

# دانش آزمایشگاهی ایران

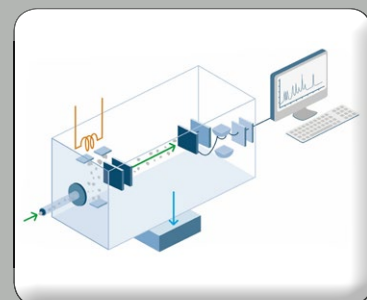
سال پنجم ■ شماره ۴ ■ زمستان ۱۳۹۶ ■ شماره پیاپی ۲۰

ISSN 2538-3450

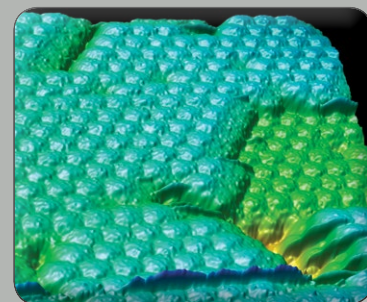
## اصول و مفاهیم طیف سنج فوتوالکترون پرتو ایکس



معرفی آشکارساز الکترون‌های برگشتی در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی



مروری بر روش‌های یونیزاسیون مستقیم در طیف‌سنج جرمی



کاربردهای میکروسکوپ نیروی اتمی

همکاری حرفه‌ای بیش از ۵۴۰ کارشناس و متخصص در کارگروه‌های تخصصی شبکه آزمایشگاهی



## نویسندگان

فرشته محمدی فتیده<sup>۱\*</sup>الهام عیسانی<sup>۲</sup>، فریبا علی<sup>۳</sup>

\*f.mohammadi@ari.ir

## اصول و مفاهیم طیف سنج فوتوالکترون پرتو ایکس

## واژه‌های کلیدی

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس،  
آنالیز سطح، انرژی پیوند، آنالیز شیمیایی.

## چکیده

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، روشی به‌منظور بررسی سطح نمونه تا عمق حدود ۱۰۰ انگستروم از نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. با توجه به این نکته که انرژی جنبشی الکترون‌های گسیل شده بر اثر یونیزاسیون یک ماده یا فوتون تکفام پرتو ایکس مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد، طیف فوتوالکترون‌های آن ماده، بر مبنای تعداد الکترون‌های گسیلی برحسب انرژی ترسیم می‌شود. انرژی فوتوالکترون‌های هر نمونه آزمون، مشخصه‌ی اتم‌های تشکیل دهنده‌ی آن است، بنابراین اندازه‌گیری انرژی جنبشی این فوتوالکترون‌ها معیاری برای تعیین عناصر موجود در آن نمونه است. شناسایی حالت شیمیایی و الکترونی عناصر ماده مانند تمایز قائل شدن بین اشکال سولفات‌ی و سولفیدی عنصر گوگرد از انحرافات اندکی در انرژی جنبشی و اندازه‌گیری میزان غلظت نسبی آن عنصر با توجه به شدت فوتوالکترون‌های مربوطه امکان‌پذیر است. از این روش در طیف وسیعی از صنایع چون هوافضا، الکترونیک، ارتباطات و حمل و نقل و غیره می‌توان بهره برد.

امروزه روش‌های آنالیز و شناسایی مواد، بسیار حائز اهمیت است. خواص فیزیکی و شیمیایی یک محصول به نوع مواد اولیه و ریزساختار آن بستگی دارد. بنابراین، به‌منظور شناسایی ویژگی‌های یک ماده برای انجام پژوهش و نیز کنترل کیفیت محصولات صنعتی، نیاز به روش‌ها و تجهیزات شناسایی است. روش‌های آنالیز را می‌توان به سه دسته‌ی کلی تقسیم‌بندی نمود:

- آنالیز عنصری: در این روش تنها نوع عنصر و یا مقدار آن مشخص شده ولی ساختار بلوری عنصر یا ماده تعیین نمی‌شود. نام دیگر این روش آنالیز شیمیایی است.
- آنالیز فازی: در این نوع آنالیز، ساختار بلوری یا کانی‌های موجود در ماده مشخص می‌شود.
- آنالیز ریزساختاری: در این روش شکل، اندازه و توزیع فازها مورد بررسی قرار می‌گیرد. این ویژگی‌ها اثر مهمی بر خواص نهایی ماده دارند.

علاوه بر سه دسته‌ی فوق، دو روش دیگر، آنالیز سطح و آنالیز حرارتی نیز وجود دارند که به علت اهمیت کاربردی به‌صورت جداگانه و مستقل بررسی می‌شوند. یکی از آنالیزهایی که براساس برهم‌کنش بین پرتوی ایکس و نمونه شکل گرفته است، آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس<sup>۵</sup> است. XPS یک آنالیز قدرتمند برای ارزیابی سطح نمونه به شمار می‌رود که اولین بار در سال ۱۸۸۷ توسط هاینریش رودولف هرتز بر مبنای اثر فوتوالکتریک بنا شد.

در سال ۱۹۰۵، آلبرت اینشتین اثر فوتوالکتریک را با توصیف ساده‌ی ریاضی توضیح داد که منجر به جایزه‌ی نوبل در فیزیک شد. روش XPS بر طبق نظر اینشتین در مورد اثر فوتوالکتریک توسعه پیدا کرد که در آن از مفهوم فوتون برای توصیف خروج الکترون از سطح در اثر تابش بهره برد و در سال ۱۹۰۷، اینز اولین طیف XPS را رسم کرد. در اواسط دهه‌ی ۱۹۶۰ پروفیسور سیگبان و گروه تحقیقاتی‌اش طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس را با عنوان روش XPS، به‌عنوان روش تحلیلی شناخته شده، توسعه دادند؛ او اصطلاح طیف‌سنجی الکترونی را برای تجزیه و تحلیل شیمیایی<sup>۶</sup> ابداع کرد و در سال ۱۹۸۱، جایزه‌ی نوبل در فیزیک به پروفیسور سیگبان برای توسعه‌ی روش XPS اهدا شد.

آنالیز XPS، در حقیقت یک روش شیمیایی کمی و کیفی است که در آن سطح نمونه‌ی جامد و قسمتی از عمق نمونه تحت تاثیر بمباران یونی قرار گرفته و نوع و ترکیب شیمیایی عناصر موجود در سطح نمونه قابل استخراج است. همچنین شناسایی حالت شیمیایی گونه‌های سطحی (از جمله حالت اکسایش عنصر) نیز از قابلیت‌های این آنالیز است. این دستگاه در مراکز تحقیقاتی و واحدهای آزمایشگاهی صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱ تا ۶].

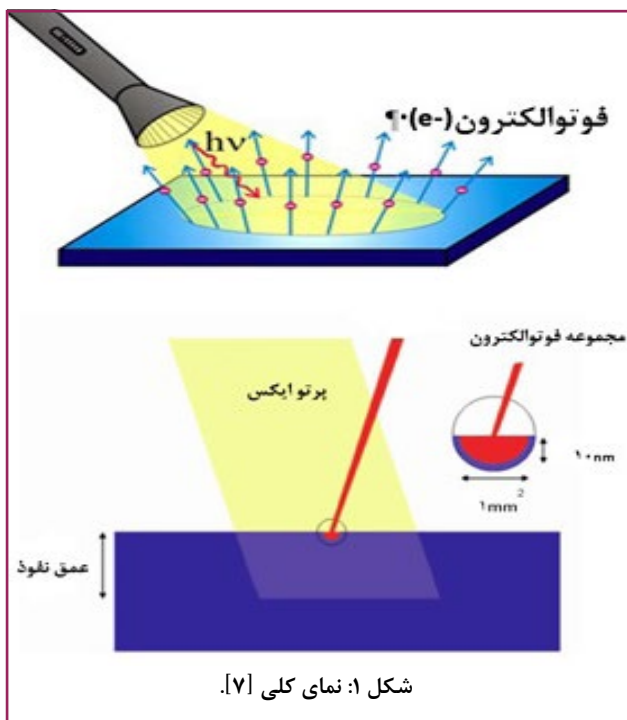
## اصول فیزیکی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

### • پدیده‌ی فوتوالکتریک

زمانی که ماده با نور با انرژی لازم برهم‌کنش داشته باشد، یونیزاسیون رخ خواهد داد. XPS از پدیده‌ی فوتوالکتریک، به‌منظور آنالیز ساختار الکترونی ماده استفاده می‌کند. XPS نوعی طیف‌سنجی است که در پی تابش پرتوهای ایکس به نمونه، انرژی فوتوالکترون‌های حاصل را اندازه‌گیری می‌کند (شکل (۱)).

انرژی پرتو ایکس هر دستگاه XPS به منبع تولیدی پرتو ایکس آن بستگی دارد (شکل (۲)).

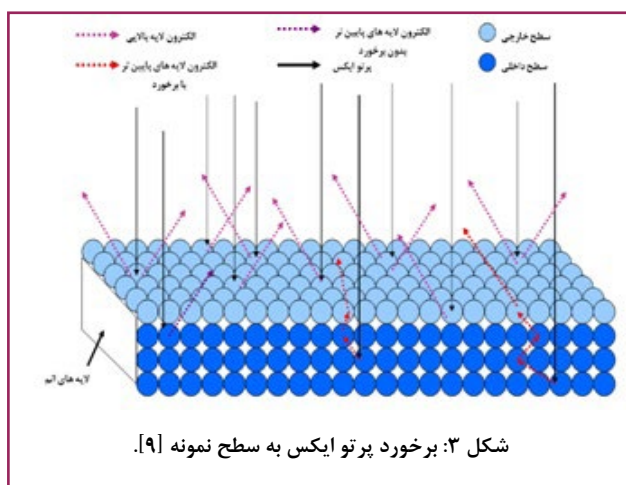
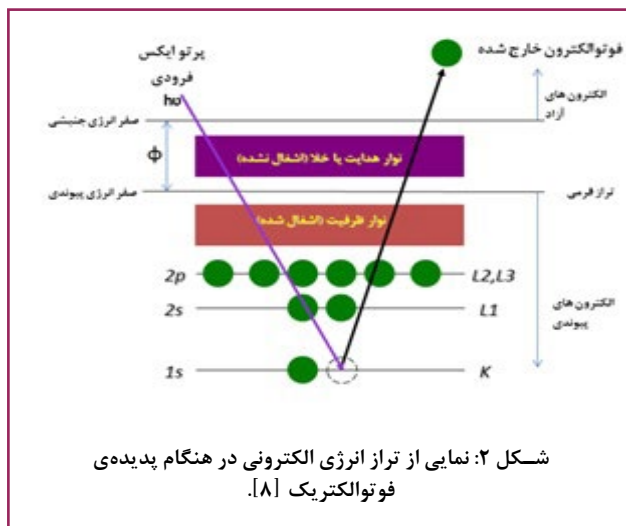
پرتو ایکس با انرژی کافی به سطح نمونه برخورد می‌کند و الکترون از مدارهای داخلی (مدار K) خارج می‌شود (شکل (۳)). تابش به سطح نمونه، با هدف قرار دادن الکترون‌های نزدیک به هسته‌ی اتم، انجام می‌شود. نفوذ پرتوی ایکس به نمونه در حد میکرومتر است اما فقط سیگنال الکترون‌های به‌دست آمده از عمق ۱۰۰-۱۰ آنگستروم از نمونه، مفید است. به‌طور معمول، فوتون‌های تک انرژی به نمونه می‌تابد. در منبع پرتو ایکس  $MgK\alpha$  فوتون‌هایی با انرژی  $1253/6$  الکترون ولت و یا در  $AlK\alpha$  فوتون‌هایی با انرژی  $1486/6$  الکترون ولت تولید می‌شوند. در (شکل (۴)) پرتوهای پرتو ایکس تک انرژی آمده



شکل ۱: نمای کلی [۷].

است.

پرتو ایکس به الکترون اطراف هسته‌ی اتم‌ها در نمونه نفوذ می‌کند. برخی الکترون‌ها بدون هیچ مشکلی باز می‌گردند و



X-ray lines		
Line	Energy, eV	Width, eV
Y Mζ	132.3	0.47
Zr Mζ	151.4	0.77
Nb Mζ	171.4	1.21
Mo Mζ	192.3	1.53
Ti Lα	395.3	3.0
Cr Lα	572.8	3.0
Ni Lα	851.5	2.5
Cu Lα	929.7	3.8
Mg Kα	1253.6	0.7
Al Kα	1486.6	0.85
Si Kα	1739.5	1.0
Y Lα	1922.6	1.5
Zr Lα	2042.4	1.7
Ti Kα	4510.0	2.0
Cr Kα	5417.0	2.1
Cu Kα	8048.0	2.6

شکل ۴: منابع تولید پرتو ایکس به عنوان یک باریکی تک انرژی [۱۰].

دارای انرژی جنبشی<sup>۷</sup> که از ویژگی‌های عناصر بوده، هستند. دیگر الکترون‌ها که از لایه‌های درونی می‌آیند، با الکترون‌های دیگر از لایه‌های بالایی برخورد می‌کنند. انرژی الکترون‌های پایین‌تر کمتر خواهد بود. آن‌ها به میزان نوبت ایجاد شده در طیف کمک خواهند کرد. در واقع سیگنال نوبت از الکترون‌هایی که با دیگر الکترون‌ها از لایه‌های مختلف برخورد می‌کنند، ایجاد می‌شود، این برخورد باعث کاهش انرژی الکترون خواهد شد.

### تئوری فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

سطح ماده‌ی هدفی که در محیط خلاء قرار گرفته، تحت تابش پرتو ایکس (با انرژی ۲۰۰-۲۰۰۰ الکترون ولت) قرار می‌گیرد و در نتیجه‌ی این برخورد، فعل و انفعالات زیر رخ می‌دهد: یک فوتون پرتو ایکس به یک الکترون واقع در ترازهای داخلی برخورد می‌کند. در مرحله‌ی بعد، انرژی فوتون فرودی به الکترون هدف انتقال می‌یابد. الکترون هدف با دریافت مقدار انرژی کافی از اتم جدا شده و به سمت بیرون سطح نمونه گسیل می‌شود. یک فوتوالکترون با انرژی جنبشی مشخص ایجاد می‌شود. براساس مقادیر مختلف انرژی جنبشی، فوتوالکترون‌ها از هم تفکیک شده و سپس فوتوالکترون‌های تفکیک شده شمارش می‌شوند و بر این اساس، غلظت اتم‌ها و عناصر بدست می‌آید. انرژی کوآتومی پرتو ایکس فرودی ( $E=h\nu$ )، از حاصل ضرب فرکانس پرتو (اینجا فرکانس پرتو ایکس) در ثابت پلانک بدست می‌آید. از آنجا که انرژی پرتو ایکس تابانده شده مشخص است، می‌توان انرژی الکترون گسیل شده را، که همان انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی (KE) است، بدست آورد. در نهایت انرژی پیوندی الکترون از رابطه‌ی قانون کار رادفورد، که اولین بار ارنست رادفورد در سال ۱۹۱۴ ارائه داد، قابل محاسبه است. بنابر این به صورت ساده داریم:

$$h\nu = KE + BE + \Phi$$

• **انرژی پیوندی<sup>۸</sup>:** میزان انرژی لازم برای جدایی یک الکترون از یک اتم است. این انرژی، مشخصه‌ی هر اوربیتال اتمی یک عنصر است. به طوری که الکترون‌هایی که در لایه‌های مختلف اوربیتالی یک اتم قرار گرفته‌اند، انرژی پیوندی متفاوتی دارند.

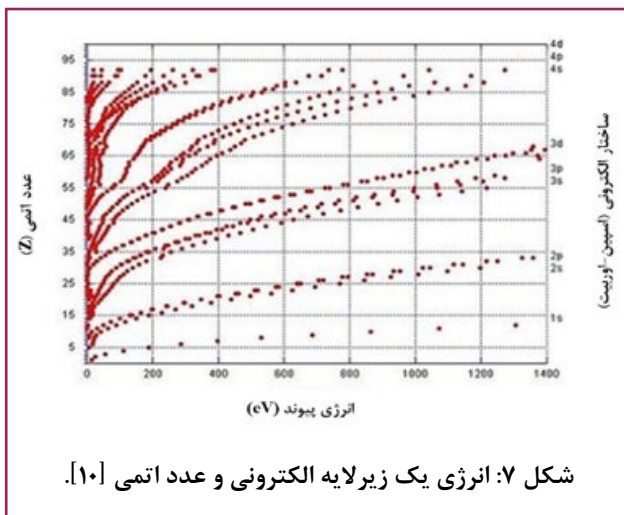
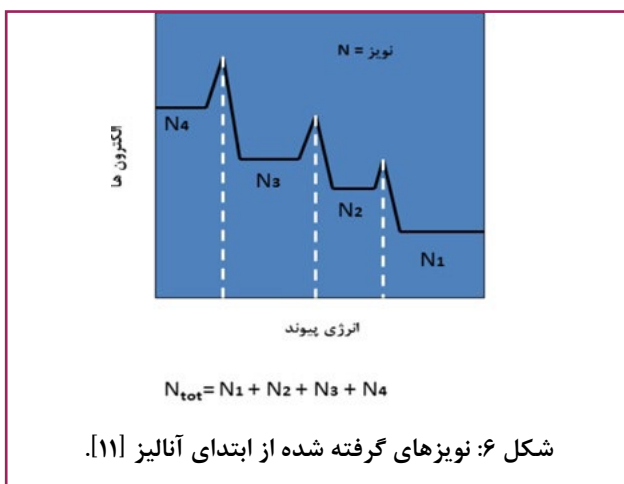
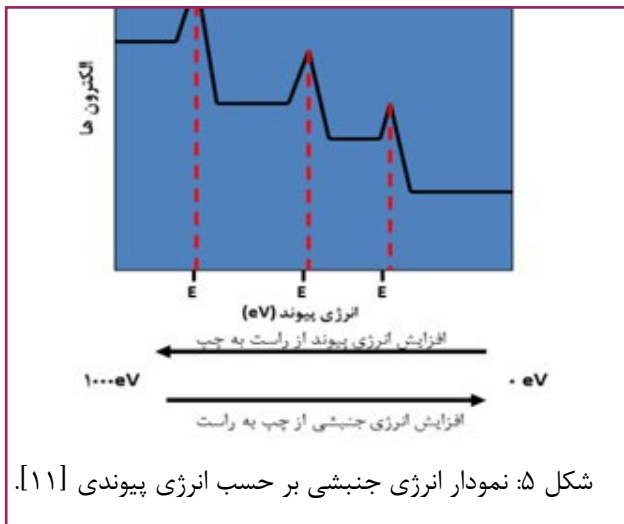
• **انرژی جنبشی (KE):** میزان انرژی که یک ذره به علت حرکت دارد که این انرژی با استفاده از این دستگاه اندازه‌گیری می‌شود.

• **تابع کار<sup>۹</sup> طیف‌سنج (و نه ماده) ( $\Phi$ ):** کمترین میزان انرژی لازم به منظور جدایی یک الکترون از ماده به خارج با انرژی جنبشی صفر است.

• **تراز فرمی<sup>۱۰</sup>:** تراز که در آن میزان انرژی پیوندی

الکترون‌ها با هسته‌ی اتم، صفر است.

انرژی پرتو ایکس تابیده شده به ماده، صرف غلبه بر انرژی پیوندی با رساندن آن به تراز فرمی (BE)، سپس غلبه بر تابع کار ( $\Phi$ ) و در نهایت انرژی جنبشی لازم (KE) با توجه به سرعتی که الکترون کسب کرده، خواهد شد. در نتیجه اگر



پیوندی الکترون‌ها (محور افقی) در ماده‌ی مورد آزمایش است. هر عنصری در این نمودار، چند ماکزیمم منحصر به فرد را دارد، که مشخصه‌ی آن عنصر است. وجود ماکزیمم متعلق به هر عنصر در طیف بدست آمده از آنالیز یک ماده، گویای وجود آن عنصر در سطح ماده‌ی مورد آزمایش است. ماکزیمم‌های مشخصه هر عنصر، با چگونگی آرایش الکترون‌ها در اتم آن عنصر، مرتبط است و می‌توان اطلاعاتی از موضع الکترون‌های ردیابی شده در لایه‌های الکترونی (به‌طور مثال، 3s، 3p، 4d، 4s،

بتوانیم میزان انرژی جنبشی کسب شده فوتوالکترون‌ها بر اثر تابش پرتو ایکس را محاسبه کنیم و از آنجا که داده‌های لازم در مورد انرژی پرتو ایکس و تابع کار را از ابتدا می‌دانیم، به راحتی انرژی پیوندی آن الکترون قابل محاسبه است و بر این اساس می‌توان جایگاه اولیه‌ی الکترون ردیابی شده را تعیین کرد. به بیان ساده، انرژی جنبشی اندازه‌گیری شده برابر با رابطه‌ی زیر خواهد بود:

$$KE = hv - (BE + \Phi)$$

در نتیجه داریم:

$$BE = hv - (KE + \Phi)$$

تابع کار برای نمونه‌های رسانا به دلیل هم‌راستا شدن سطوح فرمی نمونه و طیف‌سنج، تنها برابر با تابع کار طیف‌سنج است. ولی برای نمونه‌های غیررسانا، به علت تجمع الکترون‌ها در سمت طیف‌سنج و بالا رفتن سطح فرمی طیف‌سنج، تغییری خواهد کرد. برای رفع این مشکل، از ماکزیمم مشخصه‌ی الکترون‌های لایه 1s کربن، 1s C، برای کالیبره نمودن داده‌ها استفاده می‌شود. انرژی استاندارد 1s C برابر با ۲۸۵ الکترون ولت است. در نتیجه در مورد نمونه‌های نارسانا یا نیمه رسانا، پس از جمع‌آوری داده، طیف را به اندازه‌ای شیف‌ت می‌دهند که ماکزیمم مشخصه‌ی 1s C برابر با ۲۸۵ الکترون ولت شود و بدین طریق اختلاف سطوح فرمی طیف‌سنج و نمونه به دلیل تجمع الکترون‌ها در سمت طیف‌سنج را می‌توان از بین برد [۱۰].

### نمودار طیف‌سنجی (XPS)

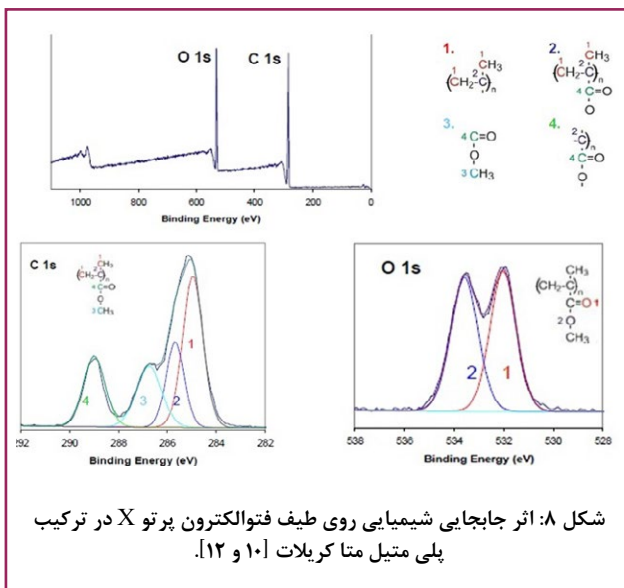
در نمودار XPS پیک‌ها تیز هستند؛ البته ممکن است پیک الکترون‌های اوژه نیز مشاهده شود که به‌طور معمول پیک‌های مربوطه پهن هستند. در شکل (۵) هر پیک نشان‌دهنده‌ی الکترون در یک انرژی خاص بوده که از ویژگی‌های عناصر است.

### تفسیر زمینه‌ی طیف (XPS)

پرتو ایکس به الکترون لایه‌های داخلی نمونه‌ی بالک ضربه می‌زند. این الکترون با الکترون دیگر از لایه‌های بالایی برخورد خواهد کرد و انرژی آن کاهش می‌یابد که منجر به تولید نويز می‌شود.

در انرژی جنبشی کمتر، میزان نويز با انرژی پیوندی افزایش می‌یابد که این مربوط به مجموع نويزهای گرفته شده از آغاز آنالیز است (شکل (۶)).

یک طیف XPS، نموداری از تعداد الکترون‌های ردیابی شده بر واحد زمان (محور عرضی نمودار) بر حسب انرژی



شکل ۸: اثر جابجایی شیمیایی روی طیف فتوالکترون پرتو X در ترکیب پلی متیل متا کریلات ۱۰۱ و ۱۱۲.

Typical C <sub>1s</sub> binding energies for organic samples*		
Functional group		Binding energy (eV)
hydrocarbon	C-H, C-C	285.0
amine	C-N	286.0
alcohol, ether	C-O-H, C-O-C	286.5
Cl bound to carbon	C-Cl	286.5
F bound to carbon	C-F	287.8
carbonyl	C=O	288.0
amide	N-C=O	288.2
acid, ester	O-C=O	289.0
urea		289.0
carbamate		289.6
carbonate		290.3
2F bound to carbon	-CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	290.6
carbon in PTFE	-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> -	292.0
3F bound to carbon	-CF <sub>3</sub>	293-294

\*The observed binding energies will depend on the specific environment where the functional groups are located. Most ranges are ±0.2 eV, but some (e.g., fluorocarbon samples) can be larger.

Typical O <sub>1s</sub> binding energies for organic samples*		
Functional group		Binding energy (eV)
carbonyl	C=O, O-C=O	532.2
alcohol, ether	C-O-H, C-O-C	532.8
ester	C-O-C=O	533.7

\*The observed binding energies will depend on the specific environment where the functional groups are located. Most ranges are ± 0.2 eV.

شکل ۹: جدول داده‌های مربوط به انرژی پیوند برخی گروه‌های عاملی اصلی [۱۲].

XPS ترکیب پلی متیل متا کریلات در شکل (۸) نشان داده شده است.

با توجه به شکل (۸) و داده‌های جدول شکل (۹) اثر جابجایی شیمیایی مربوط به محیط شیمیایی اطراف اتم کربن و اکسیژن در ترکیب پلی متیل متا کریلات به صورت پیک‌های جداگانه با جابجایی انرژی پیوند قابل مشاهده است. در واقع تغییر در انرژی اتصال یک الکترون از هسته یک عنصر به علت

اندازه‌گیری شده یک الکترون بیشتر باشد، گویای این واقعیت خواهد بود که انرژی پیوندی آن کمتر بوده، لذا به لایه‌های اربیتال بیرونی‌تر تعلق داشته است؛ بنابراین، الکترون‌های لایه‌های داخلی، با انرژی جنبشی کمتری ردیابی خواهند شد و ماکزیمم مشخصه‌ی آن‌ها در نمودار طیف‌سنجی، در سمت انرژی‌های بالای انرژی پیوندی خواهند بود. هر عنصر، دسته‌ای از ترازهای داخلی منحصر به فرد خود را دارد و انرژی پیوندی این ترازها می‌تواند مثل اثر انگشت برای شناسایی آن عنصر بکار رود؛ انرژی یک زیرلایه الکترونی، با افزایش عدد اتمی Z، افزایش می‌یابد. نمودار انرژی پیوندی برحسب ساختار اتمی و ساختار الکترونی در شکل (۷) آورده شده است.

تعداد الکترون‌های ردیابی شده در هر ماکزیمم مشخصه‌ی یک عنصر، با میزان آن عنصر در سطح ماده‌ی مورد آزمایش ارتباط مستقیم دارد. برای بدست آوردن مقادیر درصدی، هر سیگنال خام XPS باید با تقسیم تعداد الکترون‌های شدت سیگنال (تعداد الکترون‌های ردیابی شده) بر فاکتور حساسیت نسبی<sup>۱۱</sup> نرمال نمودن مقادیر با توجه به تمامی عناصر ردیابی شده صورت گیرد. نتایج درصدی حاصل، مقادیر مربوط به عنصر هیدروژن را شامل نمی‌شود.

### اثر جابجایی شیمیایی<sup>۱۲</sup> روی طیف فتوالکترون پرتو

اثر جابجایی شیمیایی نخستین بار توسط سیگبال در اوایل دهه‌ی ۵۰ میلادی کشف شد. بر طبق این پدیده انرژی پیوندی الکترون مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا به عبارت دیگر بستگی به پیوند اتمی آن دارد. اثر جابجایی شیمیایی اطلاعات بسیار مفیدی را از محیط شیمیایی اطراف اتم آشکار می‌کند. در واقع توانایی اصلی روش ESCA یا XPS بیشتر از آن که در آنالیز سطح باشد در تعیین محیط شیمیایی عنصرهای موجود در نمونه است. مقدار جابجایی شیمیایی در مواد گوناگون متفاوت است و می‌تواند از ۰/۵ تا ۱۵ الکترون ولت تغییر کند. در دستگاه XPS امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتویی از یون‌های یک گاز مثل آرگون وجود دارد؛ در این حالت با لایه‌برداری از سطح مورد بررسی در عمق نمونه انجام‌پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می‌توان بررسی کرد. تشکیل ترکیب‌های گوناگون به صورت یک لایه‌ی نازک در سطح مواد به کمک روش XPS به آسانی قابل بررسی است در حالی که با روش‌های دیگر این کار امکان‌پذیر نیست.

برای یک جامد و بسته به نوع ماده، انرژی فتوالکترون و زاویه‌ی اندازه‌گیری (نسبت به سطح)، XPS از ۲ تا ۲۵ لایه‌ی اتمی را پوشش می‌کند. قابلیت‌های ویژه‌ی XPS در آنالیزهای عنصری نیمه کمی روی سطح بدون استانداردها و آنالیز حالت‌های شیمیایی، برای مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی عنوان می‌شود. برای درک بهتر این پدیده طیف

ایکس توضیح داده می‌شود که شامل منبع تولید پرتو ایکس، تحلیل‌گر انرژی و آشکارساز است.

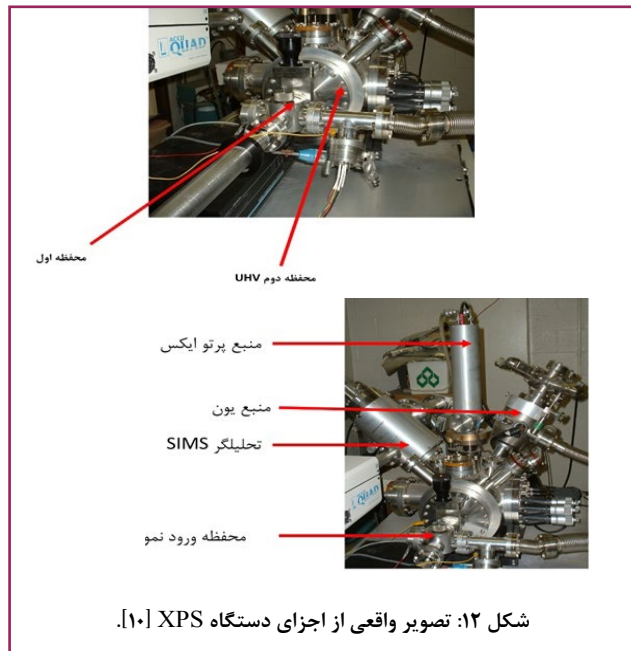
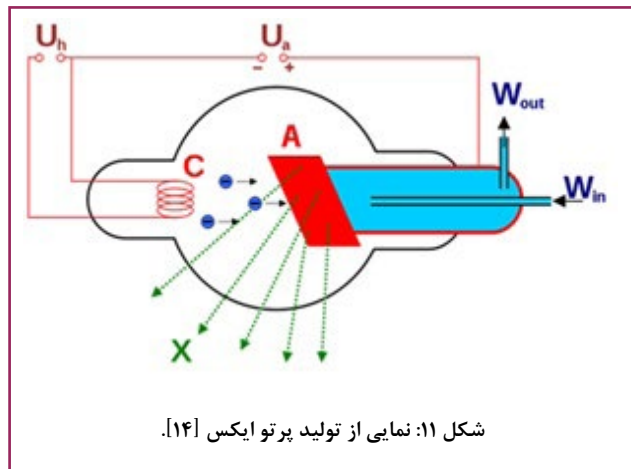
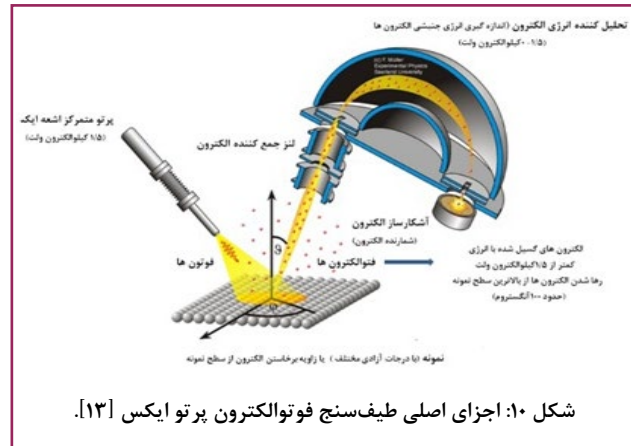
به‌صورت کلی قسمت‌های اصلی این سامانه را می‌توان به موارد ذیل تقسیم‌بندی نمود که در شکل (۱۰) نیز قابل مشاهده است.

محفظه‌ی خلاء فوق‌العاده بالا: شرط اصلی برای انجام آنالیز XPS، وجود خلاء فوق‌العاده بالا در داخل محفظه‌ی خلاء است. این نوع آنالیزها جزء سامانه‌های گران قیمت به شمار می‌روند، از این رو تعداد این سامانه‌ها نسبت به دیگر سامانه‌های آنالیز، کمتر است. دلیل استفاده از خلاء فوق‌العاده بالا، حذف گازهای جذب شده از نمونه، از بین بردن آلاینده‌های جذب شده بر سطح نمونه، جلوگیری از قوس و فروپاشی ولتاژ بالا و افزایش میانگین مسیر آزاد برای الکترون‌ها، یون‌ها و فوتون‌ها است. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی باید در محفظه‌ی خلاء قرار داده شود و پیش از رسیدن به خلاء در مقیاس میلی بار امکان انجام آزمون نیست. آنالیز کیفی، می‌تواند در عرض ۱۰-۵ دقیقه انجام شود و آنالیز کمی، بسته به اطلاعات مورد نظر، به ۱ ساعت تا چندین ساعت زمان نیاز دارد.

● **منبع تابش:** پرتو ایکس با بمباران یک جامد با استفاده از الکترون‌هایی با انرژی حداکثر ۵-۴ کیلوالکترون ولت تولید می‌شود. تولید پرتو ایکس، براساس ساز و کار تابش ترمزی است که باعث تابش طیف پیوسته‌ای از فوتون‌های پرتو ایکس می‌شود. پرتو ایکس مشخصه نیز در اثر کنده شدن یک الکترون از لایه‌های پایین اتم و پر شدن آن با الکترون‌های لایه‌های بالاتر تولید می‌شود. به‌طور معمول پرتو ایکس مشخصه نسبت به طیف پیوسته شدت بیشتری دارد و تقریباً تکفام است. به‌طور کلی پرتو ایکس پس از خروج از لوله پدید آورنده و پراش از یک بلور، به‌صورت تک طول موج به سطح نمونه می‌تابد و الکترون مدار داخلی اتم‌های نمونه را جدا و به داخل طیف‌سنج الکترونی هدایت می‌کند. شکل (۱۱) نمایشی از چگونگی تولید پرتو ایکس که الکترون‌ها (دایره‌های آبی با بار منفی) از منبع تولید الکترون (کاتد) که با حرف (C) نشان داده شده‌است؛ گسیل می‌شوند و به آند (A) که در این نوع طیف‌سنج به‌طور متداول آلومینیوم و منیزیم و گاهی از سدیم و سیلیکون نیز است، برخورد می‌کنند.

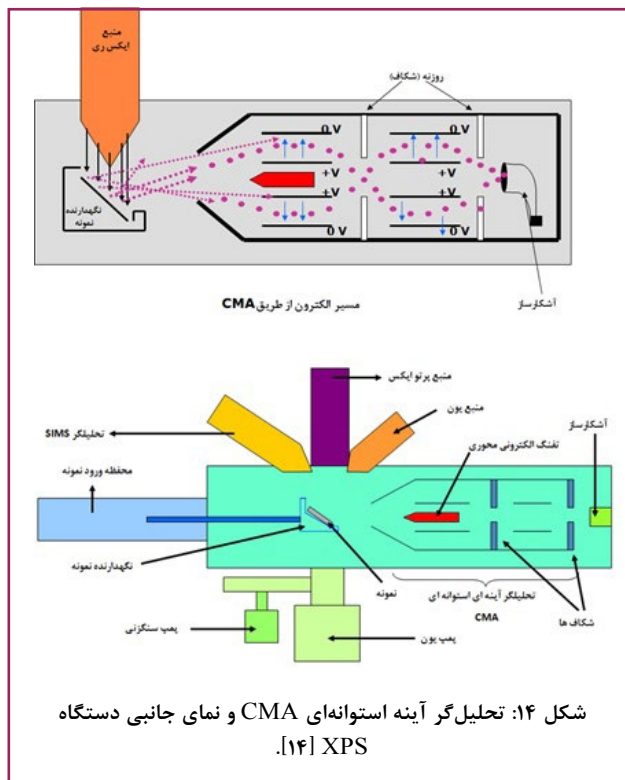
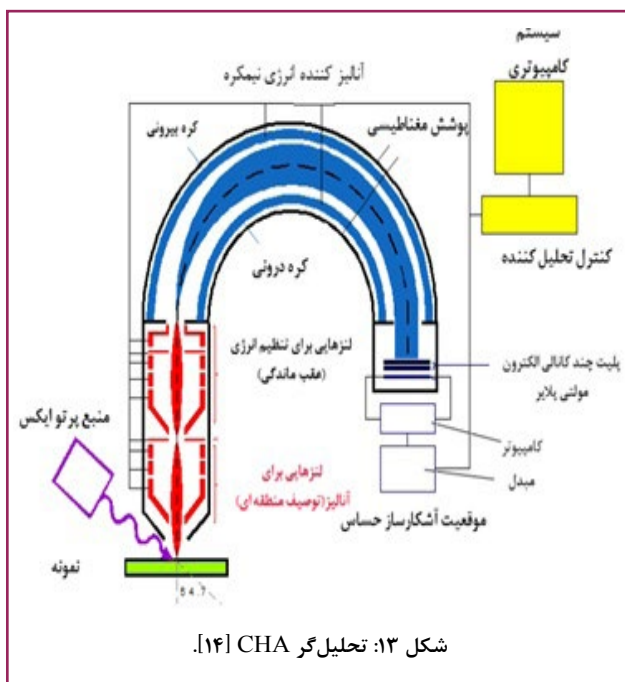
در همه‌ی این مواد، پیک  $K\alpha_1$  و  $K\alpha_2$  پرتو ایکس، مشخصه ناشی از سقوط الکترون‌ها به لایه‌ی K، بر هم منطبق‌اند و به‌صورت  $K\alpha_{1,2}$  نمایش داده می‌شوند که انرژی آن‌ها برای  $Al\ K\alpha_{1,2}$ ،  $Mg\ K\alpha_{1,2}$ ،  $Na\ K\alpha_{1,2}$ ،  $Si\ K\alpha_{1,2}$  و به ترتیب برابر با  $1486.6$ ،  $1253.6$ ،  $1041.0$  و  $1739.5$  الکترون ولت است. محفظه‌ی پیرامون این مجموعه نیز به‌طور معمول از جنس آلومینیوم است تا مانع از خروج الکترون‌ها شود در حالی که این محفظه، پرتو ایکس را به خوبی از خود عبور می‌دهد.

● **نگهدارنده‌ی نمونه:** در ابتدا نمونه از طریق محفظه‌ی نمونه



تغییر در پیوند شیمیایی آن عنصر ایجاد می‌شود [۷].

اجزای تشکیل دهنده‌ی طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو ایکس آنالیز XPS روشی شناخته شده، مؤثر و کاربردی برای بررسی خواص سطح است. این روش همانند دیگر روش‌های دستگاهی، ساختار<sup>۱۳</sup> ویژه‌ای دارد. البته این روش، جدید و نیازمند تحقیق و توسعه‌ی بیشتر است. در این بخش، قسمت‌های مختلف دستگاه طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو



شکل ۱۵: تصویر از روبرو و نمای جانبی دستگاه XPS [۱۴].

که در بخش بیرونی دستگاه قرار دارد، وارد دستگاه می شود. این محفظه بسته شده و از طریق خلاء پایین پمپ می شود. پس از محفظه ی اول که در خلاء پایین است، نمونه به محفظه ی دوم که خلاء فوق العاده بالا دارد، وارد می شود (شکل (۱۲)).

نمونه ها به طور معمول جامد هستند زیرا دستگاه XPS نیاز به خلاء فوق العاده بالا کمتر از  $10^{-9}$  میلی بار یا تور (کمتر از  $10^{-7}$  پاسکال) دارد.

● **تحلیل گر انرژی:** یک تحلیل گر انرژی، الکترون ها را براساس انرژی شان با قدرت تفکیک مناسب جدا می کند؛ یعنی یک تحلیل گر انرژی مانند فیلتری عمل می کند که فقط الکترون ها با انرژی خاص را از خود عبور می دهد. با افزایش تعداد الکترون های تحلیل شده، میزان حساسیت نیز افزایش می یابد. از آن جایی که تفکیک انرژی ها در میدان الکتریکی انجام می شود، یک تحلیل گر خوب تحلیل گری است که کمترین حساسیت را به میدان های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین و یا دیگر میدان های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. به طور معمول، تحلیل گرهای انرژی مانند تحلیل گر نیم کره ای هم مرکز  $14^\circ$  و تحلیل گر آینه استوانه ای  $15^\circ$  در XPS به کار می رود (شکل های (۱۳) و (۱۴)). تحلیل گر CHA متشکل از دو نیم کره ای هم مرکز است که با استفاده از لنزهای الکتروستاتیکی باریکه ی الکترونی به داخل آن هدایت می شود.

با اعمال پتانسیل مثبت و منفی به ترتیب به سطح پایینی و بالایی نیم کره ها و تولید میدان الکتریکی، الکترون ها با انرژی های جنبشی متفاوت، مسیرهای حرکت مختلفی خواهند داشت که الکترون ها با انرژی کمتر مسیر کوتاه تر و الکترون ها با انرژی بیشتر مسیر بلندتری طی می کنند به گونه ای که با دیواره ی نیم کره ها برخورد نداشته باشند که به این ترتیب قبل از رسیدن به آشکارساز، مقدار انرژی هر فوتوالکترون براساس شدت میدان الکتروستاتیکی اعمالی برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه می شود و فوتوالکترون ها از نظر انرژی تفکیک می شوند.

● **آشکارساز:** الکترون هایی که از تحلیل گر انرژی عبور کرده باشند در نهایت به آشکارساز برخورد می کنند. به علت تعداد کم الکترون ها، برای تقویت و افزایش تعداد آن ها، از تقویت کننده ها استفاده می شود. یک نوع از تقویت کننده ها، فوتومولتی پلایر  $16^\circ$  معمولی است که به صورت صفحه های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می کند و هر یک از الکترون های تولید شده نیز به نوبه ی خود الکترون های بیشتری را تولید می کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه ای از الکترون ها ایجاد می شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون ها صفحات فلوروسانت استفاده می شود که برخورد الکترون ها را به تابش نور تبدیل می کند؛ دوربینی در پشت این صفحات، تعداد

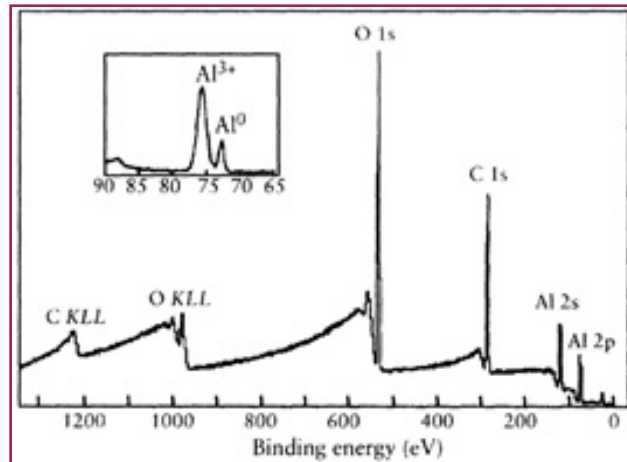


چند الکترون ولت است. در کنار پیک‌های (Al 2s) و (Al 2p)، پیک‌های کوچکی وجود دارند که مربوط به آلومینیوم اکسید شده است که موقعیت مربوط به  $Al^0$  و  $Al^{+3}$  در داخل شکل (۱۶) مشاهده می‌شود [۷ و ۱۰].

با توجه به پیک‌ها، از دست دادن الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت (اکسید شدن) باعث افزایش انرژی پیوند و برعکس گرفتن الکترون اضافی در لایه‌ی ظرفیت (احیاء شدن) باعث کاهش انرژی پیوند می‌شود.

### آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها می‌توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن‌ها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج فوتوالکترون وجود دارد. در بعضی موارد می‌توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد. اما این کار می‌تواند منجر به باردار شدن نمونه به صورت منفی نیز شود. در مواد جامد با اتصال مناسب نمونه به زمین می‌توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. روش دیگر نیز بمباران یونی سطح نمونه است. در مواد گازی شکل و مایعات، گاز و مایع در یک محفظه قرار دارد و پرتو ایکس از یک پنجره‌ی شفاف در برابر پرتو ایکس، به آن می‌تابد. برای خروج الکترون، روزنه‌ی بسیار کوچکی تعبیه شده است و فشار داخل محفظه برای گازها بین  $10^{-2}$  تا  $10^{-3}$  تور است. مشکلی که در آنالیز مواد مایع وجود دارد آن است که به سبب فشار بخار نسبتاً بالای مایعات، نیاز به پمپ کردن چند مرحله‌ای است. اما در عمل، بیشتر نمونه‌ها جامداند (مثل فلزات، شیشه‌ها، نیمه‌هادی‌ها، سرامیک‌های با فشار بخار کم) که می‌توانند به صورت پودر یا غیر پودری باشند. در مورد نمونه‌های پودری، می‌توان آن‌ها را تحت فشار به صورت قرص آماده‌سازی کرد (پودر باید به میزانی باشد که یک سطح  $1/5 \times 1/5$  سانتیمتر را پوشش دهد) و یا روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. نمونه لایه‌ای باید دارای ابعاد حداقل  $0.5 \times 0.5$  سانتی‌متر مربع و حداکثر  $1/5 \times 1/5$  سانتی‌متر مربع و ضخامت حداکثر ۵ میلی‌متر (پشت نمونه باید مشخص شود) باشد. نمونه‌های مایع باید روی یک لام  $1 \times 1$  سانتی‌متر مربع در چندین مرحله چکانده شود به صورتی که زیر لایه کاملاً پوشانده شود (این عمل در آزمایشگاه انجام می‌شود؛ در این حالت، یکنواختی مایع حائز اهمیت است). همچنین آماده‌سازی نمونه‌ها باید بدون اثر انگشت، چربی یا آلوده کننده‌های سطحی دیگر باشد. از آن جا که روش XPS جزء روش‌های غیرمخرب محسوب می‌شود و آسیبی به نمونه وارد نمی‌کند، از این رو برای آنالیز مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی قابل استفاده است. مقدار نمونه‌ی مورد نیاز در حدود ۱ میلی‌گرم است و موقعیت قرار گرفتن نمونه در نزدیکی ورودی تحلیل‌گر انرژی است تا الکترون‌های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیل‌گر، در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیم‌کره‌ی الکتروستاتیکی جمع شده و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند. کمترین فشار مورد نیاز برای آنالیز XPS  $10^{-4}$  تور است که در این فشار پویش آزاد



شکل ۱۶: طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام Al Kα به فویل آلومینیومی اکسید شده [۱۲].

الکترون‌ها را در هر انرژی ثبت می‌کند. شکل (۱۵) نمای واقعی از سامانه‌ی XPS را نشان می‌دهد [۷، ۱۰، ۱۵ و ۱۶]. در ادامه الگو یا طیفی که با استفاده از قسمت ثبت کننده‌ی دستگاه رسم می‌شود و تغییر شدت (تعداد فوتوالکترون) بر حسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی را ثبت می‌کند، نشان داده شده است که در آن پیک‌های مربوط به حضور فوتوالکترون‌هایی که انرژی ویژه دارند، آورده شده است. شکل (۱۶)، طیف فوتوالکترون پرتو ایکس سطح آلومینیوم را نشان می‌دهد که با فوتون‌های ۱۴۸۷ الکترون ولت بمباران شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر پیک‌های آلومینیوم، پیک‌های متعلق به کربن و اکسیژن نیز دیده می‌شود. از آن جایی که کربن بسیار سطحی است و الکترون‌های آزاد شده از آن به سادگی از سطح جامد فرار می‌کنند؛ پیک کربن ساده و بدون ساختار است. در آنالیز XPS، پیک‌های اوژه اتمی (که در اثر تابش پرتو ایکس یا تابش الکترون‌های پر انرژی، الکترون لایه‌ی داخلی آن از قید هسته جدا شده است تمایل دارد تا به حالت پایدارتری برسد بنابراین، الکترون از لایه‌های بالاتر اتم به این لایه‌ی داخلی منتقل شده و همراه با این انتقال، انرژی آزاد می‌شود که می‌تواند الکترون‌های بیرونی را از قید اتم رها کند که این الکترون و پیک‌ی که نماینده‌ی انرژی آن است را اوژه نامند) نیز ظاهر می‌شوند که اگر چه حاوی اطلاعات زیادی هستند اما ممکن است که با پیک‌های XPS، اشتباه گرفته شوند که برای تمایز آن‌ها از یکدیگر می‌توان انرژی فوتون فرودی را تغییر داد که با تغییر انرژی فوتون فرودی، محل پیک اوژه تغییر نمی‌کند اما محل پیک XPS جابه‌جا می‌شود که از نظر عملی این کار میسر نیست بنابراین، مناسب‌ترین کار برای تمایز این دو نوع پیک، مقایسه‌ی موقعیت پیک‌ها با موقعیت استاندارد آن‌ها است.

در طیف نشان داده شده پیک‌های آلومینیوم مربوط به لایه‌های 2s و 2p نیز دیده می‌شوند. پیک‌های بسیار کوچکی پشت این پیک‌ها در انرژی‌های کمتر وجود دارد که ناشی از جذب انرژی به وسیله پلاسمون‌هاست که انرژی آنها حدود

- برای تمامی سطوح بجز هیدروژن و هلیوم؛
- شناسایی فرمول تجربی؛
- شناسایی حالت شیمیایی و الکترونی هر عنصر روی سطح؛
- تعیین حالت‌های اکسیداسیون اتم‌های فلزی در لایه‌های سطحی اکسید فلزی؛
- شناسایی ناخالصی‌های روی سطح؛
- پروفایل‌های ترکیبی توزیع عنصری در فیلم‌های (لایه‌های) نازک؛
- آنالیز سطح مواد آلی و غیر آلی، رنگ‌ها و پسماندها [۱۰].

میانگین برای الکترون‌ها حدود ۱ متر است و الکترون‌ها تقریباً بدون برخورد با یکدیگر آنالیز می‌شوند اما در این فشار سطح به سرعت با لایه‌ای از مولکول‌های آب و مولکول‌های دیگر پوشانده می‌شود و این آنالیز سطح را مشکل می‌سازد [۱۰].

### کاربردهای XPS

- از کاربردهای عمومی این روش می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:
- شناسایی عناصر روی سطح (فاصله ۱۰ نانومتر) و مقدار آنها

### نتیجه‌گیری

XPS یک روش آنالیز عنصری بوده که در تهیه‌ی اطلاعات حالت شیمیایی عناصر مشخص شده مانند تمایز قائل شدن بین اشکال یونی یک عنصر، منحصر به فرد است. این فرآیند از طریق تابش پرتوهای تک انرژی ایکس که منجر به انتشار فوتوالکترون‌هایی که انرژی آن‌ها مشخصه‌ی عناصر موجود در حجم نمونه‌برداری شده‌است، انجام می‌گیرد. در این روش، سطح نمونه با پرتو ایکس تک انرژی بمباران می‌شود و فوتوالکترون‌های پر انرژی‌تر تولید شده موفق به فرار از ماده می‌شوند. این فوتوالکترون‌ها پس از ارسال به تحلیل‌گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن‌ها، به آشکارساز هدایت می‌شوند تا تعداد فوتوالکترون‌های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. به علت تکفام بودن پرتو ایکس و قرار داشتن الکترون‌ها در سطوح گسسته انرژی، انرژی الکترون‌های جدا شده نیز مقادیر گسسته‌ای دارند. الکترون‌هایی که از سطح ماده خارج می‌شوند، در برخوردهای متوالی، بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهند و طیف کلی این آنالیز، مجموعه‌ای از پیک‌هاست که روی یک زمینه قرار گرفته‌اند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون‌ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می‌شوند. شرط اصلی برای انجام آنالیز XPS، وجود خلاء بسیار زیاد در داخل محفظه‌ی خلاء است. این نوع آنالیزها جزء سامانه‌های گران قیمت به شمار می‌روند؛ از این رو، تعداد این سامانه‌ها نسبت به دیگر سامانه‌های آنالیز، کمتر است.

### پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی معدنی، مرکز تحقیقات ریز فناوری زیستی، پژوهشکده فناوری‌های نوین علوم پزشکی جهاد دانشگاهی ابن سینا
  ۲. دانشجوی دکتری باکتری شناسی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان
  ۳. کارشناس ارشد فیزیک حالت جامد، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی امیرکبیر
  ۴. عضو کارگروه تخصصی پرتوی ایکس شبکه آزمایشگاهی
5. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
  6. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)
  7. Kinetic energy (KE)
  8. Binding Energy
  9. Work Function
  10. Fermi level
  11. Relative sensitivity factor (RSF)
  12. Chemical Shift Effect
  13. Instrumentation
  14. Concentric Hemispherical Analyzer (CHA)
  15. Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)
  16. Photo Multiplier

- [1] Einstein, A. Ann. Phys. Leipzig (1905), 17, 132-148.
- [2] Siegbahn, K.; Edvarson, K. I. Al (1956). " $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 1e6". Nuclear Physics.
- [3] C. Nordling E. Sokolowski and K. Siegbahn, Phys. Rev. (1957), 105, 1676.
- [4] D.W. Turner and M.I. Al Jobory, "Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement". J. Chem. Phys. (1962), 37, 3007.
- [5] S. Hagström, C. Nordling and K. Siegbahn, Phys. Lett. (1964), 9, 235.
- [6] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben (1992), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN.
- [7] D. R. Vij, Handbook of Applied Solid State Spectroscopy, Springer, New York, (2006).
- [8] University of Illinois at Urbana-Champaign [groups.mrl.illinois.edu/nuzzo/0-ppt/XPS Class 99.pps].
- [9] A. T. Hubbard, The Handbook of Surface Imaging and Visualization, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1995).
- [10] Watts, J. F., Wolstenholme, J. (2003), "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES", 2nd Edition, New York, Wiley.
- [11] X-ray Photoelectron Spectroscopy, D. Torres, University of Texas at El Paso [nanohub.org/resources/2011/download/x-ray photoelectron spectroscopy (xps).ppt].
- [12] XPS Spectra, CasaXPS www.casaxps.com/help\_manual/manual\_updates/xps\_spectra.pdf
- [13] [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy).
- [14] University of Western Ontario [mmrc.caltech.edu/SS\_XPS/XPS\_PPT/XPS\_Slides.pdf].
- [15] Crist, B.V. (2004), "Handbooks of Monochromatic XPS Spectra", USA, published by XPS International LLC.
- [16] D. Briggs (2003), XPS: Basic Principles, Spectral Features and Qualitative Analysis, in: D. Briggs, J.T. Grant (Eds.), Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications, Chichester, 31-56.

# Concepts and Principles of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

## Authors

Fereshteh Mohammadi<sup>1,4\*</sup>

Elham Isaei<sup>2</sup>

Fariba Ali<sup>3,4</sup>

\* [f.mohammadi@ari.ir](mailto:f.mohammadi@ari.ir)

1. Master of Science in Inorganic Chemistry, Nano biotechnology Research Center, Avicenna Research Institute, ACECR, Tehran, Iran

2. PhD student in Bacteriology, Department of Microbiology, University of Kerman, Kerman, Iran

3. Master of Science in Solid State Physics, Central Laboratory, Amir Kabir University, Tehran, Iran

4. Iran laboratory network Experts X-ray Workgroup

## Keywords

X-ray Photoelectron Spectroscopy; Surface Analysis; Binding Energy; Chemical Analysis.

## Abstract

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an analytical technique that uses photoelectrons excited by X-ray radiation (usually Mg K $\alpha$  or Al K $\alpha$ ) for the characterization of surfaces to a depth of 100 Å. Elemental identification and information on chemical bonding are derived from the measured electron energy and energy shifts, respectively. The use of ultrahigh vacuum (UHV) during analysis requires special sample handling. Depth profiling is possible using ion sputtering. Technological developments in electronics, nanotechnology, polymers, biotechnology, and medicine are all concerned with surface-related phenomena, suggesting sustained interest in XPS in the foreseeable future.