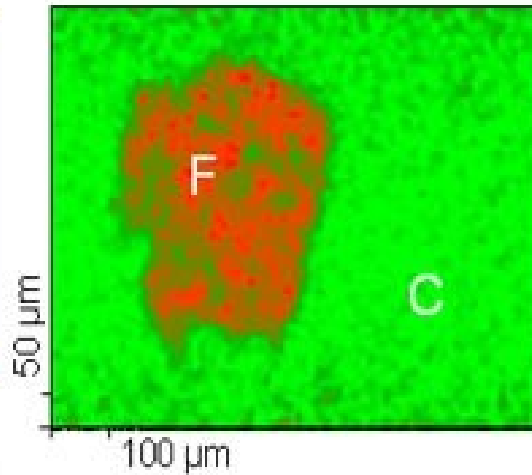
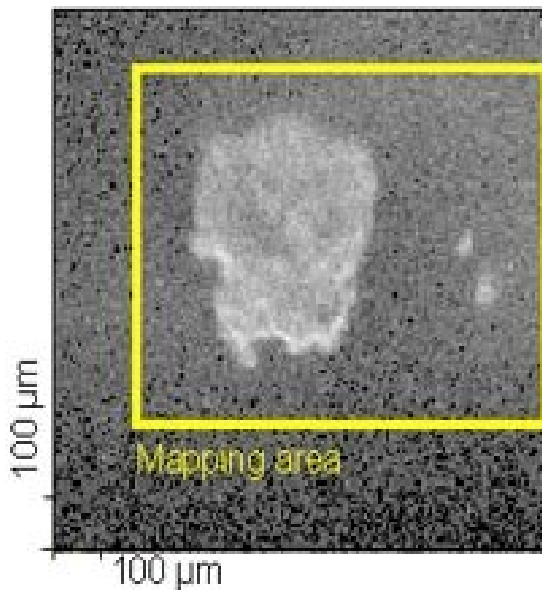
Celková spektra –
Přehled o prvkovém
složení

Vysoce rozlišená spektra –
Oblast pro 1s AO uhlíku



ESCA - příklad

- Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru



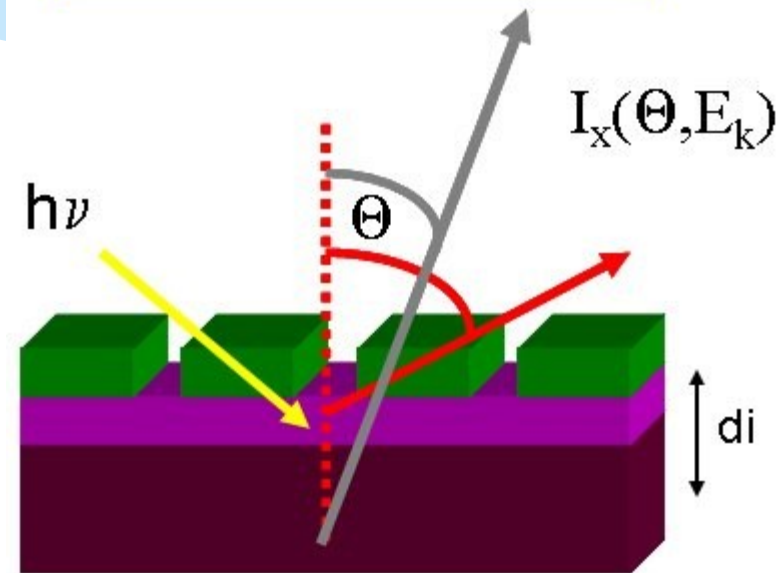
Podrobné plošné
mapování vybrané
oblasti

Překryté mapy - zeleně intenzita pásu uhlíku
- červeně intenzita pásu fluoru

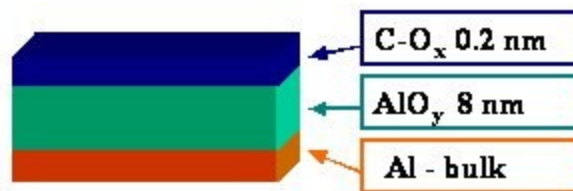
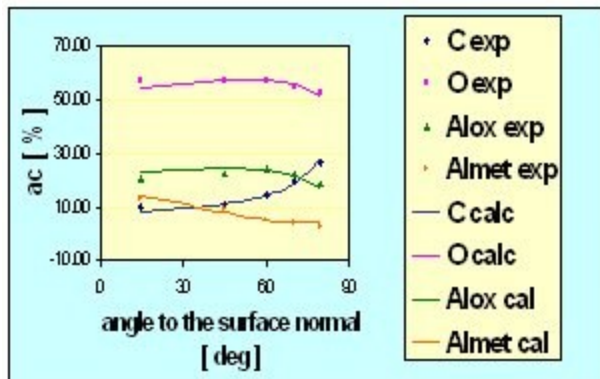
AR-XPS, AR-ESCA

- Úhlově rozlišená rentgenová fotoelektronová spektroskopie
- Proměnná orientace vzorku vůči analyzátoru
- „Nedestruktivní“ měření hloubkového profilu – do 10 nm

Principle of ARXPS

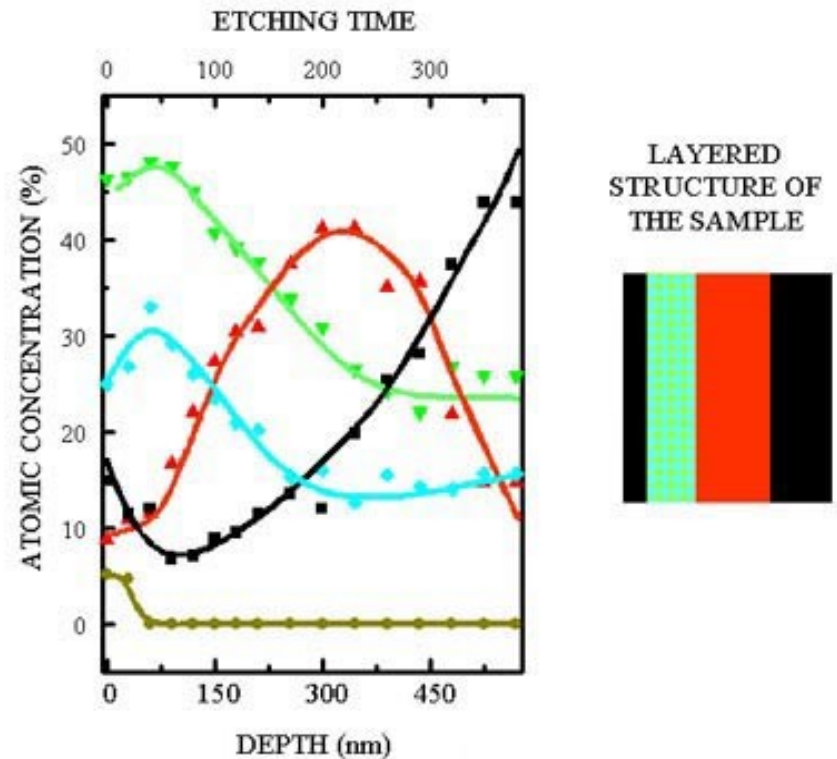
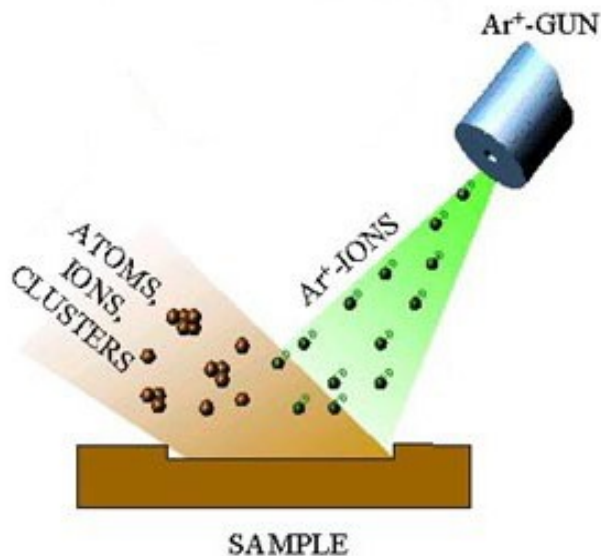


effective information depth d_i varies with polar angle θ



XPS hloubkový profil

- Destruktivní metoda postupného odstraňování (např. „odprašování“) vrstev atomů pomocí iontového svazku (např. ionty argonu) až do hloubky cca 1 μm



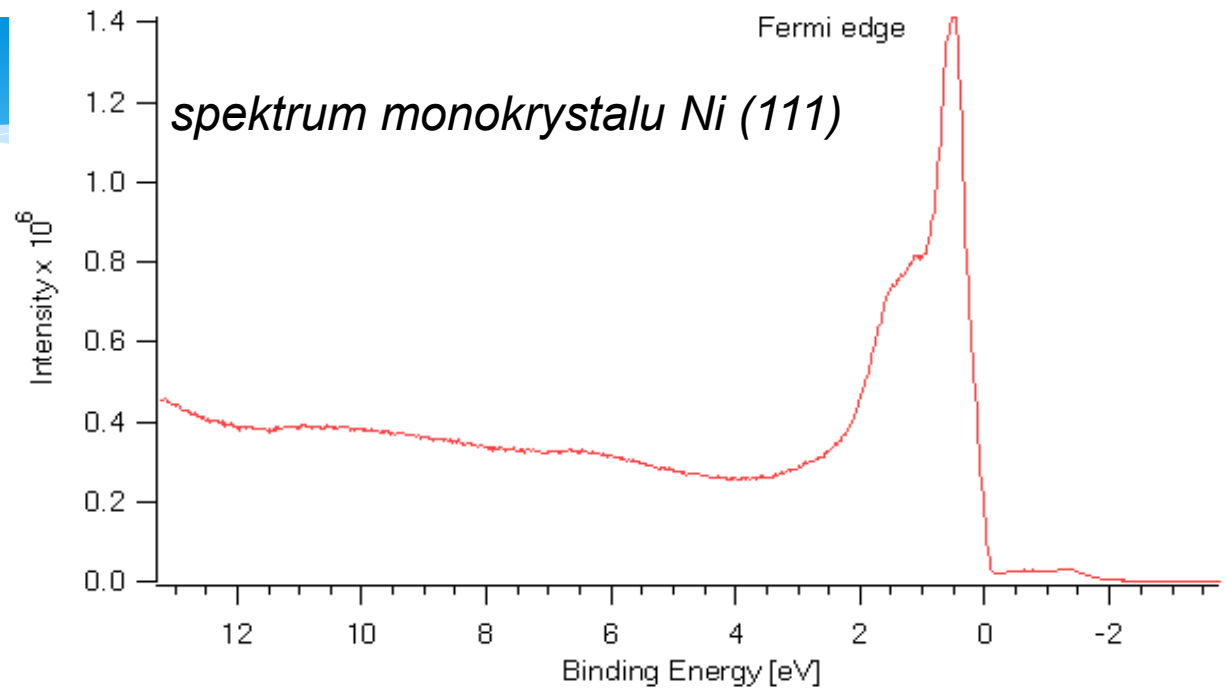
UPS

- Vyrážení fotoelektronů z vnějších (valenčních) orbitalů
- Buzení UV zářením – vazebné energie do 40 eV, nízké energie – ještě více povrchově citlivé než XPS
- Mnohem kvalitnější změření spektra v oblasti velmi nízkých vazebných energií než v případě XPS
- Pro podrobnou interpretaci využívány modely molekulových orbitalů
- Možnost zachytit vibrační strukturu energetických hladin
- U molekul řada charakteristických pásů – srovnání s databázemi – identifikace molekul

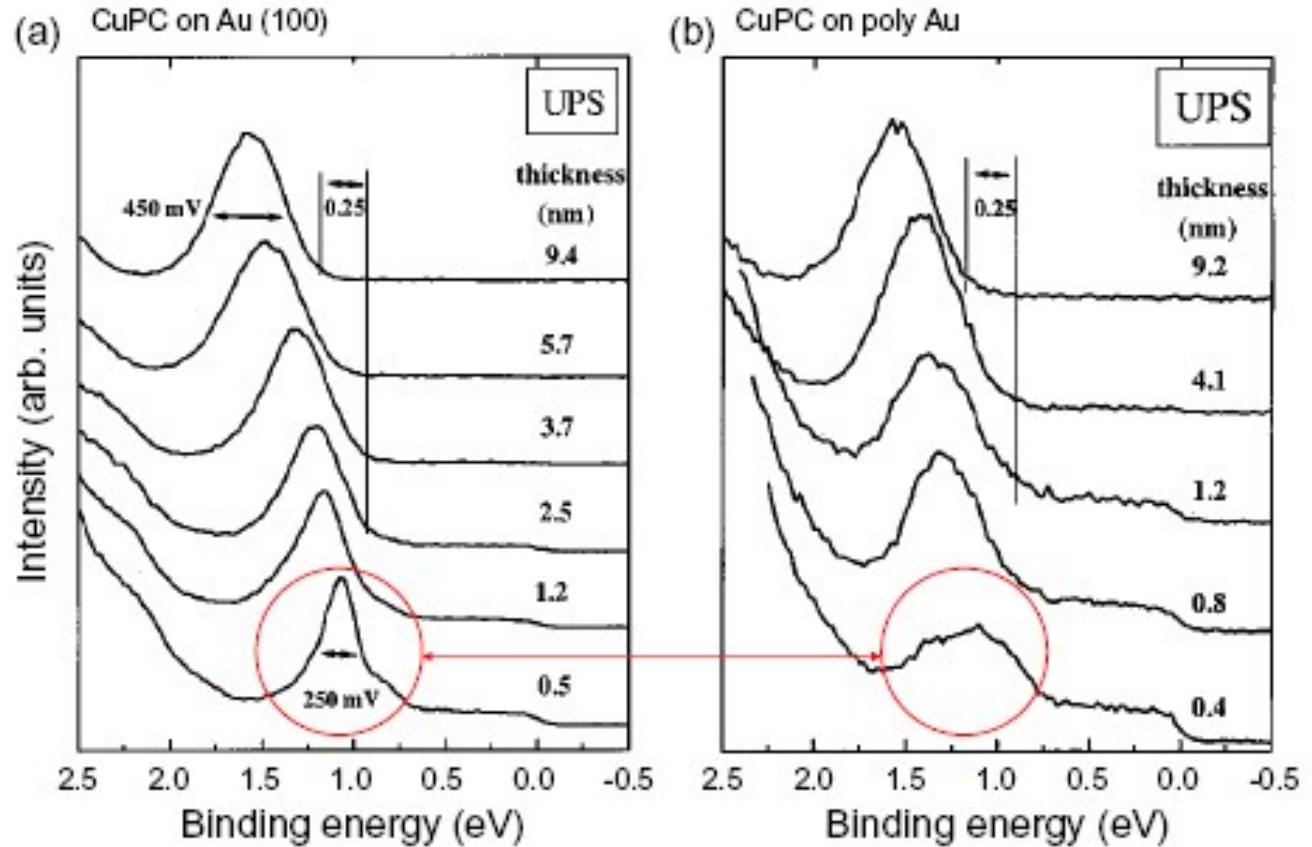
UPS

- **Zdroj záření**
 - He výbojka - 20,2 eV
 - Synchrotronové záření – do cca 100 eV, odpadá problém s He, větší přesnost, výběr energie
- **Držák vzorků**
- **Analyzátor** energie fotoelektronů – hemisférický jako u XPS
- **Vakuový** systém – až 10^{-8} Pa, v případě použití He výbojky – parciální tlak He v aparatuře cca 10^{-6} Pa – přímé, diferenciálně čerpané připojení výbojky bez oddělujícího materiálu (, který by absorboval její záření), He se však nesorbuje na povrchu

UPS



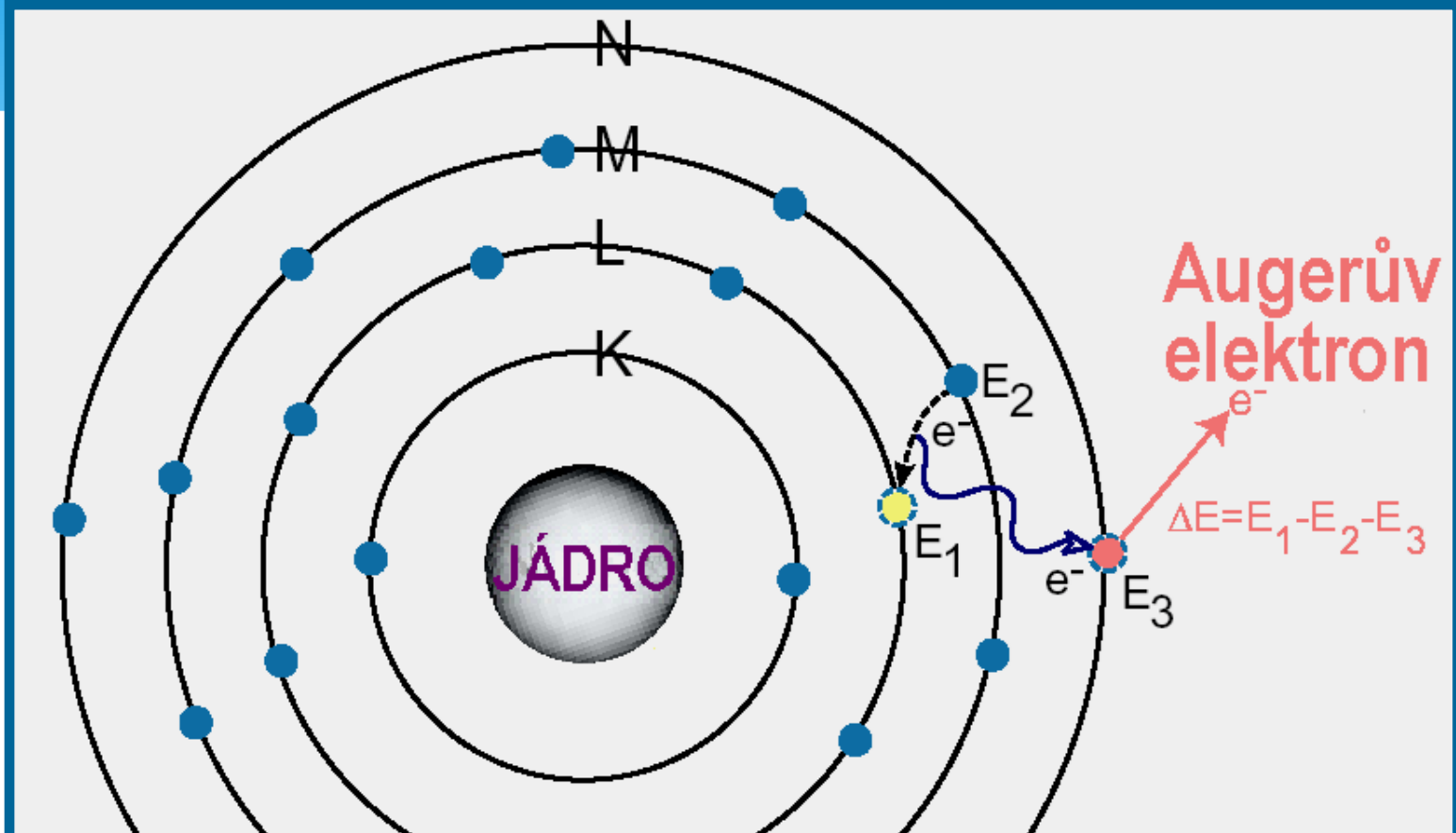
- Pro pevnou fázi – měření „hustoty“ stavů ve valenčním pásu – povrchové vlastnosti slitin kovů – reaktivita povrchu – povrchová katalýza, koroze
- ARUPS – sledování emise fotoelektronů pod různými úhly
- Modifikace metody – SPUPS – spinově polarizovaná
 - Rozlišení spinu elektronů – studium magnetických materiálů



- Spektra Cu-phtalocyaninu na povrhu zlata
 - B.N. Limketkai, M.A. Baldo, Interface Disorder and Charge Injection into Organic Semiconductors

Spektroskopie Augerových elektronů

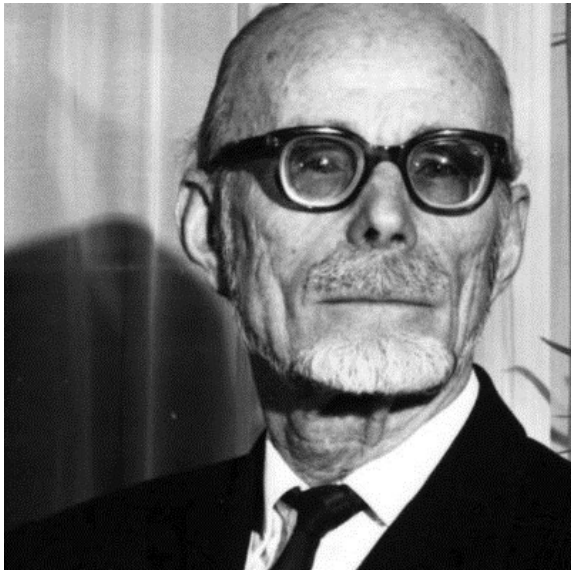
– AES



**KINETICKÁ ENERGIE AUGEROVÝCH e⁻
NEZÁVISÍ NA ENERGII PRIMÁRNÍHO ZDROJE**

Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- * Jev Augerových elektronů objeven
 - * 1923 - Lise Meitner
 - * 1925 - Pierre Victor Auger



Spektroskopie Augerových elektronů

– AES

AES	K	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁ ...
XPS	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s...

* **E-AES** – excitace pomocí elektronů

- vyšší úroveň signálu i pozadí

* **X-AES** – excitace pomocí RTG

fotonů - menší riziko

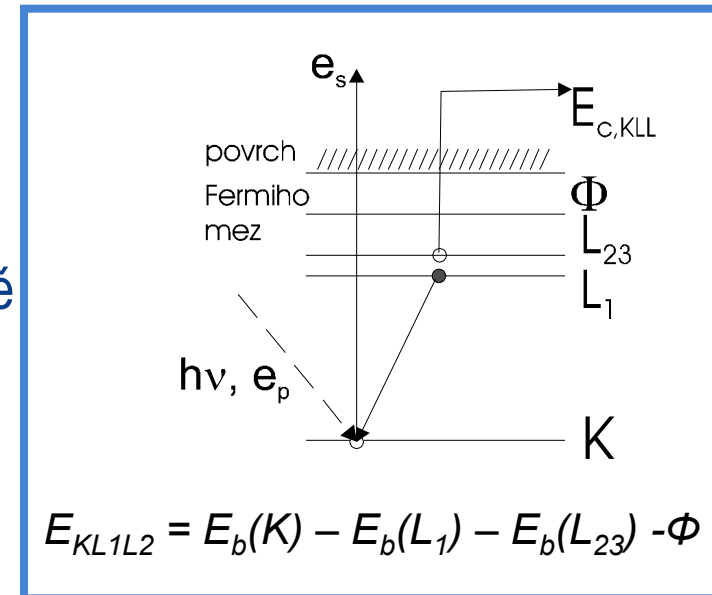
poškození povrchu

**není nutné monochromatické záření*

* Obecně uvolnění sekundárního elektronu – celkově dvojnásobná ionizace atomu, nejčastěji uvolnění Augerova elektronu ze stejné slupky odkud byla zaplněna vakance

* Využíváno spíš pro lehčí prvky

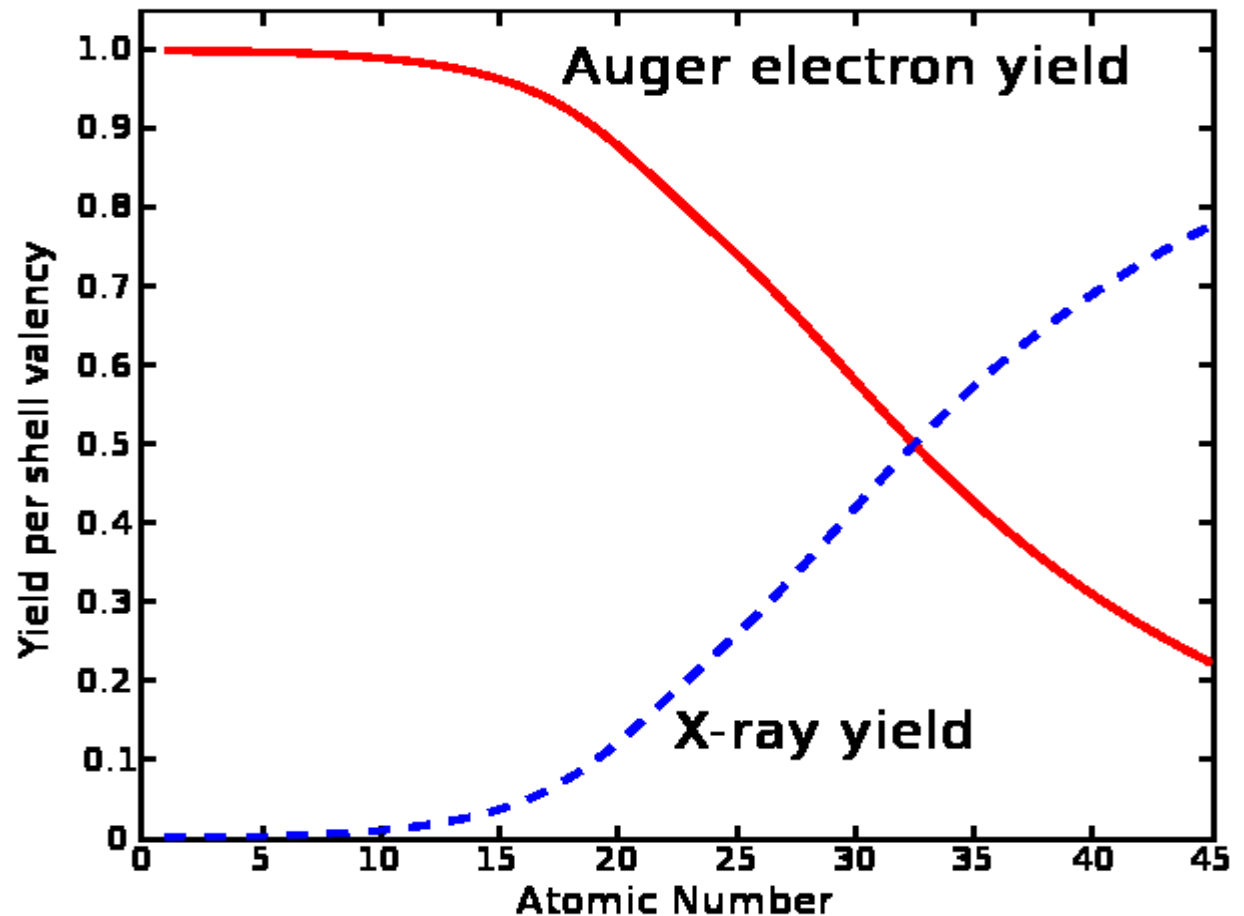
* Augerovo spektrum je registrováno jako závislost proudu Augerových elektronů na jejich kinetické energii



Spektroskopie Augerových elektronů

– AES

* Využíváno spíš pro lehčí prvky



Spektroskopie Augerových elektronů – AES

SAM – scanning Auger microscopy

* **Silné stránky**

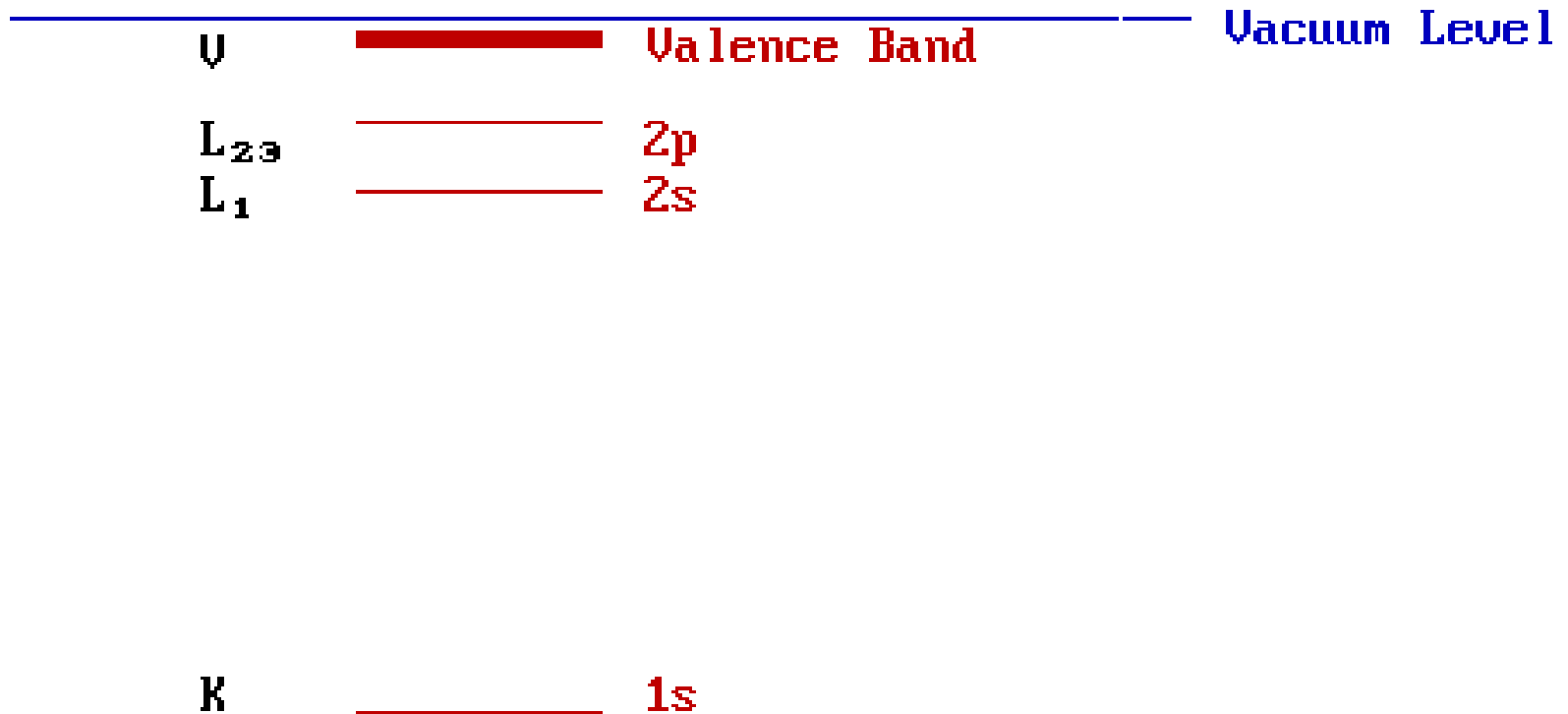
- * **Velmi malé plochy (desítky nm), mapování**
- * **Extrémně tenká povrchová vrstva – od cca 2 nm**
- * **Možnost hloubkového profilu**
- * **Široká škála prvků – Li - U**

* **Slabé stránky**

- * **Nutné použití standardů pro spolehlivou kvantifikaci**
- * **Vzorky musí snést vysoké vakuum**
- * **Horší mez stanovitelnosti – nad úrovní 0,1 at. %, spíš okolo 1 %**
- * **Nutné speciální postupy pro nevodivé vzorky**

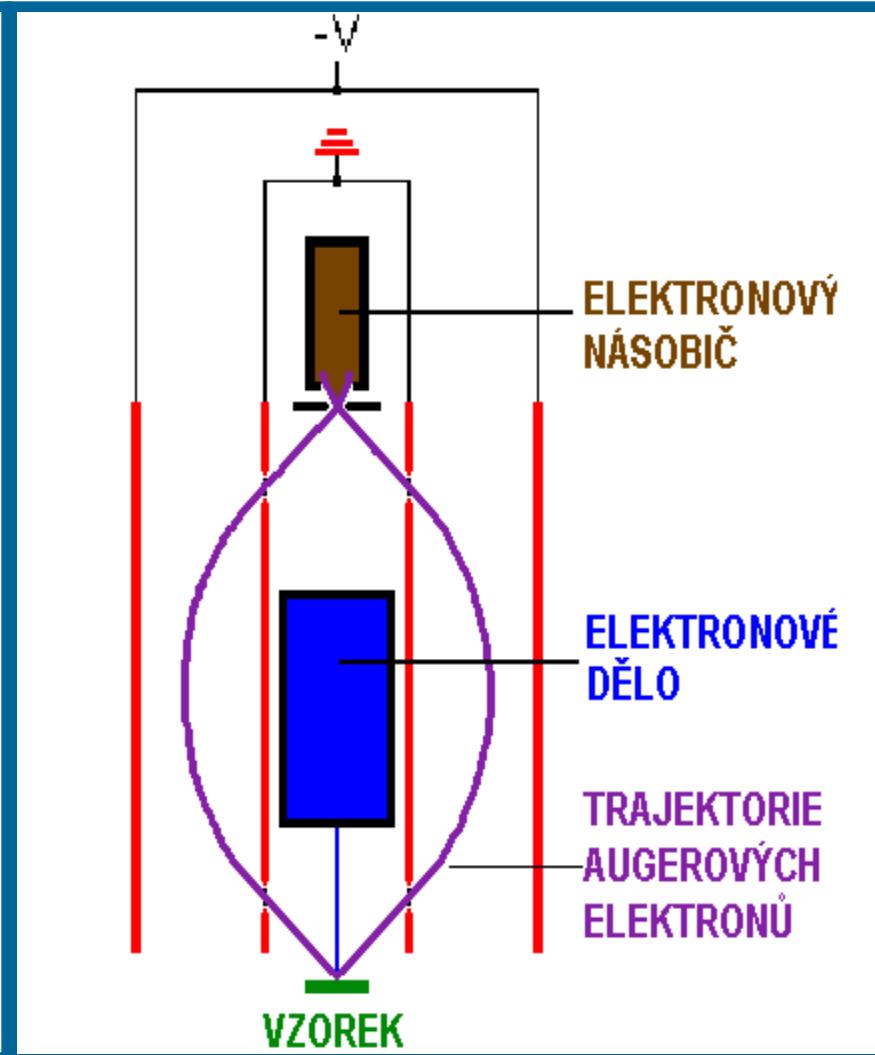
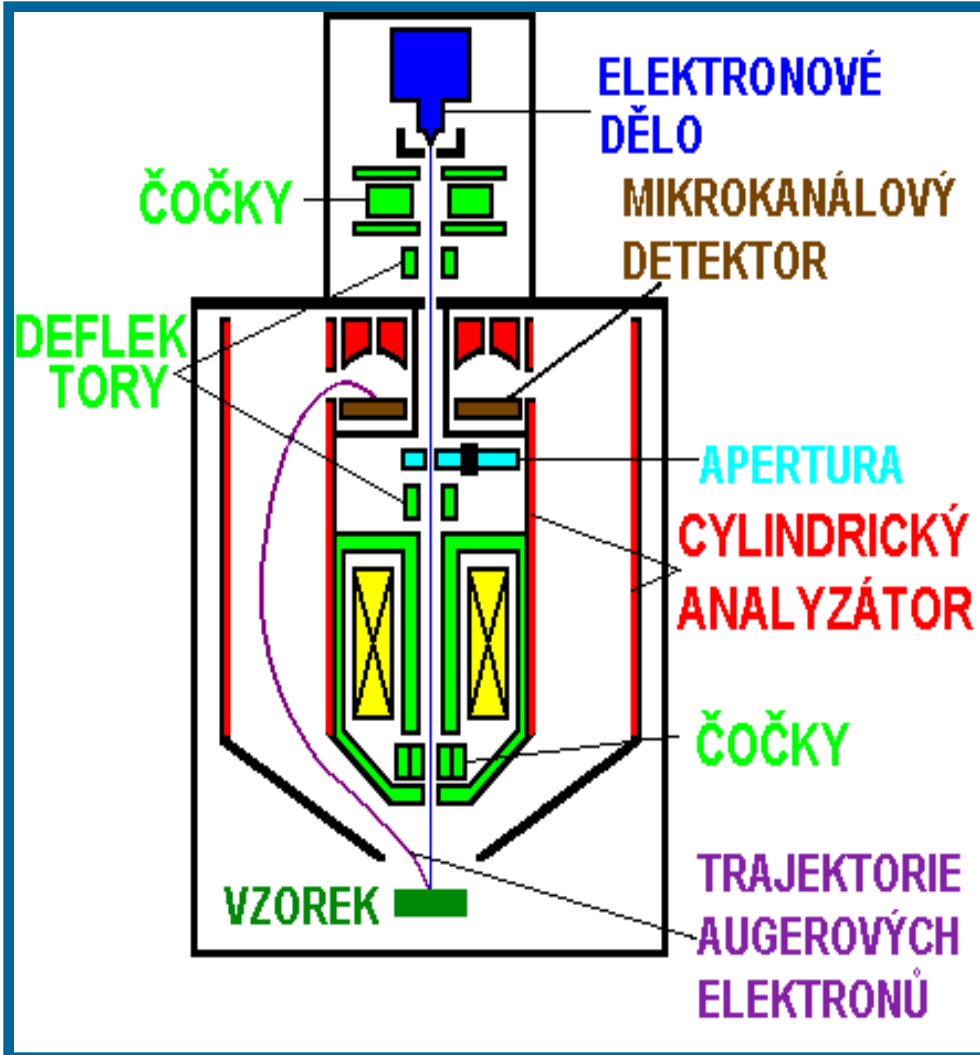
Spektroskopie Augerových elektronů – AES

- Spektra
- intenzivní KVV přechody
 - V – valenční pás u látek v pevné fázi
- Příklad - sodík



Augerova elektronová spektroskopie

Instrumentace - Augerova spektroskopie /
mikrosonda - *detekce analogická jako pro ESCA*

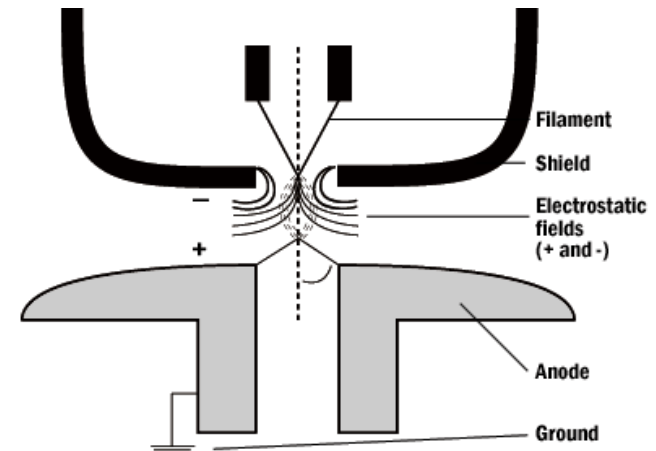
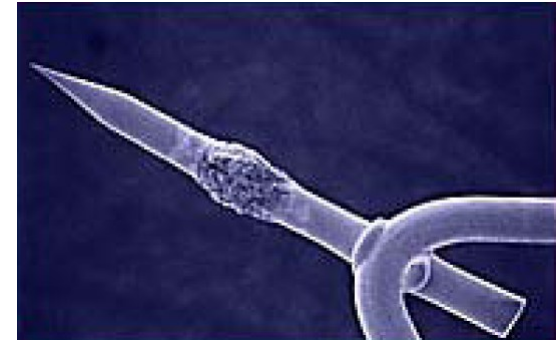
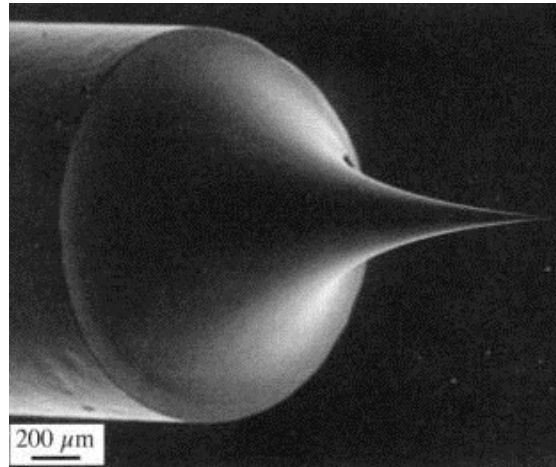
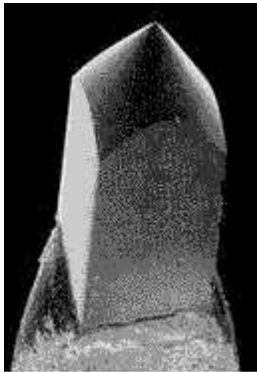
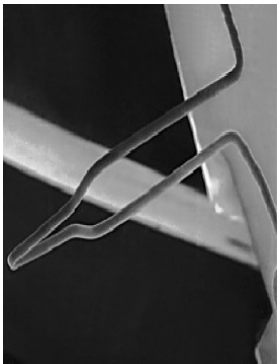


Augerova elektronová spektroskopie

termoemisní

Instrumentace – elektronové dělo – zdroj a fokusace e⁻
(wolframové vlákno, LaB₆, FEG – field emission gun –
wolframový hrot, Schottky emitor, magnetické či
elektrostatické čočky)

autoemisní

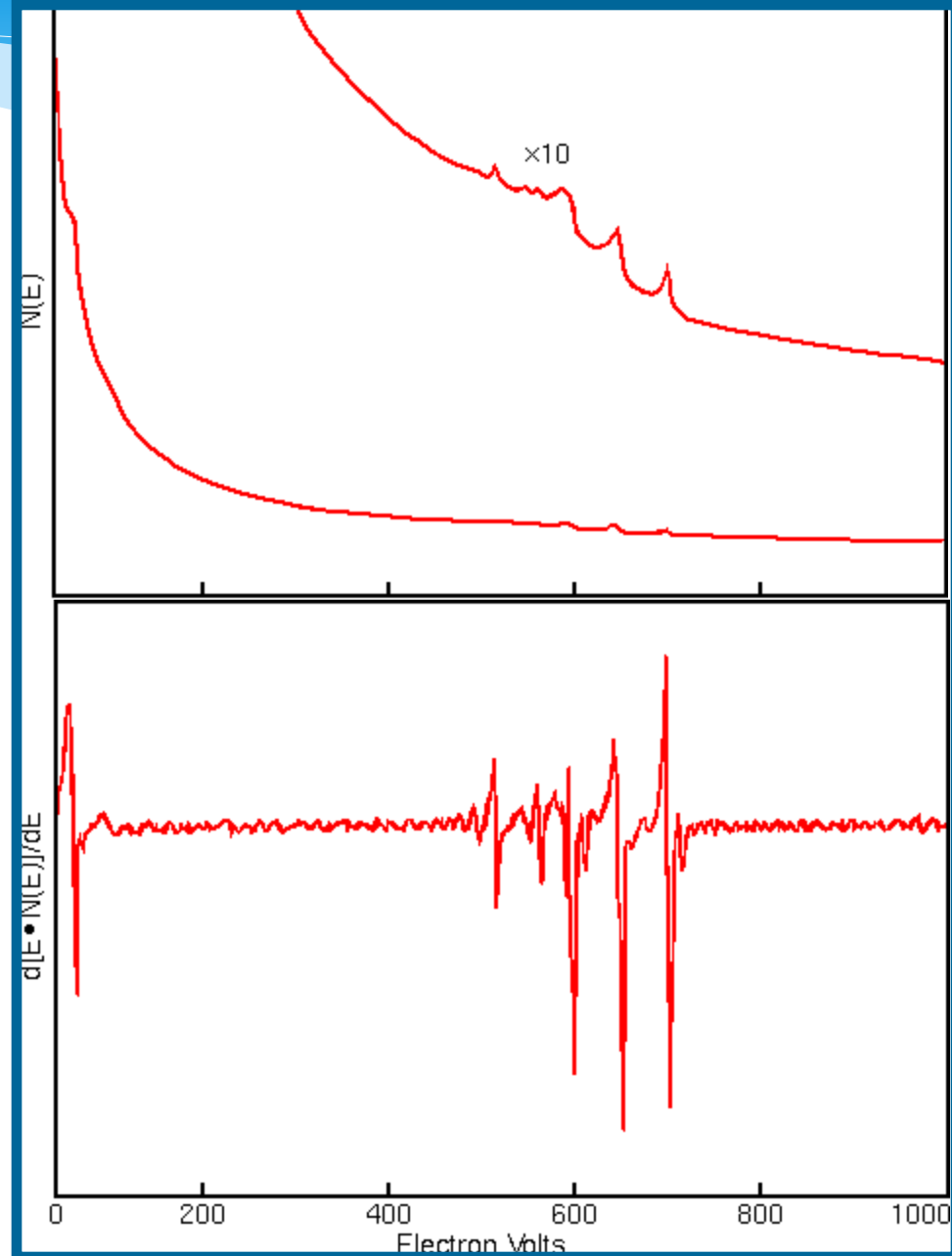


- otázka doby analýzy
- otázka plošného/prostorového rozlišení
- otázka rizika destrukce povrchu
- volba proudu elektronového svazku $10^{-9} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

Augerova elektronová spektroskopie

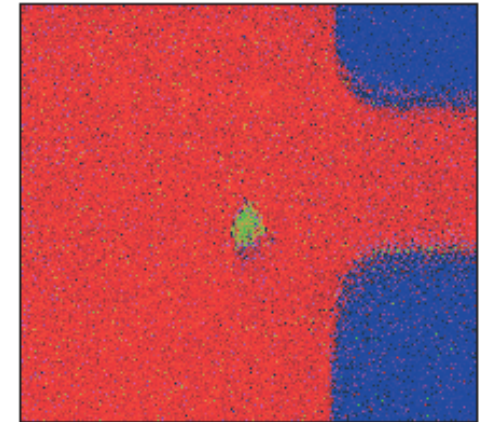
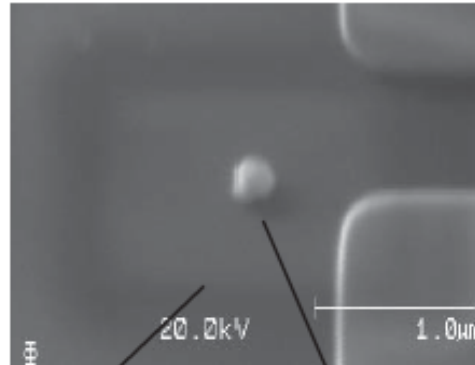
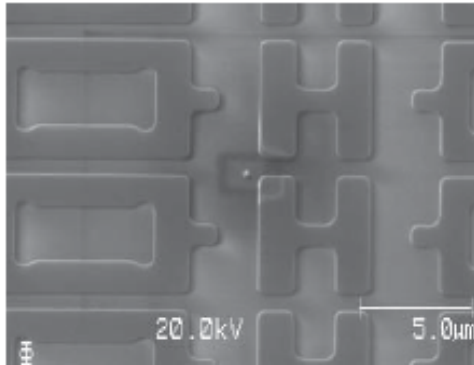
Spektra ($\sim 20 - 2000$ eV)

- vysoká úroveň pozadí od fotoelektronů
- přirozená šíře linií větší než v případě XPS
 - méně detailní informace o chemickém stavu
- výnos spekter první derivace
 - korekce průběhu základní linie
 - přesnější určení poloh pásů
 - problematická kvantitativní informace



Augerova elektronová spektroskopie

- Příklad



Secondary electron micrograph at low magnification (left) and at high magnification (right).

AES Elemental Map: Titanium (Green), Elemental Silicon (Red) and Silicon Nitride (Blue).

