

XPS en el estudio de materiales inorgánicos

Miguel A. Peña

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC



<http://www.icp.csic.es/>

Espectroscopías Electrónicas

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy
(Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X)

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

Espectroscopías electrónicas

Proporcionan información sobre la distribución y población de niveles de energía electrónicos del material.



Energía cinética de electrones

Emitidos

Incidentes / Dispersados

Espectroscopías Electrónicas

Clasificación

➤ Espectroscopías de emisión de electrones

Espectroscopías de fotoemisión XPS, UPS

Espectroscopías Auger AES

Espectroscopías de emisión de campo → Microscopías efecto túnel

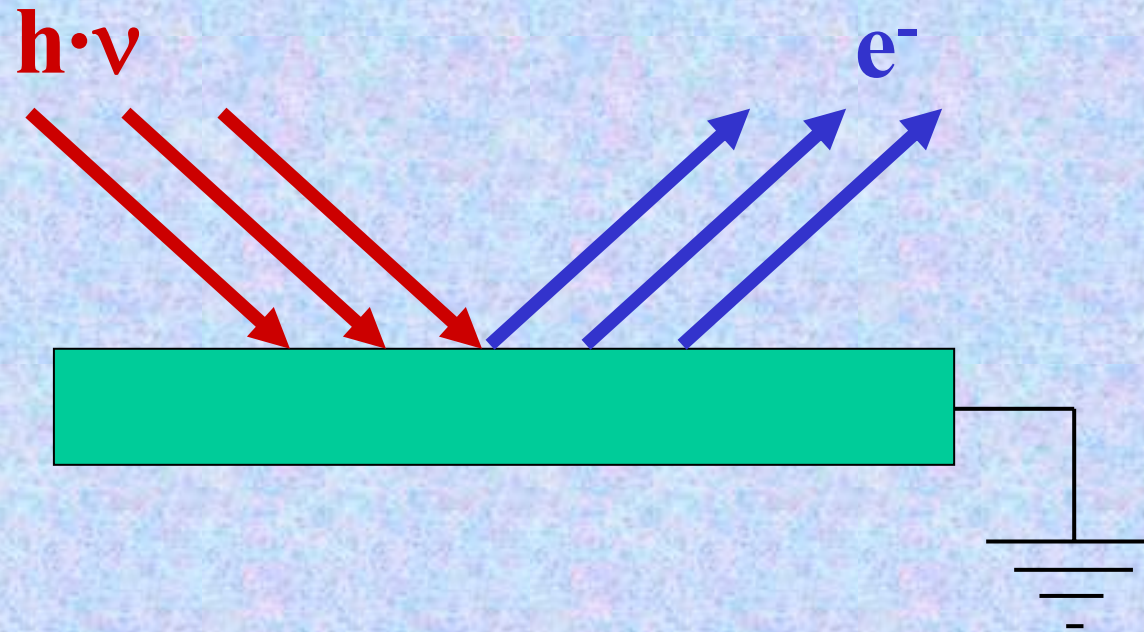
➤ Espectroscopías de dispersión de electrones

Espectroscopías de pérdida de energía EELS

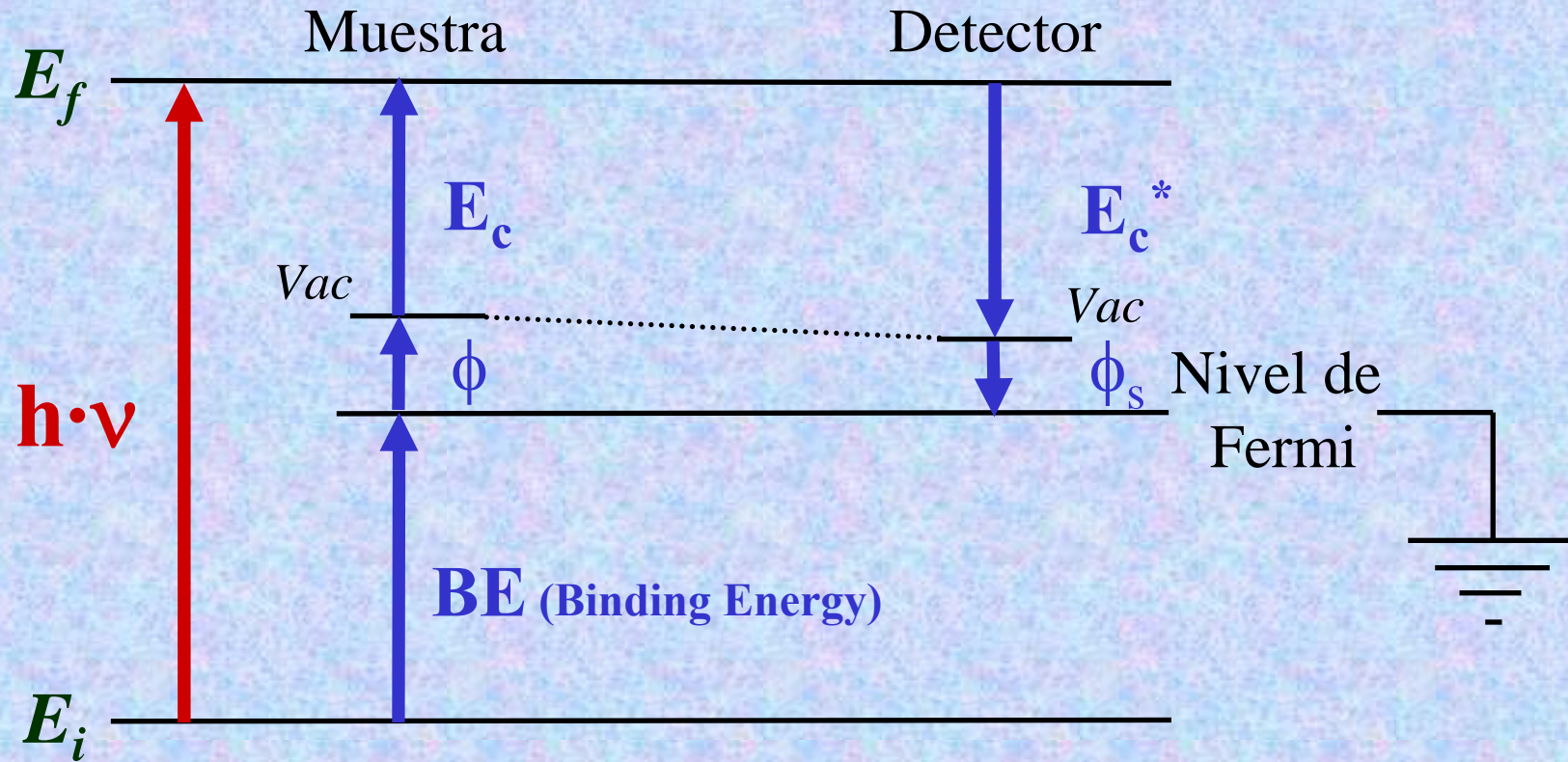
Espectroscopías de aparición de potencial APS

XPS. Fundamentos

*Efecto Fotoeléctrico: Hertz 1887
Einstein 1905*



XPS. Fundamentos



$$h \cdot \nu = E_f - E_i = BE + \phi + E_c$$

$$E_c^* + \phi_s = h \cdot \nu - BE$$

$$KE = h \cdot \nu - BE$$

$$\longleftarrow KE = E_c^* + \phi_s$$

XPS. Fundamentos

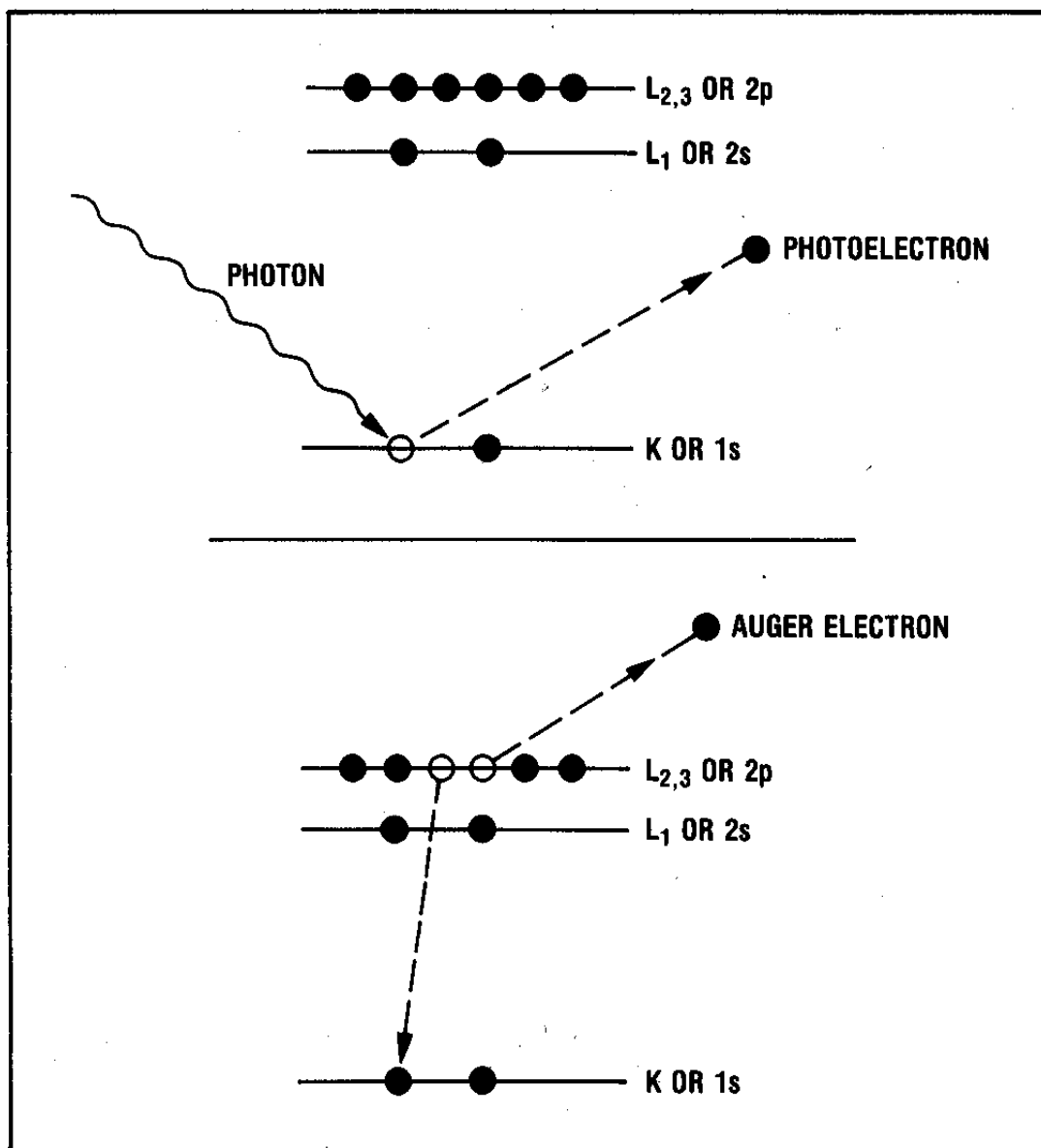
Uso de fotones monocromáticos ($h \cdot \nu_i$) :

➤ ***Espectro XPS*** $\left\{ \begin{array}{l} \text{Número de electrones emitidos} \\ \text{vs.} \\ \text{Energía cinética de los electrones} \\ \text{(Energías de ligadura del material)} \end{array} \right.$

Energía de ligadura de electrones de las capas atómicas internas → Fotones de Rayos X (XPS)

Energía de ligadura de electrones valencia → Fotones Ultravioletas (UPS)

XPS. Fundamentos



➤ Fotoelectrón

$$KE = h \cdot \nu - BE (1s)$$

Probabilidad de fluorescencia rayos X < 1%

10^{-14} s

➤ Electrón Auger

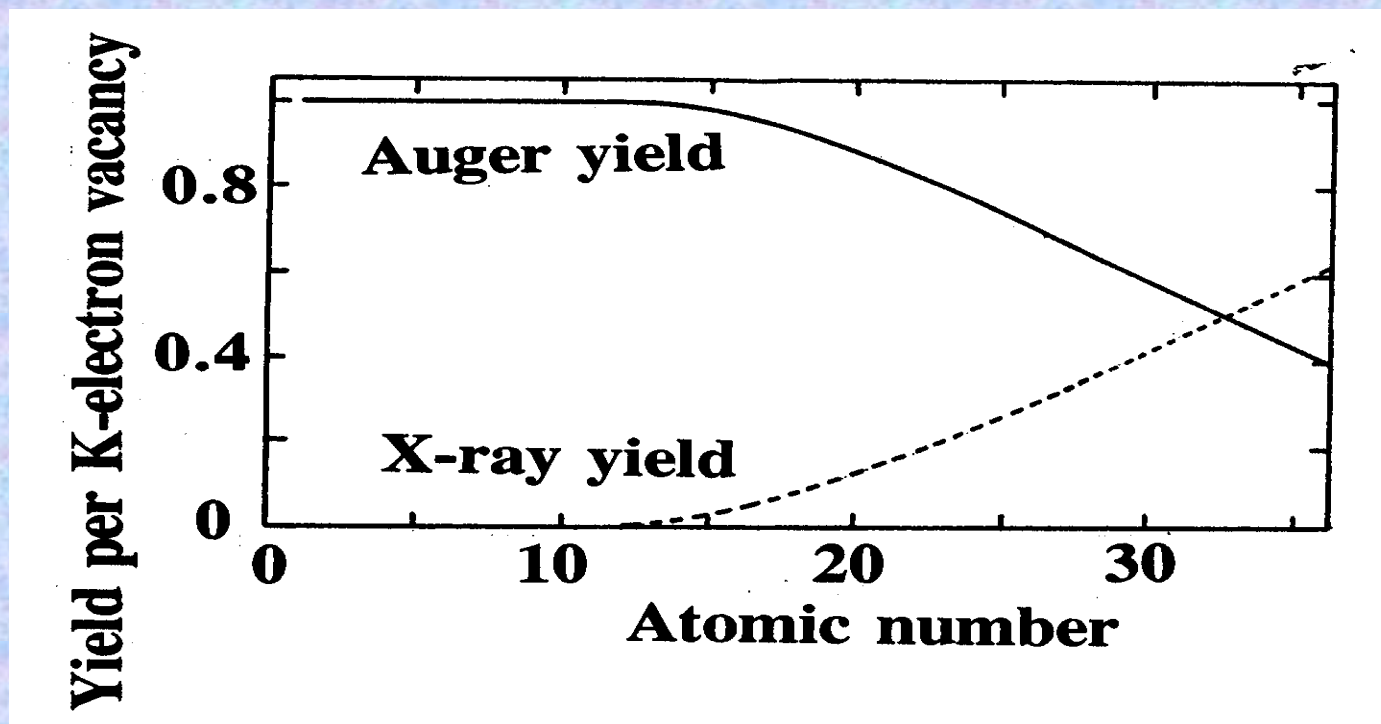
KE depende de:

- Nivel del hueco
- Nivel del e⁻ que decae
- Nivel del e⁻ emitido

KE es independiente de la energía del fotón incidente $h \cdot \nu$

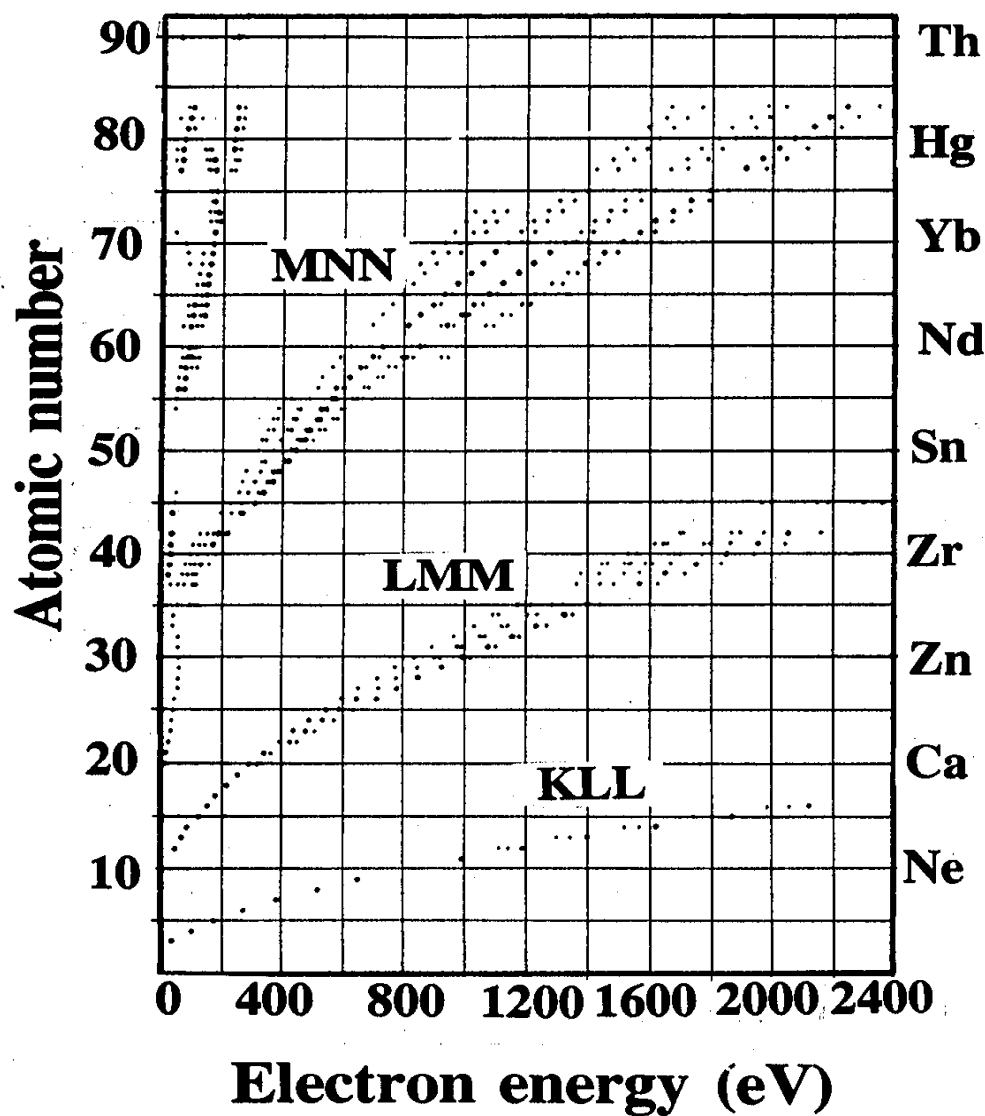
XPS. Fundamentos

Rendimiento de electrones Auger y fluorescencia RX



$$1 - \frac{Y_A}{Y_T} = (-0.064 + 0.034Z - 1.03 \cdot 10^{-6} Z^3)^4$$

XPS. Fundamentos



Principales líneas Auger

KLL

desde B a Ca

LMM

desde Sc a Y

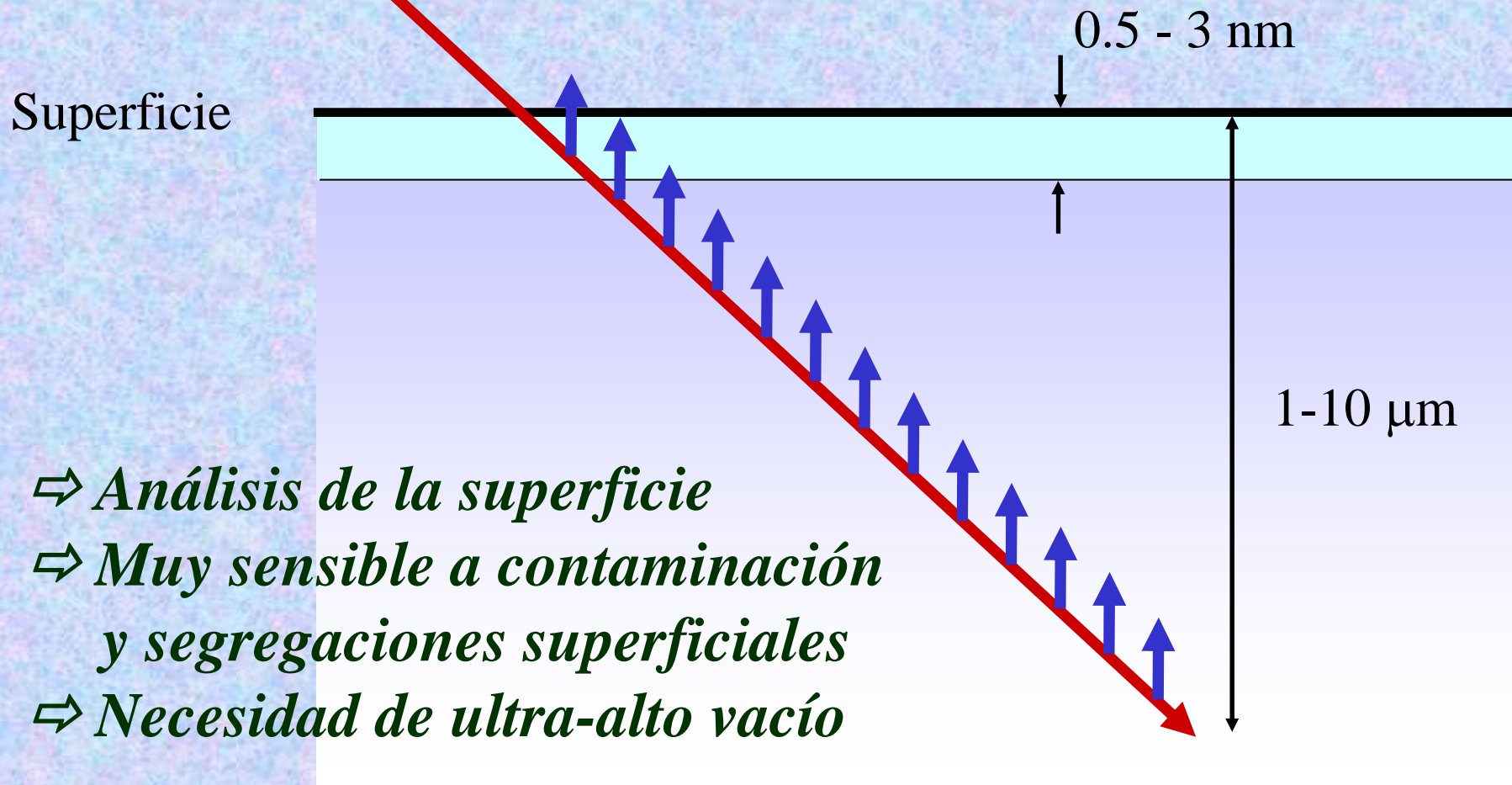
MNN

desde Zr a Bi

Sensibilidad superficial

$h \cdot \nu$

Rayos X: Mg K α 1253.6 eV
Al K α 1486.6 eV

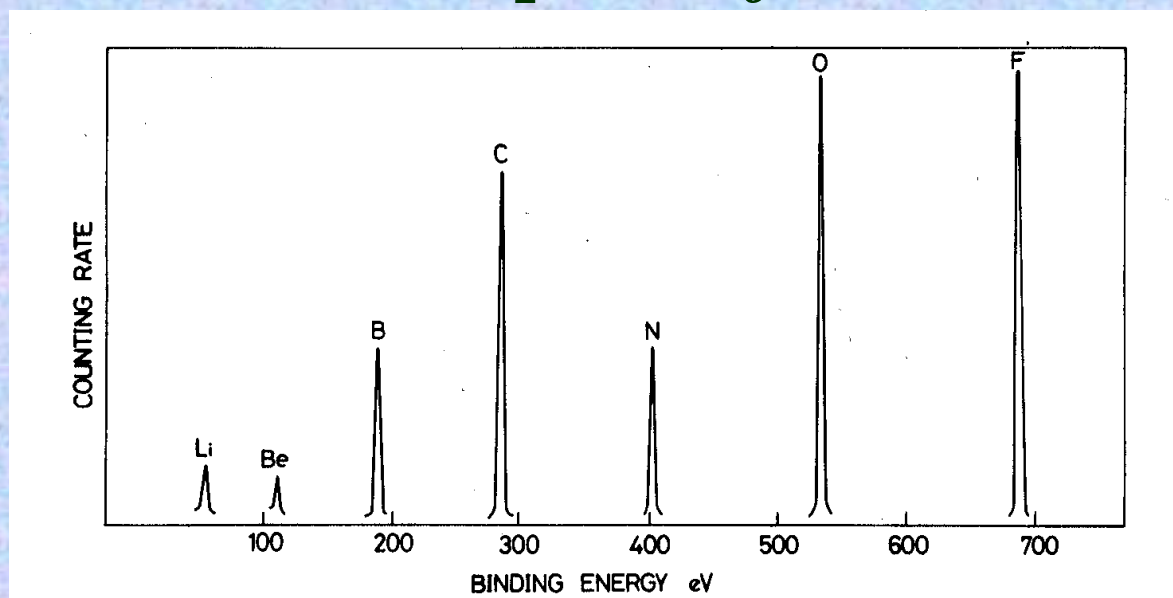


- \Rightarrow *Análisis de la superficie*
- \Rightarrow *Muy sensible a contaminación y segregaciones superficiales*
- \Rightarrow *Necesidad de ultra-alto vacío*

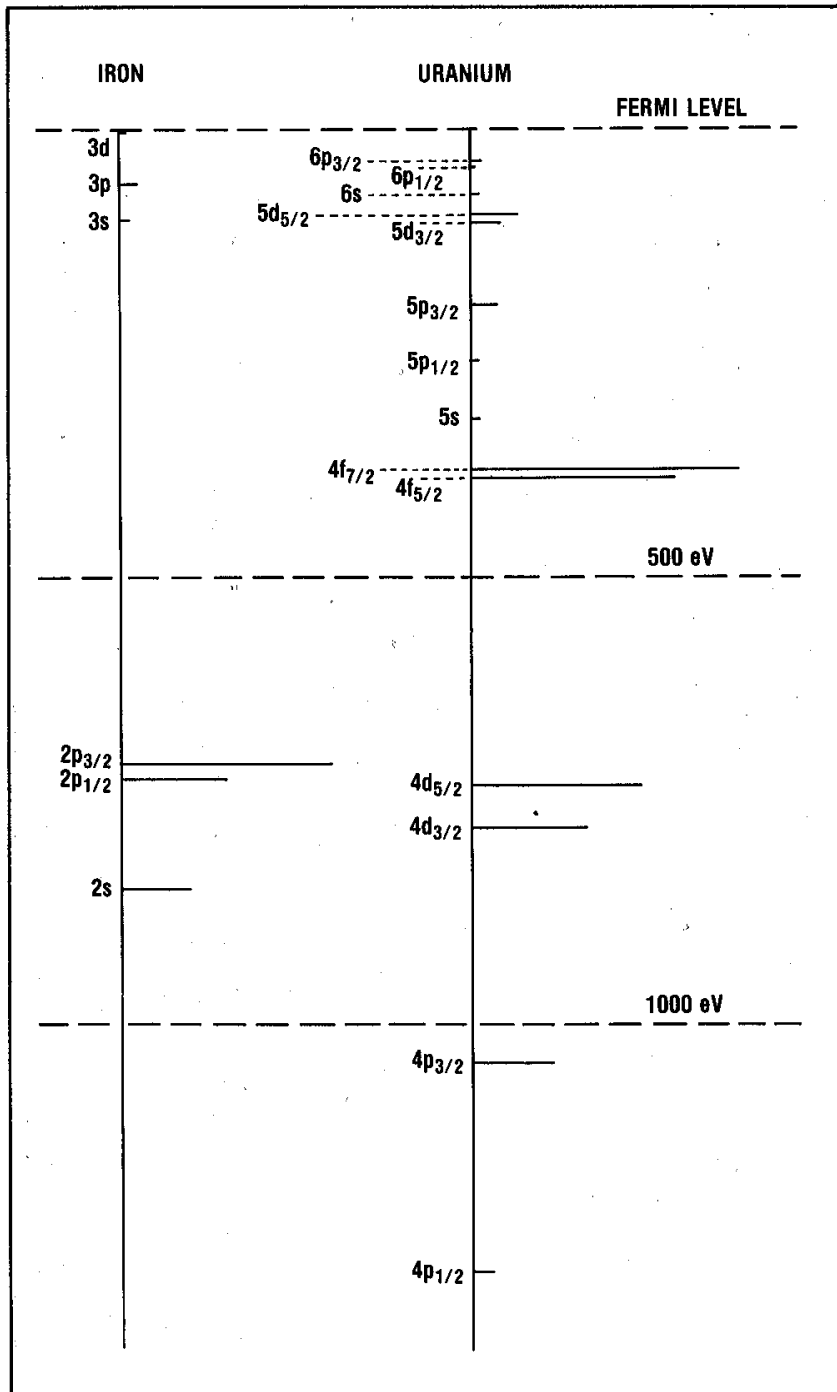
Análisis Químico Elemental

*La Energía (BE) de los niveles electrónicos internos depende fundamentalmente del número atómico
(BE aumenta con el número atómico)*

➤ *BE de niveles 1s para diferentes átomos:*



Diferencia de intensidad debido a diferentes secciones eficaces (σ)



Líneas características

Espectro ideal

➤ *BE es la energía de ionización de un átomo para un nivel determinado:*



➤ *Diferentes posibles iones M^+ en función de en qué orbital atómico se ha generado el hueco.*

➤ *Diferentes probabilidades (“cross section” o sección eficaz, σ) de que se produzca el ión de un determinado nivel*



Diferentes intensidades de líneas

Desdoblamiento de espín

Formación del fotoión: $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$

<u>Orbital</u>	<u>l</u>	<u>s</u>	<u>j=l±s</u>	<u>Término</u>	<u>Línea XPS</u>	<u>Intensidad relativa</u>
s	0	1/2	1/2	¹ S	s	---
p	1	1/2	1/2	² P	P _{1/2}	1
			3/2		P _{3/2}	2
d	2	1/2	3/2	² D	d _{3/2}	2
			5/2		d _{5/2}	3
f	3	1/2	5/2	² F	f _{5/2}	3
			7/2		f _{7/2}	4

Espectros reales

Ensanchamiento de líneas. Picos XPS

➤ Incertidumbre en la determinación de la energía

$$\delta E \cdot \delta t \geq h / 4\pi \quad \text{Ensanchamiento} \sim 0.6 \text{ eV}$$

➤ Temperatura

Distribución gaussiana de la energía del nivel de Fermi

➤ Anchura de la energía de los fotones incidentes

Para Al K α \sim 0.8 eV

Espectros reales

Línea base

➤ *Pérdida inelástica de energía de los fotoelectrones*

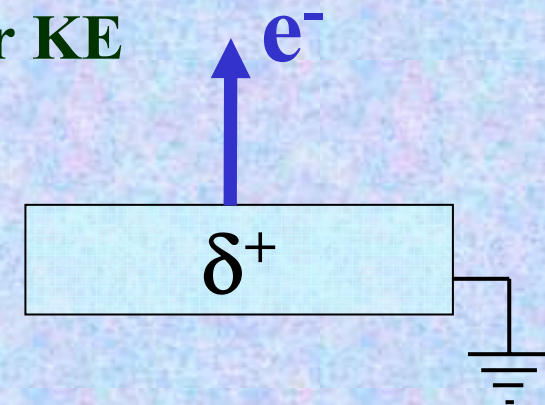
Línea base descendente al aumentar la energía cinética KE

Desplazamiento del espectro

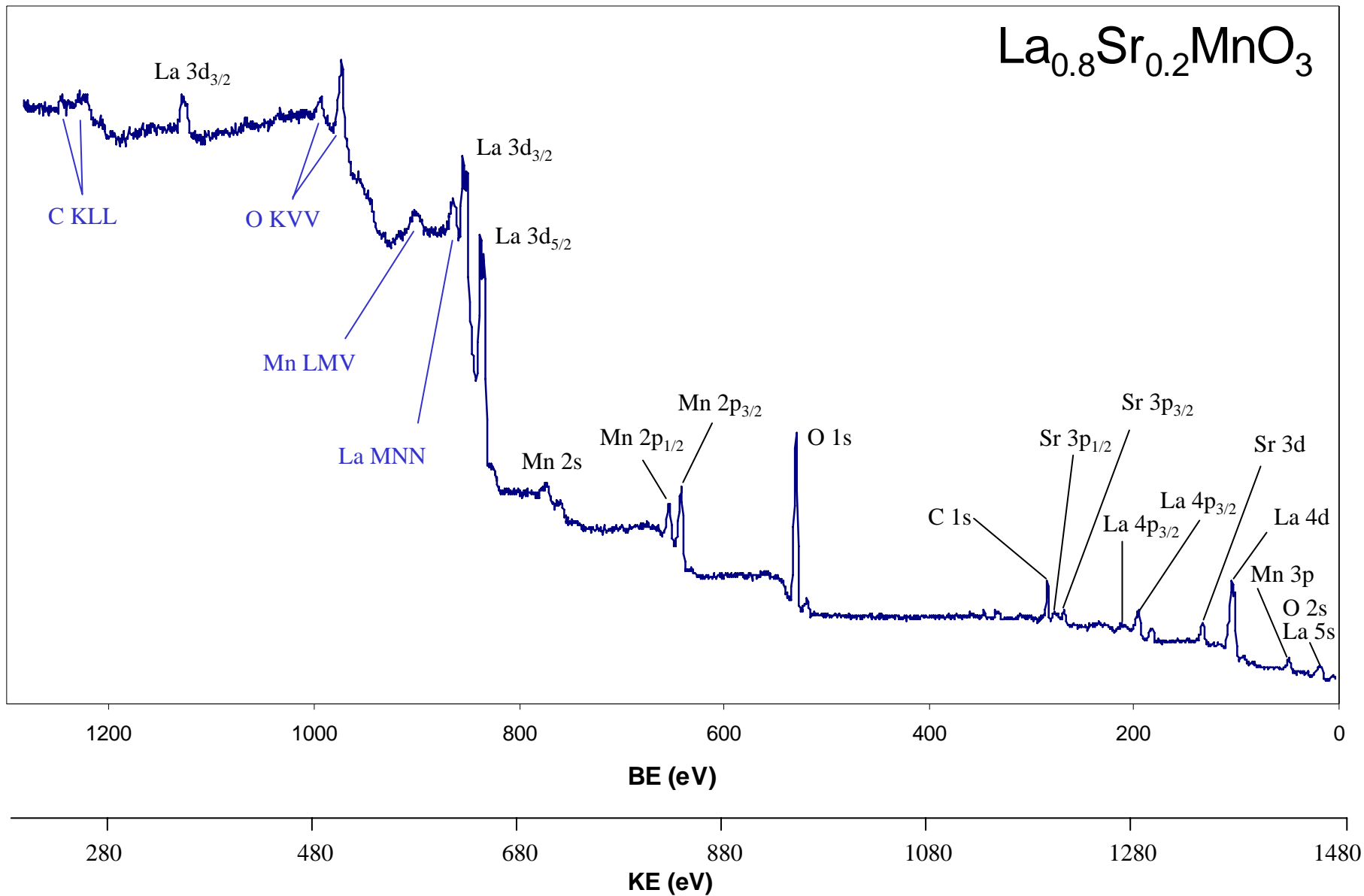
➤ *Efecto de carga en muestras aislantes*

Desplazamiento a mayor BE → menor KE

$$KE = h \cdot \nu - BE - C(\delta^+)$$



Espectro general. Al K α : 1483.6 eV



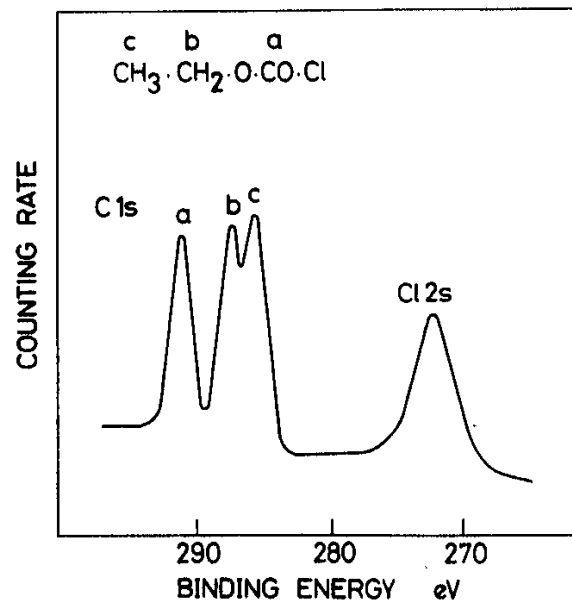
Desplazamiento Químico

La energía de ligadura (BE) exacta de un nivel depende de

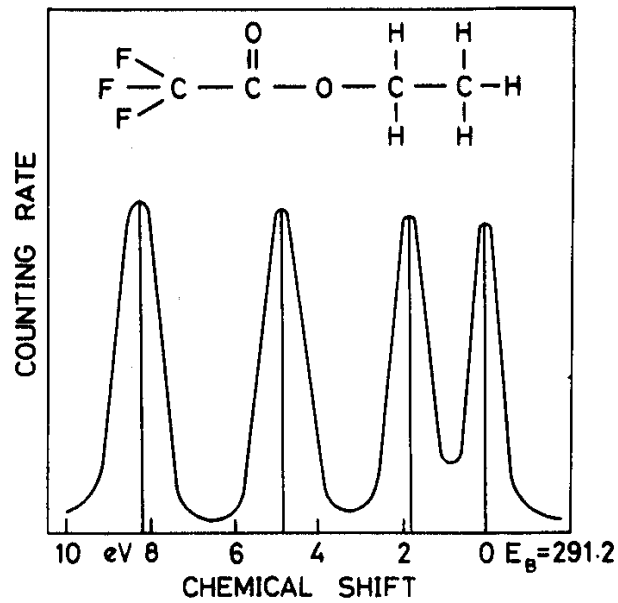
1) Elemento, 2) Estado de oxidación, 3) Coordinación

Mayor densidad electrónica → Menor BE
("Chemical shift")

Carbono en moléculas orgánicas

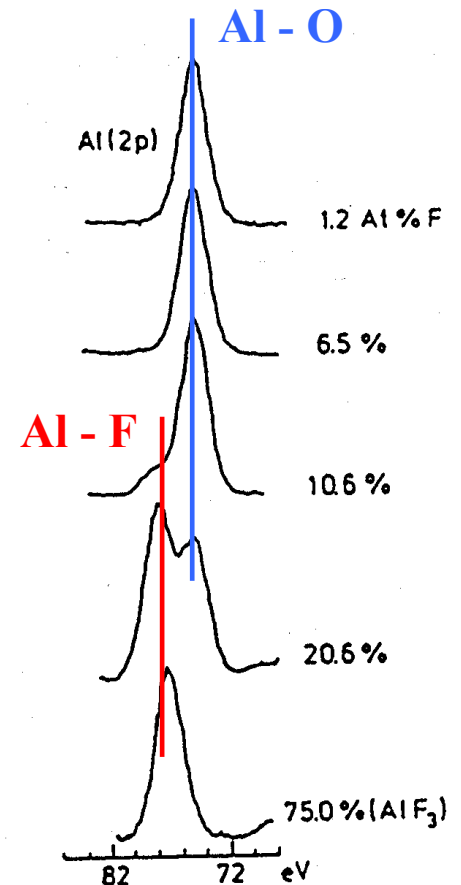


Cloroformiato de etilo

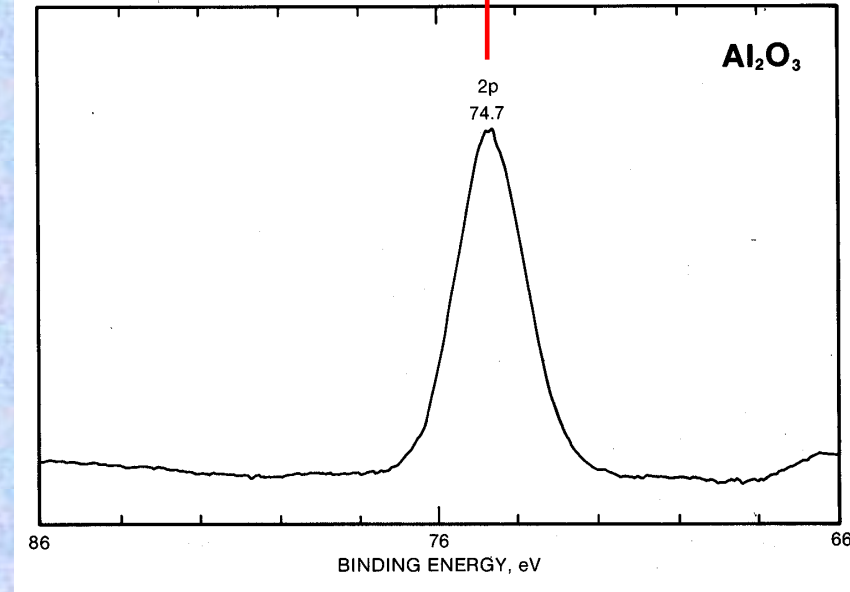
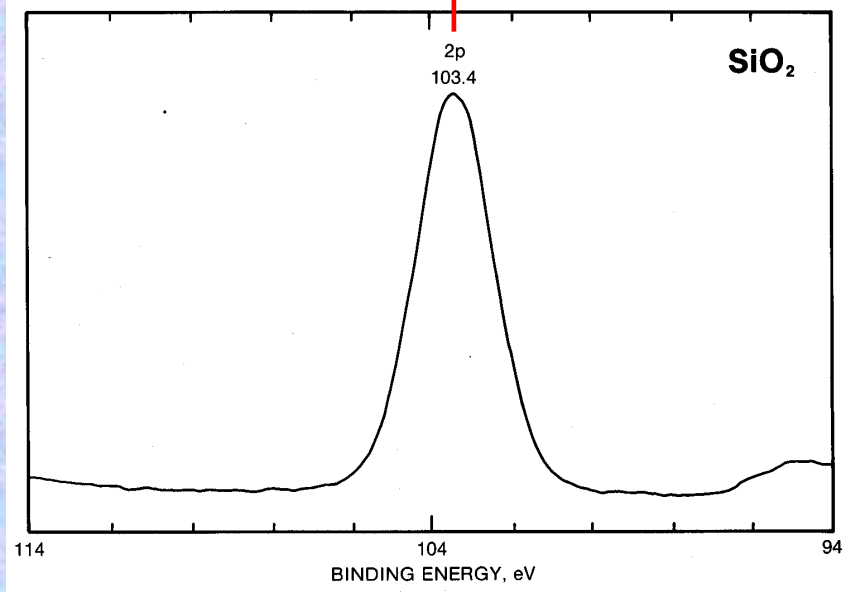
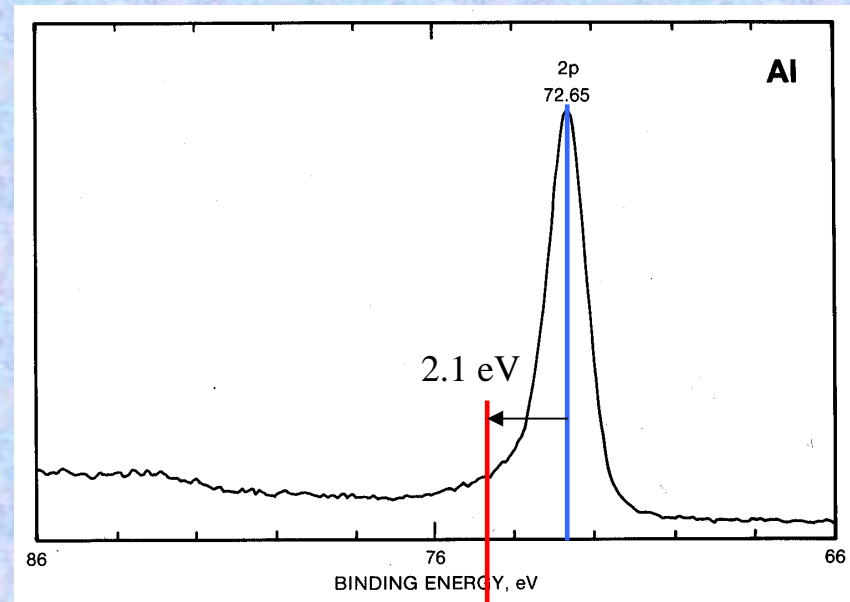
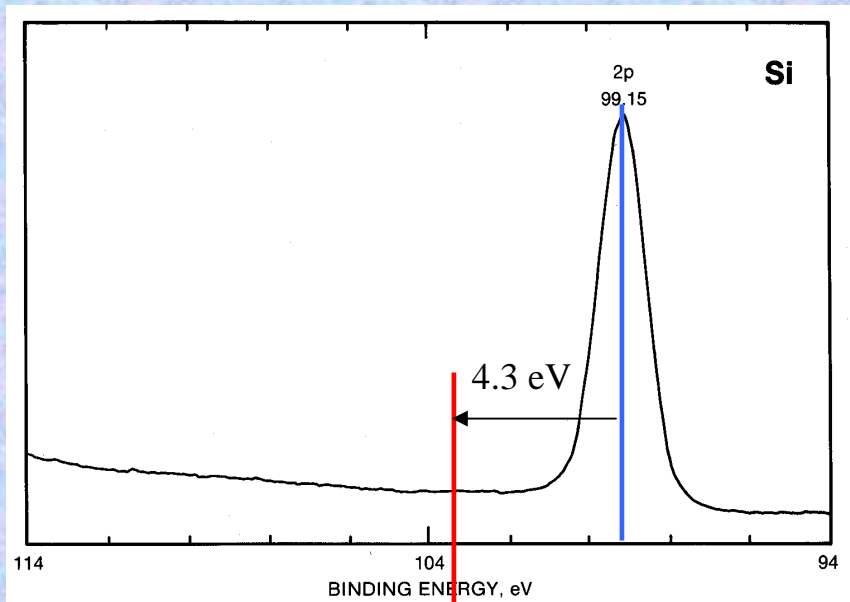


Trifluoroacetato de etilo

Alúmina fluorada



Desplazamiento Químico. Estado de oxidación



Análisis Cuantitativo

La intensidad (área bajo la curva) de un pico depende de:

- *Factores instrumentales (flujo de fotones, ángulo de incidencia y salida, área de muestra)*
- *Recorrido libre medio de los electrones en la muestra, $\lambda = f(KE)$*
- *Sección eficaz del nivel, σ*
- *Número de átomos en la superficie de la muestra, n*

$$I = n \cdot \underbrace{S(\sigma, KE)}_{\text{Factor de sensibilidad atómica}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \end{array} \right.$$

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i}$$

Errores grandes en algunos elementos debido a efecto matriz grande

Instrumentación

Fuente de Rayos X

Con o sin monocromador

Mg - 1253.6 eV

Al - 1486.6 eV

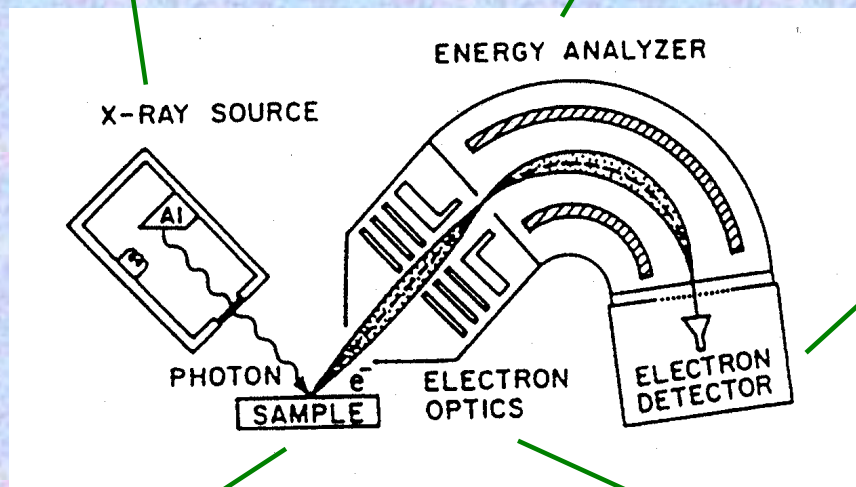
Analizador de Energía

- Hemiesférico

- Lentes de retardo → barrido en KE

- Energía de paso ΔE constante

Resolución constante



Detector

- “Channeltron”: emisión de electrones secundarios

Cámara de análisis

- Ultra alto vacío: Juntas metálicas

Bombas iónicas

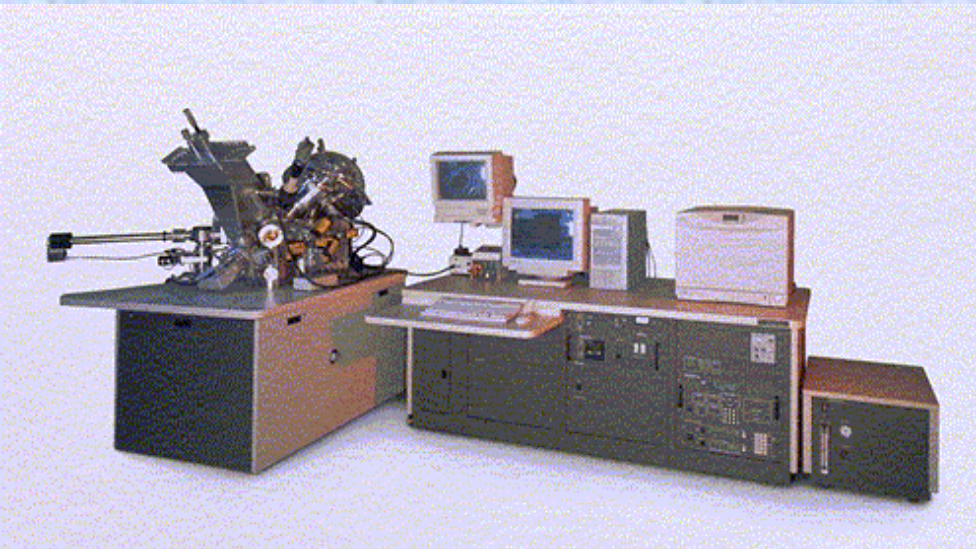
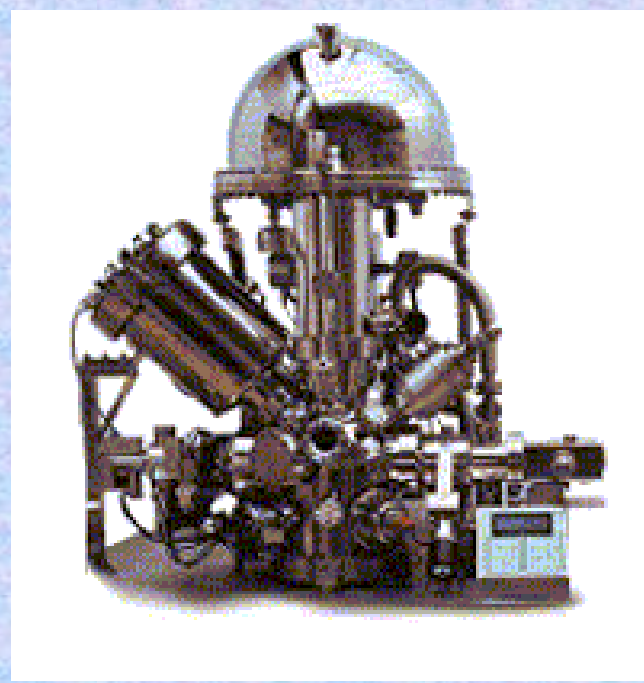
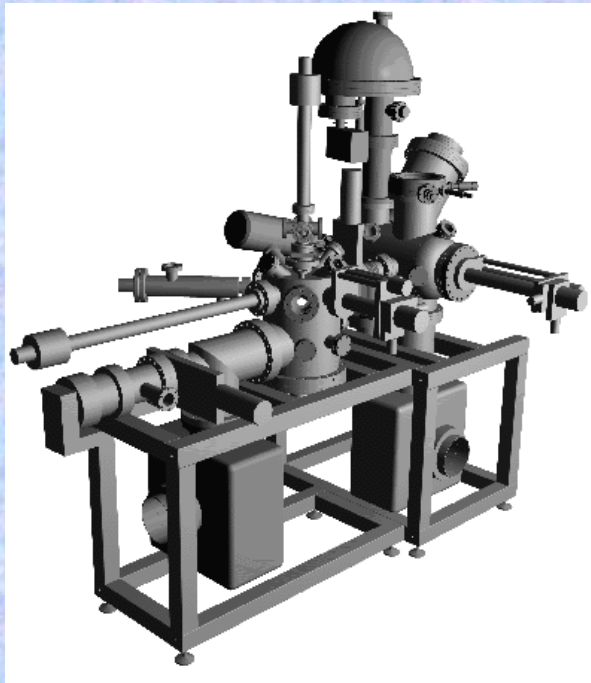
- Esférica (muestra en el centro geométrico)

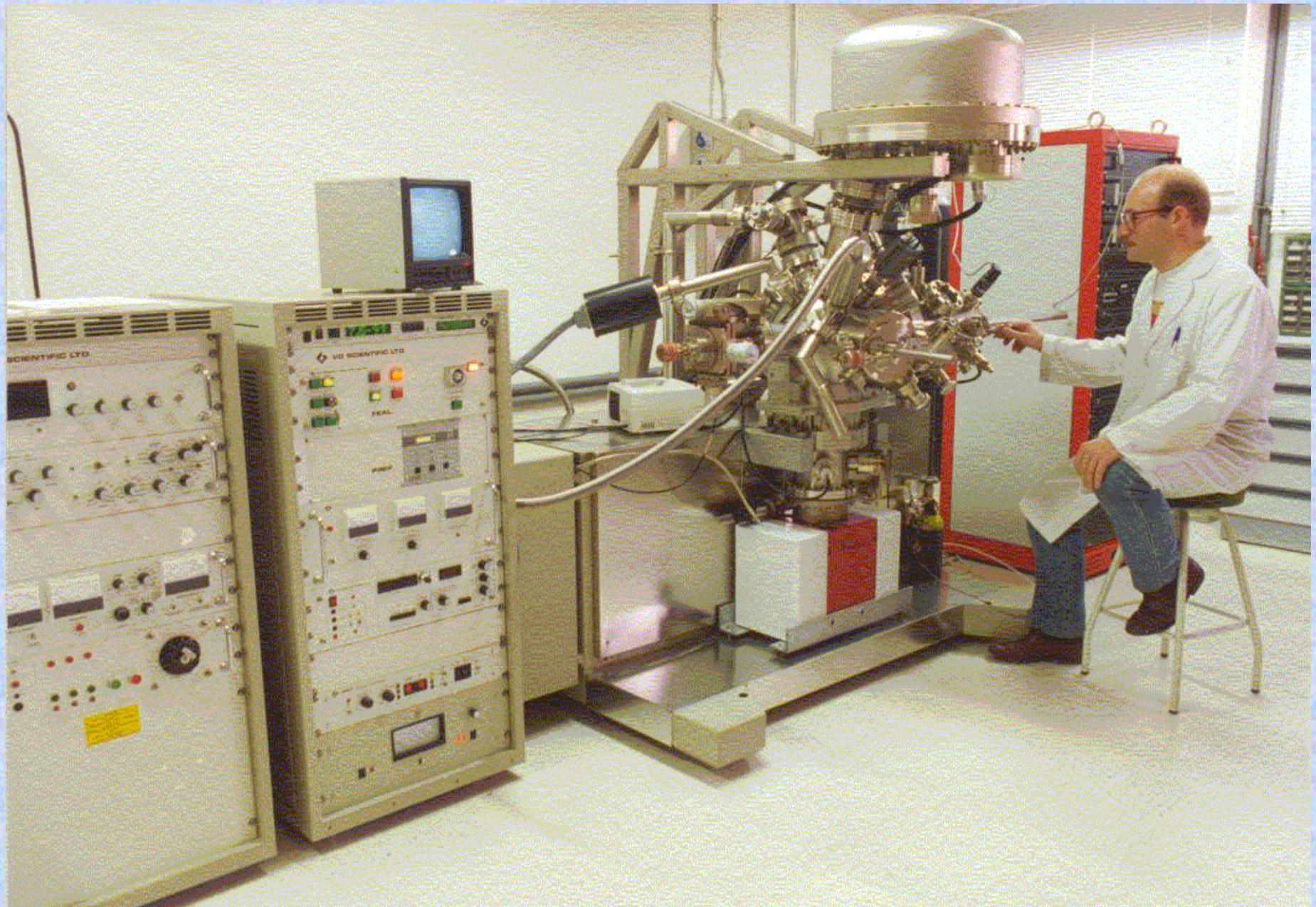
Óptica electrónica

- Dirigen los electrones de la

muestra al analizador de energía

- Lentes electromagnéticas





Análisis de muestras

➤ Espectro general

- ◆ *BE: 0 a 1100-1300 eV*
- ◆ *Relativamente baja resolución:*
 $\Delta E = 100 \text{ eV} \rightarrow \text{resolución } 2 \text{ eV}$

➤ Espectros de detalle

- ◆ *Rango de 10 a 30 eV*
- ◆ *Alta resolución: $\Delta E = 20 \text{ eV} \rightarrow \text{resolución } 1.0 \text{ eV}$*
- ◆ *Acumulación para aumentar la relación señal/ruido $\propto \sqrt{t_{\text{acum.}}}$*



Átomos de especies sensibles a la radiación en primer lugar

- ◆ *Referencia (C 1s) para corrección de efecto de carga al principio y al final de los espectros de detalle*

Interpretación de espectros

Tipos de picos

Fotoelectrónicos

- Suelen ser los más intensos y de menor anchura
- Posiciones y anchuras tabuladas (bases de datos)

Auger

- Grupos de picos en lugar de picos aislados
- 4 principalmente: KLL, LMM, MNN, NOO
- No varía su posición (KE) al cambiar de ánodo
Mg - Al (energía del fotón de rayos X, $h\nu$)
- Más anchos que los fotoelectrónicos

Interpretación de espectros

Tipos de picos

Satélites de Rayos X

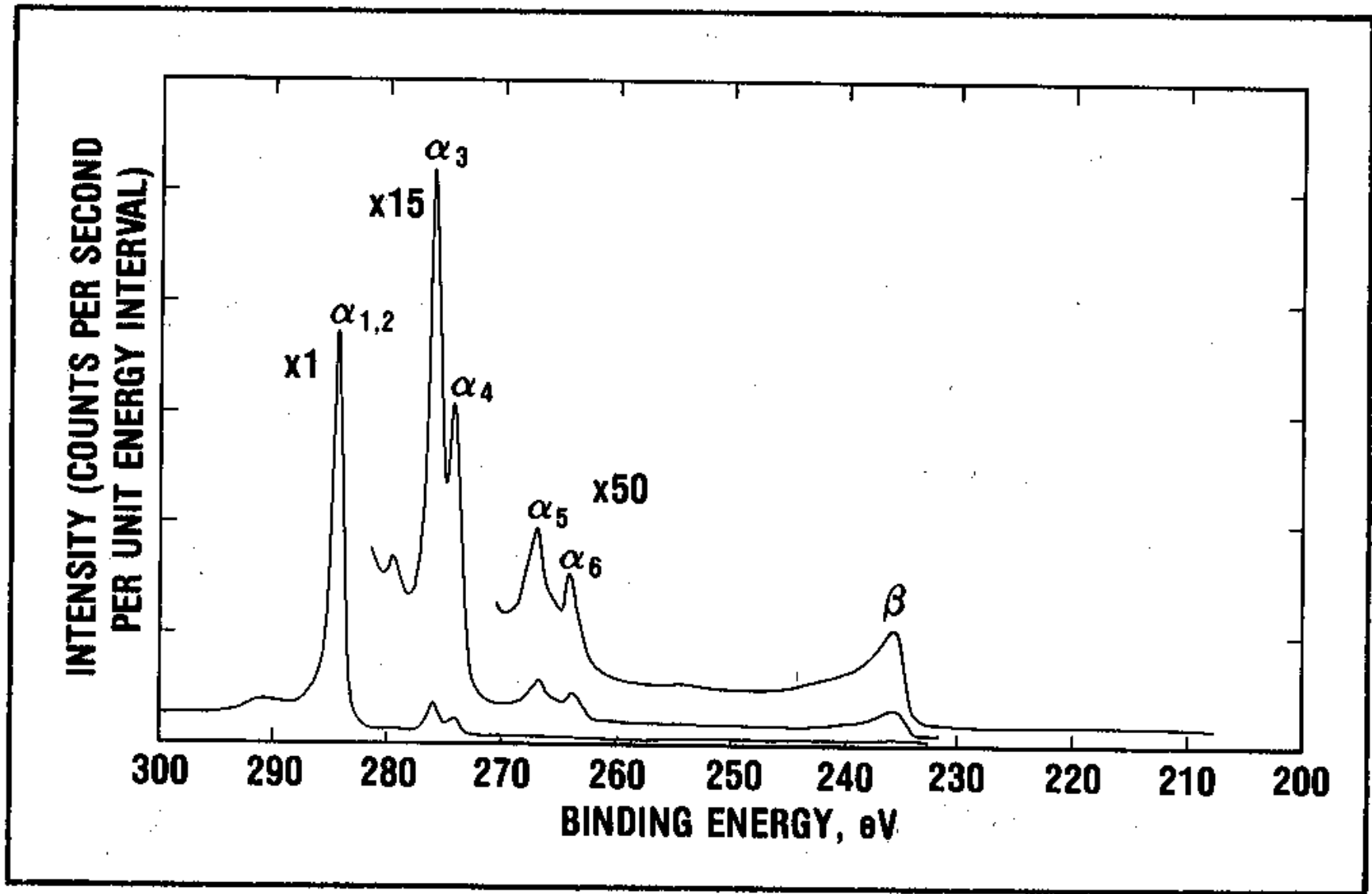
- Radiación de Rayos X no monocromática

Radiación X satélite desplazamiento e intensidad relativa a la principal

	Mg (1253.6 eV)		Al (1486.6 eV)	
	Desplazamiento (eV)	Intensidad relativa	Desplazamiento (eV)	Intensidad relativa
$\alpha_{1,2}$	0.0	100.00	0.0	100.00
α_3	8.4	8.00	9.8	6.40
α_4	10.2	4.10	11.8	3.20
α_5	17.5	0.55	20.1	0.40
α_6	20.0	0.45	23.4	0.30
β	48.5	0.50	69.7	0.55

⇒ **Espectro múltiple de menor intensidad**

Satélites de rayos X, ánodo de Mg. Pico C 1s



Interpretación de espectros

Tipos de picos

Satélites “Shake-up”

- Producción de un ión final en estado excitado



- KE del fotoelectrón se reduce en la diferencia de energía entre M^+ y $M^{+(*)}$

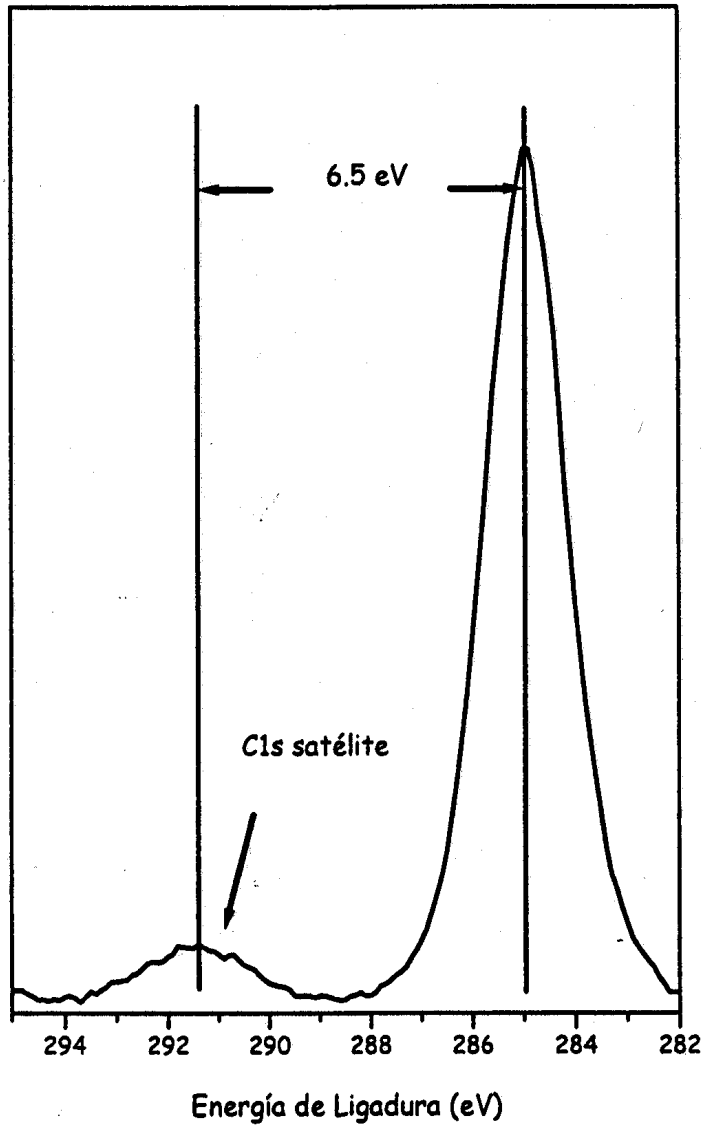


Pico satélite a menor KE (mayor BE)

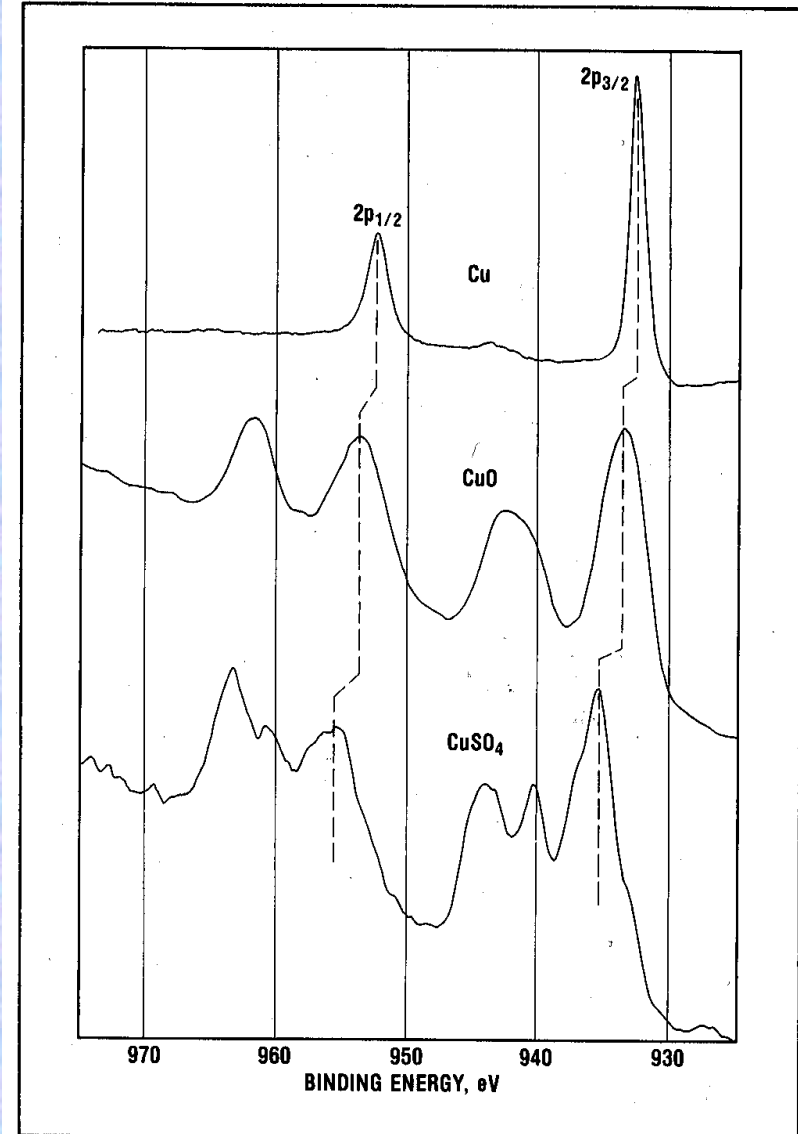
Satélites “Shake-up”

Carbono gráfico e insaturado.

Transición $\pi \rightarrow \pi^*$



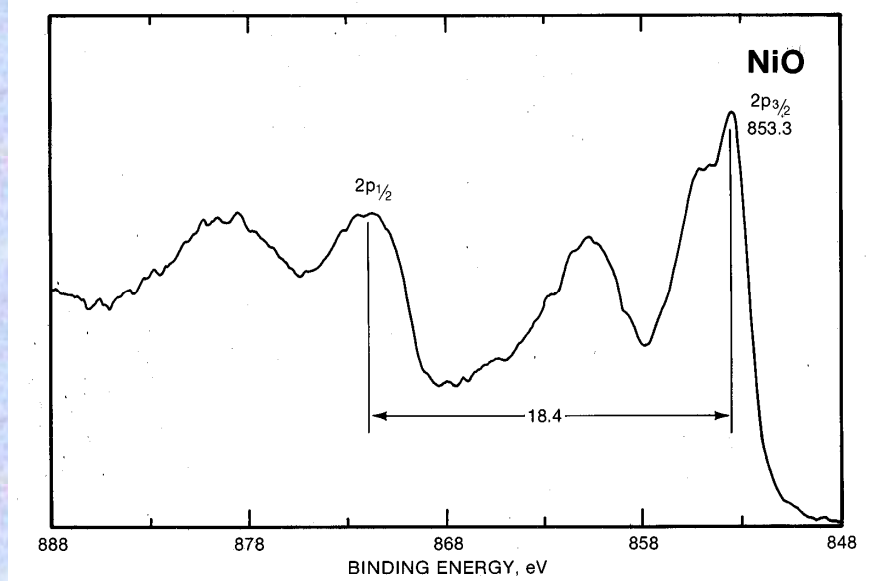
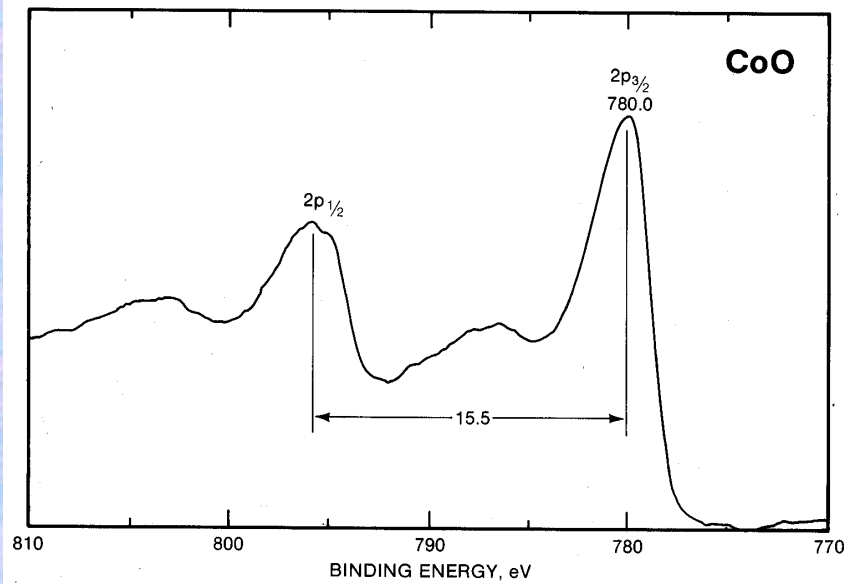
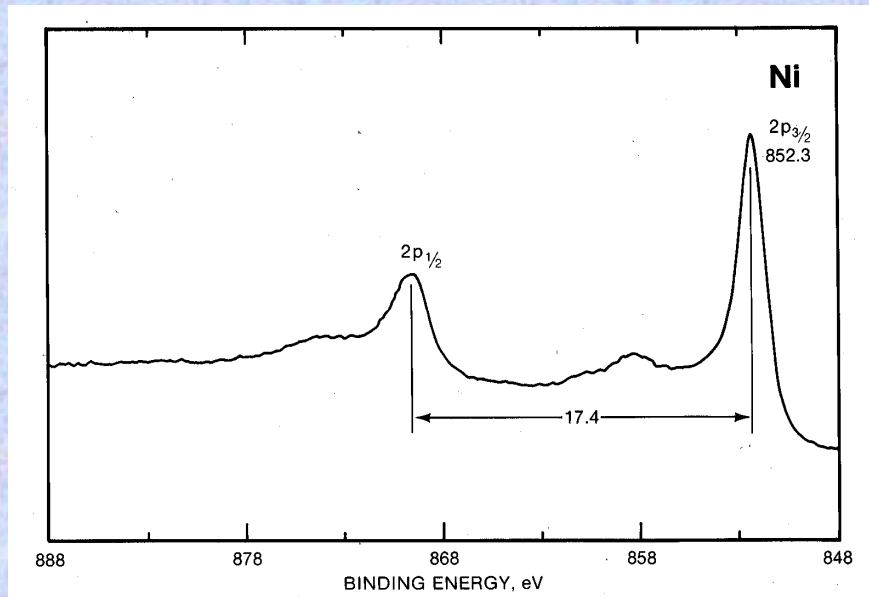
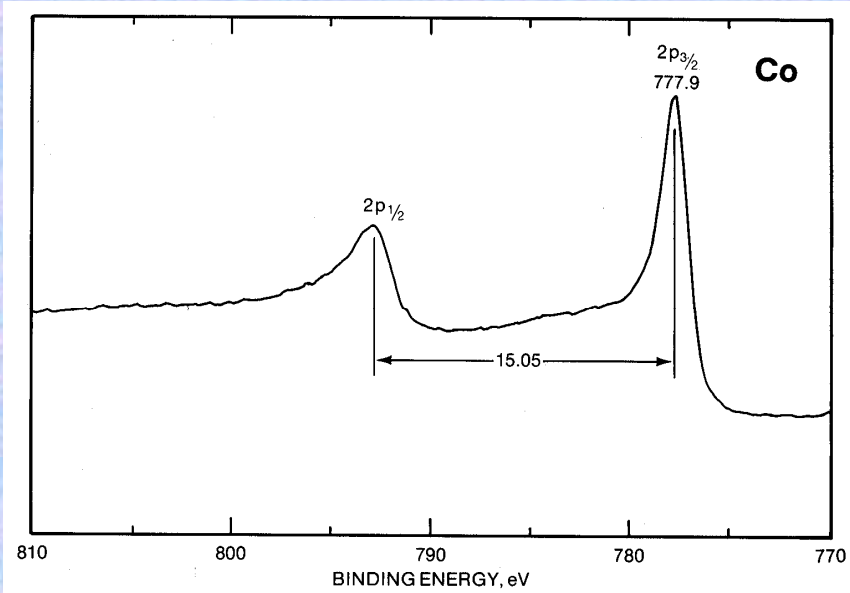
Transiciones en orbitales moleculares, ion Cu^{2+}



Satélites “Shake-up”

Co²⁺

Ni²⁺



Interpretación de espectros

Tipos de picos

Desdoblamiento de multiplete *(“Multiplet Splitting”)*

- Fotoemisión de un átomo con un e^- desapareado



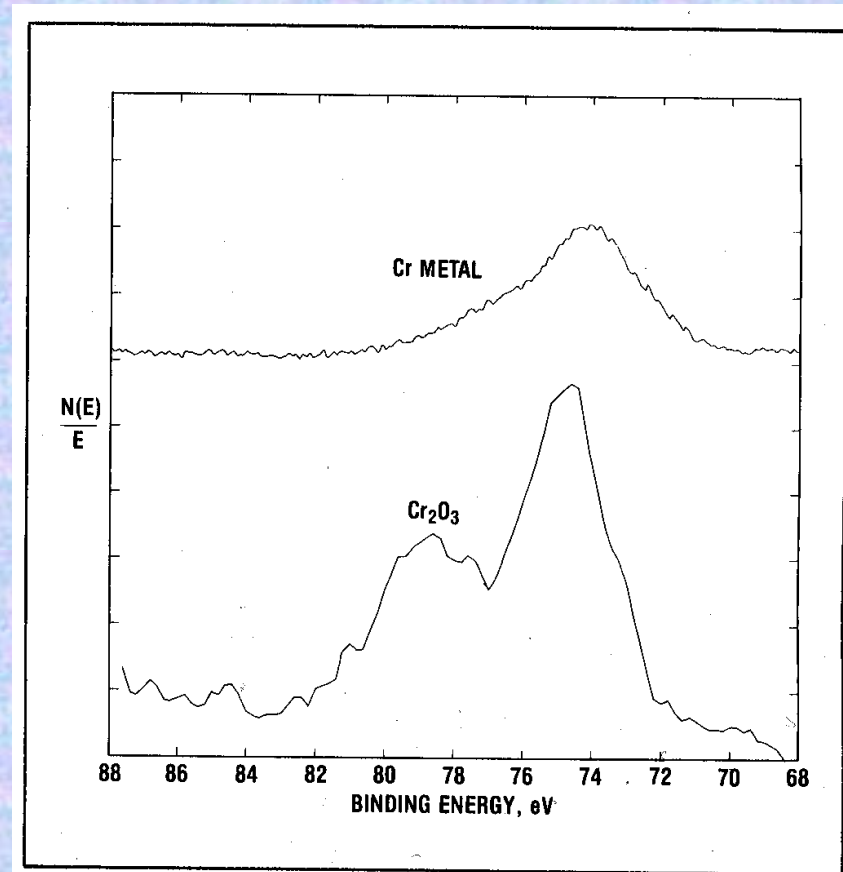
Acoplamiento múltiple de los 2 e^-
(desapareado - orbital con hueco)



Desdoblamiento de niveles s

- En niveles p, ensanchamiento de líneas y cambio en la separación del desdoblamiento de espín

Pico Cr 3s



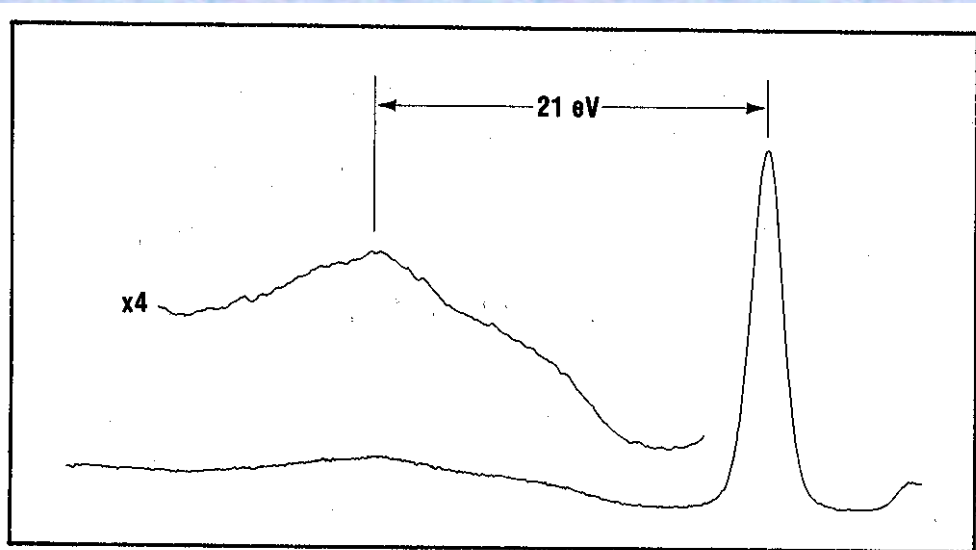
Interpretación de espectros

Tipos de picos

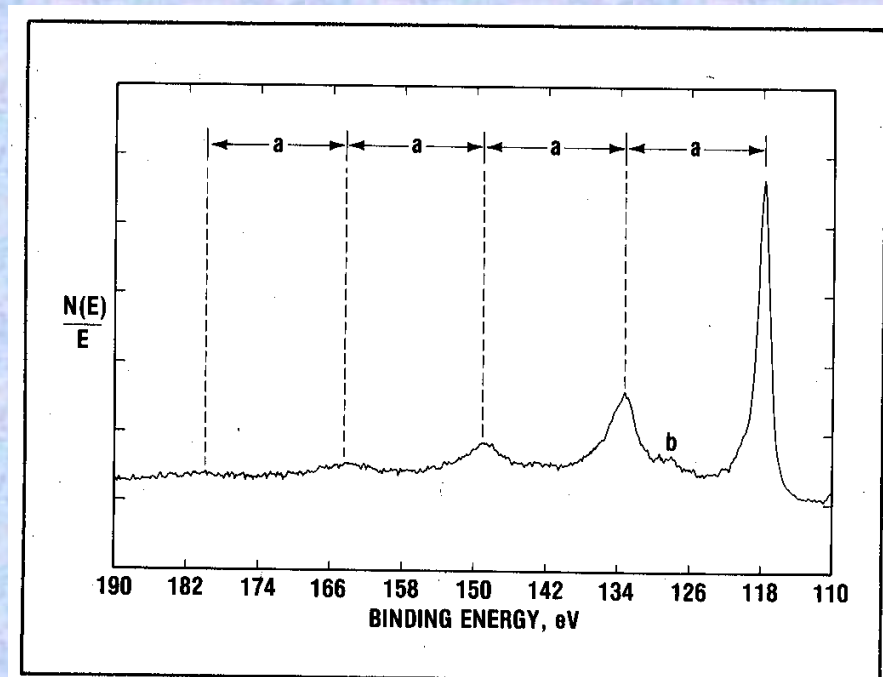
Picos de pérdida de energía

- Pérdida de una cantidad específica de energía por interacción con bandas electrónicas del material
(*más intensos en materiales conductores*)

O 1s en SiO₂



Al 2s, Al metal ($a=15.3$ eV)



Interpretación de espectros: Identificación de picos

- 1) Identificación de los picos C 1s, O 1s, C KLL, O KLL y sus satélites.**
- 2) Identificación del resto de los picos más intensos (bases de datos).**
- 3) Localización de los picos menos intensos y satélites de los picos identificados en el punto anterior (interferencia entre picos).**
- 4) Identificación del resto de los picos menos intensos, suponiendo que serán las componentes más intensas de algún elemento sin identificar aún.**
- 5) Comprobar las conclusiones midiendo el desdoblamiento de espín de los picos s, d y f (separación y relación de intensidad).**

Oberón: <http://www.icp.csic.es/xps/programas.html#oberon>

Interpretación de espectros: Desplazamiento Químico

Espectros de detalle de alta resolución

- 1) Corrección del efecto de carga
(suponiendo muestra homogénea).**

C 1s (hidrocarburos): 284.6 eV

Referencia interna: Sílica, Si 2p (103.4 eV)

Alúmina, Al 2p (74.7 eV)

Referencia externa: Au 4f

- 2) Trazado de línea base XPS (Shirley).**

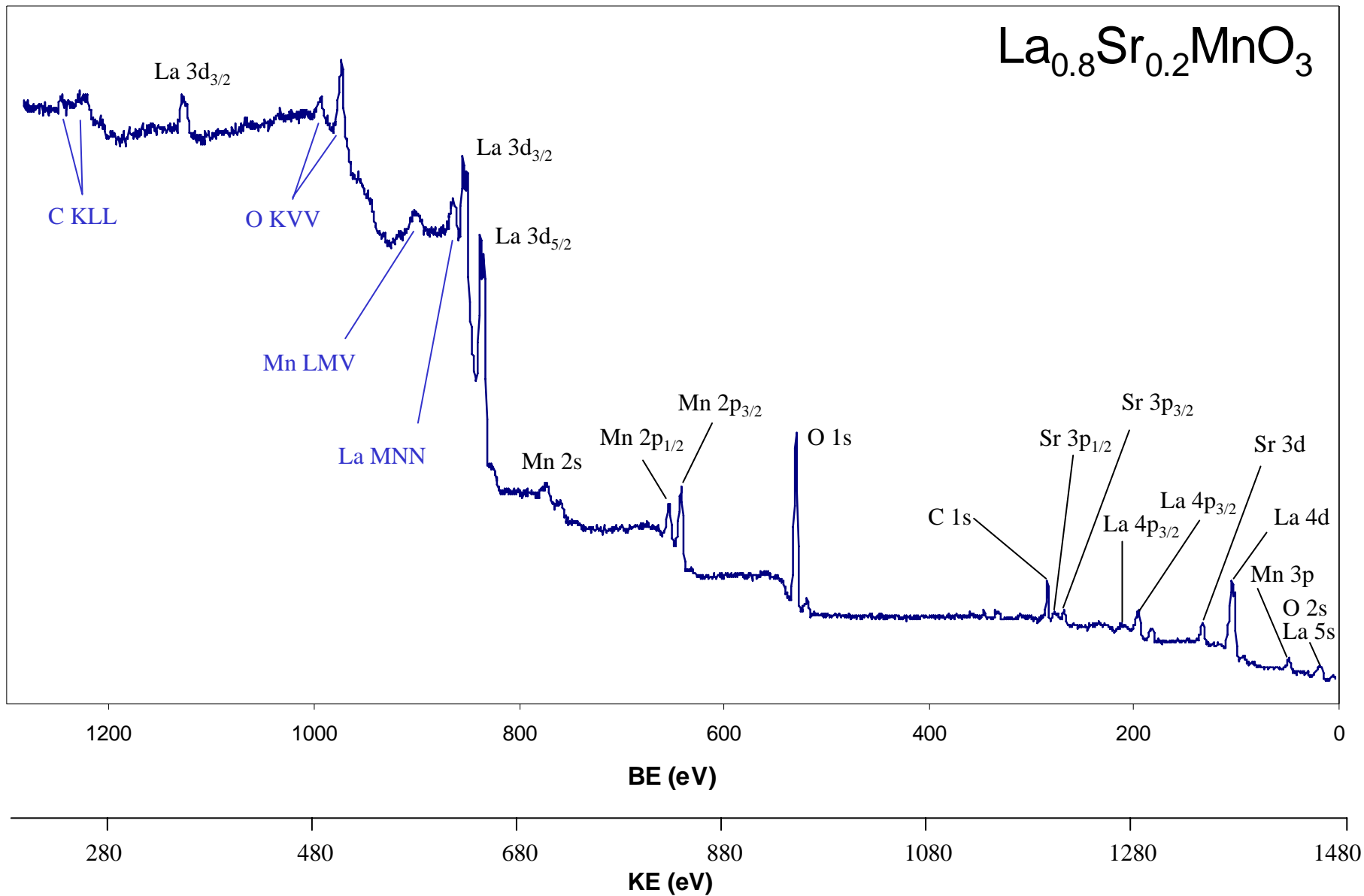
- 3) Ajuste de picos: Gaussiana + Lorentziana**

Consulta a base de datos sobre posición y anchuras.

Presencia de satélites “shake-up” y desdoblamiento multiplete

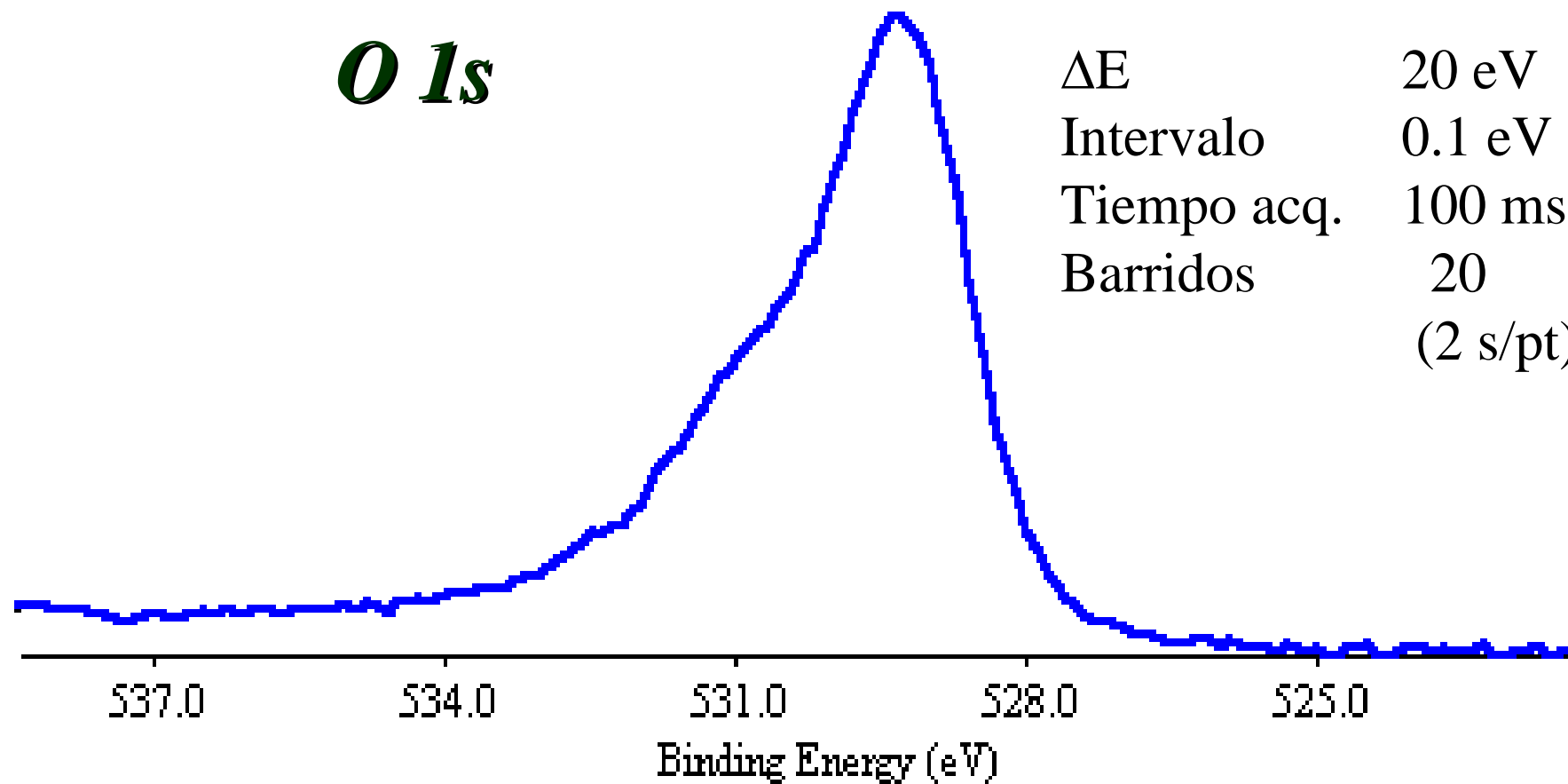
XPS Peak: <http://www.icp.csic.es/xps/programas.html#xpspeak>

Espectro general. Al K α : 1483.6 eV

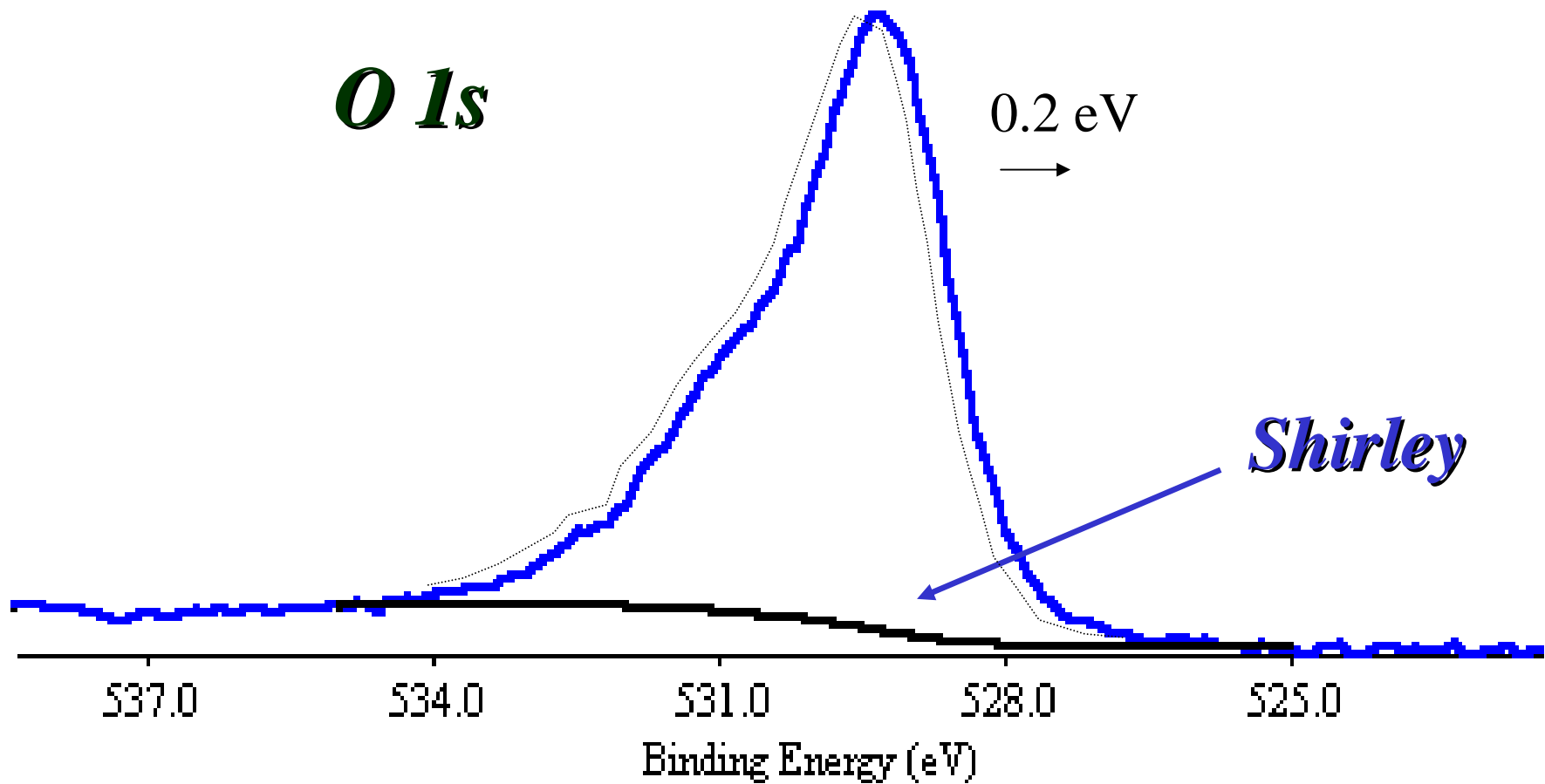


Adquisición del espectro

O 1s

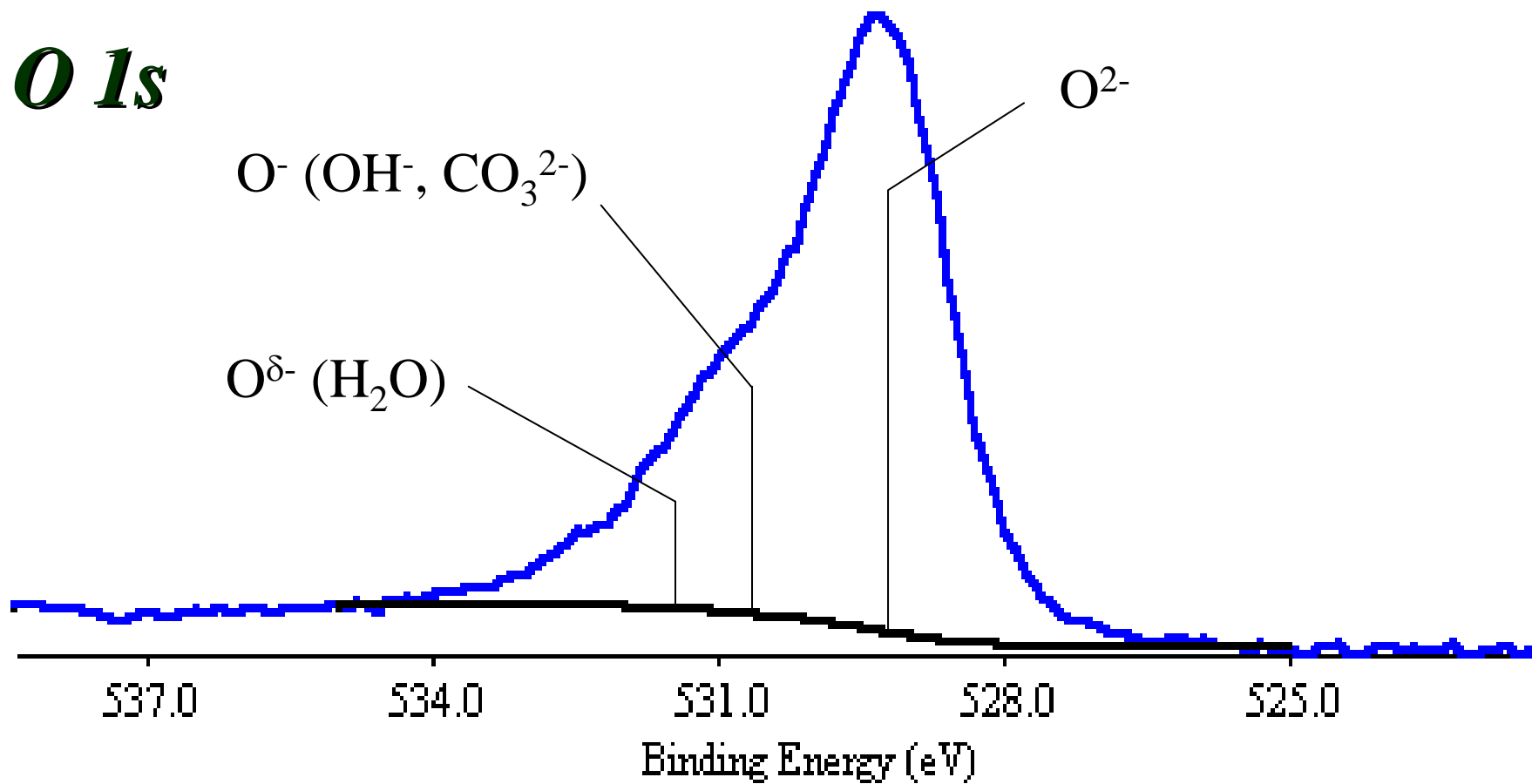


Corrección del efecto carga y Trazado de la línea base



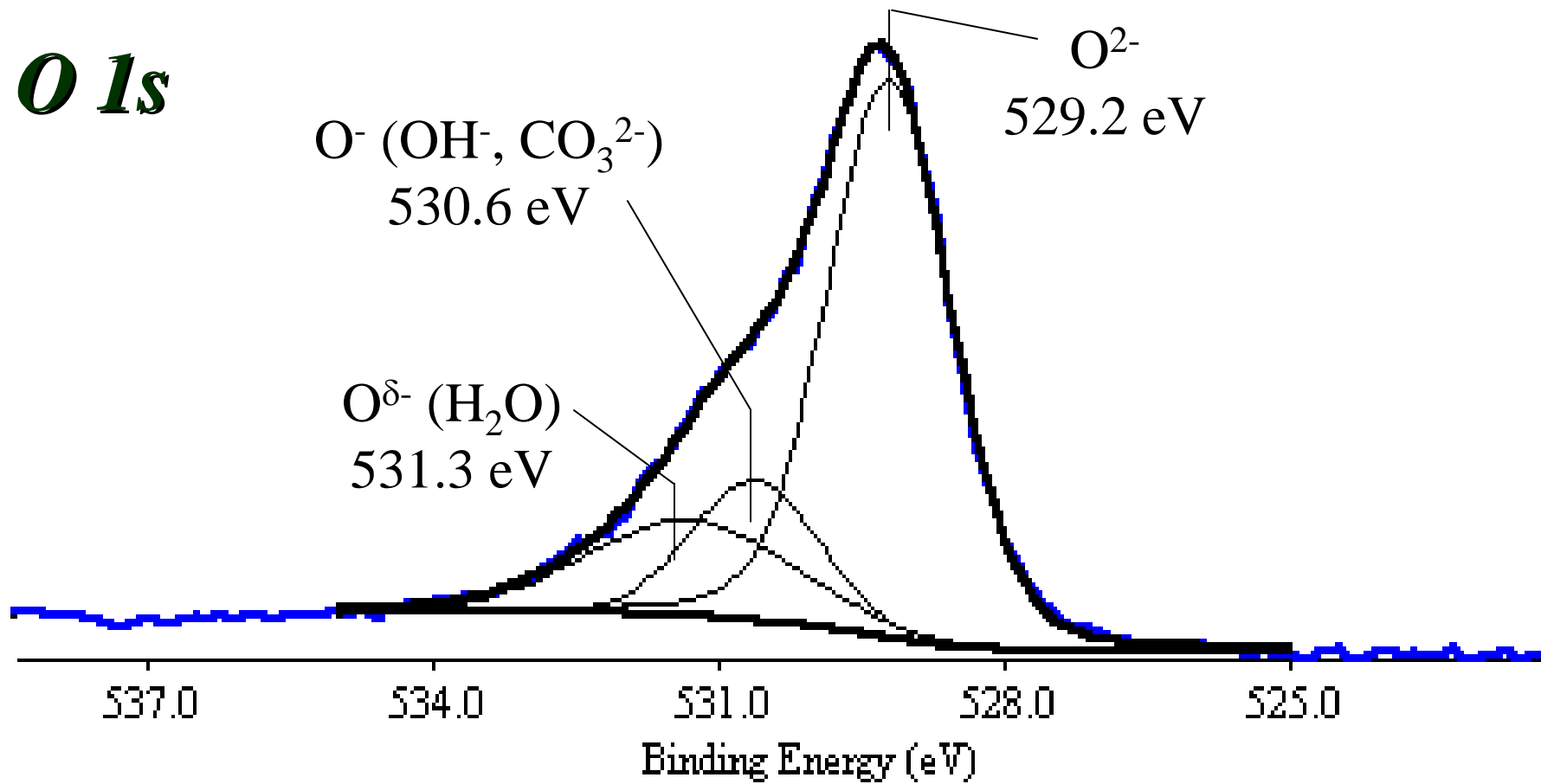
Determinación de las componentes

O 1s



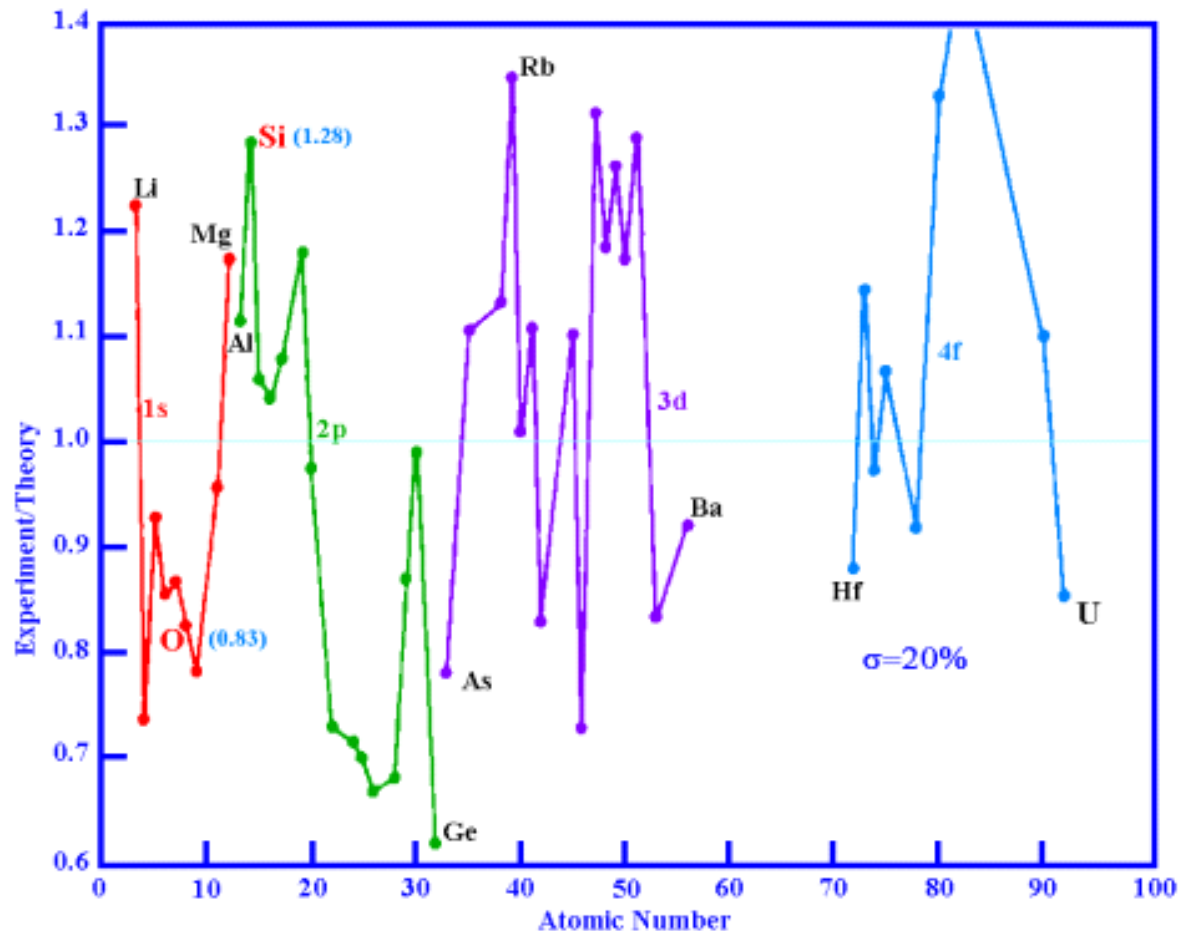
Cálculo de las componentes

O 1s

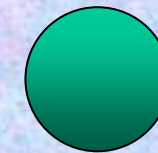


Análisis Cuantitativo

Factores de sensibilidad $S(\sigma, KE)$ de librerías estándar: WAGNER y SCOFIELD



Differences (%) between Wagner empirical relative sensitivity factors and theoretical values, normalized to F1s



SiO₂

Relación Wag./Sco.:

Si: 1.28

Sco. sobreestima Si

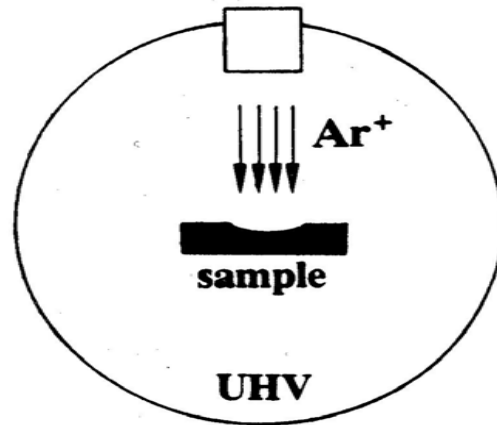
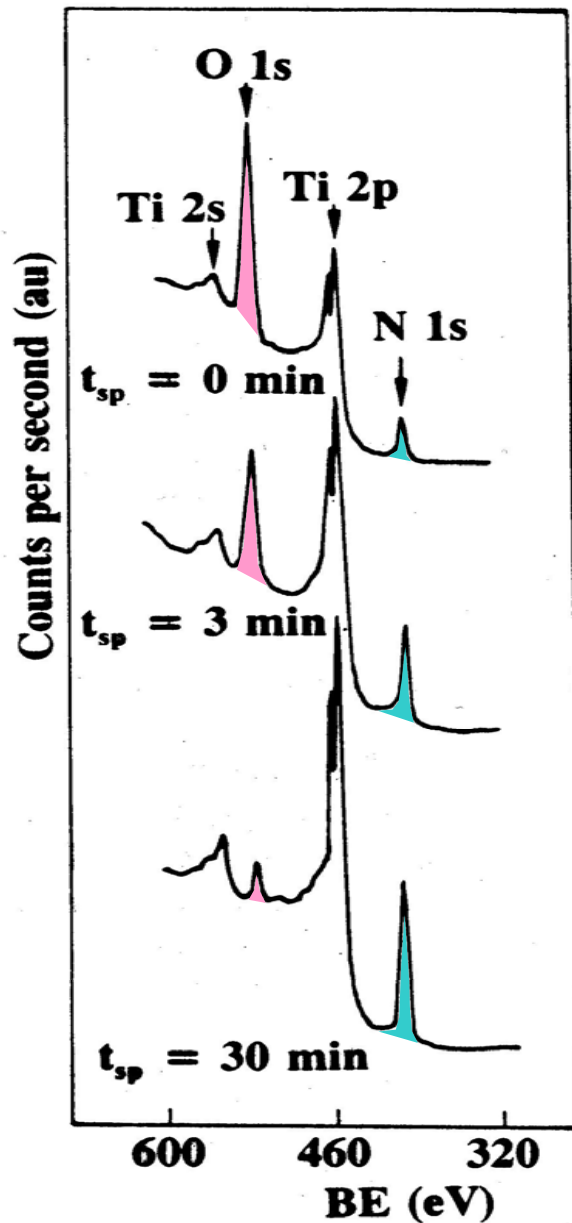
O: 0.83

Sco. infraestima O

➤ **Wagner: SiO₂**

➤ **Scofield: Si₂O₃**

Analisis en profundidad: Sputtering



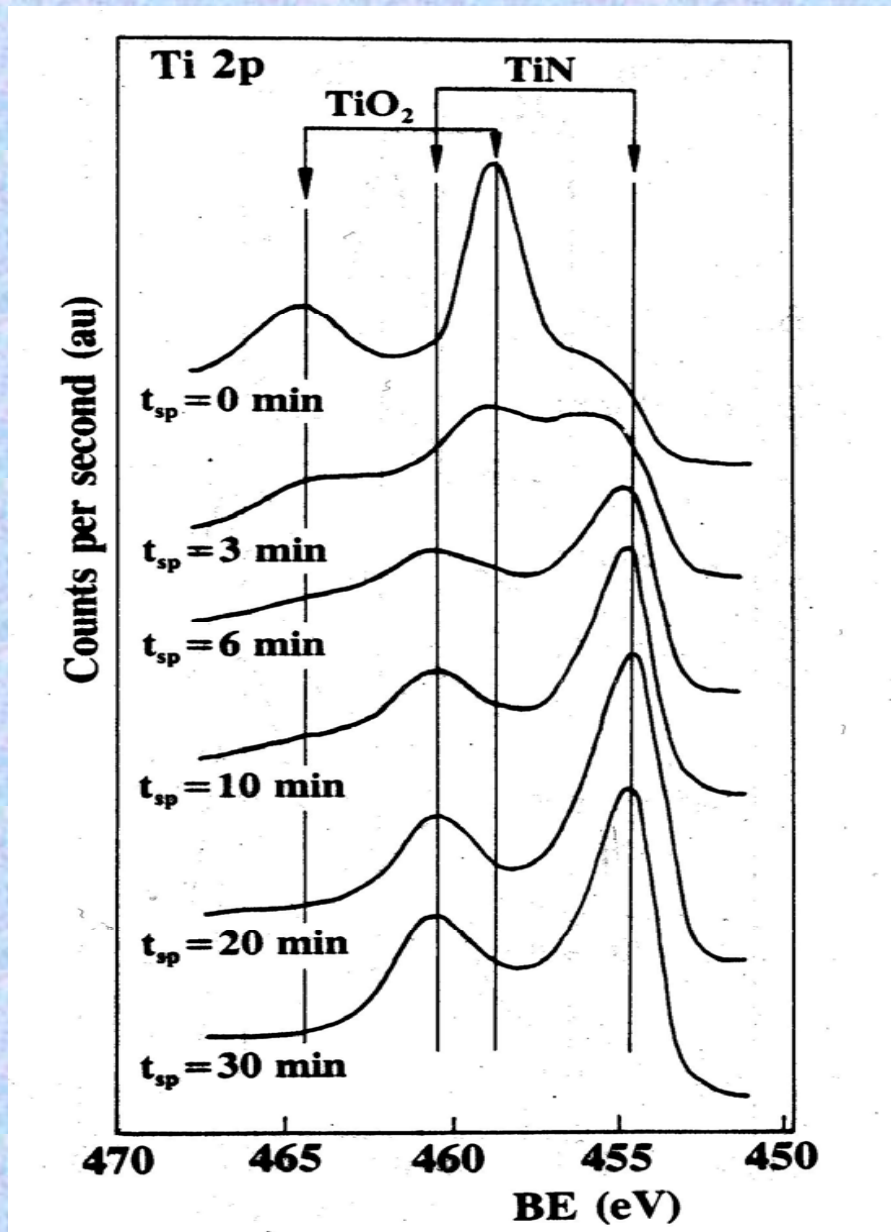
Surface layers removal
by ion bombardment
allows the internal
layers to be analyzed

Nitruro de Titanio TiN

- La intensidad de los picos Ti2p y N1s aumenta con el bombardeo con Ar⁺ mientras que la del O1s disminuye
- La superficie está contaminada por una capa de TiO₂

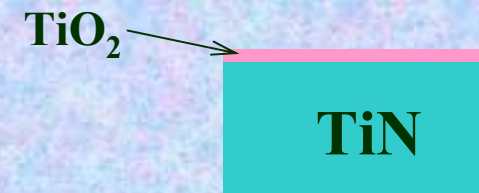


Analisis en profundidad: Sputtering

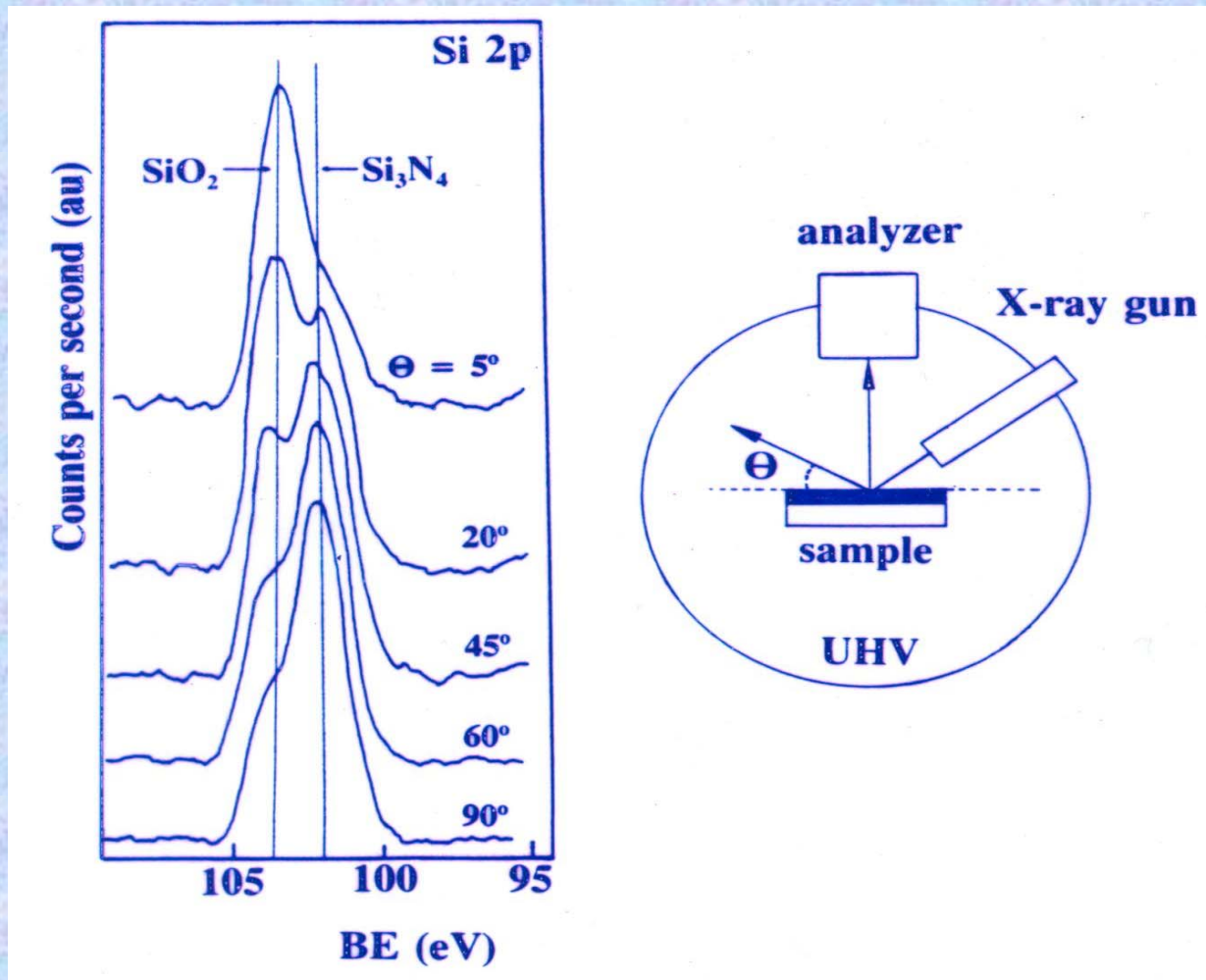


Nitruro de Titanio TiN

- La posición del pico fotoelectrónico de Ti 2p cambia de la correspondiente a TiO_2 a la correspondiente a TiN



Espectroscopía XPS resuelta en ángulo (ARXPS)



- ARXPS permite determinar el espesor de la capa de óxido

- A ángulos rasantes la sensibilidad superficial aumenta
- El espesor de la capa de óxido se determina a partir de los espectros registrados a varios ángulos

Conclusiones

XPS:

↳ *Análisis químico elemental de la superficie de materiales:*

Cualitativo: qué átomos hay

Cuantitativo: en que concentración relativa

↳ *Desplazamiento químico: determinación del estado de oxidación y la coordinación.*

↳ *Límite de detección relativamente alto y exactitud afectada por efecto matriz en algunos elementos.*

Bibliografía

C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elmer Corporation (1978).

C.D. Wagner, “Practical Surface Analysis”, Vol. 1, 2ª edición, J.Wiley and Sons (1990).

J.F. Watts, “X-ray photoelectron spectroscopy”, en “Surface Science Techniques”, J.M. Walls y R. Smith (Editores), Pergamon (1994).

“Practical surface analysis”, D. Briggs, M.P. Seah (Editores), Vol. 1, “Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Wiley (1990).

W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, “Spectroscopy in heterogeneous catalysis”, Cap. 8: “X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Academic Press (1979).

H.D. Hagstrum, J.E. Rowe, J.C. Tracy, “Electron spectroscopy of solid surfaces”, en “Experimental methods in catalytic research”, Vol. 3, R.B Anderson y P.T. Dawson (Editores), Academic Press (1976).

C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, Surf. Interface Anal. 3 (1981) 21. (Factores de Sensibilidad Atómica)

Recursos web

Surface Analysis Forum (UK): <http://www.uksaf.org/home.html>

NIST (USA): <http://srdata.nist.gov/xps/>

CNRS - VG: <http://www.lasurface.com/>

XPS International <http://www.xpsdata.com/>

Inst. de Catálisis: <http://www.icp.csic.es/xps/> ➡

Listas de enlaces:

<http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/>

<http://goliath.inrs-ener.quebec.ca/surfsci/links.html>

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~slms100/bkxrays.html>