

## *Aplikace XPS/ESCA spektrometrie*

**pragolab**



**Pavel Janderka**  
**Pragolab s.r.o. – Bio-Logic**  
Phone: +420 731 61 330  
Mail: [janderka@pragolab.cz](mailto:janderka@pragolab.cz)  
Web: [www.pragolab.cz](http://www.pragolab.cz)



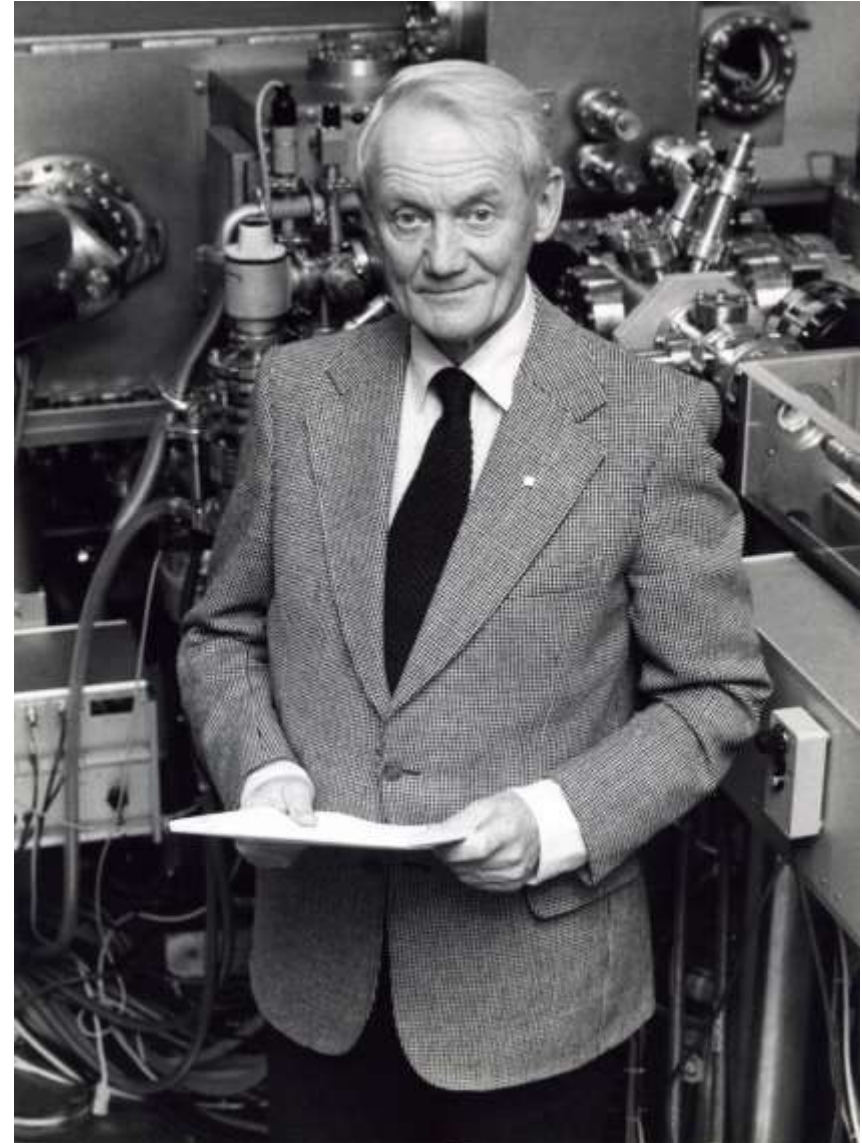
# X-ray Photoelectron Spectroscopy – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

## **Kai Manne Börje Siegbahn**

**Nobel prize in physics 1981 (1/2)**

**„For his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy“**

**Electron Spectroscopy for Chemical Analysis  
(ESCA)**



# Co je povrch a na co má vliv z hlediska interakcí s okolím?

- Všechny pevné materiály interagují s okolím prostřednictvím svého povrchu,
- Fyzikální povaha a chemické složení je tedy principiální pro povahu těchto interakcí
- Povrchová chemie ovlivňuje takové vlastnosti, jevy a chování jako jsou korozní chování, katalytická aktivita, adhezivní vlastnosti, kontaktní potenciál, mechanismus a příčiny různých poruch atd.

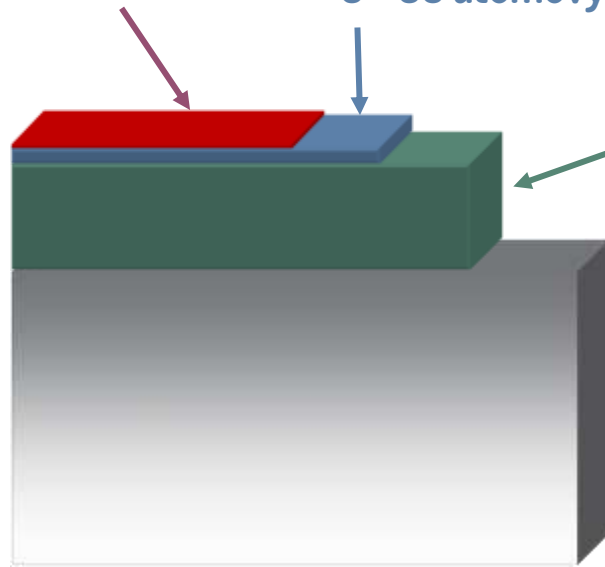
# Co míníme pojmem „povrch“?

Povrch (cca 1 nm)  
3 atomové vrstvy

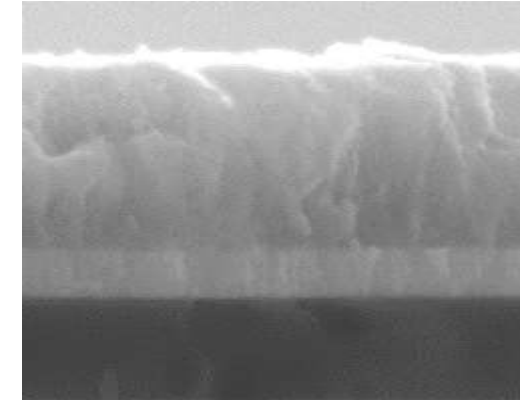
Ultra-tenký film (1 až 10 nm)  
3 - 30 atomových vrstev

Tenký film (10 nm až 1  $\mu$ m)  
30 - 300 atomových vrstev

„Bulk“



Pozn.: pouze zjednodušený pohled

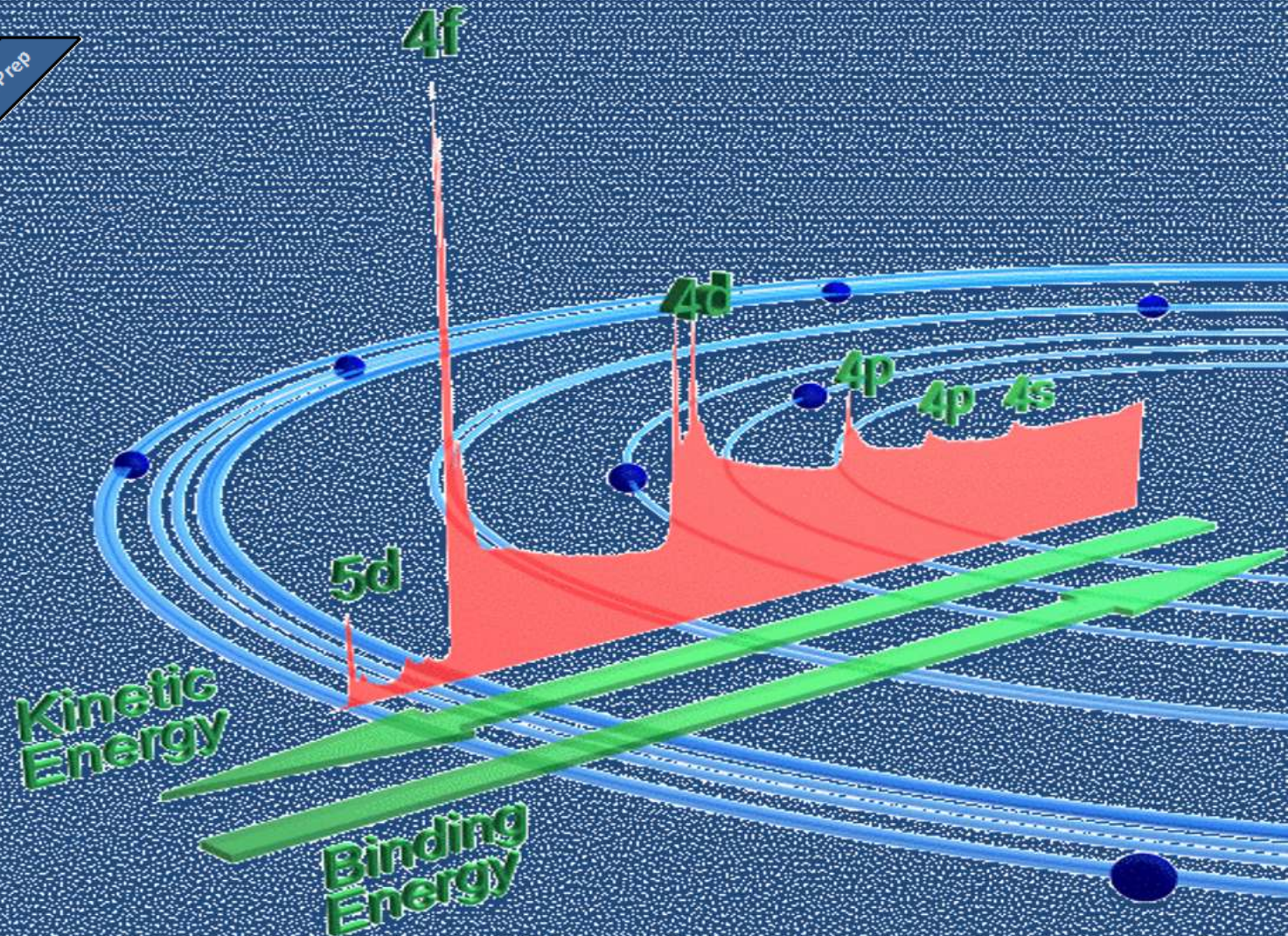


- Co je dostupné pomocí XPS
  - Povrch pomocí XPS
  - Ultra-tenký film pomocí ARXPS
  - Tenký film prostřednictvím profilování „odprašováním“ (sputtering)

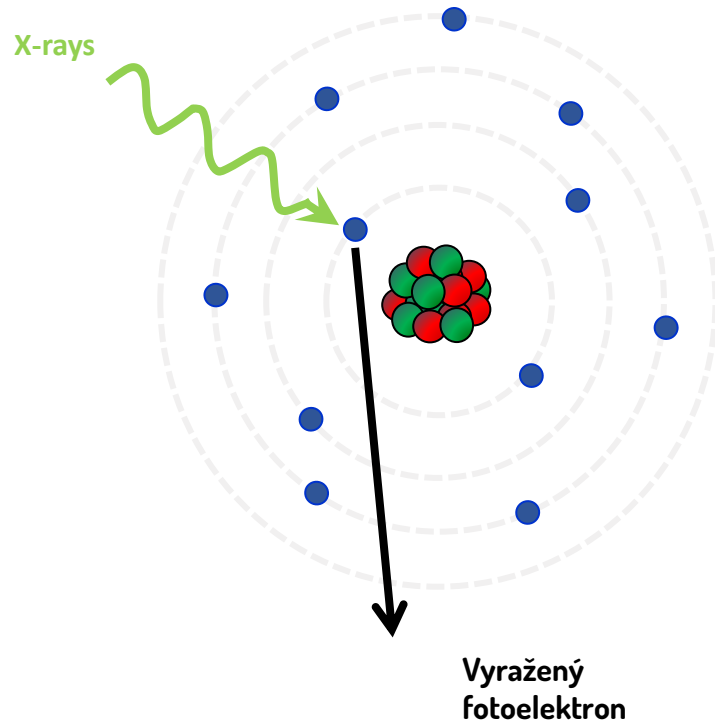
# XPS v porovnání s jinými metodami

	Metals Analysis	Insulator Analysis	Quantitative	Elemental Info	Chemical Info	Surface Sensitive	Depth Profiling	Imaging	Non-Destructive	Min. Sample Prep
XPS	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
AES	●	⊙	●	●	⊙	●	●	●	⊙	●
Raman	●	●	⊙	○	●	○	⊙	●	●	●
SIMS	●	●	○	●	●	●	●	●	⊙	○
FTIR	●	●	⊙	○	●	○	○	●	●	●
GD OES	●	●	●	●	○	⊙	●	○	○	●
XRF	●	●	●	●	○	○	○	●	⊙	●
XRD	●	●	●	●	○	○	○	●	⊙	●
SPM	●	●	○	○	○	○	○	●	●	●
EDS	●	○	●	●	○	○	○	●	●	⊙

A modern laboratory needs a range of equipment to deliver the complete answer to any materials problem. XPS delivers information about the surface of materials that other techniques cannot achieve, and perfectly complements more bulk sensitive analytical tools such as microanalysis, XRF, FTIR, and Raman.

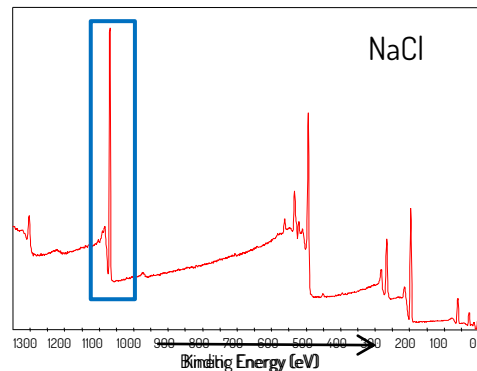


# Základy XPS



- Povrch je tvořen atomy
- Elektrony obklopující jádro atomu se nalézají v různých AO
- Povrch je ozařován rentgenovými paprsky
- Elektrony jsou vyraženy a jejich kinetická energie KE je měřena
- Následně je vypočtena vazebná energie (Binding Energy, BE) podle vztahu:

$$BE = h\nu - KE$$



- Vazebná energie závisí na:
  - Typu elementu
  - Na orbitalu z něhož je elektron vyražen
  - Na chemickém stavu tohoto elementu

**Tím jsou v zásadě dány dvě základní části spektrometru „zdroj záření“ a „analyzátor“**

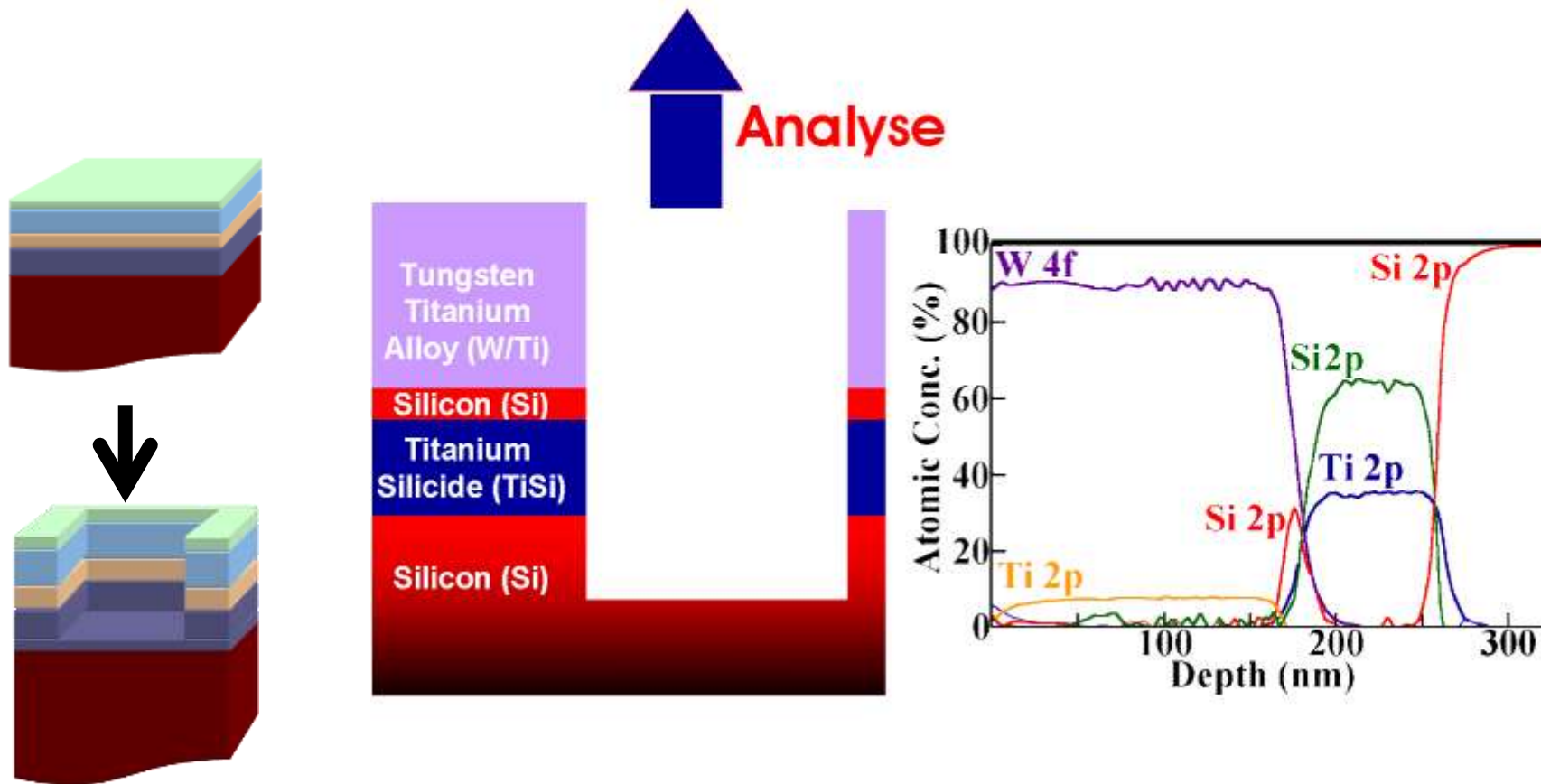
# Co XPS nabízí?

- Povrchy
  - určení prvkové složení povrchu, všechny prvky mimo H, He
  - **určení chemického-vazebného stavu těchto prvků (oxidační stav, stechiometrie, atd.)**
  - určení kvantitativního složení, DL~0.05% pro většinu prvků
  - povrchové rozložení-distribuce v povrchu (obrázky / mapy, vrstevnicové diagramy, více-bodová analýza, atd.)
- Ultratenké filmy (ARXPS)
  - prvkové a chemické složení, kvantifikace
  - tloušťka ultratenkých filmů
  - distribuce prvků ve filmech jako funkce hloubky
- Tenké filmy (odprašované hloubkové profily)
  - prvkové a chemické složení, kvantifikace
  - distribuce prvků ve filmech jako funkce hloubky - profilování



# Hlubkové profilování iontovým odleptáváním - odprašováním

XPS má omezenou analytickou hloubku signál je pozorován z méně než 10 nm vzorku nebo je vzorek mnohvrstevnatý. Řešení je odprašování paprskem iontů nebo ionizovaných iontových klastrů z až tisíců atomů.





# XPS instrumentace

- **UHV Systém**

- Umožňuje dlouhou dráhu fotoelektronů
- UHV udržuje čistý povrch vzorku

- Elektronový analyzátor

- Systém čoček pro sběr fotoelektronů
- Filtruje a separuje fotoelektrony podle jejich energie
- Detekce a kvantifikace fotoelektronů

- Zdroj rentgenova záření

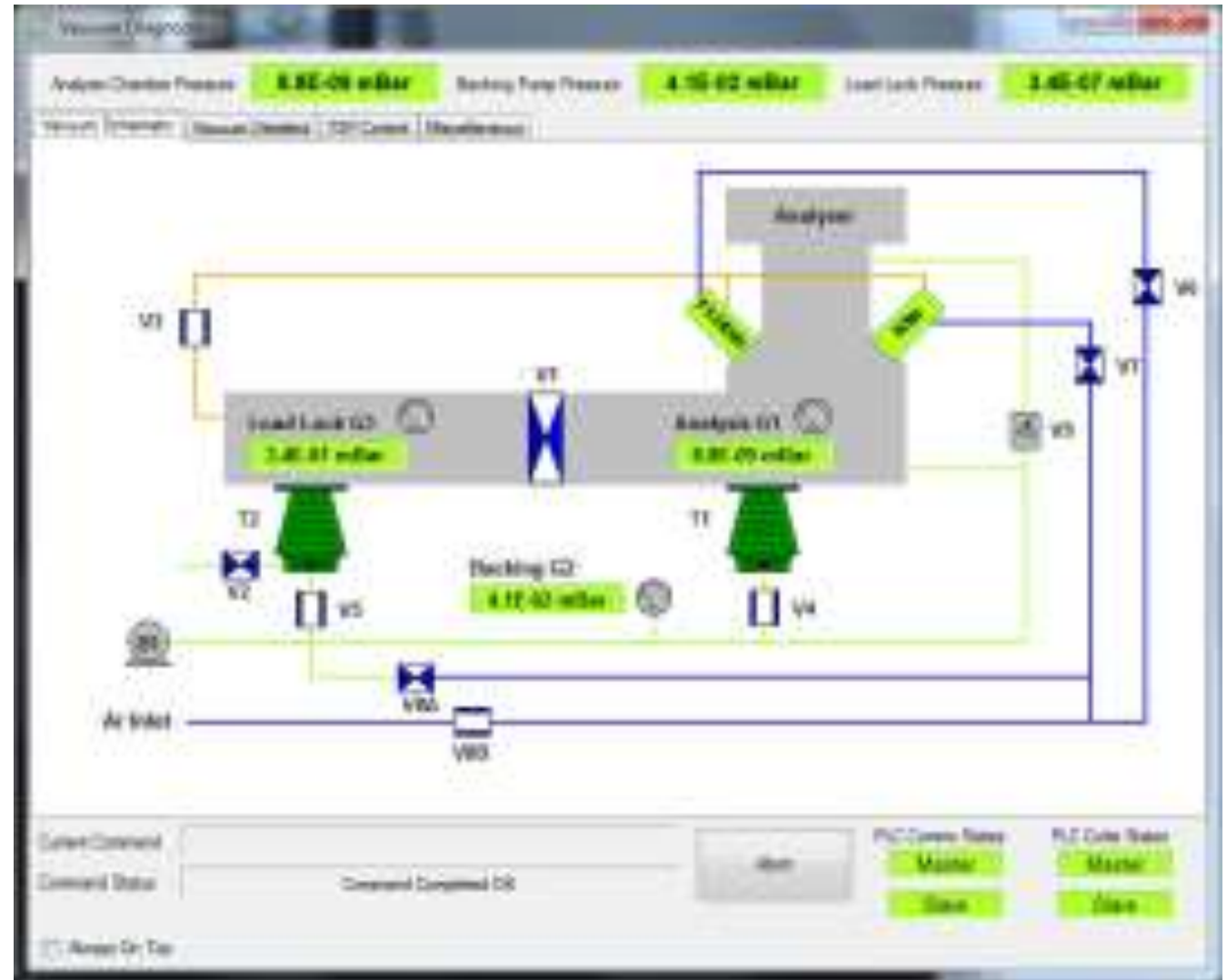
- Typicky Al Ka záření
- Monochromatizace pomocí křemenného krystalu

- Zdroj nízkoenergetických elektronů

- Analýza elektricky nevodivých vzorků

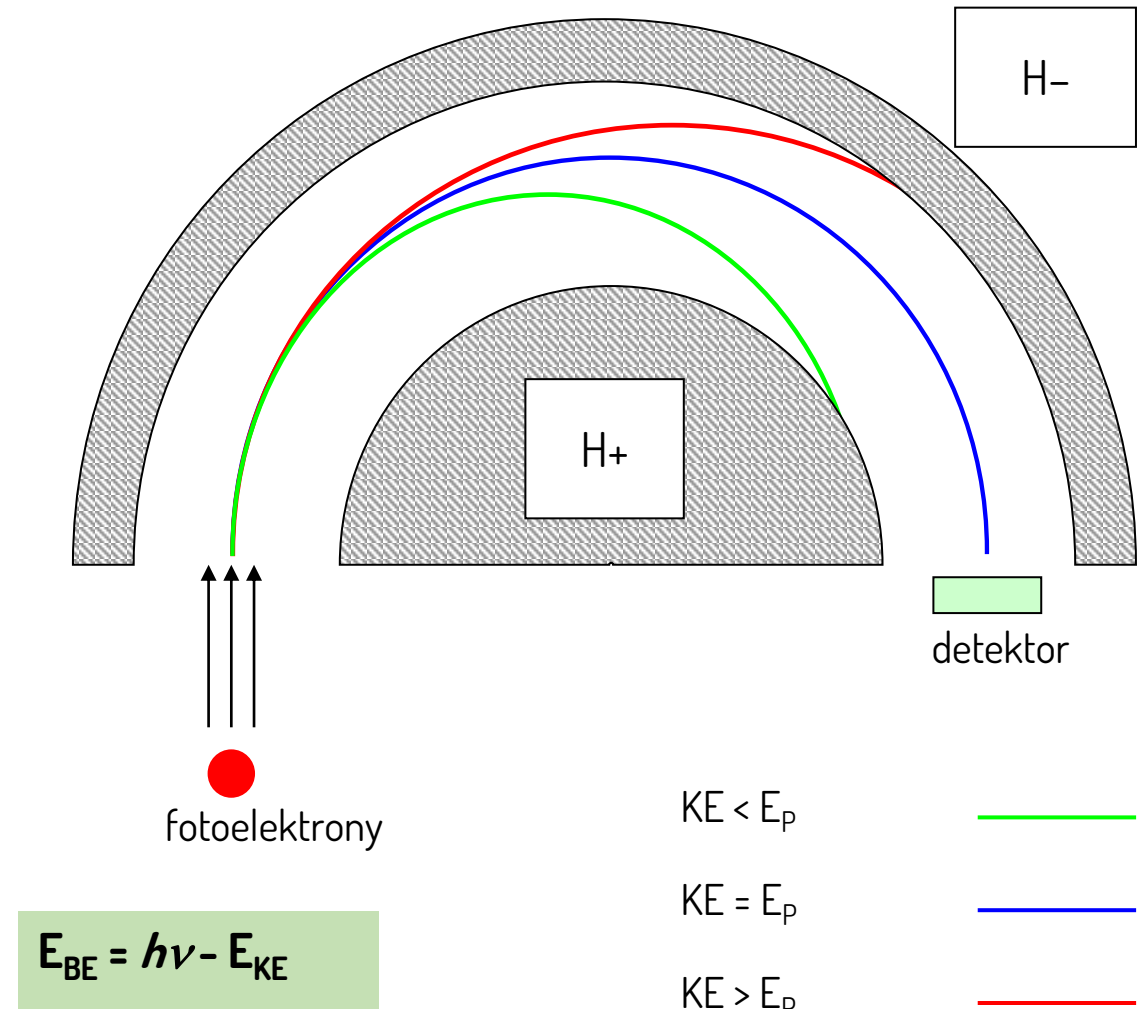
- Iontové dělo

- Čištění vzorků
- Hlubkové profilování
- Pro citlivé vzorky je vhodnější zdroj klastrových iontů



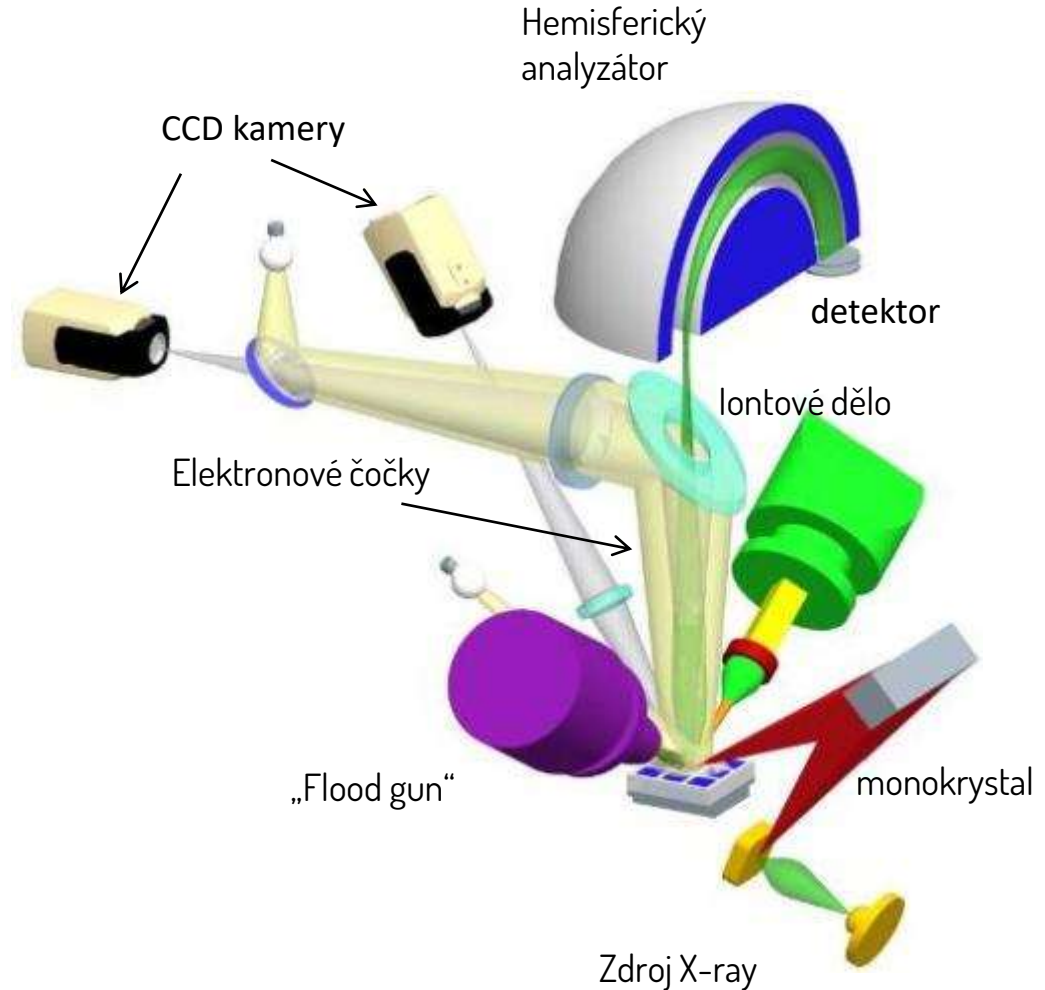
# XPS instrumentace

- UHV Systém
  - Umožňuje dlouhou dráhu fotoelektronů
  - UHV udržuje čistý povrch vzorku
- **Elektronový analyzátor**
  - Systém čoček pro sběr fotoelektronů
  - Filtruje a separuje fotoelektrony podle jejich energie
  - Detekce a kvantifikace fotoelektronů
- Zdroj rentgenova záření
  - Typicky Al Ka záření
  - Monochromatizace pomocí křemenného krystalu
- Zdroj nízkoenergetických elektronů
  - Analýza elektricky nevodivých vzorků
- Iontové dělo
  - Čištění vzorků
  - Hloubkové profilování
  - Pro citlivé vzorky je vhodnější zdroj klastrových iontů



# XPS instrumentace

- UHV Systém
  - Umožňuje dlouhou dráhu fotoelektronů
  - UHV udržuje čistý povrch vzorku
- Elektronový analyzátor
  - Systém čoček pro sběr fotoelektronů
  - Filtruje a separuje fotoelektrony podle jejich energie
  - Detekce a kvantifikace fotoelektronů
- **Zdroj rentgenova záření**
  - Typicky Al Ka záření
  - Monochmatizace pomocí křemenného krystalu
- **Zdroj nízkoenergetických elektronů**
  - Analýza elektricky nevodivých vzorků
- **Iontové dělo – klastrové dělo**
  - Čištění vzorků
  - Hlubkové profilování
  - Pro citlivé vzorky je vhodnější zdroj klastrových iontů



# *Avantage* – komplexní SW balík (v.6)

XPS	• Řízení
SnapMap	• Manipulace se vzorkem
	• Řízení vakuového hospodářství
Depth Profiling	• Plánování měření a sběr dat
MAGCIS	• Návrh experimentu
	• Směr dat a metadat
UPS	• Zpracování dat
ISS	• Interpretace spekter
	• Pokročilé zpracování, PCA ...
REELS	• Reportování a vizualizace
Raman	• Grafy, mapy, obrázky, exporty dat, MS Office, ASCII
Avantage	



***XPS Knowledge base***

# Avantage – komplexní SW balík

The screenshot displays the Thermo Avantage software interface, which is used for X-ray fluorescence (XRF) analysis. The interface is divided into several functional areas:

- Left Panel:** Contains instrument control panels for 'Sample Clean Door' and 'Robot', along with a detailed 'XRF' control section showing a diagram of the X-ray beam and detector. Below this is a 'Native Coordinates' section with fields for X, Y, and Z coordinates and buttons for 'Bead', 'Move', and 'Stop'.
- Top Panel:** Features a menu bar (File, Edit, View, Window, Help) and a toolbar with various analysis and display options. A 'Current Data View' section shows 'Processing View #2' and 'Optical View [Live Video]'. A 'Spot Size (µm)' control is set to 400.
- Center Panel:** A large 'Live view' window showing a real-time optical image of the sample being analyzed.
- Right Panel:** Displays a 'Processing View #3' with a 'Table' of analysis results. The table includes columns for 'Element', 'Peak #', 'FWHM eV', 'Background', 'Q', and 'At. %'. Below the table are several graphs: 'Auto Analysis', 'Survey', 'NiO Scan', 'Cr Scan', 'O1s Scan', and a zoomed-in 'NiO Scan' graph.

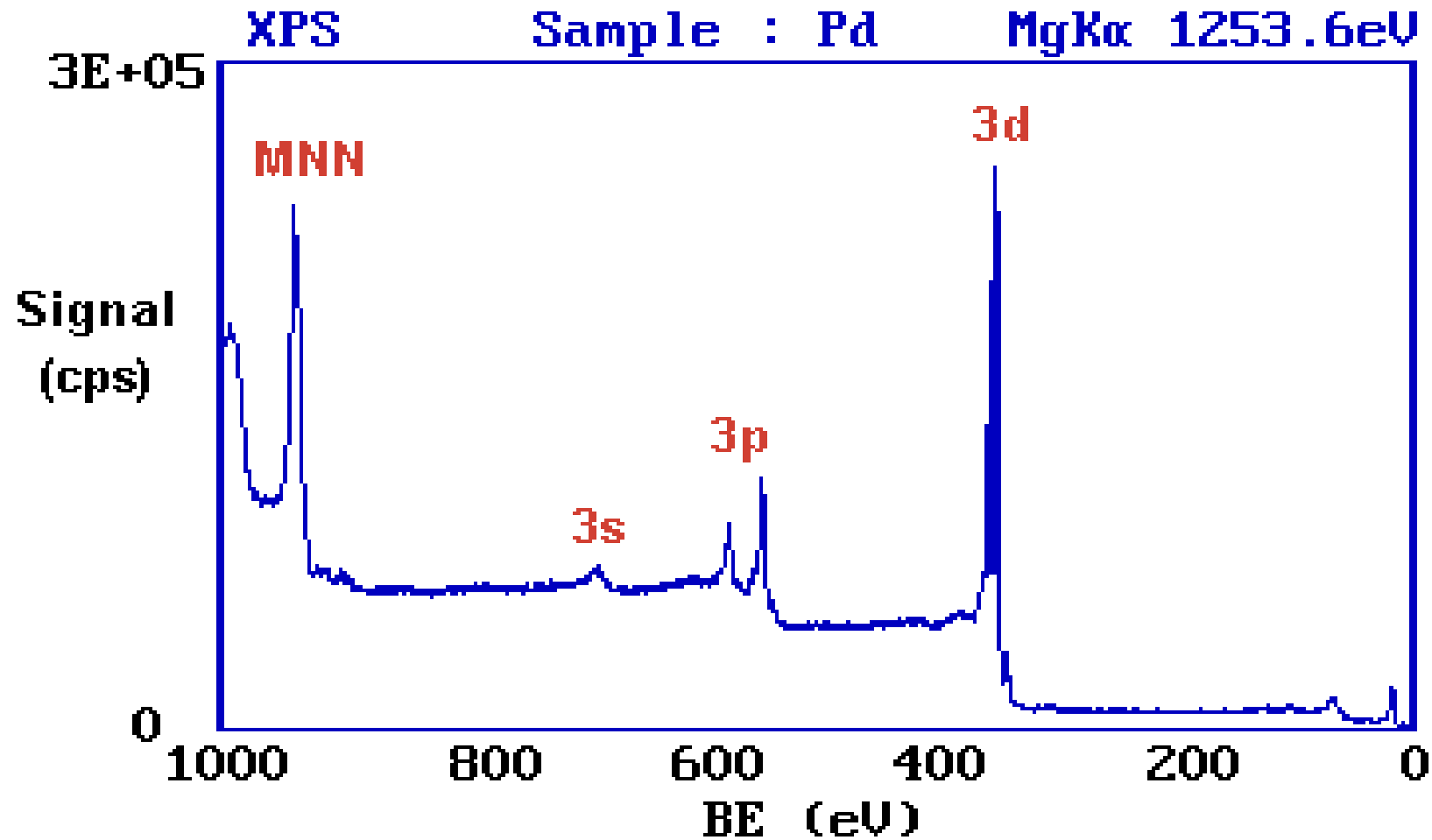
Four red callout boxes with white text highlight specific features:

- Panely všech kontrolních nástrojů** (Panels of all control tools) - points to the top toolbar.
- Tabulkové mřížky** (Table grids) - points to the analysis results table.
- Živý pohled na vzorek** (Live view of the sample) - points to the central optical image.
- Řízení oken s procesy a grafy** (Window control with processes and graphs) - points to the right-hand graph area.

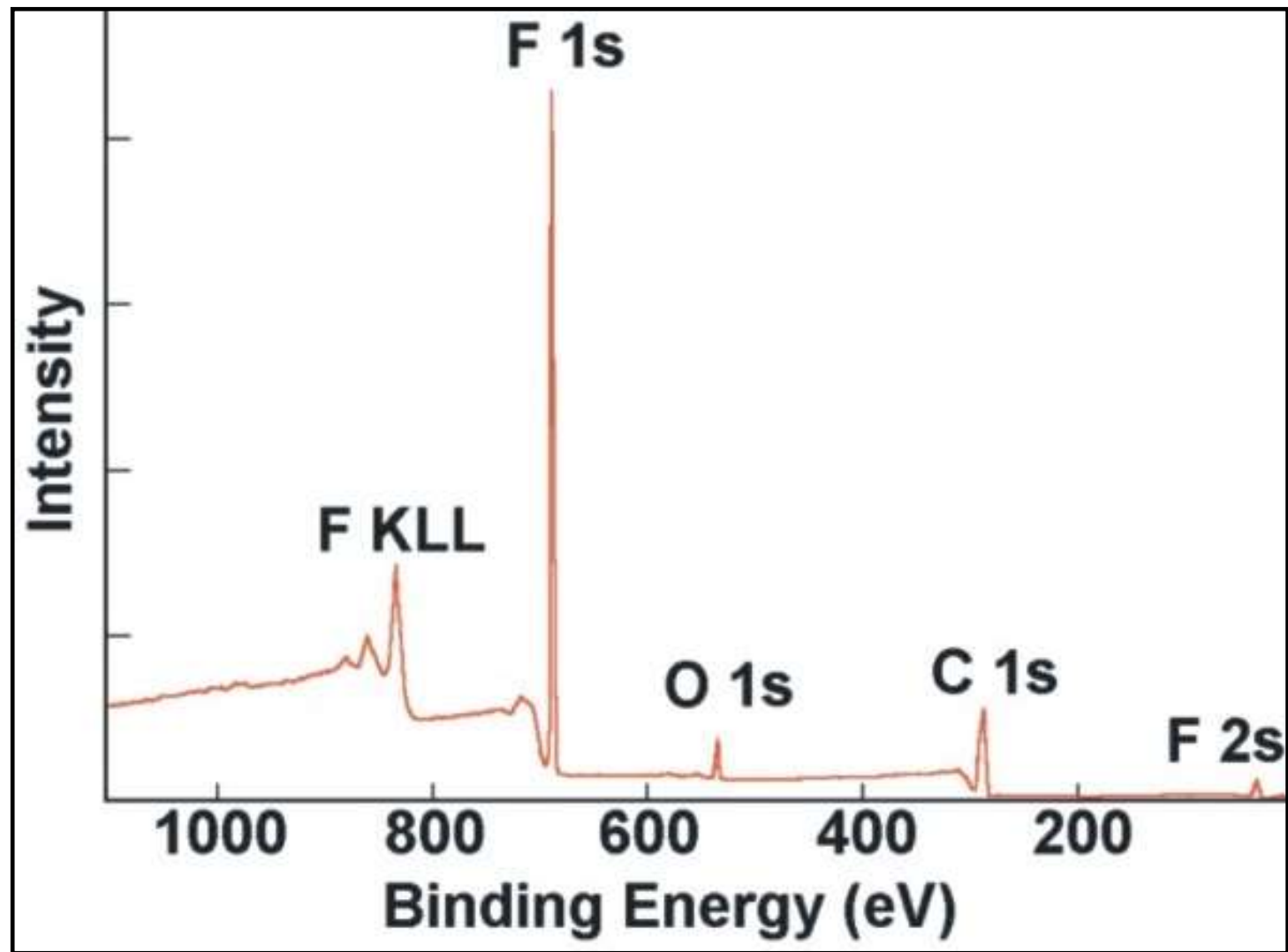
At the bottom of the window, a status bar shows 'Experiment is complete, Total duration was 00:02:40' and the system tray includes 'AvantageSystem' and the date '09:10 15/03/2011'.

# XPS spektrum „čistého“ kovového povrchu, Pd

Při vysokém rozlišení se pozoruje vliv „spin-orbitalových“ interakcí (Russel-Soundersova vazba) a vliv „chemického okolí“ na energie elektronů.

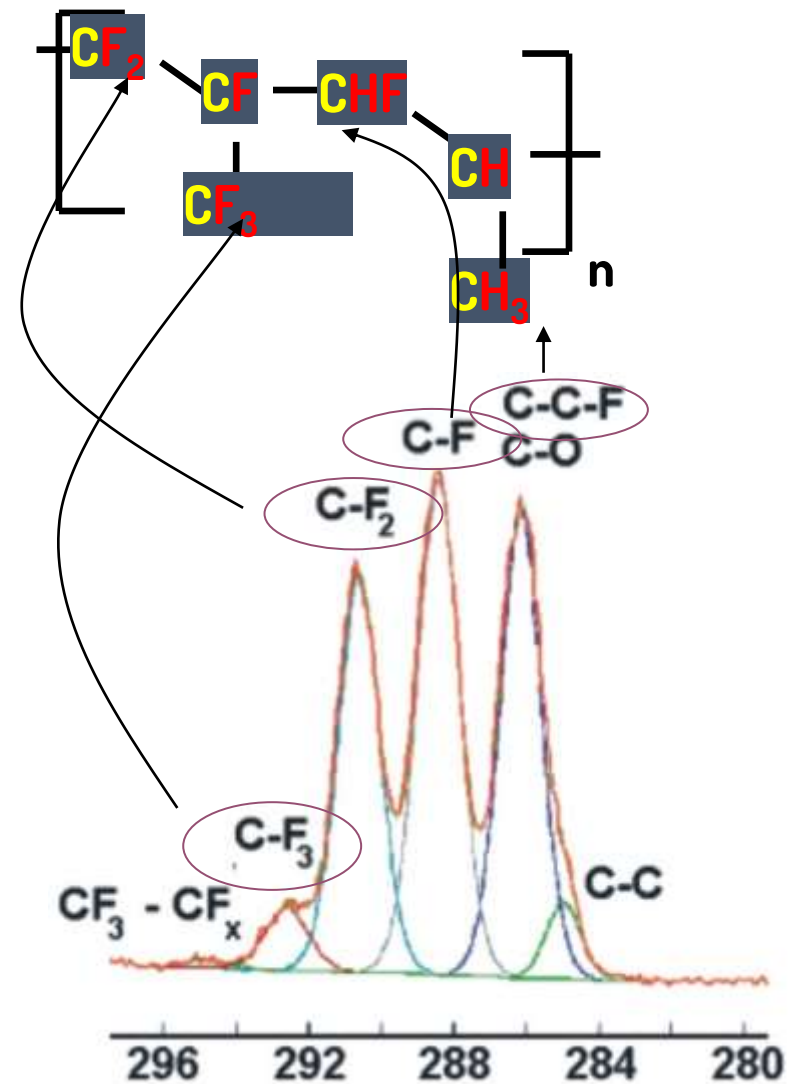
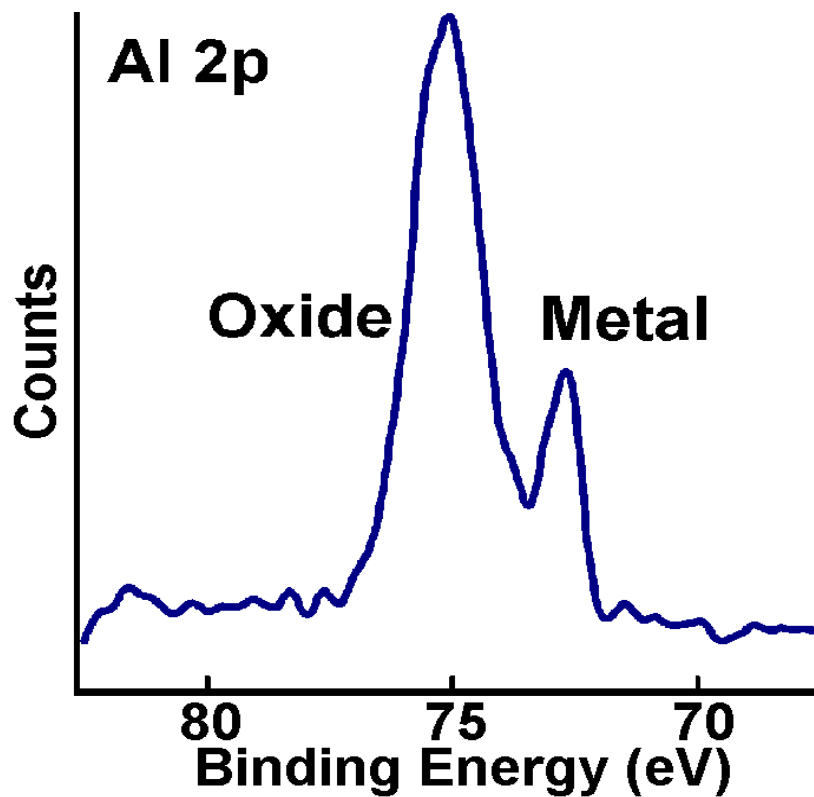


# Přehledové XPS spektrum fluorovaného polypropylenu



# Chemický stav prvků

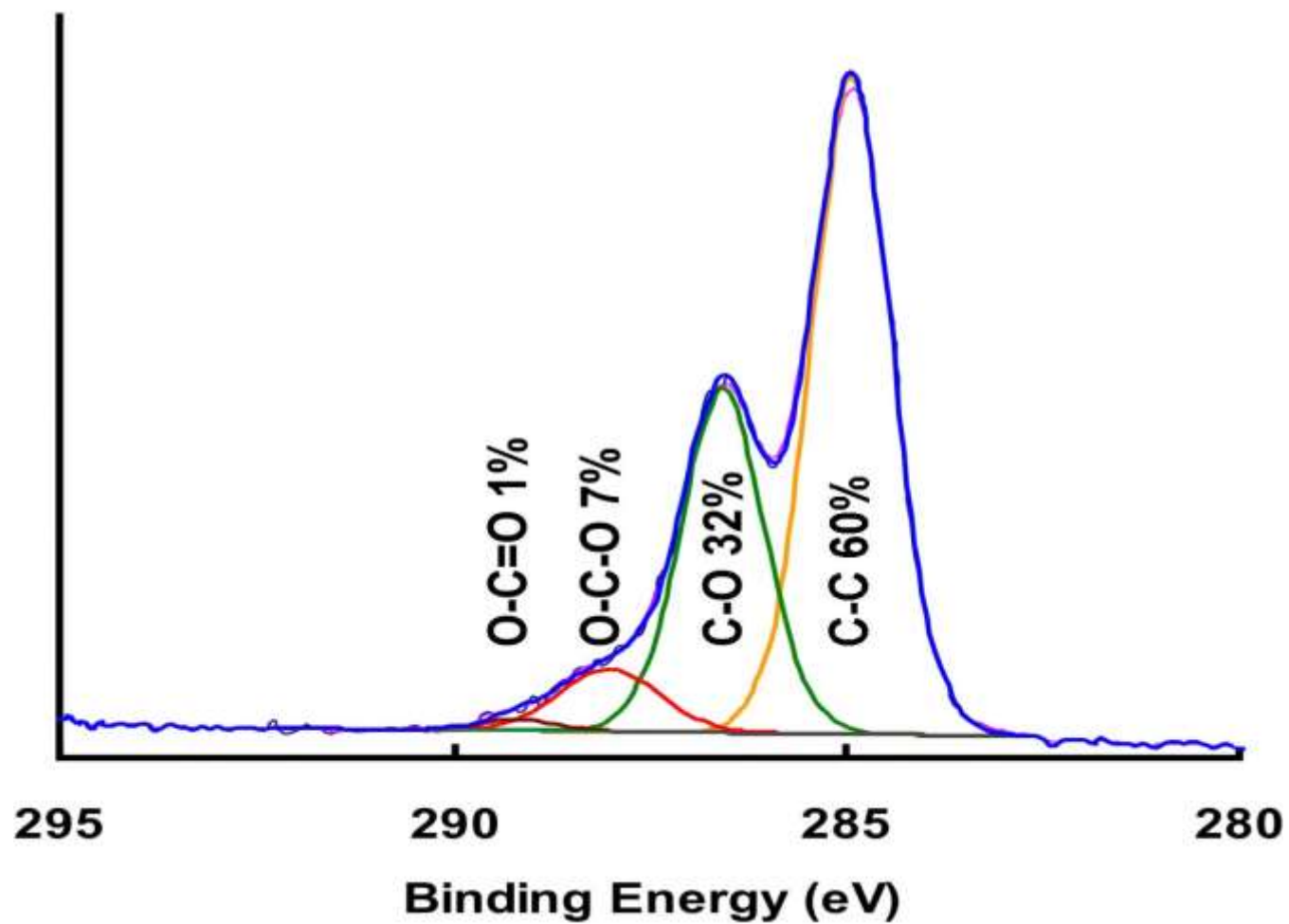
Prvek a jeho oxid



Podrobný sken uhlíkového píku

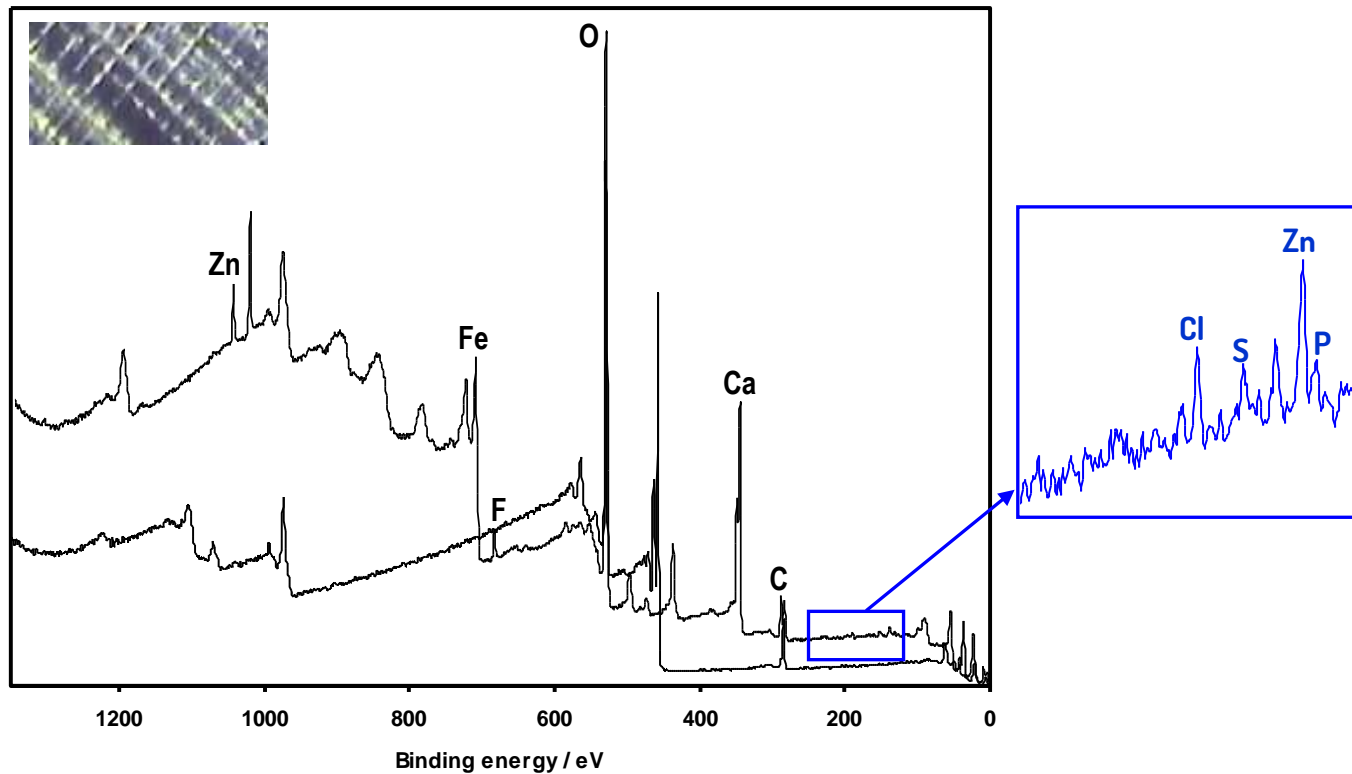


# Kvantifikace vazebných stavů uhlíku



# Povrchová analýza tribologického vzorku

- Prvková analýza
  - Které prvky jsou přítomné na povrchu?
  - Lze identifikovat všechny prvky mimo H a He
- Kvantifikace
  - Kolik v At% nebo v Hm%?
  - DL~0.05% téměř pro všechny prvky
  - Možnost určení stechiometrie



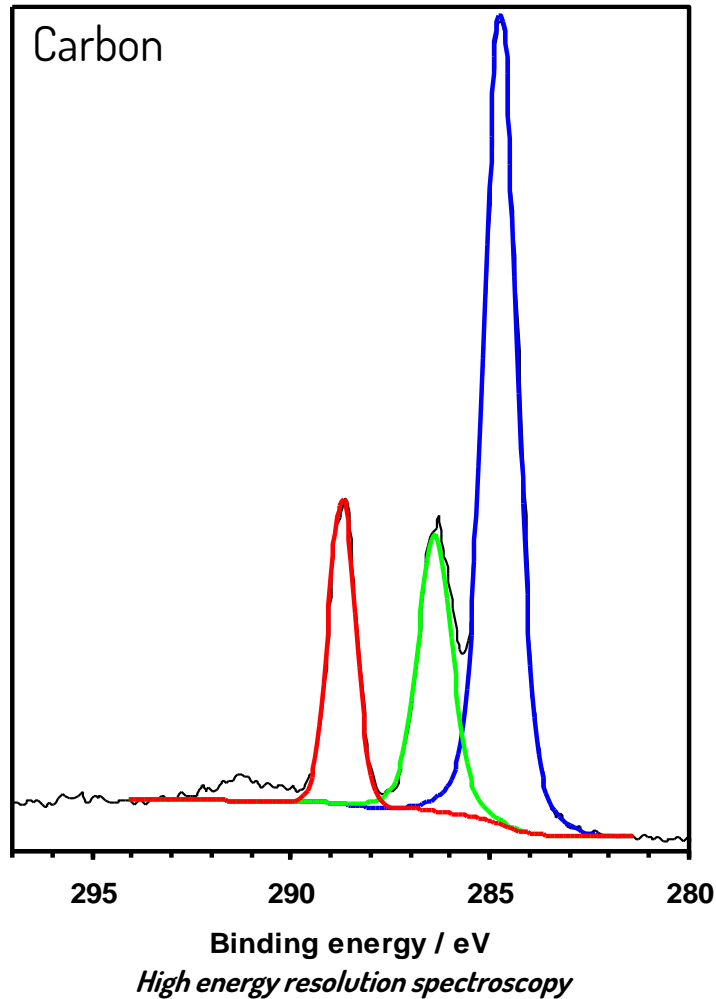
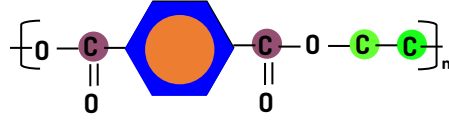
Elemental identification of tribology sample

Element	At%
P	0.29
S	0.29
Cl	0.22
C	15.96
Ca	14.12
O	57.73
F	1.50
Fe	6.74
Zn	3.03
Mg	0.12



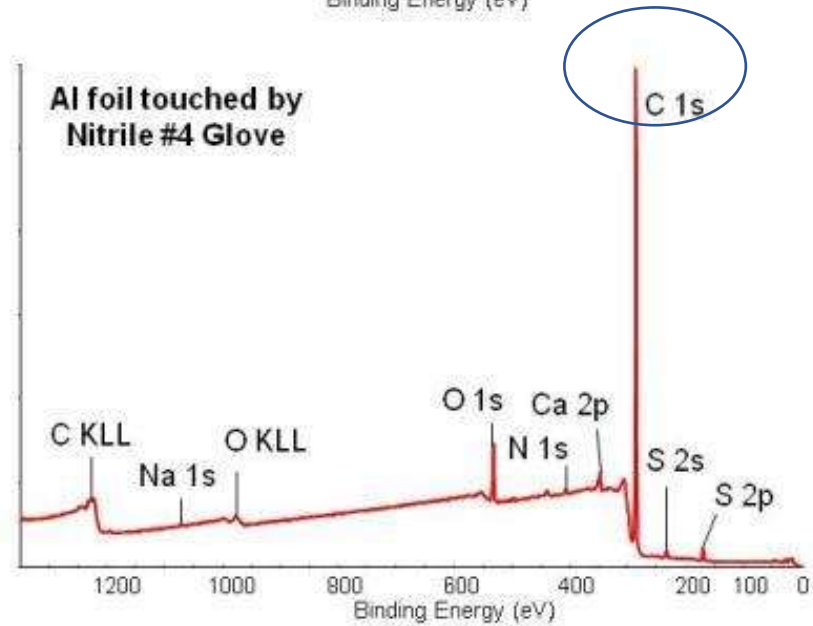
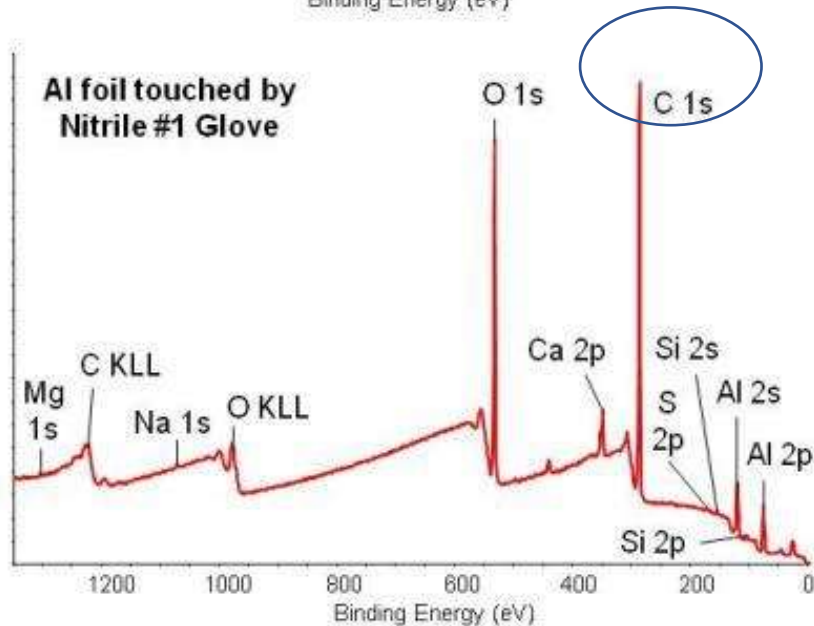
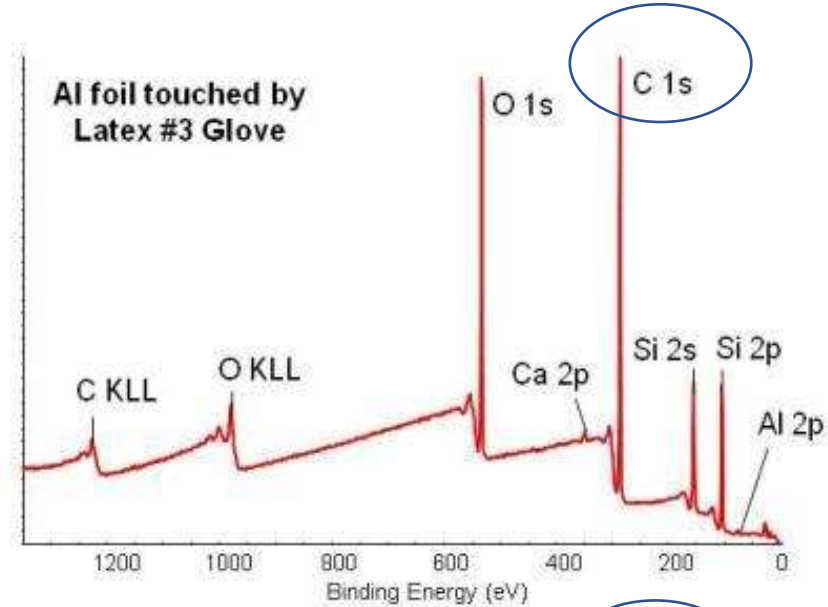
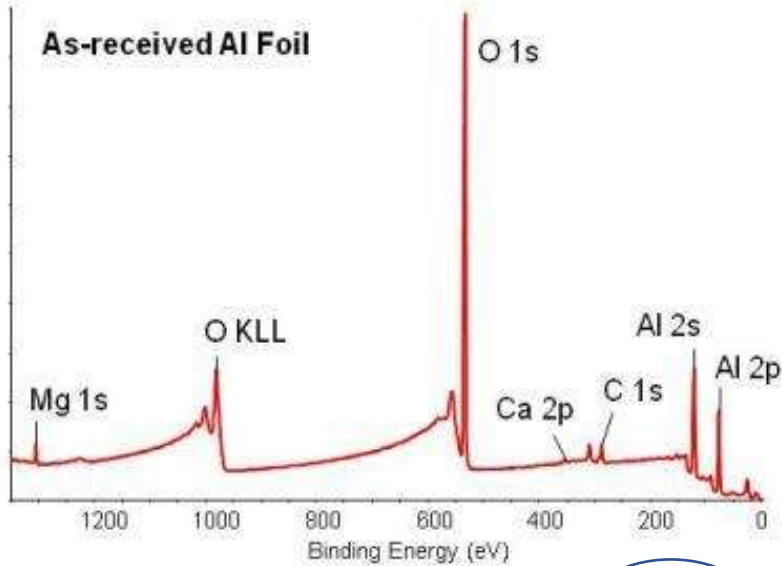
# Povrchová analýza plastu - PET

## Poly(ethylene terephthalate), PET



- Prvková analýza
  - Které prvky jsou přítomné na povrchu?
  - Lze identifikovat všechny prvky mimo H a He
- Prvková kvantifikace
  - Kolik v At% nebo v Hm%?
  - DL~0.05% téměř pro všechny prvky
  - Možnost určení stechiometrie
- Identifikace a kvantifikace chemického stavu
  - Vazebné stavy každého prvku
  - Chemická struktura

# Příklad XPS přehledových spekter Al folie před a po dotyku laboratorními rukavicemi



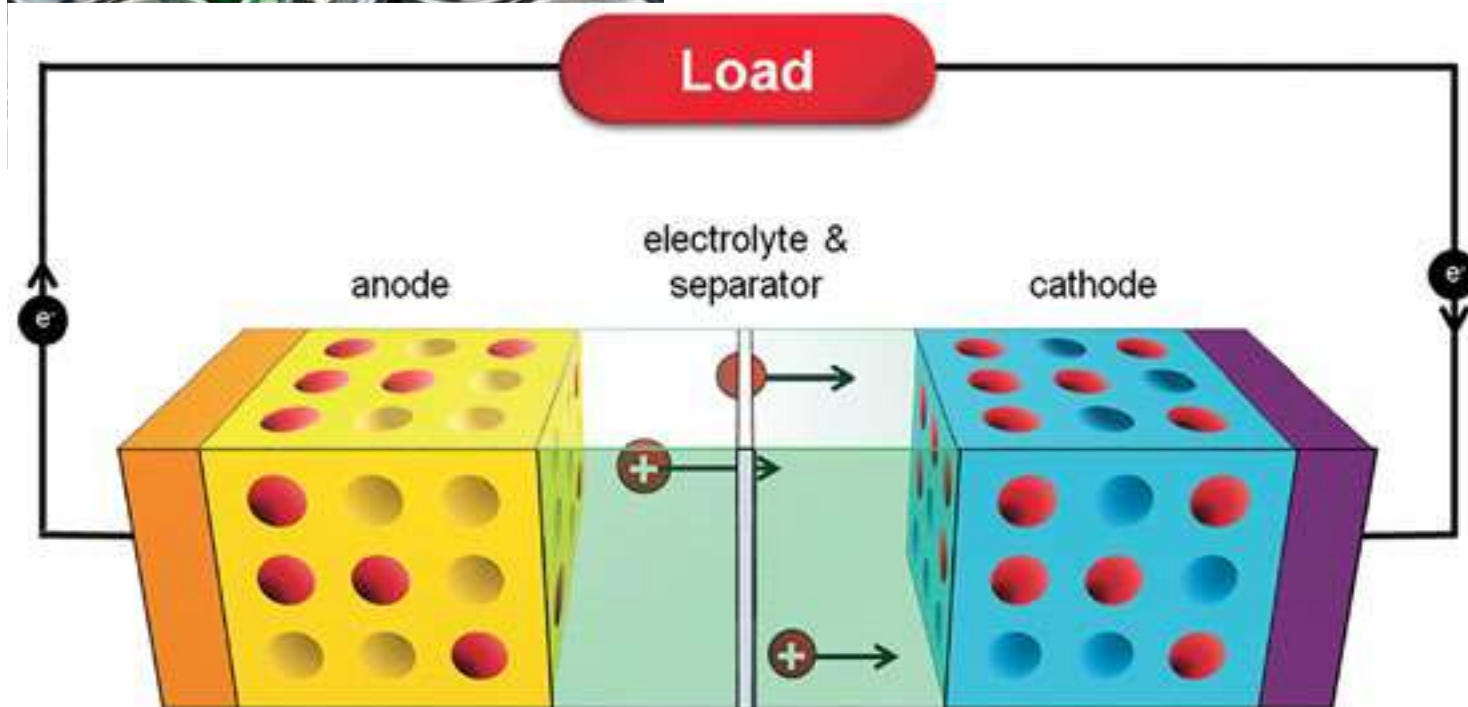
# Chemická, prvková a strukturální analýza materiálů pro elektrochemické články



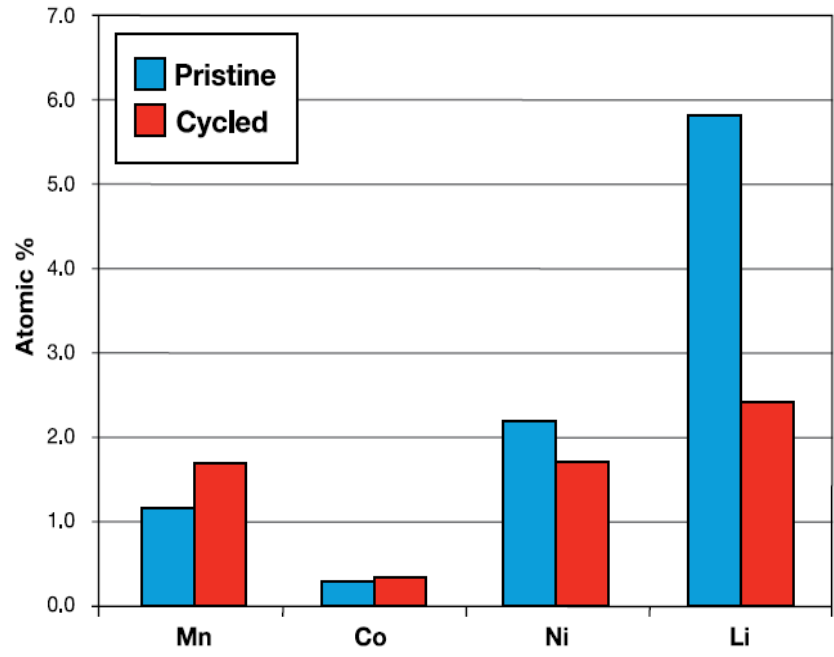
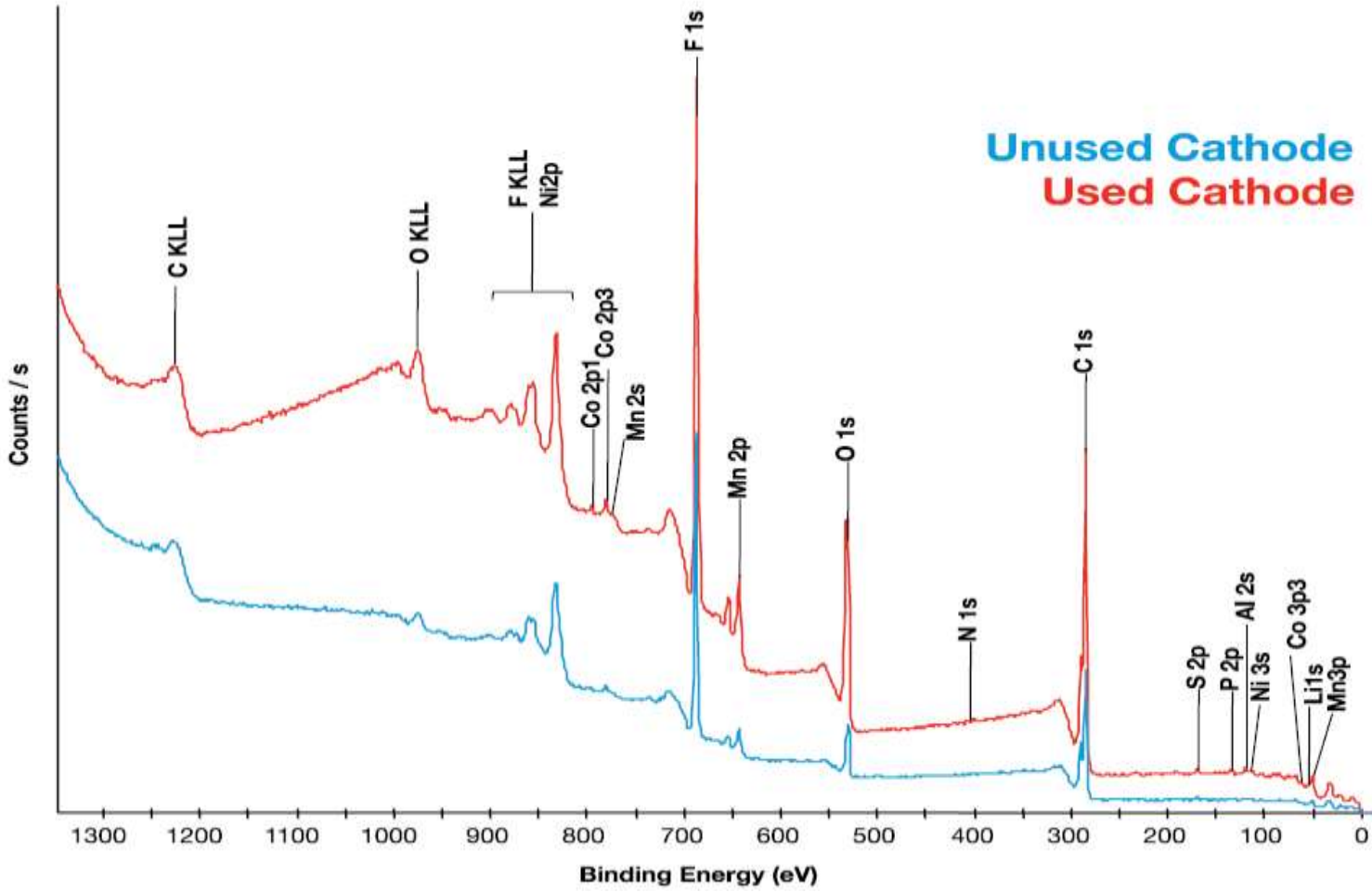
## Lithiové články

K:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}(\text{NiMnCo})$ .

A: grafit+interkalované Li



# Přehledová XPS spektra katody Li článku



# TFS XPS „family“



## Nexsa G2

- Multitechnická XPS platforma
- UPS: Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
- REELS: Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy
- ISS: Ion Scattering Spectroscopy
- **Raman: molekulární a strukturní informace**



## K-Alpha

- Rychlá, rutinní XPS analýza
- Vysoký průchod vzorků
- Nízké provozní náklady
- Vysoká citlivost
- Hlubkové profilování tenkých filmů Ar ionty
- Snadná analýza izolantů
- SW Advantage s XPS Knowledge base



## Escalab Qxi Microprobe

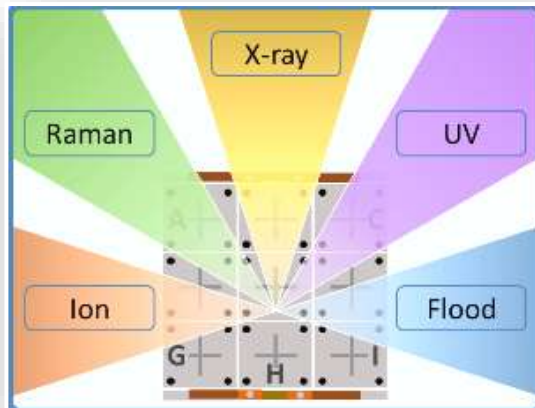
- „Fast parallel imaging“ XPS
- <math><5 \mu\text{m}</math> retrospektivní XPS
- Vysoké rozlišení
- ISS, REELS jako standard
- Maximální citlivost
- Auger Electron Spectroscopy
- **Mikroanalýza – EDS**
- **Uživatelské konfigurace**



# Nexsa G2, Multitechnický systém pro povrchovou analýzu, Konfigurovatelná, plně automatická



- ***XPS analýzy nikdy nebyly jednodušší!***
  - Vysoký průchod vzorků
  - Vysoký výkon
  - Kompaktní konstrukce
  - Nízké provozní náklady





# K-Alpha a Nexsa G2 – aplikační oblasti

Materiálový výzkum

Vývoj nových materiálů

Podpora výroby

Kovy

oxidy

prášky

sklo

plasty

polymery

Uhlíkaté mat.

keramiky

biomateriály

vlákna

povlaky

Bodová analýza

Zobrazování, mapování

Hlubkové profilování

ISS

UPS

**Raman**

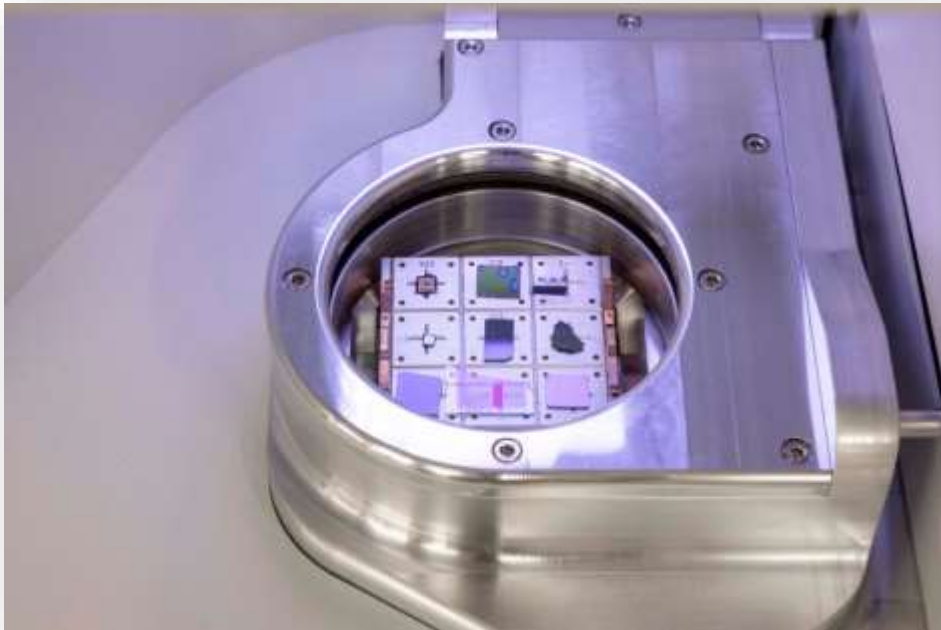
REELS



*Vakuový přenosový modul  
Modul pro ARXPS  
Glove box  
Vyhřívaný držák vzorku  
MAGCIS, zdroj Ar  
iontů/klastrů*

# The Nexsa G2 workflow

- Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá



**Vložení nosiče  
vzorků**

# The Nexsa G2 workflow

- **Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá**



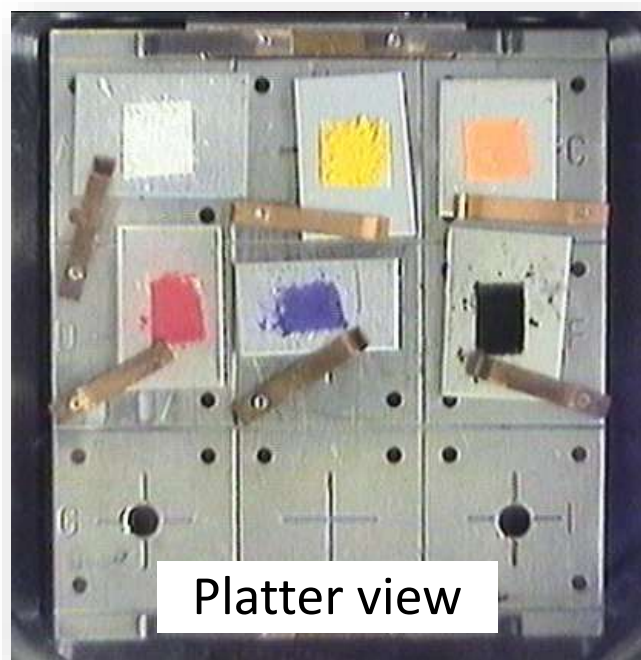
Vložení nosiče  
vzorků

**Automatické  
odčerpání a  
transfer**

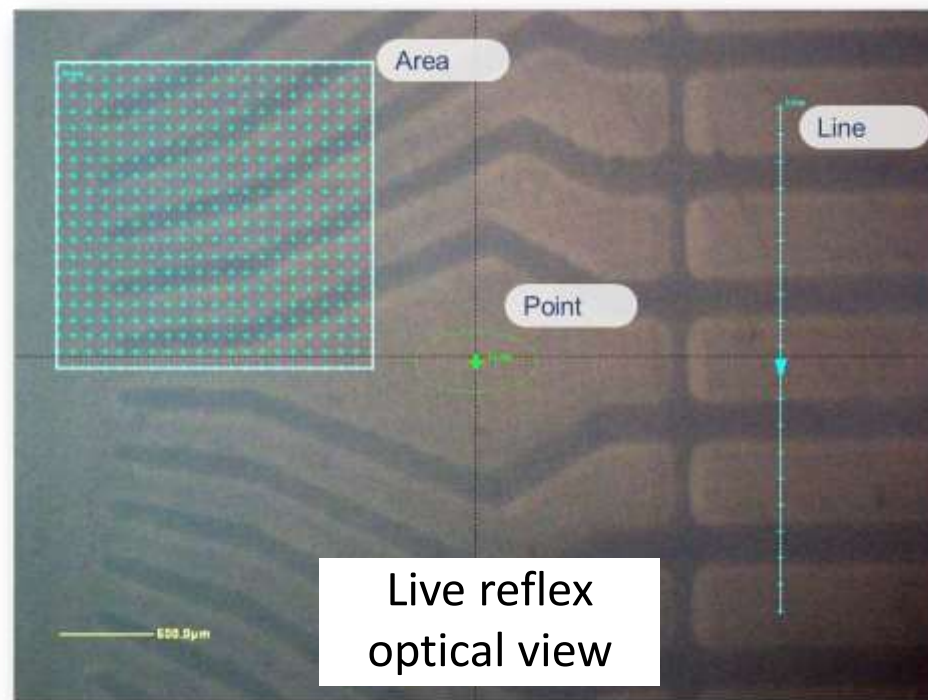


# The Nexsa G2 workflow

- **Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá**

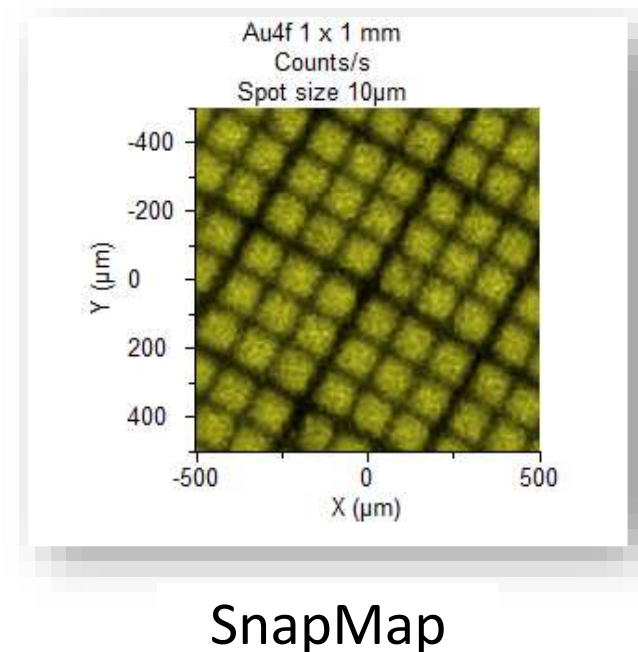


Vložení nosiče  
vzorků



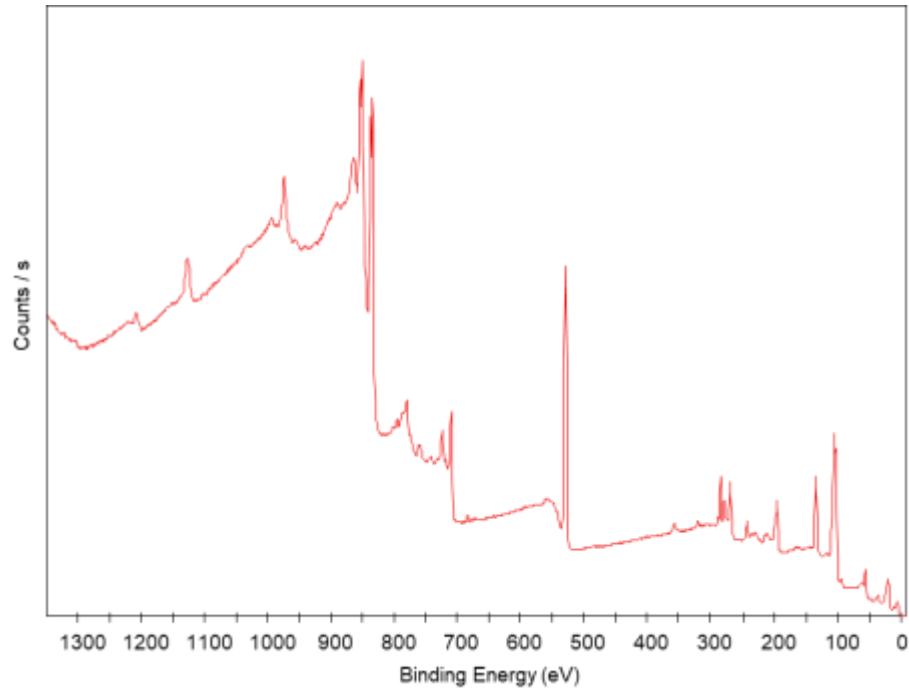
Automatické  
odčerpání a  
transfer

Nastavení  
metody a  
definování  
analýzy



# The Nexsa G2 workflow

- Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá



Vložení nosiče  
vzorků

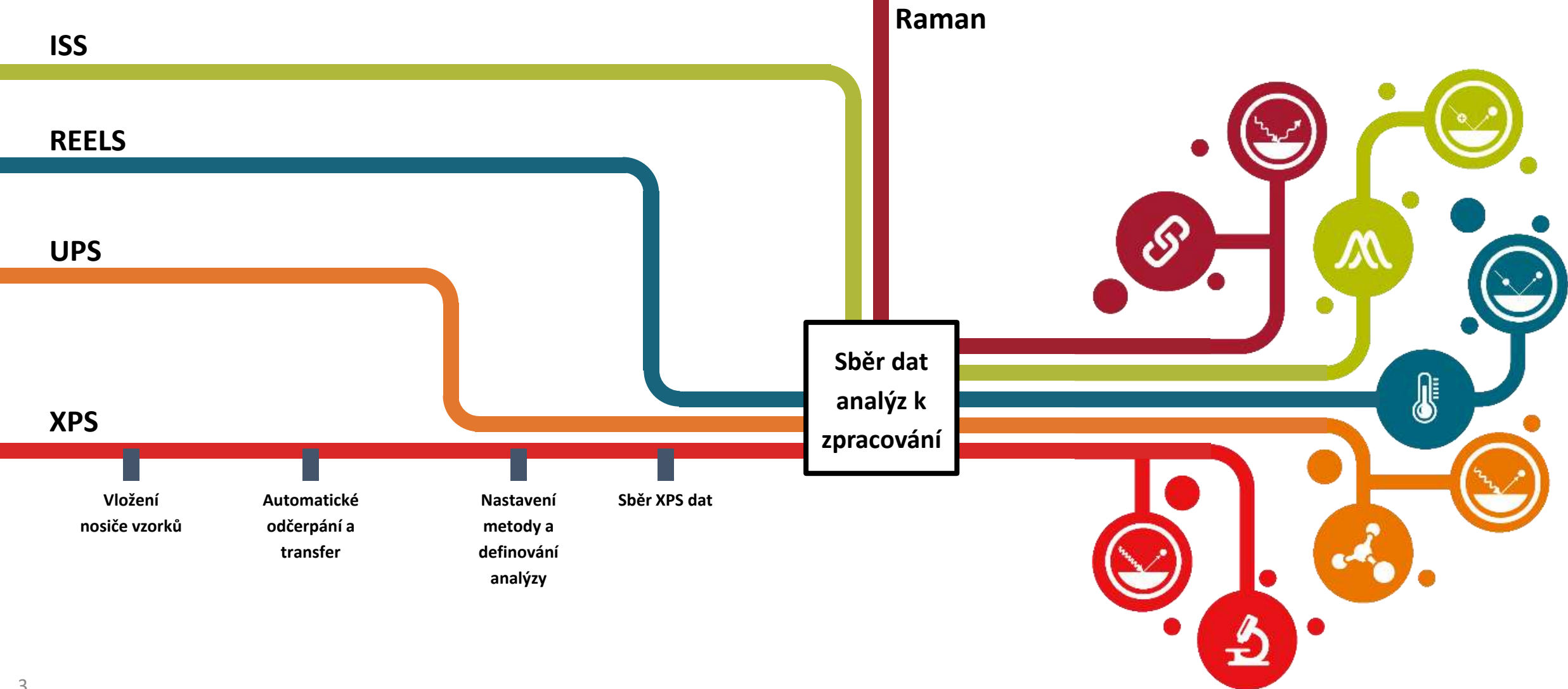
Automatické  
odčerpání a  
transfer

Nastavení  
metody a  
definování  
analýzy

**Sběr XPS dat**

# The Nexsa G2 workflow

- Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá



# MAGCIS – next generation, dual mode ion source

XPS

SnapMap

Depth Profiling

**MAGCIS**

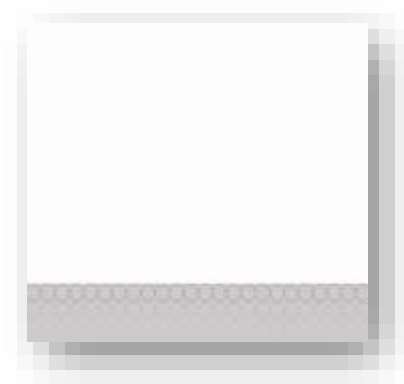
UPS

ISS

REELS

Raman

Avantage



## Monatomic ions ( $Ar^+$ )

- High energy per atom (200eV – 4keV)
- High etch rate
- Deep surface penetration
- Can damage surface chemistry
- Ideal for etching inorganic material



## Cluster ions ( $Ar^+_n$ )

- Low energy per atom (1eV – 100eV)
- Minimal surface penetration
- Non-damaging to surface chemistry
- Low etch rate for large clusters
- Large clusters ideal for etching organic material



# Koincidentní Ramanova sp. & XPS

XPS

SnapMap

Depth Profiling

MAGCIS

UPS

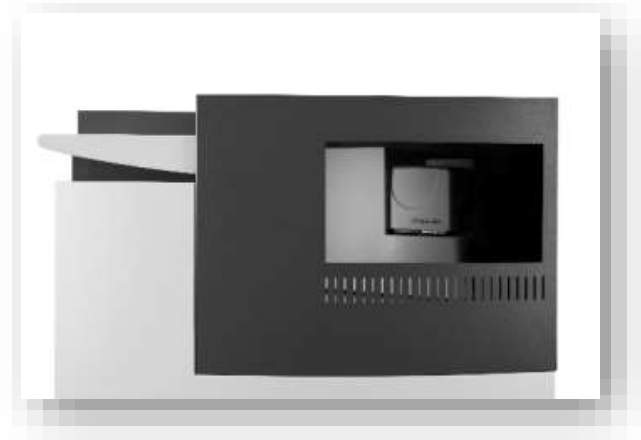
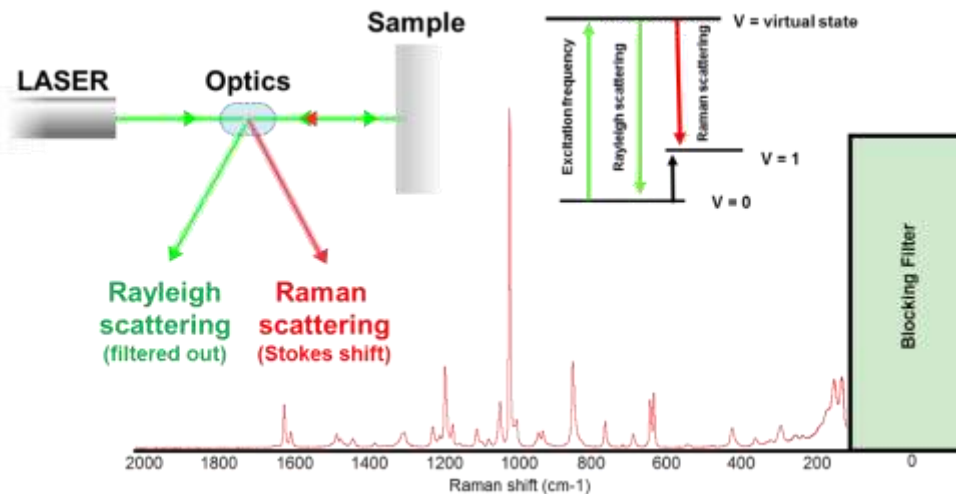
ISS

REELS

Raman

Avantage

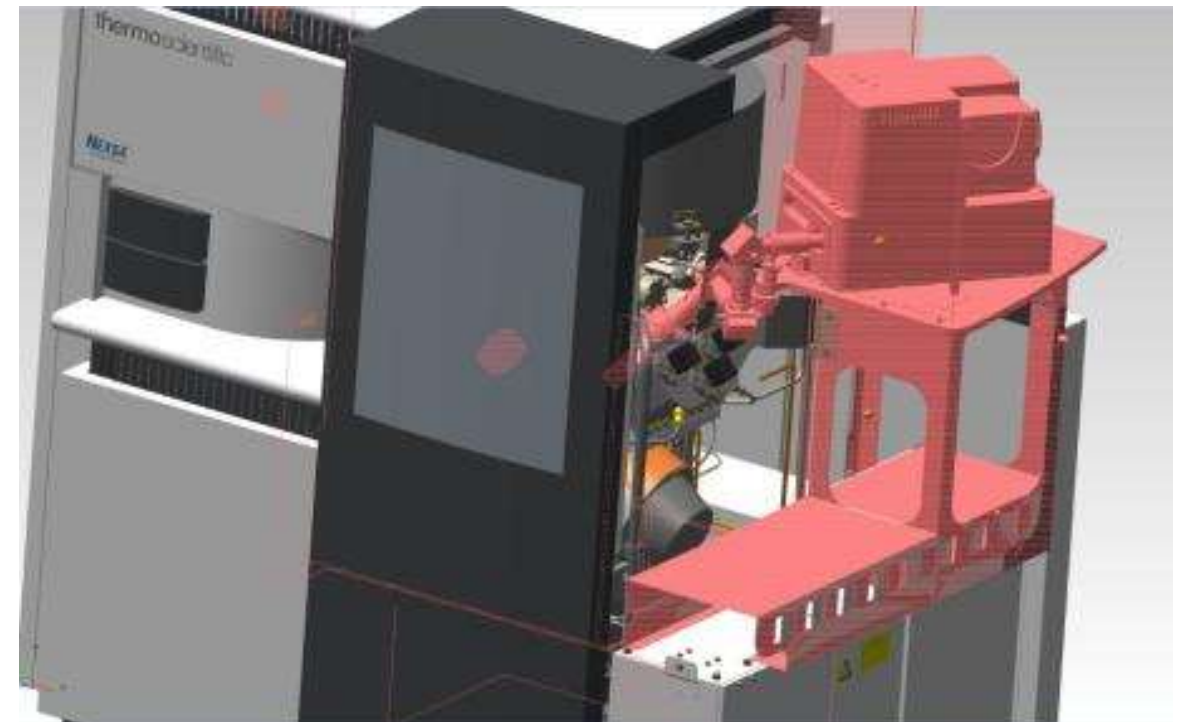
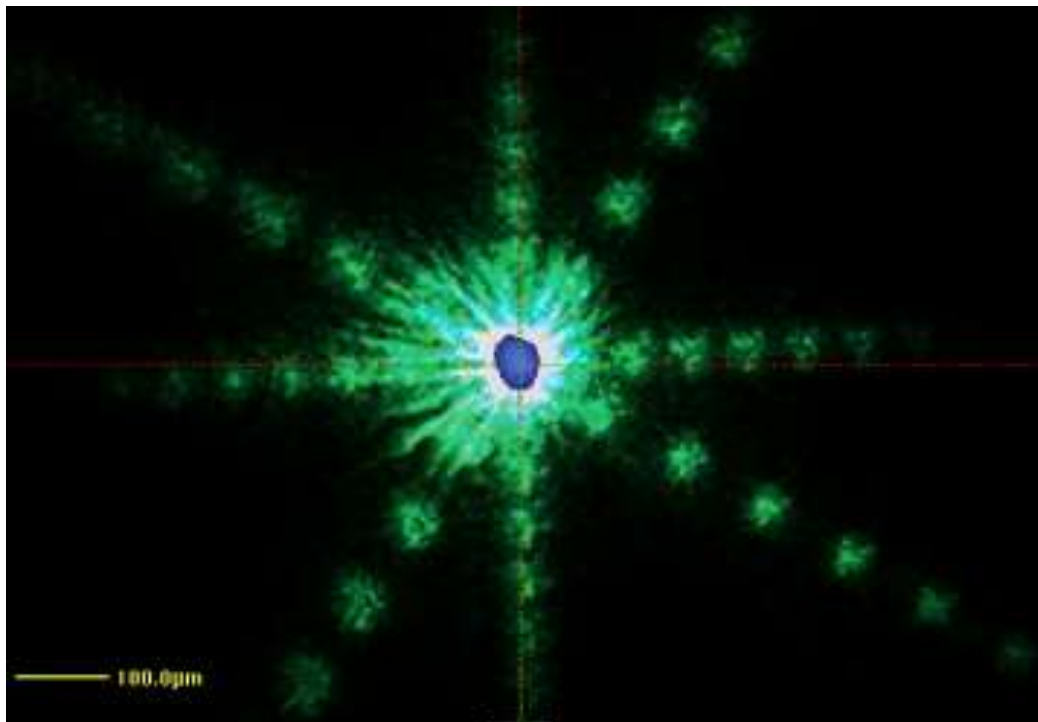
- **NEXSA je první XPS spektrometr, který lze doplnit Ramanovým spektrometrem**
- Ramanova spektrometrie využívá sledování rozptylu světla  $h\nu$  k identifikaci látek, pro určování jejich složení a struktury sledováním vibrací chemických vazeb
- Poskytuje detailní molekulové informace, je citlivá již na velmi malé změny vazebných úhlů a vazebných sil. Je citlivá na změny struktury a morfologie





# Koincidentní Ramanova sp. & XPS

- Paprsek laser (zde zelený) je přesně nastaven na X-ray spot (modrá)
- Spektrometr je namontován a uložen v teplotně kontrolované části Nexsy kvůli teplotní ochraně v průběhu vypékání.
- Analýza je řízena z SW Advantage a Omnic



# Koincidentní Ramanova sp. & XPS

XPS

SnapMap

Depth Profiling

MAGCIS

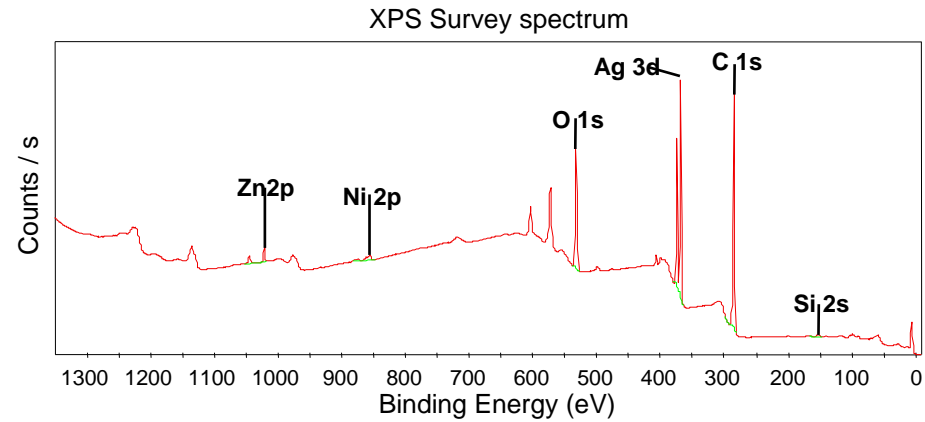
UPS

ISS

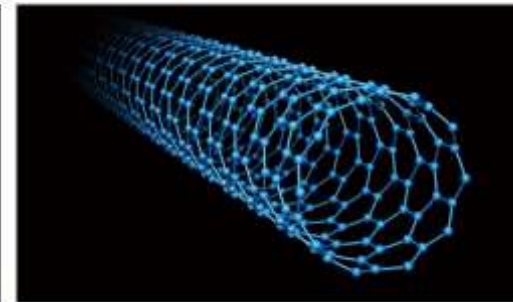
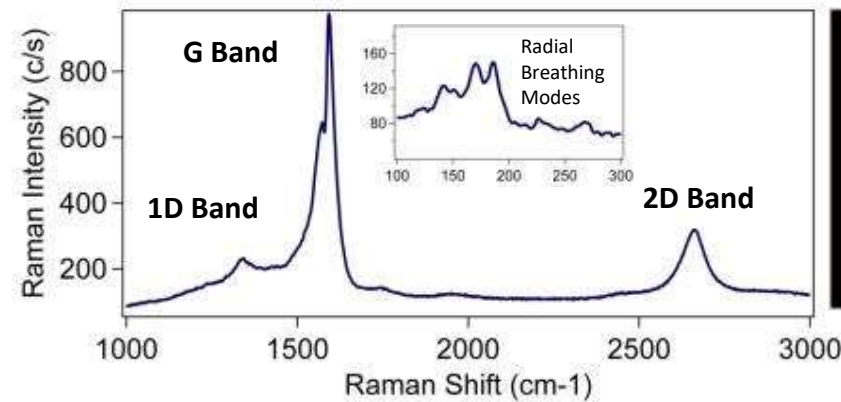
REELS

Raman

Avantage

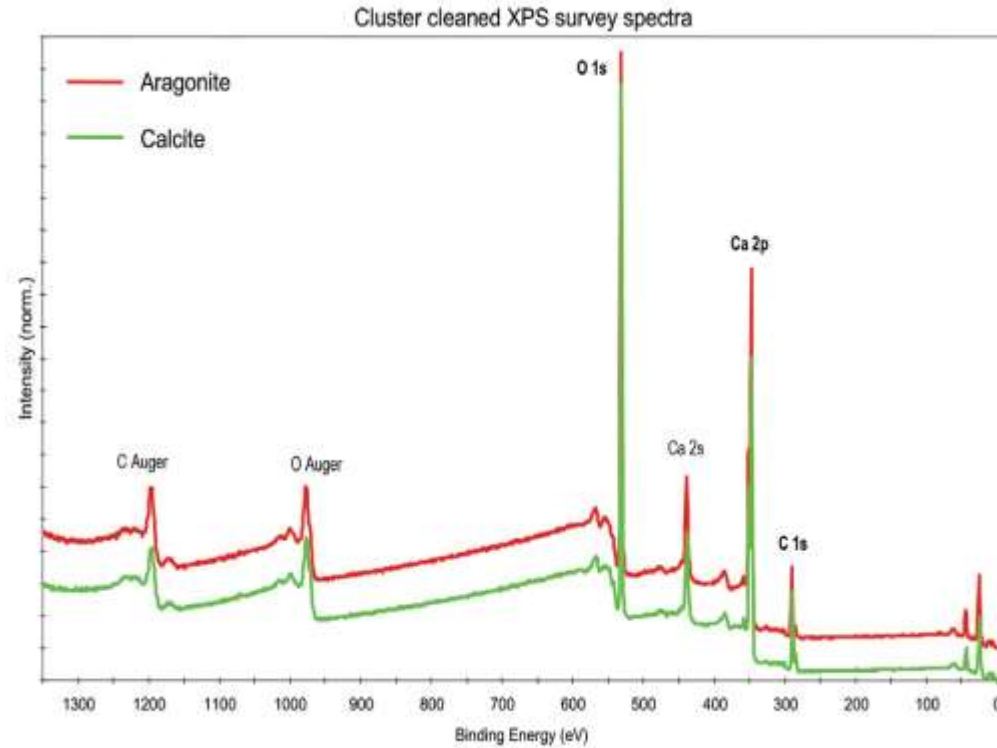


Name	Atomic %
C	76.0
O	16.8
Ag	4.9
Si	1.3
Zn	0.5
Ni	0.4

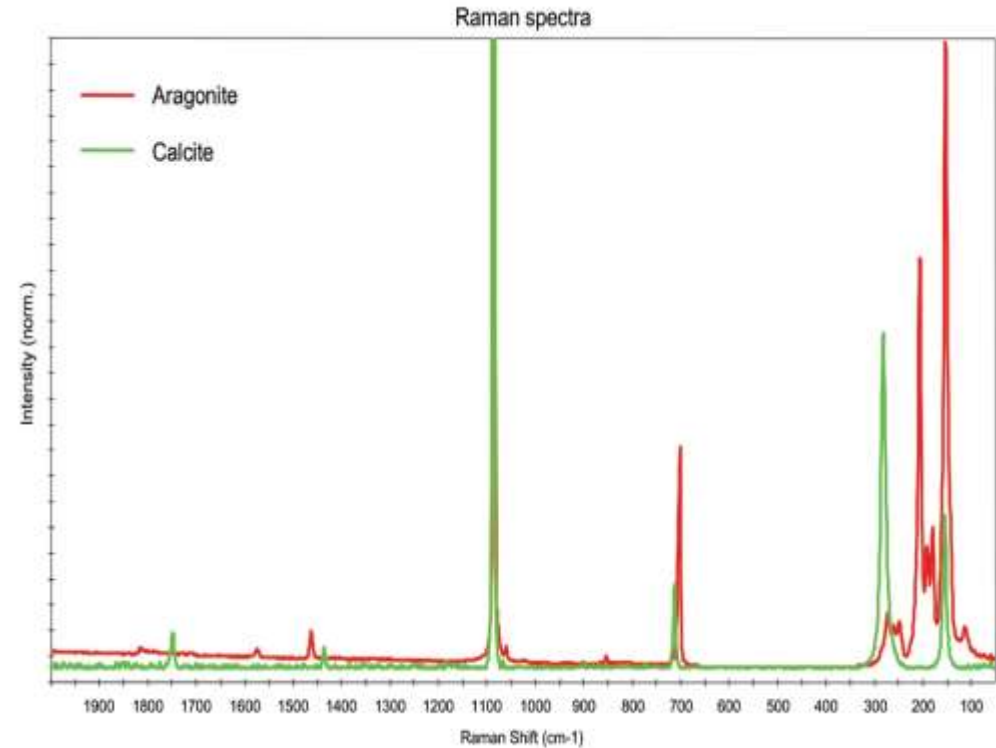


# Koincidentní Ramanova sp. & XPS

## *Analýza minerálů*



XPS spektrální překryv dvou forem minerálu

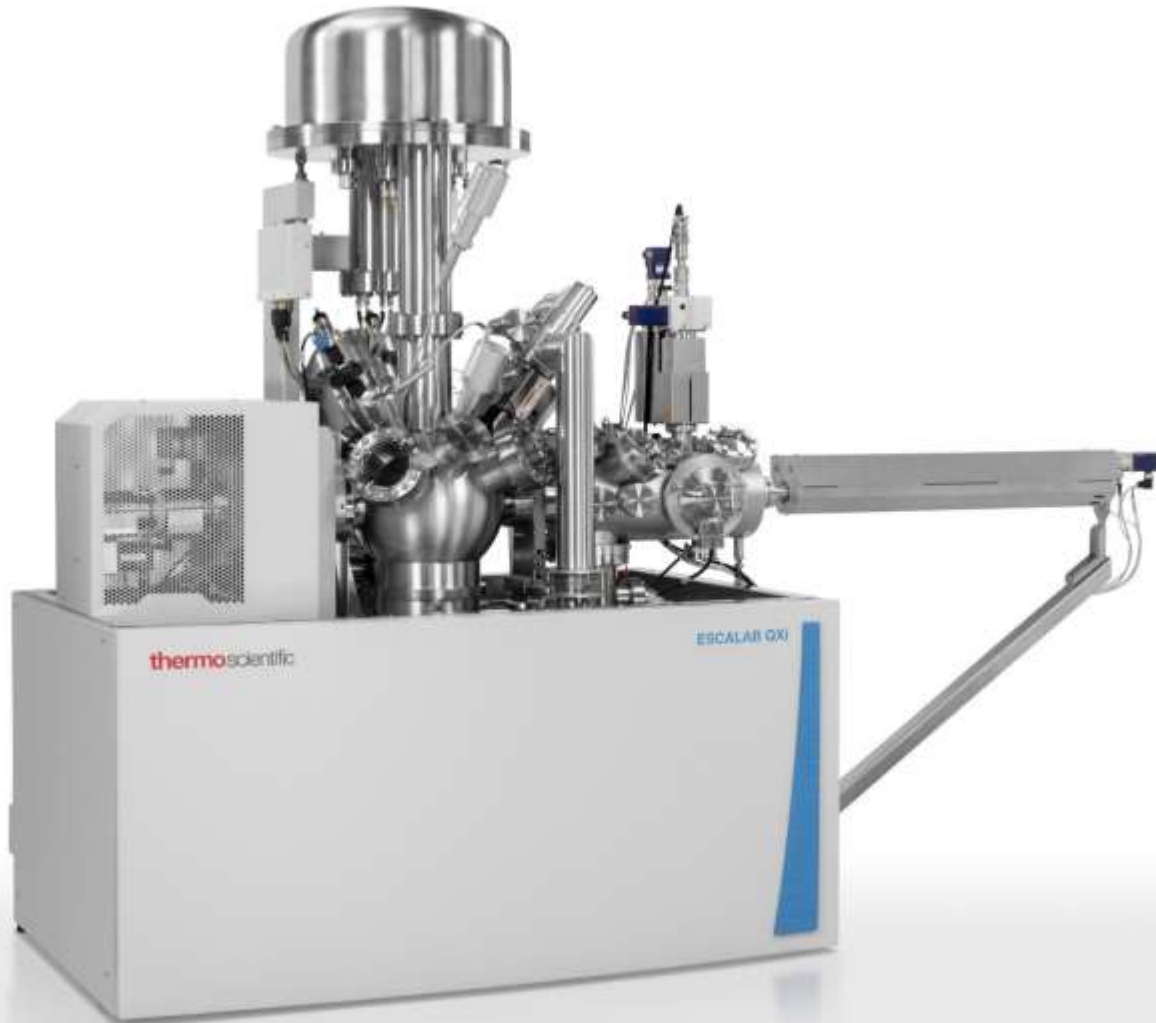


Překryv Ramanových spekter krystalů CaCO<sub>3</sub>.

# Thermo Scientific ESCALAB QXi XPS Microprobe



# ESCALAB QXi – přehled vlastností



- Spektroskopie s exelentní citlivostí a energiovým rozlišením
- Kvantitativní XPS imaging s rozlišením 1  $\mu\text{m}$
- Imaging v reálném čase díky duálnímu detektoru
- Mikrofokusovaný monochromátor pro rychlou analýzu z malých ploch
- Volitelná automatická výměna vzorků
- ISS standard v základním systému
- REELS standard v základním systému
- Přípravná komora v základním systému
- Volitelné AES a UPS
- Zákaznické konfigurace, specificky k zákaznickým aplikacím

**Děkuji za pozornost**

[JANDERKA@PRAGOLAB.CZ](mailto:JANDERKA@PRAGOLAB.CZ)

**NEXSA**  
*Surface Analysis*

Analyse with confidence