

XPS

D.Pavliňák - 2024

Fotoelektronová spektroskopie - XPS

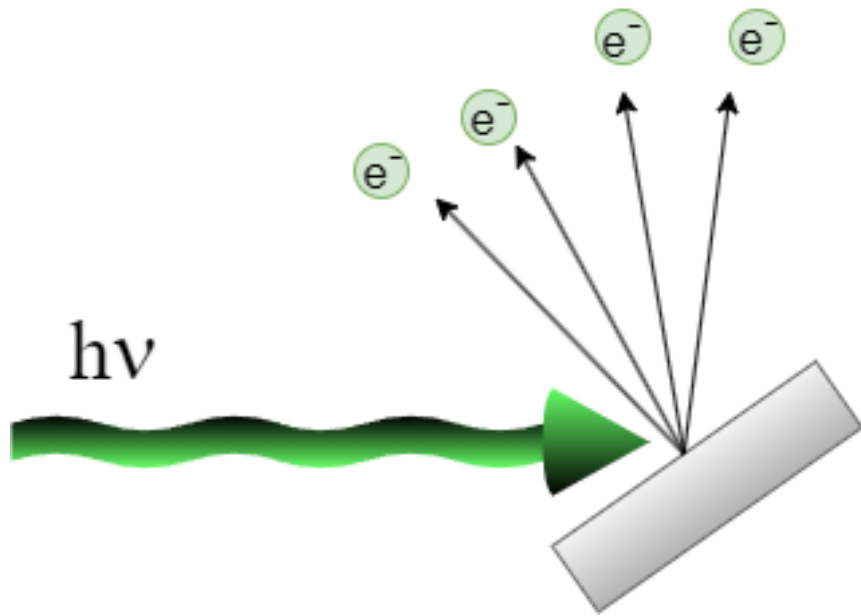
Fotoelektronová spektroskopie je analytická technika založená na principu fotoelektrického jevu. Používá se k analýze povrchů pevných látek. Základem metody je analýza energie elektronů emitovaných z povrchu měřené látky. Jedná se o velmi povrchově sensitivní metodu (analytická hloubka signálu nepřesahuje 10 nm, cca 20 atomárních vrstev).

Metoda je schopna analyzovat:

- Prvkové složení vzorku (Li-Pu)
- Vazebné složení jednotlivých prvků
- Hloubkové atomární profily (ve spojení s iontovým odprašováním)



XPS – princip fotoelektrického jevu



„Pokud vystavíme hmotu světelnému záření o dostatečné energii, hmota se ionizuje.“ (Heinrich Hertz, 1886)

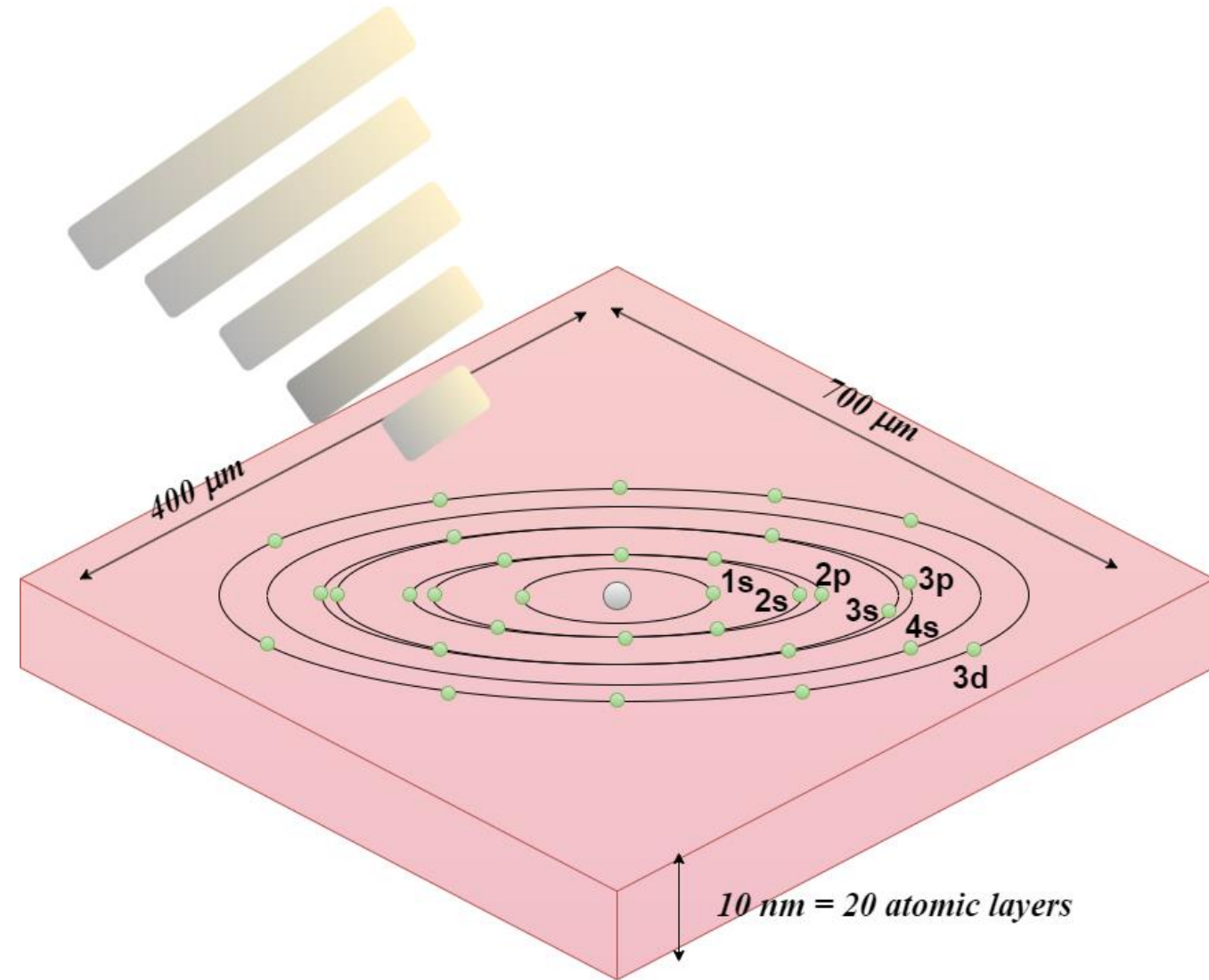
Annus mirabilis, Einstein, A. Ann Phys. Leipzig 1905, 17,132-148

- 1921 – Nobelova cena za objev fotoelektrického efektu

$$E_{h\nu} = E_{kinetic} + E_{binding}$$

- Foton dokáže ionizovat elektron z molekuly, jestliže je energie záření vyšší než energie zadržující elektron v elektronovém obalu.
- Pokud hodnota energie fotonu překročí vazebnou energii daného elektronu, její rozdíl se pak projeví jako kinetická energie elektronu. Volný elektron se pak může uvolnit z povrchu látky.
- Lze ionizovat elektrony jak z vnitřních tak valenčních elektronových orbitalů.

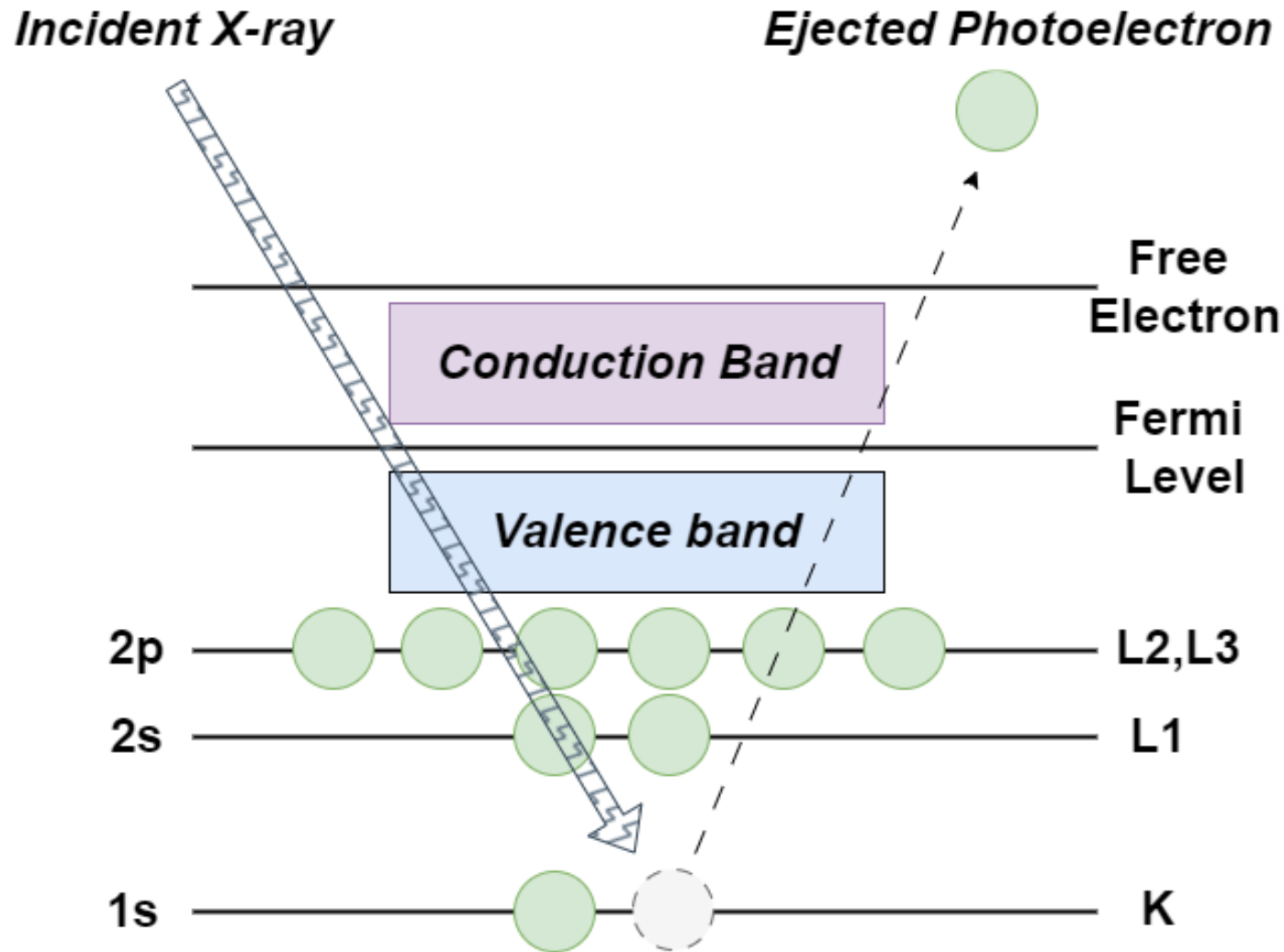
XPS – princip fotoelektrického jevu



Copper Cu^{29} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

- Rentgenové záření může pronikat několik μm pod povrch vzorku, nicméně detekovatelné elektrony musí pocházet jen ze svrchních atomárních vrstev (cca 10 nm). Elektrony z hlubších vrstev nedokáží proniknout na povrch a účastnit se analýzy.
- Plocha, z které probíhá analýza je dána clonou před detektorem a pohybuje se řádově ve stovkách μm v průměru.

XPS – Fotoelektronová emise I



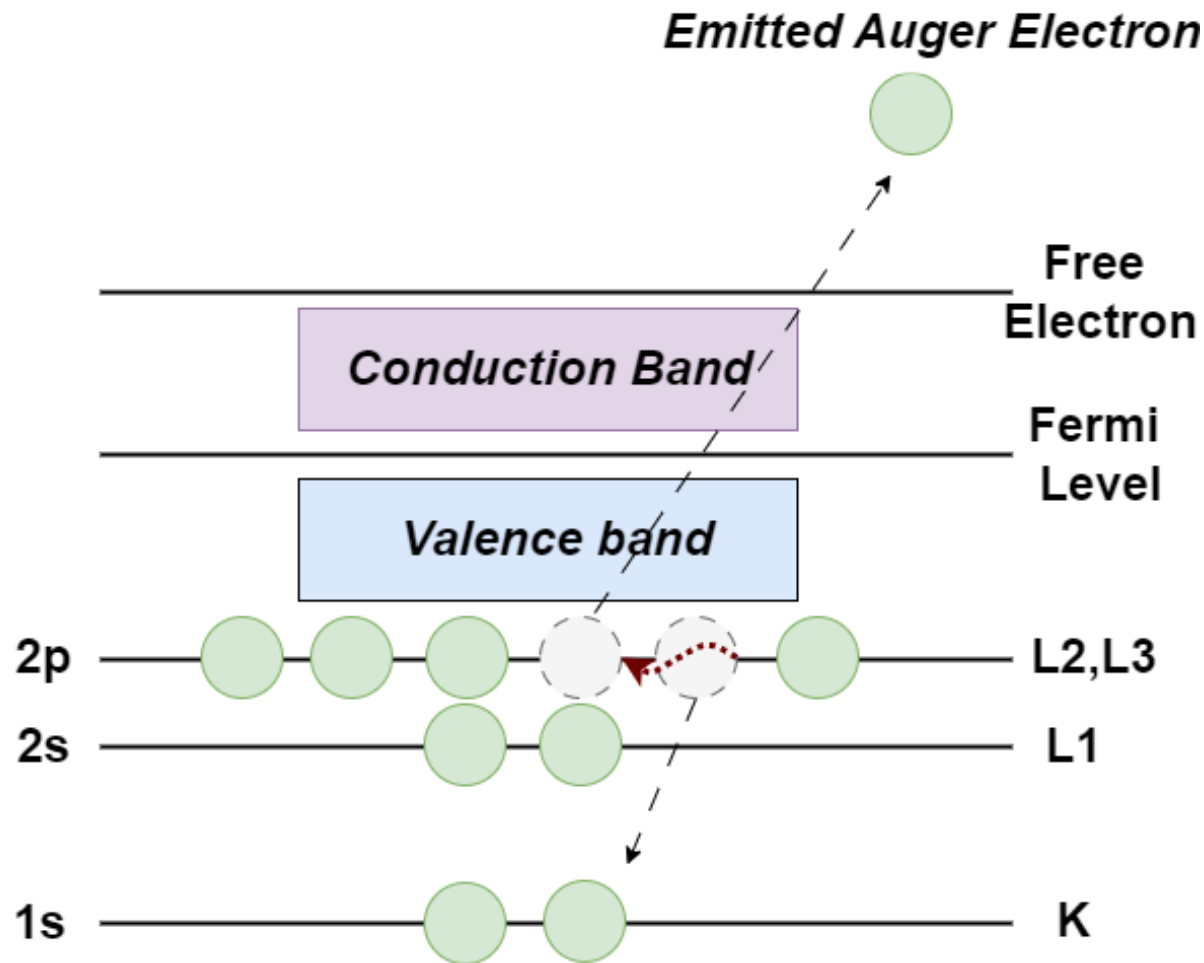
- XPS spektrální čáry jsou identifikovatelné podle hladiny elektronového orbitalu z které byl elektron vyražen (např. 1s, 2s, 2p) a daného prvku (např. C 1s, Cu 2p)

- Kinetická energie vyraženého fotoelektronu je pak:

$$KE = h\nu - BE - \Phi$$

- Proces je úzce spjat s následující emisí Augerových elektronů.

XPS – Fotoelektronová emise II (Augerova emise)

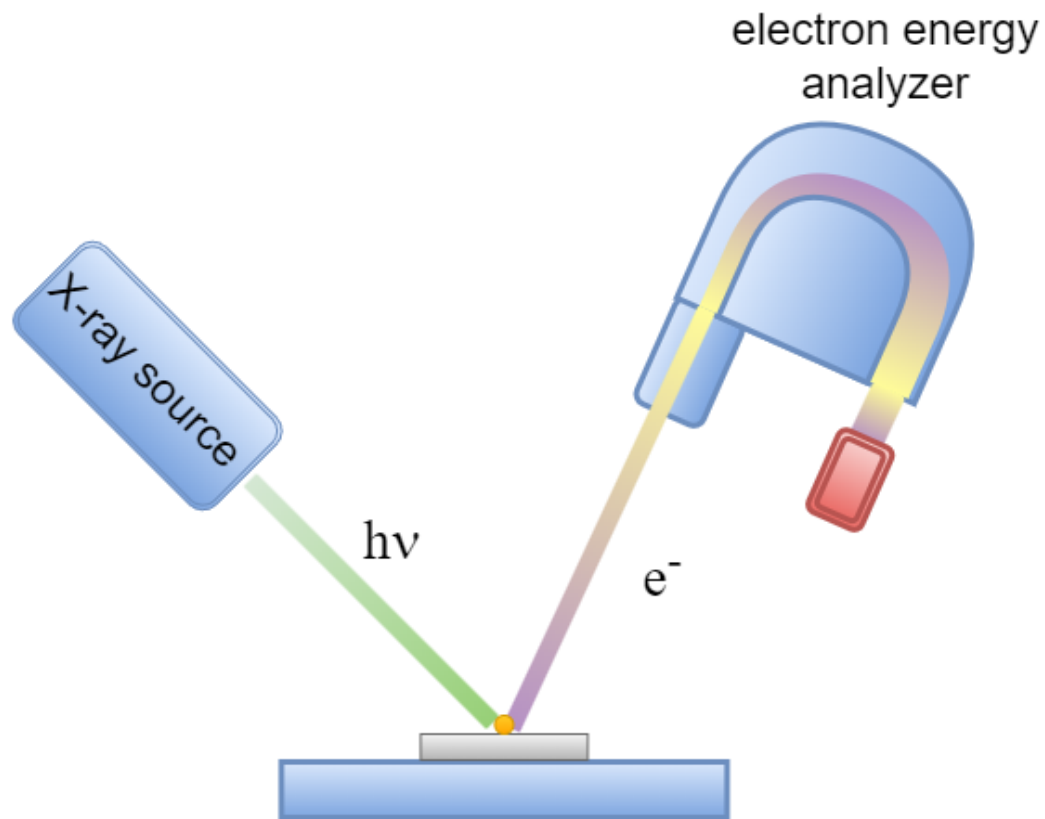


- Volná elektronová „díra“ v K orbitalu je pro atom nestabilní konfigurace, dochází k přeskočení elektronu z L hladiny a zaplnění elektronové vakance.
- Zároveň z důvodů zachování energie, je uvolněná energie prvního L elektronu předána ve formě kinetické energie jinému L elektronu a ten je pak vyražen z elektronového obalu jako KLL Augerův elektron.
- Kinetická energie KLL Augerova elektronu je pak dána:

$$KE = E_{(K)} - E_{(L2)} - E_{(L3)}$$

XPS – princip I

Photoelectric effect



$$E_{binding} = E_{photon} - (E_{kinetic} + \phi)$$

- XPS spektroskopie je založená na měření kinetické energie všech zachycených elektronů. Výsledné spektrum se tedy skládá z příspěvku jak všech fotoelektronů, tak Augerových elektronů

XPS – princip II (Kinetická energie – KE)

$$KE = h\nu - BE - \Phi_{spec}$$

KE – Kinetická energie elektronu

BE – vazebná energie elektronu

Φ_{spec} – přístrojová funkce

- Energie fotoelektronů **závisí** na energii fotonů z rentgenky
- Energie Augerových elektronů **nezávisí** na energii fotonů z rentgenky

Pokud jako zdroj použijeme monochromatické záření (známe jeho energii), můžeme data porovnat s daty naměřenými pomocí jiného monochromatického zdroje a tím získat hodnotu vazebné energie (BE – binding energy).

XPS – princip III (Vazebná energie – BE)

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spec}$$

KE – Kinetická energie elektronu

BE – vazebná energie elektronu

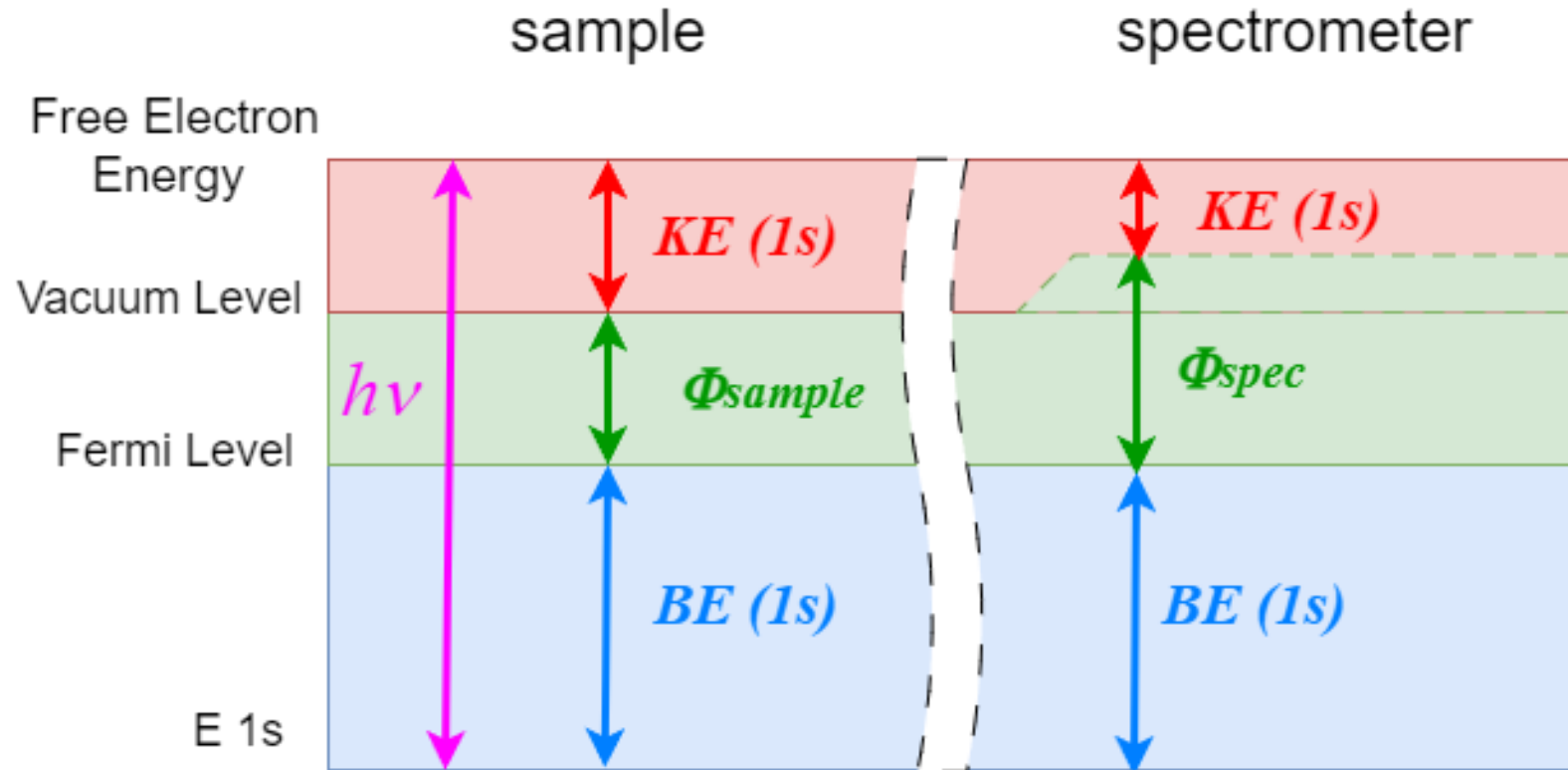
Φ_{spec} – přístrojová funkce

- Energie fotoelektronů **nezávisí** na energii fotonů z rentgenky
- Energie Augerových elektronů **závisí** na energii fotonů z rentgenky

Protože známe energii monochromatického X-ray záření, můžeme data porovnat s tabulkovými daty. Dá se také určit přístrojová funkce Φ . Zjištěné hodnoty BE pak korespondují s jednotlivými tabelovanými prvky.

XPS – princip IV (vodivé vzorky)

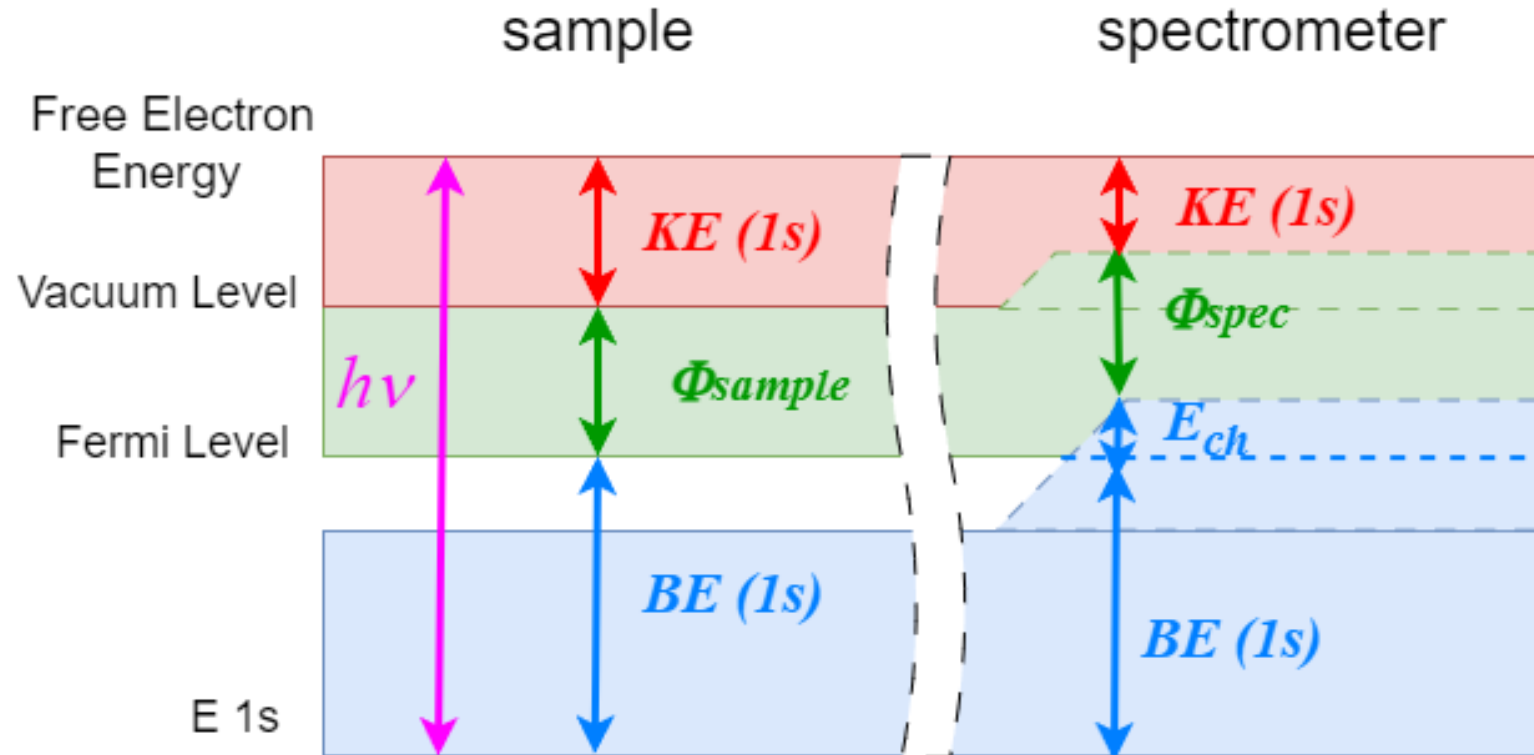
Conducting sample



- **Fermiho hladina je stejná** jak pro vzorek, tak pro spektrometr. Pokud tedy známe přístrojovou funkci Φ_{spec} , můžeme ihned spočítat vazebnou energii BE (BE 1s).

XPS – princip IV (nevodivé vzorky)

Insulating sample



- **Fermiho hladina není stejná** pro vzorek a pro spektrometr. K přístrojové funkci Φ_{spec} tedy musíme připočítat i potenciál náboje E_{ch} .

XPS – princip V (Reference – BE)

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spec} - E_{ch}$$

KE – Kinetická energie elektronu

BE – vazebná energie elektronu

Φ_{spec} – přístrojová funkce

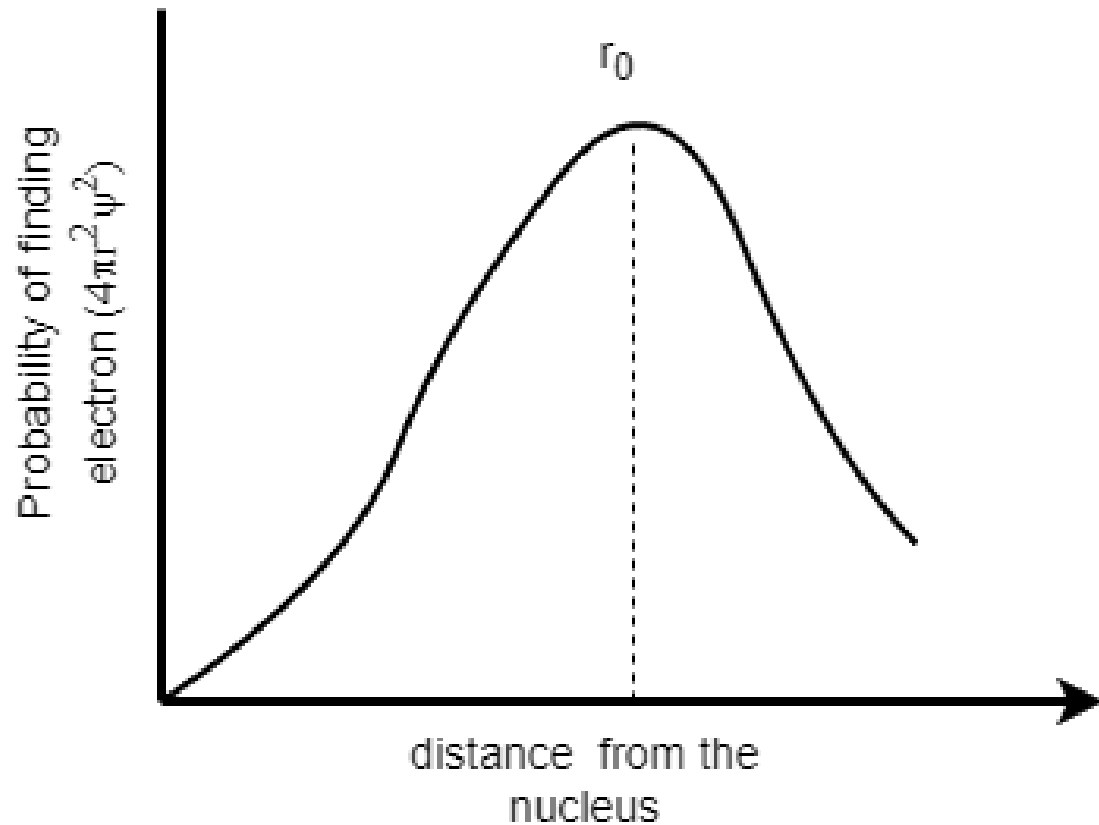
E_{ch} – energie povrchového naboje

E_{ch} může být stanoveno pomocí elektrické kalibrace vzorku (V principu se o to stará zařízení, které do vzorku dodává chybějící elektrony – „Flood Gun“). Přesnější kalibrace se pak provádí kalibrací spekter na tzv. referenční hodnoty:

C1s = 285.0 eV (284.7 eV)

Au4f = 84.0 eV

XPS – princip V (podstata vazebné energie BE)



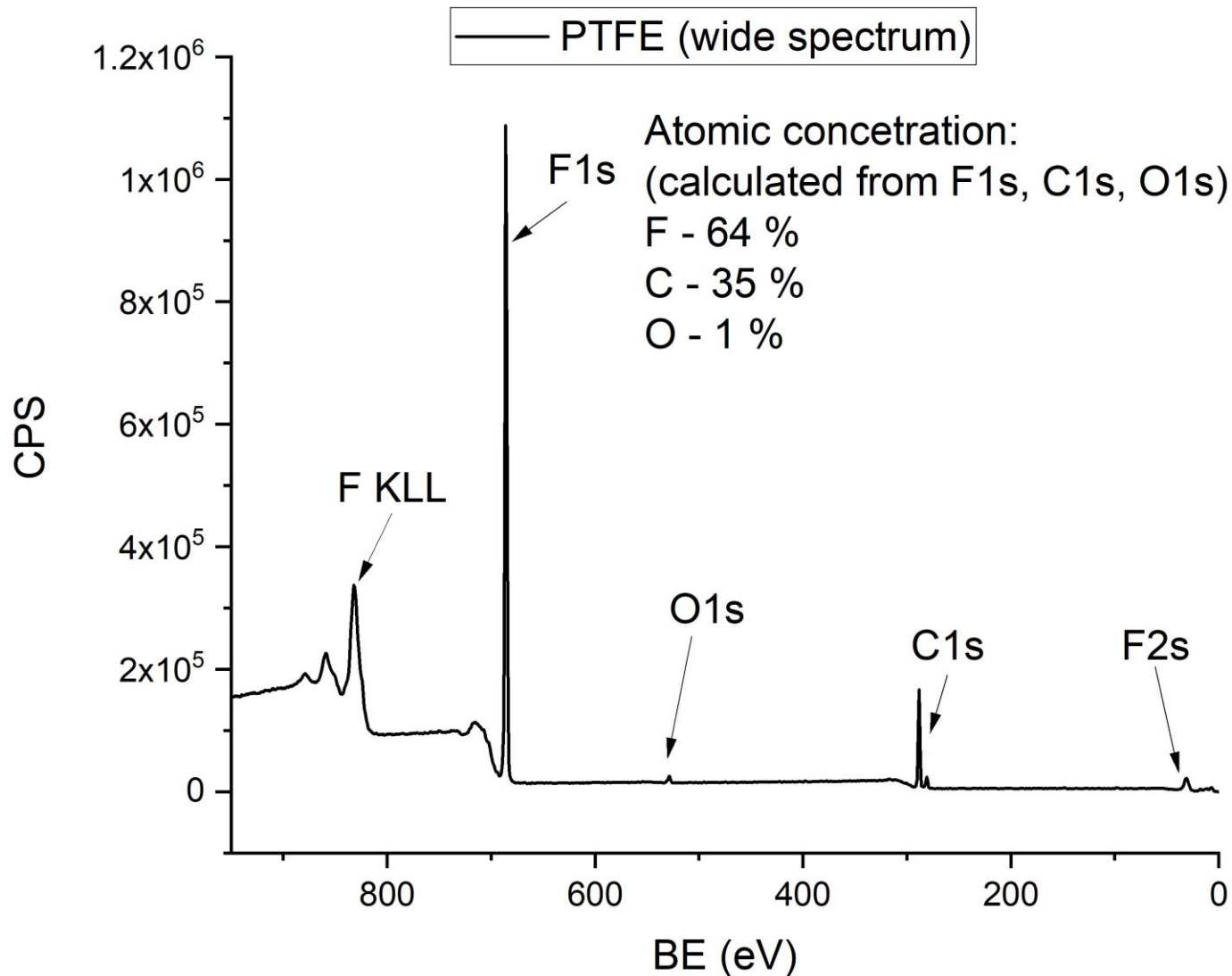
BE v homoatomárních vazbách:

Binding Energy (eV)			
Element	2p _{3/2}	3s	Δ(2p-3s)
²⁶ Fe	707	53	654
²⁷ Co	778	60	718
²⁸ Ni	853	67	786
²⁹ Cu	933	75	858

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{spec} - E_{ch}$$

Vzdálenost elektronu od jádra atomu a tím i jeho energie je kvantována pomocí kvantových čísel. Na energii konkrétního elektronu se podílejí jak přitažlivé síly jádro-elektron, tak odpudivé interakce elektron-elektron. Pro každý prvek jsou tyto energie charakteristické.

XPS - princip VI (stanovení koncentrace prvků at.%)



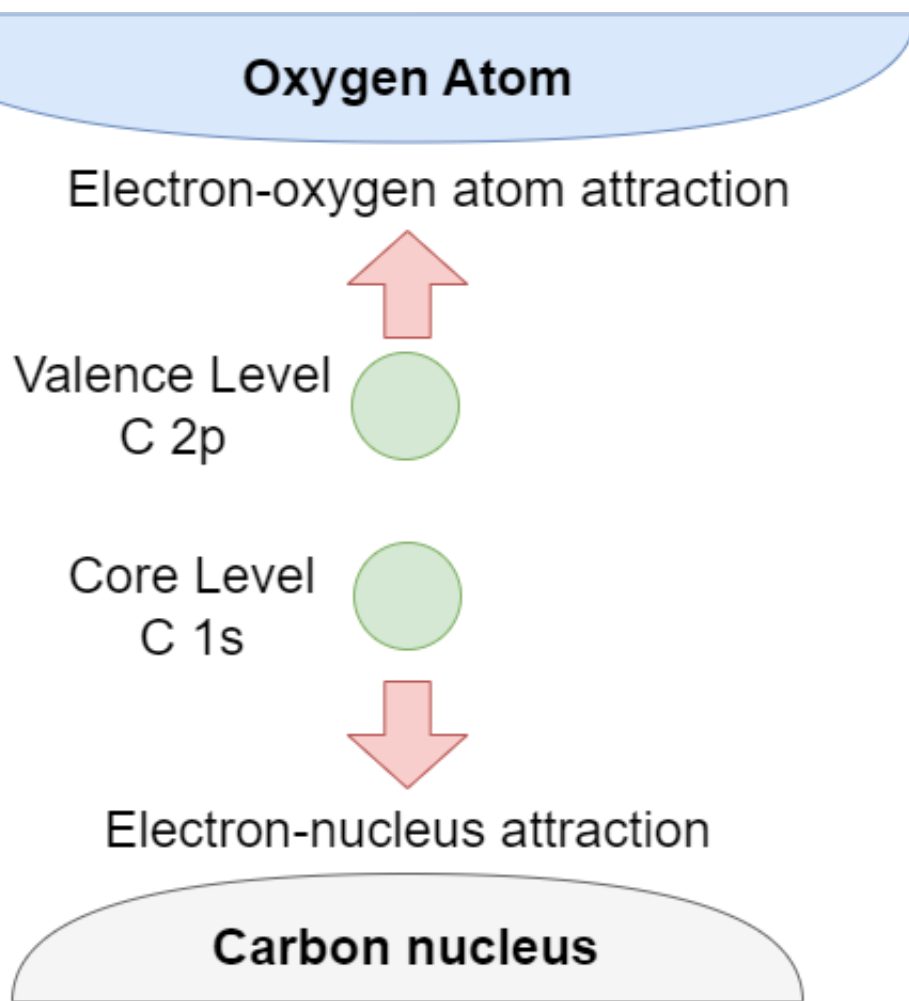
- XPS wide-spektrum PTFE $(C_2F_4)_n$ s peaky jednotlivých prvků (F, C a O, který zde představuje kontaminaci).
- Protože každý prvek (a konkrétní elektron atomu) má jinou pravděpodobnost (citlivost) vytvořit daný fotoelektron je nutné získ signálu vydělit pomocnou konstantou (RSF faktorem)
- V praxi se pro výpočet at.% používají nejintenzivnější peaky (pokud nejsou v překryvu s jiným atomem).

peak	BE (eV)	Area (CPS eV)*	RSF
C1s	285-288	87 123	0.278
O1s	528	2 300	0.780
F1s	686	157 611	1.000

* Už upravené hodnoty přes RSF, (orig. data: C1s - 24 220, O1s - 1794, F1s - 157 611)

XPS – princip VII (Chemický posun BE – efekt elektronegativity)

Příklad heteroatomární vazby: uhlík-kyslík



Vlivem vyšší elektronegativity kyslíku jsou valenční elektrony uhlíku přitahovány více k atomu kyslíku. Tím dochází k deformaci elektronového obalu uhlíku a také k chemickému posunu BE. Čím vyšší vaznost nebo vyšší vliv elektronegativity (dvojná vazba, karboxylová skupina), tím větší posun k vyšším hodnotám BE.

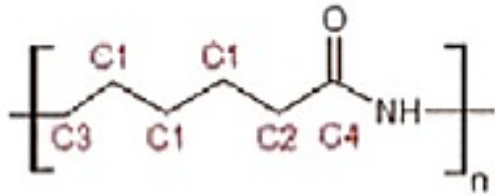
Functional Group		C1s BE (eV)
hydrocarbon	C-H, C-C	285.0
alcohol, ether	C-OH, C-O-C	286.5
carbonyl	C=O	288.0
carboxyl	O-C=O	289.5

XPS – princip VIII (Chemický posun BE – efekt elektronegativity)

Functional group		C1s BE (eV)	O1s BE (eV)	N1s BE (eV)
hydrocarbon	C-H, C-C	285.0*		
aromatic, double bond	C=C	284.7		
alcohol, ether	C-OH, C-O-C	286.5	532.9, 533.5	
carbonyl	C=O	288.0	532.3	
carboxyl	COOH	289.5	532.2, 533.6	
amine	C-NH ₂	286.0		399.9
nitro	C-NO ₂	285.8	532.5	405.5
nitrile	CN	286.7		399.6
nitrate	C-ONO ₂	287.6	533.9, 534.7	408.1
chloro	C-Cl	287.0		
fluoro	C-F	287.9		
difluoro	CF ₂	300.9		
trifluoro	CF ₃	302.7		

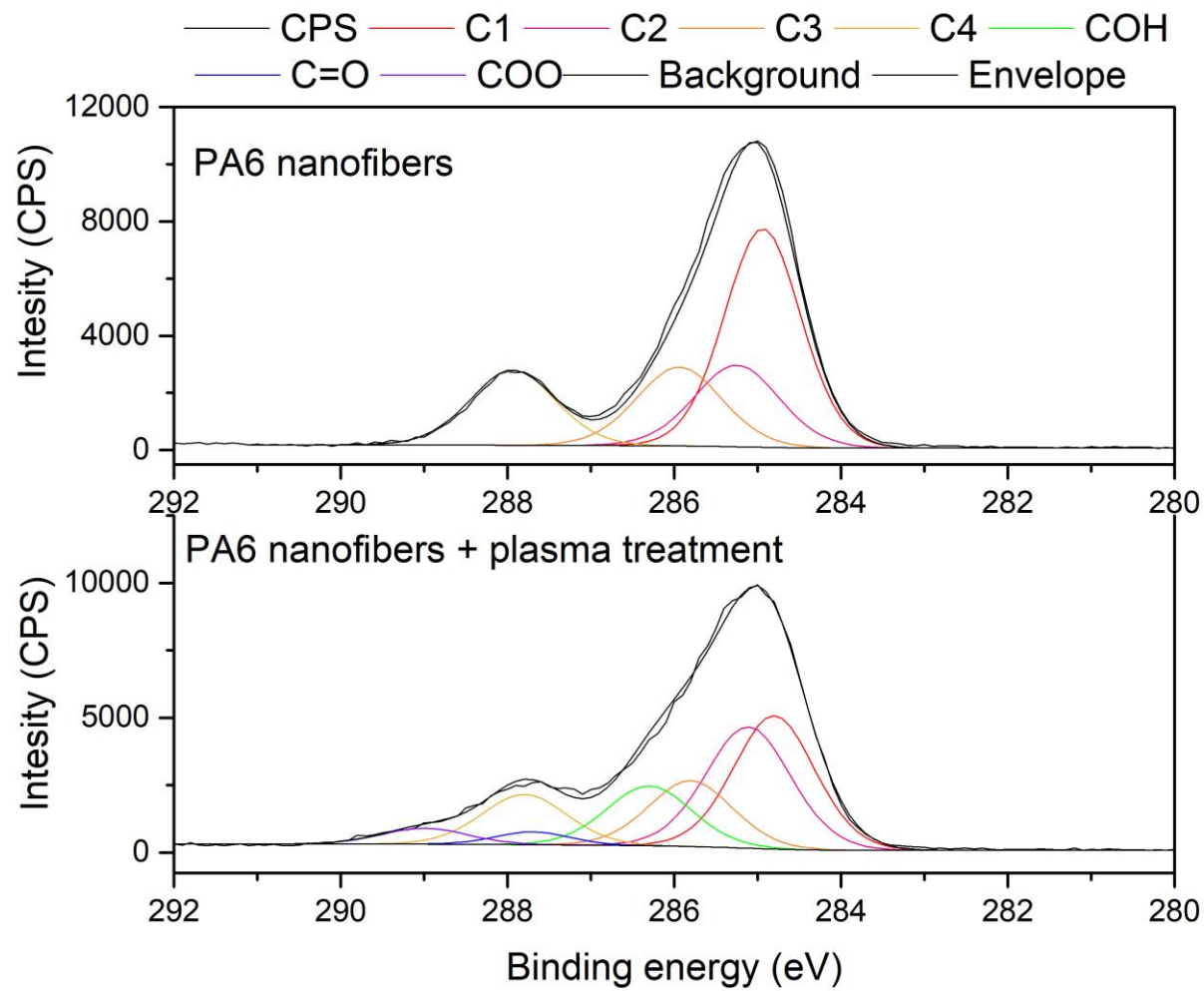
* Kalibrace na C1s=285.0 eV, BE pouze přibližné hodnoty, přesné hodnoty záleží na konkrétní struktuře látky

XPS – princip IX (Chemický posun BE –ukázka C1s na PA6)



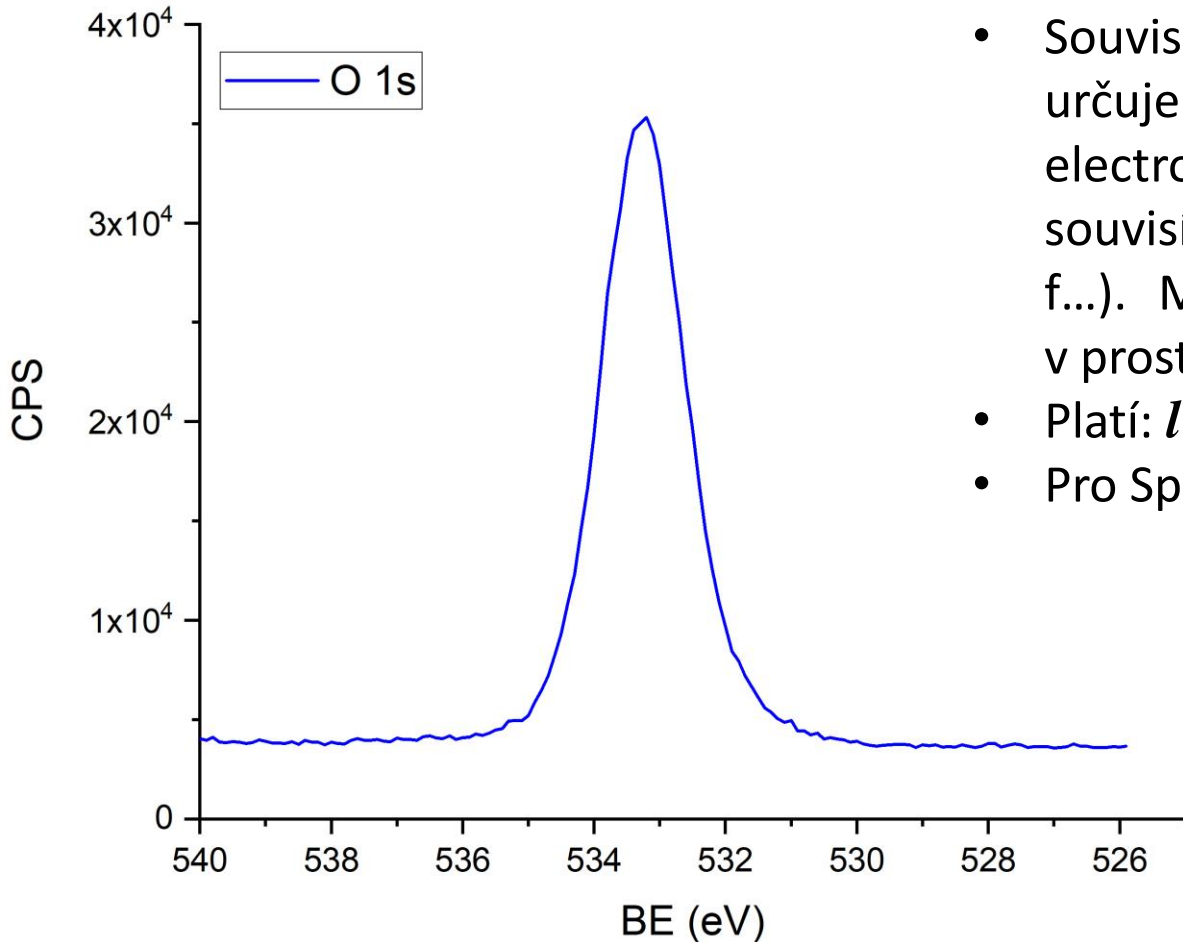
Polyamid-6 (PA6):

- 3x C1 (C-C, C-H), 285.0 eV, (51 %)
- 1x C2 (C-CONH), 285.3 eV, (16 %)
- 1x C3 (NH-C-C), 286.0 eV, (16 %)
- 1x C4 (C-CONH), 288.0 eV, (16 %)



- Ukázka C1s spektra polymeru PA6 před a po opracování v oxidujícím plazmatu. Jednotlivé píky C1-C4 odpovídají daným chemickým skupinám a vykazují chemický posun BE dle elektronegativity v okolí atomu uhlíku. Plocha pod jednotlivými píky (Gauss/Lorr) pak odpovídá zastoupení daných skupin v at.%.
- Po opracování v plazmatu, dojde k oxidaci řetězce a přibudou 3 nové funkční skupiny, COH, C=O a COO.

XPS – princip X (Spin-Orbit Coupling)



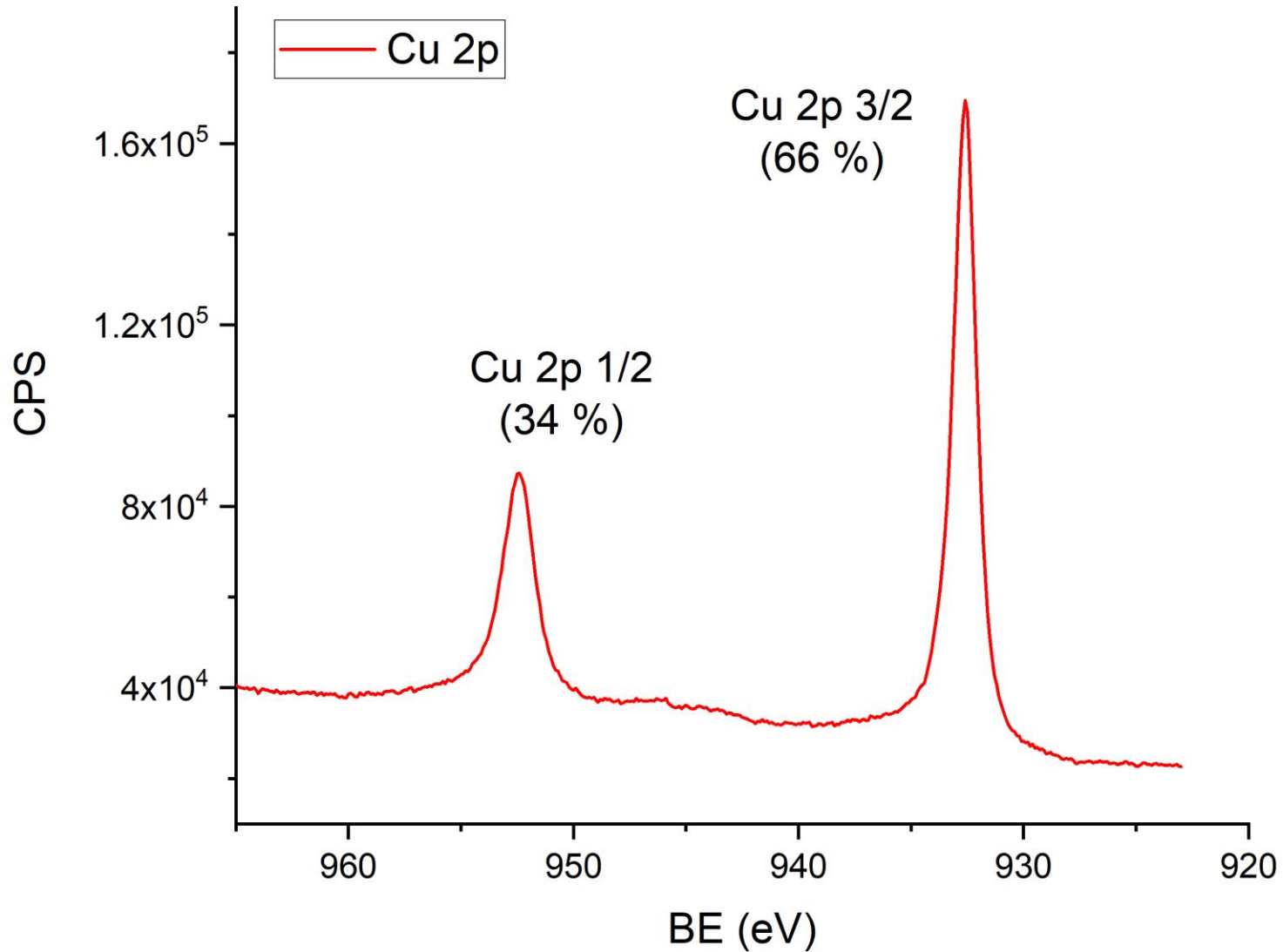
- Souvisí s kvantovými čísly. Zatímco hlavní kvantové číslo n určuje celkovou energii elektronu (tj. slupku, v které se electron pohybuje K, L, M, N), vedlejší kvantové číslo l souvisí s tvarem a symetrií elektronového orbitalu (s, p, d, f...). Magnetické kvantové číslo m_l určuje orientaci orbitalu v prostoru. Spin s dosahuje hodnoty $\pm 1/2$.
- Platí: $l = n-1; m_l = 0, \pm l$
- Pro Spin-Orbit coupling efekt je důležitá hodnota čísla l a s .

Pro s orbital platí:

$$l = 0, s = \pm 1/2$$

$ls = 0 \dots$ Spin-Orbit coupling není.

XPS – princip XI (Spin-Orbit Coupling – p orbital)



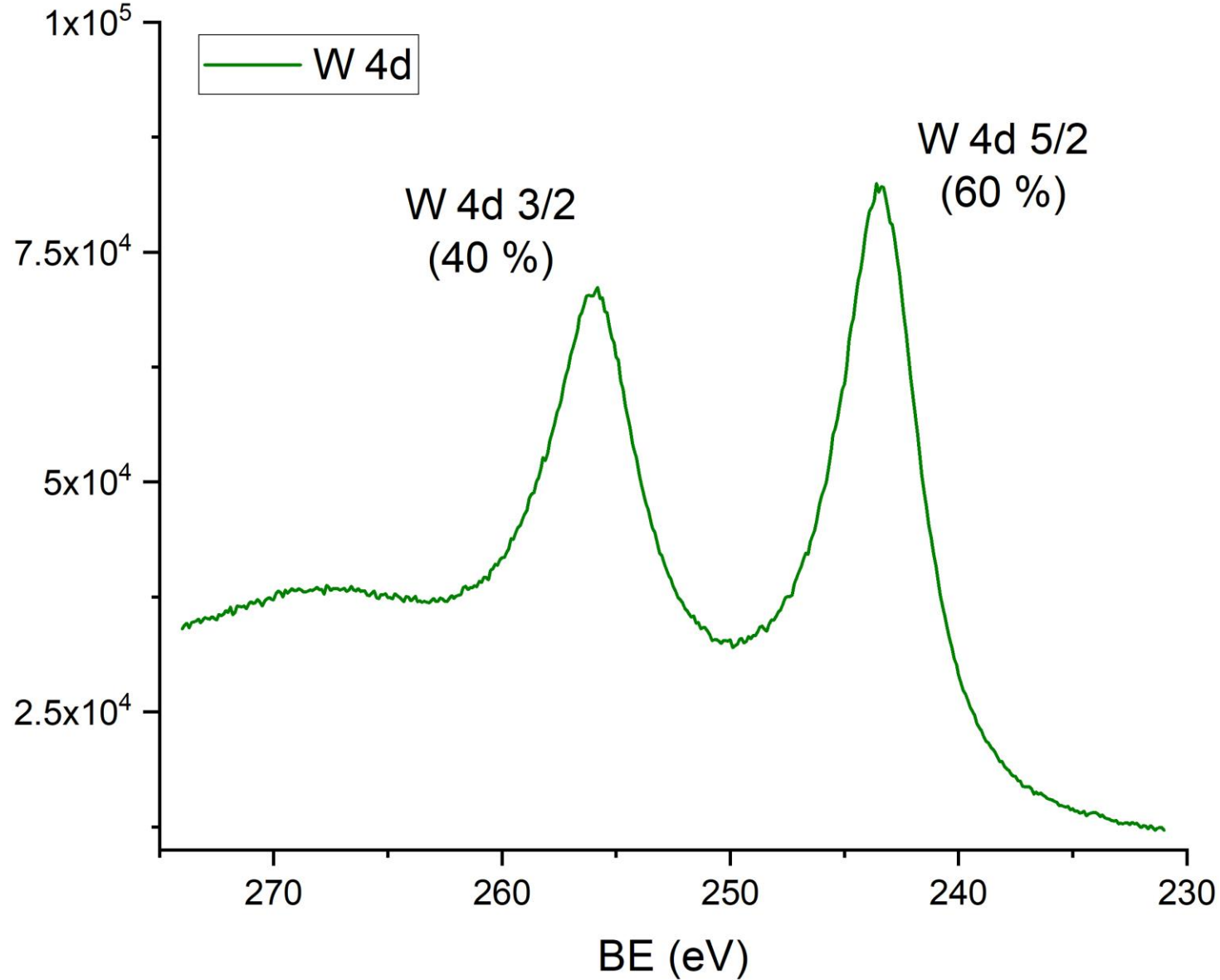
Pro p orbital platí:

$l = 1, s = +/- 1/2$

$ls = 1/2, 3/2$

Peak Area 1:2

XPS – princip XII (Spin-Orbit Coupling – d orbital)



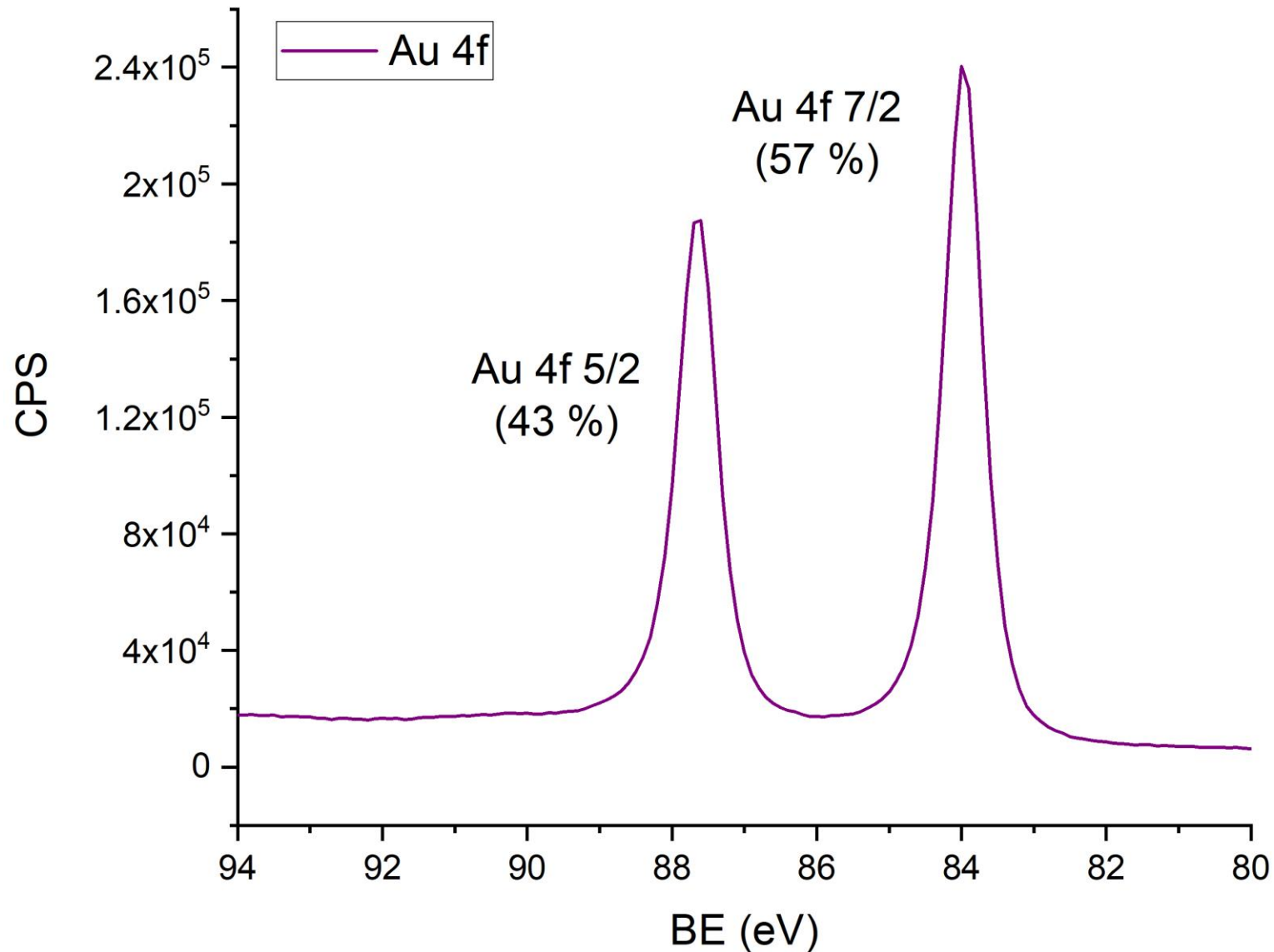
Pro d orbital platí:

$$l = 2, s = +/- 1/2$$

$$ls = 3/2, 5/2$$

Peak Area 2:3

XPS – princip XIII (Spin-Orbit Coupling – f orbital)



Pro f orbital platí:

$$l = 3, s = +/- 1/2$$

$$ls = 5/2, 7/2$$

Peak Area 3:4