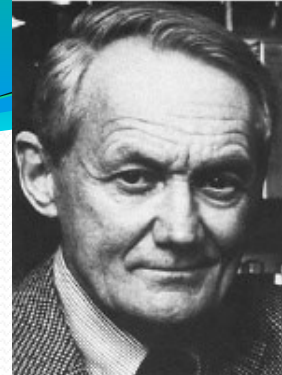


# Techniky prvkové povrchové analýzy – elemental analysis

- (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*



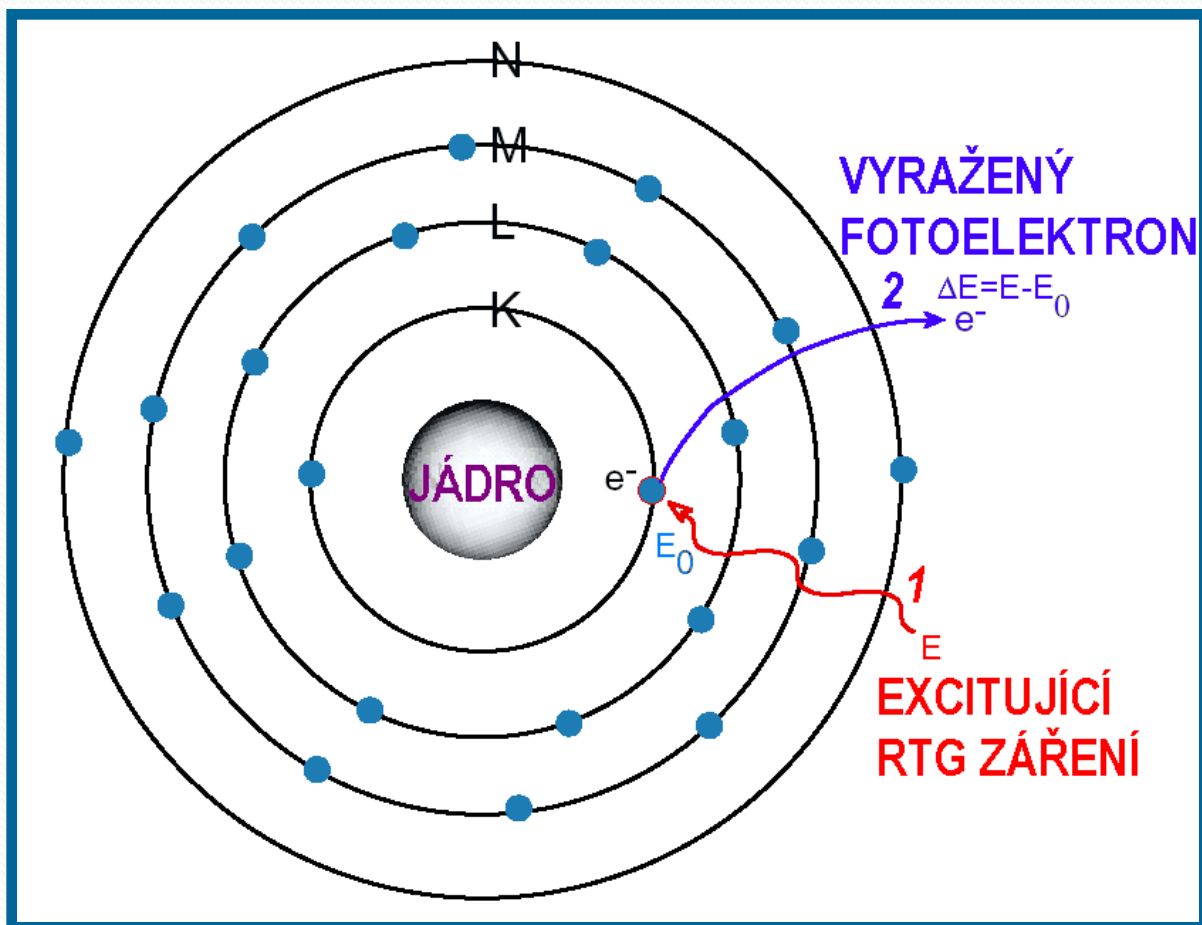
# ESCA, XPS

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

– 1981

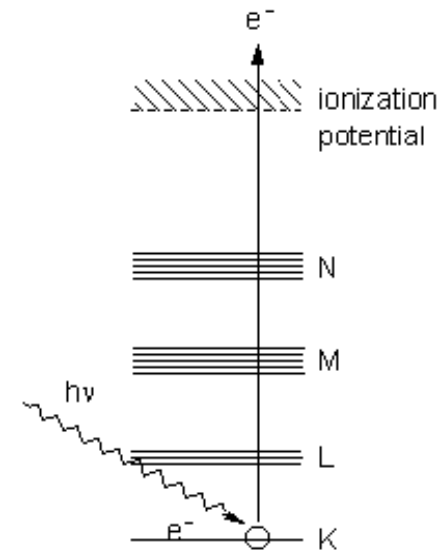
(University of  
Upsalla)

- Fotoelektrický jev, fotoionizace
- Ve spektru vidět i Augerovy elektrony



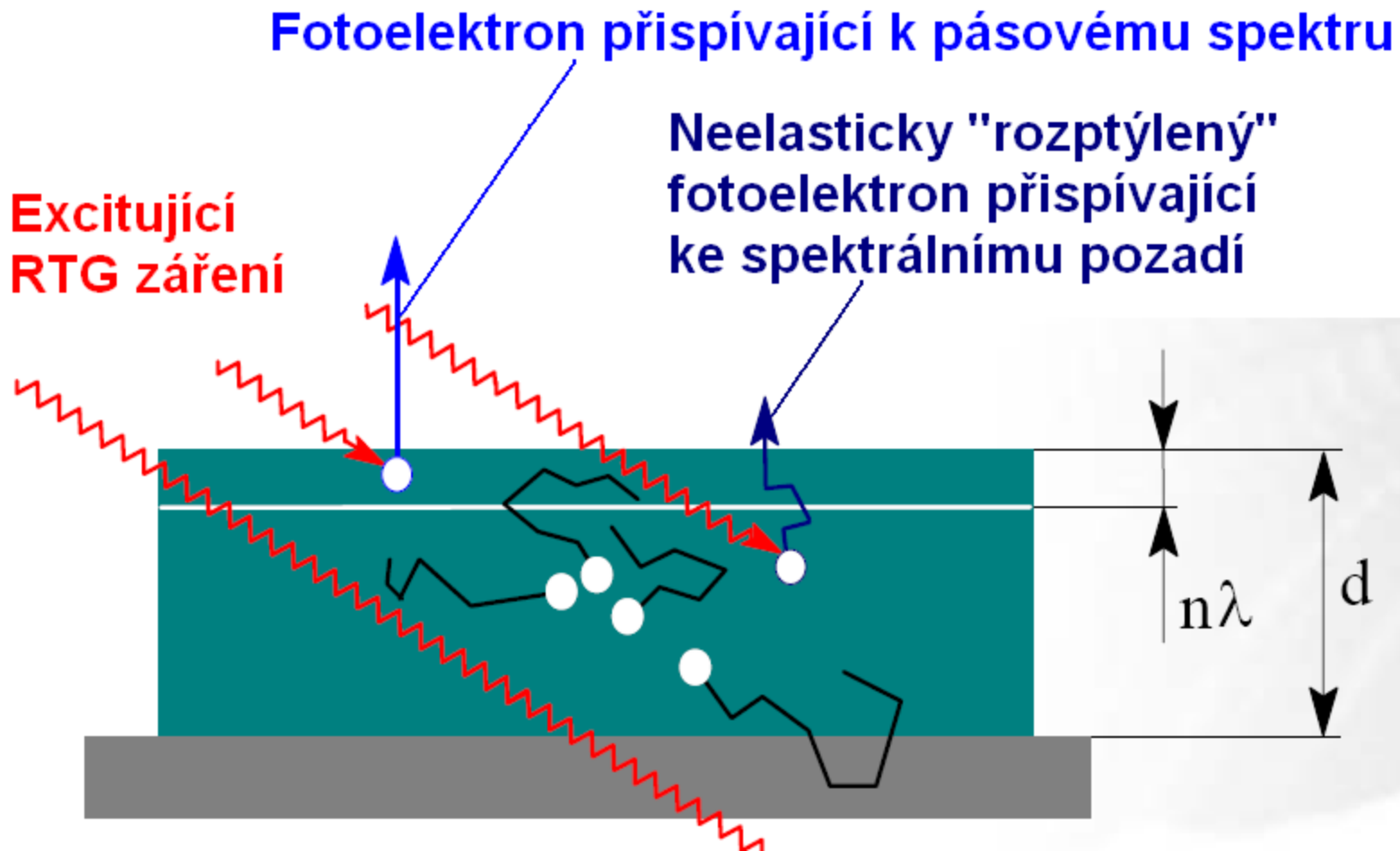
# ESCA, XPS

- 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

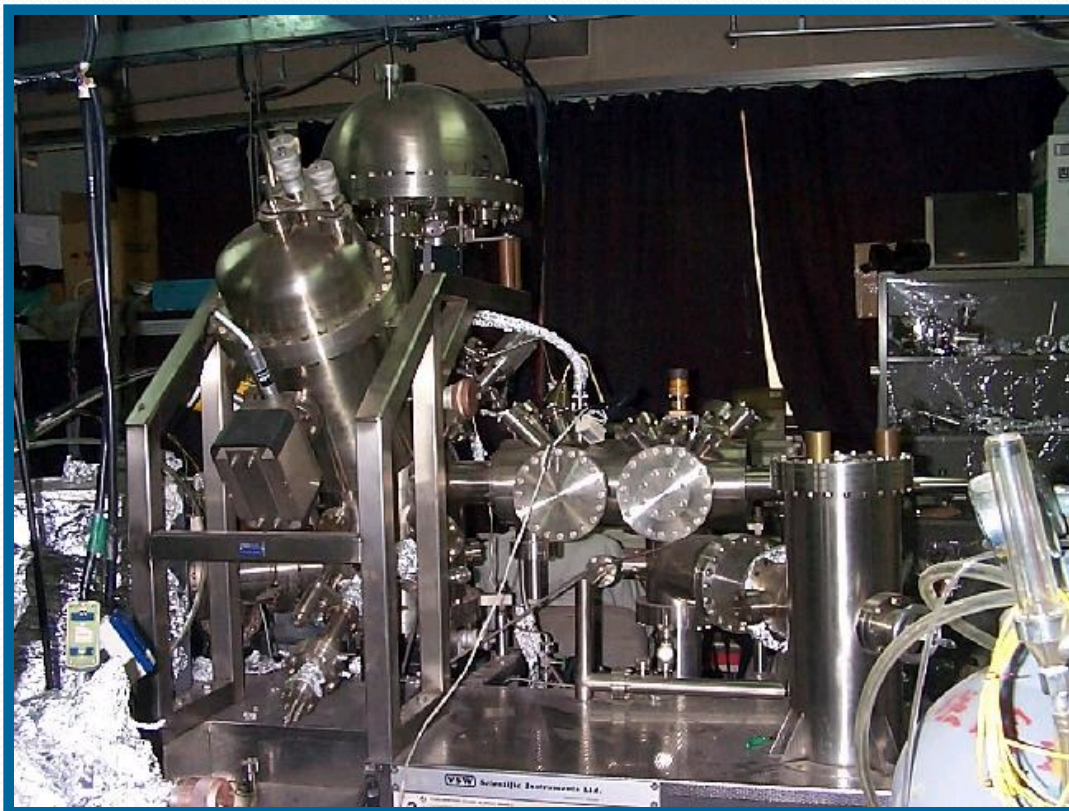
- Fotoelektrony – otázka hloubky analyzované vrstvy



# ESCA, XPS

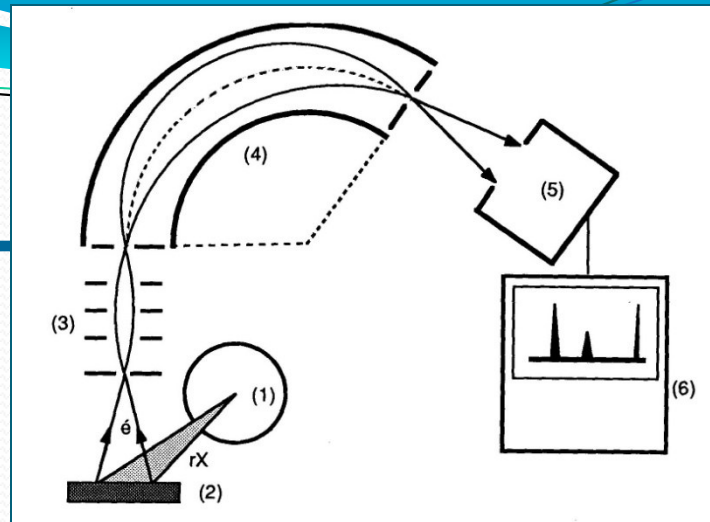
Nejrozšířenější metoda povrchové analýzy ?

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



# ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

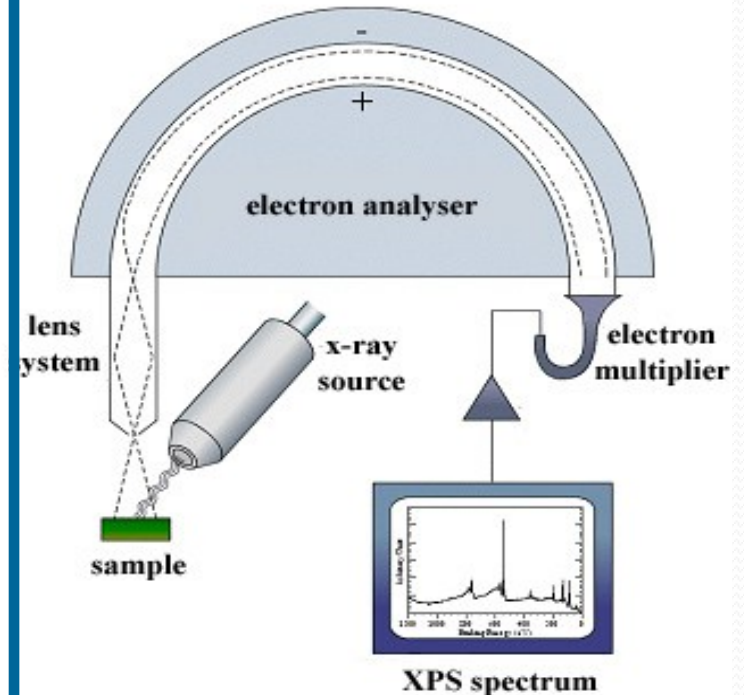
- **ZDROJ RTG ZÁŘENÍ - RTG lampa**  
(Mg, Al – selekce  $K_{\alpha}$  čáry)
  - **KRYSTALOVÝ MONOCHROMÁTOR**
  - **FIXACE VZORKU**
  - **ANALYZÁTOR ENERGIE ELEKTRONŮ**
    - **válcový kondenzátor** - proměnný potenciál mezi deskami
  - **DETEKTOR** - elektronový násobič, příp. mnohakanálová detekce
  - **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

### • ZDROJ RTG ZÁŘENÍ

- *monochromatické*
- *velikost „stopy“ na vzorku - proměnlivá*
  - *makro analýza*
  - *mikroanalýza (plošné rozlišení běžně cca 30  $\mu\text{m}$ , nejlepší až 5  $\mu\text{m}$  při zobrazování - mapování)*
- **Rozlišení spektrální**
  - **běžně cca 0,2 eV**

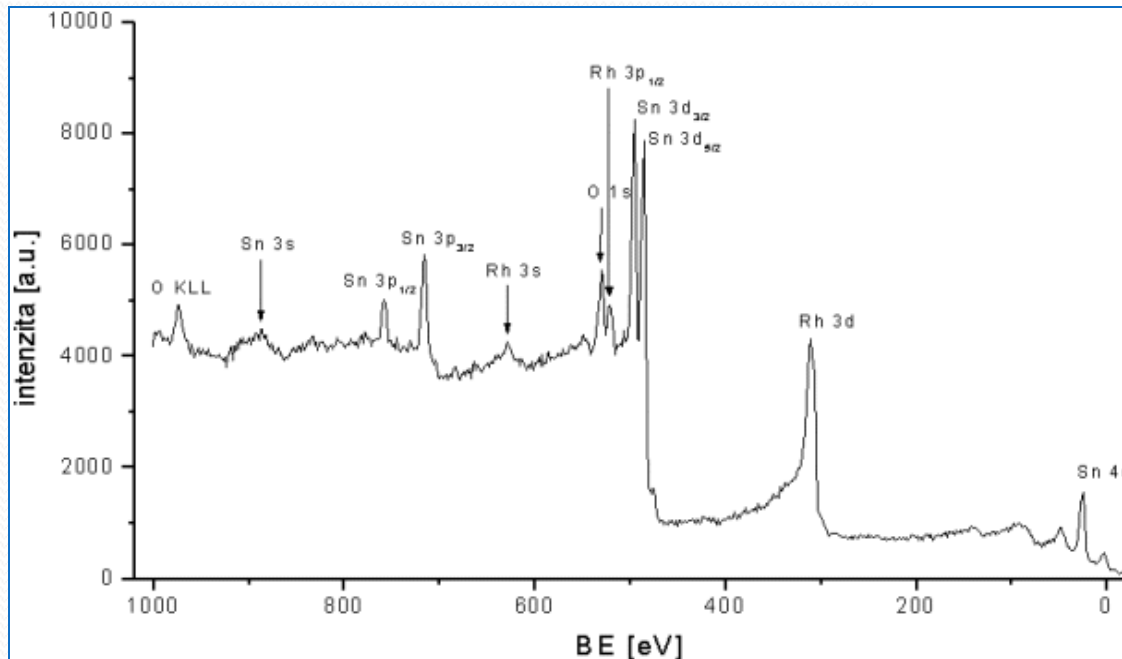
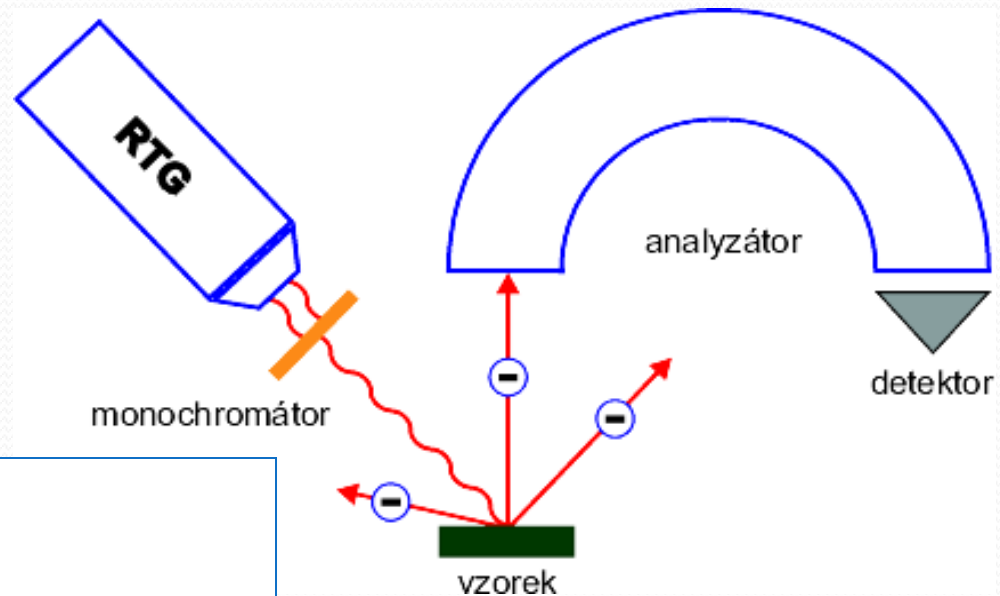


Velikost vzorku – rozměry okolo 25 mm laterálně, výška cca 12 mm

## ESCA/XPS - INSTRUMENTACE

### • ZDROJ RTG ZÁŘENÍ

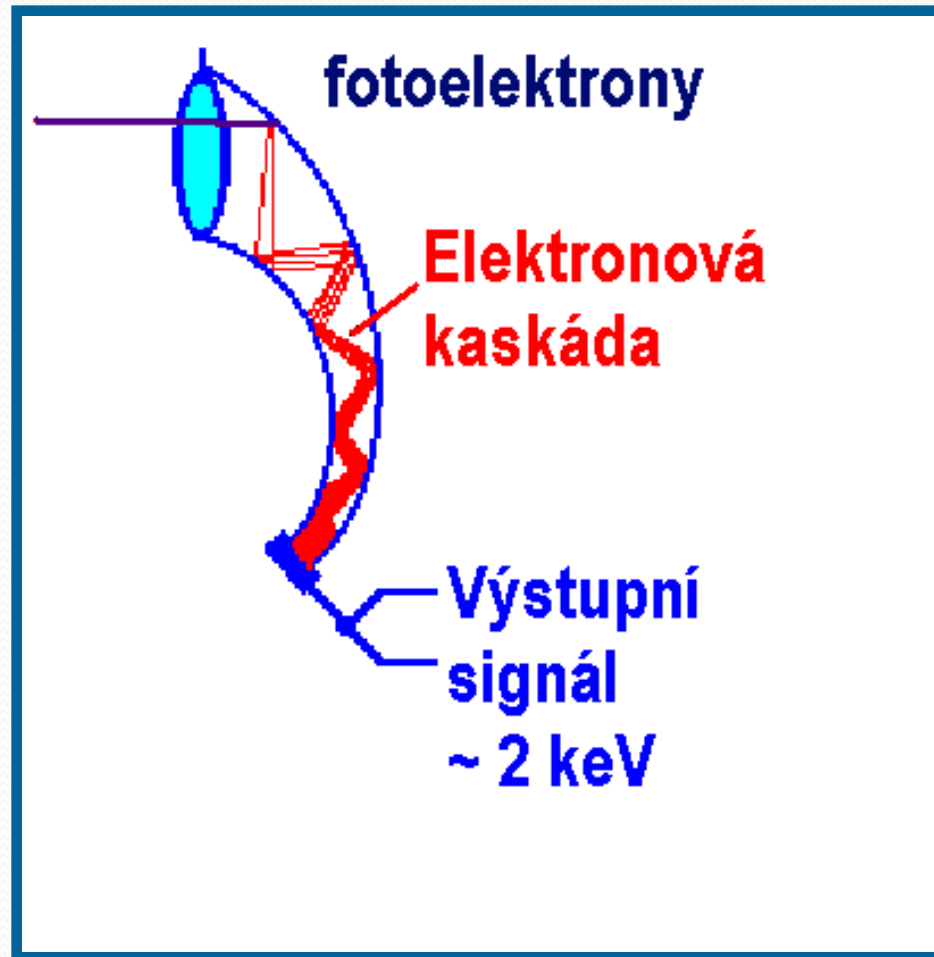
- *monochromatické*
- Al  $K_{\alpha}$  1486.6 eV
- Mg  $K_{\alpha}$  1253.6 eV



Signál s hloubkou materiálu exponenciálně klesá  
Cca 95 % informací z hloubky cca  $3 \lambda$

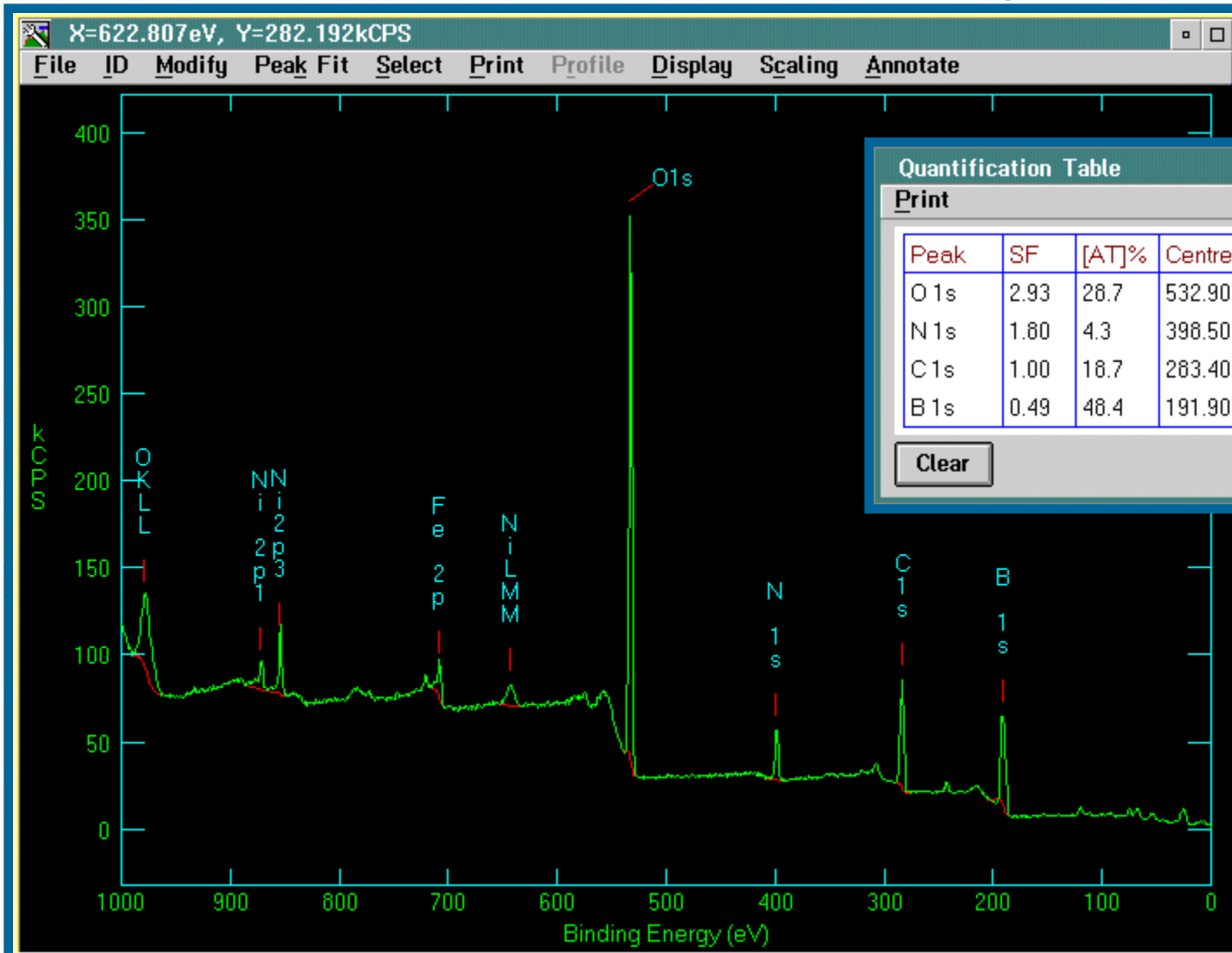


## DETEKTOR - elektronový násobič



# ESCA, XPS

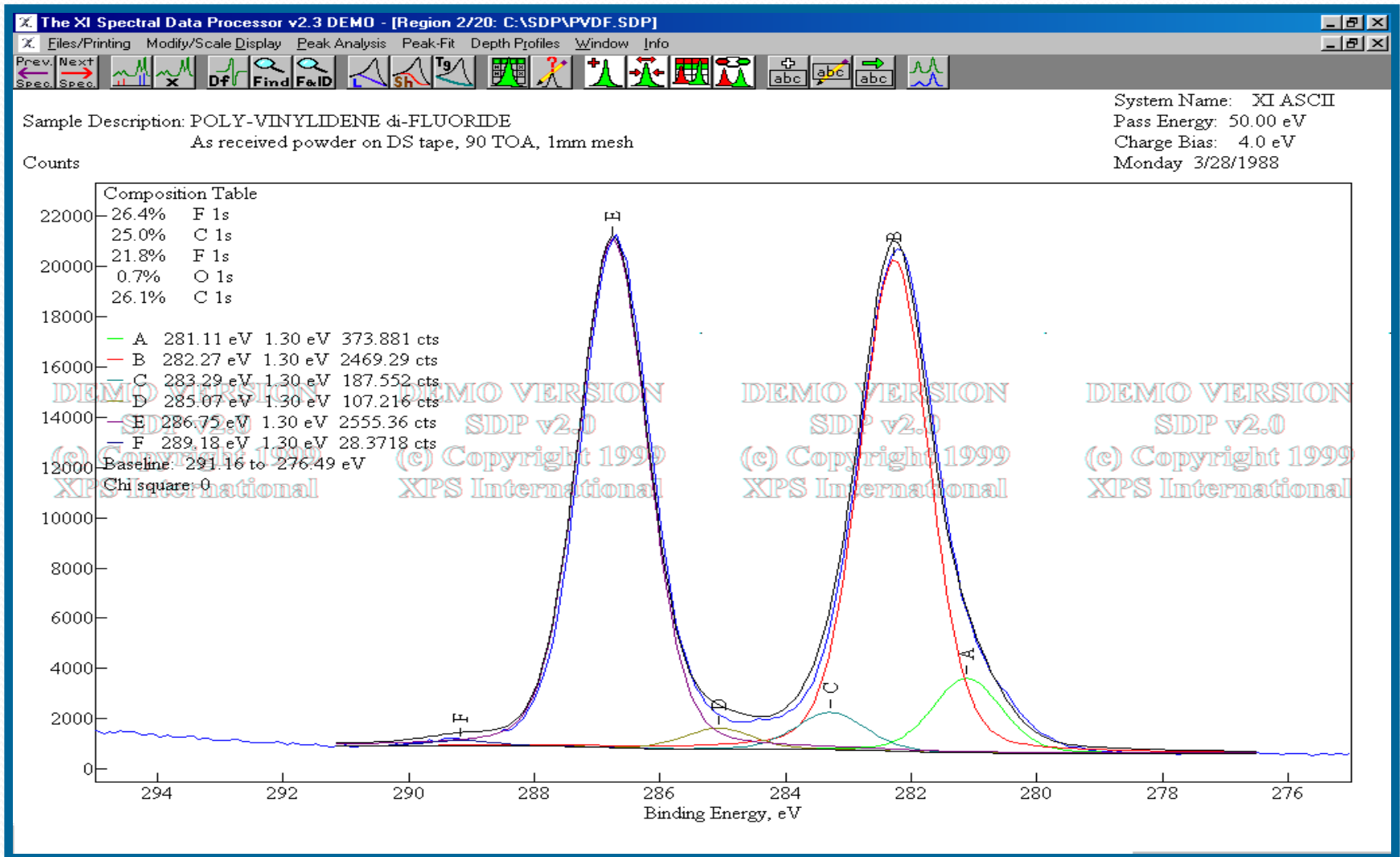
- všechny prvky kromě H a He
- kinetické energie 250 až cca 1500 eV



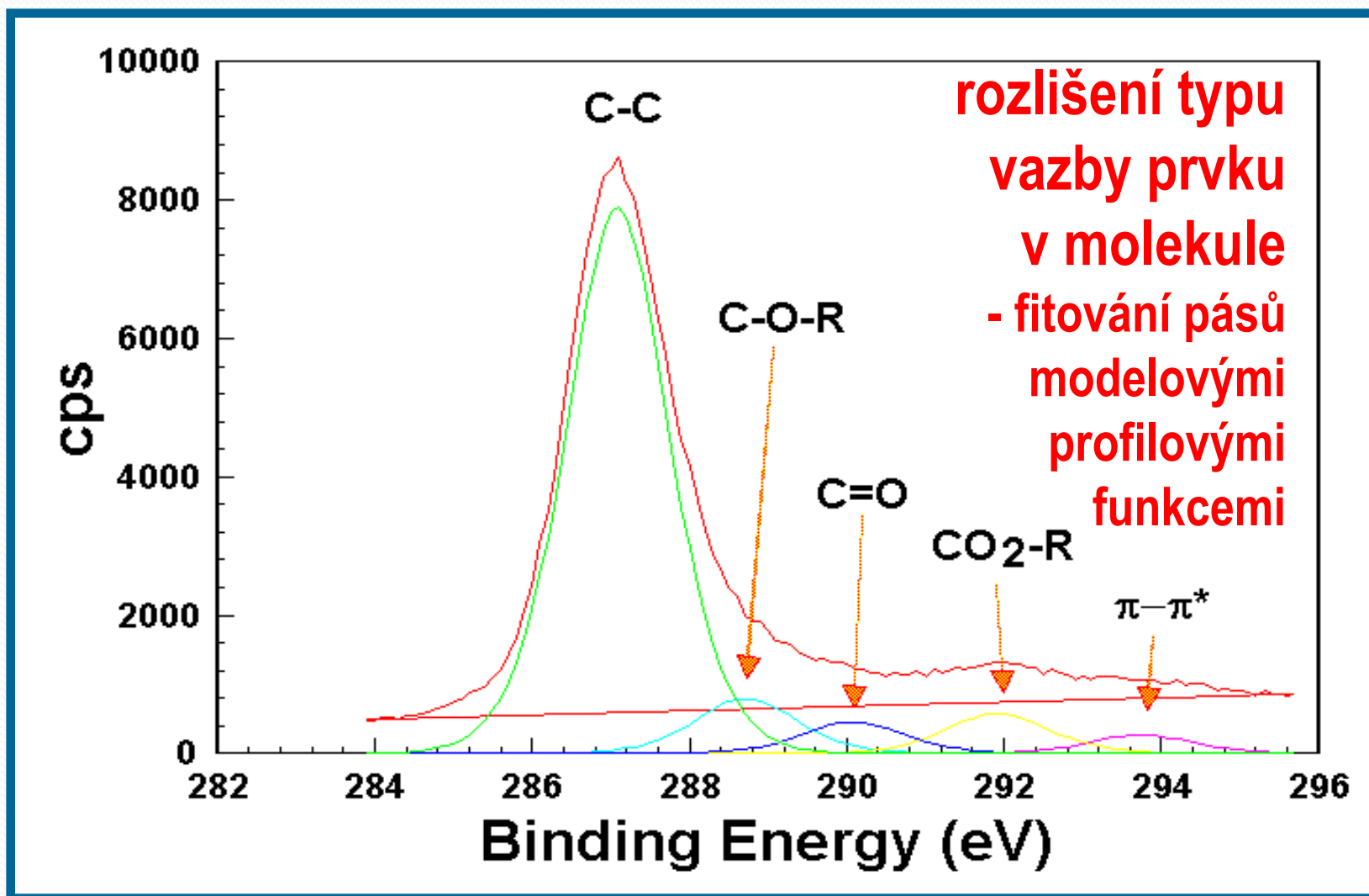
Relativně  
snadná  
interpretace  
dat,  
prakticky bez  
překryvu čar

# ESCA/XPS

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

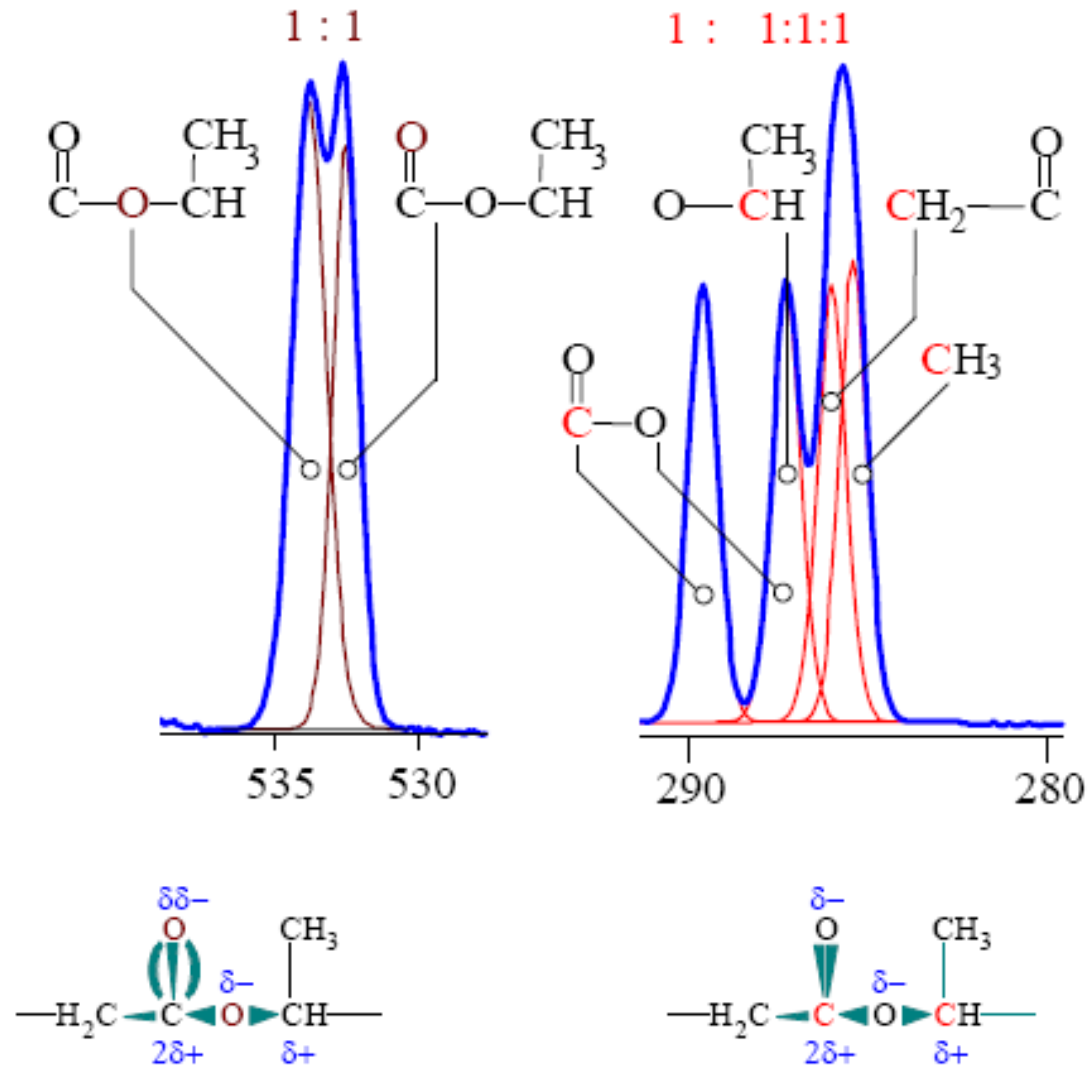


ESCA/XPS - spektra – databáze dat – např. NIST – pro vybrané látky



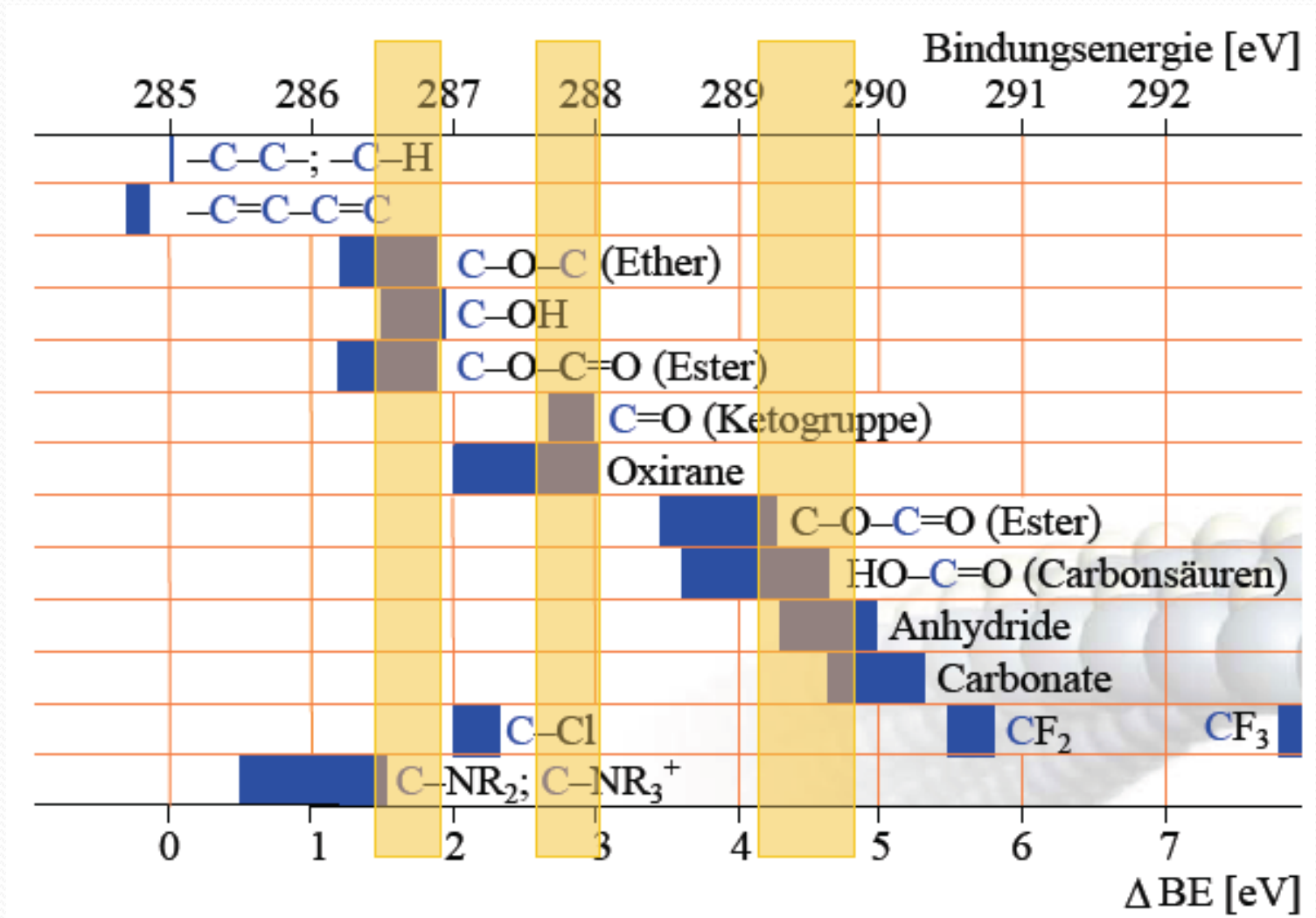
# rozlišení vazebného stavu

## XPS

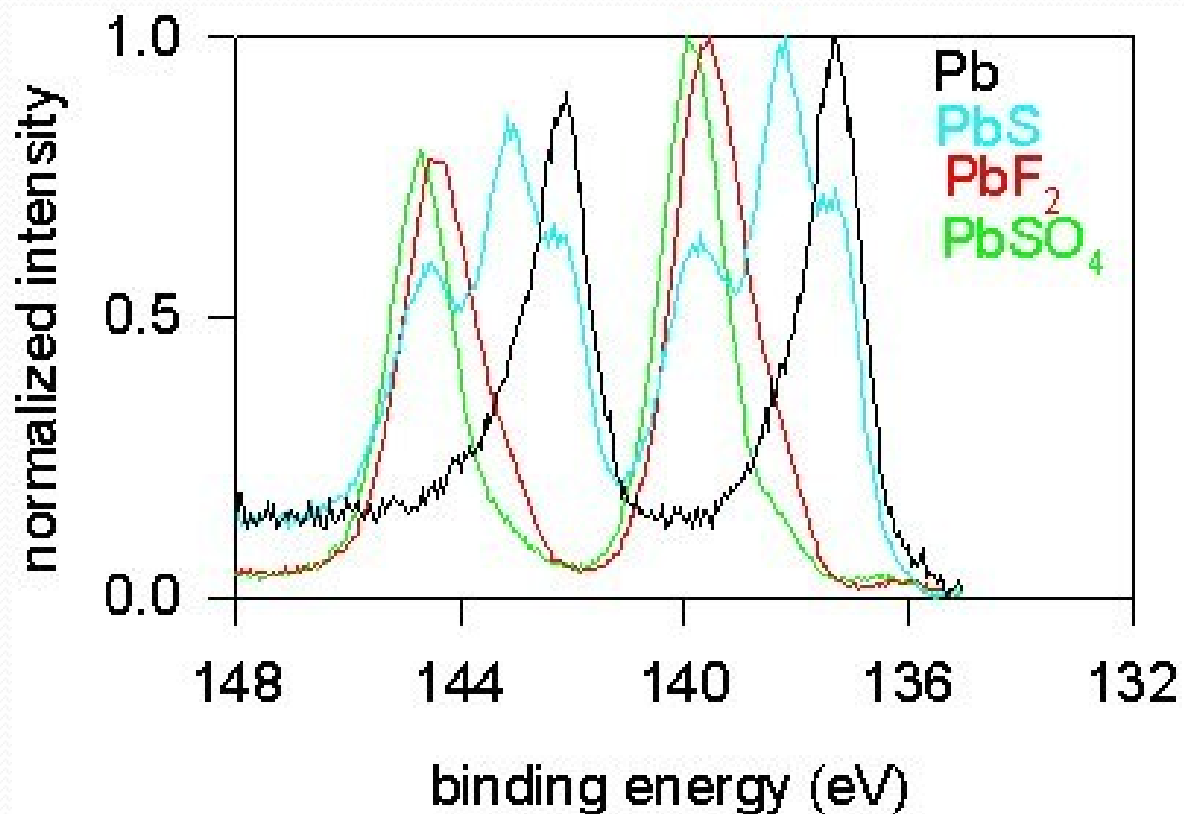


## rozlišení vazebného stavu

### XPS

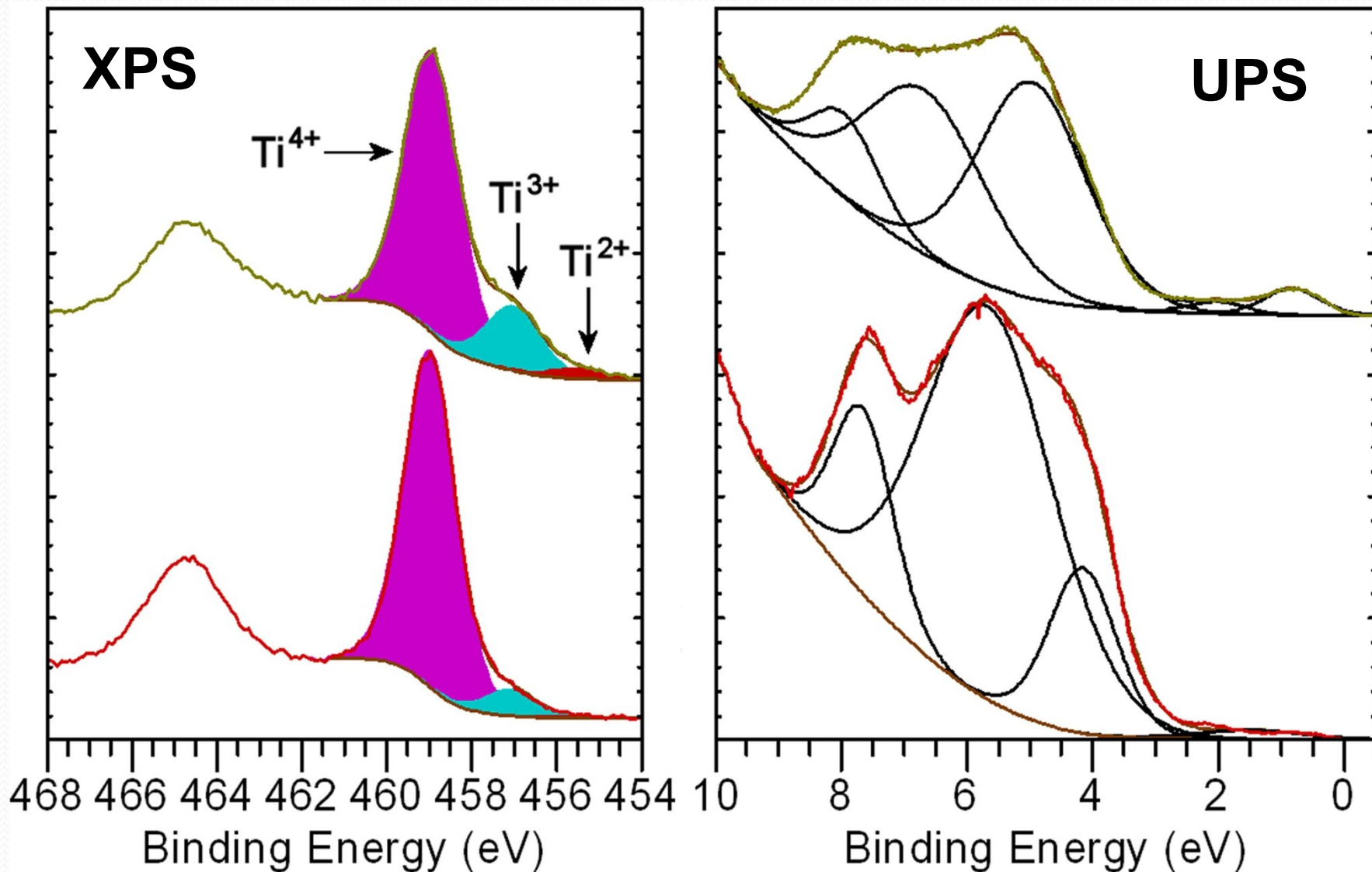


ESCA/XPS - spektra – databáze dat – např. NIST – pro vybrané látky



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

## rozlišení oxidačního stavu - oxidation states





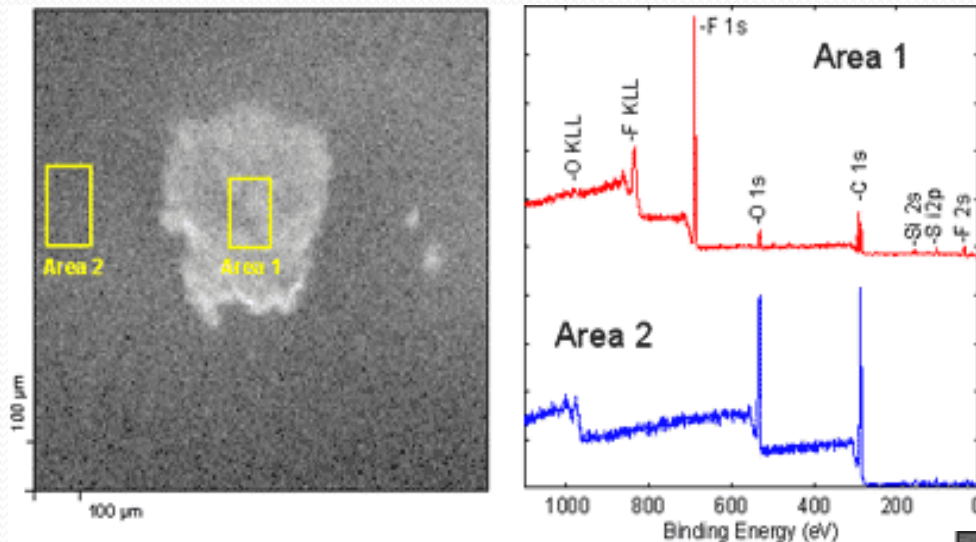
# ESCA

- 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

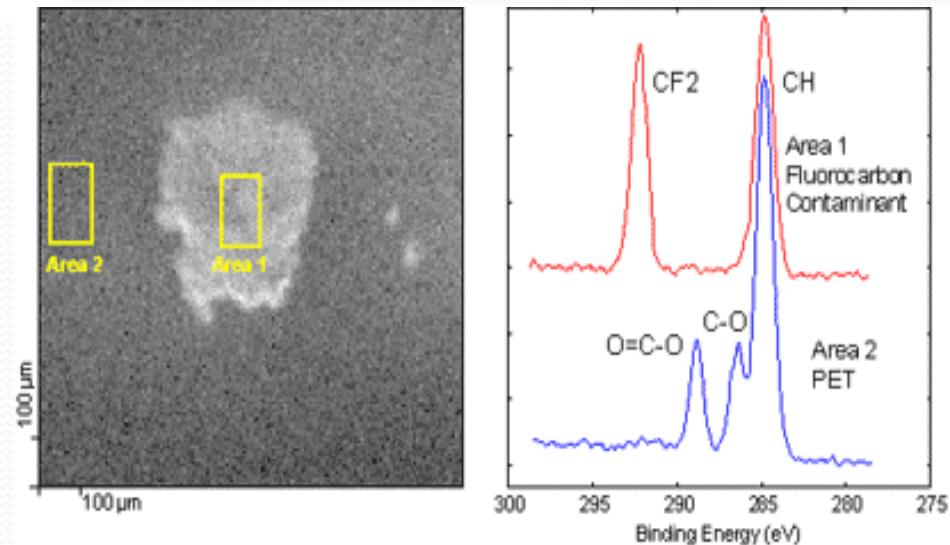
# ESCA - příklad

- Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru

Celková spektra –  
Přehled o prvkovém  
složení

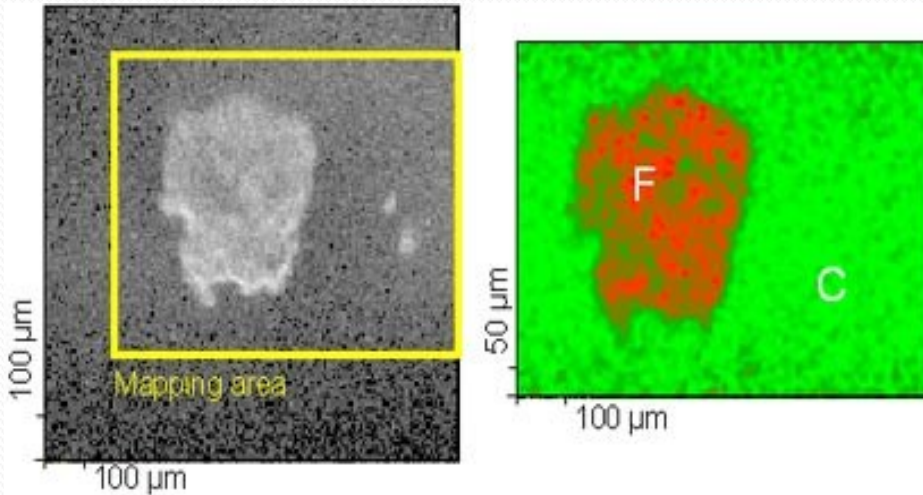


Vysoce rozlišená spektra –  
Oblast pro 1s AO uhlíku



# ESCA - příklad

- Kontaminace povrchu polymeru – přítomnost fluoru



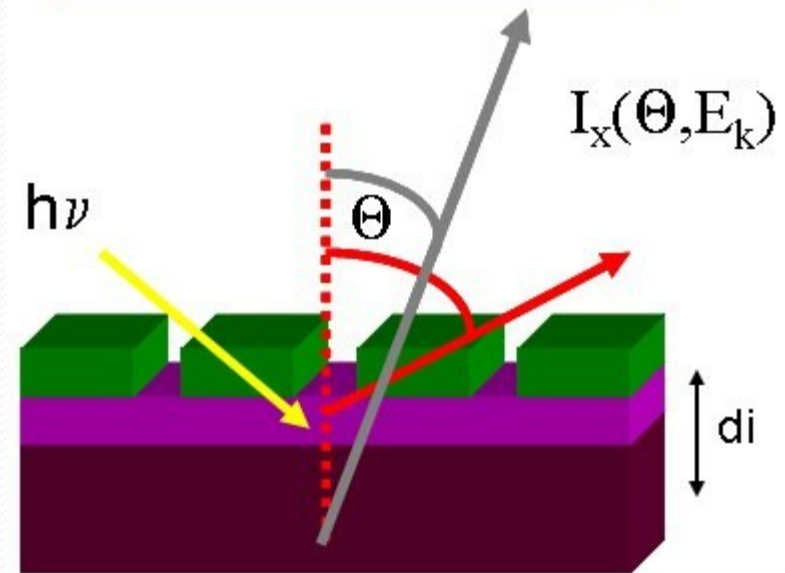
Podrobné plošné  
mapování vybrané  
oblasti

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

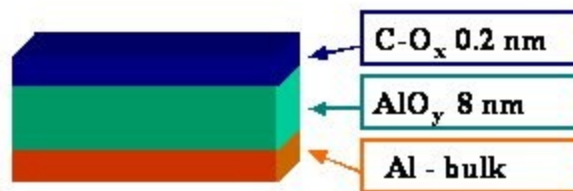
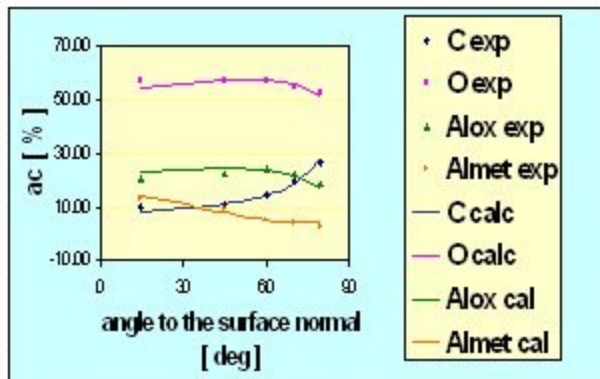
# AR-XPS, AR-ESCA

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

## Principle of ARXPS

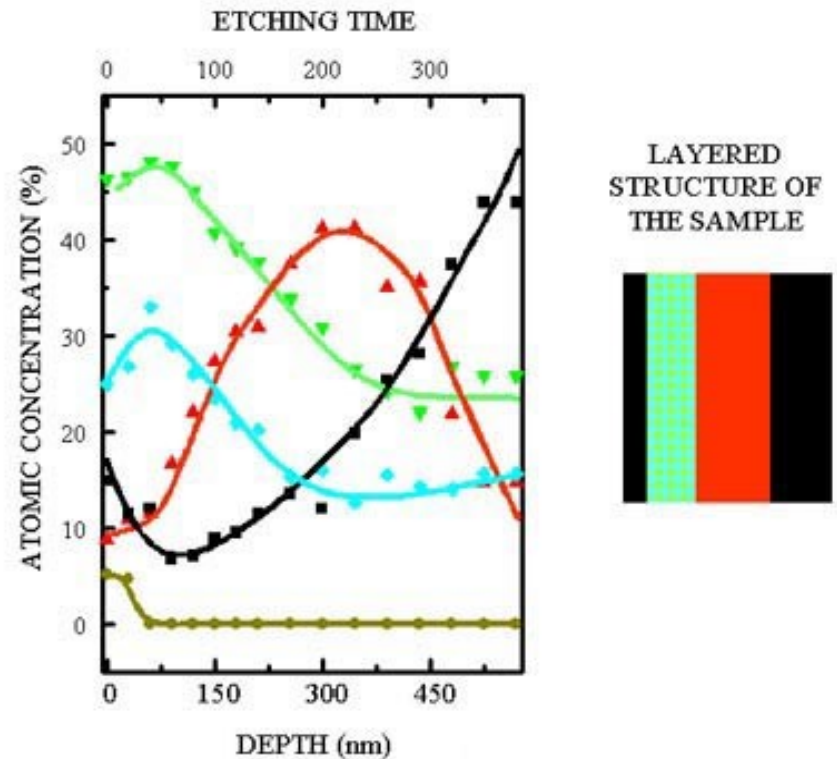
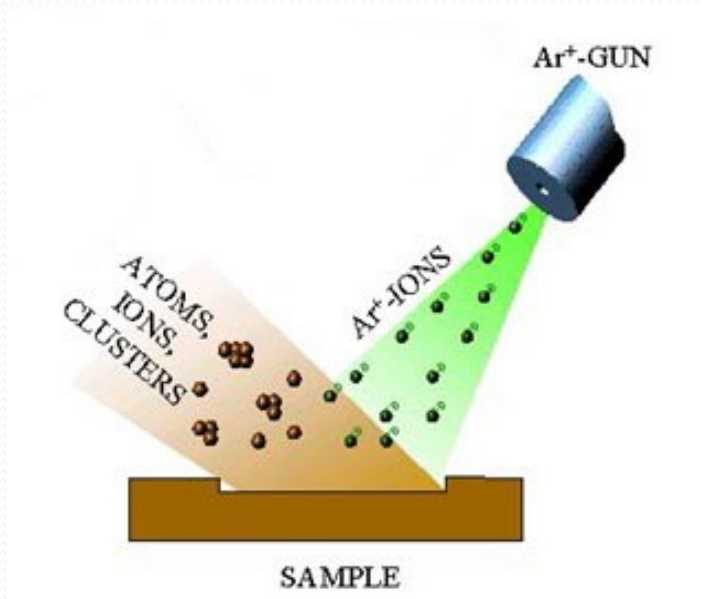


effective information depth  $d_i$  varies with polar angle  $\theta$



# XPS hloubkový profil

- Destruktivní metoda postupného odstraňování (např. „odprašování“) vrstev atomů pomocí iontového svazku (např. ionty argonu) až do hloubky cca 1  $\mu\text{m}$



# ESCA – techniky - porovnání

Technika	Typ vzorku	Vzorkovaná hloubka	Hloubkový profil	Zobrazování	Detegované prvky	Kvantifikace	Odhad meze stanov.	Informace
Standard XPS	Pevný	5 – 8 nm	NE	ANO	Vše kromě H a He	ANO	0,1 at.%	Kvant. prvkové složení a ox. stav
AR XPS	Pevný	1 – 10 nm	Nedestruktivní	NE	Vše kromě H a He	ANO	0,1 at.%	Kvant. prvkové složení a ox. stav
DP XPS	Pevný	10 nm – 1000 nm	Destruktivní	NE	Vše kromě H a He	ANO	0,1 at.%	Kvant. prvkové složení

# UPS

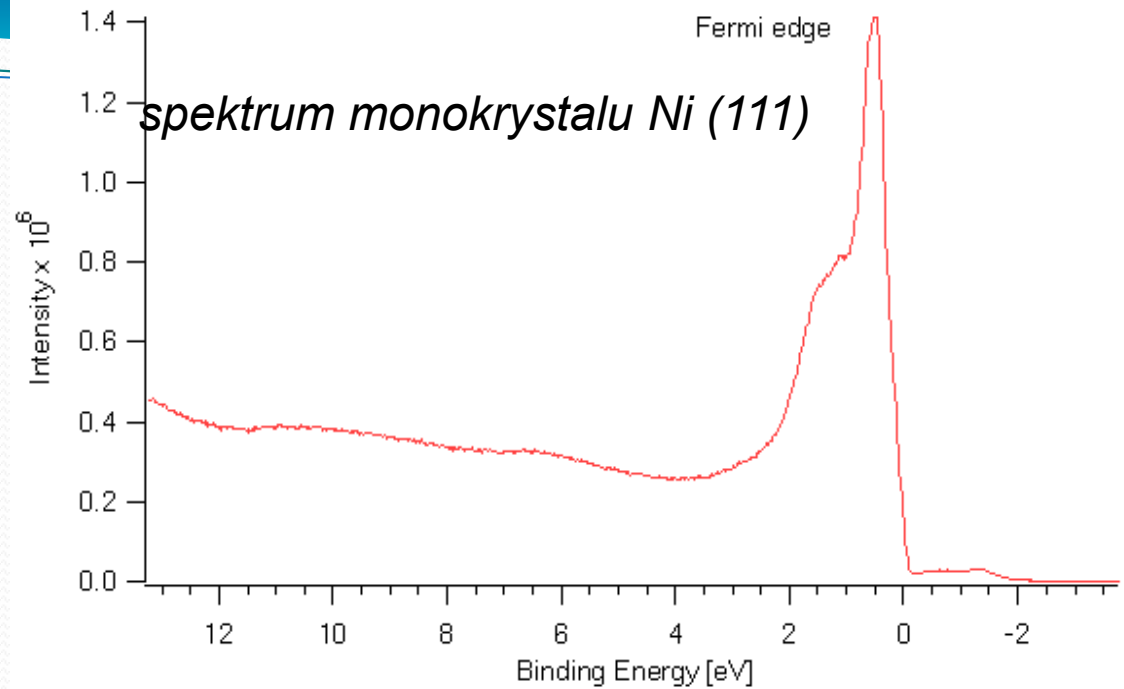
- Vyrážení fotoelektronů z vnějších (valenčních) orbitalů
- Buzení UV zářením – vazebné energie do 40 eV, nízké energie – ještě více povrchově citlivé než XPS
- Mnohem kvalitnější změření spektra v oblasti velmi nízkých vazebných energií než v případě XPS
- Pro podrobnou interpretaci využívány modely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

# UPS

- **Zdroj záření** – radiation source
  - He výbojka - 20,2 eV
  - Synchrotronové záření – do cca 100 eV, odpadá problém s He, větší přesnost, výběr energie
- **Držák vzorků** – sample holder
- **Analyzátor** energie fotoelektronů – hemisférický jako u XPS – analyzer of energies of photoelectrons
- **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

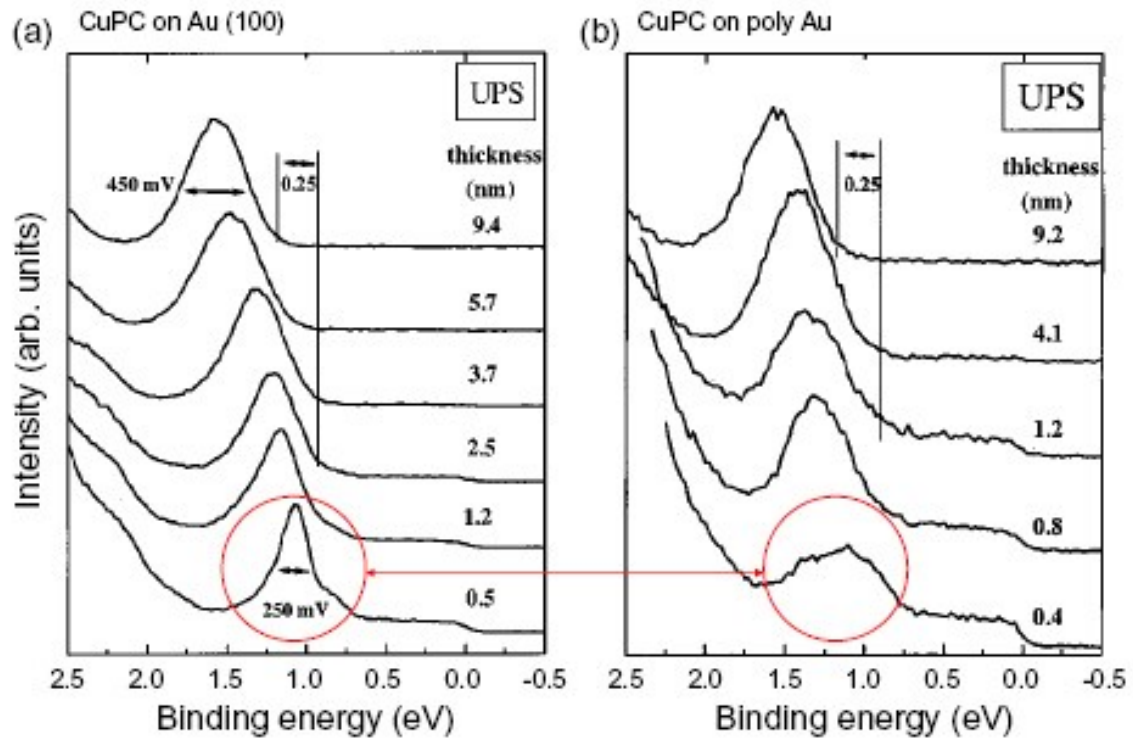


# UPS



- 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

# UPS



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

# UPS

- Studium degradace polymethylmethakrylátu
- vakuová UV oblast
- synchrotronové záření

