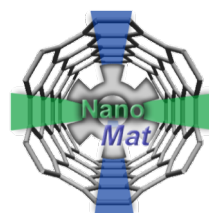


X-Ray Photoemission Spectroscopy XPS



Dr. Ricardo Faccio
Centro NanoMat/DETEMA
Facultad de Química
Universidad de la República
rfaccio@fq.edu.uy

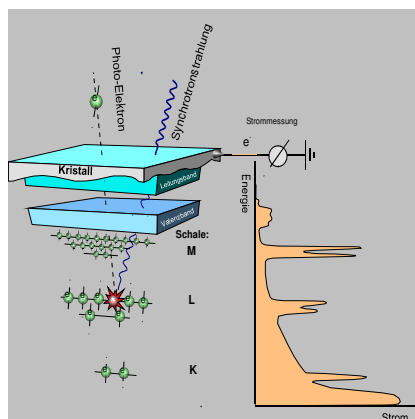


Mayo de 2019

1

0. Punteo

1. ¿Qué es XPS?
2. Bases de Funcionamiento.
3. Caracterización Cualitativa y Cuantitativa.
4. Setup del Experimento.
5. Características y tratamiento de la muestra.
6. Ejemplos
7. Resumen

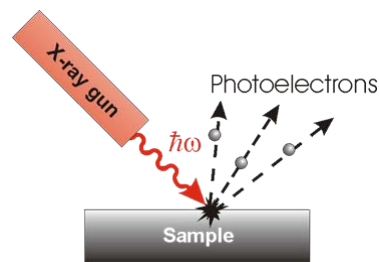


Mayo de 2019

2

1. ¿Qué es XPS?

- "X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS)", se lo conoce también como "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)", se utiliza ampliamente para la caracterización Química de superficies.



Mayo de 2019

3

1. Historia

- XPS se basa en el "Efecto Fotoeléctrico" descubierto por Hertz en 1887[1].
- Teoría desarrollada por A. Einstein [2]
- Desarrollo en los 60's por parte de Kai Siegbahn en Suecia, acuña el término ESCA (electron spectroscopia for chemical analysis) [3].
- Desarrollo en los 70's por la comercialización de equipos UHV.

1. H. Hertz, *Ann. Physik* 31,983 (1887).

2. A. Einstein, *Ann. Physik* 17,132 (1905). 1921 Nobel Prize in Physics.

3. K. Siegbahn, et. al., *Nova Acta Regiae Soc.Sci., Ser. IV, Vol. 20* (1967). 1981 Nobel Prize in Physics.

Mayo de 2019

4

1. Posibilidades

- ▣ Identificación cualitativa de elementos químicos presentes en una superficie, y su estado de oxidación.
- ▣ H y He quedan excluidos
- ▣ Composición atómica y porcentual.
- ▣ Estimación de espesores de films, y su uniformidad.
- ▣ Distribución espacial de elementos (chemical mapping)

Mayo de 2019

5

1. Posibilidades

- ▣ XPS es una técnica de sensibilidad superficial: 10 nm de profundidad.
- ▣ Es una técnica cualitativa
 - Presencia de elementos químicos
 - Estados de oxidación
 - Hibridación
 - Entorno Químico
- ▣ Es una técnica cuantitativa
 - Permite medir con una precisión del 0.5%

Mayo de 2019

6

1. Bases: Efecto Fotoeléctrico

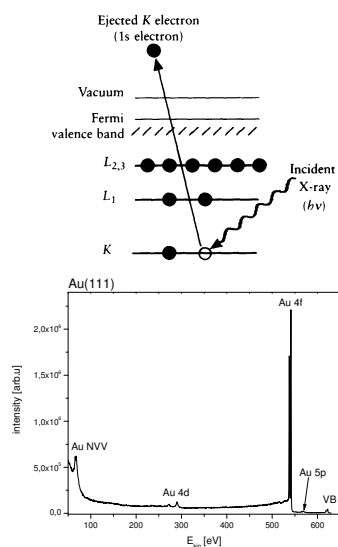
- Las líneas de XPS se identifican por la capa electrónica de la cual se eyecta el electrón.

- La energía cinética del fotoelectrón eyectado es:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi$$

- Se requieren energías en keV (rayos X)

- Se usa Al $K\alpha$ y Mg $K\alpha$
- 1.49 keV y 1.25 keV
- Se puede utilizar radiación sincrotron

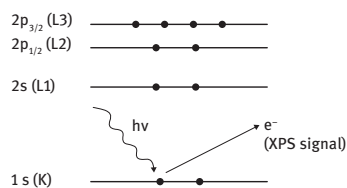


Mayo de 2019

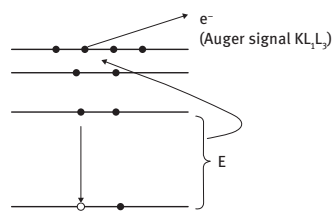
7

2. Bases: Nomenclatura

XPS process



Auger process



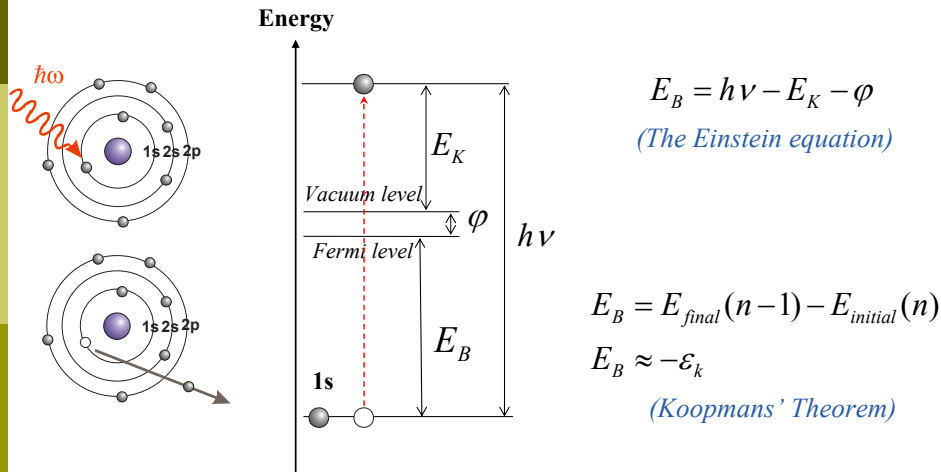
Quantum numbers				Spectroscopic notation	X-ray notation
<i>n</i>	<i>l</i>	<i>s</i>	<i>j = l + s</i>		
1	0	+1/2	1/2	1s	K
2	0	+1/2	1/2	2s	L1
2	1	-1/2	1/2	2p _{1/2}	L2
2	1	+1/2	3/2	2p _{3/2}	L3
3	0	+1/2	1/2	3s	M1
3	1	-1/2	1/2	3p _{1/2}	M2
3	1	+1/2	3/2	3p _{3/2}	M3
3	2	-1/2	3/2	3d _{3/2}	M4
3	2	+1/2	5/2	3d _{5/2}	M5
...	...	...	...	...	...

Mayo de 2019

n → 2
 $\ell = 0 \dots S$
 $1 \dots p$
 $2 \dots d$
 $3 \dots f$
 $j = \ell - s$
 $j = \ell + s$
 $2p_{3/2}$

8

2. Bases: Efecto Fotoeléctrico



Mayo de 2019

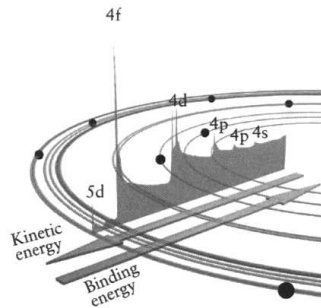
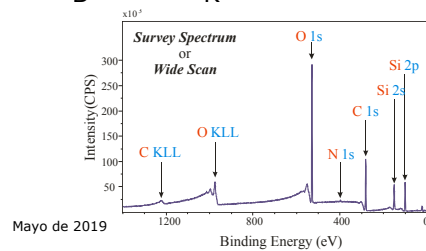
9

2. Bases: Expresiones en base a E_K y E_B

□ $E_K = h\nu - E_B - \Phi$

- La E_K se mide experimentalmente en el espectrómetro pero depende de los RX utilizados.
- La E_B es lo que efectivamente identifica al átomo en cuestión, ya que dos elementos diferentes no pueden tener la misma E_B .

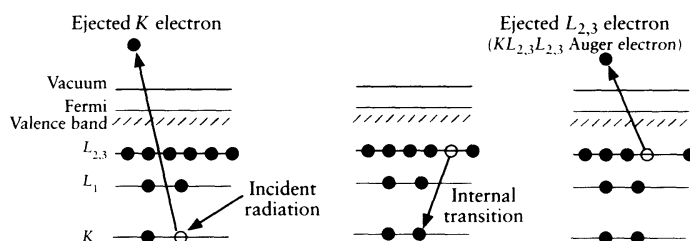
□ $E_B = h\nu - E_K - \Phi$



10

2. Bases: Efecto Auger

- Cuando el átomo excitado se relaja, libera energía que puede producir la fotoeyección de otras capas.



- Dicho proceso es independiente de la energía de la radiación incidente original.

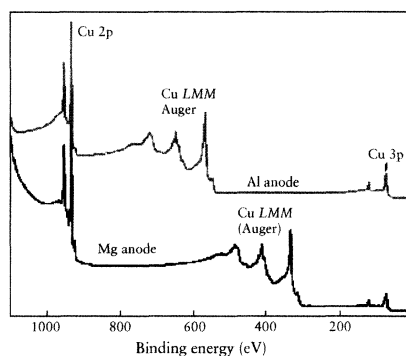
$$E_{KL_{2,3}L_{2,3}} \approx E_K - E_{L_{2,3}} - E_{L_{2,3}}$$

Mayo de 2019

11

2. Espectros XPS y Auger

- Las señales más intensas provienen del espectro electrónico más definido.
- La región de valencia es siempre menor en intensidad y poco definida.
- A las señales XPS se le agrega el aporte de la señal Auger, la cual da un patrón característico que complementa la información

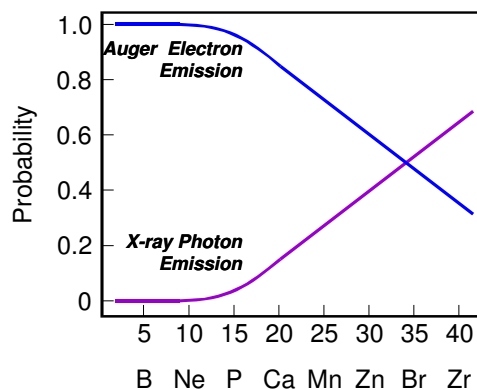


Mayo de 2019

12

2. Bases: Probabilidad de relajación

- Relajación Core-Hole de la capa K.
- Los elementos livianos tienen baja sección eficaz para producir emisión de RX

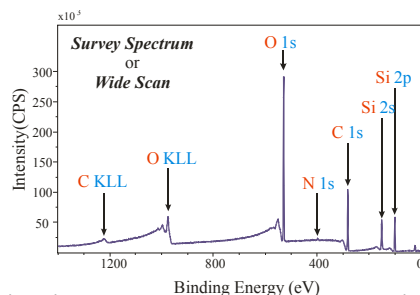


Mayo de 2019

13

3. Análisis Cualitativo

- Análisis elemental
 - Cada elemento químico tiene una estructura electrónica única.
 - Las líneas de emisión están bien establecidas y tabuladas.



$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

(The Einstein equation)

$$h\nu = 1486.6 \text{ eV}$$

for Al K α radiation

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database the National Institute of Standards and Technology,
<http://srdata.nist.gov/xps/>

14

3. Análisis: Chemical Shift

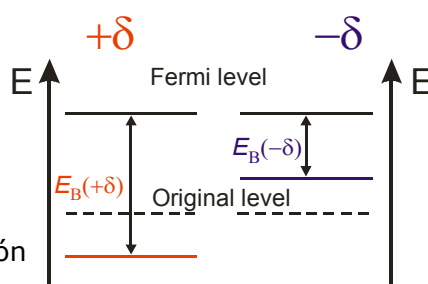
- Teorema de Koopmans: $E_B = E_{final}(n-1) - E_{initial}(n)$
 $E_B \approx -\epsilon_k$

- Efecto del Estado Inicial:

Si la energía inicial del átomo cambia por la formación de un enlace químico, su energía de binding también lo hará

$$\Delta E_B = \Delta \epsilon_k$$

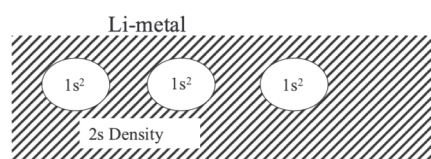
- Obtención mediante simulación computacional, por ej.: DFT



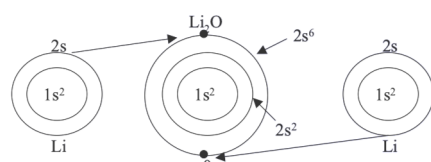
Mayo de 2019

15

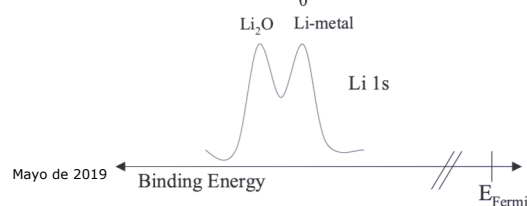
3. Análisis: Chemical Shift



Mayor "apantallamiento"



Menor "apantallamiento"



XPS

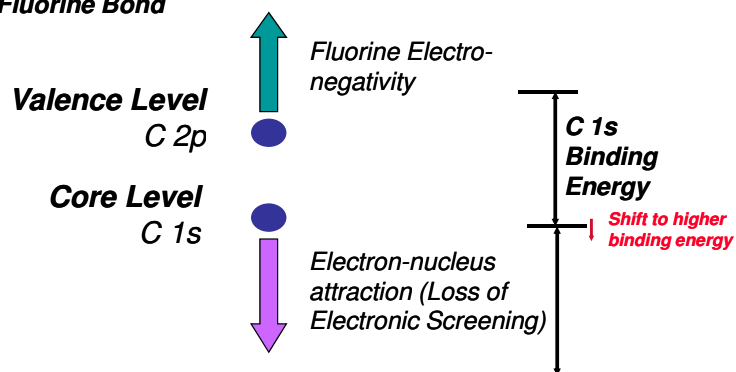
Mayo de 2019

16

3. Análisis: Chemical Shift

□ Efecto de electronegatividad

Carbon-Fluorine Bond



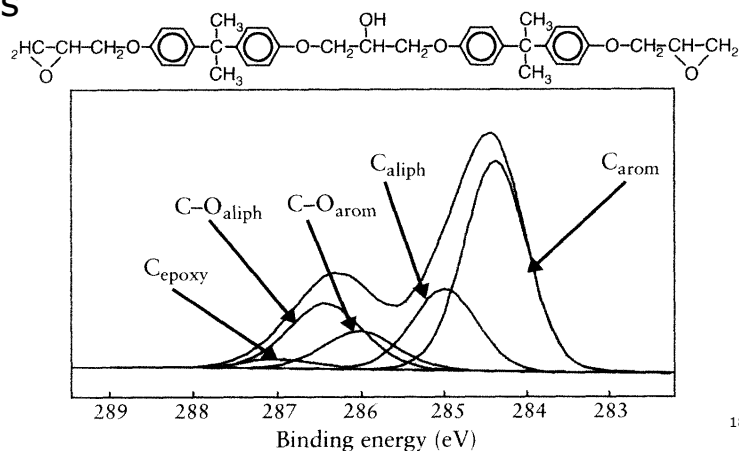
Mayo de 2019

17

3. Análisis: Chemical Shift

□ Efecto de electronegatividad

□ C 1s



Mayo de 2019

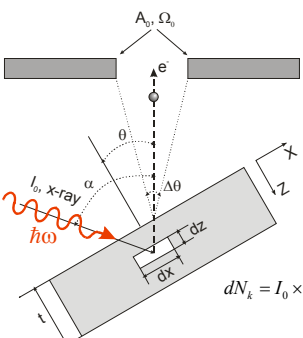
18

3. Análisis: Chemical Shift para C 1s

Functional group	BE range (eV)	Functional group	BE range (eV)	Functional group	BE range (eV)
C—C	285.00	C—NO ₂	285.76		284.44–284.80
C=C, C≡C	284.69–284.76	C—N	285.56–286.41	C—Si	284.22–284.39
C—OH, C—O—C	286.13–286.75	C—N	285.99–286.22	C—S	285.21–285.52
C=O, O—C—O	287.81–288.06	C≡C≡N	286.35–286.46	C—SO ₂	285.31–285.64
	288.64–289.23	C≡N	286.73	C—SO ₃ ⁻	285.16
	289.18–289.33	C—ONO ₂	287.62	C—Br	285.74
	289.30–289.34	N—C=O	287.78		285.99–286.07
	289.36–289.46	N—C=O	287.97–288.59	C—Cl	287.00–287.03
	290.35–290.44		288.49–288.61	—CCl ₂	288.56
			288.84	C—F	287.91
			289.60	—CF ₂	290.90
				—CF ₃	292.65–292.75

Mayo de 2019

3. Análisis Cuantitativo



$$dN_k = \left[X\text{-ray flux} \right] \times \left[\text{Number of atoms (molecules)} \right] \times \left[\text{Differential cross-section for } k \text{ subshell} \right] \times \left[\text{Acceptance solid angle of electron analyser at } x, y, z \right] \times \left[\text{Probability for no-loss escape from specimen with negligible direction change} \right] \times \left[\text{Instrument detection efficiency} \right]$$

$$dN_k = I_0 \times \rho(x, y, z) \times \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \times \Omega(E_{kin}, x, y, z) \times \exp\left(\frac{-z}{\Lambda_e(E_{kin}) \cos \theta}\right) \times D_0(E_{kin}) dx dy dz$$

Semi-infinite specimen, atomically clean surface, peak k with $E_{kin} \equiv E_k$

$$N_k(\theta) = I_0 \times \Omega_0(E_k) \times A_0(E_k) \times D_0(E_k) \times \rho \times \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \times \Lambda_e(E_k) \cos \theta$$

Mayo de 2019

$$I = J\rho\sigma K\lambda$$

20

3. Análisis Cuantitativo

$$I = J\rho\sigma K\lambda$$

- ▣ J : flujo de fotones
- ▣ ρ : concentración del átomo en el sólido
- ▣ σ : sección eficaz del fotoelectrón producido, depende del elemento y la energía de excitación.
- ▣ K : factores instrumentales.
- ▣ λ : longitud de atenuación.

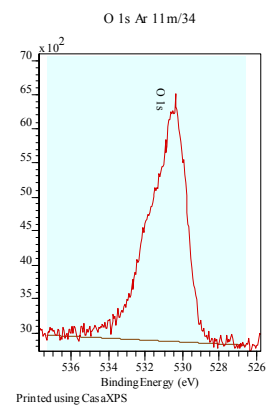
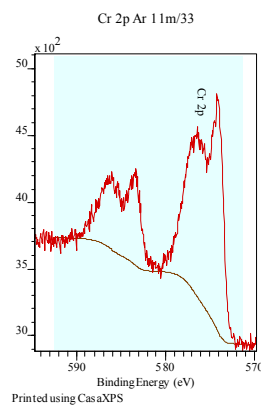
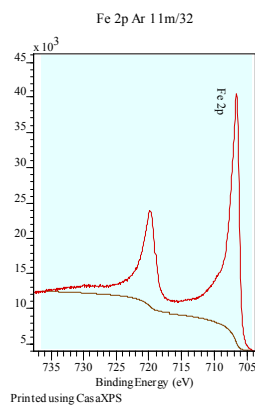
- ▣ Se puede tomar $F_i = \sigma K \lambda$, denominado factor de sensibilidad.

$$[A]_{\%} = \left\{ \frac{\frac{I_A}{F_A}}{\sum_i \frac{I_i}{F_i}} \right\}$$

Mayo de 2019

21

3. Análisis Cuantitativo

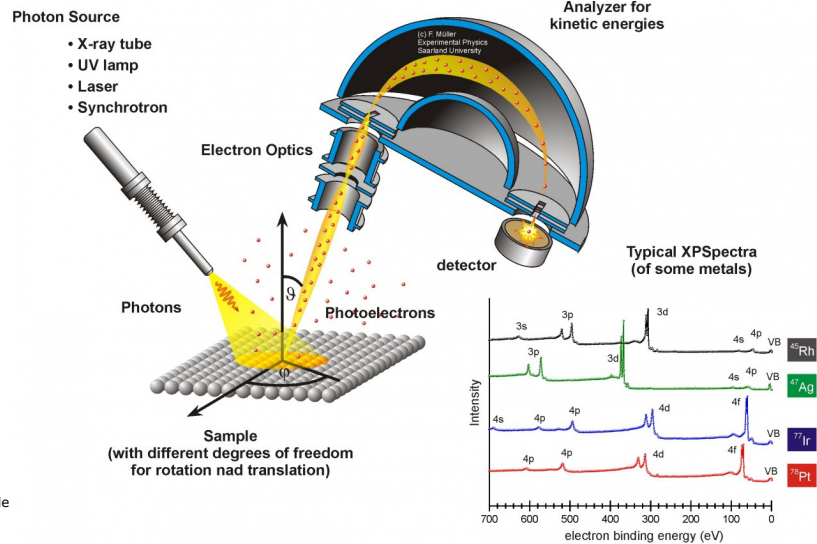


$$[A]_{\%} = \left\{ \frac{\frac{I_A}{F_A}}{\sum_i \frac{I_i}{F_i}} \right\}$$

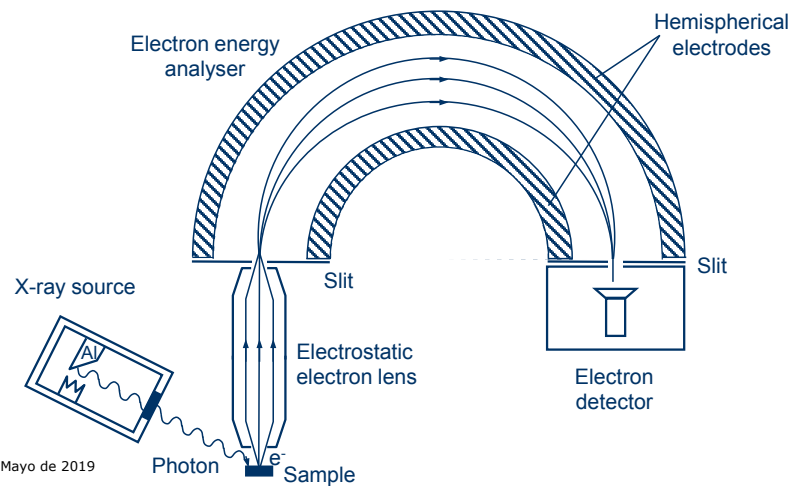
Mayo de 2019

22

4. Setup Experimental



4. Setup Experimental



24

5. Características de la Muestra

- ❑ Medida en UHV!
- ❑ Presencia de gases adsorbidos.
- ❑ Posibilidad de oxidación de la muestra.
- ❑ Se puede medir superficies o polvos
- ❑ Polvo se puede prensar entre foils de aluminio
- ❑ Por lo general las dimensiones deben ser con diámetros entre 5-10 mm y espesor inferior a 3 mm.
- ❑ Muestras en solución pueden ser liofilizadas previamente para obtener el correspondiente sólido.
- ❑ Problema de muestras aislantes.

Mayo de 2019

25

6. Ejemplo 1: Nanopartículas de Au

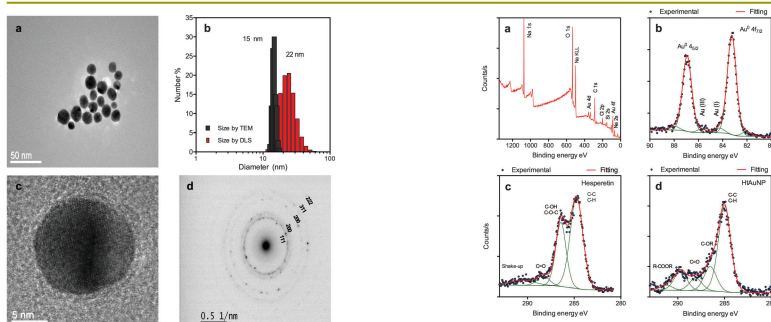


Fig. 7 XPS measurements: (a) XPS survey spectrum of the film formed by dropping and drying on silicon substrate hesperetin reduced and self-stabilized gold nanoparticles. (b) Au 4f, (c) Hesperetin C 1s, and (d) H₂AuNPs C 1s envelopes deconvoluted into its components.



NJC

PAPER

View Article Online
View Journal



Cite this: DOI: 10.1039/c5nj02128f

Mayo de 2019

Biogenic approaches using citrus extracts for the synthesis of metal nanoparticles: the role of flavonoids in gold reduction and stabilization†

Jelver Alexander Sierra,^a Caio Raphael Vanoni,^a Milton André Tumelero,^b Cristiani Campos Plá Cid,^b Ricardo Faccio,^c Dante Ferreira Franceschini,^d Tânia Beatriz Creczynski-Pasa^a and André Avelino Pasa^{a,*}

26

6. Ejemplo 1: Cu₂O dopado con Bi

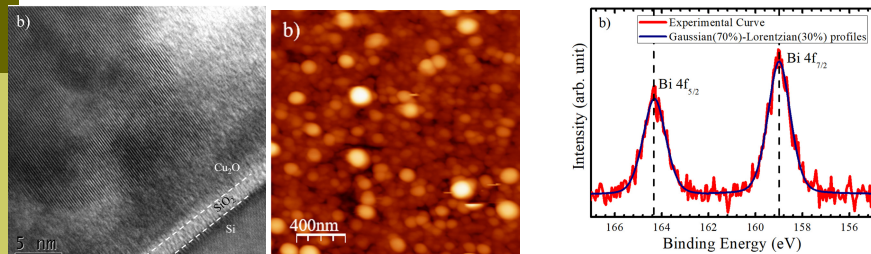


FIG. 1. (a) EDS spectra of Cu₂O films electrodeposited at -0.375, -0.400, and -0.425 V vs. SCE. From these spectra was calculated a Bi concentration of 7 at. % for the three Cu₂O samples. (b) Bi 4f XPS spectral characteristic of all deposited Bi doped Cu₂O layers independent of the applied potential. The peak positions are as expected for Bi³⁺ ions.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **123**, 161412 (2018)



Defects controlling electrical and optical properties of electrodeposited Bi doped Cu₂O

Iuri S. Brandt,^{1,2} Milton A. Tumelero,^{1,3} Cesar A. Martins,¹ Cristiani G. Plá Cid,¹ Ricardo Faccio,⁴ and André A. Pasa¹

¹Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brazil

²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 88040-900, Brazil

³Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 91501-970, Brazil

⁴Centro NanoMat/Cryssmat Lab, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

Mayo de 2019

27

7. Resumen

- ❑ XPS es una técnica de sensibilidad superficial: 10 nm de profundidad.
- ❑ Es una técnica cualitativa
 - Presencia de elementos químicos
 - Estados de oxidación
 - Hibridación
 - Entorno Químico
- ❑ Es una técnica cuantitativa
 - Permite medir con una precisión del 0.5%

Mayo de 2019

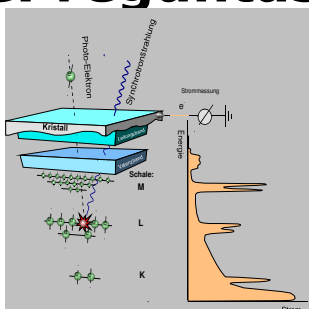
28

!Muchas Gracias!

¿Preguntas?



Mayo de 2019



29