

Ιστορικό Φασματοσκοπίας XPS

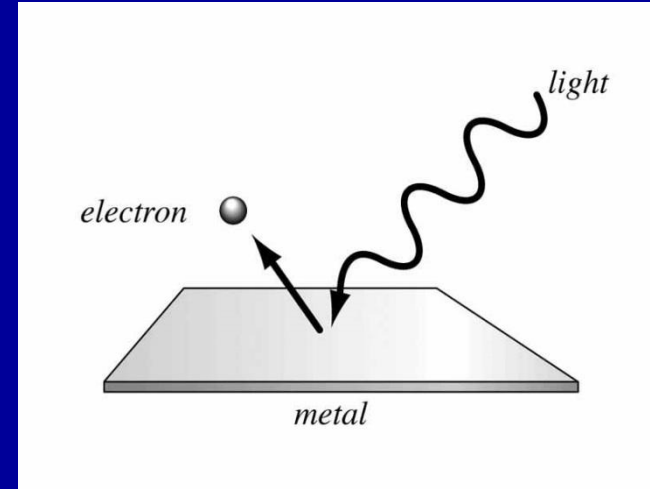
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (photoelectric effect):

Einstein (1905; Nobel Prize 1921)

$$E_{\text{photon}} = h\nu > E_{e(\text{metal})} \Rightarrow$$

εκπομπή ηλεκτρονίων με κινητική ενέργεια:

$$E_{e(\text{kin})} = h\nu - E_{e(\text{metal})}$$

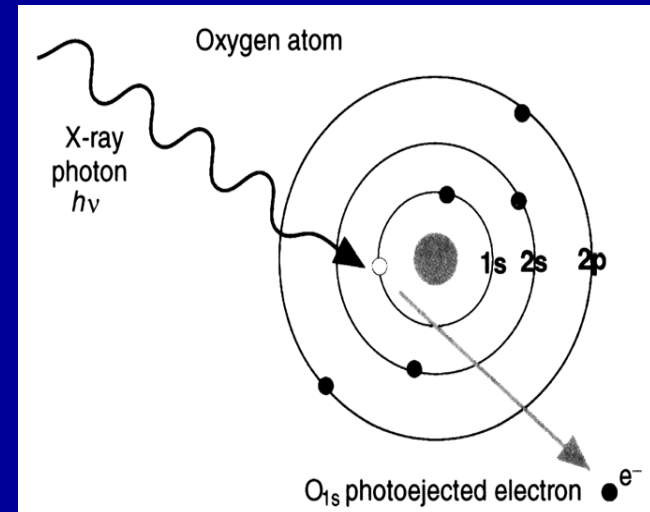


- Φασματοσκοπία XPS:

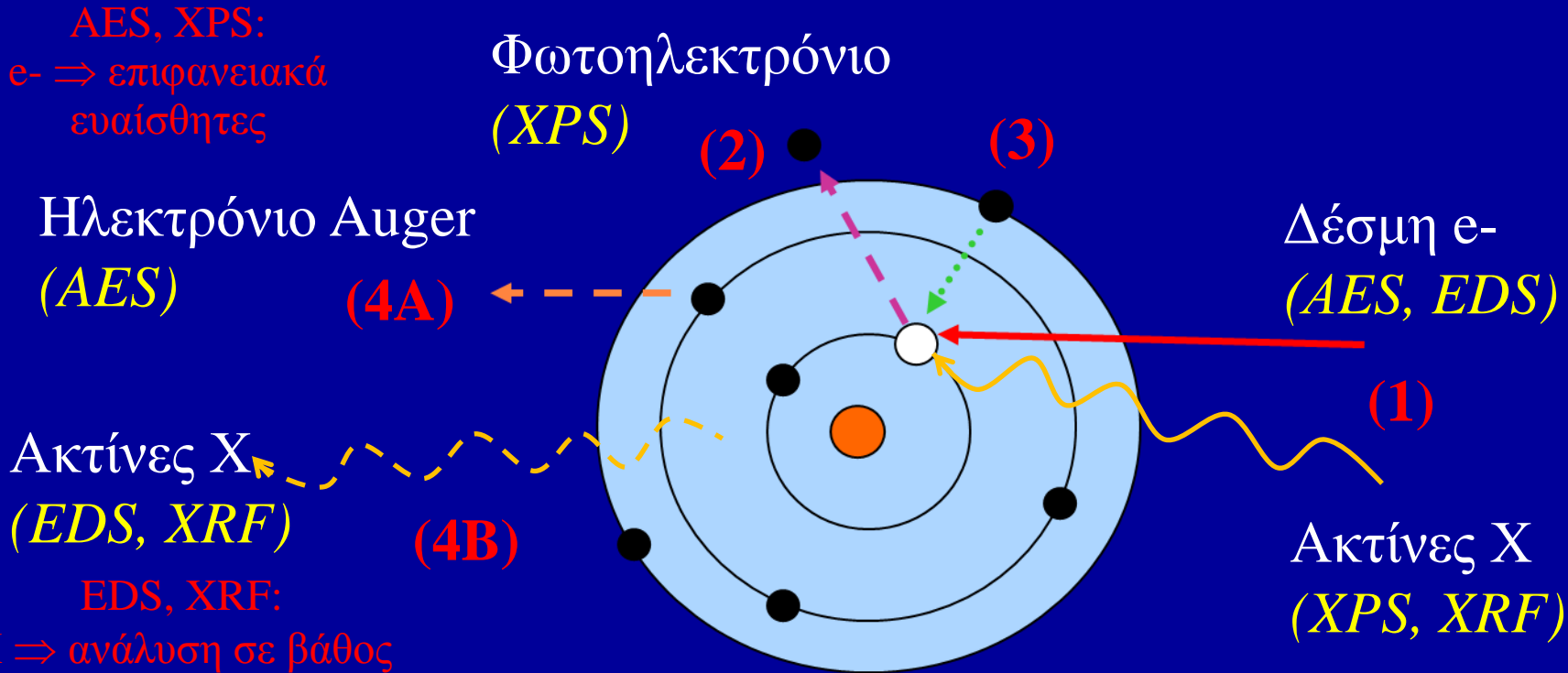
Siegbahn (1960's; Nobel Prize 1981)

photons=X-rays \Rightarrow

εκπομπή ηλεκτρονίων εσωτερικών στιβάδων (χαρακτηριστικών του στοιχείου και της κατάστασης/περιβάλλοντος του)



Αρχή Φασματοσκοπιών Εκπομπής με Διέγερση Ηλεκτρονίων

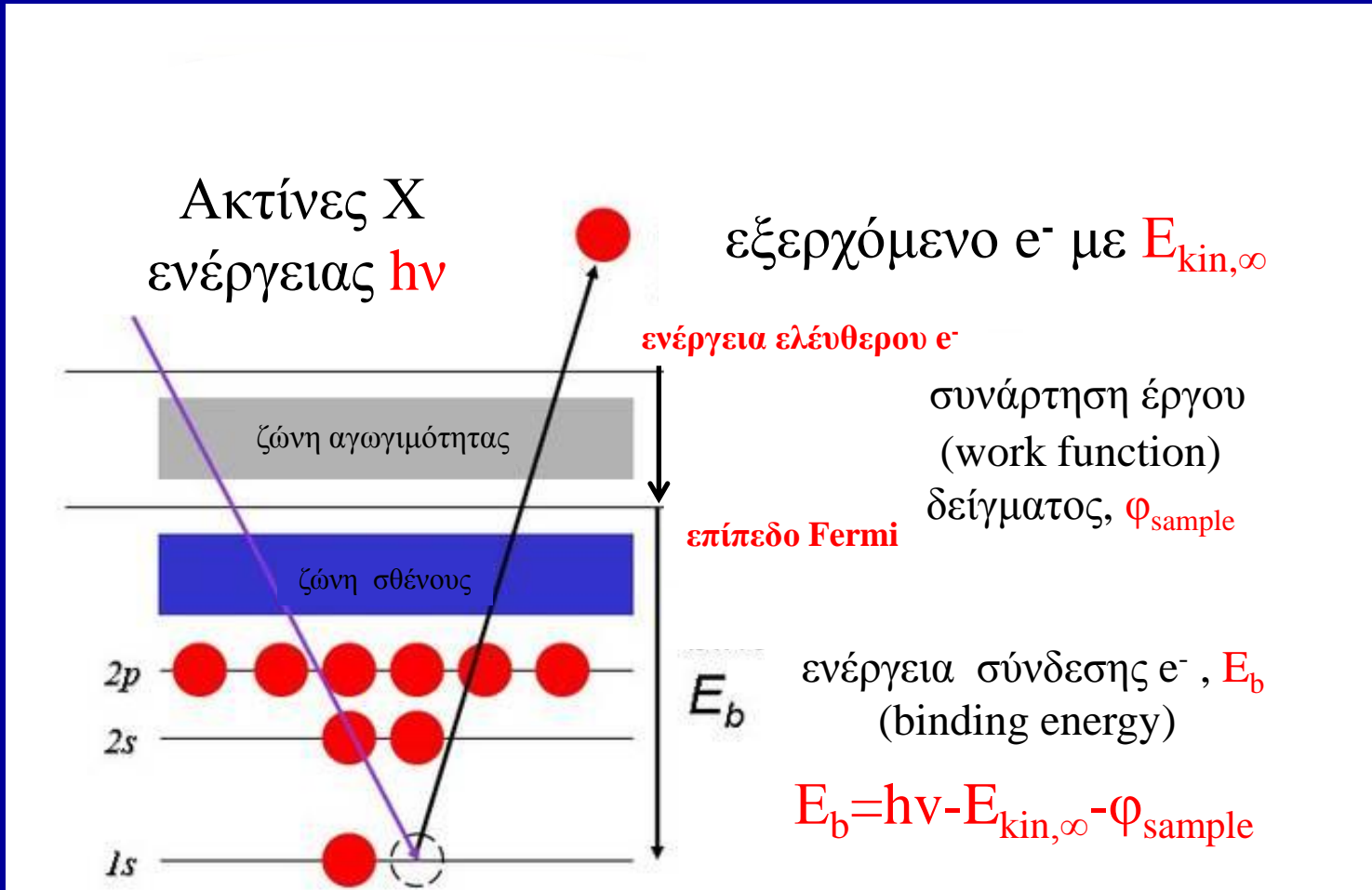


(1)-(2): διέγερση-εκπομπή φωτοηλεκτρονίου

(3): μετάπτωση ηλεκτρονίου εξώτερων στιβάδων στην δημιουργηθείσα κενή θέση της κατώτερης στιβάδας

(4): αποδιέγερση με εκπομπή ηλεκτρονίου Auger (A) ή ακτίνων X (B)

Αρχή Φασματοσκοπίας XPS



προσπίπτον στο
φασματόμετρο e^-
με $E_{kin,sp}$

συνάρτηση έργου
φασματόμετρου, Φ_{sp}

$$E_b = h\nu - E_{kin,sp} - \Phi_{sp}$$



Αρχή Φασματοσκοπίας XPS

Επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική

- άτομα εξώτερων στιβάδων
- άτομα ενδότερων στιβάδων

e^- υπερκείμενης στιβάδας



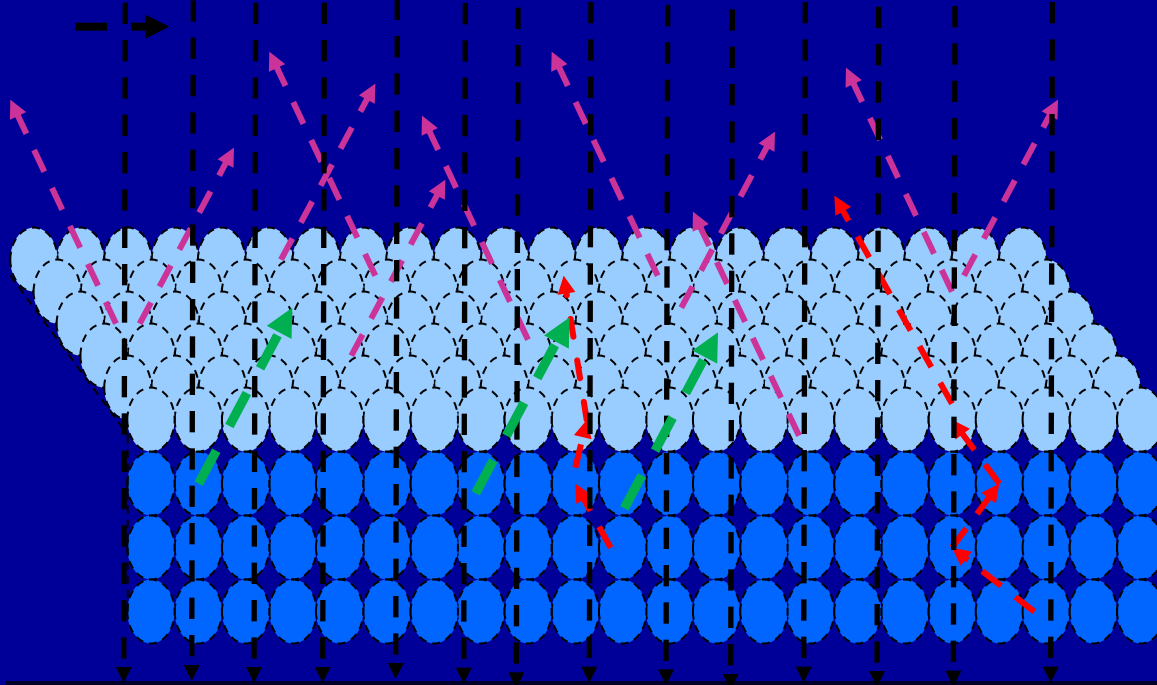
e^- εσωτερικών στιβάδων /
απώλεια ενέργειας



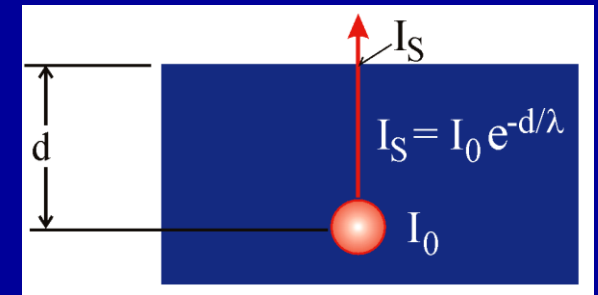
e^- ανώτερων στιβάδων /
χωρίς απώλεια ενέργειας



X-Rays ($\sim 1\mu\text{m}$ διείσδυση)



Ελεύθερη διαδρομή e^-
(*inelastic electron mean free path*), λ :
μέση απόσταση διαδρομής e^-
χωρίς απώλεια ενέργειας



XPS ($E_k=250-1500$ eV) \Rightarrow

$\lambda=0.5$ to 3.5 nm

(ανάλογα με το στοιχείο)

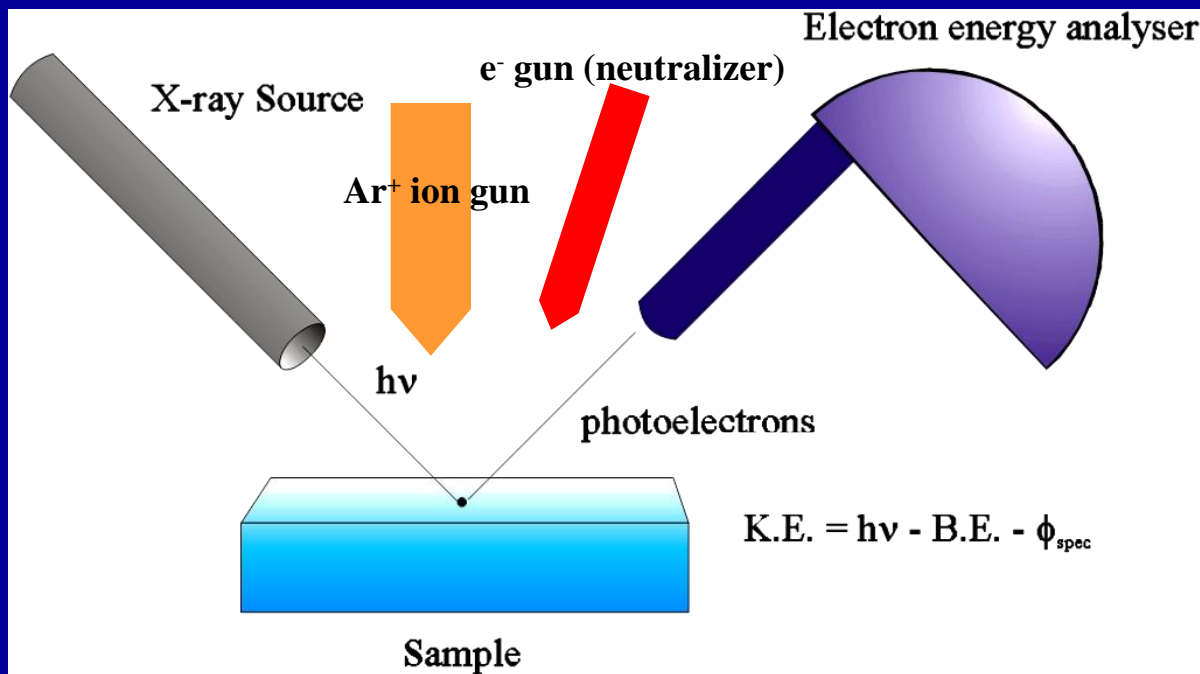
δηλαδή

2-10 μονοατομικές στιβάδες

(ανάλογα με το στοιχείο)

Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Βασικά εξαρτήματα



- πηγή ακτίνων X

(X-ray source;
MgKα 1253.6 eV
AlKα 1486.6 eV)

- αναλυτής ηλεκτρονίων-φασματόμετρο (electron energy analyzer)

- πυροβόλο ιόντων Ar⁺ (Ar ion gun)

για καθαρισμό/απόξυση

- εξουδετερωτής φορτίου-πυροβόλο ηλεκτρονίων (neutralizer)

μη αγώγιμα δείγματα

Συνθήκες υπερ-κενού (ultrahigh vacuum, UHV)

$< 10^{-9}$ Torr ($< 10^{-7}$ Pa):

-ανίχνευση e⁻

-αποφυγή επιφανειακής επιμόλυνσης

-αποφυγή επιφανειακών αντιδράσεων

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

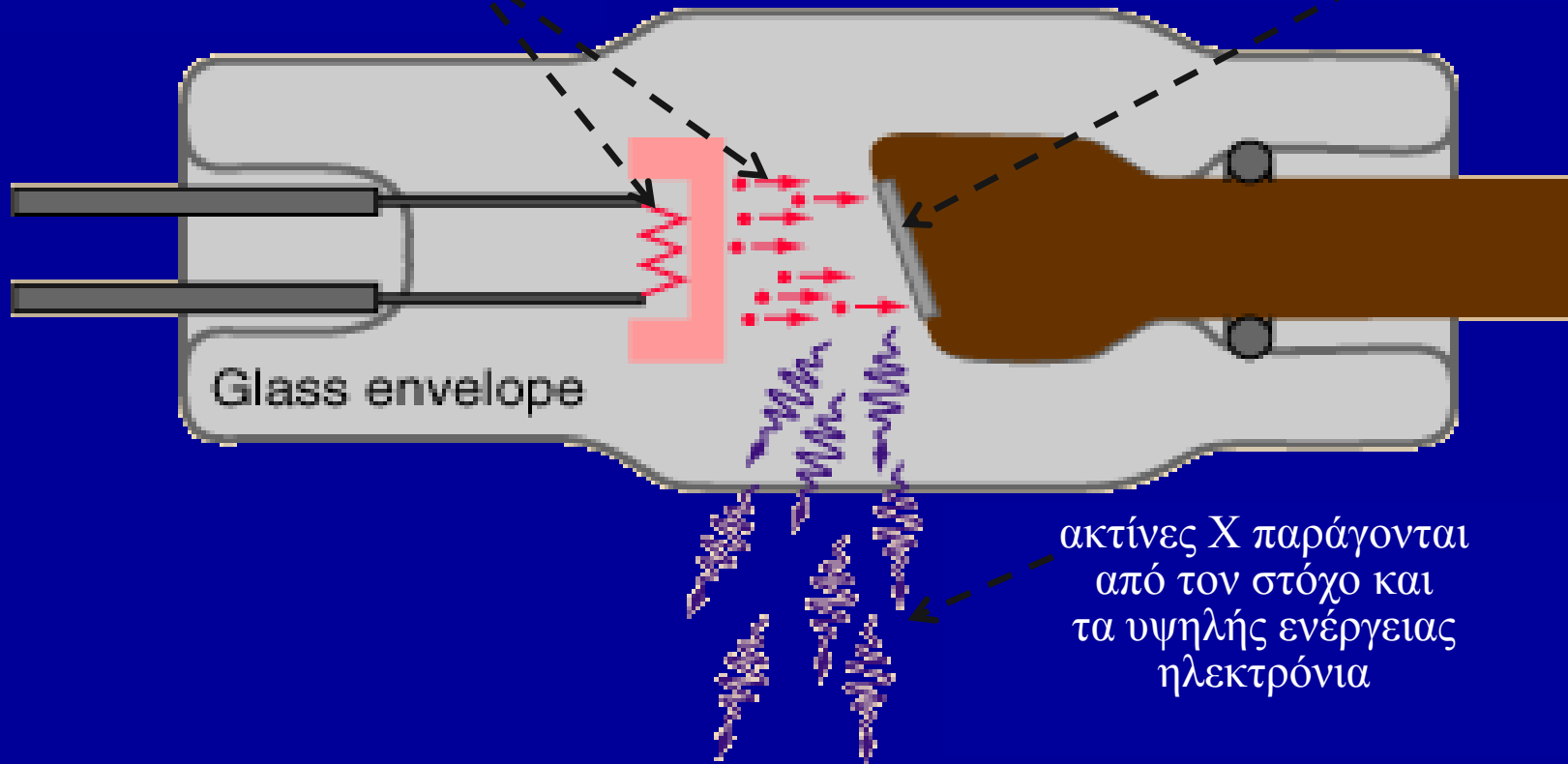


Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Λυχνία παραγωγής ακτίνων X (X-ray tube)

ηλεκτρικά θερμαινόμενο σύρμα
⇒
θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων

υψηλή τάση ⇒
επιτάχυνση ηλεκτρονίων προς την άνοδο/στόχο



Glass envelope

ακτίνες X παράγονται
από τον στόχο και
τα υψηλής ενέργειας
ηλεκτρόνια

Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Παραγωγή ακτίνων X

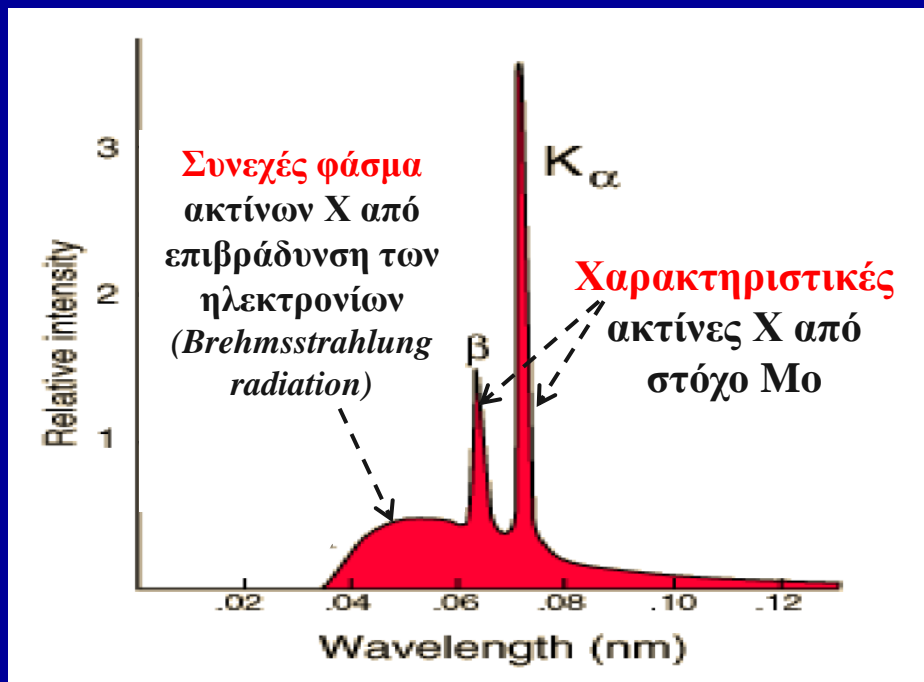
Mg ή/και Al άνοδοι

$2p_{3/2} \rightarrow 1s$ και $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ μεταπτώσεις ηλεκτρονίων
⇒ χαμηλοενεργειακές (“μαλάκες”) ακτίνες X (*soft x-rays*):

ακτινοβολία $K_{\alpha 1,2}$ (μή διακριτές):

$h\nu$	(eV)	FWHM (eV)
Mg	1253.6	0.7
Al	1486.6	0.85

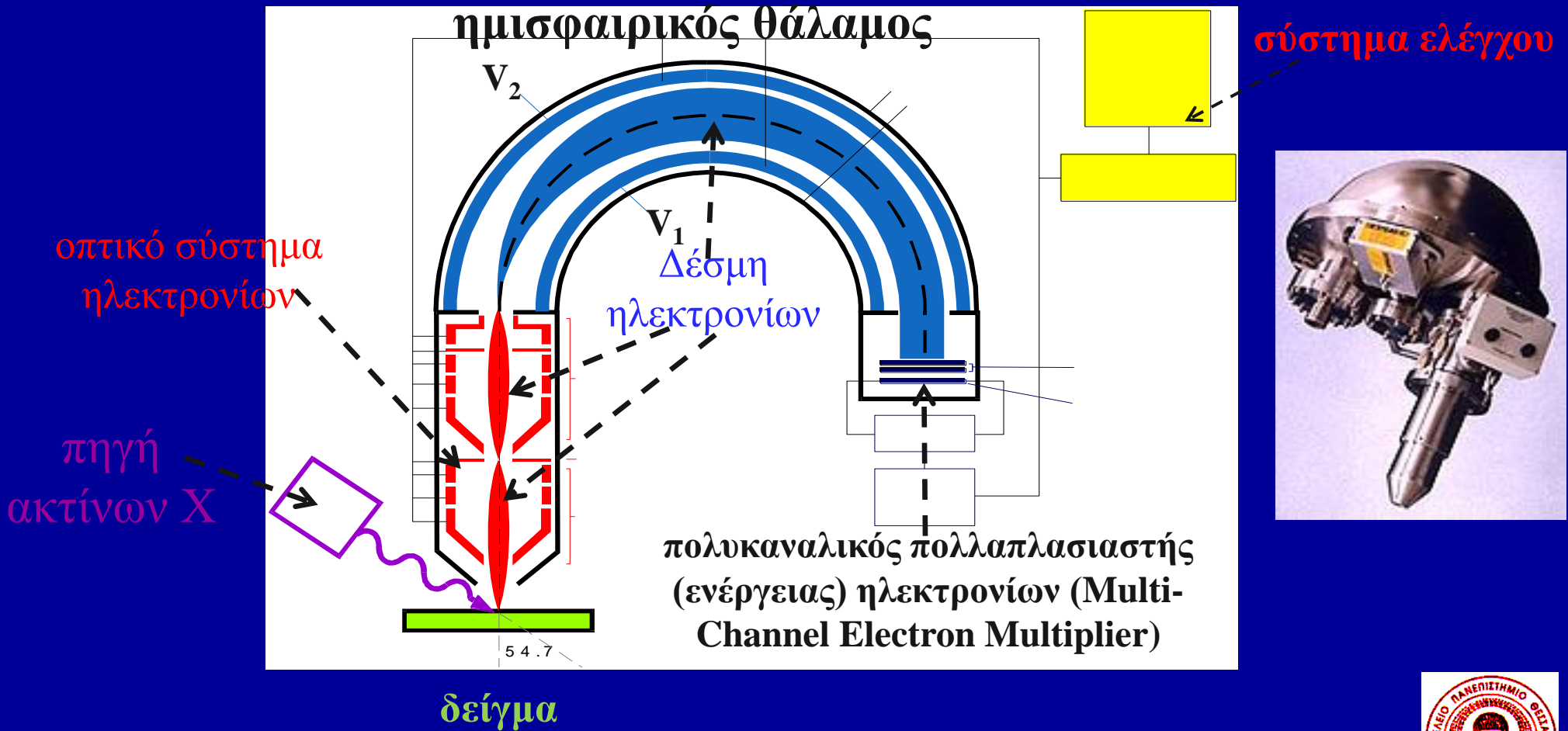
- διπλή άνοδος Mg Al (*dual anode*):
ποσοτική στοιχειακή ανάλυση
- απλή άνοδος + μονοχρωμάτορας:
χημική ανάλυση



Χαρακτηριστικό φάσμα εκπομπής από λυχνία παραγωγής ακτίνων X

Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

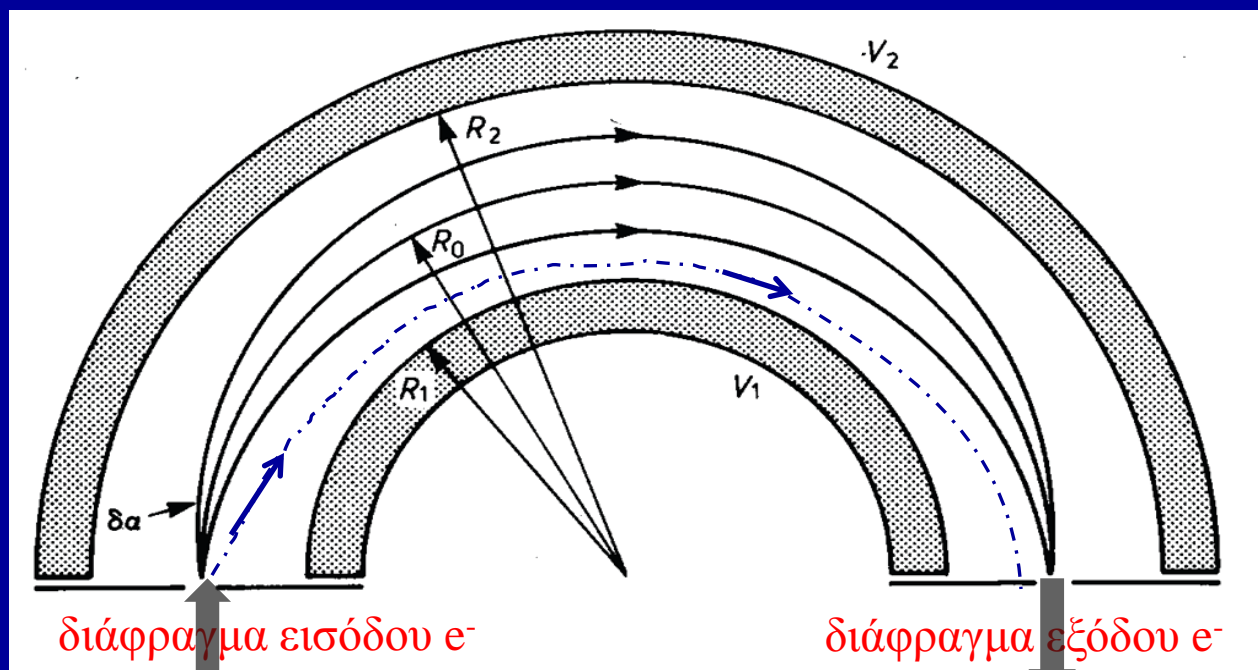
Αναλυτής/φασματόμετρο Ηλεκτρονίων (*electron spectrometer*)



Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Έκκεντρος Ημισφαιρικός Αναλυτής

(Concentric Hemispherical Analyzer, CHA)



$$\text{τροχιά } e^- = f(E_k, V_1 - V_2, V_a - V_s)$$

↓
ρύθμιση των δυναμικών

$$V_1 - V_2, V_a - V_s \Rightarrow$$

e^- συγκεκριμένων E_k

διέρχονται από το
διάφραγμα εξόδου προς
τον αναλυτή

δείγμα

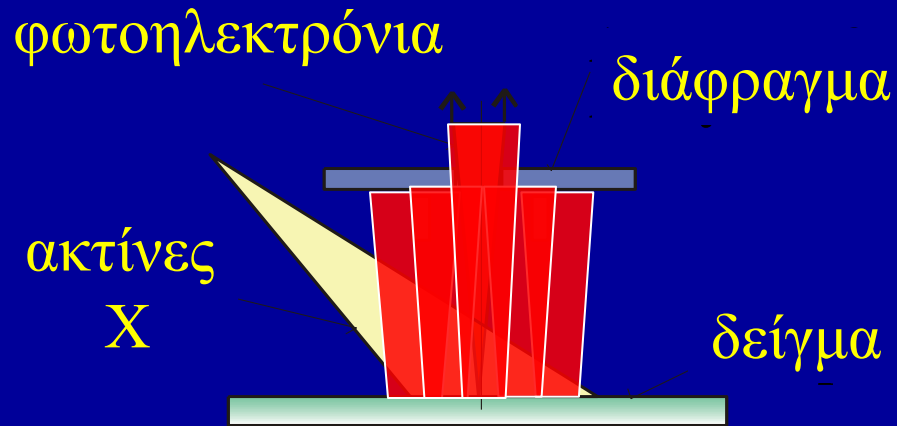
V_s

V_a

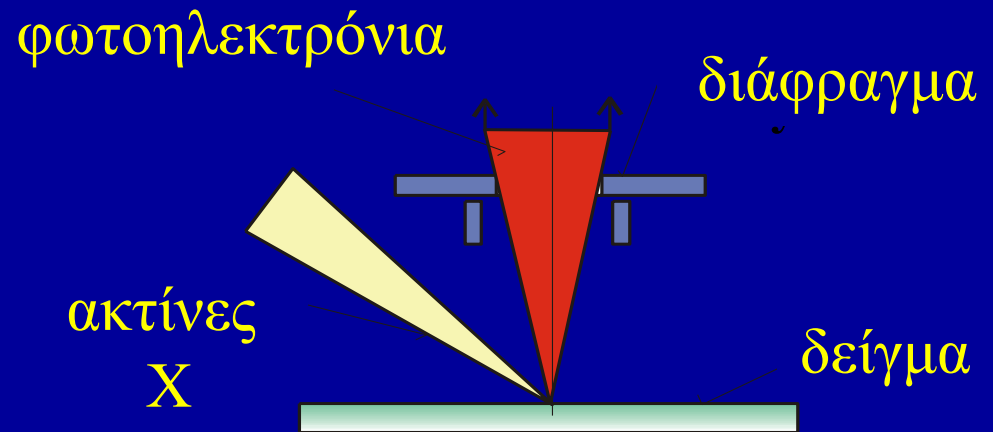
αναλυτής

Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Φασματοσκοπία XPS μικρής περιοχής
(*small area XPS analysis/imaging $\geq 5 \mu\text{m}$*)



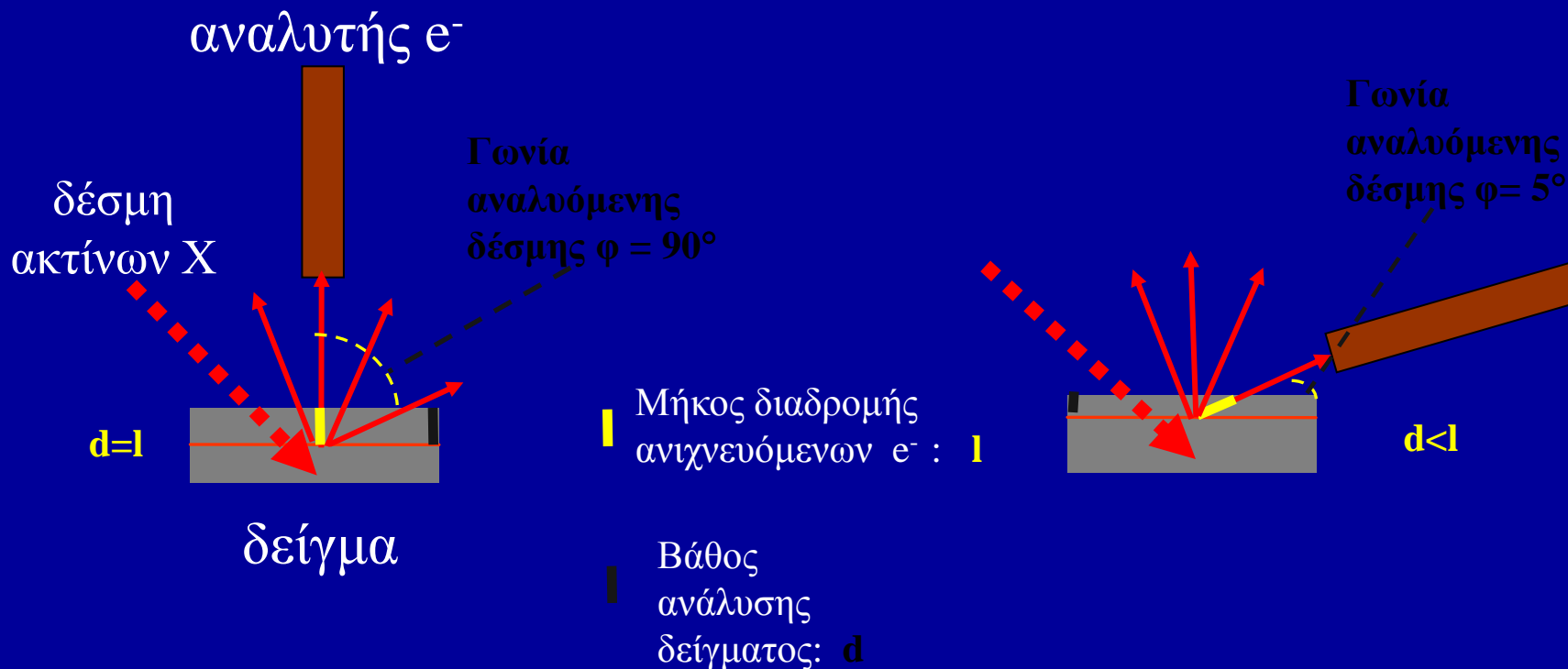
η περιοχή δειγματοληψίας
καθορίζεται από το
διάφραγμα του αναλυτή



η περιοχή δειγματοληψίας καθορίζεται
από το
μέγεθος της περιοχής ακτινοβολήσης

Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Φασματοσκοπία XPS μεταβλητής γωνίας
(*angle-resolved XPS*)



Ίδια διαδρομή ηλεκτρονίων l , διαφορετικό βάθος δείγματος $d \Rightarrow$
όσο μικρότερη η φ τόσο μεγαλύτερη η **επιφανειακή εκλεκτικότητα** +
μεταβολή της φ δίνει ανάλυση μεταβαλλόμενου βάθους (*depth profiling*)

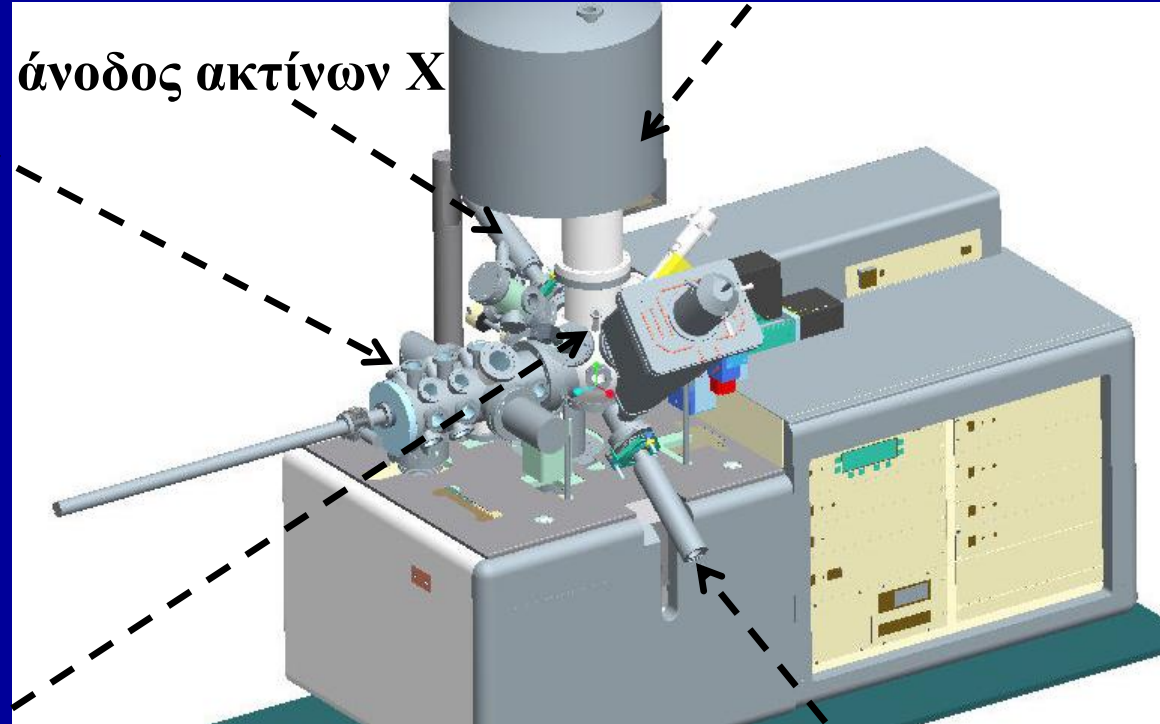
Οργανολογία Φασματοσκοπίας XPS

Πλήρες σύστημα

αναλυτής

θάλαμος γρήγορης
εισαγωγής δείγματος
(στροβιλομοριακή –
turbomolecular αντλία και
ξηρή αντλία τύπου
scroll $\Rightarrow 5 \times 10^{-9}$ Torr)

άνοδος ακτίνων X



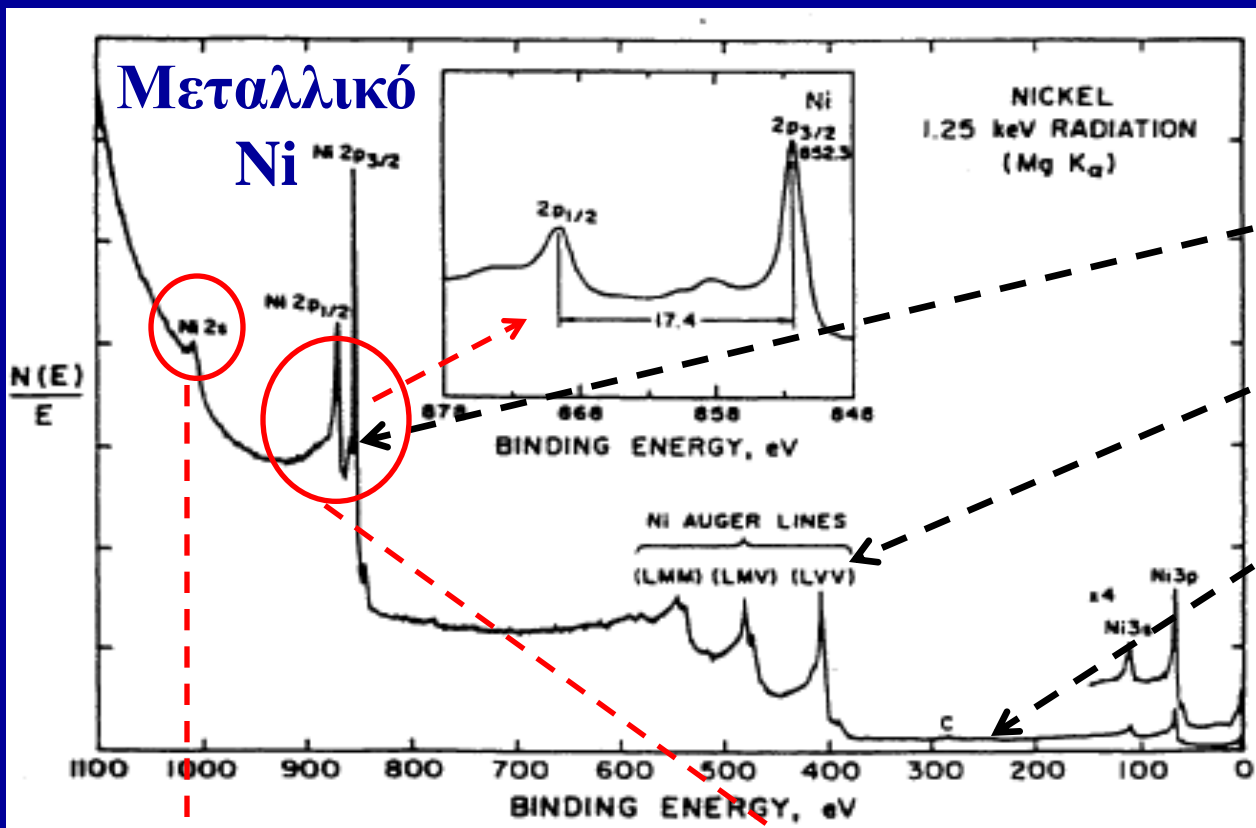
κυρίως θάλαμος ανάλυσης

(κρυο-αντλία υγρού αζώτου και αντλία
εξάχνωσης τιτανίου-titanium sublimation
pump) $\Rightarrow 10^{-9} - 5 \times 10^{-10}$ Torr)

ιοντικό πυροβόλο

Παραδείγματα φάσματος XPS

Φάσμα ευρείας περιοχής: ταυτοποίηση/ποσοτική ανάλυση



- Οι κορυφές XPS είναι οξείες
- Εμφανίζονται και ευρείες κορυφές Auger
- Το σήμα υποβάθρου οφείλεται σε ηλεκτρόνια των κατώτερων στιβάδων

- Τα ηλεκτρόνια των *s* τροχιακών δεν εμφανίζουν spin-orbital splitting \Rightarrow μονές κορυφές XPS (singlets)

- Τα ηλεκτρόνια των *p, d, f* τροχιακών εμφανίζουν spin-orbital splitting \Rightarrow διπλές κορυφές XPS (doublets)

Σωτήρης Σωτηρόπουλος, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.



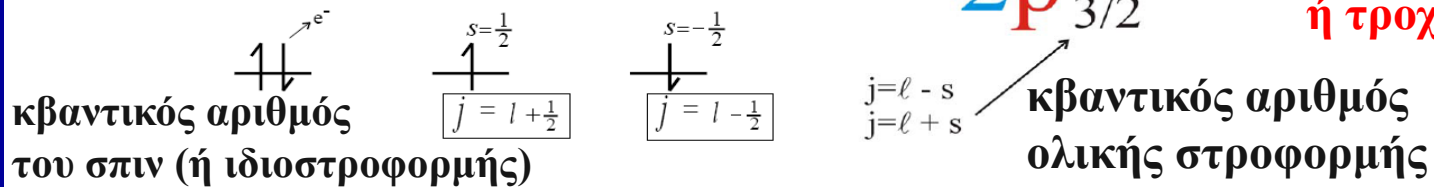
Παραδείγματα φάσματος XPS

Συμβολισμός κορυφών XPS ηλεκτρονίων p, d, f

αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς
(*spin-orbital splitting*)

κύριος κβαντικός αριθμός

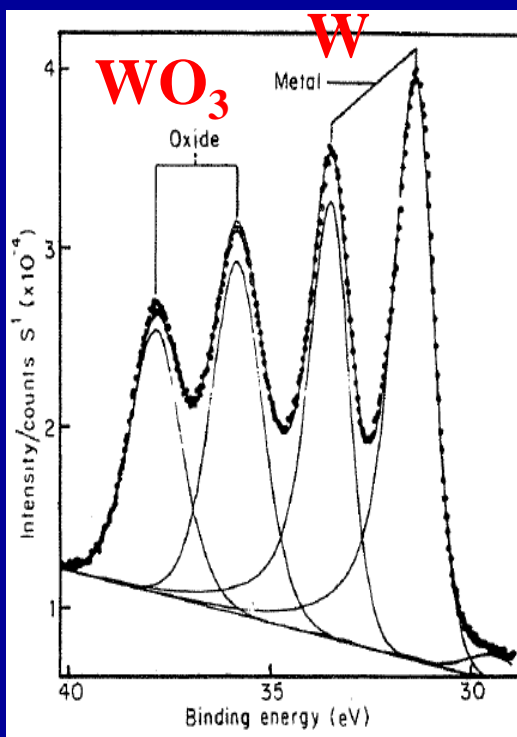
αζιμουθιακός
κβαντικός αριθμός
(ή στροφορμής
ή τροχιακού)



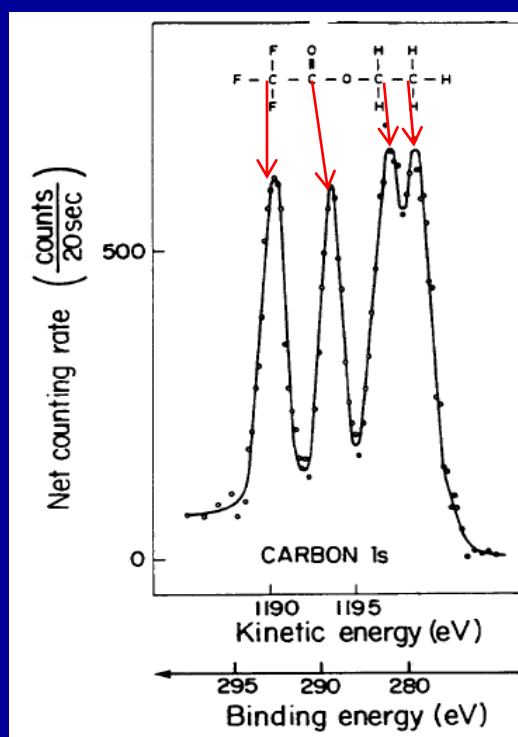
$l=1$	$l=2$	$l=3$
p	d	f
$p_{1/2}$ $p_{3/2}$	$d_{3/2}$ $d_{5/2}$	$f_{5/2}$ $f_{7/2}$
$s = -1/2$ $s = +1/2$	$s = -1/2$ $s = +1/2$	$s = -1/2$ $s = +1/2$
Area ratio 1 : 2	Area ratio 2 : 3	Area ratio 3 : 4

Παραδείγματα φάσματος XPS

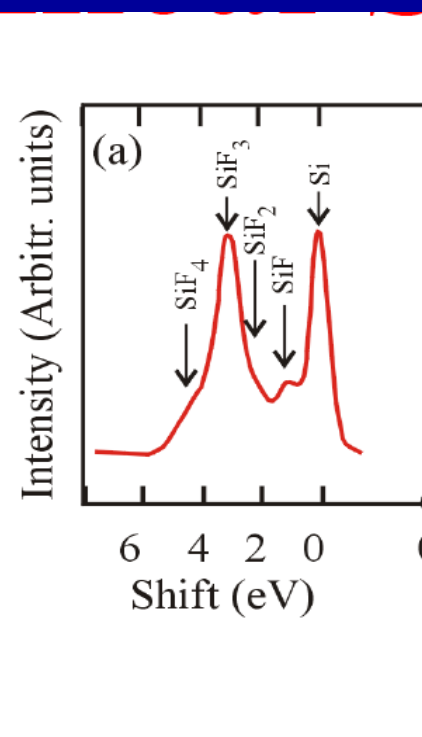
Φάσμα περιορισμένης περιοχής/μεγάλης ακρίβειας:
χημική μετατόπιση (*chemical shift*)



μέταλλο/οξείδιο μετάλλου



χημικό περιβάλλον C



οξειδωτική βαθμίδα Si

Εφαρμογές XPS

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- «Μαλακές» ακτίνες X (soft X-rays)
⇒ μη καταστροφική μέθοδος
- Επιφανειακά ευαίσθητη μέθοδος
⇒ μελέτη λεπτών υμενίων
- Στοιχειακή ανάλυση
⇒ σχετική σύσταση
- Χημική μετατόπιση
⇒ χημική κατάσταση

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

- Υψηλό κόστος
- Υψηλό κενό
- Επιμολύνσεις

Βασική έρευνα:

- Επιφανειακή σύσταση υλικών
- Αλληλεπίδραση συστατικών

Εφαρμοσμένη/Βιομηχανική Έρευνα:

- Πολυμερή
- Καταλύτες
- Διάβρωση
- Κολλητικά υλικά
- Ημιαγωγοί
- Διηλεκτρικά
- Ηλεκτρονικά
- Μαγνητικά υλικά
- Λεπτά υμένια

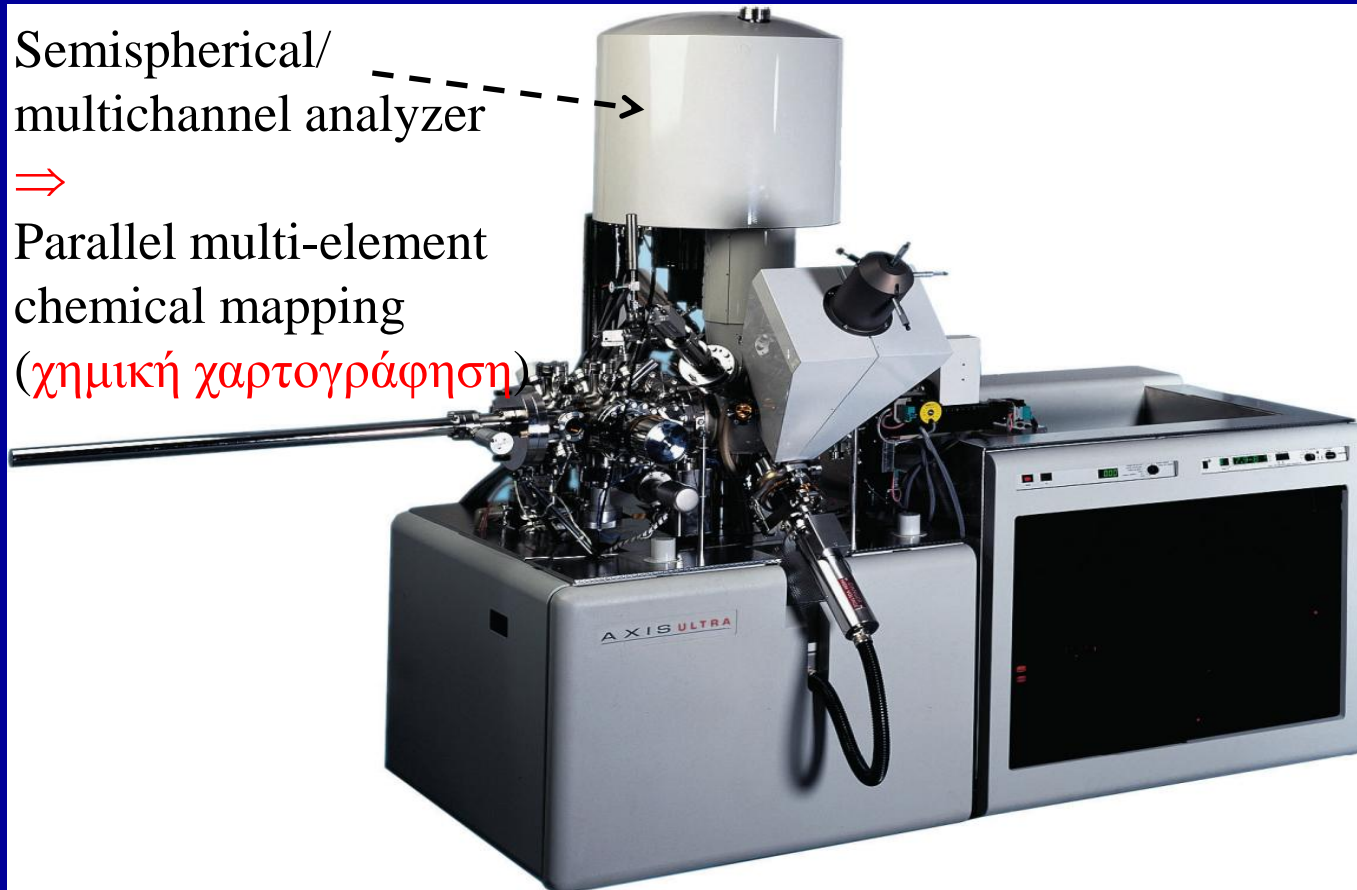
Σύστημα XPS(/AES)

Φυσικού/Χημικού Τμήματος Α.Π.Θ.

Semispherical/
multichannel analyzer



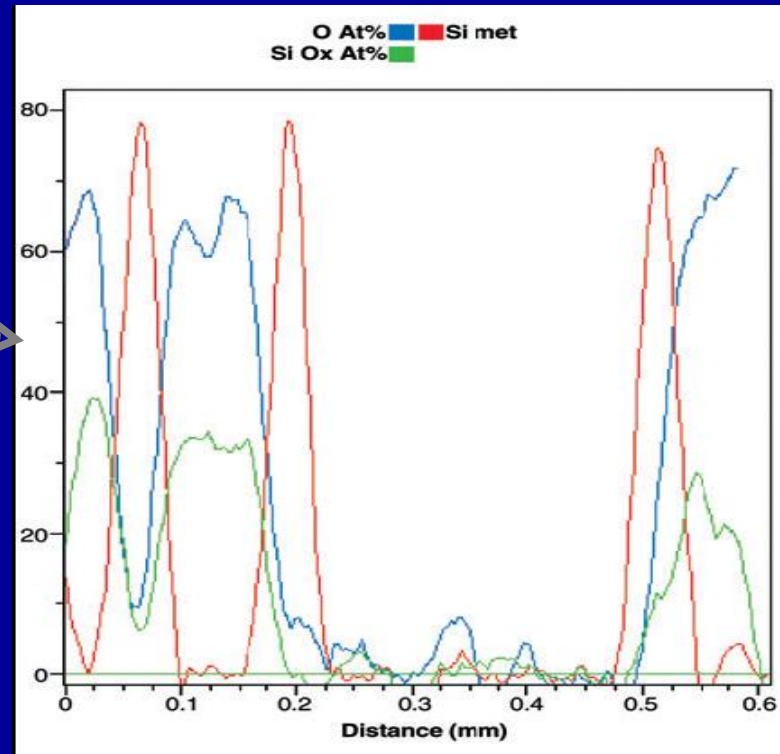
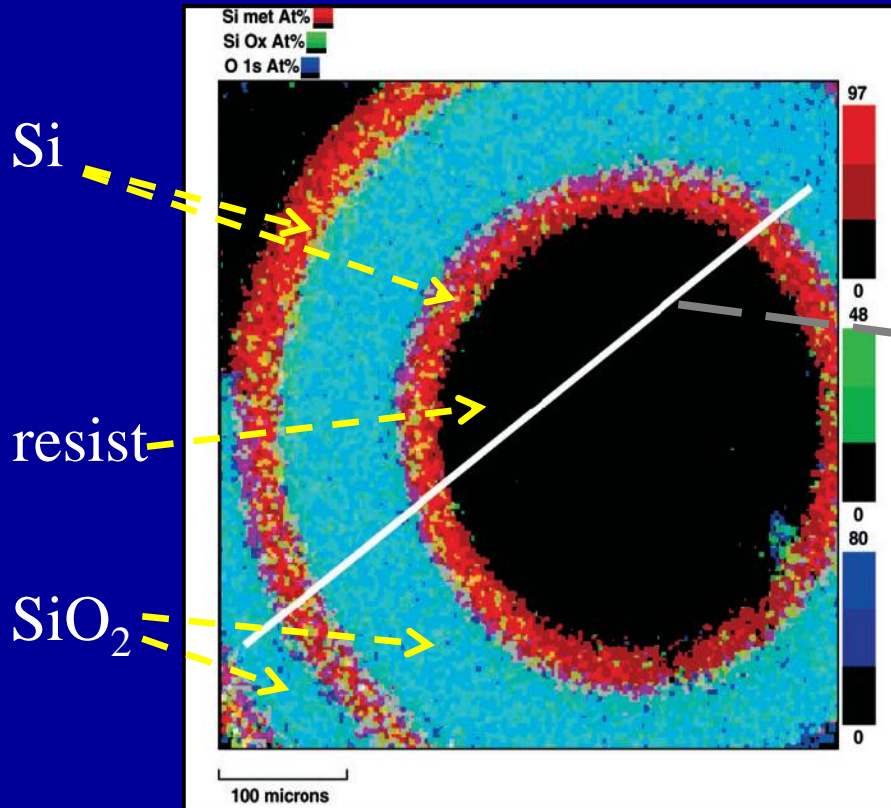
Parallel multi-element
chemical mapping
(χημική χαρτογράφηση)



Axis Ultra
(Kratos Ltd)

Παραδείγματα εφαρμογών φασματοσκοπίας XPS

Χημική χαρτογράφηση μικροδομημένης επιφάνειας

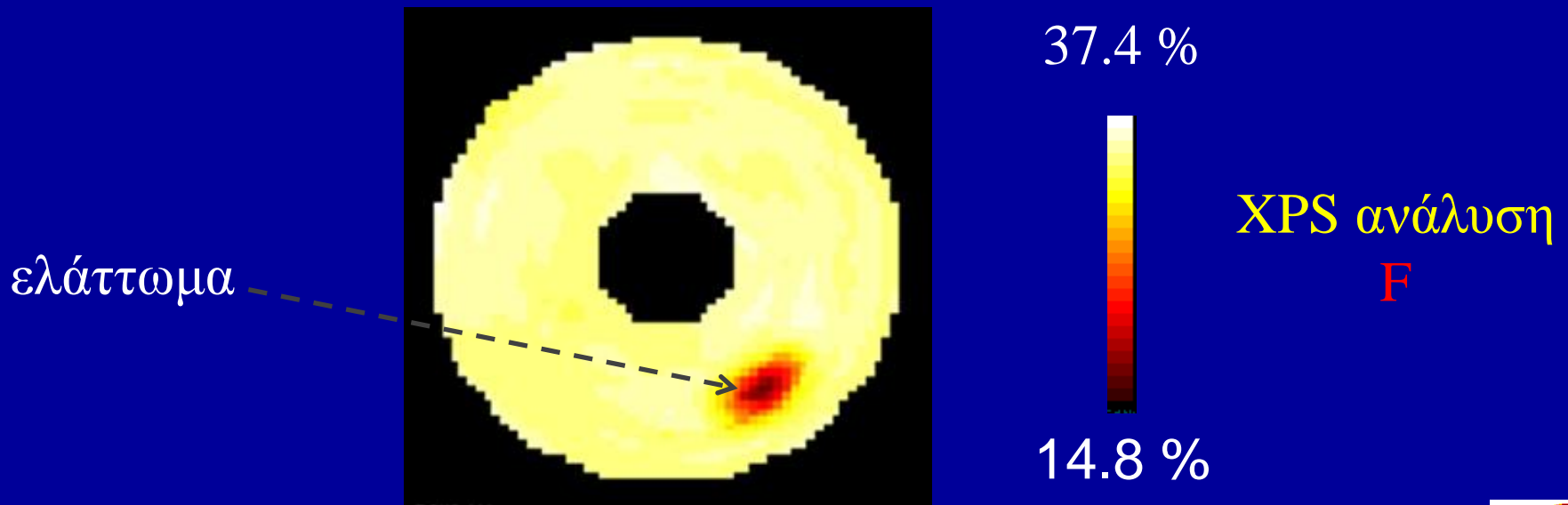


Χημική χαρτογράφηση XPS
μικροδομών SiO₂ / Si / photoresist

Σύσταση κατά μήκος της
λευκής γραμμής
(line profile)

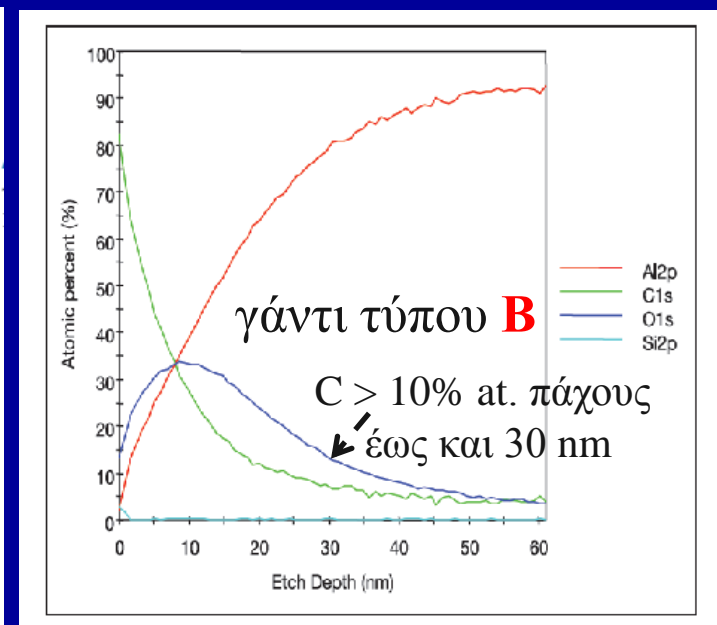
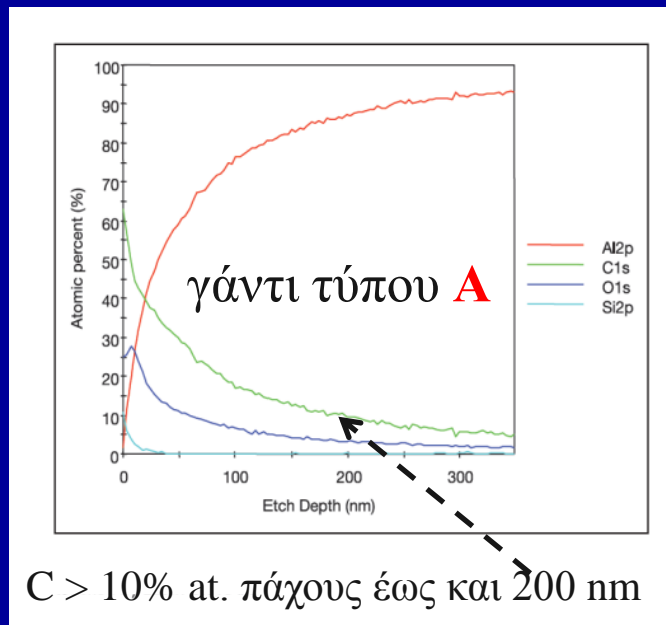
Παραδείγματα εφαρμογών φασματοσκοπίας XPS

Χημική ανάλυση επιφανειακών υμενίων:
Λιπαντικό-υδρόφοβο υπερ-λεπτό υμένιο (< 3 nm)
(*Ultra-thin lubricant layer*)
φθοριομένου υδρογονάνθρακα σε επιφάνεια CD



Παραδείγματα εφαρμογών φασματοσκοπίας XPS

Χημική ανάλυση επιφανειακών υμενίων:
μεταφορά επιμολύνσεων από γάντια μιας χρήσης σε επιφάνεια



XPS (με σταδιακή απόξυση) / (sputter-etch) XPS:
παρουσία **C** (επιμόλυνσης) σε επιφάνεια **Al** που ήρθε
σε επαφή με τα γάντια τύπου **A** και **B**

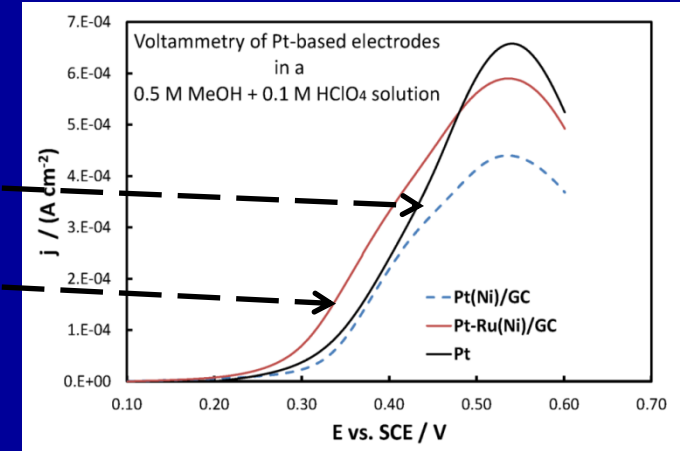
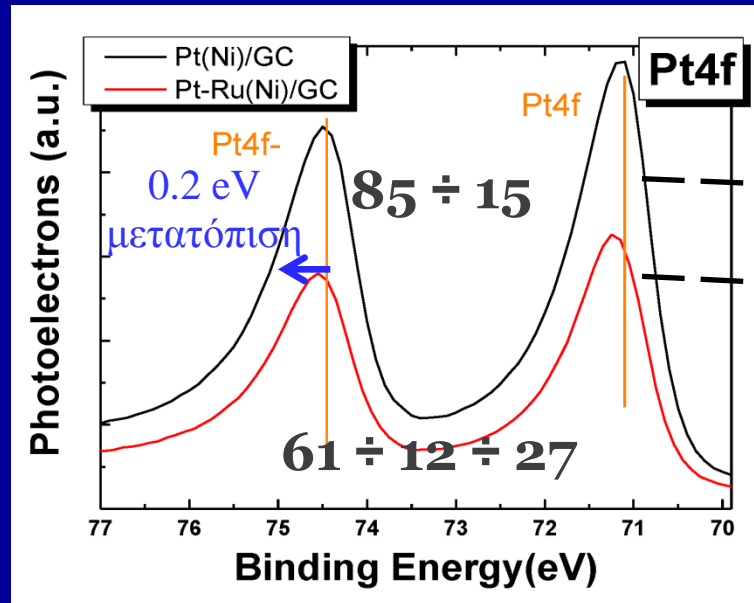
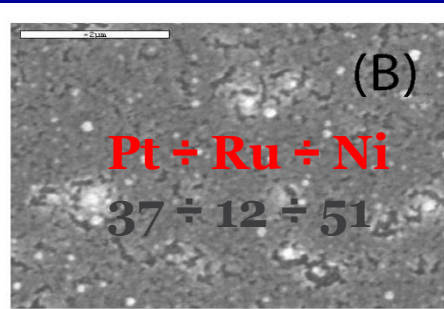
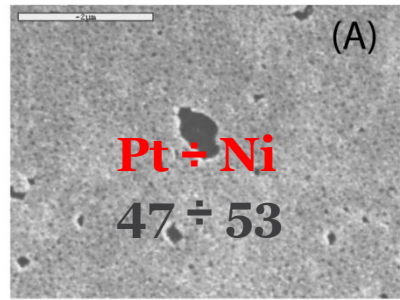
Παραδείγματα εφαρμογών φασματοσκοπίας XPS

Χημική μετατόπιση/ τροποποίηση

δραστηκότητας ενεργών συστατικών καταλύτη

(Pt-Ru-Ni για οξείδωση MeOH; Papaderakis, Patsalas,

Sotiropoulos et al; Nature Frontiers, 2014)



Ηλεκτροχημεία (j vs. E):
κατάλυση οξείδωσης MeOH

Μικροσκοπία SEM/

Φασματοσκοπία EDS:

Μορφολογία/σύσταση

Φασματοσκοπία XPS:

τροποποίηση ηλεκτρονικής

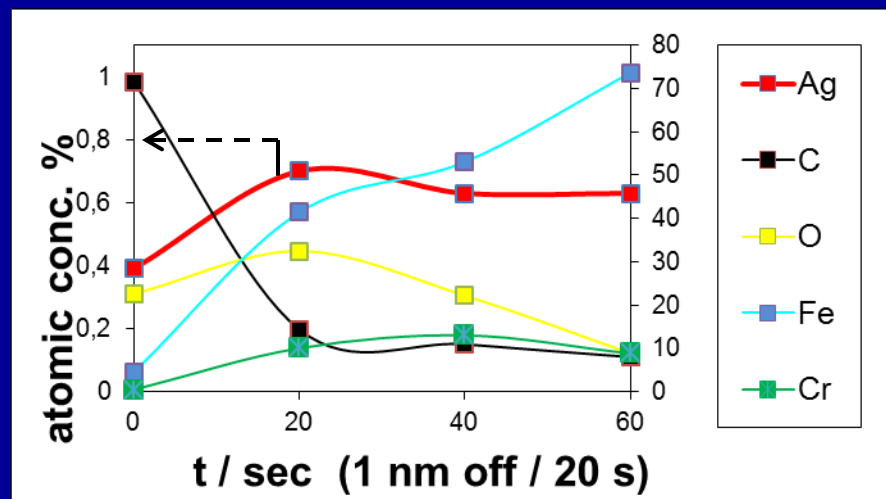
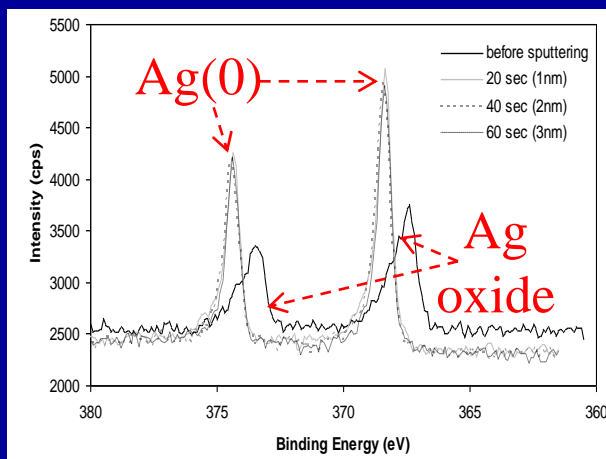
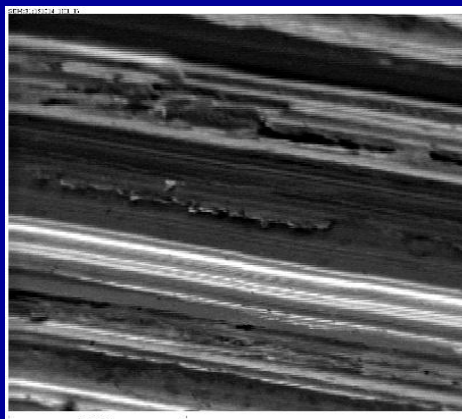
κατάστασης + επιφανειακή σύσταση

Παραδείγματα εφαρμογών φασματοσκοπίας XPS

Ανίχνευση ιχνών επιφανειακών συστατικών υλικών:

Απόθεση αντιμικροβιακού Ag πόσιμου νερού (0.5 ppm)
στα **χαλύβδινα τοιχώματα** δοχείου διαστημικής αποστολής

(Petala, Tsiridis, Kostoglou, Kararantsios, Mintsouli, Sotiropoulos, unpublished data, 2014)



Μικροσκοπία SEM/
Φασματοσκοπία EDS:
ούτε σωματίδια, ούτε
αξιόπιστη παρουσία Ag

XPS (με σταδιακή απόξυση) /
(sputter-etch) XPS:
παρουσία Ag+
κέλυφος οξειδίου-πυρήνας
μεταλλικού Ag

XPS (με σταδιακή απόξυση) /
(sputter-etch) XPS:
ανάλυση βάθους δείγματος
(depth profiling)

Βοηθητικά αναγνώσματα / πηγές

http://www.lehigh.edu/imi/docs_LL/GCC/Lecture_7_Jain.pdf

http://goliath.emt.inrs.ca/surfsci/arxps/fundamentalscss_nf.html

<http://www2.cemr.wvu.edu/~wu/mae649/xps.pdf>

<http://nanohub.org/resources/2110>