

Aplikace XPS/ESCA spektrometrie

pragolab



Pavel Janderka
Pragolab s.r.o. – Bio-Logic
Phone: +420 731 61 330
Mail: janderka@pragolab.cz
Web: www.pragolab.cz



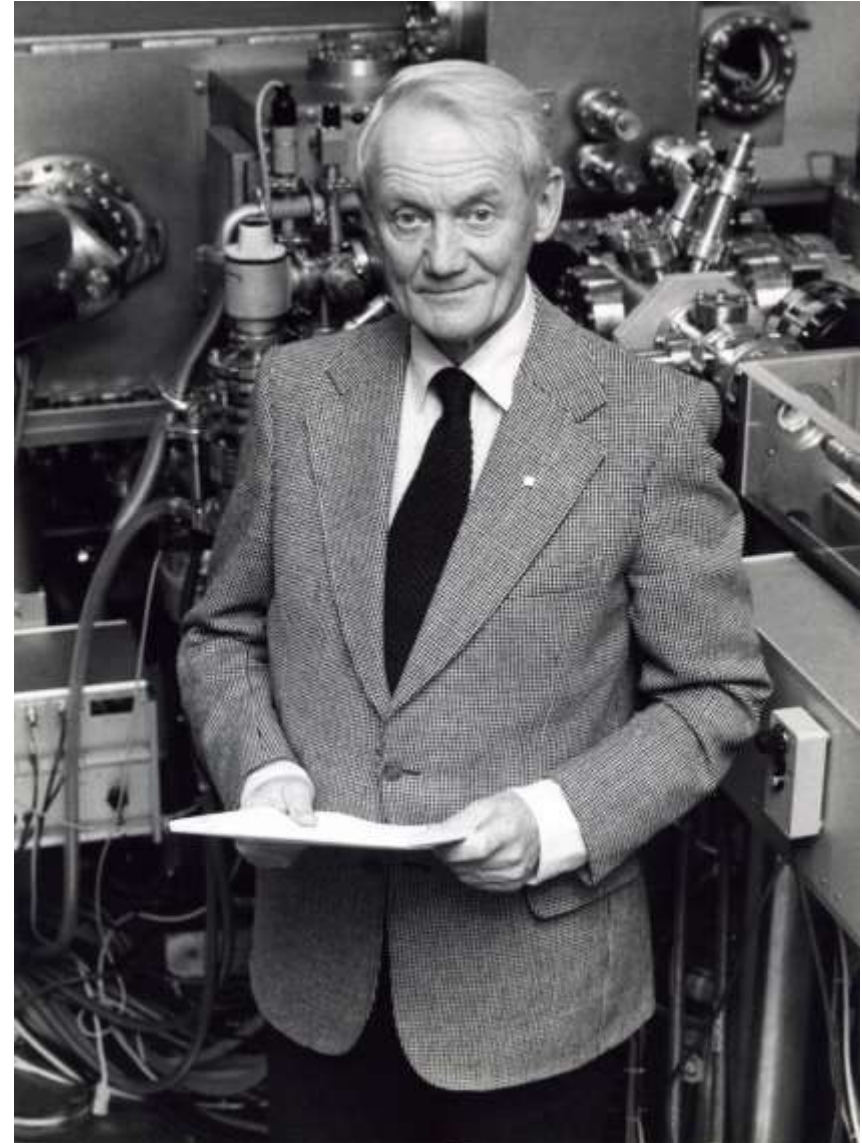
X-ray Photoelectron Spectroscopy – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

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.

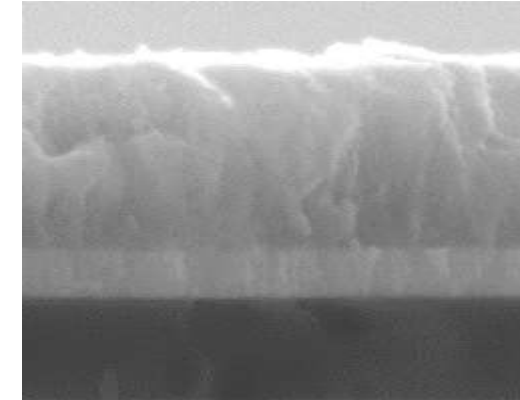
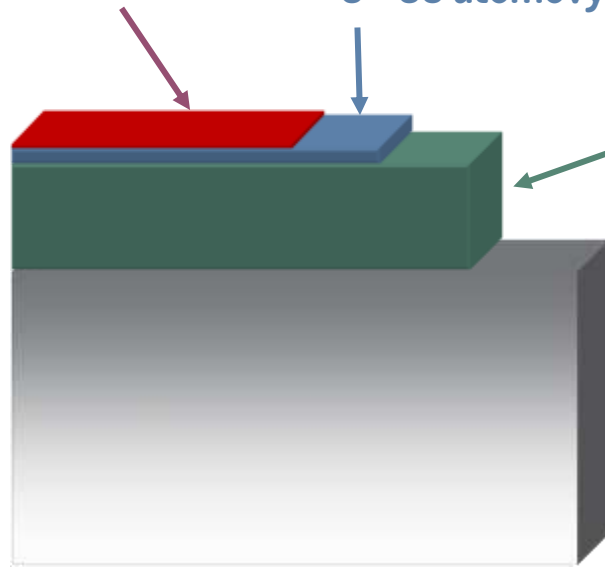
Co míníme pojmem „povrch“?

Povrch (cca 1 nm)
3 atomové vrstvy

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

Tenký film (10 nm až 1 μm)
30 - 300 atomových vrstev

„Bulk“



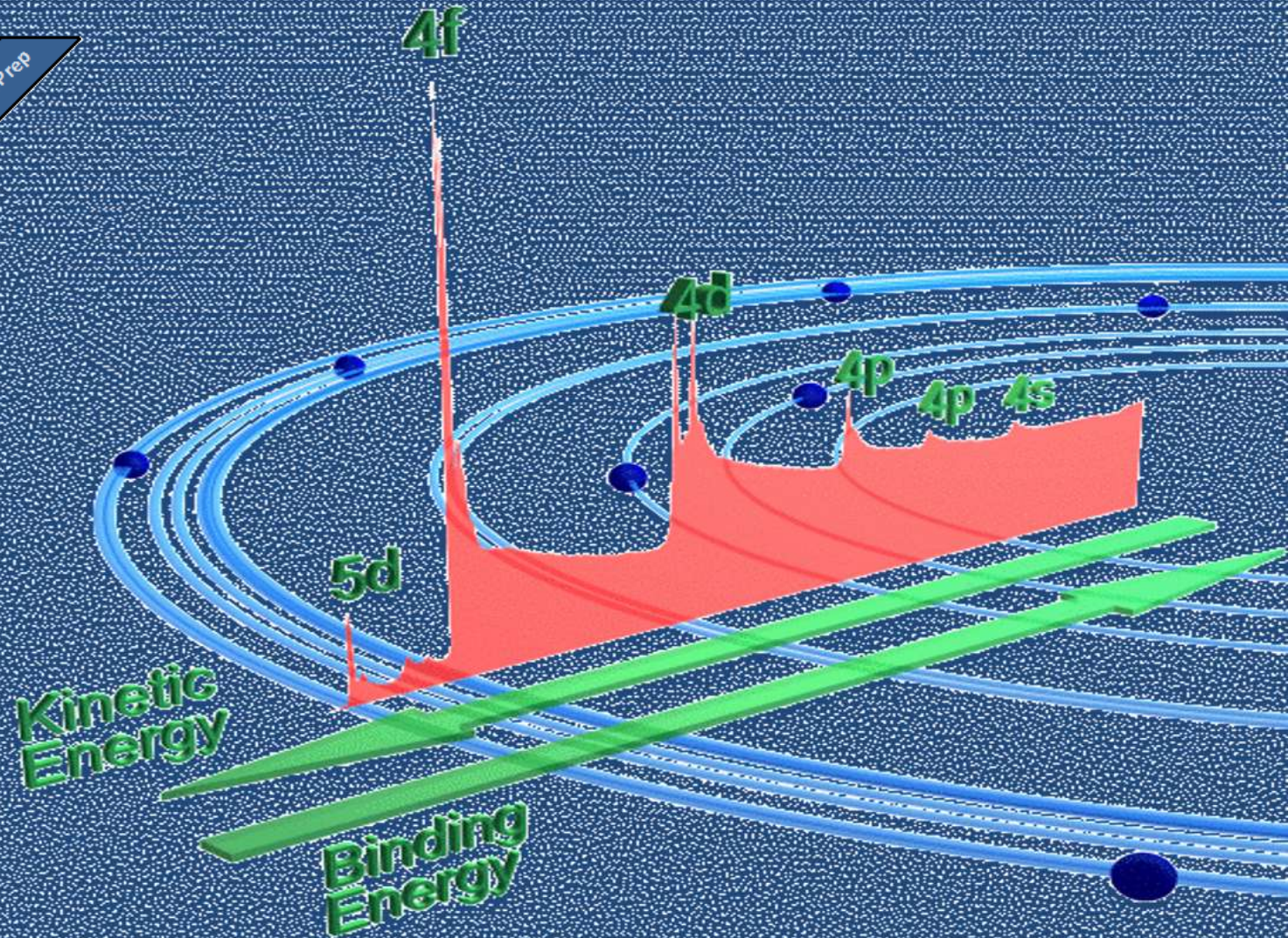
Pozn.: pouze zjednodušený pohled

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

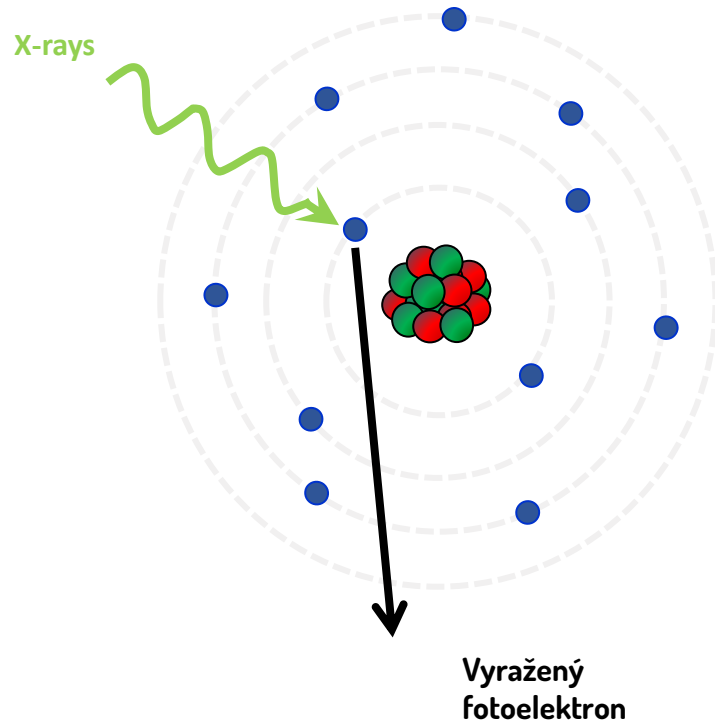
XPS v porovnání s jinými metodami

	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.

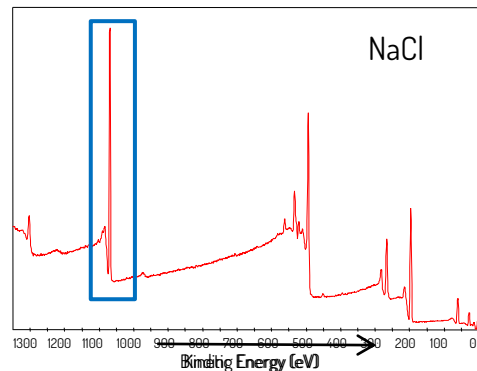


Základy XPS



- 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“

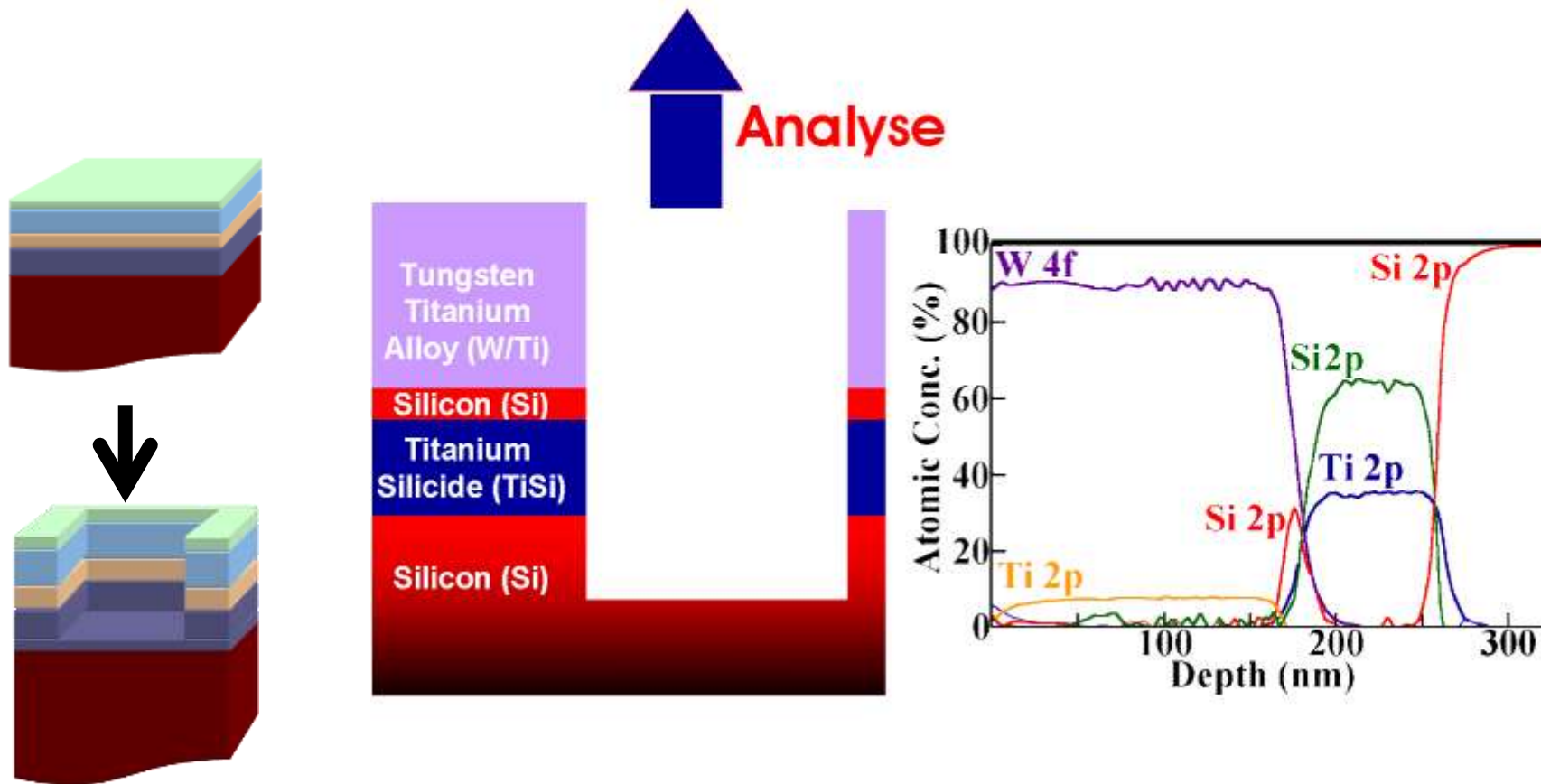
Co XPS nabízí?

- 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 - odprašování

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

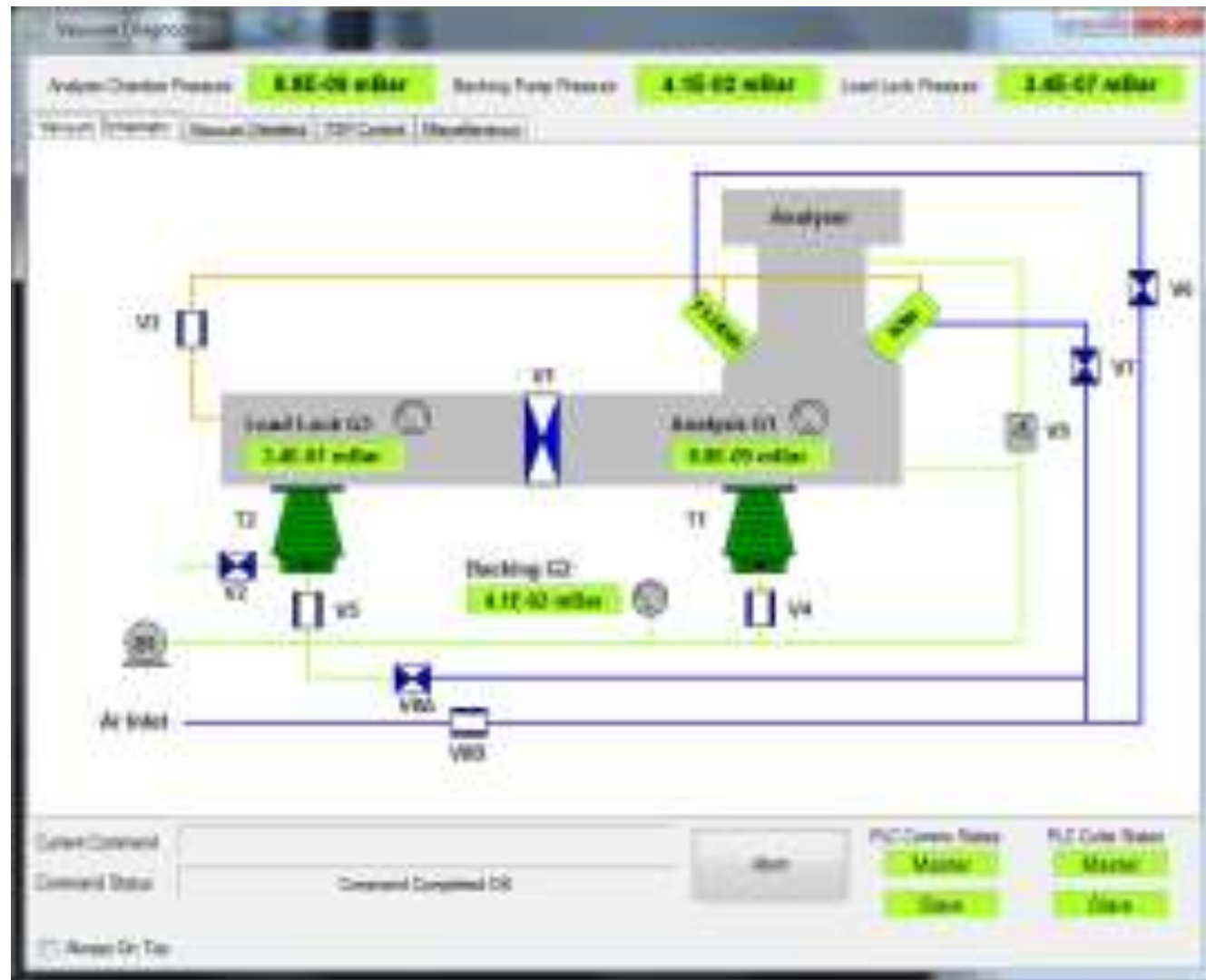
- Typicky Al Ka záření
- Monochromatizace pomocí křemenného krystalu

- Zdroj nízkoenergetických elektronů

- Analýza elektricky nevodivých vzorků

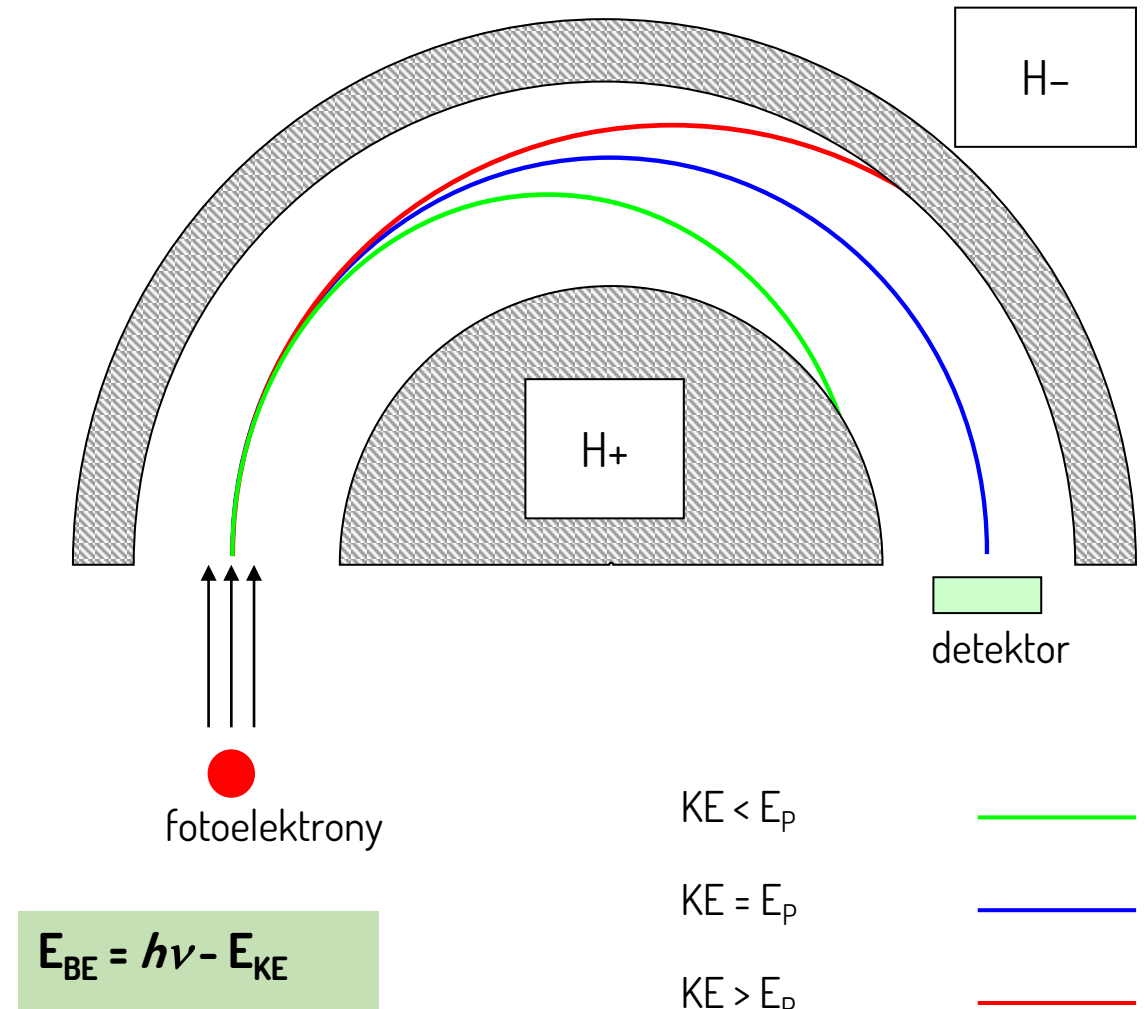
- Iontové dělo

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



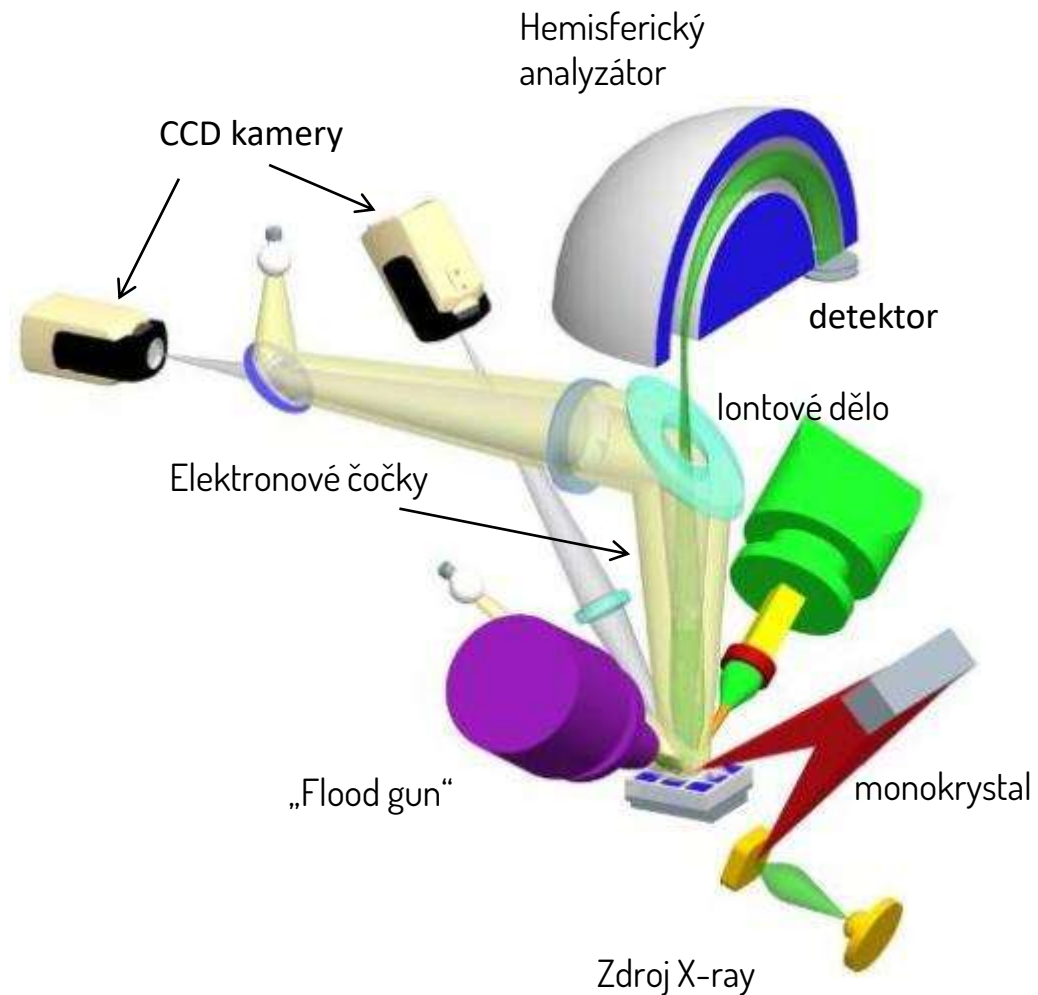
XPS instrumentace

- 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 (Instrument Control):** Contains various control buttons and settings for the XRF instrument, including 'XRF', 'Beam', and 'Vacuum Details'. It also shows 'Native Coordinates' and 'Save Video Image' options.
- Top Panel (Analysis and Control):** Features a menu bar with options like 'Analysis', 'Process and Control', 'Modify', 'Profile', 'Arithmetic', 'Image', 'Utilities', and 'Angle Resolved XPS'. Below the menu is a toolbar with icons for various analysis functions.
- Central Panel (Live View):** Displays a real-time video feed of the sample being analyzed, with a red crosshair indicating the current analysis point. The sample is a circular disc.
- Right Panel (Data and Graphs):** Contains a 'Processing View #3' window showing a table of peak data and several graphs. The table lists peaks for Fe, La, O, and Ca. The graphs show 'Counts/s' versus 'Binding Energy (eV)' for different elements.

Four red callout boxes with white text highlight specific features:

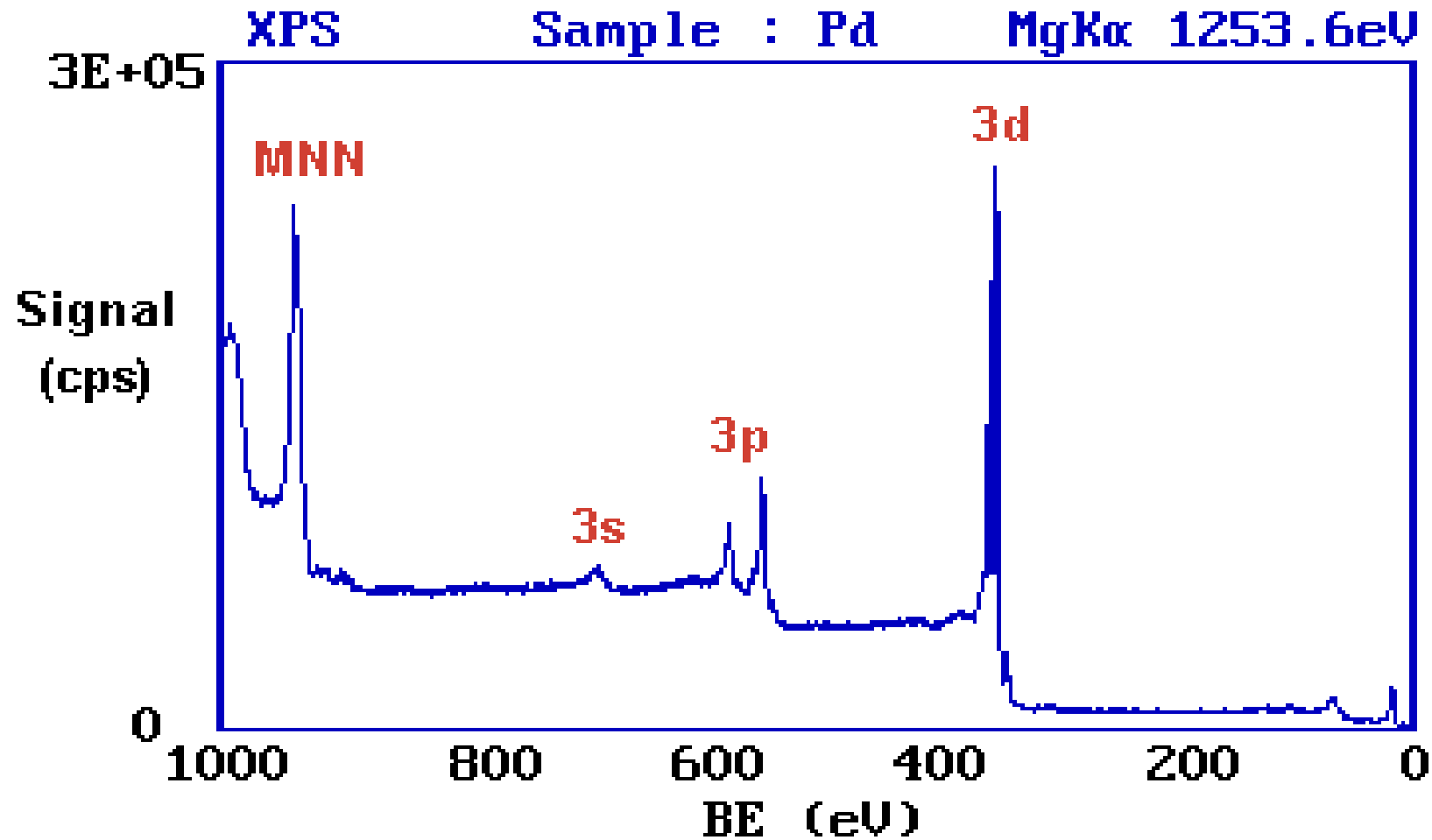
- Panely všech kontrolních nástrojů** (Panels of all control tools) - points to the top toolbar.
- Tabulkové mřížky** (Table grids) - points to the peak data table.
- Živý pohled na vzorek** (Live view of the sample) - points to the central video feed.
- Řízení oken s procesy a grafy** (Window control with processes and graphs) - points to the right panel containing graphs.

Peak Data Table:

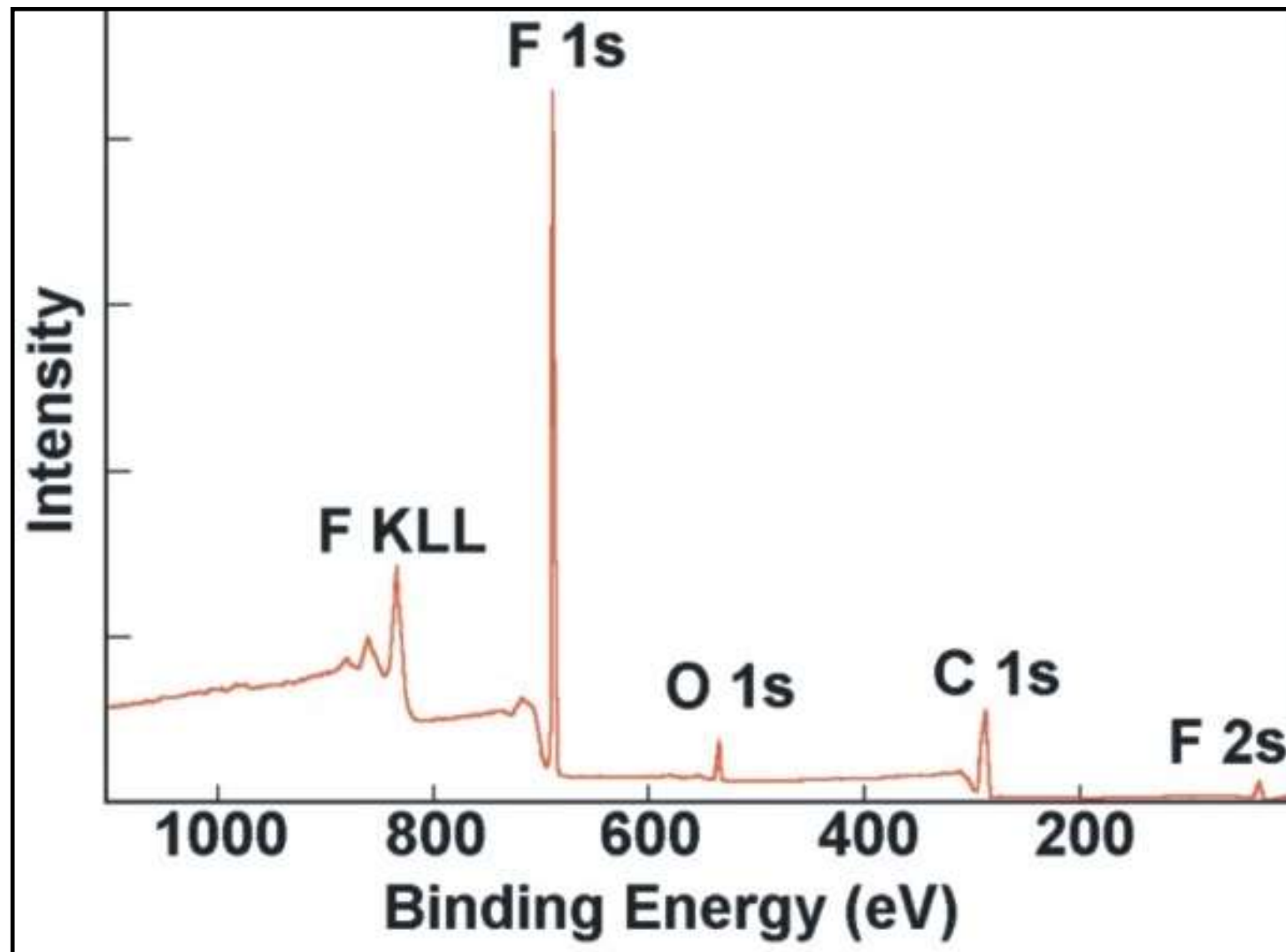
Element	Peak #	FWHM (eV)	Background	Q	At. %
Fe	1	1.23	Smart	✓	18.91
La	2	7.21	Smart	✓	13.22
O	3	4.81	Smart	✓	47.62
Ca	4	3.01	Smart	✓	20.25

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.

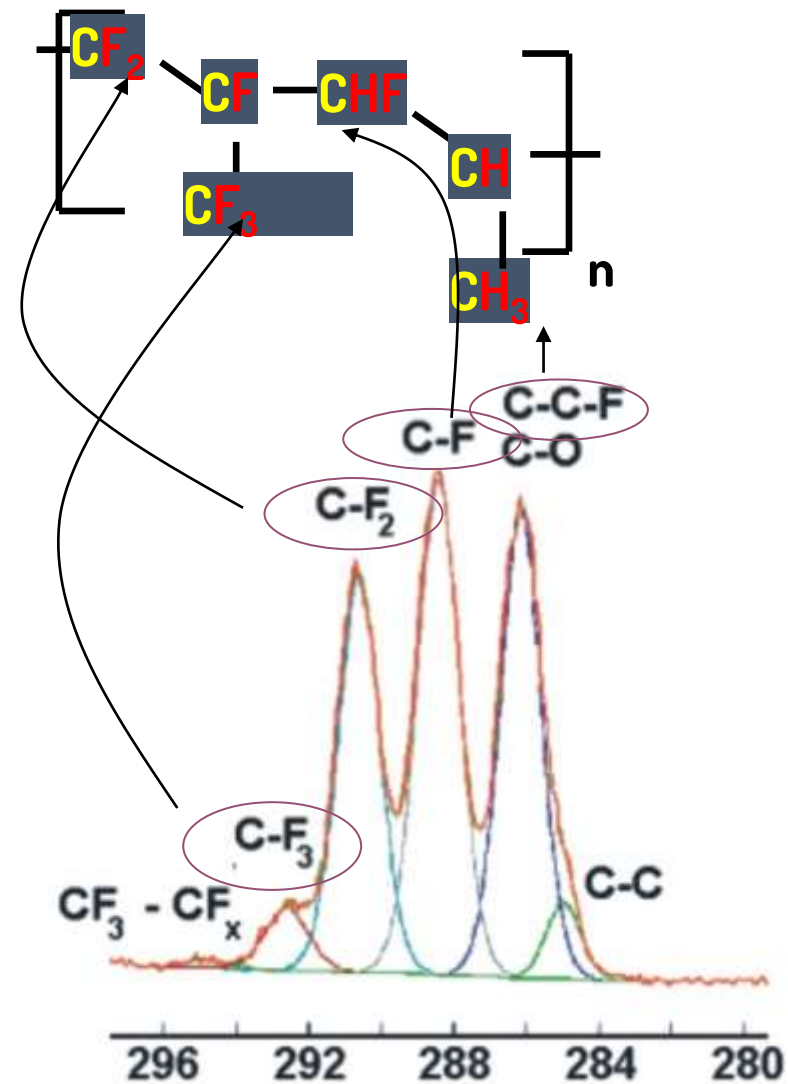
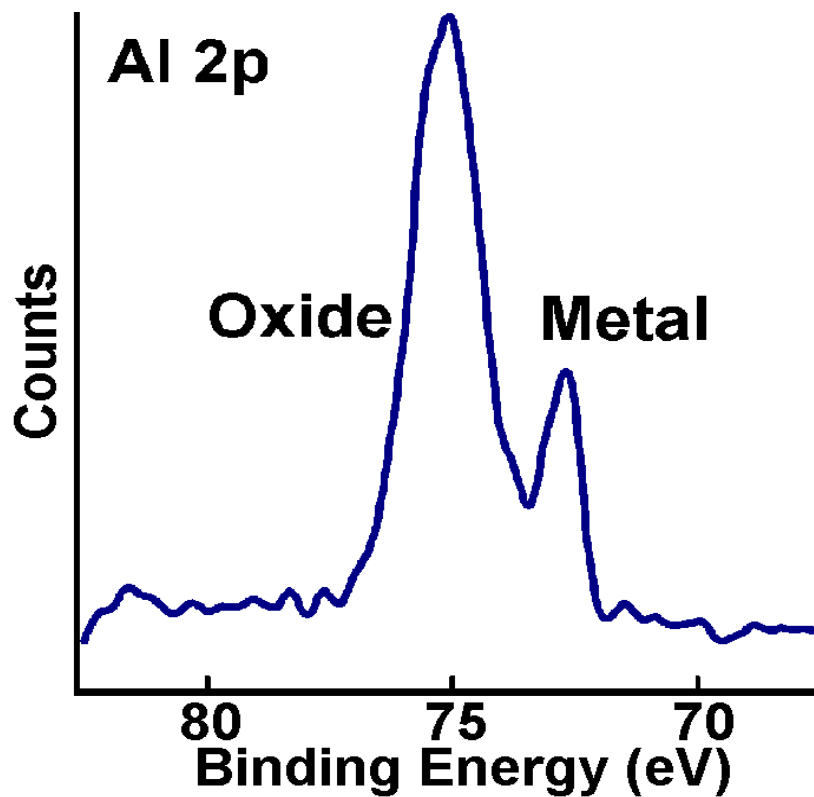


Přehledové XPS spektrum fluorovaného polypropylenu



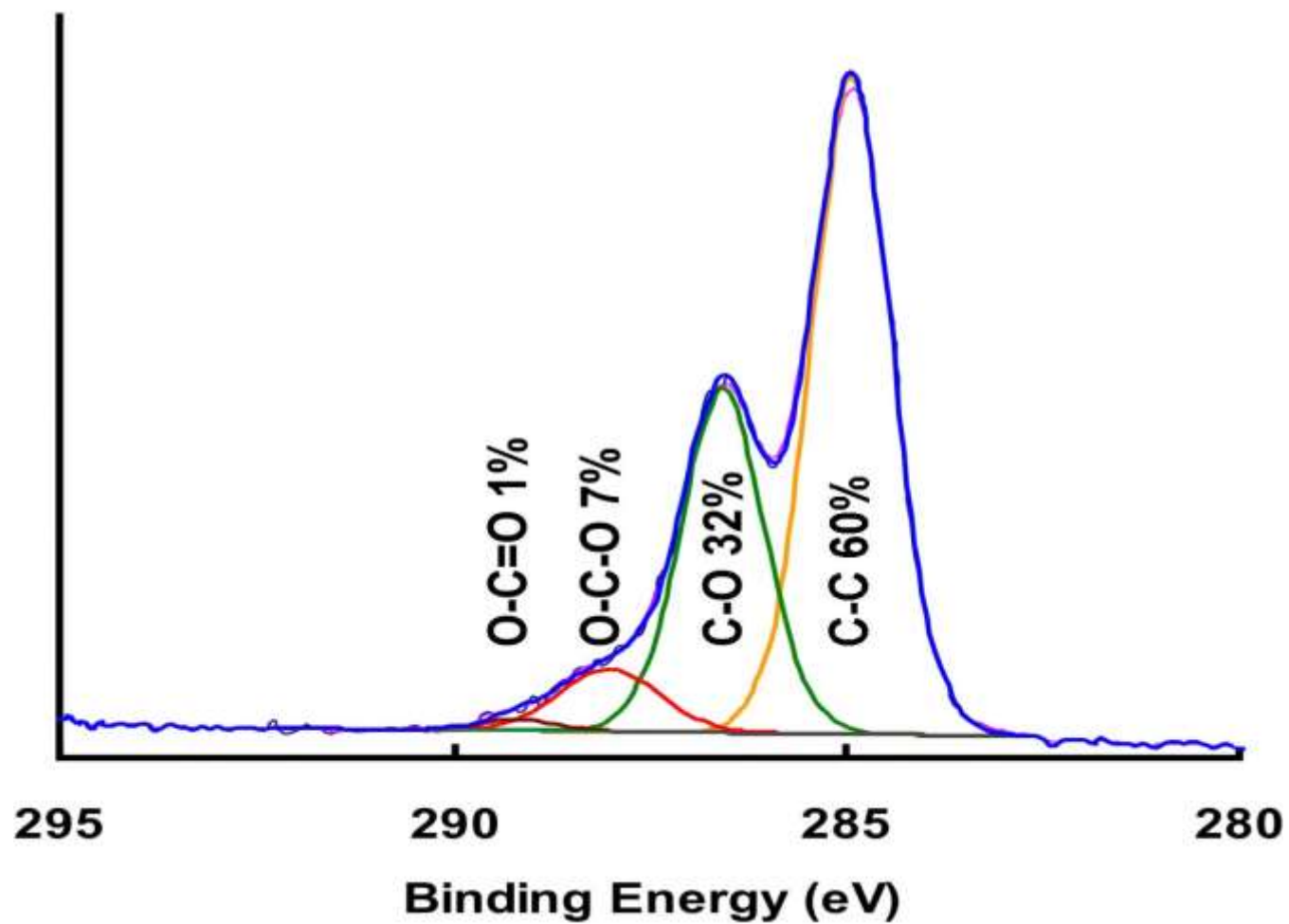
Chemický stav prvků

Prvek a jeho oxid



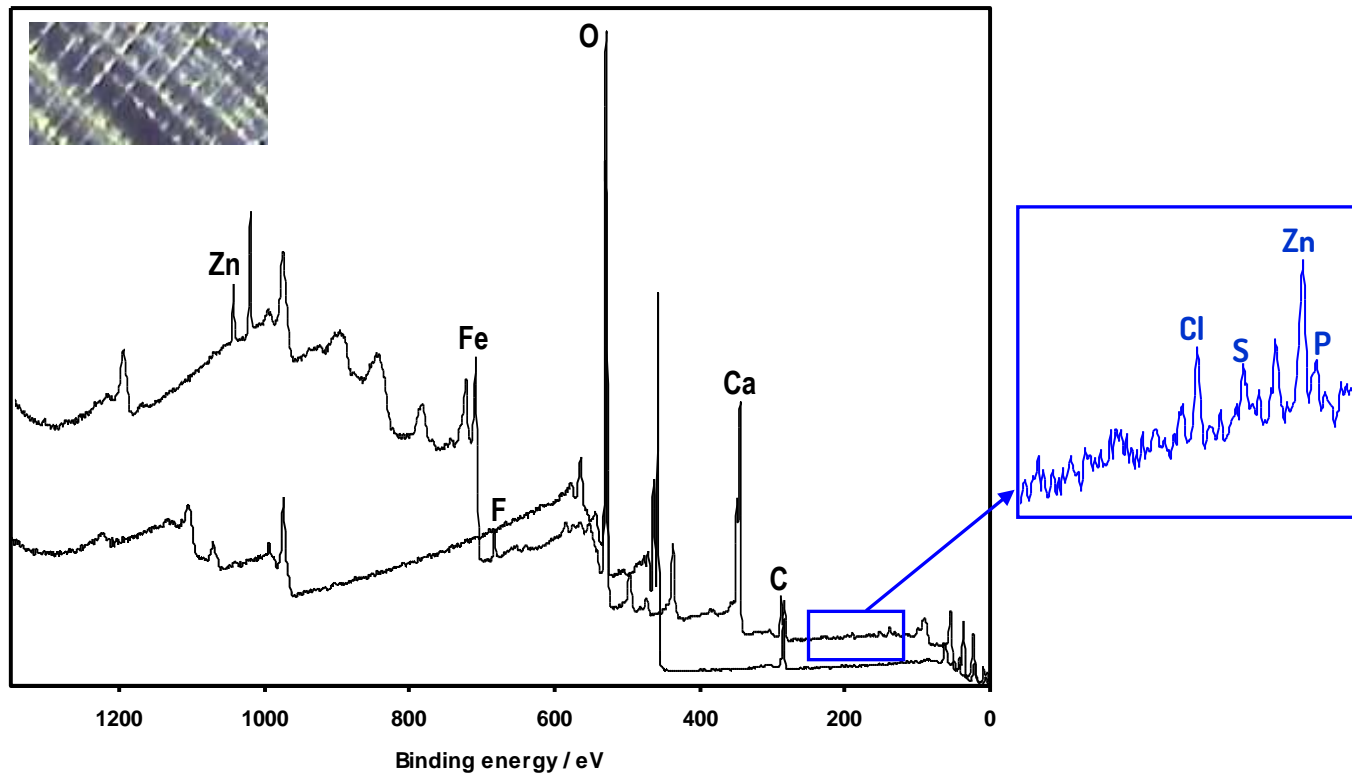
Podrobný sken uhlíkového píku

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



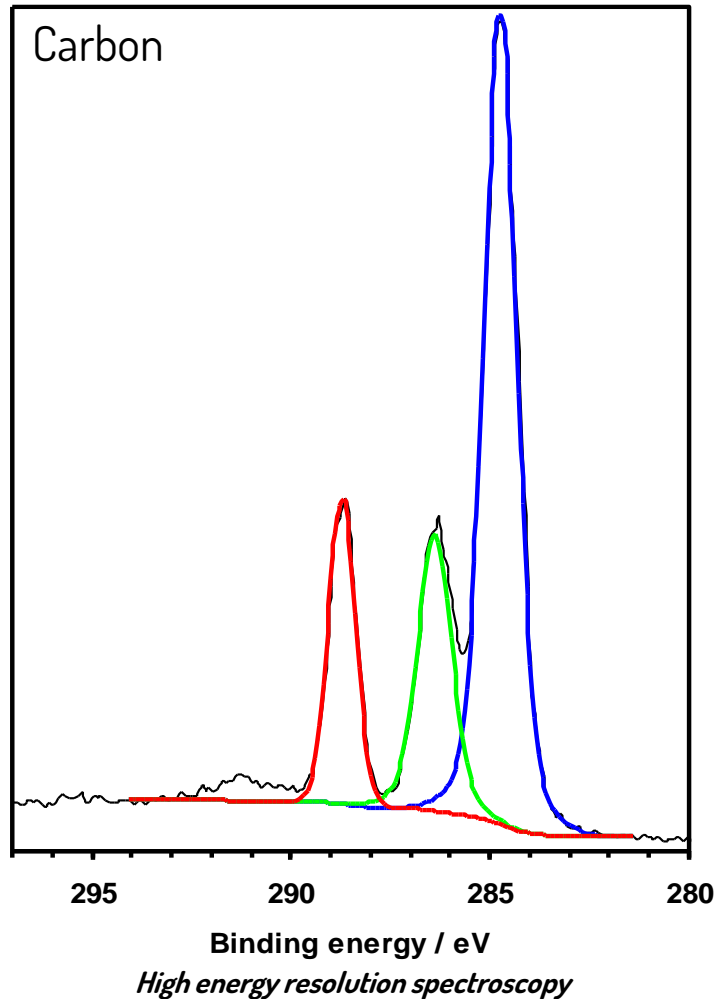
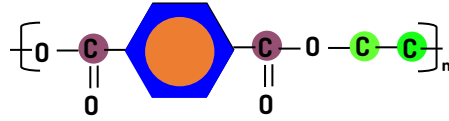
Elemental identification of tribology sample

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



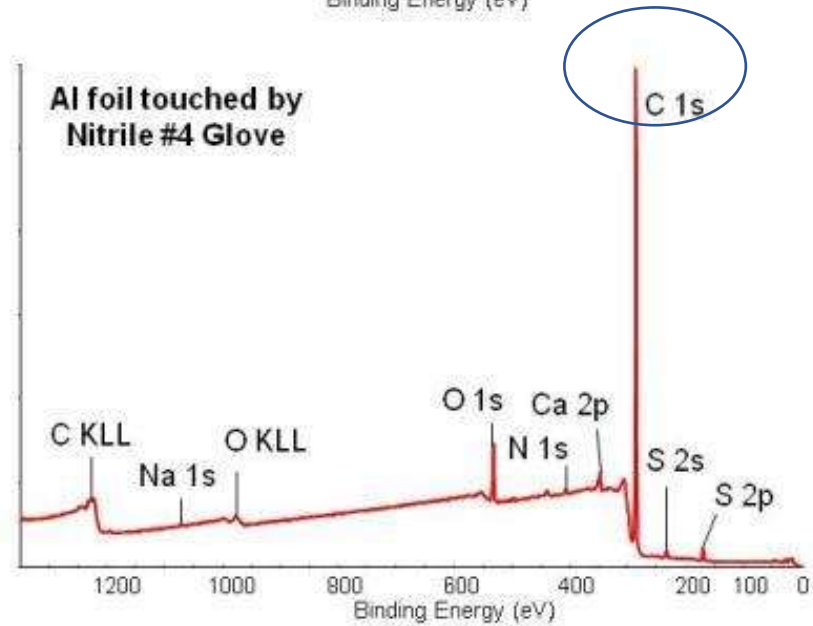
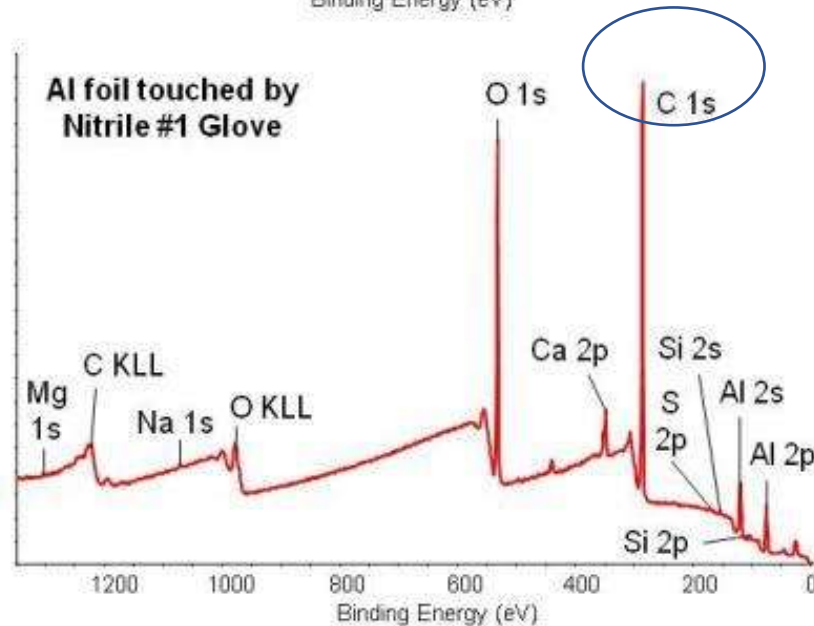
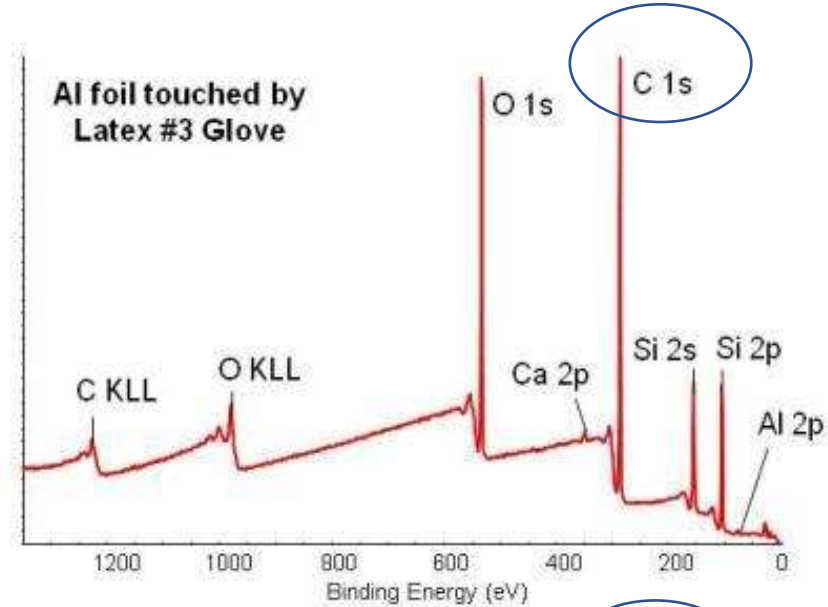
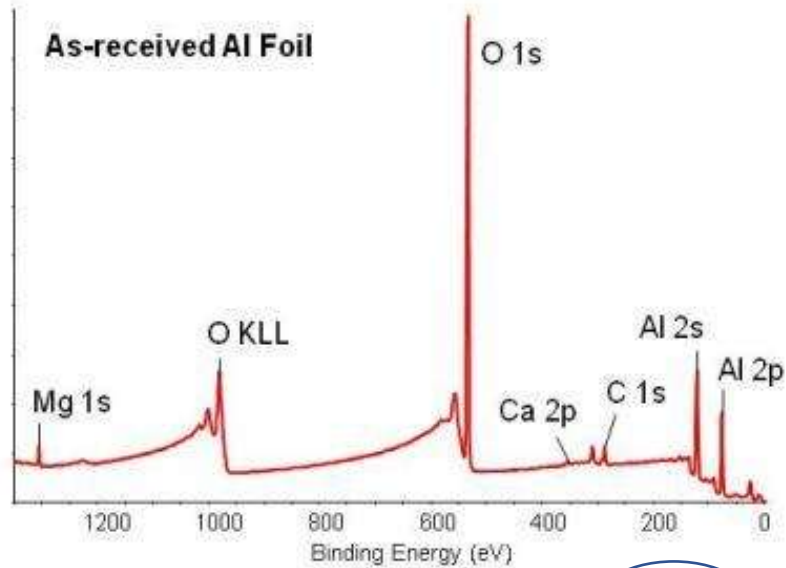
Povrchová analýza plastu - PET

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



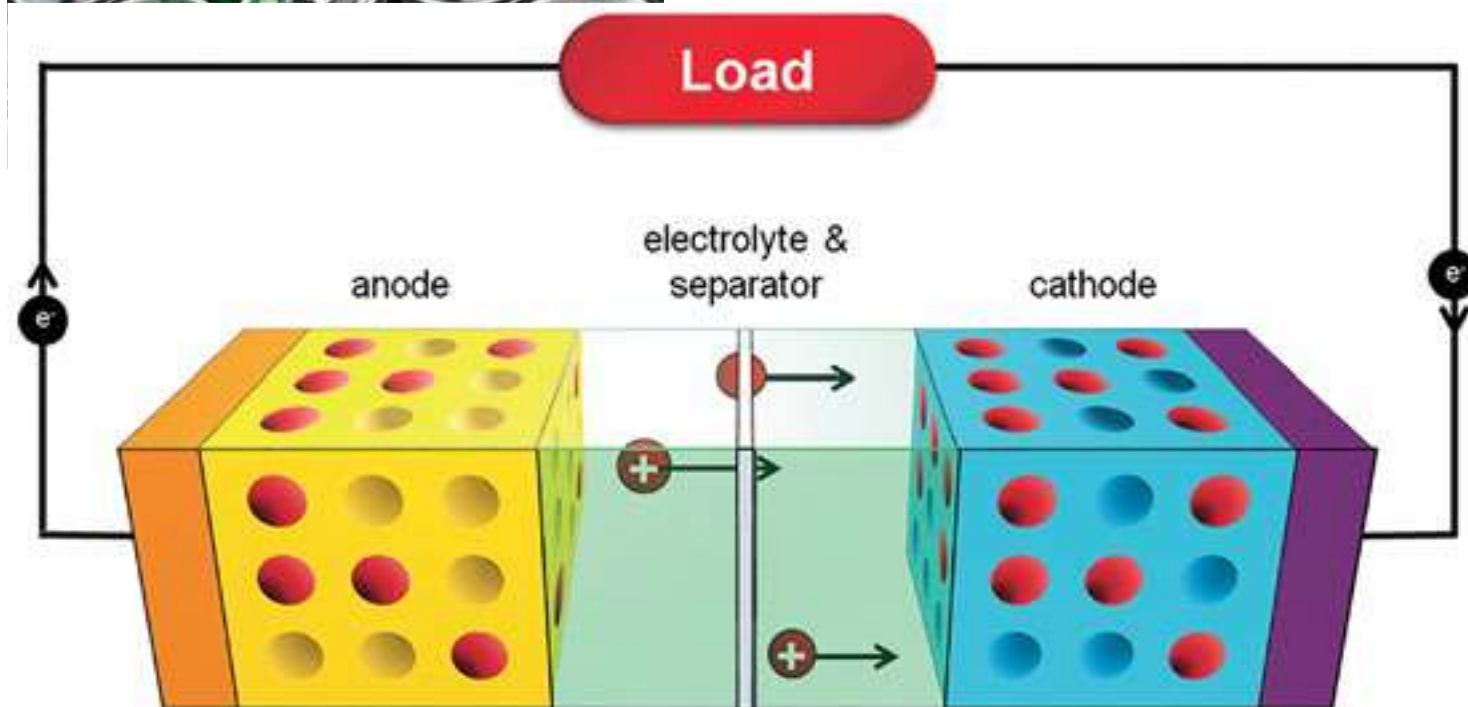
Chemická, prvková a strukturální analýza materiálů pro elektrochemické články



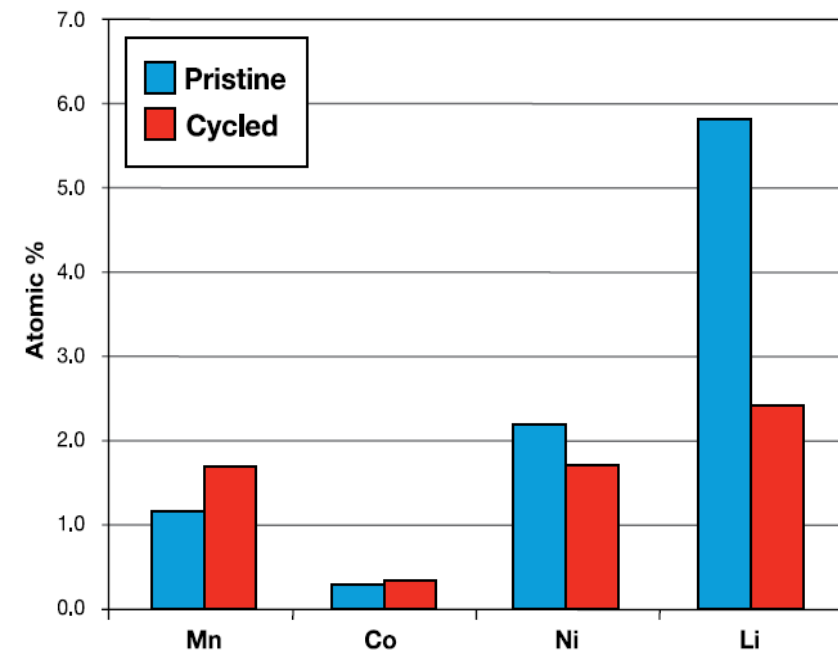
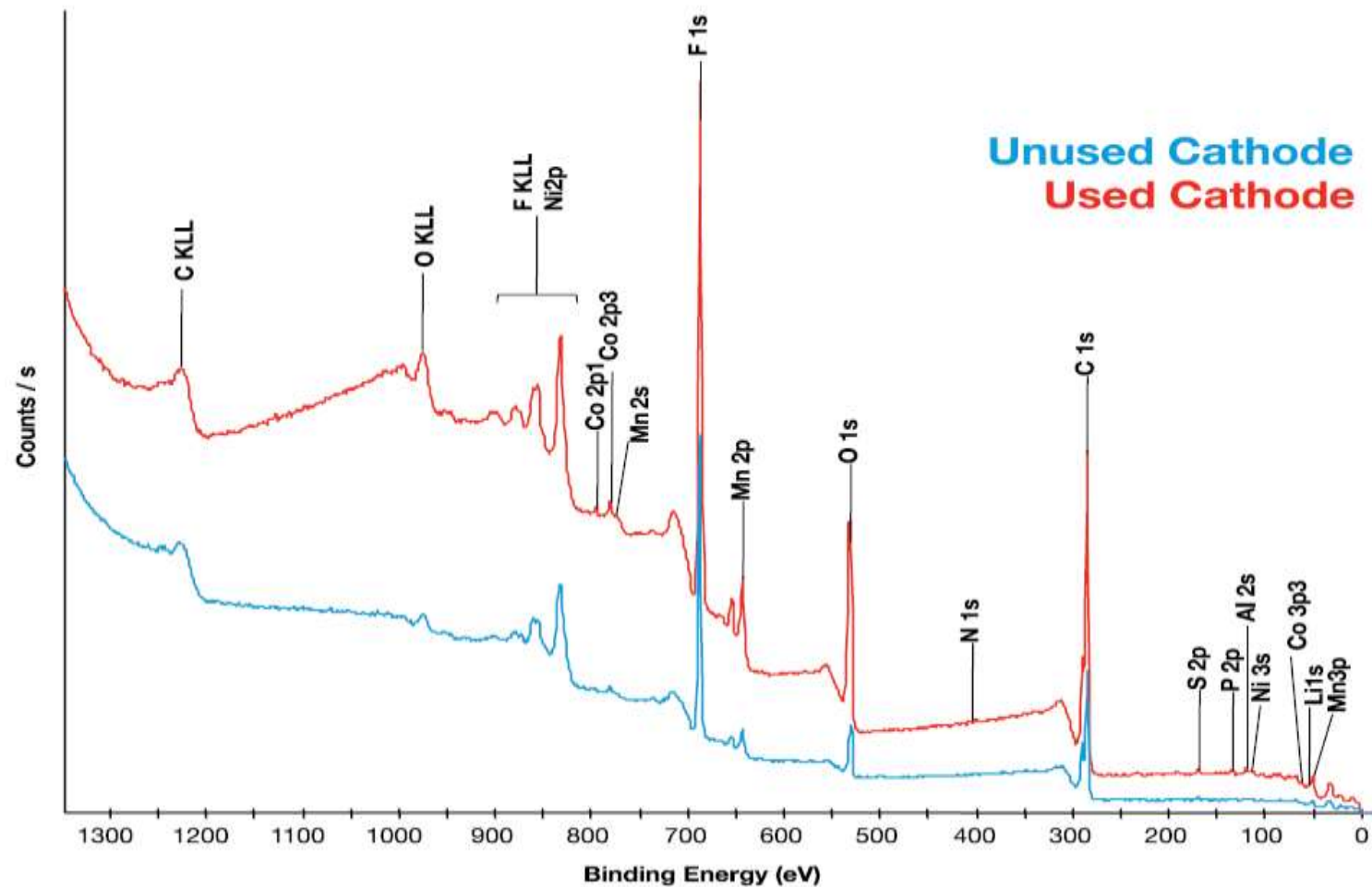
Lithiové články

K: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , 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

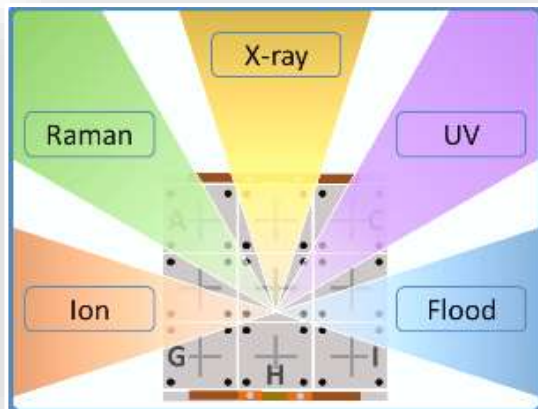
- „Fast parallel imaging“ XPS
- <math><5 \mu\text{m}</math> retrospektivní XPS
- Vysoké rozlišení
- ISS, REELS jako standard
- Maximální citlivost
- Auger Electron Spectroscopy
- **Mikroanalýza – EDS**
- **Uživatelské konfigurace**



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

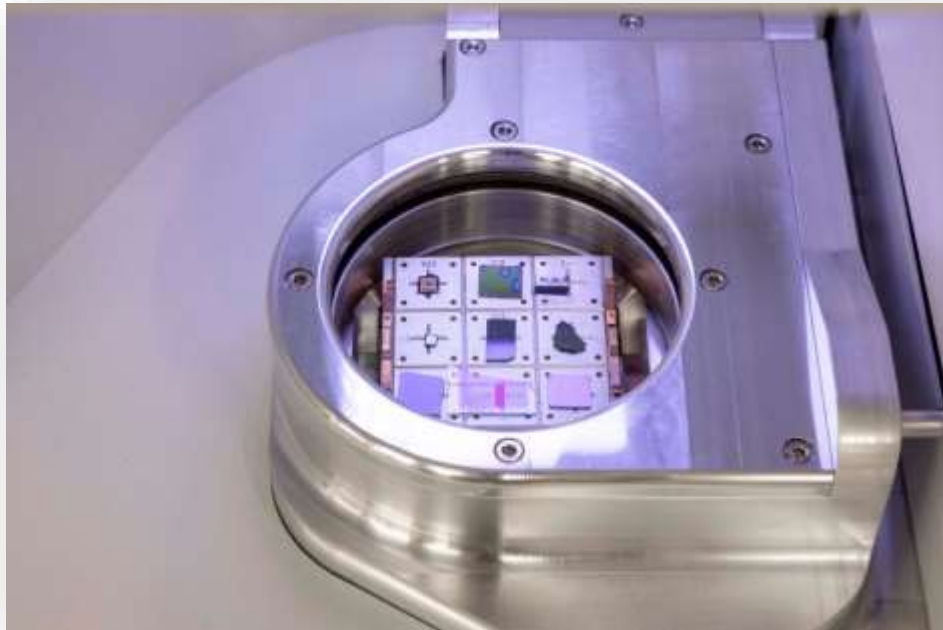
REELS



*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**



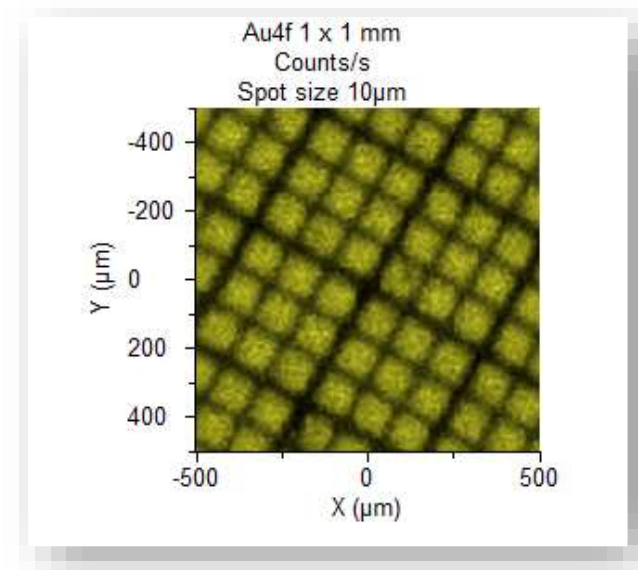
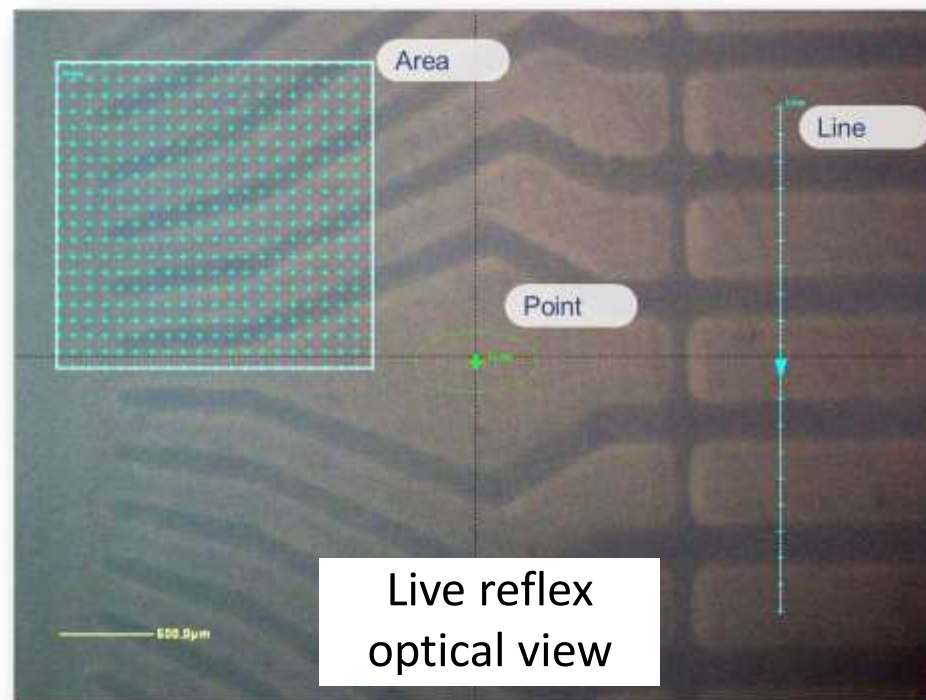
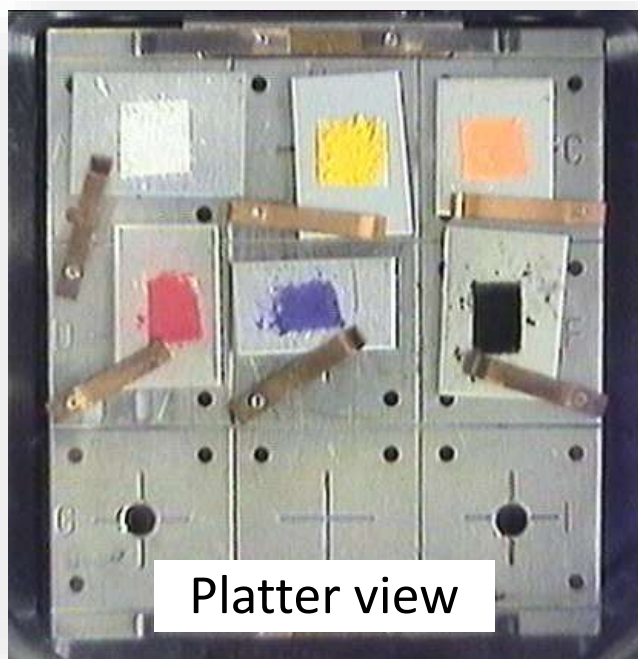
Vložení nosiče
vzorků

**Automatické
odčerpání a
transfer**



The Nexsa G2 workflow

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



SnapMap

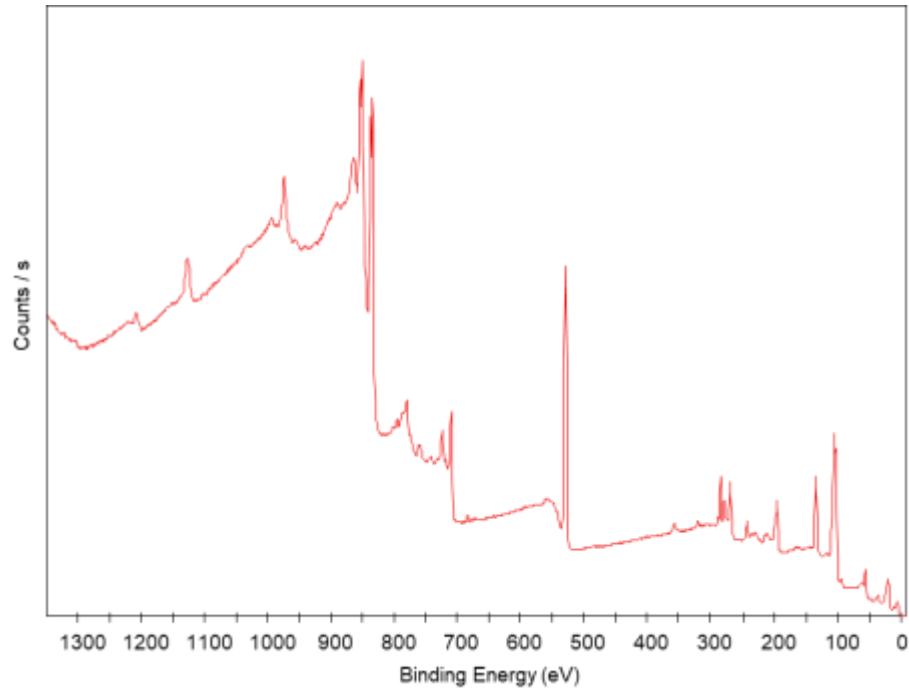
Vložení nosiče
vzorků

Automatické
odčerpání a
transfer

Nastavení
metody a
definování
analýzy

The Nexsa G2 workflow

- Ultimativní povrchová analýza – snadná a rychlá



Vložení nosiče
vzorků

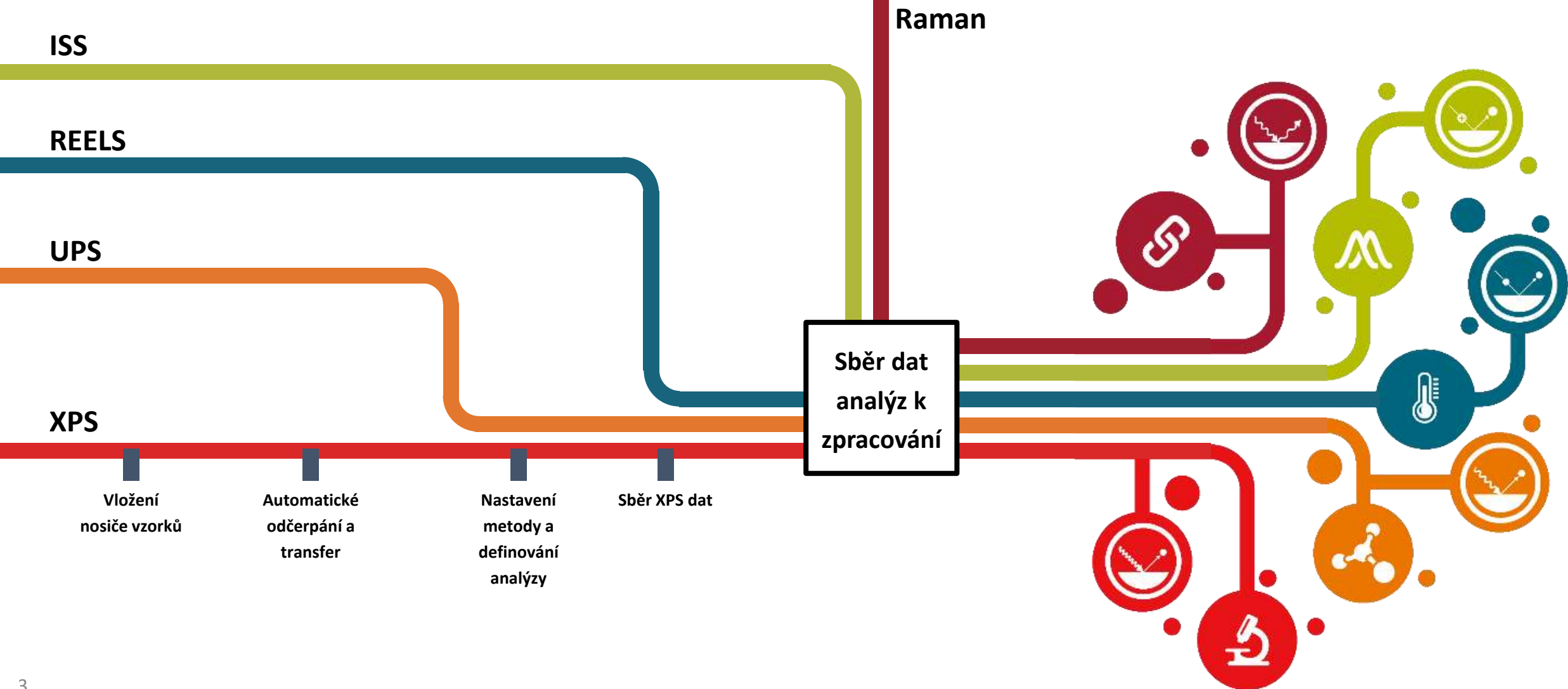
Automatické
odčerpání a
transfer

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

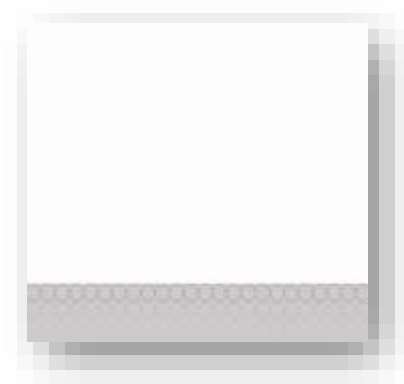
UPS

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

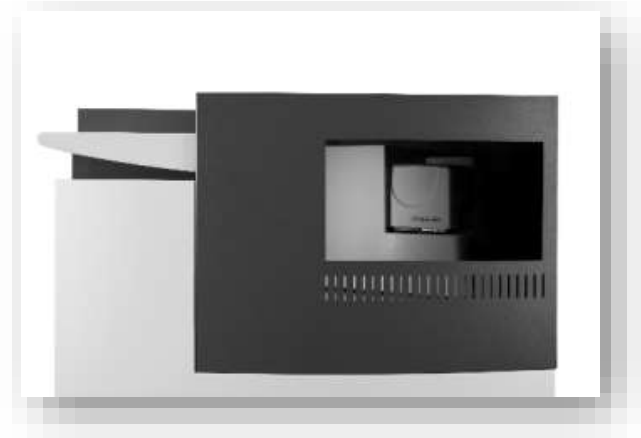
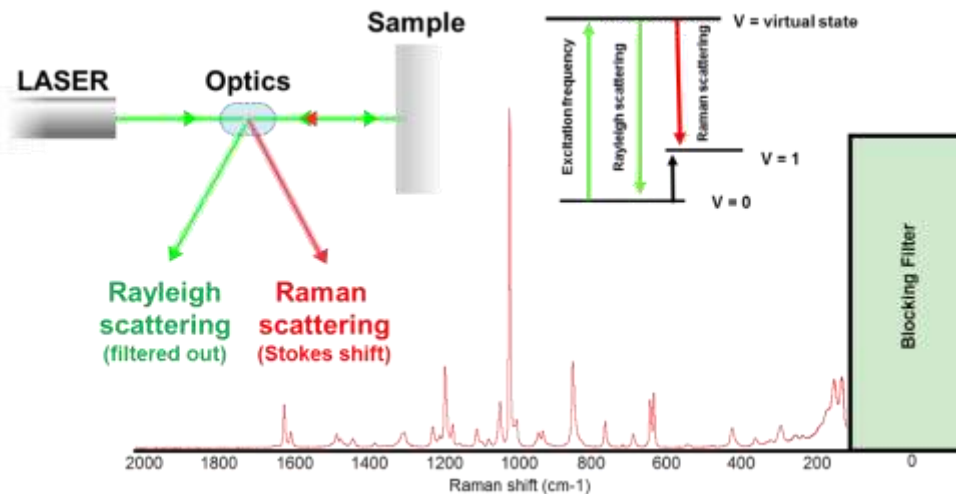
ISS

REELS

Raman

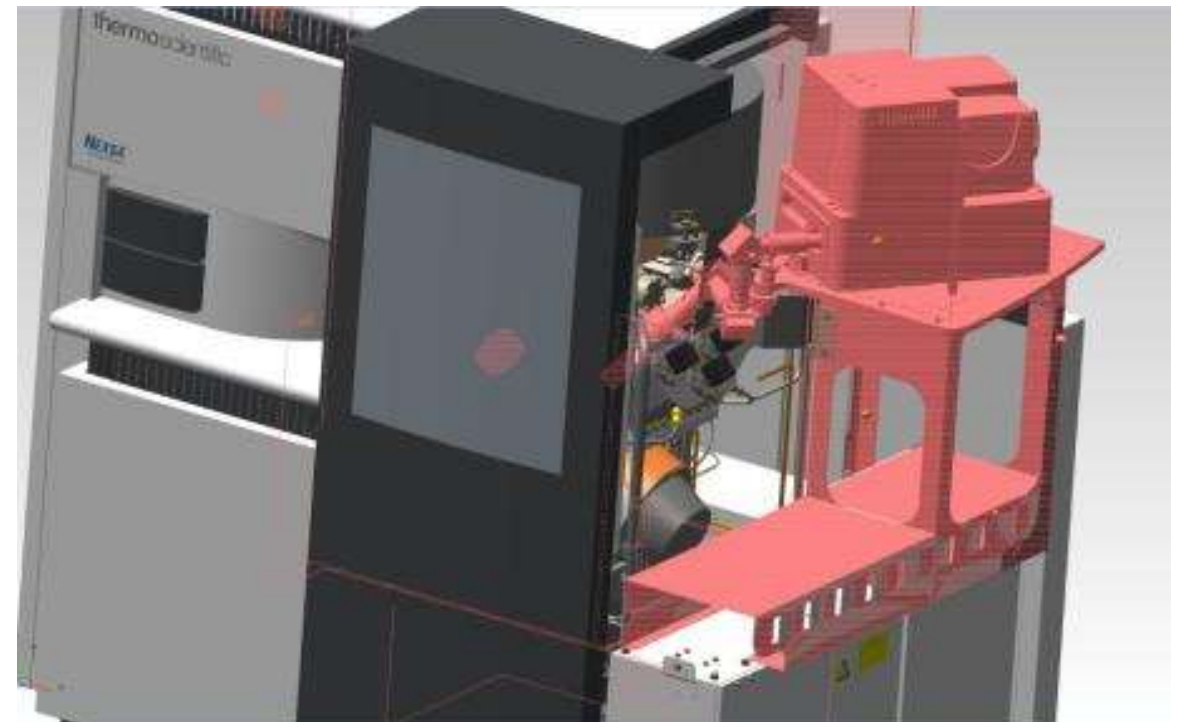
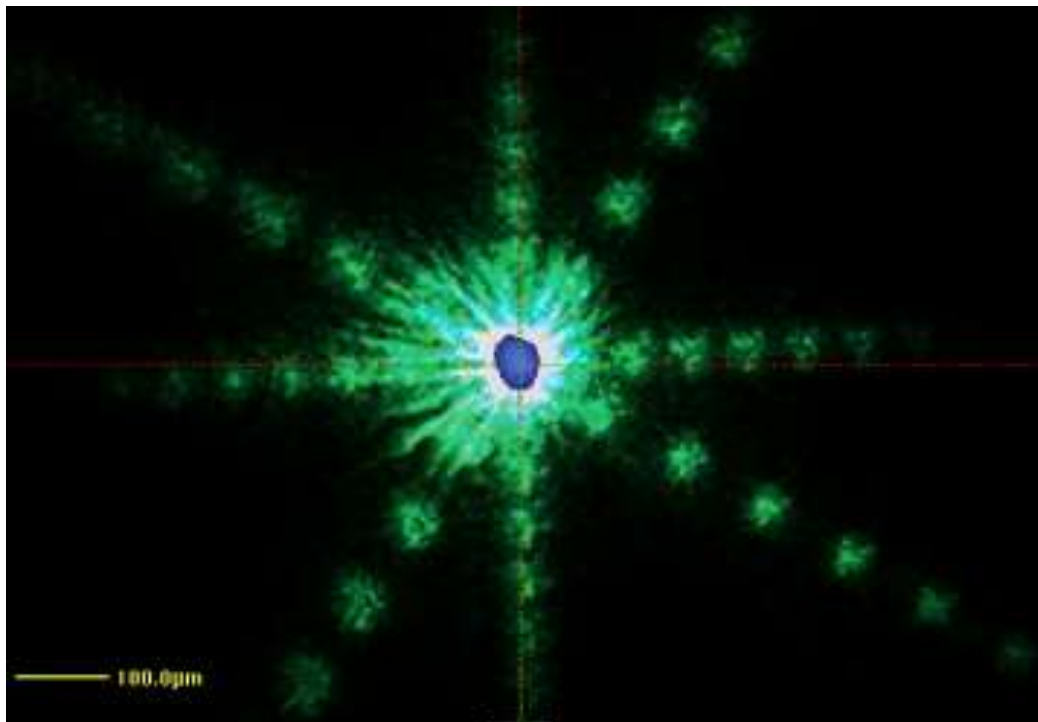
Avantage

- **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

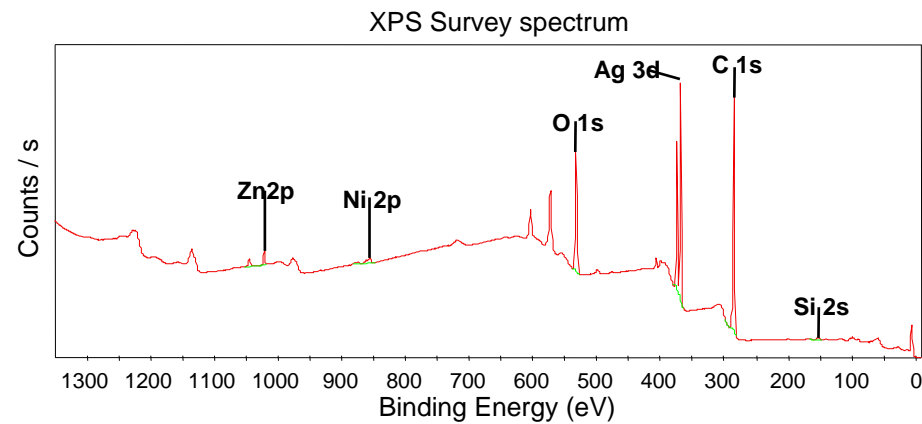
UPS

ISS

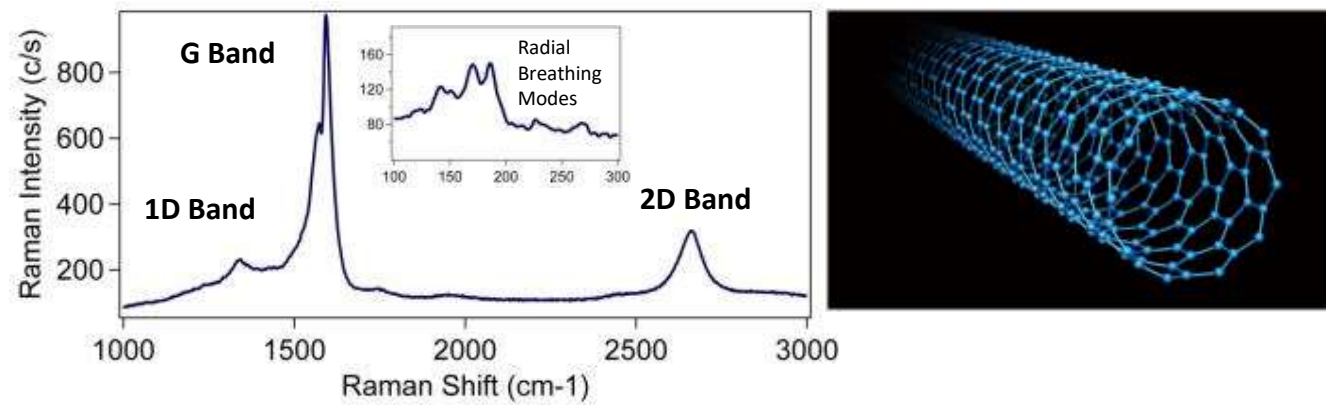
REELS

Raman

Avantage



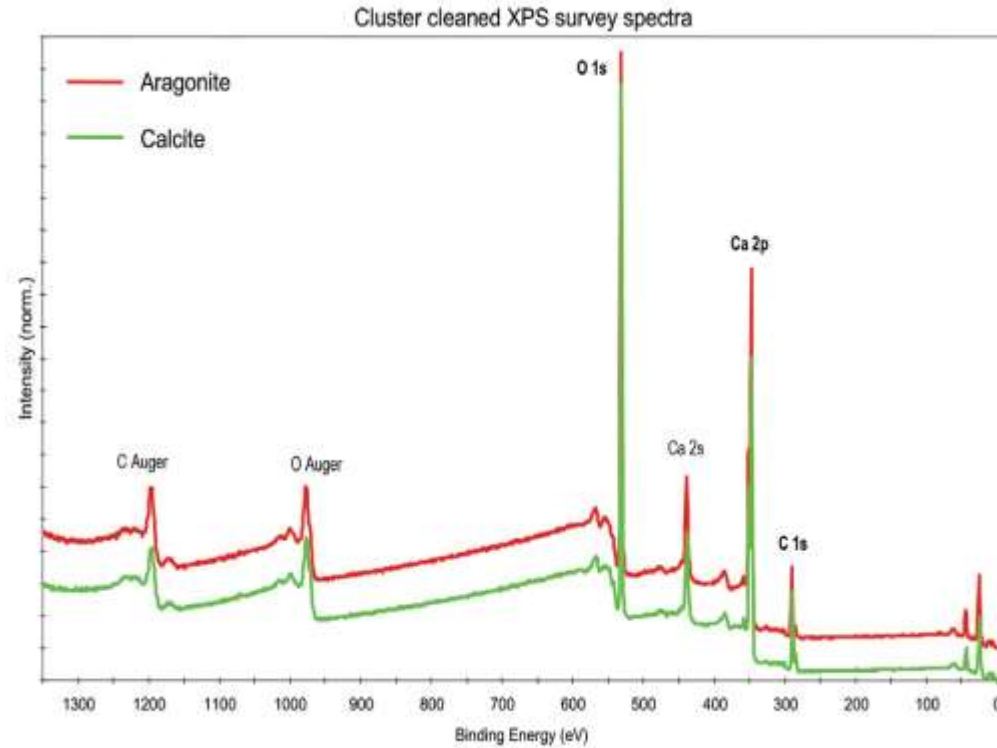
Name	Atomic %
C	76.0
O	16.8
Ag	4.9
Si	1.3
Zn	0.5
Ni	0.4



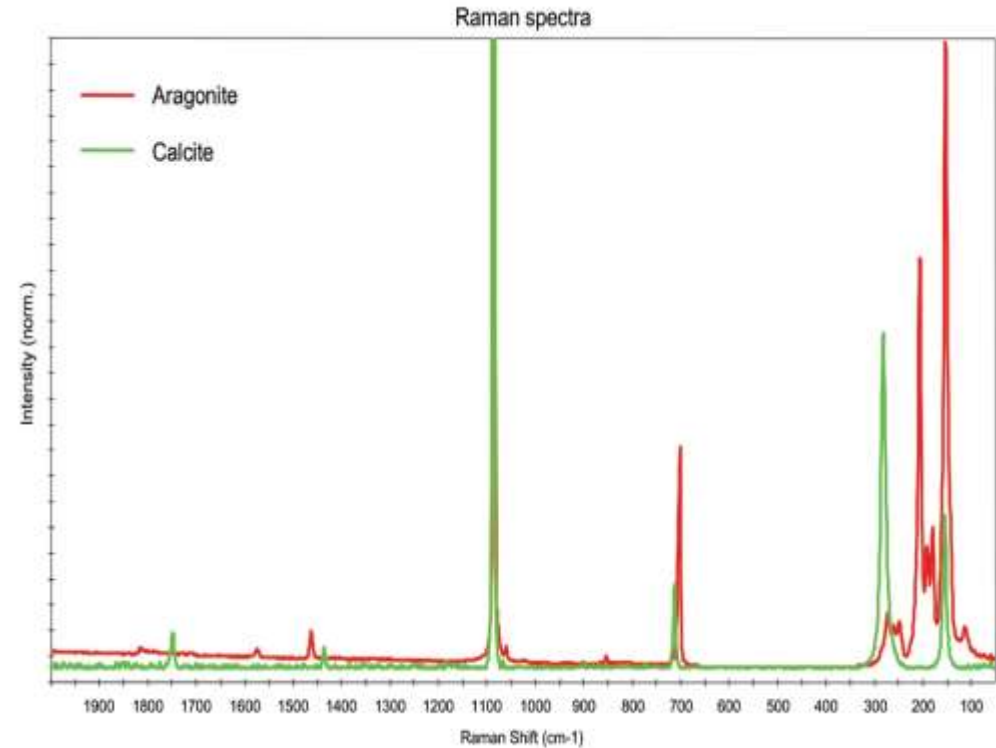
[Thermo Scientific XPS: What is XPS \(xpsimplified.com\)](http://xpsimplified.com)

Koincidentní Ramanova sp. & XPS

Analýza minerálů



XPS spektrální překryv dvou forem minerálu

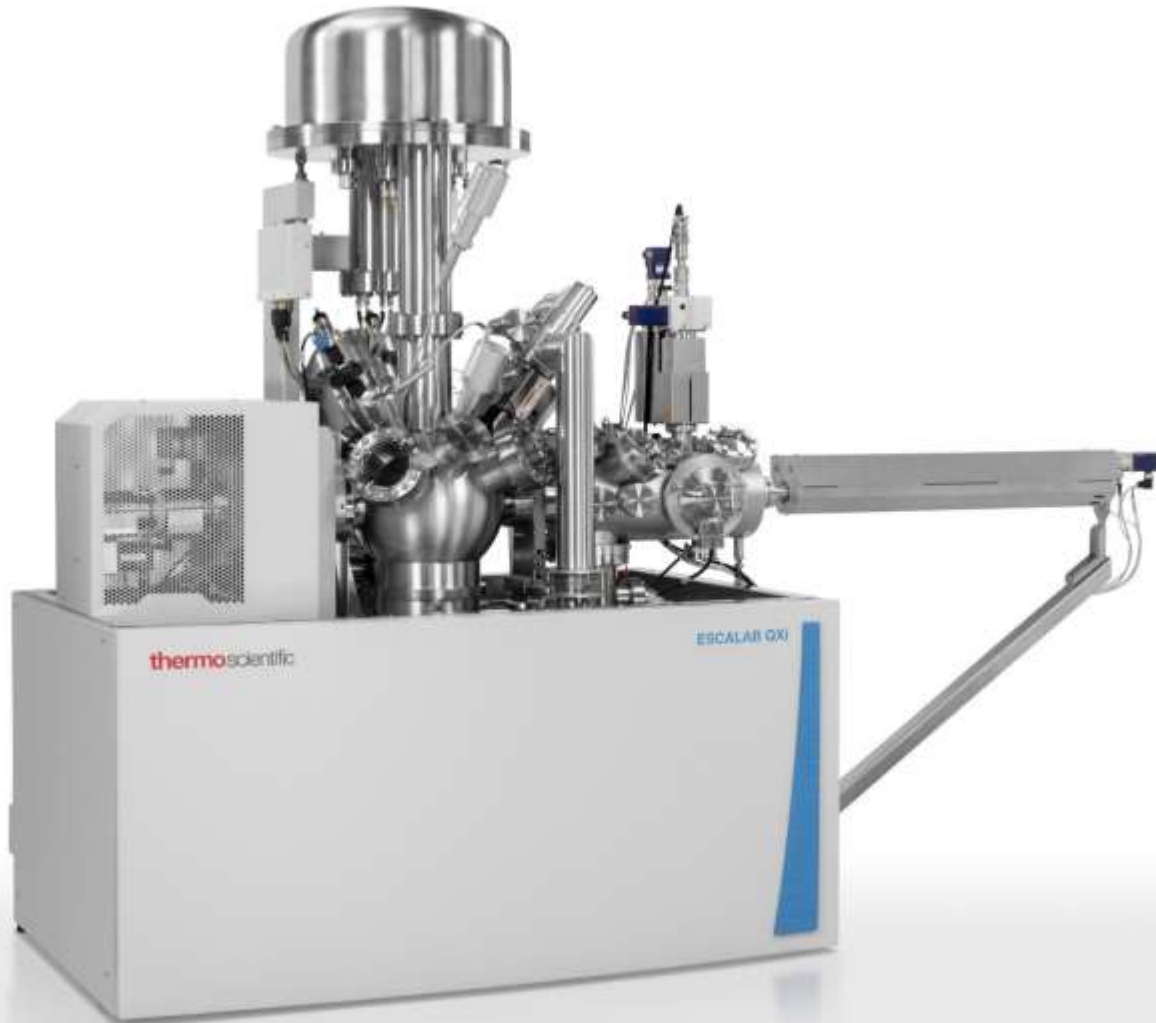


Překryv Ramanových spekter krystalů CaCO₃.

Thermo Scientific ESCALAB QXi XPS Microprobe



ESCALAB QXi – přehled vlastností



- Spektroskopie s exelentní citlivostí a energiovým rozlišením
- Kvantitativní XPS imaging s rozlišením 1 μm
- 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

NEXSA
Surface Analysis

Analyse with confidence



ESCALAB QXi – Summary of Features

- Full computer control
- No controls or meters on the electronics rack
- Full remote control of all aspects of the analysis
- Lens and Imaging detector
- Quantitative imaging
- Improved imaging uniformity
- Spectrum imaging from features as small as 5 μm
- Motorised Irises
- Full computer control of analysed area
- Computer control of angular acceptance
- New Monochromated X-ray source
- Larger maximum spot size
- Improved uniformity for 'large' area imaging
- Optional Ag anode
- Sample Manipulator
- 5-axis as standard
- Tilt and rotate motors in vacuum
- Auto height setting for unattended operation
- Bakeable motors
- Standard samples built into a sample holder
- Automated calibration and alignment

- Ion Gun
- 100 eV to 4 keV for improved depth resolution
- Geometry
- Microscope aligned with manipulator axis
- Ion gun aligned with manipulator axis
- PREPLOC as standard
- Vacuum control through computer
- Full automation, fully interlocked
- MAGCIS option
- Monatomic and cluster ion depth profiling
- Multi-technique as standard
- REELS
- ISS
- Additional multi-technique options
- AES
- EDS
- UPS
- Gas cell
- Heat / cool
- Fracture stage
- Preparation options

