



A XVII-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2017

ANALIZA CANTITATIVĂ A SPECTRELOR DE FOTOELECTRONI XPS

Mihaela FLORI

QUANTITATIVE ANALYSIS OF XPS PHOTOELECTRON SPECTRA

The paper addresses some issues regarding the influence of main factors on intensity of XPS peaks, namely photoionization cross-section and inelastic mean free path (IMFP). Also is described the *XPS PeakFit* software commonly used for quantitative determinations of XPS photoelectron spectra.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, spectrum, peak intensity
Cuvinte cheie: spectroscopie de fotoelectroni cu raze X, spectru, intensitatea unui peak

1. Introducere

Grafic, un spectru XPS (**X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) reprezintă variația numărului de fotoelectroni detectați, în funcție de energia lor cinetică, E în eV [1-3]. Fiecare element chimic are un spectru unic. Spectrul general al unui material ce conține mai multe elemente chimice reprezintă suma peak-urilor elementelor individuale [3].

Rezultate ale analizei cantitative pot fi obținute din intensitatea (sau aria) unui peak, iar rezultate ale analizei calitative, din identificarea poziției peak-ului (valoarea energiei cinetice corespunzătoare intensității maxime a peak-ului) [1-3].

Factorii principali de care depinde valoarea intensității unui peak de fotoelectroni (pe lângă condițiile experimentale ca puterea sursei și rezoluția analizorului) sunt: **secțiunea eficace de fotoionizare (σ)** și **drumul liber mediu inelastic (IMFP - Inelastic Mean Free Path), λ_i** .

Secțiunea eficace de fotoionizare, σ , se definește ca *probabilitatea de emisie a unui electron dintr-un atom pe unitatea de flux de fotoni incidenti* [3-6]. În funcție de numărul atomic Z , valorile secțiilor eficace de fotoionizare se găsesc în tabele [3, 4] sau sub formă grafică (figura 1) [5, 6].

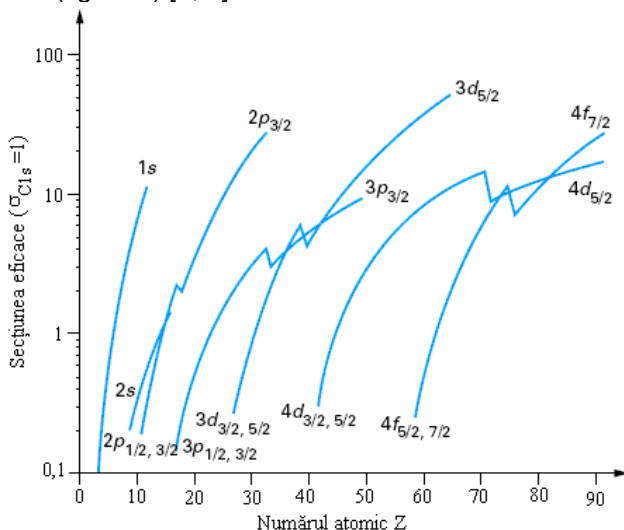


Fig.1 Variația secțiilor eficace de fotoionizare în funcție de numărul atomic Z [5, 6]

Adâncimea de ieșire a fotoelectronilor poate fi determinată pe baza valorii drumului liber mediu inelastic (IMFP- Inelastic Mean Free Path), λ_i , definit ca *distanța medie parcursă de un fotoelectron între două ciocniri inelastice*.

Fotoelectronii expulzați din solide în urma unei excitații interacționează cu electroni din material, pierzându-și astfel treptat energia prin interacțiuni inelastice. Adâncimea de ieșire a fotoelectronilor va depinde deci de numărul interacțiunilor inelastice realizate. Astfel, doar fotoelectronii proveniți din straturile superficiale ale epruvetei analizate vor putea fi expulzați din solid fără pierderi energetice (aceștia realizând doar interacțiuni elastice).

Valoarea IMFP se poate calcula cu ajutorul unor formule matematice, dintre care se amintesc: formula IMFP-TPP2M și formula stabilită de B. Gruzza.

Formula IMFP-TPP2M are expresia [4, 7, 8]:

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right)}, (\text{Å}) \quad (1)$$

unde E – este energia cinetică a fotoelectronului expulzat (eV),
 $E_p = 28,8 (\rho N_v/M)^{1/2}$ - este energia unui electron liber (eV),
 N_v - este numărul de electroni de valență din atomul sau molecula luată în considerare,

ρ - este densitatea volumică (g/cm³),

iar β , γ , C și D sunt parametrii dependenți de anumite constante de material și sunt exprimate astfel:

$$\beta = -0,026 + 0,944/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7,39 \cdot 10^{-4} \rho$$

$$\gamma = 0,191 \cdot \rho^{0,5}$$

$$C = 1,97 - 0,91 \cdot U$$

$$D = 53,4 - 20,8 \cdot U$$

Măreimea E_g reprezintă valoarea benzii interzise („band gap”) iar $U = \rho N_v/M$, unde M este masa atomică sau moleculară.

Formula determinată de B. Gruzza pentru calculul drumului liber mediu inelastic, λ_i , este [9]:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \left(\eta \sqrt{\prod_{i=1}^n a_i} E^{\sum_{i=1}^n \frac{p_i}{n}} + a(Z) \frac{E}{\ln(\gamma E)} \right), (\text{Å}) \quad (2)$$

Primul termen al expresiei (2) este independent de material, iar cel de-al doilea depinde de numărul atomic Z [9].

Variația mărimii λ_i în funcție de energia cinetică a fotoelectronilor atomilor de fier și oxigen, determinată cu ajutorul celor două formule prezentate mai sus, este reprezentată în graficul din figura 2.

Diferențele dintre curbele obținute pe baza celor două formule pot fi explicate prin aceea că în formula IMFP-TPP2M se ține cont de numărul electronilor de valență, noțiune dificil de definit pentru elementele luate în considerare (fier și oxigen), în timp ce, în formula stabilită de B. Gruzza se ține cont de numărul atomic Z .

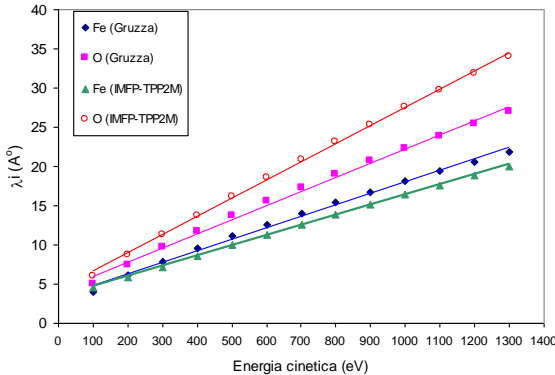
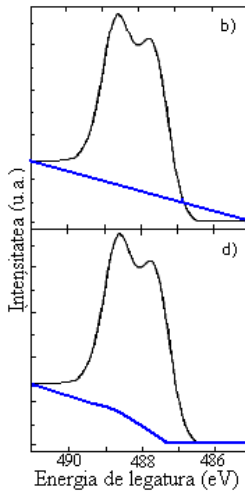
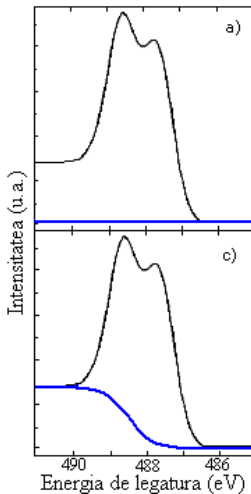


Fig. 2 Variația IMFP al fotoelectronilor de fier și de oxigen în funcție de energia lor cinetică

2. Interpretarea spectrelor de fotoelectroni

2.1. Extragerea nivelului de fond

Nivelul de fond (sau linia de bază) al unui spectru XPS reprezintă numărul de fotoelectroni ce au pierdut din energie în timpul drumului lor spre suprafața solidului. Acesta se poate extrage utilizând anumite



aproximări matematice, dintre care se amintesc: constantă, liniară, de tip Shirley și de tip Tougaard (figura 3, a-d) [6, 8].

Fig.3 Extragerea nivelului de fond [6, 8]:

a) constant, b) liniar, c) Shirley, d) Tougaard

Uzual, pentru extragerea nivelului de fond se utilizează funcția Shirley.

2.2. Prelucrarea spectrelor XPS

a) Modelarea formei unui peak

Analiza spectrelor de fotoelectroni constă în compararea formei peak-ului determinat experimental cu o curbă-model teoretic. Curba teoretică se obține cu ajutorul unor programe specializate și se

determină în funcție de forma peak-ului, respectiv asimetria sa (contribuțiile diferitelor specii) precum și de valoarea intensității nivelului de fond [8].

Intensitățile ce alcătuiesc un peak de fotoelectroni pot urmări o combinație între distribuția de tip Lorentzian și cea de tip Gaussian (figura 4) [8]. Neomogenitățile electronice din jurul atomului emisiv contribuie, de asemenea, la lărgimea gaussianului.

Astfel, poziția unui peak de fotoelectroni pe scara energiei de legătură depinde de structura cristalografică în care sunt aranjați atomii din care provin fotoelectronii respectivi. Intensitatea I , respectiv aria situată sub curba unui peak, este direct proporțională cu cantitatea de faze prezentă pe suprafața analizată [6, 8].

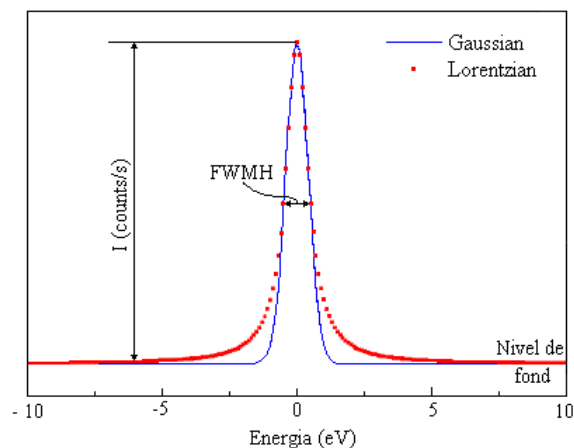


Fig.4

Caracteristicile unui peak de fotoelectroni (FWHM = 1 eV) [8]

Valoarea lățimii la semiînălțime (FWHM - Full Width at Half Maximum) oferă informații asupra stării de oxidare a elementelor, fiind un

parametru luat în considerare la descompunerea spectrelor [6, 8].

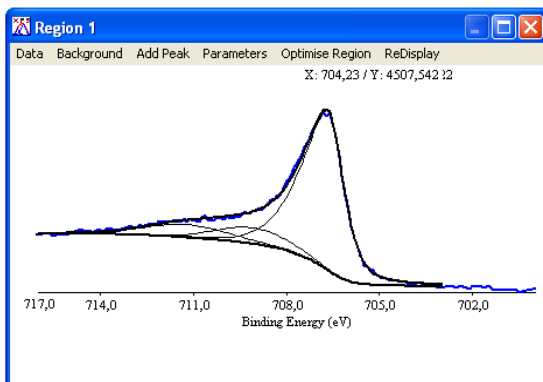
b) Descompunerea spectrelor XPS

Așa cum a fost precizat mai sus, asimetria unui peak de fotoelectroni poate indica prezența mai multor legături chimice (contribuții). Pentru identificarea lor, respectiv a ariilor corespunzătoare acestor contribuții, peak-ul se descompune cu ajutorul unor programe conduse pe calculator. Astfel pot fi identificate stările de oxidare ale unui element, de exemplu, în cazul fierului, contribuțiile corespunzătoare Fe^{2+} și Fe^{3+} .

Programul **XPS Peak Fit** este unul dintre cele mai utilizate pentru descompunerea spectrelor de fotoelectroni și a fost conceput de către Raymund W.M. Kwok de la Universitatea Chineză din Hong Kong [10]. Deși programul determină curba teoretică astfel încât să se obțină cea

mai bună suprapunere (χ^2 minim) peste cea experimentală, există unii parametri care trebuie selectați de către operator.

La accesarea programului XPS Peak Fit se deschid două ferestre, ilustrate în figura 5, a) și c).



a)

b)

Region	Peaks	χ^2		
	0	1	2	
1				1,520384
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

c)

d)

Fig. 5 Descompunerea spectrului $Fe_{2p_{3/2}}$ cu ajutorul programului XPS Peak Fit

Fereastra interactivă cu meniuri derulante din fig.5.a) permite afișarea spectrului ce poate fi accesat dintr-un fișier tip date. Prima etapă efectuată pentru descompunere constă în alegerea tipului

nivelului de fond pentru extragere, precum și a intervalului de extracție. Datele necesare pentru aceasta se introduc în fereastra din fig.5.b), care apare la apăsarea butonului *Background* din meniul principal. De asemenea, fereastra cu meniu interactiv prezentată în fig.5.a) permite adăugarea altor contribuții [10].

Procesarea peak-urilor, redeschiderea sau salvarea datelor poate fi realizată utilizând opțiunile din fereastra de lucru ilustrată în fig.5.c), care conține lista cu regiunile spectrului, respectiv peak-urile corespunzătoare contribuțiilor rezultate în urma operației de descompunere. Fiecărei regiuni din spectru îi corespunde o fereastră de lucru precum cea prezentată în fig.5.d). Aceasta permite modificarea unor parametri ca: tipul peak-ului (s, p, d sau f), distanța dintre două contribuții (S.O.S., spin-orbit-splitting), valoarea energiei de legătură, valoarea FWHM, aria contribuției, produsul Lorenzian - Gaussian.

3. Concluzii

■ Descompunerea spectrelor de fotoelectroni XPS în vederea analizei cantitative se realizează cu softuri specializate, dintre care XPS Peak Fit este frecvent utilizat.

■ Astfel, se poate determina valoarea arilor suprafețelor conținute de peak-urile XPS determinate experimental și analiza cantitativă compoziția chimică a elementelor sau compușilor de pe suprafața analizată.

BIBLIOGRAFIE

[1] Flori, M., *Aspecte experimentale privind analiza suprafețelor metalice cu ajutorul spectroscopiei de fotoelectroni XPS*, A XV-A Conferință Internațională Multidisciplinară, „Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”, Sebeș, România, 5-6 iunie 2015, Știință și Inginerie, Vol. 28, pag. 397-404.

[2] Flori, M., Miloștean, D., Vîlceanu, L., *Curățirea suprafețelor metalice pentru tratamente in-situ*, A XIV-A Conferință Internațională Multidisciplinară, „Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”, Sebeș, România, 6-7 iunie 2014, Știință și Inginerie, Vol. 26, pag. 507-512.

[3] Mouler, J.F., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Editura Perkin- Elmer, USA, 1992.

- [4] Ikeo, N., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura JEOL, 1991.
- [5] Duc, T.M., *Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et applications*, Techniques de l'ingénieur, traite Analyse et Caractérisation.
- [6] Briggs, B., *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, Editura Cambridge University Press, Anglia, ISBN 0-521-35222-3, 1998.
- [7] Tauma, S., Powell, C.J., Penn, D.R., *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*, *Surface and Interface Analysis*, 21 (1994) 165-176.
- [8] Briggs, D., Grant, J.T., *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Editura IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Anglia, ISBN 1-901019-04-7, 2003.
- [9] * * * <http://www.lasmea.univ-bpclermont.fr/Personnel/Bernard.Gruzza/IMFP.html>
- [10] * * * *XPS Peak Fit* user manual.

Şef lucr.Dr.Ing. Mihaela FLORI
Universitatea „Politehnica” Timișoara,
Facultatea de Inginerie Hunedoara
e-mail: mihaela.flori@upt.ro